

KIRIKKALE ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

KİMYA ANABİLİM DALI
YÜKSEK LİSANS TEZİ

Metal Oksitli ve Metal Oksitsiz Ortamlarda Polianilin Sentezi, Karakterizasyonu ve
Fotokatalitik Etkisinin İncelenmesi

Deniz DOĞAN

AĞUSTOS 2015

Kimya Anabilim Dalında Deniz DOĞAN tarafından hazırlanan Metal Oksitli ve Metal Oksitsiz Ortamlarda Polianilin Sentezi, Karakterizasyonu ve Fotokatalitik Etkisinin İncelenmesi adlı Yüksek Lisans Tezinin Anabilim Dalı standartlarına uygun olduğunu onaylarım.

Prof. Dr. Zeki ÖKTEM
Anabilim Dalı Başkanı

Bu tezi okuduğumu ve tezin **Yüksek Lisans Tezi** olarak bütün gereklilikleri yerine getirdiğini onaylarım.

Prof. Dr. Muzaffer CAN
Danışman

Jüri Üyeleri

Başkan : Prof. Dr. Nuran ÖZÇİÇEK PEKMEZ
Üye : Prof. Dr. Muzaffer CAN
Üye : Doç. Dr. Ayşegül Ülkü METİN

27/08/2015

Bu tez ile Kırıkkale Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu Yüksek Lisans derecesini onaylamıştır.

Prof. Dr. Mustafa YİĞİTOĞLU
Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

Sevgili Anneme..



ÖZET

METAL OKSİTLİ VE METAL OKSİTSİZ ORTAMLARDA POLİANİLİN SENTEZİ, KARAKTERİZASYONU VE FOTOKATALİTİK ETKİSİNİN İNCELENMESİ

DOĞAN, Deniz

Kırıkkale Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Kimya Anabilim Dalı, Yüksek Lisans tezi

Danışman: Prof. Dr. Muzaffer CAN

Ağustos 2015, 91 sayfa

Tez çalışmasında, iletken polimer olan polianilin metal oksitli ve metal oksitsiz olmak üzere iki farklı ortamlarda sentezlenmiştir. Elde edilen polimerler FTIR, SEM, EDAX, XRD ve iletkenlik ölçümleri ile karakterize edilmiştir. İletkenlik ölçümleri fourprobe yöntemi ile yapılmıştır. Sentezlenen polimerler ve polimer sentezinde kullanılan metal oksitler kullanılarak kirletici bir boya olan metilen mavisinin bozunması üzerinde fotokatalitik aktiviteleri incelenmiştir. Polimerlerin ve metal oksitlerin fotokatalitik etkilerine, kirletici miktarı, zaman, karanlık ortam ve UV ışık etkisi ayrı ayrı araştırılmıştır. Elde edilen deneysel sonuçlar, kirletici miktarının, zamanın ve UV ışığının fotokatalitik bozunma üzerine etki ettiğini göstermiştir. Ayrıca fotokatalitik etki üzerine polimer ve yarı iletken özellik gösteren yarı iletken metal oksitlerin bandgap aralıklarının da etki ettiği belirlenmiştir.

Anahtar Kelimeler: Polianilin, Metal oksit, Fotokatalizör, İletken Polimer, Band Gap Aralığı

ABSTRACT

SYNTHESIS OF POLYANILINE WITH AND WITHOUT METAL OXIDES MEDIA, CHARACTERIZATION, AND INVESTIGATION OF PHOTOCATALYTIC EFFECTS

DOĞAN, Deniz

Kırıkkale University

Graduate School of Natural and Applied Sciences

Department of Chemistry, Graduate Thesis

Supervisor: Prof. Dr. Muzaffer CAN

August 2015, 91 pages

In this thesis study, the polyaniline conductive polymers were synthesized in two different environments, including metal oxide and metal oxide-free. Polymers obtained were characterized by using FTIR, SEM, EDAX, XRD and conductivity measurements. Conductivity measurements were performed with four probe method. The synthesized polymers and photocatalytic activity of the metal oxides used in polymer synthesis on the degradation of pollutants methylene blue dye were examined. The effect of the pollutants amount, time, UV light and dark on the photocatalytic effect of polymers and metal oxides were investigated individually. The obtained experimental results shown that the amount of contaminants, time and UV light has an influence on the photocatalytic decomposition. In addition, it was determined that the band gap range of polymer and metal oxide, having semiconductor properties, affect the photocatalytic effect.

Key Words: Polyaniline, Metal Oxide, Photocatalyst, Conductive Polymer Band
Gap Range

TEŞEKKÜR

Tezimin hazırlanması esnasında hiçbir yardımı esirgemeyen ve biz genç araştırmacılara büyük destek olan, bilimsel deney imkânlarını sonuna kadar bizlerin hizmetine veren, tez yöneticisi hocam, Sayın Prof. Dr. Muzaffer Can'a, tez çalışmalarım esnasında, bilimsel konularda daima yardımını gördüğüm hocam Sayın Arş. Gör. Recep Taş'a, tezimin birçok aşamasında yardım gördüğüm KÜBTAL çalışanlarına, iyi günümde ve kötü günümde beni sabırla dinleyen arkadaşım Fikriye Yeltekin'e, büyük fedakârlıklarla bana destek olan annem Emine Doğan'a ve babam Yakup Doğan'a, son olarak bana birçok konuda olduğu gibi, tezimi hazırlamam esnasında da desteğini esirgemeyen sevgili eşim Yunus Doğan'a teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER DİZİNİ

Sayfa

ÖZET	i
ABSTRACT	ii
TEŞEKKÜR	iii
İÇİNDEKİLER DİZİNİ	iv
ÇİZELGELER DİZİNİ	vii
ŞEKİLLER DİZİNİ	viii
SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ	xii
1. GİRİŞ	1
1.1. Yarıiletkenler.....	2
1.1.1. N-tipi Yarıiletkenler.....	3
1.1.2. P-tipi Yarıiletkenler.....	4
1.2. İletken Polimerler	5
1.2.1. Polimerlerde İletkenlik Mekanizması	6
1.2.1.1. Band Teorisi.....	6
1.2.2. Katkılama (Dop Etme).....	8
1.2.3. Atlama (Hopping) Olayı	9
1.2.4. İletken Polimer Sentezi	10
1.2.4.1. Kimyasal Polimerizasyon	10
1.2.4.2. Elektrokimyasal Polimerizasyon	11
1.2.4.3. Piroliz.....	12
1.2.4.4. Kondenzasyon Polimerizasyonu	13
1.2.4.5. Ziegler-Natta.....	13
1.2.5. İletken Polimerlerin Kullanım Alanları.....	13
1.2.6. Polianilin (PANI).....	14
1.3. Fotokatalitik Etki.....	17
1.3.1. Fotokatalitik Temizleme Mekanizması.....	17
1.3.2. Fotokatalitik Özellikteki Malzemelerin Özellikleri	20
1.3.2.1. Titanyumdioksit (TiO ₂).....	20
1.3.2.2. Çinkooksit (ZnO).....	21
1.3.2.3. Kalaydioksit (SnO ₂).....	21

1.3.2.4. Mangandioksit (MnO_2)	22
1.3.2.5. Aliminyum (III) oksit (Al_2O_3)	22
1.3.2.6. Kurşundioksit (PbO_2).....	23
1.4. Kompozit Malzemeler.....	23
1.4.1. Kompozit Malzemelerin Genel Özellikleri.....	24
1.4.2. Kompozit Malzemelerin Sınıflandırılması	24
2. MATERYAL VE YÖNTEM	26
2.1. Materyal	26
2.2. Metod	26
2.3. İletkenlik Ölçümü ve FourProbe Tekniği	28
2.3.1. İletkenlik Ölçümü İçin Örnek Hazırlanması.....	29
2.3.2. FTIR Ölçümü İçin Örnek Hazırlanması	29
3. BULGULAR ve TARTIŞMA	30
3.1. Metal Oksitsiz ve Metal Oksitli Ortamlarda Polianilin (PANI) Sentezi ve Karakterizasyonu.....	30
3.1.1. Metal Oksitsiz Ortamda Polianilin (PANI) Sentezi ve Karakterizasyon.....	30
3.1.2 Polimerizasyon Ortamında TiO_2 Varlığında PANI Sentezi ve Karakterizasyonu.....	34
3.1.3. Polimerizasyon Ortamında ZnO Varlığında PANI Sentezi ve Karakterizasyonu.....	37
3.1.4. Polimerizasyon Ortamında SnO_2 Varlığında PANI Sentezi ve Karakterizasyonu.....	40
3.1.5. Polimerizasyon Ortamında MnO_2 Varlığında PANI Sentezi ve Karakterizasyonu.....	44
3.1.6. Polimerizasyon Ortamında Al_2O_3 Varlığında PANI Sentezi ve Karakterizasyonu.....	47
3.1.7. Polimerizasyon Ortamında PbO_2 Varlığında PANI Sentezi ve Karakterizasyonu.....	51
3.2. Metal Oksitsiz ve Metal Oksitli Ortamlarda Sentezlenen Pani'nin Fotokatalitik Aktivitelerinin İncelenmesi.....	55
3.2.1. Metal Oksitsiz Ortamda Sentezlenen Pani'ninFotokatalitik Aktivitesinin İncelenmesi.....	56

3.2.2. TiO ₂ Varlığında Sentezlenen Pani'nin Fotokatalitik Etkisinin İncelenmesi.....	60
3.2.3. Polimerizasyon Ortamında ZnO Varlığında Pani'nin Fotokatalitik Etkisinin İncelenmesi.....	64
3.2.4. Polimerizasyon Ortamında SnO ₂ Varlığında Pani'nin Fotokatalitik Etkisinin İncelenmesi.....	68
3.2.5. Polimerizasyon Ortamında PbO ₂ Varlığında Pani'nin Fotokatalitik Etkisinin İncelenmesi.....	72
3.2.6. Polimerizasyon Ortamında MnO ₂ Varlığında Pani'nin Fotokatalitik Etkisinin İncelenmesi.....	76
3.2.7. Polimerizasyon Ortamında Al ₂ O ₃ Varlığında Polianilin'in PANI'nin Fotokatalitik Etkisinin İncelenmesi.....	81
4. SONUÇLAR	87
KAYNAKLAR	88

ÇİZELGELER DİZİNİ

<u>ÇİZELGE</u>	<u>Sayfa</u>
1.1. Konjüge yapıya sahip bazı iletken polimerler ve kimyasal formüller.....	6
3.1. Metal oksitsiz ortamda sentezlenen PANI örneğine ait FTIR spektrumunda gözlenen karakteristik dalga sayıları.....	33
3.2. Metal oksitsiz ortamda ve TiO ₂ varlığında sentezlenen PANI örneklerine ait FTIR spektrumlarında gözlenen karakteristik dalga sayıları.....	37
3.3. Metal oksitsiz ortamda ve ZnO varlığında sentezlenen PANI örneklerine ait FTIR spektrumlarında gözlenen karakteristik dalga sayıları.....	40
3.4. Metal oksitsiz ortamda ve SnO ₂ varlığında sentezlenen PANI örneklerine ait FTIR spektrumlarında gözlenen karakteristik dalga sayıları.....	43
3.5. Metal oksitsiz ortamda ve MnO ₂ varlığında sentezlenen PANI örneklerine ait FTIR spektrumlarında gözlenen karakteristik dalga sayıları.....	46
3.6. Metal oksitsiz ortamda ve Al ₂ O ₃ varlığında sentezlenen PANI örneklerine ait FTIR spektrumlarında gözlenen karakteristik dalga sayıları.....	50
3.7. Metal oksitsiz ortamda ve PbO ₂ varlığında sentezlenen PANI örneklerine ait FTIR spektrumlarında gözlenen karakteristik dalga sayıları.....	53
3.8. Metal oksitli ve metal oksitsiz ortamlarda sentezlenen PANI'nin ölçülen iletkenlik değerleri.....	55
3.9. Metal oksitli ortamlarda sentezlenen PANI'nin, metal oksitlerin ve metal oksitsiz ortamlarda sentezlenen PANI'lerin fotokatalitik etkileri.....	85

ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>ŞEKİL</u>	<u>Sayfa</u>
1.1. Bir yarı iletkenin şematik enerji-bant diyagramı.....	2
1.2. Si kristaline As atomunun katkılanmasıyla oluşan n-tipi yarıiletken.....	3
1.3. Si Kristaline Ga atomu katkılanmasıyla oluşan p-tipi yarıiletken	4
1.4. Değişik maddelerin oda sıcaklığındaki iletkenlik değerleri.....	6
1.5. Yalıtkan, yarı iletken ve iletken maddelerde band aralığı.....	8
1.6. Zincir boyunca, Zincirler arası, Bloklar arası yük transferlerinin şematik gösterimi.....	9
1.7. Anilinin kimyasal ve elektrokimyasal polimerizasyonu mekanizması.....	12
1.8. Polianilin formları Leucoemeraldin, Emeraldin, Nigralin, Pernigralin....	15
1.9. Polianilinin emeraldin tuz ve emeraldin baz formu	16
1.10. TiO ₂ 'nin Işık Altındaki Fotokimyasal Tepkimesi.....	18
2.1. Perkin-Elmer Lambda 35 UV-vis. Spektrofotometresi.....	26
2.2. QUANTA 400F Field Emission Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM)..	27
2.3. Rigaku Ultima-IV X-Işını Difraktometresi (XRD).....	27
2.4. Four-Probe İletkenlik Ölçüm Cihazı.....	28
3.1. Metal oksitsiz ortamda sentezlenen polianilinin SEM fotoğrafı ve EDAX spektrumu.....	31
3.2. Metal oksitsiz ortamda sentezlenen polianilinin XRD spektrumu.....	32
3.3. Metal oksitsiz ortamda sentezlenen PANI'nin FTIR spektrumu.....	33
3.4. Polimerizasyon ortamında TiO ₂ varlığında sentezlenen PANI'nin SEM fotoğrafı ve EDAX spektrumu.....	34
3.5. Polimerizasyon ortamında TiO ₂ varlığında sentezlenen PANI'nin XRD Spektrumu.....	35
3.6. Metal oksitsiz ortamda sentezlenen PANI'nin FTIR spektrumu ve Polimerizasyon ortamında TiO ₂ varlığında sentezlenen PANI'nin FTIR spektrumu	36
3.7. Polimerizasyon ortamında ZnO varlığında sentezlenen PANI'nin SEM Fotoğrafı ve EDAX spektrumu.....	38
3.8. Polimerizasyon ortamında ZnO varlığında sentezlenen PANI'nin XRD	

Spektrumu.....	39
3.9. Metal oksitsiz ortamda sentezlenen PANI'nin FTIR spektrumu ve Polimerizasyon ortamında ZnO varlığında PANI'nin FTIR spektrumu....	40
3.10. Polimerizasyon ortamında SnO ₂ varlığında sentezlenen PANI'nin SEM fotoğrafı ve EDAX spektrumu.....	41
3.11. Polimerizasyon ortamında SnO ₂ varlığında sentezlenen PANI'nin XRD Spektrumu.....	42
3.12. Metal oksitsiz ortamda sentezlenen PANI'nin FTIR spektrumu ve Polimerizasyon ortamında SnO ₂ varlığında PANI'nin FTIR spektrumu..	43
3.13. Polimerizasyon ortamında MnO ₂ varlığında sentezlenen PANI'nin SEM fotoğrafı ve EDAX spektrumu.....	44
3.14. Polimerizasyon ortamında MnO ₂ varlığında sentezlenen PANI'nin XRD Spektrumu.....	45
3.15. Metal oksitsiz ortamda sentezlenen PANI'nin FTIR spektrumu ve Polimerizasyon ortamında MnO ₂ varlığında PANI'nin FTIR spektrumu..	46
3.16. Polimerizasyon ortamında Al ₂ O ₃ varlığında sentezlenen PANI'nin SEM fotoğrafı ve EDAX spektrumu.....	48
3.17. Polimerizasyon ortamında Al ₂ O ₃ varlığında sentezlenen PANI'nin XRD Spektrumu.....	49
3.18. Metal oksitsiz ortamda sentezlenen PANI'nin FTIR spektrumu ve Polimerizasyon ortamında Al ₂ O ₃ varlığında PANI'nin FTIR spektrumu..	50
3.19. Polimerizasyon ortamında TiO ₂ varlığında sentezlenen PANI'nin SEM fotoğrafı ve EDAX spektrumu.....	51
3.20. Polimerizasyon ortamında PbO ₂ varlığında sentezlenen PANI'nin XRD Spektrumu.....	52
3.21. Metal oksitsiz ortamda sentezlenen PANI'nin FTIR spektrumu ve Polimerizasyon ortamında PbO ₂ varlığında PANI'nin FTIR spektrumu...	53
3.22. Metal oksitsiz ortamda sentezlenen PANI/katalizör çiftinin UV ışığı altında, karanlıkta ve katalizörsüz ortamda ve UV ışığı altında MB boyasının bozunma hızı.....	57
3.23. Metal oksitsiz ortamda sentezlenen PANI varlığında MB'nin UV-vis. absorpsiyon spektrumundaki değişimler.....	58
3.24. Metal oksitsiz ortamda sentezlenen PANI'nin fotokatalizör olarak kullanım	

sayısını belirlenmesine ait % bozunma-Zaman grafiği.....	59
3.25. Metal oksitsiz ortamda PANI'nin kullanım öncesi ve kullanım sonrası FTIR spektrumu.....	60
3.26. Polimerizasyon ortamında TiO ₂ varlığında sentezlenen PANI/katalizör çiftinin UV ışığı altında, karanlıkta ve katalizörsüz ortamda ve UV ışığı altında MB boyasının bozunma hızı.....	61
3.27. Polimerizasyon ortamında TiO ₂ varlığında sentezlenen PANI varlığında MB'nin UV-vis. absorpsiyon spektrumundaki değişimler.....	62
3.28. Polimerizasyon ortamında TiO ₂ varlığında sentezlenen PANI'nin fotokatalizör olarak kullanım sayısını belirlenmesine ait % bozunma-zaman grafiği.....	63
3.29. Polimerizasyon ortamında TiO ₂ varlığında PANI'nin kullanım öncesi ve kullanım sonrası FTIR spektrumu.....	64
3.30. Polimerizasyon ortamında ZnO varlığında sentezlenen PANI/katalizör çiftinin UV ışığı altında, karanlıkta ve katalizörsüz ortamda ve UV ışığı altında MB boyasının bozunma hızı.....	65
3.31. Polimerizasyon ortamında ZnO varlığında sentezlenen PANI varlığında MB'nin UV-vis. absorpsiyon spektrumundaki değişimler.....	66
3.32. Polimerizasyon ortamında ZnO varlığında sentezlenen PANI'nin fotokatalizör olarak kullanım sayısını belirlenmesine ait % bozunma-zaman grafiği.....	67
3.33. Polimerizasyon ortamında ZnO varlığında PANI'nin kullanım öncesi ve sonrası FTIR spektrumu.....	68
3.34. Polimerizasyon ortamında SnO ₂ varlığında sentezlenen PANI/katalizör çiftinin UV ışığı altında, karanlıkta ve katalizörsüz ortamda ve UV ışığı altında MB boyasının bozunma hızı.....	69
3.35. Polimerizasyon ortamında SnO ₂ varlığında sentezlenen PANI varlığında MB'nin UV-vis. absorpsiyonspektrumundaki değişimler.....	70
3.36. Polimerizasyon ortamında SnO ₂ varlığında sentezlenen PANI'nin fotokatalizör olarak kullanım sayısını belirlenmesine ait % bozunma-zaman grafiği.....	71
3.37. Polimerizasyon ortamında SnO ₂ varlığında PANI'nin kullanım öncesi ve kullanım sonrası FTIR spektrumu.....	72

3.38. Polimerizasyon ortamında PbO ₂ varlığında sentezlenen PANI/katalizör çiftinin UV ışığı altında, karanlıkta ve katalizörsüz ortamda ve UV ışığı altında MB boyasının bozunma hızı.....	73
3.39. Polimerizasyon ortamında PbO ₂ varlığında sentezlenen PANI varlığında MB'nin UV-vis. absorpsiyon spektrumundaki değişimler.....	74
3.40. Polimerizasyon ortamında PbO ₂ varlığında sentezlenen PANI'nin fotokatalizör olarak kullanım sayısını belirlenmesine ait % bozunma-zaman grafiği.....	75
3.41. Polimerizasyon ortamında PbO ₂ varlığında PANI'nin kullanım öncesi ve kullanım sonrası FTIR spektrumu.....	76
3.42. Polimerizasyon ortamında MnO ₂ varlığında sentezlenen PANI/katalizör çiftinin UV ışığı altında, karanlıkta ve katalizörsüz ortamda ve UV ışığı altında MB boyasının bozunma hızı.....	77
3.43. Polimerizasyon ortamında MnO ₂ varlığında sentezlenen PANI varlığında MB'nin UV-vis. absorpsiyon spektrumundaki değişimler.....	78
3.44. Polimerizasyon ortamında MnO ₂ varlığında sentezlenen PANI'nin fotokatalizör olarak kullanım sayısını belirlenmesine ait % bozunma-zaman grafiği.....	79
3.45. Polimerizasyon ortamında MnO ₂ varlığında PANI'nin kullanım öncesi ve kullanım sonrası FTIR spektrumu.....	80
3.46. Polimerizasyon ortamında Al ₂ O ₃ varlığında sentezlenen PANI/katalizör çiftinin UV ışığı altında, karanlıkta ve katalizörsüz ortamda ve UV ışığı altında MB boyasının bozunma hızı.....	81
3.47. Polimerizasyon ortamında Al ₂ O ₃ varlığında sentezlenen PANI varlığında MB'nin UV-vis. absorpsiyon spektrumundaki değişimler.....	82
3.48. Polimerizasyon ortamında Al ₂ O ₃ varlığında sentezlenen PANI'nin fotokatalizör olarak kullanım sayısını belirlenmesine ait % bozunma-zaman grafiği.....	83
3.49. Polimerizasyon ortamında Al ₂ O ₃ varlığında PANI'nin kullanım öncesi ve kullanım sonrası FTIR spektrumu.....	84

SİMGELER DİZİNİ

Ec	iletkenlik bandı
Ev	değerlik (valans) bandı
Eg	bandgap (yasak enerji) aralığı
nm	Nanometre
mg	Miligram
cm	Santimetre
eV	Elektron volt
S	Siemens
ACN	Asetonitril
HCl	Hidroklorik asit
PANI	Polianilin
H ₅ IO ₆	Periyodik asit
TiO ₂	Titanyumdioksit
ZnO	Çinkooksit
MnO ₂	Mangandioksit
SnO ₂	Kalaydioksit
PbO ₂	Kurşundioksit
Al ₂ O ₃	Alüminyum(III) oksit
MB	Metilen mavisi
MO	Metal oksit

KISALTMALAR DİZİNİ

UV-vis	Ultraviyole Görünür Bölge
FTIR	FourierTransformInfrared
SEM	Taramalı Elektron Mikroskobu
EDAX	Enerji Saçılımlı X-Işınları

XRD

X-ışını Kırınımı

SQR

Şiddet

Two-Theta(deg)

İki-Teta (Açı)



1.GİRİŞ

Son zamanlarda kaynakları azalan doğal materyallere alternatif olan polimerler yaygın uygulama alanına sahiptirler. Bilinen polimerlerin iletkenliği az ya da yalıtkan olarak bilinmekteydi. İlk olarak poliasetilen ile ilgili yapılan çalışmalarda polimerlerinde iletken karakterliğe sahip olabileceği görülmüştür. Bu nedenle polimerler üzerine yapılan çalışmalar daha da sıklaşmıştır [1]. İlk olarak 1970'li yılların başlarında lineer zincirli sonlarında ise halkalı yapıya sahip polimerlerin elektriksel iletkenliklerinin bulunmalarının sonucunda, polimerler 1980'lerden sonra akademik amaçlı çalışmalarda daha çok kullanılmıştır [2]. Daha sonra ki yıllarda konjuge π -bağlarına sahip anilin, pirol, tiyofen gibi organik maddelerden iletken polimerler sentezlenmiştir. Bu sentezlenen iletken polimerler arasında polianilin, elektriksel ve optik özelliklerinden dolayı en çok ilgi çeken ve çalışılan polimer olmuştur [3].

Kompozit malzeme, belirli bir amaca yönelik olarak, en az iki farklı maddenin bir araya gelmesiyle meydana gelen malzeme grubudur. Bir araya getirmede ki amaç, bileşenlerin hiçbirinde tek başına mevcut olmayan bir özelliğin elde edilmesidir.

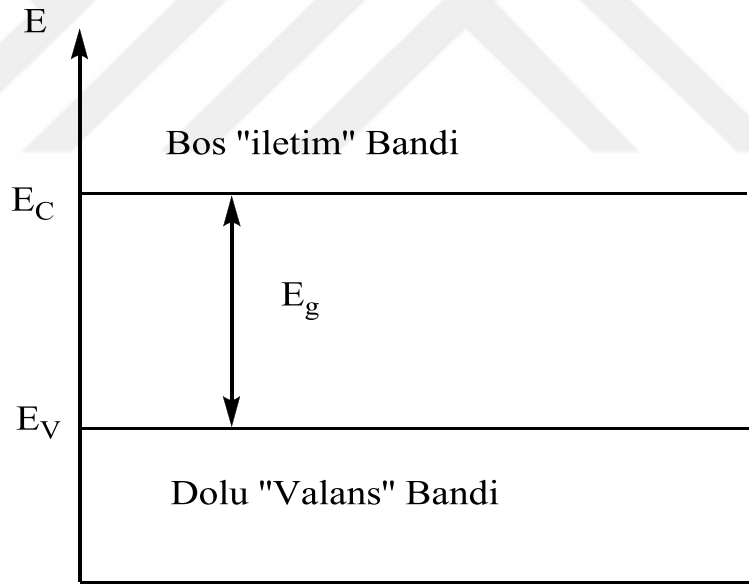
Kompozit malzemenin ilk örnekleri, doğada bulunan malzemeye yapılan müdahaleler onun kullanılabilir hale getirilmeye başlandığı, malzeme kullanımının ikinci aşaması olarak tanımladığımız evrenin başlarında görülmektedir. Günümüzde ise gemi yapımında, ev aletleri üretiminden uzay teknolojisine kadar hemen hemen her alanda çok yaygın bir şekilde kullanılmaktadır [4]. Kompozitler, yüksek mukavemet, boyut ve termal kararlılık, sertlik, aşınmaya karşı dayanıklılık gibi özellikleriyle avantaj sahibidirler. Ayrıca dayanıklılık ve sertlik yönünden metallerle kıyaslanabilecek durumda olmasına rağmen çok daha hafiftirler [5].

Bu çalışmada, anilin monomeri ile asitli (HCl) ortamda periyodik asit (H_5IO_6) yükseltgeni kullanılarak metal oksitli ortamlarda kimyasal polimerizasyonla polianilin polimerleri sentezlenmiştir. Metal oksit olarak TiO_2 , ZnO , PbO_2 , Al_2O_3 , MnO_2 ve SnO_2 oksitleri kullanılmıştır. Kullanılan bu metal oksitleri, yarıiletken özelliklerinde ekili olan band gap aralıkları dikkate alınarak seçilmiştir. Bu çalışmada

beş farklı ortamlarda polianilin sentezlenmiştir. Her bir polimer ayrı ayrı karakterize edilmişlerdir. Ayrıca her bir polimerlerin fotokatalitik özellikleri UV görünür bölge spektrofotometresi ile incelenmiştir.

1.1 Yarıiletkenler

Şekil 1.1'de görülen bir yarıiletkenin şematik enerji-bant diyagramında, E_C iletkenlik bandını ve E_V değerlik (valans) bandını göstermektedir. Yarı iletkenin bant diyagramı yalıtkanlarınkine benzer, aralarındaki farklılık ise band gap (yasak enerji) aralıklarıdır (E_g). Yarı iletkenlerin band gap aralığı yalıtkanlara göre daha küçüktür ve yaklaşık 10^2 elektron volt (ev) ile 10^{-8} ev aralığında değerlere sahiptir. Yalıtkanların E_g 'leri ise bu değerlerden daha yüksektir [6].



Şekil 1.1. Bir yarı iletkenin şematik enerji-bant diyagramı

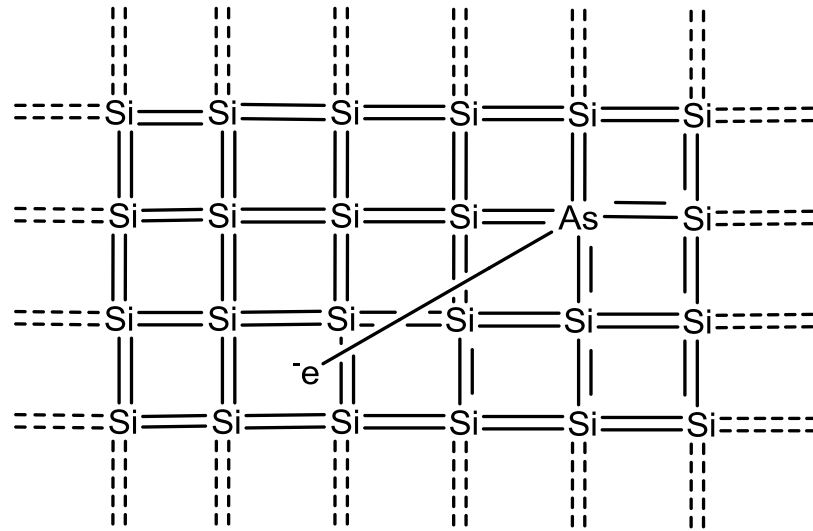
Dolu valans bandından iletim bandına geçen elektronlar valans bandında hol (+ yüklü delikler) anlamına gelen boşluklar bırakırlar. Bu boşluklar valans bandındaki başka elektronlar tarafından doldurulurlar ve yerine yeni boşluklar bırakırlar.

Böylece hareket süreklilik kazanmış olur ve bu durum devam ettikçe elektronlar serbest taşıyıcı gibi hareket ederek iletme katkıda bulunmuş olurlar. Yani yarı iletkenlerde elektriksel iletkenliğe hem elektronlar hemde holler katkıda bulunmuş olurlar [6].

1.1.1. N-tipi Yarıiletkenler

Elektron yoğunluğu (negatif yük fazlalığı) hol yoğunluğundan (pozitif yük fazlalığı) fazla olduğu durumda n-tipi yarıiletken oluşur. Örneğin; şekil 1.2’de gösterildiği gibi periyodik tabloda IV. grup elementi olan Silisyum elmas kristal yapıdadır ve her atomu komşu dört atomla kovalent bağlı olup valans elektronu dört tanedir. V. Grupta bulunan Arsenik atomunun valans elektron sayısı beştir. As (Arsenik) atomunun dört atomu ile Si(Silisyum) atomunun 4 elektronu kovalent bağ yapınca geriye 1 adet boşa kalan elektron kalıyor. Bu elektron çok zayıf bir bağla As atomuna bağlı kalır ve bağ yapmaz. Zayıf bağla bağlı kalan bir elektron kristal içerisinde bağımsız hareket etmeye başlar. Böylece As atomunun yapıya girmesiyle Si atomu fazladan bir elektron kazanmış olur.

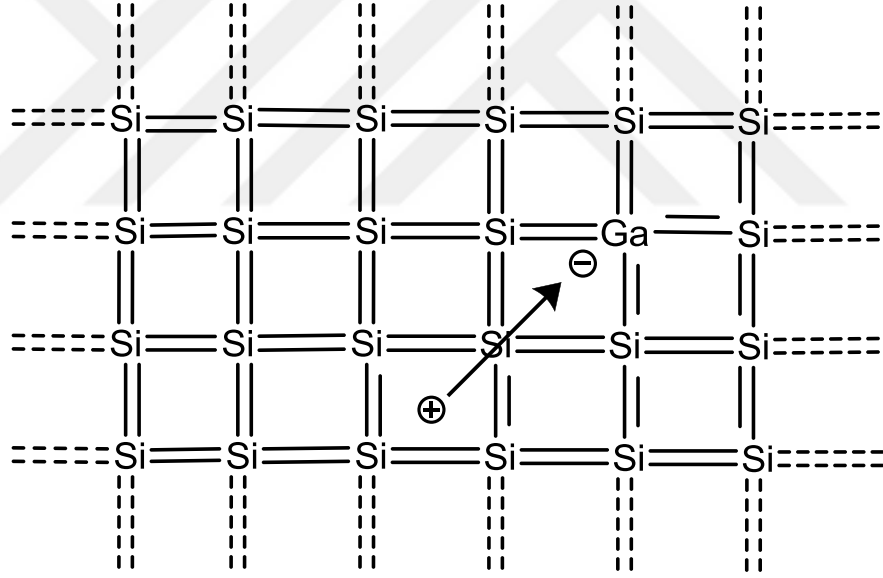
Kristale katılanan atomlar elektron verici ise ‘donör’ adını alır [7].



Şekil 1.2. Si kristaline As atomunun katılanmasıyla oluşan n-tipi yarıiletken

1.1.2. P-tipi Yarıiletkenler

Hol yoğunluğunun elektron yoğunluğundan fazla olduğu durumlarda ise p- tipi yarıiletkenler oluşur. Örneğin; şekil 1.3’de gösterildiği gibi periyodik tablonun IV. grup elementi olan Silisyuma III. Grup elementi olan Galyum katkılanırsa silisyumun dört elektronundan üçü galyum atomuyla kovalent bağ yapar ve elektron bağlarından biri boş kalır. Boş kalan elektron bağına yapıdan bir elektron gelerek bağ tamamlanır ve bu boşluğu kapatmak için gelen elektron yerinde bir hol oluşur. Böylece valans bandında bir hol oluşmuş olur ve bu hol kristal yapıda hareket ettikçe iletim bandına elektron çıkmaz. Böylelikle p-tipi yarıiletken oluşmuş olur. Kristale katkılanan atomlar elektron alıp geride boşluk bıraktıkları için alıcı anlamına gelen ‘akseptör’ olarak adlandırılırlar [7].

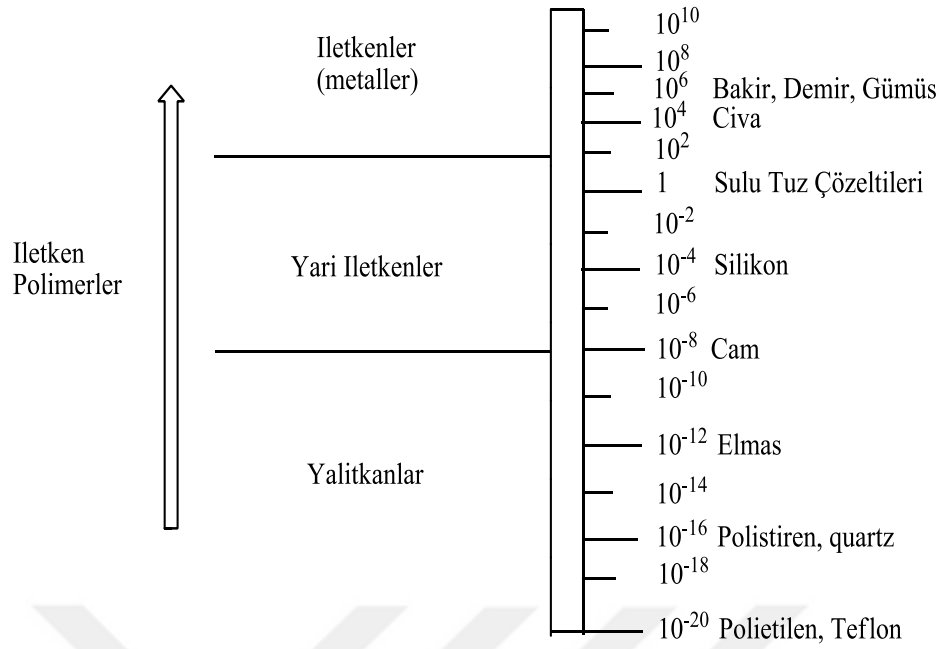


Şekil 1.3. Si Kristaline Ga atomu katkılanmasıyla oluşan p-tipi yarıiletken

1.2. İletken Polimer

Polimerlerin genellikle yalıtkan veya çok düşük elektriksel iletkenliğe sahip oldukları bilinmektedir. Metaller ise; elektriksel iletkenliği yüksek, üstün mekaniksel özelliğe sahip bir başka madde grubunu oluştururlar. Metallerin elektriksel iletkenlik ve mekaniksel özelliklerini, polimerlerin özellikleriyle birleştirerek bir tek malzemede toplayabilmek her zaman ilgi çeken bir araştırma noktası olmuştur. Bu amaçla yapılan ilk yaklaşımlar, polimerlerin uygun iletken maddelerle karışımlarının hazırlanmasına yöneliktir. Denenen yollardan birisi, polimerlere metal tozları gibi parçacıkların katılması ve iletkenliğin polimer örgüsüne sokulan metal faz üzerinden sağlanması olmuştur. Sözü edilen yöntemle polimerlere ancak belli düzeyde iletkenlik kazandırılabilirdiği görülmüştür. Bu yaklaşım da polimerin kendisi yalıtkanlık özelliğini korur ve yalnız iletkenliği sağlayan diğer bileşenler için taşıyıcı faz görevini yapar. Bir polimerin kendisinin doğrudan elektriği elektronlar üzerinden iletebileceği, ilk kez, poliasetilen üzerinde yapılan çalışmalarda anlaşılmıştır. Günümüzde polipirol, polianilin, politiyofen, polifuran, poli(N-vinil karbazol) gibi çok sayıda polimerlerin iletken olduğu bilinmektedir [8].

Polimer örgüsü içerisindeki elektronlarla yeterli düzeyde elektriksel iletkenliği sağlayan polimerlere iletken polimer denilmektedir. Şekil 1.4'te değişik maddelerin oda sıcaklığındaki iletkenlik değerleri verilmiştir. Polimerlerde elektriksel iletkenliğin sağlanabilmesi için polimerin ana zincirinde konjuge çift bağların bulunması gerekmektedir. Bu bağlar sayesinde elektronların zincir boyunca taşınması sağlanır. Konjuge yapıya sahip polimerlerde konjugasyon etkisi ile polimerlere iletkenlik özelliği kazandırılmaktadır. Çizelge 1.1'de konjuge yapıya sahip bazı iletken polimerler ve kimyasal formülleri verilmiştir. Konjugasyon yüksek düzeyde iletkenlik için tek başına yeterli değildir. Konjuge çift bağlı polimerlerin iletkenliği; polimer örgüsünde artı yüklü boşluklar oluşturacak şekilde polimer yapısına iletkenliği sağlayacak olan elektronlar verilerek veya elektronlar alınarak artırılır. Bu işleme katkılama (doplama) işlemi adı verilir. Artı yüklü bir boşluğa atlayan elektron, geldiği yerde de artı yüklü bir boşluk oluşturacaktır. Bu işlemler artarda zincir boyunca veya zincirler arasında tekrarlanarak iletkenlik sağlanır [8].



Şekil 1.4. Değişik maddelerin oda sıcaklığındaki iletkenlik değerleri.

Çizelge 1.1. Konjüge yapıya sahip bazı iletken polimerler ve kimyasal formülleri [9].

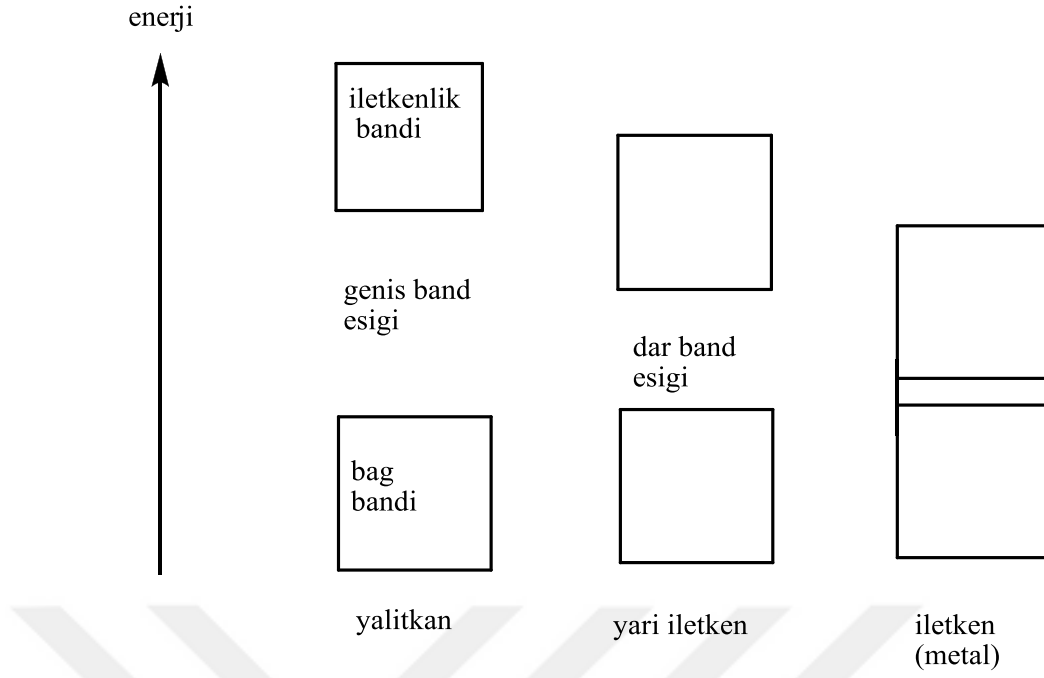
Polimer	Yapısı
Polianilin	
Polipirol	
Poliasetilen	
Poli(p-feniler)	
Politiyofen	

1.2.1 Polimerlerde İletkenlik Mekanizması

Polimerlerde, elektriksel iletkenliğin delokalize elektronlar ile sağlandığı bilinmektedir. Benzer şekilde yarı iletken sistemlerde de elektriksel iletkenlik Band Teorisi ile açıklanmaktadır. Elektriksel iletkenliğin sağlanabilmesi için elektronların serbestçe hareket edebilmesi gerekmektedir. Tamamen elektronlarla dolu olan enerji bandı ile boş olan diğer enerji bandı arasındaki enerji farkı büyük ise, madde yalıtkandır. Metallerde bu enerji bandı olmadığından dolayı elektronlar kolayca hareket edebilir ve iletkenlikte sağlanmış olur [8].

1.2.1.1 Band Teorisi

Elektriği, elektronik yolla ileten poliasetilen, polianilin, polipirol gibi polimerlerde iletkenlik mekanizması henüz tam olarak aydınlatılmamıştır. İletken polimerlerde elektronik iletkenlik kuramsal yaklaşımlardan biri olan band kuramı açıklamaktadır. Moleküllerin büyüklüğü arttıkça bağ orbitallerinin sayısı artar ve orbital enerji düzeyleri arasındaki fark azalır ve sürekli görünümdeki bir enerji bandı oluşur. Bu banda, bağ bandı veya valans bandı denir. Bağ bandı ve iletkenlik bandı arasındaki aralığa band eşiği, bu aralığın geçilmesi için gerekli enerjiye ise band eşik enerjisi adı verilir. Maddelerin yalıtkan, yarı iletken, iletken şeklinde elektriksel iletkenlikleri açısından band eşik enerjisinin büyüklüğü önemlidir [8].



Şekil 1.5. Yalıtkan, yarı iletken ve iletken maddelerde band aralığı

Bağ bandı enerji düzeyi elektronlarla tamamen doldu olduğunda elektronların bir yöne akımını sağlamak zordur. Böyle bir sistemde ısı ve ya ışık uyarılmasıyla serbest elektronlar oluşur ve yeterli enerjiye ulaşan elektronlar, band eşiğini geçerek iletkenlik bandının en alt düzeyinde bulunan enerji seviyesine yerleşirler. Yalıtkanların band eşik aralığı yarı iletkenlere göre daha yüksektir. Bu yüzden yalıtkanlarda elektronların geçişi sağlanamaz (Şekil 1.5.).

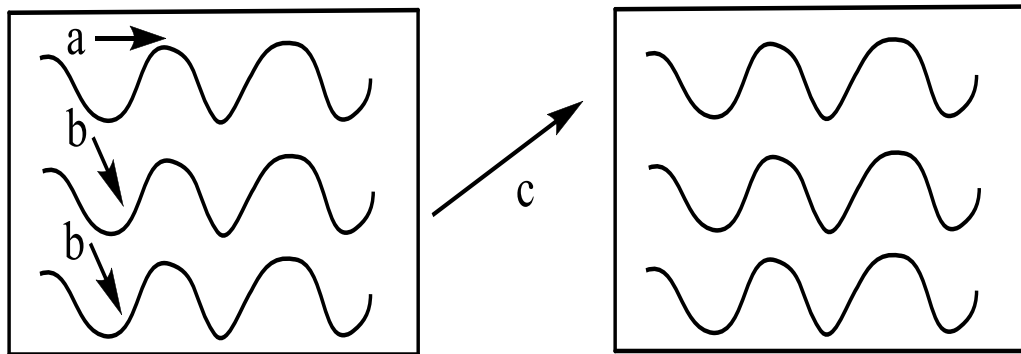
1.2.2. Katkılama (Dop Etme)

Yarı iletkenler son yörüngelerindeki atom sayısını 8'e çıkarma çabasıdadırlar. Bu yüzden komşu atomlar son yörüngelerindeki elektronları birleştirerek ortak kullanırlar. Atomlar arasındaki bu oluşan bağ kovalent bağdır ve yarıiletkene oluşan bu kovalent bağ sayesinde kristal özelliği kazandırılmış olur.

Polimerlerde değerlik kabuğunda bulunan elektronlar yükseltgen veya indirgen bir reaktifle koparılıp iletkenlik bandına verilebilir. Yükseltgenme işlemi p-türü katkılama, indirgenme işlemi ise n-türü katkılama olarak adlandırılır. Polimer zincirinden yükseltgenme ile elektron koparılarak oluşturulan (+) yüklü merkezler (holler, boşluklar) veya polimer zincirine indirgenme ile elektron kazandırılması ile oluşan (-) yüklü merkezler polimerlere iletken özellik kazandırmaktadırlar. Polimer zincirindeki (+) yüklü merkezler (-) yüklü katkı maddesi (dopant) ile (-) yüklü merkezler ise (+) yüklü katkı maddesi (dopant) ile kararlı kılınır. Bu işlem katkılanma veya doplanma olarak adlandırılır. Bir başka tanımda ise “yükseltgenme ve indirgenme işlemleri ile polimerin iletken hale getirilmesi işlemine ‘katkılanma=dop etme’ denir. Bu amaçla kullanılan maddeye ise ‘dopant’ adı verilir [10].

1.2.3. Atlama (Hopping) Olayı

Zincirler arası yük transferi ve bir molekülden diğerine yük taşıyıcılarının hareketi hopping ile açıklanmaktadır. Hopping kuralına göre, polimerin uzun zincirleri arasındaki hareketliliği göz önünde bulundurulur. İndirgenme ve yükseltgenmeyle yük taşıyıcılarının hareketliliği; zincir boyunca, moleküller arası ve bloklar arası transfer olmak üzere üç şekilde gerçekleşir.(Şekil 1.6.)



Şekil 1.6. a. Zincir boyunca, b. Zincirler arası, c. Bloklar arası yük transferlerinin şematik gösterimi.

1.2.4. İletken Polimer Sentezi

İletken polimerler, kimyasal, elektrokimyasal, piroliz, kondenzasyon polimerizasyonu ve ziegler natta katalizörü gibi teknikler kullanılarak sentezlenebilir. Bu polimerizasyon metodları arasından en çok kullanılanlar, elektrokimyasal ve kimyasal polimerizasyondur [11].

1.2.4.1. Kimyasal Polimerizasyon

Kimyasal yöntemde, uygun bir çözücüde çözülen monomer bir yükseltgenme veya indirgenme aracı olarak kullanılan bir kimyasal madde ile etkileştirilerek polimerleştirilir. Bu yöntemde yükseltgenme basamağının kontrol edilememesi ve oluşan ürünün saf olmaması dezavantaj oluşturmaktadır. Ancak kimyasal polimerizasyon yönteminin istenilen miktarda ve makul bir maliyetle ürün elde etmek gibi avantajları vardır [5]. Laska ve arkadaşları 2002 yılında, asetofosfonik asit, 4-aminofenilfosfonik asit ve toluen-4-sülfonik asit gibi asitlerle anilinin yükseltgenmesi sağlayarak polianilini sentezlemişlerdir. Sentezlenen polianilinin iletkenliğinin iyi olduğu, aynı zamanda bu asitlerin anilinle reaksiyonu sırasında suda çözünebilen tuzlar oluşturduğu gözlemlenmiştir. Kimyasal polimerizasyonda aromatik asitler kullanıldığında yıkama yapılırken iletkenlikte azalma olmadığı da gözlemlenmiştir.

Rapor edilen bir diğer çalışma ise Stejskal ve arkadaşlarının 2002 yılında yapmış olduğu çalışmadır. Bu çalışmada, anilin ile eşdeğer miktarda HCl ve amonyum peroksidisülfat kullanılarak çok yüksek verimle polianilin sentezlenmiştir [42]. Anilinin en iyi polimerleştiği şart, organik ve inorganik asit varlığında anilinyum katyonunun olduğu asidik ortamlardır.

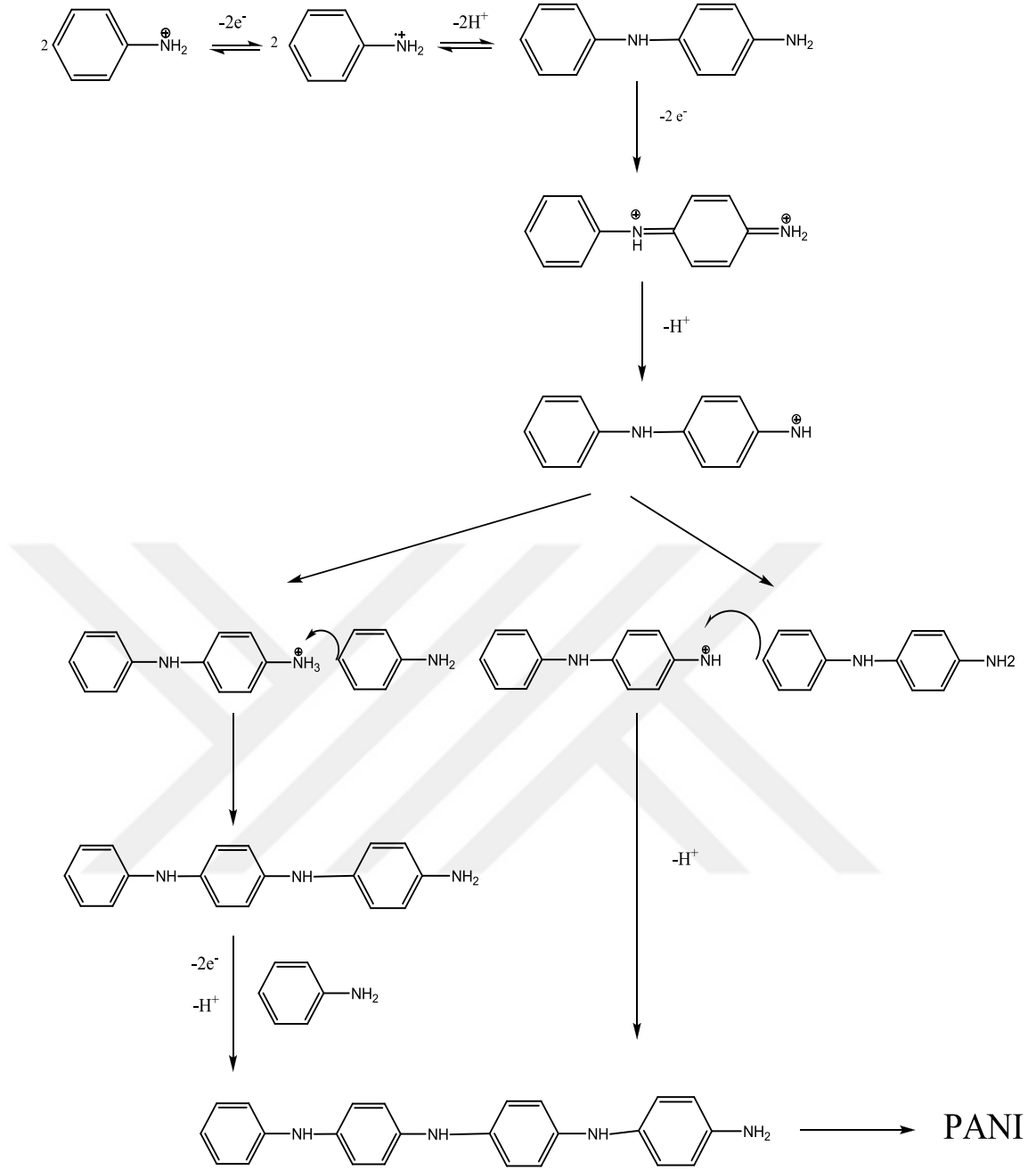
1.2.4.2. Elektrokimyasal Polimerizasyon

İletken polimerlerin uygulama alanlarının çoğu bir yükseltgenme-indirgenme tepkimesi temeline dayanmaktadır. Bu nedenle bu polimerlerin elektrokimyasal davranışlarının incelenmesi sentezlenmesi kadar önemlidir.

Elektrokimyasal polimerizasyonda monomer, uygun bir çözücü ve destek elektrolit ile birlikte elektroliz hücresinde elektroliz edildiğinde elektrot yüzeyinde veya çözeltide polimer oluşmaktadır. Elektrokimyasal polimerizasyon işlemlerinde kullanılan elektroliz hücresi genellikle çalışma, karşıt ve referans elektrottan oluşan üçlü elektrotlu bir sistemdir [11].

Elektrokimyasal polimerizasyon da destek elektrolit çözeltisi içindeki elektrotta potansiyel uygulanarak çözünen monomerlerin yükseltgenmesiyle radikal katyonlar oluşturulmaktadır. İletken polimer ve düzgün polimer filmler hazırlamak için bu yöntem sıkça kullanılmaktadır [13].

Elektrokimyasal polimerizasyonda polimerizasyon mekanizması Şekil 1.7'de verilmiştir [13].



Şekil 1.7. Anilinin kimyasal ve elektrokimyasal polimerizasyonu mekanizması[14].

1.2.4.3. Piroliz

Bu yöntemde uzun aromatik yapıların meydana gelmesi için ısıtma işlemi ile polimerden halojen, oksijen ve azot gibi heteroatomlar uzaklaştırılır. Konjüge yapıda sürekli bulunan ve ısısal uyarma ile oluşan radikaller katyon oluşturmak için elektron

alıcı olarak etki gösterebilirler. Piroliz şartlarını içeren polimerin kararlılığına, şekline ve doğasına bağlı olarak bir polimer hidroliz ürünü; film, toz veya lif şeklinde olabilmektedir [15].

1.2.4.4. Kondenzasyon Polimerizasyonu

Kondenzasyon polimerleri, benzer veya farklı yapıdaki poli-fonksiyonel monomerlerin, genellikle küçük bir molekül çıkararak reaksiyona girmesiyle elde edilir. Burada en önemli koşul monomerlerin poli-fonksiyonel oluşudur. OH, COOH, NH₂ gibi fonksiyonel gruplardan en az iki tane taşıyan monomerler esterleşme, amitleşme vb. gibi reaksiyonlarla, küçük moleküller çıkararak, kondenzasyon polimerlerini oluştururlar [16].

1.2.4.5. Ziegler- Natta

Genelde Ziegler-Natta katalizörleri, periyodik sistemde I. ve III. sıradaki metallerin organometalik bileşikleriyle IV. ve VIII. sıradaki geçiş metallerinin bileşiklerinin birlikte kullanıldığı katalizörlerdir. Bu koordinasyon katalizörleri polimerizasyonu başlatmak yanında koordinasyon yetenekleri sayesinde monomer birimlerinin polimer zincirlerine hep aynı düzende katılmalarını sağlarlar [17].

1.2.5. İletken Polimerlerin Kullanım Alanları

Polimerlerin hafif olması, iyi mekanik özellik göstermesine ek olarak iletken özelliğinin de dikkate alınmasıyla yapılan çalışmalar iletken polimerlerin endüstriyel uygulama alanlarında kullanılmasını sağlamıştır [18].

İletken polimerleri, diğer polimerlerden ayıran temel özellik, sırayla değişen tek ve çift bağlardan oluşan bir zincir yapısına (konjugasyon) sahip olmalarıdır. Dolayısıyla sadece konjüge olmuş polimerler elektriği iletebilir. Poliasetilen bunun en güzel

örneğini teşkil etmektedir [16]. Poliasetilen başlangıçta pratik ve bilimsel uygulamalarından dolayı çok çalışılmıştır. Ancak poliasetilen katkılanmış halde çok yüksek bir iletkenlik gösterse de oksijen ve neme karşı dayanıklı değildir ve kolay bozunmaktadır. Bu nedenle yapılan çalışmalar, oksitlenmeye karşı daha kararlı olan halkalı yapıya sahip anilin, pirol, tiyofen gibi iletken polimerler üzerine yoğunlaşmıştır [2].

Son yıllarda, konjüge çift bağlı iletken polimerler gelişmiş materyaller olarak büyük ilgi çekmektedir. Şarj edilebilir piller, elektrokromik görüntüler ve akıllı camlar, ışık yayan diyotlar, zehirli atık temizleme, sensörler, korozyon inhibitörleri, alan etkili transistörler gibi teknolojiye yönelik uygulamaları kanıtlanmıştır.

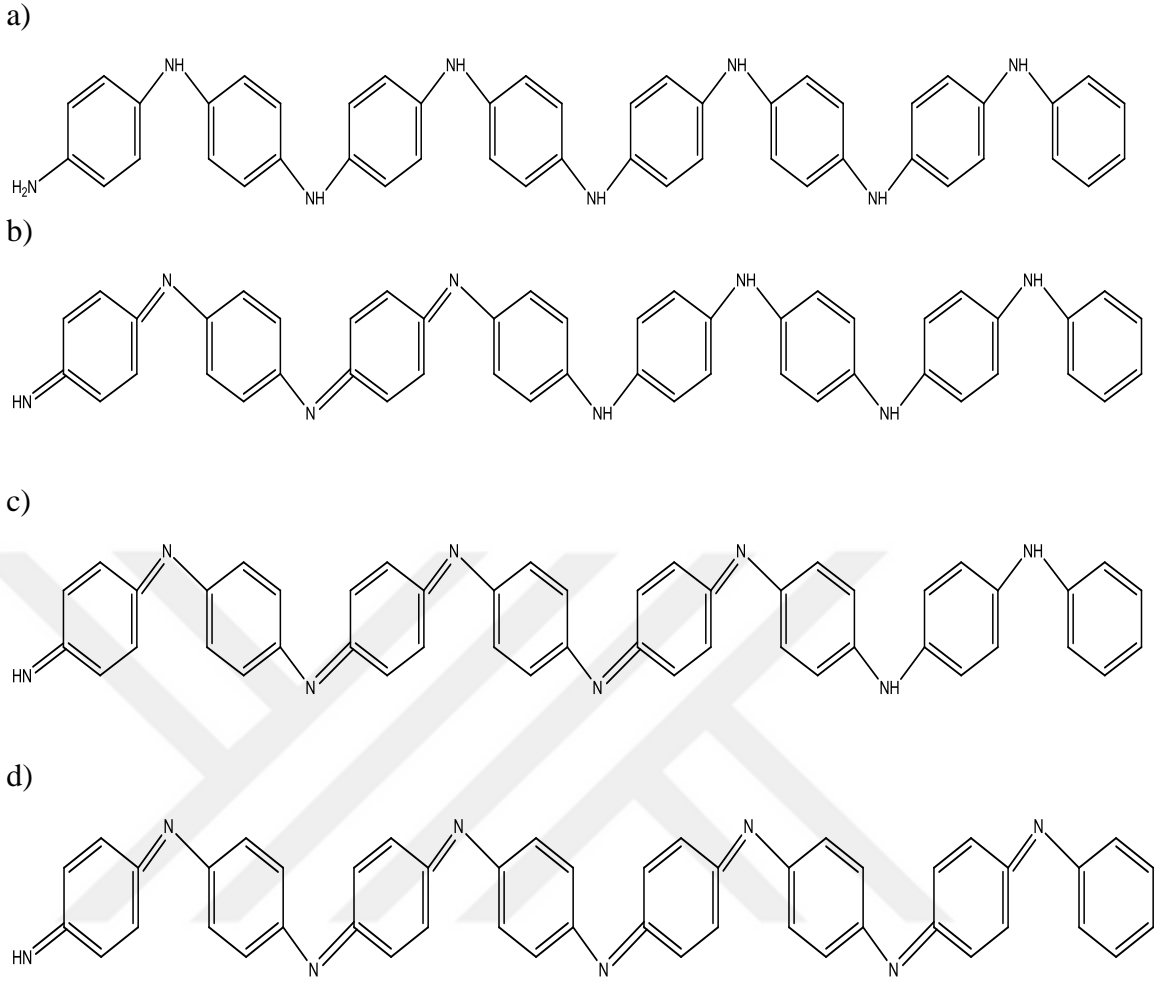
Bu polimerlerin ticari ürün olarak kullanılmasında; kullanışlı formlara dönüştürme işleminde basit yaklaşımların eksikliğinin yanı sıra polimeri yeterli miktarda üretmek için basit sentetik metot eksikliğinin önemli engeller oluşturduğu görülmüştür. Buna ek olarak, mekanik, termal, iletkenlik (zamanla ve yüksek sıcaklıkta) ve aşırı oksitleme dâhil kararlılığı da endişe oluşturmuştur [19].

1.2.6. Polianilin (PANI)

Bilinen en eski organik polimerlerden biri olan polianilin, ilk olarak 1834'te Runge tarafından sentezlenmiştir. Daha sonra Fritzsche polianilini 'anilin siyahı' olarak adlandırmış ve analiz çalışmalarını başlatmıştır [20].

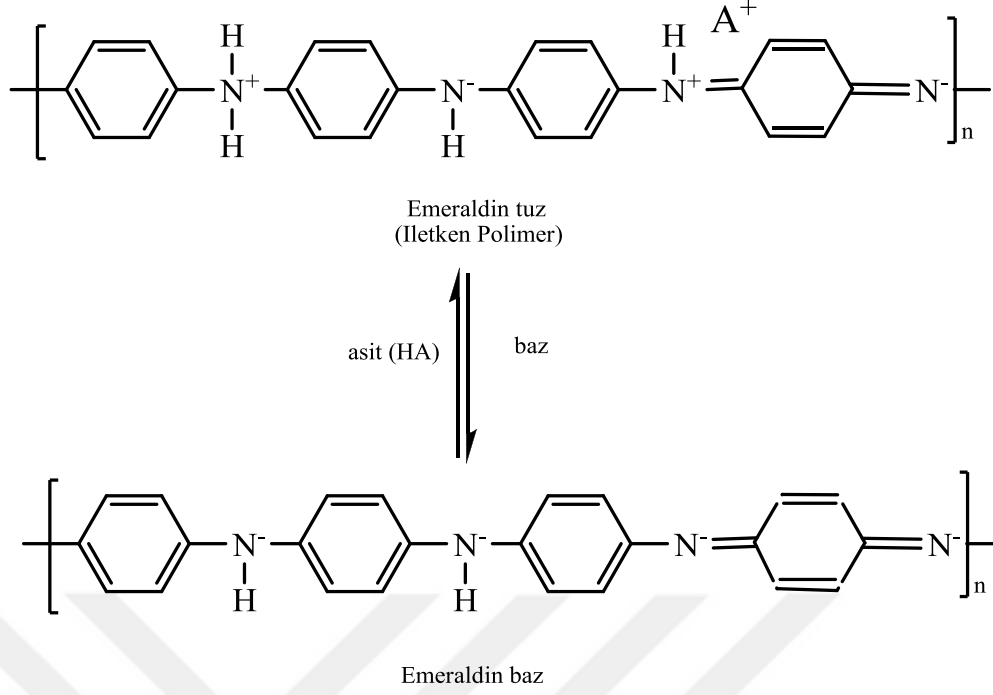
Kimyasal polimerizasyon ile polianilin sentezinde dopant olarak; hidroklorik asit, nitrik asit, sülfürik asit, oksalik asit, p-toluen, sülfonik asit, yükseltgen olarak; demir(III)klorür, hidrojen peroksit, potasyum dikromat, potasyum permanganat kullanılır. Polianilin de diğer iletkenler gibi, erimez ve çözünmez karaktere sahiptir.

Polianilinin yapısında bulunan imin azot atomları protonlanarak tuz yapısı meydana getirirler. Polianilinin değişik yapı formları vardır. Bunlar; lökomeraldin, emeraldin, nigranilin, pernigralindir. (Şekil 1.8.) [15].



Şekil 1.8. Polianilin formları **a)** Leucoemeraldin, **b)** Emeraldin, **c)** Nigralin, **d)** Pernigralin [13].

İletken polianiline, emeraldin tuzu adı verilir. Şekil 1.9’da görüldüğü gibi emeraldin tuzu uygun bir bazla etkileştirildiğinde, iletkenliğini kaybederek emeraldin bazına yani pernigraniline dönüşür [8].



Şekil 1.9. Polianilinin emeraldin tuz ve emeraldin baz formu (A; dopant anyonunu)

Polianilinin yarı-iletken olması onu önemli bir polimer türü yapmaktadır. Ayrıca polianilinin diğer polimerler gibi esnek olması onu üretim için cazip hale getirmektedir. Polianilin, kararlılık, pH aralığı, redoks aktivitesi ve iletkenlik gibi özelliklerinden dolayı avantajlıdır. Polianilinin bu özellikleri onu çeşitli uygulama alanları içinde daha umut verici hale getirir [21].

Son yıllarda yapılan çalışmalarla polianilin, şarj edilebilir pillerde tercih edilmeye başlanmıştır. Bunun nedeni ise PANI pillerinin jel ve katı pillere göre daha uzun ömürlü olmasıdır. PANI filmlerinin iletkenliği katkıyla arttığından elektrokromik cihazlarda, derişik pH aralıklarında PANI çözeltilerindeki renk değişiminden dolayı indikatör olarak kullanılmıştır. Bunların yanı sıra elektronik cihazlarda, katalizör olarak, fotokimyasal hücrelerde ve iyon değişim kromotografisinde kendine kullanım alanı bulmuştur.

1.3. Fotokatalitik Etki

Fotokatalitik etki ile yüzey temizleme prensibi, 1969 yılında Fujishima tarafından Honda-Fujishima etkisi olarak bilinen çalışmasıyla açıklanmıştır. Bu çalışmayla sudaki zararlı bileşikler, kötü kokular, toksinler, bakteriler gibi organik kirleticilerin temizlenebileceği gösterilmiştir.

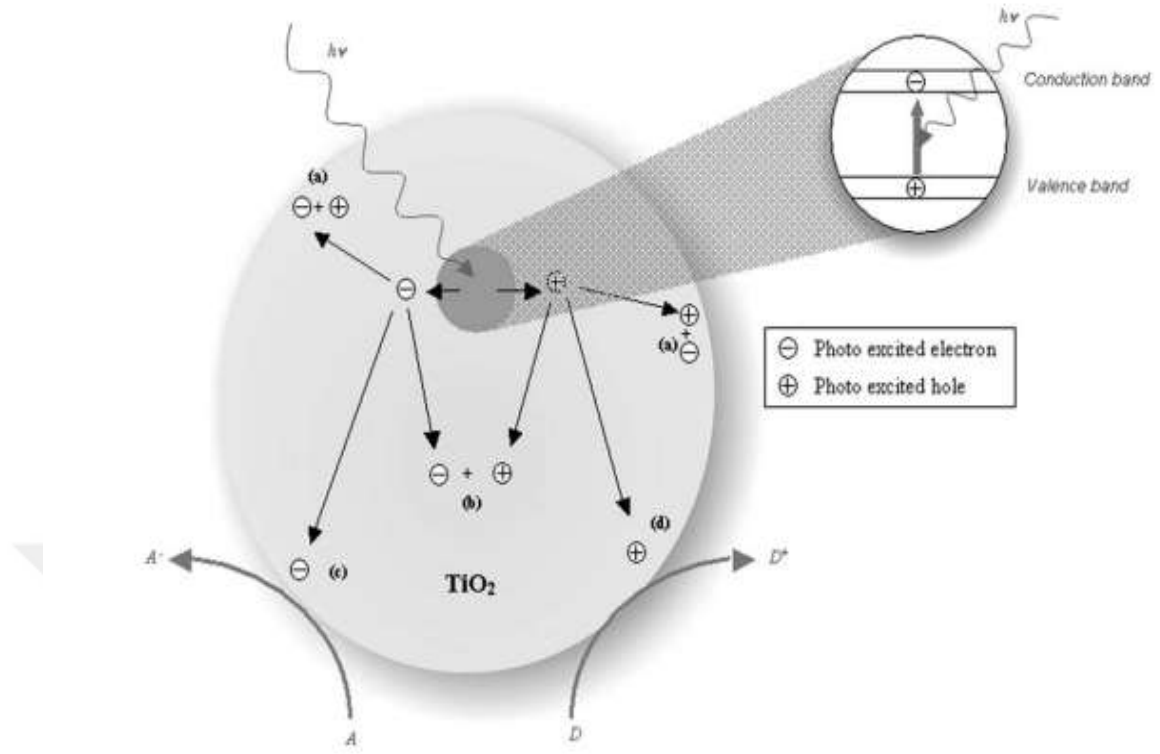
Fotokatalizör, UV ışığın etkisiyle yüzeyde kuvvetli oksitleyici ortam oluşturan bir yarı iletkenidir. UV ışığına maruz kaldığında yüksek enerjili hale geçer ve bu enerjiyi reaktif maddelere ileterek kimyasal reaksiyonu başlatmış olur. Böylece mikrop, küf, kötü koku gibi organik kirleticileri oksitleyerek karbondioksit ve su gibi küçük moleküllere dönüştürüp parçalanmasına yardımcı olur [22-24].

Fotokatalitik tepkime; koku giderme, malzemenin kendi kendini temizlemesi, leke barındırmaması, su artımı gibi farklı uygulamalarda yaygın olarak kullanılmaktadır [25].

1.3.1. Fotokatalitik Temizleme Mekanizması

Fotokataliz; ışık anlamına gelen foto kelimesi ve bir maddenin kimyasal tepkime sırasında değişime uğramadan tepkimenin olmasını ve hızının değişmesini sağlayan etkisi olarak tanımlanan kataliz kelimesinin bir araya gelmesiyle oluşan bir kelimedir. Fotokataliz tepkimesi ise kimyasal tepkimenin hızını değiştirerek hiç değişmeden ve harcanmadan kalan katalizörün aktif hale geçmek için güneş ışığını kullandığı bir tepkimedir [26].

Fotokatalitik tepkimenin ilk adımı ışığın soğurulmasıdır. Bu olay bant aralığı enerjisinden daha yüksek enerjiye sahip, genellikle UV dalga boyundaki fotonların polimer tarafından soğurulması olarak açıklanır. Bu soğurulma sonucunda yarı iletken özelliğe sahip olduğu bilinen metal oksitlerin valans bandında bulunan elektronları iletim bandına geçerek polimer yüzeyinde elektron/boşluk (e^-/h^+) çiftlerinin oluşmasına neden olmaktadır (Şekil 1.10) [27].

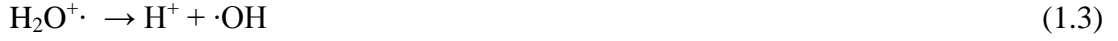


Şekil 1.10. TiO_2 'nin Işık Altındaki Fotokimyasal Tepkimesi. **a)** Yüzeyde elektron-boşluk rekombinasyonu; **b)** Yarıiletkenlerin kütle reaksiyonlarında elektron-boşluk rekombinasyonu; **c)** Elektron alıcısı olan A, ışık etkisi ile oluşmuş elektronlar tarafından indirgenebilir; **d)** Elektron vericisi olan D, ışık etkisi ile oluşmuş boşluklar tarafından yükseltgenbilir [28].

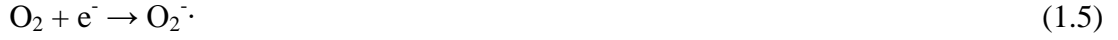


Denklem 1.1'de metal oksit (MO) ile güneş ışığı ($h\nu$) etkileşime girerek metal oksit molekülü içerisinde valans bandından iletken banda bir atlama gerçekleşmektedir. Yarı metaller veya yarı iletkenlerde elektron ve boşluklar diğer metallere oranla, yüzeyde soğurulmuş ve denge derişimleri halinde bulunan su ve oksijen gibi moleküllerle etkileşime girerek tutuklu kalırlar.





Denklem 1.2, 1.3 ve 1.4'te ise yüzeye ulaşan boşluk (h^+), yüzeyde soğurulmuş halde bulunan su ve hidroksil (OH^-) yapıları tarafından hapsedilir. Yani; bu yapılardan elektron alarak hidroksil radikalinin ($\cdot\text{OH}$) açığa çıkmasını sağlar.



Denklem 1.5'te yüzeye difüzyon yoluyla ulaşan elektronlar elektron hapsedme ajanı olarak davranır ve ortamda serbest bulunan moleküller oksijenle birleşerek oksijen radikalini ($\text{O}_2^{\cdot-}$) oluştururlar.

Denklem 1.6 ve 1.7'de ise benzer şekilde boşlukların su moleküllerini hapsedmesi ile protonlar (H^+) elektronlarla tepkimeye girerek peroksi radikalleri (HO_2^{\cdot}) ve hidrojen peroksit (H_2O_2) oluşur.



Süper oksijen ($\cdot\text{O}_2^-$), çok yüksek oksidasyon özelliğine sahip olan ve boşluk birleşmesi sonucunda açığa çıkan peroksi radikali ve hidrojen peroksit birleşerek denklem 1.8, 1.9, 1.10 ve 1.11'de ki gibi tepkimeler meydana getirir. Böylelikle fotokatalitik tepkime için gerekli olan süper oksijen ($\text{O}_2^{\cdot-}$), hidroksi radikali ($\cdot\text{OH}$) ve peroksi radikali (HO_2^{\cdot}) üretilmiş olur [27].

1.3.2. Fotokatalitik Özellikteki Malzemeler ve Özellikleri

Diğer malzemelerle karşılaştırıldığında daha yüksek oksitleme gücüne sahip oldukları için; Titanyum dioksit (TiO_2), çinko oksit (ZnO), demir(III) oksit (Fe_2O_3), kadmiyum sülfür (CdS), galyum fosfor (GaP), tungsten oksit (WO_3) fotokatalizör olarak tercih edilen ve kullanılan başlıca malzemelerdir [29]. Kullanılan bu yarı iletken metal oksitlerin bir redoks reaksiyonunu başlatabilmesi için valans ve band boşluğu enerjisinden daha büyük bir enerjiye sahip bir ışıkla uyarma işleminin yapılması gerekmektedir [30].

1.3.2.1. Titanyum dioksit (TiO_2)

Titanyum dioksit, TiO_2 olarak formüllendirilmiş, titanyum(IV) oksit olarak da bilinen molekül kütlesi 79,866 g/mol olan ve tatragonal yapıda bulunan beyaz renkli yarı iletken bir metal oksittir. TiO_2 ; anatas, rutil ve brokit olmak üzere üç forma sahiptir. Bu formlardan brokit fazı fotokatalitik özellik göstermemektedir. Rutil fazın band gap enerjisi 3,0 ev, anatas fazının band gap enerjisi 3,2 ev'dir.

Anatas fazı rutil fazdan daha yüksek band gap aralığına sahip olsa da daha yüksek fotokatalitik etki göstermektedir [31]. Fujishima ve arkadaşlarının 2000 yılında yapmış olduğu çalışmada fotokatalitik etkiyi en iyi anatas formunda gözlemlemiş olmaları bunu kanıtlar niteliktedir. Fakat rutil fazı da görünür bölge dalga boyuna daha yakın ışınları absorblayabilmektedir [32].

Güçlü oksitleme yeteneği, yüksek redox seçiciliği, kolay temini ve laboratuarda üretimi kolay olması, ucuz, zehirsiz, yüksek sıcaklıkta UV ışınına maruz kaldığında kararlı yapıya sahip olması ve fotokatalitik etki ile kendi kendini temizleme özelliği ile en çok kullanılan fotokatalizör olmuştur. Titanyum dioksit katalizör olarak kullanıldığından asla tükenmemekte ve görevini tekrar tekrar yerine getirmektedir [33].

1.3.2.2. Çinko Oksit (ZnO)

Çinko oksit, ZnO olarak formüllendirilmiş, molekül kütlesi 81,38 g/mol olan ve hekzagonal yapıda bulunan beyaz renkli bir yarı iletken metal oksittir. Boya endüstrisinde, merhem, yapıştırıcı, sızdırmazlık maddeleri, pigmentler, lastik, plastik, seramik, cam, çimento, yağlama maddeleri dâhil olmak üzere gıdalarda katkı maddesi olarak, piller, yangın söndürücüler, ilk yardım bantları da dahil olmak üzere kendisine pek çok yerde kullanım alanı bulmuştur [34].

ZnO; fotokatalitik, elektronik, dermatolojik ve antibakteriyel özellikleri nedeniyle çok farklı alanlarda kullanılmaktadır. Band gap aralığı 3.37 ev ve yüksek bağlama enerjisine sahip olduğu için fotokatalitik sistemlerde katalizör olarak kullanılmaktadır.

İlk bilinen çalışma 1960 yılında Akira Fujishima tarafından yapılmış olan ışığa tepki verecek yarı iletken metal oksitlerle su arıtımı çalışmasıdır. Bu çalışmada ZnO; kir moleküllerinin yok edilmesi için havadaki oksijenin iyonlaşmasını sağlayan elektronları bulundurduğu için katalizör olarak görev yapmaktadır. Elektronlar fotoelektrik yardımıyla ZnO'dan ayrılmakta ve kir molekülleriyle tepkimeye girecek oksijen atomlarıyla tepkimeye girmektedirler [35].

1.3.2.3. Kalay dioksit (SnO₂)

Kalay dioksit, SnO₂ olarak formüllendirilmiş, kalay(IV) oksit olarak da bilinen, band gap aralığı 3,7 ev ve molekül kütlesi 150,71 g/mol olan beyaz renkli bir katıdır. SnO₂; tetragonal yapıya sahip n-tipi geniş bant aralıklı ve ZnO, In₂O₃ gibi geçirgen ve iletken oksit ailesinin üyesi olan yarıiletken bir metal oksittir. Stokiometrik yapıda kalay oksit yalıtıcıdır, fakat Stokiometrik yapıda olmayan kalay oksit, oksijen boşluklarından dolayı iletkenlik özellik kazanmaktadır. Kalay oksidin bu oksijen boşlukları donör olarak davranır ve serbest yük taşıyıcılarına katkıda bulunur [36]. SnO₂'nin pek çok özelliği bir arada bulundurmasından dolayı pek çok kullanım alanı

mevcuttur. Bunlar; Heterojen kataliz, Lityum-İyon piller, Gaz Sensörleri, Güneş Pilleri, Kızılötesi yansıtıcı, Uçak camları (ısıtıcı eleman) olarak sıralanabilir.

1.3.2.4. Mangan dioksit (MnO₂)

Mangan dioksit, MnO₂ olarak formüllendirilmiş, mangan(IV) oksit olarak da bilinen band gap aralığı 3,0 ev ve molekül kütlesi 86,94 g/mol olan oktahedral yapıda, kahverengi-siyah renkte bir katıdır. Diğer oksitler gibi MnO₂'inde rutil kristal yapıda kristalleşen polimorf yapıda olduğu söylenebilir. Mangan dioksit, insanların kullandığı bilinen en eski doğal maddelerden biridir. Mağara ve vücut boyamada kullanıldığı tahmin edilirken Avrupa'nın en ünlü mağara içi resimlerinin mangan dioksitle yapıldığı tespit edilmiştir.

MnO₂; 1774'e kadar bir demir bileşiği olarak biliniyordu. 1856 yılına kadar manganın ticari önemi henüz fark edilmemişken Bessemer tarafından çeliğe katkı maddesi olarak kullanıldığında önem kazandı. Mangan doğada; MnO₂ ve MnS gibi oksit mineralleri şeklinde ve sülfürleri şeklinde bulunurlar.

MnO₂; Kuru pillerde, cam yüzeylerde ve kararmış camların beyazlatılmasında, çelik üretiminde kendine kullanım alanı bulmuştur [37].

1.3.2.5. Alüminyum Oksit (Al₂O₃)

Alüminyum oksit, Al₂O₃ olarak formüllendirilmiş olup, 101,96 g/mol molekül ağırlığına sahip ve band gap aralığı 8,3 ev olan beyaz renkli bir katıdır. Genellikle Alüminyum oksit olarak adlandırılan bu metal oksit aynı zamanda form ve uygulamalarına bağlı olarak 'Aloksit' veya 'Alundum' olarak adlandırılabilir. Alüminyum oksit'in kristal yapısı incelendiğinde, oktahedral yapıda olduğu görülmüştür [39]. Çeşitli kullanım alanlarının yanı sıra Al₂O₃, daha çok seramik alanında öne çıkan bir metal oksit olmuştur.

1.3.2.6. Kurşun Oksit (PbO₂)

Kurşun dioksit, PbO₂ olarak formüllendirilmiş olup, 239,1988 g/mol molekül ağırlığına sahip ve band gap aralığı 2,95 ev olan koyu kahverengi bir metal oksittir. Hekzagonal kristal yapısında bulunan bu metal oksit suda çok az çözünür. Kurşun dioksit, elektrokimya da anot malzemesi olarak kullanılmaktadır. En önemli kullanımlarından birisi de kurşun asit bataryasıdır.

1.4. Kompozit Malzemeler

İki veya daha fazla sayıdaki aynı ya da farklı malzemelerin, en iyi özelliklerini bir araya getirerek yeni bir özellik kazandırılmasıyla ortaya çıkan ve bu malzemelerin makro seviyede birleştirilmesiyle oluşan yeni malzemeye “kompozit malzeme” denir.

Kompozit malzemeye, “Çok Bileşenli Malzeme”, “Çok Fazlı Malzeme”, “Donatılı Malzeme” ve “Pekiştirilmiş Malzeme” gibi adlar da verilmektedir.

Kompozit malzemede genelde 4 koşul aranmaktadır:

- ✓ İnsan yapısı olması, yani doğal malzeme olmaması
- ✓ Kimyasal bileşimleri farklı ve belirli ara yüzeylerle ayrılmış en az iki malzemenin bir araya getirilmiş olması,
- ✓ Farklı malzemenin üç boyutlu olarak bir araya getirilmiş olması,
- ✓ Bileşenlerinin tek başına sahip olmadığı özellikleri taşıması amacıyla üretilmiş olması.

Bu aranan koşullara göre, ahşap, kemik gibi doğa ürünü bileşik malzemeler; üçüncü boyutta çok küçük olan ve bu nedenle katkısı hissedilmeyen boya, galvaniz gibi malzeme kaplamaları kompozit malzeme grubuna dâhil edilmemektedir.[4] Bilimsel alanda yapılan çalışmalarda iletken polimer kompozitleri dikkat çekmektedir. İki farklı polimer kimyasal bir bağ oluşturmadan bir araya gelmişse ikili tabaka, kimyasal bağ oluşturmuşsa kopolimer oluşturur. Eğer iki farklı polimer yâda polimer

ve ya metal birbirleri içersine difüzenerek bir karışım oluşturuyorsa buna kompozit denilmektedir.

Kısacası; yalıtkan-iletken ya da iletken-iletken kompozit polimer oluşturmanın avantajı, polimer mekanik, termal, fiziksel ve iletkenlik kusurlarının giderilmesi olmuştur.

1.4.1. Kompozit Malzemenin Genel Özellikleri

Kompozit malzeme üretiminde genellikle aşağıdaki özelliklerden birkaçının geliştirilmesi amaçlanmaktadır. Başlıcaları,

- × Mekanik dayanım, basınç, çekme, eğilme, çarpma dayanımı,
- × Yorulma dayanımı, aşınma direnci,
- × Korozyon direnci,
- × Yüksek sıcaklığa dayanıklılık,
- × Isı iletkenliği,
- × Elektrik iletkenliği,
- × Akustik iletkenlik
- × Ağırlık ve görünüm şeklinde sıralanabilir [40].

1.4.2. Kompozit Malzemenin Sınıflandırılması

Kompozit malzemeyi dört alt grupta toplamak mümkündür:

- ∞ Taneciklerle Güçlendirilmiş Kompozit Malzeme, taneciklerle güçlendirilmiş kompozitler bir veya daha fazla malzemenin süspansiyonu halinde farklı malzemedan oluşan Matris içerisinde yer aldığı malzemedir.
- ∞ Tanelerle Donatılı Kompozit Malzeme, bir matris içerisinde milimetre ve üzerindeki boyutlarda tanelerin yer aldığı bir kompozit malzeme türüdür.
- ∞ Liflerle Donatılı Kompozit Malzeme, kırılğan bir malzemenin zayıf olan bu yönünün iyileştirilmesi niteliğinde liflerle donatılmış kompozit türüdür.

∞ Tabakalı Kompozit Malzeme, yapısal yönden taneli ve liflerle donatılı kompozit malzemedir. Bu tür malzemede en az iki adet farklı fazlar tabakalar halinde kompozitin içerisinde yer almaktadır.[41]



2. MATERYAL VE METOD

2.1. Materyal

Bu çalışmada kullanılan anilin monomeri (%98, Aldrich) kullanılmadan önce vakum altında destillenerek asetonitril (ACN) ile belli bir derişim değerinde çözeltileri hazırlanarak 5°C’de karanlıkta muhafaza edilmiştir. Yükseltgen olarak kullanılan periyodik asit ($\text{HIO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) (%98, Aldrich) suda, asidik yükseltgenin daha iyi performans gösterebilmesi için proton asidi olarak hidroklorik asit (HCl) ise asetonitril (ACN)’de belli derişimlerde çözeltileri hazırlanarak kullanılmıştır. Polimerizasyon ortamında kullanılan metal oksitler TiO_2 (%99, Sigma-Aldrich), ZnO (%99, Aldrich) , SnO_2 (%99, Aldrich), MnO_2 (%99, Sigma-Aldrich), Al_2O_3 (%98, Aldrich), PbO_2 (%97, Aldrich) ve SiO_2 (%99, Aldrich) etanollü ortamda dispers halde kullanılmıştır.

2.2. Metod

Bu çalışmada, polimerin UV-Görünür bölge spektrumları Perkin-Elmer Lambda 35 UV-Vis Spektrometresi ile (Şekil 2.1.) FTIR Spektrumları JASCO FTIR 430 spektrofotometresi kullanılarak alınmıştır.



Şekil 2.1. Perkin-Elmer Lambda 35 UV-vis. Spektrofotometresi

Toz haline getirilmiş olan Polimerlerin SEM fotoğraflarının alınmasında, QUANTA 400F Field Emission yüksek çözünürlüklü taramalı elektron mikroskobu (Şekil 2.2), XRD analizleri için ise Rigaku Ultima-IV X-Işını difraktometresi (Şekil 2.4) kullanılmıştır. Kuru iletkenlik değerleri için ise four-probe tekniği kullanılmıştır.



Şekil 2.2. QUANTA 400F Field Emission Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM)



Şekil 2.3. Rigaku Ultima-IV X-Işını Difraktometresi (XRD)

2.3. İletkenlik Ölçümü Ve Four Probe Tekniği

Kuru iletkenlik veya elektriksel direnç, uç yöntemiyle alternatif akım ya da doğru akım uygulanarak ölçülen bu yöntemde dört uç, iletkenliği ölçülecek düzgün yüzeye yerleştirilmiş olan örneğe uygulanır. Doğru akım dört uç ölçüm tekniğinde ölçüm sinyalinin dış etkenlerden etkilenmemesi için kontak bağlantı dirençlerinin minimum düzeyde tutulması gerekir. Alternatif akım dört uç ölçüm tekniğinde ise referans sinyali ile ölçüm sinyali arasındaki fark alınarak örnekteki gerilim düşmesi ölçüldüğünden gürültü, ısısıl değişmeler ve kontak direnç gibi dış etkenler ihmal edilebilir. Bu nedenle alternatif akım dört uç ölçüm tekniğinde daha düşük voltaj değerlerini ölçmek mümkündür.



şekil 2.4. Four-Probe İletkenlik Ölçüm Cihazı

2.3.1. İletkenlik Ölçümü İçin Örnek Hazırlanması

Hazırlanan polimer örnekleri preslenerek pellet haline getirildikten sonra pellet kalınlıkları ölçüldü. Ölçülen bu değer cihaza tanımlandıktan sonra ölçüm cihazının altın kaplı dört ucu pellete sıkıştırılarak kontak bağlantısı yapıldı. Daha sonra her bir polimer için, potansiyel düşüşün ölçümünde 10 farklı akım değeri kullanılarak iletkenlik değerleri okundu. Okunan değerlerin ortalaması hesaplandı.

2.3.2. FTIR Ölçümleri İçin Örneklerin Hazırlanması

Yaklaşık 1 mg polimer örnekleri ile 99 mg KBr havanda karıştırılıp öğütülerek homojen hale getirildikten sonra 5-10 ton/cm²'lik basınç ile preslenerek ince pelletler oluşturuldu. Hazırlanan bu pelletlere absorpsiyon band şiddetlerini dikkate alarak yorum yapılabilmesi için FTIR spektrumları alınmıştır.

3. BULGULAR VE TARTIŞMA

Bu çalışmada, polianilin eldesi için anilin monomeri, polimerizasyon ortamının asitlendirilmesi için hidroklorik asit (HCl), yükseltgen olarak da periyodik asit (H_5IO_6) ve kimyasal özellikleri birbirinden farklı 6 metal oksit (Tiyanyumdioksit (TiO_2), Çinkooksit (ZnO), Mangandioksit (MnO_2), Kalaydioksit (SnO_2), Kurşundioksit (PbO_2), Alüminyum(III)oksit (Al_2O_3)) kullanılmıştır. Metal oksitsiz ve metal oksitli ortamlarda iletken polianilin polimerleri hazırlanmıştır. Hazırlanan polimerler saf bir polimer de olabilir, bir polianilin-metal oksit kompoziti de olabilir. Kullanılan bu metal oksitlerin seçilmesi, fotokatalitik özellikte etkili olabileceği düşünülen metal oksitlerin band gap aralıkları dikkate alınarak yapılmıştır.

Metal oksitsiz ve metal oksitli ortamlarda sentezlenen polimerlerin karakterizasyonları, çeşitli spektroskopik yöntemler (FTIR, SEM, EDAX, XRD) ve Four-Probe iletkenlik ölçüm teknikleri kullanılarak yapılmıştır.

Metal oksitsiz ortamlarda sentezlenen polianilin ve metal oksitli ortamlarda sentezlenen polimerlerin fotokatalitik özelliği ise UV görünür bölge spektrofotometresi ile incelenmiştir. Polianilin sentezi iki farklı ortamlarda (metal oksitsiz ve metal oksitli) yapıldığı için çalışmalar iki farklı başlık altında verilmiştir.

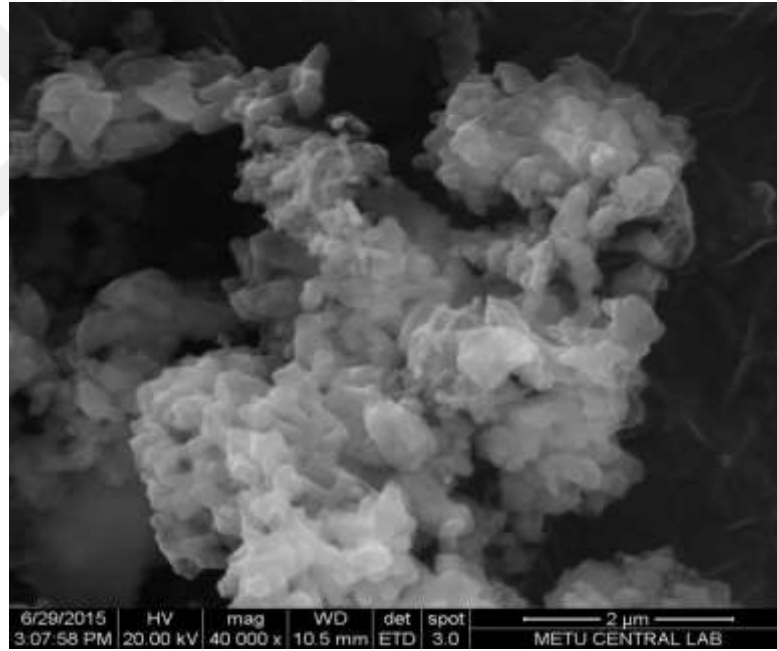
3.1. Metal Oksitsiz ve Metal Oksitli Ortamlarda Polianilin (PANI) Sentezi ve Karakterizasyonu

3.1.1. Metal Oksitsiz Ortamda Polianilin (PANI) Sentezi ve Karakterizasyonu

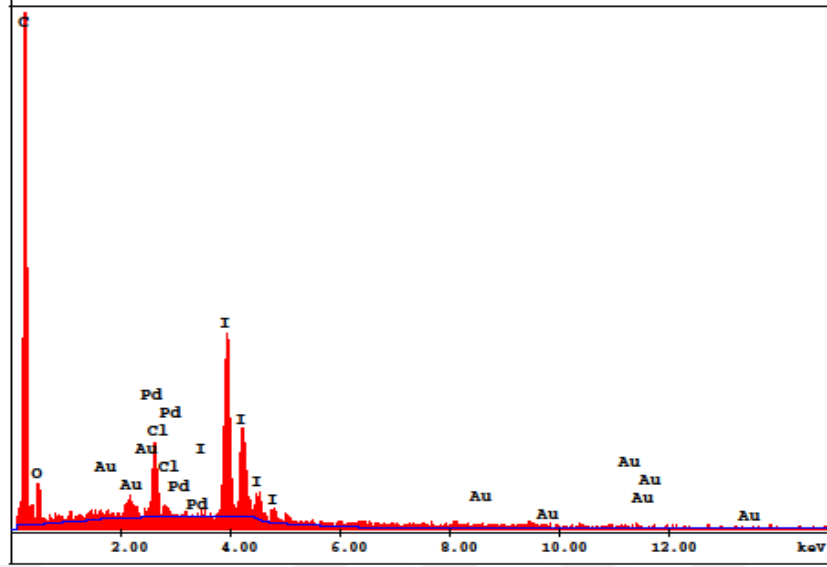
Bu çalışmalarda, çözücü olarak asetonitril kullanılmıştır. Asetonitrilli ortama eş zamanlı olarak, 0,5M anilin, 0,5M hidroklorik asit (HCl) ve yükseltgen olarak kullanılan 0,5M periyodik asit (H_5IO_6) ilave edildikten sonra karışım polimerleşme tamamlanana kadar karıştırılarak 24 saat bekletilmiştir. Kimyasal polimerleşme

tamamlandıktan sonra mavi bantlı süzgeç kâğıdı ile süzme işlemi yapılmıştır. Bunu takiben de polimerizasyon çözeltisi ile yıkandı ve vakum altında kurutuldu. Elde edilen PANI'nin siyah renkte ve toz halde olduğu gözlemlendi.

Polianilin'in morfolojik yapısını karakterize etmek için SEM fotoğrafı (Şekil 3.1.a), polimer yapısında bulunan element veya atomları belirlemek için de EDAX'ı alınmıştır (Şekil 3.1.b). EDAX spektrumunda gözlenen Au ve Pd, SEM alımı için yapılması gereken yüzey kaplaması sırasında polimer yüzeyinin kirletilmesinden kaynaklanmaktadır. Bu spektrumda gözlenen iyot (I) ise yükseltgen yapısında bulunan iyotun polimere dopant olarak katılmasından kaynaklanmaktadır (yükseltgen H_5IO_6 olduğu için dopant I^- dir).



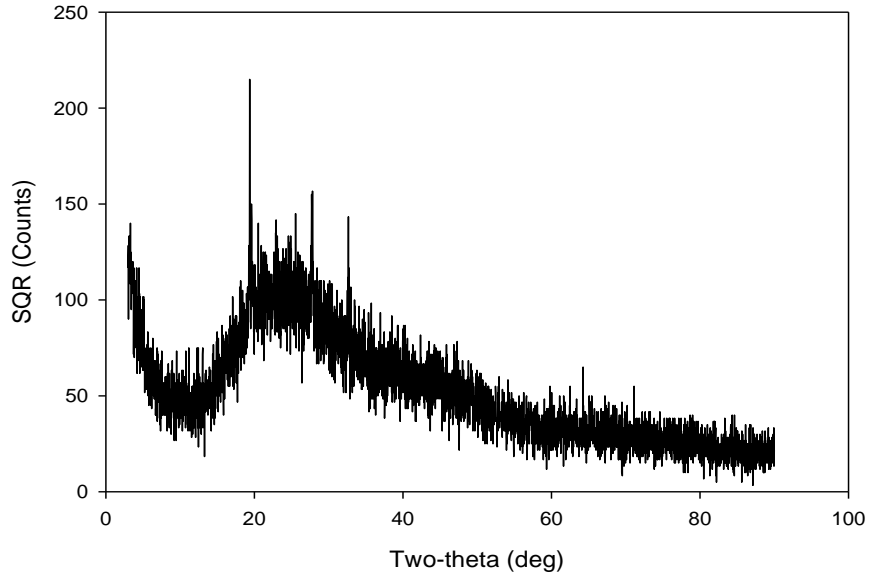
Şekil 3.1. Metal oksitsiz ortamda sentezlenen polianilin'in, a) SEM fotoğrafı, b) EDAX spektrumu.



b)

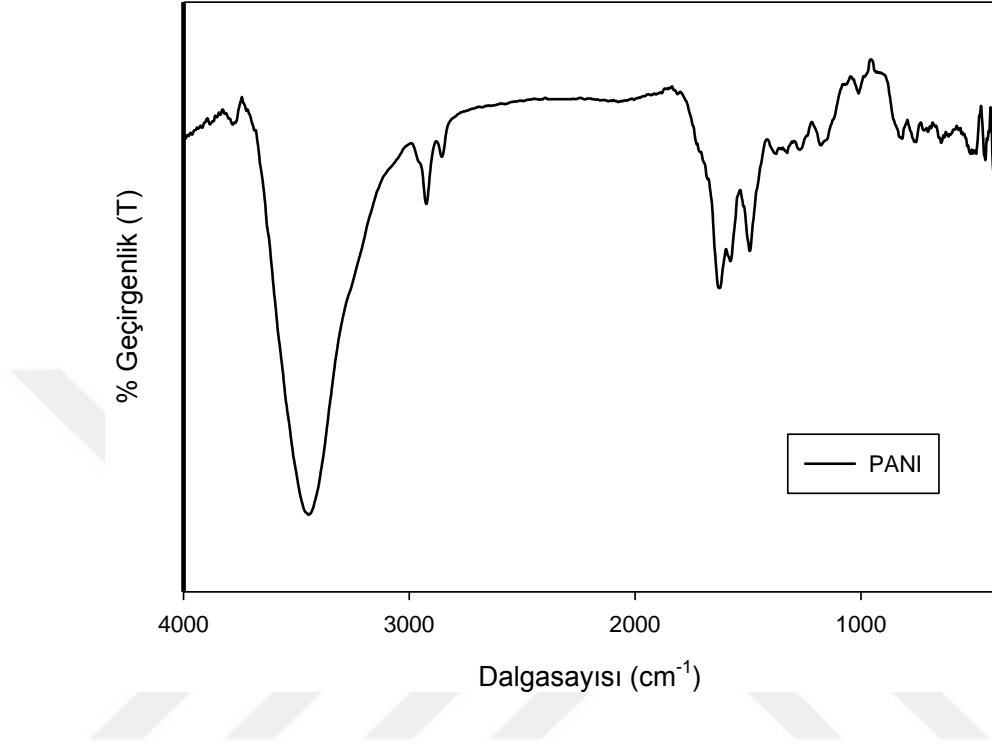
Şekil 3.1. (Devam)

PANI'nin kristal yapısını aydınlatmak ve en önemlisi de metal oksitli ortamlarda sentezlenen polianilin polimerler ile karşılaştırmak için polimerin XRD spektrumu alınmıştır (Şekil 3.2).XRD spektrumu, polianilin polimerinin amorf yapıda olduğunu göstermektedir.



Şekil 3.2.Metal oksitsiz ortamda sentezlenen polianilin polimerinin XRD spektrumu

Metal oksitsiz ortamda sentezlenen PANI örneklerinin FTIR spektrumu Şekil 3.3’de ve bu spektrumlarda gözlenen spesifik dalga sayıları ise Tablo 3.1’de verilmiştir.



Şekil 3.3. Metal oksitsiz ortamda sentezlenen PANI’nin FTIR spektrumu

Çizelge 3.1. Metal oksitsiz ortamda sentezlenen PANI örneğine ait FTIR spektrumunda gözlenen karakteristik dalga sayıları

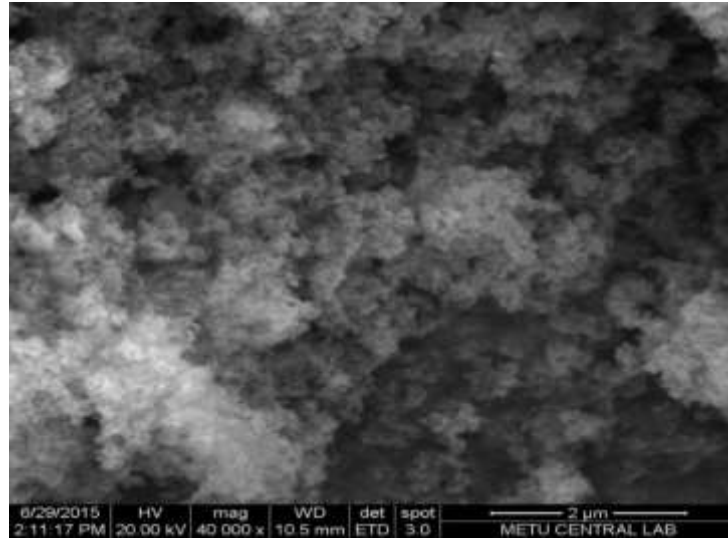
PANI Karakteristik dalga sayısı (cm ⁻¹)	3446	2925	2856	1994	1697	1679	1270	1010	956	817	757	514	426

FTIR spektrumunda gözlenen bu bantlar, PANI ile ilgili çalışmalarda önerilen ve literatürlerde yer alan temel absorpsiyon bantlarıdır [2]. 3000-3500 cm⁻¹ aralığı –N-H grubuna, 1400-1600 cm⁻¹ aralığı benzen halkasına ve 1200 cm⁻¹’aşağısı ise yani parmak izi bölgesi ise dopantlar ait absorpsiyon bantlarıdır.

3.1.2 Polimerizasyon Ortamında TiO₂ Varlığında PANI Sentezi ve Karakterizasyonu

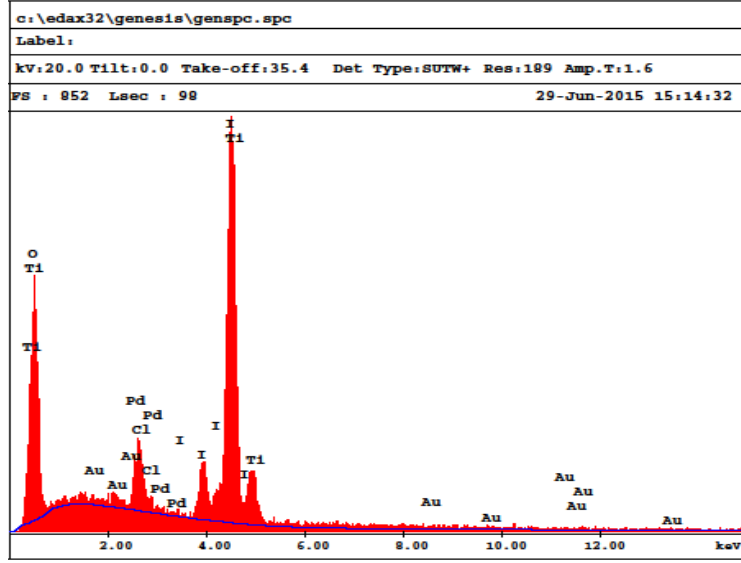
Polimerizasyon ortamında metal oksit varlığında PANI sentezlenirken, asetonitril, 0,5M anilin, 0,5M HCl ve 0,5M H₅IO₆ ile 0,0125 molTiO₂ kullanarak hazırlanan karışım polimerleşme tamamlanana kadar karıştırılarak 24 saat bekletilmiştir. Kimyasal polimerleşme tamamlandıktan sonra mavi bantlı süzgeç kâğıdı ile süzme işlemi yapıldı. Bunu takiben de polimerizasyon çözeltisi ile yıkandı ve vakum altında kurutuldu. Bu ortamda elde edilen polianilin polimeri, mavi renkli ve toz halindedir.

Polianilin morfolojik yapısını karakterize etmek için SEM fotoğrafını, polimer yapısında bulunan element veya atomları belirlemek için de EDAX'ı alınmıştır (Şekil 3.4). EDAX spektrumu, PANI yapısında, SEM alımı için kaplamadan kaynaklanan Au ve Pd hariç bol miktarda Ti varlığını göstermektedir. Bu durum bize polimer yapısına yeterli miktarda Ti katıldığını gösteriyor. I₂ ise yükseltgen yapısında bulunan iyotun polimere dopant olarak katılması ile polimer yapısında bulunmaktadır (yükseltgen H₅IO₆ olduğu için dopant I⁺'dir).



a)

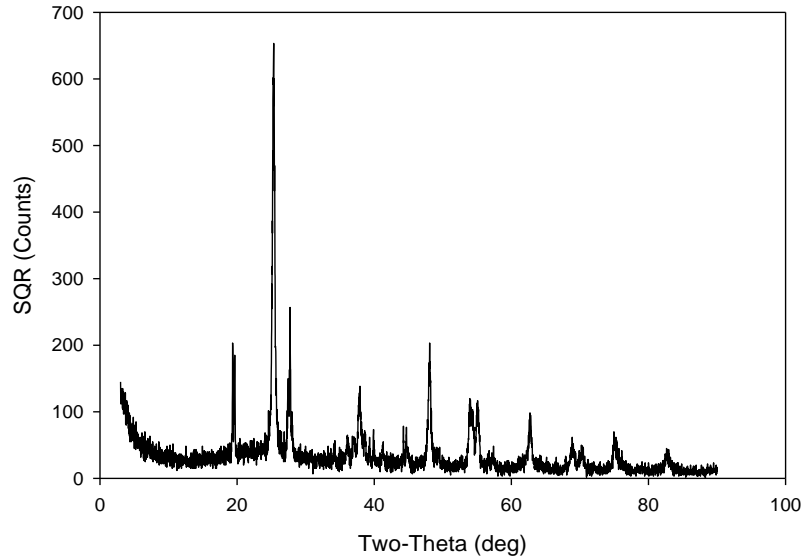
Şekil 3.4. Polimerizasyon ortamında TiO₂ varlığında sentezlenen PANI'nin a) SEM fotoğrafı, b) EDAX spektrumu



b)

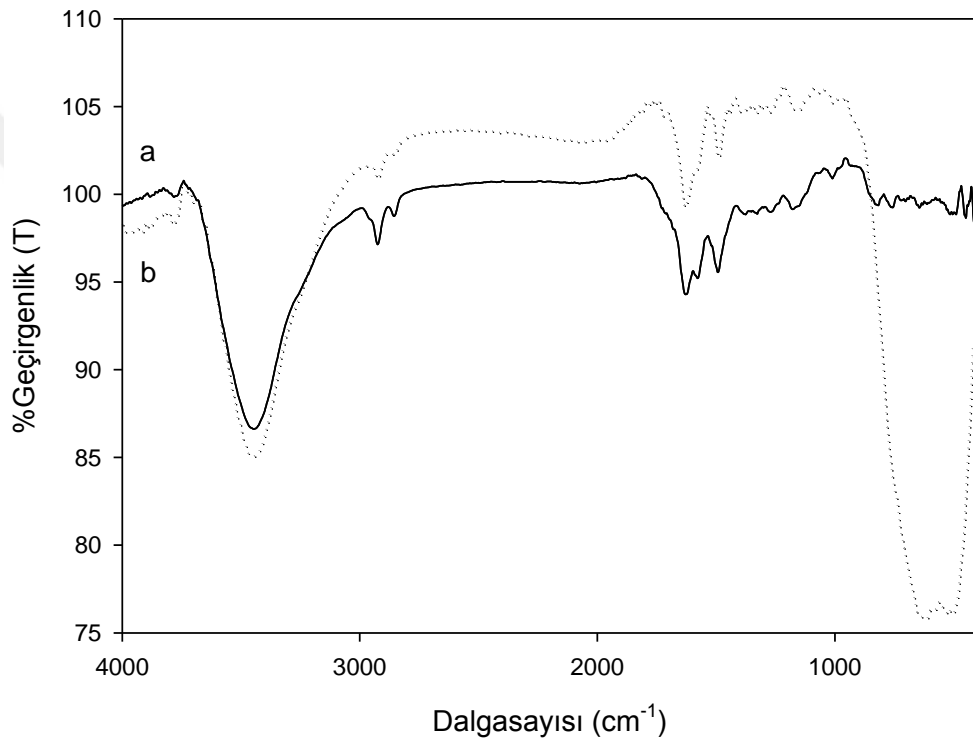
Şekil 3.4. (Devam)

PANI(TiO₂)'nin kristal yapısını aydınlatmak için de polimerin XRD spektrumu alınmıştır (Şekil 3.5). Şekil 3.5'de de görüldüğü gibi TiO₂ varlığında sentezlenen PANI'nin kristalitesi, metal oksitsiz ortamda sentezlenen PANI'ye göre oldukça yüksektir. EDAX spektrumuna göre, polimer yapısında bulunan Ti varlığı polimerin kristalitesini artırmaktadır.



Şekil 3.5. Polimerizasyon ortamında TiO₂ varlığında sentezlenen PANI'nin XRD spektrumu

Metal oksitsiz ortamda ve TiO₂ varlığında sentezlenen PANI örneklerinin FTIR spektrumları (Şekil 3.6) ve bu spektrumlarda gözlenen spesifik dalga sayıları (Tablo 3.2) karşılaştırıldığında, metal oksitsiz ortamda sentezlenen PANI'ye ait dalga sayılarına göre TiO₂ varlığında sentezlenen PANI'ye ait dalga sayılarında belirgin kaymalar ve parmak izi bölgesinde ise yeni ve farklı absorpsiyon bantlarının olduğu görülecektir. Bu kaymalar ve oluşan yeni bantlar, PANI/TiO₂ kompoziti yerine Ti'nın polimer yapısına girdiğini net bir şekilde göstermektedir.



Şekil 3.6. Metal oksitsiz ortamda sentezlenen PANI'nin FTIR spektrumu (a)
Polimerizasyon ortamında TiO₂ varlığında sentezlenen PANI'nin FTIR spektrumu (b)

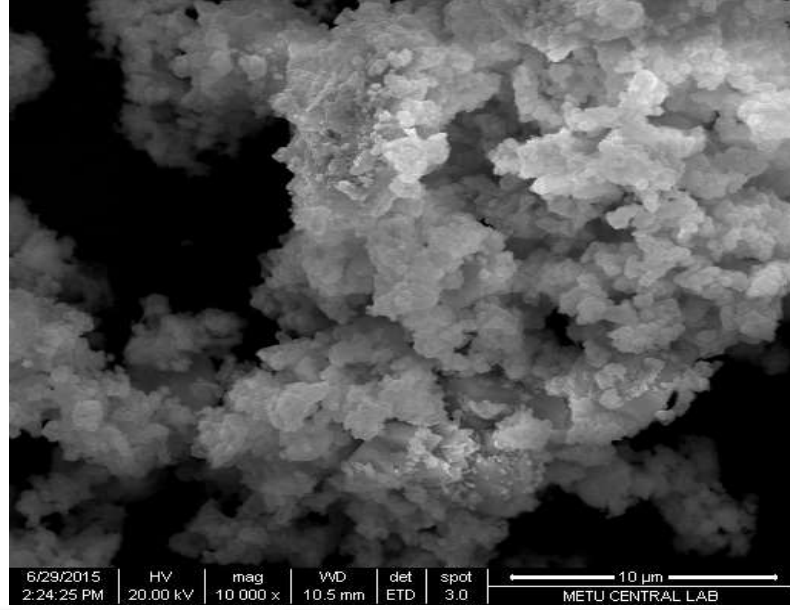
Çizelge3.2. Metal oksitsiz ortamda ve TiO₂ varlığında sentezlenen PANI örneklerine ait FTIR spektrumlarında gözlenen karakteristik dalga sayıları

PANI Karakteristik dalga sayısı (cm⁻¹)	3446	2925	2856	1994	1697	1679	1270	1010	956	817	757	514	426
PANI(TiO₂) Karakteristik Dalgasayısı (cm⁻¹)	3450	2925	2856	1629	1496	1153	1008	617	607				

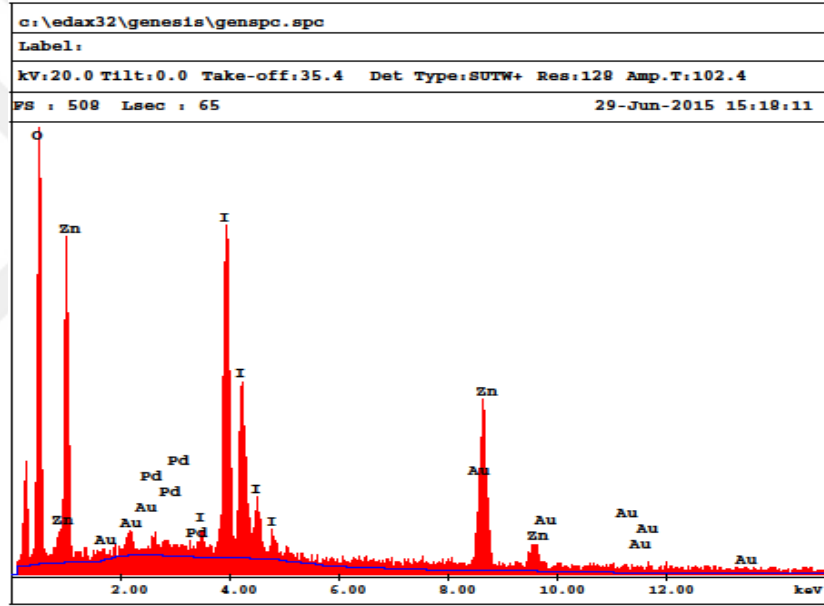
3.1.3. Polimerizasyon Ortamında ZnO Varlığında PANI Sentezi ve Karakterizasyonu

Asetonitrilliortama 0,5M anilin, 0,5M HCl, 0,5M H₅IO₆ ve 0,0125molZnO ilavesi ile hazırlanan karışım polimerleşme tamamlanana kadar karıştırılarak 24 saat bekletilmiştir. Kimyasal polimerleşme tamamlandıktan sonra mavi bantlı süzgeç kâğıdı ile süzme işlemi yapıldı. Bunu takiben de polimerizasyon çözeltisi ile yıkandı ve vakum altında kurutuldu.ZnO varlığında sentezlenen polimerin rengi gri-kahverenginde ve polimer toz halindedir.

Polianilin morfolojik yapısını karakterize etmek için SEM fotoğrafını, polimer yapısında bulunan element veya atomları belirlemek için de EDAX'ı alınmıştır (Şekil 3.7). SEM alımı için kaplamadan kaynaklanan Au ve Pd hariç bol miktarda Zn vardır. Bu durum bize polimer yapısına yeterli miktarda Zn katıldığını gösteriyor. I ise yükseltgen yapısında bulunan iyottun polimere dopant olarak katılması ile polimer yapısında bulunmaktadır (yükseltgen H₅IO₆ olduğu için dopant I⁻dir).



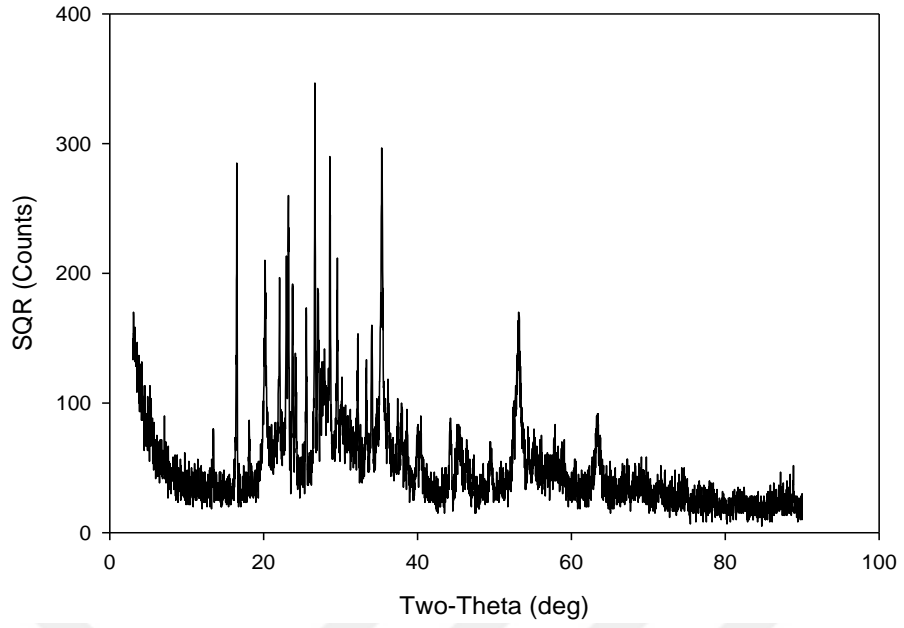
a)



b)

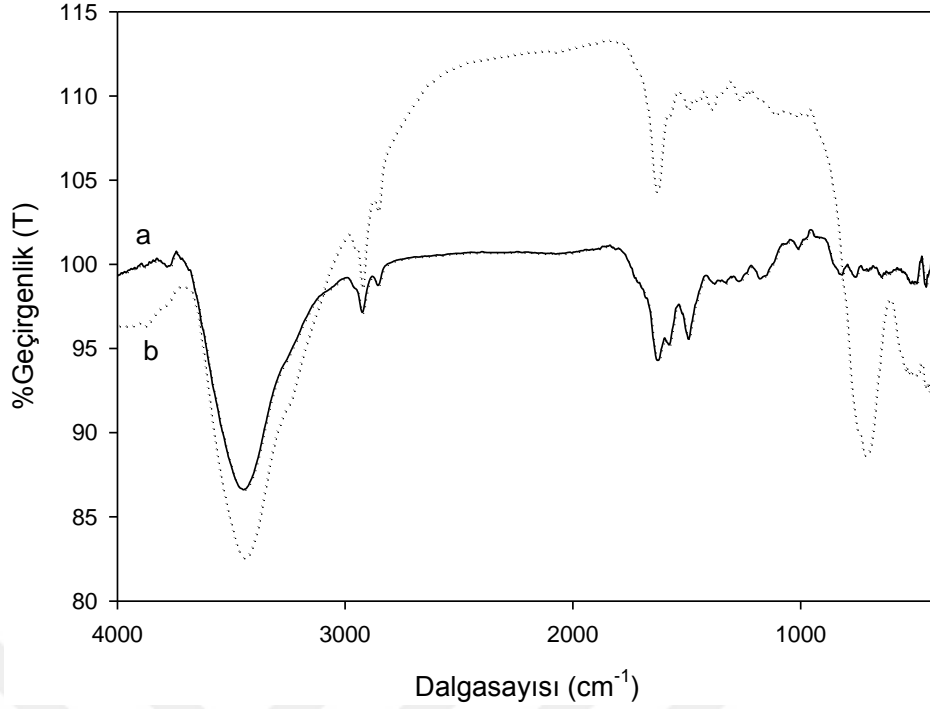
Şekil 3.7. Polimerizasyon ortamında ZnO varlığında sentezlenen PANI'nin a) SEM fotoğrafı, b) EDAX spektrumu.

Polianilin kristal yapısını aydınlatmak için de polimerin XRD spektrumu alınmıştır (Şekil 3.8). Şekil 3.8'de de görüldüğü gibi ZnO varlığında sentezlenen PANI'nin kristaliteside PANI'ye göre oldukça yüksektir.



Şekil 3.8. Polimerizasyon ortamında ZnO varlığında sentezlenen PANI'nin XRD spektrumu

Metal oksitsiz ortamda ve ZnO varlığında sentezlenen PANI örneklerinin FTIR spektrumları Şekil 3.9 ve bu spektrumlarda gözlenen spesifik dalga sayıları Tablo 3.3'de karşılaştırıldığında, ZnO varlığında sentezlenen PANI'ye ait dalga sayılarında belirgin kaymalar ve parmak izi bölgesinde ise yeni ve farklı absorpsiyon bantlarının oluştuğu görülecektir. Yukarıda belirtildiği gibi bu kaymalar Zn'nın polimer yapısına girdiğini göstermektedir.



Şekil 3.9. Metal oksitsiz ortamda sentezlenen PANI'nin FTIR spektrumu (a)
Polimerizasyon ortamında ZnO varlığında PANI'nin FTIR spektrumu(b)

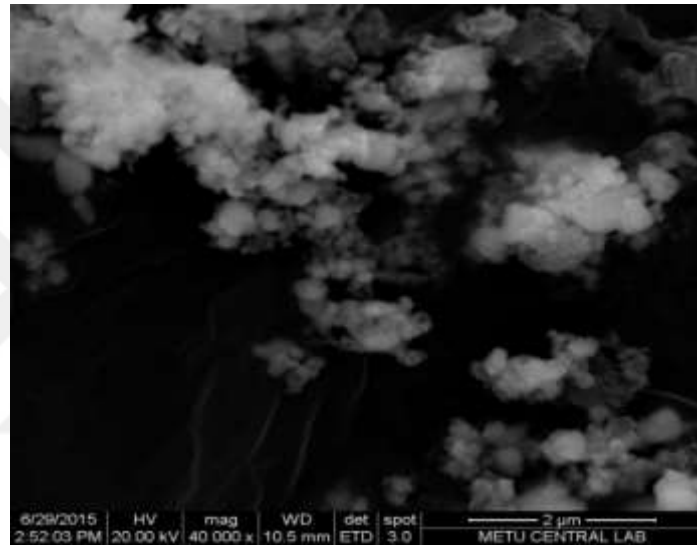
Çizelge3.3. Metal oksitsiz ortamda ve ZnO varlığında sentezlenen PANI örneklerine ait FTIR spektrumlarında gözlenen karakteristik dalga sayıları

PANI Karakteristik dalga sayısı (cm⁻¹)	3446	2925	2856	1994	1697	1679	1270	1010	956	817	757	514	426
PANI(ZnO) Karakteristik Dalgasayısı (cm⁻¹)	3436	2925	2856	1633	1496	1390	1263	713	489	433			

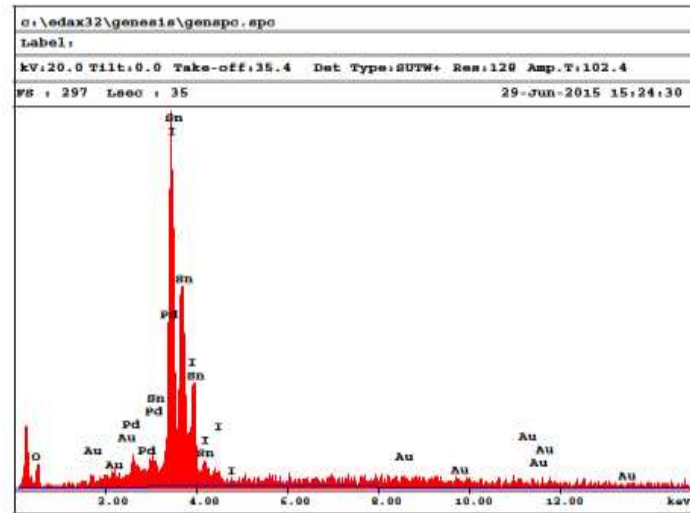
3.1.4. Polimerizasyon Ortamında SnO₂ Varlığında PANI Sentezi ve Karakterizasyonu

Asetonitrilli ortama 0,5M anilin, 0,5M HCl, 0,5M H₅IO₆ ve 0,0125mol SnO₂ ilavesi ile hazırlanan karışım polimerleşme tamamlanana kadar karıştırılarak 24 saat bekletilmiştir. Kimyasal polimerleşme tamamlandıktan sonra mavi bantlı süzgeç

kâğıdı ile süzme işlemi yapıldı. Bunu takiben de polimerizasyon çözeltisi ile yıkandı ve vakum altında kurutuldu. Bu ortamda elde edilen polianilin polimeri, koyu kahve-siyah renkte toz halde olduğu gözlemlendi. Polianilin morfolojik yapısını karakterize etmek için SEM fotoğrafını, polimer yapısında bulunan element veya atomları belirlemek için de EDAX'ı alınmıştır (Şekil 3.10). SEM alımı için kaplamadan kaynaklanan Au ve Pd hariç bol miktarda Sn vardır. Bu durum bize polimer yapısına yeterli miktarda Sn katıldığını gösteriyor. I ise yükseltgen yapısında bulunan iyottun polimere dopant olarak katılması ile polimer yapısında bulunmaktadır (yükseltgen H_3IO_6 olduğu için dopant I^- dir).



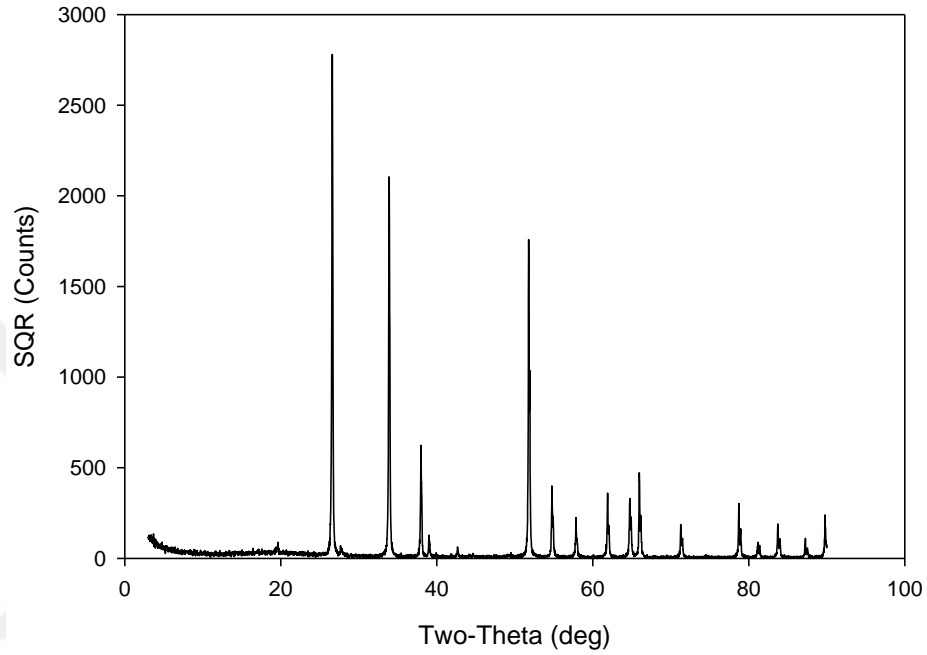
a)



b)

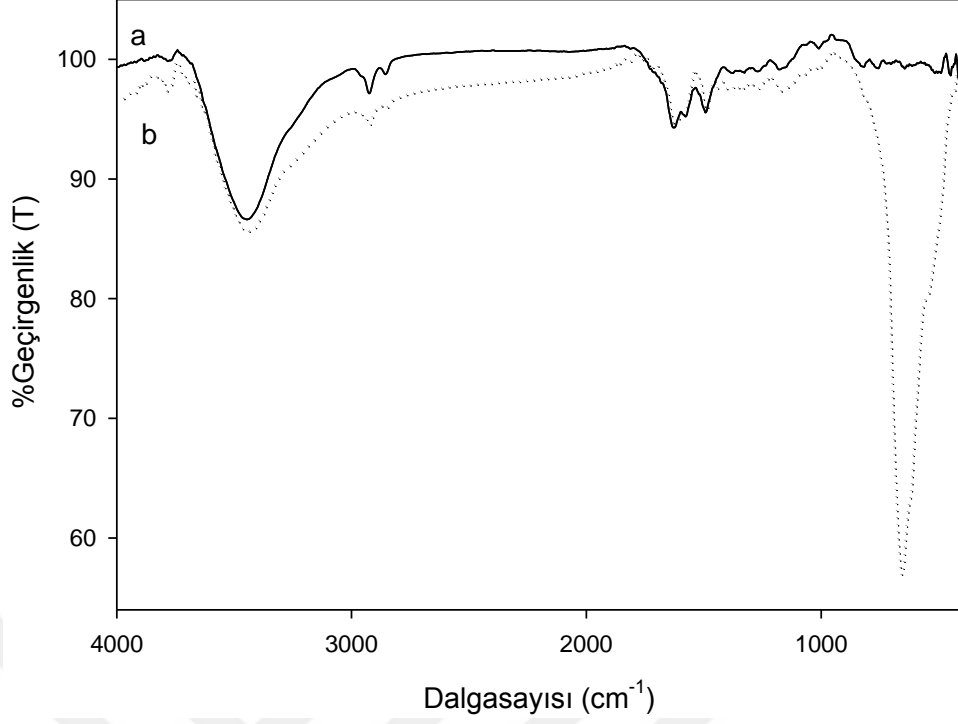
Şekil 3.10. Polimerizasyon ortamında SnO_2 varlığında sentezlenen PANI'nin a) SEM fotoğrafı, b) EDAX spektrumu.

Polianilin kristal yapısını aydınlatmak için de polimerin XRD spektrumu alınmıştır (Şekil 3.11). Şekil 3.11’de de görüldüğü gibi SnO₂ varlığında da sentezlenen PANI’nin kristalitesi oldukça yüksektir.



Şekil 3.11. Polimerizasyon ortamında SnO₂ varlığında sentezlenen PANI’nin XRD spektrumu

Metal oksitsiz ortamda ve SnO₂ varlığında sentezlenen PANI örneklerinin FTIR spektrumları Şekil 3.12’de ve bu spektrumlarda gözlenen spesifik dalga sayıları Tablo 3.4’de verilmiştir. SnO₂ varlığında sentezlenen PANI’ye ait dalga sayılarında da belirgin kaymalar ve parmak izi bölgesinde ise yeni ve farklı absorpsiyon bantları vardır. Bu durum diğerlerinde olduğu gibi PANI/SnO₂ kompoziti yerine Sn’nin polimer yapısına girdiğini göstermektedir.



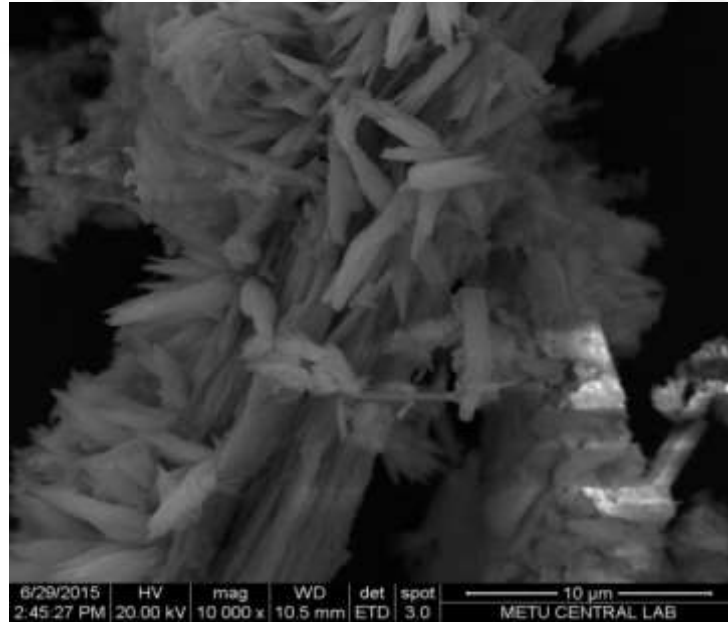
Şekil 3.12. Metal oksitsiz ortamda sentezlenen PANI'nin FTIR spektrumu (a)
Polimerizasyon ortamında SnO₂ varlığında PANI'nin FTIR spektrumu
(b)

Çizelge3.4. Metal oksitsiz ortamda ve SnO₂ varlığında sentezlenen PANI
örneklerine ait FTIR spektrumlarında gözlenen karakteristik dalga
sayıları

PANI Karakteristik dalga sayısı (cm⁻¹)	3446	2925	2856	1994	1697	1679	1270	1010	956	817	757	514	426
PAN(SnO₂) Karakteristik Dalgasayısı (cm⁻¹)	3430	2925	2856	1627	1583	1486	1172	657	537				

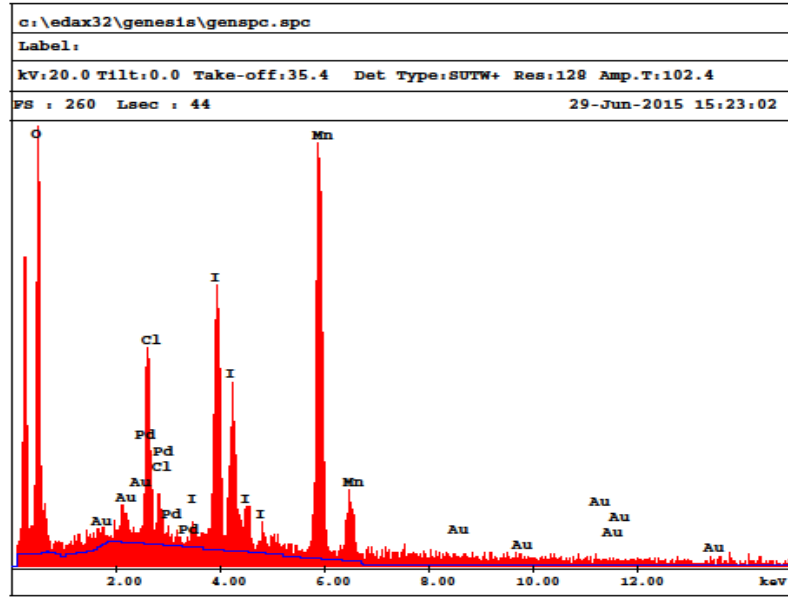
3.1.5. Polimerizasyon Ortamında MnO₂ Varlığında PANI Sentezi ve Karakterizasyonu

Asetonitrilli ortama 0,5M anilin, 0,5M HCl, 0,5M H₅IO₆ ve 0,0125mol MnO₂ ilavesi ile hazırlanan karışım polimerleşme tamamlanana kadar karıştırılarak 24 saat bekletilmiştir. Kimyasal polimerleşme tamamlandıktan sonra mavi bantlı süzgeç kâğıdı ile süzme işlemi yapıldı. Bunu takiben de polimerizasyon çözeltisi ile yıkandı ve vakum altında kurutuldu. Bu ortamda elde edilen polianilin polimeri, koyu kahve-siyah renkte, toz halde oluştuğu gözlemlendi. Polianilin morfolojik yapısını karakterize etmek için SEM fotoğrafını, polimer yapısında bulunan element veya atomları belirlemek için de EDAX'ı alınmıştır (Şekil 3.13). SEM alımı için kaplamadan kaynaklanan Au ve Pd hariç bol miktarda Mn vardır. Bu durum bize polimer yapısına yeterli miktarda Mn katıldığını gösteriyor. I ise yükseltgen yapısında bulunan iyotun polimere dopant olarak katılması ile polimer yapısında bulunmaktadır (yükseltgen H₅IO₆ olduğu için dopant I⁻dir).



a)

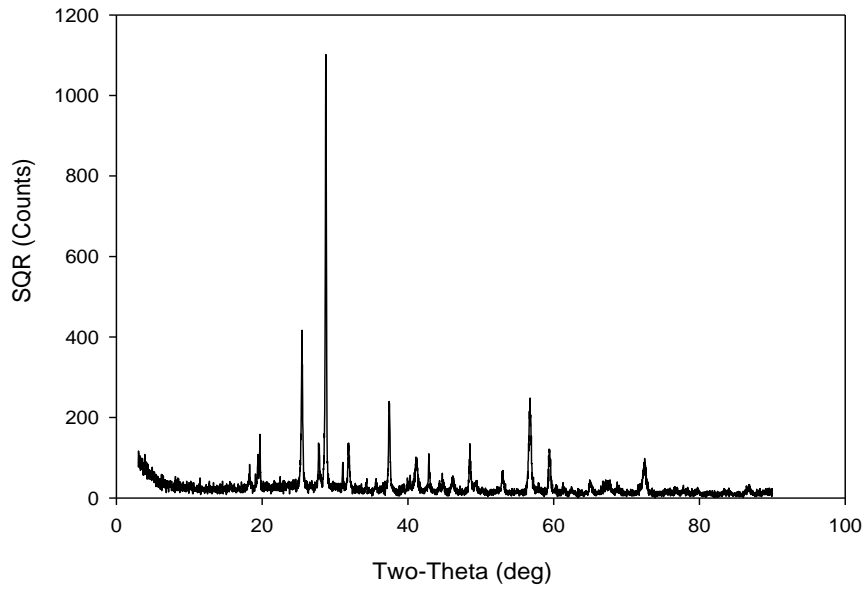
Şekil 3.13. Polimerizasyon ortamında MnO₂ varlığında sentezlenen PANI'nin a) SEM fotoğrafı, b) EDAX spektrumu



b)

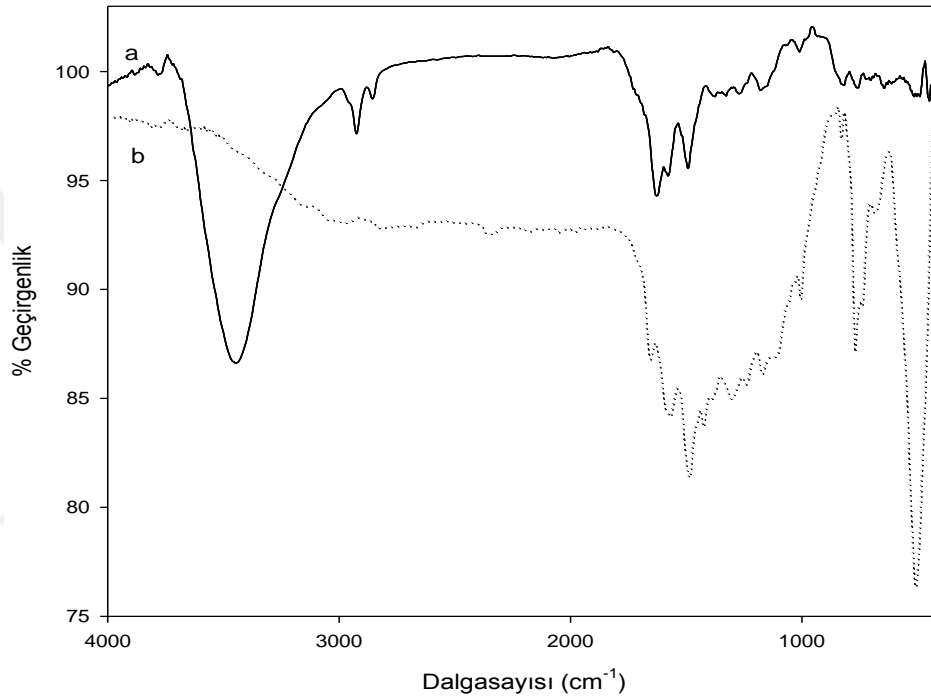
Şekil 3.13. (devam)

Polianilin kristal yapısını aydınlatmak için de polimerin XRD spektrumu alınmıştır (Şekil 3.14). Şekil 3.14’de de görüldüğü gibi MnO_2 varlığında sentezlenen PANI’nin kristalitesi oldukça yüksektir.



Şekil 3.14. Polimerizasyon ortamında MnO_2 varlığında sentezlenen PANI’nin XRD spektrumu

Metal oksitsiz ortamda ve MnO_2 varlığında sentezlenen PANI örneklerinin FTIR spektrumları Şekil 3.15’de ve bu spektrumlarda gözlenen spesifik dalga sayıları Tablo 3.5’de verilmiştir. MnO_2 varlığında sentezlenen PANI’ye ait dalga sayılarında da belirgin kaymalar ve parmak izi bölgesinde ise yeni ve farklı absorpsiyon bantları vardır. Bu durum diğerlerinde olduğu gibi PANI/ MnO_2 kompoziti yerine Mn’nın polimer yapısına girdiğini göstermektedir.



Şekil 3.15. Metal oksitsiz ortamda sentezlenen PANI’nin FTIR spektrumu(a)
Polimerizasyon ortamında MnO_2 varlığında PANI’nin FTIR spektrumu(b)

Çizelge 3.5. Metal oksitsiz ortamda ve MnO_2 varlığında sentezlenen PANI örneklerine ait FTIR spektrumlarında gözlenen karakteristik dalga sayıları

PANI Karakteristik dalga sayısı (cm^{-1})	3446	2925	2856	1994	1697	1679	1270	1010	956	817	757	514	426

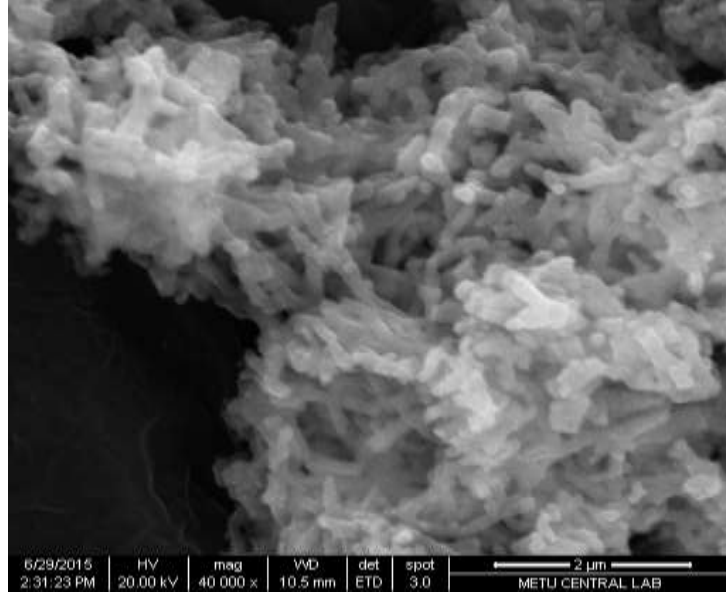
Çizelge 3.5. (Devam)

PANI(MnO ₂) Karakteristik Dalga sayısı (cm ⁻¹)	1654	1569	1486	1427	1303	1244	1167	1117	1006	831	771	740	509
---	------	------	------	------	------	------	------	------	------	-----	-----	-----	-----

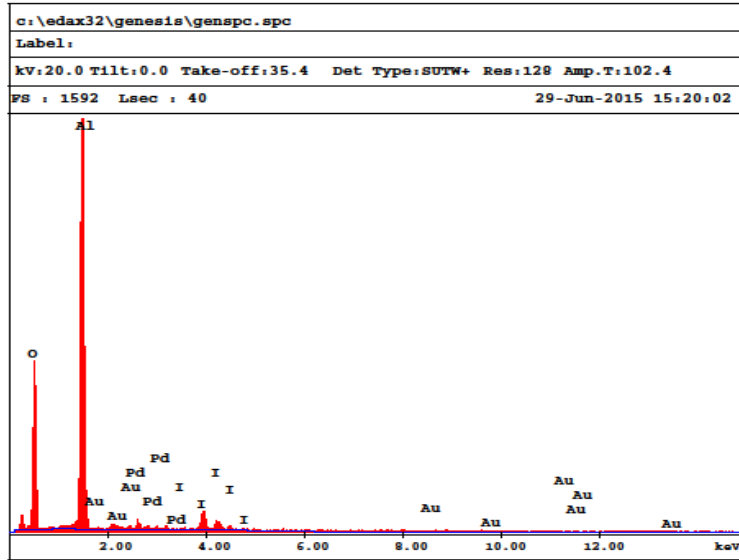
3.1.6. Polimerizasyon Ortamında Al₂O₃ Varlığında PANI Sentezi ve Karakterizasyonu

Asetonitrilli ortama 0,5M anilin, 0,5M HCl, 0,5M H₅IO₆ ve 0,0125mol Al₂O₃ ilavesi ile hazırlanan karışım polimerleşme tamamlanana kadar karıştırılarak 24 saat bekletilmiştir. Kimyasal polimerleşme tamamlandıktan sonra mavi bantlı süzgeç kâğıdı ile süzme işlemi yapıldı. Bunu takiben de polimerizasyon çözeltisi ile yıkandı ve vakum altında kurutuldu. Bu ortamda elde edilen polianilin polimeri, kahve-siyah renkte ve tozdu.

Polianilin morfolojik yapısını karakterize etmek için SEM fotoğrafını, polimer yapısında bulunan element veya atomları belirlemek için de EDAX'ı alınmıştır (Şekil 3.19). SEM alımı için kaplamadan kaynaklanan Au ve Pd hariç bol miktarda Al vardır. Bu durum bize polimer yapısına yeterli miktarda Al katıldığını gösteriyor. I ise yükseltgen yapısında bulunan iyotun polimere dopant olarak katılması ile polimer yapısında bulunmaktadır (yükseltgen H₅IO₆ olduğu için dopant I⁻dir).



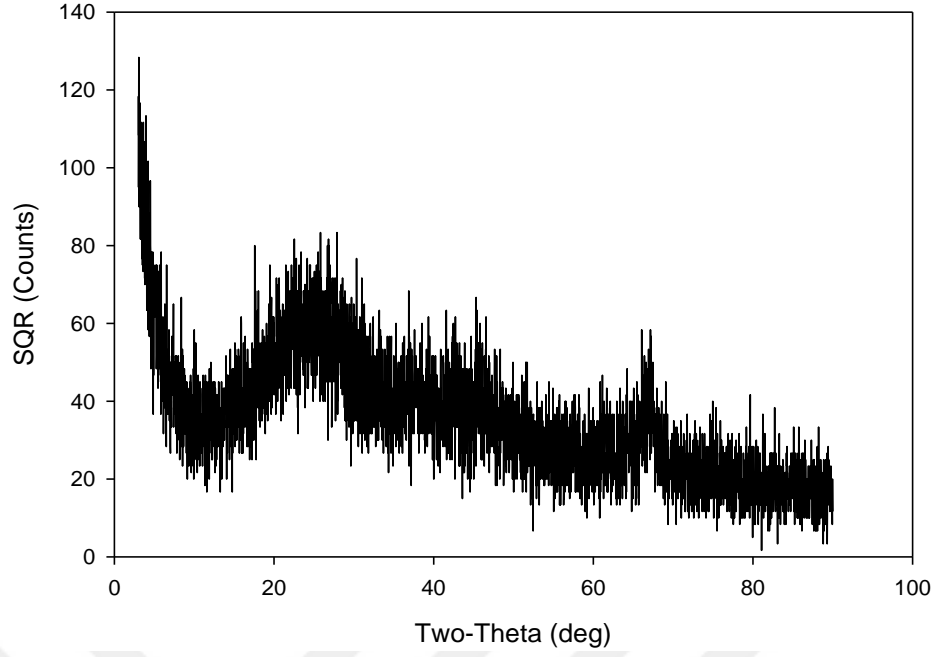
a)



b)

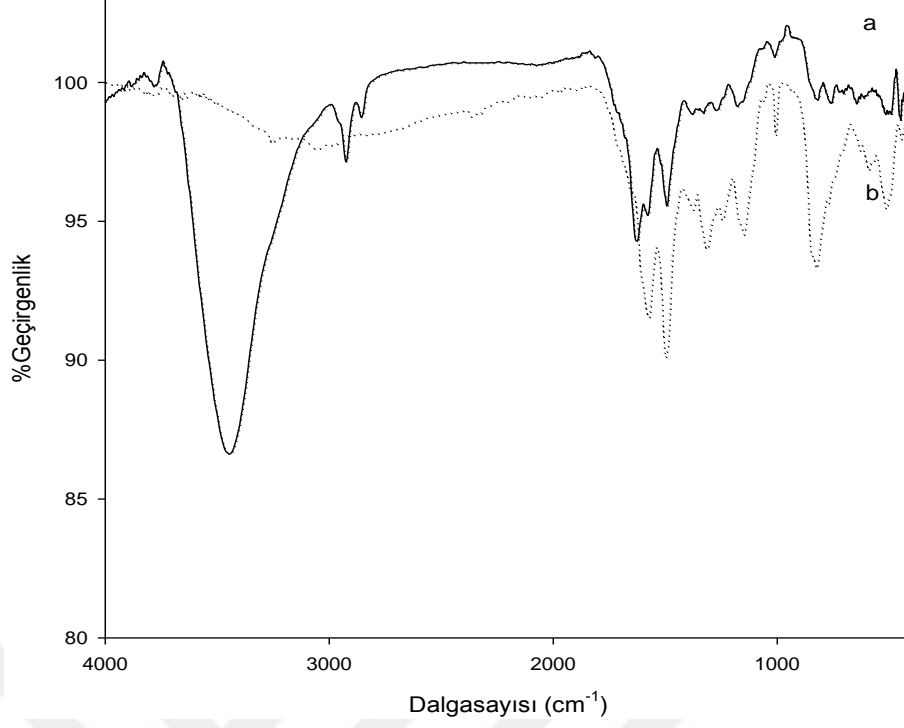
Şekil 3.16. Polimerizasyon ortamında Al_2O_3 varlığında sentezlenen PANI'nin a) SEM fotoğrafı, b) EDAX spektrumu.

Polianilin'in kristal yapısını aydınlatmak için de polimerin XRD spektrumu alınmıştır (Şekil 3.17). Şekil 3.17'de de görüldüğü gibi Al_2O_3 varlığında sentezlenen PANI'nin kristalitesi, metal oksitsiz ortamda sentezlenen PANI gibi oldukça düşük kristaliteye sahiptir veya Al katılımı az olduğu için PANI ağırlıklı bir polimer oluşmaktadır.



Şekil 3.17.Polimerizasyon ortamında Al_2O_3 varlığında sentezlenen PANI'nin XRD spektrumu

Metal oksitsiz ortamda ve Al_2O_3 varlığında sentezlenen PANI örneklerinin FTIR spektrumları Şekil 3.18'de ve bu spektrumlarda gözlenen spesifik dalga sayıları Tablo 3.6'da verilmiştir. Al_2O_3 varlığında sentezlenen PANI'ye ait dalga sayılarında da belirgin kaymalar ve parmak izi bölgesinde ise yeni ve farklı absorpsiyon bantları vardır. Bu durum da Al'un polimer yapısına girdiğini göstermektedir.



Şekil 3.18. Metal oksitsiz ortamda sentezlenen PANI'nin FTIR spektrumu(a)
Polimerizasyon ortamında Al_2O_3 varlığında PANI'nin FTIR spektrumu(b)

Çizelge 3.6. Metal oksitsiz ortamda ve Al_2O_3 varlığında sentezlenen PANI

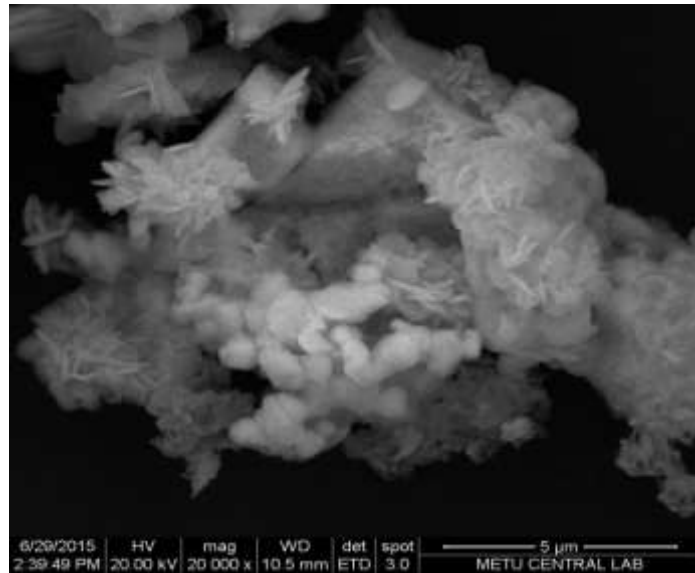
örneklerine ait FTIR spektrumlarında gözlenen karakteristik dalga sayıları

PANI Karakteristik dalga sayısı (cm^{-1})	3446	2925	2856	1994	1697	1679	1270	1010	956	817	757	514	426
PANI(Al_2O_3) Karakteristik Dalgasayısı (cm^{-1})	1571	1499	1407	1315	1243	1149	1006	825	592	514			

3.1.7. Polimerizasyon Ortamında PbO₂ Varlığında PANI Sentezi ve Karakterizasyonu

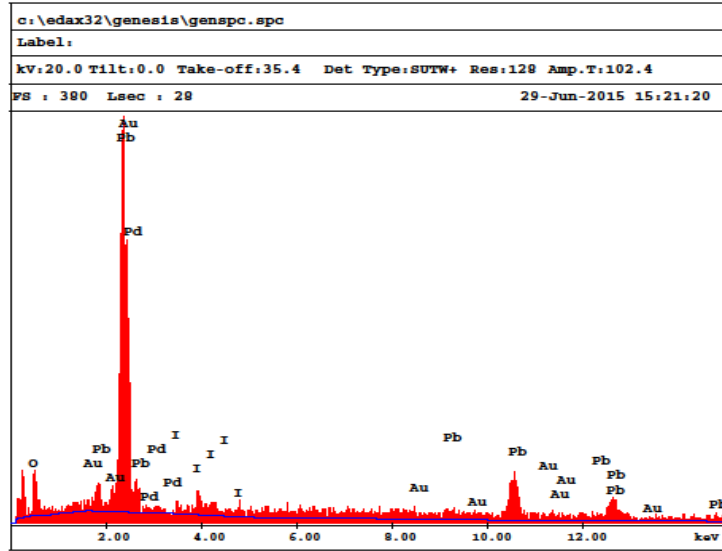
Asetonitrilli ortama 0,5M anilin, 0,5M HCl, 0,5M H₅IO₆ ve 0,0125mol PbO₂ ilavesi ile hazırlanan karışım polimerleşme tamamlanana kadar karıştırılarak 24 saat bekletilmiştir. Kimyasal polimerleşme tamamlandıktan sonra mavi bantlı süzgeç kâğıdı ile süzme işlemi yapıldı. Bunu takiben de polimerizasyon çözeltisi ile yıkandı ve vakum altında kurutuldu. Bu ortamda elde edilen polianilin polimeri, kahve-siyah renkte ve toz halindedir.

Polianilin morfolojik yapısını karakterize etmek için SEM fotoğrafını, polimer yapısında bulunan element veya atomları belirlemek için de EDAX'ı alınmıştır (Şekil 3.22). SEM alımı için kaplamadan kaynaklanan Au ve Pd hariç bol miktarda Pb vardır. Bu durum bize polimer yapısına yeterli miktarda Pb katıldığını gösteriyor. I ise yükseltgen yapısında bulunan iyottun polimere dopant olarak katılması ile polimer yapısında bulunmaktadır (yükseltgen H₅IO₆ olduğu için dopant I⁻dir)



a)

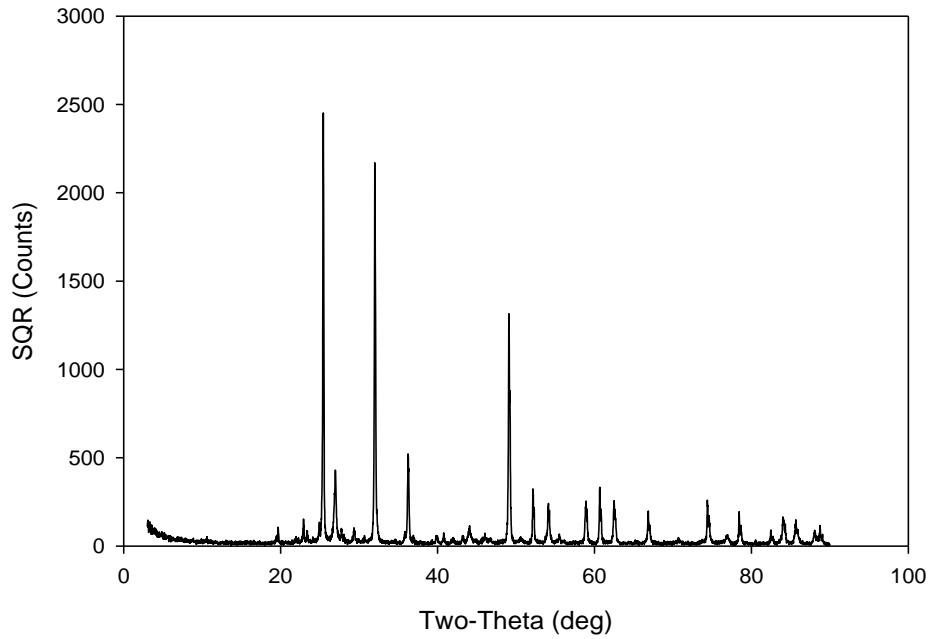
Şekil 3.19. Polimerizasyon ortamında PbO₂ varlığında sentezlenen PANI'nin a) SEM fotoğrafı, b) EDAX spektrumu.



b)

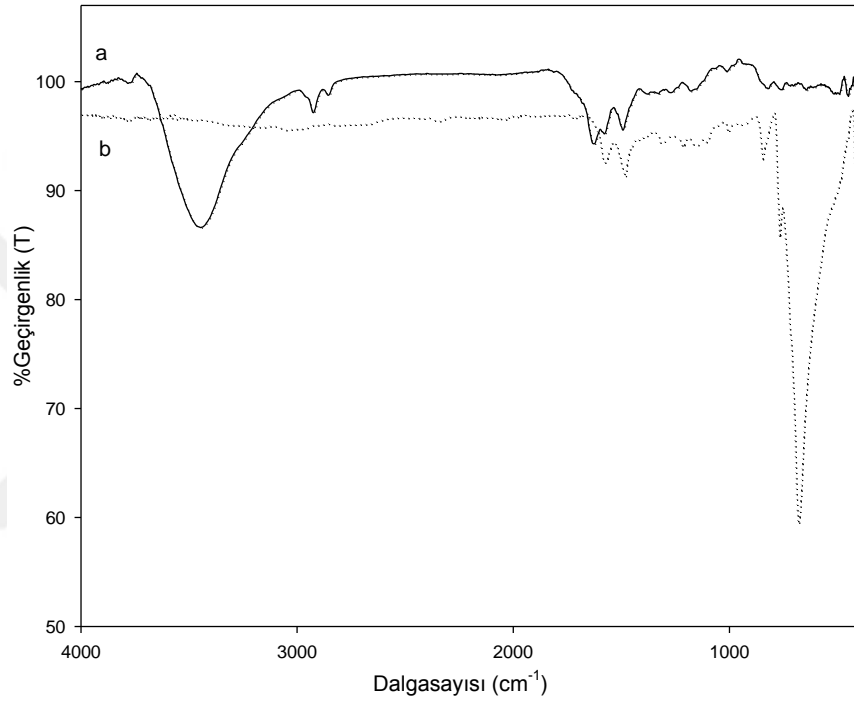
Şekil 3.19. (devam)

Polianilin'in kristal yapısını aydınlatmak için de polimerin XRD spektrumu alınmıştır (Şekil 3.20). Şekil 3.20'de de görüldüğü gibi PbO_2 varlığında sentezlenen PANI'nin kristalitesi oldukça yüksektir.



Şekil 3.20. Polimerizasyon ortamında PbO_2 varlığında sentezlenen PANI'nin XRD spektrumu

Metal oksitsiz ortamda ve PbO_2 varlığında sentezlenen PANI örneklerinin FTIR spektrumları Şekil 3.21’de ve bu spektrumlarda gözlenen spesifik dalga sayıları Tablo 3.7’de verilmiştir. PbO_2 varlığında sentezlenen PANI’ye ait dalga sayılarında da belirgin kaymalar ve parmak izi bölgesinde ise yeni ve farklı absorpsiyon bantları vardır. Bu durum diğerlerinde olduğu gibi PANI/ PbO_2 kompoziti yerine Pb’nin polimer yapısına girdiğini göstermektedir.



Şekil 3.21. Metal oksitsiz ortamda sentezlenen PANI’nin FTIR spektrumu(a)
Polimerizasyon ortamında PbO_2 varlığında PANI’nin FTIR spektrumu
(b)

Çizelge 3.7. Metal oksitsiz ortamda ve PbO_2 varlığında sentezlenen PANI örneklerine ait FTIR spektrumlarında gözlenen karakteristik dalga sayıları

PANI Karakteristik dalga sayısı (cm^{-1})	3446	2925	2856	1994	1697	1679	1270	1010	956	817	757	514	426

Çizelge 3.7. (Devam)

PANI(PbO₂) Karakteristik Dalga sayısı (cm⁻¹)	1566	1483	844	769	680	418								
---	------	------	-----	-----	-----	-----	--	--	--	--	--	--	--	--

Metaloksitli ve metal oksitsiz ortamlarda sentezlenen PANI'lerin SEM, EDAX ve XRD'leri ve ayrıca FTIR spektrumları birlikte değerlendirilirse elde edilen sonuçlar şunlar olur;

- a- Sentezlenmiş olan bütün polimerlerin morfolojik yapıları birbirlerinden oldukça farklıdır. Bu farklılığın nedeni, polimerizasyon ortamlarında bulunan farklı özelliklere sahip metal oksitlerdir. Yani, metal oksitler polimer morfolojisine etki etmektedir.
- b- EDAX ve FTIR verilerine göre polimer yapısında bulunan metal oksit miktarları birbirlerinden farklıdır.
- c- Polimerizasyon ortamlarında bulunan metal oksitler aynı zamanda PANI'nin kristalitesi üzerine de etki etmektedir. Hepsi birbirlerinden farklı kristal yapıya sahiptirler.
- d- Polimerizasyon ortamlarında bulunan metal oksitler aynı zamanda PANI'nin iletken özelliğine de etki etmektedirler. Metal oksitli ve metal oksitsiz ortamlarda sentezlenen PANI'nin ölçülen iletkenlik değerleri Tablo 3.8 de verilmiştir.

Çizelge3.8. Metal oksitli ve metal oksitsiz ortamlarda sentezlenen PANI'nin ölçülen iletkenlik değerleri

PANI	1,5245 s/cm
PANI(ZnO)	7,13x10 ⁻⁸ s/cm
PANI(TiO₂)	9,65x10 ⁻⁴ s/cm
PANI(SnO₂)	1,078x10 ⁻³ s/cm

Çizelge 3.8. (Devam)

PANI(Al₂O₃)	9,40.10 ⁻⁴ s/cm
PANI(PbO₂)	4,34.10 ⁻³ s/cm
PANI(MnO₂)	4,66.10 ⁻³ s/cm

3.2.Metal Oksitsiz Ve Metal Oksitli Ortamlarda Sentezlenen PANI'nin Fotokatalitik Aktivitelerinin İncelenmesi

Metal oksitsiz ve metal oksitli ortamlarda sentezlenen PANI'nin fotokatalitik aktivitesi, UV ışık altında quartz küvet içinde metilen mavisi(MB) boyasının bozunması incelenerek ölçülmüştür. UV ışık kaynağı olarak UV-C tüp lamba Philips (Hollanda) marka G15T8 model filtresiz lamba kullanılmıştır. 3 mL MB boya çözeltisine katalizör eklenmiş ve homojenliği sağlamak için çözelti ışık kaynağı altına konmadan önce karıştırılmıştır. Absorbsiyon-desorbsiyon dengesinin kurulması için çözelti 30dk karanlıkta bekletilmiştir.

Organik boyanın (MB) fotokatalitik aktivitesi oda sıcaklığında katalizör varlığında/yokluğunda, karanlık ve UV ışık altında incelendi. Boyanın bozunma verimleri aşağıdaki formülle hesaplanmıştır.

$$\text{Bozunma (Degradation)} = [(C_0-C)/C_0] \times 100 \quad (1)$$

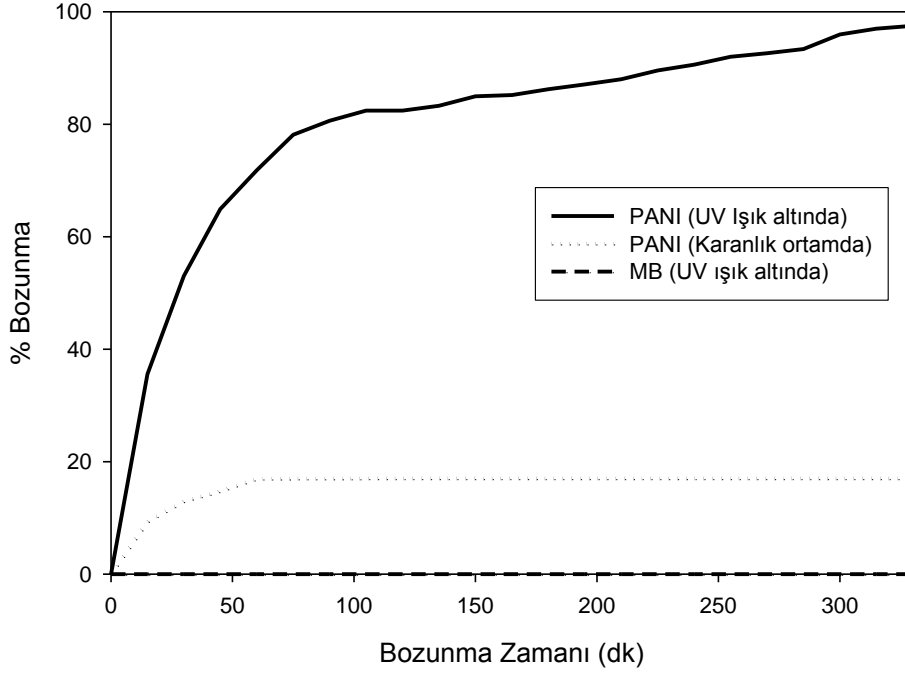
C₀= Boyanın ışık altına konmadan önceki konsantrasyonu

C= Boyanın ışık kaynağı altına konulduktan belli bir süre sonraki konsantrasyonu

3.2.1. Metal Oksitsiz Ortamda Sentezlenen PANI'nin Fotokatalitik Aktivitesinin İncelenmesi

Fotokatalitik etki isminden de anlaşılacağı gibi foton varlığında yani ışık varlığında gözlenen bir olaydır. Önce, PANI polimerinin fotokatalitik özelliği gösterip göstermediğini belirlemek için PANI-MB karışımının fotokatalitik davranışın UV ışığı altında ve karanlıkta (UV ışınsız) ve PANI'siz MB'nin UV ışını altında fotokatalitik özelliğini belirlemek için 3 farklı deney yapılmıştır (Şekil 3.25). Birinci deneyde boyaların katalizörsüz olarak UV ışık kaynağı altında bozunması incelenmiş ve deney sonucunda hiç bozunmanın olmadığı gözlemlenmiştir. Bu durum, UV ışının tek başına fotokatalitik özellik göstermediğini göstermiştir.

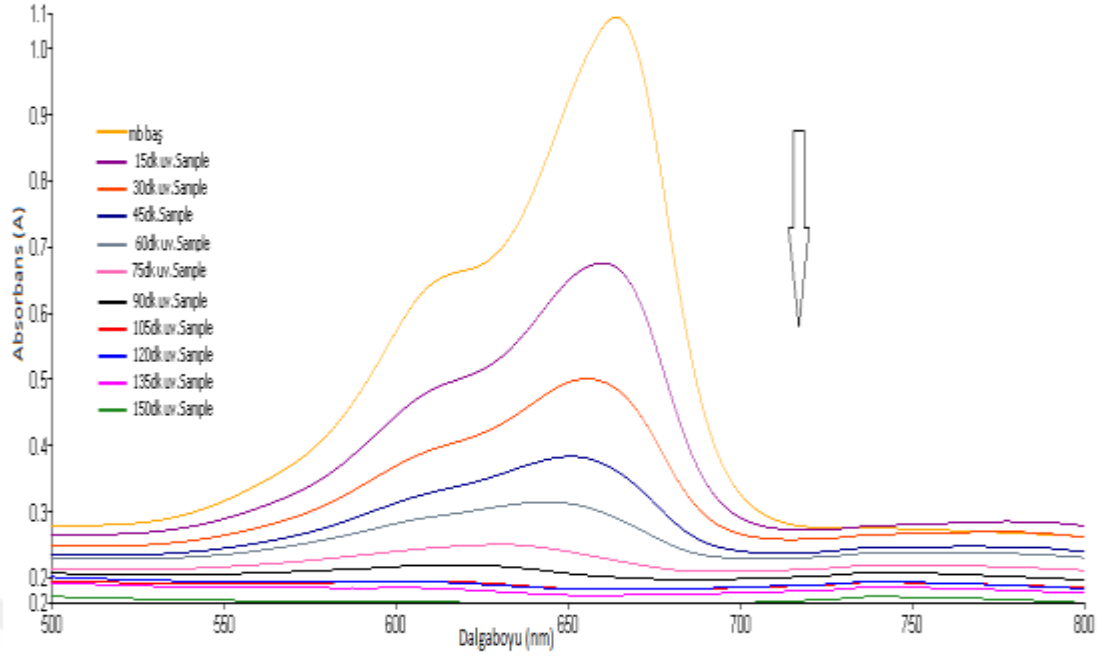
İkinci deneyde ise organik boya olan metilen mavisine PANI katalizörü eklenip karanlıkta bekletilerek ışık kaynağının etkisi incelenmiştir. Bu deney sonunda, MB boyası PANI katalizörü varlığında karanlıkta %17 bozunduğu gözlemlenmiştir. Üçüncü deneyde ise metilen mavisinin PANI katalizörü varlığında UV ışık altında bozunması (fotoliz etkisi) incelenmiştir. UV ışını varlığında MB boyası % 100'e yakını bozunmaktadır. Bu üç deney karşılaştırıldığında katalizörlerin karanlık ortama göre UV ışık altında çok daha etkili olduğu gözlemlenmiştir.



Şekil 3.22. Metal oksitsiz ortamda sentezlenen PANI/katalizör çiftinin UV ışığı altında, karanlıkta ve katalizörsüz ortamda ve UV ışığı altında MB boyasının bozunma hızı

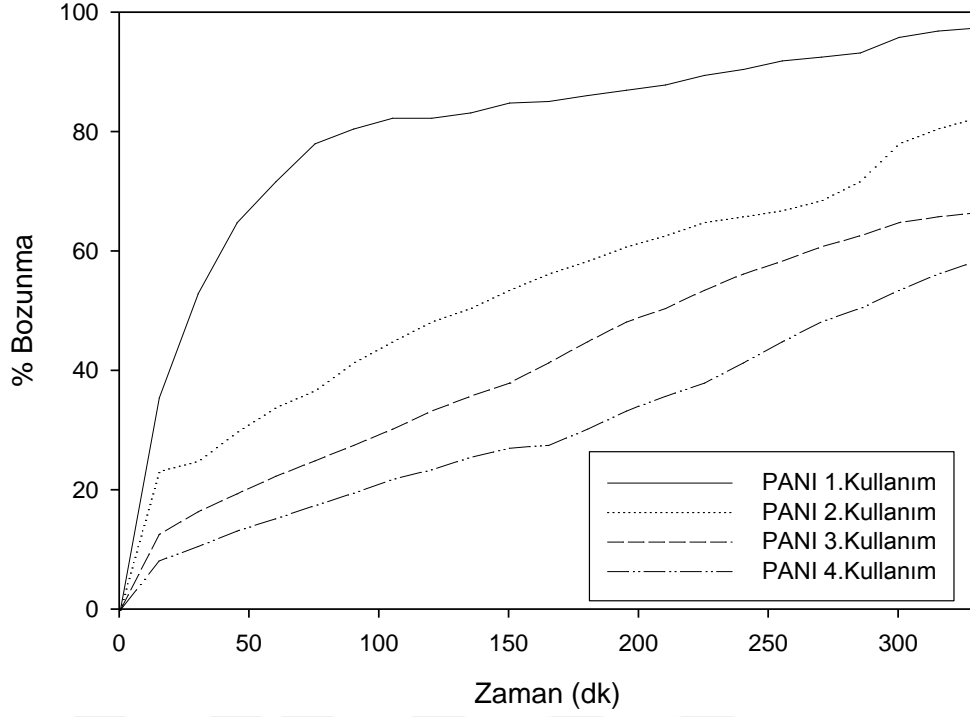
MB'nin fotokatalitik bozunumu (giderimi) PANI katalizörünün varlığında UV ışık kaynağı altında incelenmiştir. MB'nin PANI varlığında absorpsiyon spektrumlarındaki fotokatalitik değişimler Şekil 3.23'de gösterilmiştir. Bu şekilden de görüldüğü gibi, MB'ye ait absorpsiyon bantlarının şiddeti katalizör varlığında zamanla azalmaktadır.

Şekil 3.23'de de görüldüğü gibi MB'ye ait 640 nm ve 664 nm'de görülen karakteristik absorpsiyon bantları PANI katalizörlüğünde 150 dakika sonunda tamamen kaybolmuştur. Bu durum, PANI katalizörlüğünde MB boyasının % 100'e yakınının bozunduğunu göstermektedir.



Şekil 3.23. Metal oksitsiz ortamda sentezlenen PANI varlığında MB'nin UV-vis. absorpsiyon spektrumundaki değişimler

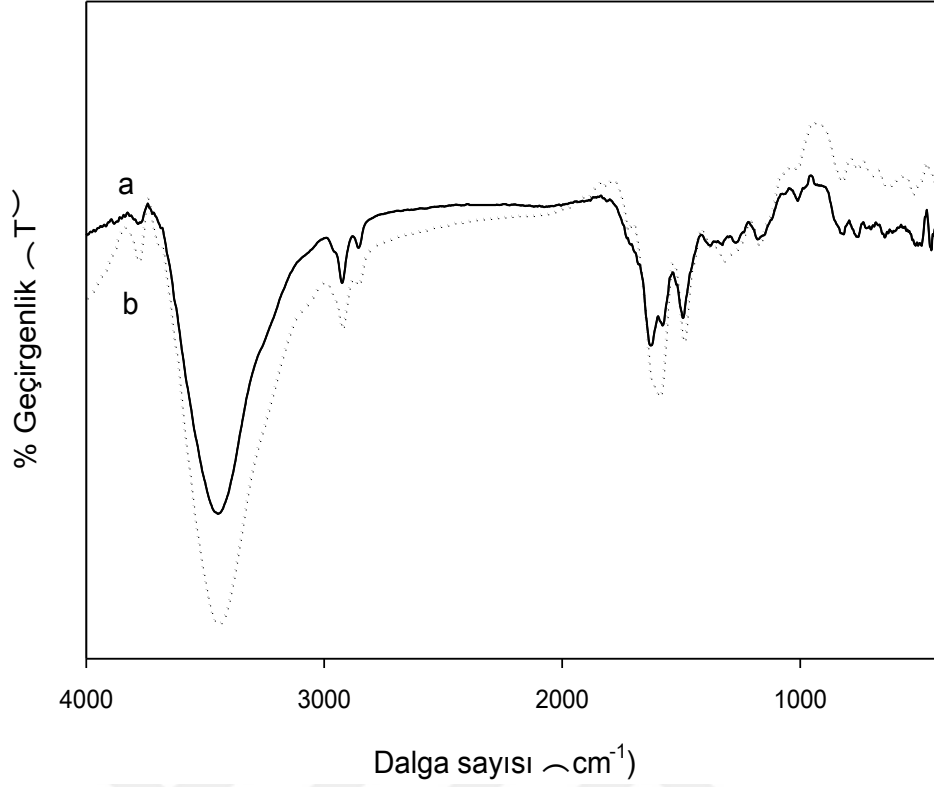
Metal oksitsiz ortamda sentezlenen PANI'nin fotokatalizör olarak kaç kez kullanılabileceğini yani tekrarlanabilirliğini belirlemek için PANI/katalizör çiftinin UV ışığı altında dört kez fotokatalitik etkisi incelenmiştir (Şekil 3.24). Bunun için PANI polimerinden 1,6 mg alınarak bunun üzerine 3 mL (1×10^{-5} M) MB sıvısından konularak bir karışım hazırlanmış ve bu karışımın absorpsiyon UV-vis. Spektroskopi yöntemiyle ölçülmüştür. Ölçümden sonra katalizör, boyadan santrifüj yardımıyla ayrılıp kurutulduktan sonra tekrar MB boya çözeltisi içine tekrar konulup aynı prosedürle fotokatalitik etkisi incelenmiştir. Böylece her katalizör için 4 kullanım çalışılmıştır.



Şekil 3.24. Metal oksitsiz ortamda sentezlenen PANI'nin fotokatalizör olarak kullanım sayısını belirlenmesine ait % bozunma-zaman grafiği

Şekil 3.24'te görüldüğü gibi kullanım sayısı arttıkça % bozunma verimi azalmaktadır. Kullanım öncesi ve kullanım sonrası alınan FTIR spektrumları polimer yapısında bir değişikliğin yani bozunmanın olmadığını göstermektedir (Şekil 3.25).

Polimer bozunmadığına göre fotokatalitik özellikteki azalmanın sebebi, katkılanmış olarak sentezlenen polimerin zamanla dopant madde kaybına uğraması olabilir. Dopant kaybetmiş polimer yalıtkan forma dönüşmektedir. Yalıtkan polimerlerde band gap aralığı oldukça yüksek olduğu için fotokatalitik özellik göstermezler.

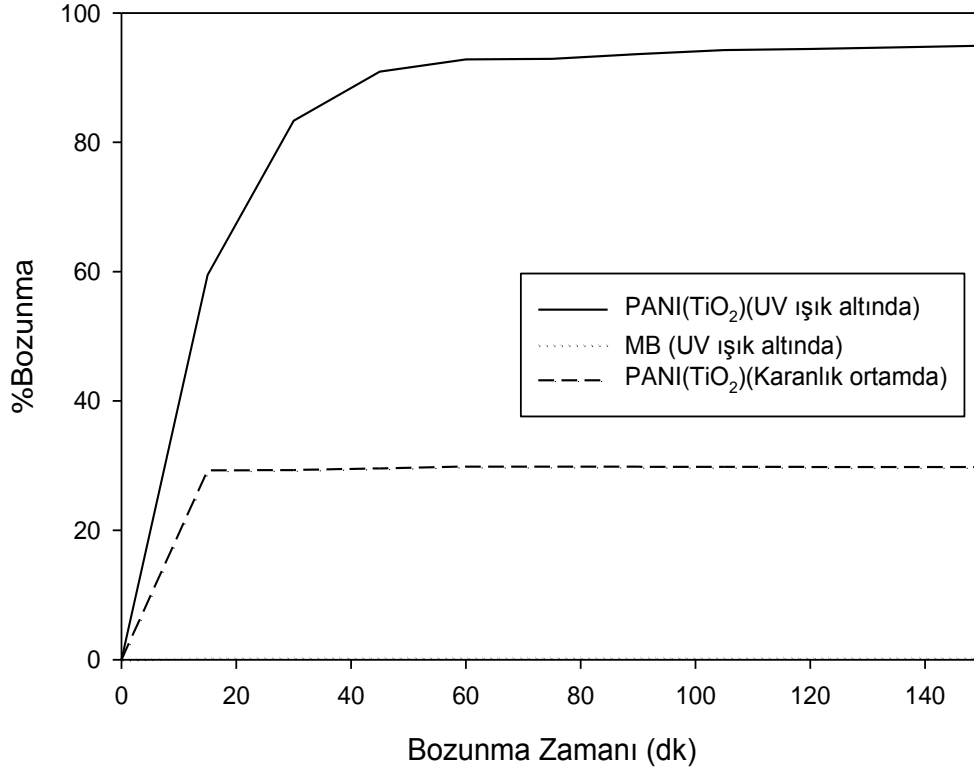


Şekil 3.25. Metakoksitsiz ortamda PANI'nin kullanım öncesi (a) kullanım sonrası FTIR spektrumu (b)

3.2.2. TiO₂ Varlığında Sentezlenen PANI'nin Fotokatalitik Etkisinin İncelenmesi

Fotokatalitik etki isminden de anlaşılacağı gibi foton varlığında yani ışık varlığında gözlenen bir olaydır. Önce, PANI ile ilgili çalışmalarda olduğu gibi TiO₂ varlığında sentezlenen PANI'nin fotokatalitik etkisini incelemek için PANI(TiO₂)-MB karışımının fotokatalitik davranışın UV ışığı altında ve karanlıkta (UV ışınısız) ve PANI (TiO₂)'siz MB'nin UV ışını altında fotokatalitik özelliğini belirlemek için 3 farklı deney yapılmıştır (Şekil 3.26). Yapılan deneylerde, boyaların katalizörsüz olarak UV ışık kaynağı altında bozunması incelenmiştir ve 150dk sonunda %1'lik bir bozunma göstermiştir. Bu sonuca göre boyanın katalizörsüz ortamda fotoliz etkisi göstermediği anlaşılmaktadır. PANI(TiO₂) varlığında katalizörü eklenip karanlıkta 150 dk sonunda %30 bozunma olduğu belirlenmiştir. PANI(TiO₂) katalizörü

varlığında ve UV ışığı altında fotoliz etkinin diğer şartlara göre daha etkili olduğu gözlenmiştir.

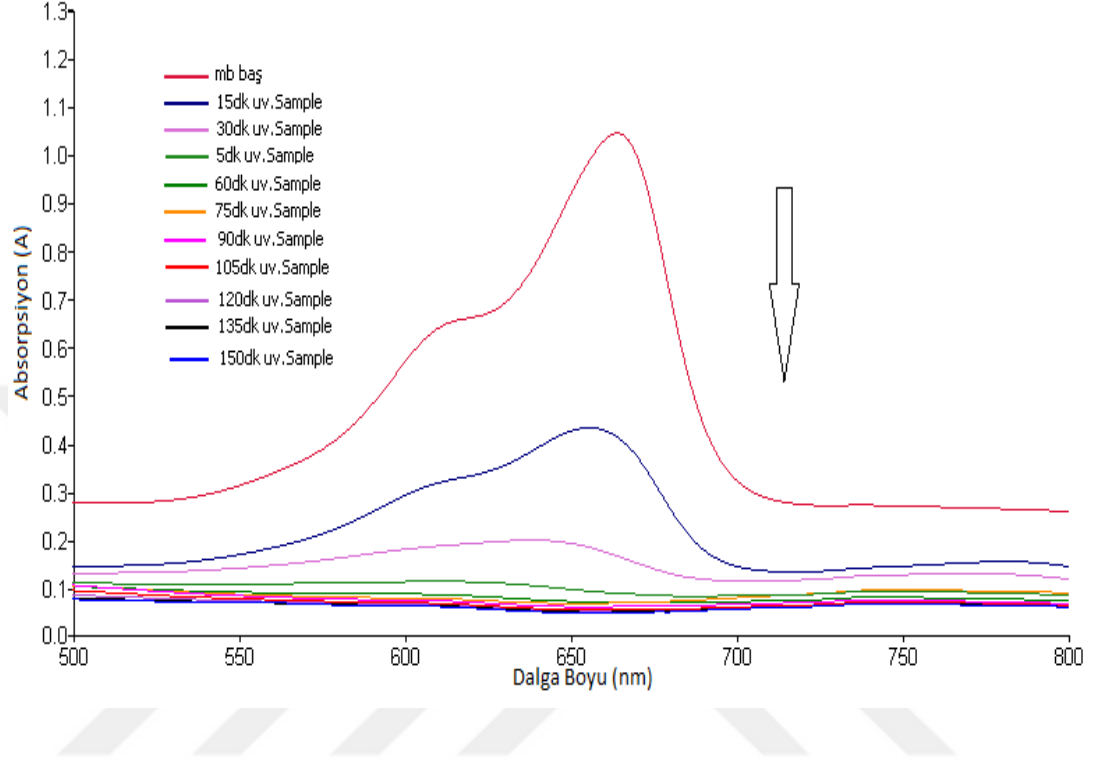


Şekil 3.26.Polimerizasyon ortamında TiO₂ varlığında sentezlenen PANI/katalizör çiftinin UV ışığı altında, karanlıkta ve katalizörsüz ortamda ve UV ışığı altında MB boyasının bozunma hızı

MB'nin fotokatalitik bozunumu (giderimi) polimerizasyon ortamında TiO₂ varlığında sentezlenen PANI katalizörünün varlığında UV ışık kaynağı altında incelenmiştir. MB'nin polimerizasyon ortamında TiO₂ varlığında sentezlenen PANI varlığında absorpsiyon spektrumlarındaki fotokatalitik değişimler Şekil 3.27'de gösterilmiştir. Bu şekilden de görüldüğü gibi, MB'ye ait absorpsiyon bantlarının şiddeti katalizör varlığında zamanla azalmaktadır.

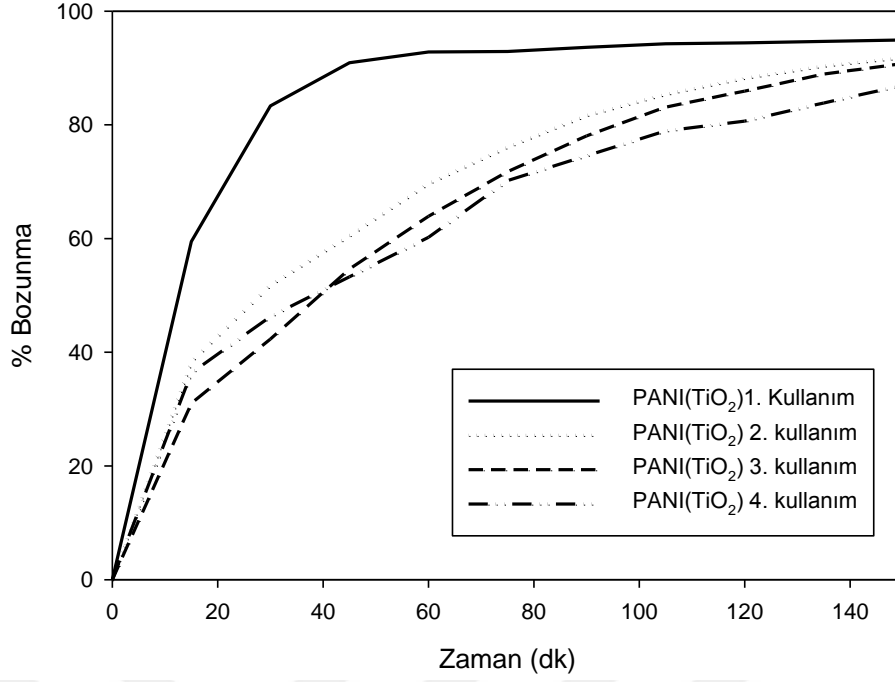
Şekil 3.27'de de görüldüğü gibi MB'ye ait 640 nm ve 664 nm'de görülen karakteristik absorpsiyon bantları PANI(TiO₂) katalizörlüğünde 150 dakika sonunda

tamamen kaybolmuştur. Bu durum, PANI(TiO₂) katalizörlüğünde MB boyasının % 100'e yakınının bozunduğunu göstermektedir.



Şekil 3.27. Polimerizasyon ortamında TiO₂ varlığında sentezlenen PANI varlığında MB'nin UV-vis. absorpsiyon spektrumundaki değişimler

PANI(TiO₂)'nin fotokatalizör olarak kaç kez kullanılabileceğini yani tekrarlanabilirliğini belirlemek için PANI(TiO₂)/katalizör çiftinin UV ışığı altında dört kez fotokatalitik etkisi incelenmiştir (Şekil 3.28). Bunun için PANI polimerinden 1,6 mg alınarak bunun üzerine 3 mL (1×10^{-5} M) MB sıvısından konularak bir karışım hazırlanmış ve bu karışımın absorpsiyon UV-vis. Spektroskopi yöntemiyle ölçülmüştür. Ölçümden sonra katalizör, boyadan santrifüj yardımıyla ayrılıp kurutulduktan sonra tekrar MB boya çözeltisi içine tekrar konulup aynı prosedürle fotokatalitik etkisi incelenmiştir. Böylece her katalizör için 4 kullanım çalışılmıştır.

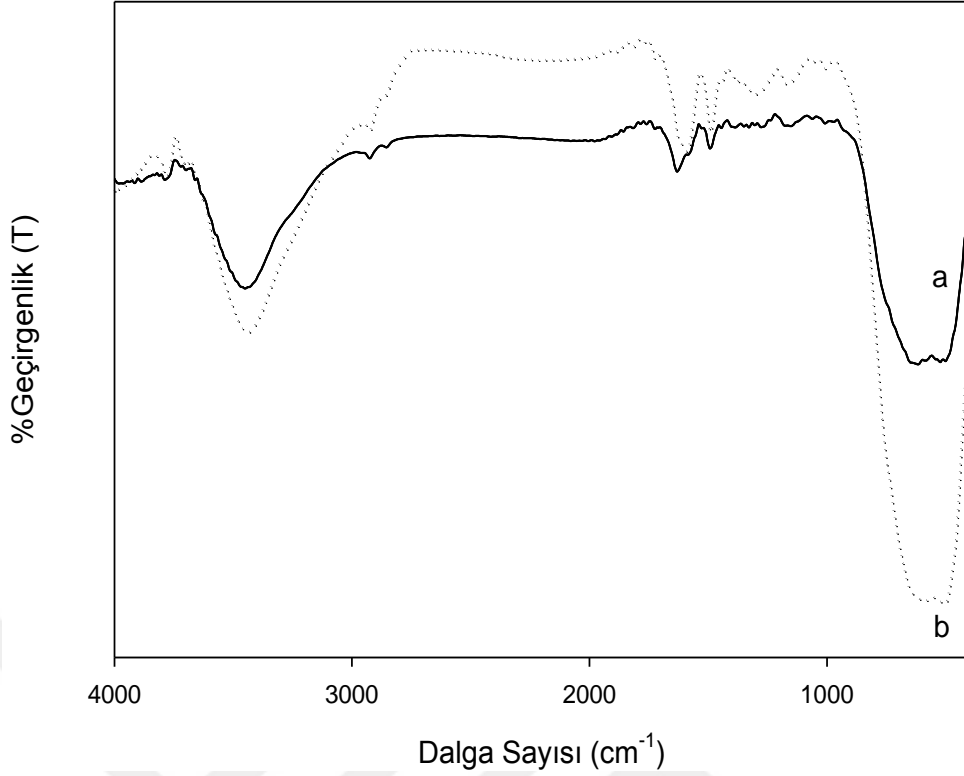


Şekil 3.28. Polimerizasyon ortamında TiO₂ varlığında sentezlenen PANI'nin fotokatalizör olarak kullanım sayısını belirlenmesine ait % bozunma-zaman grafiği

Şekil 3.28'den görüldüğü gibi PANI(TiO₂)'nin fotokatalitik özelliği PANI'ya göre oldukça daha kararlıdır. Bu kararlılık polimer yapısında bulunan Ti veya TiO₂'den kaynaklanmaktadır.

Kullanım öncesi ve kullanım sonrası alınan FTIR spektrumları, polimer yapısında bir değişikliğin yani bozunmanın olmadığını göstermektedir (Şekil 3.29).

Fotokatalitik özellikte az da olsa bir azalma vardır. Bunu nedeni, yukarıda da belirtildiği gibi polimerin zamanla dopant madde kaybına uğraması olabilir.

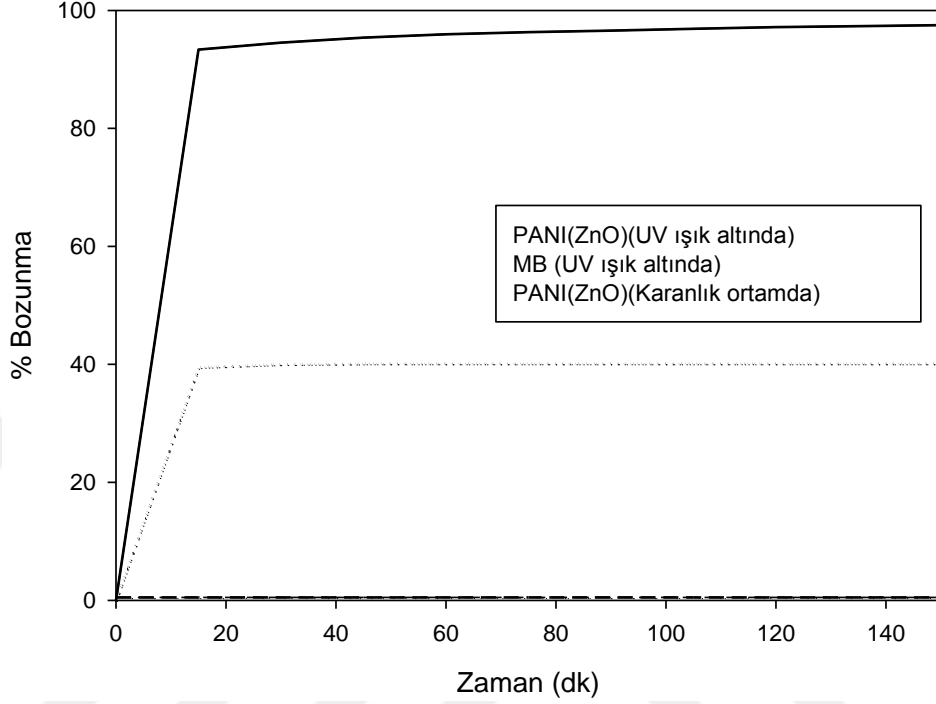


Şekil 3.29. Polimerizasyon ortamında TiO_2 varlığında PANI'nin kullanım öncesi (a) kullanım sonrası FTIR spektrumu (b)

3.2.3. Polimerizasyon Ortamında ZnO Varlığında PANI'nin Fotokatalitik Etkisinin İncelenmesi

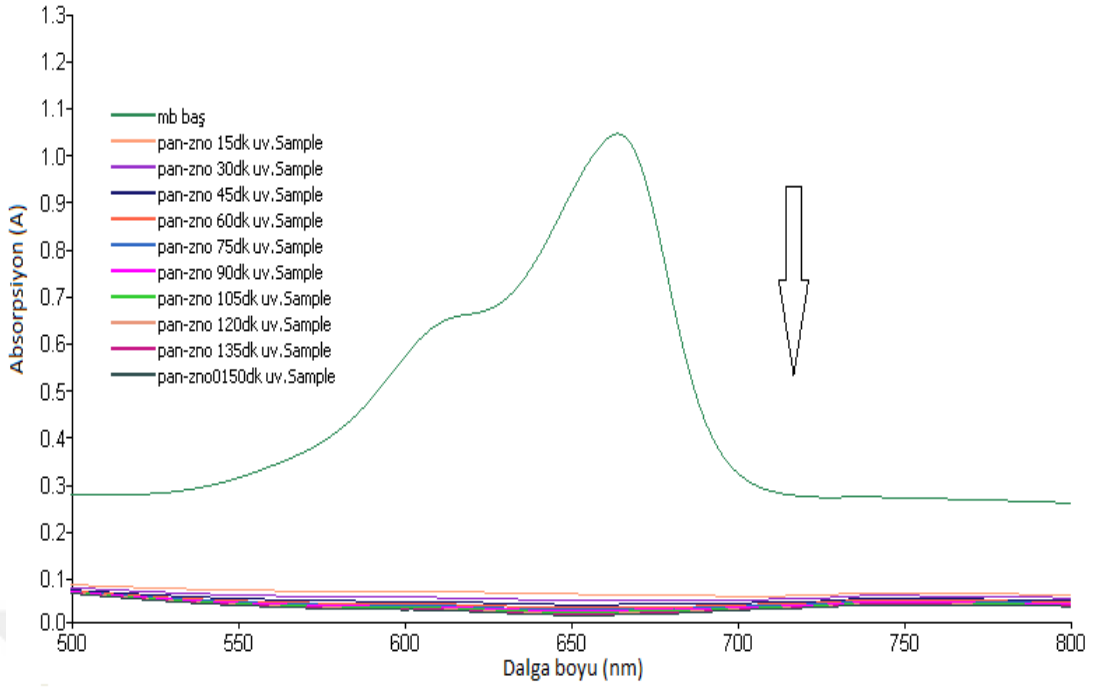
Şekil 3.30 MB organik boyanın katalizör varlığında ışık kaynağı altında bozunma verimlerinin ışınma zamanına karşı olan değişimlerini göstermektedir. Katalizör/boya çiftine ışık kaynağının etkisinin incelenmesi için 3 farklı deney uygulanmıştır. Birinci deneyde boyaların katalizörsüz olarak UV ışık kaynağı altında bozunması incelenmiştir ve 150 dk sonunda %1'lik bir bozunma göstermiştir. Bu sonuca göre boyanın katalizörsüz ortamda fotoliz etkisi göstermediği anlaşılmaktadır. İkinci deneyde ise organik boya olan metilen mavisine polimerizasyon ortamında ZnO varlığında PANI katalizörü eklenip karanlıkta bekletilerek ışık kaynağının etkisi incelendi. PANI katalizörü ile %40 bozunma göstermiştir. Üçüncü deneyde ise metilen mavisinin polimerizasyon ortamında ZnO varlığında PANI katalizörü varlığında UV ışık altında fotoliz etkisi incelenmiştir. Bu üç deney

karşılaştırıldığında katalizörlerin karanlık ortama göre UV ışık altında çok daha etkili olduğu gözlenmiştir.



Şekil 3.30. Polimerizasyon ortamında ZnO varlığında sentezlenen PANI/katalizör çiftinin UV ışığı altında, karanlıkta ve katalizörsüz ortamda ve UV ışığı altında MB boyasının bozunma hızı

MB'nin fotokatalitik giderimi polimerizasyon ortamında ZnO ile beraber PANI katalizörünün varlığında UV ışık kaynağı altında incelenmiştir. MB'nin polimerizasyon ortamında ZnO ile beraber PANI varlığında absorpsiyon spektrumlarındaki değişimler Şekil 3.31'de gösterilmiştir. Boyaların absorpsiyon bandlarının şiddeti katalizör varlığında azalmıştır.



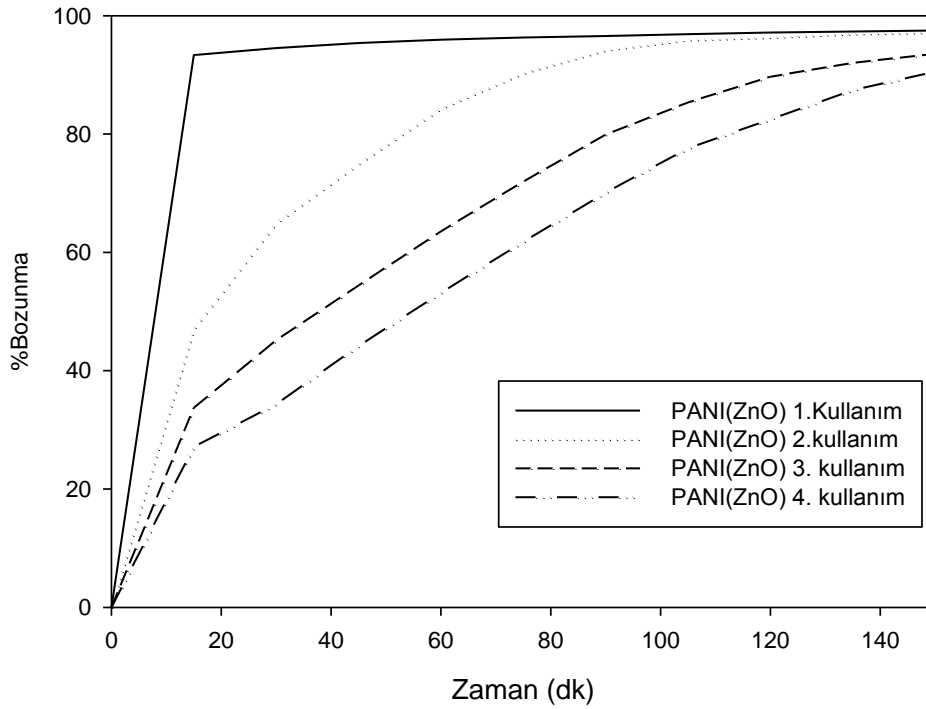
Şekil 3.31. Polimerizasyon ortamında ZnO varlığında sentezlenen PANI varlığında MB'nin UV-vis. absorpsiyon spektrumundaki değişimler

MB'nin fotokatalitik bozunumu (giderimi) polimerizasyon ortamında ZnO varlığında sentezlenen PANI katalizörünün varlığında UV ışık kaynağı altında incelenmiştir. MB'nin polimerizasyon ortamında ZnO varlığında sentezlenen PANI varlığında absorpsiyon spektrumlarındaki fotokatalitik değişimler Şekil 3.31'de gösterilmiştir. Bu şekilden de görüldüğü gibi, MB'ye ait absorpsiyon bantlarının şiddeti katalizör varlığında zamanla azalmaktadır.

Şekil 3.31'de de görüldüğü gibi MB'ye ait 640 nm ve 664 nm'de görülen karakteristik absorpsiyon bantları PANI(ZnO) katalizörlüğünde 150 dakika sonunda tamamen kaybolmuştur. Bu durum, PANI(ZnO) katalizörlüğünde MB boyasının % 100'e yakınının bozunduğunu göstermektedir.

PANI(ZnO)'nin fotokatalizör olarak kaç kez kullanılabileceğini yani tekrarlanabilirliğini belirlemek için PANI(ZnO)/katalizör çiftinin UV ışığı altında dört kez fotokatalitik etkisi incelenmiştir (Şekil 3.32). Bunun için PANI

polimerinden 1,6 mg alınarak bunun üzerine 3 mL (1×10^{-5} M) MB sıvısından konularak bir karışım hazırlanmış ve bu karışımın absorbanansı UV-vis. Spektroskopi yöntemiyle ölçülmüştür. Ölçümden sonra katalizör, boyadan santrifüj yardımıyla ayrılıp kurutulduktan sonra tekrar MB boya çözeltisi içine tekrar konulup aynı prosedürle fotokatalitik etkisi incelenmiştir. Böylece her katalizör için 4 kullanım çalışılmıştır.

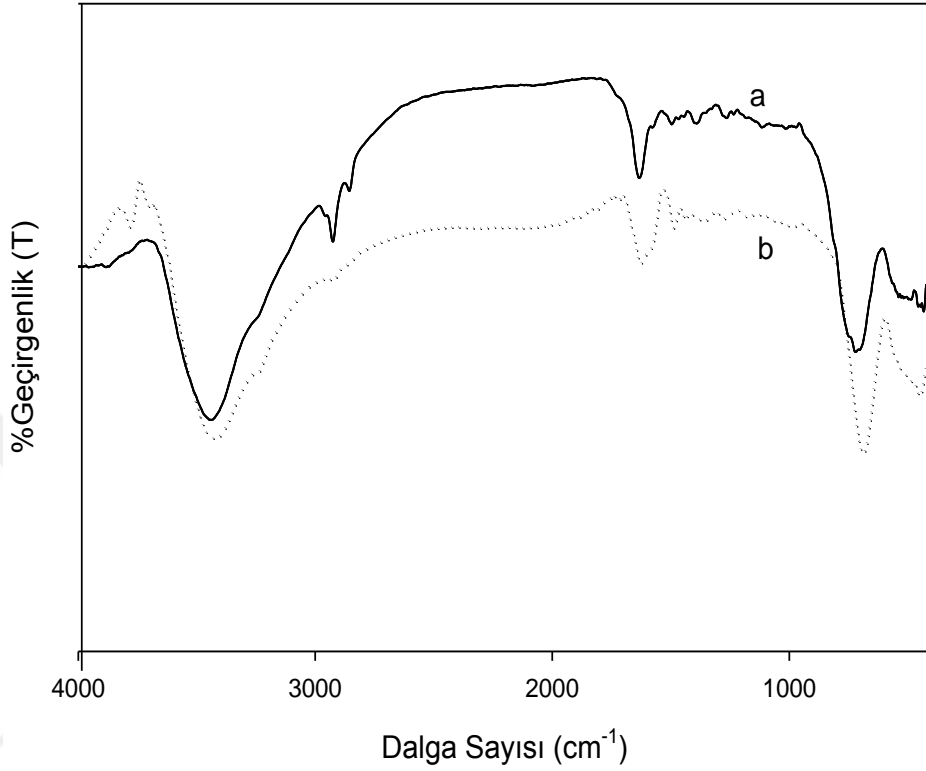


Şekil 3.32. Polimerizasyon ortamında ZnO varlığında sentezlenen PANI'nin fotokatalizör olarak kullanım sayısını belirlenmesine ait % bozunma-zaman grafiği

Şekil 3.32'den görüldüğü gibi PANI(ZnO)'nin fotokatalitik özelliği PANI'ya göre oldukça daha kararlıdır. Bu kararlılık polimer yapısında bulunan Zn veya ZnO'den kaynaklanmaktadır.

Kullanım öncesi ve kullanım sonrası alınan FTIR spektrumları, polimer yapısında bir değişikliğin yani bozunmanın olmadığını göstermektedir (Şekil 3.33).

Fotokatalitik özellikte az da olsa bir azalma vardır. Bunu nedeni, yukarıda da belirtildiği gibi polimerin zamanla dopant madde kaybına uğraması olabilir.



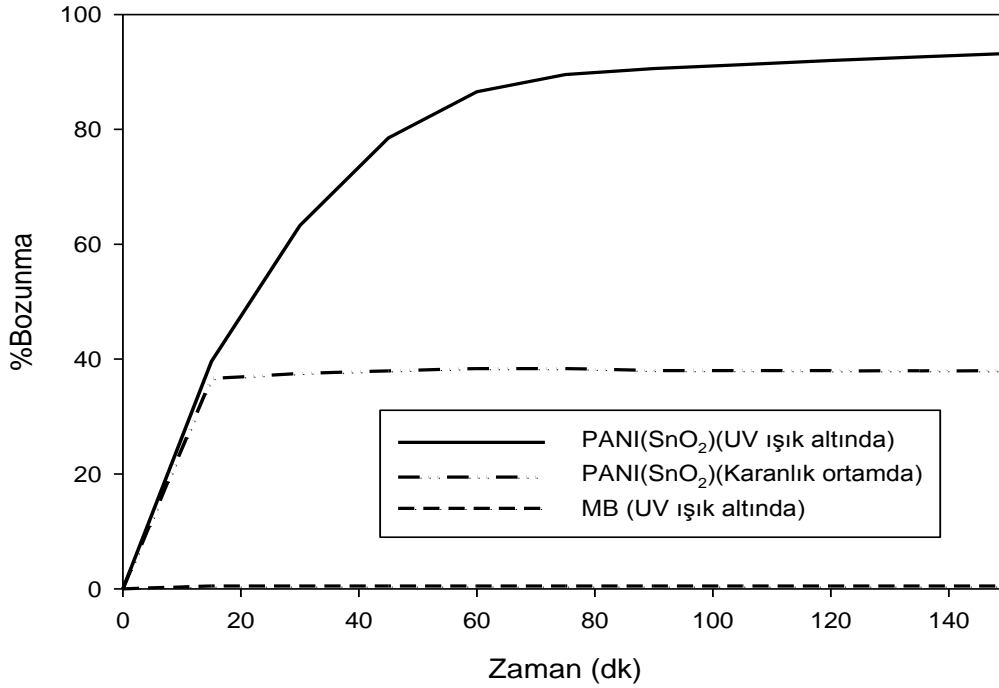
Şekil 3.33. Polimerizasyon ortamında ZnO varlığında PANI'nin kullanım öncesi (a) sonrası FTIR spektrumu (b)

3.2.4. Polimerizasyon Ortamında SnO₂ Varlığında PANI'nin Fotokatalitik Etkisinin İncelenmesi

Şekil 3.34 MB organik boyanın katalizör varlığında ışık kaynağı altında bozunma verimlerinin ışınma zamanına karşı olan değişimlerini göstermektedir. Katalizör/boya çiftine ışık kaynağının etkisinin incelenmesi için 3 farklı deney uygulanmıştır.

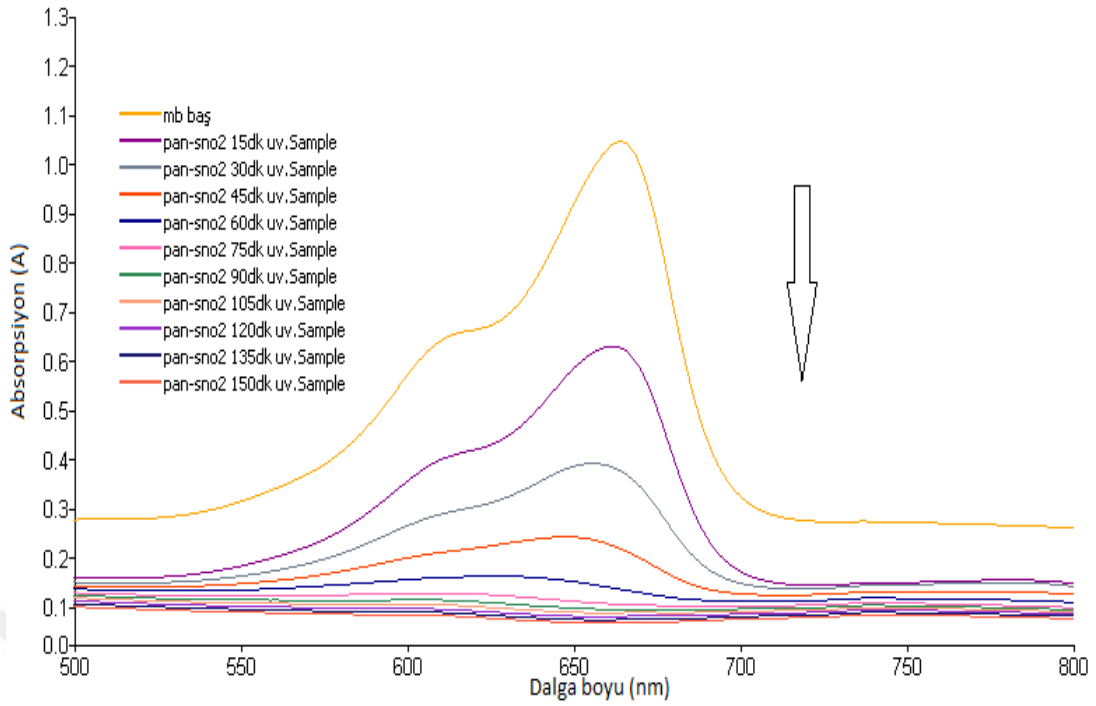
Birinci deneyde boyaların katalizörsüz olarak UV ışık kaynağı altında bozunması incelenmiştir ve 150dk sonunda %1'lik bir bozunma göstermiştir. Bu sonuca göre boyanın katalizörsüz ortamda fotoliz etkisi göstermediği anlaşılmaktadır. İkinci deneyde ise organik boya olan metilen mavisine polimerizasyon ortamında

SnO₂ varlığında PANI katalizörü eklenip karanlıkta bekletilerek ışık kaynağının etkisi incelendi. PANI katalizörü ile %37 bozunma göstermiştir. Üçüncü deneyde ise metilen mavisinin polimerizasyon ortamında SnO₂ varlığında PANI katalizörü varlığında UV ışık altında fotoliz etkisi incelenmiştir. Bu üç deney karşılaştırıldığında katalizörlerin karanlık ortama göre UV ışık altında çok daha etkili olduğu gözlenmiştir.



Şekil 3.34. Polimerizasyon ortamında SnO₂ varlığında sentezlenen PANI/katalizör çiftinin UV ışığı altında, karanlıkta ve katalizörsüz ortamda ve UV ışığı altında MB boyasının bozunma hızı

MB'nin fotokatalitik giderimi polimerizasyon ortamında SnO₂ ile beraber PANI katalizörünün varlığında UV ışık kaynağı altında incelenmiştir. MB'nin polimerizasyon ortamında SnO₂ ile beraber PANI varlığında absorpsiyon spektrumlarındaki değişimler Şekil 3.35'te gösterilmiştir. Boyaların absorpsiyon bandlarının şiddeti katalizör varlığında azalmıştır.



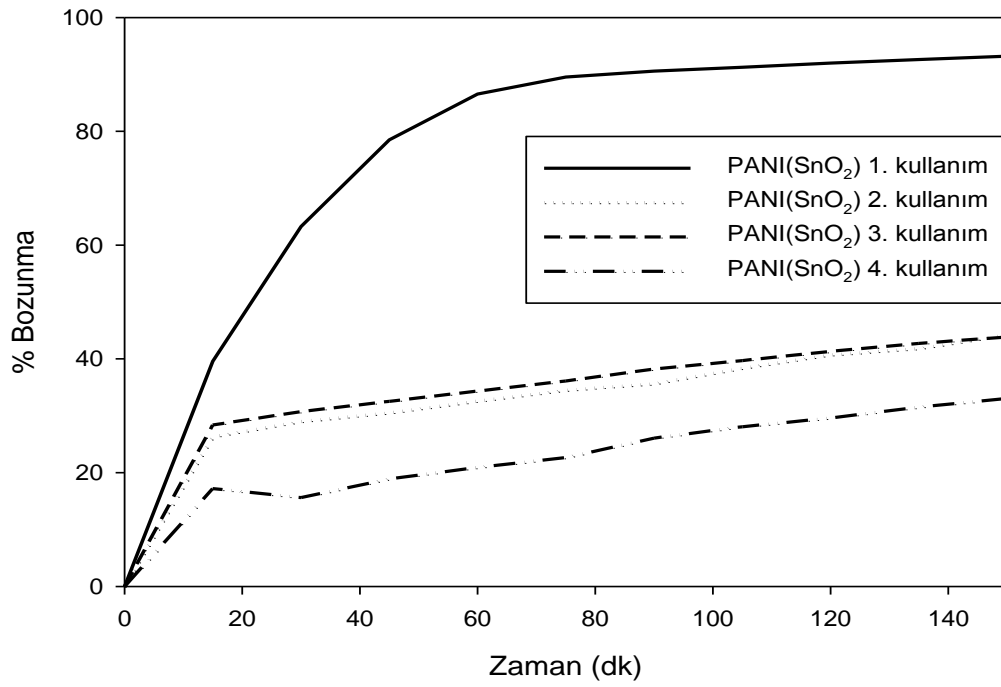
Şekil 3.3. Polimerizasyon ortamında SnO_2 varlığında sentezlenen PANI varlığında MB'nin UV-vis. absorpsiyon spektrumundaki değişimler

MB'nin fotokatalitik bozunumu (giderimi) polimerizasyon ortamında SnO_2 varlığında sentezlenen PANI katalizörünün varlığında UV ışık kaynağı altında incelenmiştir. MB'nin polimerizasyon ortamında SnO_2 varlığında sentezlenen PANI varlığında absorpsiyon spektrumlarındaki fotokatalitik değişimler Şekil 3.35'te gösterilmiştir. Bu şekilden de görüldüğü gibi, MB'ye ait absorpsiyon bantlarının şiddeti katalizör varlığında zamanla azalmaktadır.

Şekil 3.35'de de görüldüğü gibi MB'ye ait 640 nm ve 664 nm'de görülen karakteristik absorpsiyon bantları PANI(SnO_2) katalizörlüğünde 150 dakika sonunda tamamen kaybolmuştur. Bu durum, PANI(SnO_2) katalizörlüğünde MB boyasının % 100'e yakınının bozunduğunu göstermektedir.

PANI(SnO_2)'nin fotokatalizör olarak kaç kez kullanılabileceğini yani tekrarlanabilirliğini belirlemek için PANI(SnO_2)/katalizör çiftinin UV ışığı altında dört kez fotokatalitik etkisi incelenmiştir (Şekil 3.36). Bunun için PANI

polimerinden 1,6 mg alınarak bunun üzerine 3 mL (1×10^{-5} M) MB sıvısından konularak bir karışım hazırlanmış ve bu karışımın absorbanansı UV-vis. Spektroskopi yöntemiyle ölçülmüştür. Ölçümden sonra katalizör, boyadan santrifüj yardımıyla ayrılıp kurutulduktan sonra tekrar MB boya çözeltisi içine tekrar konulup aynı prosedürle fotokatalitik etkisi incelenmiştir. Böylece her katalizör için 4 kullanım çalışılmıştır.

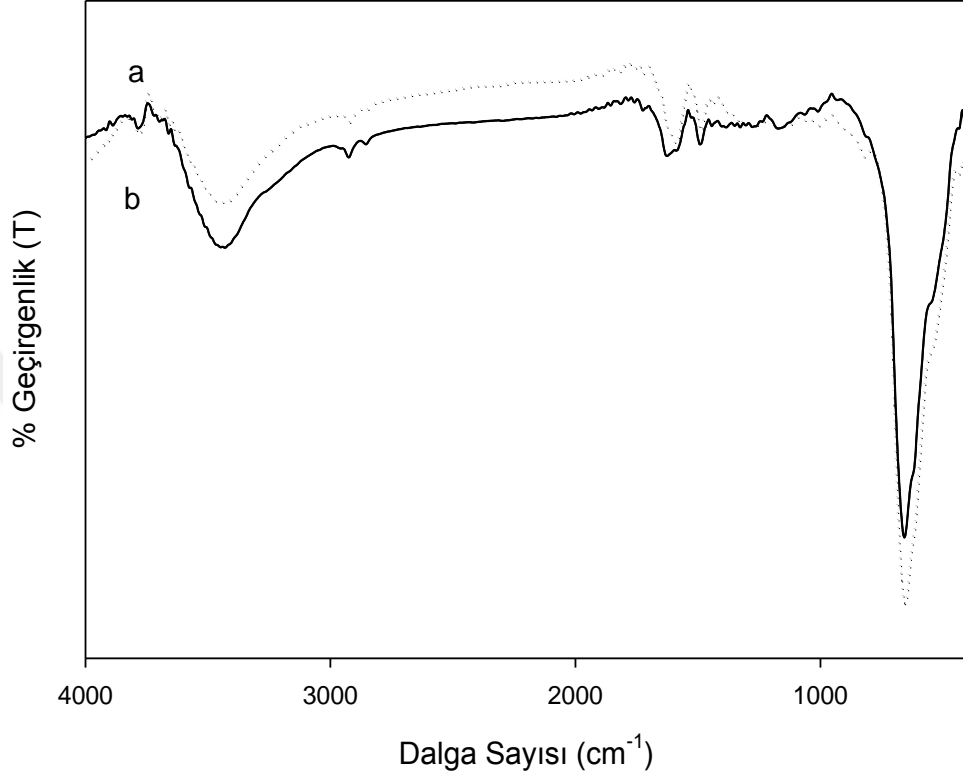


Şekil 3.36. Polimerizasyon ortamında SnO₂ varlığında sentezlenen PANI'nin fotokatalizör olarak kullanım sayısını belirlenmesine ait % bozunma-zaman grafiği

Şekil 3.36'dan görüldüğü gibi PANI(SnO₂)'nin fotokatalitik özelliği PANI'ya göre oldukça daha kararlıdır. Bu kararlılık polimer yapısında bulunan Sn veya SnO₂'den kaynaklanmaktadır.

Kullanım öncesi ve kullanım sonrası alınan FTIR spektrumları, polimer yapısında bir değişikliğin yani bozunmanın olmadığını göstermektedir (Şekil 3.37).

Fotokatalitik özellikte az da olsa bir azalma vardır. Bunu nedeni, yukarıda da belirtildiği gibi polimerin zamanla dopant madde kaybına uğraması olabilir.

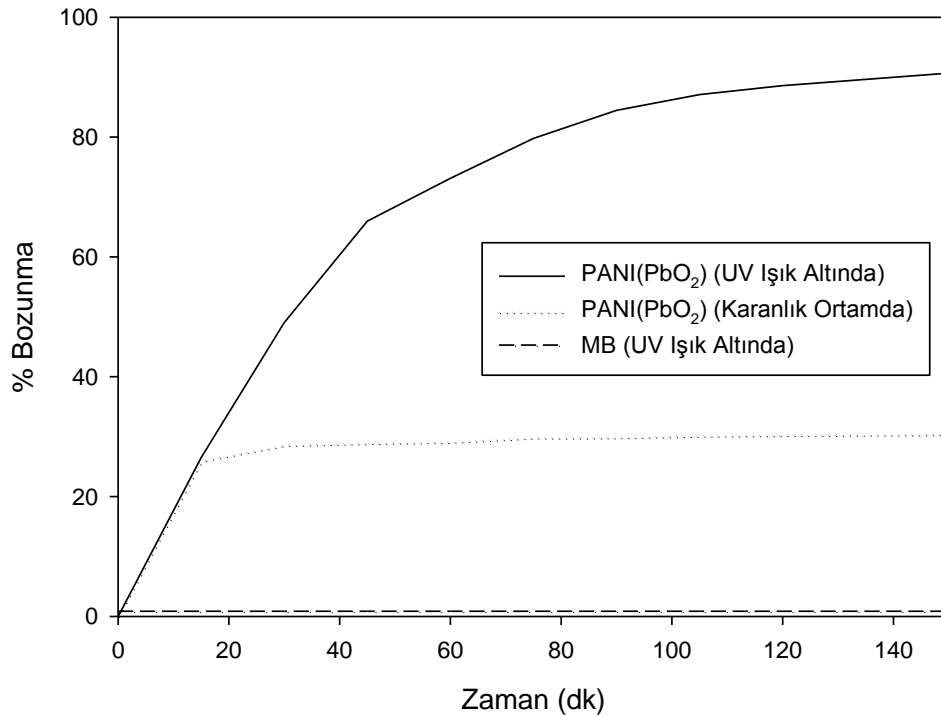


Şekil 3.37. Polimerizasyon ortamında SnO₂ varlığında PANI'nin kullanım öncesi (a) kullanım sonrası FTIR spektrumu (b)

3.2.5. Polimerizasyon Ortamında PbO₂ Varlığında PANI'nin Fotokatalitik Etkisinin İncelenmesi

Şekil 3.38 MB organik boyanın katalizör varlığında ışık kaynağı altında bozunma verimlerinin ışınma zamanına karşı olan değişimlerini göstermektedir. Katalizör/boya çiftine ışık kaynağının etkisinin incelenmesi için 3 farklı deney uygulanmıştır. Birinci deneyde boyaların katalizörsüz olarak UV ışık kaynağı altında bozunması incelenmiştir ve 150 dk sonunda %1'lik bir bozunma göstermiştir. Bu sonuca göre boyanın katalizörsüz ortamda fotoliz etkisi göstermediği anlaşılmaktadır. İkinci

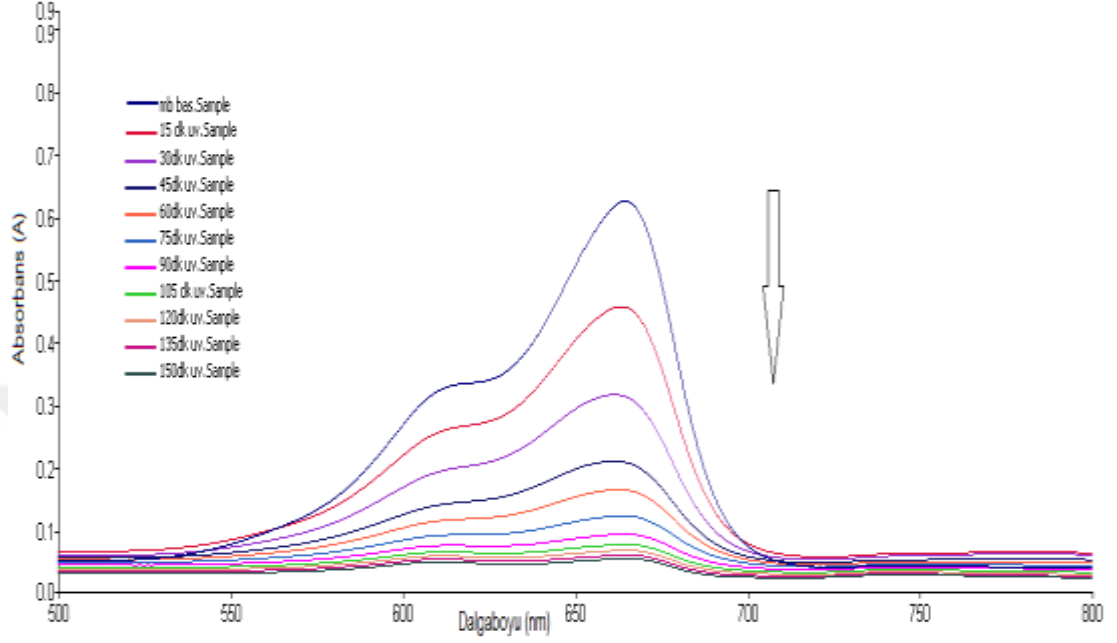
deneyde ise organik boya olan metilen mavisine polimerizasyon ortamında PbO_2 varlığında PANI katalizörü eklenip karanlıkta bekletilerek ışık kaynağının etkisi incelendi. PANI katalizörü ile %26 bozunma göstermiştir. Üçüncü deneyde ise metilen mavisinin polimerizasyon ortamında PbO_2 varlığında PANI katalizörü varlığında UV ışık altında fotoliz etkisi incelenmiştir. Bu üç deney karşılaştırıldığında katalizörlerin karanlık ortama göre UV ışık altında çok daha etkili olduğu gözlenmiştir.



Şekil 3.38. Polimerizasyon ortamında PbO_2 varlığında sentezlenen PANI/katalizör çiftinin UV ışığı altında, karanlıkta ve katalizörsüz ortamda ve UV ışığı altında MB boyasının bozunma hızı

MB'nin fotokatalitik giderimi polimerizasyon ortamında PbO_2 ile beraber PANI katalizörünün varlığında UV ışık kaynağı altında incelenmiştir. MB'nin polimerizasyon ortamında PbO_2 ile beraber PANI varlığında absorpsiyon

spektrumlarındaki değişimler Şekil 3.39’da gösterilmiştir. Boyaların absorpsiyon bandlarının şiddeti katalizör varlığında azalmıştır.

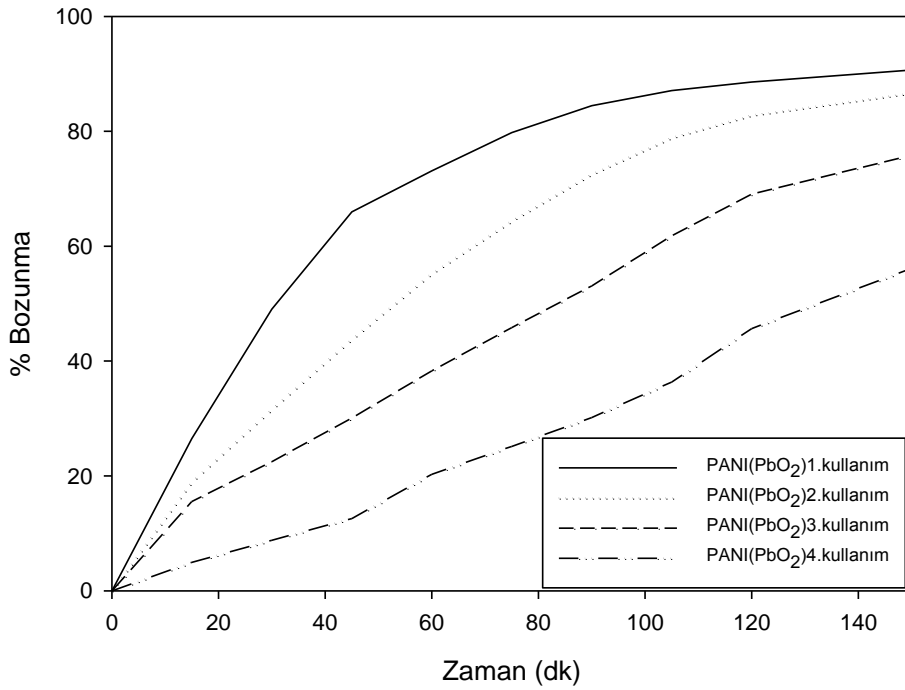


Şekil 3.39.Polimerizasyon ortamında PbO_2 varlığında sentezlenen PANI varlığında MB’nin UV-vis. absorpsiyon spektrumundaki değişimler

MB’nin fotokatalitik bozunumu (giderimi) polimerizasyon ortamında PbO_2 varlığında sentezlenen PANI katalizörünün varlığında UV ışık kaynağı altında incelenmiştir. MB’nin polimerizasyon ortamında PbO_2 varlığında sentezlenen PANI varlığında absorpsiyon spektrumlarındaki fotokatalitik değişimler Şekil 3.39’da gösterilmiştir. Bu şekilden de görüldüğü gibi, MB’ye ait absorpsiyon bantlarının şiddeti katalizör varlığında zamanla azalmaktadır.

Şekil 3.39’da da görüldüğü gibi MB’ye ait 640 nm ve 664 nm’de görülen karakteristik absorpsiyon bantları PANI(PbO_2) katalizörlüğünde 150 dakika sonunda tamamen kaybolmuştur. Bu durum, PANI(PbO_2) katalizörlüğünde MB boyasının % 100’e yakınının bozunduğunu göstermektedir.

PANI(PbO₂)'nin fotokatalizör olarak kaç kez kullanılabileceğini yani tekrarlanabilirliğini belirlemek için PANI(PbO₂)/katalizör çiftinin UV ışığı altında dört kez fotokatalitik etkisi incelenmiştir (Şekil 3.40). Bunun için PANI polimerinden 1,6 mg alınarak bunun üzerine 3 mL (1x10⁻⁵ M) MB sıvısından konularak bir karışım hazırlanmış ve bu karışımın absorbansı UV-vis. Spektroskopi yöntemiyle ölçülmüştür. Ölçümden sonra katalizör, boyadan santrifüj yardımıyla ayrılıp kurutulduktan sonra tekrar MB boya çözeltisi içine tekrar konulup aynı prosedürle fotokatalitik etkisi incelenmiştir. Böylece her katalizör için 4 kullanım çalışılmıştır.

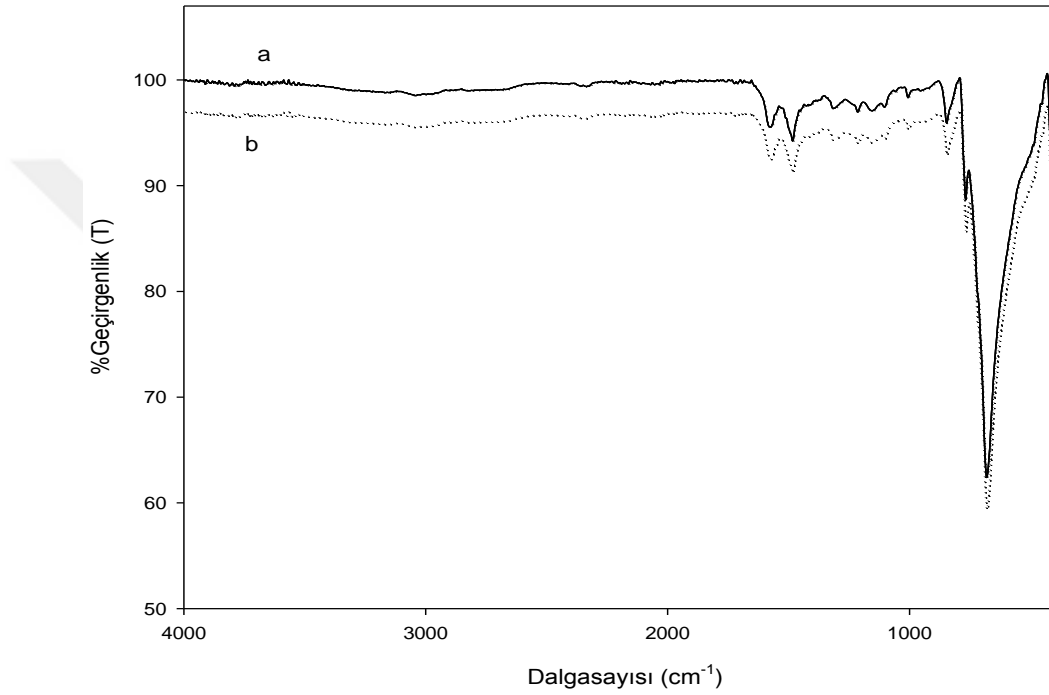


Şekil 3.40. Polimerizasyon ortamında PbO₂ varlığında sentezlenen PANI'nin fotokatalizör olarak kullanım sayısını belirlenmesine ait % bozunma-zaman grafiği

Şekil 3.40'tan görüldüğü gibi PANI(PbO₂)'nin fotokatalitik özelliği PANI'ya göre oldukça daha kararlıdır. Bu kararlılık polimer yapısında bulunan Pb veya PbO₂'den kaynaklanmaktadır.

Kullanım öncesi ve kullanım sonrası alınan FTIR spektrumları, polimer yapısında bir değişikliğin yani bozunmanın olmadığını göstermektedir (Şekil 3.41).

Fotokatalitik özellikte az da olsa bir azalma vardır. Bunu nedeni, yukarıda da belirtildiği gibi polimerin zamanla dopant madde kaybına uğraması olabilir.

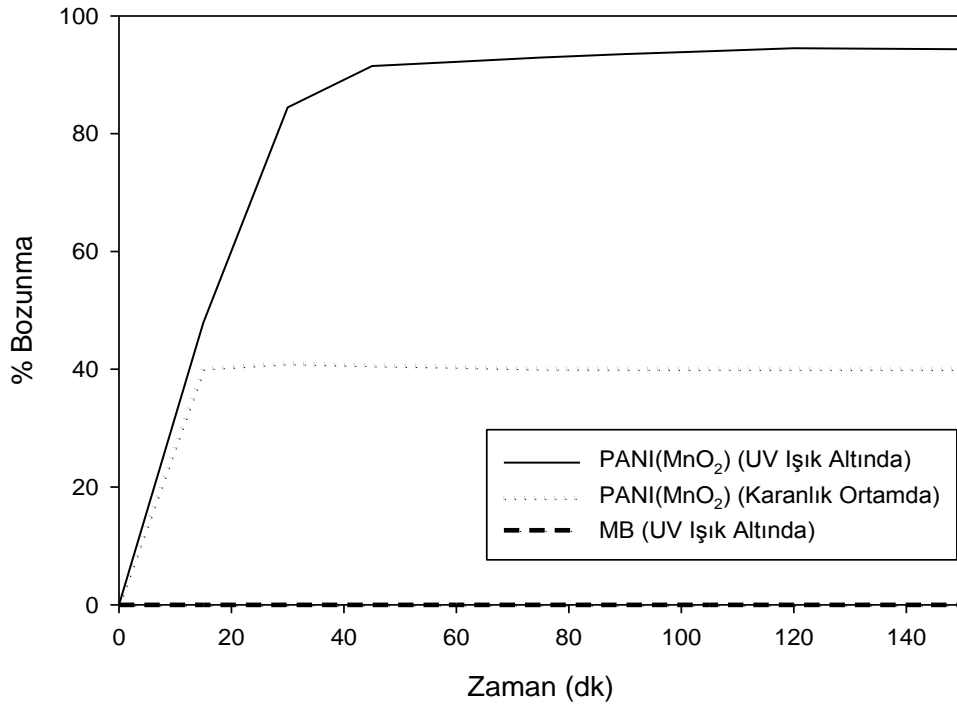


Şekil 3.41. Polimerizasyon ortamında PbO₂ varlığında PANI'nin kullanım öncesi (a) kullanım sonrası FTIR spektrumu (b)

3.2.6. Polimerizasyon Ortamında MnO₂ Varlığında PANI'nin Fotokatalitik Etkisinin İncelenmesi

Şekil 3.42 MB organik boyanın katalizör varlığında ışık kaynağı altında bozunma verimlerinin ışınma zamanına karşı olan değişimlerini göstermektedir. Katalizör/boya çiftine ışık kaynağının etkisinin incelenmesi için 3 farklı deney uygulanmıştır. Birinci deneyde boyaların katalizörsüz olarak UV ışık kaynağı altında bozunması

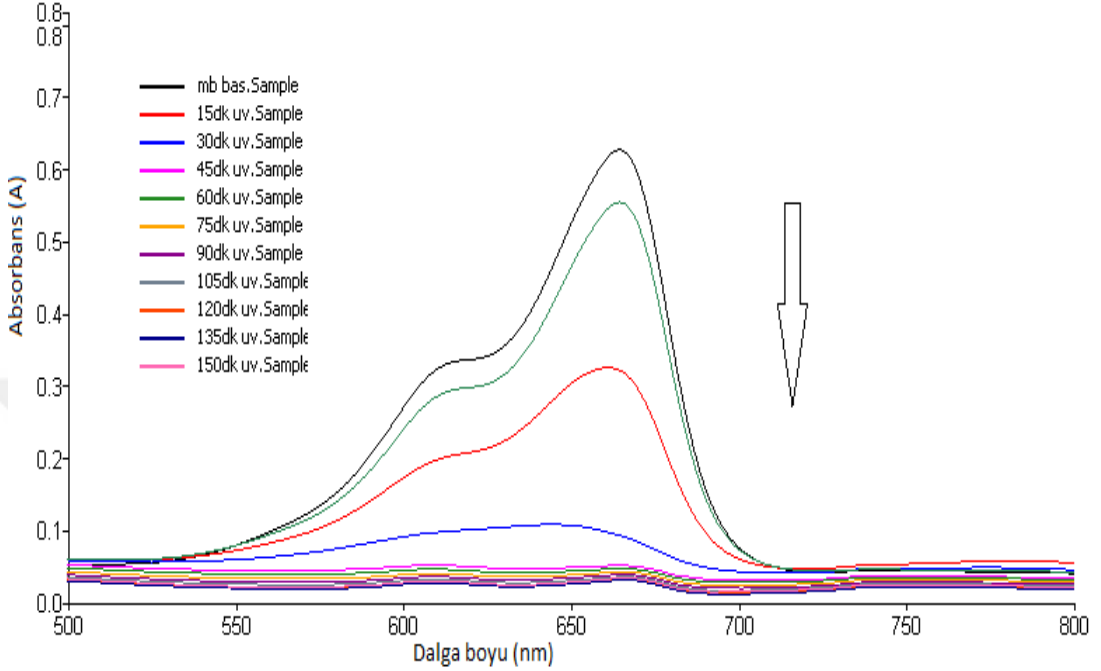
incelenmiştir ve 150dk sonunda %1'lik bir bozunma göstermiştir. Bu sonuca göre boyanın katalizörsüz ortamda fotoliz etkisi göstermediği anlaşılmaktadır. İkinci deneyde ise organik boya olan metilen mavisine polimerizasyon ortamında MnO_2 varlığında PANI katalizörü eklenip karanlıkta bekletilerek ışık kaynağının etkisi incelendi. PANI katalizörü ile %40 bozunma göstermiştir. Üçüncü deneyde ise metilen mavisinin polimerizasyon ortamında MnO_2 varlığında PANI katalizörü varlığında UV ışık altında fotoliz etkisi incelenmiştir. Bu üç deney karşılaştırıldığında katalizörlerin karanlık ortama göre UV ışık altında çok daha etkili olduğu gözlenmiştir.



Şekil 3.42. Polimerizasyon ortamında MnO_2 varlığında sentezlenen PANI/katalizör çiftinin UV ışığı altında, karanlıkta ve katalizörsüz ortamda ve UV ışığı altında MB boyasının bozunma hızı

MB'nin fotokatalitik giderimi polimerizasyon ortamında MnO_2 ile beraber PANI katalizörünün varlığında UV ışık kaynağı altında incelenmiştir. MB'nin polimerizasyon ortamında MnO_2 ile beraber PANI varlığında absorpsiyon

spektrumlarındaki değişimler Şekil 3.43'te gösterilmiştir. Boyaların absorpsiyon bandlarının şiddeti katalizör varlığında azalmıştır.

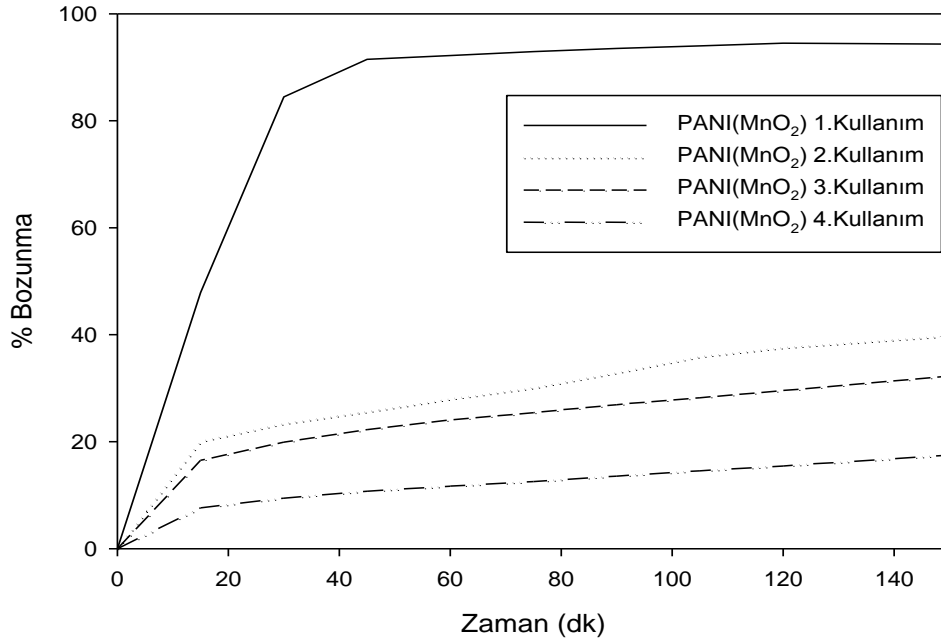


Şekil 3.43. Polimerizasyon ortamında MnO₂ varlığında sentezlenen PANI varlığında MB'nin UV-vis. absorpsiyon spektrumundaki değişimler

MB'nin fotokatalitik bozunumu (giderimi) polimerizasyon ortamında MnO₂ varlığında sentezlenen PANI katalizörünün varlığında UV ışık kaynağı altında incelenmiştir. MB'nin polimerizasyon ortamında MnO₂ varlığında sentezlenen PANI varlığında absorpsiyon spektrumlarındaki fotokatalitik değişimler Şekil 3.43'te gösterilmiştir. Bu şekilden de görüldüğü gibi, MB'ye ait absorpsiyon bantlarının şiddeti katalizör varlığında zamanla azalmaktadır.

Şekil 3.43'te de görüldüğü gibi MB'ye ait 640 nm ve 664 nm'de görülen karakteristik absorpsiyon bantları PANI(MnO₂) katalizörlüğünde 150 dakika sonunda tamamen kaybolmuştur. Bu durum, PANI(MnO₂) katalizörlüğünde MB boyasının % 100'e yakınının bozunduğunu göstermektedir.

PANI(MnO₂)'nin fotokatalizör olarak kaç kez kullanılabilirliğini yani tekrarlanabilirliğini belirlemek için PANI(MnO₂)/katalizör çiftinin UV ışığı altında dört kez fotokatalitik etkisi incelenmiştir (Şekil 3.44). Bunun için PANI polimerinden 1,6 mg alınarak bunun üzerine 3 mL (1x10⁻⁵ M) MB sıvısından konularak bir karışım hazırlanmış ve bu karışımın absorbanansı UV-vis. Spektroskopi yöntemiyle ölçülmüştür. Ölçümden sonra katalizör, boyadan santrifüj yardımıyla ayrılıp kurutulduktan sonra tekrar MB boya çözeltisi içine tekrar konulup aynı prosedürle fotokatalitik etkisi incelenmiştir. Böylece her katalizör için 4 kullanım çalışılmıştır.

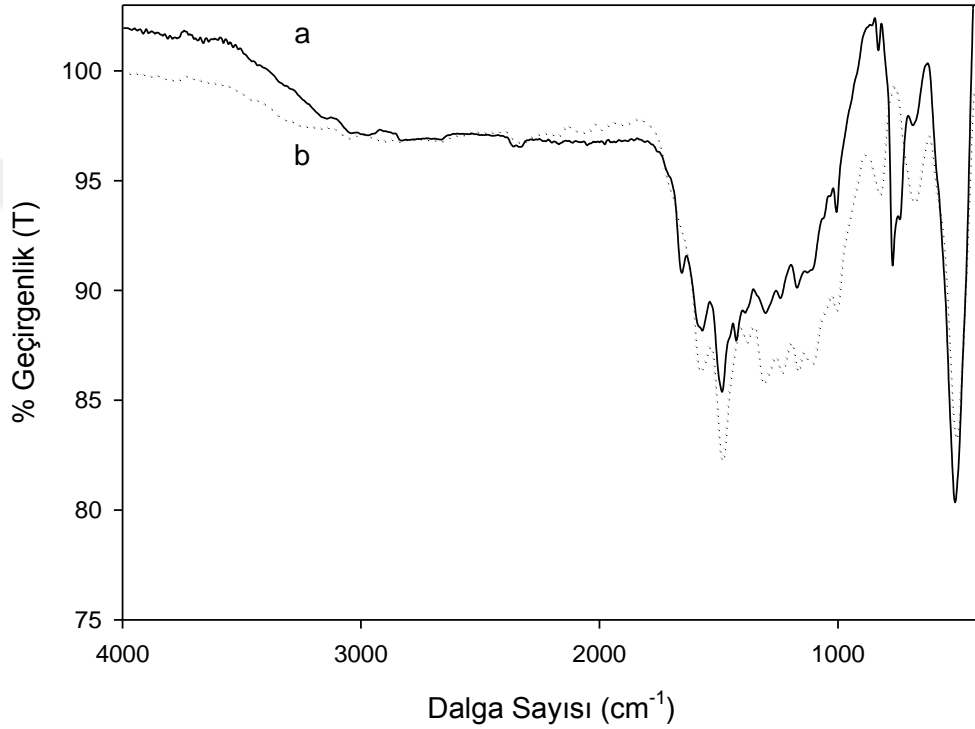


Şekil 3.44. Polimerizasyon ortamında MnO₂ varlığında sentezlenen PANI'nin fotokatalizör olarak kullanım sayısını belirlenmesine ait % bozunma-zaman grafiği

Şekil 3.44'ten görüldüğü gibi PANI(MnO₂)'nin fotokatalitik özelliği PANI'ya göre oldukça daha karardır. Bu kararlılık polimer yapısında bulunan Mn veya MnO₂'den kaynaklanmaktadır.

Kullanım öncesi ve kullanım sonrası alınan FTIR spektrumları, polimer yapısında bir değişikliğin yani bozunmanın olmadığını göstermektedir (Şekil 3.45).

Fotokatalitik özellikte az da olsa bir azalma vardır. Bunu nedeni, yukarıda da belirtildiği gibi polimerin zamanla dopant madde kaybına uğraması olabilir.

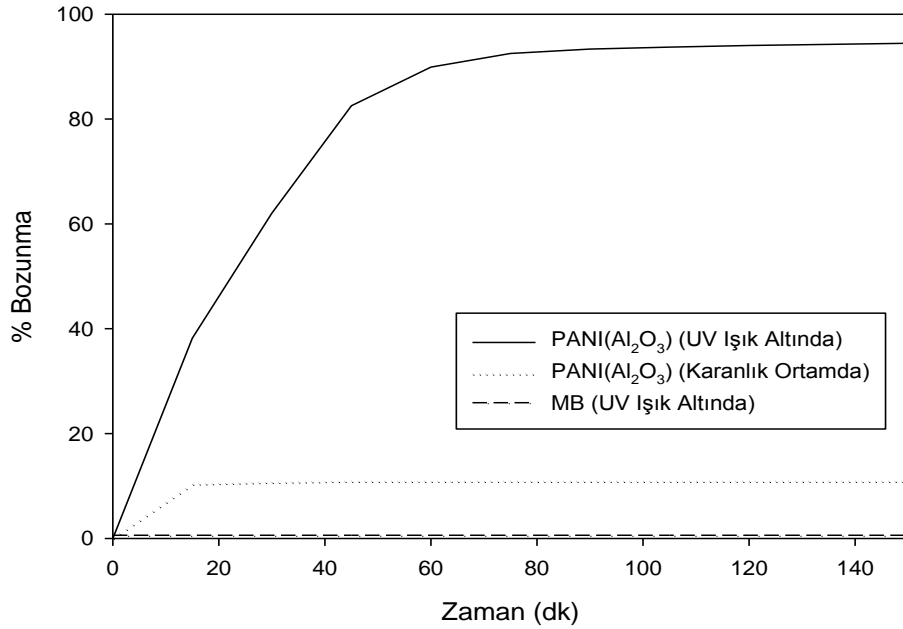


Şekil 3.45. Polimerizasyon ortamında MnO₂ varlığında PANI'nin kullanım öncesi (a) kullanım sonrası FTIR spektrumu (b)

3.2.7. Polimerizasyon Ortamında Al₂O₃ Varlığında Polianilin (PANI)'nin Fotokatalitik Etkisinin İncelenmesi

Şekil 3.46 MB organik boyanın katalizör varlığında ışık kaynağı altında bozunma verimlerinin ışığa zamanına karşı olan değişimlerini göstermektedir. Katalizör/boya çiftine ışık kaynağının etkisinin incelenmesi için 3 farklı deney uygulanmıştır.

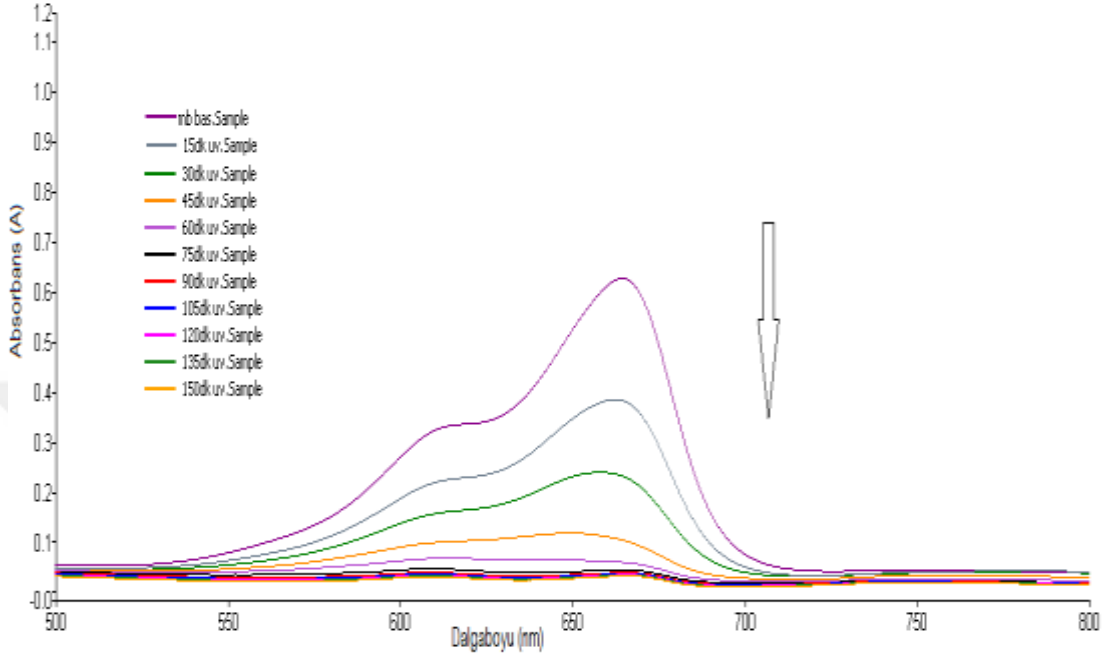
Birinci deneyde boyaların katalizörsüz olarak UV ışık kaynağı altında bozunması incelenmiştir ve 150dk sonunda %1'lik bir bozunma göstermiştir. Bu sonuca göre boyanın katalizörsüz ortamda fotoliz etkisi göstermediği anlaşılmaktadır. İkinci deneyde ise organik boya olan metilen mavisine polimerizasyon ortamında Al_2O_3 varlığında PANI katalizörü eklenip karanlıkta bekletilerek ışık kaynağının etkisi incelendi. PANI katalizörü ile %10 bozunma göstermiştir. Üçüncü deneyde ise metilen mavisinin polimerizasyon ortamında Al_2O_3 varlığında PANI katalizörü varlığında UV ışık altında fotoliz etkisi incelenmiştir. Bu üç deney karşılaştırıldığında katalizörlerin karanlık ortama göre UV ışık altında çok daha etkili olduğu gözlenmiştir.



Şekil 3.46. Polimerizasyon ortamında Al_2O_3 varlığında sentezlenen PANI/katalizör çiftinin UV ışığı altında, karanlıkta ve katalizörsüz ortamda ve UV ışığı altında MB boyasının bozunma hızı

MB'nin fotokatalitik giderimi polimerizasyon ortamında Al_2O_3 ile beraber PANI katalizörünün varlığında UV ışık kaynağı altında incelenmiştir. MB'nin polimerizasyon ortamında Al_2O_3 ile beraber PANI varlığında absorpsiyon

spektrumlarındaki değişimler Şekil 3.47’de gösterilmiştir. Boyaların absorpsiyon bandlarının şiddeti katalizör varlığında azalmıştır.

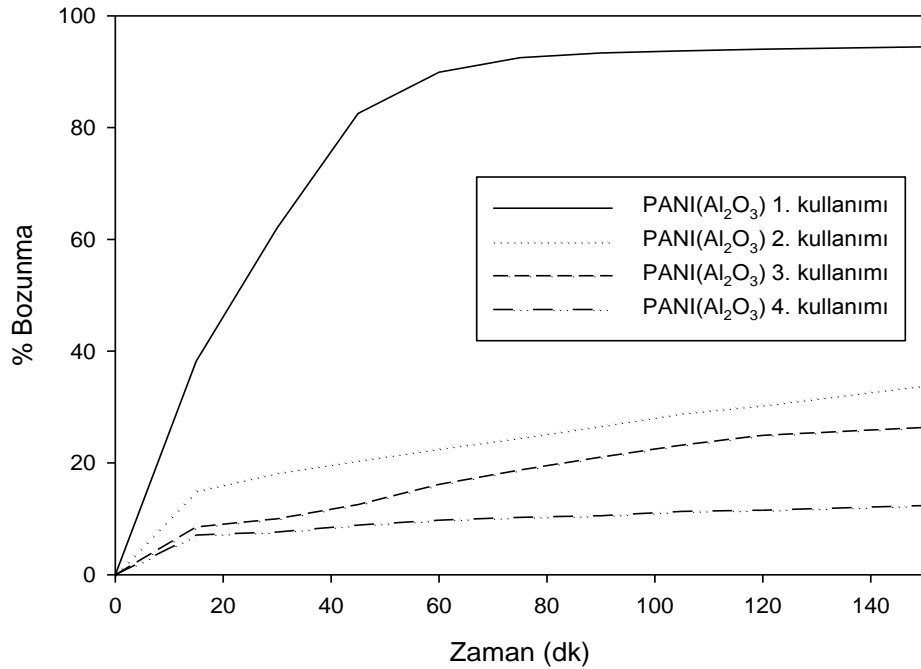


Şekil 3.47. Polimerizasyon ortamında Al₂O₃ varlığında sentezlenen PANI varlığında MB’nin UV-vis. absorpsiyon spektrumundaki değişimler

MB’nin fotokatalitik bozunumu (giderimi) polimerizasyon ortamında Al₂O₃ varlığında sentezlenen PANI katalizörünün varlığında UV ışık kaynağı altında incelenmiştir. MB’nin polimerizasyon ortamında Al₂O₃ varlığında sentezlenen PANI varlığında absorpsiyon spektrumlarındaki fotokatalitik değişimler Şekil 3.47’de gösterilmiştir. Bu şekilden de görüldüğü gibi, MB’ye ait absorpsiyon bantlarının şiddeti katalizör varlığında zamanla azalmaktadır.

Şekil 3.47’de de görüldüğü gibi MB’ye ait 640 nm ve 664 nm’de görülen karakteristik absorpsiyon bantları PANI(Al₂O₃) katalizörlüğünde 150 dakika sonunda tamamen kaybolmuştur. Bu durum, PANI(Al₂O₃) katalizörlüğünde MB boyasının % 100’e yakınının bozunduğunu göstermektedir.

PANI(Al_2O_3)'nin fotokatalizör olarak kaç kez kullanılabileceğini yani tekrarlanabilirliğini belirlemek için PANI(Al_2O_3)/katalizör çiftinin UV ışığı altında dört kez fotokatalitik etkisi incelenmiştir (Şekil 3.48). Bunun için PANI polimerinden 1,6 mg alınarak bunun üzerine 3 mL (1×10^{-5} M) MB sıvısından konularak bir karışım hazırlanmış ve bu karışımın absorbansı UV-vis. Spektroskopi yöntemiyle ölçülmüştür. Ölçümden sonra katalizör, boyadan santrifüj yardımıyla ayrılıp kurutulduktan sonra tekrar MB boya çözeltisi içine tekrar konulup aynı prosedürle fotokatalitik etkisi incelenmiştir. Böylece her katalizör için 4 kullanım çalışılmıştır.

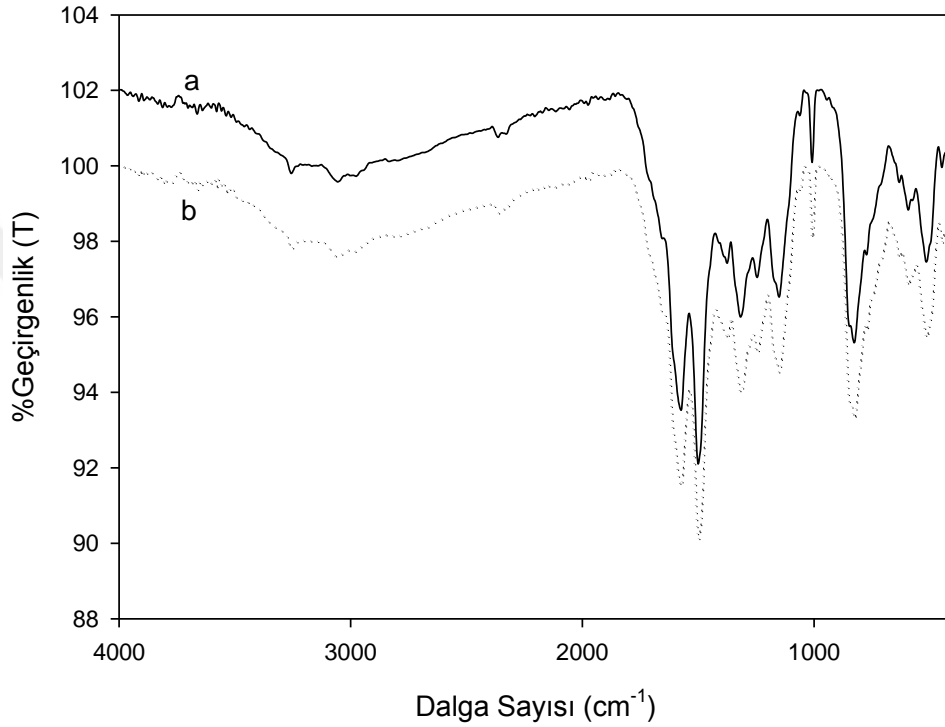


Şekil 3.48: Polimerizasyon ortamında Al_2O_3 varlığında sentezlenen PANI'nin fotokatalizör olarak kullanım sayısını belirlenmesine ait % bozunma-zaman grafiği

Şekil 3.48'den görüldüğü gibi PANI(Al_2O_3)'nin fotokatalitik özelliği PANI'ya göre oldukça daha kararlıdır. Bu kararlılık polimer yapısında bulunan Al veya Al_2O_3 'den kaynaklanmaktadır.

Kullanım öncesi ve kullanım sonrası alınan FTIR spektrumları, polimer yapısında bir değişikliğin yani bozunmanın olmadığını göstermektedir (Şekil 3.49).

Fotokatalitik özellikte az da olsa bir azalma vardır. Bunu nedeni, yukarıda da belirtildiği gibi polimerin zamanla dopant madde kaybına uğraması olabilir.



Şekil 3.49. Polimerizasyon ortamında Al₂O₃ varlığında PANI'nin kullanım öncesi (a) kullanım sonrası FTIR spektrumu (b)

Elde edilen bu sonuçlara göre metal oksitli ve metal oksitsiz ortamlarda sentezlenen PANI polimerlerinin fotokatalitik sonuçlarını şöyle özetleyebiliriz.

- a- Metal oksitler fotokatalitik özellik üzerine etki etmektedirler.
- b- Metal oksitlerin fotokatalitik etki göstermeleri için, mutlaka yarı-iletken özelliğe sahip olmaları gerekiyor.
- c- Yarı iletken metal oksitlerin yasak enerji (band gap) aralıkları 4 eV 'dan daha düşük olmalıdır. Yüksek enerji aralıklarına sahip metal oksitler UV ışını ile

yarı iletken özellik kazanamadıkları için fotokatalitik etki göstermemektedirler.

- d- Metal oksitlerin fotokatalitik özellikleri PANI polimerine de yansımaktadır.
- e- PANI polimerinin fotokatalitik etkisi, tamamen polimerin katılanma dercesine bağlıdır. Bilindiği gibi katılanmış polimer ile katılanmamış polimerlerin band gap enerji aralıkları birbirinden oldukça farklıdır. Katılanmış polimerler düşük band gap enerji aralıklarına sahip oldukları için iletken özellik göstermektedirler ve aynı zamanda da fotokatalitik özelliğe sahip olmaktadır. Katılanmamış polimerler ise yalıtkan olduklarından fotokatalitik özelliğe sahip değildirler.
- f- Metal oksitli ortamlarda sentezlenen PANI'nin, metal oksitlerin ve metal oksitsiz ortamlarda sentezlenen PANI'lerin fotokatalitik etkileri Tablo 3.9'da verilmiştir. Metal oksitli ortamlarda sentezlenen PANI'nin fotokatalitik etkisi; metal oksit ve metal oksitsiz ortamlarda sentezlenen PANI'nin fotokatalitik etkisinden daha iyidir.

Çizelge 3.9. Metal oksitli ortamlarda sentezlenen PANI'nin, metal oksitlerin ve metal oksitsiz ortamlarda sentezlenen PANI'lerin fotokatalitik etkileri

% Bozunma	PANI	PANI-ZnO	PANI-TiO ₂	PANI-SnO ₂	PANI-MnO ₂	PANI-PbO ₂	PANI-Al ₂ O ₃
I.	98	98	95	94	94	90	94
II.	64	97	92	45	40	86	34
III.	39	93	90	44	32	75	26
IV.	27	90	87	33	18	56	12

Çizelge 3.9. (Devam)

	ZnO	TiO₂	SnO₂	MnO₂	PbO₂	Al₂O₃
% Bozunma	95	82	47	6,90	20	8,75



4. SONUÇ

Yapılan tez çalışmasında öncelikle metal oksitsiz ortamda anilin ve metal oksit varlığında anilin monomerlerinden iletken polimer sentezi ve karakterizasyonu gerçekleştirildi.

Karakterizasyon UV/VIS spektrofotometresi, FourProbe, FTIR,SEM, EDAX, XRD ile yapıldı. Sonra bu hazırlanan polimerin metilen mavisi üzerine fotokatalitik etkileri incelendi.

Elde edilen polimerlerle yapılan fotokatalitik işlemler sonucunda bozunma yüzdeleri sırasıyla PANI (%98), PANI(TiO₂) (%95), PANI(ZnO) (%98), PANI(SnO₂) (%94), PANI(MnO₂) (%94), PANI(PbO₂) (%90), PANI(Al₂O₃) (% 94) olarak belirlendi.

Dört kullanım sonrası fotokatalitikbozunma yüzdeleri ise PANI (%27), PANI(TiO₂) (%87), PANI(ZnO) (%90), PANI(SnO₂) (%44), PANI(MnO₂) (%32), PANI(PbO₂) (%75), PANI(Al₂O₃) (% 26) olarak belirlendi.

Kullanım öncesi ve kullanım sonrası alınan FTIR spektrumları polimer yapısında bir değişikliğin yani bozunmanın olmadığını gösterdi. Polimer bozunmadığına göre fotokatalitik özellikteki azalmanın sebebi, katkılanmış olarak sentezlenen polimerin zamanla dopant madde kaybına uğraması olabilir.

Bu veriler ışığında bakıldığında metal oksit varlığında sentezlenen polianilininfotokatalizör olarak sulardaki kirleticilerin gideriminde, toksik organik kirleticelerin gideriminde kullanılabilir.

KAYNAKLAR

- [1] Vala M. T.,Silbey R., Rice S.A., Jortner H., J. Chem. Phys., 41, 2846, 1964.
- [2] R. TAŞ, Periyodik Asit ile PolianilinNanopartiküllerin Sentezi ve Karakterizasyonu.Yüksek Lisans Tezi, Gaziosmanpaşa Üniversitesi.Tokat, 2010.
- [3] Malmonge, L.F.,Lopes G.A., Langiano, S.C., Malmonge, J.A., Cordeiro, J.M.M. Mattoso, L.H.C.,A New RouteToObtainPvdf/PaniConductingBlends, EuropeenPolymerJournal, 42, 3108-3113, 2006.
- [4] Ersoy, H., Y., Kompozit Malzeme, 3-11. İstanbul, 2001.
- [5] E. Çetin, Anilin ve Poi(etilen teraftalat) kullanarak Kimyasal Polimerizasyon Yöntemi ile İletken Kompozit Lif Hazırlanması ve Karakterizasyonu. Yüksek Lisans Tezi.Ankara Üniversitesi, Ankara, 2007.
- [6] Hofmann, P., ‘‘Solid StatePhysics.’’ Wiley-VchVerlagGmbH&Co. KGaA, 224 page, Weinheim, 2008.
- [7] Sağlam, M., Ateş, A., Yarıiletken Fiziğine Giriş. Aktif Yayınevi, 322s, Erzurum, 2007.
- [8] Saçak, M., Polimer Kimyası. Gazi Kitapevi, 344-525 s., Ankara, 2002.
- [9] Huheey, E.J.,ValenzBandTheory. InorganicChemistry, 737p., New York, 1972.
- [10] Cowie, J.M.G.,Polymers: ChemistryandPhysics of Modern Materials, Second Edition. 411-418, USA, 1991.

- [11] Cao, Y., Andreatta, A., Heeger, A.J. and Smith, P., Influence of chemical polymerization on the properties of polyaniline, *Polymer*, 30, 2305-2311, 1989.
- [12] Funt, B. L. and Blain, T.J., Electrochemical Polymerization of Aniline. *J. Polymer Science*, 9; 115, 1971.
- [13] Genies, w. M., Bıdan, G., Dıaz, A., *J. Electroanal. Chem*, 149, 101., 1983.
- [14] Hariharan, R., Wei, Y. and Patel, S. A., *Macromolecules* 23, 757-760, 1990.
- [15] Mac Diarmid, A.G., Chiang, J.C., Richter, A.F. and Epstein, J. Polyaniline: A New Concept in Conducting Polymers. *Synthetic Metals*, 18; 285-290, 1987.
- [16] N. Toptaş, Anilin ve Poliakrilonitril Kullanarak Kimyasal Polimerizasyon Yöntemi ile İletken Kompozit Lif Hazırlanması. Yüksek Lisans Tezi. Ankara Üniversitesi, Ankara, 2006.
- [17] Yiğitsoy, B., Varis, S., Tanyeli, C., Akhmedov, I.M, Toppare, L., Electrochromic Properties of a novel low band gap conductive copolymer, *Electrochimica Acta*, 52p, 6561-6568, 2007.
- [18] Kobayashi K.L.I., Daimon H., and Murata Y., *Physical Review Letters.*, 52, 1569, 1984.
- [19] Michael S., Freund and Bhavana Deore, *Self-Doped Conducting Polymers*, 22, 2007.
- [20] Fritzsche. J. *And Prakt, J., Chemistry*, 20, 453, 1840.
- [21] Michael S., Freund and Bhavana Deore, , *Self-Doped Conducting Polymers*, 133, 2007.
- [22] Tiselius, A., Hjerten, S., Levin, O., Protein chromatography on calcium

phosphatecolumns, Arch. Biochem. Biophys., 65, 156-163, 1956.

- [23] Fujishima, A., Honda, K., Electrochemicalphotolysis of water at a semiconductor, Nature, 238, 37-38, 1972.
- [24] Tsuru, S.,Shinomiya, N., Katsura, Y., Uwabe, Y., Noritake, M., Rokutanda, M.,Adsorptionandpreparation of humanvirusesusinghydroxyapatitecolumn, Bio-Med. Mater. Eng., 1, 143-147, 1991.
- [25] Fujishima, A. Rao, T.N.,Tryk, D.A., Titaniumdioxidephotocatalysis, J. Photochem. Photobiol. C, 1, 1-21, 2000.
- [26] Kathiryelu, S., D. Souza, L., Dhurai, B., ‘Nanotechnology Applications İn Textiles’, IndianJournal Of ScienceAndTechnology, 1, 5, 2-9, 2008.
- [27] Temirel, A., Palamutçu S., ‘Tekstil Yüzeylerinde Fotokatalitik Etki İle Kendi Kendini Temizleme’, Tekstil Teknolojileri Elektronik Dergisi, 5, 2, 35-50, 2011.
- [28] Parkin, I. P.,Palgrave, R. G., ‘SelfCleaningCoatings’, Journal Of Materials Chemistry, 15, 1689-1695, 2004.
- [29] Tamirci M.,Fotokatalizör ve uygulama alanları, Standart Ekonomik ve Teknik Dergi, Mayıs 2003.
- [30] Mori, K., Photo-FunctionalizedMaterials Using Nanoparticles: Photocatalysis, J. Soc. PowderTechnology, Japan, 41, 750-756, 2004.
- [31] Qi, K.,Xin, J.H., Daoud, W.A., Mak, C. L., Functionalizing Polyester Fiber with a Self-CleaningProperty Using Anatase TiO₂andLow-TemperaturePlasmaTreatment, International Journal of AppliedCeramicTechnology, 4, 6, 554-563, 2007.
- [32] Kathiryelu, S.,D’Souza, L., Dhurai, B., Nanotechnology Applications in

- Textiles, *Indian Journal of Science and Technology*, 1,5, 1-10, 2008.
- [33] Malik, T., Nogja, S., Goyal, P., Self-Cleaning Textile an overview, 2010.
- [34] Liedekerke, M. D., 'Zinc Oxide: Pigments, Inorganic, 1' *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Weinheim, 2006.
- [35] Mori, K., Photo-Functionalized Materials Using Nanoparticles: Photocatalysis, *J. Soc. Powder Technology, Japan*, 41, 754, 2004.
- [36] Tang, Y., Synthesis and characterization of tin oxide for thin film gas sensor applications. PhD thesis, Department of materials Science and Engineering, Case Western Reserve University, USA, 2004.
- [37] Reidies, Arno H., Manganese Compounds, *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Weinheim: Wiley-VCH, pp. 495-542, 2002.
- [38] Can, M., Uzun, S., Pekmez, N., Chemical Polymerization of Aniline Using Periodic Acid In Acetonitrile. *Synthetic Metals*, 159, 1486-1490, 2009.
- [39] I. Levin, T. Gemming, and D. G. Brandon, "Some Metastable Phases and Transient Stages of Transformation in Alumina" *Phys. Status Solid*, 166, 198-217, 1998.
- [40] Broutman, L. J., Krock, R. H., 'Modern Composite Materials', Addison Wesley Publishing Company, Reading, Massachusetts.
- [41] Jones, M., J., 'Mechanics of Composite Materials', Scripta Book Company, Washington D.C., McGraw-Hill Book Company New York
- [42] J. Stejskal, A. Riede, M. Halmstedt, I. Sapurina, In-situ Polymerized Polyaniline films, 4. Film Formation in Dispersion Polymerization of Aniline *J. Of Colloid and Interface Science*, 2002.