



**T.C.
KAHRAMANMARAŞ SÜTÇÜ İMAM ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİMYA ANA BİLİM DALI**

**POLİANİLİN/SİLİSYUM DİOKSİT KOMPOZİT MADDESİNİN
SENTEZİ, KARAKTERİZASYONU VE İLETKEN FİLM YAPIMI**

BELGİN ERKAN

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**KAHRAMANMARAŞ
Mayıs-2008**



**KAHRAMANMARAŞ SÜTÇÜ İMAM ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİMYA ANABİLİM DALI**

**POLİANİLİN/SİLİSYUM DİOKSİT KOMPOZİT MADDESİNİN
SENTEZİ, KARAKTERİZASYONU VE İLETKEN FİLM YAPIMI**

BELGİN ERKAN

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**KAHRAMANMARAŞ
MAYIS 2008**

Mayıs-2008

**T.C.
KAHRAMANMARAŞ SÜTÇÜ İMAM ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİMYA ANABİLİM DALI**

**POLİANİLİN/SİLİSYUM DİOKSİT KOMPOZİT MADDESİNİN
SENTEZİ, KARAKTERİZASYONU VE
İLETKEN FİLM YAPIMI**

BELGİN ERKAN

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Kod No:

**Bu Tez 28/05/2008 Tarihinde Aşağıdaki Jüri Üyeleri Tarafından
Oy Birliği ile Kabul Edilmiştir**

**Yrd. Doç. Dr.
Hüseyin ZENGİN
DANIŞMAN**

**Prof. Dr.
Mehmet TÜMER
ÜYE**

**Doç. Dr.
Ümit ALVER
ÜYE**

Yukarıdaki imzaların adı geçen öğretim üyelerine ait olduğunu onaylarım.

**Prof. Dr. Süleyman TOLUN
Enstitü Müdürü**

Proje No:

**Not: Bu tezde kullanılan özgün ve başka kaynaktan yapılan bildirişlerin, çizelge, şekil ve fotoğrafların
kaynak gösterilmeden kullanımı, 5846 sayılı Fikir ve Sanat Eserleri Kanunundaki hükümlere tabidir.**

T.C.
KAHRAMANMARAŞ SÜTÇÜ İMAM ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİMYA BÖLÜMÜ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

ÖZET

**POLİANİLİN/SİLİSYUM DİOKSİT KOMPOZİT MADDESİNİN
SENTEZİ, KARAKTERİZASYONU**

BELGİN ERKAN

Danışman: Yrd. Doç. Dr. Hüseyin ZENGİN

Yıl: 2008, Sayfa:

Jüri : Yrd. Doç. Dr. Hüseyin ZENGİN

Prof. Dr. Mehmet TÜMER

Doç. Dr. Ümit ALVER

Bu çalışmada asit ve bazların silisyum dioksit partikülleri yüzeyindeki adsorpsiyonları çalışılmış ve bazı termodinamik parametreler değerlendirilmiştir. Adsorpsiyon sonuçlarına göre silisyum dioksit partiküllerinin yüzeyinin bazlara karşı daha istekli bir etkileşime sahip oldukları ve en fazla madde adsorpsiyonunun NaOH ile olduğu bulunmuştur. Bu çalışmanın ikinci aşamasında ise kendiliğinden iletken olan polimer polianilinin sentezini, optimize olmuş proses koşullarını kullanarak polianilin/silisyum dioksit (PANI/SiO₂) kompozitleri *in-situ* polimerizasyon ve *ex-situ* çözelti karışımı yöntemleriyle üretilmiştir. PANI/SiO₂ kompozit filmleri damlatma ve döndürerek-kaplama metotlarıyla hazırlanmıştır. HCl asit ile doyurulmuş PANI film ve PANI/SiO₂ kompozit filmlerin elektriksel iletkenliği ölçülmüştür. Kompozit filmlerin elektriksel iletkenliğinin saf polianilinin elektriksel iletkenliğine göre daha fazla olduğu gözlenmiştir. PANI ve PANI/SiO₂ kompozitlerinin karakterizasyonu UV-Vis, FT-IR ve FL gibi spektroskopik yöntemlerle ayrıca incelenmiştir. SiO₂ partikülleri eklenmesiyle SiO₂'lerin klor iyonlarıyla yarışmada olduğu PANI/SiO₂ kompozitlerinin iletkenliklerindeki artışın kısmen SiO₂'lerin doyurma veya safsızlık etkisiyle olduğu anlaşılmıştır. Partiküllerin ve filmlerin morfolojileri bir taramalı elektron mikroskobu (SEM) kullanılarak incelenmiştir. SEM ölçümleri, SiO₂'lerin kompozit film içinde homojen olarak dağıldığını ve iyi izole olduklarını göstermiştir.

Anahtar kelimeler: Polianilin, Silisyum dioksit, İletken polimer kompozit, Adsorpsiyon, Morfoloji

T.C.
UNIVERSITY OF KAHRAMANMARAS SUTCU IMAM
INSTITUTE OF NATURAL AND APPLIED SCIENCES
DEPARTMENT OF CHEMISTRY

MSc THESIS

ABSTRACT

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF POLYANILINE/ SILICON DIOXIDE COMPOZITES AND PREPARATION OF CONDUCTIVE FILMS

BELGİN ERKAN

Supervisor: Assist. Prof. Dr. Hüseyin ZENGİN

Year : 2008, Page :

Committee : Assist. Prof. Dr. Hüseyin ZENGİN

Prof. Dr. Mehmet TÜMER

Assoc. Prof. Dr. Ümit ALVER

In this study, the adsorptions of acids and bases on the surface of silicon dioxides particules were studied and some thermodynamic parameters were evaluated. According to the adsorption results, the silicon dioxide surfaces possessed effective interactions and the most adsorption capacity was found out with NaOH. The second part of this study aimed to synthesize the inherently conductive polymer polyaniline using an optimized process to prepare polyaniline/silicon dioxide (PANI/SiO₂) composites by *in-situ* polymerization and *ex-situ* solution mixing. PANI/SiO₂ composite films were prepared by drop by drop and spin coating methods. The electrical conductivities of hydrochloride acid doped PANI film and PANI/SiO₂ composite films were measured. The composite films exhibited increase in electrical conductivity over neat PANI. PANI and PANI/SiO₂ composites were also investigated by spectroscopic methods including UV-Vis, FT-IR and FL. The increase of conductivity of PANI/SiO₂ composite may be partially due to the doping or impurity effect of SiO₂ where the SiO₂ compete with chloride ions. The morphology of particles and films were examined by a scanning electron microscope (SEM). SEM measurements indicated that the SiO₂ were well dispersed and isolated in composite films.

Keywords: Polyaniline, Silicon dioxide, Conducting polymer composite, Adsorption, Morphology

İÇİNDEKİLER

	SAYFA
İÇİNDEKİLER.....	I
ÖZET.	IV
ABSTRACT.....	V
ÖNSÖZ.....	VI
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	VII
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	VIII
SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ	XII
1.GİRİŞ.....	1
1.1. Çalışmanın Kapsam ve İçeriği.....	1
1.2. Polimer, Dolgu Maddeleri ve Kompozitler.....	2
1.3. Adsorpsiyon.....	4
1.3.1. Freundlich Denklemi	7
1.3.2. Langmuir Denklemi.....	7
1.3.3. Adsorbentin Özel Yüzeyalanının Tayini.....	8
1.3.4. Adsorpsiyon Mekanizmaları.....	9
1.3.5. Fiziksel Adsorpsiyon (van der Waals Adsorpsiyonu)	9
1.3.6. Kimyasal Adsorpsiyon (Kemisorpsiyon)	10
1.3.7. İyonik Adsorpsiyon.....	11
1.3.8. Elektrostatik Adsorpsiyon.....	12
1.3.9. Adsorbantın Geri Kazanılması.....	12
1.3.10. Adsorpsiyonu Etkileyen Faktörler.....	12
1.4. Absorbans , Floresans ve Fosforesans İçin Temel Bilgiler.....	13
1.4.1. Uyarılmış Halin Oluşumu (Populasyon)	13
1.4.2. Işığın Partikül Doğası ve Spektroskopi.....	14
1.5. Elektron Orbitalleri ve Moleküler Bağları.....	16
1.6. Moleküler Absorpsiyon.....	16
1.6.1. Enerji Basamaklarının Gözden Geçirilmesi.....	16
1.7. Kromoforlar.....	17
1.7.1. Konjuge Bağ Sistemleri.....	18
1.7.2. Oksokromlar.....	18
2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR.....	19
2.1. Konjuge Polimerler (İletken Polimerler).....	19
2.2. Kendiliğinden İletken Polimerler (KİP).....	19
2.3. İletken Polimerlerin Yapısal Özellikleri.....	22
2.4. Polianilin (PANI)	23
2.5. Kimyasal Yapılar ve Özellikler.....	24
2.6. Polimerlerin Analizleri	26
2.6.1. Polimerlerin Kimyasal Analizi.....	26

2.7. Yarı-iletkenler.....	26
2.8. Kompozit Maddeler.....	27
2.9. Parçacık Takviyeli Kompozit Malzemeler.....	29
3. MATERYAL VE METOT.....	32
3.1. Materyal.....	32
3.2. Araştırmada Kullanılan Bazı Cihazların Özellik ve Önemleri.	32
3.3. Silisyum Dioksit Partiküllerinin Fiziksel Özelliklerinin İncelenmesi.....	33
3.4. Adsorpsiyon Deneyinin Yapılışı.....	33
3.5. Anilinin <i>In-Situ</i> Polimerizasyonu ve PANI/SiO ₂ Kompozitlerinin <i>Ex-Situ</i> Hazırlanması.....	35
3.6. PANI ve PANI/SiO ₂ Filmlerin Hazırlanışı.....	36
3.7. Film Örneklerinin Dope Edilmesi.....	36
3.8. İletkenlik Ölçümü.....	36
3.9. Ultraviolet-Visible Spektrofotometre (UV-Vis).....	37
3.10. Fotoluminesans Spektrometre (FL).....	37
3.11. Fourier Transform Infrared Spektroskopisi (FT-IR).....	37
3.12. Mikroskop.....	37
4. BULGULAR VE TARTIŞMA.....	38
4.1. Silisyum Dioksit Partiküllerinin Fiziksel Özelliklerinin DeneySEL Gözlem Sonuçları....	38
4.2. Silisyum Dioksit Partikülleri Üzerine Asit ve Bazların Adsorpsiyon Çalışması.....	38
4.3. Sonike Olmamış ve Sonike Olmuş SiO ₂ Partikülleri Üzerine Temas Süresinin Etkisi.....	40
4.4. Sonike Olmamış ve Sonike Olmuş SiO ₂ Partiküllerinin Freundlich Adsorpsiyon İzotermi Üzerine Sonike İşleminin Etkisi.....	45
4.5. Langmuir Adsorpsiyon İzotermi Üzerine Sonike İşleminin Etkisi.....	49
4.6. Yüzey Alanı Üzerine Sonike İşleminin Etkisi.....	54
4.7. Sonike Olmuş SiO ₂ Partikülleri Üzerine Değişik Asit ve Bazların Freundlich Adsorpsiyonunda Sıcaklığın Etkisi.....	59
4.8. Sonike Olmuş SiO ₂ Partikülleri Üzerine Değişik Asit ve Bazların Langmuir Adsorpsiyonunda Sıcaklığın Etkisi.....	63
4.9. Adsorpsiyon Deneyinde Kullanılan Silisyum Dioksit Partiküllerinin Morfolojik İncelenmesi.....	67
4.10. Sentez ve Kimyasal Yapılar.....	74
4.11. Anilinin <i>In-Situ</i> Polimerizasyonu ve PANI/SiO ₂ Kompozitlerinin <i>Ex-Situ</i> Hazırlanması.....	75
4.12. İletkenlik Ölçümü.....	76
4.13. Ultraviolet-Visible Spektrofotometre (UV-Vis) Ölçümleri.....	78
4.14. Fotoluminesans Spektrometre (FL) Ölçümleri.....	79
4.15. Fourier Transform Infrared Spektroskopisi (FT-IR) Ölçümleri.....	81
4.16. Mikroskop ve PANI/SiO ₂ Kompozit Filmleri Morfolojik Çalışmalar.....	84
4.17. PANI/SiO ₂ Kompozit Filmleri Yan-Kesit (Cross-section) Çalışmaları.....	93
5. SONUÇ VE ÖNERİLER.....	101

KAYNAKLAR.....	102
ÖZGEÇMİŞ.....	109

ÖNSÖZ

Tez konusunun belirlenmesi, çalışmanın yürütülmesi ve yazım aşamasında beni yönlendiren ve yardımlarını esirgemeyen danışman hocam Sayın Yrd. Doç. Dr. Hüseyin ZENGİN'e sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Master eğitimim ve tez çalışmalarına yapmış olduğu katkı ve yardımlar için değerli hocam Öğr. Gör. Dr. Gülay ZENGİN'e ayrıca teşekkür ederim. Tezimin değerlendirilmesi için yapmış olduğu katkı ve yardımlardan dolayı jüri üyelerim olan Prof. Dr. Mehmet TÜMER ve Doç. Dr. Ümit ALVER'e teşekkür ederim.

Master eğitimim boyunca beraber laboratuvar çalışma ortamını paylaştığım ve her zaman yardımlarını benden esirgemeyen sevgili çalışma arkadaşım Güllü KALAYCI'ya, bazı deney düzeneklerinin kurulması ve yürütülmesinde emeği geçen Gani Yusuf NARLIOĞLU'na ve yine bazı deneylerin sürdürülmesi ve gerçekleştirilmesinde yardımcı olan grubumuz lisans öğrencilerine ayrı ayrı teşekkür ederim.

Çalışmamda TÜBİTAK (Proje No: 104M367) ve K.S.Ü (Proje No: 2004/5-1) tarafından sağlanan madde, malzeme ve cihazların kullanılması ve laboratuvar çalışma ortamı imkanı sağlaması nedeniyle maddi destek sağlamış olan bu her iki değerli kurumumuza da teşekkürü bir borç bilirim.

Son olarak, çalışmamda maddi ve manevi desteğini esirgemeyen saygıdeğer annem Sabiha ERKAN, babam Mehmet ERKAN, abim Çağatay ERKAN'a ve çok sevgili eşim Mehmet ÖZBEY'e sonsuz teşekkür ederim.

Mayıs 2008, KAHRAMANMARAŞ**Belgin ERKAN**

ÇİZELGELER DİZİNİ

	SAYFA
Çizelge 1.1. Elektromagnetik spektrumda görünür bölgedeki dalga aralıkları ve karşılık gelen renkler.....	14
Çizelge 1.2. Elektromagnetik radyasyon bölgesi moleküler geçiş türleri.....	16
Çizelge 1.3. UV absorpsiyonunda konjugasyon etkisi.....	17
Çizelge 1.4. Oksokromlar.....	18
Çizelge 2.1. Bazı önemli iletken polimerlerin genel özellikleri.....	20
Çizelge 2.2. Birkaç konjuge (iletken) polimerlerin genel kısaltmalarını içeren tekrar eden birimlerinin kimyasal yapıları.....	21
Çizelge 2.3. Polimerlerin Analiz Yöntemleri.....	26
Çizelge 3.1. Deney verilerinin düzenlenmesine örnek olarak sonike olmuş SiO_2 olmuş SiO_2 partikülleri üzerine CH_3COOH adsorpsiyonunda temas süresinin belirlenmesi için yapılan deney sonuçları.....	35
Çizelge 4.1. Silisyum dioksit partiküllerinin fiziksel özelliklerinin deneysel gözlem sonuçları.....	38
Çizelge 4.2. Sonike olmamış ve sonike olmuş SiO_2 partikülleri üzerinde NaOH , NH_4OH , CH_3COOH ve HCl adsorbantlarının 25°C deki Freundlich adsorpsiyon izotermi verilerinin toplam sonuçları.....	48
Çizelge 4.3. Sonike olmamış ve sonike olmuş SiO_2 partikülleri üzerinde NaOH , NH_4OH , CH_3COOH ve HCl adsorbantlarının 25°C deki Langmuir adsorpsiyon izotermi verilerinin toplam sonuçları.....	53
Çizelge 4.4. Sonike olmuş SiO_2 partikülleri üzerinde NaOH , NH_4OH , CH_3COOH HCl adsorbantlarının değişik sıcaklıklardaki Freundlich adsorpsiyon izotermi parametrelerinin toplam sonuçları.....	63
Çizelge 4.5. Sonike olmuş SiO_2 partikülleri üzerinde NaOH , NH_4OH , CH_3COOH HCl adsorbantlarının değişik sıcaklıklardaki Langmuir adsorpsiyon izotermi parametrelerinin ve spesifik yüzey alanlarının toplam sonuçları.....	67
Çizelge 4.6. İletkenlik ölçümü sonuçlarının ve film kalınlıklarının toplu sonuçları	76

SEKİLLER DİZİNİ

	SAYFA
Şekil 1.1. Moleküler Enerji Seviyeleri.....	15
Şekil 2.1. Bir π -sisteminin bir konformasyonel (dönmeye ait) bozukluk ve bir doyurulmuş sp^3) bozukluğunun şematik gösterimi.....	23
Şekil 2.2. Polianilinin genel kimyasal yapısı.....	24
Şekil 2.3. Polianilinin çeşitli formları, EB, ES, LEB ve PN, ve bunların birbirine dönüşümleri.....	25
Şekil 4.1. Sonike olmamış SiO_2 partikülleri üzerine temas süresinin etkisini gösteren NaOH adsorpsiyon izotermi.....	41
Şekil 4.2. Sonike olmamış SiO_2 partikülleri üzerine temas süresinin etkisini gösteren NH_4OH adsorpsiyon izotermi.....	41
Şekil 4.3. Sonike olmamış SiO_2 partikülleri üzerine temas süresinin etkisini gösteren CH_3COOH adsorpsiyon izotermi.....	42
Şekil 4.4. Sonike olmamış SiO_2 partikülleri üzerine temas süresinin etkisini gösteren HCl adsorpsiyon izotermi.....	42
Şekil 4.5. Sonike olmuş SiO_2 partikülleri üzerine temas süresinin etkisini gösteren NaOH adsorpsiyon izotermi.....	43
Şekil 4.6. Sonike olmuş SiO_2 partikülleri üzerine temas süresinin etkisini gösteren NH_4OH adsorpsiyon izotermi.....	43
Şekil 4.7. Sonike olmuş SiO_2 partikülleri üzerine temas süresinin etkisini gösteren CH_3COOH adsorpsiyon izotermi.....	44
Şekil 4.8. Sonike olmuş SiO_2 üzerine temas süresinin etkisini gösteren HCl adsorpsiyon izotermi.....	44
Şekil 4.9. Sonike olmamış ve sonike olmuş SiO_2 partikülleri üzerine temas süresinin etkilerini gösteren farklı asit ve bazların adsorpsiyon izotermleri.....	45
Şekil 4.10. Sonike olmamış SiO_2 partikülleri üzerine NaOH Freundlich adsorpsiyon izotermi.....	46
Şekil 4.11. Sonike olmuş SiO_2 partikülleri üzerine sonike işleminin etkisini gösteren NaOH adsorpsiyon Freundlich izotermi.....	46
Şekil 4.12. Sonike olmamış ve sonike olmuş SiO_2 partikülleri üzerine sonike işleminin etkilerini gösteren farklı asit ve bazların Freundlich adsorpsiyon izotermleri.....	47
Şekil 4.13. Sonike olmamış SiO_2 partikülleri üzerine NaOH Freundlich adsorpsiyon eğim grafiği.....	47
Şekil 4.14. Sonike olmuş SiO_2 partikülleri üzerine NaOH Freundlich adsorpsiyon eğim grafiği.....	48
Şekil 4.15. Sonike olmamış SiO_2 partikülleri üzerine NaOH Langmuir adsorpsiyon izotermi.....	49
Şekil 4.16. Sonike olmamış SiO_2 partikülleri üzerine NH_4OH Langmuir adsorpsiyon izotermi.....	50
Şekil 4.17. Sonike olmamış SiO_2 partikülleri üzerine CH_3COOH Langmuir adsorpsiyon izotermi.....	50
Şekil 4.18. Sonike olmamış SiO_2 partikülleri üzerine HCl Langmuir adsorpsiyon izotermi	51

Şekil 4.19. Sonike olmuş SiO_2 partikülleri üzerine sonike işleminin etkisini gösteren NaOH Langmuir adsorpsiyon izotermi.....	51
Şekil 4.20. Sonike olmuş SiO_2 partikülleri üzerine sonike işleminin etkisini gösteren NH_4OH Langmuir adsorpsiyon izotermi.....	52
Şekil 4.21. Sonike olmuş SiO_2 partikülleri üzerine sonike işleminin etkisini gösteren CH_3COOH Langmuir adsorpsiyon izotermi.....	52
Şekil 4.22. Sonike olmuş SiO_2 partikülleri üzerine sonike işleminin etkisini gösteren HCl Langmuir adsorpsiyon izotermi.....	53
Şekil 4.23. Sonike olmamış SiO_2 partikülleri üzerine NaOH 25 °C derecedeki Langmuir adsorpsiyon izotermi.....	54
Şekil 4.24. Sonike olmuş SiO_2 partikülleri üzerine NaOH 25 °C derecedeki Langmuir adsorpsiyon izotermi.....	55
Şekil 4.25. Sonike olmamış SiO_2 partikülleri üzerine NH_4OH 25 °C derecedeki Langmuir adsorpsiyon izotermi.....	55
Şekil 4.26. Sonike olmuş SiO_2 partikülleri üzerine NH_4OH 25 °C derecedeki Langmuir adsorpsiyon izotermi.....	56
Şekil 4.27. Sonike olmamış SiO_2 partikülleri üzerine CH_3COOH 25 °C derecedeki Langmuir adsorpsiyon izotermi.....	56
Şekil 4.28. Sonike olmuş SiO_2 partikülleri üzerine CH_3COOH 25 °C derecedeki Langmuir adsorpsiyon izotermi.....	57
Şekil 4.29. Sonike olmamış SiO_2 partikülleri üzerine HCl 25 °C derecedeki Langmuir adsorpsiyon izotermi.....	57
Şekil 4.30. Sonike olmuş SiO_2 partikülleri üzerine HCl 25 °C derecedeki Langmuir adsorpsiyon izotermi.....	58
Şekil 4.31. Sonike olmamış ve sonike olmuş SiO_2 partikülleri üzerinde değişik NaOH, NH_4OH , CH_3COOH ve HCl adsorbantlarının 25 °C derecedeki adsorpsiyonuna göre özel yüzey alanlarının değişimi.....	59
Şekil 4.32. Sonike olmuş SiO_2 partikülleri üzerine NaOH değişik sıcaklıklardaki Freundlich adsorpsiyon izotermleri.....	60
Şekil 4.33. Sonike olmuş SiO_2 partikülleri üzerine NH_4OH değişik sıcaklıklardaki Freundlich adsorpsiyon izotermleri.....	60
Şekil 4.34. Sonike olmuş SiO_2 partikülleri üzerine CH_3COOH değişik sıcaklıklardaki Freundlich adsorpsiyon izotermleri.....	61
Şekil 4.35. Sonike olmuş SiO_2 partikülleri üzerine HCl değişik sıcaklıklardaki Freundlich adsorpsiyon izotermleri.....	61
Şekil 4.36. Sonike olmuş SiO_2 partikülleri üzerine NaOH 10 °C sıcaklıktaki Freundlich adsorpsiyon izotermi.....	62
Şekil 4.37. Sonike olmuş SiO_2 partikülleri üzerine NaOH 10 °C sıcaklıktaki Freundlich adsorpsiyon izotermi doğrusu grafiği.....	62
Şekil 4.38. Sonike olmuş SiO_2 partikülleri üzerine NaOH 10 °C' deki Langmuir adsorpsiyon izotermi.....	64
Şekil 4.39. Sonike olmuş SiO_2 partikülleri üzerine NaOH 25 °C' deki Langmuir adsorpsiyon izotermi.....	64
Şekil 4.40. Sonike olmuş SiO_2 partikülleri üzerine NaOH 45 °C' deki Langmuir adsorpsiyon izotermi.....	65

Şekil 4.41. Sonike olmuş SiO_2 partikülleri üzerine NaOH 65 °C’ deki Langmuir adsorpsiyon izotermini.....	65
Şekil 4.42. Sonike olmuş SiO_2 partiküllerinin özel yüzey alanlarının değişik adsorbantlar kullanılmasıyla farklı sıcaklıklara göre değişim değerlerini gösteren eğriler.....	66
Şekil 4.43. Sonike olmamış SiO_2 partiküllerinin SEM mikrografı.....	68
Şekil 4.44. Sonike olmuş SiO_2 partiküllerinin SEM mikrografı.....	68
Şekil 4.45. Sonike olmamış SiO_2 partiküllerinin SEM mikrografı.....	69
Şekil 4.46. Sonike olmuş SiO_2 partiküllerinin SEM mikrografı.....	69
Şekil 4.47. Sonike olmamış SiO_2 partiküllerinin SEM mikrografı.....	70
Şekil 4.48. Sonike olmuş SiO_2 partiküllerinin SEM mikrografı.....	70
Şekil 4.49. Sonike olmamış SiO_2 partiküllerinin SEM mikrografı.....	71
Şekil 4.50. Sonike olmuş SiO_2 partiküllerinin SEM mikrografı.....	71
Şekil 4.51. Sonike olmamış SiO_2 partiküllerinin SEM mikrografı.....	72
Şekil 4.52. Sonike olmuş SiO_2 partiküllerinin SEM mikrografı.....	72
Şekil 4.53. Sonike olmamış SiO_2 partiküllerinin SEM mikrografı.....	73
Şekil 4.54. Sonike olmuş SiO_2 partiküllerinin SEM mikrografı.....	73
Şekil 4.55. Polianilin’in yükseltgenme basamakları: tamamıyla indirgenmiş, leukomeraldin baz (LEB); kısmen yükseltgenmiş, emeraldin baz (EB); ve tamamıyla yükseltgenmiş, pernigranilin baz (PN).....	74
Şekil 4.56. Anilin’in polimerizasyonu ve emeraldine tuz (ES) ve emeraldine baz (EB) oluşması(a); ve <i>in-situ</i> polimerizasyon ve önerilen kompozit etkileşimi (b).....	75
Şekil 4.57. PANI ve PANI/ SiO_2 (ağırlıkça %1, 2, 5, 10, 20, 30 SiO_2) kompozit filmlerin iletkenlikleri.....	77
Şekil 4.58. PANI ve PANI/ SiO_2 (ağırlıkça %1, 2, 5, 10, 20, 30 SiO_2) kompozit filmlerin öz dirençleri.....	77
Şekil 4.59. Polianilin’in emeraldine baz (EB) formu UV-Vis spektrumu.....	78
Şekil 4.60. PANI ve PANI/ SiO_2 kompozitlerinin etkileşmesinden sonraki UV-Vis spektrumları.....	79
Şekil 4.61. PANI polimerinin NMP içindeki fotoluminesans spektrumları.....	80
Şekil 4.62. PANI ve PANI/ SiO_2 kompozitlerinin NMP içindeki fotoluminesans spektrumları.....	81
Şekil 4.63. Polianilin’in emeraldine tuz (ES), ve emeraldine baz (EB) formlarının FT-IR pikleri.....	83
Şekil 4.64. PANI ve PANI/ SiO_2 kompozitlerinin FT-IR spektrumları	84
Şekil 4.65. PANI filminin yüzey SEM mikrografı.....	86
Şekil 4.66. PANI/%1 SiO_2 kompozit filminin yüzey SEM mikrografı.....	86
Şekil 4.67. PANI/%1 SiO_2 kompozit filminin yüzey SEM mikrografı.....	87
Şekil 4.68. PANI/%2 SiO_2 kompozit filminin yüzey SEM mikrografı.....	87
Şekil 4.69. PANI/%2 SiO_2 kompozit filminin yüzey SEM mikrografı.....	88
Şekil 4.70. PANI/%5 SiO_2 kompozit filminin yüzey SEM mikrografı.....	88
Şekil 4.71. PANI/%5 SiO_2 kompozit filminin yüzey SEM mikrografı.....	89

Şekil 4.72. PANI/%10SiO ₂ kompozit filminin yüzey SEM mikrografı.....	89
Şekil 4.73. PANI/%10SiO ₂ kompozit filminin yüzey SEM mikrografı.....	90
Şekil 4.74. PANI/%20SiO ₂ kompozit filminin yüzey SEM mikrografı.....	90
Şekil 4.75. PANI/%20SiO ₂ kompozit filminin yüzey SEM mikrografı.....	91
Şekil 4.76. PANI/%30SiO ₂ kompozit filminin yüzey SEM mikrografı.....	91
Şekil 4.77. PANI/%30SiO ₂ kompozit filminin yüzey SEM mikrografı.....	92
Şekil 4.78. PANI/%30SiO ₂ kompozit filminin yüzey SEM mikrografı.....	92
Şekil 4.79. PANI filmlerin yan-kesit (cross-section) SEM mikrografı.....	94
Şekil 4.80. PANI kompozit filmlerin yan-kesit (cross-section) SEM mikrografı.....	94
Şekil 4.81. PANI/%1SiO ₂ kompozit filmlerin yan-kesit (cross-section) SEM mikrografı.....	95
Şekil 4.82. PANI/%1 SiO ₂ kompozit filmlerin yan-kesit SEM mikrografı.....	95
Şekil 4.83. PANI/%2SiO ₂ kompozit filmlerin yan-kesit (cross-section) SEM mikrografı.....	96
Şekil 4.84. PANI/%2 SiO ₂ kompozit filmlerin yan-kesit (cross-section) SEM mikrografı.....	96
Şekil 4.85. PANI/%5SiO ₂ kompozit filmlerin yan-kesit (cross-section) SEM mikrografı.....	97
Şekil 4.86. PANI/%5 SiO ₂ kompozit filmlerin yan-kesit (cross-section) SEM mikrografı.....	97
Şekil 4.87. PANI/%10SiO ₂ kompozit filmlerin yan-kesit (cross-section) SEM mikrografı...	98
Şekil 4.88. PANI/%10 SiO ₂ kompozit filmlerin yan-kesit (cross-section) SEM mikrografı...	98
Şekil 4.89. PANI/%20SiO ₂ kompozit filmlerin yan-kesit (cross-section) SEM mikrografı...	99
Şekil 4.90. PANI/%20SiO ₂ kompozit filmlerin yan-kesit (cross-section) SEM mikrografı...	99
Şekil 4.91. PANI/%30SiO ₂ kompozit filmlerin yan-kesit (cross-section) SEM mikrografı...	100
Şekil 4.92. PANI/%30SiO ₂ kompozit filmlerin yan-kesit (cross-section) SEM mikrografı...	100

SİMGELER VE KISALTMALAR

SiO₂	: Silisyum dioksit
PANI	: Polianilin
ES	: Emeraldin tuz
EB	: Emeraldin baz
LEB	: Leukoemeraldin baz
PN	: Pernigranilin baz
NMP	: n-metil pyrrolidinon
FL	: Fotoluminesans Spektrometre
UV-Vis	: Ultraviole-Visible Spektrometre
FT-IR	: Fourier Transform Infrared Spektroskopisi
SEM	: Taramalı Elektron Mikroskobu
LED	: Işık Yayan Diyot
OLED	: Organik Işık Yayan Diyot
PLED	: Polimer Işık Yayan Diyot
GP	: Güneş Pili
CNT	: Karbon nanotüp
PEDOT	: Polietilendioksitiyofen
PMMA	: Polimetil metaakrilat
CSA	: Kamfor sulfonik asit
ITO	: Indiyum kalay oksit

1. GİRİŞ

1.1. Çalışmanın Kapsam ve İçeriği

Bu çalışmanın ana kapsamı iki bölümden oluşmaktadır: Birincisi, SiO₂ partiküllerinin fiziksel özelliklerini araştırmak, ikincisi ise uygun deneysel yöntemler kullanarak hedeflenen maddelerin sentezlenmesi ve karakterizasyonunun gerçekleştirilmesidir.

Bu araştırmanın ilk aşamasında asit ve bazların silisyum dioksit partikülleri yüzeyindeki fiziksel etkileşimlerini incelemek için adsorpsiyonları değişik sıcaklıklarda çalışılarak termodinamik parametreler değerlendirilmiştir. Bu çalışmanın ikinci aşamasında ise kendiliğinden iletken olan polimer PANI'nin sentezini, optimize olmuş proses koşullarını kullanarak polianilin/silisyum dioksit partikülleri (PANI/SiO₂) kompozitlerinin hazırlanması amaçlanmıştır. PANI/SiO₂ kompozitleri *in-situ* polimerizasyon ve *ex-situ* çözelti karışımı yöntemleriyle üretilmiştir. PANI/SiO₂ kompozit filmleri damlatma ve döndürerek-kaplama metotlarıyla hazırlanmıştır. HCl asit ile doyurma yapılmış PANI film ve PANI/SiO₂ kompozit filmlerin elektriksel iletkenliği ölçülmüştür. Saf PANI ve PANI/SiO₂ kompozitlerinin karakterizasyonu UV-Vis, FT-IR ve FL gibi metotları da içeren spektroskopik yöntemlerle ayrıca incelenmiştir. Saf ve kompozit filmlerin ve partiküllerin morfolojileri taramalı elektron mikroskobu (SEM) kullanılarak incelenmiştir.

Bu çalışmanın ana amacı; PANI/SiO₂ kompozitlerinin *in-situ* polimerizasyon ve *ex-situ* çözelti karışım yöntemleriyle hazırlanması ve karakterizasyonu üzerine çalışma yapmaktır. Bu nedenle *in-situ* kimyasal polimerizasyondan elde edilen PANI/SiO₂ kompozitlerinin özelliklerinin incelenmesi hedeflenmiştir. Saf PANI ve PANI/SiO₂ kompozitlerinden ince filmleri damlatma ve döndürerek kaplama (spin-coating) yöntemleriyle üreterek bu filmlerin hem kimyasal hem de fiziksel özelliklerini incelemektir. SiO₂ partiküllerinin ilave edilmesiyle PANI'den SiO₂ üzerine elektron transferi olmakta ve PANI/SiO₂ kompoziti saf PANI'ye göre daha yüksek elektriksel iletkenliğe sahip olmaktadır. Elde edilen filmlerin kalınlığı SEM ölçümlerinde elde edilen yan-kesit mikrografları kullanılarak tayin edilmiştir. Saf polimer ve kompozit filmlerin elektriksel iletkenliklerini standard dört-nokta iletkenlik (four-point probe) teknik kullanılarak ölçülmüştür. FT-IR ve UV-Vis spektroskopileri kullanılarak polianilin üzerine silisyum dioksit partiküllerinin doping etkisi araştırılmıştır. Ayrıca, saf polimer ve kompozit filmlerin elektriksel ve optiksel özellikleri değişik yöntemlerle ölçülerek, fiziksel ve kimyasal yapıları araştırılmıştır. Böylece saf polimer ve kompozit filmlerin elektriksel iletkenlikleri ve kimyasal yapısı hakkında daha geniş bir bilgiye sahip olunması sağlanmıştır.

Polimerler alanında yapılan çalışmalarda, yapı aydınlatmada FT-IR tekniği son derece önemlidir. FT-IR spektroskopisinde, konjugasyon uzunluğu, iletken polimerlerin okside şeklinin en düşük enerjili elektronik hali ve yük taşıma kapasitesi gibi özellikler incelenebilir. Diğer taraftan UV-Vis spektroskopisi, iletken polimerlerde elektronik geçişleri incelemek için faydalı bir tekniktir. Polimerlerin işlenebilirliği açısından karşılaşılan en büyük sorunlardan biri, çözünürlüklerinin az olmasıdır. Sentezlenecek polimerde silisyum dioksit ile kompleks oluşturarak polimer molekülleri arasında ve

polimer çözücü molekülleri arasındaki hidrojen bağı oluşumunu ve dolayısıyla polimerin jel oluşmasını azaltmak suretiyle çözünürlüklerinin artırılması hedeflenmektedir.

1.2. Polimer, Dolgu Maddeleri ve Kompozitler

Polianilin (PANI) kısmen kolay işlenebilirliği, elektriksel iletkenliği ve çevresel dayanıklılığı nedeniyle önemli iletken polimerlerden biridir (MacDiarmid ve ark., 1985; Skotheim ve ark., 1997). Geniş kapsamlı elektriksel, elektrokimyasal ve optik özelliklere sahip olan Polianilin sentetik metal olarak uygulama alanları için potansiyel olarak ilgi çekmiştir (Neoh ve ark., 1992). Elektriksel iletkenliğinin yük-transfer doping ve protonlanma ile tersinir olarak kontrol edilebilmesinden dolayı polianilin iletken polimerler arasında nadirdir. Genel olarak, PANI'nin emeraldine baz (EB) ve emeraldine tuz (ES, polaronik ve/veya bipolaronik) formları asit ve baz kullanarak doyurma (doping) ve uzaklaştırma (dedoping) ile birbirlerine dönüştürülebilirler (Premamoy ve ark., 1999).

Silisyum dioksit partikülleri genel olarak maddelerin ayrıştırılması, saflaştırılması ve uzaklaştırılması yanında elektrokimyasal sensörler olarak kullanılan elektroaktif türlerin silika yüzeyine tutturulması, kirlilik tespitleri ve giderilmesi gibi bir çok konularda kullanılmaktadır (Dultsev, 2005). SiO₂ taneciklerinin erime noktası 1710 °C dir. Silisyum dioksit kristal katı haldeyken her silisyum atomu dört oksijene, her oksijen atomu da iki silisyuma bağlıdır. Bu yüzden düzenli bir yapısı vardır. Eritildikten sonra aniden soğutulursa, silisyum dioksit, kristal katı oluşturacak bu düzeni kurmak için yeterli süreyi bulamaz ve kesin bir şekil alamaz. Amorf ince kristal toz şeklinde olan silisyum dioksit; ilaç sanayinde tablet yapımında, endüstride ise yüksek dayanıklılığa sahip boyaların yapımında kullanılmaktadır. Kendi ağırlığının %120 si kadar nem çekme özelliğine sahiptir. Bu özelliği sebebi ile bazı toz karışım ürünlerde nem tutucu ve topaklanmayı önleyici ajan olarak kullanılmaktadır. Kullanım oranı tuzlarda maksimum %2 iken, vitamin premikslerinde ise %3' e kadar kullanımı söz konusudur. Farklı kombinasyon ve saflıktaki değerleri, filtre yardımcı maddesi (örneğin: diatomikler, genleştirilmiş perlit) olarak arzu edilen sonuçlar vermektedir. Silisyum dioksit, gazlı hafif içeceklerde berraklığı artırma amaçlı olarak kullanılmaktadır. Depolama alanlarında nem kontrolünün sağlanması gereken ya da belirli değerler arasında tutulması istenen yerlerde saf olarak silisyum dioksit kullanılabileceği gibi, maliyet avantajı bakımından, silisyum dioksit yapımında, temel hammadde girdisi olan silikajel tercih edilebilir.

Birçok dolgu maddeleri polimerlere katılarak kompozit maddeler oluşturulmaktadır. Örneğin, Multi-wall ve single-wall karbon nanotüpler (MWNT ve SWNT) kısmen kimyasal olarak inaktif, mükemmel elektriksel ve termal iletkenlik özelliklerine sahip, doğrusal-olmayan optik özellikler ve üstün mekanik sağlamlıklar gösterirler (Ajayan ve Zhou., 2001). Karbon nanotüplerin (CNTs) keşfinden beri, CNT/polimer nanokompozitler üzerine CNT'nin özelliklerini işlenebilir polimerlere ve alıcı maddelere ulaştırma ümidiyle araştırmalar yapılmıştır (Jia ve ark., 1999). Bir çok polimerler değişik uygulama alanlarını hedef alarak CNT/polimer kompozitlerde matriks maddesi olarak kullanılmıştır (Cooper ve ark., 2001). CNTs'ler CNT/poly(3-octylthiophene) kompozitlerinde bir iletken dolgu maddesi olarak kullanılmıştır, ve ayrıca CNT/poly(phenylene vinylene) (PPV) kompozitleri rapor edilmiştir (Musa ve ark., 1999; Coleman ve ark., 1999). Daha yakın zamanda, CNT/PEDOT kompozitleri organik light emitting diodlarında iletken tabakalarda delik olarak kullanılmıştır (Woo ve ark., 2001). Günümüze kadar, karbon

nanotüp/polianilin (CNT/PANI) kompozitleriyle ilgili sadece bir kaç çalışma rapor edilmiştir (Cochet ve ark., 2001). CNT/PANI kompozitinin elektriksel iletkenliğinin saf PANI iletkenliğine göre on defa daha yüksek olduğu ölçülmüş ve aralarındaki etkileşim Raman spektroskopisiyle çalışılmıştır (Cochet ve ark., 2001). Ayrıca, Zengin ve ark. Karbon nanotüp/PANI maddesini hazırlamışlar ve karbon nanotüplerin dopant etkilerini değişik spektroskopik yöntemlerle araştırmışlardır (Zengin ve ark., 2002). Günümüze kadar olan literatür çalışmaları silisyum dioksit partikülleri ve polianilin arasında önemli bir uyumluluk olup olmadığını göstermemiş ve PANI/SiO₂ etkileşmelerinin doğası açıklığa kavuşturulmamıştır. Bu çalışma ile PANI/SiO₂ kompozit maddesi ve bu kompozit maddeden iletken kompozit filmlerin yapımı gerçekleştirilmiştir.

Son yıllarda kompozit maddeler yaygın olarak özellikle güneş pilleri (GP) ve ışık yayan diyotlar (Light emitting diode=LED) yapımında kullanılmaktadır birçok güneş pilleri karma (kompozit) güneş pilleridir. Bunlar polimerlerle nanoparçacıkların karıştırılmasıyla elde edilen multispektrum tabakaların üst üste yığılması ile elde edilir. Bu tabakalarla oluşturulan güneş pilleri farklı dalga boyuna sahip ışığı elektrik enerjisine çevirmek için kullanılır. Işık yayan diyotlar, güneş pilleri gibi yarı iletken malzemelerden yapılmalarına rağmen çalışma prensipleri güneş pillerinin çalışma prensibinin tam tersi şeklindedir. Güneş pilleri üzerine düşen ışığı elektrik akımına çevirirken, ışık yayan diyotlar elektrik akımı ışığa dönüştürürler. Günümüz teknolojisinde en çok kullanılan inorganik maddelerden yapılmış LED lere örnek olarak AlGaAs (kırmızı renkte ışık yayan), AlGaP, GaN (yeşil renkte ışık yayan), ZnSe (mavi renkte ışık yayan) verilebilir. Organik güneş pillerinde olduğu gibi eğer LED de kullanılan ışık yayan madde organik bir bileşik ise LED organik ışık yayan diyot (Organic light emitting diode=OLED) olarak adlandırılır. Bu organik madde küçük bir organik madde veya bir polimer olabilir. OLED ler geleneksel LED lerle kıyaslandıklarında esnek olma gibi avantajlara sahiptirler. Organik LED ve organik GP'lerinin çalışma prensibi, ışık etkisiyle konjuge polimerlerden oluşan donör-tipi yarı iletkeniden akseptör-tipi yarı iletkenine veya akseptör moleküllerine (C₆₀ gibi) yük transferi esasına dayanır. Konjuge polimerlerden yapılan GP ve LED için şu ana kadar ulaşılan maksimum verimlilik %3 civarındadır ve çalışmalar daha yüksek verimlilik için devam etmektedir. Bilimsel ve ticari öneme sahip OLED, LED ve GP'ler dijital kameralar, bilgisayar ve televizyon ekranları, laserler gibi birçok elektronik ve optik cihazlarda kullanılmaktadır. Son zamanlarda, organik maddelerden yapılan LED ve GP gibi optik cihazlar günümüzde kullanılan cihazlarla yarış edebilecek düzeye gelmiştir. Özellikle konjuge polimerlerin ve fullerenerlerin beraber sentezlenmesi, organik LED'lerin yapımında hızlı gelişmelere neden olmuştur. Bu hızlı gelişmeyle birlikte ucuz, esnek ve geniş alanlı organik GP, yüksek verimliliğe sahip fakat pahalı, yüksek teknoloji gerektiren silisyumdan yapılan güneş pillerine bir alternatif olarak ortaya çıkmıştır. Başlıca kullanılan ışık yayan polimerler poli (p-fenilenevinilen (PPV), polianiline (PANI), politiyofen (PT) ve polipiridin (PPry) olarak sıralanabilir.

Elektroaktif polimerlerdeki ilgi çekici özellik, ışık-emisyon diyotları, alan-etki transistörleri, fotovoltaiik hücreler, güneş pilleri ve lazer gibi uygulama alanlarında ana materyal olmalarından ileri gelmektedir (Crone ve ark., 2002; Hoppe ve ark., 2004). Bu tür cihazların performansını iyi ayarlamak için, moleküler yapı ve makroskopik özellikler arasındaki ilişkinin iyi bilinmesi gereklidir. İletken polimerlerin kimyasal yapısı, kompleks oluşturması ve fiziksel özellikleri arasındaki ilişki son yıllarda önem kazanmıştır (Patil ve ark., 1988). Organik maddeler, özellikle polimerler, çözünürlük, işlenebilirlik, çevresel

kararlılık, elektroaktivite gibi bir çok ilginç özelliklere sahiptir. Elektroaktif özelliğe sahip olan polimerlerin iletkenlik özellikleri, uygulanan potansiyel doping maddelerine göre değişmektedir. Ayrıca, redoks özellikleri farklılaştıkça, değişik renklere de sahip olurlar. Örneğin, iletken özelliğe sahip polianilin (emeraldin tuz formu) yeşil renkli iken, yalıtkan formunda (emeraldin baz formu) mavi renklidir. Bu tür özelliğe sahip PANI'nin elektrokimyasal yolla elde edilebilmesi ve modifiye olmuş elektrot yapımında kullanılabilmesi nedeniyle, elektrokimyacıların ilgisini çekmiştir.

Bir iletken polimer polianilinin poroz (gözenekli) P-Silisyum dan yapılmış LED ye kontak yapması sonucu başarılı bir elektrot olduğu bulunmuştur. Polianilinin teorik ve pratik önemi nedeniyle yoğun bir çalışma konusu olmuştur. Saf polianilinin zayıf işlenebilirliği ve mekanik özellikleri nedeniyle teknolojik kullanımlarının çok yaygın olma ihtimali yoktur. Fakat, polianilinin geleneksel polimerlerle oluşturduğu karışımlarının elektronik ve mekanik özelliklerinin eşsiz kombinasyonu bir çok elektronik ve optoelektronik cihazlarında çok büyük avantajlara sahip olduğu gözlenmiştir. Polianilin karışım sistemlerinin iletkenlik mekanizmaları yük sıçraması (charge hopping), metalik partiküller arasındaki tünel oluşumuna (tunneling) ilaveten metalik iletkenliği kapsar. Bir çok polianilinin/geleneksel polimer karışımları PLED da bir delik injeksiyon elektrodu olarak ve fotonik devre anahtarlarında optiksel açıdan doğrusal olmayan materyal olarak ve diğer uygulama alanlarında çalışılmıştır. Polianilin karışım sistemleri arasında PANI-CSA/PMMA karışımı OLED'lerinde delik injeksiyon elektrodu materyali için önemli bir aday olarak kabul edilmiştir. PANI, yalnız ITO'ya göre daha yüksek bir iş fonksiyonuna sahip olması nedeniyle, deliklerin daha kolay bir injeksiyonunu sağlar. Polianilinin %60 PMMA ile oluşturduğu PANI/PMMA karışımının elektriksel iletkenliğinin saf PANI nin elektriksel iletkenliğinden bütün sıcaklıklarda daha yüksek olduğu gözlenmiştir. Bu hayret verici davranış PMMA'in daha iyi dispersiyonu ve optimal ağ yapısı oluşturması kadar polianilin partikülleri arasındaki engelleri azaltma etkisinden kaynaklandığı varsayılır.

1. 3. Adsorpsiyon

Atom, iyon ya da moleküllerin nispeten sabit bir yüzeyde tutunmasına adsorpsiyon, tutunan taneciklerin yüzeyden ayrılmasına desorpsiyon, sabit yüzeye (genellikle katı yüzey) adsorplayıcı, tutunan maddeye ise adsorplanan adı verilir. Bir başka ifadeyle atom, iyon ya da moleküllerin bir katı yüzeyinde tutulmasına adsorpsiyon, tutunan taneciklerin yüzeyden ayrılmasına desorpsiyon, katıya adsorplayıcı (adsorbent), katı yüzeyinde tutunan maddeye ise adsorplanan (adsorbant) adı verilir. Adsorpsiyon olayı yüzeyi ilgilendiren bir durum olduğu için adsorpsiyon, bir katı veya bir sıvının sınır yüzeyindeki konsantrasyon değişmesi olayı olarak da tanımlanır (Choy ve ark., 1999). Adsorpsiyonun başlıca iki tipi vardır. Birincisi fiziksel adsorpsiyon (fizisorpsiyon), ikincisi kimyasal adsorpsiyondur (kemisorpsiyon). Fiziksel adsorpsiyonda atom, molekül veya iyon şeklinde olan adsorplanan tanecikler ile katı yüzey arasında uzun mesafeli fakat zayıf olan van der Waals çekim kuvvetleri etkindir. Kimyasal adsorpsiyon şeklinde ise tanecikler ile katı yüzeyi arasında bir kimyasal bağ ve genellikle de kovalent bağ oluşturmaktadır. Kimyasal adsorpsiyon da bir mol molekülün adsorpsiyonu için gerekli enerji genellikle kimyasal bağ için gerekli olan enerjiye yakındır (100-500 kJ). Kemisorpsiyon belli bir aktivasyon enerjisini gerektirdiğinden yavaş bir prosestir. Bu nedenle bu tür adsorpsiyona aktiflenmiş adsorpsiyon adı verilmektedir. Aktivasyon enerjisi gerektirmeyen fiziksel adsorpsiyon ise kimyasal adsorpsiyona göre daha hızlı bir şekilde gerçekleşir.

Adsorbent ile hareket eden adsorbant molekülleri arasındaki etkileşim zayıf veya kuvvetli şekilde oluşabilir. Buna göre adsorpsiyon olayı, kimyasal veya fiziksel olmak üzere ikiye ayrılır. Eğer adsorplayıcı madde ile adsorplanan atom, iyon ya da moleküller arasında van der Waals etkileşimleri şeklinde zayıf etkileşimler söz konusu ise bu tür adsorpsiyon fiziksel adsorpsiyon olarak tanımlanır ve fiziksel adsorpsiyon aynı zamanda tersinirdir. Eğer adsorbent ve adsorbant molekülleri arasındaki etkileşim van der Waals etkileşimlerinden daha kuvvetli ise yani yüzeye tutunmalar kovalent bağ oluşumu gibi kuvvetli etkileşimlerle gerçekleşiyorsa bu tür adsorpsiyon kimyasal adsorpsiyon olarak tanımlanır ve kimyasal adsorpsiyon ise genellikle tersinmezdir. Fiziksel adsorpsiyon genellikle sıcaklık artışı ile azalırken kimyasal adsorpsiyon sıcaklık artışı ile artar. Fiziksel adsorpsiyon bir veya birden fazla tabakalı olabildiği halde, kimyasal adsorpsiyon tek tabakalı olur. Adsorpsiyon olayı hem katı hem de sıvı yüzeyinde meydana gelmekle birlikte, daha çok katı yüzeyinde olan adsorpsiyon olayları incelenmektedir. Eğer katı yüzeyine adsorpsiyon; gaz fazında oluyorsa buna gaz adsorpsiyonu, çözelti fazında oluyorsa, çözeltiden adsorpsiyon olarak adlandırılır (Erdik ve Sarıkaya, 1984).

Gaz veya sıvı fazdaki atom, iyon veya moleküller bir katı yüzeyine adsorplandıklarında hareketlerinde bir azalma olur ve entropileri düşer. Çözelti ortamında adsorpsiyon durumlarında entropi değişimi bazen pozitif olabilmektedir. Sabit sıcaklık ve basınçta adsorpsiyon genellikle kendiliğinden gerçekleştiği için adsorpsiyon esnasındaki serbest entalpi değişimi veya Gibbs serbest enerjisi negatif işaretli olur. Gibbs serbest enerjisi, entropi ve entalpi arasındaki ilişki $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ bağıntısıyla gösterilebilir (Yadava ve ark., 1991). Gibbs serbest enerji ile entropinin negatif olması, adsorpsiyon entalpisi ΔH 'ın da genellikle negatif olmasını gerektirir. Adsorpsiyon entalpisi ΔH 'ın negatif olması ise adsorpsiyonun ekzotermik olduğuna işaret eder (Erdik ve Sarıkaya, 1984).

Bir adsorpsiyon olayında, adsorbentin kimyasal yapısı, tanecik boyutu ve gözenek yapısı oldukça önemlidir (Erdem ve ark., 2005). Tanecik boyutu küçük olan (yani özel yüzey alanı büyük olan tanecikler) daha fazla adsorplama özelliği gösterirler. Diğer taraftan adsorplanan maddenin türü, ortamın sıcaklığı, pH, iyonik güç, adsorbant konsantrasyonu, temas süresi gibi parametreler de adsorpsiyonu etkiler. Adsorpsiyon bu tür parametrelerin bir fonksiyonu olarak adsorbent ve adsorbant molekülleri arasındaki etkileşimin tür ve derecesine göre değişir.

Bir katı tarafından adsorplanan gazın miktarı, adsorbe eden ve edilenin yapısına, adsorbe edenin yüzeyine, sıcaklığa ve gazın basıncına bağlıdır. Adsorbe eden katı madde ne kadar küçük parçalara bölünürse, yüzey alanı o derece büyür ve adsorpsiyon artar. Adsorpsiyonda adsorbe eden katı maddeye “adsorban” veya “adsorbent” adsorbe edilene de “adsorplanan” veya “adsorbant” denilir. Genel olarak adsorpsiyon ikiye ayrılır.

Bu iki tür adsorpsiyon arasındaki farklardan biri de; kimyasal adsorpsiyon yalnızca bir tabakalı yani monomoleküler olabildiği halde, fiziksel adsorpsiyon bir veya daha çok tabakalı olabilir. Diğer yandan çoğu fiziksel adsorpsiyonlar tersinir olabildiği halde, kimyasal adsorpsiyon tersinir değildir. Çözeltiden gelen adsorpsiyon çoğu hallerde tek moleküldür. Yani yüzey tek molekül kalınlığında bir tabaka ile örtüldüğü zaman adsorpsiyon durur. Adsorpsiyon miktarı çözeltinin konsantrasyonu ile değişir.

Sabit sıcaklıktaki adsorbent tarafından adsorplanan madde miktarı ile denge konsantrasyonu arasındaki (gaz adsorpsiyonu durumunda denge basıncı) bağıntıya adsorpsiyon izotermi adı verilir. Adsorpsiyon izotermi genellikle; adsorbentın kapasitesi ve adsorpsiyon enerjisi, adsorpsiyonun ne türde olduğu gibi bir takım önemli bilgilerin elde edilmesini sağlar. Bu nedenle bilim adamları tarafından çok sayıda izoterm modelleri ileri sürülmüştür. İleri sürülen modellerden en sık kullanılanı Freundlich ve Langmuir adsorpsiyon izoterm modelleridir (Antos ve ark., 2002).

Eğer adsorpsiyon biyolojik materyaller (biyokütle) ile; örneğin bakteri, mantar, maya, küf, alg, vb. gibi çeşitli organizmalar ile yapılırsa biyosorpsiyon olarak adlandırılır.

Adsorpsiyon prosesleri için yaygın olarak kullanılan iki denklem vardır. Bunlar Freundlich ve Lagmuir denklemleridir. Bu denklemler, bir maddenin sabit sıcaklıkta yüzeye bağlanmış miktarının, o maddenin gaz fazı veya çözeltideki konsantrasyonu ile ilişkisini gösterir. Bu denklemlere adsorpsiyon izotermi de denir.

Kristal örgüsünü oluşturan tekrar eden birimleri arasında moleküller arası kuvvetler nedeniyle katılar birarada bulunurlar, bu moleküller arası kuvvetler katı yüzeyinde doymamıştır veya tatmin edici değildir. Bir katının iç kısmında, her bir molekül (eğer o bir katı molekülü ise) bütün her tarafında eşit moleküllerle çevrelenmiştir. Fakat, bu tür bir katının yüzeyinde, her molekül sadece kısmen eşit moleküllerle çevrelenmiştir; burada katı yüzeyinde adsorplanmış olarak bulunabilen herhangi bir molekül veya iyon nedeniyle yüzey molekülleri eşdeğer moleküller tarafından çevrelenmemiştir. Katı faz adsorbent olarak adlandırılır. Adsorbent üzerinde adsorplanan moleküller müşterek bir görüşle adsorplanan faz veya adsorbant olarak adlandırılır. Adsorbant ya bir gaz (moleküller) veya çözelti içerisinde bir çözünen (moleküller veya iyonlar) olabilir. Katıların ve sıvıların içindeki iyon veya moleküller her yönden çekildikleri için, çekim kuvvetleri dengededir. Oysa, yüzeydeki moleküllerin çekim kuvvetleri dengesizdir. Bunun sonucu olarak katı ve sıvı yüzeylerine değmekte olan gazlar ve çözünmüş maddeler yüzeyler tarafından çekilirler. Bu olaya “adsorpsiyon” denilir. Başka bir ifadeyle adsorpsiyon; bir katının ya da sıvının sınır yüzeyindeki derişim değışmesi olayıdır. Bu deneyde, SiO₂ partikülleri üzerinde sulu çözelti içerisindeki değışik asit ve bazların adsorpsiyonunu araştırılmıştır. Bir katı kütlesiyle karşılaştırıldığında çok geniş bir yüzeye sahip değilse bu katı tarafından yapılan adsorpsiyon çok önemli bir işlem değildir.

Y sembolü ile verilen adsorpsiyon miktarı, adsorbentın gramı başına adsorbantın mollerinin sayısının birimlerine sahiptir. Eger adsorbant bir gaz ise, Y adsorbentın gramı başına adsorbantın hacim birimlerine sahip olabilir. Y adsorpsiyon miktarı adsorbantın konsantrasyonu c ile artar. Başlangıçta adsorbentın yüzeyi göreceli olarak serbest olduğu zaman artış çok hızlıdır. Yüzey adsorbant tarafından dolduruldukça, adsorpsiyon hızı dY/dc azalır. Sonuçta, adsorbentın yüzeyi dolu hale gelir, ve konsantrasyonun daha fazla artırılması adsorplananın miktarında daha fazla bir artışa neden olmaz. Adsorplanan miktar yüzeyi sadece hemen adsorbantın bir monomoleküler tabakası ile kaplandığı zaman Y_{max} olarak adlandırılır. Verilen bir konsantrasyonda adsorplananın miktarı sıcaklığın artmasıyla azalır.

1.3.1. Freundlich Denklemi

Adsorpsiyon izotermelerini matematiksel olarak tanımlamak için yapılan en erken teşebbüs girişimlerinden birisi Freundlich denklemidir (Freundlich, 1909):

$$Y = kc^{1/n} \quad (1.1)$$

Tamamıyla deneysel olan bu denklemde, Y'nin birimleri adsorbent gramı başına adsorbantın mollerinin sayısıdır, c konsantrasyondur (mol/L), ve k ve n ise deneysel olarak tayin edilen sabitlerdir. Bağntı (1.1) sabit bir sıcaklıkta sadece verilen bir adsorplanan faz ve adsorbent için geçerli olduğundan, bu denklem bazan Freundlich izotermi olarak adlandırılır. Freundlich izoterminin geçerliliğini test etmek için Bağntı (1.1)'in her iki tarafının logaritması alınır:

$$\log Y = \log k + \frac{1}{n} \log c \quad (1.2)$$

Eğer $\log c$ 'ye karşı $\log Y$ grafiğe geçirilirse, eğimi $1/n$ ye eşit olan ve kesim noktası (kayma) $\log k$ 'ya esit olan bir doğru elde edilir.

1.3.2. Langmuir Adsorpsiyon İzotermi

Langmuir adsorpsiyon izotermi teoriksel gözönünde bulundurmalarla dayanır. Bu teorenin var sayılan önermeleri aşağıdaki gibidir:

1. Adsorplanan faz (adsorbant) adsorbent yüzeyinde moleküllerin tek bir tabaka oluşturması sonucu meydana geldiği kabul edilir.
2. Adsorpsiyon hızının desorpsiyon hızına eşit olduğunu var sayan bir denge sistemidir.
3. Adsorpsiyon hızı konsantrasyon ve yüzeyin kaplanmamış boş bulunan fraksiyonu ile orantılıdır.
4. Desorpsiyon hızı halihazırda yüzeyin kaplanmış olan fraksiyonu ile orantılıdır.

Eğer θ yüzeyin kaplanmış olan fraksiyonu (kısmı) ise, $1-\theta$ yüzeyin kaplanmamış boş bulunan fraksiyonu (kısımını) gösterir. Sonuç olarak,

$$k_1(1-\theta)c = k_2 \quad (1.3)$$

$$\theta = \frac{k_1 c}{k_2 + k_1 c} \quad (1.4)$$

Eğer k_1/k_2 , k olacak şekilde tanımlanırsa, Bağntı (1-4) şöyle olur.

$$\theta = \frac{kc}{1 + kc} \quad (1.5)$$

Ayrıca yüzeyin kaplanmış olan fraksiyonu (kısmı) $Y/Y_{\max}$ 'a eşit olduğundan, şöyle yazabiliriz.

$$\frac{Y}{Y_{\max}} = \frac{kc}{1 + kc} \quad (1.6)$$

Bağıntı (1.6) tekrar düzenlenirse aşağıdaki bağıntı elde edilir.

$$\frac{c}{Y} = \frac{1}{kY_{\max}} + \frac{c}{Y_{\max}} \quad (1.7)$$

Bu denklem Langmuir adsorpsiyon izotermi denklemidir. Eger bir sistem Langmuir denklemini takip ediyorsa, c'ye karşı c/Y grafiği çizildiğinde, eğimi $1/Y_{\max}$ 'a eşit olan ve kesim noktası (kayma) $1/kY_{\max}$ 'a eşit olan bir doğru elde edilir.

Langmuir izoterminde; bir yüzeyin bütün kısımlarının tam olarak aynı şekilde davrandığı kabul edilir. Langmuir'e göre; adsorbantın üst tabakasındaki moleküller adsorpsiyona etki ederler ve çıplak yüzeye çarpan moleküller hemen yansıtılmayıp bir müddet yüzeyde kalırlar. Evvelce örtülmüş bir yüzeye çarpan moleküller ise derhal yansıtılırlar. Yani yüzeyde adsorbe edilmiş tek tabaka yüzeyinde ikinci bir adsorpsiyon söz konusu değildir.

Langmuir denklemi, yüzeydeki tüm merkezlerin aynı olduğu ve adsorplanmış moleküllerin kendi aralarında etkileşmediğini kabul eder. Bu denklemlere uyan sistemler ideal adsorpsiyon gösteren sistemler olarak tanımlanır. Çoğu sistemde yüzeyin homojen olmaması ve adsorplanmış moleküller arasında etkileşmelerin olması nedeniyle bu denklemden sapmalar gözlenir.

İdeal olmayan, yani homojen olmayan katı yüzeylerindeki adsorpsiyon için ise Freundlich denklemi kullanılabilmektedir.

1.3.3. Adsorbentin Özel Yüzeyalanının Tayini

Eğer adsorbantın adsorpsiyonu adsorpsiyon tamamlandığı zaman tek bir moleküler tabakanın bir maksimumunu oluşturacak şekilde gerçekleşiyorsa, adsorbentin yüzeyalanının hesaplanması mümkündür. Bir monomoleküler tabaka adsorplandığı zaman, adsorbentin alanının adsorplanan moleküllerin toplam alanlarına eşit olduğu farzedilebilir. Bir adsorplanan molekülün alanının tayin edilmesi helyum, hidrojen ve azot gibi küçük gaz moleküllerinin adsorplanması durumunda basittir. Fakat, adsorplanan molekül bir karboksilik asit olduğu zaman, yapı açıkça daha kompleks bir hal alır. Yinede, düz-zincirli alifatik monokarboksilik asitlerin adsorpsiyon çalışmaları adsorbentin gramı başına adsorplanan asitin mol sayılarının zincir uzunluğundan bağımsız olduğunu gösterir (Hansen ve Craig, 1954). Bu durum asit moleküllerinin alifatik zincirinin yukarıya doğru ve karboksil grubunun aşağıya doğru olacak şekilde dikey olarak adsorplandığını ve adsorbente yaptıklarını (bağlandıklarını) önermektedir. Bir düz-zincirli asitin yan-kesit alanı (cross-sectional area), A_a , yaklaşık olarak $21 \times 10^{-20} \text{ m}^2$ olarak alınabilir. Böylece adsorbentin özel yüzeyalanı S (m^2/g) olarak aşağıdaki şekilde verilir.

$$S = A_a N_A Y_{\max} \quad (1.8)$$

Burada N_A Avogadro sayısıdır.

1.3.4. Adsorpsiyon Mekanizmaları

Adsorpsiyon olayı sabit sıcaklık ve sabit basınçta kendiliğinden gerçekleştiği için, adsorpsiyon sırasındaki serbest entalpi değişimi daima negatif işaretlidir. Diğer taraftan, gaz ya da sıvı ortamında daha düzensiz olan tanecikler katı yüzeyinde tutunarak daha düzenli hale geldiğinden, adsorpsiyon sırasındaki entropi değişimi de daima negatif işaretlidir. Metaller ve plastikler de dahil olmak üzere bir kristal yapıya sahip olsun ya da olmasın tüm katılar az veya çok adsorplama gücüne sahiptirler. Adsorplama gücü yüksek olan bazı doğal katılar kömürler, killer, zeolitler ve çeşitli metal filizleri yapay katılar ise aktif kömür, moleküler elekler (yapay zeolitler), silikajeller, metal oksitleri katalizörler ve bazı özel seramikler şeklinde sıralanabilir.

Çözültiden bir katıya adsorpsiyon, belirli bir çözücüde çözünen katı sistemi için iki belirgin özelliğin birinin ya da ikisinin sonucu olarak oluşur. Bunlar; 1. Adsorpsiyon için ana sürücü güç, çözücüye göre çözünenin hidrofobik özelliği 2. Katı için çözünenin yüksek bir ilgiye sahip olmasıdır. Adsorpsiyona etki eden bu iki ana nedenin her biri değişen derecelerde etkili olabilir. Adsorpsiyonda ana sürücü güç katı maddenin çözünene karşı ilgisinden kaynaklanır. Bu yüzey olayı, çözünenin adsorbente elektriksel çekilmesinden, van der Waals çekiminden ya da kimyasal yapıdan kaynaklanır. Adsorplayan madde yüzeyi ile adsorplanan kimyasal arasındaki çekim kuvvetlerine bağlı olarak gerçekleşen üç tür adsorpsiyon işlemi tanımlanmaktadır.

1.3.5. Fiziksel Adsorpsiyon (van der Waals Adsorpsiyonu)

Adsorplananın molü başına, 10000 kalori gibi düşük bir adsorpsiyon ısı ile karakterize edilir. Adsorpsiyon tersinirdir ve kolaylıkla kurulur. Olaydan sorumlu olan kuvvetler Van der Waals kuvvetleridir.

Fiziksel adsorpsiyonda yüzeye tutunmayı sağlayan, zayıf van der Waals kuvvetleridir. Bu adsorpsiyon türü, katı yüzey ile adsorplanan madde molekülleri arasındaki çekim kuvvetlerinin etkisiyle gerçekleşir. Adsorbent katının kristal örgüsü içine girmez ve çözünmez fakat yüzeyi tamamen kaplar. Düşük sıcaklık aralığında oluşabildiği gibi çok tabakalı ve rejenerasyonu kolay bir adsorpsiyon türüdür. Adsorpsiyon sonucu, ekzotermik olarak yoğunlaşma enerjisinden biraz fazla ısı açığa çıkar. Aktivasyon enerjisi düşük, bağlar tersinir ve zayıftır. Fiziksel adsorpsiyon çalışmaları, asıl olarak bir örneğin yüzey alanının, gözenek boyutu dağılımının ve gözenek şeklinin elde edilmesi amacıyla yapılmaktadır. Kimyasal adsorpsiyon deneylerinde ise bir örnekteki kimyasal olarak aktif bölgelerin belirlenmesi hedeflenmektedir. Böylelikle, kimyasal ve katalizör tepkimeleri sağlayacak olan yüzey aktif alanlarının sayısı bulunabilmektedir.

Eğer adsorpsiyon bir yüzeydeki dengelenmemiş van der Waals kuvvetleri yardımıyla gerçekleşiyorsa, buna fiziksel adsorpsiyon denir. Bu tip adsorpsiyon termodinamik anlamda tersinirdir. Düşük adsorpsiyon ısı ile karakterize edilir ve adsorpsiyonun derecesi sıcaklık yükseldikçe azalır. van der Waals kuvvetleri olarak bilinen ikincil kuvvetler yüzeye tutunmayı sağlar. Adsorpsiyonun çok yaygın olan bu türünde hemen tüm katılar adsorblayıcı olabildikleri gibi, hemen tüm sıvı ve gazlarda adsorplanan olabilirler.

1.3.6. Kimyasal Adsorpsiyon (Kemisorpsiyon)

Adsorplanan madde ve katı yüzey arasında kimyasal bağ oluşumu sonucu görülen adsorpsiyon tipidir. Kimyasal adsorpsiyon, tersinmez ve tek tabakalı olup genellikle yüksek sıcaklık aralığında gerçekleşir, ayrıca rejenerasyonu da oldukça zordur. Adsorpsiyon sırasında açığa çıkan ısı, reaksiyon ısısından daha büyüktür ve aktivasyon enerjisi de yüksektir.

Yüzey moleküllerinin değerlik kuvvetleri nedeniyle yüzey üzerinde adsorplanan maddenin monomoleküler tabakası ile bir kimyasal bağın oluşmasından kaynaklanır. Sıcaklık çok yükselirse fiziksel adsorpsiyon olayı kimyasal adsorpsiyona dönüşebilir .

Adsorplananın tanecikleri, adsorbanın yüzeyine rastlayan atomlar tarafından kovalent bağ meydana getirmek üzere tepkime verirlerse bu tür adsorpsiyon oluşur. Tepkimenin aktifleşme enerjisi adsorplananın molü başına 20-100 kkalori arasındadır. Bu da kimyasal tepkimelerdeki tepkime ısısı ile yaklaşık aynı değerdedir. Yani bir yüzey bileşiği söz konusudur. Kimyasal adsorpsiyon yalnızca bir tabakalı veya çok tabakalı olabilir. Kimyasal adsorpsiyon sıcaklık yükselmesiyle artar. Adsorplanan atom, iyon ve moleküller, adsorplayıcı katı yüzeyinde dengesiz olan kuvvetlerin bir kısmını doyurarak, yüzey gerilimini düşürürler. Yüzey geriliminin düşmesi, yüzey serbest enerjisinin azalması demektir. Serbest enerji azalmasının olduğu olaylar da termodinamik olarak kendiliğinden yürüme eğiliminde bulunduğundan, adsorpsiyon da kendiliğinden meydana gelir. Öyleyse adsorpsiyon sırasında serbest enerji değişimi negatiftir. Üç boyutlu hareket eden gaz veya buhar molekülleri bir katı yüzeyinde adsorplandıkları zaman, iki boyutlu hareket etmek zorunda kalırlar. Bu da gaz veya buhar moleküllerinin sıvıya benzer şekilde daha düzenli hale gelmesi, entropilerinin düşmesi (negatif),

$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S$$

(1.9)

dolayısıyla da (1.9) bağıntısına göre adsorpsiyon entalpisinin (ΔH) negatif olması demektir. Sabit sıcaklıkta; adsorplayan tarafından adsorplanan miktar ile denge basıncı veya derişim arasındaki bağıntıya “adsorpsiyon izotermi” denilir. Birim alan veya birim kütle başına adsorplanan miktarın basınç ile değişimi ampirik bir bağıntı olan Freundlich bağıntısı ile verilir. Bu bağıntı monomoleküler adsorpsiyonu gösterir.

$$Y = kc^{1/n}$$

veya

$$\frac{x}{m} = k c^{1/n}$$

(1.10)

Burada; Y, adsorbentin kütlesi başına adsorplanan madde miktarı, x, m kütlesinin adsorpladığı gaz veya sıvı miktarı, c, adsorplanan sıvının derişimi (c yerine P alınabilir), k ve n adsorplanan veya adsorplayanın özelliklerine ve sıcaklığa bağlı sabitlerdir. (1.10) bağıntısının logaritması alınır;

$$\log Y = \log k + \frac{1}{n} \log c$$

veya

$$\log\left(\frac{x}{m}\right) = \log k + \frac{1}{n} \log c$$

(1.11)

bağıntısı elde edilir. Burada $\log\left(\frac{x}{m}\right)$ 'e karşı $\log c$ grafiğe alınırsa bir doğru elde edilir. Doğrunun eğimi $1/n$ 'yi, kayma değeri de $\log k$ 'yı verir.

Bu çalışmada, değişik asit ve bazların silisyum dioksit partikülleri üzerindeki adsorpsiyonu Freundlich ve Langmuir izotermlerine göre incelenmiştir. Bilinen, değişik derişimlerdeki asit örneklerinin, silisyum dioksit partiküllerinin adsorpsiyonundan sonraki derişimleri asit–baz titrasyonu ile bulunarak, k ve n değerleri hesaplanmıştır.

Üzerinde çalışılmakta olan özel bir sistem için ve verilen bir sıcaklıktaki $Y_{\max}$ ve k değerleri sabittir. Adsorpsiyon sabiti k adsorpsiyon serbest enerjisi ile aşağıda gösterildiği şekilde ilişkilendirilebilir. Bu çalışmada adsorpsiyon serbest enerji değerleri aşağıdaki formül kullanılarak hesaplanmıştır (Gürses ve ark., 1992):

$$\Delta G_{ads}^0 = -RT (\ln k + 4.02)$$

(1.12)

Burada, ΔG_{ads}^0 adsorpsiyon serbest enerjisini, R gaz sabitini, T mutlak sıcaklığı ve k ise adsorpsiyon sabitini göstermektedir.

1.3.7. İyonik adsorpsiyon

İyonik adsorpsiyon, elektrostatik çekim kuvvetlerinin etkisiyle, yüzeydeki yüklü bölgelere iyonik özelliklere sahip adsorbatların tutunması olarak tanımlanabilir. Burada adsorptayan ile adsorptananın iyonik güçleri ve moleküler büyüklükleri önemlidir. Fiziksel, kimyasal ve iyonik adsorpsiyon arasında kesin bir ayırım yapılamaz, üçü aynı anda veya ardarda görülebilir (Akpınar, 1998).

Adsorpsiyonu pH, sıcaklık, yüzey alanı, çözünen maddenin cinsi ve özellikleri gibi parametreler etkilemektedir. Adsorpsiyon işlemi amacıyla en yaygın olarak aktif karbon kullanılmaktadır. Aktif karbon granül veya toz olarak kullanılabilir. Genel olarak aktif karbon kolonlara doldurulur ve atık su bu kolonlardan geçirilir. Doğal olarak bir müddet sonra aktif karbonun yüzeyi dolacağı için verimi düşer. Bu durumda aktif karbonun rejenere edilmesi gerekir. Aktif karbonun temel olarak rejenere edilmesi sırasında rejenerasyon sıcaklığı bu bileşiklerin nihai artımını sağlar.

Literatürde değişik kaynaklı aktif karbonla fenol ve organik madde adsorpsiyonu üzerinde birçok çalışma mevcuttur. Fındık kabuklarından üretilen aktif karbonun atık su arıtımında kullanılabileceği bir araştırma raporunda gösterilmiştir. Uçucu kül, bentonit, kömür, slika, kil, şeker kamışı posası, mısır bitkisi, pirinç, kitin gibi bir takım ucuz adsorbanlar adsorpsiyonda başarıyla kullanılmaktadır (Banat ve ark, 2000).

Literatürde kuvvetli bazik anyon değiştiricilerle karboksil grubu içeren organik asitlerin uzaklaştırılması ile ilgili çalışmada, bu asitlerin ana mekanizmasının iyon değişimi olduğu, ancak bir miktar organik asitin reçine yüzeyinde adsorplandığı belirlenmiştir.

Polimerik reçineler ile toksik organik maddelerin adsorpsiyon yöntemiyle arıtımında kullanılabileceği sonucuna varılmıştır (Altunok, 1994).

1.3.8. Elektrostatik Adsorpsiyon

Aktif karbon üzerine çözeltilerin adsorplanmasından sorumlu elektriksel çekim kuvvetlerinin etkisi olarak tanımlanır. Ayrıca negatif yüklü karbon partikülleri ile pozitif yüklü adsorplanan moleküller veya iyonlar arasındaki elektriksel çekim difüzyon sırasında ortaya çıkan engelleri azaltır ve bu yüzden de adsorpsiyonun verimliliğini artırır.

1.3.9. Adsorbantın Geri Kazanılması

Adsorbent yüzeyine moleküller adsorplandıkça yeni moleküllerin adsorpsiyonu için daha az yer kalır ve sonuçta adsorbent etkin adsorpsiyon özelliğini kaybeder. Adsorbana etkin adsorpsiyon özelliğini yeniden kazandırma işlemine “geri kazanım” denir. Aktif karbonun fiziksel kuvveti geri kazanım süreci boyunca dayanabilecek büyüklükte olmalıdır. Ancak zamanla ısısal yayılma, büzülme ve nihayet yapının parçalanması nedeniyle az bir miktar aktif karbon kaybolur veya oksitlenir.

1.3.10. Adsorpsiyonu Etkileyen Faktörler

pH: Adsorpsiyonu etkileyen en önemli faktörlerden biridir. Hidroksil iyonları kuvvetle adsorbe olduklarından, diğer iyonların adsorpsiyonunda çözelti pH’ı etkilidir. Ayrıca asidik ve bazik bileşiklerin iyonizasyon derecesi de adsorpsiyonu etkiler.

Sıcaklık: Adsorpsiyon işlemi genellikle ısı veren bir tepkime biçiminde gerçekleşir. Bu nedenle azalan sıcaklık ile adsorpsiyon büyüklüğü artar. Açığa çıkan ısıнын genellikle fiziksel adsorpsiyonda yoğunlaşma veya kristalizasyon ısıları mertebesinde, kimyasal adsorpsiyonda ise kimyasal reaksiyon ısıları mertebesinde olduğu bilinmektedir.

Yüzey alanı: Adsorpsiyon bir yüzey işlemi olduğundan, adsorpsiyon büyüklüğü özel yüzey alanı ile orantılıdır. Adsorplayıcının partikül boyutunun küçük, yüzey alanının geniş ve gözenekli yapıda olması adsorpsiyonu artırır.

Çözünen maddenin cinsi ve özellikleri: Çözünen maddenin çözünürlüğü, adsorpsiyon dengesi için kontrol edici bir faktördür. Genel olarak, çözünen maddenin adsorpsiyon hızı ile, sıvı fazdaki çözünürlüğü arasında ters bir ilişki vardır. Bu Lundelius kuralıdır.

Çözünürlük arttıkça çözücü-çözünen bağı kuvvetlenir, adsorpsiyon derecesi azalır. Çoğu zaman, herhangi bir organik bileşiğin zincir uzunluğu arttıkça suda çözünürlüğü azalır. Çünkü, karbon sayısı arttıkça, bileşik hidrokarbona daha fazla benzer. Bu, çözünen cinsi ve adsorpsiyon arasındaki bağıntıyı belirten ikinci temel ifadedir. (Traube Kuralı). Hidrokarbon yapı ağır bastıkça da çözünenin hidrofobik özelliği artar. Hidrofobik maddeler tercihlili olarak adsorplanır. İyonlaşma arttıkça, adsorpsiyon azalır. Yüklü türler için adsorpsiyon minimum, nötral olanlar için maksimumdur (Akpınar, 1998).

Adsorpsiyon işlemleri, adsorbentler ile çözeltilerin birbirini nasıl etkilediklerini ve adsorbentlerin çözümsel optimizasyonda kullanılışının önemini tarif eder. Teorik ve deneysel eşitlikler ile izoterm bilgisinin karşılıklı ilişkileri pratik çalışmalarda istenir (Wu ve ark., 1999).

Granül aktif karbon adsorpsiyonu istenmeyen organiklerin aktif karbon taneciklerinin yüzeyinde toplanması esasına dayalı bu işlem, klorlama yan ürünlerinin giderilmesinde çok etkin olmakla birlikte, yüksek maliyeti nedeniyle uygulanmamaktadır.

1. 4. Absorbans , Floresans ve Fosferesans İçin Temel Bilgiler

1. 4. 1. Uyarılmış Halin Oluşumu (Populasyon)

Geçmişte ve şimdi olduğu gibi basit terimlerle tanımlanması güç bir birim olan ışığın madde ile etkileşimini daha kapsamlı anlamak için önce ışığın doğası anlaşılmalıdır. Işık iki doğal özelliğe sahiptir ve hem parçacık hem de dalga olarak tanımlanabilir. Bu ışığın “dalga-parçacık ikilemi” olarak adlandırılan ifadeyi verir. Bu iki ifadeyi iyi tanımlanmış bir çatı içinde birleştirmek güçtür; böylece, araştırma yapılan problem üzerinde fiziksel işlemi en iyi tanımlayan (dalga veya parçacık) fonksiyonu seçilecektir.

Bir ışık ışını, ışığın dalga boyuna yakın büyüklükteki bir fiziksel engel ile etkileştiği zaman dalga benzeri özellikler gözlemlenir (örneğin: atomik ve moleküler büyüklükteki partiküllerden ışığın saçılması gibi). Atomik ve moleküler düzeylerde ışık enerjisinin absorpsiyonunu anlamada parçacık veya foton kavramı faydalıdır. Bu iki kavram matematiksel olarak bağıntı 1.13 de olduğu gibi ilişkilidir.

$$E=h \nu \quad (1. 13)$$

E Foton enerjisi, h Planck sabiti ν ilgili dalganın frekansını göstermektedir.

Işığın uzaydaki hareketinin klasik tanımı “verilen dalga boyu, hız ve şiddeti ile uzayda bir etki alanı” açısından tanımlanır. Bir fotonun burada magnetik ve elektrik alanları değiştirerek birbirine doksan derecelik açılarda olacak şekilde uzayda hareket ettiği göz önünde bulundurulur. Bu etki alanının elektronik kısmı maddedeki elektronlar ile etkileşebilir ve absorblanabilir. Bu absorpsiyon etkileşimi ultraviyole ve görünür bölge analitik spektroskopisinin çoğu için temel teşkil eder.

Elektromagnetik radyasyonun aralığı oldukça geniştir. Modern dünyamızda, elektromagnetik radyasyonun gücü çok sayıda yararlı icatlar için kullanılmıştır. Örneğin radyo, televizyon, radar ve mikrodalga fırınları gibi.

Elektromagnetik spektrumda radyasyon enerjisi insan gözünün görebileceği elektromagnetik spektrumda radyasyon enerjisi ışık olarak adlandırılır ve yaklaşık olarak 380 nm ile 780 nm aralığını kapsar. Elektromagnetik spektrumda görünür bölgedeki dalga aralıkları ve karşılık gelen renkler Çizelge 1.1’ de verilmiştir.

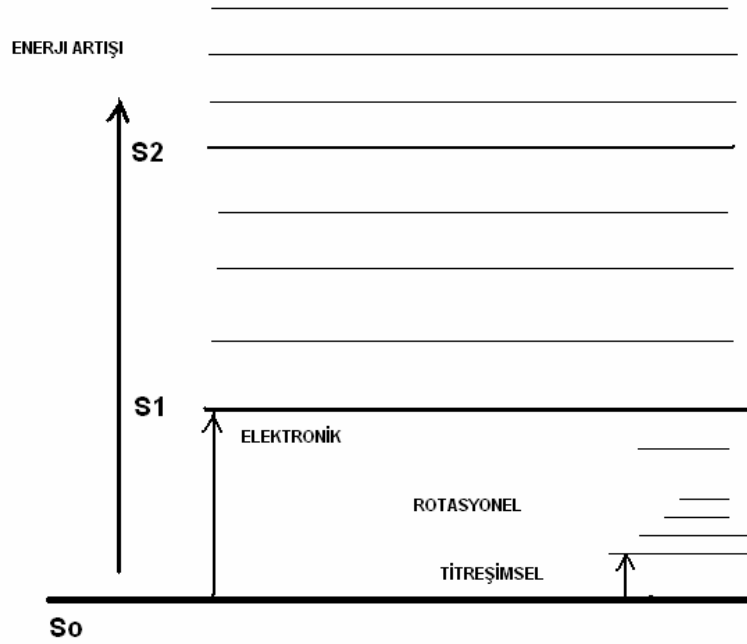
Çizelge 1.1. Elektromagnetik spektrumda görünür bölgedeki dalga aralıkları ve karşılık gelen renkler

Dalga Aralığı	Renk
400-465 nm	Viyole
465-482 nm	Mavi
482-487 nm	Yeşilimsi-mavi
487-493 nm	Mavi-yeşil
493-498 nm	Mavimsi-yeşil
498-530 nm	Yeşil
530-571 nm	Sarı-yeşil
571-576 nm	Yeşilimsi-sarı
576-580 nm	Sarı
580-587 nm	Sarımsı-turuncu
587-597 nm	Turuncu
597-617 nm	Kırmızımsı-turuncu
617-780 nm	Kırmızı

1. 4. 2. Işığın Partikül Doğası ve Spektroskopi

Işığın doğasının tanımını göz önüne alalım. Özel bir dalga boyu için dalga paketi başına enerji miktarı bir foton olarak adlandırılır. Bu ilişki (1.13) eşitliğinde tanımlanır. Enerji frekansla doğru, dalga boyuyla ters orantılıdır. Yani, kısa boylu dalgalar, daha yüksek frekansa ve enerjiye sahipken uzun boylu dalgalar, daha düşük frekansa ve düşük enerjiye sahiptir. Işık enerji paketi ve foton bölünmezdir. Işık madde ile çarpıştığı zaman, yansıtılabilir, kırılabilir, polarize olabilir, absorplanabilir ve saçılabilir. Işık bir enerji formu olduğundan molekül tarafından bir fotonun absorpsiyonu, o molekülün enerji içeriğindeki bir artış ile sonuçlanır. Madde tarafından absorblandığı zaman fotonun bütünü ile enerjinin tamamı absorplanır. Başka bir deyişle, bir elektronik geçiş ortaya çıktığı zaman, foton maddeyle etkileştiğinden fark edilemez. Örneğin; fotonun bir kısmı absorplanırken, diğer kısmı bir foton olarak devam eder. Bu spektrofotometride kalitatif ve kantitatif absorbans için temel teşkil eden radyasyonun seçici absorpsiyonudur. Tipik bir molekülün enerji düzeyleri Şekil 1.1’deki gibi enerji kademelerinin bir serisi olarak düşünülebilir.

Diyagramın üst kısmında ilerleyen çizgilerinin yatay serileri artan enerji düzeylerini gösterir. Titreşim enerji seviyeleri, kimyasal bağların atomlarındaki, gerilme, çekilme ve bükülmeden dolayı ortaya çıkar ve titreşim enerji seviyeleri rotasyonel ve elektronik enerji seviyeleri arasındadır. En düşük dönme enerji seviyeleri, atomların kendi bağ ekseninde etrafında dönmeleriyle ilgilidir.



Şekil 1.1. Moleküler Enerji Seviyeleri

Normal oda sıcaklığı şartlarında bir molekülün elektronları temel enerji seviyesinde bulunur Şekil 1.1’ de S_0 olarak gösterilmiştir. Elektronik temel hal molekül veya iyonların tüm elektronlarının en kararlı olduğu orbitallerdir. Uyarılmış haldeki enerji düzeyi Şekil 1.1’ de S_1 , S_2 vs. şeklinde gösterilmiştir ve temel haldeki bir enerji düzeyine göre orbitali daha az işgal eder. Bundan dolayı bu elektron temel haldekinden daha yüksek potansiyele sahiptir.

Madde ile ışık etkileştiği ve maddenin ışığı absorpladığı zaman molekülde fiziksel bir değişim yer alır. Bu fiziksel değişim absorplanan enerji miktarı ile direkt olarak ilişkilidir. Böylece elektromagnetik spektrumun farklı bölgelerinde absorpsiyon ortaya çıkabilir. Çoğu moleküllerde bulunabilen uyarılmanın şekilleri, elektron uyarılması (elektronik), bağ deformasyonu (titreşim), ve rotasyonel hareketleri içerir. Bir molekülün toplam potansiyel enerjisi, onun nükleer enerjisi haricinde, elektronik, titreşim ve rotasyonel enerji kombinasyonunun toplamıdır.

IR’den başlayıp UV boyunca vakum UV’sine kadar, tarama yapıldıkça, bu etkileşim, özel absorpsiyon bandlarında ortaya çıkan moleküler bağ veriri. Uzak infrared ışık enerjisi rotasyonel değişime sebeptir. İnfrared ve yakın infrared enerji bölgelerinde, enerjiler, titreşim değişimlerinden dolayı bağların eğilme, bükülme ve gerilmesine sebep olarak bir molekülü etkiler. Bu bant değişimleri çok özel dalgaboylarında ortaya çıkar ve böylece molekülde bağın çok özel türleri belirlenebilir. IR analizinin yüksek kalitatif doğasının nedeni budur. Dalga boyu enerjileri düşük olduğundan IR’nin kendisi kantitatif analizdeki gibi kullanılamaz. Elektromagnetik spektrumun ultraviyole ve görünür bölgedeki yeterli enerjisinden dolayı, elektronik geçişler ortaya çıkar. Titreşim bandlarının üst üste çakışması, UV spektroskopisinin kalitatif görünümünü engeller. Ama yine de dalga boyu enerjilerindeki artıştan dolayı, analitik kimyada kalitatif spektroskopi tekniği önemli UV/görünür ölçümüdür.

Ultraviyole bölgesi yaklaşık olarak 100 nm'den 350 nm'ye yayılır. İki ayrı bölgeye ayrılmıştır. “vakum” veya “uzak” ultraviyole bölgesi 100 nm'den yaklaşık 200 nm'yi kapsar. Oksijen absorpsiyonundan dolayı, 200 nm'den aşağıdaki analizlerde azot atmosferi veya vakum kullanılmalıdır. UV bölgenin altında, kullanılabilir enerji, nükleer dönüşümler için halen daha düşük dalgaboylarında bulunan ve iyon oluşumuna öncülük eden moleküllerin iyonlaşma potansiyellerine yaklaşır. İyonlaşma ve takip eden parçalanmaya neden olan uyarma kütle spektroskopisinde kullanılır. Elektromagnetik radyasyon bölgesi ile birleştirilen moleküler geçiş türleri Çizelge 1.2’de özetlenmiştir.

Çizelge 1.2. Elektromagnetik radyasyon bölgesi moleküler geçiş türleri

Bölge	Dalga Boyu (nm)	Geçiş Türü
Vakum UV	100-200	elektronik
Ultraviyole	200-350	elektronik
Görünür	350-800	elektronik
Yakın IR	800-3000	moleküler bağ titreşimi
IR		moleküler bağ titreşimi
Uzak IR		rotasyonel hareket

Isı yayan enerjisi bir veya daha çok kararlı kuantum enerji düzeyi artışları yoluyla onun elektronlarının en azından birinin potansiyel enerji artışı için ihtiyaç duyulan enerji uygunluk sağladığı zaman iyon veya bir molekül tarafından absorplanır. Bu, temel halden kararlı hale, enerjideki farklılık için uygundur. Bu artışın miktarı fotonun enerjisine tam olarak eşittir. Bu, ışığın parça özelliğinden takip edilir.

1. 5. Elektron Orbitaleri ve Moleküler Bağları

Madde ile ışık etkileşmesi, yüksek enerjili hallerinde atomu çevreleyen elektronlar fiziksel yükseltgenen ışık enerjisi içerir. Işık bu aynı moleküllerin atomlarından geçerek bu elektronlarla etkileşir (örneğin; bağlar) ve böylece ışık molekülleri etkiler. Tartışmamızda bir temel oluşturmak için, atomik ve moleküler orbitalerin bazı esaslarını gözden geçirelim. Elektronlar enerjili halde bulunur. Atom çekirdekleri orbitalerin çevresinde bulunurlar ve bundan dolayı bir orbitalin hızına sahiptirler. Bir elektron kendi eksenini etrafında, yan yana, titreşimsel ve rotasyonel hareketler sergilerler. Çünkü atomlar molekül formuna kombine olarak bağları oluştururlar. Molekül komplekslerinde çoklu bağlar oluşturulur. Bağın üç temel türüyle orbital etkileşimleri oluşabilir. Hem benzer işaretli hem de benzer konsantrasyona sahip iki çekirdek arasındaki elektronlar paylaşıldığı zaman, bu bir bağ orbitali olarak adlandırılır. Sonuçta, iki çekirdek arasındaki itme gücünün artması sonucu, iki çekirdek arasındaki bir bölgeden elektron kaybediliyorsa, bu durumda bir anti-bağ orbitali olarak adlandırılır.

1. 6. Moleküler Absorpsiyon

1. 6. 1. Enerji Basamaklarının Gözden Geçirilmesi

Elektromagnetik spektrumun UV ve görünür bölgesinde moleküler absorpsiyon, molekülün elektronik yapısına bağlıdır. Şekil 1.1’de görüldüğü gibi; ışık enerjisi absorpsiyonu kuantlaşır ve sonuçta temel haldeki orbitallerden (S_0), uyarılmış haldeki daha yüksek enerjili orbitallere (S_1 , S_2 , S_3) elektron geçişi olur.

Bu durum, bir madde ve onun spektrumunun kimyasal yapısı arasındaki ilişkiyi anlayabilmek için yararlıdır ve böylece bilinmeyi analiz etmek için harcanan zaman ve enerji engellenmiş olur. Bu yöntem, verilen bir spektrumun varsayılan bir kimyasal yapıyla uygun olup olmadığı hakkında bir yargıya varabilmede hala en iyidir. UV/görünür bölge absorptanslığına sahip yapılar, iki geniş kimyasal kategori içinde düşüş gösterir (1 inorganik, 2 organik). İnorganik bileşikler için, geçiş metal iyonları, UV/görünür bölgelerde absorpsiyon bandları kazancı, böyle uyarılmış hal seviyelerine sahiptir. Onların spektrumlarından, 200 ile 800 nm aralığında maksimum absorpsiyona sahip olanları görebiliriz. Buna ek olarak, nadir toprak elementleri veya onların koordinasyon komplekslerinin çoğu benzer absorpsiyon bandlarına sahiptir. Holmiyum ve didimiyum buna örnektir. İnorganik maddeler, yine de, absorptans türlerin yalnızca küçük bir bölümünü oluşturur.

Elektronik absorplayıcıların en büyük grubu, büyük bir farkla organik bileşiklerdir. Bu maddeler, C, H, N, O ve bazen S veya tekli, çiftli ve üçlü bağların kombinasyonu ile birbirine bağlanmış fosfor içerir. Bu kimyasal bağların dağılımı ve konfigürasyonunda moleküler elektronik spektroskopinin esası vardır. Basitçe, UV/görünür spektral bölgeden enerji absorplanması, organik bir molekülde valans elektronların enerji seviyesi yükselir. Bu geçişler, doldurulmuş moleküler orbitalden (bir σ (sigma) ya da π (pi) moleküler orbitalin temel hali S_0) sonraki daha yüksek enerjili orbitale (genellikle bir karşı bağ σ^* ya da π^* orbitali) bir elektronun uyarılmasından ibarettir. Anti-bağ orbitali üst olarak yazılan bir yıldız imiyle belirlenmiştir. Böylece bir π -bağ orbitalinden bir karşı bağ π -orbitaline bir elektronun geçişi π 'den π^* 'a olarak belirlenmiştir.

1. 7. Kromoforlar

Bir ya da daha çok doymamış zincirin varlığında absorptanslıklarını, maddelerin Elektromagnetik spektrumun UV/görünür bölgesindeki ışığı absorplamalarına borçludur (örneğin; iki atom, bir çift ya da üçlü valans bağı ile bağlanır). Maddelere renk veren bu zincir veya gruplar kromoforlar olarak adlandırılır. Kromoforların türleri $C=C$, $C=O$ veya $N=N$ vs. olabilir. Basit kromoforların absorpsiyon şiddeti, bir gruptan diğer bir gruba geniş bir çeşitlilik gösterir. Ama yinede, tek bir kromofor içeren bileşiğin bir sınıfının bütün üyeleri, oldukça dar bir spektrum aralığında ve yaklaşık olarak eşit şiddetli absorptans bandlarına sahip olacaktır. Kesin sonucu belirtirsek; bir kromofor, bir elektronik absorpsiyondan sorumlu atomların doymamış kovalent bağlı gruplarıdır. Son zamanlarda bu terim çok özel olmayan bir biçimde gelişmiştir ve şimdi bir elektronik absorpsiyondan sorumlu kimyasal bir grubun dizaynında kullanılır.

Çizelge 1.3. UV absorpsiyonunda konjugasyon etkisi

Bileşik	Maksimum Dalga Boyu (nm)	Uyarılma Katsayısı
1-hegzan	180	10,100
1,5-hegzadien	180	20,000
2,4-hegzadien	227	25,500

1.7. 1. Konjuge Bağ Sistemleri

Tek bir molekülde iki ya da daha çok kromofor ortaya çıkarsa buna konjuge olmuş denir. Ama yine de, iki kromofor, 2,4-hegzadien'deki gibi karbon çiftleri komşu olduğu zaman, ayrı iki gruptan beklenen kadar etkili değildir. Şiddet artışları ve 47 nm'deki absorpsiyon bandının değişen merkezinin, belirli bir etkileşimi vardır. Çoklu bağlar ile bileşikler doymuş sistemlerden daha uzun dalgaboylarında absorpsiyon ve daha düşük iyonlaşma enerjisine sahiptir. Konjuge sistemler, dalga boyu ve şiddetdeki uygun artışa önderlik eden daha yüksek enerji seviyesinde uyarılma için elde edilebilen bir kaç delokalize elektrona sahiptir. İlave çifte bağın her biri ile (1) daha uzun dalgaboylarında pik değişimleri ve (2) artan pik şiddeti gibi bu olayda süregelen sonuçtaki iki değişim konjuge bir sisteme eklenir. Aromatik moleküller, konjuge sistemlerden daha çok olsa bile, daha yüksek enerji seviyelerinde uyarılma için elde edilebilir delokalize elektronlara sahiptir. UV absorpsiyonunda konjugasyon etkisini gösteren örnekler Çizelge 1.3' de verilmiştir.

1. 7. 2. Oksokromlar

Kendisi bir elektronik absorpsiyon vermeyen bazı gruplar, bir kromoforun absorpsiyon gücünün artışına sebep olur, bunlar oksokromlar olarak adlandırılır. Oksokromlar, kromofirik bir sistemde ortaya çıktıkları zaman, maksimum absorpsiyonun dalga boyunu artıran gruplardır. Bu bileşiklerin kendileri UV/görünür bölge aralığında absorpsiyon bandlarına sahip değildirler. Örneğin; hidroksil grubu bir oksokromdur. Alkoller, çözücü olarak kullanıldıklarından dolayı UV analizlerinde vazgeçilmezlerdir. Ama yinede, hidroksil grubu, kromofor içeren bir sistemde ortaya çıkarsa, daha uzun dalgaboylarında bir değişime sebep olacaktır. Oksokromların diğer türleri, amino gruplarıdır ve onların alkil grupları, halojenler vs. gibi süstitüent türevleridir. Bazı önemli oksokromlar yapılarıyla birlikte Çizelge 1.4' de verilmiştir.

Çizelge 1.4. Oksokromlar

Fonksiyonel Grup	Yapı
Hidroksil	-OH
Amino	-NH ₂
Halojenler	Cl veya Br
Alkil (örneğin,etil)	CH ₃ CH ₂ -

Elektronik absorpsiyonun daha önemli görüşleri aşağıda dört “genel ana kural” ile özetlenmiştir. 1) Bir elektron tarafından absorplanan enerjinin miktarı, absorblanan fotonun enerjisinin miktarı (kuanta) eşittir. 2) Temel haller ve uyarılmış haller, elektronun rotasyonel ve titreşimsel hareketlerinin yoğun olduğu durumlardır. 3) Moleküllerde, rotasyonel ve titreşimsel absorbands, spektrumun infrared ve uzak infrared bölgesinde olur. 4) Spektroskopici için yararlı olan elektronik absorbands, genelde 190 nm ile 900 nm arasında olur.

2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

İletken polimerler ve polianilin üzerine günümüze kadar birçok çalışma yapılmıştır. Bu yapılan araştırma ve çalışmalar ışığında gerek iletken polimerler ve gerekse özel olarak iletken polimer polianilin ile ilgili bilgileri aşağıdaki ana başlıklar altında verebiliriz.

2.1. Konjuge Polimerler (İletken Polimerler)

Konjuge polimerler ana iskelet zincirlerinde zayıf bağlı elektronlar içeren polimerler olarak tanımlanırlar. Bu polimerler yaklaşık son yirmi yılda büyük ilgi çeken araştırma konusu oluşturmışlardır. Poliasetilenin ana iskelet zinciri üzerinde yükseltgenme veya indirgenme (doping) yoluyla, her 5-15 tekrar eden birimlerden birinde bir elektronun uzaklaştırılması veya ilave edilmesine denk bir seviyede matriksin iletkenliğinin bir çok katına kadar yükselmesine neden olan olayların gözlemlenmesiyle ilgili bir çok araştırmalara motive olmuştur (Chiang ve ark., 1978; Chiang ve ark., 1977; Shirakawa ve ark., 1977). Bu delokalize olmuş sistemlerde elektronlar, örneğin ışıktaki olduğu gibi bir dış elektrik alanı ile kolayca polarize olabilirler. Bu tür polimerler doğrusal olmayan optiksel özelliklerinden dolayı ilgi çekmişlerdir (Heeger ve ark., 1988; Messier ve ark., 1989; Prasad ve Ulrich, 1987), örneğin bu polimerler nanoteknolojide “moleküler teller” olarak gözönünde bulundurulmuşlardır (Carter, 1982 ve 1987). İstenilen bir şekil içine, ya eriyikten ya da çözeltiden, kolayca kaplanabilen veya kalıba alınabilen bir maddenin ucuzca üretilebilme yeteneği konjuge polimerlerin çoğu ile genel olarak başarılmış değildir.

“İletken polimerler” terimi elektriği dağıtabilen veya iletebilen özel polimerler olarak geniş manasıyla tanımlanmıştır, fakat bu terim gerçekte tamamıyla farklı iki tür polimerleri içerir. Birinci tür polimerler karbon siyahı, metal tabakaları ve metal fiberleri gibi iletken dolgu maddeleri ile birleştirilmiş polimerleri içerirler ve bunlar ticari olarak kullanılan polimerlerin çoğunu oluştururlar. İkinci tür polimerler ise kendiliğinden iletken polimerler (KİP) olup, kimyasal yapıları nedeniyle kendi moleküler zincirleri boyunca elektriği dağıtabilen veya iletebilen polimerlerdir.

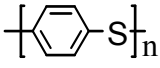
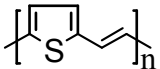
2.2. Kendiliğinden İletken Polimerler (KİP)

Sentetik polimerlerin en önemli özelliklerinden birisi onların heriki yüksek gerilimlerde ve yüksek frekanslarda mükemmel yalıtkanlar olarak davranabilme yetenekleridir (Skotheim ve ark., 1997; Chiang ve ark., 1977). Elektriksel olarak iletken polimerlerin üretilebilme ihtimalleri üzerinde uzun yıllar çalışılmıştır. Konjuge organik bileşiklerin yarıiletken özellikler gösterdikleri uzun yıllardır bilinmektedir. Polimerlerin öncelikle konjuge moleküllerin zincir sertliğinden dolayı kolay kontrol edilememesi nedeniyle gelişmeler sınırlı kalmıştır. Böylece, ilk zamanlarda yapılan konjuge maddelerin çoğu eritilemez ve çözülemez siyah tozlardan ibaret olup araştırma ve uygulama alanları küçük olmuştur. Bununla birlikte, iki önemli buluş iletken polimerler üzerindeki araştırmayı büyük ölçüde genişletmiştir. 1974 de Shirakawa ve Ikeda (Shirakawa ve Ikeda 1974) cam yüzeyler üzerine Ziegler-Natta polimerizasyonu sonucu hazırlanabilen güçlü, esnek ve kendi desteğiyle durabilen poliasetilen filmlerini keşfetti. Fakat, bu metot ile

hazırlanan polimer zayıf bir yarıiletkenidir, ve sonuçta az ilgi çekmiştir. Sonra, 1977 de MacDiarmid ve Heeger (Shirakawa ve ark., 1977) poliasetilenin iyot ile doyurulması (dope edilmesi) sonucu polimerin metalik özelliklerle donatıldığını, ve iletkenliğin 10 kat daha büyük olduğu sonucunu rapor etmişlerdir. Bu araştırmacılar sonra poliasetileni tekrar şarzedilebilir aktif pillerde elektrotlar olarak test ettiler (Nigrey ve ark., 1979; Macinnes ve ark., 1981). Bundan hemen sonra, son yirmi yılda iletken polimerler üzerine dünya çapında yapılan araştırmalar binlerce makalenin yayınlanmasını sağladı. İlave olarak, Alan G. MacDiarmid, Alan J. Heeger ve Hideki Shirakawa yaptıkları çalışmalar ve iletken polimer çalışmalarına yapmış oldukları katkılardan dolayı 2000 yılı Nobel Ödülünü kazanmışlardır. Son yıllarda üzerinde yoğun olarak çalışılan bazı önemli iletken polimerlerin listesi özellikleriyle birlikte Çizelge 2.1 de verilmiştir. Bu polimerlerin her iki doyurulmuş ve doyurulmamış kimyasal yapıları Çizelge 2.2 de gösterilmiştir, bu polimerlerin tuz formları organik çözücülerde çözünmezler. Bu polimerlerin konformasyonel olarak katı (sert) bir yapıya meyletmelerinden dolayı, en azından birkaç monomer uzunluğu boyunca ana iskelet zinciri üzerindeki elektronların konjugasyonlarını sürdürebilme için bu çözünmezlik sürpriz değildir.

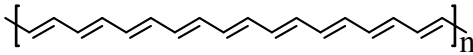
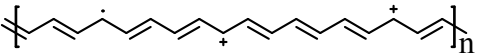
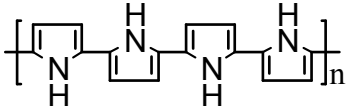
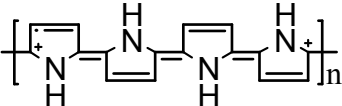
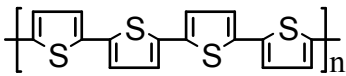
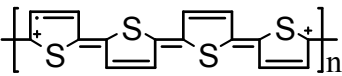
Çizelge 2.1. Bazı önemli iletken polimerlerin genel özellikleri (Bredas ve Silbey, 1991; Kanatzidis, 1990)

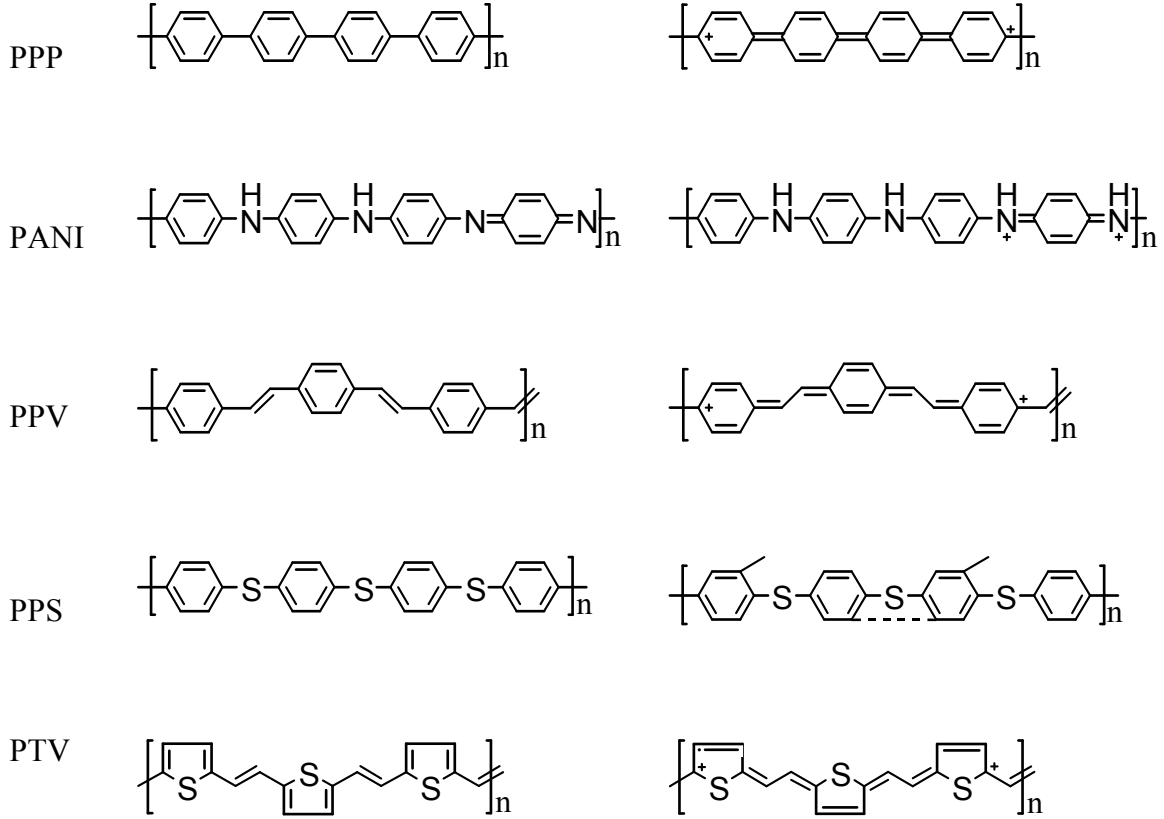
Polimer	Tekrareden birim	Doping maddeleri	Renk	
			doyurulma mış	doyurulmuş
Poliasetilen (trans) (PA)		I ₂ , Br ₂ , Li, Na, AsF ₅		
Polipirol (PPyr)		BF ₄ ⁻ , ClO ₄ ⁻ , Cl ⁻ , tosilat	sarı-yeşil	mavi-siyah
Politiyofen (PT)		BF ₄ ⁻ , ClO ₄ ⁻ , Cl ⁻ , tosilat, FeCl ₄ ⁻	kırmızı	mavi
Poliparafenilen (PPP)		AsF ₅ , Li, K		
Polianilin (PANI)		HCl, asitler	mavi	yeşil
Poli(parafenilen		AsF ₅		

vinilen) (PPV)				
Polifenilen sulfid (PPS)		AsF ₅		
Politienilenvinilen (PTV)		AsF ₅		

Gerçek hayat uygulamalarında iletken polimerlerin pratik kullanımları iki ana problemle sınırlıdır: işlenebilirliğinin yetersizliği; ve çevresel kararsızlığı. İşlenebilirliğinin yetersizliği çoğunlukla onların yapısal karakteristik konjugasyonu sonucudur, polimer zincirlerinin sertliği ile sonuçlanan, ve böylece sertliğinden dolayı kolay kontrol edilememesine neden olmuştur. Çevresel kararlılığın yetersizliği ise aynı zamanda onların karakteristik yapısı ile ilişkilidir. Sadece konjugasyon yapısı bu polimerleri yüksek derecede iletken olduklarını farz etmek için yeterli değildir, enerji band aralıklarının düşürülmesi için konjuge zincirlerin doyurulması (doping) ve yük taşıyıcılarının oluşması iletkenlik için sorumlu anahtar sebeplerden biridir. Bu yük taşıyıcıları doyurma (doping) yoluyla oluşan radikaller ve iyonlardır, örneğin fizikçiler tarafından adlandırılan solitonlar, polaronlar ve bipolaronlar gibi. Bunların kararsız oldukları ve su ve oksijen ile reaksiyona girdikleri bilinir. Böylece, doyurulmuş (doped) polimerler zayıf kararlılık göstererek çevreye karşı duyarlıdırlar.

Çizelge 2.2. Birkaç konjuge (iletken) polimerlerin genel kısaltmalarını da içeren tekrar eden birimlerinin kimyasal yapıları (Bredas ve Heeger, 1991; Kanatzidis, 1990)

Adı	Baz Yapısı	İletken Yapısı
PA		
PPyr		
PT		

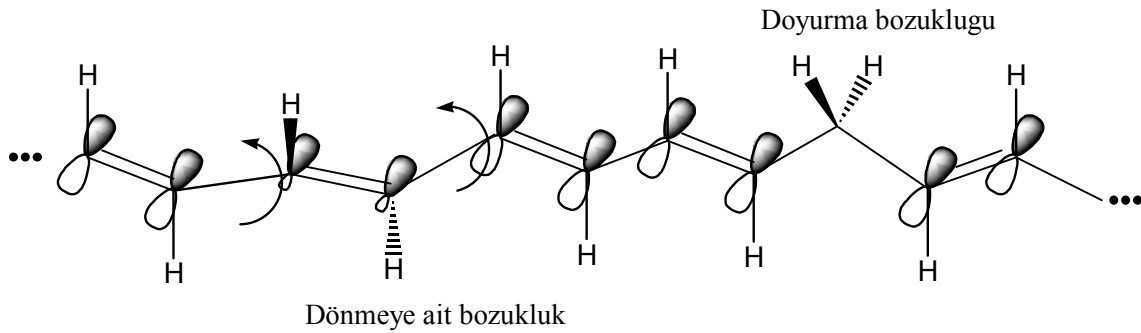


2.3. İletken Polimerlerin Yapısal Özellikleri

İletken polimer kavramı, kendi örgüsü içerisindeki elektronlarla (elektronik) yeterli düzeyde elektriksel iletkenliği sağlayan polimerler için kullanılır (Saçak, 2002). Polimerlerin elektronik iletkenlik gösterebilmesi için, polimer örgüsünde, elektronların zincir boyunca taşınmasını sağlayan uygun yerlerin bulunması gerekir. Bu koşulu ana zincirinde konjuge çift bağlar bulunan polimerler sağlar (Saçak, 2002). Konjugasyon yüksek düzeyde iletkenlik için tek başına yeterli değildir. Konjüge çift bağlı polimerler iletkenliği doyurma (dop) işlemiyle artırılır. Dop işlemiyle polimer yapısına iletkenliği sağlayacak olan elektronlar verilir veya elektronlar alınarak polimer örgüsünde artı yüklü boşluklar oluşturulur. İletken polimerlerde iletkenliğin nasıl sağlandığı çok basit bir yaklaşımla bu boşluklar üzerinden açıklanabilir. Artı yüklü bir boşluğa başka bir yerden atlayan elektron, geldiği yerde de artı yüklü boşluk oluşturacaktır. Bu işlemler ard arda zincir boyunca veya zincirler arasında yinelenerek elektrik iletilir.

Bütün konjuge polimerlerin yapısı aynı işarete (özeleğe) sahiptir. Polimer ana iskeleti boyunca her atom polimer zincirindeki atomları bir arada tutan σ bağlarından daha zayıf olan π bağı ile ilgilidir. Polisilanlar bunların dışında kalan dikkate değer istisna polimerler olup, bunlar tek-bağılı π sistemleri boyunca konjuge olmuşlardır. Bu konjuge sistemlerde π bağları bütün atomlar boyunca delokalize olabilirler. Bir genişletilmiş π sisteminde elektronların delokalizasyonlarının genişlemesi yorumlama ve tartışma konusudur: uzayda herhangi bir nokta için her elektronik dalga fonksiyonu tanımlanmış olmasına rağmen,

elektron yoğunluğunun çoğunluğu göreceli küçük bir hacim üzerine yığılmıştır (Tolbert ve Ogle., 1990). Polimerler sınırsız bir uzunluk boyunca tamamıyla doğru ve düz değildir. Tek C-C bağları, bir konjuge sistemin parçası olarak, oda sıcaklığında bulunabilen termal enerji ile bile dönebilirler. Gaz fazı hesaplamaları bir tek bağın dönme potansiyelinin yaklaşık olarak poliasetileninde 6 kkal/mol ve politiyofende 3 kkal/mol olarak hesaplanmış olduğunu gösteriyor (Bredas ve Heeger, 1990). Bu dönmelerin bir sonucu olarak, elektron π -sisteminin konjugasyonun uzunluğu (delokalizasyonu) kısalmıştır, örnek olarak, politiyofen türevlerinin termokromizmde olduğu gibi. Bir konjuge olmuş zincirde en düşük optiksel absorbands enerjisi tipik olarak bir $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişinden meydana gelir. Bir polimerde konjuge çift bağlar ne kadar çok ise, bu absorpsiyonun enerjisi o kadar düşük olacaktır. Sonuçta, zincirin bükülmesi konjugasyon miktarını azaltacak ve enerji miktarını artırarak, bu absorpsiyonun bir mavi kaymaya neden olacaktır (Rughooputh ve ark., 1987; Inganas ve ark., 1988; Yoshino ve ark., 1988). Sentez sırasında veya takip eden işlemler esnasında polimer ana iskeletinde oluşabilen kimyasal bozuklukların (defects) problemi (sp^3 konjugasyon bozulması) hala bir problem olarak durmaktadır ve Şekil 2.1’ de şematik olarak gösterilmiştir. (Clough ve ark., 1988; Schaefer-Siebert ve ark., 1987; Yang ve ark., 1987; Zuo ve ark., 1987).



Şekil 2.1. Bir π -sisteminin bir konformasyonel (dönmeye ait) bozukluk ve bir doyurulmuş sp^3 bozukluğunun şematik gösterimi

2.4. Polianilin (PANI)

Anilin siyahlarının, anilinin kimyasal veya elektrokimyasal olarak yükseltgenmesiyle elde edildiği son yüz yılda keşfedilmiştir ve o zamanlar pamuk boyası olarak kullanılmıştır (MacDiarmid ve Epstein, 1989; Genies ve ark., 1990). Onların doğasının ve özelliklerinin sistematik araştırılmasının bir sonucu olarak, Willstatter okulu (Willstatter, 1909; Willstatter ve Cramer, 1911) ve Green okulu (Green ve Woodhead, 1910) onları detaylı çalışma konusu edinmişler, sonuçta iki sınıf anilin siyahı belirlenmiştir: asidik çözeltilerde ‘yeşilimsi’ ve ‘yeşilimsi-olmayan’ olarak sınıflandırılmıştır. Yeşilimsi anilin siyahı, emeraldin baz (EB), birkaç yükseltgenme formunda bulunabilen anilinin doğrusal bir oktameri olduğu gözönünde bulundurulmuştur. Daha sonraları gerçekte onun leukoemeraldin bazına (LEB) indirgenebilen, pernigraniline bazına (PN) yükseltgenebilen, ve ayrıca bir tuz (ES) oluşturmak için protonlanabilen bir polimer olduğu gösterilmiştir (MacDiarmid ve Epstein, 1989). Yeşilimsi anilin siyahı anilinin amonyum persulfat veya potasyum dikromat ile seyreltilmiş sulu sülfirik asit veya hidroklorik asit çözeltileri içinde reaksiyon sıcaklığının oda sıcaklığını geçmemiş olması ve anilin içeriğinin fazla olması koşuluyla yükseltgenmesi

sonucu elde edilir. Yeşilimsi-olmayan anilin siyahları anilin veya yeşilimsi anilin siyahının anilin veya diğer aromatic aminler ile nötral veya alkali çözeltiler içinde yükseltgenmesiyle elde edilir. Anilinin asidik çözeltilerde yükseltgen madde miktarını fazla kullanarak yükseltgenmesiyle de ayrıca yeşilimsi-olmayan anilin siyahları üretilebilir.

İletken polimerlerin önemli bir sınıfı olan jenerik polimer polianilinin (PANI) keşfedilmesi bir çok çalışmayı başlatmıştır (Diaz ve Logan, 1980; MacDiarmid ve Epstein, 1984). PANI'nin doğrusal poli(p-fenilenaminimin) yapısı, yani Green tarafından bulunan emeraldin yapısı Wudl ve ark. tarafından da doğrulanmıştır (Lu ve ark., 1986; Wudl ve ark., 1987). Wudl ve ark. Honzl kondenzasyonunun modifiye olmuş bir şeklini kullanarak PANI'e benzer optiksel, magnetic ve elektrokimyasal özellikler gösteren, fakat eşit olmayan, fenil-kaplı oktaanilin ve bir doğrusal poli(p-fenilenaminimin) maddelerini sentezledi. Ayrıca, HCl-protonlanmış fenil-kaplı oktaanilinin emeraldin-hidroklorik (EM-HCl) ile hemen hemen aynı elektronik iletkenliğe sahip olduğunu belirttiler.

Polianilin (PANI) belki de bilinen en eski sentetik organik polimerlerden birisi olup, anilinin kimyasal veya elektrokimyasal polimerizasyonu sonucu elde edilen maddelerden kusursuz-tanımlanmış birisini oluşturur (MacDiarmid ve Epstein, 1989). İlk çalışmalar bileşiminin belirsizliği ile alakalı olan problemler ile ilgilenmiştir. İlerlemiş daha iyi karakterize edilmiş maddelerin elde edilmesi için kayda değer temel çalışmalar 1980 lerin ortalarına kadar mümkün olmamıştır. "Anilin siyahı" olarak bilinen polianilinin ilk çalışmaları temel olarak boya sentezleri üzerine odaklanmıştır; Nietski (Genies ve ark., 1990) anilin siyahını pamuğu boyamak için sentezledi. Takip eden yıllarda, polianilinin kimyasal veya elektrokimyasal olarak her iki yolla hazırlanmasıyla ilgili araştırmaları yapmak için, Jozefowicz'in çalışması polianilinin anlaşılmasına büyük derecede katkıda bulunmuş olduğu gibi, birçok araştırmacı da bu araştırmalara katıldı. Polianilin araştırmalarının modern devri, 1980 lerde başlar, bir çok çalışanın yapmış olduğu önemli katkılar sonucu gelişmiştir, örneğin MacDiarmid, Epstein, Heeger, Wudl, ve Genies takip eden on yılda büyük katkılarda bulunmuşlardır. Başlıca eşsiz özelliklerinden dolayı polianilin iletken polimerlerin en önemlilerinden biridir. Polianilin asit ve bazlarla kolayca doyurulabilir (dope) ve uzaklaştırılabilir (de-dope). Polianilinin baz formu n-metil pyrrolidinon (NMP) de çözülebilir ve polianilin iyi çevresel kararlılığa sahiptir. Bu iletken polimerin önemi ve ilgi çekiciliği nedeniyle son on yılda binlerce yayın ve patent yayınlanmıştır.

Polianilin, anilin siyahı veya emeraldin adlarında yapısı tam olarak aydınlatılamamış bir madde olarak yaklaşık yüz yıldır bilinmektedir. Çoğu iletken polimer gibi polianilini de kimyasal ya da elektrokimyasal yolla sentezlemek olasıdır (Saçak, 2002).

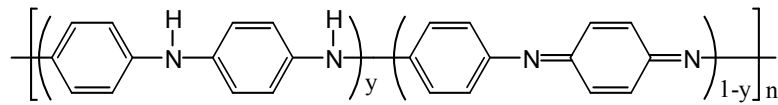
Anilinin asidik sulu çözeltilerdeki yükseltgenme potansiyeli 1,0 Volt dolayındadır. Bu potansiyelde yapılacak elektroliz sırasında, anot olarak kullanılan elektrotun yüzeyi yeşil renkli polianilinle kaplanır. Ancak, bu kaplama polipirolda olduğu gibi iyi bir film halinde alınamaz, kazındığı zaman toz halinde dökülür. Elektroliz sırasında çözeltide de toz halinde polianilin filmler, -0.2 V ve 0.8 V arasında yapılacak çok taramalı elektrolizle elde edilir.

Polianilinin kimyasal polimerizasyonunda dopant olarak hidroklorik asit, nitrik asit, sülfürik asit, okzalik asit, p-toluen sülfonik asit gibi değişik asitler; yükseltgen olarak ise

demir (III) klorür, hidrojen peroksit, potasyum bikromat, potasyum permanganat gibi kimyasallar kullanılır. Polianilin erimez ve çözünmez karakterdedir (Saçak, 2002). İletken polianiline emeraldin tuzu adı verilir. Emeraldin tuzu uygun bir bazla uzaklaştırıldığında (dedope) edildiğinde, iletkenliğini kaybederek emeraldin bazına dönüşür.

2.5. Kimyasal Yapılar ve Özellikler

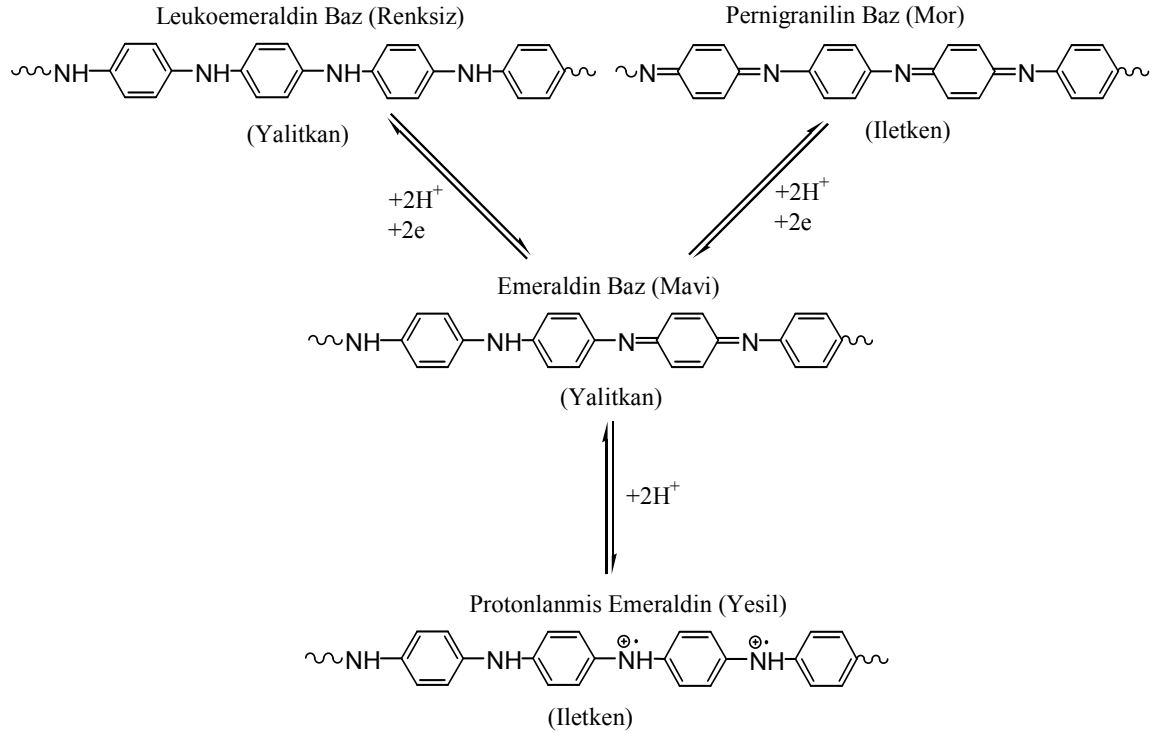
Polianilin maddelerin kimyasındaki yeni gelişmeler çözeltiler formunda saf sistemlerin (Angelopoulos ve ark., 1988), filmlerin (Angelopoulos ve ark., 1987; Cromack ve ark., 1991) ve fiberlerin hazırlanmasını mümkün kıldı. Günümüzde genel olarak kullanılan “polianilin” terimi, farklı benzenoid/quinoid halkaları oranı içeren, 1000 veya daha fazla halka-N tekrardan birimlerinden oluşan bir polimer sınıfını kapsar. Doyurulmamış (undoped) PANI aşağıdaki genel kimyasal yapıya sahiptir.



Şekil 2.2. Polianilinin genel kimyasal yapısı

Burada y indirgenmiş kimyasal yapı birimin ortalama oranını ve $1-y$ ise yükseltgenmiş kimyasal yapı birimin ortalama oranını göstermektedir. İlke olarak, y devamlı 1 den, (tamamıyla indirgenmiş yapıdan) sıfıra (tamamıyla yükseltgenmiş yapıya) doğru değişebilir. Bu türlerin herhangi birinde imin azotları polimerin yükseltgenme basamağına ve doyurma (doping) çözeltilisinin pH değerine bağlı olarak tamamıyla veya kısmen protonlanabilir.

Leukoemeraldin baz (LEB), emeraldin baz (EB), ve pernigraniline baz (PN) terimleri genel olarak PANI için kullanılır, sırasıyla $y=1$, 0.5, ve 0 olarak PANI'nin farklı yükseltgenme basamaklarını gösterir. PANI'nin her iki LEB ve PN formları havada kararlı değildir: PN formu bozunurken LEB havada EB formuna yükseltgenir. Şekil 2.3 de “metalik” emeraldin tuz (ES) hidroklorür formu ile birlikte LEB, EB, ve PN yalıtkan formları için basit bir reaksiyon diyagramı özetlenmiştir. PANI'nin bu çeşitli formları arasında sadece ES formu iletken iken geri kalan diğerleri yalıtıcıdır.



Şekil 2.3. Polianilinin çeşitli formları, EB, ES, LEB ve PN, ve bunların birbirine dönüşümleri

İletken-olmayan EB formunun rengi mavidir, asitlerle doyurulduğunda (doped) rengini yeşile değiştirir ve iletken konumuna dönüşür (Chiang ve MacDiarmid, 1986). Bu maddeler üzerindeki çalışmalar, bu maddelerin önceleri elde edilen poliasetilen ve politiofen gibi iletken polimerlerden, konjugasyon yolu içindeki bir heteroatom (N) varlığı ile birlikte C6 halkalarının önemli rolü nedeniyle kritik olarak farklı olduğunu göstermiştir. Böylece, önceki polimer sistemlerine (Heeger ve ark., 1988; Gren ve ark., 1912) analog olarak sadece PN formu Peierls' bandaralığı polimeri olarak gözönünde bulundurulabilir. Yönlendirilmiş ES (Cromack, 1991) ve PANI türevleri üzerine yapılan çalışmalar, bu polimer ve diğer polimer sistemlerinde (Wang, 1991; Wang, 1990) yüksek iletkenliğin başarılabilmesi için üç-boyutlu yük delokalizasyonun kritik rolü olduğunu göstermiştir.

2.6. Polimerlerin Analizleri

Polimer analizlerinde en yaygın kullanımı olan kimyasal, enstrümental ve fiziksel analiz yöntemleri Çizelge 2.3'de özet halinde gösterilmiştir.

2.6.1. Polimerlerin Kimyasal Analizi

Polimerlerin kimyasal analizleri temelde, küçük molekül-ağırlıklı organik bileşiklerden önemli farklılıklar göstermez. Ancak polimerik madde tek bir molekül olmayıp, uzun zincirlerin bir karışımı olduğundan, analiz yöntemlerinde çözünürlük veya reaksiyona uygun ortamların hazırlanması gibi bazı modifikasyonlara gereksinim vardır. Polimerlerin analiz ve tanımlanması konularında çok sayıda yayın bulunmaktadır (Beşergil, 2003).

Çizelge 2.3. Polimerlerin Analiz Yöntemleri

Analiz veya test tipi	Analiz yöntemi
Kimyasal Analizler	Kütle spektrometresi (MS) Gaz kromatografisi (GC)
Spektroskopik Yöntemler	İnfrared spektroskopisi (IR) Nükleer magnetik rezonans spektroskopisi (NMR) Elektron paramagnetik rezonans spektroskopisi (EPR)
X-Işını Difraksiyonu	X-Işını difraksiyonu analizleri
Mikroskopi	Işık mikroskobu Elektron mikroskobu Taramalı elektron mikroskobu (SEM)
Termal Analizler	Diferansiyel scanning kalorimetre (DSC) Diferansiyel termal analiz (DTA) Termomekanik analiz (TM)
Fiziksel Testler	Mekanik özellikler Isıl (Termal) özellikler Optik özellikler Elektriksel özellikler Reolojik özellikler

2.7. Yarı-iletkenler

Yarı-iletkenlerde band eşik enerjisi, yalıtkanlardan daha küçüktür, iletkenlikleri 10^{-6} - 10^2 S/cm aralığında değişir. Bu düzeydeki elektriksel iletkenlik düşük gibi gözükse de, yeterli elektrik akımı sağlayacak büyüklüktedir. Ana zinciri üzerinde ard arda tek ve çift bağ sıraları içeren konjuge polimerler yarı iletkenlik gösterebilirler (Saçak, 2002).

Yarı-iletken polimerlerde valans bandı ve iletkenlik bandı arasındaki enerji seviyesi yeterince düşük olduğunda, ısı veya ışık etkisiyle serbest elektronlar iletkenlik bandının en düşük enerji düzeyine geçebilirler. Bu elektronlar iletkenlik bandı içerisinde hareket ederek yük taşıyıcı işlevi yapar ve zincir boyunca ilerleyerek artı yüklü yöne doğru yönlenir. Bu sırada bağ bandı içerisinde kalan artı yük boşluğu, polimer zinciri üzerinde elektrona ters yönde hareket eder. Elektrigi bu yolla ileten maddelere intrinsik yarı-iletkenler denir ve iletkenlikleri sıcaklık ya da ışık yoğunluğunun artışıyla yükselir (Saçak, 2002).

Serbest elektron oluşturma yollarından ikincisi, dıştan yapılan bir etkiyle polimerden elektron almak veya polimere elektron vermektir. İndirgen ya da yükseltgen kimyasallar veya elektrokimyasal yöntem bu amaçla kullanılabilir (Saçak, 2002).

Önceden tanımlandığı gibi, bir polimere uygun yöntemlerle elektron verilmesine veya elektron uzaklaştırılmasına doplama veya dop etme denir ve dop işleminden geçirilen polimer dop edilmiş olur. Doplama amacıyla kullanılan kimyasal maddelere dopant adı verilir. Polimer sentezinde kullanılan dopantın türü polimerin iletkenlik düzeyini etkiler. Dop işlemiyle yük taşıyıcıların sayısı artırılır. Polimere elektron verilmiş ise, bu elektronlar band eşiğinde yeni bir enerji düzeyine yerleşebilir ve band eşik enerjisini düşürür (Saçak, 2002). İletken polimerler dop edilmiş halinden uzaklaştırılarak (dedop) edilerek yeniden yalıtkan şekline dönüştürülebilir. Örneğin, sentezinde HCl kullanılarak

klor iyonlarıyla (dopant) dop edilmiş iletken haldeki polianilin, 2 M NaOH içerisinde bekletildiğinde dopant uzaklaşır ve polimer iletkenliğini kaybeder.

2.8. Kompozit Maddeler

Kelime olarak “kompozit”, iki veya daha fazla ayrık parçadan oluşan anlamına gelmektedir. Kompozit malzemeler; makro ölçekte kimyasal olarak birbirinden ayrık, iki veya daha fazla bileşenden oluşan ve bu bileşenler arasında bir ara yüzeyin bulunduğu malzemelerdir (Agarwall ve Broutman 1980; Rosato, 1997). Bileşenler, kompozit içerisinde özelliklerini korumaktadırlar. Kompozit malzemelerin avantajı bileşenlerin en iyi özelliklerini bir araya getirmesidir. Kompozit malzemelerin üretimiyle aşağıdaki özelliklerden biri veya birkaçının geliştirilmesi amaçlanır. Bu özellikler şöyle özetlenebilir: a) Dayanım (Yorulmaya karşı dayanım, aşınmaya karşı dayanım, korozyona karşı dayanım), b) kırılma tokluğu, c) yüksek sıcaklık özellikleri, d) ısı iletkenlik, e) elektrik iletkenliği, f) akustik iletkenlik, g) rijitlik, h) ağırlık ve i) fiyattır.

Kavram olarak lif takviyeli kompozitler, milattan önce 800 yıllarında İsraililer tarafından samanın tuğlaya takviye olarak kullanılmasından bu yana mevcuttur. 1930’larda çimentoya, kesikli cam elyaf takviyesi kullanımı A.B.D’de mevcuttu. II. Dünya Savaşı sonrası üreticiler cam elyaf takviyeli polyester kompozitlerden, gemi gövdeleri ve radar koruyucular üretmeye başlamışlardır. Otomotiv endüstrisinin kompozitlerle ilk tanışması 1950’lerde araç gövdelerinde kullanılması ile gerçekleşmiştir. Kompozitlerin çok hafif, korozyona dayanıklı ve yüksek mukavemet değerlerine sahip olmaları sebebiyle, kompozitlerle ilgili araştırmalar malzeme bilimi ve üretim yöntemleri yönünde olmuştur. Özellikle iki yeni üretim yöntemi olan elyaf sarım ve profil çekme yöntemi, kompozit teknolojisinin yeni pazarlar ve kullanım alanları bulmasını sağlamıştır. Özellikle eğlence endüstrisinde kompozit malzeme olarak üretilen, balık oltası, tenis racketleri, kayak malzemeleri ve golf ekipmanlarına talep oldukça artmıştır.

Kompozit malzemelerden uzun süre, teknolojik problemleri çözmek için faydalanılmıştır. Fakat 1960’larda, polimerik esaslı kompozitlerin tanınmasıyla, bu malzemeler endüstrinin dikkatini çekmeye başlamıştır. Bundan sonra, kompozit malzemeler sık kullanılan mühendislik malzemeleri haline gelmiş ve otomotiv bileşenleri, spor malzemeleri, uçak bileşenleri, tüketim malları, denizcilik endüstrisi ve petrol endüstrisinde çeşitli uygulamalar için tasarlanmış ve üretilmişlerdir. Kompozit malzeme alanındaki büyüme, hafif malzeme rekabetinin artması sebeplerinden kaynaklanmaktadır. Tüm malzemelerin arasında, kompozit malzemeler, çok sık kullanılan çelik ve alüminyum gibi malzemelerin yerini alma potansiyeline sahiptirler ve çoğu zaman daha iyi performans gösterirler. Kompozit malzemelerin, çeliğin yerini almasıyla %60-80 ve alüminyumun yerini almasında ise %20-50 ağırlıktan kazanım mümkündür. Günümüzde kompozitler birçok mühendislik uygulamaları için tercih edilen malzemeler gibi gözükmemektedir. Bu ağırlık kazançları, enerjinin giderek artan bir sorun haline geldiği çağımızda yakıtta önemli tasarruflar sağlanmaktadır.

Kompozit malzemeler, sürekli bir faz içine gömülmüş bir veya daha fazla kesikli fazdan oluşmaktadır. Bu kesikli faz genelde, sürekli fazdan daha sert ve dayanıklı olduğundan, “takviye veya takviye malzemesi”, sürekli faz ise “ matris” adını alır. Takviye malzemesi; kontinü elyaf, parçacık dokuma kumaş yüzeyi, çok yönlü kumaş

yüzey, üç boyutlu dokuma veya örme ön form, lif demeti, matris malzemesi ise metal, plastik veya seramik olabilir (Mazumdar, 2002; Ulcay, 1991; Rosato, 1997). Kompozit malzemelerin özellikleri; bileşenler, bileşenlerin dağılımı, bileşenler arasındaki etkileşim, faktörlerinden büyük ölçüde etkilenmektedir (Agarwall ve Broutman, 1980).

Kompozit malzemelerin özellikleri, bileşenlerin özelliklerinin hacimsel oranları toplamı olabilir ya da bileşenler birbirini sinerjik bir şekilde etkiler ki bu durumda elde edilen kompozit malzemenin özellikleri, basit bir şekilde; bileşenlerin özelliklerinin hacimsel oranlar toplamı ile elde edilemez. Bu nedenle kompozit malzemeyi bir sistem olarak tanımlarken, bileşenleri ve bileşenlerin özelliklerini belirtmenin yanı sıra, takviyenin geometrisinin de sistem için bir referans olarak belirtilmesi gereklidir. Takviyenin geometrisi, şekil, boyut ve boyut dağılımı ile tanımlanabilir (Agarwall ve Broutman, 1980).

Konsantrasyon, genellikle hacimsel ya da kütleli oran ile ölçülür. Temel olarak lif ve matris malzemenin hacimsel veya kütleli oranından bahsetmek mümkündür. Burada liflerin ve matrisin hacimsel oranı; A_f , liflerin toplam kesit alanı; A_m , matrisin toplam kesit alanı;

$$A_c = A_f + A_m \text{ olduğundan,}$$

$$V_f = A_f / A_c \quad (2.1)$$

$$V_m = A_m / A_c \quad (2.2)$$

lif ve matris malzemenin hacimsel oranları olarak tanımlanır.

Bir bileşenin kompozit malzeme özelliklerine olan katkısı, bu hacimsel oran parametresi ile belirlenir. Konsantrasyon, genelde kompozit malzeme özelliklerini en çok etkileyen parametre olarak sayılmaktadır. Aynı zamanda, kompozit malzemenin özelliklerini değiştirmek için kolaylıkla kontrol edilebilen bir üretim değişkenidir (Agarwall ve Broutman, 1980).

Konsantrasyon dağılımı, sistemin homojenliği ve üniform oluşunun bir ölçüsüdür. Homojenlik, örnek bir hacimdeki fiziksel ve mekanik özelliklerin, malzemenin ortalama değerlerinden farklılığının boyutunun belirlenmesinde önemli bir faktördür. Üniform olmayan bir sistemden kaçınılmalıdır. Çünkü bu özellikler malzemedeki en zayıf bağlar tarafından belirlendiğinden, düşüşler görülmektedir. Örneğin üniform olmayan bir malzemede hatalar en düşük dayanıma sahip bölgelerde başlamaktadır ki, bu da malzemenin toplam dayanımını etkilemektedir (Mallick, 1988).

Kompozit malzemelerin yapısı beraber incelendiğinde, ortak bir dayanım mekanizması olduğu görülür. Dayanım mekanizması, takviyenin geometrisine çok sıkı şekilde bağlıdır. Bu nedenle kompozit malzemeleri, örnek takviye biriminin geometrisi göz önüne alınarak sınıflandırmak uygundur. Takviyenin oryantasyonu sistemin izotropisini etkilemektedir. Takviye parçacık formunda olduğunda, malzeme özellikleri yönünden bağımsız olarak izotropik bir malzeme gibi davranır ve her yönde yaklaşık olarak aynıdır. Kısa lif takviyeli kompozitler gibi, takviye parçacıklarının boyutları eşit olmadığında, rastgele yönlendirilmiş takviyeli kompozit malzemeler izotropik malzeme gibi davranabilirler. Diğer durumlarda (örneğin, kısa lifli kompozit kalıplamada), üretim

prosesi, takviyenin oryantasyonuna neden olabilir ve bu da bir miktar anizotropiye neden olabilir. Sürekli lif takviyeli kompozitlerde anizotropi arzu edilebilmektedir. Zaten, bu tür kompozitlerin başlıca avantajı anizotropinin tasarım ve üretim ile kontrol edilebilmesidir (Agarwall ve Broutman, 1980).

2.9. Parçacık Takviyeli Kompozit Malzemeler

Parçacık takviyeli kompozitlerde takviye elemanı, genelde uzun boyutlara sahip olmayan yapılardır. Takviye malzemesinin boyutları, takviye malzeme özelliklerinin, kompozit malzemeye olan katkısını belirler. Aynı zamanda uzun boyutlara sahip takviye elemanı, oluşan çatlakların büyümesini engeller. Bu nedenle lifler, matrisin kırılma dayanımını geliştirmek için etkili takviyelerdir. Parçacıklar genelde kırılma dayanımını geliştirecek bir etki göstermezler. Bunun yanında lastik türü malzeme parçacıkları, özellikle gevrek matrislerde kırılma dayanımını artırmaktadır. Parçacıklar matrise kıyasla doğalarındaki sertlik nedeniyle, matrisin plastik deformasyonunda bazı kısıtlamalara neden olur. Parçacıklar da yükü paylaşmaktadır. Fakat liflerin yük eksenine paralel olarak yerleştirildiği kompozitlere kıyasla bu, çok düşük bir seviyededir. Bu nedenle parçacıklar, kompozitin sertliğini arttırmada etkili olurken, dayanımı arttırmada fazla bir etkiye sahip değildirler. Parçacık dolgular, her ne kadar yaygın olarak ısı ve elektriksel iletkenliği değiştirmek, yüksek sıcaklık performansını geliştirmek, sürtünmeyi azaltmak, aşınma dayanımını arttırmak, makinede işlenebilirliğini geliştirmek, yüzey sertliğini arttırmak ve büzülmeyi (çekmeyi) azaltmak amaçları için kullanılsa da, birçok durumda sadece maliyeti azaltmak için kullanılırlar.

İnorganik dolgular oldukça etkili şekilde, yüzey sertliğini arttırmak, büzülmeyi azaltmak, alev yavaşlatıcılığını arttırmak, renk sağlamak, görünümü geliştirmek, ısı ve elektriksel iletkenlikleri değiştirmek ve en önemlisi maliyeti düşürmek amaçlarıyla, diğer istenen özelliklerden önemli bir taviz vermeden kullanılmaktadırlar. Birçok önemli ticari elastomerler karbon siyahı veya silis ile dolgu yapıldığında uzayabilirliğini (elastikiyetini) önemli ölçüde korurken, mukavemet ve aşınma dayanımı gelişmektedir (Agarwall ve Broutman, 1980).

İnce tabakalar etkili bir takviye için cazip özellikler göstermektedirler. Öncelikle 2-D (2 boyutlu) geometriye sahiptirler ve bu nedenle tek yönlü takviyelendirilmiş liflerle kıyaslandığında, kendi düzlemlerinde her yönde eşit dayanım gösterirler. Tabakalar paralel olarak yatırıldığında liflerden ya da küresel parçacıklardan daha sıkı paketlenabilirler. Mika tabakalar elektrik ve ısı izolasyon uygulamalarında kullanılır. Mika tabakaların camsı bir matrise gömülerek oluşturulduğu kompozitler, kolay işlenebilir ve elektriksel uygulamalarda kullanılabilir. Alüminyum tabakalar genelde boya ve diğer kaplamalarda, kendilerini kaplama yüzeyine paralel bir şekilde yönlendirir ve olağanüstü iyi özellikler verir. Gümüş tabakalar iyi bir iletkenlik gerektiğinde kullanılırlar (Agarwall ve Broutman, 1980).

Bir matris malzeme, kompozit malzeme yapısında birçok fonksiyonu yerine getirir. Bunların birçoğu, yapının yeterli performans değerleri için çok önemlidir. Matris malzemenin önemli fonksiyonları; a) Matris, lifleri bağlar ve yükü liflere iletir. Yapıya, rijitlik ve şekil kazandırır. b) Matris, lifleri izole eder. Bu sayede lifler ayrı, bireysel olarak davranabilirler. Bu da, çatlak büyümesini durdurur veya yavaşlatır. c) Matris, iyi bir yüzey kalitesi sağlar ve net şekilli parçaların üretimini sağlar. d) Matris, takviye liflerinin

kimyasal etkilere ve mekanik hasarlara karşı korunmasını sağlar. e) Seçilen matris malzemesine bağlı olarak, esneklik, darbe dayanımı gibi performans karakteristikleri etkilenir.

Yüksek sertlik ihtiyacı için, termoplastik esaslı kompozitler seçilir. Malzemenin yetersizliği kullanılan matris malzemenin çeşidi ve lifle uyumluluğundan çok etkilenmektedir (Mazumdar, 2002). Polimerik matrisli kompozitler (PMC), birçok mühendislik uygulamalarında tercih edilen malzeme özelliklerine sahiptir. Özgül katılık ve dayanım, darbe özellikleri ve aşınma dayanımı gibi faktörler, bu malzemeleri özellikle uçak sanayii, inşaat mühendisliği, gemi ve otomobil endüstrisi için cazip eğilimlidirler (Ochola, 2004). Savaş gemilerinde de lif takviyeli kompozitler uzun süredir kullanılmaktadır. 1970 yılında İngiltere’de cam lifi takviyeli polimerik kompozit malzeme kullanılarak, “Wilton” adlı mayın temizleyici gemi yapılmıştır (Lindqvist, 2003). Bu gemilerde polimerik kompozitlerin tercih edilme nedeni manyetik olmayan bir malzeme olmasıdır. Normalde bu amaçla ahşap malzeme kullanılmakta idi. Ancak ahşap malzeme su absorbe ettiği için, zaman içerisinde bozunmakta ve özelliklerini kaybetmektedir. Kompozit malzemelerin, manyetik olmama özelliğinin yanı sıra; düşük ağırlık, mükemmel çarpma dayanımı ve düşük sinyal bırakma özellikleri önemli karakteristikleri arasındadır. Günümüzde, ağırlık ve dayanımın kritik olduğu uygulamalarda karbon lifi takviyeli kompozitler kullanılmaktadır. Kompozit bir tekne aynı boyut ve dayanımda çelik bir tekneye göre %40-60 daha hafif olmaktadır. Lif takviyeli sandviç yapıli kompozitler manyetik olmayan bir yapıda olduklarından düşük manyetik ve elektriksel iz bırakma özelliği gösterirler. Aynı zamanda ısıli izolasyonu iyi olan bu yapılar, düşük IR-sinyali göndermektedirler. Yapısal sönümleme kabiliyetleri yüksek olduğundan düşük akustik sinyal sağlarlar. Bu yapıların yüzeyleri pürüzsüz olduğundan radara yakalanma riski önemli ölçüde (%99’ lara) azalmaktadır (Lindqvist, 2003).

Kompozit yapıların kullanılmasıyla korozyon riski de yok edilmektedir. Kompozit yapılar metallerle kıyaslandığında düşük elastisite modülü ve yüksek darbe direnci gösterirler. Lif takviyeli sandviç yapılar, düşük ağırlıklı alüminyum alaşımların 3 katı, yüksek mukavemetli çelik ve titanyum alaşımların 2 katı yorulma dayanımı gösterirler (Lindqvist, 2003). Enerji üretim alanında, karbon lif takviyeli kompozitler, çelikten 2-5 kat daha pahalıdır. Birçok uygulamada kompozit malzeme kullanımı, parçanın fiyat artışına neden olur. Ancak, lif takviyeli polimerik kompozit malzemelerde yüksek özgül dayanım ve yüksek performans sayesinde daha hafif parçaların oluşturulması sağlanır ki bu da yapısal desteklerin azaltılması ile sonuçlanır ve tüm sistemin maliyeti ciddi bir miktarda düşer (Mahieux, 2001).

Birçok cam lifi, karbon lifi, yüksek modülü poli etilen (PE) gibi lifler dışılık uygulamaları için geliştirilmiştir. Cam lifi takviyeli olanlar estetik nedenler dolayısıyla tercih edilmektedir. Bu kompozitler kliniklerde kabul görmüştür. Çünkü bu yapılar iyi mekanik özelliklere sahiptir, biyolojik olarak uyumludurlar, iyi optik özellik ve bağlanma özellikleri gösterirler ve tamiri kolaydır (Karmaker ve Prasad, 2000).

3. MATERYAL VE METOT**3.1. Materyal**

Anilin (ACS grade) ve amonyum peroksidisulfat (APS) (ACS grade), 1-metil-2-pyrrolidinone (NMP) (%99, HPLC grade, ve spectrophotometric grade), lityum klorür (%99, ACS reagent), hidroklorik asit (%37), amonyum hidroksit çözeltisi (%29, reagent grades), 9,10-difenilantrasin, potasyum bromür, fenilhidrazin, aseton, metanol, etanol, dietileter gibi muhtelif çözücüler, Pall marka filtre (PTFE şırınga ucu filtre, 0,2 um), seramik süzme hunisi (Buncher hunisi, 55 mm), beyaz, mavi, siyah band süzgeç kağıtları, FT-IR karakterizasyonlarında kullanılmak üzere KBr pellet maker ve çeşitli şekil ve büyüklüklerde cam malzemeler Aldrich ve Fisher firmalarından satın alınmıştır ve ulaşıktan sonra kullanılmıştır. Silisyum dioksit partikülleri ve fenolftalein indikatörü Merc firmasından satın alınmıştır.

3.2. Araştırmada Kullanılan Bazı Cihazların Özellikleri

-Magnetic Karıştırıcı-ısıtıcısı: Kimyasal reaksiyonların değişik sıcaklıklarda gerçekleştirilmesi ve çözeltilerin karıştırılarak hazırlanması gibi temel kimyasal işlemlerin gerçekleştirilmesinde kullanılmaktadır.

-Bandelin Sonopuls Marka Ultrasonik Parçalayıcı: Spin-coating yöntemiyle kompozit materyallerinden ince filim yapmak için önemli fonksiyonu olan bir cihazdır. Bu cihazla dolgu maddesi olarak kullanılan maddelerin çok küçük taneciklere kadar parçalanmasını ve ayrıca bu maddelerin parçalandıktan sonra polimer çözeltisi içinde homojen dağılımını sağlar. Homojen polimer çözeltinin hazırlanmasını bu cihazla sağlanmıştır.

-Chemat Technology Model Spin-coater (KW-4A): Spin-coating cihazı, spin-coating yöntemiyle kompozit materyallerinden ince flim yapmak için kullanılan önemli fonksiyonu olan bir cihazdır. Bu cihazla saf ve kompozit filmler serbest halde ve altlık üzerinde homojen olarak hazırlanabilmektedir.

-Keithley 2400 Model Source Meter: Bu cihaz damlatma ve spin-coating yöntemleriyle saf ve kompozit materyallerden elde edilen filmlerin iletkenliklerini ölçmede kullanılan önemli bir cihazdır. Elde edilen filmlerin iletkenliklerinin ölçülmesinde ve üretilen ince film cihazlarının I-V karakteristiklerinin ölçülmesinde kullanılmaktadır.

-Signatone Pro4 Four Point Probe Seti: Bu cihaz damlatma ve spin-coating yöntemleriyle saf ve kompozit materyallerden elde edilen filmlerin iletkenliklerini ölçmede kullanılan önemli bir cihazdır. Elde edilen filmlerin iletkenliklerinin ölçülmesinde bir standard four point probe seti kullanılmaktadır.

-PerkinElmer LS 55 Model Floresans Spektrometresi: Bu cihaz sentezlenen saf ve kompozit maddelerin çözücü içindeki ve bu materyallerden elde edilen ince filmlerin floresans, fosforesans biyo-lüminesans ve kemi-lüminesans özelliklerini ölçmede kullanılan önemli bir cihazdır. Elde edilen saf ve kompozit maddelerin çözücü içindeki floresans özelliklerinin ölçülmesinde kullanılmaktadır.

-Tüp Fırın: Elde edilen filimlerin değişik sıcaklıklarda işleme tabi tutulması ve karbonize etme işlemi gibi çalışmalarında tüp fırın kullanılmaktadır. Ayrıca, elde edilen saf ve kompozit madde ve filmlerin termal bozunma veya dayanıklılıkları bu tüp fırın kullanılarak çalışılabilir.

- Koehler Marka Viskozimetre Seti: Bu setin sıcaklık ayarlayıcı (termostat) ve sıcaklığı dengede tutan su veya yağ banyosu olabilen bölmesi kullanılarak asit ve bazların SiO_2 partikülleri üzerine değişik sıcaklıklardaki adsorpsiyonları çalışılmıştır. Ayrıca, bu set kullanılarak elde edilen saf ve kompozit maddelerin viskozite özellikleri çalışılabilir.

3.3. Silisyum Dioksit Partiküllerinin Fiziksel Özelliklerin İncelenmesi

Ağzı kapaklı küçük silindirik 10 adet cam numune tüpünün (10 mL) herbirine SiO_2 (50 mg) tartılıp ve SiO_2 maddeleri üzerine 1 M HCl, 1 M HNO_3 , 1M H_2SO_4 , 1M NH_4OH , 1M NaOH, 1 M CH_3COOH , H_2O , hekzan, metanol, dietileter çözücü veya çözeltilerinden etiketli numune tüplerine 5 er mL eklendi ve hızlıca karıştırılıp sabit yere konularak gözlem yapıldı. Yapılan gözlemler derecelendirilerek her numune tüpü içindeki fiziksel özellikler gözlemsel olarak takip edilip tablolarda kaydedildi. İncelenen fiziksel özellikler; çözünürlük, dispersiyon, sedimentasyon, renk değişimi gibi özelliklerdir. Gözlem zamanları: 1) Taze halde iken gözlem sonuçları, 2) 24 saat sonra gözlem sonuçları olmak üzere tablo hazırlandı ve derecelendirme yapıldı.

3.4. Adsorpsiyon Deneyinin Yapılışı

Alet, Malzeme ve Kimyasal Maddeler : Erlenmeyer (10 adet kapaklı, 4 adet kapaksız, 250 mL), beher (10 adet, 400 mL), büret (2 adet, 50 mL), balonjoje (10 adet, 250 mL), mezür (2 adet, 50 ve 100 mL), huni (10 adet), pipet (10 adet, 10 mL), kaba süzgeç kağıdı, silisyum dioksit partikülü (100 g), NaOH (0,1 M), HCl (0,1 M) ve Fenolftalein indikatörü.

Deneyin Yapılışı : Kapaklı erlene (10 adet) silisyum dioksit partikülü (1 g) tartılıp kondu. Üzerlerine sıra ile değişik konsantrasyonlarda 0,00625; 0,0125; 0,025; 0,0375; 0,05; 0,0625; 0,075; 0,0875; 0,1; 0,1125 M asetik asit çözeltilerinden (100 mL) eklendi. Erlenler kapatılıp, düzenli olarak 15 dakika çalkalandı. Sonra dengeye gelmesi için 1 saat beklendi ve daha sonra karışım süzme hunisi ile süzüldü. En seyreltik olan süzüntüden 25 mL, diğerlerinden 10 mL numuneler alınarak, fenolftalein indikatörü eşliğinde sırası ile standardize edilmiş 0,1 N NaOH ile titre edildi. Aynı işlemler hidroklorik asit için tekrarlandı. Benzer şekilde aynı miktarlar ve aynı konsantrasyonlar sodyum hidroksit ve amonyum hidroksit için kullanılarak aynı işlemler uygulandı. Bu defa numuneler fenolftalein indikatörü varlığında sırası ile standardize edilmiş 0,1 N HCl ile titre edildi.

Bu çalışmada sonike olmamış ve sonike olmuş SiO_2 partiküllerinin adsorpsiyonu üzerinde çalışıldı. SiO_2 partiküllerinin sonike işlemi aşağıdaki şekilde gerçekleştirildi: SiO_2 partikülleri (80 g) bir erlene (100 mL) konuldu ve üzerine H_2O (500 mL) eklendi. Süspansiyon karışımı magnetik karıştırıcı ile karıştırılırken aynı zamanda problu ultrasonik parçalayıcı kullanılarak 1000 rpm'de 36 saat süreyle parçalamak için sonike edildi. Sonike edilmiş SiO_2 partikülleri süzgeç kağıdı ve huni kullanılarak süzüldü. Süzme işleminden sonra toplanan sonike edilmiş SiO_2 partikülleri vakumlu fırında 56°C 'de 48 saat süreyle kurutuldu. Sonike edilmiş SiO_2 partiküllerinin adsorpsiyon çalışmaları için bu numuneden alınarak kullanıldı.

Adsorpsiyon temas süresini belirleyebilmek için sonike edilmiş SiO_2 partikülü ile zamana karşı adsorpsiyon deneyi yapıldı. Kapaklı erlene (10 adet) silisyum dioksit partikülü (1 g) tartıldı. Üzerlerine sıra ile asetik asit çözeltisi (100 mL) eklendi. Erlenler kapatılıp, düzenli olarak 15 dakika çalkalandı. Sonra dengeye gelmesi için bekleme süreleri 10, 20, 30, 60, 90, 120, 150, 180, 210 ve 240 dak. olarak belirlendi ve deney aynı şartlarda yapıldı. Zamana karşı adsorpsiyon deneyi için en derişik konsantrasyon (0,1125 M) seçildi. Yani bir tane konsantrasyon ile çalışıldı. Süzüntüden 10 mL numune alındı ve fenolftalein indikatörü eşliğinde sırası ile standardize edilmiş 0,1 N NaOH ile titre edildi. Aynı işlemler hidroklorik asit için tekrarlandı. Benzer şekilde aynı miktarlar ve aynı konsantrasyonlar sodyum hidroksit ve amonyum hidroksit için kullanılarak aynı işlemler uygulandı. Bu defa numuneler fenolftalein indikatörü varlığında sırası ile standardize edilmiş 0,1 N HCl ile titre edildi.

Adsorpsiyonun değişik sıcaklıklarda gerçekleştirilmesi ise aşağıdaki şekilde yapıldı: Kapaklı erlene (10 adet) silisyum dioksit partikülü (1 g) tartılıp kondu. Üzerlerine sıra ile değişik konsantrasyonlarda 0,00625; 0,0125; 0,025; 0,0375; 0,05; 0,0625; 0,075; 0,0875; 0,1; 0,1125 M asetik asit çözeltilerinden (100 mL) eklendi. Erlenler kapatılıp, düzenli olarak 15 dakika çalkalandı. Sıcaklık ayarı için viskozimetre seti kullanıldı. İlk olarak sıcaklık 10 °C 'ye ayarlandı. Sonra dengeye gelmesi için 1 saat beklendi ve daha sonra karışım süzme hunisi ile süzüldü. En seyreltik olan süzüntüden 25 mL, diğerlerinden 10 mL numuneler alınarak, fenolftalein indikatörü eşliğinde sırası ile standardize edilmiş 0,1 N NaOH ile titre edildi. Aynı işlemler hidroklorik asit için tekrarlandı. Benzer şekilde aynı miktarlar ve aynı konsantrasyonlar sodyum hidroksit ve amonyum hidroksit için kullanılarak aynı işlemler uygulandı. Bu defa numuneler fenolftalein indikatörü varlığında sırası ile standardize edilmiş 0,1 N HCl ile titre edildi. Yukarıdaki işlemler 25, 45 ve 65 °C için tekrar edilerek gerçekleştirildi.

Sonuçların Değerlendirilmesi

Adsorplandıktan sonra kalan asetik asidin derişimi (C_2)

$$N_{\text{CH}_3\text{COOH}} (C_2) \cdot V_{\text{CH}_3\text{COOH}} = N_{\text{NaOH}} \cdot V_{\text{NaOH}} \quad (3.1)$$

bağıntısından faydalınarak hesaplandı.

$\frac{x}{m}$, C_2 değerleri grafiğe geçirilerek adsorpsiyon izotermi çizildi. $\log \frac{x}{m}$ 'e karşı $\log C_2$ çizilerek elde edilen doğrunun eğiminden n, kayma değerinden de $\log k$ bulundu ve izoterm eşitliği belirlendi. Diğer adsorbantlar için de benzer hesaplamalar yapılp, tablolar hazırlandı ve grafikler çizildi. Deney verilerinin düzenlenmesinde örnek olarak sonike olmuş SiO_2 partikülleri üzerine CH_3COOH adsorpsiyonunda temas süresinin belirlenmesi için yapılan deney sonuçları Çizelge 3.1'de verilmiştir. Diğer numunelerin deney sonuçları da benzer şekilde çizelgeler oluşturularak hazırlanmıştır.

Çizelge 3.1. Deney verilerinin düzenlenmesine örnek olarak sonike olmuş SiO₂ partikülleri üzerine CH₃COOH adsorpsiyonunda temas süresinin belirlenmesi için yapılan deney sonuçları

CH ₃ COOH'un ilk derişimi C ₁ (mol L ⁻¹)	CH ₃ COOH'un son derişimi C ₂ (mol L ⁻¹)	Adsorplanan CH ₃ COOH x=C ₁ -C ₂ (mol L ⁻¹)	x (mg L ⁻¹)	$\frac{x}{m}$ (mg/g)	Log $\frac{x}{m}$ (mg/g)	Log C ₂ (mg/g)	Sarfiyat (mL)
0,00625	0,00197	0,00428	256,7	25,67	1,41	2,07	0,49
0,0125	0,00596	0,00654	392,4	39,24	1,59	2,55	0,6
0,025	0,00149	0,0101	605,1	60,51	1,78	2,95	1,49
0,0375	0,0239	0,0136	813,6	81,36	1,91	3,16	2,39
0,05	0,0335	0,0165	992,5	99,25	2,0	3,3	3,35
0,0625	0,0435	0,0190	1139,6	113,96	2,06	3,42	4,35
0,075	0,0539	0,0211	1264,2	126,42	2,1	3,51	5,39
0,085	0,0651	0,0224	1344,5	134,45	2,13	3,59	6,51
0,1	0,0766	0,0234	1405,2	140,52	2,15	3,66	7,66
0,1125	0,0886	0,0239	1433,2	143,32	2,16	3,73	8,86

3.5. Anilinin *In-Situ* Polimerizasyonu ve PANI/SiO₂ Kompozitlerinin *Ex-Situ* Hazırlanması

In-situ kompozitler anilinin (ACS grade, Acros) amonyum peroksidisulfatın (APS, ACS grade, Acros) yükseltgen madde olarak SiO₂ lerin varlığında polimerleşmesi sonucu sentezlendi. SiO₂ ler içeren 1 M HCl çözeltisi (37 wt %, Aldrich) oda sıcaklığında ultrasonik banyoda üç gün karıştırıldı. Anilin monomeri bu süspansiyonun üzerine eklendi ve 30 dakika karıştırıldı, sonra HCl çözeltisi içindeki APS yavaşça damla damla iyice karıştırılmakta olan reaksiyon karışımına eklendi. Birkaç dakika sonra, anilinin polimerleştiğini gösteren koyu renkli süspansiyon yeşile döndü, ve polimerleşme karıştırılarak azot gazı altında 0 °C de 24 saatte gerçekleştirildi. Reaksiyon karışımlarının süzülmesi ve deionize olmuş su ile yıkanması sonucu kompozitler elde edildi, sonuçta PANI/SiO₂ kompozitinin iletken emeraldine tuz (ES) formu meydana geldi. Katı kompozit fazla ağırlıkça %3 amonyum hidroksitle (reagent grades, Aldrich) azot gazı altında 48 saat karıştırıldı. Emeraldine baz (EB) kompozit vakum süzmesi sonucu ayrılmış ve deionize olmuş su ile yıkandı, ve sonra oligomerleri uzaklaştırmak için metanolle yıkandı. Çökelek daha sonra deionize olmuş su ile yaklaşık pH ~ 7 oluncaya kadar yıkandı ve 55 °C vakum altında 72 saat süreyle kurutuldu. *Ex-situ* PANI/SiO₂ kompozit filmi önce SiO₂'lerin N-methylpyrrolidinone (NMP) (%99, HPLC grade, Aldrich) çözücüsüne eklendi ve oda sıcaklığında silisyum dioksit partiküllerinin iyice dağılması (dispers) için iki gün sonike edilmesi sonucu hazırlandı. Daha önce sentezlenmiş olan polianilinin emeraldine baz (EB) formu NMP de tamamıyla çözüldü. Sonra polianilin çözeltisi ve SiO₂ süspansiyonu karıştırıldı ve oda sıcaklığında iki gün daha sonike edildi. Kompozit film cam substrate veya silisyum wafer üzerine damlatma metoduyla döküldü. Film metanol ile yıkanmış, ve vakumlu fırında 100 °C de 24 saatte kurutuldu. Filmin dope olması EB filmlerin fazla miktardaki doping maddesi olan 1 M HCl çözeltisi içine 24 saat süreyle daldırılması

sonucu tamamlandı. Doyurulmuş filmi sonra absorbe olmuş doping çözeltisini uzaklaştırmak için metanol ile yıkandı. Filmler vakumlu fırında 70 °C de 24 saatte kurutuldu.

3.6. PANI ve PANI/SiO₂ Filmlerin Hazırlanışı

Saf PANI ve PANI/SiO₂ kompozit maddeleri sırasıyla ayrı ayrı NMP çözücüsünde çözülerek çözelti hazırlandıktan sonra saf PANI ve PANI/SiO₂ filmleri damlatma yöntemi veya spin coating yöntemi kullanılarak mikroskop altlıkları üzerine hazırlanmıştır.

3.7. Film Örneklerinin Dope Edilmesi

Filmlerin dope edilmesi emeraldin baz (EB) filmlerinin fazla miktarlardaki dope edilecek çözeltilerin (çözelti ağırlığının film ağırlığına oranı 50 den daha büyüktür) sabit 1 M HCl konsantrasyonunda 24 saat süreyle daldırılması suretiyle gerçekleştirildi. Dope edilmiş filmler sonra fazla miktarda absorbe olunmuş çözeltileri uzaklaştırmak için metanol veya aseton ile yıkandı. Daha sonra filmler vakumlu fırında 70 °C de 24 saat süreyle kurutuldu. Filmlerin kalınlıkları bir SEM cihazı kullanarak ölçüldü. HCl asit dope edilmiş polianilin film ve PANI/SiO₂ kompozit filmlerin sırasıyla kalınlıkları Çizelge 4.6' da gösterilmiştir.

3.8. İletkenlik Ölçümü

Filmlerin iletkenlikleri standard four point probe tekniği (90, ASTM F84) ile ölçülmüştür. Bu ölçümde kullanılan probun teknik özellikleri aşağıdaki gibidir: Signatone Pro4, 0.04" bir uç aralığına sahip, yay kuvveti 40-70 g/per uç olan, ve probe uç yarıçapı 0.002" olan bir probe, ve bu probe Signatone Pro4 kontak probe setine monte edilmiştir. Akım kaynağı olarak Keithley 2400 Model Source Meter kullanılmıştır. Bu sistemin işlemci modü time base (TB) ve dışa verilen potansiyel kontrol edilerek akımların aralığının 1-10 mA olması sağlanmıştır. Ortadaki iki uç arasındaki potansiyel farkı yine aynı Keithley 2400 Model Source Meter kullanılarak ölçülmüştür. İletkenlik ölçümü hesaplanmasında aşağıdaki bağıntı (3.2) kullanılmıştır (Smits, 1958).

$$\rho = \frac{1}{\kappa} = \frac{V}{I} \cdot w \cdot \frac{\pi}{\ln 2} \quad (3.2)$$

Burada,

ρ = öz direnç (Ω)

κ = iletkenliği (S/cm)

V = potansiyel farkı (mV)

I = akımı (mA)

w = film kalınlığını (cm)

göstermektedir.

3.9. Ultraviolet-Visible Spektrofotometre (UV-Vis)

Polimerin emeraldine baz (EB) oksidasyon hali ve polianilin/Silisyum dioksit partikülleri (PANI/SiO₂) kompozit tozları spektrofotometrik grade NMP çözücüsünde incelenmiştir. UV-Vis spektrumları dalga boyu 190-850 nm aralığında bir Shimadzu UV-160A scanning spektrofotometre ve 0.05ağırlık/hacim olacak şekilde ölçülmüştür. EB çözeltileri ve bütün diğer örnekler spektrofotometrik grade NMP içinde hazırlanmış, ve 1 cm optik uzunluğa sahip quartz küvet kullanılmıştır.

3.10. Fotoluminesans Spektrometre (FL)

PANI ve PANI/SiO₂ maddelerinin fotoluminesans özellikleri bir Perkin Elmer LS55 Model Luminesens Spektrometre kullanılarak çalışılmıştır. Çözelti numuneleri N-methylpyrrolidinone (NMP) çözücüsü içinde hazırlanmış ve 1 cm optiksel genişliğe sahip quartz hücre içinde analiz edilmiştir. PANI polimeri numuneleri 278 nm de uyarılmıştır ve değişik numune konsantrasyonlarına uygulanmıştır. Polimerlerin fotoluminesans kuantum verimleri 9,10-diphenylanthracene standart olarak kullanılması suretiyle hesaplanmıştır (Guilbault, 1990; Gilbert ve Bagott,1991; Osaheni ve Jenekhe, 1995; Jenekhe ve Osaheni, 1994).

3.11. Fourier Transform Infrared Spektroskopi (FT-IR)

Polianilin, emeraldine tuz (ES), ve emeraldine baz (EB) formlarının ve PANI/SiO₂ kompozitlerinin FTIR spektrumları oda sıcaklığında ölçülmüş ve örnekler KBr içinde disperse edilerek diskler hazırlanmıştır. Bütün infrared spektrumlar bir Shimadzu 8300 FT-IR spectrometer kullanılarak, 1 cm⁻¹ resolution ve 64 defa scan yapılarak kaydedilmiştir.

3.12. Mikroskop

Bu çalışmada sonike olmamış ve sonike olmuş SiO₂ partiküllerinin yüzey morfolojileri ve tanecik büyüklükleri yanında saf ve kompozit olarak hazırlanan filmlerin yüzey morfolojileri ve silisyum dioksitlerin kompozit filmler içindeki dispersiyonu bir scanning elektron mikroskop (SEM) kullanılarak incelenmiştir. Ayrıca SEM ile hazırlanan filmlerin yan-kesitleri (cross-section) ölçülerek filmlerin kalınlıkları tayin edilmiştir. HCl asit dope edilmiş polianilin film ve PANI/SiO₂ kompozit filmlerin kalınlıkları Çizelge 4.7’de gösterilmiştir. SEM analizinde, film örnekleri karbon teyp üzerine yüzey morfoloji analizleri için tutturulmuştur. Daha sonra örnekler alüminyum stub üzerine yerleştirilmiş ve kaplama yapılmadan ölçümler için kullanılmıştır. Migrograflar 15 kV lık bir hızlandırıcı voltaj kullanarak bir Hitachi S-4700 Field Emission Scanning Elektron Mikroskop ile çekilmiştir. SEM resimleri Kırıkkale Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, Fizik Bölümünde çekirilmiştir.

4. BULGULAR VE TARTIŞMA

4.1. Silisyum Dioksit Partiküllerinin Fiziksel Özelliklerinin Deneysel Gözlem Sonuçları

Ağız kapaklı küçük silindirik 10 adet cam numune tüpünün (10 mL) herbirine SiO_2 (50 mg) tartılıp ve SiO_2 maddeleri üzerine 1 M HCl, 1 M HNO_3 , 1M H_2SO_4 , 1M NH_4OH , 1M NaOH, 1 M CH_3COOH , H_2O , hekzan, metanol, dietileter çözücü veya çözeltilerinden etiketli numune tüplerine 5' er ml eklendi ve hızlıca karıştırılıp sabit yere konularak gözlem yapıldı. Her numune tüpü içindeki fiziksel özellikler gözlemsel olarak takip edilip kaydedildi. Gözlem sonuçları derecelendirildi ve tablo halinde hazırlandı. İncelenen fiziksel özellikler; çözünürlük, dispersiyon, sedimentasyon, renk değişimi şeklindedir.

Çizelge 4.1. Silisyum dioksit partiküllerinin fiziksel özelliklerinin deneysel gözlem sonuçları

Çözeltiler veya Çözücü	Çözünürlük		Dispersiyon		Sedimentasyon		Renk Değişimi	
	a	b	a	b	a	b	a	b
HCl	4	3	4	5	2	1	5	5
HNO_3	4	3	4	5	2	1	5	5
H_2SO_4	4	3	4	5	2	1	5	5
CH_3COOH	4	3	4	5	2	1	5	5
NH_4OH	5	4	3	4	4	3	5	5
NaOH	3	2	4	5	2	1	5	5
Hekzan	3	2	4	5	2	1	5	5
Metanol	5	5	5	5	1	1	5	5
H_2O	5	5	5	5	1	1	5	5
Dietileter	5	5	5	5	1	1	5	5

Deneysel gözlem sonuçları: a) 1saat sonraki gözlem sonuçları; b) 24 saat sonraki gözlem sonuçlarını göstermektedir. 1: çok iyi, 2: iyi, 3: normal, 4:az, 5:yok şeklinde derecelendirme yapılmıştır. Silisyum dioksit partiküllerinin araştırılmasıyla ilgili aşağıdaki deneysel gözlem sonuçları elde edilmiştir. 1) SiO_2 partikülleri bazik çözeltilerde daha fazla yüzey aşınmasına uğramıştır. 2) SiO_2 partikülleri asidik çözeltilerde bazik çözeltilere göre yüzey aşınması kısmen daha az gözlenmiştir. 3) Polar ve apolar çözücülerde sedimentasyonun çok iyi olduğu gözlenmiştir. 4) Çözünürlük ve dispersiyonları çok düşük derecede olduğu bulunmuştur. Silisyum dioksit partiküllerinin fiziksel özelliklerinin deneysel gözlem sonuçları toplu halde Çizelge 4.1.'de verilmiştir.

4.2. Silisyum Dioksit Partikülleri Üzerine Asit ve Bazların Adsorpsiyon Çalışması

Silisyum dioksit partikülleri genel olarak maddelerin ayrıştırılması, saflaştırılması ve uzaklaştırılması yanında eser düzeyde metal iyonlarının analizi, sıvı kromatografilerinde metal iyonlarının ayrılması ve tayinleri, elektrokimyasal sensörler olarak kullanılan elektroaktif türlerin silika yüzeyine tutturulması, kirlilik tespitleri ve giderilmesi gibi bir çok konularda adsorbent olarak kullanılmaktadır. Bu çalışmada asit ve bazların silisyum dioksit partikülleri yüzeyindeki adsorpsiyonları çalışılmıştır. Bu çalışma için hidroklorik asit, asetik asit, amonyum hidroksit ve sodyum hidroksit maddeleri seçilmiş ve bu maddelerin sulu çözeltilerde silisyum dioksit partikülleri yüzeyindeki fiziksel etkileşimleri

incelenmiştir. Adsorpsiyon verileri kullanılarak Freundlich adsorpsiyon izotermi ve Langmuir adsorpsiyon izotermi çizilerek fiziksel adsorpsiyon sabitleri hesaplanmıştır. Termodinamik parametreler değişik sıcaklıklardaki adsorpsiyonları incelenerek değerlendirilmiştir.

Bu çalışmada, aşağıdaki Freundlich ve Langmuir adsorpsiyon formülleri kullanılarak izotermier çizilmiş ve termodinamik parametreler ile Freundlich ve Langmuir adsorpsiyon sabitleri hesaplanmıştır.

$$Y = kc^{1/n}$$

veya

$$\frac{x}{m} = k c^{1/n}$$

Burada; Y, adsorbentin kütlesi başına adsorplanan madde miktarı, x, m kütlesinin adsorpladığı gaz veya sıvı miktarı, c, adsorplanan sıvının derişimi (c yerine P alınabilir), k ve n adsorplanan veya adsorplayanın özelliklerine ve sıcaklığa bağlı sabitlerdir. Yukarıdaki bağıntıların logaritmaları alınır;

$$\log Y = \log k + \frac{1}{n} \log c$$

veya

$$\log\left(\frac{x}{m}\right) = \log k + \frac{1}{n} \log c$$

bağıntısı elde edilir. $\log\left(\frac{x}{m}\right)$ 'e karşı $\log c$ grafiğe alınırsa bir doğru elde edilir. Doğrunun eğimi $1/n$ 'yi, kayma değeri de $\log k$ 'yi verir.

$$\frac{c}{Y} = \frac{1}{kY_{\max}} + \frac{c}{Y_{\max}}$$

Bu denklem Langmuir adsorpsiyon izotermi denklemdir. Eger bir sistem Langmuir denklemini takip ediyorsa, c'ye karşı c/Y grafiği çizildiğinde, eğimi $1/Y_{\max}$ 'a eşit olan ve kesim noktası (kayma) $1/kY_{\max}$ 'a eşit olan bir doğru elde edilir.

Üzerinde çalışılmakta olan özel bir sistem için ve verilen bir sıcaklıktaki $Y_{\max}$ ve k değerleri sabittir. Adsorpsiyon sabiti k adsorpsiyon serbest enerjisi ile aşağıda gösterildiği şekilde ilişkilendirilebilir. Bu çalışmada adsorpsiyon serbest enerji değerleri aşağıdaki formül kullanılarak hesaplanmıştır (Gürses ve ark., 1992):

$$\Delta G_{ads}^0 = -RT (\ln k + 4.02)$$

Burada, ΔG_{ads}^0 adsorpsiyon serbest enerjisini, R gaz sabitini, T mutlak sıcaklığı ve k ise adsorpsiyon sabitini göstermektedir.

Bir düz-zincirli asitin yan-kesit alanı (cross-sectional area), A_a , yaklaşık olarak $21 \times 10^{-20} \text{ m}^2$ olarak alınabilir. Böylece adsorbentin özel yüzeyalanı $S \text{ (m}^2/\text{g)}$ olarak aşağıdaki formül kullanılarak hesaplanmıştır.

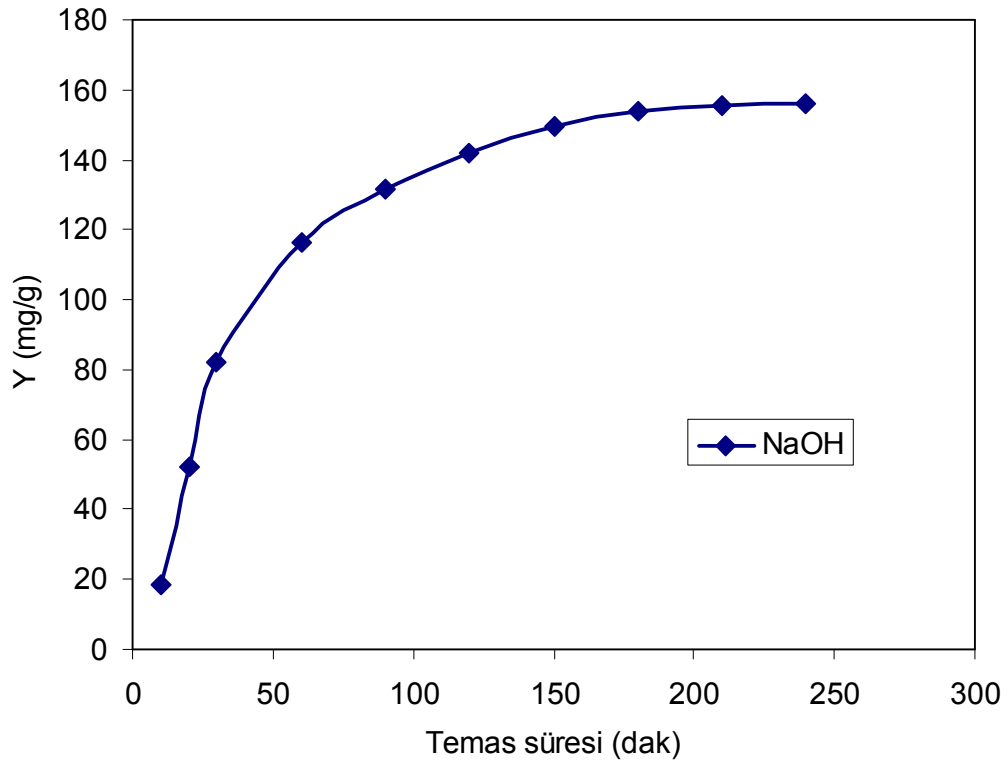
$$S = A_a N_A Y_{\max}$$

Burada N_A Avogadro sayısıdır.

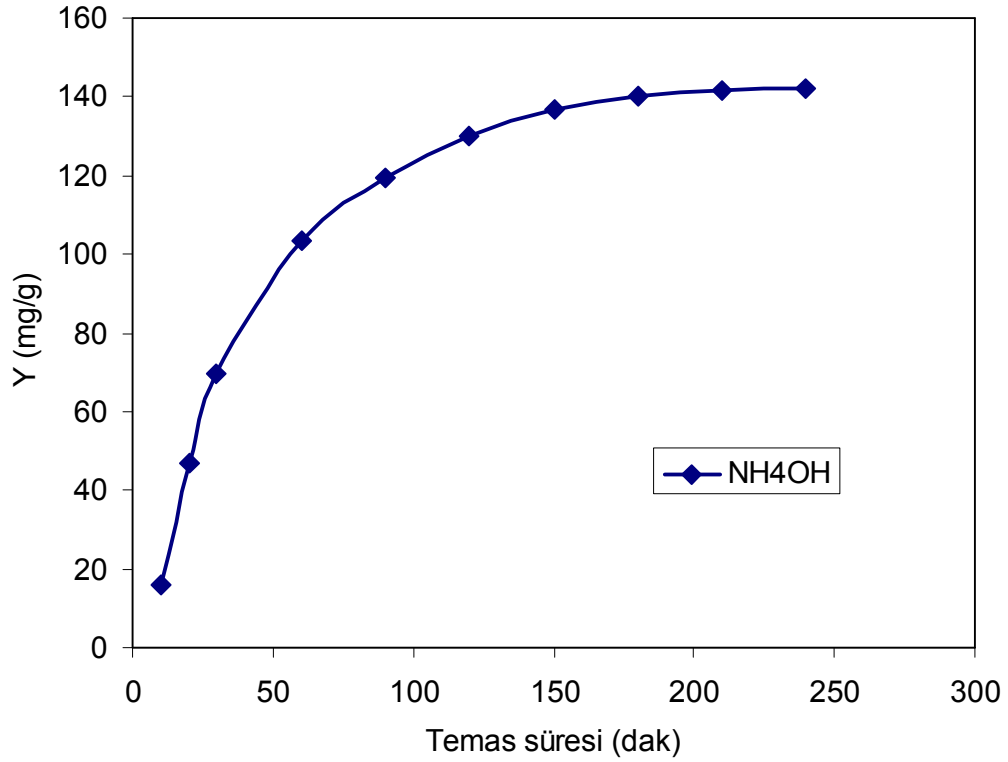
Bu çalışmada, değişik asit ve bazların silisyum dioksit partikülleri üzerindeki adsorpsiyonu Freundlich ve Langmuir izotermlerine göre incelenmiştir. Bilinen, değişik derişimlerdeki asit örneklerinin, silisyum dioksit partiküllerinin adsorpsiyonundan sonraki derişimleri asit–baz titrasyonu ile bulunarak, k ve n değerleri hesaplanmıştır. Ayrıca, adsorpsiyon serbest enerji değerleri ve adsorbentin özel yüzeyalanı hesaplanmıştır.

4.3. Sonike Olmamış ve Sonike Olmuş SiO_2 Partikülleri Üzerine Temas Süresinin Etkisi

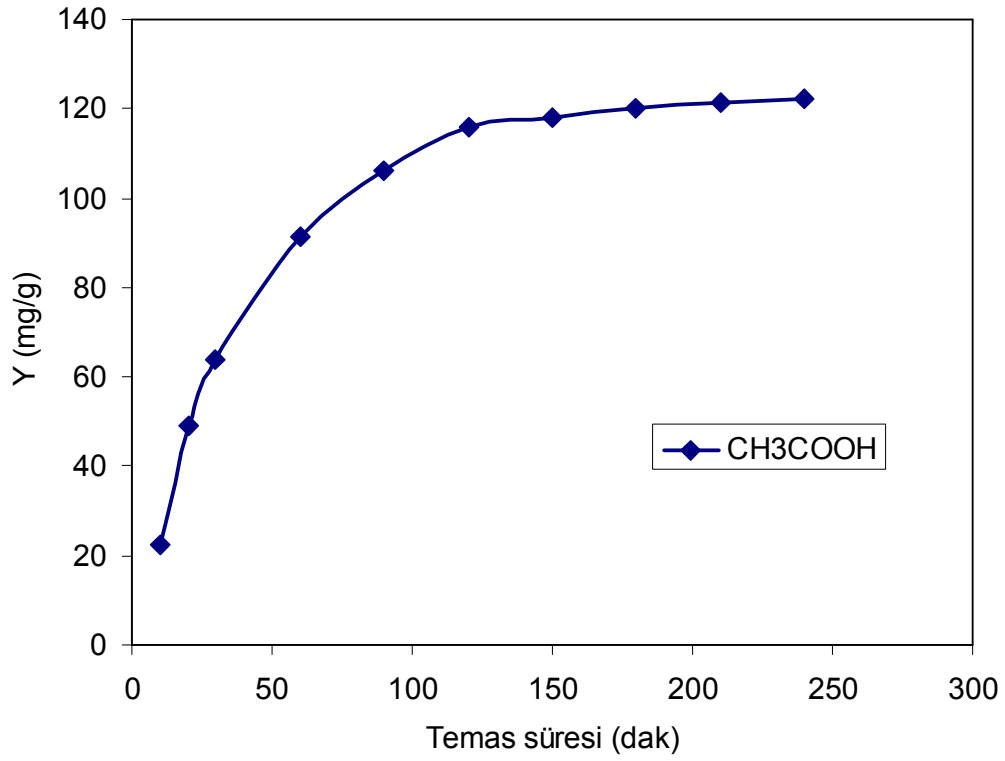
Bu çalışmada sonike olmamış ve sonike olmuş SiO_2 partikülleri üzerine adsorpsiyon temas süresinin etkilerini gösteren farklı asit ve bazların adsorpsiyon izotermi incelenmiştir. Sonike olmamış SiO_2 üzerine NaOH , NH_4OH , CH_3COOH ve HCl , baz ve asitlerinin adsorpsiyon temas sürelerinin etkilerini gösteren adsorpsiyon izotermi grafikleri sırasıyla Şekil 4.1, Şekil 4.2, Şekil 4.3 ve Şekil 4.4’ de gösterilmiştir. Bu baz ve asitlerin adsorpsiyon doyum dengelerine ulaşmaları yaklaşık olarak sırasıyla 150, 142, 135 ve 127 dakika civarında gerçekleşmiştir. Genel olarak bütün adsorbantlar için yaklaşık 115 dakikaya kadar adsorplanma olayı hızlı ve büyük miktarda gerçekleşirken 115 dakikadan sonra adsorplanma seviyesi belirli bir düzeyde kalarak adsorplanan madde miktarı çok az değişmiş ve sonuçta sabit paralel bir düzeyde kalmıştır. Sonike olmuş SiO_2 partikülleri üzerine NaOH , NH_4OH , CH_3COOH ve HCl baz ve asitlerinin adsorpsiyon temas sürelerinin etkilerini gösteren adsorpsiyon izotermi grafikleri sırasıyla Şekil 4.5, Şekil 4.6, Şekil 4.7 ve Şekil 4.8’ de gösterilmiştir. Çalışılan bu baz ve asitlerin adsorpsiyon doyum dengelerine ulaşmaları yaklaşık olarak sırasıyla 170, 160, 150 ve 140 dakika civarında gerçekleşmiştir. Genel olarak bütün adsorbantlar için yaklaşık 130 dakikaya kadar adsorplanma olayı hızlı ve büyük miktarda gerçekleşirken 130 dakikadan sonra adsorplanma seviyesi yavaş yavaş belirli bir düzeyde kalarak adsorplanan madde miktarı çok az değişmiş ve sonuçta sabit paralel bir düzeyde kalmıştır. Sonike olmamış ve sonike olmuş SiO_2 partikülleri üzerine temas süresinin etkilerini gösteren farklı asit ve bazların karşılaştırmalı adsorpsiyon izotermi toplam olarak ayrıca Şekil 4.9’ da gösterilmiştir. Sonike olmamış ve sonike olmuş SiO_2 partiküllerinin karşılaştırmalı adsorpsiyon izotermi grafiklerinden açıkça görüleceği gibi sonike olmuş SiO_2 partiküllerinin sonike olmamış SiO_2 partiküllerine göre adsorpsiyon dengelerine ulaşmaları yaklaşık olarak 15-20 dakika daha uzun sürmüştür. Ayrıca, sonike olmuş SiO_2 partiküllerinin adsorplanmış olduğu adsorbant miktarlarının sonike olmamış SiO_2 partiküllerinin adsorplanmış olduğu adsorbant miktarlarına göre daha fazla olduğu açıkça grafiklerde görülebilmektedir.



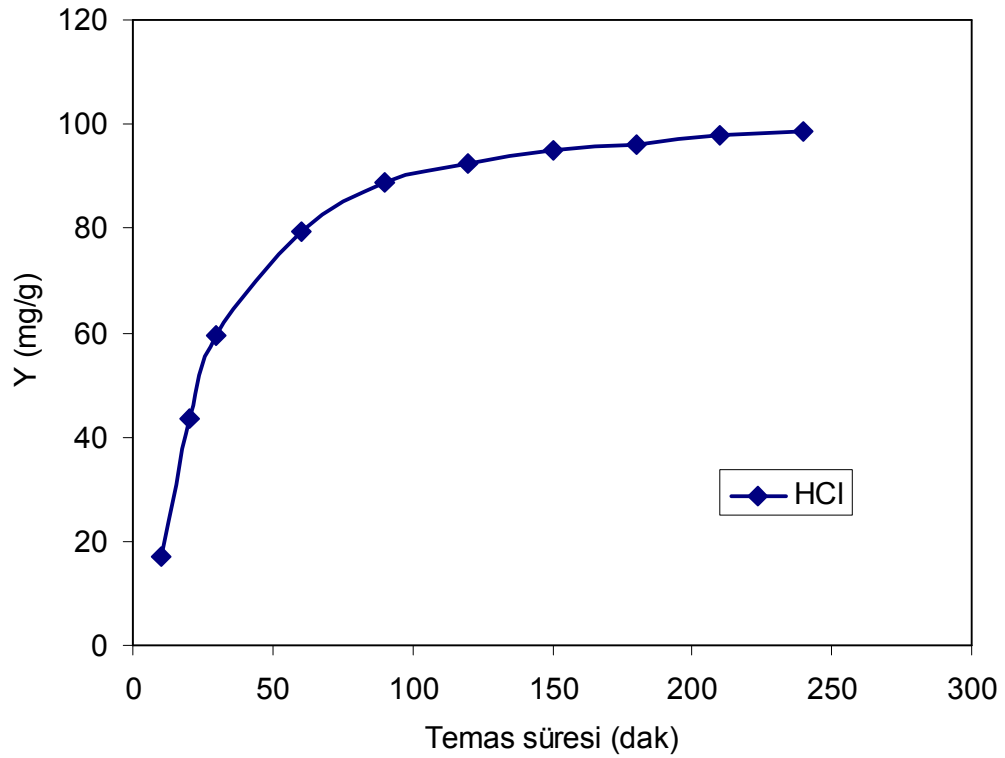
Şekil 4.1. Sonike olmamış SiO_2 partikülleri üzerine temas süresinin etkisini gösteren NaOH adsorpsiyon izotermi



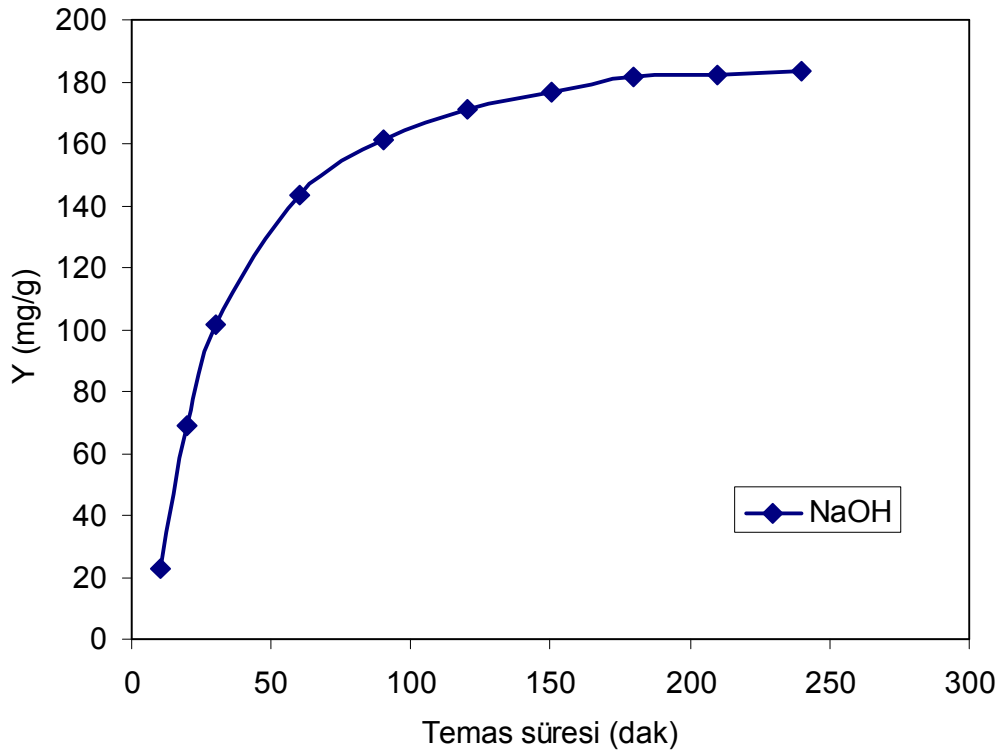
Şekil 4.2. Sonike olmamış SiO_2 partikülleri üzerine temas süresinin etkisini gösteren NH_4OH adsorpsiyon izotermi



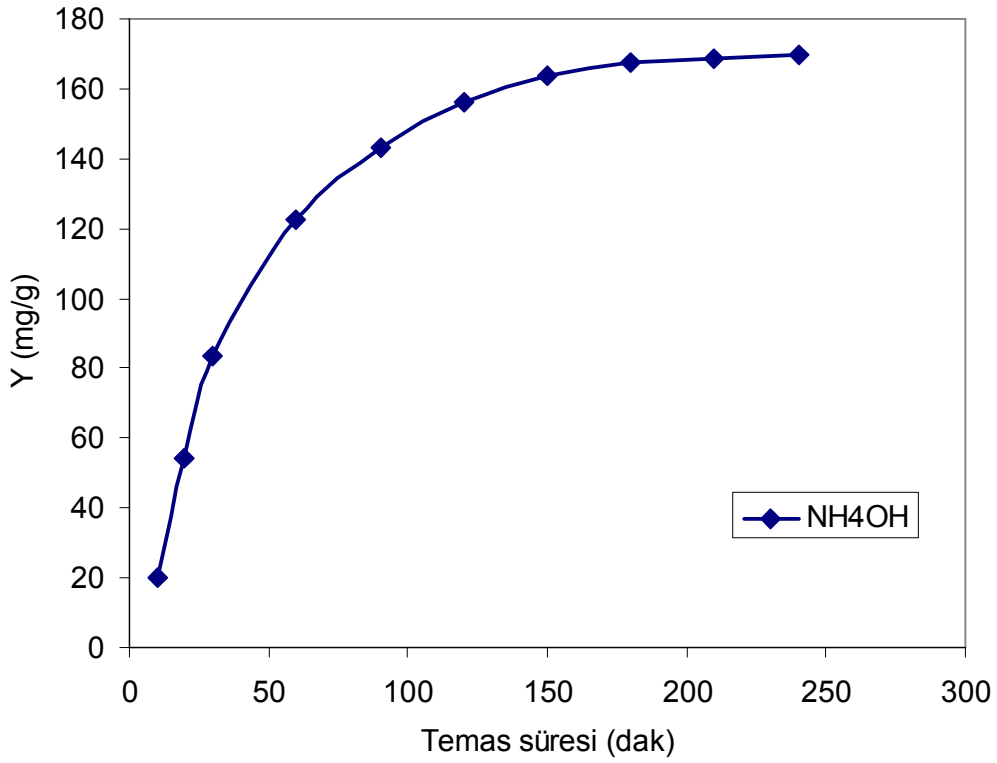
Şekil 4.3. Sonike olmamış SiO_2 partikülleri üzerine temas süresinin etkisini gösteren CH_3COOH adsorpsiyon izotermi



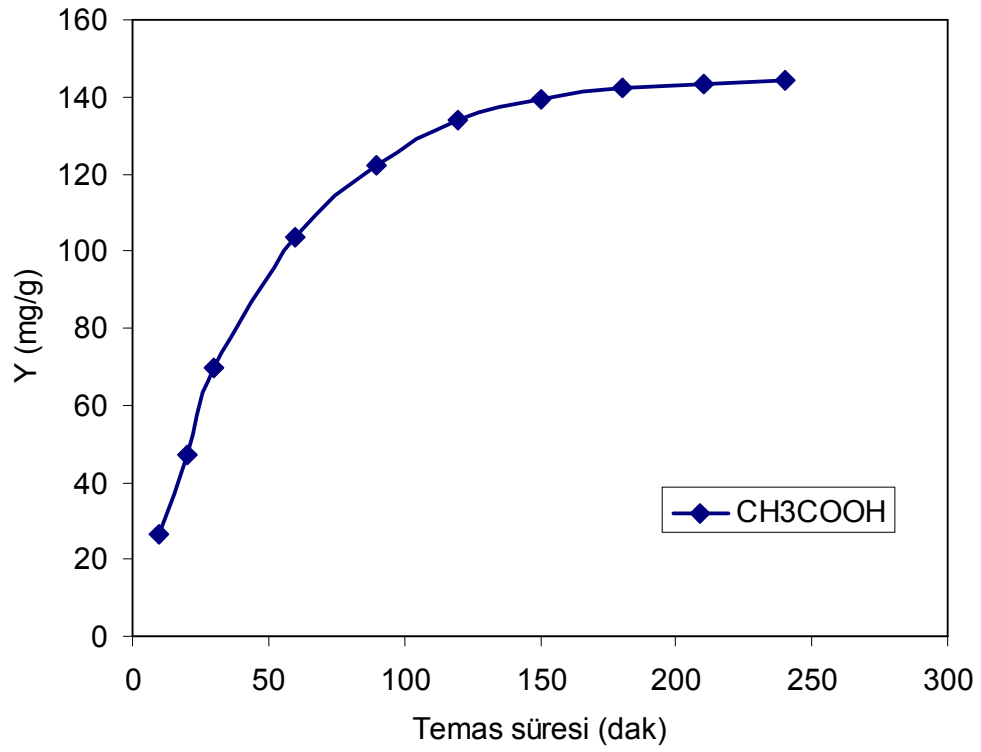
Şekil 4.4. Sonike olmamış SiO_2 partikülleri üzerine temas süresinin etkisini gösteren HCl adsorpsiyon izotermi



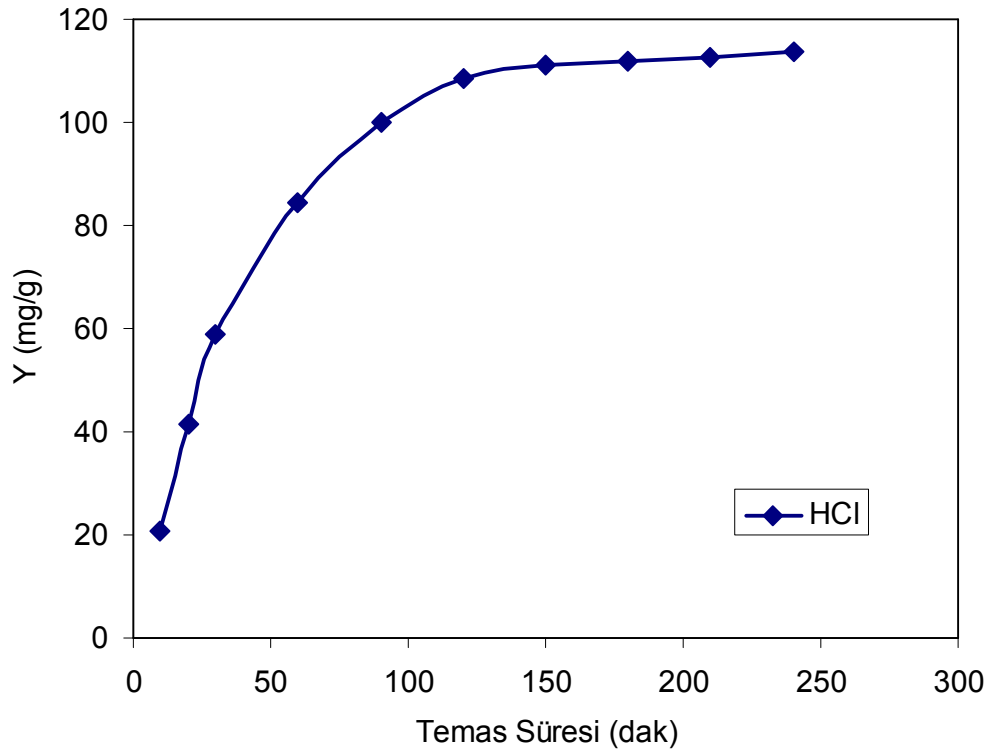
Şekil 4.5. Sonike olmuş SiO₂ partikülleri üzerine temas süresinin etkisini gösteren NaOH adsorpsiyon izotermi



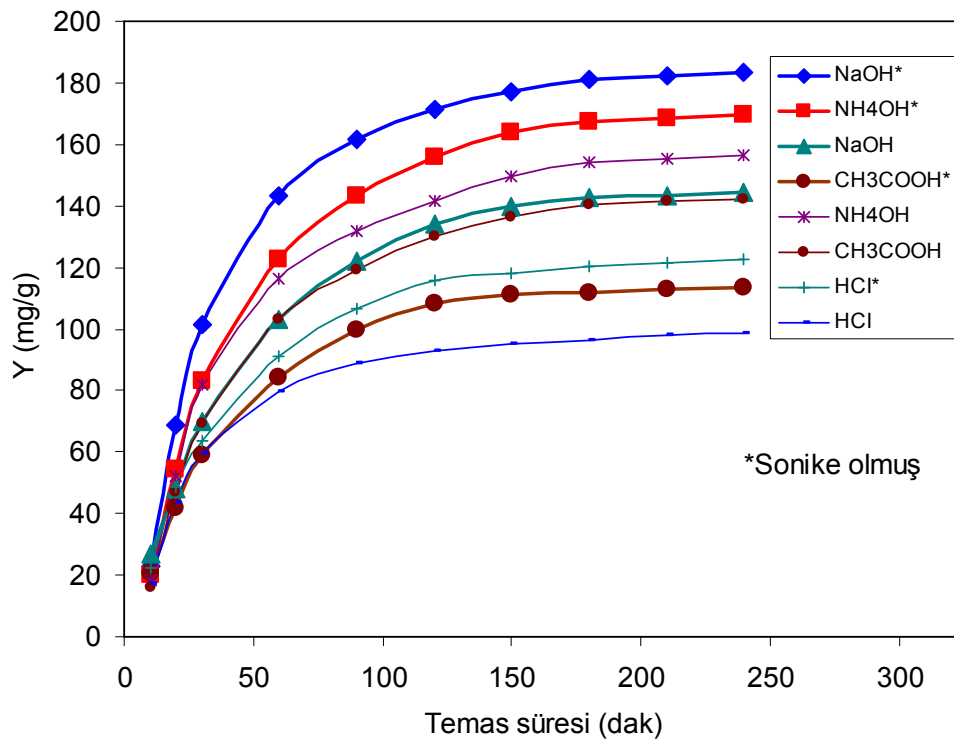
Şekil 4.6. Sonike olmuş SiO₂ partikülleri üzerine temas süresinin etkisini gösteren NH₄OH adsorpsiyon izotermi



Şekil 4.7. Sonike olmuş SiO_2 partikülleri üzerine temas süresinin etkisini gösteren CH_3COOH adsorpsiyon izotermi



Şekil 4.8. Sonike olmuş SiO_2 üzerine temas süresinin etkisini gösteren HCl adsorpsiyon izotermi

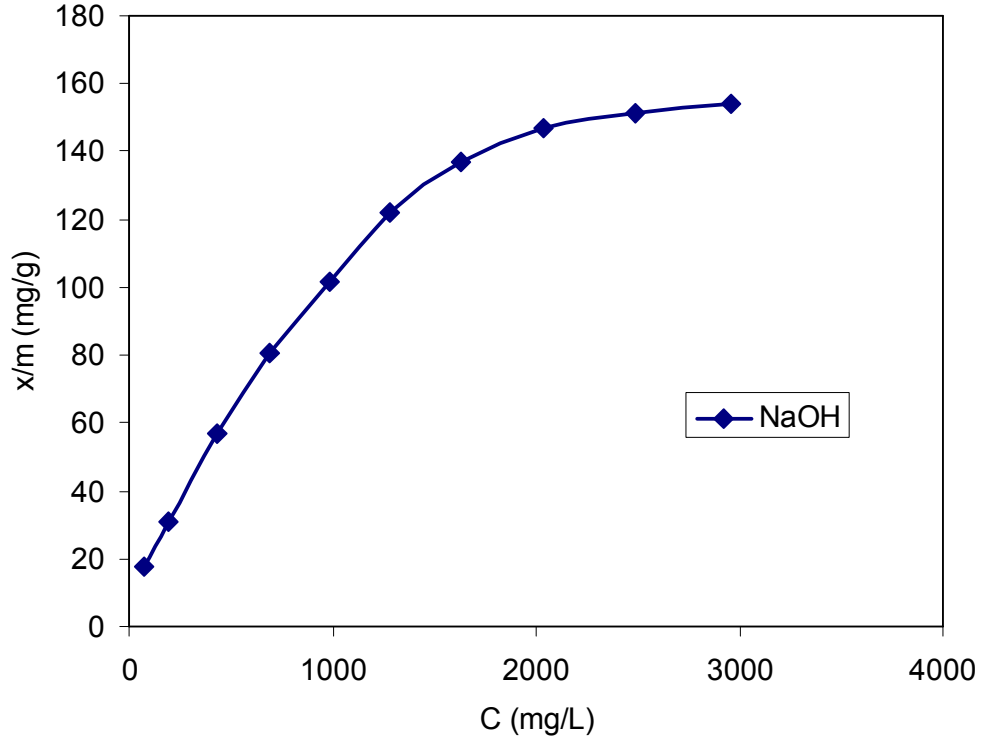


Şekil 4.9. Sonike olmamış ve sonike olmuş SiO_2 partikülleri üzerine temas süresinin etkilerini gösteren farklı asit ve bazların adsorpsiyon izotermi

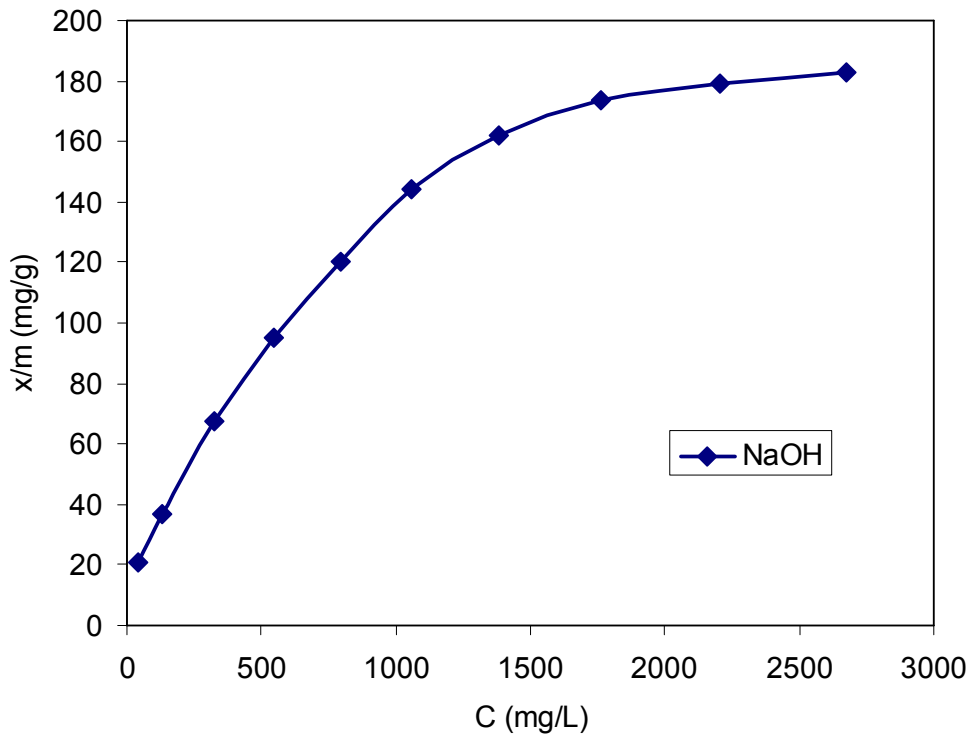
4.4. Sonike Olmamış ve Sonike Olmuş SiO_2 Partiküllerinin Freundlich Adsorpsiyon İzotermi Üzerine Sonike İşleminin Etkisi

Bu çalışmanın önemli amaçlarından biri olan sonike işleminin adsorpsiyona katkılarını araştırmak için sonike olmamış ve sonike olmuş SiO_2 partikülleri üzerine sonike işleminin etkilerini gösteren farklı asit ve bazların Freundlich adsorpsiyon izotermi çalışılmıştır. Örnek olarak sadece NaOH adsorbantı için, sonike olmamış SiO_2 partikülleri üzerine NaOH Freundlich adsorpsiyon izotermi Şekil 4.10' da, sonike olmuş SiO_2 partikülleri üzerine NaOH Freundlich adsorpsiyon izotermi ise Şekil 4.11' de gösterilmiştir. Maksimum adsorplanan NaOH adsorbant miktarı sonike olmamış SiO_2 partikülleri için yaklaşık 160 mg/g iken sonike olmuş SiO_2 partikülleri için yaklaşık 180 mg/g olarak ölçülmüştür. Bu değerler açıkça gösteriyor ki sonike işlemi adsorpsiyon kapasitesini büyük bir oranda artırmıştır. Diğer bütün adsorbantlar için, sonike olmamış ve sonike olmuş SiO_2 partikülleri üzerine sonike işleminin etkilerini gösteren farklı asit ve bazların Freundlich adsorpsiyon izotermi karşılaştırılmalı olarak toplu halde Şekil 4.12'de gösterilmiştir. Grafiklerden de görüleceği gibi sonike olmuş SiO_2 partiküllerinin adsorpladıkları adsorbant miktarları sonike olmamış SiO_2 partiküllerinin adsorpladıkları adsorbant miktarlarından çok daha fazla çıkmıştır. Bu da sonike işlemi partiküllerin adsorpsiyon kapasitelerini önemli bir oranda artırdığını açıkça göstermiştir. Maksimum adsorplanan adsorbant miktarları nümerik olarak kendilerine ait olan grafiklerde okunabilmektedir. Örnek olarak sadece NaOH adsorbantı için, sonike olmamış SiO_2 partikülleri üzerine NaOH Freundlich adsorpsiyon eğim grafiği Şekil 4.13' de, sonike olmuş SiO_2 partikülleri üzerine NaOH Freundlich adsorpsiyon eğim grafiği ise Şekil 4.14' de gösterilmiştir. Bu

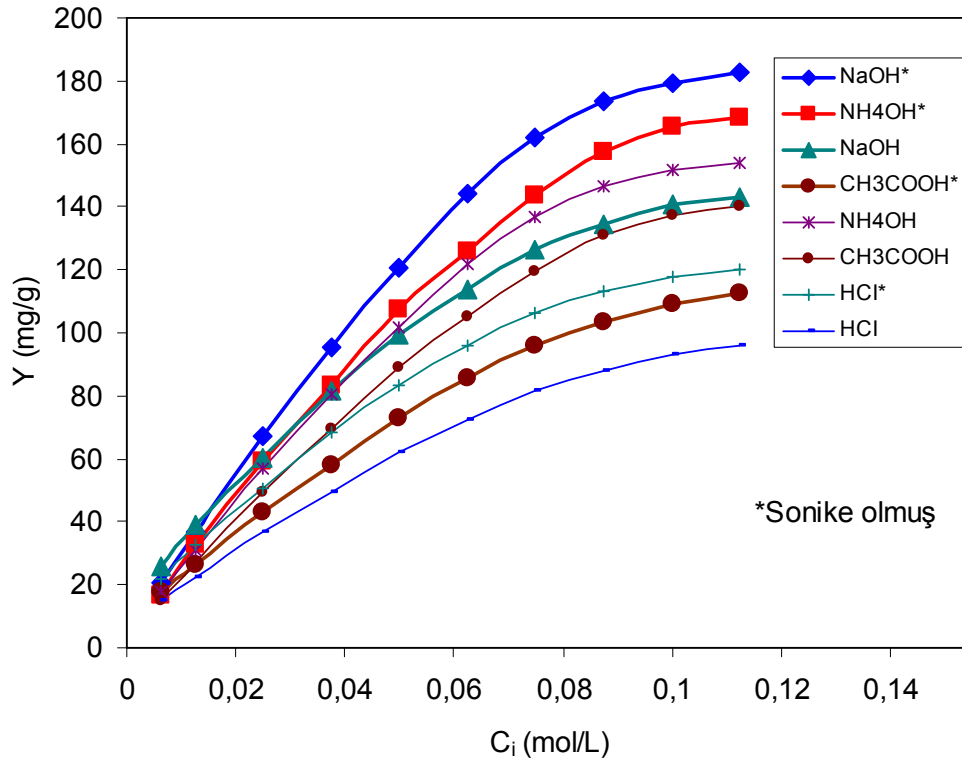
eğim grafikleri kullanılarak k ve n gibi Freundlich adsorpsiyon sabitleri hesaplanmıştır. Çalışılan bütün adsorbantlar için toplu sonuçlar Çizelge 4.2' de özetlenmiştir.



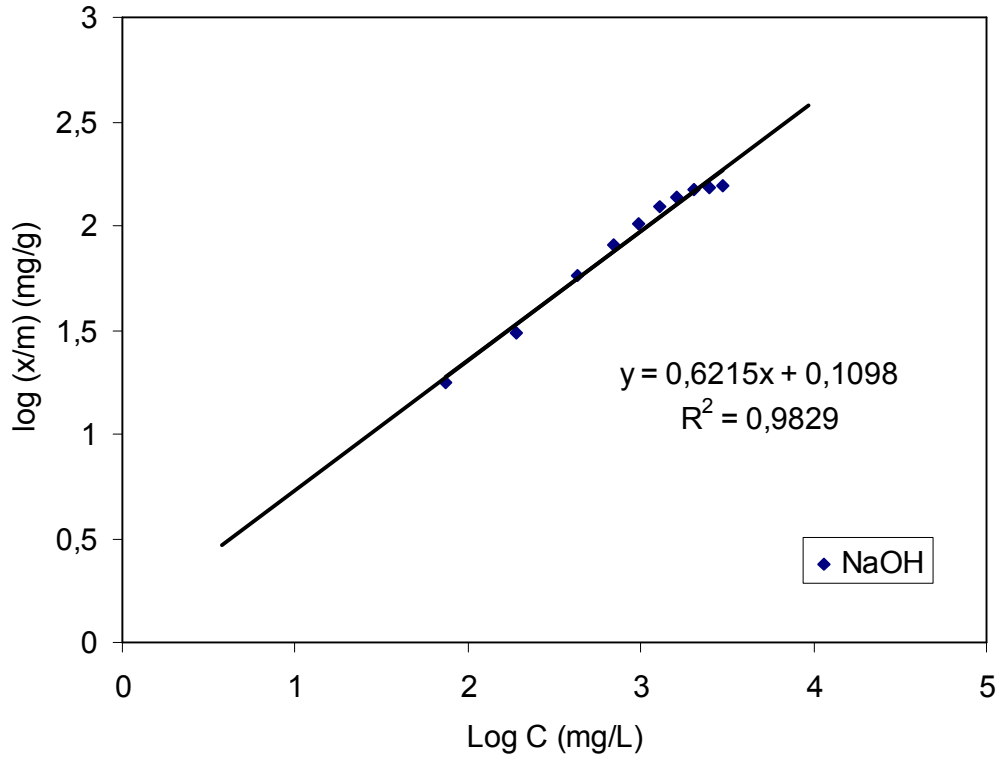
Şekil 4.10. Sonike olmamış SiO_2 partikülleri üzerine NaOH Freundlich adsorpsiyon izotermi



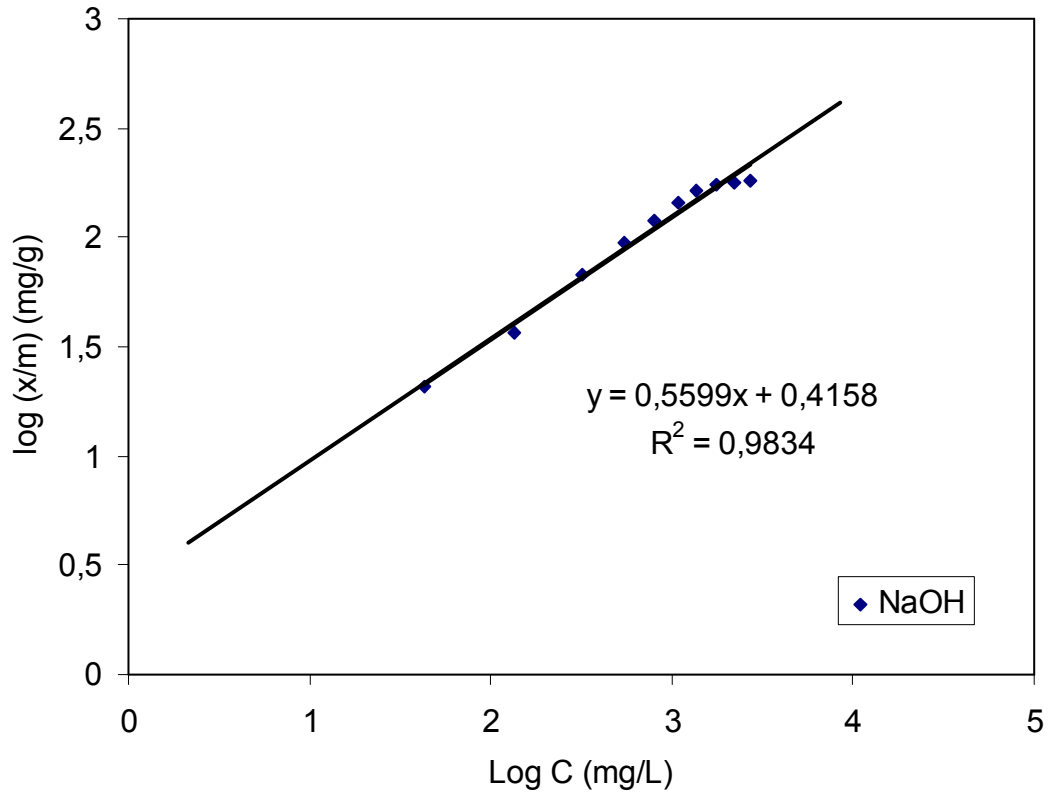
Şekil 4.11. Sonike olmuş SiO_2 partikülleri üzerine sonike işleminin etkisini gösteren NaOH adsorpsiyon Freundlich izotermi



Şekil 4.12. Sonike olmamış ve sonike olmuş SiO_2 partikülleri üzerine sonike işleminin etkilerini gösteren farklı asit ve bazların Freundlich adsorpsiyon izotermi



Şekil 4.13. Sonike olmamış SiO_2 partikülleri üzerine NaOH Freundlich adsorpsiyon eğim grafiği



Şekil 4.14. Sonike olmuş SiO_2 partikülleri üzerine NaOH Freundlich adsorpsiyon eğim grafiği

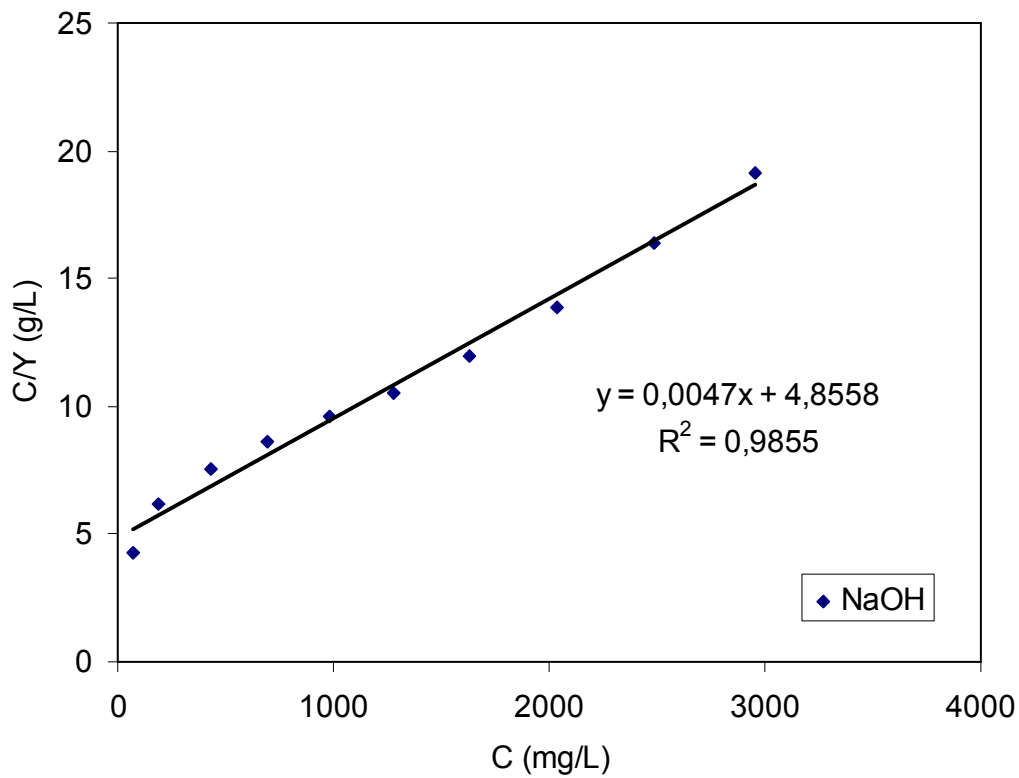
Çizelge 4.2. Sonike olmamış ve sonike olmuş SiO_2 partikülleri üzerinde değişik NaOH, NH_4OH , CH_3COOH ve HCl adsorbantlarının 25 °C deki Freundlich adsorpsiyon izotermeleri verilerinin toplam sonuçları

Adsorbant	T (°C)	Eğim (L/g)	Kayma (mg/g)	R^2	n (g/L)	k (mg/g)	ΔG_{ads}^0 (J mol ⁻¹)
NaOH	^a 25 °C	0.6215	0.1098	0.9829	1.60901	1.2877	-10591.6
	^b 25 °C	0.5599	0.4158	0.9834	1.786033	2.6049	-12338.1
NH_4OH	^a 25 °C	0.6464	0.0153	0.9909	1.54703	1.0359	-10052.3
	^b 25 °C	0.6159	0.2408	0.9862	1.62364	1.741	-11339.3
CH_3COOH	^a 25 °C	0.5119	0.1949	0.9952	1.953507	1.5664	-11077.3
	^b 25 °C	0.4825	0.3879	0.9926	2.072539	2.4429	-12178.9
HCl	^a 25 °C	0.5312	0.1447	0.9906	1.88253	1.3954	-10790.7
	^b 25 °C	0.4867	0.3744	0.9854	2.054654	2.3681	-12101.8

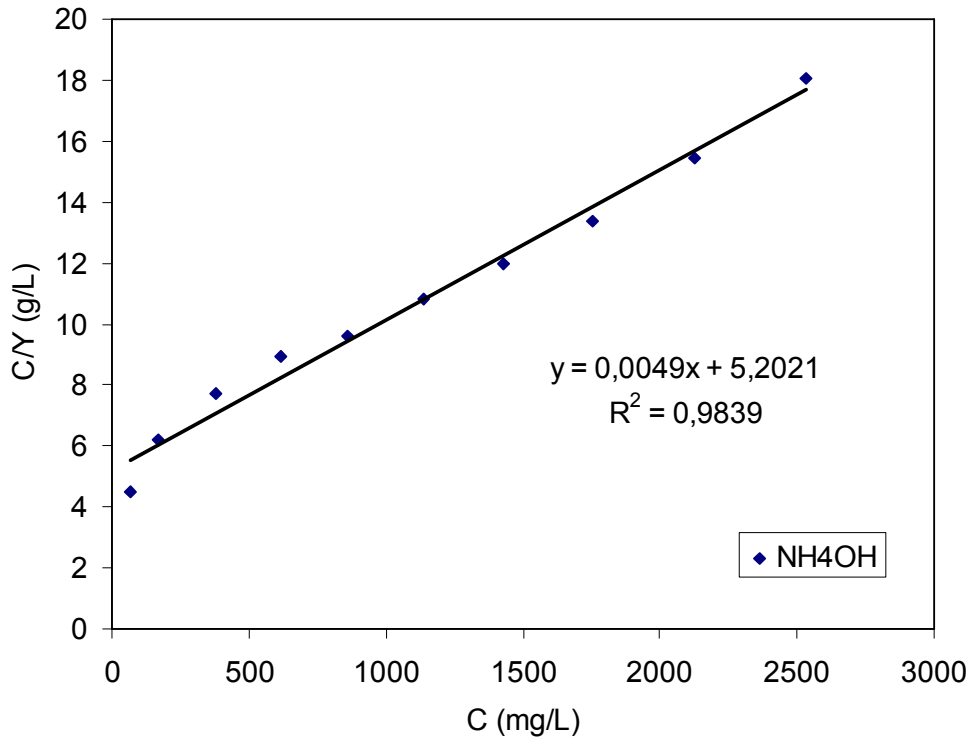
Not: Tabloda a) sonike olmamış SiO_2 partikülleri üzerine yapılan sonuçları, b) sonike olmuş SiO_2 partikülleri üzerine yapılan sonuçları göstermektedir.

4.5. Langmuir Adsorpsiyon İzotermi Üzerine Sonike İşleminin Etkisi

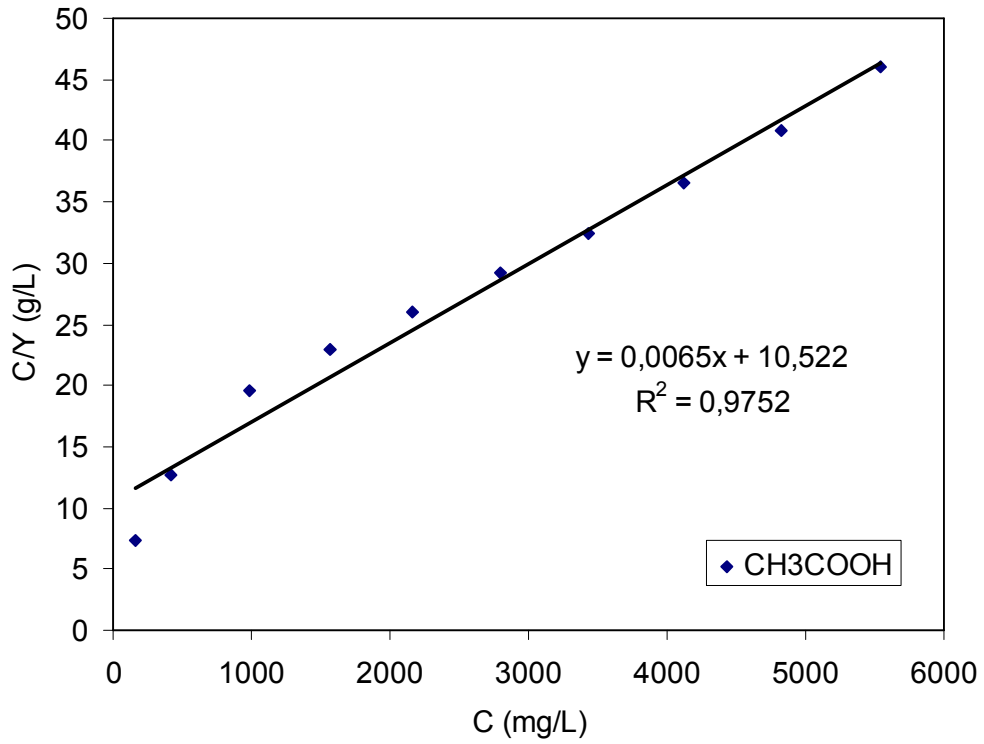
Langmuir adsorpsiyon izotermi üzerine sonike işleminin etkisi ayrıca çalışılmıştır. Sonike olmamış SiO_2 partikülleri üzerine NaOH, NH_4OH , CH_3COOH ve HCl adsorbantlarının Langmuir adsorpsiyon izotermi sırasıyla Şekil 4.15, Şekil 4.16, Şekil 4.17 ve Şekil 4.18’ de gösterilmiştir. Sonike olmuş SiO_2 partikülleri üzerine NaOH, NH_4OH , CH_3COOH ve HCl adsorbantlarının Langmuir adsorpsiyon izotermi sırasıyla Şekil 4.19, Şekil 4.20, Şekil 4.21 ve Şekil 4.22’ de verilmiştir. Gerek sonike olmamış ve gerekse de sonike olmuş SiO_2 partikülleri üzerine çizilen bu Langmuir adsorpsiyon grafikleri kullanılarak $Y_{\max}$, k ve ΔG° gibi Langmuir adsorpsiyon parametreleri hesaplanmıştır. Çalışılan bütün adsorbantlar için toplu sonuçlar Çizelge 4.3’ de özetlenmiştir.



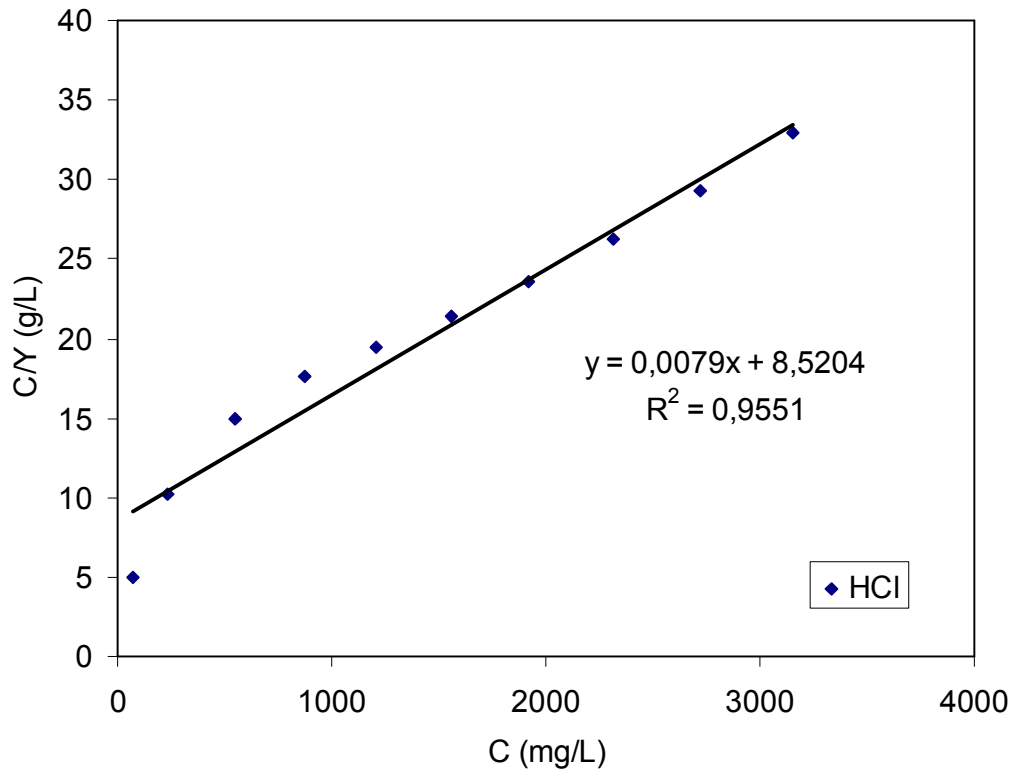
Şekil 4.15. Sonike olmamış SiO_2 partikülleri üzerine NaOH Langmuir adsorpsiyon izotermi



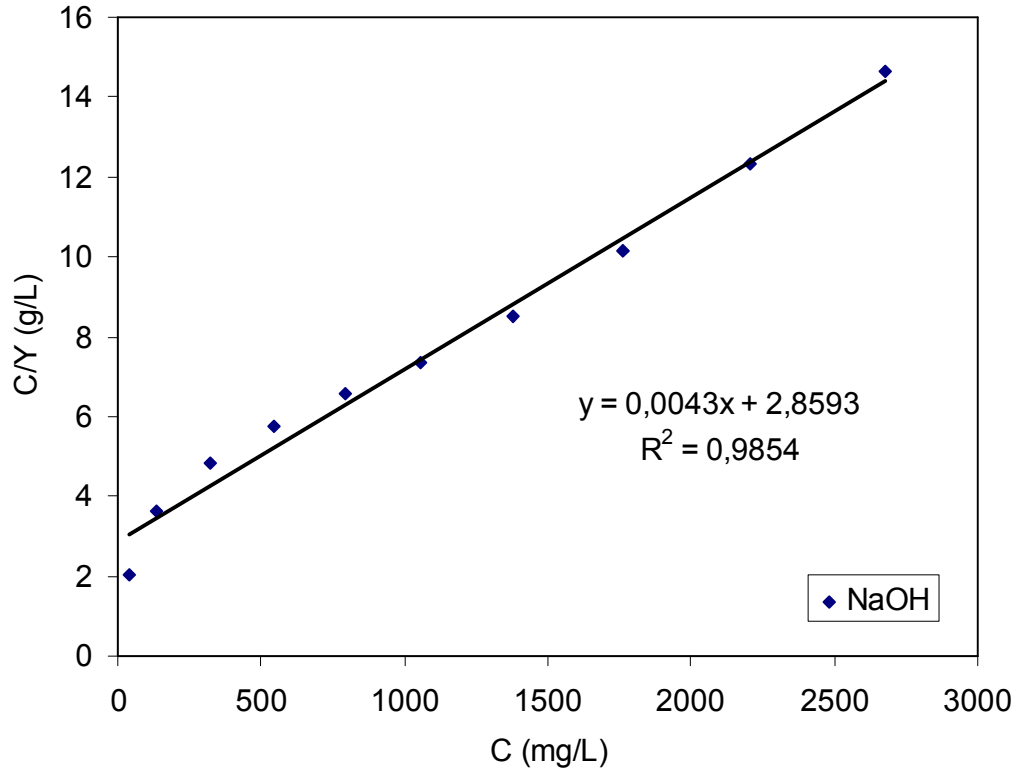
Şekil 4.16. Sonike olmamış SiO_2 partikülleri üzerine NH_4OH Langmuir adsorpsiyon izotermi



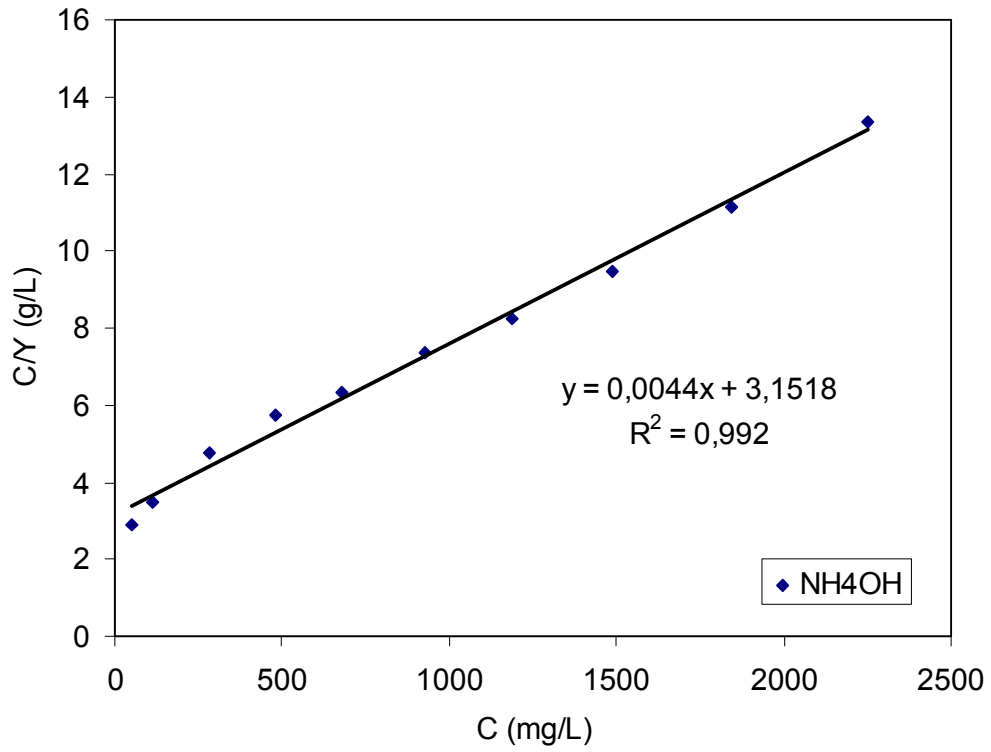
Şekil 4.17. Sonike olmamış SiO_2 partikülleri üzerine CH_3COOH Langmuir adsorpsiyon izotermi



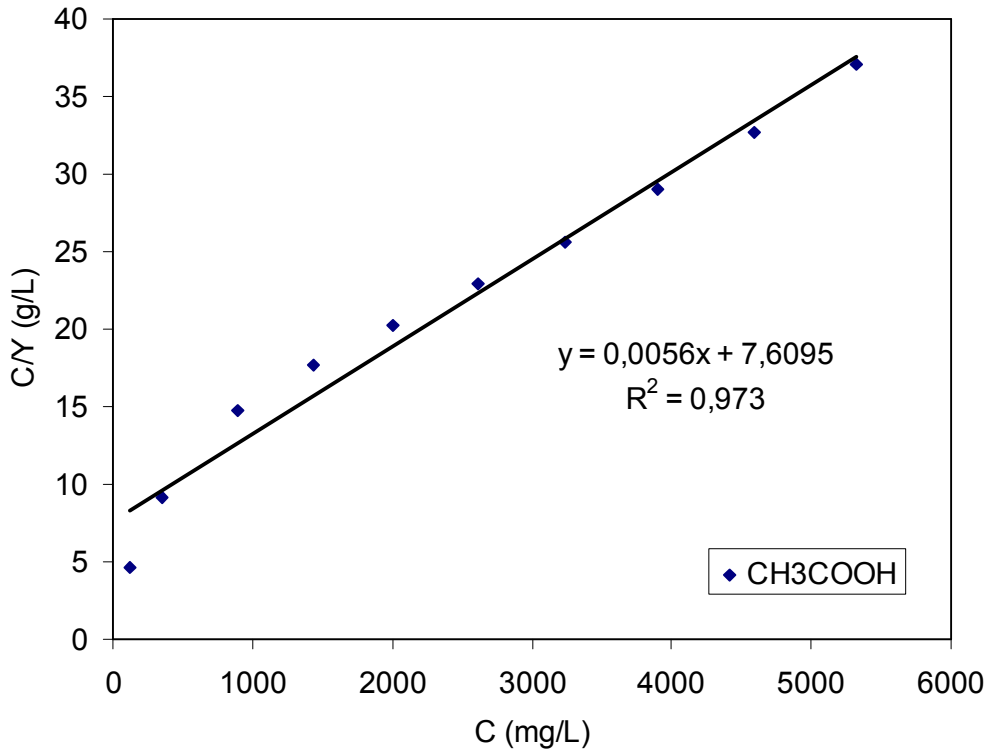
Şekil 4.18. Sonike olmamış SiO₂ partikülleri üzerine HCl Langmuir adsorpsiyon izotermi



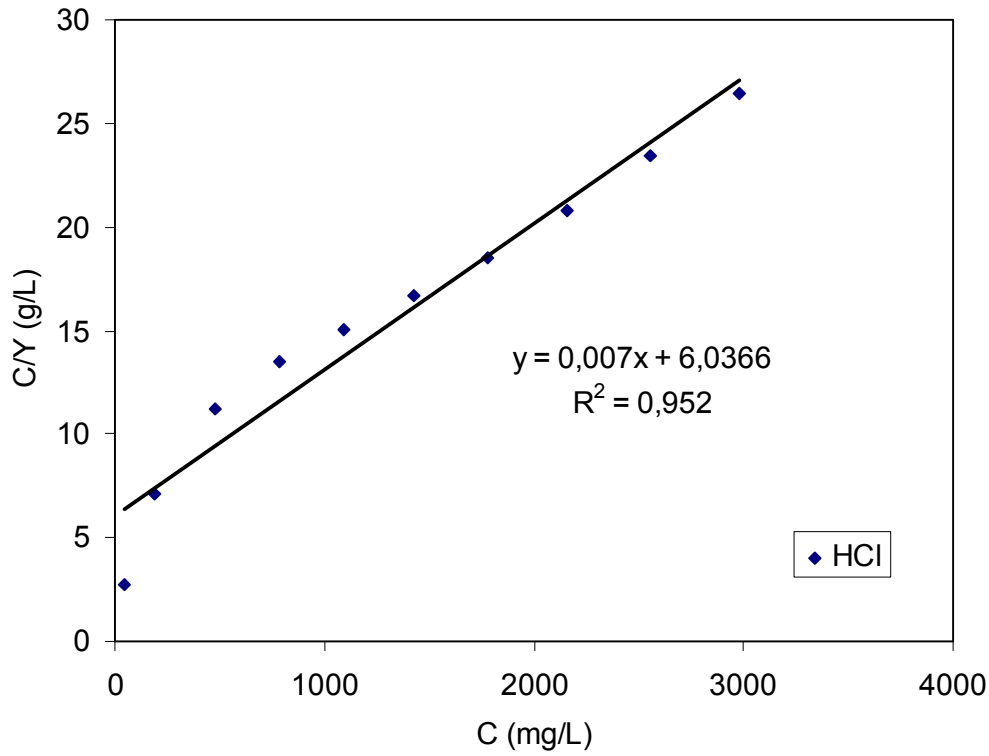
Şekil 4.19. Sonike olmuş SiO₂ partikülleri üzerine sonike işleminin etkisini gösteren NaOH Langmuir adsorpsiyon izotermi



Şekil 4.20. Sonike olmuş SiO_2 partikülleri üzerine sonike işleminin etkisini gösteren NH_4OH Langmuir adsorpsiyon izotermi



Şekil 4.21. Sonike olmuş SiO_2 partikülleri üzerine sonike işleminin etkisini gösteren CH_3COOH Langmuir adsorpsiyon izotermi



Şekil 4.22. Sonike olmuş SiO_2 partikülleri üzerine sonike işleminin etkisini gösteren HCl Langmuir adsorpsiyon izotermi

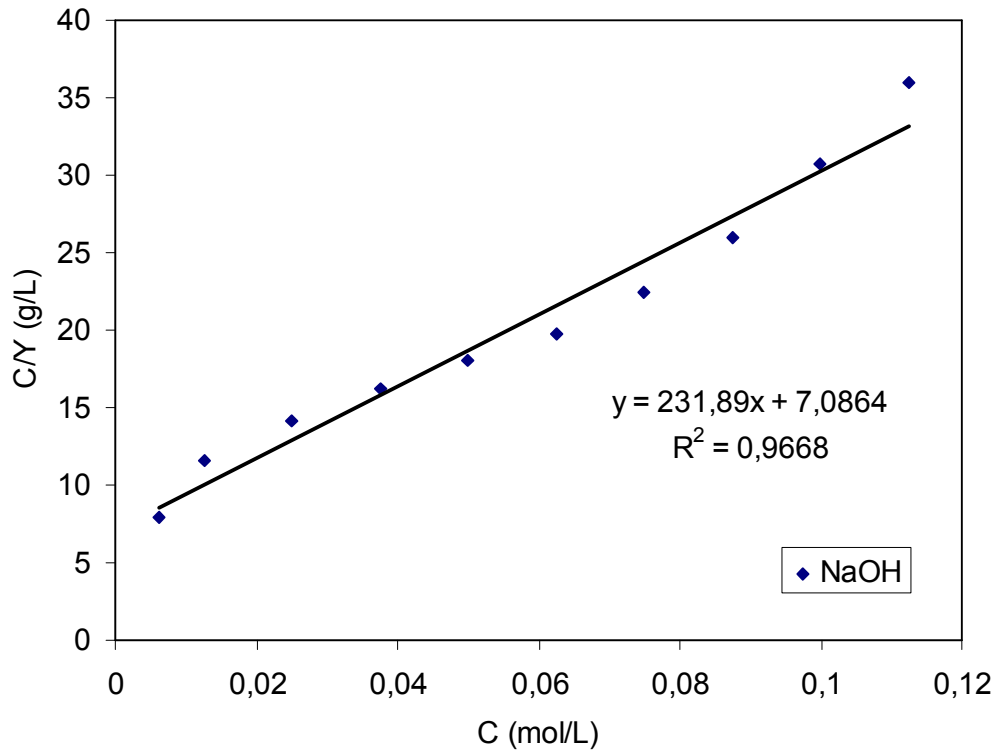
Çizelge 4.3. Sonike olmamış ve sonike olmuş SiO_2 partikülleri üzerinde değişik NaOH, NH_4OH , CH_3COOH ve HCl adsorbantlarının 25 °C'deki Langmuir adsorpsiyon izotermeleri verilerinin toplam sonuçları

Adsorbant	T (°C)	Eğim (g/mol)	Kayma (g/L)	R^2	Ymax (mol/g)	k (L/mol)	$\Delta G^{\circ}_{\text{ads}}$ (J mol ⁻¹)	S (m ² /g)	%S artışı (m ² /g)
NaOH	^a 25 °C	231,89	7,0864	0,9668	0,00431	32,7232	-18611,2	545,366	14,382
	^b 25 °C	207,72	3,2663	0,9668	0,00481	63,5948	-20258,2	608,824	
NH_4OH	^a 25 °C	253,24	9,4402	0,9883	0,00394	26,8257	-18118,6	499,387	13,720
	^b 25 °C	225,86	5,1773	0,9953	0,00442	43,6250	-19324	559,926	
CH_3COOH	^a 25 °C	311,95	9,1947	0,9817	0,00320	33,9271	-18700,7	405,401	12,205
	^b 25 °C	275,37	5,7119	0,9814	0,00363	48,2098	-19571,7	459,254	
HCl	^a 25 °C	401,79	12,483	0,9648	0,00248	32,1869	-18570,2	314,753	11,516
	^b 25 °C	345,94	8,0736	0,9648	0,00289	42,8483	-19279,4	365,569	

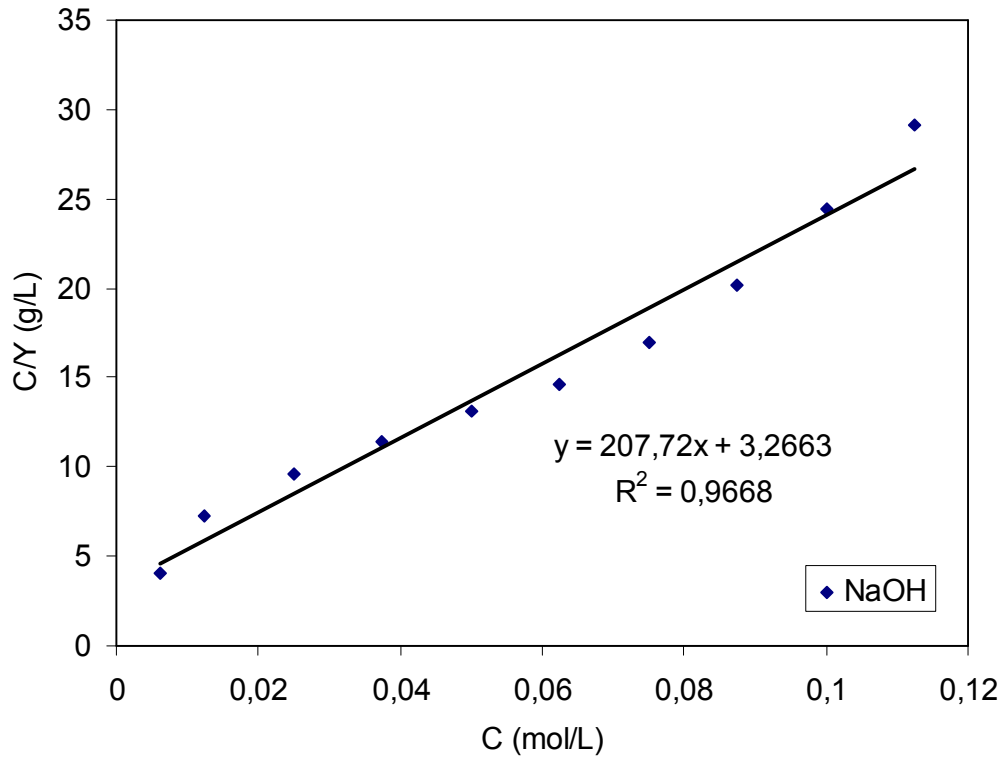
Not: Tabloda a) sonike olmamış SiO_2 partikülleri üzerine yapılan sonuçları, b) sonike olmuş SiO_2 partikülleri üzerine yapılan sonuçları göstermektedir.

4.6. Yüzey Alanı Üzerine Sonike İşleminin Etkisi

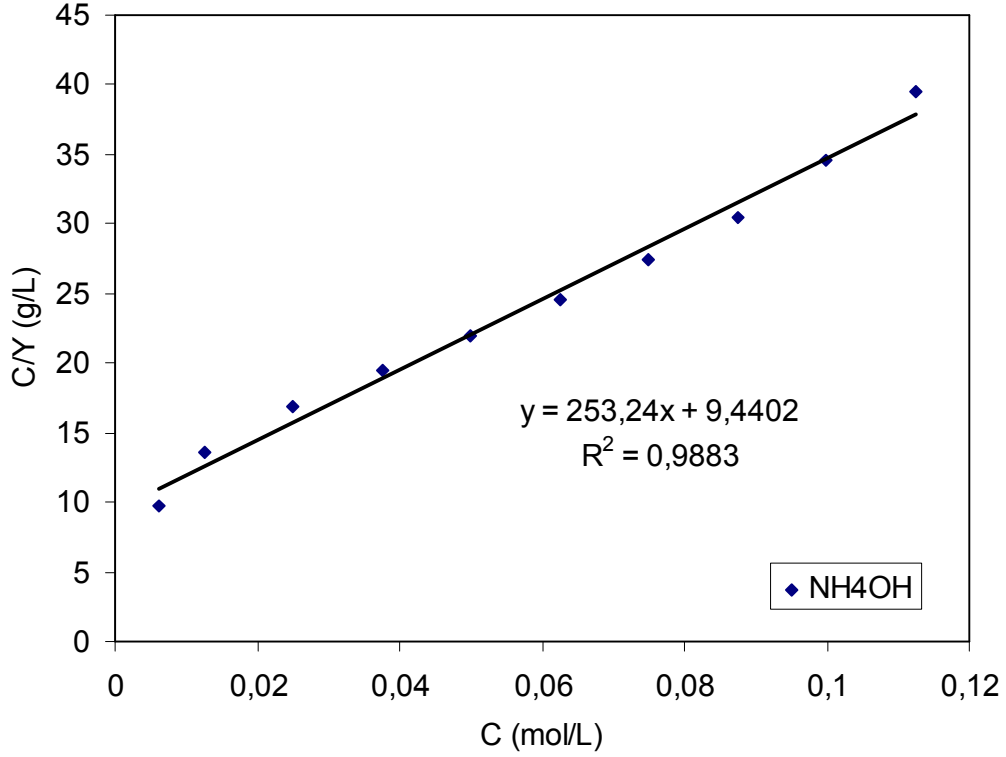
Yüzey alanı üzerine sonike işleminin etkisini araştırmak için NaOH, NH₄OH, CH₃COOH ve HCl adsorbantlarının 25 °C’ deki Langmuir adsorpsiyon izotermi çalışılmıştır. Sonike olmamış ve sonike olmuş SiO₂ partiküllerinin üzerine NaOH, NH₄OH, CH₃COOH ve HCl adsorbantlarının 25 °C’ deki Langmuir adsorpsiyon izotermi sırasıyla Şekil 4.23, Şekil 4.24, Şekil 4.25 , Şekil 4.26, Şekil 4.27, Şekil 4.28, Şekil 4.29 ve Şekil 4.30’ da gösterilmiştir. Çalışılan bu adsorbantlar için çizilen bütün bu Langmuir adsorpsiyon grafikleri ve özel yüzey alan bağıntıları kullanılarak sonike olmamış ve sonike olmuş SiO₂ partiküllerinin özel yüzey alanları hesaplanmıştır. Sonike olmamış ve sonike olmuş SiO₂ partikülleri üzerinde değişik NaOH, NH₄OH, CH₃COOH ve HCl adsorbantlarının 25°C’ deki adsorpsiyonuna göre özel yüzey alanlarının değişimi Şekil 4.31’ de gösterilmiştir. Grafiklerden de anlaşılacağı gibi gerek sonike olmamış gerekse de sonike olmuş SiO₂ partikülleri için NaOH adsorbantı en büyük yüzey alanı gösterirken HCl adsorbantı en düşük özel yüzey alanı değerini göstermiştir. Sonike olmamış ve sonike olmuş SiO₂ partiküllerinin üzerinde değişik NaOH, NH₄OH, CH₃COOH ve HCl adsorbantlarının 25°C’ deki Langmuir adsorpsiyon izotermi verilerinin toplam sonuçları Çizelge 4.3’ de özetlenmiştir. Sonike işlemi sonucunda SiO₂ partikülleri yüzey alanlarının NaOH, NH₄OH, CH₃COOH ve HCl adsorbantları için sırasıyla yaklaşık olarak %14.38, 13.72, 12.21 ve 11.52 değerinde artış gösterdiği saptanmıştır.



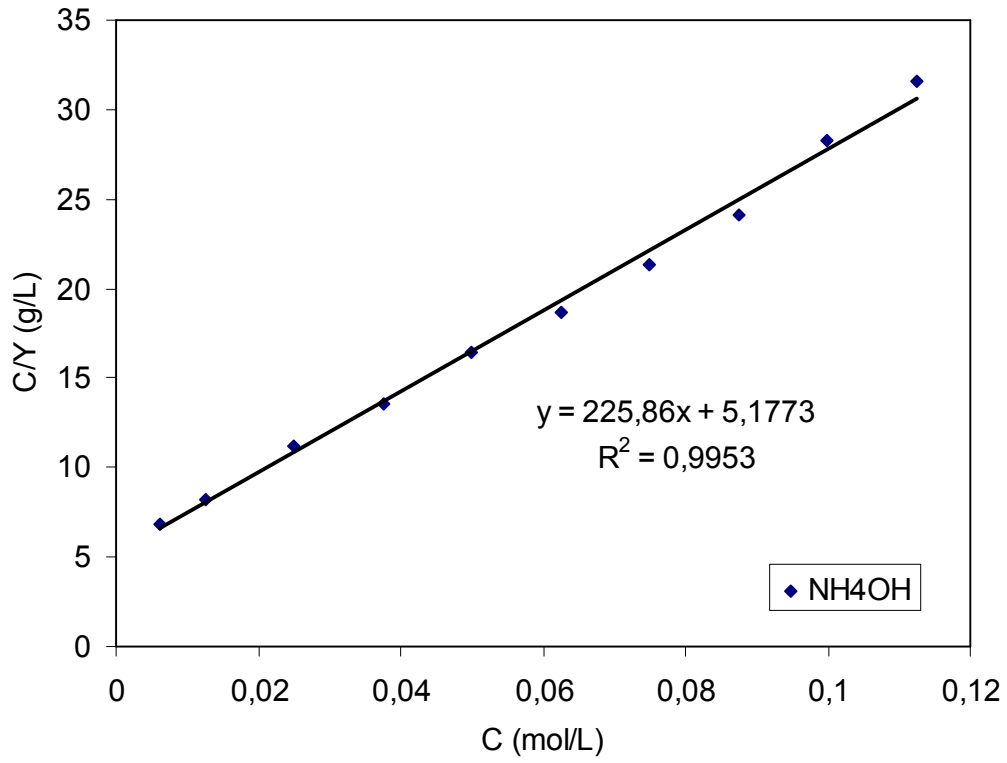
Şekil 4.23. Sonike olmamış SiO₂ partikülleri üzerine NaOH 25 °C derecedeki Langmuir adsorpsiyon izotermi



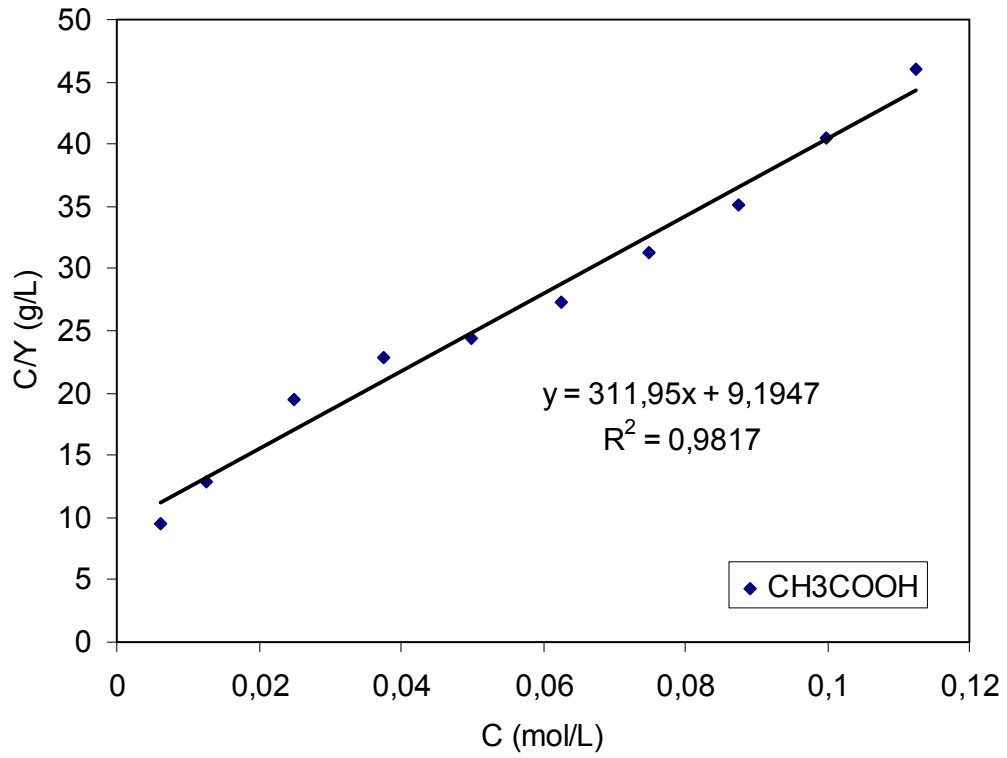
Şekil 4.24. Sonike olmuş SiO₂ partikülleri üzerine NaOH 25 °C derecedeki Langmuir adsorpsiyon izotermi



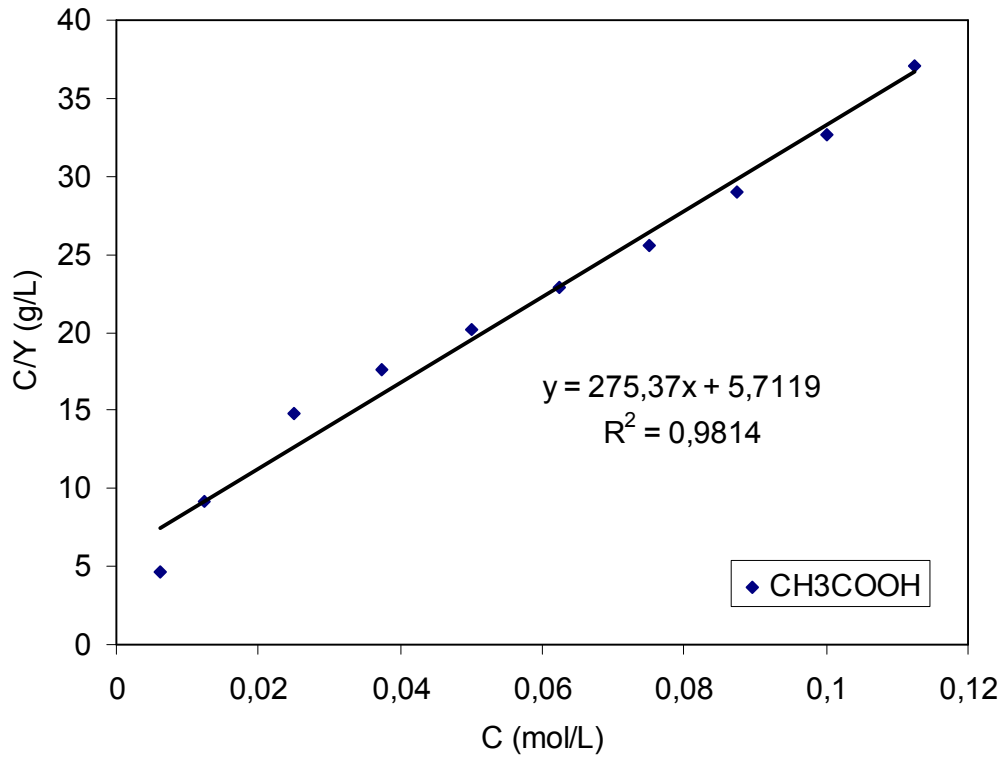
Şekil 4.25. Sonike olmamış SiO₂ partikülleri üzerine NH₄OH 25 °C derecedeki Langmuir adsorpsiyon izotermi



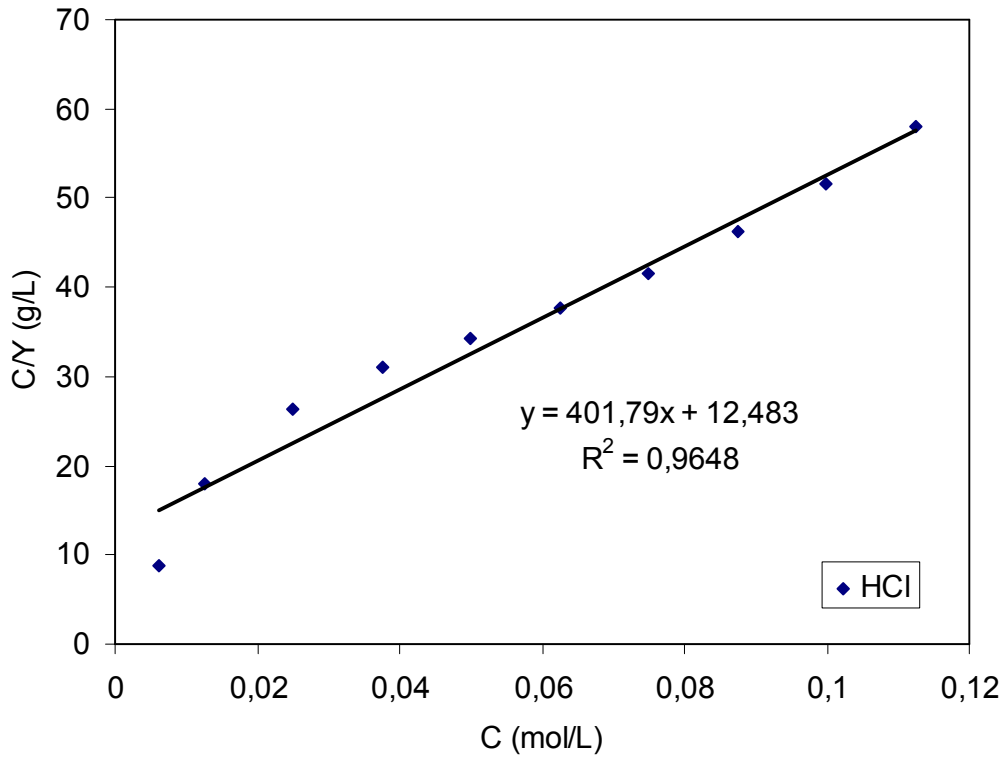
Şekil 4.26. Sonike olmuş SiO_2 partikülleri üzerine NH_4OH 25 °C derecedeki Langmuir adsorpsiyon izotermi



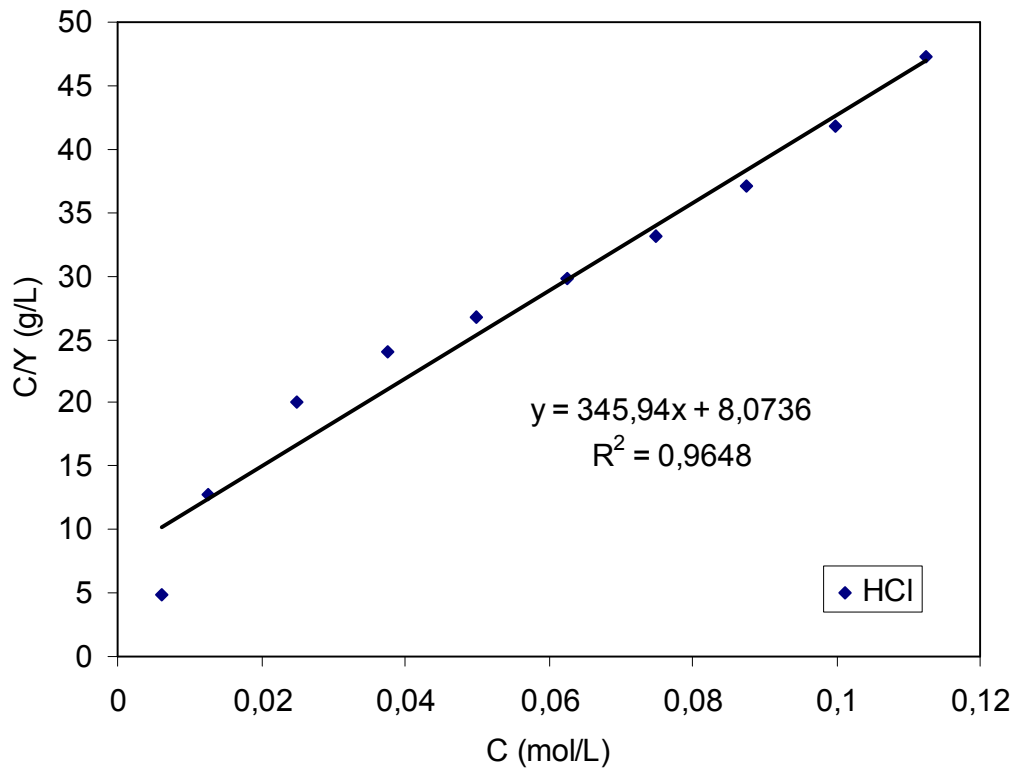
Şekil 4.27. Sonike olmamış SiO_2 partikülleri üzerine CH_3COOH 25 °C derecedeki Langmuir adsorpsiyon izotermi



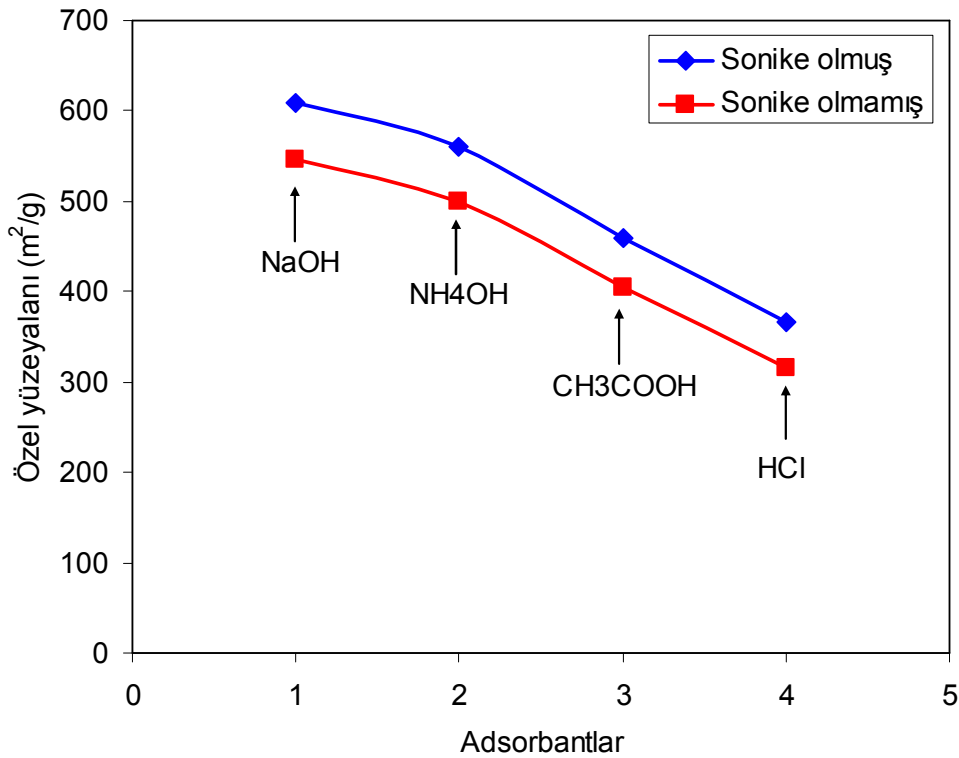
Şekil 4.28. Sonike olmuş SiO_2 partikülleri üzerine CH_3COOH 25 °C derecedeki Langmuir adsorpsiyon izotermi



Şekil 4.29. Sonike olmamış SiO_2 partikülleri üzerine HCl 25 °C derecedeki Langmuir adsorpsiyon izotermi



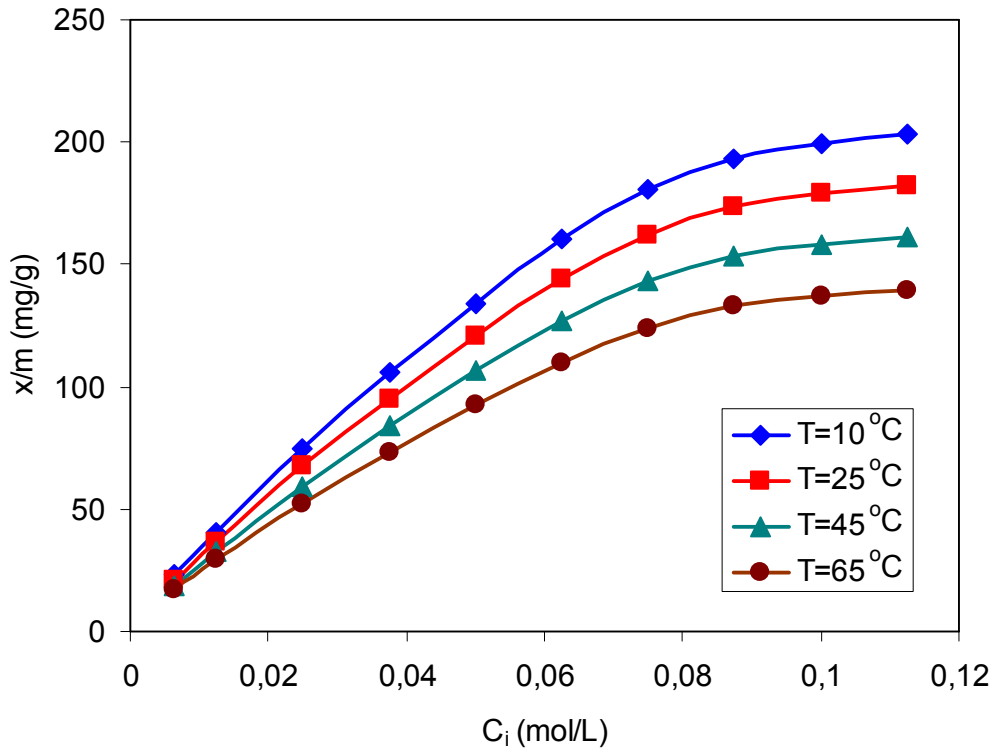
Şekil 4.30. Sonike olmuş SiO₂ partikülleri üzerine HCl 25 °C derecedeki Langmuir adsorpsiyon izotermi



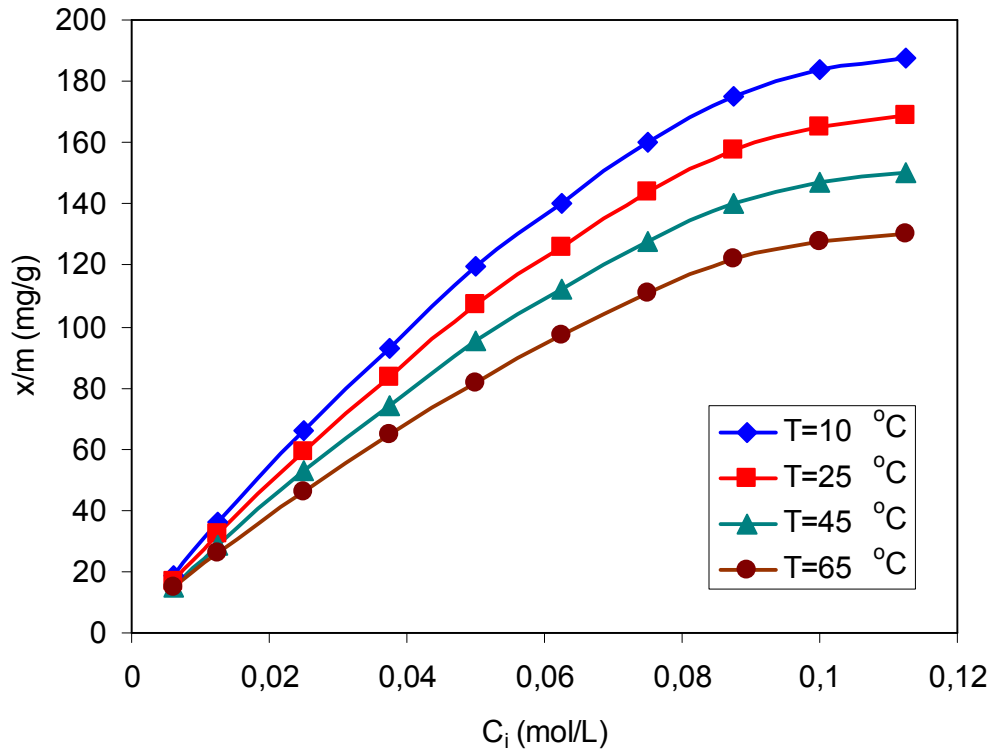
Şekil 4.31. Sonike olmamış ve sonike olmuş SiO_2 partikülleri üzerinde değişik NaOH, NH_4OH , CH_3COOH ve HCl adsorbantlarının 25 °C derecedeki adsorpsiyonuna göre özel yüzey alanlarının değişimi.

4.7. Sonike Olmuş SiO_2 Partikülleri Üzerine Değişik Asit ve Bazların Freundlich Adsorpsiyonunda Sıcaklığın Etkisi

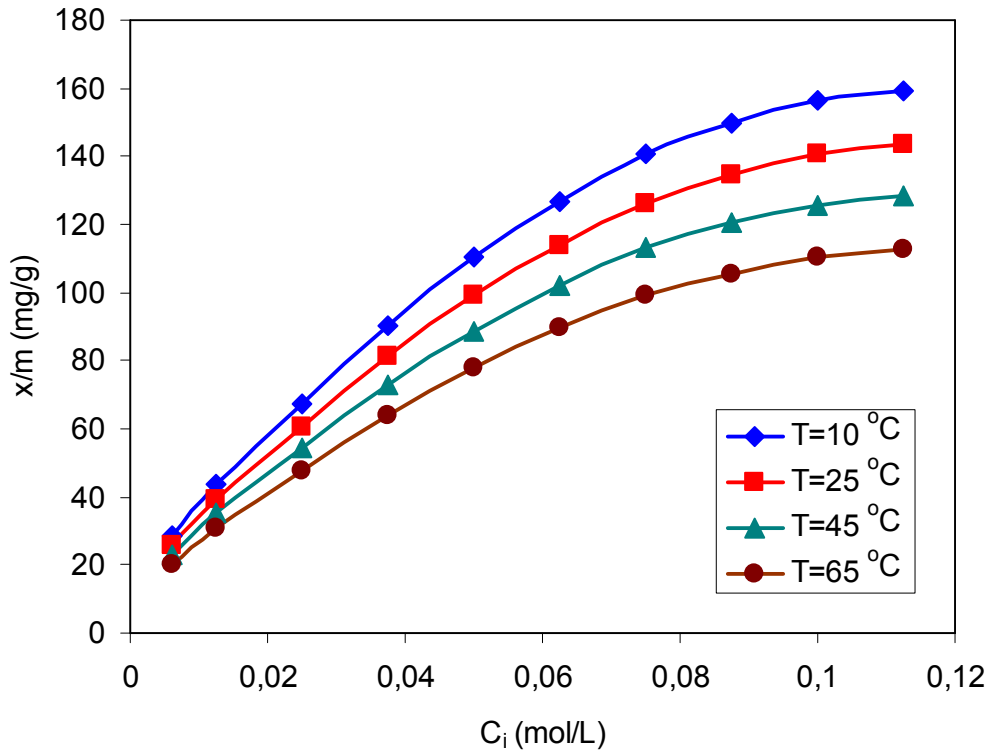
Sonike olmuş SiO_2 partikülleri üzerine değişik asit ve bazların Freundlich adsorpsiyonunda sıcaklığın etkisini araştırmak üzere 10, 25, 45 ve 65 °C’ lerdeki adsorpsiyonlar çalışılmıştır. Sonike olmuş SiO_2 partikülleri üzerine NaOH, NH_4OH , CH_3COOH ve HCl adsorbantlarının 10, 25, 45 ve 65 °C’ lerdeki Freundlich adsorpsiyon izotermi sırasıyla Şekil 4.32, Şekil 4.33, Şekil 4.34 ve Şekil 4.35’ de gösterilmiştir. Bu grafiklerde de görüleceği gibi bütün adsorbantlar için sıcaklık arttıkça adsorplanan madde miktarı azalmıştır. Bu da açıkça göstermektedir ki sıcaklık adsorpsiyonda negatif bir etki göstermiştir. Ayrıca, örnek olarak sonike olmuş SiO_2 partikülleri üzerine NaOH 10 °C sıcaklıktaki Freundlich adsorpsiyon izotermi doğrusunun grafikleri Şekil 4.36 ve Şekil 4.37’ de sırasıyla verilmiştir. Değişik sıcaklıklardaki NaOH, NH_4OH , CH_3COOH ve HCl adsorbantlarının sonike olmuş SiO_2 partikülleri üzerine Freundlich adsorpsiyon izotermi parametrelerinin toplam sonuçları Çizelge 4.4’ de özetlenmiştir. Grafiklerden ve tablodan da görüleceği gibi adsorplanan madde miktarındaki azalma farkı en fazla NaOH adsorbantı için gözlenirken en az azalma farkı HCl adsorbantı için gözlenmiştir.



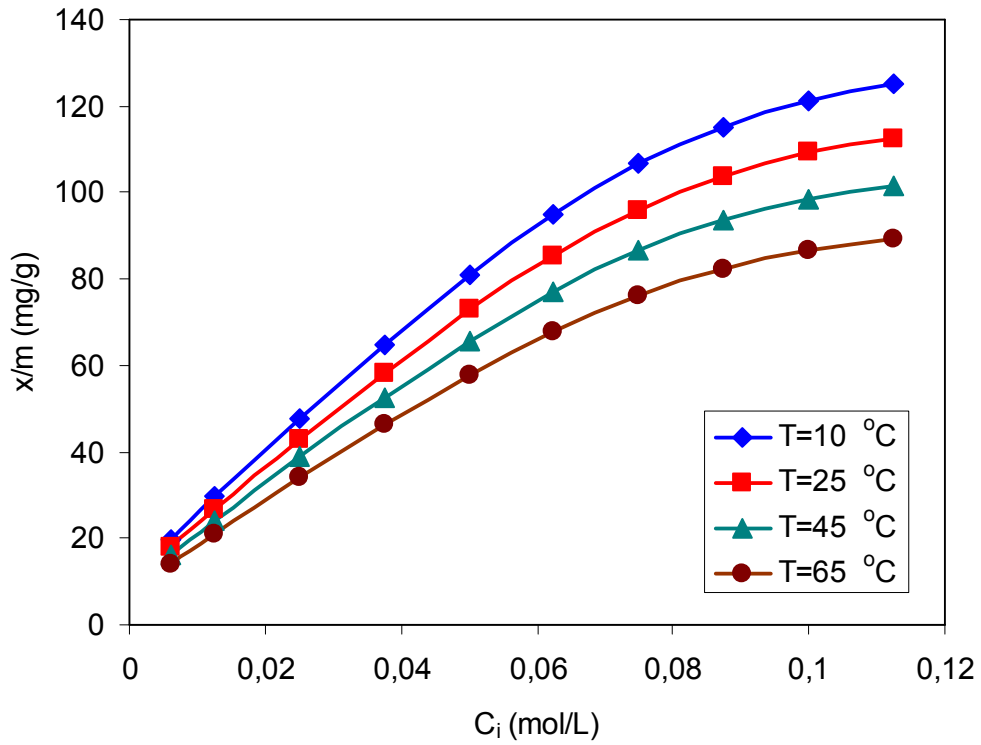
Şekil 4.32. Sonike olmuş SiO_2 partikülleri üzerine NaOH değişik sıcaklıklardaki Freundlich adsorpsiyon izotermi



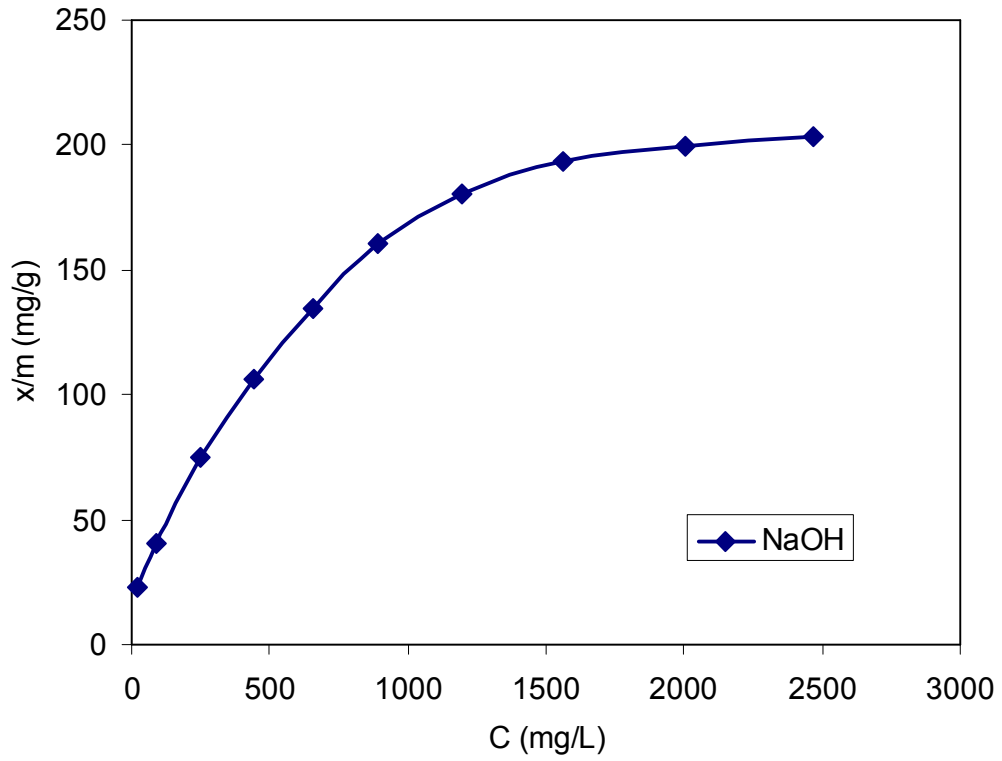
Şekil 4.33. Sonike olmuş SiO_2 partikülleri üzerine NH_4OH değişik sıcaklıklardaki Freundlich adsorpsiyon izotermi



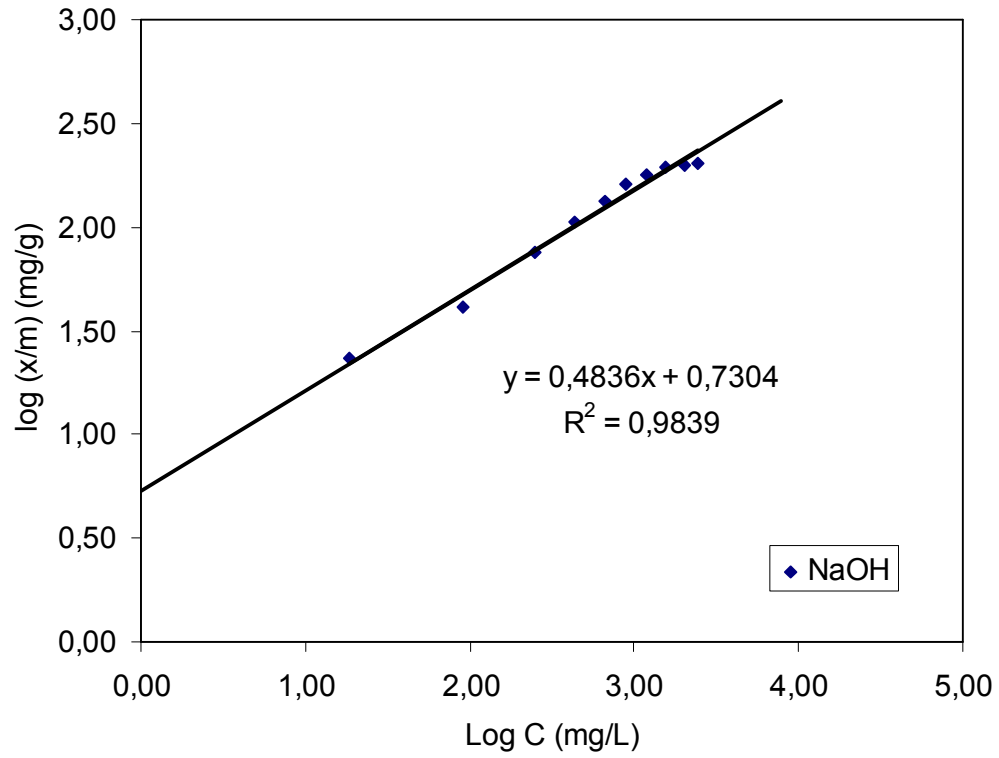
Şekil 4.34. Sonike olmuş SiO_2 partikülleri üzerine CH_3COOH değişik sıcaklıklardaki Freundlich adsorpsiyon izotermi



Şekil 4.35. Sonike olmuş SiO_2 partikülleri üzerine HCl değişik sıcaklıklardaki Freundlich adsorpsiyon izotermi



Şekil 4.36. Sonike olmuş SiO_2 partikülleri üzerine NaOH 10 °C sıcaklıktaki Freundlich adsorpsiyon izotermi



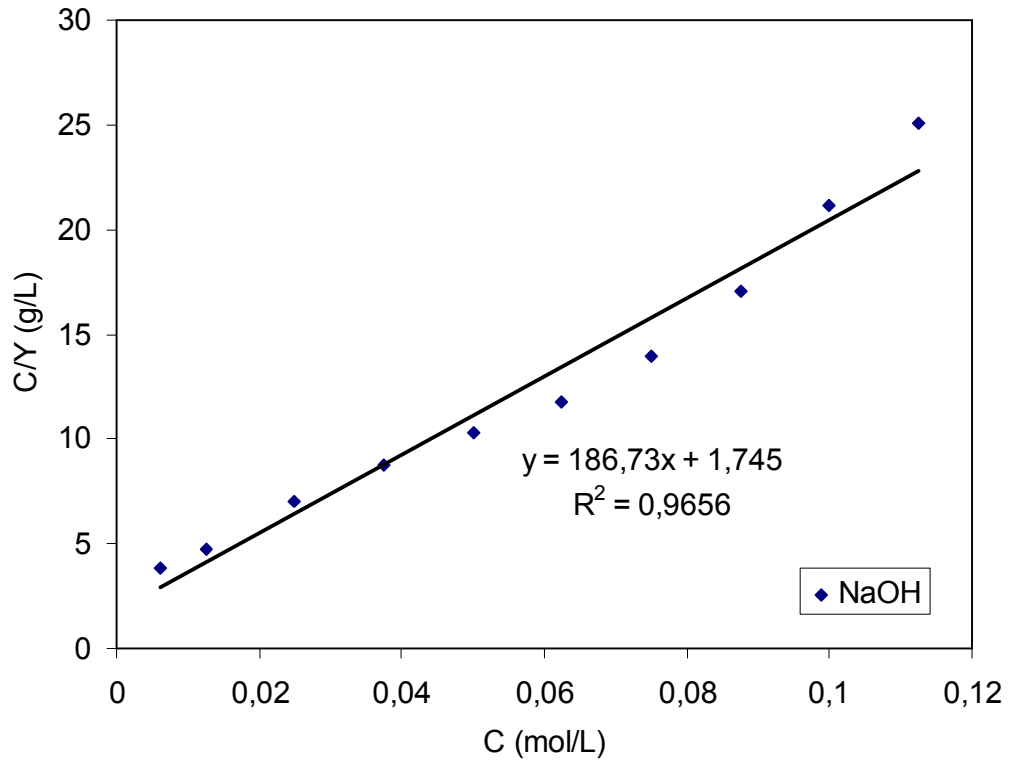
Şekil 4.37. Sonike olmuş SiO_2 partikülleri üzerine NaOH 10 °C sıcaklıktaki Freundlich adsorpsiyon izotermi doğrusu grafiği

Çizelge 4.4. Sonike olmuş SiO_2 partikülleri üzerinde NaOH, NH_4OH , CH_3COOH ve HCl adsorbantlarının değişik sıcaklıklardaki Freundlich adsorpsiyon izotermi parametrelerinin toplam sonuçları

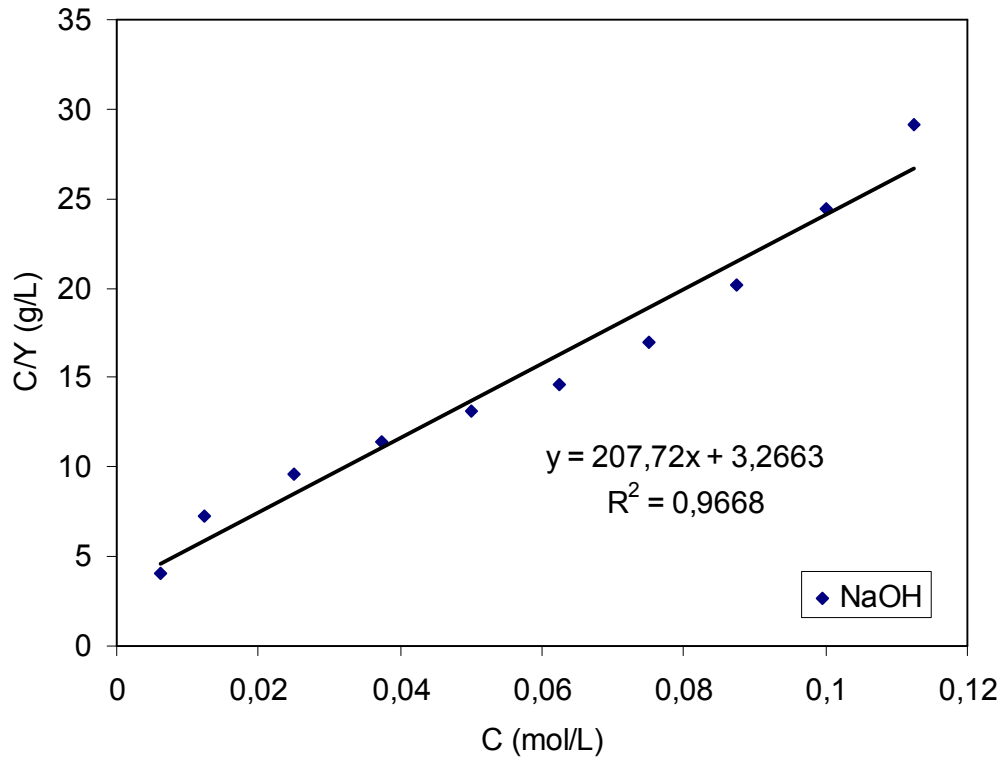
Adsorbant	T (°C)	Eğim (L/g)	Kayma (mg/g)	R^2	n (g/L)	k (mg/g)	ΔG_{ads}^0 (J mol ⁻¹)
NaOH	10° C	0,4836	0,7304	0,9839	2,067825	5,3753	-13422,7
	25° C	0,5598	0,417	0,9845	1,786352	2,6122	-12345,1
	45° C	0,6104	0,1718	0,9842	1,63827	1,4853	-11679,7
	65° C	0,6099	0,082	0,9873	1,639613	1,2078	-11532,5
NH_4OH	10° C	0,5571	0,5024	0,9864	1,79501	3,1798	-12186,8
	25° C	0,6149	0,2434	0,9849	1,626281	1,7515	-11354,2
	45° C	0,6565	0,0293	0,9851	1,523229	1,0698	-10811,8
	65° C	0,6261	0,0288	0,9935	1,597189	1,0686	-10788,3
CH_3COOH	10° C	0,4545	0,5387	0,9912	2,20022	3,457	-12383,6
	25° C	0,4813	0,3908	0,9932	2,077706	2,6049	-12338,1
	45° C	0,5026	0,2601	0,994	1,989654	1,8201	-12217,4
	65° C	0,5222	0,1253	0,9945	1,914975	1,3344	-12112,8
HCl	10° C	0,4407	0,5777	0,9741	2,269117	3,7818	-12595,1
	25° C	0,4871	0,3731	0,9848	2,052967	2,361	-12094,4
	45° C	0,5179	0,2179	0,9891	1,930875	1,6516	-11960,5
	65° C	0,5457	0,0599	0,9918	1,832509	1,1479	-11689,5

4.8. Sonike Olmuş SiO_2 Partikülleri Üzerine Değişik Asit ve Bazların Langmuir Adsorpsiyonunda Sıcaklığın Etkisi

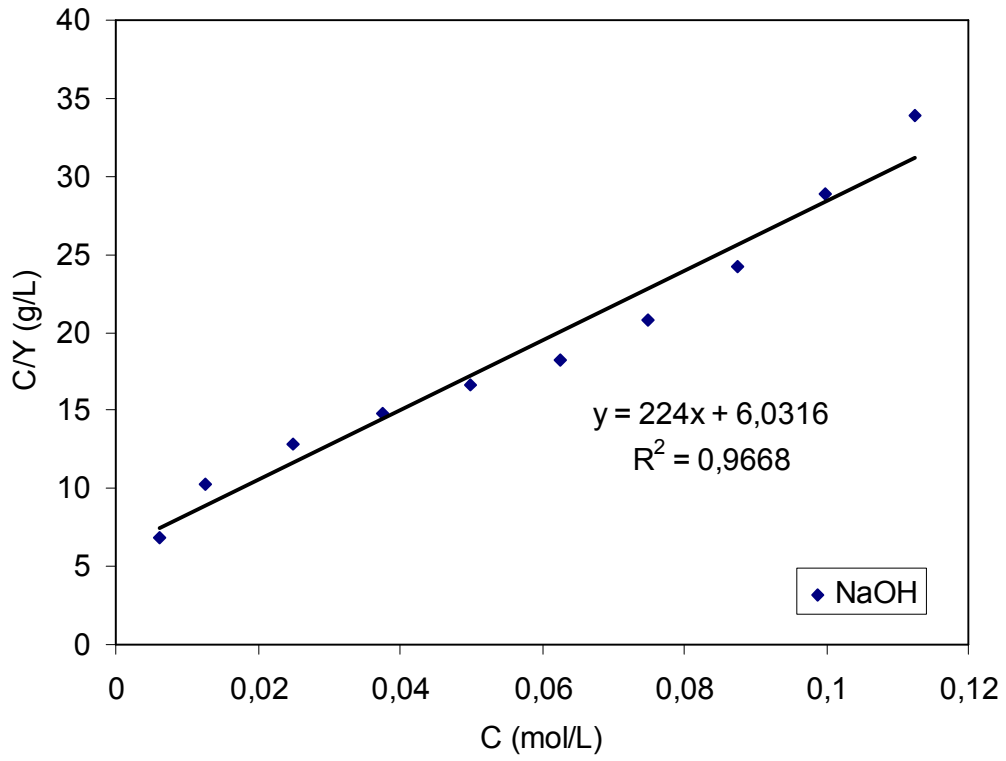
Sonike olmuş SiO_2 partikülleri üzerine NaOH, NH_4OH , CH_3COOH ve HCl adsorbantlarının Langmuir adsorpsiyonunda sıcaklığın etkisini araştırmak üzere çalışmalar yapılmıştır. Örnek olarak, sonike olmuş SiO_2 partikülleri üzerine NaOH adsorbantının 10, 25, 45 ve 65°C' lerdeki Langmuir adsorpsiyon izotermi ile sırasıyla Şekil 4.38, Şekil 4.39, Şekil 4.40 ve Şekil 4.41' de gösterilmiştir. Değişik adsorbantlar için 10, 25, 45 ve 65 °C' lerdeki çizilen Langmuir adsorpsiyon izoterm eğrileri ve özel yüzey alan bağıntıları kullanılarak sonike olmuş SiO_2 partiküllerinin yüzey alanları hesaplanmıştır. Sonike olmuş SiO_2 partiküllerinin özel yüzey alanlarının değişik adsorbantlar kullanılmasıyla farklı sıcaklıklara göre değişim değerlerini gösteren eğriler Şekil 4.42' de gösterilmiştir. Şekil 4.42' deki grafiklerden de görüleceği gibi bütün adsorbantlar için sıcaklık arttıkça SiO_2 partiküllerinin özel yüzey alan değerleri azalmıştır. En büyük özel yüzey alan değeri NaOH adsorbantı için ölçülürken en düşük özel yüzey alan değeri HCl adsorbantı için ölçülmüştür. Sonike olmuş SiO_2 partikülleri üzerine NaOH, NH_4OH , CH_3COOH ve HCl adsorbantlarının değişik sıcaklıklardaki Langmuir adsorpsiyon izotermi parametrelerinin ve özel yüzey alanlarının toplam sonuçları Çizelge 4.5' de özetlenmiştir.



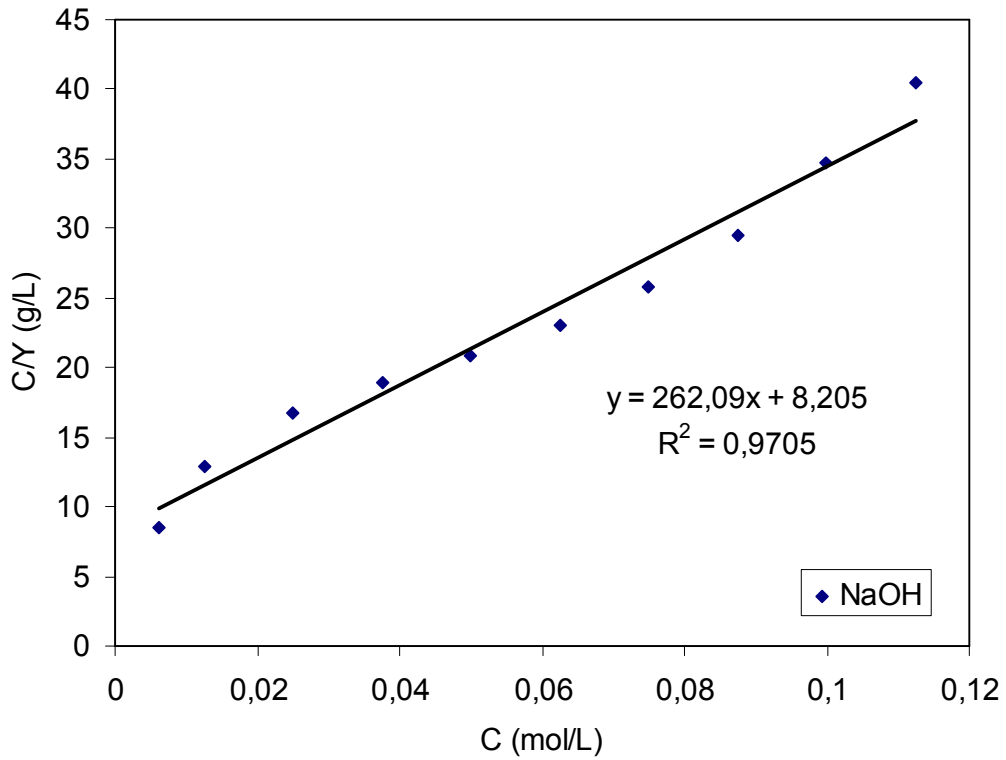
Şekil 4.38. Sonike olmuş SiO₂ partikülleri üzerine NaOH 10 °C' deki Langmuir adsorpsiyon izotermi



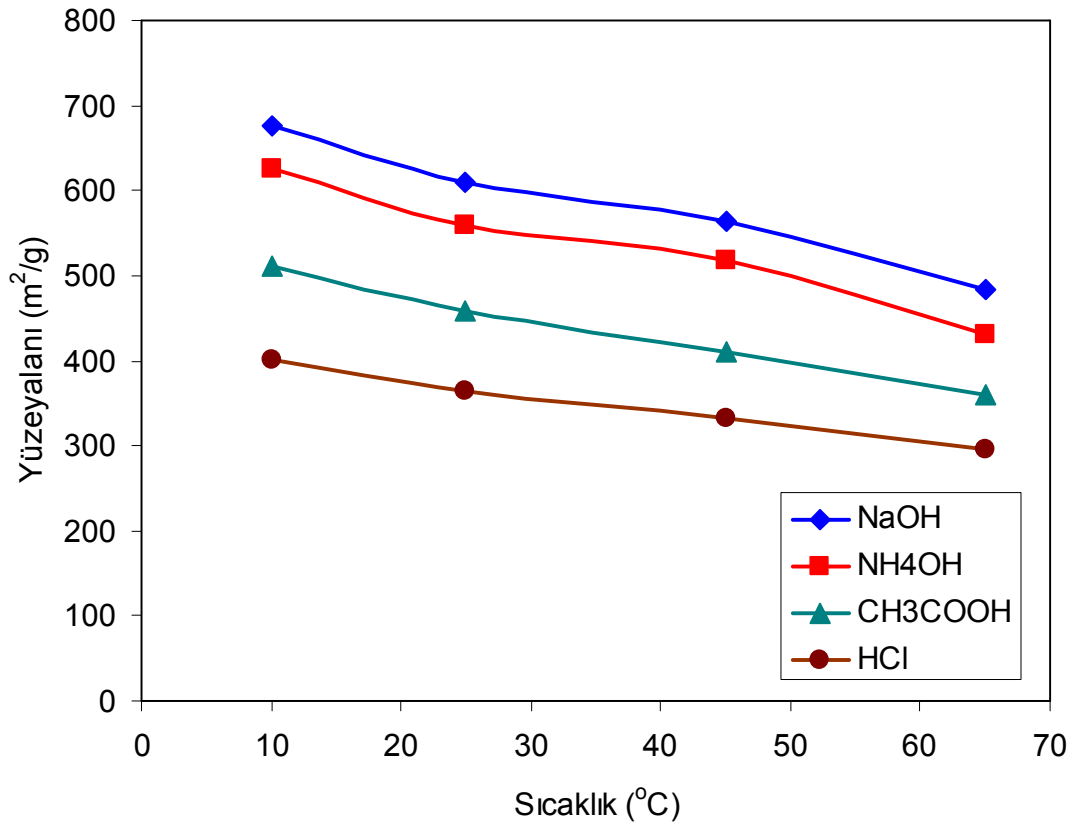
Şekil 4.39. Sonike olmuş SiO₂ partikülleri üzerine NaOH 25 °C' deki Langmuir adsorpsiyon izotermi



Şekil 4.40. Sonike olmuş SiO_2 partikülleri üzerine NaOH 45 °C' deki Langmuir adsorpsiyon izotermi



Şekil 4.41. Sonike olmuş SiO_2 partikülleri üzerine NaOH 65 °C' deki Langmuir adsorpsiyon izotermi



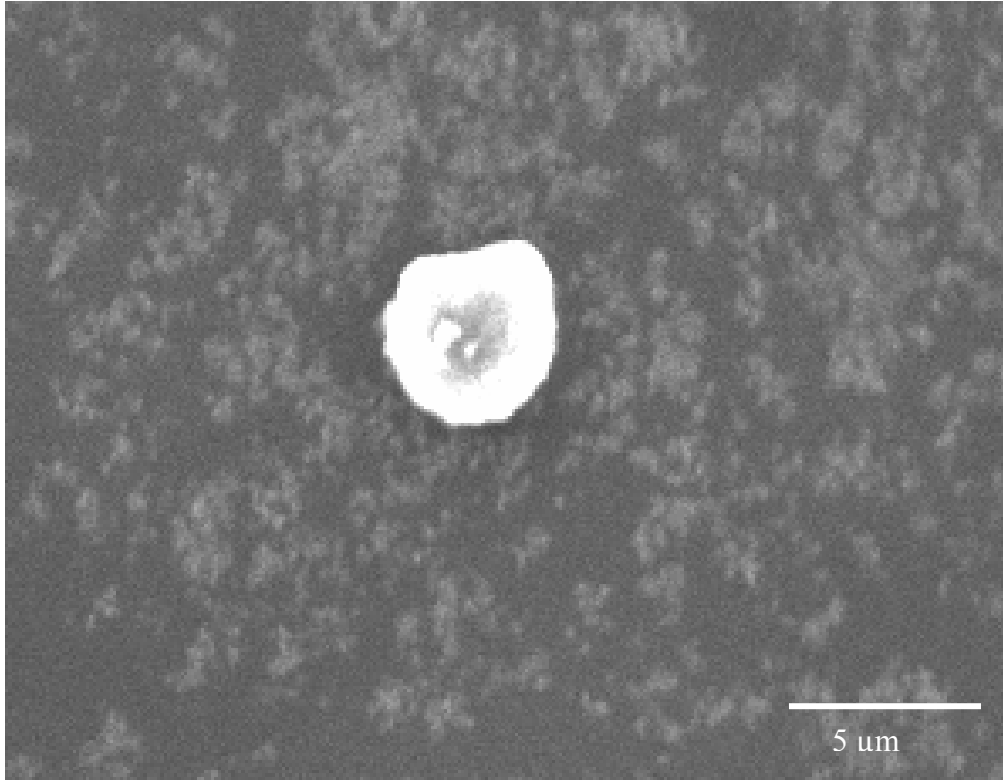
Şekil 4.42. Sonike olmuş SiO_2 partiküllerinin özel yüzey alanlarının değişik adsorbantlar kullanılmasıyla farklı sıcaklıklara göre değişim değerlerini gösteren eğriler

Çizelge 4.5. Sonike olmuş SiO_2 partikülleri üzerinde NaOH, NH_4OH , CH_3COOH ve HCl adsorbantlarının değişik sıcaklıklardaki Langmuir adsorpsiyon izotermi parametrelerinin ve özel yüzey alanlarının toplam sonuçları

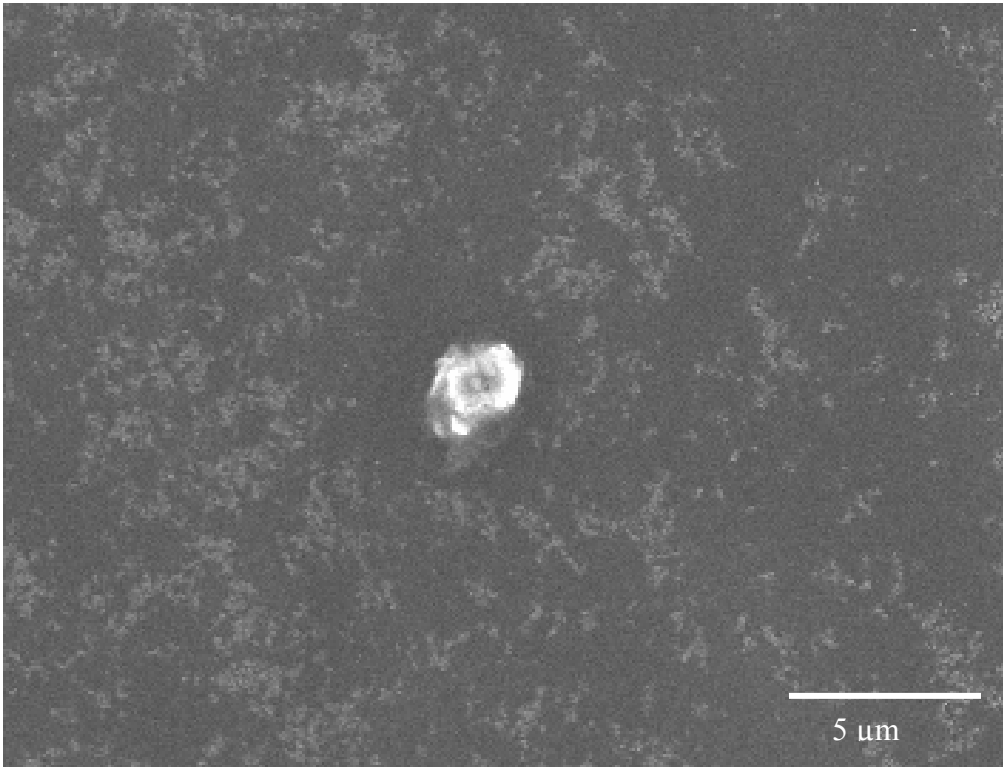
Adsorbant	T (°C)	Eğim (g/mol)	Kayma (g/L)	R^2	Ymax (mol/g)	k (L/mol)	$\Delta G^{\circ}_{\text{ads}}$ (J mol^{-1})	S (m^2/g)
NaOH	10° C	186,73	1,745	0,9656	0,005355	107,0086	-20464,1	677,261
	25° C	207,72	3,2663	0,9668	0,004814	63,59489	-20258,2	608,824
	45° C	224	6,0316	0,9668	0,004464	37,13774	-20194,4	564,575
	65° C	262,09	8,205	0,9705	0,003815	31,94272	-20040,2	482,524
NH_4OH	10° C	201,92	2,3297	0,9759	0,004952	86,6721	-19967,9	626,312
	25° C	225,86	5,1773	0,9953	0,004428	43,62506	-19324,1	559,926
	45° C	244,27	8,4404	0,9975	0,004094	28,94057	-19234,7	517,726
	65° C	293,43	11,247	0,9967	0,003408	26,08962	-19171,2	430,988
CH_3COOH	10° C	247,66	4,1279	0,9814	0,004038	59,99661	-19101,9	510,639
	25° C	275,37	5,7119	0,9814	0,003631	48,20988	-19071,7	459,254
	45° C	307,7	7,5533	0,9814	0,00325	40,73716	-18939,1	411,000
	65° C	350,82	10,012	0,9814	0,00285	35,03995	-18800,4	360,483
HCl	10° C	315,17	5,5526	0,9648	0,003173	56,7608	-18971,4	401,259
	25° C	345,94	8,0736	0,9648	0,002891	42,8483	-18779,4	365,569
	45° C	380,61	10,823	0,9647	0,002627	35,16677	-18650,1	332,269
	65° C	428,06	14,558	0,9649	0,002336	29,40376	-18507,4	295,437

4.9. Adsorpsiyon Deneyinde Kullanılan Silisyum Dioksit Partiküllerinin Morfolojik İncelenmesi

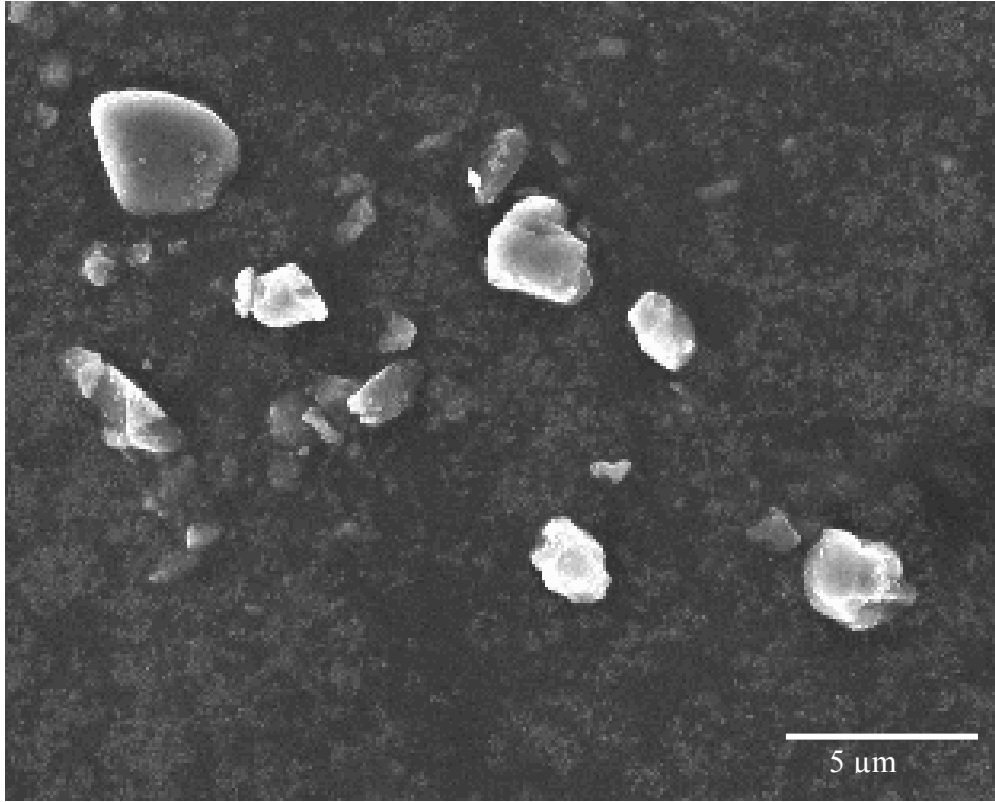
Adsorpsiyon deneyinde kullanılan sonike olmamış ve sonike olmuş silisyum dioksit partiküllerinin morfolojileri partikül büyüklükleri bir SEM kullanılarak incelenmiştir. SEM migrogafları gerek sonike olmamış ve gerekse sonike olmuş SiO_2 partiküllerinin küresel olmayıp, fakat küresel şekle yakın olup düzensiz bir yapıya ve şekle sahip olduklarını göstermiştir. Sonike olmuş SiO_2 partiküllerinin büyüklüklerinin sonike işlemi sonucu sonike olmamış partiküllere göre önemli derecede küçüldüklerini SEM migrograflarında açıkça görülmektedir. Ayrıca sonike olmuş SiO_2 partiküllerinin porozitesi sonike olmamış SiO_2 partiküllerine göre önemli ölçüde artmıştır. Bu nedenle adsorplama kapasitelerinin arttıklarını yapılan adsorpsiyon deneyleri de açıkça göstermiştir. Sonike olmamış ve sonike olmuş SiO_2 partiküllerinin SEM migrogafları Şekil 4.43-4.54’ de verilmiştir. Migrografların alt köşelerinde kullanılan ölçü çizgileri (bar) partiküllerin büyüklüklerinin hesaplanmasında kullanılmıştır.



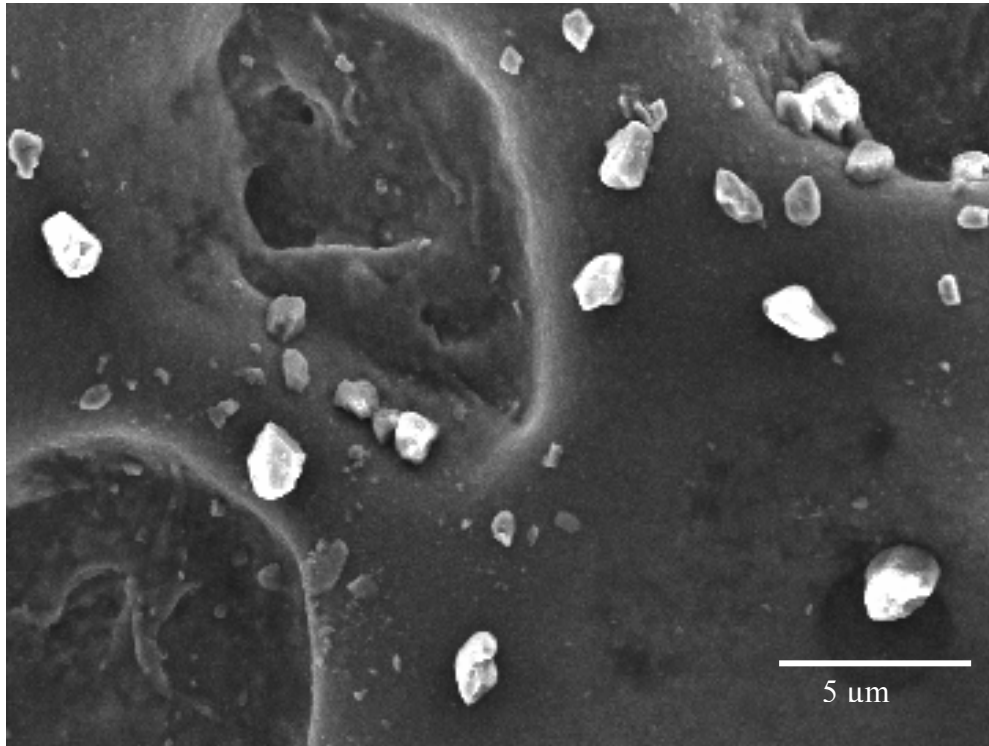
Şekil 4.43. Sonike olmamış SiO₂ partiküllerinin SEM mikrografi



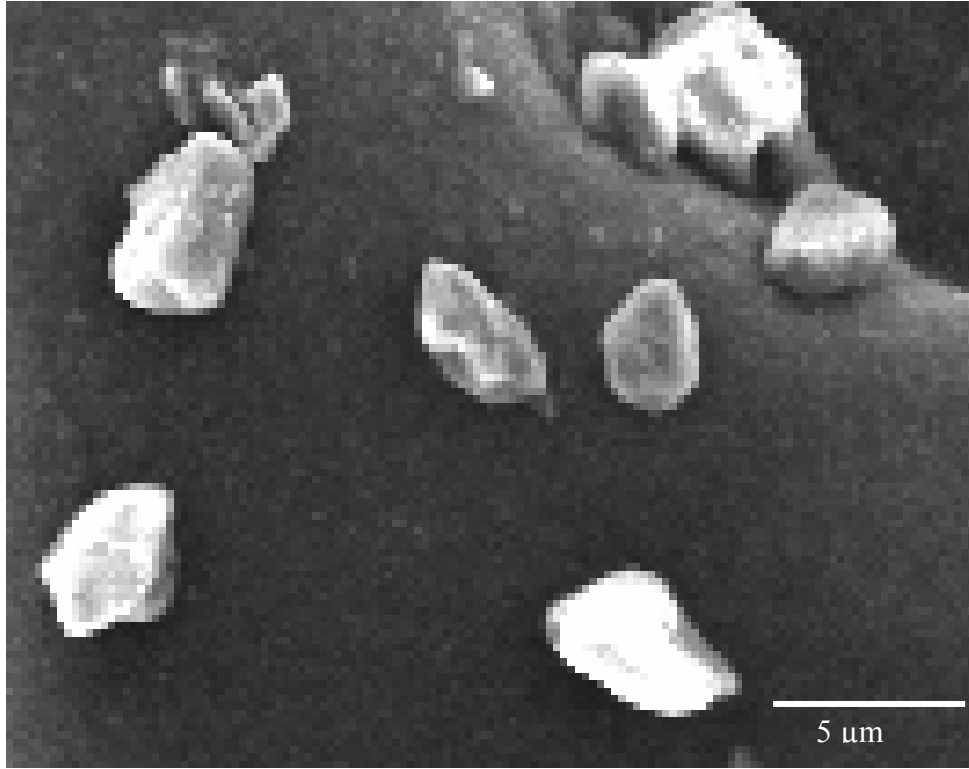
Şekil 4.44. Sonike olmuş SiO₂ partiküllerinin SEM mikrografi



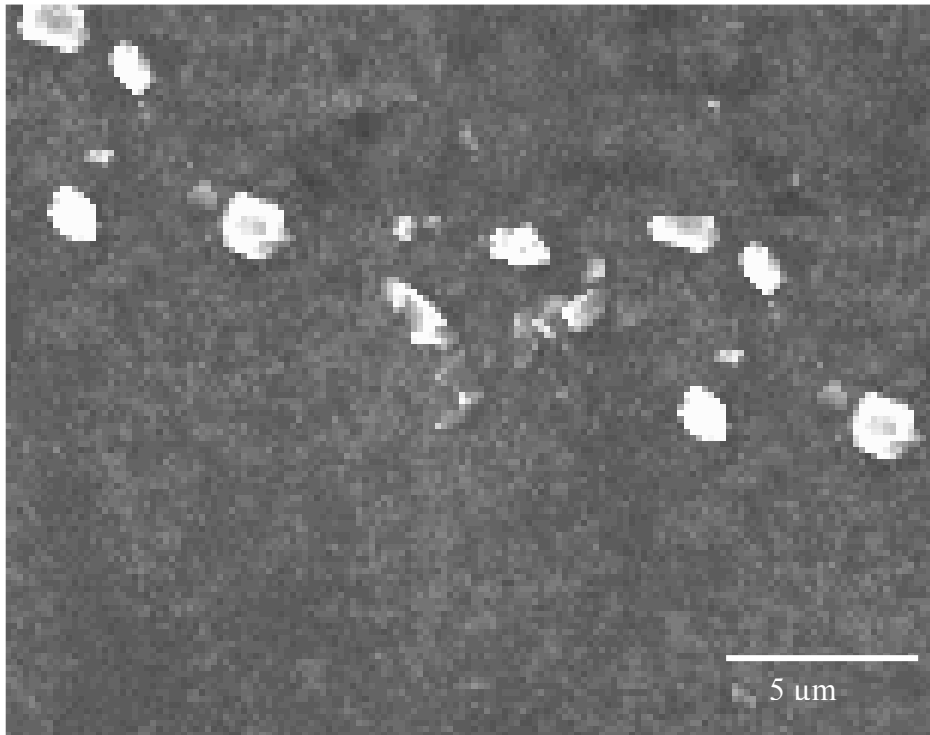
Şekil 4.45. Sonike olmamış SiO₂ partiküllerinin SEM mikrografi



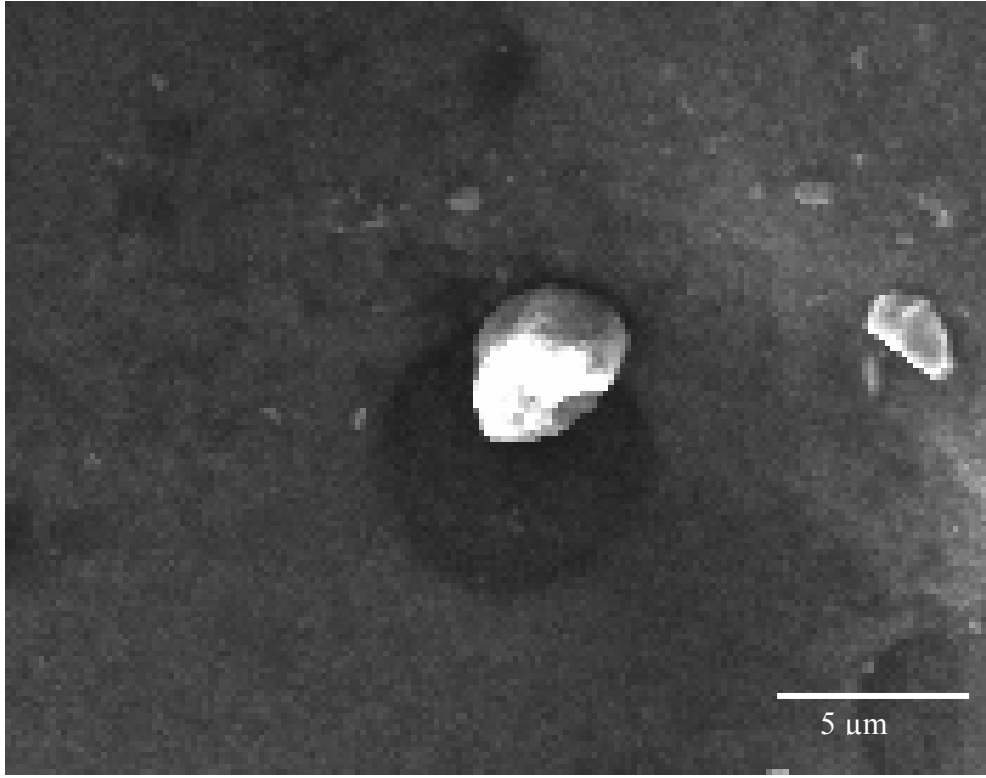
Şekil 4.46. Sonike olmuş SiO₂ partiküllerinin SEM mikrografi



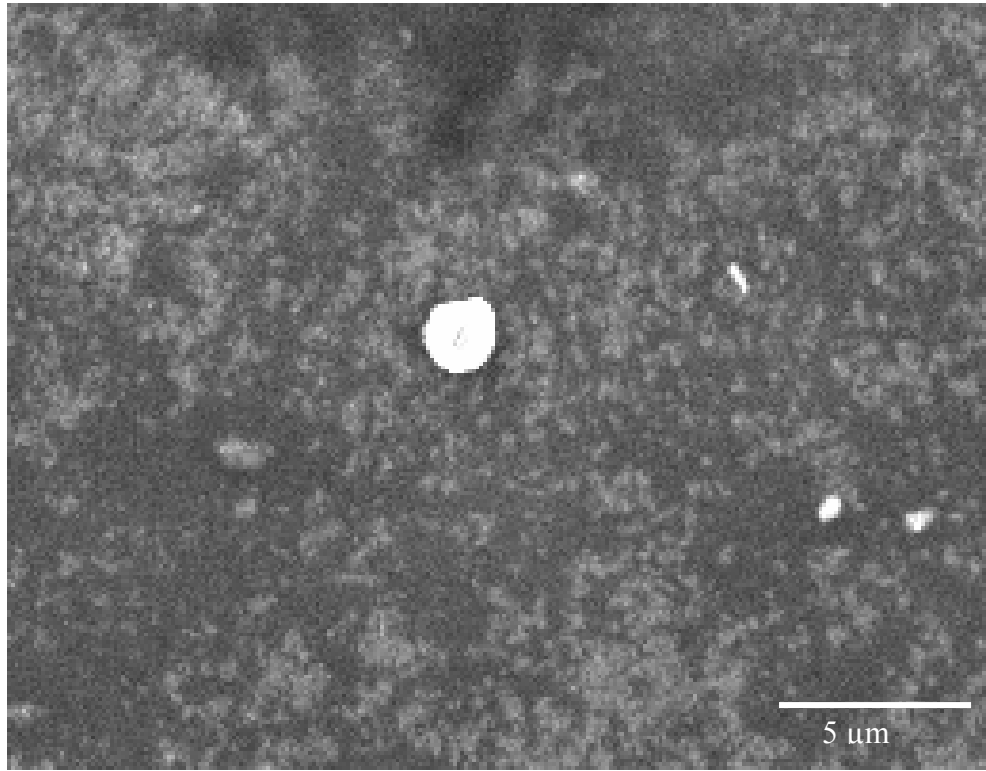
Şekil 4.47. Sonike olmamış SiO₂ partiküllerinin SEM mikrografi



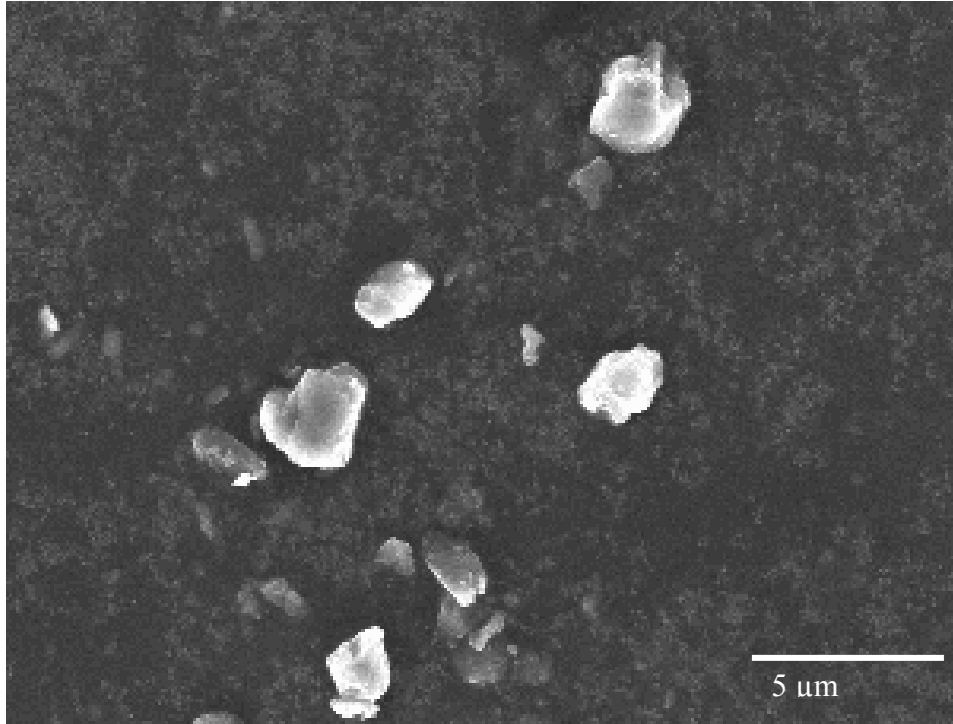
Şekil 4.48. Sonike olmuş SiO₂ partiküllerinin SEM mikrografi



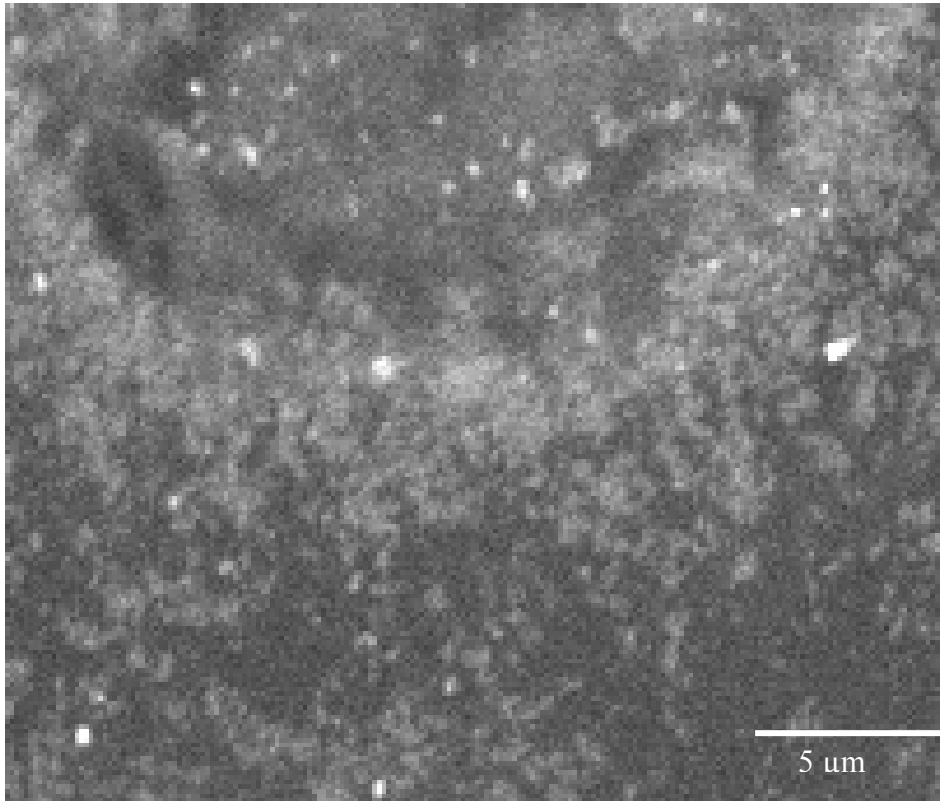
Şekil 4.49. Sonike olmamış SiO₂ partiküllerinin SEM mikrografi



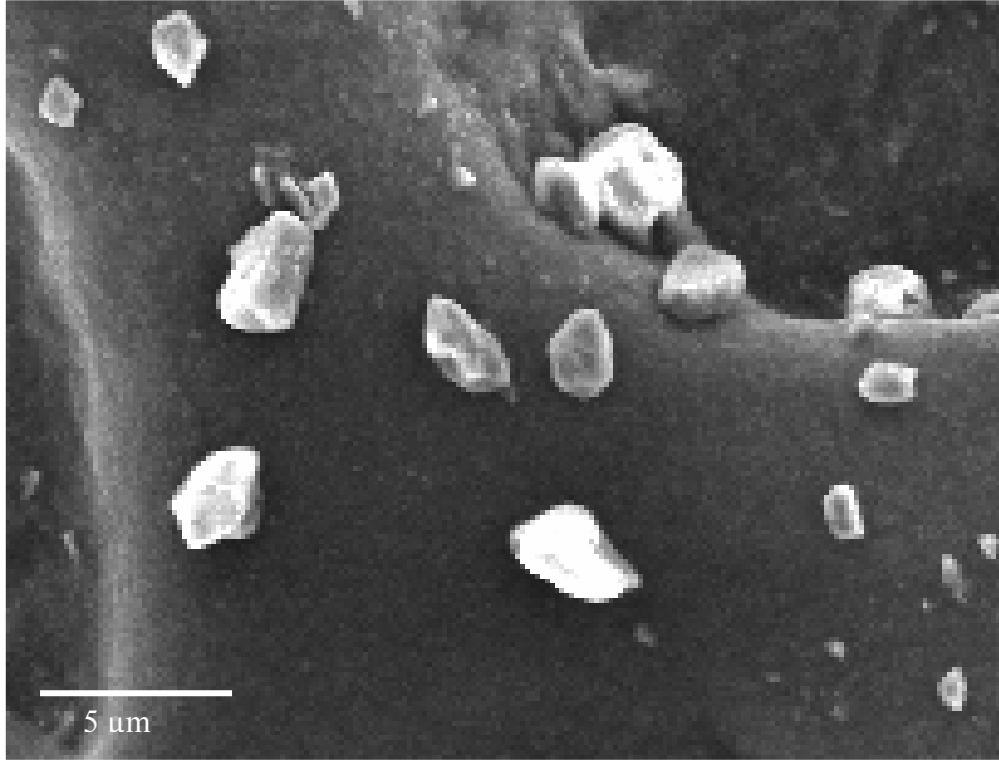
Şekil 4.50. Sonike olmuş SiO₂ partiküllerinin SEM mikrografi



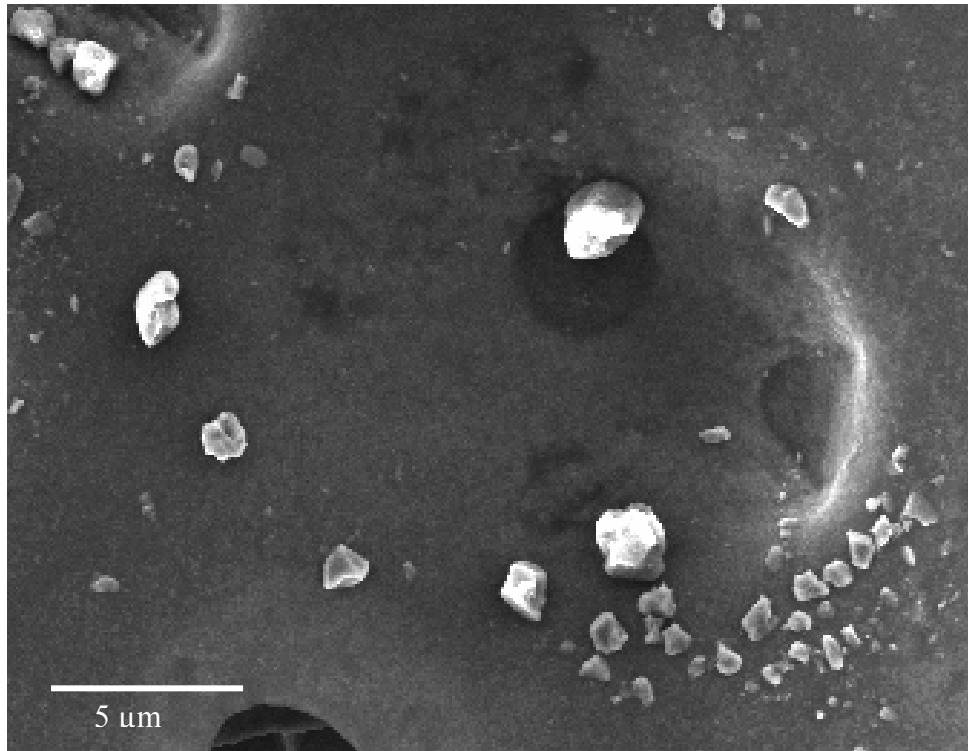
Şekil 4.51. Sonike olmamış SiO₂ partiküllerinin SEM mikrografi



Şekil 4.52. Sonike olmuş SiO₂ partiküllerinin SEM mikrografi



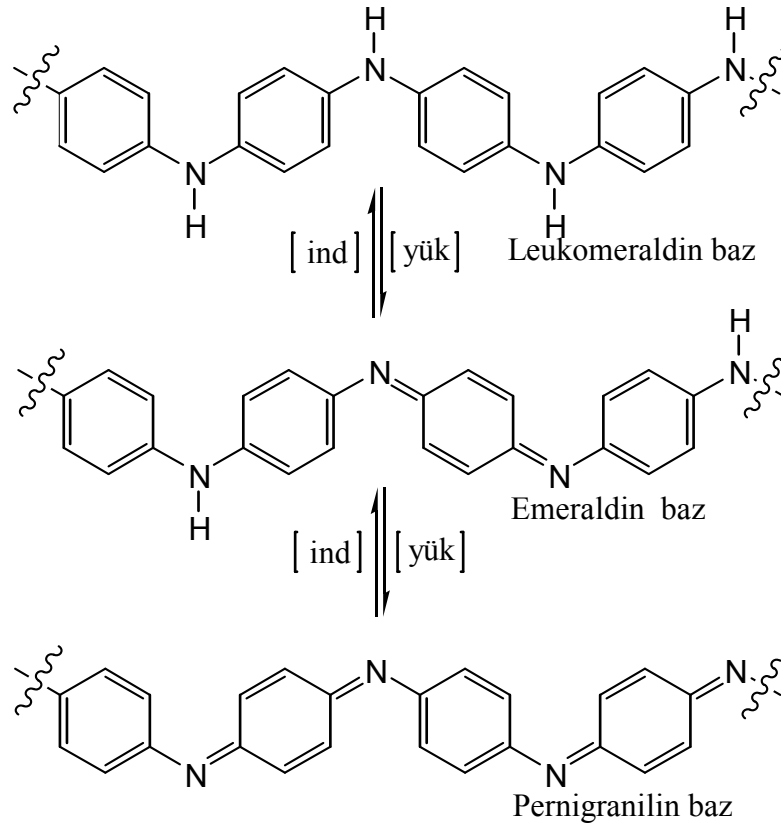
Şekil 4.53. Sonike olmamış SiO₂ partiküllerinin SEM mikrografi



Şekil 4.54. Sonike olmuş SiO₂ partiküllerinin SEM mikrografi

4.10. Sentez ve Kimyasal Yapılar

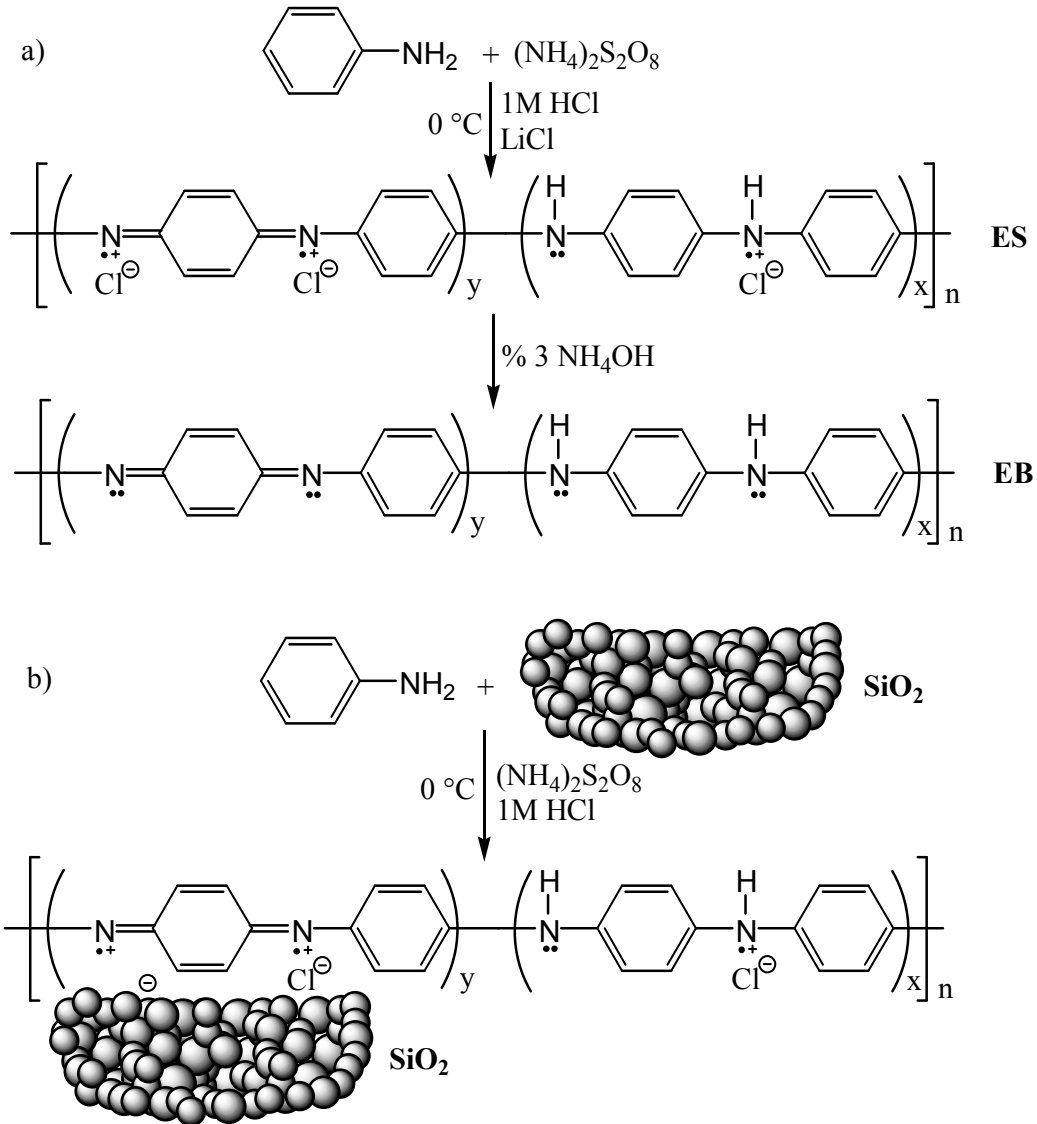
Polianilin elektrokimyasal ve kimyasal yükseltgenme polimerizasyonu yöntemlerinin her ikisi ile sentezlenebilir (Chiang ve ark., 1986). Sentez koşulları ve sonucunda oluşan maddenin özellikleri arasındaki ilişkilerin geliştirilmesi için ve elektrokimyasal polimerleşme yoluyla elde edilen polianilin molekül ağırlıkları konusunda kayda değer ölçüde çaba harcanmıştır (Huang ve ark., 1986; Genies ve ark., 1985; Ohsaka ve ark., 1984). Bununla birlikte, polianilin çok miktarda üretimi için kimyasal polimerleşme en elverişli sentez yolu olduğundan dolayı kimyasal polimerleşme işlemi özellikle daha büyük bir öneme sahiptir (Cao ve ark., 1989). Polianilin kimyasal sentezi reaksiyon sıcaklığı oda sıcaklığını geçmemek suretiyle anilin amonyum peroksidisulfat ile seyreltik sulu hidroklorik asit (1M) çözeltileri içinde yükseltgenmesi yoluyla gerçekleştirilebilir (Beadle ve ark., 1998). Bu metod ile polianilin iletken tuz formu elde edilir, emeraldin tuz (ES) olarak adlandırılır, ve bu tuz formu proton uzaklaştırmak suretiyle (deprotonasyon) polimerin işlenebilir emeraldin baz (EB) formuna dönüştürülebilir. Genel olarak, polianilin üç ayrı yükseltgenme basamağında oluşabilir, bunlar tamamıyla indirgenmiş, leukomeraldin baz (LEB); kısmen yükseltgenmiş, emeraldin baz (EB); ve tamamıyla yükseltgenmiş, pernigranilin baz (PN) formlarıdır (Gren ve Woodhead, 1910; Beadle ve ark., 1998; Adams ve Monkman, 1997). Bu yükseltgenme basamakları Şekil 4.55’ de gösterilmiştir. Polianilin bu üç formu daha ileri yükseltgenme ve indirgenme reaksiyonları yoluyla birbirlerine dönüştürülebilirler.



Şekil 4.55. Polianilin yükseltgenme basamakları: tamamıyla indirgenmiş, leukomeraldin baz (LEB); kısmen yükseltgenmiş, emeraldin baz (EB); ve tamamıyla yükseltgenmiş, pernigranilin baz (PN)

4.11. Anilinin *In-Situ* Polimerizasyonu ve PANI/SiO₂ Kompozitlerinin *Ex-Situ* Hazırlanması

Anilinin polimerizasyonu ve emeraldine tuz ve emeraldine baz oluşması Şekil 4.56(a)'da gösterilmiştir. Yüksek molekül ağırlıklı polimerlerin elde edilmesi için polimerizasyon reaksiyonları 0°C nin altındaki sıcaklıklarda gerçekleştirilmelidir (Enomoto ve Allen, 1987; Furukawa ve ark., 1988). Sıfır-derecenin altındaki polimerleşme reaksiyonları için sulu reaksiyon çözeltilerini donmaktan korumak amacıyla lityum klorürün kullanılması gereklidir. Sulu polimerizasyon reaksiyonunun bir sonucu olarak polianilinin tuz formu elde edilir. Polianilinin tuz formu (emeraldine salt, ES) iletken, fakat NMP çözücüsünde çözünmez. Polianilinin tuz formunun %3 amonyum hidroksit ile, azot gazı altında, reaksiyona tabi tutulması (dedope) sonucu polianilinin işlenebilir iletken-olmayan emeraldin baz (EB) formu elde edilir. Şekil 4.56(b)' da silisyum dioksit partikülleri varlığında anilinin *in-situ* polimerizasyonu gösterilmiştir.



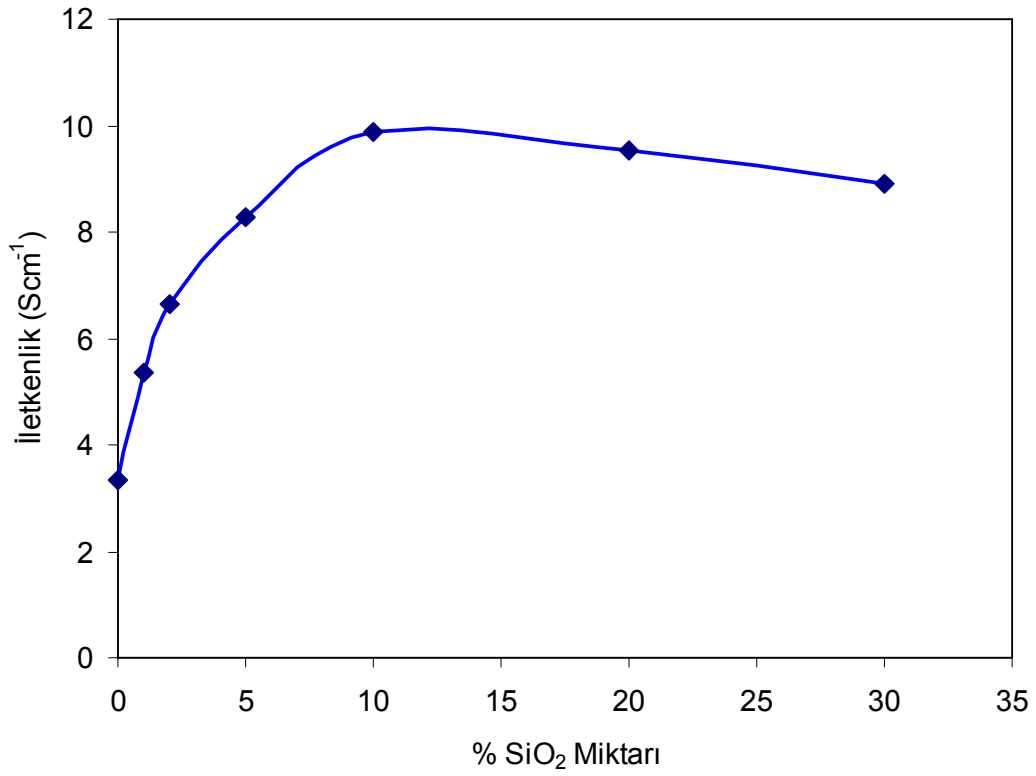
Şekil 4.56. Anilinin polimerizasyonu ve emeraldine tuz (ES) ve emeraldine baz (EB) oluşması(a); ve *in-situ* polimerizasyon ve önerilen kompozit etkileşimi (b)

4.12. İletkenlik Ölçümü

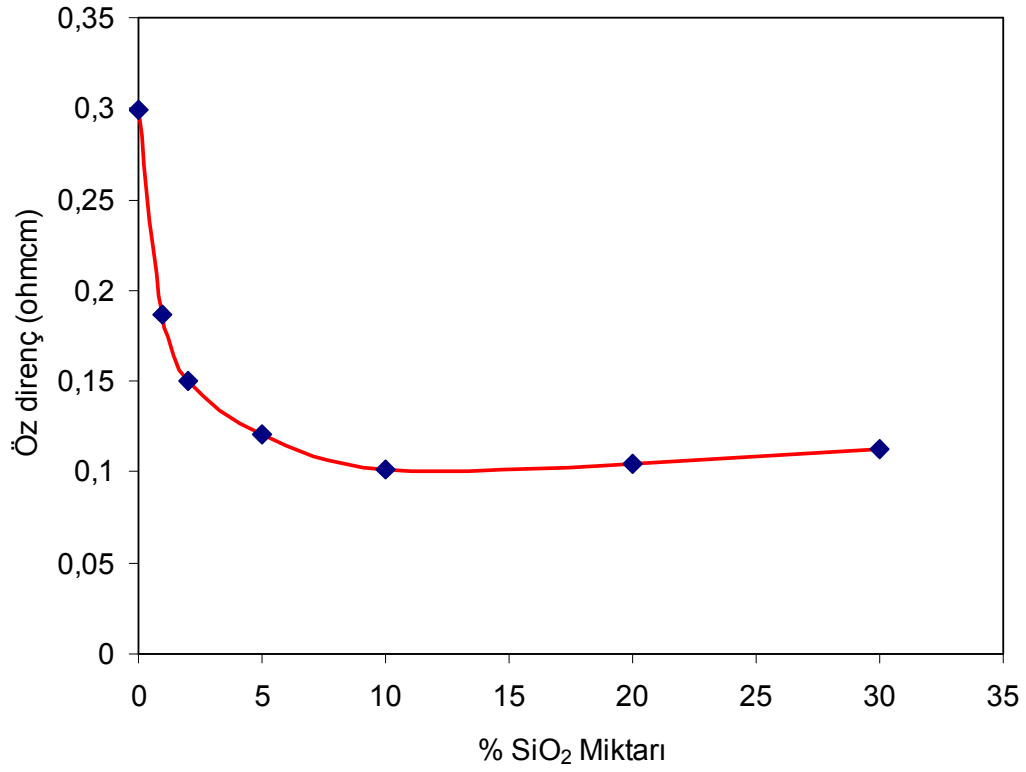
Saf ve kompozit filmlerin elektriksel iletkenlikleri standard four-point probe tekniğine göre ASTM F84 modeli kullanılarak ölçülmüştür. Ölçüm sırasında, dışta bulunan iki proba (1-10 μA) akım uygulanmış ve içte bulunan iki prob arasındaki voltaj ölçülmüştür. Filmlerin çalışma bölgesi olarak (0.0056-0.7225 mV) aralığında ohmik olduğu bulunmuştur. HCl dope olmuş polianilin film ve PANI/SiO₂ (ağırlıkça %10 SiO₂) kompozit filmin özdirençleri (resistivite) sırasıyla 0,2992534 ve 0,1012246 Ωcm olarak ölçülmüştür, bunun sonucu olarak da her biri için hesaplanan iletkenlik değerleri sırasıyla 3.3417 ve 9,8790 Scm^{-1} dir. Kompozit filmin oda sıcaklığındaki direnci saf PANI filmin direncine göre biraz daha azalmıştır. İletkenlikteki bu artış belki de, dopant veya safsızlık etkisinden veya polianilin'in quinoid biriminden silisyum dioksit partiküllerine yük transferi nedeniyle olabilir. PANI oldukça iyi bir electron donor olarak kabul edilir (Sun, 2001). HCl asit dope edilmiş polianilin film ve PANI/SiO₂ kompozit fimlerin sırasıyla iletkenlik, özdirenç ve film kalınlıkları toplu olarak Çizelge 4.6'da özetlenmiştir. PANI/SiO₂ kompozit fimlerin iletkenlikleri ve resistiviteleri SiO₂ yüzde miktarının artışına göre grafiğe geçirilmiş ve sırasıyla Şekil 4.57 ve Şekil 4.58' de gösterilmiştir. Şekil 4.57'de de görüldüğü üzere PANI/SiO₂ kompozit fimlerinin iletkenlikleri SiO₂ yüzde miktarının artmasıyla iyi derecede bir artış göstermiştir. Kompozit içerisindeki SiO₂ miktarının ağırlıkça %10'a ulaşmasıyla kompozit filmlerin iletkenlik miktarı maksimuma çıkmıştır. Kompozit içerisindeki SiO₂ miktarı %10'dan daha fazla artırıldıkça kompozit filmlerin iletkenlik değerleri yavaş yavaş azalmaya başlamıştır. %10'dan daha fazla SiO₂ içeren kompozit filmlerin iletkenliklerindeki bu azalmanın nedeni SiO₂ partiküllerinin belirli bir miktardan fazla olmaları film içinde birbirlerine yapışarak kümeler oluşturmaları veya film yüzeylerinde mikro çatlakların oluşması olabilir. Bu film içindeki kümeleşmeleri ve mikro çatlaklar filmlerin migrograflarında açıkça görülmektedir (Şekil 4.77 ve 4.78). Bu sonuç ise daha zayıf kalitede mikrofilmlerin oluştuğunu açıklamaktadır. Bu nedenle kaliteli filmler oluşturmak için SiO₂ miktarının yaklaşık olarak %10 civarında tutmada fayda vardır. Benzer sonuçları Şekil 4.58'deki özdirenç değişimleri için de söyleyebiliriz. Ayrıca, tipik dopantlar öncelikle var olan bağlantıya bağlı olması ve yük hareketliliğini artırmak için biraz etki yaparken, SiO₂ lerin geniş kapsamlı oran ve yüzey alanlarından dolayı SiO₂ ler PANI iletkenlik kısımlarını bağlayarak ve etkili süzme yeteneğindeki artış nedeniyle "iletkenlik bağları" kurarak servis yapabilirler. Buna ilaveten, bu SiO₂ eklenmesi (ağırlıkça %10) daha az zarar veren etki olarak görünmekte, ve gerçekten EB polianilin'in çözünürlüğünü artırabilmekte iken, tipik dopantlar genellikle iletken polimerlerin proseslerini engellerler.

Çizelge 4.6. İletkenlik ölçümü sonuçlarının ve film kalınlıklarının toplu sonuçları

Fimler	%SiO ₂ içeriği	İletkenlik (S/cm)	Özdirenç (Ωcm)	Film kalınlığı (μm)
PANI	0	3,341649585	0,2992534	11
%1 SiO ₂	1	5,367300473	0,1863134	11
%2 SiO ₂	2	6,657195696	0,1502134	12
%5 SiO ₂	5	8,278104579	0,1208006	12
%10 SiO ₂	10	9,879021503	0,1012246	13
%20 SiO ₂	20	9,546320657	0,1047524	13
%30 SiO ₂	30	8,897335426	0,1123932	14



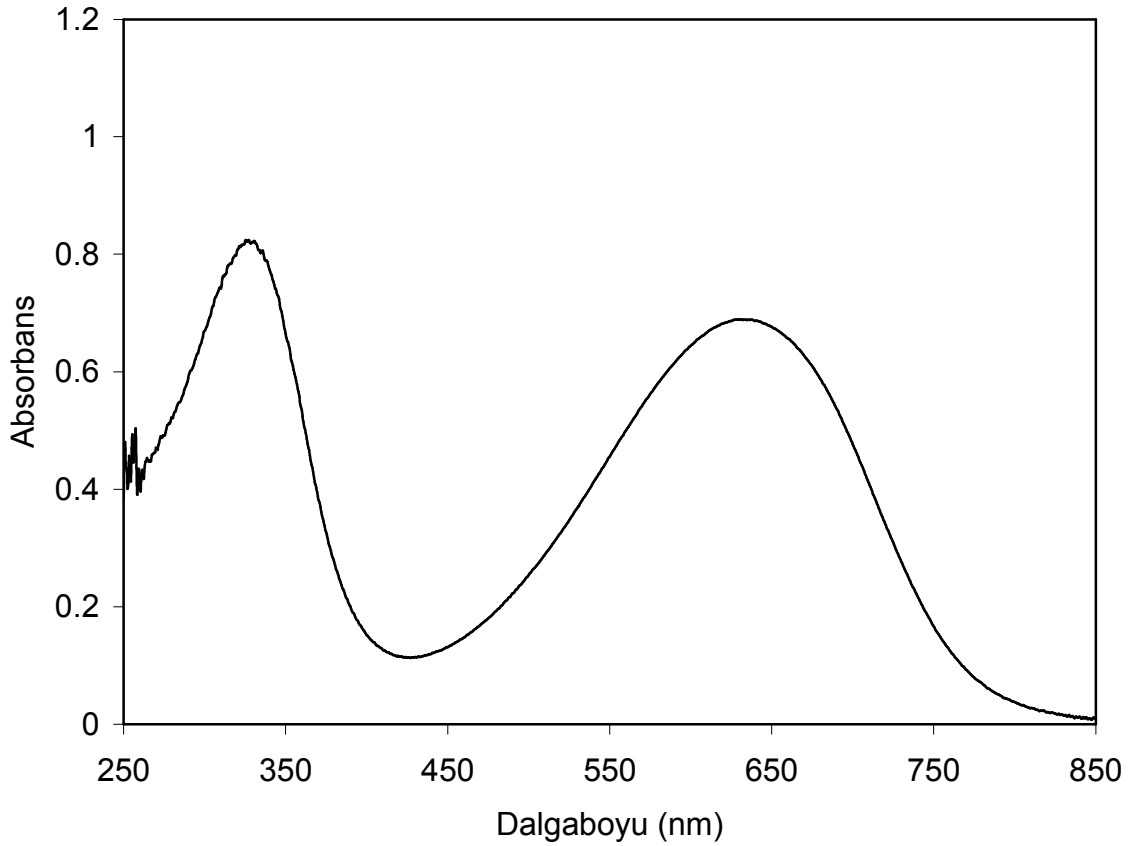
Şekil 4.57. PANI ve PANI/SiO₂ (ağırlıkça %1, 2, 5, 10, 20, 30 SiO₂) kompozit filmlerin iletkenlikleri



Şekil 4.58. PANI ve PANI/SiO₂ (ağırlıkça %1, 2, 5, 10, 20, 30 SiO₂) kompozit filmlerin öz dirençleri

4.13. Ultravioleto-Visible Spektrofotometre (UV-Vis) Ölçümleri

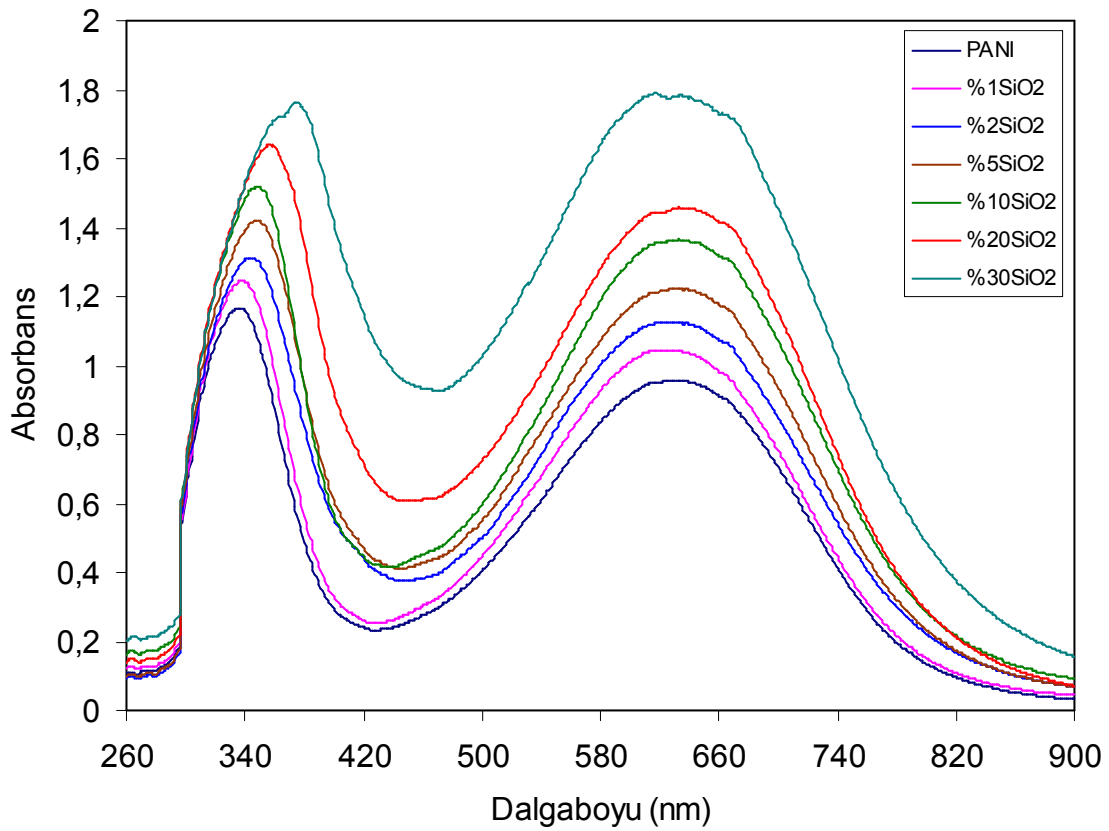
Polianilinin emeraldine baz formunun UV-Vis spektrumu Şekil 4.59’ da gösterilmiştir. Protonlanmayan çözücülerde, örneğin NMP de, polianilinin emeraldine baz formu için 330 ve 634 nm de ayırt edilebilen iki absornas gözlenmiştir (Furukawa ve ark., 1988). Spektrumlarda 634 nm de gözlemlenen absorbans benzenoid’den quinoid’e halka uyarımı geçişi iken 330 nm de gözlemlenen absorbans benzenoid halkasındaki $\pi-\pi^*$ geçişini temsil eder. Sonuç olarak, PANI bazının NMP deki çözeltisinde iki tane pikin var olması, polimer zincirinde kimyasal olarak eşit olamayan iki tür halkanın var olması olarak değerlendirilebilir, bunlar benzenoid ve quinoid halkaları olarak adlandırılırlar. Şekil 4.59 dalga boyu $\lambda_{\max}$ ile 329 ve 633 nm de iki absornas gözlenmesi nedeniyle polianilin polimerinin emeraldine baz formu olduğunu açıkça gösterir, ve daha önce rapor edilen gözlemlerle uyum içindedir (Hopkins ve ark., 1996).



Şekil 4.59. Polianilinin emeraldine baz (EB) formu UV-Vis spektrumu

Polianilinin emeraldine baz formunun, ve PANI/SiO₂ kompozitlerinin UV-Vis spektrumları Şekil 4.60’ da gösterilmiştir. PANI/SiO₂ kompozitlerinin bireysel birimlerin absorpsiyonlarını NMP de açıkça göstermektedir. Polimer kompozitlerin $\pi-\pi^*$ geçiş pikinin şiddeti ve eksatonik pikinin şiddeti kompozit içerisindeki SiO₂ yüzde miktarı arttıkça saf polianilinininkine göre artmıştır. Ayrıca, polimer kompozitlerinin $\pi-\pi^*$ geçiş piki yüzde SiO₂ miktarı arttıkça daha yüksek dalga boyuna doğru bir kayma göstermiştir. Bu sonuç, SiO₂ partiküllerinin eklenmesiyle polimer molekülleriyle etkileşerek

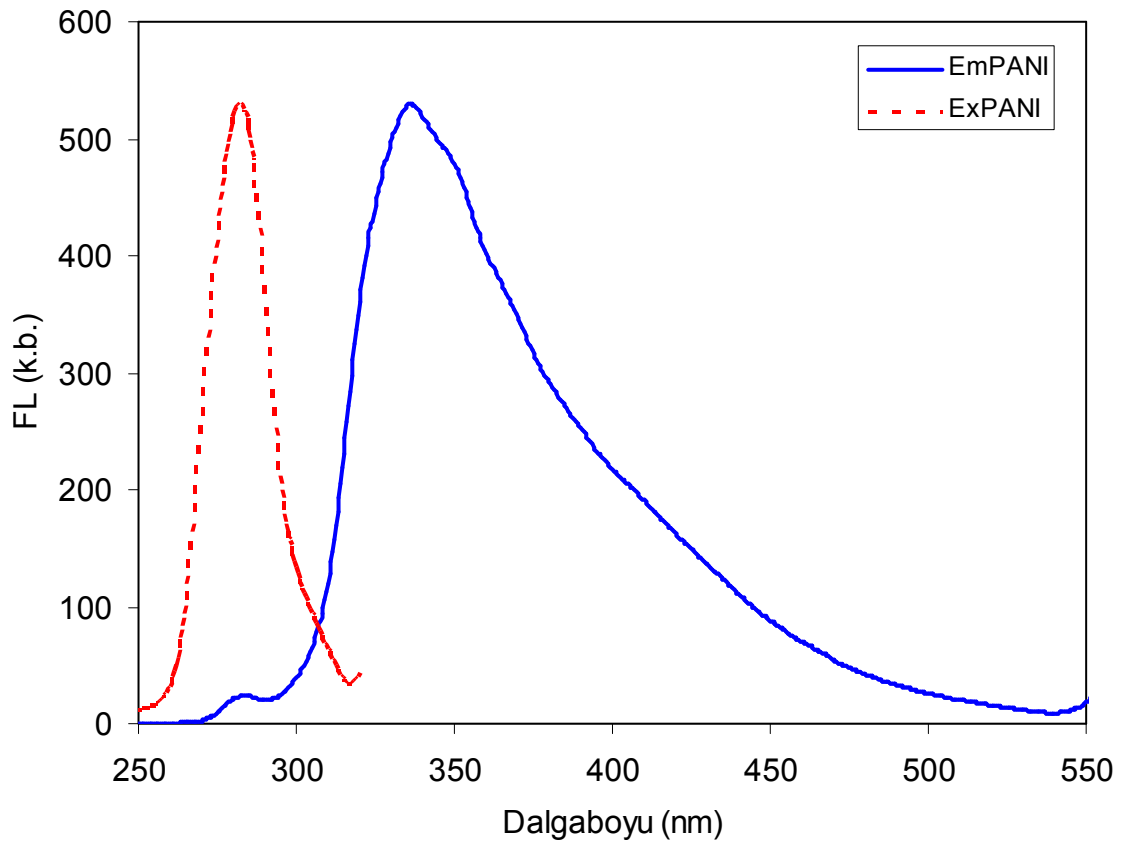
kompleksleşme meydana getirmiş ve bu etkileşme sonucu polimerin yapısında bulunan halkalardaki $\pi-\pi^*$ geçiş aralığı daralarak elektronların bu geçişi daha düşük bir enerjide gerçekleştirmesi sağlanmıştır. Diğer yandan, eksatonik piki yüzde SiO_2 miktarı arttıkça daha düşük dalga boyuna doğru az bir kayma göstermiştir. Bu sonuç ise SiO_2 partiküllerinin eklenmesiyle polimer molekülleriyle etkileşerek polimerin yapısında bulunan halkalardan meydana gelen eksatonik pikinin gerçekleşmesi için daha yüksek bir enerjiye gereksinim olduğunu göstermiştir. Bu durum PANI ve SiO_2 arasında etkileşmelerin olduğunu açık bir şekilde önermektedir, ve çözelti içerisinde EB formundaki göreceli (rölatif) benzenoid halkasının sayısında artış olduğunu ve halkalar arasında dönüşmelerin olduğunu ve SiO_2 partikülleriyle kompleks oluşturduğunu ifade eder.



Şekil 4.60. PANI ve PANI/ SiO_2 kompozitlerinin etkileşmesinden sonraki UV-Vis spektrumları

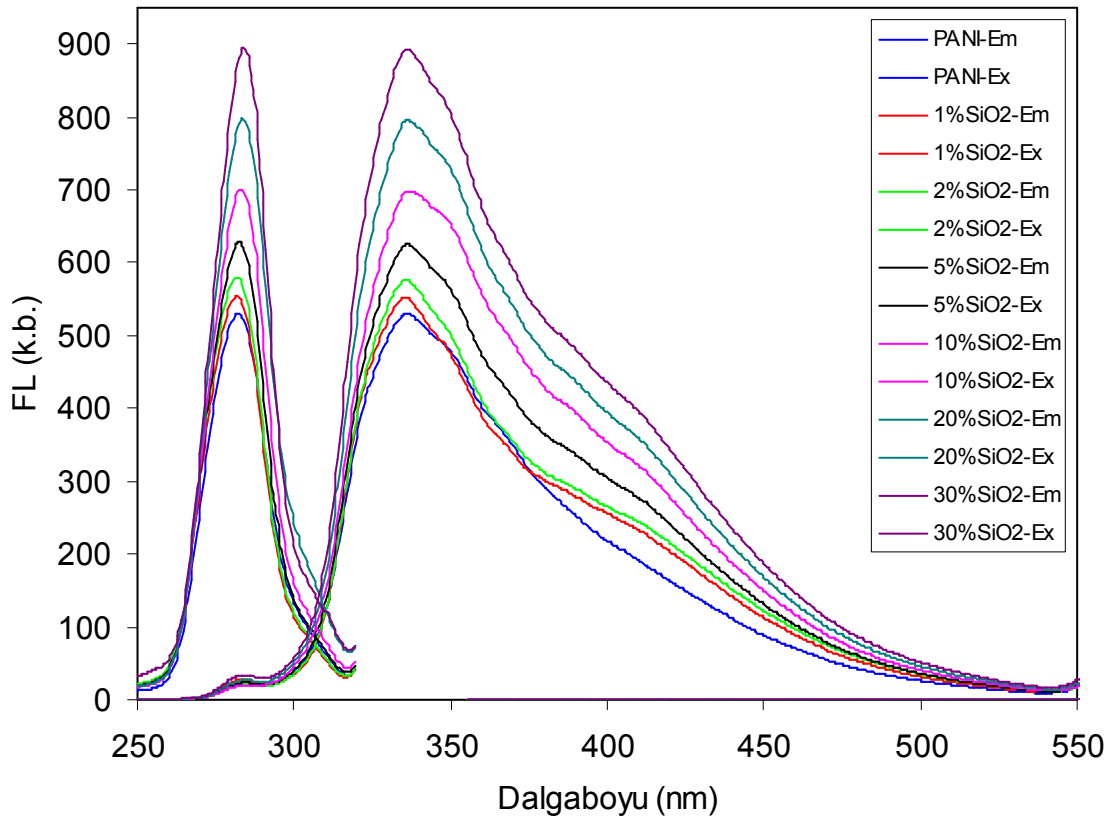
4.14. Fotoluminesans Spektrometre (FL) Ölçümleri

PANI polimeri çözeltisinin eksetasyon ve fotoluminesans spektrumları çalışılmıştır. Numuneler 278 nm de uyarılmıştır. Bu polimerin en önemli özelliklerinden biri olarak, UV ışığıyla irradasyona tabi tutulması sonucu polimerin yoğun bir şekilde mavi rengi yayması olmuştur. PANI polimerinin NMP içindeki fotoluminesans spektrumları Şekil 4.61’ de gösterilmiştir. Maksimum luminesans şiddeti, 337 nm de gözlenmiştir. Yarı maksimumda spektrum genişliği 69 nm dir. PANI polimeri fotoluminesans kuantum verimi %27 ve uzun uyarılmış-hal hayat süresi 2.5 ns olarak göstermiştir.



Şekil 4.61. PANI polimerinin NMP içindeki fotoluminesans spektrumları. Numuneler 278 nm de uyarılmıştır

PANI/SiO₂ kompozit çözeltilerinin eksetasyon ve emisyon fotoluminesans spektrumları aromatik amin çözücüsündeki fotoluminesans özellikleri çalışılmıştır. Bu çalışmada azot içeren bir çözücü olan N-methylpyrrolidinone (NMP) çözücüsü kullanarak polianilin ve polianilin/silisyum dioksit kompozitlerinin (PANI/SiO₂) fotoluminesans özelliklerini araştırıldı. Silisyum dioksit partiküllerinin ultrasonik parçalayıcı ile iyice sonike edildikten sonra NMP içinde luminesans özellikleri gelişmiştir ve spektrumlar Şekil 4.62’ de verilmiştir. Kompozit numunelerde 278 nm de uyarılmıştır. Saf PANI 337 λ_{max} da güçlü bir emisyon piki göstermiştir. Fakat, yüzde SiO₂ miktarı arttıkça SiO₂ kompozit maddesi aynı dalga boyunda saf PANI ye göre daha şiddetli emisyon ($\lambda_{max}=337$ nm) pikler göstermiştir. Kompozitlerin emisyon piklerinin şiddetlerinin artması kompozit maddelerinin fotoluminesans kuantum verimlerinin çok daha iyi olduğunu gösterir. Ayrıca, SiO₂ kompozit maddesi 337 nm de ana pike ilaveten 422 nm de geniş bir omuz piki vermiştir. Bu durum polimer molekülleri ile SiO₂ partikülleri arasında güçlü bir etkileşmenin var olduğunu gösterir.



Şekil 4.62. PANI ve PANI/SiO₂ kompozitlerinin NMP içindeki fotoluminesans spektrumları. Numuneler 278 nm de uyarılmıştır

4.15. Fourier Transform Infrared Spektroskopi (FT-IR) Ölçümleri

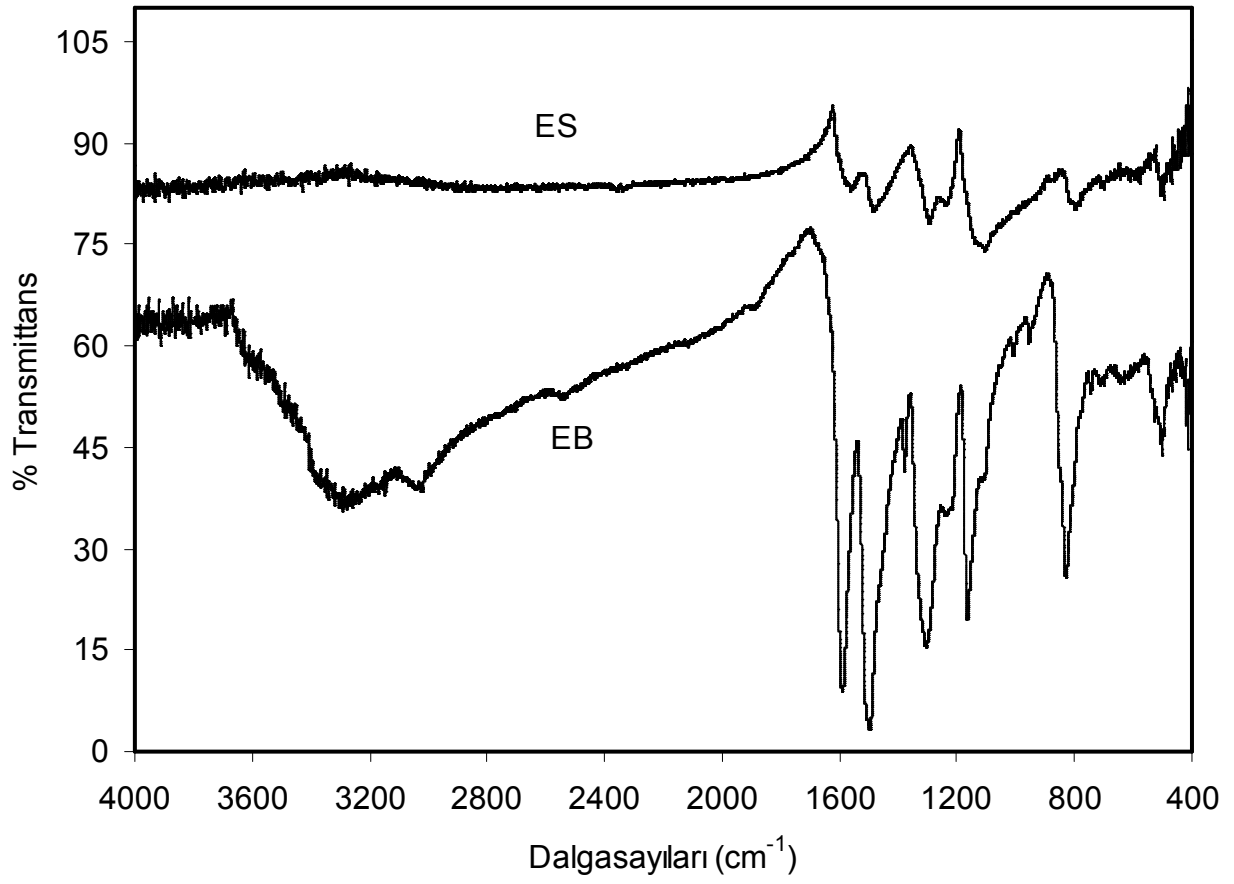
Polianilinin emeraldine tuz (ES), ve emeraldine baz (EB) formlarının FT-IR spektrumları çalışılmıştır. Polianilinin emeraldine baz formunun FT-IR spektrumları ayrıca rapor edilen spektrumlarla uyum içindedir (Quillard ve ark., 1994).

Spektrumlar quinoidal ve benzoid gerilmelerinin her ikisinin de açıkça var olduğunu göstermektedir, ve bu da polimerin emeraldine baz (EB) formunda olduğunu ifade etmektedir. Polianilinin emeraldine tuz (ES), ve emeraldine baz (EB) formlarının FT-IR pikleri Şekil 4.63' de gösterilmiştir. Tuz ve baz formlarını karşılaştırdığımızda, bütün piklerin şiddetlerinin aşırı derecede değiştiğini gösterir, tuzdan baz formuna doğru piklerin şiddetleri artmış ve daha keskin hale dönmüşlerdir. Tuz formu için 1150 cm⁻¹ deki pik bütün spektrumda en güçlü pik olmasına rağmen, aşırı derecede pik şiddeti azalmış ve daha keskin hale gelmiştir.

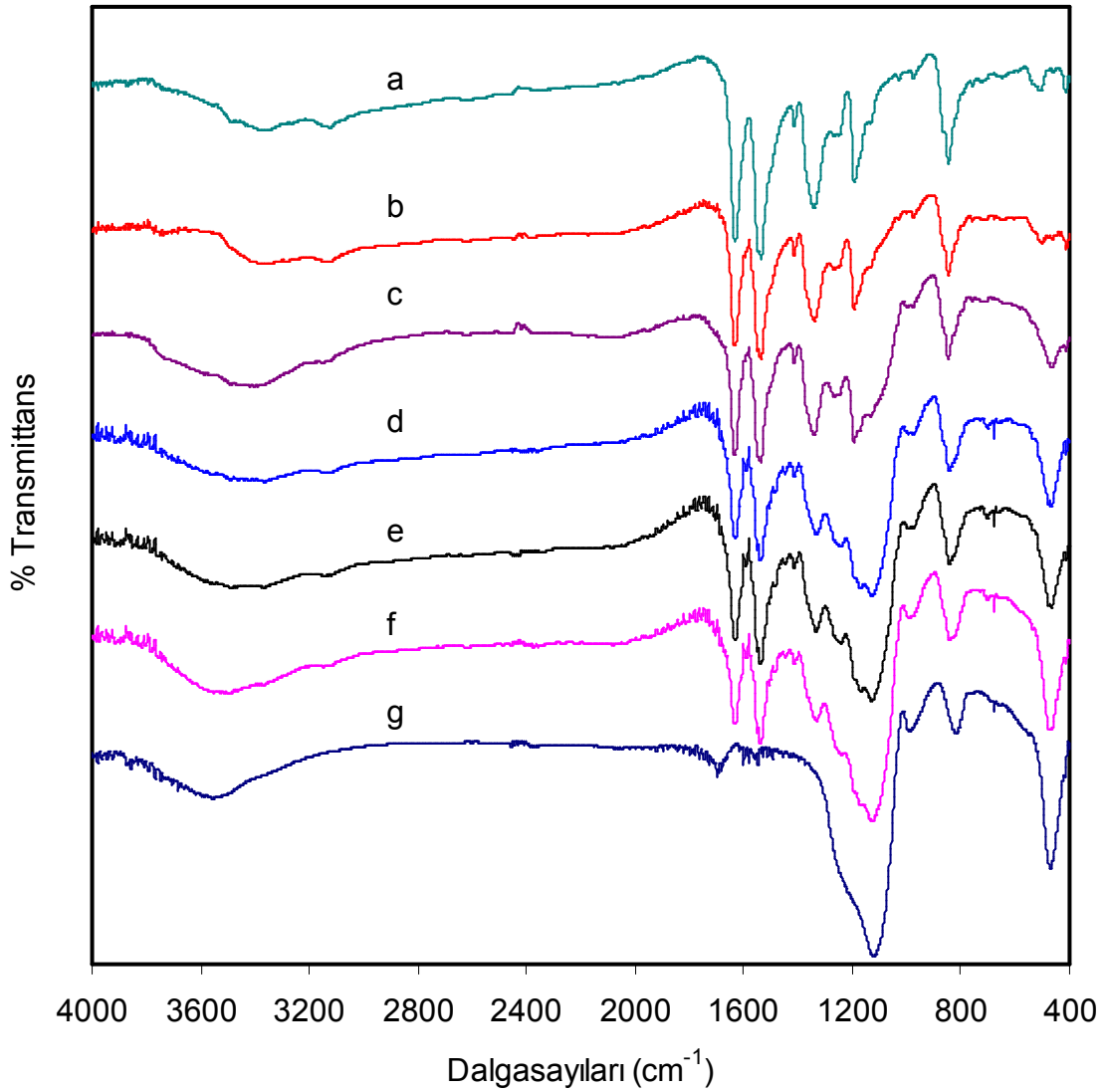
PANI' nin baz formunun FT-IR da beş önemli bölgesi vardır; ilk bölge 3500-3100 cm⁻¹ aralığındadır. Bu bölge N-H gerilme bölgesidir. PANI nin absorbansı bu bölgede oldukça zayıftır. Ana absorbans pikleri 3460 cm⁻¹ ve 3170 cm⁻¹ deki omuz pikleriyle birlikte 3380 ve 3310 cm⁻¹ de yerleşmişlerdir. Spektrumda 3380 cm⁻¹ deki pik benzenoid-N-H-benzenoid birimlerindeki (B-NH-B), N-H gerilmesine aittir. Spektrumda 3310 cm⁻¹

de geniş band hidrojen bağlı N-H ve 3170 cm^{-1} deki pik de uçta bulunan quinoid-N-H gerilmesine (Q=NH) aittir. İkinci bölge $3100\text{--}2800\text{ cm}^{-1}$ aralığındadır; bu bölge C-H gerilme bölgesidir. PANI nin absorpsiyonu bu bölgede daha da zayıftır, fakat 3050 den 3030 cm^{-1} ye kadar gözlemlenebilmektedir. Üçüncü bölge 1600 den 1450 cm^{-1} ye kadar olan bölgedir; aromatik halka gerilmesi, N-H deformasyonu ve C=N gerilmesi, bütün bunlar bu bölgede absorpsiyonlar vermektedir. Genel olarak, N-H deformasyon bandı çok zayıftır. Yaklaşık olarak, 1500 ve 1600 cm^{-1} deki modlar aromatik halka gerilmesi ile ilgi olduğu kabul edilmektedir; yaklaşık olarak 1500 cm^{-1} deki pik benzenoid halka gerilmesi ve 1600 cm^{-1} deki absorpsiyon ise quinoid halka gerilmesi ile ilgidir. Dördüncü bölge 1400 den 1240 cm^{-1} ye kadar olan bölgedir; bu bölge aromatik aminler için C-N gerilme bölgesidir. Kendiliğinden iletken PANI üç pik gösterir. 1300 cm^{-1} de bir orta büyüklükte bir absorpsiyon ve 1380 ve 1240 cm^{-1} de ise iki tane zayıf absorpsiyon piki gösterir. En son bölge ise 1200 den 500 cm^{-1} ye kadar olan bölgedir; bu bölge aromatik halkalarda C-H iç-düzlem ve dış-düzlem eğilme bölgesidir. Kendiliğinden iletken PANI için ana absorpsiyon bandları 1150 ve 800 cm^{-1} de yerleşmiştir ve bazı diğer zayıf bandlar da görülebilmektedir. 1150 cm^{-1} deki band MacDiarmid grubu tarafından 'elektronik-benzer band' olarak açıklanmış ve PANI üzerindeki elektronların delokalizasyonu derecesinin bir ölçümü olarak değerlendirilmiştir ve böylece bu PANI iletkenliğinin karakteristik pikidir (Quillard, 1994). Yaklaşık 800 cm^{-1} deki pik C-H dış-düzlem eğilme modundan kaynaklanmaktadır. Yaklaşık 500 cm^{-1} deki band ise aromatik halka deformasyonu pikidir.

PANI baz, SiO_2 ve PANI/ SiO_2 kompozitlerinin FT-IR spektrumları karşılaştırılmalı olarak Şekil 4.64'de gösterilmiştir. Şekil 4.64 a) da PANI baz formunun FT-IR spektrumu verilmiş ve bu spektrumun açıklaması yukarıda detaylı olarak yapılmıştır. Şekil 4.64 g) de saf SiO_2 partiküllerinin FT-IR spektrumu gösterilmiştir. Yaklaşık $3471,6\text{ cm}^{-1}$ deki geniş ve güçlü pik SiO_2 partikülleri yüzeyinde adsorplanan sudan kaynaklanmaktadır. Yaklaşık 832 cm^{-1} deki pik Si-O band titreşimlerine aittir. Yaklaşık 1136 cm^{-1} deki geniş ve güçlü orjinal pik SiO_2 taneciklerindeki Si-O band titreşimleri veya gerilmeleri ve silisyum dioksit partikülleri içerisinde safsızlık olarak Al_2O_3 deki Al-O band titreşimleri veya gerilmeleri sonuçlarının toplam kombinasyonlarının üst üste çatışması sonucu meydana gelmiştir. Yaklaşık 478 cm^{-1} deki pik ve 998 cm^{-1} deki pik O-Si-O bağ eğilmelerinin değişik kombinasyonları olabilir. Şekil 4.64 b-f) spektrumları ise PANI/ SiO_2 kompozitlerinin FT-IR spektrumlarıdır. Spektrumlar b) 'den f) 'ye doğru kompozit içerisindeki SiO_2 yüzde miktarının artışına göre sıralanmıştır. Bütün bu kompozit spektrumlarında hem karakteristik polianilin pikleri hem de SiO_2 karakteristik pikleri açıkça görülmektedir. Ayrıca, kompozit içerisindeki SiO_2 miktarı SiO_2 partiküllerinden kaynaklanan piklerin şiddetleri artarak daha keskin veya daha geniş birer pik oluşturarak daha belirgin bir hal aldıkları ilgili spektrumlarında açıkça görülmektedir. Diğer bir ifadeyle PANI' den kaynaklanan pikler ile SiO_2 'den kaynaklanan piklerin oranları yüzde SiO_2 artış miktarına göre önemli ölçüde değişmiştir.



Şekil 4.63. Polianilinin emeraldine tuz (ES), ve emeraldine baz (EB) formlarının FT-IR pikleri

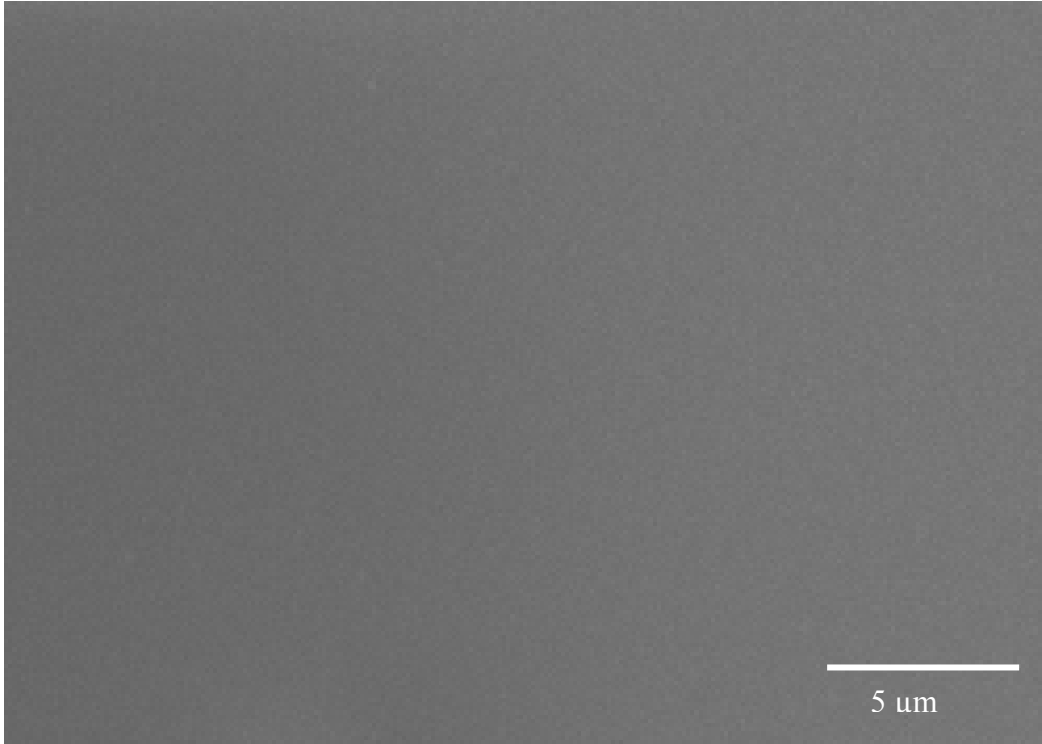


Şekil 4.64. PANI ve PANI/SiO₂ kompozitlerinin FT-IR spektrumları (a) PANI-EB, (b) PANI/%1SiO₂, (c) PANI/%5SiO₂, (d) PANI/%10SiO₂, (e) PANI/%20SiO₂, (f) PANI/%30SiO₂, (g) SiO₂

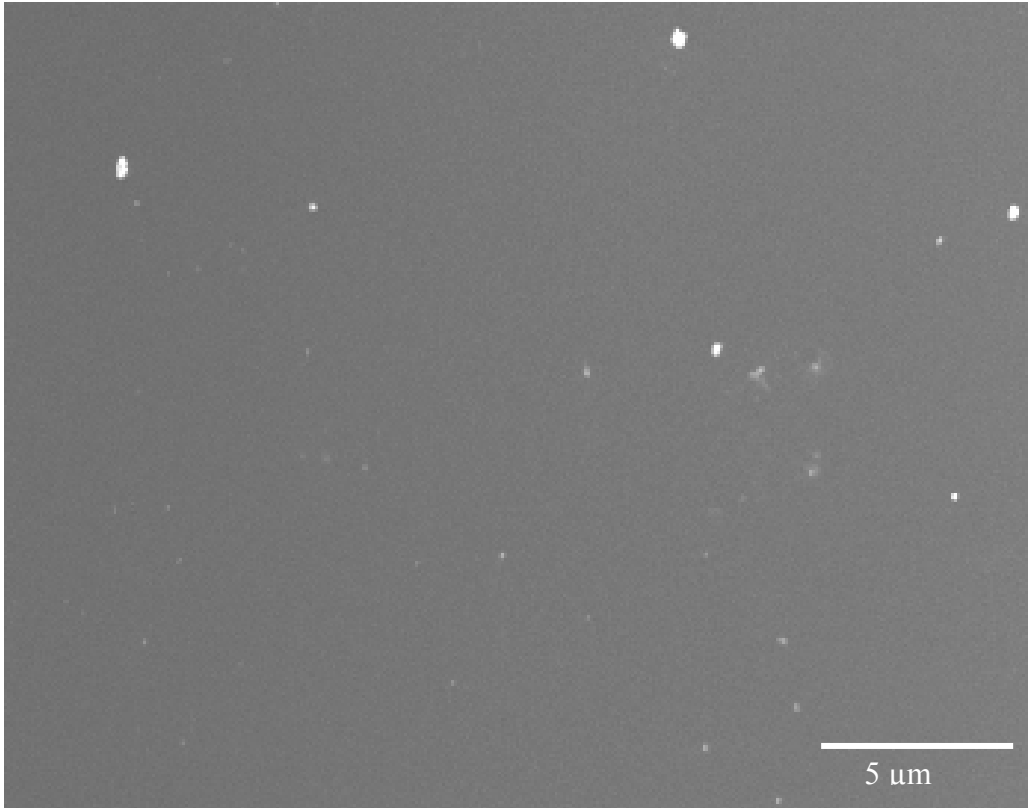
4.16. Mikroskop ve PANI/SiO₂ Kompozit Filmleri Morfolojik Çalışmalar

Saf polimer ve kompozit filmlerin morfolojileri ve silisyum dioksit partiküllerinin kompozit filmlerdeki kalitatif dispersiyonu scanning elektron mikroskop (SEM) kullanarak incelenmiştir. Saf polimer PANI ve kompozit filmlerin morfolojileriyle ilgili migrograflar Şekil 4.65-4.78’de gösterilmiştir. Şekil 4.65’de görüleceği gibi saf PANI’nin migrografi sağlam, düzgün ve homojen bir film oluşturduğunu göstermiştir. Migrograflar silisyum dioksit partiküllerinin kompozit filmlerde açıkça iyi dispers olduklarını göstermektedir (Şekil 4.66-4.76.). Bu da polimer molekülleri ile silisyum dioksit partiküllerinin arasındaki etkileşmelerin, silisyum dioksitler arasındaki van der Waals etkileşmelerine göre daha üstün olduğunu önermektedir, aksi taktirde SiO₂ ler bir araya toplanırlar veya kümeler oluşturlardı. Kompozit filmlerin SEM migrografi ayrıca, silisyum dioksit partiküllerinin polianilin film matrisinde bir araya toplanmadıklarını veya yığınım oluşturmadıklarını

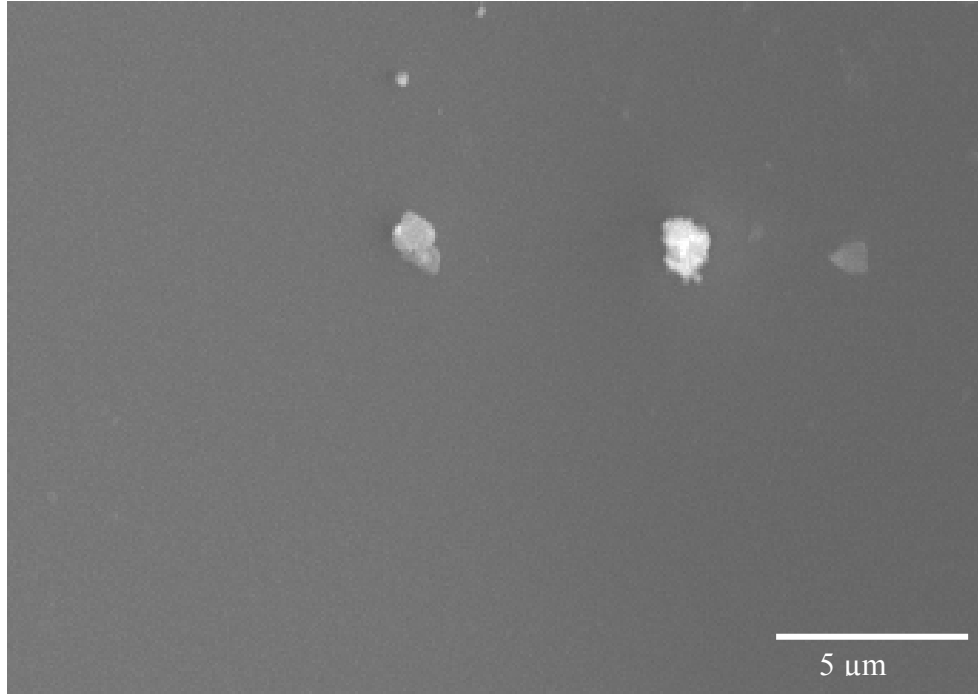
göstermiştir (Şekil 4.66-4.76). HCl dope edilmiş polianilin film ve PANI/SiO₂ kompozit filmlerin mikrografları düzgün bir film yüzeyi göstermiştir. Mikrograflarda silisyum dioksit partiküllerinin kompozit filmlerde iyi dispers oldukları açıkça görülmektedir. Bu da polimer molekülleri ile silisyum dioksit partikülleri arasında güçlü etkileşmelerin olduğunu göstermektedir. Bu etkileşmeler belki polimerin quinoid birimindeki azot atomundan silisyum dioksit partiküllerine yük transferi nedeniyle olabilir. PANI/%1SiO₂ kompozit filminin yüzey mikrografi Şekil 4.66- 4.67’de, PANI/%2SiO₂ kompozit filminin yüzey mikrografi Şekil 4.68-4.69’da, PANI/%5SiO₂ kompozit filminin yüzey mikrografi Şekil 4.70-4.71’de, PANI/%10SiO₂ kompozit filminin yüzey mikrografi Şekil 4.72-4.73’de, PANI/%20SiO₂ kompozit filminin yüzey mikrografi Şekil 4.74-4.75’de, PANI/%30SiO₂ kompozit filminin yüzey mikrografi Şekil 4.76-4.78’de gösterilmiştir. Mikrograflardan da açıkça görüleceği gibi kompozit içerisindeki yüzde silisyum dioksit miktarı arttıkça, kompozit filmlerdeki SiO₂ partikülleri oranı ve yoğunluğunun arttığını ve bu partiküllerin polimer film matrisi içerisinde homojen olarak dağıldığını göstermektedir. Bu dağılım ve yoğunluk artışı %1 SiO₂ içeriğinden %30 SiO₂ içeriğine doğru kademeli olarak bir artışın gerçekleştiği film mikrograflarında net bir şekilde görülmektedir. İletkenlik ölçümleri de ayrıca bu filmlerin iletkenliğinin de %10 SiO₂ içeriğine kadar kademeli bir şekilde arttığını göstermiştir. Diğer yandan %30 SiO₂ içeriğine gelindiğinde ise SiO₂ yoğunluğunun bir maksimum doyuma doğru ulaştığını göstermektedir. Hatta %30 SiO₂ içeren bazı bölgelerinde silisyum dioksit partiküllerinin polianilin film matrisinde bir araya toplandıklarını veya yığılını oluşturarak kümeleşmeler meydana getirdiklerini göstermektedir (Şekil 4.77). Ayrıca bu %30 SiO₂ içeren filmlerin yüzeylerinin bazı bölgelerinde ise mikroçatlaklar, kırıklar ve ayrılmalar görülmektedir (Şekil 4.78). %10 SiO₂ içeriğinden daha fazla silisyum dioksit içeren %20 SiO₂ ve %30 SiO₂ içeren filmlerin iletkenliklerindeki düşüşler belki de bu mikroçatlaklar veya silisyum dioksit partiküllerinin bir araya toplanarak yığılını oluşturmalarından kaynaklanabilir.



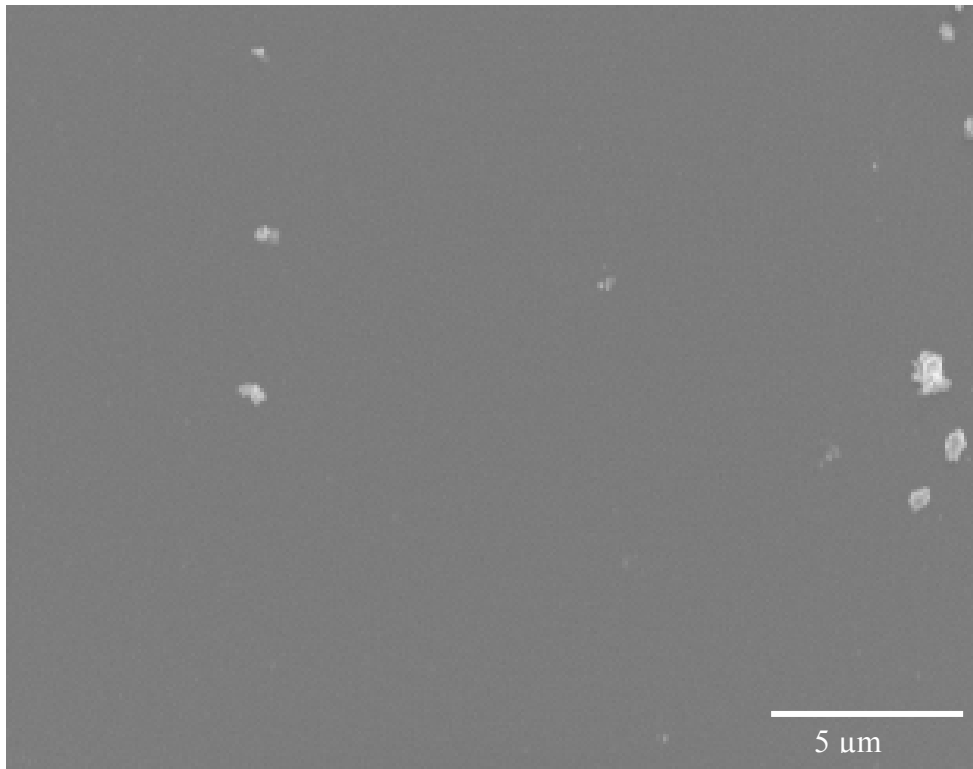
Şekil 4.65. PANI filminin yüzey SEM mikrografı



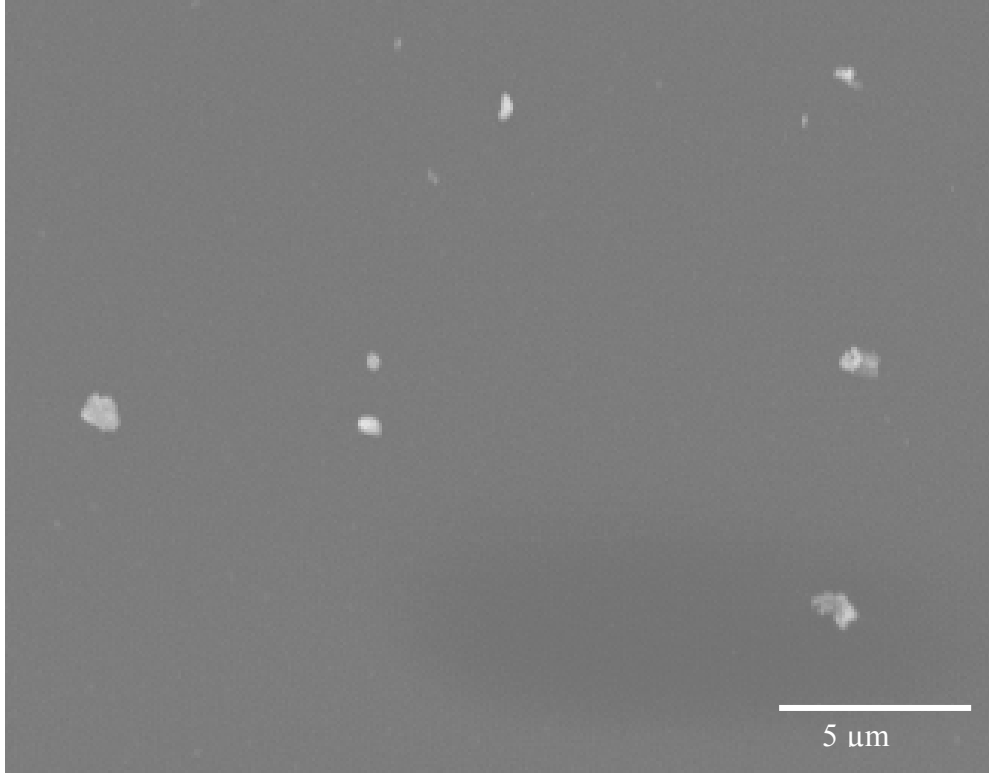
Şekil 4.66. PANI/%1SiO₂ kompozit filminin yüzey SEM mikrografı



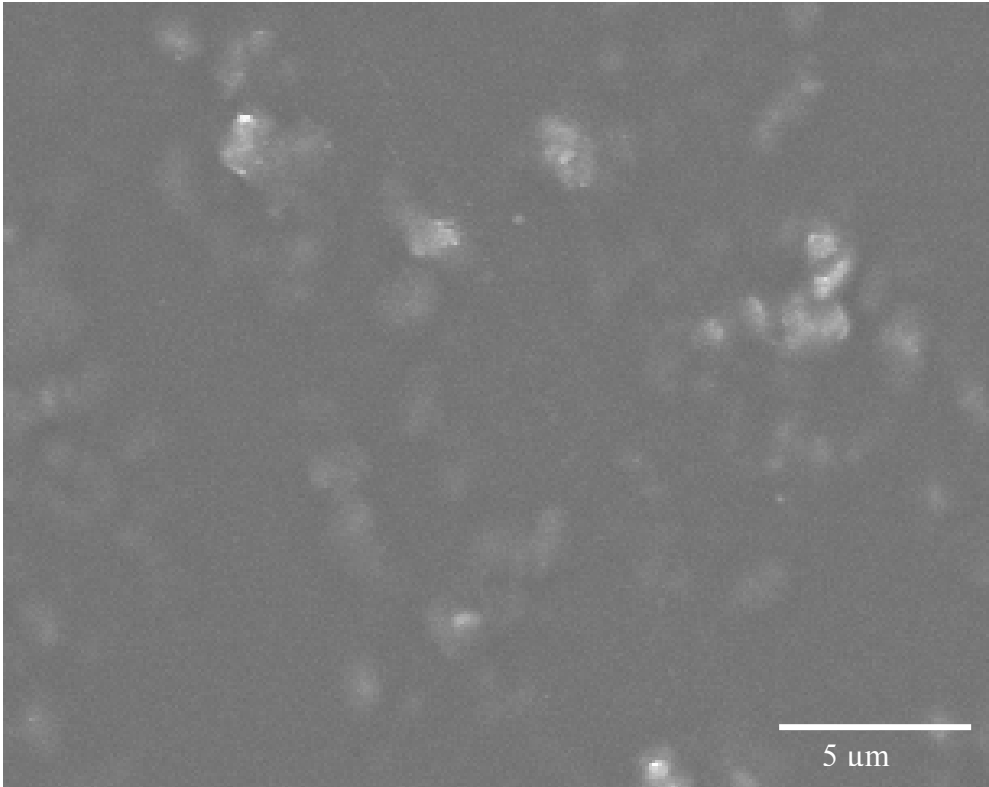
Şekil 4.67. PANI/%1SiO₂ kompozit filminin yüzey SEM mikrografı



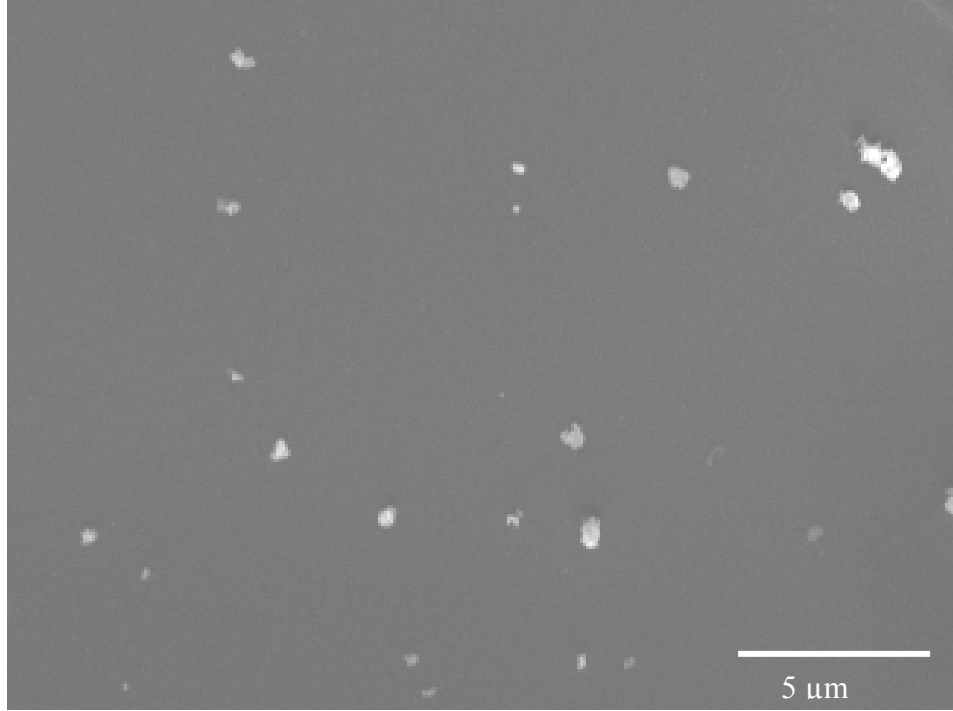
Şekil 4.68. PANI/%2SiO₂ kompozit filminin yüzey SEM mikrografı



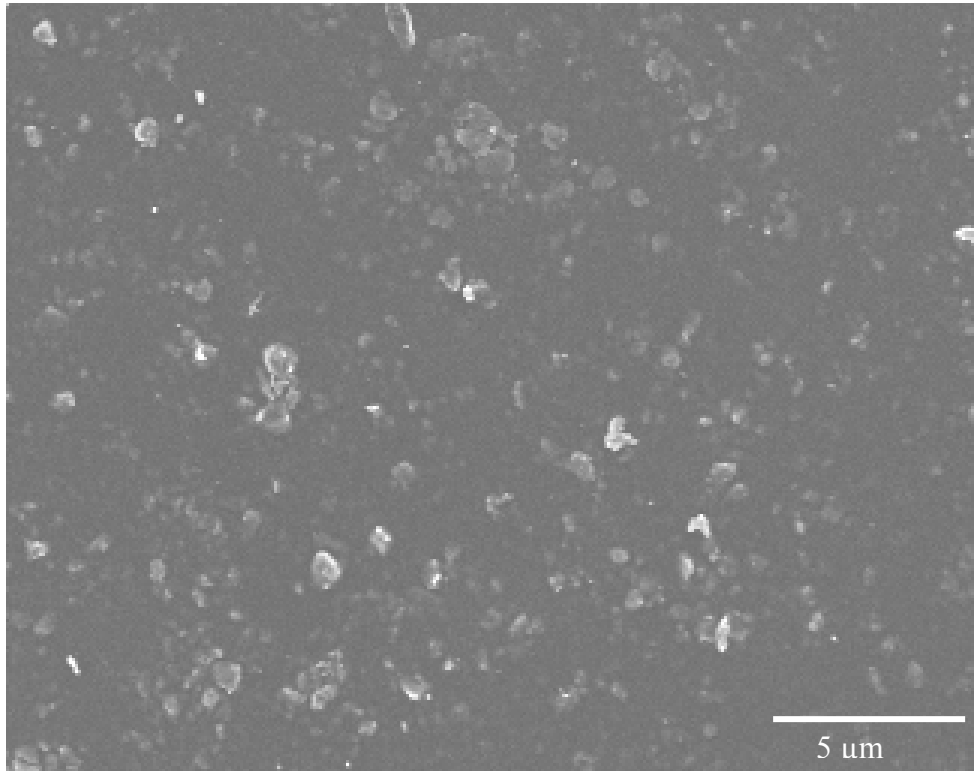
Şekil 4.69. PANI/%2SiO₂ kompozit filminin yüzey SEM mikrografı



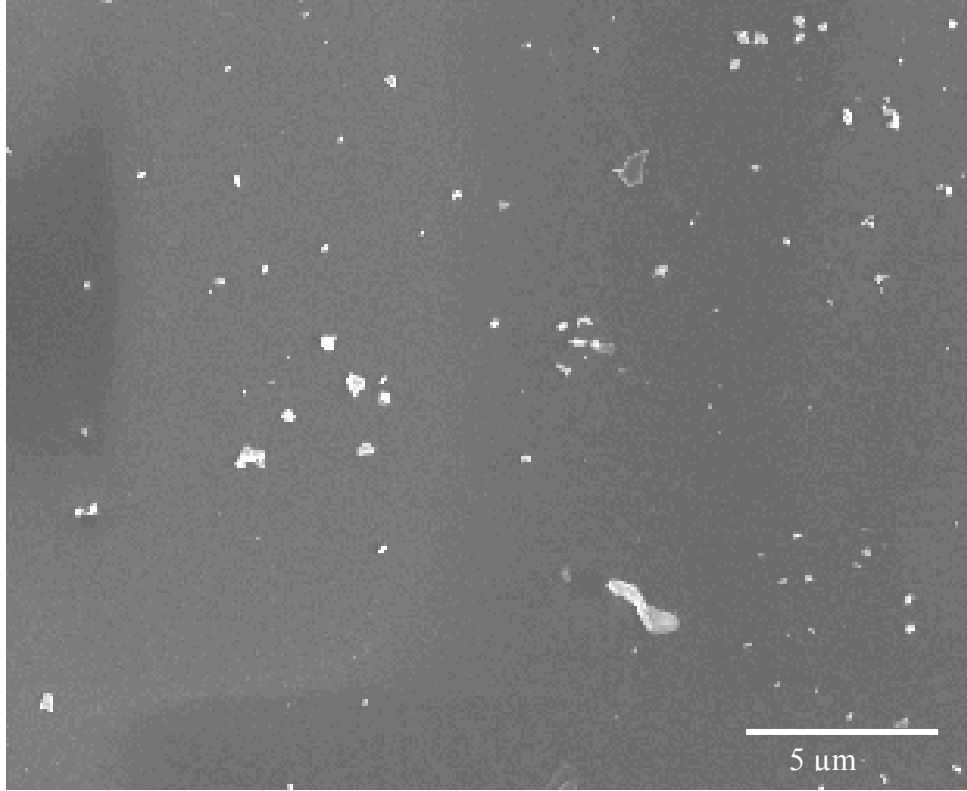
Şekil 4.70. PANI/%5SiO₂ kompozit filminin yüzey SEM mikrografı



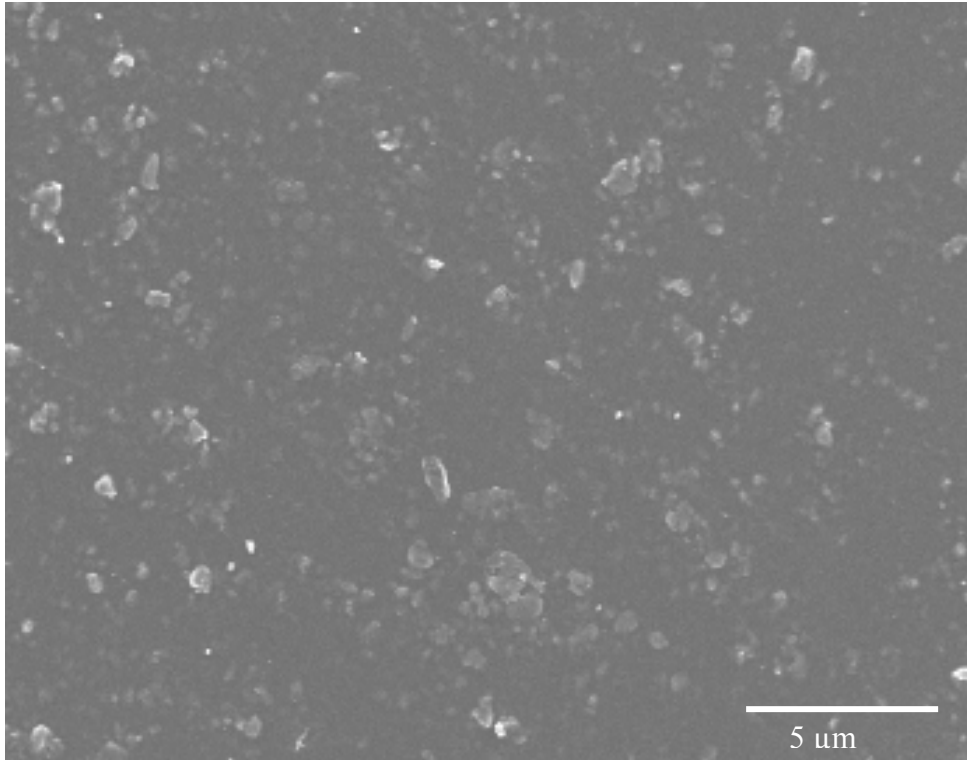
Şekil 4.71. PANI/%5SiO₂ kompozit filminin yüzey SEM mikrografı



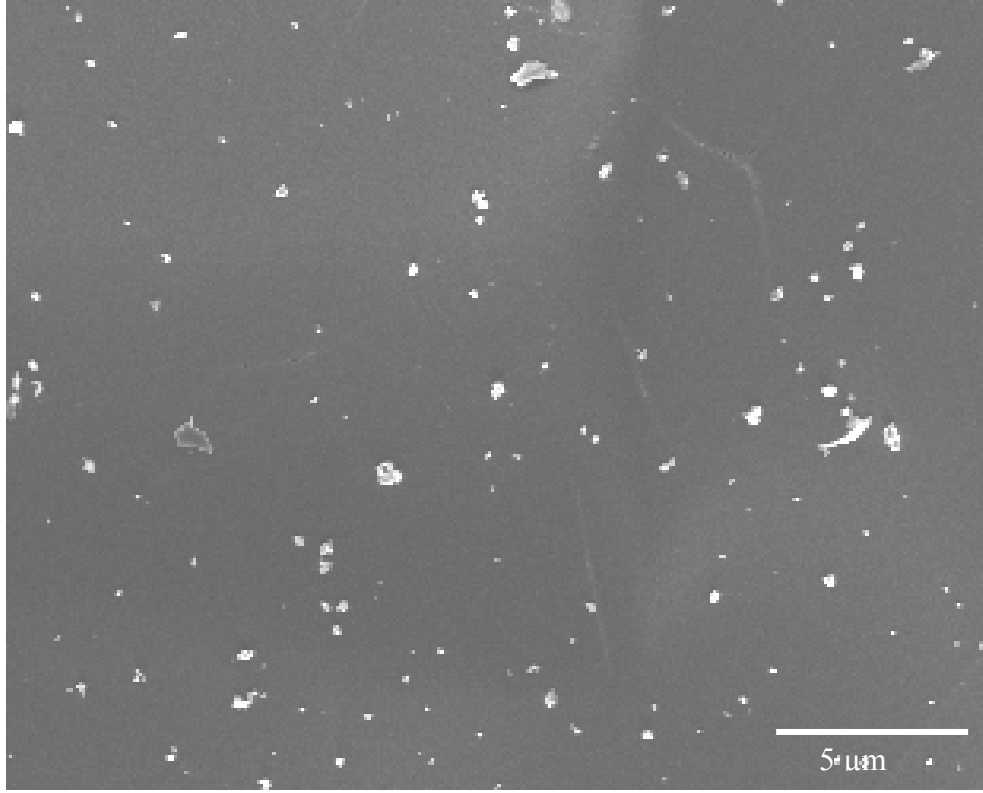
Şekil 4.72. PANI/%10SiO₂ kompozit filminin yüzey SEM mikrografı



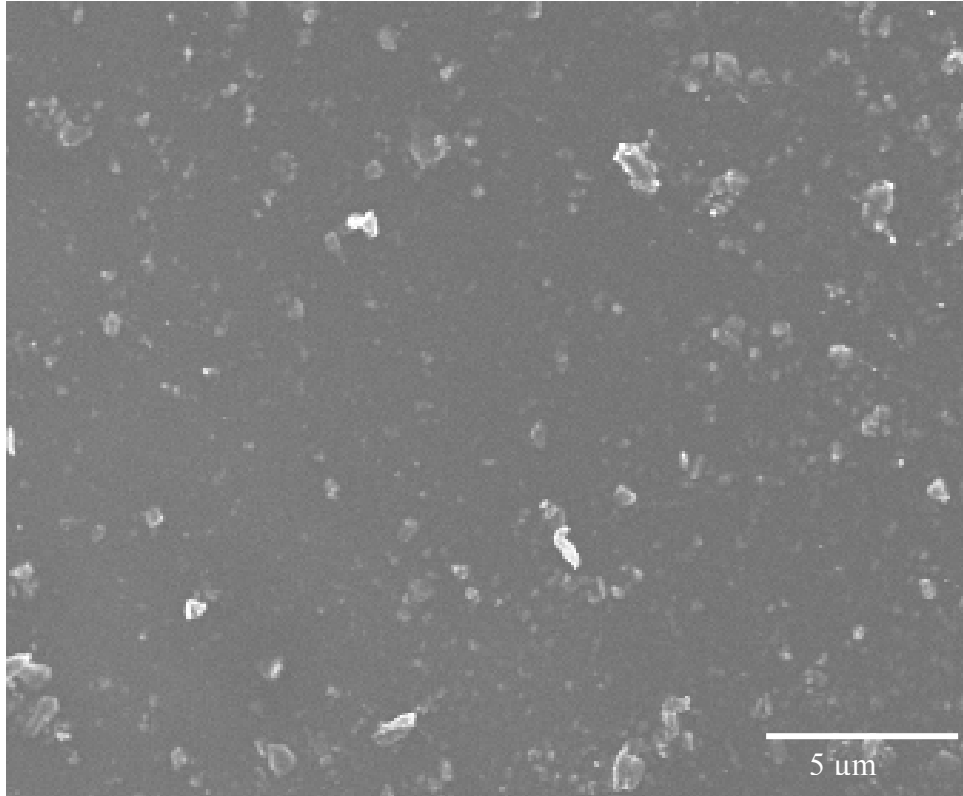
Şekil 4.73. PANI/%10SiO₂ kompozit filminin yüzey SEM mikrografı



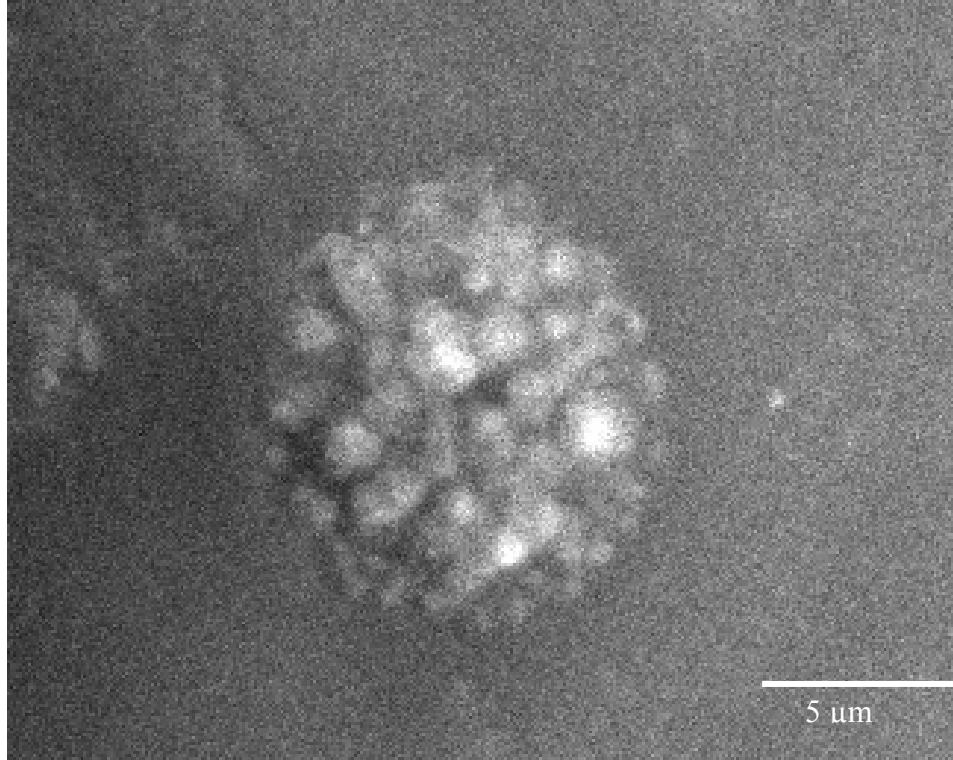
Şekil 4.74. PANI/%20SiO₂ kompozit filminin yüzey SEM mikrografı



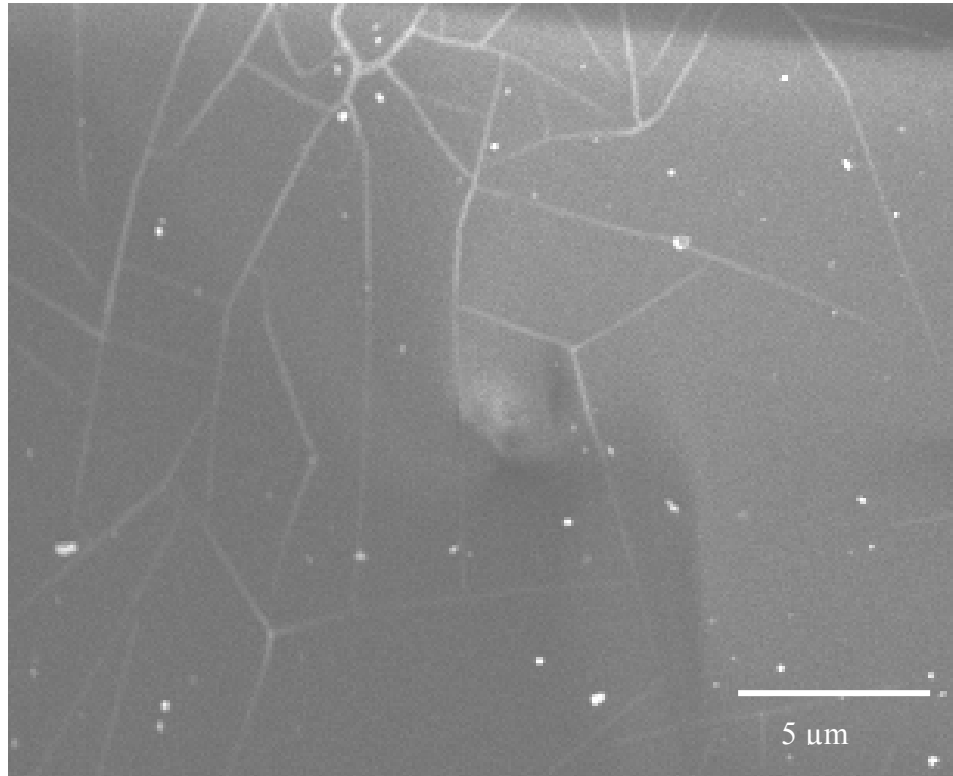
Şekil 4.75. PANI/%20SiO₂ kompozit filminin yüzey SEM mikrografı



Şekil 4.76. PANI/%30SiO₂ kompozit filminin yüzey SEM mikrografı



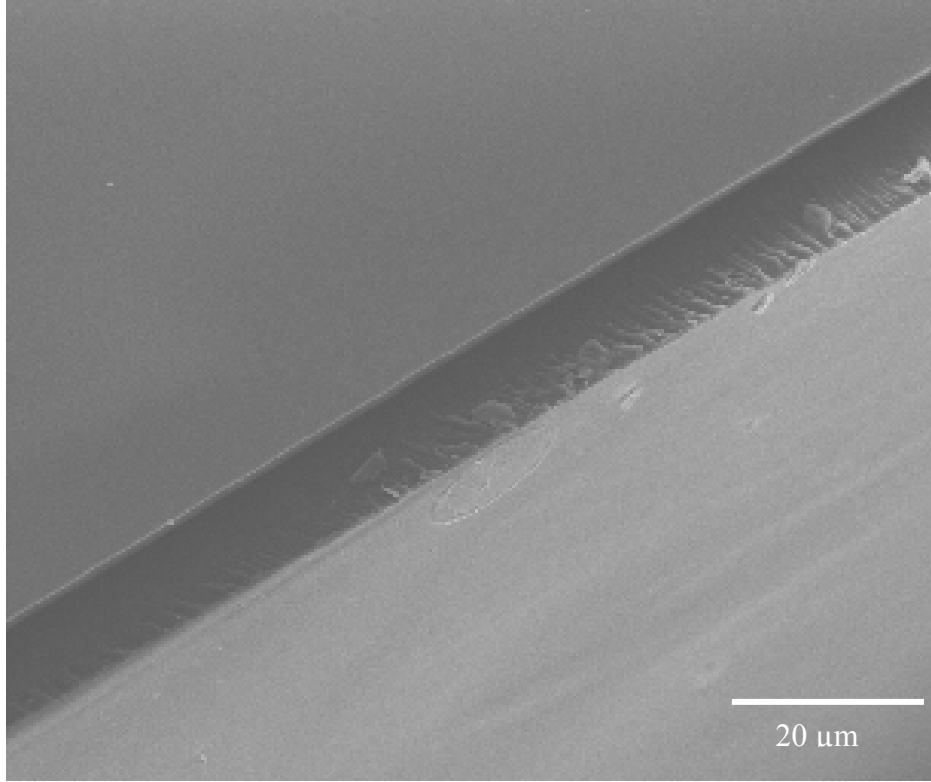
Şekil 4.77. PANI/%30SiO₂ kompozit filminin yüzey SEM mikrografı



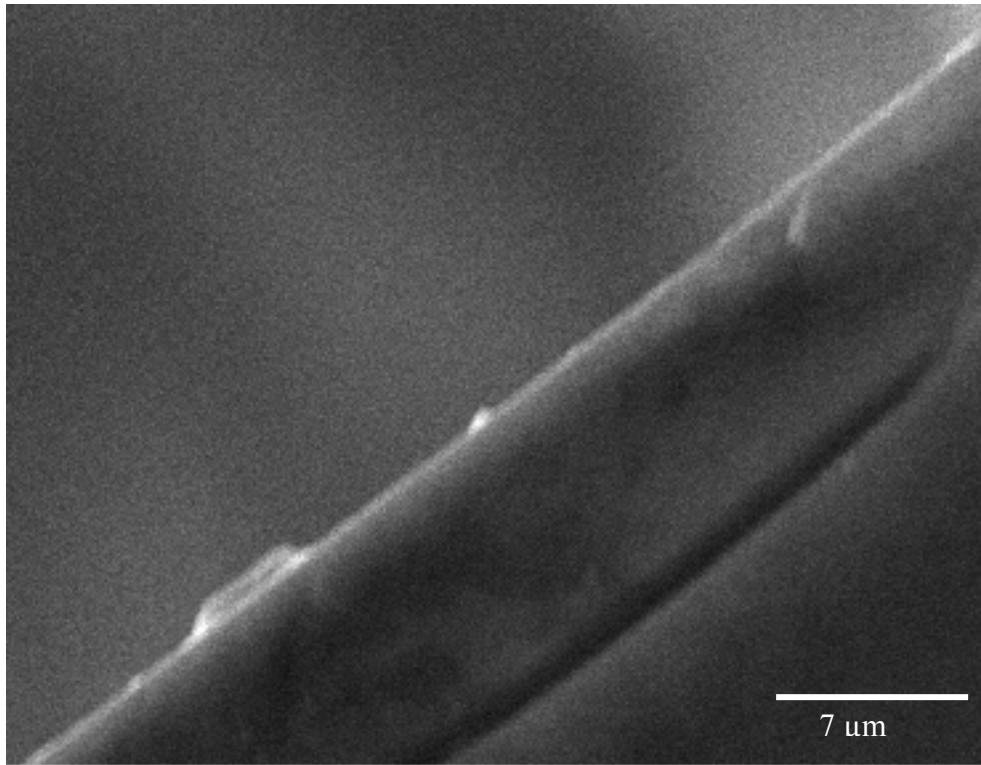
Şekil 4.78. PANI/%30SiO₂ kompozit filminin yüzey SEM mikrografı

4.17. PANI/SiO₂ Kompozit Filmleri Yan-Kesit (Cross-section) Çalışmaları

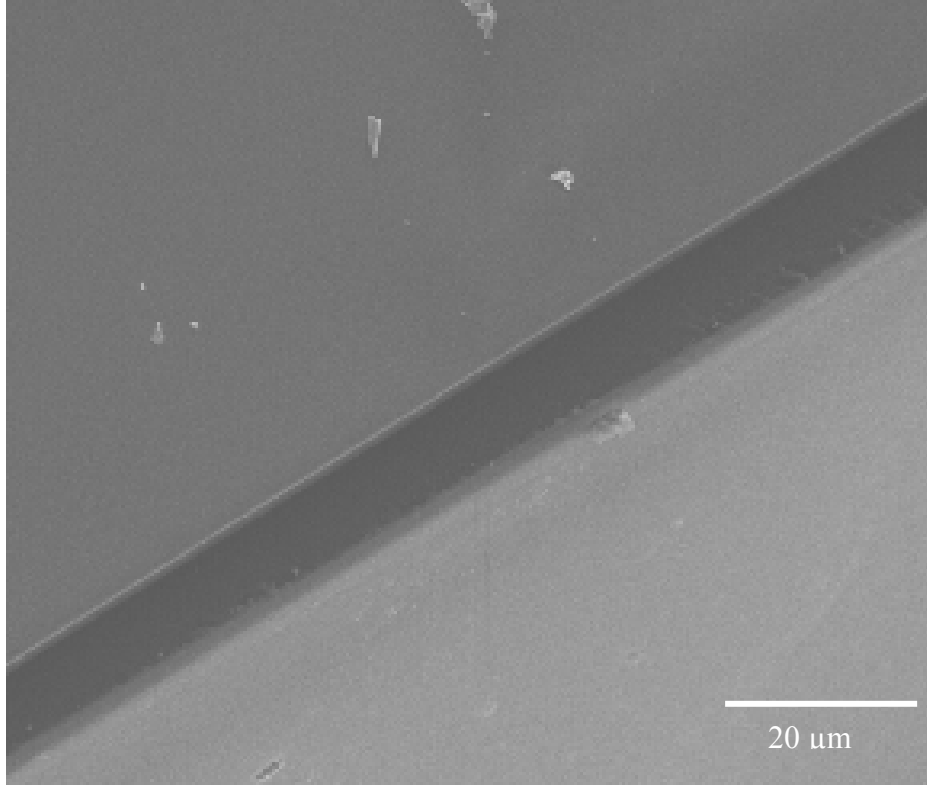
Bu çalışmada hazırlanan saf polimer (PANI) ve kompozit filmlerin (PANI/SiO₂) yan- kesitleri (cross-section) bir scanning elektron mikroskop (SEM) kullanılarak incelenmiştir. Bütün hazırlanan filmlerin kalınlıkları filmlerin yan-kesitleri mikrograflarının ölçülmesinden faydalanarak tayin edilmiştir. İletkenlik ölçümlerinin hesaplanmasında tayin edilen bu film kalınlıkları kullanılmıştır. Ayrıca, bütün filmlerin yan-kesitlerinin yoğun, homojen ve saydam olduklarını göstermişlerdir. PANI filmlerinin yan-kesit mikrografi Şekil 4.79'da, bu filmlerin daha yüksek magnifikasyonda büyütülmüş yan-kesit mikrografi Şekil 4.80'de gösterilmiştir. PANI/%1SiO₂ kompozit filminin yan-kesit mikrografi Şekil 4.81'de, bu filmin daha yüksek magnifikasyonda, büyütülmüş yan-kesit mikrografi Şekil 4.82'de gösterilmiştir. PANI/%2SiO₂ kompozit filminin yan-kesit mikrografi Şekil 4.83'de, bu filmin daha yüksek magnifikasyonda, büyütülmüş yan-kesit mikrografi Şekil 4.84'de gösterilmiştir. PANI/%5SiO₂ kompozit filminin yan-kesit mikrografi Şekil 4.85'de, bu filmin daha yüksek magnifikasyonda, büyütülmüş yan-kesit mikrografi Şekil 4.86'de gösterilmiştir. PANI/%10SiO₂ kompozit filminin yan-kesit mikrografi Şekil 4.87'de, bu filmin daha yüksek magnifikasyonda, büyütülmüş yan-kesit mikrografi Şekil 4.88'da gösterilmiştir. PANI/%20SiO₂ kompozit filminin yan-kesit mikrografi Şekil 4.89'da, bu filmin daha yüksek magnifikasyonda, büyütülmüş yan-kesit mikrografi Şekil 4.90'da gösterilmiştir. PANI/%30SiO₂ kompozit filminin yan-kesit mikrografi Şekil 4.91'da, bu filmin daha yüksek magnifikasyonda, büyütülmüş yan-kesit (cross-section) mikrografi Şekil 4.92'de gösterilmiştir. Mikrografların alt köşelerinde kullanılan ölçüm çizgileri (bar) yan-kesit büyüklüklerinin (kalınlıklarının) hesaplanmasında kullanılmıştır. Ölçülen bu yan-kesit büyüklükleri film kalınlıkları olarak kabul edilmiş ve iletkenlik hesaplamalarında bu kalınlıklar kullanılmıştır. Ölçülen bütün filmlerin kalınlıkları Çizelge 4.6' da gösterilmiştir.



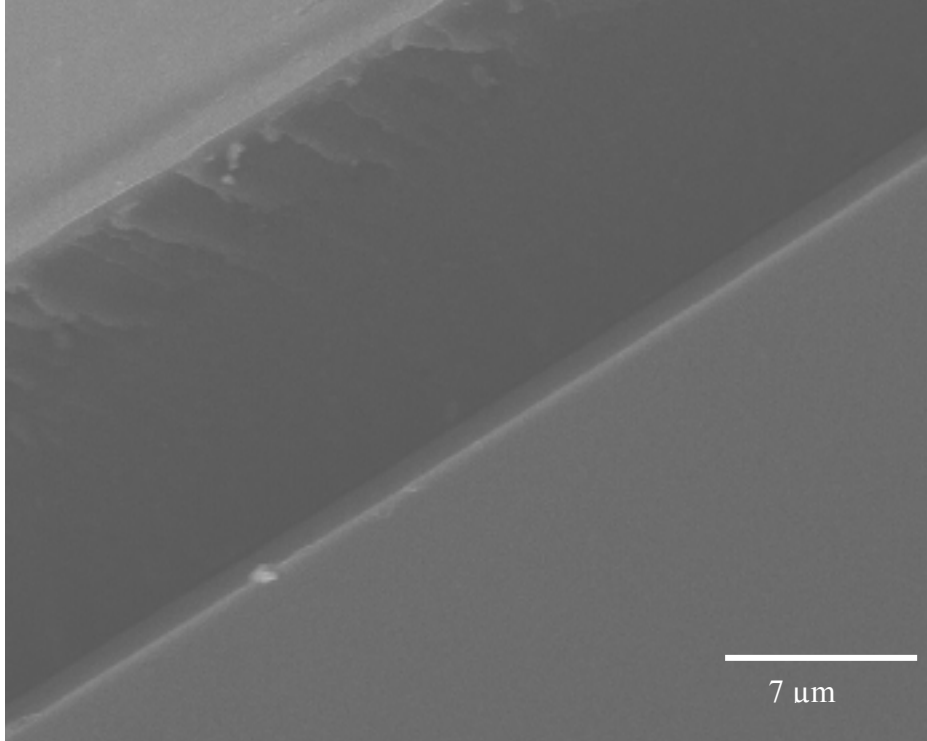
Şekil 4.79. PANI filmlerin yan-kesit (cross-section) SEM mikrografi



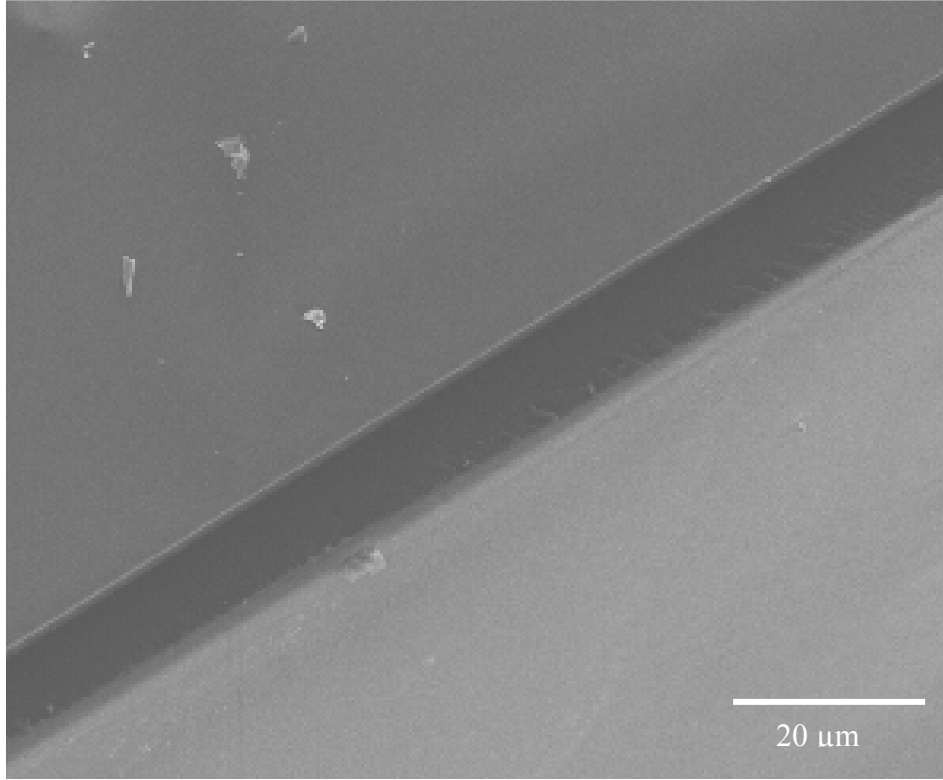
Şekil 4.80. PANI kompozit filmlerin yan-kesit (cross-section) SEM mikrografi



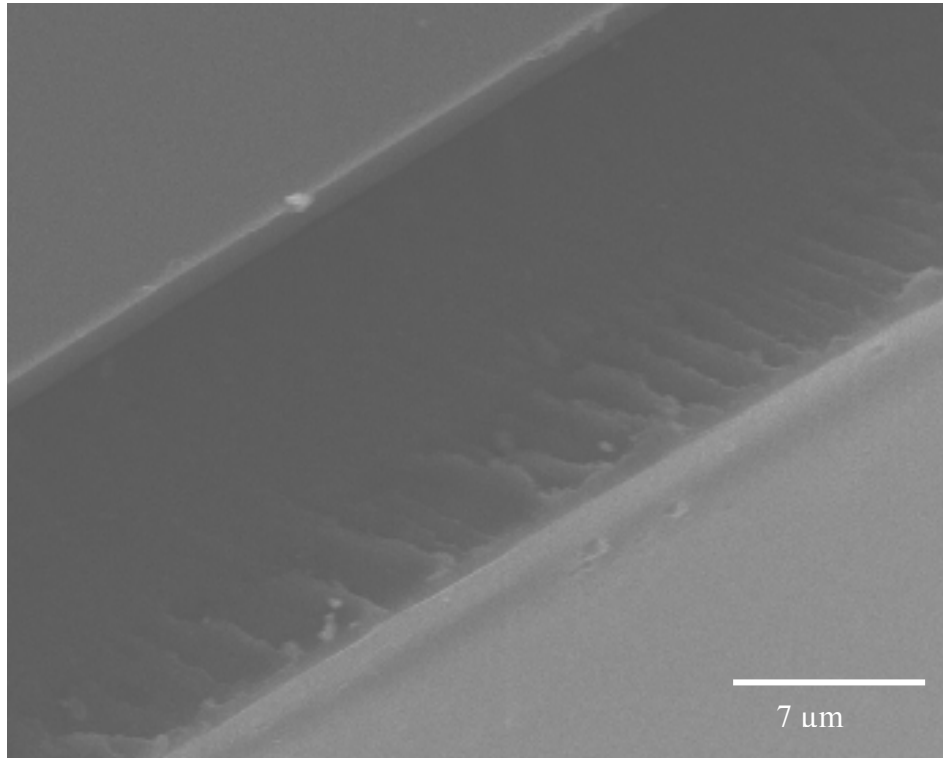
Şekil 4.81. PANI/1%SiO₂ kompozit filmlerin yan-kesit (cross-section) SEM mikrografi



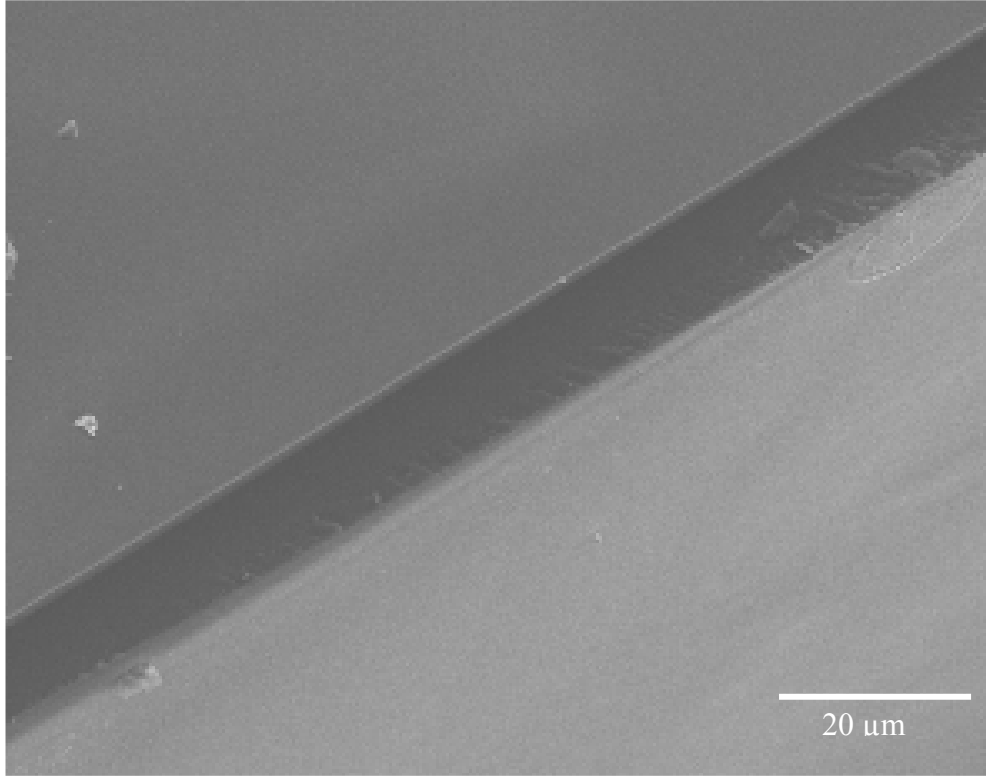
Şekil 4.82. PANI/1% SiO₂ kompozit filmlerin yan-kesit (cross-section) SEM mikrografi



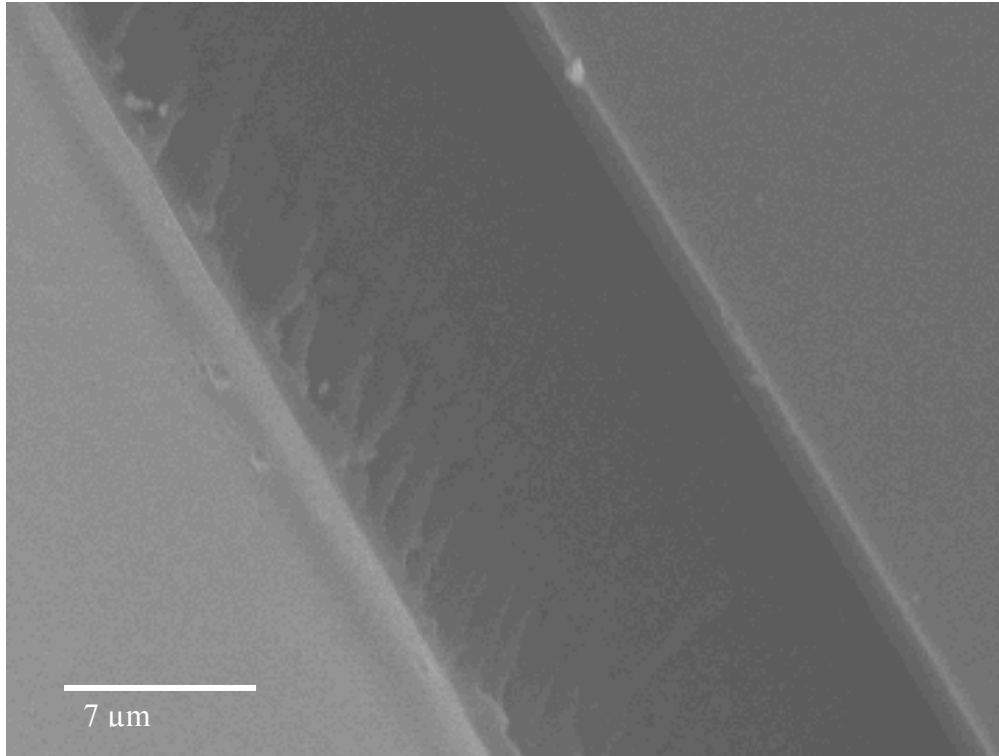
Şekil 4.83. PANI/%2SiO₂ kompozit filmlerin yan-kesit (cross-section) SEM mikrografi



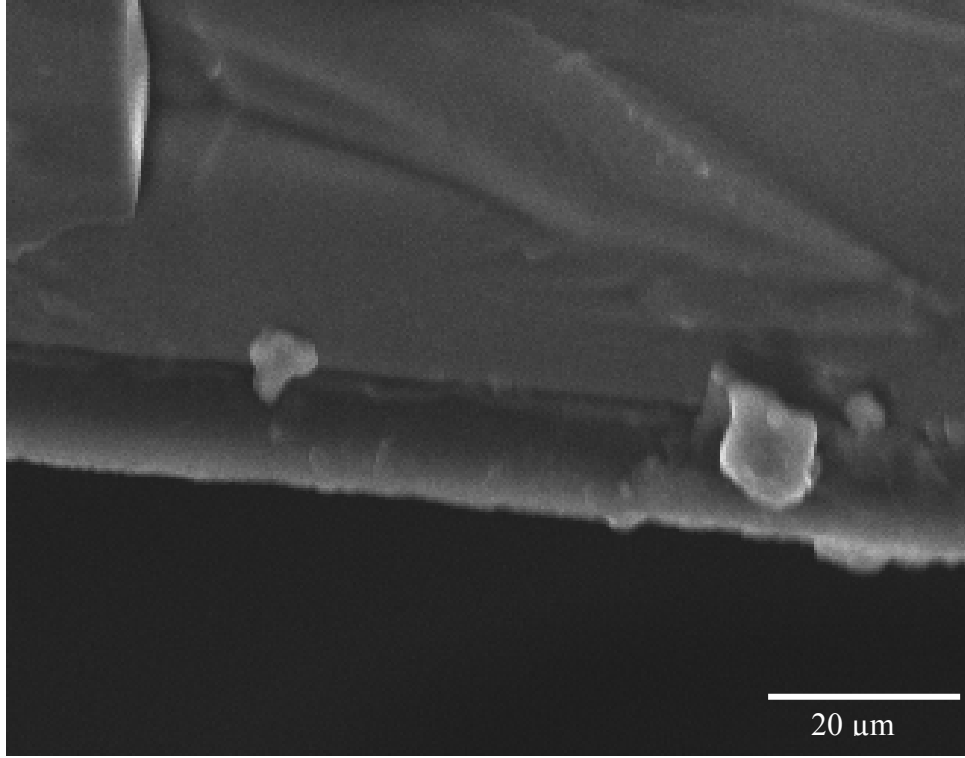
Şekil 4.84. PANI/%2 SiO₂ kompozit filmlerin yan-kesit (cross-section) SEM mikrografi



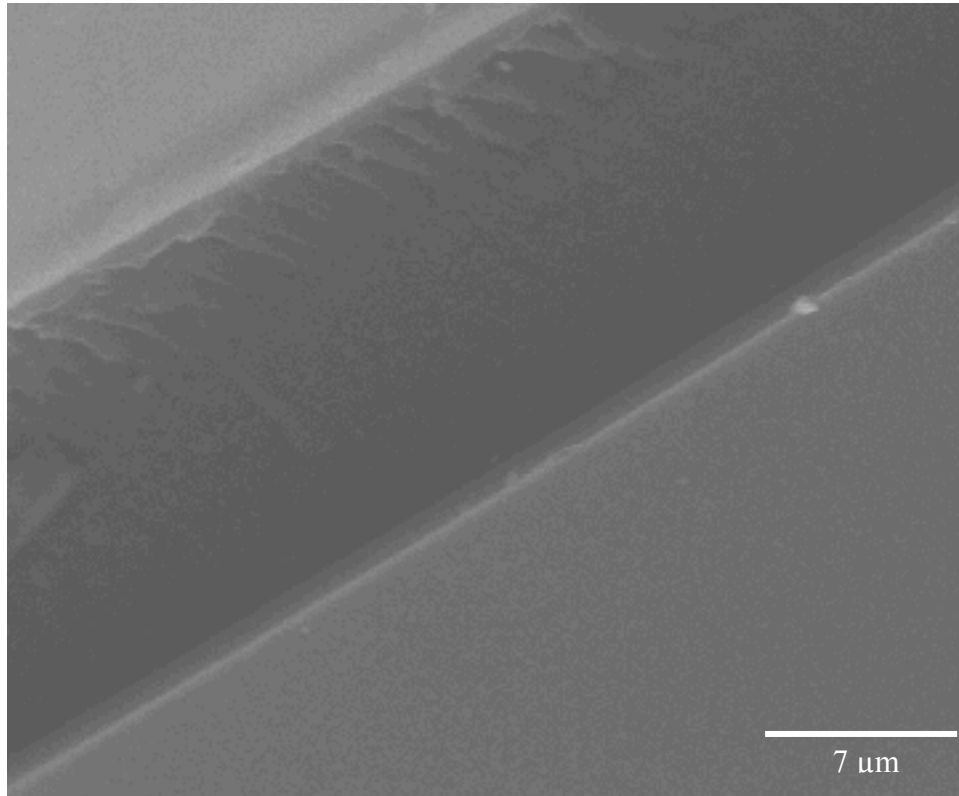
Şekil 4.85. PANI/%5SiO₂ kompozit filmlerin yan-kesit (cross-section) SEM mikrografi



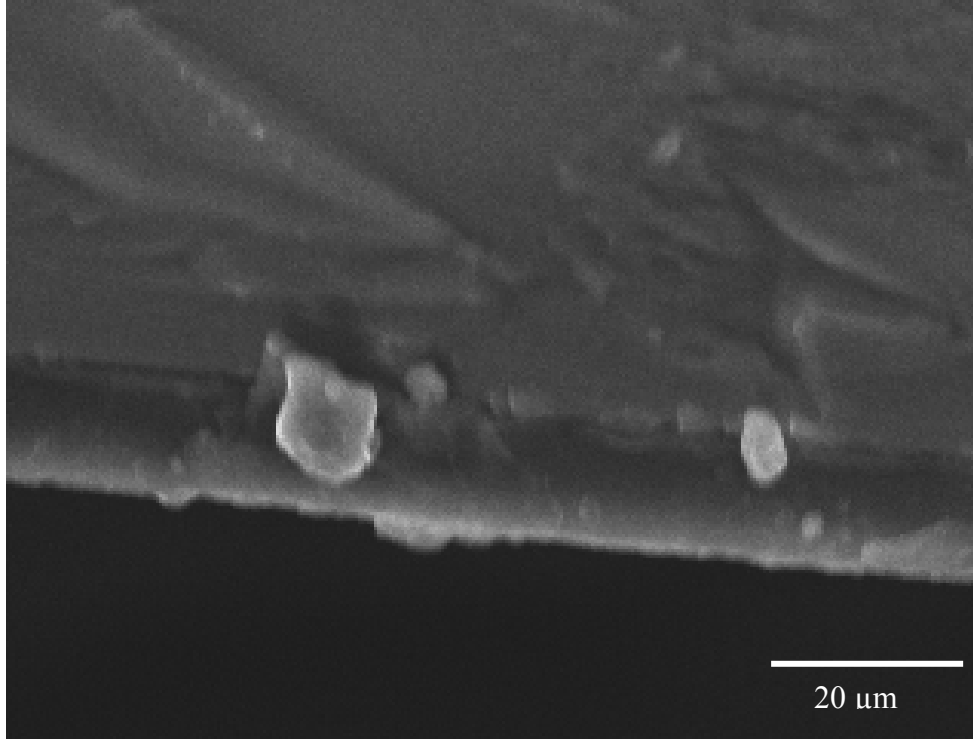
Şekil 4.86. PANI/%5 SiO₂ kompozit filmlerin yan-kesit (cross-section) SEM mikrografi



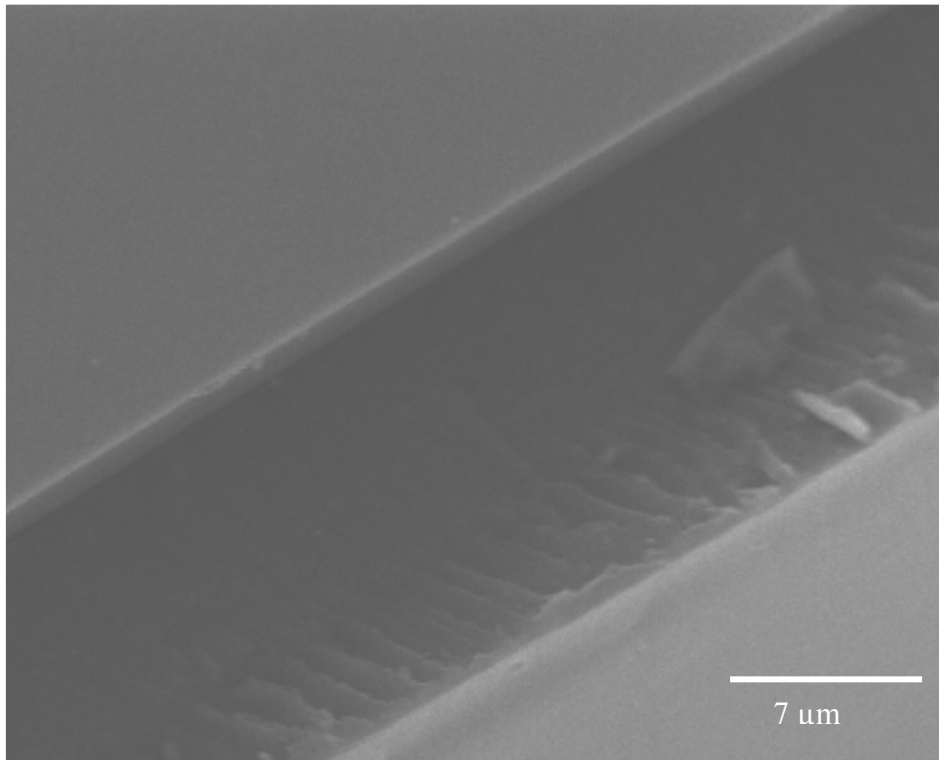
Şekil 4.87. PANI/%10SiO₂ kompozit filmlerin yan-kesit (cross-section) SEM mikrografı



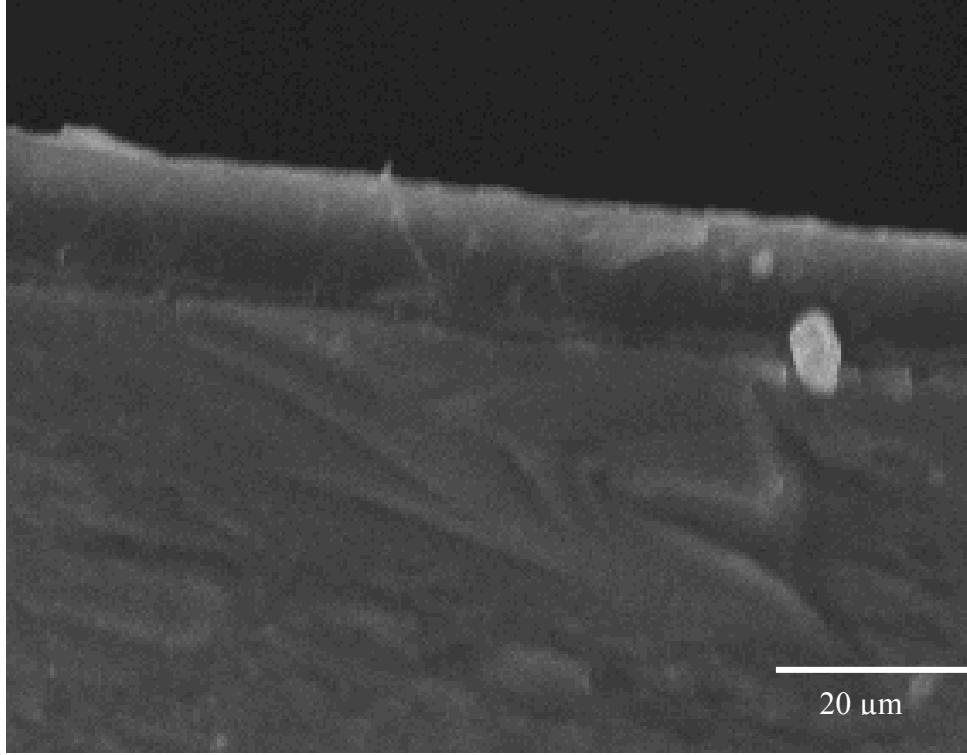
Şekil 4.88. PANI/%10 SiO₂ kompozit filmlerin yan-kesit (cross-section) SEM mikrografı



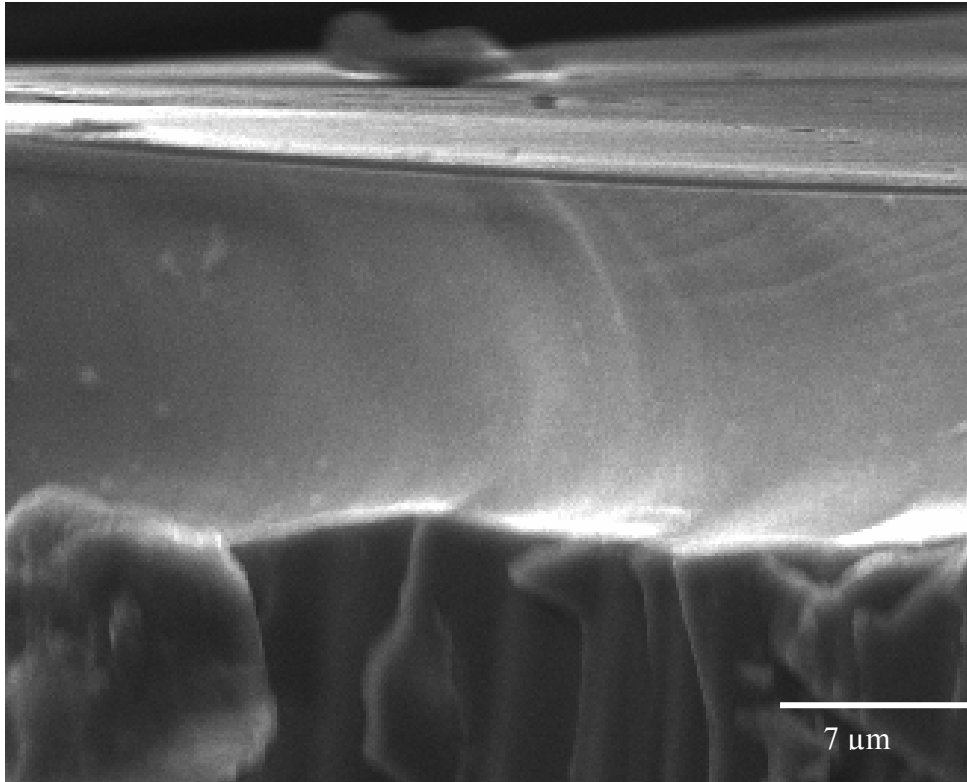
Şekil 4.89. PANI/%20SiO₂ kompozit filmlerin yan-kesit (cross-section) SEM mikrografı



Şekil 4.90. PANI/%20SiO₂ kompozit filmlerin yan-kesit (cross-section) SEM mikrografı



Şekil 4.91. PANI/%30SiO₂ kompozit filmlerin yan-kesit (cross-section) SEM mikrografı



Şekil 4.92. PANI/%30SiO₂ kompozit filmlerin yan-kesit (cross-section) SEM mikrografı

5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Polianilin/SiO₂ kompozit maddesinin hazırlanmasında kullanılacak olan SiO₂ partiküllerinin fiziksel özellikleri incelenmiştir. SiO₂ partikülleri üzerine asit ve bazların adsorpsiyonu yapılarak Freundlich ve Langmuir izotermi araştırılmıştır.

Bu araştırmada asit ve bazların silisyum dioksit partikülleri yüzeyindeki fiziksel etkileşimlerini incelemek için adsorpsiyonları değişik sıcaklıklarda çalışılarak termodinamik parametreler değerlendirilmiştir. Adsorpsiyon sonuçlarına göre silisyum dioksit partikülleri yüzeyinin bazlara karşı daha istekli bir etkileşime sahip oldukları ve en fazla madde adsorpsiyonunun sodyum hidroksit ile olduğu bulunmuştur. Bu çalışmada ayrıca kendiliğinden iletken olan polimer PANI'nin sentezini, optimize olmuş proses koşullarını kullanarak polianilin/silisyum dioksit partikülleri (PANI/SiO₂) kompozitleri hazırlanmıştır. PANI/SiO₂ kompozitleri *in-situ* polimerizasyon ve *ex-situ* çözelti karışımı yöntemleriyle üretilmiştir. Polianilin/silisyum dioksit kompozit filmleri damlatma ve spin coating metodlarıyla üretilmiştir. Kompozit filmlerin elektriksel iletkenliği saf polianilin elektriksel iletkenliğine göre daha fazla olduğu gözlenmiştir. Ayrıca kompozit filmler daha iyi mekanik özelliklere sahip olacakları beklenmektedir. Saf PANI ve PANI/SiO₂ kompozitlerinin karakterizasyonu UV-Vis, FT-IR ve FL gibi metotları da içeren spektroskopik yöntemlerle ayrıca incelenmiştir. UV-Vis ve Infrared gibi spektroskopik yöntemlerle yapılan çalışmalar SiO₂ lerin polimer zinciri boyunca yeralan serbest N-H bağı ve quinoid birimlerini etkilediğini ve SiO₂ ve PANI'nin quinoidal kısmı arasında güçlü etkileşimlerin (doping etkisi) olduğunu göstermiştir. SiO₂ partikülleri eklenmesiyle SiO₂'lerin klor iyonlarıyla yarışmada olduğu PANI/SiO₂ kompozitlerinin iletkenliklerindeki artış kısmen SiO₂'lerin doyurma (doping) veya safsızlık etkisiyle olabilir. SEM ölçümleri, SiO₂'lerin kompozit film içinde homojen olarak dağıldığını (dispers) ve iyi izole olduklarını göstermiştir. Ayrıca sentezlenen saf ve kompozit maddelerin fotoluminesans özellikleri incelenmiştir.

Gelecekte bu filmlerin hem kimyasal hemde fiziksel özelliklerini incelemek için elektriksel ve mekanik özellikleri araştırılabilir. Çalışmada sentezlenen saf PANI ve PANI/SiO₂ kompozitlerinden ince filmler Spin-coating yöntemi ve damlatma yöntemleri kullanılarak üretilmesine devam edilebilir. Saf PANI ve PANI/SiO₂ kompozitlerin X-ray spektrumları bir difraktometre kullanılarak analizleri yapılabilir. Her basamakta olumlu sonuç veren örneklerin morfolojileri bir SEM kullanılarak incelenebilir.

PANI/SiO₂ kompozit maddesi kullanılarak organik ışık emisyon diyot (LED) ve güneş pili (GP) hazırlanması ve cihazların dizaynı konusunda gerekli araştırmalara devam edilebilir. Bu tür bir cihazın şematik diyagramı için ITO tabakası üzerine Transparent altlık olarak kullanılacak olan ITO filmler üzerine pürüzlüğü minimuma indirmek ve daha saydam bir tabaka oluşturmak için polietilendioksitofen–polistiren sülfonat (PEDOT:PSS) kaplanarak ince filmler Spin-coating yöntemi ve damlatma yöntemleri kullanılarak üretilir. Bunun üzerine ise aktif tabaka olarak saf PANI ve PANI/SiO₂ filmleri damlatma yöntemi veya spin coating yöntemi kullanılarak hazırlanabilir. Aktif tabaka üzerine en son anot olarak alüminyum (Al) tabakası kaplanması gereklidir. Yapılan filmlerin direnci ve iletkenliği Dört-nokta (Four-point probe) iletkenlik cihazı kullanılarak ölçülebilir ve filmlerin yüzeyi Al ile kaplama işlemi tamamlandıktan sonra I-V karakteristik ölçümü için çalışmalara devam edilebilir.

KAYNAKLAR

- ADAMS P.N., MONKMAN A.P. 1997. Characterization of high molecular weight polyaniline synthesized at -40 degrees C using a 0.25:1 mole ratio of persulfate oxidant to aniline, *Synthetic Metals*, 87: 165-69.
- AGARWALL, B.D., BROUTMAN L.J. 1980. *Analysis and Performance of Fiber* JOHN WILEY SONS, New York, 335s
- AJAYAN, P.M., ZHOU Q.Z. 2001. Applications of Carbon Nanotubes, *Carbon Nanotubes Topics in Applied Physics*, 80: 391-425.
- ANGELOPOULOS, M., ERMER S.P., MANOHAR S.K., MACDIARMID A.G., EPSTEIN A.J. 1988 Pseudo-Protonic Acid Doping of Polyaniline, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 160: 223.
- ANGELOPOULOS, M., RAY A., MACDIARMID A.G., EPSTEIN A.J. 1987. Polyaniline - Processability from Aqueous-Solutions and Effect of Water-Vapor on Conductivity, *Synthetic Metals*, 21: 21-30.
- AKPINAR, D. 1998. Endüstriyel atık sulardaki fenol ve ağır metal iyon karışımlarının adsorpsiyon/biyosorpsiyonunun karşılaştırılmalı incelenmesi, Yüksek Mühendislik Tezi, Hacettepe Üniversitesi, Ankara.
- ALTUNOK, S. 1994. Atık Sulardan Fenolün Adsorpsiyon Yöntemi İle Giderilmesi, Yüksek Mühendislik Tezi, Atatürk Üniversitesi, Erzurum.
- ANTOS, F.S.C., VIERIA, E.F.S., CESTARI, A.R. 2002. *J. Colloid Interface Sci.*, 253:243.
- BANAT, F., A., AL-BASHIR, B., AL-ASHEH, S., HAYAJNEH, O. 2000. Adsorption of Phenol by Bentonite, *Elsevier Science Ltd.*, 107: 391-398, Jordan.
- BEADLE, P.M., NICOLAU Y.F., BANKA E., RANNOU P., DJURADO D. 1998. Controlled polymerization of aniline at sub-zero temperatures, *Synthetic Metals*, 95: 29-45.
- BEŞERGİL, B. 2003. *Polimer Kimyası*, Gazi Kitabevi, Ankara.
- BREDAS, J.L., SILBEY R. 1991. *Conjugated Polymers*, Kluwer Academic Publishers, The Netherlands.
- BREDAS, J.L., HEEGER A.J. 1990. Theoretical Investigation of Gas-Phase Torsion Potentials Along Conjugated Polymer Backbones-Polyacetylene, Polydiacetylene, and Polythiophene, *Macromolecules*, 23: 1150-56.
- CAO, Y., ANDREATTA A., HEEGER A.J., SMITH P. 1989. Influence of Chemical Polymerization Conditions on the Properties of Polyaniline, *Polymer*, 30: 2305-11.

- CARTER, F.L. 1982 and 1987 Ed. Molecular Electronic Devices, Vol:I and II, Marcel Dekker, Inc., New York.
- CHIANG, C.K., DRUY, M.A., GAU S.C., HEEGER, A.J., LOUIS, E.J., MACDIARMID, A.G., PARK, Y.W., SHIRAKAWA, H. 1978. Synthesis of Highly Conducting Films of Derivatives of Polyacetylene, (CH)_x, J. Am. Chem. Soc.100(3): 1013-15.
- CHIANG, C.K., FINCHER, J., Park Y.W., HEEGER, A.J., SHIRAKAWA, H., LOUIS, E.J., GAU S.C., MACDIARMID, A.G. 1977. Electrical-Conductivity in Doped Polyacetylene, Phys. Rev. Lett., 39(17): 1098-1101.
- CHIANG, J.C., MACDIARMID, A.G. 1986.Polyaniline-Protonic Acid Doping of the Emeraldine Form to the Metallic Regime, Synthetic Metals, 13: 193-205.
- CHOY, K.K.H., MCKAY, G., PORTER, J.F. 1999. Sorption of acid dyes from effluents using activated carbon, Resour. Conserv. Recy., 27: 57-71.
- CLOUGH. S., TRIPATHY S., SUN, X-F., ORCHARD, B., WNEK, G. 1988. A Comment on Random Versus Non-Random Defect Placement in Polyacetylene, Makromol. Chem Rapid Commun., 9: 535-8.
- COCHET, M., MASER, W.K., BENITO, A.M., CALLEJAS, M.A., MARTINEZ, M.T., BENOIT, J.M., SCHREIBER J., CHAUVET, O. 2001. Synthesis of a New Polyaniline/Nanotube Composite: "In-Situ" Polymerisation and Charge Transfer Through Site-Selective Interaction, Chem. Commun., 16: 1450-1451.
- COLEMAN, J.N., CURRAN, S., DALTON, A.B., DAVEY, A.P., MCCARTHY, B., BLAU, W., BARKLIE, R.C. 1999. Physical Doping of a Conjugated Polymer with Carbon Nanotubes, Synthetic Metals, 102: 1174-1175.
- COOPER, C.A., YOUNG, R.J., HALSALL, M. 2001. Investigation into the Deformation of Carbon Nanotubes and their Composites Through the Use of Raman Spectroscopy, Composites:Part A, 32: 401-411.
- CROMACK, K.R., JOZEFOWICZ, M.E., GINDER, J.M., EPSTEIN, A.J., MCCALL, R.P., DU, G., LENG, J.M., KIM K., Li, C., WANG, Z.H., DRUY, M.A., GLATKOWSKI, P.J. SCHERR E., MACDIARMID A.G. 1991. Thermal Process for Orientation of Polyaniline Films, Macromolecules, 28: 4157-4161.
- CRONE, B.K., DODABALAPUR A., SARPESHKAR R., GELPERIN A., KATZ H.E., BAO Z. 2002. Organic Oscillator and Adaptive Amplifier Circuits for Chemical Vapor Sensing, J.Appl.Phys., 91(12): 10140-10146.
- DIAZ, A.F., LOGAN, J.A. 1980. Electroactive Polyaniline Films, J. Electroanal. Chem., 111: 111-4.
- DULTSEV, F.N. 2005. Thin Solid Films, 478: 91-95.

- ERDEM, E., ÇÖLGEÇEN, G., DONAT, R. 2005. The removal of textile dyes by diatomite earth. *Journal of Colloid and Interface Science*, 282: 314-319.
- ERDİK, E., SARIKAYA, Y. 1984. Temel Üniversite Kimyası, Cilt 1, Hacettepe Taş Kitapçılık. Ltd. Şti. Ankara.
- ENOMOTO T., ALLEN, D.P. 1987. Bridgestone News Release, Addresses of T. Enomoto: International Public Relations, Bridgestone Corporation, 1-10-1, Kyobashi, Chuo-ku, Tokyo 104, Japan, Sept 9.
- FREUNDLICH, H.M.F. 1909. *Kappilarchemie*, Leipzig.
- FURUKAWA, Y., UEDA, F., HYODO, Y., HARADA, I., NAKAJIMA, T., KAWAGOE, T. 1988. *Macromolecules*, 21: 1297-1305.
- GENIES, E.M., BOYLE, A., LAPKOESKI, M., TSINTAVIS, C. 1990. Polyaniline-A Historical Survey, *Synth. Met.*, 36: 139-82.
- GENIES, E.M., SYED, A.A. TSINTAVIS, C., 1985. Electrochemical Study of Polyaniline in Aqueous and Organic Medium - Redox and Kinetic-Properties, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 121: 181-6.
- GILBERT, A., BAGOTT, J., 1991. *Essentials of Molecular Photochemistry*; CRC Press Boca Raton Inc., Florida.
- GREEN, A.G., WOODHEAD, A.E., 1910. Aniline-Black and Allied Compounds. Part I, *J. Chem. Soc., Trans.*, 97: 2388-2403.
- GREEN, A.G., WOODHEAD, A.E. 1912. Aniline-black and Allied compounds. Part II, *J. Chem. Soc., Trans.* 101: 1117-9.
- GREEN, A.G., WOODHEAD, A.E. 1912. Anilinschwarz und seine Zwischenkörper. II, *Chem. Ber.*, 45: 1955-58.
- GUILBAULT, G.G. 1990. Ed. *Practical Fluorescence*, Marcel Dekker: New York
- GÜRSER, A., BAYRAKÇEKEN, S., GÜLABOĞLU, M. Ş. 1992. Adsorption of o-cresol from aqueous solution on coal, *Colloids and Surfaces*, 64: 7-13.
- HANSEN, R.S., and CRAIG, R.P. 1954. The Adsorption of Aliphatic Alcohols from Aqueous Solutions by Non- Porous Carbons, *J. Phys. Chem.* 58: 211.
- HEEGER, A.J., ORENSTEIN, J., ULRICH, D.R. 1988. Eds. *Nonlinear Optical Properties of Polymers*. Materials Research Society Symposium Proceedings, Vol:109: Materials Research Society, Pittsburgh.
- HEEGER, A.J., KIVELSON, S., SCHRIEFFER J.R., SU W.P. 1988. Solitons in Conducting Polymers, *Rev. Mod. Phys.*, 60: 781-850.

- HOPKINS, A.R., RASMUSSEN, P.G., BASHEER, R.A. 1996. Characterization of Solution and Solid State Properties of Undoped and Doped Polyanilines Processed from Hexafluoro-2-propanol, *Macromolecules*, 29: 7838-46.
- HOPPE, H., ARNOLD N., MEISSNER D., SARICIFTCI N.S. 2004. Modeling of Optical Absorption in Conjugated Polymer/Fullerene Bulk-Heterojunction Plastic Solar Cells, *Thin Solid Films*, 451–452: 589–592.
- HUANG, W.S., HUMPHREY, B.D., MACDIARMID, A.G. 1986. Polyaniline, a Novel Conducting Polymer-Morphology and Chemistry of its Oxidation and Reduction in Aqueous-Electrolytes, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, 82: 2385-2400.
- INGANAS, O., SALANECK, W.R., OSTERHOLM, J.-E., LAASKO J. 1988. Thermochromic and Solvatochromic Effects in Poly(3-Hexylthiophene), *Synth. Met.*, 22: 395-406.
- JIA, Z., WANG, Z., XU, C., LANG J. 1999. Study on Poly (methyl methacrylate)/Carbon Nanotube Composites, *Materials Science and Engineering*, A271: 395-400.
- KANATZIDIS, M.G. 1990. Conductive Polymers, *Chemical and Engineering News*, 68(49): 36-54.
- KARMAKER, A., PRASAD, A. 2000. Effect on design parameters on the flexural properties of fiber reinforced composites. *Journal of Materials Science Letters* 19: 663-665.
- LINQVIST, A. 2003. *Composite Materials in Naval Applications* Naval Forces; 2; Career and Technical Edition.
- LU, F.-L., WUDL, F., NOWAK, M., HEEGER, A.J. 1986. Phenyl-Capped Octaaniline (COA)-An Excellent Model for Polyaniline, *J. Am. Chem. Soc.*, 108, 8311-13.
- MACDIARMID, A.G., CHIANG, J.C., HALPERN, M., HUANG, W.S., MU, S.L., SOMASIRI, N.L., WU, W., YANİGER, S.I. 1985. Polyaniline-Interconversion of Metallic and Insulating Forms, *Mol. Cryst. Liq. Crys.*, 121: 173-80.
- MACDIARMID A.G., EPSTEIN A.J. 1989. Polyanilines: A Novel Class of Conducting Polymers, *Faraday Discuss. Chem. Soc.*, 88: 317-32.
- MACDIARMID, A.G., CHIANG, J.-C., HALPERN, M., HUANG, W.-S., KRAWCZYK, J.R., MAMMONE, R.J., MU S.L., SOMARISI, N.L.D., WU, W. 1984. Aqueous Chemistry and Electrochemistry of Polyacetylene and Polyaniline: Application to Rechargeable Batteries, *Polym. Prepr.*, 25(2): 248-49.
- MACINNES, D., DRUY, M.A., NIGREY, P.J., NAIRNS, D.P., MACDIARMID, A.G., HEEGER, A.J. 1981. Organic batteries: reversible n- and p- type electrochemical doping of polyacetylene, (CH)_x, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 317-19.

- MAHIEUX, C.A. 2001. Cost effective manufacturing process thermoplastic matrix composites for the traditional industry: the example of a carbon- fiber reinforced thermoplastic flywheel. *Composite Structures* 52: 517-521.
- MALLICK, P.K. 1988. *Fiber Reinforced Composites*. Marcel Dekker, INC., New York and Basel, 469 s.
- MAZUMDAR, S.K. 2002. *Composites Manufacturing: Material, Product and Process Engineering*. CRC Pres, Boca Raton London New York Washington, D.C.
- MESSIER, J., KAJZAR, F., PRASAD, P.N., ULRICH, D.R. 1989. Eds. *Nonlinear Optical Effects in Organic Polymers*. NATO ASI Series. Series E. Applied Sciences, Vol:162, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, The Netherlands.
- MUSA I., BAXENDALE M., AMARATUNGA G.A.J., ECCLESTON W. 1999. Properties of Regioregular Poly(3-Octylthiophene)/Multi-Wall Carbon Nanotube Composites, *Synthetic Metals*, 102: 1250-1250.
- NEOH K.G., KANG E.T., TAN K.L. 1992. Spectroscopic Studies of Protonation, Oxidation and Light Irradiation of Polyaniline Solutions, *Polymer*, 33(11): 2292-98.
- NIGREY, P.J., MACDIARMID, A.G., HEEGER, A.J. 1979. Electrochemistry of polyacetylene, (CH)_x: electrochemical doping of (CH)_x films to the metallic state, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 594-95.
- OCHOLA, R.O., MARCUS, K., NURICK, G.N., FRANZ, T. 2004. Mechanical behaviour of glass and carbon fibre reinforced composites at varying strain rates. *Composite Structures*, 63: 455-467.
- OHSAKA, T., OHNUKI, Y., OYAMA, N., KATAGIRI, G., KAMISAKO, K. 1984. IR Absorption Spectroscopic Identification of Electroactive and Electroinactive Polyaniline Films Prepared by the Electrochemical Polymerization of Aniline, *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*, 161: 399-405.
- (a) OSAHENI, J.A., JENEKHE, S.A. 1995. Electroactive and Photoactive Rod-Coil Copolymers-Design, Synthesis, and Supramolecular Regulation of Photophysical Properties, *J Am Chem Soc*, 117(7), 7389-98, (b) JENEKHE S.A., OSAHENI J.A. 1994. Enhancement of Luminescence in Polymer Nanocomposites, *Chem Mater*, 6: 1906-09.
- PATIL, A.O., HEEGER, A.J., WUDL, F. 1988. Optical-Properties of Conducting Polymers, *Chem. Rev*, 88: 183- 200.
- PREMAMOY, G., SAMIR, K.S., AMIT, C. 1999. Characterization of Poly(Vinyl Pyrrolidone) Modified Polyaniline Prepared in Stable Aqueous Medium, *European Polymer Journal*, 35: 699-710.

- PRASAD, P.N., ULRICH, D.R. 1987. Eds. Nonlinear Optical and Electroactive Polymers, Plenum Press, New York.
- ROSATO, V.R. 1997. Designing With Reinforced Composites. Carl Hanser Verlag, New York.
- RUGHOOPUTH, S.D.D.V., HOTTA, S., HEEGER, A.J., WUDLE, F. 1987. Chromism of Soluble Polythienylenes, J. Polym. Sci. Polym. Phys., 25: 1071-78.
- SAÇAK, M. 2002. Polimer Kimyası, Gazi Kitabevi, Ankara.
- SANTOS, D., BREDAS, J.L. 1989. Elementary excitations in poly-p-phenylene imine, the oxidized form of polyaniline, Synth. Met., 29: 321-327.
- SCHAEFER-SIEBERT, D., ROTH, S., BUDROWSKI, C., KUZMANY, H. 1987. Influence of the Conjugation Length of Polyacetylene Chains on the DC Conductivity, Synth. Met., 21: 285-91.
- SHIRAKAWA, H., LOUIS, E.J., MACDIARMID, A.G., CHIANG, C.K., HEEGER, A.J. 1977. Synthesis of electrically conducting organic polymers: halogen derivatives of polyacetylene, (CH)_x, J. Chem. Soc. Commun., 51: 578-580.
- SHIRAKAWA, H., IKEDA, S. 1974. Cyclotrimerization of Acetylene by Tris(Acetylacetonato)titanium(III)-Diethylaluminum Chloride System, Journal of Polymer Science Part A-Polymer Chemistry, 12: 929-37.
- SKOTHEIM, T.A., ELSENBAUMER, R.L., REYNOLDS, J.R. 1997. Handbook of Conducting Polymers, 2nd Edition, Marcel Dekker, Inc., New York, pp:467.
- SMITS F.M. 1958. The Bell System Technical Journal, Shorthill, New Jersey, May, 711-18.
- SUN, Y., WILSON, S.R., SCHUSTER, D.I. 2001. High dissolution and strong light emission of carbon nanotubes in aromatic amine solvents, J. Am. Chem. Soc., 123: 5348-49.
- TERMONIA, Y., SMITH, P., ZACHARIDES, A.E. 1988. Porter R.S., The Path to High Modulus Polymers with Stiff and Flexible Chains, Marcel Dekker, New York.
- TOLBERT, L.M., Ogle, M.E. 1990. How Far Can a Carbanion Delocalize - C-13 NMR-Studies on Soliton Model Compounds, J. Am. Chem. Soc., 112(26): 9519-27.
- ULCAY, Y. 1991. Lif Takviyeli Kompozit Malzemeler. U.Ü.F.B.E. Ders Notları, Bursa.
- YANG, X.Q., TANNER, D.B., ARBUCKLE, G., MACDIARMID, A.G., EPSTEIN A.J. 1987. Optical-Properties of Segmented Polyacetylene, Synth. Met., 17: 277-82.

- YOSHINO, K., PARK, D.H., PARK, B.K., ONODA, M., SUGIMOTO, R. 1988. Large Change of Electrical-Conductivity and Absorption-Spectrum of Poly(3-Alkylthiophene) at the Solid-Liquid Phase-Transition, Jap. Journ. Appl. Phys. Part 2-Letters, 27(9): L1612-15.
- ZENGİN, H., ZHOU, W., JIN, J., CZERW, R., SMITH, D.W. Jr., ECHEGOYEN, L., CARROL, D.L., FOULGER, S.H., BALLATO, J. 2002. "Carbon Nanotube Doped Polyaniline". Advanced Materials, 14 (20): 1480.
- ZUO, F., EPSTEIN, A.J., YANG, X.Q., TANNER, D.B., ARBUCKLE, G., MACDIARMID, A.G. 1987. Transport and Magnetic Studies of Segmented Polyacetylene, Synth. Met., 17: 433-38.
- WANG, Z.H., LI, C., SCHERR, E.M., MACDIARMID, A.G., EPSTEIN, A.J. 1991. 3 Dimensionality of Metallic States in Conducting Polymers - Polyaniline, Phys. Rev. Lett., 55: 1745- 1748.
- WANG, Z.H., JAVADI, H.H.S., RAY, A., MACDIARMID, A.G., EPSTEIN, A.J. 1990. Electron Localization in Polyaniline Derivatives, Phys. Rev. B, 42: 5411- 5413.
- WILLSTATER, R., DOROGI, S. 1909. Mitteilungen Über Anilinschwarz. II, III Chem. Ber., 42, 2147-68 and 4118-35.
- WILLSTATER, R., CRAMER, J. 1911. Über Anilinschwarz. IV, V, Chem. Ber., 43: 2976- 88, (1910) and 44: 2162-71.
- WOO, H.S., CZERW, R., WEBSTER, S., CARROLL, D.L., PARK, J.W., LEE, J.H. 2001. Organic Light Emitting Diodes Fabricated with Single Wall Carbon Nanotubes Dispersed in a Hole Conducting Buffer: The Role of Carbon Nanotubes in a Hole Conducting Polymer, Synthetic Metals, 116: 369-372.
- WU, F., TSENG, R., JUANG, R. 1999, Pore Structure and Adsorption Performance of the Activated Corbans Prepared from Plum Kernels, Elsevier Science B.V., B 69: 287-302.
- WUDL, F., ANGUS, Jr. R.O., LU F.-L., ALLEMAND, P.M., VACHOND, J., NOWAK, M., LIU, Z.X., HEEGER, A.J. 1987. Poly(Para-Phenyleneamineimine)-Synthesis and Comparison To Polyaniline, J. Am. Chem. Soc., 109: 3677- 3684.
- QUILLARD S., LOUARN G., LEFRANT S., MACDIARMID A.G. 1994. Vibrational Analysis of Polyaniline-A Comparative Study of Leucoemeraldine, Emeraldine, and Pernigraniline Bases, Physical Review B, 50(17): 12496-508.

ÖZGEÇMİŞ

Belgin Erkan, 1977 yılında Ceyhan’da doğdu. İlk ve orta öğrenimini Şanlıurfa’da tamamladı. Çukurova Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü’nden 1999 yılında mezun oldu. 2006 yılında Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalında yüksek lisans eğitimine başladı, aynı zamanda Gaziantep Aktoprak İlköğretim Okulu’nda öğretmenlik yapmaktadır.