



**PANI-rGO-TiO₂ ve PANI-rGO-ZnO
KOMPOZİTLERİNİN SENTEZİ,
KARAKTERİZASYONU, TERMAL VE
FOTOKATALİTİK ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**

Hatice ÖRNEK

**Yüksek Lisans Tezi
Metalurji ve Malzeme Ana Bilim Dalı
Prof. Dr. Derya TEKİN
2023**

(Her hakkı saklıdır.)

T.C.
ATATÜRK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
METALURJİ VE MALZEME MÜHENDİSLİĞİ ANA BİLİM DALI

**PANI-rGO-TiO₂ ve PANI-rGO-ZnO KOMPOZİTLERİNİN SENTEZİ,
KARAKTERİZASYONU, TERMAL VE FOTOKATALİTİK ÖZELLİKLERİNİN
İNCELENMESİ**

(Investigation of the Synthesis, Characterization, Thermal and Photocatalytic Properties of
PANI-rGO-TiO₂ and PANI-rGO-ZnO Composites)

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Hatice ÖRNEK

Danışman: Prof. Dr. Derya TEKİN

Erzurum
Aralık, 2023



FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

Graduate School of Natural and
Applied Sciences

T.C.
ATATÜRK ÜNİVERSİTESİ
Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürlüğü
TEZ KABUL VE ONAY TUTANAĞI

**PANI-rGO-TiO₂ ve PANI-rGO-ZnO KOMPOZİTLERİNİN SENTEZİ,
KARAKTERİZASYONU, TERMAL VE FOTOKATALİTİK ÖZELLİKLERİNİN
İNCELENMESİ**

Prof. Dr. Derya TEKİN danışmanlığında, Hatice ÖRNEK tarafından hazırlanan bu çalışma, 30/11/2023 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Metalurji ve Malzeme Anabilim Dalı Malzeme Bilim Dalı'nda Yüksek Lisans tezi olarak **oybirliği / oy çokluğu (X/...)** ile kabul edilmiştir.

Jüri Başkanı:	Doç. Dr. Hikmet ÇİÇEK <i>Erzurum Teknik Üniversitesi</i>	Aslı Islak İmzalıdır
Danışman:	Prof. Dr. Derya TEKİN <i>Atatürk Üniversitesi</i>	Aslı Islak İmzalıdır
Jüri Üyesi:	Dr. Öğr. Üyesi Mustafa Engin KOCADAĞISTAN <i>Atatürk Üniversitesi</i>	Aslı Islak İmzalıdır

Enstitü Yönetim
Kurulunun .../.../.... tarih
ve sayılı kararı.

Bu tezin Atatürk Üniversitesi Lisansüstü Eğitim ve Öğretim Yönetmeliği'nin ilgili maddelerinde belirtilen şartları yerine getirdiğini onaylarım.

Prof.Dr. Saltuk Buğrahan CEYHUN

Enstitü Müdürü

Aslı Islak İmzalıdır



FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
Graduate School of Natural and
Applied Sciences

T.C.
ATATÜRK ÜNİVERSİTESİ REKTÖRLÜĞÜ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ MÜDÜRLÜĞÜ

ETİK BİLDİRİM VE İNTİHAL BEYAN FORMU

Yüksek Lisans Tezi olarak *Prof. Dr. Derya TEKİN* danışmanlığında sunulan “PANI-rGO-TiO₂ ve PANI-rGO-ZnO kompozitlerinin sentezi, karakterizasyonu, termal ve fotokatalitik özelliklerinin incelenmesi” başlıklı çalışmanın tarafımızdan bilimsel etik ilkelere uyularak yazıldığını, yararlanılan eserlerin kaynakçada gösterildiğini, Fen Bilimleri Enstitüsü tarafından belirlenmiş olan Turnitin Programı benzerlik oranlarının aşılmadığını ve aşağıdaki oranlarda olduğunu beyan ederiz.

Tez Bölümleri	Tezin Benzerlik Oranı (%)	Maksimum Oran (%)
Giriş	%5	30
Kuramsal Temeller	%27	30
Materyal ve Metot	%33	35
Araştırma Bulguları ve Tartışma	%16	20
Sonuçlar ve Öneriler	%5	20
Tezin Geneli	%24	25

Not: Yedi kelimeye kadar benzerlikler ile Başlık, Kaynakça, İçindekiler, Teşekkür, Dizin ve Ekler kısımları tarama dışı bırakılabilir. Yukarıdaki azami benzerlik oranları yanında tek bir kaynaktan olan benzerlik oranlarının %5'den büyük olmaması gerekir.

Sunulan bilgilerin doğru olduğunu, aksi halde doğacak hukuki sorumlulukları kabul ettiğimizi beyan ederiz.

Tez Yazarı (Öğrenci)	Tez Danışmanı
Hatice ÖRNEK	Prof. Dr. Derya TEKİN
5.12.2023	5.12.2023
Aslı Islak İmzalıdır	Aslı Islak İmzalıdır

* Tez ile ilgili YÖKTEZ’de yayınlamasına ilişkin bir engelleme var ise aşağıdaki alanı doldurunuz.

☐ Tezle ilgili patent başvurusu yapılması / patent alma sürecinin devam etmesi sebebiyle Enstitü Yönetim Kurulunun/....../.... tarih ve sayılı kararı ile teze erişim 2 (iki) yıl süreyle engellenmiştir.

☐ Enstitü Yönetim Kurulunun/....../.... tarih ve sayılı kararı ile teze erişim 6 (altı) ay süreyle engellenmiştir.

Not: Bu form, Tezin son şekline uygun olarak bilgisayar ortamında doldurulmalı, çıktısı imzalanıp Tezin sonuna eklenmelidir.

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans tezi olarak sunduğum bu çalışmayı, değerli bilgi ve katkıları ile yöneten, tezimin her aşamasında yardımlarını esirgemeyen hocam Sayın Pof. Dr. Derya TEKİN'e en derin saygı ve şükranlarımı sunarım.

Değerli hocalarım Sayın Prof. Dr. Taner TEKİN'e, Sayın Doç. Dr. Hakan KIZILTAŞ'a, Sayın Doktora Öğrencisi Derya BİRHAN'a yardımlarından dolayı teşekkürlerimi sunarım. Metalurji ve Malzeme Mühendisliği ve Kimya Mühendisliği laboratuvar imkânlarını sunan hocalarımıza sonsuz teşekkür ediyorum.

Her zaman yanımda olan ve beni bugünlere getiren aileme sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Hatice ÖRNEK

ÖZET

YÜKSEK LİSANS TEZİ

PANI-rGO-TiO₂ VE PANI-rGO-ZnO KOMPOZİTLERİNİN SENTEZİ, KARAKTERİZASYONU, TERMAL VE FOTOKATALİTİK ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

Hatice ÖRNEK

Danışman: Prof. Dr. Derya TEKİN

Amaç: Nano-yapılı TiO₂'nin UV ışık altında aktif rol oynadığı bilinmektedir. Anataz (bant aralığı enerjisi 3,2 eV, 388 nm dalga boyuna karşılık gelir) fazına sahip TiO₂ fotokatalizörü atık suyu gidermek, havayı arıtmak ve antibakteriyel olarak kullanılmaktadır. Yarıiletken TiO₂ geçiş metal oksiti, ekonomik olması, toksik olmaması ve kimyasal ve termal olarak dirençli olması nedeniyle fotokatalitik aktiviteler için araştırılmaktadır. Heterojen yapılı iletken polimerler, organik/inorganik yapıya sahip kompozit yapıları için son birkaç yılda araştırmacıların dikkatini çekmektedir. ZnO'nin fotokatalitik uygulamalar için endüstriyel uygulamalarını UV bölgede geniş bant boşluk enerjisi (3.37 eV) ve ışık absorpsiyon kabiliyetini azaltan geniş eksiton bağlanma enerjisi (60 meV) ile düşük fotokatalitik verimliliğe neden olan fotojenere yük taşıyıcıların rekombinasyonunu sağlamaktadır. UV ışık ışıması altında fotostabilitesinde ve geri dönüşüm sürecinde yüksek miktarda azalmasıyla fotokorozyon, fotokatalizör olarak uygulamasını sınırlar. Karbon esaslı malzemelerin ZnO ile hibritlenmesi sonucunda fotokatalitik aktiviteyi saf ZnO'ye kıyasla daha iyi sonuçlar elde edilmiştir. Son yıllarda kullanılan bir iletken polimer türü olan polianilin (PANI), elektrik iletkenliğinin yüksek olması, düşük maliyeti ve sentezinin kolay olması nedeniyle tercih edilmektedir. Hazırlanan kompozit malzemeler elektrokimyasal ölçümler ve fotokatalitik aktivitede kullanılmaktadır. Bu çalışmada, geniş bant aralığına sahip TiO₂ ve ZnO yarıiletkenleri iletken bir polimer türü olan polianilin (PANI) ve redüklenmiş grafen oksit (rGO) ile destekleyerek fotokatalitik aktivitenin artırılması amaçlanmaktadır.

Yöntem: TiO₂ ve ZnO nanopartikülleri sol-jel yöntemi ile sentezlenirken, kompozit yapılar kimyasal oksidasyon yöntemi kullanılarak sentezlenmiştir. Hazırlanan kompozit malzemeler SEM, XRD ve FTIR ile karakterize edildi. Termal analiz için Termal Gravimetrik Analiz (TGA-DSC) cihazı kullanıldı. Kompozit malzemelerin fotokatalitik aktivitesi Rhodamine B boyar maddesi üzerinde 120 dakikalık süre içerisinde UV spektroskopisi kullanılarak belirlendi.

Bulgular: SEM-EDS analizi sonucunda, rGO ve PANI katkılanması ile aglomera olan nanopartiküllerin elektron-boşluk çiftlerinin rekombinasyonunu engellediği bundan dolayı fotokatalitik aktiviteyi artırdığı belirlendi. XRD analizinde, yapılara ait kırınım pikleri gözlemlendi ve her bir yapının JCPDS kartları ile uyum gösterdiği belirlendi. Yapılan FTIR analizleri sonucunda, Ti-O-O, C=N, C=C, N-H, Zn-O, C-O ve O-H bağlarının varlığını kanıtladı. PANI ve rGO katkılı nanopartiküllerin saf nanopartiküllere göre daha iyi fotokatalitik aktivite gösterdiği belirlenmiştir. Bunun nedeni ise, grafen bazlı katkılarının elektron-boşluk çiftlerinin rekombinasyonunu azaltarak yüzeyde daha aktif alanların oluşmasıdır.

Sonuçlar: Geniş bant aralığına sahip yarıiletkenler katkılандığında aglomerasyonun azaldığı ve fotokatalitik aktivitenin arttığı belirlendi.

Anahtar Kelimeler: TiO₂, ZnO, Polianilin, Rhodamine B, Redüklenmiş grafen oksit, Kompozit

Aralık 2023, 105 sayfa

ABSTRACT

MASTER'S THESIS

INVESTIGATION OF THE SYNTHESIS, CHARACTERIZATION, THERMAL AND PHOTOCATALYTIC PROPERTIES OF PANI-rGO-TiO₂ AND PANI-rGO-ZnO COMPOSITES

Hatice ÖRNEK

Supervisor: Prof. Dr. Derya TEKİN

Purpose: It is known that nanostructured TiO₂ plays an active role under UV light. TiO₂ photocatalyst with anatase phase is used to remove wastewater, purify the air, and as an antibacterial. The semiconductor TiO₂ transition metal oxide is being investigated for photocatalytic activities because it is economical, non-toxic, and chemically and thermally resistant. Heterogeneous conductive polymers have attracted the attention of researchers in the last few years for their composite structures with organic/inorganic structures. Polyaniline (PANI), a type of conductive polymer used in recent years, is preferred due to its high electrical conductivity, low cost, and ease of synthesis. The prepared composite materials are used in electrochemical measurements and photocatalytic activity. This study aims to increase the photocatalytic activity by supporting wide band gap TiO₂ and ZnO semiconductors with polyaniline (PANI), a conductive polymer type, and reduced graphene oxide (rGO).

Method: While TiO₂ and ZnO nanoparticles were synthesized by the sol-gel method, composite structures were synthesized using the chemical oxidation method. The prepared composite materials were characterized by SEM, XRD, and FTIR. Thermal Gravimetric Analysis (TGA DSC) device was used for thermal analysis. The photocatalytic activity of the composite materials was determined using UV spectroscopy on Rhodamine B dyestuff within 120 minutes.

Findings: As a result of SEM-EDS analysis, it was determined that the nanoparticles agglomerated with the doping of rGO and PANI prevented the recombination of electron-hole pairs and therefore increased the photocatalytic activity. In the XRD analysis, diffraction peaks of the structures were observed and it was determined that each structure was compatible with the JCPDS cards. As a result of FTIR analyses, the existence of Ti-O-O, C=N, C=C, N-H, Zn-O, C-O, and O-H bonds was proven. It was determined that PANI and rGO-doped nanoparticles showed better photocatalytic activity than pure nanoparticles. The reason for this is that graphene-based additives reduce the recombination of electron-hole pairs, creating more active areas on the surface.

Results: It was determined that agglomeration decreased and photocatalytic activity increased when wide band gap semiconductors were doped.

Keywords: TiO₂, ZnO, Polyaniline, Rhodamine B, Reduced graphene oxide, Composite

December 2023, 105 Pages

İÇİNDEKİLER

KABUL VE ONAY TUTANAĞI.....	i
ETİK BİLDİRİM VE İNTİHAL BEYAN FORMU	ii
TEŞEKKÜR	iii
ÖZET	iv
ABSTRACT	v
TABLolar DİZİNİ.....	ix
ŞEKİLLER DİZİNİ	x
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	xiii
GİRİŞ.....	1
KURAMSAL TEMELLER.....	6
Nanoteknoloji.....	6
Fotokatalizörler	7
Yarıiletkenler.....	10
TiO ₂ Nanopartikülü.....	11
ZnO Nanopartikülü	14
Yarıiletken Nanopartiküllerin Sentez Yöntemleri	16
Sol-jel yöntemi	17
Karbon Nanokompozitler.....	19
Grafen.....	19
Grafen oksit (GO)	21
Redüklenmiş grafen oksit (rGO).....	22
Karbon Nanokompozitlerin Sentez Yöntemi	23
Grafen Oksit (Go) sentez yöntemi	23
Polimer Malzemeler ve Özellikleri	26
Polimer nanokompozitler	27
İletken polimerler	28
Polianilin (PANI)	30
Polianilin (PANI) sentez yöntemi	31
İnce Film Teknolojisi	33
Sol-Jel Yöntemi.....	35
Daldırma kaplama yöntemi (Dip coating)	35

MATERYAL ve YÖNTEM	37
Grafen Oksitin Sentezlenmesi ve Redüklenmesinde Kullanılan Malzemeler	37
TiO ₂ 'nin sentezinde kullanılan malzemeler	37
PANI-TiO ₂ kompozitinin sentezinde kullanılan malzemeler	37
rGO-TiO ₂ -PANI kompozitinin sentezinde kullanılan malzemeler	37
ZnO Nanopartiküllerinin sentezinde kullanılan malzemeler	37
PANI-ZnO kompozitinin sentezinde kullanılan malzemeler	37
rGO-ZnO-PANI kompozitinin sentezinde kullanılan malzemeler	38
Fotokatalitik aktivitelerin belirlenmesinde kullanılan malzemeler	38
Kompozitlerin Karakterizasyonunda Kullanılan Cihazlar	38
Taramalı elektron mikroskobu (SEM)	38
X-Işını kırınımı (XRD)	39
Fourier dönüşüm kızılötesi spektroskopisi (FT-IR)	40
UV- spektroskopisi	40
TGA- DSC (Thermogravimetric Analyzer)	40
TiO ₂ nanopartiküllerinin sentezi	45
ZnO nanopartiküllerinin sentezi	45
PANI-TiO ₂ kompozitinin sentezi	45
rGO-TiO ₂ -PANI kompozitinin sentezi	45
PANI-ZnO kompozitinin sentezi	46
rGO-ZnO-PANI kompozitinin sentezi	46
Kompozitlerin fotokatalitik aktivitesinin belirlenmesi	46
ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA	48
Kompozitlerin Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) Analizi Sonuçları	48
TiO ₂ Nanopartiküllerinin SEM analizi	48
PANI-TiO ₂ kompozitinin SEM analiz	49
rGO-TiO ₂ -PANI kompozitinin SEM analiz	51
ZnO nanopartiküllerinin SEM analiz	52
PANI-ZnO kompozitinin SEM analizi	54
rGO-ZnO-PANI kompozitinin SEM analizi	55
Kompozitlerin X Işını Kırınım (XRD) Analizi Sonuçları	56
rGO'ya ait XRD diyagramı	57
Polianiline (PANI) ait XRD diyagramı	57
TiO ₂ nanopartiküllerine ait XRD diyagramı	58
PANI-TiO ₂ kompozitine ait XRD diyagramı	59

rGO-PANI-TiO ₂ kompozitine ait XRD diyagramı	59
ZnO kompozitine ait XRD diyagramı	60
PANI-ZnO kompozitine ait XRD diyagramı	61
rGO-PANI-ZnO kompozitine ait XRD diyagramı	61
Kompozitlerin Fourier Transformed İnfrared (FTIR) Analiz Sonuçları	62
TiO ₂ nanopartiküllerinin FTIR analizi	62
PANI-TiO ₂ kompozitinin FTIR analiz	63
rGO-TiO ₂ -PANI kompozitinin FTIR analiz	63
ZnO nanopartiküllerinin FTIR analiz	64
PANI-ZnO kompozitinin FTIR analizi	65
rGO-ZnO-PANI kompozitinin FTIR analizi	65
TGA- DSC (Thermogravimetric Analyzer) Analiz Sonuçları	66
rGO-TiO ₂ -PANI kompozitinin TGA-DSC analizi	66
rGO-ZnO-PANI kompozitinin TGA-DSC analizi	67
İnce filmlerin Fotokatalitik Aktivitelerinin İncelenmesi	68
ZnO ince filminin fotokatalitik aktivitesinin incelenmesi	69
PANI-ZnO ince filminin fotokatalitik aktivitesinin incelenmesi	70
rGO-PANI-ZnO ince filminin fotokatalitik aktivitesinin incelenmesi	71
TiO ₂ ince filminin fotokatalitik aktivitesinin incelenmesi	72
PANI-TiO ₂ ince filminin fotokatalitik aktivitesinin incelenmesi	73
rGO-PANI-TiO ₂ ince filminin fotokatalitik aktivitesinin incelenmesi	74
SONUÇLAR	76
KAYNAKLAR	79
ÖZGEÇMİŞ	89

TABLÖLAR DİZİNİ

Tablo 1. TiO ₂ , PANI-TiO ₂ , rGO-TiO ₂ -PANI Kompozitlerinin Sentez Akış Şeması.....	43
Tablo 2. ZnO, PANI-ZnO, rGO-ZnO-PANI Kompozitlerinin Sentez Akış Şeması	44
Tablo 3. Sentezlenmiş İnce Filmlerin UV Işıma Altında Rhodamine-B Boyar Maddesi Giderimi Deneme Sonuçları.....	69
Tablo 4. Sentezlenen İnce Filmlerin Rhodamine-B Boyar Maddesini Giderme Yüzdeleri	75



ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1. Nanoteknolojinin kullanıldığı alanlar	7
Şekil 2. TiO_2 ve ZnO yarıiletkenlerinin fotokataliz reaksiyonu.....	8
Şekil 3. $\text{pH}=1$ 'de çeşitli yarı iletkenlerin bant pozisyonları	9
Şekil 4. Yarıiletken bant aralıklarının iletken ve yalıtkan maddelerin durumunu	11
Şekil 5. Anataz, Rutil ve Brookit kristal yapısının birim hücresinin gösterimi	12
Şekil 6. Anataz bant enerji diyagramı	14
Şekil 7. ZnO kristal yapısı (a)kübik rocksalt (b)kübik blende (c)hegzagonal wurtzite	15
Şekil 8. Sol-jel yöntemi ile fotokatalitik özelliğe sahip yarı iletken taneciklerinin sentezi	17
Şekil 9. Sol-jel polimerizasyon aşaması.....	19
Şekil 10. Grafit yapısının oksitlenme sonucu grafen yapısına dönüşümü	20
Şekil 11. Grafenin bal peteği yapısının şematik görünümü	20
Şekil 12. Grafen oksit yapısı	21
Şekil 13. Redüklenmiş grafen oksit (rGO) yapısı	22
Şekil 14. Karbon ve türevlerinin şematik gösterimi.....	23
Şekil 15. GO'nun sentezinin şematik akış şeması modifiye Hummers yöntemine dayanmaktadır	25
Şekil 16. Polimerizasyon reaksiyonlarıyla polimerlerin oluşumu.....	26
Şekil 17. Zincir şekillerine göre polimerlerin sınıflandırılması	27
Şekil 18. Polimer nanokompozitlerin oluşumu	28
Şekil 19. Bazı iletken polimerlerin kimyasal yapıları	28
Şekil 20. İletken polimerlerin iletkenliklerinin; Metal, Yarıiletken ve Yalıtkanlarla karşılaştırılması. PA; Poliasetilen PPP: Poliparafenilen, PT: Politiyofen, PPY: Polipirol, PANI: Polianilin	29
Şekil 21. PAN'ın genel yapısı. (X, anilin segmentlerinin sayısı ve Y, polimerizasyon derecesidir (Mac Diarmid <i>et al.</i> 1989)	30
Şekil 22. Polianilinin temel oksidasyon basamağı formları	31
Şekil 23. Kimyasal oksidasyon polimerizasyon yöntemi kullanılarak PAN'ın genel sentez yöntemi	32
Şekil 24. İnce film üretim teknikleri	34
Şekil 25. Daldırma kaplama aşamaları: (a) daldırma; (b) başlatma; (c) biriktirme; (d) drenaj ve (e) buharlaşma.....	36

Şekil 26. SEM cihazı gösterimi.....	39
Şekil 27. XRD cihazı gösterimi.....	39
Şekil 28. FTIR cihazının çalışma prensibi	40
Şekil 29. Kütle'nin (mass) sıcaklıkla azalmasını gösteren bir grafik görülmektedir	41
Şekil 30. Ticari bir DSC cihazı ile elde edilebilecek tipik bir DSC grafiği	42
Şekil 31. Rhodamine B boyar maddesinin bozunma reaksiyonu için deneysel düzenek.....	47
Şekil 32. TiO ₂ nanopartiküllerinin SEM görüntüsü	48
Şekil 33. TiO ₂ nanopartiküllerinin EDS grafiği	49
Şekil 34. PANI-TiO ₂ kompozitinin SEM görüntüsü.....	49
Şekil 35. PANI-TiO ₂ kompozitinin EDS görüntüsü	50
Şekil 36. rGO-PANI-TiO ₂ kompozitinin SEM görüntüsü	51
Şekil 37. rGO-PANI-TiO ₂ kompozitinin EDS görüntüsü.....	51
Şekil 38. ZnO nanopartikülünün SEM görüntüsü	52
Şekil 39. ZnO nanopartikülünün EDS görüntüsü.....	53
Şekil 40. PANI-ZnO kompozitinin SEM görüntüsü	54
Şekil 41. PANI-ZnO kompozitinin EDS görüntüsü.....	54
Şekil 42. rGO-ZnO-PANI kompozitinin SEM görüntüsü.....	55
Şekil 43. rGO-ZnO-PANI kompozitinin EDS analizi.....	56
Şekil 44. rGO'ya ait XRD diyagramı	57
Şekil 45. Polianiline (PANI) ait XRD diyagramı.....	57
Şekil 46. TiO ₂ nanopartiküllerine ait XRD diyagramı	58
Şekil 47. PANI-TiO ₂ kompozitine ait XRD diyagramı.....	59
Şekil 48. rGO-PANI-TiO ₂ kompozitine ait XRD diyagramı	59
Şekil 49. ZnO nanopartiküllerine ait XRD diyagramı	60
Şekil 50. PANI-ZnO kompozitine ait XRD diyagramı	61
Şekil 51. rGO-PANI-ZnO kompozitine ait XRD diyagramı.....	61
Şekil 52. TiO ₂ nanopartiküllerine ait FTIR spektrumu	62
Şekil 53. PANI-TiO ₂ kompozitine ait FTIR spektrumu.....	63
Şekil 54. rGO-TiO ₂ -PANI kompozitine ait FTIR spektrumu	64
Şekil 55. ZnO nanopartiküllerine ait FTIR spektrumu	64
Şekil 56. PANI-ZnO kompozitine ait FTIR spektrumu	65
Şekil 57. rGO-ZnO-PANI kompozitine ait FTIR spektrumu.....	66
Şekil 58. rGO- TiO ₂ -PANI kompozitine ait TGA-DSC grafiği	67
Şekil 59. rGO- TiO ₂ -PANI kompozitine ait TGA-DSC grafiği	68

Şekil 60. ZnO ince filmine ait fotokatalitik Rhodamine-B çözeltisinin konsantrasyona karşı zaman grafiği	70
Şekil 61. PANI-ZnO ince filmine ait fotokatalitik Rhodamine-B çözeltisinin konsantrasyona karşı zaman grafiği	71
Şekil 62. rGO-PANI-ZnO ince filmine ait fotokatalitik Rhodamine B çözeltisinin konsantrasyona karşı zaman grafiği	72
Şekil 63. TiO ₂ ince filmine ait fotokatalitik Rhodamine B çözeltisinin konsantrasyona karşı zaman grafiği	73
Şekil 64. PANI-TiO ₂ ince filmine ait fotokatalitik Rhodamine-B çözeltisinin konsantrasyona karşı zaman grafiği	74
Şekil 65. rGO-PANI-TiO ₂ ince filmine ait fotokatalitik Rhodamine-B çözeltisinin konsantrasyona karşı zaman grafiği	75

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

Simgeler

%	: Yüzde
°C	: Santigrat
cm ⁻¹	: Santimetre
dk	: Dakika
e ⁻	: Elektron
gr	: Gram
h	: Saat
h ⁺	: Boşluk
M	: Molarite
mg	: Miligram
ml	: Mililitre
nm	: Nanometre
θ	: Teta

Kısaltmalar

2D	: İki Boyutlu
CO ₂	: Karbon dioksit
DMF	: Dimetil formaldehit
E _g	: Yasak bant aralığı
FTIR	: Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektrometresi
GO	: Grafen Oksit
H ₂ O	: Su
İB	: İletim bandı
O ²	: Oksijen
rGO	: Redüklenmiş Grafen Oksit
SEM	: Taramalı Elektron Mikroskobu
SnO ₂	: Kalay oksit
SrTiO ₃	: Stronsiyum titanat
TGA-DSC	: Termal Gravimetrik Analiz
TiO ₂	: Titanyum dioksit

UV	: Ultraviyole
VB	: Valans bandı
WO ₃	: Tungsten trioksit
XRD	: X-Işını Difraktometresi
ZnO	: Çinko oksit



GİRİŞ

Son yıllarda, hızlı ve kontrolsüz bir şekilde nüfusun artması ile birlikte; kentleşmenin, tarımsal faaliyetlerin ve teknolojik uygulamaların artması birçok endüstriyel alanda gelişmelere sebep olmuştur. Bu gelişmeler, farklı kirlilikler oluşturması sebebiyle çevre ve insan sağlığını olumsuz yönde etkilemektedir. Özellikle, endüstriyel imalat üretimlerinden oluşabilen atık sular, toksik organik/inorganik bileşikler içermektedir. Örneğin, birçok kimya endüstrilerinin işletilmesi, farklı enerji türlerinin tüketilmesini ve zararlı atıkların (boyarmaddeler, bakteriler, kötü kokular, virüsler gibi organik/inorganik kirlilikler) çevreye bırakılması çevresel sorunlara sebebiyet vermektedir (Suresh *et al.* 2022). Çevresel ve endüstriyel atıkların yapılarında organik/inorganik maddeler ve ağır metaller bulunmaktadır. Bu maddeler kararlı yapıları sebebiyle kanserojen özellik gösterebilmektedir. Sağlığı olumsuz yönde etkilemesi ve çevresel sorunları oluşturması bu sorunların çözülmesi için araştırmacılar tarafından araştırılan konulardan olmuştur. Tekstil, kağıt, kozmetik, ilaç ve gıda endüstrilerinde yüksek miktarlarda boya kullanılmaktadır (Van der Zee and Villaverde 2005). Bu endüstriyel boyalar arasında organik boyalar en önemli ticari boya sınıfındandır (Kalra *et al.* 2011). Organik boyalar, atık suların kirlenmesine ve suda yaşayan canlılar için toksik edici yapıda olmalarından uzaklaştırılması gerekmektedir (Sahunin *et al.* 2006). Oluşan yapılardaki kirliliklerin giderimi genel olarak biyolojik parçalanmaya karşı yüksek bir direnç göstermektedir. Bu sebepten dolayı geleneksel biyolojik prosesler yetersiz kalmaktadır. Endüstriyel kirliliklerin temizlenmesinde ve organik boyalarının giderimi; oksidasyon-ozonlama, adsorpsiyon, koagülasyon ve fotokatalizör giderim gibi fiziksel ve kimyasal yöntemler ile günümüzde yaygın bir şekilde kullanılmıştır (Alinsafi *et al.* 2005). Fakat bu proseslerin bazı dezavantajları vardır. Maliyetin yüksek olması, uygulama zorluğunun olması ve ikincil kirlilik oluşturmamasından dolayı tercih edilmemektedir. Araştırmacılar çevresel ve endüstriyel atıklardaki, ekosisteme zarar veren kirliliklerin uzaklaştırılmasındaki en iyi yöntemin ‘fotokataliz’ olduğu belirlenmiştir (Xiao *et al.* 2019).

Fotokataliz yöntemi, ultraviyole (UV) ışığın aktif hale gelmesi ile kirliliklerin parçalanarak daha zararsız ürünlere (su (H_2O), karbon dioksit (CO_2), mineral tuzlar vb.) dönüşmesi ile oluşmaktadır. Fotokatalizörler, ışığın uygun bir yarıiletken katalizör yüzeyi ile etkileşimi ile oluşmaktadır (González-Casamachin *et al.* 2019). Verimli sonuçlar elde edebilmek için ışık ile yüzey arasındaki etkileşimlerinin iyi olması gerekmektedir (Liqiang *et*

al. 2006). Bu sebeple bu etkileşimi arttırmak için yüksek yüzey alanına sahip bir katalizör kullanılması gerekmektedir (Hernández-Alonso *et al.* 2009). Fotokatalist yarıiletken malzemelerin immobilizasyonu (hareketsizliği) son birkaç yıldır araştırılan konulardan olmuştur. Fotokataliz yönteminde genellikle yarıiletken olan bir fotokimyasal reaksiyonu katı bir yüzeyde katalizlenmesi olarak düşünülür. Fotokatalizler, UV ışığın etkisi altında yüzeyde güçlü bir oksit tabakası oluşturan yarıiletken malzemelerdir. Bu malzemeler, UV ışık altında fotokataliz ışığı emerek enerjinin arttırılmasını sağlar. Enerjinin artması ile fotonlar oluşur. Oluşan foton enerjisi, kimyasal enerjiye dönüşür ve yüksek oksidasyon gücüyle küf, mikrop, kötü koku ve zararlı organik/inorganik kimyasalları zararsız ürünlere dönüşümü sağlar (Long *et al.* 2020). Fotokatalizörler, ince film formu (Kenanakis *et al.* 2010), plaka ve ağı vb. (Konyar *et al.* 2017) formlarda üretilmektedir. Tozun geri dönüşümü problemlerinden kaçınmak için birkaç girişimde bulunulmuştur. Bu teknoloji ile yenilenebilir ve kirlilik içermeyen güneş enerjisini kullanarak alternatif bir yöntem sağlamaktadır. Verimli bir fotokatalist elde etmek için birçok yarıiletken üzerinde çalışılmıştır. Bunlar arasında; TiO_2 (titanyum dioksit), ZnO (çinko oksit), SnO_2 (kalay oksit), WO_3 (tungsten trioksit) ve SrTiO_3 (stronsiyum titanat) gibi oksit yarıiletken fotokatalizörler malzemeler ilgi görmektedir (Lee *et al.* 2004). Fotokatalizörler arasında, TiO_2 ve ZnO olağanüstü fotokatalitik davranışlarından dolayı önemli ticari yarıiletkenlerdir (Chakrabarti and Dutta 2004).

TiO_2 'in kimyasal maddelere karşı dayanıklılığının iyi olması, maliyetinin düşük olması, toksik olmaması ve doğada kolaylıkla bulunabilmesi en önemli özelliklerindendir (Jia *et al.* 2022). Yarıiletken fotokatalitik uygulamalarında ise çok yönlü uygulanabilirliği, bozunma kinetiğini iyileştirerek fotokatalitik bozunma etkinliğinin artması gibi özellikleri vardır (Asapu *et al.* 2019). TiO_2 , bu özelliklerinden dolayı güneş pillerinde, boyalarda renk verici olarak, kimyasal ilaçlarda, fotoelektrik cihazlar ve fotokatalizörlerde kullanılmaktadır (Zhang and Xu 2020). Bu uygulamalarda kullanılacak olan TiO_2 , hidrotermal yöntem (Vijayalakshmi and Rajendran 2012), elektrospinning (ÇAYDAMLI 2012), spreyl piroliz yöntemi (Atay *et al.* 2003), kimyasal buhar biriktirme (Ding *et al.* 2001) ve sol-jel yöntemi gibi yöntemler kullanılarak sentezlemek mümkündür. TiO_2 'nin yapısal formu doğada anataz, rutil ve broksit olmak üzere farklı kristal formlara bulunmaktadır (Chen and Dixon 2013). Anataz fazı, rutil ve broksit fazlarından daha aktif bir faz yapısına sahiptir. Bunun sebebi, düşük sıcaklıkta ($<500^\circ\text{C}$) anataz fazının yüzeyinde hidroksil gruplarının bulunması ve kristal yapısındaki farklılıklardan kaynaklanmaktadır. Anataz fazı, herhangi başlatıcı ile çökeltilmesi ve kalsinasyon işleminin uygulanması ile kolayca hazırlanabilmesi ve TiO_2 'in en kararlı fazıdır (Hejazi *et al.* 2020). TiO_2 'in birçok avantajının yanında bazı dezavantajı vardır. TiO_2 'nin geniş band aralığı (anataz fazı için 3,2 eV) sebebiyle fotokatalistin yalnız UV bölgeyi absorblamaktadır fakat görünür

bölge de aktifliği yoktur. TiO_2 fotokatalitik yarıiletkeni görünür bölge ışınları, fotokatalitik aktivite gösterebilmesi için geniş bant aralığının azaltılması gerekmektedir ve fotojenere elektron deliği (e^-h^+) çiftlerinin hızlı rekombinasyon hızı sebebiyle fotokatalitik verimliliğini önemli ölçüde azaltılmasını sağlar, endüstriyel uygulamasını kısıtlar ve afinitesini düşürür. Bu geniş band aralığının azaltılmasında, yarıiletken ile farklı geçiş metal iyonları, ametaller veya karbon katkıları ilave edilmektedir. Böylelikle TiO_2 kristal yapısındaki oluşan ikincil bir madde, yarıiletkenin fotokatalitik aktivitesini değiştirmektedir (Sharma *et al.* 2019). Aynı zamanda TiO_2 'nin karbonlu malzemeler (Akhavan *et al.* 2009) ve polimer kompozitler (Sharma and Feng 2019) ile de katkılama yapılarak bu dezavantajın giderilmesi sağlanmaktadır. Yarıiletkenler arasından TiO_2 'e benzer özellikler gösterebilen ZnO 'dir.

ZnO , doğada kolay bulunabilen, düşük maliyetli, toksik olmayan yapısı, yüksek ışık-elektrik ve optik geçirgenliğe sahip oksit yarıiletken bir fotokatalistir (Liu and Chen 2020). Doğal kristal yapısı ile termodinamik olarak, hegzagonal wurtzide faz yapısında kristal olarak bulunmaktadır. ZnO 'un yapısal, elektriksel ve optiksel özellikleri, farklı katkılama yöntemleri ile değiştirilebilir. ZnO 'in bu özelliklerinden dolayı güneş pili, kimyasal sensör uygulamalarında, fotoelektrik cihazlar ve fotokatalizörler gibi çeşitli endüstriyel ve teknolojik uygulamalarda kullanılmaktadır (Nam and Leem 2018). Bu uygulamalarda kullanılacak olan ZnO , hidrotermal yöntem (Tam *et al.* 2008), elektron demeti buharlaştırması (Agarwal *et al.* 2006), kimyasal buhar biriktirme (Wu and Liu 2002), elektrokimyasal büyütme (Li *et al.* 2007) ve sol-jel gibi yöntemler kullanılarak sentezlemek mümkündür. Fakat fotokatalitik uygulamalar için endüstriyi kısıtlayan iki önemli dezavantajı vardır. Birincisi, ZnO (3,37 eV-337 nm) geniş bant aralığı sebebiyle yaygın olarak kullanılan bir yarıiletken fotokatalizör olup geniş bant boşluk enerjisine sahiptir. ZnO sadece UV ışık ile uyarılabilen dar spektral yansıma aralığına sahiptir. İkincisi, ZnO 'nun elektron-boşluk çiftlerinin rekombinasyon oranını düşürmek ve ZnO 'nun ışık emme aralığını soy metalleri, geçiş metalleri ve karbon türevleri ile katkılamak ZnO tarafından üretilen foton oluşturulmuş elektron-boşluk çiftlerini kolaylıkla yeniden birleştirilebilir, böylelikle numunelerin fotokatalitik etkinliğini azalır (Verma *et al.* 2021). Elektron-boşluk çiftlerinin oluşumunda, fotokatalitik etki büyük ölçüde etkilidir. ZnO ve TiO_2 'e karbon katkı ile bağlanmasıyla UV ışık altında elektron-delik çiftinin sinerjik olarak ayrılmasını sağlamaktadır. TiO_2 hem de ZnO 'nun benzer bant aralığı enerjileri ve fotokatalitik özellikleri ile her ikisi de karbon katkılarıyla katkılандığında, uygun bir nanokompozit malzeme elde edilmektedir (Jassby *et al.* 2012).

İki boyutlu (2D) grafen, destek malzemesi olarak kullanılması üstün özellikler göstermektedir. Grafen, iyi bir taşıyıcı hareketliliği, taşıyıcı yoğunluğu ve sıcaklığa bağlı olarak

hareketliliğinin güçsüz olması ve quantum-hall etkisi gibi birçok benzersiz özelliklere sahiptir (Pandit *et al.* 2021). Grafen, yapısı itibarıyla sadece sp^2 hibritleşmesi yapabilen ve kusurları olmayan karbon malzemedir. Bunun yanısıra indirgeyiciler (hidrazin, dimetil hidrazin, dimetil formaldehit (DMF), sodyum hidroksit (NaOH), sodyum bisülfid ($NaHSO_3$), sodyum borhidrid ($NaBH_4$) gibi) ile reaksiyonu sonucunda hidrofobik yapı özelliğine sahip rGO sentezlenmektedir. İstenen özellikte rGO elde edilebilmesi için kullanılan GO'nun özellikleri çok önemlidir (Tiyek *et al.* 2016). Son yıllarda üzerinde çalışılan karbon katkılardan biri olan GO, geniş yüzey alanı ve iyi elektriksel, termal, mekanik özellikleri sebebiyle iyi bir katkı maddesi olmuştur (GÜLER *et al.* 2018). Bu sebeple grafen ve türevleri çeşitli kompozit malzemeler yapmak için önemli bir yere sahiptir. Grafen destekli fotokatalitik malzemelerin valans bandında (VB) bulunan elektronları, elektron-boşluk çiftlerinin oluşumundan sorumlu olan iletim bandını (İB) uyarır (Zemła *et al.* 2020). Grafenin foto-oluşturulmuş elektronların yarıiletken malzemelerden transfer edilmesini sağlar ve bozunma sürecini artırır. Bu sebeple, birleştirilmiş oksit yarıiletkenlere nano boyutta karbon bileşenlerinin eklenmesi daha iyi sonuç elde edilmesini sağlar (Potle *et al.* 2020). Böylece metal oksit (TiO_2 veya ZnO) ve rGO'nun sinerjik etkileri, nanokompozitin üstün fotokatalitik performansı ile sonuçlanır. Grafen, grafit oksit (GO) ve redüklenmiş grafen oksit (rGO) gibi yüksek bir kusur yoğunluğuna sahip malzemeleride içermektedir. GO, kimyasal yöntem ile bir yığın grafitin oksitlenmesiyle elde edilmektedir. Elde edilen GO'nun

Literatürde yapılan çalışmalarda, rGO- TiO_2 - ZnO nanokompozitlerinin küçük partikül boyutu ve yapı içinde homojen dağılımları, aglomerasyonu önlemekte ve destek malzemesi üzerinde homojen dağılımını sağlamaktadır (Gerber and Serp 2019). Elde edilen solüsyonda ultrasonik dalgalar sebebiyle boşluklar oluşur. Bu boşluklar belli bir büyüklüğe ulaştıktan sonra çökerek büyük miktarda enerji açığa çıkarır ve açığa çıkan bu enerji çeşitli fiziksel değişiklikler ve kimyasal reaksiyonlar üretir. Bu sebeple istenilen boyutlardaki nanoparçacık, çeşitli nanoyapılı malzemeler başarıyla üretilebilir. Nanoyapılı kompozitleri çevrelemek, bir arada ve istenilen formda tutmak için polimer matris malzemeler kullanılmaktadır (Potle *et al.* 2020).

Son on yıllarda, elektriksel iletkenliğe sahip polimerler malzemelere olan ilgi büyük ölçüde artmıştır. Bu malzemeler farklı metodlarla elde edilmiş fakat iletkenlik özelliklerinin bilinmediğinden dolayı önemsenmemiştir. Bilim ve teknoloji alanındaki gelişmelerin artması ve iletken polimer malzeme arayışları iletken polimerler üzerindeki ilgiyi artırmıştır (AK *et al.*). İletken polimerler yapılarındaki, konjuge çift bağlı uzun zincirler bulundurması sebebiyle iletkenlik özelliğine sahiptirler. Konjuge polimerler yasak bant aralıkları (1,5 eV) sebebiyle yarıiletken özellik gösterirler ve konjuge polimerlerin iletkenlikleri elektrokimyasal veya

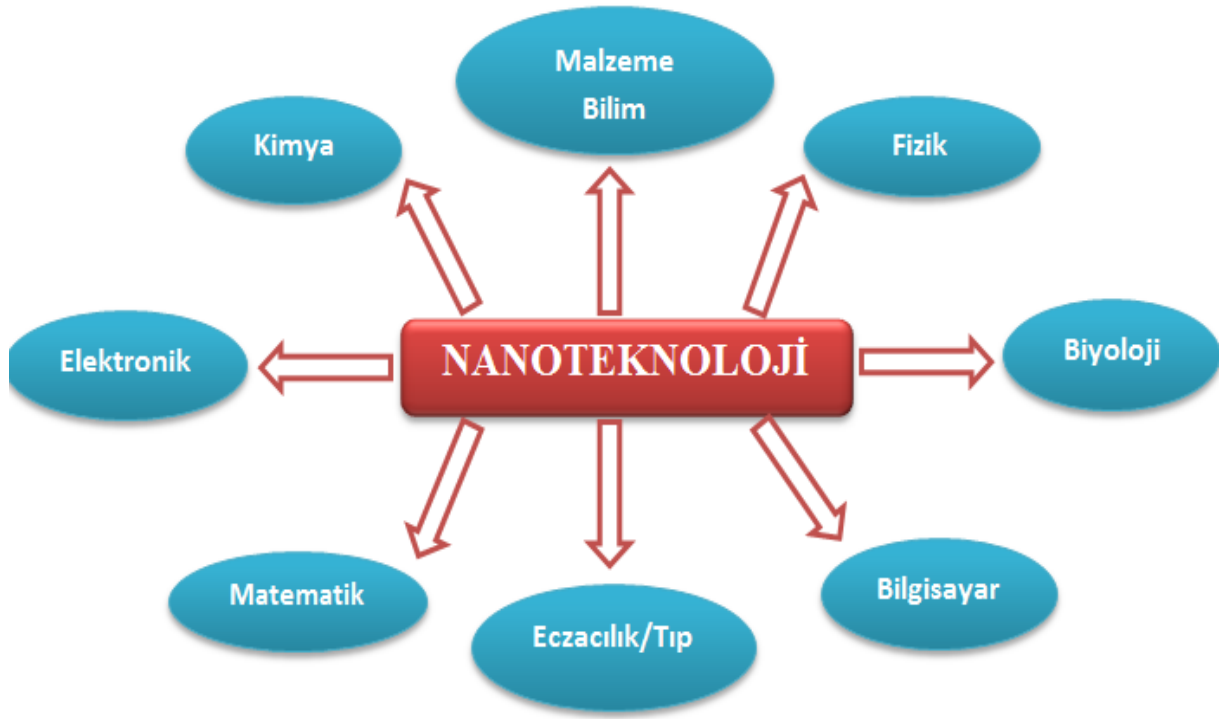
kimyasal yolla değiştirilebilir. İletken polimerler arasında; poliasetilen (PA), poliparafenilen (PPP), Politiyofen (PT), Polipirol (PPY) ve polianilin (PANI) büyük ilgi gören polimerlerden olmuştur (Macedo *et al.* 2015). PANI üretilmesi kolay, iyi kimyasal stabiliteye, elektro-optik özellikleri, benzersiz doping fenomenine ve yüksek elektrik iletkenlik özelliğine sahiptir (Huang *et al.* 1986). İletkenlik özelliğinin avantajı sayesinde elektromanyetik teknolojisi, güneş pilleri, elektrokromik, sensör elemanları ve antikorozyon malzemeler gibi teknolojik uygulamalarda kullanılmaktadır (Wang *et al.* 2016). TiO_2/ZnO yarıiletkenlerinin fotokatalitik etkinliğini geliştirmek için iletken ve geleneksel bir polimer olan PANI geniş çapta çalışılmaktadır. Bununla birlikte, atık su arıtımında özellikle de boyaların giderimi uygulanması literatürde hala nadirdir. Zhang ve ark. (Li *et al.* 2013), TiO_2/ZnO -PANI nanobelitleri ve nanokayışları üretiminde kimyasal oksidatif polimerizasyon yöntemini kullanmıştır. PANI'nin varlığının organik kirleticilerin yüksek absorpsiyonuyla sonuçlandığı, görünür ışık altında “Rodamin B” boyasının fotokatalitik bozunmasını incelemiştir. Yapılan çalışma sonucunda fotokatalitik aktivite ve absorpsiyon düzeyinin arttığını, elektron deliği çiftlerinin azaltılmış rekombinasyonundan, verimli yük taşıma ve gelişmiş yük ayırma verimliliğinden kaynaklandığını belirtmiştir. PANI ve türevleri, TiO_2/ZnO ile kombinasyon halinde birçok avantaj göstermektedir. Nanokompozit yapıları malzemeler için PANI geniş iç arayüz alanı, fotokatalitik uygulamalar için önemli olan verimli bir yük ayrımı yapabilmektedir. Ek olarak, PANI'daki delokalize π -konjuge sistem, yük ayrımını hızlandırmak için faydalı olması sebebiyle fotojenere elektron (e^-)–delik (h^+) çiftlerinin ayırma verimliliği önemli ölçüde geliştirilebilir. İletken polimerler ile TiO_2 ve ZnO nanoparçacıklarının kompozitlerini oluşturmak için çalışmalar yapılmıştır. Polimer matrisleri için birçok polimer mevcut olmasına rağmen, inorganik nanopartiküllerin iletken polimerlerle entegrasyonu dikkat çekicidir çünkü sonuçta ortaya çıkan nanokompozitler benzersiz elektriksel, optik, termal, korozyon önleyici ve fotokatalitik özelliklere sahiptir. Bu çalışmanın amacı, ikili kompozit bileşikler destek malzemeleri ile katkılayarak nanokompozitlerin üstün özelliklerini sağlamaktır.

Bu çalışmada, TiO_2 ve ZnO yarıiletkenleri, polianilin (PANI) nanoyapıları sol-jel yöntemi ile ve rGO, GO'dan Hummer yöntemi kullanılarak sentezlendi. Elde edilen nanokompozitlerin morfolojisi, yapısı, faz kompozisyonu SEM (Taramalı Elektron Mikroskobu), TEM (Geçirimli Elektron Mikroskobu), XRD (X-Işını Difraktometresi), FTIR (Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektrometresi) ve TGA (Termogravimetrik Analiz Cihazı) karakterizasyon yöntemleri kullanılarak incelenmiştir. Sentezlenen nanokompozitleri fotokatalitik kabiliyeti, az miktarda nanokompozit varlığında organik boyalar olarak ‘Rhodamine-B’ üzerinde araştırılmıştır. Daha sonra nanokompozitler için sonuçlar rGO- TiO_2 -PANI ve rGO- ZnO -PANI arasında karşılaştırılmıştır. Üretilen kompozitlerin termal ve katalitik özelliklerinin incelendi.

KURAMSAL TEMELLER

Nanoteknoloji

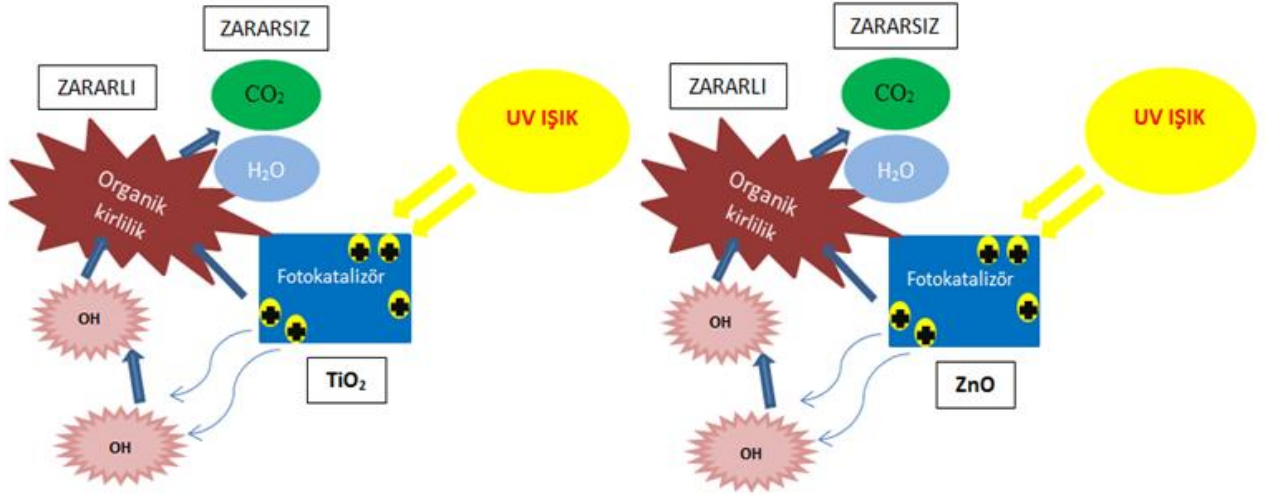
Dünyanın gelişmesi, aşırı nüfus artışı ve iklim değişikliği sebebiyle enerji tüketimi ve kirlilik gibi sorunlarla karşılaşmıştır. İkincil bir temel sorun olan enerji tüketimi, nüfusun artmasıyla birlikte enerji tüketim ihtiyacının da artmasına sebep olmuştur. Artan ihtiyaçlar ile uzun ömürlü, çevre dostu ve yenilenebilir enerji kaynakları araştırılan konulardan olmuştur. Nano malzemeler, 1 ila 100 nm boyutunda olan materyal ve ürünlerin tasarımı, sentezi, karakterizasyonu ve uygulanmasıyla ilgili mühendislik ve bilim dalı şeklinde tanımlanır. Nano malzemeler fiziksel ve kimyasal özellikleri sebebiyle birçok alanda uygulanmaktadır. Nanoteknoloji, maddenin atomlarının düzenli bir şekilde dizilmesiyle metallerde, seramiklerde, polimerlerde, yarıiletkenlerde, camlarda ve kompozitlerde üstün bir performans göstermektedir (Agarwal *et al.* 2006). Nanoteknoloji, birçok endüstri dallarında farklı uygulamalarda kullanılmaktadır. Şekil 2.1.'de nanoteknolojinin kullanıldığı alanlar gösterilmektedir. Nanoteknoloji, malzeme bilimini alanında (hafif ve kuvvetli malzeme üretiminde), matematik alanında (modellemelerde), elektronik alanında (medikal cihazlarda), biyoloji alanında (biyosensör üretiminde), bilgisayar alanında (kuantum), fizik alanında (teorik öngöründe), kimya alanında (seçici depolamalarda), eczacılık/tıp alanında (ilaçlarda) gibi endüstriyel malzemelerde kullanılmaktadır (Kim 2014). Nanoteknolojinin endüstride kullanılan birçok alanı olmasının yanında, kullanımını engelleyen dezavantajların çözülmesi için yöntemler araştırılmaktadır. Farklı yöntemler uygulanmış ancak kirlilik sorunları çözümünde sonuçlara ulaşılamamıştır. “Fotokatalitik yöntem” düşük maliyetli, uzun ömürlü, yenilenebilir enerji kaynağı, kirlilik içermeyen ve çevre dostu olması sebebiyle uygulanan bir yöntem olmuştur (Tahir *et al.* 2020).



Şekil 1. Nanoteknolojinin kullanıldığı alanlar

Fotokatalizörler

Fotokataliz, ışık ışıması altında yapılan katalitik bir reaksiyondur. UV ışığa maruz kalındığında, fotokataliz ışığı emer ve enerjiyi artırır. Oluşan foton enerjisi kimyasal enerjiye dönüşür ve yüksek oksidasyon gücü ile oksit tabakası oluşturur. Oluşan tabaka ile atık sulardaki zararlı maddeler (mikrop, küf, kötü koku, organik kimyasallar vb.) parçalayarak zararsız maddelere (CO_2 , H_2O , mineral tuzları vb.) dönüşmesini sağlar (Wenderich and Mul 2016). Şekil 1’de TiO_2 ve ZnO yarıiletkenlerinin fotokataliz reaksiyonu gösterilmektedir. Işık ışıması altında fotokatalizör yüzeyinde reaksiyonlar gerçekleşir; Öncelikle fotokatalizörlerin foton absorpsiyonu ile uyarılması, reaktantın katalizör yüzeyine geçirilmesiyle adsorplanması, adsorplanan fazların yükseltgen/indirgen reaksiyonların oluşması ve fotokatalizör yüzeyinde katalizlenme sonucunda oluşan ürün veya ürünlerin desorpsiyonu ile reaksiyon tamamlanır (Soares *et al.* 2007).



Şekil 2. TiO₂ ve ZnO yarıiletkenlerinin fotokataliz reaksiyonu

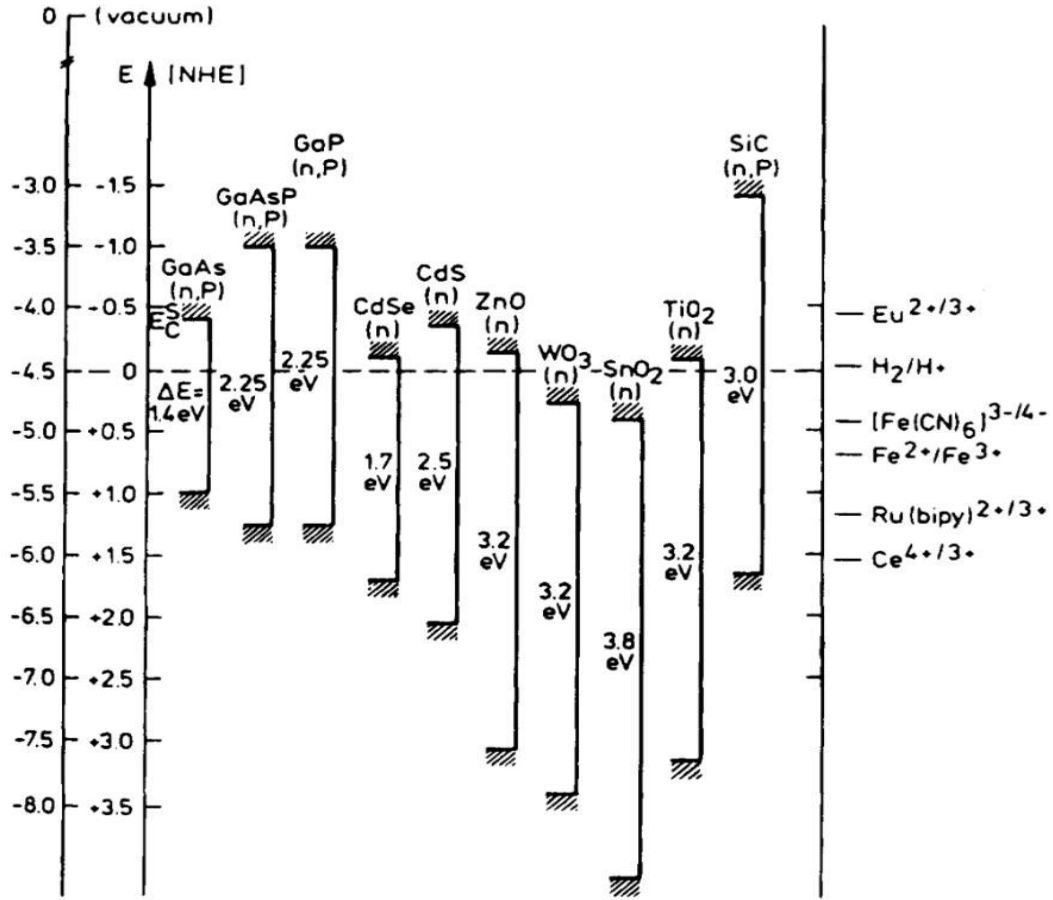
İdeal bir fotokatalizörün şu özelliklere sahip olması gerekmektedir;

- Saf ve nano boyutta kristal yapıya sahip olmalıdır.
- Kolay sentezlenebilmeli, kolay elde edilebilmeli ve ucuz olmalıdır.
- UV ile aktif hale geçebilmelidir.
- Yüksek foto aktiviteye sahip olmalıdır.
- Kimyasallardan ve dış etkilere etkilenmemelidir.
- Oldukça geniş yüzey alanına sahip olmalıdır.

Bu özelliklere sahip ideal katalizörlerin sentezlenmesi ile farklı alanlarda; su arıtılması, hava temizlenmesi, kanser hücrelerini sönmülendirme ve kendi kendini temizleme özelliklerine sahip olur (Fujishima *et al.* 2000).

Organik bileşiklerin oluşturduğu, fotokatalitik oksidasyon bazı yarıiletken malzemeler tarafından elde edilir. Bunlar; TiO₂, ZnO, WO₃, GaP, SiC, CdS ve Fe₂O₃ gibi yarıiletkenlerdir (Khaledian *et al.* 2019). TiO₂, ZnO ve WO₃ en yaygın kullanılan yarıiletken fotokatalizör maddelerdir. Yarıiletken fotokatalizörler malzemelerin yasak bant aralığı ne kadar dar ise bu malzeme fotokatalitik olarak daha iyi çalıştığı bilinmektedir (Sun *et al.* 2020). TiO₂ ve ZnO son yılların en aktif şekilde kullanılan fotokatalistlerdir. Bu yarıiletken malzemeler arasında en yaygın kullanılan TiO₂'dir; hava fotokatalizörü, düşük maliyetli, toksik olmaması, buğu önleyici, anti-bakteriyel, yüksek aktivitesi, yüksek kimyasal kararlılığı, suda çok düşük çözünürlüğü olması ve çevre dostu özellikleri sebebiyle diğer fotokatalizör malzemelerle karşılaştırıldığında daha üstün özellikler sergiler (Thiruvengatachari *et al.* 2008). TiO₂'nin üstün özellikleri referans alınarak pek çok yarıiletkenlerin verimlilikleri incelenmiş ve çoğunun önemli etkilerinin olduğu sonucuna varılmıştır. İncelenen bu yarıiletkenler arasında verimliliğinin TiO₂'ye en yakın olanın ZnO olduğu sonucuna varılmıştır. Bu iki yarıiletkenin

bant enerji aralıklarının benzer olması, ekonomik olması, kolay işlenebiliyor olmalarıyla fotokatalizör olarak tercih edilmelerine sebep olmuştur (Wu *et al.* 2011).



Şekil 3. pH=1'de çeşitli yarı iletkenlerin bant pozisyonları

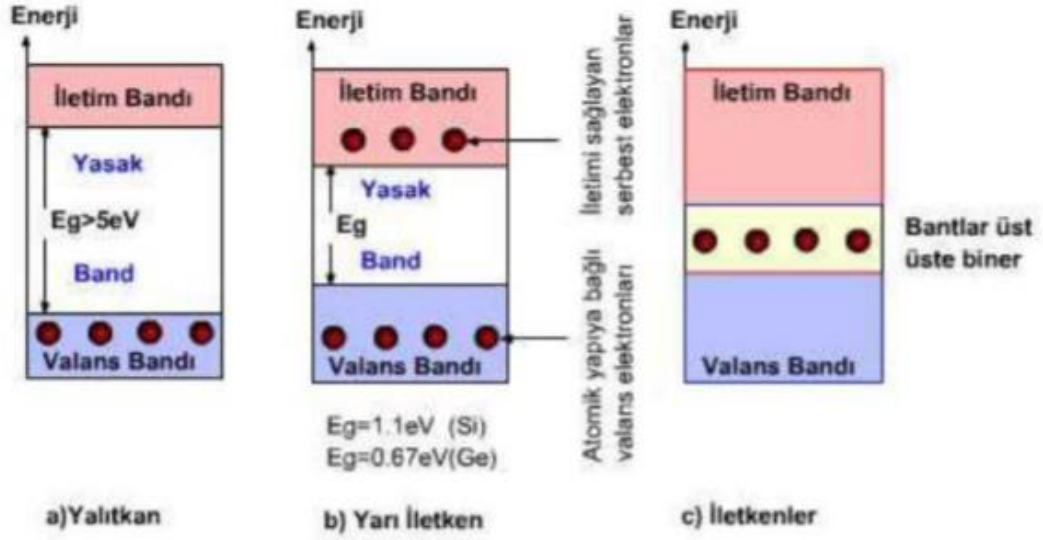
Yarıiletken fotokatalitik malzemeler, hava ve sudaki atık maddeleri giderilmesini sağlamak, yapıları oksitlemek, bakterileri uzaklaştırmak, güneş enerjisini kimyasal enerjiye dönüştürülmesini sağlamak için yaygın olarak kullanılmaktadır. Fotokatalistler, yarıiletken bant boşluk enerjisine (E_g) eşit veya ondan daha yüksek fotonları emerek aktive edilir. Fotonlar emildikten sonra, elektronlar yük taşıyıcı çiftleri (elektron-boşluk çiftleri) oluşturmak için değerlik bandından iletim bandına uyarım yapılır böylece değerlik bandında bir boşluk (h^+) oluşur. Aktif hala gelen elektron, indirgenmiş bir ürün üretmek için oksidasyon ile reaksiyonu sonucunda, bir indirgeyici ile oksitlenmiş bir ürün üretir. Oluşan bu ürün, oksidasyon reaksiyonları ile organik yapıli bileşiklerin ayrışmasını sağlayabilen bir yapıyı oluşturmak için H_2O ve O_2 ile reaksiyona girer. Elektron boşlukları, fotokatalist yüzeyinden kirleticilere aktarılabilir ve bu da kirleticilerin oksidasyonuna sebep olur. Aynı zamanda, organik bileşiklerin fotokatalitik oksidasyonu için ana tür olan hidroksil radikallerini ($OH^\cdot$) oluşturmak için hidroksil gruplarına (OH^-) transfer edilebilir. Öte yandan, uyarılmış elektronlar moleküler oksijeni (O_2) indirgeyerek süperoksit anyonu oluşturabilir (Shim 2017).

Fotokatalitik malzemeler genel olarak üç kategoriye ayrılabilir. Metal sülfürler, Oksi-Nitritler, Metal oksitler'dir. Metal oksitler, kararlı yapıları, düşük maliyetli olması, toksik olmayan bir yapıya sahiptir. >3.0 eV'dan daha yüksek olan geniş bant aralığı sebebiyle yalnızca UV bölgeyi absorbe etme yeteneğine sahiptirler. Metal oksit fotokatalizörler geçiş metalleri, ametal anyonlar ile katkılayarak görünür ışık bölgesini de absorbe edebilirliği sağlanmaktadır. Metal oksit fotokatalizörler, çeşitli katkılarla katılandığında geniş bant aralığını daraltarak UV bölge haricinde görünür bölgeyi de absorblamaktadır. Ayrıca, bant aralığı uyarısı altında dop edilen atomlar, üst fotoelektronlar ve delikler arasında yük rekombinasyon merkezleri olarak hareket eder. Metal oksitler, nano boyutlu fotokatalizörleri üretmek için yeni teknikler kullanılarak fotokatalistlerin sentezlenmesi sağlanarak yük ayırma, göç ve yüzeyde ki reaksiyon bölgelerinin genişletilmesi sağlanmaktadır (Batzill 2011).

Yarıiletkenler

Katı maddeler elektriksel iletkenliklerine göre; iletken, iletken olmayan (yalıtkan) ve yarıiletkenler olarak sınıflandırılırlar. Malzemelerin elektrik akımına karşı gösterdikleri direnç 'özdirenç' denir. Her malzemenin özdirenci farklıdır bu da o malzemenin bant aralığı ve elektron yapısıyla alakalıdır. Şekil 4'te gösterildiği gibi bant aralıklarının iletken ve yalıtkan maddelerin durumunu gösterir. İletkenlerde bant aralığı olmazken yalıtkan malzemelerde bant aralığı geniştir (Gökçe 2018).

Katılar birçok elektron içerirler. Aynı zamanda da birçok moleküler orbitaller ve elektronik enerji seviyesi oluşur. Oluşan moleküler orbitaller üst üste gelerek devamlı bantları oluştururlar. Oluşan iki bandın enerjileri katının optik ve elektriksel özelliklerini belirler. 'Değerlik bandı' elektronların bulunduğu düşük enerji seviyesine sahiptir ve kimyasal bağ bağını kuran elektronların yer aldığı bölgedir. 'İletkenlik bandı' ise elektronlarla dolu olmayan ve izinli elektronik geçişleri içeren yüksek enerjili bölgelerdir. İletkenlik bandının minimum seviyesi ve değerlik bandının maksimum seviyesini birbirinden ayıran ve elektron içermeyen yasaklı bölgeye "Band boşluğu" veya "Enerji boşluğu" denir. Bu yasaklı bölgenin bant genişliğine göre katıların elektronik özellikleri değişir (Özel 2019).



Şekil 4. Yarıiletken bant aralıklarının iletken ve yalıtkan maddelerin durumunu

Yarıiletkenler, katkılı ve katkısız (saf) yarıiletkenler olarak iki grupta incelenir. Mutlak sıfır sıcaklığında; içerisinde yabancı atom bulunmadığı yarıiletkenlere katkısız yarıiletkenler denir. Katkılı yarıiletkenlerde ise içerisinde az miktarlarda yabancı atomlar bulundurulur. Bu yarıiletkenler katkı atomunun cinsine göre p-tipi veya n-tipi yarıiletkenler olarak ayrılırlar.

N-tipi katkılı yarıiletkenler periyodik tablonun 4A grubunda bulunan elementine 5. Grup elementlerinden herhangi bir element katkılандığında dört kovalent bağ meydana gelir ve bir elektron bağ yapamadan boşta kalır. Boşta kalan elektron element içerisinde serbest halde hareket eder. Bu türde katkılanmış olan yarıiletkenlere n-tipi katkılı yarıiletkenler denir (Aysin *et al.* 2011).

P-tipi katkılı yarıiletkenler periyodik tablonun 4A grubunda bulunan elementine 3. Grup elementlerinden herhangi bir element katkılандığında üç kovalent bağ meydana gelir ve elementte kalan bir elektron bağ yapacak elektron bulamadığından boşluk oluşturur. Oluşan boşluk pozitif yüklü olarak kabul edilir. Boşlukların olduğu bu tür katkılı yarıiletkenlere p-tipi yarıiletkenler denir (Cheng *et al.* 2019).

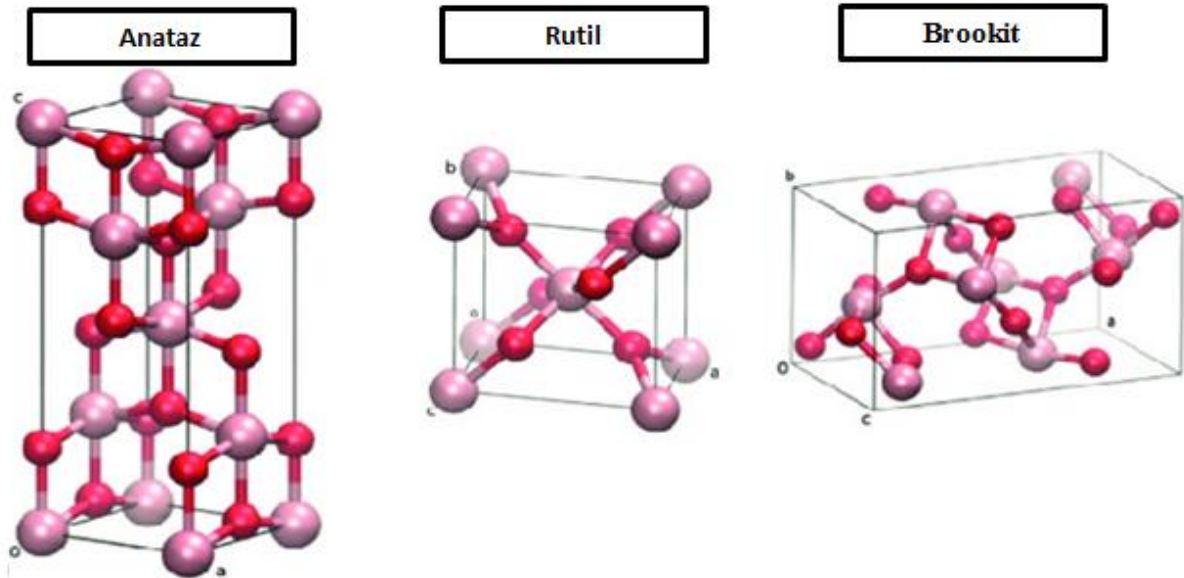
TiO₂ Nanopartikülü

Titanyum dioksit (TiO₂), metal oksit ailesine ait bir bileşiktir. 1900'li yılların başında toksik oksit bileşenlerin yerine kullanılmaya başlanmıştır (Carp *et al.* 2004). Günümüzde titanyum ve alaşımları mukavemet yüksek, yoğunluğu düşük, güçlü korozyon direnci, organik molekülleri kuvvetli oksitleme yeteneğine sahip olması, toksit olmaması, fiziksel ve kimyasal kararlılığı ve süper hidrofilik davranış özellikleri sebebiyle günümüzde en çok tercih edilen yarı iletken mühendislik malzemesidir (Birben *et al.* 2017). Titanyum, hafif olmasından dolayı uçak ve uzay mühendislik alanlarında, güçlü korozyon direnci sebebiyle fizik ve kimya

endüstrisinde, biyoyumluluğu ile diş hekimliğince kullanılan mühendislik malzemesi olarak ve fotokatalitik özelliği ile tekstil, boyarmadde giderimi alanlarında çalışmalar bulunmaktadır (İçdem 2007). Bir toz olarak, TiO_2 'nin en yaygın uygulama alanları; boyalar, kaplamalar, plastikler, kağıtlar, mürekkepler ve kozmetikler gibi alanlardır ve birçok üründe parlaklık, beyazlık ve opaklık sağlamak için kullanılan bir pigmenttir. TiO_2 su parçalanması, su kirleticilerinin bozulması, güneş pilleri, lityum-iyon piller ve süper kapasitörler çalışmalarıyla dünya çapında çalışmalar bulunmaktadır (Kuvarega *et al.* 2011).

Çalışmalarda, fotokataliz yönteminde kullanılan en verimli metal oksitin TiO_2 olduğunu göstermiştir (Fujishima and Honda 1972). TiO_2 , diğer metal oksitlerle karşılaştırıldığında yüksek fotokatalitik verim, toksik olmama, kimyasal ve fiziksel stabilite, bulunabilirlik, aşındırıcı olmama, nispeten düşük maliyet ve organik bileşikler oksidasyona teşvik etme yeteneği ile diğer yar iletken metal oksitlerden daha iyi avantajlara sahiptir (Umare *et al.* 2013). Fakat TiO_2 'in üstün özelliklerinin olmasının yanında fotokatalitik aktivitesini sınırlayan dezavantajları vardır. Geniş band boşluğu enerjisi (3,2 eV) sebebiyle güneş ışığının az bir kısmını soğurup UV ışığıyla uyarılması, absorplama verimliliğinin düşük olmasıyla organik ve inorganik kirleticilerin gideriminin yavaş gerçekleşmesi gibi dezavantajlarını iyileştirmek gereklidir (Avinash *et al.* 2016).

TiO_2 , üç farklı kristal yapıya sahiptir; Anataz, Rutil ve Brookit'dir. Anataz ve Rutil formları tetragonal kristal yapıya sahipken brookit ortorombik bir kristal yapıya sahiptir. Bu fazlara sahip kristal yapılar Şekil 5'de gösterilmiştir.



Şekil 5. Anataz, Rutil ve Brookit kristal yapısının birim hücrelerinin gösterimi (pembe renkli küreler titanyum ve kırmızı renkli küreler oksijen atomlarını göstermektedir)

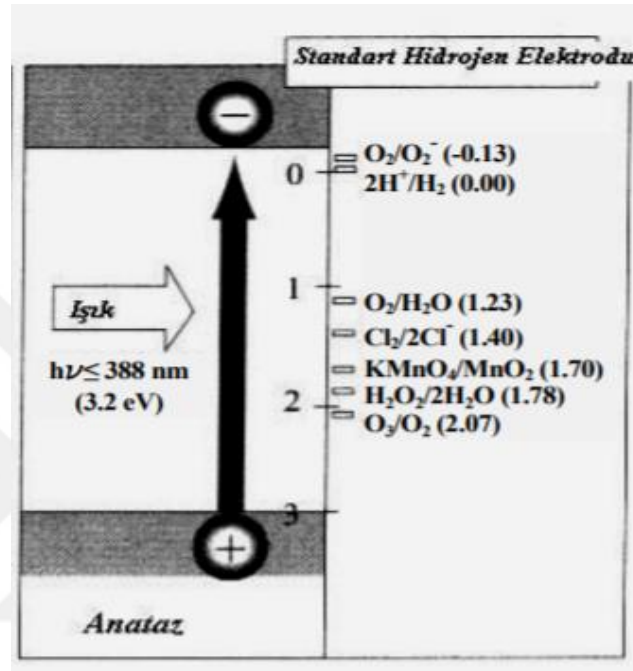
En yaygın fazlar; anataz (bant aralığı enerjisi 3,2 eV, 388 nm dalga boyuna karşılık gelir) ve rutil (bant aralığı enerjisi 3,0 eV, 413 nm dalga boyuna karşılık gelir)'dir. Anataz fazında TiO_2 , UV ışıması altında bir fotokatalizör olarak kullanılır. Rutil fazında TiO_2 ise boyada beyaz pigment olarak kullanılır. TiO_2 , anataz fazında kristal kafesinde serbest elektronlara sahiptir bu sebeple n-tipi bir yarı iletkenidir (Colmenares-Angulo *et al.* 2009).

TiO_2 , yüksek spesifik alan, yüksek fotokatalitik aktivite nedeniyle en çok anataz fazında kullanılmaktadır. TiO_2 'in anataz fazı rutil fazından daha toksit bir yapıya sahiptir. Molekülleri küçüldüğünde ve yüzey alanı artırıldığında rutil faz anataz fazdan daha zararlı hale gelmektedir. Yüzey alanlarındaki artış, TiO_2 nano parçacıklarının UV ışınını daha kolay absorbe edilebilir forma getirerek fotokatalitik aktivitesi arttırmış olur. TiO_2 'in anataz fazı diğer fazlarından daha fazla fotokatalitik aktiviteye sahiptir. Bu sebeple anataz fazına sahip TiO_2 endüstride en çok kullanılan yarı iletken bir fotokatalistir (Alduran 2019).

TiO_2 nanopartikülleri için anataz fazı (<50 nm) daha kararlı olup 600°C'nin altındaki sıcaklıklarda anataz fazına sahipken 800°C'nin üzerindeki sıcaklıklara çıkıldığında rutil faza dönüşerek bir faz dönüşümü meydana gelmektedir. Anataz az yapısına sahip TiO_2 nanopartikülleri belirli bir partikül boyutuna ulaştıktan sonra rutil fazına dönüşürler ve daha yüksek atomik hareketlilik ve bağların kırılmasına bağlı olarak sürekli parçacık büyümesi görülmektedir. Anataz fazı, ısındığında geri dönüşümsüz olarak kendisinden daha kararlı bir yapıda olan rutil fazına dönüşür ve rutil fazına dönüşümü bir kez başladığında anataz fazına göre çok daha hızlı bir şekilde büyür. Faz dönüşüm dizilimi ve termodinamik kararlılığının anatazın partikül boyutuna bağlıdır ve en kararlı fazın 11 nm'den küçük partiküller için anataz fazıdır (Ranade *et al.* 2002).

Anataz fazının rutil fazından daha fotoaktif olmasının sebeplerinden biri ise bant enerji yapılarındaki farklılıklardır. Anataz fazının yasak bant aralığı enerjisi 3,2 eV, dalga boyu 388 nm olması daha düşük dalga boylarındaki ışınları absorplayabilmesi ve rutil fazının yasak bant aralığı enerjisi 3,0 eV, dalga boyu 413 nm olması da daha düşük dalga boylarındaki ışınları absorplayabilmesi anlamına gelmektedir. TiO_2 nanopartikülleri yasak bant aralığı enerjisine eşit ya da yasak bant aralığı enerjisinden yüksek enerji seviyesi ile uyarılırsa valans bandındaki bir elektron iletkenlik bandına geçer. Böylelikle valans bandında boşluk (pozitif yüklü) oluşur. Oluşan bu boşluk, fotokatalistin yüzeyinde bulunan H_2O ile reaksiyona girer. Bu reaksiyon sonucu reaktif olan hidroksil radikali ($\bullet\text{OH}$) oluşturur. Hidroksil radikalleri ve boşluklar güçlü oksidantlardır. Oksidantlar birçok organik ve inorganik malzemeleri oksitlemek için kullanılmaktadır.

Anataz valans bant enerjileri çok düşük bir seviyededir. Anatazda valans bandında oluşan boşluk ve hidroksil radikallerinin yüksek oksitleme gücüne sahiptir. Anataz fazının iletkenlik bandı enerjisi, enerji diyagramında daha yüksektedir ve bu da anatazın daha yüksek redükleme gücüne sahip olduğunu göstermektedir. Şekil 6.'da Anataz fazının bant enerji diyagramı gösterilmektedir. Bundan dolayı anataz, çok önemli bir reaksiyon olan moleküler oksijenin (O_2) süperoksite ($O_2^{\bullet-}$) elektrolitik redüksiyonunu gerçekleştirebilmektedir (Wang *et al.* 1999).



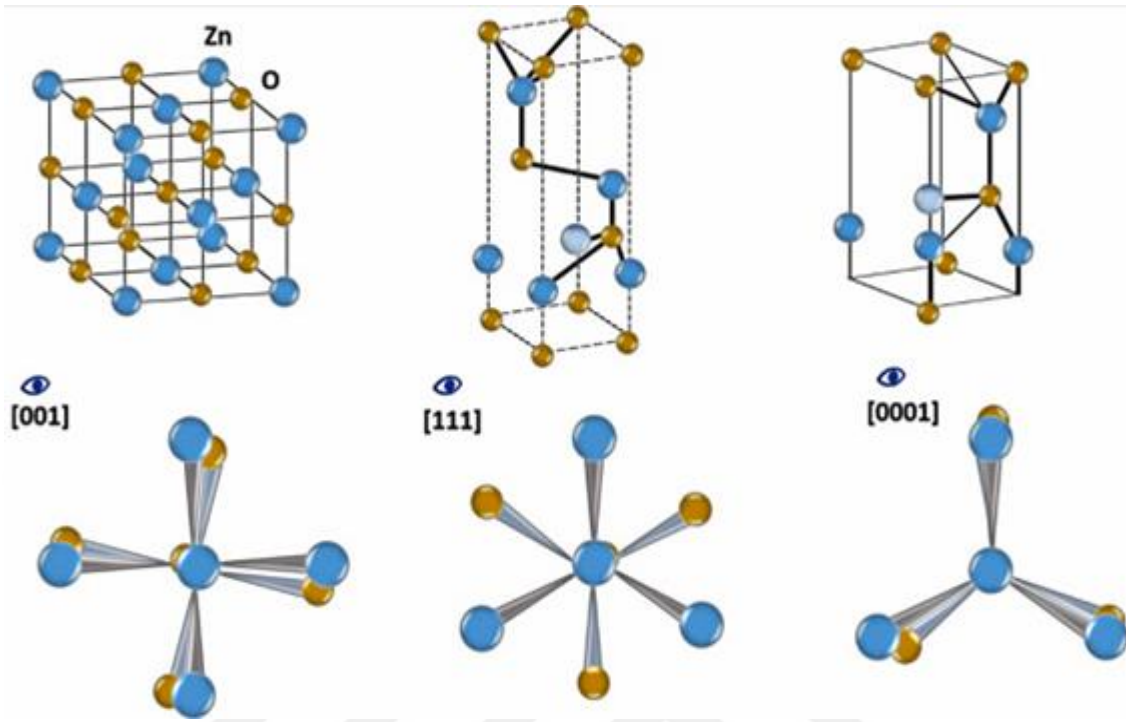
Şekil 6. Anataz bant enerji diyagramı

ZnO Nanopartikülü

Çinko oksit (ZnO) boyalarda beyaz bir toz renginde, sensörlerde, elektronikte, kauçuk endüstrisinde, organik reaksiyonlarda katalizör olarak, kozmetikte UV emici katkı maddesi olarak kullanılmaktadır. Son yıllarda ise güçlü oksidatif yeteneği, fotokatalitik performansı, optik özellikleri ve yüksek fiziksel/ kimyasal kararlılığı nedeniyle çevresel iyileştirmelerde verimli bir fotokatalizördür (Lu *et al.* 2006). ZnO canlı organizmalarla uyumlu, çevre ve insan sağlığına zararı olmayan bir malzemedir. Çevresel kirleticilerin bozunması için iyi bir fotokatalizördür. ZnO geniş bir güneş spektrumu ve fazla ışık kuantumunu absorbe etme özelliği ile tercih edilen bir yarı iletken fotokatalizördür.

ZnO yapısında oksijen atomları bulunduran hekzagonal wurtzite kristal yapısına sahip yarıiletkendir. ZnO'e ait kristal yapılar; kübik kaya tuzu, kübik çinko sülfid ve hekzagonal wurtzite dir ve bu yapılar Şekil 7.'de gösterilmiştir (Liu *et al.* 2019). Wurtzite yapıdaki ZnO $a=0,3296$ ve $b=0,52065$ kafes parametrelerinde hekzagonal yapıya sahiptir. ZnO'in yapıları

arasında wurtzite ortam koşulları altında en yüksek termodinamik kararlılığa sahiptir. Genellikle bir wurtzit yapısında n-tipi iletkenlikle, 3.37 eV band aralığı enerjisine sahiptir (Liu *et al.* 2012).



Şekil 7. ZnO kristal yapısı (a)kübik rocksalt (b)kübik blende (c)hegzagonal wurtzite

Hegzagonal wurtzite yapıdaki ZnO karşılıklı olarak yüklenmiş iyonları, yüzey enerjisi sapması ile c ekseninde normal dipol moment ve spontan polarizasyonun sonucu olarak Zn(0001) kafes yüzeyinde pozitif yüklü ve O(0001) yüzeyinde negatif yüklü bir yapı ile elde edilir. Polar yüzeylerinin varlığı ile simetri kristal büyümesi ve anizotropik morfoloji üzerinde etki bırakmasıyla fotokatalitik davranışını etkilemektedir. Bu sebeplerden dolayı ZnO'nin farklı morfolojilere yönlendiren hızlı büyüme ile çeşitli kristal yapılarının yüzey enerjisi kristal büyümesini ve son morfolojik yapısını etkilemektedir (FAL and Farzaneh 2006).

ZnO toksik olmayan, yüksek fotosensitivite, termal stabilite, düşük maliyet, redoks reaksiyonları indüklemek için itici güç oluşturan ve çözücü maddelerdeki yüksek çözünürlüklere sahip bir oksittir (Kumar *et al.* 2015). ZnO'nin kırılma indeksi ile TiO₂'nin kırılma indeksi karşılaştırıldığında TiO₂'nin ZnO'den 2,5 daha düşük olduğu gözlemlenmiştir. Böylelikle ZnO'nin daha az ışık saçması sonucu renksiz hale gelerek saydamlığı arttırır. ZnO'nin fotokatalitik reaksiyonları incelendiğinde en iyi çalışma aralığı pH ın nötr olduğu kuşullardır (Rocha Segundo *et al.* 2019). Aynı zamanda ZnO'nin fotokorozyonu sadece UV ışık altında görülmektedir. Yüksek pH değerlerinde çözünme duyarlılığı ZnO'nin fotokatalitik aktivitesini düşürmektedir ve ZnO'nin fotokatalitik uygulamasını engellemektedir (Daneshvar *et al.* 2004). Bir diğer avantajı ise içsel safsızlığının iyi olması ile elektron hareketliliğinin (200–300 cm²V⁻¹

$1s^{-1}$) ve elektron ömrü ($>10s$) yüksektir. Böylelikle ZnO'nin elektrik direncini azalmasına ve elektron transferindeki verimliliğin artmasını sağlamaktadır (Zhang *et al.* 2014). ZnO geniş bir UV spektrumunu sebebiyle daha fazla ışık emdiği gözlemlenmiştir.

ZnO'nin fotokatalitik uygulamalar için endüstriyel uygulamalarını kısıtlayan dezavantajlar vardır. UV bölgede geniş bant boşluk enerjisi (3.37 eV) ve ışık absorpsiyon kabiliyetini azaltan geniş eksiton bağlanma enerjisi (60 meV) ile düşük fotokatalitik verimliliğe neden olan fotojenere yük taşıyıcıların rekombinasyonunu sağlamaktadır. UV ışık ışıması altında fotostabilitesinde ve geri dönüşüm sürecinde yüksek miktarda azalmasıyla fotokorozyon, fotokatalizör olarak uygulamasını sınırlar. Stokiyometri sapması sebebiyle ZnO n-tipi yapıdadır ve n-tipi kristalleri nedeniyle elektrik iletkenliğini kontrol edememektedir (Janotti and Van de Walle 2009). Karbon esaslı malzemelerin ZnO ile hibritlenmesi sonucunda fotokatalitik aktiviteyi saf ZnO'ye kıyasla daha iyi sonuçlar elde edilmiştir (Yang *et al.* 2011).

Yarıiletken Nanopartiküllerin Sentez Yöntemleri

Nanopartiküllerin sentezi yarıiletkenler için fotokataliz reaksiyonları ışın ile uyarılmasıyla oluşan kimyasal tepkimelerdir. Yarı iletken TiO_2/ZnO nanoyapılarının sentezleri yapısal ve optik özelliklerinin farklılaşmaları kristallerinin çekirdeklenmesine ve büyümesine bağlı olarak oluşmaktadır (Lee *et al.* 2004). Çekirdeklenme ile büyüyen parçacıkların kristal katılara dönüştürmek için belirli bir boyut ve şekilde düzenlenmesidir. Çekirdeklenme farklı reaksiyon koşullarına bağlı olarak herhangi bir yönlenme ile büyüeyebilirler. Bu koşullar; sıcaklık, çözücülerin yapıları (polarite, dielektrik sabiti vb.), yarı iletken konsantrasyonu ile kontrol edilir. Temelde ve endüstriyel uygulamalarda en önemli faktörler; birden fazla amaca hizmet edebilecek ve ekonomik olan bir sentez yöntemi seçmektir. Yarıiletkenlerin sentez yöntemlerinin farklılığı, sentez sonrasındaki tanecik büyüklüğü, kristal formu, yüzey alanları, sentez aşamalarında ortama ilave edilen metal oksitlerinin türü ve miktarları, kaplandıkları yüzeylere kazandırdıkları özellikleri farklı sonuçlar elde edilebilmektedir (Attar *et al.* 2007).

Bu özelliklerin farklılıklarından dolayı fotokatalitik aktiviteye sahip olan yarıiletkenlerin (TiO_2/ZnO) sentezi ile ilgili birçok sentez yöntemi geliştirilmiştir. Yarıiletken

Nanopartiküllerinin Sentez Yöntemleri;

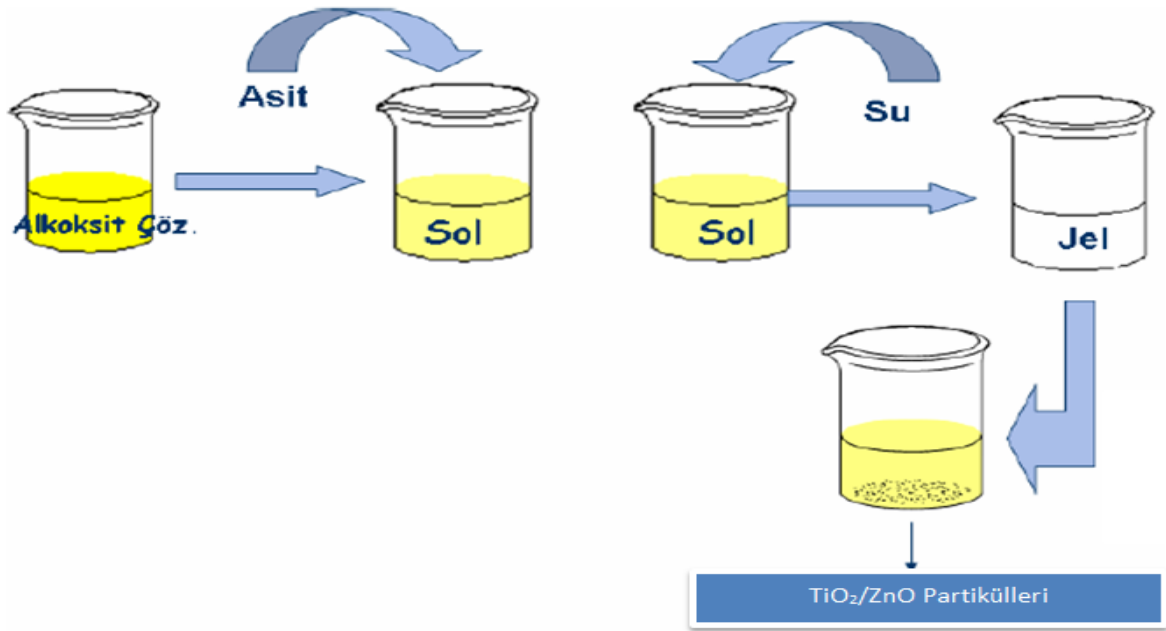
- a) Sol-jel yöntemi
- b) Hidrotermal yöntem (Dermenci *et al.* 2014)
- c) Solvotermal ve hidrotermal yöntem
- d) Elektrosinning (Elektro eğirme)
- e) Kimyasal buhar yoğunlaştırma yöntemi

- f) Sprey piroliz yöntemi (Bilgin *et al.* 2005)
- g) Kimyasal buhar biriktirme

Sol-jel yöntemi

Sol-jel yöntemi, farklı yapılardaki bileşenlerin çözelti oluşturması mantığı ile farklı uygulama alanlarında kullanılmak için seramik, cam ve kompozit malzeme üretimde kullanılan bir sentez yöntemidir. Yarıiletken sentez yöntemleri arasında en çok tercih edilen yöntemlerden biridir. Bu yöntem ile istenilen özelliklere (kimyasal dayanıklılık, sertlik, optiklik-transparanlık, gözeneklilik ve kimyasal direnç gibi) sahip homojen inorganik oksit malzemeler elde edilmektedir (Sayılkan 2007).

Sol-jel yönteminde bir -Sol oluşturmak için başlangıç malzemesi olarak metal inorganik bileşenler veya inorganik metal tuzları kullanılmaktadır. Bu süreçte ana malzeme çözücü içinde çözünen bir malzeme ile tepkimeye girerek koloidal bir yapı olan -sole dönüşür. Koloidal yapılar, homojen ve heterojen yapılar arasında bulunmaktadır. Sol-jel yöntemi ile fotokatalitik özelliğe sahip yarıiletken taneciklerinin sentezi basitçe Şekil 8’de gösterilmektedir (Thitinun *et al.* 2003).



Şekil 8. Sol-jel yöntemi ile fotokatalitik özelliğe sahip yarı iletken taneciklerinin sentezi

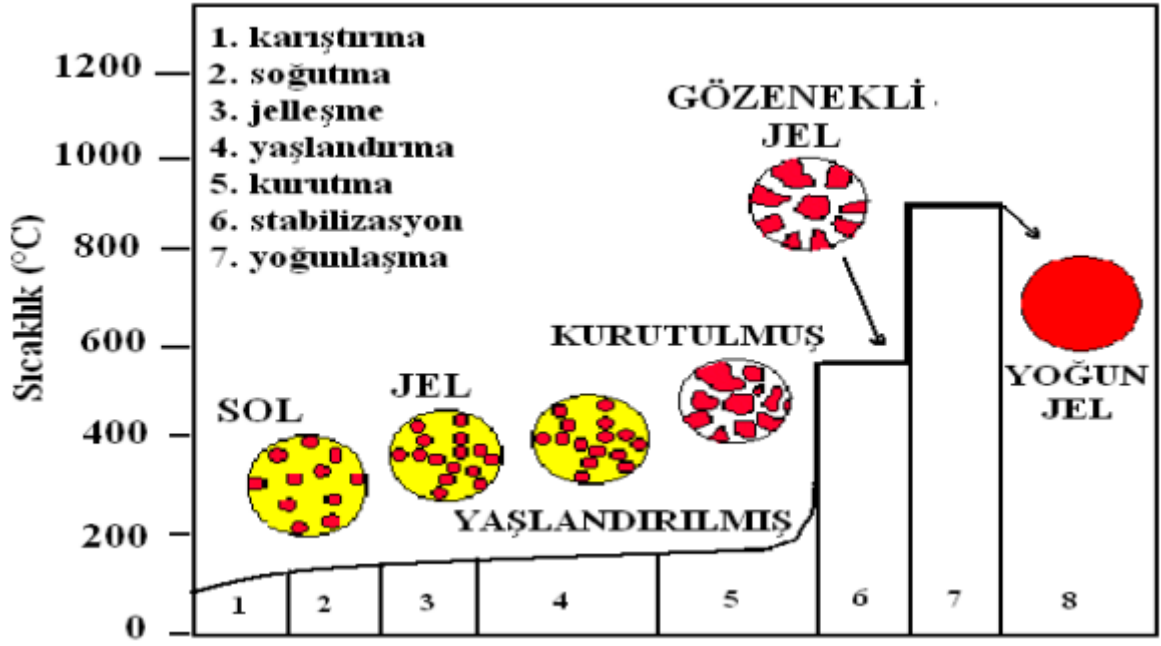
Sol-jel yöntemi ile sentezlenen nanopartiküllerinin diğer yöntemlere göre avantajları;

- a) Düşük sıcaklıklarda sentezleme kolaylığının olması,
- b) Organik çözücülerin kullanımının kolay olması,
- c) Çözelti homojenliğinin moleküler seviyede olması,

- d) Düşük sıcaklığın kullanılması avantajı ile hidroliz-kondenzasyon tepkimelerinin kolaylıkla sentezlenmesi ve yüksek sıcaklıkta buharlaşmadan kaynaklı kayıpların önlenmesi,
- e) Literatür çalışmalarında atmosferik koşullarda, basit cam malzemeler ile gerçekleştirilebiliyor olması

Gibi birçok avantaja sahiptir. Bu avantajlara sahip olmasının yanında oluşturulan çözeltinin kısa sürece bozulması ve solüsyon kaybı, kimyasalların zararlı oluşu, sistemin pahalı olması, zahmetli olması ve elde edilen ürünün miktarının giren ürüne göre çok küçük olması yani verimin çok az olması gibi dezavantajları vardır (Maruszewski *et al.* 2003). Sol-Jel yöntemiyle nano partikül üretimi dışında yoğun malzemelerin, fiberlerin üretiminde ve ince film yüzey kaplamalarında, toz, kaplama ve fiber üretiminde de tercih edilmektedir.

Sol-jel yöntemi ile hazırlanan solüsyonun kullanılan malzemenin özelliğine göre belirlenen sıcaklıklarda karıştırılarak oluşmaktadır. Solüsyon içerisinde birbirini izleyen kimyasal reaksiyonlar ve taneciklerin sahip olduğu yüzey ve yüzeyindeki yüklerinin elektrokimyasal etkileşimleri ile bir ağ meydana gelmesi (jelleşme) ve bu ağın büyüyüp sistem içerisindeki bir bütün oluşturup bir yapı (jel) meydana getirmesi ile jelleşme meydana gelir (Uyar 2020). Sol sıvı faz içinde askıda duran katı parçacıklardan oluşur. Oluşan katı parçacıklar, katı moleküllerin içine daldırıldığında sıvı fazda (çözücü) yeni faz (jelleşme) olarak yoğunlaşır. Sol-jel yöntemi kullanılarak parçacık üretim aşamaları Şekil 8’de verilmiştir. Sol-jel yönteminde polimerizasyon üç adımda gerçekleşir. Sol hazırlandıktan sonra monomerelerin polimerizasyonu ile taneciklerin oluşması, Tanelerin büyümesi ve tanelerin zincir gibi birbirlerine bağlanması ve sıvı içerisinde ağ yapılarının oluşması yoluyla kalınlaşarak jelleşmesi ile gerçekleşir. Bu aşamalar; karıştırma, soğutma, jelleşme, yaşlandırma, kurutma, stabilizasyon ve son olarak yoğunlaşmadır. Sol-jel polimerizasyon aşaması Şekil 9’da gösterilmektedir.



Şekil 9. Sol-jel polimerizasyon aşaması

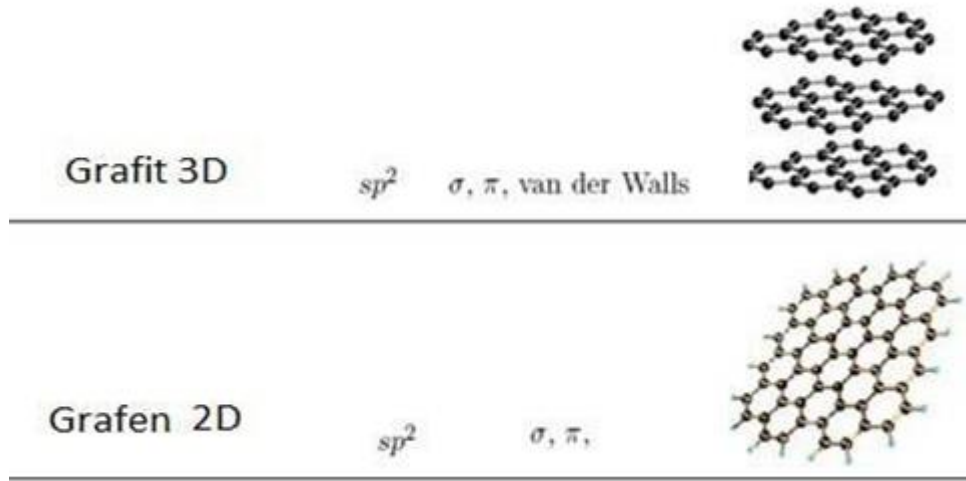
Karbon Nanokompozitler

Karbon nanomalzemeler yapıları itibariyle genellikle birden fazla formda bulunabilir. Farklı yapıdaki her bir karbon formu heterojen fotokataliz reaksiyonlarında önemli bir rolü vardır. Her fotokataliz reaksiyonu farklı özelliklere sahiptir. Karbon nanomalzemeler adsorban, katalizör veya katalizör desteği olarak kompozit malzemede yerini alır. Karbon nanotüpler/nanofiberler, grafit, grafen oksit, indirgenmiş grafen gibi karbon malzemeleri, fotokatalizör yarıiletkenlerinin etkinliğinin artırılmasında önemli bir role sahiptir. Bu sebeple, bu karbon malzemeler kimyasal ve termal kararlılıkları, elektronik yapılarıdaki iletimi, düşük maliyetleri olması, yüzey yapısı ve gözenekli yapıları sebebiyle destek malzeme olarak kullanılmaktadır. Karbon malzemelerin mükemmel gözenekli yapısı, geniş yüzey alanı ile karbon desteği katalizör hareketsizliğini arttırarak fotokatalitik verimliliği artırma özellikleri sebebiyle son yıllarda dikkat çeken bir malzeme olmuştur (Wu *et al.* 2005).

Grafen

Grafen, malzeme bilimi, fizik ve kimya alanlarında araştırılan bir destek malzemesidir. Grafen, altıgen bir kafes içerisine paketlenmiş bal peteği şeklinde iki boyutlu (2D) kafes içine bağlanmış tek bir karbon atomlarından oluşan düz bir katmandır. Karbon allotroplarının ilkel yapısal elemanları; grafit, kömür, karbon nanotüpler ve fullerener içeren yapılarıdır. Tabakaları arasında ki zayıf Van Der Waals etkileşimi ile birleştirilmiş grafit 3D istiflenmesi sonucunda oluşmuştur. Bundan sebeple grafit mekanik olarak tek tabakalara ayrılabilen bir yapıdadır. Şekil

10'da grafit yapısının oksitlenme sonucu grafen yapısına dönüşümü görülmektedir (Wu *et al.* 2015).



Şekil 10. Grafit yapısının oksitlenme sonucu grafen yapısına dönüşümü

Grafen, sp^2 hibritleşmesi yapan karbon atomlarının birbirine bağlanmasıyla meydana gelen bir yapıdır ve karbon allotropları içinde düzlemsel geometriye sahip olan tek bileşiktir. İdeal bir grafen karbon dışında yabancı hiçbir atom içermez. Grafen yapısındaki her bir karbon atomu $1s^2$, $2s^2$ ve $2p^2$ atomik orbitallerini kapsayan altı elektrona sahiptir. $1s^2$ orbitali güçlü bir şekilde yapıya bağlıdır ve kalan değerlik elektronları ($2s$, $2p_x$, $2p_y$ ve $2p_z$) hibritleşebilen özdeş enerjilere sahiptir. Şekil 11'de Grafenin bal peteği yapısı görünmektedir (Xu *et al.* 2011).



Şekil 11. Grafenin bal peteği yapısının şematik görünümü

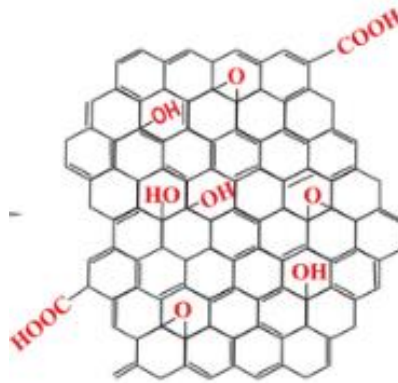
Grafen, son yıllarda malzeme bilimi alanında araştırılan bir konu olmuştur. Geniş yüzey alanı ,olağanüstü elektriksel, termal, mekanik özellikleri ve düşük maliyetle büyük ölçekte üretilebilmesi sebebiyle tercih edilen bir malzeme olmuştur. Mükemmel optik şeffaflık, benzersiz farklı teorik yüzey, ortam sıcaklığında mükemmel hareketlilik gibi benzersiz özellikleri sayesinde nanoteknoloji alanında kullanılmaktadır (Zhou *et al.* 2012). Grafen bazlı yarı iletken fotokatalizörler çevre ve enerji uygulamalarındaki kullanımları sayesinde bilim insanları tarafından araştırılan bir konu olmuştur. Sudaki organik kirleticilerin

fotodegradasyonunda yarı iletkenleri birleştirmek için iyi bir malzemedir (Avouris 2010). Grafen bazlı yarı iletken malzemeler elektronik, biyouyumluluk ve optik özelliği gösterdikleri için enerji depolama, kataliz, biyosensörler ve ilaç dağıtma gibi birçok uygulamada kullanılmaktadır ve çevresel bozulmaya karşı koymada potansiyel gösterir.

Grafen ayrıca VB ve CB arasında minimum uzaklığı sebebiyle bant aralığı sıfırdır. Grafen ve yarı iletken ile sentezlenen nanokompozitlerde, indüklenmiş yüklü taşıyıcıların uzaklaştırılması ile iyileştirebileceğini ve sebeple fotokatalizörün aktivitesini artırabileceğini göstermiştir. Ayrıca, bir organik kirletici ile grafen arasındaki güçlü π - π etkileşimi, organik kirleticilerin emilmesini kolaylaştırır (Zhou *et al.* 2012). Neredeyse suda çözünmeyen ve organik çözücülerde dağılmayan grafenden farklı olarak grafen oksit (GO), hidroksil ve epoksi grubu gibi yüksek yoğunluklu oksijen fonksiyonel grupları içermektedir (Park *et al.* 2010).

Grafen oksit (GO)

Birkaç tabakadan oluşmuş hidroobik bir yüzen olan oksitlenmemiş Grafenin oksitlenmesi ve tabakalı hidrofilik yüzeye dönüşmesine grafen oksit (GO) denilmektedir. Grafen oksit, tek atomlu katmanlı bir malzemedir. Yapısında farklı oranlarda karbon(C), hidrojen (H) ve oksijen (O) 'den oluşmaktadır. Oksijenli fonksiyonel gruplar, bazal (taban) düzlemde yer alan epoksi ve hidroksil gruplarından oluşur. Ayrıca tabakaların kenarlarında daha az miktarda karbonil, kinin, lakton ve fenol içerir (Kim *et al.* 2012). Şekil 2.12'de grafen oksit yapısı görünmektedir.



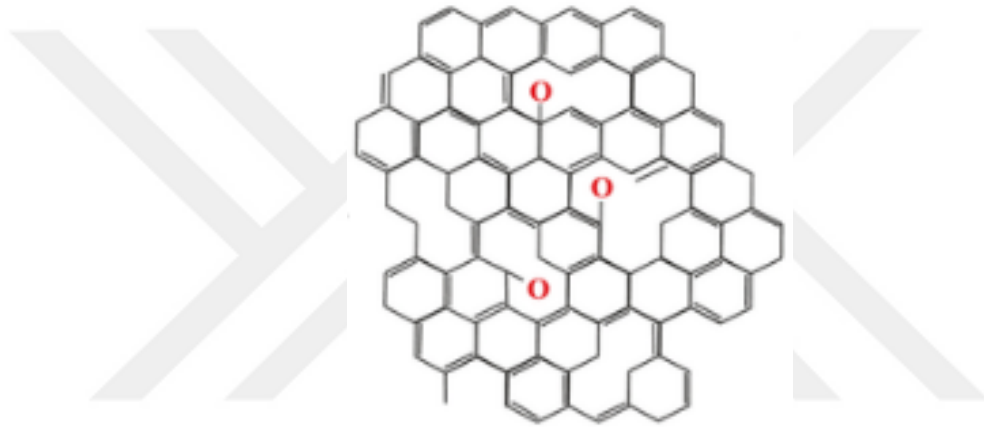
Şekil 12. Grafen oksit yapısı

GO'nun, atomik yapısı fonksiyonel grubunda bulunan O 'in davranışını ve yapısındaki belirsizlikler sebebiyle araştırılan bir malzeme olmuştur. GO'de gözlenen önemli yapı kusurlarının, kovalent olarak oksijenlenmiş fonksiyonel gruptan ve optoelektrik cihazlarda uygulamasını sınırlayan zayıf elektriksel iletkenlikten kaynaklandığını göstermiştir (Mkhoyan *et al.* 2010). Bununla birlikte, GO'nun güçlü hidrofilik yapısı sebebiyle fotokatalizör

kullanılmaktadır. Ayrıca, GO gelişmiş fotokatalitik performansı ile fotojenere yük taşıyıcıların rekombinasyonunu engellemek için hem ışığa duyarlılaştırıcı hem de elektron temizleyici olarak kullanılmaktadır (Paredes *et al.* 2008).

Redüklenmiş grafen oksit (rGO)

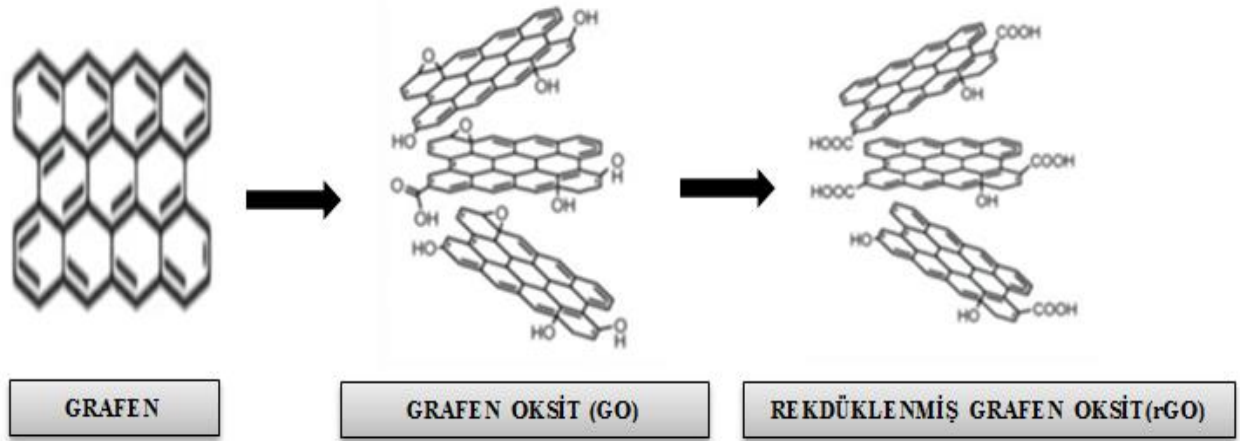
Grafen'in GO ve indirgenmiş grafen oksit (rGO) olmak üzere iki farklı türevi vardır. GO ve rGO düşük maliyeti ve kolayca elde edilebilen türevlerindendir. GO ve rGO 'nun farklı kimyasal bileşimleri sebebiyle farklı yapısal ve kimyasal özellikleri vardır. Hidrofilik davranış, mekanik dayanım, elektriksel iletkenlik ve dağılıbilirlik gibi farklı özelliklere sahiptir (Guex *et al.* 2017). rGO ise saf grafene benzer özellikleri ile dikkatleri çekiyor. Şekil 13'te Redüklenmiş grafen oksit (rGO) yapısı görünmektedir.



Şekil 13. Redüklenmiş grafen oksit (rGO) yapısı

GO ve rGO arasındaki bu farkların temel sebebi C/O oranları arasındaki farktan kaynaklanmaktadır. GO ile rGO arasındaki önemli farklardan biri yapılarındaki C ve O oranıdır. GO yapısındaki C/O oranı çok düşükken, rGO yapısındaki O oranı sifıra yakınlığından C/O oranı çok daha yüksektir. O içeren bileşiklerin artan yüzey yükünün neden olduğu hidrofilik davranışa sebep olmaktadır. Bu sebeple GO yapısı hidrofilik davranış gösterirken rGO, O içeren bileşikleri sebebiyle hidrofobik davranış gösterir. Bu fark GO ve rGO'nin dağılıbilirliğini etkiler. GO sulu ortamda yüksek dağılıbilirlik gösterirken, rGO daha düşük dağılıbilirlik gösterir. Elektriksel iletkenliği için GO yalıtkan/yarı iletken davranışa sahipken rGO elektrik iletkenliği (6300 Scm^{-1}) daha yüksektir. Spesifik yüzey alanı için Grafenin yüksek yüzey alanına ($\sim 2600 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$) yakınlıkta olan rGO ile kıyaslandığında, GO ($890 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$) daha düşük yüzey alanına sahiptir. Mekanik mukavemetlerine bakındığında GO, rGO'dan daha düşüktür. GO ve rGO'nin aralarındaki bu farklar iki malzemenin farklı uygulama olanakları sağlamaktadır. Günümüzde uygulama alanlarında destek malzemesi olarak kullanılan rGO, mükemmel

elektron hareketliliği, geniş yüzey alanı, yüksek ısı iletkenliği gibi üstün mekanik ve elektronik özelliklerinden dolayı fotokatalitik etkinlikte artışa neden olmuştur (Sun *et al.* 2015).



Şekil 14. Karbon ve türevlerinin şematik gösterimi

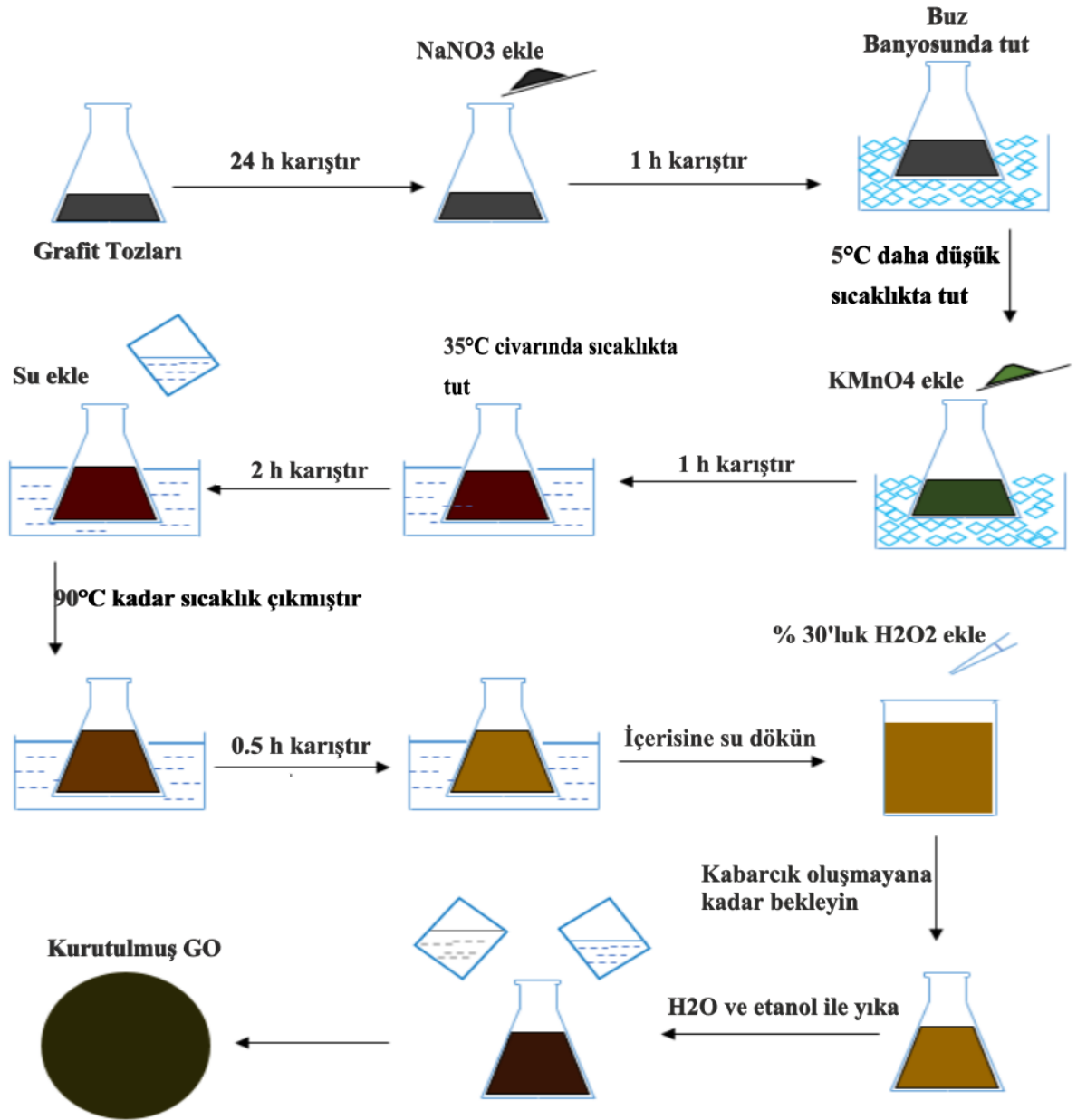
Karbon Nanokompozitlerin Sentez Yöntemi

Grafen Oksit (Go) sentez yöntemi

Grafitin oksitlenmesiyle, GO sentezlenmektedir. Grafit, Van der Waals kuvvetleri tarafından bir arada tutulan ve grafen tabakaları arasındaki muhtemelen elektrostatik etkileşimler tarafından çok sayıda grafen katmanından oluşur. GO, 19. yy. başlarından itibaren araştırılan ve geliştirilen bir konu olmuştur. GO genel olarak, Brodie, Staundenmaier, Offeman ve Hummers yöntemleri ile sentezlenmektedir. Bu yöntemlerin genel işlemi, grafitin güçlü asitler ve oksitleyici maddelerle oksidasyonuna dayanmaktadır. Grafitin özellikleri ve reaksiyon koşullarının değerine göre oksidasyon derecesine göre kullanılan yöntem değişmektedir. GO üretim yöntemlerinde genel olarak toksik kimyasallar kullanımı ve üretim sırasında zehirli gazlar yayılmaktadır. Fakat, Hummers metodunda ise grafit, potasyum permanganat (KMnO_4) gibi kuvvetli oksidasyon ajanları ve yüksek konsantrasyonlu sülfürik asit (H_2SO_4) ile reaksiyon oluşturmaktadır. Grafitin oksidasyonundan sonra hidroksil ve epoksi fonksiyonel grupları grafit yapısı içerisine yerleşmektedir. H_2O ve O_2 içeren fonksiyonel grupları arasında kuvvetli etkileşim kurulur ve tabakaların birbirinden uzaklaştırılması sağlanır. Böylece yapısı hidrofobik olan grafit, hidrofilik ve dağılma gösteren GO'ya dönüşmektedir (YAZICI *et al.* 2016). Elde edilen GO'nun indirgeyiciler ile reaksiyona girmesi sonucunda hidrofobik özellikli indirgenmiş rGO elde edilmektedir. İndirgeme işlemi hidrazin, dimetil hidrazin, amino asit, sodyum borhidrür (NaBH_4), sodyum hidroksit (NaOH), hidroik asit, sodyum bisülfid (NaHSO_3) gibi indirgeyiciler kullanılmaktadır. İstenen özellikte rGO üretilmesi için GO'nun özellikleri çok önemlidir. Hummers yöntemiyle sentezlenen GO, kimyasal olarak indirgenmiş düşük maliyetli ve yüksek miktarda rGO elde edilmesidir (Tiyek *et al.* 2016).

Kimyasal oksidasyon, hummer metodu

GO genel olarak doğal grafitin kimyasal oksidasyonu yoluyla sentezlenmektedir. Öncelikle 1859 senesine kadar Brodie, dumanlı nitrik asit içindeki grafit bulamacına (çamur kıvamı) potasyum klorat ekleyerek grafit oksidi sentezlemiştir. Sonrasında, Staudenmaier dumanlı HNO_3 'ün yaklaşık üçte ikisini konsantre H_2SO_4 ile değiştirerek ve yığınlar halinde kloratı besleyerek yöntemde farklılıklar yapmıştır. Hummers ve Offeman 1958'de, genellikle Hummers yöntemi olarak adlandırılan ve grafiti birkaç saat içinde grafit okside oksitlemek için konsantre H_2SO_4 içinde çözünmüş NaNO_3 ve KMnO_4 'ün kullanıldığı alternatif bir oksidasyon yöntemi geliştirdi. Uygulama kolaylığı ve kısa süresi sayesinde, Hummers'ın yöntemi GO'yu karşılamak için geniş çapta benimsendi, ancak yine de toksik gaz üretimi (NO_2 , N_2O_4), kalıntı nitrat ve düşük verim vb. dahil olmak üzere çeşitli kusurlardan muzdarip. Bu sorunları ele almak için, Hummers yönteminde son 20 yılda çeşitli modifikasyonlar yapılmıştır ve ana stratejiler şu şekilde özetlenebilir: ilk olarak, geliştirilmiş bir çalışma ile NaNO_3 'ü doğrudan Hummers yönteminden çıkarmak; ikincisi, KMnO_4 oksidasyonundan önce (NaNO_3 'ün yokluğunda) bir ön oksidasyon aşamasının eklenmesi; üçüncüsü, NaNO_3 yerine KMnO_4 miktarının arttırılması; dördüncüsü, NaNO_3 çıkarılırken KMnO_4 'ün K_2FeO_4 ile değiştirilmesidir. Hummers metodunun akış şeması Şekil 15'te gösterilmiştir.



Şekil 15. GO'nun sentezinin şematik akış şeması modifiye Hummers yöntemine dayanmaktadır

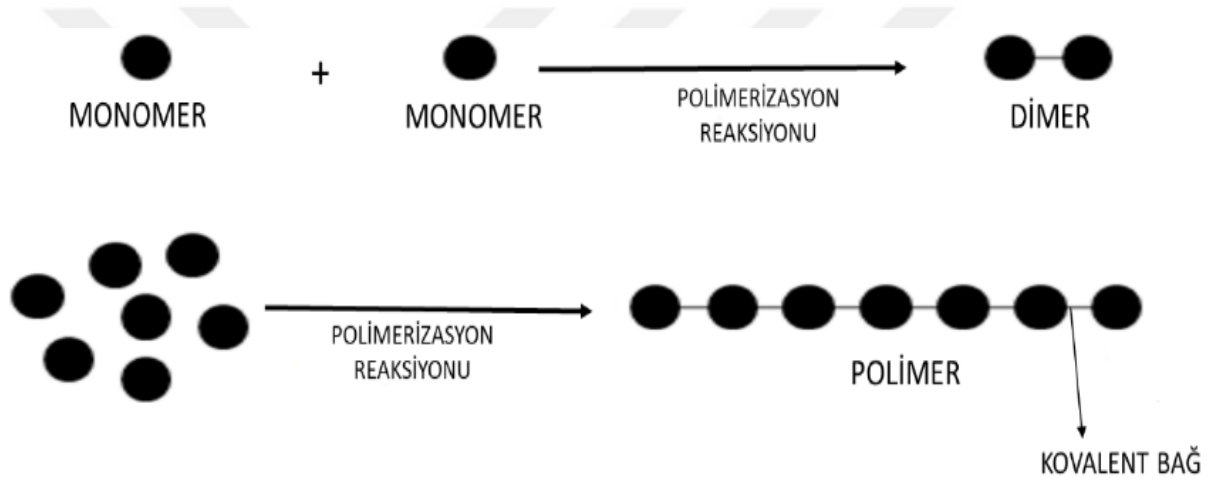
Grafen oksit (GO) redükleme işlemi

GO'yu azaltmak için kimyasal reaktiflerin kimyasal reaksiyonuna dayanır. Tipik olarak, indirgeme, oda sıcaklığında veya orta derecede ısıtma ile gerçekleştirilir. Bu nedenle, ekipman ve çevre gereksinimleri termal tavlama kadar kritik değildir. Kimyasal indirgeme, rGO sentezi için daha ucuz ve kullanımı daha kolay bir yöntemdir. Hidrazin, GO'yu azaltmak için iyi kimyasal reaktiflerden biri olarak kabul edilmiştir. Bu reaksiyon için en yaygın reaksiyon ortamı sudur ve GO, sonikasyon ve mekanik karıştırma dahil olmak üzere suda farklı şekillerde dağılır. İndirgeme işlemi, GO dispersiyonuna hidrazin hidrat eklenerek gerçekleştirilebilir. Reaksiyonu hızlandırmak için orta derecede ısıtma gereklidir. Son zamanlarda, sodyum borohidridin (NaBH_4) etkili bir indirgeyici ajan olduğu gösterilmiştir. Reaksiyon hidrazin hidrat ile benzer olmaktadır, GO suya dağıtıldıktan sonra dispersiyona NaBH_4 çözeltisi ilave

edilmekte, yalıtılan GO tozları rGO tabakalarının stabil dispersiyonu haline geldikten sonra uygulamalar için değerli bir destek malzemesi elde edilmektedir.

Polimer Malzemeler ve Özellikleri

Polimerler, monomer adı verilen çok sayıda molekülün kimyasal bağlarla bağlanarak birbirleriyle oluşturdukları uzun zincirli yapılardır. Çok sayıda tekrar eden yapılar kovalent bağlarla birbirlerine bağlanarak oluşturdukları bu yapılar makromolekül denilmektedir (Carraher and Seymour 2003). Tekrar eden yapılara “mer” denilmektedir. Mer’ler yapılarında C, O, N, H, S, P ve halojenler gibi atomları barındırabilmekte ve merlerin bağlanarak oluşturduğu bu birimlere “monomer” denilmektedir. Polimerler onlarca, yüzlerce veya binlerce monomerin birbirine bağlanmalarıyla oluşmaktadır. Mer sayısındaki artış viskozite ve yoğunluğu arttırmakta ve katı polimerler elde edilebilmektedir (Coşkun *et al.* 2006).



Şekil 16. Polimerizasyon reaksiyonlarıyla polimerlerin oluşumu

Bir polimerdeki monomer sayısı “polimerizasyon derecesi” ile ifade edilir. Polimerizasyon derecesi polimerin hangi fiziksel özelliklere sahip olduğu hakkında bilgi verir. Monomerlerin birbirleriyle birleşerek oluşturdukları polimer moleküllerinin elde edilmesine “polimerizasyon reaksiyonu” denilmektedir (Karal *et al.* 1997). Polimerizasyon reaksiyonları sınıflandırmaya göre polimerlerin sentezi katılma polimerizasyonu ve kondenzasyon polimerizasyonu olmak üzere iki gruba ayırmıştır (Ramesh *et al.* 2004).

Monomer polimerleşmesi için; aktif edilebilir çift bağ ve yapılarında fonksiyonel gruplara ihtiyaç vardır. Polimerleşmede iki fonksiyonel grubun birleşmesine doğrusal polimer, ikiden fazla fonksiyonel grubun birleşmesiyle dallanmış ya da çapraz bağlı polimer elde edilir. Aynı tür monomerlerin birleşmesiyle homopolimer, iki farklı tür monomerlerin birleşmesiyle kopolime ve üç ayrı tür monomerlerin birleşmesiyle terpolimer elde edilir. Polimerler zincir yapılarına göre doğrusal polimer, dallanmış polimer ve çapraz bağlı polimer olmak üzere üç grupta incelenir. Şekil 17’de bağ yapıları ve dallanmaları gösterilmektedir.

Doğrusal polimerlerde; ana zincir üzerinde yalnızca yan gruplar vardır fakat ana zincir veya başka zincirler arasında kovalent bağ bulunmamaktadır. Çapraz bağlı polimerlerde; ana zincirler arasında kovalent bağ vardır. Çapraz bağlanmanın fazla olduğu bağlanmalarda, ağ yapılı polimer meydana gelmektedir. Dallanmış polimerlerde ise; ana zincirlere kendi kimyasal yapılarıyla benzer başka zincirlerin bağlanmasıyla oluşmaktadır (Teo *et al.* 2006).



Şekil 17. Zincir şekillerine göre polimerlerin sınıflandırılması

Polimer nanokompozitler

Kompozit malzemeler, en az iki farklı maddenin kullanım amacına uygun olarak birleştirilmesiyle oluşmaktadır. Kompozit malzemeyi oluşturan bileşenlerin arasında birincil kimyasal etkileşim gerçekleşmezken polimer kompozitlerde farklı özelliklere sahip malzemeleri tek bir yapıda birleştirilebilmesidir. Bu amaçla metal-polimer, polimer-polimer ve seramik-polimer kompozit malzemeleri hazırlanabilmektedir (Beecroft and Ober 1997).

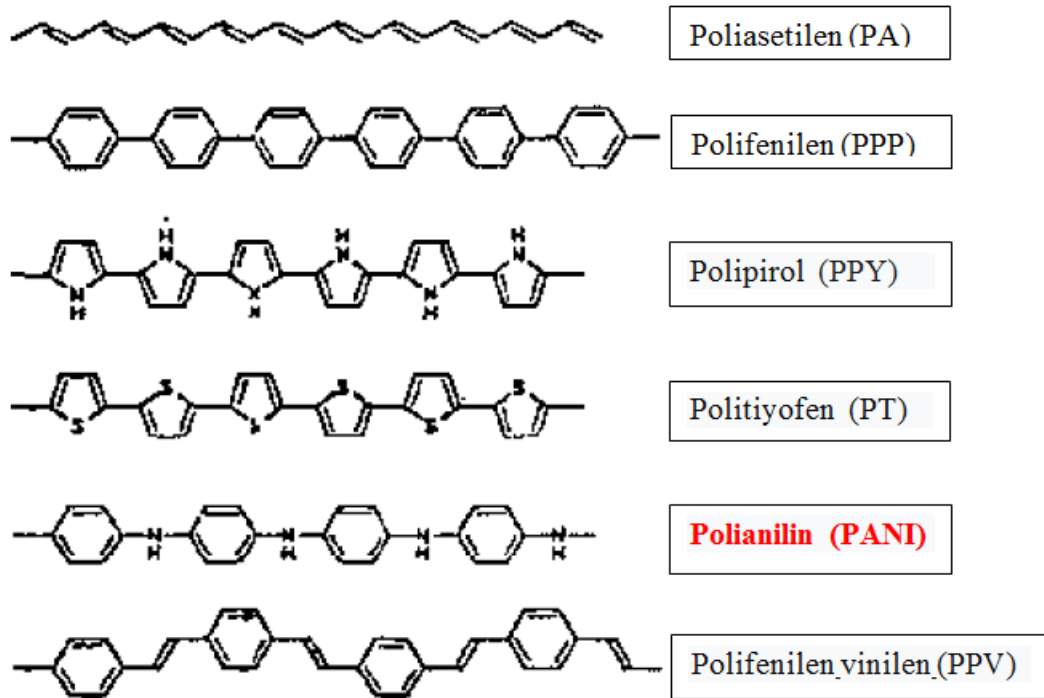
Kompozit malzeme ihtiyacının oluşması mekanik mukavemet , daha hafif malzemeler, daha iyi termal ve elektriksel özelliklere sahip kompozitler ve dış etkenlere karşı yüksek direnç gösteren malzeme elde edebilmektir. Polimer kompozitler iki veya daha fazla fazdan oluşmaktadırlar. Katkı malzemeleri olarak polimerin dolgu maddesi dikkat çekmektedir. Dolgu malzemelerin hacmi doldurmak amacıyla polimer malzeme ile birleştirilmesidir. Dolgu malzemeleri, istenen özelliklere sahip kompozitler elde edilmesi ve nihai kompozitin fiyatını da düşürmektedir. Dolgu malzemesi olarak kullanılabilecek organik veya inorganik maddeler kimyasal yapıları, şekili, boyutu ve en/boy oranı gibi geometrik özelliklere göre sınıflandırılmaktadır. Polimer nanokompozitler, polimer matris içerisinde dağılmış nanopartikülleri içerir. Şekil 18'de polimer nanakompozit oluşumu görülmektedir. Nanopartiküller, polimerlerin bir veya daha fazla özelliğini iyileştirmek ve kompozitin performansını arttırmak için ilave edilen fazlardır. Nanopartiküllerin farklı boyutları ve şekilleri vardır. Fakat boyutları 100 nm'den küçük olmalıdır. Nanopartiküller küçük boyutları sebebiyle geniş alan/hacim oranlarına sahiptirler ve bu da yüzey atomlarının özelliklerinde farklılıklar meydana getirmiştir (Lei *et al.* 2014).



Şekil 18. Polimer nanokompozitlerin oluşumu

İletken polimerler

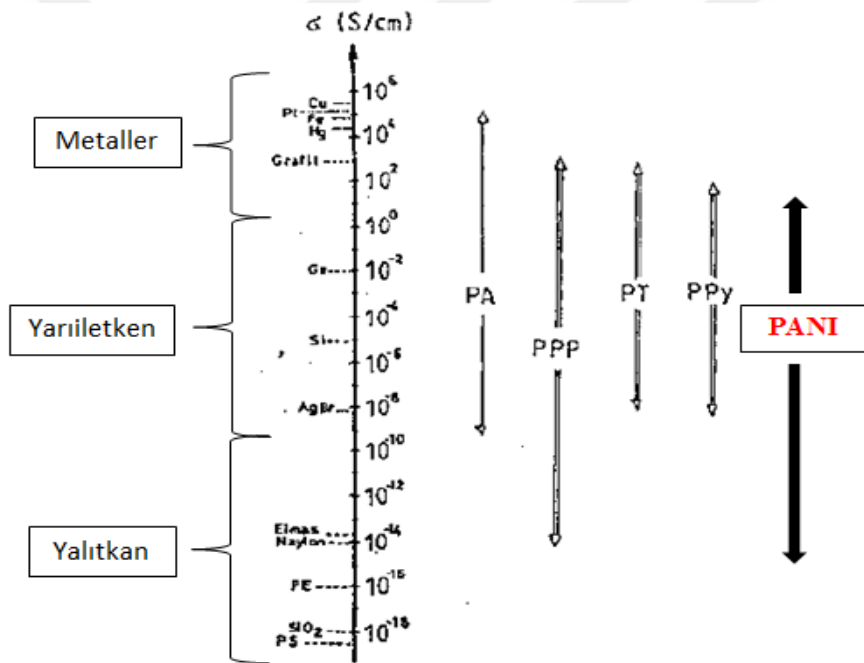
İletken polimer terimini ilk kez Mac Diarmid tarafından kullanılmıştır. Polimerlerin iletkenliğe katkıda bulunması “sentetik metaller” adı altında yeni bir bilim dalının ortaya çıkmasına yol açmıştır (MacDiarmid *et al.* 1987). Polimerlerin elektriksel iletkenliğe sahip olmaları son yıllarda iletken polimerlere karşı ilgiyi arttırmıştır. İletken polimerler farklı yöntemlerle sentezlenmiş ve birçok özellikleri ilgi çekmesinin yanında iletkenlikliğinin farkına varılmamıştır. Polimer esaslı kompozitler, sentetik organik maddelere metal ya da yarı iletkenlerin özelliklerini yansıtması sağlanmıştır. Birçok uygulamada bazı malzeme özellikleri iletken polimerlerle kazanılmaya çalışılmaktadır.



Şekil 19. Bazı iletken polimerlerin kimyasal yapıları

Polimer malzemeler, yalıtkan malzemelerdir. Fakat çok düşük elektriksel iletkenliğe sahiptirler. İletken polimerler ise yapılarında, konjuge çift bağlı uzun zincirler bulunması sebebiyle iletkenlik özellikleri vardır. Şekil 19’da bazı iletken polimerlerin yapıları gösterilmiştir.

Polimerlerin elektriksel iletkenlik sergilemek için, polimerlerin genişletilmiş (pi) elektronlar ve büyük taşıyıcı konsantrasyonları ile sıralı konjugasyona sahip olması gerekir. Konjuge polimerler birbirini tekrarlayan yapıların karbon atomları arasında ardışık tek ve çift bağlar olacak şekilde ayrılır. Konjuge polimerlerin yasak band aralıkları 1.5 eV olduğundan yarı iletken özellik gösterir. Konjuge polimerlerin iletkenliklerindeki farklılıklar kimyasal veya elektrokimyasal yolla değiştirilebilir. Polimerleri iletken yapabilmek için öncelikle polimer yapısı elektronları yerini alması (oksitlenme) veya elektronları tekrar yerleştirerek (indirgenme) ile dürtülerek iletkenlikleri değiştirilebilir. Yükseltgenme ya da indirgenme yoluyla gerçekleştirilen bu işleme katkılama (doping) denilmektedir. Çoğunlukla iletken polimerler p-doplanırlar (oksitlenirler) (Choy 1977). Şekil 20’de bazı iletken polimerlerin iletkenliklerinin; metaller, yarı iletkenler ve yalıtkanlar bazı polimerlerin karşılaştırılması gösterilmiştir (Yag˘an et al. 2005).



Şekil 20. İletken polimerlerin iletkenliklerinin; Metal, Yarıiletken ve Yalıtkanlarla karşılaştırılması. PA; Poliasetilen PPP: Poliparafenilen, PT: Politiyofen, PPY: Polipirol, PANI: Polianilin

Polimer malzemelerin özelliklerini taşıyan konjuge polimerler hafif, esnek yapılı, kolay işlenebilen ve düşük maliyetlidir. Konjuge polimerlerin iletkenlikleri sebebiyle fizik ve kimya alanlarında ışık yayan diyotlar ve transistörler gibi elektronik cihazların üretimlerinde kullanmayı olanak sağlamaktadır. Konjuge polimerler, hücresel telefonlarda arkadan aydınlatmalı görüntüler, antistatik kaplamalar ve çeliğin korozyon koruması için ticari olarak birçok alanda kullanılmıştır (Spinks et al. 2002).

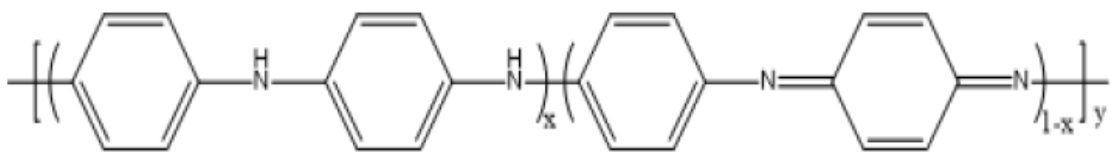
Yarı iletken nanopartiküller ile güçlendirilmiş polimer matrisli kompozit malzemelerin karakteristik bir özelliği, hem kullanılan matris hem de güçlendirme fazıyla ilişkili olarak elektriksel, manyetik, mekanik, optik ve fotokatalitik özelliklere vurgu yaparak fiziksel özelliklerde önemli ölçüde iyileştirme meydana getirmesidir (Moradi *et al.* 2016). Bu malzeme kombinasyonu, inorganik bir malzemenin düşük enerji aralığı, yüksek kırılma indisi, güneş ışığına direnç özelliği gibi özellikleri korurken, organik malzeme için düşük kütle ve esneklik özelliğine sahip malzemeler elde etmeyi de mümkün kılmaktadır (Tański *et al.* 2016).

Son yıllarda, iletken polianilin (PANI) basit bir şekilde hazırlanması, etkili yük aktarımı, ekonomik fiyatı, iyi redoks özellikleri, yüksek çevresel stabilitesi ve doping ile iletkenlik veya yalıtım özelliği kazandığından oldukça ilgi görmektedir (Cui *et al.* 2018). Son zamanlarda, örneğin polipirol (PPY), polianilin (PANI) ve politiyofen (PTP) gibi metaller gibi iletkenlik gösteren iletken organik polimerlerin uygulamaları büyük ilgi görmüştür (Macedo *et al.* 2015).

Polianilin (PANI)

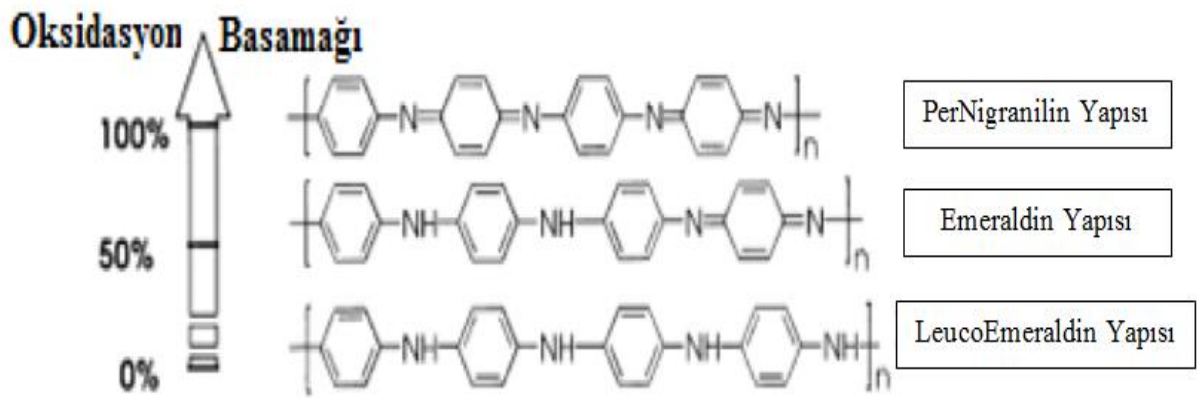
İletken polimerlerin özelliklerinden; iyi elektriksel, optik ve redoks özellikleri dikkat çekmektedir. İletken polimerlerin bazı özelliklerinin geliştirilmesi ile ilgili birçok çalışmalar yapılmıştır. Dr. Mac Diarmid, 1984 yılında yapmış olduğu çalışmasında asidik koşullar altında Anilin monomerlerinden iletken polimer olan polianilini elde etmiştir. Yaptığı araştırmalarda iletken polimerler arasından en iyi iletkenlik gösteren polimerlerden biri olduğunu göstermiştir (Huang *et al.* 1986).

Anilin'in ucuz olması ve elde edilen polianilin malzemesinin kararlı bir yapıda olması ve iletken polimerlerin çok sayıda uygulama alanının bulması polianalinin duyulan ilgiyi arttırmıştır. Bu sebeple polianilin ile ilgili araştırmalara yönelinmiştir. Polianilin birçok benzersiz özelliklere sahiptir. Polianilin üretilmesi kolay, iyi kimyasal stabiliteye, elektrokimyasal performansa ve optik performansa sahiptir. Bunlara ek olarak benzersiz doping fenomenine ve yüksek elektrik iletkenlik özelliğine sahiptir. İletken özelliklerinin avantajı sayesinde elektromanyetik teknolojisi, güneş pilleri, elektrokromik, sensör elemanları ve antikorozyon malzemeler gibi teknolojik uygulamalarda kullanılmaktadır (Rubner and Skotheim 1991).



Şekil 21. PAN'ın genel yapısı. (X, anilin segmentlerinin sayısı ve Y, polimerizasyon derecesidir (Mac Diarmid *et al.* 1989)

PAN konjuge polimer sınıfında yer alan bir polimerdir. Fakat PAN diğer konjuge polimerlerden farklı bir kimyasal yapı gösterir. Bunun sebebi Yapısındaki amin ve imin merkezlerden ve onların oluşturdıkları konjuge bağlarından kaynaklanmaktadır. PAN'ın genel yapısı Şekil 21'de gösterilmiştir. PAN'ın temelde üç farklı oksidasyon basamağı vardır. Bu oksidasyon basamaklarında PAN yalıtandır ve lökomeraldin, emeraldin ve pernigranilin olmak üzere üç basamağı vardır. Bu yapıların arasında ara basamak olarak tanımlanamayan protoemeraldin ve nigranilin yapıları vardır (MacDiarmid *et al.* 1987). Genel formülde tamamen indirgenmiş olan LeucoEmeraldin yapısında $y=1$, Emeraldin yapısında $y=0.5$ ve yükseltgenmiş PerNigranilin yapısında $y=0$ değerlerini almaktadır. Şekil 22'de PAN'ın temel oksidasyon basamağındaki formları gösterilmiştir (Angelopoulos *et al.* 1988).



Şekil 22. Polianilin'in temel oksidasyon basamağı formları

Polianilin (PANI) sentez yöntemi

Polianilin'in başlıca sentez yöntemleri arasında, anilin ve türevlerinden iletken polimer sentezi için; anilin'in kimyasal yükseltgenler yardımıyla çözeltide yükseltgenmesi (Kimyasal Oksidasyon Polimerizasyonu) veya elektrokimyasal olarak bir inert elektrot üzerinde yükseltgenmesi (Elektrokimyasal Polimerizasyon) ve daha az tercih edilen emülsiyon polimerizasyonu bulunur (Massoumi and Mohammadi 2013).

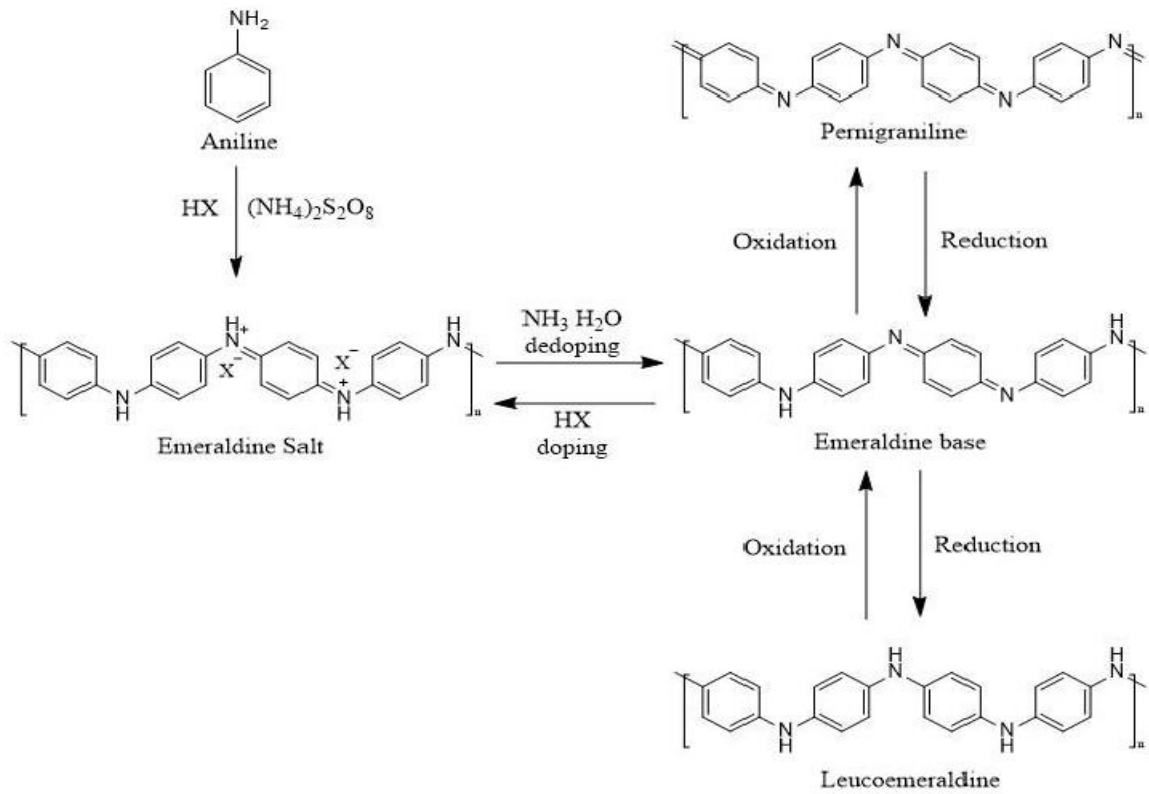
Kimyasal oksidasyon polimerizasyonu

Kimyasal oksidasyon polimerizasyonu, Anilin monomerini ile bir oksidanı asidik bir sulu çözelti ortamı içinde oksidatif olarak polimerleştirme yöntemini kapsamaktadır. Kimyasal oksidasyon polimerizasyonu ,PAN hazırlamak için en yaygın kullanılan yöntemdir (Lei *et al.* 2012). Büyük miktarda PAN sentezlemeyi mümkün kılar. Bu yöntem ile sentezlenecek PAN'ın;

- Reaksiyon ortamındaki asidin tipi ve konsantrasyonu,
- Oksidanın tipi ve konsantrasyonu,

- Monomer konsantrasyonu,
- Reaksiyon sıcaklığı,
- Reaksiyon süresi gibi faktörlerden etkilenmektedir (Mezhuev *et al.* 2014).

Kimyasal sentez kolay olmasının yanında bazı dezavantajları vardır. Sentezde kullanılacak yükseltgen maddesinin fazlaca olması ve çözeltinin iyonik şiddetinin PAN'ı doğrudan nüfuz etmesi sorun teşkil etmektedir. PAN'ın sentezini etkileyen diğer parametreler ise sulu çözeltide ortamın pH'ı, reaksiyona giren maddelerin derişimi, sıcaklık ve tepkime süresi gibi faktörden etkilenmektedir (Österholm *et al.* 1994). Örneğin, yükseltgeyici madde derişiminin yüksek olması su ve alkol de çözünebilir oligomerler oluşumunu sağlamaktadır. Ortamda oluşan asit derişiminin yüksek olması, poli-emeraldinin hidrolizini hızlandırdığı gözlemlenirken oluşan ürünün kalitesini düşürmüştür (Cao *et al.* 1989). Kimyasal sentezde istenilen sonuçları elde etmek için iyonik şiddeti düşük, ayırma problemi oluşturmeyen ve korozif olmayan bir ortam gereklidir.



Şekil 23. Kimyasal oksidasyon polimerizasyon yöntemi kullanılarak PAN'ın genel sentez yöntemi

Polianilinin kimyasal sentezinde yükseltgen olarak Amonyum persülfat, Potasyum dikromat, Sodyum vanadat, Potasyum iyodat ve Hidrojen peroksit kullanılırken oksidana göre Mangan dioksit yöntemi, Amonyum persülfat yöntemi ve Demir sülfat yöntemi olarak sınıflandırılabilir. Amonyum persülfat (APS), PAN'ın kimyasal oksidasyon polimerizasyonunda kullanılan önemli bir oksidandır (Grigoras *et al.* 2012). Kimyasal

oksidasyon polimerizasyon yöntemi ilk olarak Bay Stephen Hall tarafından bulunmuştur. Anilin, önce çözünür bir anilin tuzu oluşturmak üzere bir asit ile reaksiyona sokulur. İlk olarak çözünür bir Anilin tuzu oluşturmak için; Anilini bir asit ile reaksiyona girmesi gerekmektedir. Daha sonra homojen yöntemi ile polianilin sentezlenir (Ma *et al.* 2011). Polianilinin sentez yöntemi yukarıdaki Şekil 23'te gösterilmiştir:

Elektrokimyasal polimerizasyon

Elektrokimyasal polimerizasyon yöntemi, iletken polimerlerin uygulama alanlarında yükseltgenme-indirgenme tepkimesi prensibine dayanmaktadır. PAN'ın elektrot yüzeyine yapışabilen film veya elektrot yüzeyinde birikebilen bir PAN oluşturmaktadır. Bu yöntem için anilinin anot üzerinde redoks olarak reaksiyona girebilmesi için anilin içeren elektrolit çözeltisindeki uygun elektrokimyasal koşulları sağlamak gerekmektedir. PAN'ın elektrokimyasal polimerizasyon yöntemi elektrot potansiyeli tarafından kontrol edilirken; elektriksel iletkenliği elektrot, çözeltinin pH'ı ve potansiyel tarafından sentez belirlenir. Bu sebeple polimerlerin elektrokimyasal davranışlarının incelenmesi önemlidir (Patil *et al.* 1993).

PAN'ın elektrokimyasal polimerizasyon yöntemiyle sentezinde çoğunlukla sulu ortamlar kullanılmıştır. Örneğin, H₂SO₄ (Uchida *et al.* 1997), HCl (Łapkowski 1990) gibi sulu inorganik asitli ortamlarda anilinin anodik polimerizasyonu ile de PANI sentezlenmiştir (Cottrell 1903). Bu sebeple PAN için; elektrokimyasal polimerizasyon yerine kimyasal oksidasyon polimerizasyonu tercih edilmektedir.

Emülsiyon polimerizasyonu

Emülsiyon polimerizasyonu bazı avantajları sebebiyle ilgi çekmektedir. Sistemin düşük viskozitesi, mükemmel ısı dağılımı, hızlı reaksiyon ve yüksek moleküler ağırlık sebebiyle yaygın olarak kullanılmaktadır. Fakat polimer reaksiyonlarında tercih edilememesi sebepleri ise Emülsiyon polimerizasyonu ile sentezlenen PAN'ın kolay çözünemesi, eriyebilmesi ve iletkenlik göstermesidir (Mo *et al.* 2009).

İnce Film Teknolojisi

Nanomalzemeler, tek boyutlu (nanoteller), iki boyutlu (ince filmler) veya üç boyutlu (nanopartiküller) olmak üzere 100 nm'den daha küçük ölçütler için hazırlanır. İnce film, atom, molekül ve iyonların yoğunlaşması ve büyüme aşamaları ile hazırlanan iki boyutlu malzeme üretimidir (Shah 2018). İnce filmler, yüksek yüzey/hacim oranından eklenirler. Gaz adsorpsiyonu, difüzyon ve katalitik aktivite gibi etkenleri etkilerle ve nanometre seviyelerine ve birkaç mikrometreye kadar ince film kalınlığına sahiptir (Ramírez-García *et al.* 2017).

İnce filmler metal, seramik, polimer ve metalik cam olabilir. İnce filmin malzemeden bağımsız olarak mekanik özellikler, optik özellikler, filmin kalınlığı, yapısı, fonksiyonel özellikleri ve performansı gibi özellikleri uygulama yöntemi ve biriktirme parametrelerinden etkilenirler. Uygulamada kullanılacak olan kaplamalar üretmek için yüzey üzerine biriktirme işlemi sırasında filmin özelliğini etkileyen bütün parametreleri bilmek gerekmektedir (Kim *et al.* 2016).

İnce film üretmek için farklı yöntemler kullanılmaktadır. İnce film üretirken; filmin oluşumu ve büyümesini kontrol eden parametreler ve bu parametreler sebebiyle farklı yöntemler ortaya çıkmıştır. Şekil 24'te İnce film üretim teknikleri gösterilmektedir.



Şekil 24. İnce film üretim teknikleri

İnce film biriktirme için kullanılan teknikler, biriktirme işleminin doğasına bağlı olarak üç ayrı grupta sınıflandırılabilir (Wang *et al.* 2013). Sıvı fazda büyütme, malzeme türlerinin sıvı bir ortam içerisinde dağıtılması ile meydana gelmektedir. Malzemenin çözücü ortamı içerisinde tamamen yenden dağılılabilen kristalin nanopartiküllerden oluşturulmuş çözeltilerin hazırlanmasına ile gerçekleşen bir yöntemdir (Kamegawa *et al.* 2011)

Sıvı fazla büyütme yöntemi ile ince film sentezi kullanılan çözücüler, yüzey aktif maddeler, katalizör katkı maddelerinin yardımı ile büyüme kinetiklerinin dikkatli bir şekilde kontrol edilmektedir ve bu da geniş bir boyutsal morfolojik rejimler aralığında hazırlanabilir (Uma *et al.* 2021).

Sol-Jel Yöntemi

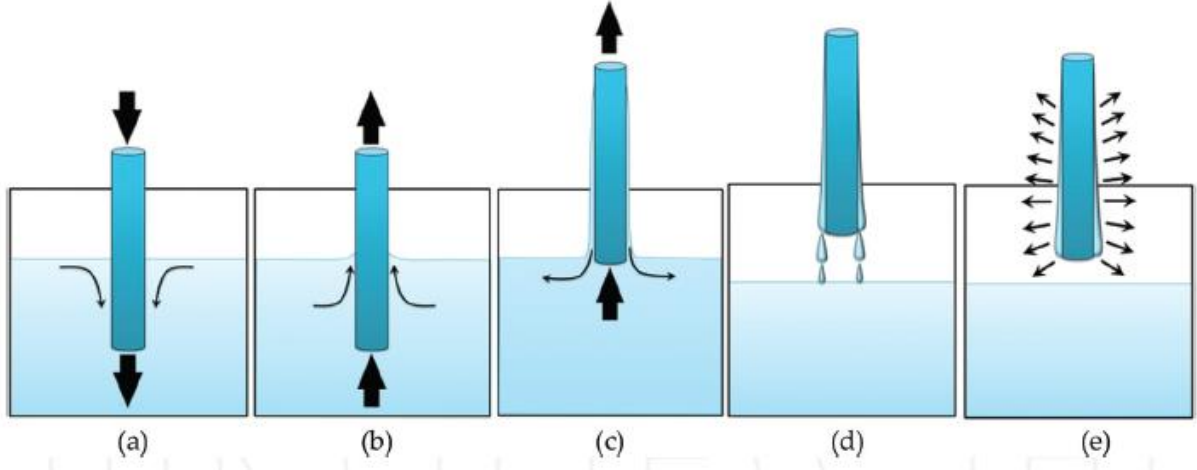
Sol-jel kaplama yönteminin temelinde başlangıçta kullanılan solüsyondan (-sol), katı faza (-jel) dönüşen çözeltiler oluşturmaktır. Kaplamaya hazır hale gelen jel, tek ya da çok bileşenli oksit filmlerinin üretiminde yaygın olarak kullanılmaktadır. Hazırlanan solüsyonda, molekülleri arasında ‘Van der Waals’ ve elektriksel itme kuvvetlerinin yerçekimi kuvvetinde büyük olması sebebiyle solüsyonu oluşturan katı maddeler yerçekiminden etkilenmez ve çökelme gerçekleşmez (Babu *et al.* 2014).

Sol-jel yöntem ile kaplama uygulanacak malzemenin ve aletlerinin basit ve kullanım kolaylığı olması, düşük sıcaklıklarla üretildiği için enerji tasarrufu sağlarken kristalizasyona engel olması, geniş yüzeylerde uygulanabilme, pürüzlü ve pürüzsüz yüzeylerin homojen kaplanmasını sağlaması ve ekonomik açıdan üstün özellikler göstermektedir. Bu yöntemin en büyük avantajı ve en önemli özelliği ise filmin mikro yapısının kolayca kontrol edilebilir olmasıdır ve çok katmanlı kaplama yapmaktır (Yildirim *et al.* 2011). İstenilen özellikte ve kullanım alanına uygun birçok kaplama teknikler vardır. Bu teknikler uygulama açısından farklı yöntemlere sahiptir. Bu yöntemlerden en çok kullanılanları (Şahin 2013);

- a) Daldırma kaplama yöntemi (Dip coating)
- b) Döndürme kaplama yöntemi (Spin coating)
- c) Akış kaplama yöntemi (Flow coating)
- d) Püskürtme kaplama yöntemi (Spray coating)
- e) Lamine kaplama yöntemi (Laminar coating)
- f) Merdaneli kaplama yöntemi (Roll coating)
- g) Baskı kaplama yöntemi (Printing)

Daldırma kaplama yöntemi (Dip coating)

Daldırma kaplama yöntemi en eski ve uygulama yönünden en basit ince film biriktirme yöntemidir. Kaplanmak istenen malzeme ile çözelti hazırlanır, makro yüzeyli kaplanacak yüzeyin çözeltiliye daldırılması temelini oluşturur. Bu yöntem ile düşük bir sıcaklıkta bir dehidrasyon işlemi gerçekleşir. Daldırarak kaplama yöntemi beş aşamaya gerçekleşir; daldırma, başlatma, biriktirme, drenaj ve buharlaştırmadır (Yağlı 2019). Şekil 25’te daldırma kaplama aşamalar görülmektedir.



Şekil 25. Daldırma kaplama aşamaları: (a) daldırma; (b) başlatma; (c) biriktirme; (d) drenaj ve (e) buharlaşma

- a) Daldırma: Alt tabaka daldırma işlemi sırasında, sarsıntıyı önlemek için kaplama malzemesi çözeltisine sabit bir hızda daldırılması gerekmektedir.
- b) Başlatma: Alt tabakanın tamamı belirli bir süre çözelti içerisinde bekletildi ve yukarı çekilmeye başladı.
- c) Biriktirme: Daldırılan parçanın yavaş bir şekilde yukarı çekilmesiyle ince bir çözelti tabakası oluşur. Çözelti kaybı olmaması ve sarsıntı önlemek için geri çekme hızı sabit olmalıdır. Kaplama yapımındaki hız, kalınlığı etkilemektedir. Hızlı çekilen parça daha kalın katmanlar üretilirken yavaş çekilen parça daha ince kalmaktadır.
- d) Drenaj: Kaplamada yüzeyden fazla tutunan çözelti, yerçekimi etkisiyle yüzeyden ayrılacaktır.
- e) Buharlaşma: Bu aşamada çözücü sıvı buharlaşarak ince bir tabaka oluşturur (KARASU and SARICAOĞLU 2018).

MATERYAL ve YÖNTEM

Grafen Oksitin Sentezlenmesi ve Redüklenmesinde Kullanılan Malzemeler

Grafit tozları (Sigma Aldrich, powder<45µm≥99.99%), Sülfürik asit (Merck, H₂SO₄, 95-97%), Sodyum Nitrat (NaNO₃), Potasyum Permanganat (KMNO₄), DMF (Sigma Aldrich, N-N-Dimethylformamide, ≥99%) ve Hidrojen peroksit (Sigma Aldrich, H₂O₂, 30 %) ve distile su kullanıldı.

TiO₂'nin sentezinde kullanılan malzemeler

Titanyum bütoksit (Sigma Aldrich, Ti(OCH₂CH₂CH₂CH₃)₄, %97), 2-propanol (Merck, (CH₃)₂CHOH, ≥99,5%), Nitrik asit (Sigma Aldrich, HNO₃, %70) firmalarından temin edildi.

PANI-TiO₂ kompozitinin sentezinde kullanılan malzemeler

Anilin (Sigma Aldrich, C₆H₅NH₂, ≥99.5%), Hidroklorik asit (Merck, HCl, 36,5%), Amonyum peroksidisülfat (Merck, (NH₄)₂S₂O₈), Titanyum (IV) oksit (Riedel-de Haen) Aseton (Sigma Aldrich, CH₃COCH₃, ≥99,5%) firmalarından temin edildi.

rGO-TiO₂-PANI kompozitinin sentezinde kullanılan malzemeler

Sentezlediğimiz grafen oksit tozları, Anilin (Sigma Aldrich, C₆H₅NH₂, ≥99.5%), Hidroklorik asit (Merck, HCl, 36,5%), Amonyum peroksidisülfat (Merck, (NH₄)₂S₂O₈), Titanyum (IV) oksit (Riedel-de Haen) Aseton (Sigma Aldrich, CH₃COCH₃, ≥99,5%) firmalarından temin edildi.

ZnO Nanopartiküllerinin sentezinde kullanılan malzemeler

Çinko asetat dihidrat (Merck, Zn(CH₃COO)₂.H₂O), Diethanolamin (Merck, C₄H₁₁NO₂, %99), Sodyum hidroksit (Merck, NaOH) firmalarından temin edildi.

PANI-ZnO kompozitinin sentezinde kullanılan malzemeler

Anilin (Sigma Aldrich, C₆H₅NH₂, ≥99.5%), Hidroklorik asit (Merck, HCl, %36,5), Amonyum peroksidisülfat (Merck, (NH₄)₂S₂O₈), Çinko oksit (Merck, ZnO) Aseton (Sigma Aldrich, CH₃COCH₃, ≥99,5%) firmalarından temin edildi.

rGO-ZnO-PANI kompozitinin sentezinde kullanılan malzemeler

Sentezlediğimiz grafen oksit tozları, Anilin (Sigma Aldrich, $C_6H_5NH_2$, $\geq 99.5\%$), Hidroklorik asit (Merck, HCl, 36,5%), Amonyum peroksidisülfat (Merck, $(NH_4)_2S_2O_8$), Çinko oksit (Merck, ZnO) Aseton (Sigma Aldrich, CH_3COCH_3 , $\geq 99,5\%$) firmalarından temin edildi.

Fotokatalitik aktivitelerin belirlenmesinde kullanılan malzemeler

Sentezlediğimiz nanokompozitlerin fotokatalitik aktivitesinin belirlenmesi için kullanılan Rhodamine B ACROS ORGANICS firmasından temin edildi.

Kompozitlerin Karakterizasyonunda Kullanılan Cihazlar

Taramalı elektron mikroskobu (SEM)

Taramalı elektron mikroskobu (SEM), ile görüntü elde edebilmek için odaklanmış, bir elektron demetini numune yüzeyinde tarama yaparak görüntü oluşturmaya yöntemine dayanan elektron mikroskop türüdür. Şekil 26'da SEM cihazının görülmektedir. Numune yüzeyine gönderilen elektronlar numunedeki atomlarla etkileşime girerek numune yüzeyindeki kompozisyon ve topografisini belirler. Numunedeki atomların, dış yörünge atomları ile yüksek enerjili elektronlar etkileşimi sonucunda düşük enerjiye sahip elektronlar oluşur. SEM'de görüntü oluşumunda, numune elektron demeti tarafından uyarılır. Numunedeki atomlarının yaydığı ikincil elektronlardan faydalanılır. İkincil elektronlar ile numunenin farklı alanlarından kopan ikincil elektronların sayısındaki değişimin demet ile yüzey ile etkileşimindeki açısına, yani yüzeyin topografisine bağlıdır. Numune yüzeyine gönderilen elektronların geri saçılan elektronlar, karakteristik X-ışınları, ile sinyaller elde edilerek topografi ve kompozisyon analizleri yapılır. SEM sıvı olmayan, sıvı özellik taşımayan ve iletken olan numuneleri incelenmesinde iyi bir yöntemdir. İletken olmayan numuneler ise ince (yaklaşık 3 Å/saniye) bir iletken malzeme ile kaplanarak incelenebilir hale getirilebilir. Metaller (TiO_2 , ZnO vb.), fiberler, plastikler polimerler (PANI vb.), parçacıklar (taş, çakıl, kum, polen gibi) yapılarına sahip numuneler incelenebilir.



Şekil 26. SEM cihazı gösterimi

X-Işını kırınımı (XRD)

X-Işını Kırınım yöntemi (XRD; X-ray Diffraction) incelenecek numunelerin sahip oldukları kristal fazlarının atomik dizilimlerine bağlı olarak ışın kırınımalarının karakteristik özelliklerini çıkarmasına dayanmaktadır. X-Işını Kırınım yönteminde, numune yüzeyine gönderilen hızlandırılmış elektron demetinin bakır levhaya çarptırılması ile elde edilen karakteristik X- ışını oluşturur. X-ışını demeti, toz, ince film, nanomalzeme üzerine gönderilerek yüzeyden yansıyan veya kırınımına uğrayan ışınların dedektör ile toplanması ile kristal yapıya özgü oluşan kırınımaların incelenerek kimyasal ve yapısal özellikleri belirlenebilmektedir.

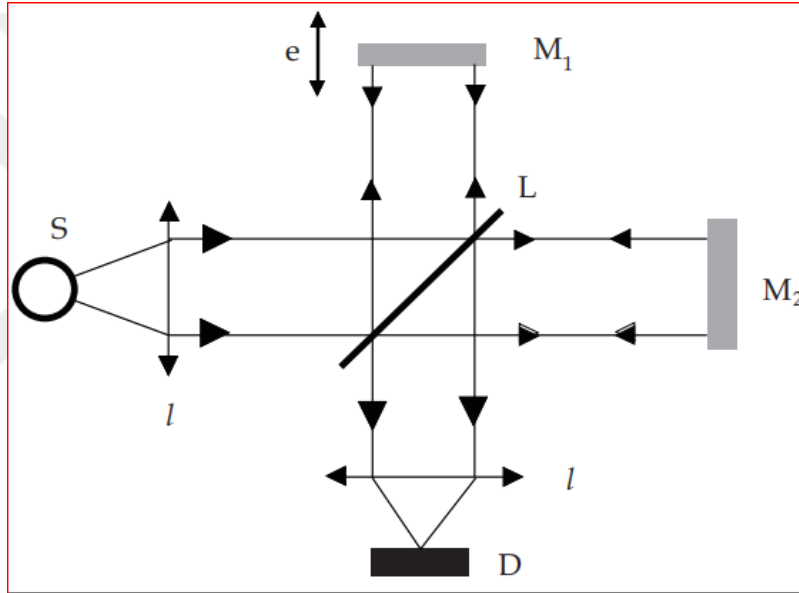
X-Işını Kırınım yönteminde analiz esnasında numune zarar ve tahrip görmez. Doğal ve yapay minerallerin incelenmesinde, çimento ve seramik endüstrisinde, toprak ve maden, organik ve inorganik malzemeler, polimerler, metal, alaşım, çelik, süperiletken, yarıiletken ve kaplama malzemeleri analizlerinde, ince film kompozisyonu gibi malzemelerin tayininde kullanılan geniş bir uygulama alanına sahiptir.



Şekil 27. XRD cihazı gösterimi

Fourier dönüşüm kızılötesi spektroskopisi (FT-IR)

Fourier dönüşüm kızılötesi spektroskopisi (FT-IR), görünür bölge ile mikrodalga bölgesi arasında kalan ışın enerjilerinin, malzemelerin molekülleri tarafından absorplanması temeline dayanan bir yöntemdir. Fourier dönüşümü spektrometresinin temel deneysel yöntemi, Şekil 28'de gösterildiği gibi, bir kaynaktan (S) gelen ışık paralelleştirilmek için bir ışın ayırıcıda (L) eşit genliğe sahip iki ışına ayrıştırılır. Bu ışınlar yansıtılır biri sabit (M_2), hareketli (M_1) olmak üzere iki ayrı ayna ile malzeme yüzeyine geri dönerler. Her bir ışın, yeniden birleştirilip detektöre (D) yönlendirildikleri ışın ayırıcıya tekrar çarpar. Ayna hareket ettikçe, ışının yol uzunluğu değişir ve dedektör üzerindeki nokta, ayna konumuyla senkronize olarak art arda daha parlak ve daha sönük hale gelir. Aynı tip radyasyon kaynaklarının hem dağılma hem de Fourier dönüşümü spektrometreleri için kullanılabileceğine dikkat edilmelidir.



Şekil 28. FTIR cihazının çalışma prensibi

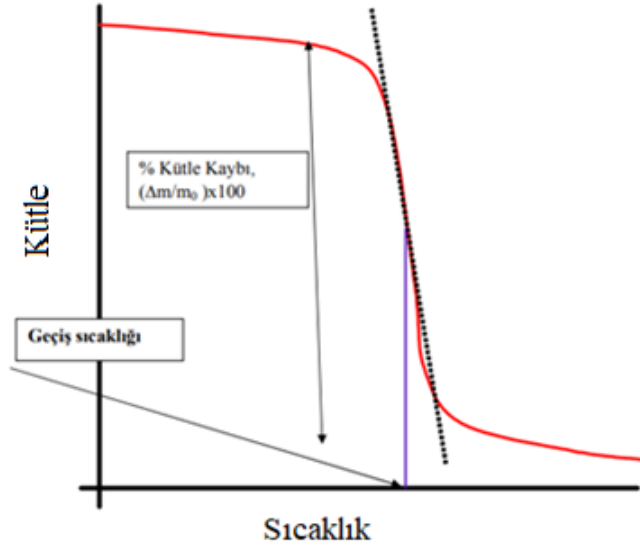
UV- spektroskopisi

UV-Vis spektrofotometresi esas olarak Lambert-Beer eşitliğine göre moleküllerin monokromatik ışınları adsorplaması temeline dayanarak analiz yapar. Bir ışık kaynağından gelen tek dalga boyundaki ışının içinde tayin edilecek numuneyi bulunduran bir tür özel küvetten geçerek analiz edilir. Işık küvetten geçtiği sırada ışığın bir kısmı numune tarafından absorplanır ve küvete giren ile çıkan ışık şiddetindeki değişimle sonuçlanan bu veriler analiz edilip yorumlanarak küvet içerisindeki tayin edilecek maddenin konsantrasyonu belirlenir.

TGA- DSC (Thermogravimetric Analyzer)

Termogravimetrik analiz (TGA), analiz maddesinde sıcaklıkla bozulmasına, yapısından uçucu maddelerin uzaklaşmasına ya da tepkimeye girip tepkime sonucu oluşan ürünlerin

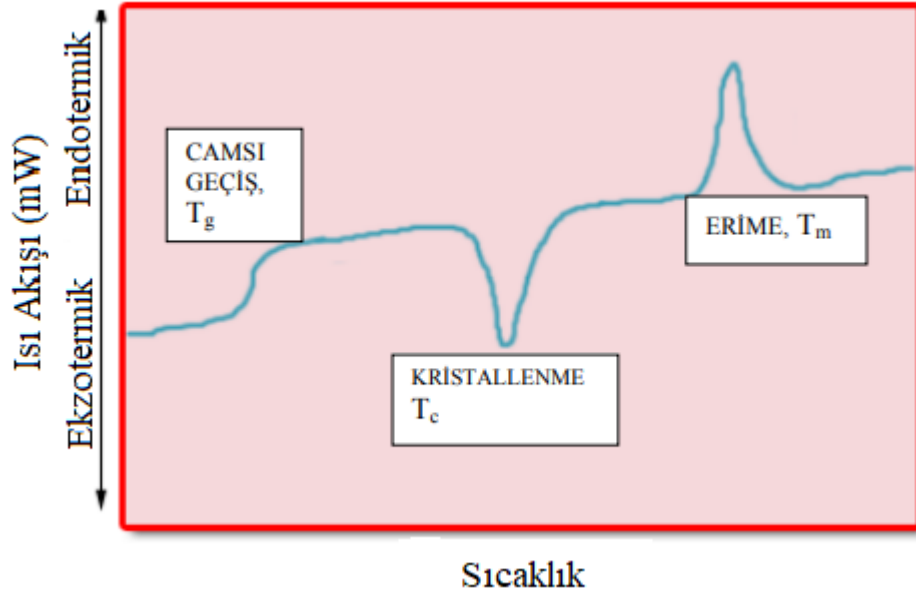
desorpsiyonuna bağı olarak kütle kaybı olarak değerlendirilir. Fakat, maddenin yapısına bağı olarak maddenin oksidasyonu ile uçucu olmayan oksitlerin oluşması sonucunda kütle artışı da görülebilir. TGA analizinde ağırlık, sıcaklık ve sıcaklık değişiminin yüksek hassasiyetli ölçümlerine bağıdır. Şekil 29’da kütle’nin (mass) sıcaklıkla azalmasını gösteren bir grafik görülmektedir (Majewsky *et al.* 2016).



Şekil 29. Kütle’nin (mass) sıcaklıkla azalmasını gösteren bir grafik görülmektedir

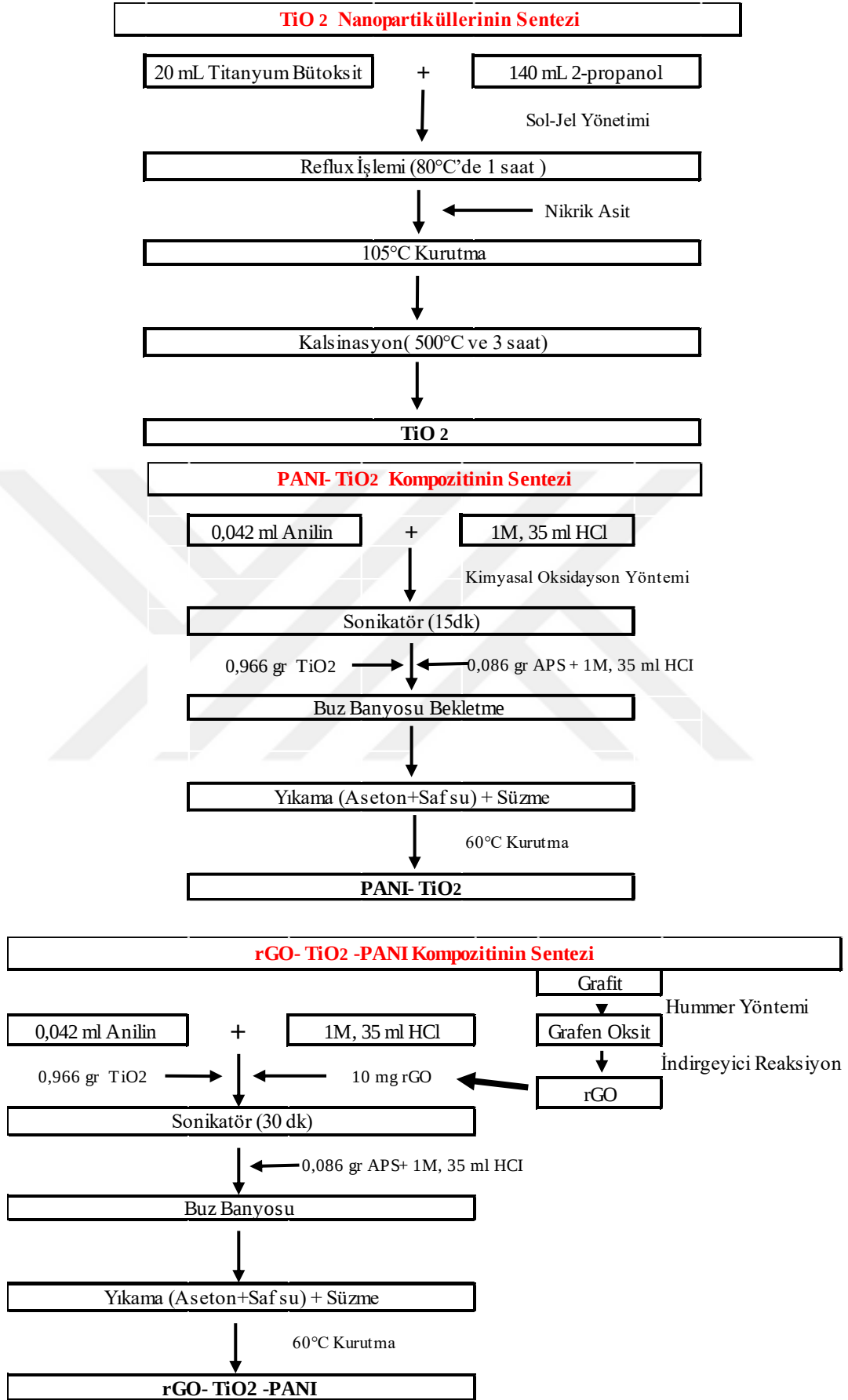
TGA analizleri polimer katkı malzemelerin karakteristiklerinin belirlendiği bozulma sıcaklığı, materyal tarafından emilmiş nem, materyal içindeki inorganik ve organik komponent seviyesi ve çözücülerin tanımlanması ve ayrıca yüksek sıcaklıklı oksidasyondaki aşınma kinetiğini belirlemek için kullanılmaktadır. Termal analiz sistemleri maddelerde sıcaklık değişimiyle meydana gelen değişimler sonucunda; polimer katkı malzemelerin karakterizasyonunda organik maddelerde polimorfizm, saflık tayini, termal kararlılık, inorganik maddelerde; faz geçişi, dekompozisyon, metallerde faz geçişi gibi çalışmalarda kullanılmaktadır (Karakurt *et al.* 2022). DSC, analiz yapılacak maddeye kontrollü şekilde aynı sıcaklık verilirken madde ile referans madde arasında birim zamandaki enerji girdisi (mJ/s) farkının (mW olarak güç farkı, ΔP), sıcaklığın fonksiyonu olarak belirlenmektedir. DSC’ nin referans madde, bulundukları kaplar ve kapların altında yer alan ısı plakası arasında iyi bir ısı aktarımı gerçekleştirmek için analiz maddesi ve referans madde kaplara az miktarda yayılmış olarak konmaktadır. Örnek madde (S) ve Referans madde (R) içeren DSC hücresinin simetrik olarak ısıtılması ise hücrenin etrafını çevreleyen fırının yüksek ısı iletim katsayısına sahip bir metalden yapılmasıyla gerçekleştirilmektedir. DSC olduğu gibi örnek ve referans maddeye aynı sıcaklık programı uygulanırken, örnek maddede endoterm veya ekzoterm bir fiziksel/kimyasal değişim olması durumunda fiziksel/kimyasal değişimin Endotermik/Ekzotermik olmasına göre örneğe doğru (ENDO)/örnekten dışarıya (EKZO) ısı akışı olmakta olup bu ısı akışının zamanla

değişimi güç farkı olarak (mW) örnek sıcaklığına karşı kaydedilmektedir (Karaca 2008). Şekil 30'da ticari bir DSC cihazı ile elde edilebilecek tipik bir DSC grafiği yer almaktadır.

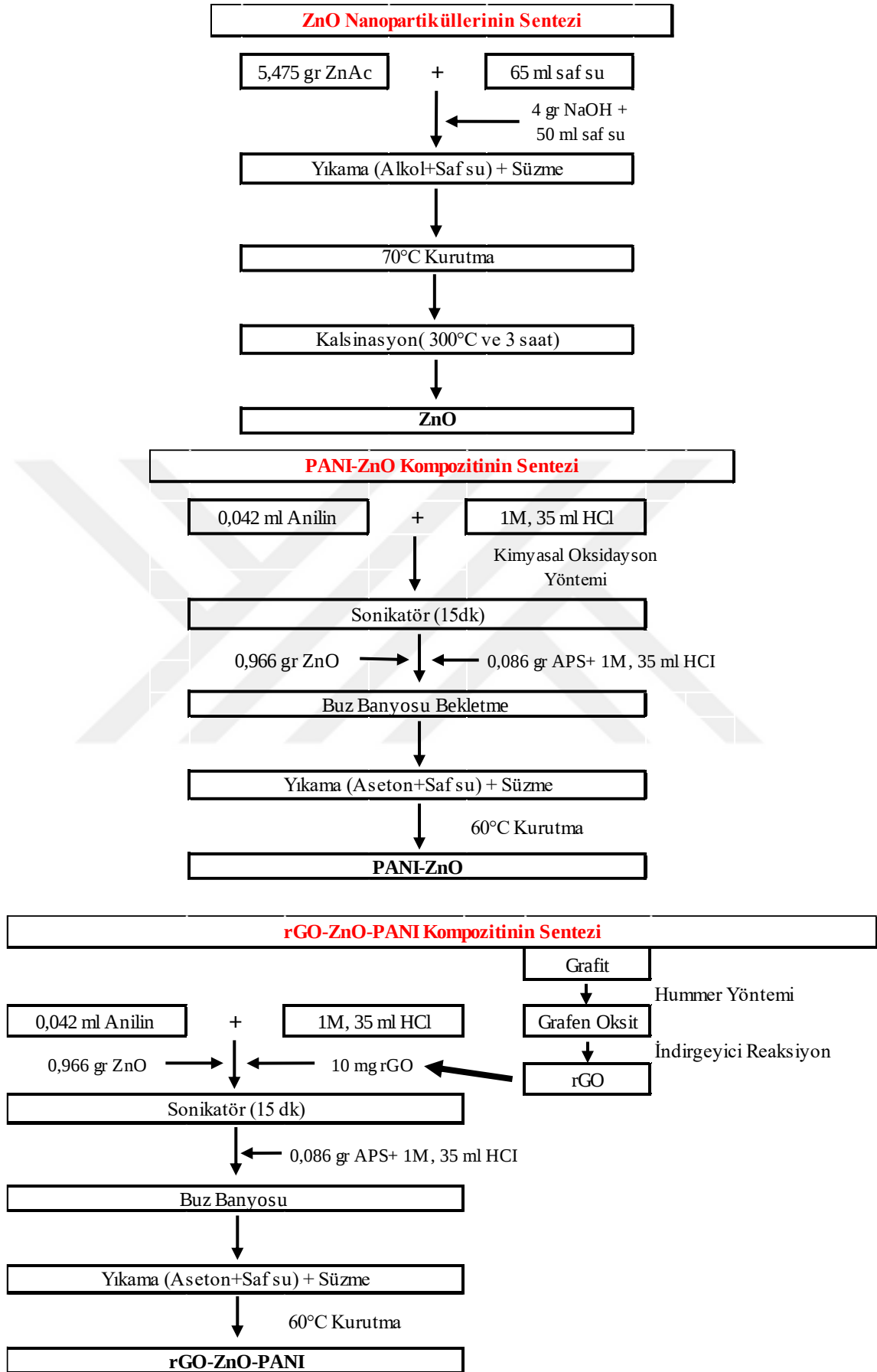


Şekil 30. Ticari bir DSC cihazı ile elde edilebilecek tipik bir DSC grafiği

Tablo 1. TiO₂, PANI-TiO₂, rGO-TiO₂-PANI Kompozitlerinin Sentez Akış Şeması



Tablo 2. ZnO, PANI-ZnO, rGO-ZnO-PANI Kompozitlerinin Sentez Akış Şeması



TiO₂ nanopartiküllerinin sentezi

20 mL Titanyum bütoksit, 140 mL 2-propanol içerisinde 15 dakika için manyetik olarak karıştırıldı. Karıştırma işlemi tamamlandıktan sonra solüsyon 80°C'de 1 saat reflux işlemine tabi tutuldu. Çözeltinin pH'ı 1,5 olana kadar nitrik asit ilave edildi. Reflux işleminden sonra solüsyon süzülüp 105°C'de kurutuldu. Kurutma işleminin ardından 500°C'de 3 saat kalsinasyon işlemi gerçekleştirildi.

ZnO nanopartiküllerinin sentezi

5,475 gr ZnAc, 65 ml saf su içerisinde 60 dakika boyunca manyetik olarak karıştırıldı. Diğer tarafta 4 gr NaOH, 50 ml saf su içerisinde 60 dakika boyunca manyetik olarak karıştırıldı. Daha sonra NaOH çözeltisi ZnO çözeltisi içerisine damla damla ilave edilerek 60 dakika boyunca karıştırıldı. Hazırlanan çözelti süzgeç kağıdından süzülüp alkol ve saf su ile yıkanarak 70°C'de kurutuldu ve 300°C'de 3 saat kalsine edildi.

PANI-TiO₂ kompozitinin sentezi

PANI-TiO₂ nanokompoziti, kimyasal oksitleyici polimerizasyon yöntemi ile sentezlendi. 0,042 ml'lik anilin 1 M'lık 35 ml HCl içerisinde çözündürüldü. Daha sonra çözelti içerisine 0,966 gr TiO₂ eklendi ve 15 dakika manyetik olarak karıştırıldı. Karışım, sonikatör kullanılarak 30 dakika boyunca sonikasyona tabi tutuldu. 0,086 gr APS, 1 M'lık 35 ml HCl içerisinde çözündürülerek 15 dakika manyetik olarak karıştırıldı. Sonikasyon işlemine tabi tutulan TiO₂ çözeltisi bir buz banyosunda bekletilip APS çözeltisi TiO₂ çözeltisi içerisine damla damla eklendi ve 12 saat boyunca manyetik olarak karıştırıldı. Son aşamada, çözelti süzüldü, birkaç kez aseton ve damıtılmış su ile yıkanıp 60°C'de kurutuldu.

rGO-TiO₂-PANI kompozitinin sentezi

Grafit oksit (GO) Hummer yöntemine göre sentezlendi. Elde edilen GO, Dimetil formaldehit (DMF) içerisinde 6 saat reflux edilerek redüklenmiş grafen oksit (rGO) elde edildi. rGO-TiO₂-PANI nanokompoziti, kimyasal oksitleyici polimerizasyon yöntemi ile sentezlendi. 0,042 ml'lik anilin 1 M'lık 35 ml HCl içerisinde çözüldü. Daha sonra çözelti içerisine 0,966 gr TiO₂ ve 10 mg rGO eklendi ve 15 dakika manyetik olarak karıştırıldı. Karışım, 30 dakika boyunca sonikasyona tabi tutuldu. 0,086 gr APS, 1 M'lık 35 ml HCl içerisinde çözündürülerek 15 dakika manyetik olarak karıştırıldı. Sonikasyon işlemine tabi tutulan TiO₂ çözeltisi bir buz banyosunda bekletilerek, APS çözeltisi TiO₂ çözeltisi içerisine damla damla ilave edilip 12 saat boyunca manyetik olarak karıştırıldı. Son aşamada, çözelti süzüldü, birkaç kez aseton ve damıtılmış su ile yıkanıp 60°C'de kurutuldu.

PANI-ZnO kompozitinin sentezi

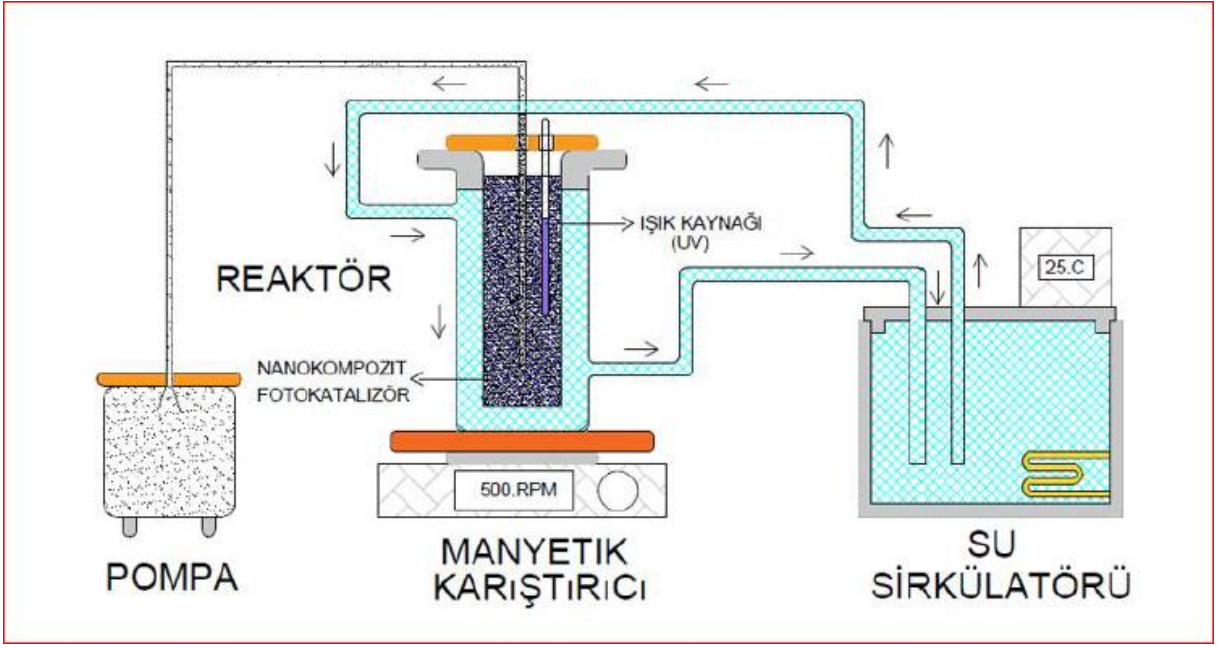
PANI-ZnO nanokompoziti, kimyasal oksitleyici polimerizasyon yöntemi ile sentezlendi. 0,042 ml'lik anilin 1 M'lık 35 ml HCl içerisinde çözündürüldü. Daha sonra çözelti içerisine 0,966 gr TiO_2 eklendi ve 15 dakika manyetik olarak karıştırıldı. Karışım, sonikatör kullanılarak 30 dakika boyunca sonikasyona tabi tutuldu. 0,086 gr APS, 1 M'lık 35 ml HCl içerisinde çözündürülerek olarak karıştırıldı. Sonikasyon işlemine tabi tutulan ZnO çözeltisi bir buz banyosunda bekletilip APS çözeltisi ZnO çözeltisi içerisine damla damla eklendi ve 12 saat boyunca manyetik olarak karıştırıldı. Son aşamada, çözelti süzüldü, birkaç kez aseton ve damıtılmış su ile yıkanıp 60°C'de kurutuldu.

rGO-ZnO-PANI kompozitinin sentezi

Grafit oksit (GO) Hummer yöntemine göre sentezlendi. Elde edilen GO, Dimetil formaldehit (DMF) içerisinde 6 saat reflux edilerek redüklenmiş grafen oksit (rGO) elde edildi. rGO- TiO_2 -PANI nanokompoziti, kimyasal oksitleyici polimerizasyon yöntemi ile sentezlendi. 0,042 ml'lik anilin 1 M'lık 35 ml HCl içerisinde çözündü. Daha sonra çözelti içerisine 0,966 gr TiO_2 ve 10 mg rGO eklendi ve 15 dakika manyetik olarak karıştırıldı. Karışım, 30 dakika boyunca sonikasyona tabi tutuldu. 0,086 gr APS, 1 M'lık 35 ml HCl içerisinde çözündürülerek 15 dakika manyetik olarak karıştırıldı. Sonikasyon işlemine tabi tutulan ZnO çözeltisi bir buz banyosunda bekletilerek, APS çözeltisi ZnO çözeltisi içerisine damla damla ilave edilip 12 saat boyunca manyetik olarak karıştırıldı. Son aşamada, çözelti süzüldü, birkaç kez aseton ve damıtılmış su ile yıkanıp 60°C'de kurutuldu.

Kompozitlerin fotokatalitik aktivitesinin belirlenmesi

İnce film haline getirilen toz kompozit malzemeler Rhodamine-B boyar maddesinin fotokatalitik bozunma reaksiyonunda kullanıldı. Fotokatalitik reaksiyon deneyi dış yüzeyi ışığa karşı yalıtkan olan kesikli reaktör içerisinde gerçekleştirildi. Fotokatalitik reaksiyon, 20 ppm-400 ml boyarmadde çözeltisi içerisinde gerçekleştirildi. Sentezlenen ince film kaplamalı plakalar, fotokatalizör düzeneği ile çözülen Rhodamine-B çözeltisi, 500 rpm manyetik karıştırıcısı ile dengeye gelmesi için 15 dk süre bekletildi. Reaktörün dengeye gelmesi ile ilk 15 dk her 5 dk'da bir, daha sonra 15'er dakikada toplamda 120 dakika boyunca numune alındı. Alınan numuneler UV spektrofotometrede (Optizen α spectrophotometer) kullanılarak boyanın konsantrasyon değeri tayin edildi. Rhodamine-B boyar maddesinin bozunma denemelerinde kullanılan deney düzeneği Şekil 31'da gösterilmiştir.



Şekil 31. Rhodamine B boyar maddesinin bozunma reaksiyonu için deneysel düzenek

ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA

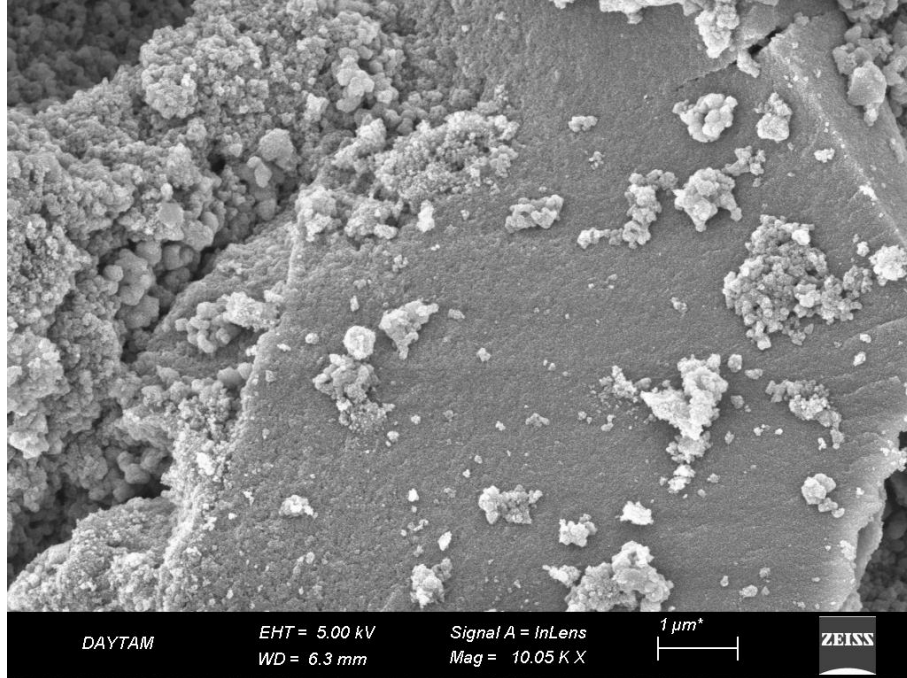
Sentezlenmiş olan TiO_2 , PANI- TiO_2 , rGO- TiO_2 -PANI, ZnO, PANI-ZnO ve rGO-ZnO-PANI kompozitlerinin kimyasal bağ yapılarını doğrulamak için FT-IR analizlerinden yararlanıldı. Ölçümler 500 ile 4000 cm^{-1} dalga boyu arasında yapıldı. Numunelerin fotokatalitik denemeleri Rhodamine-B boyar maddesi üzerinde incelendi.

Kompozitlerin Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) Analizi Sonuçları

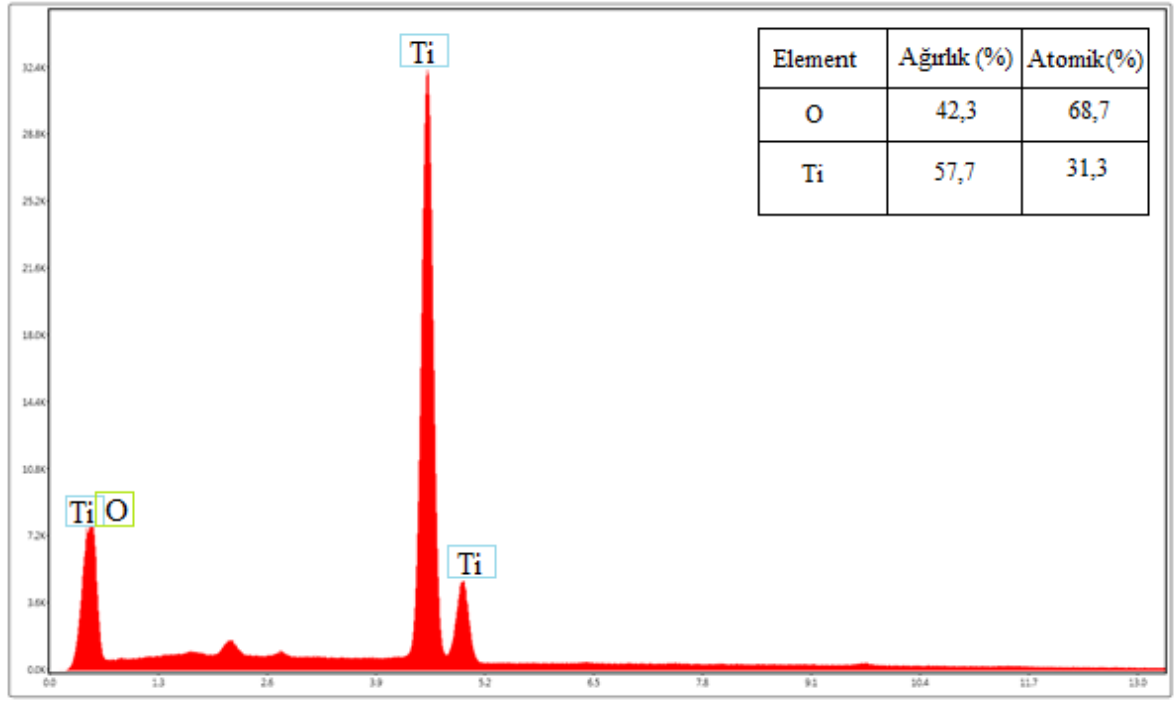
Sentezlediğimiz olan TiO_2 , PANI- TiO_2 , rGO- TiO_2 -PANI, ZnO, PANI-ZnO, rGO-ZnO-PANI kompozitlerinin SEM ve EDS analiz sonuçları incelendi. SEM görüntülerinden yüzey morfoloji ve EDS analizinden ise nanokompozitlerin içeriği hakkında bilgiler elde edildi.

TiO_2 Nanopartiküllerinin SEM analizi

Şekil 32’de TiO_2 nanopartiküllerinin SEM görüntüsü görülmektedir. TiO_2 nanopartiküllerinin homejen bir dağılım sergilediği ve aglomera olduğunu gözlemlendi. Küresel şekli ve gözenekli yapıyı TiO_2 nanopartiküllerinin SEM görüntülerinde görülmektedir. Şekil 33’te TiO_2 nanopartiküllerinin EDS analizi görülmektedir. EDS analizinde spektrumlarında oksijen ve titanyumun varlığını kanıtladı.



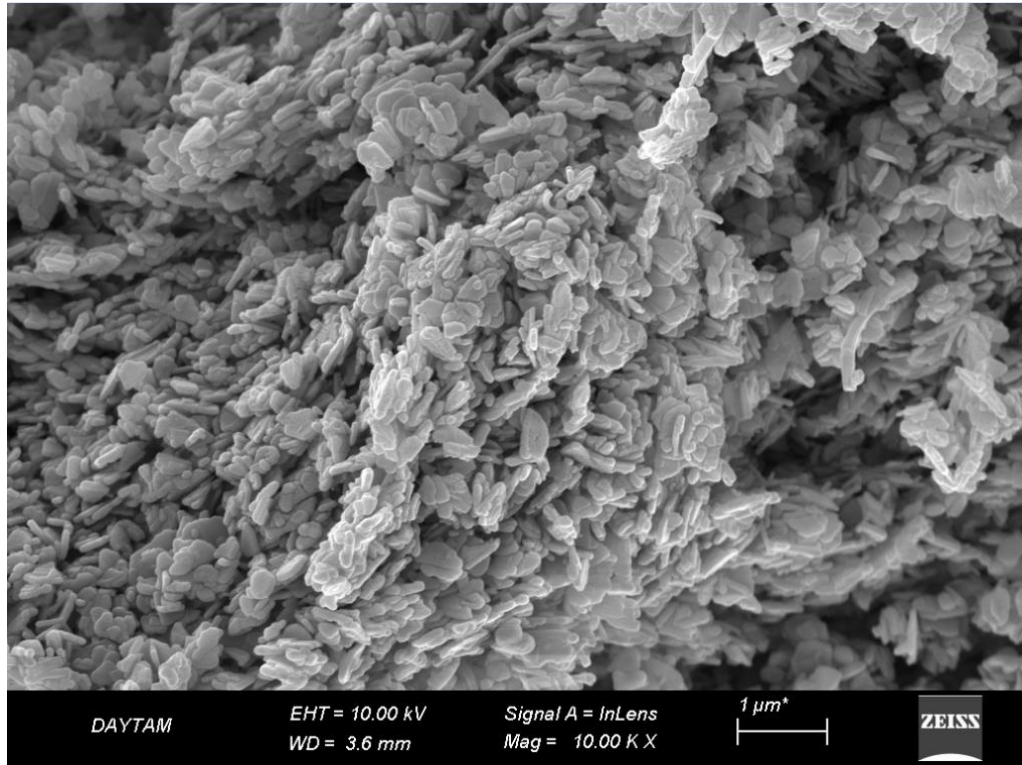
Şekil 32. TiO_2 nanopartiküllerinin SEM görüntüsü



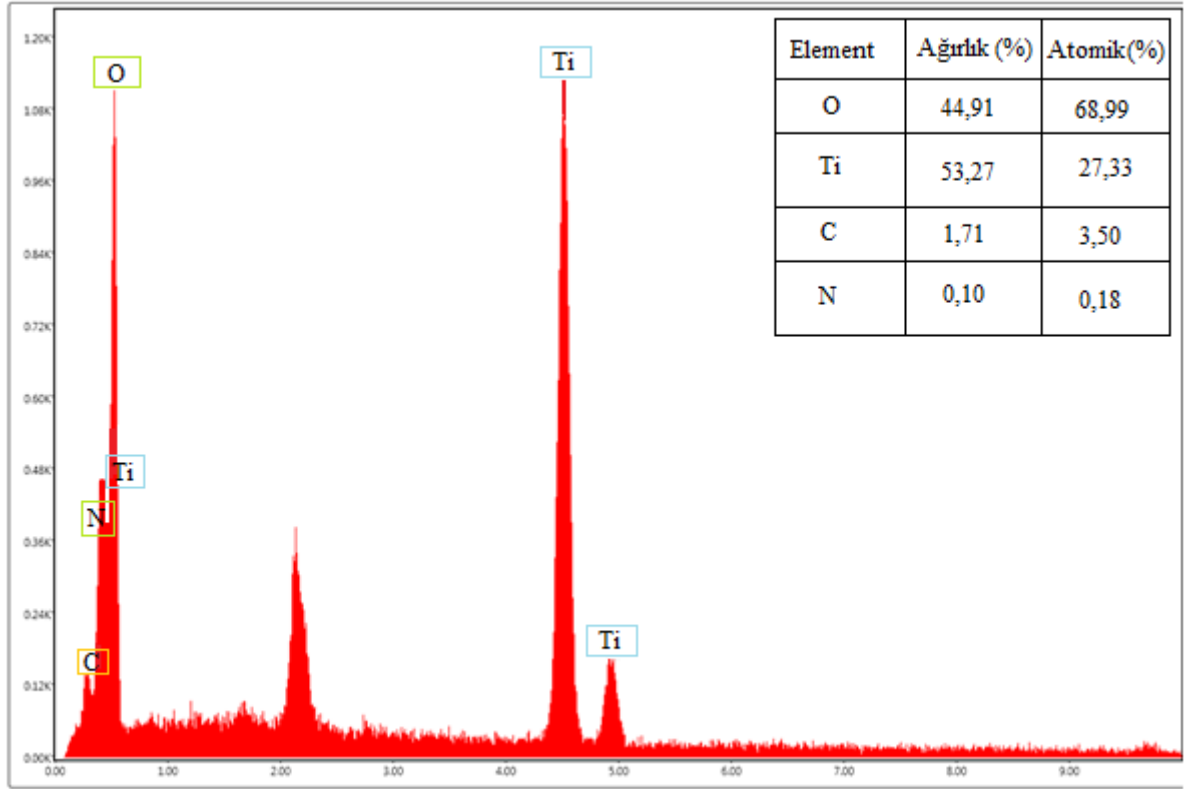
Şekil 33. TiO₂ nanopartiküllerinin EDS grafiği

PANI-TiO₂ kompozitinin SEM analiz

PANI-TiO₂ kompoziti, Sol-jel yöntemi ile sentezlendi. PANI-TiO₂ kompozitinin 1 µm'deki SEM görüntüleri Şekil 34'te, EDS sonuçları ise Şekil 35'te verilmiştir.



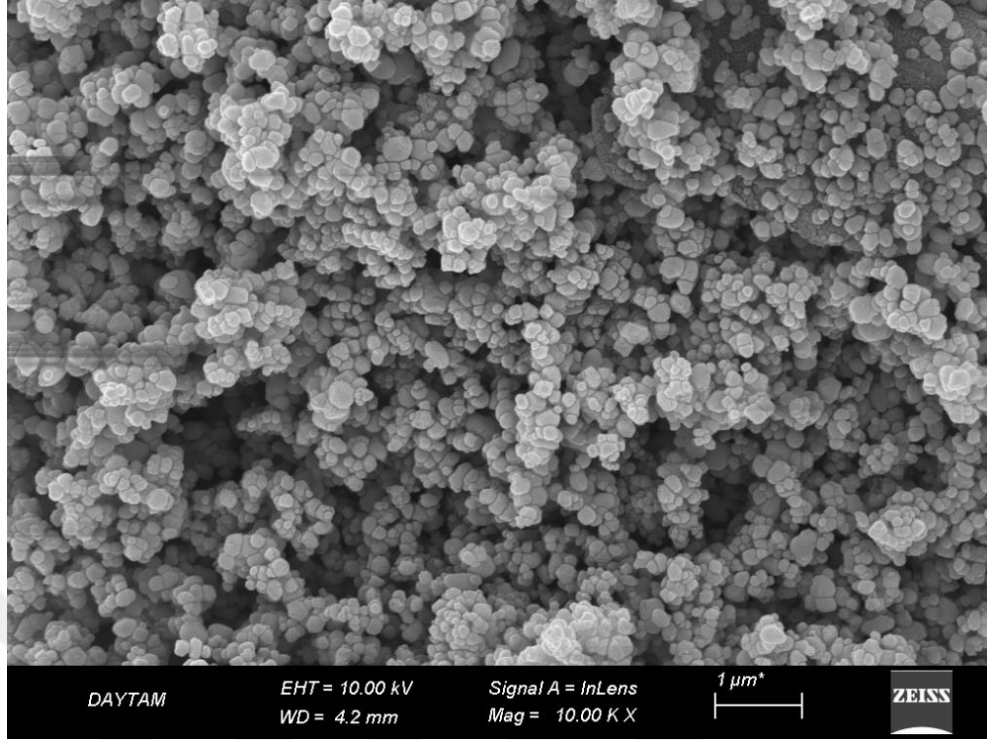
Şekil 34. PANI-TiO₂ kompozitinin SEM görüntüsü



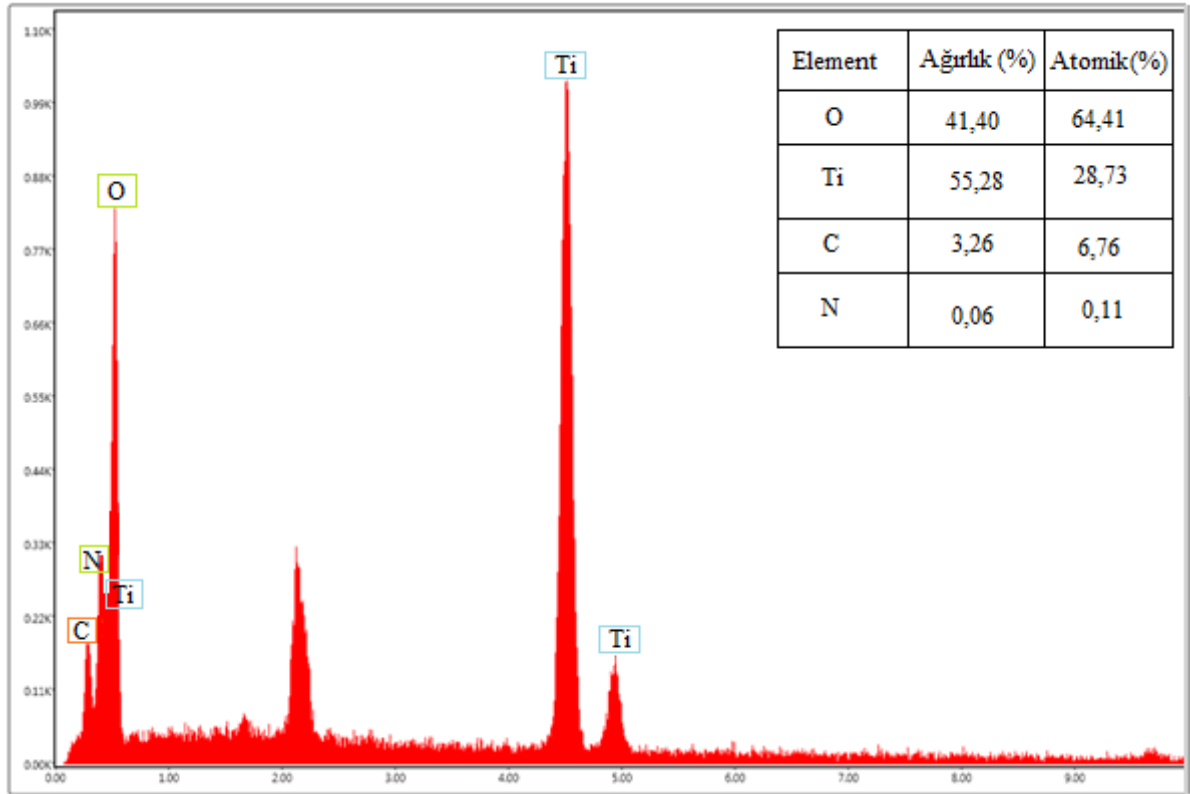
Şekil 35. PANI-TiO₂ kompozitinin EDS görüntüsü

Şekil 34'te PANI-TiO₂ kompozitinin nanopartiküllerinin SEM görüntüsü görülmektedir. Sentezlenen PANI-TiO₂ kompozit yapısında kümelerin ortaya çıktığı görüldü. Kompozit filmler için elde edilen morfoloji, literatürdede bildirildiği gibi tozla doldurulmuş polimer kompozit malzemelere benzer özellikler gösterdi. SEM görüntülerinden, nano parçacıkların çeşitli şekil ve boyutlarının ince film yüzeyinde gömülü olduğu görüldü. Şekil 35'te PANI-TiO₂ kompozitinin EDS analizi görüldü. EDS analizi oksijen, karbon, azot ve titanyumun varlığını kanıtladı.

rGO-TiO₂-PANI kompozitinin SEM analiz



Şekil 36. rGO-PANI-TiO₂ kompozitinin SEM görüntüsü

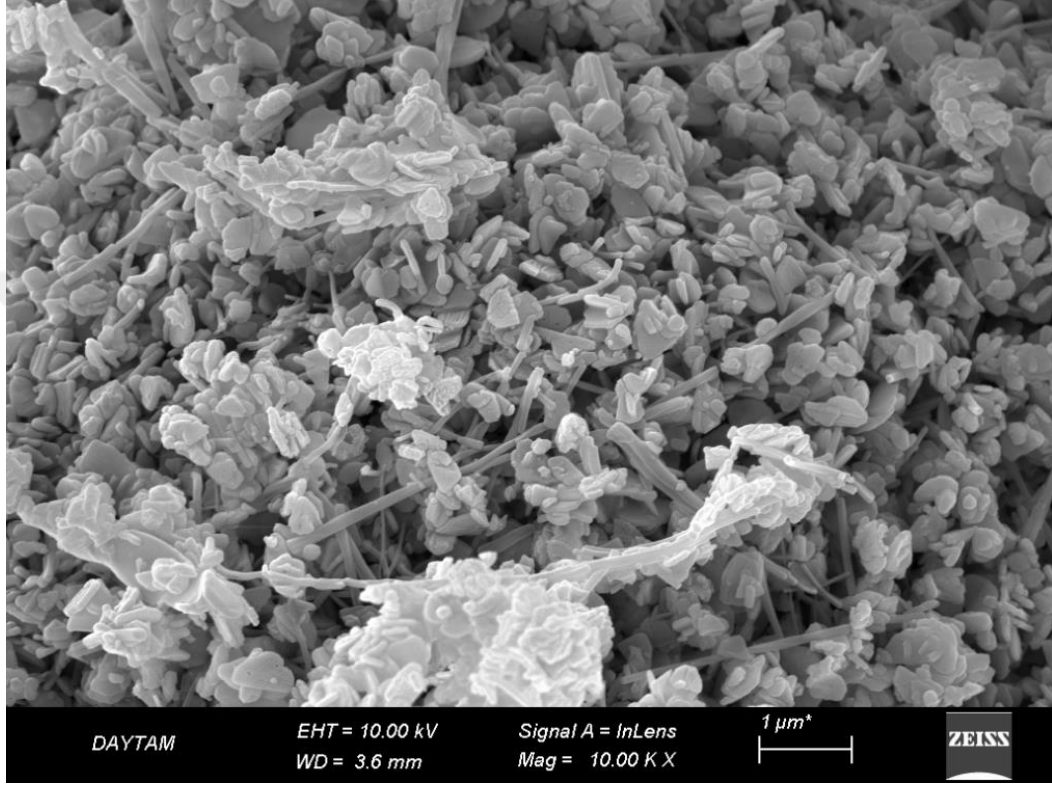


Şekil 37. rGO-PANI-TiO₂ kompozitinin EDS görüntüsü

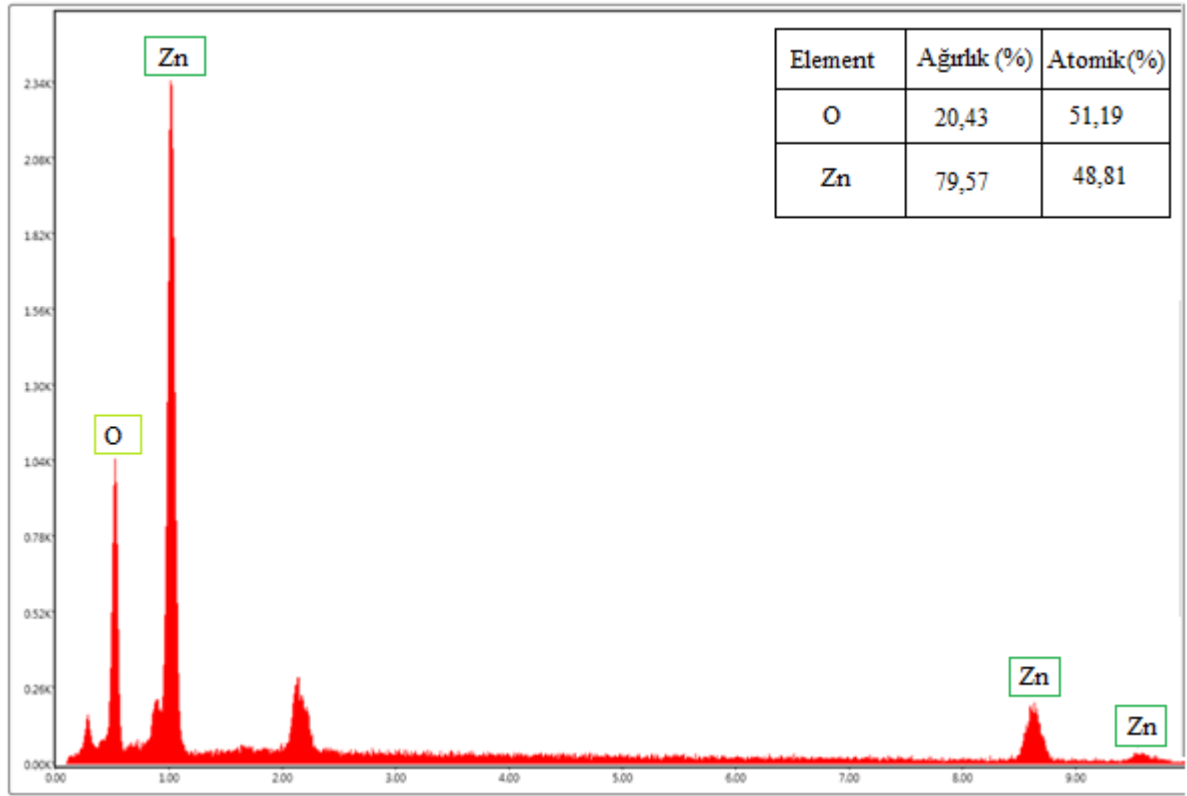
Şekil 36’de rGO-PANI-TiO₂ nanokompozitinin SEM görüntüsü görülmektedir. Sentezlenen nanokompozit malzemenin yapısında bulunan karbon elementinin yüksek

iletkenliği ve TiO_2 nanopartiküllerinin karbon yapılı malzemeler üzerindeki homojen dağılımlı sebebiyle üretilen elektronların ve deliklerin rekombinasyonu engellemede etkili olduğu görüldü. Karbon iletken ve TiO_2 fotokatalist arasındaki bağdan dolayı fotokatalitik etkinliği arttırıldı. Şekil 37’de rGO-PANI- TiO_2 nanokompozitinin EDS analizi görülmektedir. EDS analizinde karbon, oksijen, azot ve titanyumun varlığını kanıtladı.

ZnO nanopartiküllerinin SEM analiz



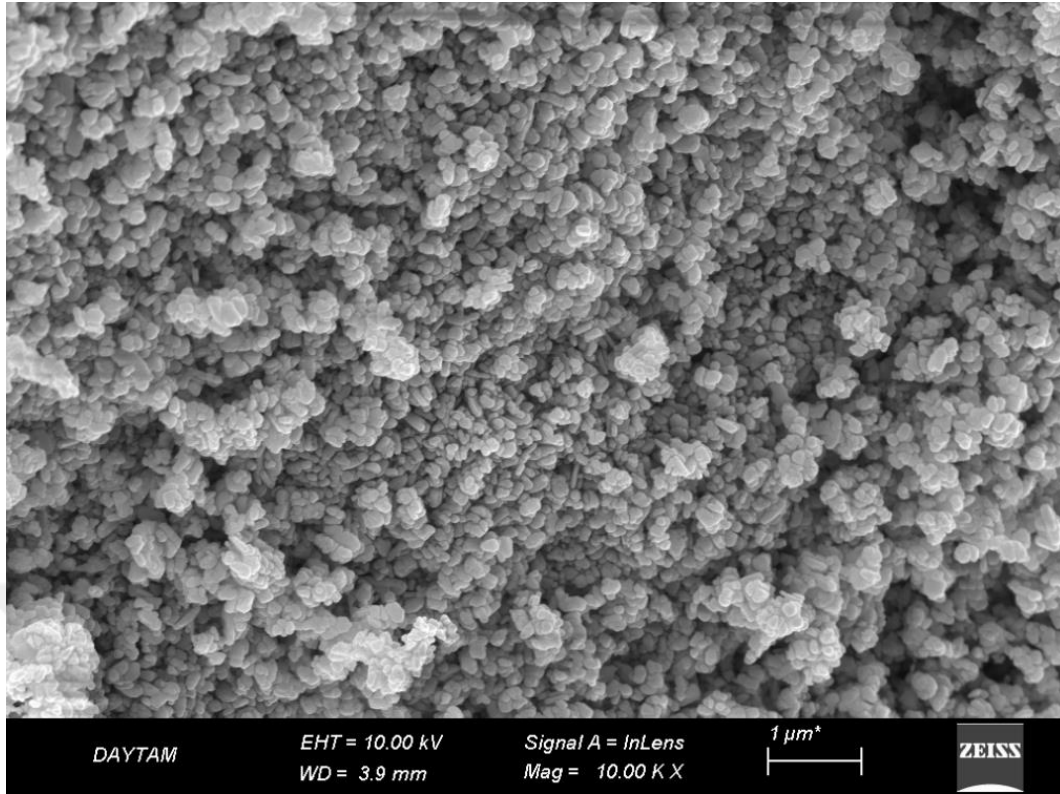
Şekil 38. ZnO nanopartikülünün SEM görüntüsü



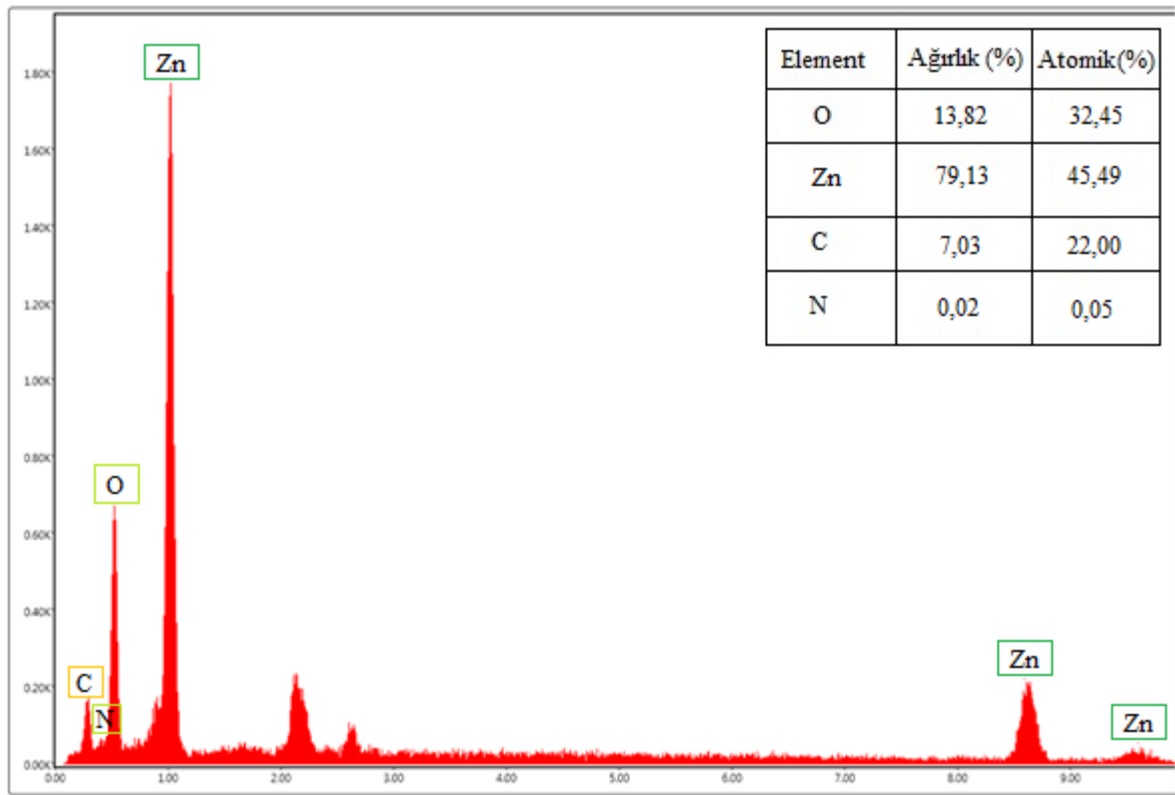
Şekil 39. ZnO nanopartikülünün EDS görüntüsü

Şekil 38’de ZnO nanopartikülünün SEM görüntüsü görülmektedir. ZnO nanopartikülünün partiküllerin SEM analizi sonuçları incelendiğinde; geniş bir partikül boyut dağılımına sahip küresel morfolojide olmasının yanı sıra çubuksu ve köşeli yapılara rastlandı. Şekil 39’de ZnO nanopartikülünün EDS görüntüsünde spektrumların verdiği değerler oksijen ve çinko varlığını kanıtladı.

PANI-ZnO kompozitinin SEM analizi



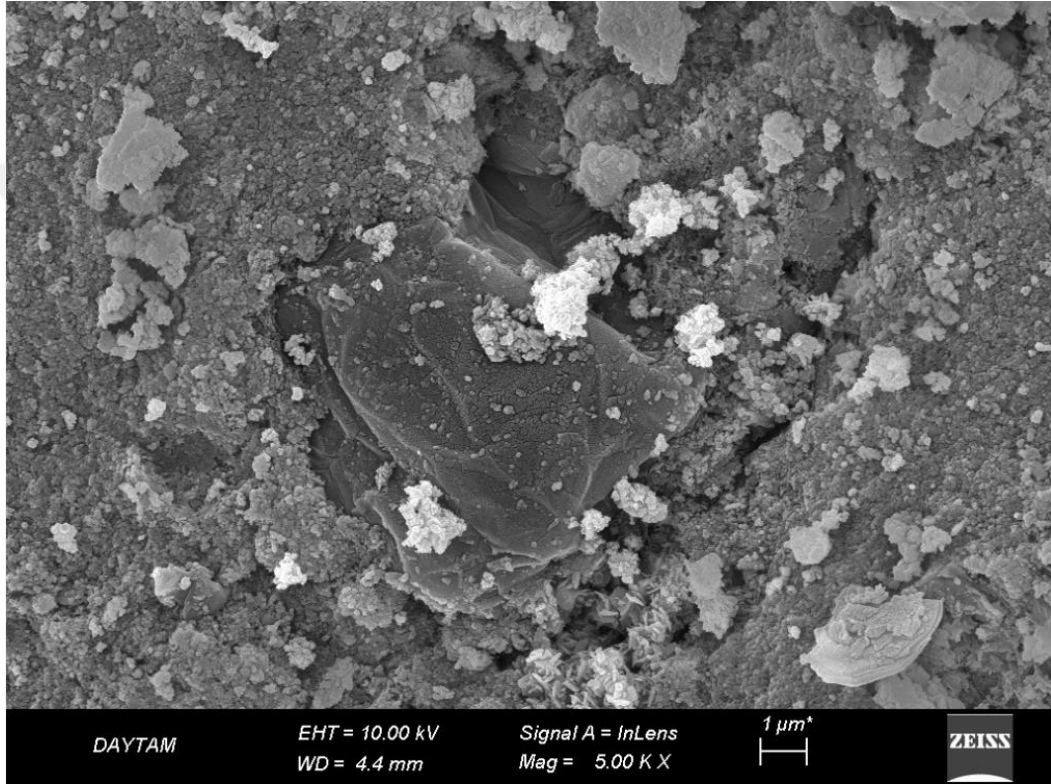
Şekil 40. PANI-ZnO kompozitinin SEM görüntüsü



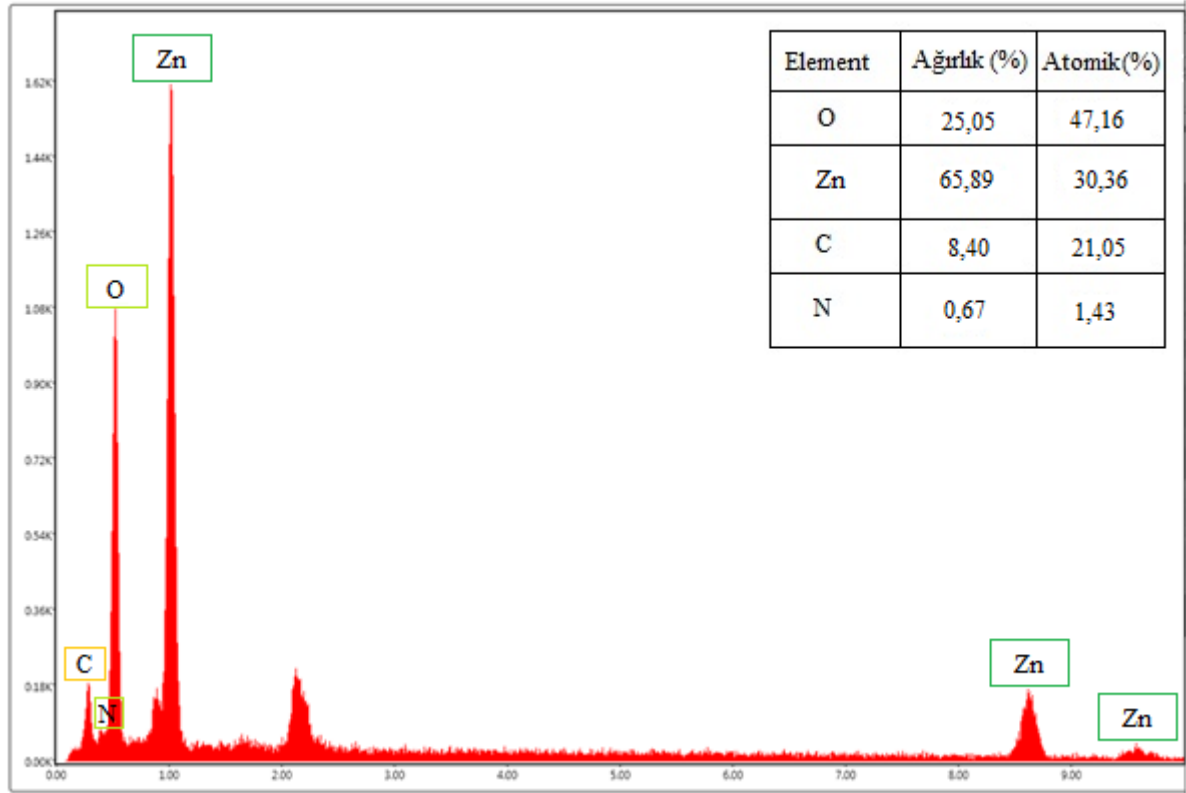
Şekil 41. PANI-ZnO kompozitinin EDS görüntüsü

Şekil 40'ta PANI-ZnO kompozitinin SEM görüntüsü görülmektedir. PANI-ZnO kompozitinin sentezlenen kompozit yapıda PANI'nin moleküler ağırlığı ile ilişkili olarak PANI-ZnO kompozit yapısında gözenek oluşumu ve lifli yapısı görüldü. Bu nanokompozitler, yüzey etkilerinden dolayı gelişmiş kapasitans sağladı. SEM görüntüleri, ZnO nano-çubukların katkılanmasının PANI'nin morfolojisi üzerinde güçlü bir etkiye sahip olduğu görüldü. Şekil 41'da PANI-ZnO nanokompozitinin EDS görüntüsünde spektrumların verdiği değerler oksijen ve çinko varlığını kanıtladı.

rGO-ZnO-PANI kompozitinin SEM analizi



Şekil 42. rGO-ZnO-PANI kompozitinin SEM görüntüsü



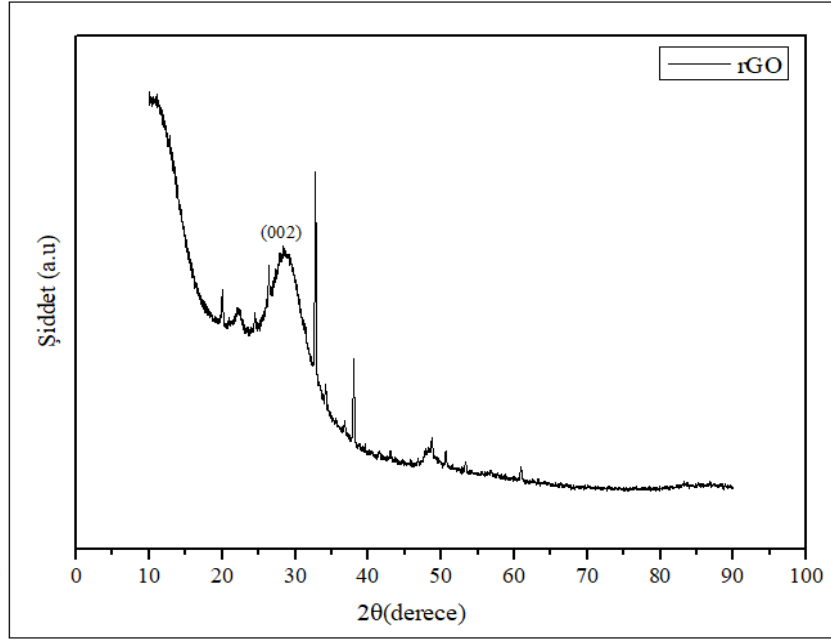
Şekil 43. rGO-ZnO-PANI kompozitinin EDS analizi

Şekil 42’da rGO-ZnO-PANI kompozitinin SEM görüntüsü görülmektedir. rGO-ZnO-PANI kompozitinin sentezlenen kompozit yapısında ki mevcut rGO tabakaları ile sıkıştırılmış PANI matrisinde rGO nano tabakasının bir ağ şeklinde olduğu gözlemlendi. Yapının ara yüzeylerinde ayrılma veya çatlama görülmedi. Sentezlenen ZnO-PANI yapısında gözenek oluşumu gözlemlenirken yapıya rGO ilavesi gözenek oluşumunu engelledi. Şekil 43’te rGO-ZnO-PANI kompozitinin EDS görüntüsünde spektrumların verdiği değerler oksijen ve çinko varlığını kanıtladı.

Nanokompozitlerin X-Işını Kırınım (XRD) Analizi Sonuçları

Sentezlenmiş olan TiO_2 , PANI- TiO_2 , rGO- TiO_2 -PANI, ZnO, PANI-ZnO, rGO-ZnO-PANI kompozitlerinin kristal yapılarının belirlenmesinde XRD analizlerinden yararlanıldı. Ölçümler 10° ile 90° açıları arasında yapıldı.

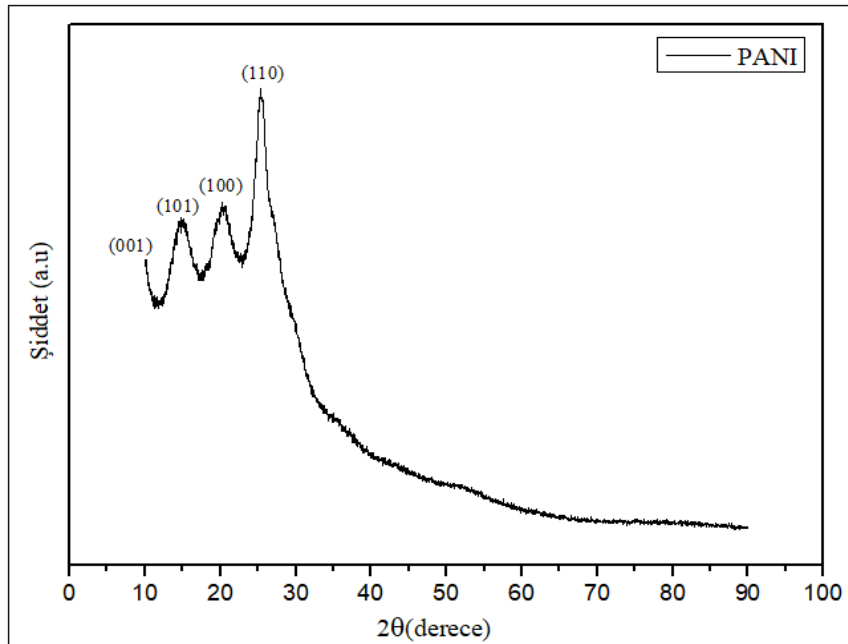
rGO'ya ait XRD diyagramı



Şekil 44. rGO'ya ait XRD diyagramı

Şekil 44'te rGO'ya ait XRD diyagramı gösterilmiştir. Hummer yöntemi ile sentezlenen grafen oksitin kimyasal indirgeme işleminden sonra, grafen tabakalarının birbirinden ayrılması ile $28,50^\circ$ (002) düzleminde rGO'ya ait geniş bir kırınım piki görüldü. Bu da GO yüzeyinde bulunan oksijen gruplarının yapıyı terk ettiğini gösterdi.

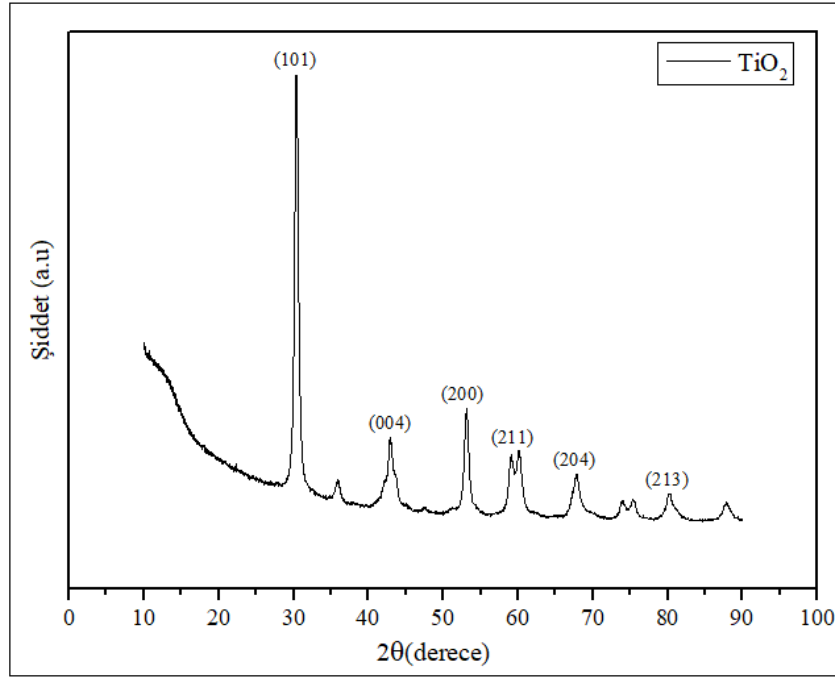
Polianiline (PANI) ait XRD diyagramı



Şekil 45. Polianiline (PANI) ait XRD diyagramı

Şekil 45’te, sentezlenmiş PANI’nın XRD modelini göstermektedir. XRD analizi, yapı içerisindeki kristal yapıları belirlemek için kullanılan bir tekniktir. Şekilde, $2\theta=8,1^\circ$, $15,1^\circ$, $19,7^\circ$, $25,1^\circ$ ve $25,9^\circ$ karşılık gelen (001), (101), (100), (110) ve (111) düzlemlerine karşılık gelen pikler PANI’nın sentezinin doğruluğunu kanıtladı. Kırınım pikleri JCPDS kart no:00-053-1718 ile de uyum sağladı.

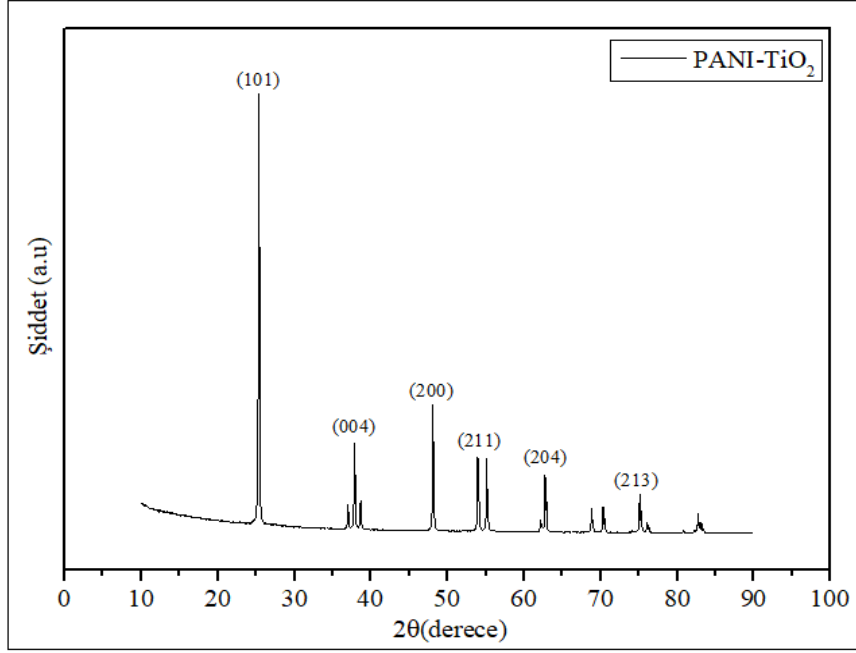
TiO₂ nanopartiküllerine ait XRD diyagramı



Şekil 46. TiO₂ nanopartiküllerine ait XRD diyagramı

Şekil 46’de görülen kırınım pikleri TiO₂’nin anataz fazına karşılık gelmektedir. $2\theta=25,92^\circ$, $47,85^\circ$, $52,89^\circ$, $56,12^\circ$ ve $62,10^\circ$ ’de görülen karakteristik tepe noktaları (JCPDS No: 21–1272) kartı ile uyumluluk gösterdi ve anataz fazının varlığını kanıtladı.

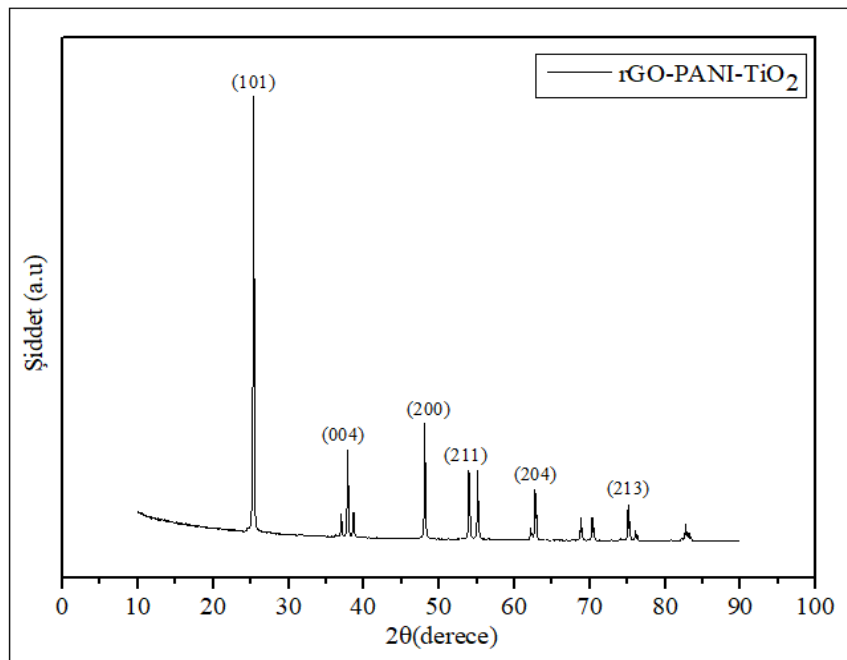
PANI-TiO₂ kompozitine ait XRD diyagramı



Şekil 47. PANI-TiO₂ kompozitine ait XRD diyagramı

Şekil 47, sentezlenmiş PANI-TiO₂ kompozitinin XRD modelini göstermektedir. PANI'nın kırınım pikleri PANI-TiO₂ kompozitinin XRD modelinde görülmedi. Bu da piklerin tümünün TiO₂'nin anataz fazına karşılık geldiğini gösterdi. Buna karşılık PANI-TiO₂ kompozitindeki kırınım pikleri saf TiO₂ nanopartiküllerinin yoğunluğundan daha az yoğunluğa sahiptir. (Kumar *et al.* 2023).

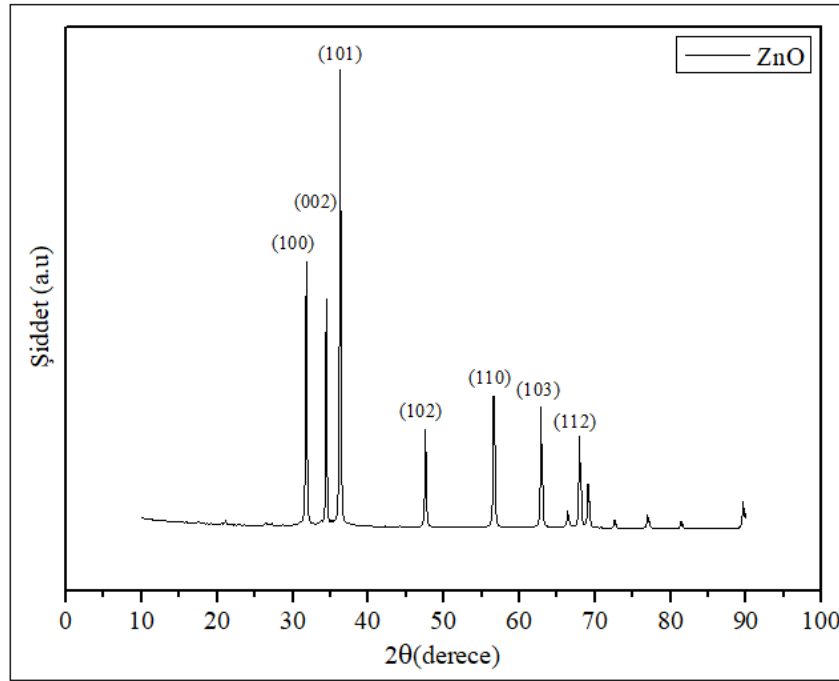
rGO-PANI-TiO₂ kompozitine ait XRD diyagramı



Şekil 48. rGO-PANI-TiO₂ kompozitine ait XRD diyagramı

Şekil 48, rGO-PANI-TiO₂ kompozitine ait XRD grafiğini göstermektedir. rGO-PANI-TiO₂ kompozitinin XRD desenlerinde, $2\theta = 25,92, 47,85, 52,89, 56,12$ ve $62,10^\circ$ 'ye karşılık gelen (101), (004), (200), (211), (204) ve (213) düzlemlerinde anataz TiO₂'ye karşılık gelen kırınım pikleri görüldü. TiO₂'nin tepe yoğunluğu, TiO₂ yapısının ve parçacıklarının PANI'nın içerisine dahil edilmesiyle önemli ölçüde değişmedi. rGO-TiO₂-PANI kompozitinin XRD piklerinde rGO ve PANI'nın tespit edilebilir pikleri gözlenmedi, bunun nedeni ise yapı içerisinde küçük miktarlarda bulunmasıdır (Ma *et al.* 2020).

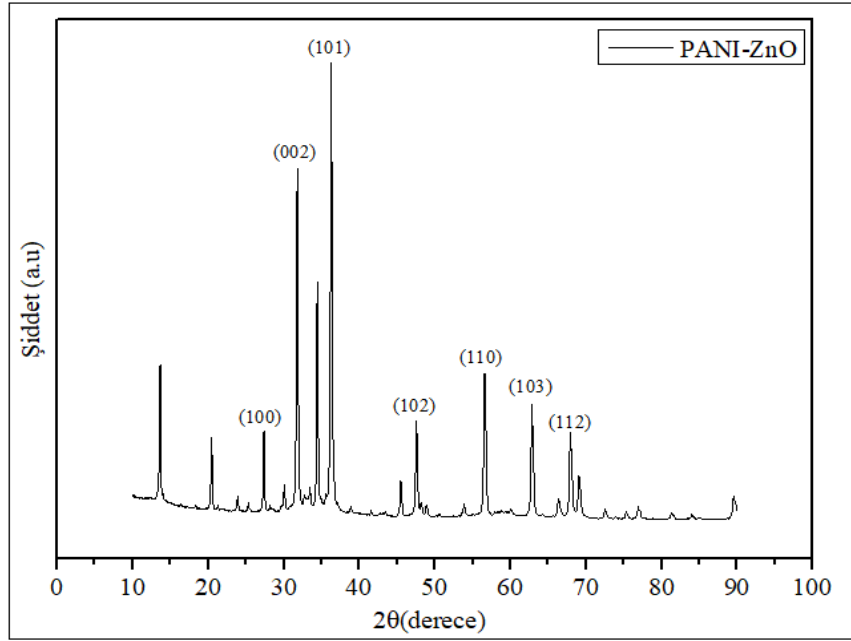
ZnO kompozitine ait XRD diyagramı



Şekil 49. ZnO nanopartiküllerine ait XRD diyagramı

Şekil 49'de ZnO nanopartiküllerine ait XRD grafiği görülmektedir. Pikleri standart verilerle karşılaştırıldığında tüm piklerin çinkonun hegzagonal fazına ait olduğu ve JCPDS kart no: 36-1451 ile uyumlu olduğu görüldü (Yarahmadi *et al.* 2021). $2\theta = 27,35^\circ, 31,84^\circ, 36,34^\circ, 47,71^\circ, 56,46^\circ, 62,86^\circ$ ve $68,06^\circ$ açılara karşılık gelen (100), (002), (101), (102), (110), (103) ve (112) düzlemlerine karşılık gelen kırınım pikleri ZnO'nun hegzagonal fazını kanıtladı.

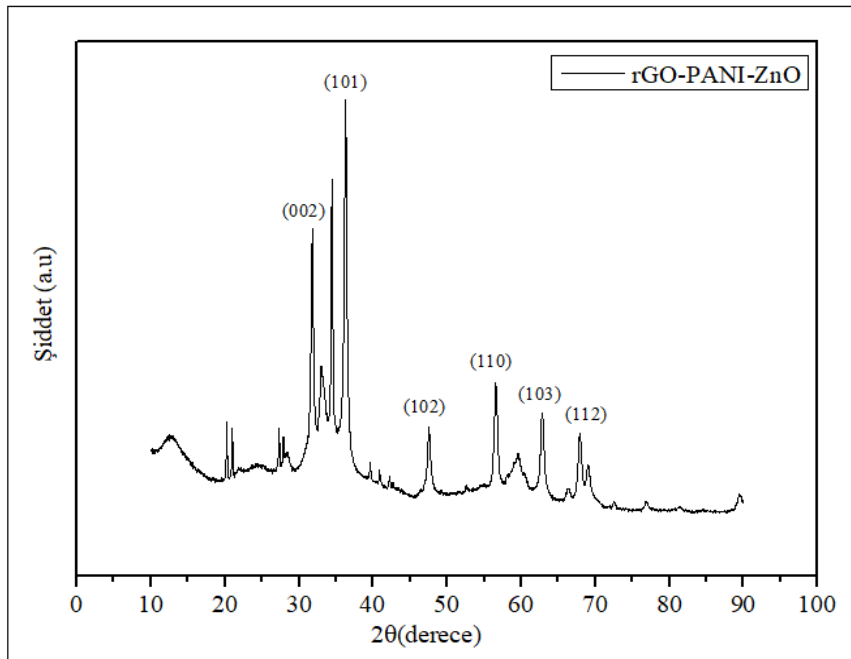
PANI-ZnO kompozitine ait XRD diyagramı



Şekil 50. PANI-ZnO kompozitine ait XRD diyagramı

Şekil 50, PANI-ZnO kompozitine ait XRD grafiğini göstermektedir. PANI-ZnO'ya ait XRD grafiğinde, $2\theta=27,35^\circ$, $31,84^\circ$, $36,34^\circ$, $47,71^\circ$, $56,46^\circ$, $62,86^\circ$ ve $68,06^\circ$ açılarına karşılık gelen (100), (002), (101), (102), (110), (103) ve (112) düzlemlerine karşılık gelen piklerin ZnO'ya ait olduğu görüldü. $2\theta=13,58^\circ$ 'deki zirvenin aynı zamanda saf PANI'nın (001) zirvesine denk gelmektedir (Toumi *et al.* 2022).

rGO-PANI-ZnO kompozitine ait XRD diyagramı



Şekil 51. rGO-PANI-ZnO kompozitine ait XRD diyagramı

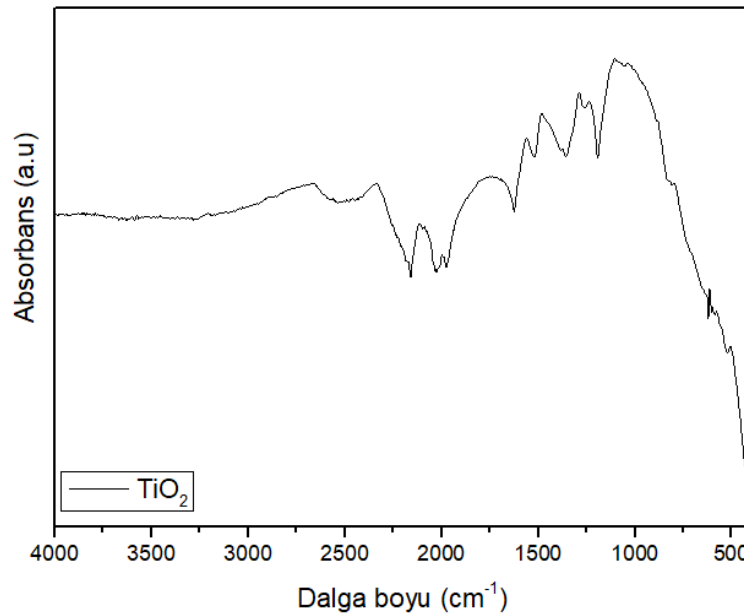
Şekil 51, rGO-PANI-ZnO kompozitine ait XRD grafiğini göstermektedir. Diyagramdan da görüleceği üzere, $2\theta=32^\circ$, 37° , 47° , 57° , 63° ve 67° karşılık gelen (002), (101), (102), (110), (103) ve (112) düzlemlerinde ZnO ait karakteristik pikler görüldü. Şekilden de görüldüğü gibi, rGO-PANI-ZnO'ya ait tepe noktaları PANI-ZnO ve rGO tepe noktalarının kombinasyonunun oluşturduğu rGO ve PANI'nın kırınım piklerinin ortaya çıkardığı görülmektedir (Matar *et al.* 2023).

Kompozitlerin Fourier Transformed İnfrared (FTIR) Analiz Sonuçları

Sentezlenen TiO_2 , PANI- TiO_2 , rGO- TiO_2 -PANI, ZnO, PANI-ZnO, rGO-ZnO-PANI kompozit yapılarının kimyasal bağ yapıları 500 ile 4000 cm^{-1} dalga boyu arasında FTIR analizi ile incelendi.

TiO_2 nanopartiküllerinin FTIR analizi

TiO_2 nanopartiküllerine ait FTIR spektrumu Şekil 52'de verilmiştir. TiO_2 NP'lerin FTIR çalışmaları, yüksek saflıkta ürün oluşum özelliklerini gösterdi. Bu nanopartiküllerin FTIR spektrumları, yalnızca TiO_2 'ye karşılık gelen tepe noktalarını gösterdi.



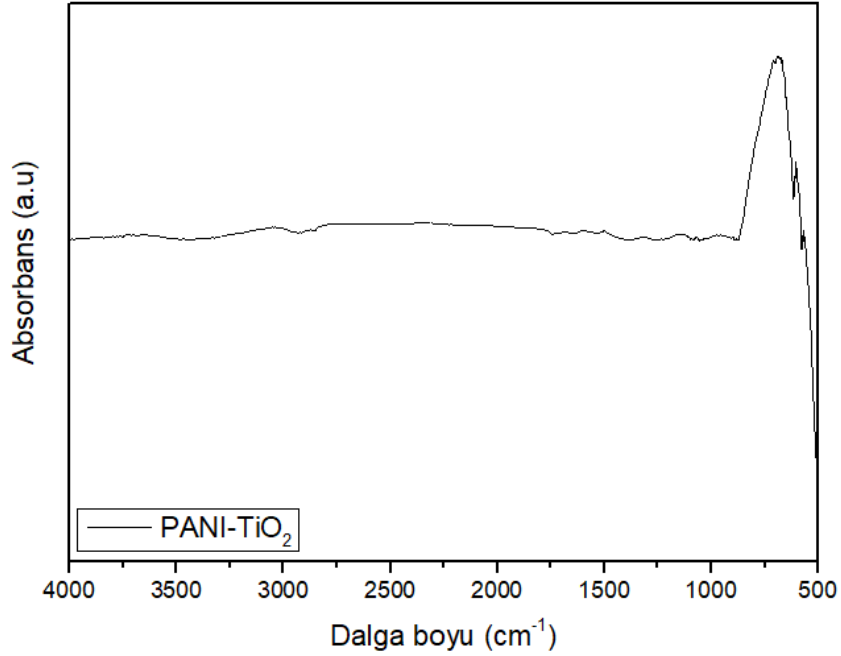
Şekil 52. TiO_2 nanopartiküllerine ait FTIR spektrumu

590 cm^{-1} 'de gözlemlenen pik, Ti-O-O bağının titreşiminden kaynaklandı. FTIR spektrumu, nihai üründe Ti-O bağlarının varlığını ve perokso ve OH gruplarının bulunmadı. Bu yöntemle hazırlanan TiO_2 NP'ler iyi kalitededir ve sonraki uygulamalar için kullanılır. Spektrumda $\sim 3430\text{ cm}^{-1}$ 'de geniş bir yoğun bant, A. flavus'un TiO_2 kullanılarak biyosentezinin proteinlerinde bulunan peptit bağlantılarından kaynaklanan N-H gerilme frekansına atanır.

1779 cm^{-1} 'de güçlü bir absorpsiyon zirvesi, anhidrit grubunun asimetrik CO birleştirilmiş titreşiminin karakteristiğidir.

PANI-TiO₂ kompozitinin FTIR analiz

Şekil 53'de PANI-TiO₂ kompozitine ait FTIR spektrumu verilmiştir.

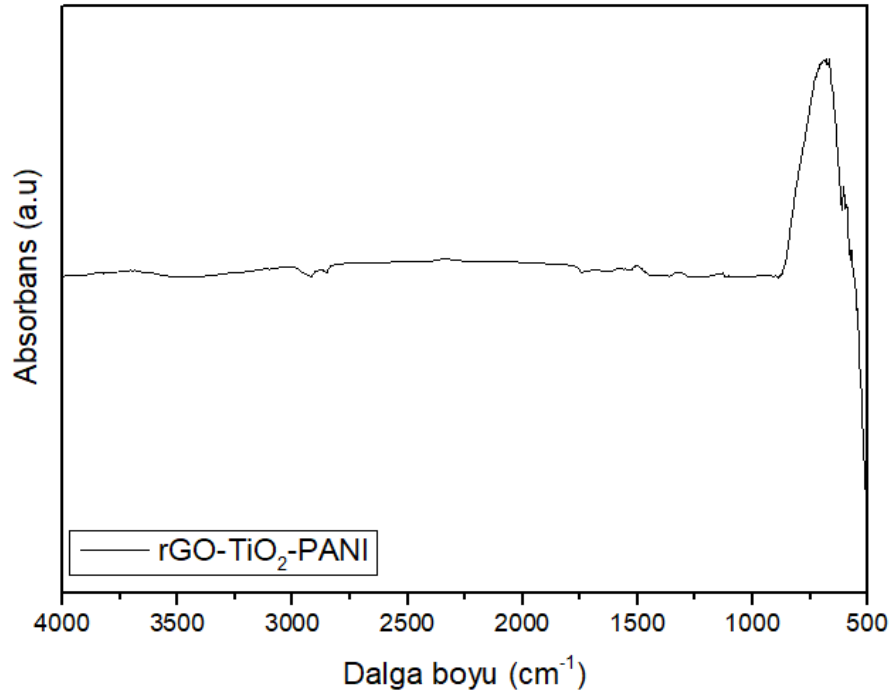


Şekil 53. PANI-TiO₂ kompozitine ait FTIR spektrumu

Şekil 53'de gösterilen PANI-TiO₂ kompozitinin FTIR spektrumunda, katkılı PANI'nın ana karakteristik tepe noktaları; 3430 ve 3350 cm^{-1} 'de görülen titreşim bantları N-H gerilimine karşılık geldi. C=N ve C=C için gerilme titreşimleri 1560 ve 1483 cm^{-1} 'de meydana geldi. TiO₂'nin 1103 ve 500 cm^{-1} 'deki karakteristik pikleri PANI-TiO₂ kompozit yapısında da meydana geldi. (Zhang *et al.* 2006).

rGO-TiO₂-PANI nanopartiküllerinin FTIR analiz

Şekil 54'de rGO-TiO₂-PANI kompozitine ait FTIR spektrumu verilmiştir.

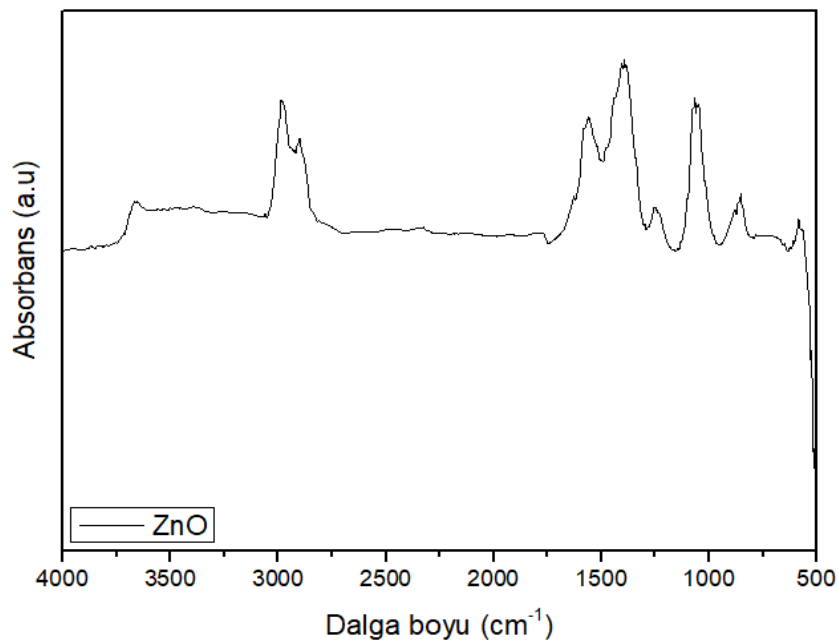


Şekil 54. rGO-TiO₂-PANI kompozitine ait FTIR spektrumu

Şekil 54’de PANI-TiO₂ kompozitine ait temel karakteristik piklerin rGO-TiO₂-PANI kompozit yapısında da gözlemlendiği görüldü. 3233, 3406 ve 3475 cm⁻¹’deki bantlar kinoid halkasındaki N-H gerilmesine ve 1591 ve 1604 cm⁻¹’deki bantlarda kinoid halkasındaki C=C gerilmesine karşılık geldi. Sonuçlar, kompozitin polianilin ve rGO içerdiğini gösterdi.

ZnO nanopartiküllerinin FTIR analiz

ZnO nanopartiküllerinin FTIR spektrumları Şekil 55’te verilmiştir.

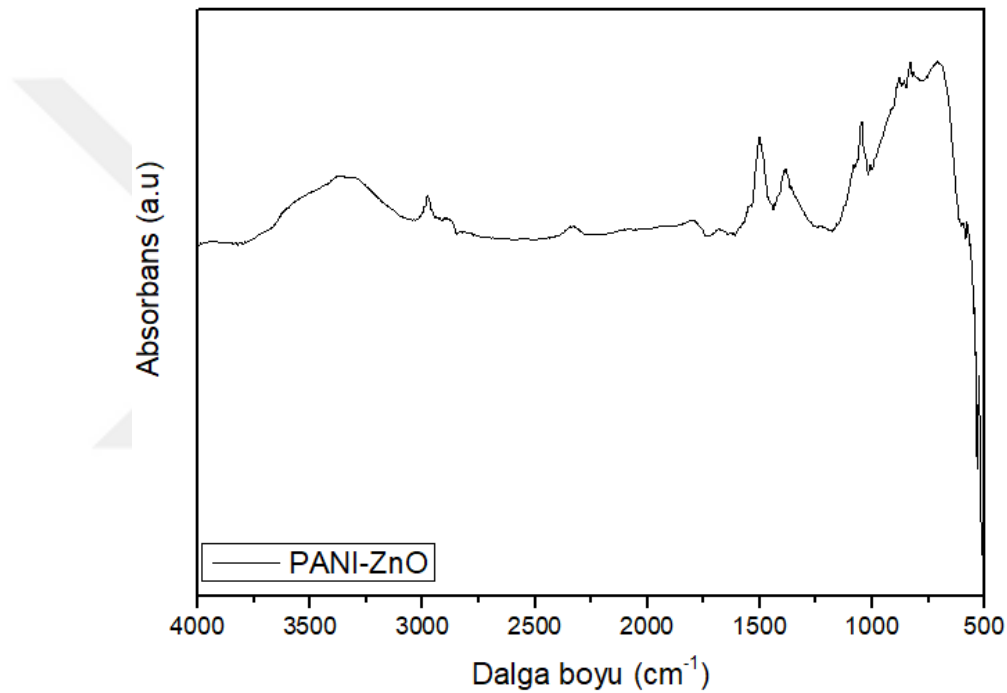


Şekil 55. ZnO nanopartiküllerine ait FTIR spektrumu

Şekil 55'te 300°C'de kalsine edilen ZnO nanopartiküllerinin FTIR spektrumunda, hidroksil ve karboksilat safsızlıklarının çok az oluştuğu görüldü. Bunun nedeni ise, tavlama sırasında çinko karboksil yapısının ayrışması ve saf ZnO'ya dönüşmesidir. Literatürde verilen ZnO'ya ait FTIR spektrumları incelendiğinde, elde edilen FTIR spektrumlarının literatürde verilen spektrumlar ile uyumlu olduğu belirlendi. 1000 cm⁻¹'de görülen absorpsiyon bandının Zn-O bağının karakteristik titreşimine ait olduğu görüldü. (Ashokkumar and Muthukumaran 2014).

PANI-ZnO kompozitinin FTIR analizi

PANI-ZnO kompozitinin FTIR spektrumları Şekil 56'de verilmiştir.

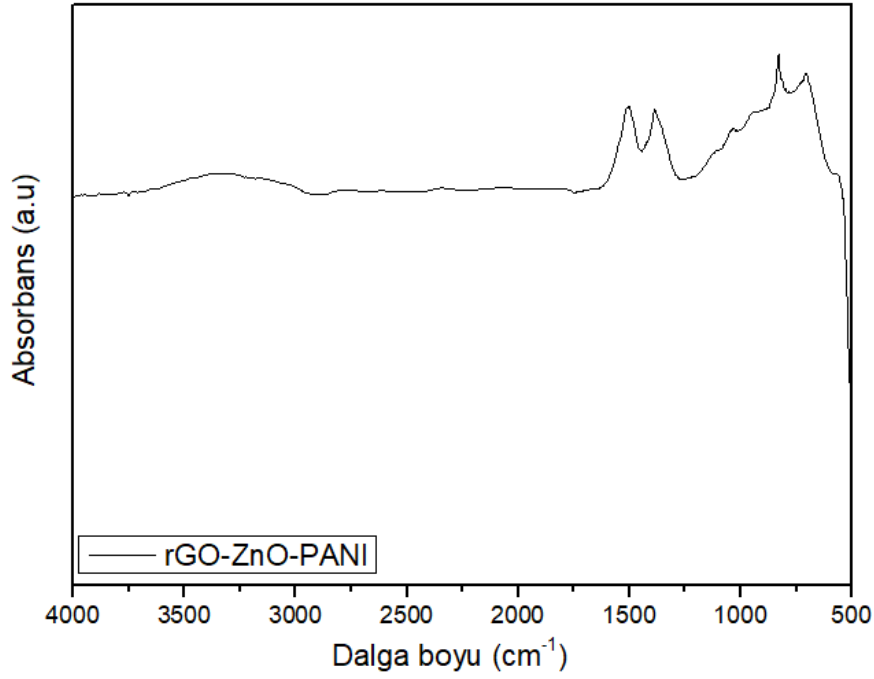


Şekil 56. PANI-ZnO kompozitine ait FTIR spektrumu

Şekil 56'de PANI-ZnO kompozitine ait FTIR spektrumunda, 1662 cm⁻¹, 1582 cm⁻¹, 1485 cm⁻¹, 1285 cm⁻¹, 1153 cm⁻¹ ve 814 cm⁻¹'deki görülen pikler iminokinon yapısındaki C=N, kinoid yapısındaki C=C, benzenoid yapısındaki C=C, aromatik halkadaki C-H bağına karşılık geldi. Sonuçlar polianilinin varlığını kanıtladı.

rGO-ZnO-PANI kompozitinin FTIR analizi

rGO-ZnO-PANI kompozitinin FTIR spektrumları Şekil 57'de verilmiştir.



Şekil 57. rGO-ZnO-PANI kompozitine ait FTIR spektrumu

Şekil 57’ de rGO-ZnO-PANI’ya ait FTIR spektrumunda, 3508 cm^{-1} ve 1610 cm^{-1} ’de elde edilen pikler, O-H bağı ile ilgilidir. 1020 cm^{-1} ’de görülen titreşim piki C-N veya C-O bağlarına karşılık geldi. 674 ve 505 cm^{-1} ’deki pikler C-Zn ve Zn-O bağlarının varlığını gösterdi. (Joshi and Technology 2022).

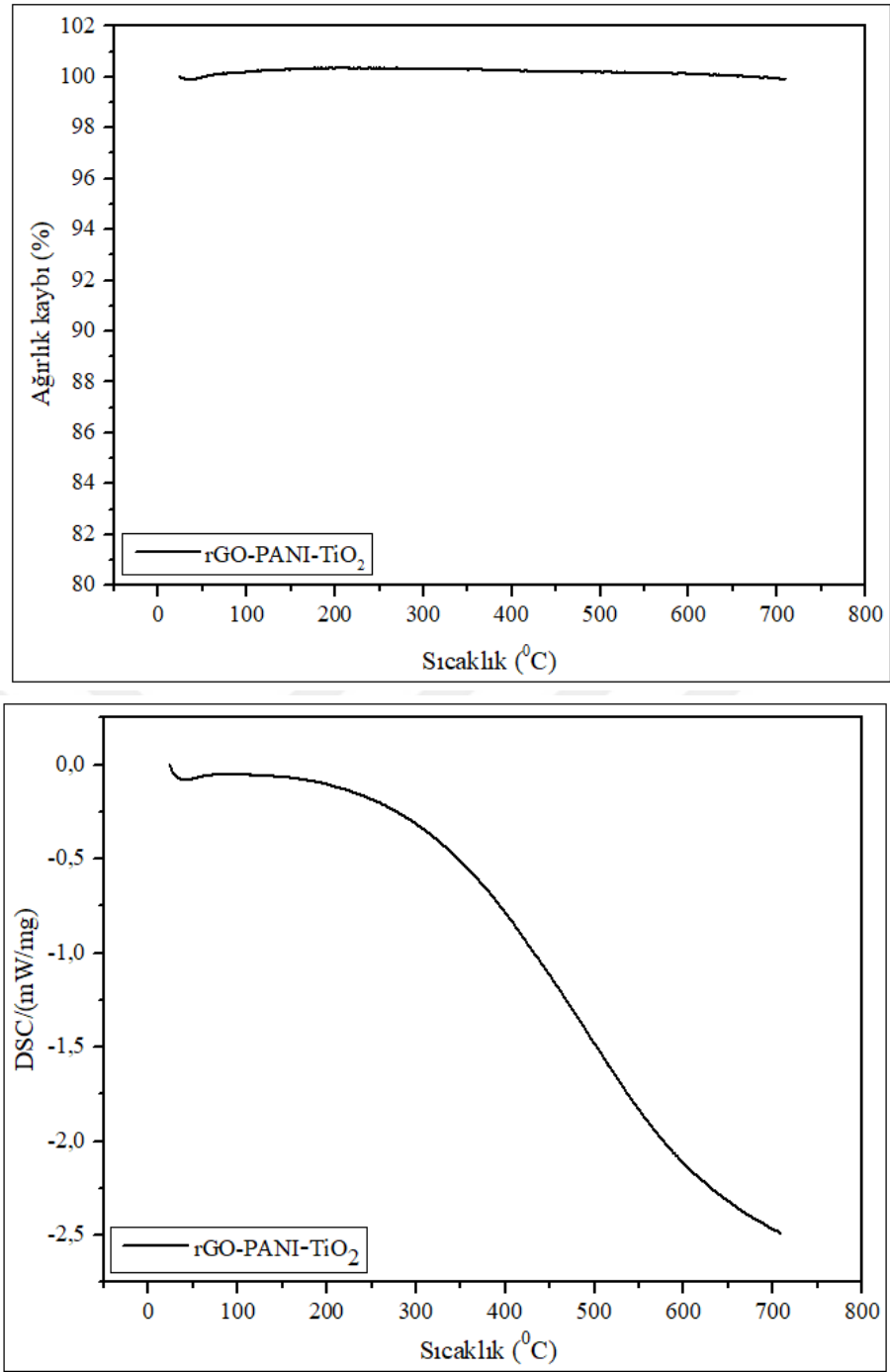
TGA- DSC (Thermogravimetric Analyzer) Analiz Sonuçları

Sentezlenen rGO- TiO_2 -PANI ve rGO-ZnO-PANI kompozit malzemelerin numunede sıcaklığa bağlı olarak meydana gelecek ağırlık değişikliklerini ve enerji değişimi veya ısı kapasitesi değişimlerinin belirlenmesinde TGA-DSC analizlerinden yararlanıldı.

rGO-TiO₂-PANI kompozitinin TGA-DSC analizi

Sentezlenen rGO-TiO₂-PANI kompozit yapısının termal direncini incelemek için TGA-DSC analizleri yapıldı. Her bir numune $25\text{-}700^\circ\text{C}$ arasındaki sıcaklıklarda hava atmosferinde 10 K/dak ısıtma hızında alümina pan kullanılarak incelendi. Şekil 58’da rGO-TiO₂-PANI kompozitine ait TGA-DSC grafiği gösterilmektedir.

$60\text{-}100^\circ\text{C}$ arasındaki sıcaklıklarda meydana gelen ağırlık kaybı yapıdaki suyun buharlaşmasından dolayı kaynaklanmaktadır. Termal analiz sonucunda kompozit yapıda $\%0,07$ oranında bir bozunma meydana geldi (Yörük 2023). Bu da rGO-TiO₂-PANI kompozit yapısının termal direncinin yüksek olduğunu gösterdi.



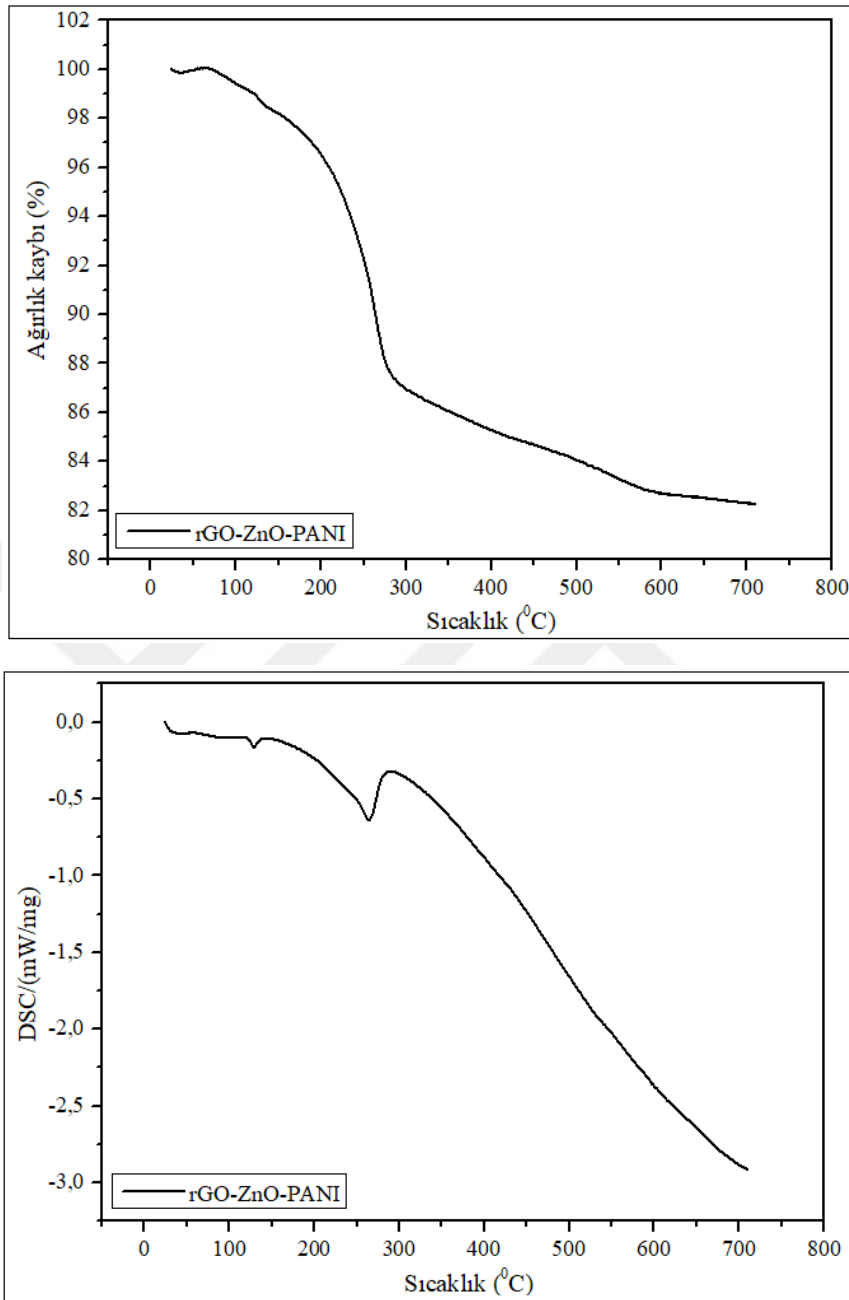
Şekil 58. rGO- TiO₂ -PANI kompozitine ait TGA-DSC grafiği

rGO-ZnO-PANI kompozitinin TGA-DSC analizi

Sentezlenen rGO-ZnO-PANI kompozit yapısının termal direncini incelemek için TGA-DSC analizleri yapıldı. Her bir numune 25-700°C arasındaki sıcaklıklarda hava atmosferinde 10 K/dak ısıtma hızında alümina pan kullanılarak incelendi. Şekil 59’de rGO-ZnO-PANI kompozitine ait TGA-DSC grafiği gösterilmektedir.

Şekil 59’deki TGA grafiğinde 165°C’de görülen ağırlık kaybı yapı içerisindeki su moleküllerinin buharlaşmasına karşılık geldi. İletken bir polimer olan PANI’nın 165-300°C

sıcaklıkları arasında bir ağırlık kaybı meydana geldiği görüldü. Termal analiz sonucunda rGO-ZnO-PANI kompozitinde %17,73 oranında bozunma meydana geldiği görüldü (Palsaniya *et al.* 2021).



Şekil 59. rGO- TiO₂ -PANI kompozitine ait TGA-DSC grafiği

İnce filmlerin Fotokatalitik Aktivitelerinin İncelenmesi

Rhodamine-B çözeltisinin fotokatalitik aktivitesini incelemek için TiO₂, PANI-TiO₂, rGO-PANI-TiO₂, ZnO, PANI-ZnO ve rGO-PANI-ZnO ince filmleri kullanıldı. Fotokatalitik denemelerde; Boya konsantrasyonu 20 ppm, Çözelti hacmi 400 ml, Işık şiddeti 44 W/m² ve Sıcaklık 25°C’de sabit tutuldu. UV ışıma altındaki deneme sonuçları Çizelge 3’te gösterildi.

Rhodamine-B boyasının konsantrasyon ölçümü 558 nm’de gerçekleştirildi. Fotokatalitik aktivitenin kantitatif analizini yapmak için,

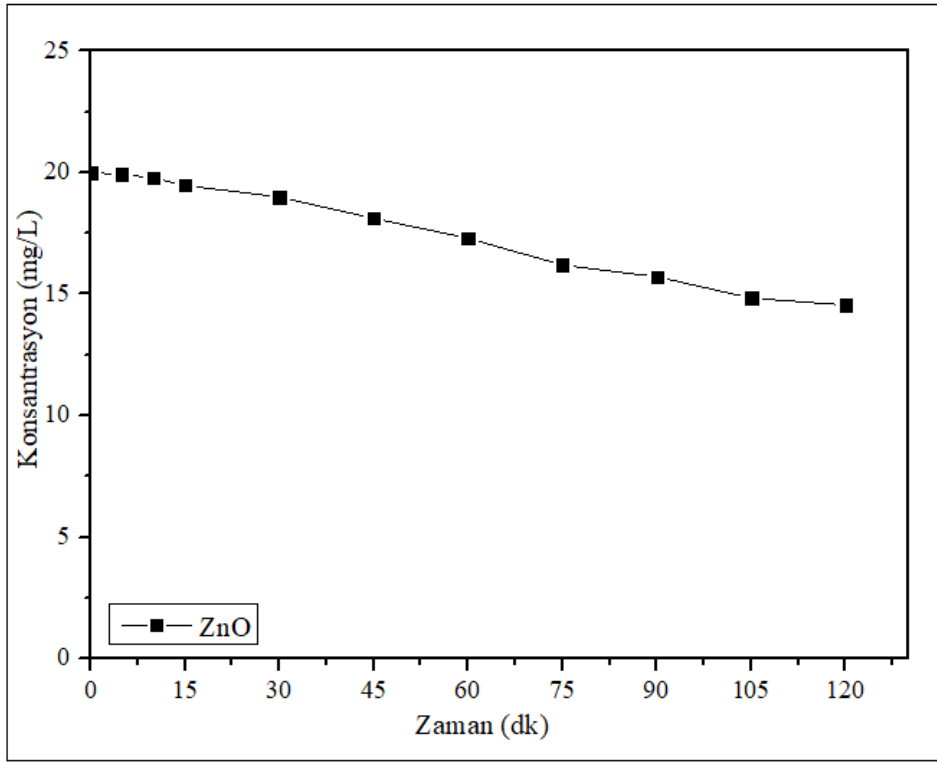
Bozunma yüzdesi % = $(C_0 - C_s / C_0) \times 100$ eşitliği kullanılarak bozunma yüzdeleri belirlendi.

Tablo 3. Sentezlenmiş İnce Filmlerin UV Işıma Altında Rhodamine-B Boyar Maddesi Giderimi Deneme Sonuçları

Zaman (dk)	TiO ₂	PANI-TiO ₂	rGO-PANI-TiO ₂	ZnO	PANI-ZnO	rGO-PANI-ZnO
0	20	20	20	20	20	20
5	18,887	18,50	17,850	19,923	18,900	18,500
10	17,882	17,230	16,250	19,782	18,600	17,450
15	16,929	16,320	15,320	19,472	17,750	16,890
30	15,384	14,50	13,450	18,990	16,500	14,780
45	14,097	13,520	12,650	18,120	15,230	12,320
60	13,156	12,500	11,740	17,296	13,292	9,911
75	12,423	11,650	10,850	16,193	11,917	8,909
90	11,919	10,560	9,500	15,711	11,521	8,262
105	11,504	9,875	8,890	14,841	11,169	8,001
120	11,108	9,100	7,950	14,546	11,108	7,853

ZnO ince filminin fotokatalitik aktivitesinin incelenmesi

Sol-jel yöntemiyle sentezlenen ZnO ince filminin fotokatalitik aktivitesi kesikli bir reaktörde UV ışınması altında Rhodamine-B boyar maddesinin bozunması üzerinde değerlendirildi. Şekil 60’ta sentezlenen ZnO ince filminin boya giderim grafiği görülmektedir. 120 dakikalık zaman içerisinde boyanın %27,27’lik kısmı giderildi.

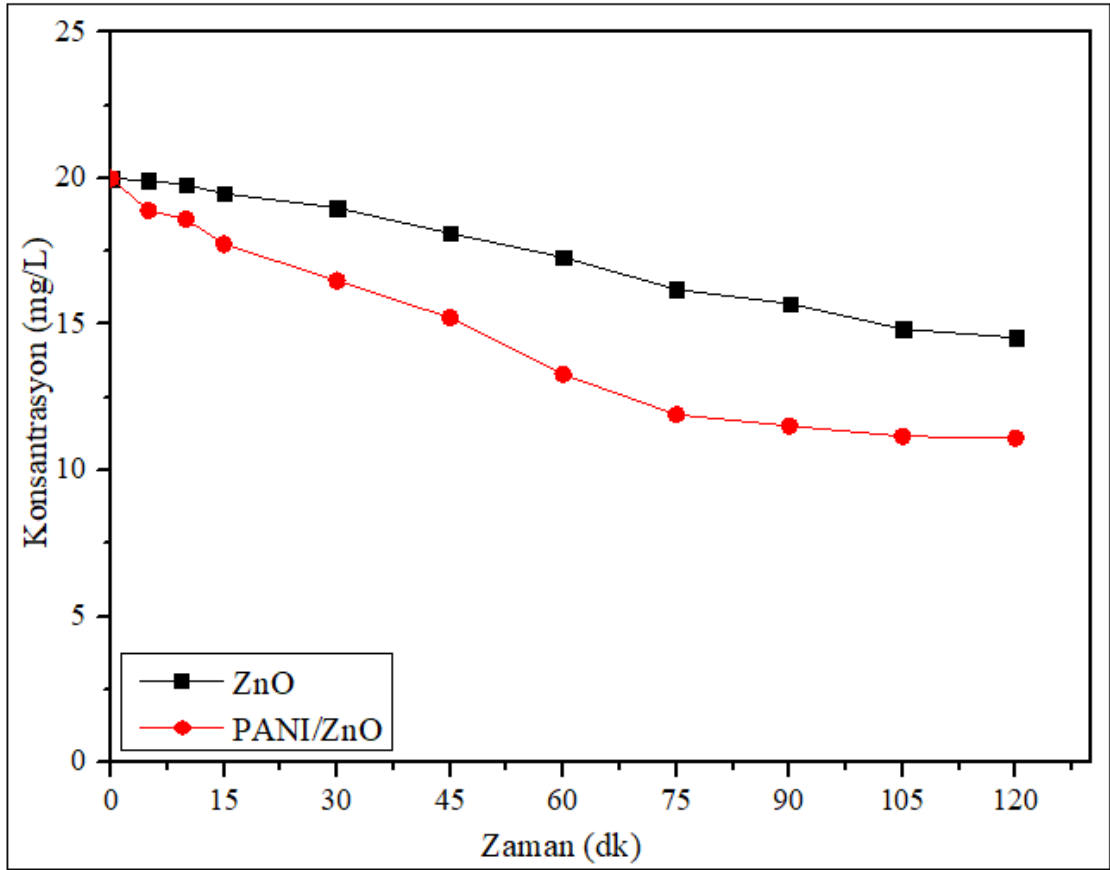


Şekil 60. ZnO ince filmine ait fotokatalitik Rhodamine-B çözeltisinin konsantrasyonuna karşı zaman grafiği

Şekil 60'ta ZnO ince filminin fotokatalitik aktivitesi, Rhodamine-B boyasının UV ışık aydınlatması altında parçalanma özelliklerini inceledi. İnce filmin fotokatalitik aktivitesini belirlemek için 558 nm'de absorbans zirvesinin yoğunluğundaki değişiklikler, Rhodamine-B çözeltisinin absorbans spektrumunda düzenli bir zaman diliminde izlendi. Şekil 60'ta, farklı aydınlatma sürelerinde RhB boyasının gideriminin olduğu görüldü.

PANI-ZnO ince filminin fotokatalitik aktivitesinin incelenmesi

Kimyasal oksidasyon yöntemiyle sentezlenen PANI-ZnO ince filminin fotokatalitik aktivitesi kesikli bir reaktörde UV ışınması altında Rhodamine B boyar maddesinin bozunması üzerinde değerlendirildi. Şekil 61'de sentezlenen PANI-ZnO ince filminin boya giderim grafiği görüldü. 120 dakikalık zaman içerisinde boyanın %44,46'lık kısmı giderildi.

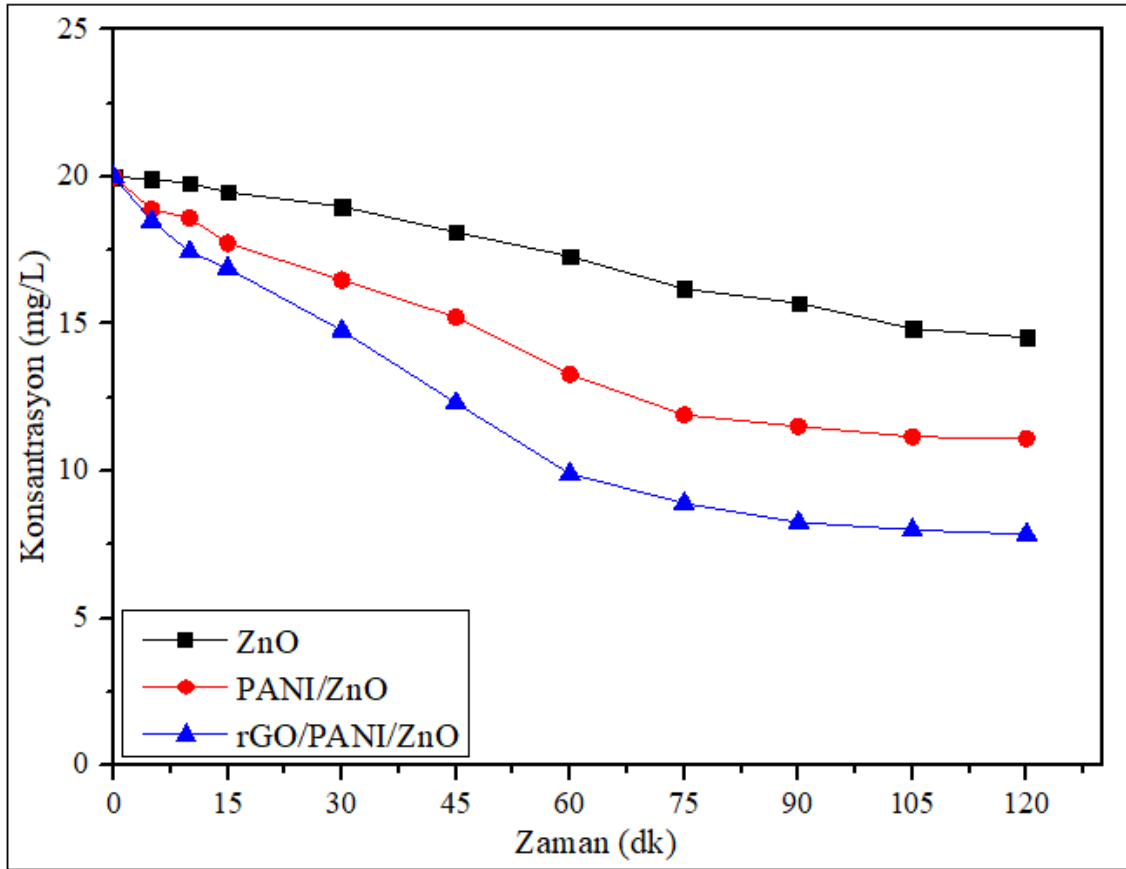


Şekil 61. PANI-ZnO ince filmine ait fotokatalitik Rhodamine-B çözeltisinin konsantrasyona karşı zaman grafiği

Şekil 61’de UV ışık altında RhB boya moleküllerinin ZnO-PANI ince filmi tarafından fotokatalitik bozunma grafiği gösterildi. Sonuçlar, UV ışık altında ZnO/PANI ince filminin fotokatalitik aktiviteye sahip olduğunu gösterildi. Bunun nedeni ise, iletken polimer olan PANI ile katkılanan ZnO’nun bant aralığının daralmasıyla fotokatalitik aktivitenin artmasıdır. 120 dakikalık süre içerisinde ZnO-PANI ince filmi RhB boya moleküllerinin %44,46’lık kısmını giderdi. ZnO’nun PANI kabuğu ile kaplanması UV ışık altında fotokatalitik aktiviteyi aktif hale getirdiği anlaşıldı.(Olad and Nosrati 2012).

rGO-PANI-ZnO ince filminin fotokatalitik aktivitesinin incelenmesi

Kimyasal oksidasyon yöntemiyle sentezlenen rGO-PANI-ZnO ince filminin fotokatalitik aktivitesi kesikli bir reaktörde UV ışınması altında Rhodamine-B boyar maddesinin bozunması üzerinde değerlendirildi. Şekil 62’te sentezlenen rGO-PANI-ZnO ince filminin boya giderim grafiği görüldü. 120 dakikalık zaman içerisinde boyanın % 60,73’lük kısmı giderildi.

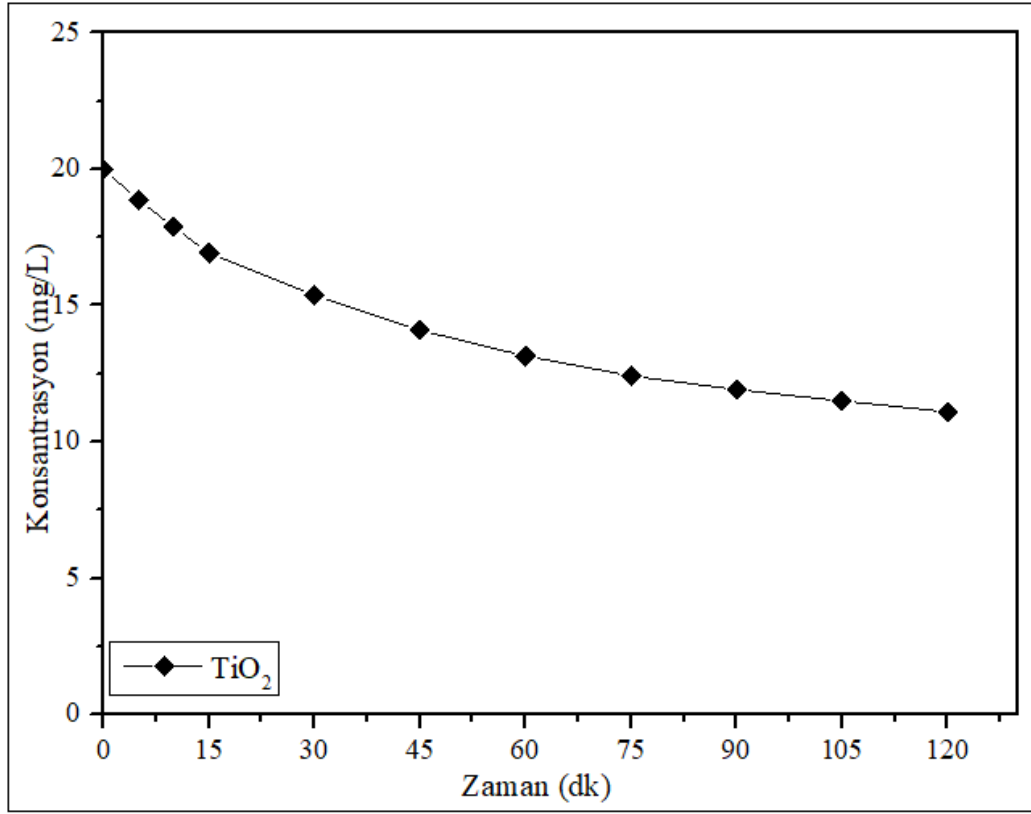


Şekil 62. rGO-PANI-ZnO ince filmine ait fotokatalitik Rhodamine B çözeltisinin konsantrasyona karşı zaman grafiği

Şekil 62’te UV ışık altında RhB boya moleküllerinin rGO/PANI/ZnO ince filmi tarafından fotokatalitik bozunma grafiği gösterildi. RhB’nin rGO tabakasına p’den p’ye üst üste binmesi, fotokataliz sürecinde önemli bir adım olan adsorbsiyonu artırma ihtimali olmaktadır. p-tipi bir yarıiletken olan PANI, UV ışıkla aydınlatma sırasında aktif yük taşıyıcılarını [delik (h^+) ve elektronlar (e^-)] oluşturmaktadır. Sonuç olarak, elektron-boşluk çiftleri Rhodamine-B’nin bozulmasına katkı sağladı. ZnO nanopartiküller RhB’nin parçalanması için katalizör olarak önemli bir rol oynadı. Bu nedenle, rGO-PANI-ZnO’nun genel sinerjisi UV bölgedeki güçlü adsorbsiyon etkinliği, yük ayrımı ve ışık absorpsiyonu ile açıklanır (Sravya *et al.* 2021).

TiO₂ ince filminin fotokatalitik aktivitesinin incelenmesi

Sol-jel yöntemiyle sentezlenen TiO₂ ince filminin fotokatalitik aktivitesi kesikli bir reaktörde UV ışıması altında Rhodamine-B boyar maddesinin bozunması üzerinde değerlendirildi. Şekil 63’te sentezlenen TiO₂ ince filminin boya giderim grafiği görülmektedir. 120 dakikalık zaman içerisinde boyanın %44,46’lık kısmı giderildi.

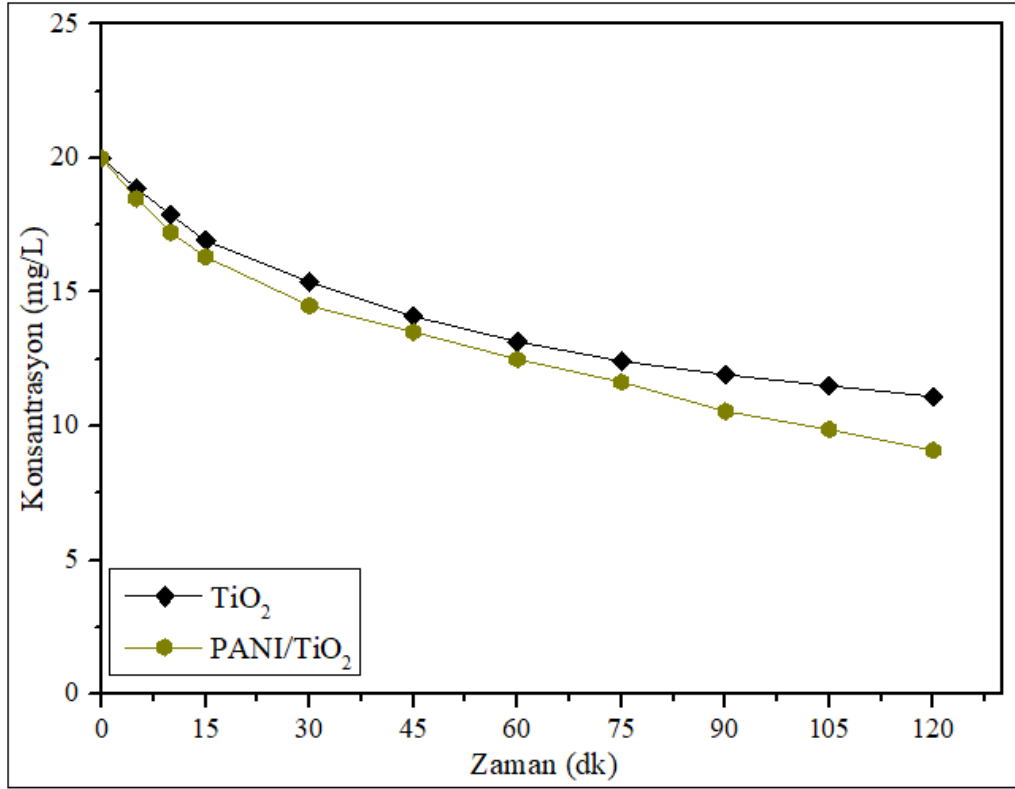


Şekil 63. TiO_2 ince filmine ait fotokatalitik Rhodamine B çözeltisinin konsantrasyona karşı zaman grafiği

Şekil 63'te UV ışık altında RhB boya moleküllerinin TiO_2 ince filmi tarafından fotokatalitik bozunma grafiği gösterilmiştir. 500°C 'de kalsine edilmiş TiO_2 ince filmlerin kalın bölgelerindeki aglomerasyonlar ve büyüme yüzey aktif bölgelerin sayısında azalmaya neden oldu. Bu nedenle ince filmlerin iç bölgesindeki TiO_2 'nin fotokatalitik aktivitesi, yüzeydeki TiO_2 'nin fotokatalitik aktivitesinden daha düşük olduğu görüldü. (Yu *et al.* 2000).

PANI- TiO_2 ince filminin fotokatalitik aktivitesinin incelenmesi

Kimyasal oksidasyon yöntemiyle sentezlenen PANI- TiO_2 ince filminin fotokatalitik aktivitesi kesikli bir reaktörde UV ışıması altında Rhodamine-B boyar maddesinin bozunması üzerinde değerlendirilmiştir. Şekil 64'te sentezlenen PANI/ TiO_2 ince filminin boya giderim grafiği görülmektedir. 120 dakikalık zaman içerisinde boyanın %54,50'lik kısmı giderildi.

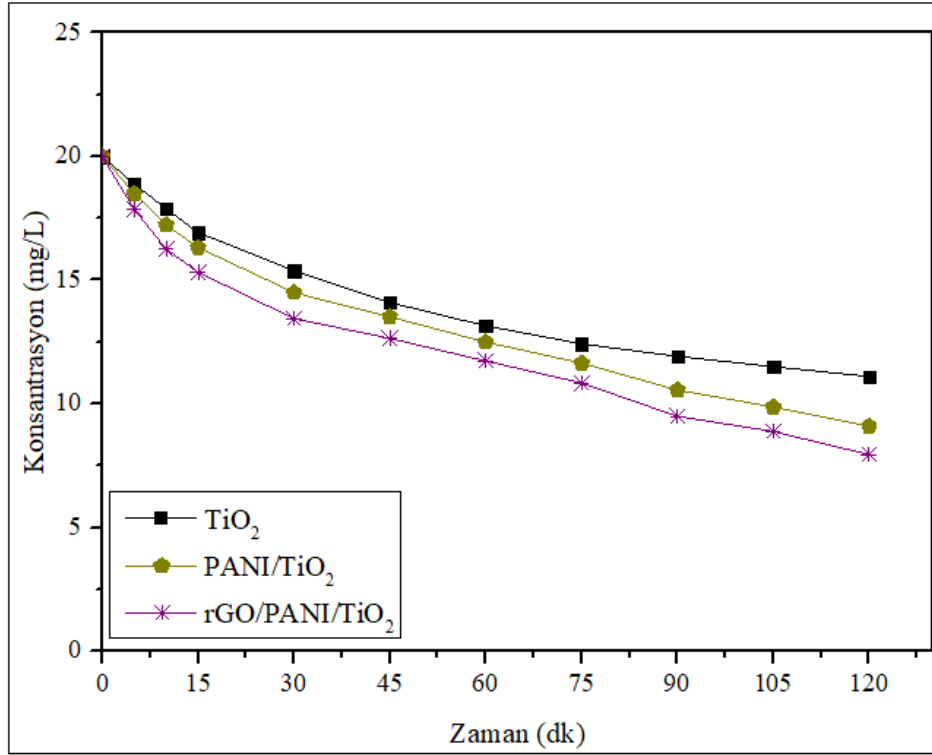


Şekil 64. PANI-TiO₂ ince filmine ait fotokatalitik Rhodamine-B çözeltisinin konsantrasyona karşı zaman grafiği

Şekil 64'te UV ışık altında RhB boya moleküllerinin PANI-TiO₂ ince filmi tarafından fotokatalitik bozunma grafiği gösterilmiştir. Belirli bir süre içerisinde, absorbanstaki azalma ne kadar büyük olursa, fotokatalitik bozunma verimliliği de o kadar yüksek olmaktadır. PANI yapısının yüzey-hacim oranının artması nedeniyle fotokatalitik reaksiyonun gerçekleşmesi için gerekli olan aktif yüzey alanları artış gösterdi. Bundan dolayı PANI-TiO₂ ince filmi yüksek fotokatalitik aktivite gösterdi. (Zagorny *et al.* 2014).

rGO-PANI-TiO₂ ince filminin fotokatalitik aktivitesinin incelenmesi

Kimyasal oksidasyon yöntemiyle sentezlenen rGO-PANI-TiO₂ ince filminin fotokatalitik aktivitesi kesikli bir reaktörde UV ışınması altında Rhodamine-B boyar maddesinin bozunması üzerinde değerlendirilmiştir. Şekil 65'te sentezlenen rGO/PANI/TiO₂ ince filminin boya giderim grafiği görülmektedir. 120 dakikalık zaman içerisinde boyanın %60,25'lik kısmı giderildi.



Şekil 65. rGO-PANI-TiO₂ ince filmine ait fotokatalitik Rhodamine-B çözeltisinin konsantrasyona karşı zaman grafiği

Şekil 65'te UV ışık altında RhB boya moleküllerinin rGO-PANI-TiO₂ ince filmi tarafından fotokatalitik bozunma grafiği gösterilmiştir. Yapılan denemeler sonucunda rGO-PANI-TiO₂ ince filmde rGO varlığının saf TiO₂ ve PANI-TiO₂'ye göre daha aktif fotokatalitik bölgeler oluşturduğu sonucuna kanıtlandı. Ayrıca aglomerasyonun azalması, rGO-PANI-TiO₂ ince filmi ile boya molekülleri arasındaki etkileşimin daha verimli gerçekleşmesini sağladı (Zarrin and Heshmatpour 2018). İnce filmlerin Rhodamine-B boyar madde gideriminin % değerleri Tablo 4'de gösterilmiştir.

Tablo 4. Sentezlenen İnce Filmlerin Rhodamine-B Boyar Maddesini Giderme Yüzdeleri

Numuneler	Rhodamine B Boyar Madde Giderimi (%)
ZnO	27,27
PANI-ZnO	44,46
rGO-PANI-ZnO	60,73
TiO ₂	44,46
PANI-TiO ₂	54,50
rGO-PANI-TiO ₂	60,25

SONUÇLAR

- SEM-EDS analizi sonucunda, rGO ve PANI katkılanması ile aglomera olan nanopartiküllerin elektron-boşluk çiftlerinin rekombinasyonunu engellediği bundan dolayı fotokatalitik aktiviteyi artırdığı belirlendi. XRD analizinde, yapılara ait kırınım pikleri gözlemlendi ve her bir yapının JCPDS kartları ile uyum gösterdiği belirlendi. Yapılan FTIR analizleri sonucunda, Ti-O-O, C=N, C=C, N-H, Zn-O, C-O ve O-H bağlarının varlığını kanıtladı. PANI ve rGO katkılı nanopartiküllerin saf nanopartiküllere göre daha iyi fotokatalitik aktivite gösterdiği belirlenmiştir. Bunun nedeni ise, grafen bazlı katkıların elektron-boşluk çiftlerinin rekombinasyonunu azaltarak yüzeyde daha aktif alanların oluşmasıdır.
- TiO₂, PANI-TiO₂, rGO-PANI-TiO₂, ZnO, PANI-ZnO ve rGO-PANI-ZnO ince filmleri nanokompozitleri sentezlenerek, fotokatalitik aktivitelerinin incelenmesi için boya konsantrasyonu 20 ppm, Çözelti hacmi 400 ml, Işık şiddeti 44 W/m² ve Sıcaklık 25°C'de sabit tutulmuştur. UV ışıma altındaki denemeler yapılmıştır. Rhodamine-B boyasının konsantrasyon ölçümü 558 nm'de gerçekleştirildi. Fotokatalitik aktivitenin kantitatif analizini yapmak için, nanokompozitlerinin karakterizasyon çalışmalarında SEM, XRD, FT-IR, TGA-DSC, UV-Vis Spektrofotometre analizleri kullanılmıştır.
- TiO₂, PANI-TiO₂, rGO-TiO₂-PANI, ZnO, PANI-ZnO, rGO-ZnO-PANI nanokompozitlerinin SEM görüntülerinden yüzey morfoloji ve EDS analizinden ise nanokompozitlerin içeriği hakkında sonuçlar elde edildi. SEM görüntüleri incelendiğinde TiO₂ nanopartikülünde küresel şekli ve gözenekli yapısı ve ZnO nanopartikülünde sıra çubuksu ve köşeli yapılara rastlandı. Literatür ile kıyaslandığında sonuçların benzer morfolojiler gösterdiği gözlemlendi. TiO₂ ve ZnO ile oluşturulan kompozitlerde çeşitli şekil ve boyutlarının ince film yüzeyinde gömülü olduğu ve gözenek oluşumu, lifli yapısı görüldü. Kompozitlerin, yüzey etkilerinden dolayı gelişmiş kapasitans sağladı Karbon yapılı malzemeler üzerindeki homojen dağılımı sebebiyle üretilen elektronların ve deliklerin rekombinasyonu engellemede etkili olduğu görüldü. Karbon iletken ve ZnO/TiO₂ fotokatalist arasındaki bağdan dolayı fotokatalitik etkinliği arttırıldığı görüldü. EDS analiz spektrumlarında elementlerin varlığı sentezlerin doğru bir kompozit oluşturduğunu kanıtladı.

- TiO_2 , PANI-TiO_2 , $\text{rGO-TiO}_2\text{-PANI}$, ZnO , PANI-ZnO , rGO-ZnO-PANI nanokompozitlerinin kristal yapılarının belirlenmesinde XRD analizlerinden yararlanıldı. Sentezlenen rGO, XRD analiz sonucunda $28,50^\circ$ (002) düzleminde geniş bir kırınım piki görüldü. Bu da GO yüzeyinde bulunan oksijen gruplarının yapıyı terk ettiğini gösterdi. PANI'nın XRD analiz sonucunda $2\theta=8,1^\circ$, $15,1^\circ$, $19,7^\circ$, $25,1^\circ$ ve $25,9^\circ$ karşılık gelen (001), (101), (100), (110) ve (111) düzlemlerine karşılık gelen pikler PANI'nın sentezinin doğruluğunu kanıtladı. TiO_2 , XRD analiz sonucunda $2\theta=25,92^\circ$, $47,85^\circ$, $52,89^\circ$, $56,12^\circ$ ve $62,10^\circ$ 'de görülen pikler anataz fazının varlığını kanıtladı. PANI-TiO_2 rGO, XRD analiz sonucunda verilen piklerin tümünün TiO_2 'nin anataz fazına karşılık geldiğini gösterdi. Buna karşılık PANI-TiO_2 kompozitindeki kırınım pikleri saf TiO_2 nanopartiküllerinin yoğunluğundan daha az yoğunluğa sahiptir. rGO-PANI-TiO_2 , XRD analiz sonucunda $2\theta=25,92^\circ$, $47,85^\circ$, $52,89^\circ$, $56,12^\circ$ ve $62,10^\circ$ 'ye karşılık gelen (101), (004), (200), (211), (204) ve (213) düzlemlerinde anataz TiO_2 'ye karşılık gelen kırınım pikleri görüldü. TiO_2 'nin tepe yoğunluğu, TiO_2 yapısının ve parçacıklarının PANI'nın içerisine dahil edilmesiyle önemli ölçüde değişmedi. $\text{rGO-TiO}_2\text{-PANI}$ kompozitinin XRD piklerinde rGO ve PANI'nın tespit edilebilir pikleri gözlenmedi, bunun nedeni ise yapı içerisinde küçük miktarlarda bulunmasıdır. ZnO , XRD analiz sonucunda $2\theta=27,35^\circ$, $31,84^\circ$, $36,34^\circ$, $47,71^\circ$, $56,46^\circ$, $62,86^\circ$ ve $68,06^\circ$ açılara karşılık gelen (100), (002), (101), (102), (110), (103) ve (112) düzlemlerine karşılık gelen kırınım pikleri ZnO 'nun hegzagonal fazını kanıtladı. PANI-ZnO , XRD analiz sonucunda $2\theta=27,35^\circ$, $31,84^\circ$, $36,34^\circ$, $47,71^\circ$, $56,46^\circ$, $62,86^\circ$ ve $68,06^\circ$ açılara karşılık gelen (100), (002), (101), (102), (110), (103) ve (112) düzlemlerine karşılık gelen piklerin ZnO 'ya ait olduğu görüldü. $2\theta=13,58^\circ$ 'deki zirvenin aynı zamanda saf PANI'nın (001) zirvesine denk geldiği görüldü. rGO-PANI-ZnO , XRD analiz sonucunda $2\theta=32^\circ$, 37° , 47° , 57° , 63° ve 67° karşılık gelen (002), (101), (102), (110), (103) ve (112) düzlemlerinde ZnO ait karakteristik pikler görüldü. rGO-PANI-ZnO 'ya ait tepe noktaları PANI-ZnO ve rGO tepe noktalarının kombinasyonunun oluşturduğu rGO ve PANI'nın kırınım piklerinin ortaya çıkardığı görüldü.
- TiO_2 , PANI-TiO_2 , $\text{rGO-TiO}_2\text{-PANI}$, ZnO , PANI-ZnO , rGO-ZnO-PANI kompozit yapılarının kimyasal bağ yapıları FTIR analizi ile incelendi.
- $\text{rGO-TiO}_2\text{-PANI}$ ve rGO-ZnO-PANI kompozit malzemelerin numunede sıcaklığa bağlı olarak meydana gelecek ağırlık değişikliklerini ve enerji değişimi veya ısı kapasitesi değişimlerinin belirlenmesinde TGA-DSC analizleri ile analiz edildi. Sentezlenen $\text{rGO-TiO}_2\text{-PANI}$ kompozit yapısı $60\text{-}100^\circ\text{C}$ arasındaki sıcaklıklarda

meydana gelen ağırlık kaybı yapıdaki suyun buharlaşmasından dolayı kaynaklanmaktadır. Termal analiz sonucunda kompozit yapıda %0,07 oranında bir bozunma meydana geldi. Bu da rGO-TiO₂-PANI kompozit yapısının termal direncinin yüksek olduğunu gösterdi. Sentezlenen rGO-ZnO-PANI kompozit yapısı 165°C’de görülen ağırlık kaybı yapı içerisindeki su moleküllerinin buharlaşmasına karşılık geldi. İletken bir polimer olan PANI’nın 165-300°C sıcaklıkları arasında bir ağırlık kaybı meydana geldiği görüldü. Termal analiz sonucunda rGO-ZnO-PANI kompozitinde %17,73 oranında bozunma meydana geldiği görüldü.

- Sol-jel yöntemiyle sentezlenen TiO₂ ve ZnO ince filmleri UV ışıması altında Rhodamine-B boyar maddesinin bozunması üzerinde değerlendirilmiştir. TiO₂ ince filmlerin kalın bölgelerindeki aglomerasyonlar ve büyüme yüzey aktif bölgelerin sayısında azalma ZnO ince filmlerin daha az olduğundan fotokatalitik aktivitesi, yüzeydeki TiO₂’nin fotokatalitik aktivitesinden daha düşüktür.
- Kimyasal oksidasyon yöntemiyle sentezlenen PANI-TiO₂ ve PANI-ZnO ince filmlerinin UV ışıması altında Rhodamine-B boyar maddesinin bozunması üzerinde değerlendirilmiştir. Fotokatalitik bozunma grafiği incelendiğinde, absorbanstaki azalma ne kadar büyük olursa, fotokatalitik bozunma verimliliği de o kadar yüksek olmaktadır. PANI yapısının yüzey-hacim oranının artması nedeniyle fotokatalitik reaksiyonun gerçekleşmesi için gerekli olan aktif yüzey alanları PANI-TiO₂ artış göstermiştir. Bundan dolayı PANI-TiO₂ ince filmi PANI/ZnO ince filmine göre yüksek fotokatalitik aktivite göstermiştir
- Kimyasal oksidasyon yöntemiyle sentezlenen rGO-PANI-TiO₂ ve rGO-PANI-ZnO ince filmleri fotokatalitik aktivitesi kesikli bir reaktörde UV ışıması altında Rhodamine-B boyar maddesinin bozunması üzerinde değerlendirilmiştir. Yapılan fotokatalitik deneme sonuçlarına göre, rGO-PANI-ZnO kompoziti Rhodamine-B boyar maddesini %60,73 oranında giderdiğinden fotokatalitik olarak en iyi kompozit malzeme olarak belirlenmiştir.

KAYNAKLAR

- Agarwal, D., Chauhan, R., Kumar, A., Kabiraj, D., Singh, F., Khan, S., Avasthi, D., Pivin, J., Kumar, M. and Ghatak, J., 2006. Synthesis and characterization of zno thin film grown by electron beam evaporation. *Journal of Applied Physics*, 99(12), 123105.
- Ak, M., Soğancı, T., Gümüşay, O. and Çukurluoğlu, S., Yeşil kimya ile iletken polimer sentezi ve elektrokromik özellikleri synthesis of conducting polymer with green chemistry and its electrochromic properties.
- Akhavan, O., Abdollahad, M., Abdi, Y. and Mohajerzadeh, S., 2009. Synthesis of titania/carbon nanotube heterojunction arrays for photoinactivation of E.Coli in visible light irradiation. *Carbon*, 47(14), 3280-3287.
- Alduran, Y., 2019. The effect of metal doping on TiO₂ for photocatalytic applications. *Izmir Institute of Technology*,
- Alinsafi, A., Khemis, M., Pons, M.-N., Leclerc, J.-P., Yaacoubi, A., Benhammou, A. and Nejmeddine, A., 2005. Electro-coagulation of reactive textile dyes and textile wastewater. *Chemical engineering and processing: Process intensification*, 44(4), 461-470.
- Angelopoulos, M., Asturias, G., Ermer, S., Ray, A., Scherr, E., MacDiarmid, A., Akhtar, M., Kiss, Z. and Epstein, A., 1988. Polyaniline: Solutions, films and oxidation state. *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, 160(1), 151-163.
- Asapu, R., Claes, N., Ciocarlan, R.-G., Minjauw, M., Detavernier, C., Cool, P., Bals, S. and Verbruggen, S.W., 2019. Electron transfer and near-field mechanisms in plasmonic gold-nanoparticle-modified TiO₂ photocatalytic systems. *ACS Applied Nano Materials*, 2(7), 4067-4074.
- Ashokkumar, M. and Muthukumaran, S., 2014. Microstructure, optical and ftir studies of Ni, Cu Co-doped ZnO nanoparticles by co-precipitation method. 37, 671-678.
- Atay, F., Bilgin, V., Akyuz, I. and Kose, S., 2003. The effect of in doping on some physical properties of CdS films. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 6(4), 197-203.
- Attar, A.S., Mirdamadi, S., Hajiesmaeilbaigi, F. and Ghamsari, M.S., 2007. Growth of TiO₂ nanorods by sol-gel template process. *Journal of Materials Science and Technology*, 23(5), 611-613.
- Avinash, B., Chaturmukha, V., Jayanna, H., Naveen, C., Rajeeva, M., Harish, B., Suresh, S. and Lamani, A.R., 2016. Effect of particle size on band gap and dc electrical conductivity of TiO₂ nanomaterial. In *AIP conference proceedings*. AIP Publishing LLC: pp: 020426.
- Avouris, P., 2010. Graphene: Electronic and photonic properties and devices. *Nano Letters*, 10(11), 4285-4294.
- Aysin, B., Park, J. and Ozturk, A., 2011. Production of silver loaded photocatalytic TiO₂ powders by ball milling. In *The International Conference on Nanotechnology, NANOCON*. pp: 9.
- Babu, K.S., Reddy, A.R. and Reddy, K.V., 2014. Controlling the size and optical properties of ZnO nanoparticles by capping with sio₂. *Materials Research Bulletin*, 49, 537-543.

- Batzill, M., 2011. Fundamental aspects of surface engineering of transition metal oxide photocatalysts. *Energy & Environmental Science*, 4(9), 3275-3286.
- Beecroft, L.L. and Ober, C.K., 1997. Nanocomposite materials for optical applications. *Chemistry of Materials*, 9(6), 1302-1317.
- Bilgin, V., Kose, S., Atay, F. and Akyuz, I., 2005. The effect of Sn concentration on some physical properties of zinc oxide films prepared by ultrasonic spray pyrolysis. *Journal of materials science*, 40(8), 1909-1915.
- Birben, N.C., Tomruk, A. and Bekbolet, M., 2017. The role of visible light active TiO₂ specimens on the solar photocatalytic disinfection of e. Coli. *Environmental Science and Pollution Research*, 24(14), 12618-12627.
- Cao, Y., Andreatta, A., Heeger, A.J. and Smith, P., 1989. Influence of chemical polymerization conditions on the properties of polyaniline. *Polymer*, 30(12), 2305-2311.
- Carp, O., Huisman, C.L. and Reller, A., 2004. Photoinduced reactivity of titanium dioxide. *Progress in solid state chemistry*, 32(1-2), 33-177.
- Carraher, C.E. and Seymour, R.B., 2003. *Polymer chemistry*. M. Dekker, pp.
- Chakrabarti, S. and Dutta, B.K., 2004. Photocatalytic degradation of model textile dyes in wastewater using ZnO as semiconductor catalyst. *Journal of hazardous materials*, 112(3), 269-278.
- Chen, M. and Dixon, D.A., 2013. Tree growth hybrid genetic algorithm for predicting the structure of small (TiO₂)_n, n= 2–13, nanoclusters. *Journal of chemical theory and computation*, 9(7), 3189-3200.
- Cheng, M., Xiao, C. and Xie, Y., 2019. Photocatalytic nitrogen fixation: The role of defects in photocatalysts. *Journal of Materials Chemistry A*, 7(34), 19616-19633.
- Choy, C., 1977. Thermal conductivity of polymers. *Polymer*, 18(10), 984-1004.
- Colmenares-Angulo, J., Zhao, S., Young, C. and Orlov, A., 2009. The effects of thermal spray technique and post-deposition treatment on the photocatalytic activity of TiO₂ coatings. *Surface and Coatings Technology*, 204(4), 423-427.
- Coşkun, R., Soykan, C. and Saçak, M., 2006. Removal of some heavy metal ions from aqueous solution by adsorption using poly (ethylene terephthalate)-g-itaconic acid/acrylamide fiber. *Reactive and Functional Polymers*, 66(6), 599-608.
- Cottrell, F., 1903. Residual current in galvanic polarization, regarded as a diffusion problem. *Z. phys. Chem*, 42, 385-431.
- Cui, W., He, J., Wang, H., Hu, J., Liu, L. and Liang, Y., 2018. Polyaniline hybridization promotes photo-electro-catalytic removal of organic contaminants over 3D network structure of rGO/PANI/TiO₂ hydrogel. *Applied Catalysis B: Environmental*, 232, 232-245.
- Çaydamlı, Y., 2012. Elektrospraying yöntemi ile biyopolimer esaslı nanoyapıların hazırlanması ve karakterizasyonu. DEÜ Fen Bilimleri Enstitüsü,
- Daneshvar, N., Salari, D. and Khataee, A., 2004. Photocatalytic degradation of azo dye acid red 14 in water on ZnO as an alternative catalyst to TiO₂. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 162(2-3), 317-322.
- Dermenci, K.B., Genc, B., Ebin, B., Olmez-Hanci, T. and Gürmen, S., 2014. Photocatalytic studies of Ag/ZnO nanocomposite particles produced via ultrasonic spray pyrolysis method. *Journal of alloys and compounds*, 586, 267-273.

- Ding, Z., Hu, X., Yue, P.L., Lu, G.Q. and Greenfield, P.F., 2001. Synthesis of anatase TiO_2 supported on porous solids by chemical vapor deposition. *Catalysis today*, 68(1-3), 173-182.
- FAL, H.N. and Farzaneh, F., 2006. Synthesis of zno nanocrystals with hexagonal (wurtzite) structure in water using microwave irradiation.
- Fujishima, A. and Honda, K., 1972. Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode. *nature*, 238(5358), 37-38.
- Fujishima, A., Rao, T.N. and Tryk, D.A., 2000. Titanium dioxide photocatalysis. *Journal of photochemistry and photobiology C: Photochemistry reviews*, 1(1), 1-21.
- Gerber, I.C. and Serp, P., 2019. A theory/experience description of support effects in carbon-supported catalysts. *Chemical reviews*, 120(2), 1250-1349.
- González-Casamachin, D.A., De la Rosa, J.R., Lucio-Ortiz, C.J., De Rio, D.A.D.H., Martínez-Vargas, D.X., Flores-Escamilla, G.A., Guzman, N.E.D., Ovando-Medina, V.M. and Moctezuma-Velazquez, E., 2019. Visible-light photocatalytic degradation of acid violet 7 dye in a continuous annular reactor using zno/ppy photocatalyst: Synthesis, characterization, mass transfer effect evaluation and kinetic analysis. *Chemical Engineering Journal*, 373, 325-337.
- Gökçe, C., 2018. Nanokompozit malzemelerin sentezi, karakterizasyonu ve fotokatalik aktivitelerinin incelenmesi. *Fen Bilimleri Enstitüsü*,
- Grigoras, M., Catargiu, A.M., Tudorache, F. and Dobromir, M., 2012. Chemical synthesis and characterization of self-doped n-propanesulfonic acid polyaniline derivatives. *Iranian Polymer Journal*, 21(2), 131-141.
- Guex, L.G., Sacchi, B., Peuvot, K.F., Andersson, R.L., Pourrahimi, A.M., Ström, V., Farris, S. and Olsson, R.T., 2017. Experimental review: Chemical reduction of graphene oxide (go) to reduced graphene oxide (rgo) by aqueous chemistry. *Nanoscale*, 9(27), 9562-9571.
- GÜLER, Ö., SELEN, V., Hasan, S. and DURSUN, G., 2018. Zno-grafen nanokompozitinin sol-jel yöntemiyle üretimi ve fotokatalizör olarak kullanılması. *Çukurova Üniversitesi Mühendislik-Mimarlık Fakültesi Dergisi*, 33(3), 207-216.
- Hejazi, S., Mohajernia, S., Osuagwu, B., Zoppellaro, G., Andryskova, P., Tomanec, O., Kment, S., Zbořil, R. and Schmuki, P., 2020. On the controlled loading of single platinum atoms as a co-catalyst on TiO_2 anatase for optimized photocatalytic H_2 generation. *Advanced Materials*, 32(16), 1908505.
- Hernández-Alonso, M.D., Fresno, F., Suárez, S. and Coronado, J.M., 2009. Development of alternative photocatalysts to TiO_2 : Challenges and opportunities. *Energy & Environmental Science*, 2(12), 1231-1257.
- Huang, W.-S., Humphrey, B.D. and MacDiarmid, A.G., 1986. Polyaniline, a novel conducting polymer. Morphology and chemistry of its oxidation and reduction in aqueous electrolytes. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 1: Physical Chemistry in Condensed Phases*, 82(8), 2385-2400.
- İçdem, C., 2007. Saf titanyum ve Ti6Al4V , Ti6Al7Nb alaşımlarının akışkan yatak ortamında termal oksidasyonu. *Fen Bilimleri Enstitüsü*,
- Janotti, A. and Van de Walle, C.G., 2009. Fundamentals of zinc oxide as a semiconductor. *Reports on progress in physics*, 72(12), 126501.

- Jassby, D., Farner Budarz, J. and Wiesner, M., 2012. Impact of aggregate size and structure on the photocatalytic properties of TiO₂ and ZnO nanoparticles. *Environmental science & technology*, 46(13), 6934-6941.
- Jia, J., Liu, D., Wang, Q., Li, H., Ni, J., Cui, F. and Tian, J., 2022. Comparative study on bisphenols oxidation via tio₂ photocatalytic activation of peroxymonosulfate: Effectiveness, mechanism and pathways. *Journal of hazardous materials*, 424, 127434.
- Joshi, N., and Technology, 2022. Synthesis of r-GO/PANI/ZnO based material and its application in the treatment of wastewater containing Cd²⁺ and Cr⁶⁺ ions. 57(15), 2420-2431.
- Kalra, S.S., Mohan, S., Sinha, A. and Singh, G., 2011. Advanced oxidation processes for treatment of textile and dye wastewater: A review. In 2nd International conference on environmental science and development. IACSIT Press Singapore: pp: 271-275.
- Kamegawa, T., Masuda, Y., Suzuki, N., Horiuchi, Y. and Yamashita, H., 2011. Design of single-site ti embedded highly hydrophilic silica thin films with macro-mesoporous structures. *ACS applied materials & interfaces*, 3(12), 4561-4565.
- Karaca, M., 2008. Biosorption of aqueous pb²⁺, cd²⁺, and ni²⁺ ions by dunaliella salina, oocystis sp., porphyridium cruentum, and scenedesmus protuberans prior to atomic spectrometric determination. Izmir Institute of Technology (Turkey),
- Karakurt, N., Erden, S.J.F. and Polymers, 2022. Poly (amidoamine) functionalized graphene oxide incorporated carbon/epoxy prepreg composites for enhanced electrical and thermal properties. 23(13), 3569-3580.
- Karal, O., Hamurcu, E.E. and Baysal, B.M., 1997. Blends of polycaprolactone-poly (dimethylsiloxane)-polycaprolactone triblock copolymer with poly (vinyl chloride): Preparation and characterization. *Polymer*, 38(24), 6071-6078.
- KARASU, B. and SARICAOĞLU, B., 2018. Cam yüzey kaplama teknolojileri. *El-Cezeri Journal of Science and Engineering*, 5(2), 475-500.
- Kenanakis, G., Giannakoudakis, Z., Vernardou, D., Savvakis, C. and Katsarakis, N., 2010. Photocatalytic degradation of stearic acid by zno thin films and nanostructures deposited by different chemical routes. *Catalysis today*, 151(1-2), 34-38.
- Khaledian, H.R., Zolfaghari, P., Elhami, V., Aghbolaghy, M., Khorram, S., Karimi, A. and Khataee, A., 2019. Modification of immobilized titanium dioxide nanostructures by argon plasma for photocatalytic removal of organic dyes. *Molecules*, 24(3), 383.
- Kim, B.-M., Yadav, H.M. and Kim, J.-S., 2016. Self-cleaning performance of sol-gel-derived tio₂/sio₂ double-layer thin films. *Journal of Coatings Technology and Research*, 13(5), 905-910.
- Kim, J., Cote, L.J. and Huang, J., 2012. Two dimensional soft material: New faces of graphene oxide. *Accounts of chemical research*, 45(8), 1356-1364.
- Kim, M.S., 2014. Nanotechnology and food: The perception and level of acceptance of nanotechnology use in foods. Rutgers University-Graduate School-New Brunswick,
- Konyar, M., Yildiz, T., Aksoy, M., Yatmaz, H. and Öztürk, K., 2017. Reticulated zno photocatalyst: Efficiency enhancement in degradation of acid red 88 azo dye by catalyst surface cleaning. *Chemical Engineering Communications*, 204(6), 705-710.
- Kumar, A., Raorane, C.J., Syed, A., Bahkali, A.H., Elgorban, A.M., Raj, V. and Kim, S., 2023. Synthesis of TiO₂, TiO₂/pani, TiO₂/PANI/GO nanocomposites and photodegradation of anionic dyes rose bengal and thymol blue in visible light. 216, 114741.

- Kumar, R., Kumar, G., Al-Dossary, O. and Umar, A., 2015. ZnO nanostructured thin films: Depositions, properties and applications—a review. *Materials Express*, 5(1), 3-23.
- Kuvarega, A.T., Krause, R.W. and Mamba, B.B., 2011. Nitrogen/palladium-codoped TiO_2 for efficient visible light photocatalytic dye degradation. *The Journal of Physical Chemistry C*, 115(45), 22110-22120.
- Łapkowski, M., 1990. Electrochemical synthesis of linear polyaniline in aqueous solutions. *Synthetic Metals*, 35(1-2), 169-182.
- Lee, J.-S., Im, S.-S., Lee, C.-W., Yu, J.-H., Choa, Y.-H. and Oh, S.-T., 2004. Hollow nanoparticles of β -iron oxide synthesized by chemical vapor condensation. *Journal of Nanoparticle Research*, 6(6), 627-631.
- Lee, O., Hart, J.E., Cuevas, P. and Enders, C., 2004. Professional development in inquiry-based science for elementary teachers of diverse student groups. *Journal of research in science teaching*, 41(10), 1021-1043.
- Lei, X.-p., Su, Q. and Fan, J., 2012. Synthesis and properties of organo-fly ash/polyaniline with core/shell structure based on emulsion polymerization. *Chinese Journal of Polymer Science*, 30(6), 808-814.
- Lei, Z.Q., Xiang, H.P., Yuan, Y.J., Rong, M.Z. and Zhang, M.Q., 2014. Room-temperature self-healable and remoldable cross-linked polymer based on the dynamic exchange of disulfide bonds. *Chemistry of Materials*, 26(6), 2038-2046.
- Li, C., Zhang, P., Lv, R., Lu, J., Wang, T., Wang, S., Wang, H. and Gong, J., 2013. Photocatalysis: Selective deposition of Ag_3PO_4 on monoclinic BiVO_4 (040) for highly efficient photocatalysis (small 23/2013). *Small*, 9(23), 3950-3950.
- Li, G.-R., Lu, X.-H., Qu, D.-L., Yao, C.-Z., Zheng, F.-l., Bu, Q., Dawa, C.-R. and Tong, Y.-X., 2007. Electrochemical growth and control of ZnO dendritic structures. *The Journal of Physical Chemistry C*, 111(18), 6678-6683.
- Liqiang, J., Yichun, Q., Baiqi, W., Shudan, L., Baojiang, J., Libin, Y., Wei, F., Honggang, F. and Jiazhong, S., 2006. Review of photoluminescence performance of nano-sized semiconductor materials and its relationships with photocatalytic activity. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 90(12), 1773-1787.
- Liu, J., Wang, Y., Ma, J., Peng, Y. and Wang, A., 2019. A review on bidirectional analogies between the photocatalysis and antibacterial properties of ZnO. *Journal of alloys and compounds*, 783, 898-918.
- Liu, X. and Chen, C., 2020. MXene enhanced the photocatalytic activity of ZnO nanorods under visible light. *Materials Letters*, 261, 127127.
- Liu, X., Pan, L., Zhao, Q., Lv, T., Zhu, G., Chen, T., Lu, T., Sun, Z. and Sun, C., 2012. UV-assisted photocatalytic synthesis of ZnO-reduced graphene oxide composites with enhanced photocatalytic activity in reduction of Cr(VI) . *Chemical Engineering Journal*, 183, 238-243.
- Long, Z., Li, Q., Wei, T., Zhang, G. and Ren, Z., 2020. Historical development and prospects of photocatalysts for pollutant removal in water. *Journal of hazardous materials*, 395, 122599.
- Lu, J., Ye, Z., Huang, J., Zhu, L., Zhao, B., Wang, Z. and Fujita, S., 2006. ZnO quantum dots synthesized by a vapor phase transport process. *Applied physics letters*, 88(6), 063110.
- Ma, J., Dai, J., Duan, Y., Zhang, J., Qiang, L. and Xue, J.J.R.E., 2020. Fabrication of $\text{PANI-TiO}_2/\text{rGO}$ hybrid composites for enhanced photocatalysis of pollutant removal and hydrogen production. 156, 1008-1018.

- Ma, L., Su, W.-y., Gan, M.-y., Li, X.-f. and Luo, L.-z., 2011. Effects of $\text{FeCl}_3/\text{ammonium persulfate}$ composite oxidant and magnetic field on film growth rate of polyaniline doped with dodecylbenzenesulfonic acid. *Journal of Polymer Research*, 18(4), 595-599.
- MacDiarmid, A., Chiang, J., Richter, A., Epstein and AJ, 1987. Polyaniline: A new concept in conducting polymers. *Synthetic Metals*, 18(1-3), 285-290.
- Macedo, E.R., Oliveira, P.S. and de Oliveira, H.P., 2015. Synthesis and characterization of branched polypyrrole/titanium dioxide photocatalysts. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 307, 108-114.
- Majewsky, M., Bitter, H., Eiche, E. and Horn, H.J.S.o.t.T.E., 2016. Determination of microplastic polyethylene (pe) and polypropylene (pp) in environmental samples using thermal analysis (tga-dsc). 568, 507-511.
- Maruszewski, K., Stręk, W., Jasiorski, M. and Ucyk, A., 2003. Technology and applications of sol-gel materials. *Radiation effects and defects in solids*, 158(1-6), 439-450.
- Massoumi, B. and Mohammadi, R., 2013. Synthesis of nanostructured polyaniline via chemical oxidative polymerization: Investigation of morphology and conductivity of the prepared polymers. *Polymer Science Series B*, 55(11), 593-600.
- Matar, H.A., Ibrahim, M.A., El-Hagary, M.J.D. and Materials, R., 2023. Simple and cost-effective route for PANI-ZnO-rGO nanocomposite as a biosensor for l-arginine detection. 133, 109703.
- Mezhuev, Y.O., Korshak, Y.V., Shtilman, M. and Strakhov, I., 2014. Kinetics and mechanism of the chemical oxidative polymerization of p-semidine. *Theoretical and Experimental Chemistry*, 50(5), 331-334.
- Mkhoyan, K., Contryman, A., Silcox, J., Stewart, D., Eda, G., Mattevi, C., Miller, S. and Chhowalla, M., 2010. Atomic and electronic structure of graphene-oxide. *Microscopy and Microanalysis*, 16(S2), 1704-1705.
- Mo, Z.-h., Qiu, W., Yang, X.-c., Yan, J. and Gu, Z.-d., 2009. Morphological characterization and kinetics study of polyaniline film formation by emulsion polymerization. *Journal of Polymer Research*, 16(1), 39-43.
- Moradi, H., Eshaghi, A., Hosseini, S.R. and Ghani, K., 2016. Fabrication of Fe -doped TiO_2 nanoparticles and investigation of photocatalytic decolorization of reactive red 198 under visible light irradiation. *Ultrasonics sonochemistry*, 32, 314-319.
- Nam, G. and Leem, J.-Y., 2018. A new technique for growing ZnO nanorods over large surface areas using graphene oxide and their application in ultraviolet sensors. *Science of Advanced Materials*, 10(3), 405-409.
- Olad, A. and Nosrati, R., 2012. Preparation, characterization, and photocatalytic activity of polyaniline/ ZnO nanocomposite. 38(2), 323-336.
- Österholm, J.-E., Cao, Y., Klavetter, F. and Smith, P., 1994. Emulsion polymerization of aniline. *Polymer*, 35(13), 2902-2906.
- Özel, Ş., 2019. Fotokatalitik, manyetik poli (etilenglikoldimetakrilat-vinil fosfonik asit)- TiO_2 küre formunda polimer mikrokürelerin sentezi, karakterizasyonu ve reaktif mavi 221 boyarmaddesinin adsorpsiyon-desorpsiyon, fotokatalitik dekolorizasyon parametrelerinin araştırılması. Bursa Uludağ Üniversitesi,
- Palsaniya, S., Nemade, H.B., Dasmahapatra, A., and Solids, C.o., 2021. Hierarchical PANI-rGO-ZnO ternary nanocomposites for symmetric tandem supercapacitor. 154, 110081.

- Pandit, S., Gaska, K., Kádár, R. and Mijakovic, I., 2021. Graphene-based antimicrobial biomedical surfaces. *ChemPhysChem*, 22(3), 250.
- Paredes, J., Villar-Rodil, S., Martínez-Alonso, A. and Tascon, J., 2008. Graphene oxide dispersions in organic solvents. *Langmuir*, 24(19), 10560-10564.
- Park, S., Mohanty, N., Suk, J.W., Nagaraja, A., An, J., Piner, R.D., Cai, W., Dreyer, D.R., Berry, V. and Ruoff, R.S., 2010. Biocompatible, robust free-standing paper composed of a tween/graphene composite. *Advanced Materials*, 22(15), 1736-1740.
- Patil, S., Bedekar, A. and Agashe, C., 1993. Effect of electrode conductivity on electrochemical polymerization of polyaniline. *Journal of materials science letters*, 12(17), 1354-1356.
- Potle, V.D., Shirsath, S.R., Bhanvase, B.A. and Saharan, V.K., 2020. Sonochemical preparation of ternary rGO-ZnO-TiO₂ nanocomposite photocatalyst for efficient degradation of crystal violet dye. *Optik*, 208, 164555.
- Ramesh, R., Kara, H. and Bowen, C., 2004. Characteristics of piezoceramic and 3–3 piezocomposite hydrophones evaluated by finite element modelling. *Computational Materials Science*, 30(3-4), 397-403.
- Ramírez-García, R.E., González-Rodríguez, J.A., Arroyo-Ortega, M., Pérez-García, S.A. and Licea-Jiménez, L., 2017. Engineered TiO₂ and SiO₂-TiO₂ films on silica-coated glass for increased thin film durability under abrasive conditions. *International Journal of Applied Ceramic Technology*, 14(1), 39-49.
- Ranade, M., Navrotsky, A., Zhang, H., Banfield, J., Elder, S., Zaban, A., Borse, P., Kulkarni, S., Doran, G. and Whitfield, H., 2002. Energetics of nanocrystalline TiO₂. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 99(suppl 2), 6476-6481.
- Rocha Segundo, I.G.d., Dias, E.A.L., Fernandes, F.D.P., Freitas, E.F.d., Costa, M.F. and Carneiro, J.O., 2019. Photocatalytic asphalt pavement: The physicochemical and rheological impact of TiO₂ nano/microparticles and ZnO microparticles onto the bitumen. *Road Materials and Pavement Design*, 20(6), 1452-1467.
- Rubner, M. and Skotheim, T., 1991. Controlled molecular assemblies of electrically conductive polymers. *Conjugated polymers*. Springer: pp: 141-210.
- Sahunin, C., Kaewboran, J. and Hunsom, M., 2006. Treatment of textile dyeing wastewater by photo oxidation using uv/h. reactions, 22, 23.
- Sayilkan, F., 2007. Nano-TiO₂ fotokatalizör sentezi ve fotokatalitik aktivitesinin belirlenmesi.
- Shah, S.I., 2018. Handbook of thin film process technology: 98/1 reactive sputtering.
- Sharma, P.K., Cortes, M.A.L., Hamilton, J.W., Han, Y., Byrne, J.A. and Nolan, M., 2019. Surface modification of TiO₂ with copper clusters for band gap narrowing. *Catalysis today*, 321, 9-17.
- Sharma, V.K. and Feng, M., 2019. Water depollution using metal-organic frameworks-catalyzed advanced oxidation processes: A review. *Journal of hazardous materials*, 372, 3-16.
- Shim, J.H., 2017. Multifunctional ceramic nanostructure thin films prepared by solution processing. State University of New York at Binghamton,
- Soares, E.T., Lansarin, M.A. and Moro, C.C., 2007. A study of process variables for the photocatalytic degradation of Rhodamine B. *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, 24(1), 29-36.
- Spinks, G.M., Dominis, A.J., Wallace, G.G. and Tallman, D.E., 2002. Electroactive conducting polymers for corrosion control. *Journal of Solid State Electrochemistry*, 6(2), 85-100.

- Sravva, S., RamaDevi, D., Belachew, N., Rao, K.E. and Basavaiah, K., 2021. Vitamin C assisted synthesis of rGO–Ag/PANI nanocomposites for improved photocatalytic degradation of pharmaceutical wastes. 11(20), 12030-12035.
- Sun, H., Ji, H., Ju, E., Guan, Y., Ren, J. and Qu, X., 2015. Synthesis of fluorinated and nonfluorinated graphene quantum dots through a new top-down strategy for long-time cellular imaging. *Chemistry–A European Journal*, 21(9), 3791-3797.
- Sun, X., Wang, C., Su, D., Wang, G. and Zhong, Y., 2020. Application of photocatalytic materials in sensors. *Advanced Materials Technologies*, 5(5), 1900993.
- Suresh, R., Rajendran, S., Kumar, P.S., Dutta, K. and Vo, D.-V.N., 2022. Current advances in microbial fuel cell technology toward removal of organic contaminants—a review. *Chemosphere*, 287, 132186.
- Şahin, P.C., 2013. TiO₂ katkılı zno ince filmler. *Fen Bilimleri Enstitüsü*,
- Tahir, M.B., Sohaib, M., Sagir, M. and Rafique, M., 2020. Role of nanotechnology in photocatalysis. *Reference Module in Materials Science and Materials Engineering*.
- Tam, K., Djurišić, A., Chan, C., Xi, Y., Tse, C., Leung, Y., Chan, W., Leung, F. and Au, D., 2008. Antibacterial activity of ZnO nanorods prepared by a hydrothermal method. *Thin solid films*, 516(18), 6167-6174.
- Tański, T., Matysiak, W. and Hajduk, B., 2016. Manufacturing and investigation of physical properties of polyacrylonitrile nanofibre composites with SiO₂, TiO₂ and Bi₂O₃ nanoparticles. *Beilstein journal of nanotechnology*, 7(1), 1141-1155.
- Teo, E., Ling, Q., Song, Y., Tan, Y., Wang, W., Kang, E., Chan, D. and Zhu, C., 2006. Non-volatile worm memory device based on an acrylate polymer with electron donating carbazole pendant groups. *Organic electronics*, 7(3), 173-180.
- Thiruvengkatachari, R., Vigneswaran, S. and Moon, I.S., 2008. A review on UV/TiO₂ photocatalytic oxidation process (journal review). *Korean Journal of Chemical Engineering*, 25(1), 64-72.
- Thitinun, S., Thanabodeekij, N., Jamieson, A.M. and Wongkasemjit, S., 2003. Sol-gel processing of spiro-silicates. *Journal of the European Ceramic Society*, 23(3), 417-427.
- Tiyek, İ., Dönmez, U., Yıldırım, B., Alma, M.H., Ersoy, M.S. and Karataş, Ş., 2016. Kimyasal yöntem ile indirgenmiş grafen oksit sentezi ve karakterizasyonu. *Sakarya University Journal of Science*, 20(2), 349-357.
- Toumi, I., Djelad, H., Chouli, F., Benyoucef, A.J., *Polymers, O. and Materials*, 2022. Synthesis of PANI@ZnO hybrid material and evaluations in adsorption of congo red and methylene blue dyes: Structural characterization and adsorption performance. 32(1), 112-121.
- Uchida, H., Ikeda, N. and Watanabe, M., 1997. Electrochemical quartz crystal microbalance study of copper adatoms on gold electrodes part ii. Further discussion on the specific adsorption of anions from solutions of perchloric and sulfuric acid. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 424(1-2), 5-12.
- Uma, K., Chen, S.-W., KrishnaKumar, B., Jeyaprabha, C., Yang, T.C.-K. and Lin, J.-H., 2021. Enhanced photocatalytic activity of CdS nanostar decorated SiO₂/TiO₂ composite spheres and the simulation effect using ftd model. *Ionics*, 27(1), 397-406.
- Umare, S.S., Charanpahari, A. and Sasikala, R., 2013. Enhanced visible light photocatalytic activity of ga, n and s codoped TiO₂ for degradation of azo dye. *Materials Chemistry and Physics*, 140(2-3), 529-534.

- Uyar, S., 2020. ZnO: TiO₂ nanokompozit malzeme esaslı fotosensörlerin üretilmesi ve fotoiletkenlik özelliklerinin araştırılması. Fen Bilimleri Enstitüsü,
- Van der Zee, F.P. and Villaverde, S., 2005. Combined anaerobic–aerobic treatment of azo dyes—a short review of bioreactor studies. *Water research*, 39(8), 1425-1440.
- Verma, S., Younis, S.A., Kim, K.-H. and Dong, F., 2021. Anisotropic ZnO nanostructures and their nanocomposites as an advanced platform for photocatalytic remediation. *Journal of hazardous materials*, 415, 125651.
- Vijayalakshmi, R. and Rajendran, V., 2012. Synthesis and characterization of nano-TiO₂ via different methods. *Archives of Applied Science Research*, 4(2), 1183-1190.
- Wang, H., Lin, J. and Shen, Z.X., 2016. Polyaniline (PANI) based electrode materials for energy storage and conversion. *Journal of science: Advanced materials and devices*, 1(3), 225-255.
- Wang, R., Sakai, N., Fujishima, A., Watanabe, T. and Hashimoto, K., 1999. Studies of surface wettability conversion on TiO₂ single-crystal surfaces. *The Journal of Physical Chemistry B*, 103(12), 2188-2194.
- Wang, X., Wu, G., Zhou, B. and Shen, J., 2013. Optical constants of crystallized TiO₂ coatings prepared by sol-gel process. *Materials*, 6(7), 2819-2830.
- Wenderich, K. and Mul, G., 2016. Methods, mechanism, and applications of photodeposition in photocatalysis: A review. *Chemical reviews*, 116(23), 14587-14619.
- Wu, J.C., Lin, H.-M. and Lai, C.-L.J., 2005. Photo reduction of CO₂ to methanol using optical-fiber photoreactor. 296(2), 194-200.
- Wu, J.J. and Liu, S.C., 2002. Low-temperature growth of well-aligned ZnO nanorods by chemical vapor deposition. *Advanced Materials*, 14(3), 215-218.
- Wu, M.-C., Hiltunen, J., Sápi, A.s., Avila, A., Larsson, W., Liao, H.-C., Huuhtanen, M., Tóth, G.z., Shchukarev, A. and Laufer, N.m., 2011. Nitrogen-doped anatase nanofibers decorated with noble metal nanoparticles for photocatalytic production of hydrogen. *ACS nano*, 5(6), 5025-5030.
- Wu, S., Xu, R., Lu, M., Ge, R., Iocozzia, J., Han, C., Jiang, B. and Lin, Z., 2015. Graphene-containing nanomaterials for lithium-ion batteries. *Advanced Energy Materials*, 5(21), 1500400.
- Xiao, M., Wang, Z., Lyu, M., Luo, B., Wang, S., Liu, G., Cheng, H.M. and Wang, L., 2019. Hollow nanostructures for photocatalysis: Advantages and challenges. *Advanced Materials*, 31(38), 1801369.
- Xu, T., Zhang, L., Cheng, H. and Zhu, Y., 2011. Significantly enhanced photocatalytic performance of ZnO via graphene hybridization and the mechanism study. *Applied Catalysis B: Environmental*, 101(3-4), 382-387.
- Yag˘an, A., Pekmez, N.Ö. and Yildiz, A., 2005. Electropolymerization of poly (n-methylaniline) on mild steel: Synthesis, characterization and corrosion protection. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 578(2), 231-238.
- Yağlı, S., 2019. Teknolojik gelişmelerin etkisi İle yüzeylerde malzeme kullanımı: Akıllı malzemeler.
- Yang, Y., Ren, L., Zhang, C., Huang, S. and Liu, T., 2011. Facile fabrication of functionalized graphene sheets (fgs)/zno nanocomposites with photocatalytic property. *ACS applied materials & interfaces*, 3(7), 2779-2785.

- Yarahmadi, M., Maleki-Ghaleh, H., Mehr, M.E., Dargahi, Z., Rasouli, F., Siadati, M., and Compounds, 2021. Synthesis and characterization of sr-doped zno nanoparticles for photocatalytic applications. 853, 157000.
- Yazici, M., Tiyek, İ., Ersoy, M.S., Alma, M.H., Dönmez, U., Yildirim, B., Salan, T., Karataş, Ş., Serhan, U. and Karteri, İ., 2016. Modifiye hummers yöntemiyle grafen oksit (GO) sentezi ve karakterizasyonu. Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Dergisi Part C: Tasarım ve Teknoloji, 4(2), 41-48.
- Yildirim, N., Odaci, D., Ozturk, G., Alp, S., Ergun, Y., Dornbusch, K., Feller, K.-H. and Timur, S., 2011. Sol–gel encapsulated glucose oxidase arrays based on a Ph sensitive fluorescent dye. Dyes and Pigments, 89(2), 144-148.
- Yörük, O., 2023. Grafen bazlı nano yapılardan simetrik ve asimetrik süperkapasitör üretimi.
- Yu, J., Zhao, X. and Zhao, Q., 2000. Effect of surface structure on photocatalytic activity of TiO₂ thin films prepared by sol-gel method. 379(1-2), 7-14.
- Zagorny, M., Bykov, I., Melnyk, A., Lobunets, T., Zhygotsky, A., Pozniy, A., Shirokov, A., Ragulya, A., and Engineering, C., 2014. Surface structure, spectroscopic and photocatalytic activity study of polyaniline/TiO₂ nanocomposites. 8(2), 118.
- Zarrin, S. and Heshmatpour, F., 2018. Photocatalytic activity of TiO₂/Nb₂O₅/PANI and TiO₂/Nb₂O₅/rGO as new nanocomposites for degradation of organic pollutants. 351, 147-159.
- Zemła, M.R., Czelej, K. and Majewski, J.A., 2020. Graphene–iron (ii) phthalocyanine hybrid systems for scalable molecular spintronics. The Journal of Physical Chemistry C, 124(50), 27645-27655.
- Zhang, L., Liu, P., Su, Z.J.P.d. and stability, 2006. Preparation of PANI–TiO₂ nanocomposites and their solid-phase photocatalytic degradation. 91(9), 2213-2219.
- Zhang, X., Qin, J., Xue, Y., Yu, P., Zhang, B., Wang, L. and Liu, R., 2014. Effect of aspect ratio and surface defects on the photocatalytic activity of zno nanorods. Scientific reports, 4(1), 1-8.
- Zhang, Y. and Xu, X., 2020. Machine learning band gaps of doped-TiO₂ photocatalysts from structural and morphological parameters. ACS omega, 5(25), 15344-15352.
- Zhou, X., Shi, T. and Zhou, H., 2012. Hydrothermal preparation of ZnO-reduced graphene oxide hybrid with high performance in photocatalytic degradation. Applied Surface Science, 258(17), 6204-6211.

ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler	
Adı Soyadı:	Hatice ÖRNEK
Doğum Yeri:	
Uyruğu:	
Adres:	
Tel:	
E-mail:	
Eğitim	
Lise:	Gökşen Mustafa Yücel Lisesi
Lisans:	Atatürk Üniversitesi, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği
Yüksek lisans:	Atatürk Üniversitesi, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği, Malzeme Bilim Dalı
Doktora:	-
Yabancı Dil Bilgisi : İyi	
Üye Olunan Mesleki Kuruluşlar -	