

DOKUZ EYLÜL ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

ELEKTRO-EĞİRME TEKNİĞİ KULLANILARAK
POLİMER ESASLI KATALİZÖR DESTEK
MALZEMESİ HAZIRLANMASI VE
KARAKTERİZASYONU

Neslihan GÖRGÜN

Ocak, 2019

İZMİR

**ELEKTRO-EĞİRME TEKNİĞİ KULLANILARAK
POLİMER ESASLI KATALİZÖR DESTEK
MALZEMESİ HAZIRLANMASI VE
KARAKTERİZASYONU**

Dokuz Eylül Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü

Yüksek Lisans Tezi

Kimya Anabilim Dalı

Neslihan GÖRGÜN

Ocak, 2019

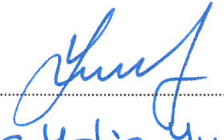
İZMİR

YÜKSEK LİSANS TEZİ SINAV SONUÇ FORMU

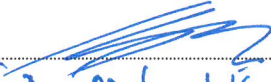
NESLİHAN GÖRGÜN, tarafından DR. ÖĞR. ÜYESİ KİNYAS POLAT yönetiminde hazırlanan “ELEKTRO-EĞİRME TEKNİĞİ KULLANILARAK POLİMER ESASLI KATALİZÖR DESTEK MALZEMESİ HAZIRLANMASI VE KARAKTERİZASYONU” başlıklı tez tarafımızdan okunmuş, kapsamı ve niteliği açısından bir Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir.


Dr. Öğr. Üyesi Kinyas POLAT

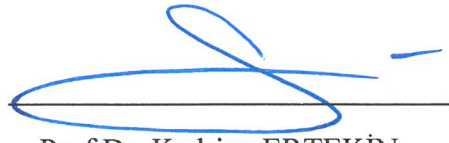
Yönetici


Doç. Dr. Yeliz YILDIRIM

Jüri Üyesi


Prof. Dr. Mehmet Kadri TURDALOV

Jüri Üyesi


Prof. Dr. Kadriye ERTEKİN

Müdür

Fen Bilimleri Enstitüsü

TEŞEKKÜR

Bu çalışmanın gerçekleştirilmesinde, yol göstericiliği ve katkılarıyla akademik alandaki gelişmelerimin en büyük destekçisi olan, anlayış gösteren aynı zamanda tavsiyeleriyle manevi desteğini esirgemeyen çok değerli tez danışmanım Dr. Öğr. Üyesi Kinyas POLAT’a teşekkür ederim.

Sağladığı finansal destek için TÜBİTAK’a teşekkür ederim (Proje Numarası: 117M144).

Tez çalışmamdaki yardımlarından dolayı Çağlar ÖZER’e, çalışmalarım boyunca manevi desteklerini esirgemeyen arkadaşlarıma, annem Serap GÖRGÜN’e, babam Ahmet Nafi GÖRGÜN’e, kardeşlerime ve ayrıca nişanlım Özkan İPEK’e sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Neslihan GÖRGÜN

ELEKTRO-EĞİRME TEKNİĞİ KULLANILARAK POLİMER ESASLI KATALİZÖR DESTEK MALZEMESİ HAZIRLANMASI VE KARAKTERİZASYONU

ÖZ

Elektro-eğirme tekniği son zamanlarda polimer nanofiberinin hazırlanmasında kullanılan popüler bir tekniktir. Oluşturulan polimer fiberlerinin çapları 100-1000 nm düzeylerinde olduğundan, uygun bir teknik ile bu fiberlere katalizör malzemesi tutturulduğunda ortaya çıkan yüzey alanı yüksek olmaktadır. Bu yöntem ile elde edilen polimer fiberleri görünür bölge fotokatalizörlerinin aktivitesini arttırmak için umut vericidir. Çalışmada değişik polimerler kullanılarak nanofiberler hazırlanmış ve fotokatalizör destek malzemesi olarak kullanılabilirlikleri kıyaslanmıştır. Bu amaçla fiber yüzeylerine katalizör tutturulması amacıyla manyetik saçtırma yöntemi kullanılmış olup literatürde bu tekniği kullanan çalışma sayısı yok denecek kadar azdır. Çalışmada öncelikli olarak değişik karakterlerde polimerler seçilerek elektro-eğirmenin önemli parametrelerinin optimizasyonu gerçekleştirilmiştir. Optimizasyon sonucunda fiber çapları 100-500 nm arasına indirilmiştir. Elde edilen nanofiberlerin katalizör destek malzemesi olarak kullanılabilirliğinin test edilmesi amacıyla yüzeylerine Fe_2O_3 ve Cu_2O görünür bölge fotokatalizörleri saçtırma tekniği ile tutturularak metilen mavisi boyasının renksizleştirme kinetik çalışmaları gerçekleştirilmiştir.

Anahtar kelimeler: Elektro-eğirme, fotokatalizör, nanofiber, manyetik saçtırma, metilen mavisi

PREPARATION AND CHARACTERIZATION OF POLYMER BASED CATALYST SUPPORT MATERIAL BY USING ELECTROSPINNING TECHNIQUE

ABSTRACT

The electrospinning technique has been a popular technique recently used in the preparation of polymer nanofibers. Since the diameters of polymer fibers formed in this way are in the range of 100-1000 nm, the surface area obtained is high enough when coated a catalyst material with a suitable technique. The polymer fibers produced by this method are promising to increase the activity of the visible region photocatalysts. In this study, nanofibers were prepared by using different polymers and their usability as a photocatalyst support material was compared. For this purpose, magnetron sputtering method, which the number of studies using this technique in the literature is negligible, was used to fix the catalyst to the fiber surfaces. In the study, the selection of polymers in different natures has been done and the optimization of the important parameters of electrospinning has been realized. Fiber diameters were reduced between 100-500 nm by employing optimized parameters. In order to test the usability of the obtained nanofibers as catalyst support material, Fe_2O_3 and Cu_2O visible region photocatalysts were fixed by using the sputtering technique and the methylene blue dye decolorization kinetics were studied.

Keywords: Electrospinning, photocatalyst, nanofiber, magnetron sputtering, methylene blue

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
YÜKSEK LİSANS TEZİ SINAV SONUÇ FORMU	ii
TEŞEKKÜR.....	iii
ÖZ	iv
ABSTRACT.....	v
ŞEKİLLER LİSTESİ	ix
TABLolar LİSTESİ.....	xiii
BÖLÜM BİR - GİRİŞ.....	1
1.1 Elektro-eğirme	1
1.1.1 Elektro-eğirme Tekniğinin Tarihçesi.....	1
1.1.2 Elektro-eğirme Tekniği.....	1
1.1.2.1 Nylon6 Polimerinin Elektro-eğirmesi	3
1.1.2.2 Nylon66 Polimerinin Elektro-eğirmesi	7
1.1.2.3 PMMA Polimerinin Elektro-eğirmesi	12
1.1.2.4 PVDF Polimerinin Elektro-eğirmesi.....	20
1.2 Manyetik Saçtırma Yöntemi (Magnetron Sputtering).....	24
1.3 Fotokataliz	26
1.3.1 α -Fe ₂ O ₃	28
1.3.2 Cu ₂ O	31
1.3.3 TiO ₂	33
1.4 Metilen Mavisı Boyası.....	34

BÖLÜM İKİ - MATERYAL VE METOT 36

2.1 Kimyasallar.....	36
2.2 Elektro-eğirme Tekniği ile Polimerlerden Nanofiber Üretimi	36
2.2.1 PMMA (polimetilmetakrilat) için Elektro-eğirme Parametrelerinin Optimizasyonu.....	37
2.2.2 PVDF-HFP (Poliviniliden florür-ko-hekzafloropropilen) için Elektro-eğirme Parametrelerinin Optimizasyonu	38
2.2.3 PA66 (Poliamid66) için Elektro-eğirme Parametrelerinin Optimizasyonu	38
2.2.4 PA6 (Poliamid6) için Elektro-eğirme Parametrelerinin Optimizasyonu...	39
2.3 Manyetik Saçtırma Yöntemiyle Katalizörlerin Hazırlanması	40
2.4 Metilen Mavisinin Renksizleştirme Çalışmaları	41
2.5 Fotokatalizörlerin Kinetik Çalışmaları	42

BÖLÜM ÜÇ - BULGULAR VE SONUÇLAR..... 45

3.1 Elektro-eğirme Tekniği ile Üretilen PMMA Nano Yapılar ve Karakterizasyonu	45
3.2 Elektro-eğirme Tekniği ile Üretilen PVDF-HFP Nano Yapılar ve Karakterizasyonu	46
3.3 Elektro-eğirme Tekniği ile Üretilen PA66 Nano Yapılar ve Karakterizasyonu	48
3.4 Elektro-eğirme Tekniği ile Üretilen PA6 Nano Yapılar ve Karakterizasyonu.	50
3.5 Manyetik Saçtırma Yöntemi ile Hazırlanan Fotokatalizör Malzemeler ve Karakterizasyonları.....	52
3.6 Metilen Mavisinin Fotokatalitik Renksizleştirilmesi.....	55
3.7 Fotokatalizörlerin Kinetik Çalışmaları	56

BÖLÜM DÖRT - DEĞERLENDİRME 60

KAYNAKLAR 62



ŞEKİLLER LİSTESİ

	Sayfa
Şekil 1.1 Elektro-eğirme düzeneği	3
Şekil 1.2 PA6'nın molekül yapısı	3
Şekil 1.3 FE-SEM görüntüleri (a)voltaj: 30 kV, mesafe: 10 cm, akış hızı: 0,3 mL/saat; (b) voltaj: 30 kV, mesafe: 15 cm, akış hızı: 0,3 mL/saat; (c) voltaj: 30 kV, mesafe: 20 cm, akış hızı: 0,4 mL/saat, (d) voltaj: 50 kV, mesafe:10 cm, akış hızı: 0,5 mL/h	5
Şekil 1.4 Elektro-eğirme yöntemi ile değişen voltaj değerlerinde elde edilen PA6 nanofiberlerin FE-SEM görüntüleri (a)15 kV; (b) 17 kV; (c) 19 kV; (d) 22 kV ve (e) 25 kV	6
Şekil 1.5 Elektro-eğirme yöntemiyle üretilen nanofiberlerin FE-SEM görüntüleri (a) 5 dakika; (b) 10 dakika; (c) 15 dakika.....	7
Şekil 1.6 PA66'nın molekül yapısı	8
Şekil 1.7 Farklı konsantrasyonlarında elektro-eğirme yöntemi ile üretilmiş PA66 nanofiberlerin FE-SEM görüntüleri (a) %10; (b) %12,5; (c) %15; (d) %17,5; (e) %20; (f) %22,5; (g) %25	9
Şekil 1.8 (a-a'') Elektro-eğrilmiş PA66; (b-b'') yalnızca DMF ile müdahale edilmiş PA66; (c-c'') ağırlıkça %0,05 MWNT katkılı PA66; nanofiber yapıların FE-SEM görüntüleri.....	11
Şekil 1.9 Farklı kaplama sürelerinde elektro-eğirme yöntemi ile elde edilmiş nanofiber yapılar (a) PA66 nanofiber yapı; (b) 30dakika; (c) 60 dakika; (d) 90 dakika.....	12
Şekil 1.10 PMMA'nın molekül yapısı	12
Şekil 1.11 Farklı konsantrasyonlarda %25 bağıl nem seviyesinde elektro-eğirme yöntemi ile üretilmiş PMMA nanofiber yapıların FE-SEM görüntüleri (a) %12; (b) %15; (c)%18; (d) %22	13

Şekil 1.12 Liu ve ark, (2016) tarafından farklı DMAc:ACE oranlarında ağırlıkça %12'lik PMMA çözeltilerinin elektro-eğirmesiyle elde edilen fiber yapıların FE-SEM görüntüleri.....	15
Şekil 1.13 %20 PMMA/DCM çözeltilisinden elde edilen fiber yapılar (akış hızı; 1,2 mL/saat, mesafe; 10 cm) (a-c) 12 kV; (d-f) 15 kV; (g-i) 18 kV	16
Şekil 1.14 %20 PMMA/Aseton çözeltilisinden elde edilen fiber yapılar (akış hızı; 1,2 mL/saat, mesafe; 10 cm) (a-b) 12 kV; (c-d) 15 kV; (e-f) 18 kV	17
Şekil 1.15 %20 PMMA/Kloroform çözeltilisinden elde edilen fiber yapılar (akış hızı; 1,2 mL/saat, mesafe; 10 cm) (a-b) 12 kV; (c-d) 15 kV; (e-f) 18 kV	17
Şekil 1.16 %20 PMMA/THF çözeltilisinden elde edilen fiber yapılar (akış hızı; 1,2 mL/saat, mesafe; 10 cm) (a-b) 12 kV; (c-d) 15 kV; (e-f) 18 kV	18
Şekil 1.17 %20 PMMA/THF çözeltilisinden elde edilen fiber yapılar (akış hızı; 0,6 mL/saat, mesafe; 14 cm) (a-b) 9 kV; (c-d) 12 kV; (e-f) 15 kV	19
Şekil 1.18 %20 PMMA/DMF:DCM çözeltilisinden elde edilen fiber yapılar (akış hızı; 1,2 mL/saat, mesafe; 10 cm) (a-b) 12 kV; (c-d) 15 kV; (e-f) 18 kV	20
Şekil 1.19 PVDF'in molekül yapısı	21
Şekil 1.20 Elektro-eğirme yöntemiyle farklı eğirme sürelerinde elde edilen PVDF fiber yapıların FE-SEM görüntüleri (a-b) 3 saat; (c-d-e) 5 saat.....	21
Şekil 1.21 Elektro-eğirme yöntemi ile üretilen PVDF/DMF/Aseton fiber yapıların FE-SEM görüntüleri ve fiber çap dağılımları (A) %10; (B) %12,5; (C) %15; (D) %16; (E) %17,5.....	22
Şekil 1.22 Elektro-eğirme yöntemi ile üretilmiş PVDF ve PVDF/CNT nanofiber yapıların FE-SEM ve TEM görüntüleri (a) PVDF FE-SEM görüntüsü; (b) PVDF/CNT FE-SEM görüntüsü; (c) PVDF TEM görüntüsü; (d) PVDF/CNT TEM görüntüsü	23
Şekil 1.23 Elektro-eğirme yöntemi ile üretilmiş yalın PVDF ve PVDF/EG kompozit nanofiber yapıların FE-SEM görüntüleri ve fiber çap dağılımları (A) yalın PVDF; (B) kompozit PVDF/EG; (C) çoklu deney döngüsünden sonra PVDF; (D) çoklu deney döngüsünden sonra kompozit PVDF/EG24	

Şekil 1.24 Saçtırma mekanizması	26
Şekil 1.25 Fotokatalitik su ayrıştırma reaksiyonları	27
Şekil 1.26 Fotokatalitik özellikleri etkileyen faktörler	28
Şekil 1.27 Fe_2O_3 'ün kristal yapısı	28
Şekil 1.28 Cu_2O 'nun kristal yapısı.....	31
Şekil 1.29 Metilen mavisi'nin molekül yapısı	35
Şekil 2.1 Elektro-eğirme düzeneğinin fotoğrafı.....	36
Şekil 2.2 Saçtırma sistemi (a) ve sistemin üzerindeki vakum odasının iç görüntüsünün fotoğrafı (b)	40
Şekil 3.1 Toplayıcı plaka yüzeyinde biriken PMMATD13 kodlu PMMA nanofiber yapının fotoğrafı.....	45
Şekil 3.2 PMMATD13 kodlu PMMA nanofiber yapının SEM görüntüleri	46
Şekil 3.3 PVDF-HFP molekül yapısı	47
Şekil 3.4 Toplayıcı plaka yüzeyinde biriken PVDFHFPAD7 kodlu PVDF-HFP nanofiber yapının fotoğrafı.....	47
Şekil 3.5 PVDFHFPAD7 kodlu PVDF-HFP nanofiber yapının SEM görüntüleri....	48
Şekil 3.6 Farklı zaman dilimlerinde üretilen PA66 nanofiber yapıların fotoğrafı	49
Şekil 3.7 PA66F5 kodlu PA66 nanofiber yapının SEM görüntüleri.....	50
Şekil 3.8 PA6F2 kodlu PA6 yapının SEM görüntüleri	51
Şekil 3.9 Toplayıcı plaka yüzeyinde biriken PA6F2 kodlu PA6 yapının fotoğrafı ...	51
Şekil 3.10 Manyetik saçtırma yöntemi ile 300 nm Cu_2O kaplı PVDF numunenin SEM-EDX görüntüleri	53
Şekil 3.11 Manyetik saçtırma yöntemi ile 300 nm Fe_2O_3 kaplı PVDF numunenin SEM-EDX görüntüleri	54
Şekil 3.12 Manyetik saçtırma yöntemi ile 300 nm Fe_2O_3 ve 300 nm Cu_2O kaplı PVDF numunelerin fotoğrafı	55

Şekil 3.13 Manyetik saçtırma ile 100 nm, 200 nm ve 300 nm Cu ₂ O kaplanmış PVDF-HFP nanofiberlerin metilen mavisini renksizleştirmeşi	56
Şekil 3.14 Metilen mavisini renksizleştirmeşi için 1. dereceden lineer bağlantı	57
Şekil 3.15 Metilen mavisini renksizleştirmeşi için 0. dereceden lineer bağlantı	58
Şekil 3.16 Metilen mavisini renksizleştirmeşi için 2. dereceden lineer bağlantı	58



TABLÖLAR LİSTESİ

	Sayfa
Tablo 1.1 Elektro-eğrilmiş PA66 nanofiberlerin ortalama fiber çapı	9
Tablo 2.1 PMMA polimerinin elektro-eğirme yöntemi ile nanofiber üretimi için çalışılan optimizasyon parametreleri.....	37
Tablo 2.2 PVDF-HFP polimerinin elektro-eğirme yöntemi ile nanofiber üretimi için çalışılan optimizasyon parametreleri.....	38
Tablo 2.3 PA66 polimerinin elektro-eğirme yöntemi ile nanofiber üretimi için çalışılan optimizasyon parametreleri.....	39
Tablo 2.4 PA6 polimerinin elektro-eğirme yöntemi ile nanofiber üretimi için çalışılan optimizasyon parametreleri	40
Tablo 2.5 Fe ₂ O ₃ ve Cu ₂ O ince filmlerin üretim parametreleri.....	41
Tablo 3.1 PMMA nanofiber yapıların üretimi için optimum deney koşulları	45
Tablo 3.3 Manyetik saçtırma yöntemi ile hazırlanan fotokatalizör malzemeler.....	52
Tablo 3.5 Metilen mavisi renksizleştirilmesi için 1. dereceden tepkime kinetiğine ait parametreler.....	57
Tablo 3.6 Metilen mavisi renksizleştirilmesi için 0., 1. ve 2. dereceden tepkime kinetiğine ait R ² değerleri	59

BÖLÜM BİR

GİRİŞ

1.1 Elektro-eğirme

1.1.1 Elektro-eğirme Tekniğinin Tarihçesi

Elektrostatik eğirme olarak bilinen bu yöntemin 1700’lü yıllarda ortaya çıktığı görülmektedir. 1882 yılında Lord Rayleigh damlacıktaki yüzey geriliminin üstesinden gelinebilmesi için kaç adet yükün gerekli olduğunu bulmuştur. Antonin Formhals polimer çözeltisinden mikrometre çapında selüloz asetat fiberler üretmiş ve 1934 yılında “electrospinning” adıyla ilk patenti almıştır (Frenot ve Chronakis, 2003). Bunu takip eden 10 yıl boyunca başka bir dizi patentte Formhals tarafından alınmıştır (Huang, Zhang, Kotaki ve Ramakrishna, 2003). Vonnegut ve Newbauer 1952 yılında elektrikli atomizasyon için basit bir cihaz icat etmiş ve yaklaşık 1,1 mm çapında oldukça elektrikleştirilmiş tek biçimli damlacık akışı üretmiştir. Drozin 1955 yılında yüksek elektrik potansiyelleri altında aerosollerde bir dizi sıvının dağılımını araştırmıştır. Simons 1966 yılında çok ince ve hafif ağırlıklı dokunmamış kumaşların üretimi için farklı çeşitlerde elektriksels eğirme cihazı patenti almıştır (Bhardwaj ve Kundu, 2010). 1969 yılında Taylor’un elektrik ile hareket eden jetlere ile yaptığı çalışmalar elektro-eğirme yöntemi için temel oluşturmuştur. 1971 yılında Baumgarten çapları 0,5 – 1,1 µm olan akrilik elyafların elektro-eğrilmesi için bir cihaz hazırlamıştır (Bhardwaj ve Kundu, 2010).

1.1.2 Elektro-eğirme Tekniği

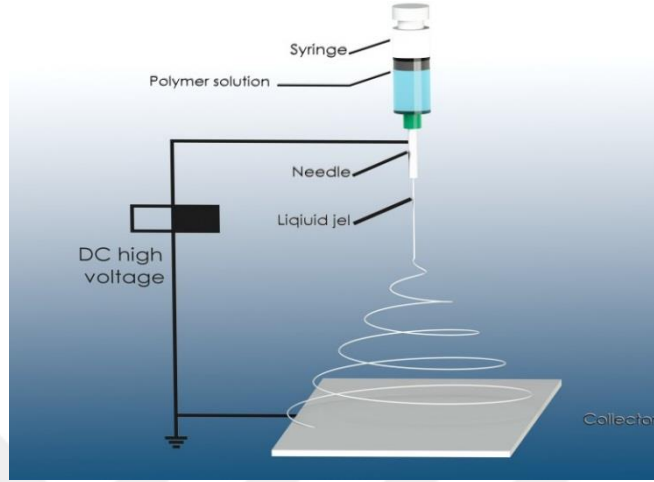
Elektro-eğirme (Electrospinning), bir elektrostatik alan kullanılarak polimer çözeltilerinden veya eriyiklerinden nanofiberlerin üretildiği eşsiz bir yöntemdir (Heikkilä, Taipale, Lehtimäki ve Harlin, 2008). Elektro-eğirme yöntemi ile üretilen fiberler geleneksel yöntemler kullanılarak elde edilen yöntemlere göre daha dar bir çapa ve oldukça geniş yüzey alanına sahiptirler. Nanofiberlerin üretimi için son yıllarda oldukça önemli bir yöntem haline gelen elektro-eğirme yöntemi esas olarak

karşılıklı itme kuvvetinin yüklü olduğu polimer sıvısının yüzey gerilimi kuvvetinin üstesinden gelme ilkesine dayanmaktadır (Bhardwaj ve Kundu, 2010). Yatay ve dikey olmak üzere iki tür kurulumu olan elektro-eğirme cihazı temelde yüksek voltaj sağlayıcı, şırınga, iğne ucu ve toplayıcı olarak 4 ana bileşenden meydana gelmektedir (Ding, Hou, Zhao, Zhu ve Fong, 2016) (Şekil 1.1). Prensip olarak elektro-eğirme sisteminde elektrik alanı bir iğne ucu ile bir toplayıcı arasına yerleştirilir ve polimer çözeltisi, elektrik kuvveti nedeniyle iğne ucundan toplayıcıya doğru püskürtülür ve polimer jet elektro-eğirme sırasında elektrostatik iticilikten kaynaklanan dengesizliklere maruz kalır ve nanofiber oluşumu başlar. Elektrostatik iticilikten kaynaklanan kırbaçlanma istikrarsızlığı, büyük ölçüde jetin yüksek gerilmesinden kaynaklı olarak çapının şiddetli bir şekilde azalmasına neden olur (Frenot ve Chronakis, 2003).

Elektro-eğirme işlemi sırasında şırınga pompası yardımıyla polimer çözeltisi iğne ucuna doğru kontrol edilebilir bir hızla beslenmektedir. İğne ucunda yüzey gerilimi sayesinde tutunan polimer çözeltisi elektrik alana tabi tutulduğu zaman sıvı yüzeyinde elektrik yükü oluşmakta ve uygulanan elektrik alan kritik bir değere ulaştığında itici elektriksel kuvvetler yüzey gerilimi kuvvetini aşmaktadır. Bunun sonucunda polimer çözeltisi Taylor konisinin ucundan dışarı atılırken kararsız hale gelmektedir. Polimer jetinin hızlı bir şekilde kırılması iğne ucu ve toplayıcı arasındaki boşlukta meydana gelirken çözücünün buharlaşmasına neden olmaktadır (Bhardwaj ve Kundu, 2010).

Birçok parametre, polimer çözeltilerinin elektro-eğirme yoluyla nanofiberlere dönüşmesini etkileyebilmektedir. Bu parametreler arasında, viskozite, elastikiyet, iletkenlik ve yüzey gerilimi gibi çözelti özellikleri, kılcal tüp içindeki hidrostatik basınç, kılcal uçtaki elektrik potansiyeli ve iğne ucu ile toplama ekranı arasındaki mesafe ve elektro-eğirme odasındaki çözelti sıcaklığı, nem ve hava hızı gibi ortam parametreleri toplayıcı üzerinde oluşan nano yapıların özelliklerini etkilemektedir (Huang ve diğer., 2003). Elektro-eğirme esnasında polimer çözeltisinin elektrostatik kuvvetlerle çekilmesiyle oluşan polimer jeti ile nanometre ile mikrometre seviyesinde değişen fiberler üretilmektedir ve farklı polimer türlerinden nanofiber

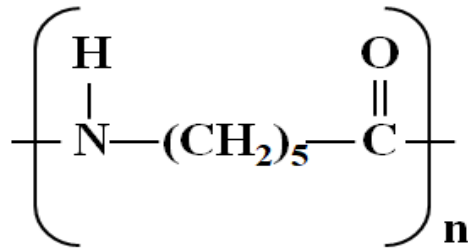
eldesi için elektro-eğirme yöntemi oldukça ekonomik ve verimli bir yöntem olarak bilinmektedir.



Şekil 1.1 Elektro-eğirme düzeneği

1.1.2.1 Nylon6 Polimerinin Elektro-eğirmesi

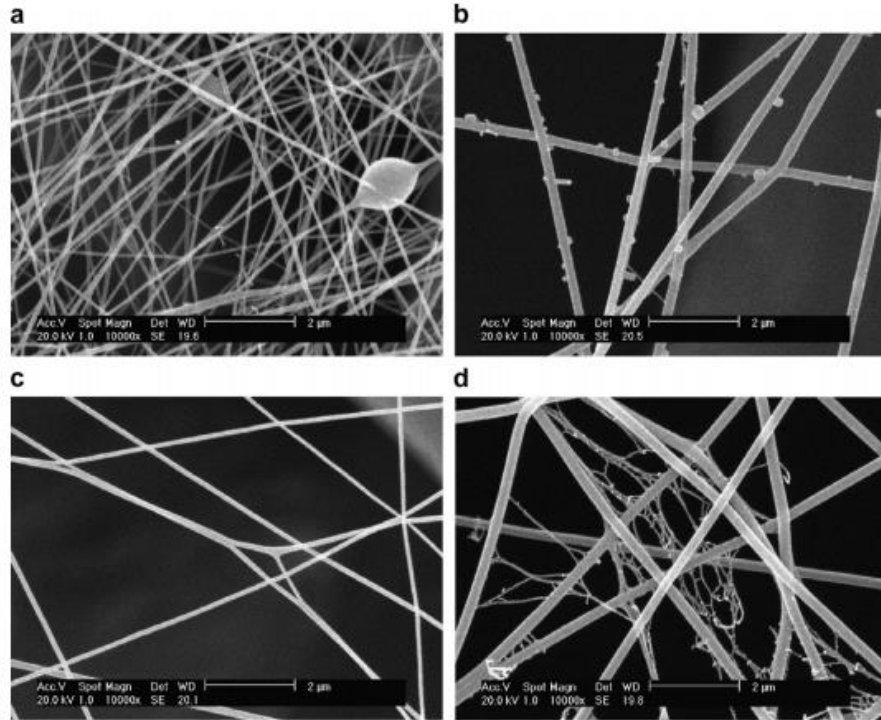
PA6 (poliamid 6, nylon6) sertlik, sağlamlık ve ısı mukavemetleri açısından birçok poliamid türüne göre oldukça üstündür (Şekil 1.2). Molekül ağırlığı 80000-100000 aralığında değişmekte olan PA6, sahip olduğu yüksek kristallik ve düşük nem aktivitesiyle bilinen sentetik bir termoplastik olup, naylon türleri içerisinde mekanik ve fiziksel özellikleri en iyi olanıdır. PA6'nın yoğunluğu 1,12-1,14 g/cm³ arasında değişirken erime noktası 220 °C ve camsı geçiş sıcaklığı ise 50 °C'dir (Kaştan, 2005).



Şekil 1.2 PA6'nın molekül yapısı

Heikkilä ve Harlin (2008) PA6 polimerinin elektro-eğirmesi ile ilgili çalışmalarında süreç parametrelerini voltaj, mesafe, başlık boyutu ve besleme basıncı olarak çözelti parametrelerini ise polimer derecesi, çözelti viskozitesi, tuz içeriği ve asit içeriği olarak belirlemişlerdir. Bu çalışmada molekül ağırlığı 197951 g/mol olan yüksek molekül ağırlıklı (H-MW) ve molekül ağırlığı 79689 g/mol olan düşük molekül ağırlıklı (L-MW) olmak üzere iki farklı PA6 polimeri seçmişlerdir. Asitlik dereceleri %85 ve %95 olan formik asiti çözücü olarak kullanmışlardır. Oluşturdukları deneysel tasarımda voltaj değerlerini 30 kV, 40 kV ve 50 kV, başlık ve toplayıcı arasındaki mesafeyi 10 cm, 15 cm ve 20 cm, başlık çapını 0,3 mm, 0,4 mm ve 0,5 mm, viskozite değerlerini 500 cP, 1000 cP, 1500 cP, tuz (HCOOK) içeriğini ise %0, %1 ve %2 olarak seçmişlerdir. Bütün deneyler 0,4 bar ve 1 bar basınçta gerçekleştirilmiştir. Çalışmalarında fiber çapını en çok etkileyen temel parametreleri mesafe, başlık boyutu ve basınç olarak belirlemişlerdir. Ayrıca, fiber çapının viskozite, tuz içeriği, başlık boyutu ve asit derecesiyle doğru orantılı olduğunu saptamışlardır. Çalışmada 1 bar basınçta daha küçük fiberler elde edildiğini ve düşük viskozitenin küçük çap için ideal, orta viskozitenin verimlilik için ideal olduğunu bildirmişlerdir. Farklı kimyasal özellik ve molekül boyutlarına sahip tuzlar farklı davranabilmektedir. Çalışmalarında tuz artışının lif çapı dağılımı üzerinde avantajlı ve daraltıcı bir etkiye sahip olduğunu ancak verimliliği azalttığını saptamışlardır. Polimer derecesinin lif çapı dağılımı ve lif çapı üzerinde herhangi bir belirgin etkisinin olmadığını, polimer sınıfının öneminin düşük olduğunu bildirmişlerdir. Konsantrasyonun artmasıyla birlikte diğer faktörler sabit tutulursa molekül ağırlığındaki artışın, çözeltinin viskozitesini arttırdığını ve buna uygun olarak arzu edilen bir viskozite elde etmek için daha yüksek bir molekül ağırlığına sahip polimerin düşük konsantrasyonuna ihtiyaç duyulduğunu ve bu bağlamda fiber çapının molekül ağırlığı ile doğru orantılı olduğunu bildirmişlerdir. Artan konsantrasyonda veya molekül ağırlığında ortaya çıkan pürüzsüz fiberlerin gözlemlendiğini, seyreltilmiş asit derecesinin dar çap bakış açısından daha avantajlı ancak verimlilik açısından anlamlı bir farklılık olmadığını bildirmişlerdir. Çalışmada voltaj artışının fiber çapını düşürdüğü, mesafe arttıkça çözücünün buharlaşması da artacağından ince fiber oluşumunun desteklendiği ve dar çaplı fiberler elde edildiğini ve elektrik alanın kuvveti ve faktörlerinin (gerilim ve mesafe) üretim hızını

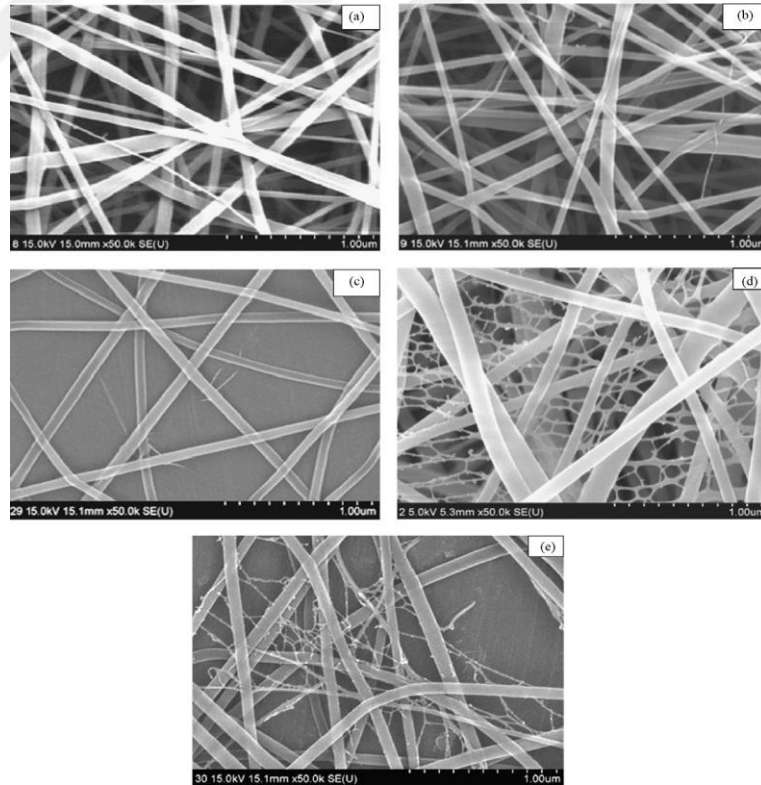
belirleyen en önemli parametre olduğunu bildirmişlerdir. Başlık boyutunun etkisi incelendiğinde, başlık boyutundaki artışın fiber çapını ve dağılımını arttırdığını, tuz içermeyen çözeltinin ve küçük başlık boyutunun küçük fiber çapı ve yüksek verimlilik için optimal olduğunu bildirmişlerdir. Yüksek konsantrasyonlarda başlığın tıkanma eğilimi olduğundan düşük viskozitede çalışmanın tercih edilmesi gerektiğini belirtmişlerdir. Çalışmada çözelti akışını ve kontrollü besleme oranını sağlamak için basınç kullanıldığını basınç uygulamasının fiber çapını azalttığı ve fiber çapı dağılımını arttırdığını ancak çözeltinin başlık ucundan damlamasına neden olduğunu bildirmişlerdir. Verimliliği etkileyen ana parametrelerin elektrik alanın gücü, viskozite, voltaj ve mesafe olduğunu bildirmişlerdir (Heikkilä ve Harlin, 2008).



Şekil 1.3 FE-SEM görüntüleri (a)voltaj: 30 kV, mesafe: 10 cm, akış hızı: 0,3 mL/saat; (b) voltaj: 30 kV, mesafe: 15 cm, akış hızı: 0,3 mL/saat; (c) voltaj: 30 kV, mesafe: 20 cm, akış hızı: 0,4 mL/saat, (d) voltaj: 50 kV, mesafe:10 cm, akış hızı: 0,5 mL/h (Heikkilä ve Harlin, 2008)

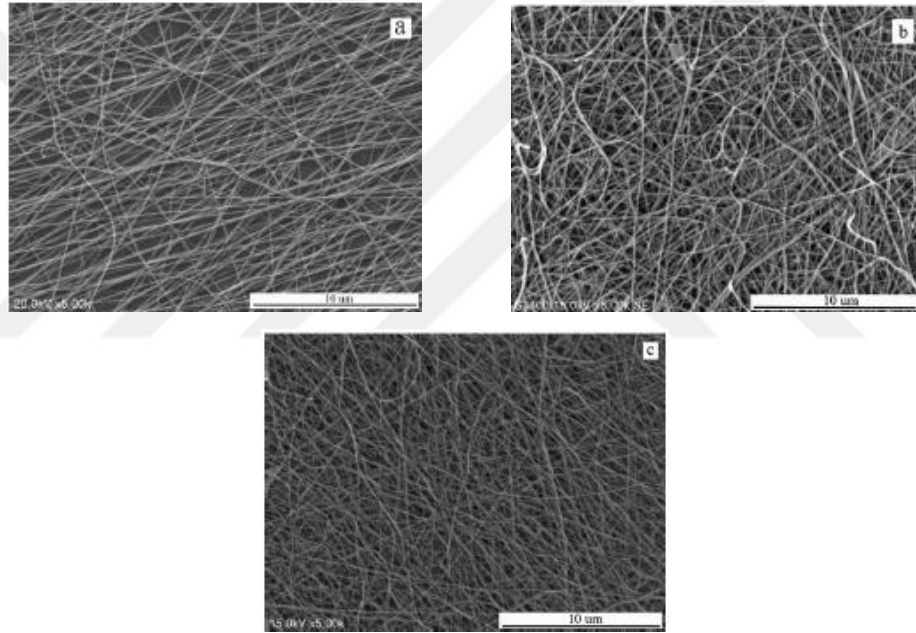
Nirmala ve diğer. (2010) yapmış oldukları bir çalışmada elektro-eğirme esnasında uygulanan voltajı değiştirerek düşük en/boy oranlı PA6 nanofiberleri oluşturmayı amaçlamışlardır. Çalışma için orta molekül ağırlıklı PA6 polimerini %85 oranındaki formik asitte çözdükten sonra, %20 (w/v)'lik PA6 çözeltisi için elektro-eğirme işlemi

uygulamışlardır. Toplayıcı ile iğne ucu arasındaki mesafe 15 cm olarak seçilmiştir. Uygulanan voltajı 15 kV, 17 kV, 19 kV, 22 kV ve 25 kV değerleri kullanılarak optimize ettiklerini bildirmişlerdir. Daha düşük voltajlarda boncuklu fiberlerin oluşumu gözlemlemişler ve bu durumu çözeltinin tamamlanmamış iyonlaşmasına atfetmişlerdir. Elektro-eğirme sonrası elde edilen nanofiberlerin alan ışımalı taramalı elektron mikroskobu (FE-SEM) görüntüleri incelendiğinde uzunlukları boyunca pürüzsüz bir yüzey ve düzgün çaplar gözlemlediklerini, uygulanan voltaj 22 kV'a yükseltildiğinde daha fazla yüzey alanı/hacim oranı elde ettiklerini bildirmişlerdir. 25 kV'luk yüksek voltaj değerinde düşük en/boy oranlı nanofiberlerin oluşumunun azaldığı ve gevşek bir biçimde ana fiberlere bağlandığı gözlenmiş olup tek biçimli fiber matların oluşturulmasında uygulanan voltajın önemli bir rol oynadığı bildirilmiştir. Üretilen PA6 nanofiberlerin çapı 75-110 nm aralığında gözlenirken, ana fiberlere bağlı düşük en/boy oranlı ultra ince yapıların çapları yaklaşık olarak 9-28 nm olan düzenli olarak dağılmış çok ince nanofiberlerden oluştuğu belirtilmiştir.



Şekil 1.4 Elektro-eğirme yöntemi ile değişen voltaj değerlerinde elde edilen PA6 nanofiberlerin FE-SEM görüntüleri (a)15 kV; (b) 17 kV; (c) 19 kV; (d) 22 kV ve (e) 25 kV (Nirmala ve diğer., 2010)

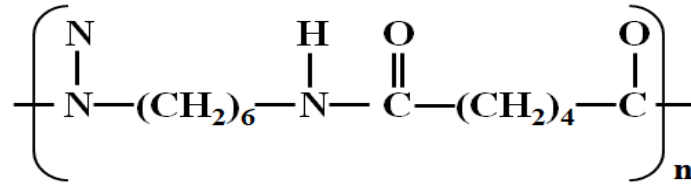
Guibo ve diğer. (2013) bir çalışmalarında ürettikleri PA6 nanofiber membranlarının ortalama fiber çapının 177 ± 39 nm ve en ince fiber çapının 100 nm'den daha az olduğunu görmüşlerdir. Çalışmada PA6 polimerini %98'lik formik asit içinde çözerek %13'lük (w/v) bir elektro-eğirme çözeltisi hazırlamışlardır. Uygulanan voltaj 16 kV, toplayıcı ve iğne ucu arasındaki mesafe 8 cm, iğne çapı 0,9 mm, ve besleme hızı ise 0,2 mL/saat olarak seçilmiştir. Membranlar kalınlaştıkça ve nanofiberler daha fazla çaprazlaştıkça gözenek boyutunun azaldığını, filtrasyon hassaslığının arttığını, elektro-eğirme süresi arttıkça ortalama fiber çapında bir değişiklik olmadığını ve fiberlerin homojen ve sürekli boncuksu yapı içermediğini bildirmişlerdir (Şekil 1.5).



Şekil 1.5 Elektro-eğirme yöntemiyle üretilen nanofiberlerin FE-SEM görüntüleri (a) 5 dakika; (b) 10 dakika; (c) 15 dakika (Guibo ve diğer., 2013)

1.1.2.2 Nylon66 Polimerinin Elektro-eğirmesi

PA66 (poliamid 66, nylon66) yüksek mukavemet, sertlik, sağlamlık ve ısıl deformasyon direnci gösteren malzemelerdir. PA66, yarı kristalin yapıya sahip bir polimerdir ve yoğunluğu $1,13-1,15 \text{ g/cm}^3$ arasında değişirken erime noktası 265°C , camsı geçiş sıcaklığı ise 95°C 'dir (Tunçel, 2013) (Şekil 1.6).

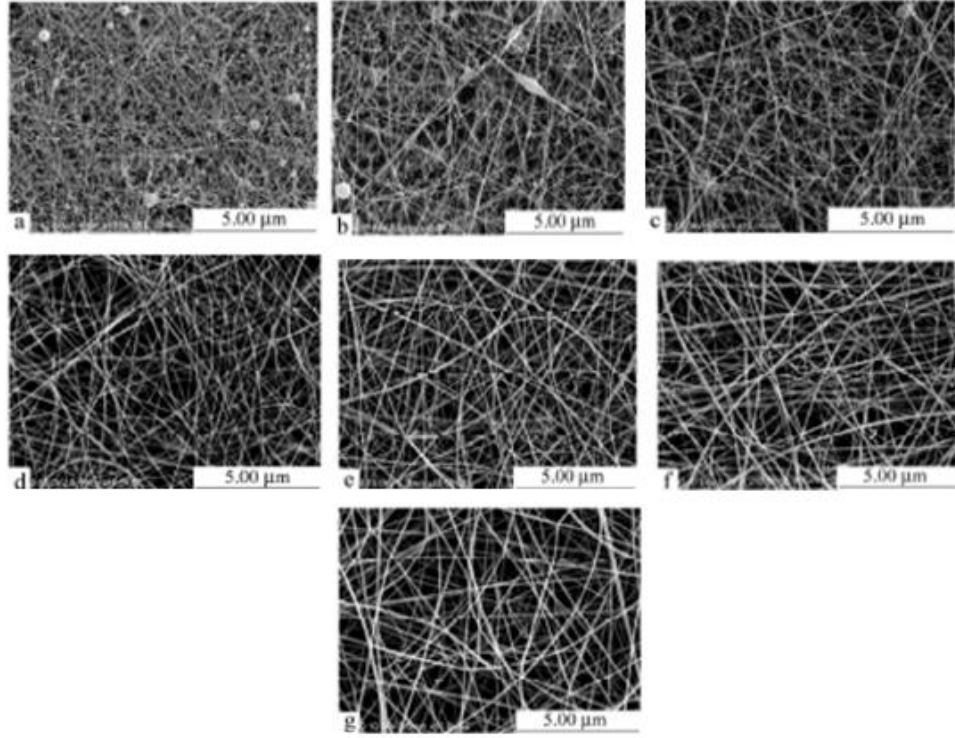


Şekil 1.6 PA66'nın molekül yapısı

Naylon 66 (PA66, nylon-6,6) polimerinin elektro-eğirmesi ile ilgili bir çalışmada çözeltilerinin konsantrasyon ve viskozitesinin elektro-eğrilmiş PA66 nanofiberler üzerindeki etkisini incelemek amacıyla ağırlıkça %5, %7,5, %10, %12,5, %15, %17,5, %20, %22,5 ve %25 konsantrasyonlarda PA66 çözeltileri formik asitte hazırlanmıştır. Hazırlanan PA66 çözeltilerinin elektro-eğirme işlemini gerçekleştirmek için sıcaklık değerini 30 °C, uygulanan voltaj değerini 20 kV, toplayıcı ile iğne ucu arasındaki mesafeyi 10 cm ve akış hızını 0,4 mL/saat olarak seçmişlerdir. Çalışmada elektro-eğrilmiş nanofiberlerin FE-SEM görüntüleri incelendiğinde ağırlıkça %5 ve %7,5 PA66 içeren çözeltiler için viskozite elektro-eğirme sırasında dengeli bir jet üretimi için yeterli olmadığından çoğunlukla elektro-püskürtme işleminin gerçekleştiği bildirilmiştir. Ağırlıkça %10 ve %12,5 PA66 içeren çözeltiler için bazı düzensizlikler ve boncuklar içeren çok ince nanofiberlerin oluştuğu, ağırlıkça %15-25 PA66 içeren çözeltiler için boncuksuz düzgün nanofiberlerin oluştuğu gözlenmiştir. Nanofiberlerin ortalama çaplarının çözelti konsantrasyonundaki artış ile attığını ve çap dağılımının daha büyük fiberlere kaydığını bildirmişlerdir (Abbasi, Nasef, Takeshi, ve Faridi-Majidi, 2014). Çalışmada farklı konsantrasyonlarda elde edilen ortalama fiber çapları Tablo 1.1'de verilmiştir.

Abbasi ve diğer. (2014) tarafından yapılan çalışmada çok düşük viskozitelerde (49 mPa.s) ağırlıkça %10'un altında PA66 içeren çözeltilerde elektro-eğirme için gerekli olan dengeli bir jet oluşumu mümkün olmamasının, bu konsantrasyon aralığında polimerik zincirlerin birbirine uzaklığından ve makromoleküller arasında önemli ölçüde bir çakışma olmadığından kaynaklandığı bildirilmiştir. Ağırlıkça %10-15 arasındaki konsantrasyonlarda viskozite değerinin (49-125 mPa.s) jet oluşumu için yeterli olduğu ancak polimer molekülleri arasındaki dolaşma yeterince yüksek

olmadığından nanofiber yapıların yanı sıra bazı boncuk ve düzensizliklerin oluştuğu bildirilmiştir. Ağırlıkça %15'in üzerindeki konsantrasyonlarda ise viskozite değeri (125-550 mPa.s) elektro-eğirme için çok uygun hale geldiğinden daha büyük çaplara sahip çok düzgün ve tekdüze fiber yapıların oluştuğu bildirilmiştir (Şekil 1.7).

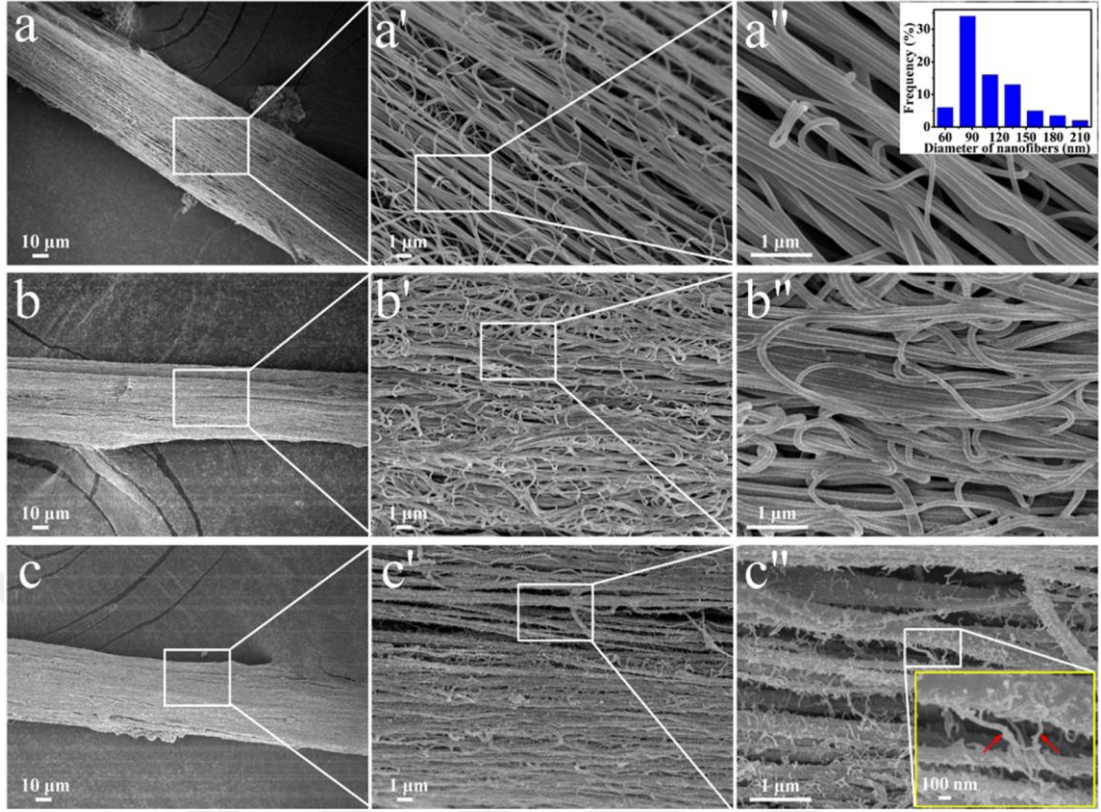


Şekil 1.7 Farklı konsantrasyonlarında elektro-eğirme yöntemi ile üretilmiş PA66 nanofiberlerin FE-SEM görüntüleri (a) %10; (b) %12,5; (c) %15; (d) %17,5; (e) %20; (f) %22,5; (g) %25 (Abbasi ve diğer., 2014)

Tablo 1.1 Elektro-eğrilmiş PA66 nanofiberlerin ortalama fiber çapı (Abbasi ve diğer., 2014)

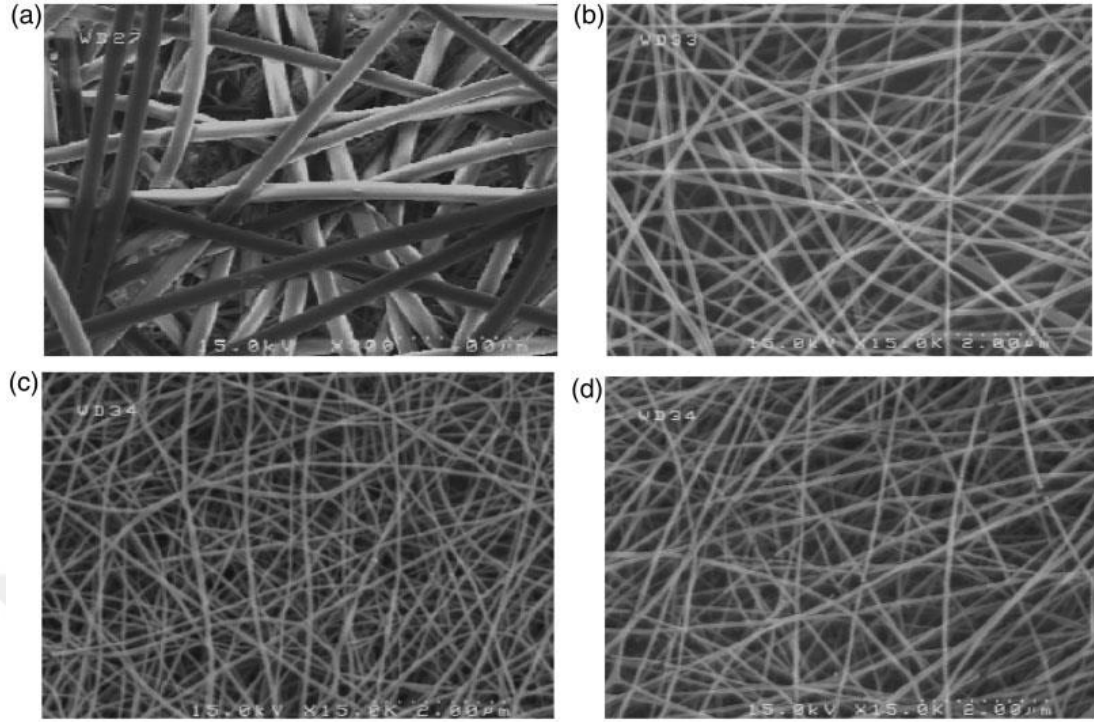
PA66 KONSANTRASYONU (%)	ORTALAMA FİBER ÇAPI (nm)
5	-
7,5	-
10	20 - 80
12,5	10 - 80
15	20 - 100
17,5	20 - >100
20	40 - >100
22,5	40 - >100
25	40 - >100

Guan ve diğer. (2016) iletkenlik ve esneklik özeliğine sahip karbon nano tüp adsorbe edilmiş PA66 nanofiber üretmek amacıyla yaptıkları bir çalışmada moleköl ağırlığı $2,0 \times 10^{-4}$ g/mol olan PA66 polimerini kullanmışlardır. Çalışmada kullanmak üzere %95 saflıkta üretilen çok duvarlı karbon nanotüplerin (MWNT), 20-30 nm çapa, %1,23'lük karboksilik asit içeriğine ve 30 µm uzunluğa sahip olduğu belirtilmiştir. Çözücü olarak formik asit (%88) kullanıldığı, PA66 konsantrasyonun %15 olduğu, elektro-eğirme işlem parametrelerinden olan voltaj değerin 25 kV, toplayıcı ve iğne ucu arasındaki mesafenin 25 cm, sıcaklığın 25 °C ve bağıl nemin 45 °C olduğu bildirilmiştir. Çalışmada MWNT dispersiyonunun (%0,03, %0,05, %0,1, %0,2, %0,5 konsantrasyonlarda) N,N-dimetilformamit (DMF) içerisinde hazırlandığı ve elektro-eğrilmiş PA66 nanofiber demetlerinin MWNT dispersiyonu içeren bir cam banyosuna batırılarak ultrasonikasyona tabi tutulduğu belirtilmiştir. Elektro-eğrilmiş PA66 nanofiberlerin FE-SEM görüntüleri incelendiğinde ortalama fiber çapları 100 nm olarak gözlenirken pürüzsüz bir yüzey morfolojisine sahip olduğu da gözlenmiştir. Elektro-eğrilmiş PA66 nanofiberler ile yalnızca DMF ile muamele edilmiş olan elektro-eğrilmiş PA66 nanofiberler ve MWNT (%0,05) adsorbe edilmiş PA66 nanofiberlerin çapının MNWT'siz PA66 'ya göre azaldığı bildirilmiş ve DMF ile muamele edilmiş PA66'nın nanofiberleri arasındaki boşlukların azaldığı belirtilmiştir. Bu durumun sebebi olarak ise DMF'nin buharlaştırıldıktan sonra nanofiberlerin birbirine yapışması gösterilmiştir. Çalışmada MWNT'lerin PA66 nanofiberlerin üzerine sıkça adsorbe edilmesiyle bazı MWNT'lerin nanofiberlerden dışarı çıkarak diğer nanofiberlere bağlandığı gözlenmiş ve nanofiber yapısının çok pürüzlü hale geldiği bildirilmiştir (Şekil 1.8). Çalışmanın sonuçları MWNT'lerin elektro-eğrilmiş PA66 nanofiberlerin yüzeyine sıkça adsorbe edilebileceğini ve elektro-eğrilmiş nanofiberin fiber çapının azalmasına sebep olacağını böylece daha yüksek yüzey alanı/hacim oranı elde edilebileceğini göstermiştir.



Şekil 1.8 (a-a'') Elektro-eğrilmiş PA66; (b-b'') yalnızca DMF ile müdahale edilmiş PA66; (c-c'') ağırlıkça %0,05 MWNT katkılı PA66; nanofiber yapıların FE-SEM görüntüleri (Guan ve diğer., 2016)

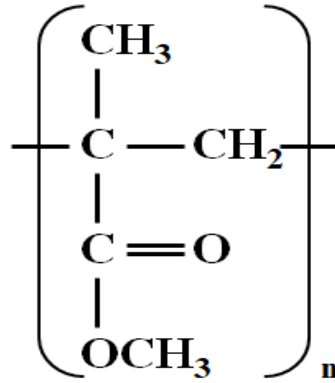
Bir başka çalışmada ise yüksek performanslı nanofiltrasyon uygulamalarında elektro-eğrilmiş poliamid-66 nanofiber tabakaların üretimi amacıyla molekül ağırlığı 262,3 g/mol olan PA66 polimeri ve çözücü olarak yoğunluğu 1,22 g/cm³ olan formik asit (%99) kullanılmıştır (Shahrabi, Gharehaghaji, ve Latifi, 2016). Çalışmada PA66 nanofiberlerin SMS (Spunbond-Meltdown-Spunbond) dokumasız tabaka üzerine elektro-eğrildiği belirtilmiştir. Elektro-eğirme proses parametrelerinden voltaj değeri 25 kV, toplayıcı ve iğne ucu arasındaki mesafe 15 cm, besleme hızı 0,3 mL/saat, sıcaklık ve bağıl nem değerleri sırasıyla 22 °C ve %28,2 olarak belirlenmiştir. Filtrasyon verimliliğini ölçmek amacıyla kaplama süreleri 30, 60 ve 90 dakika olarak seçilmiştir. Elektro-eğrilmiş PA66 nanofiberlerin FE-SEM görüntüleri incelendiğinde 30 dakika, 60 dakika ve 90 dakika boyunca yapılan kaplamalar sonucunda elde edilen nanofiber yapıların ortalama çaplarının sırasıyla 89 nm, 97 nm ve 103 nm olarak belirlendiği bildirilmiştir (Şekil 1.9).



Şekil 1.9 Farklı kaplama sürelerinde elektro-eğirme yöntemi ile elde edilmiş nanofiber yapılar (a) PA66 nanofiber yapı; (b) 30 dakika; (c) 60 dakika; (d) 90 dakika (Shahrabi ve diğer., 2016)

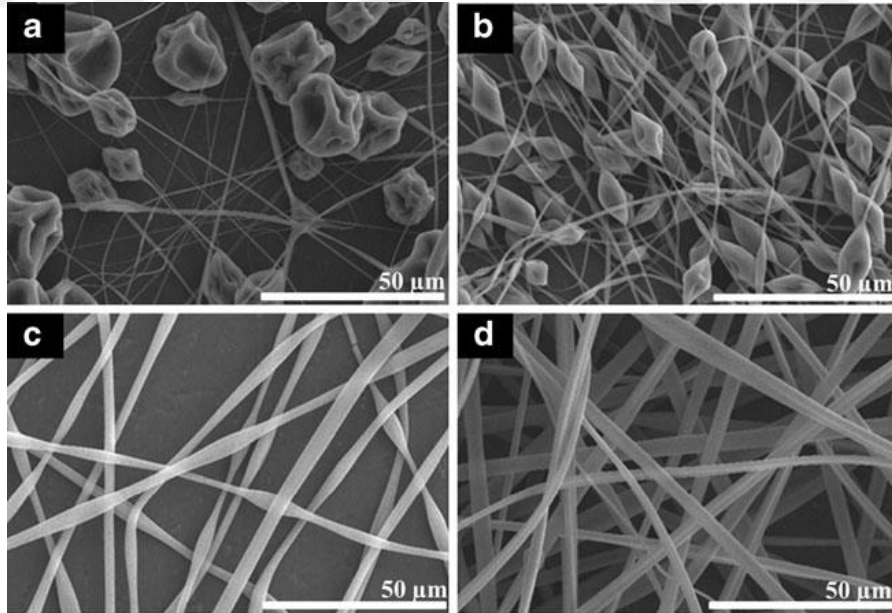
1.1.2.3 PMMA Polimerinin Elektro-eğirmesi

PMMA (polimetilmetakrilat) amorf, sert, boyutsal kararlılığı ve mekanik dayanımı oldukça yüksek olan bir termoplastiktir (Şekil 1.10). 1,17 g/cm³ yoğunluğa sahip olan ve kolay alev alabilen PMMA'nın erime noktası sıcaklığı 160 °C ve camısı geçiş sıcaklığı ise 112 °C'dir (Saydam, 2012).



Şekil 1.10 PMMA'nın molekül yapısı

Bae ve diğer. (2013) yüksek oranda gözenekli PMMA fiberlerinin ikili bir çözücü sisteminde (Diklorometan (DCM) / Dimetilformamit (DMF)) ve kontrollü nem kullanılarak elektro-eğirme yöntemiyle hazırlanması amacıyla bir çalışma yapmışlardır. Çalışmalarında tüm elektro-eğirme parametreleri sabit tutularak yalnızca bağıl nem parametresi değiştirilmiştir. Elektro-eğirme çözeltisini, PMMA (M_w : 350000 g/mol) polimeri ile DCM:DMF (8:2) ikili çözücü sistemi içerisinde hazırlamışlardır. Konsantrasyonu ağırlıkça %12 ile %21 aralığında, voltaj değerlerini 15 kV, 18 kV, 20 kV, akış hızlarını 0,5 mL/saat, 1,0 mL/saat, 2,0 mL/saat ve alüminyum folyo parçası olan toplayıcı ile iğne ucu arasındaki mesafeyi 17 cm olarak seçerek elektro-eğirme işlemi için uygun parametre değerlerini belirlemişlerdir. Hazırlanan elektro-eğrilmiş fiber yapıların FE-SEM görüntüleri incelendiğinde konsantrasyon ağırlıkça %15'in altına düştüğünde boncuksu yapıları fiberlerin üretildiğini, %18'in üzerine çıktığında düzgün ve sürekli fiberlerin üretildiğini ve bu durumun viskozitenin artışıyla ilgili olduğunu, ancak viskozitenin fiberlerin ortalama çapı (2 μ m) üzerinde hiçbir etki göstermediğini bildirmişlerdir (Şekil 1.11).



Şekil 1.11 Farklı konsantrasyonlarda %25 bağıl nem seviyesinde elektro-eğirme yöntemi ile üretilmiş PMMA nanofiber yapıların FE-SEM görüntüleri (a) %12; (b) %15; (c) %18; (d) %22 (Bea ve diğer., 2013)

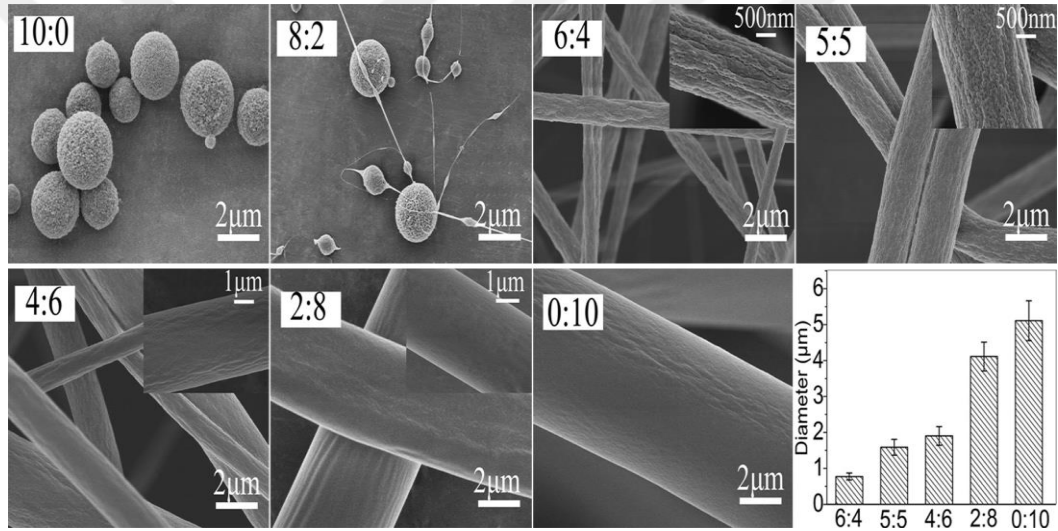
Çalışmalarında elektro-eğirme parametrelerinden konsantrasyonu %21, voltaj değerini 20 kV, akış hızını 2,0 mL/saat ve toplayıcı ile iğne ucu arasındaki mesafeyi 17 cm'de sabit tutarak nem seviyesinin gözeneklilik üzerindeki etkilerini incelemişlerdir. %26 nem seviyesinde fiber morfolojisi incelendiğinde pürüzsüz ve gözeneksiz fiberler gözlemlendiğini, nem seviyesi %40'a yükseltildiğinde rastgele dağılmış olan tekdüze fiberler olduğunu, %55'e yükseltildiğinde gözenek boyutunun aynı olduğunu ve en dikkat çekici morfolojik değişimin %56 ile %70 nem seviyesinde olduğunu bildirmişler. Gözenekli fiberlerde ortalama gözenek boyutunun 35 Å, yüzey alanının 139,0 m²/g olarak saptandığını raporlamışlardır. %70 nem seviyesinde üretilen fiberlere emdirilen iyot ve fenolün adsorpsiyon kapasitelerinin sırasıyla 203,0 mg/g ve 3,7 mg/g, %25 nem seviyesinde üretilen fiberlere emdirilen iyot ve fenolün adsorpsiyon kapasitelerinin ise sırasıyla 117,0 mg/g ve 1,8 mg/g olarak belirlendiğini bildirmişlerdir. Bu durumu geniş yüzey alanına atfetmişlerdir (Bea ve diğer., 2013).

N,N-dimetilasetamit (DMAc) ve asetonun (ACE) farklı oranlarında hazırlanan ikili çözücü siseminin çözelti özelliklerini ve elektro-eğrilmiş PMMA membran morfolojisine etkisini araştırmak amacıyla bir çalışma gerçekleştirilmiştir (Liu, Zhao, Liu, ve He, 2016). Çalışmada PMMA ($M_w = 350,000$ g/mol) polimeri sırasıyla 10:0, 8:2, 6:4, 5:5, 4:6, 2:8 ve 0:10 hacim oranlarında DMAc:ACE ikili çözücü içerisinde hazırlanmıştır. Konsantrasyon değerini %12, voltaj değerini 15 kV, mesafe değerini 15 cm, akış hızını 0,8 mL/saat, bağıl nem ve sıcaklık değerlerini sırasıyla %50 ve 25 °C olarak belirlemişlerdir. Azaltılmış DMAc ağırlığı ve artan ACE ağırlığı ile 3 önemli değişiklik gözlemlediklerini bildirmişlerdir (Liu ve diğer., 2016). Bunlar:

- Fiber morfolojisinin boncuklardan tekdüze fiber yapılarına değişmesi
- Fiber morfolojisinin karışık makro ve nano yapılardan pürüzsüz yüzeye kademeli olarak değişmesi
- Fiber çapının $0,8 \pm 0,1$ µm'den $4,8 \pm 0,56$ µm'ye yükselmesidir.

Liu ve diğer. (2010) çalışmalarında boncukların düşük polimer konsantrasyonunda moleküler zincirlerinin yeterince dolaşmamasından

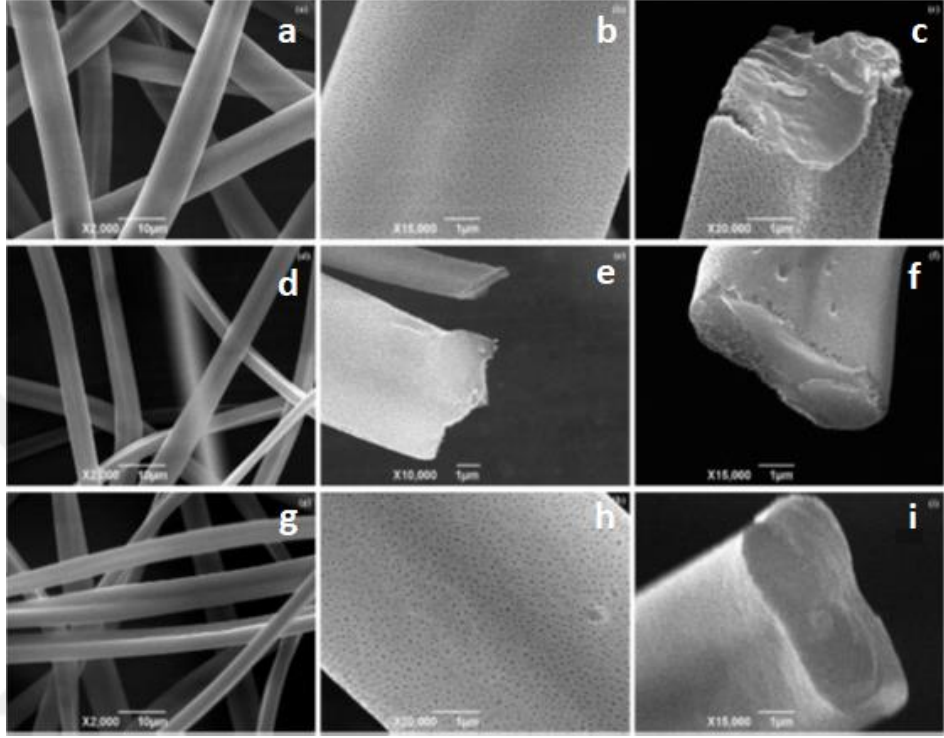
kaynaklandığı ve eğirme süresince yüksek viskozitede fiber morfolojisinin düzeldiği bildirilmişlerdir. PMMA'nın çözünmesi için düşük uçuculuğa sahip olan DMAc ve yüksek uçuculuğa sahip olan ACE kullanılmış ve elektro-eğirme işleminin 25 °C sıcaklık ve % 50 bağıl nem seviyesinde gerçekleştirildiği belirtilmiştir. 6:4 DMAc:ACE oranında elde edilen fiber yapılar boyunca buruşukluk ve oyuklar sergilediği gözlenmiştir. Çalışmaya göre DMAc oranı azalıp, ACE oranı arttıkça elektro-eğirme çözeltilerinin elektrik iletkenliği ve yüzey geriliminin azaldığını ve viskozitelerinin arttığı bildirilmiştir. Bu durumda fiber çapını arttırdığı ve ikili çözücü sisteminin ağırlık oranlarının yüzey morfolojisi ve fiber çapı üzerinde çok önemli bir etkiye sahip olduğu belirtilmiştir (Şekil 1.12) (Liu ve diğer., 2016).



Şekil 1.12 Liu ve ark, (2016) tarafından farklı DMAc:ACE oranlarında ağırlıkça %12'lik PMMA çözeltilerinin elektro-eğirmesiyle elde edilen fiber yapıların FE-SEM görüntüleri (Liu ve diğer., 2016)

Bir başka çalışmada çözücülerin PMMA ($M_w=500,000\text{g/mol}$) polimerinin elektro-eğirmesinde oluşan fiber yapılara etkilerini araştırmak amacıyla PMMA polimerini DCM (diklorometan), aseton, etil asetat, kloroform, THF (tetrahidrofuran), DMF (N,N-dimetilformamit) içerisinde çözmüşlerdir. Bağıl nem ve sıcaklık her çalışma için sırasıyla 38 ± 2 ve 298 ± 2 K olarak belirlenmiştir. Çalışmada ağırlıkça %20'lik PMMA/DCM çözeltisi, 1,2 mL/saat akış hızında, 10 cm toplayıcı ve iğne ucu arası mesafede ve 12 kV, 15 kV ve 18 kV voltaj değerlerinde elektro-eğirme işlemine tabi tutulmuştur. Elde edilen fiber matların FE-SEM görüntüleri incelendiğinde 12, 15 ve 18 kV voltaj değerlerinde elde edilen fiber

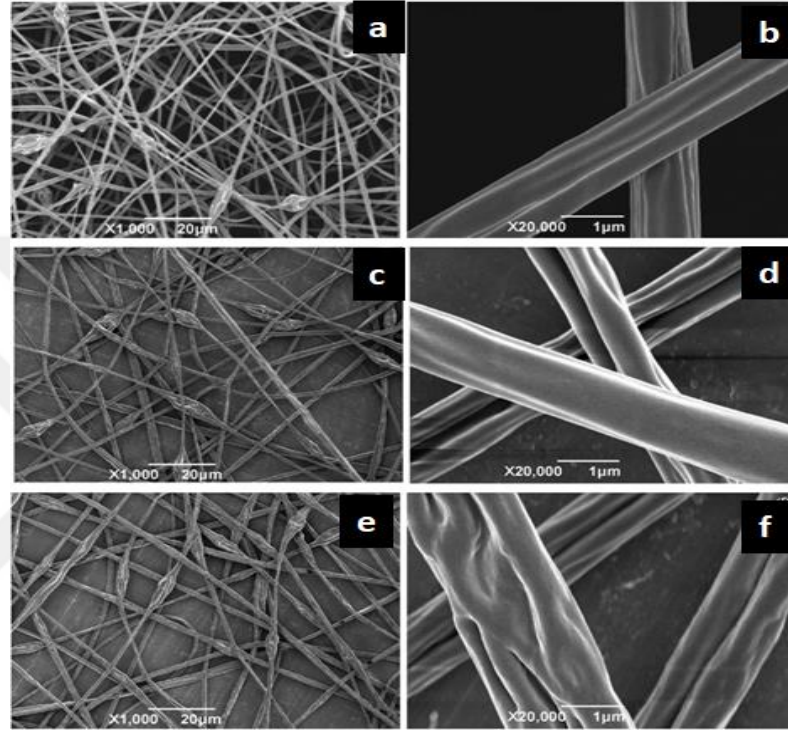
çapları sırasıyla $7,67 \pm 0,78 \mu\text{m}$, $5,22 \pm 0,52 \mu\text{m}$ ve $5,72 \pm 0,82 \mu\text{m}$ olarak belirlendiği, PMMA/DCM ile elde edilen yapıların gözenek boyutlarının 60-100 nm olduğu bildirilmiştir (Şekil 1.13) (Li, Jiang, Li, Li, ve Fang, 2014).



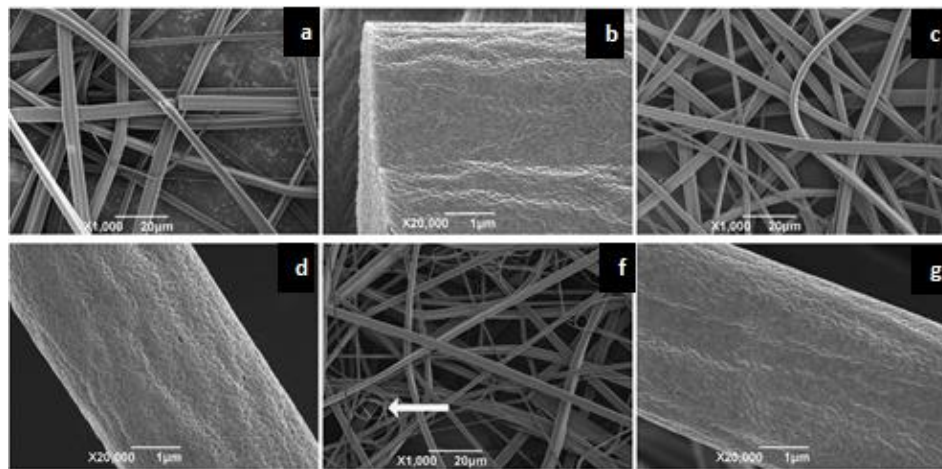
Şekil 1.13 %20 PMMA/DCM çözeltisinden elde edilen fiber yapılar (akış hızı; 1,2 mL/saat, mesafe; 10 cm) (a-c) 12 kV; (d-f) 15 kV; (g-i) 18 kV (Li ve diğer., 2014)

Ağırlıkça %20'lik PMMA/Aseton çözeltisinin, 1,2 mL/saat akış hızında, 10 cm toplayıcı ve iğne ucu arası mesafede ve 12 kV, 15 kV ve 18 kV voltaj değerlerinde elektro-eğirme işlemine tabi tutulduğu belirtilmiştir. FESEM görüntüleri incelendiğinde fiber yapıların yanı sıra birçok boncuklu yapı görüldüğü ve bu boncuklu yapıların fiber çaplarını tayin etmeyi zorlaştırdığı bildirilmiştir. Boncuklu yapıların oluşma sebebinin ise çözelti konsantrasyonunun düşük olmasından kaynaklandığı bildirilmiştir (Şekil 1.14). Çalışmada ağırlıkça %20'lik PMMA/Kloroform çözeltisinin de 1,2 mL/saat akış hızında, 10 cm toplayıcı ve iğne ucu arası mesafede ve 12 kV, 15 kV ve 18 kV voltaj değerlerinde elektro-eğirme işlemine tabi tutulduğu belirtilmiştir. Elde edilen yapıların FE-SEM görüntüleri incelendiğinde 12 kV, 15kV ve 18 kV voltaj değerlerinde fiber çaplarının sırasıyla $4,46 \pm 1,31 \mu\text{m}$, $3,45 \pm 1,35 \mu\text{m}$ ve $2,94 \pm 1,42 \mu\text{m}$ olarak belirlendiği bildirilmiştir

(Şekil 1.15). Voltajdaki artışın genelde titreşen Taylor konisinin kararsızlığına neden olduğunu, bu durumda kontrolsüz dağılmaya ve büyük ve küçük fiber yapıların bir arada bulunmasına yol açtığını bildirmişlerdir. Elde edilen fiber yapıların nano gözeneklerinin kısa eksen çap dağılımının 25 nm'den 40 nm'ye ve uzun eksen çapı dağılımının 40 nm'den 65 nm'ye kadar olduğu belirtilmiştir.

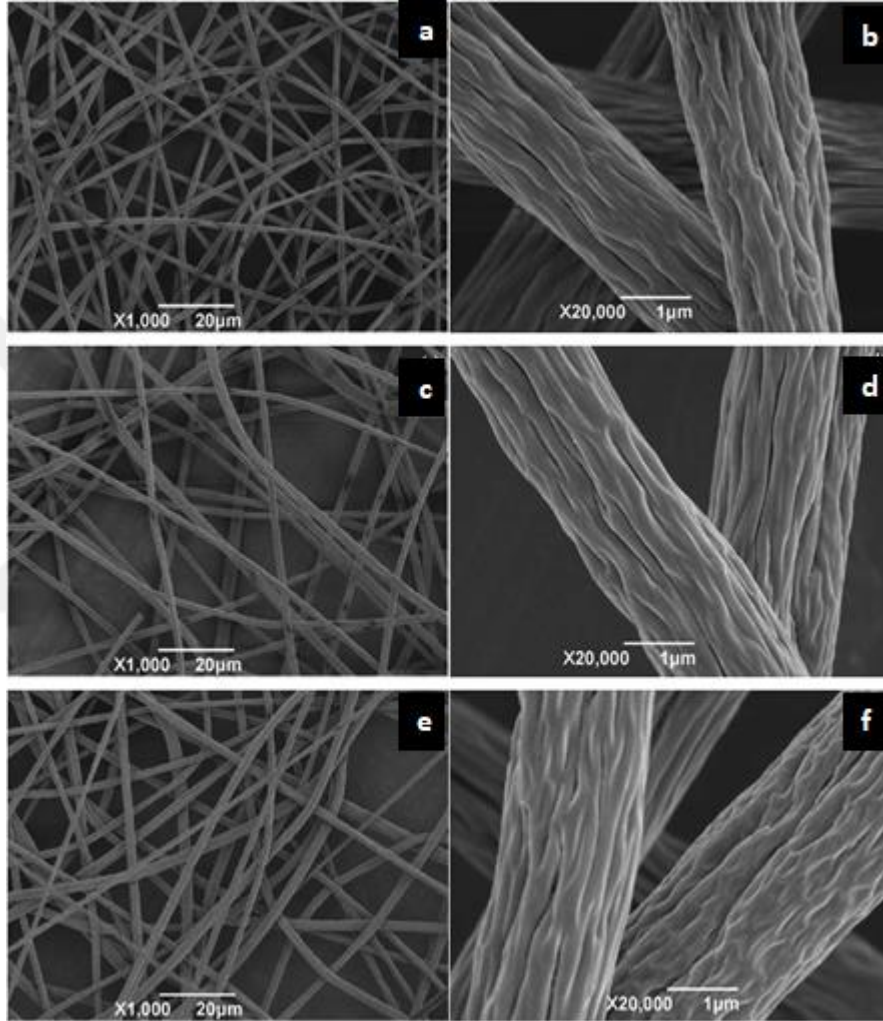


Şekil 1.14 %20 PMMA/Aseton çözeltisinden elde edilen fiber yapılar (akış hızı; 1,2 mL/saat, mesafe; 10 cm) (a-b) 12 kV; (c-d) 15 kV; (e-f) 18 kV (Li ve diğer., 2014)



Şekil 1.15 %20 PMMA/Kloroform çözeltisinden elde edilen fiber yapılar (akış hızı; 1,2 mL/saat, mesafe; 10 cm) (a-b) 12 kV; (c-d) 15 kV; (e-f) 18 kV (Li ve diğer., 2014)

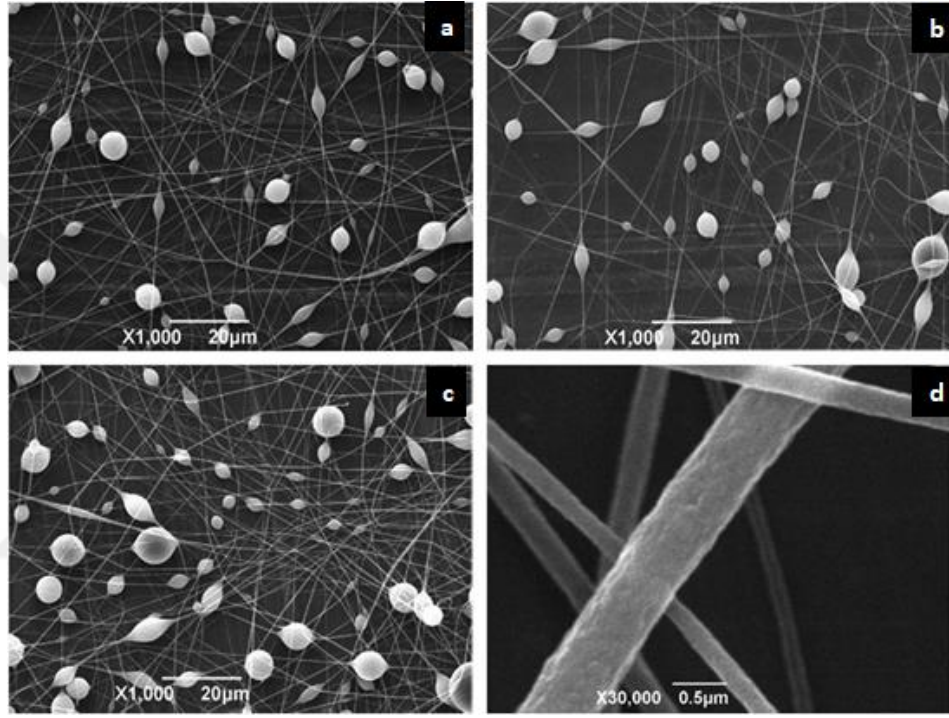
Ağırlıkça %20'lik PMMA/THF çözeltisinin aynı elektro-eğirme işlem parametrelerinde fiber çaplarının artan voltaj değeriyle arttığı gözlenmiştir. FE-SEM görüntülerinin incelenmesiyle 12 kV, 15 kV ve 18 kV voltaj değerleri için fiber çaplarının sırasıyla $1,73\pm0,27\ \mu\text{m}$, $1,98\pm0,36\ \mu\text{m}$ ve $2,08\pm0,52\ \mu\text{m}$ olarak belirlendiği bildirilmiştir (Şekil 1.16) (Li ve diğer., 2014).



Şekil 1.16 %20 PMMA/THF çözeltisinden elde edilen fiber yapılar (akış hızı; 1,2 mL/saat, mesafe; 10 cm) (a-b) 12 kV; (c-d) 15 kV; (e-f) 18 kV (Li ve diğer., 2014)

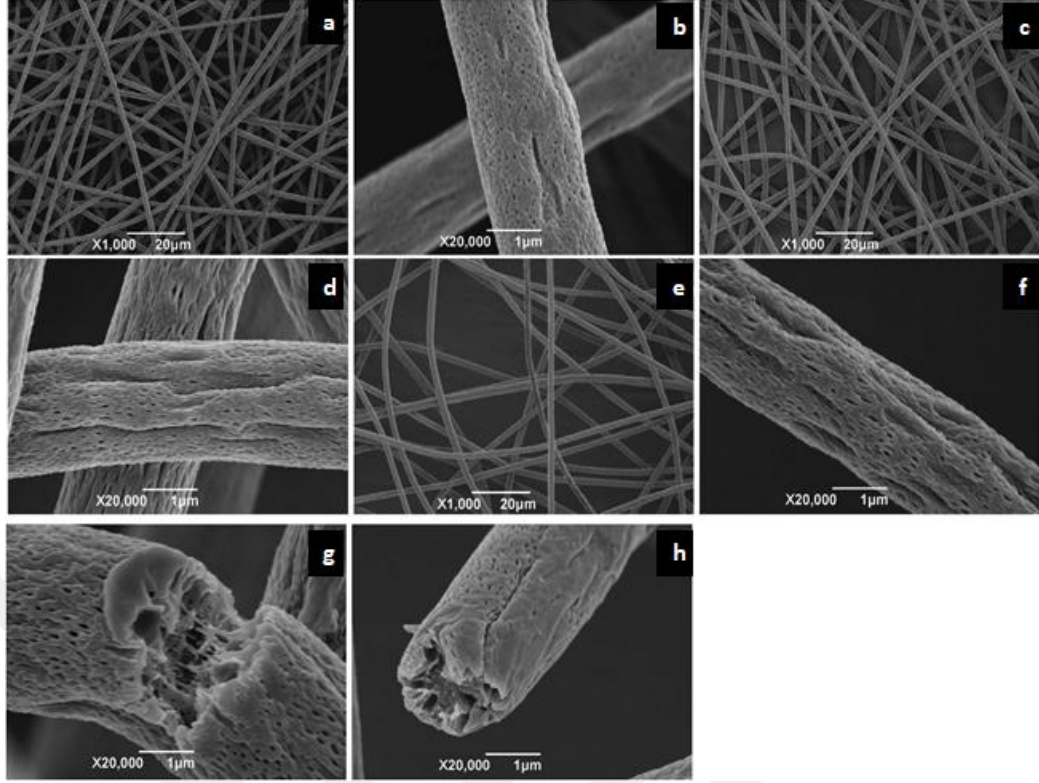
Ağırlıkça %20'lik PMMA/Etil asetat çözeltisinin 0,6 mL/saat akış hızında, 10 cm toplayıcı ile iğne ucu arasındaki mesafede ve 10 kV, 14 kV ve 18 kV voltaj değerlerinde elektro-eğirme işlemine tabi tutulduğunu bildirmişlerdir. Elde edilen şerit biçimindeki yapıların üzerinde bulunan gözenek boyutlarının 60-150 nm arasında olduğu bildirilmiştir. Ağırlıkça %20'lik PMMA/DMF çözeltisinin

0,6mL/saat akış hızında, 14 cm toplayıcı ile iğne ucu arasındaki mesafede ve 9 kV, 12 kV ve 15 kV voltaj değerlerinde elektro-eğirme işlemine tabi tutulduğunu bildirmişlerdir. PMMA/DMF çözeltisinin zayıf eğrilebilirliğinin boncuklu yapıların oluşmasına sebep olduğunu, artan voltaj değeriyle boncuk sayıları ve yapılarında bir değişiklik gözlenmediğini belirtmişlerdir. Ortalama çap değerlerini $1,68 \pm 0,17 \mu\text{m}$ 'den $2,18 \pm 0,24 \mu\text{m}$ 'ye kadar olan bir aralıkta bulmuşlardır (Şekil 1.17).



Şekil 1.17 %20 PMMA/THF çözeltisinden elde edilen fiber yapılar (akış hızı; 0,6 mL/saat, mesafe; 14 cm) (a-b) 9 kV; (c-d) 12 kV; (e-f) 15 kV (Li ve diğer., 2014)

Elektro-eğirme için ikili çözücü sistemi olarak yüksek uçuculukta DCM, düşük uçuculukta DMF (3:1) kullanılarak ağırlıkça %20 PMMA konsantrasyonunda, 1,2 mL/saat akış hızında, 10 cm toplayıcı ile iğne ucu arasındaki mesafede ve 12 kV, 15 kV ve 18 kV voltaj değerlerinde elektro-eğirme işlemine tabi tutulduğu belirtilmiştir. Artan voltaj değerlerinde elde edilen fiber yapıların çapları $1,68 \pm 0,17 \mu\text{m}$, $1,96 \pm 0,17 \mu\text{m}$ ve $2,18 \pm 0,24 \mu\text{m}$ olarak bulduklarını bildirmişlerdir. Elde edilen fiber yapıların üzerinde bulunan nano gözeneklerinin kısa eksen çap dağılımının 32 nm'den 39 nm'ye ve uzun eksen çapı dağılımının 66 nm'den 141 nm'ye kadar olduğu belirtilmiştir (Şekil 1.18).



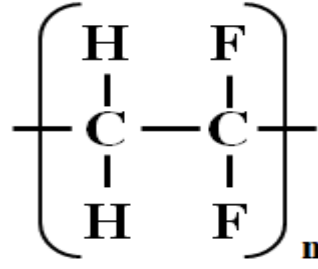
Şekil 1.18 %20 PMMA/DMF:DCM çözeltisinden elde edilen fiber yapılar (akış hızı; 1,2 mL/saat, mesafe; 10 cm) (a-b) 12 kV; (c-d) 15 kV; (e-f) 18 kV (Li ve diğer., 2014)

Çalışma sonunda elde edilen yapılardaki boncuk oluşumunun 3 ayrı nedeni olabileceğinden bahsetmişlerdir (Li ve diğer., 2014). Bunlar;

- Düşük konsantrasyona bağlı düşük viskozite ve bundan kaynaklı polimer zincirlerinin üst üste binme yetersizliği
- Polimer jetlerinin yapısı
- Akış hızı yetersiz kaldığında kütle akışının bozulmasıdır.

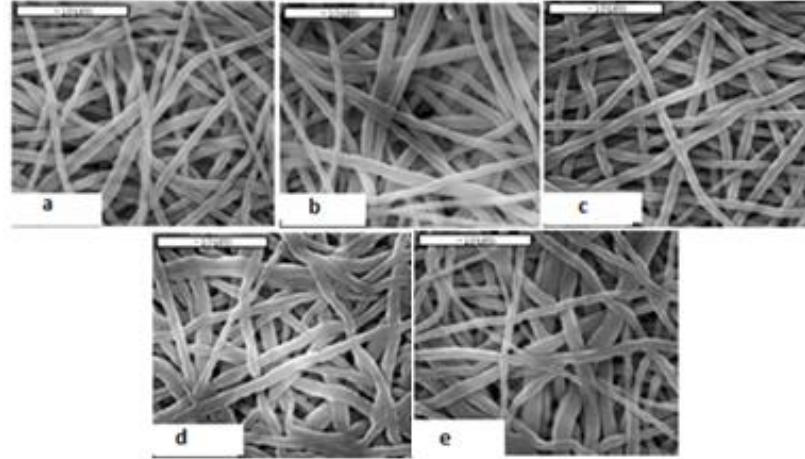
1.1.2.4 PVDF Polimerinin Elektro-eğirmesi

PVDF (Poliviniliden florür), yüksek mekanik mukavemet ve sağlamlık, yüksek aşınma direnci ve birçok kimyasal maddeye karşı kimyasal direnç gösteren bir termoplastiktir (Polat, 2015). Yoğunluğu 1,75 g/cm³ olan PVDF'in erime noktası sıcaklığı 171 °C ve camsı geçiş sıcaklığı ise -39 °C'dir (Saçak, 1998). Şekil 1.19'da PVDF'in molekül yapısı verilmektedir.



Şekil 1.19 PVDF'in molekül yapısı

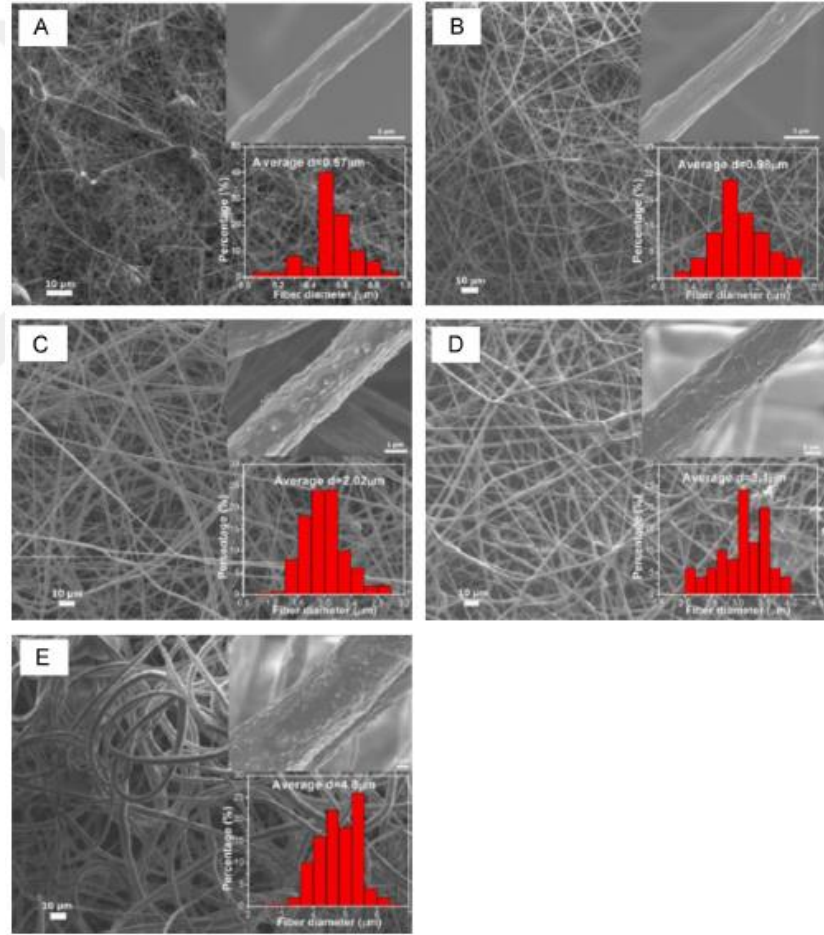
Hwang, Kwon ve Byun (2011) yaptıkları bir çalışmada gelişmiş mekanik özelliklere ve artmış elektrolit alımına sahip makro gözenekli PVDF nano ayırıcıları hazırlamayı amaçlamışlardır. Çalışmalarında DMAc:Aseton (3:7) çözücü sistemini kullanarak ağırlıkça %19 konsantrasyonda PVDF elektro-eğirme çözeltisi kullandıklarını, voltaj değeri olarak 10 kV, toplayıcı ile iğne ucu arasındaki mesafeyi 10 cm ve akış hızını 0,6 mL/h olarak seçtiklerini bildirmişlerdir. Elde edilen yapıların FE-SEM görüntüleri incelendiğinde fiber çapının 10–30 µm aralığında olduğu gözenek boyutunun ise 0,1–1 µm aralığında olduğunu bildirmişlerdir (Şekil 1.20).



Şekil 1.20 Elektro-eğirme yöntemiyle farklı eğirme sürelerinde elde edilen PVDF fiber yapıların FE-SEM görüntüleri (a-b) 3 saat; (c-d-e) 5 saat (Hwang ve diğer., 2011)

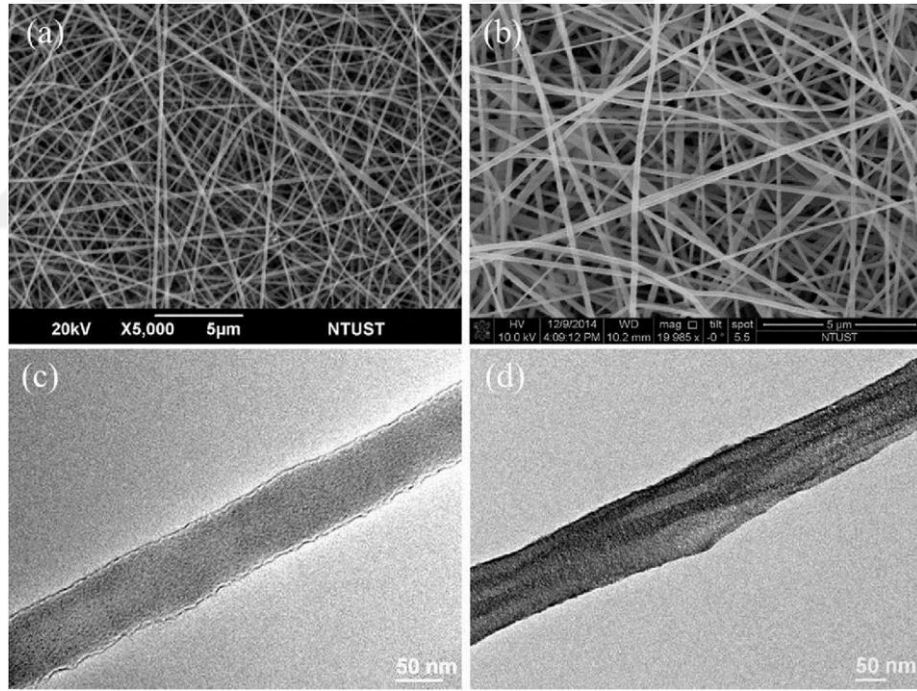
Zhou ve Wu (2015) yılında süperhidrofobik ve süperoleofilik PVDF membranlarının DMF:Aseton çözücü karışımıyla tek bir basamakta elektro-eğirme

yöntemiyle üretilmesini amaçlayan bir çalışma yapmışlardır. Çalışmada DMF:Aseton çözücülerinden 1:1 oranında kullanıldığını, konsantrasyon değerlerinin ağırlıkça %10, %12,5, %15, %16 ve %17,5 voltaj değerinin 18 kV, alüminyum toplayıcı plaka ile iğne ucu arasındaki mesafenin 25 cm ve akış hızının 4,0 mL/saat olarak seçildiğini bildirmişlerdir. FE-SEM görüntüleri incelendiğinde fiber çapının ağırlıkça %10'dan %17,5'e doğru gittikçe $0,57 \pm 0,12 \mu\text{m}$ 'den $4,82 \pm 0,72 \mu\text{m}$ 'ye doğru arttığını bildirmişlerdir (Şekil 1.21). Çalışmalarının sonucunda ultra ince boncuksuz PVDF membranların düşük maliyetli olarak elektro-eğirme yöntemiyle üretildiğini bildirmişlerdir.



Şekil 1.21 Elektro-eğirme yöntemi ile üretilen PVDF/DMF/Aseton fiber yapıların FE-SEM görüntüleri ve fiber çap dağılımları (A) %10; (B) %12,5; (C) %15; (D) %16; (E) %17,5 (Zhou ve Wu, 2015)

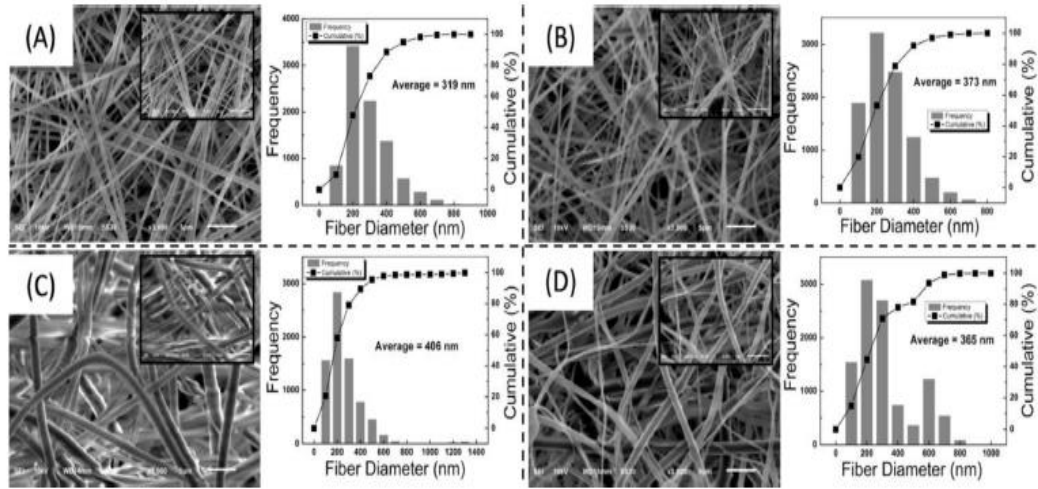
Wu ve Chou 2016 yılında yaptıkları bir çalışmada PVDF materyallerini polarize etmek amacıyla elektro-eğirme yöntemini kullandıklarını ve bu materyallerin piezoelektrik özelliklerini geliştirmek için iletken karbon nanotüp (CNT) eklemeleri yaptıklarını bildirmişlerdir. PVDF polimerinin elektro-eğirme çalışmalarında ağırlıkça %22'lik yalın PVDF ve %0,5 CNT ilaveli PVDF elektro-eğirme çözeltisini 6:4 oranında DMF:Aseton çözücü karışımıyla hazırladıklarını belirtmişlerdir. Voltaj değerini 20 kV, ITO/PET toplayıcı ile iğne ucu arasındaki mesafeyi 10 cm ve akış hızını 0,5 mL/saat olarak seçmişlerdir. Elektro-eğrilmiş PVDF numunelerin FE-SEM görüntüleri incelendiğinde yalın PVDF ve CNT katkılı PVDF fiberlerin çaplarının sırasıyla 156 ± 13 nm ve 138 ± 21 nm olduğu (Şekil 1.22), karbon nanotüp ilavesinin fiber çapını küçülttüğünü böylece yüksek yüzey alanı/hacim elde ettiklerini bildirmişlerdir.



Şekil 1.22 Elektro-eğirme yöntemi ile üretilmiş PVDF ve PVDF/CNT nanofiber yapıların FE-SEM ve TEM görüntüleri (a) PVDF FE-SEM görüntüsü; (b) PVDF/CNT FE-SEM görüntüsü; (c) PVDF TEM görüntüsü; (d) PVDF/CNT TEM görüntüsü (Wu ve Chou, 2016)

Huang ve diğer. 2017 yılında yaptıkları bir çalışmada genişletilmiş grafit katkısının elektro-eğrilmiş PVDF (polyvinylidene fluoride) membranlarının performanslarını nasıl etkilediğini araştırmışlar ve genişletilmiş grafitin (EG)

kompozit membranların morfolojisi ve ıslanabilirliği üzerindeki etkisini belirlemişlerdir. Çalışmalarında 7:3 oranında DMF(N,N-dimetilformamit):Aseton içerisinde PVDF polimerini çözdüklerini, çözeltiye %1,5 genişletilmiş grafit eklediklerini bildirmişlerdir. Genişletilmiş grafitin etkisini anlayabilmek adına karşılaştırma yapmak için yalın PVDF çözeltisi hazırlamışlardır. PVDF polimerinin elektro-eğirme işlemi için voltaj değerinin 18 kV, akış hızının 1,5mL/saat ve alüminyum toplayıcı plaka ile iğne ucu arasındaki mesafenin 20 cm olduğunu bildirmişlerdir. Yapılan elektro-eğirme çalışmaları sonucunda incelenen FE-SEM görüntülerinde oluşan fiberlerin boncuksuz olduğu ve elektro-eğrilmiş yalın PVDF ile elde edilen fiberlerin ortalama çaplarının 319 nm olduğu, EG katkılı PVDF ile elde edilen fiberlerin ortalama çaplarının 373 nm olduğu bildirilmiştir (Şekil 1.23). PVDF polimerine EG katkısının fiber çapını artırdığını ve su hasadı kapasitesi için üretilen PVDF fiberlerinin başarılı bir şekilde elde edildiğini belirtmişlerdir.



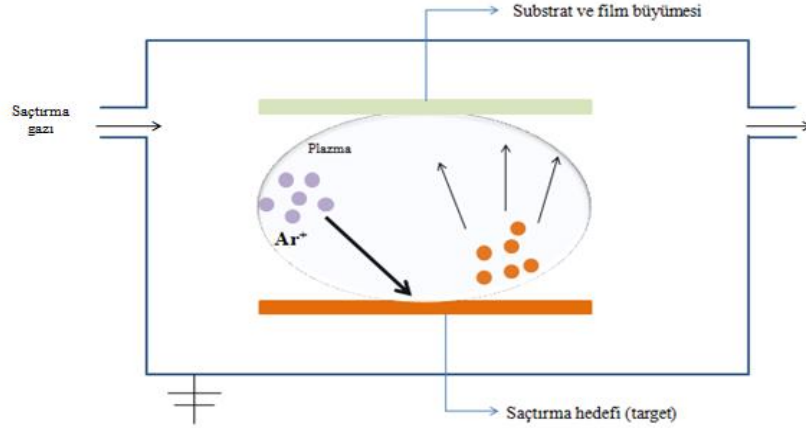
Şekil 1.23 Elektro-eğirme yöntemi ile üretilmiş yalın PVDF ve PVDF/EG kompozit nanofiber yapıların FE-SEM görüntüleri ve fiber çap dağılımları (A) yalın PVDF; (B) kompozit PVDF/EG; (C) çoklu deney döngüsünden sonra PVDF; (D) çoklu deney döngüsünden sonra kompozit PVDF/EG (Huang ve diğer., 2017)

1.2 Manyetik Saçırma Yöntemi (Magnetron Sputtering)

Son yıllarda, birçok sektörde fonksiyonel filmlerin kullanımına olan ilgi artmıştır. Artan bu ilgiyle birlikte, manyetik saçırma yöntemi endüstriyel olarak önemli

kaplamaların biriktirilmesi için oldukça tercih edilen bir süreç haline gelmiştir. Manyetik saçtırma yöntemi ile elde edilen filmlerin diğer fiziksel buhar biriktirme yöntemleri ile elde edilen filmlerle kıyaslandığında daha iyi performans gösterdiği görülmektedir. Manyetik saçtırma yöntemi, sert, aşınma direnci yüksek kaplamalar, dekoratif kaplamalar, korozyona dayanıklı kaplamalar ve özel optik veya elektriksel özelliklere sahip kaplamalar gibi uygulama alanlarında büyük ilgi görmektedir (Kelly ve Arnell, 2000).

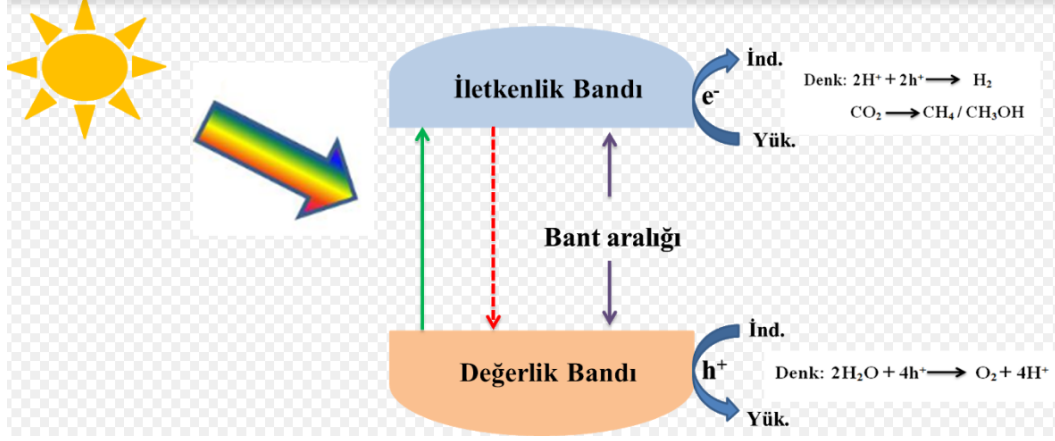
Temel saçtırma işleminde, bir hedef (target) plakası, hedefin önünde bulunan bir parıltılı boşaltım plazmasında üretilen kuvvetli iyonlar tarafından bombardımana tutulmaktadır. Bombardıman işlemi, ince bir film olarak bir substrat üzerinde yoğunlaşabilen hedef atomlarının saçtırılmasına neden olur. İyon bombardımanının bir sonucu olarak hedef yüzeyden ikincil elektronlar yayılmakta ve bu elektronlar plazmanın korunmasında önemli bir rol oynamaktadır. Etkin bir sıçratma işleminde parçacıkların atomik boyutlarda olması ve elektronların gerekli olan momentumu sağlayamayacak kadar küçük olduğu durumlarda, daha büyük parçacıkların tek bir atom veya molekülle etkileşim gerçekleştiremeyecek kadar büyük olması gerekmektedir. Bu sebepten dolayı kopartma işlemi gerçekleştirilmesi için ve işlem sırasında kimyasal reaksiyonların oluşumlarını engellemek için genellikle asal gazların kullanımı tercih edilmektedir. Argon (Ar) gazının saf halde kolay bulunabilmesi onu kopartma işlemi için ideal kılmaktadır. Kopartma işlemi sırasında argon gazı iyonlaştırılarak Ar^+ iyonları ile hedef malzeme bombardıman edilmektedir (Şekil 1.24). İnce filmlerin büyütülmesinde kullanılmakta olan kopartma yöntemleri, kullanılan güç kaynaklarının türüne göre DC ve RF magnetron kopartma olarak iki sınıfa ayrılabilir (Yurdabak Karaca, 2016).



Şekil 1.24 Saçtırma mekanizması

1.3 Fotokataliz

Kataliz, hem doğada hem de kimyada en önemli olgulardan biridir ve kimyasal bir sistemin reaksiyon boyunca kendisi tüketilmeden dengeye yaklaşma hızını arttıran maddeye katalizör denir. Hem homojen hem de heterojen reaksiyonlar içeren genel kataliz alanı termal kataliz ve fotokataliz olarak ayrılabilir. Homojen fotokatalizörlerde, çözücü olarak bulunan katalizör ve reaktif aynı fazda yer alırken heterojen fotokatalizörlerde, katalizör ve reaktif farklı fazlardadır ve reaksiyon karışımından kolaylıkla ayrılması ve tekrar kullanılabilirliği açısından homojen katalizörlere göre avantaja sahiptir (Mishra ve Chun, 2015). İlk kez 1910 yılında ortaya çıkan fotokataliz terimi, fotokatalizör adı verilen bir kimyasal madde varlığında bir maddenin ultraviyole, görünür ya da kızıl ötesi ışınımın etkisi altında başlangıç derişimindeki değişim olarak tanımlanır. Fotokatalizörler moleküler bir bileşik veya inorganik bir yarı iletken katı olabilir (Kisch, 2015). Fotokatalitik aktivite ışığın varlığında materyallerin katalitik özelliklerine atıf yapmaktadır ve fotokatalitik reaksiyonlar indirgenme yükseltgenme reaksiyonlarıdır. Şekil 1.25'te fotokataliz olayı gösterilmektedir.

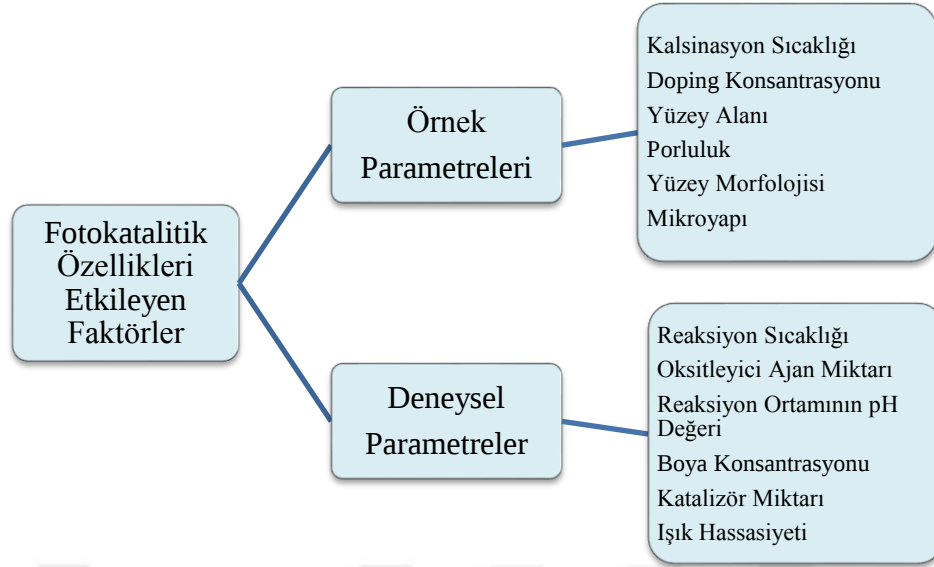


Şekil 1.25 Fotokatalitik su ayrıştırma reaksiyonları

Mishra ve Chun (2015) ideal bir fotokatalizörde bulunması gereken özellikleri; iyi fotoaktiviteye sahip olması, biyolojik ve kimyasal olarak kararlı olması, görünür veya yakın-UV ışığını absorplayabilmesi, fotokorozyona dayanıklı olması, ucuz olması ve toksik olmaması şeklinde sıralamışlardır.

Fotokatalitik reaksiyonlarda aşamalar şu şekilde ilerlemektedir:

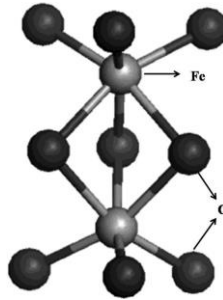
Yarı iletken bir malzeme ile ışığın soğrulmasının ardından değerlik bandından, iletkenlik bandına bir elektron transferi ile değerlik bandında bir boşluk oluşturur. Değerlik bandı ve iletkenlik bandı bant boşluğu (E_g) adı verilen bir enerji bariyeri ile ayrılır. Elektronları, boşlukları ve bunların rekombinasyonu ile deaktivasyonunu içeren arayüz transfer prosesi fotokatalizörün etkinliğini belirlemektedir. Foto-uyarılmış katalizör yüzeyinde hem yükseltgenme hem de indirgenme reaksiyonları gerçekleşebilir. Eğer reaksiyon esnasında süperhidroksil radikali oluşursa, bu temizleyici olarakta işlev görür ve böylece foto-boşlukların ömrünü 2 kat kadar uzatabilir. Elektronlar ve boşluklar arasındaki rekombinasyon, süperoksitleri ($O_2^{\bullet-}$) oluşturmak üzere elektronları temizlemek için, ardından protonlanmış formu olan hidroperoksil radikalini ($HO_2^{\bullet}$) ve daha sonra hidrojenperoksiti (H_2O_2) oluşturmak amacıyla oksijen mevcut olmadığı sürece oluşur. Fotokatalitik özellikleri etkileyen faktörler Şekil 1.26’da verilmiştir.



Şekil 1.26 Fotokatalitik özellikleri etkileyen faktörler

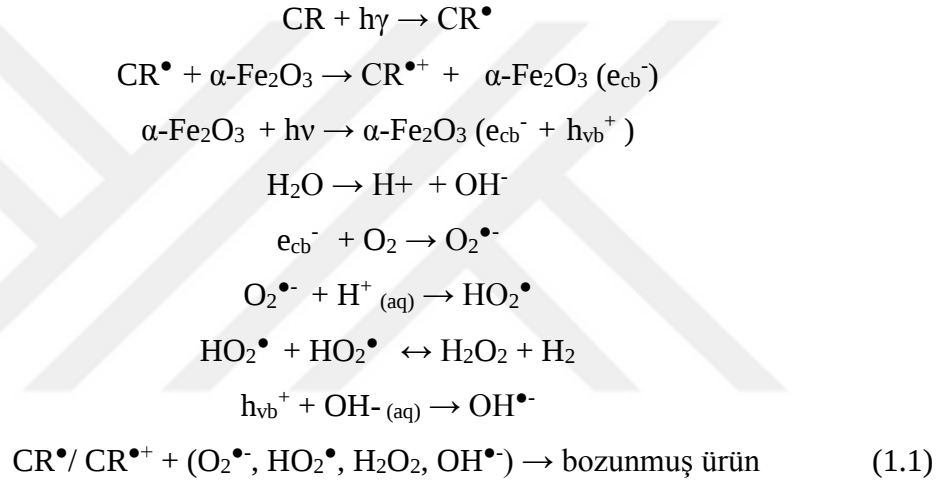
1.3.1 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$

Demir oksit, FeO (wüstite) , $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (hematite), $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (maghemite) ve Fe_3O_4 (magnetite) gibi farklı stokiyometrik ve kristal yapılara sahip bir geçiş metali oksitidir ve tüm bu yapılar arasında n-tipi bir yarı iletken olan $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (hematit) ortam koşullarında en kararlı olan demir oksit bileşiğidir. Hematit 6 tane oksijen atomu ile çevrilmiş demir atomlarından oluşan altıgen bir kristal yapıya sahiptir (Şekil 1.27). Hematitin, görünür bölgedeki sarıdan UV bölgeye kadar olan fotonları güçlü bir şekilde absorplaması ve turuncudan kırmızı ötesi bölgeye kadar olan fotonları geçirmesi ona sahip olduğu karakteristik kırmızı rengini verir (Mishra ve Chun, 2015).



Şekil 1.27 Fe_2O_3 'ün kristal yapısı (Mishra ve Chun, 2015)

Yaklaşık olarak 2,0-2,2 eV'lik bir bant aralığı nedeniyle hematit birçok fotokatalitik uygulama için umut verici adaylar arasında yer almaktadır. Ayrıca ışığı 600 nm'ye kadar absorbe etmesi, bir çok sulu çözeltide (pH>3) stabil olması ve mevcut en ucuz yarı iletken malzemelerden biri olması hematiti eşsiz kılan özellikleri arasındadır. Hematitin bant boşluğu değeri (~2,1 eV) sayesinde fotoelektrokimyasal (PEC) su ayrımı çalışmalarında kullanılması onu oldukça umut verici bir fotoanot malzemesi haline getirmektedir. Hematitin su ayrıştırma sistemlerinde kullanımının yanı sıra su arıtma sistemlerinde de kullanımı mevcuttur. Congo Red (CR) boyasının bozunma mekanizması 1.1'de gösterilmektedir (Sundaramurthy ve diğer., 2012).



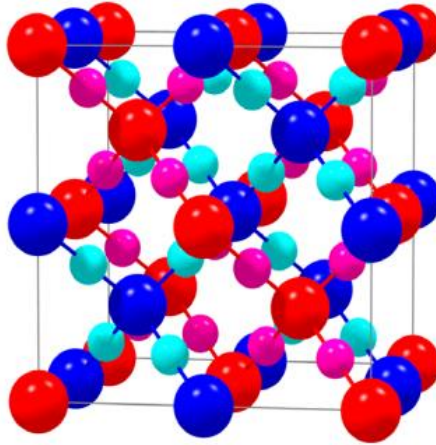
Spesifik olarak CR boyasının ışığa duyarlı hale getirilmesi yük aktarımının, boyanın LUMO seviyesinden fotokatalizörün iletkenlik bandına iletildiği yerde gerçekleşmekte olduğu ve $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 'ün foto-üretilen elektronu, katalizör yüzeyi üzerindeki oksijen ve sulu çözeltideki oksijenle reaksiyona girerek ara süperoksit radikalini ($\text{O}_2^{\bullet-}$) ürettiği açıklanmıştır (Sundaramurthy ve diğer., 2012). Ayrılmış su (H^+) ile birlikte süperoksit radikalleri ($\text{O}_2^{\bullet-}$) hidroperoksil radikallerini ($\text{HO}_2^\bullet$) ve hidroperoksil radikalleride hidrojen peroksit radikallerini (H_2O_2) oluşturur ve hidroksil radikalleri adsorbe edilmiş su ile foto-üretilmiş deliklerle tepkimeye sokularak katalizörün yüzeyinde oluşturulur. Bu reaktif radikaller ve ara türler CR boyası ile reaksiyona girer ve boyayı toksik olmayan organik bileşiklere ayrıştırır.

Metilen mavisinin (MB) elektro-eğrilmiş hiyerarşik α -Fe₂O₃ nanoyapılı fiberler ile bozunmasını inceleyen Liu ve diğer. (2011), çalışmada 100 mL MB içerisinde bir miktar katalizörü (elektro-eğrilmiş α -Fe₂O₃) 25±2 °C'de UV ışık kaynağı (300 W Hg) ile aydınlatılmış belirli aralıklarla 3-4 mL örnek alarak filtrasyon işleminden sonra UV-Vis spektrofotometre cihazında absorbans yoğunluklarını ölçmüşlerdir. MB'nin bozunma verimi hesaplanmıştır. α -Fe₂O₃ fiberlerin karakterizasyonları TGA, FT-IR, XRD, SEM ve BET analizleri ile yapılmıştır. Bozunma verimliliğinin sadece %59'unun katalizörsüz 60 dakikalık sürekli UV ışığı altında gözlemlediklerini, UV ışığı altında ve α -Fe₂O₃ fiberleri varlığında tüm boyanın bozunduğunu ve çözelti karanlıkta tutulduğunda MB'nin neredeyse hiç bozunmadığını bu durumda MB bozunmasının esas olarak adsorpsiyondan ziyade fotodegradasyon kaynaklı olduğunu bildirmişlerdir. Boya bozunmalarının yavaş kinetiklerinin sebebi olarak kısa zincirli alifatiklerin OH⁻ ile yavaş reaksiyonundan kaynaklandığını ve katalizörlerin dayanıklı yan ürün birikimleri ile aktif bölgelerin deaktivasyonundan kaynaklandığı bildirilmiştir. MB'nin UV-Vis spektrumları reaksiyon süresi ile birlikte ölçülmüş ve absorpsiyon spektrumlarının sırasıyla 664 nm ve 612 nm'de meydana gelen iki ana zirve ve 292 nm ve 246 nm'de bulunan diğer iki zirve ile karakterize edildiği bildirilmiştir. 60 dakika boyunca reaksiyon sonrası absorpsiyon değerlerinin azaldığı ve spesifik pikelerin kaybolduğu gözlenmiş ve bu durumun MB'nin sadece renginin giderildiğinin değil tamamen bozunduğunun göstergesi olduğu öne sürülmüştür. Optimum katalizör yüklemesini değerlendirmek amacıyla yapılan denemelerde 20-100 mg/L aralığında farklı fiber miktarlarının test edildiği ve MB'nin bozunma verimliliğinin 20 mg/L 'den 50 mg/L'ye doğru arttığını ancak 100 mg/L 'ye doğru olan artışta değişmediğini bildirmişlerdir. Bunun sebebi olarak aktive olmuş moleküllerin temel hal molekülleri ile çarpışarak deaktive edilmesi gösterilmiştir. Başlangıç boya konsantrasyonunun etkisini incelemek amacıyla 5-30 mg/L aralığındaki boya konsantrasyonlarıyla çalışıldığı, boya konsantrasyonunun artmasıyla fotodegradasyon etkinliğinin azaldığını bildirmişlerdir. Bu durumun sebebi katalizör yüzeyindeki aktif bölgelerin boya ile kaplanması ve daha sonra OH⁻ radikali oluşturmak için daha az aktif bölge bulunduğundan OH⁻ radikalinin oluşumunun azalması gösterilmiştir. UV ışığının MB'nin bozunması üzerindeki etkiyi incelemek amacıyla UV ışığının etkisi azaltmak için bir filtre kullanıldığı ve

katalizörsüz 60 dakika sonunda %19 bozunma olduğu, katalizörlü 60 dakika sonunda ise %57 bozunma olduğu bildirilmiştir (Liu ve diğer., 2011).

1.3.2 Cu_2O

Eski madenciler tarafından “kırmızı bakır” olarak adlandırılan Cu_2O (cuprite) minerali oldukça önemli bir bakır cevheri olarak bilinmekte ve halen dünyanın pek çok yerinde çıkartılmaktadır. Tüm bakır cevherleri içerisinde, her iki bakır atomuna sadece bir oksijen atomunun bağlı oluşu, molekül başına düşen en büyük bakır verimini vermektedir (Şekil 1.28). Kristal yapıları küp, oktahedron, dodekahedron ve bu formların kombinasyonlarını içermektedir (Korzhavyi ve Johansson, 2011).



Şekil 1.28 Cu_2O 'nun kristal yapısı (Korzhavyi ve Johansson, 2011)

Yaklaşık 2.0 eV'lik bir bant boşluğuna sahip olan önemli bir p-tipi yarı iletken olarak, benzersiz optik ve manyetik özelliklere sahip bakır oksit (Cu_2O), güneş enerjisi dönüşümlerinde, lityum iyon pilleri için bir elektrot olarak ve organik kirletici maddelerin fotokatalitik bozunması ve suyun O_2 ve H_2 'ye görünür ışık altında ayrışmasında kullanılmasından dolayı umut verici malzemeler arasındadır (Xu, Wang, ve Zhu, 2006).

Zheng ve diğer. (2016) tarafından yapılan bir çalışmada kolay ve verimli yoldan Cu_2O nanoparçacıklarının RGO (indirgenmiş grafen oksit) üzerine basit bir

solvotermal yöntem ile yüklenmesi raporlanmıştır. Çalışmada $\text{Cu}_2\text{O}/\text{RGO}$ nanokompozitinin fotokatalitik aktivitesi ve adsorpsiyonu Rhodamine B (RhB) boyası kullanılarak araştırılmıştır. Deneylerinde RGO ve $\text{Cu}_2\text{O}/\text{RGO}$ sentezinden sonra 50 mL RhB (sulu) çözeltisini (1×10^{-5} mol/L) 20 g katalizör çözeltisiyle süspanse edilmiş, süspansiyonu adsorpsiyon-desorpsiyon dengesi kurmak amacıyla 60 dakika boyunca karanlıkta bekletilmiştir. Daha sonra görünür ışık altında aydınlatıldıklarını bildirmişlerdir. Numuneler belirli aralıklarla reaksiyon ortamından çekilerek santrifüj edildikten sonra 553 nm karakteristik dalga boyunda RhB'nin UV-Vis spektrumlarının absorpsiyonundaki değişiklikler kaydedilmiştir. SEM, Raman, FT-IR, XRD ve XPS analizleri yapıldıktan sonra RGO levhaların oluklu ve dalgalı bir yapı gösterdiği, Cu_2O nanoparçacıklarının ortalama çaplarının 40 nm olarak hesaplandığını ve etkili bir istiflenme sağlaması için Cu_2O RGO'nun her iki yüzeyine de kaplandığını bildirilmiştir. Zheng ve diğer. (2016) tarafından yapılan bu çalışmada RhB'nin konsantrasyonundaki değişimler RGO, saf Cu_2O nanoparçacıkları, $\text{Cu}_2\text{O}/\text{RGO}$ kompoziti ve ticari olarak satılan TiO_2 nanoparçacıkları ile incelenmiştir. RGO'nun RhB'nin bozunması üzerinde herhangi bir fotokatalitik aktivitesinin olmadığını, saf Cu_2O nanoparçacıklarının TiO_2 nanoparçacıklarına göre daha iyi bir fotokatalitik aktivite gösterdiğini ve $\text{Cu}_2\text{O}/\text{RGO}$ 'nun en iyi fotoaktivite gösterdiğini bildirilmiştir. Saf Cu_2O nanoparçacıkları ile $\text{Cu}_2\text{O}/\text{RGO}$ nanokompoiziti karşılaştırıldığında $\text{Cu}_2\text{O}/\text{RGO}$ nanokompoizitin yüksek yüzeyli daha aktif adsorpsiyon bölgeleri sunduğu için fotokatalitik performansının daha iyi olduğu gözlenmiştir. $\text{Cu}_2\text{O}/\text{RGO}$ nanokompoizitin fotokatalitik aktivite çalışmaları yapılmış ve 7 döngü sonrası foto katalitik kararlılığın %80'den fazla olduğunu belirlemişlerdir.

Miao ve diğer. (2016) yaptıkları bir çalışmada RGO/PANI/ Cu_2O kompozit hidrojinin fotokatalitik aktivitesini Congo Kırmızısı (CR) boyasının fotokatalitik bozunmasını incelemişlerdir. Deneylerinde karşılaştırma yapmak amacıyla RGO/PANI/ Cu_2O , PANI/ Cu_2O , RGO/ Cu_2O ve Cu_2O ürünlerini hazırlanan CR çözeltisi (1×10^{-5} mol/L) içerisinde süspanse etmişler, 30 dakika boyunca karanlıkta bekletmişler ve Xe lambasının ışmasına maruz bırakmışlardır. Yapılan bu çalışmada santrifüjlenen çözeltilerin 492 nm'de spektrofotometrede CR'nin fotokatalitik

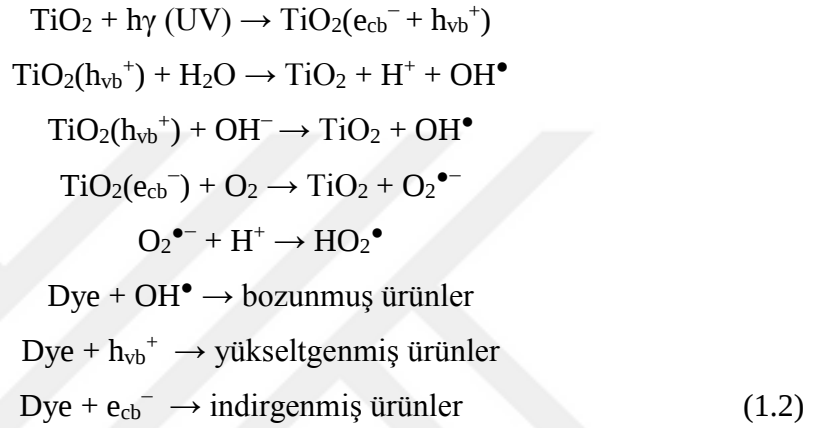
bozunma işlemleri incelenmiştir. Hazırlanan RGO/PANI/Cu₂O, PANI/Cu₂O, RGO/Cu₂O ve Cu₂O malzemelerinin yapılarını aydınlatmak amacıyla FT-IR, XRD, SEM, TEM, ve Raman analizlerini yapmışlardır. Yaptıkları denemeler sonucunda CR'nin 20 dakika içerisinde %91'lik bozunmasının RGO/PANI/Cu₂O kompozit hidrojel ile gerçekleştiğini belirtmişler ve 5'er döngü sonunda fotokatalizör malzemelerinin geri dönüşüm oranlarını RGO/PANI/Cu₂O (%81) > PANI/Cu₂O (%62) > RGO/Cu₂O (%55) > Cu₂O (%38) şeklinde sıralamışlardır. RGO/PANI/Cu₂O kompozit hidrojelinin artırılmış adsorpsiyon kapasitesini esas olarak π - π etkileşimine, elektrostatik etkileşimlere ve CR ile PANI veya RGO arasındaki hidrojen bağına atfetmişlerdir.

1.3.3 TiO₂

TiO₂ (titania), kimyasal yapısı, biyouyumluluğu, fiziksel, optik ve elektriksel özellikleri nedeniyle çok iyi bilinen malzemelerden biridir. Titanyum dioksit (TiO₂) birçok yarı iletken malzeme arasında, fotokatalitik işlemlerde en yaygın kullanılan katalizördür. TiO₂, görünür ışıkla aktive edilememesinin dezavantajına sahip olsa da, ultraviyole (UV) ışığında kimyasal ve biyolojik olarak inert, fotokatalitik olarak kararlı, üretimi ve kullanımı nispeten kolay, ucuz ve çevreye veya insanlara karşı risksiz reaksiyonları katalize eder (Carp, Huisman ve Reller, 2004).

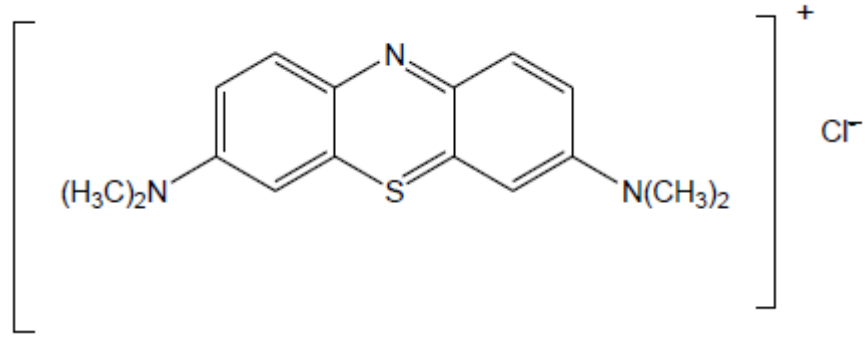
Birçok kaynakta bahsedildiği üzere, “rutile”, “anatase” ve “brookite” bilinen üç ana tip TiO₂ bulunmaktadır. Rutil, 35 nm'nin üzerindeki parçacıkların en stabil fazıyken anataz, 11 nm'nin altındaki nanopartiküller için en kararlı faz olarak bilinmektedir. Bütün bu fazlar fotokatalitik reaksiyonlar için farklı aktiviteler göstermektedir. Literatür çalışmalarının birçoğunun rutil ya da anataz ile yürütüldüğü bilinmektedir (Fujishima, Zhang, ve Tryk, 2008). Fotokataliz uygulamalarında sulu TiO₂ süspansiyonunun iletkenlik bandındaki elektronlarının (e⁻) ve değerlik bandındaki boşlukların (h⁺), bant boşluk enerjisinden daha büyük ışık enerjisi ile (~3.2 eV) oluştuğu da iyi bilinmektedir. Boya bozunma çalışmalarında foto-üretilmiş elektronlar boyayı azaltabilir veya Ti (III) yüzeyine absorplanmış veya suda çözünen O₂ gibi elektron alıcıları ile reaksiyona girerek, süperoksit radikal anyon olan O₂⁻ 'ye

indirgeyebilir. Foto-üretmiş hale getirilmiş boşluklar organik molekülleri R^+ oluşturmak üzere oksitleyebilirler ya da OH^- veya H_2O ile tepkimeye sokarak $OH^\bullet$ radikallerine dönüştürürler. Yüksek derecedeki diğer yükseltgen türler (peroksit radikalleri) ile birlikte, boyalar gibi organik substratların heterojen TiO_2 fotobozunmasından sorumlu oldukları bildirilmiştir. Buna göre, boyaların bozunmasına neden olan yarı iletken yüzeydeki ilgili reaksiyonlar 1.2’de gösterilmektedir (Konstantinou ve Albanis, 2004).



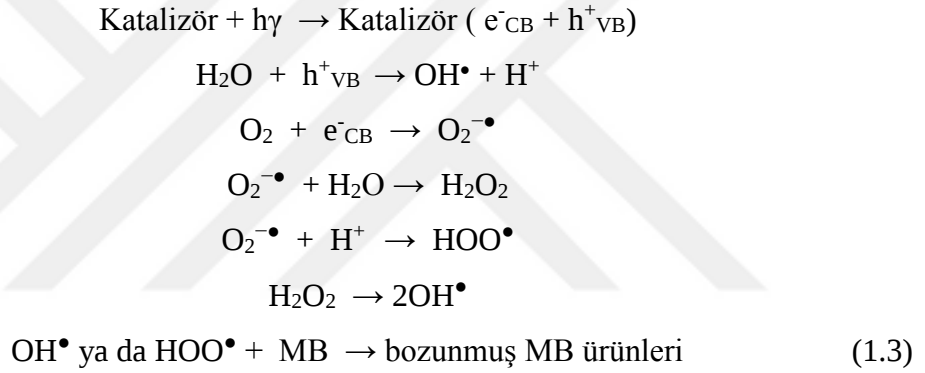
1.4 Metilen Mavisi Boyası

Metilen mavisi, kristal yapıda koyu mavi bir toz halinde, kokusuz, heterosiklik aromatik bir kimyasal bileşiktir. Molekül formülü $C_{16}H_{18}N_3SCl$ olan metilen mavisinin molar kütlesi $319,85 \text{ g.mol}^{-1}$ ve erime sıcaklığı 100°C ’dur. Suda çözünmesi, metilen mavisi katyonuna ve klorür iyonuna ayrılarak gerçekleşir. Bu nedenle katyonik bir boyar maddedir. Kimya, biyoloji ve tıp alanlarında kullanımı yaygın olan metilen mavisinin uzun süre maruz kalmaya bağlı olarak bazı zararlı etkileri ortaya çıkmaktadır. Uzun süreli maruz kalınması sonucunda, kalp çarpıntısı, kusma, şok, Heinz cisimciği hemolitik anemisine (Hemoglobinin oksidatif zedelenmesi sonucu oluşan hemoglobin tortusu), siyanoza (deri ve mukozaların morarması), sarılığa, kodriplejiye (kol ve bacakların toptan felci) ve doku nekrosisine (doku ölümleri) neden olabilmektedir (Kırağ, 2015).



Şekil 1.29 Metilen mavisi'nin molekül yapısı

Metilen mavisinin fotokatalizör varlığında renksizleşmesine ait reaksiyon mekanizması 1.3'te verilmektedir.



Bu tezin amacı tekstil atık sularında bulunan boyar maddelerin fotokatalitik tepkime sonucunda parçalanarak renklerinin giderilmesine yönelik polimer taşıyıcılı fotokatalizörler geliştirmektir.

Bu amaçla elektro-eğirme tekniği kullanılarak nanofiber taşıyıcılı Fe_2O_3 ve Cu_2O görünür bölgede aktif olan fotokatalizörler hazırlanarak görünür bölgede metilen mavisinin renginin giderilmesi incelenerek tepkime kinetiği çalışılacaktır. Sonuçta, geliştirilen fotokatalizörlerin görünür bölgede metilen mavisinin renksizleşmesinde uzun süreli kullanılabilecek katalizörler olması beklenmektedir.

BÖLÜM İKİ

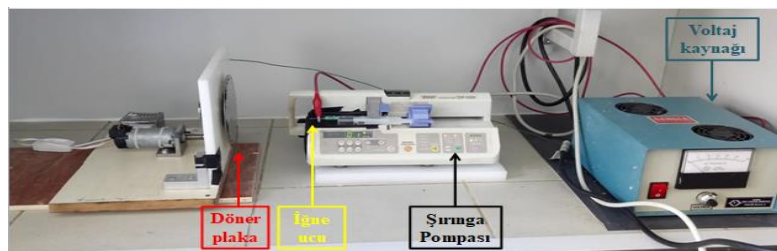
MATERYAL VE METOT

2.1 Kimyasallar

Polimetilmetakrilat, Polivinilidenflorür-ko-hekzafloropropilen, Naylon 6, Naylon 6/6, Tetrahidrofuran ($\geq 99,9$) ve N,N-Dimetilformamid (99,8) Sigma firmasından temin edilmiştir. Metilen Mavisi Merck firmasından, Acetone (100) VWR International firmasından, Formik Asit (85) CARLO ERBA firmasından, Fe₂O₃ ve Cu₂O hedef malzemeleri Goodwill Metal Tech Co. LTD firmasından temin edilmiştir. Malzemeler herhangi bir saflaştırma işlemine tabi olmadan alındıkları şekilleriyle kullanılmışlardır.

2.2 Elektro-eğirme Tekniği ile Polimerlerden Nanofiber Üretimi

Polimerlerden elektro-eğirme tekniği ile nanofiber üretimini için kullanılan ve şırınga pompası, voltaj kaynağı, iğne ucu ve döner toplayıcı plakadan oluşan düzenek Şekil 2.1’de verilmiştir. Elektro-eğirme işleminde kontrollü çözelti akışını sağlamak amacıyla TOP-5300 şırınga pompası kullanılmıştır. Çalışmada polimetilmetakrilat (PMMA), poliviniliden florür-ko-hekzafloropropilen (PVDF-HFP), poliamid 6 (PA6) ve poliamid 66 (PA66) polimerlerinden elektro-eğirme tekniği ile 500 nm’nin altında fiber çapına sahip ve çap dağılımının fazla olmadığı yapıları elde etmek için optimum üretim parametreleri araştırılmıştır. Numuneler adlandırılırken “Polimerin adı, kullanılan çözücülerin baş harfleri ve sıra numarası” şeklinde bir düzen kullanılmıştır. Örneğin PMMATD5 için PMMA;polimer adı, T;THF, D;DMF ve 5 sıra numarasını ifade etmektedir.



Şekil 2.1 Elektro-eğirme düzeneğinin fotoğrafı (Kişisel arşiv, 2018)

2.2.1 PMMA (polimetilmetakrilat) için Elektro-eğirme Parametrelerinin Optimizasyonu

%20'lik stok PMMA çözeltisi, 20 g PMMA polimeri ile 100 mL 1:1 karışım oranında hazırlanan THF(tetrahidrofuran):DMF(N,N-dimetilformamid) çözücüsü kullanılarak oda sıcaklığında yaklaşık 6 saat manyetik karıştırıcı ile karıştırılarak hazırlanmıştır. PMMA'nın elektro-eğirmesinde uygun konsantrasyon değerinin belirlenebilmesi için hazırlanan stok çözeltisinden %4, %5 ve %6'lık olacak şekilde seyreltmeler yapılmıştır. Optimizasyon için çalışılan parametreler Tablo 2.1'de verilmektedir.

Tablo 2.1 PMMA polimerinin elektro-eğirme yöntemi ile nanofiber üretimi için çalışılan optimizasyon parametreleri

KODU	DERİŞİM (%)	VOLTAJ (kV)	MESAFE (cm)	AKIŞ HIZI (mL/saat)
PMMATD1	4	15	9	0,3
PMMATD2	4	25	9	0,3
PMMATD3	4	15	9	0,5
PMMATD4	4	25	9	0,5
PMMATD5	4	15	10	0,3
PMMATD6	4	25	10	0,3
PMMATD7	4	15	10	0,5
PMMATD8	4	25	10	0,5
PMMATD9	5	15	9	0,3
PMMATD10	5	25	9	0,3
PMMATD11	5	15	9	0,5
PMMATD12	5	25	9	0,5
PMMATD13	5	15	10	0,3
PMMATD14	5	25	10	0,3
PMMATD15	5	15	10	0,5
PMMATD16	5	25	10	0,5
PMMATD17	6	15	9	0,3
PMMATD18	6	25	9	0,3
PMMATD19	6	15	9	0,5
PMMATD20	6	25	9	0,5
PMMATD21	6	15	10	0,3
PMMATD22	6	25	10	0,3
PMMATD23	6	15	10	0,5
PMMATD24	6	25	10	0,5

2.2.2 PVDF-HFP (Poliviniliden florür-ko-hekzafloropropilen) için Elektro-eğirme Parametrelerinin Optimizasyonu

%20'lik stok PVDF-HFP (Poliviniliden florür-ko-hekza floropropilen) çözeltisi, 20 g PVDF-HFP polimeri ile 100 mL 6:4 karışım oranında hazırlanan ACE(Aseton):DMF(N,N-dimetilformamid) çözücüsü kullanılarak oda sıcaklığında yaklaşık 6 saat manyetik karıştırıcı ile karıştırılarak hazırlanmıştır. PVDF-HFP'nin elektro-eğirmesi için uygun konsantrasyon değerinin belirlenebilmesi için hazırlanan stok çözeltisinden %4, %5 ve %6'lık olacak şekilde seyreltmeler yapılmıştır. Optimizasyon için çalışılan parametreler Tablo 2.2'de verilmektedir.

Tablo 2.2 PVDF-HFP polimerinin elektro-eğirme yöntemi ile nanofiber üretimi için çalışılan optimizasyon parametreleri

KODU	DERİŞİM (%)	VOLTAJ (kV)	MESAFE (cm)	AKIŞ HIZI (mL/saat)
PVDFHFPAD1	4	15	10	0,3
PVDFHFPAD2	4	25	10	0,3
PVDFHFPAD3	4	15	10	0,5
PVDFHFPAD4	4	25	10	0,5
PVDFHFPAD5	5	15	10	0,3
PVDFHFPAD6	5	25	10	0,5
PVDFHFPAD7	5	15	10	0,3
PVDFHFPAD8	5	25	10	0,5
PVDFHFPAD9	6	15	10	0,3
PVDFHFPAD10	6	25	10	0,5
PVDFHFPAD11	6	15	10	0,3
PVDFHFPAD12	6	25	10	0,5

2.2.3 PA66 (Poliamid66) için Elektro-eğirme Parametrelerinin Optimizasyonu

%20'lik stok PA66 (Poliamid-66) çözeltisi, 20 g PA66 polimeri ile 100 mL formik asit (%85'lik) kullanılarak oda sıcaklığında yaklaşık 6 saat manyetik karıştırıcı ile karıştırılarak hazırlanmıştır. PA66'nın elektro-eğirmesi için uygun konsantrasyon değerinin belirlenebilmesi için hazırlanan stok çözeltisinden %7,5,

%10 ve 12,5'lik olacak şekilde seyreltmeler yapılmıştır. Optimizasyon için çalışılan parametreler Tablo 2.3'de verilmektedir.

Tablo 2.3 PA66 polimerinin elektro-eğirme yöntemi ile nanofiber üretimi için çalışılan optimizasyon parametreleri

KODU	DERİŞİM (%)	VOLTAJ (kV)	MESAFE (cm)	AKIŞ HIZI (mL/saat)
PA66F1	7,5	18	9	0,1
PA66F2	7,5	22	9	0,1
PA66F3	7,5	18	11	0,1
PA66F4	7,5	22	11	0,1
PA66F5	10	18	9	0,1
PA66F6	10	22	9	0,1
PA66F7	10	18	11	0,1
PA66F8	10	22	11	0,1
PA66F9	12,5	18	9	0,1
PA66F10	12,5	22	11	0,1
PA66F11	12,5	18	9	0,1
PA66F12	12,5	22	11	0,1

2.2.4 PA6 (Poliamid6) için Elektro-eğirme Parametrelerinin Optimizasyonu

%20'lik stok PA6 (Poliamid-6) çözeltisi, 20 g PA6 polimeri ile 100 mL formik asit (%85'lik) kullanılarak oda sıcaklığında yaklaşık 6 saat manyetik karıştırıcı ile karıştırılarak hazırlanmıştır. PA6'nın elektro-eğirmesi için uygun konsantrasyon değerinin belirlenebilmesi için hazırlanan stok çözeltisinden %7,5, %10 ve 12,5'lik olacak şekilde seyreltmeler yapılmıştır. Optimizasyon için çalışılan parametreler Tablo 2.4'de verilmektedir.

Tablo 2.4 PA6 polimerinin elektro-eğirme yöntemi ile nanofiber üretimi için çalışılan optimizasyon parametreleri

KODU	DERİŞİM (%)	VOLTAJ (kV)	MESAFE (cm)	AKIŞ HIZI (mL/saat)
PA6F1	7,5	17	10	0,1
PA6F2	7,5	25	10	0,1
PA6F3	7,5	17	10	0,2
PA6F4	7,5	25	10	0,2
PA6F5	10	17	10	0,1
PA6F6	10	25	10	0,1
PA6F7	10	17	10	0,2
PA6F8	10	25	10	0,2
PA6F19	12,5	17	10	0,1
PA6F10	12,5	25	10	0,1
PA6F11	12,5	17	10	0,2
PA6F12	12,5	25	10	0,2

2.3 Manyetik Saçtırma Yöntemiyle Katalizörlerin Hazırlanması

Dokuz Eylül Üniversitesi, Elektronik Malzemeler Üretim ve Uygulama Merkezi'nde (EMUM) bulunan ve bu çalışma kapsamında kullanılan saçtırma sistemi ve bileşenleri Şekil 2.2'de gösterilmiştir. Manyetik saçtırma yöntemi ile kaplama işlemleri NANOWAK firmasının NVTH-350 model PVD sistemi üzerine kurulmuş olan saçtırma sistemi ile yapılmıştır.



Şekil 2.2 Saçtırma sistemi (a) ve sistemin üzerindeki vakum odasının iç görüntüsünün fotoğrafı (b) (Kişisel arşiv, 2018)

Çalışmanın bu aşamasında hedef kaplama malzemesi olarak seçilen Fe₂O₃ ve Cu₂O, elektro-eğirme yöntemi ile üretilmiş olan PMMA ve PVDF nanofiber altlıklar üzerine farklı kalınlıklarda biriktirilerek yüzey alanı genişletilmiş fotokatalizör malzemeler üretilmiştir. Her iki polimer türü için 100 nm, 200 nm ve 300 nm kalınlıklarda Fe₂O₃ ve Cu₂O ince filmlerinin üretimi yapılmıştır. Fe₂O₃ ve Cu₂O ince filmlerinin üretim parametreleri Tablo 2.5’te verilmektedir.

Tablo 2.5 Fe₂O₃ ve Cu₂O ince filmlerin üretim parametreleri

Malzeme	Altlık	Güç (W)	Vakum Seviyesi (mTorr)	Kaplama Kalınlığı (nm)	Kaplama Hızı (Å/s)
Fe ₂ O ₃	PMMA Nanofiber	70	10	100	0,2
	PVDF-HFP Nanofiber			200	
				300	
Cu ₂ O	PMMA Nanofiber	60	10	100	0,7
	PVDF-HFP Nanofiber			200	
				300	

2.4 Metilen Mavisinin Renksizleştirme Çalışmaları

Hazırlanan fotokatalizörlerin aktivitesi, 400-W tungsten lambası altında metilen mavisinin renksizleştirilmesi ile değerlendirilmiştir. Her bir çalışma için metilen mavisi konsantrasyonu 1x10⁻⁵ M olarak seçilmiştir ve çözelti hacmi 100 mL’dir. Manyetik saçtırma yöntemiyle hazırlananmış olan fotokatalizörler boya çözeltisine daldırılmıştır. Çözelti 10 dakika boyunca adsorpsiyon etkisini belirlemek amacıyla karanlıkta bekletilmiştir. Renksizleştirme reaksiyonu devam eden boya çözeltisinden, reaksiyonun başlama süresinden itibaren belirli aralıklarla örnek alındıktan sonra UV-Vis spektrofotometresi ile 664 nm dalga boyunda ölçülmüştür. Boya çözeltilerinin absorbans yoğunlukları PG Instruments LTD firmasının T80+ model UV/VIS Spectrometer cihazı ile ölçülmüştür. Metilen mavisinin renksizleştirme verimi (D_e) hesaplanırken aşağıda yer alan denklemden yararlanılmıştır.

$$MB'nin renksizleştirme verimi (\%) (D_e) = \frac{C_i - C_t}{C_i} \times 100 \quad (2.1)$$

Burada C_i başlangıç konsantrasyonu, C_t ise herhangi bir zamandaki (dakika) MB konsantrasyonudur (Polat ve Yurdakoc, 2018).

2.5 Fotokatalizörlerin Kinetik Çalışmaları

Heterojen fotokatalizin kinetik ifadeleri genellikle Langmuir-Hinshelwood (L-H) modelinin basite indirgenmiş formundan elde edilmektedir (Polat ve Yurdakoc, 2018). L-H kinetik modelinin formülü 2.2’de verilmiştir. L-H eşitliğinde, r ; gözlenen reaksiyon hızı, k ; esas reaktivite katsayısı, K ; denge adsorbsiyon katsayısı ve C ; herhangi bir t anındaki girdi derişimini ifade etmektedir.

$$r = \frac{dC}{dt} = \frac{kKC}{1+KC} \quad (2.2)$$

Metilen mavisi konsantrasyonu yeterince düşük tutulduğunda ve boyanın katalizör yüzeyine adsorpsiyonu çok fazla değil ise tepkime 1. derece tepkime kinetiğine uygun davranması beklenir. Adsorpsiyon çok kuvvetli olduğunda ise fotokatalitik tepkime sıfıncı derece tepkime kinetiğine uymalıdır. Çok seyreltik boya çözeltileri için, L-H eşitliği 1. derece kinetik denkleminde sadeleştirilebilir. 2.2’de verilen denkleminde adsorpsiyonun zayıf olduğu ve düşük boya konsantrasyonu için $1+KC$ ’nin 1’e eşit olduğu kabul edilir. Bu durumda, 2.3’te verilen basitleştirilmiş denklem elde edilmektedir.

$$r = -\frac{dC}{dt} = kC \quad (2.3)$$

2.3’te verilen denklemin C ve C_0 sınır değerleri arasında integrali alındığında 1. derece kinetiğin doğrusal denklemi elde edilir (2.5).

$$\ln\left(\frac{C_0}{C}\right) = kt \quad (2.4)$$

$$\ln(C) = \ln(C_0) - kt \quad (2.5)$$

2.5'te verilen eşitlikte, C ; herhangi bir t anındaki konsantrasyonu ifade etmektedir. İlgili grafik t 'ye karşı $\ln C$ olacak şekilde çizilmektedir. Elde edilen doğrunun eğimi tepkimenin k değerini vermektedir. Renksizleştirme reaksiyonunun yarılanma süresi ise denklem 2.6'da verilmektedir.

$$t_{0,5} = \frac{0,693}{k} \quad (2.6)$$

Sıfırıncı derece tepkime kinetiğine ait denklemde;

$$r = -\frac{dC}{dt} = kC^0 \quad (2.7)$$

2.7'de verilen denklemin C ve C_0 sınır değerleri arasında integrali alındığında 0. derece kinetiğin doğrusal denklemi elde edilir (2.8).

$$C = C_0 - kt \quad (2.8)$$

İlgili grafik t 'ye karşı C olacak şekilde çizilmelidir. Elde edilen doğrunun eğimi tepkimenin k değerini vermektedir ve renksizleştirme reaksiyonunun yarılanma süresi denklem 2.9'da verilmektedir.

$$t_{0,5} = \frac{C_0}{2k} \quad (2.9)$$

2. derece tepkime kinetiğine ait denklemde;

$$r = -\frac{dC}{dt} = kC^2 \quad (2.10)$$

2.10’da verilen denklemin C ve C_0 sınır değerleri arasında integrali alındığında 2. derece kinetiğin doğrusal denklemi elde edilir (2.11).

$$\frac{1}{C} = \frac{1}{C_0} + kt \quad (2.11)$$

İlgili grafik t ’ye karşı $\frac{1}{C}$ olacak şekilde çizilmelidir. Elde edilen doğrunun eğimi tepkimenin k değerini vermektedir ve renksizleştirme reaksiyonunun yarılanma süresi denklem 2.12’de verilmektedir.

$$t_{0,5} = \frac{1}{C_0 k} \quad (2.12)$$

BÖLÜM ÜÇ

BULGULAR VE SONUÇLAR

3.1 Elektro-eğirme Tekniği ile Üretilen PMMA Nano Yapılar ve Karakterizasyonu

PMMA nanofiberlerin üretiminde optimum deney koşulları araştırılmıştır (Tablo 2.1). Yapılan denemeler sonucunda, THF:DMF (1:1) çözücüsü ile hazırlanmış olan PMMA çözeltisinin optimum deney koşulları Tablo 3.1’de verilmektedir.

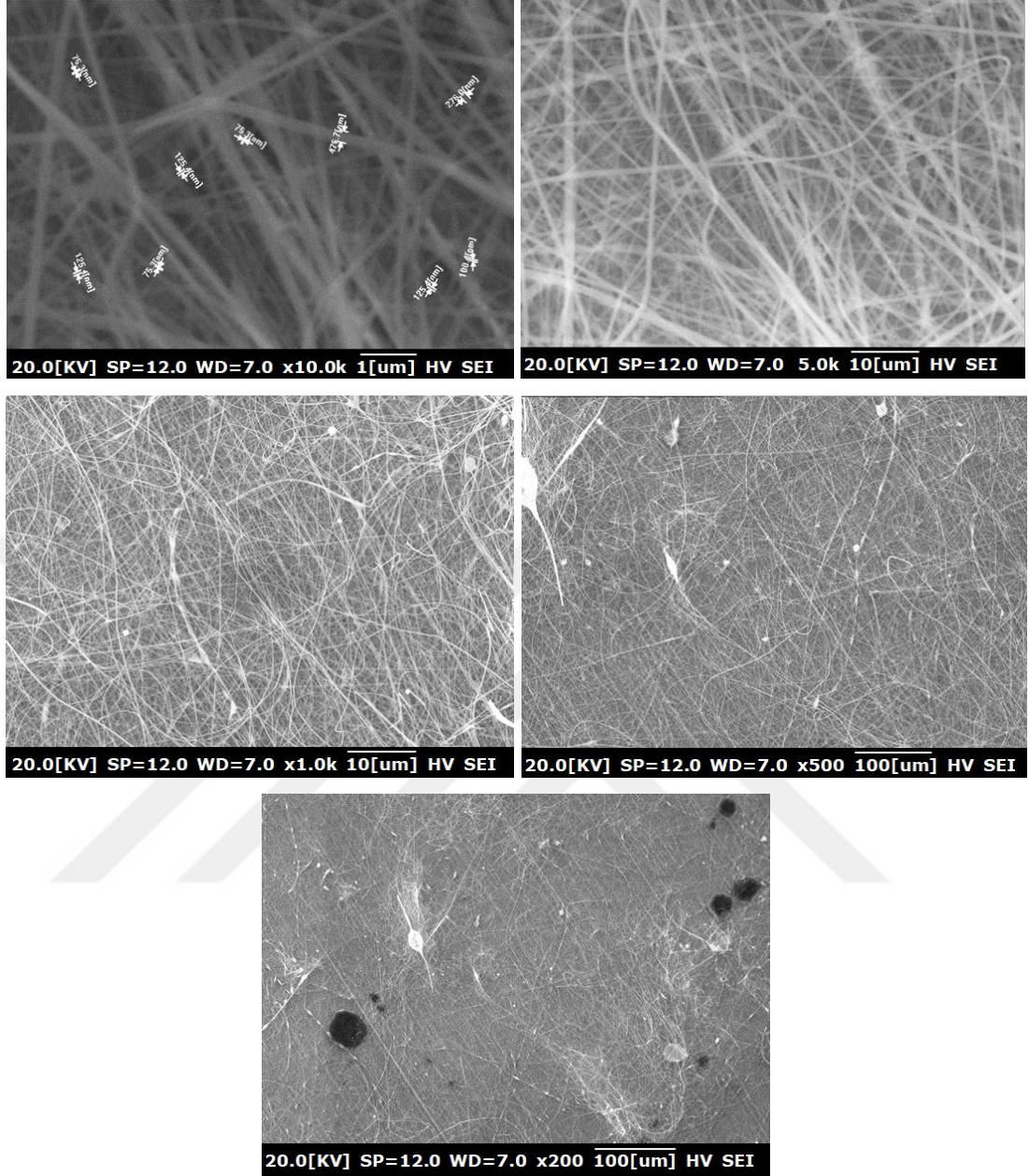
Tablo 3.1 PMMA nanofiber yapıların üretimi için optimum deney koşulları

KODU	DERİŞİM (%)	VOLTAJ (kV)	MESAFE (cm)	AKIŞ HIZI (mL/saat)
PMMATD13	5	15	10	0,3

Polimer çözeltisi konsantrasyonunun %5’in altına düşmesi çözeltinin iğne ucundan damlamasına sebep olurken, konsantrasyonun %5’in üzerine çıktığı durumlarda ise çözelti iğne ucunda donarak şırınganın tıkanmasına sebep olmuştur. Tablo 3.1’de verilen parametreler kullanıldığında 300 nm’nin altında ortalama çapa ve sürekli yapıya sahip polimer fiberler üretilebilmiştir. Bu fiberlerin fotoğrafları Şekil 3.1’de ve nanoyapıların SEM görüntüleri Şekil 3.2’de verilmiştir.



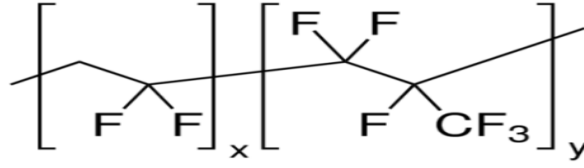
Şekil 3.1 Toplayıcı plaka yüzeyinde biriken PMMATD13 kodlu PMMA nanofiber yapının fotoğrafı (Kişisel arşiv, 2018)



Şekil 3.2 PMMATD13 kodlu PMMA nanofiber yapının SEM görüntüleri

3.2 Elektro-eğirme Tekniği ile Üretilen PVDF-HFP Nano Yapılar ve Karakterizasyonu

PVDF-HFP (M_w :400000g/mol) (Şekil 3.3) nanofiberlerin üretimi için optimum deney koşulları araştırılmıştır (Tablo 2.1). Yapılan denemeler sonucunda, Aseton:DMF (6:4) çözücü karışımları ile hazırlanmış olan PVDF-HFP çözeltisinin elektro-eğirme işlemi için optimum deney koşulları Tablo 3.2’de verilmektedir.



Şekil 3.3 PVDF-HFP molekül yapısı

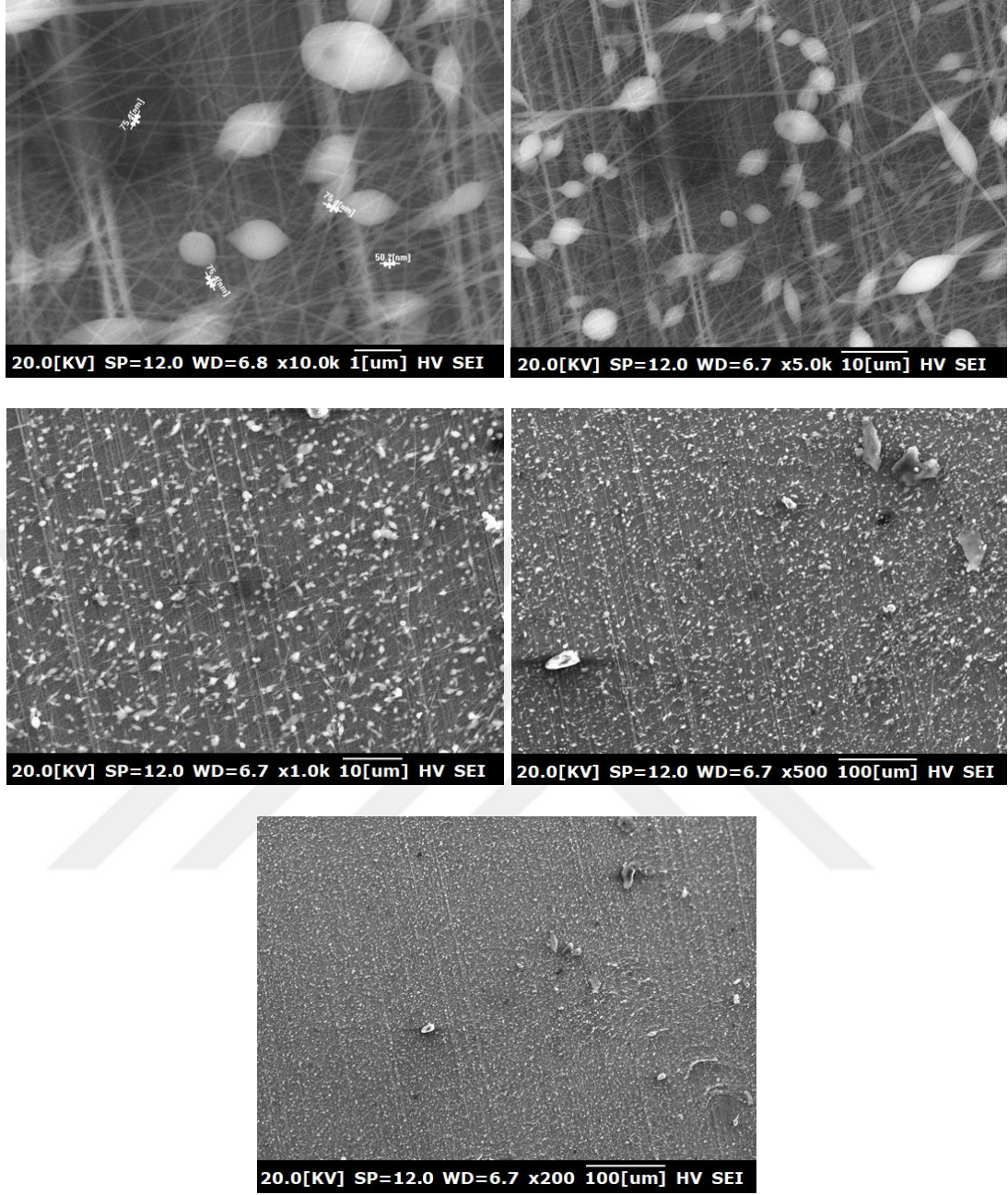
Tablo 3.2 PVDF-HFP nanofiber yapıların üretimi için optimum deney koşulları

KODU	DERİŞİM (%)	VOLTAJ (kV)	MESAFE (cm)	AKIŞ HIZI (mL/saat)
PVDFHFPAD7	5	15	10	0,3

Polimer çözeltisi konsantrasyonu %5'in altına düştüğünde çözeltinin iğne ucundan damladığı, %5'ten fazla olduğu durumlarda ise çözeltinin şırıngayı tıkadığı gözlemlenmiştir. Tablo 3.2'de verilen parametreler kullanıldığında 150 nm'nin altında ortalama çapa ve sürekli yapıya sahip polimer fiberler üretilebilmiştir. İncelenen SEM görüntülerinde PVDF-HFP polimeri ile elde edilen nanofiber yapıların yanı sıra boncuklu yapılarında olduğu görülmektedir. Bu fiberlerin fotoğrafları Şekil 3.4'te ve nano yapıların SEM görüntüleri Şekil 3.3 de verilmiştir.



Şekil 3.4 Toplayıcı plaka yüzeyinde biriken PVDFHFPAD7 kodlu PVDF-HFP nanofiber yapının fotoğrafı (Kişisel arşiv, 2018)

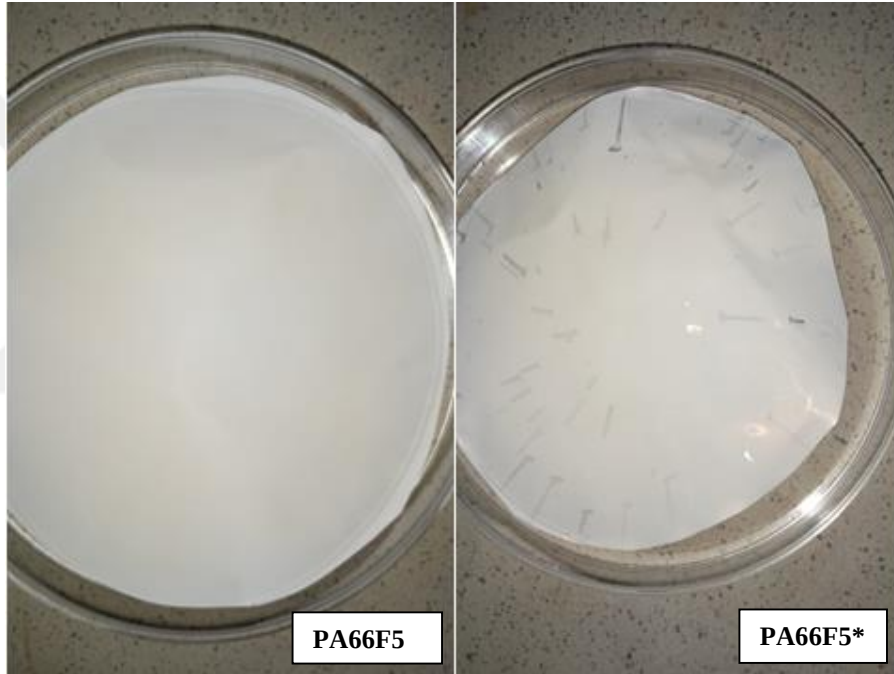


Şekil 3.5 PVDFHFPAD7 kodlu PVDF-HFP nanofiber yapının SEM görüntüleri

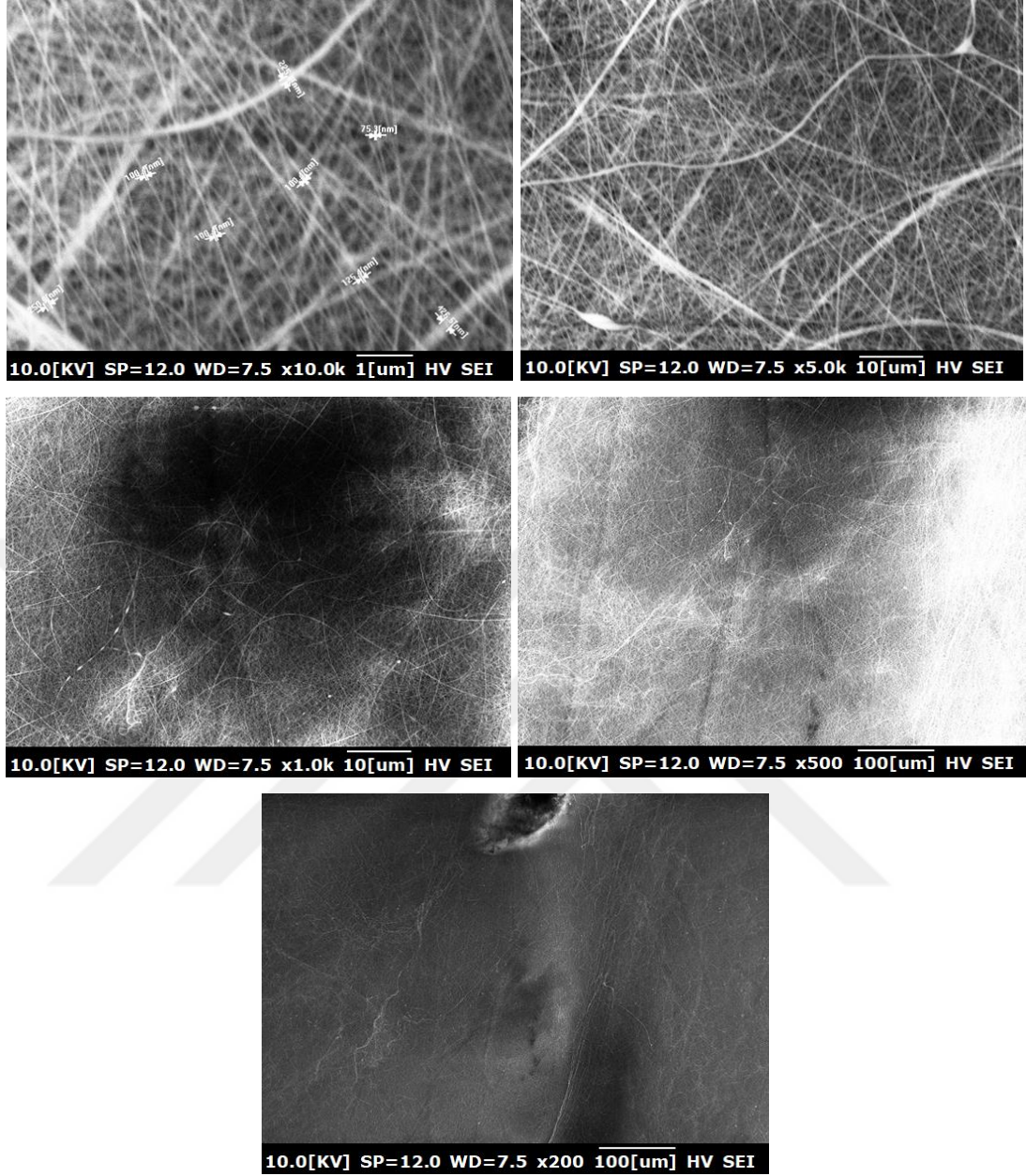
3.3 Elektro-eğirme Tekniği ile Üretilen PA66 Nano Yapılar ve Karakterizasyonu

PA66 nanofiberlerinin üretimi için optimum deney koşulları araştırılmıştır. Yapılan denemeler sonucunda formik asit (%85) içerisinde hazırlanmış olan PA66 polimer çözeltisinin elektro-eğirmesi için uygun parametreler belirlenerek SEM

görüntüleri incelenmiştir (Şekil 3.7). SEM görüntüleri incelen PA66F5 numunesinin üretimi için tekrarlanabilirlik çalışmaları yapılmıştır. Ancak PA66 polimerinden nanofiber üretimi için tekrarlanabilir sonuçlar elde edilememiştir. PA66F5 numunesi toplayıcı plaka üzerinde homojen kaplanmış bir yüzey sergilerken, farklı zaman dilimlerinde aynı parametreler kullanılarak üretilmiş olan PA66F5* numunesinde homojen kaplanmış bir yüzey gözlemlenememiştir (Şekil 3.6). Çalışmada kullanılan sistem ile nem ve sıcaklık kontrolü yapılamamaktadır. PA66 polimerinin elektro-eğirmesinde gerekli olan nem ve sıcaklık değerleri sağlanamadığı için elde edilen yapıların tekrarlanabilirliği sağlanamamıştır.



Şekil 3.6 Farklı zaman dilimlerinde üretilen PA66 nanofiber yapıların fotoğrafı (Kişisel arşiv, 2018)

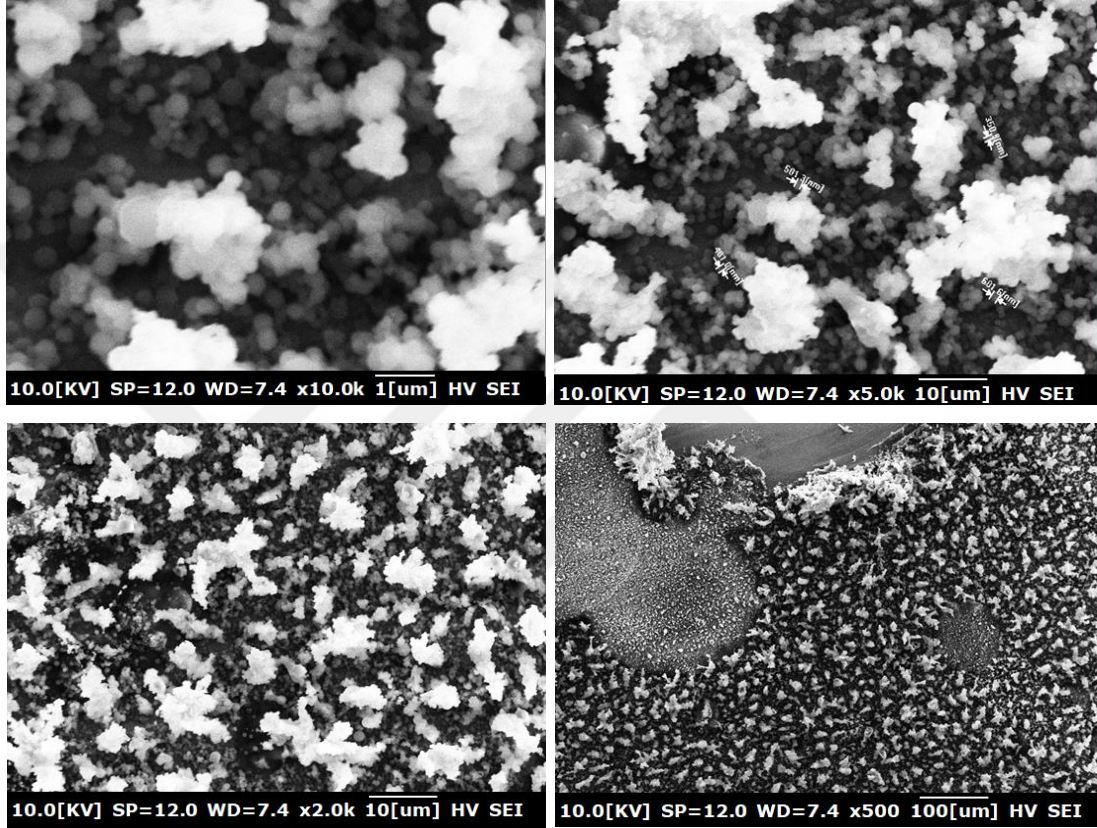


Şekil 3.7 PA66F5 kodlu PA66 nanofiber yapının SEM görüntüleri

3.4 Elektro-eğirme Tekniği ile Üretilen PA6 Nano Yapılar ve Karakterizasyonu

PA6 nanofiberlerin üretimi için optimum deney koşulları araştırılmıştır. Akış hızının 0,1 mL/saat'ten fazla ve voltajın 25 kV'tan düşük olduğu durumlarda PA6 polimer çözeltisi iğne ucundan damlayarak toplayıcı plaka üzerinde birikmeyi engellemiştir. Ayrıca konsantrasyonun %7,5'in üzerinde olduğu hiçbir durumda toplayıcı plaka üzerinde herhangi bir toplanma elde edilememiştir. Yalnızca konsantrasyonun %7,5, voltajın 25 kV, toplayıcı plaka ve iğne ucu arasındaki

mesafenin 10 cm ve akış hızının 0,1 mL/saat olduğu PA6F2 numunesi için alüminyum plaka üzerinde homojen olmayan bir toplanma gözlemlenmiştir. PA6F2 numunesinin SEM görüntüleri incelendiğinde herhangi bir fiber yapının elde edilemediği ortaya çıkmıştır (Şekil 3.8). Şekil 3.9’da PA6F2 numunesinin görüntüsü verilmektedir.



Şekil 3.8 PA6F2 kodlu PA6 yapının SEM görüntüleri



Şekil 3.9 Toplayıcı plaka yüzeyinde biriken PA6F2 kodlu PA6 yapının fotoğrafı (Kişisel arşiv, 2018)

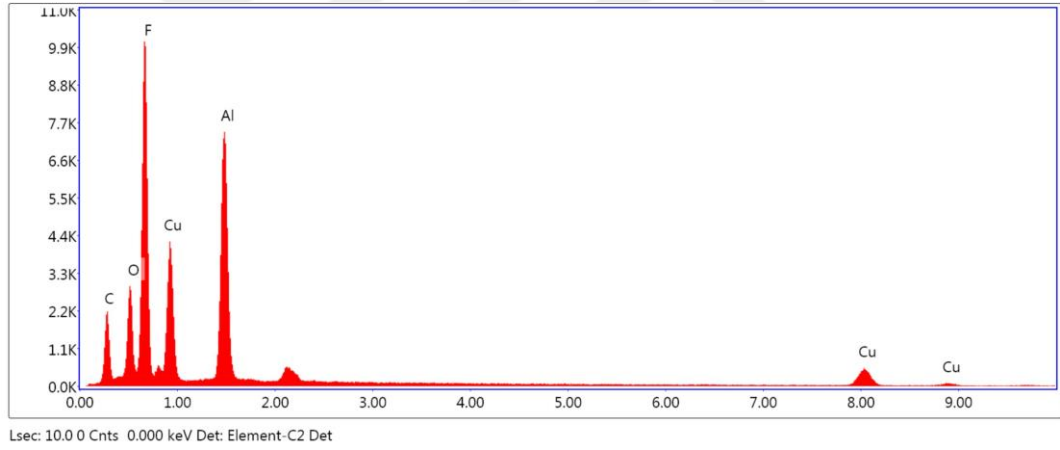
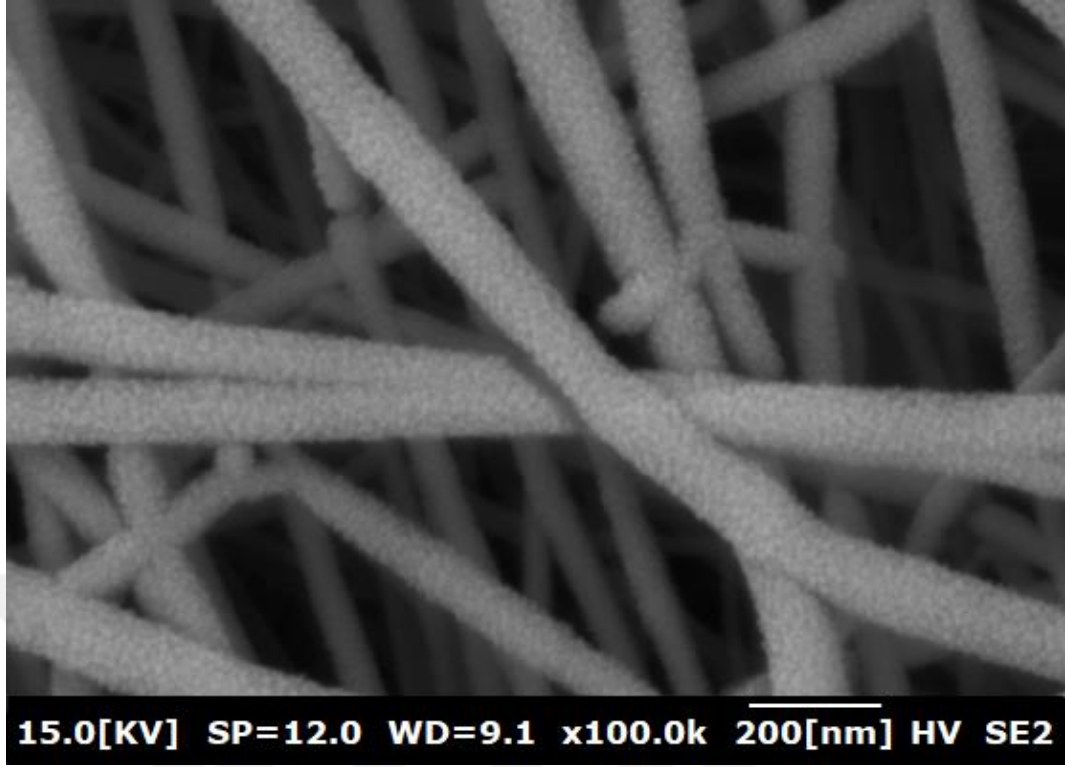
Karakterizasyon amaçlı olarak örneklerin SEM analizleri Katip Çelebi Üniversitesi Merkezi Araştırma Laboratuvarı ve Araştırma Merkezi'nde Carl Zeiss 300VP SEM cihazında hizmet alımı yoluyla yaptırılmıştır.

3.5 Manyetik Saçtırma Yöntemi ile Hazırlanan Fotokatalizör Malzemeler ve Karakterizasyonları

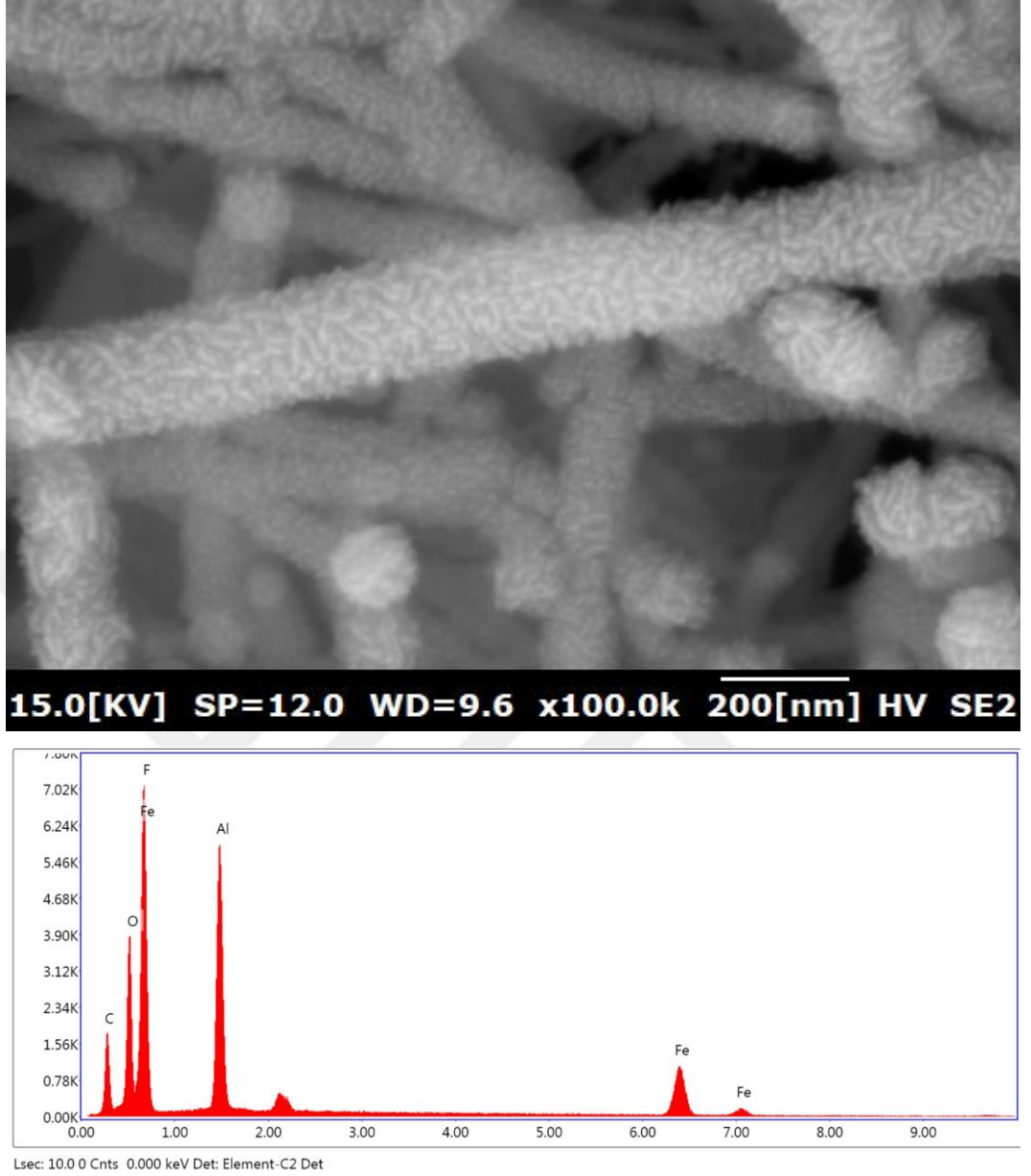
Çalışmanın bu kısmında polimer esaslı katalizör destek malzemesi hazırlamak için elektro-eğirme yöntemi kullanılarak fiberleri elde edilebilen PMMA ve PVDF-HFP nanofiber yapılar kullanılmıştır. Her iki polimer için 6'şar numune hazırlanmıştır. Hazırlanan fotokatalizör malzemeler Tablo 3.3'te verilmektedir. Hazırlanan fotokatalizörlerin karakterizasyonları Carl Zeiss 300 VP model SEM cihazı ile yapılmıştır. 300 nm Cu_2O ile kaplı numunenin SEM-EDX analizleri Şekil 3.10'da ve 300 nm Fe_2O_3 kaplı numunenin SEM-EDX analizleri Şekil 3.11'de verilmektedir. Manyetik saçtırma yöntemi ile Fe_2O_3 ve Cu_2O kaplanan numunelerin görseli Şekil 3.12'de verilmektedir.

Tablo 3.3 Manyetik saçtırma yöntemi ile hazırlanan fotokatalizör malzemeler

POLİMER NANOFİBER	HEDEF MALZEME	KAPLAMA KALINLIĞI (nm)	KODU
PMMA	Fe_2O_3	100	PMMAF100
		200	PMMAF200
		300	PMMAF300
	Cu_2O	100	PMMAC100
		200	PMMAC200
		300	PMMAC300
PVDF-HFP	Fe_2O_3	100	PVDFHFPP100
		200	PVDFHFPP200
		300	PVDFHFPP300
	Cu_2O	100	PVDFHFPC100
		200	PVDFHFPC200
		300	PVDFHFPC300

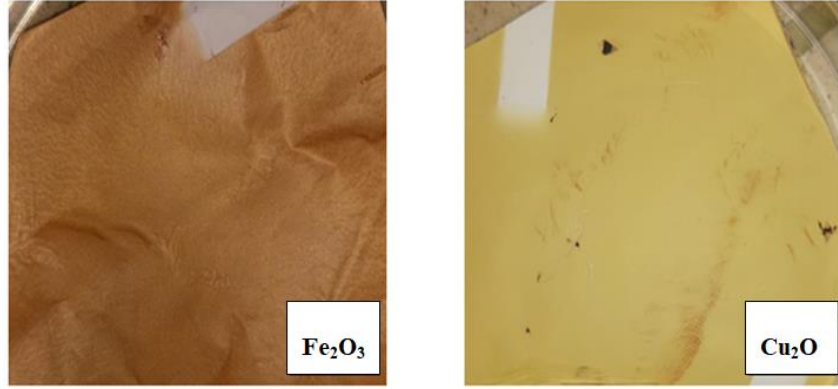


Şekil 3.10 Manyetik saçırma yöntemi ile 300 nm Cu_2O kaplı PVDF numunenin SEM-EDX görüntüleri



Şekil 3.11 Manyetik saçtırma yöntemi ile 300 nm Fe_2O_3 kaplı PVDF numunenin SEM-EDX görüntüleri

Şekil 3.10 ve 3.11’de manyetik saçtırma tekniği kullanılarak kaplanan nanofiber yüzeylerinin, iç tarafta kalan nanofiber yüzeyleri dahil olmak üzere Cu_2O ve Fe_2O_3 ile oldukça homojen bir şekilde kaplandığı görülmektedir. EDX spektrumları incelendiğinde, kalitatif olarak katalizör malzemelerinin yüzeye tutunduğu Fe, Cu ve O elementlerinin verdiği piklerden açık bir şekilde görülmektedir.



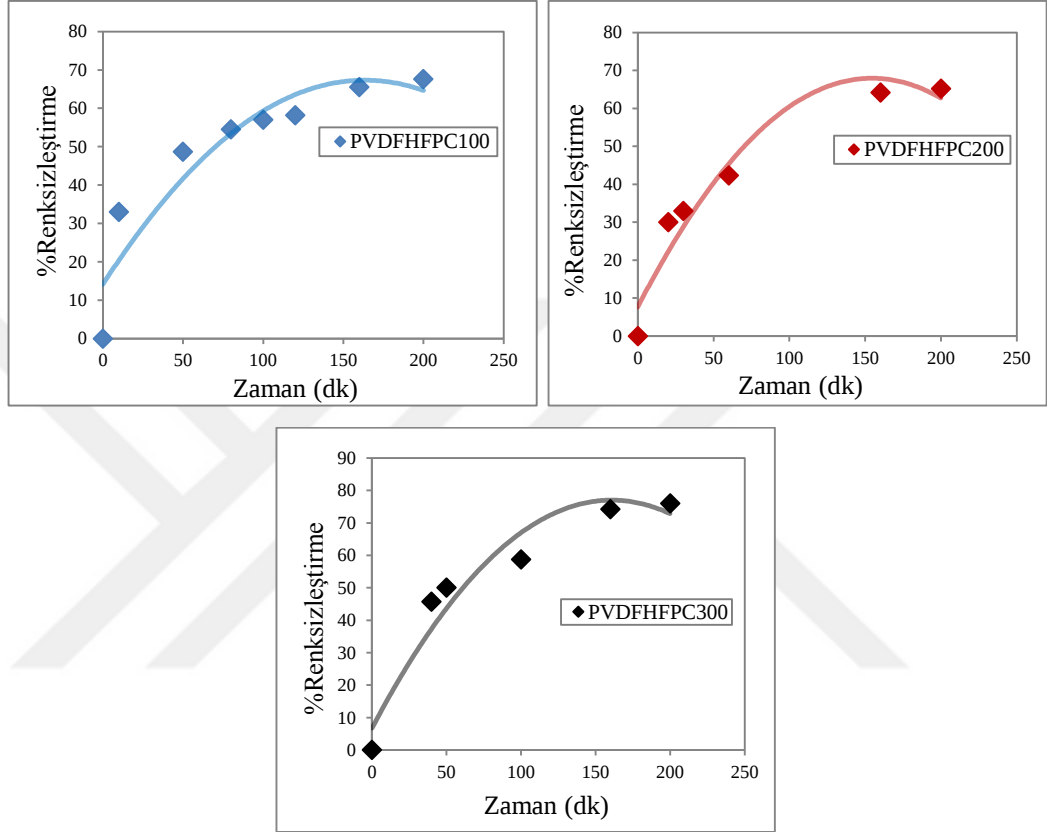
Şekil 3.12 Manyetik saçtırma yöntemi ile 300 nm Fe_2O_3 ve 300 nm Cu_2O kaplı PVDF numunelerin fotoğrafı (Kişisel arşiv, 2018)

3.6 Metilen Mavisinin Fotokatalitik Renksizleştirilmesi

Fotokataliz deneyleri görünür ışık altında yapılmıştır. Fotokataliz sırasında metilen mavis konsantrasyonundaki değişim boyanın maksimum absorpsiyon dalga boyu olan 664 nm’de UV-Vis spektrofotometre ile ölçülen absorbans şiddeti ile takip edilmiştir. Çalışmada PMMA üzerine ilgili katalizörlerin kaplaması yapıp boya çözeltisine daldırıldığında PMMA nanofiberlerinin boya çözeltisinin karıştırılması sırasında ortaya çıkan türbülans kuvveti ile parçalandığı görülmüştür. Bu sebeple boya renksizleştirilmesi çalışmalarına daha dayanıklı olan PVDF-HFP nanofiberleri ile devam edilmiştir. Bu polimerin nanofiberleri çözelti ortamındaki mekanik kuvvet ile herhangi bir parçalanma göstermemiş deney sonuna kadar başarılı bir şekilde kullanılabilmiştir. Ancak bu fiberlerin Fe_2O_3 ile kaplananlarında fotokatalitik aktivite gözlenmemiştir. Bu sonuç rekombinasyonun çok hızlı gerçekleştiği Fe_2O_3 katalizöründe, fotokatalitik aktivitesinin artırılması amacıyla yapılan nano boyuta indirgeme stratejisinin çalışmadığını göstermiştir. Bu katalizör için belki de hızlı araçların kullanıldığı başka sistemler gerekmektedir. Bu sebeple fotokatalitik çalışmalara PVDF-HFP nanofiber üzerine Cu_2O kaplaması ile üretilmiş olan fotokatalizörler ile devam edilmiştir ve kaplama kalınlığının metilen mavisinin renksizleştirilmesi üzerindeki etkisi incelenmiştir.

Çalışmada metilen mavisinin renksizleştirme verimi 2.1’de verilen denkleme göre hesaplanmıştır. Zamana karşı metilen mavisinin renksizleştirme verimleri grafiğe

geçirilmiştir. 10 dakika boyunca karanlıkta bekletilen numuneler için karanlık adsorpsiyonu gözlenmemiştir. Metilen mavisinin renksizleştirilmesine ait grafik Şekil 3.13'te verilmektedir. Fotokatalizörlerin metilen mavisini renksizleştirme verimi maksimum %76 olarak bulunmuştur.



Şekil 3.13 Manyetik saçırma ile 100 nm, 200 nm ve 300 nm Cu₂O kaplanmış PVDF-HFP nanofiberlerin metilen mavisini renksizleştirilmesi

3.7 Fotokatalizörlerin Kinetik Çalışmaları

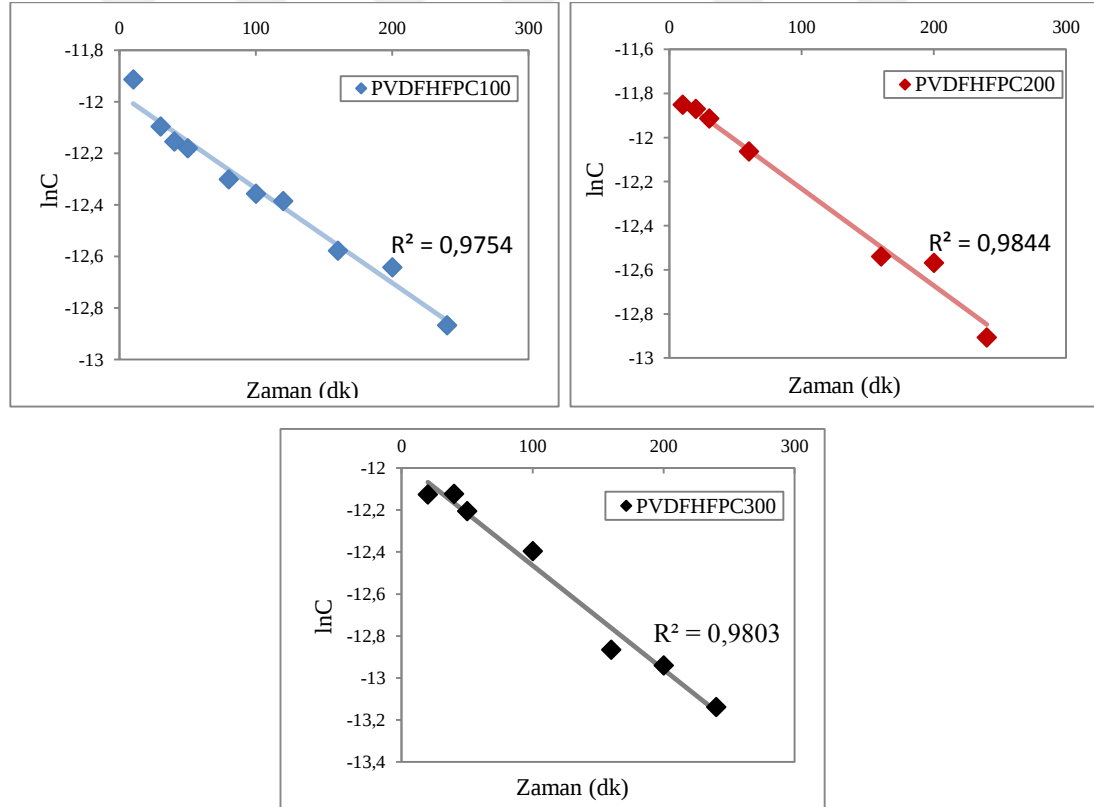
Metilen mavisi renksizleştirilmesinin kinetik parametreleri 100 nm, 200 nm ve 300 nm Cu₂O kaplaması ile hazırlanmış farklı katalizör miktarlarında 1×10^{-5} M metilen mavisi çözeltisi ile değerlendirilmiştir.

Çalışmada adsorpsiyon değerlerinin düşük bulunması ve 2.5'teki eşitlik kullanılarak çizilen grafikte doğrunun lineer olarak elde edilmesi metilen mavisinin renksizleştirilmesinin 1. dereceden kinetik modele uyumlu olduğunu göstermiştir ve

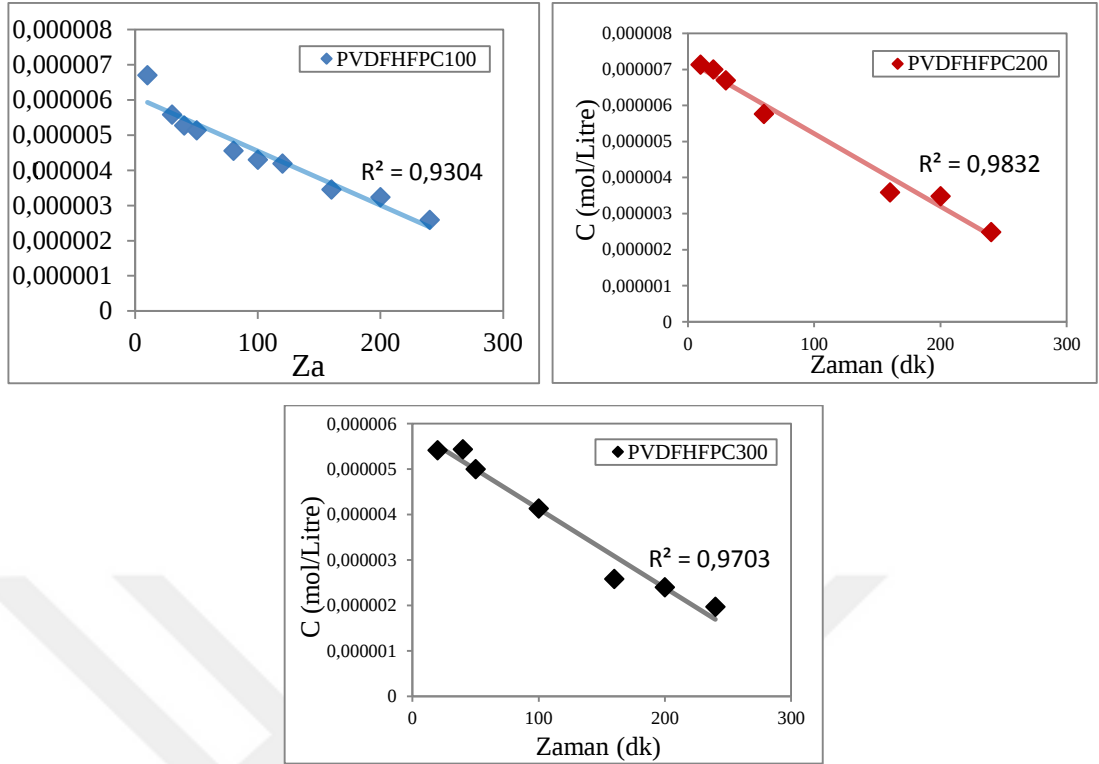
bu durum yerine koyma metodu kullanılarak k değerin bulunması ile desteklenmiştir. 1. dereceden renksizleştirme reaksiyonun hız sabiti, zamana karşı çizilen $\ln C$ grafiğinin eğiminden hesaplanmıştır (Şekil 3.14). Artan katalizör miktarı ile renksizleştirme reaksiyonunun hızlandığı belirlenmiştir. Sıfırıncı derece (Şekil 3.15) ve ikinci derece (Şekil 3.16) reaksiyon kinetikleri de aynı zamanda test edilerek zamana karşı çizilen derişim grafiğinin doğru vermediği ve dolayısıyla fotokatalitik reaksiyonun birinci derece üzerinden yürüdüğü görülmüştür. Kinetik mertebe sınamalarından elde edilen parametreler Tablo 3.4'te verilmektedir.

Tablo 3.5 Metilen mavisi renksizleştirme için 1. dereceden tepkime kinetiğine ait parametreler

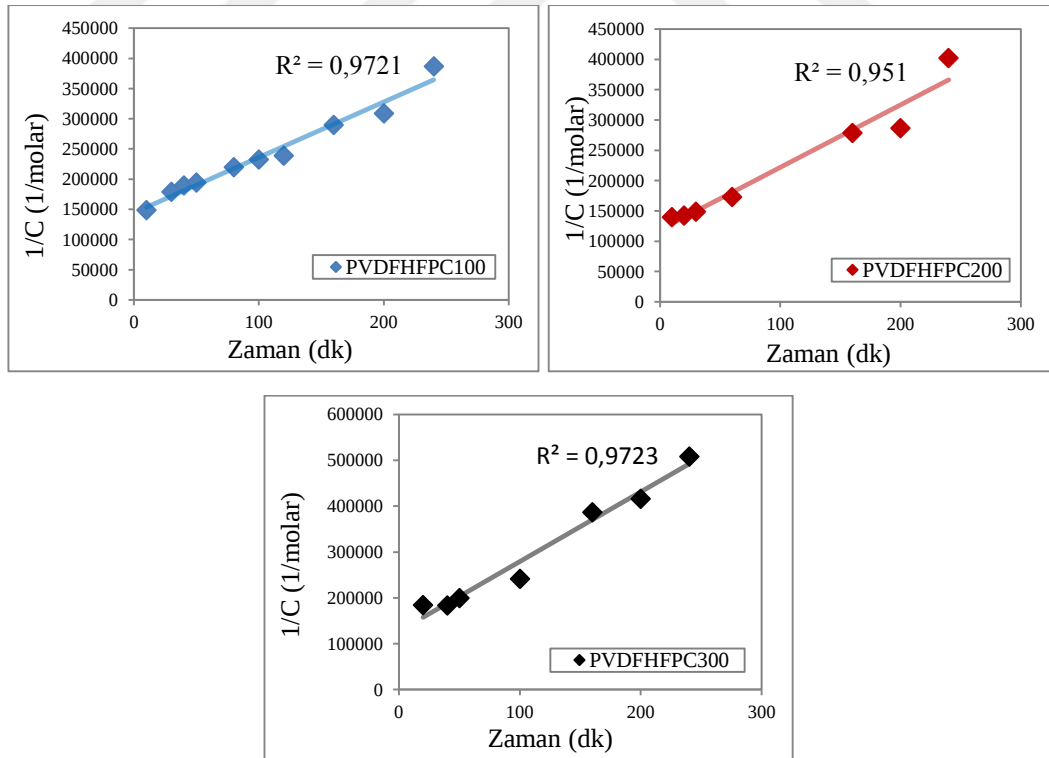
Fotokatalizör Malzeme	R^2	Grafikten Elde Edilen Hız sabiti (dk^{-1})	Yerine Koyma Metodu ile Elde Edilen Hız Sabiti (dk^{-1})	Yarılanma süresi (dk)
PVDFHFPC100	0,9754	0,0037	0,0036	187
PVDFHFPC200	0,9844	0,0044	0,0046	158
PVDFHFPC300	0,9803	0,0050	0,0051	139



Şekil 3.14 Metilen mavisi renksizleştirme için 1. dereceden lineer bağlantı



Şekil 3.15 Metilen mavisi renksizleştirilmesi için 0. dereceden lineer bağlantı



Şekil 3.16 Metilen mavisi renksizleştirilmesi için 2. dereceden lineer bağlantı

Tablo 3.6 Metilen mavisi renksizleřtirmesi için 0., 1. ve 2. dereceden tepkime kinetiğine ait R² değerleri

Fotokatalizör Malzeme	0.dereceden tepkime kinetiğine ait R²	1.dereceden tepkime kinetiğine ait R²	2.dereceden tepkime kinetiğine ait R²
PVDFHFPC100	0,9304	0,9754	0,0036
PVDFHFPC200	0,9832	0,9844	0,0046
PVDFHFPC300	0,9703	0,9803	0,0051

BÖLÜM DÖRT

DEĞERLENDİRME

Bu çalışmada PA6 ve PA66 polimerlerinden hedeflere uygun ve tekrarlanabilir fiberler elde edilememiştir. PMMA polimeri de düzgün yapıda ve hedeflenen çaplarda fiberlerin üretimine olanak verse de mekanik açıdan yeterli mukavemeti gösterememiştir. Ancak dayanıklı PVDF-HFP nanofiber yapıların üretimi gerçekleştirilmiştir. PVDF-HFP nanofiber yapıların üretimi için en uygun parametreler %5 PVDF-HFP konsantrasyonu, 15 kV voltaj değeri, 10 cm toplayıcı ile iğne ucu arasındaki mesafe ve 0,3 mL/saat akış hızı olarak belirlenmiştir.

Elektro-eğirme yöntemi ile üretilmiş PVDF-HFP nanofiber yapıların karakterizasyonları taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile yapılmıştır. Az miktarda boncuksu yapı içeren PVDF-HFP nanofiber yapıların ortalama fiber çapları hedeflendiği gibi 500 nm'nin altında elde edilmiştir.

Bu çalışmadaki koşullarda Fe_2O_3 kaplaması ile üretilmiş olan katalizörler için fotokatalitik aktivite tespit edilememiştir. Bu sebeple fotokatalitik aktivite çalışmalarına Cu_2O kaplaması ile üretilmiş olan katalizörler ile devam edilmiştir.

Fotokatalizörlerin aktiviteleri görünür ışık altında metilen mavisini çözeltisinin renksizleştirilmesi ile takip edilmiştir. 100 nm, 200 nm ve 300 nm Cu_2O kaplaması ile üretilen katalizörler karanlık adsorpsiyonu göstermemiştir. Kinetik çalışmalar fotokatalitik tepkimenin 1. derece kinetiğe uygun olarak yürüdüğünü göstermiştir. Tepkime hız sabitleri 1. dereceden tepkime kinetiği için çizilen grafikten 100 nm, 200 nm ve 300 nm Cu_2O kaplaması ile üretilen katalizörler için sırasıyla 0,0037, 0,0044 ve 0,0050 olarak bulunmuştur ve yarılanma ömrünün artan katalizör kalınlığı ile 187 dakikadan 139 dakikaya kadar düştüğü belirlenmiştir.

Bu çalışma elektro-eğirme tekniği ile üretilmiş olan PVDF-HFP nanofiber yapıların oldukça ince fiberler üretilebileceğini ve manyetik saçırma tekniği ile katalizör malzemesinin yüzeye homojen bir şekilde kaplanabileceğini göstermiştir.

Renksizleştirme verimi %70-80 aralığında bulunan bu katalizör mimarisinin sonsuz enerji kaynağı olan güneş enerjisi kullanılarak atık suların temizlenmesi prosesinde maliyeti düşük bir opsiyon sağlayacağı düşünülmektedir.



KAYNAKLAR

- Abbasi, A., Nasef, M. M., Takeshi, M. ve Faridi-Majidi, R. (2014). Electrospinning of nylon-6, 6 solutions into nanofibers: rheology and morphology relationships. *Chinese Journal of Polymer Science*, 32 (6), 793-804.
- Bae, H. S., Haider, A., Selim, K. K., Kang, D. Y., Kim, E. J. ve Kang, I. K. (2013). Fabrication of highly porous PMMA electrospun fibers and their application in the removal of phenol and iodine. *Journal of Polymer Research*, 20 (7), 158.
- Bhardwaj, N. ve Kundu, S. C. (2010). Electrospinning: a fascinating fiber fabrication technique. *Biotechnology Advances*, 28 (3), 325-347.
- Carp, O., Huisman, C. L. ve Reller, A. (2004). Photoinduced reactivity of titanium dioxide. *Progress in Solid State Chemistry*, 32(1-2), 33-177.
- Ding, Y., Hou, H., Zhao, Y., Zhu, Z. ve Fong, H. (2016). Electrospun polyimide nanofibers and their applications. *Progress in Polymer Science*, 61, 67-103.
- Frenot, A. ve Chronakis, I. S. (2003). Polymer nanofibers assembled by electrospinning. *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, 8 (1), 64-75.
- Fujishima, A., Zhang, X. ve Tryk, D. A. (2008). TiO₂ photocatalysis and related surface phenomena. *Surface Science Reports*, 63 (12), 515-582.
- Guan, X., Zheng, G., Dai, K., Liu, C., Yan, X., Shen, C. ve Guo, Z. (2016). Carbonnanotubes-adsorbed electrospun PA66 nanofiber bundles with improved conductivity and robust flexibility. *American Chemical Society:Applied Materials&Interfaces*, 8 (22), 14150-14159.
- Guibo, Y., Qing, Z., Yahong, Z., Yin, Y. ve Yumin, Y. (2013). The electrospun polyamide 6 nanofiber membranes used as high efficiency filter materials: Filtration potential, thermal treatment, and their continuous production. *Journal of Applied Polymer Science*, 128 (2), 1061-1069.

- Heikkilä, P. ve Harlin, A. (2008). Parameter study of electrospinning of polyamide-6. *European Polymer Journal*, 44 (10), 3067-3079.
- Heikkilä, P., Taipale, A., Lehtimäki, M. ve Harlin, A. (2008). Electrospinning of polyamides with different chain compositions for filtration application. *Polymer Engineering&Science*, 48 (6), 1168-1176.
- Huang, Z. M., Zhang, Y. Z., Kotaki, M. ve Ramakrishna, S. (2003). A review on polymer nanofibers by electrospinning and their applications in nanocomposites. *Composites Science and Technology*, 63 (15), 2223-2253.
- Huang, Z. X., Liu, X., Wong, S. C. ve Qu, J. P. (2017). Electrospinning polyvinylidene fluoride/expanded graphite composite membranes as high efficiency and reusable water harvester. *Materials Letters*, 202, 78-81.
- Hwang, K., Kwon, B. ve Byun, H. (2011). Preparation of PVdF nanofiber membranes by electrospinning and their use as secondary battery separators. *Journal of Membrane Science*, 378 (1-2), 111-116.
- Kaştan, A. (2005). *Grafit Katkılı Nylon 6 (Poliamid 6) 'nın Aşınma Davranışlarının Deneysel İncelenmesi*. Yüksek Lisans Tezi, Marmara Üniversitesi, İstanbul.
- Kelly, P. J. ve Arnell, R. D. (2000). Magnetron sputtering: a review of recent developments and applications. *Vacuum*, 56 (3), 159-172.
- Kırağ, Y. (2015). *Poli(2,5-dimetoksi-2,5-dihidrofuran) 'ın Modifikasyonu Ve Metilen Mavisi Adsorplama Özelliklerinin İncelenmesi*. Yüksek Lisans Tezi, Kırıkkale Üniversitesi, Kırıkkale.
- Kisch, H. (2015). *Semiconductor photocatalysis: principles and applications* (1st ed.). Germany: Wiley-VCH.
- Konstantinou, I. K. ve Albanis, T. A. (2004). TiO₂-assisted photocatalytic degradation of azo dyes in aqueous solution: kinetic and mechanistic investigations: a review. *Applied Catalysis B: Environmental*, 49 (1), 1-14.

- Korzhavyi, P. A. ve Johansson, B. (2011). *Literature review on the properties of cuprous oxide Cu_2O and the process of copper oxidation*. 28 Ocak 2019, <http://www.skb.se/publikation/2303589/TR-11-08.pdf>.
- Li, L., Jiang, Z., Li, M., Li, R. ve Fang, T. (2014). Hierarchically structured PMMA fibers fabricated by electrospinning. *The Royal Society of Chemistry:Advances*, 4 (95), 52973-52985.
- Liu, Y., Yu, H., Zhan, S., Li, Y., Lv, Z., Yang, X. ve Yu, Y. (2011). Fast degradation of methylene blue with electrospun hierarchical $\alpha-Fe_2O_3$ nanostructured fibers. *Journal of Sol-gel Science and Technology*, 58 (3), 716.
- Liu, Z., Zhao, J. H., Liu, P. ve He, J. H. (2016). Tunable surface morphology of electrospun PMMA fiber using binary solvent. *Applied Surface Science*, 364, 516-521.
- Miao, J., Xie, A., Li, S., Huang, F., Cao, J. ve Shen, Y. (2016). A novel reducing graphene/polyaniline/cuprous oxide composite hydrogel with unexpected photocatalytic activity for the degradation of Congo red. *Applied Surface Science*, 360, 594-600.
- Mishra, M. ve Chun, D. M. (2015). $\alpha-Fe_2O_3$ as a photocatalytic material: A review. *Applied Catalysis A: General*, 498, 126-141.
- Nirmala, R., Nam, K. T., Park, S. J., Shin, Y. S., Navamathavan, R. ve Kim, H. Y. (2010). Formation of high aspect ratio polyamide-6 nanofibers via electrically induced doublelayer during electrospinning. *Applied Surface Science*, 256 (21), 6318-6323.
- Polat, E. (2015). *Pvdf Temelli Polimer İçerikli İyonik Membranlar İle Kobalt(II) 'nin Geri Kazanımı*. Yüksek Lisans Tezi, Çankırı Karatekin Üniversitesi, Çankırı.
- Polat, K. Ve Yurdakoc, M. (2018). Solar Decolorization of Methylene Blue by Magnetic $MgFe_2O_4$ -MWCNT/ Ag_3VO_4 Visible Active Photocatalyst. *Water, Air, & Soil Pollution*, 229 (10), 331.

- Saçak, M. (1998). *Polimer Kimyasına Giriş*. Ankara: A.Ü.F.F. Döner Sermaye İşletmesi Yayınları.
- Saydam, N. (2012). *Polimetilmetakrilat (PMMA) Plastik Atıkların Katalitik Pirolizi*. Yüksek Lisans Tezi, Ankara Üniversitesi, Ankara.
- Shahrabi, S., Gharehaghaji, A. A. ve Latifi, M. (2016). Fabrication of electrospun polyamide-66 nanofiber layer for high-performance nanofiltration in cleanroom applications. *Journal of Industrial Textiles*, 45 (5), 1100-1114.
- Sundaramurthy, J., Kumar, P. S., Kalaivani, M., Thavasi, V., Mhaisalkar, S. G. Ve Ramakrishna, S. (2012). Superior photocatalytic behaviour of novel 1D nanobraid and nanoporous α -Fe₂O₃ structures. *The Royal Society of Chemistry:Advances*, 2 (21), 8201-8208.
- Supaphol, P., Mit- uppatham, C. ve Nithitanakul, M. (2005). Ultrafine Electrospun Polyamide- 6 Fibers: Effects of Solvent System and Emitting Electrode Polarity on Morphology and Average Fiber Diameter. *Macromolecular Materials and Engineering*, 290 (9), 933-942.
- Tunçel, K. Ş. (2013). *Karbon Lif Üretimi Açısından Poliamid 66 (Naylon 66) Liflerinin Değerlendirilmesi Ve Termal Stabilizasyon Aşamasının Yerine Getirilmesi*. Yüksek Lisans Tezi, Erciyes Üniversitesi, Kayseri.
- Wu, C. M. ve Chou, M. H. (2016). Polymorphism, piezoelectricity and sound absorption of electrospun PVDF membranes with and without carbon nanotubes. *Composites Science and Technology*, 127, 127-133.
- Xu, H., Wang, W. ve Zhu, W. (2006). Shape evolution and size-controllable synthesis of Cu₂O octahedra and their morphology-dependent photocatalytic properties. *The Journal of Physical Chemistry B*, 110 (28), 13829-13834
- Yurdabak Karaca, G. (2016). *RF Manyetik Saçtırma Yöntemi İle Elektrokromik Cihaz Eldesi*. Yüksek Lisans Tezi, Süleyman Demirel Üniversitesi, Isparta.

Zheng, Y., Wang, Z., Peng, F., Wang, A., Cai, X. ve Fu, L. (2016). Growth of Cu₂O nanoparticle on reduced graphene sheets with high photocatalytic activity for degradation of Rhodamine B. *Fullerenes, Nanotubes and Carbon Nanostructures*, 24 (2), 149-153.

Zhou, Z. ve Wu, X. F. (2015). Electrospinning superhydrophobic–superoleophilic fibrous PVDF membranes for high-efficiency water–oil separation. *Materials Letters*, 160, 423-427.

