2000_10

TÜBİTAK

TÜRKİYE BİLİMSEL VE
TEKNİK ARAŞTIRMA KURUMU

THE SCIENTIFIC AND TECHNICAL
RESEARCH COUNCIL OF TURKEY

Temel Bilimler Araştırma Grubu

Basic Sciences Research Grant Committee

İletken Polimerler, Camlar ve Katalizörlerin Yüzey Özellikleri

Proje No: TBAG-COST/1 (196T066)

Proje Yürütücüsü: ***Şefik Süzer***, Bilkent Üniversitesi, Kimya Bölümü

Yardımcı Araştırıcılar: ***Levent Toppare***, ODTÜ, Kimya Bölümü
Levent Yılmaz, ODTÜ, Kimya Mühendilği Bölümü
Deniz Ö. Üner, ODTÜ, Kimya Mühendilği Bölümü
Akif Kaynak, ODTÜ, Mühendilik Bilimleri Bölümü
Eşref Aydın, Türkiye Şişe Cam A.Ş.
Akif Üzcan, Türkiye Şişe Cam A.Ş.

Ankara, Kasım 1999

İçindekiler

	Sayfa
Önsöz	i
Özet	ii
Abstract	iii
I. Giriş	1
I-A. Yüzeyler ve Önemleri	1
I-B. X-Işınları Fotoelektron Spektroskopisi	2
I-C. Diğer Spektroskopik Yöntemler	7
II. Uygulamalar ve Sonuçlar	8
II-A. Polimerler	8
II-A-i. İletken Polimerler ve PVC	8
II-A-ii. Polipropilen ve Yaşlanma	16
II-B. Camlar	20
II.B-i. Silikon/Cam Kaplamaları	20
II-B-ii. Silika Yüzeyinde Atom Tutunması	25
II-C. Katalizörler	31
II-C-i. Ru/SiO_2 Kataliz Yüzeyleri	31
II-D. Diğer Yüzeyler	34
II-D-i. Al_2O_3/Ni Seçici Yüzeyler	34
II-D-ii. Co veya Cr/Bakır Seçici Yüzeyleri	37
Literatür	39
Ekler	41
1- Proje kapsamında yapılan yayınlar	41

Önsöz

Bu proje daha önceden ayni şekilde TÜBİTAK tarafından 1993-1995 yılları arasında desteklenmiş olan TBAG-Ü-15/7 projesinin devamı olan yüzey çalışmalarımızı kapsamaktadır. Ayni şekilde bu proje de birçok kurum ve araştırıcalar ile ortak olarak yürütülmüştür. Bu bağlamda Bilkent Üniversitesi'nden Assoc. Prof. Dr. Margarita Kantcheva, Şafak Sayan, Özgür Birer ve Avni Anıl Argun, ODTÜ'den Prof. Dr. O. Yavuz Ataman, Dr. Nusret Ertaş ve Doç. Dr. Deniz Üner, İTÜ'den Prof. Dr. Figen Kadırgan, Dr. İpek Becerik ve diğer grup elemanları, Hacettepe Üniversitesi'nden Prof. Dr. Olgun Güven, ANAEM'den Dr. U. Adnan Sevil, Türkiye Şişe-Cam A.Ş.'den Prof. Dr. Hülya Demiryont ve diğer grup elemanları, Polinas A.Ş.'den Oktay Aral ve Özlem Vatansever bu çalışmaların bir çok safhalarında önemli katkılar yapmışlardır. Hepsine şimdiyedek yaptıkları ve ileride de yapacakları katkılardan dolayı teşekkür ederim. Çalışmaların çeşitli kısımları ve aşamaları şimdiyedek uluslarası atıf indeksinde yeralan 15 makale olarak yayınlanmış veya yayın için kabul edilmiştir. Ayrıca 40 dan fazla tebliğ uluslararası veya ulusal bilimsel toplantılarda sunulmuştur. Projeye kaynak ayırarak destekleyen ve ayrıca bu kaynakların kullanımında oldukça esnek davaranan TÜBİTAK'a da minnetimi belirtmek isterim.

Özet

X-ışınları fotoelektron spektroskopi, XPS (x-ray photoelectron spektroscopy), IR, UV-Görünür-NIR ve NMR spektroskopik teknikleri kullanılarak çeşitli polimerlerik maddelerin, camların, katalizörlerin ve güneş kollektörlerinde kullanılmak üzere geliştirilen çeşitli seçici yüzeylerin kimyasal kompozisyonları (özellikle içerdikleri atomların değerliklerinin saptanması paralelinde) saptandı ve bu komposizyonları ile malzemelerin fizikokimyasal özellikleri arasında bağlantılar araştırıldı.

Abstract

Using XPS (x-ray photoelectron spectroscopy), IR, UV-Visible-NIR and NMR spectroscopic techniques surface composition (especially with regard to various oxidation states of the atoms) of various polymeric materials, glasses and selective collector materials used for solar energy collectors have been determined and composition/property relationships have been investigated.

I. Giriş

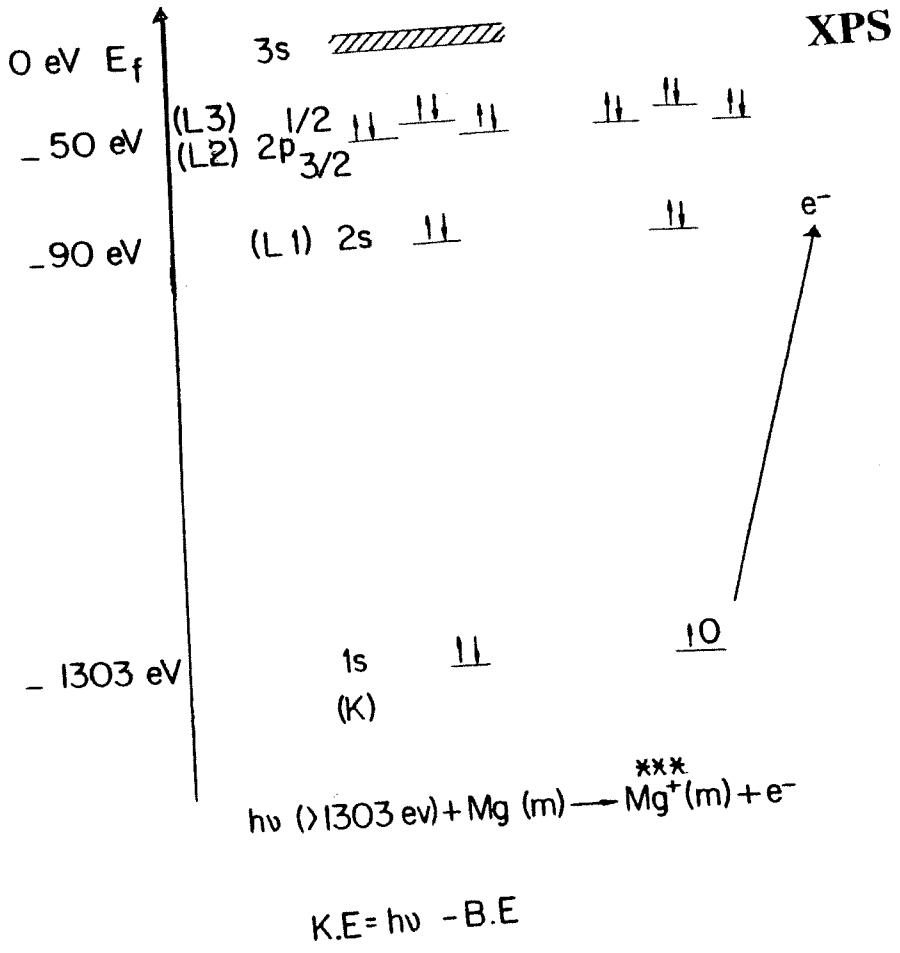
I-A. Yüzeyler ve Özellikleri

Yüzey denildiğinde değişik kimselerin aklına değişik kavramlar gelir. Birçok kimyacının aklına ise malzemelerin en üstteki bir veya birkaç katmanı gelir. Bu üst katmanlardaki atom ve moleküllerin özellikleri ait olduğu malzemenin sertlik, yapışma, sürtünme, suyu geçirme, ışığı yansıtma, polarize etme, belirli tepkimeleri hızlandırma ve/veya seçiciliklerini artırma gibi önemli fizikokimyasal özelliklerini tayin ederler. Son 30-40 yılda yüzeylerin ve/veya arayüzeylerin çeşitli özelliklerini anlayabilmek veya tayin edebilmek için birçok teknik geliştirildi. En çok araştırma ve emek ise bu özelliklerin moleküler seviyede anlaşılabilmesi üzerinde yoğunlaşmıştır. Bu bağlamda en zor olarak iki sorun ortaya çıkmaktadır. Birincisi yüzeydeki atomların/moleküllerin azlığı (yüzey konsantrasyonu için verilebilecek ortalama bir rakam $10^{15}/cm^2$ ki yaklaşık olarak 10^{-8} mole karşılık gelir) ikincisi ise onların 10^{-9} m yani nm veya altındaki boyutlarıdır. Bu iki nedenlerden dolayı en sık kullanılan NMR, ESR, IR ve UV gibi spektroskopik yöntemler dahi yüzeylerin karekterizasyonunda çaresiz kalmaktadır. Yüzey karekterizasyonu için daha çok elektron, atom veya iyon kullanılan teknikler geliştirilmiştir. Bu tekniklerin hassasiyeti ve ölçüm boyutları yüzeyler için istenilen boyutlara ulaşabilmekte ancak bunları uygulamak için çok yüksek vakuma gereksinim duyulmaktadır. Ultra yüksek vakum, UHV (ultra-high-vacuum) genellikle 10^{-8} mbar ve altındaki basınçlara verilen genel bir isimdir. UHV tekniklerindeki gelişmeler daha çok uzay teknolojilerine verilen ağırlık dönemleri olarak değerlendirilen 1950-60 lı yıllara rastlar ve bu teknolojilere paralel olarak gelişen yüzey karekterizasyonu teknikleri arasında önemli bir yer

alan x-ışınları fotoelektron spektroskopisi, XPS (x-ray photoelectron spectroscopy) son 30 yılda kimyanın temel ve uygulamalı birçok alanına büyük katkılar sağlamıştır.

I-B. X-Işınları Fotoelektron Spektroskopisi

XPS, Einstein'ın buluşlarından biri olan fotoelektrik olayından esinlenerek x-ışınlarının numune üzerinde oluşturduğu fotoelektronların enerji ve açısal dağılımının analizen oluşan bir spektroskopik tekniktir. Şekil 1 de



Şekil 1. Magnesyum metalindeki enerji seviyeleri ve fotoelektronların oluşumu.

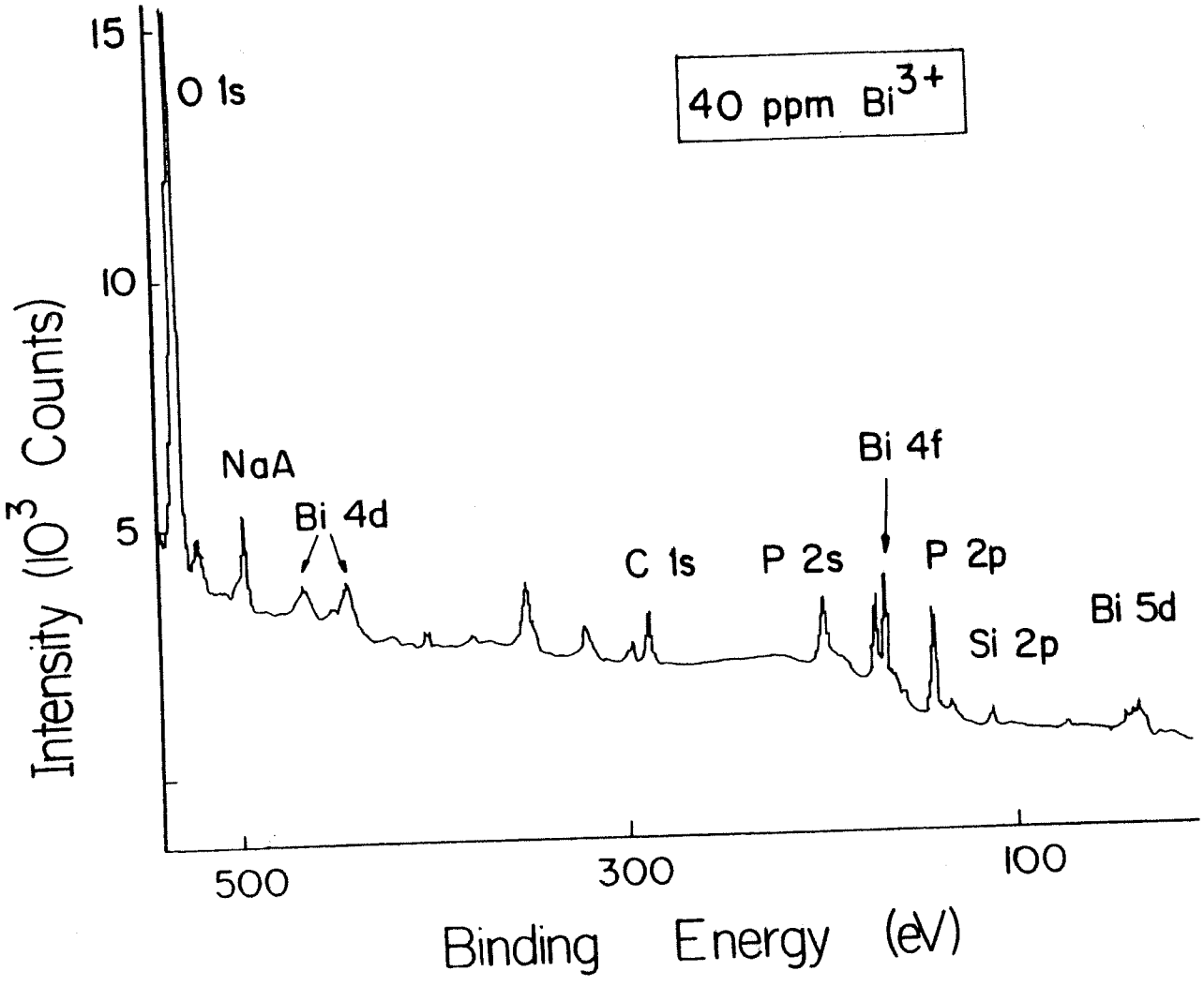
şematik olarak gösterilen bu yöntem ile yüzeylerde nitel ve nicel analiz yapılabilmektedir (Siegbahn ve Briggs). Burada **hv** kullanılan x-ışınının enerjisini (***bilinen*** ve MgKα için 1256.3 eV olan), **B.E.** çıkan fotoelektronun bağlanma enerjisini (***bulunmaya çalışılan***) ve **K.E.** de elektronun kinetik enerjisini (***deney sırasında ölçülen***) göstermektedir. Atomların elektronlarının bağlanma enerjileri dış yörüngelerde 3-20 eV arasında değişirken iç seviyelerdeki elektronlar için 0.05-200 keV arasında değişebilmekte ve o atomu niteleyebilmektedir.

Şekil 2 de ise kuvartz yüzeyinin 40 ppm'lik Bi^{3+} çözeltisi çöktürüldükten sonra alınan XPS spektrumu verilmektedir. Yüzeyde çok ince bir tabaka oluşturan bismutun 5d, 4f ve 4d fotoelektronları yanısıra alt tabakadan gelen Si, P, C, Na ve O atomlarına ait tepeler de gözlenmektedir. Tepelerin alanları atomların konsantrasyonuna bağlı olarak değişeceğinden bu alanların fotoelektron tesir-kesitleri ile düzeltilmesi sonucunda H ve He atomu haricinde diğer bütün atomların yüzeydeki konsantrasyonları kolayca bulunabilmektedir.

Bu tekniğin güçlü noktalarından birisi ise atomlar hakkında ayrıca kimyasal bilgiler alınabilmesinden kaynaklanmaktadır. Şekil 3 te görüldüğü gibi tungstenin değerliğine bağlı olarak elde edilen W4f seviyelerinin enerjileri birbirlerinden farklıdır (***kimyasal kayma***) ve yine ayni şekilde görüldüğü gibi optik özellikleri de birbirlerinden çok farlıdırlar. 5 değerlikli tunsten ince kaplamaları mavi bir renk vermekle beraber 6 değerlikli olduğunda ise tamamen renksiz hale gelmektedir.

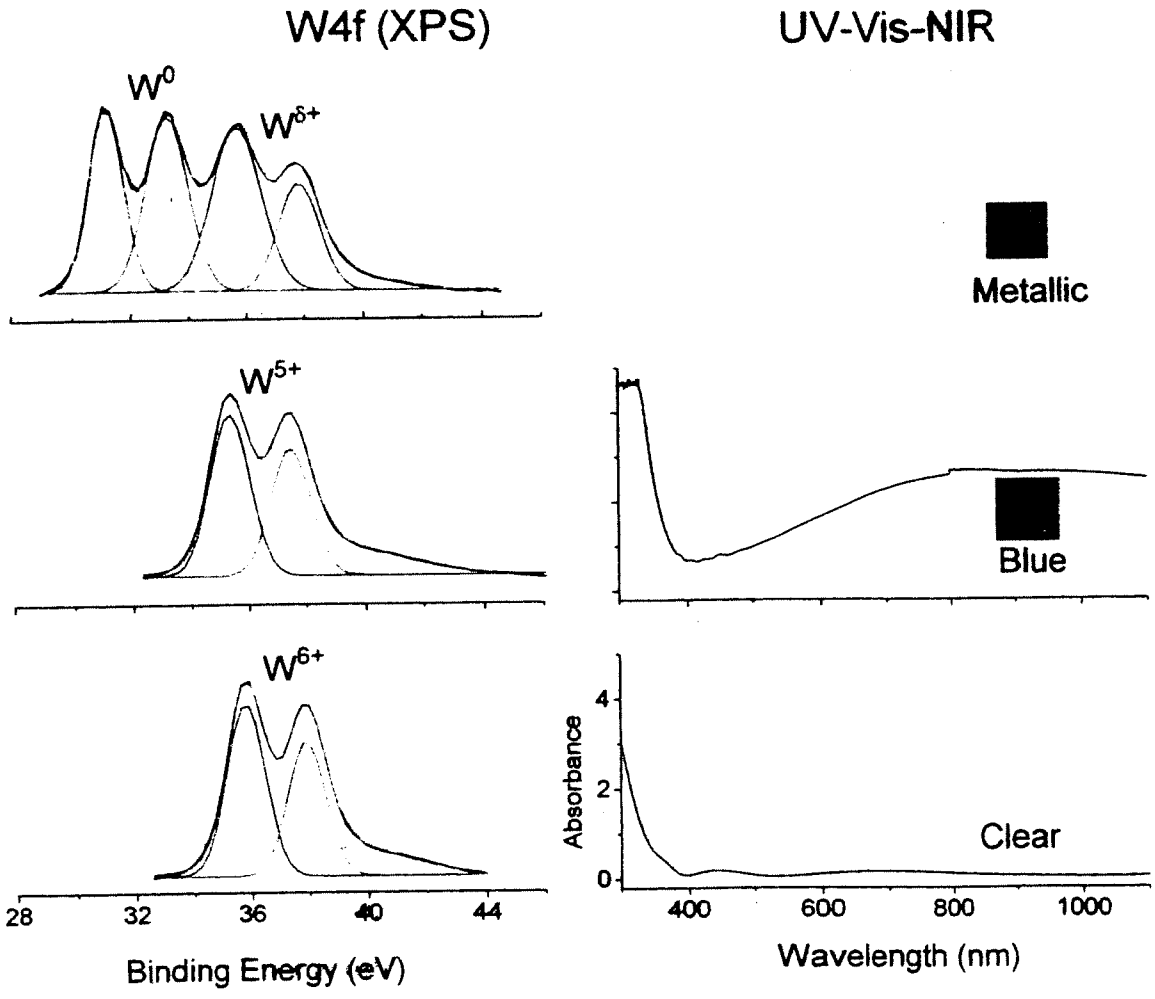
Bu teknğin yüzey hassasiyeti ise incelenen fotoelektronların üzerindeki eksi yük dolayısı ile madde ile kuvvetli bir şekilde etkileşebilmesi ve bu nedenle ancak yüzeye çok yakın bir tabakada oluşan elektronların enerji kaybı

olmadan analiz edilebilmesinden kaynaklanmaktadır. Elektronların ***ortalama serbest yolu (mean free path)*** katılar içerisinde yaklaşık 2-10 nm arasında olduğundan analiz edilen tabakalar da ancak o mertebededir. Ayrıca



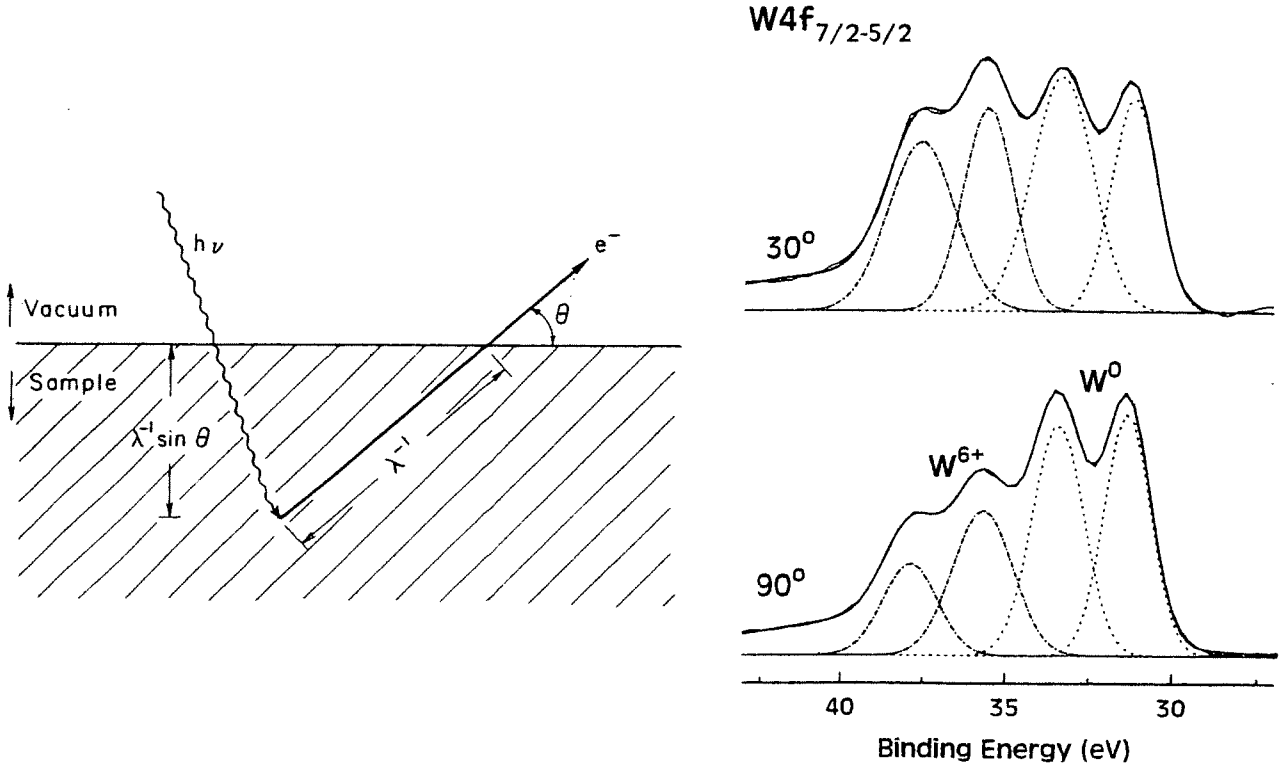
Şekil 2. Kuvartz yüzeyine 40 ppm'lik Bi^{3+} çözeltisi çöktürüldükten sonra alınan XPS spektrumu.

elektronların çıkış açılarını değiştirerek analiz edilebilecek derinliği daha da azaltmak mümkündür. Şekil 4 te metalik halde tunsten ile kaplanmış olan ince tabakanın 90 ve 30 derece çıkış açılarında alınmış XPS spektrumları



Şekil 3. Cam üzerine ince kaplanmış tungsten oksitlerin (WOx) XPS ve UV-Görünür-NIR spektrumları ve bu kaplamaların resimleri.

verilmektedir. En dış yüzeyde bulunan oksit tabakasına ait W^{6+} tepelerin şiddeti ayni kalmasına karşın elektron çıkış açısı azaldıkça daha içeride olan metalik W^0 tepelerinin şiddetleri göreceli olarak azalmaktadır.



Şekil 4. Fotoelektronların ortalama serbest yolu ile ince ve metalik tungsten ile kaplanmış cam yüzeylerinin 90 ve 30 derece çıkış açılarında alınmış XPS spektrumları.

I-C. Diğer Spektroskopik Yöntemler

XPS'in yüzey hassasiyeti ve seçiciliğine rağmen bütün bilgilere (özellikle 'bulk' bilgilerine) erişebilmek için IR, NMR ve XRD gibi standart analiz yöntemleri de her zaman başvurduğumuz tekniklerdir.

Çok güçlü ve seçici bir yüzey analiz tekniği olarak karşımıza çıkan XPS yöntemi ve tamamlayıcı olan diğer spektroskopik yöntemler kullanılarak son 3 yıl içinde bu proje kapsamında yapılan çalışmalarımızın amaç ve sonuçlarının ana hatları polimerler, camlar, katalizörler ve diğerleri altbaşlıklarında sıra ile özetlenecektir.

II. Uygulamalar ve Sonuçlar

Bu bölümde gerçekleştirdiğimiz yüzey çalışmaları sıra ile özetlenecektir.

II-A. Polimerler

Polimerler üzerine yaptığımız çalışmalar (i) iletken polimerler ve bunların PVC içerisinde kompozit malzemeler şeklinde hazırlanması ve (ii) polipropilen malzemelerinin yüzeylerinin yaşlanması olarak iki kısımda verilecektir.

II-A-i. İletken Polimerler ve PVC

Poliasetilenin elektriği iletme özelliğine sahip olduğu ve anilin, pirol, tiyofen ve benzeri organik maddelerin polimerlerlerinin de ayni şekilde iletken hale getirilebileceği anlaşıldıktan sonra son 20 yılda iletken polimerler genel başlığı altında yapılan çalışmalar ve onların uygulama alanlarında büyük bir patlama oldu (Skotheim).

İletken polimerik malzemelerin genel özelliklerine bakarsak su veya diğer organik çözücülerde kolayca çözünememeleri, diğer polimerler gibi kolayca veya ısı ile işlenebilir veya şekil verilebilir olmamaları gibi çok büyük bazı dezavantajları ortaya çıkmaktadır. Bu nedenle son yıllarda ki çalışmaların çoğunluğu bu dezavantajları ortadan kaldırmak üzere gerçekleştirilmiştir. Bu gibi maddelere bazı kimyasal türevler eklenerek çözünürlükleri artırıldığı gibi işlenebilirliği daha iyi olan diğer polimerlerle karıştırılarak hem iletken hem de

diğer özellikleri iyi olan malzemeler elde etme yönününde de epey mesafe katedilmiştir.

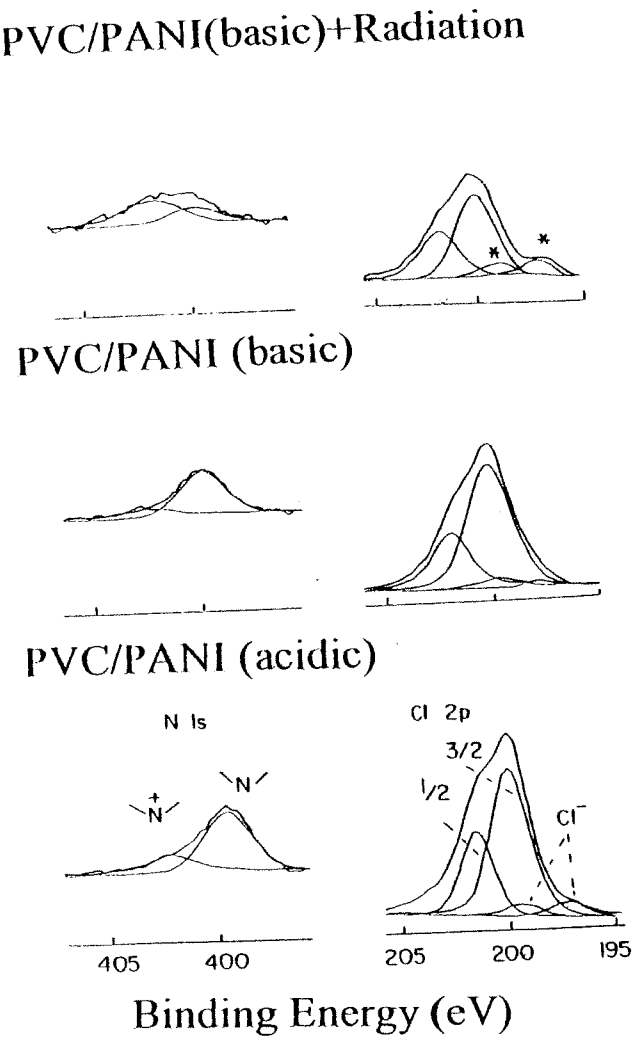
Polianilin, PANI, ve türevleri iletken polimerlerden en çok üzerinde çalışma yapılan malzeme olup genellikle bu malzemelerin katkılanmış (doped) şekilde hazırlandığında herhangibir çözücüde anlamlı bir miktarda çözülemediği halde, katkılanmamış (undoped) şeklinde hazırlandığında daha fazla çözülebildiği bilinmektedir (Skotheim). Katkılanmamış haldeki polianilinin (veya diğer bütün iletken polimerler) ise elektriği iletmesi söz konusu olmadığından tercih edilen hali iletken olan katkılanmış halidir ve sonradan katkılama genellikle asitlik derecesi çok yüksek sıvılarda veya elektrokimyasal olarak sert (harsh) ve tercih edilmeyen ortamlarda gerçekleştirilebilmektedir.

Bilindiği gibi PVC ısı, ışık veya hızlı parçacıklara maruz bırakıldığında kolayca serbest HCl molekülleri oluşturabilmektedir (Schnabel). Genellikle istenmeyen bir özellik olan bu HCl gazı çıkışını azaltmak ve/veya önlemek için çok uğraşı verilmiş ve bu malzemelere eklenen birçok kararlatıcı (stabilisers) maddeler geliştirilmiştir (Braun). Oluşan HCl moleküllerinin kuvvetli bir asit olduğu göz önüne alındığında bunların polianilin ve türevlerini katkılamak için kullanılabileceği ilk defa bizim tarafımızdan öne sürüldü ve gerçekleştirildi (Sevil, 1998).

Literatürde bilinen kimyasal yöntemle hazırlanan (Chiang) ve daha sonra baz haline getirdiğimiz polinilin ve PVC, THF (tetrahydrofuran) içinde beraberce çözüdükten sonra çözücü tamamen uçurularak ince filimler elde edildiğinde bu filimlerin iletkenliklerin 10^{-6} S/cm civarında olduğu saptanmıştır. Bu filimler UV veya ^{60}Co γ-ışınlarına maruz bırakıldıklarında ise iletkenlikleri 3-4 mertebe sıçrayarak 10^{-2} S/cm ye ulaşmaktadırlar.

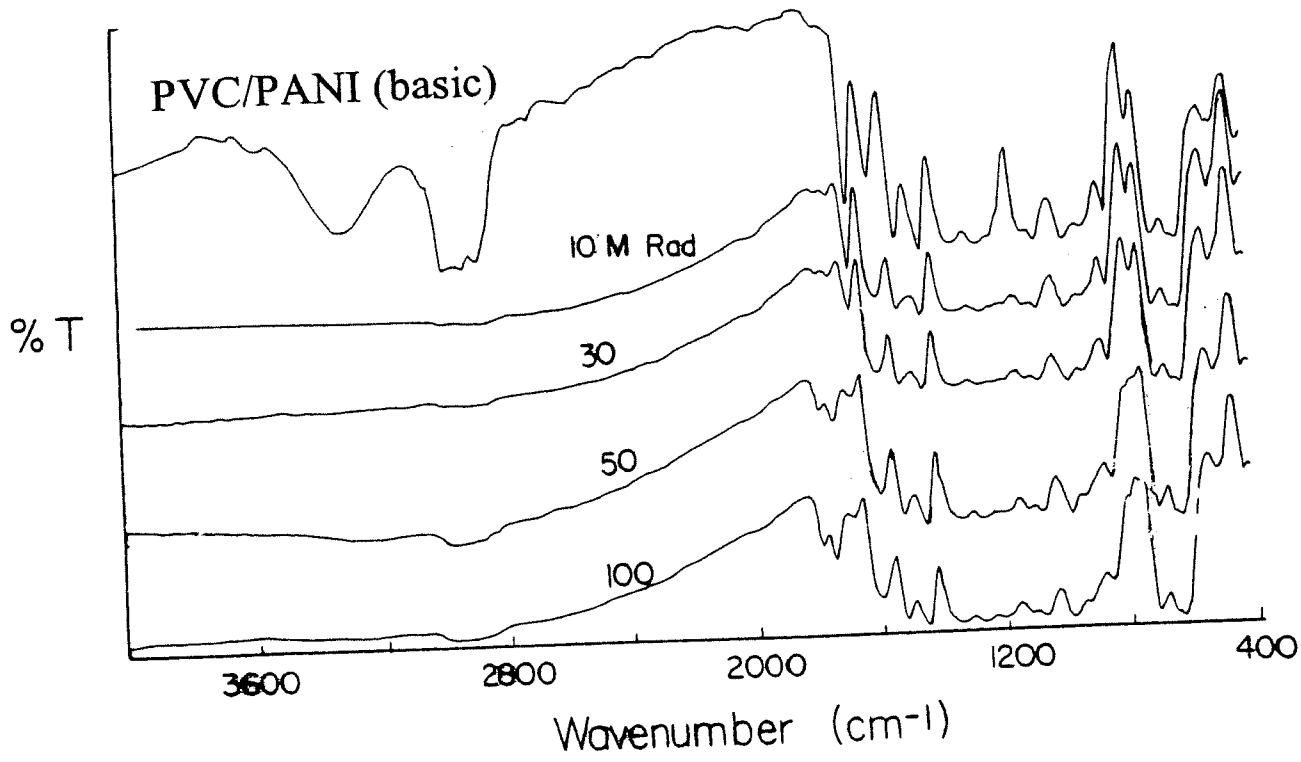
İletkenlikteki bu büyük artışın tamamen ışık veya radyasyon altında PVC den kopan HCl moleküllerinin bazik haldeki ve iletken olmayan polianilini katkılayarak iletken hale soktuğunu iddia etmekteyiz. Bu iddiayı destekleyen kanıtlarımız ise aşağıda ayrıntılı olarak göstereceğimiz spektroskopik gözlemlerimizdir.

İlk olarak XPS bulgularını verebiliriz. Şekil 5 te PVC/PANI filimlerinin katkılanmış (asidik) ve katkılanmamış (bazik) hallerindeki fotoelektron



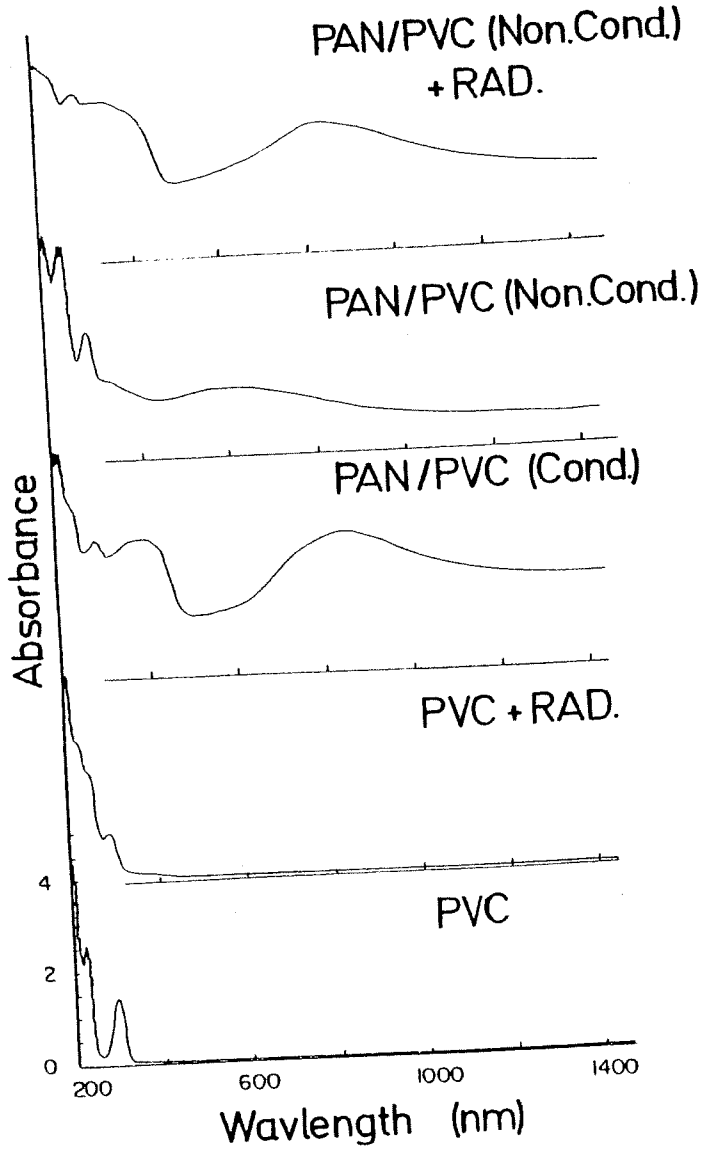
Şekil 5. PVC/PANI filimlerinin katkılanmış ve katkılanmamış halleri ve katkılanmamış halinin radyasyona maruz kaldıktan sonraki XPS spektrumu.

spektrumları ve katkılanmamışın radyasyonu maruz bırakıldıktan sonraki spektrumları verilmiştir. Bu spektrumdan elde edilen en önemli bulgu karbona bağlı klor atomlarının (C-Cl) 2p bağlanma enerjisinin 200 eV ve iyon halinde oluşan klorların (Cl^-) 2p bağlanma enerjilerinin ise 199 eV olgusundan hareket ile bazik haldeki PVC/PANI de başlangıçta hiç iyonik halde klor olmamasına



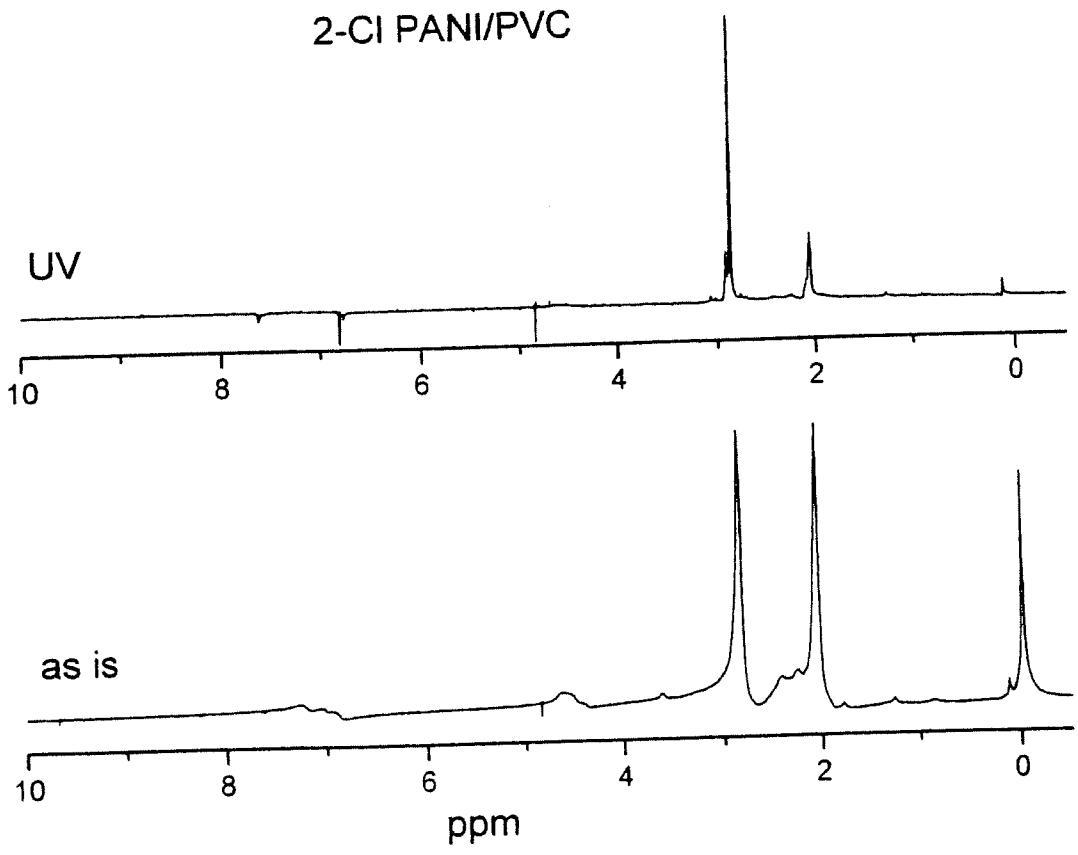
Şekil 6. PVC/PANI katkılanmamış haldeki bir filiminin değişik dozdaki radyasyona maruz kaldıktan sonraki IR spektrumları.

karşın radyasyondan sonra Cl^- ve buna karşılık N^+ merkezlerinin oluşmasının gözlenmesidir. İletken polimerlerdeki elektrik iletkenliğinin iyonlarla sağladığı da göz önüne alındığında XPS doğrudan PVC deki kovalant halde bulunan klorlerin radyasyon etkisi ile HCl şeklinde koparak basik anilin merkezleri ile birleşerek tuz oluşturduğunu ispatlamaktadır.



Şekil 7. Değişik PVC ve PANI filimlerinin UV-Vis-NIR spektrumları

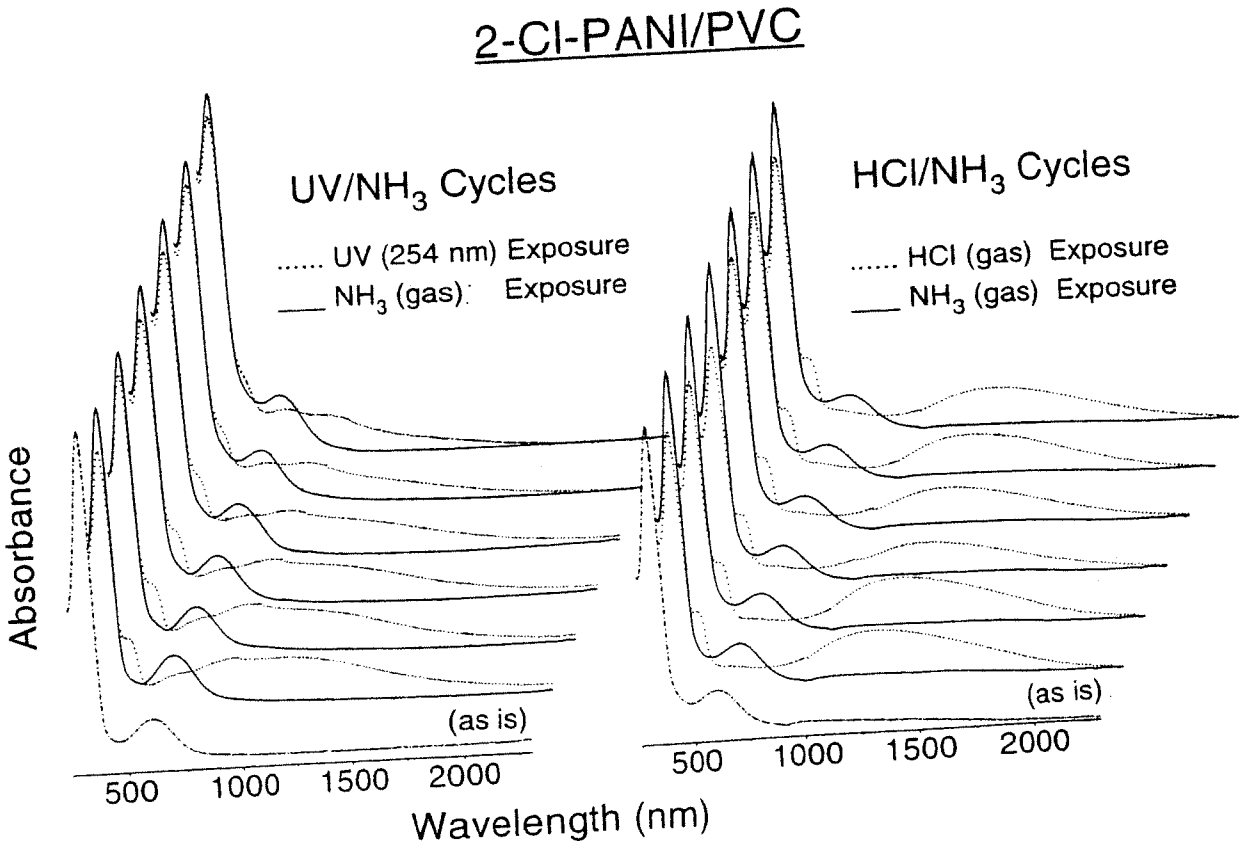
Ayni şekilde IR, NMR ve UV spektrometrik teknikleri ile elde edilen bilgiler bu tezimizi kanıtlayıcı bulgular vermektedir. Şekil 6 da radyasyon ile IR spektrumlarındaki değişimler verilmektedir. 1600 cm^{-1} de başlayan geniş serbest yük taşıyıcı bandı (free carrier absorption band) elektriksel iletkenliğin bir kanıtı olarak bilinmektedir (Epstein, 1989).



Şekil 8. PVC/2-C-PANI filimlerinin radyasyondan önce ve sonraki NMR spektrumları.

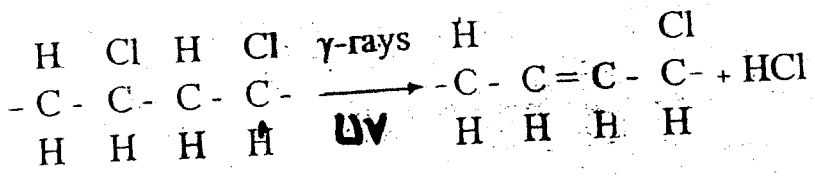
Benzeri değişimler Şekil 7 de verilen UV-Vis-NIR ve Şekil 8 de verilen NMR spektrumlarında da gözlenmektedir. Özellikle 800 nm deki geniş bant iletken haldeki polianilinlerin oluşumunu simgelemektedir (Epstein, 1989).

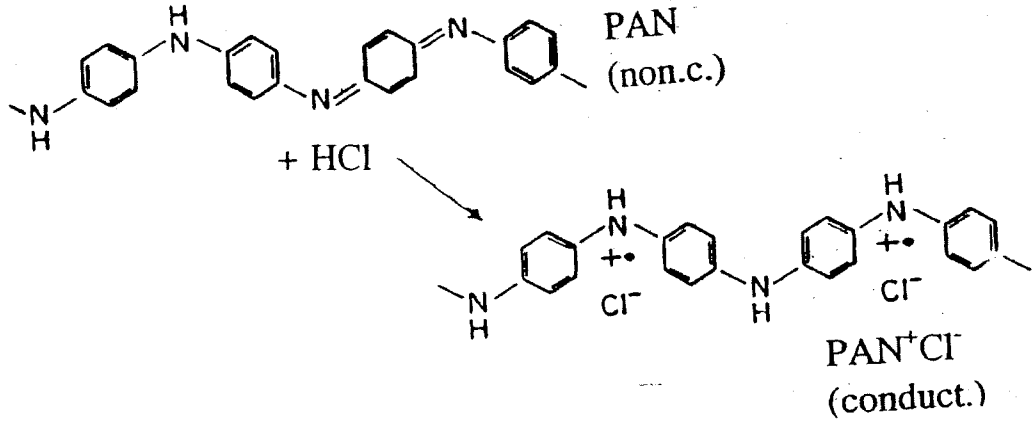
Ayrıca radyosyon veya UV ile olan değişimi bie dereceye kadar NH_3 gazı ile tersinir hale getirilebildiği de bizim tarafımızdan gösterilmiştir (Sevil, 1998 ve 1999). Şekil 9 de polianilinin bir türevi olan 2-kloroanilinin birşok kere HCl/NH_3 veya UV/ NH_3 altında oluşan değişimleri verilmektedir.



Şekil 9. PVC/2-C-PANI filimlerinin HCl/NH_3 veya UV/ NH_3 ile oluşan değişimlerin UV-Vis-NIR spektrumları.

Bütün bu oluşan fzikokimyasal değişimleri aşğıdaki tepkimelerle özetleyebiliriz.





İlk defa bizim tarafımızdan ortaya konulan bu radyasyon ile katkılayarak hazırladığımız PVC/PANI veya PVC/2-Cl-PANI kompozit filimlerinin elektrik iletkenlikleri iletken polimerlerde gözlenen iletkenlik mertebeleri olan 10^{+1} S/cm veya daha yukarısına erişememkle beraber, UV sensörü, açma/kapama anahtarları v.b. önemli uygulama alanları bulacağını umut etmekteyiz.

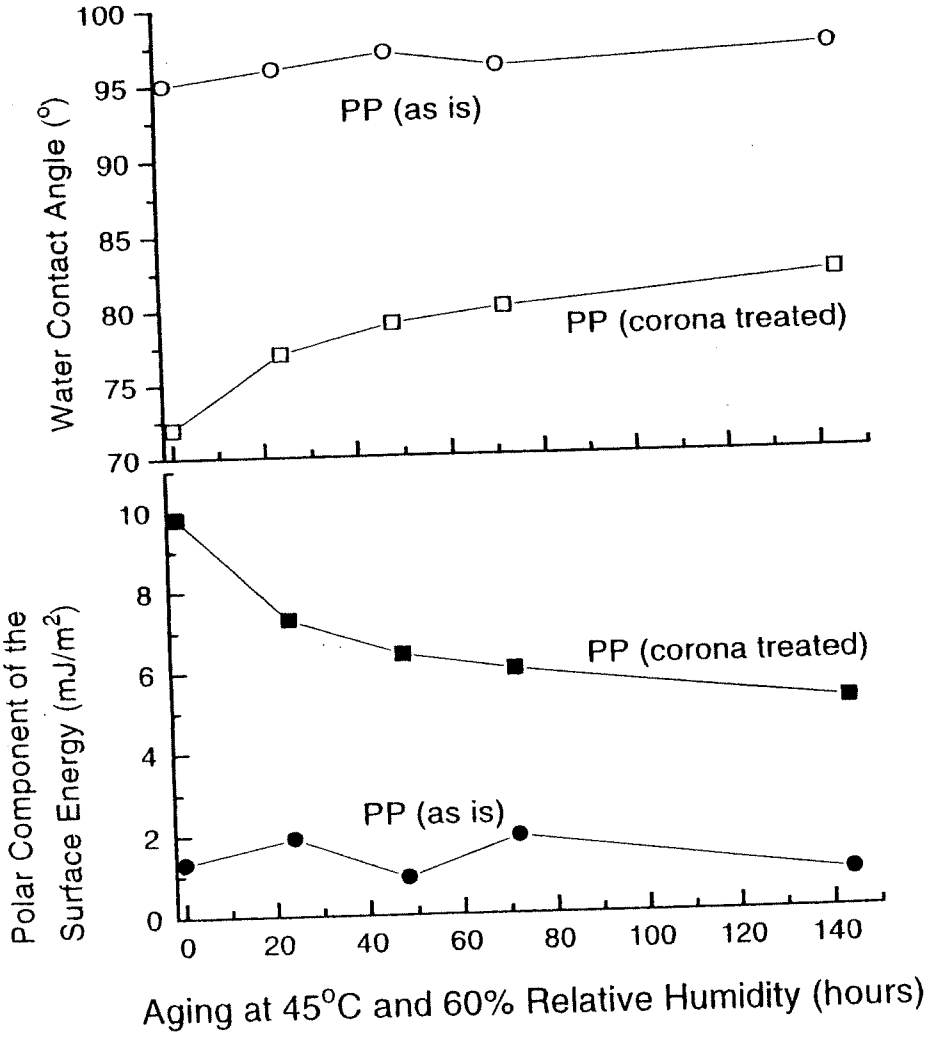
II-A-ii. Polipropilen ve Yaşlanma

Polipropilen, polietilen ve polivinilklorürle beraber günlük hayatta en çok kullanılan polimerik malzemeler arasındadır, ancak yüzey geriliminin çok düşük olaması nedeni ile (30-35 mJ/m^2) bazı uygulama alanları için uygun olamamaktadır. Endüstride yaygın olarak uygulanan yöntemlerinden birisi polimer tabakalarının yüzeylerine korona deşarjı uygulayarak yüzey gerilimlerinin 40-42 mJ/m^2 gibi uygun bir değere getirilerek ıslanabilirliğinin veya mürekkeple yazılabilirliğinin artırılmasıdır. Bilinen diğer bir gerçek ise bu korona uygulanarak elde edilen yüzey modifikasyonunun zaman içinde azaldığı veya bozulduğudur (yaşlanma). Korona ile oluşan yüzey modifikasyonunun oluşumu veya yaşlanma mekanizmasının bağlı olduğu parametrelerin belirlenmesi ve daha iyileştirebilmek için şartlar hazırlanması üzerine bir çok araştırma makalesi ve patentler vardır. Bu değişiklikleri takip etmenin en kolay ve yaygın yollarından birisi yüzeylerin su damlacıkları ile yaptıkları temas aşısının ölçümü olmakla beraber değişikliklerin moleküler bazda incenebilmesinde en yaygın olarak kullanılan analiz tekniği XPS dir. Bu çalışmamız POLİNAS firması tarafından üretilen ve korona deşarjı uygulanmış polipropilen filimlerinin su ile olan yüzey temas açılarındaki değişimi ve XPS spektrumlarındaki değişimler sistematik bir şekilde incelenerek yaşlanma mekanizmasının anlaşılması üzerine yoğunlaşmıştır.

20-30 mikron kalınlıklarında üretilmiş PP filimleri değişik nem oranı ve sıcaklıklarda belirli bir müddet bekletildikten sonra bunların yüzeyleri XPS ile incelenmiş ve ayrıca bu filimlerin su ile temas açıları ölçülmüştür. Şekil 10 da verildiği gibi korona deşarjına uğratılmış PP filimlerinin başlangıçta 72° ye kadar düşmüş olan temas açısı 45°C sıcaklık ve %65 nem ortamında 144 saat beklediklerinde açının 82° kadar yükseldiği ve bu yükselmenin zamanla korona

deşarjına uğramamış PP deki değeri olan 95° ye kadar ulaşabileceği gözlenmiştir.

Ölçülen su temas açısı kullanılarak ve Fowkes yaklaştırması da uygulanarak yüzey enerjisindeki değişimleri polar ve polar-olmayan şeklinde iki bileşene ayırıp ve polar- olmayan bileşkenin sabit olduğunu kabul ederek polar bileşken hesaplanıp şekilde ayrıca verilmiştir.



Şekil 10. Çeşitli PP numulerinde ölçülen su temas açısı ve bunun yaşlanma ile değişimi.

Bu hesaplamada yüzey enerjisi ile yüzey temas açısı arasındaki aşağıda verilen bağıntı kullanıldı:

$$(1+\cos\theta)\,\gamma_L = 2(\gamma_S^d \gamma_L^d)^{1/2} + 2(\gamma_S^P\,\gamma_L^P)^{1/2}$$

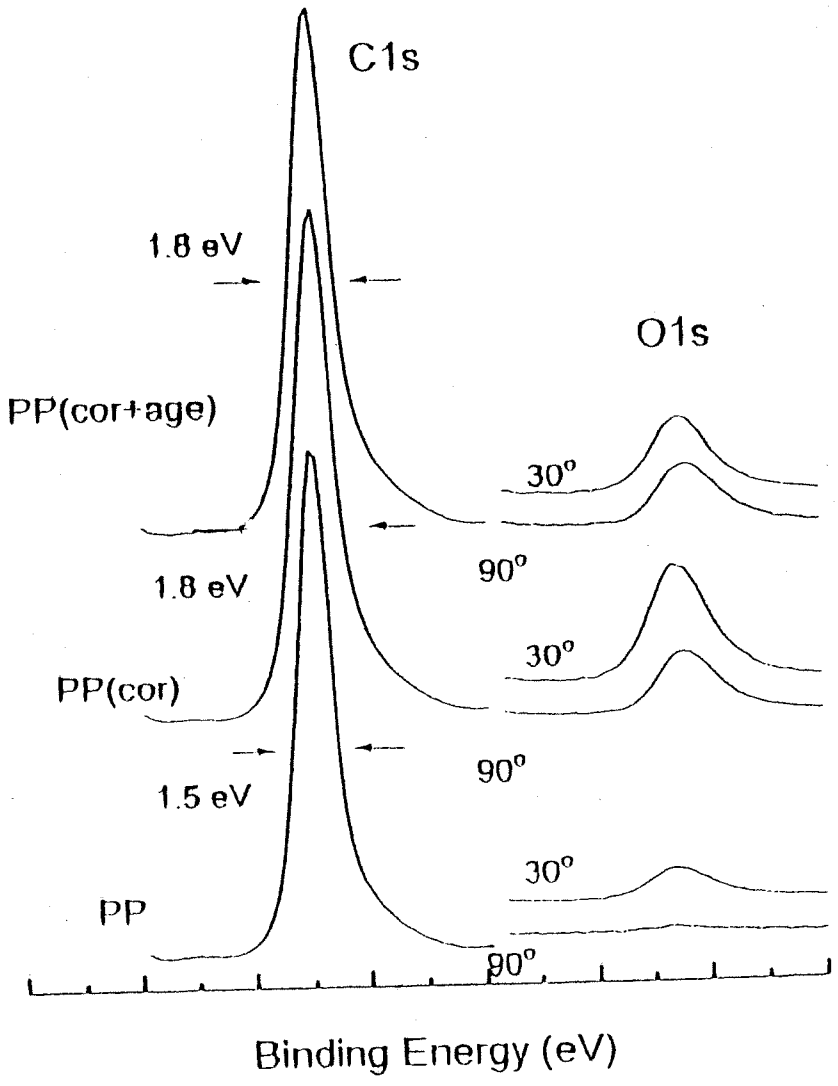
Burada θ ölçülen sıvının yüzey ile yaptığı temas açısını, γ_L sıvının yüzey enerjisini (su için bu değer 72.8 mJ/m^2 dir), γ_L^d ve γ_L^P sırası ile polar-olmayan (dispersion) ve polar komponentlerini (su için bu değerler 21.8 ve 51.0 mJ/m^2 dir (Owens). Katının yüzey enerjisi γ_S ve komponentlerini γ_S^d ve γ_S^P tayin etmenin en iyi yolu ise ***iki-sıvı*** metodudur (Llyod). Ancak basit bir yaklaşım ile polipropilen yüzeyleri için polar-olmayan komponentini 30.0 mJ/m^2 alıp ölçülen sıvı temas açısı kullanılarak ve bu polar-olmayan komponentinin korona deşajından sonra da değişmeyeceğini varsayarak polar komponentini hesaplayabiliriz. Şekil 10 da ayrıca bu varsayımlarla hesaplanan yüzey enerjisinin polar komponentinin yaşlanma ile değişimi gösterilmektedir. Buna göre korona deşarjlı PP nin yüzey enerjisi 40 mJ/m^2 olup bunun 30 mJ/m^2 polar-olmayan ve 10 mJ/m^2 polar komponentinden oluşmaktadır ve yaşlanma ile polar komponenti değerinin yarısından fazlasını kaybetmektedir.

XPS spektrumları ise bu polar komponentin hangi moleküler gruplardan oluştuğu ve yaşlanma ile nasıl değiştiği hakkında bilgiler vermektedir. Şekil 11 de çeşitli PP yüzeylerinin 90 ve 30 derece elektron çıkış açılarında alınan C1s ve O1s spektrumları verilmektedir. Bu spektrumun ayrıntılı olarak incelenmesi bize aşağıdaki bulguları vermektedir (Süzer, 1999):

i- Korona işleminden sonra yüzeyde oksijen atomu (daha çok – COH veya diğer hidroksiller şeklinde) yaklaşık 5-6 kat artmıştır ve bu gruplar hala büyük bir miktarda yüzeyde yoğunlaşmıştır.

ii- Yaşlanma ile bu grupların sayısı azalmamakta ancak yüzeyden içeriye doğru dönerek yüzeydeki konsantrasyonları azalmaktadır.

Böylelikle yaşlanma ile azalan yüzey enerjisinin asıl nedininin yüzey enerjisini en düşük değere indirmek üzere oluşan termodinamik bir itici kuvvet (driving force) olduğu saptanmıştır. Sıcaklık ve nem ise bu süreci sadece hızlandırmaktadır.



Şekil 11. Çeşitli PP yüzeylerinin 90 ve 30 derece elektron çıkış açılarında alınan C1s ve O1s spektrumları.

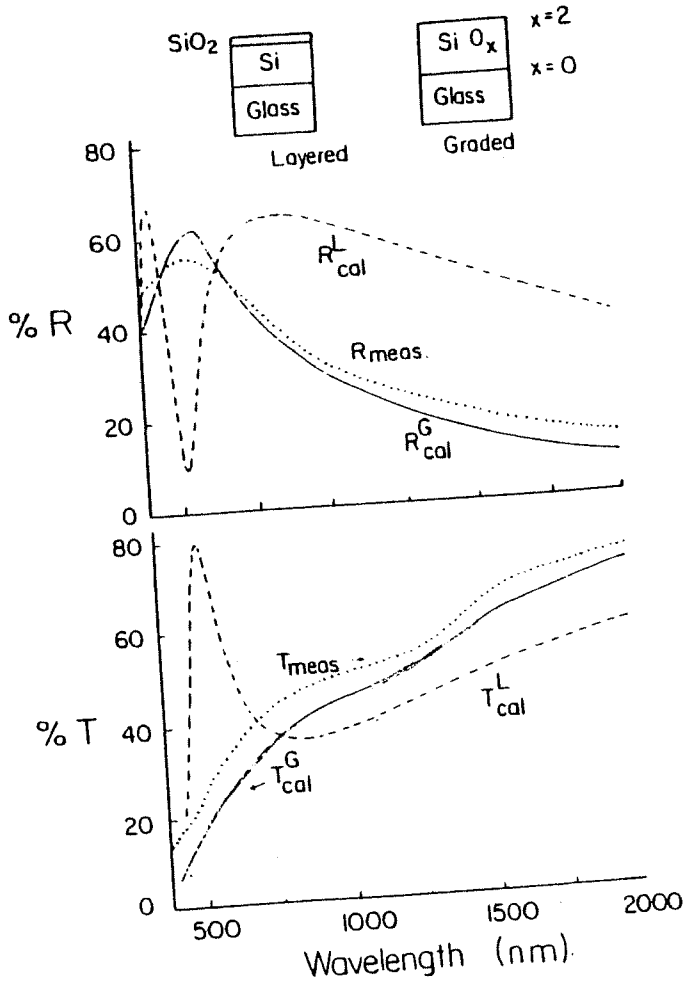
II-B. Camlar

II-B-i. Silikon/Cam Kaplamaları

Camların reflektif/antireflektif optik özelliklerini kontrollü bir şekilde değiştirebilmek için çeşitli uygulamalar arasında Si ile kaplama önemli ve endüstride yaygın olarak kullanılır hale gelmiş tekniklerden birisidir. Bu optik özellikleri etkileyen parametrelerden birisi silikonun üzerindeki yük dağılımı (kimyasal parametre) diğeri ise bu kaplamanın kalınlığıdır (fiziksel parametre) (Schroder). Spektrometrik olarak elde edilen optik özelliklerinin hesaplanabilmesi için geliştirilen bir modelin (Demiryont) bu parametrelerle uyuşumunu anlayabilmek için 100 nm kalınlığında Si ile kaplanmış ince filimlerin kimyasal komposizyonu çıkarıldı.

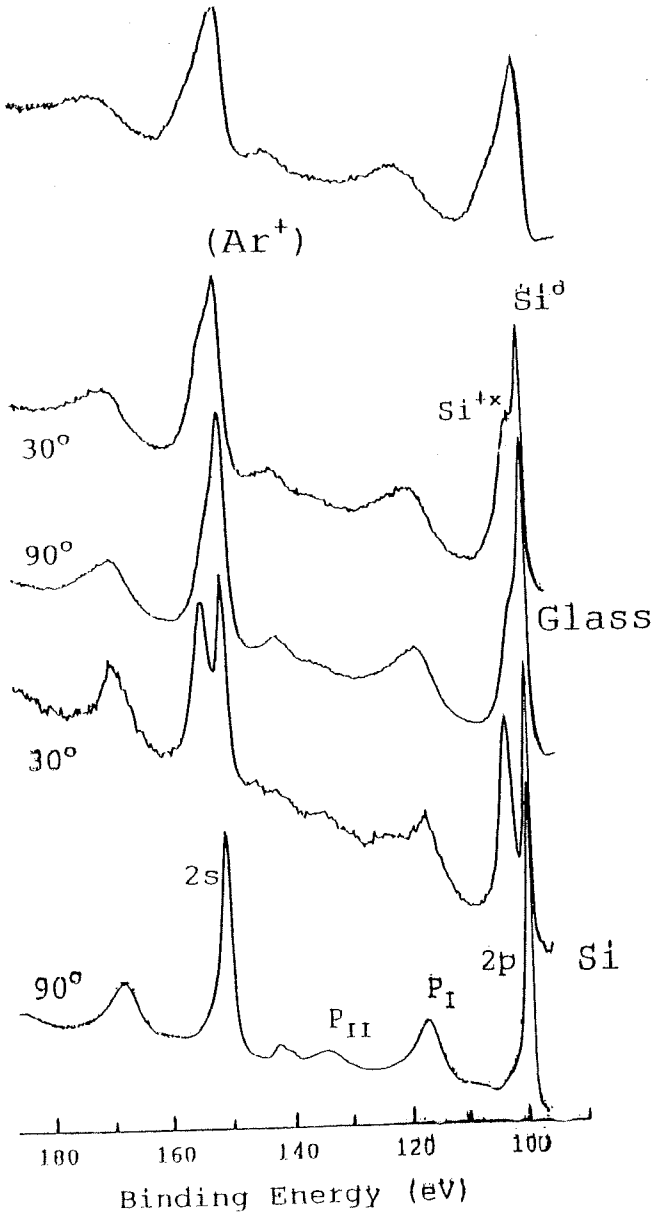
Hesaplanan ve ölçülen optik parametreler 100 nm silikon kaplanmış 4 mm kalınlığındaki camın % Geçirgenlik (% Transmission) ve % Yansıtma (% Reflectance) katsayıları olup bu katsayıların görünür ve NIR bölgesinde (300-2000 nm) dalga boyu ile değişimi Şekil 12 de verilmektedir. Modeldeki iki değişik kompozisyon profili için bu parametreler ayrı eğriler vermektedir. Katlı (layered) kompozisyon olarak belirtilen profilde camın üstünde 100 nm civarında metalik silikon olduğu ve sadece 1nm veya daha ince olan en üst tabakada oksit olduğu varsayılmaktadır. Yavaş-değişen (graded) kompozisyon olarak belirtilen profilde ise SiOx cam kısmında x=0 yani saf silikon olarak başlamakta ve x yavaş yavaş artarak yüzeyde 2 yani SiO_2 olmaktadır. Modele göre bu iki profilin arasındaki fark en çok 400-700 nm yani görünür bölgede ortaya çıkmaktadır ve optik ölçümler ise yavaş-değişen (graded) profili ile daha çok örtüşmektedir.

XPS tekniği ile Si ve SiO_2 arasındaki fark kimyasal kaymadan dolayı kolayca tespit edileceğinden modelin ve önerilen profilin doğruluğu da kontrol edilebilir. Ancak XPS bir yüzey tekniği olduğu için derinlik profili için



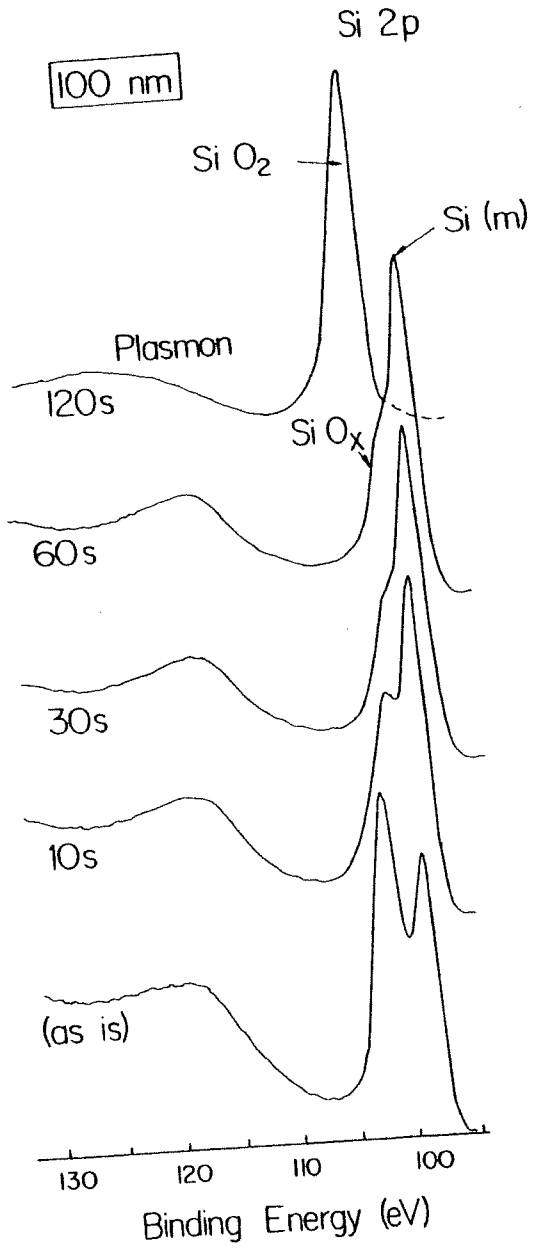
Şekil 12. Cam üzerine 100 nm kaplanmış Si için öngörülen iki profil ve bu profillere göre hesaplanan ve ölçülen optik parametreler.

Ar+ ile dağlamaya (etching) gereksinimi doğmaktadır. Burada ise ikinci bir engel karşımıza çıkmaktadır. Ar+ dağlaması yapılan numunelerde yüzeye gönderilen iyonları enerjilerinin çok yüksek olması nedeni ile geriye kalan atomların kimyasal konumlarının tespiti mümkün olmamaktadır. Şekil 13 te



Şekil 13. Cam üzerine 100 nm kaplanmış Si nun Ar+ iyonları ile dağlanmadan önce ve sonraki XPS spektrumları.

camların iyon dağlaması öncesi ve sonrası Si2s-2p bölgesinin XPS spektrumları verilmektedir. Normal şartlarda SiO_2 ile Si tepeleri 4 eV lik fark ile birbirinden iyice ayrılmış halde iken dağlamadan sonra bu tepeler birbirine



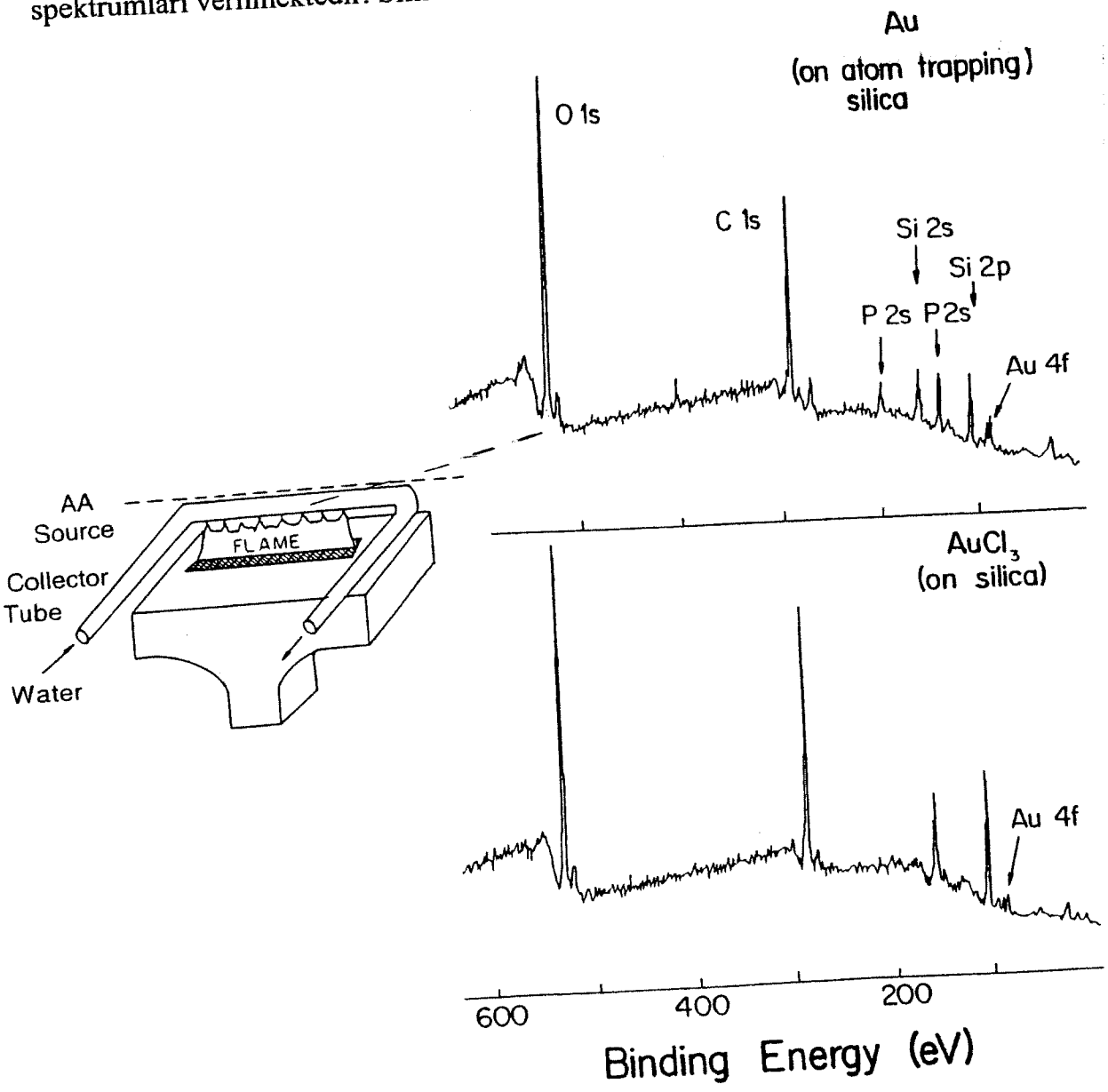
Şekil 14. 100 nm Si kaplı camın çeşitli aralıklarda HF aşındırılması sonunda alınan XPS spektrumları.

geçmiş tepeler olarak görünmektedir. Derinlik profilini elde etmenin başka bir yolu ise seyreltik HF ile kimyasal olarak aşındırmaktır. Bu yolla daha çok oksitlerin ve daha az olarak ta silikonun aşındırıldığı (çözüldüğü) bilinmektedir. Ancak en azından kimyasal tanım açısından daha az zararlı olması nedeni ile derinlik profili çıkarmak için bu yöntemi tercih ettik. Şekil 14 te bazı zaman aralıkları ile HF aşındırması yapıldıktan sonra alınan XPS spektrumlar verilmektedir. Silikon kaplı camlarda hem 90 hem de 20 derecedeki spektrumlarda %40 civarında SiO_2 tepesi gözlenmekte ve bu miktar açı ile değişmemektedir. Birinci aşınmayı takip eden diğer HF aşındırması sonrası alınan spektrumlar da benzeri karakterdedir. Bu durumda derinlik profili olarak kabul edilen her iki profilinde kimyasal komposzisyon açısından doğru olmadığı ortaya çıkmaktadır. Kaplanan silikon tabakası en üstten itibaren yarıiletken olan metalik silikon ile birlikte %40 civarında SiO_2 içermektedir ve bu oran derinlik boyunca aşağı yukarı sabit kalmaktadır. Bu sonuçların değerlendilimesinde optik parametreleri hesaplayan model için önerilen iki kompozisyon profilinin karışımı yeni bir hibrid profilin daha uygun olacağı saptanmıştır.

II-B-ii. Silika Yüzeyinde Atom Tutunması

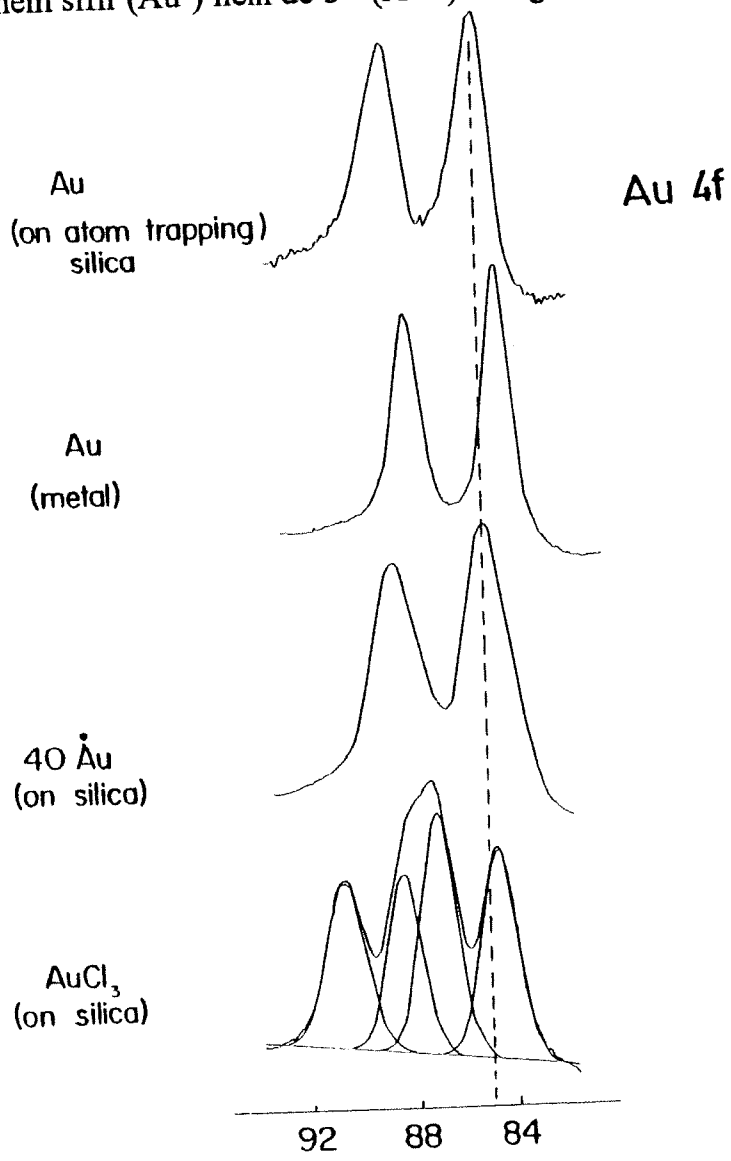
Analitik kimyada çok yaygın olarak kullanılan atomik absorpsiyon spektrometrik (AAS) yöntemlerden birisi olan alevli AAS in diğer AAS (grafit fırın v.b.) yöntemlerine kıyasla daha ekonomik ve kolay olmasına karşın hassasiyeti daha azdır. Bu yöntemin hassasiyetini artırmak için geliştirilen yöntemlerden birisi Atom-Tuzağı (Atom Trapping) diye adlandırılan bir tekniktir. Bu teknikte atomlar alevin üzerine konulan ve içerisinden su geçirilebilerek soğutulan bir silika tüp üzerinde toplanmakta ve daha sonra su kesilerek ve/veya alevin karekteri değiştirilerek silika yüzeyinden tekrar aleve karışılması sağlanmaktadır. Bir çeşit önzenginleştirme (pre-concentration) olan bu teknik ile 12 değişik atom için yapılan bu atom-tuzağı atom tutunması tekniği alevli AAS nin hassasiyetini 10-100 kat arasında artırılarak neredeyse grafit AAS nin hassasiyetine getirebilmektedir (West). Silika tüp üzerindeki atomların tutunma ve daha sonra ayrılma mekanizmasının anlaşılması için yapılan bazı çalışmalarda Au, Ag, Cd, Co, Cu, Pb, Se ve Zn nin metalik (0 değerlikli) K, Li, Na, Cr, Mg ve Mn nın ise iyonik halde tutundukları öne sürülmüştür (Khalighie). Ayrıca atomların metalik veya iyonik halde tutunması ile onların metallerinin erime noktaları veya oksitlerinin oluşum entalpileri veya diğer termodinamik parametreler arasında herhangi bir korelasyon olup olmadığı istatistiksel çok-değişkenli analiz (multivariate analysis) kullanılarak irdelenmiş ancak anlamlı herhangibir korelasyonun olmadığı anlaşılmıştır (Ellis). Atomların kimyasal konumlarının (değerliklerinin) saptanması için daha önceden yapılan çalışmalar tamamı ile kalitatif ve spekülasyonlara dayanmaktadır ve herhangibir spektroskopik gözlem yapılmamıştır. XPS hem yüzeylere hassas olaması hem de doğrudan atomların değerliklerinin saptayabilmesi nedeniyle silika yüzeylerinde tutunan atomları incelemek üzere bu çalışmamızı gerçekleştirdik.

Atom-tuzağı silika tüpü ve alveli AAS deki kullanılışı Şekil 15 te şematik olarak verilmektedir. Ayni şekilin altında ise silika üzerinde tutunan altının ve yine silika üzerine çözeltiden çöktürülen $AuCl_3$ tuzunun XPS spektrumları verilmektedir. Silika üzerinde tutunan altının Au $4f_{7/2-5/2}$



Şekil 15. Alevli AAS de kullanılan Atom-Tuzağı ve tutunan altının XPS spektrumu. Silika üzerinedeki $AuCl_3$ ün spektrumuda ayrıca verilmiştir.

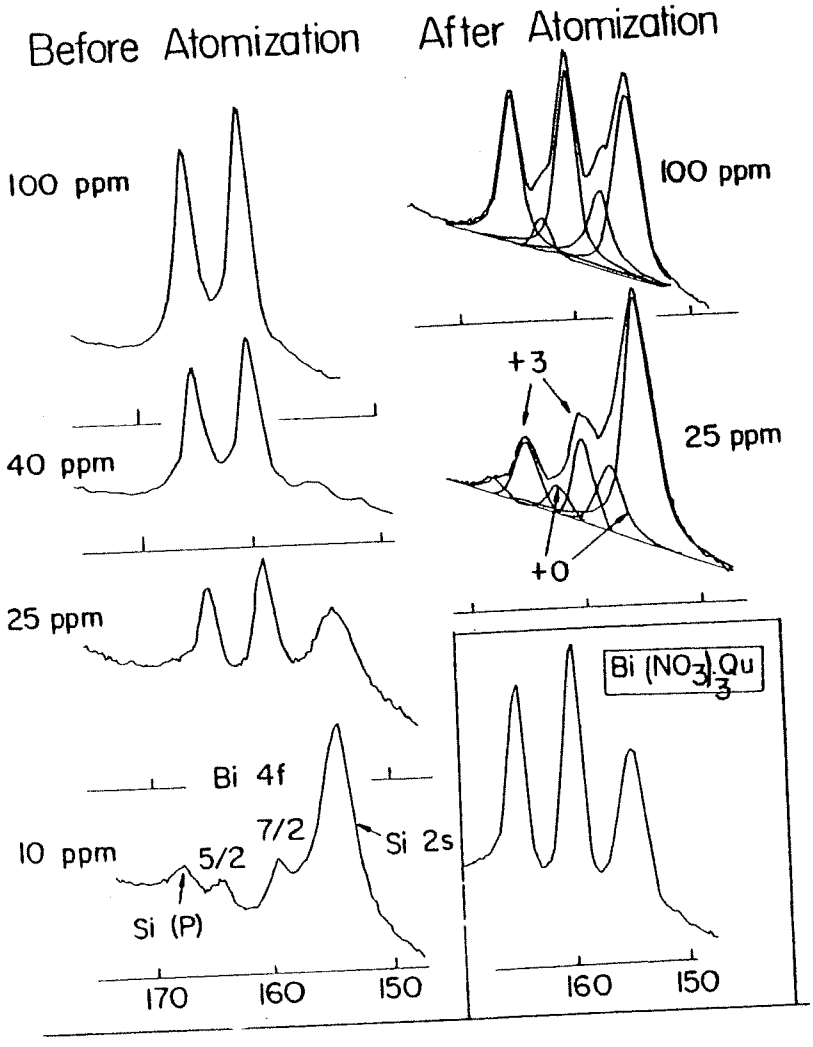
tepelerinin incelenmesi sonucunda kimyasal olarak sadece bir tek tip altının tuzunda ise iki değişik altının bulunduğu saptanmıştır. Bağlanma enerjilerine bakıldığında silika üzerinde tutunan altının Au $4f_{7/2}$ enerjisinin 84.8 eV ve $AuCl_3$ ün ise 84.7 ve 87.4 eV olduğu saptanmıştır. Metalik haldeki altının Au $4f_{7/2}$ enerjisinin 84.0 eV ve Au^0 ile Au^{3+} enerji farkının da 2.7 eV olduğu gözönüne alınarak silika üzerinde tutunan altının değerliğinin sıfır (Au^0) ve $AuCl_3$ nin hem sıfır (Au^0) hem de 3+ (Au^{3+}) olduğu anlaşılır. Nitekim Şekil 16



Şekil 16. Çeşitli şekillerde silika üzerine tutunan altının XPS spektrumları.

da verilen diğer altın spektrumlarının incelenmesi sonucunda metal haldeki altının 84.0 eV olan bağlanma enerjisinin silika üzerine buhardan kaplanmış olan ve değerliğinin 0 olduğu bilinen altının bağlanma enerjisi olan 84.8 ile 0.8 eV lik bir farklılık olduğu ve bunun matrikse bağlı olarak bir enerji kaymasından kaynaklandığı saptandı (Süzer, 1997).

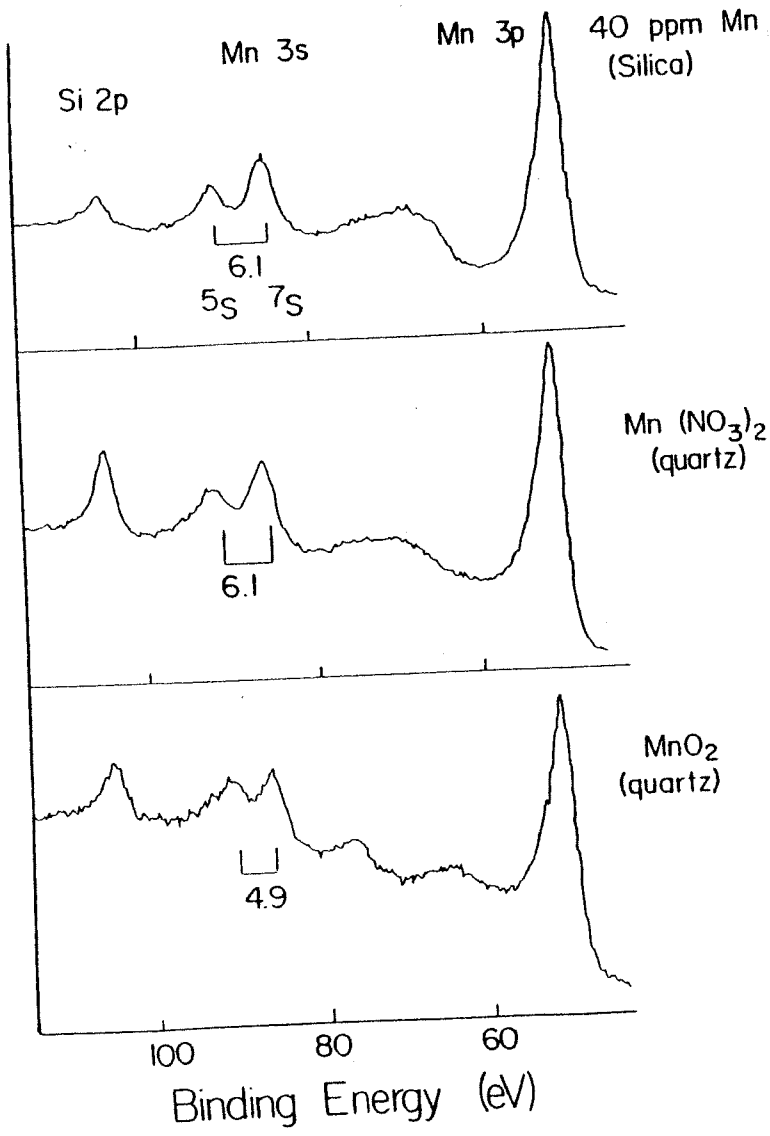
Benzeri çalışmalar Bi ve Mn atomları için de tekrarlandı. Şekil 17 de



Şekil 17. Çeşitli şekillerde silika üzerine tutunan bizmutun XPS spektrumları.

bizmutun atom tuzağı silika üzerinde tutunduktan sonraki (atomlaşmadan önce) ve tekrar aleve verildikten (atomlaştıktan sonra) sonraki XPS spektrumları verilmektedir. Bağlanma enerjilerindeki kaymalar bilinen değerlerle karşılaştırışdığında bismutun atomlaşmadan önce tamamen iyonik halde (Bi^{3+}) ve atomlaştıktan sonra ise her iki halde de (Bi^{3+} ve Bi^{0}) bulunduğu saptanmıştır.

Manganın atom ve iyon halinde iken çiftlenmemiş elektronlarının



Şekil 18. Çeşitli şekillerde silika üzerine tutunan manganın XPS spektrumları.

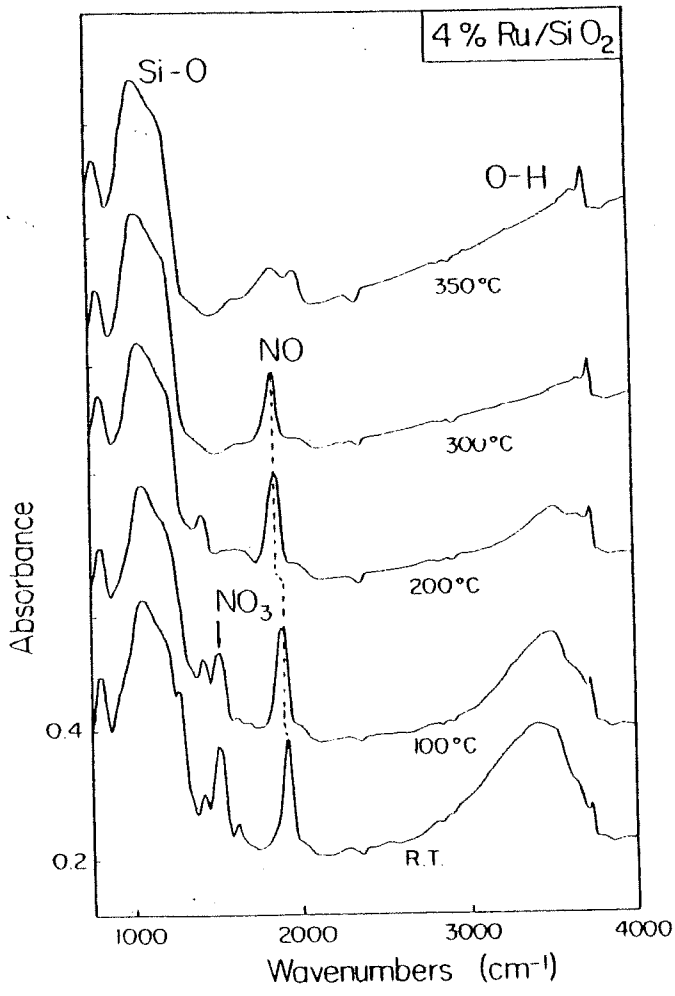
bulunması nedeni ile XPS ile doğrudan bağlanma enerjileri tayin edilerek deşerliklerinin saptanması zordur. Ancak bu durumda da 3s seviyelerindeki magnetik enerji yarılmasının miktarı ile değerliklerinin saptanması mümkündür. Şekil 18 de mangan 3p ve 3s bölgesinin spektrumları verilmektedir. Mn 3s seviyesi ikiye yarılmıştır ve bu enerji aralığı Mn^{2+} için 6.1, Mn^{3+} için 5.2 ve Mn^{4+} için ise 4.9 eV dir. Silika üzerinde tutunan mangan için ölçülen 6.1 eV değeri ile buradaki manganın atomlaşmadan önce ve sonra değerliğinin 2+ olduğu saptanmıştır.

Daha önceden yapılan çalışmalarda atomların veya oksitlerinin bazı termodinamik özellikleri ile silika üzerindeki aldıkları değerler arasında anlamlı bir korrelasyon bulunamadığını belirtmiş idik. Bizim çalışmalarımız sonucunda ise iyonların indirgenme potansiyelleri (reduction potentials) ile atomların değerliğinin arasında bir ilgi olduğunu ortaya koymaktayız. İndirgenme potansiyeli yüksek olan altın ε^0_{red} ($Au^{3+}/Au^0 = +1.50$ V) silika yüzeyinde kolayca indirgenerek tutulmakta düşük olan mangan ise ε^0_{red}($Mn^{2+}/Mn^0 = -1.18$ V) silika üzerinde indirgenmeden Mn^{2+} olarak kalmakta ve ikisinin ortasında olan bizmut ise ε^0_{red} ($Bi^{3+}/Bi^0 = +0.31$ V) hem indirgenmeden Bi^{3+} hemde indirgenmiş Bi^0 olarak tutunmaktadır (Süzer, 1999).

II-C. Katalizörler

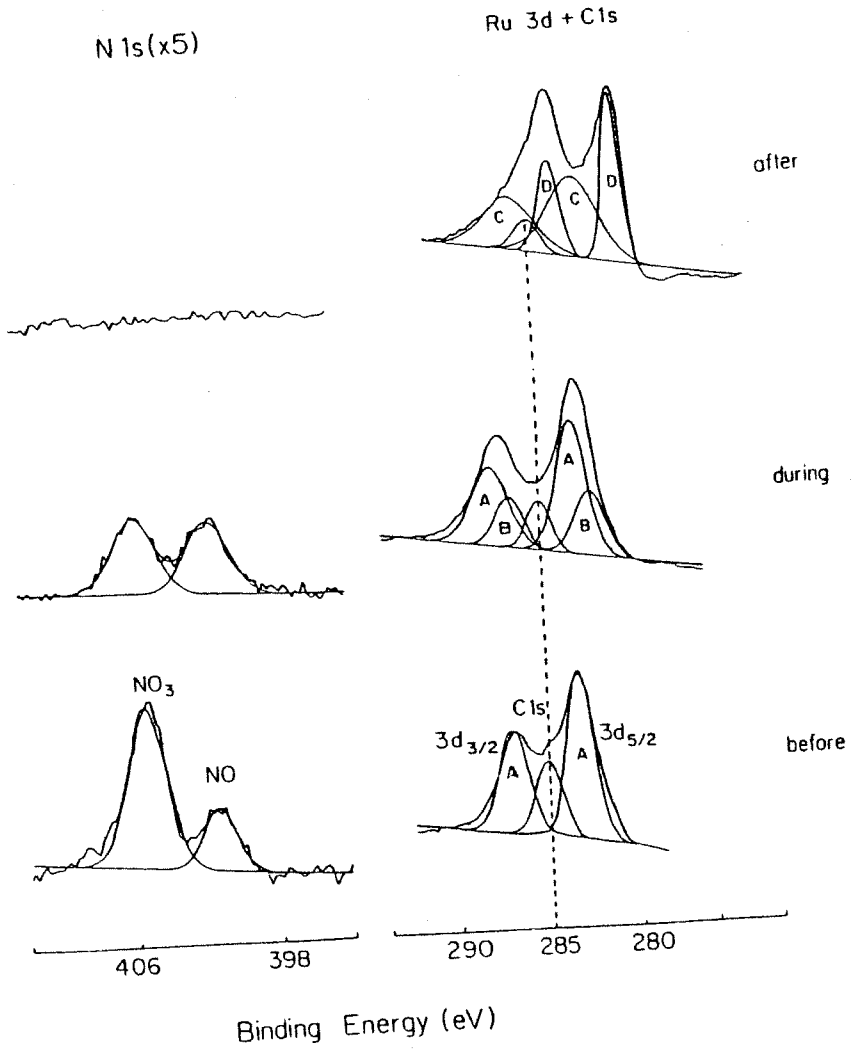
II-C-i. Ru/SiO_2 Katalizörleri

Bu çalışmamızda amonyak sentezi için kullanılabilmesi için son zamanlarda geliştirilen yeni bir kataliz olan silika üzerine tutturulmuş ruthenium katalizörü yüzeylerinin çeşitli ısıl ve kimyasal işlemler sırasında veya sonrasında oluşan ara ürünlerinin kimyasal kompozisyonunun saptanması üzerine yoğunlaşmıştır.



Şekil 19. %4 lük Ru içeren katalizin ısıl işlemle olan değişimlerinin IR spektrumları.

%4 lük $Ru(NO)(NO_3)_3$ silika üzerine yaş bir kimyasal yöntemle emdirildikten sonra kimyasal olarak indirgenmekte ve daha sonra da ısıl işlemlerden geçirilerek katalizör aktif hale getirilmektedir. Şekil 19 da bu ısıl işlemler sırasında hem silikadaki hemde katalizördeki değişimler yansıtma IR spektrumları ile verilmektedir. Görüldüğü gibi önce silikadan su atılmakta ve ayni zamanda NO_3 grupları ortadan kalkmaktadır. Daha sonra ise NO grupları



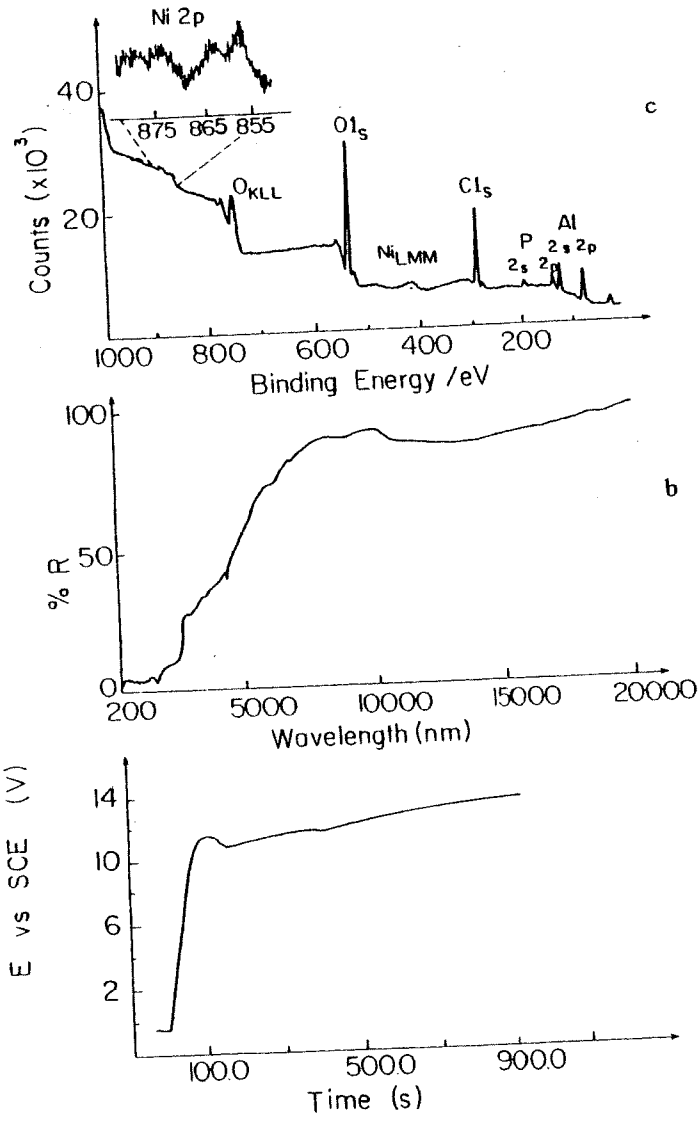
Şekil 20. %4 lük Ru içeren katalizin ısıl işlemle olan değişimlerinin XPS spektrumları.

atılmaktadır. Ancak Ru hakkında IR den bilgi edinilmesi imkansızdır. Bu nedenle benzeri değişiklikler Şekil 20 de verilen XPS spektrumlarında da takip edildiğinde ayni şekilde önce NO_3 ve daha sonra da NO gruplarının atıldığı doğrulanmaktadır. Ayrıca Ru un 4+ değerliğinden başlayıp sıra ile 3+, 2+ ve sonunda 0 değerliğine kadar indiği saptanmıştır (Sayan). Bu spektroskopik çalışmanın katalizörün mekanizmasının aydınlatılmasında oldukça yararlı olacağı açıktır ve bu yöndeki çalışmalarımız devam etmektedir..

II-D. Diğer Yüzeyler

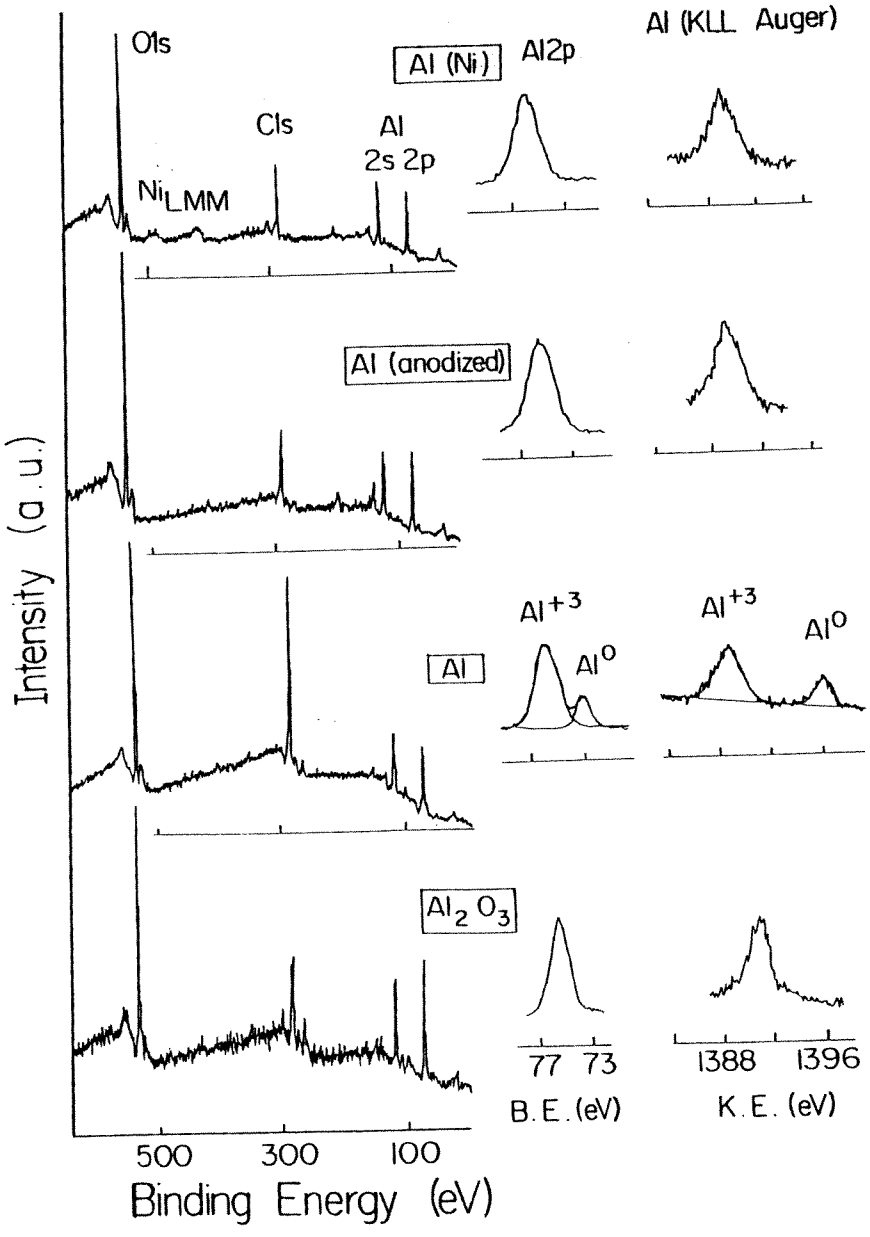
II-D-i. Al_2O_3/Ni Seçici Yüzeyleri

Güneş enerjisini seçici olarak absorplayan yüzeylerin hazırlanması için uygulanan yöntemlerden en kolaylarından birisi elektrokimyasal olarak metal iyonlarının depolanmasıdır. Anodize olmuş alüminyum üzerine Ni, Co gibi



Şekil 21. Anodize alüminyum üzerine elektrokimyasal olarak depo edilmiş Ni in anot potansiyelindeki değişim, yansıtma ve XPS spektrumları.

çeşitli geçiş metal pigmentleri ile oldukça yüksek verim elde edilebilmektedir (Inal). Şekil 21 de böyle bir numunenin anot potansiyelindeki değişim ve bu numunenin yansıtma IR spektrumu ile XPS spektrumları verilmektedir. Anodize edilmiş yüzeyin kimyasal yapısı, morfolojisi ve depolanan geçiş

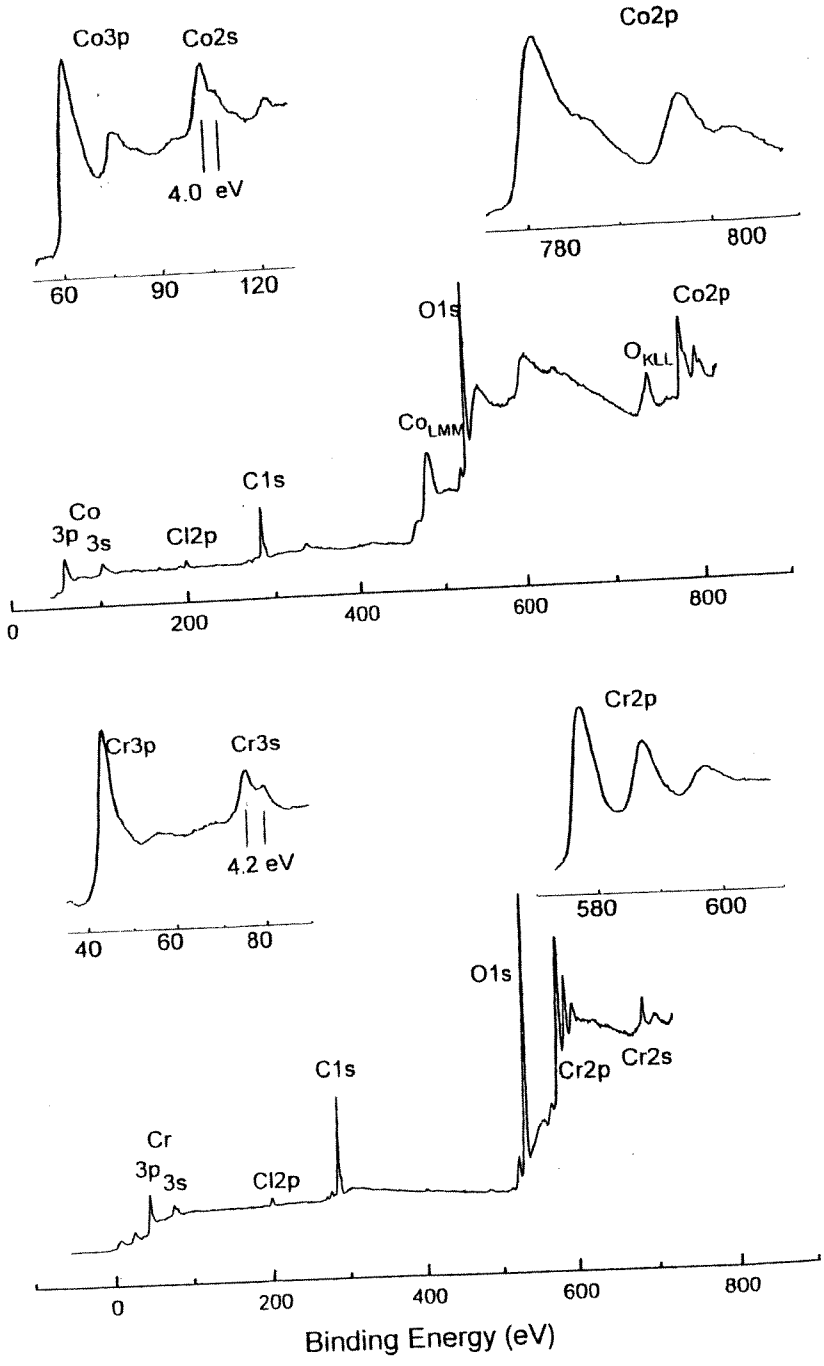


Şekil 22. Çeşitli alüminyum numunelerinin XPS spektrumları.

metalinin kimyasal değerliği bu yüzeylerin soğurma verimini çok etkileyen parametrelerdendir. Bunlardan kimyasal kompozisyon ve değerlikleri saptamak için ayrıntılı olarak XPS incelemeleri gerçekleştirilmiştir. Şekil 22 de çeşitli numunelerin XPS spektrumları verilmektedir. Bağlanma enerjilerindeki ve Auger parametrelerindeki kaymalar hesaplanarak bu seçici yüzeylerdeki alüminyumun hidroksit halinde nikelin ise yüzeyden kaçarak yarık ve kofullarda zengilmiş ve iyonik halde (Ni^{2+} veya Ni^{3+}) depolandığı saptanmıştır (Süzer, 1998).

II-D-i. Co veya Cr/Bakır Seçici Yüzeyleri

Anodize edilmiş alüminyum üzerine Ni pigmentlerinin depolanmasına benzer olan bu çalışmamızda ise bakır yüzeylerine elektrokimyasal olarak depolanan Co ve Cr pigmentlerinin kimyasal kompozisyonları ve bunların güneş enerjisini seçici olarak absorplamasındaki etkileri incelenmiştir. Daha önceden mangan için belirtildiği gibi kobalt ve krom atomlarının ve iyonlarının üzerlerinde bulunan çiftlenmemiş elektronlardan dolayı bağlanma enerjileri yerine Şekil 23 te görüldüğü gibi XPS ile 3s seviyelerindeki magnetik yarılma enerjileri ölçülerek kobaltın 2+ kromun ise 3+ değerlikte olduğu saptanmıştır. Bu çalışmamızda ayrıca bu iyonların derinlik profilleri ve diğer parametrelerin etkileri irdelenmiştir (Süzer, 1999 (ii)).



Şekil 23. Kobalt ve krom pigmentleri içeren bakır seçici yüzeylerinin XPS spektrumları.

Literatür

D. Braun, and E. Bezdadea, *Theory of Degradation and Stabilisation in Encyclopedia of PVC*, 2nd Ed., Marcel Dekker, New York (1989).

D. Briggs and M.P. Seah, *"Practical Surface Analysis: Vol. 1-Auger and X-Ray Photoelectron Spectroscopy"*, Wiley, Chichester, 2nd ed. (1996).

J.C. Chiang and A.G. McDiarmid, *Synth. Met.* **13**, 133 (1986).

H. Demiryont, U.S. Patent 5, 245, 468.

L.A. Ellis and D.J. Roberts, *J. Anal. At. Spectrom.* **11**, 259 (1996).

A.J. Epstein and A.G. MacDiarmid, *"Electronic Properties of Conjugated Molecules"*, Kuzmany, Mehring and Roth (Eds.), Springer-Verlag, Berlin (1989).

F.M. Fowkes, *J. Phys. Chem.* **67**, 2538 (1963).

J. Khalighie, A.M. Ure and T.M. West, *Anal. Chim. Acta* **117**, 257 (1980).

T.B. Lloyd, K.E. Ferretti and J. Lagow, *J. Appl. Polym. Sci.* **58**, 291 (1995).

D.K. Owens and R.C. Wendt, *J. Appl. Polym. Sci.* **13**, 1741 (1969).

S. Sayan, S. Suzer, D. O. Uner, *J. Molecular Structure* **410-411**, 111-114 (1997).

W. Schnabel, *"Polymer Degradation"*, Macmillan Publishing Co, New York (1985).

H. Schroder, *"Physics of Thin Films"*, Vo. 5, Academic Press, New York (1969).

U.A. Sevil, O. Guven and S. Suzer, *J. Phys. Chem. B* **102**, 3902 (1998).

U.A. Sevil, O. Guven, O. Birer and S. Suzer, *Synthetic Metals* (kabul edildi, 1999).

K. Siegbahn et. al. *"ESCA, Atomic, Molecular and Solid Structure by Means of Electron Spectroscopy"*, Almqvist and Wikselle Boktryckeri AB, Upsala (1967).

T.A. Skotheim, R.L. Eisenbaumer and J.R. Reynolds (Eds.), *"Handbook of Conducting Polymers", Second Edition*, Marcel Dekker, New York (1998).

S. Suzer, N. Ertas, S. Kumser and Ataman, O.Y., *Appl. Spectrosc.* **51**, 1537 (1997).

S. Suzer, F. Kadırgan, H.M. Sohmen, A.J. Wetherilt, I.E. Ture, *Solar Energy Materials and Solar Cells* **52**, 55-60 (1998).

S. Suzer, N. Ertas, S. Kumser and O.Y. Ataman, *Applied Spectroscopy* **53**, 479 (1999).

S. Suzer, A. Argun, O. Vatansever and O. Aral, *J. Appl. Polm. Sci.* **74**, 1846 (1999).

S. Suzer, F. Kadirgan and H.M. Sohmen, *Solar Energy Materials and Solar Cells* **56**, 183 (1999).

T. West, *Anal. Proc.* **25**, 240 (1988).

Ekler

1-Proje Kapsamında Yapılan Yayınlar

1- "X-Ray Induced Photo and Auger Electron Spectroscopic Characterisation of Si-Coated Glasses" *S. Suzer*, H. Demiryont, E. Aktulga, Proceedings of 7th European Conference on Applications of Surface and Interface Analysis, (1997).

2- "XPS Characterisation of Composites and Blends of Polyaniline with PVC Exposed to γ-Rays", U.A. Sevil, *S. Suzer*, O.Güven, Proceedings of 7th European Conference on Applications of Surface and Interface Analysis, (1997).

3- "XPS and in-site IR Investigation of Ru-SiO2 Catalyst", S. Sayan, *S. Suzer*, D. O. Uner, J. Molecular Structure 410-411, 111-114 (1997).

4- "Characterization of Surfaces of Various Polymers by Electron Spectroscopy", *S. Suzer*, J. Molecular Structure 410-411, 161-164 (1997).

5- "XPS Characterization of Au Collected on Atom Trapping Silica for AAS", *S. Suzer*, N. Ertas, S. Kumser, O.Y. Ataman, Applied Spectroscopy 51, 1537-1539 (1997).

6- "Spectroscopic Characterization of Al2O3-Ni Selective Absorbers for Solar Collectors", *S. Suzer*, F. Kadırgan, H.M. Sohmen, A.J. Wetherilt, I.E. Ture, Solar Energy Materials and Solar Cells 52, 55-60 (1998).

7- "Spectroscopic Investigation of Onset and Enhancement of Electrical Conductivity in PVC/PANI Composites and Blends by γ-Ray or UV Irradiation", U.A. Sevil, O. Güven ans *S. Süzer*, J. Phys. Chem B 102, 3902-3905 (1998).

8- "XPS Investigation of Conducting Polymers" *S. Suzer*, O. Birer, U.A. Sevil and O. Guven, Tr. J. Chemistry 22, 59 (1998).

9- "Electron Spectroscopy for Material Characterization", *S. Suzer*, Tr. J. Chemistry 22, 309 (1998).

10- "XPS Charecterization of Co and Cr Pigmented Copper Solar Collectors", *S. Suzer*, F. Kadirgan and H.M. Sohmen, Solar Energy Materials and Solar Cells 56, 183-189 (1999).

11- "FTIR characterization of Ru/SiO2 catalyst for ammonia synthesis" S. Sayan, M. Kantcheva, *S. Suzer* and D.O. Uner, J. Molecular Structure 480-481, 241-245 (1999).

12- "UV-Vis, IR and XPS analysis of UV induced changes in PVC composites" O. Birer, *S. Suzer*, U.A. Sevil and O. Guven, J. Molecular Structure 482-483, 515-518 (1999).

13-"X-ray Photoelectron Spectroscopic Charecterization of Au, Bi and Mn Collected on Atom Trapping Silica for AAS", *S. Suzer*, N. Ertas, S. Kumser and O.Y. Ataman, Applied Spectroscopy, 53, 479-482 (1999).

14- "XPS and Water Contact Angle Measurements on Aged and Corona-Treared PP", *S. Suzer*, A. Argun, O. Vatansever and O. Aral, J. Appl. Polm. Sci. 74, 1846 (1999).

15- "Doping of 2-Cl-PANI/PVC by Exposure to UV, γ-rays and e-Beams", U.A. Sevil, O. Guven, O. Birer and *S. Suzer*, Synthetic Metals (accepted October 99).

1- Proje No : TBAG-COST/1 (196T066)

2- İlgili Araştırma Grubu : TBAG

3- Projenin Başlangıç ve Bitiş Tarihleri : 15 Temmuz 1996-14 Temmuz 1999

4- Projenin Adı : İletken Polimerler, Camlar ve Katalizörlerin Yüzey Özellikleri

5- Proje Yürütücüsü ve Yardımcı Araştırmacılar :

Proje Yürütücüsü: Şefik Süzer, Bilkent Üniversitesi, Kimya Bölümü

Yardımcı Araştırıcılar: Levent Toppare, ODTÜ, Kimya Bölümü
Levent Yılmaz, ODTÜ, Kimya Mühendilği Bölümü
Deniz Ö. Üner, ODTÜ, Kimya Mühendilği Bölümü
Akif Kaynak, ODTÜ, Mühendilik Bilimleri Bölümü
Eşref Aydın, Türkiye Şişe Cam A.Ş.
Akif Üzcan, Türkiye Şişe Cam A.Ş.

6- Projenin Yürütüldüğü Kuruluş ve Adresi : Bilkent Üniversitesi, Kimya Bölümü

7- Destekleyen Kuruluş(ların) Adı ve Adresi : Bilkent Üniversitesi, Türkiye Şişe Cam A.Ş.

8- Özet

X-ışınları fotoelektron spektroskopi, XPS (x-ray photoelectron spektroscopy), IR, UV-Görünür-NIR ve NMR spektroskopik teknikleri kullanılarak çeşitli polimerlerik maddelerin, camların, katalizörlerin ve güneş kollektörlerinde kullanılmak üzere geliştirilen çeşitli seçici yüzeylerin kimyasal kompozisyonları (özellikle içerdikleri atomların değerliklerinin saptanması paralelinde) saptandı ve bu komposizyonları ile malzemelerin fizikokimyasal özellikleri arasında bağlantılar araştırıldı.

Abstract

Using XPS (x-ray photoelectron spectroscopy), IR, UV-Visible-NIR and NMR spectroscopic techniques surface composition (especially with regard to various oxidation states of the atoms) of various polymeric materials, glasses and selective collector materials used for solar energy collectors have been determined and composition/property relationships have been investigated.

9- Anahtar Kelimeler :
X-Işınları Fotoelektron Spektroskopisi, Camlar, Polimerler, Katalizler, Yüzey Kompozisyonu, Atomların Değerlikleri

10- Projede Yapılan Çalışmaların Sonuçları ile İlgili Yayınlar (makale, tebliğ) :

1- "X-Ray Induced Photo and Auger Electron Spectroscopic Characterisation of Si-Coated Glasses" *S. Suzer*, H. Demiryont, E. Aktulga, Proceedings of 7th European Conference on Applications of Surface and Interface Analysis, (1997).
2- "XPS Characterisation of Composites and Blends of Polyaniline with PVC Exposed to γ-Rays", U.A. Sevil, *S. Suzer*, O.Güven, Proceedings of 7th European Conference on Applications of Surface and Interface Analysis, (1997).
3- "XPS and in-site IR Investigation of Ru-SiO2 Catalyst", S. Sayan, *S. Suzer*, D. O. Uner, J. Molecular Structure 410-411, 111-114 (1997).
4- "Characterization of Surfaces of Various Polymers by Electron Spectroscopy", *S. Suzer*, J. Molecular Structure 410-411, 161-164 (1997).
5- "XPS Characterization of Au Collected on Atom Trapping Silica for AAS", *S. Suzer*, N. Ertas, S. Kumser, O.Y. Ataman, Applied Spectroscopy 51, 1537-1539 (1997).
6- "Spectroscopic Characterization of Al2O3-Ni Selective Absorbers for Solar Collectors", *S. Suzer*, F. Kadırgan, H.M. Sohmen, A.J. Wetherilt, I.E. Ture, Solar Energy Materials and Solar Cells 52, 55-60 (1998).
7- "Spectroscopic Investigation of Onset and Enhancement of Electrical Conductivity in PVC/PANI Composites and Blends by γ-Ray or UV Irradiation", U.A. Sevil, O. Güven ans *S. Süzer*, J. Phys. Chem B 102, 3902-3905 (1998).
8- "XPS Investigation of Conducting Polymers" *S. Suzer*, O. Birer, U.A. Sevil and O. Guven, Tr. J. Chemistry 22, 59 (1998).
9- "Electron Spectroscopy for Material Characterization", *S. Suzer*, Tr. J. Chemistry 22, 309 (1998).
10- "XPS Charecterization of Co and Cr Pigmented Copper Solar Collectors", *S. Suzer*, F. Kadirgan and H.M. Sohmen, Solar Energy Materials and Solar Cells 56, 183-189 (1999).
11- "FTIR characterization of Ru/SiO2 catalyst for ammonia synthesis" S. Sayan, M. Kantcheva, *S. Suzer* and D.O. Uner, J. Molecular Structure 480-481, 241-245 (1999).
12- "UV-Vis, IR and XPS analysis of UV induced changes in PVC composites" O. Birer, *S. Suzer*, U.A. Sevil and O. Guven, J. Molecular Structure 482-483, 515-518 (1999).
13-"X-ray Photoelectron Spectroscopic Charecterization of Au, Bi and Mn Collected on Atom Trapping Silica for AAS", *S. Suzer*, N. Ertas, S. Kumser and O.Y. Ataman, Applied Spectroscopy, 53, 479-482 (1999).
14- "XPS and Water Contact Angle Measurements on Aged and Corona-Treated PP", *S. Suzer*, A. Argun, O. Vatansever and O. Aral, J. Appl. Polm. Sci. 74, 1846 (1999).
15- "Doping of 2-Cl-PANI/PVC by Exposure to UV, γ-rays and e-Beams", U.A. Sevil, O. Guven, O. Birer and *S. Suzer*, Synthetic Metals (yayına kabul edildi).

11- Proje Sonuçlarının Gizlilik Durumu : Gizli **X Gizli Değil**