

DÜŞÜK SICAKLIK CO₂ ADSORPSİYONU İÇİN PANI/SBA-15 SORBENTLERİN SENTEZİ VE YAPISAL ÖZELLİKLERE SENTEZ PARAMETRELERİNİN ETKİSİ

*Filiz AKTI**

Alınma:19.08.2018; kabul:30.11.2018

Öz: Bu çalışmada, mezogözenekli SBA-15 silika malzemesi anilinin in-situ polimerizasyon metodu ile modifiye edilmiş ve polianilin(PANI)/SBA-15 malzemeleri elde edilmiştir. Farklı SBA-15 ve anilin miktarlarının PANI/SBA-15 malzemelerinin yapısal ve kimyasal özellikleri üzerine etkileri incelenmiştir. Sentezlenen malzemeler X-ışını kırınım desenleri (XRD), azot adsorpsiyon/desorpsiyon izotermeleri, Fourier dönüşümlü infrared (FTIR), ultraviyole görünür bölge difüz reflektans (UV-Vis-DRS) spektroskopisi analizleri ve Boehm titrasyon metodu kullanılarak karakterize edilmiştir. XRD desenleri, düşük anilin miktarında SBA-15'in yapısal özelliklerinin korunduğunu göstermiştir. SBA-15'in yapısına PANI'nin katılması ile yüzey alan, gözenek hacim ve gözenek çap değerlerinin düştüğü belirlenmiştir. FTIR ve UV-Vis-DRS analizleri PANI'nin SBA-15 yapısına başarılı bir şekilde katıldığını göstermiştir. Malzemelerin baziklik miktarına SBA-15 ve anilin miktarlarının önemli ölçüde etki ettiği Boehm titrasyon analizleri ile belirlenmiştir. Sentezlenen malzemelerin yapısal ve kimyasal özellikleri göz önünde bulundurulduğunda düşük sıcaklık karbondioksit adsorpsiyonu için kullanılmaya değer olduğu düşünülmektedir.

Anahtar Kelimeler: SBA-15; Polianilin; Sorbent; CO₂ adsorpsiyonu

Synthesis of PANI/SBA-15 Sorbents for Low Temperature CO₂ Adsorption and Effect of Synthesis Parameters on Structural Properties

Abstract: In this work, mesoporous SBA-15 silica materials were modified by in-situ polymerization method of aniline and polyaniline(PANI)/SBA-15 materials were obtained. The effect of the different amount of SBA-15 and aniline on the textural and chemical properties of PANI/SBA-15 materials was investigated. The synthesized materials were characterized by using X-ray diffraction (XRD), nitrogen adsorption/desorption isotherms, Fourier transform infrared (FTIR), ultraviolet-visible diffuse reflectance (UV-Vis-DRS) spectroscopy analyses and Boehm titration method. XRD patterns showed that the structural properties of SBA-15 were preserved in low aniline amount. It was determined that, surface area, pore volume and pore diameter values decreased with the incorporation of PANI to the structure of SBA-15. FTIR and UV-Vis-DRS analyzes showed that, PANI successfully participates in the SBA-15 structure. It was determined by Boehm titration analyses that the amounts of SBA-15 and aniline significantly affect the basicity of the materials. Considering the structural and chemical properties of the synthesized materials, it is thought to be useful for low temperature carbon dioxide adsorption.

Keywords: SBA-15; Polyaniline; Sorbent; CO₂ adsorption

* Hitit Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Kimya Mühendisliği Bölümü, 19030, ÇORUM
İletişim Yazarı: Filiz AKTI (filizakti@hitit.edu.tr)

1. GİRİŞ

Fosil yakıtlardan kaynaklanan karbondioksit emisyonu küresel ısınmanın ve iklim değişikliğinin başlıca nedenlerinden biridir. Bu nedenle birçok araştırmacı CO₂ emisyonunu kontrol etmek için verimli ve ekonomik yöntemlerin araştırılmasına odaklanmaktadır. Adsorpsiyon, çözücü absorpsiyonu, membran ayırma, kriyojenik damıtma gibi farklı fiziksel ve kimyasal yöntemler CO₂ adsorpsiyonu için kullanılmaktadır (Yaumi ve diğ., 2017). CO₂ adsorpsiyonu için geleneksel ve ticari olarak uygulanabilir teknik, monoetanolamin, dietanolamin ve metildietanolamin gibi sıvı alkanolaminler ile kimyasal absorpsiyondur (Sanz ve diğ., 2012). Sıvı aminlerin kullanımı, işletme ekipmanının korozyonu ve çözücü rejenerasyonuna bağlı olarak yüksek enerji tüketimi gibi birçok dezavantajı içerir. Adsorpsiyon basit, enerji gereksinimi düşük ve ucuz bir ayırma işlemi olduğundan çoğunlukla tercih edilmektedir. Daha düşük ısı kapasitesine sahip katı adsorbanlar, sulu amin çözeltilerine kıyasla üretim için gerekli enerji miktarını azaltmaktadır (Akti 2018, Kripal ve diğ., 2018). Karbondioksitin adsorpsiyonla tutulmasında kademeli basınç adsorpsiyonu (pressure swing adsorption, PSA) ve kademeli sıcaklık adsorpsiyonu (temperature swing adsorption, TSA) gibi yöntemler kullanılmaktadır. Bu yöntemlerden en çok TSA yöntemi kullanılmakla beraber bu yöntem düşük ve yüksek sıcaklık olarak iki şekilde uygulanmaktadır. Düşük sıcaklık uygulamaları genellikle fiziksel adsorpsiyon ile yüksek sıcaklık uygulamaları ise kimyasal adsorpsiyon prosesi ile yürümektedir (Ünveren ve diğ., 2017). Fiziksel adsorpsiyonda kullanılacak adsorbentın yüzey alanı, gözenek çapı, gözenek hacmi, yüzey fonksiyonel grupları gibi fizikokimyasal özellikleri oldukça önem taşımaktadır. Adsorbentlerin bazik doğası karbondioksit gibi asidik gazların adsorpsiyonunda önemli olmakla birlikte, bu özellik adsorbentlerin modifikasyonu ile de sağlanabilmektedir (Khalili ve diğ., 2017). Kimyasal adsorpsiyon tamamen sorbent ile karbondioksitin kimyasal etkileşimi dolayısıyla sorbentın kimyasal özellikleri diğer fiziksel özelliklerinden daha fazla aktiviteyi etkilemektedir (Khalili ve diğ., 2017). Khalili ve ark. yaptığı çalışmada (Khalilive diğ., 2017) karbondioksit adsorpsiyonunda aktif karbon kullanıldığında prosesin genel olarak sadece fiziksel adsorpsiyon, aminler ile modifiye edildiğinde hem adsorpsiyon hem de kimyasal reaksiyon üzerinden gerçekleştiğini belirtmişlerdir. Bu açıdan bakıldığında adsorbentlerin aminler ile modifiye edilmesi karbondioksit adsorpsiyonun hem fiziksel hem de kimyasal olarak yürütülebileceğini göstermektedir.

Amin ile fonksiyonelleştirilmiş gözenekli silikalar, gözenekli karbonlar (mezogözenekli ve mikro gözenekli), metal-organik çerçeveler (MOFlar), mezokarbon nitrürler ve zeolitler gibi pek çok gözenekli malzeme CO₂ adsorpsiyonunda kullanılmaktadır. Son yıllarda, MCM-n, SBA-n, FDU-n ve KIT-n gibi mezogözenekli silika malzemeler yüksek yüzey alanlarına, üniform ve ayarlanabilir gözenek boyutlarına ve yüzey fonksiyonel gruplarına sahip olmaları nedeniyle CO₂ adsorpsiyon çalışmalarında oldukça tercih edilmektedir (Yaumi ve diğ., 2017, Kripal ve diğ., 2018, Wei ve diğ., 2008, Yan ve diğ., 2013). SBA-n grubu üyesi olan SBA-15 malzemesi diğer malzemelere göre, silika duvarında mezogözeneklerle birlikte mikro gözeneklerde bulundurmaktadır ve bu mikro gözenekler, yüksek yüzey alanı ve yüksek gaz ayırma seçiciliği sağlamaktadır (Yan ve diğ., 2013). Literatür çalışmalarında, SBA-15 malzemesi genellikle polietilenimin, aminopropiltrioksilan, okta (3-aminofenil) oktasilseskuioksan, 3-kloropropiltrimetoksilian (CPTMS) ve amin dendrimerler gibi bazik amin grupları ile modifiye edilerek CO₂ adsorpsiyonunda kullanılmıştır (Sanz ve diğ., 2012, Yan ve diğ., 2013, Ullah ve diğ., 2015). SBA-15'e uygulanan modifikasyon ve fonksiyonelleştirme işlemleri, karbamatların oluşumuna bağlı olarak CO₂ emilimini de önemli ölçüde arttırmaktadır (Akti 2018). Silika malzemelerin modifikasyonu, kimyasal (aşılama ve kokondenzasyon yöntemi) veya fiziksel (emdirme yöntemi) yüzey modifikasyon yöntemleri ile gerçekleştirilmektedir (Sanz ve diğ., 2012, Yan ve diğ., 2013, Ullah ve diğ., 2015).

Polianilin (PANI) malzemesi anilinin oksidatif reaksiyonu sonucu elde edilen amin ve imin gruplarınca zengin, kolay sentezlenebilir, düşük maliyetli, yüksek çevresel ve termal kararlılığa sahip polimerik bir malzemedir. Literatür çalışmalarında PANI sentezi anilin monomerinin bir oksidant eşliğinde (amonyum per sülfat, APS) düşük sıcaklıkta (0-5°C) oksidatif polimerizasyon ile yürütülmüştür (Khalili ve diğ., 2016, Peyravi 2018, Qiang ve diğ., 2014, Khadijeh ve diğ., 2017). Bu çalışmalarda PANI sentezlerinin 3 saatten daha fazla sürede gerçekleştiği görülmüştür. SBA-15 malzemesinin PANI ile modifikasyon çalışmalarına yaygın olarak sulu çözeltilerden kimyasalların ve boyar maddelerin uzaklaştırılmasında (Qiang ve diğ., 2014, Khadijeh ve diğ., 2017), elektrokatalist (Silva ve Asefa 2012) ve biosensör (Weng ve diğ., 2009, Chen ve diğ., 2009) gibi uygulamalarda, karbondioksit adsorpsiyonunda kullanımına ise sadece bir çalışmada rastlanılmaktadır (Boukoussa ve diğ., 2018).

Bu çalışmada literatür çalışmalarından farklı olarak PANI sentezinde amonyum persülfat yerine potasyum persülfat kullanılmıştır. Böylece polimerizasyon basmağının çok düşük sıcaklıklara kadar (0-5°C) inilmeden oda sıcaklığında ve daha kısa sürede gerçekleştirilmesi sağlanmıştır. Ayrıca PANI/SBA-15 malzemelerinin sentezinde SBA-15 malzemesi etanol-su karışımı içerisinde dağıtılarak anilin çözeltilisine eklenilmiş, böylece hem SBA-15 katı malzemesinin anilin çözeltilisi içerisinde homojen olarak dağılması hem de PANI/SBA-15 malzemelerinin agglomera olmadan sentezlerinin gerçekleştirilmesi amaçlanmıştır. Sentez yöntem ve parametrelerinin PANI/SBA-15 sorbentlerinin yapısal ve kimyasal özellikleri üzerine etkileri XRD (X-ışını kırınım desenleri), azot adsorpsiyon/desorpsiyon izotermleri, FTIR (Fourier dönüşümlü infrared), UV-Vis-DRS (ultraviyole görünür bölge difüz reflektans) spektroskopisi analizleri ve Boehm titrasyon metodu ile belirlenmiştir. Sentezlenen malzemelerin karakterizasyon sonuçlarından yola çıkılarak atmosferik basınç altında düşük sıcaklık karbondioksit adsorpsiyonunda kullanılabilirliği araştırılmıştır.

2. DENEYSEL METOT

2.1. Materyal

SBA-15 sentezinde şablon olarak Pluronic 123 [amphiphilic triblock copolymer, poly (ethylene glycol)-block-poly (propylene glycol)-block-poly (ethylene glycol)] (Sigma-Aldrich), silika kaynağı olarak tetraetil ortosilikat (TEOS, Merck) ve asit kaynağı olarak HCl (Merck), çözücü olarak deionize su kullanılmıştır. Polianilin (PANI) sentezinde ise anilin (Merck) monomer, potasyum per sülfat (PPS, Merck) oksidant ve HCl (Merck) asit kaynağı olarak kullanılmıştır. Etanol (Sigma-Aldrich), SBA-15 malzemesinin polianilin çözeltilisine eklenmesi esnasında SBA-15'in dağıtılması için kullanılmıştır. Sentezlerde kullanılan bütün kimyasallar analitik saflıktadır.

2.2. Malzeme Sentezi

SBA-15 sentezi Zhao ve ark. (Zhao ve diğ., 1998) tarafından önerilen sentez yöntemi kullanılarak gerçekleştirilmiştir. 2 g Pluronic 123, 15 mL deionize su ile oda sıcaklığında tamamen çözünene kadar manyetik karıştırıcıda karıştırıldıktan sonra 60 g 2 M HCl eklenmiştir. Elde edilen çözeltiliye 4,25 g TEOS çözeltilisi damla damla ilave edilmiş ve 37 °C'de 24 saat boyunca karıştırılmıştır. Daha sonra karışım otoklav içerisinde alınarak 100 °C de 48 saat etüvide bekletilmiş ve otoklavdan alınan karışım deiyonize su ile yıkandıktan sonra süzölmüş ve oda sıcaklığında kurutulmuştur. Son olarak kuruyan malzeme kuru hava ortamında 1 °C/min ısıtma hızında 550 °C'de 6 saat süre ile kalsine edilmiştir.

PANI sentezinde anilinin kimyasal oksidatif polimerizasyon yöntemi kullanılmıştır. Sentezde 2 mL anilin 100 mL 1 M HCl asit içerisinde çözülmüş ve böylece anilin çözeltilisi elde edilmiştir. Başka bir yerde 5,9 g PPS 100 mL 1 M HCl asit içerisinde çözülmüş (PPS çözeltilisi) ve sonra anilin çözeltilisine yavaş yavaş eklenmiştir. Elde edilen karışım oda sıcaklığında 1 saat

boyunca karıştırılmıştır. Sentezde anilin/PPS mol oranı 1/1 olarak alınmıştır. Elde edilen koyu yeşil renkli polianilin mavi bant süzgeç kağıdı kullanılarak süzölmüş ve deionize su ile süzöntü berraklaşınca kadar yıkama işlemi gerçekleştirilmiştir. Elde edilen katı etüvde 40 °C sıcaklıkta kurutulmuştur.

PANI/SBA-15 malzemelerinin sentezi anilinin in-situ polimerizasyonu ile gerçekleştirilmiştir. Sentezde istenilen miktarda SBA-15 numunesi 1/1 hacim oranında su-etanol karışımı (5 mL deionize su ve 5 mL etanol) içerisinde dağıtılmış ve belirlenen miktarda anilin içeren çözeltiye eklenerek 30 min karıştırılmıştır. Karıştırma işlemi tamamlandıktan sonra polianilinin oluşması için sentez çözeltisine PANI sentez basamağında olduğu gibi PPS çözeltisi eklenmiş ve 1 saat boyunca karıştırma işlemine devam edilmiştir. Karıştırma işleminin ardından elde edilen koyu yeşil renkli polianilin mavi bant süzgeç kağıdı kullanılarak süzölmüş ve deionize su ile süzöntü berraklaşınca kadar yıkama işlemi gerçekleştirilmiştir. Elde edilen katı etüvde 40 °C sıcaklıkta kurutulmuştur. Malzemelere ait sentez parametreleri Tablo 1’de verilmiştir.

Tablo 1. PANI ve PANI/SBA-15 malzemelerin sentez parametreleri

Numune kodu	Aniline miktarı (mL)	SBA-15 miktarı (g)	PPS miktarı (g)	Anilin ve PPS nin her biri için kullanılan HCl miktarı (mL)
PANI	2 mL	-	5,892	100
1PANI/1SBA-15	1 mL	0,1	2,946	50
2PANI/1SBA-15	2 mL	0,1	5,892	100
2PANI/2SBA-15	2 mL	0,2	5,892	100

2.3. Malzeme Karakterizasyonu

Malzemelerin XRD desenleri 0,02 adım aralığında ve 0,025 (2θ/s) tarama hızında dalga boyu 0,15406 nm olan CuKα ışın kaynaklı Philips PW 3040 difraktometre cihazı kullanılarak elde edilmiştir. Malzemelerin kristal boyutu XRD kırınım desenlerindeki en güçlü pik şiddeti esas alınarak Debye-Scherrer eşitliğinden $[D = (0,9 \lambda)/(\beta \cos \theta)]$ hesaplanmıştır. Burada D: kristal boyutu (nm), λ : ışık kaynağının dalga boyu (Å), θ : X-ışını kırınım açısı (derece) ve β : XRD desenindeki güçlü pik uzunluğunun yarısının genişliğidir (derece).

Azot adsorpsiyon/desorpsiyon izotermi -196 °C de Quantochrome®ASiQwin™ fiziksel adsorpsiyon cihazı kullanılarak belirlenmiştir. Ölçüm öncesinde numuneler yaklaşık 3 saat 100 °C sıcaklıktaki degas ünitesinde bekletildikten sonra $10^{-7} < P/P_0 < 0,99$ kısmi basınç aralığında analiz edilmiştir. Numunelere ait BET (Brunauer–Emmett–Teller) yüzey alan değeri azot adsorpsiyon/desorpsiyon izoterminin $0,05 < P/P_0 < 0,35$ aralığında adsorplanan hacim değerinden belirlenmiştir. Toplam gözenek hacim ve mikro+mezo gözenek hacim değerleri sırasıyla $P/P_0 \sim 0,99$ ve $0,96$ değerlerindeki desorpsiyon verisinden yararlanılarak belirlenmiştir. Mikro gözenek hacmi V-t grafiğinin (de-Boer kalınlığı kullanılarak) ikinci üst doğrusal bölgesinin kaymasından ($0,35 < P/P_0 < 0,96$) elde edilmiştir. Mezo gözenek hacmi mikro+mezo gözenek hacim değerinden mikro gözenek hacminin çıkarılmasıyla belirlenmiştir. Malzemelerin mezo gözenek çap değeri ise $0,35 < P/P_0 < 0,99$ aralığında desorpsiyon verisi kullanılarak BJH (Barrett-Joyner-Halenda) metotla belirlenmiştir (Lowell ve diğ., 2006).

Yüzey fonksiyonel gruplarının belirlenmesinde Bruker Vertex 70/70v FTIR-ATR spektrofotometre cihazı kullanılmıştır. Analizler 16 tarama sayısı, 4 cm^{-1} çözünürlük ve $400\text{-}4000 \text{ cm}^{-1}$ dalga sayısı aralığında gerçekleştirilmiştir.

Malzemelerin UV-vis DRS spektrumları Perkin-Elmer Lambda 35 UV-VIS spektrofotometresinde 200-1100 nm aralığında 1 nm çözünürlükte gerçekleştirilmiştir. Analiz öncesi numuneler reflektans standart malzeme olan KBr ile karıştırılarak pellet haline getirilmiştir.

Malzemelerin bazik yüzey gruplarının miktarı ise Boehm titrasyon metodu kullanılarak belirlenmiştir. Öncelikle 0,1 g sorbent erlen içerisine alınmış ve 25 mL 0,1 M HCl asit ile oda sıcaklığında 120 rpm karıştırma hızında 24 saat süreyle nötralize edilmiştir. Daha sonra karışım 0,2 µm Nylon Millipore marka membran filtre kullanılarak süzölmüş ve süzöntüden 5 mL örnek alınarak 0,1 M NaOH çözeltisi ile fenolftalein belirteci eşliğinde titre edilmiş ve titrasyon hacminden bazik grupların miktarı bulunmuştur (Peyravi 2018).

3. BULGULAR ve TARTIŞMA

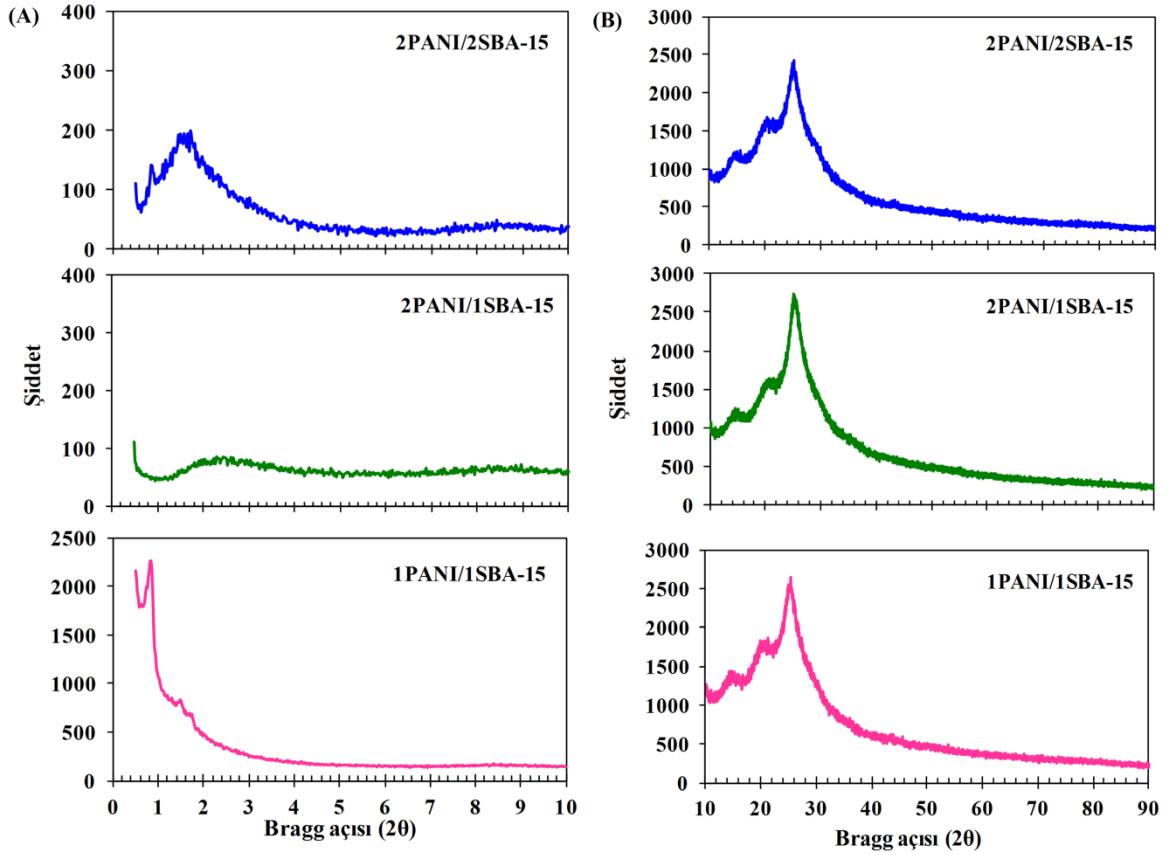
3.1. XRD kırınım desenleri

Numunelerin XRD kırınım desenleri düşük açı ve geniş açı aralığında incelenmiş ve Şekil 1' de gösterilmiştir. Numunelerin kristal boyutları ise Tablo 2'de verilmiştir. Literatürde SBA-15'in karakteristik pikleri (100), (110) ve (200) düzlemlerinde sırasıyla 0,92°, 1,60° ve 1,85° Bragg açılarında ve amorf silika duvarı 20-30° Bragg açı aralığında tespit edilmiştir (Zhao ve diğ.,1998). PANI'ye ait karakteristik pikler ise 10°-60° Bragg açısı aralığında geniş kırınım deseni göstermektedir. PANI zincirlerinde düşük kristallığe neden olan benzenoid ve quinoid halkaları ise ~25° Bragg açısında görölmektedir (Mostafaei ve Zolriasatein 2012).

Sentezlenen PANI/SBA-15 numunelerinde SBA-15'in karakteristik pikleri $2\theta=0,4^{\circ}-10^{\circ}$, PANI'nin ise $2\theta=10^{\circ}-60^{\circ}$ aralığında elde edilmiştir. Düşük açı aralığında numunelerin XRD kırınım desenleri incelendiğinde (Şekil 1A), PANI/SBA-15 numuneleri arasında SBA-15'in karakteristik piklerinin en belirgin göröldüğü numune 1PANI/1SBA-15 numunesi olmuştur. Bu numunede SBA-15'e ait karakteristik pikler 0,84°, 1,48° ve 1,74° Bragg açılarında sırasıyla (100), (110) ve (200) düzlemlerinde elde edilmiştir. Bu 1PANI/1SBA-15 numunesi içerisindeki SBA-15'in hegzagonal iki boyutlu yapısını ve PANI'nin SBA-15'in düzenli yapısını bozmadığını göstermektedir. Anilin başlangıç miktarının düşük olması PANI zincirinin oluşmasını veya zincir uzunluğunu (daha kısa polimer zincir uzunluğu) etkileyerek SBA-15'in daha az PANI zinciri ile kaplanmasına ya da gözenekleri içerisine daha az PANI'nin nüfuz etmesine neden olmuş olabilir (Weng ve diğ., 2009). Anilin miktarının 2 katına çıkarılması, 2PANI/1SBA-15 numunesinde SBA-15'in karakteristik piklerinin kaybolmasına dolayısıyla SBA-15'in kristal yapısının bozulmasına neden olmuştur. 2PANI/2SBA-15 numunesinde SBA-15 miktarı 2 katına çıkarıldığında SBA-15 yapısının sadece 100 düzlemine ait pikin ($2\theta=0,84^{\circ}$) gözlemlendiği ve pik şiddetinin önemli ölçüde azaldığı görölmüştür. Bu numunede $2\theta=1^{\circ}-2^{\circ}$ Bragg açı aralığında gözlenen yayvan pik PANI den kaynaklanmaktadır (Pedroso ve diğ.,2013).

Numunelerin geniş açı XRD kırınım desenlerinden (Şekil 1B) hem SBA-15'e hem de PANI'ye ait piklerin varlığı tespit edilmiştir. 22°-30° Bragg açı aralığında görölen yayvan pik SBA-15'e ait amorf silika (SiO₂) yapısını ve PANI'e ait paralel ve pendikular yapıları göstermektedir (Olad ve Naseri 2010). ~15° ve 20° Bragg açısında görölen pikler ise tamamen PANI'ye ait piklerdir (Boukoussa ve diğ.,2018).

Sentezlerde anilin ve SBA-15 miktarlarının artırılması kristal boyutlarında azalmaya neden olmuştur. 1PANI/1SBA-15 numunesinde kristal boyutu 26,7 nm iken anilin ve SBA-15'in miktarlarının iki katına çıkarılması kristal boyutunda 4 nm'lik bir azalmaya neden olmuştur (Tablo 2). Bu anilin miktarının artırılması ile oluşan PANI zincirinin daha uzun olduğunu dolayısıyla SBA-15'in gözenekleri arasına girdiğini ya da etrafını sararak hem kristallığı hem de kristal boyutunu etkilemiş olabileceğini akla getirmektedir. Bu durum XRD kırınım desenleri ile uyumludur.



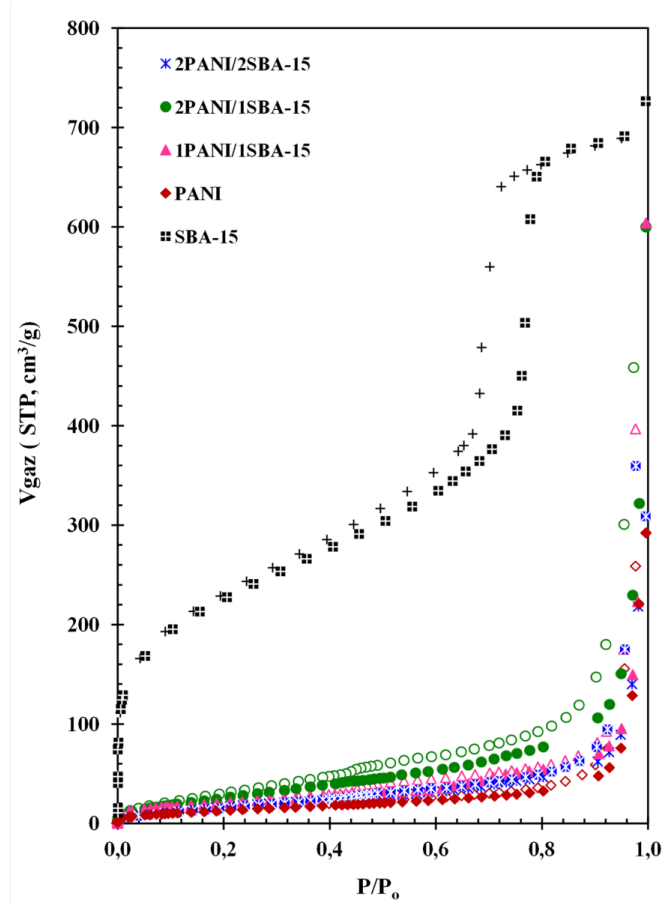
Şekil 1:

PANI/SBA-15 malzemelerinin XRD kırınım desenleri (A) düşük açı; (B) geniş açı

3.2. Azot adsorpsiyon/desorpsiyon izotermeleri

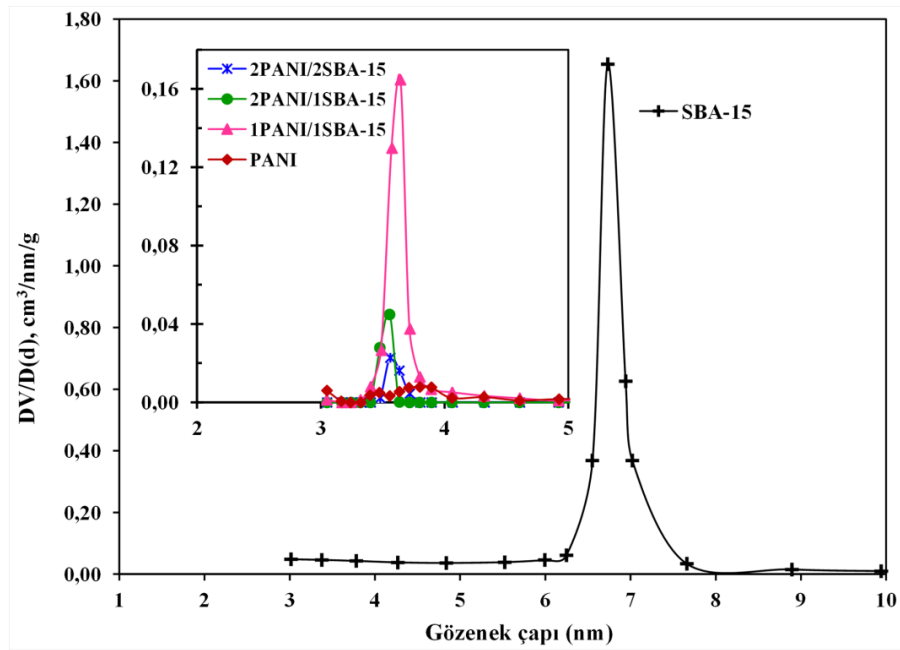
Malzemelerin azot adsorpsiyon/desorpsiyon izotermeleri Şekil 2’de, mezogözenek boyut dağılımları Şekil 3’de gösterilmiştir. Yüzey alan, gözenek hacim ve gözenek çap değerleri ise Tablo 2’de verilmiştir. Malzemelerin hepsi BDDT (Brunauer Deming Deming Teller) sınıflandırmasına göre tip IV izoterm davranışı sergilerken histerisis davranışları farklılık göstermiştir. SBA-15 malzemesi IUPAC sınıflandırmasına göre H1, diğer malzemeler ise H3 davranışı göstermiştir. Bu histerisis tipleri malzemelerin geniş gözenek açıklığına sahip olduğunu, sadece mezogözenek değil aynı zamanda mikrogözenekleri de bulundurduğunu göstermektedir (Lowell ve diğ.,2006).

SBA-15’in BET yüzey alan, toplam gözenek hacim ve ortalama gözenek çap değerleri sırasıyla 800 m²/g, 1,14 cm³/g ve 6,73 nm, PANI numunesinin ise sırasıyla 49 m²/g, 0,341 cm³/g ve 3,71 nm olarak belirlenmiştir. PANI ile modifiye edilen SBA-15 numunelerinin tamamında yüzey alan, gözenek hacim ve ortalama gözenek çap değerlerinde azalma olmuştur. En fazla azalma anilin miktarının en fazla olduğu 2PANI/2SBA-15 numunesinde görülmüştür. Toplam gözenek hacminde yaklaşık olarak 3 kat, ortalama gözenek çap değerlerinde ise yaklaşık 2 kat azalma görülmüştür. Bu PANI’nin SBA-15’in gözenekleri içerisine girdiğini göstermektedir (Weng ve diğ., 2009).



Şekil 2:

SBA-15, PANI ve PANI/SBA-15 malzemelerinin N₂ adsorpsiyon/desorpsiyon izotermeleri



Şekil 3:

SBA-15, PANI ve PANI/SBA-15 malzemelerinin gözenek boyut dağılımları

Tablo 2. Malzemelerin yapısal özellikleri

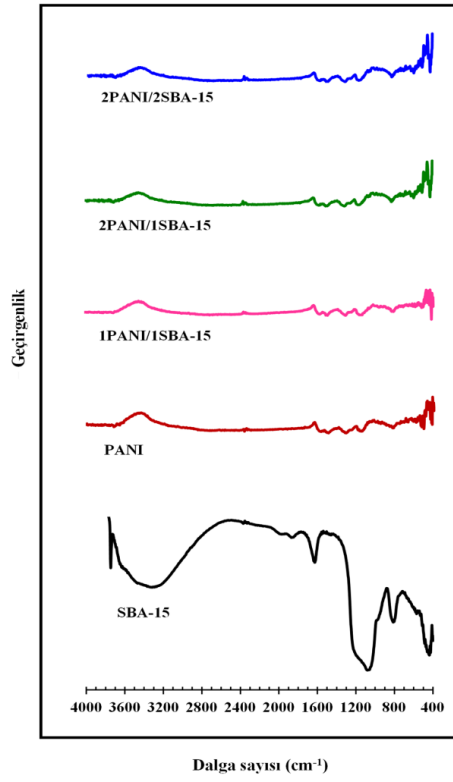
Numune	Yüzey alanı (m ² /g)	Gözenek hacmi (cm ³ /g)				Ortalama gözenek çapı (nm)	Kristal boyutu (nm)
	Çok nokta BET	Mikro gözenek	Mikro+mezo gözenek	Mezo gözenek	Toplam gözenek	BJH metod	
SBA-15	800	0,580	1,220	0,640	1,140	6,73	-
PANI	49	0,011	0,199	0,188	0,341	3,71	-
1PANI/1SBA-15	74	0,019	0,232	0,213	0,345	3,64	26,7
2PANI/1SBA-15	110	0,018	0,355	0,337	0,498	3,56	23,8
2PANI/2SBA-15	67	0,013	0,217	0,204	0,376	3,55	22,7

3.3. FTIR, UV-vis DRS spektrumları ve Boehm titrasyon analizleri

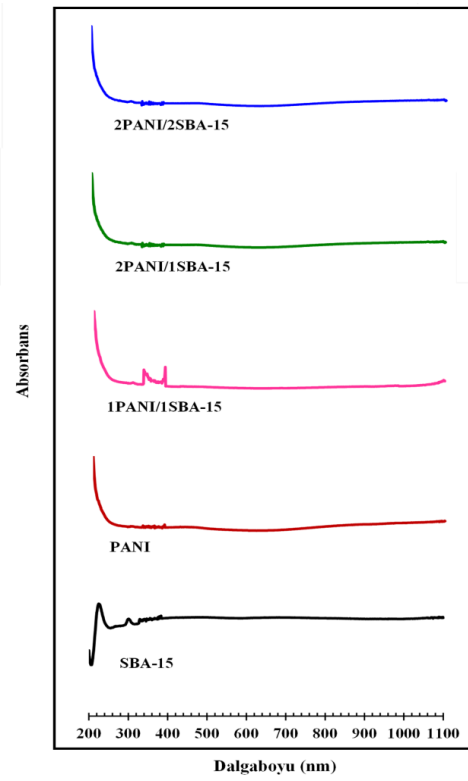
Malzemelerin fonksiyonel grupları FTIR tekniği ile belirlenmiş ve Şekil 4’te verilmiştir. SBA-15 numunesinin 812 cm⁻¹ de görülen piki simetrik Si–O–Si gerilmesini, 1080 cm⁻¹ de görülen piki ise asimetric Si–O–Si gerilmesini göstermektedir. Yaklaşık 457 cm⁻¹ de elde edilen pik tipik tetrahedral silika yapısına (SiO₄), 980 cm⁻¹ deki pik ise silanol grubuna (SiOH) işaret etmektedir. 1627 cm⁻¹ de görülen pik adsorplanmış su molekülünden kaynaklı O–H grubunu göstermektedir. 3000-3600 cm⁻¹ dalga sayısı aralığında görülen yayvan pik (3400 cm⁻¹) adsorplanmış su molekülünü ve silanol gruplarının O–H gerilmesinden, 3745 cm⁻¹ dalga sayısındaki keskin pik ise Si-OH titreşiminden ve izole terminal silanol gruplarından kaynaklanmaktadır (Shah ve diğ., 2010, Kong ve diğ., 2016, Chaudhuri ve diğ., 2016, Feliczak-Guzik ve diğ., 2016). PANI ve PANI/SBA-15 numunelerine ait FTIR spektrumlarında 1309 cm⁻¹’de görülen pik PANI’e ait C–N ve C–H gerilimini göstermektedir. 1490 cm⁻¹ elde edilen pik C–C benzen halkasını, 1581 cm⁻¹ elde edilen pik ise quinoid (N=Q=N) gerilimlerini göstermektedir. PANI/SBA-15 numunelerinin tamamında ~820 cm⁻¹ ve ~1157 cm⁻¹ civarında görülen pikler SBA-15’ e ait simetrik ve asimetric Si–O–Si bantlarıdır. Bu iki pikin şiddetlerinin azalması ve SBA-15 malzemesinde 812 cm⁻¹ de görülen pikin daha büyük dalga sayılarına kayması (820 cm⁻¹), SBA-15’in yapısına PANI’nin tamamen dahil olduğunu göstermektedir (Anunziata ve diğ.,2005).

Malzemelerin UV-vis DRS spektrumları Şekil 5’te verilmiştir. 223 nm dalga boyundaki kuvvetli ve keskin pik SBA-15’in tipik silika yapısını (Shah ve diğ., 2010), 433 nm dalga boyunda görülen yayvan pik ve 800-1000 nm dalga boyu arasında görülen uzun kuyruk şeklindeki bant ise PANI’nin karakteristik absorpsiyon bantlarını göstermektedir (Weng ve diğ., 2009, Pedroso ve diğ., 2013, Eskizebek ve diğ., 2013).

Numunelerin baziklik miktarı Boehm titrasyon metodu kullanılarak belirlenmiş ve Tablo 3’te verilmiştir. Sentez çözeltisinde anilin miktarı daha az olan 1PANI/1SBA-15 numunesinin baziklik miktarı diğer numunelere göre daha az olmuştur. Bazik grupların miktarı, SBA-15 ve PANI miktarının aynı anda 2 katına çıkarılması ile sentezlenen 2PANI/2SBA-15 numunesinde 1PANI/1SBA-15 numunesine göre ~2 katına çıkmıştır. 2PANI/1SBA-15 numunesinin bazik yüzey gruplarının diğer iki numuneye göre daha fazla olduğu görülmüştür. Dolayısıyla bu numunede PANI, SBA-15 malzemesinin yüzey fonksiyonel grupları ile daha fazla etkileşime girerek sorbent yüzeydeki bazik grupların sayısını artırmıştır. Sorbentlerin yüksek azot grupları içeriğinin CO₂ adsorpsiyonunu büyük ölçüde artırdığı literatür çalışmalarından bilinmektedir (Khalili ve diğ., 2016, Peyravi 2018).



Şekil 4:
SBA-15, PANI ve PANI/SBA-15 malzemelerinin FTIR spektrumları



Şekil 5:
SBA-15, PANI ve PANI/SBA-15 malzemelerinin UV-vis DRS spektrumları

Tablo 3. Boehm titrasyonundan elde edilen bazik yüzey grupları miktarı

Numune	Toplam baziklik (mmol/g)
1PANI/1SBA-15	0,247
2PANI/1SBA-15	1,001
2PANI/2SBA-15	0,494

4. SONUÇLAR

Bu çalışmada, PANI/SBA-15 malzemelerinin sentezi anilinin in-situ polimerizasyonu ile gerçekleştirilmiştir. XRD desenlerinden düşük anilin miktarında SBA-15'in karakteristik piklerinin korunduğu görülmüştür. SBA-15 miktarının aynı oranda tutulduğu malzemelerde (1PANI/1SBA-15 ve 2PANI/1SBA-15) anilin miktarının 2 katına çıkarılması hem yapısal özelliklerde hem de yüzey bazik grupların miktarında olumlu bir etki yapmıştır. 2PANI/1SBA-15 malzemesinin yüzey alan, gözenek hacim değerleri ve toplam baziklik miktarı daha fazla olmuştur. Diğer taraftan aynı oranda anilin içeren malzemelerde (2PANI/1SBA-15 ve 2PANI/2SBA-15) SBA-15 miktarının 2 katına çıkarılması ile yüzey alan, gözenek hacim ve gözenek çap değerlerinde azalma olduğu görülmüştür. Yüzey bazik grup sayılarında ise %50 azalma olduğu belirlenmiştir. Dolayısıyla sentez parametrelerinin hem PANI/SBA-15 malzemelerinin yapısal özellikleri hem de bazik grupların sayısı üzerinde etki yaptığı belirlenmiştir. SBA-15'in PANI ile yüksek etkileşimde olduğu XRD, FTIR ve UV-vis-DRS analizleri ile desteklenmiştir. Sentezlenen malzemeler arasında 2PANI/1SBA-15 malzemesinin hem yapısal özelliklerin iyi olması hem de içerdiği bazik grupların fazlalığından dolayı düşük sıcaklık CO₂ adsorpsiyonu için alternatif bir sorbent olabileceği düşünülmektedir.

KAYNAKLAR

1. Anunziata O.A., Gómez Costa M.B., Sánchez R.D. (2005) Preparation and characterization of polyaniline-containing Na-ALMCM-41 as composite material with semiconductor behavior, *Journal of Colloid and Interface Science*, 292, 509–516. Doi:10.1016/j.jcis.2005.06.002.
2. Akti F. (2018) Using of Modified SBA-15 Mesoporous Silica Materials for CO₂ Capture: A Review, *Effective Solutions to Pollution Mitigation for Public Welfare*, IGI Global Book Series Advanced in Environmental Engineering and Green Technologies, USA, Chapter 7, 122-137. Doi: 10.4018/978-1-5225-3379-5.ch007.
3. Boukoussa B., Hakiki A., Nunes-Beltrao A.P., Hamacha R., Azzouz A. (2018) Assessment of the intrinsic interactions of nanocomposite polyaniline/SBA-15 with carbon dioxide: Correlation between the hydrophilic character and surface basicity, *Journal of CO₂ Utilization*, 26, 171–178. Doi.org/10.1016/j.jcou.2018.05.006.
4. Chaudhuri, H., Dash, S., Ghorai, S., Pal, S., Sarkar, A. (2016) SBA-16: Application for the removal of neutral, cationic, and anionic dyes from aqueous medium, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 4, 157–166. Doi.org/10.1016/j.jece.2015.11.020.
5. Chen C.C., Do J. S., Gu Y. (2009) Immobilization of HRP in Mesoporous Silica and Its Application for the Construction of Polyaniline Modified Hydrogen Peroxide Biosensor, *Sensors*, 9, 4635-4648. Doi:10.3390/s90604635.
6. Eskizeybek V., Gülce H., Gülce A., Avcı A., Akgül E. Preparation of polyaniline/ZnO nanocomposites by using arc-discharge synthesized ZnO nanoparticles and photocatalytic applications. *J. Fac. Eng.Arch. Selcuk Univ.*, 27 (4) (2012) 111–120.

7. Feliczak-Guzik A., Jadach B., Piotrowska H., Murias M., Lulek J., Nowak I. (2016) Synthesis and characterization of SBA-16 type mesoporous materials containing amine groups, *Microporous and Mesoporous Mater.* 220, 231–238. Doi.org/10.1016/j.micromeso.2015.09.006.
8. Khadijeh A., Habib- Allah T. (2017) Synthesis of SBA-15/PANI Mesoporous Composite for Adsorption of Reactive Dye from Aqueous Media: RBF and MLP Networks Predicting Models, *Fibers and Polymers*, 18 (3) 465–475. Doi: 10.1007/s12221-017-6610-4.
9. Khalili S., Khoshandam B., Jahanshahi M. (2016) Synthesis of activated carbon/polyaniline nanocomposites for enhanced CO₂ adsorption, *RSC Adv.*, 6, 35692–35704. Doi: 10.1039/c6ra00884d.
10. Kong L., Li J., Zhao Z., Liu Q., Sun Q., Liu J., Wei Y. (2016) Oxidative dehydrogenation of ethane to ethylene over Mo-incorporated mesoporous SBA-16 catalysts: The effect of MoO_x dispersion, *Applied Catalysis A: General* 510, 84–97. Doi.org/10.1016/j.apcata.2015.11.016.
11. Kripal S. L., Gurwinder S., Sungho K., Arun V. B., Stalin J., Jae-Hun Y., Hamid I., Sujanya J.M. R., Van T.H.V., Ajayan V. (2018) Mesoporous Cu-SBA-15 with highly ordered porous structure and its excellent CO₂ adsorption capacity, *Microporous and Mesoporous Mater.*, 267, 134–141. Doi.org/10.1016/j.micromeso.2018.03.024.
12. Lowell, S., Shields, J.E., Thomas, M.A., Thommes, M.M., 2006, Characterization of porous solids and powders: surface area and pore size and density, *Kluwer Academic Publishers*, NewYork, , pp. 12, 23, 132.
13. Mostafaei A., Zolriasatein G. (2012) Synthesis and characterization of conducting polyaniline nanocomposites containing ZnO nanorods, *Prog. Nat. Sci.: Mat. Int.* 22(4), 273–280. Doi.org/10.1016/j.pnsc.2012.07.002.
14. Qiang L., Yu H., Song L., Pan X., Li J., Wang Y., Tang L. (2014) Synthesis of SBA-15/polyaniline mesoporous composite for removal of resorcinol from aqueous solution, *Applied Surface Science*, 290, 260–266. Doi.org/10.1016/j.apsusc.2013.11.065.
15. Olad A., Naseri B. B. (2010) Preparation, characterization and anticorrosive properties of a novel polyaniline/clinoptilolite nanocomposite, *Prog. Org. Coat.*, 67, 233–238. Doi:10.1016/j.porgcoat.2009.12.003.
16. Pedroso C.C.S., Junqueira V., Rubinge C.P. L., Martins T.S., Faez R. (2013) Preparation, characterization and electrical conduction mechanism of polyaniline/ordered mesoporous silica composites, *Synthetic Metals*, 170, 11– 18. Doi.org/10.1016/j.synthmet.2013.02.014.
17. Peyravi M. (2018) Synthesis of nitrogen doped activated carbon/polyaniline material for CO₂ adsorption, *Polym Adv Technol.*, 29, 319–328. Doi.org/10.1002/pat.4117.
18. Sanz R., Calleja G., Arencibia A., Sanz-Pérez E.S. (2012) Amino functionalized mesostructured SBA-15 silica for CO₂ capture: Exploring the relation between the adsorption capacity and the distribution of amino groups by TEM. *Microporous and Mesoporous Mater.*, 158, 309–317. Doi.org/10.1016/j.micromeso.2012.03.053.
19. Shah A.T., Li B., Abdalla Z. E. A. (2010) Direct synthesis of Cu–SBA-16 by internal pH-modification method and its performance for adsorption of dibenzothiophene, *Microporous and Mesoporous Mater.*, 130, 248–254. Doi:10.1016/j.micromeso.2009.11.017.
20. Silva R., Asefa T. (2012) Noble metal-free oxidative electrocatalysts: Polyaniline and Co(II)-polyaniline nanostructures hosted in nanoporous silica, *Advance Materials*, 24, 1878–1883. Doi.org/10.1002/adma.201104126.

21. Ullah R., Atilhan M., Aparicio S., Canlier A., Yavuz C.T. (2015) Insights of CO₂ adsorption performance of amine impregnated mesoporous silica (SBA-15) at wide range pressure and temperature conditions. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 43, 22–32. Doi.org/10.1016/j.ijggc.2015.09.013.
22. Ünveren E.E., Monkul B.O., Sarioğlan Ş., Karademir N., Alper E. (2017) Solid amine sorbents for CO₂ capture by chemical adsorption: A review, *Petroleum*, 3, 37–50. Doi.org/10.1016/j.petlm.2016.11.001.
23. Wei J., Shi J., Pan H., Zhao W., Ye Q., Shi Y. (2008) Adsorption of carbon dioxide on organically functionalized SBA-16. *Microporous and Mesoporous Mater.*, 116, 394–399. Doi.org/10.1016/j.micromeso.2008.04.028.
24. Weng S., Lin Z., Zhang Y., Chen L., Zhou J. (2009) Facile synthesis of SBA-15/polyaniline nanocomposites with high electrochemical activity under neutral and acidic conditions, *Reactive and Functional Polymers*, 69, 130–136. Doi.org/10.1016/j.reactfunctpolym.2008.12.001.
25. Yan X., Komarneni S., Yan Z. (2013) CO₂ adsorption on Santa Barbara Amorphous-15 (SBA-15) and amine-modified Santa Barbara Amorphous-15 (SBA-15) with and without controlled microporosity, *Journal of Colloid and Interface Science*, 390, 217–224. Doi.org/10.1016/j.jcis.2012.09.038.
26. Yaumi A.L., Abu Bakar M.Z., Hameed B.H. (2017) Recent advances in functionalized composite solid materials for carbon dioxide capture, *Energy*, 124, 461–480. Doi.org/10.1016/j.energy.2017.02.053.
27. Zhao, D., P, Y., Melosh, N., Feng, J., Chmelka, B. F. and Stucky, G. D. (1998) Continuous Mesoporous Silica Films with Highly Ordered Large Pore Structures, *Advanced Materials*, 16(10), 1380–1385. Doi.org/10.1002/(SICI)1521-4095(199811).