

T.C.

NİĞDE ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

KİMYA ANA BİLİM DALI

İLETKEN POLİMER-NANOPARTİKÜL KOMPOZİTLERİNİN SENTEZİ,
KARAKTERİZASYONU VE MORFOLOJİK ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

EBRU TUNCER

Eylül 2013

T.C
NİĞDE ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİMYA ANABİLİM DALI

İLETKEN POLİMER-NANOPARTİKÜL KOMPOZİTLERİNİN SENTEZİ,
KARAKTERİZASYONU VE MORFOLOJİK ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

EBRU TUNCER

Yüksek Lisans Tezi

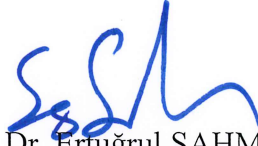
Danışman
Yrd. Doç. Dr. Ersen TURAÇ

Eylül 2013

Ebru TUNCER tarafından **Yrd. Doç. Dr. Ersen TURAÇ** danışmanlığında hazırlanan **“İletken Polimer-Nanopartikül Kompozitlerinin Sentezi Karakterizasyonu ve Morfolojik Özelliklerinin İncelenmesi”** adlı bu çalışma jürimiz tarafından Niğde Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Ana Bilim Dalı’nda Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir.



Başkan : Doç. Dr. Metin AK (Pamukkale Üniversitesi)



Üye : Doç. Dr. Ertuğrul ŞAHMETLİOĞLU (Niğde Üniversitesi)



Üye : Yrd. Doç. Dr. Ersen TURAÇ (Niğde Üniversitesi) (Danışman)

ONAY:

Bu tez, Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulunca belirlenmiş olan yukarıdaki jüri üyeleri tarafından/....../20.... tarihinde uygun görülmüş ve Enstitü Yönetim Kurulu’nun/....../20.... tarih ve sayılı kararıyla kabul edilmiştir.

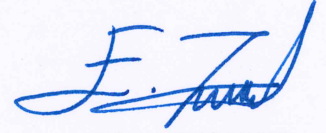
...../...../20...

Doç. Dr. Osman SİVRİKAYA

MÜDÜR

TEZ BİLDİRİMİ

Tez içindeki bütün bilgilerin bilimsel ve akademik kurallar çerçevesinde elde edilerek sunulduğunu, ayrıca tez yazım kurallarına uygun olarak hazırlanan bu çalışmada bana ait olmayan her türlü ifade ve bilginin kaynağına eksiksiz atıf yapıldığını bildiririm.



Ebru TUNCER

ÖZET

İLETKEN POLİMER-NANOPARTİKÜL KOMPOZİTLERİNİN SENTEZİ, KARAKTERİZASYONU VE MORFOLOJİK ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

TUNCER, Ebru
Niğde Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Anabilim Dalı

Danışman : Yrd. Doç. Dr. Ersen TURAÇ

Eylül 2013, 102 sayfa

Bu çalışmada öncelikle iki farklı tiyofen monomeri 2,3-di(tiyofen-2-il) kinoksalin ve 2,5-di(tiyofen-2-il)-1-(4-(tiyofen-3-il)fenil)-1H-pirol' un elektrokimyasal davranışları dönüşümlü voltametri ile araştırılmıştır. Sabit potansiyel elektroliz yöntemi kullanılarak monomerlerin, homopolimerleri ve çinko oksit (ZnO) nanopartikülü ile kompozitleri sentezlenmiştir. Daha sonra 3,4-etilendioksitiyofen (EDOT) ile kopolimerleri ve ZnO nanopartikülleri ile kompozitleri sentezlenmiştir. Elde edilen polimerler, kopolimerler ve kompozitlerin karakterizasyonunda Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM), Dönüşümlü Voltametri (CV), tarama hızı çalışması ve iletkenlik ölçümü gibi yöntemler kullanılmıştır. Ayrıca kompozitlerin karakterizasyonunda EDX mapping analiz yöntemi kullanılmıştır. Karakterizasyon çalışmaları polimer, kopolimer ve kompozitlerin başarılı bir şekilde sentezlendiğini göstermiştir. İletkenlik ölçümü sonucunda kompozitlerin iletkenlik özelliğinin geliştiği belirlenmiştir.

Anahtar sözcükler: İletken polimer, elektrokimyasal polimerizasyon, kompozit, nanopartikül, çinko oksit (ZnO)

SUMMARY

SYNTHESIS, CHARACTERIZATION OF CONDUCTING POLYMER– NANOPARTICLE COMPOSITES AND THEIRS INVESTIGATION OF MORPHOLOGICAL PROPERTIES

TUNCER, Ebru

Nigde University

Graduate School of Natural and Applied Sciences

Department of Chemistry

Supervisor : Assist. Prof. Dr. Ersen TURAÇ

September 2013, 102 pages

In this study, electrochemical behavior of the two diverse thiophene 2,3-di (thiophen-2-yl) quinoxaline and 2,5 di (thiophen-2-yl)-1- (4 – (thiophen-3-yl) phenyl)-1H- pyrrole monomers were initially investigated by cyclic voltammetry. Composites with ZnO and copolymers with 3,4 ethylenedioxythiophene, homopolymers of the monomers synthesized by using constant potential electrolysis. The characterization of polymers, copolymers and composites were performed with SEM, CV, Scan Rate and Conductivity Measurements. Also, characterization of the composites used EDX Mapping analysis method. Characterization studies were successfully synthesized demonstrated of polymer, copolymer and composites. Result of conductivity measurement developed the of conductivity property of composites.

Keywords: Conducting polymer, electrochemical polymerization, composite, nanoparticle, zinc oxide (ZnO)

ÖN SÖZ

Nano teknolojiye olan ilgi her geçen gün artmaktadır. Bunun nedeni ise makro boyuttaki yapılarından farklı özellikler taşıyan malzemelerin tasarımı ve üretimidir. Bu yüksek lisans çalışmasında da, iletken polimer ve nanopartikül birleşimi polimerik nanokompozitler sentezlenmiştir. Polimerizasyon işleminde birçok üstünlüğü olan elektrokimyasal polimerizasyon yöntemi kullanılmış ve karakterizasyon işlemleri yapılmıştır.

Bu çalışmanın tez konusu olarak seçilmesinde, planlanmasında ve yürütülmesinde bana yön veren, her konuda desteğini esirgemeyen, bilgi ve hoşgörüsünden yararlandığım danışman hocam Sayın Yrd. Doç. Dr. Ersen TURAÇ'a ve yüksek lisans eğitimim boyunca, her konuda yardımlarını esirgemeyen ve fikirleri ile çalışmalarına yön veren hocam, Sayın Doç. Dr. Ertuğrul ŞAHMETLİOĞLU'na saygı ve teşekkürlerimi sunarım.

Çalışmalarım sırasında yardımlarını esirgemeyen laboratuvar arkadaşlarım, Doktora öğrencisi Senem TAPAN, Yüksek Lisans öğrencileri İrfan İŞÇİ, Eda BİLGİ, Başak SEVİNÇ'e teşekkür ederim. Yüksek lisans eğitimim sırasında yardımlarını gördüğüm ev arkadaşlarım Esra ŞENGÜN, Arzu REŞADİ ve Şengül BERBER'e teşekkür ederim. Ayrıca eğitimim boyunca bana her konuda destek olan ve moral veren erkek arkadaşım Yusuf YAŞAR'a teşekkür ederim.

Bu çalışmaya FEB2012/30 numaralı proje ile finansal destek sağlayan Niğde Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Birimine ve çalışanlarına katkılarından dolayı teşekkür ederim.

Ayrıca, tüm hayatım boyunca maddi, manevi desteğini esirgemeyen, beni her zaman destekleyen babam Süleyman TUNCER, annem Aysel TUNCER, kardeşlerim Erkan ve Ozan'a sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

İÇİNDEKİLER

ÖZET	iv
SUMMARY	v
ÖN SÖZ	vi
İÇİNDEKİLER	vii
ÇİZELGELER DİZİNİ	xi
ŞEKİLLER DİZİNİ	xii
KISALTMALAR.....	xv
BÖLÜM I GİRİŞ, ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR ve ÇALIŞMANIN AMACI.....	1
1.1 Giriş	1
1.2 Önceki Çalışmalar	2
1.3 Çalışmanın Amacı	9
BÖLÜM II KURAMSAL TEMELLER	10
2.1 İletken Polimerler	10
2.1.1 İletkenlik	11
2.1.1.1 İyonik iletkenlik	13
2.1.1.2 Elektronik iletkenlik.....	15
2.1.1.2.1 Band teorisi	15
2.1.2 İletken polimerlerde doping işlemi	17
2.1.3 Polaron ve bipolaron oluşumu	19
2.1.4 Atlama (hopping) olayı.....	20
2.1.5 İletken polimerin sentezi	20
2.1.5.1 Kimyasal polimerizasyon.....	21
2.1.5.2 Elektrokimyasal polimerizasyon.....	22
2.1.5.2.1 Sabit akım elektrolizi	23
2.1.5.2.2 Sabit potansiyel elektrolizi	23
2.1.6 Dönüşümlü voltametri(CV)	24
2.1.7 Elektrokimyasal polimerizasyon mekanizmaları.....	27
2.1.7.1. Serbest radikalik başlama	27
2.1.7.2. Anyonik başlama	28
2.1.7.2.1. Doğrudan anyonik başlama.....	28

2.1.7.2.2 Dolaylı anyonik başlama.....	29
2.1.7.3 Katyonik başlama.....	29
2.1.7.3.1 Doğrudan katyonik başlama.....	29
2.1.7.3.2 Dolaylı katyonik başlama.....	30
2.1.8 İletken polimerlerin kullanım alanları	31
2.2 Nanobilim ve Nanoteknoloji	33
2.2.1 Nanoteknolojinin kapsamı	36
2.2.2 Nanopartiküller	36
2.2.3 II-IV Bileşik yarıiletken ZnO nanopartikülü	37
2.2.4 Nanopartikülün özelliklerinin değişmesi	38
2.2.4.1 Elektrik ve optik özelliklerinin değişmesi	38
2.2.4.2 Kinetik özelliklerinin değişimi	40
2.2.4.3 Termodinamik özelliklerinin değişimi	40
2.2.5 Kompozit ve polimerik nanokompozitler	40
2.2.6 Polimerik nanokompozitlerin kullanım alanları	43
BÖLÜM III MATERYAL ve METOD	45
3.1 Materyal.....	45
3.1.1 Kullanılan kimyasal maddeler	45
3.1.2 Kullanılan cihazlar	45
3.1.2.1 Dönüşümlü voltametri (CV)	45
3.1.2.2.Yüzey inceleme çalışmaları(SEM)	45
3.1.2.3 Haritalandırma metodu ile iyon seçimi (EDX mapping)	45
3.1.2.4 Elektroliz hücresi	46
3.1.2.5 İletkenlik çalışması	46
3.2 Metod.....	47
3.2.1 Elektrokimyasal yöntem ile poli(2,3-di(tiyofen 2-il) kinoksalin) (P(TKO))’nun sentezi	47
3.2.2 Elektrokimyasal yöntemle P(TKO)-ZnO sentezi	48
3.2.3 Elektrokimyasal yöntemle poli(2,3-di(tiyofen 2-il)kinoksalin-ko-3,4- etilendioksitiyofen) (P(TKO-ko-EDOT)) kopolimerinin sentezi	48

3.2.4 Elektrokimyasal yöntemle poli(2,3-di(tiyofen 2-il)kinoksalin-ko-3,4-etilendioksitiyofen)-ZnO (P(TKO-ko-EDOT)-ZnO) kompozitinin sentezi	49
3.2.5 Elektrokimyasal yöntemle poli(2,5-di(tiyofen-2il)-1-(4-(tiyofen-3-il)fenil)-1H-pirol) P(TTFP) sentezi	50
3.2.6 Elektrokimyasal yöntemle P(TTFP)-ZnO sentezi	50
3.2.7 Elektrokimyasal yöntemle poli(2,5-di(tiyofen-2il)-1-(4-(tiyofen-3-il)fenil)-1H-pirol-ko-3,4 dioksitiyofen) (P(TTFP-ko-EDOT)) kopolimerinin sentezi.....	51
3.2.8 Elektrokimyasal yöntemle poli(2,5-di(tiyofen-2il)-1-(4-(tiyofen-3-il)fenil)-1H-pirol-ko-3,4 dioksitiyofen)-ZnO (P(TTFP-ko-EDOT)-ZnO) kompozitinin sentezi	51
3.2.9 Elektrokimyasal yöntemle PEDOT sentezi	52
3.2.10 Elektrokimyasal yöntemle PEDOT-ZnO sentezi.....	52
BÖLÜM IV BULGULAR ve TARTIŞMA.....	54
4.1 P(TKO), P(TKO)-ZnO, PEDOT, PEDOT-ZnO, P(TKO-ko-EDOT), P(TKO-ko-EDOT)-ZnO'nun Karakterizasyonu	54
4.1.1 Dönüşümlü voltametri tekniği ile polimer, kopolimer ve kompozitlerin redoks davranışlarının incelenmesi.....	54
4.1.1.1 P(TKO) ve P(TKO)-ZnO'nun redoks davranışlarının dönüşümlü voltametri ile incelenmesi	54
4.1.1.2 PEDOT ve PEDOT-ZnO kompozitinin redoks davranışlarının dönüşümlü voltametri ile incelenmesi	55
4.1.1.3 P(TKO-ko-EDOT) ve P(TKO-ko-EDOT)-ZnO kompozitinin redoks davranışlarının dönüşümlü voltametri ile incelenmesi	57
4.1.2 Polimer, kopolimer ve kompozitlerin yüzey yapılarının incelenmesi	58
4.1.3 Tarama hızı çalışması	60
4.1.4 Kompozitlerin EDX Mapping analizleri	66
4.1.5 İletkenlik ölçümleri.....	66
4.2 P(TTFP), P(TTFP)-ZnO, PEDOT, PEDOT-ZnO, P(TTFP-ko-EDOT), P(TTFP-ko EDOT)-ZnO'nun Karakterizasyonu.....	67

4.2.1 Dönüşümlü voltametri tekniği ile polimer, kopolimer ve kompozitlerin redoks davranışlarının incelenmesi.....	67
4.2.1.1 P(TTFP) ve P(TTFP)-ZnO kompozitinin redoks davranışlarının dönüşümlü voltametri ile incelenmesi	67
4.2.1.2 PEDOT ve PEDOT-ZnO kompozitinin redoks davranışlarının dönüşümlü voltametri ile incelenmesi	69
4.2.1.3 P(TTFP-ko-EDOT) ve P(TTFP-ko-EDOT)-ZnO kompozitinin redoks davranışlarının dönüşümlü voltametri ile incelenmesi	70
4.2.2 Polimer, kopolimer ve kompozitlerin yüzey yapılarının incelenmesi	71
4.2.3 Tarama hızı çalışması	73
4.2.4 Kompozitlerin EDX mapping analizleri.....	79
4.2.5 İletkenlik ölçümleri.....	79
BÖLÜM V SONUÇLAR.....	80
KAYNAKLAR	81
ÖZ GEÇMİŞ	87

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 2.1. Konjuge yapıya sahip bazı iletken polimerler ve kimyasal formülleri.....	12
Çizelge 2.2. Değişik asitlerle dop edilmiş polianilinin iletkenlik değerleri.....	18

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1. Konjuge çift bağ	11
Şekil 2.2. Değişik maddelerin oda sıcaklığındaki iletkenlik değerleri.	13
Şekil 2.3.Sulu çözeltideki NaCl tuzunun iyonik iletkenliğinin polimerde çözünmüş bir tuzun iyonik iletkenliği ile karşılaştırılması	14
Şekil 2.4. Farklı büyüklükteki moleküllerin oluşumunda elektronların bulundukları enerji düzeyleri	15
Şekil 2.5. Yalıtkan, yarıiletken ve iletkenlerde band aralığının gösterimi	16
Şekil 2.6. Poliasetilen zincirinde polaron ve bipolaron oluşumu	19
Şekil 2.7. a) Zincir üzerinde yükün taşınması, b) Zincirler arasında yükün taşınması, c) partiküller arasında yükün taşınması	20
Şekil 2.8. Üç elektrotlu polimerleşme hücresi	23
Şekil 2.9. a) Dönüşümlü voltametri de elektroda uygulanan potansiyel programı b) Elde edilen akım-gerilim eğrileri	25
Sekil 2.10. Bazı çözücü-destek elektrolit sistemleri için uygun potansiyel aralıkları ...	27
Şekil 2.11. Serbest radikalik başlama mekanizması	28
Şekil 2.12. Doğrudan anyonik başlama mekanizması	28
Şekil 2.13. Dolaylı anyonik başlama mekanizması	29
Şekil 2.14. Doğrudan katyonik başlama mekanizması	30
Şekil 2.15. Dolaylı katyonik başlama mekanizması	30
Sekil 2.16. Nanometrenin karşılaştırılmalı olarak gösterildiği uzunluk	35
Sekil 2.17. Nanoteknoloji disiplinler arası bir bilim olduğunun şematik gösterimi	36
Şekil 2.18. Metal ve yarıiletken e ait enerji değişimleri	39
Şekil 2.19. Hegzan içerisinde dağıtılmış farklı boyutlardaki ZnS kaplanmış CdSe	39
Şekil 2.20. Polimerik nanokompozitlerin çeşitli kullanım alanları	43
Şekil 3.1. Elektroliz ve deney düzeneği.....	46
Şekil 3.2. Dört nokta tekniği ile iletkenlik ölçüm cihazı	47
Şekil 3.3. Poli(TKO)'nun sentez şeması.....	48
Şekil 3.4. Poli(TKO-ko-EDOT)'un sentez şeması	49
Şekil 3.5. Poli(TKO-ko-EDOT)-ZnO' nun sentez şeması.....	49
Şekil 3.6. Poli(TTFP)'nin sentez şeması	50

Şekil 3.7. Poli(TTFP-ko-EDOT)'un sentez şeması	51
Şekil 3.8. Poli(TTFP-ko-EDOT)-ZnO' nun sentez şeması.....	52
Şekil 4.1. Poli(TKO)'nun dönüşümlü voltamogramı	55
Şekil 4.2. Poli(TKO)-ZnO' nun dönüşümlü voltamogramı.....	55
Şekil 4.3. PEDOT' un dönüşümlü voltamogramı.....	56
Şekil 4.4. PEDOT-ZnO' nun dönüşümlü voltamogramı	56
Şekil 4.5. Poli(TKO-ko-EDOT)'un dönüşümlü voltamogramı	57
Şekil 4.6. Poli(TKO-ko-EDOT)-ZnO' nun dönüşümlü voltamogramı	58
Şekil 4.7. a)Poli(TKO), b) Poli(TKO)-ZnO, c) PEDOT, d)PEDOT-ZnO, e) Poli(TKO- ko-EDOT) ve f) Poli(TKO-ko-EDOT)-ZnO' nun yüzey morfolojisi	59
Şekil 4.8. (a) Poli(TKO)'nun farklı tarama hızlarında dönüşümlü voltamogramları, (b) Poli(TKO)' nun farklı tarama hızlarına göre anodik ve katodik akım değerleri	60
Şekil 4.9. (a) Poli(TKO)-ZnO'nun farklı tarama hızlarında dönüşümlü voltamogramları, (b) Poli(TKO)-ZnO' nun farklı tarama hızlarına göre anodik ve katodik akım değerleri	61
Şekil 4.10. (a) PEDOT'un farklı tarama hızlarında dönüşümlü voltamogramları, (b) PEDOT' un farklı tarama hızlarına göre anodik ve katodik akım değerleri.....	62
Şekil 4.11. (a) PEDOT-ZnO'nun farklı tarama hızlarında dönüşümlü voltamogramları, (b) PEDOT-ZnO' nun farklı tarama hızlarına göre anodik ve katodik akım değerleri	63
Şekil 4.12. (a) Poli(TKO-ko-EDOT)'un farklı tarama hızlarında dönüşümlü voltamogramları, (b) Poli(TKO-ko-EDOT)'un farklı tarama hızlarına göre anodik ve katodik akım değerleri	64
Şekil 4.13. (a) Poli(TKO-ko-EDOT)-ZnO'nun farklı tarama hızlarında dönüşümlü voltamogramları, (b) Poli(TKO-ko-EDOT)-ZnO'nun farklı tarama hızlarına göre anodik ve katodik akım değerleri	65
Şekil 4.14. Kompozitlerin EDX mapping analiz sonuçları a)Poli(TKO)-ZnO, b) PEDOT-ZnO, c) Poli(TKO-ko-EDOT)-ZnO.....	66
Şekil 4.15. Poli(TTFP)'nin dönüşümlü voltamogramı	68

Şekil 4.16. Poli(TTFP)-ZnO'nun dönüşümlü voltamogramı.....	68
Şekil 4.17. PEDOT' un dönüşümlü voltamogramı.....	69
Şekil 4.18. PEDOT-ZnO'nun dönüşümlü voltamogramı	70
Şekil 4.19. Poli(TTFP-ko-EDOT)'un dönüşümlü voltamogramı	71
Şekil 4.20. Poli(TTFP-ko-EDOT)-ZnO'nun dönüşümlü voltamogramı	71
Şekil 4.21. a)Poli(TTFP), b) Poli(TTFP)-ZnO, c) PEDOT, d)PEDOT-ZnO, e) Poli(TTFP-ko-EDOT) ve f) Poli(TTFP-ko-EDOT)-ZnO' nun yüzey morfolojisi	72
Şekil 4.22. (a) Poli(TTFP)'nin farklı tarama hızlarında dönüşümlü voltamogramları, (b) Poli(TTFP)' nin farklı tarama hızlarına göre anodik ve katodik akım değerleri.....	73
Şekil 4.23. (a) Poli(TTFP)-ZnO'nun farklı tarama hızlarında dönüşümlü voltamogramları, (b) Poli(TTFP)-ZnO' nun farklı tarama hızlarına göre anodik ve katodik akım değerleri	74
Şekil 4.24. (a) PEDOT'un farklı tarama hızlarında dönüşümlü voltamogramları, (b) PEDOT' un farklı tarama hızlarına göre anodik ve katodik akım değerleri.....	75
Şekil 4.25. (a) PEDOT-ZnO'nun farklı tarama hızlarında dönüşümlü voltamogramları, (b) PEDOT-ZnO' nun farklı tarama hızlarına göre anodik ve katodik akım değerleri.....	76
Şekil 4.26. (a) Poli(TTFP-ko-EDOT)'un farklı tarama hızlarında dönüşümlü voltamogramları, (b) Poli(TTFP-ko-EDOT)'un farklı tarama hızlarına göre anodik ve katodik akım değerleri	77
Şekil 4.27. (a) Poli(TTFP-ko-EDOT)-ZnO'nun farklı tarama hızlarında dönüşümlü voltamogramları, (b) Poli(TTFP-ko-EDOT)-ZnO'nun farklı tarama hızlarına göre anodik ve katodik akım değerleri	78
Şekil 4.28. Kompozitlerin EDX mapping analiz sonuçları a) Poli(TTFP)-ZnO, b) PEDOT-ZnO, c) Poli(TTFP-ko-EDOT)-ZnO	79

KISALTMALAR

ACN	Asetonitril
AFM	Atomik kuvvet mikroskopu
CV	Dönüşümlü voltametri
EDOT	3,4-Etilendioksitiyofen
EIS	Elektrokimyasal impedans spektroskopisi
FTIR	Fourier transform infrared spektroskopisi
G	Grafen
GO	Grafen oksit
ITO	İndiyum tin oksit
NMR	Nükleer magnetik rezonans
Poli(TKO)	Poli(2,3-di(tiyofen-2-il) kinoksalin)
Poli(TKO-ko-EDOT)	Poli(2,3-di(tiyofen-2-il) kinoksalin-ko-3,4-etilendioksi tiyofen
Poli(TKO-ko-EDOT)-ZnO	Poli(2,3-di(tiyofen-2-il) kinoksalin-ko-3,4-etilendioksi tiyofen-çinko oksit kompoziti
Poli(TTFP)	Poli(2,5-di(tiyofen-2-il)-1-(4-(tiyofen-3-il)fenil)-1H-pirol)
Poli(TTFP-ko-EDOT)	Poli(2,5-di(tiyofen-2-il)-1-(4-(tiyofen-3-il)fenil)-1H-pirol - ko-3,4-etilendioksi tiyofen)
Poli(TTFP-ko-EDOT)-ZnO	Poli(2,5-di(tiyofen-2-il)-1-(4-(tiyofen-3-il)fenil)-1H-pirol - ko-3,4-etilendioksi tiyofen)-çinko oksit kompoziti
PANI	Polianilin
PEDOT	Poli(3,4-etilendioksitiyofen)
PPy	Polipirol
SEM	Taramalı elektron mikroskopu
TEM	Transmisyon elektron mikroskopu
TGA	Termogravimetrik analiz
UV-Vis	Ultraviyole spektroskopisi
XRD	X-ışını kırınım analizi
ZnO	Çinko oksit

BÖLÜM I

GİRİŞ, ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR VE ÇALIŞMANIN AMACI

GİRİŞ

Günlük yaşantımızın büyük parçasını oluşturan eşya ve aletlerin yapımında polimerik maddelerin kullanımı oldukça yaygındır. Gün geçtikçe azalan organik ve anorganik maddelerin yerini polimerlerin almasının nedeni ise hafif olmaları, esnek yapıları, düşük yoğunluklu olmaları, işlenebilme kolaylığı, maliyetinin düşük olması ve kullanım amacına uygun olacak biçimde termal ve mekanik özelliklere sahip olarak sentezlenebilmeleridir.

Polimerlerin kullanım alanlarının artması, polimer bilim ve teknolojisindeki çalışmalara hız kazandırmıştır. Bilim adamları yeni polimerlerin sentezlenmesi ve bunların özelliklerinin iyileştirilmesi için çalışmalar yapmaya başlamışlardır. Bu çalışmalar içerisinde iletken polimerlerin iletkenliklerini ve sentez yöntemlerini değiştirerek kontrol altına almak en önde gelen çalışmalardandır ve bu amaçla yapılan çalışmalarda, kimyasal ve elektrokimyasal yöntemlerle pek çok iletken polimer sentezlenmiştir (Randriamahazaka vd., 2005).

İletken polimerler hafif pil bileşenleri, sensörler, entegre devreler, antistatik kaplamalar, düz televizyon ekranları, güneş ışığı panelleri gibi birçok alanda yaygın olarak kullanılmaktadır. Bunların yanı sıra iletken polimerlerin erimez ve zor çözünen yapıya sahip olmaları bazı kullanımlarını kısıtlamaktadır.

İletken polimerlerin iletkenliklerini, mekanik ve fiziksel özellikleri iyileştirmek için farklı yöntemler uygulanmaktadır. Bu yöntemlerden birisi iletken polimerlerin kompozitlerini (Ramesan, 2013) veya kopolimerini (Wang vd., 2011) hazırlayarak özelliklerinin iyileştirildiği kimyasal yöntemlerdir. Diğer bir yöntem ise iletken polimerin blendlerini (Randriamahazaka vd., 2005) hazırlayarak özelliklerinin iyileştirildiği fiziksel yöntemlerdir.

İletken polimerler arasında poli(3,4 etilendioksitiyofen) (PEDOT) tiyofen ünitesinin bir üyesidir. PEDOT ilk kez Reynolds grup tarafından sentezlenmiştir (Groenendaal vd., 2006). Yüksek iletkenliği, kararlılığı, hızlı şarj/deşarj yeteneği nedeniyle elektrot materyallerinde kullanımı oldukça dikkat çekicidir. Ancak döngüsel kararlılığının kötü olması gibi dezavantajları, yüksek enerji ve güç cihazlarındaki kullanımını kısıtlamaktadır. Elektrokimyasal performansını geliştirmek için PEDOT ve nanopartiküller bazlı pek çok çalışma yapılmıştır (Wang vd., 2013).

Çinko oksit (ZnO) yarıiletken bir malzemedir ve doğada bol miktarda bulunur. Ayrıca elektriksel, kimyasal, optik ve manyetik özelliklerindeki avantajlarından dolayı geniş bir kullanım alanı bulunmaktadır. Bunlara örnek olarak güneş pilleri, nanogeneratörler, biyosensörler, filtreleme, kozmetik gibi bir çok alan verilebilir (Chougule vd., 2012).

Polimer matrisinde inorganik nanopartiküllerin dağılımı inorganik-organik kompozitlerini sentezlemek için iyi bir yöntemdir. Organik polimerler ve inorganik yarıiletkenler arasında iki taraflı etkileşimler ilginç özellikler ortaya çıkarır, bu özellikler bileşenlerinkinden farklıdır (Dutta vd., 2009).

1.2 Önceki Çalışmalar

Tuncer ve Turaç 2013 yılında yaptıkları çalışmada; ZnS/PANI kompozit filmleri elektrokimyasal metotla sentezlemişlerdir. Yapısal ve optiksel karakterizasyonunun sonucunda PANI ve ZnS nanopartikülleri arasındaki etkileşimi belirtmişlerdir. Sentezlenen maddelerin elektrokimyasal davranışlarını incelemeye dönüşümlü voltametri tekniğini kullanmışlardır. PANI-ZnS kompoziti üzerindeki Zn ve S iyonlarının varlığını EDX mapping analizi ile göstermişlerdir. PANI-ZnS kompozit filmlerin iletkenlik ölçümleri sonucunda kompozitteki iletkenlik değerlerinin arttığı belirtmişlerdir (Tuncer ve Turaç, 2013).

Chougule ve arkadaşları 2011 yılında yaptıkları çalışmalarında; ZnO nanopartikülü ile takviye edilmiş polipirol (PPy) nanokompozitini, savurmalı kaplama metodu ile üretmişlerdir. X-ışını kırınım analizi (XRD) ile nanokompozitin oluştuğunu gözlemlemişlerdir. Saf PPy' nin FTIR spektrumu ile kompozit spektrumu karşılaştırıldığında farklı arayüzey etkileşimi nedeniyle yüksek dalga boyuna doğru

kayma olduğunu vurgulamışlardır. Ultraviyole spektroskopisi (UV–vis) spektrumları sonucunda nanokompozitteki ZnO nanopartiküllerin artmasıyla oluşan etkileşimin, band aralığının arasındaki etkileşimi arttırdığını belirtmişlerdir. Elektriksel direncin PPy matrisi içerisinde ZnO nanopartiküllerinin artışı ile arttığını vurgulamışlardır (Chougule vd., 2011).

Ni ve arkadaşları 2010 yılında yaptıkları çalışmada; elektrokimyasal kapasitörler için polianilin (PANI)/MnO₂ nanokompozitini in situ polimerizasyon yöntemi kullanarak sentezlemişlerdir. PANI/MnO₂ kompozitinin morfolojik özelliklerini incelediklerinde, PANI matrisinde MnO₂ nanopartiküllerinin eşit bir şekilde dağıldığını gözlemlemişlerdir. Termogravimetrik analiz (TGA) ve FTIR spektrumlarından nanokompozitteki MnO₂ ve PANI bileşenlerinin, polimerizasyon zamanının değiştirilmesiyle kontrol edilebileceğini belirtmişlerdir. PANI/MnO₂ nanokompozit elektrotu için spesifik kapasitans değerinin 0,5 M Na₂SO₄'de 1,0 A/g şarj/deşarj akım yoğunluğunda 510 Fg⁻¹ kadar yükseleceğini, bunun sonucu olarak spesifik kapasitansın oldukça arttığını vurgulamışlardır (Ni vd., 2010).

Alvi ve arkadaşları 2011 yılında yaptıkları çalışmada; süperkapasitör uygulamaları için elektrot malzemesi olarak grafen(G)-polietilendioksitiyofen(PEDOT) nanokompozitinin uygulama, sentez ve karakterizasyonu incelemişlerdir. G-PEDOT kompozitini kimyasal oksidatif polimerizasyon tekniği kullanılarak sentezlemişlerdir. G-PEDOT filmlerin FTIR ve Raman spektrumlarını yorumlayarak, G' in sadece nanokompozit materyaller ile değil aynı zamanda dopant olarak kullanılan PEDOT' lada çalıştığını göstermişlerdir. G-PEDOT yapısındaki süperkapasitörlerin PEDOT varlığında elektrokimyasal performanslarının önemli derecede geliştirdiğini belirtmişlerdir. G-PEDOT nanokompozitinin elektrokimyasal şarj/deşarj özelliklerini farklı elektrolitik ortamlarda incelemişlerdir ve spesifikdeşarj kapasitesinin 374 F/g olduğunu vurgulamışlardır (Alvi vd., 2011).

Tan ve arkadaşları 2013 yılında yaptıkları çalışmada; PANI, aktif karbon ve TiO₂ bileşenleri içeren üçlü nano kompozit sentezlemişlerdir. Aktif karbon/TiO₂ (ACTB) kompozitini sonokimyasal hidrotermal metot kullanarak hazırlamışlardır. İn situ polimerizasyon metoduyla PANI ile diğer bileşenlerin kompozitini sentezlemişlerdir. ACTB/PANI üçlü kompozitlerinin yapısı ve morfolojisini

Transmisyon elektron mikroskobu (TEM) ve SEM ile incelemişlerdir. Morfolojik analizler sonucunda PANI yüzeyindeki gözeneklerin ACTB ile kaplandığını göstermişlerdir. Elektrokimyasal kapasitörler için elektrot materyalleri olarak üçlü nanokompozitin elektrokimyasal özelliklerini, bir organik elektrot da (propilen karbonattaki LiClO_4 1M), galvanostatik şarj/deşarj testi ve dönüşümlü voltametri ile incelemişlerdir. Sonuç olarak üstün nanokompozitlerin 1,0 A/g şarj/deşarj akım yoğunluğunda -3 V'dan 3 V potansiyel aralığında 286 F/g kadar büyük spesifik kapasitansa sahip olduğunu bulmuşlardır. Ayrıca TiO_2 'in mekaniksel dayanımının geliştirdiğini de göstermişlerdir (Tan vd., 2013).

Sultana ve arkadaşları 2013 yılında yaptıkları çalışmada; ZnO-ZrO_2 nanokompozitini sol-jel metodu ile hazırlamışlar ve in situ polimerizasyon metodunu kullanarak ZnO-ZrO_2 nanokompozitini PANI ile doplamışlardır. ZnO-ZrO_2 nanopartiküllerinin partikül boyutunun 20.5 nm olduğunu bulmuşlardır. TGA sonuçları ile nanokompozitin termal kararlılığının saf organik polimere kıyasla önemli derecede gelişme gösterdiğini bulmuşlardır. Ayrıca bu materyallerin iyi elektriksel iletkenlik gösterdiğini, kompozitin saf PANI' den daha yüksek fotokatalitik aktiviteye sahip olduğunu belirtmişlerdir. Sonuç olarak materyallerin antibakteriyel aktivitelerini incelemişler ve PANI- ZnO-ZrO_2 kompozitinin antibakteriyel ajan olarak kullanabileceğini vurgulamışlardır (Sultana vd., 2013).

Mailer ve arkadaşları 2011 yılında yaptıkları çalışmada; güneş pillerinde uygulamak amaçlı CuInS_2 -poli(3-(etil-4-butanoat)tiyofen) (P3EBT) nanokompozitini hazırlamışlardır. CuInS_2 -poli(3-(etil-4-bütanot)tiyofen) (P3EBT) nanokompozit tabakalarını hazırlanması için in situ metodunu kullanmışlardır. Bakır ve indium tuzu içeren öncül çözelti, tiyoüre ve konjuge polimer pridin içerisinde hazırlamışlardır. Daha sonra 180 °C ısıtma adımının ardından cam/ITO yüzeyinde kaplamışlardır. Isıtma aşamasında konjuge polimer matrisi içerisinde CuInS_2 nanopartiküllerinin homojen bir şekilde dağılmasını sağlamışlardır. Nano kompozitlerin oluşumu X-RAY ve TEM metodu ile araştırıldığında nanoboyutta CuInS_2 oluştuğunu belirtmişlerdir. Öncül çözeltiye küçük miktarda çinko tuzu eklenmesiyle çinko içeren $\text{CuInS}_2(\text{ZCIS})$ elde etmişlerdir. ZCIS-P3EBT aktif tabakalarının CuInS_2 -P3EBT tabakalarından daha fazla potansiyele sahip olduğunu ve yaklaşık %0,4 verimde olduğunu göstermişlerdir. Güneş

hücrelerinin kararlılığını 172 saatlik zaman diliminde test etmişler ve sonuçta %25 verim kaybı olduğunu belirtmişlerdir (Mailer vd., 2011).

Ramesan 2013 yılında yaptığı çalışmada; Polianilin/bakır sülfid (CuS) nanokompozitini in situ polimerizasyonla sentezlemiştir. SEM analizleri sonucunda metal sülfid nanoparçacıklarının polimer matrisinde düzgün bir şekilde dağıldığını belirtmiştir. PANI' nin FTIR ve UV-vis spekturumundaki karakteristik pikler PANI/CuS kompozitinde yüksek dalga boyuna kaydığını göstermiş ve bunu da PANI zinciri ile CuS nanopartiküllerinin etkileşimi olarak yorumlamıştır. TGA analizleri ile polimer nanokompozitinin termal kararlılığının geliştiğini vurgulamıştır. Nanokompozitin elektriksel özellikleri doğru akım ve akım öz direnç ölçümü ile çalışmıştır. Nanokompozitin iletkenlik dielektrik sabiti ve kayıp faktörünün kompozitdeki CuS artışı ile önemli ölçüde arttığını belirtmiştir. Bu özelliklerin geliştirilmesi ile önerilen PANI/CuS nanokompozitin nanoelektronik araçlar için çok işlevli malzeme olarak kullanılabileceğini söylemiştir. PANI/CuS nanokompozitinde, iletkenlikteki iyileşmenin PANI içerisindeki CuS nanopartiküllerin düzgün dağılmasından kaynaklandığını ve CuS parçacıkların nanokristal doğasının iyi elektrik taşıma özelliği olduğunu belirtmiştir. PANI/CuS nanokompoziti arasındaki iletkenliğin nanoparçacıkların molar konsantrasyonu ile artacağını göstermiştir (Ramesan, 2013).

Zhang ve arkadaşları 2013 yılında yaptıkları çalışmada; lityum iyon bataryaları için katot elektrodu olarak iletken α -LiFeO₂-PPy nanokompozitini kimyasal polimerizasyon metoduyla hazırlamışlardır. α -LiFeO₂ nanopartikülünü mikrodalga hidrotermal metodu ile yapmışlardır. SEM sonuçları ile α -LiFeO₂ nanopartiküllerinin PPy ile kaplandığını göstermişlerdir. Polipirol kaplananların lityum iyon bataryaları için, dönüşüm kararlılığı ve tersinir kapasitelerini geliştirdiğini vurgulamışlardır. PPy'nin şarj/deşarj işlemleri sırasında elektrotlardaki çatlakların oluşumunu engel olduğunu görmüşlerdir. Burada iletken PPy' nin hem iletken bir matris hemde koruyucu bir kaplama olarak görev yaptığını belirtmişlerdir. Oluşan α -LiFeO₂-PPy kompozitinin α -LiFeO₂'den daha yüksek kapasiteye ve dirence sahip olduğunu bulmuşlardır. Bununda sebebinin PPy kaplı yüzeyin iyi iletkenliği nedeniyle elektron transferinin artmasından kaynaklandığını bildirmişlerdir (Zhang vd., 2013).

Ahmed ve arkadaşları 2011 yılında yaptıkları çalışmada; ilk olarak inorganik materyaller olarak kullanılan ZnO nanotozlarını otomatik yakma tekniği ile hazırlamışlardır. PANI/ZnO nanopartikül kompozit filmlerini cam yüzeyinde çözücü döküm tekniği ile üretmişlerdir. X-Ray sonuçlarından ZnO nanopartiküllerinin PANI ile etkileştiğini yorumlamışlardır. Atomik kuvvet mikroskopu (AFM) sonuçlarıyla polimer matrisinde ZnO nanopartiküllerinin dağılımını göstermişlerdir. Nanokompozitlerde ZnO nanopartikül boyutunun 35 nm'den 45 nm'e arttığını görmüşler ve bununda PANI zincirleri ile ZnO partiküllerinin etkileşimden kaynaklandığı şeklinde yorumlamışlardır. FTIR spektrumunun sonucunda meydana gelen kaymayı PANI ve ZnO nanopartikülleri arasındaki etkileşimden kaynaklanmış olacağını yorumlamışlardır (Ahmed vd., 2011).

Wang ve arkadaşları 2013 yılında yaptıkları çalışmada; grafen, tinoksit (SnO_2) ve PEDOT içeren üçlü elektrot malzemesi sentezlemişlerdir. GE/ SnO_2 /PEDOT kompozitinin sentezini tek-pota sentezi yoluyla yapmışlardır. GE/ SnO_2 /PEDOT kompozitinin asidik elektrolitteki elektrokimyasal çalışmaları geliştirdiğini göstermişlerdir. Üçlü kompozitlerin ikili kompozitlerle kıyaslandığında hem asidik hemde nötral elektrotlarda enerji yoğunluğu ve kapasitansı desteklemesi ile iyi bir elektrokimyasal performansa sahip olduğunu belirtmişlerdir. Maksimum spesifik kapasitansının 1 M H_2SO_4 'de 184 F/g. ve Na_2SO_4 'de 180 F/g olduğunu göstermişlerdir. Spesifik kapasitansın 1M H_2SO_4 ve Na_2SO_4 'de 5000 döngü sonunda yaklaşık %100 ve %70 korunduğunu bulmuşlardır. Elektrot materyali olarak GE/ SnO_2 /PEDOT' un elektrokimyasal geliştirilen özelliklerinin sinerjistik etkilerini arttırdığını belirtmişlerdir (Wang vd., 2013).

Zheng ve arkadaşları 2012 yılında yaptıkları çalışmada; grafen oksit (GO)/PANI nanokompozitin sentezini, karakterizasyonunu ve uygulama alanlarını incelemişlerdir. GO oda sıcaklığında kimyasal oksidasyon yöntemi ile elde etmişlerdir. GO/PANI kompozitini GO süspansiyonu varlığında anilinin in situ polimerizasyonu ile yapmışlardır. GO kaplamasının yüzeyinin iyi olduğunu ve PANI' nin düzgün ince bir tabaka şeklinde kaplandığını göstermişlerdir. GO/PANI nanokompozitin yüzey ve ara yüzey özelliklerini incelemek için, GO/PANI nanokompoziti bulunan kimyasal sensörler oluşturmuşlardır. Oda sıcaklığında çalışan, bazı tipik uçucu bileşikler için sensörlerin yanıtlarını incelemişler ve iyi tepkiler sergilediğini görmüşlerdir. Bu nedenle GO/PANI nanokompozitin kimyasal sensörler, biyosensörler veya nanoelektronik

cihazlar için potansiyel uygulama kaynağı olacağını vurgulamışlardır (Zheng vd., 2012).

Dutta ve arkadaşları 2009 yılında yaptıkları çalışmada; iletken polimere gömülen çinko sülfür (ZnS) nanopartiküllerinin elektriksel ve optiksel karakterizasyonlarını yapmışlardır. İnorganik-organik hibrit nanokompozitler, iletken polianilin matrisinde nano boyutlu ZnS'nin dağıtılması ile sentez etmişlerdir. ZnS nanopartikülünün absorpsiyon piklerinin polianilin konsantrasyonunun azalması ile 270 nm den 330 nm' ye arttığı görmüşlerdir. Bu kaymanın nedeninin de ZnS ile PANI etkileşiminden kaynaklandığı şeklinde yorumlamışlardır. Sıcaklığın bir fonksiyonu olarak mevcut elektriksel iletkenlik üzerindeki çalışmalarla hopping mekanizmasının ZnS-PANI nanokompozitlerde meydana geldiğini vurgulamışlardır (Dutta vd., 2009).

Basnayaka ve arkadaşları 2013 yılında yaptıkları çalışmada; grafen ile metil(-CH₃)anilin ve metoksi(-OCH₃)anilin gibi PANI' nin türevlerini ve grafen temelli nanokompozitleri sentezlemişlerdir. G-PANI, G-poli(o-metoksi anilin)[poli(o-anisidin)(POA)], G-poli(o-metil anilidin) ve G-poli(o-metil anilin)[poli(o-toluidine)(POT)] sentezlerini kimyasal oksidatif polimerizasyon metoduyla yapmışlardır. G-PANI, G-POA, G-POT nanokompozitlerinin elektrokimyasal özelliklerini 2M H₂SO₄ elektrolitinde elektrokimyasal impedans spektroskopisi (EIS), galvonostatik şarj/deşarj ve dönüşümlü voltametri kullanılarak incelemişlerdir. G-PANI, G-POA, G-POT nanokompozit bazlı süperkapasitörlerin spesifik kapasitans değerlerini sırasıyla 400, 380 ve 425 F/g olduğunu ölçmüşlerdir. EIS analizinden G-POT, G-PANI, G-POA nanokompozit bazlı süperkapasitörlerin korozyona uğrama sürelerini 0,6; 2,5; 5 s olarak ölçmüşler ve bu zaman sabitlerinin karbon karbon bazlı süperkapasitörlerden daha fazla depolanmış enerjiyle daha fazla bir devretme ortaya koyduklarını belirtmişlerdir. Bu nedenle kompozitlerin, grafen-grafen bazlı süper kapasitörler ile karşılaştırdıklarında küçük korozyon süresine sahip olduklarını ve kapasitörlerin boşalma süresinin daha gelişmiş olduğunu bulmuşlardır (Basnayaka vd., 2013).

Chen ve arkadaşları 2013 yılında yaptıkları çalışmada; elektrot materyalleri için G-PEDOT nanokompozitini sentezlemede buhar fazı polimerizasyonu metodunu kullanmışlardır. G-PEDOT filminin spesifikdeşarj kapasitesinin saf PEDOT' dan daha yüksek olduğunu bulmuşlardır Elektrokimyasal performansları incelendiğinde

nanokompozitin 1000 şarj /deşarj döngüsünden sonra 230 F/g ve 193 F/g spesifik kapasitans sergilediğini söylemişlerdir. Dahası bu çalışmaların yüksek performanslı enerji depolama araçları için basit bir nanokompozit hazırlama yolu olabileceğini belirtmişlerdir (Chen vd., 2013).

Lee ve arkadaşları 2011 yılında yaptıkları çalışmada; bakteriyel selüloz/polianilin nanokompozit filmini, bakteriyel selüloz ile anilinin kimyasal oksidatif polimerizasyonu ile hazırlamışlardır. Nanokompozit filmde, bakteriyel selülozu oksidant ve dopant kullanarak monomerin direk polimerizasyonu ile doğrudan anilin ile kapsül haline getirmişlerdir. Oksidant ve dopantın, nanokompozit filmlerin elektriksel iletkenlik ve termal kararlılığı üzerinde önemli etkilere sahip olduğunu vurgulamışlardır. Bu nanokompozit filmlerinin her iki bileşenlerinin yapısal özellikleri sergilediğini göstermişlerdir. Voltamogramlardaki elektrokimyasal geçiş redoks pikleri, bakteriyel selüloz/polianilin nanokompozit filmlerde korunmuş olduğunu belirtmişler (Lee vd., 2011).

Sen ve arkadaşları 2010 yılında yaptıkları çalışmada; PEDOT-NiFe₂O₄ iletken nanokompozitini sentezlemişlerdir. Nanokristal nikel ferritlerini (5-20 nm) sol jel metodu ile sentezlemişlerdir. Farklı yüzey aktif maddeler kullanarak PEDOT nanotüpleri için n-hegzan ortamında tersinir mikro emülsiyon polimerizasyonunun ve yığın PEDOT oluşumu için, sulu miseller dağılım polimerizasyonunun uygun olduğunu belirtmişlerdir. Elektrot materyallerinin elektrokimyasal performanslarını 1 M LiClO₄ elektrolit içeren ACN çözeltisinde, farklı akım yoğunluklarında, galvonostatik şarj/deşarj ve farklı tarama hızlarında dönüşümlü voltametri kullanarak incelemişlerdir. Nanokompozit elektrot materyallerin (251 F/g) bileşenlerine göre [Ni₂Fe₂O₄ (127 F/g) ve PEDOT (156 F/g)] yüksek kapasitans gösterdiğini bulmuşlardır. Elektrokimyasal impedans çalışmaları sonucunda nanokompozit materyallerdeki Ni₂Fe₂O₄'in sadece iç direnci azaltmada değil ayrıca elektron transferini arttırdığını bulmuşlardır (Sen vd., 2010).

Belmokhtar ve arkadaşları 2012 yılında yaptıkları çalışmada; sodyum montmorillonit (M-Na) ile PANI ve poli(o aminobenzoik asit) kompozitlerinin sentezi için in situ metodunu kullanmışlardır. Kullanılan tüm polimerlerin iletken emeraldin tuz formunu yüksek iletkenliğe sahip melez üretmek için M-Na katmanları içine eklemişlerdir.

Hibritin özellikleri, XRD, FTIR, TGA ve elektrokimyasal yöntemle karakterize etmişlerdir. Sonuçlar ile M-Na şeklinde polimerizasyonun; elektroaktif olduğunu ve kompozit sentezin başarıyla gerçekleştiğini belirtmişlerdir (Belmokhtar vd., 2012).

1.3 Çalışmanın Amacı

Bu çalışmada, tiyofen türevi monomerlerin sabit potansiyel elektrolizi ile polimerleri, ZnO varlığında kompozitleri, 3,4-etilendioksitiyofen varlığında kopolimerleri ve kopolimerlerin ZnO varlığında kompozitleri sentezlenecektir. Monomerler, kopolimerler ve kompozitlerin redoks davranışları incelenecektir. Karakterizasyon işlemlerinde CV, SEM, EDX Mapping analizleri kullanılacaktır. Polimerler, kopolimerler ve kompozitlerin tarama hızı çalışması da yapılacaktır. Sentezlenen Polimerler, kopolimerler ve kompozitlerin iletkenlik değerleri dört nokta tekniği kullanılarak belirlenecektir.

BÖLÜM II

KURAMSAL TEMELLER

2.1 İletken Polimerler

Polimerler kolay işlenebilme, esneklik, estetik görüntü, hafif ve ucuz olmaları gibi birçok üstün özelliğe sahip olmalarına rağmen elektriksel olarak yalıtkan malzemelerdir. Metallerin ise zor işlenebilen, ağır, pahalı olmalarının aksine iletkenlikleri yüksek maddeler olduğu bilinmektedir. Polimerler ile metallerin üstün özellikleri bir araya getirilerek iletkenlik özelliği taşıyan polimerlerin elde edilmesi mümkün olmuştur. Bu amaçla hazırlanan polimerler, iletken polimerler olarak isimlendirilmiştir.

İletken polimerler konusundaki çalışmalar 1950'lerde başlamıştır. İletkenlikleri oda sıcaklığında 10^{-5} S/cm olan yarı iletken polimerler 1950-1960 yılları arasında üretilmiştir. Günümüzdeki anlayışa uygun iletken polimerler 1970'lerin sonunda ortaya çıkmaya başlamıştır. Poliasetilen, uzun yıllardır bilinen ve normalde siyah toz halinde iletken olmayan bir polimerdir. 1977 yılında Shirakawa, MacDiarmid ve Heeger, Ziegler-Natta katalizörü kullanarak metalik görüntüde ancak yeterince iletken olmayan gümüş rengine hazırladıkları poliasetilen filmlerinin iyot, flor veya klor buharına tutularak doplandığında iletkenliğinin 10^9 kat arttığını yani 10^5 S/m düzeyine çıktığını görmüşlerdir. Bu iletkenlik değerinin, yalıtkan karakterli teflonun iletkenliği olan 10^{-18} S/cm düzeyinden çok yüksek ve bakır, gümüş gibi metallerin iletkenlik (10^6 S/cm) düzeyine ise yakın olduğunu belirtmişlerdir. Adı geçen bilim adamları yaptıkları bu çalışma ile bir polimerin (poliasetilen) hemen hemen bir metal kadar iletken hâle getirilebileceğini keşfettiler ve bu keşiflerinden dolayı 2000 yılı Kimya Nobel ödülünü kazanmışlardır (Saçak, 2006).

Polipirol, polianilin, poli(3,4 etilendioksitiyofen), politiyofen, poliasetilen, polifuran gibi pek çok polimerin iletken olduğu bilinmektedir; bazılarının toz, süspansiyon, film veya levhalar halinde ticari üretimi yapılmaktadır. İletken polimerlerin kullanılabilecekleri alanlar arasında yarı iletken çipler, entegre devreler, hafif pil bileşenleri, sensörler, antistatik kaplama, antistatik ambalaj yapımı gibi bir çok alan

sayılabilir. Ayrıca, transistör, elektrokatalizör diod, düz televizyon ekranı gibi malzemelerin yapımına uygundurlar. Fakat iletken polimerlerin bazı dezavantajlarında bulunmaktadır. Bunlardan bazıları erimez ve çözünmez oluşları, istenilen amaca yönelik şekillendirilmelerini engellediği için kullanım yerlerini sınırlamaktadır. Ayrıca poliasetilen polimerinde olduğu gibi bazı polimerlerin hava ile temas ettiğinde, çabucak oksitlenmesi ve kararlı olmaması, kullanımını engellemiştir. Bu nedenle iletken polimerler alanında yapılan araştırmalar bu olumsuz etkileri yok etmek amacıyla, işlenebilir atmosfer şartlarında bozunmayan, yükseltgenmeyen yeni iletken polimerlerin sentezi ve bunların kompozit, blend ve kopolimerlerinin hazırlanması yönüne kaymıştır.

2.1.1 İletkenlik

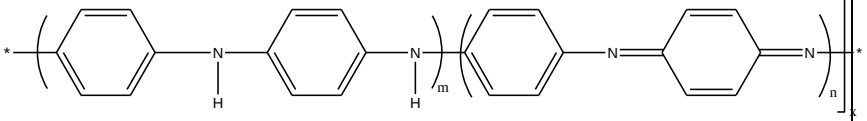
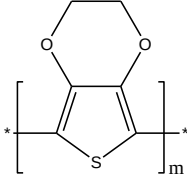
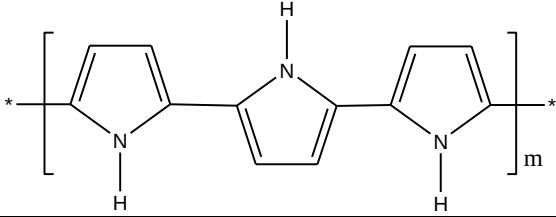
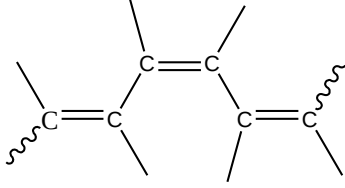
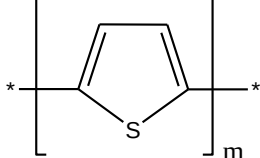
İletken polimerler, ana iskelet zincirlerinde zayıf bağlı elektronlar içeren polimer olarak tanımlanırlar. Polimerlerin elektronik iletkenlik gösterebilmesi için, polimer örgüsünde, elektronların zincir boyunca taşınmasını sağlayan uygun yerlerin bulunması gerekir. Bu koşulu ana zincirinde konjuge çift bağlar bulunan polimerler sağlar. İletken polimerleri diğer polimerlerden ayıran temel özellik, sırayla değişen bağ yapısına ; ‘konjugasyon’ denir. Bu nedenle iletken polimerlerde ‘konjuge polimerler’ de denir.



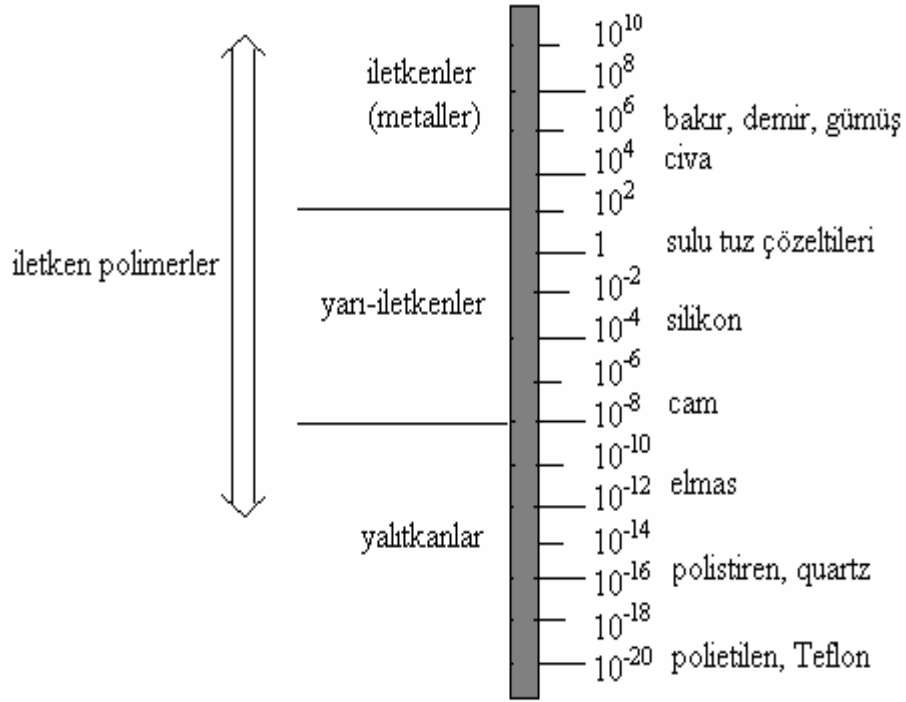
Şekil 2.1. Konjuge çift bağ

Konjugasyonda, karbon atomları arasındaki bağlar birbiri ardı sıra değişen tek ve çift bağlar şeklinde dizilmişlerdir. Her bir bağ kuvvetli bir kimyasal bağ olan “sigma” (σ) bulundurmaktadır. Ayrıca her çift bağda daha zayıf (% 30) ve daha az lokalize olmuş “pi” (π) bağı vardır. Bu konjugasyonun olması yüksek düzeyde iletkenlik için tek başına yeterli değildir. Konjuge çift bağlı polimerlerin iletkenliği dop işlemi ile artırılır.

Çizelge 2.1. Konjuge yapıya sahip bazı iletken polimerler ve kimyasal formülleri

<i>Polimer</i>	<i>Yapısı</i>
<i>Polianilin</i>	
<i>Poli(3,4 etilendioksi tiyofen)</i>	
<i>Polipirol</i>	
<i>Poliasetilen</i>	
<i>Politiyofen</i>	

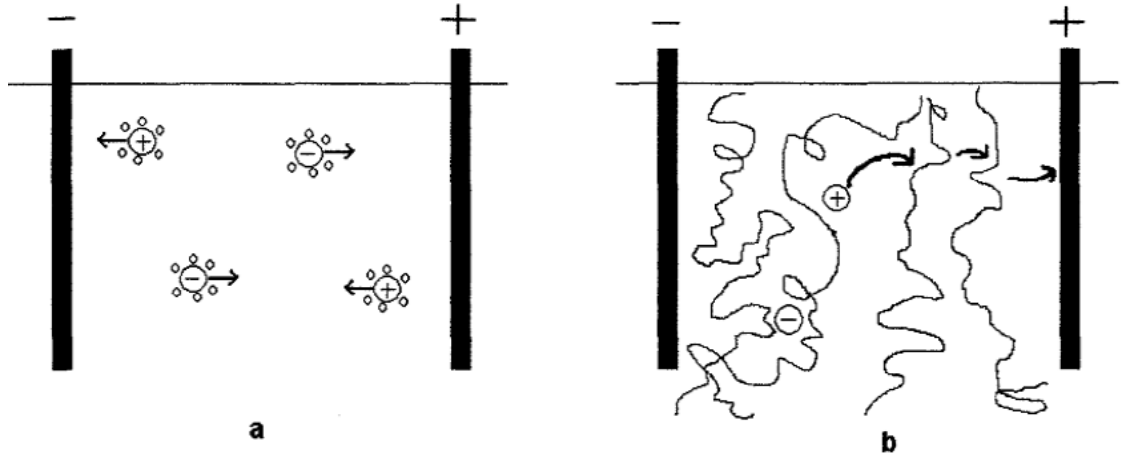
İletken polimerlerin iletkenlik değerleri $1,0 \times 10^{-7}$ ve $1,0 \times 10^2$ S/cm aralığında değişmektedir. Şekil 2.2’de bilinen iletken polimerlerin iletkenlik değerleri metaller, yarı iletkenler ve yalıtkanlara göre karşılaştırmalı olarak verilmiştir (Saçak, 2006).



Şekil 2.2. Değişik maddelerin oda sıcaklığındaki iletkenlik değerleri. Konjuge polimerlerin iletkenliği geniş bir aralığa yayılır

2.1.1.1 İyonik iletkenlik

Bazı polimer molekülleri tuzlar için katı çözücüdürler. Polimerlerin bu özelliklerinden yararlanarak elektriği iyonik mekanizma üzerinden ileten polimerler hazırlanabilmektedir. Suda çözünen sodyum klorür (NaCl)'ün elektriği iletme mekanizmasından yola çıkılarak bu tür polimerdeki iyonik iletkenlik açıklanabilmektedir.



Şekil 2.3. Sulu çözeltideki NaCl tuzunun iyonik iletkenliğinin polimerde çözünmüş bir tuzun iyonik iletkenliği ile karşılaştırılması, a) Sulu NaCl çözeltisi, b) Polimerde çözünmüş tuz

NaCl çözeltisinde Na^+ ve Cl^- iyonlarının elektrik potansiyeli altında zıt elektrotlara göçü ile elektrik iletilir (Şekil 2.3a). Ortamdaki çözücü moleküllerin çözünen iki iyonu solvatize etme yeteneğine bağlı olarak iyonların birbirinden ayrılması kolaylaşır. İyonik iletkenlik gösteren polimerlerin yapısındaki elektron verici gruplar da tuzun katyonik bileşiği ile zayıf bağlar oluştururlar. Böylece polimer, tuzun her iki iyonunu veya birini solvatize eder ve iyonların ayrılmasını kolaylaştırır. İyonlar birbirinden yeterince uzaklaşmadığı sürece iyon çifti olarak kalmayı tercih edeceklerinden yük taşıyıcı olarak görev yapmayacaklardır.

Ancak solvatizasyon ile iyonlar yeterince birbirinden ayrılırsalar da uygun elektroda göç etmek için yeterli hareketliliğe sahip olmadıklarında, bir sistem zayıf iletkendir. Bu nedenle polimerlerin yeterince esnek olması ve iyon göçüne izin verecek yeterli serbest hacme sahip olması gerekir kısaca, polimerin camsı geçiş sıcaklığı ve kristallik derecesi düşük olmalıdır.

Polimerlerde iyonik iletkenliğin mekanizması tam olarak aydınlatılmamış olmasına rağmen şu şekilde açıklama getirilebilir. Ortamda kullanılan elektrolitin anyon veya katyonlarının her ikisi veya biri polimer zinciri üzerindeki gruplara zayıfça bağlanırsa, bu gruplar polimerin ısı etkisi ile yapacağı eğilip bükülme hareketi ile zincirler arasında taşınacaklardır. Bu taşınma polimer üzerindeki bir grubun bir başka polimer zincirindeki benzer gruba iyon transferi şeklindedir. Eğer ortama elektriksel potansiyel

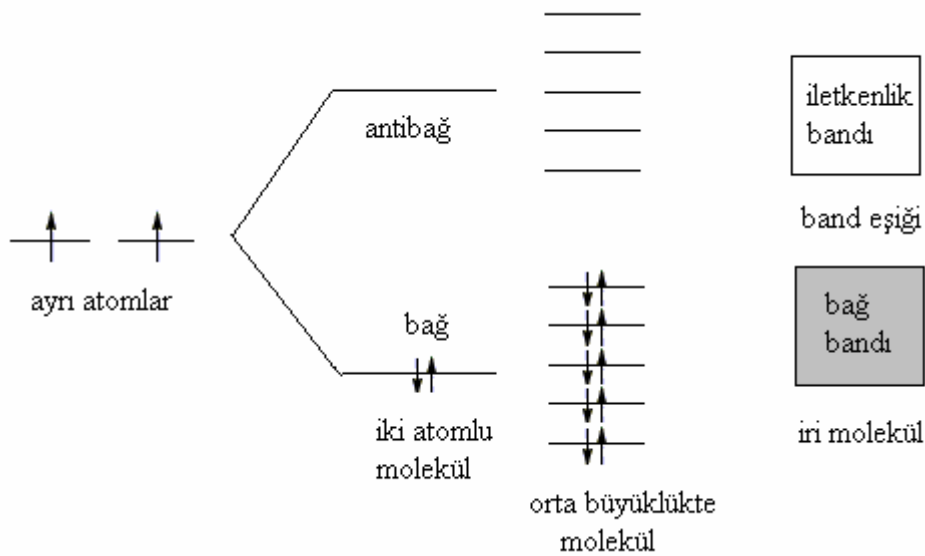
uygulanırsa iyon difüzyonu tek yönde olacaktır. Örneğin, katyon, bir polimer molekülünden diğerine atlayarak katoda doğru göç edecektir (Şekil 2.3b). Burada iyon difüzenmesine olanak sağlayan serbest hacmin, iyon taşınmasındaki önemi ortaya çıkmaktadır. Bu mekanizma, amorf polimerin, elektriksel iletkenliğini açıklamada niçin daha uygun olduğunu ve sıcaklığın yükselmesiyle iletkenliğin niçin arttığını açıklamaktadır (Şahmetlioğlu, 2004).

2.1.1.2 Elektronik iletkenlik

Polimerlerde delokalize elektronlar tarafından sağlanan elektriksel iletkenlik metallerde ve yarı iletken sistemlerde olduğu gibi Band Teorisi ile açıklanır.

2.1.1.2.1 Band teorisi

Elektriği, elektronik yolla ileten poliasetilen, polianilin, polipirol gibi polimerlerde iletkenlik mekanizması henüz tam olarak aydınlatılamamıştır. İletken polimerlerde elektronik iletkenlik kuramsal yaklaşımlardan biri band kuramıdır. Birer elektronu bulunan benzer iki atomun bir araya gelerek oluşturduğu iki atomlu bir bileşiğin (H_2), bağ yapmadan önceki ve bağ yaptıktan sonraki elektron enerji düzeyleri Şekil 2.4’ de görülmektedir.

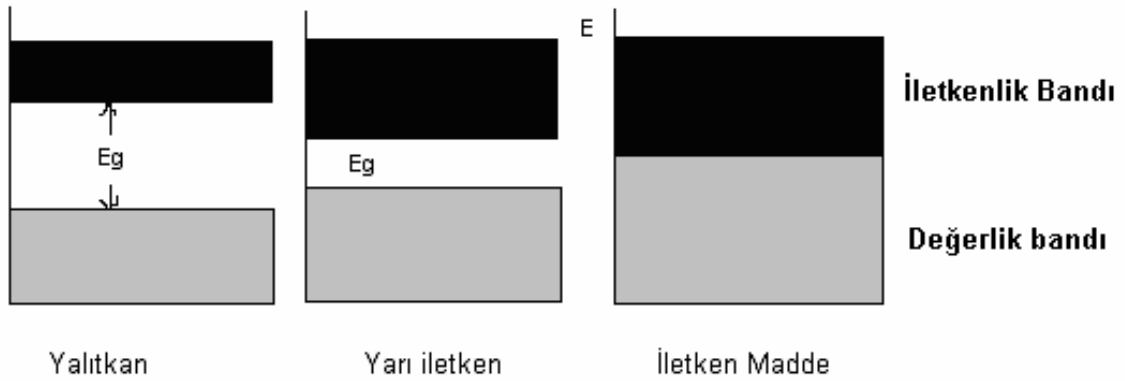


Şekil 2.4. Farklı büyüklükteki moleküllerin oluşumunda elektronların bulundukları enerji düzeyleri

Bağ oluşumu sırasında iki yeni enerji düzeyi ortaya çıkar. Bunlar, iki elektronun bulunduğu bağ enerji düzeyi (bağ orbitali) ve boş olan antibağ enerji düzeyidir (antibağ orbitali). Moleküle her yeni atom katılmasında, molekülün elektronik yapısına yeni bir bağ ve anti bağ enerji düzeyi eklenir. Bu durum, yine Şekil 2.4' de orta büyüklükte bir molekül için gösterilmiştir.

Molekül büyüklüğü arttıkça bağ orbitallerinin sayısı artar ve orbital enerji düzeyleri arasındaki fark azalır. Bir noktada birbirinden net ayrılmış enerji düzeyleri yerine sürekli görünümdeki bir enerji bandı oluşur. Bu banda, değerlik bandı veya valens bandı denilir. Değerlik bandı içerisinde bulunan elektronlar kolayca yerlerini değiştirerek band içerisinde hareket edebilirler.

Değerlik bandı oluşumuna benzer şekilde sayıları sonsuza yaklaşan antibağ orbitalleri de başka bir enerji bandı oluşturur. Bu banda iletkenlik bandı denilir. Yüksek mol kütleli polimerlerde yüzlerce, binlerce atom bulunacağı için molekül orbitallerinin sayısı oldukça fazladır. Değerlik bandı ve iletkenlik bandı arasındaki aralığa band eşiği veya band aralığı, bu aralığın geçilmesi için gerekli enerjiye ise band eşik enerjisi adı verilir. Maddelerin yalıtkan, yarı iletken, iletken şeklinde elektriksel iletkenlikleri açısından gruplandırılmasında band eşik enerjisinin büyüklüğü önemlidir.



Şekil 2.5. Yalıtkan, yarıiletken ve iletkenlerde band aralığının gösterimi

Elektriksel iletkenlikten, iletkenlik bandında, değerlik bandında veya bağ eşiğindeki yeni bir enerji düzeyinde bulunan çiftleşmemiş elektronlar sorumludur. Bu tür serbest elektronlar, sisteme uygulanan potansiyele bağlı olarak uygun yönde hareket ederler.

Değerlik bandı enerji düzeyleri tamamen elektronlarca dolu olduğunda elektronların bir yöne akımını sağlamak zordur. Böyle bir sistemde ısı veya ışık uyarısıyla serbest elektronlar oluşturulabilir. Yeterli enerjiye ulaşan değerlik bandının en üst düzeyindeki elektronlar, band eşiğini geçerek iletkenlik bandının en alt düzeyindeki enerji seviyesine yerleşirler.

Yalıtkanlarda bağ eşiği bu geçişe izin vermeyecek kadar geniştir. Geleneksel polimerlerin çoğu benzer davranış gösterdikleri için yalıtkanlırlar.

Yarı iletkenlerde band eşik uyarısı, yalıtkanlardan daha küçüktür, ısı veya ışık etkisiyle serbest elektronlar iletkenlik bandının en düşük enerji düzeyine geçebilirler. İletkenlikleri 10^{-6} – 10^{-2} S/cm aralığında değişir. Bu düzeydeki elektriksel iletkenlik düşük gibi gözükse de, yeterli elektrik akımı sağlayacak büyüklüktedir. Ana zinciri üzerinde ardı ardına tek ve çift bağ sıraları içeren konjuge polimerler yarı iletkenlik gösterebilirler.

Çoğu metal atomu tek elektrona sahiptir, komşuluğundaki bir başka metal atomuyla da kovalent bağ yapmaz. Bu nedenle şekil 2.5’ de görülebileceği gibi metallerin değerlik bandı kısmen dolu, iletkenlik bandı ise boştur. Ayrıca, elektron hareketi için engel oluşturan bir band eşiği de söz konusu değildir. Metal elektronları, değerlik bandın düşük enerjili orbitallerinde yüksek olasılıkla bulunurlar ve aynı band içerisinde veya aynı band ile örtüşmüş iletkenlik bandında geçebilecekleri daha üst enerji düzeyli boş yerler her zaman vardır. Elektron iletimini kısmen dolu değerlik ya da iletkenlik bandı üzerinden veya band eşiği geçişiyle kolayca sağlarlar (Saçak, 2006).

2.1.2 İletken polimerlerde doping işlemi

Elektronlar, polimer zinciri boyunca farklı bağ uzunlukları ve yük taşıyıcılarının etkinliğinden dolayı polimer içinde ve polimer zinciri boyunca hareket edemezler. Ayrıca band aralığının artması ile taşıyıcı derişimi üssel olarak azalmaktadır. Saf halde konjuge polimerler büyük band aralıklarına sahip olduğundan dolayı taşıyıcı derişimi normal sıcaklıkta çok düşüktür. Bu nedenle, konjuge polimerlerin zincir yapıları iletme için uygunsa da düşük taşıyıcı derişimi nedeni ile düşük iletkenliğe sahiptirler. Bu polimerleri elektriksel iletken yapabilmek için, konjuge π bağlarına sahip olan bir

polimeri uygun bir reaktif ile indirgemek veya yükseltgemek gerekmektedir. Bu işleme “dop etme” denir. Doplama amacıyla kullanılan kimyasal maddelere dopant adı verilir. Dopantların yapısı iletken polimerlerin kararlılığında önemli rol oynar. Bunlar kolaylıkla iyonlar oluşturabilen inorganik tuzlar veya bileşikler, nötral moleküller, organik dopantlar ve polimerik dopantlar olabilirler (Mazeikene ve Malinauskas, 1997).

Polimer sentezinde kullanılan dopantın türü polimerin iletkenlik düzeyini etkiler (Çizelge 2.2). Dop işlemiyle yük taşıyıcıların sayısı artırılır. Polimere elektron verilmiş ise, bu elektronlar band eşiğinde yeni bir enerji düzeyine yerleşebilir ve band eşik enerjisini düşürür.

Çizelge 2.2. Değişik asitlerle dop edilmiş polianilin'in iletkenlik değerleri

<i>Asit</i>	<i>İletkenlik (S/cm)</i>
<i>Hidroklorik asit</i>	$1,7.10^{-1}$
<i>Fosforik asit</i>	$4,5.10^{-2}$
<i>Formik asit</i>	$3,3.10^{-4}$
<i>p-toluen sülfonik asit</i>	$4,6.10^{-6}$

İletken polimerler dop edilmiş halinden andop edilerek yeniden yalıtkan şekline dönüştürülebilir. Örneğin, sentezinde HCl kullanılarak klor iyonlarıyla (dopant) dop edilmiş iletken haldeki polianilin, 2 M NaOH içerisinde bekletildiğinde dopant uzaklaşır ve polimer iletkenliğini kaybeder.

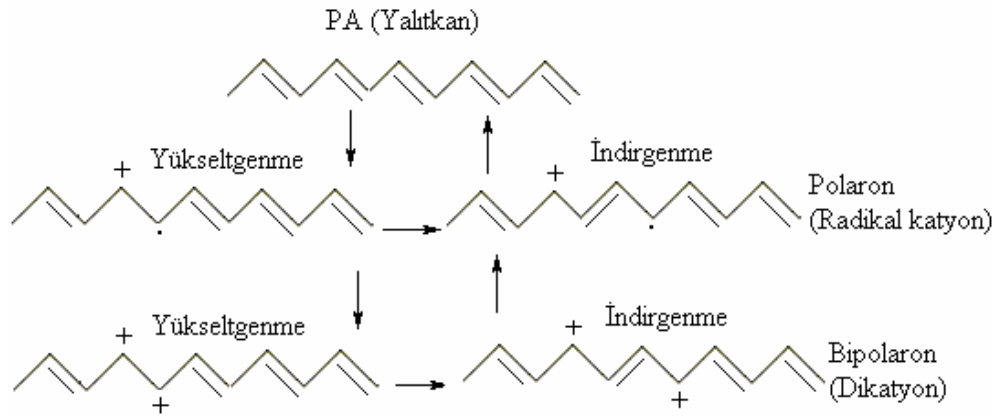
Polimerlerde değerlik kabuğundaki elektronlar ya yükseltgen bir reaktif ile koparılabilir ve değerlik kabuğu pozitif hale gelir veya indirgen bir reaktif ile boş iletkenlik bandına bir elektron verilebilir. Bu işlemler, yükseltgenmeye karşılık olan p-türü doping indirgenmeye karşılık olan n-türü doping olarak isimlendirilir (Mazeikene ve Malinauskas, 1997).

Polimerik bir maddeye verici (donör) veya alıcı (akseptör) bir maddenin ilave edilmeside dop etmenin başka bir tanımıdır. Bu reaksiyon sonuçta bir redoks reaksiyonudur (Syed ve Dinesan, 1991).

2.1.3 Polaron ve bipolaron oluşumu

Kimyasal veya elektrokimyasal indirgenme sonucunda çiftleşmemiş elektronlar, iletme bandının en düşük seviyelerine geçmekte ve burada akım taşıyıcı olarak görev yapmaktadırlar. Tersine yükseltgenme işleminde ise, değerlik bandının en dış seviyesindeki elektronlar uzaklaşarak pozitif yükler oluşturmakta ve geride kalan çiftleşmemiş elektronlar akım taşıyıcı görevi yapmaktadırlar.

Konjuge π bağlarına sahip bir polimerin yükseltgenmesi çift bağın parçalanmasına ve polimer zinciri üzerinde pozitif yüklü radikalın oluşumuna neden olur. İletken polimerlerde polimer zinciri üzerinde yer alan bu yük taşıyıcıları polaron ya da radikal katyon olarak tanımlanır. Her bir polarondan bir tane gelmek üzere iki radikal formun birleşmesi yeni bir π bağını meydana getirir. Böylece meydana gelen bipolarondaki π bağının enerjisi iki radikal katyon bağından daha kararlıdır. Şekil 2.6' da poliasetilen (PA) zincirinde polaron ve bipolaron oluşumu verilmektedir.



Şekil 2.6. Poliasetilen zincirinde polaron ve bipolaron oluşumu

Bipolaron çiftleşmemiş elektron içermez, fakat band aralığındaki elektronlar, iletkenlik bandıyla kendileri arasında düşük enerji düzeyini kolayca geçerek iletkenlik bandına atlayabilirler. Böylece iletkenlik, serbest elektronlara gereksinim kalmadan sağlanır.

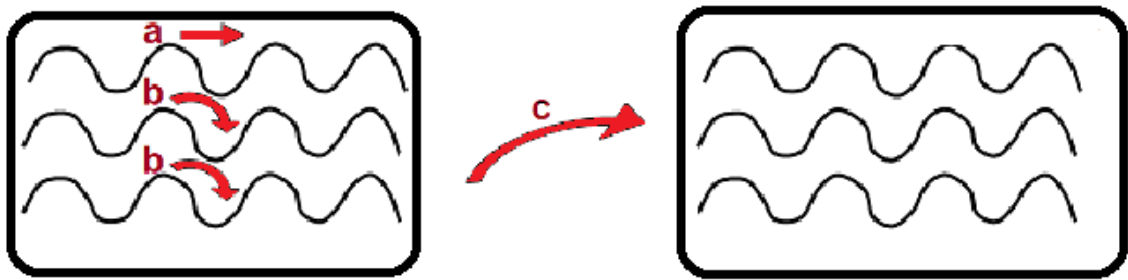
Polaron ve bipolaronlar poliasetilen zinciri boyunca hareket edebilir ancak bu hareketler, karşı iyonların hareket yeteneğine yakından bağlıdır. Karşı iyonlar hareketli olmadığı zaman polaron veya bipolaronların hareketleri yavaşlar. Polaron veya bipolaronun, karşı iyonlarına yakın olduğu bir alanda hızla hareket edebilmeleri için yeterli bollukta karşı iyon sağlanmalıdır. Bu da dop düzeyinin yüksek tutulmasıyla karşılanabilir (Saçak, 2006). Bipolaronlardaki pozitif yüklerin akışkanlığının yüksek olması nedeniyle iletkenliğe asıl katkıda bulunanların bipolaronlar olduğu açıklanmıştır.

2.1.4 Atlama (hopping) olayı

Son yıllarda iletken polimerlerde iletkenliğin yalnızca uzun konjuge zincirler sayesinde oluşmadığı, fakat polimer zincirinde elektronik yükün hareketini açıklayan başka adımın gerekli olduğu belirlenmiştir. Buna atlama (hopping) denilmektedir (Wang, 1992).

Polimer zincirinde elektronik yükün hareketi:

- Kristal bir yapıda zincir üzerinde
- Kristal bir yapıda zincirden zincire
- Amorf bir bölgede zincirden zincire olmak üzere 3 şekildedir.



Şekil 2.7. a) Zincir üzerinde yükün taşınması, b) Zincirler arasında yükün taşınması, c) Partiküller arasında yükün taşınması

2.1.5 İletken polimerin sentezi

İletken polimerler, π sisteminin yükseltgenmesi veya indirgenmesiyle yüksek iletkenlik vermek üzere dop edilirler (Gorman vd., 1993). Bu nedenle iletken polimerin sentezinde

monomer yapısında yer alan π elektronları, önemli bir noktayı teşkil eder. İletken polimerlerin sentezinde, başlangıçta kullanılan monomerler sonuçta oluşan polimerin yapısında korunabilen tipik aromatik veya çoklu konjuge bağ yapısına sahiptirler. Örneğin asetilenin polimerizasyonu sonucu konjuge etilen birimlerini içeren polietilen oluşmaktadır. Benzenin polimerizasyonunda ise birbirine kovalent bağlı aromatik zincirli poli(p-fenilen) oluşur. Bu şekilde elde edilen iletken polimerlerin yapısında π konjügasyonunun uzatılması çok önemlidir.

İletken polimerler, kimyasal, elektrokimyasal, fotokimyasal, emülsiyon polimerizasyonu, gaz fazı yöntemi, metal bileşikleri ile yapılan polimerizasyon, piroliz, kondenzasyon polimerizasyonu gibi teknikler kullanılarak sentezlenebilir (Cao vd., 1989). Bu polimerizasyon metodlarından sıkça kullanılanları kimyasal ve elektrokimyasal polimerizasyondur.

2.1.5.1 Kimyasal polimerizasyon

Kimyasal yöntemde, uygun bir çözücünde çözülen monomer bir yükseltgenme veya indirgenme aracı olarak kullanılan bir kimyasal madde ile etkileştirilerek polimerleştirilir. Bu yöntemde yükseltgenme basamağının kontrol edilememesi ve oluşan ürünün saf olmaması dezavantaj oluşturmaktadır. Kimyasal polimerizasyon yönteminin istenilen miktarda ve makul bir maliyetle ürün elde etmek gibi avantajları vardır.

Kimyasal yöntemde, kullanılacak olan doping maddesi ve katalizörün elde edilecek iletken polimerin elektriksel iletkenliği üzerinde önemli etkisi bulunmaktadır (Toshima ve Hara, 1995). Toshima tarafından yapılan poli(p-fenilen)'in sentezi çalışmasında doping maddesi olarak CuCl_2 ve katalizör olarak AlCl_3 'ün kullanılması ile elde edilen polimer elektriksel iletkenlik göstermemiştir. Ancak doping maddesi olarak AsF_5 veya Li gibi maddelerin kullanılması ile 0,3-500 S/cm arasında değişen iletkenlik gözlenmiştir. Sharikawa poliasetilen filmi AsF_5 ile yarı iletkeneye dönüştürdükten sonra asetilenin farklı türevlerini sentezlemek için farklı dopant ve katalizörler kullanmıştır. İncelenen en önemli katalizörün, periyodik sistemde I. Ve III. Sıradaki metallerin organometalik bileşikleriyle (dietil alüminyum klorür gibi) IV. ve VII. sıradaki geçiş

metallerinin bileşiklerinin ($TiCl_4$, VCl_4 gibi) birlikte kullanıldığı Ziegler-Natta katalizörü olduğu belirtilmiştir.

Konjuge polimerlerin tümü kimyasal yöntemle sentezlenebilmektedir. Başka bir çalışmada, çözücü olarak metanol, doping maddesi olarak 2,5 M $FeCl_3$ kullanılarak pirolün kimyasal yöntemle polimeri hazırlanmış ve iletkenliğinin $190\ S\ cm^{-1}$ 'e ulaştığı belirlenmiştir.

2.1.5.2 Elektrokimyasal polimerizasyon

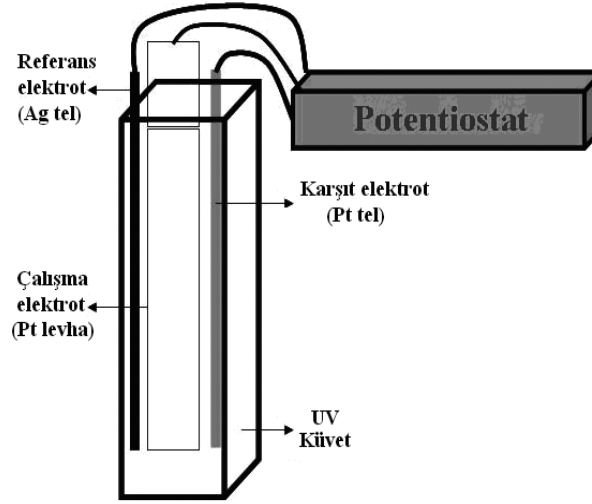
Konjuge yapıya sahip monomerler elektrokimyasal olarak yükseltgenebilirler. Monomerlerin elektrokimyasal olarak polimerizasyonlarının hazırlanması monomerlerin oksidasyon potansiyeline bağlıdır. Elektrokimyasal polimerizasyon yöntemiyle, monomer uygun bir çözücü veya destek elektrolitle beraber polimerleşme hücresine konularak yapılan elektroliz sonucunda, elektrot yüzeyinde veya çözeltide polimer elde edilebilmektedir.

Polimerleşme hücresi genellikle, çalışma, karşıt ve referans elektrottan oluşan üç elektrotlu bir sistemdir (Şekil 2.8). Çalışma elektrodu olarak İTO, platin (pt) ve karbon, karşıt elektrot olarak karbon ve pt, referans elektrot olarak gümüş ($Ag/AgCl$) kullanılmaktadır. Monomerin indirgenmesi veya yükseltgenmesi ile oluşan radikal anyon veya radikal katyon zinciri büyümektedir. Bu radikal anyon veya radikal katyon iletken polimer zinciri oluşturmaktadır. Bu yöntemde monomerin yükseltgenme veya indirgenme potansiyelinde çözücü, destek elektrolit ve elektrotlarla reaksiyon vermemesine dikkat edilmelidir.

Elektrokimyasal polimerizasyon yöntemi, aşağıdaki avantajlardan dolayı iletken polimer eldesinde geniş bir uygulama alanına sahiptir. Bunlardan bazıları;

- Tepkimenin oda sıcaklığında gerçekleştirilebilmesi,
- Potansiyeli ve akımı değiştirerek film kalınlığının değiştirilebilmesi,
- Elektrot yüzeyinde polimer filmlerin oluşturulabilmesi,
- Homojen film elde edilmesi,
- Polimer katkılanmasının film oluşumu ile aynı zamanda gerçekleştirilebilmesi

- Kimyasal yöntemlerle aktivasyonu mümkün olmayan monomerler (aldehit keton gibi) elektrot potansiyeli ile kolayca aktifleştirilebilmesi,
- Kimyasal yönteme göre daha saf, yan ürünlerden ve kirlilikten arınmış ürünler elde edilmesi gibi özellikleridir.



Şekil 2.8. Üç elektrotlu polimerleşme hücresi

Elektrokimyasal polimerizasyon reaksiyonları genellikle, sabit akım elektrolizi ve sabit potansiyel elektroliz teknikleri kullanılarak gerçekleştirilir.

2.1.5.2.1 Sabit akım elektrolizi

Sabit akım elektrolizinde, iki elektrotlu elektroliz hücresi kullanılmaktadır. Bu yöntemde elektrotlar arasında uygulanan akım sabit tutulurken potansiyel değişmektedir. Ortamdaki potansiyel değişimi nedeniyle, elektroliz hücresindeki çözücü, elektrolit ve monomer sistemlerinin istenmeyen indirgenme ve yükseltgenme değerlerine ulaşması sonucu, istenmeyen ürünlerin meydana gelmesine neden olmaktadır.

2.1.5.2.2 Sabit potansiyel elektrolizi

Sabit potansiyel elektrolizinde, potansiyel sabit tutulurken akım değişmektedir. Bu yöntem sabit potansiyel altında gerçekleştiği için ortamda oluşması istenmeyen radikal veya iyonların oluşumu da önlemiş olunur. Sabit potansiyel elektrolizinde, üç elektrotlu elektroliz hücresi kullanılır. Çalışma elektrotu ve referans elektrotu arasındaki

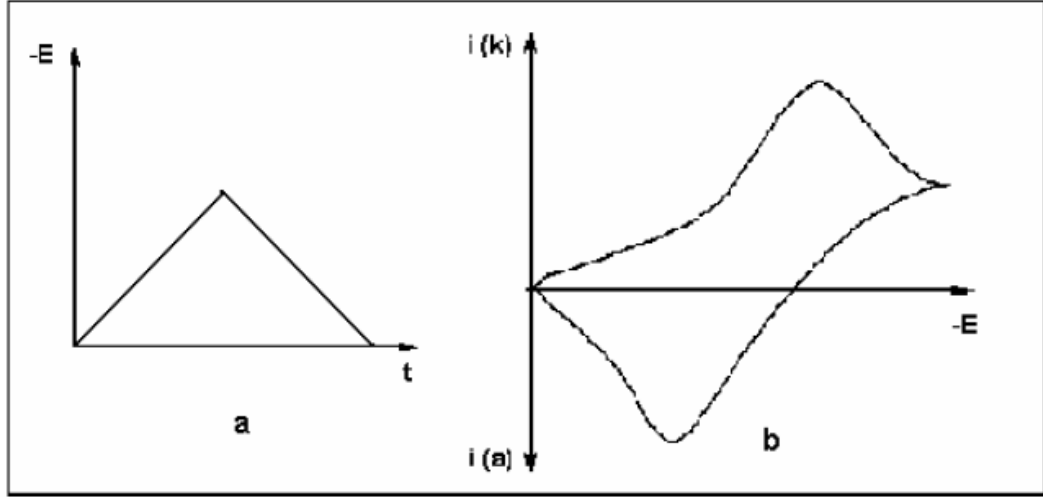
potansiyel potansiyostat tarafından istenilen değere ayarlanır. Sabit potansiyel elektrolizi ile sabit tutulan potansiyelde elektrokimyasal polimerleşme ile elektrot yüzeyinde polimerler sentezlenir.

Sabit potansiyel elektrolizinde üçlü elektrot sisteminin kullanılmasının avantajları vardır. Bunlar; uygun referans elektrot kullanılarak çalışma elektrotundaki istenilen potansiyeli sabit tutmak, elektroliz hücresindeki IR düşüşünü ortadan kaldırmak ve referans elektrottan geçen aşırı akımı engel olmaktır.

2.1.6 Dönüşümlü voltametri (CV)

Dönüşümlü voltametri tekniği; polimer, monomer ve polimerizasyon ortamında bulunan diğer elektroaktif türlerin elektrokimyasal davranışlarını incelemeye kullanılan bir yöntemdir. CV yönteminde üç elektrotlu bir sistem vardır. Çalışma ve karşıt elektrot olarak platin (Pt), karbon, paslanmaz çelik alaşım, v.s. referans elektrot olarak Ag, AgCl(s), Hg, Hg₂Cl(s), Hg, Hg(SO₄)(s) kullanılabilir.

Elektroliz hücresinde çalışma elektrotu ile karşıt elektrotu arasında zamanla değişen potansiyel uygulanır (uygulanan potansiyel aralığı isteğe bağlıdır). Buna karşın çalışma elektrotu ile karşıt elektrot arasından geçen akım ölçülür. Elde edilen akım gerilim değerleri grafiğe geçirilerek voltamogramlar elde edilir (Şekil 2.9). Çalışma elektrotuna uygulanan potansiyel elektroliz hücresi içinde bulunan elektroaktif maddenin yükseltgenme veya indirgenme potansiyeline ulaştıktan sonra elektrot yüzeyindeki madde hızla tükenmeye başlar. Çalışma ve karşıt elektrotlar arasındaki ölçülen akım artar. Bunun sonucunda elektrot yüzeyi ile çözelti arasında oluşan derişim farkı, çözeltiden elektrot yüzeyine kütle aktarımına neden olur. Kütle aktarımı hızı, elektronların aktarım hızından düşük olduğundan akımda düşüş gözlenir ve bir pik elde edilir. Oluşan bu pikin tepe noktasına karşılık gelen potansiyele *oksidasyon veya redüksiyon pik potansiyeli* denir.



Şekil 2.9. a) Dönüşümlü voltametriye elektroda uygulanan potansiyel programı
b) Elde edilen akım-gerilim eğrileri

Dönüşümlü voltametri yönteminde anodik pik potansiyeli $E_p(a)$ ile katodik pik potansiyeli $E_p(k)$ arasında $(0.059/n)$ volt'luk bir potansiyel farkı olduğunda tersinir bir elektrot tepkimesi olmaktadır. Bu piklerin ortalaması redoks tepkimesinin potansiyeline eşittir. Anodik pik akımının katodik pik akımına oranı 1 olduğunda ileri yöndeki tarama sırasında oluşan ürün kararlıdır. Ürünün kararlı olmadığı durumda anodik pik akımının değeri katodik pik akımının değerine göre daha küçüktür. Ürün tamamen tükendiğinde pik yok olur.

Dönüşümlü voltamogramların sonucuna bakılarak elektroliz hücresindeki elektroaktif türler hakkında şu bilgiler edinilebilir:

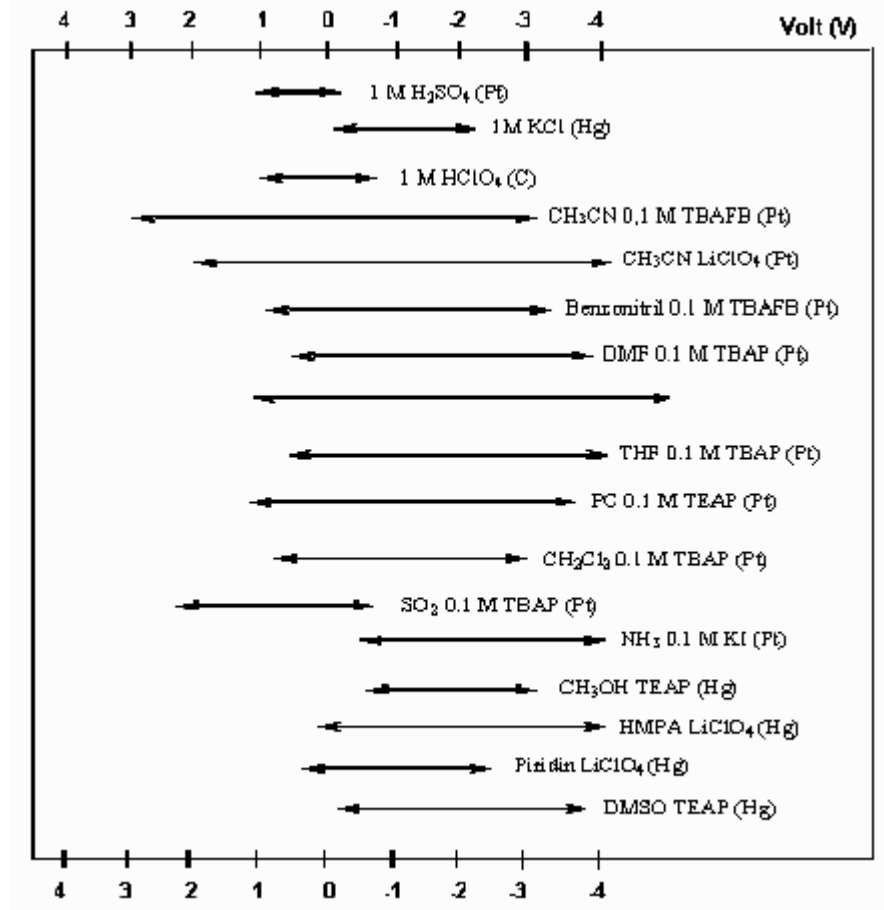
- Sistemin hangi potansiyelde ve kaç adımda indirgenip yükseltgendiğini,
- Elektrokimyasal olarak tersinir olup olmadığını,
- İndirgenme ya da yükseltgenme ürünlerinin kararlı olup olmadığını,
- Elektrot tepkimelerinde yer alan maddelerin yüzeye tutunup tutunmadığını anlamak mümkündür.
- Ayrıca tarama hızının değiştirilmesi ile pik yükseklikleri kullanılarak adsorpsiyon, difüzyon ve elektron aktarım reaksiyonuna eşlik eden kimyasal reaksiyon olayları, ileri ve geri tarama piklerinden reaksiyon mekanizması hakkında bilgi edinilebilir.

Dönüşümlü voltametri yöntemiyle çalışılırken dikkat edilmesi gereken bazı noktalar vardır:

- ✓ Çalışılan maddenin elektrot yüzeyinde kaplama yapmaması için tarama yapılırken her döngü sonucunda elektrot temizlenmelidir.
- ✓ Maddenin elektron transferini net olarak gözlenebilmesi için tarama hızı iyi ayarlanmalıdır.
- ✓ Ayrıca kullanılacak çözücü-destek elektrolit sistemlerinin potansiyel aralıkları dikkate alınmalıdır. Çözücü ve destek elektrolitler, monomerin yükseltgenme veya indirgenme potansiyelinde reaksiyona katılmamalıdır.

Bu yöntem ile çalışıldığında kullanılan destek elektrot seçiminde dikkat edilmesi gereken bazı noktalar vardır. Destek elektrolit anyonlarının yükseltgenme potansiyelleri kullanılacak monomerin yükseltgenme potansiyellerinden daha yüksek değerde olmasına dikkat edilmelidir. Destek elektrolit anyonlarının yükseltgenme potansiyeli, monomerin yükseltgenme potansiyeline eşit veya daha düşük olduğunda destek elektrolit anyonları reaksiyona katılır. Bu da polimerizasyonun farklı bir mekanizmadan yürümesine ve başka ürünlerin oluşmasına neden olur.

Elektrokimyasal polimerizasyon, genel olarak organik maddelerin su içerisindeki çözünürlüğü çok az olduğundan susuz ortamda gerçekleştirilir. Yükseltgenme ve indirgenme olaylarına karşı gösterdikleri direnç ve dielektrik sabitlerinin uygun oluşlarından dolayı susuz ortamda gerçekleştirilen elektrokimyasal işlemlerde en çok kullanılan çözücüler asetonitril ve propilen karbonattır. Bazı çözücü-destek elektrot sistemleri için uygun potansiyel aralıkları şekil 2.10'da verilmiştir.



Şekil 2.10. Bazı çözücü-destek elektrolit sistemleri için uygun potansiyel aralıkları

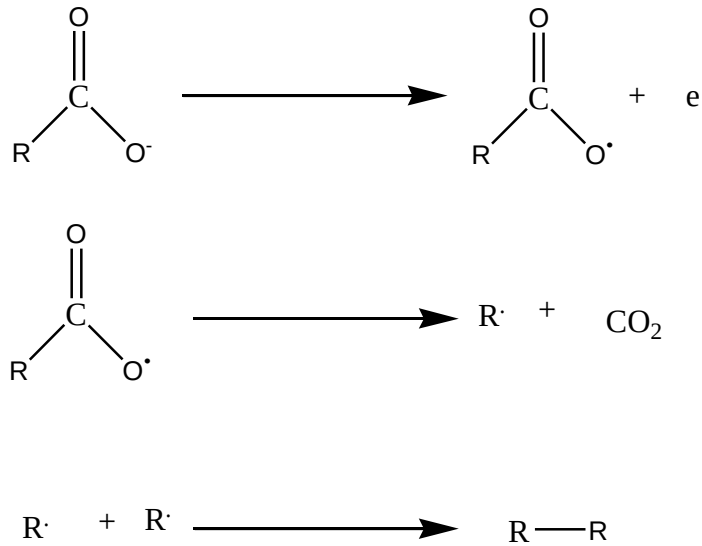
2.1.7 Elektrokimyasal reaksiyon mekanizmaları

Elektrokimyasal polimerizasyon üç farklı başlama mekanizması üzerinden ilerlemektedir. Bunlar;

- I. Serbest radikalik başlama,
- II. Anyonik başlama
- III. Katyonik başlama mekanizmalarıdır.

2.1.7.1 Serbest radikalik başlama

Bu reaksiyonda, karboksilat anyonlarının elektrolizi ile hücrenin anot kısmında radikaller meydana gelir. Meydana gelen bu radikal karbondioksit kaybederek alkil radikalini verir. Bu alkil radikallerde dimerik ürünler oluştururlar (Şekil 2.11).



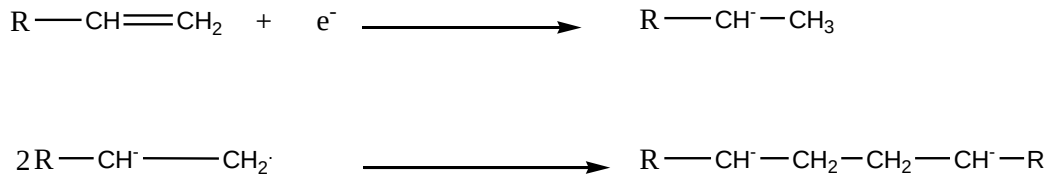
Şekil 2.11. Serbest radikalik başlama mekanizması

2.1.7.2 Anyonik başlama

Anyonik başlama, doğrudan ve dolaylı olmak üzere iki şekilde gerçekleşir.

2.1.7.2.1 Doğrudan anyonik başlama

Elektroinert özellikteki elektrolit içeren polimerizasyon reaksiyonu doğrudan başlar. Monomerin indirgenme potansiyeli, elektroinert elektrolitlerden daha az katodik ise, monomer kolayca indirgenir. Doğrudan gerçekleşen polimerizasyon mekanizması aşağıdaki gibidir.

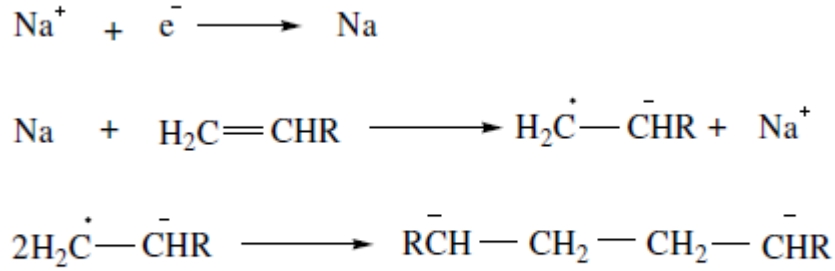


Şekil 2.12. Doğrudan anyonik başlama mekanizması

Radikal anyon oluşturmak için, katotdan monomerin en düşük seviyedeki boş molekül orbitaline elektron doğrudan transfer edilir.

2.1.7.2.2 Dolaylı anyonik başlama

Sodyum tuzlarının elektrolit olarak kullanıldığı polimerizasyon reaksiyonunda monomer kolayca indirgenir. Bu reaksiyonun başlaması aşağıdaki mekanizmaya göre gerçekleşir.



Şekil 2.13. Dolaylı anyonik başlama mekanizması

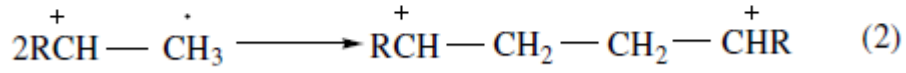
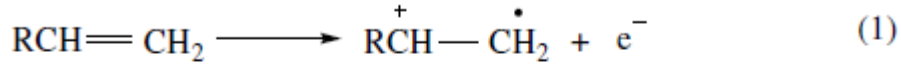
Bu mekanizmanın ilk basamağında kullanılan sodyum metali polimerizasyonu başlatır ve polimerizasyon sırasında oluşan radikal anyonlar ve dianyonların büyümesi ile polimer oluşur. Bu yöntemde kullanılan elektrolitin metal iyonları monomerden daha düşük katodik pik potansiyeline sahip olmalıdır. Yoksa öncelikle monomerin radikalik anyon oluşumu ile polimerizasyon doğrudan anyonik başlama mekanizması ile gerçekleşmiş olacaktır.

2.1.7.3 Katyonik başlama

Kasyonik başlama, doğrudan ve dolaylı olmak üzere iki şekilde gerçekleşir.

2.1.7.3.1 Doğrudan kasyonik başlama

Bu mekanizmanın başlangıç basamağında oluşan monomerin radikal katyonları yada dikatyonları, anotta monomerin en dışta yer alan molekül orbitalinden doğrudan elektron transferi ile gerçekleşir. Bu mekanizma şu şekilde gerçekleşir;

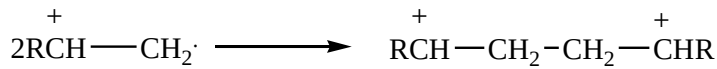
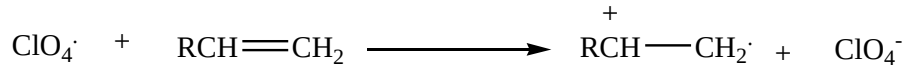
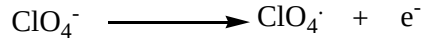


Şekil 2.14. Doğrudan katyonik başlama

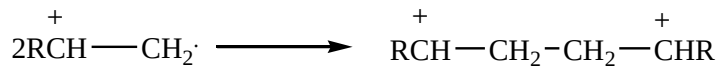
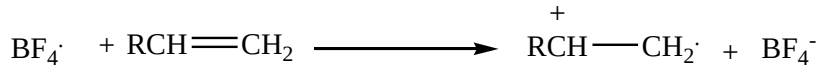
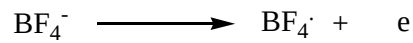
Polimerizasyon sırasında, monomerin radikal katyona dönüşebilmesi için, elektrolit potansiyeli, monomerin yükseltgenme pik potansiyelinden yüksek olmalıdır (1). Daha sonra ikinci elektronunu vererek dikatyon formuna dönüşür (2). Oluşan radikal katyonlar veya dikatyonlar polimerizasyonu başlatarak zincir büyümesi sağlanır.

2.1.7.3.2 Dolaylı katyonik başlama

Polimerizasyon işlemlerinde elektrolit olarak tetrabütilamonyum perklorat veya tetrabütilamonyum tetrafloroborat kullanılarak, polimer anotta elde edilir. Bu polimerizasyon mekanizması aşağıdaki gibi gerçekleşir.



ve



Şekil.2.15. Dolaylı katyonik başlama mekanizması

Dolaylı katyonik başlama yöntemiyle polimerizasyon işleminde, monomerin yükseltgenme pik potansiyel değerinin, elektrolitten daha yüksek olması gerekir. Bu koşullar altında radikal katyonlar ve dikatyonlar oluşarak makro yapılar oluşur. Aksi taktir de, öncelikle monomerin radikal katyon oluşumu sonucu, polimerizasyon doğrudan katyonik başlama mekanizması ile gerçekleşmiş olacaktır.

2.1.8 İletken polimerlerin kullanım alanları

İletken polimerler, metallere yakın elektriksel iletkenlik göstermeleri ve kolay işlenilebilirlikleri, kimyasal ve elektrokimyasal yöntemlerle sentezlenebilmeleri nedeniyle çok geniş uygulama alanına sahiptirler. İletken polimerler, çok düşük akımlar üretmeleri ve çok uzun ömürlü olmaları nedeniyle kalp pillerinde elektrot olarak kullanılmaktadır. Radyo frekansı ya da kızılötesi dalgalar, gönderilen bütün radyasyonu emdikleri için bu polimerler radar dalgalarına karşı görünmez cihazların yapımında da kullanılan materyallerdir (Toppare, 2003).

Gaz sensörlerindeki kullanımı; iletken polimer çözeltideki belirli gaz ya da iyonun tespitinde uygun türlerin tutuklanması için kullanılmaktadır (Hwang, 1993) Çeşitli organik maddelerin buharlarına maruz bırakılan iletken polimer filmlerinin iletkenliklerinde zamanla azalmaların meydana geldiği görülmüştür. Filmler tekrar hava ile temas ettirildiklerinde iletkenliklerinin eski değerlerine ulaştığı görülmüştür. İletkenlikteki değişme de muhtemelen polimer filminin içerdiği nem miktarındaki değişmeden kaynaklanmaktadır. Nem ve gaz sensörleri bu şekilde tanımlanmıştır.

pH sensörü olarak kullanımı; bazı iletken polimerlerin asidik ve bazik ortamlardaki akım, direnç gibi iletken özellikleri takip edilmiş, ayrıca bazı iletken polimerler çözeltilerinin iletkenliğine pH etkisi, üç elektrotlu bir sistemde incelenmiş ve bu sistemin bir pH sensörü olarak kullanılabileceği gösterilmiştir Örneğin, PANI'nin iletkenliği düşük pH'larda ve +0,5V ile +0,9V aralığında yüksektir. İletkenlik, pH artışı ile verilen potansiyelde hızlıca düşmektedir (Talaie, 1997).

Şarj olabilen pil yapımındaki kullanımı; en önemli iletken polimerler arasında yer alan PANI'nin diğer polimerlere göre hızlı ve kolay hazırlanabilmesi, neme ve yükseltgenmeye karşı kararlı oluşu gibi sahip olduğu avantajlarından dolayı kuru ve

nemli pil yapımında kullanılabileceği önerilmiştir (Mac Diarmid vd., 1987). LiClO_4 /propilen karbonat elektrotu içindeki PANI pozitif elektrodunun şarj, deşarj olayı süresince kütle değişimi elektrogravimetrik teknikle gözlenmiştir. Elektrolit içindeki PANI'nin kütlesinin şarj sırasında doğrusal olarak arttığı ve deşarj sırasında da azaldığı belirtilmiştir.

Fotokimyasal hücrelerde kullanımı; fotokimyasal hücreler tarafından güneş enerjisinin kimyasal ya da elektrik enerjisine dönüştürülmesi ilgi çeken uygulama alanlarından birisi olmuştur. Bu alanda yapılan bir çalışmada, ince Pt film tabakası ile modifiye edilmiş olan silisyum fotoanodun yüzeyi PPy ile kaplanmıştır. Kaplama sonucunda elektrodun daha dayanıklı ve kararlı hale getirdiği gösterilmiştir. Ayrıca PPy kaplanmış bu elektrodun Pt kaplı silisyum elektroda göre daha yüksek fotovoltaj özelliğine sahip olduğu da belirtilmiştir (Skotheim vd., 1982).

Lifler yapımında kullanımı; iletken lifler, NASA tarafından astronomik ekipmanların elektromagnetik dalgalardan zarar görmesini engellemek amacıyla geliştirilmiştir. İletken lifler, endüstriyel aletlerin elektronik aletlerin aksaklıklarını önlemekle beraber, insanları zararlı radyasyon ışınlarından korumak amacıyla da kullanılmaktadır. Çok küçük milimetrik kalınlıktaki keyboardlar minik iletken liflerden örülmüş dokumalardan yapılmıştır. Tuşlara basılması ile birlikte dokuma yüzeyine uygulanan baskı, elektronik ilettilere çevrilir. Bu ilettiler yazılım tarafından e-mail mesajlarının harfleri ve kelimeleri haline gelen dijital komutlara çevrilir.

Cep telefonlarının yaymış olduğu zararlı elektromagnetik dalgalardan insanların özellikle çocukların ve kalp rahatsızlığı olanların etkilenmemesi için telefonların elektromagnetik dalgaları yaydıkları bölgelerde iletken lifler kullanılmıştır. Birçok endüstriyel amaçlı malzemenin yapımında da iletken liflerin ve yalıtkan polimerlerin birlikte kullanılmasıyla oluşturulan küçük eklem parçaları yer almaktadır. İletken liflerin kullanılmasındaki amaç yine elektromagnetik dalgaların neden olduğu ekipman aksaklıklarını en aza indirmektir. Sürekli elektronik aletlerle çalışmak durumunda kalan personelin bulunduğu bölümlerde; ana örgü arasına iletken liflerin dokunması ile elde edilen halılar sıklıkla kullanılmaktadır. Bu halılar sayesinde personelin üzerinde toplanan elektrostatik yük sıfıra indirilmektedir. Bu tür halılar, telefon santrallerinde, uzay ve elektronik ekipmanların üretildiği fabrikalarda ve telekomünikasyon

merkezlerinde kullanılmaktadır. Çok kullanışlı, rahat, elektrostatik yükü absorbe ettiğinden dolayı sağlıklı olmalarına karşın, 5-10 yıl aralığında değiştirilmeleri dezavantajdır. Hareket halindeki bir personelin üzerinde toplanan elektrostatik yük, 12.000 ile 35.000 V arasında değişmektedir. Bu yükü sıfıra indirmek amacıyla zemin ile hareketli personel arasına iletken liflerden dokunmuş malzemeler yerleştirilebilmektedir.

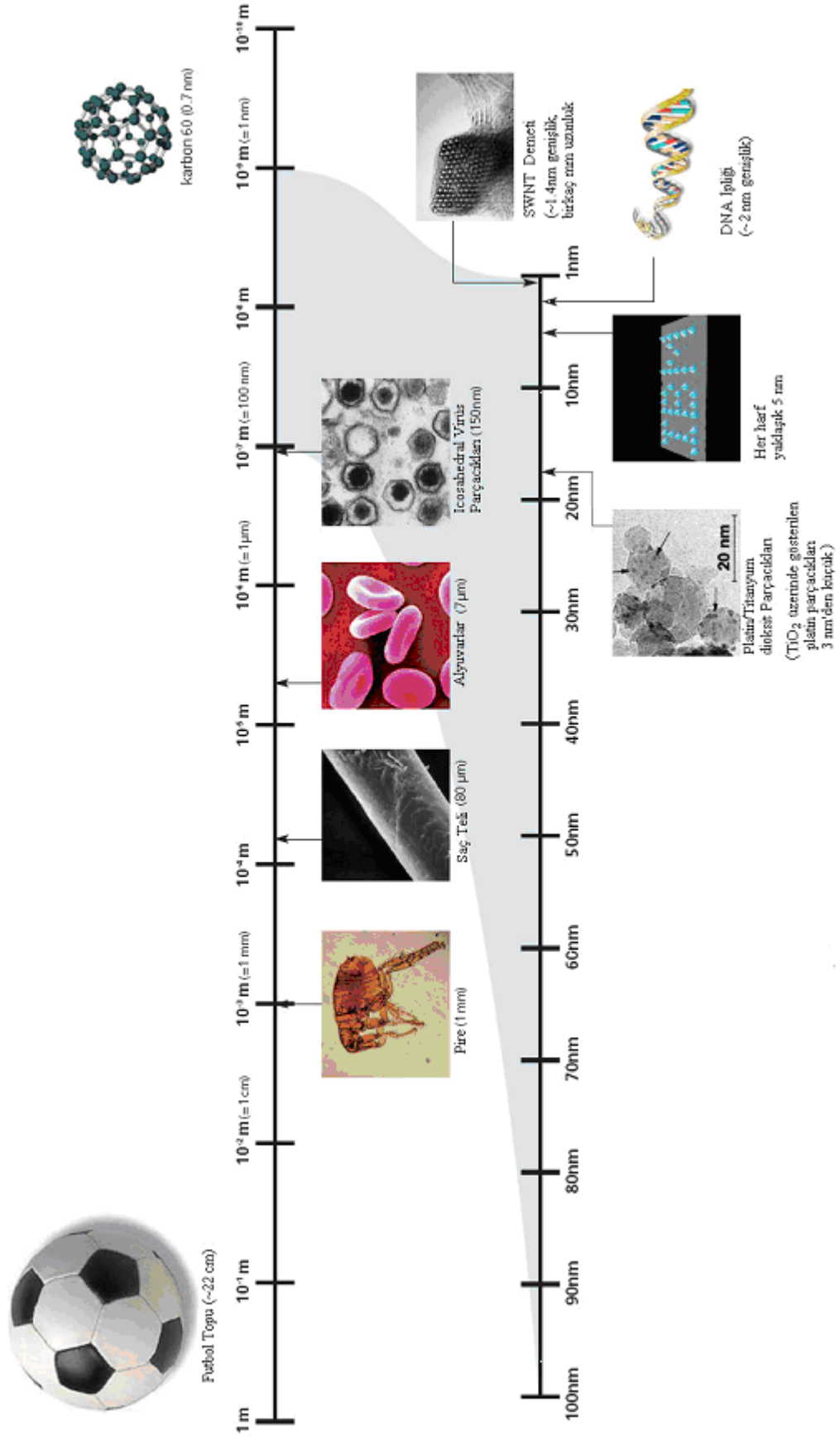
2.2 Nanobilim ve Nanoteknoloji

“Nano” öneki Yunanca “nannos” kelimesinden türemiştir ve “cüce” anlamına gelir. Boyut olarak bir nanometre (nm) metrenin milyarda birine (10^{-9} m) eşittir. İnsan saçının kalınlığı yaklaşık olarak 80.000 nm, kırmızı kan hücreleri ise yaklaşık olarak 7000 nm’dir. Nanometre, atomik veya moleküler boyutta örneklendirilirse; yan yana 6 karbon atomu veya 10 su molekülü kadar uzunluktur. Atomlar 1 nm’den daha küçük boyutlara sahiptir (Sahoo vd., 2007). Şekil 2.16’da nanometrik ölçeği çeşitli organik yapılar ve sentezlenmiş maddelerle karşılaştırmalı olarak göstermektedir.

Nanobilim; atomik, moleküler veya makromoleküler boyutta, makro boyuttaki yapılarından farklı özellikler taşıyan malzemelerin tasarımı ve üretimidir. Nanoteknoloji; nanometrik boyutta, şekil ve boyut kontrolü ile yapı, sistem ve aletlerin; tasarımı, karakterizasyonu, üretimi ve uygulamasıdır. Bir başka tanımlamaya göre nanoteknoloji; yaklaşık 1-100 nm boyutundaki maddelerin bilimi, mühendisliği ve teknolojisinin kontrolüdür. Ancak nanoteknoloji yalnızca nano boyuttaki maddelerle ilgilenmemektedir. Ayrıca bu maddelerin bileşim ve boyutlarının da kontrol edilebildiği yeni yöntemlerin ve fonksiyonel maddelerin geliştirilmesi ile de ilgilenir (Stupp vd., 2002). Dolayısıyla nanoteknoloji, nanobilimin çok daha ileri bir safhasını oluşturmaktadır.

Nanoteknolojiden ilk defa Nobel Ödüllü bir fizikçi olan Richard Feynmann, “There’s plenty of room at the bottom” (aşağıda çok yer var) başlıklı konuşmasında kavramsal olarak nanoteknolojinin çok farklı alanları kapsadığından bahsetmiştir (1959). Aynı konuşmada Feynmann Temel Britanica’nın 24 cildinin aslında bir toplu iğne başına yazılabileceğini ve çok küçük parçacıklarla çok büyük işler yapılabileceğini söylemiştir. 1970’lere kadar “Nanoteknoloji” terimi kullanılmamış ancak 1974 yılında Tokyo

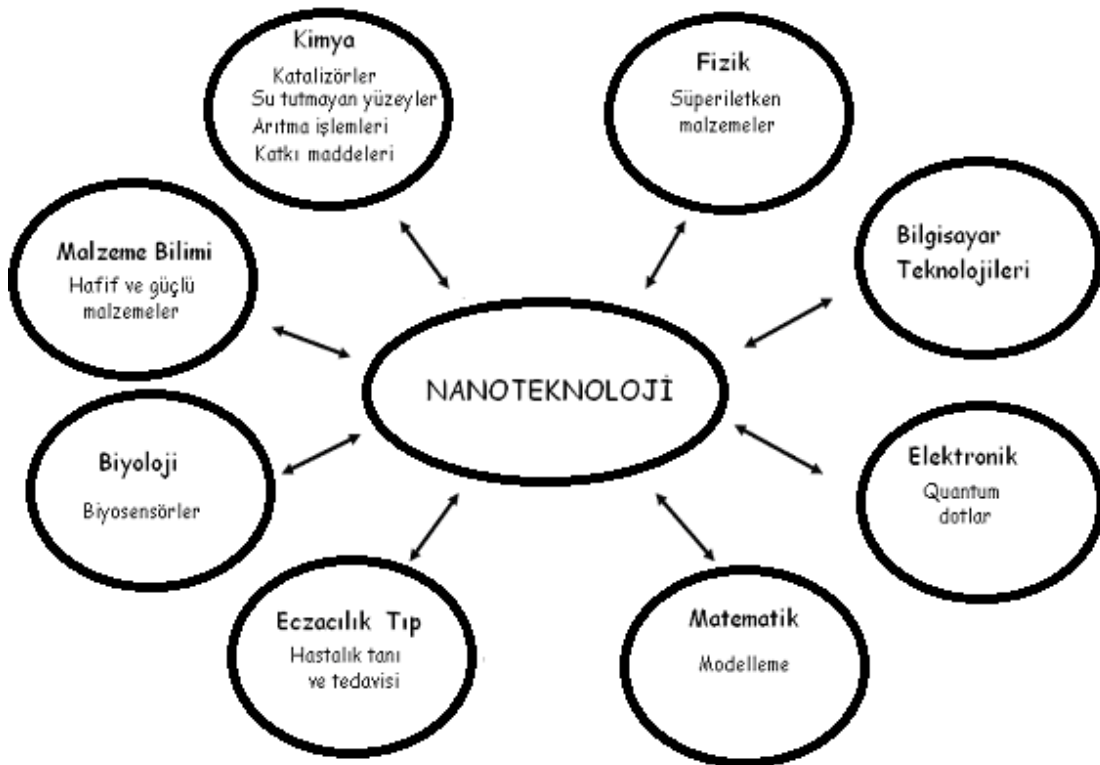
Üniversitesi'nden Norio Taniguchi tarafından nanometrik boyutta malzeme mühendisliğinin tanımlanmasıyla kullanılmaya başlanmıştır. Bu tarihten sonra nanoteknoloji hızla ilerlemiştir (Erkoç, 2008)



Şekil 2.16. Nanometrenin karşılaştırmalı olarak gösterildiği uzunlu ölçeği

2.2.1 Nanoteknolojinin kapsamı

Nano boyuttaki malzemeler bir veya daha fazla elementin birleşmesiyle oluşabilir. Oluşan bu malzemelerin her biri farklı fiziksel ve kimyasal özellikler gösterecektir. Böyle bir malzemeyi de yapısal olarak aydınlatmak, fiziksel özelliklerini belirlemek ve en önemlisi sentezlemek için disiplinler arası bir çalışmaya ihtiyaç duyulur. Nano boyutta elde edilen malzemelerin ise birçok alanda uygulama imkanı vardır. Bu nedenle nanoteknoloji fizik, kimya, malzeme bilimi, elektronik, mühendislik, matematik gibi pek çok bilimin beraber çalışmasını gerektiren ve ürünlerin pek çok bilim tarafından kullanıldığı disiplinler arası bir bilimdir (Vural, 2007).



Şekil 2.17. Nanoteknoloji disiplinler arası bir bilim olduğunun şematik gösterimi.

2.2.2 Nano Partiküller

Nano partiküller, literatürde 100 nm den küçük boyutlara sahip ve özellikleri mikro boyutlarından farklı olan parçacıklar olarak tanımlanmaktadır. Parçacık boyutunun küçülmesi, parçacığın erime noktası, optik özellikleri, kinetik kararlılığı ve termodinamik özelliklerini değiştirmektedir. Bu değişimler nedeniyle nano parçacıklar

elektronik cihazlardan tıbbi tanı ve tedavi sistemlerine kadar çok geniş bir aralıkta kullanılmaktadır.

2.2.3 II-VI Bileşik Yarıiletken ZnO nanopartikülü

III-V yarıiletkenler yasak enerji aralıkları ve alaşımlama teknolojilerinden dolayı optoelektronik uygulamalarda 500 nm ve üzerindeki uygulamalarla sınırlıdır (Singh, 1994). Bu sınırlama mavi ve morötesi bölgede çalışan aygıtların yarıiletkenlerden üretilmesi amacı için farklı malzeme arayışına II-VI grubuna ait bileşik yarıiletkenlere yönelmeyle sonuçlanmıştır. II-VI bileşik yarıiletkenlere örnek olarak ZnO, ZnS, ZnSe, ZnTe, CdO, CdSe, CdS, CdTe, HgTe gösterilebilir. II-VI bileşik yarıiletkenlerin çoğu wurtzite kristal yapısına sahiptirler ve bu bileşikler genellikle geniş yasak enerji aralığına sahip olma eğilimindedirler. Wurtzite kristal yapısının birim hücresi iki anyon ikide katyon olmak üzere dört atom içerir. ZnO wurtzite kristal yapısında iki Zn iki O olmak üzere dört atom bulunmaktadır. Geniş yasak enerji aralığından dolayı elektromanyetik dalga spektrumunun mavi ve morötesi bölgesinde LED yapımı için uygun malzeme olarak kabul edilmektedirler (Kobayashi vd., 1983).

GaN, ZnSe ve ZnO gibi yarıiletkenlere olan ilgi, kısa dalgaboylu fotonik aygıtlara ve yüksek güç, yüksek frekanslı elektronik aygıtlara olan ihtiyaçları karşılayabilmelerinden dolayı gün geçtikçe artmaktadır. Bu konudaki çalışmalar başlangıçta ZnSe ile başlamış ve sonrasında GaN tabanlı teknolojiler sayesinde büyük gelişmeler sağlanmıştır (Bagnall vd., 1997). Çinko oksit (ZnO) yarıiletkeni mavi/morötesi ışık yayan aygıtlarda, dedektörlerde, yüksek hız gerektiren uygulamalarda, yüksek güç sıcaklık elektroniğinde GaN'dan daha avantajlıdır. Bu durum araştırmaların genellikle çinko oksit etrafında gelişmesini sağlamıştır (İzaki ve Omi, 1997).

II-VI gurubu bileşik yarıiletkenler ailesinin bir üyesi olan ZnO; öz direncinin 10^{-3} cm ile 10^5 cm arasında kontrol edilebilmesi, yüksek geçirgenliği, yüksek elektrokimyasal dengesi ve doğada bol bulunması gibi nedenlerle teknolojik önem arz etmektedir.

Çok yönlü yarıiletken materyal ZnO optoelektronik uygulamadaki ticari talepleri nedeniyle oldukça ilgi çekmektedir. ZnO 3.37 eV band aralığı ile wurtzite n-tipi bir yarıiletkendir ve oda sıcaklığında 60 meV band enerjisine sahiptir. Son zamanlarda ZnO

nanoyapılarındaki farklılıklar özellikle dikkat çekmektedir. Farklı nanoyapılarından kaynaklanan termal kararlılık, direnç ve esneklik gibi avantajlara sahiptir. Güneş hücreleri, gaz sensörleri, biyosensörler, nanojenaratör, fotodedektör gibi geniş uygulama alanlarına sahiptir.

Son yıllarda inorganik/organik hibrit materyaller öne çıkmaktadır. Bunun nedeni optoelektronik araçlardaki geniş potansiyel uygulamalarıdır. Çinko oksit ile yapılan bir çalışmada oluşan kompozitin iletkenliğinde artış görülmüştür bunun nedeni olarak n-tipi ZnO nanopartikül ince filmi havaya maruz kaldığı zaman, oksijen molekülleri, ZnO nanopartiküllerinin yüzeyinde absorblanır ve iletkenlik bandından elektronların yakalanmasıyla O_2^- iyonları oluşur. Böylece ZnO nanoparçacık ince filmleri havada yüksek direnç gösterir. Nanokompozit filmlerinin duyarlılıklarındaki değişiklik tanecik morfolojisinin temeli ve duyarlılığa katkısı bu şekilde açıklanmaktadır (Chougule vd., 2012).

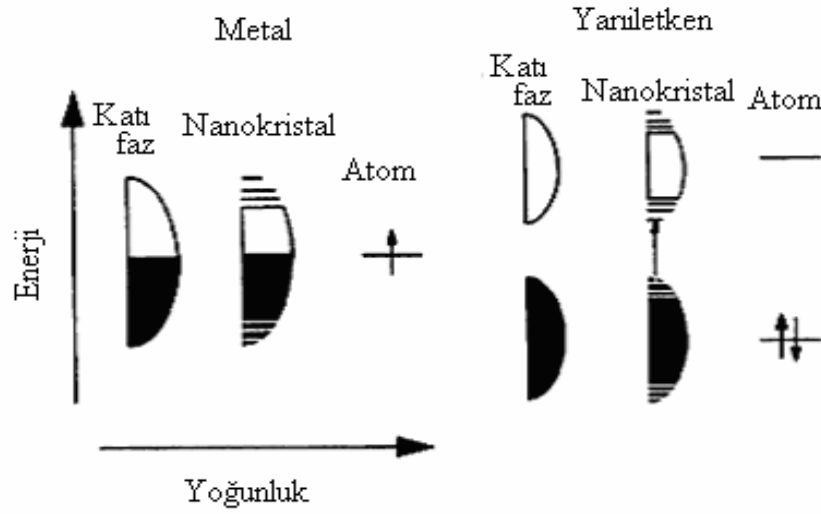
2.2.4 Nano parçacıkların özelliklerinin değişimi

Optik, elektrik ve manyetik özelliklerindeki değişimler nedeniyle nano parçacıklar, kozmetikte, elektronik sanayinde, kuantum bilgisayarlarda, hastalık tanı ve tedavisinde, savunma sanayinde, tekstilde, boyalarda ve görüntüleme sistemlerinde kullanılmaktadır.

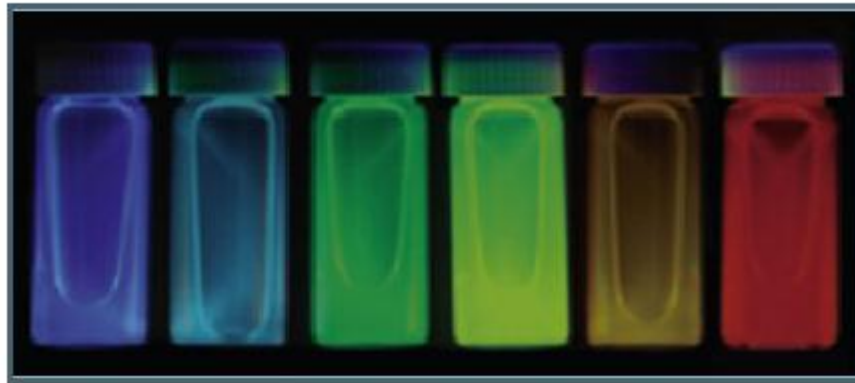
2.2.4.1 Elektrik ve optik özelliklerin değişmesi

Yüzey atomlarından bağımsız olarak, aynı geometrik bağlanmaya sahip yarıiletken nano kristaller yığın malzemelerde olduğu gibi boyutlarına bağlı olarak optik ve elektrik özelliklerinde farklılıklar gösterirler. Özelliklerindeki bu değişimler kuantum boyut etkisi olarak bilinen, elektronik enerji seviyelerinin değişiminden kaynaklanmaktadır. Şekil 2.18'de metal ve yarıiletkenlere ait enerji basamakları ve asetonyitril içerisinde koloidal CdSe nano parçacıklarının luminesans spektrumu verilmektedir (Alivisatos, 1996). İlk grafik metallere ait enerji seviyelerinin gösterildiği genel bir grafikdir. Metaller nano boyutta sentezlendiği zaman metalin dolu orbitalleri ile boş orbitaller arasında yeni enerji seviyeleri gözlenir. Bu değişim sayesinde sentezlenen nano boyuttaki malzemenin iletkenlik özelliklerinde iyileşmeler gözlenir. Hatta süperiletkenler bile sentezlenebilir. Şekil 2.18'den görüleceği gibi yarıiletkenlerde

değerlik bandı ile iletkenlik bandı birbirinden ayrıdır. Nano boyutta sentezlenmesi halinde bu bandlarda yeni oluşumlar gözlenir. Bunun sonucu olarak da yarıiletkenin iletim özelliğinde çeşitli değişimler olur. Şekil 2.19’da ise CdSe nano parçacıklarına ait parçacık boyutu-lüminesans ilişkisi gösterilmektedir. Şekillerde görülen renkler 2.5 nm’den 4.2 nm’ye kadar farklı boyutlara sahip parçacıklara aittir. Açıkça görülmektedir ki parçacık boyutunun değişmesi parçacığın soğurum yaptığı dalga boyunu, dolayısıyla da optik özelliklerini değiştirmektedir.



Şekil 2.18. Metal ve yarıiletkene ait enerji değişimleri



Şekil 2.19. Hegzan içerisinde dağıtılmış farklı boyutlardaki ZnS kaplanmış CdSe

2.2.4.2 Kinetik özelliklerin değişimi

Yüzey tepkimeleri, bir parçacığın kararlılığı ve aktifliği konusunda oldukça önemlidir. Parçacığın boyutunun küçülmesi yüzey alanının büyümesine neden olacağından nano parçacıklarla gerçekleştirilen kimyasal tepkimeler mikro boyutla kıyaslandığı zaman bazı farklılıklar ortaya çıkacaktır. Dolayısıyla kinetik özellikler de değişecektir. Örneğin kataliz tepkimelerinde nano parçacıkların kullanılması tepkimeyi hızlandırmaktadır.

2.2.4.3 Termodinamik özelliklerin değişmesi

Termal özelliklerin değişimi de kinetik özelliklerin değişimi gibi parçacığın yüzey alanının değişmesi ile ilgilidir. Parçacığın yüzey alanının değişmesi sıvı faza geçme eğilimini arttırmakta dolayısıyla da maddenin termal özelliklerinin değişmesine neden olmaktadır. Ancak termal özelliklerde bazen termal kararlılığın artması şeklinde de etkiler gözlenebilir. Örneğin polimerik matris içerisine bor türevi nano parçacıkların katılması polimere yanmazlık özelliği kazandırmaktadır (Alivisatos, 1996).

2.2.5 Kompozit ve polimerik nano kompozitler

Fiziksel, kimyasal, mekanik, ısısal, işlenebilme, çözünürlük özellikleri iyi olmayan iletken polimerlerin bu kusurlarını iyileştirmek veya yeni iletken polimerik sistemler elde etmek için çeşitli modifikasyon yöntemleri uygulanmaktadır. Bu işlemler daha çok kimyasal veya elektrokimyasal yöntemlerle yapılmakta ve bir iletken polimerin bir yalıtkan matrisi veya başka bir iletken polimer ile karıştırılması şeklinde gerçekleştirilmektedir. Bu tür sentezlerde 3 tür yapı ile karşılaşılır.

Kompozit yapısı genel anlamda iki veya daha fazla farklı maddenin karıştırılması veya belli bir düzende birleştirilmesi ile hazırlanan sistemler için kullanılır. Kompozit oluşumunda iki polimer matrisi birbiri içine difüzenerek bir karışım oluşturulmaktadır. Kompozit hazırlama yönteminde genellikle bir polimer süspanse edilmekte veya çözülme ve bu sistemin üzerinde başka bir monomer polimerleştirilerek kompozit elde edilmektedir. Yalıtkan polimer matrisi kullanılarak iletken kompozit hazırlanmasındaki temel amaç hem yalıtkan polimer matrisinin mekanik özelliklerini taşıyan hem de iletken polimerlere yakın iletkenlik gösteren kompozitler oluşturmaktır.

İki polimer tabakası arasında kimyasal bağ oluşmadan üst üste tabakalı bir yerleşme söz konusu olduğunda elde edilen ikili tabaka şeklindeki sistem blend olarak tanımlanmaktadır. Genellikle iki veya daha fazla polimer mekanik olarak süspanse edilerek veya bir çözücü içinde karıştırılarak blendler oluşturulur(Hu vd., 2005).

Kopolimer yapısında ise aynı zincir üzerinde kimyasal yapısı farklı birden fazla monomer bulunmaktadır. İkili polimer tabakası arasındaki merler arasında bir kovalent bağ oluşmuşsa oluşan yeni yapı bir iletken kopolimer yapısıdır diyebiliriz. Monomer moleküllerinin kopolimer zincirindeki diziliş biçimlerine göre rastgele, ardışık ve blok olmak üzere üç tür kopolimerleşme mekanizması bulunmaktadır (Gupta ve Singh, 2005).

Kompozit malzemeler genel olarak kullanılan takviye elemanına göre fiberler ve tanecikler ile takviye edilmektedir. Fiber takviyeli polimerik kompozit yapılarda, polimer matrisler çeşitli şekillere sahip fiberler ile takviye edilebilmektedir. Tanecik takviyeli kompozit malzemelerde ise matris malzemesi bir veya daha fazla farklı malzemeden oluşan tanecikler içermektedir. Bu tanecikler, metalik veya metalik olmayan malzemelerden olabilir. Elde edilen kompozit malzemeler polimerik nanokompozitler olarak adlandırılmıştır.

Polimerik nanokompozit malzemeler en son geliştirilen kompozit malzemeler grubunu oluşturmaktadır. Dolgu parçacıklarının nanometrik boyutlarından dolayı nanokompozitler yüksek alan/hacim oranlarına sahiptir ve çok düşük kil yoğunluklarında bile fazlar arası etkileşim alanı çok geniş olduğundan fiziksel ve mekanik özelliklerinde çok önemli artışlar görülebilmektedir. Nano boyutta takviye taneciklerine sahip bu tür kompozitlerin geliştirilmesi, üretimi, malzeme özelliklerinin belirlenmesi ve farklı alanlara uygulanması son zamanlarda oldukça önemli bir çalışma alanı haline gelmiştir. Özellikle endüstriyel termoplastik ve termoset polimerlerin nanokompozitlerinin geliştirilmesi için araştırma çalışmaları, hızla artarak devam etmektedir.

Nanokompozitlerin önemli avantajlarından biri de nanoboyutlu inorganik katkı maddelerinin ısı kararlılığını arttırmasıdır. Birçok uygulamada, polimerik malzemenin farklı sıcaklıklarda ve uzun zamanlı kullanımda önemli oranda boyutunu

değiştirmemesi, yani ısı kararlı olması arzu edilmektedir. Nanokompozitlerde, geleneksel kompozit sistemlerine kıyasla, elde edilen ısı kararlılık, yanmazlık, fiziksel, mekanik ve bariyer özellik gelişimleri çok daha iyi boyutlardadır. (Yılmazbayhan, 2006).

Polimerlerin ısı iletkenliklerinin arttırılması amacıyla uygulanan farklı yöntemler vardır. Bunlardan birisi, üretim esnasında polimerlere ısı iletkenliği yüksek olan tanecik veya lifler katılmasıdır. Bu tanecik katkıları sayesinde polimerin ısı iletkenliği artmaktadır.

Polimerin içerisinde nanopartikülün dağılmasında genel olarak üç yöntem kullanılmaktadır. Bunlar:

- 1) Doğrudan karıştırma ve blend hazırlama,
- 2) Moleküler öncü maddesinden yola çıkarak hidroliz veya kondenzasyon tepkimeleri yolu ile metal ya da metal oksit yapısı oluşturma,
- 3) Makromolekül zincirlerinin nanopartikül üzerinde in situ graft polimerizasyonudur.

Polimer matrisli nanokompozit malzeme üretmek amacıyla yukarıdaki yöntemlerden farklı olarak alet veya sistemlerden yararlanılarak kompozit hazırlama teknikleride bulunmaktadır. Birçok araştırmacı tarafından harmanlama, ekstrüzyon ve basınçlı kalıplama yöntemlerinin birleşimini genel olarak tercih edilmektedir. Bu yöntemlerden her biri, amaçlanan kompozit özelliklerine ve üretim verimliliğine uygun olarak tercih edilir (Park vd., 2001). İstenen özellikte polimer matrisli nanokompozit numune elde edebilmenin ön koşulu taneciklerin matris içerisinde düzenli dağılmış olmalarıdır.

2.2.6. Polimerik nanokompozitlerin kullanım alanları

Günümüzde doğal malzemelerin kaynakları gün geçtikçe azalmaktadır. Azalan kaynaklara alternatif olarak polimerler yaygın bir uygulama alanına sahiptirler. Yaygın kullanılmasının nedenleri ise işlenme kolaylığı, mekanik davranışları, esnek yapıları ve düşük yoğunluğa sahip olmaları gibi önemli avantajlarıdır. Çeşitli kompozitleri hazırlanarak da özellikleri geliştirilmekte ve istenilen alana uygun malzemeler üretilmektedir. Polimerik kompozitler, korozyona karşı dirençli, uzun süreli kullanıma yatkın işlenmeleri kolay, hafif, karmaşık geometrilerde biçimlendirilebilen, birim kütle başına yük taşıma özellikleri yüksek malzemelerdir. Bu üstün özelliklerinden dolayı pek çok alanda kullanılmaktadırlar (Saçak, 2005). Polimerik nanokompozitlerin kullanıldığı çeşitli alanlar şekil 2.20’de gösterilmiştir.



Şekil 2.20. Polimerik nanokompozitlerin çeşitli kullanım alanları

Polimerik kompozitler daha çok elektronik elemanlar, otomotiv sanayi, uçak sanayi alanlarında kullanılmaktadır. Deniz araçlarında ise cam liflerle takviye edilmiş poliestere kompozitler kullanılan en yaygın kompozittir ve özellikle tekne gövdeleri bu kompozitten yapılmaktadır (Saçak, 2005).

Yapılan birçok çalışma sonucunda, polimerik nanokompozitler otomobillerde kullanılmaya başlanmıştır. Örneğin, elektronik elemanlarda kullanılan polimerlerin yüksek ısı iletkenliğe sahip olmaları istenmektedir, bu yüzden ısı iletken olan polimerler üzerine çalışmalar yapılmaktadır. Ayrıca otomobillerin dış yüzeylerinde kullanılan parçalarda (kapıların dış paneli, motor kaputu, tamponlar gibi.) darbe dayanımı ve iyi görünüş gibi özellikler önemlidir. Kompozitler bu özellikleri karşılayabilecek malzemelerdir. Çok düşük dolgu maddesi içerikli malzemelerde geleneksel talk dolgulu kompozitlere göre 10 kat daha hafif ve 10 kat daha mukavemetli durumdadır (Tan., 2013). Bu önemli özellik bu malzemeleri otomotiv için çok uygun kılmaktadır.

Havacılık ve askeri amaçlı olarak birim kütle başına yüksek yük taşıma özellikleri ve hafifliklerinden dolayı tercih edilmektedir. Uçakların kanatları, gövdeleri ve bazı parçaları aramit ve karbon liflerle takviye edilmiş polimerlerden yapılmaktadır. Uçaklarda en yaygın kullanılan polimer matris epoksitlerdir ve karbon ile kompozitleri hazırlanarak uçak ağırlığının yaklaşık %70 ine kadar çıkabilmektedir.

Yapılan yeni çalışmalar ile süperkapasitör elektrotların şarj/deşarj, elektriksel iletkenlikleri, kapasiteleri ve malzemelerin sağlamlılık gibi özelliklerini geliştirmek amacıyla polimerik nanokompozitler hazırlanmaktadır (Alvi, 2011). Bazı araştırmacılar da nano tanecik şeklinde hazırladıkları polimerik kompozitlerin biyomedikal uygulamalar ve gen tedavisinde kullanılabilmesini hedeflemektedirler (Spain vd., 2013).

BÖLÜM III

MATERYAL ve METOD

3.1 Materyal

3.1.1 Kullanılan kimyasal maddeler

Çalışmada kullanılan bütün kimyasal maddeler analitik saflıktadır. Çinko oksit (ZnO), 3,4-etilendioksi tiyofen (EDOT), lityum perklorat (LiClO₄), asetonitril (ACN), Merck ve Aldrich firmalarından temin edilmiştir.

3.1.2 Kullanılan cihazlar

3.1.2.1 Dönüşümlü voltametri (CV)

Dönüşümlü voltametri çalışması Niğde Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü Polimer Kimyası Araştırma Laboratuvarında bulunan CH Instruments 600B cihazı ile yapıldı.

3.1.2.2 Yüzey inceleme çalışmaları (SEM)

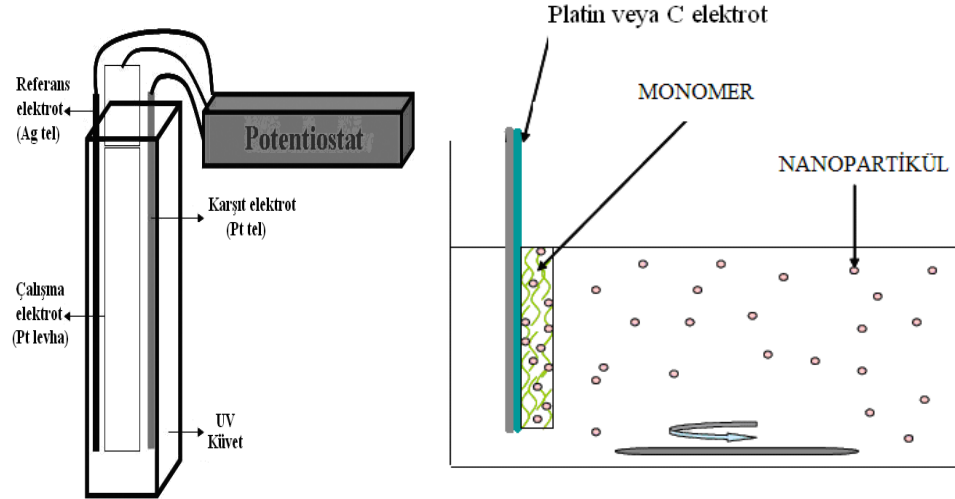
Elde edilen filmlerin yüzey inceleme çalışmaları Erciyes Üniversitesi Teknoloji Araştırma Merkezinde bulunan Leo 440 marka taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile yapılmıştır.

3.1.2.3 Haritalandırma metodu ile iyon seçimi (EDX Mapping)

Elde edilen filmlerin yüzeyindeki Zn ve O varlığını inceleme çalışmalarında Erciyes Üniversitesi Teknoloji Araştırma Merkezinde bulunan Leo 440 marka taramalı elektron mikroskobu ile yapılmıştır.

3.1.2.4 Elektroliz hücresi

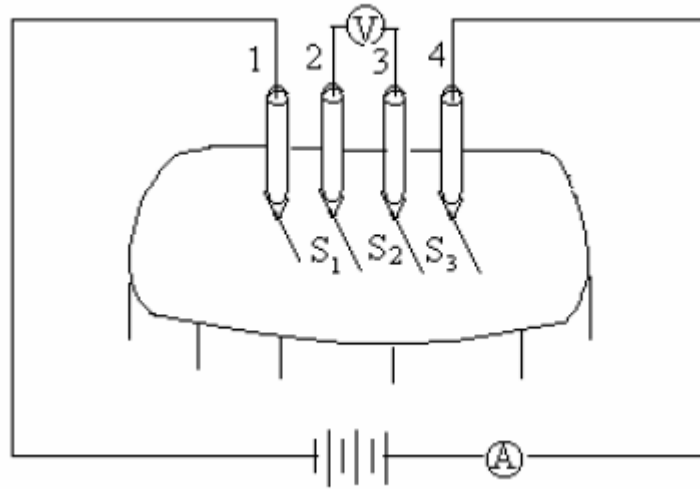
Elektrokimyasal polimerizasyonda; üç elektrotlu bir hücre kullanıldı. Çalışma elektrotu olarak pt levha ve karbon karşıt elektrot olarak Pt tel, karbon ve Ag tel pseudo referans elektrotu olarak kullanıldı. Deneyde kullanılan elektroliz hücresi ve deney düzeneği şematik olarak şekil 3.1’ de verilmiştir.



Şekil 3.1. Elektroliz hücresi ve deney düzeneği

3.1.2.5 İletkenlik çalışması

PEDOT, kopolimerler ve kompozitlerin iletkenlikleri DC (doğru akım) dört nokta tekniği ile belirlendi. Pelletlerin veya polimer filmlerin katı halde iletkenliğini ölçen dört nokta tekniği (four-probe) ile belirli kalınlık ve alanları olan pelletlere dört adet elektrot yerleştirilir. Dıştaki elektrotlarla belirli bir akım uygulanırken içteki elektrotlarla da oluşan potansiyel ölçülerek iletkenlik ölçümü gerçekleştirilir. Bu problemlerin çıkışları özel olarak programlanmış olan bir elektronik karta bağlanmıştır. Bu kart bağlı olduğu bilgisayara verileri aktararak istenilen sıcaklıkta iletkenlik ölçümü yapılmaktadır. Dört nokta tekniği ile iletkenlik ölçüm tertibatı şekil 3.2’ de verilmiştir.



Şekil 3.2. Dört nokta tekniği ile iletkenlik ölçüm cihazı

İletkenlik cihazında S prob lar arası uzaklığı, A devredeki akımı, V potansiyeli ve 1-2-3-4 proble rı göstermektedir.

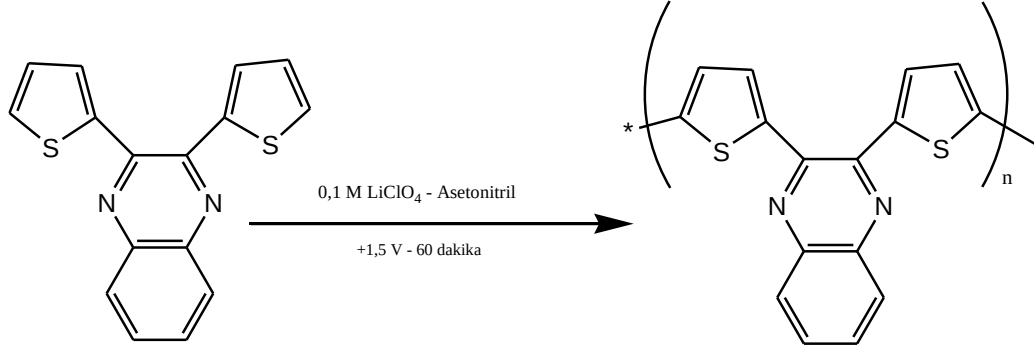
Ohm yasasına göre potansiyel (V) ve akım (I) arasındaki ilişki aşağıdaki gibidir. $V=IR$ Eşitlikte yer alan potansiyel, volt; akım, amper birimindedir. Orantı katsayısı olan R ise ohm biriminden direnci gösterir, direncin tersi iletkenlik olarak bilinir. ohm yasasına uygun şekilde elektriği ileten maddelerin dirençleri örnek uzunluğu (l) ile doğru, kesit alanı (A) ile ters orantılı olarak değişir. $\rho l / R = A$ bağıntıdaki ρ , $\Omega \text{ cm}$ biriminden öz dirençtir; öz direncin tersine iletkenlik (σ) denir. $\sigma = 1 / \rho$ iletkenlik birimi bu durumda $1 / \Omega \text{ cm}$ 'dir. $1 / \Omega$ birimi için ayrıca Siemens (S) tanımı kullanılır ve iletkenlik birimi S türünden S/cm olur.

3.2. Metod

3.2.1 Elektrokimyasal yöntem ile poli(2,3-di(tiyofen-2-il) kinoksalin) (Poli(TKO)) nun sentezi

Çalışmada kullanılan 2,3-di(tiyofen-2-il) kinoksalin (TKO) monomeri, daha önce sentezi yapılan çalışmadan alınmıştır (Turaç, 2010). Monomerin elektrokimyasal polimerizasyonu sabit potansiyel elektrolizi altında yapıldı. Elektrokimyasal polimerizasyonda; üç elektrotlu bir elektroliz hücresi kullanıldı. Pt levha çalışma elektrotu olarak, Pt tel karşıt elektrotu olarak ve Ag tel pseudo referans elektrotu olarak

kullanıldı. 0,01 M monomer ve 0,1 M LiClO₄ asetonitril (ACN) içerisinde çözüldü. (-1,5)-(+1,5) V aralığında 0,5 V/s tarama hızında voltamogramlar alındı. Polimer sentezi sabit potansiyel elektrolizi ile +1,5 V potansiyelinde, 10 mV/s' lik tarama hızında 60 dakikada gerçekleştirildi.



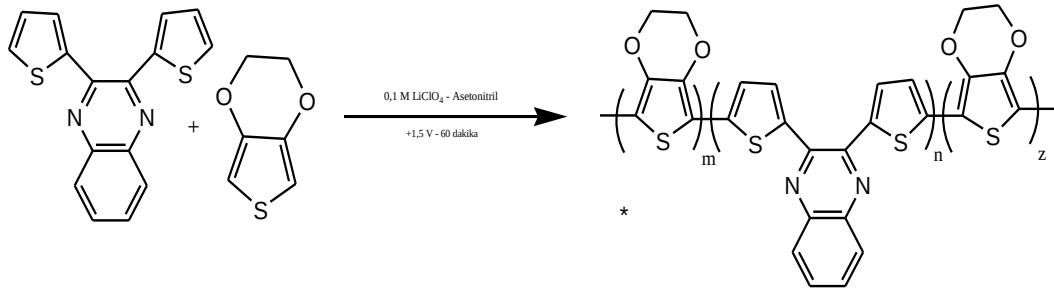
Şekil 3.3. Poli(TKO)'nun sentez şeması

3.2.2 Elektrokimyasal yöntemle Poli(TKO)-ZnO sentezi

TKO'nun ZnO varlığındaki kompoziti sabit potansiyel altında gerçekleştirildi. Elektrokimyasal polimerizasyonda; üç elektrotlu bir elektroliz hücresinde 0,01 M monomer, 0,01M ZnO ve 0,1 M LiClO₄ asetonitrilde çözüldü. Kompozitin sentezi sabit potansiyel elektrolizi ile +1,5 V potansiyelinde, 10 mV/s' lik tarama hızında 60 dakikada gerçekleştirildi. Çalışma ve karşıt elektrot olarak pt tel ve referans elektrot olarak Ag tel kullanıldı.

3.2.3 Elektrokimyasal yöntemle poli(2,3-di(tiyofen-2-il) kinoksalin-ko-3,4-etilendioksi tiyofen) (Poli(TKO-ko-EDOT)) kopolimerinin sentezi

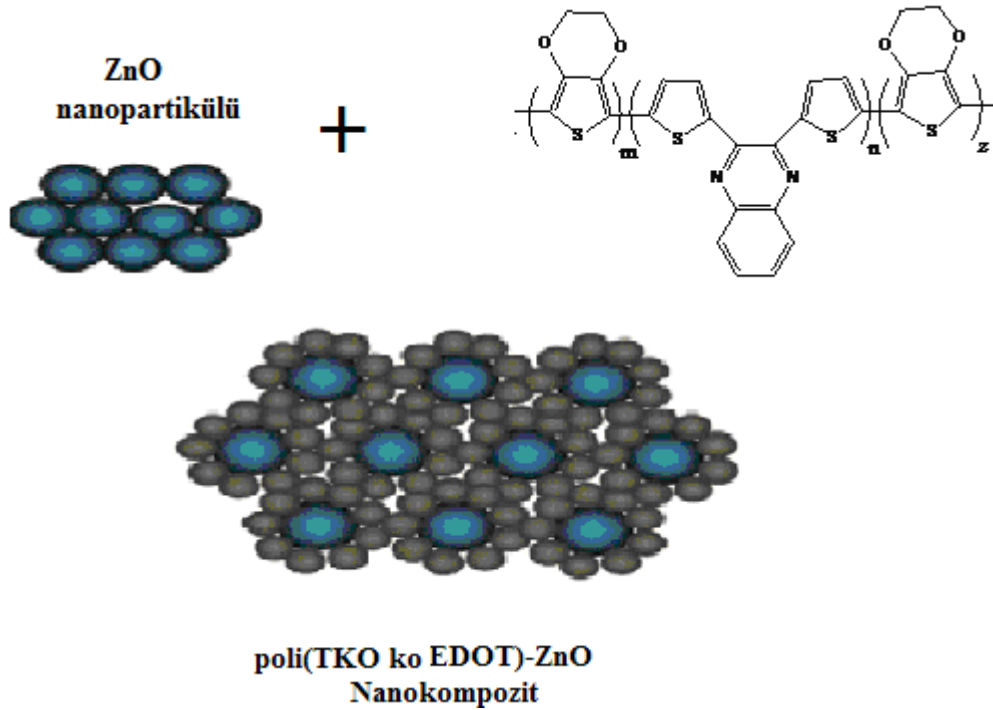
TKO'nun iletken kopolimeri 3,4-etilendioksitiyofen (EDOT) varlığında sabit potansiyel altında gerçekleştirildi. Elektrokimyasal polimerizasyonda; üç elektrotlu bir elektroliz hücresi kullanıldı. Pt levha çalışma elektrotu olarak, Pt tel karşıt elektrotu olarak ve Ag tel pseudo referans elektrotu olarak kullanıldı. Elektroliz hücresinde 0,01 M monomer, 0,01 M EDOT ve 0,1 M LiClO₄ asetonitrilde çözüldü. Kopolimerin sentezi sabit potansiyel elektrolizi ile +1,5 V potansiyelinde, 10 mV/s' lik tarama hızında 60 dakikada gerçekleştirildi.



Şekil 3.4. Poli(TKO-ko-EDOT)'un sentez şeması

3.2.4 Elektrokimyasal yöntemle poli(2,3-di(tiyofen-2-il) kinoksalin-ko-3,4-etilendioksi tiyofen)-ZnO (Poli(TKO-ko-EDOT)-ZnO) kompozitinin sentezi

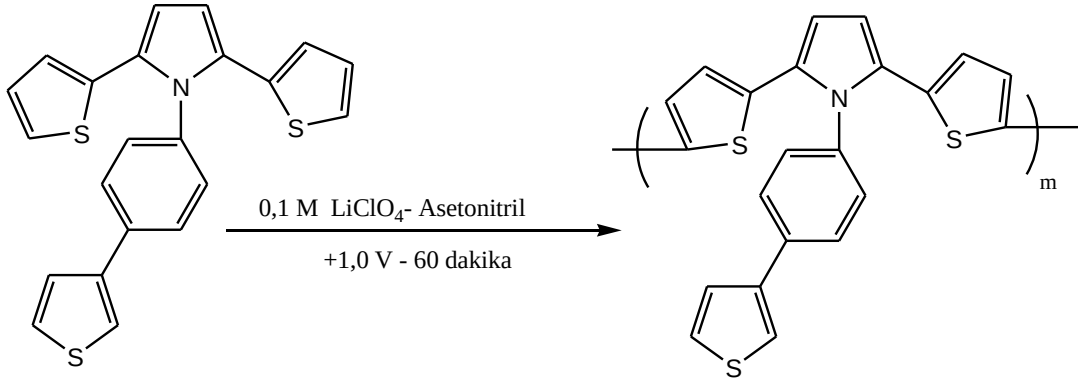
Poli(TKO-ko-EDOT)-ZnO kompoziti sabit potansiyel elektrolizi ile gerçekleştirildi. Elektrokimyasal polimerizasyonda; üç elektrotlu bir elektroliz hücresinde 0,01 M monomer, 0,01 M EDOT, 0,01M ZnO ve 0,1 M LiClO₄ asetonitrilde çözüldü. Kopolimerin sentezi sabit potansiyel elektrolizi ile +1,5 V potansiyelinde, 10mV/s' lik tarama hızında 60 dakikada gerçekleştirildi. Pt levha çalışma elektrotu olarak, Pt tel karşıt elektrotu olarak ve Ag tel pseudo referans elektrotu olarak kullanıldı.



Şekil 3.5. Poli(TKO-ko-EDOT)-ZnO'nun sentez şeması

3.2.5 Elektrokimyasal yöntemle poli(2,5-di(tiyofen-2-il)-1-(4-(tiyofen-3-il)fenil)-1H-pirol) (Poli(TTFP)) sentezi

Çalışmada kullanılan (2,5-di(tiyofen-2-il)-1-(4-(tiyofen-3-il)fenil)-1H-pirol monomeri, daha önce sentezi yapılan çalışmadan alınmıştır (Turaç, 2010). Monomerin elektrokimyasal polimerizasyonu sabit potansiyel elektrolizi altında yapıldı. Elektrokimyasal polimerizasyonda; üç elektrotlu bir elektroliz hücresi kullanıldı. Pt levha çalışma elektrotu olarak, Pt tel karşıt elektrotu olarak ve Ag tel pseudo referans elektrotu olarak kullanıldı. Elektroliz hücresinde 0,01 M monomer ve 0,1 M LiClO₄ asetonitrilde çözüldü. Polimerin sentezi sabit potansiyel elektrolizi ile +1,0 V potansiyelinde, 10 mV/s' lik tarama hızında 60 dakikada gerçekleştirildi.



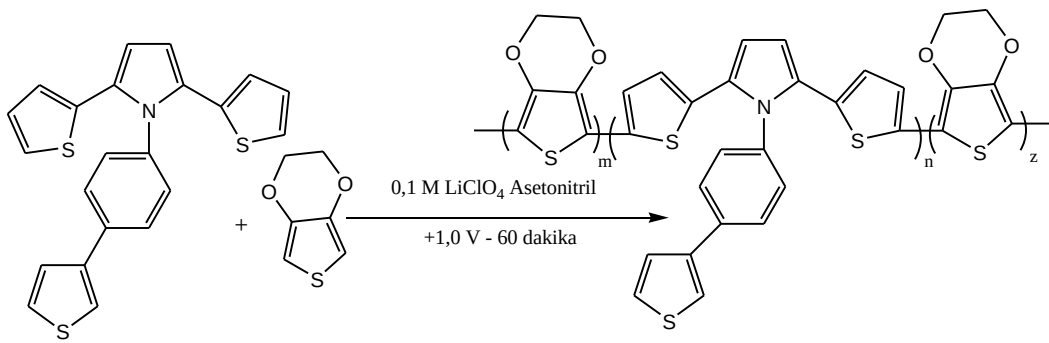
Şekil 3.6. Poli(TTFP)' nin sentez şeması

3.2.6 Elektrokimyasal yöntemle Poli(TTFP)-ZnO sentezi

TTFP'nin ZnO varlığındaki kompoziti sabit potansiyel altında gerçekleştirildi. Elektrokimyasal polimerizasyonda; üç elektrotlu bir elektroliz hücresinde 0,01 M monomer, 0,01M ZnO ve 0,1 M LiClO₄ asetonitrilde çözüldü. Kompozit sentezi sabit potansiyel elektrolizi ile +1 V potansiyelinde, 10 mV/s' lik tarama hızında 60 dakikada gerçekleştirildi. Karbon çalışma ve karşıt elektrot olarak, Ag tel pseudo referans elektrotu olarak kullanıldı.

3.2.7 Elektrokimyasal yöntemle poli(2,5-di(tiyofen-2-il)-1-(4-(tiyofen-3-il)fenil)-1H-pirol -ko-3,4-etilendioksi tiyofen) (Poli(TTFP-ko-EDOT)) kopolimerinin sentezi

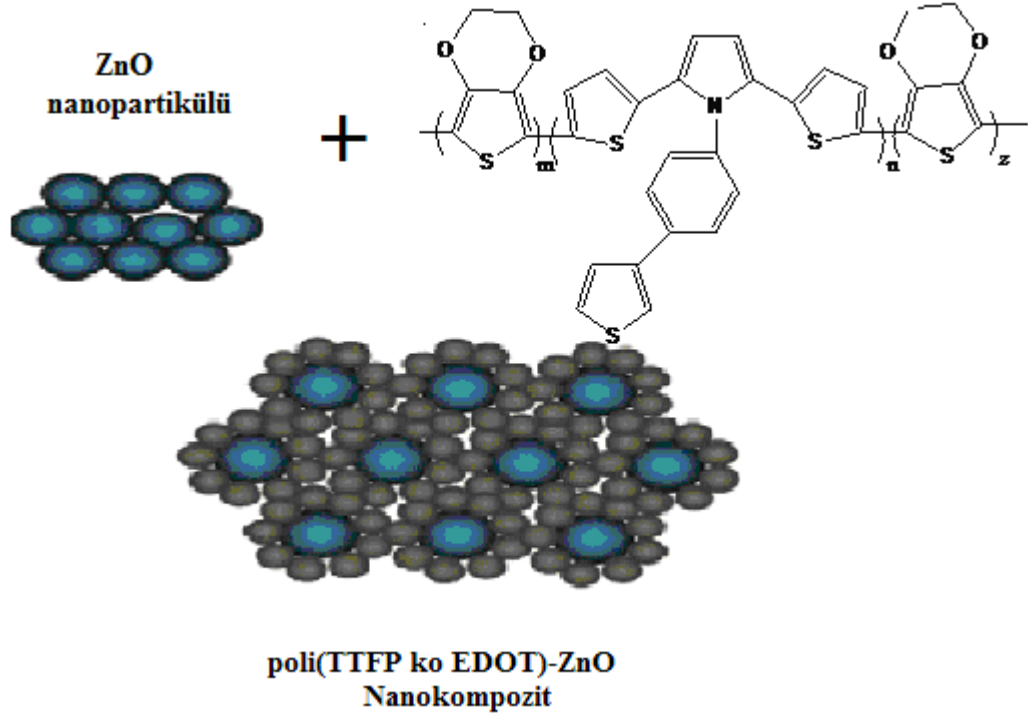
TTFP'nin iletken kopolimeri EDOT varlığında sabit potansiyel altında gerçekleştirildi. Elektrokimyasal polimerizasyonda; üç elektrotlu bir elektroliz hücresi kullanıldı. Karbon çalışma ve karşıt elektrot olarak, Ag tel pseudo referans elektrotu olarak kullanıldı. Elektroliz hücresinde 0,01 M monomer, 0,01 M EDOT ve 0,1 M LiClO₄ asetonitrilde çözüldü. Kopolimerin sentezi sabit potansiyel elektrolizi ile +1,0 V potansiyelinde, 10 mV/s' lik tarama hızında 60 dakikada gerçekleştirildi.



Şekil 3.7. Poli(TTFP-ko-EDOT)'nun sentez şeması

3.2.8 Elektrokimyasal yöntemle poli(2,5-di(tiyofen-2-il)-1-(4-(tiyofen-3-il)fenil)-1H-pirol -ko-3,4-etilendioksi tiyofen)-ZnO (Poli(TTFP-ko-EDOT)-ZnO) kompozitin sentezi

Poli(TTFP-ko-EDOT)-ZnO kompoziti sabit potansiyel elektrolizi ile gerçekleştirildi. Elektrokimyasal polimerizasyonda; üç elektrotlu bir elektroliz hücresi kullanıldı. Karbon çalışma ve karşıt elektrot olarak, Ag tel pseudo referans elektrotu olarak kullanıldı. Elektroliz hücresinde 0,01 M monomer, 0,01 M EDOT, 0,01M ZnO ve 0,1 M LiClO₄ asetonitrilde çözüldü. Kompozitin sentezi sabit potansiyel elektrolizi ile +1,0 V potansiyelinde, 10 mV/s' lik tarama hızında 60 dakikada gerçekleştirildi.



Şekil 3.8. Poli(TTFP-ko-EDOT)-ZnO'nun sentez şeması

3.2.9 Elektrokimyasal yöntemle PEDOT sentezi

PEDOT'un elektrokimyasal polimerizasyonu sabit potansiyel altında gerçekleştirildi. Elektrokimyasal polimerizasyonda; üç elektrotlu bir elektroliz hücresinde 0,01 M EDOT ve 0,1 M LiClO₄ asetonitrilde çözüldü. Polimerin sentezi sabit potansiyel elektrolizi ile 10 mV/s' lik tarama hızında 60 dakikada, +1,5 V ve +1,0 V sabit potansiyellerde olmak üzere iki farklı potansiyelde gerçekleştirildi. +1,0 V potansiyelindeki sentezde karbon çalışma ve karşıt elektrot olarak, Ag tel pseudo referans elektrotu olarak kullanıldı. +1,5 V potansiyelindeki sentezde çalışma elektrotu olarak platin levha, karşıt elektrot olarak platin tel, referans elektrot olarak gümüş tel kullanıldı.

3.2.10 Elektrokimyasal yöntemle PEDOT–ZnO sentezi

PEDOT'un ZnO varlığındaki kompoziti sabit potansiyel altında gerçekleştirildi. Elektrokimyasal polimerizasyonda; üç elektrotlu bir elektroliz hücresinde 0,01 M EDOT, 0,01M ZnO ve 0,1 M LiClO₄ asetonitrilde çözüldü. Kompozitin sentezi sabit potansiyel elektrolizi ile 10 mV/s' lik tarama hızında 60 dakikada, +1,5 V ve +1,0 V

sabit potansiyelerde olmak üzere iki farklı potansiyelerde gerçekleştirildi. +1,0 V potansiyelindeki sentezde karbon çalışma ve karşıt elektrot olarak, Ag tel pseudo referans elektrotu olarak kullanıldı. +1,5 V potansiyelindeki sentezde çalışma elektrotu olarak platin levha, karşıt elektrot olarak platin tel, referans elektrot olarak gümüş tel kullanıldı.

BÖLÜM IV

BULGULAR ve TARTIŞMA

4.1 Poli(TKO), Poli(TKO)-ZnO, PEDOT, PEDOT-ZnO, Poli(TKO-ko-EDOT), Poli(TKO-ko-EDOT)-ZnO' nun Karakterizasyonu

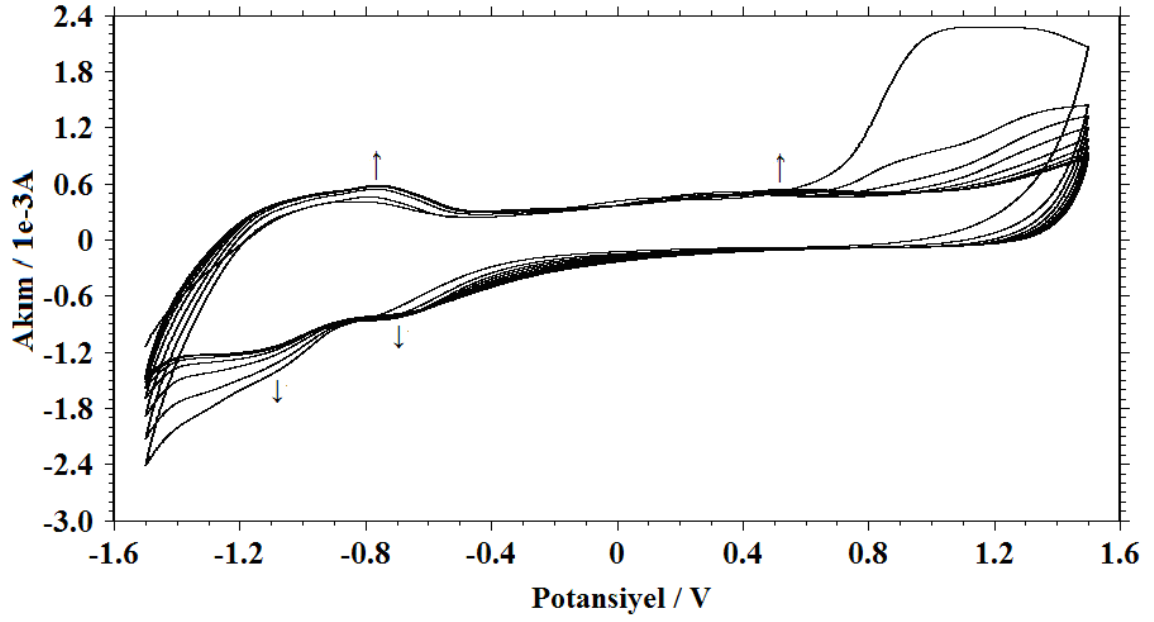
Poli(TKO), Poli(TKO)-ZnO, PEDOT, PEDOT-ZnO, Poli(TKO-ko-EDOT), Poli(TKO-ko-EDOT)-ZnO' nun yapılarının aydınlatılması için CV, SEM ve tarama hızı çalışması yapılmıştır. PEDOT, Poli(TKO-ko-EDOT), Poli(TKO-ko-EDOT)-ZnO' nun iletkenlik değerleri dört nokta tekniği kullanılarak belirlenmiştir. Ayrıca Poli(TKO)-ZnO, PEDOT-ZnO ve Poli(TKO-ko-EDOT)-ZnO kompozitlerindeki Zn ve O varlığını kanıtlamak amacıyla EDX mapping analizi yapılmıştır.

4.1.1 Dönüşümlü voltametri tekniği ile polimer, kopolimer ve kompozitlerin redoks davranışlarının incelenmesi

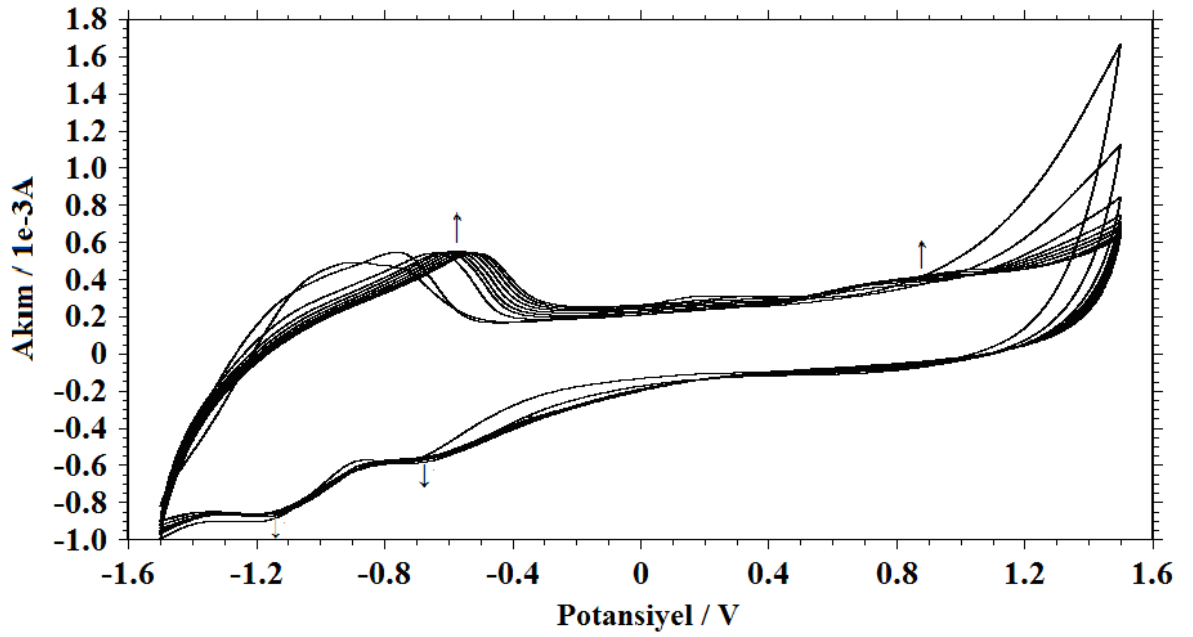
Poli(TKO), Poli(TKO)-ZnO, PEDOT, PEDOT-ZnO, Poli(TKO-ko-EDOT), Poli(TKO-ko-EDOT)-ZnO' nun redoks davranışları dönüşümlü voltametri tekniği ile incelenmiştir.

4.1.1.1 Poli(TKO) ve Poli(TKO)-ZnO' nun redoks davranışlarının dönüşümlü voltametri ile incelenmesi

Poli(TKO) ve Poli(TKO)-ZnO kompozitinin dönüşümlü voltamogramı, dönüşümlü voltametri tekniği kullanılarak gerçekleştirildi. Üç elektrotlu bir elektroliz hücresi içerisinde, 0,01 M ZnO, asetonitril (ACN)-0,1 M LiClO₄ çözücü-destek elektroliti çifti varlığında, 0,5 V/s tarama hızında ve (-1,5)–(+1,5) V potansiyel aralığında döndürülmesi ile voltamogramlar elde edildi. Poli(TKO) ve Poli(TKO)-ZnO kompozitinin dönüşümlü voltamogramı sırasıyla şekil 4.1 ve şekil 4.2'de verilmiştir. Poli(TKO)' nun anodik pikleri sırasıyla; -0,75 V; 0,51 V, katodik pikleri sırasıyla; -1,10 V; -0,69 V, Poli(TKO)-ZnO kompozitinin anodik pikleri sırasıyla -0,57 V; 0,87 V katodik pikleri sırasıyla -0,66 V, -1,12 V olarak bulunmuştur.



Şekil 4.1. Poli(TKO)'nun dönüşümlü voltamogramı

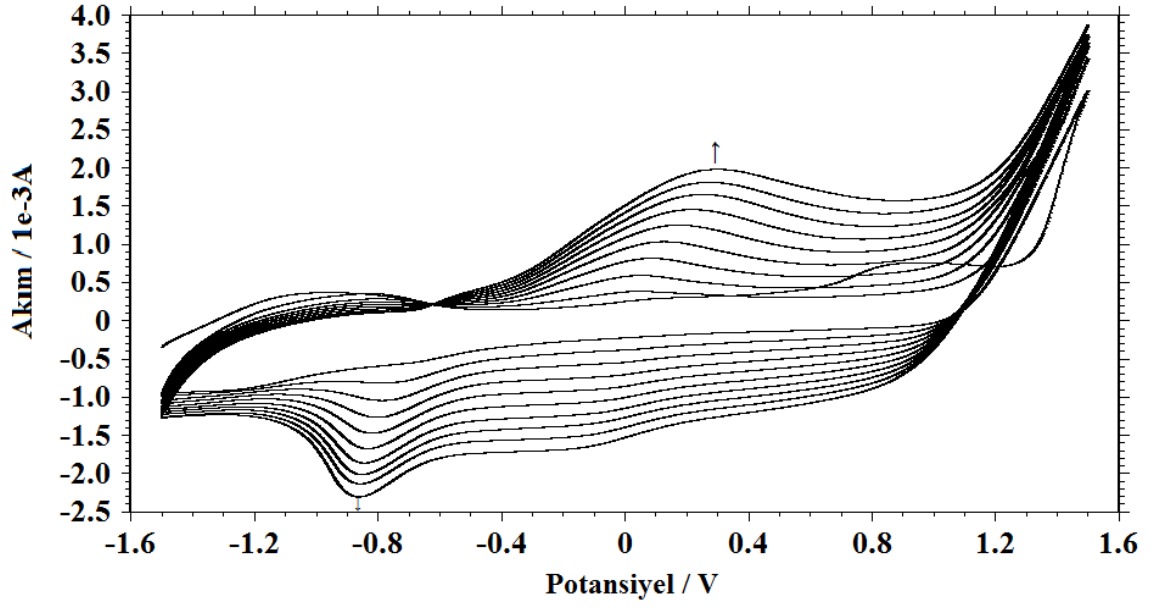


Şekil 4.2. Poli(TKO)-ZnO' nun dönüşümlü voltamogramı

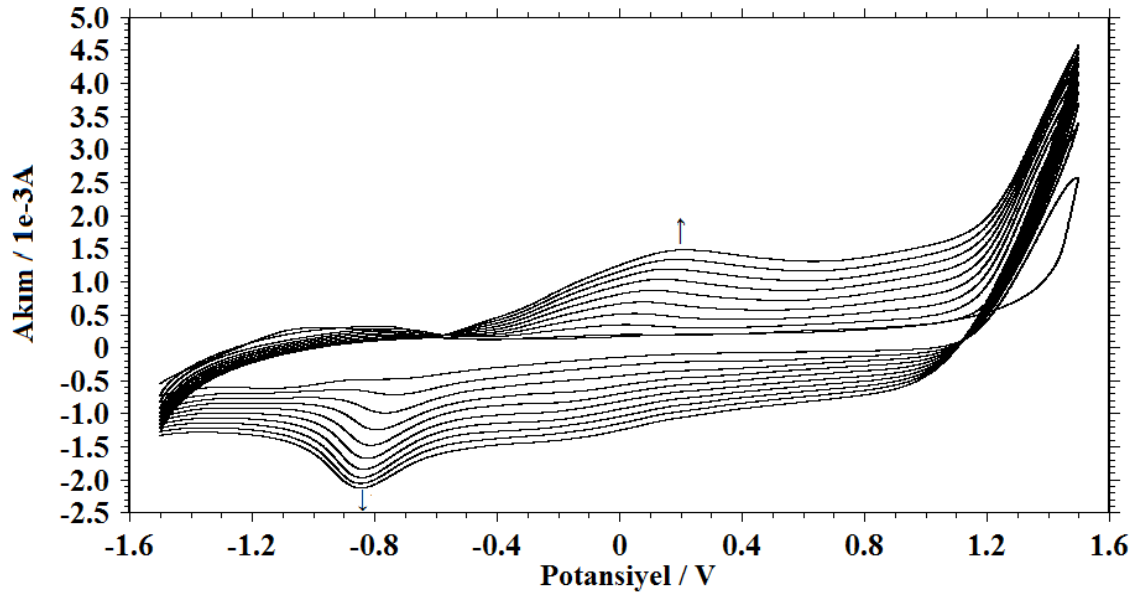
4.1.1.2 PEDOT ve PEDOT-ZnO kompozitinin redoks davranışlarının dönüşümlü voltametri ile incelenmesi

PEDOT ve PEDOT-ZnO kompozitinin dönüşümlü voltamogramı, dönüşümlü voltametri tekniği kullanılarak gerçekleştirildi. Üç elektrotlu bir elektroliz hücresi içerisinde 0,01 M ZnO, asetonitril (ACN)-0,1 M LiClO₄ çözücü-destek elektroliti çifti

varlığında, 0,5 V/s tarama hızında ve (-1,5)–(+1,5) V potansiyel aralığında döndürülmesi ile voltamogramlar elde edildi. PEDOT ve PEDOT-ZnO kompozitinin dönüşümlü voltamogramları sırasıyla şekil 4.3 ve şekil 4.4’de verilmiştir. PEDOT’un anodik piki 0,30 V, katodik piki -0,85 V, PEDOT-ZnO kompozitinin anodik piki 0,21 V katodik piki -0,83 V olarak bulunmuştur



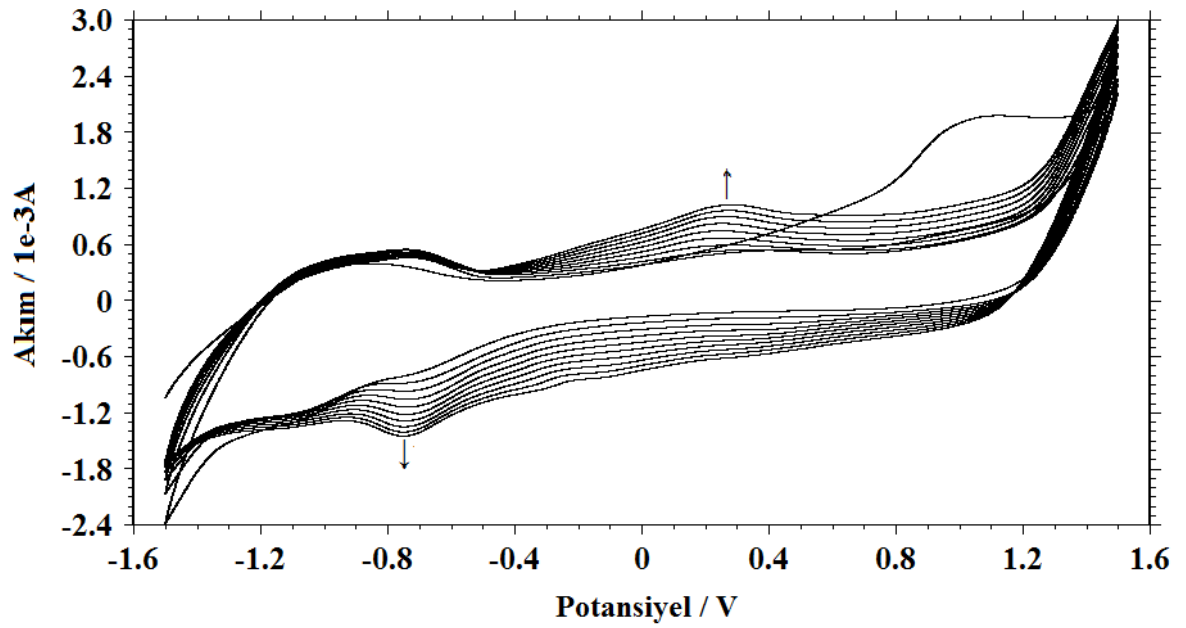
Şekil.4.3.PEDOT’un dönüşümlü voltamogramı



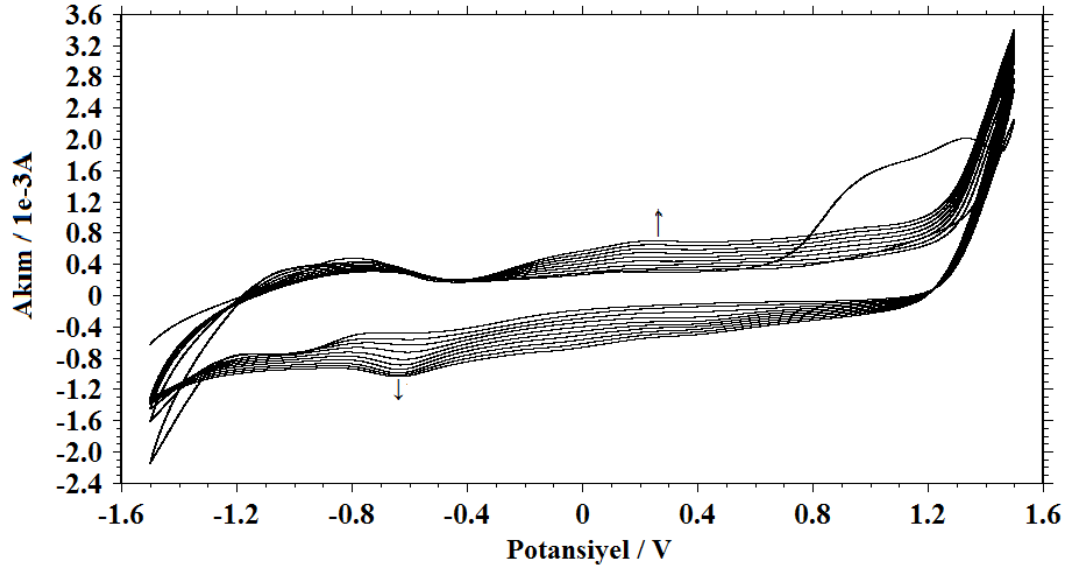
Şekil.4.4. PEDOT-ZnO’nun dönüşümlü voltamogramı

4.1.1.3 Poli(TKO-ko-EDOT) ve Poli(TKO-ko-EDOT)-ZnO redoks davranışlarının dönüşümlü voltametri ile incelenmesi

Elektroaktif iki monomer karışımının dönüşümlü voltamogramı, dönüşümlü voltametri tekniği kullanılarak gerçekleştirildi. Üç elektrotlu bir elektroliz hücresi içerisinde asetonitril (ACN)-0,1 M LiClO₄ çözücü-destek elektroliti çifti varlığında, 0,5 V/s tarama hızında ve (-1,5)-(+1,5) V potansiyel aralığında döndürülmesi ile voltamogramlar elde edildi. Poli(TKO-ko-EDOT) ve Poli(TKO-ko-EDOT)-ZnO' nun dönüşümlü voltamogramı sırasıyla şekil 4.5 ve şekil 4.6'da verilmiştir. Poli(TKO-ko-EDOT)' un anodik piki 0,27 V katodik piki -0,75 V, Poli(TKO-ko-EDOT)-ZnO kompozitinin anodik piki 0,25 V, katodik piki -0,64 V olarak bulunmuştur.



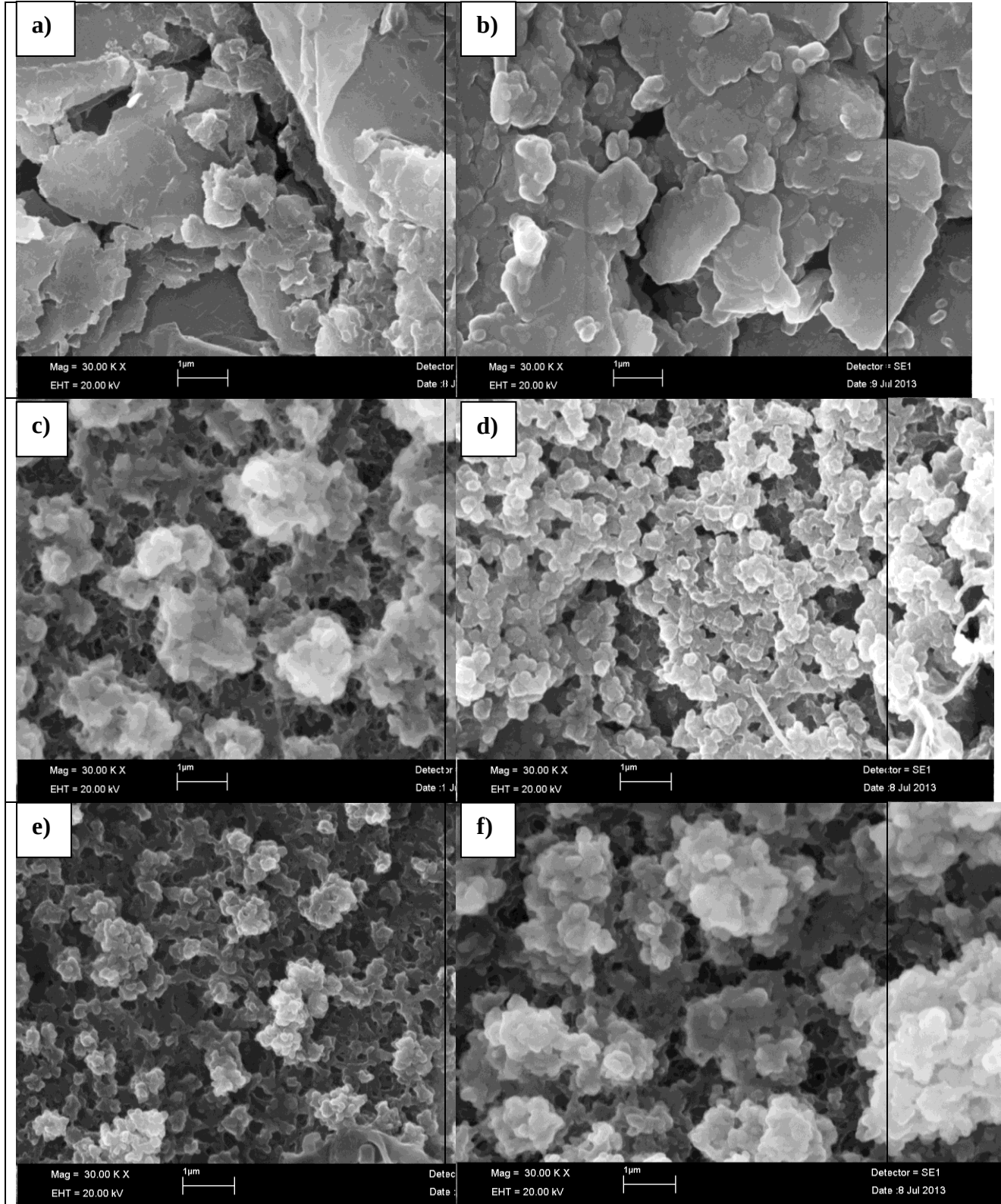
Şekil 4.5. Poli(TKO-ko-EDOT)' un dönüşümlü voltamogramı



Şekil 4.6. Poli(TKO-ko-EDOT)-ZnO'nun dönüşümlü voltamogramı

4.1.2. Polimer, kopolimer ve kompozitlerin yüzey yapılarının incelenmesi

Poli(TKO), Poli(TKO)-ZnO, PEDOT, PEDOT-ZnO, Poli(TKO-ko-EDOT) ve Poli(TKO-ko-EDOT)-ZnO kompozitinin yüzey yapılarının görüntüsü karbon elektrot yüzeyine kaplanarak alınmıştır. Aynı şartlar altında sentezlenen polimer, kopolimer ve kompozitlerin yüzey morfolojileri incelendiğinde yüzey görüntülerinin birbirinden farklı olduğu açıkça görülmektedir. Polimer, kopolimer ve kompozitlerin yüzey morfolojileri şekil 4.7'de verilmiştir.

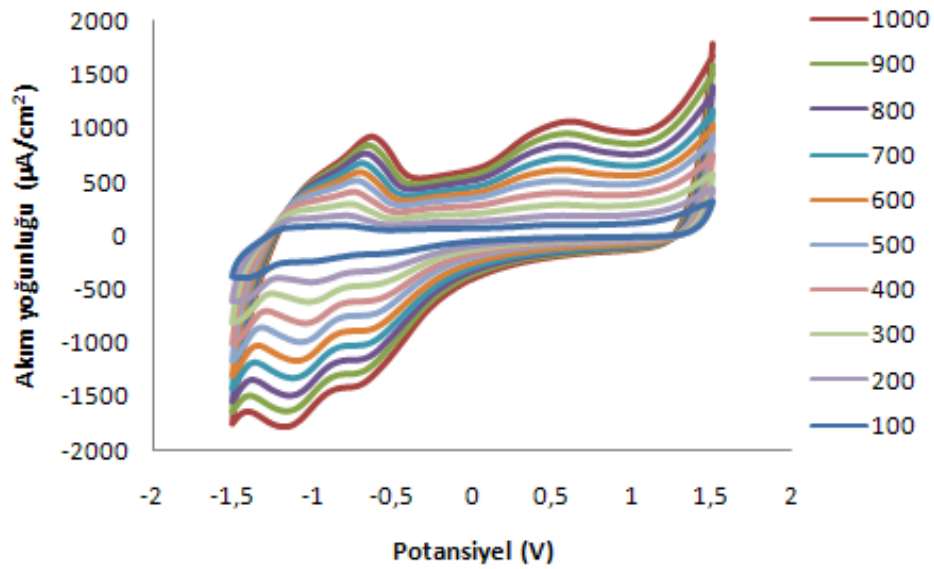


Şekil 4.7. a) Poli(TKO), b) Poli(TKO)-ZnO, c) PEDOT, d) PEDOT-ZnO, e) Poli(TKO-ko-EDOT) ve f) Poli(TKO-ko-EDOT)-ZnO'nun yüzey morfolojisi

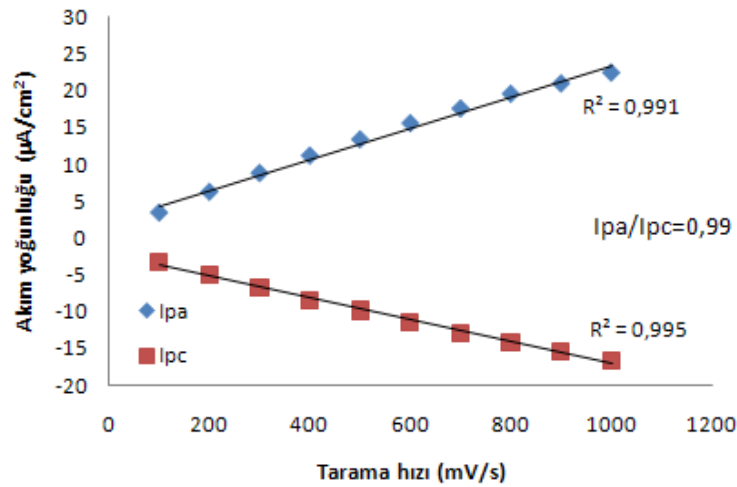
4.1.3 Tarama hızı çalışması

Platin tel üzerine kaplanan polimer, kopolimer ve kompozit filmlerin farklı tarama hızlarında, akıma karşı potansiyel ve akıma karşı tarama hızı grafikleri çizilerek anodik ve katodik akım değerlerindeki değişim incelendi. Tarama hızı çalışması dönüşümlü voltametri tekniği ile (-1,5)-(+1,5) V potansiyel aralığında, 100 ile 1000 mV/s arasında farklı tarama hızlarında gerçekleştirilmiştir. Poli(TKO), Poli(TKO)-ZnO, PEDOT, PEDOT-ZnO, Poli(TKO-ko-EDOT) ve Poli(TKO-ko-EDOT)-ZnO'nun tarama hızı çalışması sırasıyla şekil 4.8, şekil 4.9, şekil 4.10, şekil 4.11, şekil 4.12 ve şekil 4.13'de verilmiştir.

(a)

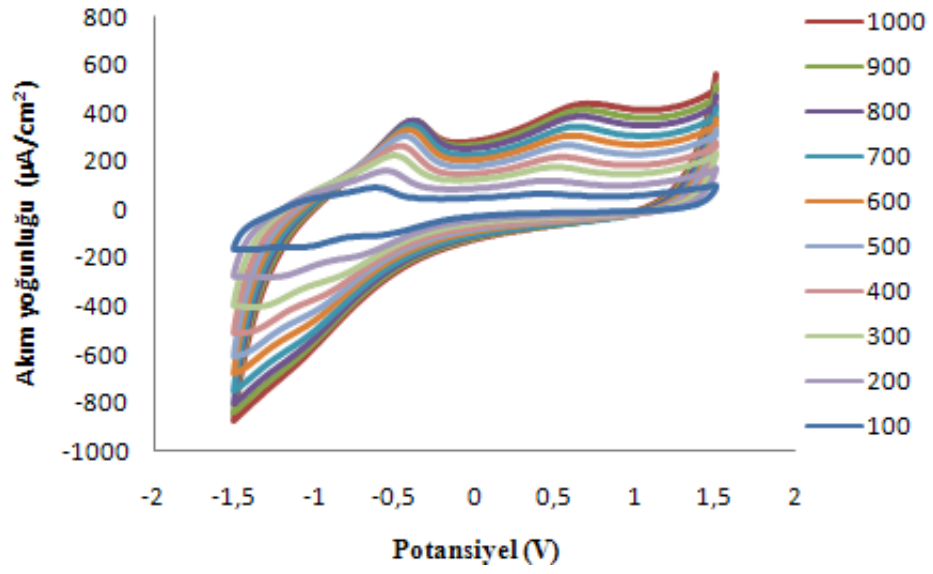


(b)

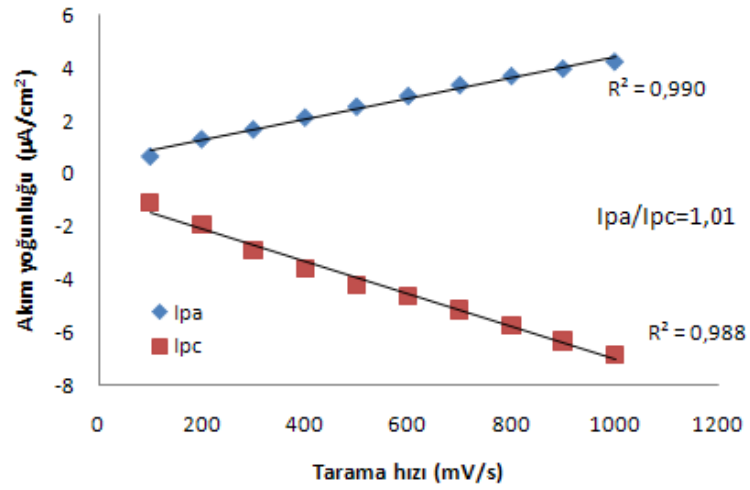


Şekil 4.8. (a) Poli(TKO)'nun farklı tarama hızlarında dönüşümlü voltamogramları, (b) Poli(TKO)'nun farklı tarama hızlarına göre anodik ve katodik akım değerleri

(a)

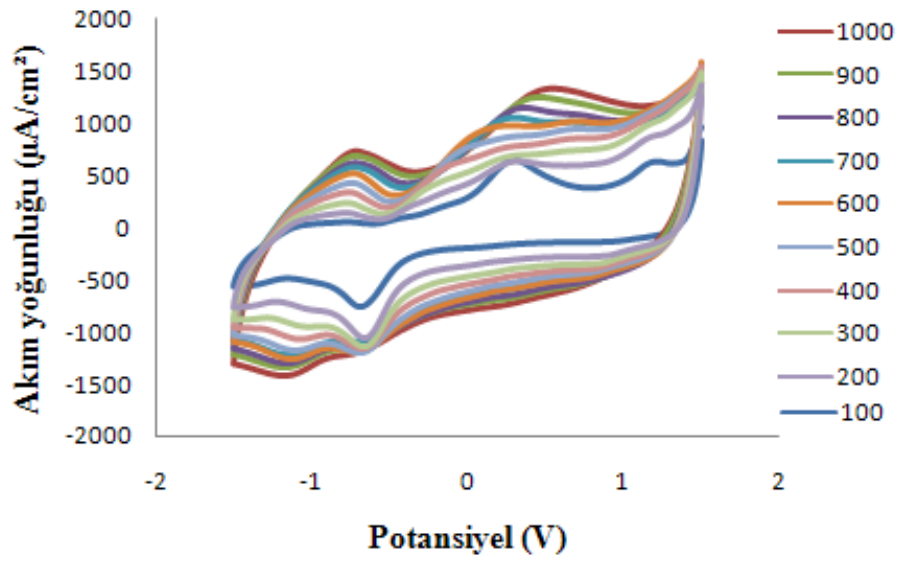


(b)

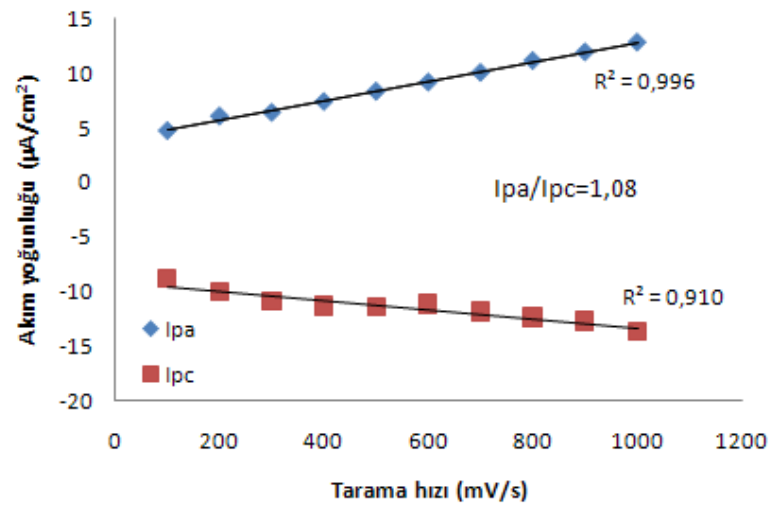


Şekil 4.9. (a) Poli(TKO)-ZnO'nun farklı tarama hızlarında dönüşümlü voltamogramları, (b) Poli(TKO)-ZnO'nun farklı tarama hızlarına göre anodik ve katodik akım değerleri

(a)

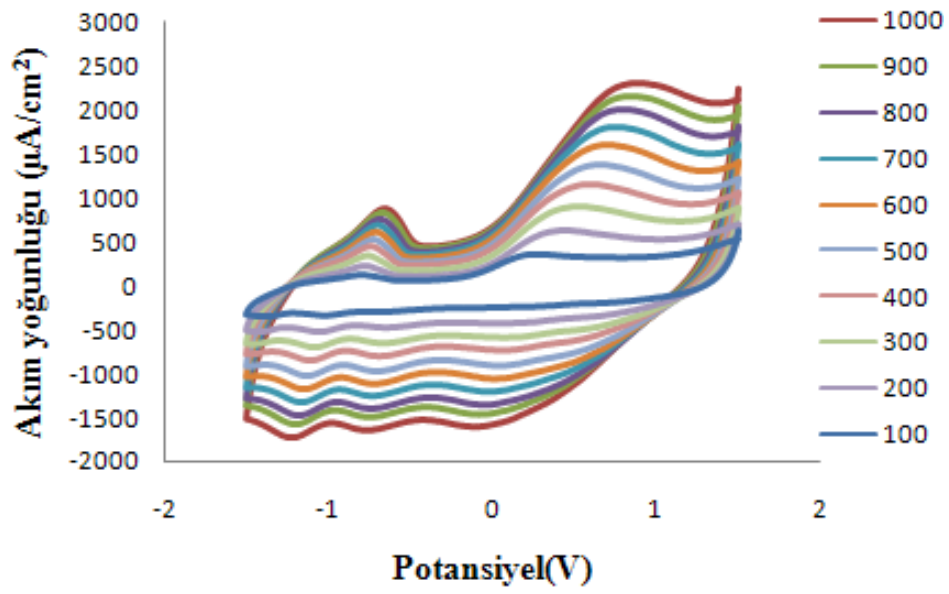


(b)

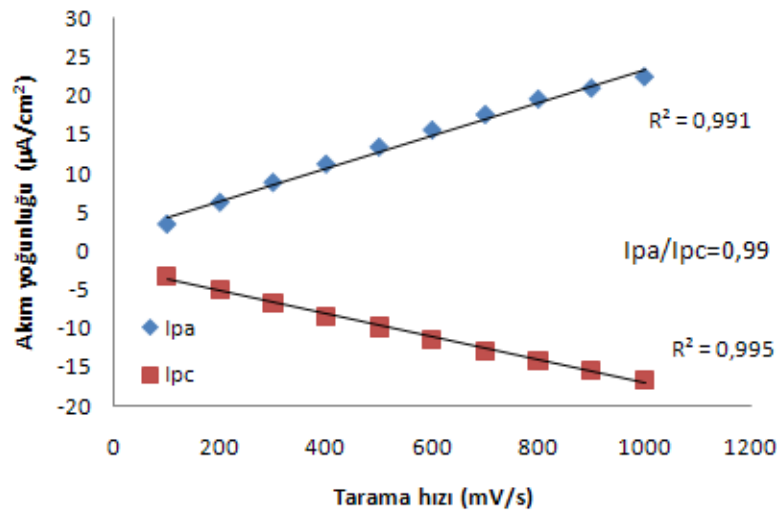


Şekil 4.10. (a) PEDOT'un farklı tarama hızlarında dönüşümlü voltamogramları, (b) PEDOT'un farklı tarama hızlarına göre anodik ve katodik akım değerleri

(a)

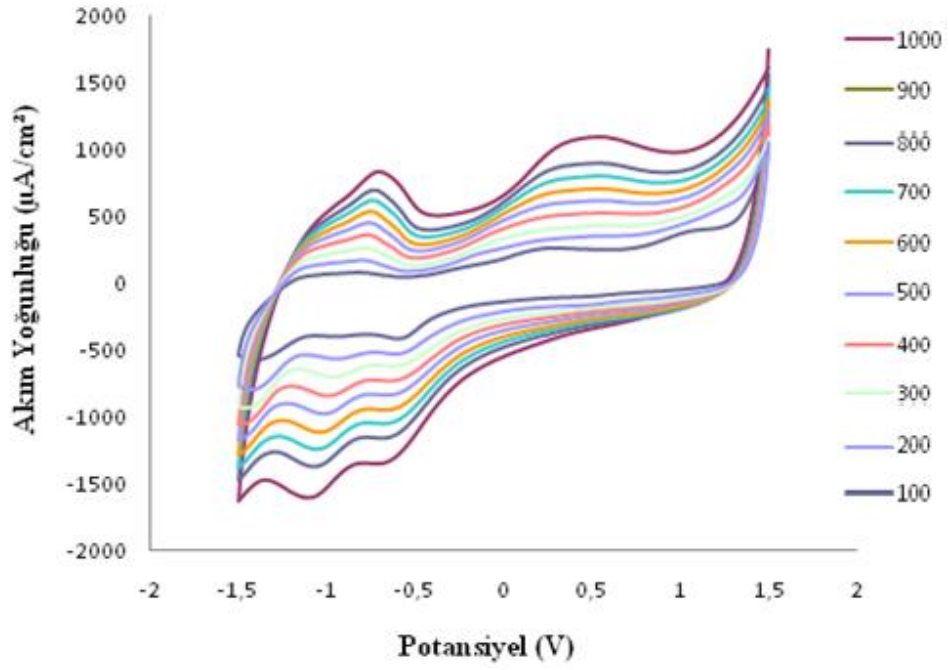


(b)

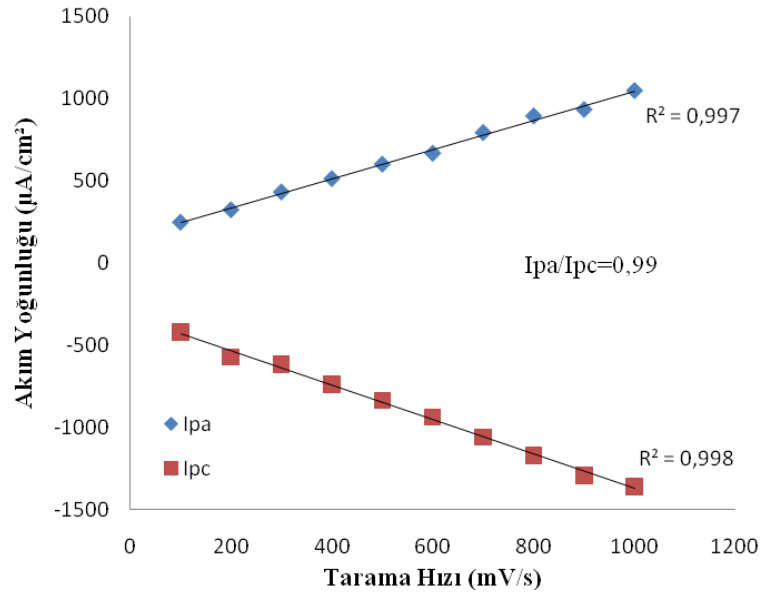


Şekil 4.11. (a) PEDOT-ZnO'nun farklı tarama hızlarında dönüşümlü voltamogramları, (b) PEDOT-ZnO'nun farklı tarama hızlarına göre anodik ve katodik akım değerleri

(a)

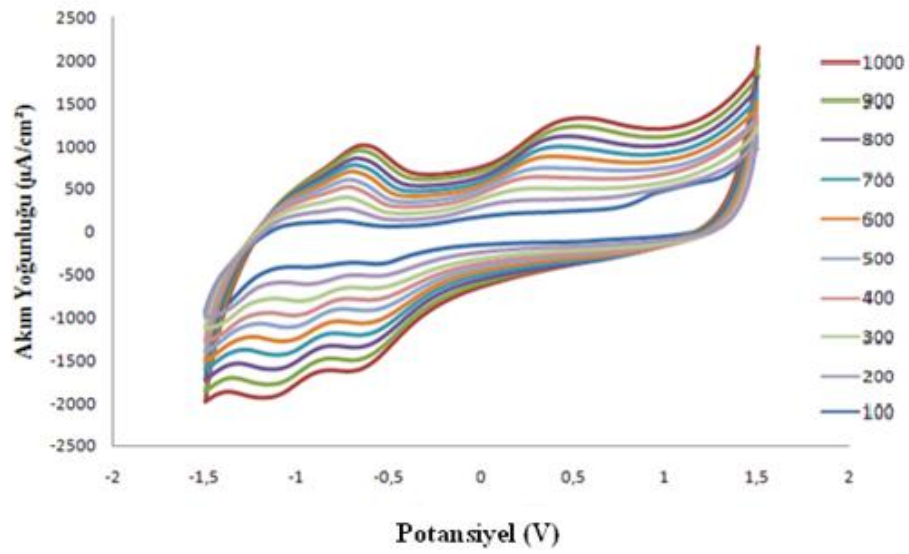


(b)

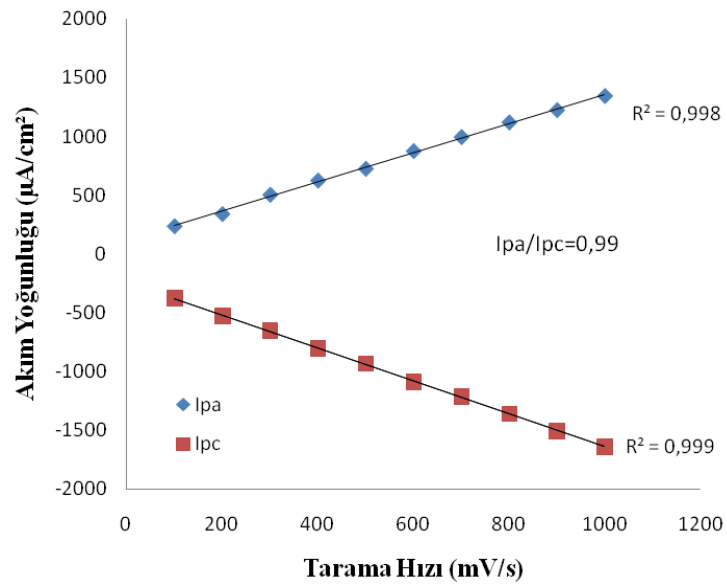


Şekil 4.12. (a) Poli(TKO-ko-EDOT)'un farklı tarama hızlarında dönüşümlü voltamogramları, (b) Poli(TKO-ko-EDOT)'un farklı tarama hızlarına göre anodik ve katodik akım değerleri

(a)



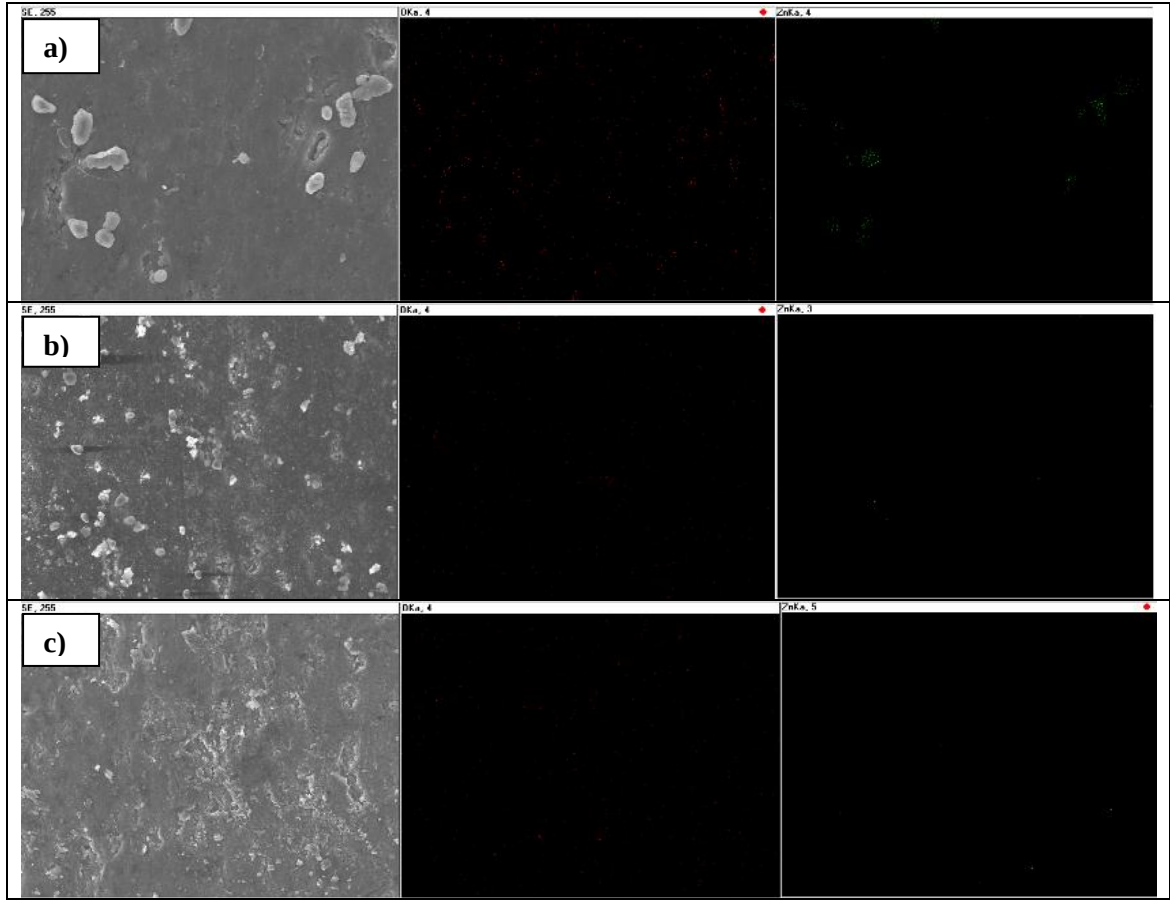
(b)



Şekil 4.13. (a) Poli(TKO-ko-EDOT)-ZnO'nun farklı tarama hızlarında dönüşümlü voltamogramları, (b) Poli(TKO-ko-EDOT)-ZnO'nun farklı tarama hızlarına göre anodik ve katodik akım değerleri

4.1.5 Kompozitlerin EDX mapping analizleri

EDX mapping analizleri ile Poli(TKO)-ZnO, PEDOT-ZnO ve Poli(TKO-ko-EDOT)-ZnO kompozitlerinin yapısındaki Zn ve O iyon varlığı açıkça gösterilmiştir. (Şekil 4.14)



Şekil 4.14. Kompozitlerin EDX mapping analiz sonuçları a) Poli(TKO)-ZnO, b) PEDOT-ZnO c) Poli(TKO-ko-PEDOT)-ZnO

4.1.6 İletkenlik ölçümleri

İletkenlik ölçümleri dört nokta tekniği ile yapılmıştır. Elektrokimyasal olarak sentezlenen PEDOT, Poli(TKO-ko-EDOT) ve Poli(TKO-ko-EDOT)-ZnO'nun iletkenlik değerleri sırasıyla $1,3 \times 10^{-2}$ S/cm, $2,9 \times 10^{-2}$ S/cm ve $3,3 \times 10^{-2}$ S/cm'dir.

4.2 Poli(TTFP), Poli(TTFP)-ZnO, PEDOT, PEDOT-ZnO, Poli(TTFP-ko-EDOT), Poli(TTFP-ko-EDOT)-ZnO'nun Karakterizasyonu

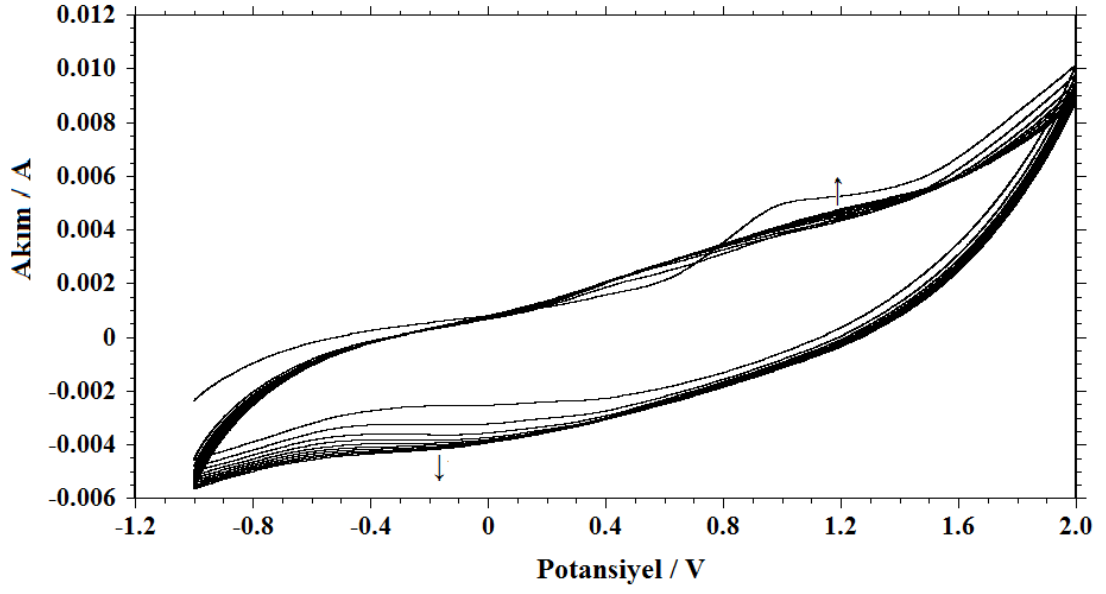
Poli(TTFP), Poli(TTFP)-ZnO, PEDOT, PEDOT-ZnO, Poli(TTFP-ko-EDOT), Poli(TTFP-ko-EDOT)-ZnO'nun yapılarının aydınlatılması için CV, SEM ve tarama hızı çalışması yapılmıştır. PEDOT, Poli(TTFP-ko-EDOT), Poli(TTFP-ko-EDOT)-ZnO'nun iletkenlik değerleri dört nokta tekniği kullanılarak belirlenmiştir. Ayrıca Poli(TTFP)-ZnO, PEDOT-ZnO ve Poli(TTFP-ko-EDOT)-ZnO kompozitlerindeki Zn ve O varlığını kanıtlamak amacıyla EDX mapping analizi yapılmıştır.

4.2.1 Dönüşümlü voltametri tekniği ile polimer, kopolimer ve kompozitlerin redoks davranışlarının incelenmesi

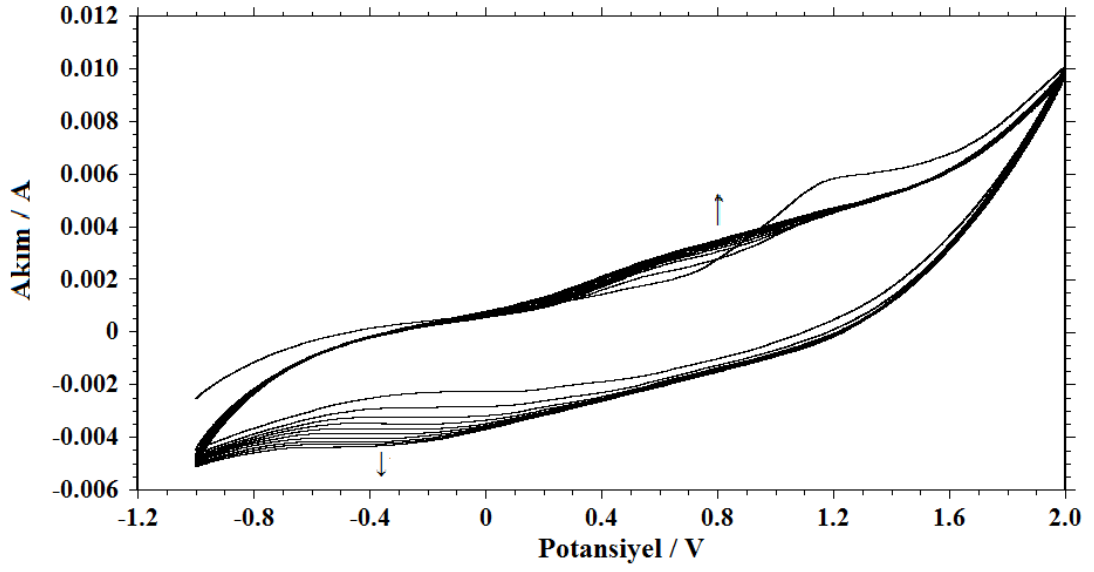
Poli(TTFP), Poli(TTFP)-ZnO, PEDOT, PEDOT-ZnO, Poli(TTFP-ko-EDOT), Poli(TTFP-ko-EDOT)-ZnO'nun redoks davranışları dönüşümlü voltametri tekniği ile incelenmiştir.

4.2.1.1 Poli(TTFP) ve Poli(TTFP)-ZnO kompozitinin redoks davranışlarının dönüşümlü voltametri ile incelenmesi

Poli(TTFP) ve Poli(TTFP)-ZnO kompozitinin dönüşümlü voltamogramı, dönüşümlü voltametri tekniği kullanılarak gerçekleştirildi. Üç elektrotlu bir elektroliz hücresi içerisinde, asetonitril (ACN)-0,1 M LiClO₄ çözücü-destek elektroliti çifti varlığında, 0,5 V/s tarama hızında ve (-1)–(+2) V potansiyel aralığında döndürülmesi ile voltamogramlar elde edildi. Poli(TTFP) ve Poli(TTFP)-ZnO kompozitinin dönüşümlü voltamogramları sırasıyla şekil 4.15 ve şekil 4.16'da verilmiştir. Poli(TTFP)'nin anodik piki 1,22 V, katodik piki -0,17 V, Poli(TTFP)-ZnO kompozitinin anodik piki 0,87 V katodik piki -0,37 V olarak bulunmuştur.



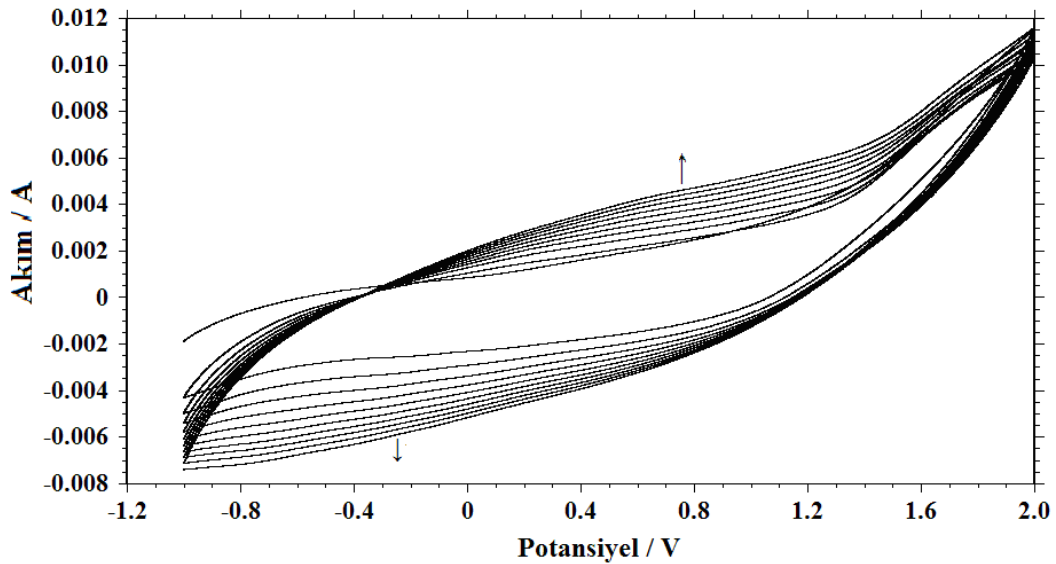
Şekil.4.15. Poli(TTFP)'nin dönüşümlü voltamogramı



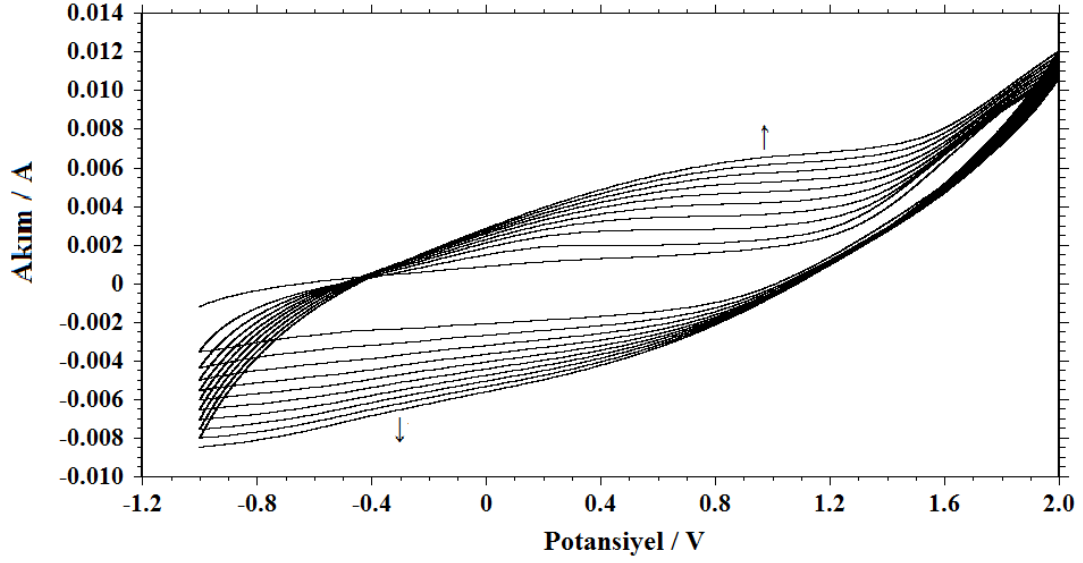
Şekil 4.16. Poli(TTFP)-ZnO'nun dönüşümlü voltamogramı

4.2.1.2 PEDOT ve PEDOT-ZnO kompozitinin redoks davranışlarının dönüşümlü voltametri ile incelenmesi

PEDOT ve PEDOT-ZnO kompozitinin dönüşümlü voltamogramı, dönüşümlü voltametri tekniği kullanılarak gerçekleştirildi. Üç elektrotlu bir elektroliz hücresi içerisinde, asetonitril (ACN)-0,1 M LiClO₄ çözücü-destek elektroliti çifti varlığında, 0,5 V/s tarama hızında ve (-1)–(+2) V potansiyel aralığında döndürülmesi ile voltamogramlar elde edildi. PEDOT ve PEDOT-ZnO kompozitinin dönüşümlü voltamogramları sırasıyla şekil 4.17 ve şekil 4.18’de verilmiştir. PEDOT’un anodik piki 0,73 V, katodik piki -0,25 V, PEDOT-ZnO kompozitinin anodik piki 0,94 V katodik piki -0,30 V olarak bulunmuştur.



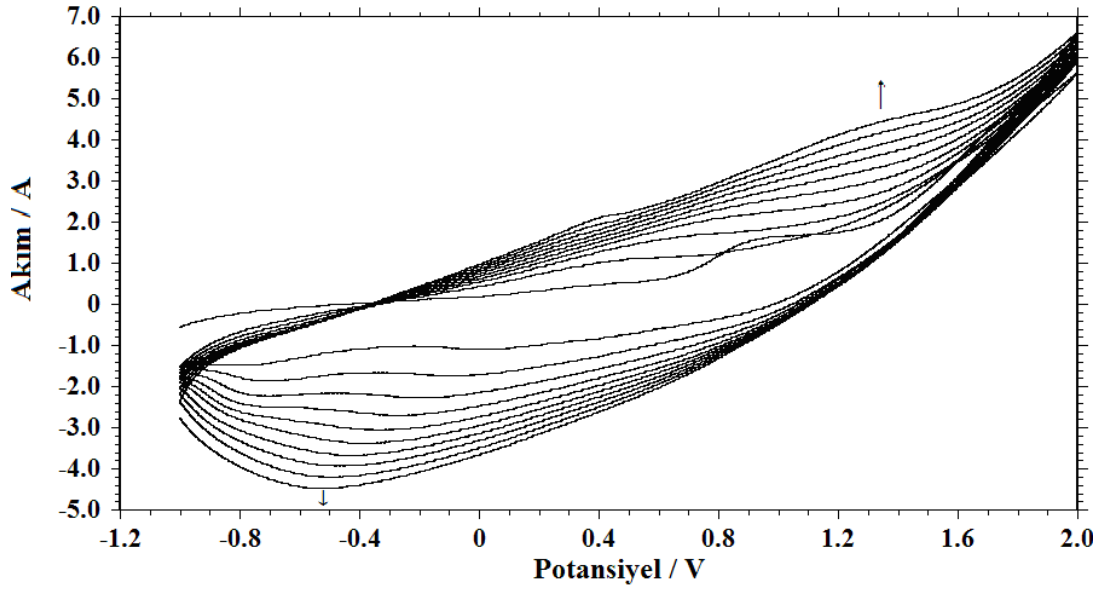
Şekil4.17. PEDOT’un dönüşümlü voltamogramı



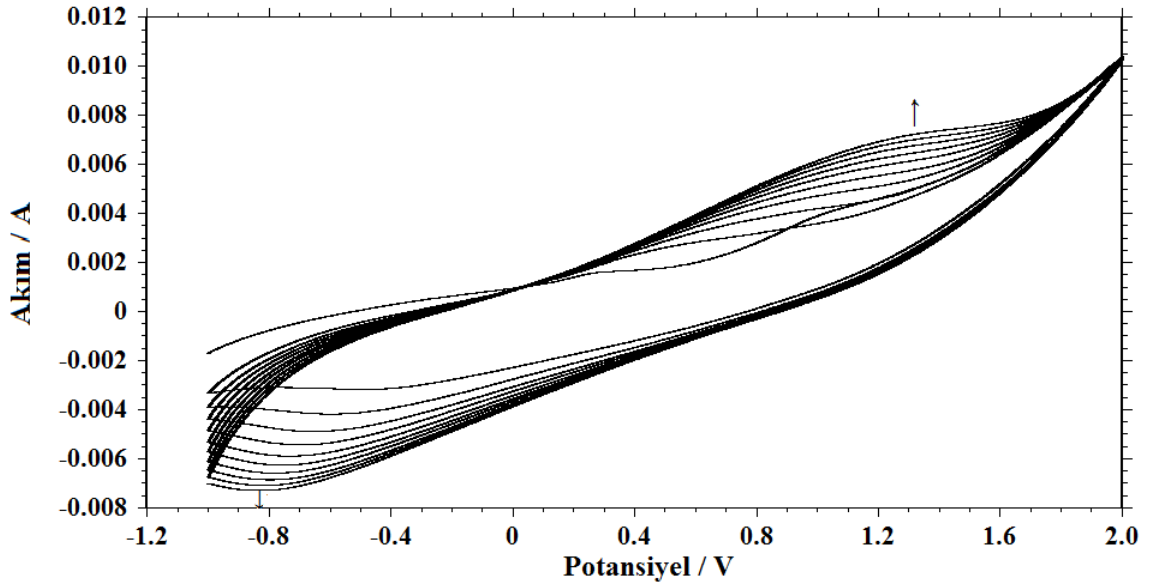
Şekil 4.18. PEDOT-ZnO'nun dönüşümlü voltamogramı

4.2.1.3 Poli(TTFP-ko-EDOT) kopolimeri ve Poli(TTFP-ko-EDOT)-ZnO kompozitinin dönüşümlü voltametri ile karakterizasyonu

Elektroaktif iki monomer karışımının dönüşümlü voltamogramı, dönüşümlü voltametri tekniği kullanılarak gerçekleştirildi. Üç elektrotlu bir elektroliz hücresi içerisinde asetonitril (ACN)-0,1 M LiClO₄ çözücü-destek elektroliti çifti varlığında, 0,5 V/s tarama hızında ve (-1)-(+2) V potansiyel aralığında döndürülmesi ile voltamogramlar elde edildi. Poli(TTFP-ko-EDOT) ve Poli(TTFP-ko-EDOT)-ZnO'nun dönüşümlü voltamogramı sırasıyla şekil 4.19 ve şekil 4.20'de verilmiştir. Poli(TTFP-ko-EDOT)'un anodik piki 1,36 V katodik piki -0,52 V, Poli(TKO-ko-EDOT)-ZnO kompozitinin anodik piki 1,29 V, katodik piki -0,82 V olarak bulunmuştur.



Şekil 4.19. Poli(TTFP-ko-EDOT)'un dönüşümlü voltamogramı

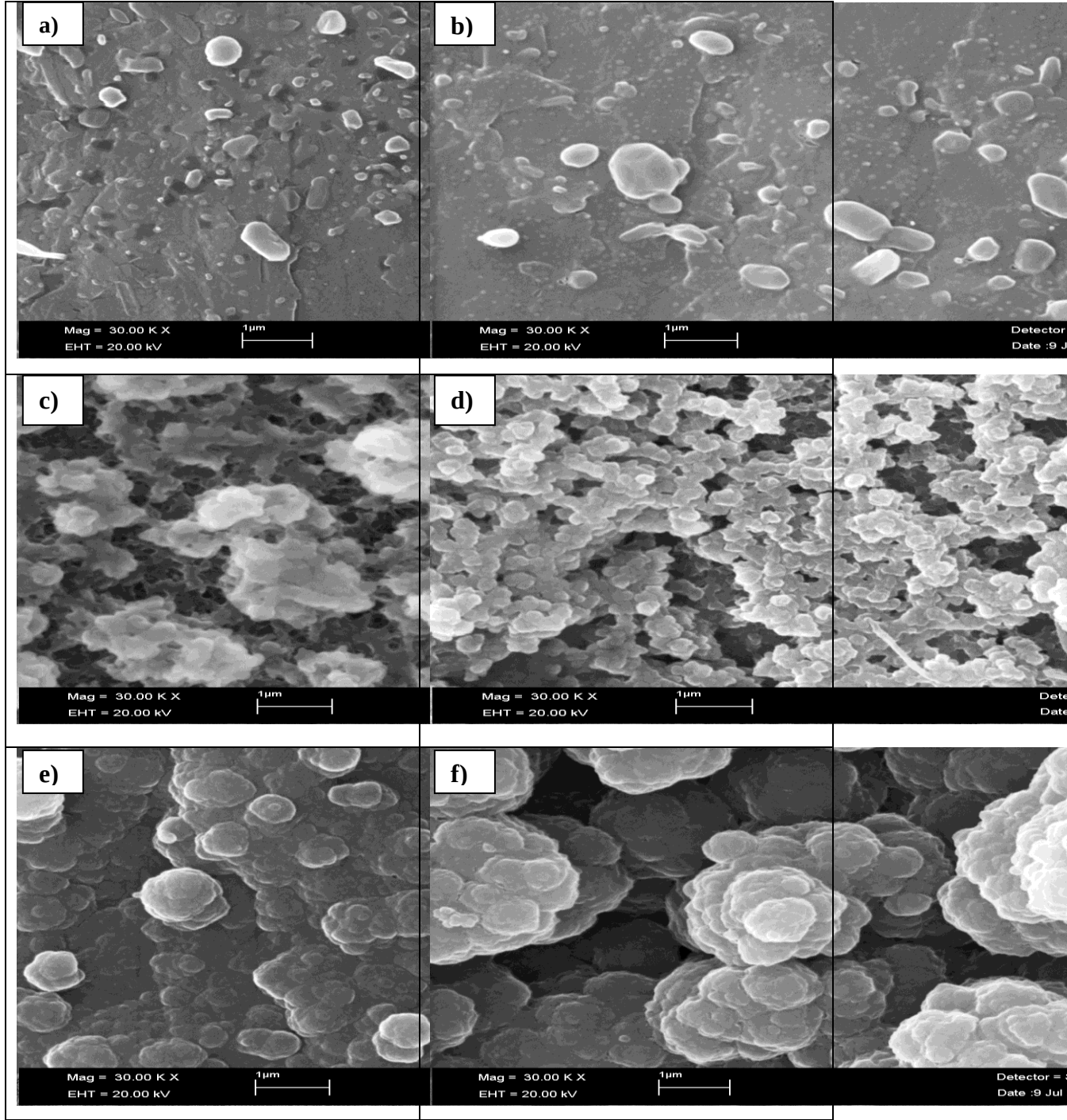


Şekil 4.20. Poli(TTFP-ko-EDOT)-ZnO'nun dönüşümlü voltamogramı

4.2.2 Polimer, kopolimer ve kompozitlerin yüzey yapılarının incelenmesi

Poli(TTFP), Poli(TTFP)-ZnO, PEDOT, PEDOT-ZnO, Poli(TTFP-ko-EDOT) ve Poli(TTFP-ko-EDOT)-ZnO'nun yüzey yapılarının görüntüsü karbon elektrot yüzeyine kaplanarak alınmıştır. Aynı şartlar altında sentezlenen polimer, kopolimer ve kompozitlerin yüzey morfolojileri incelendiğinde yüzey görüntülerinin birbirinden

farklı olduğu açıkça görülmektedir. Polimer, kopolimer ve kompozitlerin yüzey morfolojileri şekil 4.21’de verilmiştir.

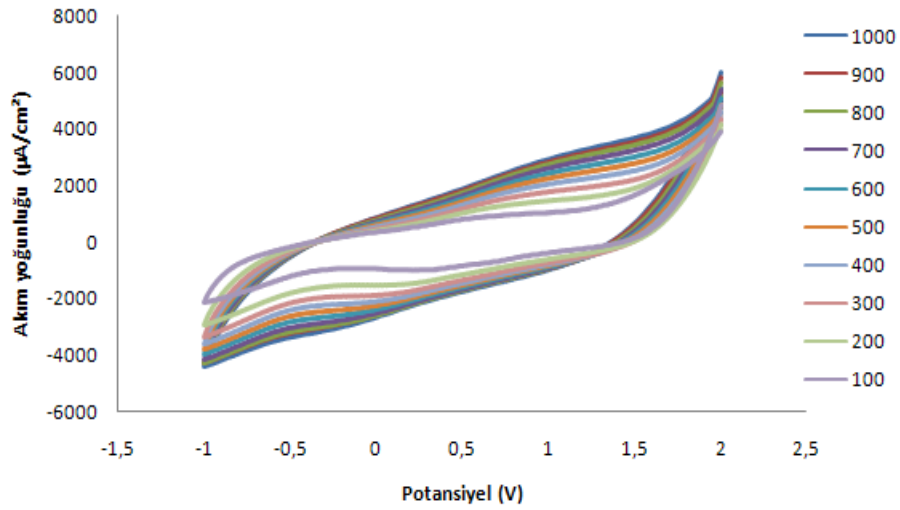


Şekil 4.21. a) Poli(TTFP), b) Poli(TTFP)-ZnO, c) PEDOT, d) PEDOT-ZnO, e) Poli(TTFP-ko-EDOT) ve f) Poli(TTFP-ko-EDOT)-ZnO’nun yüzey morfolojisi

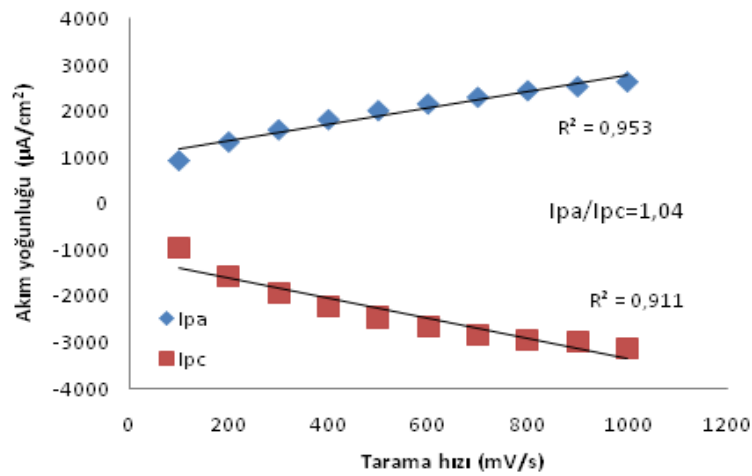
4.2.3 Tarama hızı çalışması

Karbon elektrot üzerine kaplanan polimer, kopolimer ve kompozit filmlerin farklı tarama hızlarında, akıma karşı potansiyel ve akıma karşı tarama hızı grafikleri çizilerek anodik ve katodik akım değerlerindeki değişim incelendi. Tarama hızı çalışması dönüşümlü voltametri tekniği ile -1-2 V potansiyel aralığında, 100 ile 1000 mV/s arasında farklı tarama hızlarında gerçekleştirilmiştir. Poli(TTFP), Poli(TTFP)-ZnO, PEDOT, PEDOT-ZnO, Poli(TTFP-ko-EDOT) ve Poli(TTFP-ko-EDOT)-ZnO' nun tarama hızı çalışmaları sırasıyla şekil 4.22, şekil 4.23, şekil 4.24, şekil 4.25, şekil 4.26 ve şekil 4.27'de verilmiştir.

(a)

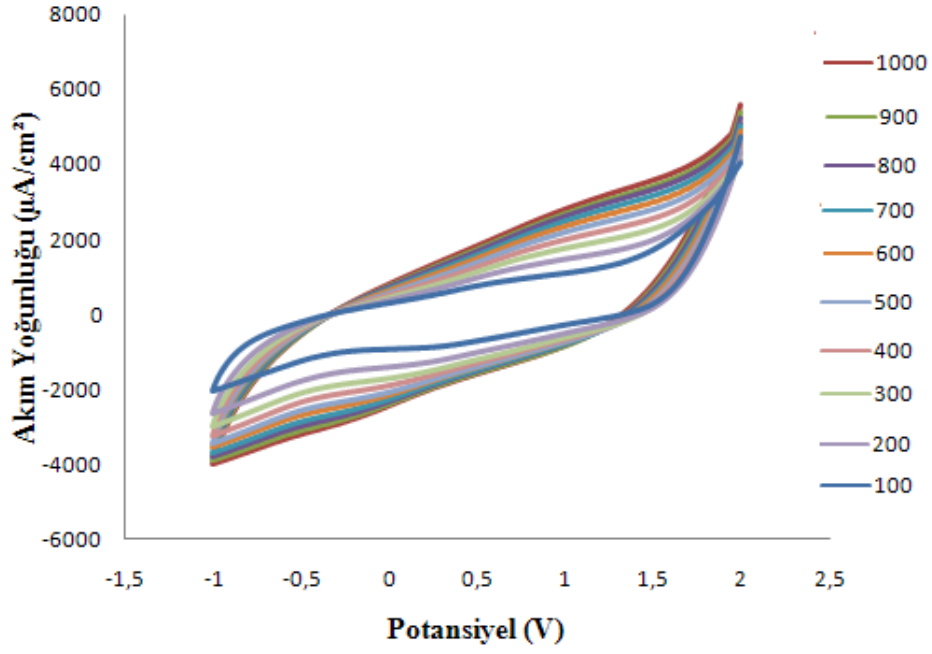


(b)

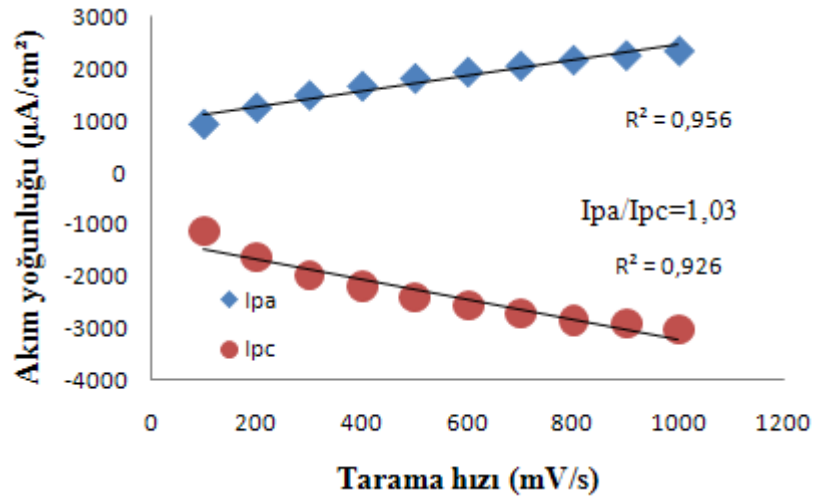


Şekil 4.22. (a) Poli(TTFP)'nin farklı tarama hızlarında dönüşümlü voltamogramları, (b) Poli(TTFP)'nin farklı tarama hızlarına göre anodik ve katodik akım değerleri

(a)

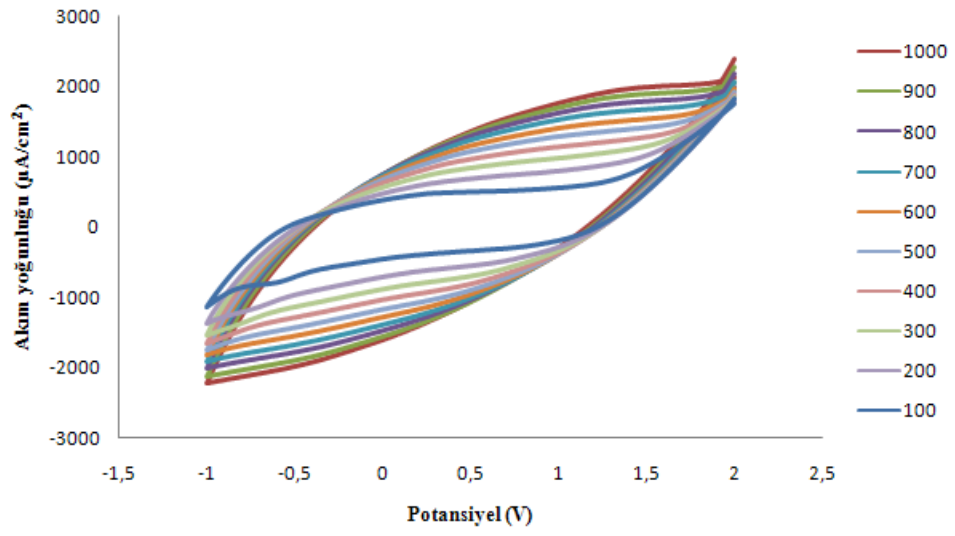


(b)

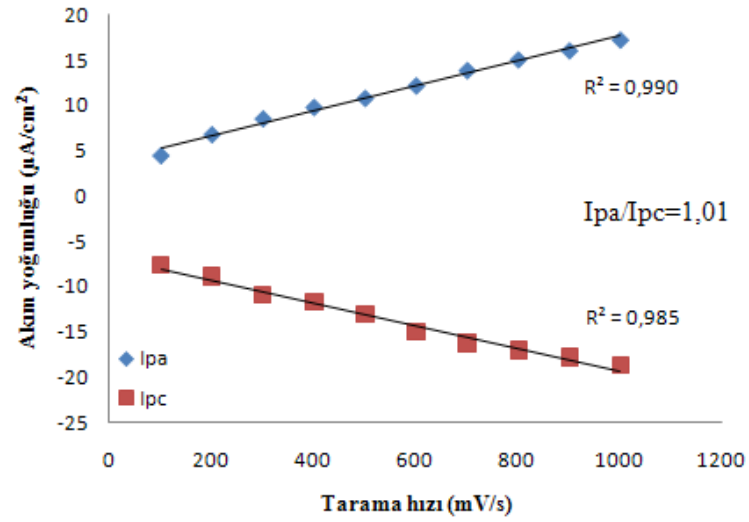


Şekil 4.23. (a) Poli(TTFP)-ZnO'nun farklı tarama hızlarında dönüşümlü voltamogramları, (b) Poli(TTFP)-ZnO'nun farklı tarama hızlarına göre anodik ve katodik akım değerleri

(a)

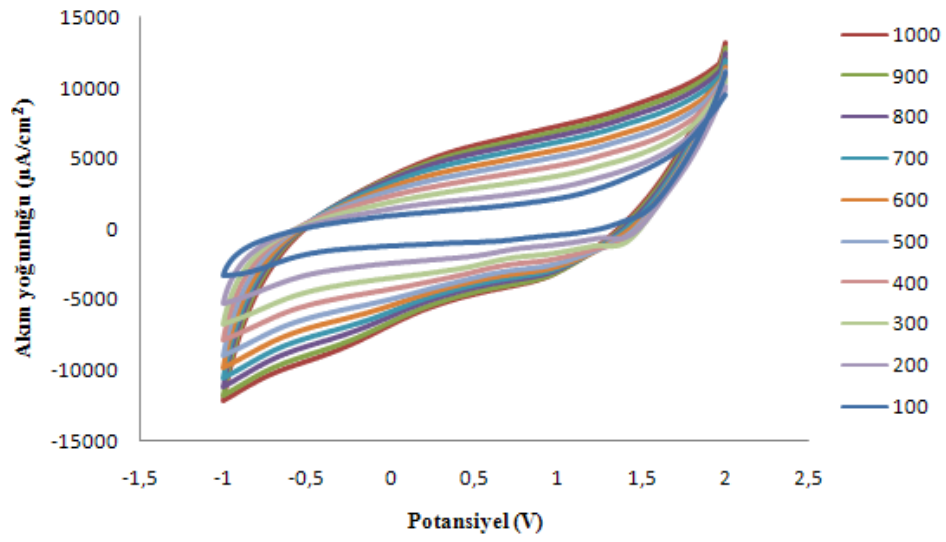


(b)

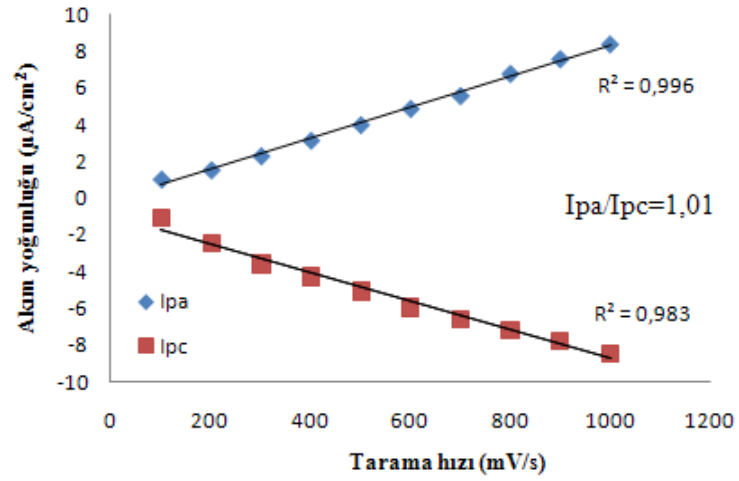


Şekil 4.24. (a) PEDOT'un farklı tarama hızlarında dönüşümlü voltamogramları, (b) PEDOT'un farklı tarama hızlarına göre anodik ve katodik akım değerleri

(a)

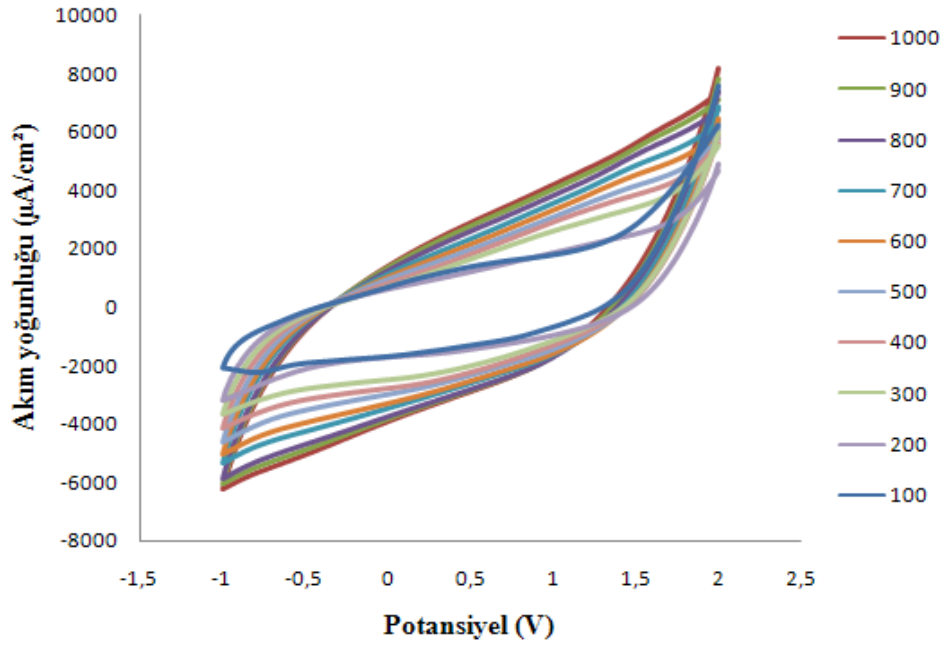


(b)

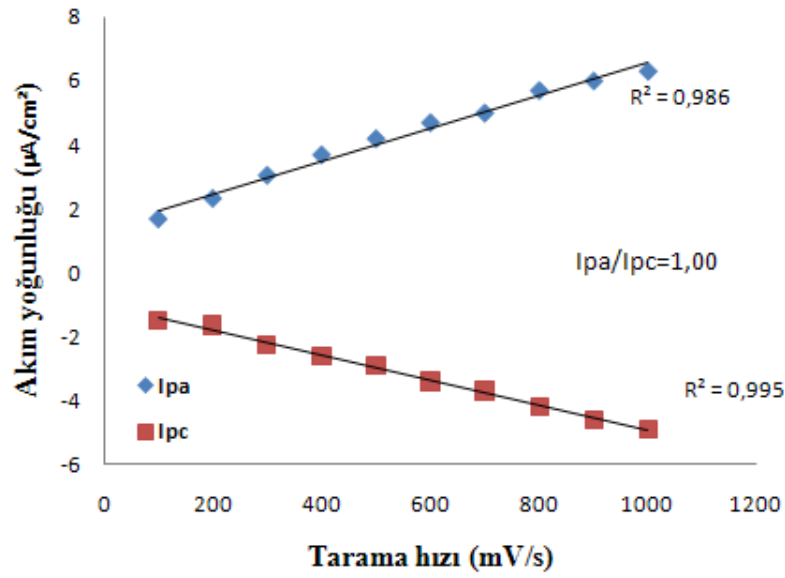


Şekil 4.25. (a) PEDOT-ZnO'nun farklı tarama hızlarında dönüşümlü voltamogramları, (b) PEDOT-ZnO'nun farklı tarama hızlarına göre anodik ve katodik akım değerleri

(a)

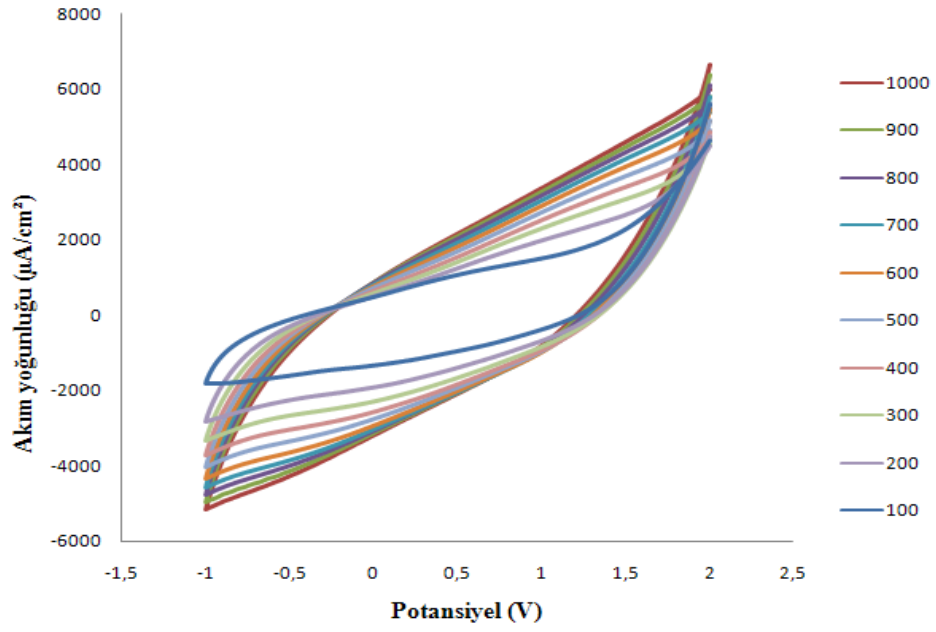


(b)

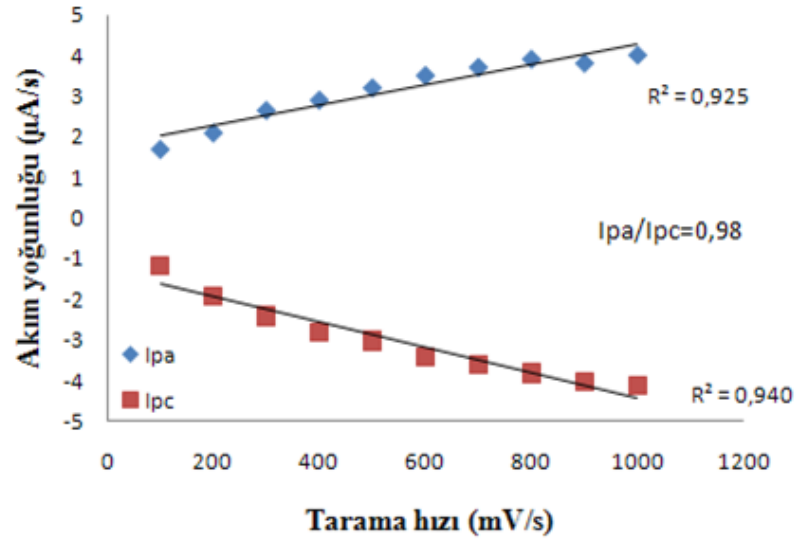


Şekil 4.26. (a) Poli(TTFP-ko-EDOT)'un farklı tarama hızlarında dönüşümlü voltamogramları, (b) Poli(TTFP-ko-EDOT)'un farklı tarama hızlarına göre anodik ve katodik akım değerleri

(a)



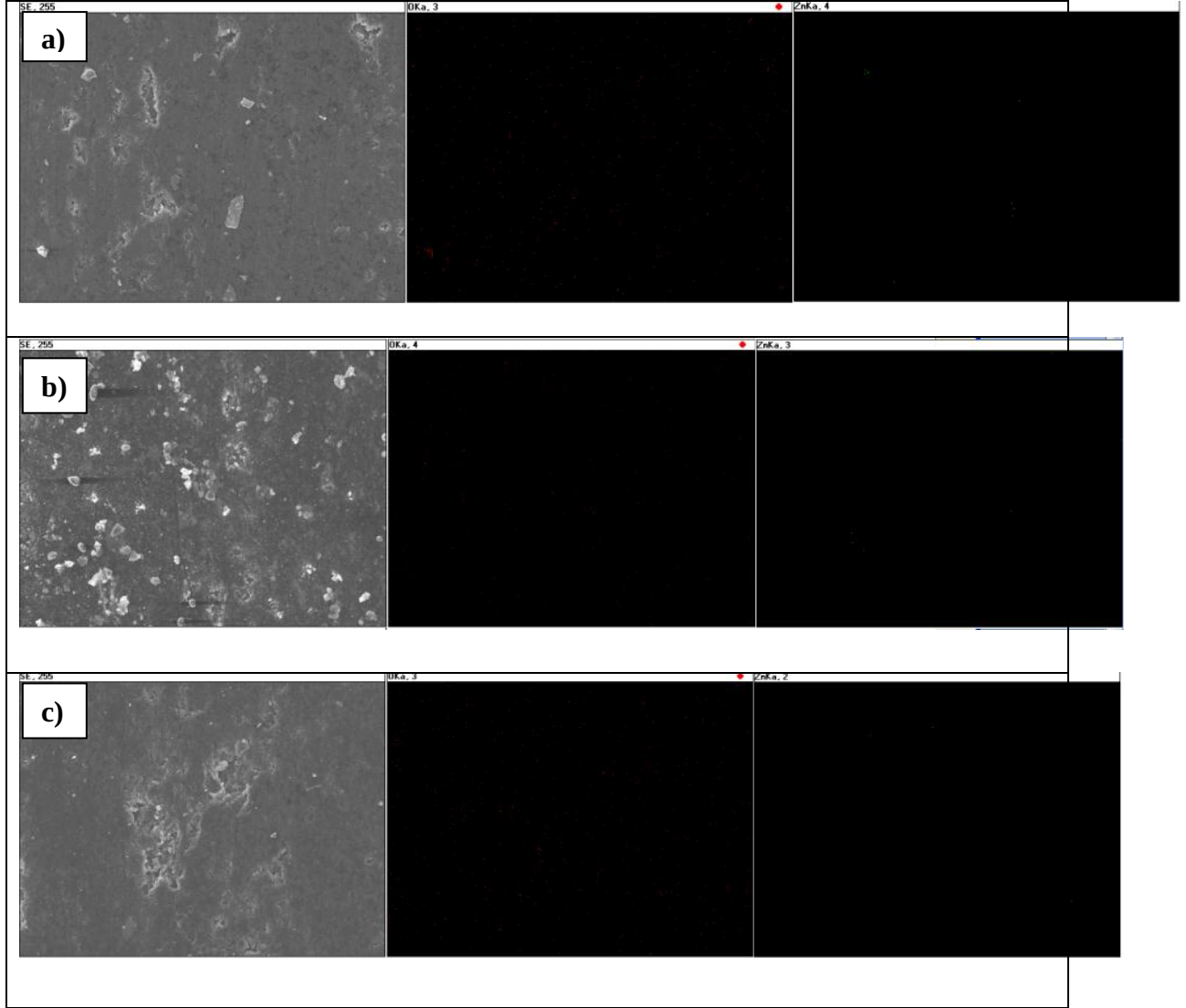
(b)



Şekil 4.27. (a) Poli(TTFP-ko-PEDOT)-ZnO'nun farklı tarama hızlarında dönüşümlü voltamogramları, (b) Poli(TTFP-ko-PEDOT)-ZnO'nun farklı tarama hızlarına göre anodik ve katodik akım değerleri

4.2.4 Kompozitlerin EDX mapping analizleri

EDX mapping analizleri ile Poli(TTFP)-ZnO, PEDOT-ZnO ve Poli(TTFP-ko-EDOT)-ZnO kompozitlerinin yapısındaki Zn ve O iyon varlığı açıkça gösterilmiştir (Şekil 4.28).



Şekil 4.28. Kompozitlerin EDX mapping analiz sonuçları a) Poli(TTFP)-ZnO, b) PEDOT-ZnO c) Poli(TTFP-ko-PEDOT)-ZnO

4.2.5 İletkenlik ölçümleri

İletkenlik ölçümleri dört nokta tekniği ile yapılmıştır. Elektrokimyasal olarak sentezlenen PEDOT, Poli(TTTFP-ko-EDOT) ve Poli(TKO-ko-EDOT)-ZnO'nun iletkenlik değerleri sırasıyla $1,3 \times 10^{-2}$ S/cm, $5,1 \times 10^{-2}$ S/cm ve $5,8 \times 10^{-2}$ S/cm' dir.

BÖLÜM V

SONUÇLAR

1. Bu çalışmada monomerlerin 3,4-etilendioksitiyofen ile elektrokimyasal polimerizasyon yöntemi kullanılarak kopolimerleri, ZnO kullanılarak kompozitleri hazırlanmıştır. Poli(TKO), Poli(TKO)-ZnO, PEDOT, PEDOT-ZnO, Poli(TKO-ko-EDOT), Poli(TKO-ko-EDOT)-ZnO, Poli(TTFP); Poli(TTFP)-ZnO, Poli(TTFP-ko-EDOT), Poli(TTFP-ko-EDOT)-ZnO sentezleri başarıyla gerçekleştirilmiştir. Sentezlenen polimer, kopolimer ve kompozitlerin yapısı CV, SEM, tarama hızı çalışması ve iletkenlik gibi analiz yöntemleri kullanılarak aydınlatılmıştır. Ayrıca kompozitlerin yapı analizinde EDX Mapping kullanılmıştır.
2. Elektrokimyasal yöntemle sentezlenen PEDOT, Poli(TKO-ko-EDOT), Poli(TKO-ko-EDOT)-ZnO, Poli(TTFP-ko-EDOT) ve Poli(TKO-ko-EDOT)-ZnO' nun iletkenlik değerleri sırasıyla $1,3 \times 10^{-2}$ S/cm, $2,9 \times 10^{-2}$ S/cm, $3,3 \times 10^{-2}$ S/cm, $5,1 \times 10^{-2}$ S/cm ve $5,8 \times 10^{-2}$ S/cm' dir.
3. Polimer, kopolimer ve kompozitlerin yüzey inceleme çalışmaları, yüzey görüntülerinin birbirinden farklı olduğunu açıkça göstermiştir.
4. Farklı tarama hızlarında kaplanan polimer, kopolimer ve kompozit filmlerinin tarama hızı çalışmalarına göre anodik ve katodik akım değerleri tarama hızına bağlılık göstermiştir. Tarama hızının artışı anodik ve katodik akım değerleri doğrusal olarak artmıştır.
5. Poli(TKO)-ZnO, Poli(TKO-ko-EDOT)-ZnO, Poli(TTFP)-ZnO, Poli(TTFP-ko-EDOT)-ZnO ve PEDOT-ZnO kompozitlerdeki Zn ve O elementleri EDX mapping analiz yöntemiyle açıkça gösterilmiştir.

KAYNAKLAR

Ahmed, F., Kumar, S., Arshi, N., M.S. Anwar., Lee Su-Yeon , Gyung-Suk Kil , Dae-Won Park , Bon Heun Koo and Chan Gyu Lee., “Preparation and characterizations of polyaniline (PANI)/ZnO nanocomposites film using solution casting method”” ***Thin Solid Films*** 519, 8375–8378, 2011.

Alivisatos, A. P., “Perspectives on the Physical Chemistry of Semiconductor Nanocrystals”, ***J. Phys. Chem*** 100, 13226-13239, 1996.

Alvi, F., Ram, M.K., Basnayaka, P.A., Stefanakos, E., Goswami, Y. and Kumar, A., “Graphene–polyethylenedioxythiophene conducting polymer nanocomposite based supercapacitor”, ***Electrochimica Acta*** 56, 9406–9412, 2011.

Bagnall, D. M., Chen, Y. F., Zhu, Z., and Yao. T., 1. “Optically pumped lasing of ZnO at room temperature”, ***Appl. Phys. Lett*** 70(17), 2230-2232, 1997.

Basnayaka. P.A., Ram, M.K., Stefanakos, E.K. and Kumar, A., “Supercapacitors based on graphene–polyaniline derivative nanocomposite electrode materials”, ***Electrochimica Acta*** 92, 376–382, 2013.

Belmokhtar, A., Benyoucef, A., Zehhaf, A., Yahiaoui, A., Quijada, C. and Morallon, E., “Studies on the conducting nanocomposite prepared by polymerization of 2-aminobenzoic acid with aniline from aqueous solutions in montmorillonite”, ***Synthetic Metals*** 162, 1864–1870, 2012.

Chen, Y., Xu, J., Mao, Y., Yang, Y., Yang, W. And Li, S., “Electrochemical performance of graphene-polyethylenedioxythiophene nanocomposites” ***Materials Science and Engineering: B***, 178, 1152-1157, 2013.

Chougule, M. A., Sen, S. and Patil V. B., “Facile and Efficient Route for Preparation of Polypyrrole-ZnO Nanocomposites: Microstructural, Optical, and Charge Transport Properties”, *Journal of Applied Polymer Science* 125, E541–E547, 2012.

Cowie, J. M. G., *Polymers: Chemistry and Physics of Modern Materials*, 2nd Ed., **Chapman and Hall**, New York, 1991.

Dutta, K., Mana, S. ve De, S.K., “Optical and electrical characterizations of ZnS nanoparticles embedded in conducting polymer”, *Synthetic Metals* 159, 315–319, 2009.

Gorman, C.B., Ginsburg, E.J and Grubbs, H.R., “Soluble, Highly Conjugated Derivatives of Polyacetylene from the Ring-Opening Metathesis Polymerization of Monosubstituted Cyclooctatetraenes: Synthesis and the Relationship between Polymer Structure and Physical Properties”, *J. Am. Chem. Soc.* 115, 1397-1409, 1993.

Groenendaal, B., Reynolds, J.R., Gaupp, C.L. and Schwendeman, I., Production of 3,4-alkylenedioxythiophene, Compounds and Polymers Thereof, U. S. Patent No. 7,022,811, 2006.

Gupta R.K. ve Singh R.A., “Preparation and characterization of polymer composites of polyaniline with poly(vinyl chloride) and polystyrene”, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 351, 2022-2028, 2005.

Hu Z., Shang X., Yang Y., Kong C. and Wu H., “The electrochemical synthesis of polyaniline/polysulfone composite films and electrocatalytic activity for ascorbic acid oxidation”, *Electrochimica Acta*, 51, 3351–3355, 2006.

Hwang, L.S., Ko, J.M., Rhee, H.W. and Kim C.Y., “A Polymer humidity sensor”, *Synthetic Met* 57, 3671-3676, 1993.

İzaki M. And Omi T. “Transparent zinc oxide films prepared by electrochemical reaction”, *American Institute of Physics* 2439–2440, 1997.

Lee, B., Kim, H. and Yang, H., “Polymerization of aniline on bacterial cellulose and characterization of bacterial cellulose/polyaniline nanocomposite films”, **Current Applied Physics** 12, 75-80, 2012.

MacDiarmid, A. G., Chiang, J.C., Richter, A.F. and Epstein, A.J., “Polyaniline: A new concept in conducting polymers”, **Synthetic Metals** 18, 285-290, 1987.

Mailer, E., Rath, T., Haas, W., Werzer, O., Saf, R., Hofer, F., Meissner, D., Volobujeva, O., Bereznev, S., Mellikov, E., Amenitsch, H., Resel, R. and Trimmel, G., “CuInS₂–Poly(3-(ethyl-4-butanoate)thiophene) nanocomposite solar cells: Preparation by an in situ formation route, performance and stability issues”, **Solar Energy Materials & Solar Cells** 95, 1354–1361, 2011.

Mazeikiene, R. and Malinauskas, A., “Potentiometric response of polyaniline electrode to dissolved nitrate”, **Synth. Metals** 89, 77-79, 1997.

Ni, W., Wang, D., Huang, Z., Zhao, J. and Cui, G., “Fabrication of nanocomposite electrode with MnO₂ nanoparticles distributed in polyaniline for electrochemical capacitors”, **Materials Chemistry and Physics** 124, 1151–1154, 2010.

Park, C.I., Park, O.O., Lim, J.G. and Kim, H.J., “The fabrication of syndiotactic polystyrene/organophilic clay nanocomposites and their properties”, **Polymer** 42/17, 7465-7475, 2001.

Ramesan, M:T., “Synthesis, Characterization, and Properties of New Conducting Polyaniline/Copper Sulfide Nanocomposites”, **Polymer Engineering And Science** DOI 10.1002/pen.2357, 2013

Randriamahazaka H., Noel V., Guillerez S. and Chevrot C., “Interpenetrating organic conducting polymer composites based on polyaniline and poly(3,4-ethylenedioxythiophene) from sequential electropolymerization”, **Journal of Electroanalytical Chemistry** 585, 157-166, 2005.

Saçak, M., Polimer Kimyası, **Gazi Kitabevi**, Ankara, 2006.

Saçak, M., Polimer Teknolojisi, **Gazi Kitabevi**, Ankara, 2005.

Sahoo, S.K., Parveen, S. and Panda, J.J., “The present and future of nanotechnology in human health care”, **Nanomedicine** 3, 20-31, 2007.

Sen, P. And De, A., “Electrochemical performances of poly(3,4 ethylenedioxythiophene)–NiFe₂O₄ nanocomposite as electrode for supercapacitor”, **Electrochimica Acta** 55, 4677–4684, 2010.

Spain, E., Keyes, T.E. and Foster, R.J., “DNA sensor based on vapour polymerised pedot films functionalised with gold nanoparticles” **Biosensors and Bioelectronics** 41, 65–70, 2013.

Sultana, S., Khan, M.Z., Umar, K. and Muneer, M., “Electrical, Thermal, Photocatalytic and Antibacterial Studies of Metallic Oxide Nanocomposite Doped Polyaniline”, **Journal of Materials Science & Technology** 29, 795-800, 2013.

Syed, A.A. and Dinesan, M.K., “Review. Polyaniline-a novel polymeric material”. **Talanta**, 38, 815-837. 1991.

Şahmetlioğlu, E., “İletken Aşı Kopolimerlerin Sentezi ve Bunların Enzim Tutuklama Matrisleri Olarak Kullanımları”, Doktora Tezi, **Niğde Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü**, Niğde, s. 13-14, 2004.

ERKOÇ, Ş., “Nanobilim ve Nanoteknoloji”, **ODTU Yayıncılık**, Ankara, 2008

Talaie, A., Conducting polymer based pH detector: A new outlook to pH sensing technology, **Polymer**, 38, 1145-1150, 1997.

Tan, Q., Xu, Y., Yang, J., Qui, L., Chen, Y. and Chen, X., “Preparation and electrochemical properties of the ternary nanocomposite of polyaniline/activated carbon/TiO₂ nanowires for supercapacitors”, **Electrochimica Acta** 88, 526– 529, 2013.

Toppare, L., *Bilim ve Teknik Dergisi Yayınları*, Kasım, 86-87,2003.

Toshima, N. and Hara, S., “Direct synthesis of conducting polymers from simple Monomers”, *Prog. Polym. Sci* 20, 155-183, 1995.

Tuncer, E. and Turaç, E., “Synthesis and characterization of polianiline/zinc sulphite composite films and investigation of their morphological properties”, *Advances in Polymer Technology* 32, 21373, 2013.

Turaç, E., “Tiyofen Türevi Yeni Tip İletken Polimerlerin Sentez ve Karakterizasyonu”, Doktora Tezi, *Niğde Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Niğde, s. 50, 2010.

Vural,S., “Nanomertik Boyuttaki Metal Oksit Solllerinin Oluşumları, Yapısal Kontrolü ve Fizikokimyasal Özelliklerinin Araştırılması” Yüksek Lisans Tezi, *İnönü Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Malatya, s. 4, 2007.

Wang, B., Zhao, J., Cui, C., Liu, R., Liu, J., Wang, H. and Liu, H., “Electrochromic properties of a novel low band gap conjugated copolymer based on 1,4-bis(2-thienyl)-naphthalene and 3,4-ethylenedioxythiophene”, *Electrochimica Acta* 56, 4819–4827, 2011.

Wang, W., Lei, W., Yao, T., Xia, X. and Huang, W., “One-pot synthesis of graphene/SnO₂/PEDOT ternary electrodematerial for supercapacitors”, *Electrochimica Acta* 108, 118–126, 2013.

Wang, Z. H., “Transport anti EPR studies of polyaniline: A quasi-one-dimensional conductor with three-dimensional "metallic" states”, *Physical Review B*. 45, 4190-4202, 1992.

Zhang, Z., Wang, J., Chou, S., Liu, H., Ozawa, K. and Li, H., “Polypyrrole-coated α -LiFeO₂ nanocomposite with enhanced electrochemical properties for lithium-ion batteries”, *Electrochimica Acta* 108, 820-826, 2013.

Zheng, J., Ma, X., He, X., Gao. And Li, G., “Preparation, characterizations, and its potential applications of PANi/ graphene oxide nanocomposite”, ***Procedia Engineering*** 27, 1478–1487, 2012.

ÖZ GEÇMİŞ

Ebru TUNCER 1989 yılında İzmir ili Konak ilçesinde doğdu. İlk ve ortaöğrenimini Yeşiltepe İlköğretim Okulu'nda, lise öğrenimini Hayrettin Duran Lisesi'nde tamamladıktan sonra 2007 yılında Niğde Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü'ne girdi. 2011 yılında mezun olup aynı yıl Niğde Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalında Yüksek Lisans eğitime başladı. Basılmış olan 1 adet yayını vardır. 1 adet ulusalve 1 adet uluslararası bildiri sunmuştur.