

T.C.
NIĞDE ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİMYA ANABİLİM DALI

İLETKEN POLİMER NANOKOMPOZİT YAPILARINDA ELEKTROLİT TÜRÜ VE
KONSANTRASYONUNUN POLİMERLEŞMEYE ETKİSİ

MELTEM PELİT TEZ

Mayıs 2015

T.C
NİĞDE ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİMYA ANABİLİM DALI

İLETKEN POLİMER NANOKOMPOZİT YAPILARINDA ELEKTROLİT TÜRÜ VE
KONSANTRASYONUNUN POLİMERLEŞMEYE ETKİSİ

MELTEM PELİT TEZ

Yüksek Lisans Tezi

Danışman

Doç. Dr. Ertuğrul ŞAHMETLİOĞLU

Mayıs 2015

Meltem PELİT TEZ tarafından Doç. Dr. Ertuğrul ŞAHMETLİOĞLU danışmanlığında hazırlanan “İletken Polimer Nanokompozit Yapılarında Elektrolit Türü ve Konsantrasyonunun Polimerleşmeye Etkisi” adlı bu çalışma jürimiz tarafından Niğde Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Ana Bilim Dalı’nda Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

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



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



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



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. Murat BARUT
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.


Meltem PELİT TEZ

ÖZET

İLETKEN POLİMER NANOKOMPOZİT YAPILARINDA ELEKTROLİT TÜRÜ VE KONSANTRASYONUNUN POLİMERLEŞMEYE ETKİSİ

PELİT TEZ, Meltem

Niğde Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Kimya Anabilim Dalı

Danışman : Doç. Dr. Ertuğrul ŞAHMETLİOĞLU

Mayıs 2015, 108 sayfa

İletken polimerlerin gün geçtikçe yeni bir türevi sentezlenip özellikleri aydınlatılarak yeni uygulama alanları ortaya çıkmaktadır. Nanopartiküller de son zamanlarda ilginç özelliklerinden dolayı oldukça geniş alanda kullanılmaya başlanmıştır. Bu çalışmada, iletken polimer-nanopartikül kompoziti oluşturulmuştur. Sentezde, II-VI B grup nanopartiküller elektronik ve optoelektronik uygulamalar için kullanışlı malzemelerdir. Elektropolimerizasyon sırasında kullanılan elektrolit türleri ve konsantrasyonları değiştirilerek elde edilen iletken polimer nanokompoziti üzerindeki etkisi araştırılmıştır. Elde edilen polimerlerin karakterizasyon işlemleri; CV, SEM, AFM, EDX Mapping, UV-vis gibi yöntemleri kullanılarak yapılmıştır. İletkenlik ölçümleri dört nokta tekniği kullanılarak belirlenmiştir.

Anahtar sözcükler: İletken polimer, nanokompozit, elektrolit, nanopartikül, CV, elektropolimerizasyon, EDX, SEM, AFM

SUMMARY

THE EFFECT OF THE TYPE AND CONCENTRATION OF THE ELECTROLYTE TO POLYMERIZE CONDUCTIVE POLYMER NANOCOMPOSITE STRUCTURES

PELİT TEZ, Meltem

Nigde University

Graduate School of Natural and Applied Sciences

Department of Chemistry

Supervisor : Assoc. Prof. Dr. Ertuğrul ŞAHMETLİOĞLU

May 2015, 108 pages.

A new derivate of conductive polymers synthesised by the day, their features illuminating are merged new application areas. Nanoparticles come in to use in a great field due to the interesting properties at last time. In this study, conducting polymer-nanoparticle composites will be created. Group II-VI B to be used in synthesis of nanoparticles will be useful materials for electronic and optoelectronic applications. By changing the types and concentrations of the electrolyte used during the electrochemical polymerization of the resulting effect on the conductive polymer nanocomposites studied. Characterization of the resulting polymers will performed via CV, SEM, AFM, EDX Mapping, UV-vis, respectively. Conductivity measurements will determined using a four-point technique.

Keywords: Conductive polymer, nanocomposite, electrolyte, nanoparticle, CV, electropolymerization, EDX, SEM, AFM

ÖN SÖZ

İletken polimerler dünyanın çeşitli ülkelerinde farklı enstitüler ve araştırma kuruluşları tarafından çok yaygın bir şekilde araştırılmaktadır. Bunun sebebi iletken polimerlerin içerisine katılan nanopartiküller ile elektriksel, mekaniksel, fiziksel, termal ve optiksel özelliklerini geliştirerek yeni materyallerin elde edilmesini sağlamaktır. Bu çalışmada, poliol metodu ile nano partikül sentezlenip elektrokimyasal polimerizasyon yöntemi ile kompozit oluşturulacaktır ve iletken polimer nanokompozit sentezi sırasında kullanılan elektrolit türleri ve konsantrasyonları değiştirilerek elde edilen iletken polimer nanokompozit üzerinde ki etkisi araştırılacaktır.

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

Yüksek lisans öğrenimim süresince yetişmemde söz sahibi olan Niğde Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümünün Öğretim Üyesi hocalarıma teşekkür ederim.

Çalışmalarım sırasında yardımlarını esirgemeyen laboratuvar arkadaşlarımdan, Doktora öğrencisi Senem TAPAN SANDUVAÇ, yüksek lisans arkadaşlarım Pınar YILDIRIM ŞEKEROĞLU, Mahir Ozan YANIK, Başak SEVİNÇ ve Esra DEMİRCİ' ye teşekkür ederim.

Ayrıca, tüm hayatım boyunca maddi, manevi desteğini esirgemeyen, beni her zaman destekleyen babam Ahmet PELİT, annem Huriye PELİT' e, ağabeylerim Mertel PELİT ve Hüseyin PELİT' e, eşim İlker TEZ, oğlum Artun TEZ ve kızım Tuana TEZ' e sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Bu çalışmaya FEB 2013/39 numaralı proje ile finansal destek sağlayan Niğde Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Birimine ve çalışanlarına katkılarından dolayı teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

ÖZET.....	iv
SUMMARY	v
ÖN SÖZ	vi
İÇİNDEKİLER DİZİNİ	vii
ÇİZELGELER DİZİNİ	xiii
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	xiv
SİMGE VE KISALTMALAR	xviii
BÖLÜM I GİRİŞ VE ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR	1
1.1 Giriş	1
1.2 Önceki Çalışmalar	3
BÖLÜM II GENEL BİLGİLER	10
2.1 Monomer ve Polimer.....	10
2.1.1 Yinelenen birim.....	11
2.1.2 Polimer zinciri.....	11
2.2 İletken Polimerler.....	12
2.2.1 İletkenlik	14
2.2.1.1 İyonik iletkenlik	15
2.2.1.2 Elektronik iletkenlik.....	17
2.2.1.2.1 Band teorisi	17
2.2.2 İletken polimerlerde katkılama olayı	21
2.2.3 Polaran ve bipolaran oluşumu	23
2.2.4 Zincirler arasında elektron iletimi (Hopping olayı)	24
2.2.5 İletken polimerlerin sentezi	25
2.2.5.1 Kimyasal polimerizasyon	25
2.2.5.2 Elektrokimyasal polimerizasyon.....	26
2.2.5.2.1 Sabit potansiyel elektrolizi (Potansiyostatik).....	27
2.2.5.2.2 Sabit akım elektrolizi (Galvonastatik)	27
2.2.6 Dönüşümlü voltametri (CV)	28
2.2.7 Elektrokimyasal polimerizasyonu etkileyen faktörler	32
2.2.8 İletken polimerlerin kullanım alanları	34

2.3 Nanobilim ve Nanoteknoloji.....	34
2.3.1 Nanoteknolojinin kapsamı	37
2.3.2 Nanobilim ve nanoteknolojinin stratejik önemi	38
2.3.3 Nanoteknolojinin amaçları nanometre ölçekli yapıların analizi	42
2.3.4 Elde etme yöntemleri	42
2.3.5 Nanoteknolojinin kullanım alanları.....	43
2.3.6 Nanoteknolojinin avantajları.....	43
2.3.7 Nanoteknolojinin dezavantajları	44
2.3.8 Nano Partiküller	45
2.3.9 II-VI bileşik yarı iletken ZnO nanopartikülü	45
2.3.10 Nanoparçacıkların özelliklerinin değişimi	46
2.3.10.1 Elektrik ve optik özelliklerin değişimi.....	47
2.3.10.2 Kinetik özelliklerin değişimi	48
2.3.10.3 Termodinamik özelliklerin değişimi.....	48
2.3.11 Kompozit ve polimerik nanokompozitler	49
2.3.12 Polimerik nanokompozitlerin kullanım alanları	51
BÖLÜM III MATERYAL VE METOT.....	54
3.1 Materyal	54
3.1.1 Kullanılan kimyasal maddeler.....	54
3.1.2 Kullanılan cihazlar	54
3.1.2.1 Dönüşümlü voltametri (CV)	54
3.1.2.2 Yüzey inceleme çalışmaları (SEM)	54
3.1.2.3 Haritalandırma metodu ile iyon seçimi (EDX Mapping)	54
3.1.2.4 Elektroliz hücresi	55
3.1.2.5 İletkenlik çalışması	55
3.2 Metod	57
3.2.1 Destek elektrolit olarak LiClO ₄ kullanılarak elektrokimyasal yöntemle Polipirol (PPy) sentezi	57
3.2.2 Destek elektrolit olarak NaClO ₄ kullanılarak elektrokimyasal yöntemle polipirol (PPy) sentezi.....	57
3.2.3 Destek elektrolit olarak TBATFB kullanılarak elektrokimyasal yöntemle polipirol (PPy) sentezi	58
3.2.4 Destek elektrolit olarak TBAPC kullanılarak elektrokimyasal yöntemle polipirol (PPy) sentezi.....	58

3.2.5 Destek elektrolit olarak LiClO_4 kullanılarak elektrokimyasal yöntemle PPy-ZnO nanokompozitin sentezi.....	58
3.2.6 Destek elektrolit olarak NaClO_4 kullanılarak elektrokimyasal yöntemle PPy-ZnO nanokompozitin sentezi.....	59
3.2.7 Destek elektrolit olarak TBATFB kullanılarak elektrokimyasal yöntemle PPy-ZnO nanokompozitin sentezi.....	59
3.2.8 Destek elektrolit olarak TBAPC kullanılarak elektrokimyasal yöntemle PPy-ZnO nanokompozitin sentezi.....	59
 BÖLÜM IV BULGULAR VE TARTIŞMA	61
4.1 PPy ve PPy-ZnO Kompozitinin Karakterizasyonu.....	61
4.1.1 Dönüşümlü voltametri tekniği ile polimer ve kompozitlerin redoks davranışlarının incelenmesi.....	61
4.1.1.1 Farklı derişimlerde ve LiClO_4 destek elektroliti varlığında sentezlenen PPy ve PPy-ZnO' nun redoks davranışlarının dönüşümlü voltametri ile incelenmesi.....	61
4.1.1.1.1 0,25 M LiClO_4 derişiminde sentezlenen PPy ve PPy-ZnO kompozitinin redoks davranışlarının dönüşümlü voltametri ile incelenmesi.....	61
4.1.1.1.2 0,50 M LiClO_4 derişiminde sentezlenen PPy ve PPy-ZnO kompozitinin redoks davranışlarının dönüşümlü voltametri ile incelenmesi.....	63
4.1.1.1.3 0,75 M LiClO_4 derişiminde sentezlenen PPy ve PPy-ZnO kompozitinin redoks davranışlarının dönüşümlü voltametri ile incelenmesi.....	64
4.1.1.1.4 1,0 M LiClO_4 derişiminde sentezlenen PPy ve PPy-ZnO kompozitinin redoks davranışlarının dönüşümlü voltametri ile incelenmesi.....	66
4.1.1.1.5 1,25 M LiClO_4 derişiminde sentezlenen PPy ve PPy-ZnO kompozitinin redoks davranışlarının dönüşümlü voltametri ile incelenmesi.....	67

4.1.1.1.6 1,50 M LiClO ₄ derişiminde sentezlenen PPy ve PPy-ZnO kompozitinin redoks davranışlarının dönüşümlü voltametri ile incelenmesi	69
4.1.1.2 Farklı derişimlerde ve NaClO ₄ destek elektroliti varlığında sentezlenen PPy ve PPy-ZnO' nun redoks davranışlarının dönüşümlü voltametri ile incelenmesi	70
4.1.1.2.1 0,25 M NaClO ₄ derişiminde sentezlenen PPy ve PPy-ZnO kompozitinin redoks davranışlarının dönüşümlü voltametri ile incelenmesi	70
4.1.1.2.2 0,50 M NaClO ₄ derişiminde sentezlenen PPy ve PPy-ZnO kompozitinin redoks davranışlarının dönüşümlü voltametri ile incelenmesi	71
4.1.1.2.3 0,75 M NaClO ₄ derişiminde sentezlenen PPy ve PPy-ZnO kompozitinin redoks davranışlarının dönüşümlü voltametri ile incelenmesi	73
4.1.1.2.4 1,00 M NaClO ₄ derişiminde sentezlenen PPy ve PPy-ZnO kompozitinin redoks davranışlarının dönüşümlü voltametri ile incelenmesi	75
4.1.1.2.5 1,25 M NaClO ₄ derişiminde sentezlenen PPy ve PPy-ZnO kompozitinin redoks davranışlarının dönüşümlü voltametri ile incelenmesi	76
4.1.1.2.6 1,50 M NaClO ₄ derişiminde sentezlenen PPy ve PPy-ZnO kompozitinin redoks davranışlarının dönüşümlü voltametri ile incelenmesi	77
4.1.1.3 Farklı derişimlerde ve TBATFB destek elektroliti varlığında sentezlenen PPy ve PPy-ZnO' nun redoks davranışlarının dönüşümlü voltametri ile incelenmesi	79
4.1.1.3.1 0,25 M TBATFB derişiminde sentezlenen PPy ve PPy-ZnO kompozitinin redoks davranışlarının dönüşümlü voltametri ile incelenmesi	79
4.1.1.3.2 0,50 M TBATFB derişiminde sentezlenen PPy ve PPy-ZnO kompozitinin redoks davranışlarının dönüşümlü voltametri ile incelenmesi	80

4.1.1.3.3 0,75 M TBATFB derişiminde sentezlenen PPy ve PPy-ZnO kompozitinin redoks davranışlarının dönüşümlü voltametri ile incelenmesi.....	82
4.1.1.3.4 1,00 M TBATFB derişiminde sentezlenen PPy ve PPy-ZnO kompozitinin redoks davranışlarının dönüşümlü voltametri ile incelenmesi.....	83
4.1.1.3.5 1,25 M TBATFB derişiminde sentezlenen PPy ve PPy-ZnO kompozitinin redoks davranışlarının dönüşümlü voltametri ile incelenmesi.....	85
4.1.1.3.6 1,50 M TBATFB derişiminde sentezlenen PPy ve PPy-ZnO kompozitinin redoks davranışlarının dönüşümlü voltametri ile incelenmesi.....	86
4.1.1.4 Farklı derişimlerde ve TBAPC destek elektroliti varlığında sentezlenen PPy ve PPy-ZnO' nun redoks davranışlarının dönüşümlü voltametri ile incelenmesi	88
4.1.1.4.1 0,25 M TBATPC derişiminde sentezlenen PPy ve PPy-ZnO kompozitinin redoks davranışlarının dönüşümlü voltametri ile incelenmesi.....	88
4.1.1.4.2 0,50 M TBATPC derişiminde sentezlenen PPy ve PPy-ZnO kompozitinin redoks davranışlarının dönüşümlü voltametri ile incelenmesi.....	89
4.1.1.4.3 0,75 M TBATPC derişiminde sentezlenen PPy ve PPy-ZnO kompozitinin redoks davranışlarının dönüşümlü voltametri ile incelenmesi.....	91
4.1.1.4.4 1,00 M TBATPC derişiminde sentezlenen PPy ve PPy-ZnO kompozitinin redoks davranışlarının dönüşümlü voltametri ile incelenmesi.....	92
4.1.1.4.5 1,25 M TBATPC derişiminde sentezlenen PPy ve PPy-ZnO kompozitinin redoks davranışlarının dönüşümlü voltametri ile incelenmesi	94
4.1.1.4.6 1,50 M TBATPC derişiminde sentezlenen PPy ve PPy-ZnO kompozitinin redoks davranışlarının dönüşümlü voltametri ile incelenmesi.....	95
4.1.2 Polimer ve kompozitin yüzey yapılarının incelenmesi.....	98

4.1.3 Kompozitin EDX mapping analizleri	98
4.1.4 İletkenlik ölçümleri	99
BÖLÜM V SONUÇLAR	100
KAYNAKLAR	101
ÖZ GEÇMİŞ	108

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 2.1. Konjuge yapıya sahip bazı iletken polimerler ve kimyasal formülleri..... 20

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1. Vinil klorür monomerinin polivinil klorürü oluşturması.....	10
Şekil 2.2. Stiren monomerinin polimerizasyon tepkimesi ile polistireni oluşturması ...	10
Şekil 2.3. Polistirenin yinelenen birimi (mer)	11
Şekil 2.4 Bir polimer zincirinin kısa gösterim şekilleri	12
Şekil 2.5 Polietilen molekülünde karbon atomlarının düzgün dörtyüzlü geometrisinde uygun zig zag dizilişi	13
Şekil 2.6. Değişik maddelerin oda sıcaklığındaki iletkenlik değerleri	14
Şekil 2.7. Konjuge çift bağ	15
Şekil 2.8. Sulu çözeltideki NaCl tuzunun iyonik iletkenliğinin polimerde çözünmüş bir tuzun iyonik iletkenliği ile karşılaştırılması, a) Sulu NaCl çözeltisi b) Polimerde çözünmüş tuz.....	15
Şekil 2.9. Farklı büyüklükteki moleküllerin oluşumunda elektronların bulundukları enerji düzeyleri	17
Şekil 2.10. Yalıtkan, yarı iletken ve iletkenlerde band aralığının gösterimi	18
Şekil 2.11.Katkılama mekanizmaları ve ilgili uygulamalar ..	22
Şekil 2.12.Poliasetilen zincirinde polaron ve bipolaron oluşumu	23
Şekil 2.13.Hopping olayının gösterimi. A-B) Molekül içi yük transferi C) Moleküller arası yük transferi.....	24
Şekil 2.14. Üç elektrotlu polimerleşme hücresi	27
Şekil 2.15. a) Dönüşümlü voltametrede elektroda uygulanan potansiyel programı b) Elde edilen akım-gerilim eğrileri.....	28
Şekil 2.16. Bazı çözücü-destek elektrolit sistemleri için uygun potansiyel aralıkları	31
Şekil 2.17. Nanometrenin karşılaştırmalı olarak gösterildiği uzunluk ölçeği.....	36
Şekil 2.18. Nanoteknoloji disiplinler arası bir bilim olduğunun şematik gösterimi	37
Şekil 2.19. Metal ve yarı iletkenlere ait enerji değişimleri	47
Şekil 2.20. Hegzan içerisinde dağıtılmış farklı boyutlardaki ZnS kaplanmış CdSe.....	48
Şekil 2.21. Polimerik nanokompozitlerin çeşitli kullanım alanları	52
Şekil 3.1. Elektroliz hücresi ve deney düzeneği	55
Şekil 3.2. Dört nokta tekniği ile iletkenlik ölçüm cihazı	56
Şekil 3.3. Pirol' ün elektrokimyasal polimerizasyonu	57

Şekil 3.4. PPy-ZnO nanokompozitinin sentezi	60
Şekil 4.1. 0,25 M LiClO ₄ derişiminde sentezlenen PPy' nin dönüşümlü voltamogramı	62
Şekil 4.2. 0,25 M LiClO ₄ derişiminde sentezlenen PPy-ZnO' nun dönüşümlü voltamogramı	62
Şekil 4.3. 0,50 M LiClO ₄ derişiminde sentezlenen PPy' nin dönüşümlü voltamogramı	63
Şekil 4.4. 0,50 M LiClO ₄ derişiminde sentezlenen PPy-ZnO' nun dönüşümlü voltamogramı	64
Şekil 4.5. 0,75 M LiClO ₄ derişiminde sentezlenen PPy' nin dönüşümlü voltamogramı	65
Şekil 4.6. 0,75 M LiClO ₄ derişiminde sentezlenen PPy-ZnO' nun dönüşümlü voltamogramı	65
Şekil 4.7. 1,0 M LiClO ₄ derişiminde sentezlenen PPy' nin dönüşümlü voltamogramı	66
Şekil 4.8. 1,0 M LiClO ₄ derişiminde sentezlenen PPy-ZnO' nun dönüşümlü voltamogramı	67
Şekil 4.9. 1,25 M LiClO ₄ derişiminde sentezlenen PPy' nin dönüşümlü voltamogramı	68
Şekil 4.10. 1,25 M LiClO ₄ derişiminde sentezlenen PPy-ZnO' nun dönüşümlü voltamogramı	68
Şekil 4.11. 1,50 M LiClO ₄ derişiminde sentezlenen PPy' nin dönüşümlü voltamogramı	69
Şekil 4.12. 1,50 M LiClO ₄ derişiminde sentezlenen PPy-ZnO' nun dönüşümlü voltamogramı	70
Şekil 4.13. 0,25 M NaClO ₄ derişiminde sentezlenen PPy' nin dönüşümlü voltamogramı	71
Şekil 4.14. 0,25 M NaClO ₄ derişiminde sentezlenen PPy-ZnO' nun dönüşümlü voltamogramı	71
Şekil 4.15. 0,50 M NaClO ₄ derişiminde sentezlenen PPy' nin dönüşümlü voltamogramı	72
Şekil 4.16. 0,50 M NaClO ₄ derişiminde sentezlenen PPy-ZnO' nun dönüşümlü voltamogramı	72

Şekil 4.17. 0,75 M NaClO ₄ derişiminde sentezlenen PPy' nin dönüşümlü voltamogramı	73
Şekil 4.18. 0,75 M NaClO ₄ derişiminde sentezlenen PPy-ZnO' nun dönüşümlü voltamogramı	74
Şekil 4.19. 1,00 M NaClO ₄ derişiminde sentezlenen PPy' nin dönüşümlü voltamogramı	75
Şekil 4.20. 1,00 M NaClO ₄ derişiminde sentezlenen PPy-ZnO' nun dönüşümlü voltamogramı	75
Şekil 4.21. 1,25 M NaClO ₄ derişiminde sentezlenen PPy' nin dönüşümlü voltamogramı	76
Şekil 4.22. 1,25 M NaClO ₄ derişiminde sentezlenen PPy-ZnO' nun dönüşümlü voltamogramı	77
Şekil 4.23. 1,50 M NaClO ₄ derişiminde sentezlenen PPy' nin dönüşümlü voltamogramı	78
Şekil 4.24. 1,50 M NaClO ₄ derişiminde sentezlenen PPy-ZnO' nun dönüşümlü voltamogramı	78
Şekil 4.25. 0,25 M TBATFB derişiminde sentezlenen PPy' nin dönüşümlü voltamogramı	79
Şekil 4.26. 0,25 M TBATFB derişiminde sentezlenen PPy-ZnO' nun dönüşümlü voltamogramı	80
Şekil 4.27. 0,50 M TBATFB derişiminde sentezlenen PPy' nin dönüşümlü voltamogramı	81
Şekil 4.28. 0,50 M TBATFB derişiminde sentezlenen PPy-ZnO' nun dönüşümlü voltamogramı	81
Şekil 4.29. 0,75 M TBATFB derişiminde sentezlenen PPy' nin dönüşümlü voltamogramı	82
Şekil 4.30. 0,75 M TBATFB derişiminde sentezlenen PPy-ZnO' nun dönüşümlü voltamogramı	83
Şekil 4.31. 1,00 M TBATFB derişiminde sentezlenen PPy' nin dönüşümlü voltamogramı	84
Şekil 4.32. 1,00 M TBATFB derişiminde sentezlenen PPy-ZnO' nun dönüşümlü voltamogramı	84
Şekil 4.33. 1,25 M TBATFB derişiminde sentezlenen PPy' nin dönüşümlü voltamogramı	85

Şekil 4.34. 1,25 M TBATFB derişiminde sentezlenen PPy-ZnO' nun dönüşümlü voltamogramı	86
Şekil 4.35. 1,50 M TBATFB derişiminde sentezlenen PPy' nin dönüşümlü voltamogramı	87
Şekil 4.36. 1,50 M TBATFB derişiminde sentezlenen PPy-ZnO' nun dönüşümlü voltamogramı	87
Şekil 4.37. 0,25 M TBAPC derişiminde sentezlenen PPy' nin dönüşümlü voltamogramı	88
Şekil 4.38. 0,25 M TBAPC derişiminde sentezlenen PPy-ZnO' nun dönüşümlü voltamogramı	89
Şekil 4.39. 0,50 M TBAPC derişiminde sentezlenen PPy' nin dönüşümlü voltamogramı	90
Şekil 4.40. 0,50 M TBAPC derişiminde sentezlenen PPy-ZnO' nun dönüşümlü voltamogramı	90
Şekil 4.41. 0,75 M TBAPC derişiminde sentezlenen PPy' nin dönüşümlü voltamogramı	91
Şekil 4.42. 0,75 M TBAPC derişiminde sentezlenen PPy-ZnO' nun dönüşümlü voltamogramı	92
Şekil 4.43. 1,00 M TBAPC derişiminde sentezlenen PPy' nin dönüşümlü voltamogramı	93
Şekil 4.44. 1,00 M TBAPC derişiminde sentezlenen PPy-ZnO' nun dönüşümlü voltamogramı	93
Şekil 4.45. 1,25 M TBAPC derişiminde sentezlenen PPy' nin dönüşümlü voltamogramı	94
Şekil 4.46. 1,25 M TBAPC derişiminde sentezlenen PPy-ZnO' nun dönüşümlü voltamogramı	95
Şekil 4.47. 1,50 M TBAPC derişiminde sentezlenen PPy' nin dönüşümlü voltamogramı	96
Şekil 4.48. 1,50 M TBAPC derişiminde sentezlenen PPy-ZnO' nun dönüşümlü voltamogramı	96
Şekil 4.49. (a) PPy polimeri ve (b) PPy-ZnO kompozitinin yüzey morfojileri	98
Şekil 4.50. (a) PPy polimeri ve (b) PPy-ZnO kompozitinin yüzey morfojileri	99

SİMGE VE KISALTMALAR

Simgeler

Açıklama

Zn	Çinko
Pt	Platin
Ag	Gümüş
V	Volt
π	Pi

Kısaltmalar

Açıklama

CV	Dönüşümlü Voltametri
SEM	Taramalı Elektron Mikroskobu
EDX	Mapping Haritalandırma metodu
ZnO	Çinko oksit
LiClO ₄	Lityum perklorat
ACN	Asetonitril
TBATFB	Tetrabütil amonyum tetrafloraborat
TBAPC	Tetrabütil amonyum perklorat
NaClO ₄	Sodyum perklorat
LiClO ₄	Lityum perklorat
PPy	Polipirol

BÖLÜM I

GİRİŞ VE ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

1.1 Giriş

Polimerler; hafif, ucuz, mekanik özellikleri çoğu kez yeterli, kolay şekillendirilebilen, değişik amaçlarda kullanıma uygun, dekoratif, kimyasal açıdan inert ve korozyona uğramayan maddelerdir. Bu üstün özelliklerinden dolayı yalnız kimyacıların değil; makina, tekstil, endüstri ve fizik mühendisliği gibi alanlarda çalışanların da ilgisini çeken materyallerdir. Tıp, biyokimya, biyofizik ve moleküler biyoloji açısından da polimerlerin önemi büyüktür (Saçak, 2006).

İletken polimerlerin keşfine kadar bütün karbon tabanlı polimerlere çok iyi bir yalıtkan olarak bakılıyordu. Plastiklerin elektriği iletme fikri 1970' lere kadar pek rağbet görmedi. Gerçekten plastik malzemeler, metallerin aksine yalıtkan ve elektriği iletmeyen maddeler olarak bilinmekteydi ve bu özelliği ile de elektronik endüstrisinde yaygın bir şekilde kullanılmaktaydılar.

Ancak, bütün bunlarla birlikte Alan J. Heeger, Alan G. MacDiarmid ve Hideki Shirakawa isimli bilim adamları yaptıkları buluşlarıyla bir polimer olan poliasetilenin hemen hemen bir metal gibi iletken olabileceğini gösterdiler. Poliasetilen, Shirakawa ve arkadaşları tarafından 1974' te, Ziegler Natta (K. Ziegler ve G. Natta; Nobel 1966 kimya ödülü) katalizini kullanarak, asetilenden gümüş renkli, parlak görünümlü bir film hazırlayana kadar siyah bir toz olarak bilinirdi. Fakat o metalik görünümüne rağmen henüz bir iletken değildi. 1977 yılında H. Shirakawa, A. J. Heeger ve A. G. MacDiarmid sözü edilen poliasetilen filmlerin iyot, flor veya klor buharlarına tutularak yükseltgendiğinde, iletkenliğin 10^9 kat artarak 10^5 S/cm düzeyine çıktığını gözlemlemişlerdir (Chiang vd., 1977; Shirakawa vd.,1998). Bu değer, yalıtkan karakterli Teflonun iletkenliği olan 10^{-18} S/cm' den çok yüksektir ve gümüş, bakır gibi metallerin iletkenliği olan 10^6 S/cm düzeyine yakındır. Bu buluşla polimerlerin yalıtkan olma imajı da değiştirilmiş olmaktadır. Bu bilim adamları bu buluşları ve polimerlerle ilgili sonraki çalışmalarından dolayı 2000 yılında kimya alanında Nobel ödülüne layık

görülmüşlerdir.

Yeni iletken polimer yapıları, poliasetilenden daha iyi özellikler elde etmek umuduyla geçen 20 yılda geliştirilmiştir. Politiyofen (PTh) (Mortimer, 1999), polifuran (Tourillon G. and Garnier F.J.,1982), polipirol (PPy) (Diaz , 1979), poli(p-fenilen) (Grem , 1992), poli(p-fenilen vinilen) (Burroughes vd.,1990), polifluoren (Berthelot J.R. and Simonet J., 1985), polianilin (PAn) (MacDiarmid A.G. and Epstein A.J., 1989) ve poli(3,4-etilendioksitiyofen) (Ventosa vd., 2008) iletken polimerlerin yeni sınıfına dahildir.

1979 yılında Diaz (Diaz, 1979) tarafından pirolün ilk elektropolimerizasyonundan beri bilim adamları iletken polimer filmlerin mekanik, morfolojik ve elektriksel özelliklerin de çözücü, sıcaklık ve pH gibi deneysel parametrelerin etkisini araştırmışlardır. Elektropolimerizasyonu genellikle potansiyostatik (sabit potansiyel) ve galvanostatik (sabit akım) metotlar tarafından gerçekleştirmişlerdir. Bu teknikler bu yüzden, genellikle makroskopik büyüme ve çekirdek mekanizmasını araştırmada kullanılmıştır. Dönüşümlü voltametri (CV) gibi potansiyodinamik teknikler elektrot yüzeyinde uygulanan tekrarlanabilir üçgen şeklindeki potansiyel dalgaya karşılık gelir. Daha sonra CV başlıca polimerizasyon reaksiyonun ilk basamaklarıyla ilgili redoks süreçleri hakkında kaliteli bilgi elde etmede ve elektrobiriktirmeden sonra polimer filmin elektrokimyasal davranışını incelemeye kullanılmıştır.

Organik-inorganik kompozitlerin optoelektronik özellikleri sadece yarı iletken malzemeye değil aynı zamanda bünyesinde konuk eden polimerde bağlıdır. Polipirol, politiyofen ve polianilin gibi iletken polimerler gösterdikleri yüksek iletkenlik, mükemmel kimyasal ve elektrokimyasal kararlılıktan dolayı inorganik yarı iletken malzemelerin optoelektronik uygulamaları için ev sahibi matriks olarak iyi bir adaydır. Ayrıca iletken polimerlerin boşluk iletkenlik yeteneği, inorganik yarı iletkenlerin elektron iletkenlik yeteneği ile birleştirildiği zaman inorganik yarı iletkenlerin optoelektronik performansında bir artış olacaktır (Gaponik vd., 2000; Patidar vd., 2006). İletken polimer yarı iletken heterobağlantılı kompozitlerin faydalı mekaniksel, optiksel, elektriksel, elektrooptiksel, elektrokimyasal ve kimyasal özellikleri, onları güneş enerjisini dönüştürme işlemleri dahil bir çok alanda kullanımlarının önünü açmıştır. (Guo vd., 2010; Bereznev vd., 2006). 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 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.

1.2 Önceki Çalışmalar

Sungho Woo ve arkadaşları; boya duyarlı güneş hücreleri (DSSCs) için yeni düşük maliyetli nanokompozit karşıt elektrotları rapor etmişlerdir. Bu elektrotları oda sıcaklığında poli 3,4-etilen dioksi tiyofen: polistirensülfonat (PEDOT:PSS) çözeltisi içinde platin nanopartiküllerinin in-situ yöntemiyle hazırlamışlardır. Platin nanopartiküller (Ptnp) PEDOT:PSS filmleri içinde eşit olarak dağıldığını ve boyutlarının 20-40 nm olduğunu söylemişlerdir. Yüzeyleri PEDOT: PSS-Ptnp fimleri ile kapladıklarında optik geçirgenliğinin normal ısı azaltılmış Pt elektrottan daha iyi olduğunu gözlemlemişlerdir. PEDOT: PSS-Ptnp filimleri ile DSSCs' nin kısa devre akım yoğunluğunun Pt filmin yoğunluğuna eşdeğer (kıyaslanabilir) olduğunu tespit etmişlerdir. Hazırlanan nanokompozitin yüzeyini spin kaplama yöntemiyle zenginleştirmişlerdir. Bunun da kullanılacak cihazın performansını arttıracak bir etken olabileceğini rapor etmişlerdir. Sonuç olarak; bu metodun düşük sıcaklıklarda esnek plastik film yüzeyleri kullanılarak düşük maliyetli DSSCs' nin üretimine katkı sağlayacağını belirtmişlerdir.

Tuncer ve Turaç yaptıkları çalışmada; elektrokimyasal metotla ZnS/PANI kompozit filmleri sentezlemişlerdir. Sentezlenen maddelerin elektrokimyasal davranışlarını incelemede dönüşümlü voltametri tekniğini kullanmışlardır. Yapısal ve optiksel

karakterizasyonunun sonucunda PANI ve ZnS nanopartikülleri arasındaki etkileşimi belirtmişlerdir. PANI-ZnS kompoziti üzerindeki Zn ve S iyonlarının varlığını EDX mapping analizi ile göstermişlerdir. Sonuç olarak PANI-ZnS kompozit filmlerin iletkenlik ölçümleri sonucunda kompozitteki iletkenlik değerlerinin arttığı belirtmişlerdir (Tuncer ve Turaç, 2013).

Kulhankova ve arkadaşları 2014 yılında yaptıkları çalışmada basit bir teknik kullanarak Polianilin/Montmorillonite (PANI/MMT) nanokompozit ince flimleri hazırlamışlardır. Bu çalışmada PANI/MMT nanokompozit flimlerinin elektriksel iletkenliği, morfolojisi ve kalınlığı üzerinde MMT nin etkisini incelemişlerdir. MMT in miktarındaki artışın filmin kalınlığı ve yüzey pürüzlüğünün artmasına neden olabileceğini söylemişlerdir ve iletkenliğin maximum değerinin 356 S/m den minumum değeri 76 S/m düştüğünü tespit etmişlerdir. Aynı polimerizasyon yöntemi ile sentezlenen saf PANI flimlerin iletkenliğini 59 S/m olarak ölçmüşlerdir. Ayrıca MMT nin varlığının PANI/MMT nanokompozit flimlerinin optik geçirgenliği üzerinde belirgin bir etkisi olduğunu tespit etmişlerdir. Atomik güç mikroskobu ile nanokompozit flimlerin içindeki PANI zincirlerini tespit etmişlerdir. MMT partiküller ile kaplı PANI flimlerinin yüzey morfolojisinin saf PANI filmlere göre belirgin farklılıklarının olduğu taramalı elektron mikroskobu ile aydınlatmışlardır.

Gupta ve arkadaşları yaptıkları çalışmada; transparan ve iletken özellikte poli (3,4-etilendioksitiyofen) (PEDOT) ve poli (3,4-etilendioksitiyofen)- karbon nanotüp duvarlı (PEDOT-FWCNT) nanokompoziti in-situ oksidatif polimerizasyon yöntemiyle sentezlemişlerdir ve onların Schottky diot özelliğini araştırmışlardır. Hazırlanan flimleri uv-vis spektroskopisi, termal gravimetrik analiz (TGA), taramalı elektron mikroskobu (SEM), yüksek çözünürlüklü transmisyon elektron mikroskobu (HRTEM) ile karakterize etmişlerdir. FWCNT varlığındaki PEDOT un iletkenliğinin ve termal kararlılığının geliştiğini gözlemlemişlerdir. Sonuç olarak; PEDOT/FWCNT bazlı schotky diyot da daha yüksek ileri akım yoğunluğu gördüklerini belirtmişlerdir.

Ramesan yaptığı çalışmada; in situ polimerizasyonla Polianilin/bakır sülfid (CuS) nanokompozitini sentezlemiştir. SEM analizleri sonucunda metal sülfid nanoparçacıklarının polimer matrisinde düzgün bir şekilde dağıldığını belirtmiştir.

PANI' nin FTIR ve UV-vis spektrumundaki 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. PANI/CuS nanokompozitinde, iletkenlikteki iyileşmenin PANI içerisindeki CuS nanopartiküllerin düzgün dağılmasından kaynaklandığını ve CuS parçacıkların nanokristal doğasının iyi elektrik taşıma özelliği olduğunu belirtmiştir. Bu özelliklerin geliştirilmesi ile önerilen PANI/CuS nanokompozitin nanoelektronik araçlar için çok işlevli malzeme olarak kullanılabileceğini söylemiştir. PANI/CuS nanokompoziti arasındaki iletkenliğin nano parçacıkların molar konsantrasyonu ile artacağını göstermiştir (Ramesan, 2013).

Tan ve arkadaşları yaptıkları çalışmada; PANI, aktif karbon ve TiO_2 bileşenleri içeren üçlü nano kompozit sentezlemişlerdir. Aktif karbon/ TiO_2 (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).

Bu konuda yapılan bir diğer çalışma 2014 yılında Zahra ve arkadaşları tarafından yapılmıştır. Bu çalışmada iletken nanokompozitleri, yüzey modifiye kil ve polipirrol aşılı polistiren-b-poli (etilen-ko-bütlen)-b-polistiren (SEBS-g-PPy) triblok kopolimerden sentezlemişlerdir. Polipirrolün aşılmasını oksidant olarak FeCl_3 kullanarak SEBS üzerinde gerçekleştirmişlerdir ve materyallerin oluşumunu IR, ^1H NMR ve jel

geçirgenlik kromatografisi ile izlemişlerdir. Yüzey muamelesini 2,2-bis[4-(4-aminofenoksi)fenil]propanın katyonik tuzu kullanılarak iyon değişirme metodu ile gerçekleştirmişlerdir. % ağırlıkça 1-8 organokil içeren ince kompozit filmlerin yapısı FTIR, XRD, TEM, TGA, DSC ve iletkenlik ölçümleri ile araştırılmıştır. GPC ile molekül ağırlığı 37000 olduğunu belirtmişlerdir. Nanokompozit içindeki organik kildeki hidrojen bağlarından dolayı gergin polipirol zincirinin delokalize elektronlarının rezonansında ki artış ile elektriksel iletkenliğin %7 ye kadar arttuğunu vurgulamışlardır. Nanokompozitlerin termel bozulma sıcaklığının 435-448 °C aralığında olduğu belirlemişlerdir. Artan kil oranıyla polimerin bozulma sıcaklığının arttığını gözlemlemişlerdir. Bu kompozit materyallerin SEBS-g-PPy gibi camsı geçiş sıcaklığının gelişme gösterdiğini tespit etmişlerdir.

Chen ve arkadaşları yaptıkları çalışmada; buhar fazı polimerizasyonu metodunu kullanarak elektrot materyalleri için G-PEDOT nanokompozitini sentezlemişlerdir. Saf PEDOT' dan G-PEDOT filminin spesifik deşarj kapasitesinin daha yüksek olduğunu bulmuşlardır. Elektrokimyasal performansları incelendiğinde nanokompozitin 1000 şarj /deşarj döngüsünden sonra 230 F/g ve 193 F/g spesifik kapasitans sergilediğini söylemişlerdir. Bu çalışmaların yüksek performanslı enerji depolama araçları için basit bir nanokompozit hazırlama yolu olabileceğini belirtmişlerdir (Chen vd., 2013).

Yousefi ve arkadaşları; yıldız şekilli PbS nano kristallerini düşük sıcaklıkta tiyoglisalik asit ve Pb(NO₃)₂. 4H₂O ile basit hidrotermal bir reaksiyonla sentezlemişlerdir. PbS nano yapılarını ABS kopolimeriyle karıştırmışlardır. Nanokompozit ürünlerinin termal kararlılığında PbS nano yapılarının etkileri araştırmışlardır. Nano yapılar ve Nanokompoziti XRD, SEM, FTIR, TGA ve AFM ile karakterize etmişlerdir. Kalorimetre ölçümleri sonucunda; PbS varlığında ısı salınım hızının önemli ölçüde azaldığı tespit etmişlerdir.

2014 yılında Akbarinezhad tarafından yapılan çalışmada; yüksek elektriksel iletimli pul pul dökülen PANI / Grafenlere nanokompozitini ScCO₂ maddesinin içindeki ara katkılı grafitin varlığıyla anilinin in situ polimerizasyonu yoluyla sentezlenmiştir. Oksitleyici ajan olarak (NH₄)₂S₂O₈ (APS) kullanmışlardır. Sentezlenmiş olan PANİG NC' nin yapısı ve biçimini SEM, TEM, FTIR yoluyla karakterize etmişlerdir. Açık devre

potansiyel ölçümünü EIS metoduyla araştırmışlardır. CS kaplanmış % 3,5 lik NaCl çözeltisinde 365 gün daldırılan MZRP katodik koruma bölgesinin kalktığını ve CZRP nin koruma bölgesinin 100 günde geçtiğini ifade etmişlerdir. Sonuç olarak astera ilave edilmiş PANİC / NC' nin bariyer özelliklerinden dolayı mZRP' nin performansının geliştiğini göstermişlerdir.

Zheng ve arkadaşları yaptıkları çalışmada; grafen oksit (GO)/PANI nanokompozitin sentezini, karakterizasyonunu ve uygulama alanlarını incelemişlerdir. Oda sıcaklığında kimyasal oksidasyon yöntemi ile GO elde etmişlerdir. GO süspansiyonu varlığında anilinin in situ polimerizasyonu ile GO/PANI kompozitini 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. GO/PANI nanokompozitin kimyasal sensörler, biyosensörler veya nanoelektronik cihazlar için potansiyel uygulama kaynağı olacağını vurgulamışlardır (Zheng vd., 2012).

Capkova ve arkadaşları yapmış oldukları çalışmada, yüksek elektrik iletkenliğine sahip seramik malzeme bazlı alüminyum silika/grafen nanokompozitini hazırlamışlardır. Preslenmeyle elde edilen polianilin/montmorillonite tabletler disk şekilli kil parçacıklarından dolayı güçlü bir yapı ve iletkenlikte yüksek anizotropi gösterdiğini vurgulamışlardır. Sonuç olarak basit bir metotla hazırlanan alüminyum silika/grafen nanokompozit tabletlerin yüksek iletkenlikte kullanımı için umut verici olduğunu söylemişlerdir.

Chougule ve arkadaşları 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 ara yüzey 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).

Alvi ve arkadaşları 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' la da 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).

Feliciano ve arkadaşları tarafından 2014 yılında yapılan bir diğer çalışmada, TiO₂ nanokristal partikülleri ve iletken polianilin filmlerinden oluşan iki bloğun birleşmesine odaklanmışlardır. Yeni nanokompozit yapıları materyallerin hazırlanması, elektron ve proton özelliklerin görüntülenmesi, yeni ve üstün enerji depolama aygıtlarının imalatında kullanılacağını planlanmıştır. Yarı iletken TiO₂ nanopartikülleri hidrotermal yolla elde etmişlerdir. PANI filmleri potansiyel dinamik koşullar altında elektrokimyasal polimerizasyon ile camı karbon elektrotlar üzerinde hazırlamışlardır. XRay, TEM, SEM ve elektrokimyasal teknikler ile karakterize ettikten sonra nanokristal parçacıkları polimer matriksinde sabitlemişlerdir. TiO₂ nin birleşmesi için iki ayrı yaklaşım kullanmışlardır, polimerin gelişmesi esnasında veya daha önceden hazırlanmış PANI filmleri üzerinde birikmesidir. Sonuç olarak PANI morfolojisinin polimer büyüme esnasında kullanılan deney koşullarına bağlı olduğunu göstermişlerdir. TiO₂ nin sabitleşmesinden sonra en iyi elektrokimyasal tepkiyi PANI film sentezinden sonra TiO₂ birleşmesiyle üretilen nanokompozit yapı için elde etmişlerdir. Modifiye edilmiş elektrotları şekilsel ve biçimsel olarak karakterize etmişlerdir. Hidrojen verme reaksiyon yolu ile onların elektro katalitik aktivitesi analiz etmişlerdir.

Ahmed ve arkadaşları 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 bununla 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).

Dutta ve arkadaşları yaptıkları çalışmada; iletken polimere gömülen çinko sülfür (ZnS) nanopartiküllerinin elektriksel ve optiksel karakterizasyonlarını yapmışlardır. İletken polianilin matrisinde nano boyutlu ZnS' nin dağıtılması ile İnorganik-organik hibrit nanokompozitler sentez etmişlerdir. ZnS nanopartikülünün absorpsiyon piklerinin polianilin konsantrasyonunun azalması ile 270 nm den 330 nm' ye arttığı görmüşlerdir. Bu kaymanın 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).

BÖLÜM II

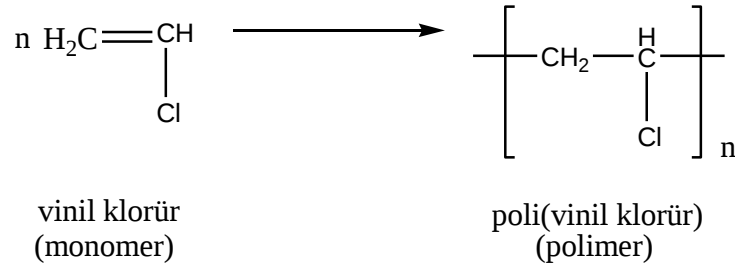
GENEL BİLGİLER

2.1 Monomer ve Polimer

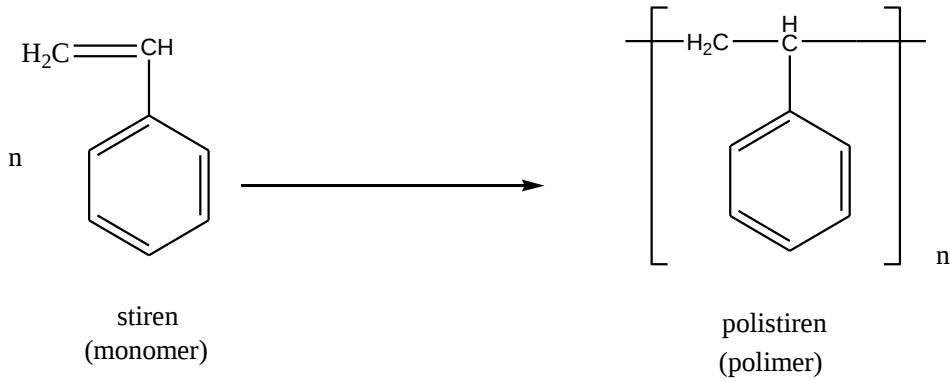
Monomer, uygun fonksiyonel grupları sayesinde kimyasal bağlar ile birbirlerine bağlanarak polimerleri oluşturan küçük moleküllerdir (Basan, 2001).

Polimer ise çok sayıda monomerin kovalent bağlarla birbirine bağlanarak oluşturduğu iri moleküldür. Polimer kelimesi, çok anlamına gelen –poly- ve tanecik, küçük parça anlamına gelen –meros- kelimelerinden türetilmiştir (Saçak, 2010).

Monomerden başlanarak polimerlerin oluşmasına yol açan tepkimelerin tamamına polimerleşme tepkimesi ya da polimerizasyon tepkimesi denilmektedir (Basan, 2001).



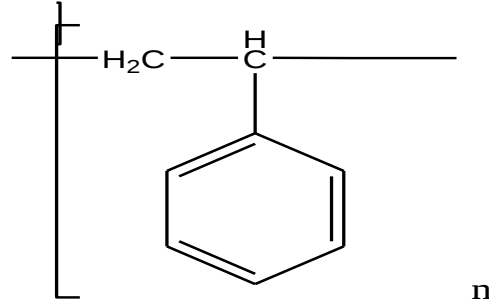
Şekil 2.1. Vinil klorür monomerinin polivinilklorürü oluşturması



Şekil 2.2. Stiren monomerinin polimerizasyon tepkimesi ile polistirenin oluşturması

2.1.1 Yinelenen birim

Polistirenin kimyasal gösteriminde parantez içerisinde verilen yapıya yinelenen birim (mer) denir.



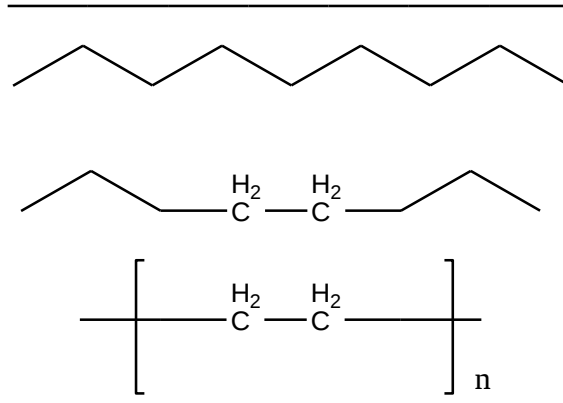
Şekil 2.3. Polistirenin yinelenen birimi (mer)

Yinelenen birimin yan yana yazılmasıyla polimer molekülüne geçilir. Şekilde gösterilen n sayısına polimerizasyon derecesi denir. Zincir başına düşen yinelenen birim sayısına polimerizasyon derecesi denir. Zincir boyunca birbirine bağlanan ve polimer molekülünün iskeletini oluşturan atomlar dizisine ise ana zincir denilmektedir. Polimer ana zincirindeki atomlara bazı kimyasal birimler bağlanabilmektedir. Bu kimyasal birimlere yan grup adı verilir. Örneğin, poli(vinil klorür)'ün yan grupları hidrojen atomu ve klordan oluşmaktadır.

Polimerlerin yinelenen birimlerinin yapısı, polimerin sentezinde kullanılan monomer, çıkış maddesi veya kimyasalların ne olduğu hakkında ön bilgi verir. Özellikle katılma polimerizasyonunda polimerin yinelenen biriminden, polimer sentezinde kullanılan monomerin türü sezinlenebilir (Saçak, 2010).

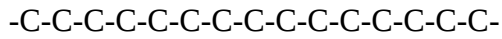
2.1.2 Polimer zinciri

Polimer molekülleri bir zincire, monomer molekülleri ise bu zinciri oluşturan halkalara benzetilebilir. Bu nedenle, polimer molekülü yerine genellikle polimer zinciri kavramı kullanılır. Polimer molekülleri iri olması nedeniyle makromolekül olarak da adlandırılabilir. Polimer zincirleri farklı biçim ve yazılımlarla gösterilebilir. Örneğin polietilenin gösterim şekillerinin bazıları aşağıda verilmiştir (Şekil 2.4.).

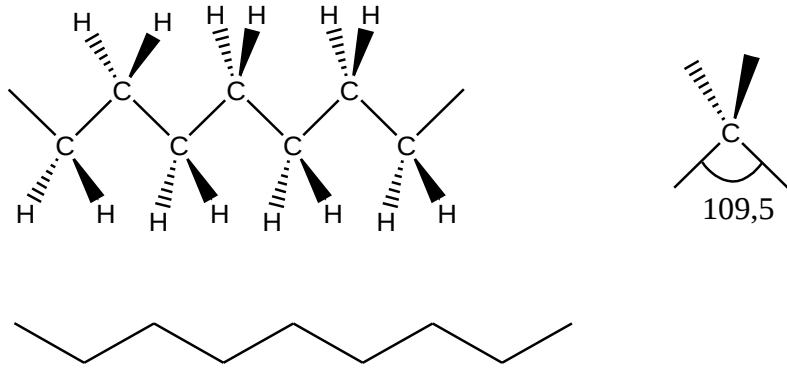


Şekil 2.4. Bir polimer zincirinin kısa gösterim şekilleri (polietilen örnek alınmıştır)

Polietilen zincirleri üzerindeki karbon atomları,



şeklinde bir doğru boyunca dizilmezler, sp^3 hibritleşmesine uygun biçimde düzgün dörtyüzlü (tetrahedral) geometrisinde düzenlenirler ve zigzag görüntüsünde bir yapı oluştururlar. Her bir karbon atomu sp^3 hibritleşmesi yapar (Saçak, 2010).



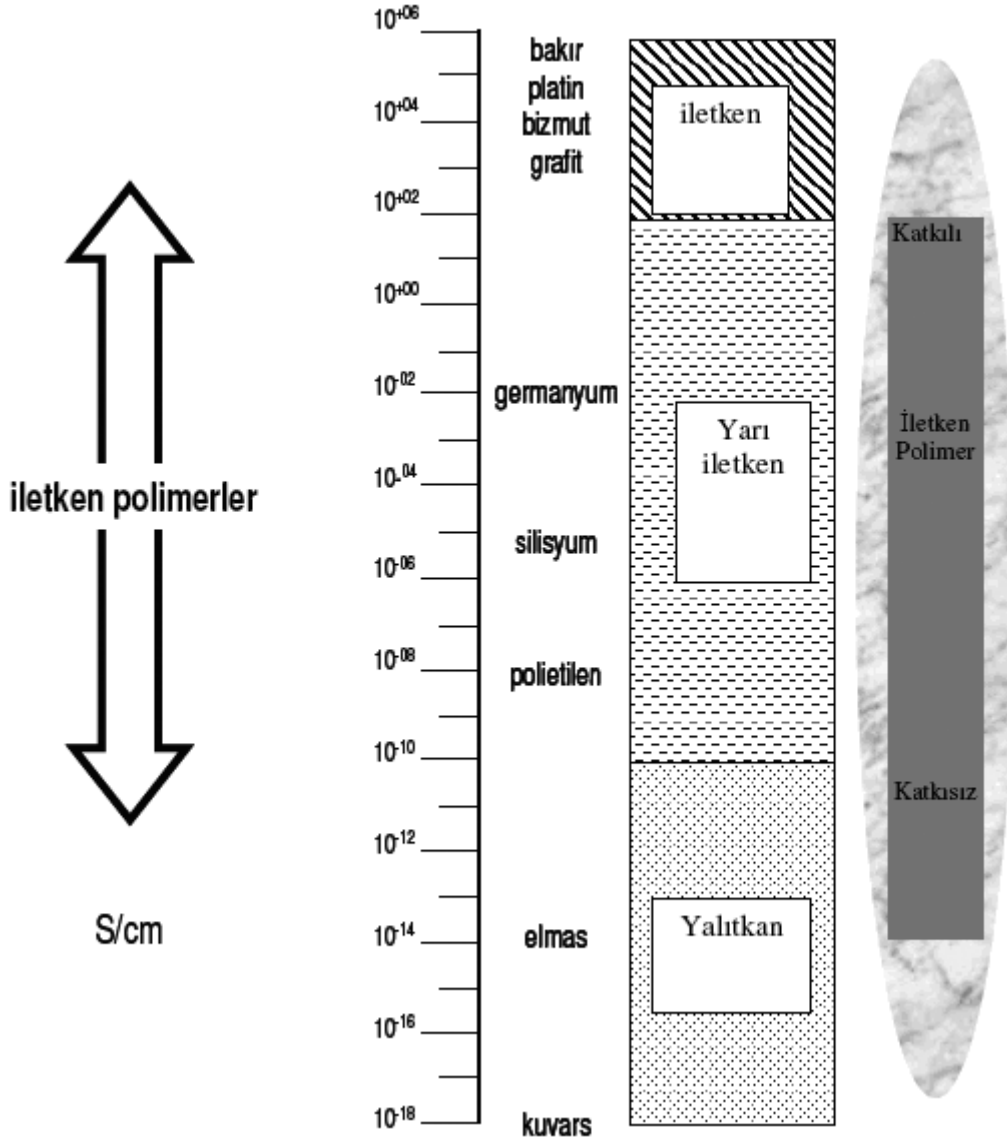
Şekil 2.5. Polietilen molekülünde karbon atomlarının düzgün dörtyüzlü geometrisinde uygun zigzag dizilişi

2.2 İletken Polimerler

İletken polimerler; metallerin elektriksel iletkenliklerini polimerlerin kimyasal ve mekaniksel özellikleriyle birleştirerek, metallerle yarı iletkenler arasında iletkenliğe

sahip olan polimerlerdir. Fotokimyasal yöntemle elde edilen polimerlere fotoiletken polimerler denir ve bu polimerlerde iletkenlik fotokimyasal yöntemle gerçekleşmektedir. Polikonjuge polimerler normal hallerinde yalıtkandırlar ve yükseltgen veya indirgen madde ile etkileştirilerek tuzları hazırlandığında, metallerle yarışacak düzeyde iletken polimerler elde edilir (Randriamahazaka vd., 2005). Böyle özelliklere sahip konjuge polimerlerin kompozitlerinin de ilgi çekmesinin nedeni her bir bileşenin tek başına elde etmesi zor olan bu özellikleri kombine olarak elde edebilme potansiyelidir (Gemeay vd., 2005).

Polikonjuge polimerlerin çoğunda iletkenlik $1,0 \times 10^{-7}$ S/cm ile $1,0 \times 10^2$ S/cm aralığında değişir. Şekil 2.6' da ki iletkenlik cetvelinde çeşitli maddelerle birlikte iletken polimerlerin iletkenlik aralığı gösterilmiştir.



Şekil 2.6. Değişik maddelerin oda sıcaklığındaki iletkenlik değerleri

2.2.1 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.

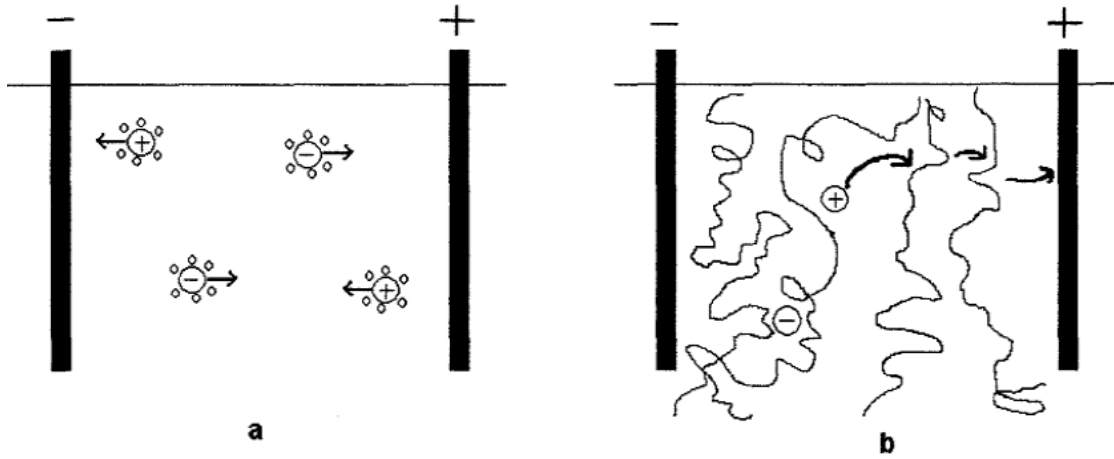


Şekil 2.7. Konjuge çift bağ

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.

2.2.1.1 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 2.8. Sulu çözeltideki NaCl tuzunun iyonik iletkenliğinin polimerde çözülmüş bir tuzun iyonik iletkenliği ile karşılaştırılması, a) Sulu NaCl çözeltisi, b) Polimerde çözülmüş tuz

NaCl çözeltisinde Na^+ ve Cl^- iyonlarının elektrik potansiyeli altında zıt elektrotlara göçü ile elektrik iletilir (Şekil 2.8a). 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 ayrılırlar 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.

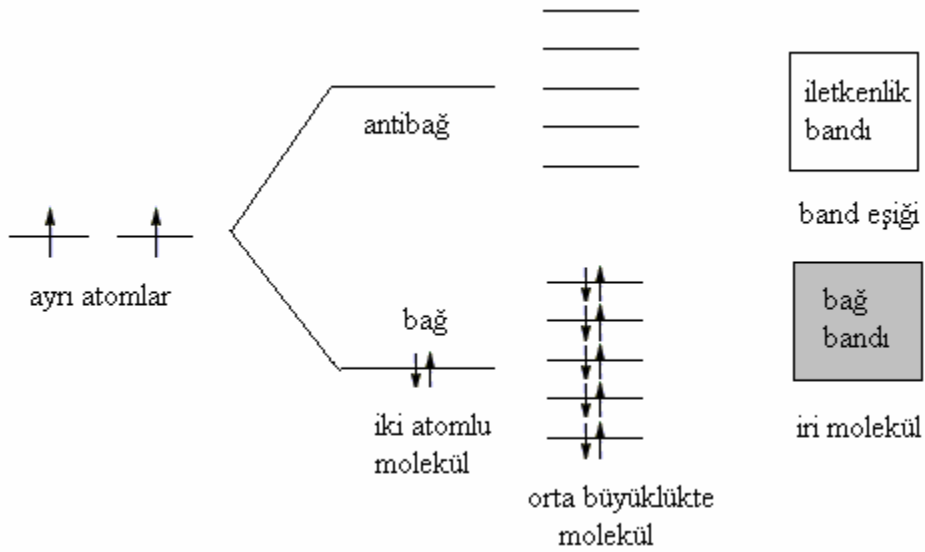
Polimerlerde iyonik iletkenliğin mekanizması tam olarak aydınlatılmamış olmasına rağmen şu şekilde açıklama getirilebilir. Ortamda kullanılan elektrolitin anyon veya katyonlarının her ikisi veya biri polimer zinciri üzerindeki gruplara zayıfça bağlanırsa, bu gruplar polimerin ısı etkisi ile yapacağı 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 2.8b). Burada iyon difüzlenmesine 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).

2.2.1.2 Elektronik iletkenlik

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

2.2.1.2.1 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 2.9’ da görülmektedir.

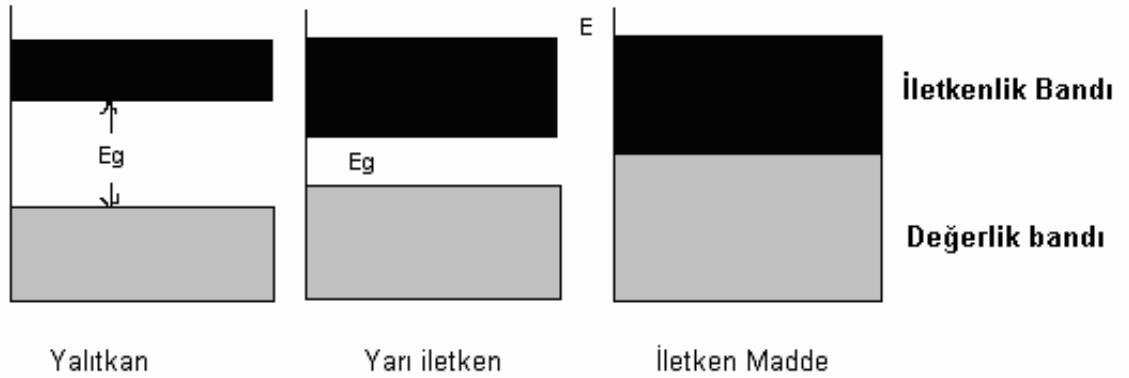


Şekil 2.9. Farklı büyüklükteki moleküllerin oluşumunda elektronların bulundukları enerji düzeyleri

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 2.9’ 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 2.10. Yalıtkan, yarı iletken ve iletkenlerde band aralığının gösterimi

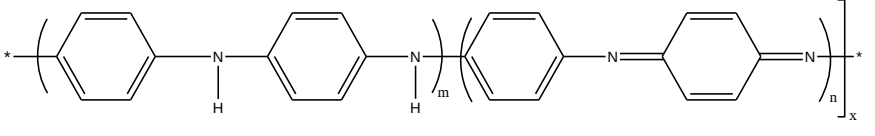
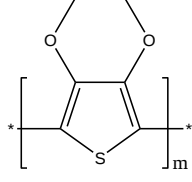
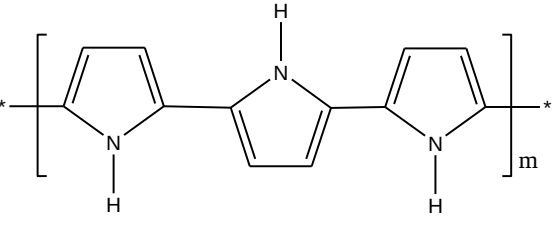
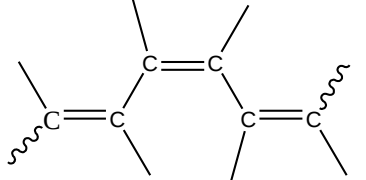
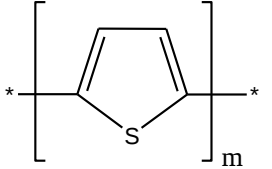
Elektriksel iletkenlikten, iletkenlik bandında, değerlikbandında veya bağ eşiğindeki yeni bir enerji düzeyinde bulunan çiftleşmemiş elektronlar sorumludur. Bu tür serbest elektronlar, sisteme uygulanan potansiyele bağlı olarak uygun yönde hareket ederler. Değerlik bandı enerji düzeyleri tamamen elektronlarca dolu olduğunda elektronların bir yöne akımını sağlamak zordur. Böyle bir sistemde ısı veya ışık uyarısıyla serbest elektronlar oluşturulabilir. Yeterli enerjiye ulaşan değerlikbandının 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 yalıtkandırlar.

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 2.10' da 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 boşyerler her zaman vardır. Elektron iletimini kısmen dolu değerlik ya da iletkenlik bandı üzerinden veya band eşiği geçişiyle kolayca sağlarlar (Saçak, 2006).

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>	

2.2.2 İletken polimerlerde katkılama olayı

Polimerin elektronik yapısı ya yalıtkan ya da yarı iletken özellik gösterir. Polimerlerde iletkenlik genelde çok düşüktür, ancak bazı polimerler konjugasyondan dolayı daha yüksek iletkenliğe sahiptir. Katkılama işlemi ile iletken polimerleri hazırlamak için konjuge π bağlarına sahip olan bir polimere uygun yöntemlerle elektron verilir veya elektron uzaklaştırılır.

Katkılama işlemi genellikle kantitatifdir. Taşıyıcı konsantrasyonu katkılayıcı konsantrasyonu ile doğru orantılıdır. İletken polimerlerin katkılama işlemi, düzensiz yapıdaki karışık-dolaşık zincir veya liflerin dağınık saçılmasını veya molar konsantrasyonda ki katkılayıcıların kümeleşmesini içerir. Polimerde katkılama işlemi, polimer zincirinde konjugasyon bozukluklarının, yani soliton, polaron veya bipolaronların oluşumuna sebep olur.

Katkılama yoluyla iletkenlik şöyle özetlenebilir: 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 olmak üzere p-türü katkılama, indirgenmeye karşılık olmak üzere n-türü katkılama olarak isimlendirilir. Bu işlemler sırasında katkılama moleküllerinin hiç birisi polimer atomları ile yer değiştirmez, bu moleküller yalnızca elektronların enerji kabuklarından geçişlerine yardımcı olurlar.

Konjuge ve yarı iletken makromolekül zincirlerine yük enjeksiyonu katkılama olarak adlandırılır. İletken polimerler alanında çok ilgi çeken bir konu olmuştur ve genişçe araştırılmıştır. A. J. Heeger' in sınıflandırmasına göre katkılama türleri Şekil 2.11' de özetlenmiştir. Katkılama türleri kimyasal, fotokimyasal, ara yüzey veya elektrokimyasal olarak düşünülebilir ve çeşitli uygulamalarda kullanımı mümkündür (Heeger, 2001).

Elektriksel iletkenlik

Bakıra yaklaşan iletkenlik

Kimyasal katkılama ile indüklenmiş çözünürlük

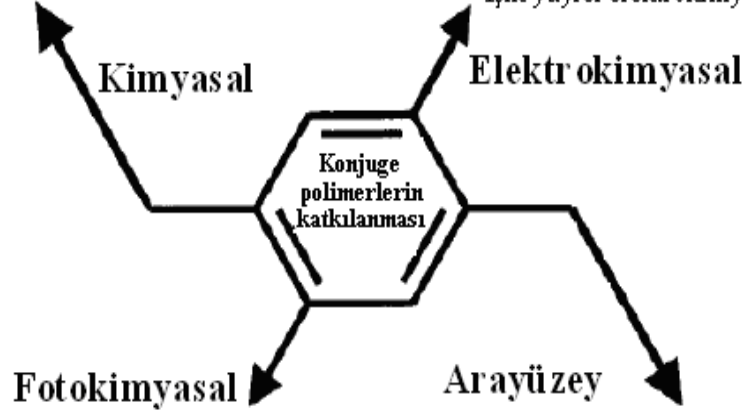
Şeffaf elektrotlar, antistatik elektromanyetik müdahale koruyucusu , İletken fiberler

Elektrokimyasal potansiyelin özellikleri

Elektrokimyasal piller

Elektrokromizm ve küçük pencereler

Işık yayıcı elektrokimyasal hücreler



Yüksek performanslı optiksel malzemeler

Tek boyutlu doğrusal olmayan optiksel malzemeler

Uyarılmış fotonla elektron transferi

Fotovoltaik cihazlar

Ayarlanabilir optiksel olmayan doğrusal özellikler

Karşıt iyon sız yük enjeksiyonu

Organik alan etkili transistör devresi

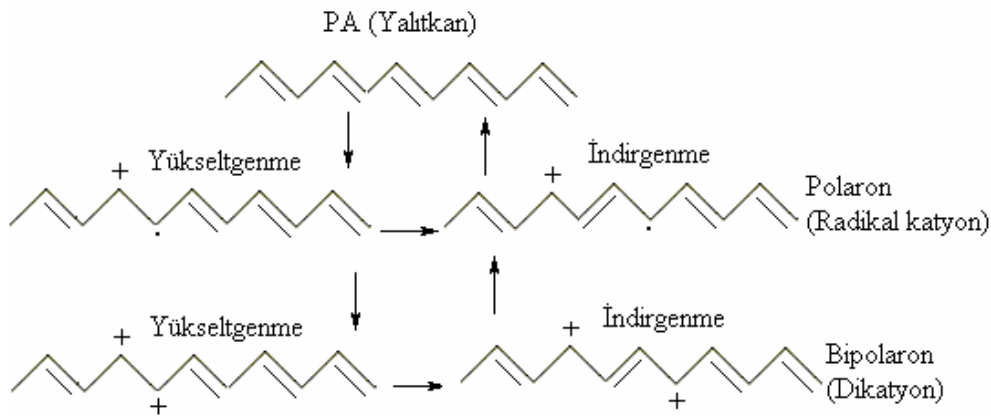
Işık yayan diyotlarda tünel açma enjeksiyonu

Şekil 2.11. Katkılama mekanizmaları ve ilgili uygulamalar

2.2.3 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 polaronun 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 2.12’ de poliasetilen (PA) zincirinde polaron ve bipolaron oluşumu verilmektedir.



Şekil 2.12. Poliasetilen zincirinde polaron ve bipolaron oluşumu

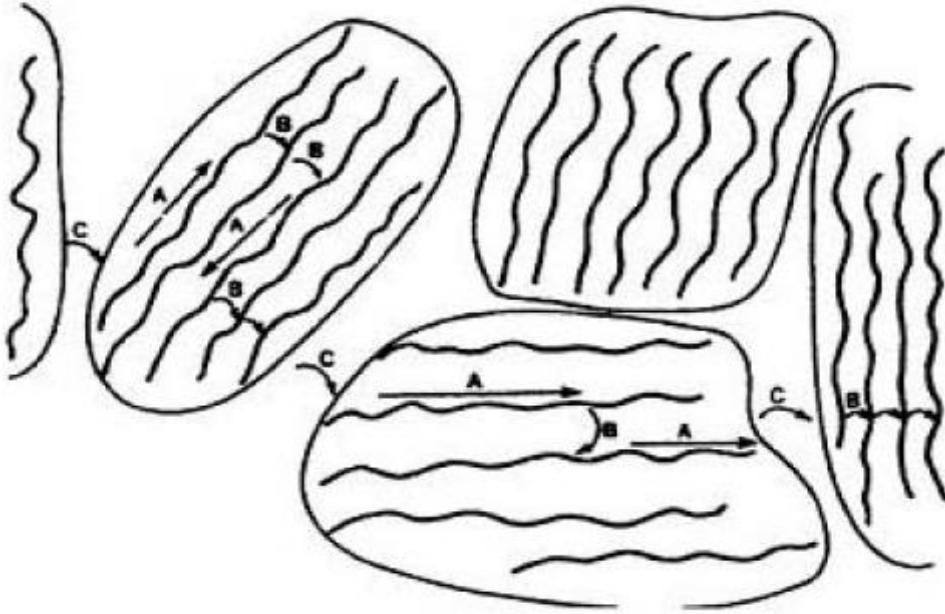
Bipolaron çiftleşmemiş elektron içermez, fakat band aralığındaki elektronlar, iletkenlik bandıyla kendileri arasında düşük enerji düzeyini kolayca geçerek iletkenlik bandına atlayabilirler. Böylece iletkenlik, serbest elektronlara gereksinim kalmadan sağlanır.

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.

2.2.4 Zincirler arasında elektron iletimi (Hoping olayı)

Bir polimerin yığın halinde elektriksel iletkenlik gösterebilmesi için zincirler arasında da iletimin sağlanması gerekir. Farklı polimer zincirleri arasındaki elektron aktarımı hoping mekanizmasıyla açıklanır. Bir nötral soliton kendisinin bulunduğu polimer zincirine yakın bir zincirdeki yüklü solitonla etkileşir ve solitonun elektronu, etkileştiği zincirdeki kusurlu yere atlar (Şekil 2.13) (Kroschwitz, 1988).



Şekil 2.13. Hoping olayının gösterimi. A-B) Molekül içi yük transferi, C) Moleküller arası yük transferi

2.2.5 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 bileşikleriyle yapılan polimerizasyon, piroliz, kondenzasyon polimerizasyonu gibi teknikler kullanılarak sentezlenebilir (Cao vd., 1989). Bu polimerizasyon metodlarından sıkça kullanılanları kimyasal ve elektrokimyasal polimerizasyondur.

2.2.5.1 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

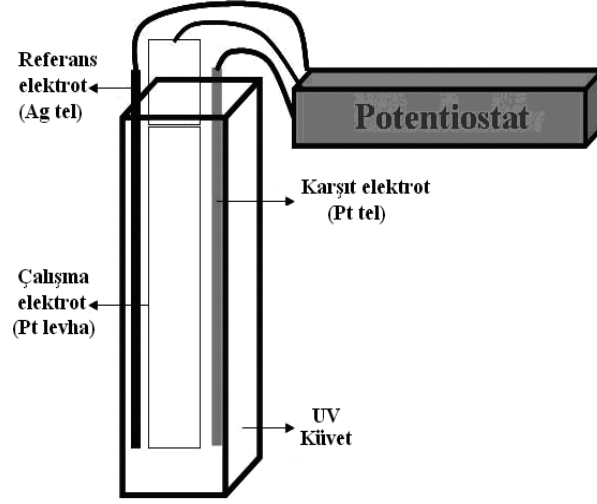
2.2.5.2 Elektrokimyasal polimerizasyon

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 2.14). 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 yöntemle göre daha saf, yan ürünlerden ve kirlilikten arınmış ürünler elde edilmesi gibi özellikleridir.



Şekil 2.14. Üç elektrotlu polimerleşme hücresi

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

2.2.5.2.1 Sabit potansiyel elektrolizi (Potansiyostatik)

Sabit potansiyel elektrolizinde öncelikle, monomerin dönüşümlü voltamogramı alınarak yükseltgenme ve indirgenme potansiyeli belirlenir ve elektropolimerizasyon bu potansiyelde yürütülür. Çözücü, destek elektrolit gibi polimerizasyon ortamında bulunan maddelerin çalışma elektrotuna uygulanan potansiyelde elektroaktif olmaması gerekir. Bu koşullar sağlandığında polimerizasyon doğrudan monomerin anot ya da katotta vereceği tepkimeler üzerinden kontrollü bir şekilde başlar.

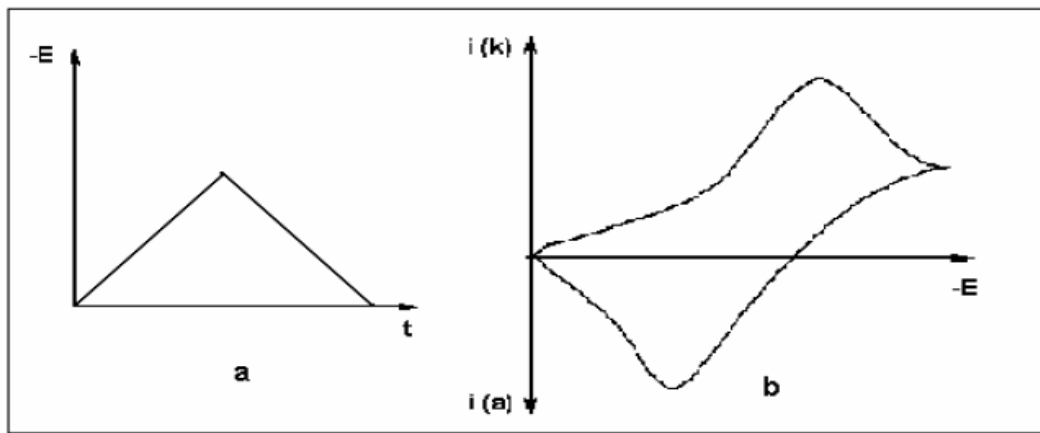
2.2.5.2.2 Sabit akım elektrolizi (Galvanostatik)

Bu metotta iki elektrotlu hücre kullanılır ve elektroliz boyunca akım sabit tutulur. Yalnızca anot ve katot arasına doğrudan akım uygulanır. Metot, uygulamada basit olmasına rağmen, bazı dezavantajlara sahiptir. Potansiyel değişken bir parametre olduğundan dolayı ortamda monomer dışında bulunan çözücü ve elektrolit gibi maddelerin yükseltgenmesi sonucu istenmeyen ürünler oluşmaktadır. Ayrıca ortamda oluşan ürünün daha ileri yükseltgenmesi ve indirgenmesi de mümkündür. Böylece ortamda oluşan türlerin yapısı belirlenememektedir.

2.2.6 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 2.15). 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 2.15. a) Dönüşümlü voltametrizde 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.

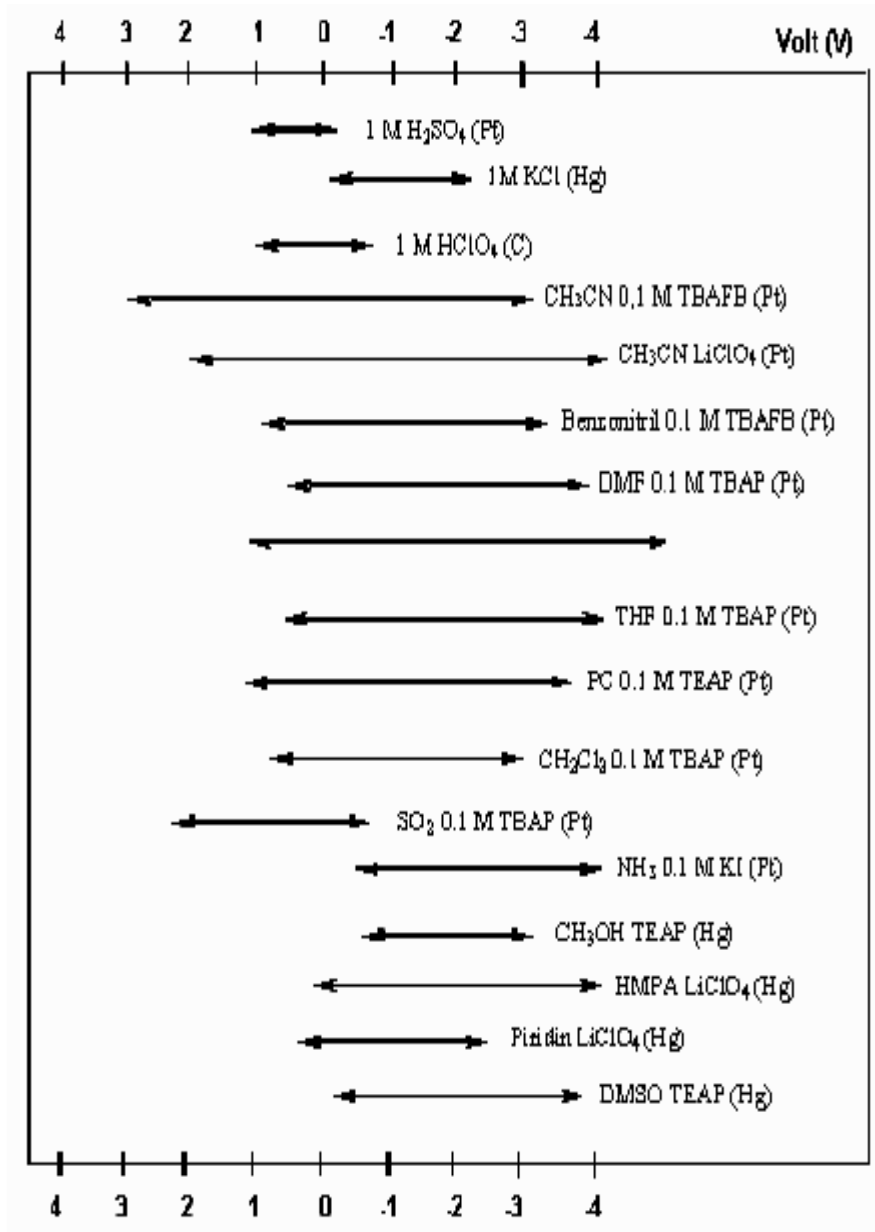
Dönüşümlü voltametri yöntemiyle çalışılırken dikkat edilmesi gereken bazı noktalar vardır:

- ✓ 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 2.16’ da verilmiştir.



Şekil 2.16. Bazı çözücü-destek elektrolit sistemleri için uygun potansiyel aralıkları

2.2.7 Elektrokimyasal polimerizasyonu etkileyen faktörler

1979 yılında Diaz (Diaz, 1979) tarafından pirolün ilk elektropolimerizasyonundan beri bilim adamları iletken polimer filmlerin mekanik, morfolojik ve elektriksel özelliklerin de çözücü, sıcaklık ve pH gibi deneysel parametrelerin etkisini araştırmışlardır. Elektropolimerizasyon genellikle potansiyostatik (sabit potansiyel) ve galvanostatik (sabit akım) metotlar tarafından gerçekleştirmişlerdir. Bu teknikler bu yüzden, genellikle makroskopik büyüme ve çekirdek mekanizmasını araştırmada kullanılmıştır. Dönüşümlü voltametri (CV) gibi potansiyodinamik teknikler elektrot yüzeyinde uygulanan tekrarlanabilir üçgen şeklindeki potansiyel dalgaya karşılık gelir. Daha sonra CV başlıca polimerizasyon reaksiyonun ilk basamaklarıyla ilgili redoks süreçleri hakkında kaliteli bilgi elde etmede ve elektrobiriktirmeden sonra polimer filmin elektrokimyasal davranışını incelemeye kullanılmıştır. Elektrokimyasal metotlar polimerin adhezyonunda, görünümünde ve morfolojisinde etkilerini göstermiştir. Özellikle potansiyodinamik metotun kullanımında, uygun destek elektrolit seçiminin etkisinin nasıl olacağını göstermiştir. Elektrokimyasal sentez boyunca kullanılan çözücünün tipi, sonuç polimerin hem fiziksel hem de elektriksel özelliklerinde güçlü bir etkiye sahip olacağını belirtmişlerdir. Elektrokimyasal polimerizasyonda kullanılan çözücü, elektrolit ortamında iyonik iletkenlik sağlamalı, yüksek dielektrik sabitine sahip olmalı ve uygulanan potansiyel boyunca ayrışmaya karşı yüksek dayanıklılık göstereceğini vurgulamışlardır. Asetonitril, benzonitril, propilen karbonat, nitrobenzen aprotik çözücülerdir, yüksek dielektrik sabitine ve düşük nükleofiliteye sahip çözücüler olduğunu ifade etmişlerdir. Sentez boyunca kullanılan elektrotun hem polimerizasyon sürecini hemde sonuç polimerin özelliklerini etkileyeceğini belirtmişlerdir. İletken polimerlerin genellikle platin, altın, indiyum tin oksit kaplı cam, titanyum ve paslanmaz çelik gibi asil metaller üzerinde büyüdüğünü rapor etmişlerdir. Platin en geniş kullanılanlardan birisidir çünkü o tiyofeni etkileyici bir şekilde adsorplar ve aktif yerlerin büyük bir kısmını temin eder. Bu daha kompakt materyallerin ve ilk çekirdeklenme yerlerinin yüksek yoğunluğuna yol açar. Elektrokimyasal polimerizasyonda kullanılan destek elektrolitin çözeltide elektriksel iletkenlik sağlamakta ve bu arada monomer birimleriyle çiftleşen iyonların birisinin yardımıyla polimeri katkılamakta olduğunu vurgulamışlardır. İletken polimerler, ClO_4^- , PF_6^- , BF_4^- gibi güçlü asitlerden türeyen küçük anyonlar ve lityum veya tetraalkilamonyum

katyonları ile ilişkili AsF_6^- varlığında sentezlenir, HSO_4^- ve SO_4^{2-} kötü iletken materyallere yol açar (Hotta vd.,1983).

İletken polimerlerin morfolojisi, elektrokimyasal davranışı, elektrolit çözeltideki katyon ve anyonun doğasına bağlıdır. Kullanılan karşıt iyon iletkenliği etkileyebilir. Örneğin Lityum Perklorat kullanıldığı zaman Li^+ iyonları polipirolün azot atomları ile bağ yapacağından ClO_4^- iyonlarının taşınımı artacaktır. Bundan dolayı polipirolün başlangıç iletkenliği artacaktır (Wen vd., 2001).

Genellikle polimer büyümesi metal biriktirmeye benzer bir çekirdek yöntemi yardımıyla meydana gelir. Anyonların polimerin yapısını ve elektrobiriktirme yöntemini etkilediğini çalışmalar göstermiştir, oysa ki katyon doğası özellikle polimerin yüklenme-yüklenmeme yöntemini etkiler (Marque vd., 1987).

Aslında polimerin yüklenmemesi sadece anyon çıkarması ile değil aynı zamanda katyonların geçici bağlanması ile sağlanacağı görülmüştür (Roncali, 1992).

Elektrokimyasal katyon katkılama (n-tipi katkılama) çok genel değildir çünkü eser miktarda su veya oksijen varlığında polimerin kararlılığını azaltır. Politiyofenin elektrokimyasal n-katkılanması tetraalkilamonyum katyonlarının varlığında başarılmıştır. Etkisinin tamamen anlaşılmasına karşılık elektrolit konsantrasyonunda oldukça önemlidir. İletkenlik değeri yüksek olan polimerlerin yüksek konsantrasyonlarda elektrolit kullanıldığı zaman sentezlendiği bazı çalışmalarda açıklanmıştır (Li Y. and Yang J., 1997).

Hatta elektropolimerizasyonun sıcaklığı, filmlerin mekanik karakterleri ve redoks özellikleri, iletkenlikte olduğu kadar polimerizasyonun kinetiğinde önemli bir etkiye sahiptir. Redoks özelliklerinde olmaması gereken bir azalma sıcaklık artışı gibi gözlenir. Genelde en yüksek iletkenlik en düşük sıcaklıkta elde edilir (Ogasawara vd., 1986).

2.2.8 İletken polimerlerin kullanım alanları

Yüksek çevresel kararlılıkları ve ilginç elektriksel özellikleri ile tiyofen, pirol, asetilen, anilin ve bunların türevlerinden elde edilen iletken polimerler metallerin yerini alarak elektrik ve elektronik endüstrisinde oldukça çeşitli kullanım alanları bulmaktadır.

İletken polimerlerin bazı uygulama alanları aşağıda verilmiştir:

1. Işık yayan diyotlar
2. Güneş pilleri
3. Elektrokromik cihazlar
4. Sensörlerde (pH, gaz), biyosensörler
5. Şarj edilebilir piller
6. Membranlar
7. Fotokimyasal hücreler
8. İyon seçici elektrot yapımı

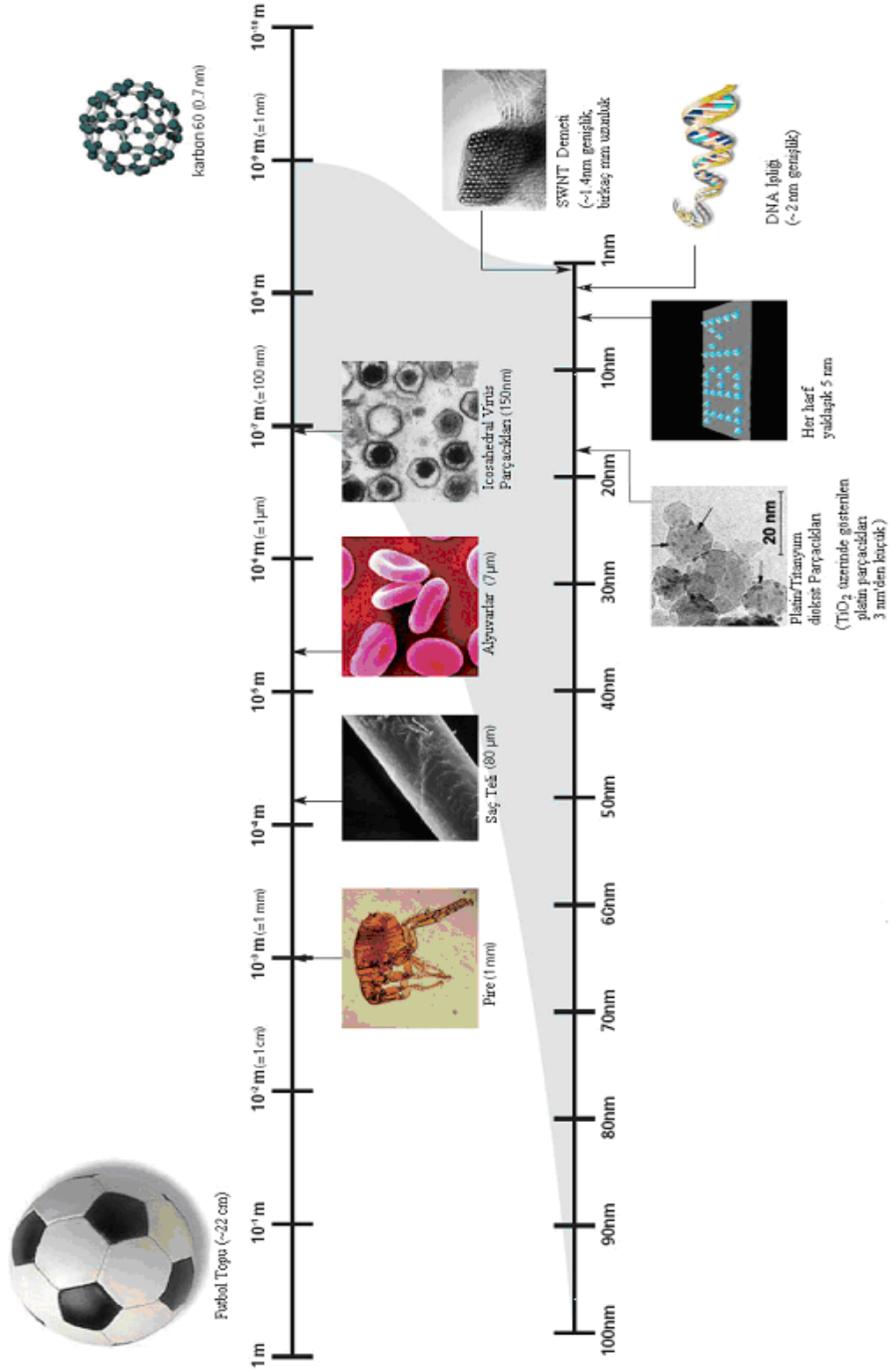
2.3 Nanobilim ve Nanoteknoloji

“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 2.17’ de 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.

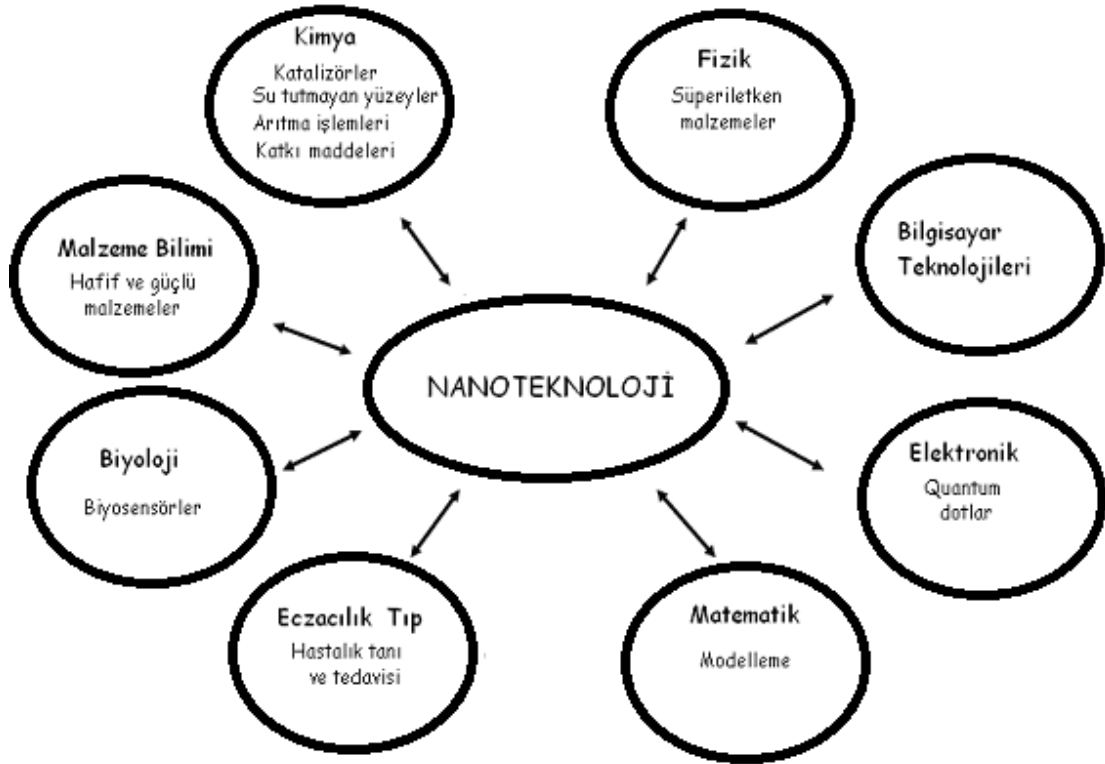
Nanoteknolojiden ilk defa Nobel Ödüllü bir fizikçi olan Richard Feynmann, “There’s plenty of room at the bottom” (aşağıda çok yer var) başlıklı konuşmasında kavramsal olarak nanoteknolojinin çok farklı alanları kapsadığından bahsetmiştir (1959). Aynı konuşmada Feynmann Temel Britanica’nın 24 cildinin 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 2.17. Nanometrenin karşılaştırmalı olarak gösterildiği uzunluk ölçeği

2.3.1 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 2.18. Nanoteknoloji disiplinler arası bir bilim olduğunun şematik gösterimi

2.3.2 Nanobilim ve nanoteknolojinin stratejik önemi

Nano kelime anlamı ile herhangi bir fiziksel büyüklüğün bir milyarda biri anlamına gelmektedir. Nano yapılar uzunluk olarak bakıldığında 10-100 atomluk sistemlere (10^{-9} metre) karşılık gelmektedirler. Bu boyutlarda sistemlerin fiziksel davranışlarında normal sistemlere kıyasla farklı özellikler gözlemlenmektedir. Nanobilim ve nanoteknoloji olarak nitelendirilen bu farklılıklar yaklaşık 10 seneden beri dünya ülkelerinin sivil-askeri bilim ve teknoloji stratejilerini belirler hale gelmiştir.

Nano-ölçek seviyesinde malzemelerin özellikleri makroskobik ölçekten tamamen farklı olup nano ölçeğe yaklaştıkça birçok özel ve yararlı olay ve yeni özellikler ortaya çıkmaktadır. Örneğin, iletim özellikleri (momentum, enerji ve kütle) artık sürekli olarak değil ancak kesikli olarak tarif edilmektedir. Benzer olarak, optik, elektronik, manyetik ve kimyasal davranışlar klasik değil kuantum olarak tanımlanmaktadır. Şimdi maddeyi nanometre seviyesinde işleyerek ve ortaya çıkan değişik özellikleri kullanarak, yeni teknolojik nano-ölçekte aygıtlar ve malzemeler yapmak mümkün olmuştur.

Örneğin, tarama tünelleme ve atomik kuvvet mikroskoplarını kullanarak yüzey üzerinde atomları ileterek birbirlerinden ayırmak ve istenilen şekilde dizmek mümkündür. Bütün bu gelişmeler, 19.yy' da dünyaya yeniden şekillendiren sanayi devrimine eşdeğer bir bilimsel ve teknolojik devrim başlatmıştır. Bu şekilde atom ve moleküller ile oynayarak tek molekülden oluşan transistör ve elektronik aygıtlar gerçekleştirilmiştir ve dünyada birçok gurubun aktif çalışmaları ile geliştirilmektedir. Bütün bu çalışmalar ve işlemler elektronik, kimya, fizik, malzeme bilimi, uzay ve hatta sağlık bilimleri bir ortak ara kesitte buluşturulur.

Önümüzdeki birkaç 10 yıl içerisinde nanoteknoloji sayesinde süper kompüterlere mikroskop altında bakılabilecek, insan vücudunun, içinde hastalıklı dokuyu bulup iyileştiren, ameliyat yapan nanorobotlar bulunabilecek, insan beyninin kapasitesi ek hafızalardan güçlendirilebilecek, kirliliği önleyen nanoparçacıklar sayesinde fabrikalar çevreyi çok daha az kirletecektir. Ulusal güvenliği ilgilendiren nano malzeme bilimi, yeni savunma sistemlerinin geliştirilmesinde, haber alma, gizlilik konularına yönelik çok küçük boyutlarda aygıtların yapılmasında kullanılacaktır (Hotta, 2001).

Birim ağırlık başına şundakinden elli kat daha hafif ve çok daha dayanıklı malzemeler üretililecek ve bunların sonucu olarak insanın günlük yaşamında kullandığı tekstil ürünleri gibi ürünler değişebileceği gibi, uzay araştırmalarında ve havacılıkta yeni uçak ve roket tasarımlarının ortaya çıkması mümkün olacaktır.

Nanobilim ve nano teknolojinin odak noktaları düşük boyutlarda baskın hale geçen boyut, sınır ve kuantum etkileri gibi temel fizik araştırması içeren konuların yanında atomik boyutlarda görüntüleme de deneysel yöntemlerin geliştirilmesi, angstrom altı (10^{-10} metreden küçük) boyutlarda ölçüm yapabilme teknikleri, düşük boyutlarda eş tip malzeme üretebilme, malzeme yapısını atomik boyutlarda kontrol edebilme, kızıl altı ve mor ötesi radyasyonlara tepkisi kontrol edilebilir, malzeme ve özel amaca yönelik aygıt geliştirme yöntemleridir.

Bilgisayar çağının başları olan 1950 lerden bu yana yaklaşık her 18 ayda bir bilgisayar performansının iki katına çıktığı ve büyüklüğünün yarıya indiği bilinmektedir (Moore kuralı). Bu kural 2020' li yıllara kadar geçerliliğini koruyacak; bu yıllarda, üretilen bilgisayar moleküler boyutlara kadar gelip dayanacaktır şuan da 40 milyon transistörlü bir işlemci, 2015 yılında 5 milyon transistör den oluşacaktır. Bu şekilde bilgi işleme hızı oldukça artarken enerji kullanımı çok aza indirilecektir.

Nanoteknoloji devrinin insanlığın yakın geleceğinde yaratacağı değişiklik sadece ana hatları ile tahmin edilebilir. Öyle görülmektedir ki, nanoteknoloji önümüzdeki birkaç 10 yıl içinde uygarlığa damgasını vuracak ve bu gelişmelere hazırlık açısından zayıf ve güçlü ülkeler arasındaki fark artacaktır. Ulusal güvenliğimiz için tek yol bu teknolojiye hazırlık olmak ve bu tür konularda hem temel bilimler açısından hemde teknolojik olarak ön sıralarda yer almaktadır. Geç kalınmadan TÜBİTAK ve diğer ulusal araştırmaları destekleyen kuruluşların bu tür kritik araştırmaları daha çok desteklenmesine ihtiyaç duyulmaktadır.

Nanobilim ve Nanoteknoloji çok çeşitli alanlarda hızla yaşamımıza girmektedir. Bu etki bilişim ve haberleşmeden başlamakta, savunma sanayi, uzay ve uçak teknolojileri ve hatta moleküler biyoloji ve gen mühendisliğine kadar uzanmaktadır. Nanoteknoloji

ABD’ de ekonomistlerin telkini ile başkan Bill Clinton tarafından yaklaşık 10 sene önce en öncelikli ve kritik alan olarak ilan edilmiş dolayısı ile ABD’ nin en çok desteklenen programlardan oluşmuştur. Bunun sonucunda ABD’ de büyük araştırma merkezi ve üniversite araştırma üçgenleri kurulmuştur. ABD’ de ajanslarının (NFS, DoD, Doe, NIH, NASA, NIST, DOA, DOT, DOJ gibi) nanobilim ve nanoteknoloji için ayırdıkları araştırma bütçeleri milyon dolar olarak 270 (2000), 467(2001), 604(2002), 710(2003) ve en son 2004’ te üç milyon dolardan fazladır. ABD’ yi yakından izleyen Japon hükümeti de daha önce benzeri görülmemiş parasal destekleri nanoteknoloji için seferber etmiştir.

ABD ve Japonya’da ki gelişmeleri kaygı ile izleyen Avrupa Birliği, teknolojilerinin on yıl sonra bu iki ülke ile yarışabilmesi için 6. Çerçeve programında nanobilim ve nanoteknolojiyi öncelikli alan olarak ilan etmiş ve son 4 yıl boyunca bu alandaki araştırmaları desteklemek için 1,3 milyar euro ödenek ayırmıştır. Ancak, bu meblağın birlik ülkelerinin milli bütçelerinden ayırdıkları kaynakların toplamının çok küçük bir bölümü olduğu ifade edilmektedir. Ülke bazında özel ve kamu kuruluşları, ise bu miktarın belki toplam 7-8 katını bulabilecek harcamalar yapmayı planlamaktadır. Komşumuz Yunanistan’ın Girit adasında kurulu, 500 doktoralı araştırmacının çalıştığı Heraklion Araştırma Merkezinde nanoteknoloji geliştirme üzerine yoğun araştırmalar yapılmakta ve bu araştırmalara AB’ den milyonlarca euro destek verilmektedir. İsrail bu konuda çok hızlı davranarak çok sayıda tanınmış bilim adamını nanocenter kuruluşlarında toplamıştır. İrlanda nüfus olarak çok küçük bir ülke olmasına rağmen 630 milyon euro miktarında bir kaynağı nanoteknolojiye aktarmıştır.

Nanoteknolojiden gelecek 10-15 yıl içinde büyük sürpriz çıktılar ve yeni pazarlar beklenmektedir. Avrupa’da, ABD’ de ve Japonya’ da yüzlerce nanoteknoloji araştırma merkezi, üniversitelerde bölümler kurulduğu ve uzman kadroların bu merkezlerde bir yarış ortamında, önce ulus, sonra ticari çıkarlarına yönelik olarak bilgi ve teknoloji ürettikleri gerçeği çok açık bir şekilde görülmektedir. Nanoteknoloji ile gelişmiş ülkelerle gelişmemiş ülkeler arasındaki ara kapanamayacak kadar ve katlanarak artacak; nanoteknolojiye sahip olan ülkelerin refah seviyesi, ulusal savunması ve ekonomisi daha güçlü bir konuma gelecektir. Bu bağlamda zamanında endüstriye ve mikro elektronik-enformatik devrimlerini yakalayamayan ülkemizde,

ekonomik ve bilimsel gelişme ve refah için nanoteknolojiyi yakalanabilinecek en son fırsat olmaktadır. Bu fırsatın yakalanabilmesi ancak ulusal boyutta uzman kadronun güçlendirilmesi, eğitim ve nesilden nesile aktarılacak teknoloji birikiminin önünün açılması ile mümkün olacaktır. Bu yolların açılması ile ülkemiz, kritik olan bu uygarlık ve refah düzeyinde çok daha aktif olarak katkı sağlayabilecektir. Nanoteknolojinin belli alanlarına girip teknoloji geliştiren Türkiye, Finlandiya’da ki Nokia örneği uluslararası dev nanoteknoloji ürünü çıkarabilen bir ülke konumuna gelecektir. Bunun ülke refahına ve ekonomik gücüne, yaşayan halkının kendisi ve dünya ile daha bütünleşik olarak yaşamasına büyük katkısı olacaktır.

Ülkemiz, çağımızın insan yaşamının birkaç on yıl içinde büyük ölçekte yeniden düzenlenecek olan bu kritik gelişmelere şu ana kadar seyirci kalmıştır. Özel olarak nanobilim ve nanoteknoloji araştırmalarına yönelik kapsamlı araştırma planımız bulunmamaktadır. AB 6. Çerçeve programı için hazırlanan bir raporda Avrupa da ulusal bir nanoteknoloji planı bulunmayan ülkelerin sadece MALTA ve TÜRKİYE olduğu belirtilmiştir.

Bu planın hazırlanması ve bunun gerektirdiği araştırma alt yapısına verilecek destekte geç kalınması halinde, Türkiye bu son fırsatta kaçıracaktır. En önemli husus ise Türkiye bu fırsatta kaçırırsa, nanoteknoloji ürünleri (aygıtlar, detektörler, hızlı bilgisayarlar, uzay teknolojileri, uçak teknolojileri, gen terapi vb) için bu teknolojiye hükmeden ülkelere alışık olduğumuzdan çok daha büyük bedeller ödemek zorunda kalacaktır. Özellikle ülke için hayati bir öneme haiz olan ulusal savunmaya nanoteknoloji hızla girmektedir ki bu durumda yüksek olan bu bedeli göze alsa bile nanoteknolojileri almak mümkün olmayabilir. Öte yandan, nanobilim ve nanoteknoloji için ayrılacak yılda 15 milyon dolarlık bir fon birkaç sene içerisinde katlanmış olarak ülke ekonomisine geri dönecektir (Tirrell, 2005).

2.3.3 Nanoteknolojinin amaçları nanometre ölçekli yapıların analizi

Nanometre boyutunda yapıların fiziksel özelliklerinin anlaşılması,

Nanometre ölçekli yapıların imalatı,

Nano hassasiyetli cihazların geliştirilmesi

Nano ölçekli cihazların geliştirilmesi,

Uygun yöntemler bulunarak nanoskopik ve makroskopik dünya arasındaki bağın kurulması.

2.3.4 Elde etme yöntemleri

Nano yapılar elde edilmesinde iki ana yöntem bulunmaktadır aşağıdan yukarıya (bottom –up) ve yukarıdan aşağıya (top down) olarak adlandırılan bu iki yaklaşımı şu şekilde özetleyebiliriz:

1-Bottom-up: Aşağıdan yukarıya yaklaşımı (küçükten büyüğe), moleküler nanoteknolojiyi belirtir ve organik veya inorganik yapılara, maddenin en temel birimi olan atomlardan başlayarak atom atom, molekül molekül inşa edilmesi yöntemini ifade eder.

2- Top-down: Yukarıdan aşağıya yaklaşımı (büyükten küçüğe) makineler, asitler ve benzeri mekanik ve kimyasal yöntemler kullanılarak nano yapıların fabrikasyonu ve imal edilmesi yöntemlerini ifade eder.

Teknolojinin bugünkü seviyesi sebebiyle yapılan çalışmaların bir çoğu yukarıdan aşağıya (top-down) klasmanında değerlendirilir.

2.3.5 Nanoteknolojinin kullanım alanları

Endüstriyel alanda

Mikrosensörlerin, mikromakinaların, optoelektronik elemanların imalatı ve uygun şekilde bir araya getirilmesi.

Medikal alanda

Mikro cerrahide (göz,beyin vb.), diagnostik kitlerden, bilimsel araştırmalarda, yüzey karakterizasyonu ve modifikasyonu, mikro organizmaların taşınması, ilaç salınım sistemleri, DNA modifikasyonu vb... ve de havacılık (Hassan, 1984).

2.3.6 Nanoteknolojinin avantajları

Nanoteknolojinin önemi, atomlar ve moleküller seviyesinde (1 ila 100 nanometre (nm) skalasında) çalışarak, gelişmiş ve/veya tamamen yeni fiziksel, kimyasal, biyolojik özelliklere sahip yapılar elde edilmesine imkân sağlanmasından kaynaklanmaktadır. Teknik olarak 100 nm den büyük boyutları temel alarak yapılan varsayımların sonucunda ortaya çıkarılmış geleneksel modelleme ve teorilere dayanmaktadır. Kritik uzunluklar 100 nm nin altına indiğinde ise geleneksel teori ve modeller ortaya çıkan özellikleri açıklamakta çoğu zaman yetersiz kalmaktadır.

Nanoteknoloji işte burada resme girmektedir. Daha sağlam, daha kaliteli, daha uzun ömürlü ve daha ucuz, daha hafif, daha küçük cihazlar geliştirme isteği birçok iş kolunda gözlenen eğilimlerdir. Minyatürüzasyon olarak tanımlanabilecek bu eğilim bir çok mühendislik çalışmasının temelini oluşturmaktadır. Minyatürüzasyon üretimde daha az malzeme, daha az enerji, daha ucuz ve kolay nakliye, daha çok fonksiyon ve kullanımda kolaylık olarak uygulamada kendini göstermektedir.

20. yy' ın ikinci yarısından itibaren birçok endüstride kullanılan toleranslar sürekli iyileştirilmiş, üstün kalite anlayışı geliştirilmiştir. Mikroteknoloji ürünü olarak tanımlayabileceğimiz parçalar otomobil, elektronik, iletişim gibi sektörlerde yaygın olarak kullanılır olmuştur. Günümüzde mikroteknolojilerden daha küçük teknolojilerin, nanoteknolojinin, kullanımını yaygınlaşmaktadır.

Nanoteknoloji sanayide, bilişim teknolojilerinde, sağlık sektöründe ve daha birçok alanda yeni ürünler geliştirilecek, günümüzün üretim süreçleri ve yöntemleri değişecektir. Bu teknolojiye yatırım yapılan ülkelerde ekonomik değerler yaratılacak ve toplumların yaşam kalitesi gelişecektir.

2.3.7 Nanoteknolojinin Dezavantajları

Nanoteknoloji gibi kendi kendini tekrarlayan üretim mekanizmalarında en küçük birimlerin doğal ortamda ve kontrolsüz çevrede kendini tekrarlaması mümkün olmayacak şekilde geliştirilmesi gerekmektedir. Bu mekanizmanın işlemesi için mutlaka dışarıdan enerji ihtiyacı temin edilmelidir.

Teorik olarak moleküllerin kontrollü mümkün olması halinde nanoteknoloji her gün muazzam bir şekilde geliştirilebilir. Fakat tek tek atomların dizilmesi çok uzun zaman alır. Bu nedenle farklı üretim mekanizmalarına ihtiyaç vardır. Tabi bu üretimin fizibil olması gerekmektedir.

Bu boyutta araştırma ve üretim yapmanın en önemli dezavantajları aşağıdaki gibi sıralayabiliriz.

- Atomik boyutta yapışma
- Sürtünme ve aşınma
- Termal titreşimler
- Cihazın rijitliği
- Pozisyon bulma ve kontrol mekanizmaları
- Kuantum etkisi

2.3.8 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.

2.3.9 II-VI Bileşik Yarı iletken ZnO nanopartikülü

III-V yarı iletkenler 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 yarı iletkenlerden üretilmesi amacı için farklı malzeme arayışına II-VI grubuna ait bileşik yarı iletkenlere yönelmeyle sonuçlanmıştır. II-VI bileşik yarı iletkenlere örnek olarak ZnO, ZnS, ZnSe, ZnTe, CdO, CdSe, CdS, CdTe, HgTe gösterilebilir. II-VI bileşik yarı iletkenlerin çoğu wurtzite kristal yapısına sahiptirler ve bu bileşikler genellikle geniş yasak enerji aralığına sahip olma eğilimindedirler. Wurtzite kristal yapısının birim hücresi iki anyon iki de 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 yarı iletkenlere olan ilgi, kısa dalga boylu 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) yarı iletkeni 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 yarı iletkenler 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 yarı iletken materyal ZnO optoelektronik uygulamalardaki ticari talepleri nedeniyle oldukça ilgi çekmektedir. ZnO 3.37 eV band aralığı ile wurtzite n-tipi bir yarı iletkendir ve oda sıcaklığında 60 meV band enerjisine sahiptir. Son zamanlarda ZnO nano yapılarındaki farklılıklar özellikle dikkat çekmektedir. Farklı nano yapılarından kaynaklanan termal kararlılık, direnç ve esneklik gibi avantajlara sahiptir. Güneş hücreleri, gaz sensörleri, biyosensörler, nanojenaratör, fotodedektör gibi geniş uygulama alanlarına sahiptir.

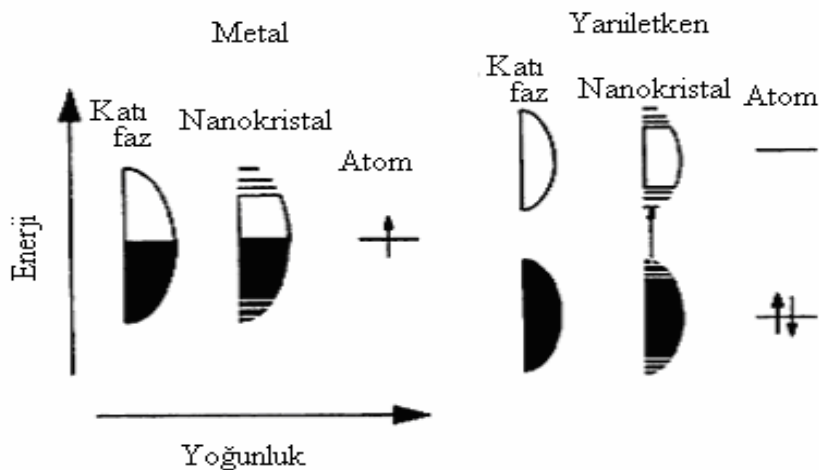
Son yıllarda inorganik/organik hibrit materyaller öne çıkmaktadır. Bunun nedeni optoelektronik araçlardaki geniş potansiyel uygulamalarıdır. Çinko oksit ile yapılan bir çalışmada oluşan kompozitin iletkenliğinde artış görülmüştür bunun nedeni olarak n-tipi ZnO nanopartikül ince filmi havaya maruz kaldığı 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).

2.3.10 Nano parçacıkların özelliklerinin değişimi

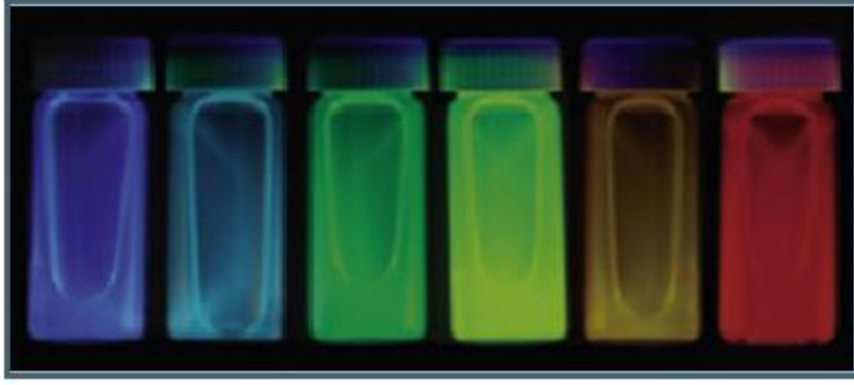
Optik, elektrik ve manyetik özelliklerindeki değişimler nedeniyle nano parçacıklar, kozmetikte, elektronik sanayinde, kuantum bilgisayarlar, hastalık tanı ve tedavisinde, savunma sanayinde, tekstilde, boyalarda ve görüntüleme sistemlerinde kullanılmaktadır.

2.3.10.1 Elektrik ve optik özelliklerin değişmesi

Yüzey atomlarından bağımsız olarak, aynı geometrik bağlanmaya sahip yarı iletken 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 2.20’ de metal ve yarı iletkene ait enerji basamakları ve asetonitril içerisinde koloidal CdSe nano parçacıklarının lüminesans 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 süper iletkenler bile sentezlenebilir. Şekil 2.19’ dan görüleceği gibi yarı iletkenlerde değerlik bandı ile iletkenlik bandı birbirinden ayrıdır. Nano boyutta sentezlenmesi halinde bu bandlarda yeni oluşumlar gözlenir. Bunun sonucu olarak da yarı iletkenin iletim özelliğinde çeşitli değişimler olur. Şekil 2.20’ de 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 2.19. Metal ve yarı iletkene ait enerji değişimleri



Şekil 2.20. Hegzan içerisinde dağıtılmış farklı boyutlardaki ZnS kaplanmış CdSe

2.3.10.2 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.

2.3.10.3 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).

2.3.11 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 difüzlenererek 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 nano boyutlu 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:

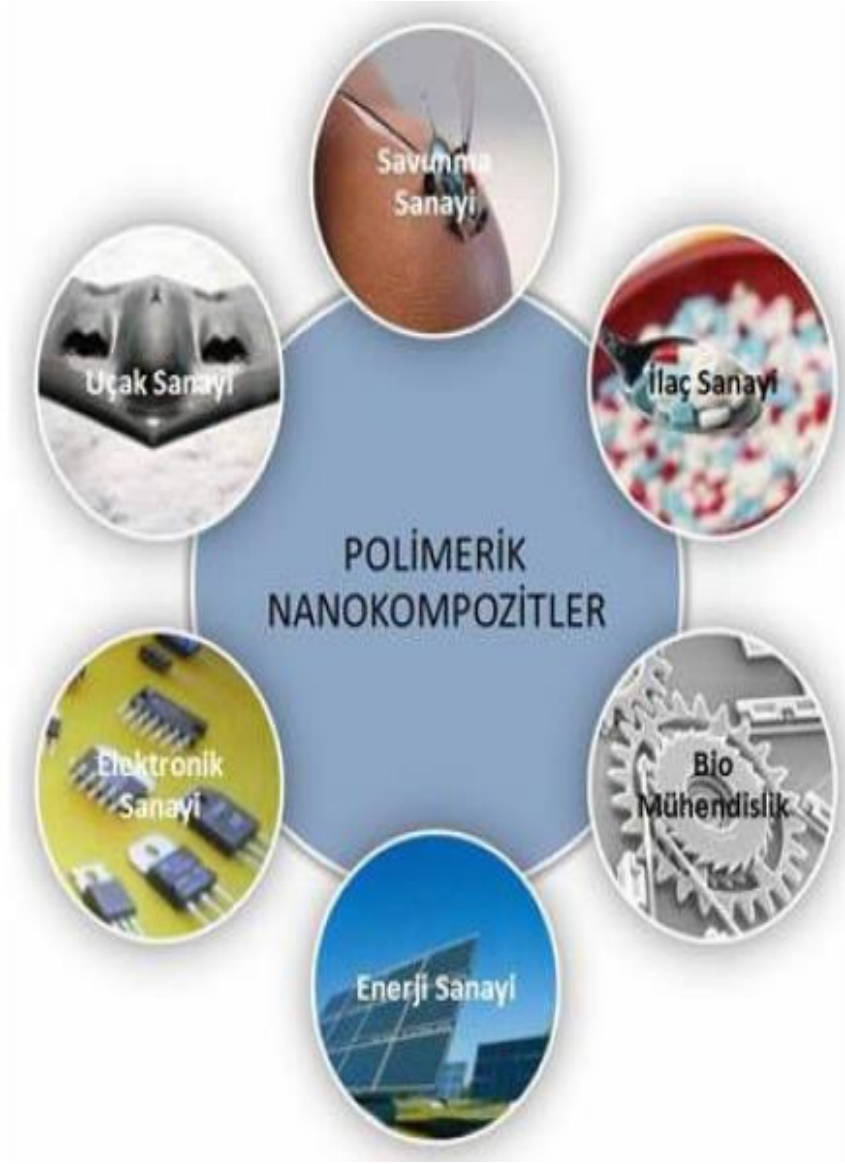
- 1) Doğrudan karıştırma ve blend hazırlama,

- 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.

2.3.12 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, 2006). Polimerik nanokompozitlerin kullanıldığı çeşitli alanlar şekil 2.21’ de gösterilmiştir.



Şekil 2.21. 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, 2006).

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 mukavemetlidir (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. Pirol, çinko oksit (ZnO), lityum perklorat (LiClO₄), asetonitril (ACN), tetrabütil amonyum tetra floraborat (TBATFB), tetrabütil amonyum perklorat (TBAPC), sodyum perklorat (NaClO₄), 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)

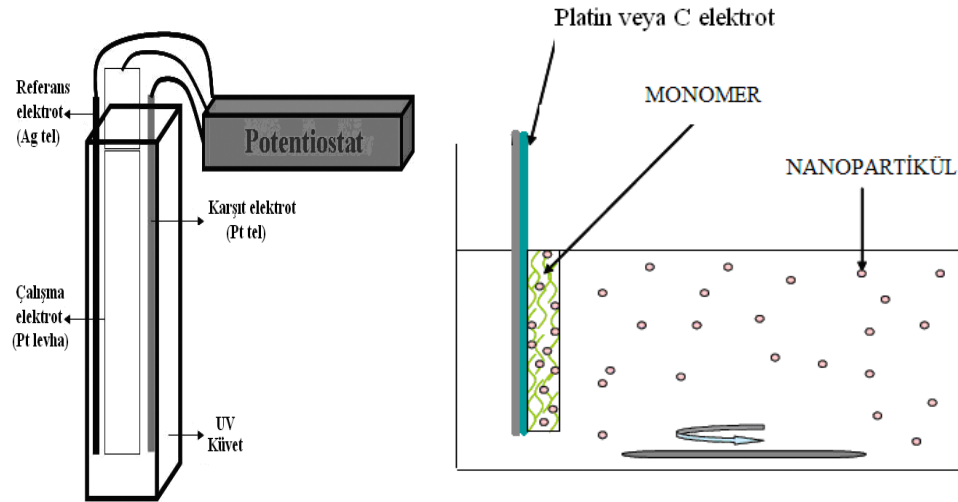
Elde edilen filmlerin yüzey inceleme çalışmaları Erciyes Üniversitesi Teknoloji Araştırma Merkezinde bulunan Leo 440 marka taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile yapılmıştır.

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

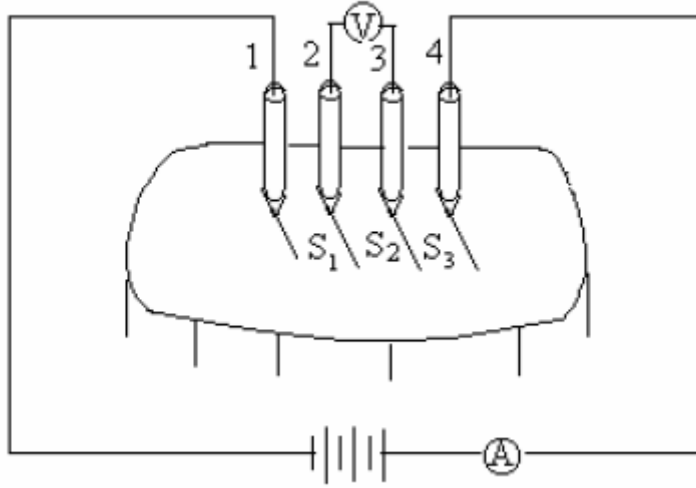
Elektrokimyasal polimerizasyonda; üç elektrotlu bir hücre kullanıldı. Çalışma elektrotu olarak Pt levha ve karbon karşıt elektrot olarak Pt tel, karbon ve Ag tel pseudo referans elektrotu olarak kullanıldı. Deneyde kullanılan elektroliz hücresi ve deney düzeneği şematik olarak şekil 3.1’ de verilmiştir.



Şekil 3.1. Elektroliz hücresi ve deney düzeneği

3.1.2.5 İletkenlik çalışması

Pirol, 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 probaların 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

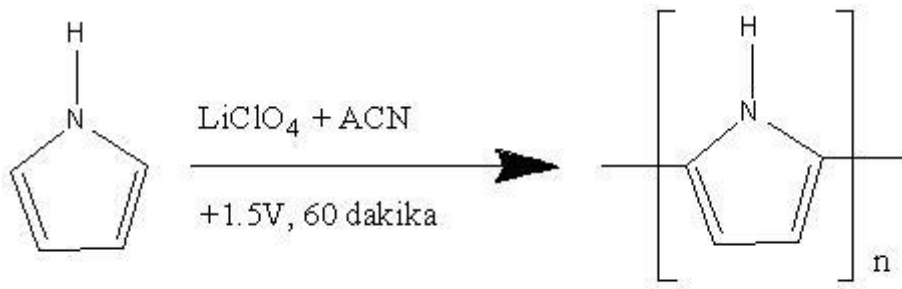
İletkenlik cihazında S prob arası uzaklığı, A devredeki akımı, V potansiyeli ve 1-2-3-4 problemleri göstermektedir.

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 Destek elektrolit olarak LiClO_4 kullanılarak elektrokimyasal yöntemle Polipirol (PPy) sentezi

Pirol'ün elektrokimyasal polimerizasyonu sabit potansiyel altında gerçekleştirildi. Elektrokimyasal polimerizasyonda; üç elektrotlu bir elektroliz hücresinde 0,01 M Pirol ve 0,25 (0,50M, 0.75M, 1M, 1,25, 1,50M) M LiClO_4 asetonitril de çözüldü. Polimerin sentezi sabit potansiyel elektrolizi ile 10mV/s'lik tarama hızında 60 dakikada, +1,5 V potansiyelde gerçekleştirildi. +1,5 V potansiyelindeki sentezde çalışma elektrotu olarak platin levha, karşıt elektrot olarak platin tel, referans elektrot olarak gümüş tel kullanıldı.



Şekil 3.3. Pirol'ün elektrokimyasal polimerizasyonu

3.2.2 Destek elektrolit olarak NaClO_4 kullanılarak elektrokimyasal yöntemle Polipirol (PPy) sentezi

Pirol'ün elektrokimyasal polimerizasyonu sabit potansiyel altında gerçekleştirildi. Elektrokimyasal polimerizasyonda; üç elektrotlu bir elektroliz hücresinde 0,01 M Pirol ve 0,25 (0,50M, 0.75M, 1M, 1,25, 1,50M) M NaClO_4 asetonitril de çözüldü. Polimerin sentezi sabit potansiyel elektrolizi ile 10mV/s'lik tarama hızında 60 dakikada, +1,5 V potansiyelde gerçekleştirildi. +1,5 V potansiyelindeki sentezde çalışma elektrotu olarak platin levha, karşıt elektrot olarak platin tel, referans elektrot olarak gümüş tel kullanıldı.

3.2.3 Destek elektrolit olarak TBATFB kullanılarak elektrokimyasal yöntemle Polipirol (PPy) sentezi

Pirol'ün elektrokimyasal polimerizasyonu sabit potansiyel altında gerçekleştirildi. Elektrokimyasal polimerizasyonda; üç elektrotlu bir elektroliz hücresinde 0,01 M Pirol ve 0,25 (0,50M, 0,75M, 1M, 1,25, 1,50M) M TBATFB asetonitril de çözüldü. Polimerin sentezi sabit potansiyel elektrolizi ile 10mV/s'lik tarama hızında 60 dakikada, +1,5 V potansiyelde gerçekleştirildi. +1,5 V potansiyelindeki sentezde çalışma elektrotu olarak platin levha, karşıt elektrot olarak platin tel, referans elektrot olarak gümüş tel kullanıldı.

3.2.4 Destek elektrolit olarak TBAPC kullanılarak elektrokimyasal yöntemle Polipirol (PPy) sentezi

Pirol'ün elektrokimyasal polimerizasyonu sabit potansiyel altında gerçekleştirildi. Elektrokimyasal polimerizasyonda; üç elektrotlu bir elektroliz hücresinde 0,01 M Pirol ve 0,25 (0,50M, 0,75M, 1M, 1,25, 1,50M) M TBAPC asetonitril de çözüldü. Polimerin sentezi sabit potansiyel elektrolizi ile 10mV/s'lik tarama hızında 60 dakikada, +1,5 V potansiyelde gerçekleştirildi. +1,5 V potansiyelindeki sentezde çalışma elektrotu olarak platin levha, karşıt elektrot olarak platin tel, referans elektrot olarak gümüş tel kullanıldı.

3.2.5 Destek elektrolit olarak LiClO₄ kullanılarak elektrokimyasal yöntemle PPy-ZnO kompozitinin sentezi

3ml asetonitril (ACN) içerisinde destek elektrolit lityum perkloratın (LiClO₄) 0,25M çözeltisi hazırlandı. Ortam CV'si alındı. Sonra 2µL pirol ilave edilerek CV alındı. Son olarak 3µL ZnO nanopartikülü eklenerek CV alındı. Çalışmalar farklı konsantrasyonlarda (0,5M, 0,75M, 1M, 1,25M, 1,50M) çözeltiler için tekrarlandı. İletkenliğe etkisi incelendi. 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. Voltamogramlar alındı.

3.2.6 Destek elektrolit olarak NaClO₄ kullanılarak elektrokimyasal yöntemle PPy-ZnO kompozitinin sentezi

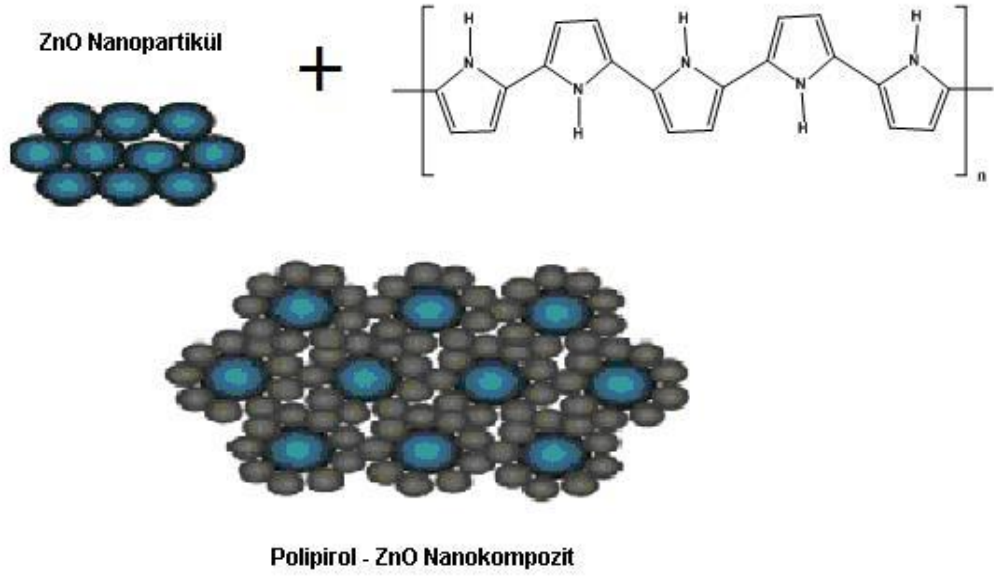
3ml asetonitril (ACN) içerisinde destek elektrolit sodyum perklorat (NaClO₄) 0,25M çözeltisi hazırlandı. Ortam CV'si alındı. Sonra 2µL pirol ilave edilerek CV alındı. Son olarak 3µL ZnO nanopartikülü eklenerek CV alındı. Çalışmalar farklı konsantrasyonlarda (0,5M, 0,75M, 1M, 1,25M, 1,50M) çözeltileri için tekrarlandı. İletkenliğe etkisi incelendi. 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. Voltamogramlar alındı.

3.2.7 Destek elektrolit olarak TBATFB kullanılarak elektrokimyasal yöntemle PPy-ZnO kompozitinin sentezi

3ml asetonitril (ACN) içerisinde destek elektrolit tetrabütil amonyum tetra floraborat (TBATFB) 0,25M çözeltisi hazırlandı. Ortam CV'si alındı. Sonra 2µL pirol ilave edilerek CV alındı. Son olarak 3µL ZnO nanopartikülü eklenerek CV alındı. Çalışmalar farklı konsantrasyonlarda (0,5M, 0,75M, 1M, 1,25M, 1,50M) çözeltileri için tekrarlandı. İletkenliğe etkisi incelendi. 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. Voltamogramlar alındı.

3.2.8 Destek elektrolit olarak TBAPC kullanılarak elektrokimyasal yöntemle PPy-ZnO kompozitinin sentezi

3ml asetonitril (ACN) içerisinde destek elektrolit tetrabütilamonyumperklorat (TBAPC) 0,25M çözeltisi hazırlandı. Ortam CV'si alındı. Sonra 2µL pirol ilave edilerek CV alındı. Son olarak 3µL ZnO nanopartikülü eklenerek CV alındı. Çalışmalar farklı konsantrasyonlarda (0,5M, 0,75M, 1M, 1,25M, 1,50M) çözeltileri için tekrarlandı. İletkenliğe etkisi incelendi. 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. Voltamogramlar alındı.



Şekil 3.4. PPy-ZnO nanokompozitinin sentezi

BÖLÜM IV

BULGULAR VE TARTIŞMA

4.1 PPy ve PPy-ZnO Kompozitinin Karakterizasyonu

Pirol monomerin sabit potansiyel elektrolizi ile dört farklı destek elektrolit (Lityum perklorat, sodyum perklorat, tetrabütilamonyum tetrafloroborat, tetrabütilamonyum perklorat) varlığında ve altı farklı derişimde (0,25 M, 0,5 M, 0,75 M, 1 M, 1,25 M ve 1,5 M) sentezlenen polimerlerinin ve ZnO varlığında sentezlenen kompozitlerinin karakterizasyon işlemleri CV, SEM, EDX Mapping analizleri ile gerçekleştirildi. Sentezlenen polimer ve kompozitlerin iletkenlik değerleri dört nokta tekniğı kullanılarak belirlendi.

4.1.1 Dönüşümlü voltametri tekniğı ile polimer ve kompozitlerin redoks davranışlarının incelenmesi

PPy ve PPy-ZnO' nun redoks davranışları dönüşümlü voltametri tekniğı ile incelenmiştir.

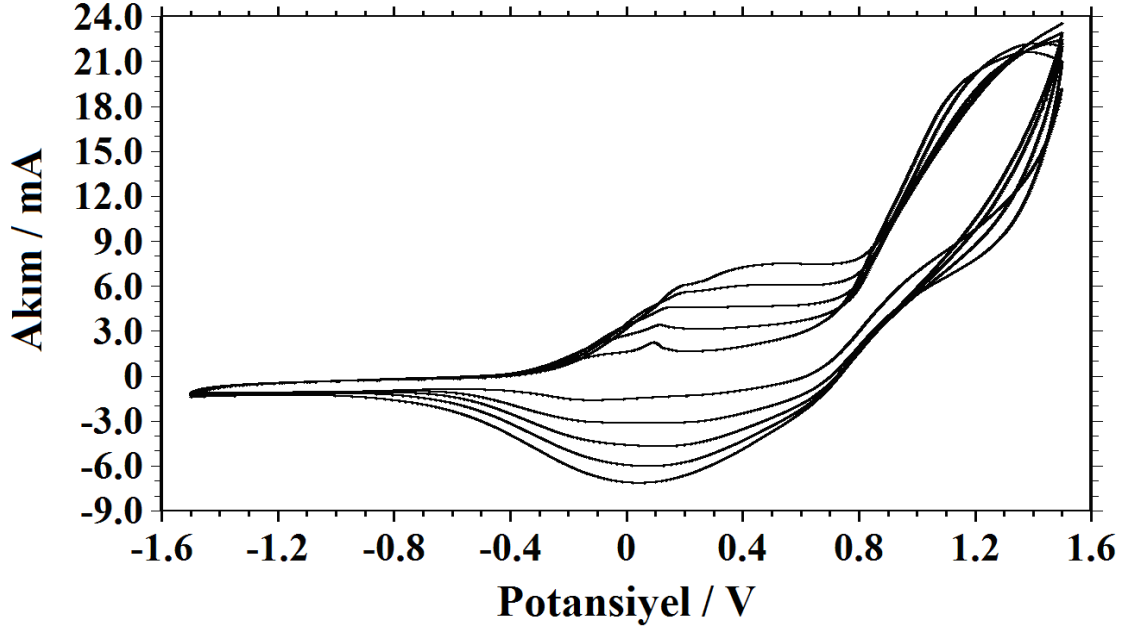
4.1.1.1 Farklı derişimlerde ve LiClO₄ destek elektroliti varlığında sentezlenen PPy ve PPy-ZnO' nun redoks davranışlarının dönüşümlü voltametri ile incelenmesi

Pirol monomerin sabit potansiyel elektrolizi ile destek elektrolit olarak lityum perklorat kullanılarak ve altı farklı derişimde (0,25 M, 0,5 M, 0,75 M, 1 M, 1,25 M ve 1,5 M) polimerleri ve ZnO varlığında kompozitleri sentezlendi.

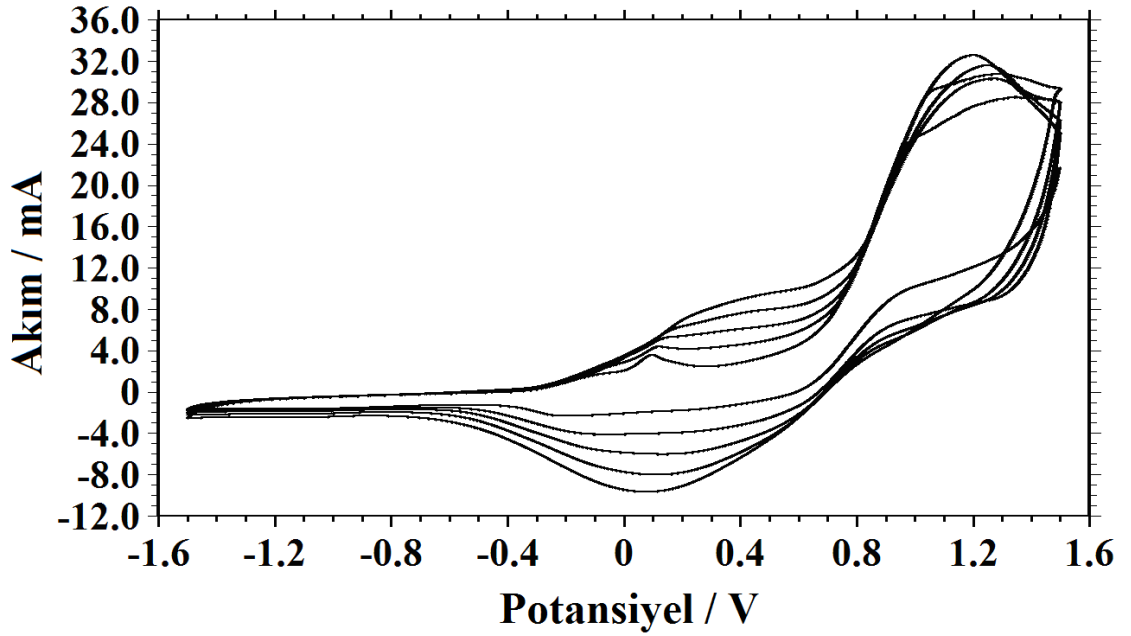
4.1.1.1.1 0,25 M LiClO₄ derişiminde sentezlenen PPy ve PPy-ZnO kompozitinin redoks davranışlarının dönüşümlü voltametri ile incelenmesi

PPy ve PPy-ZnO kompozitinin dönüşümlü voltamogramı, dönüşümlü voltametri tekniğı kullanılarak üç elektrotlu bir elektroliz hücresi içerisinde asetonitril (ACN)-0,25 M LiClO₄ çözücü-destek elektroliti çifti varlığında, 0,5 V/s tarama hızında ve (-1,5)–(+1,5) V potansiyel aralığında döndürülmesi ile elde edildi. PPy ve PPy-ZnO kompozitinin

dönüşümlü voltamogramı sırasıyla Şekil 4.1 ve Şekil 4.2’ de verilmiştir. PPy’ nin anodik piki 0,46 V, katodik piki 0,03 V, PPy-ZnO kompozitinin anodik piki 0,43 V katodik piki 0,09 V anodik piki olarak bulunmuştur.



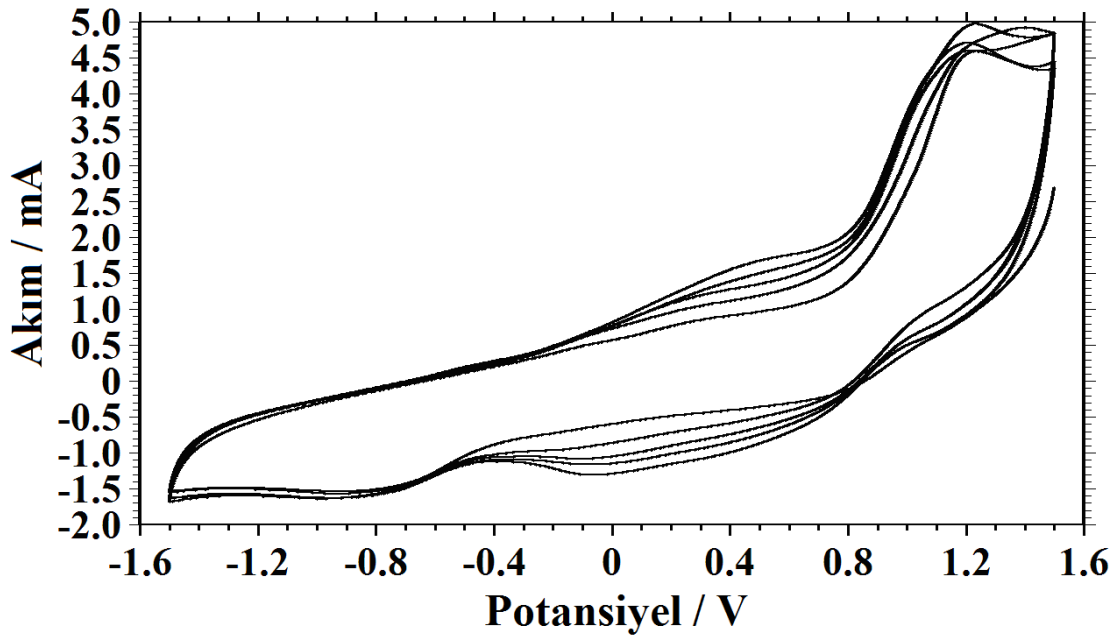
Şekil 4.1. 0,25 M LiClO₄ derişiminde sentezlenen PPy’ nin dönüşümlü voltamogramı



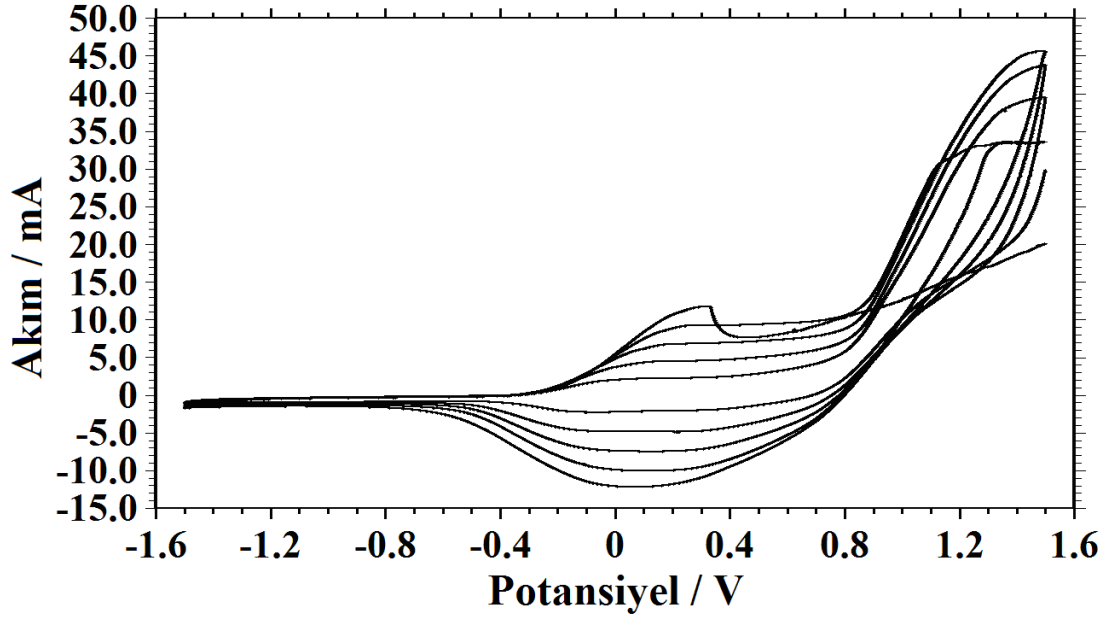
Şekil 4.2. 0,25 M LiClO₄ derişiminde sentezlenen PPy-ZnO’ nun dönüşümlü voltamogramı

4.1.1.1.2 0,50 M LiClO₄ derişiminde sentezlenen PPy ve PPy-ZnO kompozitinin redoks davranışlarının dönüşümlü voltametri ile incelenmesi

PPy ve PPy-ZnO kompozitinin dönüşümlü voltamogramı, dönüşümlü voltametri tekniğı kullanılarak üç elektrotlu bir elektroliz hücresi içerisinde asetonitril (ACN)-0,50 M LiClO₄ çözücü-destek elektroliti çifti varlığında, 0,5 V/s tarama hızında ve (-1,5)–(+1,5) V potansiyel aralığında döndürölmesi ile elde edildi. PPy ve PPy-ZnO kompozitinin dönüşümlü voltamogramı sırasıyla Şekil 4.3 ve Şekil 4.4’ de verilmiştir. PPy’ nin anodik piki 0,47 V, katodik piki -0,03 V, PPy-ZnO kompozitinin anodik piki 0,41 V katodik piki 0,13 V anodik piki olarak bulunmuştur.



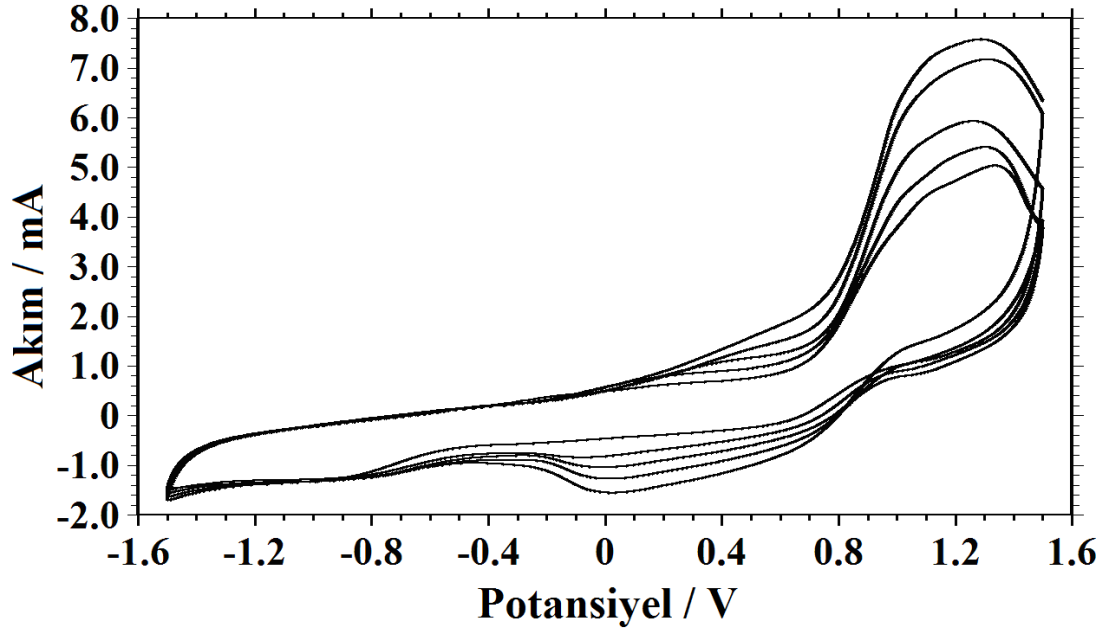
Şekil 4.3. 0,50 M LiClO₄ derişiminde sentezlenen PPy’ nin dönüşümlü voltamogramı



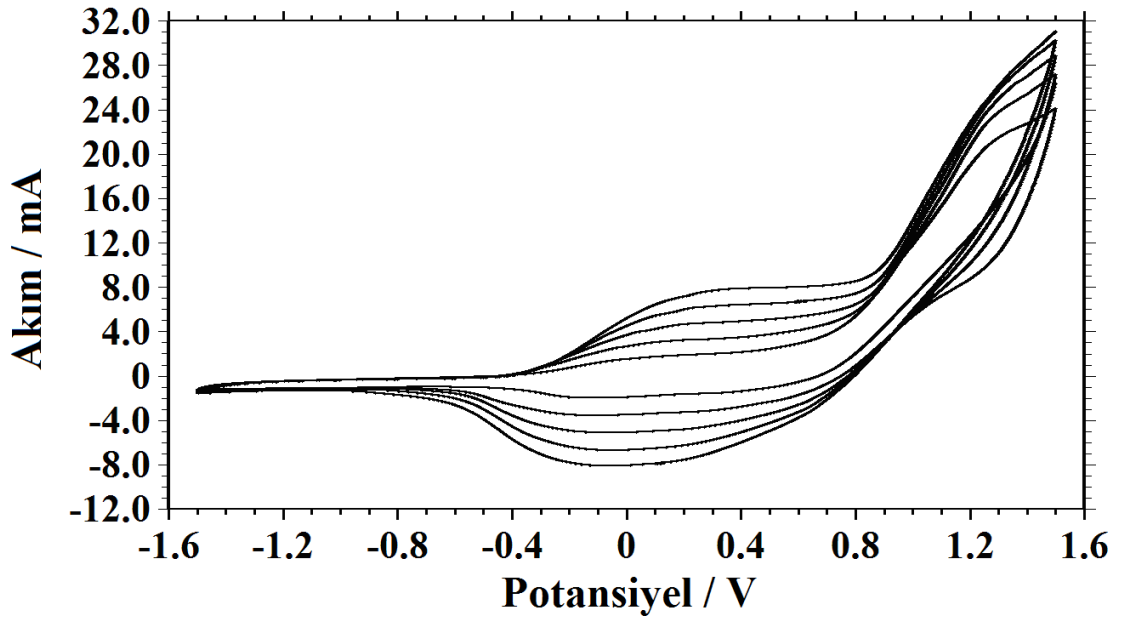
Şekil 4.4. 0,50 M LiClO₄ derişiminde sentezlenen PPy-ZnO' nun dönüşümlü voltamogramı

4.1.1.1.3 0,75 M LiClO₄ derişiminde sentezlenen PPy ve PPy-ZnO kompozitinin redoks davranışlarının dönüşümlü voltametri ile incelenmesi

PPy ve PPy-ZnO kompozitinin dönüşümlü voltamogramı, dönüşümlü voltametri tekniği kullanılarak üç elektrotlu bir elektroliz hücresi içerisinde asetonitril (ACN)-0,75 M LiClO₄ çözücü-destek elektroliti çifti varlığında, 0,5 V/s tarama hızında ve (-1,5)–(+1,5) V potansiyel aralığında döndürülmesi ile elde edildi. PPy ve PPy-ZnO kompozitinin dönüşümlü voltamogramı sırasıyla Şekil 4.5 ve Şekil 4.6' da verilmiştir. PPy' nin anodik piki 0,43 V, katodik piki 0,19 V, PPy-ZnO kompozitinin anodik piki 0,35 V katodik piki 0,51 V anodik piki olarak bulunmuştur.



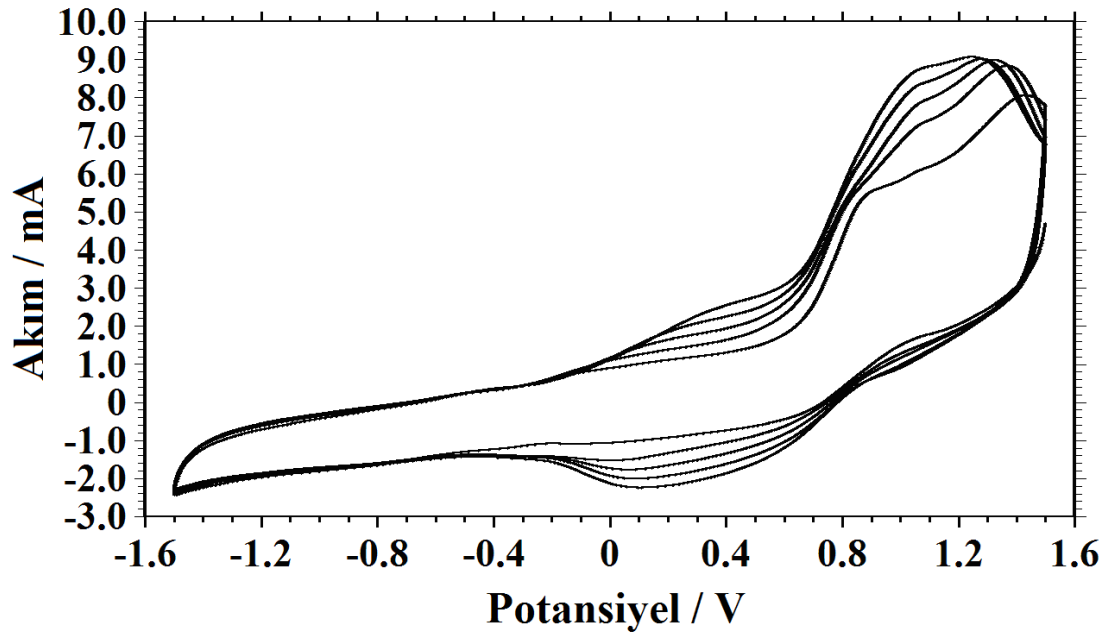
Şekil 4.5. 0,75 M LiClO₄ derişiminde sentezlenen PPy' nin dönüşümlü voltamogramı



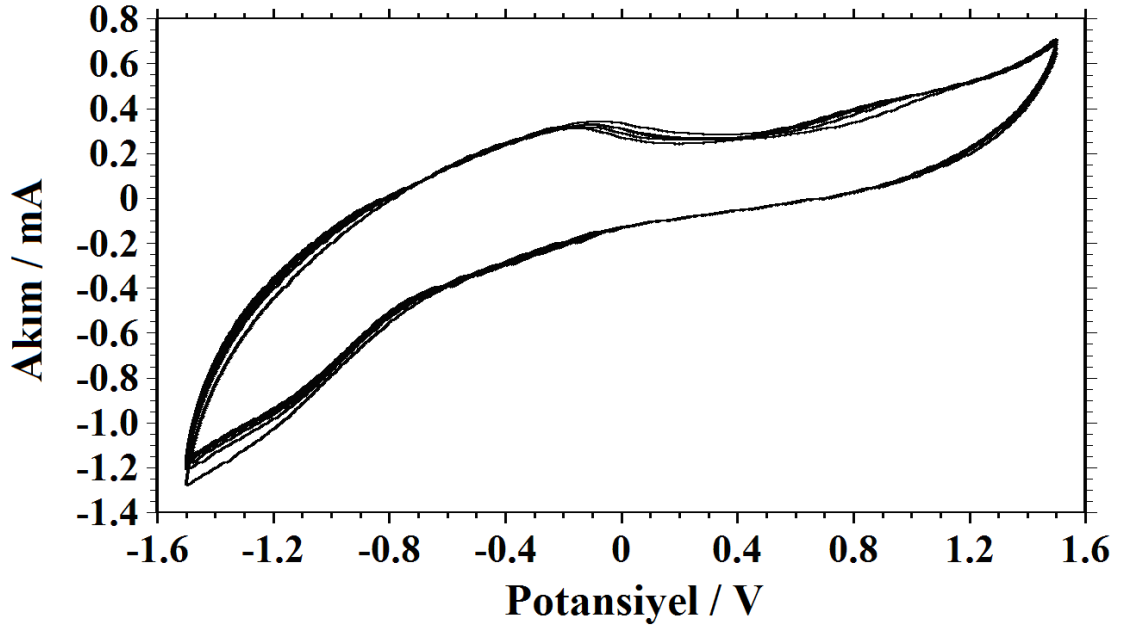
Şekil 4.6. 0,75 M LiClO₄ derişiminde sentezlenen PPy-ZnO' nun dönüşümlü voltamogramı

4.1.1.1.4 1,0 M LiClO₄ derişiminde sentezlenen PPy ve PPy-ZnO kompozitinin redoks davranışlarının dönüşümlü voltametri ile incelenmesi

PPy ve PPy-ZnO kompozitinin dönüşümlü voltamogramı, dönüşümlü voltametri tekniğı kullanılarak üç elektrotlu bir elektroliz hücresi içerisinde asetonitril (ACN)-1,0 M LiClO₄ çözücü-destek elektroliti çifti varlığında, 0,5 V/s tarama hızında ve (-1,5)–(+1,5) V potansiyel aralığında döndürölmesi ile elde edildi. PPy ve PPy-ZnO kompozitinin dönüşümlü voltamogramı sırasıyla Şekil 4.7 ve Şekil 4.8’ de verilmiştir. PPy’ nin anodik piki 0,52 V, katodik piki 0,02 V, PPy-ZnO kompozitinin anodik piki -0,09 V katodik piki -1,00 V anodik piki olarak bulunmuştur.



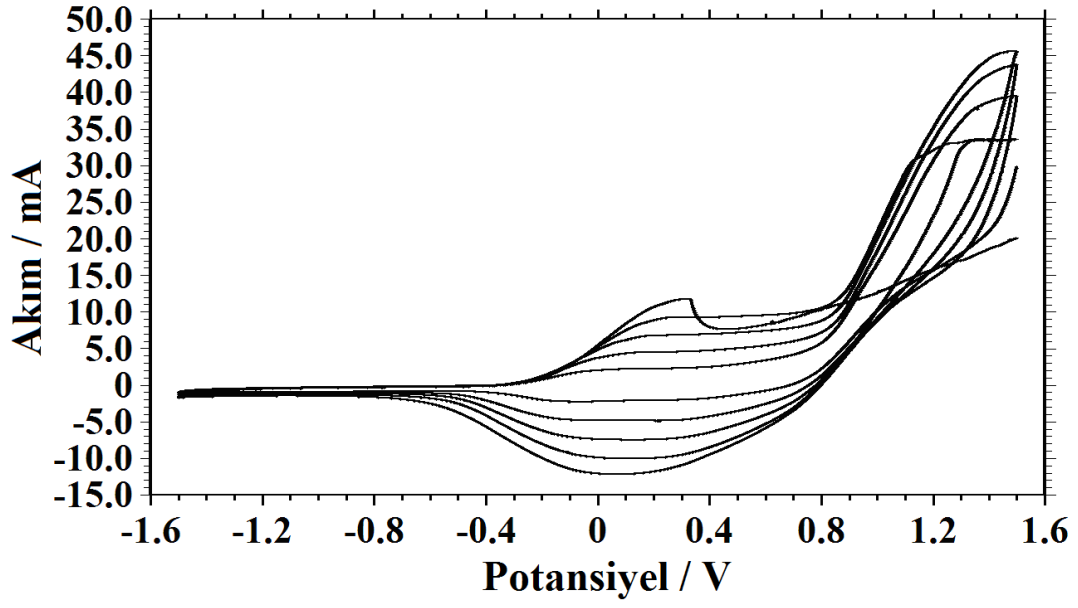
Şekil 4.7. 1,0 M LiClO₄ derişiminde sentezlenen PPy’ nin dönüşümlü voltamogramı



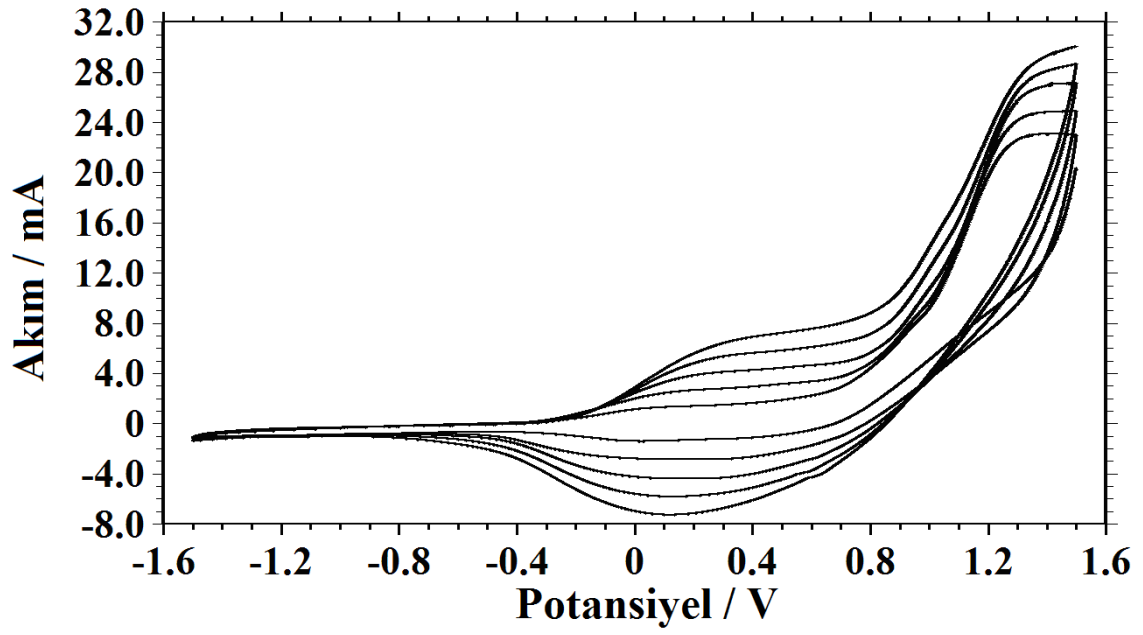
Şekil 4.8. 1,0 M LiClO₄ derişiminde sentezlenen PPY-ZnO' nun dönüşümlü voltamogramı

4.1.1.1.5 1,25 M LiClO₄ derişiminde sentezlenen PPY ve PPY-ZnO kompozitinin redoks davranışlarının dönüşümlü voltametri ile incelenmesi

PPY ve PPY-ZnO kompozitinin dönüşümlü voltamogramı, dönüşümlü voltametri tekniği kullanılarak üç elektrotlu bir elektroliz hücresi içerisinde asetonitril (ACN)-1,25 M LiClO₄ çözücü-destek elektroliti çifti varlığında, 0,5 V/s tarama hızında ve (-1,5)–(+1,5) V potansiyel aralığında döndürülmesi ile elde edildi. PPY ve PPY-ZnO kompozitinin dönüşümlü voltamogramı sırasıyla Şekil 4.9 ve Şekil 4.10' da verilmiştir. PPY' nin anodik piki 0,40 V, katodik piki 0,15 V, PPY-ZnO kompozitinin anodik piki 0,42 V katodik piki 0,16 V anodik piki olarak bulunmuştur.



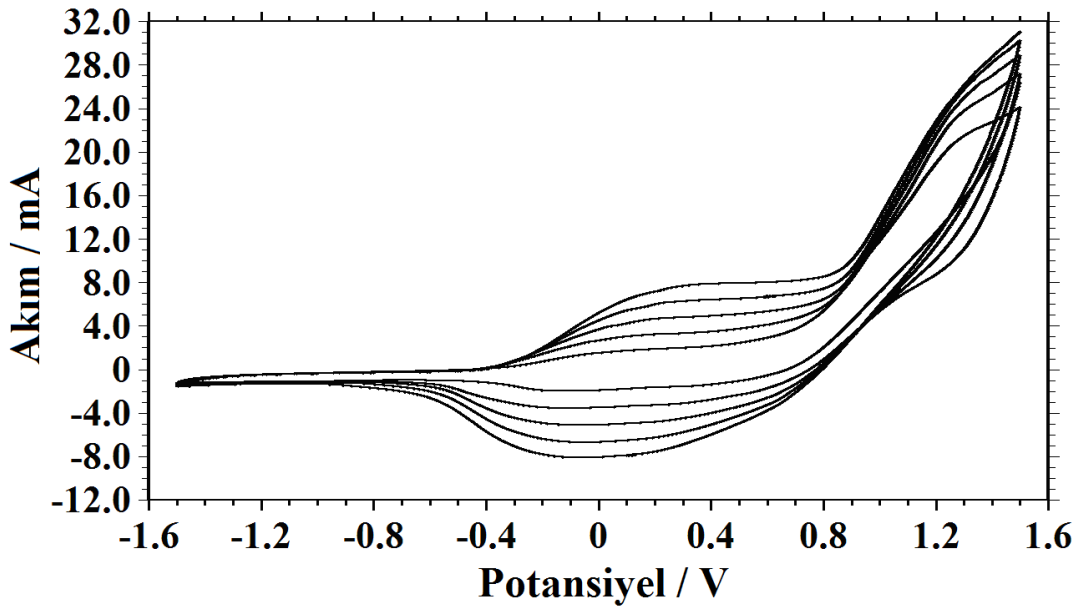
Şekil 4.9. 1,25 M LiClO₄ derişiminde sentezlenen PPy' nin dönüşümlü voltamogramı



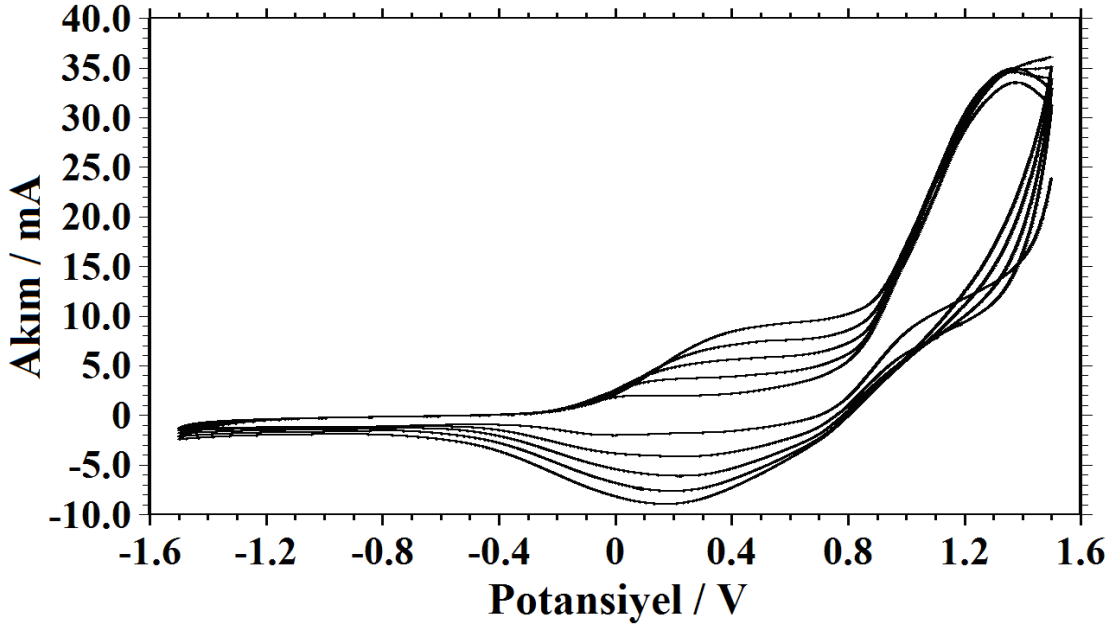
Şekil 4.10. 1,25 M LiClO₄ derişiminde sentezlenen PPy-ZnO' nun dönüşümlü voltamogramı

4.1.1.1.6 1,50 M LiClO₄ derişiminde sentezlenen PPy ve PPy-ZnO kompozitinin redoks davranışlarının dönüşümlü voltametri ile incelenmesi

PPy ve PPy-ZnO kompozitinin dönüşümlü voltamogramı, dönüşümlü voltametri tekniğı kullanılarak üç elektrotlu bir elektroliz hücresi içerisinde asetonitril (ACN)-1,50 M LiClO₄ çözücü-destek elektroliti çifti varlığında, 0,5 V/s tarama hızında ve (-1,5)–(+1,5) V potansiyel aralığında döndürölmesi ile elde edildi. PPy ve PPy-ZnO kompozitinin dönüşümlü voltamogramı sırasıyla Şekil 4.11 ve Şekil 4.12’ de verilmiştir. PPy’ nin anodik piki 0,38 V, katodik piki 0,01 V, PPy-ZnO kompozitinin anodik piki 0,53 V katodik piki 0,17 V anodik piki olarak bulunmuştur.



Şekil 4.11. 1,50 M LiClO₄ derişiminde sentezlenen PPy’ nin dönüşümlü voltamogramı



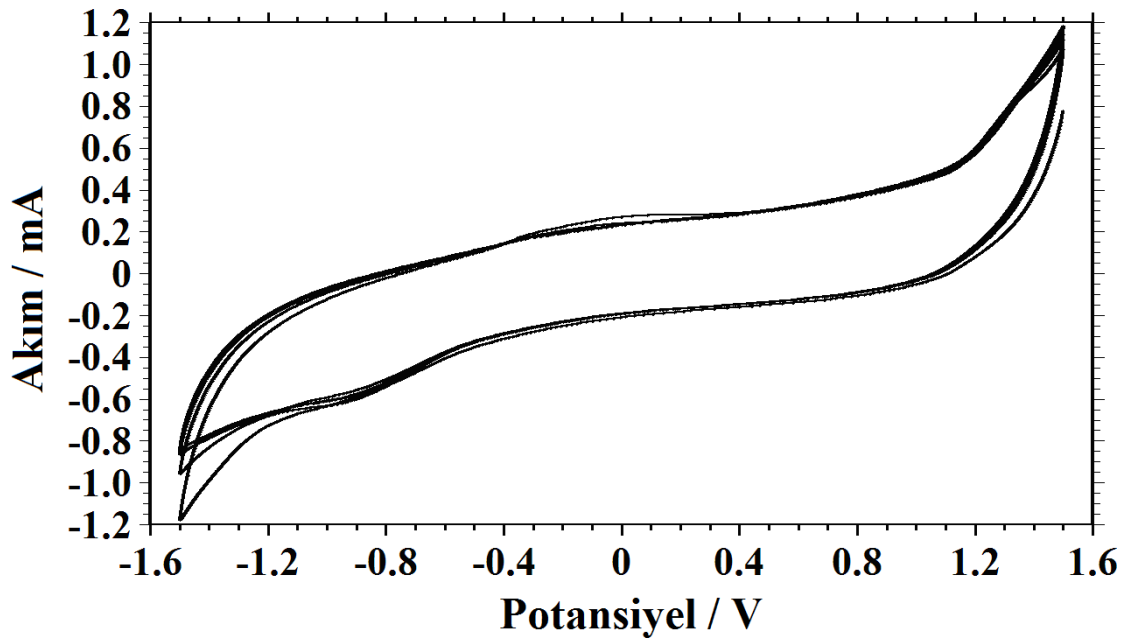
Şekil 4.12. 1,50 M LiClO₄ derişiminde sentezlenen PPy-ZnO' nun dönüşümlü voltamogramı

4.1.1.2 Farklı derişimlerde ve NaClO₄ destek elektroliti varlığında sentezlenen PPy ve PPy-ZnO' nun redoks davranışlarının dönüşümlü voltametri ile incelenmesi

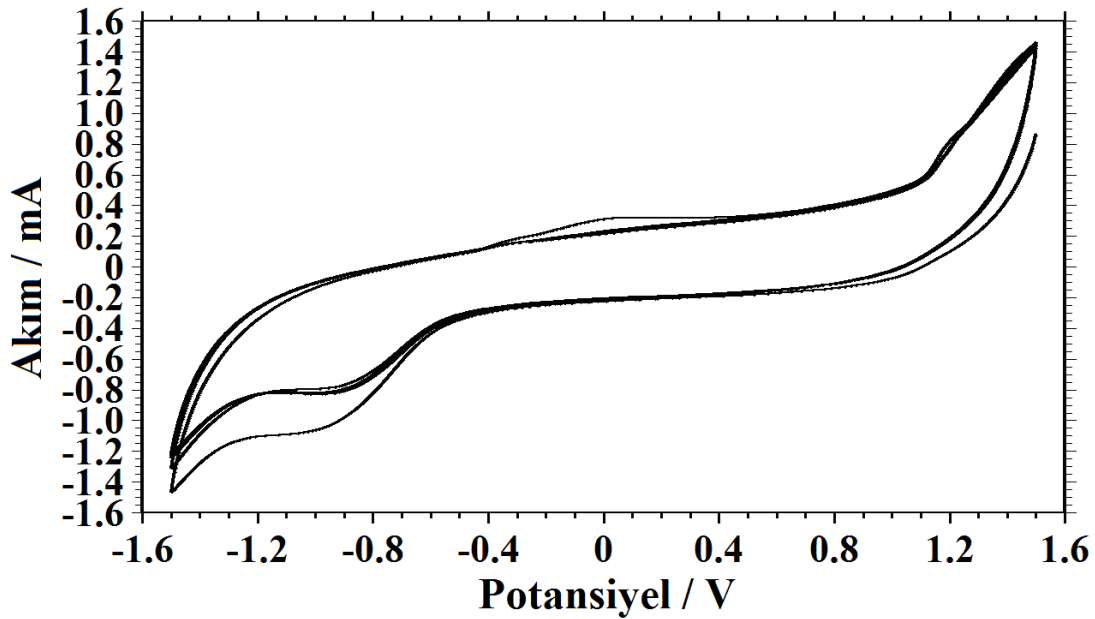
Pirol monomerin sabit potansiyel elektrolizi ile destek elektrolit olarak sodyum perklorat kullanılarak ve altı farklı derişimde (0,25 M, 0,5 M, 0,75 M, 1 M, 1,25 M ve 1,5 M) polimerleri ve ZnO varlığında kompozitleri sentezlendi.

4.1.1.2.1 0,25 M NaClO₄ derişiminde sentezlenen PPy ve PPy-ZnO kompozitinin redoks davranışlarının dönüşümlü voltametri ile incelenmesi

PPy ve PPy-ZnO kompozitinin dönüşümlü voltamogramı, dönüşümlü voltametri tekniği kullanılarak üç elektrotlu bir elektroliz hücresi içerisinde asetonitril (ACN)-0,25 M NaClO₄ çözücü-destek elektroliti çifti varlığında, 0,5 V/s tarama hızında ve (-1,5)–(+1,5) V potansiyel aralığında döndürülmesi ile elde edildi. PPy ve PPy-ZnO kompozitinin dönüşümlü voltamogramı sırasıyla Şekil 4.13 ve Şekil 4.14' de verilmiştir. PPy' nin anodik piki -0,06 V, katodik piki -0,91 V, PPy-ZnO kompozitinin anodik piki 0,02 V katodik piki -0,92 V anodik piki olarak bulunmuştur.



Şekil 4.13. 0,25 M NaClO₄ derişiminde sentezlenen PPy' nin dönüşümlü voltamogramı

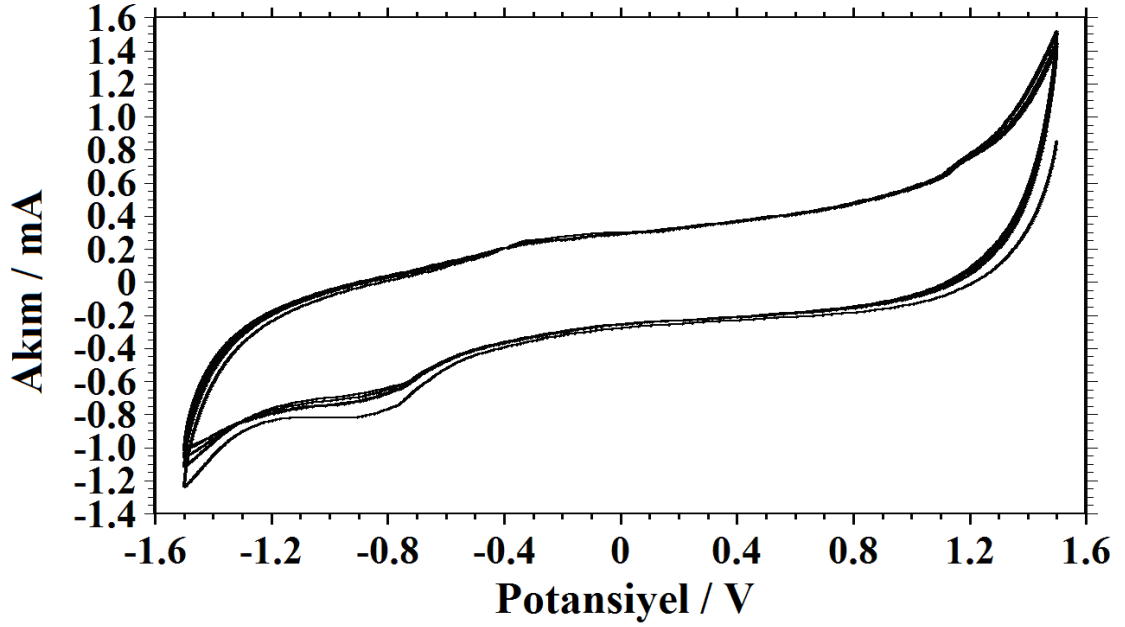


Şekil 4.14. 0,25 M NaClO₄ derişiminde sentezlenen PPy-ZnO' nun dönüşümlü voltamogramı

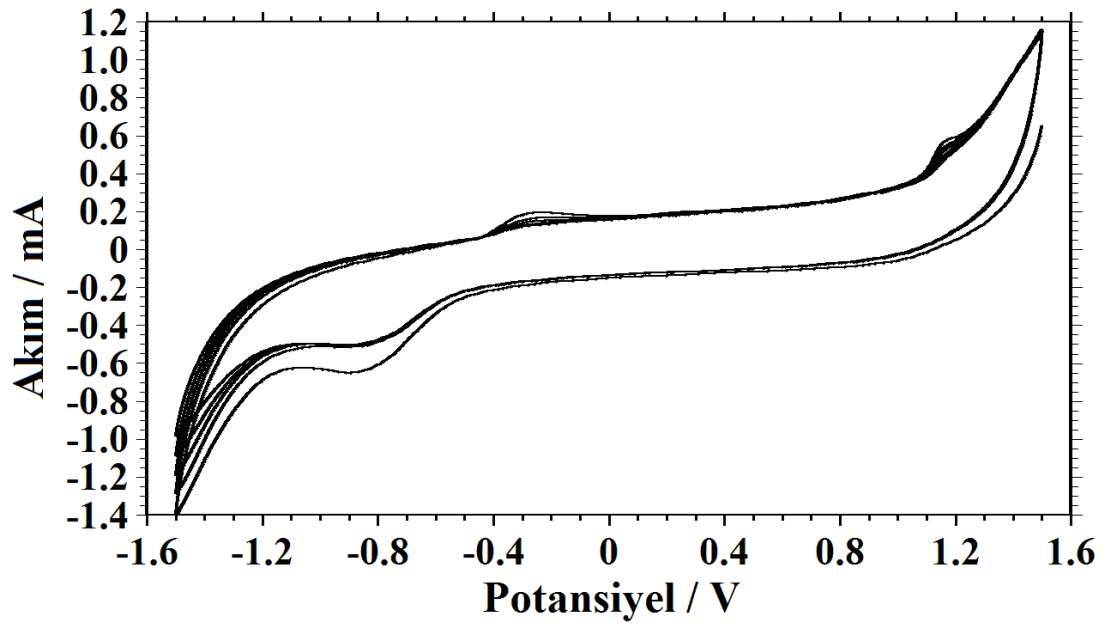
4.1.1.2.2 0,50 M NaClO₄ derişiminde sentezlenen PPy ve PPy-ZnO kompozitinin redoks davranışlarının dönüşümlü voltametri ile incelenmesi

PPy ve PPy-ZnO kompozitinin dönüşümlü voltamogramı, dönüşümlü voltametri tekniği kullanılarak üç elektrotlu bir elektroliz hücresi içerisinde asetonitril (ACN)-0,50 M NaClO₄ çözücü-destek elektroliti çifti varlığında, 0,5 V/s tarama hızında ve (-1,5)–

(+1.5) V potansiyel aralığında döndürülmesi ile elde edildi. PPy ve PPy-ZnO kompozitinin dönüşümlü voltamogramı sırasıyla Şekil 4.15 ve Şekil 4.16’ da verilmiştir. PPy’ nin anodik piki -0,19 V, katodik piki -0,81 V, PPy-ZnO kompozitinin anodik piki -0,26 V katodik piki -0,82 V anodik piki olarak bulunmuştur.



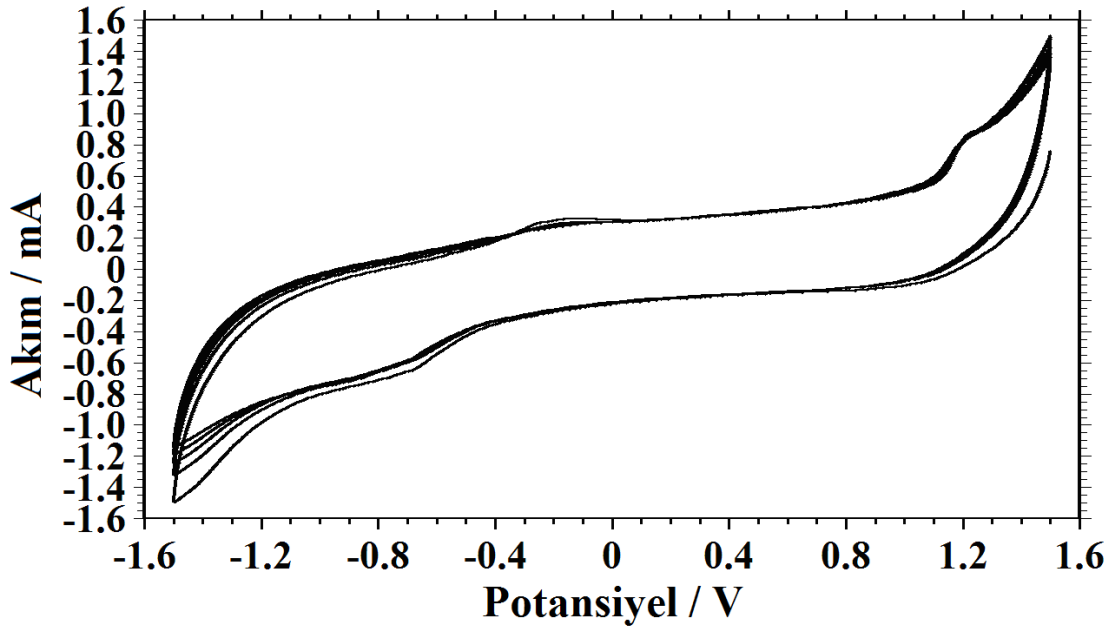
Şekil 4.15. 0,50 M NaClO₄ derişiminde sentezlenen PPy’ nin dönüşümlü voltamogramı



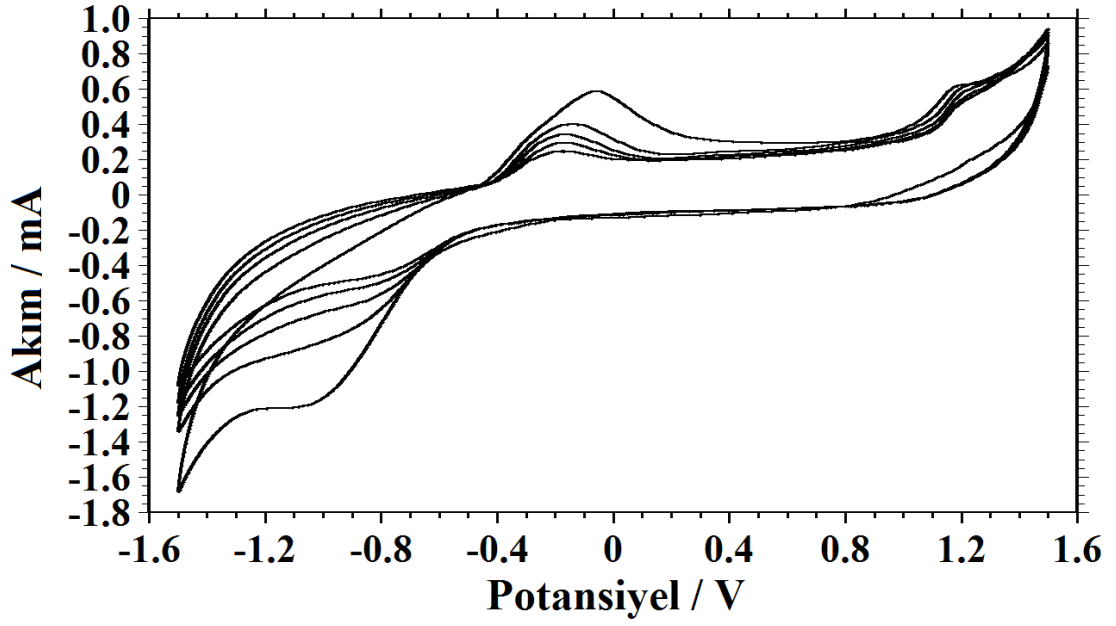
Şekil 4.16. 0,50 M NaClO₄ derişiminde sentezlenen PPy-ZnO’ nun dönüşümlü voltamogramı

4.1.1.2.3 0,75 M NaClO₄ derişiminde sentezlenen PPy ve PPy-ZnO kompozitinin redoks davranışlarının dönüşümlü voltametri ile incelenmesi

PPy ve PPy-ZnO kompozitinin dönüşümlü voltamogramı, dönüşümlü voltametri tekniğı kullanılarak üç elektrotlu bir elektroliz hücresi içerisinde asetonitril (ACN)-0,75 M NaClO₄ çözücü-destek elektroliti çifti varlığında, 0,5 V/s tarama hızında ve (-1,5)–(+1,5) V potansiyel aralığında döndürölmesi ile elde edildi. PPy ve PPy-ZnO kompozitinin dönüşümlü voltamogramı sırasıyla Şekil 4.17 ve Şekil 4.18’ de verilmiştir. PPy’ nin anodik piki -0,15 V, katodik piki -0,73 V, PPy-ZnO kompozitinin anodik piki -0,14 V katodik piki -1,05 V anodik piki olarak bulunmuştur.



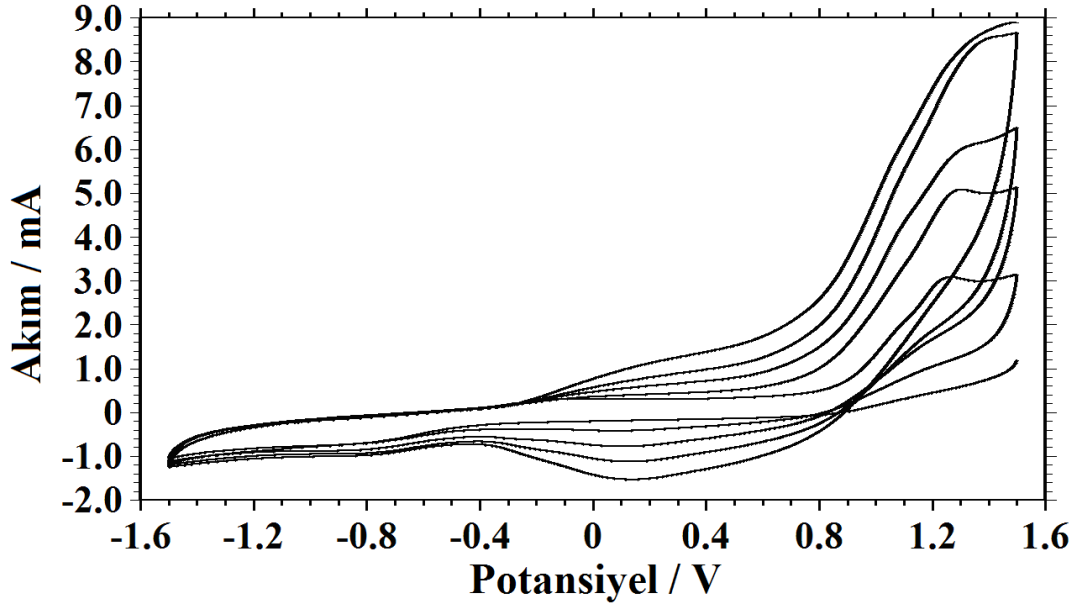
Şekil 4.17. 0,75 M NaClO₄ derişiminde sentezlenen PPy’ nin dönüşümlü voltamogramı



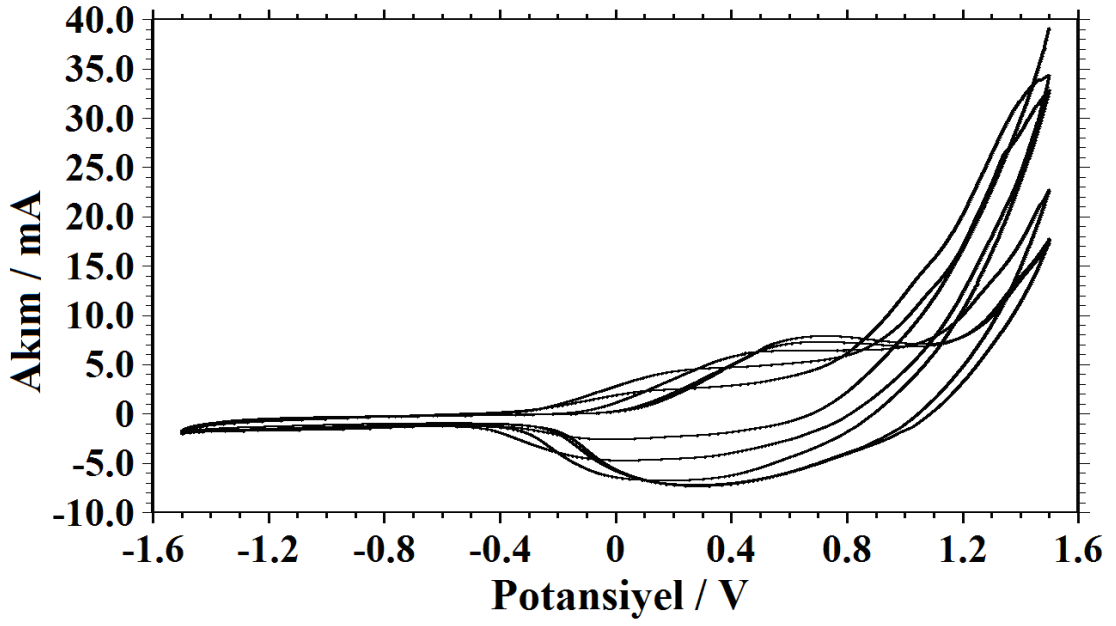
Şekil 4.18. 0,75 M NaClO₄ derişiminde sentezlenen PPy-ZnO' nun dönüşümlü voltamogramı

4.1.1.2.4 1,00 M NaClO₄ derişiminde sentezlenen PPy ve PPy-ZnO kompozitinin redoks davranışlarının dönüşümlü voltametri ile incelenmesi

PPy ve PPy-ZnO kompozitinin dönüşümlü voltamogramı, dönüşümlü voltametri tekniği kullanılarak üç elektrotlu bir elektroliz hücresi içerisinde asetonitril (ACN)-1,00 M NaClO₄ çözücü-destek elektroliti çifti varlığında, 0,5 V/s tarama hızında ve (-1,5)–(+1,5) V potansiyel aralığında döndürülmesi ile elde edildi. PPy ve PPy-ZnO kompozitinin dönüşümlü voltamogramı sırasıyla Şekil 4.19 ve Şekil 4.20' de verilmiştir. PPy' nin anodik piki 0,27 V, katodik piki 0,15 V, PPy-ZnO kompozitinin anodik piki 0,68 V katodik piki 0,37 V anodik piki olarak bulunmuştur.



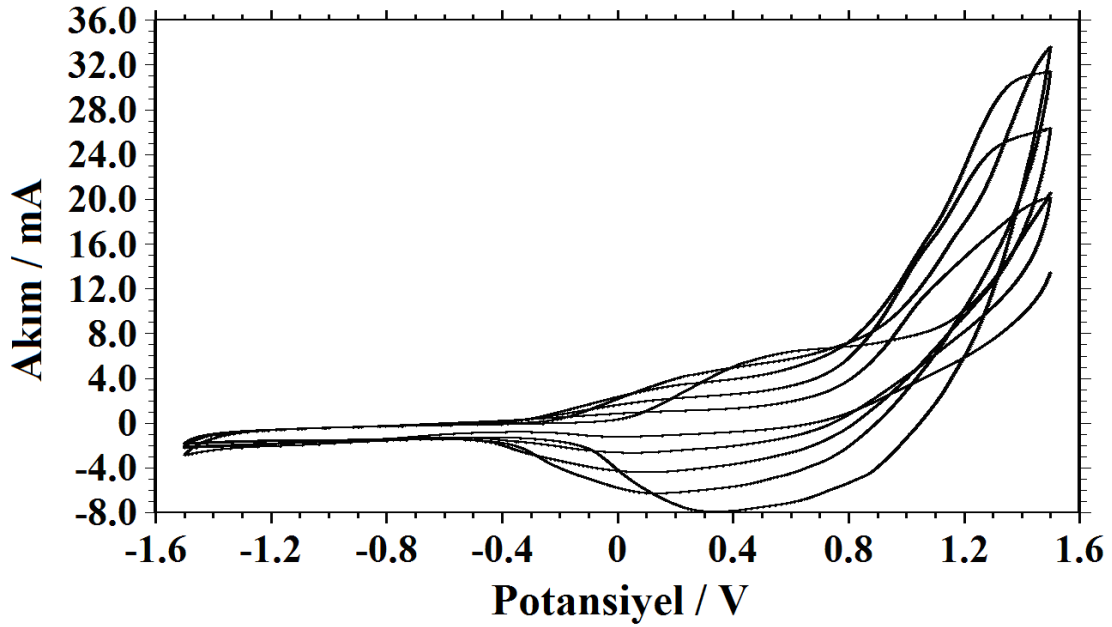
Şekil 4.19. 1,00 M NaClO₄ derişiminde sentezlenen PPy' nin dönüşümlü voltamogramı



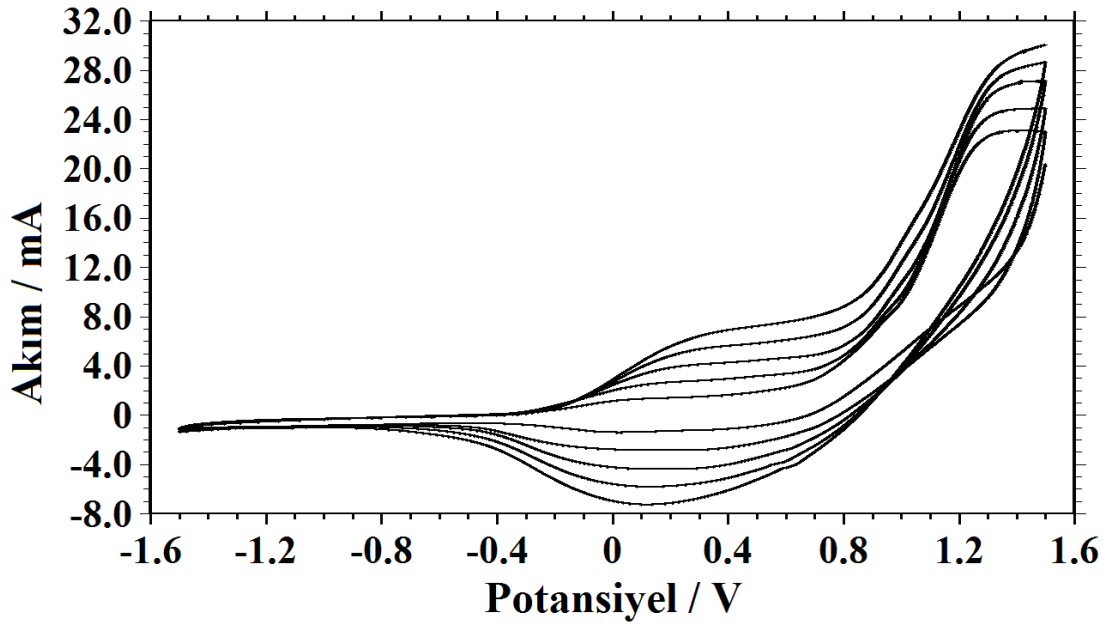
Şekil 4.20. 1,00 M NaClO₄ derişiminde sentezlenen PPy-ZnO' nun dönüşümlü voltamogramı

4.1.1.2.5 1,25 M NaClO₄ derişiminde sentezlenen PPy ve PPy-ZnO kompozitinin redoks davranışlarının dönüşümlü voltametri ile incelenmesi

PPy ve PPy-ZnO kompozitinin dönüşümlü voltamogramı, dönüşümlü voltametri tekniğı kullanılarak üç elektrotlu bir elektroliz hücresi içerisinde asetonitril (ACN)-1,25 M NaClO₄ çözücü-destek elektroliti çifti varlığında, 0,5 V/s tarama hızında ve (-1,5)–(+1,5) V potansiyel aralığında döndürölmesi ile elde edildi. PPy ve PPy-ZnO kompozitinin dönüşümlü voltamogramı sırasıyla Şekil 4.21 ve Şekil 4.22’ de verilmiştir. PPy’ nin anodik piki 0,45 V, katodik piki 0,21 V, PPy-ZnO kompozitinin anodik piki 0,40 V katodik piki 0,14 V anodik piki olarak bulunmuştur.



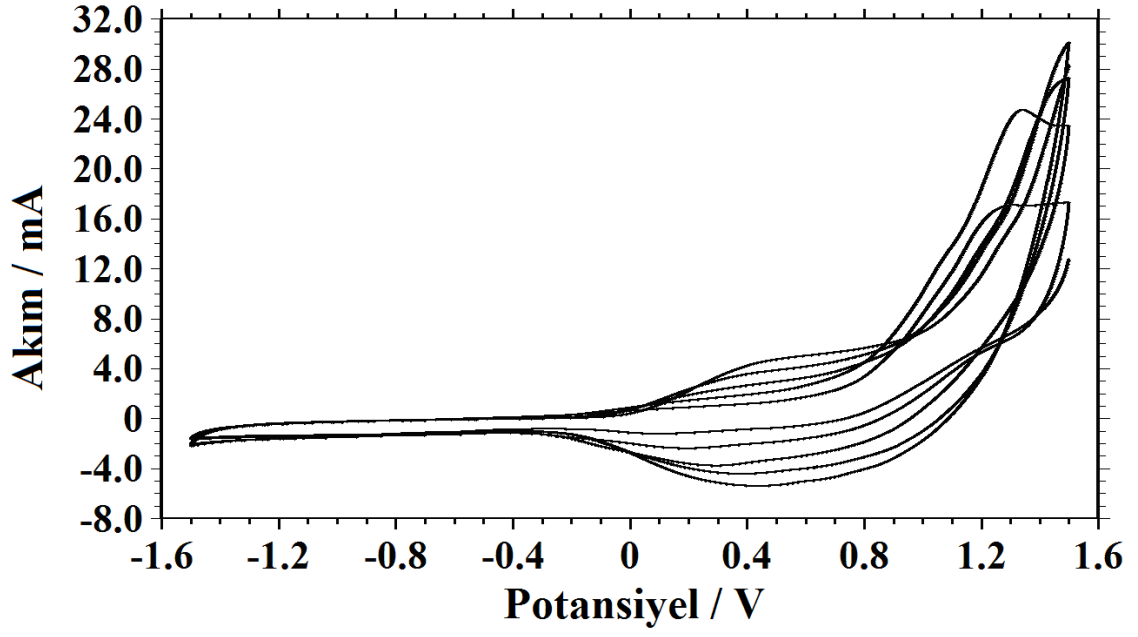
Şekil 4.21. 1,25 M NaClO₄ derişiminde sentezlenen PPy’ nin dönüşümlü voltamogramı



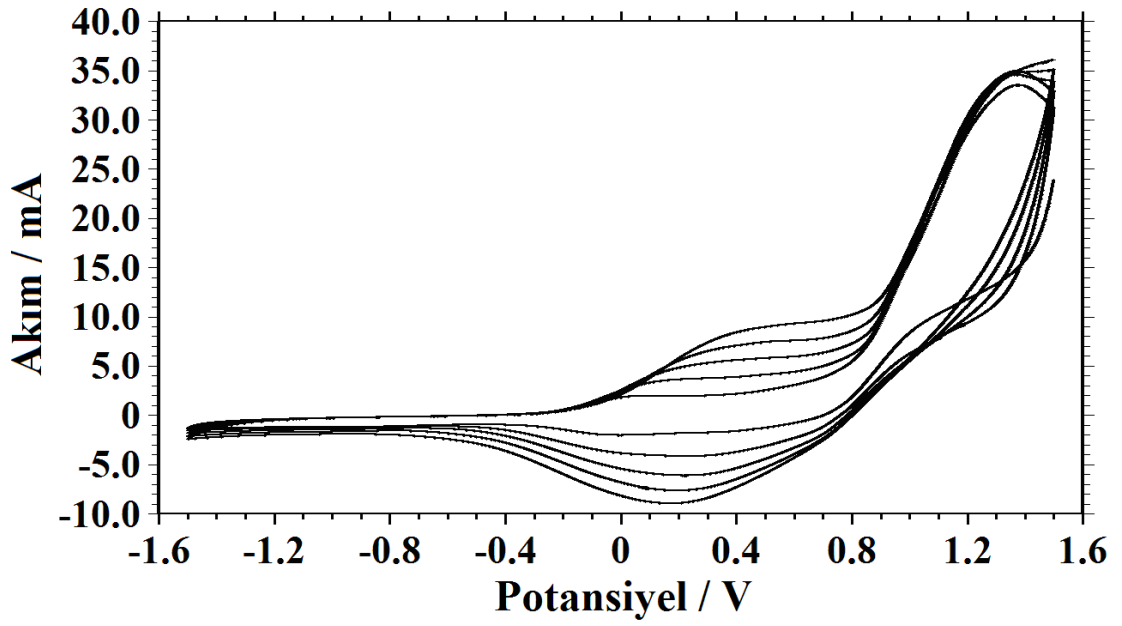
Şekil 4.22. 1,25 M NaClO₄ derişiminde sentezlenen PPy-ZnO' nun dönüşümlü voltamogramı

4.1.1.2.6 1,50 M NaClO₄ derişiminde sentezlenen PPy ve PPy-ZnO kompozitinin redoks davranışlarının dönüşümlü voltametri ile incelenmesi

PPy ve PPy-ZnO kompozitinin dönüşümlü voltamogramı, dönüşümlü voltametri tekniği kullanılarak üç elektrotlu bir elektroliz hücresi içerisinde asetonitril (ACN)-1,50 M NaClO₄ çözücü-destek elektroliti çifti varlığında, 0,5 V/s tarama hızında ve (-1,5)–(+1,5) V potansiyel aralığında döndürülmesi ile elde edildi. PPy ve PPy-ZnO kompozitinin dönüşümlü voltamogramı sırasıyla Şekil 4.23 ve Şekil 4.24' de verilmiştir. PPy' nin anodik piki 0,52 V, katodik piki 0,49 V, PPy-ZnO kompozitinin anodik piki 0,51 V katodik piki 0,19 V anodik piki olarak bulunmuştur.



Şekil 4.23. 1,50 M NaClO₄ derişiminde sentezlenen PPy' nin dönüşümlü voltamogramı



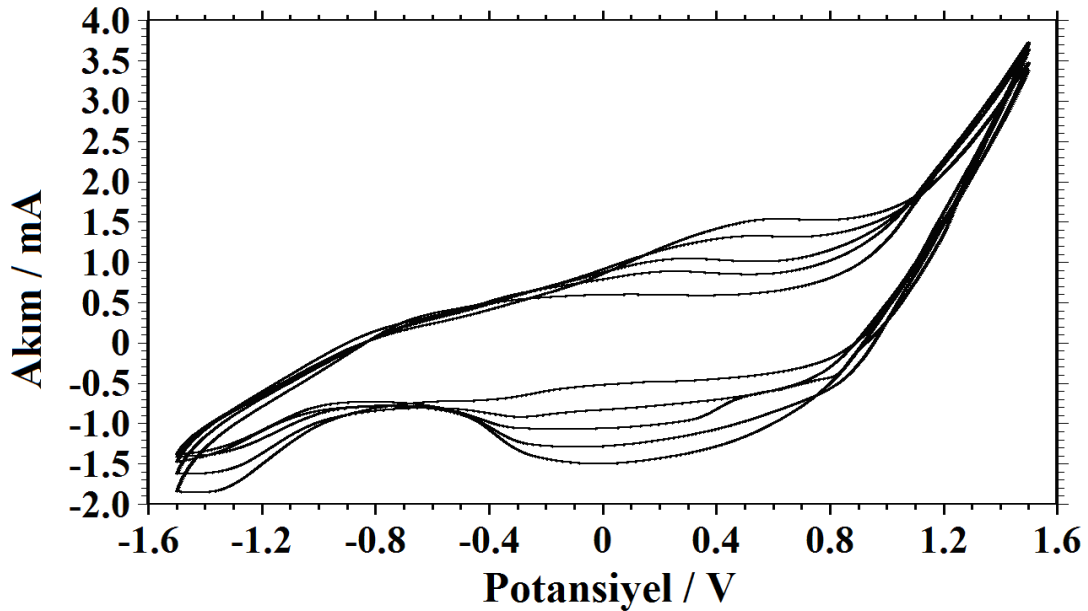
Şekil 4.24. 1,50 M NaClO₄ derişiminde sentezlenen PPy-ZnO' nun dönüşümlü voltamogramı

4.1.1.3 Farklı derişimlerde ve TBATFB destek elektroliti varlığında sentezlenen PPy ve PPy-ZnO' nun redoks davranışlarının dönüşümlü voltametri ile incelenmesi

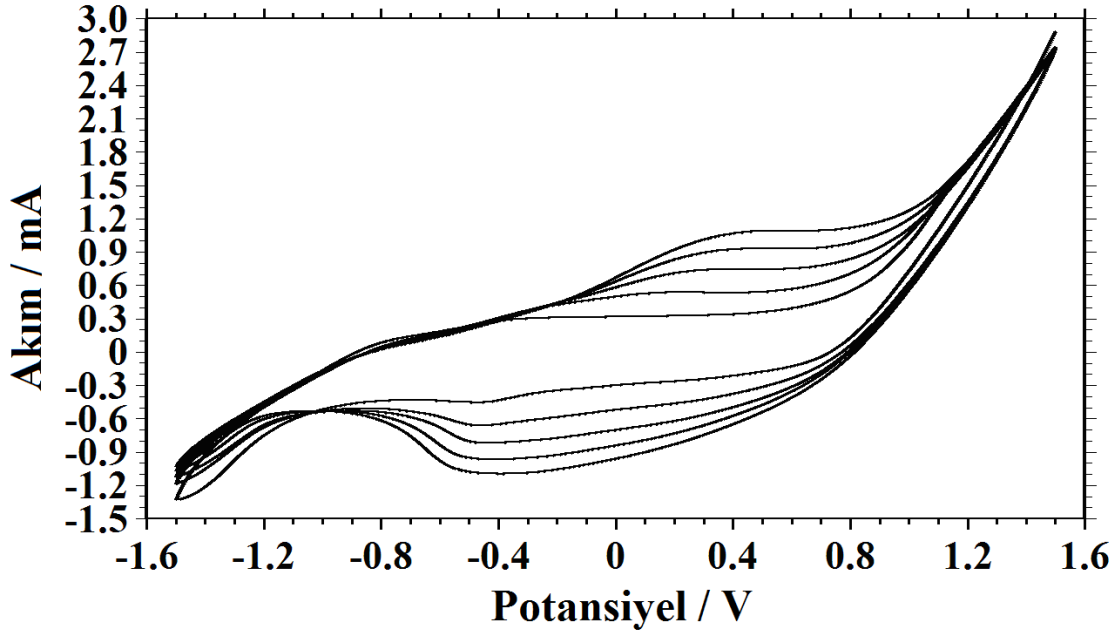
Pirol monomerin sabit potansiyel elektrolizi ile destek elektrolit olarak tetrabütilamonyum tetrafloroborat kullanılarak ve altı farklı derişimde (0,25 M, 0,5 M, 0,75 M, 1 M, 1,25 M ve 1,5 M) polimerleri ve ZnO varlığında kompozitleri sentezlendi.

4.1.1.3.1 0,25 M TBATFB derişiminde sentezlenen PPy ve PPy-ZnO kompozitinin redoks davranışlarının dönüşümlü voltametri ile incelenmesi

PPy ve PPy-ZnO kompozitinin dönüşümlü voltamogramı, dönüşümlü voltametri tekniği kullanılarak üç elektrotlu bir elektroliz hücresi içerisinde asetonytril (ACN)-0,25 M TBATFB çözücü-destek elektroliti çifti varlığında, 0,5 V/s tarama hızında ve (-1,5)–(+1,5) V potansiyel aralığında döndürülmesi ile elde edildi. PPy ve PPy-ZnO kompozitinin dönüşümlü voltamogramı sırasıyla Şekil 4.25 ve Şekil 4.26' da verilmiştir. PPy' nin anodik piki 0,60 V, katodik piki 0,02 V, PPy-ZnO kompozitinin anodik piki 0,51 V katodik piki -0,36 V anodik piki olarak bulunmuştur.



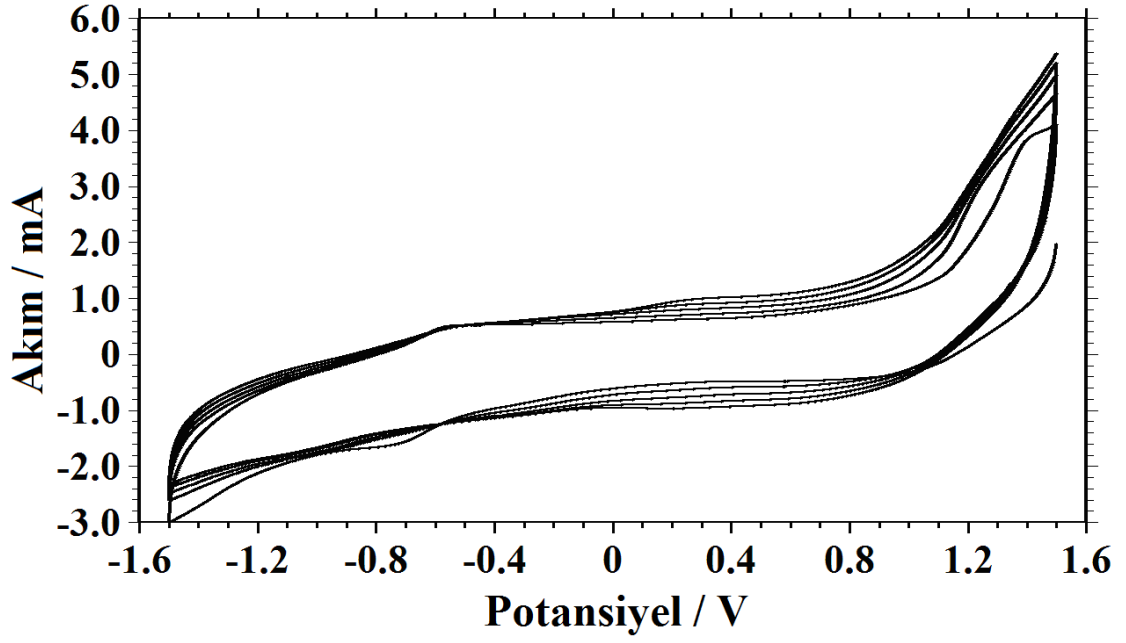
Şekil 4.25. 0,25 M TBATFB derişiminde sentezlenen PPy' nin dönüşümlü voltamogramı



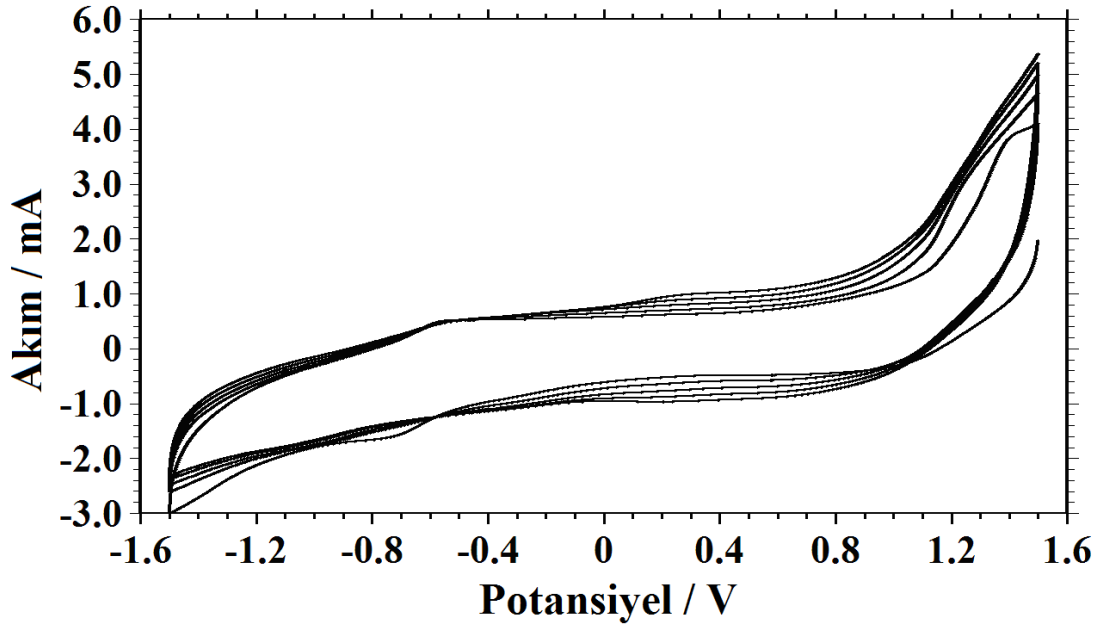
Şekil 4.26. 0,25 M TBATFB derişiminde sentezlenen PPy-ZnO' nun dönüşümlü voltamogramı

4.1.1.3.2 0,50 M TBATFB derişiminde sentezlenen PPy ve PPy-ZnO kompozitinin redoks davranışlarının dönüşümlü voltametri ile incelenmesi

PPy ve PPy-ZnO kompozitinin dönüşümlü voltamogramı, dönüşümlü voltametri tekniği kullanılarak üç elektrotlu bir elektroliz hücresi içerisinde asetonytril (ACN)-0,50 M TBATFB çözücü-destek elektroliti çifti varlığında, 0,5 V/s tarama hızında ve (-1,5)–(+1,5) V potansiyel aralığında döndürülmesi ile elde edildi. PPy ve PPy-ZnO kompozitinin dönüşümlü voltamogramı sırasıyla Şekil 4.27 ve Şekil 4.28' de verilmiştir. PPy' nin anodik piki 0,38 V, katodik piki 0,32 V, PPy-ZnO kompozitinin anodik piki 0,51 V katodik piki -0,36 V anodik piki olarak bulunmuştur.



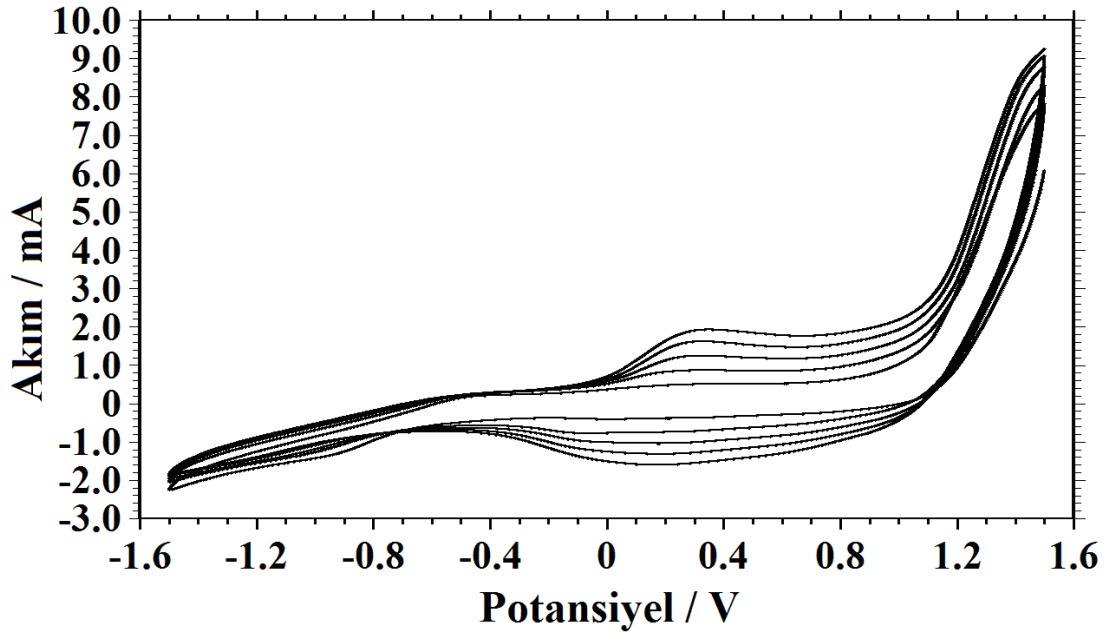
Şekil 4.27. 0,50 M TBATFB derişiminde sentezlenen PPy' nin dönüşümlü voltamogramı



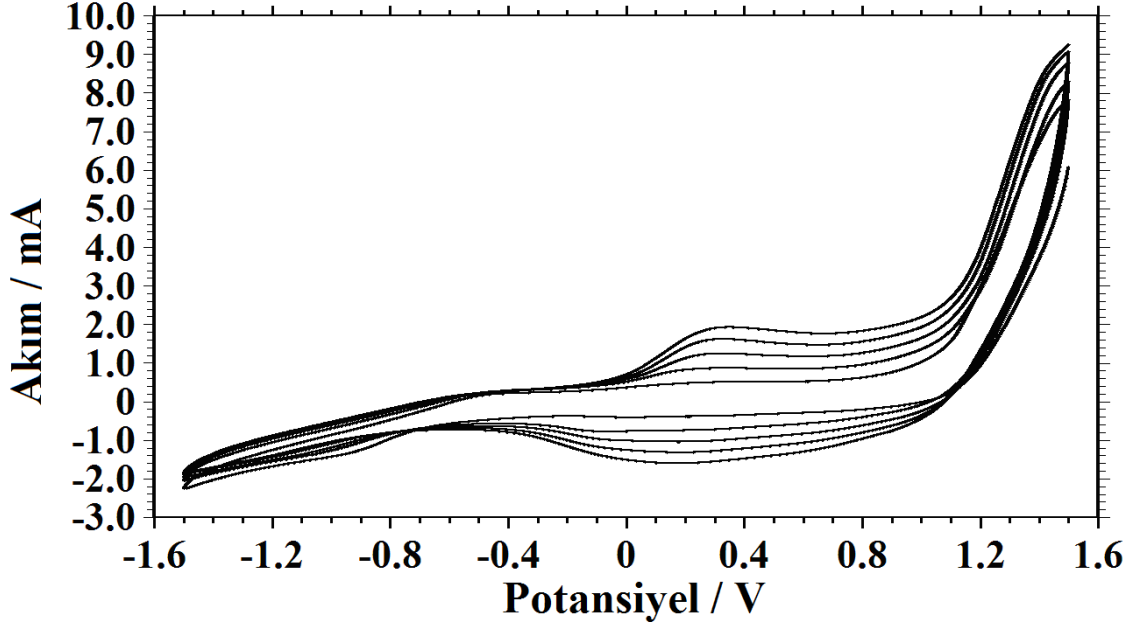
Şekil 4.28. 0,50 M TBATFB derişiminde sentezlenen PPy-ZnO' nun dönüşümlü voltamogramı

4.1.1.3.3 0,75 M TBATFB derişiminde sentezlenen PPy ve PPy-ZnO kompozitinin redoks davranışlarının dönüşümlü voltametri ile incelenmesi

PPy ve PPy-ZnO kompozitinin dönüşümlü voltamogramı, dönüşümlü voltametri tekniğı kullanılarak üç elektrotlu bir elektroliz hücresi içerisinde asetonitril (ACN)-0,75 M TBATFB çözücü-destek elektroliti çifti varlığında, 0,5 V/s tarama hızında ve (-1,5)–(+1,5) V potansiyel aralığında döndürölmesi ile elde edildi. PPy ve PPy-ZnO kompozitinin dönüşümlü voltamogramı sırasıyla Şekil 4.29 ve Şekil 4.30’ da verilmiştir. PPy’ nin anodik piki 0,38 V, katodik piki 0,17 V, PPy-ZnO kompozitinin anodik piki 0,35 V katodik piki 0,14 V anodik piki olarak bulunmuştur.



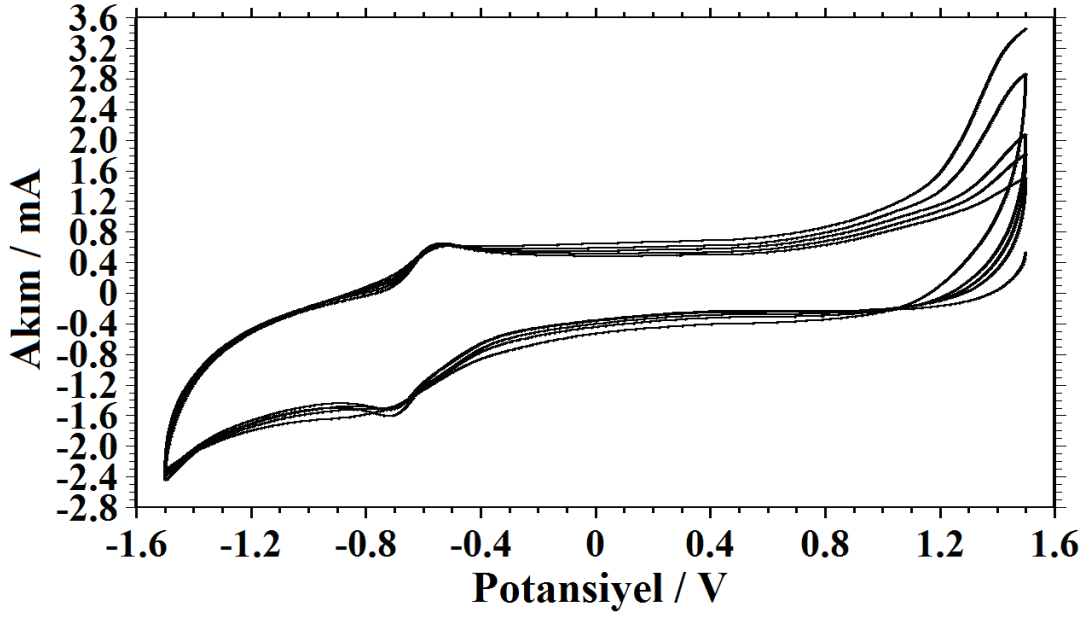
Şekil 4.29. 0,75 M TBATFB derişiminde sentezlenen PPy’ nin dönüşümlü voltamogramı



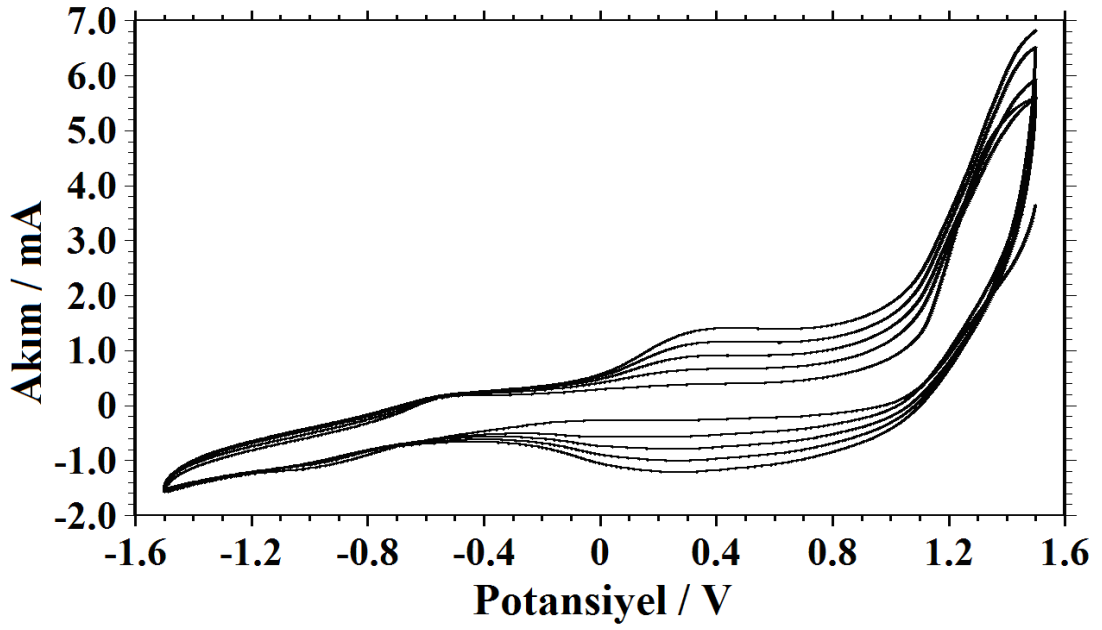
Şekil 4.30. 0,75 M TBATFB derişiminde sentezlenen PPy-ZnO' nun dönüşümlü voltamogramı

4.1.1.3.4 1,00 M TBATFB derişiminde sentezlenen PPy ve PPy-ZnO kompozitinin redoks davranışlarının dönüşümlü voltametri ile incelenmesi

PPy ve PPy-ZnO kompozitinin dönüşümlü voltamogramı, dönüşümlü voltametri tekniği kullanılarak üç elektrotlu bir elektroliz hücresi içerisinde asetonitril (ACN)-1,00 M TBATFB çözücü-destek elektroliti çifti varlığında, 0,5 V/s tarama hızında ve (-1,5)–(+1,5) V potansiyel aralığında döndürülmesi ile elde edildi. PPy ve PPy-ZnO kompozitinin dönüşümlü voltamogramı sırasıyla Şekil 4.31 ve Şekil 4.32' de verilmiştir. PPy' nin anodik piki -0,55 V, katodik piki -0,71 V, PPy-ZnO kompozitinin anodik piki 0,46 V katodik piki 0,28 V anodik piki olarak bulunmuştur.



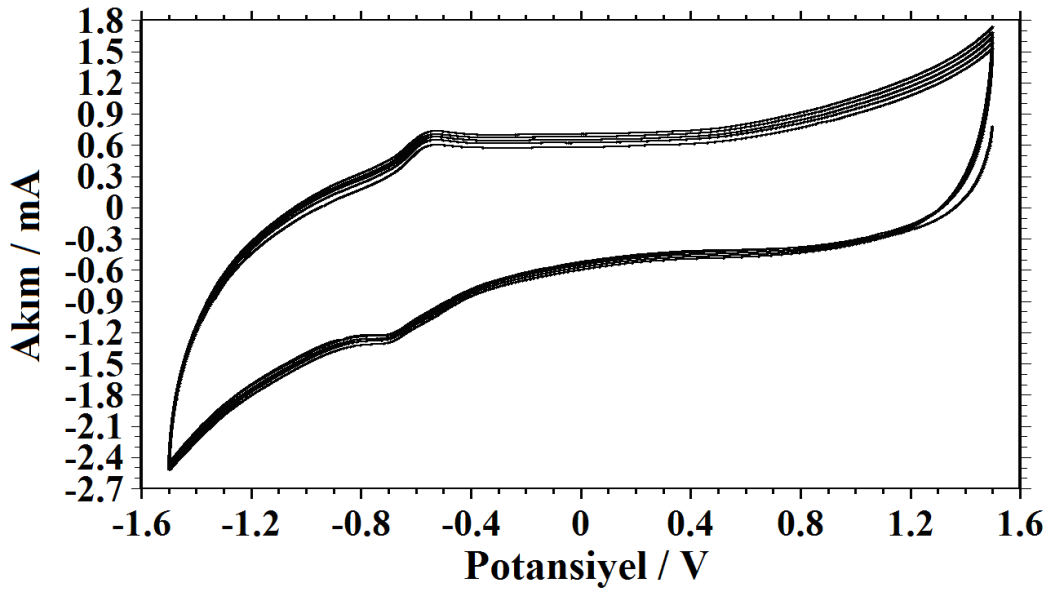
Şekil 4.31. 1,00 M TBATFB derişiminde sentezlenen PPy' nin dönüşümlü voltamogramı



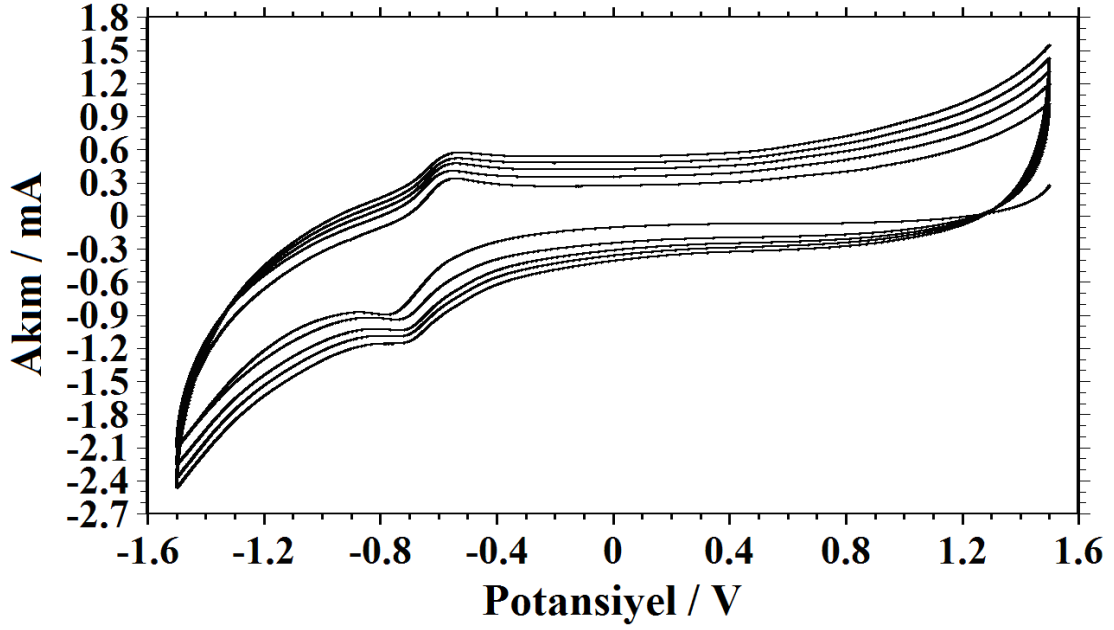
Şekil 4.32. 1,00 M TBATFB derişiminde sentezlenen PPy-ZnO'nun dönüşümlü voltamogramı

4.1.1.3.5 1,25 M TBATFB derişiminde sentezlenen PPy ve PPy-ZnO kompozitinin redoks davranışlarının dönüşümlü voltametri ile incelenmesi

PPy ve PPy-ZnO kompozitinin dönüşümlü voltamogramı, dönüşümlü voltametri tekniğı kullanılarak üç elektrotlu bir elektroliz hücresi içerisinde asetonitril (ACN)-1,25 M TBATFB çözücü-destek elektroliti çifti varlığında, 0,5 V/s tarama hızında ve (-1,5)–(+1,5) V potansiyel aralığında döndürölmesi ile elde edildi. PPy ve PPy-ZnO kompozitinin dönüşümlü voltamogramı sırasıyla Şekil 4.33 ve Şekil 4.34’ de verilmiştir. PPy’ nin anodik piki -0,55 V, katodik piki -0,71 V, PPy-ZnO kompozitinin anodik piki -0,55 V katodik piki -0,72 V anodik piki olarak bulunmuştur.



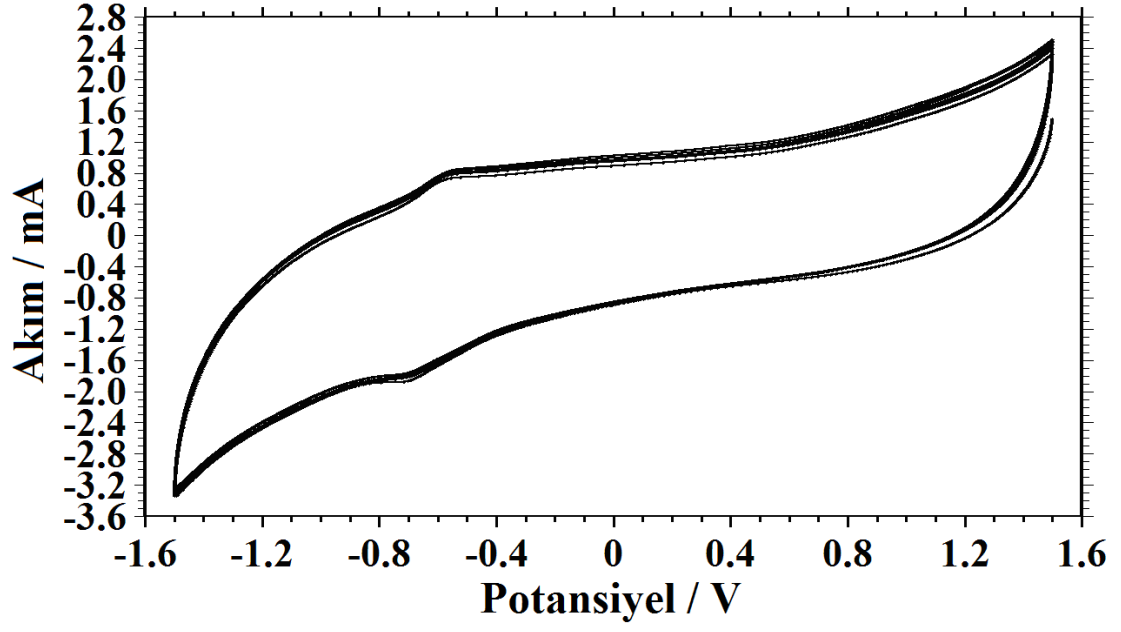
Şekil 4.33. 1,25 M TBATFB derişiminde sentezlenen PPy’ nin dönüşümlü voltamogramı



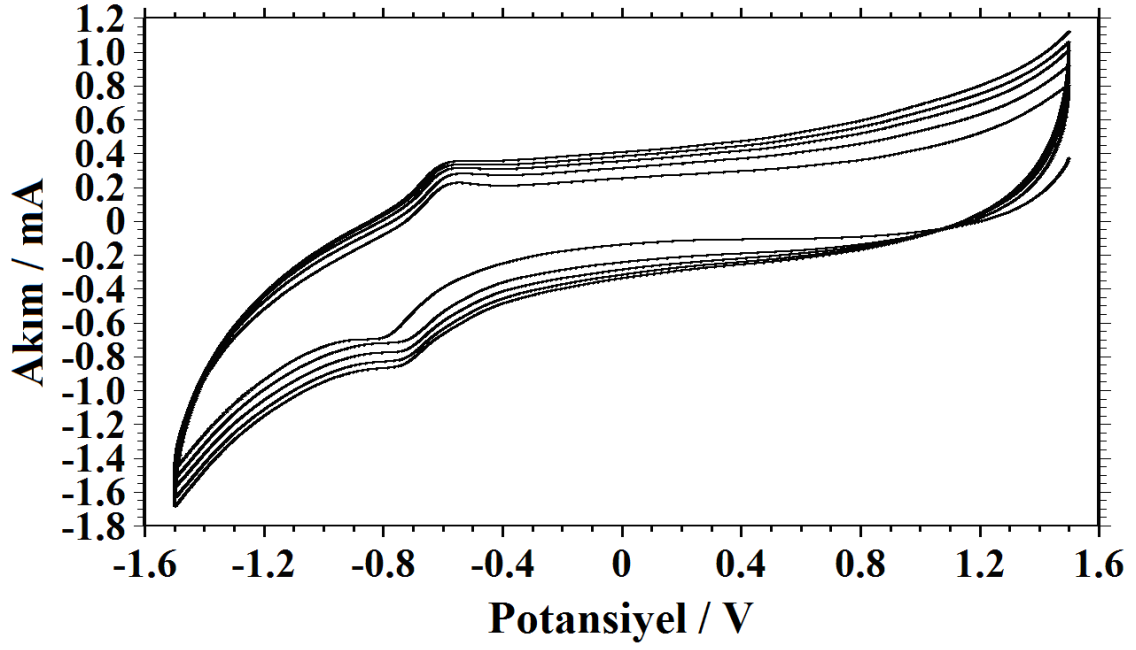
Şekil 4.34. 1,25 M TBATFB derişiminde sentezlenen PPY-ZnO' nun dönüşümlü voltamogramı

4.1.1.3.6 1,50 M TBATFB derişiminde sentezlenen PPY ve PPY-ZnO kompozitinin redoks davranışlarının dönüşümlü voltametri ile incelenmesi

PPY ve PPY-ZnO kompozitinin dönüşümlü voltamogramı, dönüşümlü voltametri tekniği kullanılarak üç elektrotlu bir elektroliz hücresi içerisinde asetonitril (ACN)-1,50 M TBATFB çözücü-destek elektroliti çifti varlığında, 0,5 V/s tarama hızında ve (-1,5)–(+1.5) V potansiyel aralığında döndürülmesi ile elde edildi. PPY ve PPY-ZnO kompozitinin dönüşümlü voltamogramı sırasıyla Şekil 4.35 ve Şekil 4.36' da verilmiştir. PPY' nin anodik piki -0,54 V, katodik piki -0,70 V, PPY-ZnO kompozitinin anodik piki -0,58 V katodik piki -0,74 V anodik piki olarak bulunmuştur.



Şekil 4.35. 1,50 M TBATFB derişiminde sentezlenen PPy' nin dönüşümlü voltamogramı



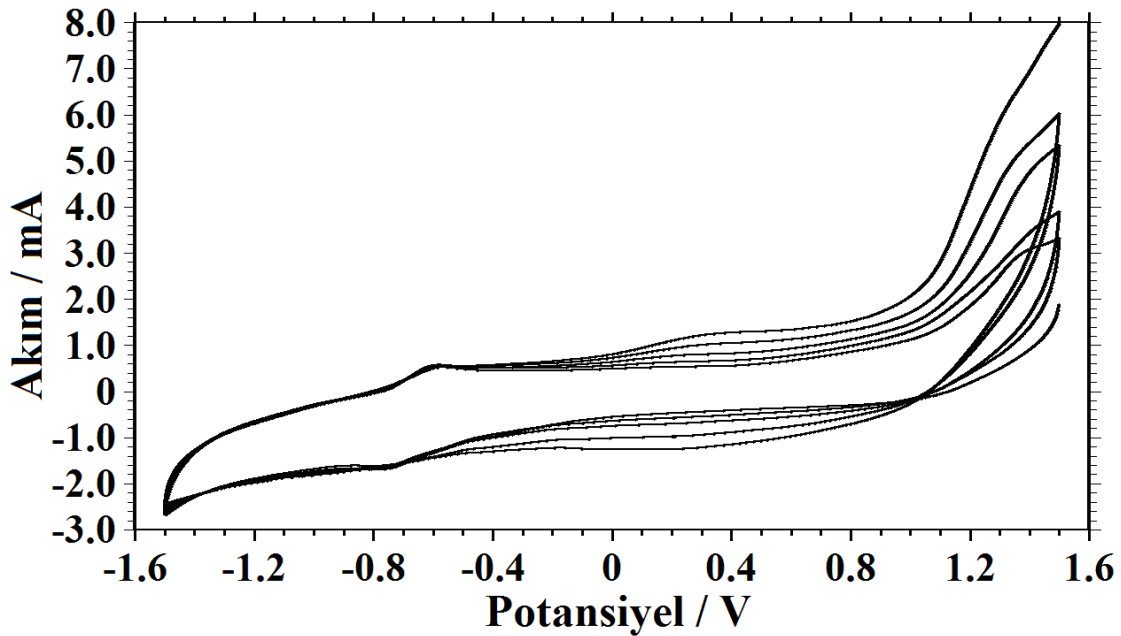
Şekil 4.36. 1,50 M TBATFB derişiminde sentezlenen PPy-ZnO' nun dönüşümlü voltamogramı

4.1.1.4 Farklı derişimlerde ve TBAPC destek elektroliti varlığında sentezlenen PPy ve PPy-ZnO' nun redoks davranışlarının dönüşümlü voltametri ile incelenmesi

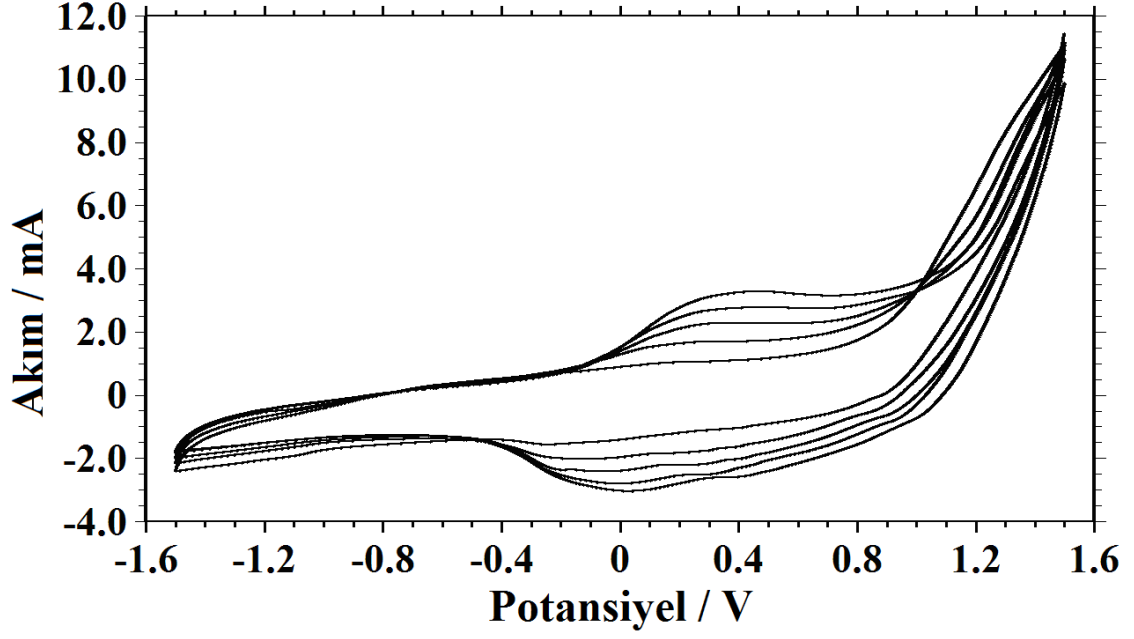
Pirol monomerin sabit potansiyel elektrolizi ile destek elektrolit olarak tetrabütülamonyum perklorat kullanılarak ve altı farklı derişimde (0,25 M, 0,5 M, 0,75 M, 1 M, 1,25 M ve 1,5 M) polimerleri ve ZnO varlığında kompozitleri sentezlendi.

4.1.1.4.1 0,25 M TBATPC derişiminde sentezlenen PPy ve PPy-ZnO kompozitinin redoks davranışlarının dönüşümlü voltametri ile incelenmesi

PPy ve PPy-ZnO kompozitinin dönüşümlü voltamogramı, dönüşümlü voltametri tekniği kullanılarak üç elektrotlu bir elektroliz hücresi içerisinde asetonitril (ACN)-0,25 M TBATPC çözücü-destek elektroliti çifti varlığında, 0,5 V/s tarama hızında ve (-1,5)–(+1,5) V potansiyel aralığında döndürülmesi ile elde edildi. PPy ve PPy-ZnO kompozitinin dönüşümlü voltamogramı sırasıyla Şekil 4.37 ve Şekil 4.38' de verilmiştir. PPy' nin anodik piki 0,39 V, katodik piki 0,18 V, PPy-ZnO kompozitinin anodik piki 0,43 V katodik piki 0,06 V anodik piki olarak bulunmuştur.



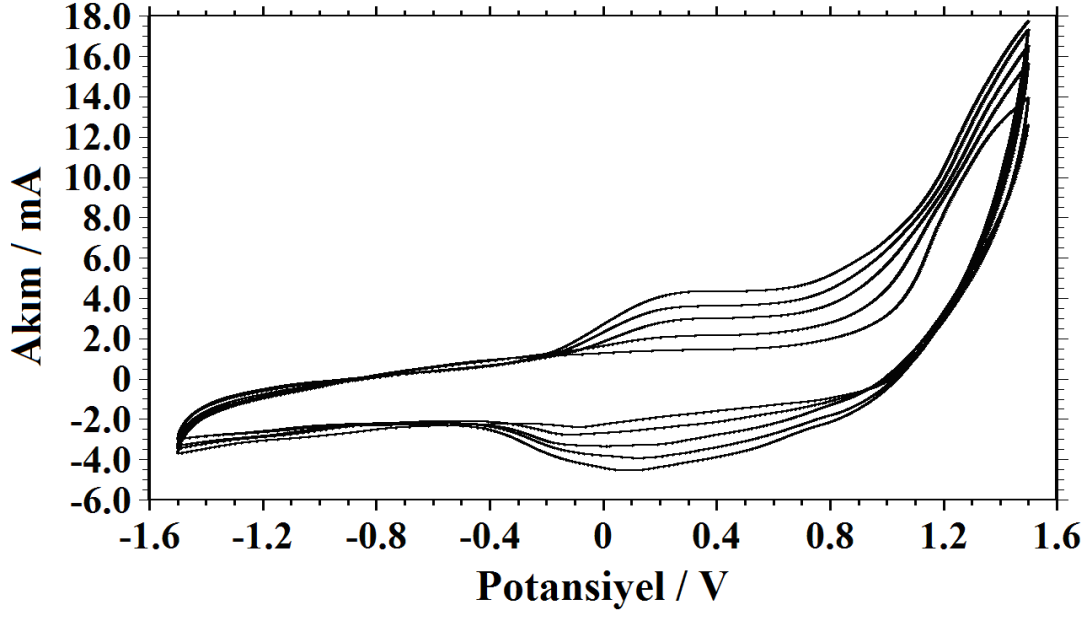
Şekil 4.37. 0,25 M TBAPC derişiminde sentezlenen PPy' nin dönüşümlü voltamogramı



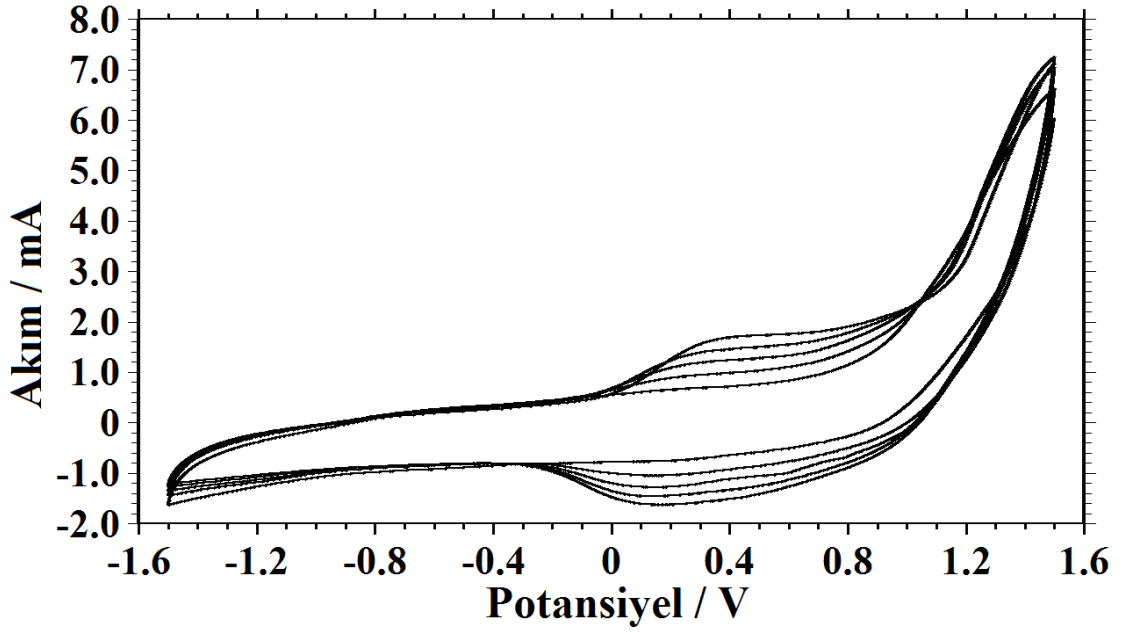
Şekil 4.38. 0,25 M TBAPC derişiminde sentezlenen PPy-ZnO’ nun dönüşümlü voltamogramı

4.1.1.4.2 0,50 M TBATPC derişiminde sentezlenen PPy ve PPy-ZnO kompozitinin redoks davranışlarının dönüşümlü voltametri ile incelenmesi

PPy ve PPy-ZnO kompozitinin dönüşümlü voltamogramı, dönüşümlü voltametri tekniği kullanılarak üç elektrotlu bir elektroliz hücresi içerisinde asetonitril (ACN)-0,50 M TBATPC çözücü-destek elektroliti çifti varlığında, 0,5 V/s tarama hızında ve (-1,5)–(+1,5) V potansiyel aralığında döndürülmesi ile elde edildi. PPy ve PPy-ZnO kompozitinin dönüşümlü voltamogramı sırasıyla Şekil 4.39 ve Şekil 4.40’ da verilmiştir. PPy’ nin anodik piki 0,41 V, katodik piki 0,09 V, PPy-ZnO kompozitinin anodik piki 0,45 V katodik piki 0,24 V anodik piki olarak bulunmuştur.



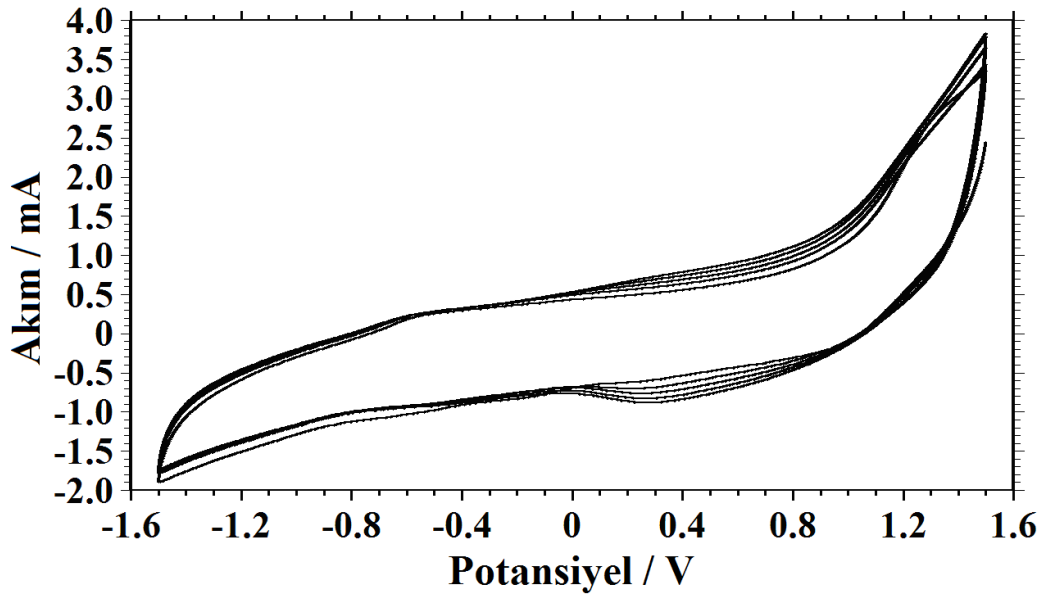
Şekil 4.39. 0,50 M TBAPC derişiminde sentezlenen PPy' nin dönüşümlü voltamogramı



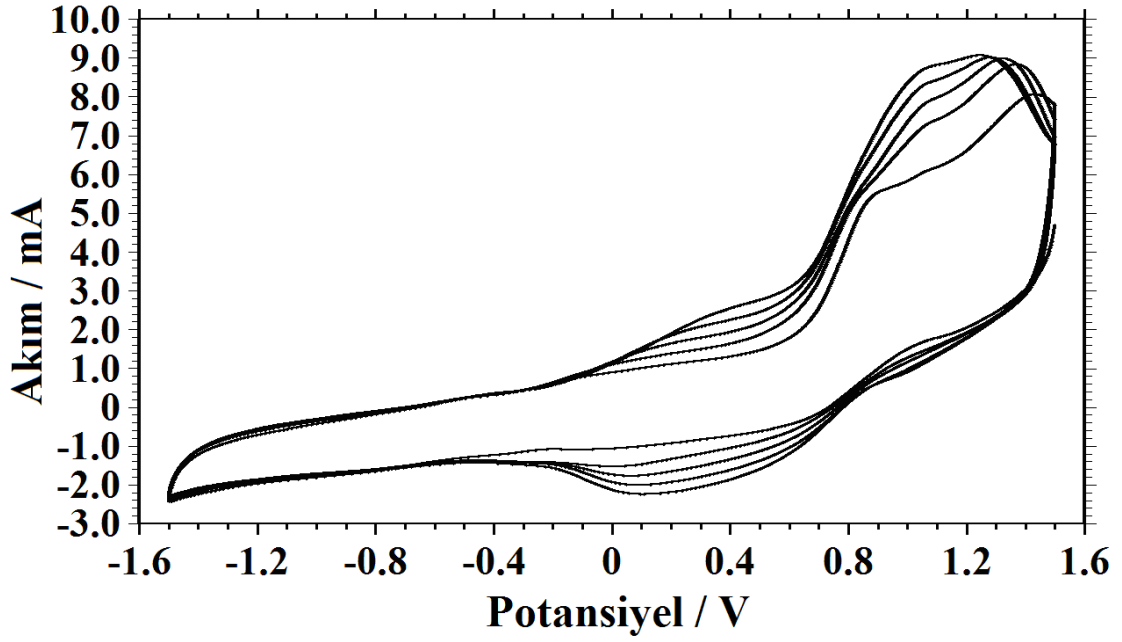
Şekil 4.40. 0,50 M TBAPC derişiminde sentezlenen PPy-ZnO' nun dönüşümlü voltamogramı

4.1.1.4.3 0,75 M TBATPC derişiminde sentezlenen PPy ve PPy-ZnO kompozitinin redoks davranışlarının dönüşümlü voltametri ile incelenmesi

PPy ve PPy-ZnO kompozitinin dönüşümlü voltamogramı, dönüşümlü voltametri tekniğı kullanılarak üç elektrotlu bir elektroliz hücresi içerisinde asetonitril (ACN)-0,75 M TBATPC çözücü-destek elektroliti çifti varlığında, 0,5 V/s tarama hızında ve (-1,5)–(+1,5) V potansiyel aralığında döndürölmesi ile elde edildi. PPy ve PPy-ZnO kompozitinin dönüşümlü voltamogramı sırasıyla Şekil 4.41 ve Şekil 4.42’ de verilmiştir. PPy’ nin anodik piki 0,55 V, katodik piki 0,37 V, PPy-ZnO kompozitinin anodik piki 0,41 V katodik piki 0,19 V anodik piki olarak bulunmuştur.



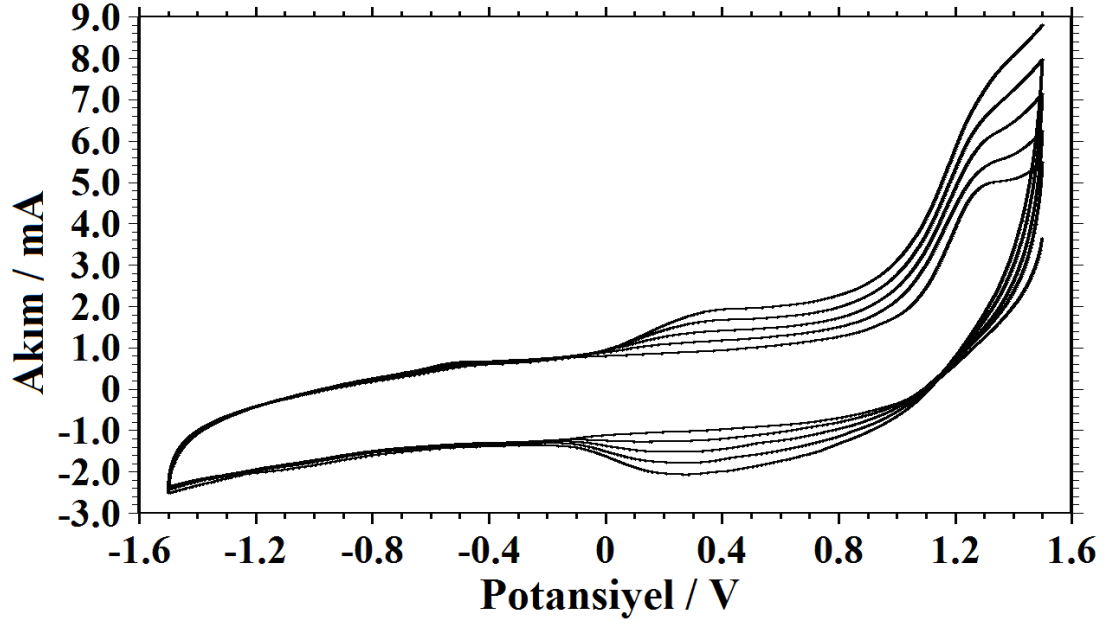
Şekil 4.41. 0,75 M TBAPC derişiminde sentezlenen PPy’ nin dönüşümlü voltamogramı



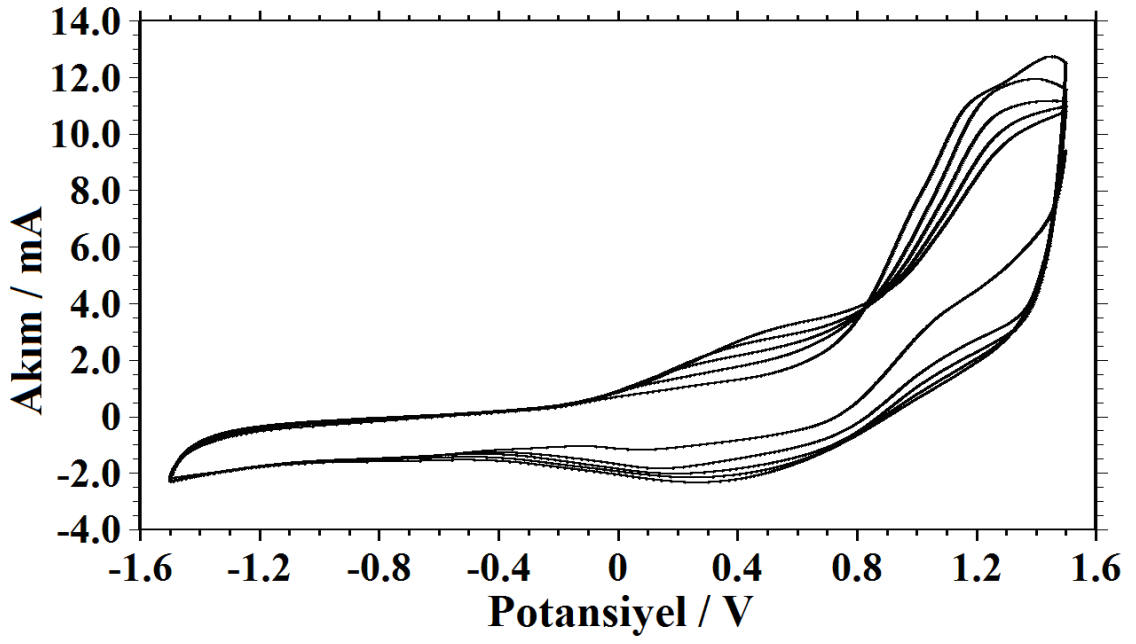
Şekil 4.42. 0,75 M TBAPC derişiminde sentezlenen PPy-ZnO' nun dönüşümlü voltamogramı

4.1.1.4.4 1,00 M TBATPC derişiminde sentezlenen PPy ve PPy-ZnO kompozitinin redoks davranışlarının dönüşümlü voltametri ile incelenmesi

PPy ve PPy-ZnO kompozitinin dönüşümlü voltamogramı, dönüşümlü voltametri tekniği kullanılarak üç elektrotlu bir elektroliz hücresi içerisinde asetonitril (ACN)-1,00 M TBATPC çözücü-destek elektroliti çifti varlığında, 0,5 V/s tarama hızında ve (-1,5)–(+1,5) V potansiyel aralığında döndürülmesi ile elde edildi. PPy ve PPy-ZnO kompozitinin dönüşümlü voltamogramı sırasıyla Şekil 4.43 ve Şekil 4.44' de verilmiştir. PPy' nin anodik piki 0,48 V, katodik piki 0,33 V, PPy-ZnO kompozitinin anodik piki 0,51 V katodik piki 0,31 V anodik piki olarak bulunmuştur.



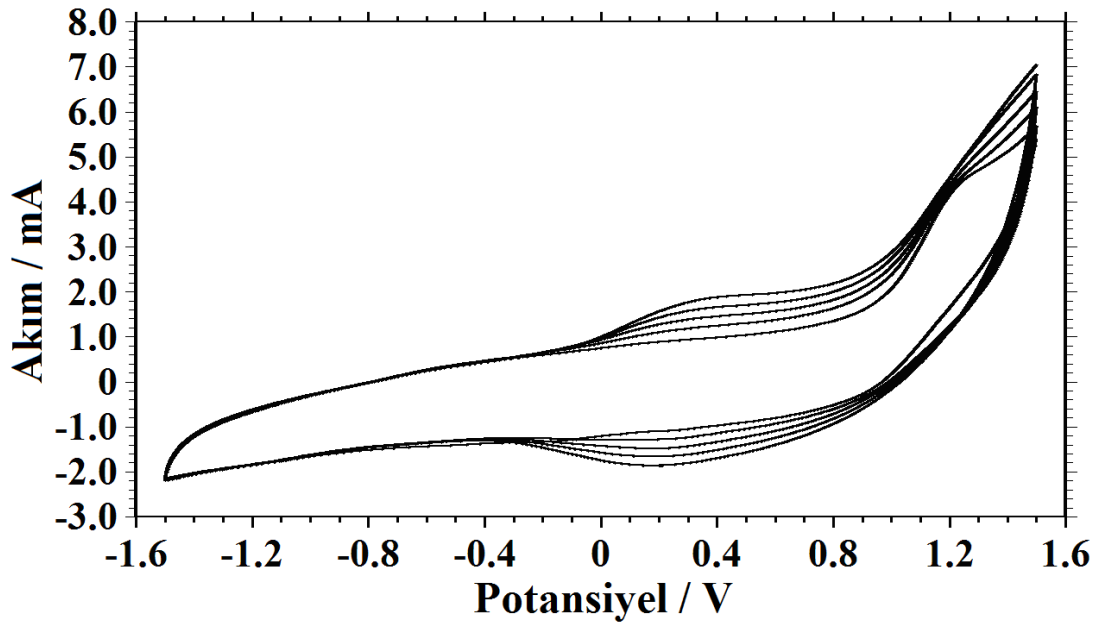
Şekil 4.43. 1,00 M TBAPC derişiminde sentezlenen PPy' nin dönüşümlü voltamogramı



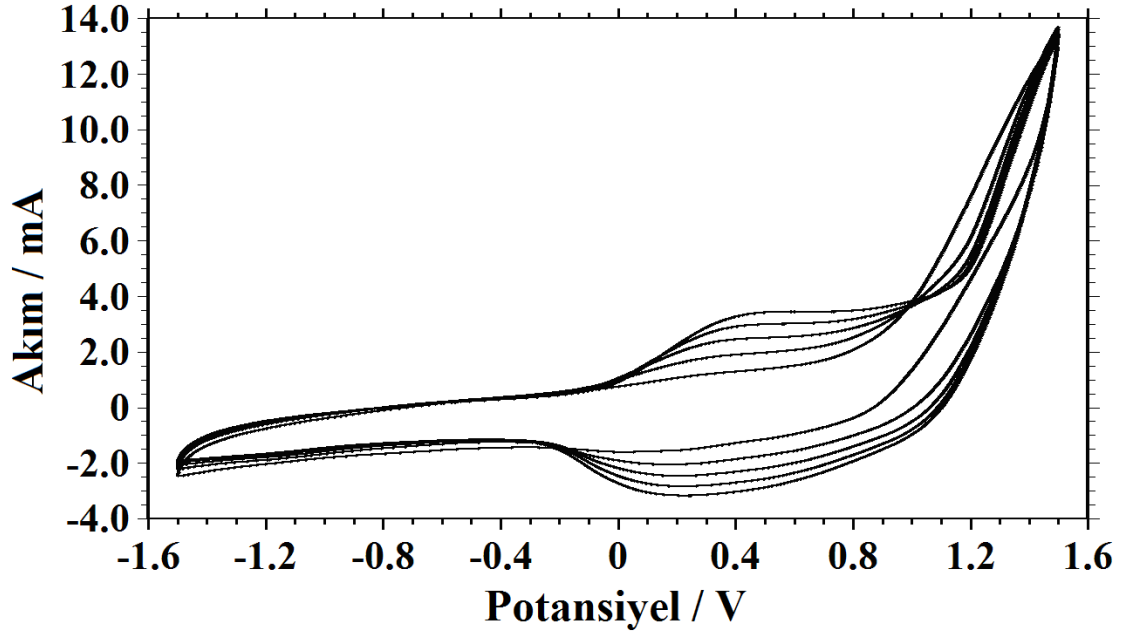
Şekil 4.44. 1,00 M TBAPC derişiminde sentezlenen PPy-ZnO' nun dönüşümlü voltamogramı

4.1.1.4.5 1,25 M TBATPC derişiminde sentezlenen PPy ve PPy-ZnO kompozitinin redoks davranışlarının dönüşümlü voltametri ile incelenmesi

PPy ve PPy-ZnO kompozitinin dönüşümlü voltamogramı, dönüşümlü voltametri tekniğı kullanılarak üç elektrotlu bir elektroliz hücresi içerisinde asetonitril (ACN)-1,25 M TBATPC çözücü-destek elektroliti çifti varlığında, 0,5 V/s tarama hızında ve (-1,5)–(+1,5) V potansiyel aralığında döndürölmesi ile elde edildi. PPy ve PPy-ZnO kompozitinin dönüşümlü voltamogramı sırasıyla Şekil 4.45 ve Şekil 4.46’ da verilmiştir. PPy’ nin anodik piki 0,45 V, katodik piki 0,20 V, PPy-ZnO kompozitinin anodik piki 0,50 V katodik piki 0,39 V anodik piki olarak bulunmuştur.



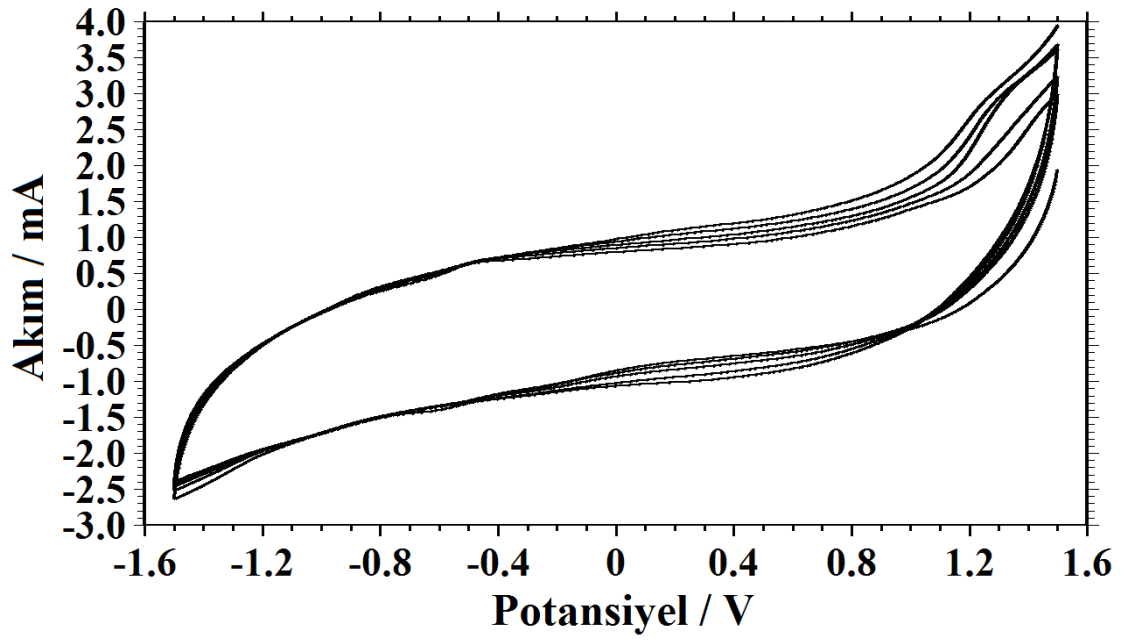
Şekil 4.45. 1,25 M TBAPC derişiminde sentezlenen PPy’ nin dönüşümlü voltamogramı



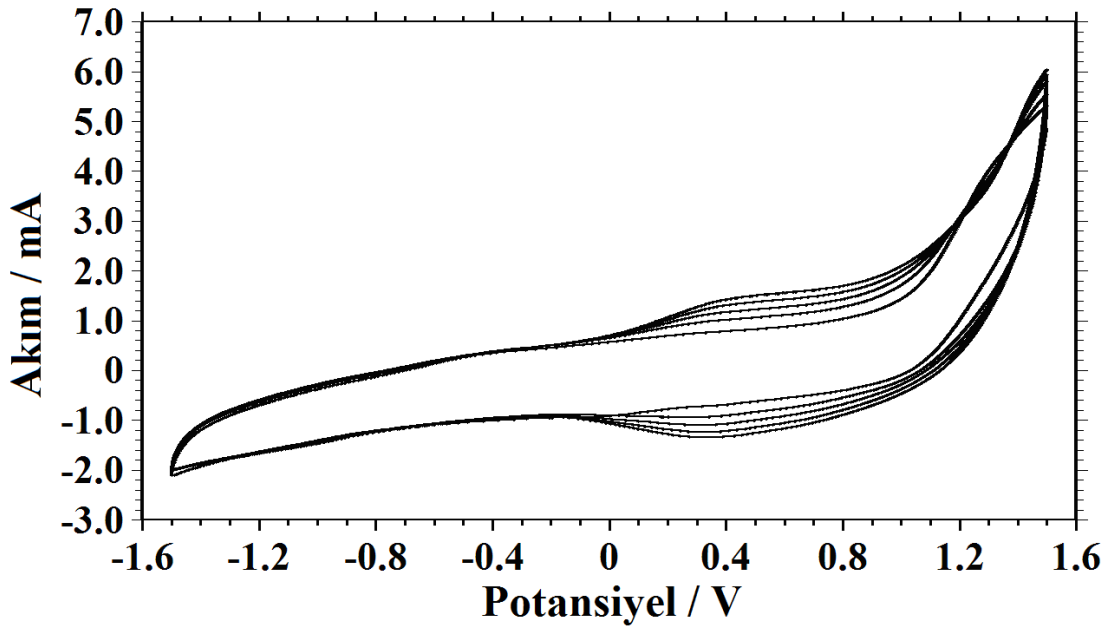
Şekil 4.46. 1,25 M TBAPC derişiminde sentezlenen PPy-ZnO' nun dönüşümlü voltamogramı

4.1.1.4.6 1,50 M TBATPC derişiminde sentezlenen PPy ve PPy-ZnO kompozitinin redoks davranışlarının dönüşümlü voltametri ile incelenmesi

PPy ve PPy-ZnO kompozitinin dönüşümlü voltamogramı, dönüşümlü voltametri tekniği kullanılarak üç elektrotlu bir elektroliz hücresi içerisinde asetonytril (ACN)-1,50 M TBATPC çözücü-destek elektroliti çifti varlığında, 0,5 V/s tarama hızında ve (-1,5)–(+1,5) V potansiyel aralığında döndürülmesi ile elde edildi. PPy ve PPy-ZnO kompozitinin dönüşümlü voltamogramı sırasıyla Şekil 4.47 ve Şekil 4.48' de verilmiştir. PPy' nin anodik piki 0,41 V, katodik piki 0,34 V, PPy-ZnO kompozitinin anodik piki 0,55 V, katodik piki 0,43 V anodik piki olarak bulunmuştur.



Şekil 4.47. 1,50 M TBAPC derişiminde sentezlenen PPy' nin dönüşümlü voltamogramı

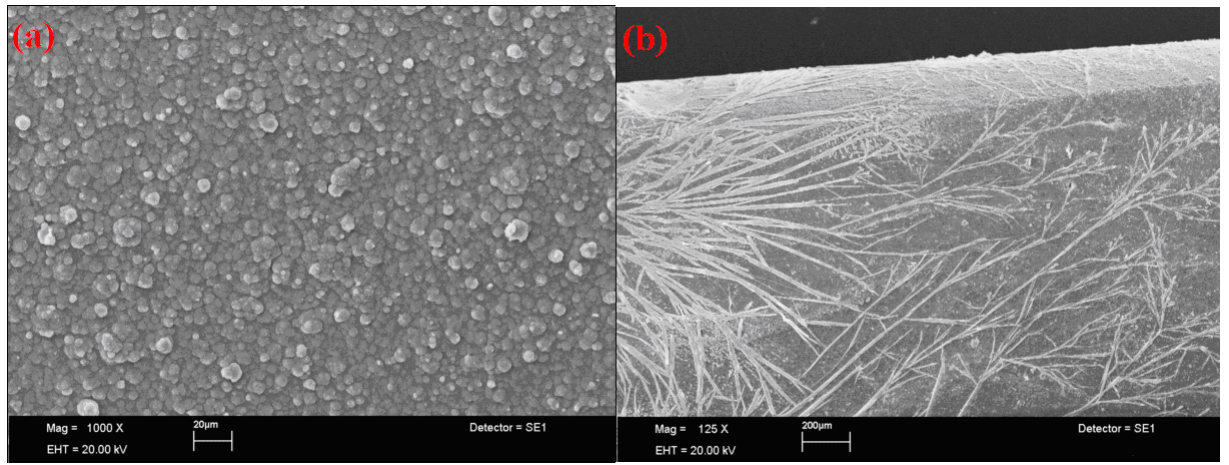


Şekil 4.48. 1,50 M TBAPC derişiminde sentezlenen PPy-ZnO' nun dönüşümlü voltamogramı

Elektrokimyasal polimerizasyonda kullanılan destek elektrolitin çözeltide elektriksel iletkenlik sağlamak ve bu arada monomer birimleriyle çiftleşen iyonların birisinin yardımıyla polimeri katkılamağa olduğunu vurgulamışlardır. İletken polimerler, ClO_4^- , PF_6^- , BF_4^- gibi güçlü asitlerden türeyen küçük anyonlar ve lityum veya tetraalkilamonyum katyonları ile ilişkili AsF_6^- varlığında sentezlenir, HSO_4^- ve SO_4^{2-} kötü iletken materyallere yol açar. İletken polimerlerin morfolojisi, elektrokimyasal davranışı, elektrolit çözeltideki katyon ve anyonun doğasına bağlıdır. Kullanılan karşıt iyon iletkenliği etkileyebilir. Örneğin Lityum Perklorat kullanıldığı zaman Li^+ iyonları polipirolün azot atomları ile bağ yapacağından ClO_4^- iyonlarının taşınımı artacaktır. Bundan dolayı polipirolün başlangıç iletkenliği artacaktır (Hotta vd.,1983; Wen vd., 2001). İletkenlik değeri yüksek olan polimerlerin yüksek konsantrasyonlarda elektrolit kullanıldığı zaman sentezlendiği bazı çalışmalarda açıklanmıştır (Li ve Yang ., 1997). Pirol monomerin sabit potansiyel elektrolizi ile dört farklı destek elektrolit (Lityum perklorat, sodyum perklorat, tetrabütillamonyum tetrafloroborat, tetrabütillamonyum perklorat) varlığında ve altı farklı derişimde (0,25 M, 0,5 M, 0,75 M, 1 M, 1,25 M ve 1,5 M) sentezlenen polimerlerinin ve ZnO varlığında sentezlenen kompozitlerinin redoks davranışları dönüşümlü voltametri tekniği ile incelenmiştir. Deneyler sonucunda derişiminin artmasının taşıyıcı sayısını artıracağı ve elektrolitteki karşıt iyonun Li^+ gibi küçük anyon olduğunda polipirolün azot atomları ile bağ yapacağından ClO_4^- iyonlarının taşınımını artıracağı etkisi görülmüştür. Bu nedenlerden dolayı optimum şartlar destek elektrolitin lityum perklorat ve derişiminin 1,5 M olduğu durum olarak belirlenmiştir. Bundan sonra yapılan SEM, EDX mapping gibi karakterizasyon işlemleri bu şartlarda sentezlenen PPy ve PPy-ZnO kompoziti için yapılmıştır.

4.1.2. Polimer ve kompozitin yüzey yapılarının incelenmesi

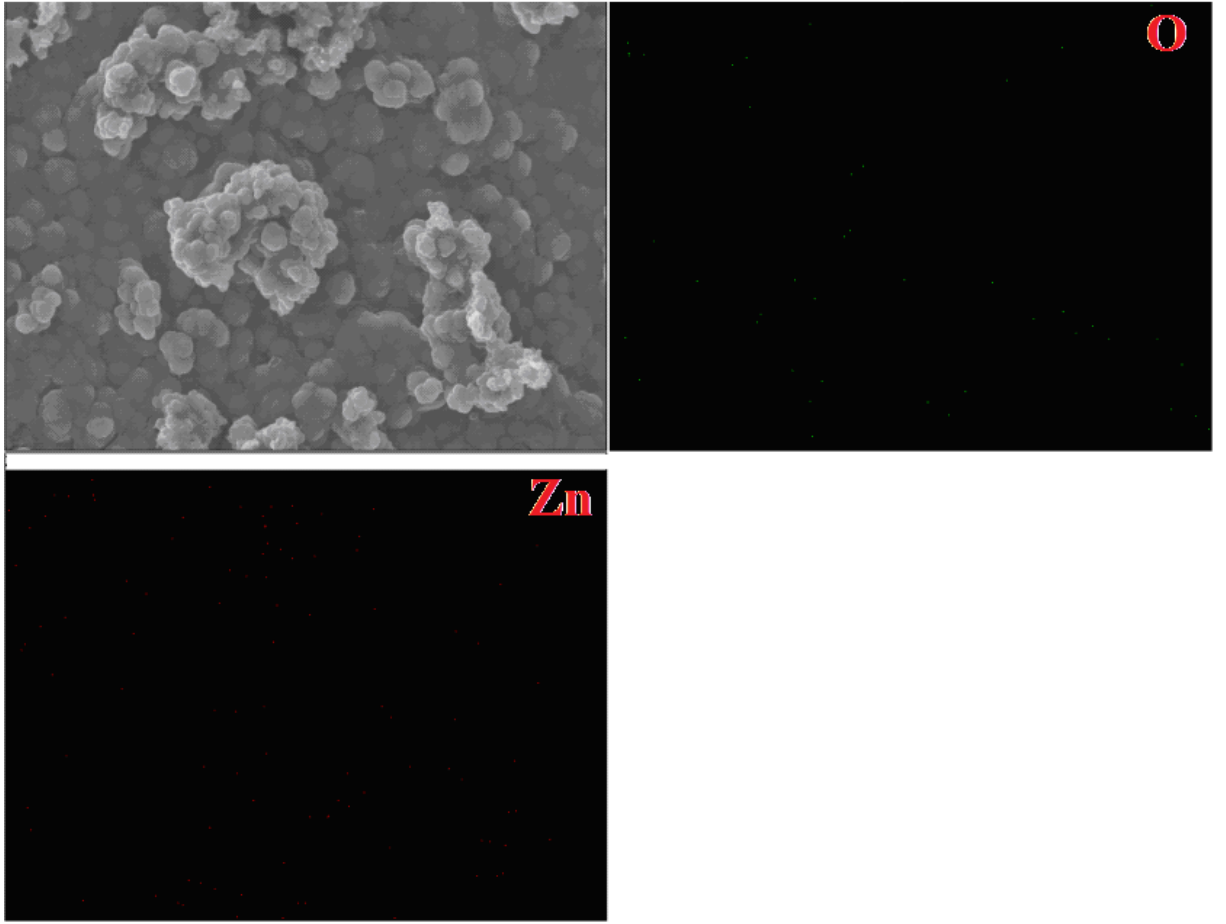
Destek elektrolit olarak LiClO_4 kullanıldığı ve derişiminin 1,5 M olduğu optimum şartlarda sentezlenen PPy ve PPy-ZnO kompozitinin yüzey yapılarının görüntüsü karbon elektrot yüzeyine kaplanarak alınmıştır. Aynı şartlar altında sentezlenen polimer ve kompozitlerin yüzey morfolojileri incelendiğinde yüzey görüntülerinin birbirinden farklı olduğu açıkça görülmektedir. Polimer ve kompozitlerin yüzey morfolojileri Şekil 4.49(a) ve (b)' de verilmiştir.



Şekil 4.49. (a) PPy polimeri ve (b) PPy-ZnO kompozitinin yüzey morfojileri

4.1.3 Kompozitin EDX mapping analizleri

EDX mapping analizleri ile destek elektrolit olarak LiClO_4 kullanıldığı ve derişiminin 1,5 M olduğu optimum şartlarda sentezlenen PPy-ZnO kompozitinin yapısındaki Zn ve O elementleri açıkça gösterilmiştir (Şekil 4.50).



Şekil 4.50. (a) PPy polimeri ve (b) PPy-ZnO kompozitinin yüzey morfojileri

4.1.4 İletkenlik ölçümleri

İletkenlik ölçümleri dört nokta tekniği ile yapılmıştır. Elektrokimyasal olarak, destek elektrolitin LiClO_4 kullanıldığı ve derişiminin 1,5 M olduğu optimum şartlarda sentezlenen PPy ve PPy-ZnO' nun iletkenlik değerleri sırasıyla;

$5,2 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$ ve $3,6 \times 10^{-2} \text{ S/cm}$ olarak bulunmuştur.

BÖLÜM V

SONUÇLAR

1. Bu çalışmada, pirol monomerin sabit potansiyel elektrolizi ile dört farklı destek elektrolit (Lityum perklorat, sodyum perklorat, tetrabütilamonyum tetrafloroborat, tetrabütilamonyum perklorat) varlığında ve altı farklı derişimde (0,25 M, 0,5 M, 0,75 M, 1 M, 1,25 M ve 1,5 M) polimerleri, ZnO varlığında kompozitleri sentezlenmiştir. Monomer, polimer ve kompozitin redoks davranışları incelenmiştir. Redoks davranışları üzerine destek elektrolitin türü ve derişiminin etkisi araştırılmıştır. Optimum şartlar olarak destek elektrolitin LiClO₄ kullanıldığı ve derişiminin 1,5 M olduğu belirlenmiştir. Optimum şartlarda sentezlenen polimer ve kompozitin karakterizasyon işlemleri SEM, EDX Mapping analizleri ile gerçekleştirilmiştir. Sentezlenen polimer ve kompozitlerin iletkenlik değerleri dört nokta tekniği kullanılarak belirlenmiştir.
2. Elektrokimyasal yöntemle sentezlenen PPy ve PPy-ZnO' nun iletkenlik değerleri sırasıyla $5,2 \times 10^{-3}$ S/cm ve $3,6 \times 10^{-2}$ S/cm olarak bulunmuştur.
3. Polimer ve kompozitin yüzey inceleme çalışmaları, yüzey görüntülerinin birbirinden farklı olduğunu açıkça göstermiştir.
4. Elektrokimyasal olarak, destek elektrolitin LiClO₄ kullanıldığı ve derişiminin 1,5 M olduğu optimum şartlarda sentezlenen PPy-ZnO kompozitindeki Zn ve O elementleri EDX mapping analiz yöntemiyle açıkça gösterilmiştir.

KAYNAKLAR

Ahmed, F., Kumar, S., Arshi, N., M.S. Anwar., Lee, S.Y., Gyung-Suk, K., Dae-Won, P., Bon, H.K. and Chan, G.L., “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.

Basan, S., Polimer Kimyası, *Cumhuriyet Üniversitesi Yayınları*, Sivas, 2001.

Bereznev S., Kojs J., Golovtsov I., Öpik A. and Mellikov E., *Thin Solid Films* 425, 511–512, 2006.

Berthelot, J.R. and Simonet J., “The anodic oxidation of fluorene and some of its derivatives : Conditions for the formation of a new conducting polymer”, *J. Electroanal. Chem.* 182, 187-192, 1985.

Burroughes, J.H., Bradley, D.D.C., Brown, A.R., Marks, R.N., MacKay, K., Friend, R.H., Burn, P.L. and Holmes, A.B., “Light-Emitting diodes based on conjugated polymers” , *Nature* 347, 539-541,1990.

Camurlu, P., Tarkuç, S., Sahmetlioglu, E., Akhmedov, I.M., Tanyeli, C. and Toppare, L., “Multichromic conducting copolymer of 1-benzyl-2,5-di(thiophen-2-yl)-1H-pyrrole with EDOT” , **Sol. Energ. Mat. Sol. C** 92, 154-159, 2008.

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.

Chiang, C.K., Fischer, C.R., Park, Y.W., Heeger, A.J., Shirakawa, H., Louis, E.J., Gau, S.C. and MacDiarmid, A.G., “Electrical Conductivity in Doped polyacetylene”, **Phys. Rev. Lett.** 39, 1098-1101, 1977.

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.

Diaz, A.F., Kanazawa, K.K. and Gardini, G.P., “Electrochemical Polymerization of Pyrrole” , **J. Chem. Soc. Chem. Commun.** 14, 635-636, 1979.

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.

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

Gebler, D.D., Wang, Y.Z., Fu, D.K., Swager, T.M. and Epstein A.J., “Exciplex emission from bilayers of poly (vinyl carbazole) and pyridine based conjugated copolymers”, **J. Chem. Phys.** 108, 7842-7845, 1998.

Gemeay, A.H., Mansour, I.A., El-Sharkawy, R.G. and Zaki, A.B., “Preparation and characterization of polyaniline/manganese dioxide composites via oxidative polymerization: Effect of acids”, **Eur. Polym. J.** 41, 2575-2583, 2005.

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.

Grem, G., Leditzky, G., Ullrich, B. and Leising, G., “**Realization of a blue-light-emitting device using poly (*p*-phenylene)**”, *Adv. Mater* 4, 36-37, 1992.

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.

Guo Y., Zhang Y., Liu H., Lai S.-W., Li Y., Li Y., Hu W., Wang S., Che C.M., Zhu D., *J. Phys. Chem. Lett.* 1, 327-330, 2010.

Heeger, A.J., “Semiconducting and Metallic Polymers: The Fourth Generation of Polymeric Materials”, *J. Phys. Chem. B* 105, 8475-8491, 2001.

Hotta, S.Hosaka, T. and Shimotsuma, W., “Electrochemical preparation of a polythienylene film and a polypyrrole film containing AsF₆ groups”, *Synthetic Met.* 6, 319-320, 1983.

Hassan Z, Lai CH, editors. Ideals and realities: selected essays of Abdus Salam. Singapore: *World Scientific*; 1984.

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.

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

Kobayashi, S., Shoda, S. and Uyama, H., “Enzymatic polymerization and oligomerization”, *Advances in Polymer Science* 121, 1-30, 1995.

Kobayashi, S., Uyama, H., Ushiwata, T., Uchiyama, T., Sugihara, J. and Kurioka, H., “Enzymatic oxidative polymerization of bisphenol-A to a new class of soluble polyphenol”, *Macromol. Chem. Phys.* 199, 777-782, 1998.

Kobayashi, S., Uyama, H., Tonami, H., Oguchi, T., Higashimura, H., Ikeda, R. and Kubota, M., “Regio- and chemo-selective polymerization of phenols catalyzed by oxidoreductase enzyme and its model complexes”, *Macromol. Symp.* 175, 1–10, 2001.

Kobayashi, S. and Makino, A., “Enzymatic polymer synthesis: an opportunity for green polymer chemistry”, *Chem. Rev.* 109, 5288–5353, 2009.

Kroschwitz, J.I., Electrical and Electronic Properties of Polymers, *Wiley & Sons Inc.*, Canada, 72-73, 1988.

Li, Y. and Yang, J., “Effect of Electrolyte Concentration on the Properties of the Electropolymerized Polypyrrole Films”, *J. Appl. Polym. Sci.* 65, 2739-2744, 1997.

Marque, P., Roncali, J. and Garnier, F., “Electrolyte effect on the electrochemical properties of poly(3-methylthiophene) thin films”, *J. Electroanal. Chem.* 218, 107-118, 1987.

MacDiarmid, A.G. and Epstein, A.J., “Polyanilines: A Novel Class of Conducting Polymers”, *Faraday Discuss. Chem. Soc.* 88, 317-332, 1989.

Mortimer, R.J., Organic electrochromic materials, *Electrochim. Acta*, 44, 2971-2981, 1999.

Ogasawara, M., Funahashi, K., Demura, T., Hagiwara, T. and Iwata, K., “Enhancement of electrical conductivity of polypyrrole by stretching”, *Synthetic Met.* 14, 61-69, 1986.

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.

Roncali, J., “Conjugated Poly(thiophenes): Synthesis, Functionalization, and Applications”, *Chem. Rev.* 92, 711-738, 1992.

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

Saçak, M., Polimer Kimyası, *Gazi Kitabevi*, Ankara, 2010.

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

Shirakawa, H., “Synthesis of Polyacetylene”, Handbook of Conducting Polymers, 2nd ed.; Skotheim, T.A., Elsenbaumer, R.L. and Reynolds, J.R., *Eds.; Marcel Dekker*, New York 197-208, 1998.

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.

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.

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.

Tirrell MV, Katz A, editors. Self-assembly in materials synthesis. *MRS Bull*, 30, 2005.

Tourillon, G. and Garnier, F.J., “New electrochemically generated organic conducting polymers”, *J. Electroanal. Chem.* 135, 173-178, 1982.

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.

Ventosa, E., Colina, A., Heras, A., Martinez, A., Orcajo, O., Ruiz, V. and Palacios, J.L., “Electrochemical, spectroscopic and electrogravimetric detection of oligomers occluded in electrochemically synthesized poly(3,4-ethylenedioxythiophene) films”, *Electrochim. Acta* 53, 4219–4227, 2008.

Vural, S., “Nanomertik Boyuttaki Metal Oksit Sollerinin 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.

Wen, T.C. , Hung, S.L. and Digar, M., “Effect of polypyrrole on the morphology and ionic conductivity of TPU electrolyte containing LiClO_4 ”, ***Synthetic Met.*** 118, 11-18, 2001.

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

Meltem PELİT TEZ 07.11.1977 tarihinde Pozantı' da doğdu. İlk orta ve lise öğretimini Tarsus' ta tamamladı. 1995 yılında girdiği Niğde Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü' nden Şubat 2000'de mezun oldu. Ekim 2000' de öğretmen olarak atandı. Niğde Yunus Emre Anadolu Lisesinde görevine devam etmektedir.