



T.C.
NİĞDE ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİMYA ANA BİLİM DALI

İLETKEN POLİMER-NANOPARTİKÜL KOMPOZİTLERİNİN SENTEZİ VE
KARAKTERİZASYONU

BAŞAK SEVİNÇ

Ekim 2015

T.C.
NİĞDE ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİMYA ANA BİLİM DALI

İLETKEN POLİMER-NANOPARTİKÜL KOMPOZİTLERİNİN SENTEZİ VE
KARAKTERİZASYONU

BAŞAK SEVİNÇ

Yüksek Lisans Tezi

Danışmanlar

Doç. Dr. Ertuğrul ŞAHMETLİOĞLU

Ekim 2015

Başak SEVİNÇ tarafından **Doç. Dr. Ertuğrul ŞAHMETLİOĞLU** danışmanlığında hazırlanan “**İletken Polimer-Nanopartikül Kompozitlerinin Sentezi ve Karakterizasyonu**” adlı bu çalışma jürimiz tarafından Niğde Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü **Kimya** Anabilim Dalında Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

Başkan : Prof. Dr. İbrahim NARİN (Erciyes Üniversitesi) |



Üye : Doç. Dr. Ertuğrul ŞAHMETLİOĞLU (Niğde 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 vesayılı 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.

Başak SEVİNÇ

ÖZET

İLETKEN POLİMER-NANOPARTİKÜL KOMPOZİTLERİNİN SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU

SEVİNÇ, Başak
Niğde Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Anabilim Dalı

Danışman : Doç. Dr. Ertuğrul ŞAHMETLİOĞLU

Ekim 2015, 108 sayfa

Hızla değişen teknoloji ve teknolojinin hayatımızdaki yerinin artışı ile elektronik cihazlarda üstün nitelikli materyallere ihtiyaç duyulmaktadır. Grafen oksit mekanik sağlamlık, yüksek ısı ve elektriksel iletkenlik, geniş yüzey alanı, yüksek elektron hareketliliği gibi üstün özellikleri ile ileri malzeme üretiminde dikkat çekici bir materyaldir. Bu çalışmada Grafen oksit (GO) Hummers metodu ile sentezlenmiştir ve 3,4-tiyofen asetikasit (3-TAA) ile modifiye edilmiştir. Bu işlem ile grafen oksitin dalgalı yapısı, 2 boyutlu düzlemsel bir hale getirilmiş ve GO'nun iletkenliğini artırmak için polimerler ile kovalent bağ yapmaya hazır hale getirilmiştir. Modifiye GO ile çinko oksit (ZnO) nanopartikülleri, pirol (Py) ve 3-etilendioksitiyofen (EDOT) varlığında elektrokimyasal polimerizasyon yöntemiyle, modifiye GO-iletken polimer-ZnO kompozit filmlerinin sentezi gerçekleştirilmiştir. Kompozit filmlerin yapıları, FTIR (Fourier Dönüşümlü İnfrared spektroskopisi), Raman spektroskopisi ve XRD (X-Işını Kırınım Difraktometresi) yöntemleri ile karakterize edilmiştir. Filmlerin yüzey yapıları ve yüzeydeki değişimler SEM ile karakterize edilmiştir. Dönüşümlü Voltametri (CV) yöntemiyle elektrokimyasal özellikleri incelenmiştir. Kompozit filmlerindeki Zn ve O varlığı EDX mapping ve EDX Line Scan teknikleri ile belirlenmiştir. Kompozit filmlerin iletkenlik değerleri dört nokta tekniği ile belirlenmiştir.

Anahtar Sözcükler: İletken polimer, GO'nun modifikasyonu, nanokompozit, EDX mapping, ZnO

SUMMARY

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF CONDUCTING POLYMER– NANOPARTICLE COMPOSITES

SEVİNÇ, Başak

Nigde University

Graduate School of Natural and Applied Sciences

Department of Chemistry

Supervisor: Doç. Dr. Ertuğrul ŞAHMETLİOĞLU

October 2015, 108 pages

Rapidly changing technology and with the rise of technology in the electronics device's place in our lives is a need for high-quality materials. Graphene oxide with superior properties such as mechanical strength, high thermal and electrical conductivity, large surface area, high electron mobility is a remarkable material in the production of advanced materials. In this study, Graphene oxide (GO) was synthesized by Hummer method and was modified with 3-thiophene acetic acid (3-TAA). With this process GO produced in a planar shape having two-dimensional floating structure, that to improve the conductivity and that was ready to make covalent bonds with polymers. Synthesis of modified GO-conductive polymer composite-ZnO films were carried out the presence of modified GO zinc oxide (ZnO) nanoparticles, pyrrole (Py) and 3,4-ethylenedioxythiophene (EDOT) by the method of electrochemical polymerization. The composite films structure was characterized by FTIR, Raman spectroscopy and XRD. The surface structure and changes in the surface of films were characterized by SEM. Electrochemical properties were investigated by cyclic voltammetry (CV) method. The presence of Zn and O in the composite films were determined by EDX mapping and EDX line scan techniques. Conductivity values of the composite film was determined by a four-point technique.

Keywords: Conductive polymer, Modification of GO, nanocomposites, EDX mapping, ZnO

ÖN SÖZ

Bu yüksek lisans çalışmasında, Grafen oksit Hummer metodu ile sentezlenmiş ve 3-tiyofenasetik asit ile modifiye edilmiştir. Modifiye GO çinko oksit (ZnO) nanopartiküllerinin varlığında, pirol (Py) ve 3-etilendioksitiyofen (EDOT) monomerlerinin ayrı ayrı elektrokimyasal polimerizasyon metodu ile modifiye GO-iletken polimer-ZnO kompozit filmlerinin sentezi gerçekleştirilmiştir. Kompozit filmlerin yapıları, FTIR (Fourier Dönüşümlü İnfrared Spektroskopisi), Raman spektroskopisi ve XRD (X-Işını Kırınım Difraktometresi) yöntemleri ile karakterize edilmiştir. Filmlerin yüzey yapıları ve yüzeydeki değişimler SEM ile karakterize edilmiştir. Dönüşümlü Voltametri (CV) yöntemiyle elektrokimyasal özellikleri incelenmiştir. Kompozit filmlerindeki Zn ve O varlığı EDX mapping ve EDX Line Scan teknikleri ile belirlenmiştir. Kompozit filmlerin iletkenlik değerleri dört nokta tekniği ile belirlenmiş ve deneysel bulgular üzerinde tartışmalar yapılmıştır.

Yüksek Lisans eğitimim boyunca bilgi ve yardımlarını esirgemeyen ve bana her türlü desteği sağlayan, fikirleri ile çalışmalarına yön veren danışman hocam, Sayın Doç. Dr. Ertuğrul ŞAHMETLİOĞLU'na ve değerli hocam Sayın Doç. Dr. Ersen TURAÇ'a teşekkürlerimi sunarım.

Çalışmalarım sırasında yardımlarını esirgemeyen laboratuvar arkadaşlarım, Senem SANDUVAÇ, İrfan İŞCİ, Mahir Ozan YANIK, Eda BİLGİ, Esra DEMİRCİ, Ebru TUNCER ve Kübra ÖZER'e teşekkür ederim.

Bu çalışmaya, FEB 2013/40 numaralı proje ile finansal destek sağlayan Niğde Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Birimine ve çalışanlarına katkılarından dolayı teşekkür ederim.

Ayrıca, eğitim hayatım boyunca maddi, manevi desteğini esirgemeyen, beni her zaman destekleyen ve hep yanımda olan babam Ali SEVİNÇ, annem Leyla Nilgün SEVİNÇ ve kardeşim Burak SEVİNÇ'e sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

İÇİNDEKİLER

ÖZET.....	iv
SUMMARY	v
ÖN SÖZ.....	vi
İÇİNDEKİLER	vii
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	xi
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	xii
SİMGE VE KISALTMALAR	xv
BÖLÜM I GİRİŞ, ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR ve ÇALIŞMANIN AMACI.....	1
1.1 Giriş	1
1.2 Önceki Çalışmalar	3
1.3 Çalışmanın Amacı	17
BÖLÜM II GENEL BİLGİLER	18
2.1 Grafen	15
2.1.1 Grafenin yapısı ve özellikleri	20
2.1.2 Grafen sentez teknikleri	22
2.1.2.1 Fiziksel yöntemlerle sentez teknikleri.....	23
2.1.2.1.1 Mikromekanik olarak HOPG tabakasından izolasyon	23
2.1.2.1.2 Yüksek vakumda tek kristal üzerine epitaksiyel büyütme	24
2.1.2.1.3 Kimyasal buhar çöktürme (KBÇ ya da CVD).....	25
2.1.2.1.4 SiC bileşiğinin yüksek sıcaklıkta bozunması yöntemi.....	26
2.1.2.2 Kimyasal yöntemle sentez teknikleri	27
2.1.2.2.1 Aşağıdan yukarıya organik sentez yoluyla polimerik sentez	27
2.1.2.2.2 Yukarıdan aşağıya sentez yoluyla yüks.-ind. reaksiyonu.....	28
2.1.2.2.3 Elektrokimyasal yöntem.....	30
2.1.3 Grafenin Kullanım Alanları	31
2.1.4 Grafenin polimerler ile fonksiyonlandırılması	36
2.1.4.1Kovalent Fonksiyonlandırma	37
2.1.4.1.1 Substrata aşılama (Grafting to, -a aşılama) yöntemi.....	38
2.1.4.1.1.1 Esterleşme reaksiyonu	38
2.1.4.1.1.2 Amidasyon reaksiyonu	39

2.1.4.1.1.3 Klık Kimyası.....	40
2.1.4.1.1.4 Nitren Kimyası.....	40
2.1.4.1.1.5 Radikal Katılma	40
2.1.4.1.1.6 Diğer Yöntemler.....	41
2.1.4.1.2 Yüzenden aşılama (Grafting from, -den Aşılama) yöntemi	41
2.1.4.1.2.1 Atom transfer radikal polimerizasyon.....	42
2.1.4.1.2.2 Tersinir katılma-parçalanma zincir transfer polimerizasyon	42
2.1.4.1.3 "den aşılama" ve "a aşılama" tekniklerinin karşılaştırılması.....	43
2.1.4.2 Kovalent olmayan fonksiyonlaştırma	44
2.1.4.3 Polimer Fonksiyonlu Grafenin Uygulamaları	44
2.2 İletken Polimerler	46
2.2.1 İletkenlik	47
2.2.2 Dönüşümlü voltametri(CV).....	49
2.2.3 İletken Polimerlerin Kullanım Alanları	54
2.3 Nanobilim ve Nanoteknoloji.....	56
2.3.1 Nanoteknolojinin kapsamı	58
2.3.2 Geçiş metal Nanopartikülleri.....	58
2.3.3 II-IV Bileşik yarıiletken ZnO nanopartikülü.....	60
2.3.4 Nanopartikülün özelliklerinin değişmesi	61
2.3.4.1 Elektrik ve optik özelliklerinin değişmesi.....	61
2.3.4.2 Kinetik özelliklerinin değişimi	63
2.3.4.3 Termodinamik özelliklerinin değişimi.....	63
2.3.5 Kompozit ve polimerik nanokompozitler	63
BÖLÜM III MATERYAL ve METOD	66
3.1 Materyal	66
3.1.1 Kullanılan kimyasal maddeler.....	66
3.1.2 Kullanılan cihazlar	66
3.1.2.1 Dönüşümlü voltametri (CV).....	66
3.1.2.2 Yüzey inceleme çalışmaları(SEM)	66
3.1.2.3 Haritalandırma metodu ile iyon seçimi (EDX mapping)	67
3.1.2.4 Elektroliz hücresi	67
3.1.2.5 İletkenlik çalışması	67

3.1.2.6 İnfrared Spektrumları.....	69
3.1.2.7 Raman Spektrumları	69
3.1.2.8 X-Işını Kırınımı (Difraksiyonu)	69
3.1.2.9 Etüv	69
3.1.2.10 Isıtıcılı manyetik karıştırıcı.....	70
3.2 Metod.....	70
3.2.1 Grafen oksit sentezi	70
3.2.2 Grafen oksit modifikasyonu	71
3.2.3 Elektrokimyasal yöntemle Polipirol (PPy) filmlerinin sentezi.....	72
3.2.4 Elektrokimyasal yöntemle Modifiye Grafen oksit (3-TAA-GO)-Polipirol (PPy) kompozitinin sentezi.....	72
3.2.5 Elektrokimyasal yöntemle Modifiye Grafen oksit (3-TAA-GO)-Polipirol (PPy)-ZnO kompozitinin sentezi.....	73
3.2.6 Elektrokimyasal yöntemle Poli(3,4-etilendioksi tiyofen)PEDOTsentezi.....	74
3.2.7 Elektrokimyasal yöntemle Modifiye Grafen oksit (3-TAA-GO)- Poli(3,4-etilendioksi tiyofen) PEDOT kompozitinin sentezi.....	74
3.2.8 Elektrokimyasal yöntemle Modifiye Grafen oksit (3-TAA-GO)- Poli (3,4-etilendioksi tiyofen) PEDOT-ZnO kompozitinin sentezi	76
BÖLÜM IV BULGULAR ve TARTIŞMA.....	77
4.1 Grafen Oksitin Karakterizasyonu.....	77
4.1.1 Grafen Oksitin FT-IR Spektrumu.....	77
4.1.2 Grafen Oksitin Raman Spektrumu.....	78
4.1.3 Grafen Oksitin X-Işını Kırınımı ile karakterizasyonu	79
4.2 Modifiye Grafen Oksitin Karakterizasyonu.....	79
4.2.1 Modifiye Grafen Oksitin FT-IR Spektrumu.....	80
4.3 PPy, PPy-Mod GO, PPy-Mod GO-ZnO, PEDOT, PEDOT-Mod GO, PEDOT Mod GO-ZnO'nun Karakterizasyonu.....	81
4.3.1 Dönüşümlü voltametri tekniği ile polimer ve kompozitlerin redoks davranışlarının incelenmesi.....	81
4.3.1.1 Polipirol(PPy)'ün redoks davranışlarının dönüşümlü voltametri ile incelenmesi.....	81

4.3.1.2 PPy-Mod GO kompozitinin redoks davranışlarının dönüşümlü voltametri ile incelenmesi.....	82
4.3.1.3 PPy-Mod GO-ZnO kompozitinin redoks davranışlarının dönüşümlü voltametri ile incelenmesi	83
4.3.1.4 Poli (3,4-etilendioksitiyofen) (PEDOT)’nin redoks davranışlarının dönüşümlü voltametri ile incelenmesi	84
4.3.1.5 PEDOT-Mod GO kompozitinin redoks davranışlarının dönüşümlü voltametri ile incelenmesi	85
4.3.1.6 PEDOT-Mod GO-ZnO kompozitinin redoks davranışlarının dönüşümlü voltametri ile incelenmesi	86
4.3.2 Tarama hızı çalışmaları.....	87
4.3.3 Polimer ve kompozitlerin yüzey yapılarının incelenmesi.....	93
4.3.4 Kompozitlerin EDX mapping analizleri	95
BÖLÜM V SONUÇLAR	96
KAYNAKLAR	97

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 2.1. Grafen sentez teknikleri	22
Çizelge 2.2. Konjuge yapıya sahip bazı iletken polimerler ve kimyasal formülleri	48

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1.1. PEDOTM / GO / GCE üretimi için şematik gösterim.....	5
Şekil 1.2. Esterleştirme reaksiyonu ile GO ile 3-tiyofen asetik asit monomerin kovalent fonksiyonlandırmasının ardından GO-f-PTAA ve GO-f-PTTA-ko-PTh kompozitlerinin oksidatif polimerizasyonunun şematik gösterimi	6
Şekil 1.3. pSS varlığında GO nun indirgenmesi ile elde edilen PPy [rGO-pSS] kompozitinin elektropolimerizasyonunun şematığı.....	7
Şekil 1.4. PPy polimerizasyon işleminde dağılmış Grafen levhaların şematik gösterimi (a) Doğru akım ve (b) Puls akım ile polimerizasyon.....	15
Şekil 1.5. Polydopamin içeren grafen oksit sentezi (PDA-GO)	16
Şekil 1.6. GO / PANI kompozitinin muhtemel oluşum prosesinin şematik gösterimi ...	19
Şekil 1.7. Anyonik dopant olarak GO kullanılarak PPy nin elektropolimerizasyonu yoluyla PPy/GO nuntek basamakta elektrosentezini gösteren şematik diyagram	20
Şekil 1.8.GO/PPy nanokompozitlerin sentezi için tipik bir prosedür	23
Sekil 1.9. RGO-PPy polimerizasyonu için şematik diyagram.....	27
Şekil 1.10. Pt/PEDOT/ER-GO kompoziti için sentez şeması	28
Şekil 1.11. Yüksek verimli elektrokimyasal süperkapasitörler için indirgenmiş grafen oksit üzerine anilin aşılama	28
Şekil 1.12. Pt elektrot yüzeyinde PPy / GO kaplama için elektrokimyasal yöntem için yaklaşım	29
Şekil 2.1. Farklı karbon allotroplarının kristal yapıları. Elmas, grafit, grafen, karbon nanotüp ve fulleren	30
Şekil 2.2. Grafit örgü yapısı.....	30
Sekil 2.3. Grafen yayın sayısının yıllara göre dağılımı (yayınlarında terminolojik olarak geçen tanımlar açık renk sütunlar:grafen,koyu renk sütunlar:tek tabaka grafit)	35
Sekil 2.4. Tek tabaka grafen yapısı	36
Şekil 2.5. Metal Grafende orbital örtüşmeleriyle σ ve π bağlarının oluşumu.....	39
Şekil 2.6. Grafen sentez yöntemlerinin şematik gösterimi	39
Şekil 2.7. Bant yöntemiyle grafenin elde edilişi	43
Şekil 2.8. Ru(0001) tek kristal metalinin üzerinde büyüyen grafen tabakasının şematik görüntüsü	46

Şekil 2.9. Bakır alttaş üzerinde KBÇ yöntemiyle grafen oluşumu	43
Şekil 2.10. Yüzey iyileştirme işlemi ve grafen sentezi için kullanılan a) KBÇ düzeneği b) bakır folyolar c) KBÇ düzeneğinin reaksiyon esnasındaki görüntüsü	43
Şekil 2.11. a) SiC üzerinde tek kat epitaksiyel grafen tabakası oluşumu b) SiC substrat zemin tabaka üzerinde ısıtma işlemi sonucu grafen sentezlenmesi ..	43
Şekil 2.12. Suzuki-Miyaura polimerizasyonu.....	43
Şekil 2.13. Hummers methoduyla grafit oksit sentez basamakları.....	43
Şekil 2.14. Grafit oksitin hidrazinle indirgenmesi	43
Şekil 2.15. Elektrokimyasal yöntem; interkalasyon ve eksfolasyon işlemleri	43
Şekil 2.16. IBM tarafından üretilecek yüksek frekansta çalışan grafen transistör.....	43
Şekil 2.17. Kalay ve grafen temelli lityum iyon pili	36
Şekil 2.18. Grafen-polimer tabanlı sensör	36
Şekil 2.19. Grafen oksit katmanlar arasında hidrojen depolanması.....	36
Şekil 2.20. Grafenin katlanmasıyla karbon nanotüp ve fulleren oluşumu.....	36
Şekil 2.21. Grafen OLED ekran tasarımı	36
Şekil 2.22. GO'nun karboksilik asit grubu ve poli (vinil alkol) (PVA) ün hidroksil grupları arasında doğrudan esterifikasyon reaksiyonu	36
Şekil 2.23. GO'nun Polietilen glikol (PEG) ile amidasyonu.....	36
Şekil 2.24. GO' nun N izopropil akrilamid (PNIPAm) ile klik reaksiyonu	36
Şekil 2.25. a) Esnek trasparan dokunmatik ekran b) Havacılık c) Solar panel d) Batarya e) aktüatör, çalıştırıcı f) iletken mürekkep g) gaz sensörleri h) biosensörler ..	36
Şekil 2.26. Konjuge çift bağ	36
Şekil 2.27. Değişik maddelerin oda sıcaklığındaki iletkenlik değerleri.....	36
Şekil 2.28. Yükseltgenme ve indirgenme davranışlarının şematik gösterimi	36
Şekil 2.29. Örnek CV elektroliz hücresi.....	36
Şekil 2.30. a) Dönüşümlü voltametrde elektroda uygulanan potansiyel programı b) Elde edilen akım-gerilim eğrileri.....	36
Şekil 2.31. Bazı çözücü-destek elektrolit sistemleri için uygun potansiyel aralıkları	36
Şekil 2.32. Nanometrenin karşılaştırmalı olarak gösterildiği uzunlu ölçeği	36
Şekil 2.33. Nanoteknoloji disiplinler arası bir bilim olduğunun şematik gösterimi	36
Şekil 2.34. Tanecik büyüklüğü ile yüzeydeki atom yüzdesi arasındaki ilişkiyi gösteren grafik	36

Şekil 2.35. Metal ve yarıiletkenlere ait enerji değişimleri.....	36
Şekil 2.36. Hegzan içerisinde dağıtılmış farklı boyutlardaki ZnS kaplanmış CdSe	36
Şekil 3.1. Elektroliz hücresi ve deney düzeneği	36
Şekil 3.2. Dört nokta tekniği ile iletkenlik ölçüm cihazı.....	47
Şekil 3.3. Grafen oksit sentez şeması.....	48
Şekil 3.4. Grafen oksitin 3-TAA ile modifikasyonu	49
Şekil 3.5. Piro'ün elektrokimyasal polimerizasyonu	49
Şekil 3.6. Modifiye grafen oksit-polipiro' kompozitinin elektrokimyasal polimerizasyonu.....	50
Şekil 3.7. Modifiye grafen oksit-Polipiro'-ZnO kompozitinin elektrokimyasal polimerizasyonu.....	51
Şekil 3.8. 3,4-etilendioksi tiyofen'in elektrokimyasal polimerizasyonu	52
Şekil 3.9. Modifiye grafen oksit-polipiro' kompozitinin elektrokimyasal polimerizasyonu.....	52
Şekil 3.10. Modifiye grafen oksit- Poli(3,4-etilendioksi tiyofen)-ZnO kompozitinin elektrokimyasal polimerizasyonu	52
Şekil 4.1. Grafen oksitin yapısı.....	55
Şekil 4.2. GO' in FTIR spektrumu.....	55
Şekil 4.3. GO' in RAMAN spektrumu.....	56
Şekil 4.4. GO' in XRD grafiği.....	56
Şekil 4.5. Modifiye Grafen oksit yapısı.....	57
Şekil 4.6. Modifiye GO' in FTIR spektrumu.....	58
Şekil 4.7 Polipiro'ün dönüşümlü voltamogramı	59
Şekil 4.8. Polipiro'-Modifiye GO kompozitinin dönüşümlü voltamogramı	60
Şekil 4.9. Polipiro'-Modifiye GO-ZnO kompozitinin dönüşümlü voltamogramı	61
Şekil 4.10. Poli (3,4-etilendioksitiyofen)'nin dönüşümlü voltamogramı.....	62
Şekil 4.11. Poli (3,4-etilendioksitiyofen)-Modifiye Grafen oksit kompozitinin dönüşümlü voltamogramı.....	63
Şekil 4.12. Poli (3,4-etilendioksitiyofen)-Modifiye Grafen oksit-ZnO kompozitinin dönüşümlü voltamogramı.....	64
Şekil 4.13. a) PPy tarama hızı grafiği	

b) PPy' nin farklı tarama hızlarına göre anodik ve katodik akım değerleri ..	66
Şekil 4.14. a) PPy-Mod GO tarama hızı grafiği b) PPy-Mod GO' nun farklı tarama hızlarına göre anodik ve katodik akım değerleri.....	66
Şekil 4.15. a) PPy-Mod GO-ZnO tarama hızı grafiği b) PPy-Mod GO-ZnO' nun farklı tarama hızlarına göre anodik ve katodik akım değerleri.....	68
Şekil 4.16. a) PEDOT tarama hızı grafiği b) PEDOT'un farklı tarama hızlarına göre anodik ve katodik akım değerleri	68
Şekil 4.17. a) PEDOT-Mod GO tarama hızı grafiği b) PEDOT-Mod GO' nun farklı tarama hızlarına göre anodik ve katodik akım değerleri.....	69
Şekil 4.18. a) PEDOT-Mod GO-ZnO tarama hızı grafiği b) PEDOT-Mod GO-ZnO' nun farklı tarama hızlarına göre anodik ve katodik akım değerleri.....	70
Şekil 4.19. a) GO b) Mod. GO, c) PEDOT, d) PEDOT-Mod. GO-ZnO, e) PPy ve f) PPy-Mod. GO-ZnO'nun yüzey morfolojisi	71
Şekil 4.20. Kompozitlerin EDX mapping analiz sonuçları a) PEDOT-Mod. GO-ZnO, b) PPy-Mod. GO-ZnO.....	71

SİMGE VE KISALTMALAR

Simgeler

μm	Mikrometre
$^{\circ}\text{C}$	Derece celsius
%	Yüzde
rpm	Dakikada devir sayısı
ml	Mililitre

Kısaltmalar

Kısaltmalar	Açıklama
ACN	Asetonitril
AFM	Atomik kuvvet mikroskopu
CV	Dönüşümlü voltametri
EDOT	3,4-Etilendioksitiyofen
EIS	Elektrokimyasal impedans spektroskopisi
FTIR	Fourier transform infrared spektroskopisi
G	Grafen
GO	Grafen oksit
ITO	İndiyum tin oksit
NMR	Nükleer magnetik rezonans
PANI	Polianilin
PEDOT	Poli(3,4-etilendioksitiyofen)
PPy	Polipirol
SEM	Taramalı elektron mikroskopu
TEM	Transmisyon elektron mikroskopu
TGA	Termogravimetrik analiz
UV-Vis	Ultraviyole spektroskopisi
XRD	X-ışını kırınım analizi
ZnO	Çinko oksit

BÖLÜM I

GİRİŞ VE ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

1.1 Giriş

İletken polimerler konjüge yapıları, benzersiz iletkenlik mekanizmaları ve geri dönüşümlü redoks tepkimeleri ile katkılanabilmeleri sayesinde üstün fotonik ve elektronik fonksiyonel malzemeler olarak ortaya çıkmıştır. Son dönemde iletken polimer nanoyapılar alanında yapılan çalışmalar hızla büyüyen ve ilgi çeken bir araştırma alanı haline gelmiştir. Bu duruma en büyük etken, büyük ölçüde gelişmiş performanslı cihazlar yardımı ile nano parçacıkların yeni özelliklerinin keşfedilmesidir. Son yıllarda gelişen teknoloji, nüfusa bağlı olarak bilinçsiz tüketim ve buna bağlı olarak artan enerji ihtiyacı, iklim değişikliği ile fosil yakıtların azalması büyük bir sorun haline gelmiştir. Bu yüzden bu ihtiyacı kapatacak düşük maliyetli ve çevreye uyumlu enerji dönüşüm-depolama sistemlerinin geliştirilmesi karşımıza çözülmesi gereken büyük bir problem olarak çıkmaktadır. Bu probleme yakın dönemde çözüm üretebileceği düşünülen bazı sistemler; şarj edilebilir lityum pilleri, çinko, lityum ve alüminyum hava pilleri, süperkapasitörler ve güneş panelleri gibi sistemlerdir. Söz konusu sistemlerin üretilmesi için, üstün özellikleri olan nanokompozitlerin sentezi gerçekleştirilmiştir. Bu nanokompozitlerin sentezi için uygun olan malzemeler, polianilin, politiyofen, polipirol ve poli(3,4-etilendioksitiyofen) gibi iyi iletkenliğe sahip polimerler ve nano yapıda olan karbon temelli partiküller olarak verilmiştir. Bu teknolojik nanokompozitlerden yüksek elektriksel iletkenlik ve yüksek yüzey alanı gibi özellikleriyle gelişmiş performans beklediklerini vurgulamışlardır (Pan vd., 2010). Geliştirilen iletken polimerlerle kompozit malzemelerin elde edilebilmesi için metal, metal oksit nano partiküller ile katkılama, elektrostatik etkileşim, geniş yüzey alanına sahip grafen gibi karbon temelli yapılar ile katkılanma gibi birçok uygulama gerektirmiştir. Yüksek iletkenliğe sahip nanoparçacıkların, iletken polimer matriks içerisine eklenmesi ile gerek akademik çevrede gerek AR-GE sektöründe geniş bir araştırma alanı ortaya çıkmıştır. Araştırmalar ile nanokompozitlerin üstün özelliklere sahip oldukları tesbit edilmiştir. Bunun nedeni, nanopartikül ve onu çevreleyen polimer matris arasında geniş bir ara yüzey alanının oluşmasıdır. (Clancy vd., 2010).

Karbon ve karbon temelli yapıların benzersiz mekaniksel, elektriksel ve termal özelliklere sahip olması ayrıca, imalatının ve karakterizasyonun uygun olması nedeniyle diğer nanopartiküller ile kıyaslandığında karbon temelli yapılar, polimer nanokompozit uygulamaları için tercih edilmiştir. (Paiva vd., 2004). İletken polimer matris içerisinde genellikle dolgu maddesi olarak karbon siyahı, karbon nanotüp veya grafen gibi karbon temelli yapılar kullanılmıştır. Bu malzemelerin, matrise ilave edilmesi ile matrisin birçok özelliğini geliştirdiği gözlemlenmiştir. Nanopartiküllerin, matris içerisinde kullanılmasıyla ortaya çıkan önemli sorunun dispersiyon ve dolgu ile matris arasının iyi etkileşememesi olarak gözlemlenmiştir. (Fragneaud 2007). Bu sebeple mükemmel performans ve yüksek kaliteli polimer-karbon temelli nanokompozitlerin elde edilmesi için, polimer matrisi içerisinde karbon temelli yapının homojen dağılmasını sağlamak gerekmiştir. Karbon temelli yapıların çeşitli yöntemlerle fonksiyonlandırılması ve polimer matris ile etkileşiminin artırılmasıyla bu sorunun çözümlenebileceği vurgulanmıştır (Paiva vd., 2004).

Periyodik tablonun 6. Elementi olan karbon, yaşamın dayandığı temel işlevleri yerine getirmek için yeterli çeşitlilikte ve karmaşıklıkta düzenlemeler oluşturarak başka elementlerle birleşme yeteneği ile bilim adamları ve araştırmacılar için büyüleyici bir malzemedir. Karbonlar sadece kendi aralarında yaptığı bağlarla değil, diğer elementlerle oluşturdukları bağlarla da on milyona yakın bileşik oluşturabilmektedir. Elmas, grafit, fulleren, karbon nanotüp ve yeni keşfedilen grafen, karbon ailesinin en çok araştırılan allotroplarıdır. Karbonun önemi, sırasıyla fullerenin 1996'da Curl, Kroto & Smalley ve grafenin 2000'de Geim & Novoselov tarafından keşfi ile artmıştır. Grafit (Lincoln Vogel, 1977), Fulleren (Kroto vd., 1985), karbon nanotüp (Iijima, 1991) ile ilgili yayınların ard arda yoğun bir şekilde artmasıyla, grafen 2004 yılından bu yana önem kazanmış ve sayısız yayına konu olmuştur. Manchester Üniversitesi'nde, grafit kafes tek tabakasının sıra dışı elektronik özelliklerinin Novoselov ve Geim tarafından ortaya çıkarılmasıyla grafene olan ilgi önemli ölçüde artmıştır. Grafenin en önemli özelliklerinden birisi, yük taşıyıcılarının kütesiz parçacıklar veya dirac fermiyonları gibi davranması ve standart koşullar altında çok az saçılma ile hareket edebilmesidir. Bu eşsiz davranış grafende olağanüstü bazı olaylara yol açmıştır. Grafenin değerlik ve iletim bantları arasında küçük bir örtüşme ile sıfır band aralığına sahip 2 boyutlu bir yarıiletken gibi davranmasına neden olur. Geleneksel olarak bilinen yarıiletkenlerde yasak enerji aralığı hesaplanırken; valans bandı ile iletkenlik bandı elektronları bir band

ile birbirlerinden ayrılmışlardır. Ancak grafende durum farklıdır; bandlar lineer olarak azalır ve enerji bandları bir koni oluşturur (Dirac konisi). Bu koniler arasında herhangi bir boşluk bulunmadığı için tek tabaka grafen sıfır-boşluk yarıiletken olarak da isimlendirilmektedir. Aslında, elektronik teknolojisinde grafenin yarıiletken amaçlı kullanılabilmesi için bir yasak enerji aralığına sahip olması gerekmektedir. Grafenin enerji band yapısına band-gap enerjisi kazandırmak için grafen, bilayer (iki tabaka) haline getirilebilir ve grafen oksit gibi oksijen içeren fonksiyonel gruplar yapıya dahil edilebilir veya örgü içerisine metal atomları katkılanabilir (kompozit materyal oluşturulabilir).

Grafenin, gelişmekte olan nanokompozit, sensör, süper kapasitör, hidrojen depolama ve optoelektronik cihazlar için malzeme biliminin farklı alanlarında potansiyel uygulamaları vardır. Buna bağlı olarak gelişen bu uygulamalarda grafenin fonksiyonlandırılması, mükemmel termal, mekanik, elektriksel, taşıma ve termoelektrik gibi temel özelliklerin iyileştirilmesini sağlamıştır. Bu nedenle homojen dağılım ve ince bir arayüz kontrolü ile bir iletken polimer matris içinde grafen tabakalarının dağıtılması ile grafen temelli malzeme sentezi üzerine 2010 yılından bu güne kadar yoğun olarak araştırılmaktadır. Grafen tabanlı kompozit üretiminde grafenin özelliklerini iyileştirici çalışmalar devam etmektedir.

1.2 Önceki Çalışmalar

Turaç, Şahmetlioğlu ve Göktürk'ün 2015 yılında yaptıkları çalışmada; Polipirrol çinko sülfür ve poli (3,4-etilendioksitiyofen) -çinko sülfür kompozit filmlerini sentezlemiş ve karakterize etmişlerdir. Kompozit filmlerin elektrokimyasal davranışlarını dönüşümlü voltametri tekniğiyle incelemişlerdir. Filmlerin sentezini elektrolitik sıvı içerisinde dağılmış ZnS nanopartikülleri, pirrol ve 3,4-etilendioksitiyofen varlığında elektropolimerizasyonla gerçekleştirmişlerdir. Filmlerin yapılarını taramalı elektron mikroskobu, atomik kuvvet mikroskobu ve UV-görünür bölge spektroskopisi ile karakterize etmişlerdir. Enerji Dağılımlı X-Ray haritalama (EDX haritalama) yöntemini polipirrol-ZnS ve PEDOT-ZnS kompozit filmde Zn ve S iyonlarının varlığını tespit etmek için kullanılmışlardır. Dört prop tekniği ile polipirrol, PEDOT, polipirrol-ZnS ve PEDOT-ZnS kompozit filmlerinin iletkenliğini ölçmüşlerdir (Turaç. vd., 2015).

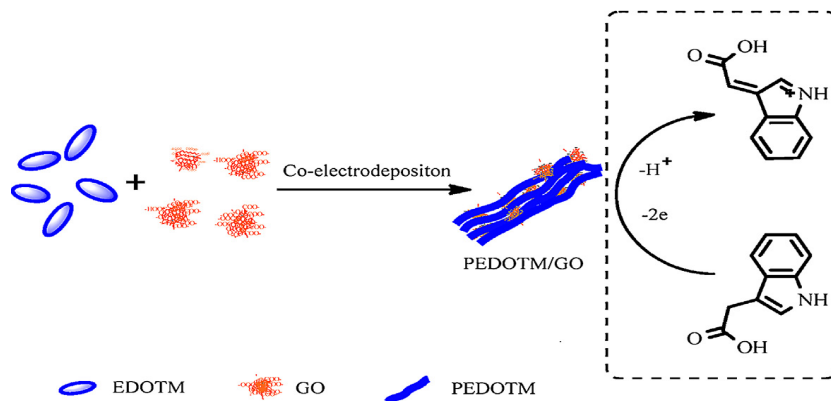
Damlin ve arkadaşlarının 2015 yılında yaptıkları çalışmada; iyonik sıvı içerisinde grafen oksit ve 3,4-etilendioksitiyofenin kompozitlerini hazırlamışlardır. GO'ı iyonik sıvı içerisinde dağıtmış ve dispersiyon içerisinde elektropolimerizasyon ile Edot yüklemesi yapmışlardır. Bu şekilde yüksek iletkenliğe sahip kompozit malzeme elde etmek için GO içeriğini optimize etmişlerdir. İyonik sıvının, GO'ın dağıtıcısı gibi davrandığını ve alınan SEM görüntülerine oldukça poröz bir yapıya sahip PEDOT filmlerinin sentezine yardımcı olduklarını göstermişlerdir. Daha sonra dönüşümlü voltametri tekniği ile GO'ı, RGO-PEDOT kompozitini elde etmek üzere elektrokimyasal olarak indirgemişlerdir. Kompozit filmin oluşumunu, Raman ve x-ışını fotoelektron spektroskopisi (XPS) tekniklerini kullanarak teyit edilmişlerdir. Ayrıca XPS'yi kompozit filmlerde elektrokimyasal indirgenme sırasında oksijen içeren fonksiyonel grupların azaldığını doğrulamak için kullanılmışlardır. Pedot, PEDOT / GO ve PEDOT / RGO filmlerinin elektrokimyasal özelliklerini voltametri ve elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS) yöntemlerini kullanarak incelemişlerdir. Sonuç olarak elektrokimyasal indirgemenin kompozitin döngü kapasitansını istikrarlı bir şekilde artırdığını göstermişlerdir. Ve bu kompozit malzemelerin, yüksek gözeneklilik, olumlu elektrokimyasal özellikler ve döngü istikrarı ile süperkapasitör uygulamaları için büyük bir potansiyele sahip olduğunu göstermişlerdir (Damlin vd., 2015).

Heli ve arkadaşlarının 2015 yılında yaptıkları çalışmada; indirgenmiş grafen oksit ve poliluminolün nanokompozitinin sentezini elektrokimyasal olarak gerçekleştirmişlerdir. Karakterizasyon için taramalı elektron mikroskopu, X-ışını kırınımı ve elektrokimyasal yöntemler kullanmış ve psödokapasitör davranışlarını incelemişlerdir. Grafenin elektriksel çift tabaka kapasitansı ve polyluminolün psödokapasitans özellikleri ile nanokompozitin artan süperkapasitif özelliklerinin grafen ve poliluminolün tamamlayıcı sinerjik etkisinden kaynaklandığını gözlemlemişlerdir. Nanokompozitin 0.55 A.g^{-1} deşarj akımında kapasitans değerini 218.7 F.g^{-1} ölçmüşlerdir. Nanokompozitin 1000 şarj-deşarj döngüsünde stabil olarak kaldığını gözlemlemişlerdir. Nanokompozitin kapastör uygulamaları ve iletken malzeme uygulamaları için iyi bir potansiyele sahip olduğunu göstermişlerdir (Heli vd., 2015)

Nia ve arkadaşlarının 2015 yılında yaptıkları çalışmada; glukoz tespitinde sensör uygulaması için bakır oksit / polipirrol / indirgenmiş grafen oksit nanokompozitini

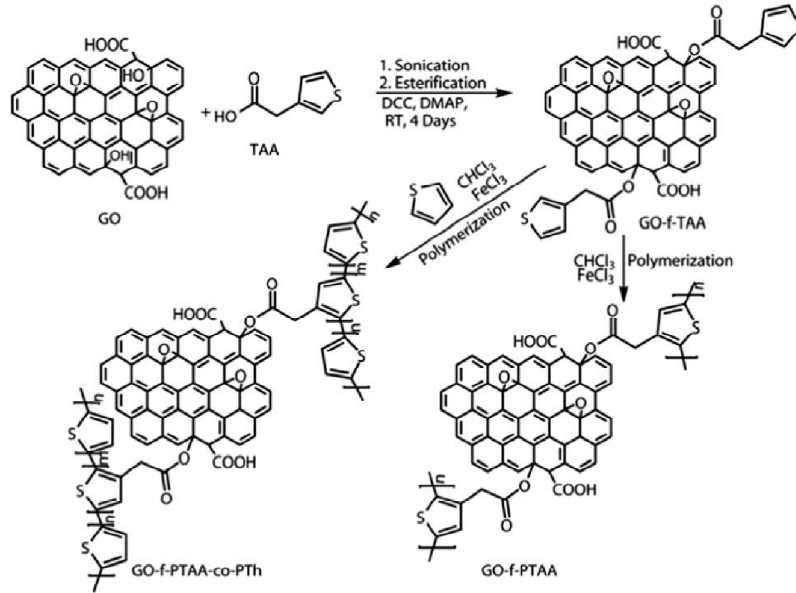
elektrobiriktirme prosesi ile sentezlemişlerdir. RGO ve polipirol oluşumunu FT-IR spektrumu ile onaylamışlardır. Enerji dağılımlı X-ışını spektroskopisi (EDX) ve X-ışını kırınım yöntemi ile (XRD) bakır oksit oluşumunu doğrulamışlardır. Alan emisyon taramalı elektron mikroskopu (FESEM) ile rGO tabakalı üzerinde Ppy nanoliflere biriken 100 nm altı bakıroksit nanoparçacıkların varlığını göstermişlerdir. Elektrokimyasal empedans Spektroskopisi (EIS) verileri ile her katmanın arasındaki yük transferinin alt tabakaya göre azaldığını göstermişlerdir. PH 7.2 iken voltametri (CV) ve Kronoamperometri kullanarak, glukoz için bakır oksit / polipirol / indirgenmiş grafen oksit nanokompozitinin elektrokatalitik aktivitesini araştırılmışlardır. Sonuç olarak enzimatik olmayan glukoz biosensörleriyle kıyaslandığında bu kompozit ile geliştirilen sensörün yüksek algılama sınırı, seçicilik, tekrarlanabilirlik, kararlılık gibi üstün özellikler gösterdiğini gözlemlemişlerdir (Nia vd., 2015).

Zi-Lan ve arkadaşlarının 2014 yılında yaptıkları çalışmada; grafen oksit (GO) katkılı poli (hidroksimetilat-3,4 etilendioksitiyofen) (PEDOTM) filmleri tek-aşamalı ko-elektrobiriktirme yöntemi ile elde etmişler ve indol-3-asetik asitin (IAA) elektrokimyasal çalışmaları için kullanılmışlardır. PEDOTM film içerisine GO katılmasının elektrokatalitik aktiviteyi kolaylaştırdığını ve IAA oksitlenmesi esnasında PEDOTM / GO filmler (Şekil 1.1) ve fitohormonlar arasında iyi biyolojik uygunluk olduğunu göstermişlerdir. Yüksek hassasiyet, düşük algılama sınırı ve iyi stabilite gösteren IAA elektrokimyasal çalışmalar için gelecek vaat eden bir platform olarak kullanılabileceğini organik / inorganik kompozit filmler ve PEDOTM / GO / GCE (camsı karbon elektrot) filmler ile hazırlanan bileşik elektrotlarla göstermişlerdir (Zi-Lan vd., 2014).



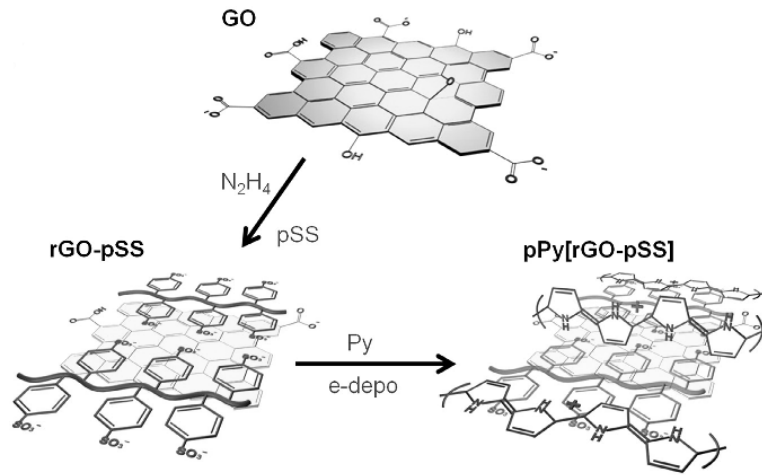
Şekil 1.1. PEDOTM / GO / GCE üretimi için şematik gösterim

Madeshwaran ve arkadaşlarının 2014 yılında yaptıkları çalışmada; Aktüatör uygulamaları için iletken polimer fonksiyonlu grafen oksit in işlenebilirliği için etkili bir yöntem kullanmışlardır. İlk olarak, grafen oksit (GO) esterleşme reaksiyonu kullanarak 3-tiyofen asetik asit (TAA) ile kovalent olarak fonksiyonlandırmışlardır. Daha sonra, TAA fonksiyonlu GO, poli(3-tiyofen asetik asit) fonksiyonlu GO (GO-f-PTAA) elde etmek için, kimyasal oksidatif polimerizasyon yöntemi ile polimerize etmişlerdir (Şekil 1.2). Ayrıca, fonksiyondırılmış GO'yu GO-f-TAA-ko-PTh vermek üzere tiyofen (Th) ile kopolimerize etmişlerdir. GO-f-PTAA ve GO-f-PTAA-ko-PTh kompozitlerinin sentezlendiğini FTIR, H-NMR ve XPS karakterizasyon yöntemleri ile kanıtlamışlardır. Elde edilen kompozit malzemelerin, DMF ve THF gibi çözücüler içinde işlenebilir olduğunu ve büyük ölçüde geliştirilmiş elektrokimyasal özellikler gösterdiğini saptamışlardır. İşlenebilir GO-iletken polimer kompozitleri kullanılarak, çapraz desenli bir elektrot ile havada çalıştırılabilen kuru, iletken polimer aktüatör imal etmişlerdir. GO-f-PTAA-ko-PTh kompozitinin, uygulanan AC voltaj altında havada çalışabilen kumanda davranışı gösterdiğini ve aktüatör alanında gelecekte uygulanması için büyük bir potansiyele sahip olduğunu göstermişlerdir (Madeshwaran vd., 2014).



Şekil 1.2. Esterleştirme reaksiyonu ile GO ile 3-tiyofen asetik asit monomerin kovalent fonksiyonlandırmasının ardından GO-f-PTAA ve GO-f-PTAA-ko-PTh kompozitlerinin oksidatif polimerizasyonunun şematik gösterimi.

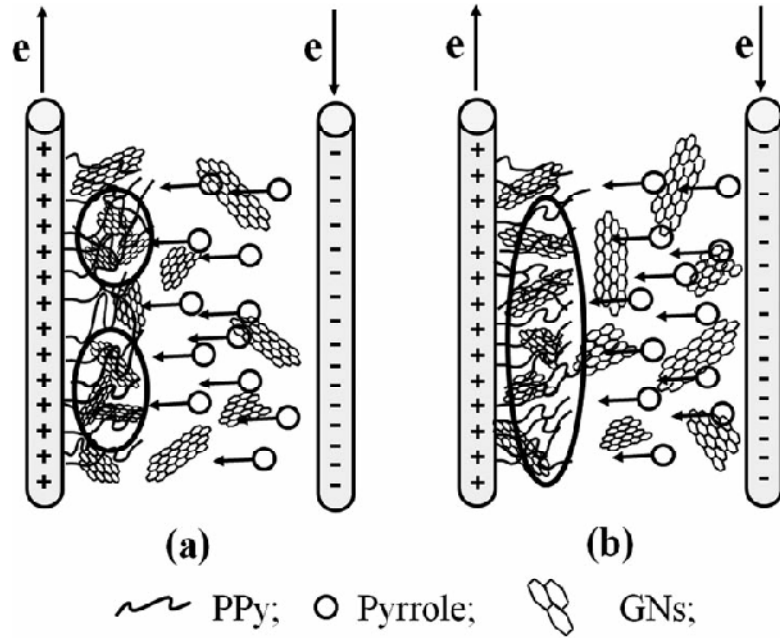
Han-Saem ve arkadaşlarının 2014 yılında yaptıkları çalışmada; anyonik modifiye grafen nanolevhalar ile iletken polimerin elektrokimyasal olarak doplanmasını rapor etmişlerdir (Şekil 1.3). Geleneksel doplama yöntemi ile poli stiren sülfonat (pSS) varlığında indirgenmiş grafen oksit (rGO) iskeleti ile polipirrol (PPy) duvarlı, iletken polimerlerden daha üstün yüksek deşarj hızına sahip bir süperkapasitör elde etmişlerdir. Saf PPy ile karşılaştırıldığında, grafenin elektronik özellikleri sayesinde, rGO-PPy nin kapasitansında ultra yüksek artış gözlemlenmiştir (Han-Saem vd., 2014).



Şekil 1.3. pSS varlığında GO nun indirgenmesi ile elde edilen PPy[rGO-pSS] kompozitinin elektropolimerizasyonunun şematifi.

Zhang ve arkadaşlarının 2014 yılında yaptıkları çalışmada; Polipirrol / grafen levha (PPy/ GNs) nanokompozit elektrotlarını, pirrol (Py) ve grafen oksitin (GO) elektrokimyasal polimerizasyon ve kimyasal indirgeme yoluyla in-situ olarak sentezlemişlerdir. Şekil 1.4’de gösterildiği gibi, PPy / GN nanokompozitlerini doğru akım ve puls akım polimerizasyon yöntemlerini kullanarak hazırlamışlardır. Yapı ve özellik araştırmaları ile puls akımı polimerizasyonun süperkapasitör elektrot materyalleri hazırlanması için etkili bir yöntem olduğunu göstermişlerdir. SEM görüntüleriyle, polimerizasyon işlemi sırasında, puls akım-PPy de gözlenen pürüzlü yüzey yerine, doğru akım-PPy / GN nanokompozitlerinin nispeten daha düzgün bir yüzey morfolojisi sergilediğini belirlemişlerdir. Doğru akım-PPy/GN nanokompozitin spesifik kapasitesinin (170 F.g^{-1}), 100 mVs^{-1} tarama hızında saf puls akım-PPy filminden (147 F.g^{-1}) önemli ölçüde daha büyük olduğunu ve hızlı şarj etme-boşaltma özelliğine sahip olduğunu belirlemişlerdir. Puls akım-PPy/GN nanokompozitinin daha

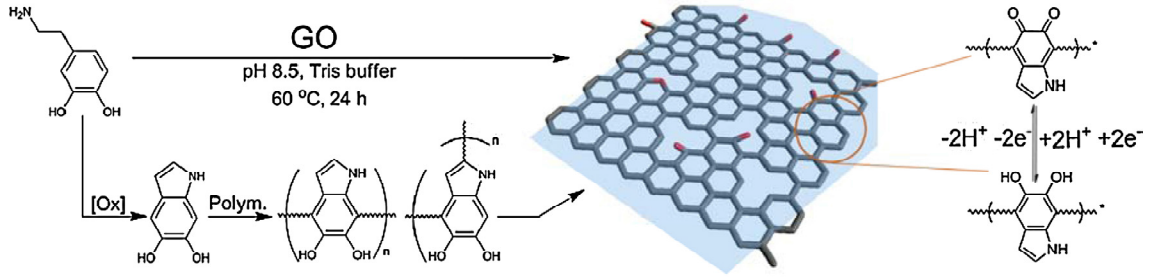
yüksek spesifik kapasitans sergilediğini (280 K.g^{-1}) ve Doğru akım-PPy / GN nanokompozitinin şarj ve deşarj kapasitesinin ve döngü stabilitesinin daha iyi olduğunu gözlemlemişlerdir. Bu sonuçlar ile periyodik akım sürecinde, grafen levhaların nanokompozitte muntazam dağılım, etkinlik ve üstün iletkenlik gösterdiğini belirlemişlerdir (Zhang vd., 2014).



Şekil 1.4. PPy polimerizasyon işleminde dağılmış Grafen levhaların şematik gösterimi
(a) Doğru akım ve (b) Puls akım ile polimerizasyon

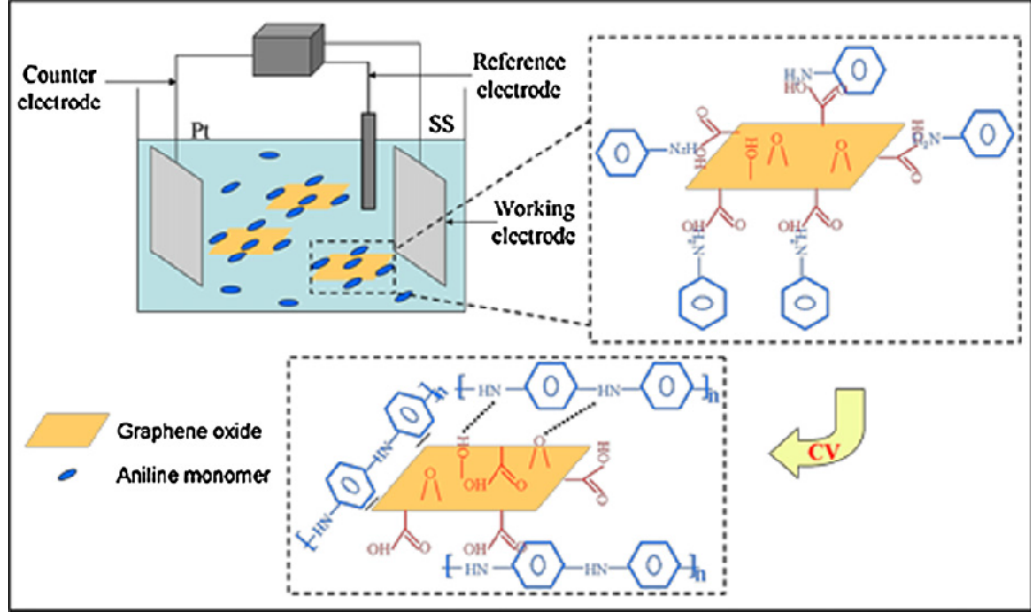
Banitaba ve arkadaşlarının 2014 yılında yaptıkları çalışmada; Poli (3,4-etilendioksitiyofen) (PEDOT) ve grafen oksit ile yapılmış yeni bir nanokompoziti kaplama altın tel üzerinde elektrokimyasal yöntem ile hazırlamışlardır. Hazırlanan fiberi, katı faz mikroekstraksiyonu (SPME), altı polisiklik aromatik hidrokarbon (PAH) ve gaz kromatografisi ile analiz etmişlerdir. Ekstraksiyonun üç modunda, direkt daldırma (DI), baş boşluğu (HS) ve SPME de baş boşluk soğuk fiber (HS-CF), incelemişlerdir. Sonuçta ekstraksiyon sıcaklığı, ekstraksiyon zamanı ve iyonik kuvvet gibi en önemli üç parametrenin etkilerini göz önünde bulundurarak, her modun optimum koşullarını karşılaştırmışlardır. Karşılaştırmada, HS-CF-SPME'nin su numunelerinden PAH ekstraksiyonu için en iyi sonucu verdiğini gözlemlemişlerdir (Banitaba vd., 2014).

Inhwan ve arkadaşlarının 2014 yılında yaptıkları çalışmada; Süperkapasitörler için elektrot malzemesi olarak polydopamin fonksiyonlandırılmış grafen oksit/iletken polimer hibritini sentezlemişlerdir (Şekil 1.5). Biyolojik kökenli polidiaminde (polidopamin), ekstra kapasidansla sonuçlanan redoks dönüşümünü geçirebilen katalol parçaları bulunduğunu göstermişlerdir. Dopamin, oksidasyon eşliği ile kolayca hazırlanan polidopamin fonksiyonlu grafen oksit hibrid malzemelerinin çıplak grafen oksit hibrid malzemeleriyle karşılaştırıldığı zaman grafen oksitin indirgenmiş, spesifik kapasitansının gelişmiş olduğunu görmüşlerdir. Polidopamin katmanların, hibrid malzemelerin iletkenliğini biraz azaltmış olmasına rağmen, ekstra redoks reaksiyonlarının genel olarak spesifik kapasiteye daha fazla katkıda bulunduğu ortaya çıkarmışlardır (Inhwan vd., 2014).



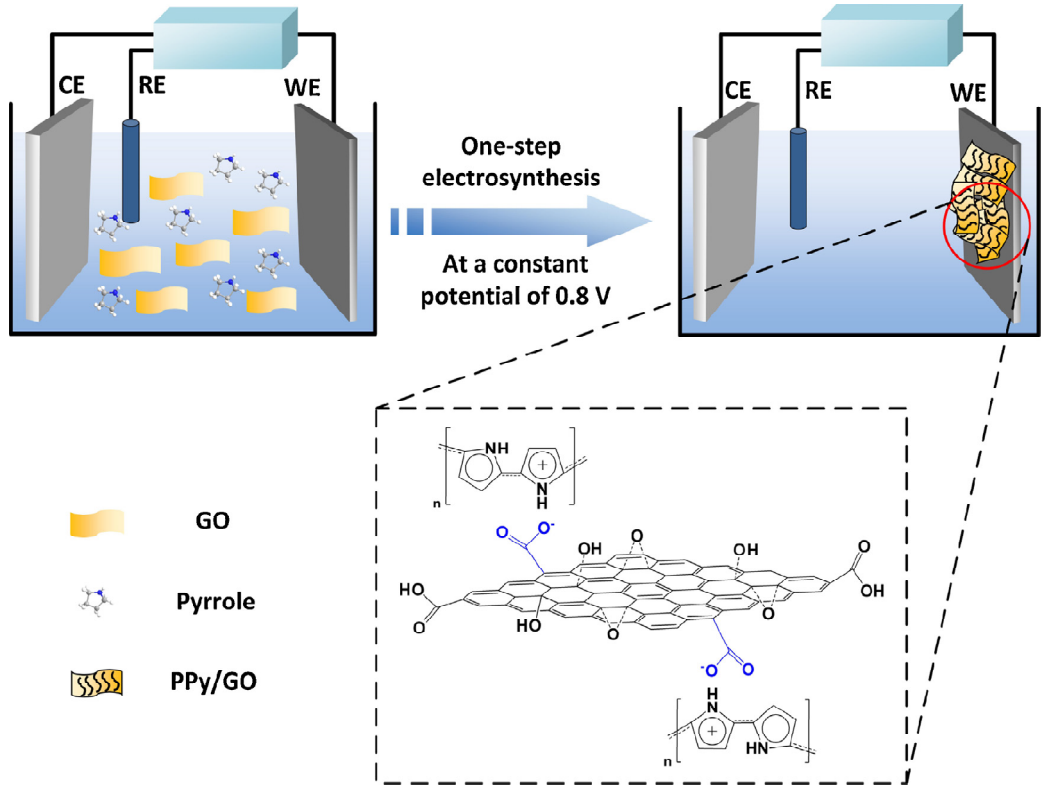
Şekil 1.5. Polydopamin içeren grafen oksit sentezi (PDA-GO)

Zhang ve arkadaşlarının 2013 yılında yaptıkları çalışmada; Grafen oksit/polianilin (PANI/GO) kompozitini tek-aşamalı bir elektrokimyasal biriktirme yöntemi ile hazırlamışlardır (Şekil 1.6). GO'nun farklı kütle konsantrasyonlarını elektrokimyasal performanslarını arttırmak için kullanmışlardır. Taramalı elektron mikroskobu ve transmisyon elektron mikroskobu görüntüleri ile PANI nanoliflerin sadece yüzeyine kaplanmadığı aynı zamanda GO tabakaları arasında katkılı olduğunu göstermişlerdir. GO/PANI kompozitinin maksimum spesifik kapasidansının, PANI'den ($484,5 \text{ Fg}^{-1}$) iki kat daha yüksek oranda $1136,4 \text{ Fg}^{-1}$ olarak elde etmişlerdir. GO / PANI kompozitinin ayrıca 1000 döngüden sonra başlangıç kapasitansını %89 un üzerinde koruyarak iyi bir döngü stabilitesi sağladığını göstermişlerdir. Yüksek elektrokimyasal performansın, GO tabakaların geniş yüzey alanları ile sağlanan PANI birikimi için aktif yerlerin artması ve ve iyon difüzyon yollarını kısaltan GO ve PANI arasındaki sinerjistik etkiye atfetmişlerdir (Zhang vd., 2013).



Şekil 1.6. GO / PANI kompozitinin muhtemel oluşum prosesinin şematik gösterimi

Zhisheng ve arkadaşlarının 2013 yılında yaptıkları çalışmada; Grafit keçe (GF) elektrot üzerinde PPy/GO kompozitinin tek adımda elektrosentezi anyonik dopant olarak GO kullanarak pirolün elektropolimerizasyonu ile elde etmişlerdir, sentez şeması Şekil 1.7' de gösterilmiştir. Elde edilen PPy/GO kompoziti ile modifiye GF elektrot, saf PPy veya modifiye GF elektrot ile karşılaştırdıklarında yüzey alanı, elektronik iletkenlik, biyoyumluluk ve kararlılık gibi özelliklerinin arttığını gözlemlemişlerdir. PPy/GO modifiye GF anot ile hazırladıkları iki bölmeli mikrobial yakıt hücresinin (MFC) maksimum güç yoğunluğunun (1326 mWm^{-2}), GF anot (166 mWm^{-2}), elektrokimyasal olarak indirgenmiş GO modifiyeli GF anot (318 mWm^{-2}), kimyasal olarak indirgenmiş GO modifiyeli GF anot (924 mWm^{-2}) ve PPy modifiyeli GF anot (1100 mWm^{-2}) ile hazırlanmış mobil yakıt hücrelerinin güç yoğunluğundan daha büyük olduğunu gözlemlemişlerdir. PPy/GO-GF anotun farkedilir bir performans kaybı olmadan iyi bir stabilite gösterdiğini fakat saf PPy veya grafen modifiyeli anotların performansının bozulduğunu gözlemlemişlerdir. Bu sonuçlar ile, elektrokimyasal yaklaşım ile sentezlenen PPy/GO kompozitlerin, mikrobial yakıt hücreleri için uzun vadeli istikrarının yanı sıra, elektrik üretimini artırmak için etkili anot malzemesi olduğunu göstermişlerdir (Zhisheng vd., 2013).

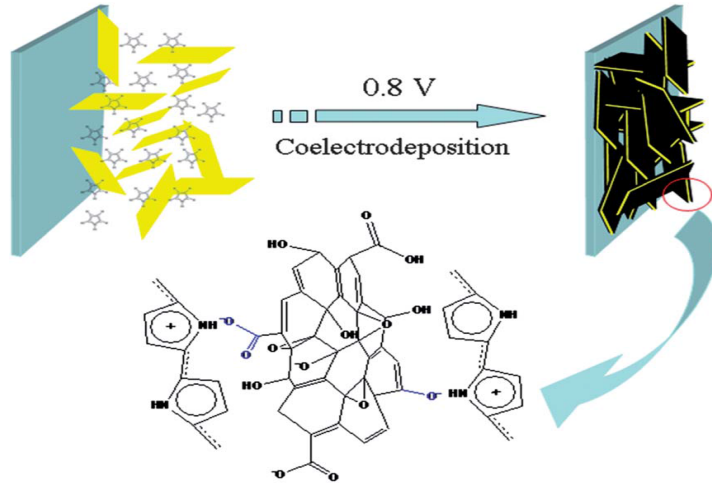


Şekil 1.7. Anyonik dopant olarak GO kullanılarak PPy nin elektropolimerizasyonu yoluyla PPy/GO nuntek basamakta elektrosentezini gösteren şematik diyagram

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

Chen ve arkadaşlarının 2013 yılında yaptıkları çalışmada; elektrot materyalleri için G-PEDOT nanokompozitini sentezlemede buhar fazı polimerizasyonu metodunu kullanmışlardır. G-PEDOT filminin spesifik deşarj kapasitesinin saf PEDOT' dan daha yüksek olduğunu belirlemişlerdir. Elektrokimyasal performansları incelendiğinde nanokompozitin 1000 şarj /deşarj döngüsünden sonra 230 F/g ve 193 F/g spesifik kapasitans sergilediğini gözlemlemişlerdir. Bunun dışında, bu çalışmaların yüksek performanslı enerji depolama araçları için basit bir nanokompozit hazırlama yolu olabileceğini belirtmişlerdir (Chen vd., 2013).

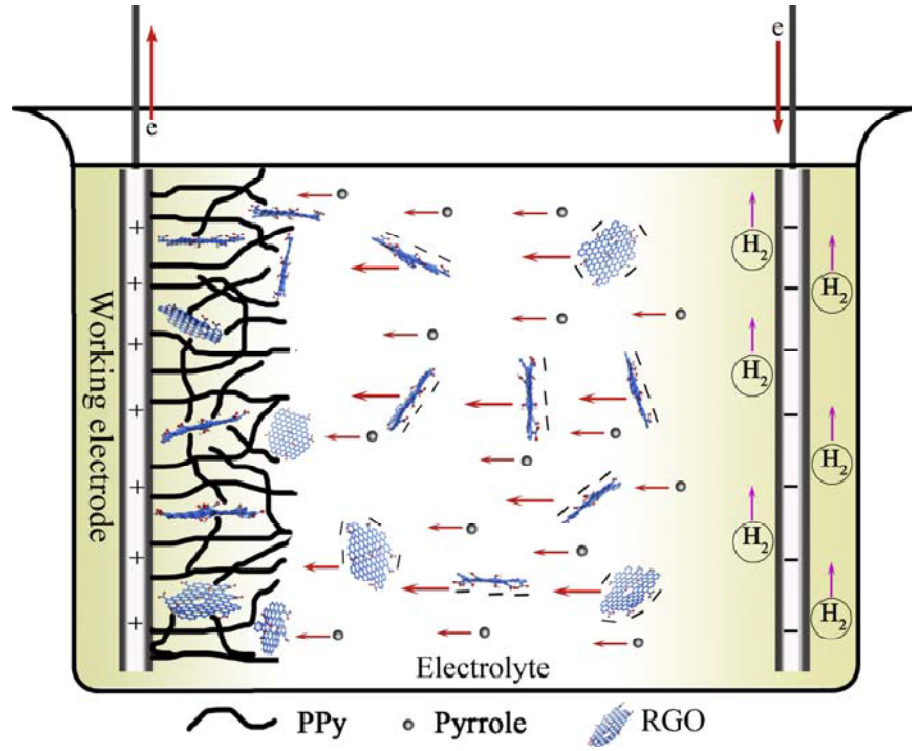
Chengzhou ve arkadaşlarının 2012 yılında yaptıkları çalışmada; Grafen oksit / polipirrol (GO / PPy) nanokompozitlerinin üretimi için kolay olan tek adımlı ko-elektrobiriktirme yöntemini kullanılmışlardır (Şekil 1.8). Bu süreçte, nispeten daha büyük anyonik olan GO'nun zayıf elektrolit olarak görev yaptığını ve elektrokimyasal polimerizasyon esnasında PPy nanokompozit içinde sıkışıp kaldığını ve ayrıca PPy içindeki katkı maddesi olarak etkili bir yük dengeleyici olarak davrandığını gözlemlemişlerdir. Taramalı elektron mikroskopi (SEM), X-ışını fotoelektron spektroskopisi (XPS), X-ışını difraksiyonu (XRD) ve Fourier transform kızılötesi spektroskopisi (FTIR) sonuçları ile GO / PPy nanokompozitlerin başarılı bir şekilde sentezlendiğini göstermişlerdir. Elde ettikleri GO / PPy nanokompozitlerin iyi elektrokimyasal özellikler ve sinerjik etkisiyle iyi bir performansını sergilediğini belirlemişlerdir. Yüksek kapasitans, düşük maliyet ve daha kısa işlem süresi gibi özellikleriyle GO-polimer nanokompozitlere dayalı elektrokimyasal süperkapasitörlerin imalatı için iyi bir seçim olabileceğini belirlemişlerdir (Chengzhou vd., 2012).



Şekil 1.8. GO / PPy nanokompozitlerin sentezi için tipik bir prosedür

Jingping ve arkadaşlarının 2012 yılında yaptıkları çalışmada; RGO-PPy kompozitlerini süperkapasitör elektrotları için in-situ elektrokimyasal polimerizasyon ile hazırlamışlardır (Şekil 1.9). RGO-PPy elektrotların yüksek spesifik kapasitans, iyi hız performansı ve döngüsel stabilite gösterdiğini gözlemlemişlerdir. Kompozitte RGO nun gömülmesinin, kompozit matriksinde iyi iyonik ve elektron transfer yeteneğinin nedeni olabilen PPy halkası üzerinde yüksek protonasyon ve kompozit yüzeyinde gözenek yapısından kaynaklandığını gözlemlemişlerdir. RGO-PPy elektrodun yüksek spesifik

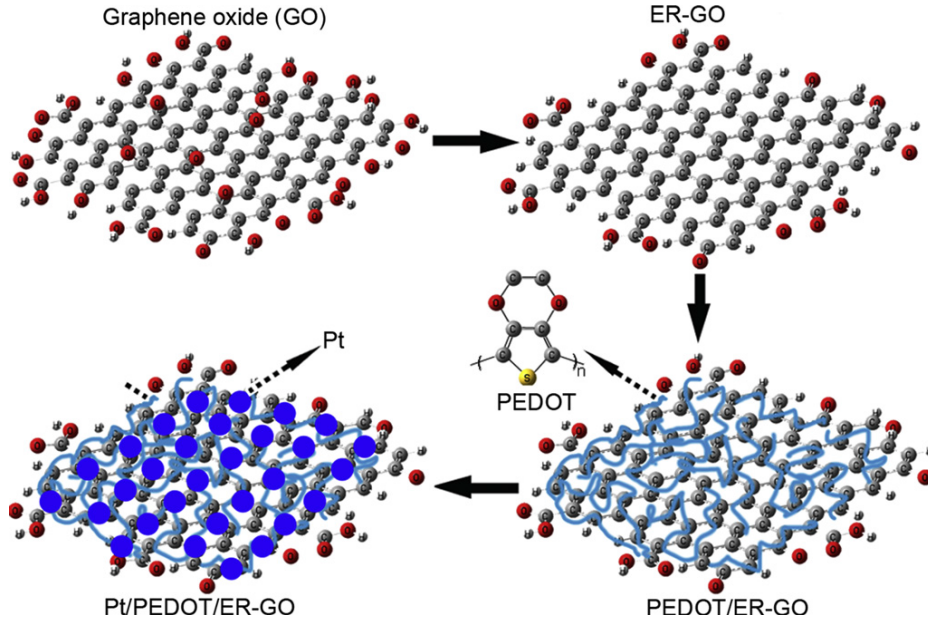
kapasitansının, gözenekli yapısı ve kompozit matris içinde PPy halkası üzerindeki yüksek protonasyon seviyesi ile ilişkili olduğunu belirlemişlerdir. RGO-PPy elektrotların döngüsü stabil olduğunu ve 5000 döngüden sonra 0,8 V elektrokimyasal pencere içinde 30Ag^{-1} lık şarj / deşarj akımı ile % 17'den az spesifik kapasitans çürümesi gösterdiğini gözlemlemişlerdir (Jingping vd., 2012).



Şekil 1.9. RGO-PPy polimerizasyonu için şematik diyagram

Fengxing ve arkadaşlarının 2012 yılında yaptıkları çalışmada; Geniş yüzey alanına sahip tabakalı PEDOT/ER-GO (Poli 3,4-etilendioksitiyofen – elektrokimyasal indirgenmiş grafen oksit) kompozitlerini, üstün elektrokimyasal özellikleri ve hızlı elektronik transfer kinetiği olan basit elektrokimyasal metod kullanılarak katalizör destek malzemesi olarak hazırlamışlardır (Şekil 1.10). Lokal olarak PEDOT/ER-GO kompozitlerinin bazı bölgelerinde toplanan ortalama 6.5 nm küçük çaplı Pt nanopartiküllerinin Pt üzerinde aktif bölgelerde arttığını ve elektrokatalitik performansını geliştirdiğini gözlemlemişlerdir. Pt yüklü PEDOT / ER-GO kompozitlerin saf GC, PEDOT, ER-GO ve ticari JM Pt / C elektrodundan daha yüksek elektrokatalitik aktivite gösterdiğini belirlemişlerdir. Ayrıca, Pt / PEDOT / ER-GO elektrot üzerinde kütle pik akım yoğunluğunun maksimum % 78.7 olduğunu ve etanol elektrooksidasyonuna karşı 1000 döngü tarama sonrasında bile Pt / C elektrottan daha

yüksek ve uzun vadeli stabilitede elektrokatalitiklik gösterdiğini gözlemlemişlerdir. Ek olarak I_f/I_b (1.51) büyüklüğü ile Pt / PEDOT / ER-GO elektrodun, ticari Pt / C elektrota kıyasla türlerin zehirlenmesinde daha güçlü tolerans gösterdiğini gözlemlemişlerdir (Fengxing vd., 2012).

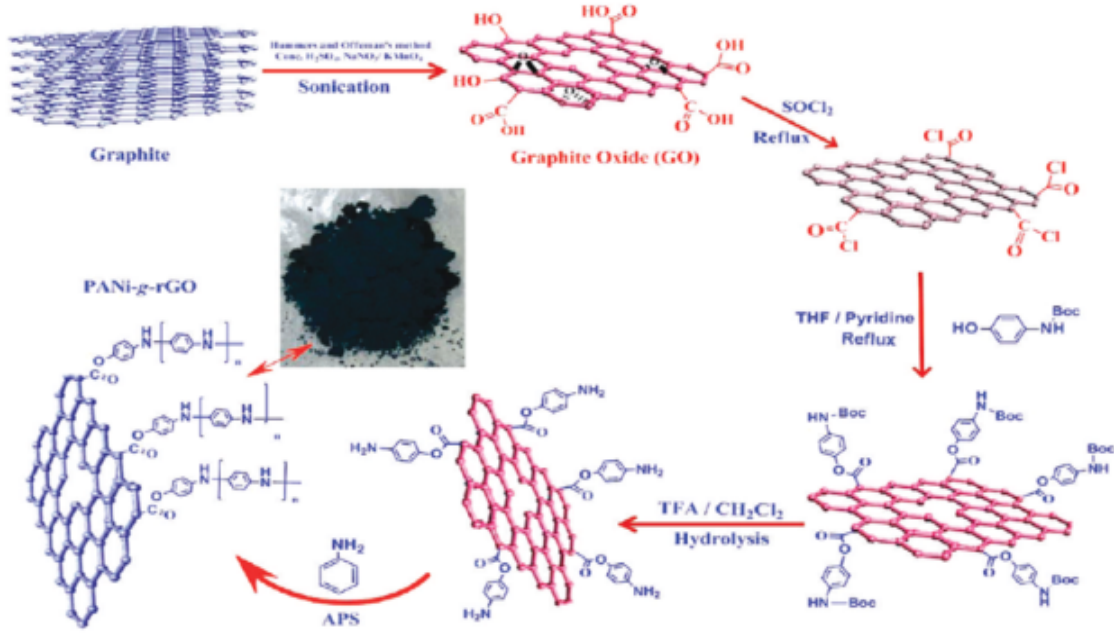


Şekil 1.10. Pt/PEDOT/ER-GO kompoziti için sentez şeması

Zheng ve arkadaşlarının 2012 yılında yaptıkları çalışmada; grafen oksit (GO) / Polianilin (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 elde etmişlerdir. 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).

Kumar ve arkadaşlarının 2012 yılında yaptıkları çalışmada; Grafit Hummers metoduyla grafit oksite indirgemiş ve sonikasyon işlemiyle grafit oksit tabakaları ayrılıp grafen

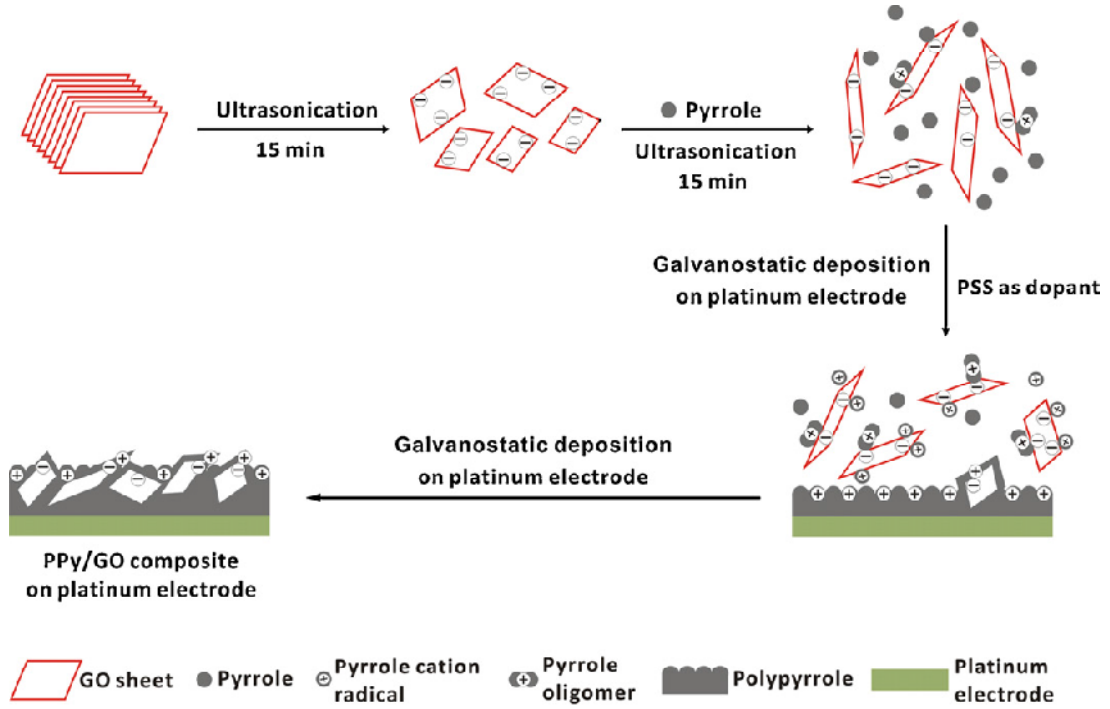
oksit elde edilmişlerdir. Sentezlenen grafen oksit tiyonil klorür (SOCl_2) varlığında açillenmişlerdir. Trihidro furan ve piridin varlığında (4-aminobütoksikarbonil) fenol ile tepkimesiyle grafene bağlı uç grupların klor ile yer değiştirmesini sağlamış ve. trifloroasetik asit varlığında hidroliz işlemi yapılmış böylece grafen tabakanın uç gruplarına anilin bağlanmışlardır. Grafeni bu şekilde polimerleştirilmişlerdir. Grafen oksite anilin aşılama prosedürü Şekil 1.11' de gösterilmiştir. (Kumar vd., 2012)



Şekil 1.11. Yüksek verimli elektrokimyasal süperkapasitörler için indirgenmiş grafen oksit üzerine anilin aşılama

Deng ve arkadaşlarının 2011 yılında yaptıkları çalışmada; Pozitif yüklü pirol katyon radikalleri ve negatif yüklü grafen oksit (GO) levhalar arasındaki elektrostatik etkileşimden yararlanarak, tek adımda elektrokimyasal yöntem ile polipirol / grafen oksit (polipirol / GO) kompozit filmleri hazırlamışlardır (Şekil 1.12). Platin nöral mikroelektrot yüzeyinde kaplı PPy / GO nun oluşumunda elektrotun GO içeriği ve polimerizasyon akım yoğunluğunun etkilerini araştırmışlardır. Saf PPy film ile karşılaştırıldığında, polipirol / GO kaplamaların mikrometre ölçekli çıkıntılar ile pürüzlü bir yüzey özelliği gösterdiğini belirlemişlerdir. Şarj kapasitesi yoğunluğunun çıplak Pt elektrotun büyüklüğünden iki kat büyük iken, Pt elektrotta kaplanan PPy/ GO nun empedansı ile ilgili olarak 1 kHz'de saf Pt elektrodun sadece yaklaşık % 10'u olduğunu belirlemişlerdir. Ayrıca, PPy / GO kaplanmış Pt elektrotların nöral prob

uygulamaları için saf polipirol kaplı elektrotlardan daha yüksek bir performans gösterdiğini belirlemiştir (Deng vd., 2011).



Şekil 1.12. Pt elektrot yüzeyinde PPy / GO kaplama için elektrokimyasal yöntem için yaklaşım.

Chougule ve arkadaşlarının 2011 yılında yaptıkları çalışmalarında; ZnO nanopartikülü ile takviye edilmiş polipirol (PPy) nanokompozitini, savurmalı kaplama metodu ile üretmişlerdir. X-ışını kırınım analizi (XRD) ile nanokompozitin oluştuğunu gözlemlemişlerdir. Saf PPy' nin FTIR spektrumu ile kompozit spektrumu karşılaştırıldığında farklı arayüzey etkileşimi nedeniyle yüksek dalga boyuna doğru kayma olduğunu vurgulamışlardır. Ultraviyole görünür bölge 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 arkadaşlarının 2011 yılında yaptıkları çalışmada; süperkapasitör uygulamaları için elektrot malzemesi olarak grafen(G)-polietilendioksitiyofen(PEDOT) nanokompozitinin uygulama, sentez ve karakterizasyonu incelemişlerdir. G-PEDOT kompozitini kimyasal oksidatif polimerizasyon tekniği kullanılarak sentezlemişlerdir.

G-PEDOT filmlerin FTIR ve Raman spektrumlarını yorumlayarak, G' in sadece nanokompozit materyaller ile değil aynı zamanda dopant olarak kullanılan PEDOT' lada çalışdığını 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).

1.3 Çalışmanın Amacı

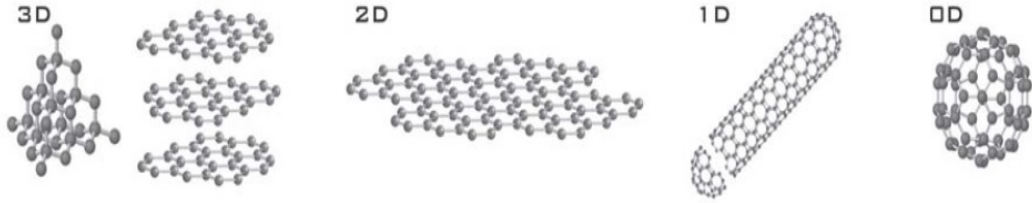
Bu çalışmada, ilk olarak grafen oksit sentezi yapılmış ve sonrasında 3-tiyofenasetikasit (3-TAA) ile modifiye edilmiştir. Bu işlem ile grafen oksitin dalgalı yapısı, 2 boyutlu düzlemsel bir hale getirilmiş ve GO'nun iletkenliğini artırmak için polimerler ile kovalent bağ yapmaya hazır hale getirilmiştir. Daha sonra modifiye GO, çinko oksit(ZnO) nanopartikülleri, pirol (Py) ve 3-etilendioksitiyofen (EDOT) varlığında elektrokimyasal polimerizasyon yöntemi kullanılarak modifiye GO-iletken polimer-ZnO kompozit filmleri sentezlenmiştir. Kompozit filmlerin yapıları, FTIR ve Raman spektroskopisi ve XRD yöntemleri kullanılarak karakterize edilmiştir. Filmlerin yüzey yapıları ve yüzey değişimleri SEM ile karakterize edilmiştir. Dönüşümlü Voltametri (CV) yöntemi ile elektrokimyasal özellikleri incelenmiştir. Kompozit filmlerdeki Zn ve O varlığı EDX mapping ve EDX Line Scan teknikleri kullanılarak belirlenmiştir. Kompozit filmlerin iletkenlik değerleri dört nokta tekniği ile belirlenmiştir. Sentezlenen modifiye grafen oksit kompozitlerinin, literatüre katkı sağlayacağı ve ileri malzeme uygulamaları için potansiyelinin olduğu belirlenmiştir. Sentezlenen kompozitin artan iletkenlik özelliği ile farklı bir çalışmada süperkapasitör uygulamaları için elektrot malzemesi olarak kullanılması düşünülmektedir.

BÖLÜM II

GENEL BİLGİLER

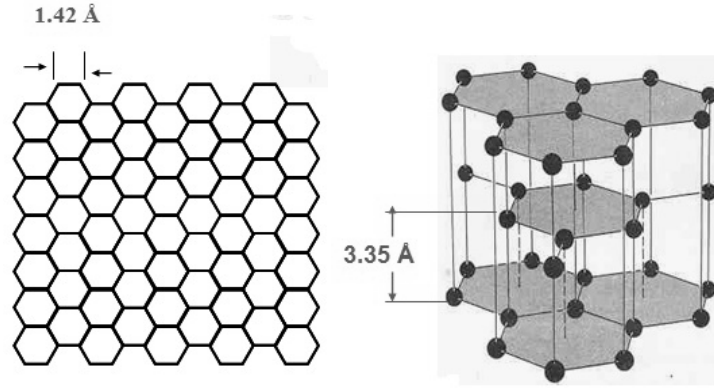
2.1. Grafen

Atom numarası 6, simgesi C, atom ağırlığı 12,011 olan karbon, periyodik çizelgenin IVA grubunda yer alır. Bu grubun en hafifi ve en az metalik olan elementidir. Ağırlıkça yer kabuğunda bulunan altıncı elementtir. Farklı karbon-karbon bağlarının oluşumu sonucu, karbonun değişik allotropları oluşmaktadır. Bunlara örnek olarak grafit, elmas, karbon nanotüp ve fulleren örnek olarak verilebilir. Şekil 2.1’ de karbonun bazı allotropları gösterilmiştir. Elmas bilinen en sert maddedir. Karbonlar sadece kendi aralarında yaptığı bağlarla değil, diğer elementlerle de oluşturdukları bağlarla da on milyona yakın bileşik oluşturabilmektedir. Karbon tüm yaşam için temel bir element olup, tarih öncesi çağlarda keşfedilmiştir.



Şekil 2.1. Farklı karbon allotroplarının kristal yapıları. Elmas, grafit, grafen, karbon nanotüp ve fulleren

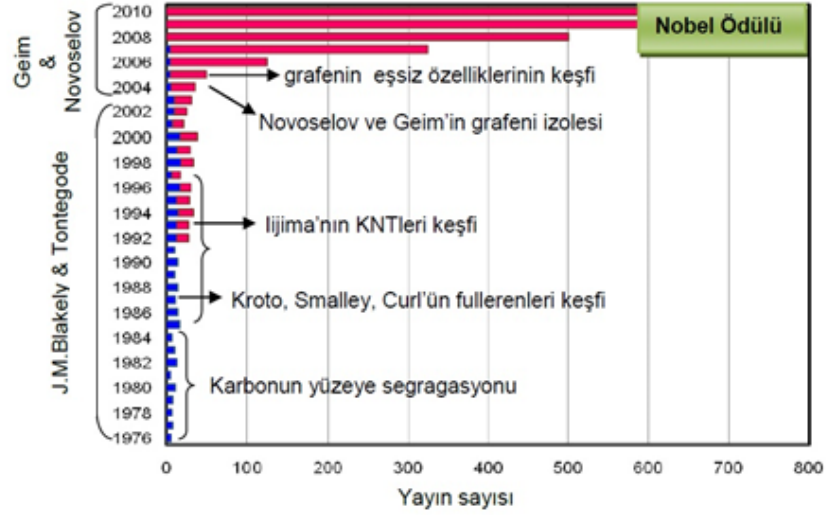
Karbonun önemli allotroplarından birisi grafitir. Grafit adı 1789’da Abraham Gottlob Werner tarafından Grekçedeki ‘graphein’ kelimesinden türetilmiştir (<http://en.wikipedia.org/wiki/Graphite> 2007). Grafit, kurşun kalemlerin iç kısmında kullanılan karbondur. Düzlemsel yapılı tabakalardan oluşur. Grafitin örgü yapısı Şekil 2.2’ de gösterilmiştir. Düzlemde altıgen (Hekzagonal) tabakalar birbirine 0.142 nm uzunluktaki kovalent bağlarla bağlanmıştır. Karbon atomları sp^2 hibritleşmesiyle birbirine bağlanmaktadır. Düzlemler arası uzaklık ise 0.335 nm dir.



Şekil 2.2. Grafit örgü yapısı

Karbonun diğer bir yapay allotropu da fullerendir. Fullerenler 1985’ de Sussex ve Rice üniversitelerinden Robert Kurl, Harold Kroto ve Richard Smalley tarafından keşfedilmiştir. Fulleren ismi ise daha sonraları Richard Buckminster Fuller tarafından verilmiştir (<http://en.wikipedia.org/wiki/Fullerene> 2007). Fullerenler, buckyballs diye de adlandırılmaktadır. Fullerenlerin değişik türleri mevcuttur, bunların en önemlilerinden biri nanotüplerdir. Nanotüpler silindirik fullerenlerdir. Bu karbon tüpler sadece birkaç nanometre genişliğindedir, uzunluk olarak, birkaç milimetre uzunluktan, mikrometre ya da nanometre uzunluğa sahip olabilirler. Uçları açık olanları da mevcut olduğu gibi, çoğunlukla uçları kapalı yapıdadırlar. Nanotüpler özel moleküler yapıları ile sıra dışı makroskobik özellikler gösterirler. Bunlar, sırasıyla: yüksek gerilim şiddeti, yüksek elektriksel iletkenlik ve ısıya karşı yüksek direnç gibi özelliklerdir.

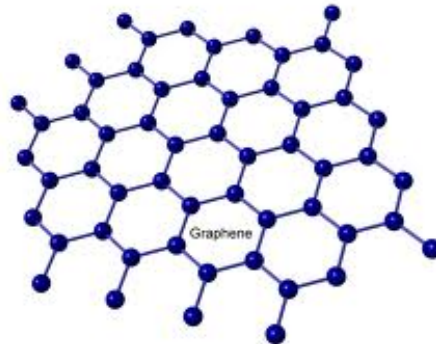
Bir diğer önemli karbon yapısı ise son zamanlarda oldukça ilgi uyandıran Grafendir. Grafenler sp^2 bağ yapısına sahip olan tek tabakalı düzlemsel karbon yapılarıdır. Grafenler üç boyutlu grafitlerin tek tabaka halindeki 2 boyutlu kopyalarıdır (<http://en.wikipedia.org/wiki/Graphene> 2007). Mükemmel yapıdaki grafenler, bal peteği şeklinde hekzagonal hücrelerden oluşurlar. Tek duvarlı karbon nanotüpler grafenin silindire yuvarlanmış hali olarak düşünülebilir. Grafene duyulan ilgi, Manchester Üniversitesinden Konstantin Novoselov ve Andre Geim’in çalışmaları sonucu artmıştır. Andre Geim, Konstantin Novoselov ve proje arkadaşları sıradan bir yapışkan selobantı grafit üzerine tekrar tekrar yapıştırıp kaldırarak tekil grafen katmanını ayırmayı başarmışlardır ve izole ettikleri grafen katmanını basit bir optik mikroskop ile gözlemlemişlerdir. Buluşlarıyla 2010 yılında nobel ödülü almışlardır. Grafen ile ilgili yayınların yıllara göre dağılım grafiği Şekil 2.3’ de gösterilmiştir



Şekil 2.3. Grafen yayın sayısının yıllara göre dağılımı(yayınlar terminolojik olarak geçen tanımlar; açık renk sütunlar: grafen, koyu renk sütunlar: tek tabaka grafit).

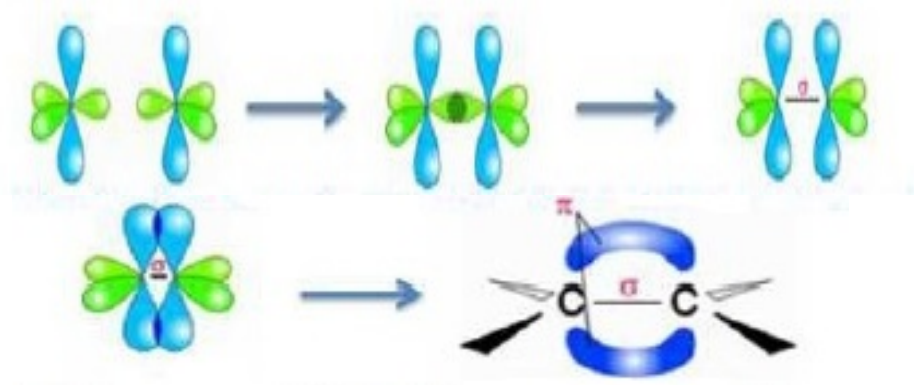
2.1.1. Grafenin yapısı ve özellikleri

Grafen, yapısı sayesinde olağanüstü özelliklere sahiptir, bunlardan bazıları; elektronların bu tek atom kalınlığındaki karbon tabakasında sanki kütleleri yokmuşcasına adeta fotonlar gibi hareket etmesidir, bu nedenle elektronların grafen içerisindeki hızı silikondaki hızından 100 kat daha fazladır. Grafen bilinen en ince malzeme olmasına rağmen mekanik özellikleri en iyi olan malzemedir, çelikten 100 kat daha güçlüdür. Grafen, ısıyı en iyi ileten malzemedir. Atomları çok sıkı bir şekilde dizilmiş olan grafenin içerisinde en küçük atom (Helyum) dahi geçemez. Buna rağmen grafen kolayca esneyebilmekte ve değişik formlardaki malzemelerin yüzeyine kolayca kaplanabilmektedir. Tek tabaka grafen yapısı Şekil 2.4' de gösterilmiştir.



Şekil 2.4. Tek tabaka grafen yapısı

Grafenin elektron dağılımına bakıldığında ise; pz (sp^2) orbitali düzeyinde bulunan elektronların örtüşmesiyle (sistemin hem altında hem üstünde) pi bağı oluşur ve elektronlar sistemde delokalize olarak düzlem üzerinde iletkenlik özelliği sağlarlar. 2p düzeyi orbital elektronlarının örtüşmesiyle ise sigma bağı oluşur. Grafende orbital örtüşmeleri Şekil 2.5' de gösterilmiştir.



Şekil 2.5. Grafende orbital örtüşmeleriyle σ ve π bağlarının oluşumu

Grafenin fiziksel özellikleri incelendiğinde;

- Herhangi bir döndürme işlemine gerek olmadan karbon nanotüp kadar kuvvetli elektronik özelliklere sahiptirler ve daha az hacimsel yer kaplarlar.
- Dalgalı yapı gösterirler. 2 boyutlu düzlemsel bir şekilde durabilmesi için substrata (alt zemine) veya fonksiyonelliğe ihtiyaç duyarlar.
- C atomunun küçüklüğünden dolayı kullanımları avantajlıdır.
- Düzenli kristal yapı gösterirler.
- Kimyasal olarak çok reaktif değildirler.
- Yüksek transparanlık gözlemlenmiştir.
- Yüksek termal iletkenliğe sahiptirler.
- Yüksek gerilme direncine sahiptirler.

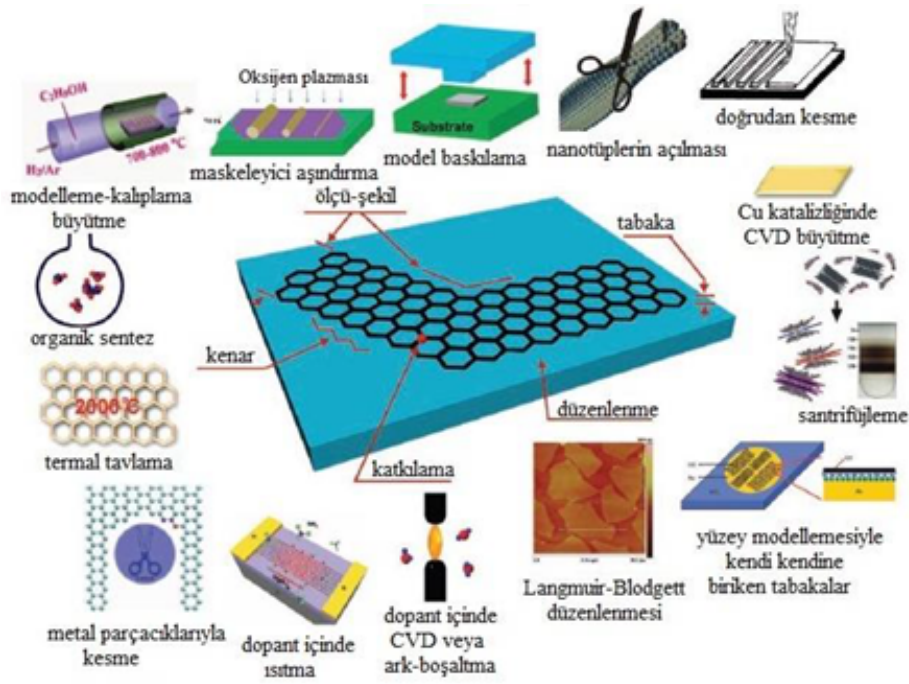
2.1.2. Grafen sentez teknikleri

Grafen sentez teknikleri için çizelge 2.1’de verilmiştir.

Çizelge 2.1. Grafen sentez teknikleri

Fiziksel Yöntemler	Kimyasal Yöntemler
Mikromekanik olarak HOPG tabakından izolasyonu (Liu vd., 2010)	Aşağıdan yukarı organik sentez yoluyla polimerik sentez (Yang vd., 2007)
SiC bileşiğinin yüksek sıcaklıkta bozunması (Emtsev vd., 2009)	Yukarıdan aşağı sentez yoluyla-yükseltgenme-indirgenme reaksiyonu (Hummers W. S., 1958) (Tung vd., 2009)
Yüksek vakumda tek kristal üzerine epitaksiyel büyütme (Coraux vd., 2008)	Elektrokimyasal Yöntem (Luo vd., 2008) (Alanyalıoğlu vd., 2012)
Metal alttaş üzerine kimyasal buhar çöktürme (KBC) (Bae vd., 2010)	

Bugüne kadar grafen hakkındaki çoğu araştırma, mikromekanik ayırıştırma, grafit oksitin (GO) kimyasal indirgenmesi, grafitin sıvı faz ayrılması, epitaksiyel büyüme ve GO’nun kimyasal ya da termal dağılması gibi yöntemlerini de içine alan tek grafen tabakasının üretimi için etkili sentez teknikleri geliştirme üzerine odaklanmıştır. Belirtilen üretim yöntemleri arasında grafitin oksitleyicilerle etkileştirilmesiyle üretilen GO’nun kimyasal ya da termal indirgenmesi en popüler yöntemlerden biri olarak düşünülmektedir. Bu yöntem bir veya birkaç grafen tabakasının üretilmesinde de başarılıdır. Bazı grafen sentez yöntemleri Şekil 2.6’da görülmektedir.



Şekil 2.6. Grafen sentez yöntemlerinin şematik gösterimi

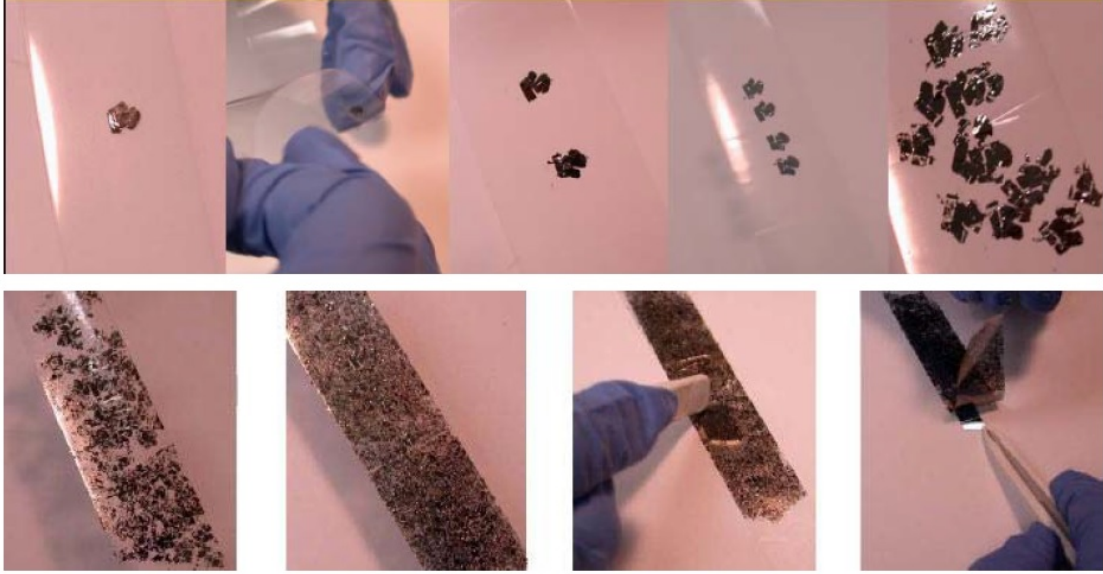
2.1.2.1. Fiziksel yöntemlerle sentez teknikleri

Fiziksel olarak sentezde, kimyasal yöntemlerde olduğu gibi hem yukarıdan aşağıya, hem de aşağıdan yukarıya sentez yapılabilmektedir.

2.1.2.1.1. Mikromekanik olarak HOPG (yüksek yönelimli pirolitik grafit) tabakasından izolasyon

Grafen ilk olarak, Şekil 2.7’de gösterildiği gibi yapıştırıcı bantın HOPG (yüksek yönelimli pirolitik grafit) üzerine yapıştırılarak, hızlı bir şekilde çekilmesi ve yüzeyden grafen tabakalarının katmanlar halinde koparılması yöntemi ile elde edilmiştir. Basit ve ucuz bir yöntem olan bu yönetime, literatürde peeling (soyma) yöntemi de denilmektedir. Bu yöntem ile elde edilen grafen malzemeler, daha sonraki uygulamalarda kullanılmak üzere, SiO₂/Si altaş üzerine alınabilir. Yüksek kalitede düzenlenmiş grafit tabakalarından ayrıştırılarak elde edilen tabakalar, grafenin bilimsel açıdan incelenmesi için oldukça uygundur. Bu yöntemle elde edilen grafen tabakalarının karakterizasyon ölçümleri diğer yöntemlerin kalitesini karşılaştırmak için referans olarak kullanılabilir. Bununla birlikte, bu yöntemle izole edilen grafen

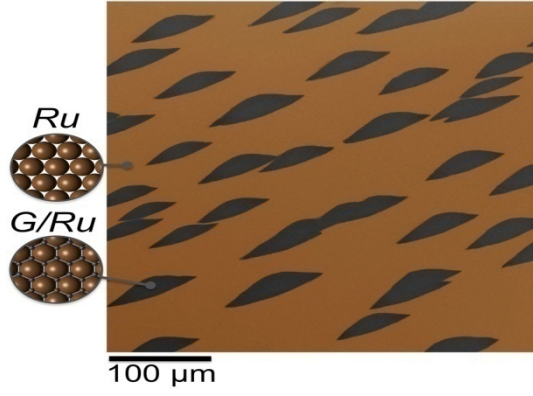
malzemeler, çok sayıda tabaka içermeleri ve düşük yüzey alanına sahip olmaları nedeni ile fabrikasyon ve uygulama alanları için uygun değildir (Liu vd., 2010).



Şekil 2.7. Bant yöntemiyle grafenin elde edilişi (Moskowitz vd., 2007)

2.1.2.1.2. Yüksek vakumda tek kristal üzerine epitaksiyel büyüme

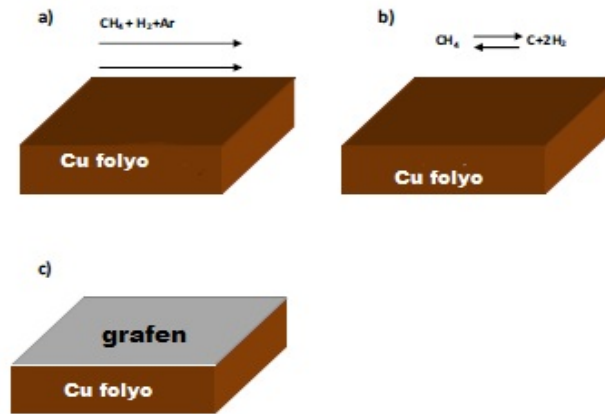
Ir(111) (Coraux vd., 2008), Co(0001) (Vaari vd., 1997), Ni(111) (Gamo vd., 1997), Pt(111) (Land vd., 1992), Pd(111) (Oshima vd., 1997), Cu(111) (Gao vd., 2010) ve Şekil 2.8’de gösterilmekte olan Ru(0001) (Marchini vd., 2007) gibi belirli yönelimlere sahip metal kristalleri üzerinde yüksek sıcaklıkla ayrışan etilen, asetilen gibi hidrokarbon türevi gazların ayrıştırılarak karbon çekirdeklenmesi temeline grafen oluşumuna dayanır . Co(0001), Cu(111) ve Ni(111) gibi metal yüzeylerin örgü kafesi içindeki uyumsuzluklar %1 in altında olduğundan, orantılı yapı oluşurken, buna karşılık Pt(111), Ru(0001), Ir(111) metalleri üzerinde bulunan büyük boyuttaki örgü uyumsuzlukları, daha çok dalgalı yapıya sahip grafen senteziyle sonlanmaktadır (Coraux vd., 2008). Yüksek vakum da gerçekleştirilen sentezde, örnek havayla etkileşmediği için sentezlenen malzeme karakterize edilmeden önce atmosfer koşullarına maruz kalmaz ve oksitlenmez, böylelikle karakterizasyon süreçleri oldukça yüksek verimli sonuçlar vermektedir. Genel olarak denilebilir ki; bu yöntemde, zemin olarak kullanılacak metalin kristal örgü parametresi ile üzerinde eşleşeceği karbon altıgenlerinin uyumu grafenin kalitesini belirlemede önemli bir rol oynar.



Şekil 2.8. Ru(0001) tek kristal metalinin üzerinde büyüyen grafen tabakasının şematik görüntüsü

2.1.2.1.3. Kimyasal buhar çöktürme (KBÇ ya da CVD)

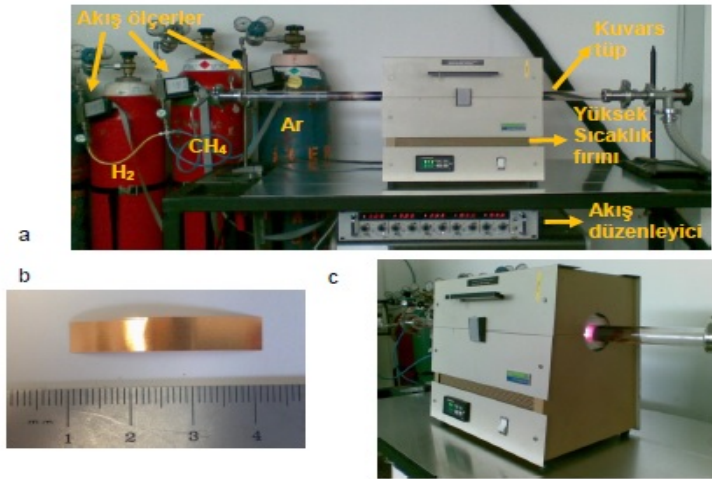
Grafenin büyüyeceği Cu yada Ni alttaş ortama konulduktan sonra, bölgeye karbon atomu içeren gaz (asetilen, metan, etilen vb.) akışı verilerek reaktör olarak da adlandırılan fırın içine taşınır, burada ısıl parçalanması sağlanır (Şekil 2.10). Taşıyıcı gaz olarak He, Ar veya N₂ gibi inert gazlar kullanılabilir. Isıl parçalanma sonucu oluşan karbon alttaş üzerine çökerek veya çekirdeklenerek çok saf ve yüksek performanslı grafeni oluşturur (Şekil 2.9)) (Bae vd., 2010).



Şekil 2.9. Bakır alttaş üzerinde KBÇ yöntemiyle grafen oluşumu

KBÇ yöntemi ile grafen senteziyle büyük alanlara sahip, yüksek kalitede tek veya birkaç tabaka grafen filmleri elde etmek için bazı yaklaşımlar bulunmaktadır;

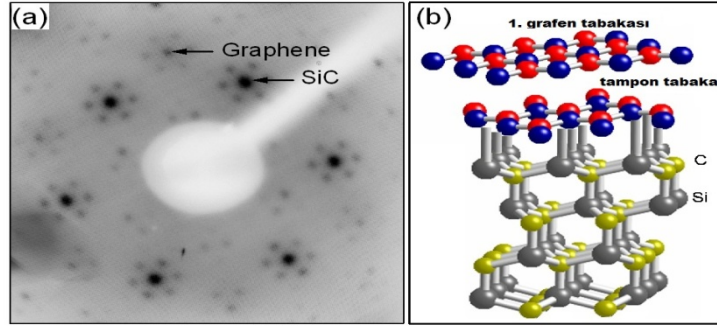
- 1) Az tabaka sayısına veya tek tabakaya sahip grafen sentezi için, sisteme gönderilen gazın çözünürlüğü, büyüyeceği alttaş üzerinde düşük olmalıdır (Li vd., 2009).
- 2) Tanecik sınırlarında çok katmanlı grafen filmlerinin oluşumunun önlenmesi için, alttaşın sahip olduğu tanecik büyüklüğü olabildiğince geniş olmalıdır. (Zhang vd., 2010).
- 3) Yüksek kalitede, deforme olmamış sp^2 yapılı karbon atomlarının altıgen şeklinde kapanmış filmlerinin eldesi için, yüzey atomik olarak düzgünleştirilebilir olmalıdır.



Şekil 2.10. Yüzey iyileştirme işlemi ve grafen sentezi için kullanılan a) KBÇ düzeneği b) bakır folyolar c) KBÇ düzeneğinin reaksiyon esnasındaki görüntüsü.

2.1.2.1.4. SiC bileşiğinin yüksek sıcaklıkta bozunması yöntemi

Silisyum-karbonun yaklaşık 1100 °C' ye kadar ısıtılması ve SiC bileşiğinin bozunması reaksiyonudur (Emtsev vd., 2009). İşlemler esnasında yüksek sıcaklıklar kullanıldığı için reaksiyon kontrolü zorlaşması ve bu esnada oluşabilecek örgü parametre kusurlarının şu ana kadar yapılmış çalışmalarda önlenememiş olması yüksek kalitede malzeme üretimini sağlayamadığından dezavantajlıdır. Bu yöntem ile, Si alttaşı üzerine tekrar bir aktarım işlemi gerekmediğinden, Si bazlı teknolojik uygulamaların üretimleri için avantaj sağladığını vurgulamışlardır. Şekil 2.11' de SiC üzerinde tek kat epitaksiyel grafen oluşumu gösterilmiştir (Peng vd., 2008).



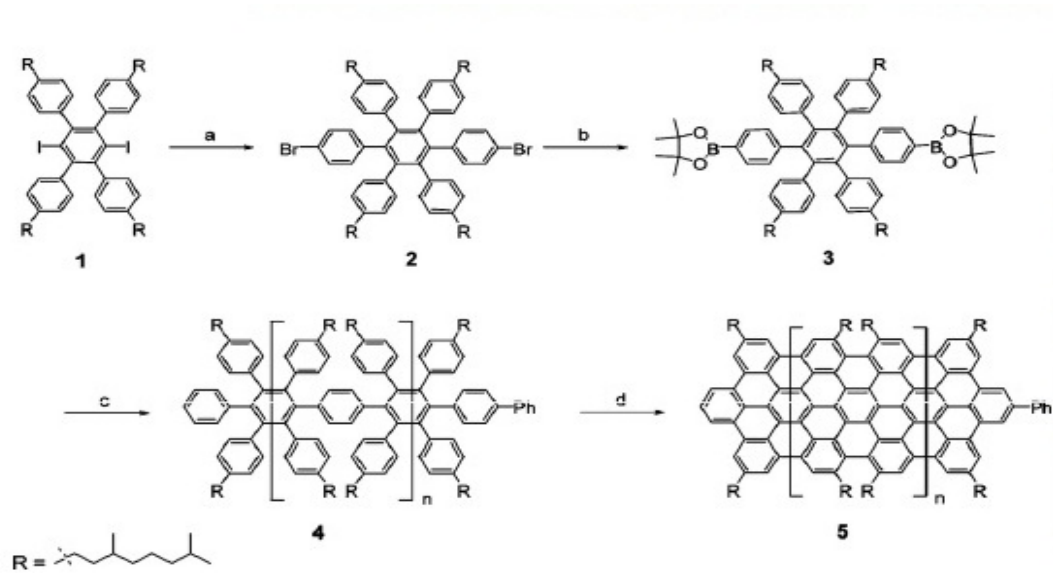
Şekil 2.11. a) SiC üzerinde tek kat epitaksiyel grafen tabakası oluşumu
b) SiC substrat zemin tabaka üzerinde ısıtılma sonucu grafen sentezlenmesi
(Peng vd., 2008).

2.1.2.2. Kimyasal yöntemlerle sentez teknikleri

Kimyasal olarak yukarıdan aşağıya (top-down) ve aşağıdan yukarıya (bottom-up) olmak üzere iki şekilde sentez yapılabilmektedir.

2.1.2.2.1 Aşağıdan yukarıya organik sentez yoluyla polimerik sentez

Bu yöntem 12nm boyutunda sınırlı kalan, polimerik bileşiklerin bir araya gelmesiyle gerçekleşen aşağıdan yukarıya sentez basamaklarından oluşur Polimerizasyon Şekil 2.12' de gösterilmiştir.



Şekil 2.12. Suzuki-Miyaura polimerizasyonu (Yang vd., 2007)

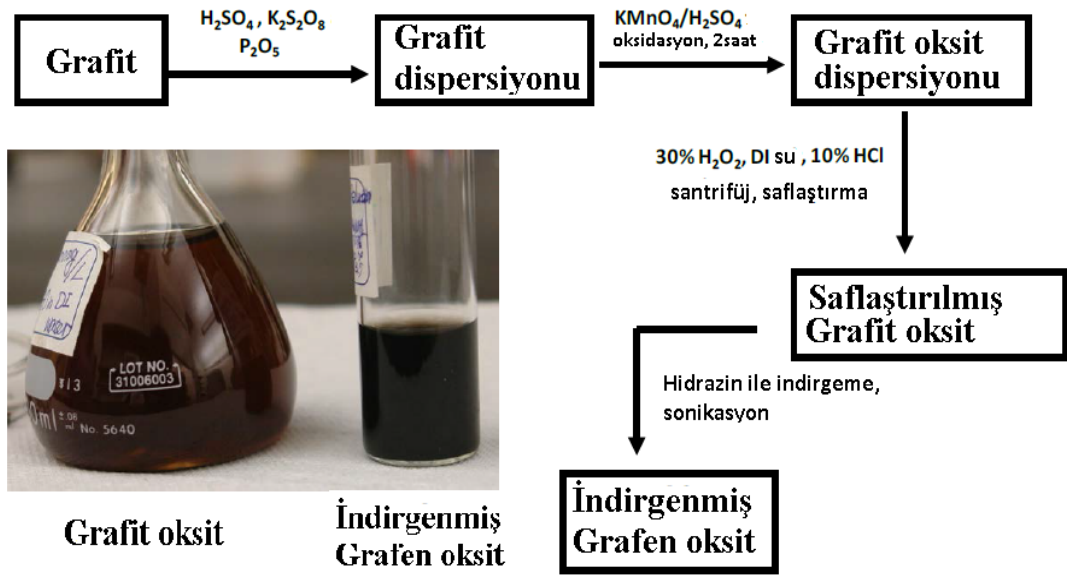
1,4-diiyodo-2,3,5,6-tetrafenilbenzen (1. bileşik) ve 4-bromofenilboronik asit (eklenen a bileşiği) 24 saat boyunca heksafenilbenzen (2. bileşik) türevi vermesi için refluks olmaya bırakılır (%93 verim). heksafenilbenzen ve n-butillityum, THF (b) çözeltisi içinde -78 °C 1 saat bekletilir, 2-isopropoksi- 4,4,5,5-tetrametil-[1,3,2]dioksaborolan ile bis-boronik ester (3. bileşik) %82 verimle elde edilir. Bis-boronik ester +diiyodobenzen 1 saat boyunca 120°C de %75 verimle polifenilen (4. bileşik) oluşturulur, molekül içi reaksiyonlarla polifenilen + FeCl₃ (d) eklenerek %65 verimle grafen polimeri sentezlenir (Yang vd., 2007).

2.1.2.2.2. Yukarıdan aşağıya sentez yoluyla yükseltgenme-indirgenme reaksiyonu

Grafitoksit, 1859'da Brodie (Brodie B. C., 1859) tarafından toz halindeki grafitin nitrik asit ve potasyum nitratla karıştırılarak yükseltgenmesiyle elde edilmiştir. Literatürde karşılaşılan grafenin grafitoksitten sentezi, Hummers metodu ile gerçekleştirilmektedir (Şekil 2.13). Hummers metodu (Hummers W. S., 1958) (kimyasal yükseltgenme) uygulandıktan sonra karbon atomlarına bağlı karboksilik asit, epoksi ve alkol grubu içeren grafen tabakaları elde edilmektedir.

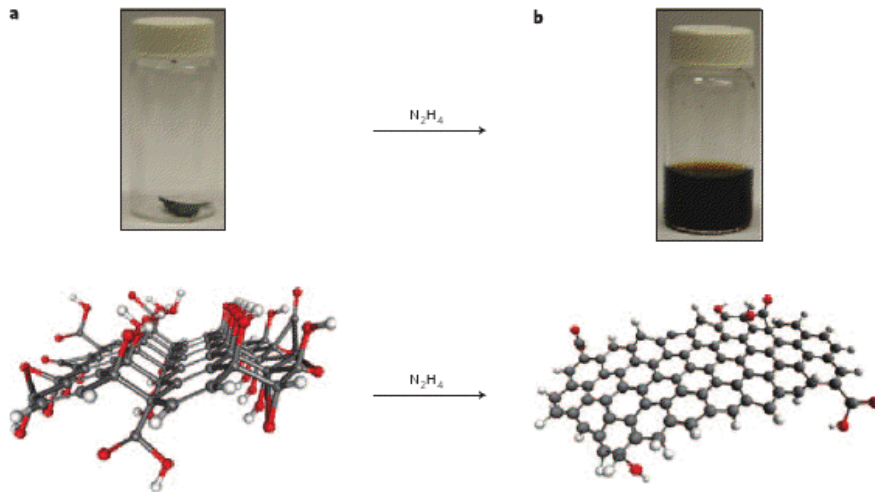
Sentez basamakları:

- 1) Grafit H₂SO₄ ve K₂S₂O₈ + P₂O₅ bileşikleriyle bir kaç gün yükseltgenmeye bırakılmaktadır.
- 2) Elde edilen mavi çözelti, pH=7 olana kadar deiyonize su geçirilerek filtrelendir ve sıcaklık kontrol altında tutularak H₂SO₄ eşliğinde kuvvetli bir yükseltgeyici olan KMnO₄ eklenir.
- 3) Elde edilen çözelti, deiyonize su ve %30 H₂O₂ ile uzun süre yıkanır ve çözeltinin rengi açık sarıya dönüşüncüye kadar oluşan metal iyonlarının uzaklaştırılması için 1:10 HCl çözeltisi ile yıkanır.
- 4) Elde edilen sarı-kahverengi çözelti %0,2 g/L grafitoksit içerir (Hummers W. S., 1958).



Şekil 2.13. Hummers methoduyla grafit oksit sentez basamakları

Hummers metoduyla sentezlenen grafit oksit tabakaları hidrazin veya hidrokinon gibi kuvvetli indirgeyicilerle etkileştirilerek, grafit oksitin üzerinde bulunan fonksiyonel gruplar indirgenir. İndirgenme Şekil 2.14’de gösterilmiştir. Sadece grafen tabakasının kenarlarında bulunan karboksilik asit ve alkol türevleri kalır, bu gruplar kolay kıvrılan ve dönen yapının düzlemde sabit kalmasının sağladığından sistemi kullanım açısından avantajlı kılarlar. Ayrıca bu fonksiyonel gruplar karbon atomuna göre daha büyük gruplar olduğundan(-COOH ve -OH) grafen tabakaları arası mesafeyi açar, birbirlerinden ayrılmasını kolaylaştırırlar (20-40 mikrometre).



Şekil 2.14. Grafite oksitin hidrazinle indirgenmesi

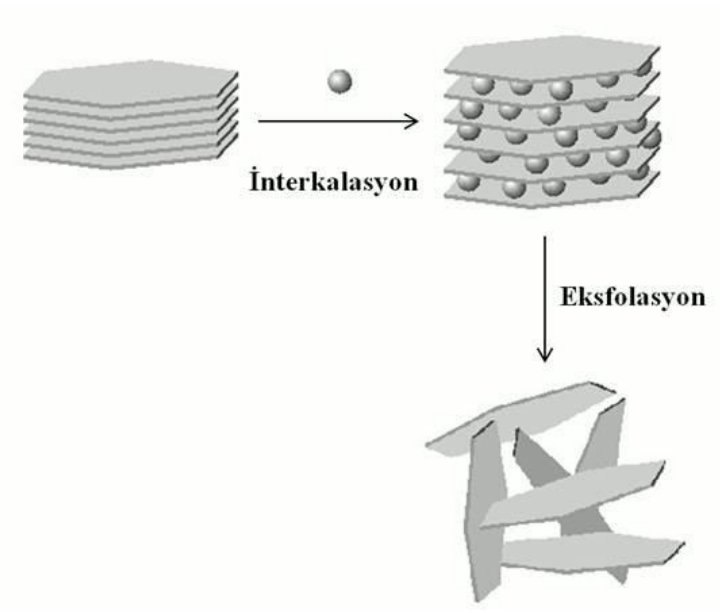
Birbirinden ayrılan tabakalar; ısıtma ve kimyasal yöntemlerle indirgenmeye bırakılır. Kimyasal sentez süreci sonucunda, nm boyutundan 20 µm boyutlarına kadar grafen elde etmek mümkün olmaktadır (Tung vd., 2009). Fakat bu işlemler grafen üzerinde bazı dezavantajlar oluşturmaktadır.

Bunlar;

- 1) Tabakaların dönmesi, katlanması veya indirgenememiş epoksi, alkol ve karboksilik asit gruplarından dolayı çapraz bölümlerin kalınlığının 1 nm'ye kadar çıkması olarak sıralanabilir (teorikte 0,34 nm). Bu grafenin elektriksel özelliklerine zarar verir.
- 2) Bununla birlikte kimyasal işlemler sırasında H₂O kullanıldığından yüksek yüzey geriliminden dibe çökme olmaktadır.

2.1.2.2.3 Elektrokimyasal yöntem

Son dönemde en çok tercih edilen bu sentez yöntemi sırasında herhangi bir toksik çözücü kullanılmadığı için çevre dostu ve düşük maliyetli bir yöntemdir. Günümüzde uygulanan elektrokimyasal sentez yöntemlerinden birincisi; iki elektrotlu hücrede grafitin anot olarak kullanılarak, grafiti yükseltgenmesi ve organik tuzlar yardımıyla grafit tabakaların ayrışmasıyla GO eldesidir (Luo vd., 2008). İkincisi ise temel olarak elektrokimyasal olarak katılama (interkalasyon) ve ayrışma (eksfolasyon) olarak adlandırılan iki basamak üzerinden gerçekleşir (Alanyalıoğlu vd., 2012). Katılama işlemi uygulanmış katıya ayrışma işlemi uygulanır ve katmanlarının arasına moleküller girmiş olan katının katmanlarının dökülmesi gerçekleştirilebilir. Bu işlemler Şekil 2.15'de temsili olarak gösterilmiştir. Bu yöntem, temel materyal olarak grafit kullanılarak gerçekleştirilir ve kısa sürede, geniş ölçekte ve yüksek kalitede grafen hazırlamak için diğer yöntemlere göre daha üstündür.



Şekil 2.15. Elektrokimyasal yöntem; interkalasyon ve eksfolasyon işlemleri

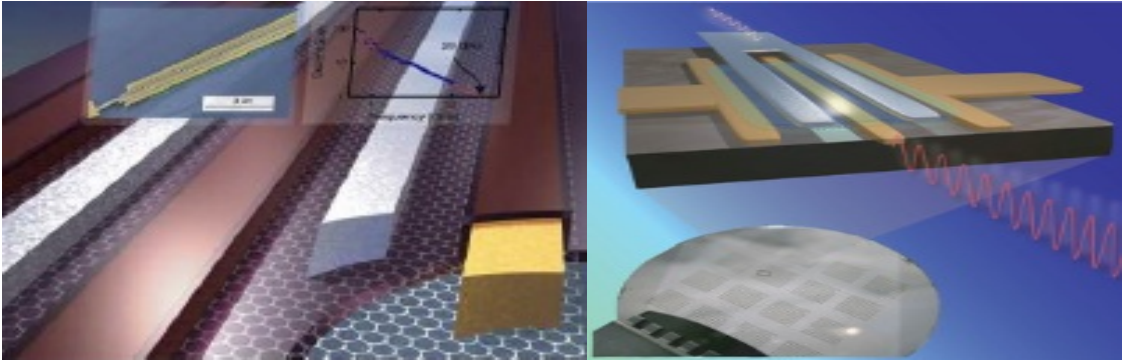
2.1.3. Grafenin kullanım alanları

Grafen eşsiz özellikleriyle;

- Şeffaf iletken elektrotlar
- Kompozit materyali(özellikle uçak endüstrisi; düşük ağırlık, yüksek direnç)
- Hidrojen depolama
- Yakıt hücreleri
- Entegre devre elemanı tasarımı
- Adsorbent
- Katalizör destek malzemesi
- Isı transfer malzemesi
- Bataryalar(şarj ömrü uzun süper pil malzemesi)
- Kapasitörler(elektrik depolayan ultrakapasitörler)
- Transistörler
- Karbon nano tüp ve fulleren yapımında
- Led ve Oled ekranlarda
- Sensörler

vb. birçok alanda kullanılmaktadır.

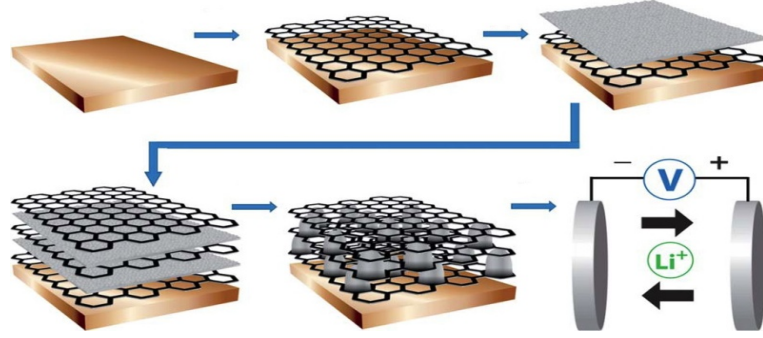
Grafenin ilk uygulama alanı grafen kullanılarak elde edilmiş olan transistörlerdir. Manchester Üniversitesi Fizik ve Astronomi biriminden Prof. Andre Geim ve Dr. Kostya Novoselov bir atom kalınlığında ve en fazla elli atom genişliğinde grafen transistörü geliştirmeyi başardılar. Grafen, dik yöndeki elektrik alana verdiği tepkiden dolayı alan etkili transistörlerin yapımına uygundur. Grafen transistör oda sıcaklığında çalışabildiği için elektronik aygıtlar için oldukça önemlidir. Günümüzdeki silisyum tabanlı elektronik teknolojisi yeni keşiflerle önemini yitirmektedir. Çünkü silisyum transistörler çok küçük ölçeklerde kararlılığını kaybetmektedir. Yarı iletken endüstrisinde, elektronik bileşenlerin küçültülmesi konusunda gelecek yirmi yıl içinde karşı karşıya kalması beklenen en büyük sorunlardan biri olan mikro ve nano boyutlu transistör ihtiyacı, grafen sayesinde aşılabilecek gibi gözükmemektedir. Silikon tabanlı teknoloji alt sınıra ulaştığı zaman, tek bir atom kalınlığındaki grafen, bu soruna bir alternatif oluşturabilecektir. Bu sebepten INTEL ve IBM gibi elektronik devi teknoloji şirketleri grafen ile alakalı araştırmaları etkin bir biçimde desteklemektedirler. Şekil 2.16'da IBM tarafından üretilecek yüksek frekansta çalışan grafen transistör görülmektedir. Grafenin keşfiyle yüksek yük taşıma potansiyeline sahip, oda sıcaklığında doğrusal, enerji geçişi kontrollü, tam olarak istenilen elektronik özelliklere sahip, daha küçük alanlı ve daha kapasiteli transistörler (tek atom kalınlığından 10 atom uzunluğuna) üretilmiştir. (<http://en.wikipedia.org/wiki/Graphene> 2007)



Şekil 2.16 IBM tarafından üretilecek yüksek frekansta çalışan grafen transistör

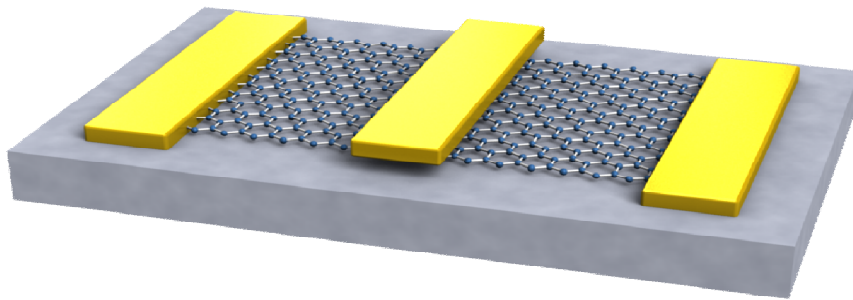
Grafen, sağlam olduğu kadar iyi de elektrik depolayabilmekte ve bu özelliğinin pil teknolojisinde devrim yaratması beklenmektedir. Elmas keskilerine dayanacak kadar güçlü bir karbon tabakası olan grafenin, yongaların bileşiminde silikonun yerini alabilecek olmanın yanı sıra şarj ömrünü de inanılmaz uzatabileceği düşünülmektedir. Teksas Üniversitesi'nin araştırmacıları, normal pillerden daha güçlü elektrik depoları

olan ultrakapasitörleri grafen tabanlı olarak imal etmeyi başardılar (Şekil 2.17). Sonuç, normalin iki katı kapasiteye sahip olan ultrakapasitörler oldu. (<http://en.wikipedia.org/wiki/Graphene> 2007).



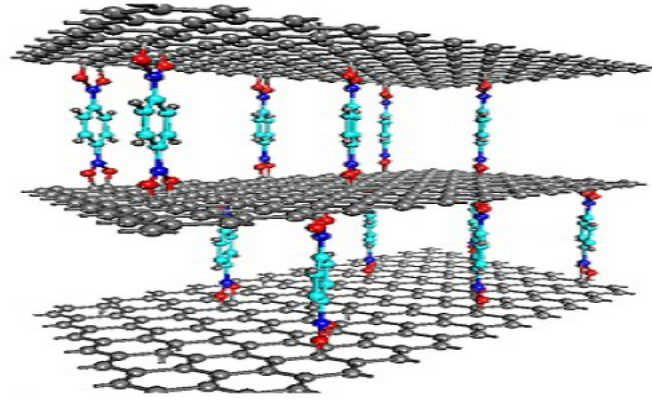
Şekil 2.17. Kalay ve grafen temelli lityum iyon pili

Grafenin sensör teknolojisinde kullanılması da bir diğer kayda değer gelişmelerdendir. Yine Andre Geim ve grup arkadaşları grafeni kullanarak azot dioksit moleküllerinin grafen yüzeyine yapışma ve ayrılmasını moleküler hassasiyette tespit etmeyi başaran bir sensör geliştirdiler (Şekil 2.18). Grafen kullanarak nano elektromekanik sistemleri yapmak da mümkündür. Cornell Üniversitesinden araştırmacılar grafeni son derece hassas elektromekanik sensör yapımında kullanmışlardır. Grafen tabanlı sensörler; mikro ve nano boyutta, çok inert, dayanıklı olduğu için fabrikasyon üretim işlemlerine ve zor çevre koşullarına karşı uygun, tek bir gaz molekülünü bile algılayabilecek duyarlılıkta, yüksek kesinlik ve farklı basınç aralığında çalışabilme kapasitesine sahiptir (<http://en.wikipedia.org/wiki/Graphene> 2007).



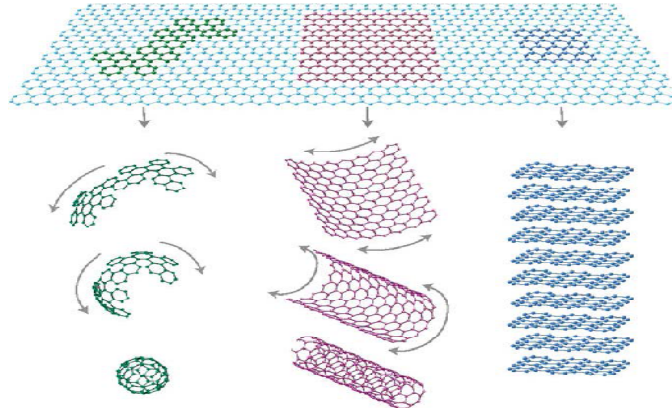
Şekil 2.18. Grafen-polimer tabanlı sensör

Pil teknolojisinde olduğu gibi hidrojen depolamada da grafen malzemesi oldukça önemli roller üstlenebilir. Artan küresel ısınma ve fosil yakıtların gün geçtikçe azalması araştırmacıları yeni arayışlara itmektedir. Hidrojenin verimli bir şekilde depolanıp elektrik enerjisi gereken yerlerde kullanılması için oldukça yoğun araştırmalar yürütülmektedir (Şekil 2.19). Bilkent Üniversitesinden Salim Çıracı ve grubunun yaptığı teorik modellemeler neticesinde Lityum atomlarının grafen üzerine yapışması sonucu oluşan yapının ağırlığının % 12 si kadar hidrojeni depolayabileceği öngörülmüştür (Chan ve Hill, 2011).



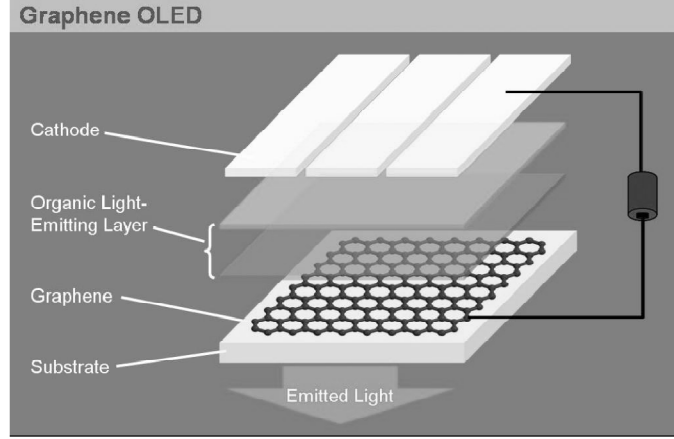
Şekil 2.19. Grafen oksit katmanlar arasında hidrojen depolanması

Tek tabakalı grafit yapısı olan grafen küresel halde yuvarlanmasıyla 60 karbon atomuna sahip futbol topu şeklindeki fullerener, boru şeklinde katlandığında karbon nanotüpler oluşur. Şekil 2.20’ de grafenin farklı şekillerde katlanmasıyla oluşan yapılar gösterilmiştir. (Geim vd., 2007).



Şekil 2.20. Grafenin katlanmasıyla karbon nanotüp ve fullerene oluşumu

Stanford Üniversitesi'nden araştırmacılar, saydam iletken olarak birkaç nanometrelik grafen ile organik ışık yayan diyotların (OLED) yeni bir konseptini geliştirdiler. Şekil 2.21' de grafen OLED yapısı gösterilmiştir. Geniş alan-düşük maliyet esnek plastik alttaş üzerine OLED'lerin ucuz seri üretimi için bu yenilik beraberinde birçok avantajı da getiriyor.



Şekil 2.21. Grafen OLED ekran tasarımı

OLED'in düşük güç tüketimi ve ultra ince aygıt yapısı, mükemmel görüntü kalitesinden dolayı 20 yıldan fazla sürede geliştirilmiştir ve son bulgular onun ultra ince televizyonlar, dijital kameralar, cep telefonları gibi diğer ekranlarda uygulanabileceği yönündedir. OLED'ler, iki elektrot arasında sandviçlenen, aktif, organik, ışık saçan yapılardan meydana gelir. Ancak elektrotlardan biri saydam olmalıdır. Geleneksel olarak, İndiyum Tin Oksit (İTO), bu tip aygıtlarda saydam elektrot olarak kullanılır. Ancak İndiyum az bulunur, pahalıdır ve geri dönüşümü zor olan bir elementtir. Optoelektronik aygıtların yeni nesli olan hafif saydam iletken elektrotlar, esnek, ucuz ve geniş ölçek ticari yöntemlere uygunluk gibi özellikler gerektirmektedir. Grafitin tek bir katmanı olan grafen, eşsiz elektriksel ve optiksel özelliklerinden dolayı elektrot yapımında çok iyi bir aday konumundadır. Stanford Üniversitesi'nden Junbo Wu ve arkadaşları, ilk kez OLED için grafeni başarılı bir şekilde kullanmışlardır (Wu vd., 2008).

Spintronik teknolojisi de günümüzde oldukça önem kazanmaya başlamıştır. Elektronların yüküne ek olarak sahip oldukları spinlerini de kullanmaya çalışan bu teknoloji günümüz bilgi depolama sistemlerinde hayati öneme sahip bulunmaktadır.

Grafen nanoşeritlerin de sahip oldukları manyetik özellikler sayesinde spintronikte kullanım alanları doğmaktadır (<http://en.wikipedia.org/wiki/Graphene> 2007).

Grafen vücut içerisinde bulunan iyonik sıvılarda yapısı bozulmadan kalabildiğinden dolayı biyolojik uygulamalar için de umut vaat eden bir malzeme niteliğindedir. Biyonik kulaklar, biyonik gözler grafen teknolojilerinin geliştirilmesi ile mümkün olabilecek gibi görünmektedir. Henüz biyoelektronik ve biyomalzeme olarak kullanımı için yapılan araştırmalar çok başlarda olsa da araştırmacılar gelecek için oldukça umut verici olduğunu düşünmektedirler (<http://en.wikipedia.org/wiki/Graphene> 2007).

2.1.4 Grafenin Polimerler ile Fonksiyonlandırılması

Grafen tabakalarının fonksiyonelleştirilmesi için iki kimyasal yöntem mevcuttur. Bunlar (i) kovalent ve (ii) kovalent olmayan fonksiyonelleştirilmedir. Hidrofilik veya hidrofobik özelliklerine bağlı olarak, değiştirilmiş grafen yaprakları spesifik çözücüler içinde dağıtılabilmektedir. Grafen tabakanın kovalent olmayan fonksiyonelleştirilmesi durumunda, yük transferinin verimliliğinin grafeni sarmalayan moleküller ve grafen yüzeyi arasında daha düşük olması beklenir ki kovalent fonksiyonelleştirilme bu bağlamda daha iyidir. Ancak, grafen yüzeyinde kovalent fonksiyonelleştirilmenin bir dezavantajı sp^3 karbona sp^2 karbon dönüşüm elektronlarının veya fotonların taşınması ile ilgili özelliklerin bozulmasıdır.

Kovalent modifikasyonda, grafen yüzeyine küçük organik moleküllerin eklenmesinde önemli ilerlemeler kaydedilmiştir. Hidroksi, karboksil, epoksi grupları açısından zengin kimyasallar, Grafen oksite organik grupların kovalent bağlanması ile ilgili başlangıç malzemesi olarak çok sık seçilmektedir. Bunlar porfirinler, ftalosiyaninler ve azobenzenler olmakla birlikte çok ilginç optoelektronik özellikler sergileyen grafen yüzeyine kovalent olarak bağlanmıştır. Yüksek görünür ışık yok olma katsayıları nedeniyle, porfirinler ve ftalosiyaninler fotonlardan enerji toplanmasında adeta bir anten olarak kullanılırlar. Porfirinler, amin fonksiyonelleştirilmiş porfirin ve GO karboksilik grupları arasında amid bağı oluşumu yoluyla GO ile bağlanır ve daha iyi optik özellikler gösterirler. Organofilik grafen nanokatmanlar hidrokinonun reflüks yöntemi kullanılarak indirgenmesi ve ardından oktadesilamin (ODA) ile GO nun reaksiyona sokulması ile hazırlanır. Eşzamanlı olarak GO nun fonksiyonlandırılması ve

indirgenmesi herhangi bir indirgeyici ajan kullanmadan, GO ve oktaadesilaminin basit reflüksü ile gerçekleştirilmiştir.

Polimer matrisi içine grafen tabakaların kararlı ve homojen bir dispersiyonu için, polimerler ile işlevselleştirilmesini gerektirir. Böylece polimer matris ve grafen arasındaki kohezif etkileşim azalır ancak, aynı zamanda, polimer zinciri içinde mevcut olan fonksiyonel grupların çok sayıda varlığı dolgu maddesi ve matris arasında ara-yüz etkileşimi arttırır. Polimer işlevlendirilmiş grafen ve ana polimer arasındaki spesifik etkileşim daha kolay stres transferi yapan bir kompakt arayüzü oluşturur. Yüksek ölçüde çözünür ve işlenebilir grafen levhalar ana polimer matrisi ile daha güçlü spesifik bir etkileşime neden olan fonksiyonel gruplar ile, sentetik polimerler ve aynı zamanda aşılansmış polimerlerin türevi kullanarak aşılansmasıyla elde edilebilir. Bu nedenle, bu iyi tanımlanmış fonksiyonel polimerler ile grafen yüzeyinin fonksiyonlandırılması yüksek performanslı iletken kompozit malzemelerin üretimini sağlamış ve ilgi çekmiştir.

2.1.4.1 Kovalent fonksiyonlaştırma

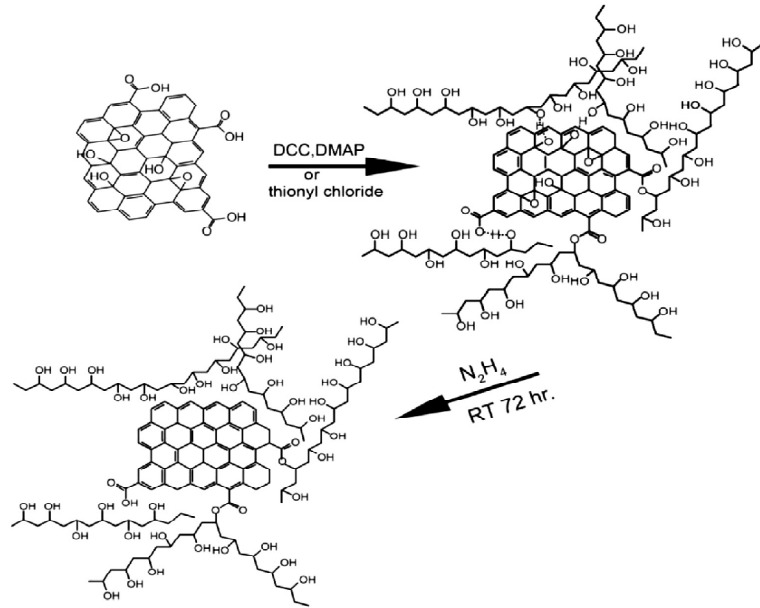
Ultrasonikasyonu takiben Hummer yöntemi kullanılarak konsantre H_2SO_4 ' de $KMnO_4$ / $NaNO_3$ karışımı ile oksitlenmesi ile grafitin kimyasal oksidasyonu sonucunda GO oluşturur ve hidrazin hidrat / $NaBH_4$ veya termal indirgeme ($950^\circ C$ de 10 sn için inert atmosferde) kullanarak kimyasal indirgemeyle rGO elde edilir. GO, hidroksil, epoksi ve karboksil gruplarını içerir. Bu nedenle, birçok hidrofobik polimer ile uyumsuzdur ki doğada hidrofiliktir. GO, yukarıdaki fonksiyonel gruplar ile kimyasal olarak polimerlerin işlevselleştirilmesi olanağı sağlamaktadır, ancak rGO bu amaç için yeterli özelliğe sahip değildir. Bu nedenle, 'e aşılama' veya 'dan aşılama'yla polimer ile daha fazla modifikasyon için olağan üstü fırsatlar vermesi GO ve rGO küçük molekül içeren fonksiyonel gruplar ile kimyasal eklentilerin yeterli işlevsellik vermesini sağlar.

2.1.4.1.1. Substrata aşılama (Grafting to, -a aşılama) yöntemi

Genellikle ilk olarak polimer zincirlerine aşılama metodudur ve sonuçta bu ön sentezli polimerler GO veya r GO fonksiyonel gruplar veya onun aromatik yüzeyleriyle eklenir. '-a aşılama' metodlarıyla polimer yüzeylerinde gerçekleştirilen esterifikasyon, amidasyon, klik kimyası, nitren kimyası, radikal katılma gibi yöntemlerle, fonksiyonel polimerler GO'nun fonksiyonel gruplarıyla direk olarak kovalent bağlanır.

2.1.4.1.1.1. Esterleşme reaksiyonu

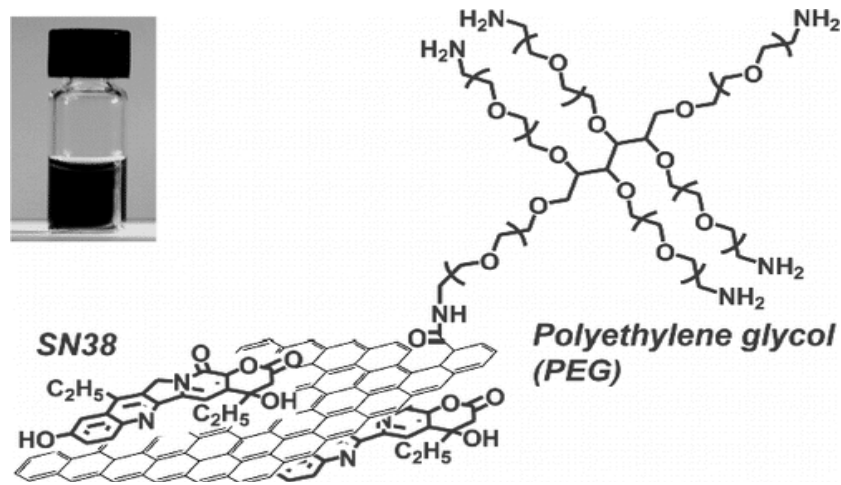
Salavagione ve arkadaşları N, N₀-disikloheksilkarbodiimit (DCC) ve 4-dimetilaminopiridin (DMAP) katalizörün varlığında, GO nun karboksilik asit grubu ve poli (vinil alkol) (PVA) ün hidroksil grupları arasında doğrudan esterifikasyon reaksiyonu ile modifiye etmişlerdir. (Şekil 2.22). Standart koşullarda su ve DMSO içerisinde çözünebilen indirgenmiş grafen hibriti üretmek için hidrazin kullanarak yapıyı indirmişlerdir. Bu, polimerin camsı geçiş sıcaklığına (T_g), kristalitesine ve polimerin termal stabilitesine bağlı olarak değişen genlikle PVA nın taktisitesine bağlı esterleşme derecesi olduğu gözlemlenmiştir. rGO-PVA hibritinin katı grafit yapısı varlığı nedeniyle PVA zincirlerinin segmental hareketini kısıtlayan 10% (w/w) dolgu maddesi içerdiğini ve 35°C de T_g artışı gösterdiğini gözlemlenmiştir. Kristal PVA'nın (%51 kristalinite) amorf materyale dönüştüğünü ve 100°C de sıcaklık artışıyla bozunduğunu gözlemlenmiştir. Diğer metotda ise GO, SOCl₂ ile reflüks edilip PVA yapıya katılmış ve hidrazin ile indirgenmişlerdir. (Salavagione vd., 2009; 2011).



Şekil 2.22 GO'nun karboksilik asit grubu ve poli (vinil alkol) (PVA) ün hidroksil grupları arasında doğrudan esterifikasyon reaksiyonu

2.1.4.1.1.2. Amidasyon reaksiyonu

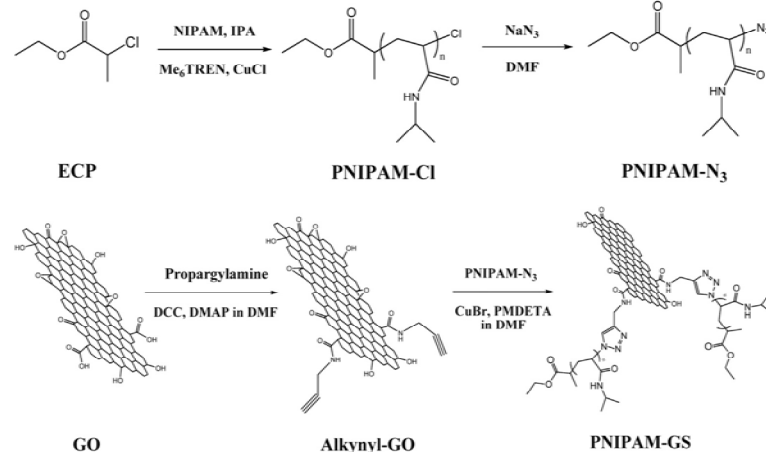
Liu ve arkadaşları Polietilen glikol (PEG) fonksiyonize nanografen oksiti (NGO), PEG amin istifi ve GO arasında karbodimid katalizörlü amidasyon kullanarak GO'nun küçük miktarlarından sentezlemişlerdir. Şekil 2.23'de GO'nun PEG ile amidasyonu gösterilmiştir. Sonuçta PEG'lenmiş NGO bütün biyolojik çözeltilerde üstün stabilite göstermiş ve π - istifleme yoluyla bağlanarak çözünür kanser ilaçlarının (SN-38) verilmesi için kullanılmışlardır. (Liu vd., 2008).



Şekil 2.23 GO'nun Polietilen glikol (PEG) ile amidasyonu

2.1.4.1.1.3. Klık kimyası

Farklı bir 'a aşılama' tekniği olan azito terminalli polimer zincirleri klık kimyası yaklaşımı kullanılarak grafen alkil türevleri ile aşılansmıştır ve Pan ve ark. bu yaklaşım ile poli (N izopropil akrilamid) (PNIPAm) aşılama ile ilaç salınımı için suda çözünür grafen sentezlemişlerdir. Bu amaçla, amid bağlantısı üzerinden GO alkil türevi sentezlenmiş ve Şekil 2.24'de gösterildiği gibi azid uç grubu ihtiva eden PNIPAm, homopolimere (ATRP ile üretilen) bağlanmışlardır. (Pan vd., 2011)



Şekil 2.24. GO' nun N izopropil akrilamid (PNIPAm) ile klik reaksiyonu

2.1.4.1.1.4. Nitren kimyası

Nitren kimyası yaklaşımı, grafen yüzeyine PEG (polietilenglikol) ve PS (polistiren) gibi polimer zincirlerinin azido terminalli aşısı için kullanılır. PEG aşılı grafen suda iyi dispersibilite ve pul pul dökülme gösterir. PS aşılı grafen THF, DMF, kloroform, toluen vb. de iyi bir dağılım gösterir. Konjüge bir poliasetilen fonsiyonalize grafen, reaktif azid grupları ve grafen kısımlar arasındaki tepkime ile nitren kimyası kullanılarak hazırlanır ve çeşitli organik çözücüler içinde iyi bir dispersite gösterir (He ve Gao, 2010).

2.1.4.1.1.5. Radikal katılma

Polimetilmetakrilat (PMMA) varlığında hafif bifazik koşullarda GO, radikal katılma ile PMMA aşılı grafen verir (Vuluga vd., 2011). Bu melez materyal, polimer matrisinde grafenin optimal dispersiyonu ve pul pul dökülmesinden kaynaklanan mükemmel elektriksel iletkenlik sergiler. Akrilik asit ve akrilik amid başaltıcı olarak $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ kullanılarak GO varlığında in-situ olarak polimerize edilir ve grafen aşılı polimer radikal bağlama reaksiyonu ile oluşur ve suda yüksek kalite dispersiyon sergiler (Shen vd., 2009). PAA ve PAM modifiyeli grafen yüzeyi üzerinde, sırasıyla negatif ve pozitif yük taşır ve çok tabakalı bir yapı oluşturmak üzere, elektrostatik etkileşim yolu ile tabaka tabaka kendiliğinden düzenlenir. Benzil peroksit başlatıcı kullanılarak GO'da stiren ve akril amid karışımı amfifilik grafen aşılı PS-PAM kopolimeri verir. Bu modifiye edilmiş grafen, çözücü ve polimer matrislerinin geniş çeşiti vardır ve grafen

kompozit malzemelerin üretimi için alternatif bir başlangıç materyali olarak kullanılabilir (Shen vd.,2009).

2.1.4.1.1.6. Diğer yöntemler

Terminallerde naylon zincirlerinin aktif amino grupları ile GO karboksil asit grupları arasındaki kondensasyon reaksiyonuyla naylon fonksiyonlandırılmış grafen üretilir. Bu modifiye grafen levhalar yüksek performanslı grafen nanokompozitleri, oluşturan naylon matris ile iyi uyum gösterir (Xu ve Gao, 2010).

2.1.4.1.2. Yüzenden aşılama (Grafting from, -den Aşılama) yöntemi

Genel olarak, "den aşılama" tekniği grafen yüzeyinden elde edilen makrobaşlatıcılardan monomerlerin polimerizasyonu ile ilişkilendirilir. Bu başlatıcılar, kovalent grafen oksidin hidroksil ya da karboksilik asit gruplarına doğrudan bağlanır veya ilk olarak küçük moleküllerin aşılama ile başlatıcının eklenmesinin ardından istenen işlevsellik kazandırılır. "den aşılama" tekniğinin en önemli avantajlarından birisi sterik engelin polimerin zincir büyümesini sınırlandırmamasıdır. Liu ve diğ. grafen peroksit ile başlatılan in situ serbest radikal polimerizasyonunu kullanarak polimer aşılama ile mekanik olarak güçlü grafen oksit hidrojel nanokompozitleri üretmiştir. Grafen peroksit (GPO) oksijen varlığında γ - ışınlarıyla GO sulu dispersiyonu ışınlaması ile üretilir ve Grafen bazlı polimer hidrojeller üretilmesi için çok işlevli başlatıcı ve çapraz-bağlayıcı merkez olarak kullanılır. Bir yandan çok yüksek gerilme mukavemeti, orta derece elastik modülü ve son derece yüksek bir uzayabilirlik sergilerken, diğer yandan elde edilen hidrojel nanokompozit, çok düşük histerezis ve mükemmel esneklik özelliği gösterir (Liu vd., 2012). Ma ve diğ. enedin içeren moleküllerin Bergman siklizasyonunu kullanarak bozulmamış Grafen fonsiyonlu konjuge polimerler sentezlenmiştir. Bu modifiye edilmiş grafen örnekleri, çeşitli organik çözücülerde iyi çözünürlük ve iyi elektrik iletkenliği gösterir (Ma vd., 2012). "den aşılama" tekniği için kullanılan en önemli yöntemler, atom transfer radikal polimerizasyonu (ATRP) ve geri dönüşümlü katılma-parçalama zincir transfer (RAFT) polimerizasyonudur.

2.1.4.1.2.1. Atom transfer radikal polimerizasyon

ATRP yöntemi, alkil halid ($Pn-X$) türlerinin uyuyan zincirleri ve yayılan zincirleri arasında dinamik bir dengeye dayanır, uyuyan zincir ve düşük oksidasyon halinde bir geçiş metali kompleksi arasında tersinir homolitik halojen transferi ile kurulur. Bu yayılma radikalleri ve yüksek oksidasyon yerleri metal halojen kompleksinin oluşmasına neden olur. Başta, radikal alkil üretmek için daha düşük oksidasyon durumu olan bir alkil halojenür başlatıcı Cu I kompleksi ile reaksiyona sokulur ve sürekli bir radikali olan Cu II bazlı kompleksi hareket eder. Bu nedenle, ortamda uçları minimize olan yayılım adımında monomer ile reaksiyona giren alkil halidin nispeten daha düşük bir konsantrasyonu ortamda kalır. Ru, Fe, Mn gibi diğer geçiş metali kompleksleri de kullanılabilir, ancak, Cu bazlı ATRP kadar yüksek ilgi görmemiştir. ATRP tekniği ile grafenin polimerler ile fonksiyonlandırılması hakkında literatürde çok sayıda araştırma yapılmıştır. Yüzey başlatıcılı ATRP ile aşılanmış polimerin molekül ağırlığı ve polidispersite endeksi kontrol edilebilir. Son üründe halojenür grubu uç grubu olarak mevcuttur. Bu nedenle, tek bir organik fonksiyonel grup halojenür grubunun yerine geçebilir veya başlatıcı yer olarak karbon-halojenür bağı ile blok kopolimerinin oluşturulması için planlanabilir. Bir yandan ATRP, grafen bazlı dolgu modifikasyonu için kullanır diğer yandan in situ kompozit hazırlanmasında kullanılabilir (Fang vd., 2009).

2.1.4.1.2.2. Tersinir katılma-parçalanma zincir transfer polimerizasyon

Tersinir katılma parçalanma zincir transfer polimerizasyonu (RAFT), aktif merkezli radikal oluşumu için uyuyan zincirlerin dönüştürülmesinde dejeneratif zincir transferine dayalı tersinir katılma-parçalanma gibi bir dizi aşamadan oluşan bir kontrollü yaşayan radikal polimerizasyondur. RAFT polimerleşmesi, tiyokarboniltiyo ve tritiyokarbonat bileşiklerinin yüksek zincir transfer katsayılarına bağlıdır ve birçok yaklaşımda grafen polimerinin fonksiyonlandırmasında kullanılır. PNIPAm (poli(*N*-izopropilakrilamid)) fonksiyonilize rGO Yang ve ark. tarafından RAFT polimerizasyonu tekniğini kullanarak sentezlenmiştir (Yang vd., 2012).

2.1.4.1.3. "den aşılama" ve "a aşılama" tekniklerinin karşılaştırılması

Hem "a aşılama" ve hem de "den aşılama" tekniklerinde aşılı polimerin zincir uzunluğu, molekül ağırlığı vb. üzerinde kontrol sağlanabilir. "a aşılama" tekniğinde sentezlenmiş ve son fonksiyonlu polimer zincirleri arasında kovalent bağlanma uygun koşullar altında, uygun bir şekilde fonksiyonilize edilmiş grafen levhaların yüzeyinde meydana gelir. Önceden sentezlenmiş polimerin yararı, yaşayan polimerizasyon tekniği dışarıda kontrollü yardım ile sentezlenebilir olmasıdır. Ancak, grafen yüzeyi ile bağlanma sırasında sterik engelleme nedeniyle esas olarak ortaya çıkan düşük aşı yoğunluğu bir olasılıktır ve "a aşılama" da aşı yoğunluğunu kontrol etmek çok zordur. Bundan başka genellikle grafen yüzeyi üzerinde önceden sentezlenmiş polimer zincirinin bağlanması nedeniyle polimerin düşük difüzyon sabiti uzun reaksiyon süresi ile ilgilidir. "den aşılama" yaklaşımında daha önce uygun bir başlatıcı yarı parça ile modifiye edilen grafenin yüzeyinden başlayarak monomerlerin polimerizasyonunu içerir. Yayılma aşamasının kontrol oranı, grafen yüzeyinden büyüyen zincirler gibi zincir ucu monomerlerin difüzyonunda ilişkilidir ve yüksek aşılama yoğunluğu ile iyi tanımlanmış fırça gibi bir yapı verir. Böylece "a aşılama" yönteminde düşük aşılama yoğunluğu ve yavaş tepkime sorunun üstesinden gelinir. 'Den aşılama' yaklaşımının diğer bir avantajı, yayılmanın ardından monomerin bağlanması ile grafen yüzeyinin başlatıcıdan başlayarak ince grafen levhalar oluşturma imkanı vermesidir. Zincir yayılması sırasında grafenin tabaka aralığı, yığılmış grafen levhalardan ince grafen levhaların üretimi sonucunda zincirin büyüklüğü giderek artabilir. 'a aşılama' yaklaşımında bu zordur. Yani 'den aşılama' tekniği özellikle yüksek aşı yoğunluğu oluşumu için ve daha hızlı bir şekilde işlenebilir ince grafen levha üretimi için 'a aşılama' tekniğinden daha iyi bir yaklaşımdır.

2.1.4.2. Kovalent olmayan fonksiyonlaştırma

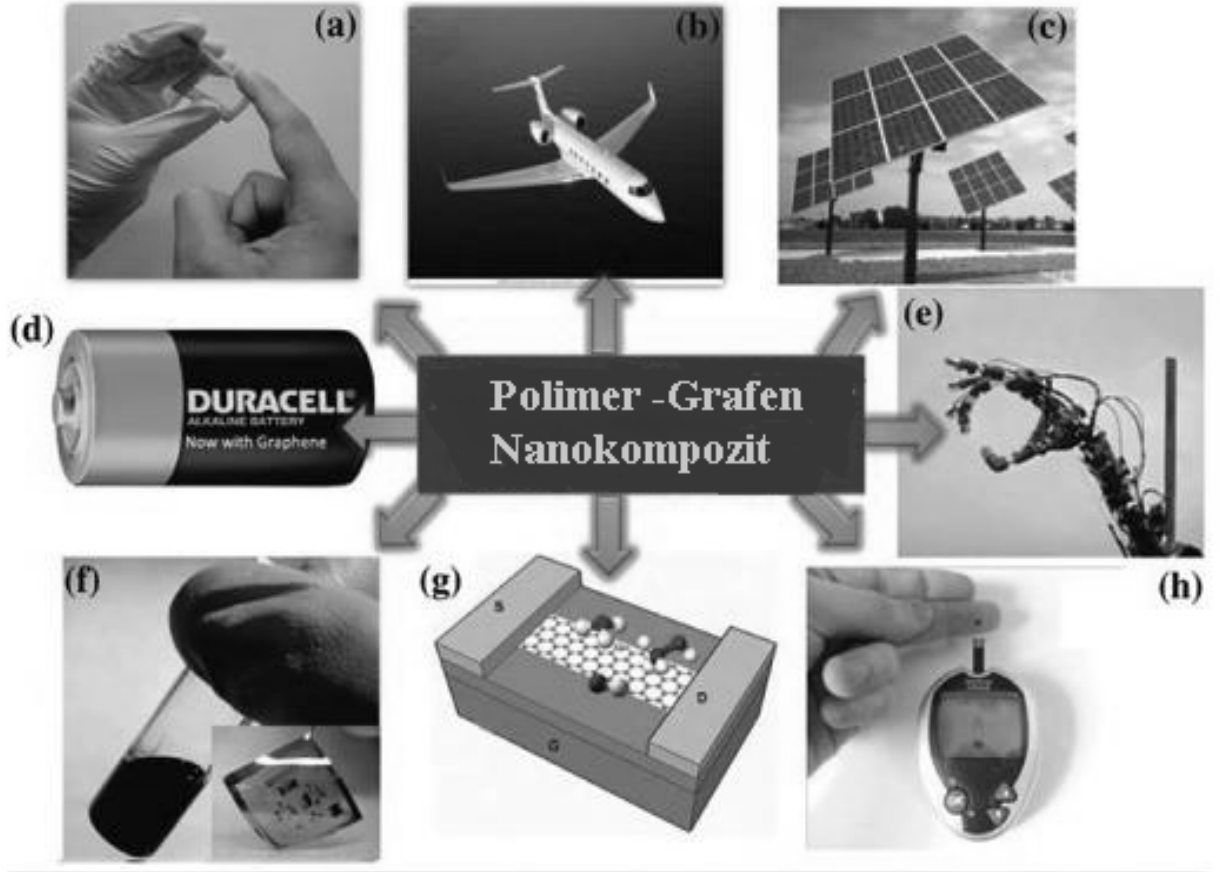
Kovalent fonksiyonallizasyona rağmen, küçük moleküller ve polimerler ile grafen yüzeyi etkileşiminde non-kovalent fonksiyonallizasyon önemli ölçüde kullanılmaktadır. Non-kovalent etkileşimler de, grafen yüzeyinde H-bağı ve π - π istifleme önemli bir rol oynamaktadır. Kovalent olmayan fonksiyonlandırmada, grafen tabakanın genişletilmiş π konjugasyonunun değiştirilmeden çözünürlüğünün attırılması kovalent fonksiyonlandırmaya göre avantajdır ve kovalent fonksiyonallizasyonda sp^3 kusurları

grafen halkasında oluşur. Stabilizatör olarak suda çözünür bir piren türevini, 1-pirenbütirat (PB-) kullanılarak grafen tabakaların kararlı sulu dispersiyonları elde edilmektedir. Çünkü piren parçası π - π istifleme yoluyla grafit bazal düzlemi ile güçlü bir afiniteye sahiptir. Bu dağılım 2×10^2 S / m gibi esnek geniş iletkenliğe sahiptir. Yakın zamanda çoklu π - π istifleme, H-bağı ve hidrofobik etkileşimler yoluyla çeşitli polimerlerle non-fonksiyonalize grafen eldesi ile ilgili çalışmalar yapılmıştır (Xu vd., 2008).

2.1.4.3. Polimer Fonksiyonlu Grafenin Uygulamaları

Polimer fonksiyonlu grafen mühendislik özellikleri ve az bir miktar belirgin, mekanik, elektronik, optik, termal ve manyetik özelliklerini geliştirmek için polimer bileşiklerde etkili bir nano-dolgu olarak kullanılır. Grafen yüzeyinde yaşayan radikal polimerizasyonları da önemli nanoteknoloji uygulamaları için laboratuvarlarda çeşitli polimerik yapılar için teşvik edicidir. Konjuge polimer fonksiyonlu grafen, güçlü π - π etkileşimi olan stabil elektriksel bellek etkisi sergilemektedir. Politiyofen ya da türev kompozitleri gibi bazı konjuge polimer fonksiyonlu grafen yaygın olarak fotovoltaiik cihaz ve ışık yayıcı diyotlarda kullanılmaktadır. Polianilin, polipirrol fonksiyonlu grafen kompozitler gibi iletken polimerlerin yapılması, süper kapasitörler için potansiyel bir uygulamadır. Grafen/PANI kompozit filmlere dayalı süperkapasitörler GO nun vakum filtrasyonu ile üretilir ve PANI $0,3 \text{ Ag}^{-1}$ boşalma oranında geniş bir elektrokimyasal dispersiyon gösterir fakat suda pirolün elektrokimyasal oksidasyonu ile üretilen rGO/polipirrol bazlı süper kapasitör cihazları 424 Fg^{-1} gibi yüksek spesifik kapasitans gösterir. Non-kovalent polimer fonksiyoneli grafen kompozitler sensör uygulama çeşitliliği oluşturur; GO / metil selüloz ve GO / poli (vinil alkol) hibrid sistemi, sulu bir ortamda nitroaromatikler ve Au (III) iyonlarının tespiti için iyi bir sensör olarak görev yapar. Poli (etilen glikol) fonksiyonalizeli nanografen hücre içine kanser ilacı iletimi için yeni bir vektör olarak kullanılır. Moleküler düzeyde dispersiyon ve ince arayüzey etkileşimi ile matris polimerinin içindeki güçlendirilmiş polimer fonksiyonalizeli grafen, mukavemetini, sertliğini, kompozitin dayanıklılığını artırır. Kompozit malzemelerin bu türleri havacılık ve deniz mühendisliği için potansiyel uygulamalar olabilir.

Polimer ile grafen fonksiyonallizasyon kimyası büyük umut vaad etmektedir ve çözüm işlenebilen grafen hazırlanması ve dolayısıyla grafen temelli polimer nanokompozit için önemli bir ivme kazanmaktadır ve işlenebilir grafen ve dolayısıyla grafen bazlı polimer nanokompozit çözeltilerinin hazırlanması için önemli bir ivme kazanmıştır. Molekül ağırlığı, polidispersitesi üzerinde tam kontrol içeren iyi tanımlanmış polimerler ile fonksiyonlandırma, grafen yüzeyinde farklı mimarileri sergileme yeteneğine sahiptir. Bu optoelektronik, enerji ve mühendislik malzemelerinde talepleri karşılamak için karmaşık bir yapı özelliği ilişkilerinin ayrıntılı bilgisine dayalı amaca uygun malzemeleri üretmek için yararlı olacaktır. ‘den aşılama’ tekniği aşılama yoğunluğu üzerinde üst limiti sterik olarak kalabalık olan ‘a aşılama’ tekniğinden üstündür. Kovalent fonksiyonallizasyon polimer ve grafen arasında güçlü ve geri döndürülemez bir bağ sağlarken, zayıf non-kovalent bir yaklaşım grafen yüzeyinde sp^3 kusurlarının oluşmasını önler. İyi tanımlanmış polimer ile non-kovalent fonksiyonallize grafen, grafen temelli polimerler ve aynı zamanda kompozitlerin fiziksel, mekanik ve elektronik özelliklerinde çok iyi bir kontrol sağlar. Polimer ile grafen fonksiyonlandırma kendi çekirdeklendirici aşamasında olup yeni ve geliştirilmiş stratejilerin genişletilmesi için muazzam bir kapsama sahiptir. Yüzey başlatıcı ATRP kullanılarak grafen yüzeyinden elde edilen blok kopolimer özel uygulamaların optoelektronik materyallerin hazırlanması için çok geniş bir kapsama sahiptir. İki zıt yüklü grafen polimer kompozitler arasında kendi kendine düzenlenen büyük teknolojik uygulamalar vardır ki tabaka tabaka yapılar üretilir. Elektroaktif polimerler ile grafenin eklentisi fotovoltaiik cihazların üretiminde uygulama alanı bulunabilir. Üretim maliyeti ve genişletilmiş uygulaması göz önüne alındığında, grafenin CNT ler üzerinde parlak bir geleceği vardır. Bu nedenle, grafen gelecekteki araştırmaların başlıca odak noktası olmak dışında yüksek performanslı polimer nanokompozit oluşumunda, optoelektronik malzeme, biyo-medikal cihazlar, sensör, fotovoltaiik uygulamalar, yarı iletken fiş üretimine yönelik olabilir (Layek vd., 2013). Polimer-Grafen kompozitlerinin kullanım alanlarından bazıları Şekil 2.25’ de gösterilmiştir.



Şekil 2.25. a) Esnek trasparan dokunmatik ekran b) Havacılık c) Solar panel d) Batarya e) aktüatör, çalıştırıcı f) iletken mürekkep g) gaz sensörleri h) biosensörler

2.2 İletken Polimerler

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

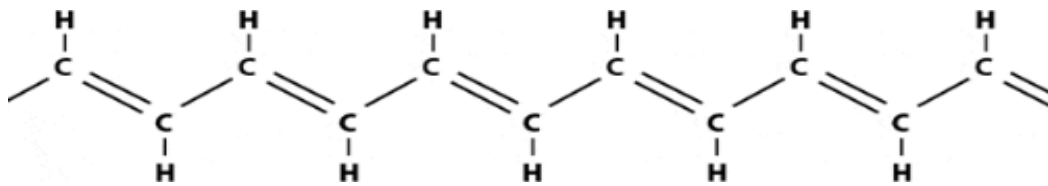
1970'lerin ortalarında iletken polimerlerin keşfinden beri birçok akademik kurum için bu iletken yeni malzemeler önemli bir araştırma alanı olmuştur. Çalışmalarla endüstriyel iletken polimer ürünlerinin gelişimi desteklenmiştir (Wallace vd., 2008). Polimerlerin termal ve elektrik izolasyonu görevine sahip olmaları gibi aynı zamanda

modern yaşamda özel polimerler elektrik iletimi görevi de yapabilirler. Çeşitli iletken polimerlerin kullanımı, diğer iletken malzemelerin kullanımının uygun olmadığı alanlarda, büyük gelişmelere yol açmaktadır. 2000 yılında iletken polimerleri keşfeden Alan MacDiarmid, Alan Heeger ve Hideki Shirakawa Nobel ödülü verildi (Wallace vd., 2008).

Polipirol, polianilin, poli(3,4 etilendioksitiyofen), politiyofen, poliasetilen, polifuran gibi pek çok polimerin iletken olduğu bilinmektedir. Bu polimerlerin toz, süspansiyon, film veya levhalar halinde farklı ticari üretimleri bulunmaktadır. İletken polimerlerin kullanıldığı alanlara bakıldığında yarı iletken çipler, entegre devreler, hafif pil bileşenleri, sensörler, antistatik kaplama, antistatik ambalaj yapımı gibi pek çok alan gösterilebilir. Ayrıca, transistör, elektrokatalizör diod, led ve olde ekran gibi malzemelerin yapımında da kullanılmaktadırlar. Fakat iletken polimerler erimez ve çözünmez oluşları, istenilen amaca yönelik şekillendirilmelerini engellediği için kullanım yerlerini sınırlandıran dezavantajlara sahiptirler. Ayrıca poliasetilen polimerinde olduğu gibi bazı polimerlerin hava ile temas ettiğinde, çabucak oksitlenmesi ve kararlı olmaması, kullanımını engellemiştir. Bu nedenle iletken polimerler alanında yapılan araştırmalar bu olumsuz etkileri yok etmek amacıyla, işlenebilir atmosfer şartlarında bozunmayan, yükseltgenmeyen yeni iletken polimerlerin sentezi ve bunların kompozit, blend ve kopolimerlerinin hazırlanması yönüne kaymıştır.

2.2.1 İletkenlik

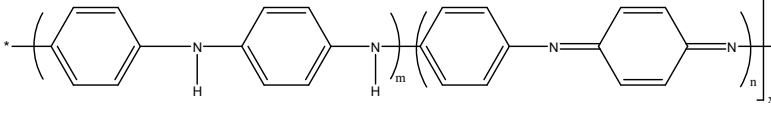
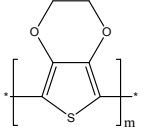
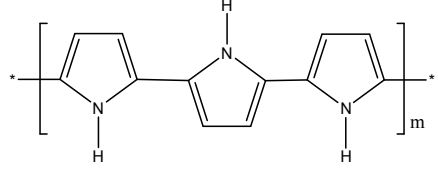
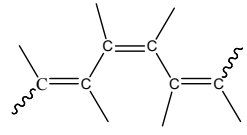
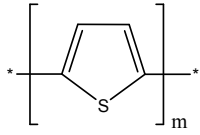
Polimerlerin elektronik iletkenlik göstermesi için, polimer iskeletinde elektronların zincir boyunca taşınmasını sağlayan uygun merkezler bulunmalıdır. Bu koşulu ana zincirinde konjuge çift bağlar bulunan polimerler sağlar. İletken polimerleri diğer polimerlerden ayıran temel özellik birbirini takip eden tek ve çift bağ sırasıdır; buna 'konjugasyon' denir. iletken polimerlere bu sebeple 'konjuge polimerler' de denilmektedir.



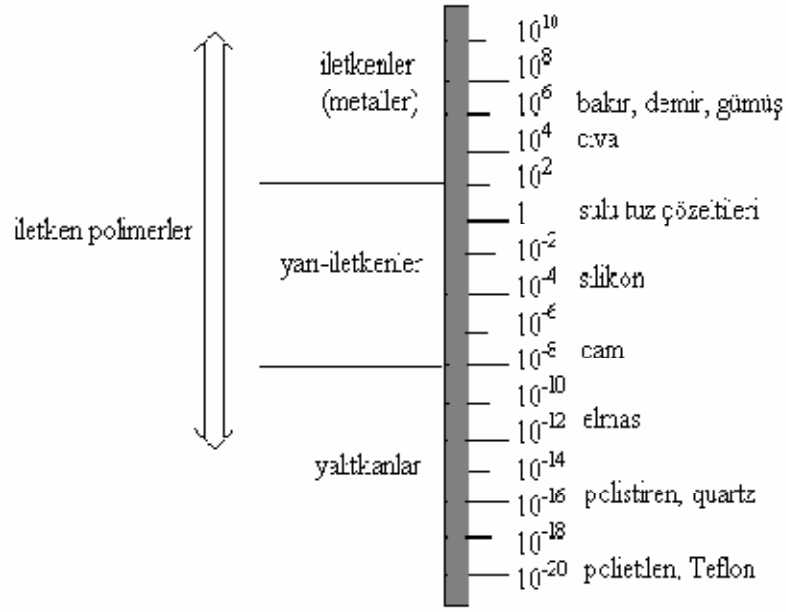
Şekil 2.26. Konjuge çift bağ

Konjugasyonda, karbon atomları arasındaki bağlar birbiri ardı sıra tekrarlayan tek ve çift bağlar şeklinde dizilmişlerdir. Her bir bağ kuvvetli bir kimyasal bağ olan “sigma” (σ) bağıdır. 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. Konjüge çift bağlı polimerlerin iletkenliği bu konjüge bağlara çeşitli yöntemlerle hareket kazandırılmasıyla sağlanır. Konjüge bağ yapısına sahip bazı iletken polimerler Çizelge 2.2’de gösterilmiştir.

Çizelge 2.2. Konjüge yapıya sahip bazı iletken polimerler ve kimyasal formülleri

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

İletken polimerlerin iletkenlik değerleri $1,0 \times 10^{-7}$ ve $1,0 \times 10^2$ S/cm aralığında değişmektedir. Şekil 2.27’de bazı iletken polimerlerin iletkenlik değerleri metaller, yarı iletkenler ve yalıtkanlarla karşılaştırılmıştır (Saçak, 2006).



Şekil 2.27. Değişik maddelerin oda sıcaklığındaki iletkenlik değerleri.

2.2.2 Dönüşümlü voltametri (CV)

Dönüşümlü voltametri tekniğinde, incelenen bileşiklerin elektroaktif özellikte olup olmadığı, yükseltgenme ve indirgenme davranışları, HOMO ve LUMO enerji düzeyleri arasındaki farka eşdeğer olan bant aralığı (band gap) belirlenebilmektedir. Bir elektronu HOMO düzeyinden LUMO düzeyine uyarmak için gerekli olan en düşük enerji (en yüksek dalga boyuna sahip ışımaya) bant aralığı değerine (E_g) eşittir. Bu değer, polimerin UV-absorbsiyon spektrumunda en düşük enerjili geçişe çizilen teğet ile belirlenir.

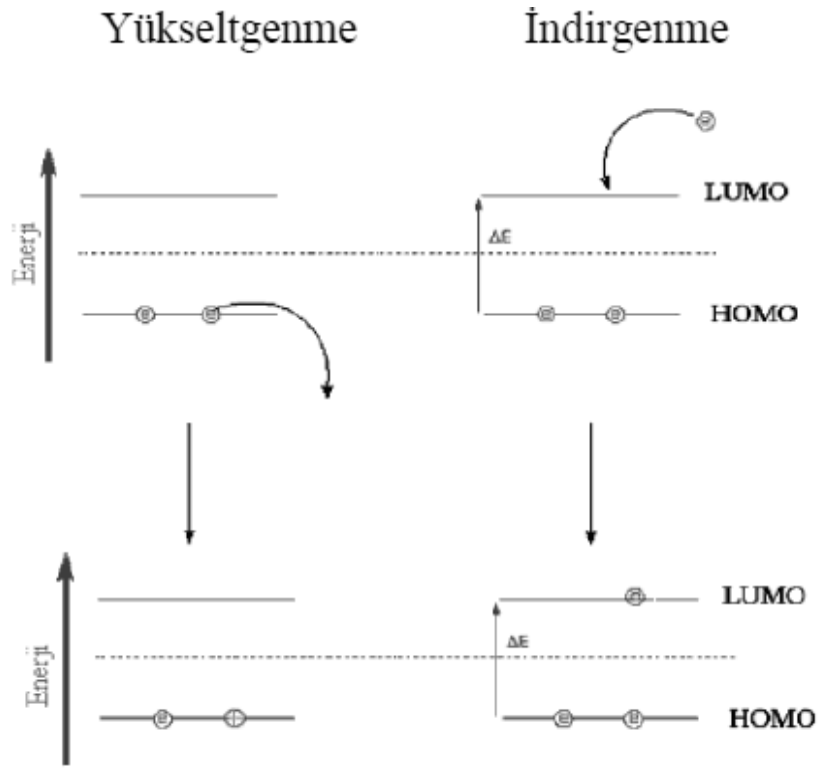
$$E = h\nu = hc / \lambda \quad (1.1)$$

Bu eşitlikte, E:enerji (J), h: Planck sabiti (6.626×10^{-34} Js), c: ışık hızı (3×10^8 ms⁻¹), ve λ :dalga boyunu (m) ifade eder. Bilindiği gibi 1eV, 1.602×10^{-19} J'dür. Aşağıdaki denklem bant aralığının eV cinsinden enerji değerini vermektedir.

$$E(\text{eV}) = 1240.8 / \lambda (\text{nm}) \quad (1.2)$$

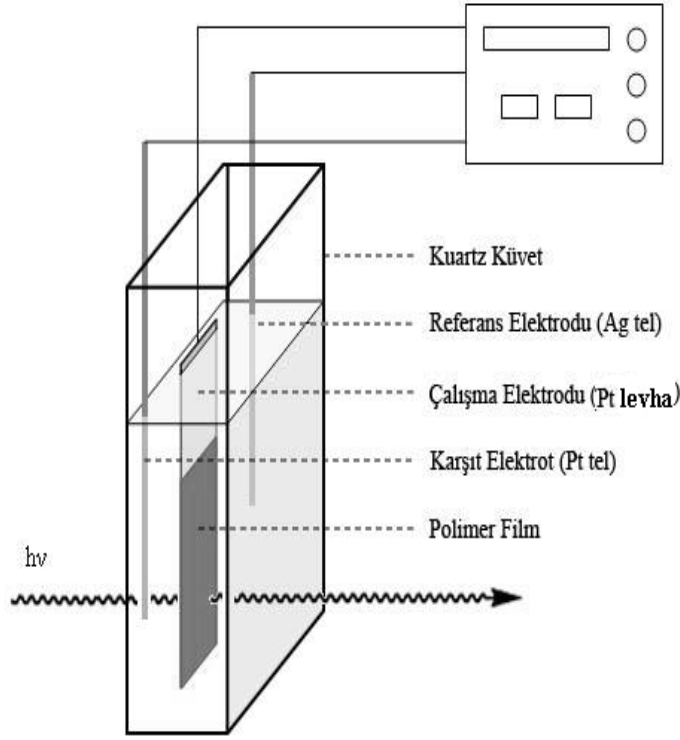
İletken polimerlerin HOMO ve LUMO enerji düzeyleri ve bant aralığı değerleri dönüşümlü voltametri tekniği ile belirlenebilir. Bu teknikle HOMO ve LUMO

seviyelerinin enerji düzeylerinin belirlenebilmesi için molekülde yükseltgenebilecek ve indirgenebilecek grupların bulunması gerekir. İletken polimerlerin dönüşümlü voltamogramları incelendiğinde, HOMO seviyesinin enerji değeri, yükseltgenme potansiyeli üzerinden, LUMO seviyesinin enerjisi ise indirgenme potansiyeli değerinden hesaplanmaktadır (Şekil 2.28).



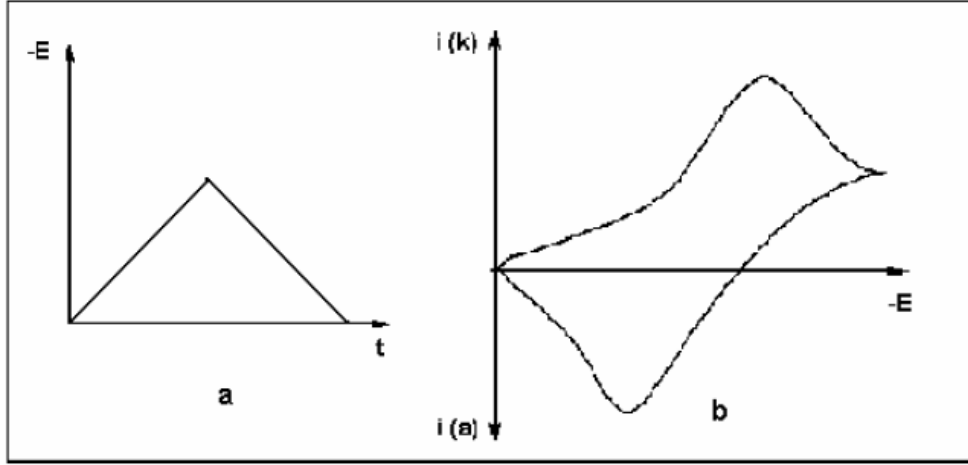
Şekil 2.28. Yükseltgenme ve indirgenme davranışlarının şematik gösterimi

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. Şekil 2.29’ da örnek CV elektroliz hücresi görülmektedir.



Şekil 2.29. Örnek CV elektroliz hücresi

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 2.30). 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 potansiyelle *oksidasyon veya redüksiyon pik potansiyeli* denir.



Şekil 2.30. a) Dönüşümlü voltametriye elektroda uygulanan potansiyel programı
b) Elde edilen akım-gerilim eğrileri

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

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

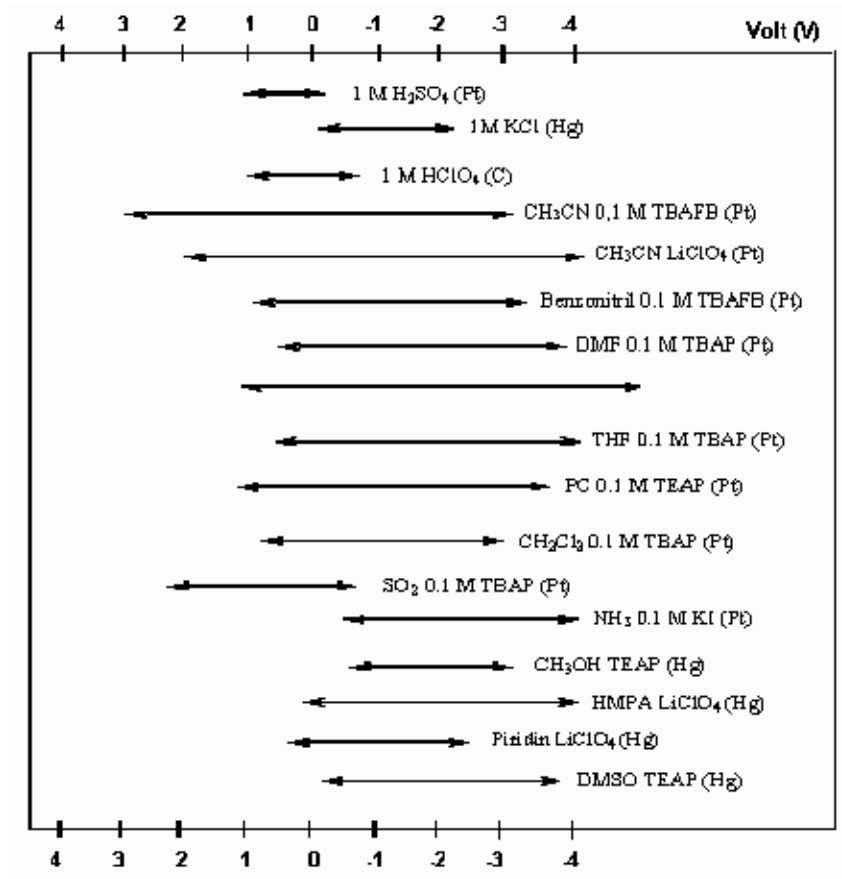
- Sistemin hangi potansiyelde ve kaç adımda indirgenip yükseltgendiğini,
- Elektrokimyasal olarak tersinir olup olmadığını,
- İndirgenme ya da yükseltgenme ürünlerinin kararlı olup olmadığını,
- Elektrot tepkimelerinde yer alan maddelerin yüzeye tutunup tutunmadığını anlamak mümkündür.
- Ayrıca tarama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

Dönüşümlü voltametri yöntemiyle çalışılırken dikkat edilmesi gereken bazı noktalar vardır:

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

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

Elektrokimyasal polimerizasyon, genel olarak organik maddelerin su içerisindeki çözünürlüğü çok az olduğundan susuz ortamda gerçekleştirilir. Yükseltgenme ve indirgenme olaylarına karşı gösterdikleri direnç ve dielektrik sabitlerinin uygun oluşlarından dolayı susuz ortamda gerçekleştirilen elektrokimyasal işlemlerde en çok kullanılan çözücüler asetonitril ve propilen karbonattır. Bazı çözücü-destek elektrot sistemleri için uygun potansiyel aralıkları şekil 2.31’de verilmiştir.



Şekil 2.31. Bazı çözücü-destek elektrolit sistemleri için uygun potansiyel aralıkları

2.2.7 İletken polimerlerin kullanım alanları

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

Gaz sensörlerindeki kullanımı; iletken polimer çözeltideki belirli gaz ya da iyonun tespitinde uygun türlerin tutuklanması için kullanılmaktadır (Hwang, 1993) Çeşitli organik maddelerin buharlarına maruz bırakılan iletken polimer filmlerinin iletkenliklerinde zamanla azalmaların meydana geldiği görülmüştür. Filmler tekrar hava ile temas ettirildiklerinde iletkenliklerinin eski değerlerine ulaştığı görülmüştür.

İletkenlikteki değişme de muhtemelen polimer filminin içerdği nem miktarındaki değişmeden kaynaklanmaktadır. Nem ve gaz sensörleri bu şekilde tanımlanmıştır.

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

Şarj olabilen pil yapımındaki kullanımı; en önemli iletken polimerler arasında yer alan PANI'nin diğer polimerlere göre hızlı ve kolay hazırlanabilmesi, neme ve yükseltgenmeye karşı kararlı oluşu gibi sahip olduğu avantajlarından dolayı kuru ve nemli pil yapımında kullanılabileceği önerilmiştir (Mac Diarmid vd., 1987). LiClO_4 /propilen karbonat elektrotu içindeki PANI pozitif elektrodunun şarj, deşarj olayı süresince kütle değişimi elektrogravimetrik teknikle gözlenmiştir. Elektrolit içindeki PANI'nin kütlesinin şarj sırasında doğrusal olarak arttığı ve deşarj sırasında da azaldığı belirtilmiştir.

Fotokimyasal hücrelerde kullanımı; fotokimyasal hücreler tarafından güneş enerjisinin kimyasal ya da elektrik enerjisine dönüştürülmesi ilgi çeken uygulama alanlarından birisi olmuştur. Bu alanda yapılan bir çalışmada, ince Pt film tabakası ile modifiye edilmiş olan silisyum fotoanodun yüzeyi PPy ile kaplanmıştır. Kaplama sonucunda elektrodun daha dayanıklı ve kararlı hale getirdiği gösterilmiştir. Ayrıca PPy kaplanmış bu elektrodun Pt kaplı silisyum elektroda göre daha yüksek fotovoltaj özelliğine sahip olduğu da belirtilmiştir (Skotheim vd., 1983).

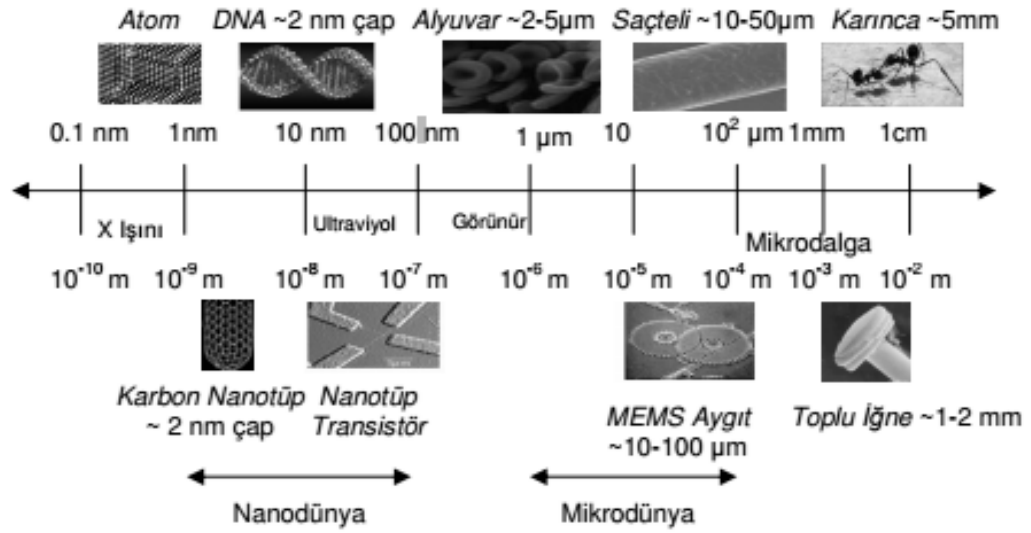
Lifler yapımında kullanımı; iletken lifler, NASA tarafından astronomik ekipmanların elektromagnetik dalgalardan zarar görmesini engellemek amacıyla geliştirilmiştir. İletken lifler, endüstriyel aletlerin elektronik aletlerin aksaklıklarını önlemekle beraber, insanları zararlı radyasyon ışınlarından korumak amacıyla da kullanılmaktadır. Çok küçük milimetrik kalınlıktaki keyboardlar minik iletken liflerden örülmüş dokumalardan yapılmıştır. Tuşlara basılması ile birlikte dokuma yüzeyine uygulanan

baskı, elektronik iletilere çevrilir. Bu iletiler yazılım tarafından e-mail mesajlarının harfleri ve kelimeleri haline gelen dijital komutlara çevrilir.

Cep telefonlarının yaymış olduğu zararlı elektromagnetik dalgalarından insanların özellikle çocukların ve kalp rahatsızlığı olanların etkilenmemesi için telefonların elektromagnetik dalgaları yaydıkları bölgelerde iletken lifler kullanılmıştır. Birçok endüstriyel amaçlı malzemenin yapımında da iletken liflerin ve yalıtkan polimerlerin birlikte kullanılmasıyla oluşturulan küçük eklem parçaları yer almaktadır. İletken liflerin kullanılmasındaki amaç yine elektromagnetik dalgaların neden olduğu ekipman aksaklıklarını en aza indirmektir. Sürekli elektronik aletlerle çalışmak durumunda kalan personelin bulunduğu bölümlerde; ana örgü arasına iletken liflerin dokunması ile elde edilen halılar sıklıkla kullanılmaktadır. Bu halılar sayesinde personelin üzerinde toplanan elektrostatik yük sıfıra indirilmektedir. Bu tür halılar, telefon santrallerinde, uzay ve elektronik ekipmanların üretildiği fabrikalarda ve telekomünikasyon merkezlerinde kullanılmaktadır. Çok kullanışlı, rahat, elektrostatik yükü absorbe ettiğinden dolayı sağlıklı olmalarına karşın, 5-10 yıl aralığında değiştirilmeleri dezavantajdır. Hareket halindeki bir personelin üzerinde toplanan elektrostatik yük, 12.000 ile 35.000 V arasında değişmektedir. Bu yükü sıfıra indirmek amacıyla zemin ile hareketli personel arasına iletken liflerden dokunmuş malzemeler yerleştirilebilmektedir.

2.3 Nanobilim ve Nanoteknoloji

Boyut olarak bir nanometre (nm) metrenin milyarda birine (10^{-9} m) eşittir. İnsan 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 2.32'de nanometrik ölçek doğadaki yapılar ve sentezlenmiş maddelerle karşılaştırmalı olarak göstermektedir.



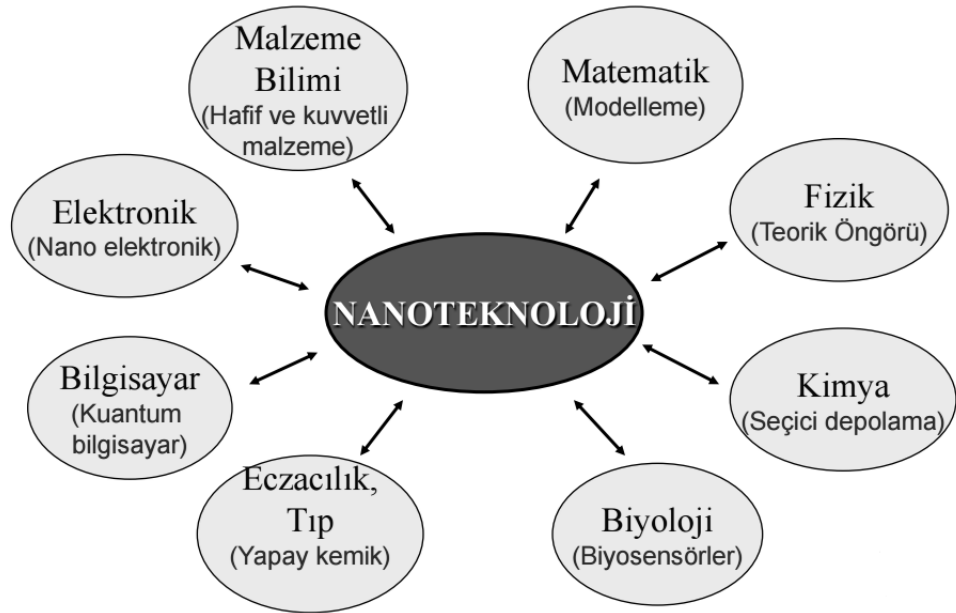
Şekil 2.32. Nanometrenin karşılaştırmalı olarak gösterildiği uzunlu ölçeği

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)

2.3.1 Nanoteknolojinin kapsamı

Nano boyuttaki malzemeler bir veya daha fazla elementin birleşmesiyle oluşan her biri farklı fiziksel ve kimyasal özellikler gösteren maddelerdir. İlgi çekici bu malzemeleri yapısal olarak aydınlatmak, fiziksel özelliklerini belirlemek ve en önemlisi sentezlemek için disiplinler arası bir çalışmaya ihtiyaç duyulmaktadır. Nano boyutta elde edilen malzemeler birçok alanda uygulama alanı bulmaktadır. 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. Şekil 2.33’ de nanoteknolojinin disiplinler arası bir bilim olduğunu gösteren şema görülmektedir (Vural, 2007).



Şekil 2.33. Nanoteknoloji disiplinler arası bir bilim olduğunun şematik gösterimi.

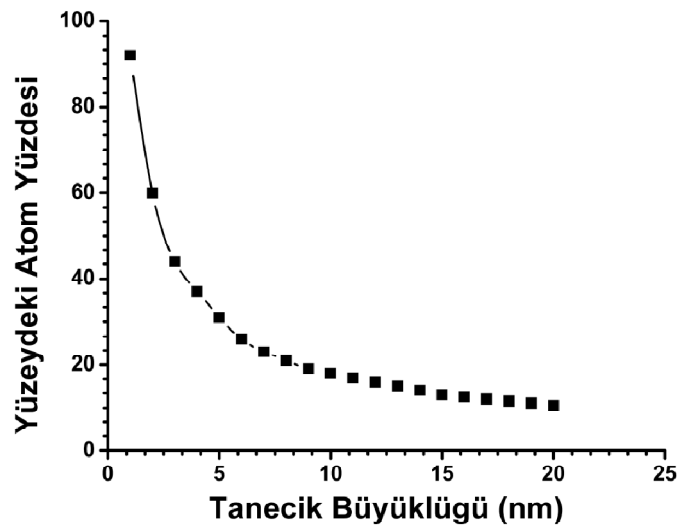
2.3.2 Geçiş Metal Nanopartikülleri

Geçiş metali nanopartikülleri parçacık boyutu 1-10 nm arasında olan ve koloidal haldeki partiküllerdir. Nanopartiküllerin taşınması gereken bazı özellikler aşağıda sıralanmıştır;

1. Parçacık boyutu 10 nm’den küçük olmalı ve parçacık boyutunun ortalama standart sapması %15’den küçük olmalıdır.

2. Parçacıkların sentezlenmesi tekrarlanabilir olmalıdır.
3. Parçacıkların bileşimi kolayca karakterize edilebilmelidir.

Metal nanopartikülleri nano boyuta inildiğinde bilinen metallerden farklı özellikler göstermeleri nedeniyle ilgi çekmiştir. Özellikle boyutları küçüldükçe katalitik aktivitesi ve katalitik ömrü arttığı için daha kullanışlıdır. Şekil 2.34’de taneciklerin boyutunun küçülmesiyle, katalitikçe aktif yüzey alanının artmakta olduğu açıkça gösterilmektedir (Klabunde vd., 1996).



Şekil 2.34. Tanecik büyüklüğü ile yüzeydeki atom yüzdesi arasındaki ilişkiyi gösteren grafik

Nanopartiküller kinetik olarak kararlı olsalar da termodinamik olarak kararlı değildir. Bu sebeple nanopartiküllerin sentezi esnasında, ortama kararlaştırıcı (*stabilizer*) ilave edilir. Bu yolla nanopartiküller kinetik olarak topaklanmaya karşı kararlılaştırılırlar ve çözelti içerisinde asılı halde bulunabilirler. Yüksek yüzey enerjileri nedeniyle çok aktif yüzey atomlarına sahiptirler. Metal nanopartiküller, sahip oldukları yüksek yüzey alanları sayesinde aktif, seçici ve kararlı olmalarından dolayı katalizör olarak kullanılmaktadırlar.

2.3.3 II-VI Bileşik Yarıiletken ZnO nanopartikülü

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

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

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

Çok yönlü yarıiletken materyal ZnO optoelektronik uygulamadaki ticari talepleri nedeniyle oldukça ilgi çekmektedir. ZnO 3.37 eV band aralığı ile wurtzite n-tipi bir yarıiletkendir ve oda sıcaklığında 60 meV band enerjisine sahiptir. Son zamanlarda ZnO nanoyapılarındaki farklılıklar özellikle dikkat çekmektedir. Farklı nanoyapılarından kaynaklanan termal kararlılık, direnç ve esneklik gibi avantajlara sahiptir. Güneş

hücreleri, gaz sensörleri, biyosensörler, nanojenaratör, fotodedektör gibi geniş uygulama alanlarına sahiptir.

Son yıllarda inorganik/organik hibrit materyaller öne çıkmaktadır. Bunun nedeni optoelektronik araçlardaki geniş potansiyel uygulamalarıdır. Çinko oksit ile yapılan bir çalışmada oluşan kompozitin iletkenliğinde artış görülmüştür bunun nedeni olarak n-tipi ZnO nanopartikül ince filmi havaya maruz kaldığı zaman, oksijen molekülleri, ZnO nanopartiküllerinin yüzeyinde absorblanır ve iletkenlik bandından elektronların yakalanmasıyla O_2^- iyonları oluşur. Böylece ZnO nanoparçacık ince filmleri havada yüksek direnç gösterir. Nanokompozit filmlerinin duyarlılıklarındaki değişiklik tanecik morfolojisinin temeli ve duyarlılığa katkısı bu şekilde açıklanmaktadır (Chougule vd., 2011).

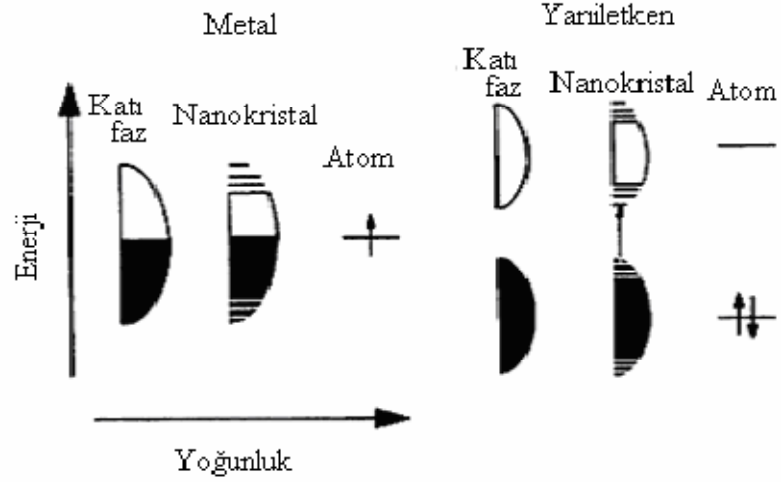
2.3.4 Nano partiküllerin özelliklerinin değişimi

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.

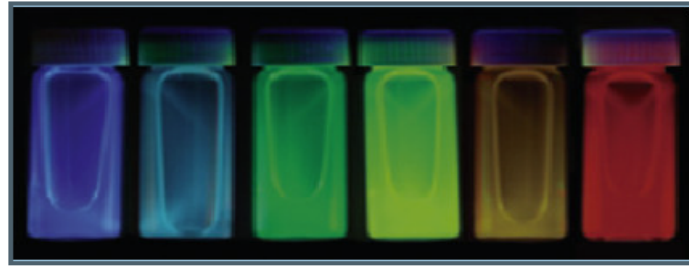
2.3.4.1 Elektrik ve optik özelliklerin değişmesi

Yüzey atomlarından bağımsız olarak, aynı geometrik bağlanmaya sahip yarıiletken nano kristaller yığın malzemelerde olduğu gibi boyutlarına bağlı olarak optik ve elektrik özelliklerinde farklılıklar gösterirler. Özelliklerindeki bu değişimler kuantum boyut etkisi olarak bilinen, elektronik enerji seviyelerinin değişiminden kaynaklanmaktadır. Sekil 2.39'de metal ve yarıiletkenlere ait enerji basamakları ve asetonitril içerisinde koloidal CdSe nano parçacıklarının luminesans spektrumu verilmektedir (Alivisatos, 1996). İlk grafik metallere ait enerji seviyelerinin gösterildiği genel bir grafikdir. Metaller nano boyutta sentezlendiği zaman metalin dolu orbitalleri ile boş orbitaller arasında yeni enerji seviyeleri gözlenir. Bu değişim sayesinde sentezlenen nano boyuttaki malzemenin iletkenlik özelliklerinde iyileşmeler gözlenir. Hatta süperiletkenler bile sentezlenebilir. Şekil 2.35'den görüleceği gibi yarıiletkenlerde değerlik bandı ile iletkenlik bandı birbirinden ayrıdır. Nano boyutta sentezlenmesi halinde bu bantlarda yeni oluşumlar gözlenir. Bunun sonucu olarak da yarıiletkenin

iletim özelliğinde çeşitli değişimler olur. Şekil 2.36 'da ise CdSe nano parçacıklarına ait parçacık boyutu-lüminesans ilişkisi gösterilmektedir. Şekillerde görülen renkler 2.5 nm'den 4.2 nm'ye kadar farklı boyutlara sahip parçacıklara aittir. Açıkça görülmektedir ki parçacık boyutunun değişmesi parçacığın soğurum yaptığı dalga boyunu, dolayısıyla da optik özelliklerini değiştirmektedir.



Şekil 2.35. Metal ve yarıiletkene ait enerji değişimleri



Şekil 2.36. Hegzan içerisinde dağıtılmış farklı boyutlardaki ZnS kaplı CdSe nanoparçacıklarının nano boyut-lüminesans ilişkisine göre renk değişimi

2.3.4.2 Kinetik özelliklerin değişimi

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

2.3.4.3 Termodinamik özelliklerin değişmesi

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

2.3.5 Kompozit ve polimerik nano kompozitler

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

Kompozit yapısı genel anlamda iki veya daha fazla farklı maddenin karıştırılması veya belli bir düzende birleştirilmesi ile hazırlanan sistemler için kullanılır. Kompozit oluşumunda iki polimer matrisi birbiri içine 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., 2006).

Kopolimer yapısında ise aynı zincir üzerinde kimyasal yapısı farklı birden fazla monomer bulunmaktadır. İkili polimer tabakası arasındaki merler arasında bir kovalent bağ oluşmuşsa oluşan yeni yapı bir iletken kopolimer yapısıdır diyebiliriz. Monomer

moleküllerinin kopolimer zincirindeki diziliş biçimlerine göre rastgele, ardışık ve blok olmak üzere üç tür kopolimerleşme mekanizması bulunmaktadır (Gupta ve Singh, 2005).

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

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

Nanokompozitlerin önemli avantajlarından biri de nanoboyutlu inorganik katkı maddelerinin ısı kararlılığını arttırmasıdır. Birçok uygulamada, polimerik malzemenin farklı sıcaklıklarda ve uzun zamanlı kullanımda önemli oranda boyutunu değiştirmemesi, yani ısı kararlı olması arzu edilmektedir. Nanokompozitlerde, geleneksel kompozit sistemlerine kıyasla, elde edilen ısı kararlılık, yanmazlık, fiziksel, mekanik ve bariyer özellik gelişimleri çok daha iyi boyutlardadır. (Yılmazbayhan, 2006).

Polimerlerin ısı iletkenliklerinin arttırılması amacıyla uygulanan farklı yöntemler vardır. Bunlardan birisi, üretim esnasında polimerlere ısı iletkenliği yüksek olan

tanecik veya lifler katılmasıdır. Bu tanecik katkıları sayesinde polimerin ısı iletkenliği artmaktadır.

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

- 1) Doğrudan karıştırma ve blend hazırlama,
- 2) Moleküler nc maddesinden yola çıkarak hidroliz veya kondenzasyon tepkimeleri yolu ile metal ya da metal oksit yapısı oluşturma,
- 3) Makromolekül zincirlerinin nanopartikülü 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 n koşulu taneciklerin matris içerisinde düzenli dağılmış olmalarıdır.

BÖLÜM III

MATERYAL ve METOD

3.1 Materyal

3.1.1 Kullanılan kimyasal maddeler

Çalışmada kullanılan bütün kimyasal maddeler analitik saflıktadır. Grafit toz, Sülfirik asit (H_2SO_4), Potasyum permanganat ($KMnO_4$), Hidrojen peroksit (H_2O_2), hidroklorik asit (HCl), Tiyonil Klorür($SOCl_2$), Etanol (C_2H_5OH), 3-Tiyofen asetik asit ($C_6H_6O_2S$), Piyol (PPy), 3,4-Etilendioksi tiyofen (PEDOT), çinko oksit (ZnO), lityum perklorat ($LiClO_4$), asetonitril (ACN), sodyum perklorat ($NaClO_4$), 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)

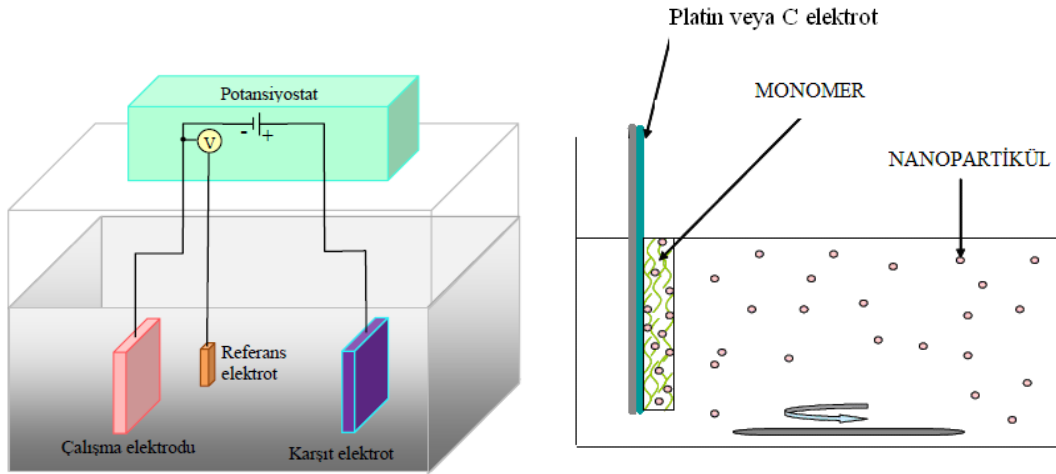
Elde edilen filmlerin yüzey yapılarını incelemek amacıyla yapılan SEM (taramalı elektron mikroskobu) ölçümleri Erciyes Üniversitesi Teknoloji Araştırma Merkezinde bulunan LEO 440 COMPUTER CONTROLLED DIGITAL marka taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile yapılmıştır.

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 COMPUTER CONTROLLED DIGITAL 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.

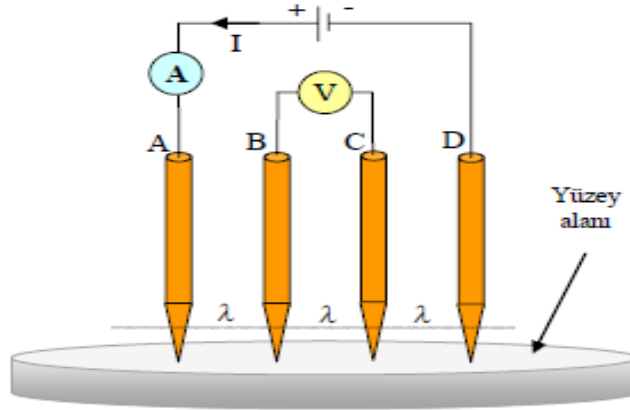


Şekil 3.1. Elektroliz hücresi ve deney düzeneği

3.1.2.5 İletkenlik çalışması

Pirol, Pedot, Grafen oksit, Modifiye Grafen oksit ve kompozitlerin iletkenlikleri DC (doğru akım) dört nokta tekniği ile belirlendi. Pelletlerin veya polimer filmlerin katı halde iletkenliğini ölçen dört nokta tekniği (four-probe) ile belirli kalınlık ve alanları olan pelletlere dört adet elektrot yerleştirilir. Dıştaki elektrotlarla belirli bir akım uygulanırken içteki elektrotlarla da oluşan potansiyel ölçülerek iletkenlik ölçümü gerçekleştirilir. Bu problemlerin çıkışları özel olarak programlanmış olan bir elektronik karta bağlanmıştır. Bu kart bağlı olduğu bilgisayara verileri aktararak istenilen

sıcaklıkta iletkenlik ölçümü yapılmaktadır. Dört nokta tekniği ile iletkenlik ölçüm sisteminin esası şekil 3.2 ' de verilmiştir.



Şekil 3.2. Dört nokta tekniği ile iletkenlik ölçüm cihazı

İletkenlik cihazında λ problar arası uzaklığı, A devredeki akımı, V potansiyeli ve A-B-C-D probları göstermektedir.

Dört nokta prob metodu, genellikle ince film malzemelerin veya yarı iletken maddelerin iletkenlik ve özdirençlerinin ölçülmesinde kullanılır. En az bir yüzeyi düzlemsel olmalı ve bu yüzeyin geometrik boyutları, kontak boyutlarından daha büyük olmalıdır. Dört nokta prob metodu ile özdirenç ölçme de ölçmenin doğruluğu, numunenin şekline ve boyutuna bağlıdır. Ölçümü yapılacak malzemenin boyutları mümkün olduğu kadar düzgün geometrik şekiller (kare, dikdörtgen ve daire) halinde hazırlanmalıdır. Böylece yapılacak ölçmenin doğruluğu artırılır. Dört nokta kontak metodunda, Şekil 3.2’de görülen ölçme sisteminde olduğu gibi dıştaki iki proba (A ve D) akım kaynağı bağlanır. İçteki iki uçtan (B ve C) potansiyel fark ölçülür. Ölçülen akım, gerilim (I, V) değerleri ile elektriksel özdirenç değeri hesaplanarak bulunmaya çalışılır. Kontaklar aynı düzlem üzerinde ve eşit aralıklarda olmalıdır. Birbirinden eşit uzaklıkta (λ) yerleşen dört kontak sistemi kullanıldığında, örneğin özdirenci, $\rho = G.V/I$ (Ωcm .) denklemi yardımı ile bulunur. Burada I, A ve D isimli kontaklardan geçen akımı, V; B ve C isimli kontaklar (problar) arasında oluşan gerilimi verir. G ise düzeltme faktörüdür. Düzeltme faktörü numunenin boyutlarını ve kontakların durumunu içeren bir denklemler topluluğudur ve geometrik özdirenç düzeltme katsayısı olarak tanımlanır. Bu düzeltme faktörü numunenin kalınlığına ve geometrik yapısına, yüzey büyüklüğüne, numune kenar

sınırlarının yapısına, bağlantı uçlarının numune üzerinde bulunduğu konuma ve diziliş düzenine bağlı olarak değişir. Ölçme sırasında Problar ölçülen şeklin tam ortasına temas ediyorsa düzeltme faktörü hesaba katılmaz. Ortasında değil ise geometrik faktör bulunarak hesaplamaya dahil edilir.

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 , Ω cm biriminden öz dirençtir; öz direncin tersine iletkenlik (σ) denir. $\sigma =1/ \rho$ iletkenlik birimi bu durumda $1/\Omega$ cm'dir. $1/\Omega$ birimi için ayrıca Siemens (S) tanımı kullanılır ve iletkenlik birimi S türünden S/cm olur.

3.1.2.6 Infrared spektrumları (FTIR)

Erciyes Üniversitesi Teknoloji Araştırma ve Uygulama Merkezinde Perkin Elmer Spectrum 400 cihazıyla gerçekleştirildi. Spektrum çekimlerinde ATR özellikli cihaz ile direkt çekim yapıldı.

3.1.2.7 Raman Spektrumları

Raman spektrum ölçümleri Erciyes Üniversitesi Nanoteknoloji Teknoloji Araştırma Merkezinde Witec Alpha 300 M+ Raman Spectrum cihazıyla gerçekleştirildi.

3.1.2.8 X-Işını Kırınımı (Difraksiyonu) (XRD)

Elde edilen filmlerin kararlı bir yapıya sahip olup olmadıklarını ve kristal yapılarını incelemek için yapılan XRD ölçümleri Erciyes Üniversitesi Teknolojik Araştırma Merkezi Laboratuvarlarında Bruker AXS D8 Advance tipi difraktometre ile belirlendi.

3.1.2.9 Etüv

Niğde Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü Polimer Kimyası Araştırma Laboratuvarında bulunan Nüve marka FN 120 model etüv kullanılmıştır.

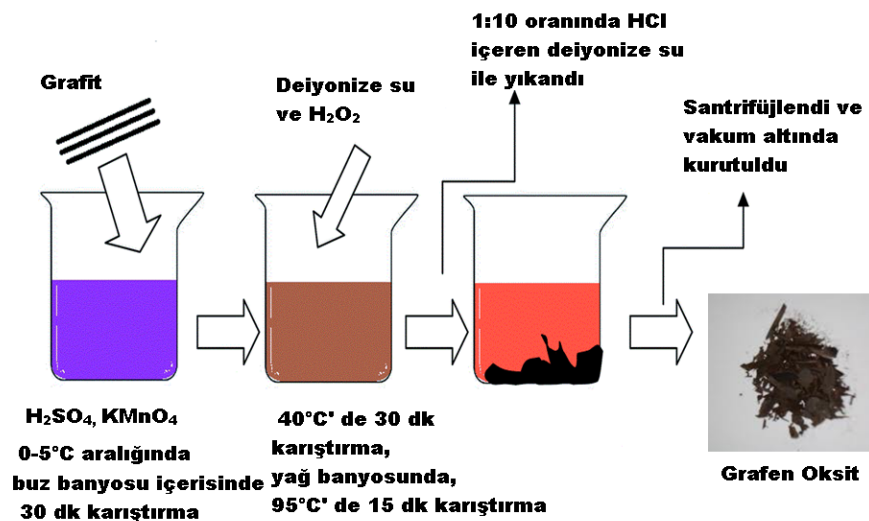
3.1.2.10 Isıticılı manyetik karıştırıcı

Niğde Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü Polimer Araştırma Laboratuvarında bulunan VELP-SCIENTIFICA AREX markalı cihaz kullanıldı.

3.2. Metod

3.2.1 Grafen Oksit Sentezi

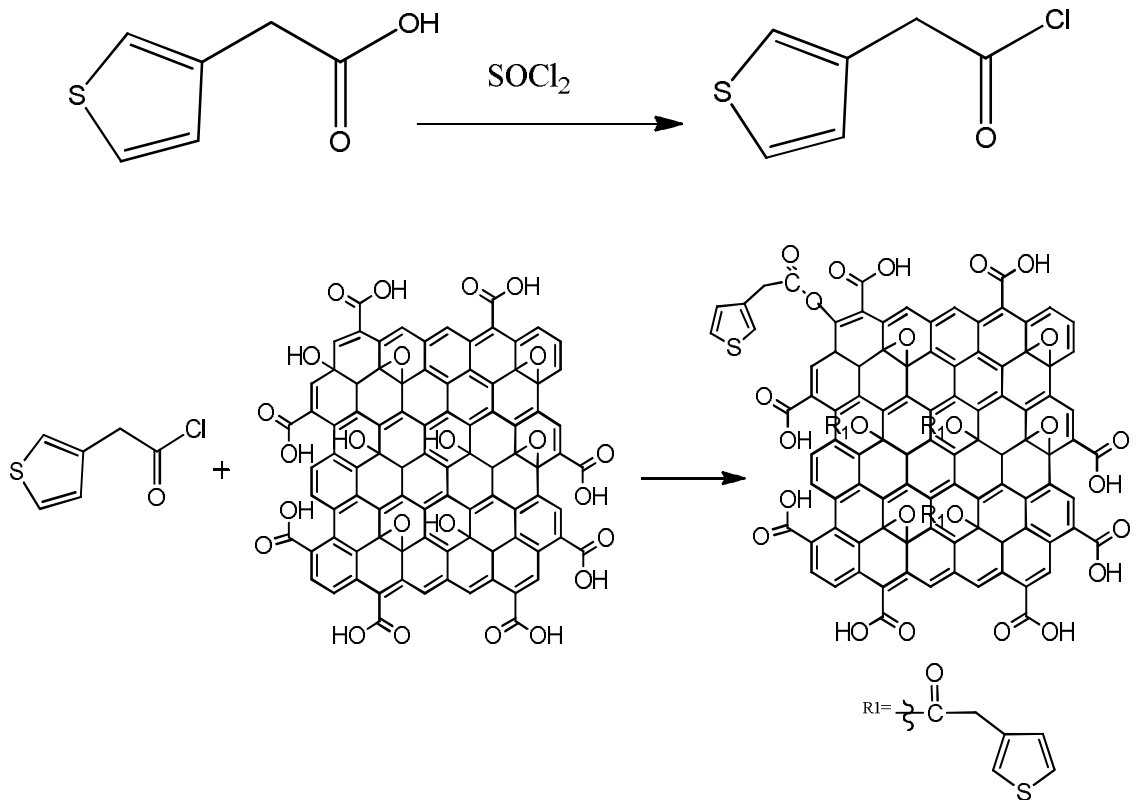
3g grafit toz, buz banyosu içerisinde (0-5°C aralığında) 70mL H₂SO₄ 'ün üzerine eklendi. Kuvvetli karıştırma altında 9g KMnO₄ yavaşça eklendi, 30 dk karışma süresince ısının 20°C yi aşması engellendi. Reaksiyon balonu yağ banyosu içerisine alındı ve kuvvetli bir şekilde 30 dk 40°C'de karışmaya bırakıldı. Daha sonra reaksiyon balonuna 150 mL distile su ilave edildi, çözeltinin sıcaklığı 95°C'ye çıkarılıp 15 dk daha karıştırıldı. Ardından 500 mL distile su ve %30'luk 15 mL H₂O₂ ilave edilerek 10 dk daha refluks olmaya bırakıldı. 10 dk nın sonunda sıcaklık kapatılarak reaksiyon soğumaya bırakıldı. Kahverengi-sarı renkli reaksiyon vakumlu süzme düzeneği ile süzülde, 1:10 oranında HCl içeren distile su ile yıkanarak reaksiyona girmeyen maddeler uzaklaştırıldı. Etüvde 50°C de 24 saat boyunca kurumaya bırakıldı (Chen vd., 2013).



Şekil 3.3. Grafen oksit sentez şeması

3.2.2 Grafen Oksitin Modifikasyonu

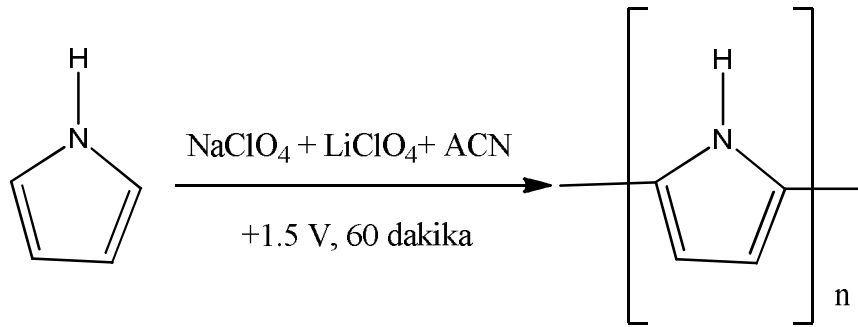
Reaksiyon balonu içerisinde 3- tiyofen asetik asit (0,007 mol) 1,02 g, 10 mL asetonitril (ACN) içerisinde çözüldü. Balon 0-5°C aralığında sıcaklığa sahip olan buz banyosu içerisine alındı ve (0,014 mol) 1,02 mL tiyoniklorür (SOCl_2), çeker ocak içerisinde, geri soğutucu ve azot atmosferi altındaki balona damla damla yavaşça eklendi. Buz banyosundan alınan balon yağ banyosuna koyularak reaksiyon sıcaklığı azot atmosferi altında ve karıştırıcı üzerinde 25°C'ye çıkarıldı, reaksiyon 24 reflux olmaya bırakıldı. 24 saat sonunda reaksiyon ortamına 1g Grafen oksit, 0,705 mL (0,105 mol) etilen diamin, 5 mL ACN daha eklenerek 10 dk ultrasonik banyoda tutuldu. Reaksiyon tekrar çeker ocak içerisinde, geri soğutucu ve azot atmosferi altında 25°C'de 24 saat süre reflux olmaya bırakıldı. Reaksiyon sonunda çeker ocak içerisinde ürün, önce etanol, daha sonra distile su ile yıkanarak 50°C etüvde bir gece kurumaya bırakıldı.



Şekil 3.4. Grafen oksitin 3-TAA ile modifikasyonu

3.2.3 Elektrokimyasal yöntemle Polipirol (PPy) filmlerinin sentezi

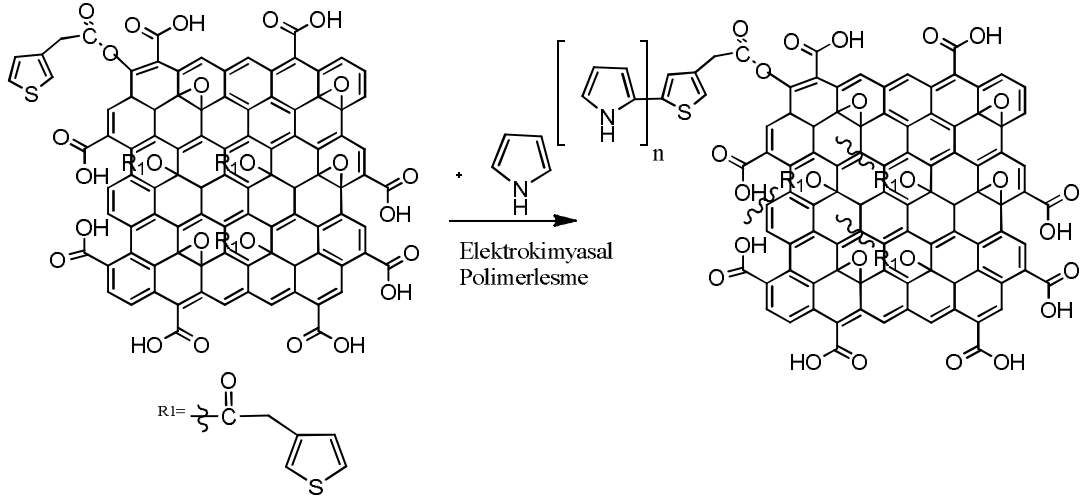
Pirol'ün elektrokimyasal polimerizasyonu sabit potansiyel altında gerçekleştirildi. Elektrokimyasal polimerizasyonda; üç elektrotlu bir elektroliz hücresinde 0,1 M Pirol, 0,1 M LiClO₄ ve 0,1 M NaClO₄ asetonitrilde çözüldü. Polimerin sentezi sabit potansiyel elektrolizi ile 10 mV/s' lik tarama hızında 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 3.5. Pirol'ün elektrokimyasal polimerizasyonu

3.2.4 Elektrokimyasal yöntemle Modifiye Grafen oksit (3-TAA-GO)-Polipirol (PPy) kompozitinin sentezi

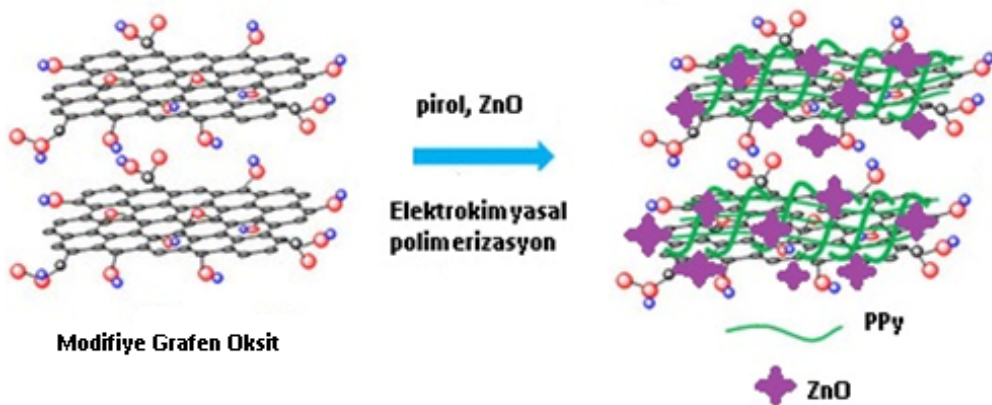
(3-TAA-GO)-PPy'nin elektrokimyasal polimerizasyonu sabit potansiyel altında gerçekleştirildi. Elektrokimyasal polimerizasyonda; üç elektrotlu bir elektroliz hücresinde 0,1 M Pirol, 10mg 3-TAA-GO, 0,1 M NaClO₄ 0,1 M LiClO₄ asetonitrilde çözüldü. Kompozitin sentezi sabit potansiyel elektrolizi ile 10 mV/s' 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 3.6. Modifiye grafen oksit-polipirol kompozitinin elektrokimyasal polimerizasyonu

3.2.5 Elektrokimyasal yöntemle Modifiye Grafen oksit (3-TAA-GO)-Polipirol (PPy)-ZnO kompozitinin sentezi

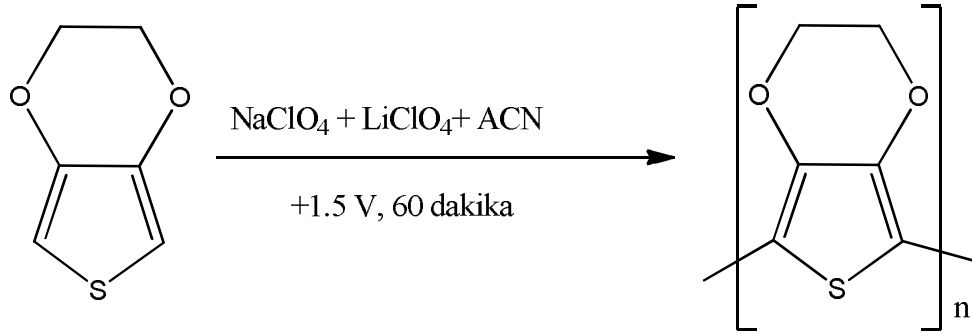
(3-TAA-GO)-PPy-ZnO'nun elektrokimyasal polimerizasyonu sabit potansiyel altında gerçekleştirildi. Elektrokimyasal polimerizasyonda; üç elektrotlu bir elektroliz hücresinde 0,1 M Piyol, 10mg 3-TAA-GO, 0,01M ZnO, 0,1 M NaClO₄ 0,1 M LiClO₄ asetonitrilde çözüldü. Kompozitin sentezi sabit potansiyel elektrolizi ile 10 mV/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 3.7. Modifiye grafen oksit-Polipirol-ZnO kompozitinin elektrokimyasal polimerizasyonu

3.2.6 Elektrokimyasal yöntemle Poli(3,4-etilendioksi tiyofen) PEDOT sentezi

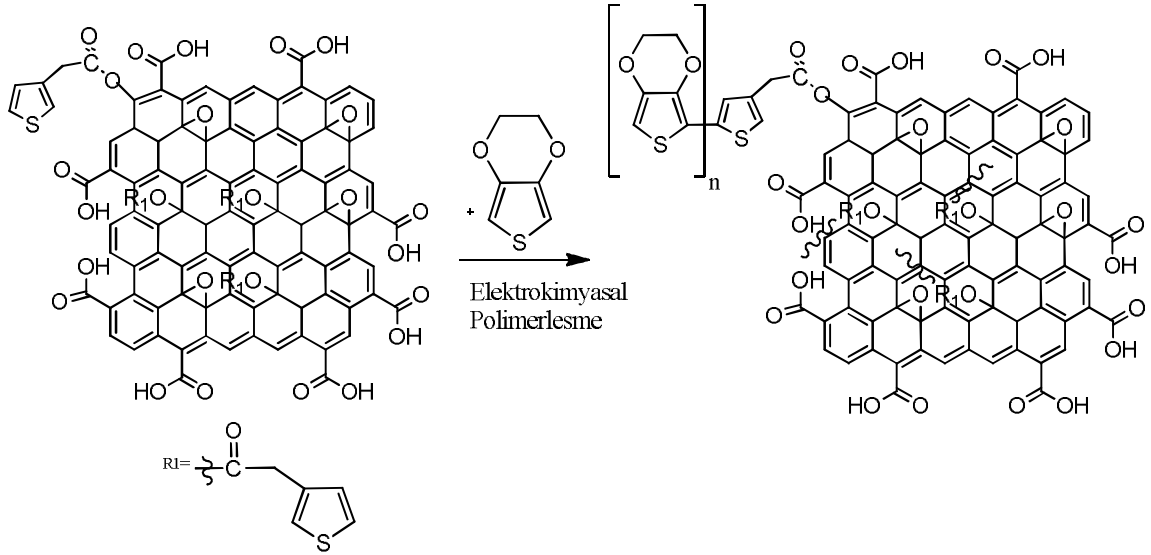
3,4-etilendioksi tiyofen'nin elektrokimyasal polimerizasyonu sabit potansiyel altında gerçekleştirildi. Elektrokimyasal polimerizasyonda; üç elektrotlu bir elektroliz hücresinde 0,1 M EDOT, 0,1 M NaClO₄ ve 0,1 M LiClO₄ asetonitrilde çözüldü. Polimerin sentezi sabit potansiyel elektrolizi ile 10 mV/s' 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 3.8. 3,4-etilendioksi tiyofen'in elektrokimyasal polimerizasyonu

3.2.7 Elektrokimyasal yöntemle Modifiye Grafen oksit (3-TAA-GO)- Poli(3,4-etilendioksi tiyofen) PEDOT kompozitinin sentezi

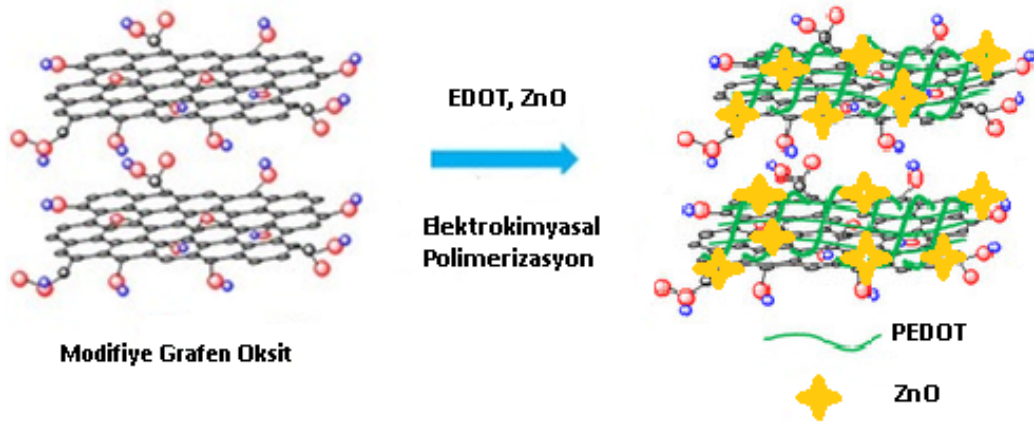
(3-TAA-GO)-PEDOT'un elektrokimyasal polimerizasyonu sabit potansiyel altında gerçekleştirildi. Elektrokimyasal polimerizasyonda; üç elektrotlu bir elektroliz hücresinde 0,1 M EDOT, 10mg 3-TAA-GO, 0,1 M NaClO₄ 0,1 M LiClO₄ asetonitrilde çözüldü. Kompozitin sentezi sabit potansiyel elektrolizi ile 10 mV/s' 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 3.9. Modifiye grafen oksit-polipirol kompozitinin elektrokimyasal polimerizasyonu

3.2.8 Elektrokimyasal yöntemle Modifiye Grafen oksit (3-TAA-GO)- Poli(3,4-etilendioksi tiyofen) PEDOT -ZnO kompozitinin sentezi

(3-TAA-GO)-PEDOT-ZnO'nun elektrokimyasal polimerizasyonu sabit potansiyel altında gerçekleştirildi. Elektrokimyasal polimerizasyonda; üç elektrotlu bir elektroliz hücresinde 0,1 M EDOT, 10mg 3-TAA-GO, 0,01M ZnO, 0,1 M NaClO₄ 0,1 M LiClO₄ asetonitrilde çözüldü. Kompozitin sentezi sabit potansiyel elektrolizi ile 10 mV/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.



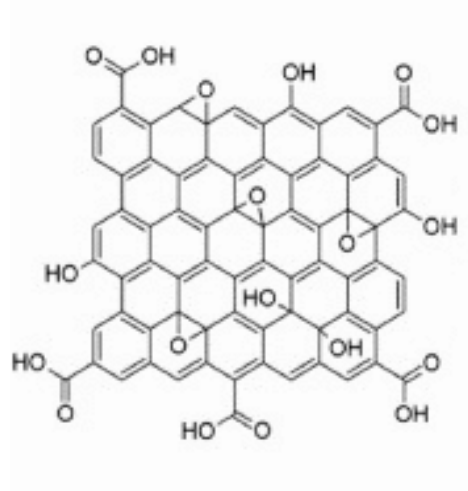
Şekil 3.10. Modifiye grafen oksit- Poli(3,4-etilendioksi tiyofen)-ZnO kompozitinin elektrokimyasal polimerizasyonu

BÖLÜM IV

BULGULAR ve TARTIŞMA

4.1 Grafen Oksitin Karakterizasyonu

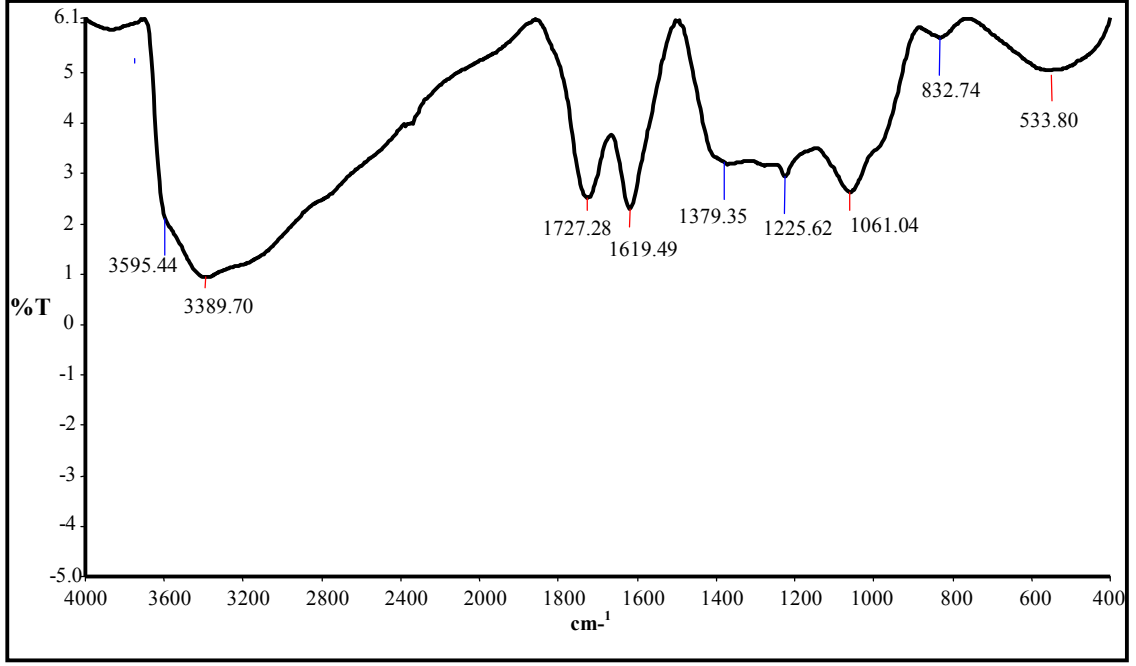
Başlangıç maddesi Grafen oksit'in yapısını aydınlatmak için FT-IR, Raman ve XRD teknikleri kullanılmıştır. GO' in açık yapısı Şekil 4.1' de verilmiştir.



Şekil 4.1. Grafen oksitin yapısı

4.1.1 Grafen oksitin FT-IR Spektrumu

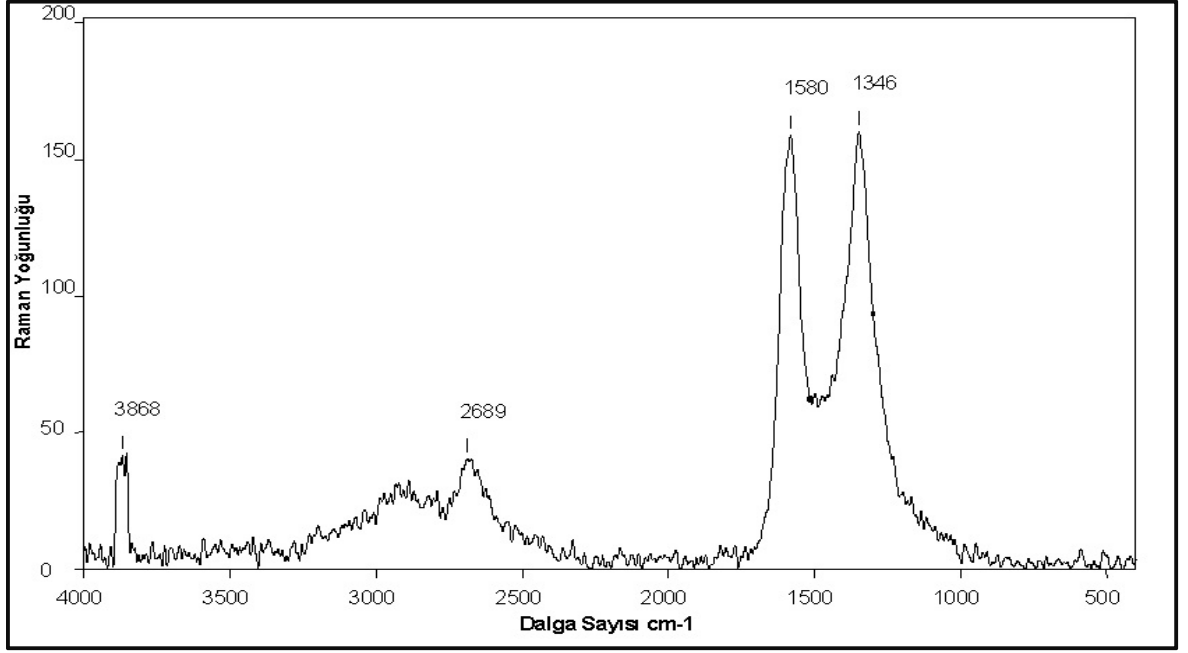
Grafen oksitin FTIR spektrumu incelendiğinde $3389,44\text{cm}^{-1}$ de grafen oksit üzerindeki fonksiyonel gruplardan O-H gerilimi, $1727,28\text{cm}^{-1}$ de C=O karbonil gerilimi, $1619,49\text{cm}^{-1}$ de aromatik C=C gerilimi, $1379,35\text{cm}^{-1}$ de C-O karboksi gerilimi, $1225,62\text{cm}^{-1}$ de C-OH gerilimi, 1061cm^{-1} de epoksi C-O-C gerilimi, $832,74\text{cm}^{-1}$ de düzlem dışı C-H gerilimi gözlenmiştir. FTIR spektrumu sonucuna göre GO' in sentezi başarıyla gerçekleştirilmiştir.



Şekil 4.2. GO' in FTIR spektrumu

4.1.2 Grafen oksitin Raman Spektrumu

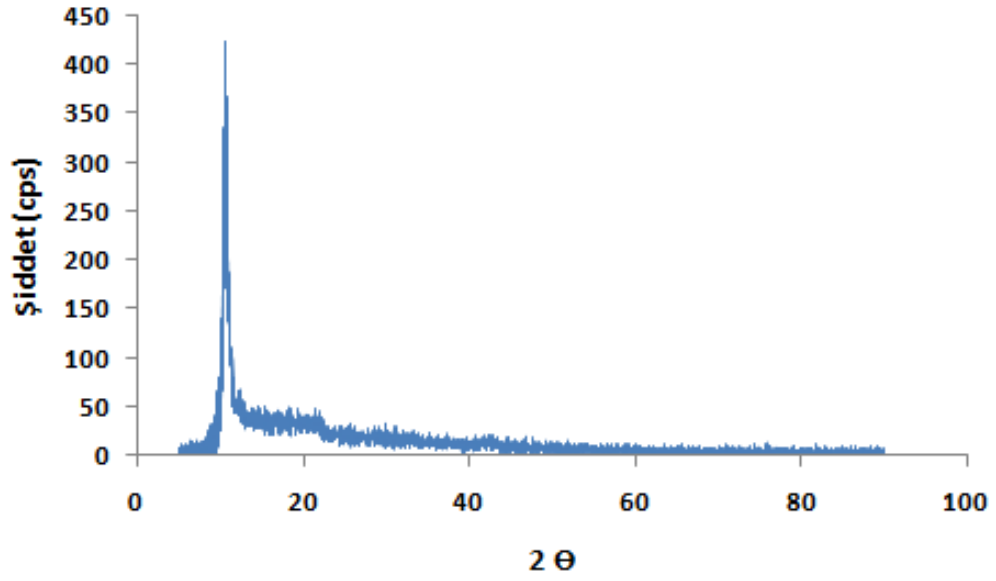
Karbonlu maddeler, örneğin Karbon nanotüp, grafen ve nano elmas fonksiyonel grafenlerin karakterizasyonu için güçlü bir araç olarak yüksek Raman şiddetleri elde edilir. Grafen oksitin tabakalarının sp^3 karbon gerilmesinden kaynaklanan D bandına ait tepe 1346 cm^{-1} 'de görülür ve sp^2 karbon gerilimi ve düzlemdeki optik titreşimler sonucu için 1580 cm^{-1} G-bandına ait tepe oluşur. Elde edilen sonuçlar literatürdeki sonuçlar ile uyumludur ve GO' in sentezi başarıyla gerçekleştirilmiştir.



Şekil 4.3. GO' in RAMAN spektrumu

4.1.3 Grafen oksitin X-ışını kırınım ile karakterizasyonu

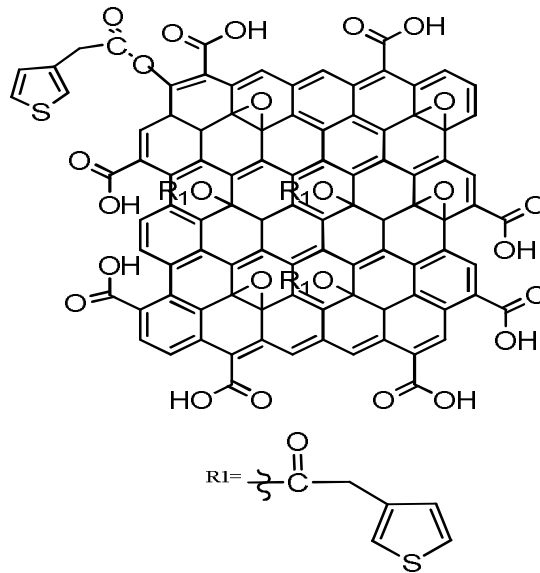
XRD grafikleri incelendiğinde GO' e özgü olan karakteristik tepe 11.2° görülmektedir ve bu oksidasyon sonrası tabakalar arası boşluklarda oksijen içeren hidroksil, karboksil gibi fonksiyonel grupların varlığına işaret eden 0,790 nm'lik bir tabaka aralığına karşılık gelmektedir. Öyle ki grafen oksit tabakaların aralığı, fonksiyonel grupların yoğunluğuna bağlı olarak 0,333 nm'den 0,823 nm'ye kadar değişen değerler alabilir. Literatürdeki bu değerler ile kıyaslandığında XRD sonuçlarımız GO 'in başarıyla sentezlendiğini göstermektedir.



Şekil 4.4. GO' in XRD grafiği

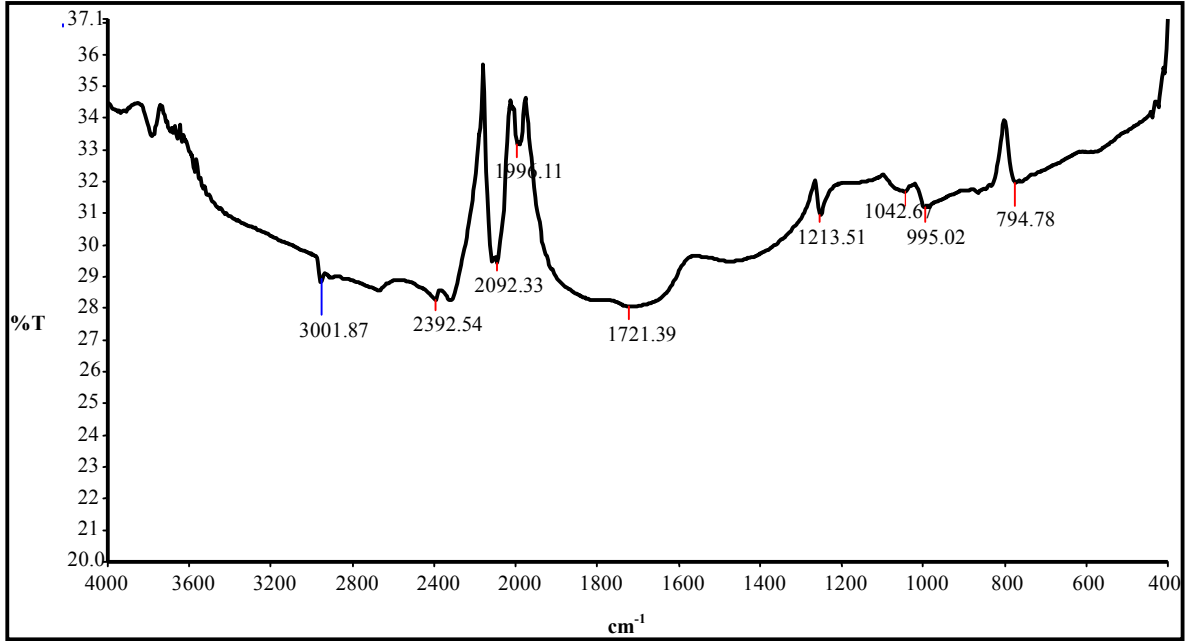
4.2 Modifiye Grafen oksit'in karakterizasyonu

Modifiye Grafen oksit'in yapısını aydınlatmak için FT-IR tekniği kullanılmıştır. Modifiye GO' in açık yapısı Şekil 4.5' de verilmiştir.



Şekil 4.5. Modifiye Grafen oksit'in yapısı

Modifiye Grafen oksitin FTIR spektrumu incelendiğinde, $3001,87\text{ cm}^{-1}$ aromatik C-H gerilimi $1721,39\text{ cm}^{-1}$ de C=O karbonil gerilimi, $1042,68\text{ cm}^{-1}$ 'de düzlem içi C-H gerilimi, $1213,51\text{ cm}^{-1}$ ve $794,78\text{ cm}^{-1}$ de tiyofen halkasındaki C-S-C bağına ait gerilme titreşimleri gözlenmiştir.



Şekil 4.6. Modifiye GO' in FTIR spektrumu

4.3.PPy, PPy-Mod GO, PPy-Mod GO-ZnO, PEDOT, PEDOT-Mod GO, PEDOT-Mod GO-ZnO'nun Karakterizasyonu

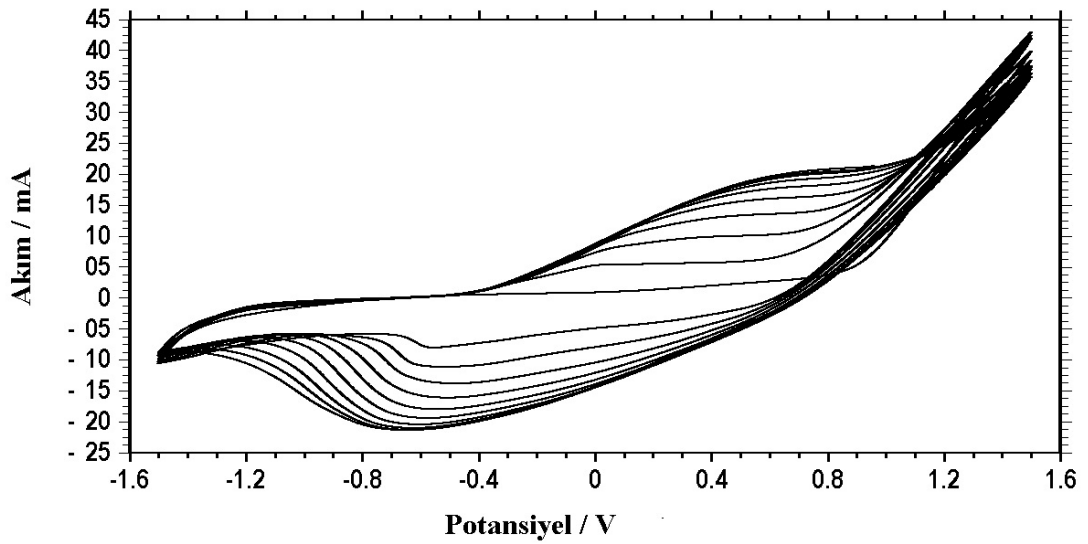
PPy, PPy-Mod GO, PPy-Mod GO-ZnO, PEDOT, PEDOT-Mod GO, PEDOT-Mod GO-ZnO'nun yapılarının aydınlatılması için CV, SEM ve tarama hızı çalışması yapılmıştır. PPy, PPy-Mod GO, PPy-Mod GO-ZnO, PEDOT, PEDOT-Mod GO, PEDOT-Mod GO-ZnO'nun iletkenlik değerleri dört nokta tekniği kullanılarak belirlenmiştir. Ayrıca PPy-Mod GO-ZnO ve PEDOT-Mod GO-ZnO kompozitlerindeki Zn ve O varlığını kanıtlamak amacıyla EDX mapping analizi yapılmıştır.

4.3.1 Dönüşümlü voltametri tekniği ile polimer ve kompozitlerin redoks davranışlarının incelenmesi

PPy, PPy-Mod GO, PPy-Mod GO-ZnO, PEDOT, PEDOT-Mod GO, PEDOT-Mod GO-ZnO'nun redoks davranışları dönüşümlü voltametri tekniği ile incelenmiştir.

4.3.1.1 Polipirol(PPy)'ün redoks davranışlarının dönüşümlü voltametri ile incelenmesi

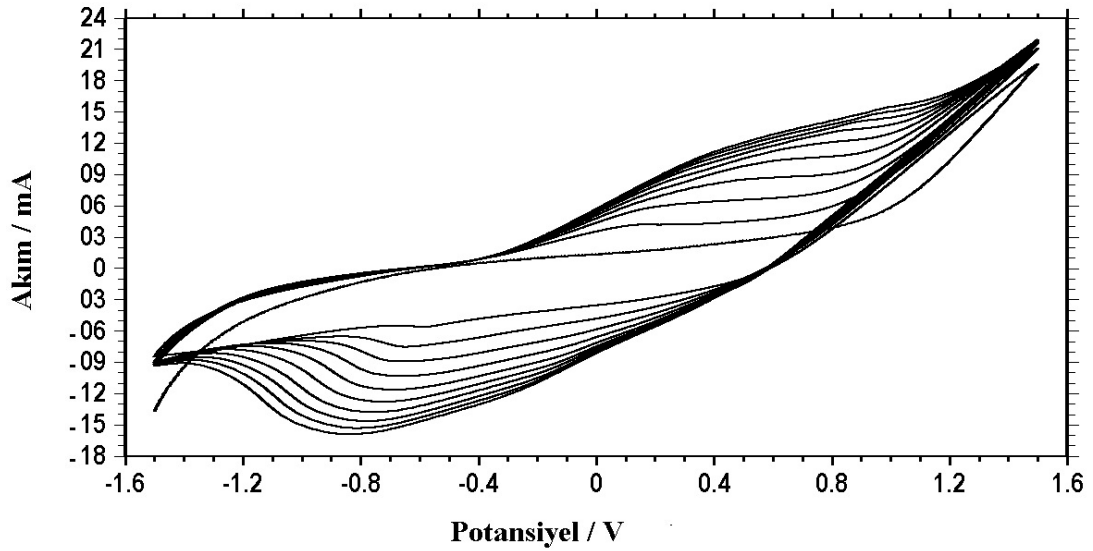
Polipirol(PPy)'ün dönüşümlü voltamogramı, dönüşümlü voltametri tekniği kullanılarak gerçekleştirildi. Üç elektrotlu bir elektroliz hücresi içerisinde, 0,1 M Piyol, asetonitril (ACN)-0,1 M LiClO₄-0,1 M NaClO₄ çözücü-destek elektroliti çifti varlığında, 0,5 V/s tarama hızında ve (-1,5)–(+1,5) V potansiyel aralığında döndürülmesi ile voltamogram elde edildi. Polipirol(PPy) dönüşümlü voltamogramı şekil 4.7'de verilmiştir. Polipirol'ün anodik piki (yükseltgenme potansiyeli); 0,71 V, katodik piki (indirgenme potansiyeli) -0,60 V, olarak bulunmuştur.



Şekil 4.7. Polipirol'ün dönüşümlü voltamogramı

4.3.1.2 PPy-Mod GO kompozitinin redoks davranışlarının dönüşümlü voltametri ile incelenmesi

Polipirol(PPy)-Modifiye Grafen oksit kompozitinin dönüşümlü voltamogramı, dönüşümlü voltametri tekniği kullanılarak gerçekleştirildi. Üç elektrotlu bir elektroliz hücresi içerisinde, 0,1 M Pirlol, 1mg/mL Modifiye grafen oksit, asetonitril (ACN)-0,1 M LiClO₄-0,1 M NaClO₄ çözücü-destek elektroliti çifti varlığında, 0,5 V/s tarama hızında ve (-1,5)–(+1,5) V potansiyel aralığında döndürülmesi ile voltamogram elde edildi. PPy-Mod GO dönüşümlü voltamogramı şekil 4.8’de verilmiştir. PPy-Mod GO kompozitinin anodik piki (yükseltgenme potansiyeli); 0,38 V, katodik piki (indirgenme potansiyeli) -0,86 V, olarak bulunmuştur.

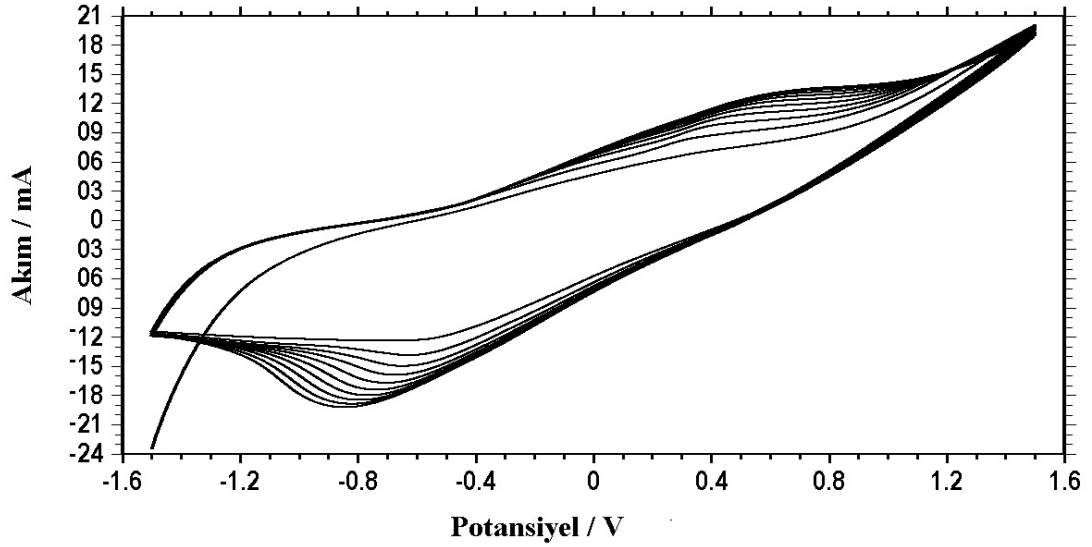


Şekil 4.8. Polipirol-Modifiye Grafen oksit kompozitinin dönüşümlü voltamogramı

4.3.1.3 PPy-Mod GO-ZnO kompozitinin redoks davranışlarının dönüşümlü voltametri ile incelenmesi

Polipirol(PPy)-Modifiye Grafen oksit-ZnO kompozitinin dönüşümlü voltamogramı, dönüşümlü voltametri tekniği kullanılarak gerçekleştirildi. Üç elektrotlu bir elektroliz hücresi içerisinde, 0,1 M Pirlol, 1mg/mL Modifiye grafen oksit, 0,01M ZnO, asetonitril (ACN), -0,1 M LiClO₄-0,1 M NaClO₄ çözücü-destek elektroliti çifti varlığında, 0,5 V/s tarama hızında ve (-1,5)–(+1,5) V potansiyel aralığında döndürülmesi ile voltamogram elde edildi. PPy-Mod GO-ZnO kompozitinin dönüşümlü voltamogramı şekil 4.9’da

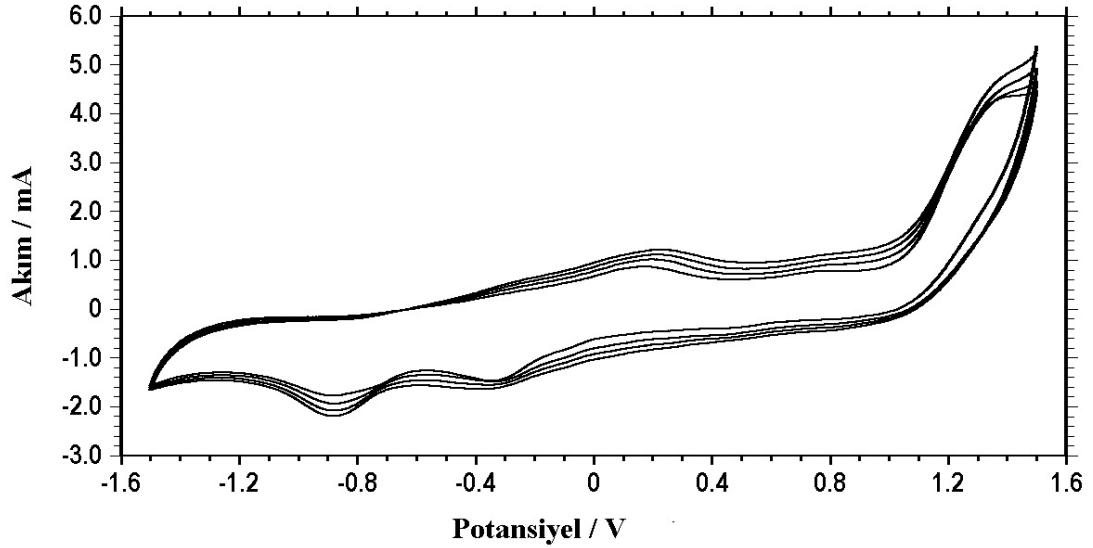
verilmiştir. PPy-Mod GO-ZnO kompozitine ait anodik pik (yükseltgenme potansiyeli); 0,67 V, katodik pik (indirgenme potansiyeli) -0,83 V, olarak bulunmuştur.



Şekil 4.9. Polipirol-Modifiye Grafen oksit-ZnO kompozitinin dönüşümlü voltamogramı

4.3.1.4 Poli (3,4-etilendioksitiyofen) (PEDOT)'nin redoks davranışlarının dönüşümlü voltametri ile incelenmesi

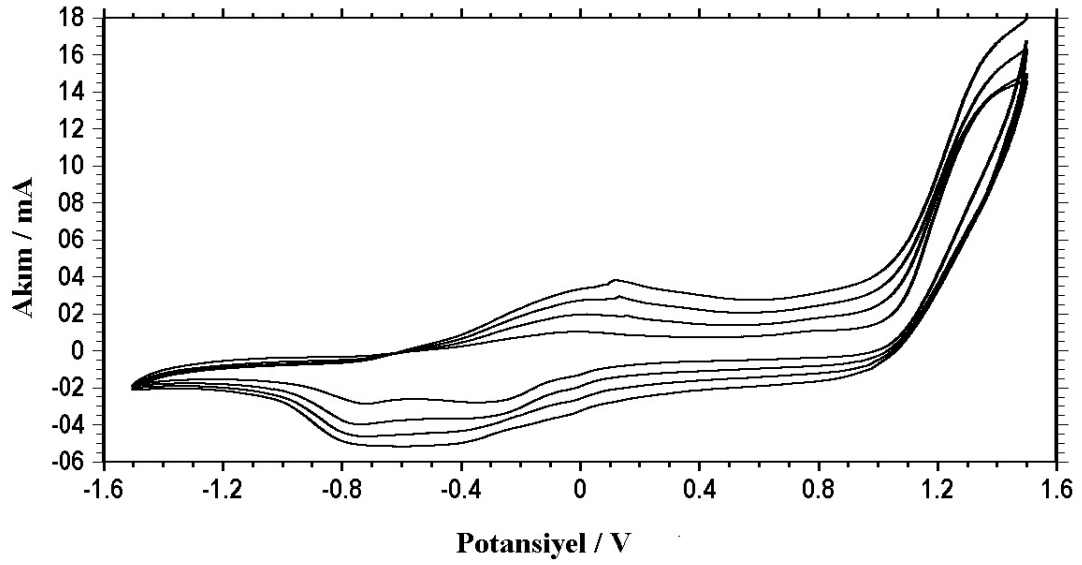
Poli (3,4-etilendioksitiyofen) (PEDOT)'nin dönüşümlü voltamogramı, dönüşümlü voltametri tekniği kullanılarak gerçekleştirildi. Üç elektrotlu bir elektroliz hücresi içerisinde, 0,1 M 3,4-etilendioksitiyofen (EDOT), asetonitril (ACN)-0,1 M LiClO₄-0,1 M NaClO₄ çözücü-destek elektroliti çifti varlığında, 0,5 V/s tarama hızında ve (-1,5)–(+1,5) V potansiyel aralığında döndürülmesi ile voltamogram elde edildi. PEDOT'un dönüşümlü voltamogramı şekil 4.10'da verilmiştir. PEDOT'un anodik piki (yükseltgenme potansiyeli); 0,44 V, katodik piki (indirgenme potansiyeli) -1,01 V, olarak bulunmuştur.



Şekil 4.10. Poli (3,4-etilendioksitiyofen)'nin dönüşümlü voltamogramı

4.3.1.5 PEDOT-Mod GO kompozitinin redoks davranışlarının dönüşümlü voltametri ile incelenmesi

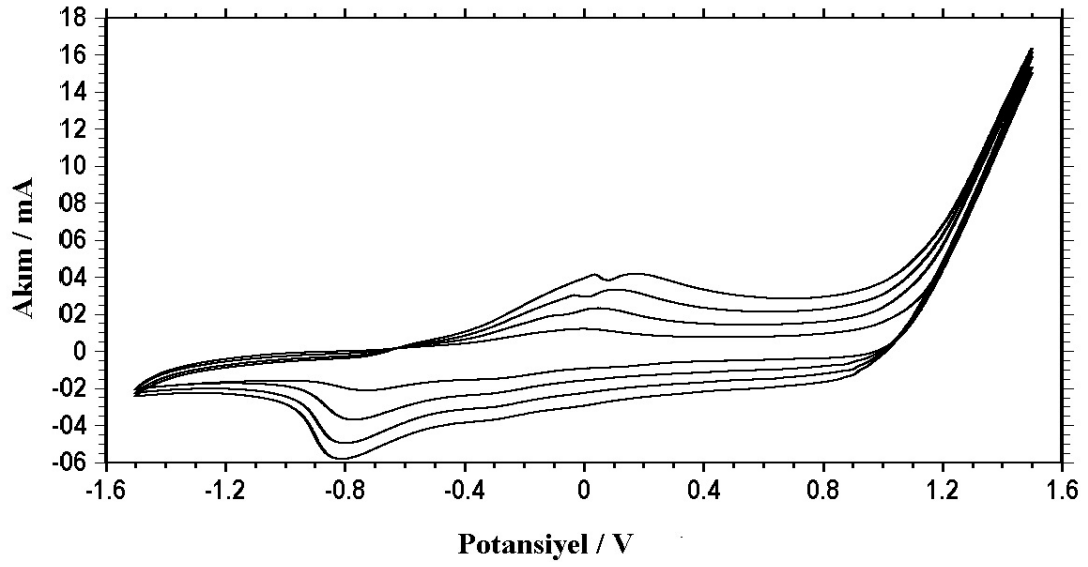
Poli (3,4-etilendioksitiyofen) - Modifiye Grafen oksit kompozitinin dönüşümlü voltamogramı, dönüşümlü voltametri tekniği kullanılarak gerçekleştirildi. Üç elektrotlu bir elektroliz hücresi içerisinde, 0,1 M 3,4-etilendioksitiyofen (EDOT), 1mg/mL Modifiye grafen oksit, asetonitril (ACN)-0,1 M LiClO₄-0,1 M NaClO₄ çözücü-destek elektroliti çifti varlığında, 0,5 V/s tarama hızında ve (-1,5)–(+1,5) V potansiyel aralığında döndürülmesi ile voltamogram elde edildi. PEDOT-Mod GO kompozitinin dönüşümlü voltamogramı şekil 4.11'de verilmiştir. PEDOT-Mod GO kompozitine ait anodik piki (yükseltgenme potansiyeli); 0,82 V, katodik piki (indirgenme potansiyeli); -1.09 V, olarak bulunmuştur.



Şekil 4.11. Poli (3,4-etilendioksitiyofen)-Modifiye Grafen oksit kompozitinin dönüşümlü voltamogramı

4.3.1.6 PEDOT-Mod GO-ZnO kompozitinin redoks davranışlarının dönüşümlü voltametri ile incelenmesi

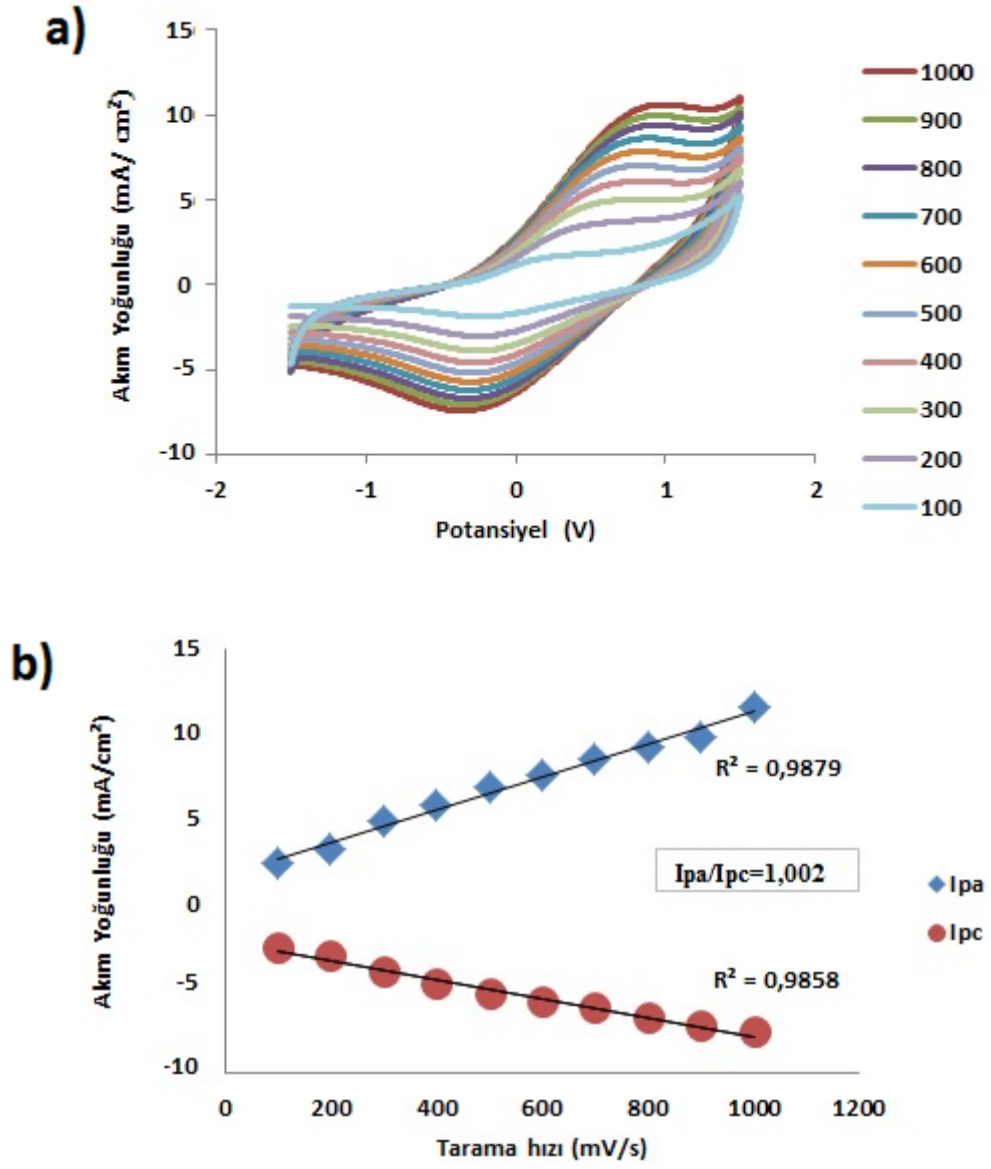
Poli (3,4-etilendioksitiyofen) - Modifiye Grafen oksit- ZnO kompozitinin dönüşümlü voltamogramı, dönüşümlü voltametri tekniği kullanılarak gerçekleştirildi. Üç elektrotlu bir elektroliz hücresi içerisinde, 0,1 M 3,4-etilendioksitiyofen (EDOT), 1mg/mL Modifiye grafen oksit, 0,01 M ZnO, asetonitril (ACN)-0,1 M LiClO₄-0,1 M NaClO₄ çözücü-destek elektroliti çifti varlığında, 0,5 V/s tarama hızında ve (-1,5)–(+1,5) V potansiyel aralığında döndürülmesi ile voltamogram elde edildi. PEDOT-Mod GO-ZnO kompozitinin dönüşümlü voltamogramı şekil 4.12’de verilmiştir. PEDOT-Mod GO kompozitine ait anodik piki (yükseltgenme potansiyeli); 0,36 V, katodik piki (indirgenme potansiyeli) -0,95 V, olarak bulunmuştur.



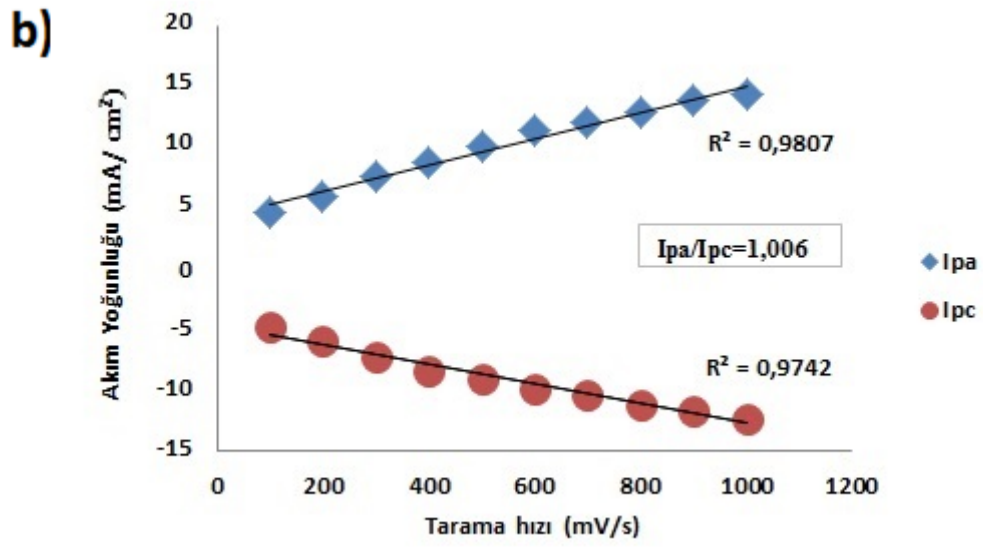
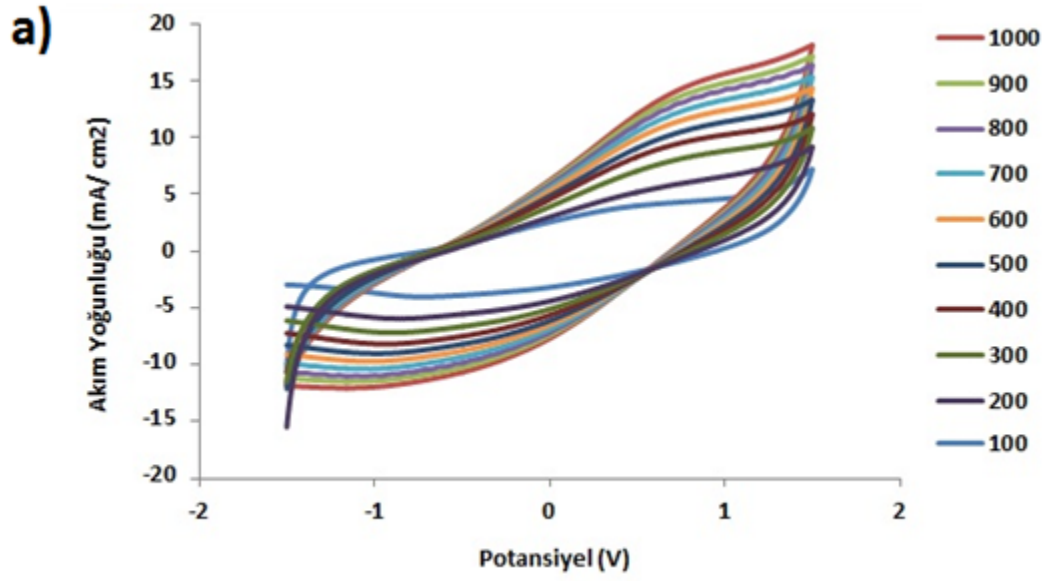
Şekil 4.12. Poli (3,4-etilendioksitiyofen)-Modifiye Grafen oksit-ZnO kompozitinin dönüşümlü voltamogramı

4.3.2 Tarama hızı çalışmaları

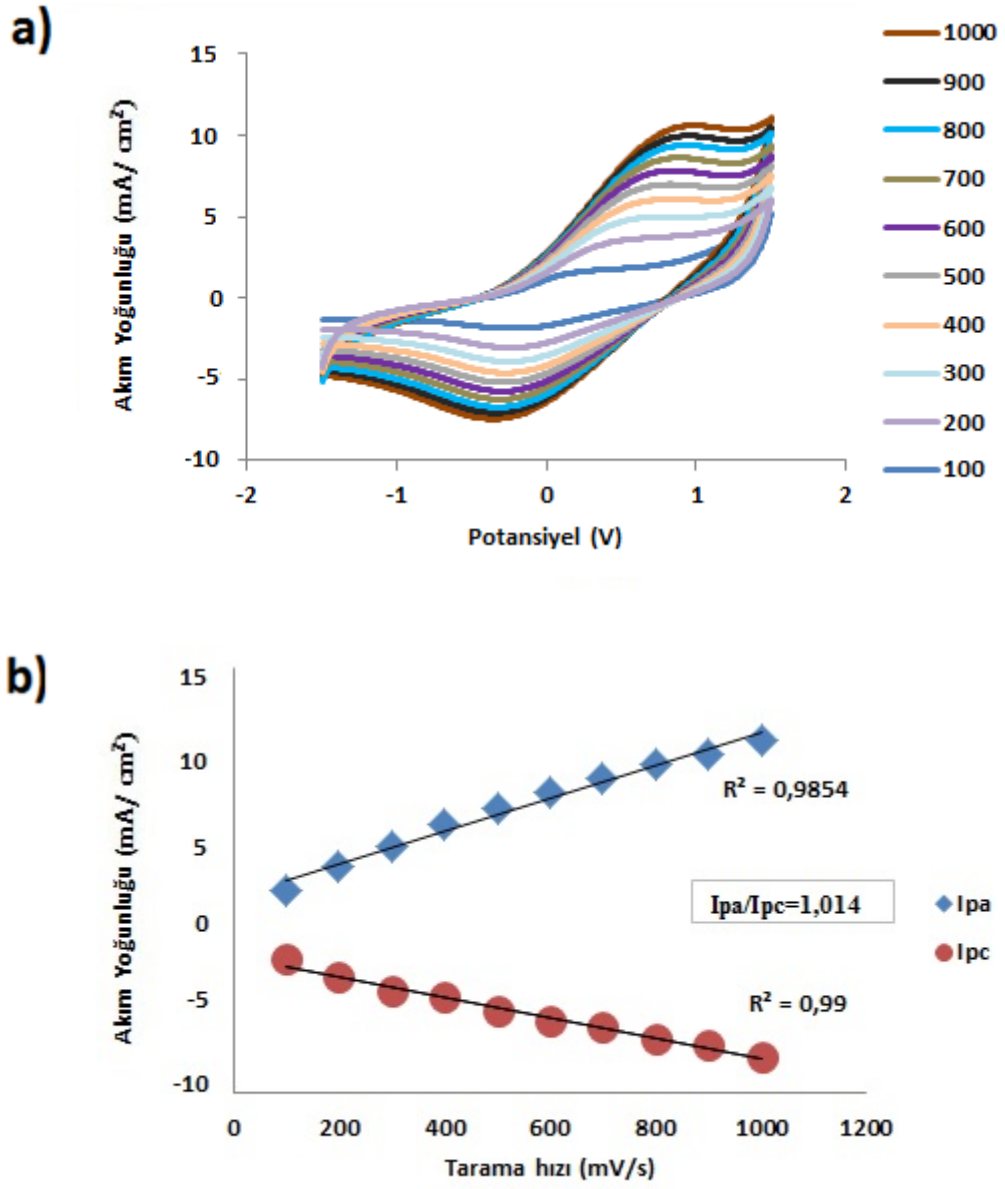
Platin tel üzerine kaplanan polimer ve kompozit filmlerin farklı tarama hızlarında, akıma karşı potansiyel ve akıma karşı tarama hızı grafikleri çizilerek anodik ve katodik akım değerlerindeki değişim incelendi. Tarama hızı çalışması dönüşümlü voltametri tekniği ile (-1,5)-(+1,5) V potansiyel aralığında, 100 ile 1000 mV/s arasında farklı tarama hızlarında gerçekleştirilmiştir. PPy, PPy-Mod GO, , PPy-Mod GO-ZnO, PEDOT, PEDOT-Mod GO PEDOT-Mod GO-ZnO' nun tarama hızı çalışmaları sırasıyla şekil 4.13, şekil 4.14, şekil 4.15, şekil 4.16, şekil 4.17 ve şekil 4.18'de verilmiştir.



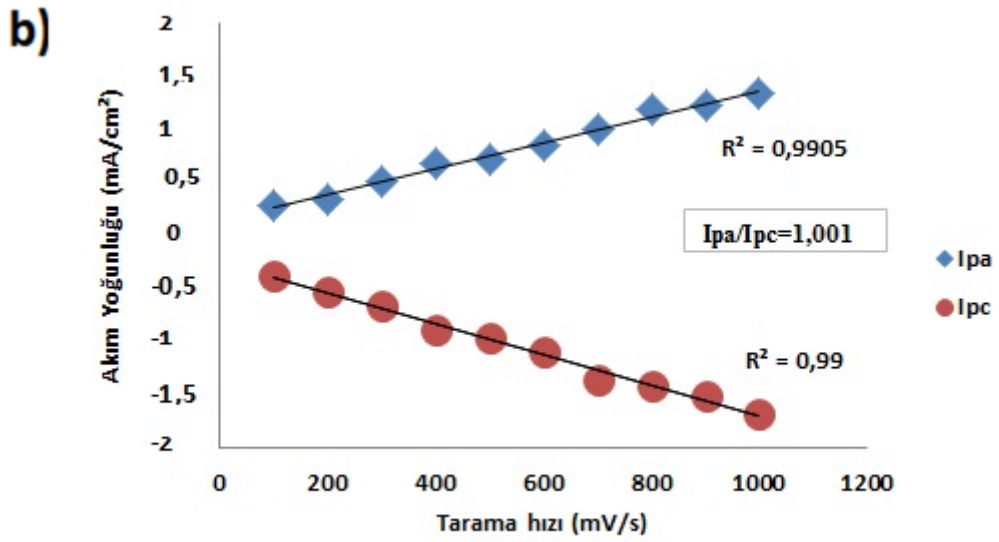
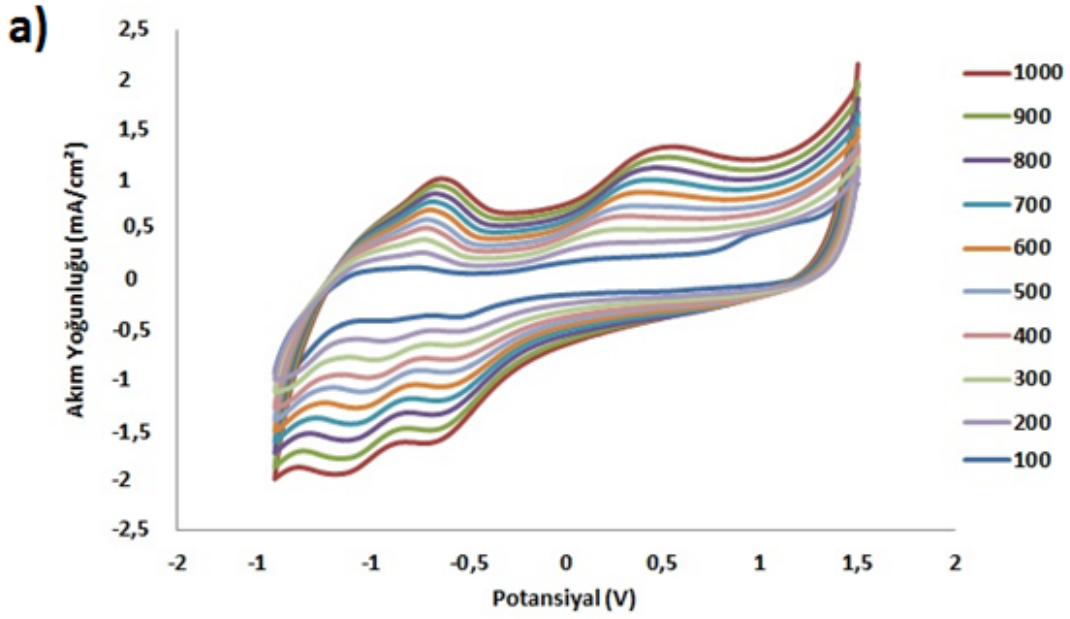
Şekil 4.13. a) PPy tarama hızı grafiği
b) PPy' nin farklı tarama hızlarına göre anodik ve katodik akım değerleri



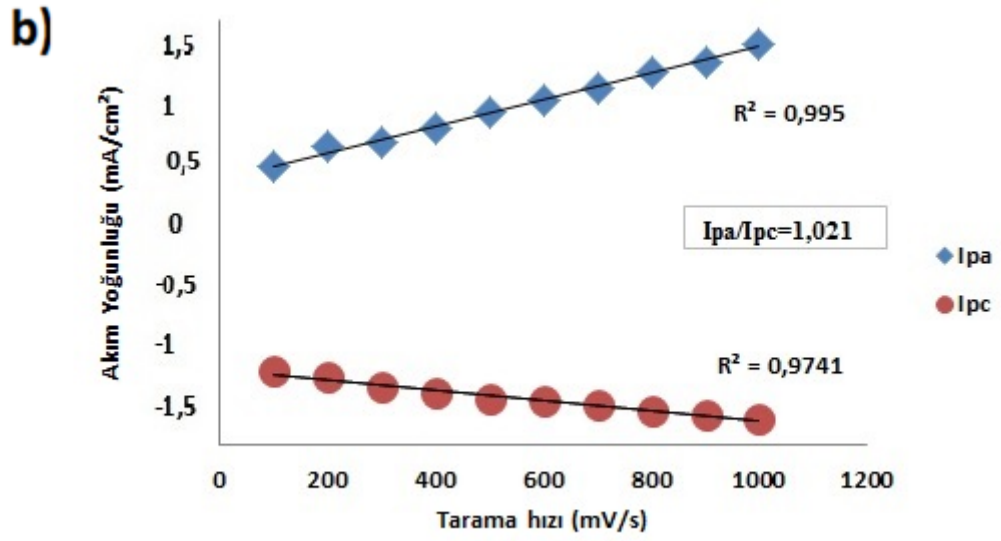
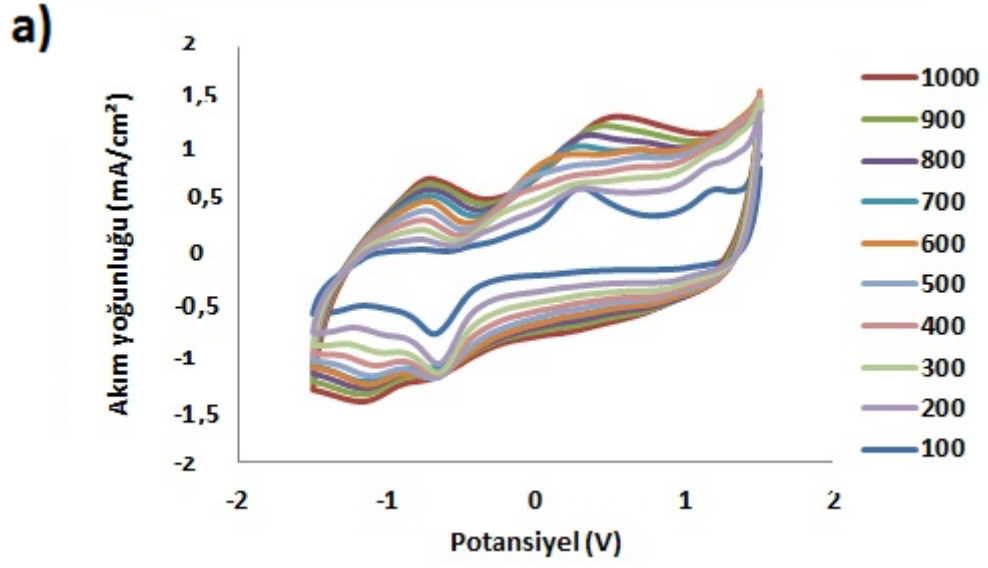
Şekil 4.14. a) PPy-Mod GO tarama hızı grafiği
b) PPy-Mod GO' nun farklı tarama hızlarına göre anodik ve katodik akım değerleri



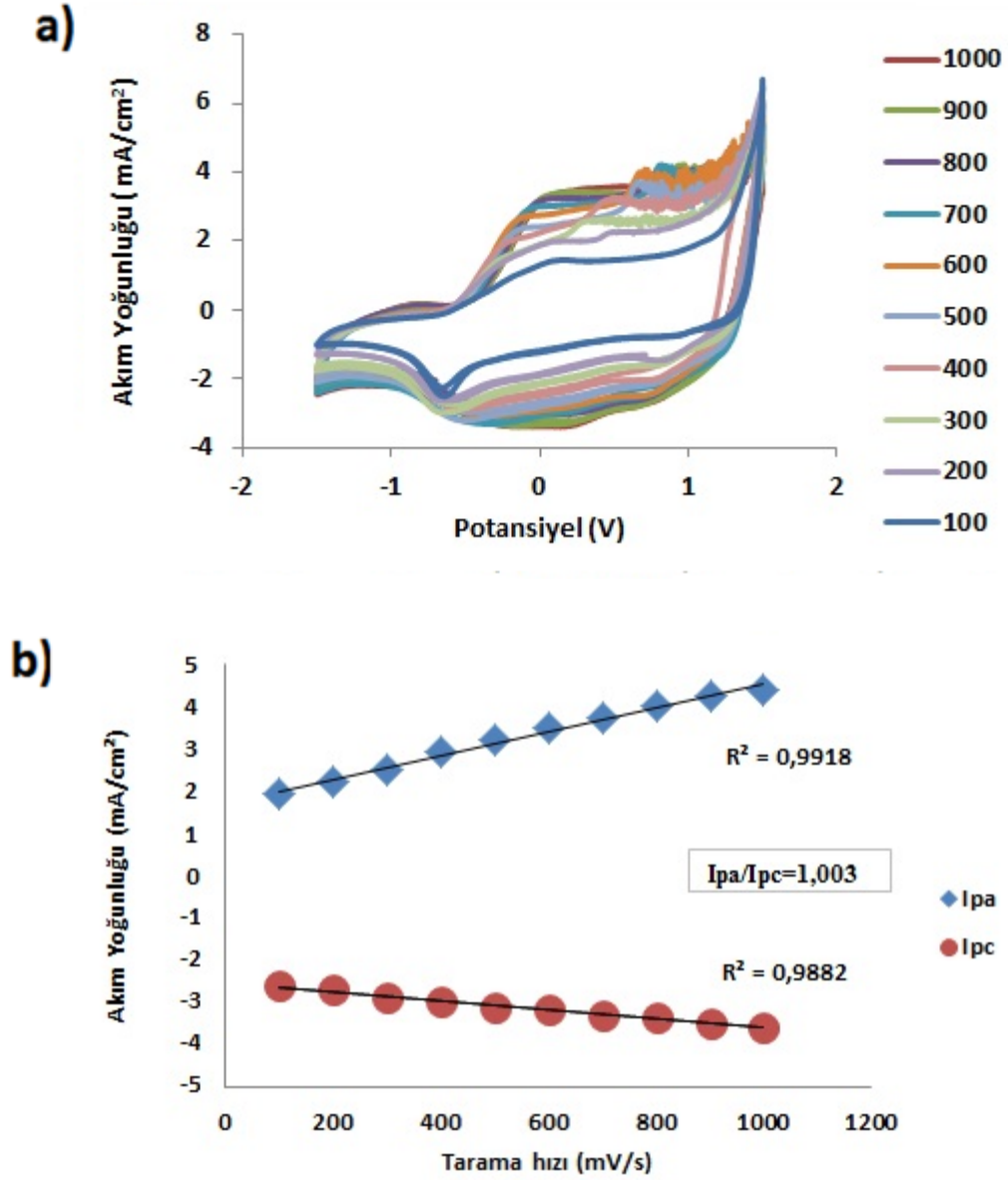
Şekil 4.15. a) PPy-Mod GO-ZnO tarama hızı grafiği
b) PPy-Mod GO-ZnO' nun farklı tarama hızlarına göre anodik ve katodik akım değerleri



Şekil 4.16. a) PEDOT tarama hızı grafiği
b) PEDOT' un farklı tarama hızlarına göre anodik ve katodik akım değerleri



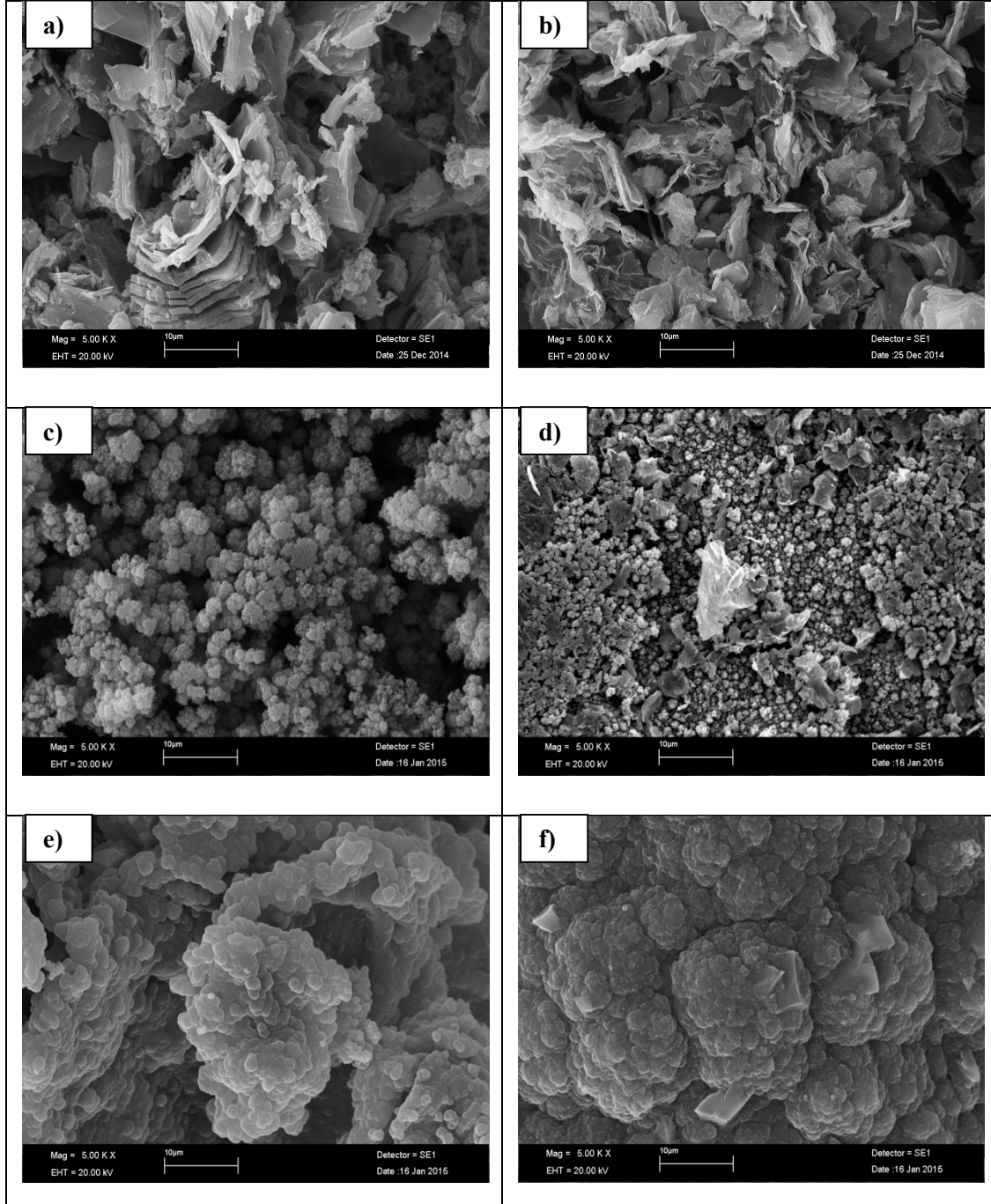
Şekil 4.17. a) PEDOT-Mod GO tarama hızı grafiği
b) PEDOT-Mod GO' nun farklı tarama hızlarına göre anodik ve katodik akım değerleri



Şekil 4.18. a) PEDOT-Mod GO-ZnO tarama hızı grafiği
b) PEDOT-Mod GO-ZnO' nun farklı tarama hızlarına göre anodik ve katodik akım değerleri

4.3.3 Polimer ve kompozitlerin yüzey yapılarının incelenmesi

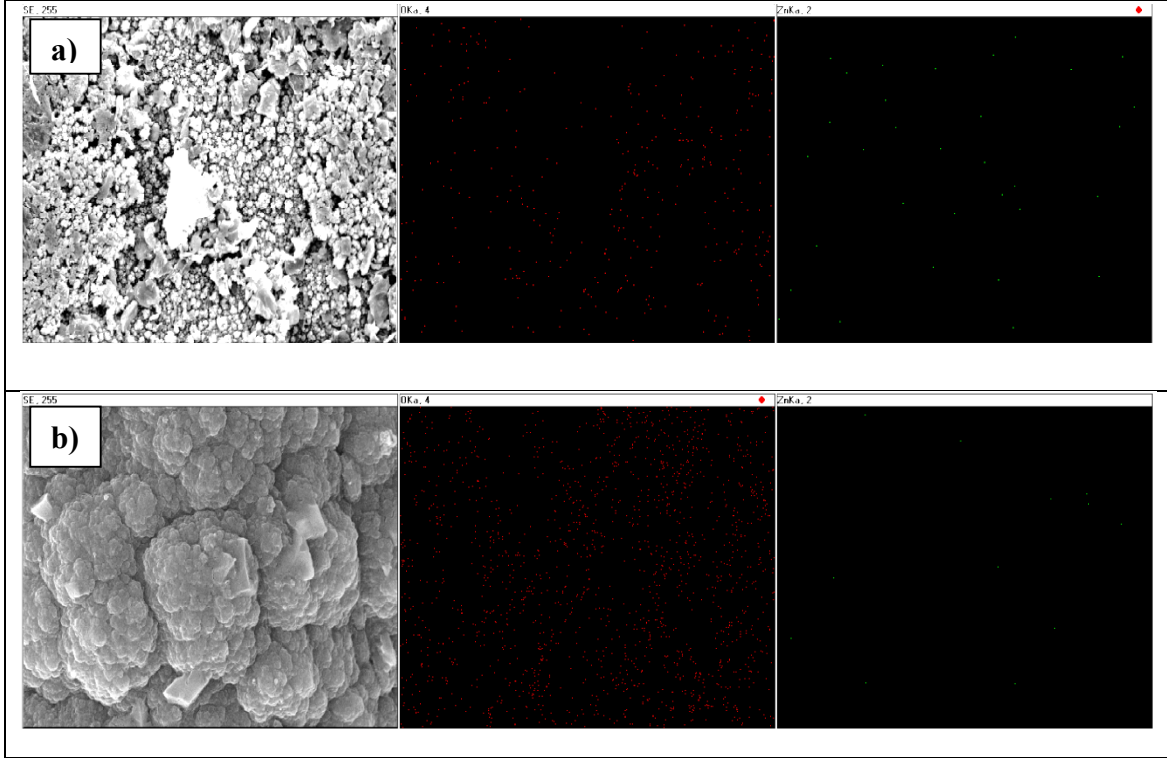
GO, Mod GO, PPy, PPy-Mod GO-ZnO, PEDOT, PEDOT-Mod GO-ZnO'nun yüzey yapılarının görüntüsü karbon elektrot yüzeyine kaplanarak alınmıştır. GO, modifiye GO ve aynı şartlar altında sentezlenen polimer ve kompozitlerin yüzey morfolojileri incelendiğinde yüzey görüntülerinin birbirinden farklı olduğu açıkça görülmektedir. Polimer ve kompozitlerin yüzey morfolojileri şekil 4.19'da verilmiştir.



Şekil 4.19. a) GO b) Mod. GO, c) PEDOT, d) PEDOT-Mod. GO-ZnO, e) PPy ve f) PPy-Mod. GO-ZnO'nun yüzey morfolojisi

4.3.4 Kompozitlerin EDX mapping analizleri

EDX mapping analizleri ile PEDOT-Mod. GO-ZnO ve PPy-Mod. GO-ZnO kompozitlerinin yapısındaki Zn ve O iyon varlığı açıkça gösterilmiştir (Şekil 4.20).



Şekil 4.20. Kompozitlerin EDX mapping analiz sonuçları a) PEDOT-Mod. GO-ZnO, b) PPy-Mod. GO-ZnO

4.3.5 İletkenlik ölçümleri

İletkenlik ölçümleri dört nokta tekniği ile yapılmıştır. Elektrokimyasal olarak sentezlenen PPy, PPy-Mod GO, PPy-Mod GO-ZnO, PEDOT, PEDOT-Mod GO, PEDOT-Mod GO-ZnO'nun iletkenlik değerleri sırasıyla $1,3 \times 10^{-2}$ S/cm, $2,1 \times 10^{-2}$ S/cm, $4,8 \times 10^{-2}$ S/cm ve $1,5 \times 10^{-2}$ S/cm, $2,7 \times 10^{-2}$ S/cm, $5,4 \times 10^{-2}$ S/cm'dir.

BÖLÜM V

SONUÇLAR

1. Bu çalışmada 3,4-etilendioksitiyofen ve Piyol monomerleri ile modifiye grafen oksitin ZnO nanopartikülleri varlığında elektrokimyasal polimerizasyon yöntemi kullanılarak kompozitleri hazırlanmıştır. PPy, PPy-Mod GO, PPy-Mod GO-ZnO, PEDOT, PEDOT-Mod GO, PEDOT-Mod GO-ZnO'nun sentezleri başarıyla gerçekleştirilmiştir. Sentezlenen polimer ve kompozitlerin yapısı FT-IR, Raman, XRD, CV, SEM, tarama hızı çalışması ve dört nokta iletkenlik ölçümü gibi analiz yöntemleri kullanılarak aydınlatılmıştır. Ayrıca kompozitlerin yapı analizinde EDX Mapping kullanılmıştır.
2. Elektrokimyasal yöntemle sentezlenen PPy, PPy-Mod GO, PPy-Mod GO-ZnO, PEDOT, PEDOT-Mod GO, PEDOT-Mod GO-ZnO' nun iletkenlik değerleri sırasıyla $1,3 \times 10^{-2}$ S/cm, $2,1 \times 10^{-2}$ S/cm, $4,8 \times 10^{-2}$ S/cm ve $1,5 \times 10^{-2}$ S/cm, $2,7 \times 10^{-2}$ S/cm, $5,4 \times 10^{-2}$ S/cm'dir.
3. Polimer ve kompozitlerin yüzey inceleme çalışmaları, yüzey görüntülerinin birbirinden farklı olduğunu açıkça göstermiştir.
4. Farklı tarama hızlarında kaplanan polimer, kopolimer ve kompozit filmlerinin tarama hızı çalışmalarına göre anodik ve katodik akım değerleri tarama hızına bağıllık göstermiştir. Tarama hızının artışı anodik ve katodik akım değerleri doğrusal olarak artmıştır.
5. PPy-Mod.GO-ZnO ve PEDOT-Mod.GO-ZnO kompozitlerdeki Zn ve O elementleri EDX mapping analiz yöntemiyle açıkça gösterilmiştir.

KAYNAKLAR

Alanyalıoğlu, M., Segura, J. J., Oro-Sole, J. and Casan-Pastor, N., “The synthesis of graphene sheets with controlled thickness and order using surfactant-assisted electrochemical processes”, *Carbon*, 50 (1), 142-152, 2012.

Alivisatos, A. P., “Perspectives on the Physical Chemistry of Semiconductor Nanocrystals, *Journal of Physical Chemistry Letters* 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.

Bae, S., Kim, H., Lee, Y., Xu, X., Park, J., Zheng, Y., Balakrishnan, J., Lei, T., Kim H. R., Song, Y., Kim, Y., Kim, K. S., Özyılmaz, B., Ahn, J., Hong, B. H., and Iijima, S., “Roll-to-roll production of 30-inch graphene films for transparent electrodes”, *Nature nanotechnology*, 5, 574-582, 2010.

Banitaba, M. H., Davarani, S. S. H. and Movahed, S. K., “Comparison of direct, headspace and headspace cold fiber modes in solid phase microextraction of polycyclic aromatic hydrocarbons by a new coating based on poly(3,4-ethylenedioxythiophene)/graphene oxide composite”, *Journal of Chromatography A*, 1325, 23–30, 2014.

Brodie, B. C., "On the Atomic Weight of Graphite". *Philosophical Transactions of the Royal Society of London* 149: 249, 1859.

Chan, Y., and Hill, J.M., “Hydrogen storage inside graphene-oxide frameworks”, *Nanotechnology*, 22, 305403, 2011.

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.

Chengzhou, Z., Junfeng, Z., Dan, W. and Shaojun, D., “Graphene oxide/polypyrrole nanocomposites: one-step electrochemical doping, coating and synergistic effect for energy storage”, *Journal of Material Chemistry*, 22, 6300–6306, 2012.

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, 2011.

Clancy, T. C., Frankland, S. J. V., Hinkley, J. A. and Gates, T. S., “Multiscale modeling of thermal conductivity of polymer/carbon nanocomposites”, *International Journal of Thermal Sciences*, 49(9), 1555–1560, 2010.

Coraux, J., N'Diaye, A. T., Busse, C. and Michely, T., “Structural Coherency of Graphene on Ir(111) ”, *Nano Letters*, 8, 565-570, 2008.

Damlin, P., Suominen, M., Heinonen, M. and Kvarnström, C., “Non-covalent modification of graphene sheets in PEDOT composite materials by ionic liquids”, *Carbon*, 93, 533–54, 2015.

Deng, M., Yang, X., Silke, M., Qiu, W., Xua, M., Borghs, G. and Chena, H., “Electrochemical deposition of polypyrrole/graphene oxide composite on microelectrodes towards tuning the electrochemical properties of neural probes”, *Sensors and Actuators B* 158, 176–184, 2011.

Emtsev, K.V., Bostwick, A., Horn, K., Jobst, J. and Kellogg, G.L., “Towards wafer-size graphene layers by atmospheric pressure graphitization of silicon carbide”, *Nature materials* 8, 203-207, 2009.

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

Fang, M., Wang, K., Lu, H., Yang, Y. and Nutt, S. J., “Covalent polymer functionalization of graphene nanosheets and mechanical properties of composites”, *Journal of Materials Chemistry*, 19:7098105, 2009.

Fengxing, J., Zhangquan, Y., Ruirui, Y., Yukou, D., Jingkun, X., Ping, Y. and Chuanyi, W., “Electrochemical fabrication of long-term stable Pt-loaded PEDOT/graphene composites for ethanol electrooxidation”, *International journal of hydrogen energy* 37, 14085-14093, 2012.

Fragneaud, B. C., Synthesis and characterization of polymer/carbon nanotubes composites impact of polymer grafting on the surface of CN_x MWNTs on the electrical and mechanical properties of the nanocomposites. Doc, Thesis, *Graduate School of Materials Lyon*, 2007.

Gamo, Y., Nagashima, A., Wakabayashi, M., Terai, M. and Oshima, C., “Atomic structure of monolayer graphite formed on Ni(111) ”, *Surface Science*, 374, 61, 1997.

Gao, L., Guest, J. R., and Guisinger, N. P., “Epitaxial Graphene on Cu(111) ”, *Nano Letters*, 10, 3512–3516, 2010.

Geim, A. K. and Novoselov, K. S., “Rise of graphene”, *Nature Materials* 6, 183-191, 2007.

Gupta, R.K., and 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.

Han-Saem, P., Myeong-Hee, L., Ryeo, Y. H., Ok-Kyung, P., Kiyoun, J., Taemin, L., Byeong-Su, K. and Hyun-Kon, S., “Kinetically enhanced pseudocapacitance of conducting polymer doped with reduced graphene oxide through a miscible electron transfer interface”, *Nano Energy* 3, 1–9, 2014.

He, H. and Gao, C., “General Approach to Individually Dispersed, Highly Soluble, and Conductive Graphene Nanosheets Functionalized by Nitrene Chemistry”, *Chemistry of Materials*, 22, 5054-5064, 2012.

Heli, H., Parsa, A. and Sattarahmady, N., “A study on the pseudocapacitive behavior of polyluminol/graphene Nanocomposite”, *Journal of Electroanalytical Chemistry* 751, 15–22, 2015.

<http://en.wikipedia.org/wiki/Fullerene> 2007

<http://en.wikipedia.org/wiki/Graphene> 2007

<http://en.wikipedia.org/wiki/Graphite> 2007

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.

Hummers, W. S. and Offeman, R. E., “Preparation of Graphitic Oxide”, *Journal of American Chemical Society*, 80, 1339, 1958.

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

Iijima, S., “Helical microtubules of graphitic carbon”, *Nature*, 354(6348), 56-58, 1991.

Inhwan, C., Eun, J. L., Ho-Seok, P., Jong-Ho, K., Yong-Ho, K.. and Changsik, S., “Facile electrochemical synthesis of polydopamine-incorporated graphene oxide/PEDOT hybrid thin films for pseudocapacitive behaviors”, *Synthetic Metals* 195, 162–166, 2014.

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

Jingping, W., Youlong, X., Jianbo, Z. and Penggang, R., “Electrochemical in situ polymerization of reduced graphene oxide/polypyrrole composite with high power density”, *Journal of Power Sources* 208, 138–143, 2012.

Klabunde, K.J., Stark, J., Koper, O., Mohs, C., Park, D.G., Decker, S., Jiang, Y., Lagadic, I. and Zhang, D.J., “Nanocrystals as stoichiometric reagents with unique surface chemistry”, *Journal of Physical Chemistry*, 100, 12142-12153, 1996.

Kobayashi, A., Sankey, O. F., Voltz, S.M. and Dow, J.D., “Semiempirical tightbinding band structures of wurtzide semiconductors: AlN, CdS, ZnS and ZnO”, *Physical Review B*, 28(2), 935–945, 1983a.

Kaboyashi, A., Sankey, O. F., Voltz, S.M. and Dow, J.D., “Deep energy levels Defects in the wurtzide semiconductors AlN, CdS, ZnS and ZnO”, *Physical Review B*, 28(2), 945–956, 1983b.

Kroto, H. W., Heath, J. R., O’Brien, S. C., Curl, R. F. and Smalley, R. E. C60: “Buckminsterfullerene”, *Nature*, 318(6042), 162-163, 1985.

Kumar, N. A., Choi, H. J., Shin, Y. R., Chang, D. W., Dai, L. and Baek, J. B., “Polyaniline-Grafted Reduced Graphene Oxide for Efficient Electrochemical Supercapacitors”, *ACS Nano*, 62, 1715-1723, 2012.

Land, T. A., Michely, T., Behm, R. J., Hemminger, J. C. and Comsa, G., “STM investigation of single layer graphite structures produced on Pt(111) by hydrocarbon decomposition”, *Surface Science*, 264, 261-270, 1992.

Layek, R.K. and Nandi, A.K., “A review on synthesis and properties of polymer functionalized graphene”, *Polymer* 19, 5087-5103, 2013.

Li, X., Cai, W., An, J., Kim, S., Nah, J., Yang, D., Piner, R., Velamakanni, A., Jung, I., Tutuc, E., Banerjee, S.K., Colombo, L. and Ruoff, R.S., “Large-Area Synthesis of High-Quality and Uniform Graphene Films on Copper Foils”, *Science*, 324, 1312-1314, 2009.

Lincoln, V. F., “The electrical conductivity of graphite intercalated with superacid fluorides: experiments with antimony pentafluoride”, *Journal of Materials Science*, 12(5), 982-986, 1977.

Liu, Z., Zheng, Q. and Liu J. Z., “Stripe/kink microstructures formed in mechanical peeling of highly orientated pyrolytic graphite”, *Applied Physics Letters*, 96, 20, 2010.

Liu, J., Chen, C., He, C., Zhao, J., Yang, X. and Wang, H., “Synthesis of graphene peroxide and its application in fabricating super extensible and highly resilient nanocomposite hydrogels ”, *ACS Nano*, 6(9), 8194-8202, 2012.

Liu, Z., Robinson, J.T., Sun, X. and Dai, H., “PEGylated Nanographene Oxide for Delivery of Water-Insoluble Cancer Drugs”, *Journal of American Chemical Society*, 130, 10876-10877, 2008.

Luo, F., Liu, N., Wu, H., Liu, Y., Zhang, C. and Chen, C., “One-Step Ionic-Liquid-Assisted Electrochemical Synthesis of Ionic-Liquid-Functionalized Graphene Sheets Directly from Graphite”, *Advanced Functional Materials*, 18 (10), 1518-1525, 2008.

Ma, X., Li F, Wang, Y. and Hu, A., “Functionalization of Pristine Graphene with Conjugated Polymers through Diradical Addition and Propagation”, *Asian Journal of Chemistry* 7, 2547-2550, 2012.

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

Madeshwaran, S. R., Sibdas, S. M., Hye, J. Y., Yoong, A. K. and Jae, W. C., “Soluble conducting polymer-functionalized graphene oxide for air-operable actuator fabrication”, *Journal of Material Chemistry A*, 2, 4788–4794, 2014.

Marchini, S., Günther, S. and Winterlin J., “Scanning tunneling microscopy of graphene on Ru(0001) ”, *Physical Review B* 76, 9, 2007.

Nia, M. P., Meng, P. W., Lorestani, F., Mahmoudian, M.R. and Alias, Y., “Electrodeposition of copper oxide/polypyrrole/reduced graphene oxide as a nonenzymatic glucose biosensor”, *Sensors and Actuators B: Chemical* 209, 100-108, 2015.

Oshima, J. and Nagashima, A., “Ultrathin epitaxial films of graphite and hexagonal boron nitride on solid surfaces”, *Journal of Physics: Condensed Matter*, 9, 1, 1997.

Paiva, M. C., Zhou, B., Fernando, K. A. S., Lin, Y., Kennedy, J. M. and Sun, Y.-P., “Mechanical and morphological characterization of polymer–carbon nanocomposites from functionalized carbon nanotubes”, *Carbon*, 42(14), 2849–2854, 2004.

Pan, Y., Bao, H., Sahoo, N.G., Wu, T. and Li, L., “Water-Soluble Poly(*N*-isopropylacrylamide)–Graphene Sheets Synthesized via Click Chemistry for Drug Delivery”, *Advanced Functional Materials*, 21, 2754-2763, 2011.

Pan, L., Qiu, H., Dou, C., Li, Y., Pu, L., Xu, J. and Shi, Y., “Conducting Polymer Nanostructures: Template Synthesis and Applications in Energy Storage”, *International Journal of Molecular Sciences*, 11(7), 2636–2657, 2010.

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

Peng, X. and Ahuja, J., “Symmetry Breaking Induced Bandgap in Epitaxial Graphene Layers on SiC”, *Nano Letters*, 8,12, 2008.

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

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

Salavagione, H.J., Gomez, M.A. and Martinez, G., “Polymeric Modification of Graphene through Esterification of Graphite Oxide and Poly(vinyl alcohol) ”, *Macromolecules*, 42, 6331-6334, 2009.

Salavagione, H.J. and Martinez, G., “Importance of Covalent Linkages in the Preparation of Effective Reduced Graphene Oxide–Poly(vinyl chloride) Nanocomposites”, *Macromolecules*, 44:2685-2692, 2011.

Shen, J., Hu, Y., Li, C., Qin, C., Shi, M. and Ye, M., “Layer-by-Layer Self-Assembly of Graphene Nanoplatelets”, *Langmuir*, 25, 6122-6128, 2009.

Shen, J., Hu, Y., Li, C., Qin, C. and Ye, M., “Synthesis of Amphiphilic Graphene Nanoplatelets”, *Small* 5, 82-85, 2009.

Skotheim, T.A., Felberg, S.W. and Armand, M.B., “Polypyrrole electrodes, charge transfer to aqueous and solid polymer electrolytes”, *Le Journal de Physique Colloques*, 44, C3;61 -620, 1983.

Stupp, S.I., “Small Wonders, Endless Frontiers: A Review of the National Nanotechnology Initiative”, Washington, DC: *The National Academies Press*, 2002.

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

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

Tuncer, E. ve Turaç, E., “Synthesis and characterization of polyaniline/zinc sulphite composite films and investigation of their morphological properties”, *Advances in Polymer Technology* doi 10.1002/adv.21373, 2013.

Tung, V.C., Allen, M.J., Yang, G. and Kaner R.B., “High-throughput solution processing of large-scale graphene”, *Nature nanotechnology* 4, 25-29, 2009.

Turac, E., Sahmetlioglu, E. ve Gokturk, E., “Synthesis of conducting polymer/zinc sulfide nanocomposite films and investigation of their electrochemical and morphological properties”, *Advances in Polymer Technology*, 34, 1, 21478, 2015.

Vaari, J., Lahtinen, J. and Hautojärvi, P., “The adsorption and decomposition of acetylene on clean and K-covered Co(0001)”, *Catalysis Letters*, 44, 43-49, 1997.

Vuluga, D., Thomassin, J., Molenberg, I., Huynen, I., Gilbert, B. and Jerome, C., “Straightforward synthesis of conductive graphene / polymernanocomposites from graphite oxide”, *Chemical Communications*, 47, 2544-2546, 2011.

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

Wallace G.G., Teasdale P.R., Spinks G.M. and Kane-Maguire L.A.P., Conductive electroactive polymers: intelligent polymer systems Third Edition - *CRC Press Book*, 2008.

Wu, J., Becerril, H. A., Bao, Z., Liu, Z., Chen, Y. and Peumans, P., “Organic Solar Cells with Solution-Processed Graphene Transparent Electrodes”, *Applied Physics Letters*, 92, 263302, 2008.

Xu, Y.X., Bai, H., Lu, G.W., Li, C. and Shi, G.Q., “Flexible Graphene Films via the Filtration of Water-Soluble Noncovalent Functionalized Graphene Sheets”, *Journal of American Chemical Society*, 130, 5856-5857, 2008.

Xu, Z. and Gao, C., “In situ Polymerization Approach to graphene-Reinforced Nylon-6 Composites”, *Macromolecules* 43, 6716-6723, 2010.

Yang, X., Dou, X., Rouhanipour, A., Zhi, L., Rader, H. J. and Müllen, K., “Two-dimensional graphene nanoribbons”, *Journal of American Chemical Society Communications*, 13, 4216, 2007.

Yang, Y., Song, X., Yuan, L., Li, M., Liu, J. and Ji, R., “Synthesis of PNIPAM polymer brushes on reduced graphene oxide based on click chemistry and RAFT polymerization”, *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* 50, 329-337, 2012.

Yılmazbayhan, A., Maleik anhidritle graftlanmış oligomerlerin ve *i*-pp/silikat nanokompozitlerin tepkimeli ekstruzyon yöntemiyle sentezi ve karakterizasyonu, *Hacettepe Üniversitesi*, Yüksek Lisans Tezi, 2006.

Zhang, Y., Gomez, L., Ishikawa, N.F., Madaria, A., Ryu, K., Wang, C., Badmaev, A. and Zhou, C., “Comparison of graphene growth on single-crystalline and polycrystalline Ni by chemical vapor deposition”, *Journal of Physical Chemistry Letters* 1, 3101–3107, 2010.

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

Zhang, H., Ren, P., Wang, C., Pei, L., Han, Z., and Changqing, F., “In Situ Synthesis and Characterization of Polypyrrole/Graphene Conductive Nanocomposites via Electrochemical Polymerization and Chemical Reduction”, *Journal of Macromolecular Science, Part B: Physics*, 53, 1116–1127, 2014.

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.

Zhisheng, L., Yanfeng, C., Hengchen, W., Fusheng, L., Yun, H., Chaohai, W. and Chunhua, F., “One-step electrosynthesis of polypyrrole/graphene oxide composites for microbial fuel cell application”, *Electrochimica Acta* 111, 366-373, 2013.

Zi-Lan, F., Yuan-Yuan, Y., Jing-Kun, X., Long, Z., , Zi-Fei, W. and Yang-Ping, W., “One-step co-electrodeposition of graphene oxide doped poly(hydroxymethylated-

3,4-ethylenedioxythiophene) film and its electrochemical studies of indole-3-acetic acid”, *Chinese Chemical Letters* 25, 511–516, 2014.

ÖZ GEÇMİŞ

Başak SEVİNÇ 1988 yılında Çorum ilinde doğdu. İlk ve ortaöğrenimini Zübeyde Hanım İlköğretim Okulu'nda, lise öğrenimini Milli Eğitim Vakfı Anadolu Lisesi'nde tamamladıktan sonra 2007 yılında Cumhuriyet Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü'ne girdi. 2012 yılında mezun olup aynı yıl Niğde Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalında Yüksek Lisans eğitime başladı. Basılmış olan 1 adet yayını vardır. 2 adet ulusal ve 1 adet uluslararası bildiri sunmuştur.

