

**T.C.**  
**SÜLEYMAN DEMİREL ÜNİVERSİTESİ**  
**FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**İLETKEN POLİMER/İNORGANİK KOMPOZİTLERİNİN**  
**ATMOSFERİK PLAZMA YÖNTEMİ İLE SENTEZİ VE**  
**ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**

**Banu ESENCAN TÜRKASLAN**

**Danışman**  
**Prof. Dr. Ayşegül ÖKSÜZ**

**DOKTORA TEZİ**  
**KİMYA ANABİLİM DALI**  
**ISPARTA - 2015**

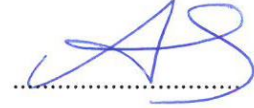
© 2015[Banu ESENCAN TÜRKASLAN]

## TEZ ONAYI

**Banu ESENCAN TÜRKAŞLAN** tarafından hazırlanan "**İletken polimer/ inorganik kompozitlerinin atmosferik plazma yöntemi ile sentezi ve özelliklerinin incelenmesi**" adlı tez çalışması aşağıdaki jüri üyeleri önünde Süleyman Demirel Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü **Kimya Anabilim Dalı**'nda **DOKTORA TEZİ** olarak başarı ile savunulmuştur.

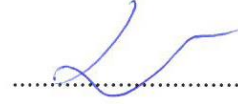
**Danışman**

**Prof. Dr. Ayşegül ÖKSÜZ**  
Süleyman Demirel Üniversitesi



**Jüri Üyesi**

**Prof. Dr. Lütfi ÖKSÜZ**  
Süleyman Demirel Üniversitesi



**Jüri Üyesi**

**Yrd. Doç. Dr. Sibel DİKMEN**  
Süleyman Demirel Üniversitesi



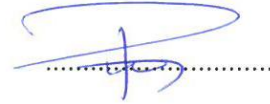
**Jüri Üyesi**

**Doç. Dr. Dr. Songül ŞEN GÜRİSOY**  
Mehmet Akif Ersoy Üniversitesi



**Jüri Üyesi**

**Doç. Dr. Pınar ÇAMURLU**  
Akdeniz Üniversitesi



**Enstitü Müdürü**

**Doç. Dr. Yasin TUNCER**

## **TAAHHÜTNAME**

Bu tezin akademik ve etik kurallara uygun olarak yazıldığını ve kullanılan tüm literatür bilgilerinin referans gösterilerek tezde yer aldığını beyan ederim.

**Banu ESENCAN TÜRKASLAN**

## İÇİNDEKİLER

İÇİNDEKİLER .....	i
ÖZET.....	v
ABSTRACT .....	vii
TEŞEKKÜR.....	ix
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	x
ÇİZELGELER DİZİNİ .....	xv
SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ .....	xvii
1. GİRİŞ .....	1
2. KAYNAK ÖZETLERİ .....	3
2.1. Nanoteknoloji.....	3
2.2. Nanomalzemelerin Sınıflandırılması .....	4
2.2.1. Nanoparçacıklar.....	5
2.2.2. Nanokompozitler .....	6
2.3. Nano Boyuttaki Metal Oksitler.....	7
2.4. İletken Nanokompozit Sentez Yöntemleri.....	8
2.5. Tabakalı Nanokompozit Yapısı .....	12
2.6. Nanotüp Sentezi .....	17
2.7. Plazma Polimerizasyonu.....	21
2.7.1. Plazma nedir? .....	21
2.7.2. Plazma oluşma mekanizması.....	23
2.7.3. Plazmanın sınıflandırılması.....	28
2.7.3.1. Sıcaklığa göre sınıflandırılması .....	28
2.7.3.2. Basınca göre sınıflandırılması.....	30
2.7.4. Atmosferik basınç plazma polimerleşmesi.....	31
2.7.4.1. Atmosferik basınç plazma yöntemleri .....	33
2.7.5. Atmosferik basınç plazma deşarjına etki eden parametreler.....	36
2.7.5.1. Cihaz parametreleri .....	36
2.7.5.1.1. Elektriksel alanın cinsi.....	36
2.7.5.1.2. Elektrotların yapısı.....	36
2.7.5.2. İşlem parametreleri.....	36
2.7.5.2.1. Kullanılan gaz .....	36
2.7.5.2.2. Uygulanan güç .....	40
2.7.5.2.3. İşlem süresi .....	41

3. MATERYAL ve YÖNTEM.....	44
3.1. Deneyleerde Kullanılan Kimyasal Maddeler, Aletler, Cihazlar ve Yöntemler .....	44
3.1.1. Kimyasal maddeler .....	44
3.1.2. Aletler ve cihazlar .....	45
3.1.2.1. Atmosferik basınç Rf plazma deney düzeneği.....	45
3.1.2.2. Fourier transform infrared spektrometresi (FTIR) .....	46
3.1.2.3. Taramalı elektron mikroskobu (SEM) .....	46
3.1.2.4. Seramik boru fırın .....	46
3.1.2.5. Mikrosantrifüj .....	46
3.1.2.6. Toz X-ışını kırınım cihazı .....	47
3.1.2.7. İletkenlik ölçümleri .....	47
3.1.2.8. Plazmanın optik metotla karakteristiğinin yapılması .....	48
3.1.2.9. Dönüşümlü voltametri (CV) .....	49
3.2. Kimyasal Yöntemle Homopolimer ve Kompozit Sentezleri .....	49
3.3. Atmosferik Basınç Plazma Polimerizasyonu ile Kompozitlerin Sentezi.....	49
3.3.1. Politiyofen kompozitlerinin sentezi.....	50
3.3.1.1. Atmosferik basınç plazma polimerizasyonu ile MoS <sub>2</sub> nanotüp/PTh kompozitlerinin sentezi .....	50
3.3.1.2. Atmosferik basınç plazma polimerizasyonu ile inorganik toz malzeme/PTh kompozitlerinin sentezi .....	52
3.3.1.2.1. MoS <sub>2</sub> / PTh kompozitinin sentezi .....	52
3.3.1.2.2. WS <sub>2</sub> / PTh kompozitinin sentezi.....	52
3.3.1.2.3. WO <sub>3</sub> / PTh kompozitinin sentezi .....	52
3.3.1.2.4. MoO <sub>3</sub> /PTh kompozitinin sentezi .....	53
3.3.2. PEDOT kompozitlerinin sentezi .....	53
3.3.2.1. WS <sub>2</sub> / PEDOT kompozitinin sentezi .....	53
3.3.2.2. WO <sub>3</sub> /PEDOT kompozitinin sentezi .....	53
3.3.2.3. MoS <sub>2</sub> / PEDOT kompozitinin sentezi .....	54
3.3.2.4. MoO <sub>3</sub> / PEDOT kompozitinin sentezi .....	54
3.3.3. PFu kompozitlerinin sentezi .....	54
3.3.3.1. WS <sub>2</sub> /PFu kompozitinin sentezi.....	54
3.3.3.2. WO <sub>3</sub> / PFu kompozitinin sentezi.....	55
3.3.3.3. MoS <sub>2</sub> / PFu kompozitinin sentezi.....	55
3.3.3.4. MoO <sub>3</sub> / PFu kompozitinin sentezi .....	55
4. ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA .....	56

4.1. MoS <sub>2</sub> nanotüp Analiz Sonuçları.....	56
4.1.1. X- ışınımı kırınım (XRD) sonuçları .....	56
4.1.2. Taramalı elektron mikroskobu (SEM) sonuçları.....	58
4.2. MoS <sub>2</sub> nanotüp/PTh Kompoziti Analiz Sonuçları.....	58
4.2.1. Helyum gazı ile yapılan sentezlerin Fourier transform infrared spektroskopisi (FTIR) sonuçları .....	58
4.2.2. SEM/EDX sonuçları.....	71
4.2.3. XRD sonuçları.....	79
4.2.4. Argon gazı ile yapılan sentezlerin FTIR sonuçları.....	81
4.2.5. SEM ve iletkenlik sonuçları .....	92
4.3. MoS <sub>2</sub> toz/PTh Kompozit Analiz Sonuçları .....	100
4.3.1. Değişen plazma güçlerinde sentezlenen MoS <sub>2</sub> toz/PTh kompozit sonuçları .....	100
4.3.1.1. FTIR sonuçları .....	100
4.3.1.2. SEM ve iletkenlik sonuçları .....	104
4.3.2. Değişen gaz akış hızlarında sentezlenen MoS <sub>2</sub> toz/PTh kompozit sonuçları .....	107
4.3.2.1. FTIR sonuçları .....	107
4.3.2.2. SEM ve iletkenlik sonuçları .....	111
4.3.3. MoS <sub>2</sub> toz/PTh kompoziti için EDX sonuçları.....	114
4.4. MoO <sub>3</sub> toz/PTh Kompozit Analizinin Sonuçları .....	116
4.4.1. Değişen plazma güçlerinde sentezlenen MoO <sub>3</sub> toz/PTh kompozit sonuçları .....	116
4.4.1.1. FTIR sonuçları .....	116
4.4.1.2. SEM ve iletkenlik sonuçları .....	117
4.5. WO <sub>3</sub> toz/PTh Kompozit Analizinin Sonuçları .....	120
4.5.1. FTIR sonuçları.....	120
4.5.2. SEM ve iletkenlik sonuçları .....	125
4.5.3. Optik salınım spektrum sonuçları.....	130
4.5.4. WO <sub>3</sub> /PTh kompoziti için EDX sonuçları .....	131
4.5.5. WO <sub>3</sub> /PTh kompoziti için CV sonuçları.....	132
4.6. WS <sub>2</sub> toz /PEDOT Kompozit Analizinin Sonuçları.....	134
4.7. WS <sub>2</sub> toz/PFu Kompozit Analizinin Sonuçları .....	137
4.7.1. FTIR analizi sonuçları .....	137
4.7.2. SEM ve iletkenlik sonuçları .....	140
4.7.3. WS <sub>2</sub> toz/PFu kompoziti için EDX sonuçları.....	142

4.8. WO <sub>3toz</sub> /PFu Kompozit Analizinin Sonuçları .....	144
4.8.1. FTIR sonuçları.....	144
4.8.2. SEM ve iletkenlik sonuçları .....	146
4.8.3. WO <sub>3toz</sub> /PFu kompoziti için EDX sonuçları .....	148
5. SONUÇ ve ÖNERİLER.....	150
KAYNAKLAR .....	154
EKLER .....	171
EK A. Kimyasal yöntemle homopolimer (PTh, PEDOT, PFu) sentezleri .....	171
EK B. Kimyasal yöntemle nanokompozit (WS <sub>2</sub> / PTh, WS <sub>2</sub> /PEDOT, WS <sub>2</sub> / PFu Sentezleri) .....	172
EK C. Çalışılan plazma parametreleri .....	174
EK D. Helyum plazma polimerize PTh FTIR spektrumu .....	175
EK E. Argon plazma polimerize PTh FTIR spektrumu.....	177
EK F. Helyum plazma polimerize PFu FTIR spektrumu .....	179
EK G. Argon plazma polimerize PFu FTIR spektrumu .....	181
EK H. Saf WS <sub>2</sub> FTIR spektrumu .....	183
ÖZGEÇMİŞ .....	184



# ÖZET

## Doktora Tezi

### İLETKEN POLİMER/ İNORGANİK KOMPOZİTLERİNİN ATMOSFERİK PLAZMA YÖNTEMİ İLE SENTEZİ VE ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

**Banu ESENCAN TÜRKASLAN**

**Süleyman Demirel Üniversitesi  
Fen Bilimleri Enstitüsü  
Kimya Anabilim Dalı**

**Danışman: Prof. Dr. Ayşegül ÖKSÜZ**

Molibden ve tungsten temelli farklı yapıda nanomalzemeler kullanılarak tiyofen, furan, 3-4 etilendioksitiyofen monomerlerinin atmosferik basınç plazma yöntemi ile in-situ (yerinde) polimerleştirilmesiyle bir seri nanokompozit sentezlendi. Tüm sentezlerde plazma gaz türü, gücü, akış hızı, uygulama süresi, kalem numune arası uzaklık, monomer hacmi gibi plazma parametreleri değiştirilerek, plazma koşullarının elde edilen nanokompozitin özelliklerine etkisi incelendi. Yapısal ve fiziksel özelliklerin incelenmesinde Fourier Dönüşümlü İnfrared Spektroskopisi (FTIR), X-ışını kırınımı analizleri (XRD), taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) ve iletkenlik ölçümlerinde dört nokta analiz yöntemleri kullanıldı.

Molibden disülfid/politiyofen ( $\text{MoS}_2/\text{PTh}$ ), molibden trioksit/politiyofen ( $\text{MoO}_3/\text{PTh}$ ), tungsten trioksit/politiyofen ( $\text{WO}_3/\text{PTh}$ ), tungsten disülfid/poli3-4 etilendioksitiyofen ( $\text{WS}_2/\text{PEDOT}$ ), tungsten disülfid/polifuran ( $\text{WS}_2/\text{PFu}$ ), tungsten(III) oksit/polifuran ( $\text{WO}_3/\text{PFu}$ ) nanokompozitlerinin sentezinde toz formundaki inorganik malzemeler kullanıldı. İnorganik nanomalzeme/ iletken polimer oranlarını saptamak için iletken polimerlerin homopolimerleri ve nanokompozitleri kimyasal yöntemlerle sentezlendi. Molibden disülfid nanotüpleri ( $\text{MoS}_{2\text{nanotüp}}$ ) toz  $\text{MoS}_2$  kullanılarak gözenekli anodik alüminyum oksit (AAO) zarın boşlukları arasında termal bozunma ile sentezlendi.

$\text{MoS}_{2\text{nanotüp}}/\text{PTh}$  nanokompozitleri değişen plazma parametrelerinde (plazma gazı, gücü, akış hızı, uygulama süresi, kalem numune arası uzaklık, monomer hacmi) atmosferik basınç radyofrekans (RF) plazma yöntemi kullanılarak sentezlendi. Tüm nanokompozitlerin yapıları FTIR ile incelendiğinde polimerleşmeyi ve kompozit oluşumunu destekleyen bandlar spektrumlarında görüldü.

$\text{MoS}_{2\text{nanotüp}}/\text{PTh}$  nanokompozit morfolojisinden farklı olarak plazma uygulaması sonrası  $\text{MoS}_{2\text{toz}}/\text{PTh}$  nanokompozitinin film şeklinde oluştuğu ve beklendiği gibi saf haldeki  $\text{MoS}_2$  yapısından farklı olduğu görüldü.

Değişen plazma parametrelerine paralel olarak inorganik nanomalzeme/iletken polimer nanokompozitlerinde farklı yüzey morfolojileri elde edildi. İletkenlik ölçümleri 30°C'de sabit sıcaklıkta dört nokta tekniği ile yapıldı. Oluşan nanokompozitlerin iletkenliklerinin yarı iletken malzemeler sınıfında olduğu görüldü.

**Anahtar Kelimeler:** Atmosferik basınç plazma polimerizasyonu, nanokompozit, iletken polimer, nanotüp.

**2015, 185 sayfa**

## **ABSTRACT**

**Ph. D Thesis**

### **SYNTHESIS OF CONDUCTIVE POLYMER/ INORGANIC COMPOSITES BY ATMOSPHERIC PLASMA POLYMERIZATION AND INVESTIGATION OF THEIR PROPERTIES**

**Banu ESENCAN TÜRKAŞLAN**

**Süleyman Demirel University  
Graduate School of Applied and Natural Sciences  
Department of Chemistry**

**Supervisor: Prof. Dr. Ayşegül ÖKSÜZ**

A series of nanocomposite is synthesized by in-situ polymerization of thiophene, furane and 3-4 ethylenedioxythiophene monomers utilizing atmospheric pressure plasma method using molybdenum and tungsten based different nanomaterials. Among all synthesis process the plasma parameters such as plasma gas type, power, gas flow rate, exposure time, gap distance, monomer volume were assigned different so as to investigate the effect of different plasma conditions on the synthesized nanocomposites. The structural and physical features were analyzed by using Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR), X-ray diffraction spectroscopy (XRD), Scanning Electron Microscope (SEM) and conductivity measurement also four probe techniques.

During the synthesis of molybdenum disulfide/polythiophene ( $\text{MoS}_2/\text{PTh}$ ), molybdenum trioxide/polythiophene ( $\text{MoO}_3/\text{PTh}$ ), tungsten trioxide/polythiophene ( $\text{WO}_3/\text{PTh}$ ), tungsten disulfide/poly3,4-ethylendioxythiophene ( $\text{WS}_2/\text{PEDOT}$ ), tungsten disulfide/polyfuran ( $\text{WS}_2/\text{PFu}$ ), tungstentrioxide/polyfuran ( $\text{WO}_3/\text{PFu}$ ) nanocomposites, the inorganic materials were used in powder form. In order to determine the optimum inorganic nanomaterial/conductive polymer ratio, the homopolymers and nanocomposites of conductive polymers were synthesized with chemical procedure.  $\text{MoS}_2$  nanotubes were synthesized by thermal decomposition of  $\text{MoS}_2$  powder in the spaces of porous anodic aluminum oxide (AAO) membrane.

$\text{MoS}_{2\text{nanotube}}/\text{PTh}$  nanocomposites were synthesized utilizing atmospheric pressure radiofrequency (RF) plasma method under varying plasma parameters (plasma gas type, power, gas flow rate, exposure time, gap distance, monomer volume). When the structure of nanocomposites are analyzed by Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR) the bands which sustain polymerization and composite synthesis were detected in the spectrums.

Different than the morphology of  $\text{MoS}_{2\text{nanotube}}/\text{PTh}$  nanocomposites, after the plasma application it was observed that the  $\text{MoS}_2/\text{PTh}$  nanocomposite was in thin film form and different than pure  $\text{MoS}_2$  in structure as expected.

As parallel to the varying plasma parameters, different surface structures were obtained in inorganic nanomaterials/conductive polymer nanocomposites. Conductivity measurements were accomplished with four probe technique at 30 °C constant temperature. It was observed that the conductivity of synthesized nanocomposites were in the semiconductive materials category.

**Keywords:** Atmospheric pressure plasma polymerization, nanocomposite, conducting polymer, nanotube.

**2015, 185 pages**

## TEŞEKKÜR

Çalışmalarım boyunca beni yönlendiren, karşılaştığım zorlukları bilgi ve tecrübesi ile aşmamda yardımcı olan çok kıymetli danışman hocam Prof. Dr. Ayşegül ÖKSÜZ'e sonsuz saygı ve teşekkürlerimi sunarım. Çalışmamın analiz aşamasında her türlü laboratuvar imkanlarından faydalanabilmemde kolaylık sağlayan Prof. Dr. Lütfi ÖKSÜZ ve Yrd. Doç. Dr. Sibel DİKMEN hocalarıma görüş ve katkılarından dolayı teşekkür ederim.

Tezimin her aşamasında yardımlarını esirgemeyen ve beni motive eden değerli arkadaşlarım Neslihan NOHUT MAŞLAKCI ve Esin EREN'e teşekkür ederim. Çalışmam süresince büyük yardımlarını gördüğüm, yaşadığım tüm teknik ve bilimsel sorunlarda benden yardımını esirgemeyen arkadaşım Ferhat BOZDUMAN'a teşekkür ederim.

2778-D-11 No'lu Proje ile tezimi maddi olarak destekleyen Süleyman Demirel Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Yönetim Birimi Başkanlığı'na teşekkür ederim.

Son olarak, doktora çalışmam boyunca manevi desteğini esirgemeyen, moral ve motivasyon kaynağım olan eşim ve oğluma teşekkür ederim.

**Banu ESENCAN TÜRKASLAN**  
**ISPARTA, 2015**

## ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1. Boyutlarına göre nanomalzemelerin 0-D, 1-D, 2-D ve 3-D olarak sınıflandırılması .....	5
Şekil 2.2. Konjuge çift bağ şekli .....	8
Şekil 2.3. Polifuranın molekül yapısı .....	10
Şekil 2.4. Nanokompozit morfolojisinin şematik gösterimi .....	12
Şekil 2.5. MoS <sub>2</sub> yapısı .....	14
Şekil 2.6. MoS <sub>2</sub> tabakalı nanokompozit sentezi .....	16
Şekil 2.7. PEDOT'un molekül yapısı .....	16
Şekil 2.8. Farklı AAO yapılarının nanotüp özellikleri üzerine etkisi .....	19
Şekil 2.9. Değişen plazma parametrelerinin atmosferik plazma DBD yöntemi ile sentezlenen nanotüp morfolojilerine etkisi .....	20
Şekil 2.10. Plazma içindeki parçacıklar .....	21
Şekil 2.11. Maddenin sıcaklığının artmasıyla meydana gelen hal değişimi .....	24
Şekil 2.12. Plazma polimerizasyonu sürecinin şematik gösterimi .....	25
Şekil 2.13. Plazma polimeri ve geleneksel polimerlerin bağlanma farkı .....	26
Şekil 2.14. Güneş, yıldırım ve kuzey kutup ışıkları (aurora) .....	28
Şekil 2.15. Plazmanın elektron sıcaklığı ve yoğunluğuna göre sınıflandırılması .....	30
Şekil 2.16. Plazma uygulaması öncesi (a) ve sonrası (b) yüzey morfolojisinin değişimi .....	32
Şekil 2.17. Parlak deşarjın genel yapısı .....	33
Şekil 2.18. Yalıtkan engelli deşarj .....	35
Şekil 2.19. Çeşitli gazlarının Paschen eğrileri .....	40
Şekil 2.20. Değişen plazma gücünün yüzey morfolojisine etkisi .....	40
Şekil 2.21. Değişen plazma gücünün yüzey morfolojisine etkisi .....	42
Şekil 3.1. Atmosferik basınç plazma düzeneği .....	45
Şekil 3.2. Seramik boru fırın .....	46
Şekil 3.3. Ocean Optics HR2000 yüksek çözünürlüklü spektrometre bileşenleri; 1) SMA bağlantısı, 2) kesit, 3) filtre, 4) yön verici ayna, 5) ızgara, 6) odaklayıcı ayna, 7) L2 dedektör toplama lensleri, 8) CCD dedektör .....	48
Şekil 3.4. Atmosferik basınç plazma düzeneğinin şematik gösterimi .....	49
Şekil 3.5. (a) Boş alümina membran, (b) etüvde kurutulan alümina membranlar .....	51
Şekil 4.1. (a) Toz MoS <sub>2</sub> , (b) Exfoliated MoS <sub>2</sub> ve (c) MoS <sub>2</sub> nanotüp XRD örnekleri .....	57
Şekil 4.2. (a) Toz MoS <sub>2</sub> ve (b) MoS <sub>2</sub> nanotüp SEM görüntüsü .....	58

Şekil 4.3. MoS <sub>2</sub> nanotüp/PTh kompozitinin değişen plazma güçlerinde konjugasyon piki .....	60
Şekil 4.4. MoS <sub>2</sub> nanotüp/PTh kompozitinin değişen gaz akış hızlarında konjugasyon piki .....	62
Şekil 4.5. MoS <sub>2</sub> nanotüp/PTh kompozitinin değişen plazma uygulama sürelerinde konjugasyon piki .....	64
Şekil 4.6. MoS <sub>2</sub> nanotüp/PTh kompozitinin değişen numune ile plazma kalemi arası uzaklık değerlerinde konjugasyon piki .....	66
Şekil 4.7. MoS <sub>2</sub> nanotüp/PTh kompozitinin değişen monomer hacimlerine ait konjugasyon piki .....	68
Şekil 4.8. MoS <sub>2</sub> nanotüp/PTh kompozitinin a) 117 W, b) 234 W ve c) 360 W değişen plazma güçlerinde SEM görüntüsü .....	72
Şekil 4.9. MoS <sub>2</sub> nanotüp/PTh kompozitinin a) 117 W, b) 234 W ve c) 360 W değişen plazma güçlerinde EDX grafikleri .....	73
Şekil 4.10. MoS <sub>2</sub> nanotüp/PTh kompozitinin a) 4 L/dk, b) 8 L/dk ve c) 10 L/dk değişen gaz akış hızlarında SEM görüntüsü.....	75
Şekil 4.11. MoS <sub>2</sub> nanotüp/PTh kompozitinin a) 3 dk, b) 8 dk değişen plazma uygulama sürelerinde SEM görüntüsü.....	76
Şekil 4.12. MoS <sub>2</sub> nanotüp/PTh kompozitinin a) 1 cm ve b) 3 cm değişen numune ile plazma kalemi arası uzaklık değerlerinde SEM görüntüsü.....	77
Şekil 4.13. MoS <sub>2</sub> nanotüp/PTh kompozitinin a) 15µL cm, b) 25 µL değişen monomer hacim değerlerinde SEM görüntüsü.....	78
Şekil 4.14. MoS <sub>2</sub> nanotüp/PTh kompozitinin değişen plazma (a) güçlerinde, (b) gaz akış hızlarında (c) uygulama sürelerinde (d) plazma kalemi numune arası uzaklık değerlerinde ve (e) monomer hacimlerinde X-ışınları kırınım eğrisi .....	80
Şekil 4.15. MoS <sub>2</sub> nanotüp/PTh kompozitinin değişen plazma güçlerinde konjugasyon piki.....	82
Şekil 4.16. MoS <sub>2</sub> nanotüp/PTh kompozitinin değişen gaz akış hızlarında konjugasyon piki.....	84
Şekil 4.17. MoS <sub>2</sub> nanotüp/PTh kompozitinin değişen plazma uygulama sürelerinde konjugasyon piki .....	86
Şekil 4.18. MoS <sub>2</sub> nanotüp/PTh kompozitinin değişen numune ile plazma kalemi arası uzaklık değerlerinde konjugasyon piki .....	88
Şekil 4.19. MoS <sub>2</sub> nanotüp/PTh kompozitinin değişen monomer hacimlerine ait konjugasyon piki .....	90
Şekil 4.20. MoS <sub>2</sub> nanotüp/PTh kompozitinin argon gazı a) 117 W, b) 234 W, c) 360 W ve helyum gazı kullanılarak d) 117 W, e) 234 W, f) 360 W değişen plazma güçlerinde SEM görüntüsü .....	93

Şekil 4.21. MoS <sub>2</sub> nanotüp/PTh kompozitinin argon gazı a) 4 L/dk, b) 8 L/dk, c) 10 L/dk ve helyum gazı kullanılarak d) 4 L/dk, e) 8 L/dk, f) 10 L/dk değişen gaz akış hızlarında SEM görüntüsü .....	95
Şekil 4.22. MoS <sub>2</sub> nanotüp/PTh kompozitinin argon gazı a) 3 dk, b) 8 dk ve helyum gazı kullanılarak c) 3 dk, d) 8 dk değişen plazma uygulama sürelerinde SEM görüntüsü .....	96
Şekil 4.23. MoS <sub>2</sub> nanotüp/PTh kompozitinin argon gazı a) 1 cm b) 3 cm ve helyum gazı kullanılarak c) 1 cm, d) 3 cm değişen numune ile plazma kalemi arası uzaklık değerlerinde SEM görüntüsü .....	97
Şekil 4.24. MoS <sub>2</sub> nanotüp/PTh kompozitinin argon gazı a) 15µL cm, b) 25µL ve helyum gazı kullanılarak c) 15µL, d) 25µL değişen monomer hacimlerinde SEM görüntüsü .....	98
Şekil 4.25. Argon gazı kullanılarak değişen plazma güçlerinde sentezlenen MoS <sub>2</sub> toz/PTh kompozitinin konjugasyon piki .....	101
Şekil 4.26. Helyum gazı kullanılarak değişen plazma güçlerinde sentezlenen MoS <sub>2</sub> toz/PTh kompozitinin konjugasyon piki .....	102
Şekil 4.27. MoS <sub>2</sub> toz/PTh kompozitinin argon gazı a) 117 W, b) 234 W, c) 360 W ve helyum gazı kullanılarak d) 117 W, e) 234 W, f) 360 W değişen plazma güçlerinde SEM görüntüsü .....	105
Şekil 4.28. Argon gazı kullanılarak değişen gaz akış hızlarında sentezlenen MoS <sub>2</sub> toz/PTh kompozitinin konjugasyon piki .....	108
Şekil 4.29. Helyum gazı kullanılarak değişen gaz akış hızlarında sentezlenen MoS <sub>2</sub> toz/PTh kompozitinin konjugasyon piki .....	109
Şekil 4.30. MoS <sub>2</sub> toz/PTh kompozitinin argon gazı a) 4 L/dk, b) 8 L/dk, c) 10 L/dk ve helyum gazı kullanılarak d) 4 L/dk, e) 8 L/dk, f) 10 L/dk değişen gaz akış hızlarında SEM görüntüsü .....	112
Şekil 4.31. Helyum gazıyla sentezlenen MoS <sub>2</sub> toz/PTh kompozitinin optimum koşullarda (360 W plazma gücü, 4 L/dk gaz akış hızı, 5 dakika işlem süresi ve 15µL monomer hacmi) EDX grafikleri .....	114
Şekil 4.32. Argon gazıyla sentezlenen MoS <sub>2</sub> toz/PTh kompozitinin optimum koşullarda (360 W plazma gücü, 4 L/dk gaz akış hızı, 5 dakika işlem süresi ve 15µL monomer hacmi) EDX grafikleri .....	115
Şekil 4.33. a) MoO <sub>3</sub> tozu ve b) plazma uygulanmış MoO <sub>3</sub> SEM mikrografı .....	118
Şekil 4.34. MoO <sub>3</sub> toz/PTh kompozitinin argon gazı a) 117 W, b) 234 W, c) 360 W ve helyum gazı kullanılarak d) 117 W, e) 234 W, f) 360 W değişen plazma güçlerinde SEM görüntüsü .....	119
Şekil 4.35. WO <sub>3</sub> toz/PTh kompozitinin a) argon ile b) helyum gazı ile değişen güç değerlerinde c) argon, d) helyum gazı ile değişen gaz akış hızlarında e) argon f) helyum ile değişen monomer hacimlerinde sentezlenen konjugasyon pikleri .....	121
Şekil 4.36. (a) Toz WO <sub>3</sub> ve (b) plazma uygulanmış WO <sub>3</sub> SEM mikrografı .....	125



Şekil 4.37. WO <sub>3</sub> toz/PTh kompozitinin argon gazı a) 117 W, b ) 234 W, c) 360 W ve helyum gazı kullanılarak d) 117 W, e) 234 W, f) 360 W değişen plazma güçlerinde SEM görüntüsü.....	126
Şekil 4.38. WO <sub>3</sub> toz/PTh kompozitinin gazı a) 4 L/dk, b) 8 L/dk, c) 10 L/dk ve Helyum gazı kullanılarak d) 4 L/dk, e) 8 L/dk, f) 10 L/dk değişen gaz akış hızlarında SEM görüntüsü .....	127
Şekil 4.39. WO <sub>3</sub> toz/PTh kompozitinin argon gazı a) 15 µL ve b) 25 µL ve helyum gazı kullanılarak d) 15 µL ve e) 25 µL değişen monomer hacimlerinde SEM görüntüsü.....	128
Şekil 4.40. Argon plazması ile sentezlenen WO <sub>3</sub> /PTh kompoziti için optik salınım spektrumu .....	130
Şekil 4.41. Helyum plazması ile sentezlenen WO <sub>3</sub> /PTh kompoziti için optik salınım spektrumu .....	130
Şekil 4.42. Helyum gazıyla sentezlenen WO <sub>3</sub> /PTh kompozitinin optimum koşullarda (360 W plazma gücü, 4 L/dk gaz akış hızı, 5 dakika işlem süresi ve 15µL monomer hacmi) EDX grafikleri .....	131
Şekil 4.43. Argon gazıyla sentezlenen WO <sub>3</sub> /PTh kompozitinin optimum koşullarda (360 W plazma gücü, 4 L/dk gaz akış hızı, 5 dakika işlem süresi ve 15µL monomer hacmi) EDX grafikleri .....	131
Şekil 4.44. a) WO <sub>3</sub> b) WO <sub>3</sub> /PTh LiClO <sub>4</sub> (1 M) çözücü-elektrolit sisteminde, -3 V ile +3 V arasında, 50 mV/s tarama hızında dönüşümlü voltamogramı .....	134
Şekil 4.45. (a)Toz WS <sub>2</sub> ve (b)plazma uygulanmış WS <sub>2</sub> yapılarının SEM mikrografi .....	135
Şekil 4.46. WS <sub>2</sub> toz/PEDOT kompozitinin argon gazı a) 234 W, b) 360 W ve helyum gazı kullanılarak kullanılarak c) 234 W, d) 360 W değişen plazma güçlerinde SEM görüntüsü.....	136
Şekil 4.47. WS <sub>2</sub> toz/PFu kompozitinin argon gazı a) 234 W, b) 360 W ve helyum gazı kullanılarak kullanılarak c) 234 W, d) 360 W değişen plazma güçlerinde SEM görüntüsü.....	140
Şekil 4.48. WS <sub>2</sub> toz/PFu kompozitinin argon gazı a) 1 cm, b) 3 cm ve helyum gazı kullanılarak c) 1 cm, d) 3 cm değişen numune ile plazma kalemi arası uzaklık değerlerinde SEM görüntüsü.....	141
Şekil 4.49. Helyum gazıyla sentezlenen WS <sub>2</sub> toz/PFu kompozitinin optimum koşullarda (234 W plazma gücü, 8 L/dk gaz akış hızı, 5 dakika işlem süresi ve 15µL monomer hacmi) EDX grafikleri .....	143
Şekil 4.50. Argon gazıyla sentezlenen WS <sub>2</sub> toz/PFu kompozitinin optimum koşullarda (234 W plazma gücü, 8 L/dk gaz akış hızı, 5 dakika işlem süresi ve 15µL monomer hacmi) EDX grafikleri .....	143
Şekil 4.51. WO <sub>3</sub> toz/PFu kompozitinin argon gazı a) 3 dk, b) 8 dk ve helyum gazı kullanılarak c) 3 dk, d) 8 dk değişen plazma uygulama sürelerinde SEM görüntüsü.....	146
Şekil 4.52. WO <sub>3</sub> toz/PFu kompozitinin argon gazı a) 15µL, b) 25µL ve helyum gazı kullanılarak d) 15µL e) 25µL değişen monomer hacimlerinde SEM görüntüsü.....	147

Şekil 4.53. Helyum gazıyla sentezlenen WO <sub>3toz</sub> /PFu kompozitinin optimum koşullarda (234 W plazma gücü, 4 L/dk gaz akış hızı, 3dakika işlem süresi ve 15µL monomer hacmi) EDX grafikleri .....	149
Şekil 4.54. Argon gazıyla sentezlenen WO <sub>3toz</sub> /PFu kompozitinin optimum koşullarda (234 W plazma gücü, 4 L/dk gaz akış hızı, 3 dakika işlem süresi ve 15µL monomer hacmi) EDX grafikleri .....	149
Şekil B.1. Kimyasal yöntemle sentezlenen WS <sub>2</sub> / PTh kompozitinin FTIR spektrumu .....	173
Şekil D.1. Helyum gazı kullanılarak optimize edilen koşullarda (360 W plazma gücü, 4 L/dk gaz akış hızı, 5 dk işlem süresi ve 15µL monomer hacmi) sentezlenen plazma polimerize PTh FTIR spektrumu .....	175
Şekil D.2. Helyum gazı kullanılarak optimize edilen koşullarda (360 W plazma gücü, 4 L/dk gaz akış hızı, 5 dk işlem süresi ve 15µL monomer hacmi) sentezlenen plazma polimerize PTh FTIR spektrumu .....	176
Şekil E.1. Argon gazı kullanılarak optimize edilen koşullarda (360 W plazma gücü, 4 L/dk gaz akış hızı, 5 dk işlem süresi ve 15µL monomer hacmi) sentezlenen plazma polimerize PTh FTIR spektrumu.....	177
Şekil E.2. Argon gazı kullanılarak optimize edilen koşullarda (360 W plazma gücü, 4 L/dk gaz akış hızı, 5 dk işlem süresi ve 15µL monomer hacmi) sentezlenen plazma polimerize PTh FTIR spektrumu.....	178
Şekil F.1. Helyum gazı kullanılarak optimize edilen koşullarda (234 W plazma gücü, 8 L/dk gaz akış hızı, 5 dk işlem süresi ve 15µL monomer hacmi) sentezlenen plazma polimerize PFu FTIR spektrumu .....	179
Şekil F.2. Helyum gazı kullanılarak optimize edilen koşullarda (234 W plazma gücü, 8 L/dk gaz akış hızı, 5 dk işlem süresi ve 15µL monomer hacmi) sentezlenen plazma polimerize PFu FTIR spektrumu .....	180
Şekil G.1. Argon gazı kullanılarak optimize edilen koşullarda (234 W plazma gücü, 8 L/dk gaz akış hızı, 5 dk işlem süresi ve 15µL monomer hacmi) sentezlenen plazma polimerize PFu FTIR spektrumu.....	181
Şekil G.2. Argon gazı kullanılarak optimize edilen koşullarda (234 W plazma gücü, 8 L/dk gaz akış hızı, 5 dk işlem süresi ve 15µL monomer hacmi) sentezlenen plazma polimerize PFu FTIR spektrumu.....	182
Şekil H.1. Saf WS <sub>2</sub> FTIR spektrumu .....	183

## ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 2.1. Karşılaştırmalı nanometre boyutları .....	3
Çizelge 3.1. Plazma uygulamasında çalışılan parametreler .....	50
Çizelge 4.1. MoS <sub>2</sub> nanotüp/PTh kompozitinin değişen plazma güçlerinde pik değerleri .....	61
Çizelge 4.2. MoS <sub>2</sub> nanotüp/PTh kompozitinin değişen gaz akış hızlarında pik değerleri .....	63
Çizelge 4.3. MoS <sub>2</sub> nanotüp/PTh kompozitinin değişen uygulama sürelerinde pik değerleri .....	65
Çizelge 4.4. MoS <sub>2</sub> nanotüp/PTh kompozitinin değişen plazma kalem numune arası uzaklık için pik değerleri .....	67
Çizelge 4.5. MoS <sub>2</sub> nanotüp/PTh kompozitinin değişen monomer hacimlerinde pik değerleri .....	69
Çizelge 4.6. MoS <sub>2</sub> nanotüp/PTh kompozitinin değişen plazma güçlerinde elementel yüzey birleşimi.....	74
Çizelge 4.7. MoS <sub>2</sub> nanotüp/PTh kompozitinin değişen plazma güçlerinde pik değerleri .....	83
Çizelge 4.8. MoS <sub>2</sub> nanotüp/PTh kompozitinin değişen gaz akış hızlarında pik değerleri .....	85
Çizelge 4.9. MoS <sub>2</sub> nanotüp/PTh kompozitinin değişen uygulama sürelerinde pik değerleri .....	87
Çizelge 4.10. MoS <sub>2</sub> nanotüp/PTh kompozitinin değişen plazma kalem numune arası uzaklık için pik değerleri .....	89
Çizelge 4.11. MoS <sub>2</sub> nanotüp/PTh kompozitinin değişen monomer hacimlerinde pik değerleri .....	91
Çizelge 4.13. MoS <sub>2</sub> toz/PTh kompozitinin değişen plazma güçlerinde pik değerleri	103
Çizelge 4.14. MoS <sub>2</sub> toz/PTh kompozitinin değişen güç parametresinde iletkenlik değerleri .....	106
Çizelge 4.15. MoS <sub>2</sub> toz/PTh kompozitinin değişen gaz akış hızlarında pik değerleri	110
Çizelge 4.16. MoS <sub>2</sub> toz/PTh kompozitinin değişen gaz akış hızı parametresinde iletkenlik değerleri .....	114
Çizelge 4.17. MoS <sub>2</sub> toz/PTh kompozitinin optimum koşullarda elementel yüzey birleşimi .....	115
Çizelge 4.18. MoO <sub>3</sub> toz/PTh kompozitinin değişen plazma güçlerinde pik değerleri	116
Çizelge 4.19. MoO <sub>3</sub> toz/PTh kompozitinin değişen güç parametresinde iletkenlik değerleri .....	120
Çizelge 4.20. WO <sub>3</sub> toz/PTh kompozitinin değişen plazma güçlerinde pik değerleri .	122
Çizelge 4.21. WO <sub>3</sub> toz/PTh kompozitinin değişen gaz akış hızlarında pik değerleri.	123

Çizelge 4.22. WO <sub>3</sub> toz/PTh kompozitinin değişen monomer hacimlerinde pik değerleri .....	124
Çizelge 4.23. WO <sub>3</sub> toz/PTh kompozitinin değişen güç, akış hızı ve monomer hacim parametrelerindedede iletkenlik değerlerleri .....	129
Çizelge 4.24. WO <sub>3</sub> /PTh kompozitinin optimum koşullarda elementel yüzey birleşimi .....	132
Çizelge 4.25. WS <sub>2</sub> toz/PFu kompozitinin değişen plazma güçlerinde pik değerleri ..	138
Çizelge 4.26. WS <sub>2</sub> toz/PFu kompozitinin değişen plazma kalemi numune arası uzaklık değerleri için pik değerleri .....	139
Çizelge 4.27. WS <sub>2</sub> toz/PFu kompozitinin değişen güç ve plazma kalemi numune arası uzaklık parametrelerinde iletkenlik değerlerleri .....	142
Çizelge 4.28. WS <sub>2</sub> toz/PFu kompozitinin optimum koşullarda elementel yüzey birleşimi .....	143
Çizelge 4.29. WO <sub>3</sub> toz/PFu kompozitinin değişen plazma uygulama sürelerinde pik değerleri .....	144
Çizelge 4.30. WO <sub>3</sub> toz/PFu kompozitinin değişen monomer hacimlerinde pik değerleri .....	145
Çizelge 4.31. WO <sub>3</sub> toz/PFu kompozitinin değişen plazma uygulama süresi ve monomer hacim parametrelerinde iletkenlik değerlerleri .....	148
Çizelge 4.32. WO <sub>3</sub> toz/PFu kompozitinin optimum koşullarda elementel yüzey birleşimi .....	149
Çizelge C.1. Plazma uygulamasında çalışılan parametreler .....	174

## SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

AAO	Anodik alüminyum oksit
AC	Alternatif akım
AFM	Atomik kuvvet mikroskopisi
DBD	Dielektrik bariyer deşarj
DC	Direk akım
EDX	Enerji dağılımlı X-ışını spektroskopu
FTIR	Fourier dönüşümlü spektroskopisi
HDA	Hekzadesilamin
HFP	Hekzaflor propilen
LF	Düşük frekans
MoO <sub>3</sub>	Molibden trioksit
MoS <sub>2</sub>	Molibden disülfid
MW	Mikrodalga
NaOH	Sodyum hidroksit
PAn	Polianilin
PE	Poliyeten
PEDOT	Poli(3,4 etilendioksitiyofen)
PEO	Poliyeten oksit
PET	Poliyeten tereftalat
PFu	Polifuran
PMMA	Polimetil metakrilat
PMOT	Poli(3-metiloksitiyofen)
PP	Polipropilen
Ppy	Polipirol
PTh	Politiyofen
PVC	Polivinil klorid
PVP	Polivinil pirolidon
RF	Radyo frekans
SEM	Taramalı elektron mikroskopisi
SiO <sub>2</sub>	Silisyum dioksit
TFE	Tetraflor etilen
TGA	Termogravimetrik analiz
TiO <sub>2</sub>	Titanyum dioksit
WO <sub>3</sub>	Tungsten trioksit
WS <sub>2</sub>	Tungsten disülfid
XRD	X-Işını kırınımı

## 1. GİRİŞ

Küçük-boyutlu materyaller bulk materyallerle karşılaştırıldığı zaman yeni fizikokimyasal özellikleri ile dikkat çekicidir (Naquib ve Gogotsi, 2014). Nanotüp, nanowire, nanorod gibi nanoyapılar hem boyut ve şekillerine bağlı özellikleri hem de potansiyel uygulama alanları için yoğun bir şekilde çalışılmaktadır (Ganji vd., 2014; Chen vd., 2014; Rao vd., 2013). Küçük boyutlu sistemler moleküler tek tabakalar içerisinde konuk molekülün kimyasal olarak tabakalandırılması ile sentezlenebilirler. İnorganik oksitler, sülfidler gibi tabakalı yapıları modifiye etmek için bir diğer yaklaşım, uygun prosedürlerle bu ev sahibi molekül içerisine konuk molekülün interkalasyon yapılması ile gerçekleşir (Schubert ve Housing, 2011).

İnorganik nanotüpler arasında tungsten disülfid ( $WS_2$ ) ve molibden disülfid ( $MoS_2$ ) elverişli fiziksel ve elektronik özellikleri ile katalizör, fotoduyarlı film, elektronik cihazlar gibi uygulama alanına sahip önemli bir nanomateryaldir (Naffakh vd., 2014). Polipirol (Xu vd., 2009), polianilin (Bekri-Abbes ve Srasra, 2010), politiyofen (Lin vd., 2009) gibi iletken polimerler anizotropik optik ve elektriksel özellikleri ile, elektrokimyasal ve elektrokromik davranışlarından dolayı, tabakalı nanokompozitlerini oluşturmak için tabakalı  $MoS_2$  içerisinde konuk materyaller olarak kullanılmışlardır. Genel olarak, sentetik yöntemler dizisi inorganik ev sahibi ve organik konuk molekülün fiziksel ve kimyasal özelliklerine bağlıdır (Xu vd., 2009). Genel olarak yapılan çalışmalarda organik polimer uygun bir çözücüde çözüldükten veya dispers edildikten daha sonra inorganik yapı içerisine girmektedir (Lin vd., 2009). Diğer bir yaklaşımla da monomer ilk inorganik yapıya girdikten sonra polimerleştirilmektedir (Raman vd., 2012). Literatürde nanokompozit sistemlerin hazırlanmasında da klasik ıslak metodlar yoğun bir şekilde çalışılırken plazma metodları literatürde çok yeni bir konu olup, atmosferik basınç plazma üzerine sayılı çalışmalar mevcuttur (Uygun vd., 2011; Chen vd., 2014; Uygun Oksüz vd., 2013).

Bu ıslak kimyasal metodlar genel olarak oldukça kompleksdir ve çevre açısından oldukça fazla çözücü ve kimyasal kullanımını gerektirmektedir. Ayrıca, polimerin çözünürlüğü ile hazırlanan yöntemlerde çözünürlük problemini karşımıza çıkarmaktadır. Bu ise malzemenin uygulama alanları için istenilen yüzeyler üzerine kaplanma işlemini zorlaştırmaktadır.

Islak kimyasal metodlarla elde edilen nanoyapılar proseslerin endüstriyel olarak geliştirilme zorluğu açısından dezavantajlı özelliklere sahiptir. Bu metodların yerine vakum plazma sistemlerinin avantajlarını kullanılarak iletken polimer nanokompozitlerinin hazırlanması, birçok avantajı beraberinde getirmektedir. Düşük basınç plazma yöntemi ile iletken polimer/metal oksit nanokompozitlerin sentezi gerçekleştirilmiş ve özellikleri incelenmiştir (Shearer vd., 2010; Peter vd., 2011). Bununla birlikte bu yöntemin en büyük dezavantajı pahalı olan vakum sistemleri gerektirmesidir (Pappas, 2011). Bu da endüstriyel ve bilimsel alanda uygulamalarını sınırlandırmaktadır. Atmosferik plazma basınç yöntemi bu dezavantajı elimine edebilir ve üstelik büyük miktarlarda nanokompozit üretimine avantaj sağlayabilir. Dolayısı ile bu çalışmada nanokompozitlerin sentezi için atmosferik basınç plazma yöntemi, organik/inorganik nanohibrit yapıların hem sentez koşullarına (çözücüsüz, kimyasalsız, hızlı ve istenilen yüzeyler üzerinde oluşturulabilmesi gibi) avantajlar sağlarken, elde edilecek malzemelerin de özellikleri açısından (organik ve inorganik yapı arasında önemli bir parametre olan etkileşimlerin daha güçlü ve uyumlu olması ve yapıların daha homojen olması gibi) avantajlar getirecektir. Bir seri iletken polimer ile MoS<sub>2</sub>, WS<sub>2</sub> ve molibden trioksit (MoO<sub>3</sub>), tungsten trioksit (WO<sub>3</sub>) gibi sülfür ve oksit türevli inorganik nanotüp, nanotoz gibi farklı türlerinin nanokompozitleri atmosferik basınç plazma yöntemi ile hazırlanarak hem literatürdeki boşluğu dolduracak, hem bu tip yapıların sentezi için uygun bir metod gelişimi sağlayacak hem de birçok farklı alanda uygulamalarını çalışan malzeme bilimi için yeni materyaller olacaktır.

Yapılan tez çalışmasında klasik yöntemlere alternatif bir yöntem olarak plazma yöntemlerinden biri olan atmosferik basınç plazma metodu kullanılarak nanoteknoloji alanında yeni malzemelerin eldesi amaçlanmaktadır. Atmosferik basınç plazma ve kimyasal yöntemlerle inorganik nanomalzeme/iletken polimer nanokompozit sistemlerinin sentezlenerek inorganik yapı-iletken organik yapı arasındaki ara yüzeydeki etkileşim mekanizması ve nanoyapıların özellikleri farklı yöntem ve metodlarla incelenmiştir.

## 2. KAYNAK ÖZETLERİ

### 2.1. Nanoteknoloji

Günümüzde nanoyapılara olan ilgi giderek artış göstermektedir. Çünkü makro boyuttan nanoboyutlara inildikçe malzemenin özelliklerinde birçok önemli değişiklik meydana gelmektedir. Bunun temel nedenleri arasında nanoboyutlara inildikçe yüzey-hacim oranındaki değişim ve kuantum etkileri sayılabilmektedir. Dolayısıyla malzemenin fiziksel, kimyasal, yapısal olmak üzere pek çok özelliği geliştirilebilmekte ve bu da sağlık uygulamalarından mühendislik uygulamalarına kadar pek çok alanda tercih edilmesine neden olmaktadır.

Nano sözcüğü fiziksel bir büyüklüğün milyarda biri anlamına gelir. Bir nanometre ise metrenin  $10^{-9}$  da birine karşılık gelen uzunluktur. Nanometre, atomik veya moleküler boyutta örneklendirilirse; bir insan saç telinin çapı yaklaşık 30 bin nanometredir; yan yana 6 karbon atomu veya 10 su molekülü bir nanometre kadar uzunluktadır, bir DNA molekülü yaklaşık 2,5 nm genişliğindedir. Bir kırmızı kan hücresinin genişliği ise yaklaşık 5000 nm çapındadır (Daşdemir, 2006) (Çizelge 2.1).

Çizelge 2.1. Karşılaştırmalı nanometre boyutları

	Atom	Polimer Nanolifi	Kan Hücresi	İnsan Saçı
Çap (nanometre)	0,3	50-500	50000	20.000-30.000

Nanoteknoloji maddeyi atomik ve moleküler seviyede kontrol etme bilimidir. Nanoteknoloji yalnızca nano boyuttaki maddelerle değil, bu maddelerin bileşim ve boyutlarının da kontrol edilebildiği yöntemlerin geliştirilmesi ile de ilgilenir. Maddenin boyutu nanometre mertebesine kadar küçüldükçe bunların mekanik, elektrik, ısı, optik ve kimyasal özellikleri daha büyük hacimli aynı maddeye göre farklı özellik ve davranışlar göstermektedir. Makro boyuttaki maddeden daha üstün niteliğe sahip olmaları malzemelerin ve sistemlerin geliştirilmesine imkan vermektedir. Örneğin, yarı-iletken olarak bilinen silisyumdan yapılan bir telin çapı nanometreye yaklaştıkça iletken özellik kazanmaktadır (Lamberti, 2011).

Nano ölçekteki malzemeler sahip oldukları üstün fiziksel özellikleri sayesinde bilişim, elektrik–elektronik, optik, biyoteknoloji, farmakoloji, tıp, savunma, kimya,

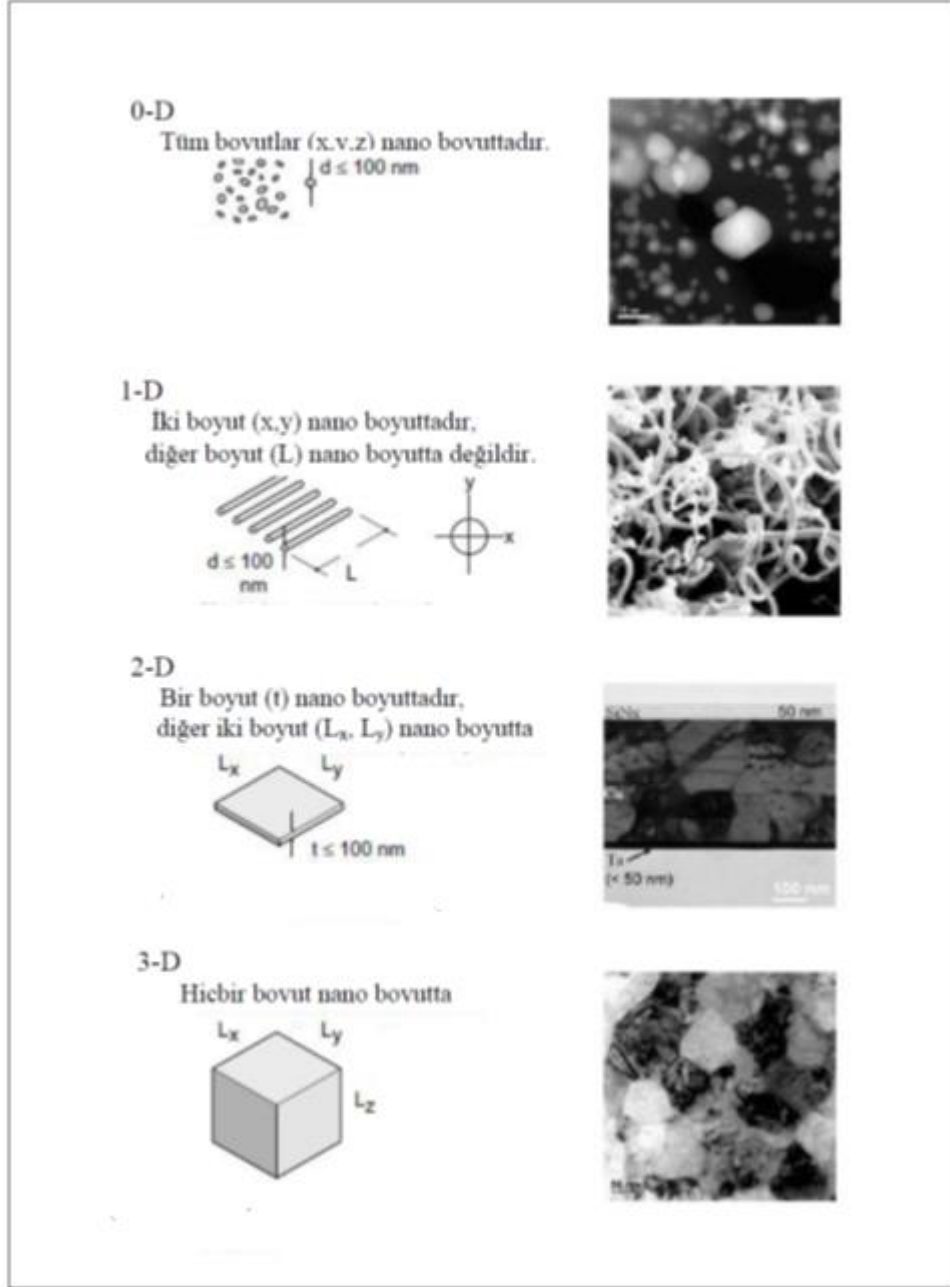


tekstil, makine ve inşaat sanayileri gibi çeşitli alanlara önemli yenilikler getirebilmektedir (Kango vd., 2013).

## **2.2. Nanomalzemelerin Sınıflandırılması**

Nanomalzemelerin çeşitliliğini tam anlamıyla anlamak ve değerlendirmek için bazı şekillerde sınıflandırma gerekmektedir. Nanomalzemeleri boyutlarına göre sıfır-boyutlu (0-D), bir boyutlu (1-D), iki boyutlu (2-D) ve üç boyutlu (3-D) olarak sınıflandırabiliriz (Şekil 2.1). Sıfır boyutlu nanomalzemeler bütün boyutları nanoölçekte olan malzemelerdir. Bu malzemelerin boyutu 100 nm' den azdır. 0-D nanomalzemelerin en genel gösterimi nanoparçacıklardır. Bu nanoparçacıklar amorf veya kristal olabilir, matris içinde tek tek veya bileşik olarak görünen metal, seramik veya polimer olabilirler(Ashby vd., 2009).

Tek boyutlu nano materyaller, çok ince yüzey filmleri veya kaplamaları alanında kullanılabilirlerdir. İki boyutlu nano materyaller, nanolif veya karbon nanotüpleri kapsamaktadır. Havacılık, uzay gemileri, otomobil endüstrisi ve balistik tekstillerde kullanımı için son derece yüksek mukavemete sahip nanokompozit üretiminde kullanılmaktadır. Üç boyutlu yapıdaki nano materyaller yumuşatma, antimikrobiyal, yağ ve kir iticilik bitim işlemleri, güç tutuşurluk gibi çok geniş bir yelpazede kullanılmaktadır. Ayrıca, polimer içinde mikrokapsül olarak da farklı uygulamalarda kullanılabilirlerdir (Wu vd., 2015).



Şekil 2.1. Boyutlarına göre nanomalzemelerin 0-D, 1-D, 2-D ve 3-D olarak sınıflandırılması (Ashby vd., 2009)

### 2.2.1. Nanoparçacıklar

Toz parçacıklar genellikle çeşitli boyutlardaki parçacıklardan oluşmaktadır. Bir parçacık genellikle üç boyutludur ve farklı şekillere sahip olabilmektedir. Bütün katı parçacıklar, atomlar veya moleküllerden oluşmaktadır. Bu parçacıkların boyutları mikron seviyesine indikçe, parçacıklar atomların veya moleküllerin kendi özelliklerinden daha çok etkilenmektedir. Parçacıkların yüzeyinde bulunan atom ve moleküllerin miktarı çok önemli bir rol oynar (Hosokawa vd., 2007). Bunun nedeni,

yüzeydeki atom veya moleküller rahatça hareket edebildiklerinden dolayı katı parçacığın içinde bulunanlara göre daha aktif hale geçerler. Bunun sonucu olarak, temas ettikleri malzemeye daha kolay bağ kurar ve parçacığın özelliklerinde farklılık oluştururlar. Katı parçacıkların boyutları küçüldükçe, yüzey alanı parçacık boyutuyla ters orantılı olarak artmaktadır. Yüzey alanındaki bu artış, parçacıkların reaktiflik, çözünebilirlik oranını doğrudan etkilemektedir. Bu nedenle, parçacığın yüzey özelliklerinin değişmesi ve yüzey alanının artması, nanoparçacıkları makro boyuttaki malzemelerden farklı kılan benzersiz özelliklerinin temel sebeplerini oluşturmaktadır. Kristal malzemelerin dayanıklılığı genellikle kristal boyutunun küçültülmesiyle artış göstermektedir. Ayrıca malzemelerin mekaniksel dayanıklılığı metal veya seramik malzemelerin nano boyutlardan oluşturulmuş yapılarıyla artış göstermektedir (Hanemann ve Szabo, 2010).

### **2.2.2. Nanokompozitler**

Nanokompozitler, bir matris içerisinde nanometre büyüklüğünde parçacıkların dağılması ile oluşan malzemelerdir. Nanokompozit terimi ilk olarak 1990 yılında yapılan bir çalışmada polimer-kil hibrit malzemeden yapılan araba ekipmanı olarak tarif edilmektedir. Polimer nanokompozitlerin ilk ticari uygulamaları toyota arabalarında kil-naylon 6 nanokompozitlerinden yapılan triger kayışı olarak otomotiv uygulamalarında kullanılmıştır (Okada ve Usuki, 2006).

Çok farklı özelliklerdeki iki veya daha fazla bileşenin moleküler düzeyde karıştırılmasıyla oluşturulan yapılar nanokompozit veya nanomateryaller olarak adlandırılır. Üç boyutlu nanomalzemelerin bir grubu da nanokompozitlerdir. Bu malzemeler her bir malzemenin tek başına gösteremeyeceği özellikleri sergileyebilirler. Farklılıklar, eklenen nanoparçacık, nanotel, nanotüp veya nano plaka gibi destek nanomalzemelerinin özelliklerine dayalıdır. Polimer, seramik veya metal olabilen nanokompozit matrisleri nano ölçekten daha büyük boyutlara sahiptir.

Nanokompozitlerin sınıflandırılması için de, çeşitli malzemelerden veya bir matris çekirdeğine bağlanmış nanokatmanların sandviçinden oluşmuş çoklu nanokatmanlara kadar farklı yapıda nanokompozitler sentezlenmektedir (Ashby vd., 2009).

İletken polimerlerin inorganik nanopartikülleri kapsülleme yöntemiyle oluşturulan nanokompozit yapıları çok ilgi çekici konu haline gelmiştir. Bu şekilde sentezlenen nanokompozit yapılarda konjuge polimer matrix içinde delokalize olmuş pi-elektronlarının nanopartiküllerle etkileşime girebilmesi oluşan nanokompozitlerin sahip olduğu optik, elektronik, manyetik ve biyomedikal özellikleri nedeniyle de bu ilgiyi arttırmaktadır (Nastase vd., 2006; Faupel vd., 2010; Uygun vd., 2011)

Organik ve inorganik bileşenler arasında etkileşimlere dayalı organik/inorganik nanokompozit yapılar son yıllarda büyük ölçüde geliştirilmiştir (Lin vd., 2009). İnorganik bileşenler SiO<sub>2</sub> (Leblanc, 2010), üç boyutlu (3-D) nanokristalleri MoO<sub>3</sub>, MoS<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub> (Li vd., 2009; Matusinovic vd., 2012; Eren vd., 2012) gibi çok tabakalı yapıları, MoSe<sub>3</sub> gibi polimer zincirleri, 1-D tabakalı yapıları hatta fulleren gibi sıfır boyutlu yapıları içerir. Organik bileşenler küçük alifatik ya da aromatik molekülleri, polietilen (Mendoza vd., 2011) ve polistiren (Matusinovic vd., 2012) gibi elektriksel olarak iletken ya da iyonik polimerler gibi geniş yelpazede malzemelerden oluşabilir. Ortaya çıkan nanokompozit iki bileşeninde özelliklerini sergileyebilirler.

### **2.3. Nano Boyuttaki Metal Oksitler**

Metal oksitler fizik, kimya ve malzeme bilimi gibi pek çok alanda önemli bir yere sahiptir. Metal elementler oksitlerle çeşitli bileşikler yapabilmektedir. Bu sayede farklı yapısal geometrilerde metalik, yarı iletken veya yalıtkan gibi farklı elektronik yapılara sahip olmaktadır (Yin vd., 2011).

Metal oksit tozları, gelişmiş özelliklere sahip nanokompozitleri oluşturmak üzere seramik, metal ya da polimer gibi malzemeler içinde destekleyici olarak kullanılmaktadır. Metal oksit partiküller ve iletken polimerlerden oluşan nanokompozit yapıları literatürde sık sık açıklanmaktadır (Zhu vd., 2010; Mane vd., 2015). Polimer matris içine gömülü yarı iletken nanoparçacıklar elde edilen nanokompozit malzemeye yapısal esneklik sağlamakta aynı zamanda ısıl ve mekanik kararlı yapılar oluşturulmaktadır.

WO<sub>3</sub> ilginç fiziksel ve kimyasal özellikleri ile uzun yıllardan beri bilinen bir metal oksittir (Baroch vd., 2007). Özellikle fotokromik, elektrokromik ve gaz sensör

malzemesi (Shen vd., 2015; Xue vd., 2015) gibi üstün özellikleri ile diğerlerinden ayırt edilmektedir. Yapılan çalışmaların çoğu WO<sub>3</sub> parçacığının nanokristal boyutu ve oluşan film özelliklerinin incelenmesine dayanmaktadır.

Eren vd. (2012), kimyasal yöntemle 3,4-etilendioksitiyofenin (EDOT) titanyum dioksit (TiO<sub>2</sub>) ile nanokompozitini sentezlemiştir. Zhou vd. (2012), kimyasal yöntemle polistiren ve polimetil metakrilatın MoS<sub>2</sub> ile nanokompozitlerini sentezlemiştir.

#### 2.4. İletken Nanokompozit Sentez Yöntemleri

İletken polimer nanokompozit matrisleri yüksek performanslı potansiyel uygulamaya sahip yeni geliştirilmiş materyallerdir. Düşük konsantrasyonda nanoparçacık varlığında saf polimer yapısı ile karşılaştırıldığında termal stabilite, mekanik kuvvet ve iletkenlik gibi gelişmiş faydalı özelliklere sahip olduğu gözlenmiştir (Mancinelli vd., 2013).

Polimerler yapılarında bulunan konjuge çift bağ olarak adlandırılan karbon atomları arasında sahip oldukları tek bağ ve çift bağlara göre iletken veya yarı iletken yapıdadırlar. Arka arkaya birbirini takip tek ve çift bağların sayısı "konjugasyon uzunluğu" olarak adlandırılır (Şekil 2.2).



Şekil 2.2. Konjuge çift bağ şekli

Her çift bağ bir güçlü sigma bağı ve zayıf bir pi bağı içerir. Eğer polimer sadece sigma bağı içerirse bu en yüksek molekül orbitali (HOMO) ile en düşük molekül orbitali (LUMO) arasındaki band aralığında izolatör olacaktır. Polimer konjuge pi bağlarını içerirse en düşük band aralığına sahip olacağı için yarı iletken gibi davranacaktır. (Kurniawan vd., 2012)

Garnier vd. (1993), tarafından yapılan çalışmada tiyofen yapısındaki konjugasyon uzunluğunun iletkenlik üzerine etkisi incelenmiştir. Sonuçlar göstermektedir ki oligotiyofen yapılarının konjugasyon uzunluğu arttıkça iletkenlik artmakta 6-11

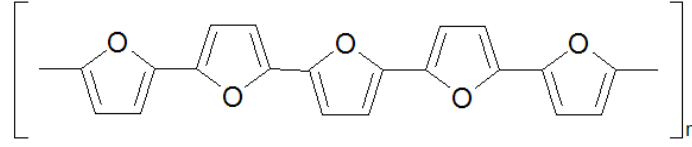
momomerin yapıya eklenmesinden sonra iletkenlik sabit kalmaktadır (Groenewoud vd., 2003).

Yin vd. (2011), tarafından yapılan çalışmada poli(3-metiloksitiyofen) (PMOT) ve WO<sub>3</sub> ile nanokompoziti sentezlenmiştir. Sentezlenen nanokompozitin elektrokimyasal özelliklerinin saf haldeki PMOT ve WO<sub>3</sub>' ün iletkenlik değerinden yüksek olduğu görülmüştür. Wang vd. (2015), tarafından eksfoliate edilen MoS<sub>2</sub> ile polianilin (PAn) kimyasal yöntemle MoS<sub>2</sub>/PAn nanokompozitleri sentezlenmiştir. Saf haldeki MoS<sub>2</sub> ve PAn için elektriksel iletkenlik değerleri sırasıyla 1,37 10<sup>-2</sup> S cm<sup>-1</sup> ve 1,09 10<sup>-1</sup> S cm<sup>-1</sup> iken nanokompozit yapısında bu değer 1-2 S cm<sup>-1</sup> aralığında değişen değerlere ulaşmıştır.

İletken polimerlerin araştırılması ve üretilmesi malzeme biliminde hızla gelişen bir alandır (Göktaş ve İnce, 2009). Düşük maliyetli olması, kolay işlenebilirliği, biyomedikal alanlarda, mikroelektronik ve bilgi teknolojileri alanlarında iletken polimerler sahip oldukları benzersiz kimyasal ve fiziksel özellikleri sayesinde birçok uygulamalarda kullanılabilir. (Lakshmi vd., 2010; Paosawatyanong vd., 2010).

Polipirol (PPy), politiyofen (PTh), polifuran (PFu), polianilin (PAn) ve bunun gibi konjuge polimerlerin nanokompozitleri istenen ürün ve özelliklerine göre kimyasal, elektrokimyasal ve plazma olmak üzere farklı yöntemlerle sentezlenebilmektedir. Polimerizasyon ve reaksiyon koşullarına bağlı olarak her bir yolda polimerin bileşimi, morfolojisi, fiziksel özellikleri değişmektedir (Faupel vd., 2010; Lakshmi vd., 2010; Peter vd., 2011).

Geçtiğimiz on yılda polifuranın (Gonzalez-Tejera vd., 2008), ve PFu/PTh biyopolimer filmlerin (Alakhras ve Holze, 2008) elektrokimyasal sentezleri incelenmiştir. Bununla birlikte genellikle elektropolimerizasyon sırasında ortaya çıkan polifuranın yüksek oksidasyon potansiyeli nedeniyle furan halkasında bölünme meydana gelmektedir. Bundan ötürü pi konjuge yapısı bozulmaktadır. Bu nedenle furanın kimyasal polimerizasyonu üzerinde durulmuştur. Polifuran/poli2kloranilin kompozit (Gök vd., 2003) ve PFu/PAn (Li vd., 2006) kompozit yapıları kimyasal polimerizasyonla sentezlenmiştir (Şekil 2.3).



Şekil 2.3. Polifuranın molekül yapısı

Kimyasal polimerizasyonda konjuge yapının sahip olduğu tek ve çift bağ yapısının çözünmeyen polimer yapısına yol açması nedeniyle elde edilen polimerin işlenmesi zordur. Eğer substrat iletken ise elektropolimerizasyon yöntemi kullanılarak direk substrat üzerinde depolama yapılarak bu sorun çözülebilir.

Qiao vd. (2001), tarafından politiyofen ve Li vd. (2006), tarafından polifuran oksidatif polimerizasyon ile çalışılması zor elektrokimyasal polimerizasyonda düşük verimli polimerler elde edilmiştir (Uygun vd., 2011).

Son zamanlarda plazma polimerleşmesi yöntemi iletken polimerlerin nanokompozitlerinin sentezinde bilinen metodlara (kimyasal ve elektrokimyasal) alternatif olarak sıkça tercih edilmektedir (Lakhsmi vd., 2010; Uygun Öksüz vd., 2013). Bu tekniği kullanarak boyut dağılımı ve stokiometrik bileşimi bilinen (Yang vd., 2009) fonksiyonel nanoparçacıklar sentezlenmektedir.

Plazma polimerizasyonu yüzeye kısa sürede biriktirme ile her türlü substratın sentezlenebildiği, herhangi bir çözücüye gereksinim duymadığı için çevre dostu olan, uygulama zamanına göre değişebilen incelikte filmlerin sentezlenebildiği bir yöntemdir. En önemlisi fonksiyonel grup içermeyen veya elektriksel iletkenliğe sahip olmadığı için geleneksel yöntemlerle (kimyasal ve elektrokimyasal) polimerleşmeye uğratılmayan monomer yapılarının polimerleştirilmesini sağlamaktadır (Merche vd., 2012).

Uygun vd. (2007), polifuran filmlerini atmosferik plazma ve kimyasal polimerleşme yöntemleriyle sentezlenmiştir. Yapılan iki ayrı polimerleşmenin TGA eğrileri incelendiği zaman kimyasal polimerleşme ile sentezlenen polifuranın ilk bozunma sıcaklığının ve kalan madde miktarının yüksek olması daha kararlı olduğunu göstermektedir. Ancak atmosferik plazma ile daha düzgün polifuran filmlerinin beş dakika gibi kısa sürede elde edilmesi bir gün süren kimyasal polimerizasyon süresi ile karşılaştırıldığında daha tercih edilen bir yöntem olmaktadır (Uygun vd., 2007).

Günümüzde kaplama ve konjuge polimer nanopartiküllerinin sentezinin çoğu düşük basınçlı plazma sistemleri ile yapılmıştır (Yand vd., 2009). Bu yöntemin en büyük dezavantajı pahalı ekipmanlara ihtiyaç duyulan vakum sisteminin olmasıdır. Atmosferik plazma sisteminin kurulumu daha kolay ve vakum sistemi olmadığı için maliyeti daha düşük bir sistemdir. Moleküller arasındaki yüksek çarpışma frekansından ve yüksek verimli enerji transferinden dolayı monomerin kimyasal yapısının korunduğu nanopartiküller sentezlenmesine yardımcı olmasıdır.

Bu yöntemle sentezlenen polimer filmlerinde substrat yüzeyine daha iyi tutunan, yapıda yüksek oranda çapraz bağlanma ve dallanmanın gözlemlendiği filmler sentezlenmektedir (Uygun vd., 2001; Lee vd., 2015; Deynse vd., 2015).

Bugüne kadar polianilin silisyum dioksit ( $\text{SiO}_2$ ) (Nastase vd., 2006) ve  $\text{TiO}_2$  (Hussain vd., 2014) ile nanokompozitleri plazma polimerizasyonu yöntemiyle sentezlenmiştir. Ayrıca polipirol (Vasquez vd., 2006), politiyofen (Nastase vd., 2006) ve bu polimerlerin,  $\text{SiO}_2$  nanopartikülleri ile nanokompozitleri plazma polimerizasyon yöntemiyle çalışılmıştır.

Uygun vd. (2011), tarafından yapılan çalışmada polipirol, politiyofen ve polifuranın Dielektrik Bariyer Deşarj (DBD) kullanılarak titanyum oksit ile  $\text{PPy/TiO}_2$ ,  $\text{PTh/TiO}_2$  ve  $\text{PFu/TiO}_2$  nanokompozitleri oluşturulmuştur. Polimer matriksleri ile kaplanan  $\text{TiO}_2$  nanokompozitlerin atomik kuvvet mikroskop (AFM) görüntülerine bakıldığı zaman en düzgün nanokompozit yapısının  $\text{PTh/TiO}_2$  nanokompozitine ait olduğu görülmektedir. Nanokompozitlerin termogravimetrik analiz (TGA) eğrileri incelendiği zaman  $\text{PPy/TiO}_2$  nanokompozitinin diğerlerine göre daha kararlı olduğu bulunmuştur.

Farklı bir çalışmada (Uygun Oksuz vd., 2013), çevreyle dost çözücüsüz plazma yöntemi kullanılarak homojen  $\text{PTh/TiO}_2$  nanokompoziti sentezlenmiştir.

Politiyofen, polipirol ve polianilin gibi bazı organik polimerler toksik gazları kontrol amaçlı kullanılmaktadır (Zhang vd., 2006; Baruwati vd., 2006). Özellikle politiyofen ve türevleri üstün elektronik ve optik özellikleri, işleme avantajları ve mekanik özellikleri kolay polimerleştirilebilmesi ve termal kararlılığı açısından yoğun şekilde çalışılmaktadır (Jaymand vd., 2015).

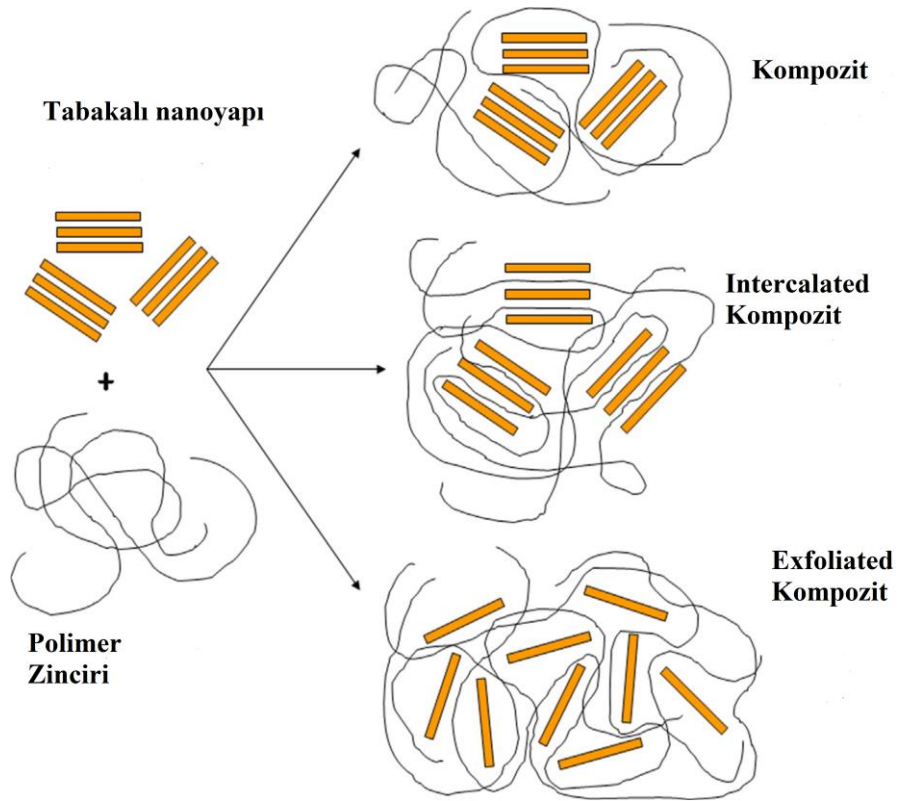


Zhang vd. (2006), tarafından yapılan çalışmada kimyasal oksidasyon polimerleştirilmesi ile PTh/SnO<sub>2</sub> nanokompoziti sentezlenmiştir. Oluşan nanokompozitin zehirli atık gazlara karşı düşük sıcaklıkta algılama özelliğinin daha yüksek olduğu görülmüştür.

## 2.5. Tabakalı Nanokompozit Yapısı

Küçük boyutlu sistemler moleküler tek tabakalar içerisinde konuk molekülün kimyasal olarak tabakalandırılması ile sentezlenirken inorganik oksitler, sülfidler gibi tabakalı yapıların nanokompozitleri düşük boyutlu sistemlerden oluşmaktadır (Raman vd., 2011).

Son birkaç yıl içinde polimerlerin veya organik bileşiklerin inorganik tabakalı katı içerisine interkalasyonu özellikle oluşan yeni ürünlerin yapı ve özelliklerini kontrolünü sağlaması açısından etkili olmasından dolayı yeni fonksiyonel malzemelerin tasarımına doğru (Mancinelli vd., 2013) itici bir güç olmuştur (Şekil 2.4).



Şekil 2.4. Nanokompozit morfolojisinin şematik gösterimi (Peponi vd., 2014)

Inorganik tabakalı yapılar içinde en çok geçiş metali kalkojenürleri teorik ve deneysel olarak çok büyük ilgi çekmiştir. (Liv vd., 2008; Lin vd., 2009; Panigrahi ve Pathak, 2011). Formülü  $MX_2$  (M=Mo veya W; X=S,Se,Te) olan tabaklı geçiş metal kalkojenürleri kapalı paket şeklinde iki tabaka arasında sandviçlenmiş bir metal tabaka içermektedir (Sun vd., 2011).  $MX_2$  türler İnorganik fulleren tipi (IFs) maddeler veya inorganik nanotüp (INt) olarak adlandırılan polihedral ve silindirik nanoyapıları oluşturmayı tercih ederler. Buna ek olarak  $MX_2$  tabakalı nanoyapıları nanoflower (Li vd., 2004), nanotanecik (Feng vd., 2007), nanoşerit (Wang vd., 2011) ve nanokağıt (Wu vd., 2010) yapısında da oluşmaktadır.

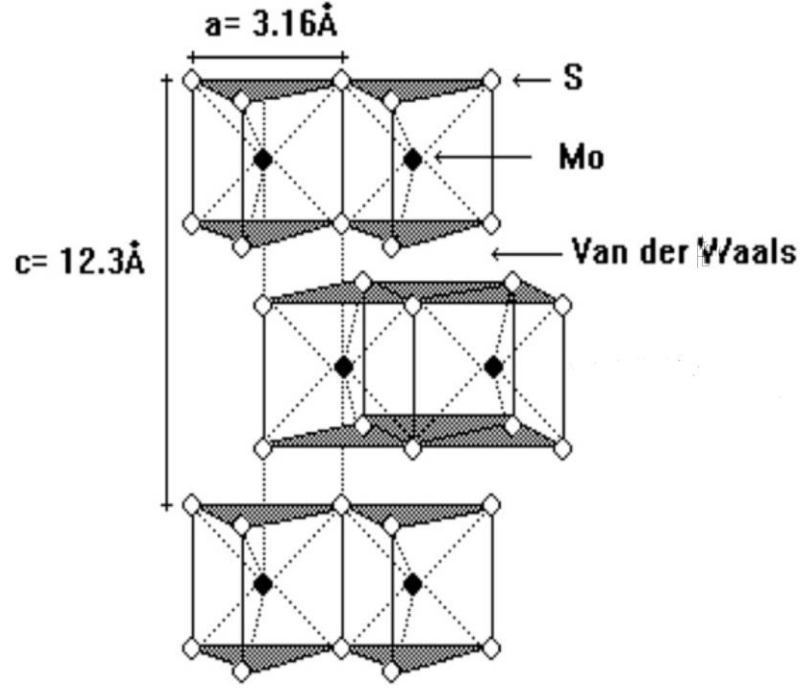
Nanotüp, nanotel ve nanoçubuk gibi nanoyapılar büyüklük ve şekillerine dayanan önemli özellikleri ve aynı zamanda potansiyel uygulamaları (Visic vd., 2013; Maharaj ve Bhushan, 2015; Cao vd., 2015) için son zamanlarda araştırmacılar tarafından yoğun bir şekilde araştırılmıştır. Bu hızlı gelişim birçok tabakalı inorganik türlerin örneğin elektriksel iletkenlikleri arttıracak veya elektroaktif türlerin difüzyon oranları geliştirecek şekilde nanokompozit sentezine olanak sağlamaktadır.

Bu metallere  $MoS_2$  ve  $WS_2$  örgüdeki bitişik tabakalar arasındaki zayıf Van der Waals etkileşimleri sebebiyle üstün yağlama özellikleri (Rosentsveig vd., 2009) sergileyen bilimsel ve teknolojik açıdan önemli yarı iletken materyallerdir (Vladimir vd., 2011).

Tabakalandırılmış  $WS_2$  ve  $MoS_2$  yapıları optik ve üstün katalitik özellikleri ile kataliz (Afanasiev vd., 2008) ,ışığa karşı duyarlı film gibi önemli alanlarda ve interkalasyon kimyasında konuk materyal olarak kullanılmaktadır (Mayorga-Martinez vd., 2015; Loo vd., 2015).

$MoS_2$  altıgen ve rombohedral olmak üzere iki kristal formda bulunmaktadır. Altıgen şeklinde bulunan, bugüne kadar ticari halde en yaygın bulunan, rombohedral yapı ise doğada kendiliğinden meydana gelmektedir. Altıgen yapı  $MoS_2$  katmanları ile karakterize edilir. Mo atomu birim hücre başına iki molekülün olduğu altı sülfür atomunun üçgen prizma olduğu koordinasyondan oluşmaktadır. Bu yapı birbiri ile zayıf Van der Waals bağları ile etkileşimde olan katmanlı  $MoS_2$  sandviç yapısını oluşturur. Her  $MoS_2$  katmanı iki atom kükürt tabakası arasında bir molibden tabakası ile iki boyutlu üçgen görüntüsü oluşturur. Mo tabakası ile S tabakası arasında

arasında 1,59 Å açığı ve Mo tabakası ile yakın sandviç tabaka arasında da 6,15 Å uzaklık bulunmaktadır (Şekil 2.5) (Matusinovic vd., 2012).



Şekil 2.5. MoS<sub>2</sub> yapısı (Matusinovic vd., 2012)

Organik-inorganik katmanlı nanokompozit sentezi konuk organik polimerlerin inorganik ev sahibi yapı içerisinde interkalasyon yapılarak yerleştirildiği çalışmalar yaygın olarak incelenmiştir. Genel olarak, tabakalı nanokompozit yapısı ev sahibi inorganik materyalin ve konuk organik polimerin fiziksel ve kimyasal özelliklerine bağlıdır (Bissessur ve White, 2006; Xu vd., 2007).

Polipirol (Xu vd., 2009), polianilin (Wang vd., 2015) ve tiyofen (Lin vd., 2009) gibi konjuge polimerler sahip oldukları anizotropik optik ve elektriksel özellikleri, elektrokimyasal ve elektrokromik davranışları nedeniyle tabakalı nanokompozit yapısı içerisinde konuk materyal olarak kullanılmaktadır.

Aralarında önemli bir bileşen olarak bilinen elektrokimyasal pil ve diğer katı elektrolit cihazlarda kullanılan polieter türevleri, kil ve birçok geçiş metali oksitler, sülfidler gibi katmanlı matrislerin içinde interkalasyon edilerek nanokompozitleri oluşturulmuştur. Elde edilen organik-inorganik nanokompozit elektriksel, yapısal ve mekanik özellikler açısından uygun davranışlar sergilemektedir (Xu vd., 2007).

Tabakalı nanokompozit sentezinde literatürde farklı yaklaşımlar tespit edilmiştir. Birincisi FeOCl (Kanatzidis vd., 1989),  $\text{VOPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (Farias ve Airoidi, 2003) ve  $\text{V}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  (Kanatzidis vd., 1990) gibi yüksek oksitleyici ev sahibi ile konuk materyal olarak kullanılabilen anilin ve pirol gibi monomerlerin katmanların arasına interkalasyon esnasında polimerize olduğu eski prosesler kullanılmıştır.

Diğer bir yöntem öncelikle monomerin ve nanotozun suda çözündüğü daha sonra dışarıdan oksidant maddenin ortama eklendiği sentez yöntemidir. Eren vd. (2012), 3,4 etilendioksitiyofen (EDOT) ve  $\text{TiO}_2$  suda çözüp karıştırdıktan sonra içerisine suda çözülmüş amonyum peroksidisülfatı ilave ederek nanokompozit oluşturulmuştur.

Diğer bir yaklaşım monomerin polimerleştirildikten sonra tabakalı yapı içerisine yerleştirildiği prodestir. Bissessur vd. (2003), polietilen oksit(PEO), polivinilpirolidon (PVP) ve poli-(bis-methoxyethoxyethoxy) fosfazen (MEEP) polimerlerini  $\text{MoS}_2$  gibi katmanlı yapı içerisine başarıyla yerleştirmiştir.

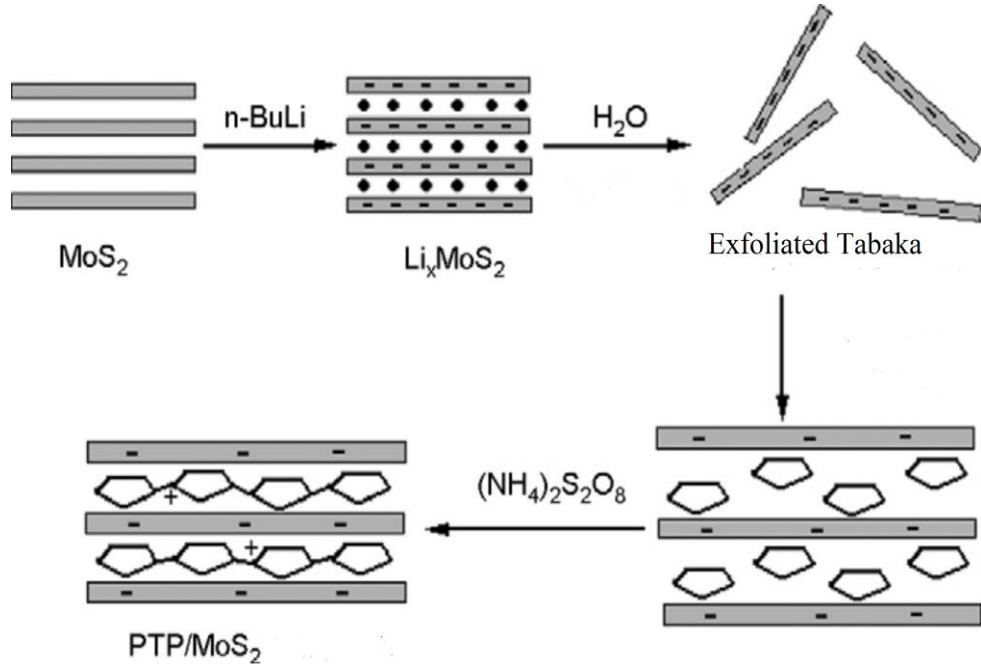
Bissessur ve Liu (2006), tarafından yapılan çalışmada Ppy kimyasal polimerizasyonla peroksidisülfat ile pirol monomerinden sentezlendi. Ppy daha sonra N-metilformamid (NMF) ile dispers edilerek koloidal süspansiyon yapı su içerisinde bulunan  $\text{MoS}_2$  tek katmanları içine eklenmiştir.

Eğer ev sahibi materyal tek tabakalı koloidal süspansiyon içerisinde hızlıca ayrılıyorsa ve polimer çözücünde çözünüyorsa tabakalı inorganik oksit, sülfid ve grafit yapılarını modifiye etmek için diğer bir yaklaşım eksfoliate-adsorplama yöntemi bu yöntemler arasında en ilgi çekici olanıdır (Wang vd., 2015). Bu yöntem interkalasyona uygun tabakalı yapıya sahip geçiş metali kalkojenürleri ile nanokompozitler hazırlanması için çok uygun bir yöntem oluşturur.

Yapılan ilk çalışmalarda konuk materyalin su ile karışabilen veya karışamayan bazı çözeltilerde çözünür olması gerektiğine inanılırdı (Bissessur ve Liu, 2006). Daha sonra polimerin suda veya organik çözücünde önce dispers edildiği daha sonra tabakalı yapı içerisine yerleştirildiği tabakalı nanokompozit yapıları sentezlendi (Lin vd., 2009)

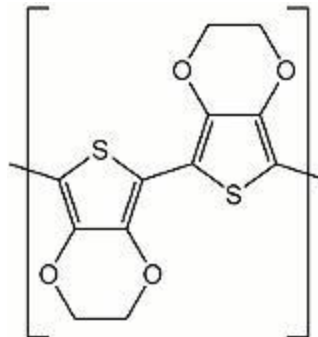
Lin vd. (2009), tarafından PTh/ $\text{MoS}_2$  bu yöntemle sentezlenmiştir.  $\text{MoS}_2$  interkalasyonu n-bütillityum gibi güçlü indirgeyici ajanlar ile gerçekleşir. Daha sonra

N-metilforamit (NMF)/su çözücü karışımı içerisinde exfoliate edilerek tiyofen MoS<sub>2</sub> içerisinde polimerleştirilmiştir (Şekil 2.6).



Şekil 2.6. MoS<sub>2</sub> tabakalı nanokompozit sentezi (Lin vd., 2009)

Poli-3,4 etilendioksitiyofen (PEDOT) diğer iletken polimerlerle karşılaştırıldığında kararlı yapısı ve iyi iletken özelliği ile araştırmacılar tarafından son zamanlarda yapılan çalışmalar artmıştır. PEDOT molekülüne ait tiyofen halkasının 3 ve 4 pozisyonları oksijen tarafından bloke edildiğinden, bu iki β- karbon bölgesi kontrollü polimerleşme avantajı sağlamaktadır (Şekil 2.7). Molekül, oksijen atomlarının karşı tarafında kararlı altılı halka oluşturacak şekilde etilen molekülü ile kapanmıştır (Castagnola vd., 2014).



Şekil 2.7. PEDOT'un molekül yapısı

Elektrokromik cihazlar ve süper kapasitör uygulamalarında da kullanılabilir en kararlı iletken polimer olduğu görülmüştür (Babakhani, vd., 2010; Chiang vd., 2014).

Murugan vd. (2006), tarafından yapılan çalışmada elektrokimyasal güç kaynakları (Murugan vd., 2002; 2004) için iletken PEDOT/MoS<sub>2</sub> nanokompozitleri sentezlenmiştir. Sonuçta ise spektroskopik ve elektrokimyasal teknikler kullanılarak PEDOT ve MoS<sub>2</sub> yapıları arasındaki etkileşimlerin PEDOT/MoS<sub>2</sub> nanokompozit yapısını nasıl geliştirdiği incelenmiştir.

## 2.6. Nanotüp Sentezi

1992 yılında WS<sub>2</sub> inorganik nanotüplerin oluşumu ile ilgili yapılan ilk araştırmadan (Tenne vd., 1992) bu yana inorganik nanotüp sentezi ile ilgili yapılan çalışmalar katlanarak artmıştır (Hassan, 2005). Bu bağlamda, araştırmacılar tarafından kimyasal taşıma reaksiyonları gibi standart yöntemler kullanılarak inorganik nanotüplerin sentezi gerçekleştirilmektedir (Remskar vd., 1996; 2004; Remskar, 2011; Attia vd., 2013; Laikhtman vd., 2014).

İnorganik nanotüpler ve özellikle de geçiş metali dikalkojenürlerden (MoS<sub>2</sub>, WS<sub>2</sub> vb.) sentezlenen nanotüpler son zamanlarda büyük ilgi çekmektedir (Panigrahi ve Pathak, 2011). Özellikle MoS<sub>2</sub>, katalitik (Albiter vd., 2006; Liu vd., 2015), lityum pil (Wang ve Li, 2007; Feng vd., 2009) ve direnç (Li ve Zhu, 2015) gibi ilgi çekici araştırmalara konu olmuştur.

Bugüne kadar WS<sub>2</sub> ve MoS<sub>2</sub> nanoyapılı malzemelerin nanotüplerini sentezlemek için gaz-katı veya sıvı-katı faz reaksiyonları (Shpak vd., 2010; Wu vd., 2010; Wu vd., 2010) ile hidrotermal veya solvothermal (Hu vd., 2009; Moazeni vd., 2015) gibi yöntemler kullanılmıştır.

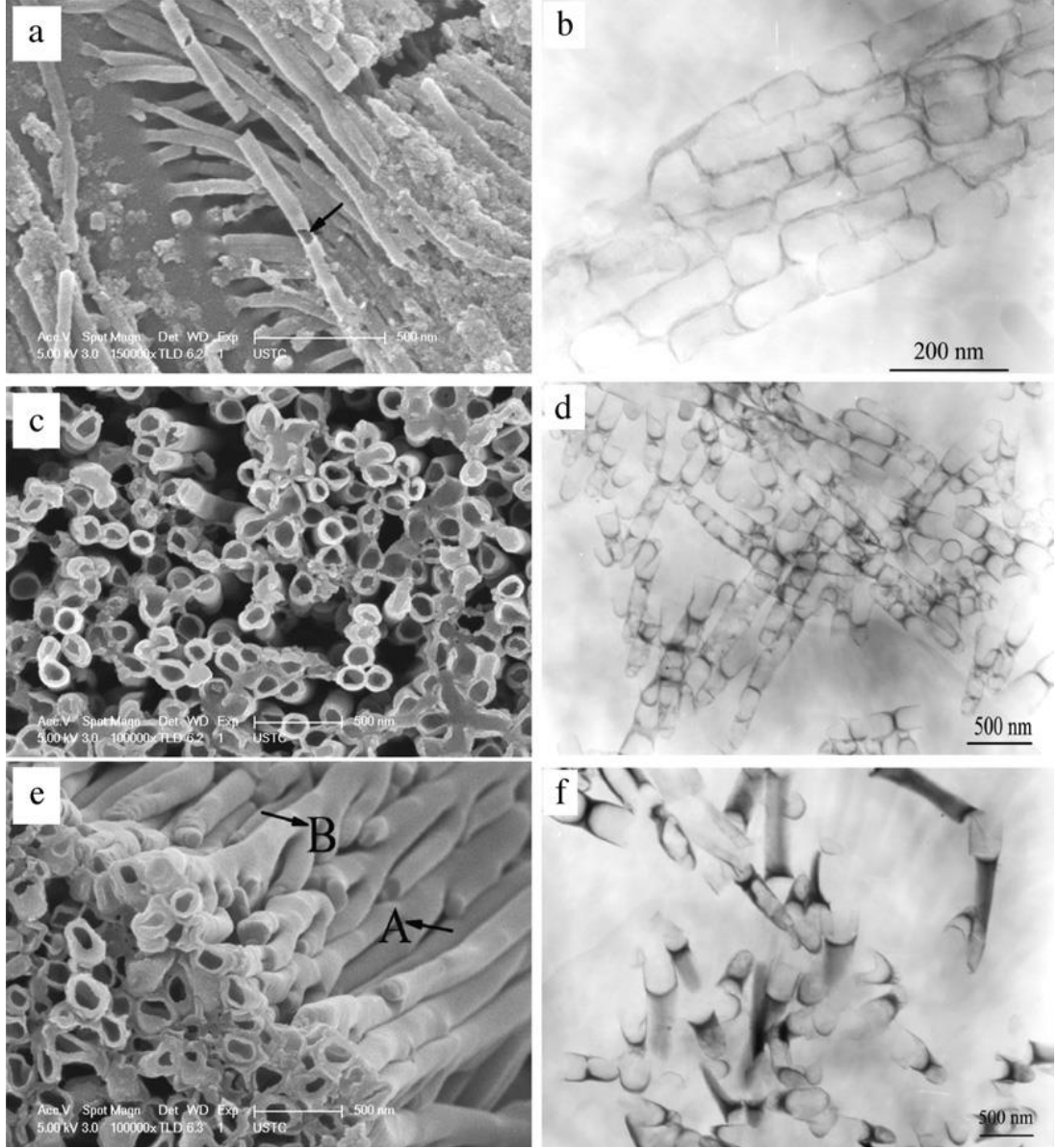
İlk çalışmalar Kerridge vd. (1977), tarafından, erimiş haldeki potasyum tiyosiyanat (KSCN) ve Mo, MoS<sub>2</sub> sentezlemek için kullanılmış, fakat sadece zayıf kristal MoS<sub>2</sub> elde edilmiştir. Daha sonraki yıllarda Tian vd. (2004), başlangıç maddesi olarak MoO<sub>3</sub> ve KSCN kullanarak hidrotermal yöntemle MoS<sub>2</sub> nanotüpler ve nanoçubuklar sentezlemişlerdir (Lavayen vd., 2007). Kalkojenürlerin sentezi için çeşitli diğer yöntemler incelenmiştir. Örneğin Nath vd. (2001), MoO<sub>3</sub>' ü hidrojen buharında yüksek sıcaklıklarda (yaklaşık 1300° C) ısıtarak MoS<sub>2</sub> nanotüpler sentezlerken,

Remskar vd. (2001), kimyasal taşınma yöntemi kullanarak sentezlemiştir (Lavayen vd., 2007).

Lavayen vd. (2007), tabakalı MoS<sub>2</sub> içerisine hegzadesilamin (HDA) interkalasyon ederek hidrotermal yöntemle MoS<sub>2</sub> nanotüp sentezi gerçekleştirmiştir. Difraksiyon şekillerinin analizi yapıldığı zaman her bir ürünün yansımalarından tabakalar arası mesafenin 0.615 ve 1.14 nm olduğu görülmektedir. Difraksiyon grafiğinde ki kristal katı için tabakalar arası mesafe 5,7 nm dir. LiMoS<sub>2</sub> (HDA) ile kıyaslandığında bu maddede 5,5 nm olarak bulunmuştur. Bu artış bozulmamış MoS<sub>2</sub> ve exfoliate edilen lityum ürünü olarak araya yerleşen uzun alkil amine surfaktan olan hegzadesilaminden kaynaklanmaktadır (Laavayen vd., 2007).

Diğer bir çalışmada (Yu vd., 2011) MoS<sub>2</sub> nanotüpleri amonyum tiyomolibdat (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>MoS<sub>4</sub> nano boyutta gözenekli bir anodik alüminyum oksit (AAO) zarın boşlukları arasında termal bozunması ile sentezlemiştir. AAO üstün termal, mekanik, yapı ve optik özellikleri, ayarlanabilir gözenek büyüklüğü, sahip olduğu iyi mekanik dayanımı ve termal kararlılık sonucunda nanoporöz membranlar ayırma, adsorplama, kataliz, enerji depolama ve ilaç gibi çok farklı alanlarında kullanılmaktadır (Losic vd., 2008; Zhao vd., 2011). Membranlar anodisk, anapore şeklinde adlandırılır ve 20, 100 ve 200 nm olmak üzere sınırlı gözenek boyutuna sahiptir.

Farklı koşullarda sentezlenen AAO membranlardan sentezlene farklı özelliklere sahip nanotüpler oluşmuştur (Şekil 2.8). İlk yapılan sentezde 65 nm çapa sahip düz ve eşit gözenek büyüklüğüne sahip düzgün MoS<sub>2</sub> nanotüpleri sentezlenmiştir. Daha sonra yapılan sentezlerde (Şekil 2.8. c-d) çoklu dallı yapılar görülmektedir.

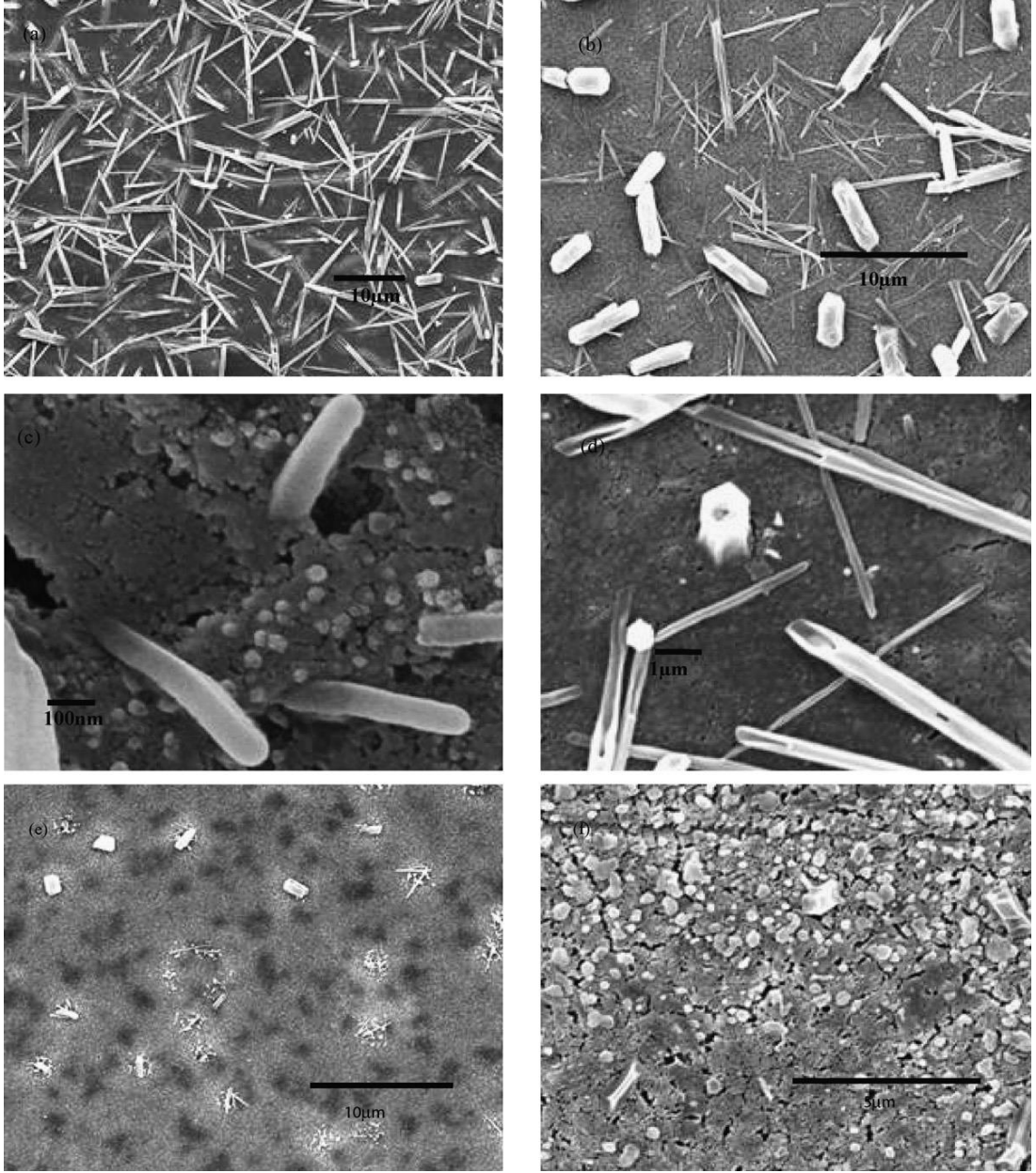


Şekil 2.8. Farklı AAO yapılarının nanotüp özellikleri üzerine etkisi (Yu vd., 2011)

Cepak vd., yarıiletken-iletken  $TiO_2$  nanotüpleri 200 nm gözenek çapına sahip alumina membranı kullanarak sentezlemiştir (Zhao vd., 2011). Sentezlenen yarı iletken  $TiO_2$  nanotüpleri ile polipirol monomerini kullanarak kimyasal polimerizasyon metodu ile nanokompozit sentezlemiştir.

Guo vd. (2008), polimer benzeri nanokristalleri atmosferik basınçta DBD ile birkaç saniye ile birkaç dakika arasında değişen uygulama sürelerinde sentezlemiştir. Kaplanmış organik kristal filmin yüzey morfolojisi SEM ile gözleendiğinde farklı morfolojide nanokristaller, nanoçubuklar ve nanotüplerin oluştuğu gözlenmiştir (Şekil 2.9).





Şekil 2.9. Değişen plazma parametrelerinin atmosferik plazma DBD yöntemi ile sentezlenen nanotüp morfolojilerine etkisi (Guo vd., 2008)

Oluşan nanotüp ve nanotellerin morfolojileri, taşıyıcı gaz ve reaksiyon süresine bağlı olarak değişmiştir. Bazı nanotüp ve nanoteller partikül tabakaları üzerinde paralel yerleşirken, bazıları da nanokompozit tabakanın üzerine doğru büyümüştür. Reaksiyon süresi kısaldıkça nanotüp ve nanotel oluşumu azalırken bazı SEM şekillerinde nanotüp veya nanotel yapılarını gözlemek imkansız olmuştur. Bu çalışma da plazma ile yapılan sentezlerde nanokristal morfolojisi ve kristallığı üzerine deşarj gücü, zaman, taşıyıcı gaz gibi plazma parametrelerinin etkisi olduğu bir kez daha görülmektedir.

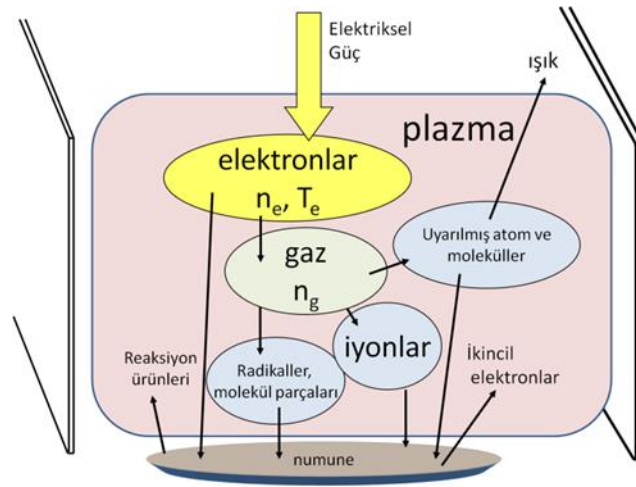
## 2.7. Plazma Polimerizasyonu

### 2.7.1. Plazma nedir?

Sir William Cook 1879 yılında plazmanın maddenin dördüncü hali olduğunu öne sürmüştür. Daha sonra Amerikalı kimyacı Irving Langmuir 1879 yılında plazma terimini ilk defa kullanmış ve evrenin %97 sini temsil ettiğini söylemiştir (Langmuir, 1928). Plazma serbest radikaller, elektronlar ve ağır parçacıklar gibi reaktif türlerin karışımını içeren kısmen veya tamamen iyonize olmuş gazdır (Merche vd., 2012).

Plazma polimerizasyon yöntemi yüksek kalitede, homojen, pürüzsüz (pürüz <0.5 nm), çözücü içermeyen, oda sıcaklığında gerçekleşen, her türlü substrat yüzeyinde ince filmlerin depolanmasını sağlayan normal kimyasal polimerizasyon koşulları olmadan polimer filmlerin oluşumunu sağlayan bir prosestir (Uygun vd., 2010). Sahip olduğu farklı potansiyel ve özellikleri ile elektronik, otomotiv, medikal cihazlar ve genel plastik ve film endüstrileri gibi çok farklı alanlarda başarıyla kullanılmaktadır (Chang vd., 2009; Kale ve Desai, 2011).

Plazma geleneksel proses sıcaklıklarına kıyasla çok daha düşük sıcaklıklarda reaksiyonun gerçekleşmesine imkan sağlayan iyonlar, serbest radikaller ve yarı kararlı (metastable) reaktif türlerin oluşmasına imkan sağlar (Şekil 2.10) (Ji vd., 2009). İlk çalışmalar florokarbonların (Chen vd., 1995; Sandrin vd., 2001; Silverstein vd., 2001) sonra hidrokarbonların (Silverstein vd., 1998) ve organosilikonların (Zuri vd., 1996) plazma polimerleşmesi şeklindedir.



Şekil 2.10. Plazma içindeki parçacıklar

Plazma da en önemli nokta plazmanın elektriksel olarak nötr olmasıdır. Ancak içerdiği serbest yükler elektriksel olarak iletkenlerdir (Tendero vd., 2006)

Plazma polimerizasyonu klasik polimerizasyon metodlarından farklı olarak kompleks fizik-kimyasal reaksiyonları kapsamaktadır. Plazma da organik moleküller, bölünmüş veya fonksiyonelleştirilmiş ve bunlardan oluşturulmuş reaktif türler rastgele biçimde dallanmış ve çapraz bağlanmış yapılar tarafından aktive edilmektedir (Friedrich, 2011).

Yüzeyde ince filmlerin oluşturulmasının geçmişi 20. yüzyılın ortalarına dayanmaktadır. O dönemde ince film sentezi için fiziksel (PVD) ve kimyasal buhar (CVD) biriktirme yöntemleri kullanılırdı. Michael Faraday (Faraday, 1857) 1838'de yüzeyde kaplama oluşturmak için fiziksel buhar yöntemini kullanmıştır. Plazma ile geliştirilmiş kimyasal buhar birikimi yöntemi çok çeşitli filmlerin oluşumu için uygun bir yaklaşımdır. Yüzey modifikasyonu ve ince filmlerin depolanması için plazma yönteminin kullanılması yüzey kimyası üzerinde kontrolün sağlanması nedeniyle çok ilgi çekici olmuştur (Merche vd., 2012).

Plazma polimerleşmesi ile depolanan filmler substrat yüzeyine iyi tutunan aynı zamanda iyi mekanik ve kimyasal kararlılığa sahip filmlerdir. Yüksek oranda çapraz bağlı yapısı ile plazma polimerizasyonu ile yapılan kaplamalarda yüzey daha kararlı hale geçmektedir. Üretilen film, antikorozyon yüzeylerde, elektrik dirençleri, direnç kaplama, optik filtreler, kimyasal bariyer kaplama ve hidrofobik kaplama gibi çok geniş bir uygulama yelpazesine sahiptir (Bormashenko vd., 2015).

Özellikle son yıllarda, hidrofobik yüzey kaplama birçok teknik arasında plazma bazlı proseslerde çok yaygın çalışılıp geliştirilmiştir (Bormashenko vd., 2013; Mugica-Vidal vd., 2014).

Ji vd. (2009), tarafından yapılan çalışmada polietilenteraftalat argon ve heksametildisloksan taşıyıcı gaz karışımı ile atmosferik basınçta plazma uygulanarak fiber yüzey üzerine kaplanmıştır. Kaplama prosesindeki plazma koşulları ve aktif türlerin oluşumu ile polietilenteraftalat fiber üzerinde hidrofobik yüzey oluşumunu sağlamıştır.

Prat vd. (2009), tarafından yapılan çalışmada polivinil klorür (PVC) tüplerin iç yüzeylerini atmosferik basınç plazma prosesi ile florlayarak hidrofobik yüzey oluşturularak kan sirkülasyonu için biyouyumlu tüpler elde edilmiştir. Hekzaflorpropilen (HFP) veya tetrafloretlen (TFE) yapay kan damarları gibi biyomedikal uygulamalarda kullanılmaktadır.

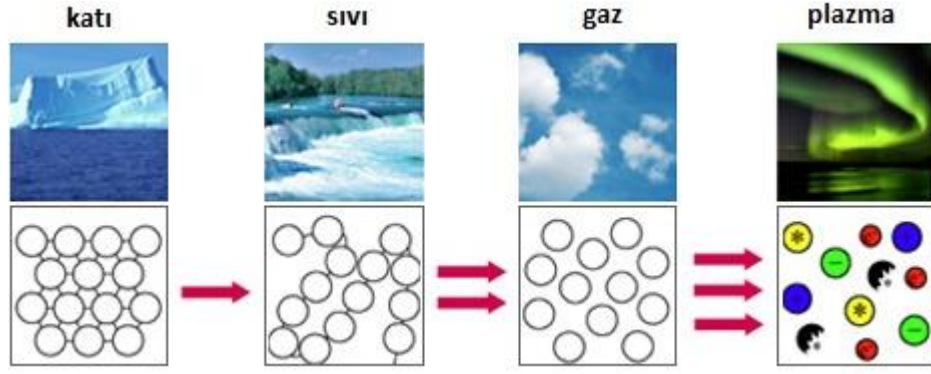
Ji vd. (2009), polar olmayan aromatik hidrokarbonlardan toluen ve heksametildisiloksan karışımını atmosferik basınç parlak deşarj plazma ile cam yüzey üzerine kaplamıştır. Plazma ile muamele edildikçe örneğin yüzeyinde süperhidrofobik yüzeylerin oluşumun (hidrofobisitesi) arttığı gözlenmiştir.

Ting vd. (2014), argon ve azot gaz karışımı ile mikrodalga atmosferik plazma jet prosesi ile silikonlayarak cam yüzey üzerinde hidrofobik kaplamalar oluşturmuştur. Farklı plazma parametrelerinde çalışarak hidrofobik kaplama için optimum koşullar saptanmıştır.

Polimerik materyal plazma ile muamele edildiğinde sadece substratın yüzey özellikleri değişmekte esas yapı özellikleri değişmemektedir. Plazma işleminin polimerlerin yüzeyde oluşan fonksiyonel grupları tahrip eden kalıcı bir etkisi yoktur (Chen vd., 2004). Bu teknik membranlar (Yang vd., 2015), biyomedikal polimerler (Hegemann vd., 2014), fiberler (Kim vd., 2015) ve sensörler gibi işlem öncesi ve sonrası yüzey özelliklerinin önemli olduğu materyaller için ilgi çekicidir.

### **2.7.2. Plazma oluşma mekanizması**

Termal dengedeki katı bir madde, genellikle sabit basınçta sıcaklığının artırılması ile sıvı hale geçmekte, sıcaklık artırılmaya devam ederse, sıvı; gaz haline geçmektedir. Yeterince yüksek bir sıcaklıkta gaz içindeki moleküller, rastgele doğrultularda serbestçe hareket eden gaz atomlarını oluşturmak için ayrışmaktadır. Eğer sıcaklık daha fazla arttırılırsa gaz atomlarından bir ya da birkaç elektron kopmakta ve serbest hareket eden yüklü parçacıklara (pozitif iyonlar ve elektronlar) ayrışarak maddenin dördüncü hali olan plazmayı oluşturmaktadır (Şekil 2.11) (Tendero vd., 2006).



Şekil 2.11. Maddenin sıcaklığının artmasıyla meydana gelen hal değişimi

Plazma türlerin (atom ve moleküller) elektronik yapılarını düzenlemek uyarılmış türler ve iyonlar üretmek için gaza enerji uygulamak gerekir. Plazma içindeki enerji transferi elektronlar ile sağlanmaktadır. Elektronlar bir dış elektrik alanı tarafından hızlandırılır ve ağır parçacıklarla elastik ve elastik olmayan çarpışmalar yoluyla bu enerjiyi transfer ederler. Elastik olmayan çarpışmalar plazma reaktif türlerin oluşumundan sorumlu, elastik çarpışmalar ağır parçacıkların ısıtılmasından sorumludur (Merche vd., 2012).

İyonların enerjilerini yitirmesi de radyasyon ya da ısı transferi vasıtasıyla olmaktadır. Elektronlar daha küçük olduğu için, iyonlara göre daha az enerji kaybederler. Elektron sıcaklığı bu nedenle iyonların sıcaklığından farklı bir değer aralığında olabilir (Tendero vd., 2006).

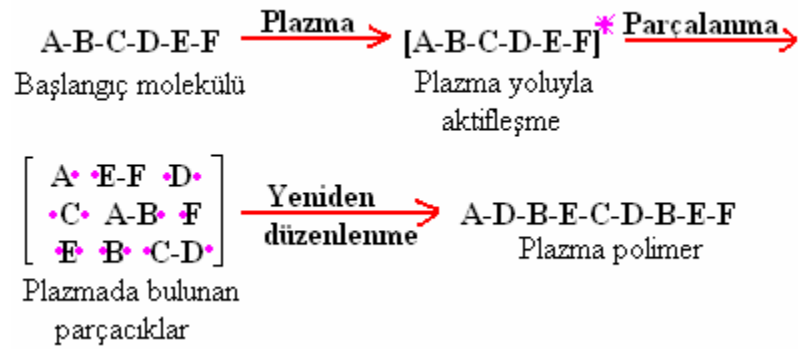
Atomlar, ısı ya da başka bir enerji ile elektronlarının bir kısmını ya da hepsini kaybederlerse (iyonlaşırlarsa) ve bu iyonlaşma oranı gazın elektriksel özelliğini etkileyecek kadar olursa, gaz plazma haline gelir. Gaza uygulanan enerji ısı ya da bir elektrik akımı ve elektromanyetik radyasyon veya ikisi tarafından taşınabilir.

Elastik çarpışma da nötral türlerin sahip oldukları kinetik enerji biraz artar ama iç enerjisinde herhangi bir değişiklik olmaz. Elastik olmayan çarpışmalar da elektronik enerjileri yeterince yüksek olduğunda, çarpışmalar nötr türlerin elektronik yapısını modifiye eder. Eğer çarpışma enerjisi yeterli olursa çarpışma yeni türlerin veya iyonlarının oluşturulması ile sonuçlanır.

Birçok yeni oluşturulan tür çok kısa yaşam süresine sahiptir ve foton yayarak farklı hallere dönüşürler. Yarı kararlı (metastable) türlerin radyasyon emisyonu ile

bozunması ayrı ayrı hallere geçişi engellenmektedir. Bu yüzden daha uzun yaşam süresine sahiptir. Bozulma ancak çarpışmalar sonucunda oluşan enerji transferi ile gerçekleşebilir.

Plazma polimerizasyonu ince filmlerin direk yüzey üzerinde oluşturulduğu prosestir. Plazma mekanizması ile geleneksel polimerleşme proses basamakları arasındaki temel fark geleneksel polimerizasyon yönteminin moleküler bir oluşum, plazma polimerizasyonun ise atomik bir süreç olmasıdır (Şekil 2.12) (Inagaki, 1996; Bogaerts vd., 2002).



Şekil 2.12. Plazma polimerizasyonu sürecinin şematik gösterimi (Inagaki, 1996)

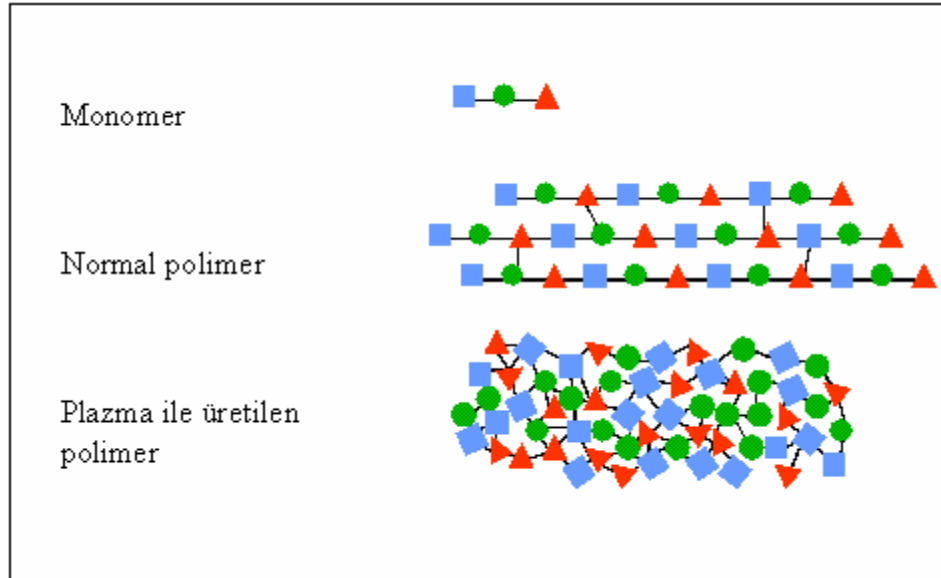
Şekil 2.12’de görüldüğü gibi, plazma polimerizasyonu sürecinde oluşan elementel reaksiyonlar (monomer moleküllerinin parçalanması, aktif bölgelerin, yani radikallerin oluşması ve aktifleşmiş parçacıkların tekrar birleşmesi reaksiyonları) atomik süreci anlatmaktadır (Akther ve Bhuiyan, 2005; Lakshmi vd., 2009). Bu radikallerin kombinasyonu ve rekombinasyonu yüksek molekül ağırlıklı bileşiklere polimerleri oluşturur. Bu elementel süreç nedeniyle polimerizasyona uğrıtılacak monomerin fonksiyonel grup (örneğin çift bağ) içermesine gerek yoktur. Yani geleneksel olarak polimerleşmeye uğrıtılamayan doymuş monomer yapılarından plazma polimerizasyonu ile polimer elde edilebilmektedir (Merche vd., 2012).

Plazma da bağ büyümesi kimyasal bir reaksiyondur. Plazma sırasında oluşan radikallerle başlar. Klasik başlatıcı radikalleri çok düşük parçalama enerjisine sahiptir. Yavaş yavaş bozulur dolayısıyla büyüyen polimer yapılarını oluşturmaları için uzun süreler ihtiyacı vardır. Plazma ile oluşturulan C radikalleri genellikle monomer içinde güçlü C-C veya C-H kovalent sigma bağlarının yıkılmasıyla oluşur.

Bunlar yüksek enerjiye sahiptir ve hızla reaksiyona girerler. Bu yüzden plazma prosesi daha hızlı bir prosestir (Friedrich, 2011).

Genellikle plazma polimerleşmesinde amaç ultra ince, pinhole free polimer katmanları, farklı bileşenlerde düzenli yapılar sentezlemektir. Genellikle bu filmler yüksek çapraz bağlanma oranlarına bağlı olarak kararlı fiziksel ve kimyasal karakteristikler gösterirler (Bae vd., 2005). İkinci amaç yapısında fonksiyonel grup içeren monomerlerin aynı fonksiyonel grupları içeren polimerlere dönüştürebilmektir.

Plazma polimerize kaplamalar genellikle rastgele radikal rekombinasyonla oluşturulmaktadır. Plazma polimerlerin yapısı, geleneksel polimerlerden (Merche vd., 2012) farklı düzensiz bir yapı sergilemektedir (Şekil 2.13). Geleneksel yöntemlerin aksine plazma da mevcut olan iyon, radikal ve elektronlardan kaynaklı yüzeyde depolanan malzemenin yapısı yüksek derecede çapraz bağlama ve dallanmış yapı sergilediği için tekrar birimlerinden karakterize edilemezler.



Şekil 2.13. Plazma polimeri ve geleneksel polimerlerin bağlanma farkı

Plazma prosesinin kompleks yapısı ve birçok reaktif türün oluşması sebebiyle son ürün olan plazma filminin kontrol edilebilmesi zordur. İstenilen özelliklerde daha kontrollü plazma filmleri ve düzenli polimerler oluşturabilmek için çeşitli modellerde plazma prosesleri çalışılmıştır (Tendero vd., 2006)

Plazma polimerlerinin oluşumu ile ilgili ilk çalışma petrol buharının atmosferik plazma elektrik deşarjına maruz bırakılmasıyla 1976 yılında Hollandalılar tarafından sunuldu (Friedrich, 2011). Daha detaylı araştırma 19. yüzyılda asetilenin arc sentezini geliştiren Ann (1863), Berichte (1874) ve Thenard, (1874) gibi tanınmış kimyagerler tarafından geliştirilmiştir (Friedrich, 2011). Metanın plazma ile uyarılarak dönüştürülme prosesinde Berthelot plazma polimerleşmesi sonrasında oluşan hidrojen ve asetileni saptamıştır (Friedrich, 2011).

1960 yılında Jesch vd, plazma polimerlerinin yapısını analiz etmiştir ve yapıda doymamış (C=C, C≡C), çözünmeyen (çapraz bağlı), havaya maruz kaldığından radikaller üzerinde oksijen atomları bulunmuştur (Friedrich, 2011).

Yasuda 1980 yılında atomik polimerizasyon mekanizmasını önermiştir . Bu modelde yüksek güçlü plazma da tüm monomer molekülleri kapsamlı olarak tek boyutlu atomlarına kadar bölünmektedir (Friedrich, 2011). Bu atomlar ve küçük parçalar rastgele olarak rekombine olup tekrar tekrar aktive olurlar. Bu nedenle plazma ile oluşan polimer yapısında monomer bileşimi ve yapısı zorlukla tanınabilir.

Yasuda tarafından birim molekül başına deşarj edilen güç plazma içinde aktive edilen türlerin konsantrasyonu ile orantılı olduğu Yasuda Faktörü geliştirildi (2.1).

$$\frac{W}{F.M} \quad (2.1)$$

W deşarj gücünün, F monomer akış hızı ve M monomerin molekül ağırlığına oranı olarak tanımlanan (Yasuda, 1985). Yasuda' ya göre sisteme uygulanan güç azaldıkça plazma polimer yapısı daha düzgün olmaktadır. Bununla beraber düşük plazma basıncı plazma polimer yapısı içindeki monomer ve oligomer yapıları da düzgün olmaktadır. Plazma polimerizasyonu esnasında fonksiyonel grupların tutunarak depolanması tüm monomer yapısının tutunmasına oranla daha yüksektir.

Geyter vd. (2009), atmosferik basınç dielektrik bariyer deşarj yöntemini kullanarak farklı plazma güçleri ve monomer hacimlerinde polimetilmetakrilat (PMMA) sentezlemişlerdir. Sonuçlar yasuda faktörüne göre değerlendirilmiştir. Bu çalışma göstermektedir ki oluşan filmin depolanma oranı ve bileşimi W/FM



değerlerine göre değişmektedir. Düşük yasuda faktörlerinde en yüksek PMMA depolanma oranı gözlenirken geleneksel yöntemlerle sentezlenen PMMA yapısına benzerlik göstermektedir. W/FM oranı düştükçe plazma depolanma yüzdesi de azalmaktadır.

Plazma polimerizasyon mekanizması ve bu mekanizmanın plazma ile bağlantısına ilişkin sınırlı sayıda çalışma yapılmıştır. Stille (1965) benzenin plazma polimerizasyonunu, Tibbit (1977) etilenin plazma polimerizasyonunu aydınlatmak için çalışmalar yapmıştır (Asandulesa vd., 2013).

Asandulesa vd (2013), benzaldehit, benzil alkol, stiren ve benzil klorid gibi aromatik bileşiklerin plazma polimerizasyon mekanizmasını aydınlatmak için çalışma yapmışlardır.

### 2.7.3. Plazmanın sınıflandırılması

#### 2.7.3.1. Sıcaklığa göre sınıflandırılması

Plazma her biri farklı sıcaklığa sahip iyon ve nötronlardan oluştuğu için literatürlerde genellikle plazma sıcak ve soğuk plazma olarak adlandırılır. Sıcak plazmada, elektronlar oldukça yüksek sıcaklığa sahip olup, tamamen veya bölgesel termodinamik bir denge söz konusu iken, soğuk plazma düşük sıcaklıklarda meydana geldiği için termodinamik bir denge söz konusu değildir. Dünya üzerinde sıcak (doğal) plazmalara rastlamak pek mümkün değildir.

Güneş ve yıldızlar kuzey-güney kutup ışıkları (Aurora), şimşek ve yıldırım sıcak plazmalara verilebilecek örneklerdendir (Şekil 2.14).

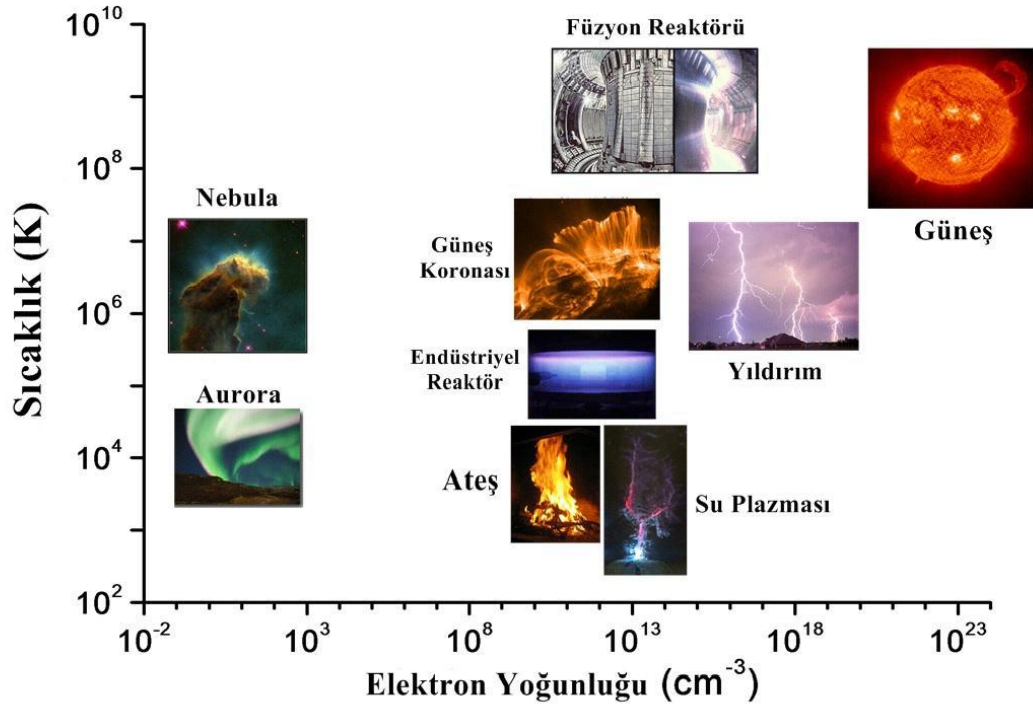


Şekil 2.14. Güneş, yıldırım ve kuzey kutup ışıkları (aurora) (Chen ve Chang, 2002)

Bir diğerk ayrım ise tüm türlerin (elektronların, iyonların, nötr parçacıkların) aynı sıcaklıkta olduğu lokal termal dengede olan plazma ve ağır parçacıklar ile iyonların sıcaklığının elektron sıcaklıklarından çok daha düşük olduğu termal olarak dengede olmayan plazmalar diye yapabiliriz. Lokal termal dengede olan plazmalar laboratuvar koşullarında atmosferik basınçlarda üretilebilmekte ve bunlar genellikle “Termal Plazmalar” olarak adlandırılmaktadır. Lokal termodinamik dengede olmayan plazmalar da elektronların sıcaklıkları, nötr atomlar ve iyonlardan yüksek olduğu için termal dengenin olmadığı plazmalardır. Bu tür plazmalarda nötr atomların (gazın) sıcaklığı çok düşük olduğu için soğuk plazmalar olarak da adlandırılabilirler.

Termal plazmalar da elektron yoğunluğu  $10^{21}$ - $10^{26}$  m<sup>3</sup> İken lokal termodinamik olmayan plazmalarda  $10^{19}$  m<sup>3</sup> den azdır. Bu elektriksel gaz fazı içerisinde kütleli ağırlıkları iyonlardan daha düşük olduğu için elektrik alanından en çok etkilenenler elektronlardır. İyonlar ve nötr parçacıklar genellikle ağır parçacıklar olarak adlandırılmaktadır (Merche vd., 2012).

Plazma elde etmek için gazdaki bütün atom ve molekülleri iyonlaştırmaya gerek yoktur. Plazmada iyonlaşma oranı çok çeşitli olabilir. Uygulanan enerji türü ve transfer edilen enerjinin büyüklüğüne bağılı olarak plazma özellikleri elektron yoğunluğu ve sıcaklığa göre değişmektedir. Bu iki parametrede şekil 2.15’de görüldüğü gibi çok farklı kategorilere ayrılmaktadır (Math, 2011).



Şekil 2.15. Plazmanın elektron sıcaklığı ve yoğunluğuna göre sınıflandırılması (Math, 2011)

Soğuk plazmalarda iyonlaşma oranı % 1-10 iken sıcak plazmalarda gazın bütün tanecikleri tamamen iyonlaşmış olabilir.

### 2.7.3.2. Basınca göre sınıflandırılması

Plazmaları sınıflandırmada kullanılan bir diğer parametre plazmanın elde edildiği basıncıdır. Bu sınıflandırmada plazmalar temel olarak atmosferik ve vakum olmak üzere ikiye ayrılmaktadır.

Vakum plazmalar, genellikle 10 mTorr ve 1 Torr altındaki basınçlarda oluşan plazma türüdür. İşlem kontrollü, kapalı bir sistemde gerçekleşmektedir. Düşük basınçta elektron ve iyonların ortalama serbest yol uzunluğu artmaktadır; yani ortamda bulunan gaz molekülü, atomu veya uyarılmış tür sayısı az olduğu için meydana gelen çarpışma sayısı da azalmakta; diğer türlerin yüzeye etkileşim olasılığı artmaktadır. Bunların yanında vakum plazmalarda, elektron, iyon, VUV ve UV ışınlarının sinerjik etkisi yüzey modifikasyonunu önemli boyutta etkilemekte ve atmosferik plazmadan daha etkili sonuçların elde edilmesini sağlamaktadır. Vakum plazmalarda ortama beslenen gaz miktarı kontrol edilebilmektedir. Bu sayede plazma işleminde gaz karışımları kontrollü bir şekilde yapılabilmektedir.

Sistemin pahalı olması, işlem görecekt materyal özelliklerinin cihaza bağımlı olması, işlemin kesikli olması sistemin en önemli dezavantajlarından. Kapalı sistemlerde yarı kontinu çalışabilen donanımlar olsa da çok fazla yer kaplamakta, kapasitesi sınırlı olmakta ve ekonomik açıdan birçok uygulama için kullanılamamaktadır (Wang vd., 2015).

Son zamanlarda atmosferik basınç plazma polimerleşmesi yöntemi iletken polimerlerin sentezinde bilinen metodlara (kimyasal ve elektrokimyasal) alternatif olarak sıkça tercih edilmektedir.

#### **2.7.4. Atmosferik basınç plazma polimerleşmesi**

Plazmanın kısmen ya da tamamen iyonize gaz olarak tanımlanmasından bu yana atmosferik plazma çevre koşullarında geliştirilen iyonize gaz olarak tanımlanmaktadır. Atmosferik plazmanın tanımlanmasında "atmosferik parlak deşarj" ya da "atmosferik plazma jet" terimleri de kullanılmaktadır (Merche vd., 2012).

Atmosferik plazmalar, vakum plazmanın dezavantajlarından kaçınmak için son yıllarda cazip bir işlem haline gelmiştir. Atmosferik koşullar altında meydana gelmektedir. Atmosferik plazmanın vakum plazmadan en önemli farkı vakum tertibatına gerek duyulmadan ve açık sürekli bir şekilde çalışabilmesidir (Uygun vd., 2010).

Atmosferik basınç plazma polimerizasyon prosesinde de elektron çarpışmaları serbest radikalleri oluşturur. Bu radikaller daha sonra komşu moleküller veya diğer serbest radikallerle reaksiyona girerek polimerizasyonu başlatır. Atmosferik basınç plazma prosesi kimyasal radikalik polimerizasyona benzer. Ancak içerisinde bulunan bir miktar yüksek enerjili türler iyonik polimerizasyonu indükler. Artan plazma gücüyle bağlantılı olarak yüksek enerjili türlerin konsantrasyonu da artmaktadır bu nedenle de halka kırılmaları da artmaktadır (Yang vd., 2009).

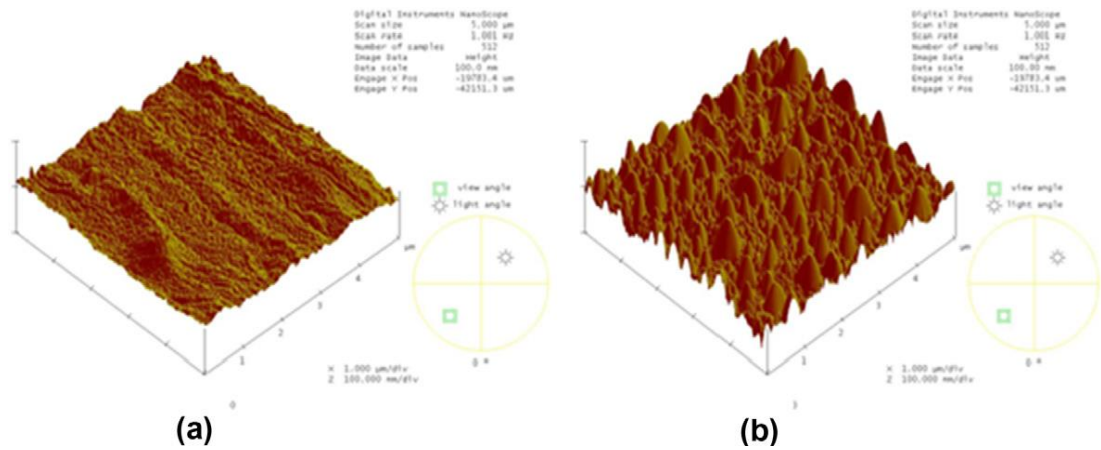
Moleküllerin diğer türlerle çarpışma olasılığı atmosferik plazmada vakum plazmaya göre daha yüksektir ve enerji transferi daha verimlidir. Atmosferik basınç altında plazma türlerinin düşük enerjileri kimyasal yapılarını daha iyi korumalarını sağlar.

Bu teori küçük bir basınç artışının bile tiyofenin parçalanmasını azalttığını gösteren Groenewoud vd. (2001), tarafından yapılan çalışma ile desteklenmiştir.

Düşük basınçlarda tiyofen ve türevlerinin sentezi daha önce yapılmıştır (Bhat ve Wavhal, 1998; 2000; Groenewoud vd., 2000; Yu vd., 2002; Kim vd., 2003; Wang vd., 2004; Kim vd., 2004). Bu tekniğin vakum sistemi gerektirmesi sebebiyle ancak kesikli proseslerde gerçekleştirilebilmiştir. Dams vd. (2006), tiyofen ve türevlerinin (3-metiltiyofen ve 3,4-etilendioksitiyofen) monomerleri kullanılarak yüksek oranda çapraz bağlı konjuge polimer filmler atmosferik basınçta sentezlemiştir.

Düşük basıncın tersine atmosferik basınç plazmada türlerin yoğunluğu yüksektir bu da türler arasında çarpışma sayısını artırır. Çok sayıda çarpışma daha fazla enerji transferine sebep olur bu da atmosferik basınç plazma prosesinin iyon ve elektron sıcaklıklarının aynı olduğu termal dengede plazmaya eğilimini artırır (Tendero vd., 2006). Düşük basınç plazmalar termal olarak dengede olmayan plazmalardır.

Ku vd. (2013), atmosferik basınç plazma polimerizasyonu ile sentezlenen polipropilen için alüminyum plakalar arasındaki kayma mukavemetini incelenmiştir. Atmosferik basınçta uygulanan plazma işlemi polipropilen yüzeyinde bağlanma güçlerini iyileştirerek yüzey pürüzlülüğünün ve yeni oluşturulan hidrofilik fonksiyonel grupların (C=O) artmasına neden olmuştur (Şekil 2.16).



Şekil 2.16. Plazma uygulaması öncesi (a) ve sonrası (b) yüzey morfolojisinin değişimi (Ku vd., 2013)

Yapılan başka bir çalışmada (Göktaş ve İnce, 2009) PTh ince filmleri ve nanoparçacıkları atmosferik plazma polimerizasyonu ile sentezlenmiştir. Oluşan nanoparçacıkların ve filmlerin morfoloji ve kimyasal yapıları incelendiği zaman film

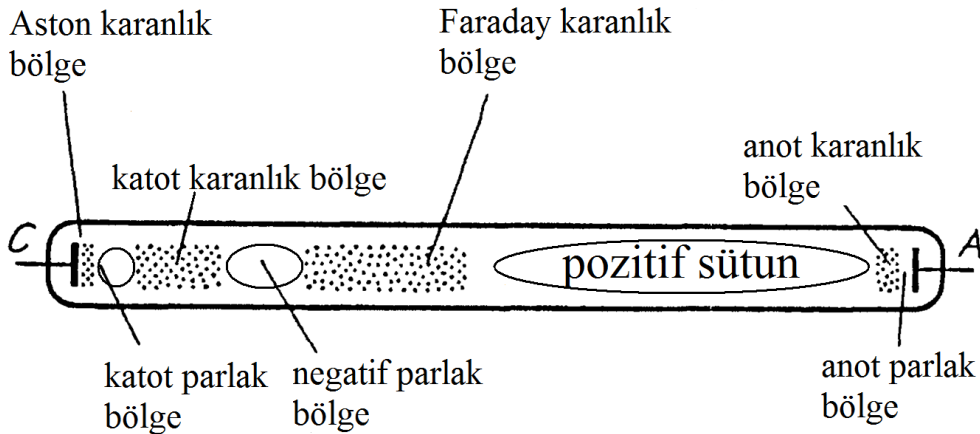
yapısında yüksek oranda oksijen ve nitrojen bulunmuştur. Plazma sistemine oksijen ve nitrojen beslenmemesine rağmen sentezlenen film yapısında yüksek oranda oksijen ve nitrojen bulunmasının açık atmosfer ortamında yapılan plazma polimerleşmesinde oluşan uzun ömürlü radikallerin ortamda ki oksijen ve su buharı ile tepkimeye girmesinden dolayı oluştuğu ispatlanmıştır.

#### 2.7.4.1. Atmosferik basınç plazma yöntemleri

Plazma oluşturmada en yaygın teknik gaz deşarjıdır. Basit olarak bir plazma deşarjı aralarında gaz ortamı bulunan iki elektrota voltaj uygulanmasıyla gerçekleşir. Farklı enerji türleri ile plazma oluşturulabilir. Plazma oluşumunda güç kaynağı olarak; DC (direk akım), AC (alternatif akım), MW (mikro dalga), RF(radyo frekansı) ve LF (düşük frekans) kullanılabilir (Brault, 2011).

Dizayna bağlı olarak DC ve düşük frekans deşarjlar, devamlı veya kesikli mod olarak çalışırlar. Kesikli modu kısa aralıklarla sisteme yüksek enerji vererek ısınma problemini de sınırlamayı amaçlar. Direk akım güç kaynağı olarak kullanıldığında oluşan gaz deşarj türleri ark ve parlak (glow) deşarjıdır.

Parlak deşarj en eski plazma tipidir. Düşük ve atmosferik basınçta inert veya reaktif bir gazla üretilebilmektedir. Tüm plazma türleri içinde en yüksek düzgünlüğe ve esnekliğe sahip olanıdır. DC voltajla elde edilen parlak deşarj pozitif iyonların katoda çarpmasıyla oluşan ikincil elektronlarla kendi kendini devam ettirebilen bir deşarj türüdür (Şekil 2.17).



Şekil 2.17. Parlak deşarjın genel yapısı (Zheng vd., 2012)

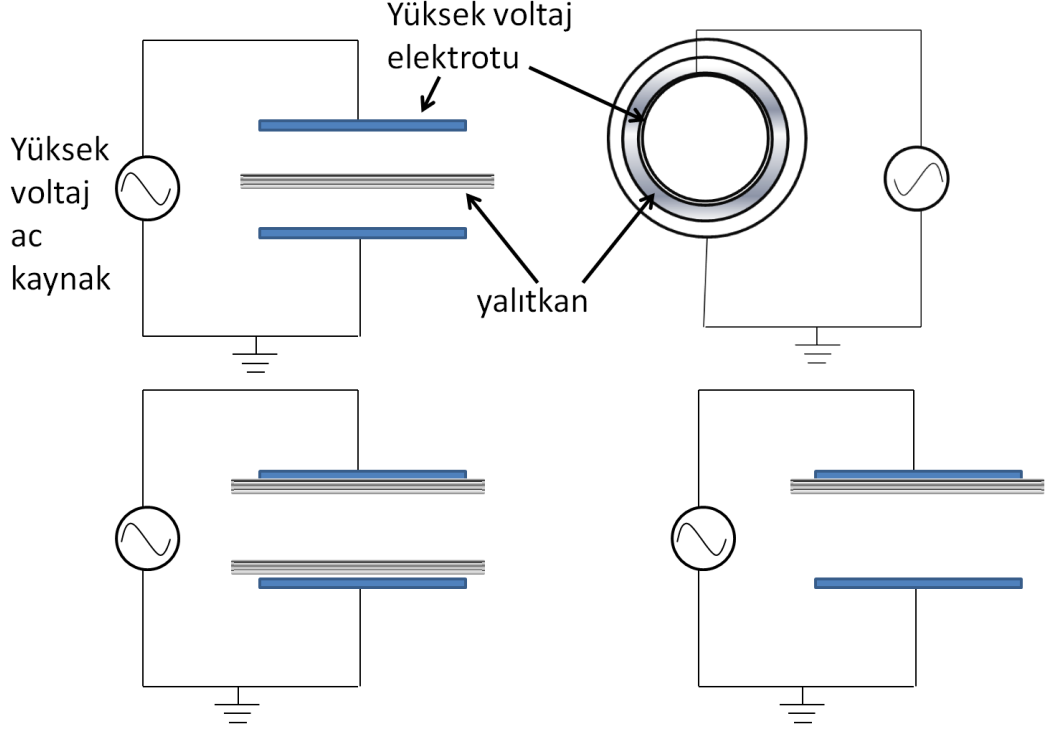
Alternatif akım güç kaynağı olarak kullanıldığında oluşan gaz deşarj türleri RF ve mikrodalga MW deşarjdır.

Radyo frekans deşarj yapısına bağılı olarak RF kaynaklar yüksek veya düşük güç üniteleriyle çalışırlar. Plazma özelliklerini etkilediğı için geçerli bir yöntemdir. RF kaynaklar değışen magnetik alanlar ürettiğı için plazma içinde indüklenmiş elektrik alanları oluştururlar.

Radyo frekans atmosferik plazması ile metal yüzey uygulamaları (Nakamura vd., 2009), organik polimer materyalleri (Farhat vd., 2014) ve inorganik materyaller uygulamaları (Lin vd., 2013) gibi birçok farklı alanda gelişme göstermektedir.

Mikrodalga deşarj elektrotsuz mikrodalga sistemlerinin hepsi aynı prensibe dayanır. Mikrodalga sisteme yönlendirilerek plazma gaz elektronlarına enerji aktarılır. Elektronlar ve iyonlar arasında elastik çarpışmalar gerçekleşir. Çarpışan elektronlar geri yansınken, ağır parçacıklar kütlelerinden dolayı sabit kalırlar. Birkaç elastik çarpışma sonrası elektronlar yeterli enerji kazanarak elastik olmayan uyarma veya iyonize eden çarpışmalara sebep olurlar. Gaz kısmi olarak iyonlaşır ve plazma mikrodalga yayılımı gerçekleştirir hale gelir.

Yalıtkan engelli deşarj en az birisi dielektrik malzeme ile kaplanmış bir elektrot çiftine voltaj uygulanmasıyla oluşmaktadır (Şekil 2.18). Elektrotlardan biri topraklanırken diğetine yüksek gerilim verilir. Elektrotlar arasındaki bölgeye yüksek gerilimin uygulanmasıyla bir elektrik alan oluşur ve gaz iyonlaşmaya başlar. Birincil elektronlar ikincil elektronları oluştururlar ve hızla bir elektron çığı meydana getirirler. Bu olay elektrotlar arasında boylu boyunca köprü kuran filament görünümünde çok sayıdaki mikroddeşarj serileriyle sonuçlanır. Her bir filamentin ömrü oldukça kısadır, nano saniyeler süresince olup biterler (Pappas, 2011).



Şekil 2.18. Yalıtkan engelli deşarj (Pappas, 2011)

DC ve RF plazma gibi farklı plazma metodları değişik araştırmacılar tarafından çalışılmıştır (Broekaert ve Reinsberg, 2015; Matan vd., 2014). En eski plazma tipi olan parlak (glow) deşarjı Babukutty (1988) bulmuştur (Njatawidjaja vd., 2006) ve yüzey modifikasyonlarında kullanılmıştır. Düşük ve atmosferik basınçta inert veya reaktif bir gazla retilenmektedir. Tüm plazma türleri içinde en yüksek düzgünlüğe ve esnekliğe sahip olmaktadır. (Kurniawan vd., 2012).

Yapılan bir çalışmada (Njatawidjaja vd., 2006) atmosferik basınç parlak deşarj hidrofobik yapıya sahip politetrafloretillen tüpler atmosferik basınç parlak deşarj sistemi ile muamele edilerek hidrofilik yapı kazandırılmıştır.

Geleneksel polimerizasyon metodları ile sentezlenemeyen kompleks polimerler sentezlenebilmesi için plazma iyi bir metottur. Jerome Bour vd. (2010), bir organosilikon polimer olan polihekzametildisiloksan (pHMDSO) filmlerini atmosferik basınçta dielektrik bariyer deşarj prosesiyle sentezlemiştir. Bu deşarj yönteminde deşarj bir tanesi dielektrik bariyerle kaplanmış iki elektrod arasındaki gaz boşluğunda gerçekleşir.



## **2.7.5. Atmosferik basınç plazma deşarjına etki eden parametreler**

Plazma polimerlerin kimyasal yapısı ve morfolojisi deşarjın homojenliğine, plazma içindeki türlerin dağılımına ve reaktör geometrisi, monomer akış hızı güç ya da uygulanan gerilim, frekans gibi etkilere bağlıdır (Merche vd., 2012).

### **2.7.5.1. Cihaz parametreleri**

#### **2.7.5.1.1. Elektriksel alanın cinsi**

DC, AC, RF, MW gibi farklı kaynaklar kullanılarak plazma oluşturulabilmektedir. Uygulanan elektriksel alan gazın iyonizasyonunu sağlayacak enerjiye sahip olmalıdır (Akan, 2006).

#### **2.7.5.1.2. Elektrotların yapısı**

Plazma genellikle elektrot çiftleri arasına farklı frekanslarda elektriksel alanın uygulanması ile elde edildiği için, kullanılan elektrotların yapısı işlem etkinliği açısından çok önemlidir. Bu yüzden cihazda bulunan elektrotların şekilleri, yerleşimi, bağlanma şekilleri, toplam yüzey alanına oranı, (varsa) yüzeyinde bulunan kaplamanın cinsi, kalınlığı, elektriksel özellikleri gibi faktörler dikkate alınmalıdır. Elektrotların içeride veya dışarıda bulunması plazmanın kimyasal bileşimini etkilerken kapasitif veya indüktif olarak bağlanması yapıyı etkilemektedir. Yüzeyde bulunan her hangi bir kaplama ise deşarjların verimini etkilemektedir (Choi vd., 2005).

### **2.7.5.2. İşlem parametreleri**

#### **2.7.5.2.1. Kullanılan gaz**

Atmosferik plazmada plazma gazının yapısı sonuçta oluşan kaplamanın yapısını etkilediği için önemlidir. Daha genel olarak, kaplamanın doku ve pürüzlülüğü aynı zamanda plazma gazının yapısına da bağlıdır.

Atmosferik basınçta argon helyum gibi soygazlar veya azot, hava gibi plazma gazlarını kullanarak parlak ve şerit deşarjlar elde etmek mümkündür. Parlak deşarj ismine rağmen saf helyum gazıyla kullanılmanın dışında tamamen homojen olmamaktadır. Bu nedenle helyum genellikle temel laboratuvar çalışmaları için tercih edilir.

Helyum deşarjının homojenliği yarı kararlı (metastable) haldeki yüksek enerjinin varlığından kaynaklanmaktadır. Helyum yüksek enerjili yarı kararlı hal ve yüksek ısı iletkenliğe sahip olması nedeniyle diğer gazlara göre daha fazla tercih edilmektedir.

Atmosferik basınç ve düşük basınç plazma kaplama mekanizmasının farklı olmasının en büyük sebebi plazma gazında bulunan metastable etki ve diğer hareketli türlerin varlığıdır. Homojen bir deşarj kaplamanın homojen olmasına yardımcı olabilir. Deşarjın homojenliği açısından metastable yapıların varlığı çok önemlidir. Bu atomlar deşarj içinde mikrokanallarda bulunur, elektrik alanına duyarlı değildir ve plazma içinde serbest halde hareket edebilmektedir. Yeni elektronlar oluşturmak için daha sonra çarpışmalarla bozulurlar (Merche vd., 2012).

Argonun yarı kararlı hali helyumdan daha kısa yaşam süresine sahiptir. Argon ile homojen deşarjı elde etmek zor olmasına rağmen endüstriyel uygulamalar için çok ilgi çekici olmuştur. Merche vd. (2009), atmosferik basınç DBD ile sentezlenen polistiren üzerine plazma gazının etkisini incelemiştir. Plazma polimerizasyonunda argon gazı kullanıldığında yüksek reaktiviteden kaynaklı parçalanmış madde artar dolayısıyla daha fazla dallanma ve çapraz bağlanma daha fazla doymamışlık ve aromatik yoğunluğunda azalma görülmüştür (Merche vd., 2012). Yüksek reaktiviteden kaynaklı flamalar şeklinde kalın şeritler oluşur. Bu şeritler elektron yoğunluğunun yüksek olduğu kısımda aktivitenin artması daha fazla radikal ve iyonun oluşması sonucu plazmada oluşan boşluklardır. Helyumla yapılan sentez daha homojen bir yüzey morfolojisi sergilemektedir.

Hody vd. (2012), plazmada kullanılan gazın (Ar veya He) yapısının kaplama üzerine etkisini gösteren bir çalışma yapmıştır. Argon gazı ile yapılan kaplamada helyum ile yapılanın aksine daha pürüzlü bir yüzey oluşmuştur. Pürüzlülük argon ile yapılan deşarjın homojen olmamasından kaynaklanmaktadır

Benzer şekilde Goossens vd. (2001), atmosferik plazma dielektrik bariyer deşarjı yöntemiyle ile polietilen filmleri sentezlemiştir. Argon gazı kullanılarak sentezlenen

polimer filmler helyum ile yapılan sentezlere göre farklı yapıda oluşmuştur. Helyum gazıyla yapılan düşük yoğunluklu, kloroform içinde çözünebilen opak yapıda filmler yüzeyde depolanırken, argon gazı ile sentezlenen filmler daha şeffaf, daha iyi tutunma özelliğine sahip kloroformda çözünmeyen yapıdadır.

Wrobel vd., kullanılan gazın plazma ile modifiye edilen polietilen teraftalat (PET) yüzeyine etkisini incelemiştir. Plazmada farklı gaz kullanımı farklı morfolojiye ve kimyasal yapıya sahip yüzeylerin oluşmasını sağlamıştır (Kale ve Desai, 2011).

Chen vd. (2004), polibenzoksazin (PBZZ) ince filmleri plazma polimerizasyon tekniği ile argon, hidrojen ve oksijen plazması ile sentezlenmiştir. Kullanılan gaza göre oluşan filmlerin morfolojileri değişmektedir. Yüksek enerjili argon atomları BZZ yapısında halka açılmasını sağlayarak film yapısının ızgara gibi aralıklı olmasını sağlamıştır. Hidrojen atom plazmasında hem polimerizasyon hem de ayrışma reaksiyonları aynı anda gerçekleşmekte ve daha pürüzlü bir yapı oluşmaktadır.

Başka bir çalışmada (Silversitein ve Fisher, 2002) farklı taşıyıcı gazlar kullanılarak tiyofen monomerinden plazma polimerizasyonu ile politiyofen sentezlenmiştir. Plazma polimerizasyon yönteminin oluşan polimerin molekül yapısına etkisi ve incelemiştir. Açık tiyofen halkası molekül yapısı önemli miktarda doymamış oksijen ve nitrojen içermektedir. Nitrojenin taşıyıcı gaz olarak kullanıldığı veya taşıyıcı gaz kullanılmadan yüksek güçte plazma uygulandığı zaman oksijen-nitrojen ve oksijen-sülfür bandları önemli ölçüde artmaktadır. Yüksek güç uygulandığı zaman oluşan filmler, polar bileşenin yüksek olduğu yüzey gerilimi ve daha yüksek bir iç stres sergilemiştir (Zhao, 2010).

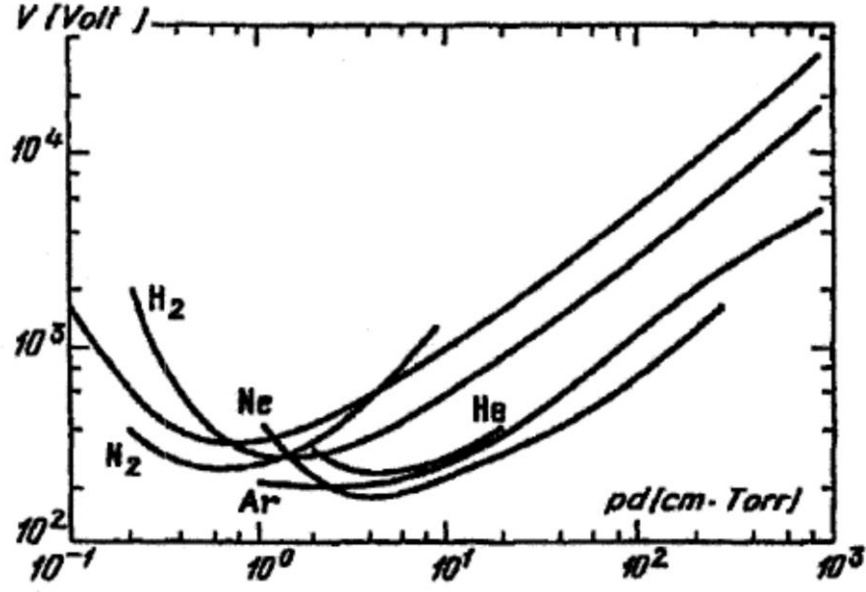
Cruz ve arkadaşları DBD ile anilinin cam yüzey üzerinde ince polimer filmlerini oluşturmuştur. Yapılan bu çalışmada özellikle değişen plazma parametreleri ile yüzeyde depolanan anilin miktarı incelenmiştir. Farklı taşıyıcı gazlarda yüzeyde depolanan anilin miktarı değişirken en yüksek depolanma oksijen ortamında gerçekleşmiştir. Plazma işlemi sırasında düşük frekanslarda daha homojen depolanma gözlenirken, artan frekans değerleri ile depolanan anilin miktarı da artmıştır (Cuauhtemoc Palacios vd., 2014).

Başka bir çalışmada Dams vd. (2006), tiyofen, 3-metiltiyofen ve 3,4-etilendioksitiyofen (EDOT) monomerleri DC plazma kaynağı atmosferik plazma ile

polimerleştirilmiştir. Taşıyıcı gaz olarak kullanılan nitrojene oksijen ilave edilmesiyle değişen depolanma miktarlarına bakılmıştır. Taşıyıcı gaza oksijen ilave edilmesiyle monomerlerin yüzeyde depolanma miktarları artmıştır. Bir diğer parametre olan gaz besleme yerinin plazma kaynağına olan uzaklığı değiştirilmiştir. Uzaklık artırıldıkça yüzeyde depolanmış EDOT miktarı azalmıştır .

Kostov vd. (2014), atmosferik basınç plazma jet (APPJ) ve dielektrik bariyer deşarj (DBD) yöntemleri ile polietilen tereftalat (PET), polietilen (PE) ve polipropilen (PP) gibi farklı polimerler sentezlenmiştir. Değişen yöntem ve plazma parametrelerinin yüzey modifikasyonları üstüne etkisi incelenmiştir. Her iki yöntemde de argon gazı kullanıldığında 37 kHz frekans değerinde 10 kV voltaj ile tüm polimer yüzeylerinde alkol, karbonil ve karboksilik asit oluşumu gözlenmiştir. Bunlara ilaveten tüm yüzeylerde kümeleşmiş halde düşük molekül ağırlığında okside olmuş materyaller içermektedir. APPJ ile sentezlenen polimerler DBD ile sentezlenenlerle kıyaslandığında daha yüksek oksijen içeren dolayısıyla hidrofilitesi daha iyi yüzeyler oluştuğu görülmüştür.

Atmosferik plazma en önemli dezavantajlarından biri, elektrotlara uygulanan voltajın basınç, mesafe ve güce bağımlılığıdır ve Paschen yasası ile ifade edilir. Bu yasaya göre  $p \cdot d$  basınç,  $d$  elektrotlar arası mesafe olmak üzere  $p \cdot d = \text{sabittir}$ . Gazın kırılma voltajı  $V$ ,  $p \cdot d$ 'nin bir fonksiyonudur. Her bir gaz için minimum bir kırılma noktası vardır. Bu noktanın sol tarafında elektrotlar arası mesafe çok küçük olduğu için parçacıkların ortalama serbest yolları deşarjı başlatmak için yetersizdir. Minimum noktanın sağ tarafında ise elektrotlar arası mesafe büyüktür ve yüksek voltajlar gerekir. Paschen yasasına göre atmosferik basınçta minimum voltajla deşarjı başlatabilmek için elektrotlar arası mesafenin mikro düzeye inmesi gerekir (Raizer, 1991) (Şekil 2.19).

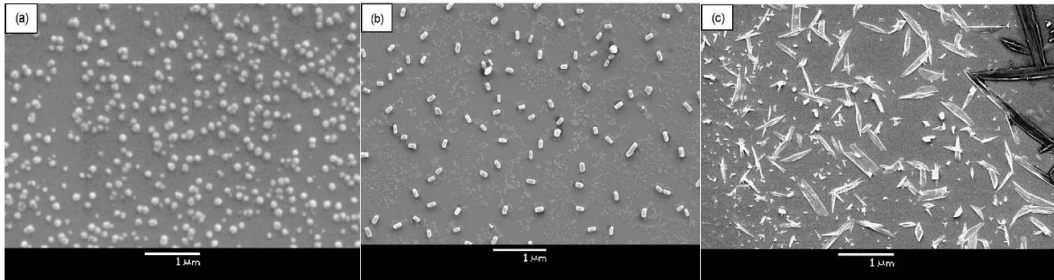


Şekil 2.19. Çeşitli gazların Paschen eğrileri (Raizer, 1991)

#### 2.7.5.2.2. Uygulanan güç

Uygulanan güç, plazma yoğunluğunu direkt olarak etkilemektedir. Gücün artırılması durumunda iyonize olan gaz miktarı artmakta, plazma yoğunluğu dolayısıyla işlem etkinliği artmaktadır. Fakat uygulanan güç yüksek değerlere ulaştığında, materyal zarar görebilmektedir (Sun ve Stylos, 2006).

Yang vd. (2009), tarafından yapılan çalışmada atmosferik basınç plazma polimerleşmesi yöntemi kullanılarak oda sıcaklığında değişen güç değerlerinde polipirol nanoparçacıkları sentezlendi. SEM görüntülerine bakıldığı zaman düşük plazma gücünde küresel nanopartiküller görülürken güç yükseltildiği zaman küresel parçacıklardan daha büyük çubuk benzeri nanoparçacıklar tüm substrat yüzeyini kaplamıştır (Şekil 2.20). Güç daha da arttırıldığı zaman nanopartiküller kaybolmuş tüm yüzey levha gibi yapılarla kaplanmıştır.



Şekil 2.20. Değişen plazma gücünün yüzey morfolojisine etkisi (Yang vd., 2009)

Asandulesa vd. (2010), atmosferik basınç plazma DBD deşarj ile stirenin polimerizasyonunu gerçekleştirmiştir. Yüksek konsantrasyonda depolanmış film sentezlemek için makroskopik parametreler dikkatlice seçilmiştir. Substrat yüzeyi üzerinde oldukça düzgün ve ince filmler elde edilmiştir. FTIR spektrumları incelendiğinde plazma gücü arttıkça sentezlenen polistiren filmlerin kimyasal yapısı değiştiği görülmüştür. Plazma polimerizasyonunda deşarj edilen güç, hem radikallerin oluşma proseslerini hem de aynı zamanda plazma içinde bulunan farklı kimyasal grupların titreşim ve dönme seviyelerini kontrol etmektedir (Jacob vd., 2008) .

### **2.7.5.2.3. İşlem süresi**

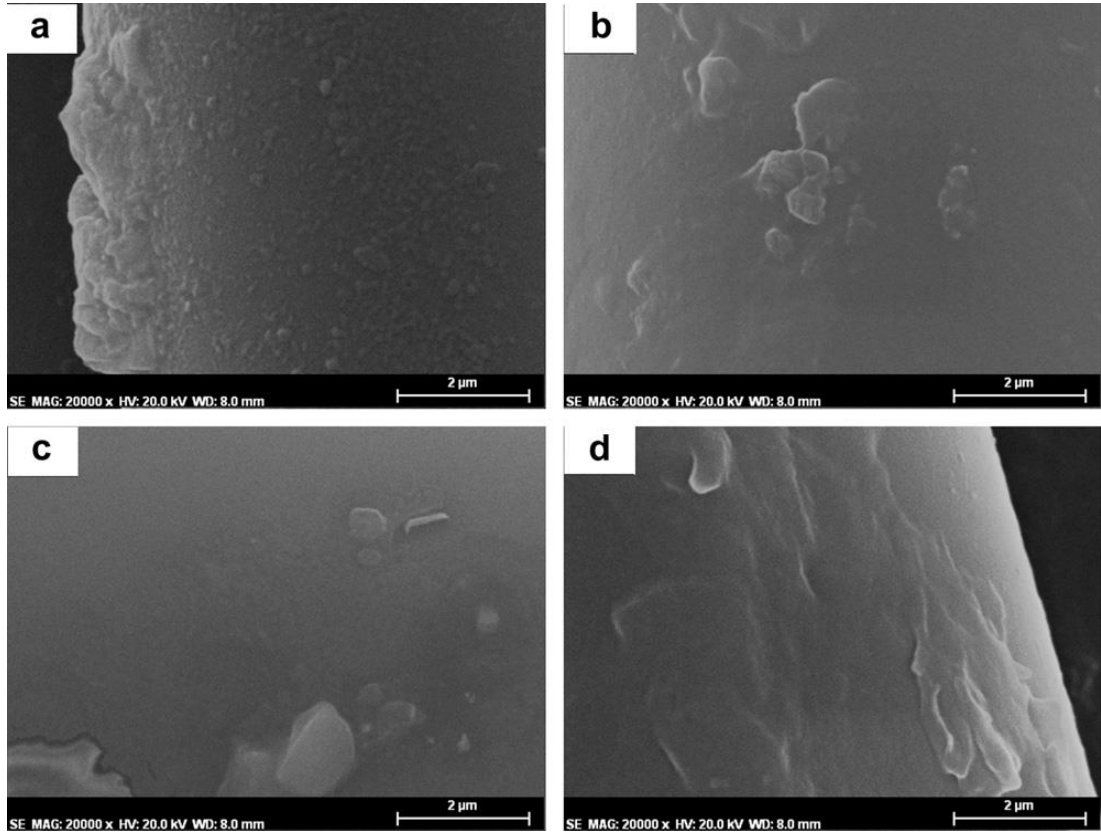
Plazma gücü ve plazma muamele süresi oluşan filmlerin morfolojilerini, inceliklerini ve yapısal özelliklerini etkiler (Sever vd., 2009). İşlem süresinin artması, yüzeyin plazma ile etkileşme süresini arttırdığı için, daha iyi sonuçlar elde edilebilmektedir. Fakat optimum sürenin üzerine çıkılması durumunda, materyal zarar görebilmekte veya istenmeyen etkiler elde edilebilmektedir.

Birçok heterosiklik aromatik bileşik iyi bir termal kararlılık ve yüksek elektrik iletkenliğe sahip bileşiklerdir. Poliheterosiklik bileşiklerden olan PTh proses aşamalarında sorun yaratan birçok organik çözücüde çözünme ile ilgili sorunları azaltmak için plazma polimerizasyon yöntemiyle çok sık çalışılmaktadır (Jeong vd., 2014; Wen, vd., 2015). PTh, sensörler (Navale vd., 2014), organik ışık yayan diyotlar ve güneş pilleri gibi fotonik ve iletken özellikleri gerektiren birçok uygulamada kullanılmaktadır (Najafisayar ve Bahrololoom, 2013).

Yapılan bir çalışmada (Paosawatyanong vd., 2010) politiyofen MW deşarjı ile farklı güç ve uygulama sürelerinde polimerleştirilmiştir. İletkenlik sonuçlarına bakıldığı zaman artan plazma uygulama süresi ile film iletkenliği azalmıştır. Bununla paralel olarak uygulanan güç arttıkça da iletkenlik değerleri azalmıştır. Yüzeyde depolanan PTh filmlerinin yüksek enerjiye çok uzun süre maruz kalması tiyofen monomer halkasında yıkılma ve bozulmalara sebep olmuştur. Bunun sonucu konjuge yapının kısmen bozulması veya yok edilmesi ile film iletkenlik değerleri azalmıştır.

Regula vd. (2011), bakır yüzey değişen plazma sürelerinde atmosferik plazma sistem ile muamele edilmiştir. Aşındırıcı ortamlarda plazma polimer kaplamanın etkileri ve bu kaplamadaki kusurlar elektrokimyasal test ile birlikte çalışılarak görselleştirilmiştir. Sonuçlara bakıldığı zaman depolanma süresi arttıkça karbon ve oksijen içeriği artmaktadır. Daha geniş bir zaman dilimi yüzey üzerinde defektlerin arttığını deneylerle paralel olarak göstermektedir.

Farklı bir çalışmada (Kurniawan vd., 2012) plazma parlak deşarj ile oluşturulan fiber/polilaktik asit kompozitinin sentezi üzerine farklı plazma sürelerinin etkisi incelenmiştir. Proses homojen bir deşarj oluşturmak için inert gazlar (argon veya helyum) kullanılmıştır. Yüksek enerjinin kaynağı olan inert gaz radikallerinin sahip olduğu enerji söz konusu olduğunda farklı plazma maruziyet sürelerinin etkisini incelenmiştir. Sonuçlara bakıldığı zaman plazma süresi kısaltıkça yüzey üstünde tane tane pürüzlülük oluşmuştur. Plazma muamele süresi uzadıkça daha düzgün yüzeyler görülmektedir (Şekil 2.21).



Şekil 2.21. Değişen plazma gücünün yüzey morfolojisine etkisi (Kurniawan vd, 2012)

Zhao vd. (2006), polistiren tabakaya değişen plazma parametrelerinde atmosferik basınç RF plazması uygulandıktan sonra yapılan yıkama işlemleri öncesi ve sonrası polimerin özellikleri incelenmiştir. Farklı sürelerde argon gazı ile uygulanan atmosferik plazma polimerleşmesi farklı yüzey özellikleri sergilemektedir. Kısa plazma uygulama sürelerinde yüzey serbest enerjisi yapılan yıkamalardan sonra azalırken, artan plazma süresi ile yüzey serbest enerjisi çok az azalır ve daha sonra kararlı duruma geçmiştir.



### 3. MATERYAL ve YÖNTEM

#### 3.1. Deneylerde Kullanılan Kimyasal Maddeler, Aletler, Cihazlar ve Yöntemler

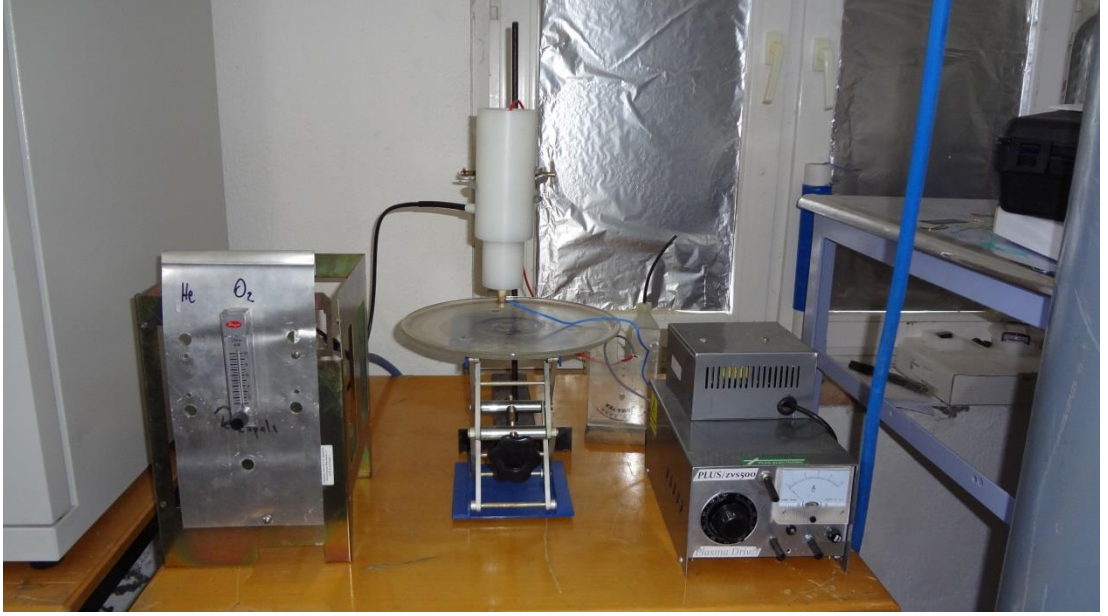
##### 3.1.1. Kimyasal maddeler

Kimyasal Madde	Temin edilen Firma
Tiyofen (% 99; M:84,14; d: 1,06 g/ml)	Aldrich
3,4 Etilendioksitiyofen (%97;M:142,18;d:1,331 g/mL)	Aldrich
Furan %99;M:68,07;d:0,936 g/ml	Aldrich
Tungsten disülfid % 99,9; 0,8 µm	SkySpring
Tungsten trioksit % 99,5; < 0,1 µm	SkySpring
Molibden disülfid % 99; < 2 µm; M:160,07 g/mol	Aldrich
Molibden trioksit % 99,5; 143,94 g/mol	Aldrich
Demir (III) klorür %98; M:162,20 g/mol	Merck
Amonyum persülfat (M: 228,20 g/mol)	Fluka
Kloroform M:119,38 g/mol	Aldrich
1,6 M n-butil lityum hekzan çözeltisi M:64,06 g/ml; 0,68 g/ml	Aldrich
Sodyum hidroksit M: 40 g/mol	Aldrich
Alumina Membran 0.2 µm, 25 mm membran çapı	Whatman
Hekzadesilamin %98; M:241.46g/gmol	Aldrich

### 3.1.2. Aletler ve cihazlar

#### 3.1.2.1. Atmosferik basınç Rf plazma deney düzeneği

Nanokompozitlerin sentezi için atmosferik basınçta kurulan düşük frekans radyofrekans (34 kHz) plazma düzeneği kullanıldı (Şekil 3.1).



Şekil 3.1. Atmosferik basınç plazma düzeneği

Sistem, sürükleyici gaz, DWYER RMA 21 SSV marka akışkanmetre, içinde tungstenden yapılmış yüksek voltaj elektrodu ve toprak elektrodu bulunan dışı teflon malzeme ile kaplanmış silindirik yapıda seramik plazma kalemi, plazmayı üreten radyofrekans güç kaynağı ve sistemin gerilimini çeviren voltaj regülatöründen oluşmaktadır. Sistemde sürükleyici gaz olarak argon ve helyum kullanılmıştır. Diğer plazma parametreleri EK-C’de belirtilmiştir.

### 3.1.2.2. Fourier transform infrared spektrometresi (FTIR)

Elde edilen polimerler ve kompozitlerin FTIR spektrumları Perkin Elmer model spektrometre kullanılarak  $400-4000\text{ cm}^{-1}$  aralığında  $4\text{ cm}^{-1}$  çözünürlükte alındı.

### 3.1.2.3. Taramalı elektron mikroskobu (SEM)

Mikroskop lamı üzerinde sentezlenen kompozitlerin yüzey morfolojisi değişik büyütme kullanılarak Phillips XL-30S FEG ve FEI Quanta 250 FEG model taramalı elektron mikroskobu kullanılarak incelendi.

### 3.1.2.4. Seramik boru fırın

Çözeltiye daldırılan membranlardan nanotüp sentezi için PROTHERM marka seramik boru fırın kullanıldı (Şekil 3.2).



Şekil 3.2. Seramik boru fırın

### 3.1.2.5. Mikrosantrifüj

NaOH çözeltisi içerisinde süspansiyon edilen  $\text{MoS}_2$  nanotüplerini ayırmak amacıyla Daihan WiseSpin CF-10 model mikrosantrifüj cihazı kullanıldı.

### 3.1.2.6. Toz X-ışını kırınım cihazı

Sentezlenen örneklerin toz X-ışını kırınımı analizleri  $10^{\circ} \leq 2\theta \leq 70^{\circ}$  aralığında  $\text{CuK}\alpha$  ( $\lambda=1,54184 \text{ \AA}$ ) radyasyon kaynağı kullanılarak farklı Philips Pro MPD model X-ışını ile yapıldı.

### 3.1.2.7. İletkenlik ölçümleri

İletken polimerlerde elektriksel iletkenlik, dış akım yoğunluğunun, elektrik alanına oranı şeklinde tanımlanmaktadır (3.1).

$$\sigma = J/E \quad (3.1)$$

Yukarıdaki denklemde, J, akım yoğunluğu, E ise elektrik alanıdır. İletken polimerlerde iletkenlik ölçümü dört nokta tekniği kullanılarak yapılmaktadır. Bu teknikte, ince film veya pellet haline getirilen numuneye batırılan dört uçtan ikisine belirli bir potansiyel uygulanırken diğer iki uçtan da akım ölçülür. Dört nokta tekniği ile ölçüm alınarak ve Van Der Pauw denklemi kullanılarak iletken polimerlerin iletkenlikleri hesaplanmaktadır. İletkenlik ölçümü için kullanılan Van Der Pauw denklemi aşağıda verilmiştir.

Kompozitlerin atmosferik plazma sisteminde sentezleri mikroskop lamları üzerinde yapılmıştır. Bunun için kullanılan bağıntı aşağıda verilmiştir (3.2).

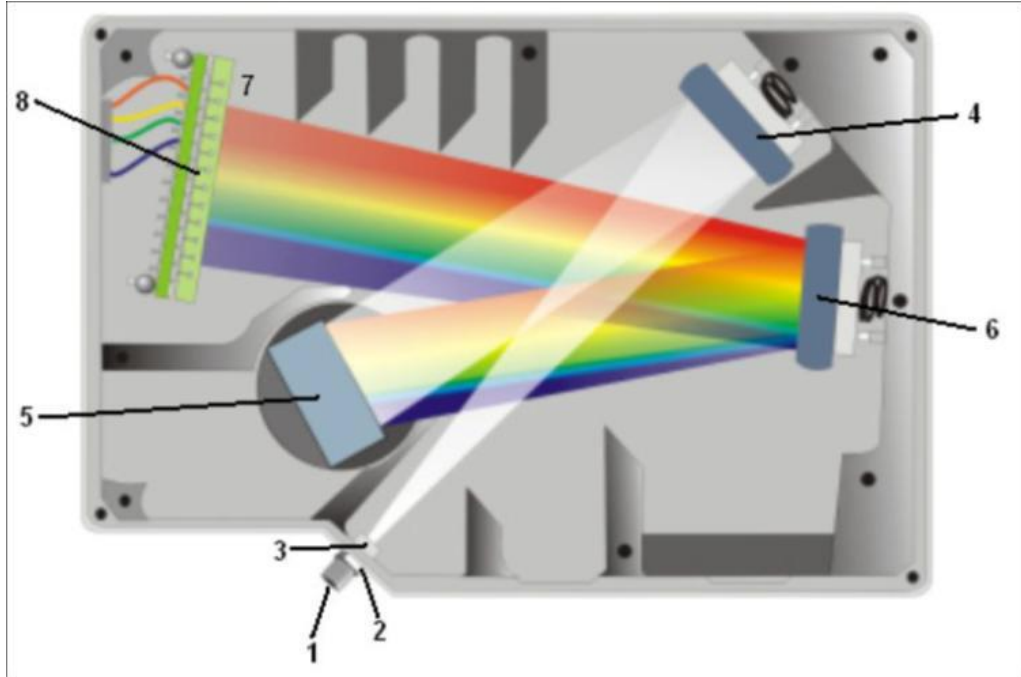
$$\rho = 2\pi S \times \frac{V}{I} \quad (3.2)$$

Burada  $\rho$ , öz direnç (Ohm cm), S, dört nokta iletkenlik ölçer cihazın dişleri arasındaki uzaklık (0,1 cm), V, polimere uygulanan potansiyel (Volt), I ise pellet içinden geçen akımdır (amper).

Bu çalışmada sentezlenen kompozitlerin iletkenliği voltmetre ve sıcaklık kontrolü sağlayan kartlı bilgisayar kontrollü dört nokta tekniği ile ölçüldü. Polimerlerin iletkenlikleri  $30^{\circ}\text{C}$  sabit sıcaklıkta 10 saniye aralıklarla 3 ölçüm alınarak ölçüldü.

### 3.1.2.8. Plazmanın optik metotla karakteristiğinin yapılması

Atmosferik basınçtaki plazmaların elektron yoğunluğunu hesaplamak için 10 L/dk akış hızında argon ve helyum gazları kullanılarak, 5 dakika 234 W plazma gücü uygulanarak sentezlenen WO<sub>3</sub>/PTh kompozitlerinin optik salınım spektrumu alındı. Plazmanın optik salınımlarını tespit etmek için OceanOptics firmasına ait HR2000 model optik salınım spektrometre cihazı kullanıldı (Şekil 3.3)



Şekil 3.3. Ocean Optics HR2000 yüksek çözünürlüklü spektrometre bileşenleri; 1) SMA bağlantısı, 2) kesit, 3) filtre, 4) yön verici ayna, 5) ızgara, 6) odaklayıcı ayna, 7) L2 dedektör toplama lensleri, 8) CCD dedektör (OceanOptics, 2011)

Fiber optik kablolar yardımı ile plazmadan alınan ışık sinyalleri özel ayna ve mercek sistemlerine sahip spektrometre cihazına gönderilir. Gönderilen ışık sinyalleri cihaz içerisindeki özel olarak tasarlanmış CCD dedektör yardımı ile dalga boylarına ayrıştırılır. Ayrıştırılan bu dalga boyları bilgisayar ortamına görüntü olarak aktarılır. Görüntüye çevrilmiş olan ışık sinyalleri belirli dalga boylarında ve değişik şiddetlerde pik salınımları yapar. Bu salınımların içerisinde kullanılan plazma gazına göre değişik elementler, serbest radikaller bulunmaktadır.

### 3.1.2.9. Dönüşümlü voltametri (CV)

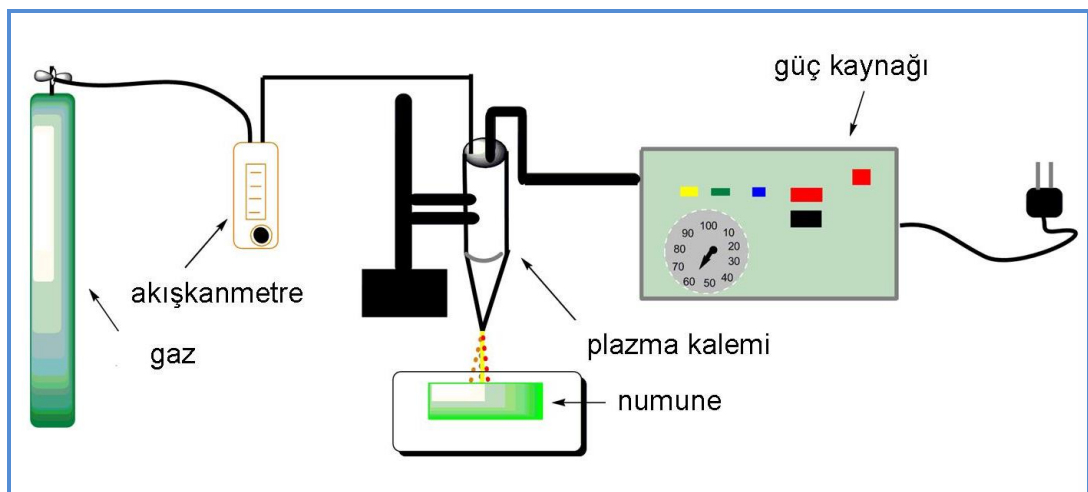
WO<sub>3</sub> tozunun ve plazma polimerize WO<sub>3</sub>/PTh kompozitinin redoks davranışları 50 mVs<sup>-1</sup> tarama hızında Gamry 300 modeli potansiyostat kullanılarak belirlenmiştir. Dönüşümlü voltametri ölçümleri için, WO<sub>3</sub> kaplı ITO ve plazma polimerize WO<sub>3</sub>/PTh kaplı ITO filmleri çalışma elektrodu olarak kullanılmıştır, Pt tel karşı elektrot, Ag /AgCl referans elektrot ve destek elektrolit içinse 1 M LiClO<sub>4</sub> kullanıldı.

### 3.2. Kimyasal Yöntemle Homopolimer ve Kompozit Sentezleri

İletken polimer/inorganik (nanotüp, nanotoz,) kompozitlerin atmosferik plazma polimerizasyonunda monomer/nanomalzeme oranlarına karar verebilmek için kimyasal polimerizasyonla homopolimer (Ek-A) ve tungsten disülfid (WS<sub>2</sub>) ile kompozit (Ek-B) sentezleri yapıldı.

### 3.3. Atmosferik Basınç Plazma Polimerizasyonu ile Kompozitlerin Sentezi

Atmosferik basınç plazma sistemi (Şekil 3.4) ile kompozit sentezinde, farklı sentez ve deneysel parametreler çalışıldı. Sürükleyici plazma gazı olarak argon ve helyum kullanıldı. Nanomalzemeler/ iletken polimer için yapılan kompozit sentezleri her iki gaz içinde değişen parametreler de yapıldı (Çizelge 3.1).



Şekil 3.4. Atmosferik basınç plazma düzeneğinin şematik gösterimi

Çizelge 3.1. Plazma uygulamasında çalışılan parametreler

Plazma Kalem Numune Arası Uzaklık (cm)	Güç (W)	Akış Hızı (L/dk)	Monomer Hacmi ( $\mu$ L)	Zaman (dk)
1	234	10	15	5
1	234	4	15	5
1	234	4	25	5
1	234	8	15	5
3	234	8	15	5
1	117	4	15	5
1	360	4	15	5
1	234	4	15	3
1	234	4	15	8

### 3.3.1. Politiyofen kompozitlerinin sentezi

#### 3.3.1.1. Atmosferik basınç plazma polimerizasyonu ile $\text{MoS}_2$ nanotüp/PTh kompozitlerinin sentezi

Nanotüp sentezinde inorganik madde olarak  $\text{MoS}_2$  kullanıldı. N-bütül lityumun 1,6 M'lık hekzan çözeltisinde exfoliate edilmiş  $\text{MoS}_2$  ve saf  $\text{MoS}_2$ 'nin aynı çözeltide çözünmesi ile oluşturulan çözeltilerinden oluşan iki farklı madde sentezlendi.

$\text{Li}_x\text{MoS}_2$ 'nin hazırlanması için N-bütül lityumun 1,6 M 'lık hekzan çözeltisinden 40 ml alınarak içerisine  $7,5 \times 10^{-4}$  mol (0,12g)  $\text{MoS}_2$  ilave edildi. 24 saat manyetik karıştırıcıda karıştırıldı. Daha sonra içerisine  $2,5 \times 10^{-3}$  mol (0,6 g; 0,01 M) hekzadesilamin konuldu.  $60^\circ\text{C}$  de geri soğutucu altında 48 saat karıştırıldı. 48 saat sonunda elde edilen madde süzüldü ve saf su ile yıkandı. 0,085 g madde elde edildi. İnterkalasyon edilen  $\text{MoS}_2$  10 ml n-bütül lityumun 1,6 M'lık hekzan çözeltisi bulunan behere alındı. Alumina membran 24 saat bu çözeltiye bırakıldı. Etüvde kurutuldu (Şekil 3.5).

$4,1 \times 10^{-4}$  mol (0,1 g) işlem görmemiş toz  $\text{MoS}_2$  10 ml n-bütül lityumun 1,6 M 'lık hekzan çözeltisi içinde manyetik karıştırıcıda çözüldü. Alumina membran 24 saat çözeltiye bırakıldı. Etüvde kurutuldu (Şekil 3.5).



(a)



(b)

Şekil 3.5. (a) Boş alümina membran, (b) etüvde kurutulan alümina membranlar

İki yöntemle de hazırlanan membranların bulunduğu beherde kalan çözeltiler buharlaşana kadar  $70^{\circ}$  C'de etüve konuldu. Çözelti buharlaştırıldıktan sonra membranlar azot ( $N_2$ ) gazı geçirilen seramik fırın içerisinde  $450^{\circ}$  C'de 45 dakika bırakıldı. Fırından çıkarılan nanotüplerin membranlardan ayrılması için 5 M'lık (1,2 g; 30 ml) sodyum hidroksit (NaOH) çözeltisi içerisinde yıkanıp santrifüjlendi. Defalarca (5 kez) su ile yıkandı.

Yeterli sayıda mikroskop lamı asetonla temizlendikten sonra NaOH çözeltisi içinde santrifüjlenerek çöken  $MoS_2$ 'nin exfoliate edilmesi ile sentezlenen  $MoS_2$ nanotüp yapısından lama damlatılıp homojen şekilde kaplandı. Lamlara damlatılan çözeltinin kuruması için kısa bir süre beklendi. Kuruduktan sonra EK-C'de verilen iki farklı



hacimde lamlara tiyofen monomeri damlatıldı. Çizelge 3.1’de belirtilen parametreler de atmosferik plazma sisteminde Ar ve He gazları kullanılarak plazma uygulandı.

### **3.3.1.2. Atmosferik basınç plazma polimerizasyonu ile inorganik toz malzeme/PTh kompozitlerinin sentezi**

Kompozit sentezinde nanomalzeme yapısının sentez üzerine etkisini görebilmek için nanotüp dışında toz nanomalzeme ile de kompozit sentezleri yapıldı. Kimyasal yöntemle sentezlenen kompozitlerin (EK B) verimleri ve FTIR spektrumu (Şekil B.1) değerlendirildiğinde karar verilen miktarlarda toz malzemelerin seçilen monomerlerle atmosferik basınç plazma yöntemi ile kompozitleri sentezlendi.

#### **3.3.1.2.1. MoS<sub>2</sub>/ PTh kompozitinin sentezi**

N-bütül lityumun 1,6 M’lık hekzan çözeltisinden 10 mL alınarak içerisine 0,009 g MoS<sub>2</sub> ilave edildi. Bir saat manyetik karıştırıcıda karıştırıldı. Yeterli sayıda mikroskop lamı asetonla temizlendikten sonra çözeltiden 15 µL damlatılıp homojen şekilde kaplandı ve oda sıcaklığında kurutuldu. Daha sonra EK-C’de verilen iki farklı hacimde lamlara tiyofen monomeri damlatıldı. Çizelge 3.1’de belirtilen parametrelerde atmosferik plazma sisteminde Ar ve He gazları kullanılarak plazma uygulandı.

#### **3.3.1.2.2. WS<sub>2</sub>/ PTh kompozitinin sentezi**

50 mL kloroform içerisine ve 0,009 g WS<sub>2</sub> ilave edildi ve ultrasonik banyoda 50 °C’de 1 saat dispers edildi. Yeterli sayıda mikroskop lamı asetonla temizlendikten sonra çözeltiden 15 µL damlatılıp homojen şekilde kaplandı ve oda sıcaklığında kurutuldu. Çözelti kuruduktan sonra EK-C’de verilen iki farklı hacimde lamlara tiyofen monomeri damlatıldı. Çizelge 3.1’de belirtilen parametrelerde atmosferik plazma sisteminde Ar ve He gazları kullanılarak plazma uygulandı.

#### **3.3.1.2.3. WO<sub>3</sub>/ PTh kompozitinin sentezi**

1 M’lık (1,2 g; 30 mL) sodyum hidroksit (NaOH) çözeltisi içerisine 0,009 g WO<sub>3</sub> ilave edildi ve 1 saat manyetik karıştırıcıda karıştırıldı. Yeterli sayıda mikroskop

lamı asetonla temizlendikten sonra çözeltilen 15 µL damlatılıp homojen şekilde kaplandı ve oda sıcaklığında kurutuldu. Çözelti kuruduktan sonra EK-C’de verilen iki farklı hacimde lamlara tiyofen monomeri damlatıldı. Çizelge 3.1’de belirtilen parametrelerde atmosferik plazma sisteminde Ar ve He gazları kullanılarak plazma uygulandı.

#### **3.3.1.2.4. MoO<sub>3</sub>/PTh kompozitinin sentezi**

MoO<sub>3</sub> için farklı derişimler de su ile çözeltiler hazırlandı. Küçük hacimlerde yapılan denemeler sonucunda 10 mL su içerisine 0,1 g MoO<sub>3</sub> ilave edildi. Bir saat manyetik karıştırıcıda karıştırıldı. Plazma ile polimerleştirme yapılabilmesi için yeterli sayıda mikroskop lamı asetonla temizlendikten sonra çözeltilen 15 µL damlatıldı ve oda sıcaklığında kurutuldu. Damlatılan çözelti iyice kuruduktan sonra EK-C’de verilen iki farklı hacimde lamlara tiyofen monomeri damlatıldı. Çizelge 3.1’de belirtilen parametrelerde atmosferik plazma sisteminde Ar ve He gazları kullanılarak plazma uygulandı.

#### **3.3.2. PEDOT kompozitlerinin sentezi**

##### **3.3.2.1. WS<sub>2</sub>/ PEDOT kompozitinin sentezi**

50 mL saf kloroform içerisine 0,009 g WS<sub>2</sub> ilave edildi. Bir saat manyetik karıştırıcıda karıştırıldı. Yeterli sayıda mikroskop lamı asetonla temizlendikten sonra çözeltilen 15 µL damlatılıp homojen şekilde kaplandı ve oda sıcaklığında kurutuldu. Daha sonra EK-C’de verilen iki farklı hacimde lamlara EDOT monomeri damlatıldı. Çizelge 3.1’de belirtilen parametrelerde atmosferik plazma sisteminde Ar ve He gazları kullanılarak plazma uygulandı.

##### **3.3.2.2. WO<sub>3</sub>/PEDOT kompozitinin sentezi**

0,03 mol (1,2 g; 30 mL) NaOH içerisine 0,009 g WO<sub>3</sub> ilave edildi ve 1 saat manyetik karıştırıcıda karıştırıldı. Yeterli sayıda mikroskop lamı asetonla temizlendikten sonra çözeltilen 15 µL damlatılıp homojen şekilde kaplandı ve oda sıcaklığında kurutuldu. Çözelti kuruduktan sonra EK-C’de verilen iki farklı hacimde lamlara EDOT

monomeri damlatıldı. Çizelge 3.1’de belirtilen parametrelerde atmosferik plazma sisteminde Ar ve He gazları kullanılarak plazma uygulandı.

### **3.3.2.3. MoS<sub>2</sub>/ PEDOT kompozitinin sentezi**

N-bütül lityumun 1,6 M’lık hekzan çözeltisinden 10 mL alınarak içerisine 0,009 g MoS<sub>2</sub> ilave edildi. Bir saat manyetik karıştırıcıda karıştırıldı. Yeterli sayıda mikroskop lamı asetonla temizlendikten sonra çözeltiden 15 µL damlatılıp homojen şekilde kaplandı ve oda sıcaklığında kurutuldu. Daha sonra EK-C’de verilen iki farklı hacimde lamlara EDOT monomeri damlatıldı. Çizelge 3.1’de belirtilen parametrelerde atmosferik plazma sisteminde Ar ve He gazları kullanılarak plazma uygulandı.

### **3.3.2.4. MoO<sub>3</sub>/ PEDOT kompozitinin sentezi**

10 mL su içerisine 0,1 g MoO<sub>3</sub> ilave edildi. Bir saat manyetik karıştırıcıda karıştırıldı. Plazma ile polimerleştirme yapılabilmesi için yeterli sayıda mikroskop lamı asetonla temizlendikten sonra çözeltiden 15 µL damlatıldı ve oda sıcaklığında kurutuldu. Damlatılan çözelti iyice kuruduktan sonra EK-C’de verilen iki farklı hacimde lamlara EDOT damlatıldı. Çizelge 3.1’de belirtilen parametrelerde atmosferik plazma sisteminde Ar ve He gazları kullanılarak plazma uygulandı.

### **3.3.3. PFu kompozitlerinin sentezi**

#### **3.3.3.1. WS<sub>2</sub>/PFu kompozitinin sentezi**

50 mL kloroform ve 0,009 g WS<sub>2</sub> ilave edilerek 1 saat manyetik karıştırıcıda karıştırıldı. Yeterli sayıda mikroskop lamı asetonla temizlendikten sonra çözeltiden 15 µL damlatılıp homojen şekilde kaplandı ve oda sıcaklığında kurutuldu. Damlatılan çözelti kuruduktan sonra lamlara EK-C’de verilen iki farklı hacimde furan monomeri damlatıldı. Çizelge 3.1’de belirtilen parametrelerde atmosferik plazma sisteminde Ar ve He gazları kullanılarak plazma uygulandı.

### **3.3.3.2. WO<sub>3</sub>/ PFu kompozitinin sentezi**

0,03 mol (1,2 g; 30 mL) NaOH içerisine 0,009 g WO<sub>3</sub> ilave edildi ve 1 saat manyetik karıştırıcıda karıştırıldı. Yeterli sayıda mikroskop lamı asetonla temizlendikten sonra özeltiden 15 µL damlatılıp homojen şekilde kaplandı ve oda sıcaklığında kurutuldu. Çözelti kuruduktan sonra EK-C'de verilen iki farklı hacimde lamlara furan monomeri damlatıldı. Çizelge 3.1'de belirtilen parametrelerde atmosferik plazma sisteminde Ar ve He gazları kullanılarak plazma uygulandı.

### **3.3.3.3. MoS<sub>2</sub>/ PFu kompozitinin sentezi**

N-bütillityumun 1,6 M 'lık hekzan çözeltisinden 10 mL alınarak içerisine 0,009 g MoS<sub>2</sub> ilave edildi. Bir saat manyetik karıştırıcıda karıştırıldı. Yeterli sayıda mikroskop lamı asetonla temizlendikten sonra özeltiden 15 µL damlatılıp homojen şekilde kaplandı ve oda sıcaklığında kurutuldu. Daha sonra EK-C'de verilen iki farklı hacimde lamlara furan monomeri damlatıldı. Çizelge 3.1'de belirtilen parametrelerde atmosferik plazma sisteminde Ar ve He gazları kullanılarak plazma uygulandı.

### **3.3.3.4. MoO<sub>3</sub>/ PFu kompozitinin sentezi**

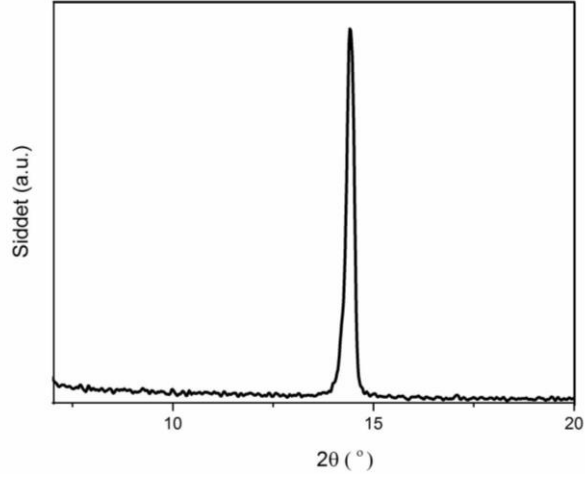
10 mL su içerisine 0,1 g MoO<sub>3</sub> ilave edildi. Bir saat manyetik karıştırıcıda karıştırıldı. Plazma ile polimerleştirme yapılabilmesi için yeterli sayıda mikroskop lamı asetonla temizlendikten sonra özeltiden 15 µL damlatıldı ve oda sıcaklığında kurutuldu. Daha sonra EK-C'de verilen iki farklı hacimde lamlara damlatıldı furan monomeri damlatıldı izelge 3.1'de belirtilen parametrelerde atmosferik plazma sisteminde Ar ve He gazları kullanılarak plazma uygulandı.

## 4. ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA

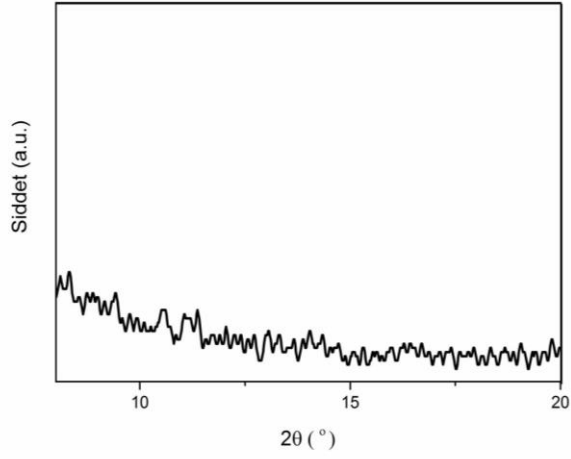
### 4.1. MoS<sub>2</sub>nanotüp Ananliz Sonuçları

#### 4.1.1. X- ışınımı kırınım (XRD) sonuçları

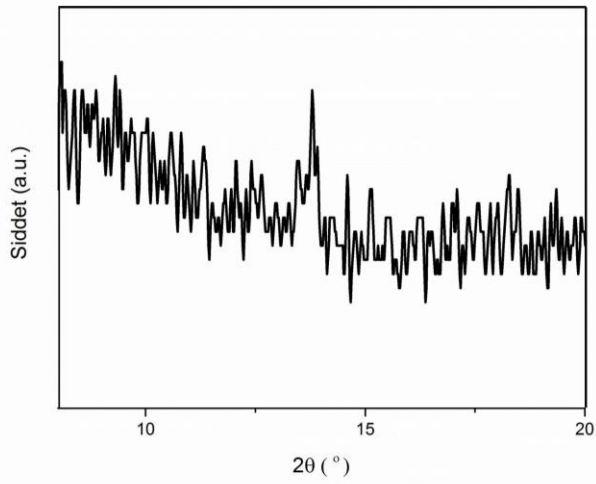
Şekil 4.1'de toz MoS<sub>2</sub>, exfoliate edilmiş MoS<sub>2</sub> ve template yöntemiyle oluşturulmuş MoS<sub>2</sub> nanotüp yapılarına ait X-ışını kırınım spektrumları  $2\theta = 0-20^\circ$  aralığında (Lavayen vd., 2003; 2007) alınmıştır. MoS<sub>2</sub> tabakalı yapısı X-ışını kırınım pikleri yüksek kristalinite de yapı sergilemektedir (Şekil 4.1.(a)).  $2\theta = 14.40^\circ$  da ( $d= 0.615$  nm) görülen pik saf MoS<sub>2</sub> için karakteristik piktir(Lavayen vd., 2007; Lin vd., 2009; Matusinovic vd., 2012). Yüksek kristaliteye sahip materyalleri exfoliate etmek ve polimer matriksi içerisinde dispers etmek için özel prosedürler gerekmektedir (Matusinovic vd., 2012). Şekil 4.b'de  $2\theta = 14.40^\circ$  da ki pikin kaybolması toz MoS<sub>2</sub> yapının exfoliate edildiğinin göstergesidir (Joensen vd.,1986). Dar ve yoğun Bragg difraksiyon pikleri tabakalı yapının oluştuğunu göstermektedir (Lavayen vd., 2003).



(a)



(b)

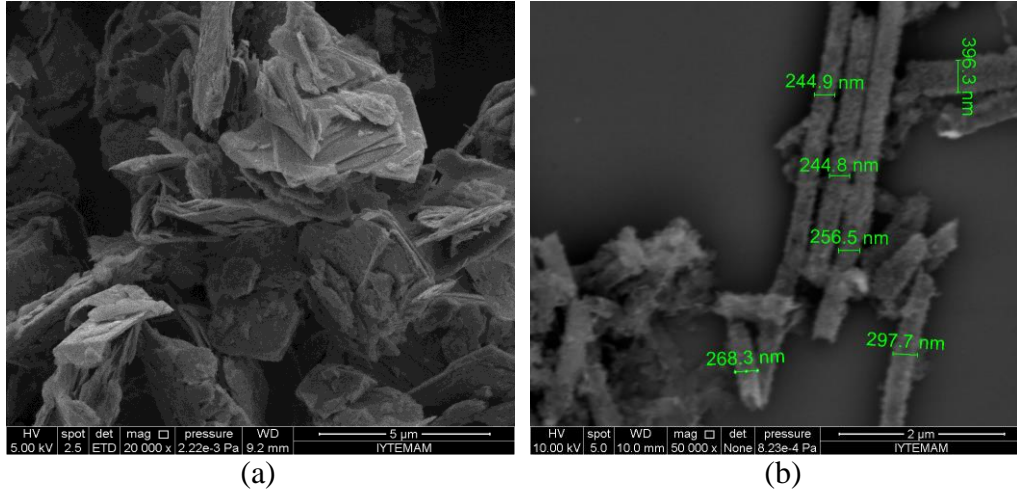


(c)

Şekil 4.1. (a) Toz MoS<sub>2</sub>, (b) Exfoliated MoS<sub>2</sub> ve (c) MoS<sub>2</sub> nanotüp XRD örnekleri

#### 4.1.2. Taramalı elektron mikroskobu (SEM) sonuçları

Toz  $\text{MoS}_2$  ve gözenekli bir anodik alüminyum oksit (AAO) zarın boşlukları arasında termal bozunma ile sentezlenen  $\text{MoS}_2$  nanotüp yapılarının SEM mikrografları Şekil 4.2’de verilmiştir.



Şekil 4.2. (a) Toz  $\text{MoS}_2$  ve (b)  $\text{MoS}_2$  nanotüp SEM görüntüsü

Toz halde bulunan  $\text{MoS}_2$ 'nin SEM mikrografı (Şekil 4.2.(a)) incelendiğinde iri, gözenekli farklı boyutlarda tabakalı bir yapıdan oluştuğu gözlenmiştir (Lin vd., 2009). N-butil lityumla ile intercalate edilen toz  $\text{MoS}_2$ 'nin hidrotermal koşullarda işlem görmesi birçok nano/mikro yapının oluşumu ile sonuçlanmaktadır (Lavayen, vd. 2003; 2007) Şekil 4.2.b’de ortalama  $284,75 \pm 31,38$  nm çap değerine sahip nanotüp yapıları yüzeye paralel şekilde oluşmuştur.

#### 4.2. $\text{MoS}_2$ nanotüp/PTh Kompoziti Analiz Sonuçları

##### 4.2.1. Helyum gazı ile yapılan sentezlerin Fourier transform infrared spektroskopisi (FTIR) sonuçları

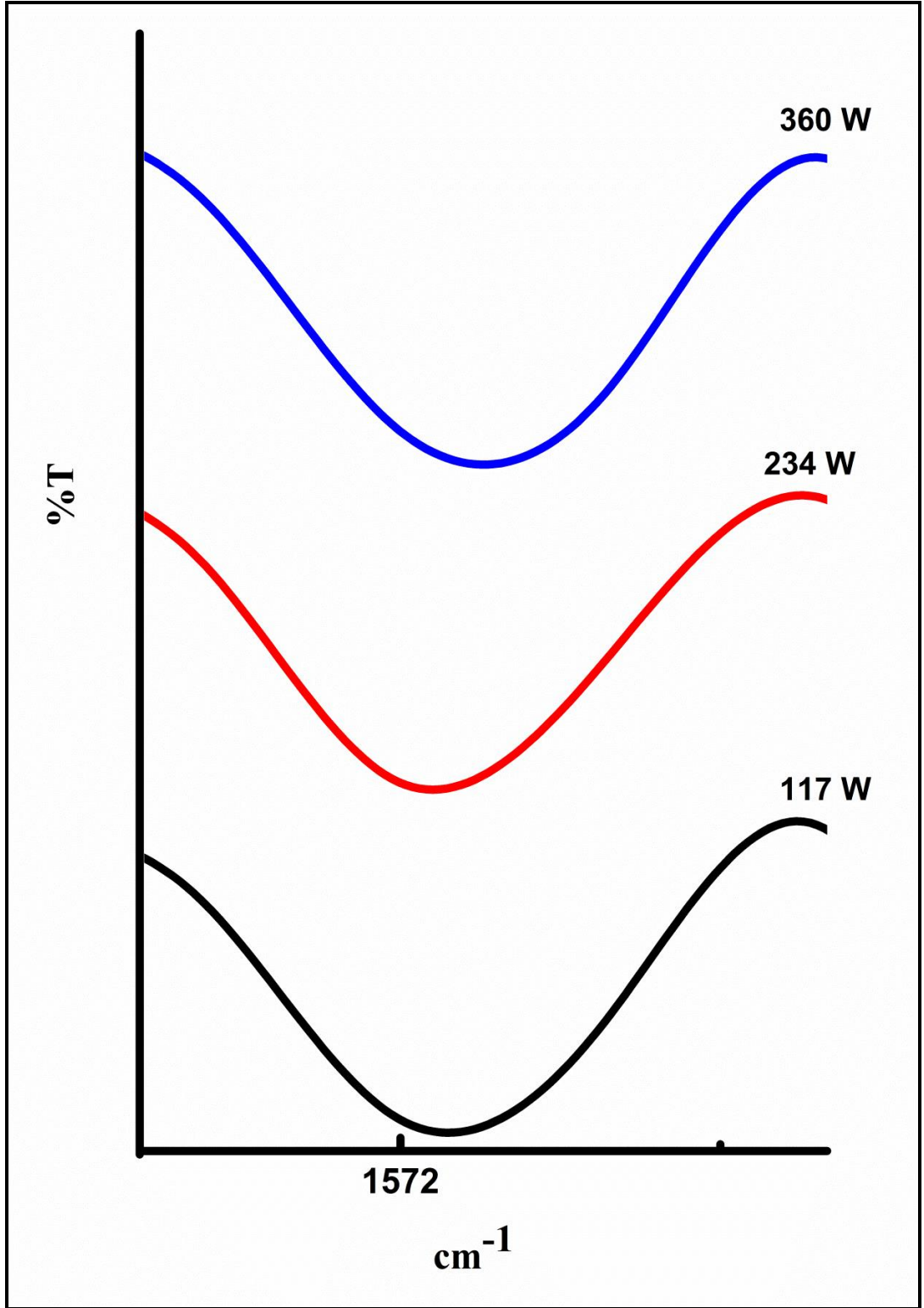
Şekil 4.3-7’de helyum gazı kullanılarak sırayla değişen plazma güçlerinde, gaz akış hızlarında, plazma uygulama sürelerinde, numune ile plazma kalemi arası uzaklık ve değişen monomer hacimlerinde sentezlenen  $\text{MoS}_2$ nanotüp/PTh kompozitlerine ait konjugasyon piklerinin karşılaştırmalı FTIR spektrumları verilmektedir. Ek D’ de helyum gazı ile önerilen optimum koşullarda (360 W plazma gücü, 4 L/dk gaz akış

hızı, 5 dk işlem süresi ve 15 $\mu$ L monomer hacmi) sentezlenen plazma polimerize politiyofenin FTIR spektrumu verilmektedir.

Tiyofen monomerine, plazma polimerize PTh ve sentezlenen MoS<sub>2</sub>nanotüp/PTh kompozitlerine ait karakteristik pikler Çizelge 4.1-5'de görülmektedir.

Dams ve diğ. (2006)'ne göre tiyofen monomerinin pikleri 3108 ve 3073 cm<sup>-1</sup> C=C-H aromatik gerilmesi; 950-1250 cm<sup>-1</sup> aralığında ve 780 cm<sup>-1</sup>'deki bandlar tiyofen halkasındaki düzlem içi ve düzlem dışı C-H deformasyon titreşimlerine aittir. Tiyofen monomerinin varlığını gösteren C-S kırılmalarına (esnemelerine) ait absorpsiyon piki 833 cm<sup>-1</sup>'de görülmektedir. C=C asimetric ve simetric halka gerilimleri ise 1408 cm<sup>-1</sup> ve 1590 cm<sup>-1</sup>'de görülmüştür (Kong vd., 2008).



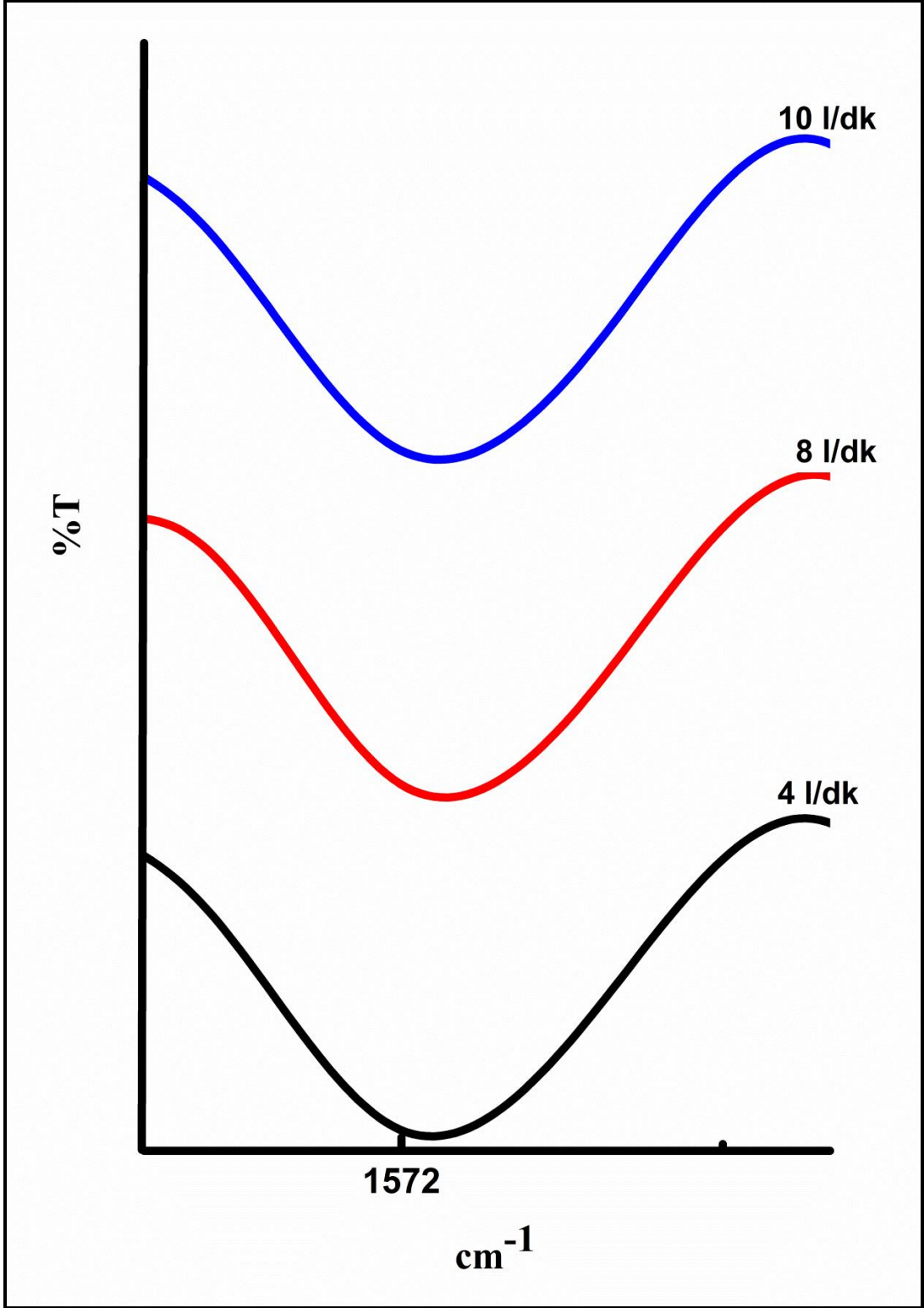


Şekil 4.3. MoS<sub>2</sub>nanotüp/PTh kompozitinin değişen plazma güçlerinde konjugasyon piki

Çizelge 4.1. MoS<sub>2</sub>nanotüp/PTh kompozitinin değişen plazma güçlerinde pik değerleri

Yapı	Tiyofen monomeri dalga sayısı (cm <sup>-1</sup> )*	Plazma polimerize PTh dalga sayısı (cm <sup>-1</sup> )	Helyum gazı ile sentezlenen plazma MoS <sub>2</sub> nanotüp/PTh dalga sayısı (cm <sup>-1</sup> )		
			117 W	234 W	360 W
O-H Gerilmesi	-	3505	3561	3562	3563
Ar. C=C-H Gerilmesi	3050-3100	-	3052	3052	3052
C-H Gerilme Titreşimi	-	2863	2931	2931	2931
C=O Titreşimi	-	1646	1672	1671	1671
C=C Halka Gerilimi	1408 1590	1429 1552	1433	1440	1433
			1492	1493	1492
			1572	1572	1573
C-H Düzlem içi Deformasyon	950-1250	950-1250	1055	1055	1056
			1063	1062	1113
			1096	1105	
C-S Gerilimi	833	840	831	829	833
C-H Düzlem Dışı Deformasyon	780	768 726	783	780	781
Halka Deformasyonu	-	638	628	629	628
MoS <sub>2</sub>	-	-	468	469	466

Gaz akış hızı:4 L/dk, monomer hacmi:15µL, uygulama süresi: 5 dk  
(\*Dams vd., 2006)

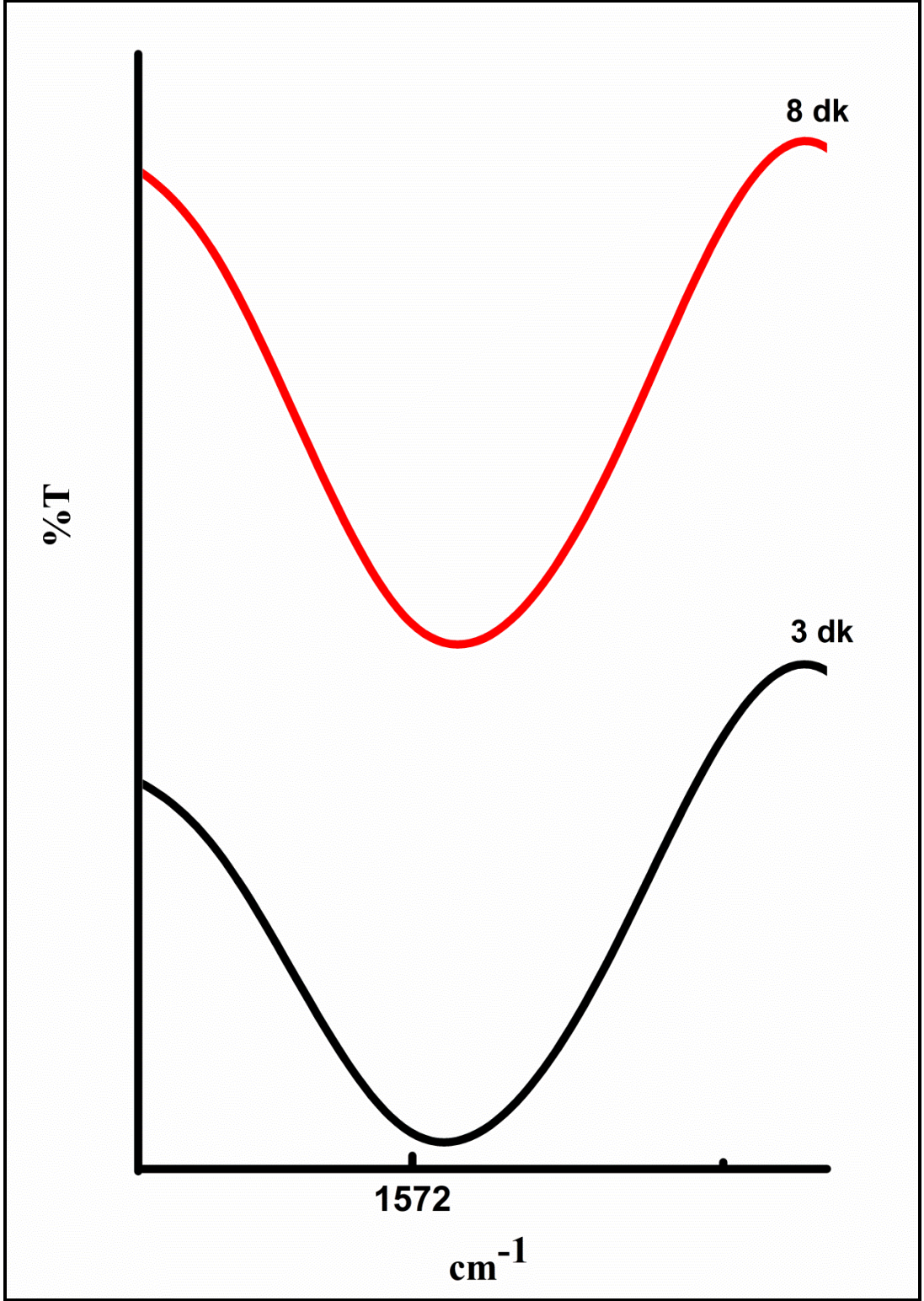


Şekil 4.4. MoS<sub>2</sub>nanotüp/PTh kompozitinin değişen gaz akış hızlarında konjugasyon piki

Çizelge 4.2. MoS<sub>2</sub>nanotüp/PTh kompozitinin değişen gaz akış hızlarında pik değerleri

Yapı	Tiyofen monomeri dalga sayısı (cm <sup>-1</sup> ) *	Plazma polimerize PTh dalga sayısı (cm <sup>-1</sup> )	Helyum gazı ile sentezlenen plazma MoS <sub>2</sub> nanotüp/PTh dalga sayısı (cm <sup>-1</sup> )		
			4 L/dk	8 L/dk	10 L/dk
O-H Gerilmesi	-	3505	3562	3563	3563
Ar. C=C-H Gerilmesi	3050-3100	-	3052	3052	3052
C-H Gerilme Titreşimi	-	2863	2931	2931	2931
C=O Titreşimi	-	1646	1671	1672	1672
C=C Halka Gerilimi	1408 1590	1429 1552	1440 1493 1572	1440 1573	1432 1440 1573
C-H Düzlem içi Deformasyon	950-1250	950-1250	1055 1062 1105	1055 1064 1102	1058 1065 1101
C-S Gerilimi	833	840	829	829	829
C-H Düzlem Dışı Deformasyon	780	768 726	780	783	782
Halka Deformasyonu	-	638	629	629	632
MoS <sub>2</sub>	-	-	469	469	470

Plazma gücü: 234 W, monomer hacmi: 15µL, uygulama süresi: 5 dk  
(\*Dams vd., 2006)

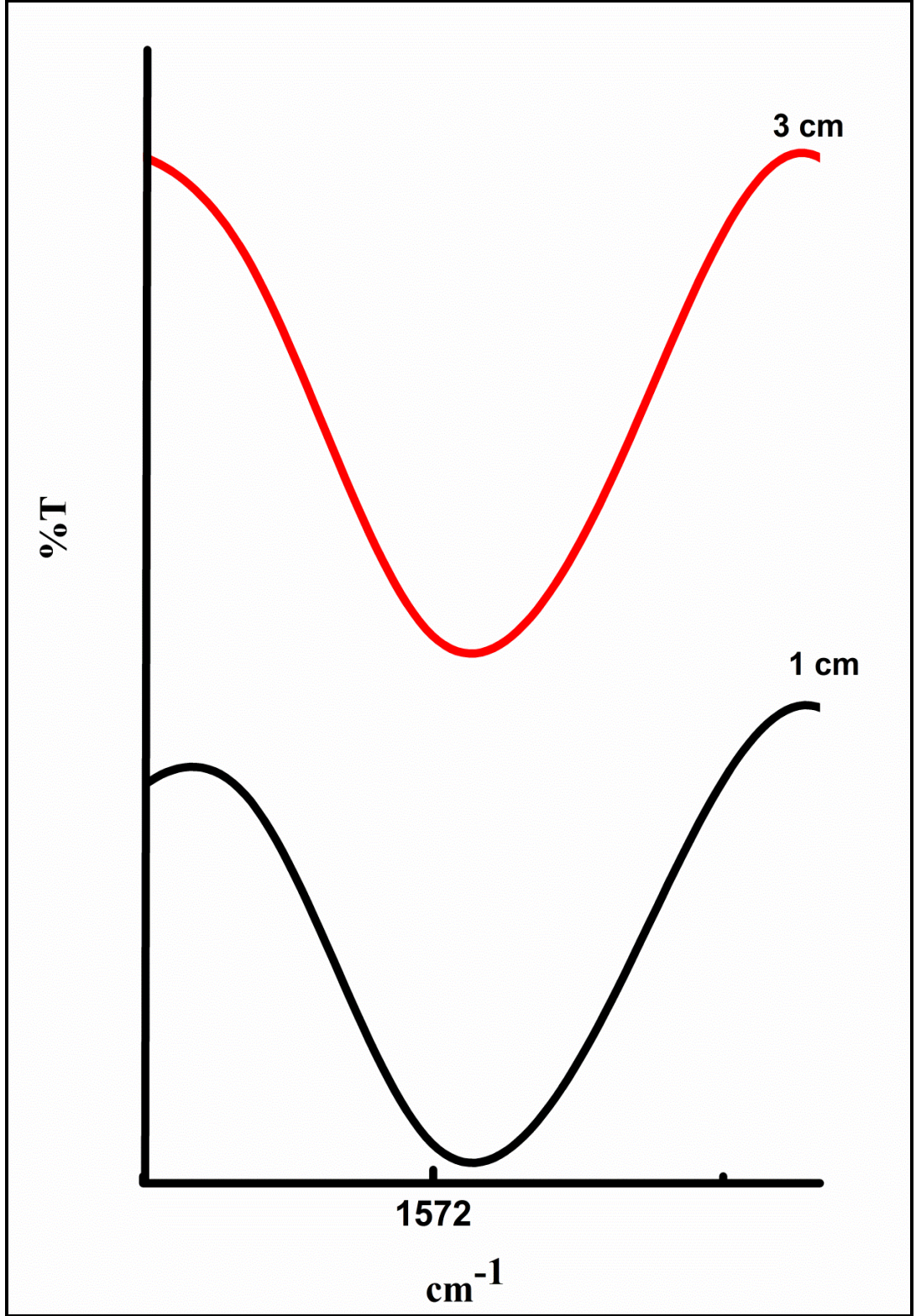


Şekil 4.5. MoS<sub>2</sub>nanotüp/PTh kompozitinin değişen plazma uygulama sürelerinde konjugasyon piki

Çizelge 4.3. MoS<sub>2</sub>nanotüp /PTh kompozitinin değişen uygulama sürelerinde pik değerleri

Yapı	Tiyofen monomeri dalga sayısı (cm <sup>-1</sup> ) *	Plazma polimerize PTh dalga sayısı (cm <sup>-1</sup> )	Helyum gazı ile sentezlenen plazma MoS <sub>2</sub> nanotüp/PTh dalga sayısı (cm <sup>-1</sup> )	
			3 dk	8 dk
O-H Gerilmesi	-	3505	3561	3562
Ar. C=C-H Gerilmesi	3050-3100	-	3060	3060
C-H Gerilme Titreşimi	-	2863	2931	2931
C=O Titreşimi	-	1646	1671	1672
C=C Halka Gerilimi	1408 1590	1429 1552	1432 1493 1572	1432 1493 1572
C-H Düzlem içi Deformasyon	950-1250	950-1250	1053 1099 1113	1053 1061 1104
C-S Gerilimi	833	840	831	828
C-H Düzlem Dışı Deformasyon	780	768 726	784	781
Halka Deformasyonu	-	638	628	629
MoS <sub>2</sub>	-	-	468	468

Plazma gücü: 234 W, monomer hacmi: 15µL, gaz akış hızı: 4 L/dk  
(\*Dams vd., 2006)



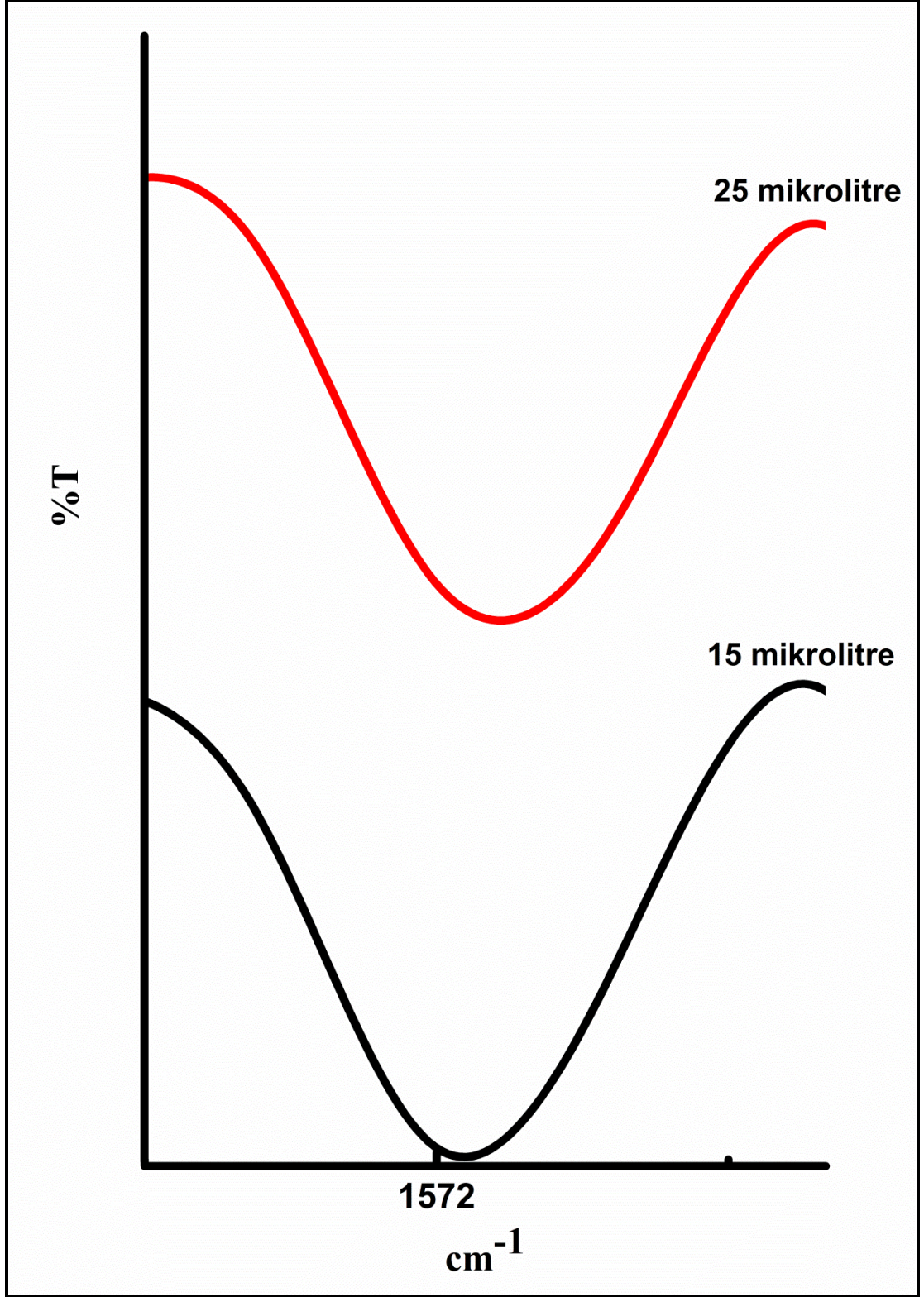
Şekil 4.6. MoS<sub>2</sub>nanotüp/PTh kompozitinin değişen numune ile plazma kalemi arası uzaklık değerlerinde konjugasyon piki

Çizelge 4.4. MoS<sub>2</sub>nanotüp/PTh kompozitinin değişen plazma kalemi numune arası uzaklık için pik değerleri

Yapı	Tiyofen monomeri dalga sayısı (cm <sup>-1</sup> )*	Plazma polimerize PTh dalga sayısı (cm <sup>-1</sup> )	Helyum gazı ile sentezlenen plazma MoS <sub>2</sub> nanotüp/PTh dalga sayısı (cm <sup>-1</sup> )	
			1 cm	3 cm
O-H Gerilmesi	-	3505	3563	3561
Ar. C=C-H Gerilmesi	3050-3100	-	3058	3060
C-H Gerilme Titreşimi	-	2863	2931	2931
C=O Titreşimi	-	1646	1672	1672
C=C Halka Gerilimi	1408 1590	1429 1552	1440 1572	1432 1493 1572
C-H Düzlem içi Deformasyon	950-1250	950-1250	1055 1064 1102	1055 1067 1096
C-S Gerilimi	833	840	829	837
C-H Düzlem Dışı Deformasyon	780	768 726	783	781
Halka Deformasyonu	-	638	629	629
MoS <sub>2</sub>	-	-	469	470

Plazma gücü: 234 W, monomer hacmi: 15µL, Uygulama süresi: 5 dk, gaz akış hızı:L/dk  
(\*Dams vd., 2006)





Şekil 4.7. MoS<sub>2</sub>nanotüp/PTh kompozitinin değişen monomer hacimlerine ait konjugasyon piki

Çizelge 4.5. MoS<sub>2</sub>nanotüp/PTh kompozitinin değişen monomer hacimlerinde pik değerleri

Yapı	Tiyofen monomeri dalga sayısı (cm <sup>-1</sup> ) *	Plazma polimerize PTh dalga sayısı (cm <sup>-1</sup> )	Helyum gazı ile sentezlenen plazma MoS <sub>2</sub> nanotüp/PTh dalga sayısı (cm <sup>-1</sup> )	
			15 µL	25 µL
O-H Gerilmesi	-	3505	3562	3561
Ar. C=C-H Gerilmesi	3050-3100	-	3052	3059
C-H Gerilme Titreşimi	-	2863	2931	2931
C=O Titreşimi	-	1646	1671	1672
C=C Halka Gerilimi	1408 1590	1429 1552	1440 1493 1572	1432 1492 1572
C-H Düzlem içi Deformasyon	950-1250	950-1250	1055 1062 1105	1059 1093 1107
C-S Gerilimi	833	840	829	830
C-H Düzlem Dışı Deformasyon	780	768 726	780	781
Halka Deformasyonu	-	638	629	625
MoS <sub>2</sub>	-	-	469	467

Plazma gücü: 234 W, uygulama süresi: 5 dk, gaz akış hızı:4/dk  
(\*Dams vd., 2006)

Geleneksel yöntemlerde gözlemlenen piklerin yanı sıra plazma polimerlerde, polimerizasyon koşullarının farklılığına bağlı olarak oluşan farklı yapıların pikleri de gözlemlenmektedir. Ayrıca bu çalışmalarda elde edilen filmlerin, kullanılan reaktörlere ve deşarj parametrelerine bağlı olarak plazma durumları farklı olduğundan, kendi içlerinde de farklı olduğu bilinmektedir.

Atmosferik plazma işlemi uygulandıktan sonra çizelge 4.1-5’de görüldüğü gibi 1430-1580 cm<sup>-1</sup> aralığında tiyofen monomeri için karakteristik C=C gerilmeleri ve halka titreşimleri görülmektedir. Bu orijinal monomer yapısının bir kısmının sentezlenen kompozit yapısında bulunduğunu göstermektedir (Kong vd., 2008). Bu durum kompozit yapılarında 625 cm<sup>-1</sup> de gözlenen halka deformasyonuna ait absorpsiyon piki ile de desteklenmektedir (Paosawatyanong vd., 2010). Parmak izi bölgesinde tiyofen monomerinin polimerizasyonunu gösteren 2,5 substitue tiyofen halkasına ait

yapı dışındaki titreşme gerilimine ait pik  $780\text{ cm}^{-1}$  dolaylarında ve tiyofen monomerinin varlığını gösteren C-S esnemelerine ait absorpsiyon piki (Paosawatyanong vd., 2010) ise  $830\text{ cm}^{-1}$  dolaylarında ortaya çıkmaktadır.

Atmosferik plazma ile oluşturulan  $\text{MoS}_{2\text{nanotüp}}/\text{PTh}$  kompozit yapısında yeni pikler gözlenmiştir.  $2930\text{ cm}^{-1}$  dolaylarında gözlenen bu yeni pik yapıda C-H titreşimlerine aittir (Uygun vd., 2009).  $1670\text{ cm}^{-1}$  dolaylarında görülen pik ise tipik karbonil fonksiyonlarını (C=O) işaret etmektedir. Plazma polimerleşmesi açık atmosfer ortamında yapılıncaya uzun ömürlü radikaller ortamda ki oksijen ve su buharı ile tepkimeye girerler bundan dolayı oksijen, plazma polimerlerinde başlangıçta beslenmesede film yapısında gözlenir (Goktaş ve İnce; 2009). Oksijen plazma içindeki ozon ve oksijen radikallerini oluşturur ve bunlar çift bağların kırılmasını sağlayarak radikallerin keton (veya aldehit) oluşumunu sağlarlar. Oluşan keton yapısı konjuge veya molekül içi güçlü hidrojen bağlarından oluşuyorsa absorpsiyon frekansı düşer. Sentezlenen kompozit yapılarında  $1671$  ve  $1672\text{ cm}^{-1}$  oluşan pikler bu oluşumları göstermektedir. Yapıda oluşan karbonil fonksiyonları plazma polimerizasyonu ile sentezlenen kompozit yüzeylerinin de daha hidrofilik olmasına sebep olur. Sonuç etraftan su daha rahat absorplanır ve spektrumda  $3560\text{-}3566\text{ cm}^{-1}$  aralığında O-H gerilimini ortaya çıkarır (Dams vd., 2006; Uygun vd., 2007; Jeon vd., 2010).

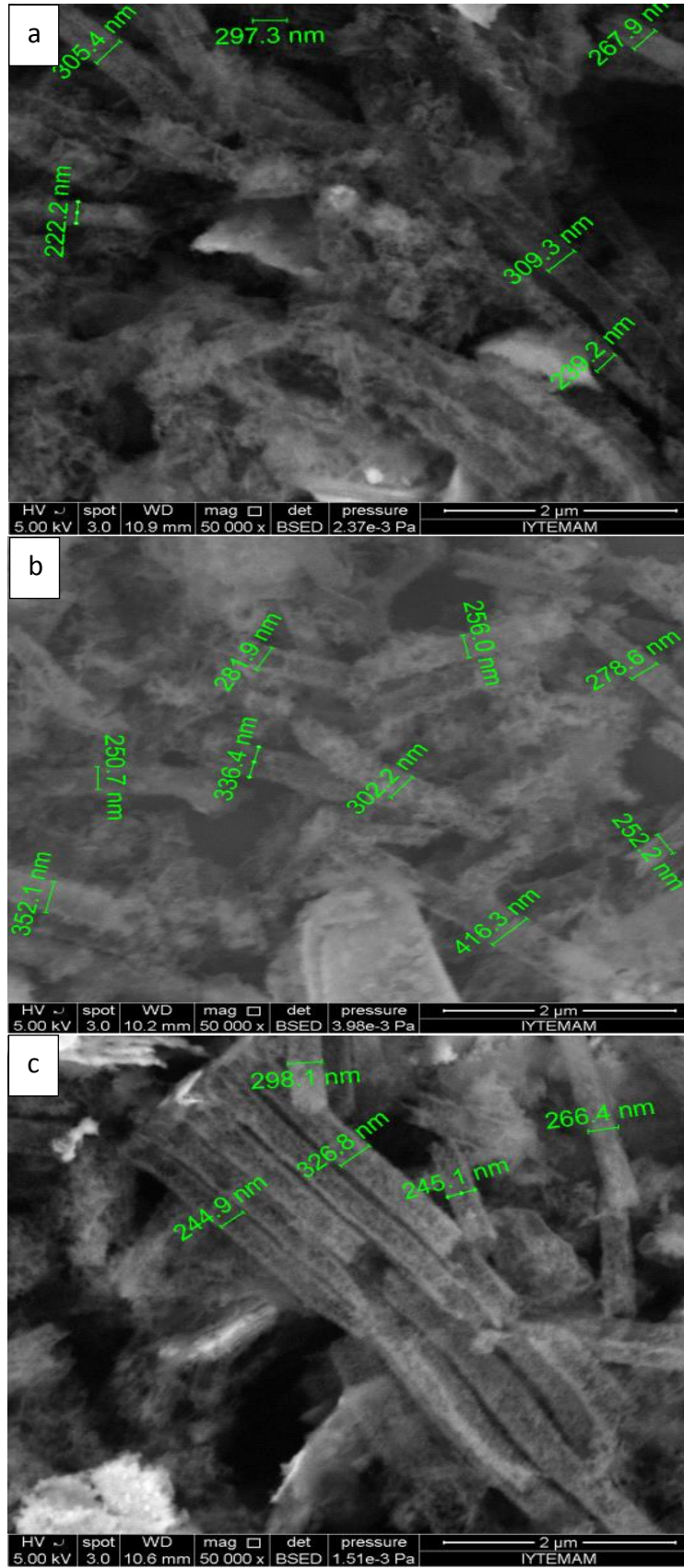
Çizelge 4.1-5'de kompozit yapısında  $470\text{ cm}^{-1}$  dolaylarında Mo-S titreşimlerini gösteren kompozit yapısında  $\text{MoS}_2$  nanopartiküllerinin varlığını gösteren yeni bir pik oluşumu vardır (Matusinovic vd., 2012).

Plazma polimerize malzemenin amorf yapısı yüksek çapraz bağlanma, plazma işleminin yüksek enerjisiyle birleşince farklı parçalanmalar sonucu değişik radikaller ve iyonlar oluşmuştur (Fang vd., 2000; Paosawatyanong, 2010a,b).

Plazma polimerizasyonunda deşarj edilen güç hem radikallerin oluşum proseslerini hem de aynı zamanda plazma içinde bulunan farklı kimyasal grupların titreşim ve dönme seviyelerini kontrol eder (Asandulesa vd., 2010). Değişen plazma parametrelerinde argon ve helyum gazı ile sentezlenen  $\text{MoS}_{2\text{nanotüp}}/\text{PTh}$  kompozitlerin FTIR spektrumları karşılaştırıldığında piklerde kaymalar görülmekle birlikte, benzer pikler görülmüştür.

#### 4.2.2. SEM/EDX sonuçları

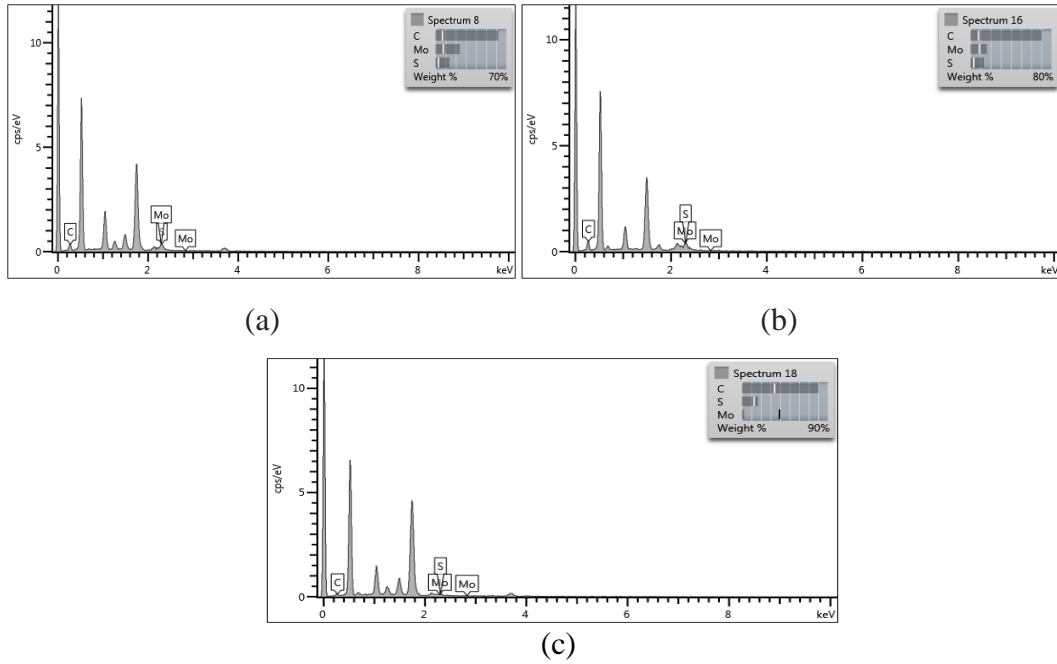
Kompozit morfolojileri çoğunlukla uygulanan plazma gücüne, gaz akış hızına, monomer oranına, taşıyıcı gaza ve reaksiyon süresine bağlıdır (Lakshmi vd., 2009). Şekil 4.8'de helyum gazı kullanılarak sentezlenen MoS<sub>2</sub>nanotüp/PTh kompozit moleküllerinin değişen plazma güçlerinde SEM mikrografları görülmektedir.



Şekil 4.8. MoS<sub>2</sub>nanotüp/PTh kompozitinin a) 117 W, b) 234 W ve c) 360 W değişen plazma güçlerinde SEM görüntüsü

Plazma oluşturmak için ortama verilen deşarjın gücü monomeri iyon, radikal, yarı karalı nötral ve elektronlara ayırabilecek kadar yeterli olmalıdır. Dolayısıyla deşarjın gücü nanokristal oluşumu için çok önemlidir (Yasuda ve Yu, 2004; Yasuda, 2007) Şekil 4.8’de ortalama  $273,55\pm33,36\text{nm}$ ,  $302,9\pm52,63\text{nm}$  ve  $276,26\pm31,86\text{ nm}$  çap değerine sahip nanotüp yapılarının oluştuğu görülmektedir. Kontrollü ve belirlenmiş nanoboyutlara sahip polimer nanoyapıların oluşumu için geniş çalışmalar yapılmış olmasına rağmen, yüksek kristalliğe ve saflığa sahip nanoyapıların sentezlemek çok zordur (Guo vd., 2008). Artan plazma gücünde oluşan polimer miktarı artarken, güç 360 watt değerini aldığıında kompoziti oluşturan nanotüp yapıları bitişik tek tabaka halinde daha sık istiflenmiş bir yapı sergilemektedir (Şekil 4.8.c).

Şekil 4.9’da helyum gazı kullanılarak sentezlenen  $\text{MoS}_2$ nanotüp/PTh kompozit moleküllerinin değışen plazma güçlerinde EDX grafikleri, Çizelge 4.6’ da bu grafiklere ait analiz sonuçları verilmiştir.



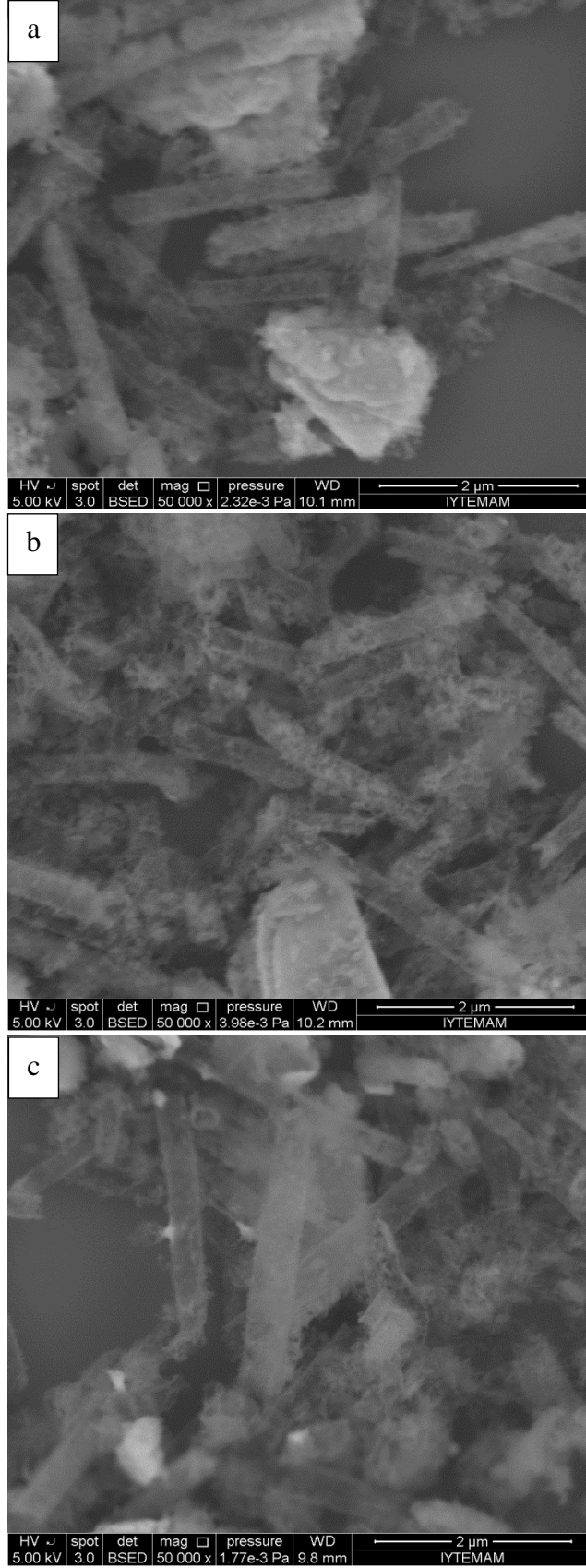
Şekil 4.9.  $\text{MoS}_2$ nanotüp/PTh kompozitinin a) 117 W, b ) 234 W ve c) 360 W değışen plazma güçlerinde EDX grafikleri

Çizelge 4.6. MoS<sub>2</sub>nanotüp/PTh kompozitinin değişen plazma güçlerinde elementel yüzey birleşimi

Element	Ağırlık %		
	117 W	234 W	360 W
C	62,20	70,49	80,45
S	13,03	13,73	17,12
Mo	24,07	16,18	2,43
Toplam	100	100	100

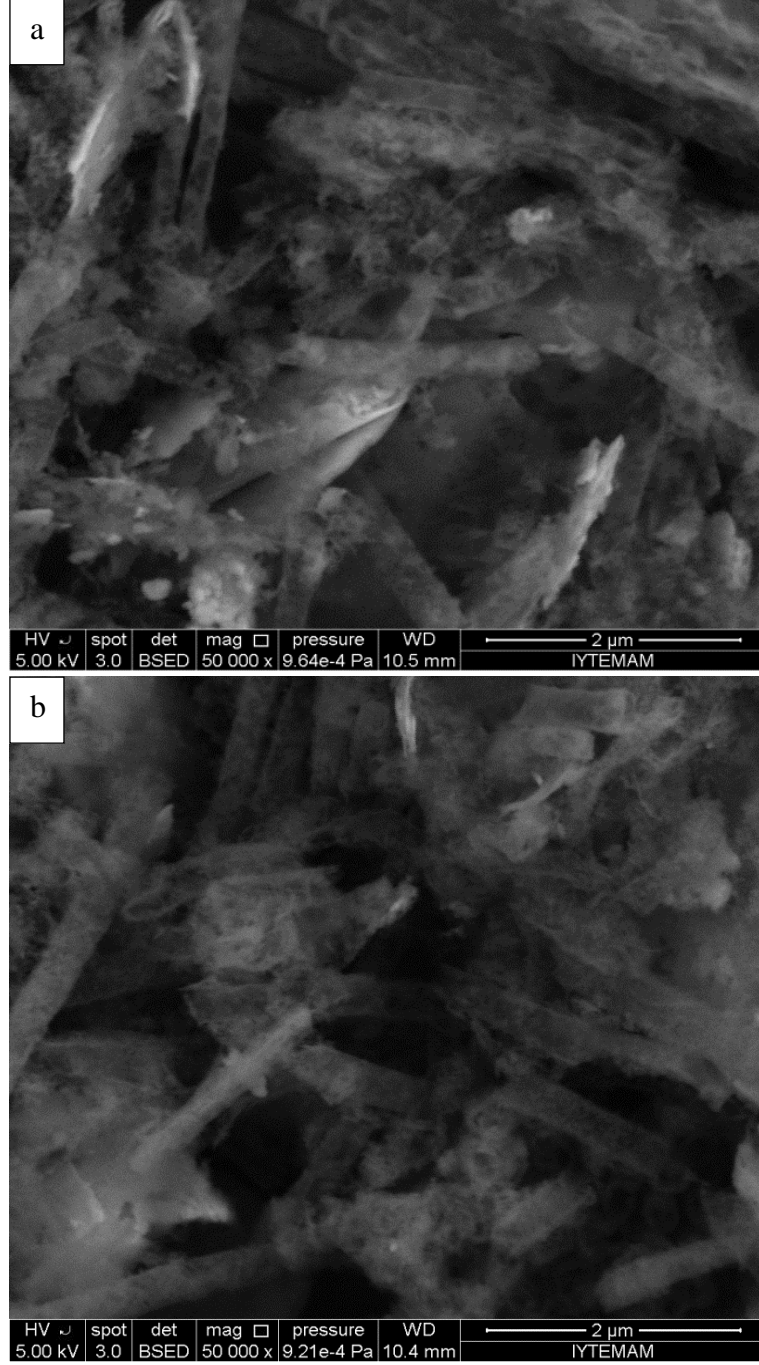
EDX grafikleri genel olarak incelendiğinde çalışılan tüm plazma güçlerinde MoS<sub>2</sub>nanotüp/PTh kompozit yapılarında Mo, C ve S miktarları gözlenmektedir. Artan plazma gücü ile kompozit yapısında % Mo miktarı azalırken, C miktarında artma olduğu gözlenmiştir. Bu durum 360 W güç değerinde SEM mikrografları ile paralel olarak MoS<sub>2</sub>nanotüp yüzeyinin PTh tabakası ile kaplandığını ve kompozit oluşturduğunu göstermektedir.

Şekil 4.10-11'de helyum gazı kullanılarak sentezlenen MoS<sub>2</sub>nanotüp/PTh kompozit moleküllerinin sırasıyla değişen gaz akış hızlarında ve plazma uygulama sürelerinde SEM mikrografları verilmiştir.



Şekil 4.10. MoS<sub>2</sub>nanotüp/PTh kompozitinin a) 4 L/dk, b) 8 L/dk ve c) 10 L/dk değişen gaz akış hızlarında SEM görüntüsü

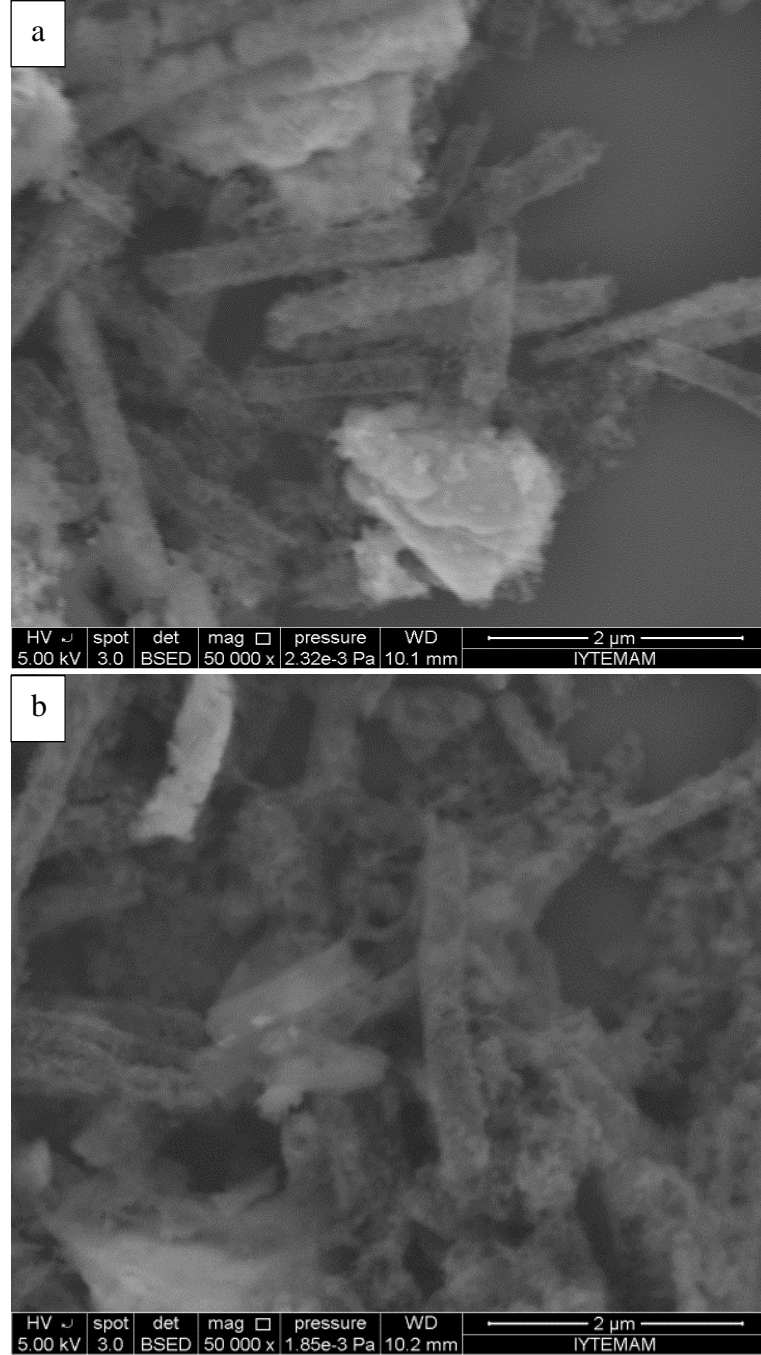




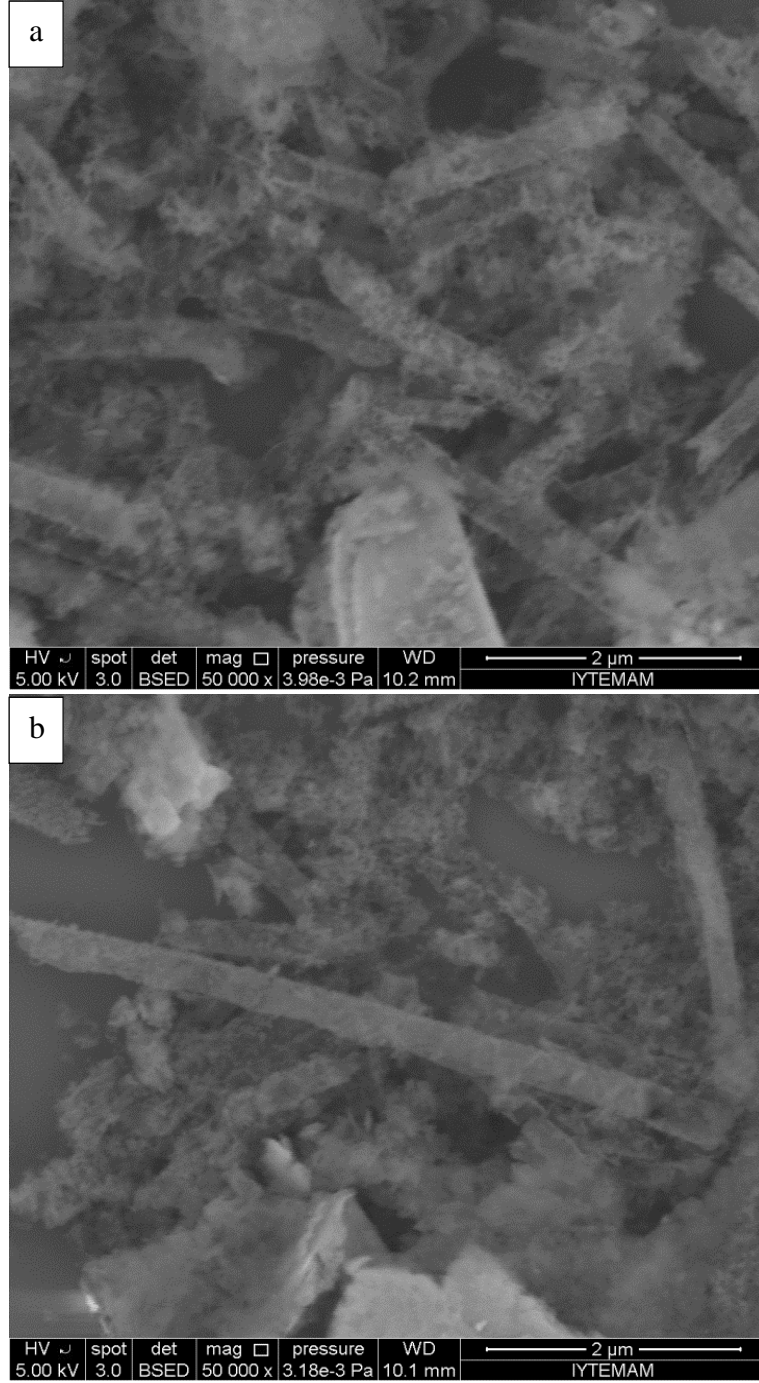
Şekil 4.11. MoS<sub>2</sub>nanotüp/PTh kompozitinin a) 3 dk, b) 8 dk değişen plazma uygulama sürelerinde SEM görüntüsü

Şekil 4.11’de minimum uygulama süresi olan 3 dakikada kompozit oluşumu gözlenmiştir. Atmosferik şartlar altında yapılan plazma proseslerinde uygulama süresi arttıkça karbon ve oksijen grupları artmaktadır. Atmosferik şartlar altında uzun çalışma sürelerinde yapıyı plazmaya maruz bırakmak yüzey üzerinde defektleri arttırdığı görülmüştür (Regula vd., 2011).

Şekil 4.12-13'de helyum gazı kullanılarak sırasıyla değişen numune ile plazma kalemi arası uzaklık ve monomer hacimlerinde sentezlenen  $\text{MoS}_2$ nanotüp/PTh kompozitine ait SEM mikrografları görülmektedir.



Şekil 4.12.  $\text{MoS}_2$ nanotüp/PTh kompozitinin a) 1 cm ve b) 3 cm değişen numune ile plazma kalemi arası uzaklık değerlerinde SEM görüntüsü

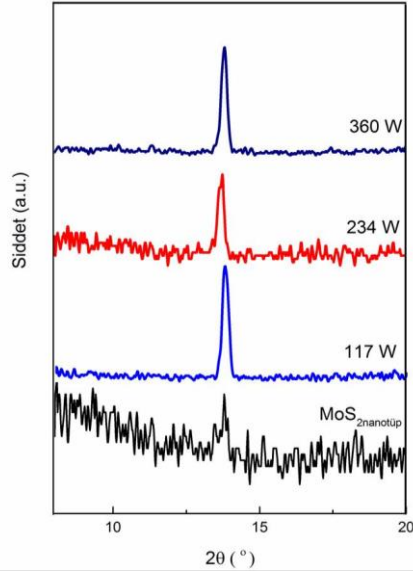


Şekil 4.13. MoS<sub>2</sub>nanotüp/PTh kompozitinin a) 15µL cm, b) 25 µL değişen monomer hacim değerlerinde SEM görüntüsü

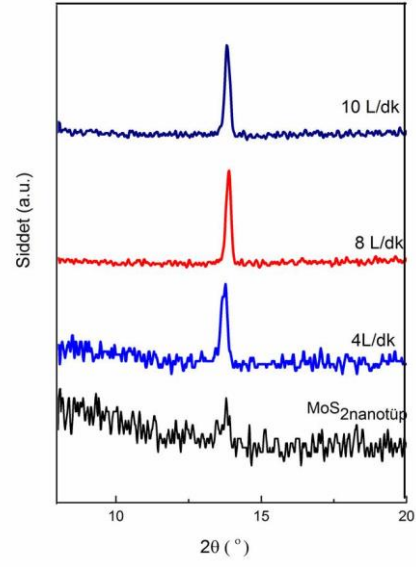
MoS<sub>2</sub>nanotüp/PTh kompozit yapılarında tüm plazma değişkenlerinde nanotüpler üzerine politiyofenin kaplandığı gözlenmiştir. Plazma gücü artırıldığı zaman tek tabaka halinde, monomer hacmi artırıldığı zaman daha uzun kompozit yapıları oluştuğu gözlenmektedir.

### 4.2.3. XRD sonuçları

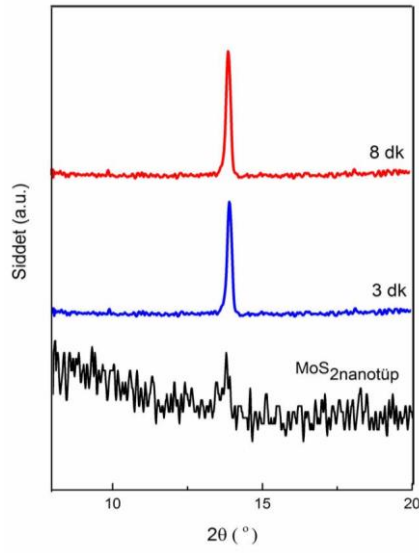
Şekil 4.14'de  $\text{MoS}_2$ nanotüp ve  $\text{MoS}_2$ nanotüp/PTh kompozitinin değişen plazma parametrelerinde XRD spektrumları görülmektedir.



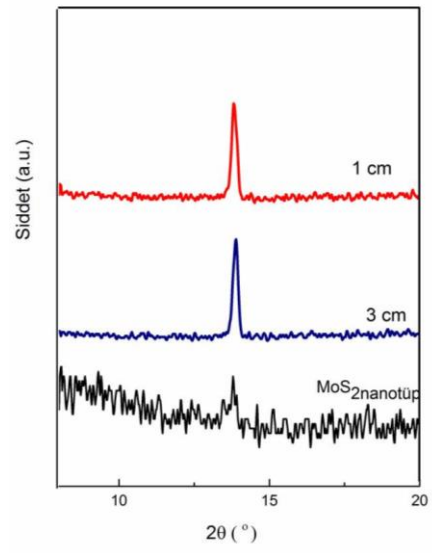
(a)



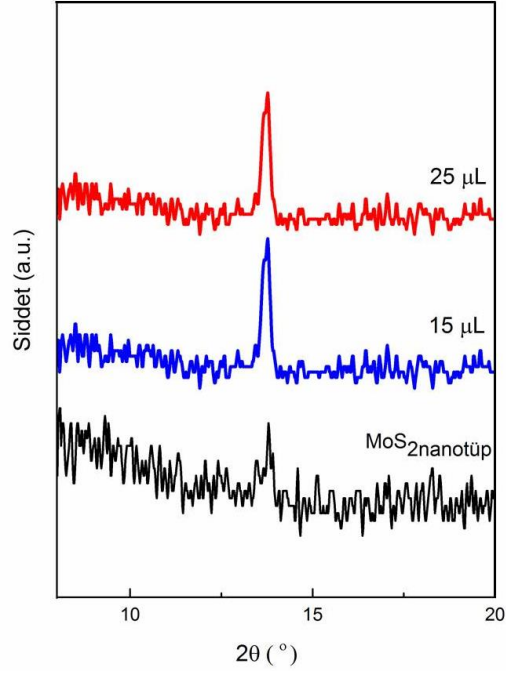
(b)



(c)



(d)



(e)

Şekil 4.14. MoS<sub>2</sub>nanotüp/PTh kompozitinin değişen plazma (a) güçlerinde, (b) gaz akış hızlarında (c) uygulama sürelerinde (d) plazma kalemi numune arası uzaklık değerlerinde ve (e) monomer hacimlerinde X-ışınları kırınım eğrisi

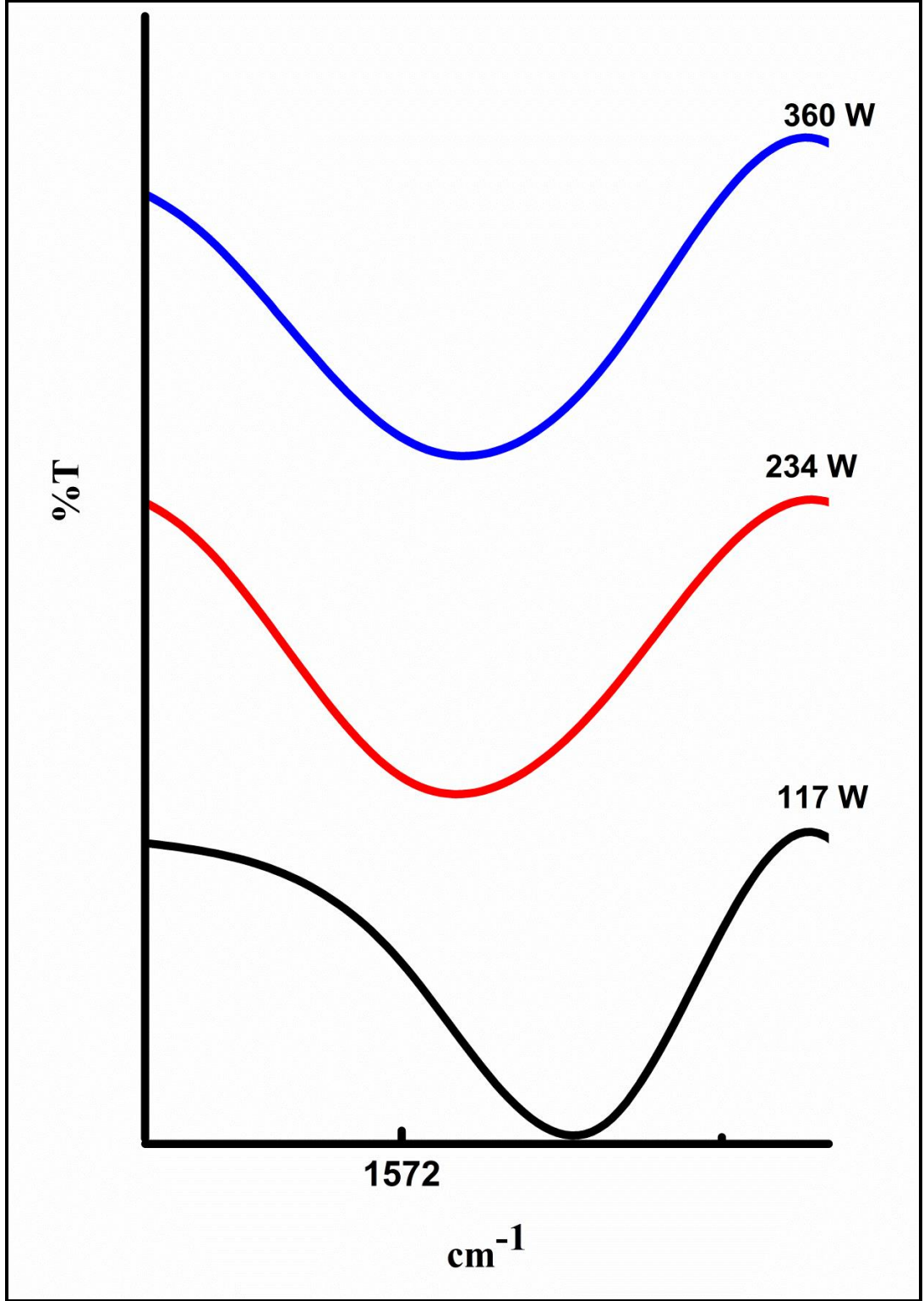
Plazma muamelesinden sonra, MoS<sub>2</sub>nanotüp ve MoS<sub>2</sub>nanotüp/PTh kompozit moleküllerine ait X-ray kırınım görüntülerinde belirgin bir farklılık ortaya çıkmamış, MoS<sub>2</sub>nanotüp yapısı korunmuştur. Yaklaşık 14.40 ° değerinde MoS<sub>2</sub> piki kompozit yapılarında daha keskin yapıda gözlenirken, MoS<sub>2</sub>nanotüp yapısına kıyasla daha az yoğunlukta pik gözlenmiştir. Bütün bu sonuçlar tiyofenin helyum gazı kullanılarak değişen plazma parametrelerinde MoS<sub>2</sub> nanotüplerinin üzerinde kristal yapıyı bozmayacak şekilde çok ince bir film olarak polimerleştiğini göstermektedir.

FTIR, SEM ve XRD sonuçları bir arada değerlendirildiğinde daha sık ve düzenli yapının oluştuğu, tiyofenin MoS<sub>2</sub> nanotüplerinin üzerinde kristal yapıyı bozmayacak şekilde ince bir film tabakası olarak kaplandığı 360 W 4 L/dk gaz akış hızı, 5 dakika işlem süresi, 15 µL monomer hacmi parametreleri MoS<sub>2</sub>nanotüp/PTh kompozit oluşumu için optimum koşulları sağlamaktadır.

#### 4.2.4. Argon gazı ile yapılan sentezlerin FTIR sonuçları

Şekil 4.15-19'da argon plazma gazı kullanılarak sırayla değişen plazma güçlerinde, gaz akış hızlarında, plazma uygulama sürelerinde, numune ile plazma kalemi arası uzaklık ve değişen monomer hacimlerinde sentezlenen MoS<sub>2</sub>nanotüp/PTh kompozitlerine ait konjugasyon piklerinin karşılaştırmalı FTIR spektrumları verilmektedir. Ek E' de argon gazı ile önerilen optimum koşullarda (360 W plazma gücü, 4 L/dk gaz akış hızı, 5 dk işlem süresi ve 15µL monomer hacmi) sentezlenen plazma polimerize politiyofenin FTIR spektrumu verilmektedir.

Çalışılan plazma parametrelerinde sentezlenen MoS<sub>2</sub>nanotüp/PTh kompozitlerine ait karakteristik pikler Çizelge 4.7-11'de görülmektedir.



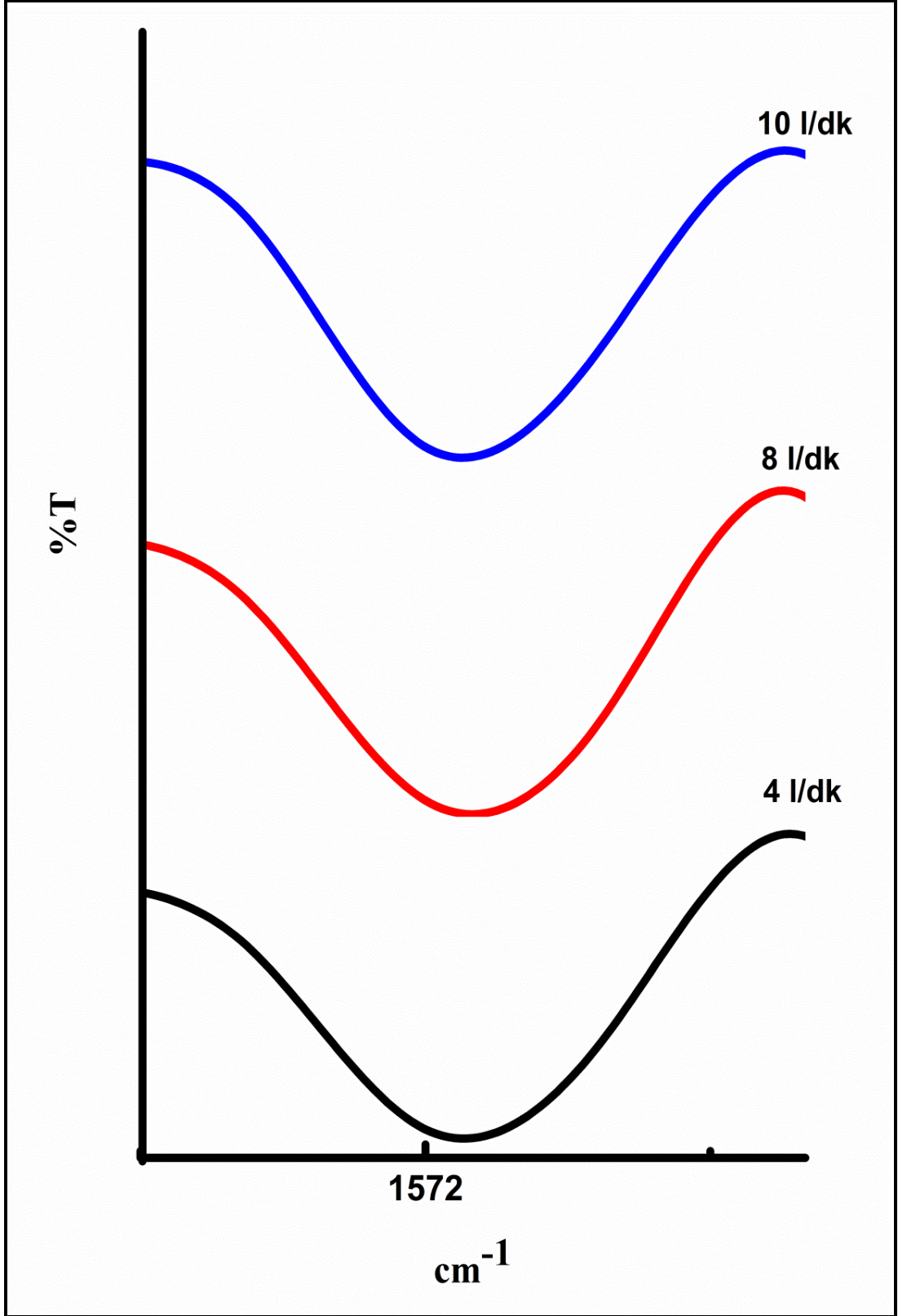
Şekil 4.15. MoS<sub>2</sub>nanotüp/PTh kompozitinin değişen plazma güçlerinde konjugasyon piki

Çizelge 4.7. MoS<sub>2</sub>nanotüp/PTh kompozitinin değişen plazma güçlerinde pik değerleri

Yapı	Tiyofen monomeri dalga sayısı (cm <sup>-1</sup> ) *	Plazma polimerize PTh dalga sayısı (cm <sup>-1</sup> )	Argon gazı ile sentezlenen plazma MoS <sub>2</sub> nanotüp/PTh dalga sayısı (cm <sup>-1</sup> )		
			117 W	234 W	360 W
O-H Gerilmesi	-	3506	3563	3561	3561
Ar. C=C-H Gerilmesi	3050-3100	-	3060	3060	3060
C-H Gerilme Titreşimi	-	2864	2931	2931	2931
C=O Titreşimi	-	1633	1671	1672	1672
C=C Halka Gerilimi	1408 1590	1420 1577	1432 1492 1574	1433 1492 1572	1431 1492 1572
C-H Düzlem içi Deformasyon	950-1250	950-1250	1051 1062 1098	1051 1062 1107	1055 1069 1107
C-S Gerilimi	833	816	831	832	832
C-H Düzlem Dışı Deformasyon	780	727-790	779	781	781
Halka Deformasyonu	-	651	625	624	628
MoS <sub>2</sub>	-	-	469	466	468

Gaz akış hızı:4 L/dk, monomer hacmi:15µL, uygulama süresi: 5 dk  
(\*Dams vd., 2006)



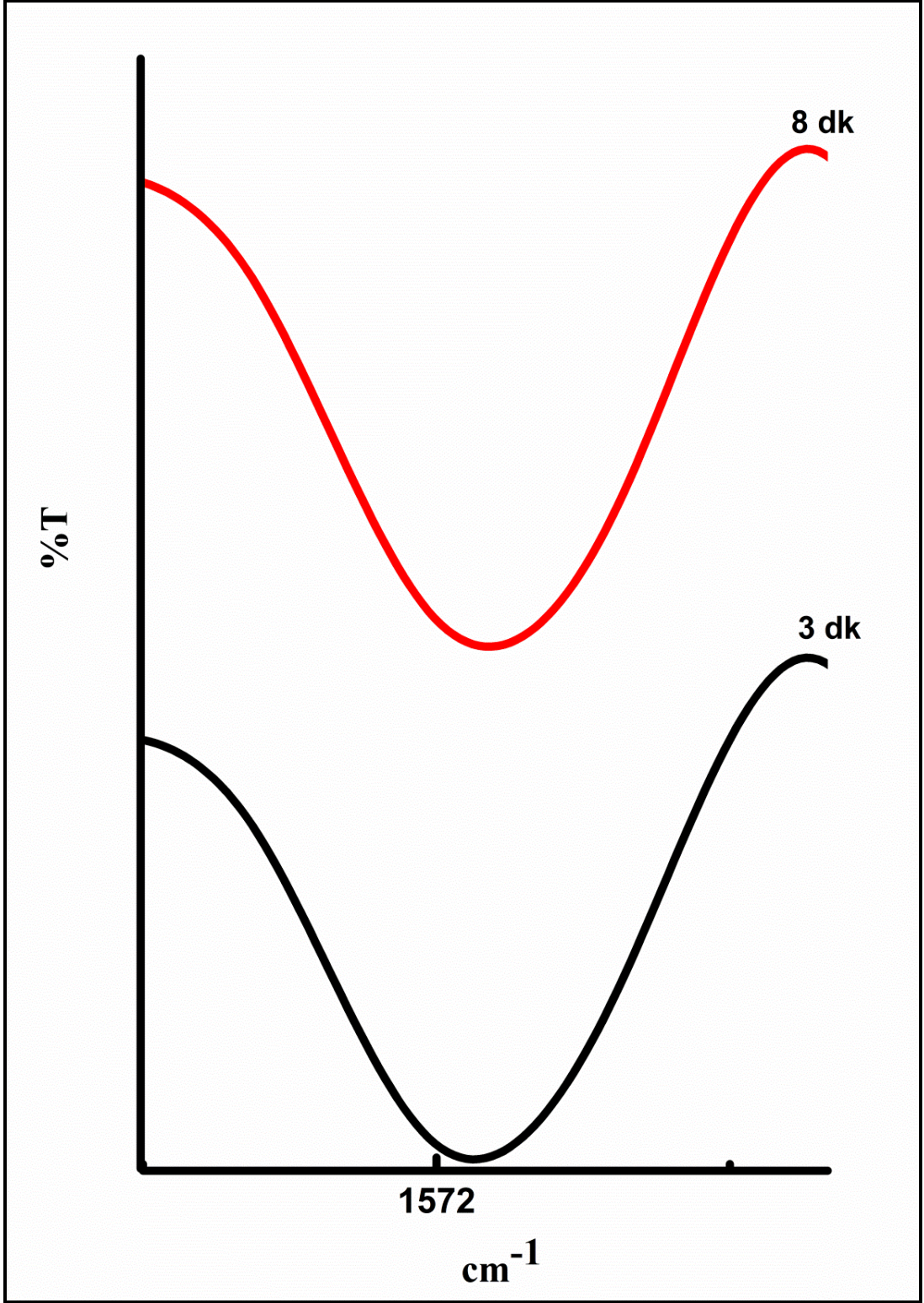


Şekil 4.16. MoS<sub>2</sub>nanotüp/PTh kompozitinin değişen gaz akış hızlarında konjugasyon piki

Çizelge 4.8. MoS<sub>2</sub>nanotüp/PTh kompozitinin değişen gaz akış hızlarında pik değerleri

Yapı	Tiyofen monomeri dalga sayısı (cm <sup>-1</sup> )*	Plazma polimerize PTh dalga sayısı (cm <sup>-1</sup> )	Argon gazı ile sentezlenen plazma MoS <sub>2</sub> nanotüp/PTh dalga sayısı (cm <sup>-1</sup> )		
			4L/dk	8L/dk	10L/dk
O-H Gerilmesi	-	3506	3561	3562	3561
Ar. C=C-H Gerilmesi	3050-3100	-	3060	3060	3060
C-H Gerilme Titreşimi	-	2864	2931	2931	2931
C=O Titreşimi	-	1633	1672	1672	1672
C=C Halka Gerilimi	1408 1590	1420 1577	1433	1432	1433
			1492	1493	1493
			1572	1572	1572
C-H Düzlem içi Deformasyon	950-1250	950-1250	1051	1053	1052
			1062	1066	1063
			1107	1098	1097
C-S Gerilimi	833	816	832	833	834
C-H Düzlem Dışı Deformasyon	780	727-790	781	783	785
Halka Deformasyonu	-	651	624	624	624
MoS <sub>2</sub>	-	-	466	460	460

Plazma gücü: 234 W, monomer hacmi: 15µL, uygulama süresi: 5 dk  
(\*Dams vd., 2006)

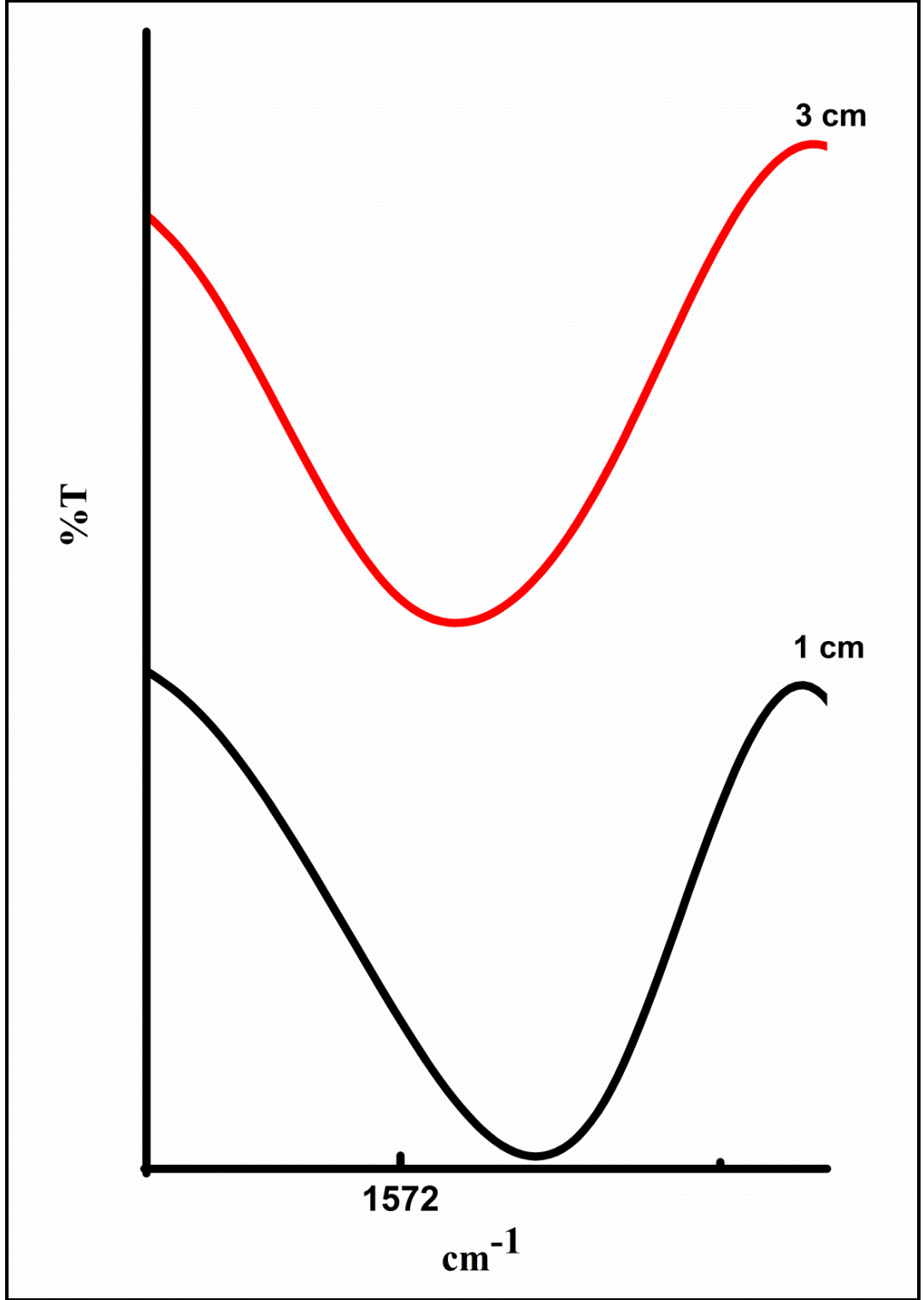


Şekil 4.17. MoS<sub>2</sub>nanotüp/PTh kompozitinin değişen plazma uygulama sürelerinde konjugasyon piki

Çizelge 4.9. MoS<sub>2</sub>nanotüp/PTh kompozitinin değişen uygulama sürelerinde pik değerleri

Yapı	Tiyofen monomeri dalga sayısı (cm <sup>-1</sup> ) *	Plazma polimerize PTh dalga sayısı (cm <sup>-1</sup> )	Argon gazı ile sentezlenen plazma MoS <sub>2</sub> nanotüp/PTh dalga sayısı (cm <sup>-1</sup> )	
			3 dk	8 dk
O-H Gerilmesi	-	3506	3561	3563
Ar. C=C-H Gerilmesi	3050-3100	-	3061	3061
C-H Gerilme Titreşimi	-	2864	2931	2931
C=O Titreşimi	-	1633	1672	1672
C=C Halka Gerilimi	1408 1590	1420 1577	1439 1492 1572	1439 1492 1572
C-H Düzlem içi Deformasyon	950-1250	950-1250	1057 1105	1059 1097
C-S Gerilimi	833	816	837	833
C-H Düzlem Dışı Deformasyon	780	727-790	781	780
Halka Deformasyonu	-	651	628	627
MoS <sub>2</sub>	-	-	468	469

Plazma gücü: 234 W, monomer hacmi: 15µl, gaz akış hızı: 4 l/dk  
(\*Dams vd., 2006)

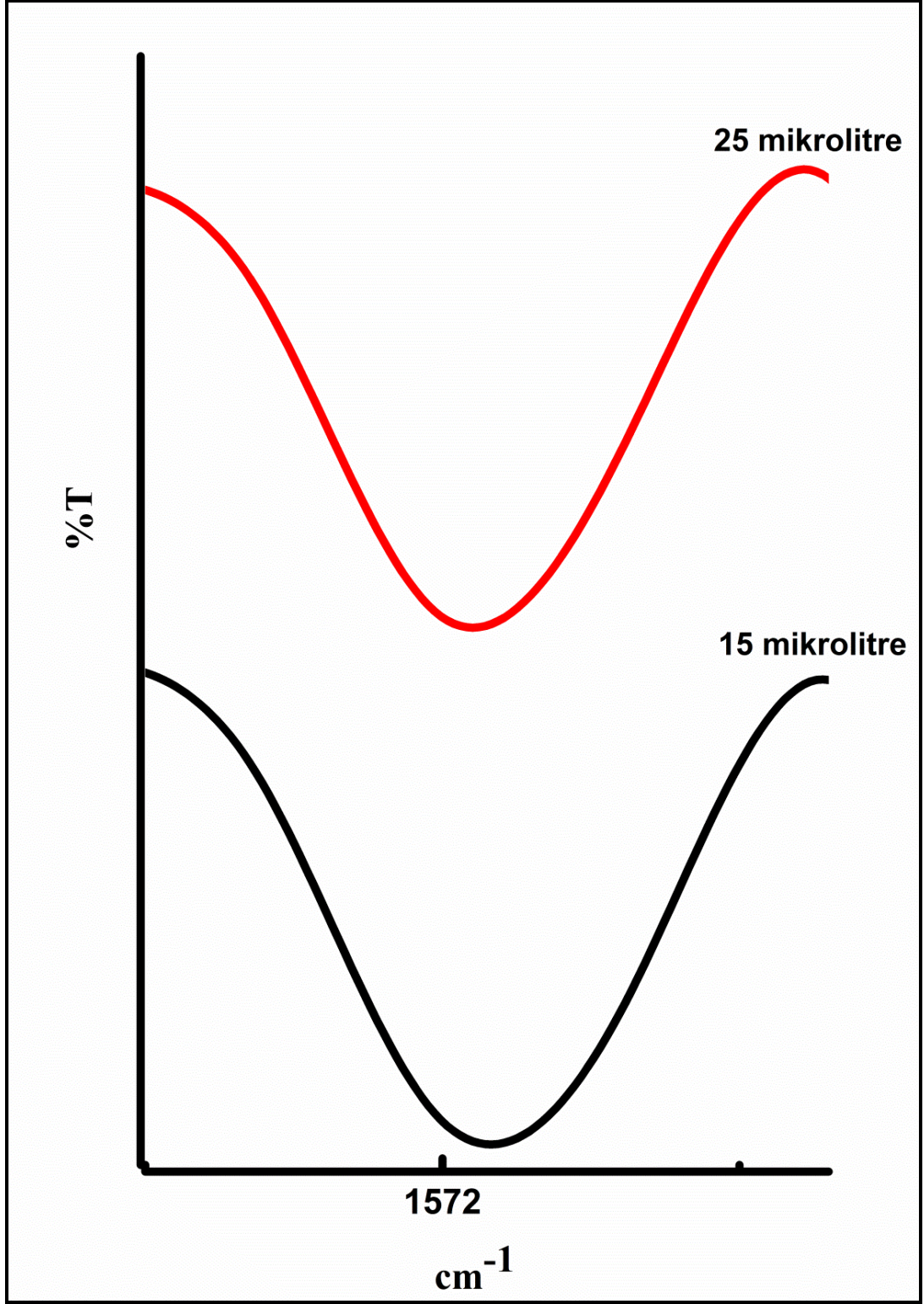


Şekil 4.18. MoS<sub>2</sub>nanotüp/PTh kompozitinin değişen numune ile plazma kalemi arası uzaklık değerlerinde konjugasyon piki

Çizelge 4.10. MoS<sub>2</sub>nanotüp/PTh kompozitinin değişen plazma kalemi numune arası uzaklık için pik değerleri

Yapı	Tiyofen monomeri dalga sayısı (cm <sup>-1</sup> ) *	Plazma polimerize PTh dalga sayısı (cm <sup>-1</sup> )	Argon gazı ile sentezlenen plazma MoS <sub>2</sub> nanotüp/PTh dalga sayısı (cm <sup>-1</sup> )	
			1 cm	3 cm
O-H Gerilmesi	-	3506	3562	3562
Ar. C=C-H Gerilmesi	3050-3100	-	3060	3060
C-H Gerilme Titreşimi	-	2864	2931	2931
C=O Titreşimi	-	1633	1672	1678
C=C Halka Gerilimi	1408 1590	1420 1577	1432 1493 1572	1437 1492 1572
C-H Düzlem içi Deformasyon	950-1250	950-1250	1055 1066 1098	1052 1060 1104
C-S Gerilimi	833	816	833	833
C-H Düzlem Dışı Deformasyon	780	727-790	783	786
Halka Deformasyonu	-	651	624	625
MoS <sub>2</sub>	-	-	460	463

Plazma gücü: 234 W, monomer hacmi: 15µL, Uygulama süresi: 5 dk, gaz akış hızı: 8L/dk  
(\*Dams vd., 2006)



Şekil 4.19. MoS<sub>2</sub>nanotüp/PTh kompozitinin değişen monomer hacimlerine ait konjugasyon piki

Çizelge 4.11. MoS<sub>2</sub>nanotüp/PTh kompozitinin değişen monomer hacimlerinde pik değerleri

Yapı	Tiyofen monomeri dalga sayısı (cm <sup>-1</sup> ) *	Plazma polimerize PTh dalga sayısı (cm <sup>-1</sup> )	Argon gazı ile sentezlenen plazma MoS <sub>2</sub> nanotüp/PTh dalga sayısı (cm <sup>-1</sup> )	
			15 µL	25 µL
O-H Gerilmesi	-	3506	3561	3561
Ar. C=C-H Gerilmesi	3050-3100	-	3060	3060
C-H Gerilme Titreşimi	-	2864	2931	2931
C=O Titreşimi	-	1633	1672	1672
C=C Halka Gerilimi	1408 1590	1420 1577	1433	1431
			1492	1492
			1572	1572
C-H Düzlem içi Deformasyon	950-1250	950-1250	1050	1057
			1062	1064
			1107	1097
C-S Gerilimi	833	816	832	832
C-H Düzlem Dışı Deformasyon	780	727-790	781	780
Halka Deformasyonu	-	651	624	624
MoS <sub>2</sub>	-	-	466	466

Plazma gücü: 234 W, uygulama süresi: 5 dk, gaz akış hızı:4 L/dk  
(\*Dams vd., 2006)

Atmosferik basınç plazma polimerizasyon prosesinde elektron çarpışmaları serbest radikalleri oluşturur. Bu radikaller daha sonra komşu moleküller veya diğer serbest radikallerle reaksiyona girer. Bazı radikaller de polimerizasyonu başlatır. Atmosferik plazma polimerleşme prosesi kimyasal radikalik polimerizasyona benzer. Ancak atmosferik plazma polimerleşmesi prosesi içerisinde bulunan yüksek enerjili türlerin bir kısmı iyonik polimerizasyonu indükler. Artan plazma gücüyle bağlantılı olarak yüksek enerjili türlerin konsantrasyonu artmaktadır. Bunun sonucu olarak yapıda halka kırılmaları da artmaktadır (Yang vd., 2009). Argon gazıyla sentezlenen kompozit yapılarına ait FTIR' lar göstermektedir ki plazma gücü 117 ve 360 W aralığında değiştirildiğinde MoS<sub>2</sub>nanotüp/PTh kompozitinin yapısı değişmemiştir.

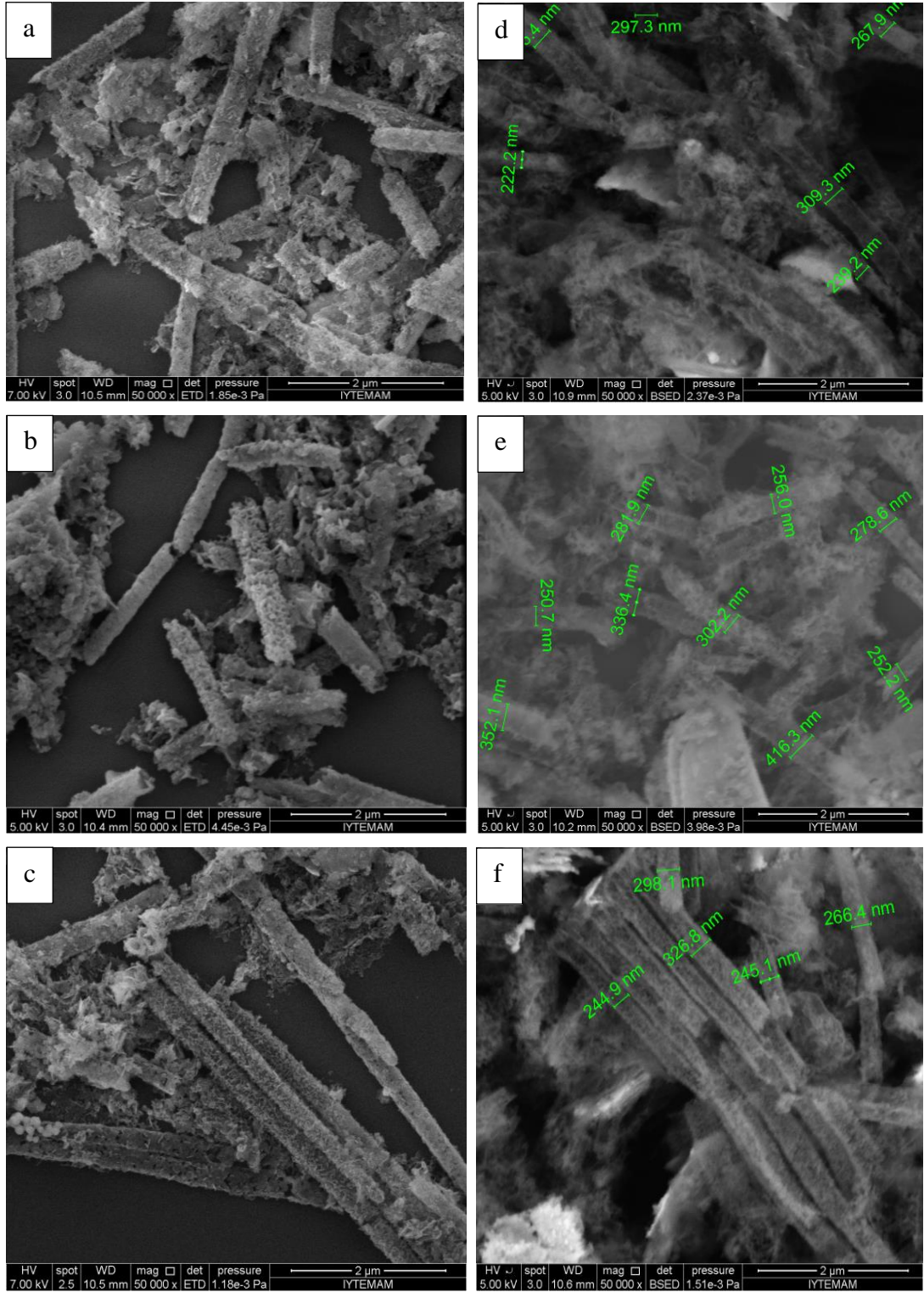
Çapraz bağların oluşumu sırasında değişen taşıyıcı gazlara bağlı olarak monomer molekülünün farklı derecelerde parçalanmasından kaynaklı absorpsiyon bandları



kıyaslandığında argon gazı kullanılarak sentezlenen  $\text{MoS}_{2\text{nanotüp}}/\text{Th}$  kompozit yapısında helyum gazında gözlenen absorpsiyon pikleri ile hemen hemen aynı pikler görülmektedir.

#### **4.2.5. SEM ve iletkenlik sonuçları**

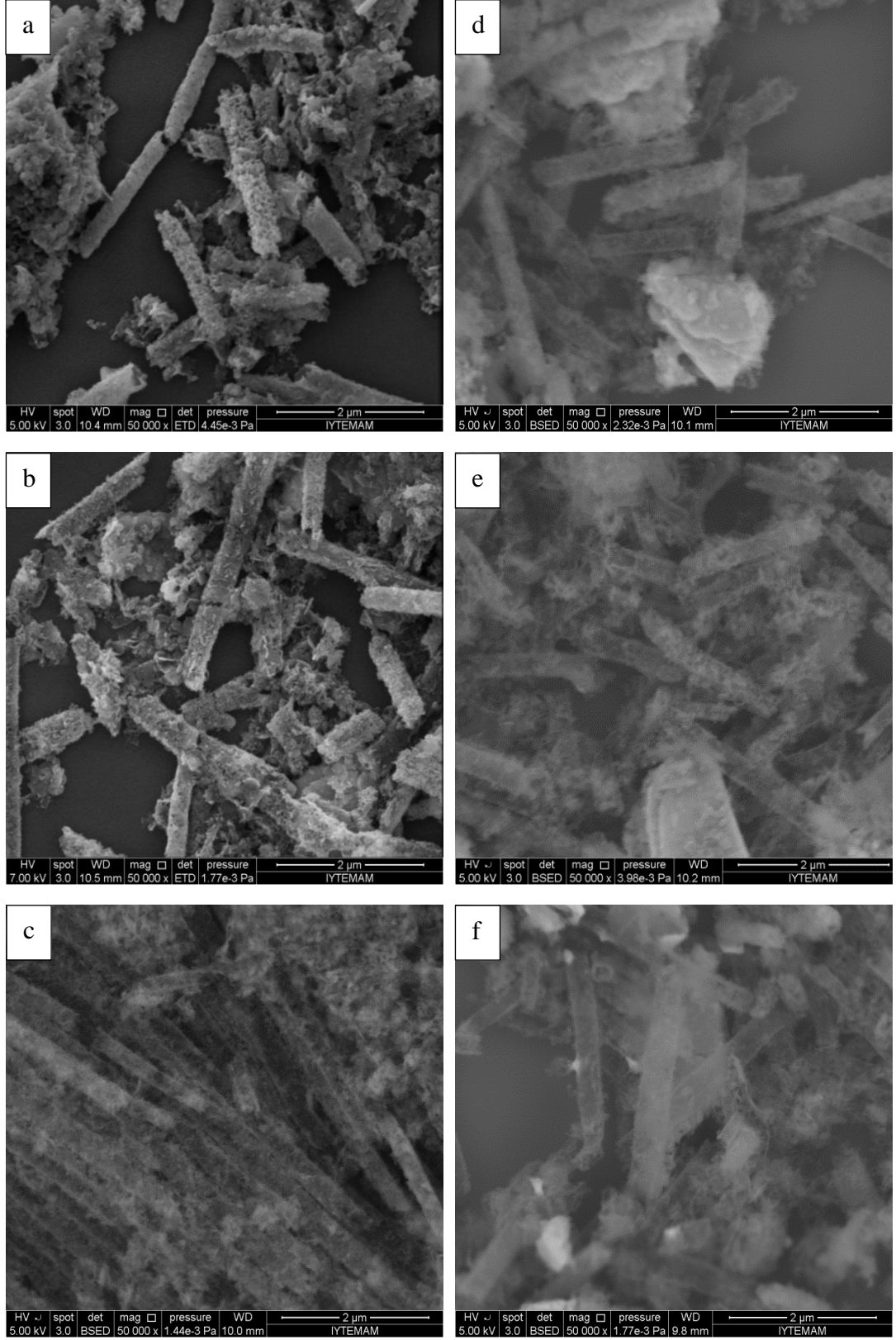
Şekil 4.20-24'de argon ve helyum gazları kullanılarak sırayla değişen plazma güçlerinde, gaz akış hızlarında, plazma uygulama sürelerinde, numune ile plazma kalemi arası uzaklık ve değişen monomer hacimlerinde sentezlenen  $\text{MoS}_{2\text{nanotüp}}/\text{PTh}$  kompozit moleküllerinin yüzey yapısını gösteren SEM analizleri görülmektedir.



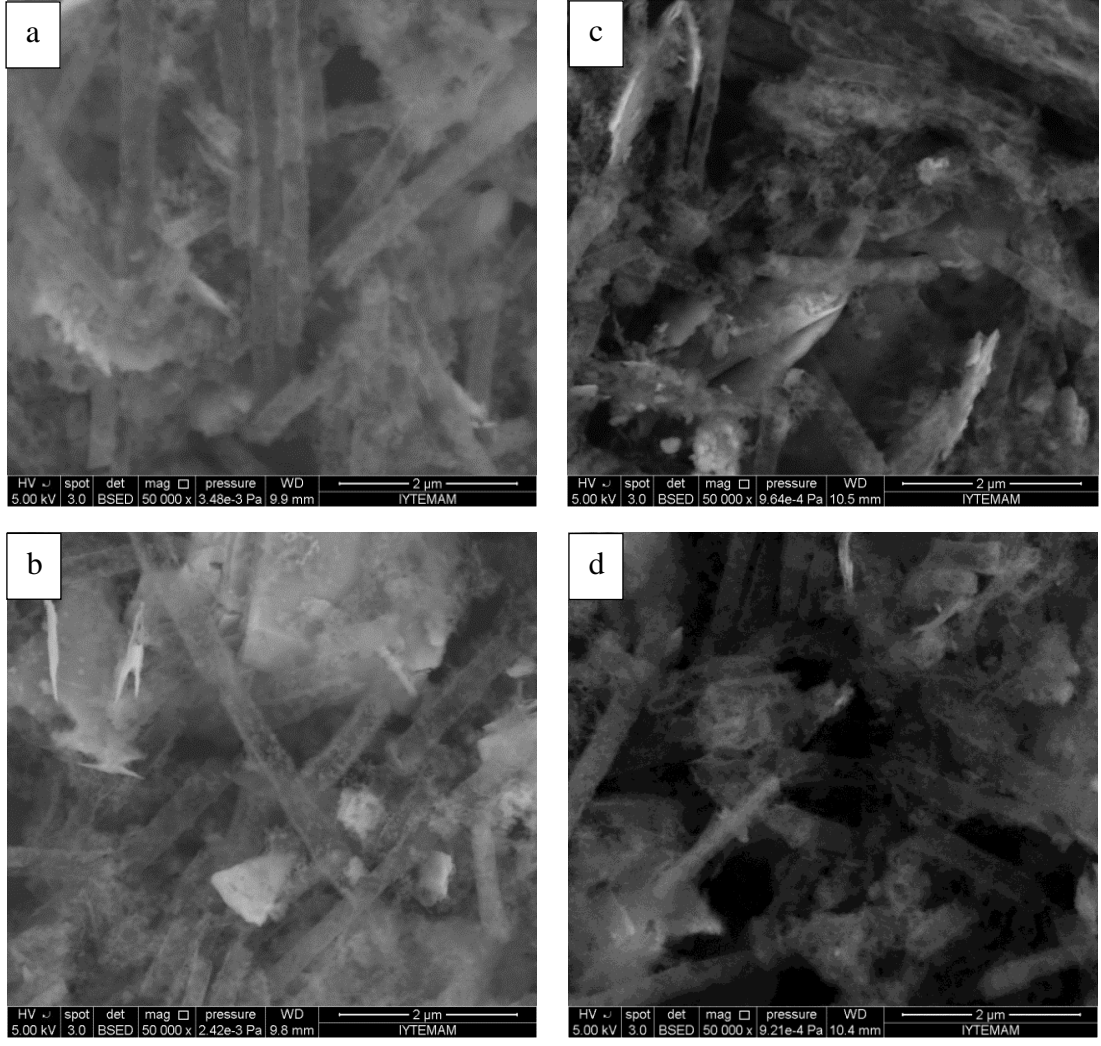
Şekil 4.20. MoS<sub>2</sub>nanotüp/PTh kompozitinin argon gazı a) 117 W, b) 234 W, c) 360 W ve helyum gazı kullanılarak d) 117 W, e) 234 W, f) 360 W değişen plazma güçlerinde SEM görüntüsü

Plazmada farklı gaz kullanımı farklı morfolojiye ve kimyasal yapıya sahip gazların oluşmasını sağlamaktadır. Plazma gazı ağırlıklı olarak serbest radikallerin yüzeyde oluşması ile yüzeyi aktivasyonunu sağlamaktadır. Dolayısıyla kullanılan gaza göre oluşan kompozitlerin yapısı da değişmektedir (Chen vd.,2004). Genellikle inert helyum ve argon gazı kullanılmaktadır. Helyum yüksek enerjili metastable hal ve yüksek ısı iletkenliğine sahip olması nedeniyle diğer gazlara göre daha fazla tercih edilmektedir (Merche vd., 2012). Plazma sistemine düzgün ve stabil gaz akışının sağlanması plazma oluşumu için de önemli bir kriterdir (Ji vd., 2009).

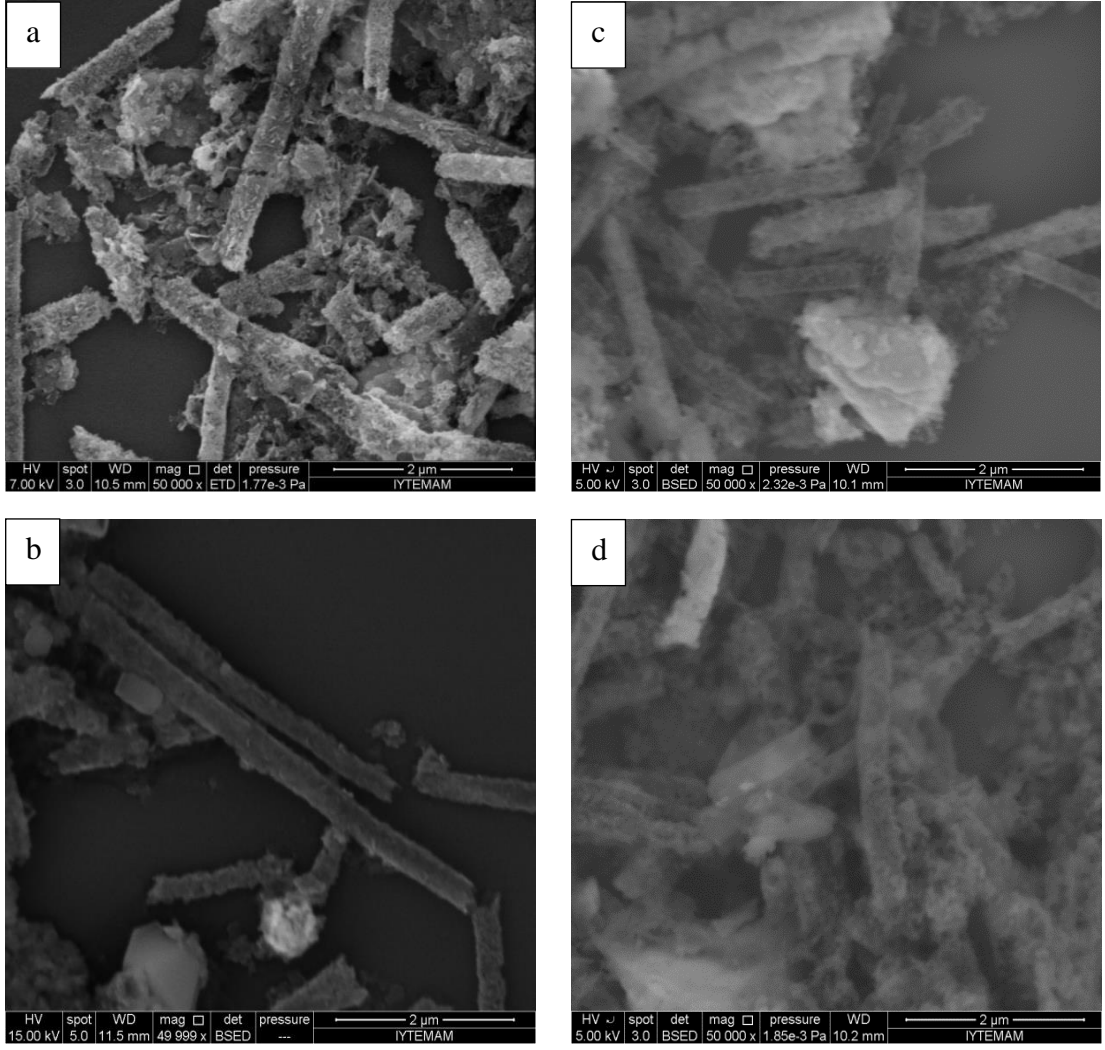
Plazma prosesinde uygulanan plazma gücünde artış gaz fazındaki elektron ve atomların çarpışma sayılarının artmasını sağlar. Artan çarpışma sayıları substrat yüzeyinde ve plazma gazında reaktif türlerin yoğunluğunu artırır (Lewis vd., 2007). Artan plazma gücü ile her iki gaz ile yapılan sentezlerde daha sık istiflenmiş homojen kompozit yapıları gözlenirken, 360 W değerinde argon gazı ile oluşturulan kompozitler daha uzun, sürekli yapılardan oluşmaktadır.



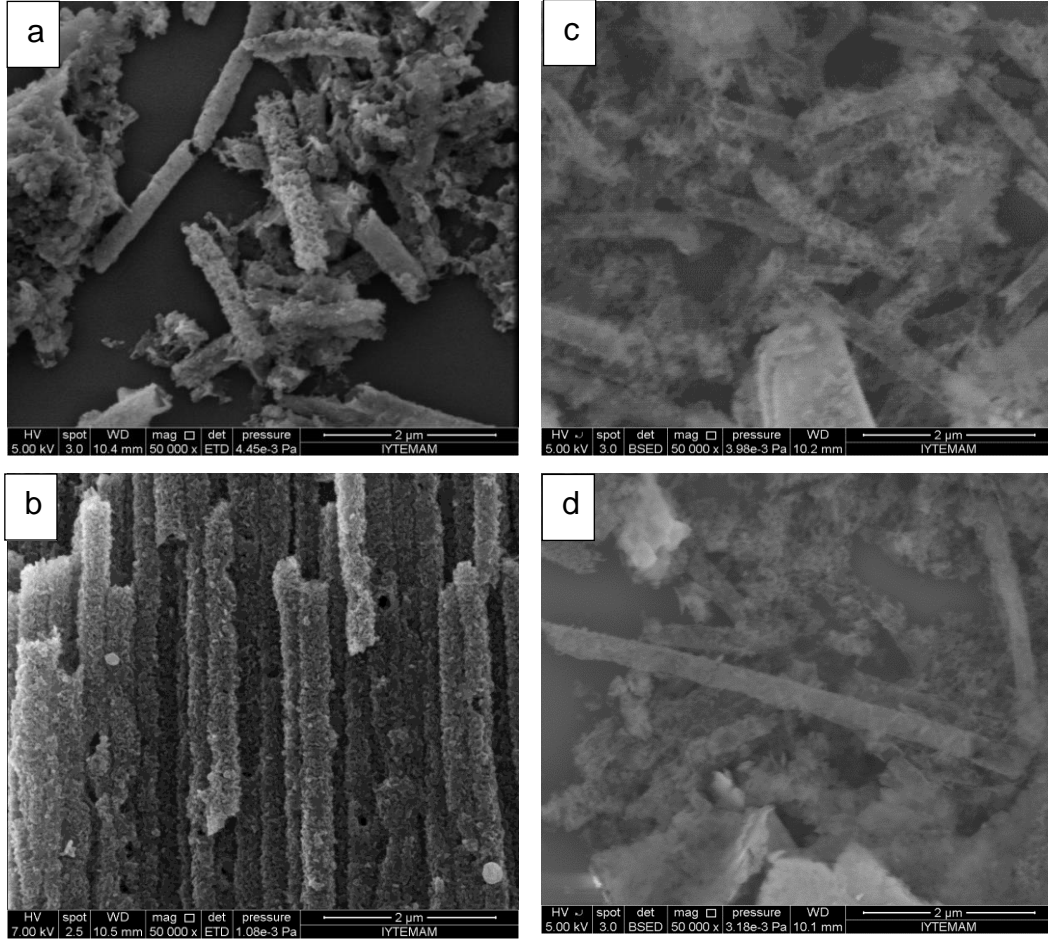
Şekil 4.21. MoS<sub>2</sub>nanotüp/PTh kompozitinin argon gazı a) 4 L/dk, b) 8 L/dk, c) 10 L/dk ve helyum gazı kullanılarak d) 4 L/dk, e) 8 L/dk, f) 10 L/dk değişen gaz akış hızlarında SEM görüntüsü



Şekil 4.22. MoS<sub>2</sub>nanotüp/PTh kompozitinin argon gazı a) 3 dk, b) 8 dk ve helyum gazı kullanılarak c) 3 dk, d) 8 dk değişen plazma uygulama sürelerinde SEM görüntüsü



Şekil 4.23. MoS<sub>2</sub>nanotüp/PTh kompozitinin argon gazı a) 1 cm b) 3 cm ve helyum gazı kullanılarak c) 1 cm, d) 3 cm değişen numune ile plazma kalemi arası uzaklık değerlerinde SEM görüntüsü



Şekil 4.24. MoS<sub>2</sub>nanotüp/PTh kompozitinin argon gazı a) 15μL cm, b) 25μL ve helyum gazı kullanılarak c) 15μL, d) 25μL değişen monomer hacimlerinde SEM görüntüsü

Argon gazıyla yapılan kompozit sentezlerinde de aynı plazma değişkenlerine ait SEM görüntüleri alınmıştır. SEM mikrograflarında artan güç değerlerine paralel olarak, artan gaz akış hızı değerlerinde de sık istiflenmiş tek tabaka görüntüsünde uzun kompozit yapıları gözlenmektedir (Şekil 4.20-21). Monomer hacmi arttırıldığı zaman helyum gazı kullanıldığında oluşan naokompozit yapılarında dağınık yığılmalar gözlenmektedir. Mikrografikler ayrıca göstermektedir ki argon gazında artan monomer hacmi ile nanotüp yüzeyinde polimerlerin toplu birikimi sonucu daha pürüzlü yüzeyler oluşmuştur. Plazma kalemi numune arası uzaklık arttırıldığı zaman her iki gazın uygulanan plazma gücünde kompozit oluşumları FTIR bandları ve SEM mikrografları görülmektedir.

Çalışılan plazma gücünün oluşturduğu desayın içerisindeki elektronik enerjisi, monomeri iyon, radikal ,yarı karalı notral ve elektronlara ayırarak minimum çalışma süresi olan üç dakikada kompozit oluşumunu gerçekleştirmiştir (Gou vd., 2008).

Çizelge 4.12' de MoS<sub>2</sub>nanotüp/PTh kompozitinin argon ve helyum gazları kullanılarak değişen plazma parametrelerinde değişen iletkenlik değerleri görülmektedir.

Çizelge 4.12. MoS<sub>2</sub>nanotüp/PTh kompozitinin argon ve helyum gazları kullanılarak değişen plazma parametrelerinde değişen iletkenlik değerleri

Güç (W)	İletkenlik (S/cm) MoS <sub>2</sub> nanotüp/PTh	
	Argon	Helyum
117	0,12 10 <sup>-5</sup>	0,12 10 <sup>-5</sup>
234	0,49 10 <sup>-5</sup>	0,49 10 <sup>-5</sup>
360	0,59 10 <sup>-5</sup>	0,7 10 <sup>-5</sup>
Akış Hızı (L/dk)		
	Argon	Helyum
4	0,49 10 <sup>-5</sup>	0,49 10 <sup>-4</sup>
8	0,5 10 <sup>-5</sup>	0,6 10 <sup>-5</sup>
10	0,51 10 <sup>-5</sup>	0,8 10 <sup>-5</sup>
Plazma uygulama süresi (dk)		
	Argon	Helyum
3	0,3 10 <sup>-5</sup>	0,4 10 <sup>-5</sup>
8	0,1 10 <sup>-5</sup>	0,1 10 <sup>-5</sup>
Plazma kalemi numune arası uzaklık (cm)		
	Argon	Helyum
1	0,5 10 <sup>-5</sup>	0,6 10 <sup>-5</sup>
3	0,6 10 <sup>-5</sup>	0,6 10 <sup>-5</sup>
Monomer hacmi (µL)		
	Argon	Helyum
15	0,49 10 <sup>-5</sup>	0,49 10 <sup>-5</sup>
25	0,32 10 <sup>-5</sup>	0,4 10 <sup>-5</sup>

Değişen plazma parametrelerinde atmosferik plazma ile sentezlenen MoS<sub>2</sub>nanotüp/PThkompozitinin iletkenlik değerleri 0,1 10<sup>-5</sup> – 0,8 10<sup>-5</sup> S/cm aralıklarında değişmektedir (Çizelge 4.12).

Argon ve helyum gazları için değişen plazma parametrelerinde birbirine yakın iletkenlik değerleri ölçülmüştür. Helyum gazı ile yapılan sentezlerde artan gaz akış hızı ve plazma güç değerlerinde iletkenliklerin arttığı görülmektedir.



FTIR, SEM, iletkenlik ve helyum gazıyla alınan XRD sonuçları bir arada değerlendirildiğinde daha sık ve düzenli yapının oluştuğu, tiyofenin MoS<sub>2</sub> nanotüplerinin üzerinde kristal yapıyı bozmayacak şekilde ince bir film tabakası olarak kaplandığı 360 W plazma gücü, 4L/dk gaz akış hızı, 5 dakika işlem süresi, 15 µL monomer hacmi parametreleri MoS<sub>2</sub>nanotüp/PTh kompozit oluşumu için optimum koşulları sağlamaktadır.

### **4.3. MoS<sub>2</sub>toz/PTh Kompozit Analiz Sonuçları**

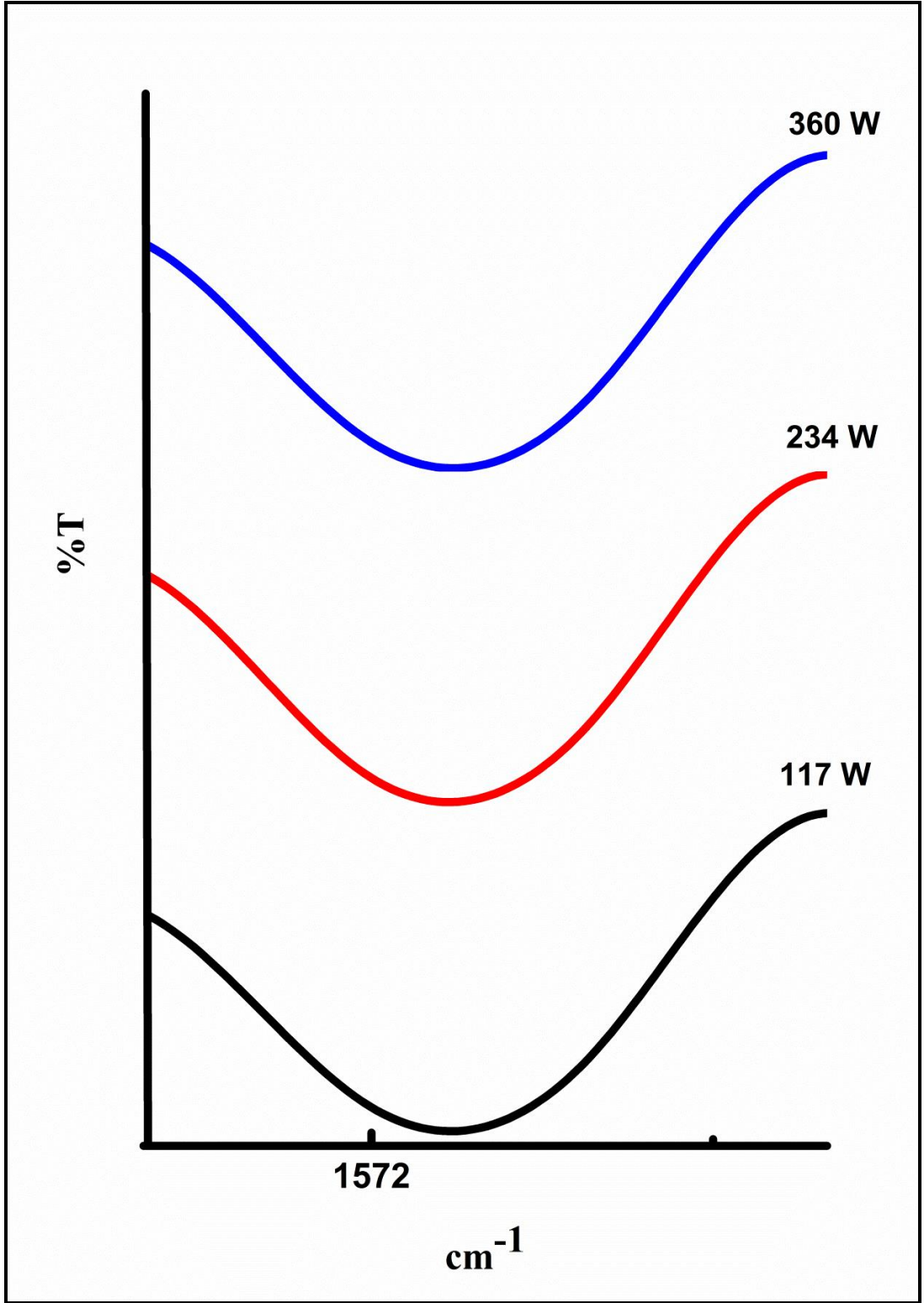
#### **4.3.1. Değişen plazma güçlerinde sentezlenen MoS<sub>2</sub>toz/PTh kompozit sonuçları**

##### **4.3.1.1. FTIR sonuçları**

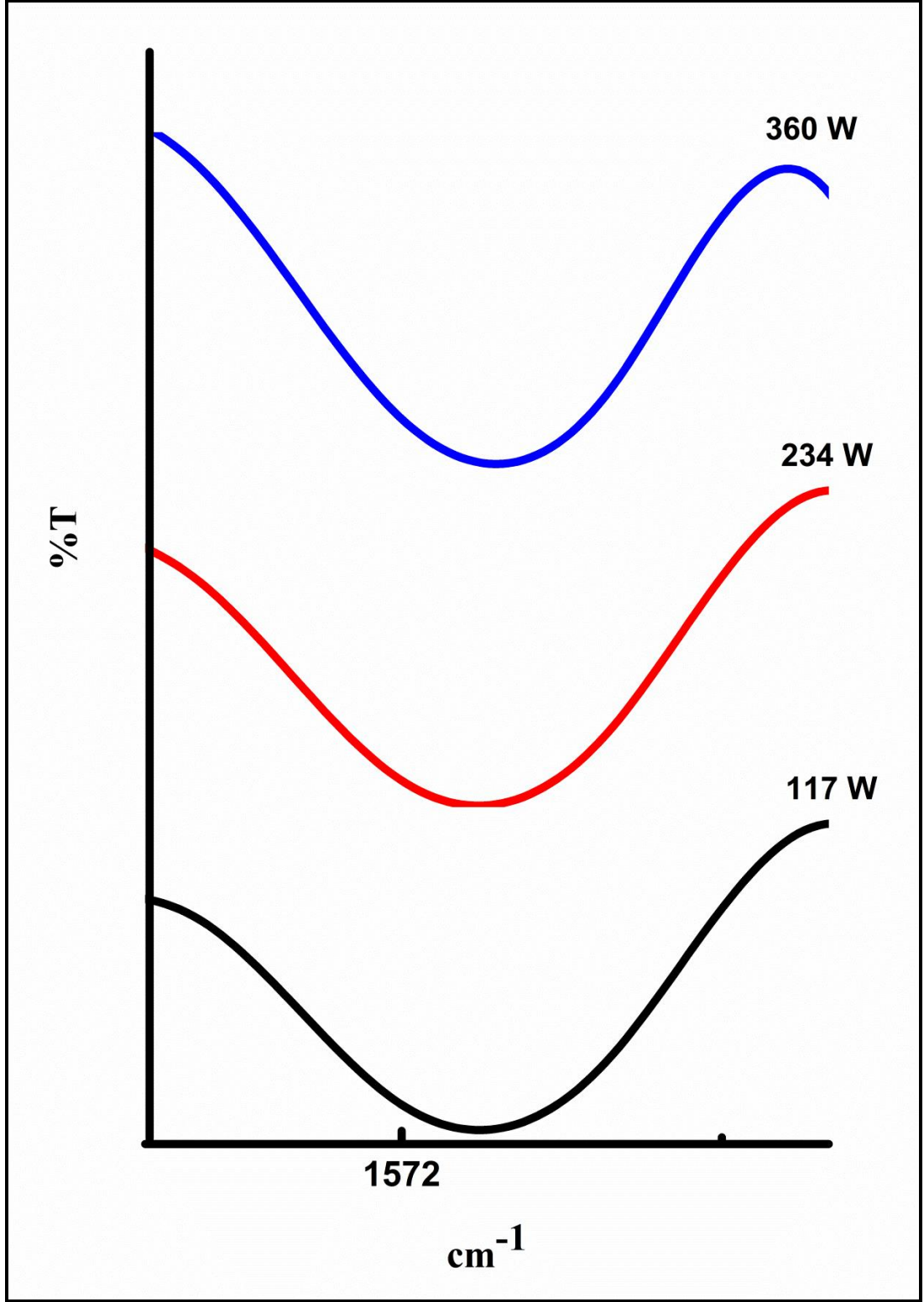
Şekil 4.25-26'da toz halde bulunan MoS<sub>2</sub> nanomalzemesinin PTh ile sırasıyla argon ve helyum gazları kullanılarak değişen plazma güçlerinde sentezlenen MoS<sub>2</sub>toz/PTh kompozitlerine ait konjugasyon piklerinin karşılaştırmalı FTIR spektrumları verilmektedir.

Tiyofen monomeri ve değişen plazma güçlerinde sentezlenen MoS<sub>2</sub>toz/PTh kompozitlerine ait karakteristik pikler Çizelge 4.13' de görülmektedir.

Tiyofen monomerine ait C-H aromatik gerilimi 3100 cm<sup>-1</sup>, dolaylarında görülmektedir. 950-1250 cm<sup>-1</sup> aralığında ve 780 cm<sup>-1</sup>'deki bandlar tiyofen halkasındaki düzlem içi ve düzlem dışı C-H deformasyon titreşimlerine aittir. Tiyofen monomerinin varlığını gösteren C-S kırılmalarına (esnemelerine) ait absorpsiyon piki 833 cm<sup>-1</sup>'de görülmektedir. C=C asimetrik ve simetrik halka gerilimleri ise 1408 cm<sup>-1</sup> ve 1590 cm<sup>-1</sup>'de görülmüştür (Kong vd., 2008).



Şekil 4.25. Argon gazı kullanılarak değişen plazma güçlerinde sentezlenen MoS<sub>2</sub>toz/PTh kompozitinin konjugasyon piki



Şekil 4.26. Helyum gazı kullanılarak değişen plazma güçlerinde sentezlenen MoS<sub>2</sub>toz/PTh kompozitinin konjugasyon piki

Çizelge 4.13. MoS<sub>2</sub>toz/PTh kompozitinin değişen plazma güçlerinde pik değerleri

Yapı	Tiyofen monomeri dalga sayısı (cm <sup>-1</sup> ) *	Argon gazı ile sentezlenen plazma MoS <sub>2</sub> toz/PTh dalga sayısı (cm <sup>-1</sup> )			Helyum gazı ile sentezlenen plazma MoS <sub>2</sub> toz/PTh dalga sayısı (cm <sup>-1</sup> )		
		117 W	234 W	360 W	117 W	234 W	360 W
O-H Gerilmesi	-	3565	3565	3565	3565	3566	3565
Ar. C=C-H Gerilmesi	3050-3100	3060	3060	3060	3060	3060	3060
C-H Gerilme Titreşimi	-	2924	2920	2923	2920	2920	2920
C=O Titreşimi	-	1673	1673	1679	1680	1679	1678
C=C Halka Gerilimi	1408 1590	1433	1433	1433	1433	1433	1433
		1444	1444	1444	1444	1444	1444
		1573	1573	1573	1573	1573	1573
C-H Düzlem içi Deformasyon	950-1250	1054	1053	1067	1097	1056	1055
		1066	1066	1109	1105	1062	1066
		1090	1090		1105	1103	1103
C-S Gerilimi	833	833	837	833	831	830	829
C-H Düzlem Dışı Deformasyon	780	780	785	780	786	786	786
Halka Deformasyonu	-	630	630	634	626	626	632
MoS <sub>2</sub>	-	468	468	468	463	463	463

Gaz akış hızı:4 L/dk, monomer hacmi:15µL, uygulama süresi: 5 dk  
(\*Dams vd., 2006)

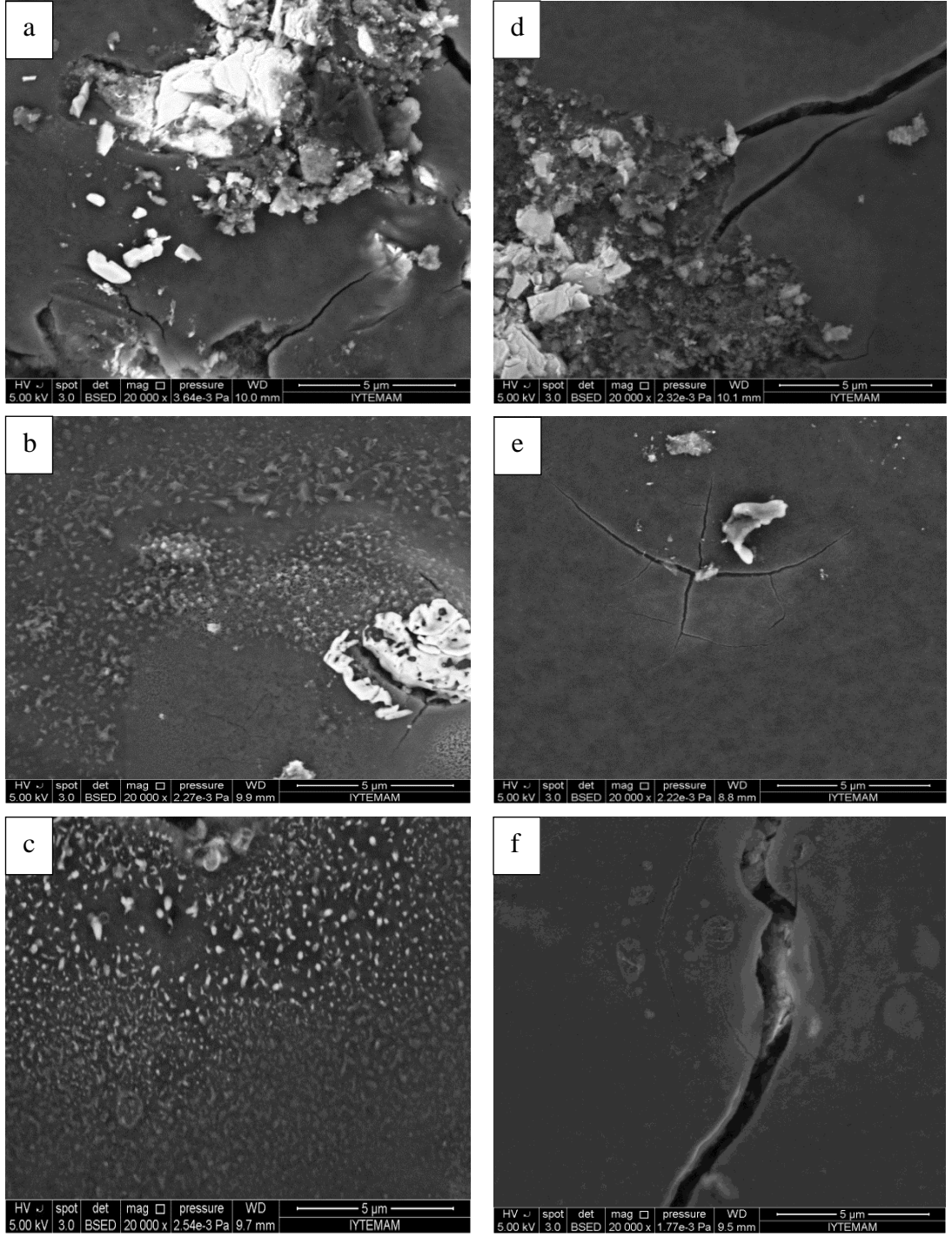
Çizelge 4.13’de görüldüğü gibi değişen plazma gücünde argon ve helyum gazları ile sentezlenen MoS<sub>2</sub>toz/PTh kompoziti yapısı, değişen plazma güçlerinde sentezlenen MoS<sub>2</sub>nanotüp/PTh kompozit yapısı ile benzer absorpsiyon pikleri göstermektedir. Atmosferik plazma işlemi uygulandıktan sonra 1433-1573 cm<sup>-1</sup> aralığında C=C gerilmeleri ile 626-632 cm<sup>-1</sup> aralığında halka deformasyonuna ait absorpsiyon pikleri gözlenmektedir. Parmak izi bölgesinde 785 cm<sup>-1</sup> ve 830 cm<sup>-1</sup> dolaylarında gözlene pikler sırasıyla tiyofen monomerinin polimerizasyonunu ve kompozit yapısında varlığını işaret eden piklerdir.

Plazma ile polimerleştirilen MoS<sub>2</sub>toz/PTh yapısında 2920 cm<sup>-1</sup> dolaylarında C-H titreşimlerine ait yeni pikler gözlenmektedir. Atmosferik ortamda yapılan plazma

sonucu oluşan karbonil fonksiyonlara ait C=O piki ise 1673-1714  $\text{cm}^{-1}$  aralığında görülmektedir.  $\text{MoS}_{2\text{toz}}/\text{PTh}$  kompozit yapısında  $\text{MoS}_2$  oluşumunu destekleyen Mo-S titreşimleri 463 ve 468  $\text{cm}^{-1}$ 'de oluşmuştur.

#### **4.3.1.2. SEM ve iletkenlik sonuçları**

Şekil 4.27'de toz  $\text{MoS}_2$  ve plazma uygulanmış  $\text{MoS}_2$  ile argon ve helyum gazı kullanılarak değişen plazma güçlerinde sentezlenen  $\text{MoS}_{2\text{toz}}/\text{PTh}$  kompozit moleküllerinin yüzey yapısını gösteren SEM mikrografları görülmektedir.



Şekil 4.27. MoS<sub>2</sub>toz/PTh kompozitinin argon gazı a) 117 W, b) 234 W, c) 360 W ve helyum gazı kullanılarak d) 117 W, e) 234 W, f) 360 W değişen plazma güçlerinde SEM görüntüsü

MoS<sub>2</sub>toz/PTh kompozit yapılarında düşük plazma gücünde yüzeyde düzgün bir yapının yanısıra küçük taneciklerden oluşan kümeleşmeler görülmektedir. Argon ve helyum gazı kullanılarak sentezlenen MoS<sub>2</sub>toz/PTh kompozit yapılarında artan güç değerlerinde daha düzgün sürekli bir yapı oluşmuştur (Şekil 4.27). MoS<sub>2</sub>nanotüp/PTh

kompozit morfolojisinden farklı olarak plazma uygulaması sonrası MoS<sub>2</sub>toz/PTh kompoziti film şeklinde oluşmuştur ve beklendiği gibi saf haldeki MoS<sub>2</sub> yapısından farklıdır. Bu değişimler PTh'nin MoS<sub>2</sub> içerisine katılmasından kaynaklanmaktadır.

Helyum yüksek enerjili yarı kararlı hal ve yüksek ısı iletkenliğe sahip olması nedeniyle daha homojen deşarjlar oluşturduğu için laboratuvar çalışmalarında da daha fazla tercih edilmektedir (Merche vd., 2012). Farklı plazma gazlarının kullanılması sonucu farklı yapı ve yüzey morfolojilerine sahip kompozitler oluşmuştur. Argon gazıyla yapılan plazma da MoS<sub>2</sub>toz/PTh kompozitlerine ait filmlerde sürekli yapının yanısıra küçük damlacıklar görülmektedir (Şekil 4.27).

Çizelge 4.14'de MoS<sub>2</sub>toz/PTh kompozitinin değişen güç parametresinde iletkenlik değerleri görülmektedir.

Çizelge 4.14. MoS<sub>2</sub>toz/PTh kompozitinin değişen güç parametresinde iletkenlik değerleri

Güç (W)	İletkenlik (S/cm) MoS <sub>2</sub> toz/PTh	
	Argon	Helyum
117	0,4 10 <sup>-5</sup>	0,2 10 <sup>-4</sup>
234	0,4 10 <sup>-5</sup>	0,4 10 <sup>-4</sup>
360	0,4 10 <sup>-5</sup>	0,7 10 <sup>-4</sup>

MoS<sub>2</sub>toz/PTh kompozitinin değişen plazma güç değerlerinde iletkenlik değeri 0,04 10<sup>-4</sup> – 0,7 10<sup>-4</sup> S/cm aralığında değişmektedir (Çizelge 4.14). Plazma da saf nitrojen gazı kullanıldığı zaman iletkenlik bir derece daha yükselirken oksijenin taşıyıcı gaza eklenmesi çift bağların kırılmasına, iletkenliğin azalmasına neden olan ozon ve oksijen radikalleri oluşur. Politiyofenin plazma ile depolanması bazı iletken özellikler göstermesine rağmen yapının parçalanmasıyla sonuçlanan plazma parametrelerinde iletkenlik düşük ölçülmektedir (Dams vd., 2006).

Artan plazma güç değerlerinde argon gazı ile oluşturulan kompozitlerin iletkenlikleri aynı, helyum gazında ise birbirine yakın ölçülmüştür (Çizelge 4.14).

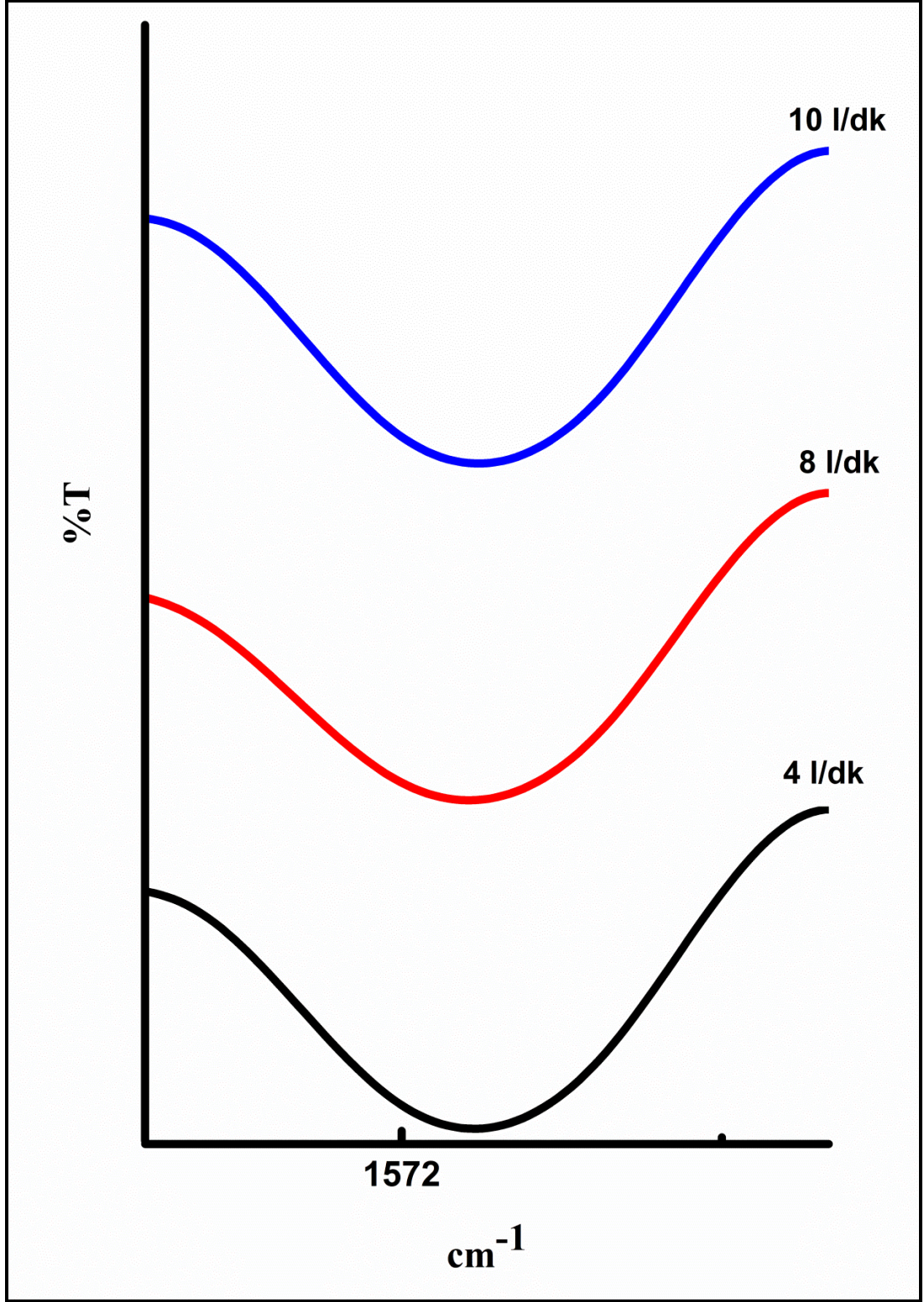
### 4.3.2. Değişen gaz akış hızlarında sentezlenen MoS<sub>2toz</sub>/PTh kompozit sonuçları

#### 4.3.2.1. FTIR sonuçları

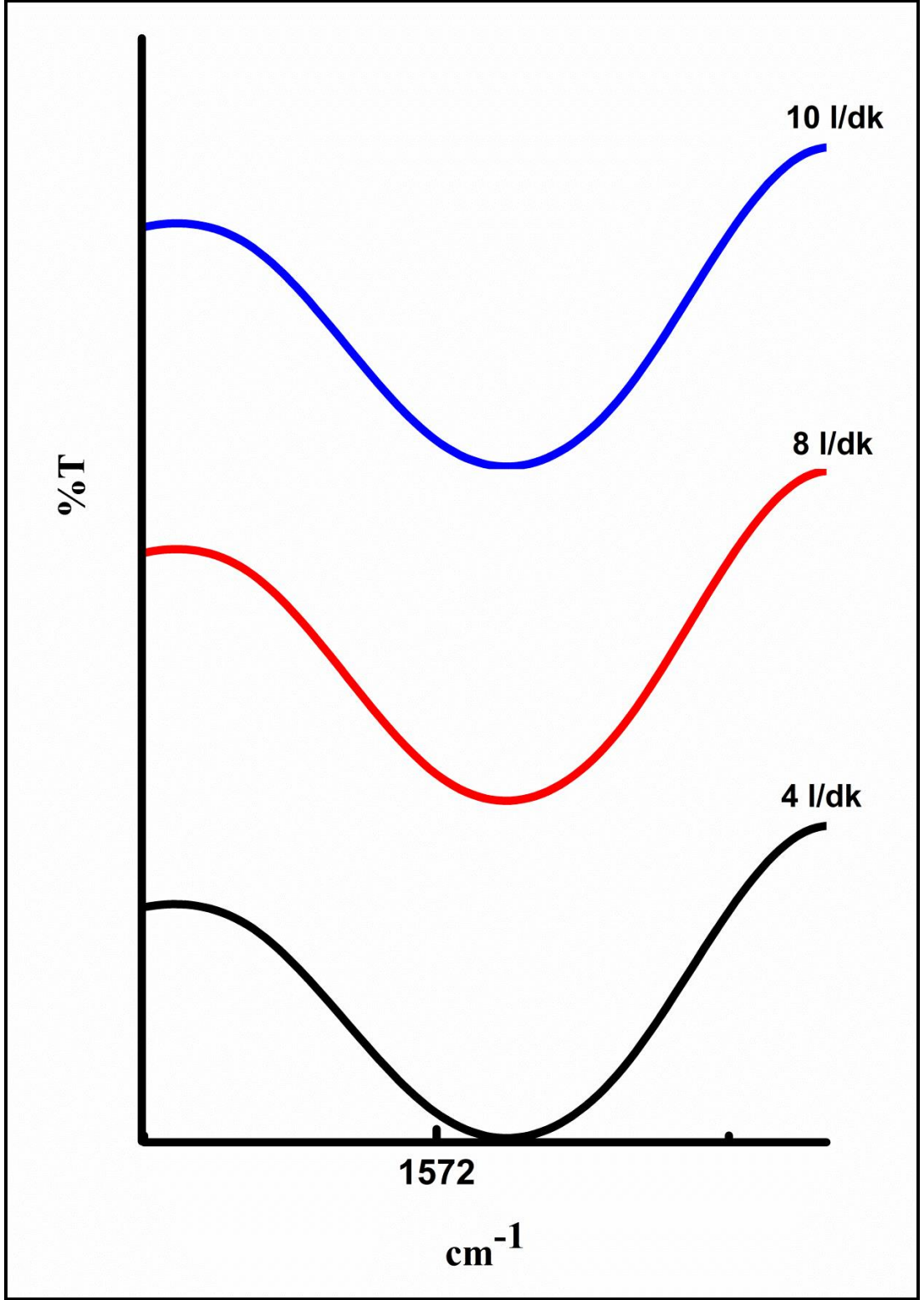
Şekil 4.28-29'da toz halde bulunan MoS<sub>2</sub> nanomalzemesinin PTh ile argon ve helyum gazları kullanılarak değişen gaz akış hızlarında oluşturduğu MoS<sub>2toz</sub>/PTh kompozitlerine ait konjugasyon piklerinin karşılaştırmalı FTIR spektrumları verilmektedir.

Değişen gaz akış hızlarında sentezlenen MoS<sub>2toz</sub>/PTh kompozitlerine ait karakteristik pikler çizelge 4.15'de görölmektedir.





Şekil 4.28. Argon gazı kullanılarak değişen gaz akış hızlarında sentezlenen MoS<sub>2</sub>toz/PTh kompozitinin konjugasyon piki



Şekil 4.29. Helyum gazı kullanılarak değişen gaz akış hızlarında sentezlenen MoS<sub>2</sub>toz/PTh kompozitinin konjugasyon piki

Çizelge 4.15. MoS<sub>2toz</sub>/PTh kompozitinin değişen gaz akış hızlarında pik değerleri

Yapı	Tiyofen monomeri dalga sayısı (cm <sup>-1</sup> ) *	Argon gazı ile sentezlenen plazma MoS <sub>2toz</sub> /PTh dalga sayısı (cm <sup>-1</sup> )			Helyum gazı ile sentezlenen plazma MoS <sub>2toz</sub> /PTh dalga sayısı (cm <sup>-1</sup> )		
		4L/dk	8L/dk	10L/dk	4L/dk	8L/dk	10L/dk
O-H Gerilmesi	-	3565	3565	3566	3566	3565	3565
Ar. C=C-H Gerilmesi	3050-3100	3060	3065	3066	3060	3065	3065
C-H Gerilme Titreşimi	-	2920	2922	2922	2920	2924	2922
C=O Titreşimi	-	1673	1673	1673	1679	1679	1679
C=C Halka Gerilimi	1408 1590	1433	1433	1433	1433	1433	1433
		1444	1444	1444	1444	1444	1444
		1573	1573	1573	1573	1573	1573
C-H Düzlem içi Deformasyon	950-1250	1053	1055	1059	1056	1056	1055
		1066	1068	1068	1062	1062	1066
		1090	1106	1099	1105	1105	1103
C-S Gerilimi	833	837	832	830	830	830	829
C-H Düzlem Dışı Deformasyon	780	785	784	782	786	780	780
Halka Deformasyonu	-	630	628	626	626	626	632
MoS <sub>2</sub>	-	468	466	467	463	464	464

Plazma gücü: 234 W, monomer hacmi: 15µL, uygulama süresi: 5 dk  
(\*Dams vd., 2006)

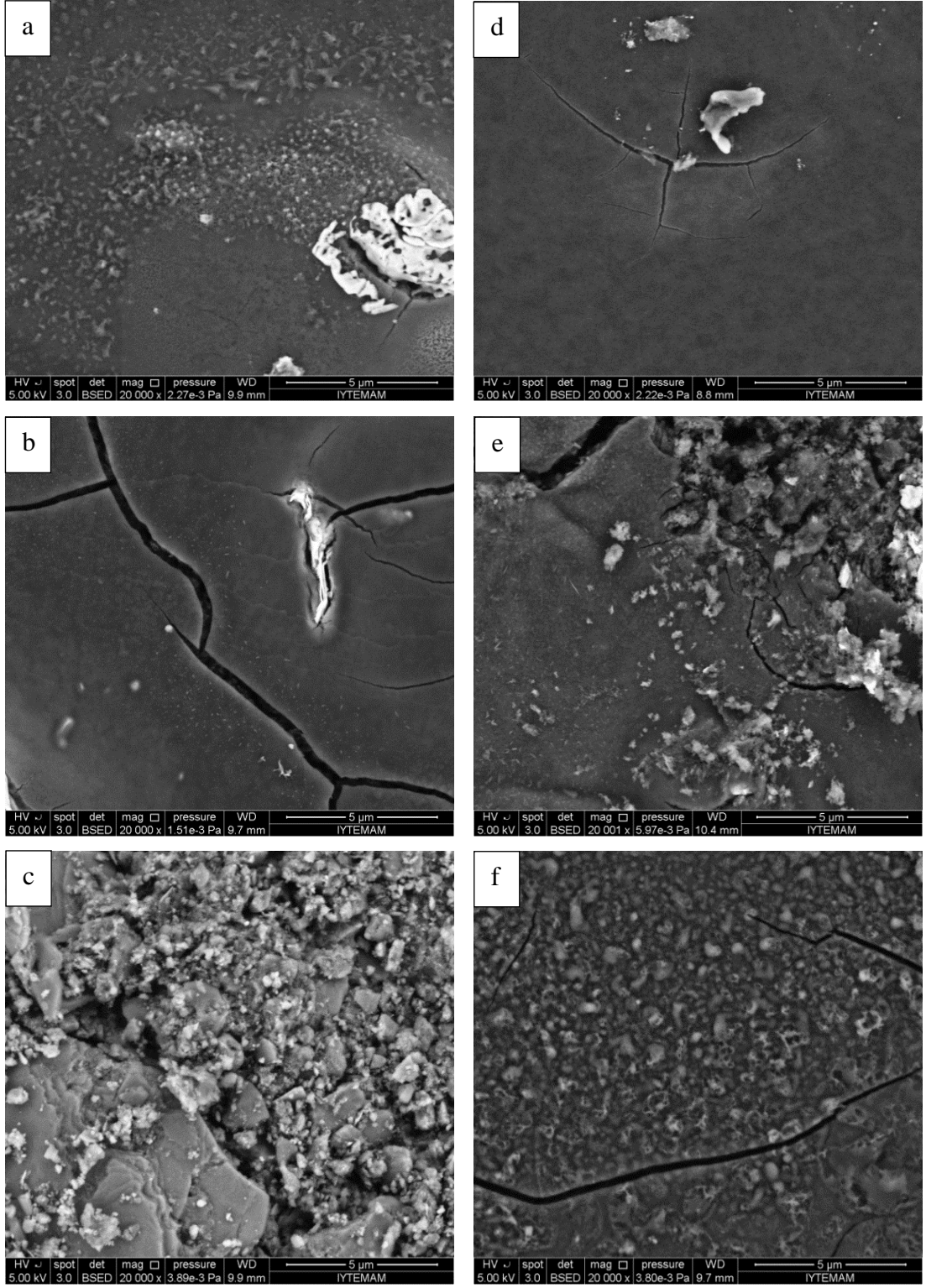
Değişen gaz akış hızlarında argon ve helyum gazları kullanılarak sentezlenen MoS<sub>2toz</sub>/PTh kompoziti yapısı, aynı parametrelerde sentezlenen MoS<sub>2nanotüp</sub>/PTh kompozit yapısı ile benzer absorpsiyon pikleri göstermektedir. Çizelge 4.15’de görüldüğü gibi monomer yapısının en az bir bölümünün sentezlenen kompozit yapısında bulunduğunu gösteren C=C gerilmeleri ve halka titreşimleri her iki kompozit yapısında da 1433,1444 ve 1573 cm<sup>-1</sup> olmak üzere aynı değerde görülmektedir. Bu durum kompozit yapılarının 625 cm<sup>-1</sup> de gözlenen halka deformasyonuna ait absorpsiyon piki ile de desteklenmektedir.

Tiyofen monomerinin polimerizasyonunu gösteren C-H düzlem dışı deformasyon piki 780-786 cm<sup>-1</sup> ve monomerinin varlığını gösteren C-S kırılma piki ise 829-837

$\text{cm}^{-1}$  aralıklarında görülmektedir. Atmosferik plazma işlemi uygulandıktan sonra C-H titreşimlerine ait  $2920 \text{ cm}^{-1}$  dolaylarında ve  $463\text{-}468 \text{ cm}^{-1}$  aralığında Mo-S titreşimlerine ait yeni pik oluşumları da plazma polimerizasyonu ile kompozit oluşumunu desteklemektedir.

#### **4.3.2.2. SEM ve iletkenlik sonuçları**

Şekil 4.30'da argon ve helyum gazı kullanılarak değişen gaz akış hızlarında sentezlenen  $\text{MoS}_{2\text{toz}}/\text{PTh}$  kompozit moleküllerinin yüzey yapısını gösteren SEM analizleri görülmektedir.



Şekil 4.30. MoS<sub>2</sub>toz/PTh kompozitinin argon gazı a) 4 L/dk, b) 8 L/dk, c) 10 L/dk ve helyum gazı kullanılarak d) 4 L/dk, e) 8 L/dk, f) 10 L/dk değişen gaz akış hızlarında SEM görüntüsü

Artan plazma gücünde gözlemlenen yüzey morfolojilerinin aksine MoS<sub>2</sub>toz/PTh kompozit yapıları, artan gaz akış hızıyla homojen morfolojiden tanecikli bir film yapısına geçtiği görülmektedir. Plazma ile polimerleştirilen politiyofen yapısı küresel yapılardan oluşmaktadır (Paosawatyanong vd., 2010). Argon gazı ile sentezlenen film yapısında 4 L/dk gaz akış hızında yüzeyde damlacık yapıları görülmektedir. Artan akış hızı ile paralel olarak kompozite ait film yapısı kısmen bozunmuş, 10 L/dk akış hızına çıkıldığında yüzeyde tabakalı MoS<sub>2</sub> nanokristallerin üzerinde dağılmış tanecikli yapıların oluşturduğu toplu bir birikim vardır. Helyum gazı kullanılarak sentezlenen MoS<sub>2</sub>toz/PTh filmleri argona benzer olarak arttırılan gaz akış hızıyla kısmen bozulurken, akış hızı 10 L/dk değerine çıkarıldığında argona kıyasla film bütünlüğünün bozulmadığı yüzeyde damlacıkların olduğu kompozit oluşumunu destekleyen bir morfoloji sergilemektedir (Şekil 4.30).

Kompozit morfolojileri çoğunlukla uygulanan plazma gücüne, gaz akış hızına, monomer oranına, taşıyıcı gaza ve reaksiyon süresine bağlıdır (Lakshmi vd., 2009). Değişen parametrelerde sentezlenen MoS<sub>2</sub>toz/PTh kompozit morfolojileri absorpsiyon pikleri ile birlikte değerlendirildiğinde plazma güç değeri 234 ve 360 w değerlerini aldığıda 4 L/dk sabit gaz akış hızında kompozit yapısına ait homojen yapılar görülmektedir. Çok yüksek plazma gücü genellikle yapıyı tahrip etmektedir (Kumar vd., 2007). Bu nedenle yüzey morfolojisini bozmayacak orta derecede bir plazma gücü yüzey modifikasyonu için ideal olmaktadır.

Çizelge 4.16'da MoS<sub>2</sub>toz/PTh kompozitinin değişen gaz akış hızı parametresinde iletkenlik değerleri görülmektedir.

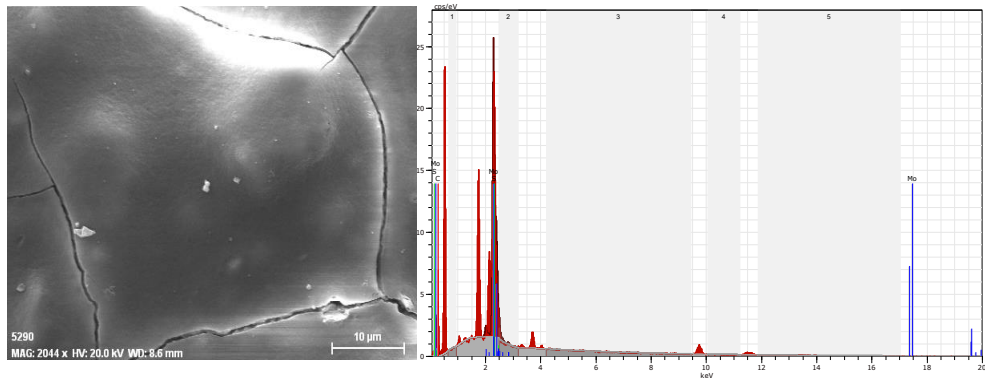
Çizelge 4.16. MoS<sub>2</sub>toz/PTh kompozitinin değişen gaz akış hızı parametresinde iletkenlik değerleri

Akış Hızı (l/dk)	İletkenlik (S/cm) MoS <sub>2</sub> toz/PTh	
	Argon	Helyum
4 L/dk	0,4 10 <sup>-5</sup>	0,4 10 <sup>-4</sup>
8 L/dk	0,5 10 <sup>-5</sup>	0,4 10 <sup>-4</sup>
10 L/dk	0,4 10 <sup>-4</sup>	0,8 10 <sup>-4</sup>

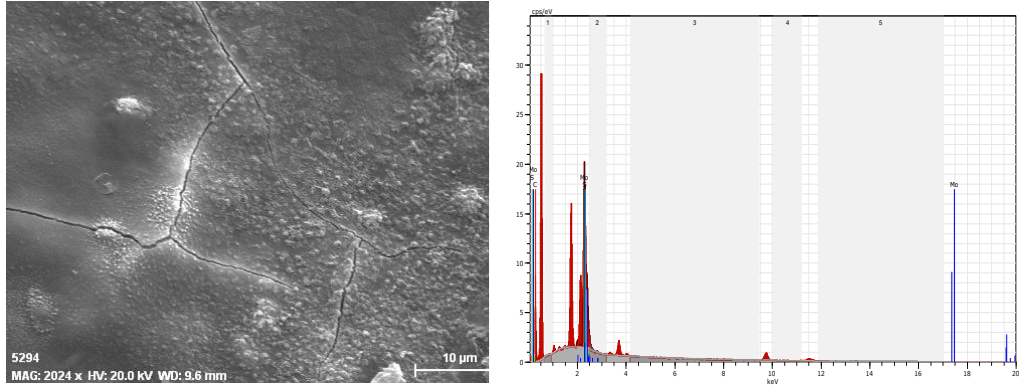
MoS<sub>2</sub>toz/PTh kompozitinin değişen gaz akış hızı değerlerinde iletkenlik değeri 0,04 10<sup>-4</sup> – 0,8 10<sup>-4</sup> S/cm aralığında değişmektedir (Çizelge 4.16). Artan güç değerlerinde sentezlenen kompozit yapıları ile benzer sonuçlar alınmıştır. Gaz akış hızının 10 L/dk olduğu değerlerde iletkenlikler arttığı görülmektedir. Metal oksit yapıları farklı yapısal geometrilere metalik, yarı iletken veya yalıtkan gibi farklı elektronik yapılara sahip olmaktadır (Garcia vd. 2004). MoS<sub>2</sub> tabakalar arası mesafenin 0.61 nm olduğu yapıda 2,09 10<sup>-6</sup> S/cm iletkenlik değerine sahiptir (Benavente vd., 2004).

#### 4.3.3. MoS<sub>2</sub>toz/PTh kompoziti için EDX sonuçları

Helyum ve argon gazlarıyla optimum koşullarda (360 W plazma gücü, 4 L/dk gaz akış hızı, 5 dakika işlem süresi ve 15µL monomer hacmi) sentezlenen MoS<sub>2</sub>toz/PTh kompoziti için EDX grafikleri, şekil 4.31-32' de, bu grafiklere ait analiz sonuçları çizelge 4.17 ' de verilmiştir.



Şekil 4.31. Helyum gazıyla sentezlenen MoS<sub>2</sub>toz/PTh kompozitinin optimum koşullarda (360 W plazma gücü, 4 L/dk gaz akış hızı, 5 dakika işlem süresi ve 15µL monomer hacmi) EDX grafikleri



Şekil 4.32. Argon gazıyla sentezlenen MoS<sub>2</sub>toz/PTh kompozitinin optimum koşullarda (360 W plazma gücü, 4 L/dk gaz akış hızı, 5 dakika işlem süresi ve 15μl monomer hacmi) EDX grafikleri

Çizelge 4.17. MoS<sub>2</sub>toz/PTh kompozitinin optimum koşullarda elementel yüzey birleşimi

Element	Ağırlık %	
	Helyum	Argon
C	88,17	86,29
S	0,09	0,05
Mo	11,74	13,66
Toplam	100	100

EDX grafikleri genel olarak incelendiğinde çalışılan optimum koşullarda MoS<sub>2</sub>toz/PTh kompozit yapılarında Mo, C ve S miktarları gözlenmektedir. Her iki gazla yapılan plazma sentezlerinde de kütlece yüzdelerin birbirine yakın olduğu görülmektedir.



#### 4.4. MoO<sub>3toz</sub>/PTh Kompozit Analizinin Sonuçları

##### 4.4.1. Değişen plazma güçlerinde sentezlenen MoO<sub>3toz</sub>/PTh kompozit sonuçları

###### 4.4.1.1. FTIR sonuçları

Çizelge 4.18’de toz halde bulunan MoO<sub>3</sub> nanomalzemesinin PTh ile argon ve helyum gazı kullanılarak değişen plazma güçlerinde sentezlenen MoO<sub>3toz</sub>/PTh kompozitlerine ait karakteristik pikler görülmektedir.

Çizelge 4.18. MoO<sub>3toz</sub>/PTh kompozitinin değişen plazma güçlerinde pik değerleri

Yapı	Tiyofen monomeri dalga sayısı (cm <sup>-1</sup> ) *	Argon gazı ile sentezlenen plazma MoO <sub>3toz</sub> /PTh dalga sayısı (cm <sup>-1</sup> )		Helyum gazı ile sentezlenen plazma MoO <sub>3toz</sub> /PTh dalga sayısı (cm <sup>-1</sup> )	
		117 W	234 W	117 W	234 W
O-H Gerilmesi	-	3566	3563	3565	3565
Ar. C=C-H Gerilmesi	3050-3100	3060	3060	3060	3060
C-H Gerilme Titreşimi	-	2927	2931	2924	2924
C=O Titreşimi	-	1672	1672	1671	1671
C=C Halka Gerilimi	1408 1590	1433 1444 1573	1433 1444 1573	1433 1444 1573	1433 1444 1573
C-H Düzlem içi Deformasyon	950-1250	1058 1106	1050 1069	1053 1109	1055 1066 1113
C-S Gerilimi	833	837	835	831	828
C-H Düzlem Dışı Deformasyon	780	785	783	787	788
Halka Deformasyonu	-	630	634	626	628
MoO <sub>3</sub>	-	572 869	580 872	578 866	580 866

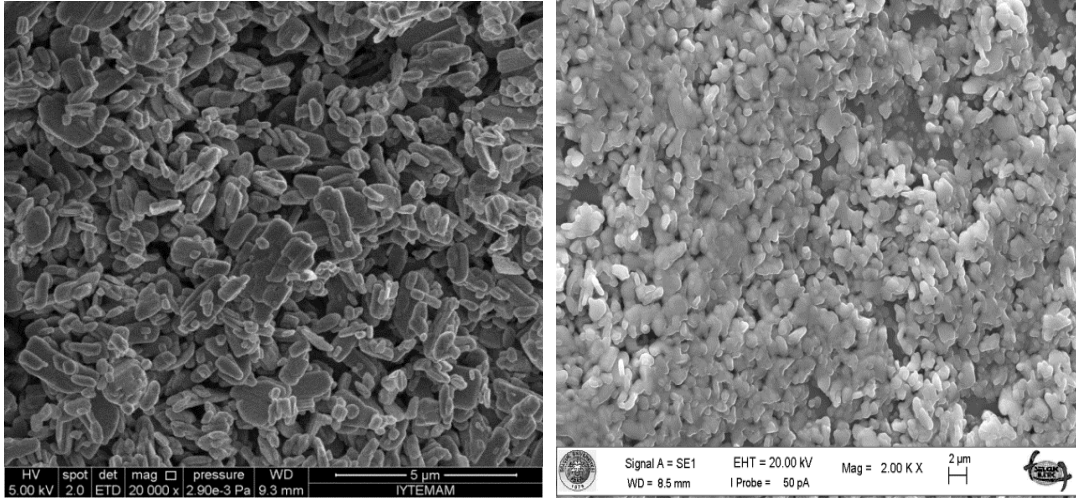
Gaz akış hızı:4 L/dk, monomer hacmi:15µL, uygulama süresi: 5 dk(\*Dams vd., 2006)

Atmosferik plazma işlemleri uygulandıktan sonra  $\text{MoO}_3/\text{PTh}$  kompozit yapısında 1433 ve 1444  $\text{cm}^{-1}$  değerlerinde C=C gerilmeleri ve 626-634  $\text{cm}^{-1}$  aralığında halka deformasyonuna ait absorpsiyon pikleri gözlenmektedir. Tiyofen monomerinin polimerizasyonunu gösteren 783-788  $\text{cm}^{-1}$  aralığında ve monomerinin varlığını gösteren C-S esnemelerine ait absorpsiyon pikleri ise 830  $\text{cm}^{-1}$  dolaylarında görülmektedir.

Atmosferik plazma sonrası  $\text{MoO}_3/\text{PTh}$  kompozit yapısında C-H titreşimleri ve karbonil fonksiyonları sonucu oluşan C=O pikleri gözlenmektedir. Politiyofen yapısından farklı olarak  $\text{MoO}_3/\text{PTh}$  kompozit yapısında  $\text{MoO}_3$  tabaka titreşimleri görülmektedir. Literatür verilerine dayanarak bu titreşimler 586,868 ve 994  $\text{cm}^{-1}$  de oluşmaktadır (Liv vd., 2009; Luo vd., 2011). Yapıya monomer bağlanınca Mo=O bandları 572-580  $\text{cm}^{-1}$  ve 866-872  $\text{cm}^{-1}$  aralıklarında değerlere kaymıştır.

#### **4.4.1.2. SEM ve iletkenlik sonuçları**

Şekil 4.33(a)'da  $\text{MoO}_3$  yapısına ait SEM mikrografı verilmiştir. Toz halde bulunan  $\text{MoO}_3$  yüzey yapısı incelendiğinde iç içe girmiş küçük tanecikler ile bu tanecikler arasına yerleştiği daha iri gözeneksiz tanecikler olmak üzere iki ayrı yapıdan oluştuğu gözlenmektedir. Plazma uygulandıktan sonra tanecikli yapıların arasındaki boşlukların olmadığı daha sık istiflenmiş bir yüzey morfolojisi görülmektedir (Şekil 4.33(b)).

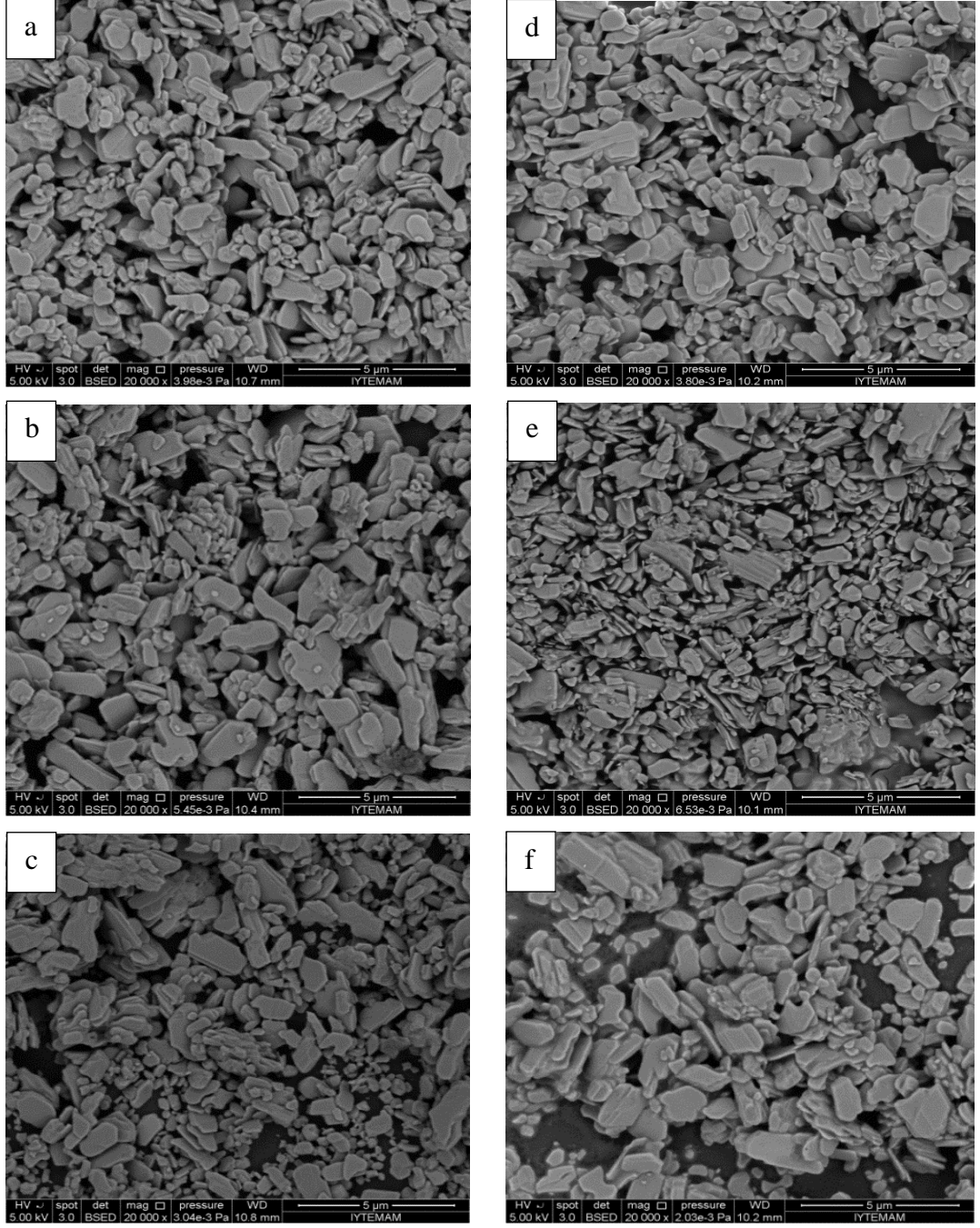


(a)

(b)

Şekil 4.33. a) MoO<sub>3</sub> tozu ve b) plazma uygulanmış MoO<sub>3</sub> SEM mikrografi

Şekil 4.34'de argon ve helyum gazı kullanılarak değişen plazma güçlerinde sentezlenen MoO<sub>3</sub>toz/PTh kompozit moleküllerinin yüzey yapısını gösteren SEM mikrografları görülmektedir.



Şekil 4.34. MoO<sub>3toz</sub>/PTh kompozitinin argon gazı a) 117 W, b) 234 W, c) 360 W ve helyum gazı kullanılarak d) 117 W, e) 234 W, f) 360 W değişen plazma güçlerinde SEM görüntüsü

Şekil 4.34’de düşük güç değerlerinde saf MoO<sub>3</sub> yapısının baskın olduğu morfolojiler görülmektedir. Plazma gücü 360 W değerine çıktığında yüzeyde dağınık yığılmalar gözlenmektedir. 234 W değerinde helyum ile sentezlenen MoO<sub>3toz</sub>/PTh kompozit yapısında bazı oluşumlar gözlenmekle beraber homojen bir kompozit görüntüsü elde edilememiştir.

Çizelge 4.19'da MoO<sub>3</sub>toz/PTh kompozitinin değişen güç parametresinde iletkenlik değerleri görülmektedir.

Çizelge 4.19. MoO<sub>3</sub>toz/PTh kompozitinin değişen güç parametresinde iletkenlik değerleri

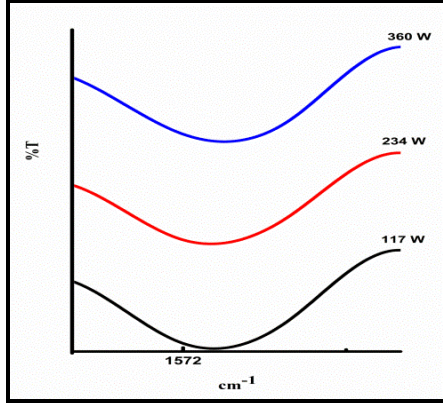
Güç (W)	İletkenlik (S/cm) MoO <sub>3</sub> toz/PTh	
	Argon	Helyum
117	0,56 10 <sup>-4</sup>	0,97 10 <sup>-4</sup>
234	0,27 10 <sup>-4</sup>	0,32 10 <sup>-4</sup>
360	0,18 10 <sup>-4</sup>	0,11 10 <sup>-4</sup>

Çizelge 4.19'da görülmektedir ki artan plazma güç değerleri ile film iletkenlikleri azalmıştır. Bununla aynı olarak güç arttıkça SEM mikrograflarında dağılmış yapılar gözlenmektedir. Bu durum yüzeyde depolanan PTh filmlerinin yüksek enerjiye maruz kalması sonucu monomer halkasında meydana gelen yıkılma ve bozulmaların sonucudur. Yapıda meydana gelen yıkılma ve bozulmalarda konjuge yapının kısmen bozulması veya yok edilmesine sebep olup film iletkenlik değerlerini düşürmüştür (Paosawatyanong vd., 2010).

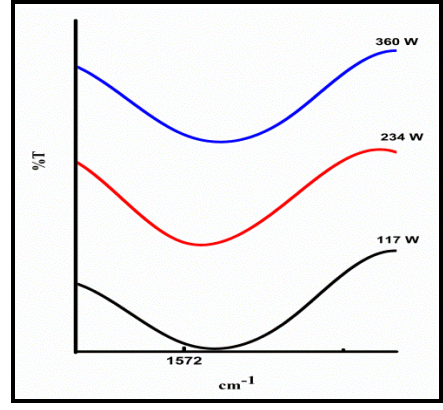
#### 4.5. WO<sub>3</sub>toz/PTh Kompozit Analizinin Sonuçları

##### 4.5.1. FTIR sonuçları

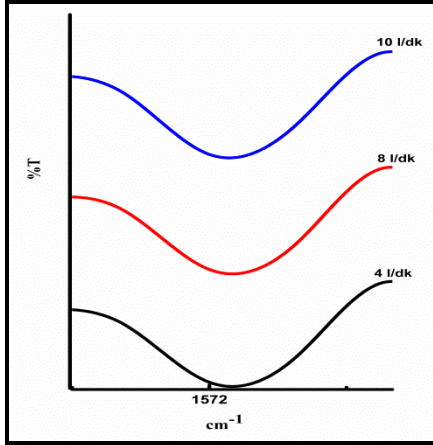
Şekil 4.35'de toz halde bulunan WO<sub>3</sub> nanomalzemesinin PTh ile argon ve helyum gazı kullanılarak değişen plazma parametrelerinde sentezlenen WO<sub>3</sub>toz/PTh kompozitlerine ait konjugasyon piklerinin karşılaştırmalı FTIR spektrumları verilmektedir.



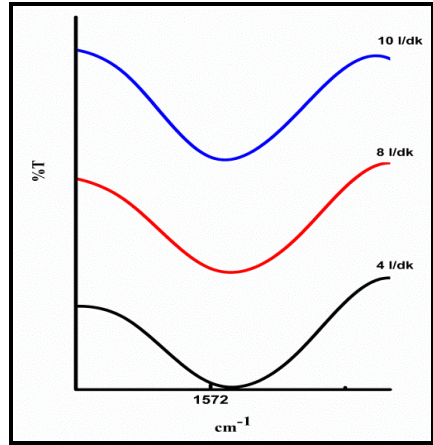
(a)



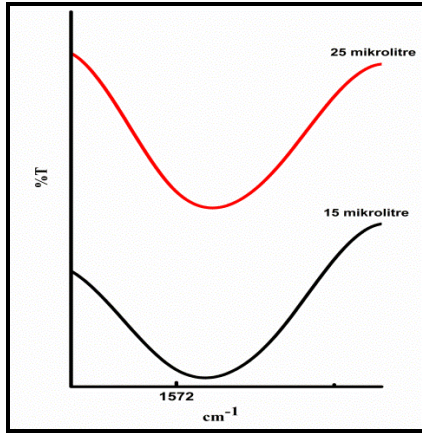
(b)



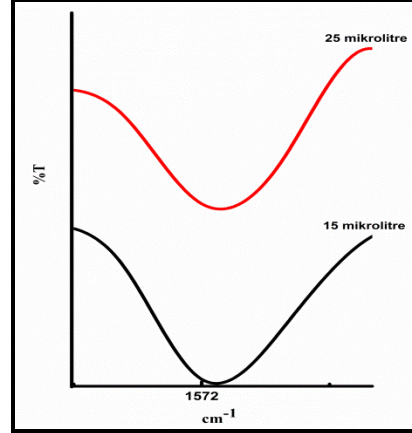
(c)



(d)



(e)



(f)

Şekil 4.35.  $WO_{310z}/PTh$  kompozitinin a) argon ile b) helyum gazı ile değişen güç değerlerinde c) argon, d) helyum gazı ile değişen gaz akış hızlarında e) argon f) helyum ile değişen monomer hacimlerinde sentezlenen konjugasyon pikleri

Değişen plazma güçlerinde sentezlenen WO<sub>3</sub>toz/PTh kompozitlerine ait karakteristik pikler Çizelge 4.20-22' de görülmektedir.

Çizelge 4.20. WO<sub>3</sub>toz/PTh kompozitinin değişen plazma güçlerinde pik değerleri

Yapı	Tiyofen monomeri dalga sayısı (cm <sup>-1</sup> ) *	Argon gazı ile sentezlenen plazma WO <sub>3</sub> toz/PTh dalga sayısı (cm <sup>-1</sup> )			Helyum gazı ile sentezlenen plazma WO <sub>3</sub> toz/PTh dalga sayısı (cm <sup>-1</sup> )		
		117 W	234 W	360 W	117 W	234 W	360 W
O-H Gerilmesi	-	3567	3567	3566	3567	3566	3567
Ar. C=C-H Gerilmesi	3050-3100	3060	3065	3066	3062	3068	3066
C-H Gerilme Titreşimi	-	2928	2928	2928	2938	2938	2938
C=O Titreşimi	-	1672	1680	1672	1672	1672	1672
C=C Halka Gerilimi	1408 1590	1433	1433	1433	1433	1433	1433
		1494	1493	1493	1493	1492	1493
		1572	1572	1572	1572	1572	1572
C-H Düzlem içi Deformasyon	950-1250	1053	1055	1056	1054	1056	1058
		1095	1105	1105	1097	1099	1076
		1107	1109	1109	1107	1109	1108
C-S Gerilimi	833	833	833	829	833	835	831
C-H Düzlem Dışı Deformasyon	780	779	780	780	786	782	781
Halka Deformasyonu	-	682	626	632	626	625	628
WO <sub>3</sub>	-	775	775	775	777	774	771

Gaz akış hızı:4 L/dk, monomer hacmi:15µL, uygulama süresi: 5 dk  
(\*Dams vd., 2006)

Çizelge 4.21. WO<sub>3</sub>toz/PTh kompozitinin değişen gaz akış hızlarında pik değerleri

Yapı	Tiyofen monomeri dalga sayısı (cm <sup>-1</sup> ) *	Argon gazı ile sentezlenen plazma WO <sub>3</sub> toz/PTh dalga sayısı (cm <sup>-1</sup> )			Helyum gazı ile sentezlenen plazma WO <sub>3</sub> toz/PTh dalga sayısı (cm <sup>-1</sup> )		
		4 l/dk	8 l/dk	10 l/dk	4 l/dk	8 l/dk	10 l/dk
O-H Gerilmesi	-	3567	3566	3565	3566	3567	3567
Ar. C=C-H Gerilmesi	3050-3100	3065	3067	3064	3068	3069	3077
C-H Gerilme Titreşimi	-	2928	2925	2925	2938	2927	2927
C=O Titreşimi	-	1680	1672	1672	1672	1671	1672
C=C Halka Gerilimi	1408 1590	1433 1493 1572	1433 1493 1572	1431 1493 1572	1433 1492 1572	1433 1493 1572	1433 1493 1572
C-H Düzlem içi Deformasyon	950-1250	1055 1105	1051 1091	1052 1107	1056 1099 1109	1055 1105	1056 1096
C-S Gerilimi	833	833	836	835	835	835	835
C-H Düzlem Dışı Deformasyon	780	780	780	780	782	786	783
Halka Deformasyonu	-	626	624	627	625	631	626
WO <sub>3</sub>	-	775	777	777	774	775	774

Plazma gücü: 234 W, monomer hacmi: 15µL, uygulama süresi: 5 dk  
(\*Dams vd., 2006)



Çizelge 4.22. WO<sub>3</sub>toz/PTh kompozitinin değişen monomer hacimlerinde pik değerleri

Yapı	Tiyofen monomeri dalga sayısı (cm <sup>-1</sup> ) *	Argon gazı ile sentezlenen plazma WO <sub>3</sub> toz/PTh dalga sayısı (cm <sup>-1</sup> )		Helyum gazı ile sentezlenen plazma WO <sub>3</sub> toz/PTh dalga sayısı (cm <sup>-1</sup> )	
		15 µL	25 µL	15 µL	25 µL
O-H Gerilmesi	-	3567	3561	3566	3569
Ar. C=C-H Gerilmesi	3050-3100	3065	3064	3068	3069
C-H Gerilme Titreşimi	-	2928	2920	2938	2938
C=O Titreşimi	-	1680	1679	1672	1672
C=C Halka Gerilimi	1408 1590	1433	1433	1433	1433
		1493	1493	1492	1493
		1572	1573	1572	1572
C-H Düzlem içi Deformasyon	950-1250	1055	1056	1056	1058
		1105	1063	1099	1096
			1090	1109	1104
C-S Gerilimi	833	833	831	835	832
C-H Düzlem Dışı Deformasyon	780	780	785	782	781
Halka Deformasyonu	-	626	633	625	627
WO <sub>3</sub>	-	775	777	774	773

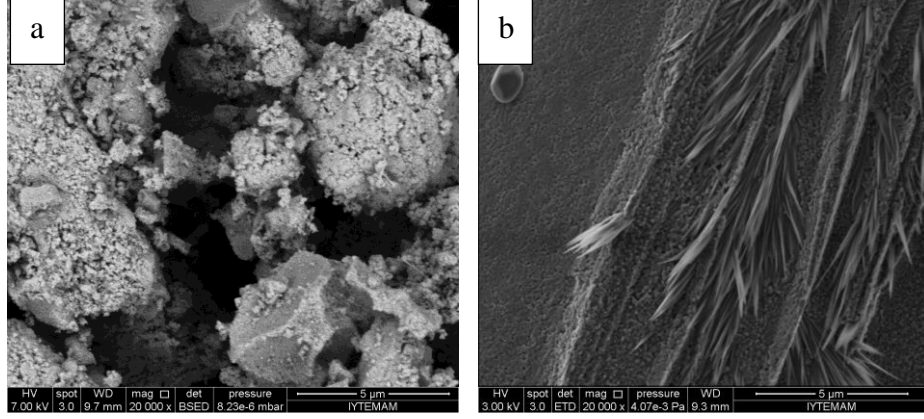
Plazma gücü: 234 W, uygulama süresi: 5 dk, gaz akış hızı: 4 L/dk  
(\*Dams vd., 2006)

Çizelge 4.20-22'de görüldüğü gibi değişen plazma parametrelerinde argon ve helyum gazları ile sentezlenen WO<sub>3</sub>toz/PTh kompoziti yapılarında birbirine benzer absorpsiyon pikleri görülmektedir. Atmosferik plazma işlemi uygulandıktan sonra WO<sub>3</sub>toz/PTh kompozit yapısını destekleyen, tiyofen monomerinin polimerizasyonunu gösteren pikler görülmektedir.

Atmosferik plazma sonrası WO<sub>3</sub>toz/PTh kompozitinin FTIR spektrumunda 775 cm<sup>-1</sup> dolaylarında görülen band ise WO<sub>3</sub>'ün varlığını göstermektedir (Patil vd., 2008; Zhu vd., 2010).

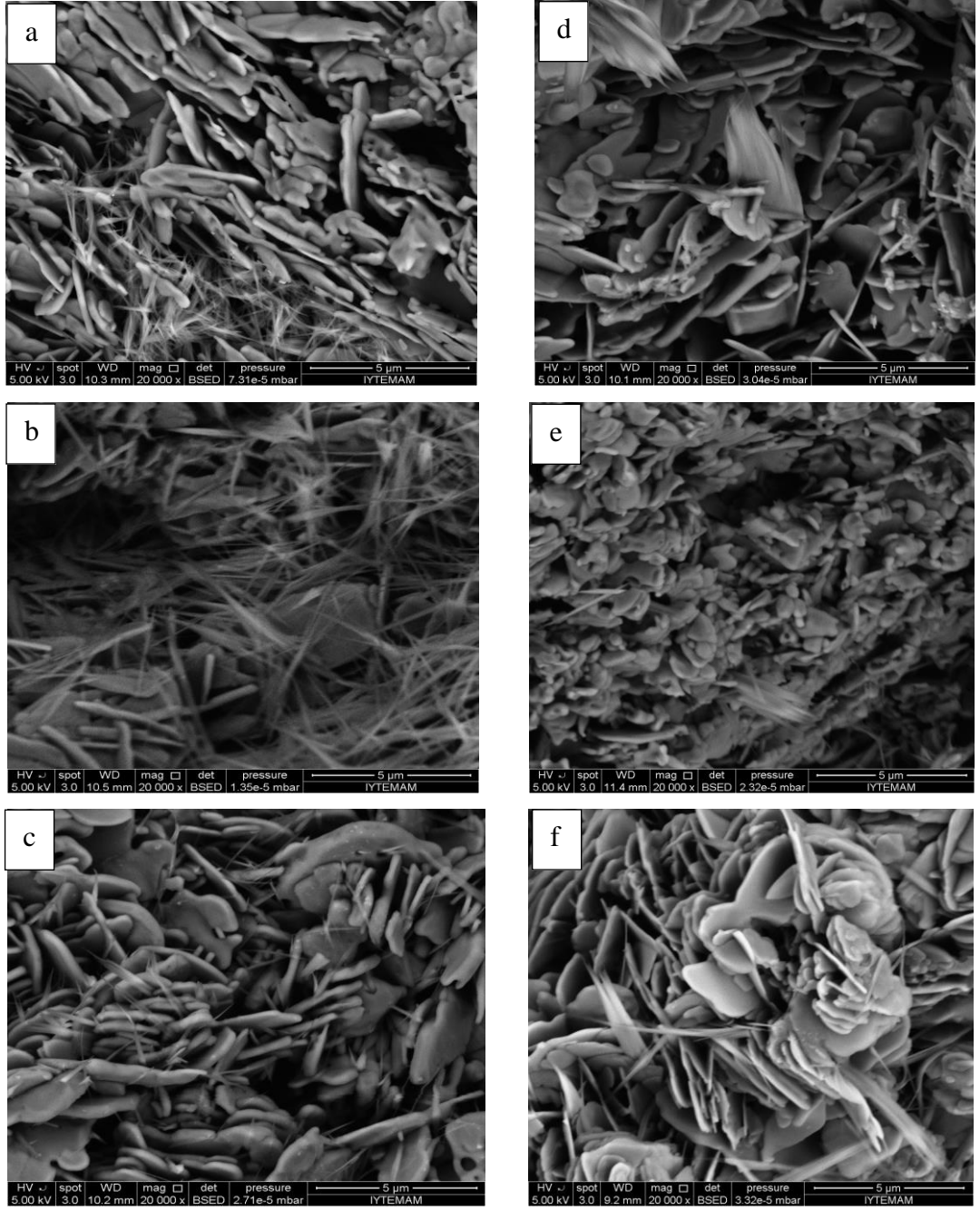
#### 4.5.2. SEM ve iletkenlik sonuçları

Şekil 4.36'da nanopartikül  $WO_3$  ve nanotel  $WO_3$  yapısına ait SEM mikrografları verilmiştir. Toz halde bulunan  $WO_3$  yüzey yapısının incelendiğinde irili ufaklı aralarında boşluklar oluşacak şekilde yerleşmiş süngerimsi yapılar görülmektedir. Şekil 4.36(b)'da ise sivri iğne görüntüsünde bir morfolojide  $WO_3$  nanotel yapısı görülmektedir.

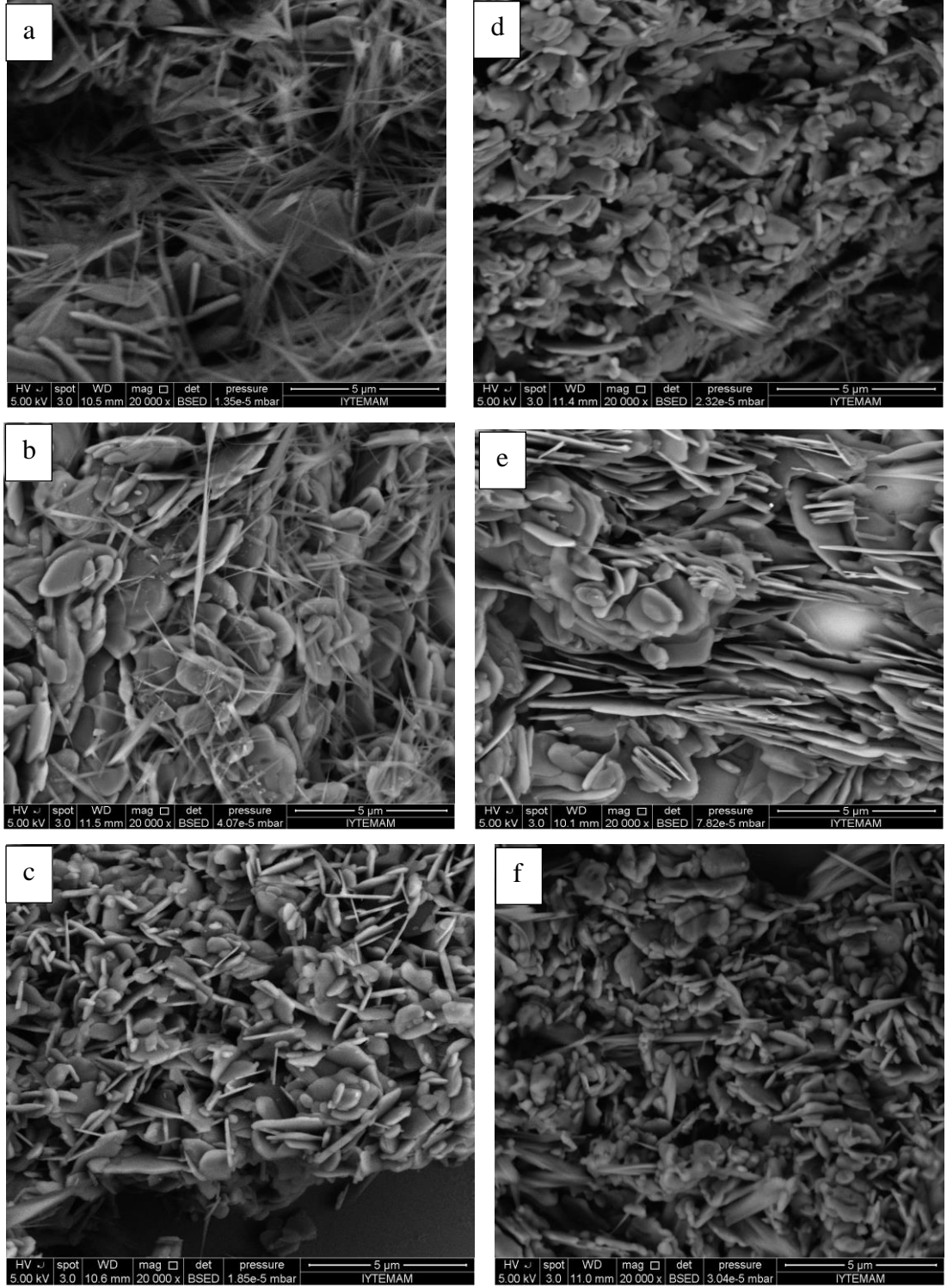


Şekil 4.36. (a) Toz  $WO_3$  ve (b) plazma uygulanmış  $WO_3$  SEM mikrografı

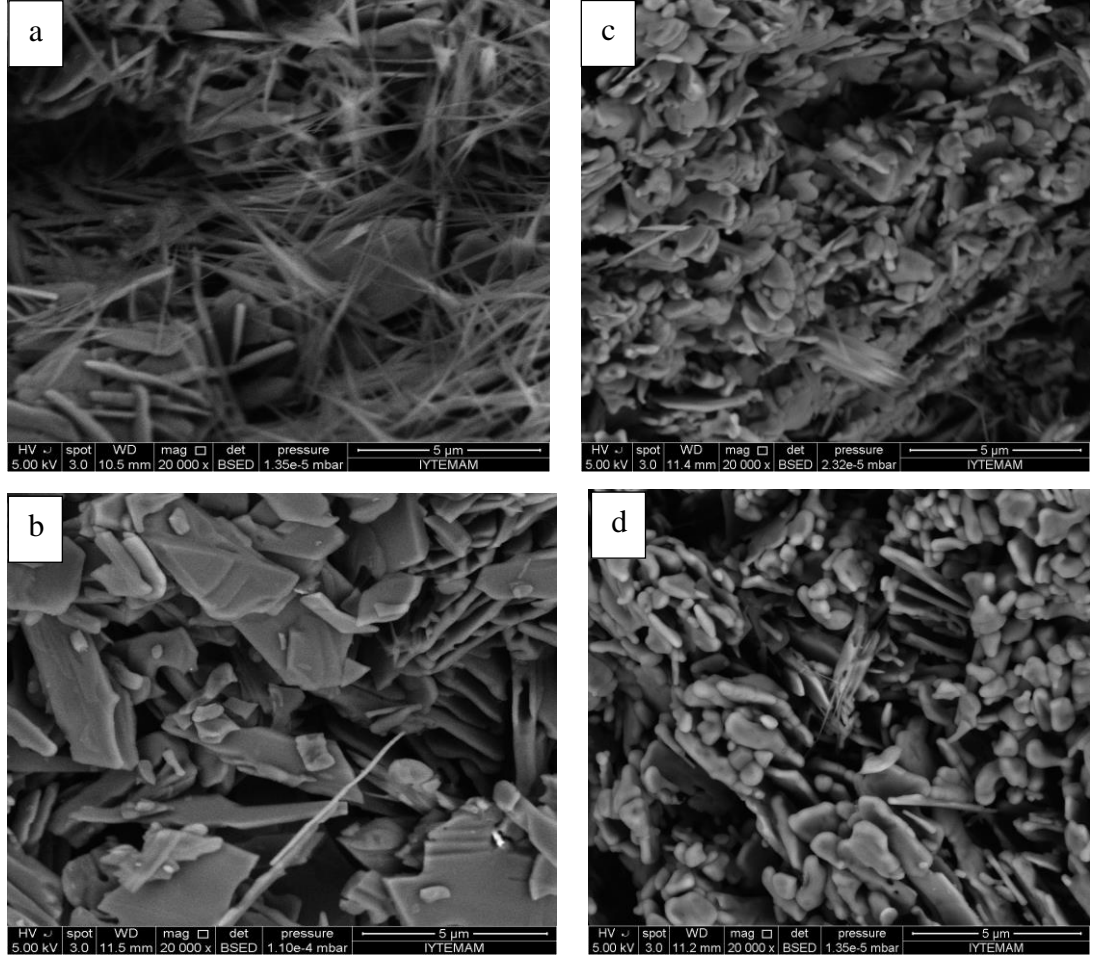
Şekil 4.37-39'da argon ve helyum gazı kullanılarak sırasıyla değişen plazma güçlerinde, gaz akış hızlarında ve değişen monomer hacimlerinde sentezlenen  $WO_{3toz}/PTh$  kompozit moleküllerinin yüzey yapısını gösteren SEM analizleri görülmektedir.



Şekil 4.37.  $WO_3/PTM$  kompozitinin argon gazı a) 117 W, b) 234 W, c) 360 W ve helyum gazı kullanılarak d) 117 W, e) 234 W, f) 360 W değişen plazma güçlerinde SEM görüntüsü



Şekil 4.38.  $WO_{3toz}/PTh$  kompozitininin gazı a) 4 L/dk, b) 8 L/dk, c) 10 L/dk ve Helyum gazı kullanılarak d) 4 L/dk, e) 8 L/dk, f) 10 L/dk değişen gaz akış hızlarında SEM görüntüsü



Şekil 4.39. WO<sub>3toz</sub>/PTh kompozitinin argon gazı a) 15 µL ve b) 25 µL ve helyum gazı kullanılarak d) 15 µL ve e) 25 µL değişen monomer hacimlerinde SEM görüntüsü

Her iki gazın da plazma gazı olarak kullanıldığı atmosferik plazma prosesinde artan plazma güç ve gaz akış hızı değerlerinde düzgün iç içe geçmiş tek tabaka haline gelmiş morfolojiler görülmektedir (Şekil 4.37-38. (c)-(f)). WO<sub>3toz</sub>/PTh kompozit yapısının tanecikli halden bütün hale gelmesi nanopartiküllerin monomer yapısına tutunduğunu gösterir.

Özellikle argon gazı kullanıldığı zaman artan güç ve gaz akış hızı değerlerinde WO<sub>3</sub> yapısı nanotel morfolojisinde kompozit yapısında görülmektedir.(Şekil 4.37(b)-4.38(a,b)).

Monomer hacmi arttırıldığı zaman helyum gazı ile oluşturulan WO<sub>3toz</sub>/PTh kompozit yapısını bütünlüğü bozulmamıştır. Argon gazı ile sentezlenen kompozit yapısında tabakalar üstünde küçük tanecikler görülmektedir. Farklı gaz kullanımının farklı

morfolojiye sahip WO<sub>3</sub>toz/PTh kompozitlerini oluşturduğu görülmektedir (Ameen vd., 2009).

Tüm sonuçlar birlikte değerlendirildiğinde her iki gaz kullanılarak WO<sub>3</sub>toz/PTh kompozit oluşumu için optimum koşulların yüksek plazma gücü minimum gaz akış hızı (360 W; 4 L/dk) veya daha düşük plazma gücü maksimum gaz akış hızı (234 W; 10 L/dk) olduğu görülmektedir (Şekil 4.37-38).

Çizelge 4.23 WO<sub>3</sub>toz/PTh kompozitinin değişen güç parametresinde iletkenlik değerleri görülmektedir.

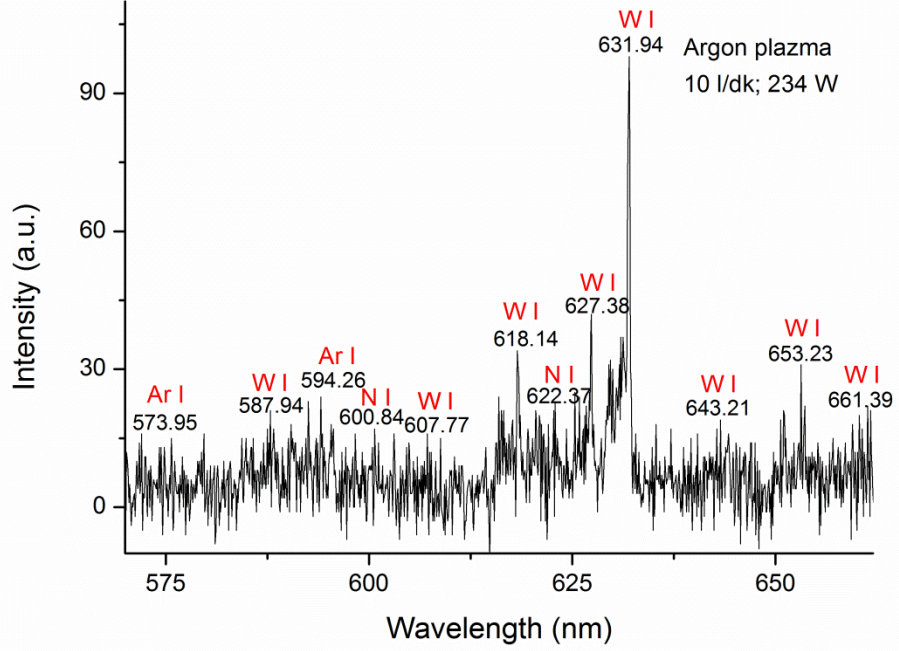
Çizelge 4.23. WO<sub>3</sub>toz/PTh kompozitinin değişen güç, akış hızı ve monomer hacim parametrelerindeki iletkenlik değerleri

Güç (W)	İletkenlik (S/cm) WO <sub>3</sub> toz/PTh	
	Argon	Helyum
117	0,14 10 <sup>-4</sup>	0,78 10 <sup>-5</sup>
234	0,19 10 <sup>-4</sup>	0,1 10 <sup>-4</sup>
360	0,1 10 <sup>-4</sup>	0,62 10 <sup>-5</sup>
Akış Hızı (L/dk)	İletkenlik (S/cm) WO <sub>3</sub> toz/PTh	
	Argon	Helyum
4	0,19 10 <sup>-4</sup>	0,1 10 <sup>-4</sup>
8	0,15 10 <sup>-4</sup>	0,7 10 <sup>-5</sup>
10	0,23 10 <sup>-4</sup>	0,1 10 <sup>-4</sup>
Monomer hacmi (µL)	İletkenlik (S/cm) WO <sub>3</sub> toz/PTh	
	Argon	Helyum
15	0,19 10 <sup>-4</sup>	0,1 10 <sup>-4</sup>
25	0,17 10 <sup>-4</sup>	0,62 10 <sup>-5</sup>

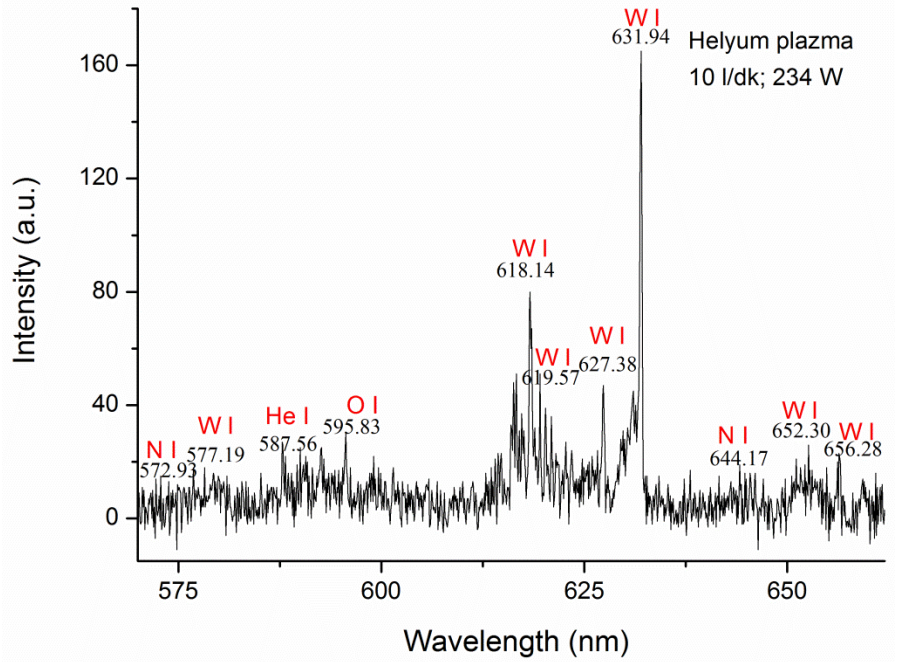
Değişen plazma parametrelerinde atmosferik plazma ile sentezlenen WO<sub>3</sub>toz/PTh kompozitinin iletkenlik değerleri 0,062 10<sup>-4</sup> – 0,23 10<sup>-4</sup> S/cm aralıklarında değişmektedir (Çizelge 4.23). Değişen güç, gaz akış hızı ve monomer hacmi parametrelerinde iletkenlik değerleri birbirine çok yakın hesaplanmıştır.

### 4.5.3. Optik salınım spektrum sonuçları

Argon ve helyum plazma ile sentezlenen WO<sub>3</sub>/PTh kompoziti için optik salınım spektrumları sırasıyla şekil 4.40-41’de verilmektedir.



Şekil 4.40. Argon plazması ile sentezlenen WO<sub>3</sub>/PTh kompoziti için optik salınım spektrumu

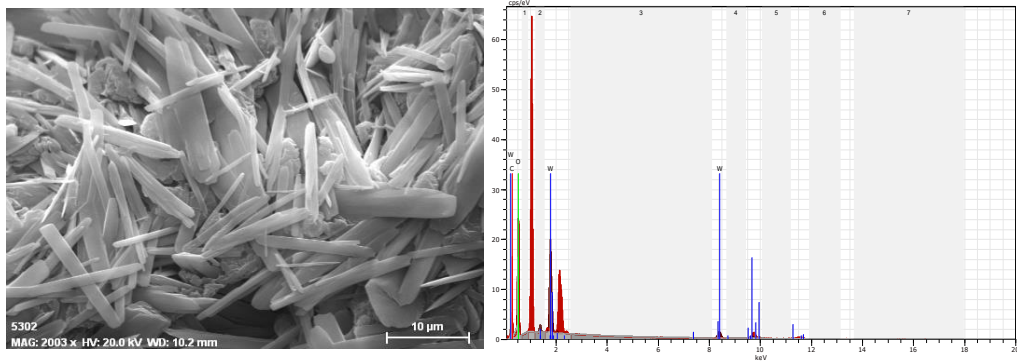


Şekil 4.41. Helyum plazması ile sentezlenen WO<sub>3</sub>/PTh kompoziti için optik salınım spektrumu

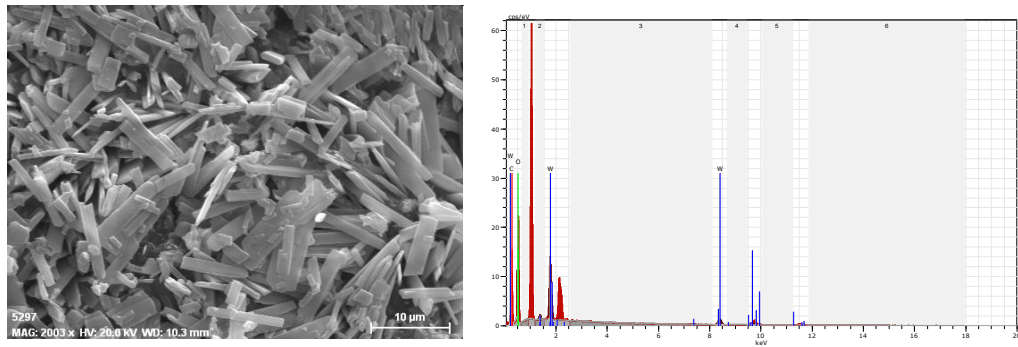
Şekil 4.40-41’de görüldüğü gibi WO<sub>3</sub>/PTh kompozitlerine ait helyum ve argon plazmasının optik salınım spektrumları ölçüldü. Atmosferik basınçta çalışıldığı için spektrumda tungsten ve oksijenin yanısıra azot radikalleri ve kullanılan gaza göre argon ve helyum radikalleri gözlemlendi.

#### 4.5.4. WO<sub>3</sub>/PTh kompoziti için EDX sonuçları

Helyum ve argon gazlarıyla optimum koşullarda (360 W plazma gücü, 4 L/dk gaz akış hızı, 5 dakika işlem süresi ve 15µL monomer hacmi) sentezlenen WO<sub>3</sub>/PTh kompoziti için EDX grafikleri, Şekil 4.42-43’ de, bu grafiklere ait analiz sonuçları Çizelge 4.24’ de verilmiştir.



Şekil 4.42. Helyum gazıyla sentezlenen WO<sub>3</sub>/PTh kompozitinin optimum koşullarda (360 W plazma gücü, 4 L/dk gaz akış hızı, 5 dakika işlem süresi ve 15µL monomer hacmi) EDX grafikleri



Şekil 4.43. Argon gazıyla sentezlenen WO<sub>3</sub>/PTh kompozitinin optimum koşullarda (360 W plazma gücü, 4 L/dk gaz akış hızı, 5 dakika işlem süresi ve 15µL monomer hacmi) EDX grafikleri



Çizelge 4.24. WO<sub>3</sub>/PTh kompozitinin optimum koşullarda elementel yüzey birleşimi

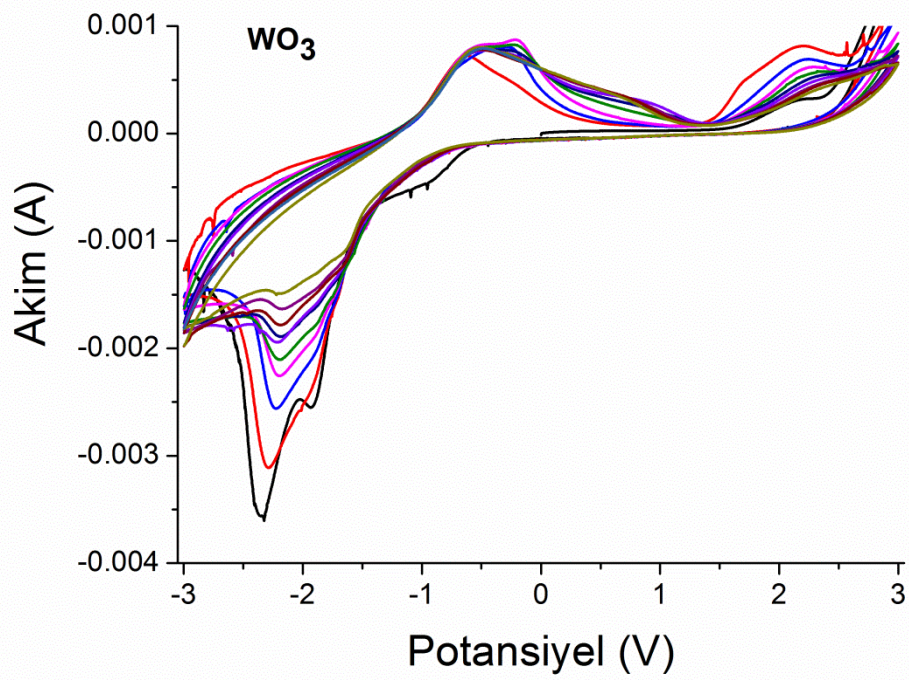
Element	Ağırlık %	
	Helyum	Argon
C	10,44	18,11
O	79,51	72,93
W	10,05	8,96
Toplam	100	100

Element içeriği ve ağırlık yüzdeleri Çizelge 4.24'de görülmektedir. Spektrumda W, C ve O elementlerinin karakteristik pikleri bulunmaktadır. Sonuçlar PTh' den C ve WO<sub>3</sub>'den W elementlerinin varlığına işaret etmektedir.

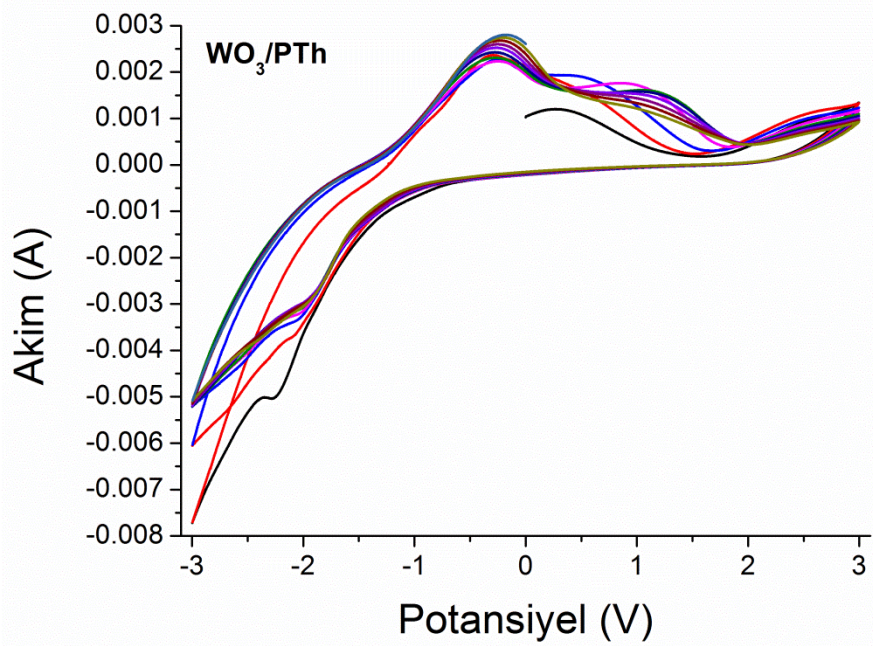
#### 4.5.5. WO<sub>3</sub>/PTh kompoziti için CV sonuçları

Dönüşümlü voltametri (CV) ölçümleri için, WO<sub>3</sub> kaplı ITO ve plazma polimerize WO<sub>3</sub>/PTh kaplı ITO filmleri çalışma elektrodu olarak kullanılmıştır, Pt tel karşı elektrot, Ag / AgCl referans elektrot ve destek elektrolit içinse 1 M LiClO<sub>4</sub> kullanıldı. -3,0 ve 3,0 V arasındaki WO<sub>3</sub> nanotozunun ve plazma polimerize WO<sub>3</sub>/PTh kompozitinin redoks davranışları 50 mVs<sup>-1</sup> bir tarama hızında Gamry 300 modeli potansiyostat kullanılarak belirlenmiştir. WO<sub>3</sub> nanotozuna ait voltametri Şekil 4.44(a)' da gösterilmiştir.

WO<sub>3</sub> indirgenme piki -1,92 V da, yükseltgenme pikleri ise -0,39 ve 2,13 V da gözlemlendi. WO<sub>3</sub>/PTh için elektrokimyasal davranış incelemesi, aynı destek elektrolit/çözücü sisteminde, -3 V ile +3 V arasında, 50 mV/s tarama hızında yapıldı. İndirgenme piki -2,23 V ve yükseltgenme pikleri ise -0,19 ve 1,19 V olarak bulundu (Şekil 4.44.b).



(a)





(b)

Şekil 4.44. a)  $WO_3$  b)  $WO_3/PTh$   $LiClO_4$  (1 M) çözücü-elektrolit sisteminde, -3 V ile +3 V arasında, 50 mV/s tarama hızında dönüşümlü voltamogramı

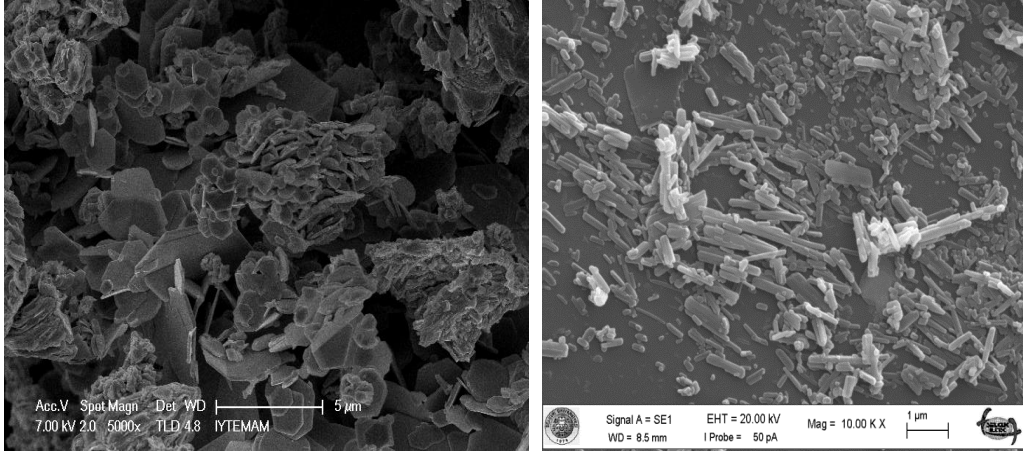
$WO_3/PTh$  hibrit yapısı  $WO_3$  yapısından daha yüksek değerlerde katodik akım piki vermiştir. Gözlenen akım değerleri ve bu değerlerin uygulanan potansiyelin artmasıyla beraber artması,  $WO_3/PTh$  yükseltgenliğini ve polimer yüzeyinin iletken olduğunu göstermektedir.

Pozitif iyon ve elektronların  $WO_3$  filmlerin içine aynı anda interkalasyonu ile  $W^{6+}$  iyonları  $W^{5+}$  iyonlarına indirgenmesi sonucu film renklenmektedir. İyonik sıvılarda, çoğunlukla renk değişiklikleri karşıt elektrolit iyonlarının elektrot yüzeyine göç etmesiyle oluşmaktadır (Feng vd., 2015). Tarama sürecinde kompozit filmler şeffaf renkten açık kahverengiye sonra tekrar şeffaf film yapısına dönüşerek elektrokromik davranış sergilediği görülmüştür.

#### 4.6. $WS_{2toz}$ /PEDOT Kompozit Analizinin Sonuçları

Değişen plazma güçlerinde atmosferik plazma yöntemi ile sentezlenen  $WS_{2toz}$ /PEDOT kompozitlerine ait karakteristik pikler gözlenmemiştir. Sentezlenen kompozit yapılarının yüzey morfolojilerini incelemek amacıyla değişen plazma güç değerlerinde SEM mikrografları alınmıştır.

Şekil 4.45'de  $WS_2$  yapısına ait SEM mikrografı verilmiştir. Toz halde bulunan  $WS_2$  farklı büyüklükteki tanecik kümelerinin arasında belli bölgelerde daha köşeli tabakaların oluşturduğu bir morfoloji sergilemektedir.

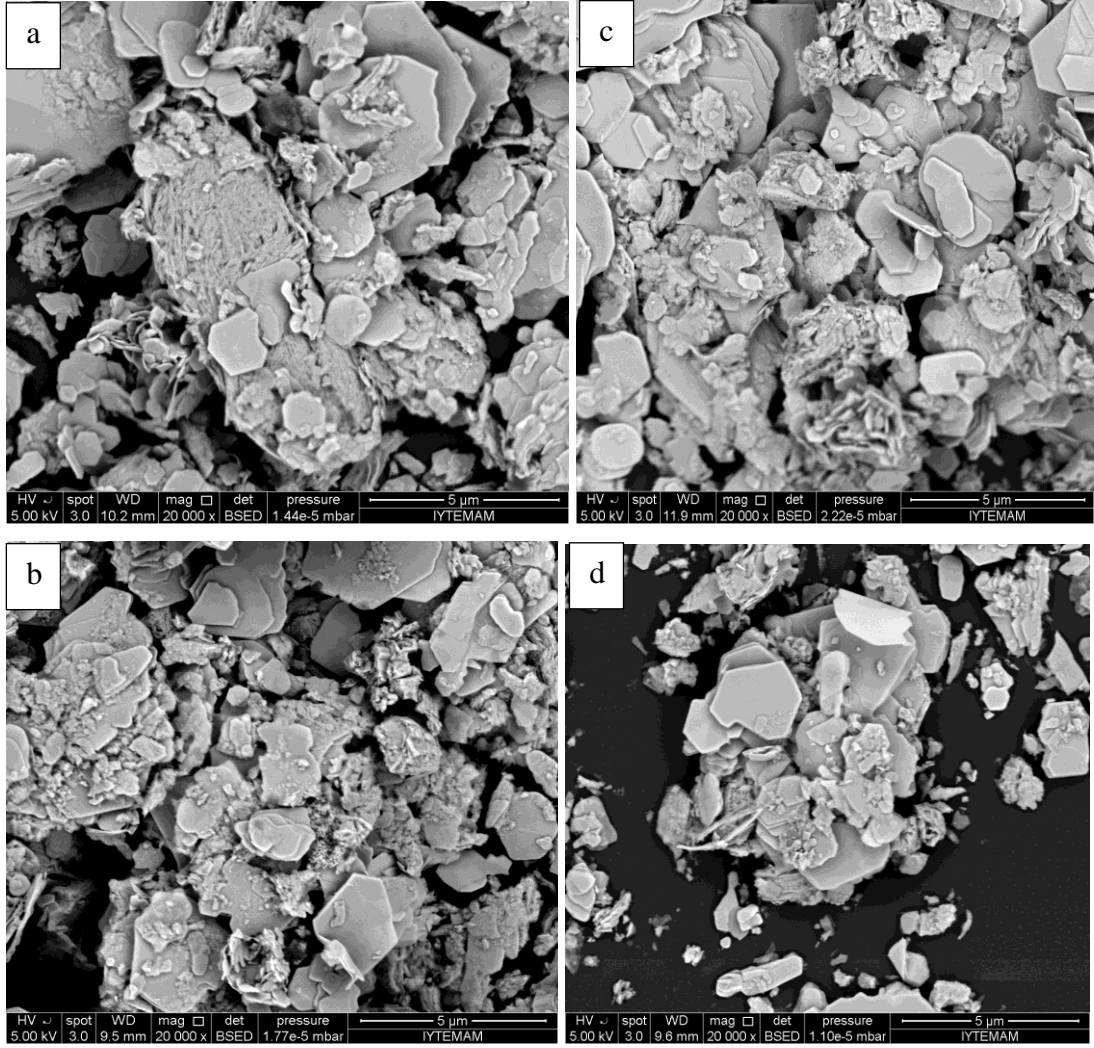


(a)

(b)

Şekil 4.45. (a)Toz  $WS_2$  ve (b)plazma uygulanmış  $WS_2$  yapılarının SEM mikrografı

Şekil 4.46'da argon ve helyum gazı kullanılarak değişen plazma güçlerinde  $WS_{2toz}/PEDOT$  kompozit moleküllerinin yüzey yapısını gösteren SEM mikrografları görülmektedir.



Şekil 4.46. WS<sub>2</sub>toz/PEDOT kompozitinin argon gazı a) 234 W, b) 360 W ve helyum gazı kullanılarak kullanılarak c) 234 W, d) 360 W değişen plazma güçlerinde SEM görüntüsü

WS<sub>2</sub>toz/PEDOT kompozitinin SEM mikrograflarına bakıldığı zaman 117 W plazma gücünde hiçbir oluşum gözlenmemiştir. 234 ve 360 değerlerinde ise yüzeyde toz WS<sub>2</sub> yapısına benzer yapıların yanısıra mikrokristaller yüzeyinde kümeleşmiş farklı yapılar gözlenmektedir. 234 W plazma güç değerinde WS<sub>2</sub>'ye ait tanecikli kümeler ile köşeli plakalar arasında ki boşlukların azaldığı kısmen bütün bir morfolojiye benzerken artan güç değeri ile yapı tekrar düzensiz ve parçalı şekilde görülmektedir.

EDOT monomerinin plazma sistemi ile yapılan çalışmalarda polimerleştirilebilmesi için ortamda argon ve helyum gazının yanında iyonlaşma enerjisi daha düşük olan oksijen gazının kullanılmasıyla nanopartiküllerin kompozit yapısına tutunması sağlanabilir (Dams vd., 2006).

## 4.7. WS<sub>2toz</sub>/PFu Kompozit Analizinin Sonuçları

### 4.7.1. FTIR analizi sonuçları

Çizelge 4.25-26'da toz halde bulunan WS<sub>2</sub> nanomalzemesinin PFu ile argon ve helyum gazı kullanılarak değişen plazma güçlerinde ve plazma kalemi numune arası uzaklık değerlerinde sentezlenen WS<sub>2toz</sub>/PFu kompozitlerine ait karakteristik pikler görülmektedir. Argon ve helyum gazı ile atmosferik plazma sistemi optimum koşullarda (234 W plazma gücü, 8 l/dk gaz akış hızı, 5 dk işlem süresi ve 15µLl monomer hacmi) sentezlenen PFu absorpsiyon piklerine ait (Ek. F) değerlerde Çizelge 4.25-26'da verilmiştir.

Literatürde, furan monomerine ait karakteristik FTIR bantlarının 3143, 1576, 1477, 1190, 994, 870 ve 743 cm<sup>-1</sup>'lerde görüldüğü belirtilmektedir. Bunlardan, 3143 cm<sup>-1</sup>'de gözlenen pik karakteristik aromatik C-H gerilimine (Carrillo vd., 1994; Gök ve Öksüz, 2007), 1576 cm<sup>-1</sup> ve 743 cm<sup>-1</sup>'lerde gözlenen pikler ise furan halkasına ait piklerdir (McConnel vd., 2004; Gök ve Öksüz, 2007).

Çizelge 4.25. WS<sub>2</sub>toz/PFu kompozitinin değişen plazma güçlerinde pik değerleri

Yapı	Furan Monomeri dalga sayısı (cm <sup>-1</sup> ) *	Argon plazma polimerize PFu dalga sayısı (cm <sup>-1</sup> )	Helyum plazma polimerize PFu dalga sayısı (cm <sup>-1</sup> )	Argon gazı ile sentezlenen plazma WS <sub>2</sub> toz/PFu dalga sayısı (cm <sup>-1</sup> )		Helyum gazı ile sentezlenen plazma WS <sub>2</sub> toz/PFu dalga sayısı (cm <sup>-1</sup> )	
				234 W	360 W	234 W	360 W
O-H Gerilmesi	-	3505	3507	3513	3517	3512	3510
Ar. C-H Gerilmesi	3143	-	-	-	-	-	-
C-H Gerilme Titreşimi	-	2868	2867	2872	2872	2863	2863
C=O Titreşimi	-	1756	1755	1713 1755	1730 1741 1752	1720 1731 1758	1756
C=C Halka Gerilimi	1576	1512	1516	1577	1577	1579	1579
C-O -C Gerilimi	870 1190	891 1077 1152 1184	864 961 1035 1095	1008 1152 1183	1011 1093 1182	1000 1058 1182	1062 1115 1193
C-H Düzlem Dışı Deformasyon	743	803	721 832	780	723 780	760 822	776 809
WS <sub>2</sub>	-	-	-	1630 3420	1634 3420	1622 3425	1622 3420

Gaz akış hızı:4 L/dk, monomer hacmi:15µL, uygulama süresi: 5 dk  
(\*Gök ve Öksüz, 2007)

Çizelge 4.26. WS<sub>2toz</sub>/PFu kompozitinin değişen plazma kalemi numune arası uzaklık değerleri için pik değerleri

Yapı	Furan Monomeri dalga sayısı (cm <sup>-1</sup> ) *	Argon plazma polimerize PFu dalga sayısı (cm <sup>-1</sup> )	Helyum plazma polimerize PFu dalga sayısı (cm <sup>-1</sup> )	Argon gazı ile sentezlenen plazma WS <sub>2toz</sub> /PFu dalga sayısı (cm <sup>-1</sup> )		Helyum gazı ile sentezlenen plazma WS <sub>2toz</sub> /PFu dalga sayısı (cm <sup>-1</sup> )	
				1 cm	3 cm	1 cm	3 cm
O-H Gerilmesi	-	3505	3507	3520	3506	3506	3509
Ar. C-H Gerilmesi	3143	-	-	-	-	-	-
C-H Gerilme Titreşimi	-	2868	2867	2882	2874	2867	2870
C=O Titreşimi	-	1756	1755	1710 1758	1715 1737	1737 1757	1730 1754
C=C Halka Gerilimi	1576	1512	1516	1572	1572	1573	1570
C-O -C Gerilimi	870 1190	891 1077 1152 1184	864 961 1035 1095	1076 1209	992 1182	990 1174	995 1180
C-H Düzlem Dışı Deformasyon	743	803	721 832	730 814	731 822	747 805	812
WS <sub>2</sub>	-	-	-	1629 3420	1631 3420	1620 3420	1633 3420

\*Plazma gücü: 234 W, monomer hacmi:15µL, uygulama süresi: 5 dk, gaz akış hızı: 8 L/dk

\*Gök ve Öksüz, 2007)

Değişen parametrelerde atmosferik plazma işlemi uygulandıktan sonra WS<sub>2toz</sub>/PFu kompozit yapısında furan monomerinin polimerleşmesi sonucu elde edilen 723-822 cm<sup>-1</sup> aralığında C-H düzlem dışı titreşimi, 1008-1193 cm<sup>-1</sup> aralığında C-O-C gerilme titreşimi, 1575 cm<sup>-1</sup> dolaylarında C=C gerilme titreşimleri görülmektedir (Çizelge 4.25-26) (Jobanputra vd., 2003).

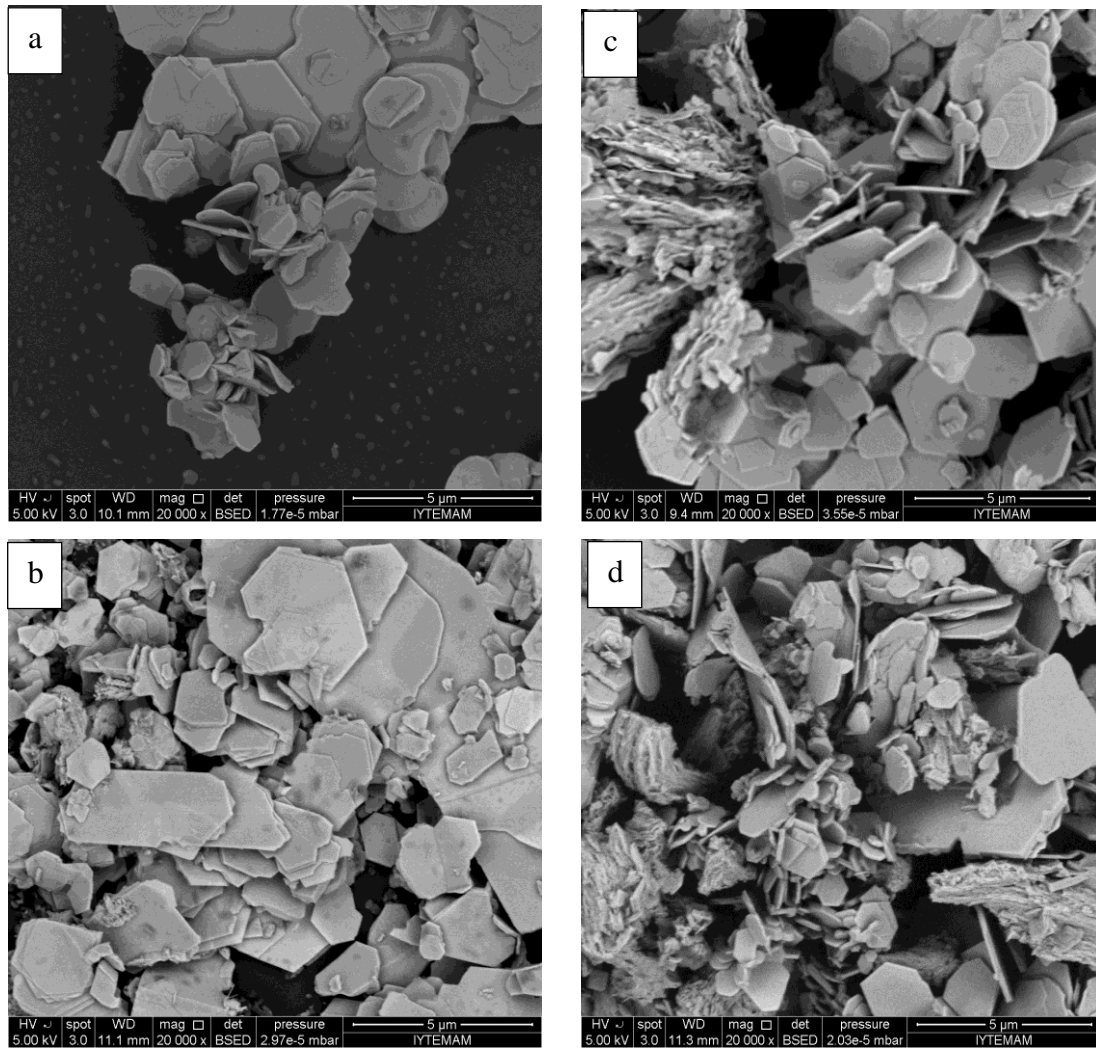
Bunların dışında 1710–1760, 2863-2882 ve 3506-3520 cm<sup>-1</sup> aralıklarında gözlenen diğer pikler sırasıyla karbonil gerilmesi, alifatik C-H yapıları ve hidroksil gruplarına ait titreşimlerdir ki bu üç pikin ortamda bulunması bazı furan halkalarının açıldığını ve konjuge olmayan yapıların oluştuğunu göstermektedir.



Çizelge 4.25-26'da kompozit yapısında  $1622-1634\text{ cm}^{-1}$  aralığında ve  $3420\text{ cm}^{-1}$  dolaylarında  $\text{WS}_2$ 'ye ait karakteristik bandlar (Şekil H.1.) gözlemlenmektedir.

#### 4.7.2. SEM ve iletkenlik sonuçları

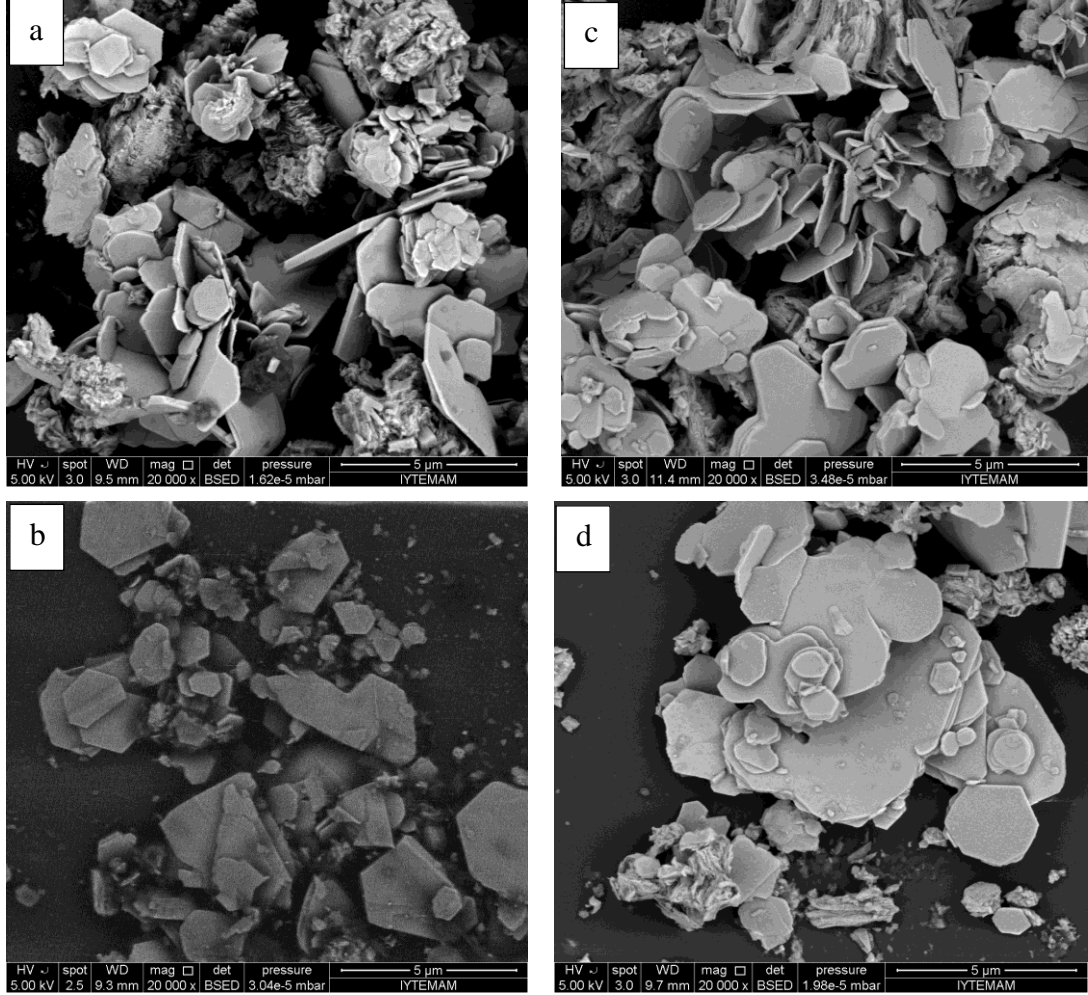
Şekil 4.47-48'de argon ve helyum gazı kullanılarak değişen plazma güçlerinde ve plazma kalemi numune arası uzaklık değerlerinde sentezlenen  $\text{WS}_{2\text{toz}}$ /PFu kompozit moleküllerinin yüzey yapısını gösteren SEM analizleri görülmektedir.



Şekil 4.47.  $\text{WS}_{2\text{toz}}$ /PFu kompozitinin argon gazı a) 234 W, b) 360 W ve helyum gazı kullanılarak kullanılarak c) 234 W, d) 360 W değişen plazma güçlerinde SEM görüntüsü

PFu'nun  $\text{WS}_2$  yapısına katılmasıyla  $\text{WS}_{2\text{toz}}$ /PFu kompoziti farklı bir morfoloji sergilemektedir. Argon ile oluşturulan kompozitler düz, parçalı ve düzensiz bir yapı sergilerken, helyum da artan plazma güç değeri ile  $\text{WS}_2$ 'ye ait tanecikli kümeler ile

köşeli tabakalar arasında ki boşlukların azaldığı (Şekil 4.45) kısmen de tanecikli süngerimsi yapılar ortaya çıkmıştır. WS<sub>2toz</sub>/PFu kompozit morfolojisinin tabakalı halden bütün hale gelmesi nanopartiküllerin monomer yapısına tutunduğunu göstermektedir (Şekil 4.47d).



Şekil 4.48. WS<sub>2toz</sub>/PFu kompozitinin argon gazı a) 1 cm, b) 3 cm ve helyum gazı kullanılarak c) 1 cm, d) 3 cm değişen numune ile plazma kalemi arası uzaklık değerlerinde SEM görüntüsü

Şekil 4.48'de görüldüğü gibi plazma kalemi numune arası uzaklık arttırıldığı zaman WS<sub>2toz</sub>/PFu kompozit yapıları düzensiz ve parçalı bir morfoloji sergilemektedir. Her iki plazma gazında da uzaklık 1 cm olduğu zaman tanecikli kümeler ile sivri tabakalar arasındaki boşlukların azaldığı bütün yapılar sergilemektedir. Argon gazı kullanılarak aynı plazma kalemi numune arası uzaklık (1 cm) ve plazma güc değerlerinde (234 W) sentezlenen kompozit yapıları kıyaslandığında Şekil 4.47.(a)'da 4 L/dk gaz akış hızında oluşan parçalı ve düzensiz yapı Şekil 4.48.a' da gaz akış

hızının 8 L/dk'ya çıkarılmasıyla bütün bir morfoloji sergilemektedir. Oluşan farklı morfolojilerden de görüldüğü gibi kullanılan gazın akış hızı oluşacak kompozit yüzey morfolojisini etkilemektedir (Ji vd., 2009; Merche vd., 2012).

Tüm sonuçlar değerlendirildiğinde WS<sub>2toz</sub>/PFu kompoziti için her iki gaz kullanıldığında bütün halde morfoloji sergileyen ve bu oluşuma dair karakteristik piklerin gözlemlendiği plazma kalemi numune arası uzaklığın 1 cm, plazma gücünün 234 W, gaz akış hızının da 8 L/dk olduğu koşullar optimum koşullardır.

Çizelge 4.27'de WS<sub>2toz</sub>/PFu kompozitinin değişen güç ve plazma kalemi numune arası uzaklık parametrelerinde iletkenlik değerleri görülmektedir.

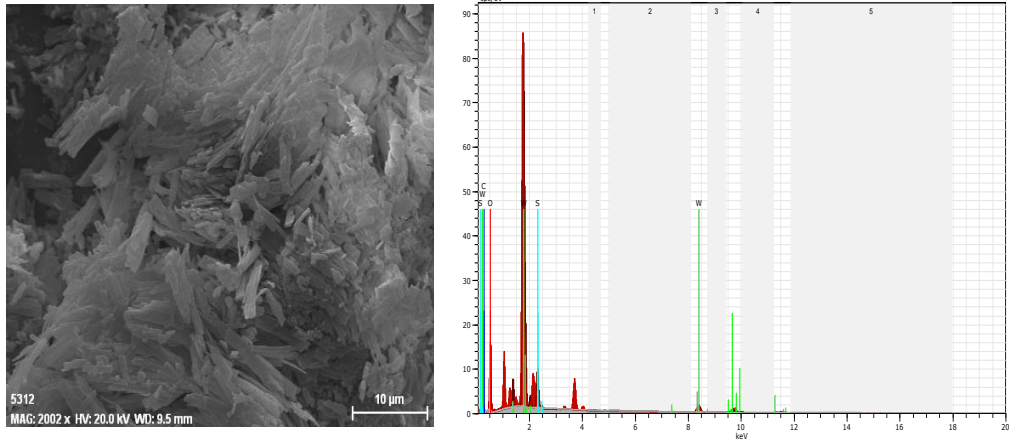
Çizelge 4.27. WS<sub>2toz</sub>/PFu kompozitinin değişen güç ve plazma kalemi numune arası uzaklık parametrelerinde iletkenlik değerleri

Güç (W)	İletkenlik (S/cm) WS <sub>2toz</sub> /PFu	
	Argon	Helyum
117	0,13 10 <sup>-4</sup>	0,8 10 <sup>-5</sup>
234	0,18 10 <sup>-4</sup>	0,11 10 <sup>-4</sup>
360	0,1 10 <sup>-4</sup>	0,7 10 <sup>-5</sup>
Plazma kalemi numune arası uzaklık (cm)		
	Argon	Helyum
1	0,1 10 <sup>-4</sup>	0,8 10 <sup>-5</sup>
3	0,18 10 <sup>-4</sup>	0,8 10 <sup>-5</sup>

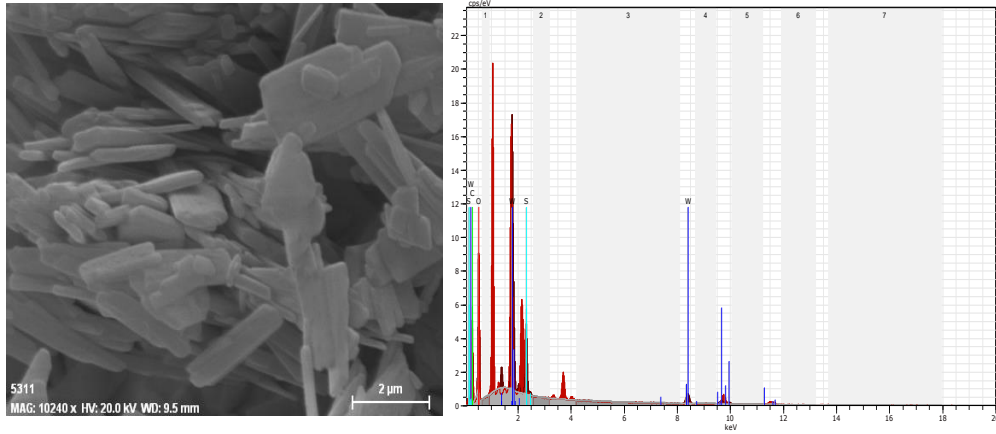
Değişen plazma parametrelerinde atmosferik plazma ile sentezlenen WS<sub>2toz</sub>/PFu kompozitinin iletkenlik değerleri 0,08 10<sup>-4</sup> – 0,18 10<sup>-4</sup> S/cm aralıklarında değişmektedir (Çizelge 4.27). Yapılan çalışmalarda (Nastase vd., 2005) saptandığı gibi plazma polimerizasyonu ile sentezlenen birçok film yapısı yarı iletkendir.

#### 4.7.3. WS<sub>2toz</sub>/PFu kompoziti için EDX sonuçları

Helyum ve argon gazlarıyla optimum koşullarda (234 W plazma gücü, 8 L/dk gaz akış hızı, 5 dakika işlem süresi ve 15µL monomer hacmi) sentezlenen WS<sub>2toz</sub>/PFu kompoziti için EDX grafikleri, Şekil 4.49-50' de, bu grafiklere ait analiz sonuçları Çizelge 4.28 ' de verilmiştir.



Şekil 4.49. Helyum gazıyla sentezlenen  $WS_{2toz}/PFu$  kompozitinin optimum koşullarda (234 W plazma gücü, 8 L/dk gaz akış hızı, 5 dakika işlem süresi ve  $15\mu L$  monomer hacmi) EDX grafikleri



Şekil 4.50. Argon gazıyla sentezlenen  $WS_{2toz}/PFu$  kompozitinin optimum koşullarda (234 W plazma gücü, 8 L/dk gaz akış hızı, 5 dakika işlem süresi ve  $15\mu L$  monomer hacmi) EDX grafikleri

Çizelge 4.28.  $WS_{2toz}/PFu$  kompozitinin optimum koşullarda elementel yüzey birleşimi

Element	Ağırlık %	
	Helyum	Argon
C	7,37	19,66
O	79,78	69,74
W	9,38	8,41
S	3,47	2,19
Toplam	100	100

## 4.8. WO<sub>3</sub>toz/PFu Kompozit Analizinin Sonuçları

### 4.8.1. FTIR sonuçları

Çizelge 4.29-30' da toz halde bulunan WO<sub>3</sub> nanomalzemesinin PFu ile argon ve helyum gazı kullanılarak değişen plazma uygulama sürelerinde ve monomer hacimlerinde sentezlenen WO<sub>3</sub>toz/PFu kompozitlerine ait karakteristik pikler görülmektedir.

Çizelge 4.29. WO<sub>3</sub>toz/PFu kompozitinin değişen plazma uygulama sürelerinde pik değerleri

Yapı	Furan Monomeri dalga sayısı (cm <sup>-1</sup> ) *	Argon plazma polimerize PFu dalga sayısı (cm <sup>-1</sup> )	Helyum plazma polimerize PFu dalga sayısı (cm <sup>-1</sup> )	Argon gazı ile sentezlenen plazma WO <sub>3</sub> toz/PFu dalga sayısı (cm <sup>-1</sup> )		Helyum gazı ile sentezlenen plazma WO <sub>3</sub> toz/PFu dalga sayısı (cm <sup>-1</sup> )	
				3 dk	8 dk	3 dk	8 dk
O-H Gerilmesi	-	3505	3507	3523	3523	3523	3523
Ar. C-H Gerilmesi	3143	-	-	-	-	-	-
C-H Gerilme Titreşimi	-	2868	2867	2925	2930	2932	2929
C=O Titreşimi	-	1756	1755	1730 1768 1776	1730 1768	1730 1768	1730 1768
C=C Halka Gerilimi	1576	1512	1516	1566	1566	1573	1572
C-O -C Gerilimi	870 1190	891 1077	864 961	1073 1171	1064 1167	1070 1170	1063 1171
C-H Düzlem Dışı Deformasyon	743	803	721 832	741	742	738	738
WO <sub>3</sub>	-	-	-	775	775	770	773

Plazma gücü: 234 W, monomer hacmi: 15µL, gaz akış hızı: 4 L/dk  
(\*Gök ve Öksüz, 2007)

Çizelge 4.30. WO<sub>3</sub>toz/PFu kompozitinin değişen monomer hacimlerinde pik değerleri

Yapı	Furan Monomeri dalga sayısı (cm <sup>-1</sup> )*	Argon plazma polimerize PFu dalga sayısı	Helyum plazma polimerize PFu dalga sayısı	Argon gazı ile sentezlenen plazma WO <sub>3</sub> toz/PFu		Helyum gazı ile sentezlenen plazma WO <sub>3</sub> toz/PFu	
				15 µL	25 µL	15 µL	25 µL
O-H Gerilmesi	-	3505	3507	3527	3527	3530	3529
Ar. C-H Gerilmesi	3143	-	-	-	-	-	-
C-H Gerilme Titreşimi	-	2868	2867	2925	2926	2925	2925
C=O Titreşimi	-	1756	1755	1729 1768 1787	1730 1769 1787	1730 1768 1787	1730 1768 1788
C=C Halka Gerilimi	1576	1512	1516	1571	1571	1566	1566
C-O -C Gerilimi	870 1190	891 1077 1152 1184	864 961 1035 1095	990 1070 1170	980 1073 1188	981 1074 1182	974 1180
C-H Düzlem Dışı	743	803	721 832	740	738	742	744
WO <sub>3</sub>	-	-	-	775	770	773	770

Plazma gücü: 234 W, uygulama süresi: 5 dk, gaz akış hızı:4 L/dk  
(\*Gök ve Öksüz, 2007)

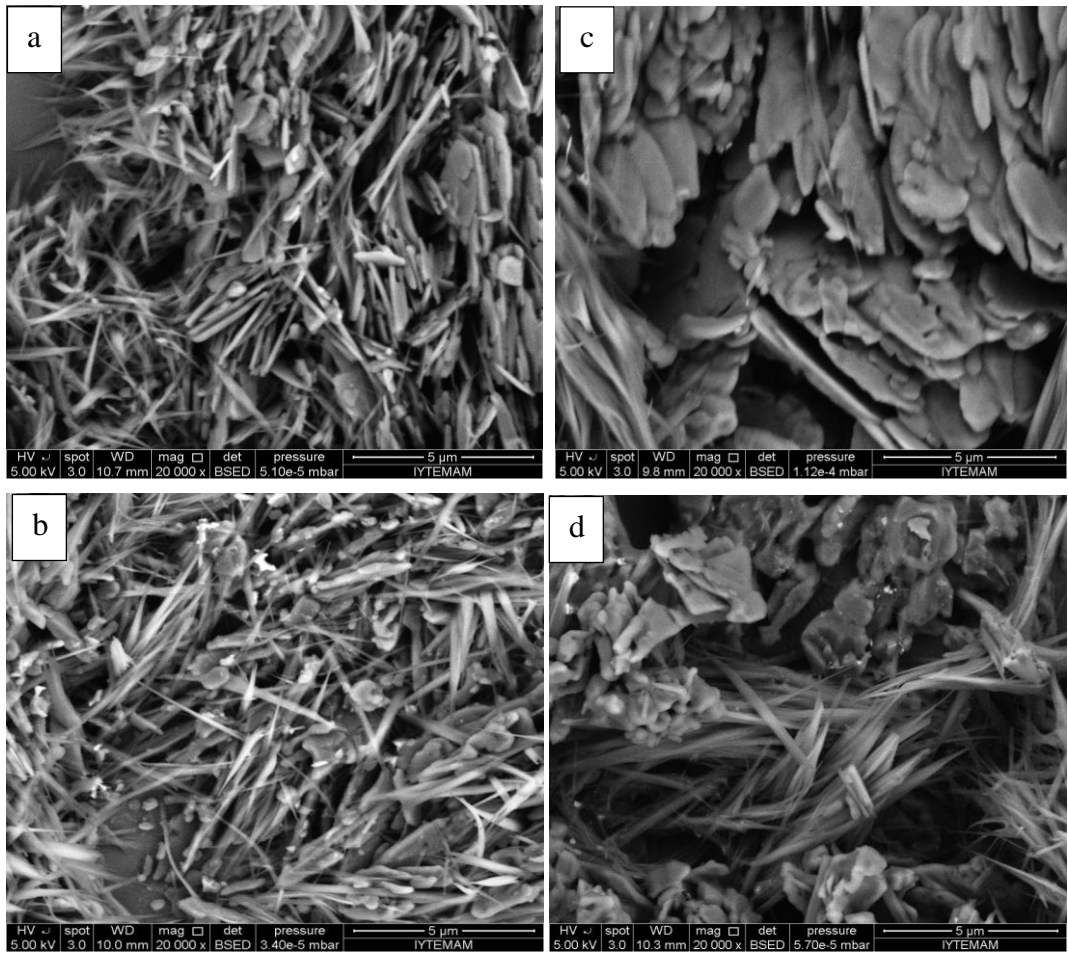
Çizelge 4.29-30'da görüldüğü gibi değişen plazma uygulama sürelerinde ve monomer hacimlerinde argon ve helyum gazlar ile sentezlenen WO<sub>3</sub>toz/PFu kompoziti yapılarında birbirine benzer absorpsiyon pikleri görülmektedir. Atmosferik plazma işlemi uygulandıktan sonra WO<sub>3</sub>toz/PFu kompozit yapısını destekleyen, furan monomerinin polimerizasyonunu destekleyen pikler görülmektedir.

Değişen plazma uygulama sürelerinde oluşan WO<sub>3</sub>toz/PFu kompozit yapısında furan monomerinin polimerleşmesi sonucu elde edilen 738-744 cm<sup>-1</sup> aralığında C-H düzlem dışı titreşimi, 974-1188 cm<sup>-1</sup> aralığında C-O-C gerilme titreşimi ve 1570 cm<sup>-1</sup> dolaylarında C=C gerilme titreşimi (Çizelge 4.29-30). Bunların dışında 1729–1787, 2925-2932 ve 3523-3530 cm<sup>-1</sup> aralıklarında gözlenen diğer pikler sırasıyla karbonil gerilmesi, alifatik C-H yapıları ve hidroksil gruplarına ait titreşimlerdir.

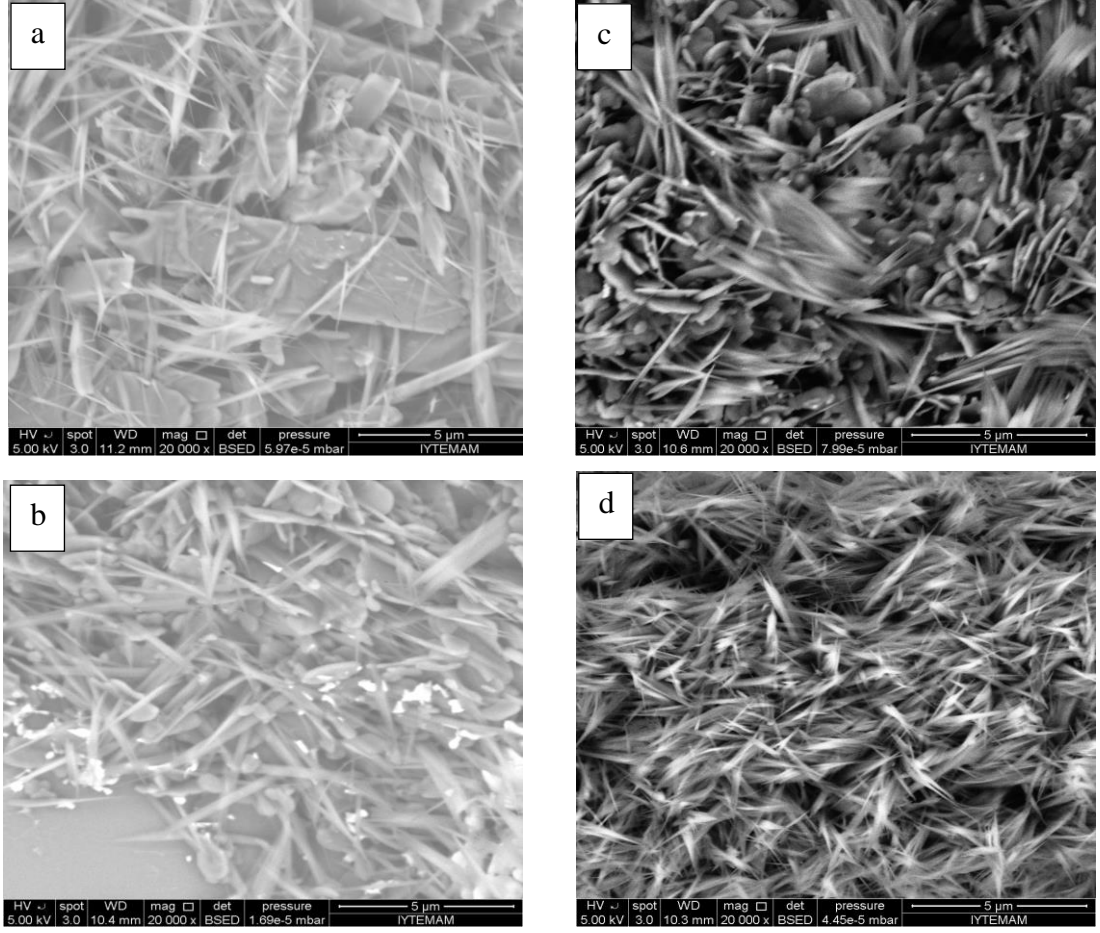
Atmosferik plazma sonrası  $WO_{3toz}/PFu$  kompozitinin FTIR spektrumunda baskın olarak furan monomer yapısı görülmekle birlikte, kompozitte  $775\text{ cm}^{-1}$  dolaylarında görülen band ise  $WO_3$ 'ün varlığını göstermektedir (Patil vd., 2008; Zhu vd., 2010).

#### 4.8.2. SEM ve iletkenlik sonuçları

Şekil 4.51-52'de argon ve helyum gazı kullanılarak sırasıyla değişen plazma uygulama süresi ve monomer hacimlerinde sentezlenen  $WO_{3toz}/PFu$  kompozit moleküllerinin yüzey yapısını gösteren SEM analizleri görülmektedir.



Şekil 4.51.  $WO_{3toz}/PFu$  kompozitinin argon gazı a) 3 dk, b) 8 dk ve helyum gazı kullanılarak c) 3 dk, d) 8 dk değişen plazma uygulama sürelerinde SEM görüntüsü



Şekil 4.52.  $WO_{3toz}/PFu$  kompozitinin argon gazı a)  $15\mu L$ , b)  $25\mu L$  ve helyum gazı kullanılarak d)  $15\mu L$  e)  $25\mu L$  değişen monomer hacimlerinde SEM görüntüsü

Çizelge 4.29-30' da görülen absorpsiyon pikleri ile paralel olarak minimum plazma uygulama süresi olan 3 dakika da her iki gaz kullanımında  $WO_{3toz}/PTh$  kompozit oluşumları gözlenmektedir (Şekil 4.51). Sentezlenen bu filmlerin morfoloji ve yapı özellikleri farklı plazma uygulama süresi ile değişim göstermektedir (Saravanan vd., 2004).

Toz halde irili ufaklı parçacıklardan oluşan  $WO_3$  yapısı (Şekil 4.36a) plazma uygulandıktan sonra kompozit yapısında iğneli yapılar olarak görülmektedir (Şekil 4.51-52). Bu görüntülerle oluşan  $WO_{3toz}/PFu$  kompozit morfolojileri,  $WO_{3toz}/PTh$  kompozit SEM yapıları ile benzerlik göstermektedir (Şekil 4.37-38).

$WO_3$  yapısı helyumda yükek reaktiviteden kaynaklı daha flama halinde oluşmuştur (Şekil 4.51c). Bu şeritler elektron yoğunluğunun yüksek olduğu kısımda aktivitenin artması daha fazla radikal ve iyonun oluşması sonucu plazmada oluşan boşluklardır.



Helyumla yapılan sentez daha homojen bir yüzey morfolojisi sergilemektedir (Merche vd., 2012).

Değişen monomer hacimlerinde sentezlenen kompozit yapıları baskın olarak WO<sub>3toz</sub> yüzey yapısına benzemektedir. Artan monomer hacim değerinde ise 25 µL monomer hacminde ise WO<sub>3toz</sub>/PFu kompozit yapıları daha homojen bir yapı sergilemektedir (Şekil 4.52). Genel olarak değişen uygulama süreleri ve monomer hacimlerinde kompozit yapısının bütün bir morfoloji sergilemesi nanopartiküllerin monomer yapısına tutunduğunu gösterir.

Çizelge 4.31’de WO<sub>3toz</sub>/PFu kompozitinin değişen plazma uygulama süresi ve monomer hacmi parametrelerinde iletkenlik değerleri görülmektedir.

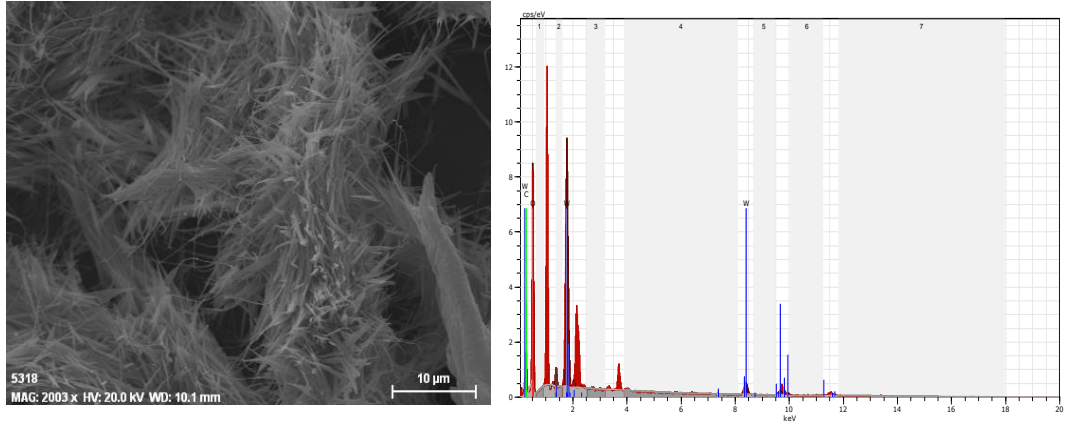
Çizelge 4.31. WO<sub>3toz</sub>/PFu kompozitinin değişen plazma uygulama süresi ve monomer hacim parametrelerinde iletkenlik değerleri

Plazma uygulama süresi (dk)	İletkenlik (S/cm) WO <sub>3toz</sub> /PFu	
	Argon	Helyum
3	0,8 10 <sup>-5</sup>	0,4 10 <sup>-5</sup>
8	0,6 10 <sup>-5</sup>	0,4 10 <sup>-5</sup>
Monomer hacmi ( µL)		
	Argon	Helyum
15	0,12 10 <sup>-4</sup>	0,1 10 <sup>-4</sup>
25	0,9 10 <sup>-5</sup>	0,8 10 <sup>-5</sup>

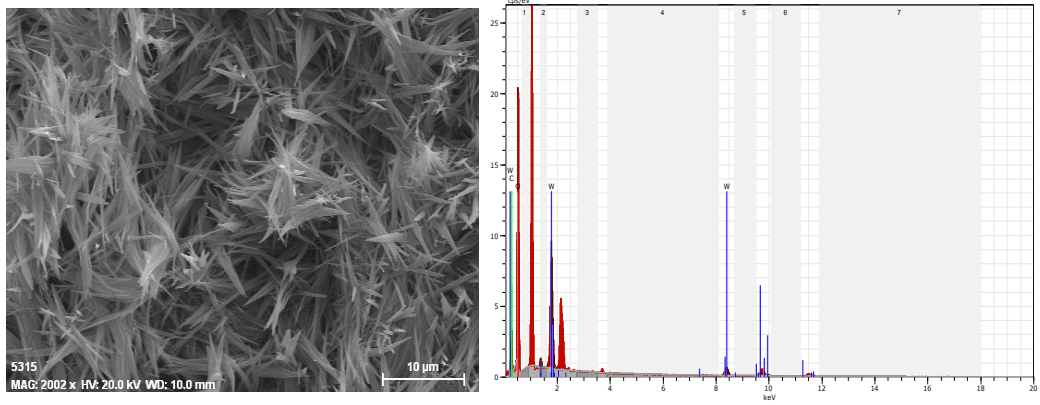
WO<sub>3toz</sub>/PFu kompozitinin değişen plazma parametrelerinde iletkenlik değeri 0,04 10<sup>-4</sup> – 0,12 10<sup>-4</sup> S/cm aralığında değişmektedir (Çizelge 4.31).

#### 4.8.3. WO<sub>3toz</sub>/PFu kompoziti için EDX sonuçları

Helyum ve argon gazlarıyla optimum koşullarda (234 W plazma gücü, 4 L/dk gaz akış hızı, 3 dakika işlem süresi ve 15µL monomer hacmi) sentezlenen WO<sub>3toz</sub>/PFu kompoziti için EDX grafikleri, Şekil 4.53-54’ de, bu grafiklere ait analiz sonuçları çizelge 4.32’de verilmiştir.



Şekil 4.53. Helyum gazıyla sentezlenen  $WO_{3toz}/PFu$  kompozitinin optimum koşullarda (234 W plazma gücü, 4 L/dk gaz akış hızı, 3 dakika işlem süresi ve  $15\mu L$  monomer hacmi) EDX grafikleri



Şekil 4.54. Argon gazıyla sentezlenen  $WO_{3toz}/PFu$  kompozitinin optimum koşullarda (234 W plazma gücü, 4 L/dk gaz akış hızı, 3 dakika işlem süresi ve  $15\mu L$  monomer hacmi) EDX grafikleri

Çizelge 4.32.  $WO_{3toz}/PFu$  kompozitinin optimum koşullarda elementel yüzey birleşimi

Element	Ağırlık %	
	Helyum	Argon
C	11,76	10,22
O	79,75	77,79
W	8,49	11,99
Toplam	100	100

## 5. SONUÇ ve ÖNERİLER

1. N-bütül lityum çözeltisi ile intercalate edilen toz  $\text{MoS}_2$ 'nin hidrotermal koşullarda işlem görmesi ile ortalama  $284,75 \pm 31,38$  nm çap değerine sahip birçok nanotüp yapıları sentezlendi.
2.  $\text{MoS}_{2\text{nanotüp}}/\text{PTh}$  kompozitlerinin değişen plazma parametrelerinde FTIR spektrumları karşılaştırıldığında piklerde kaymalar görülmekle birlikte, tiyofen yapılarında benzer pikler görüldü.
3. SEM mikrograflarında artan plazma gücü ile her iki gaz ile yapılan sentezlerde daha sık istiflenmiş homojen kompozit yapıları gözlenirken, 360 W değerinde argon gazı ile oluşturulan kompozitlerin daha uzun, sürekli yapılardan oluştuğu görüldü.
4. Helyum gazı ile sentezlenen  $\text{MoS}_{2\text{nanotüp}}/\text{PTh}$  kompozitlerinin SEM mikrografları ile paralel olarak EDX analizlerinde artan plazma gücü ile kompozit yapısında % Mo miktarı azalırken, C miktarında artma olduğu gözlemlendi. Plazma muamelesinden sonra,  $\text{MoS}_{2\text{nanotüp}}$  ve  $\text{MoS}_{2\text{nanotüp}}/\text{PTh}$  kompozit moleküllerine ait X-ray kırınım görüntülerinde belirgin bir farklılık ortaya çıkmadığı,  $\text{MoS}_{2\text{nanotüp}}$  yapısının korunduğu görüldü. Bütün bu sonuçlar tiyofenin helyum gazı kullanılarak değişen plazma parametrelerinde  $\text{MoS}_2$  nanotüplerinin üzerinde kristal yapıyı bozmayacak şekilde çok ince bir film olarak polimerleştiğini göstermektedir.
5. Monomer hacmi artırıldığı zaman helyum gazı kullanıldığında oluşan kompozit yapılarında dağınık yığılmalar gözlemlendi. Argon gazına ait SEM mikrograflarında artan monomer hacmi ile nanotüp yüzeyinde polimerlerin toplu birikimi sonucu daha pürüzlü yüzeyler oluştuğu görüldü.
6. Argon ve helyum gazı kullanılarak sentezlenen  $\text{MoS}_{2\text{nanotüp}}/\text{PTh}$  kompozitlerin FTIR, SEM, XRD ve iletkenlik sonuçları bir arada değerlendirildiğinde daha sık ve düzenli yapının oluştuğu, tiyofenin  $\text{MoS}_2$  nanotüplerinin üzerinde kristal yapıyı bozmayacak şekilde ince bir film tabakası olarak kaplandığı, 360 W plazma gücünde, 4 L/dk gaz akış hızında, 5 dakika işlem süresinde ve 15  $\mu\text{L}$

monomer hacminde  $\text{MoS}_2$ nanotüp/PTh kompozit oluşumu için optimum koşulları sağladığı görüldü.

7. Değişen plazma gücünde argon ve helyum gazları ile sentezlenen  $\text{MoS}_2$ toz/PTh kompozit ile  $\text{MoS}_2$ nanotüp/PTh kompozit yapılarında benzer absorpsiyon pikleri görüldü.
8. Her iki gaz kullanılarak yapılan  $\text{MoS}_2$ toz/PTh kompozit sentezlerinde düşük plazma gücünde yüzeyde düzgün bir yapının yanısıra küçük taneciklerden oluşan kümeleşmeler görüldü. Artan güç değerlerinde daha düzgün ve sürekli morfolojiler görüldü.
9.  $\text{MoS}_2$ nanotüp/PTh kompozit morfolojisinden farklı olarak plazma uygulaması sonrası  $\text{MoS}_2$ toz/PTh kompozitinin film şeklinde oluştuğu ve beklendiği gibi saf haldeki  $\text{MoS}_2$  yapısından farklı olduğu görüldü.
10.  $\text{MoS}_2$ toz/PTh kompozit yapılarının, artan gaz akış hızıyla homojen morfolojiden tanecikli bir film yapısına geçtiği görüldü. Değişen parametrelerde sentezlenen  $\text{MoS}_2$ toz/PTh kompozit morfolojileri absorpsiyon pikleri ile birlikte değerlendirildiğinde, plazma gücü 234 veya 360 W değerlerini aldığımda, 4 L/dk sabit gaz akış hızında, 5 dakika işlem süresinde ve 15  $\mu\text{L}$  monomer hacminde, kompozit oluşumu için optimum koşulları sağladığı görüldü.
11.  $\text{MoO}_3$ toz/PTh kompozitinde artan plazma güç değerleri ile film iletkenliklerinin azaldığı görüldü. Bununla aynı olarak güç arttıkça SEM mikrograflarında dağılmış yığılmalar gözlemlendi. 234 W değerinde helyum ile sentezlenen  $\text{MoO}_3$ toz/PTh kompozit yapısında bazı oluşumlar gözlenmekle beraber homojen bir kompozit görüntüsü elde edilemedi.
12. Değişen plazma parametrelerinde argon ve helyum gazları ile sentezlenen  $\text{WO}_3$ toz/PTh kompoziti yapılarında birbirine benzer absorpsiyon pikleri görüldü.
13. Her iki gazın da plazma gazı olarak kullanıldığı atmosferik plazma prosesinde artan plazma güç ve gaz akış hızı değerlerinde düzgün iç içe geçmiş tek tabaka haline gelmiş morfolojiler görüldü. Tüm sonuçlar birlikte değerlendirildiğinde

her iki gaz kullanılarak  $WO_{3\text{toz}}/PTh$  kompozit oluşumu için optimum koşulların yüksek plazma gücü minimum gaz akış hızı (360 W; 4 L/dk) veya daha düşük plazma gücü maksimum gaz akış hızı (234 W; 10 L/dk) olduğu görüldü.

14.  $WS_{2\text{toz}}/PEDOT$  kompozit yapısı için karakteristik piklerin oluşmadığı görüldü. EDOT monomerinin polimerizasyonunun yapılabilmesi için ortamda argon ve helyum gazının yanında iyonlaşma enerjisi daha düşük olan oksijen gazının kullanılması veya kesikli plazma sistemi kullanılarak nanopartiküllerin kompozit yapısına tutunması sağlanabileceği düşünülmektedir.
15. Değişen parametrelerde atmosferik plazma işlemi uygulandıktan sonra  $WS_{2\text{toz}}/PFu$  kompozit yapıları birbiriyle benzer absorpsiyon pikleri görüldü.  $WS_{2\text{toz}}/PFu$  kompoziti için her iki gaz kullanıldığında bütün halde morfoloji sergileyen ve bu oluşuma dair karakteristik piklerin gözlemlendiği plazma kalemi numune arası uzaklığın 1 cm, plazma gücünün 234 W, gaz akış hızının da 8 L/dk, olduğu koşulların kompozit için optimum koşullar olduğu görüldü.
16. Değişen plazma uygulama sürelerinde ve monomer hacimlerinde argon ve helyum gazlar ile sentezlenen  $WO_{3\text{toz}}/PFu$  kompoziti yapılarında birbirine benzer absorpsiyon pikleri görüldü.
17. Toz halde irili ufaklı parçacıklardan oluşan  $WO_3$  yapısı plazma uygulandıktan sonra kompozit yapısında sivri nanotel olarak görüldü.  $WO_3$  yapısı helyumda yükek reaktiviteden kaynaklı daha flama halinde oluştu. Genel olarak değişen uygulama süreleri ve monomer hacimlerinde nanopartiküllerin monomer yapısına tutunduğunu, kompozit oluşumunu destekleyen bütün yüzey morfolojileri görüldü.
18. Atmosferik basınç plazma yöntemi organik/inorganik nanohibrit yapıların sentez koşullarına (çözücüsüz, kimyasalsız, hızlı ve istenilen yüzeyler üzerinde oluşturulabilmesi gibi) avantajlar sağlarken, elde edilecek malzemelerin de özellikleri açısından (organik ve inorganik yapı arasında önemli bir parametre olan etkileşimlerin) daha güçlü ve uyumlu olmasını sağlayacaktır.
19. Bir seri iletken polimer ile  $MoS_2$ ,  $WS_2$  ve  $MoO_2$ ,  $WO_3$  gibi sülfür ve oksit türevli inorganik nanotüp, nanotoz gibi farklı türlerinin kompozitlerinin atmosferik

basınç plazma yöntemi ile hazırlanarak hem bu tip yapıların sentezi için uygun bir metod gelişimi sağlayacak hem de birçok farklı alanda uygulamalarını çalışan malzeme bilimi için yeni materyaller olacaktır.

## KAYNAKLAR

- Afanasiev, P., 2008. Synthetic approaches to the molybdenum sulfide materials. *Comptes Rendus Chimie*, 11, 159-182.
- Akan, T., 2006. Maddenin 4. Hali Plazma ve Temel Özellikleri, *Elektronik Çağdaş Fizik Dergisi*, 4. Sayı.
- Akther H, Bhuiyan A.H., 2005. Electrical and optical properties of plasma-polymerized N, N,3,5-tetramethylaniline thin films. *New Journal of Physics*, 7, 1-10.
- Alakhras, F., Holze, R., 2008. Furan-thiophene copolymers: Electrosynthesis and electrochemical behavior. *Journal of Applied Polymer Science*, 107, 1133-1141.
- Albiter, M.A., Huirache-Acuna, R., Paraguay-Delgado, F., Rico, J.L., Alonso-Nunez, G., 2006. Alternative route to large-scale MoS<sub>2</sub> and WS<sub>2</sub> inorganic fullerene-like nanostructures and nanoflowers. *Chemistry A European Journal*, 10, 6163–6171.
- Ameen, S., Akhtar, M.S., Kim, G.S., Kim, Y.S., Yang, O.B., Shin, H.S., 2009. Plasma-enhanced polymerized aniline/TiO<sub>2</sub> dye-sensitized solar cells. *Journal of Alloys and Compounds*, 87, 382–386.
- An, V., Bozheyev, F., Richecoeur, F., Irtegov, Y., 2011. Synthesis and characterization of nanolamellar tungsten and molybdenum disulfides. *Materials Letters*, 65, 2381–2383.
- Asandulesa, M., Topala, I., Pohoata, V., Dumitrascu, N., 2010. Influence of operational parameters on plasma polymerization process at atmospheric pressure. *Journal of Applied Physics*, 108, 093310-093316.
- Asandulesa, M., Topala, I., Pohoata, V., Legrand, Y.M., Dobromir, M., Totolin, M., Dumitrascu, N., 2013. Chemically polymerization mechanism of aromatic compounds under atmospheric pressure plasma conditions. *Plasma Processes and Polymers*, 10, 469–480.
- Ashby, M.F., Ferreira, P.J., Schodek, D.L., 2009. *Nanomaterials, Nanotechnologies and Design: An Introduction for Engineers and Architects*. 527 p.
- Attia, N.F., Menemparabath, M.M., Arepalli, S., Geckeler, K.E., 2013. Inorganic nanotube composites based on polyaniline: Potential room-temperature hydrogen storage materials. *International Journal of Hydrogen Energy*, 38, 9251-9262.
- Babakhani, BB., Ivey, D.G., 2010. Improved capacitive behavior of electrochemically synthesized Mn oxide/PEDOT electrodes utilized as electrochemical capacitors. *Electrochimica Acta*, 55, 4014-4024.
- Bae, I.S., Cho, S.H., Lee, S.B., Kim, Y., Boo, J.H., 2005. Growth of plasma-polymerized thin films by PECVD method and study on their surface and optical characteristics. *Surface Coating Technology*, 193, 142–146.

- Baroch, P., Hieda, J., Saito, N., Takai, O., 2007. Atmospheric plasma-calcination of mesoporous tungsten oxide utilizing plasma dielectric barrier discharge. *Thin Solid Films*, 515, 4905–4908.
- Baruwati, B., Kumar, D.K., Manorama, S.V., 2006. Hydrothermal synthesis of highly crystalline ZnO nanoparticles: A competitive sensor for LPG and EtOH. *Sensors and Actuators B*, 119, 676–682.
- Batista Mancinelli, K.C., Lisboa, F.S., Soares, J.F., Zawadzki, S.F., Wypych, F., 2013. Poly(vinyl alcohol) nanocomposite films containing chemically exfoliated molybdenum disulfide. *Materials Chemistry and Physics*, 137, 764-771.
- Bekri-Abbes, I., Srasra, E., 2010. Characterization and AC conductivity of polyaniline–montmorillonite nanocomposites synthesized by mechanical/chemical reaction. *Reactive & Functional Polymers*, 70, 11–18.
- Bhat, N.V., Wavhal, D.S., 1998. Preparation and characterization of plasma-polymerized thiophene films. *Journal of Applied Polymer Science*, 70, 203.
- Bhat, N.V., Wavhal, D.S., 2000. Characterization of plasma-polymerized thiophene onto cellulose acetate membrane and its application to pervaporation. *Separation Science and Technology*, 35, 227-242.
- Bissessur, R., Liu, P.K.Y., 2006. Direct insertion of polypyrrole into molybdenum disulfide. *Solid State Ionics*, 177, 191-196.
- Bissessur, R., White, W., 2006. Novel alkyl substituted polyanilines/molybdenum disulfide nanocomposites. *Materials Chemistry and Physics*, 99, 214-219.
- Bissessur, R., Degroot, D.C., Schindler, J.L., Kannewurf, C.R., Kanatzidis, M.G., 1993. Inclusion of Polyaniline into MoO<sub>3</sub>. *Journal of Chemical Society, Chemical Communications*, 8, 687-689.
- Bissessur, R., Kanatzidis, M.G., Schinder, J. L., Kannewurf, C.R., 1993. Encapsulation of polymers into MoS<sub>2</sub> and metal to insulator transition in metastable MoS<sub>2</sub> *Journal of Chemical Society, Chemical Communications*, 20, 1582-1585.
- Bissessur, R., Schindler, J.L., Kannewurf, C.R., Kanatzidis, M.G., 1993. Nanoscale composites formed by encapsulation of polymers in MoS<sub>2</sub>. *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, 245, 249-254.
- Bogaerts, A., Neyts, E., Gijbels, R., Van der Mullen, J., 2002. Surface modification of kevlar by grafting carbon nanotubes. *Spectrochimica Acta Part B-Atomic Spectroscopy*, 57, 609-658.
- Bormashenko, E., Chaniela, G., Grynyov, R., 2013. Towards understanding hydrophobic recovery of plasma treated polymers: Storing in high polarity liquids suppresses hydrophobic recovery. *Applied Surface Science*, 273, 549–553.



- Bormashenko, E., Whyman, G., Multanen, V., Shulzinger, E., Chaniel, G., 2015. Physical mechanisms of interaction of cold plasma with polymer surfaces. *Journal of Colloid and Interface Science*, 448, 175-179.
- Brault, P., 2011. Plasma deposition of catalytic thin films: Experiments, applications, molecular modeling. *Surface & Coatings Technology*, 205, 15–23.
- Broekaert, J.A.C., Reinsberg, K.G., 2015. Spectrochemical analysis with DC glow discharges at atmospheric pressure. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 106, 1-7.
- Cao, S., Liu, T., Hussain, S., Zeng, W., Peng, W., Pan, F., 2015. Hydrothermal synthesis, characterization and optical absorption property of nanoscale WS<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> composites. *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures*, 68, 171-175.
- Carrillo, I., Bianca, E.S., E., Gonzalez-Tejera, M.J., Hernandez-Fuentes, I., 1994. FTIR study of the influence of the deposition potential in the synthesis of polyfuran/perchlorate doped films. *Chemical Physics Letters*, 229, 633-637.
- Castagnola, V., Bayon, C., Descamps, E., Bergaud, C., 2014. Morphology and conductivity of PEDOT layers produced by different electrochemical routes. *Synthetic Metals*, 189,7-16.
- Chang, Y. H., Chang, C. C., Chen, Y. C., Yang, A. C.-M., Liu, Y. C., Cheng, C. K., 2009. Novel polymeric thin films from labile lactic acid by a dry process. *Plasma Processes Polymers*, 6, 45-47.
- Chen, F.F., Chang, J.P., 2002. *Lectures Notes On Principles Of Plasma Processing*. Plenum/Kluwer Publishers, Los Angles.
- Chen, J.K., Lin, I.K., Ko, F.H., Huang, C.F., Chen, K.S., Chan, C.H., Chang, F.C., 2004. Behavior and surface energies of polybenzoxazines formed by polymerization with argon, oxygen, and hydrogen plasmas. *Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics*, 42, 4063–4074.
- Chen, Z., Dai, X.J., Magniez, K., Lamb, P.R., Fox, B.L., Wang, X., 2014. Improving the mechanical properties of multiwalled carbon nanotube/epoxy nanocomposites using polymerization in a stirring plasma system. *Composites: Part A*, 56, 172–180.
- Chiang, T.Y., Huang, M.C., Tsai, C.H., 2014. The reversibility of ionic transport in PEDOT with application to a complementary electrochromic device. *Applied Surface Science*, 308,293-300.
- Choi, J.H., Lee, E.S., Baik, H.K., Lee, S.J., Song, K.M., Lim, Y.S., 2005. Analysis of polymer surface treated by dielectric barrier discharge. *Plasma Sources Science and Technology*, 14, 363–367.
- Cuauhtemoc Palacios, J., Guadalupe Olayo, M., Cruz, G.J., Chavez-Carvayar, J. A., 2014. Meyer-Neldel rule in plasma polythiophene thin films. *Open Journal of Polymer Chemistry*, 4, 31-37.

- Daşdemir, M., 2006. Electrospinning of Thermoplastic Polyurethane (TPU) For Producing Nanofibers. Textile Engineering University of Gaziantep, M.Sc. Thesis, 107s, Gaziantep.
- Dams, R., Vangeneugden, D., Vanderzande, D., 2006. Plasma Deposition of Thiophene Derivatives Under Atmospheric Pressure. *Chemical Vapor Deposition*, 12, 719–727.
- Geyter, N.D., Morent, R., Van Vlierberghe, S., Dubruel, P., Leys, C., Gengembre, L., Schacht, E., Payen, E., 2009. Deposition of polymethyl methacrylate on polypropylene substrates using an atmospheric pressure dielectric barrier discharge. *Progress in Organic Coatings*, 64, 230–237.
- Deynse, A.V., Cools, P., Leys, C., Geyter, N.D., Morent, R., 2015. Surface activation of polyethylene with an argon atmospheric pressure plasma jet: Influence of applied power and flow rate. *Applied Surface Science*, 328, 15, 269-278.
- Enzel, P., Bein, T., 1989. Intrazeolite synthesis of polythiophene chains. *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications*, 1326-1327.
- Eren, E., Celik, G., Uygun, A., Tabaciarova, J., Omastova, M., 2012. Synthesis of poly(3,4-ethylenedioxythiophene)/titanium dioxide nanocomposites in the presence of surfactants and their properties. *Synthetic Metals*, 162, 1451–1458.
- Fang, J., Chen, H., Yu, X., 2000. Studies on plasma polymerization of hexamethyldisiloxane in the presence of different carrier gases. *Journal of Applied Polymer Science*, 80, 1434–1438.
- Faraday, M., 1857. The Bakerian Lecture: Experimental Relations of Gold (and Other Metals) to Light, The Royal Society, London, 147, 145-181.
- Farhat, S., Gilliam, M., Rabago-Smith, M., Baran, C., Walter, N., Zand, A., 2014. Polymer coatings for biomedical applications using atmospheric pressure plasma. *Surface and Coatings Technology*, 241, 123-129.
- Farias, R.F., Airoidi, C., 2003. Synthesis and characterization of an VOPO<sub>4</sub>-polyaniline lamellar hybrid compound. *Solid State Science*, 5, 611-613.
- Faupel, F., Zaporojtchenko, V., Strunskus, T., Elbahri, M., 2010. Metal-Polymer nanocomposites for functional applications. *Advanced Engineering Materials*, 12, 1177-1190.
- Feng, C.Q., Ma, J., Li, H., Zeng, R., Guo, Z.P., Liu, H.K., 2009. Synthesis of molybdenum disulfide (MoS<sub>2</sub>) for lithium ion battery applications. *Materials Research Bulletin*, 44, 1811–1815.
- Feng, C.Q., Huang, L.F., Guo, Z.P., Liu, H.K., 2007. Synthesis of tungsten disulfide (WS<sub>2</sub>) nanoflakes for lithium ion battery application. *Electrochemistry Communication*, 9, 119–122.

- Feng, Z., Mo, D., Wang, Z., Zhen, S., Xu, J., Lu, B., Ming, S., Lin, K., Xiong, J., 2015. Low-potential electrosynthesis of a novel nitrogen analog of PEDOT in an ionic liquid and its optoelectronic properties. *Electrochimica Acta*, 160, 160–168.
- Francesch, L., Garreta, E., Balcells, M., Edelman, E.R., Borros, S., 2005. Fabrication of bioactive surfaces by plasma polymerization techniques using a novel acrylate-derived monomer. *Plasma Processes and Polymers*, 2, 605-611.
- Friedrich, J., 2011. Mechanisms of Plasma Polymerization –reviewed from a chemical point of view. *Plasma Processes and Polymers*, 8, 783–802.
- Ganji, Y., Kasra, M., Kordestani, S.S., Hariri, M.G., 2014. Synthesis and characterization of gold nanotube/nanowire–polyurethane composite based on castor oil and polyethylene glycol. *Materials Science and Engineering C*, 42, 341–349.
- Garnier, F., Deloffre, F., Horowitz, G., Hajlaoui, R., 1993. Structure effect on transport of charge-carriers in conjugated oligomers. *Synthetic Metals*, 57, 4747-4754.
- Gonzalez-Tejera, M.J., Sanchez de la Blanca, E., Carillo, I., 2008. Polyfuran conducting polymers: Synthesis, properties, and applications. *Synthetic Metals*, 158, 165-189.
- Goossens, O., Dekempeneer, E., Vangeneugden, D., Van de Leest, R., Leys, C., 2001. Application of atmospheric pressure dielectric discharge in deposition, cleaning and activation. *Surface Coating Technology*, 142–144, 474-481.
- Gök, A., Öksüz, L., 2007. Atmospheric pressure plasma deposition of polyfuran. *Journal of Macromolecular Science, Part A: Pure and Applied Chemistry*, 44, 1095–1099.
- Gök, A., Sarı, B., Talu, M., 2003. Chemical preparation of conducting Polyfuran/poly(2-chloroaniline) composites and their properties: A comparison of their components, polyfuran and poly(2-chloroaniline). *Journal of Applied Polymer Science*, 88, 2924.
- Göktaş, H., Ince, F.G., 2009. Characterization of plasma-polymerized thiophene thin films and nanoparticles Synthesized by a Double-Discharge Technique. *Plasma Processes Polymers*, 6, 126–131.
- Groenewoud, L.M.H., Engbers, G.H.M., Feijen, J., 2003. Plasma polymerization of thiophene derivatives. *Langmuir*, 19, 1368-1374.
- Groenewoud, L.M.H., Engbers, G.H.M., Terlingen, J.G.A., Wormeester, H., Feijen, J., 2000. Pulsed Plasma Polymerization of Thiophene. *Langmuir*, 16, 6278-6286.
- Groenewoud, L.M.H., Engbers, G.H.M., White, R., Feijen, J., 2001. On the iodine doping process of plasma polymerised thiophene layers. *Synthetic Metals*, 125, 429-440.

- Guo, Y., Zhang, J., Xu, J., Yu, J., 2008. Variable morphology of PTFE-like polymer nanocrystals fabricated by oriented plasma polymerization at atmospheric pressure. *Applied Surface Science*, 254, 3408–3411.
- Hanemann, T., Szabo, D.V., 2010. Polymer-nanoparticle composites: from synthesis to modern applications. *Materials*, 3, 3468–517.
- Hassan, M.H.A., 2005. Nnanotechnology: Small things and big changes in the developing world. *Science*, 309, 65-66.
- Hegemann, D., Hanselmann, B., Guimond, S., Fortunato, G., Giraud, M.N., Guex, A.G., 2014. Considering the degradation effects of amino-functional plasma polymer coatings for biomedical application. *Surface and Coatings Technology*, 255, 90-95.
- Hody, H., Choquet, P., Moreno-Couranjou, M., Maurau, R., Pireaux, J.J., 2010. Optimization of carboxyl surface functionalization by MA-VTMS copolymerization using atmospheric pressure plasma DBD: Influence of the Carrier Gas. *Plasma Processes Polymers*, 7, 403.
- Hosokawa, M., Nogi, K., Naito, M., Yokoyama, T., 2007. *Nanoparticle Technology Handbook*. Elsevier, 622, Oxford.
- Hu, K., Wang, J., Schraube, S., Xu, Y., Hu, X., Stengler, R., 2009. Tribological properties of MoS<sub>2</sub> nano-balls as filler in polyoxymethylene-based composite layer of three-layer self-lubrication bearing materials. *Wear*, 266, 1168-1207.
- Hussain, A.A., Pal, A.R., Kar, R., Bailung H., Chutia, J., Patil, D.S., 2014. Comparative study of nanocomposites prepared by pulsed and dc sputtering combined with plasma polymerization suitable for photovoltaic device applications. *Materials Chemistry and Physics*, 148,540-547.
- Inagaki, N. 1996. *Plasma surface modification and plasma polymerization*. Technomic Publishing Company, Inc., Lancaster, PA, 1996
- Jacob, M.V., Easton, C. D., Woods, G.S., Berndt, C.C., 2008. Fabrication of a novel organic polymer thin film, *Thin Solid Films* 516, 3884-3887.
- Jaymand, M., Hatamzadeh, M., Omid, Y., 2015. Modification of polythiophene by the incorporation of processable polymeric chains: Recent progress in synthesis and applications. *Progress in Polymer Science*, doi:10.1016/j.progpolymsci. 2014.11.004.
- Jeon, S.S., Yang, S.J., Lee, K.J., Im, S.S., 2010. A facile and rapid synthesis of unsubstituted polythiophene with high electrical conductivity using binary organic solvents. *Polymer*, 51, 4069-4076.
- Jeong, D.C., Wen, L., Kim, S., Nam, J.D., Han, J.G., Song, C., 2014. Effect of distance from discharge to substrate on plasma-polymerized polythiophenes. *Surface & Coatings Technology*, 259, 27–32.

- Jerome Bour, J., Charles, L., Petersen, J., Michel, M., Bardon, J., Ruch, D., 2010. Insights in molecular structure of organosilicon plasma polymer produced by means of atmospheric pressure dielectric barrier discharge process. *Plasma Processes and Polymers*, 7, 687–694.
- Ji, Y.Y., Chang, H.K., Hong, Y.C., Lee, S.H., 2009. Water-repellent improvement of polyester fiber via radio frequency plasma treatment with argon/hexamethyldisiloxane (HMDSO) at atmospheric pressure. *Current Applied Physics*, 9, 253–256.
- Ji, Y.Y., Kim, S.S., Kwon, O.P., Lee, S.H., 2009. Easy fabrication of large-size superhydrophobic surfaces by atmospheric pressure plasma polymerization with non-polar aromatic hydrocarbon in an in-line process. *Applied Surface Science*, 255, 4575–4578.
- Jobanputra, M.C., Durstock, M.F., Clarson, S.J., 2003. Investigation of plasma polymerized benzene and furan thin films for application in opto-electronic devices. *Applied Polymer Science*, 87, 523-528.
- Joensen, P., Frindt, R.F., Morrison, S.R., 1986. Single layer MoS<sub>2</sub>. *Materials Research Bulletin*, 21, 457-461.
- Kale, K. H., Desai, A.N., 2011. Atmospheric pressure plasma treatment of textiles using non-polymerising gases. *Indian Journal of Fibre and Textile Research*, 36, 289-299.
- Kanatidis, M.G., Marcy, H.O., McCarthy, W.J., Kannewurf, C.R., Marks, T.J., 1989. In situ intercalative polymerization chemistry of FeOCl. Generation and properties of novel, highly conductive inorganic/organic polymer microlaminates. *Solid State Ionics*, 32–33, 594-608.
- Kanatidis, M.G., Wu, C.G., Marcy, H.O., DeGroot, D.C., Kannewurf, C.R., 1990. Conductive polymer/oxide bronze nanocomposites: Intercalated polythiophene in V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> xerogels. *Chemistry of Materials*, 2, 222-224.
- Kanatidis, M.G., Wu, C.G., Marcy, H.O., Kannewurf, C.R., 1989. Conductive polymer bronzes intercalated polyaniline in V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> xerogels. *Journal of American Chemical Society*, 111, 4139-4141.
- Kango, S., Kaliab, S., Celli, A., Njugunad, J., Habibie, Y., Kumar, R., 2013. Surface modification of inorganic nanoparticles for development of organic–inorganic nanocomposites—A review. *Progress in Polymer Science*, 38, 1232– 1261.
- Kerridge, D.H., Walker, S.J., 1977. Molten potassium thiocyanate: The reactions of some compounds of molybdenum, rhodium and silver. *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry*, 39, 1579-1581.
- Kim, M.C., Cho, S.H., Han, J.G., Hong, B.Y., Kim, Y.J., Yang, S.H., Boo, J.H., 2003. High-rate deposition of plasma polymerized thin films using PECVD method and characterization of their optical properties. *Surface Coatings Technology*, 169, 595-599.

- Kim, M.C., Cho, S.H., Lee, S.B., Kim, Y., Boo, J.H., 2004. Characterization of polymer-like thin films deposited on silicon and glass substrates using PECVD method. *Thin Solid Films*, 447, 592-598.
- Kim, M.C., Yang, S.H., Boo, J.H., Han, J.G., 2003. Surface treatment of metals using an atmospheric pressure plasma jet and their surface characteristics. *Surface and Coatings Technology*, 174, 839-844.
- Kim, S.Y., Kim, S.Y., Lee, S., Jo, S., Im, Y.H., Lee, H.S., 2015. Microwave plasma carbonization for the fabrication of polyacrylonitrile-based carbon fiber. *Polymer*, 56, 590-595.
- Kong, F., Wang, Y., Zhang, J., Xia, H., Zhu, B., Wang, Y., Wang, S., Wu, S., 2008. The preparation and gas sensitivity study of polythiophene/SnO<sub>2</sub> composites. *Materials Science and Engineering B*, 150, 6-11.
- Kostov, K.G., Nishime, T.M.C., Castro, A.H.R., Toth, A., Hein, L.R.O., 2014. Surface modification of polymeric materials by cold atmospheric plasma jet. *Applied Surface Science*, 314, 367-375.
- Ku, J.H., Jung, I.H., Rhee, K.Y., Park, S.J., 2013. Atmospheric pressure plasma treatment of polypropylene to improve the bonding strength of polypropylene/aluminum composites. *Composites: Part B*, 45, 1282-1287.
- Kumar, D.S., Fujioka, M., Asano, K., Shoji, A., Jayakrishnan, A., Yoshida, Y., 2007. Surface modification of poly(ethylene terephthalate) by plasma polymerization of poly(ethylene glycol). *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*, 18, 1831-1835.
- Kurniawan, D., Kim, B.S., Lee, H.Y., Lim, J.Y., 2012. Atmospheric pressure glow discharge plasma polymerization for surface treatment on sized basalt fiber/poly(lactic acid) composites. *Composites: Part B*, 43, 1010-1014.
- Laikhtman, A., Michaelson, Sh., Hoffman, A., Kim, T.K., Moon, H.R., Zak, A., 2014. Using hydrogen activated by microwave plasma vs. molecular hydrogen for hydrogen storage in tungsten disulfide inorganic nanotubes. *International Journal of Hydrogen Energy*, 39, 9837-9841.
- Lakshmi G.B.V.S., Anju, D., Avasthi D.K., Zulfequar, M., Siddiqui, A.M., 2009. RF-plasma polymerization and characterization of polyaniline. *European Polymer Journal*, 45, 2873-2877.
- Lakshmi, G.B.V.S., Dhillon, A., Avasthi, D.K., Siddiqui, A.M., Zulfequar, M., 2010. Synthesis and characterization of thin films of poly(3-methyl thiophene) by rf-plasma polymerization. *Materials Letters*, 64, 1672-1673.
- Lamberti, C., 2011. *Characterization of semiconductor heterostructures and nanostructures*. Elsevier, 496 p, Amsterdam.
- Langmuir, I., 1928. Oscillations in ionized gases. *Proceedings of the National Academy of The Science*, 14, 627-637.

- Lavayen, V., Mirabal, M., Benavente, B., Seekamp, J., Sotomayor Torres, C.M., Gonzalez, G., 2003. Molybdenum disulfide - amine nanostructures. AIP Conference Proceedings, 685, 473.
- Lavayen, V., Mirabal, N., O'Dwyer, C., Santa Ana, M.A., Benavente, E., Sotomayor Torres, C.M., Gonzalez, G., 2007. The formation of nanotubes and nanocoils of molybdenum disulphide. Applied Surface Science, 253, 5185–5190.
- Leblanc, J.L., 2010. Filled Polymers: Science and Industrial Applications. CRC Press Taylor Francis Group, Boca Raton, FL, USA.
- Lee, B.J., Cho, S.C., Jeong, G.H., 2015. Atmospheric pressure plasma treatment on graphene grown by chemical vapor deposition. Current Applied Physics, 15, 563-568.
- Lewis, G.T., Nowling, G.R., Hicks, R.F., Cohen, Y., 2007. Inorganic surface nanostructuring by atmospheric pressure plasma-induced graft polymerization. Langmuir, 23, 10756-10764.
- Li, X., Zhu, H., 2015. Two-dimensional MoS<sub>2</sub>: Properties, preparation, and applications. Journal of Materiomics, 1, 33-44.
- Li, X.G., Kang, Y., Huang, M.R., 2006. Optimization of polymerization conditions of furan with aniline for variable conducting polymers. Journal of Combinatorial Chemistry, 8, 670.
- Li, X.L., Ge, J.P., Li, Y.D., 2004. Atmospheric pressure chemical vapour deposition: an alternative route to large-scale MoS<sub>2</sub> and WS<sub>2</sub> inorganic fullerene-like nanostructures and nanoflowers. Chemical European Journal, 10, 6163–6171.
- Li, Y., Xiang, Y., Dong, X., Xu, J., Ruan, F., Pan, Q., 2009. Polymerization of aniline in the interlayer space of molybdenum trioxide and its electrochemical properties. Journal of Solid State Chemistry, 182, 2041–2045.
- Li, Y., Zhou, Z., Zhang, S., Chen, Z., 2008. MoS<sub>2</sub> nanoribbons: high stability and unusual electronic and magnetic properties. Journal of the American Chemical Society, 130, 16739–16744.
- Lin, B.Z., Ding, C., Xu, B.H., Chen, Z.J., Chen, Y.L., 2009. Preparation and characterization of polythiophene/molybdenum disulfide intercalation material. Materials Research Bulletin, 44, 719–723.
- Lin, Y.S., Tsai, T.H., Tien, S.W., 2013. Atmospheric pressure plasma jet-synthesized electrochromic organomolybdenum oxide thin films for flexible electrochromic devices. Thin Solid Films, 529, 248-252.
- Liu, C., Wang, L., Tang, Y., Luo, S., Liu, Y., Zhang, S., Zeng, Y., Xu, Y., 2015. Vertical single or few-layer MoS<sub>2</sub> nanosheets rooting into TiO<sub>2</sub> nanofibers for highly efficient photocatalytic hydrogen evolution. Applied Catalysis B: Environmental, 164, 1-9.

- Loo, A.H., Bonanni, A., Sofer, Z., Pumera, M., 2015. Exfoliated transition metal dichalcogenides (MoS<sub>2</sub>, MoSe<sub>2</sub>, WS<sub>2</sub>, WSe<sub>2</sub>): An electrochemical impedance spectroscopic investigation. *Electrochemistry Communications*, 50, 39-42.
- Losic, D., Cole, M.A., Dollmann, B., Vasilev, K., Griesser, H.J., 2008. Surface modification of nanoporous alumina membranes by plasma polymerization. *Nanotechnology*, 19, 245704 (7pp).
- Luo, H., Wei, M., Wei, K., 2011. A redox-assisted molecular assembly of molybdenum oxide amine composite nanobelts. *Journal of Alloys and Compounds*, 509, 864–867.
- M.C. Kim, M.C., Cho, S.H., Han, J.G., Hong, B.Y., Kim, Y.J., Yang, S.H., Boo, J.H., 2003. High-rate deposition of plasma polymerized thin films using PECVD method and characterization of their optical properties. *Surface & Coatings Technology*, 169, 595-599.
- Maharaj, D., Bhushan, B., 2015. Characterization of nanofriction of MoS<sub>2</sub> and WS<sub>2</sub> nanotubes. *Materials Letters*, 142, 207-210.
- Mancinelli, K.C.B., Lisboa, F.S., Soares, J.F., Zawadzki, S.F., Wypych, F., 2013. Poly(vinyl alcohol) nanocomposite films containing chemically exfoliated molybdenum disulfide. *Materials Chemistry and Physics*, 137, 764-771.
- Mane, A.T., Navale, S.T., Pawar, R.C., Lee, C.S., Patil, V.B., 2015. Microstructural, optical and electrical transport properties of WO<sub>3</sub> nanoparticles coated polypyrrole hybrid nanocomposites. *Synthetic Metals*, 199, 187–195.
- Matan, N., Nisoa, M., Matan, N., 2014. Antibacterial activity of essential oils and their main components enhanced by atmospheric RF plasma. *Food Control*, 39, 97-99.
- Math, 2011. Erişim tarihi: 22.12.2011. <http://images.math.cnrs.fr/Les-surprenantes-proprietes-des.html>.
- Matusinovic, Z., Shukla, R., Manias, E., Hogshead, C.G., Wilkie, C. A., 2012. Polystyrene/molybdenum disulfide and poly(methyl methacrylate)/molybdenum disulfide nanocomposites with enhanced thermal stability. *Polymer Degradation and Stability*, 97, 2481-2486.
- Mayorga-Martinez, C.C., Ambrosi, A., Eng, A.Y.S., Sofer, Z., Pumera, M., 2015. Transition metal dichalcogenides (MoS<sub>2</sub>, MoSe<sub>2</sub>, WS<sub>2</sub> and WSe<sub>2</sub>) exfoliation technique has strong influence upon their capacitance. *Electrochemistry Communications*, 56, 24-28.
- McConnell, R. M., Godwin, W.E., Baker, S.E., Powell, K.T., Baskett, M.M., Morara, A., 2004. Polyfuran and co-polymers: A chemical synthesis. *International Journal of Polymeric Materials*, 53, 697-708.
- Mendoza, N., Paraguay-Delgado, F., Hechavarría, L., Nicho, M.E., Hu, H., 2011. Nanostructured polyethylene-glycol-titanium oxide composites as solvent-free viscous electrolytes for electrochromic devices. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 95, 2478-2484.



- Merche, D., Poleunis, C., Bertrand, P., Sferrazza, M., Reniers, F., 2009. Synthesis of Polystyrene thin films by means of an atmospheric pressure plasma torch and a dielectric barrier discharge. *IEEE Transactions on Plasma Science*, 37, 951-960.
- Merche, D., Vandencastele, N., Reniers, F., 2012. Atmospheric plasmas for thin film deposition: A critical review. *Thin Solid Films*, 520, 4219–4236.
- Moazeni, M., Hajipour, H., Askari, M., Nusheh, M., 2015. Hydrothermal synthesis and characterization of titanium dioxide nanotubes as novel lithium adsorbents. *Materials Research Bulletin*, 61, 70-75.
- Mugica-Vidal, R., Alba-Elias, F., Sainz-Garcia, E., Ordieres-Mere, J., 2014. Atmospheric plasma-polymerization of hydrophobic and wear-resistant coatings on glass substrates. *Surface and Coatings Technology*, 259, 374-385.
- Murugan, A.V., Quintin, M., Delville, M.H., Campet, G., Gopinath, C.S., Vijayamohan, K., 2006. Exfoliation-induced nanoribbon formation of poly(3,4-ethylenedioxythiophene) PEDOT between MoS<sub>2</sub> layers as cathode material for lithium batteries. *Journal of Power Sources*, 156, 615–619.
- Naffakh, M., Marco, C., Ellis, G., Cohen, S.R., Laikhtman, A., Rapoport, L., Zak, A., 2014. Novel poly(3-hydroxybutyrate) nanocomposites containing WS<sub>2</sub> inorganic nanotubes with improved thermal, mechanical and tribological properties. *Materials Chemistry and Physics* 147, 273-284.
- Najafisayar, P., Bahrololoom M.E., 2013. The effect of pulse electropolymerization on the electrochemical properties of polythiophene films. *Electrochimica Acta*, 114, 462-473.
- Nakamura, T., Buttapeng, C., Furuya, S., Harada, 2009. N., Surface cleaning of metal wire by atmospheric pressure plasma. *Applied Surface Science*, 256, 1096-1100.
- Naquib, M., Gogotsi, Y., 2014. Synthesis of two- dimensional materials by selective extraction. *Acc. Chem. Res.*, 48, 128-135.
- Nastase, F., Mihaiescu, D., Nastase, C., Mirea, C., Burzo, I., Stamatina, I., 2005. Plasma polymerized ferrocene–pyrrole copolymer films. *Composites: Part A: Applied Science and Manufacturing*, 36, 503-507.
- Nastase, F., Stamatina, I., Nastase, C., Mihaiescu, D., Moldovan, A., 2006. Synthesis and characterization of PANi-SiO<sub>2</sub> and PTh-SiO<sub>2</sub> nanocomposites' thin films by plasma polymerization. *Progress in Solid State Chemistry*, 34,191-199.
- Nath, M., Govindaraj, A., Rao, C.N.R., 2001. Simple synthesis of MoS<sub>2</sub> and WS<sub>2</sub> nanotubes. *Advanced Materials*, 13, 283–286.
- Navale, S.T., Mane, A.T., Khuspe, G.D., Chougule, M.A., Patil, V.B., 2014. Room temperature NO<sub>2</sub> sensing properties of polythiophene films. *Synthetic Metals*, 195, 228-233.

- Nicho, M.E., Hu, H., Lopez-Mata, C., Escalante, J., 2004. Synthesis of derivatives of polythiophene and their application in an electrochromic device. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 82, 105-118.
- Njatawidjaja, E., Kodama, M., Matsuzaki, K., Yasuda, K., Matsuda, T., Kogoma, M., 2006. Hydrophilic modification of expanded polytetrafluoroethylene (ePTFE) by atmospheric pressure glow discharge (APG) treatment. *Surface & Coatings Technology*, 201, 699–706.
- OceanOptics. HR2000 and HR2000CG-UV-NIR Series. High-Resolution Fiber Optic Spectrometers HR2000 / HR2000CG-UV-NIR. Installation and Operation Manual Document Number 194-00000-000-02-0208. Erişim Tarihi: 01.05.2015. <http://oceanoptics.com/wp-content/uploads/hr2000.pdf>.
- Okada, A., Usuki, A., 2006. Twenty years of polymer-clay nanocomposites. *Macromolecular Materials and Engineering*, 291, 1449–76.
- Olayo M.G., Morales J., Cruz G.J., Olayo R., Ordonez E., Barocio S.R., 2001. On the influence of electron energy on iodine-doped polyaniline formation by plasma polymerization. *Journal of Polymer Science Part B Polymer Physics*, 39, 175-183.
- Özdoğan, E., Demir, A., Seventekin, N., 2006. Nanoteknoloji ve tekstil uygulamaları. *Tekstil ve Konfeksiyon*, 3, 159-168.
- Panigrahi, P.K., Pathak, A., 2011. A novel route for the synthesis of nanotubes and fullerene-like nanostructures of molybdenum disulfide. *Materials Research Bulletin*, 46, 2240–2246.
- Paosawatyanong, B., Tapaneeyakorn, K., Bhanthumnavin, W., 2010a. AC plasma polymerization of pyrrole. *Surface & Coatings Technology* 204, 3069–3072.
- Paosawatyanong, B., Kamphiranon, P., Bannarakkul, W., Srithana-anant, Y., Bhanthumnavin, W., 2010b. Doping of polythiophene by microwave plasma deposition. *Surface & Coatings Technology*, 204, 3053–3058.
- Pappas, D., 2011. Status and potential of atmospheric plasma processing of materials. *Journal of Vacuum Science and Technology A*, 29, 020801-17.
- Patil, D., Seo, Y.K., Hwang, Y.K., Chang, J.S., Patil, P., 2008. Humidity sensitive poly(2,5-dimethoxyaniline)/ WO<sub>3</sub> composites. *Sensors and Actuators B*, 132, 116–124.
- Peponi, L., Puglia, D., Torre, L., Valentini, L., Kenny, J.M., 2014. Processing of nanostructured polymers and advanced polymeric based nanocomposites. *Materials Science and Engineering*, 85, 1–46.
- Peter, T., Wegner, M., Zaporojtchenko, V., Strunskus, T., Bornholdt, S., Kersten, H., Faupel, F., 2011. Metal/polymer nanocomposite thin films prepared by plasma polymerization and high pressure magnetron sputtering. *Surface & Coatings Technology*, 205, 38–41.

- Prat, R., Koh, Y.J., Babukutty, Y., Kogoma, M., Okazaki, S., Kodama, M., 2000. Polymer deposition using atmospheric pressure plasma glow (APG) discharge. *Polymer*, 41, 7355–7360.
- Qiao, X.Y., Wang, X.H., Mo, Z.S., 2001. The FeCl<sub>3</sub>-doped poly(3-alkythiophenes) in solid state. *Synthetic Metals*, 122, 449-454.
- Raizer, Y.P., 1991. *Gas Discharge Physics*. Springer-Verlag, ISBN 0-387-19462-2, 449p, USA.
- Raman, N., Sudharsan, S., Pothiraj, K., 2012. Synthesis and structural reactivity of inorganic–organic hybrid nanocomposites. *Journal of Saudi Chemical Society*, 16, 339–352.
- Rao, P.M., Cho, I.S., Zheng, X., 2013. Flame synthesis of WO<sub>3</sub> nanotubes and nanowires for efficient photoelectrochemical water-splitting. *Proceedings of the Combustion Institute*, 34, 2187–2195.
- Regula, C., Ihde, J., Lommatzsch, Wilken, R., 2011. Corrosion protection of copper surfaces by an atmospheric pressure plasma jet treatment. *Surface & Coatings Technology*, 205, 5355–5358.
- Remskar, M., 2011. Inorganic Nanotubes beyond cylindrical matter. *Comprehensive Nanoscience and Technology*, 1, 315-333.
- Remskar, M., Mrzel, A., 2004. High-temperature fibres composed of transition metal inorganic nanotubes. *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, 8, 121-125.
- Remskar, M., Mrzel, A., Skraba, Z., Jesih, A., Ceh, M., Demsar, J., Stadelmann, P., Levy, F., Mihailovic, D., 2001. Self-assembly of subnanometer-diameter single-wall MoS<sub>2</sub> nanotubes. *Science*, 292, 479-481.
- Rosentsveig, R., Margolin, A., Gorodnev, A., Popovitz-Biro, R., Feldman, Y., Rapoport, L., Novema, Y., Naveh, G., Tenne, R., 2009. Synthesis of fullerene-like MoS<sub>2</sub> nanoparticles and their tribological behaviour. *Journal of Materials Chemistry*, 19, 4368–74.
- Saikia, D., Wu, C.G., Fang, J., Tsai, L.D., Kao, H.M., 2014. Organic–inorganic hybrid polymer electrolytes based on polyether diamine, alkoxysilane, and trichlorotriazine: Synthesis, characterization, and electrochemical applications. *Journal of Power Sources*, 269, 651-660.
- Salzner, U., Lagowski, J.B., Poirier, R.A., Pickup, P.G., 1998. Comparison of electronic structures of polycyclopentadiene, polypyrrole, polyfuran, polysilole, polyphosphole, polythiophene, polyselenophene, and polytellurophene. *Synthetic Metals*, 96, 177-189.
- Sánchez, V., Benavente, E., Santa Ana, M.A., González, G., 1999. High electronic conductivity molybdenum disulfide-dialkylamino nanocomposites. *Chemistry of Materials*, 11, 2296-2298.

- Sandrin, L., Silverstein, M.S., Sacher, E., 2001. Fluorine incorporation in plasma-polymerized octofluorocyclobutane, hexafluoropropylene and trifluoroethylene. *Polymer*, 42, 3761-3769.
- Sandrin, L., Silverstein, M.S., Sacher, E., 2001. The copper/plasma-polymerized octofluorocyclobutane interface. *Polymer*, 42, 4299-4307.
- Schubert, U., Housing, N., 2011. *Synthesis of Inorganic Nanomaterials*. Third Edition. Wiley-VCH, 370 p, Weinheim.
- Sever, K., Seki, Y., Güleç, H.A., Sarikanat, M., Mutlu, M., Tavman, I., 2009. Preparation and characterization of thin films by plasma polymerization of glycidoxypolytrimethoxysilane at different plasma powers and exposure times. *Applied Surface Science*, 255, 8450-8457.
- Shearer, J.C., Fisher, M.J., Hoogeland, D., Fisher, E.R., 2010. Composite SiO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> and amine polymer/TiO<sub>2</sub> nanoparticles produced using plasma-enhanced chemical vapor deposition. *Applied Surface Science*, 256, 2081–2091.
- Shen, Y., Yan, P., Yang, Y., Hu, F., Xiao, Y., Pan, L., Li, Z., 2015. Hydrothermal synthesis and studies on photochromic properties of Al doped WO<sub>3</sub> powder. *Journal of Alloys and Compounds*, 629, 27–31.
- Shpak, A., Korduban, A., Kulikov, L., Kryshchuk, T., Konig, N., Kandyba, V., 2010. XPS studies of the surface of nanocrystalline tungsten disulfide. *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, 181, 234.
- Silverstein M.S., Visoly-Fisher, I., 2002. Plasma polymerized thiophene: molecular structure and electrical properties. *Polymer*, 43, 11-20.
- Silverstein, M. S., Visoly-Fisher, I., Kesler, O., Janai, M., Cassuto, Y., 1998. Plasma Polymer Films for 532 nm laser micromachining. *Journal of Vacuum Science and Technology*, 16, 2957.
- Stille, J.K., Sung, R.L., Kooi, J.V., 1965. The reaction of benzene in a radiofrequency glow discharge. *Journal of Organic Chemistry*, 30, 3116.
- Sun, D., Stylios, G.K., 2006. Fabric Surface properties affected by low temperature plasma treatment. *Journal of Materials Processing Technology*, 173, 172–177.
- Sun, S., Li, Z., Chang, X., 2011. Synthesis and structural characterization of tungsten disulfide nanomaterials. *Materials Letters*, 65, 3164–3166.
- Tendero, C., Tixier, C., Tristant, P., Desmaison, J., Leprince, P., 2006. Atmospheric pressure plasmas: A review. *Spectrochimica Acta Part B*, 61, 2 – 30.
- Tenne, R., Margulis, L., Genut, M., Hodes, G., 1992. Polyhedral and cylindrical structures of tungsten disulphide. *Nature*, 360, 444-446.
- Tian, Y., He, Y., Zhu, Y., 2004. Low temperature synthesis and characterization of molybdenum disulfide nanotubes and nanorods. *Materials Chemistry Physics*, 87, 87-90.

- Ting, J.A.S., Rosario, L.M.D., Lee Jr, H.V., Ramos, H.J., Tumlos, R.B., 2014. Hydrophobic coating on glass surfaces via application of silicone oil and activated using a microwave atmospheric plasma jet. *Surface and Coatings Technology*, 259, 7-11.
- Uygun Gök, A., Omastova, M., Yavuz, A.G., 2007. Synthesis and characterization of polythiophenes prepared in the presence of surfactants. *Synthetic Metals*, 157, 23-29.
- Uygun Öksüz, A., Manolache, S., Öksüz, L., Hershkowitz, N., 2013. Plasma Nanocoating of thiophene onto TiO<sub>2</sub> nanoparticles. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 52, 6610-6616.
- Uygun, A., Öksüz L., Yavuz, A., Güleç, A., Şen, S., 2011. Characteristics of nanocomposite films deposited by atmospheric pressure uniform RF glow plasma. *Current Applied Physics*, 11, 250-254.
- Uygun, A., Yavuz, A., Sen, S., Omastovác, M., 2009. Polythiophene/SiO<sub>2</sub> nanocomposites prepared in the presence of surfactants and their application to glucose biosensing. *Synthetic Metals*, 159, 2022-2028.
- Vadivel Murugan, A., Kwon, C.W., Campet, G., Kale, B.B., Mandale, A.B., Sainker, S.R., Gopinath, C.S., Vijayamohan, K., 2004. A novel approach to prepare poly (3,4-ethylenedioxythiophene) nanowires between V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> layers by microwave irradiation. *Journal of Physical Chemistry B*, 108, 10736-42.
- Vadivel Murugan, A., Kwon, C.W., Campet, G., Kale, B.B., Maddanimath, T., Vijayamohan, K., 2002. Electrochemical lithium insertion into a poly(3,4-ethylenedioxythiophene) PEDOT/V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> nanocomposite. *Journal of Power Sources*, 105, 1-5.
- Vasquez, M., Cruz, G.J., Olayo, M.G., Timoshina, T., Morales, J., Olayo, R., 2006. Chlorine dopants in plasma synthesized heteroaromatic polymers. *Polymer*, 47, 7864-7870.
- Vassiliou, J.K., Ziebarth, R.P., DiSalvo, F.J., Rosenberg, A., 1990. Preparation of a novel polymer blend of poly(ethylene oxide) and the inorganic polymer (Mo<sub>3</sub>Se<sub>3</sub>) infrared absorption of thin films. *Chemistry of Materials*, 2, 738-741.
- Visic, B., Gunde, M.K., Kovac, J., Iskra, I., Jelenc, J., Remskar, M., 2013. MoS<sub>2</sub> nanotube exfoliation as new synthesis pathway to molybdenum blue. *Materials Research Bulletin*, 48, 802-806.
- Wang J., Wua, Z., Hub, K., Chen, X., Yin, H., 2015. High conductivity graphene-like MoS<sub>2</sub>/polyaniline nanocomposites and its application in supercapacitor. *Journal of Alloys and Compounds*, 619, 38-43.
- Wang, C., Chen, J.Z., 2015. Atmospheric-pressure-plasma-jet sintered nanoporous SnO<sub>2</sub>. *Ceramics International*, 41, 5478-5483.
- Wang, J., Neoh, K. G., Kang, E. T., 2004. Comparative study of chemically synthesized and plasma polymerized pyrrole and thiophene thin films. *Thin Solid Films*, 446, 205-217.

- Wang, Q., Li, J.H., 2007. Facilitated lithium storage in MoS<sub>2</sub> overlayers supported on coaxial carbon nanotubes. *Journal of Physical Chemistry C*, 111, 1675–1682.
- Wang, Z.Y., Zhao, K.K., Li, H., Liu, Z., Shi, Z.J., Lu, J., Suenaga, K., Joung, S.K., Okazaki, T., Jin, Z., Gu, Z., Gao, Z., Lijima, S., 2011. Ultra-narrow WS<sub>2</sub> nanoribbons encapsulated in carbon nanotubes. *Journal of Materials Chemistry*, 21, 171–80.
- Wen, L., Jeong, D.C., Javid, A., Kim, S., Nam, J.D., Song, C., Han, J.G., 2014. Conductive polythiophene-like thin film synthesized using controlled plasma processes. *Thin Solid Film*, doi:10.1016/j.tsf.2014.12.030.
- Wu, C.G., Kanatzidis, M.G., Marcy, H.O., DeGroot, D.C., Kannewurf, C.R., 1989. Conductive-polymer intercalation in layered V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> xerogels. *Polymeric Materials: Science and Engineering*, 61, 969-973.
- Wu, R., Zhou, K., Yue, C.Y., Wei, J., Pan, Y., 2015. Recent progress in synthesis, properties and potential applications of SiC nanomaterials. *Progress in Materials Science*, 72, 1–60.
- Wu, Z., Wang, D., Liang, X., Sun, A., 2010. Novel hexagonal MoS<sub>2</sub> nanoplates formed by solidstate assembly of nanosheets. *Journal of Crystal Growth*, 312, 1973-1976.
- Wu, Z., Wang, D., Zan, X., Sun, A., 2010. Synthesis of WS<sub>2</sub> nanosheets by a novel mechanical activation method. *Journal of Materials Letters*, 64, 856.
- Xu, B.H., Lin, B.Z., Chen, Z.J., Li, X.L., Wang, Q.Q., 2009. Preparation and electrical conductivity of polypyrrole/WS<sub>2</sub> layered nanocomposites. *Journal of Colloid and Interface Science*, 330, 220–226.
- Xu, B.H., Lin, B.Z., Sun, D.Y., Ding, C., Liu, X.Z., Xiao, Z.J., 2007. Preparation and characterization of organic-inorganic poly(ethylene glycol)/WS<sub>2</sub> nanocomposite. *Materials Research Bulletin*, 42, 1633-1639.
- Xue, J., Zhu, Y., Jiang, M., Su, J., Liu, Y., 2015. Electrochromic WO<sub>3</sub> thin films prepared by combining ion-beam sputtering deposition with post-annealing. *Materials Letters*, 149, 127–129.
- Yang, C., Xie, Y., Li, X.M., Zhao, B., He, T., Liu, J., 2015. Effective evaporation of CF<sub>4</sub> plasma modified PVDF membranes in direct contact membrane distillation. *Journal of Membrane Science*, 482, 25-32.
- Yang, P., Zhang, J., Guo, Y., 2009. Synthesis of intrinsic fluorescent polypyrrole nanoparticles by atmospheric pressure plasma polymerization. *Applied Surface Science*, 255, 6924–6929.
- Yasuda, H., 1985. Plasma polymerization. Academic Press Inc., London.
- Yin, H.Y., Song, X.C., Zheng, Y.F., Wang, X., Yang, Z.A., Ma, R., 2011. Organic/inorganic nanocomposite films based on poly(3-methoxythiophene) and WO<sub>3</sub>. *Materials Science and Engineering: B*, 176, 684-687.

- Yu, D., Feng, Y., Zhu, Y., Zhang, X., Li, B., Liu, H., 2011. Template synthesis and characterization of molybdenum disulfide nanotubules. *Materials Research Bulletin*, 46, 1504–1509.
- Yu, Y.J., Kim, J.G., Boo, J.H., 2002. Plasma-polymerized thiophene films for corrosion protection in microelectronic devices. *Journal of Materials Science Letters*, 21, 951-953.
- Zhang, D.F., Sun, L.D., Gang, X., Yan, C.H., 2006. Size-controllable one-dimensional SnO<sub>2</sub> nanocrystals: synthesis, growth mechanism, and gas sensing property. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 8, 4874–4880.
- Zhao, X., Lv, L., Pana, B., Zhanga, W., Zhanga, S., Zhang, Q., 2011. Polymer-supported nanocomposites for environmental application. *Chemical Engineering Journal*, 170, 381–394.
- Zhao, Y., 2010. Opto-electronic polymer thin films deposited by glow discharge plasma technique: A Review. *Iranian Polymer Journal* 19, 823-841.
- Zhao, Y., Tang, S., Myung, S.W., Lu, N., Choi, H.S., 2006. Effect of washing on surface free energy of polystyrene plate treated by RF atmospheric pressure plasma. *Polymer Testing*, 25, 327–332.
- Zheng, P., Liu, K., Wang, J., Dai, Y., Yu, B., Zhou, X., Hao, H., Luo, Y., 2012. Surface modification of polyimide (PI) film using water cathode atmospheric pressure glow discharge plasma. *Applied Surface Science*, 259, 494-500.
- Zhou, K., Liu, J., Zeng, W., Hu, Y., Gui, Z., 2015. In situ synthesis, morphology, and fundamental properties of polymer/MoS<sub>2</sub> nanocomposites. *Composites Science and Technology*, 107, 120-128.
- Zhu, J., Wei, S., Zhang, L., Mao, Y., Ryu, J., Mavinakuli, P., Karki, A.B., Young, D.P., Guo, Z., 2010. Conductive polypyrrole/tungsten Oxide metacomposites with negative permittivity. *Journal of Physical Chemistry C*, 114, 16335–16342.
- Zuri, L., Silverstein, M.S., Narkis, M.J., 1996. Organic-inorganic character of plasma polymerized hexamethyldisiloxane. *Journal of Applied Polymer Science*, 62, 2147-2154.

## EKLER

### EK A. Kimyasal yöntemle homopolimer (PTh, PEDOT, PFu) sentezleri

$12,6 \times 10^{-3}$  mol (1,06 g; 1,0 mL) Th monomeri üç boyunlu cam balona alınarak üzerine 50 mL kloroform ilave edildi ve 15 dakika azot gazı ortamında manyetik karıştırıcıda karıştırıldı. Yükseltgeyici maddenin mol sayısının monomerin mol sayısına oranı ( $n_{\text{yükseltgeyici}}/n_{\text{monomer}}=2,1$ ) 2,1 olarak alındı. 50 mL kloroform içerisinde 0,026 mol (4,22 g; 0,52 M) demir (III) klorür ( $\text{FeCl}_3$ ) çözülerek damlatma hunisi yardımı ile reaksiyon ortamına 15 dk süreyle damla damla ilave edildi. Aynı zamanda ortamdaki oksijeni uzaklaştırmak için sürekli olarak azot gazı geçirildi. Sistem, manyetik karıştırıcıda 24 saat karıştırıldıktan sonra elde edilen polimer çözeltisi vakumda süzülerek elde edilen siyah katı PTh berraklaşınca kadar metanolla yıkandı ve etüvde kurutuldu. Reaksiyon sonucunda 0,096 g polimer elde edildi. % polimer dönüşümü %9.05.

$1 \times 10^{-2}$  mol (1,29 g; 1,0 mL) EDOT monomeri üç boyunlu cam balona alınarak üzerine 125 ml saf su ilave edildi ve 15 dakika azot gazı ortamında manyetik karıştırıcıda karıştırıldı. Yükseltgeyici maddenin mol sayısının monomerin mol sayısına oranı ( $n_{\text{yükseltgeyici}}/n_{\text{monomer}}=2$ ) 2 olarak alındı. 125 mL saf su içerisinde 0,018 mol (4,1 g; 0,144 M) amonyum persülfat ( $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ ) çözülerek damlatma hunisi yardımı ile reaksiyon ortamına 15 dakika süreyle damla damla ilave edildi. Aynı zamanda ortamdaki oksijeni uzaklaştırmak için sürekli olarak azot gazı geçirildi. Sistem, manyetik karıştırıcıda 24 saat karıştırıldıktan sonra elde edilen polimer çözeltisi vakumda süzülerek elde edilen siyah renkli katı PEDOT saf su ile süzüntü berraklaşınca kadar yıkandı ve etüvde kurutuldu. Reaksiyon sonucunda 0,32 g polimer elde edildi. Polimer dönüşümü % 24.8.

0,01 mol (0,936 g; 1,0 mL) furan monomeri üç boyunlu cam balona alınarak üzerine 50 ml kloroform ilave edildi ve 15 dakika azot gazı ortamında manyetik karıştırıcıda karıştırıldı. Yükseltgeyici maddenin mol sayısının monomerin mol sayısına oranı ( $n_{\text{yükseltgeyici}}/n_{\text{monomer}}=2$ ) 2 olarak alındı. 25 mL kloroform içerisinde 0,02 mol (3,25 g; 0,8 M)  $\text{FeCl}_3$  çözülerek damlatma hunisi yardımı ile reaksiyon ortamına 15 dakika süreyle damla damla ilave edildi. Aynı zamanda ortamdaki oksijeni uzaklaştırmak için sürekli olarak azot gazı geçirildi. Sistem, manyetik karıştırıcıda 24 saat karıştırıldıktan sonra elde edilen polimer çözeltisi vakumda süzülerek elde edilen katı PFu kloroform ile süzüntü berraklaşınca kadar yıkandı ve etüvde kurutuldu. Reaksiyon sonucunda 0,12 g polimer elde edildi. Polimer dönüşümü % 12.8.

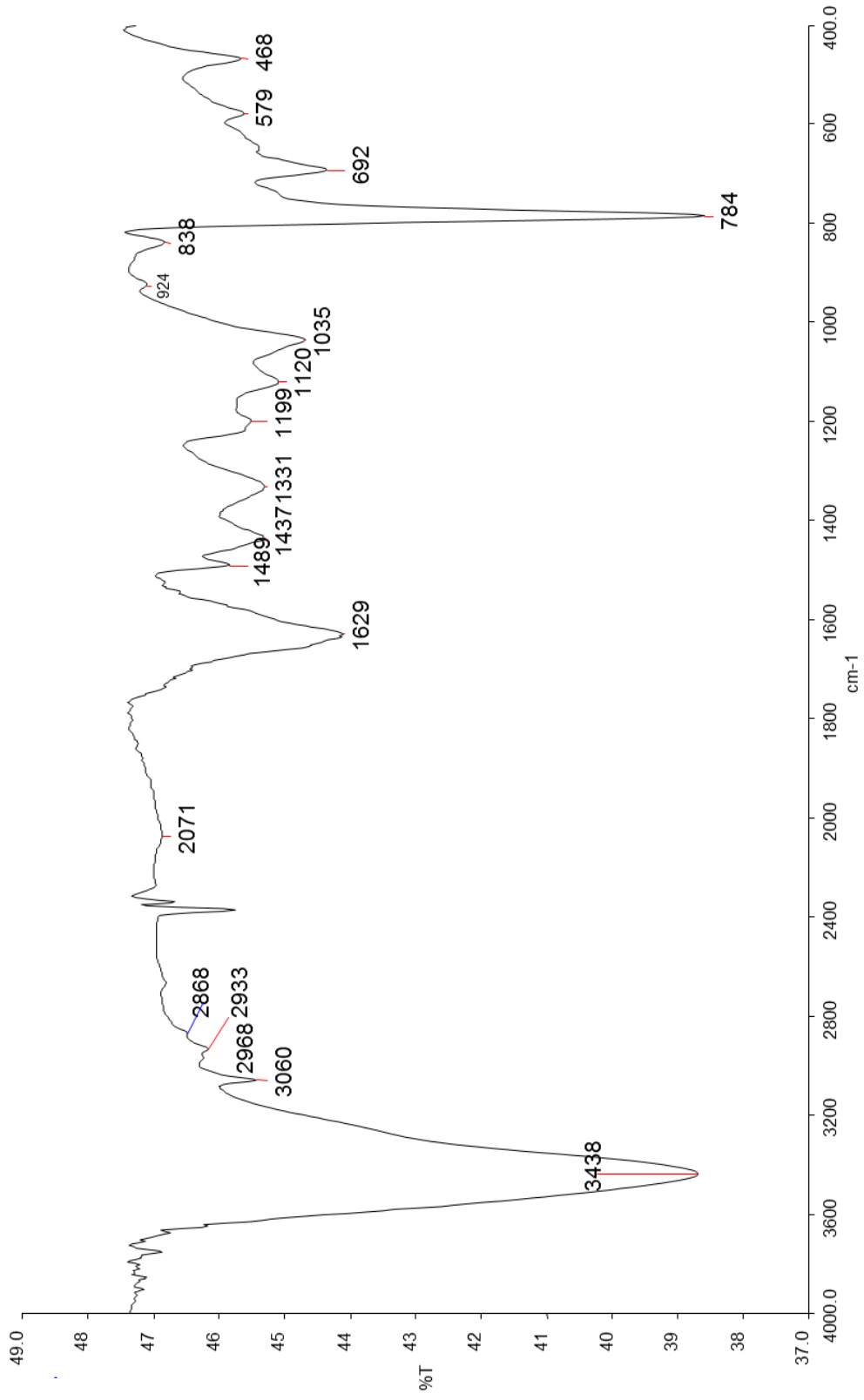


## **EK B. Kimyasal yöntemle nanokompozit (WS<sub>2</sub>/ PTh, WS<sub>2</sub>/PEDOT, WS<sub>2</sub>/ PFu Sentezleri)**

12,6x10<sup>-3</sup> mol (1,06 g; 1,0 mL) tiyofen monomeri cam balona konuldu. Üzerine 50 ml kloroform ve 0,009 g WS<sub>2</sub> ilave edildi. Ultrasonik banyoda 50 ° C'de 1 saat dispers edildi. Dispers işlemi tamamlandıktan sonra üç boyunlu cam balona alındı ve üzerine 50 mL kloroform eklendi. Yükseltgeyici maddenin mol sayısının monomerin mol sayısına oranı ( $n_{\text{yükseltgeyici}}/n_{\text{monomer}}=2,1$ ) 2,1 olarak alındı. 50 mL kloroform içerisinde 0,026 mol (4,22 g; 0,52 M) FeCl<sub>3</sub> çözülerek damlatma hunisi yardımı ile reaksiyon ortamına 15 dakika süreyle damla damla ilave edildi. Aynı zamanda ortamdan oksijeni uzaklaştırmak için sürekli olarak azot gazı geçirildi. Sistem, manyetik karıştırıcıda 24 saat karıştırıldıktan sonra elde edilen nanokompozit süzüldü ve tepkimeye girmeyen safsızlıkları uzaklaştırmak için metanolla süzüntü berraklaşınca kadar yıkandı. Daha sonra elde edilen kompozit kurutuldu. Ürün 0,09 g. WS<sub>2</sub>/PTh oranı: 10:90.

1x10<sup>-2</sup> mol (1,29 g; 1,0 mL) EDOT monomeri üç boyunlu cam balona konuldu. Üzerine 125 mL saf su ve 0,009 g WS<sub>2</sub> ilave edildi. Bir saat manyetik karıştırıcıda karıştırıldı. Yükseltgeyici maddenin mol sayısının monomerin mol sayısına oranı ( $n_{\text{yükseltgeyici}}/n_{\text{monomer}}=2$ ) 2 olarak alındı. 125 mL saf su içerisinde 0,018 mol (4,1 g; 0,144 M) (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub> çözülerek damlatma hunisi yardımı ile reaksiyon ortamına 15 dakika süreyle damla damla ilave edildi. Aynı zamanda ortamdan oksijeni uzaklaştırmak için sürekli olarak azot gazı geçirildi. Sistem, manyetik karıştırıcıda 24 saat karıştırıldıktan sonra elde edilen nanokompozit süzüldü. Süzüntü berraklaşınca kadar saf su ile yıkandı ve etüvde kurutuldu. Ürün 0,59 g. WS<sub>2</sub>/PEDOT oranı: 2:98.

0,01 mol (0,936 g; 1,0 mL) furan monomeri üç boyunlu cam balona konuldu. Üzerine 50 mL kloroform ve 0,009 g WS<sub>2</sub> ilave edilerek 1 saat manyetik karıştırıcıda karıştırıldı. Yükseltgeyici maddenin mol sayısının monomerin mol sayısına oranı ( $n_{\text{yükseltgeyici}}/n_{\text{monomer}}=2$ ) 2 olarak alındı. 25 mL kloroform içerisinde 0,02 mol (3,25 g; 0,8 M) FeCl<sub>3</sub> çözülerek damlatma hunisi yardımı ile reaksiyon ortamına 15 dakika süreyle damla damla ilave edildi. Aynı zamanda ortamdan oksijeni uzaklaştırmak için sürekli olarak azot gazı geçirildi. Sistem, manyetik karıştırıcıda 24 saat karıştırıldıktan sonra elde edilen kompozit süzüldü. Süzüntü berraklaşınca kadar kloroformla yıkandı ve etüvde kurutuldu. Ürün 0,94 g. WS<sub>2</sub>/PFu oranı: 0.5:99.5.



Şekil B.1. Kimyasal yöntemle sentezlenen WS<sub>2</sub>/PTh kompozitinin FTIR spektrumu

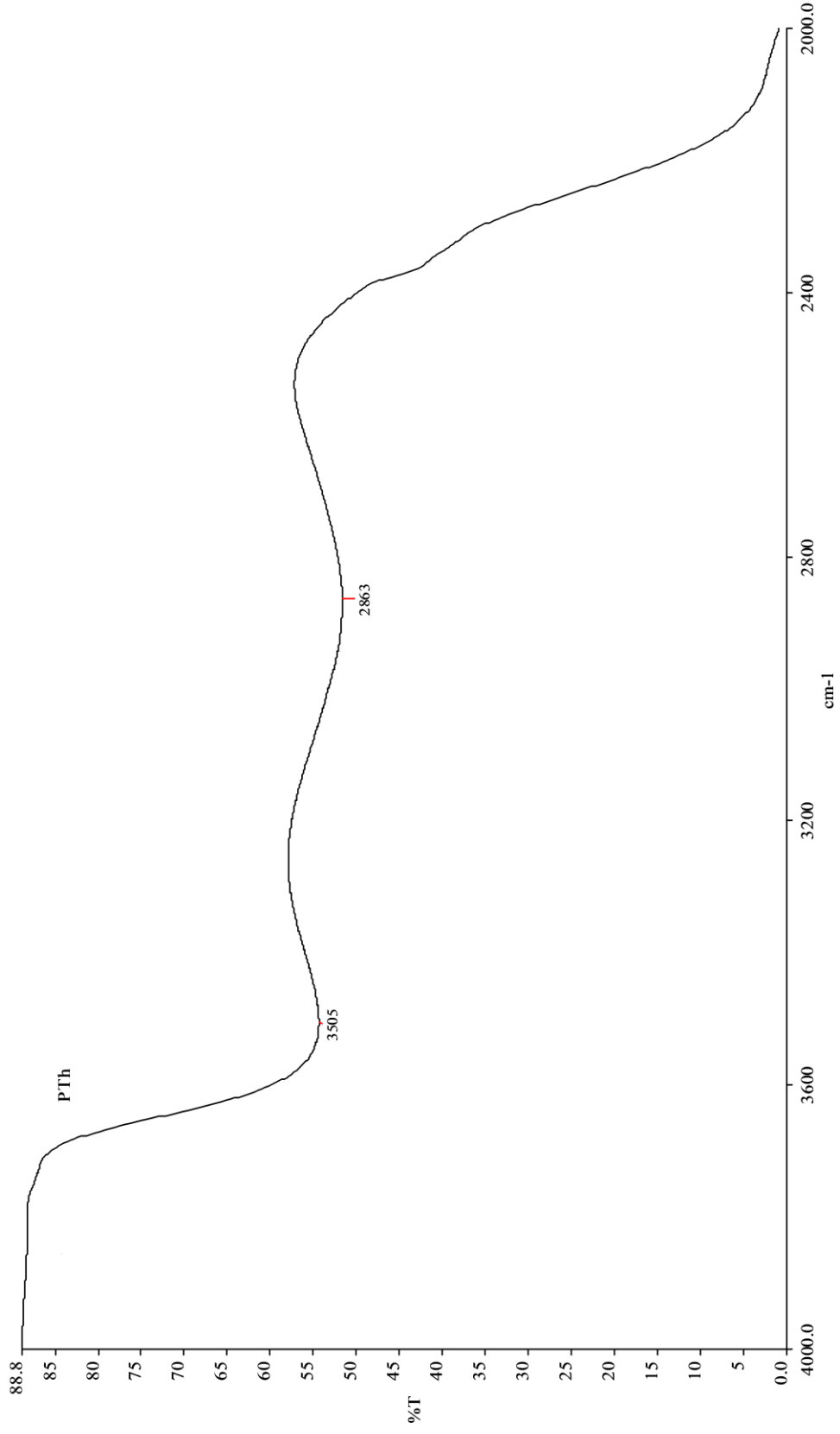
## EK C. Çalışılan plazma parametreleri

Çizelge C.1. Plazma uygulamasında çalışılan parametreler

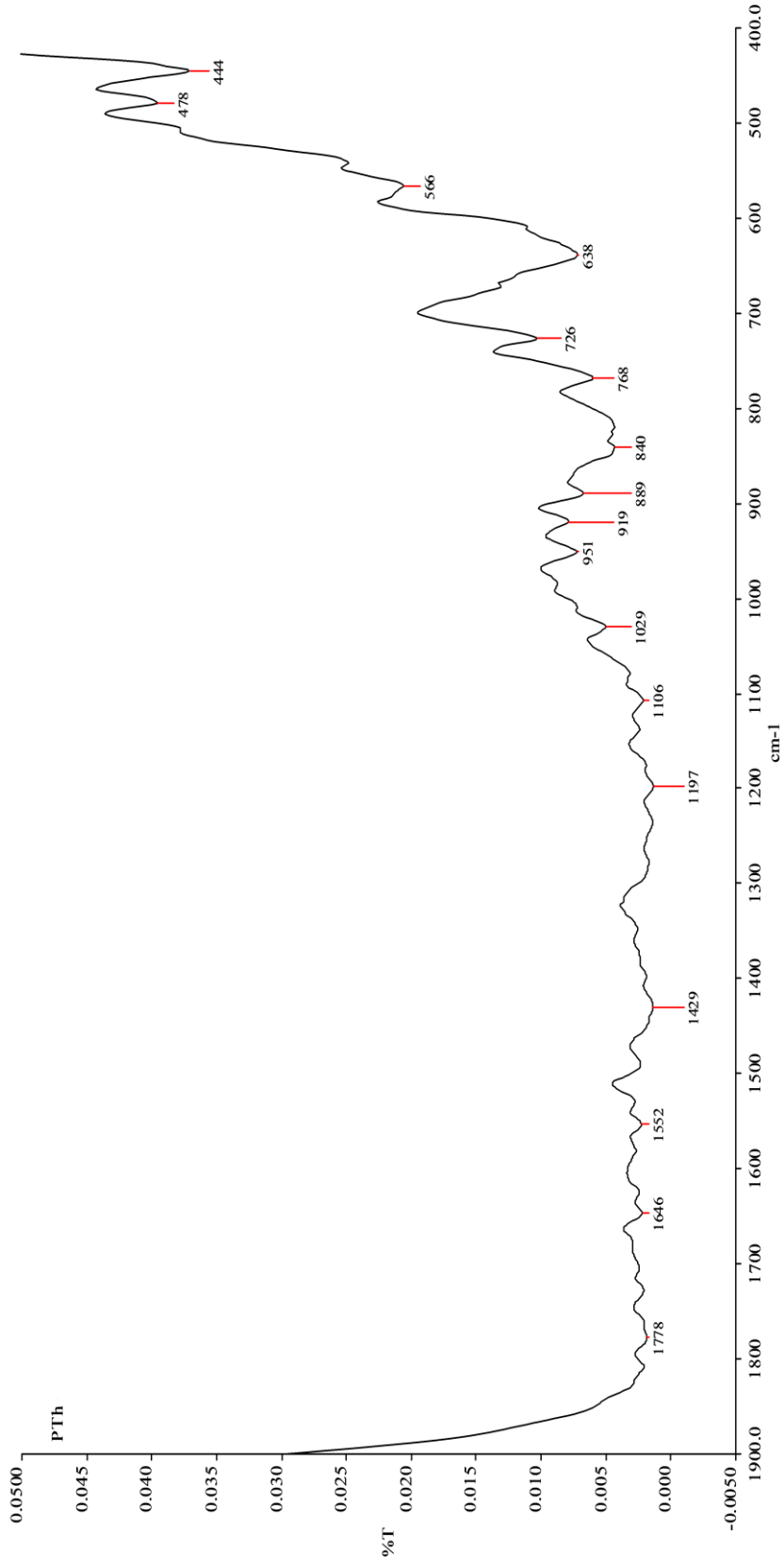
Örnek No	Uzaklık (cm)	Güç (W)	Akış Hızı (L/dk)	Monomer Hacmi (µL)	Zaman (dk)
1	1	234	10	15	5
2	1	234	4	15	5
3	1	234	4	25	5
4	1	234	8	15	5
5	3	234	8	15	5
6	1	117	4	15	5
7	1	360	4	15	5
8	1	234	4	15	3
9	1	234	4	15	8

2,4,1: Değişken Gaz Akış Hızı  
8,9: Değişken plazma uygulama Süresi  
4,5: Numune Plazma Kalemi Arası Uzaklık  
2,3: Değişken Monomer Hacmi  
6,2,7: Değişken Plazma Gücü

### EK D. Helyum plazma polimerize PTh FTIR spektrumu

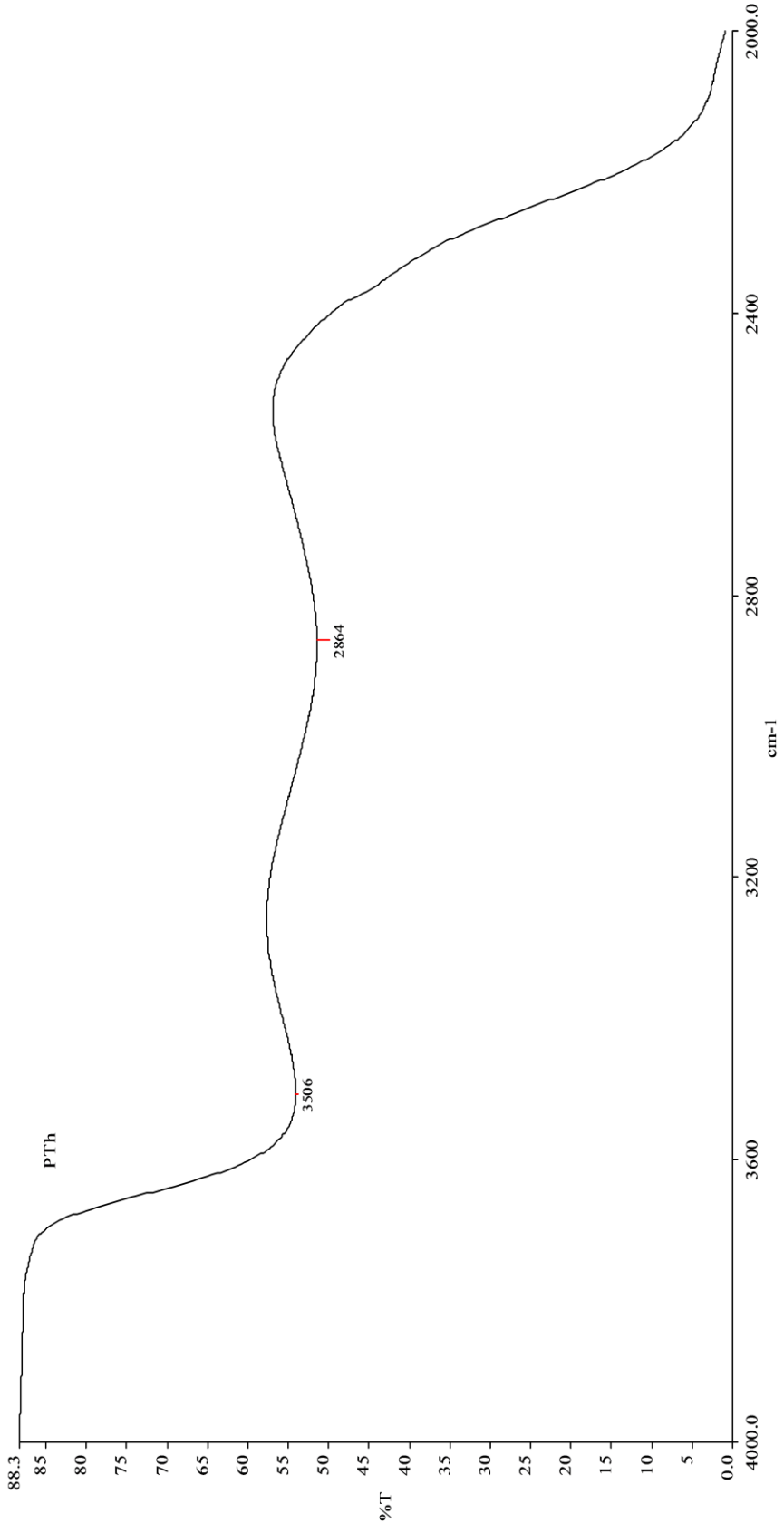


Şekil D.1. Helyum gazı kullanılarak optimize edilen koşullarda (360 W plazma gücü, 4 L/dk gaz akış hızı, 5 dk işlem süresi ve 15µL monomer hacmi) sentezlenen plazma polimerize PTh FTIR spektrumu

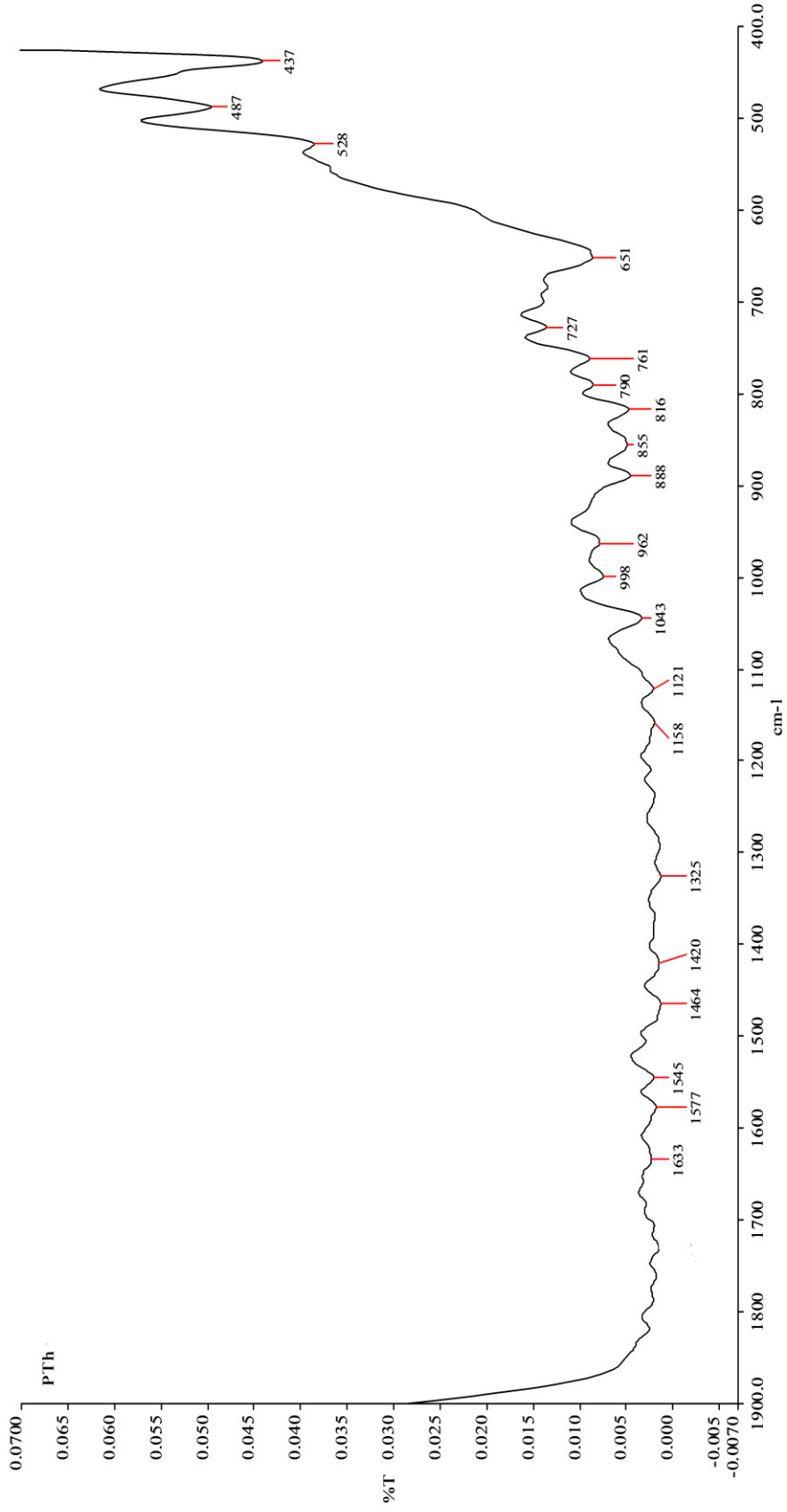


Şekil D.2. Helyum gazı kullanılarak optimize edilen koşullarda (360 W plazma gücü, 4 L/dk gaz akış hızı, 5 dk işlem süresi ve 15µL monomer hacmi) sentezlenen plazma polimerize PTh FTIR spektrumu

### EK E. Argon plazma polimerize PTh FTIR spektrumu

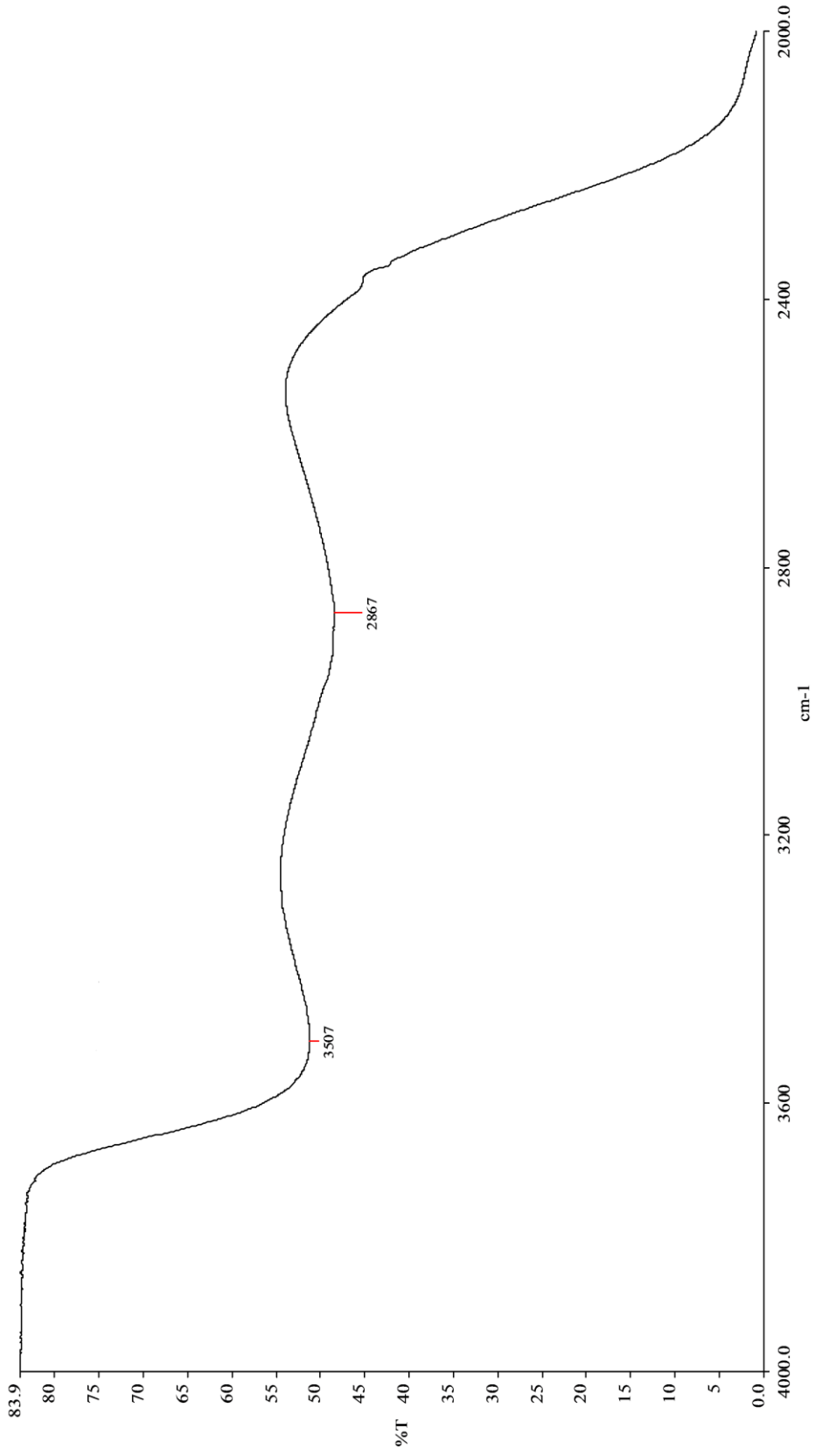


Şekil E.1. Argon gazı kullanılarak optimize edilen koşullarda (360 W plazma gücü, 4 L/dk gaz akış hızı, 5 dk işlem süresi ve 15µL monomer hacmi) sentezlenen plazma polimerize PTh FTIR spektrumu



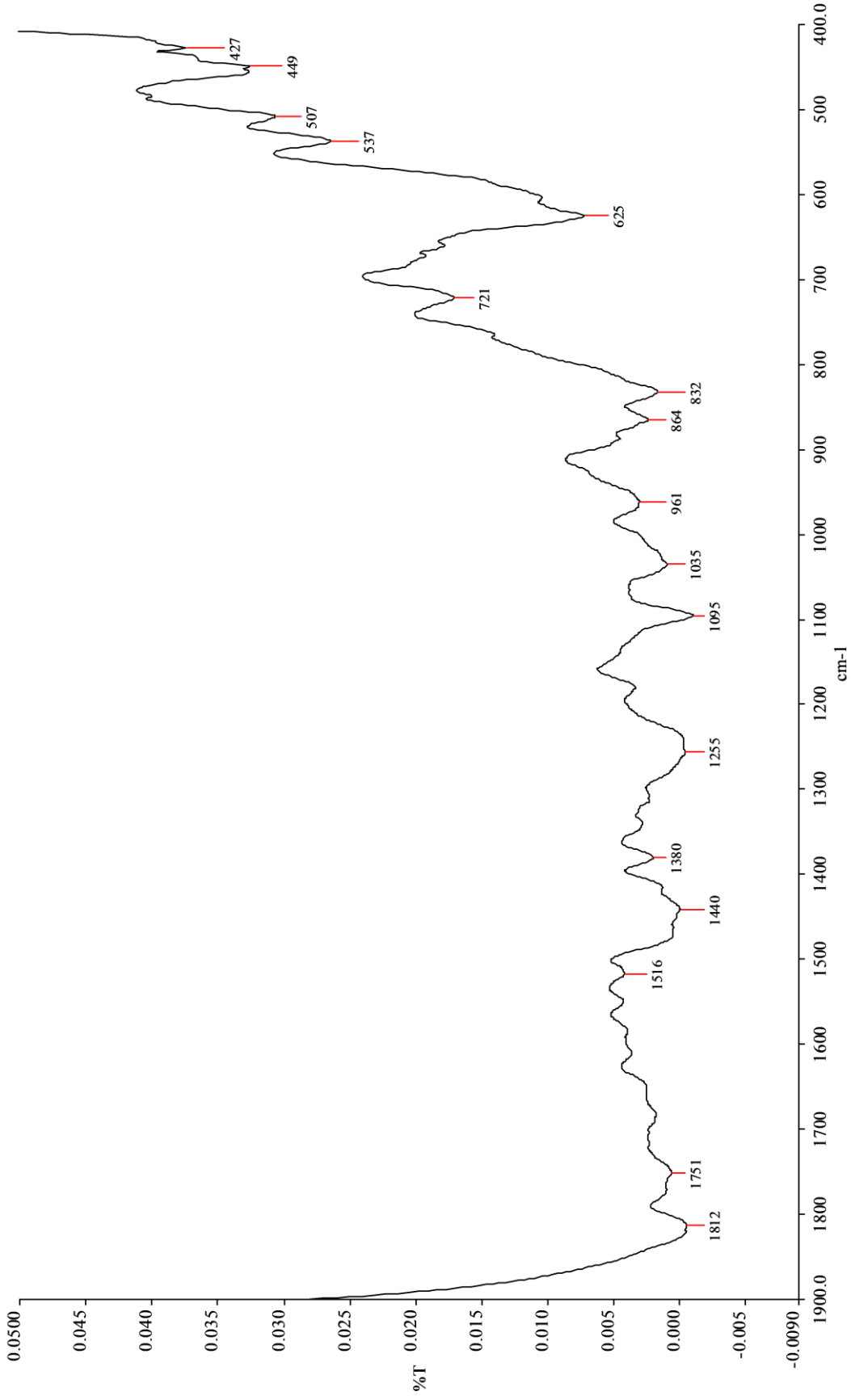
Şekil E.2. Argon gazı kullanılarak optimize edilen koşullarda (360 W plazma gücü, 4 L/dk gaz akış hızı, 5 dk işlem süresi ve 15µL monomer hacmi) sentezlenen plazma polimerize PTh FTIR spektrumu

### EK F. Helyum plazma polimerize PFu FTIR spektrumu



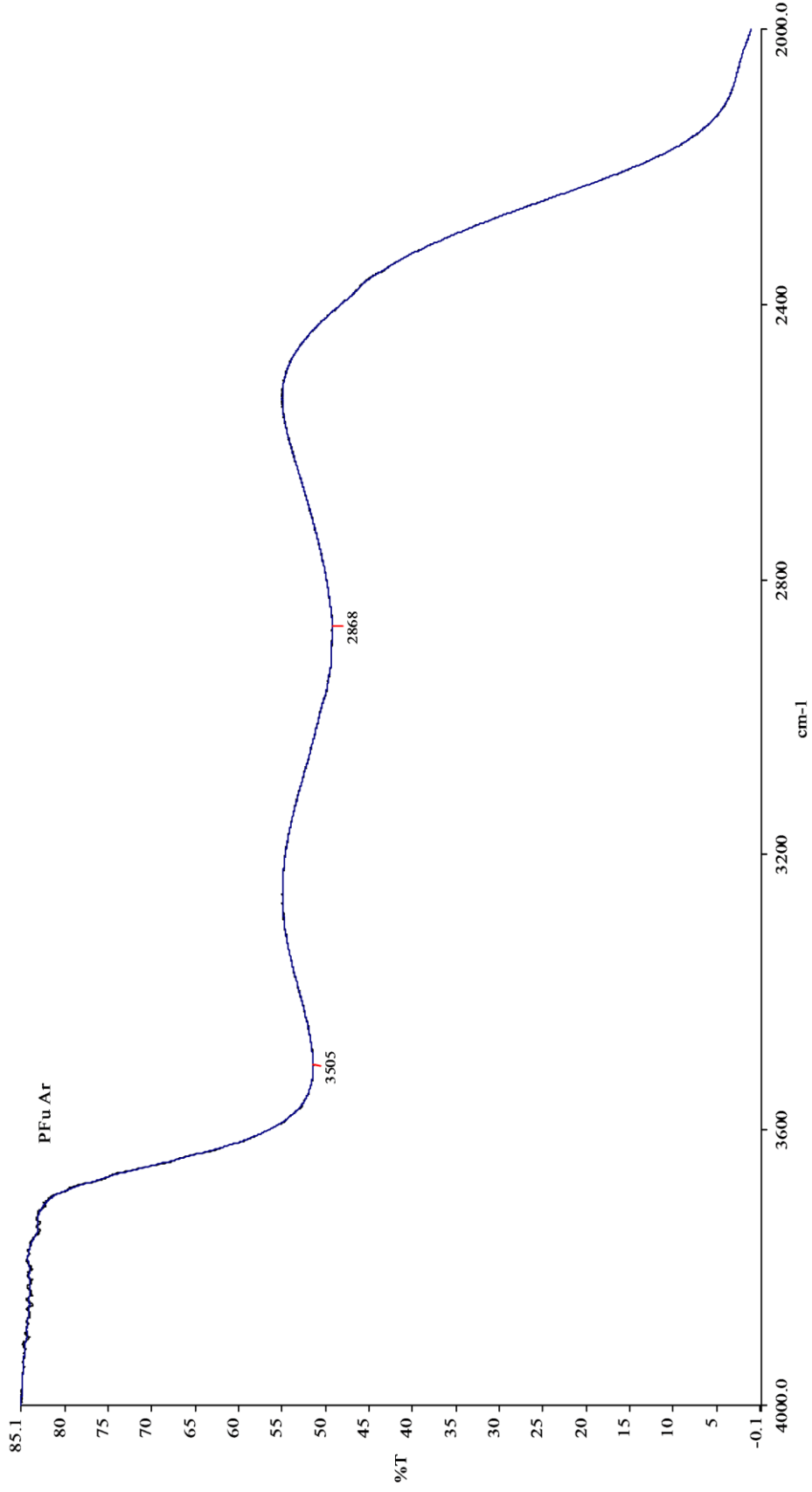
Şekil F.1. Helyum gazı kullanılarak optimize edilen koşullarda (234 W plazma gücü, 8 L/dk gaz akış hızı, 5 dk işlem süresi ve 15µL monomer hacmi) sentezlenen plazma polimerize PFu FTIR spektrumu



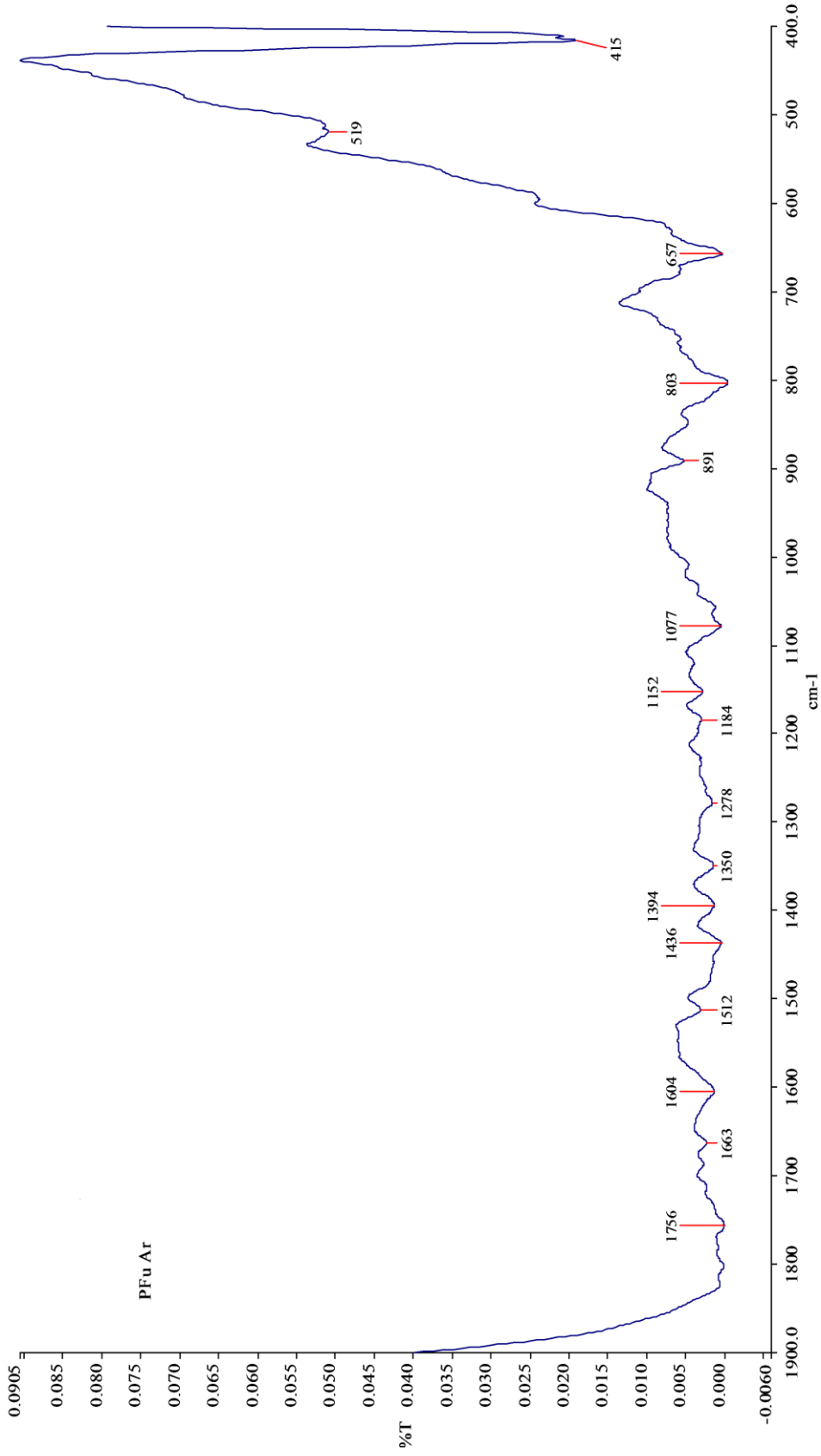


Şekil F.2. Helyum gazı kullanılarak optimize edilen koşullarda (234 W plazma gücü, 8 L/dk gaz akış hızı, 5 dk işlem süresi ve 15µL monomer hacmi) sentezlenen plazma polimerize PFu FTIR spektrumu

## EK G. Argon plazma polimerize PFu FTIR spektrumu

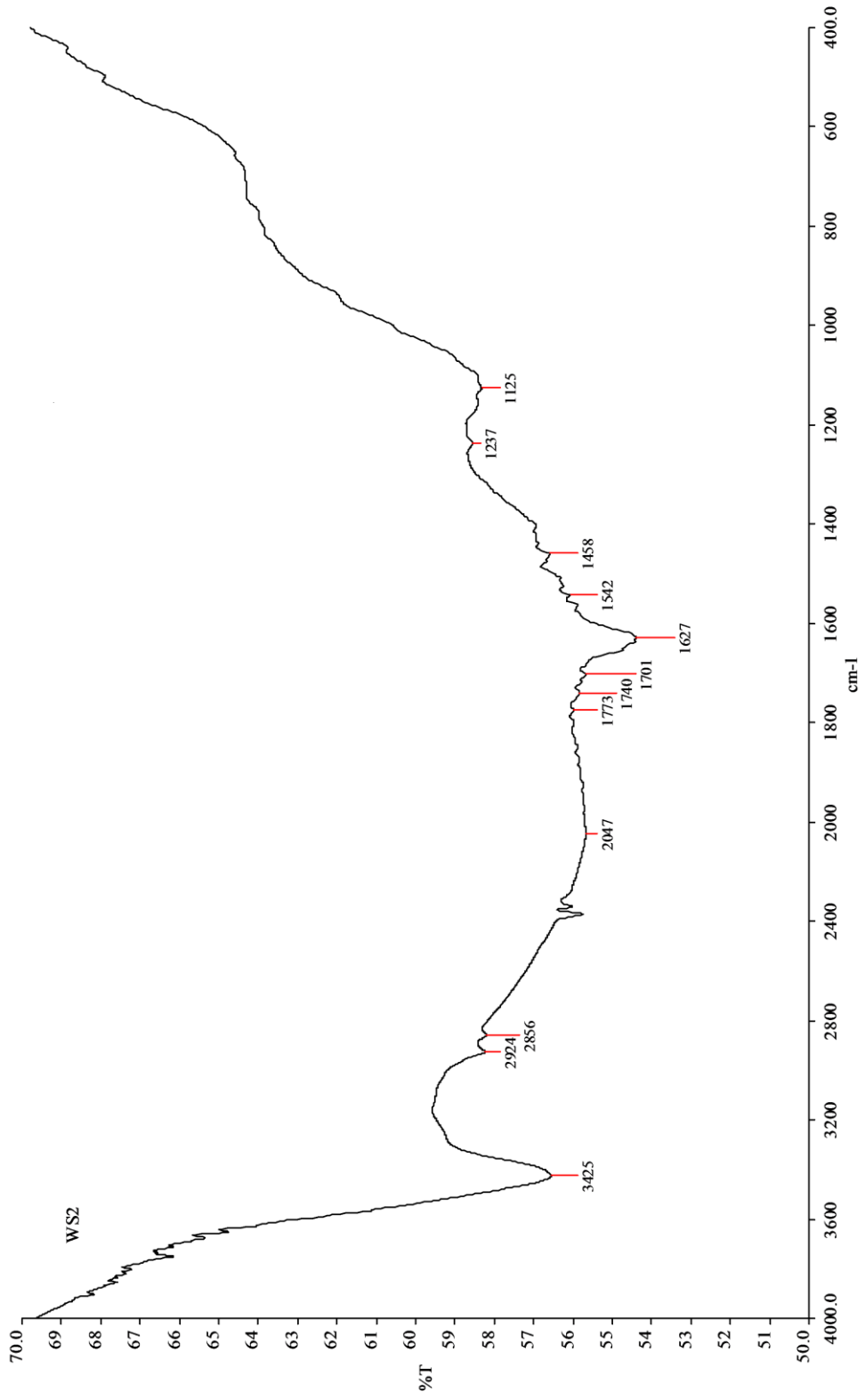


Şekil G.1. Argon gazı kullanılarak optimize edilen koşullarda (234 W plazma gücü, 8 L/dk gaz akış hızı, 5 dk işlem süresi ve 15µL monomer hacmi) sentezlenen plazma polimerize PFu FTIR spektrumu



Şekil G.2. Argon gazı kullanılarak optimize edilen koşullarda (234 W plazma gücü, 8 L/dk gaz akış hızı, 5 dk işlem süresi ve 15µL monomer hacmi) sentezlenen plazma polimerize PFu FTIR spektrumu

### EK H. Saf WS<sub>2</sub> FTIR spektrumu



Şekil H.1.1. Saf WS<sub>2</sub> FTIR spektrumu

## ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı : Banu ESENCAN TÜRKAŞLAN

Doğum Yeri ve Yılı : Isparta, 1978

Medeni Hali : Evli

Yabancı Dili : İngilizce

E-posta : banaturkaslan@sdu.edu.tr

### Eğitim Durumu

Lise : Yükseliş Koleji

Lisans : Ankara Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Kimya  
Mühendisliği

Yüksek Lisans : SDÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya

### Mesleki Deneyim

Isparta Mensucat 2004-2009

GÖLTAŞ 2009-2010

SDÜ Mühendislik Fakültesi 2010-..... (halen)

### Bilimsel Makaleler

Uygun, G.A., Göde, F., Esencan Türkaslan, B., 2006. Synthesis and characterization of polyaniline/pumice (PAn/Pm) composite. Materials Science and Engineering: B, 133, 20-25.

Uygun, G.A., Göde, F., Esencan Türkaslan, B., 2007. Chromium (VI) Ion Removal from Solution by polyaniline/pumice Composite. Asian Journal of chemistry, 19, 3023-3034.

Yiğitarşlan, S., Esencan turkaslan, B., 2013. The main problem in developing universities in Turkey: Learning with foreign language. Procedia Social and Behavioral Sciences, 89, 662-666.

- Sevli, M.A., Esencan Turkaslan, B., Yiğitarıslan, S., 2013. Science education with the method of learning-by-doing. *Procedia Social and Behavioral Sciences*, 89, 830-834.
- Esencan Turkaslan, B., Aktan, T., Oksuz, L., Oksuz, A., 2015. Using Polyfuran/Chitosan Composite films Deposited by Atmospheric Pressure Plasma Glow Discharge as Glucose Sensors”. *Asian Journal of Chemistry*, 27, article No. 19093/2015.
- Esencan Turkaslan, B., Dikmen, S., Oksüz, L., Uygun Oksüz, A., 2015. Plasma nanocoating of Thiophene on to MoS<sub>2</sub> Nanotubes. *Journal of Polymer Research*. Cevap bekleniyor.

### **Kongre ve Sempozyumlar**

- Esencan Türkaslan, B., Uygun, A., Oğuz, İ., 2004. Poli(2-kloranilin)//Kırmızı Çamur Nanokompozitlerinin Termal Özelliklerine Kırmızı Çamurun Etkisi, XVIII.Ulusal Kimya Kongresi, Kars.
- Esencan, B., Göde, F., Uygun, A., 2005. İletken Polimer/Kil Kompozitlerinin Sentezi ve Adsorpsiyon Özelliklerinin İncelenmesi, XIX. Ulusal Kimya Kongresi, Kuşadası.
- Gök Uygun A., Göde F., Türkaslan B.E., 2006. Synthesis, Characterization and Thermal Stability of Polyaniline/Pumice Composite:Application as a Adsorbent for Removal of Cr(VI), *Advanced Polymeric Materials*, (APM-2006), Bratislava, Slovakia, June 11-15.
- Esencan Türkaslan, B., Aktan, T., Kösek, Z., Öksüz, L., Uygun, A., 2010. Biyopolimer sistemler için Atmosferik Plasma Uygulamaları, 3. Ulusal Polimer Ve Teknolojisi kongresi, Kocaeli.
- Esencan Türkaslan, B., Uygun Öksüz, A., Öksüz, L., 2013. Atmosferik Plazma yöntemiyle polifuran/tungsten (III) oxide (PFu/WO<sub>3</sub>) ve politiyofen/tungsten (III) oxide (PTh/WO<sub>3</sub>) nanokompozitlerinin sentezi ve karakterizasyonu, XIII. Ulusal Spektroskopi Kongresi, Mehmet Akif Ersoy Üniversitesi, Burdur-Türkiye.
- Esencan Türkaslan, B., Dikmen, S., Öksüz, L., Uygun Öksüz, A., 2014. Synthesis of polythiophene/MoS<sub>2</sub> nanotube composite by atmospheric pressure RF glow plasma, *International Middle East Plasma Science*, Antalya-Türkiye.