



**PERİYODİK ASİT İLE POLİANİLİN
NANOPARTİKÜLLERİN SENTEZİ VE
KARAKTERİZASYONU**

Recep TAŞ

**Yüksek Lisans Tezi
Kimya Anabilim Dalı**

Prof. Dr. Muzaffer CAN

**2010
Her hakkı saklıdır**

**T.C.
GAZİOSMANPAŞA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİMYA ANABİLİM DALI**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**PERİYODİK ASİT İLE POLİANİLİN NANOPARTİKÜLLERİN SENTEZİ VE
KARAKTERİZASYONU**

RECEP TAŞ

**TOKAT
2010**

Her hakkı saklıdır

Prof. Dr. Muzaffer CAN danışmanlığında, Recep TAŞ tarafından hazırlanan bu çalışma 19.08.2010 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oy birliği / ~~oy çokluğu~~ ile Kimya Anabilim Dalı'nda yüksek lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

Başkan : Prof. Dr. Bahtiyar MEHMETGÖLU

İmza :

Üye : Prof. Dr. Muzaffer CAN

İmza :

Üye : Prof. Dr. Mustafa CEYLAN

İmza :

Yukarıdaki sonucu onaylarım


Prof. Dr. Mevlan MILDİRİM
Enstitü Müdürü
19.08.2010

TEZ BEYANI

Tez yazım kurallarına uygun olarak hazırlanan bu tezin yazılmasında bilimsel ahlak kurallarına uyulduğunu, başkalarının eserlerinden yararlanılması durumunda bilimsel normlara uygun olarak atıfta bulunulduğunu, tezin içerdiği yenilik ve sonuçların başka bir yerden alınmadığını, kullanılan verilerde herhangi bir tahrifat yapılmadığını, tezin herhangi bir kısmının bu üniversite veya başka bir üniversitedeki başka bir tez çalışması olarak sunulmadığını beyan ederim.

Recep TAŞ

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

PERİYODİK ASİT İLE POLİANİLİN NANOPARTİKÜLLERİN SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU

Recep TAŞ

Gaziosmanpaşa Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Anabilim Dalı

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Muzaffer CAN

Jüri : Prof. Dr. Muzaffer CAN

Jüri : Prof. Dr. Bahtiyar MEHMETOĞLU

Jüri : Prof. Dr. Mustafa CEYLAN

Bu çalışmada, termal kararlılığı ve işlenebilirliği geliştirilmiş iletken nanopartikül sentezlemek için DBSA (dodesilbenzen sulfanik asit, anyonik surfactant)'nın misel çözeltisinde anilinin kimyasal polimerizasyonu gerçekleştirildi. DBSA, hem surfactant hem de dopant rolü oynaması için kullanıldı. Çalışmalar oksidatif ajan olarak HCl varlığında periyodik asit kullanıldığı zaman aniline nanopartiküllerinin kimyasal polimerizasyonun gerçekleştiğini gösterdi. Polimerizasyon kinetiği ve optimum polimerizasyon şartları UV-VIS Spektrofotometre ile belirlendi. Oksidantın aniline optimum molar oranı UV-VIS Spektrofotometre ile bulundu ve DBSA içeriğinin de polianilin tuzu oluşumunda önemli bir yeri olduğu belirlendi. DBSA'nın rolünün temelinde reaksiyon modeli önerildi. Anilin nanopartikülleri UV-Vis, FTIR, AFM, XRD, SEM teknikleri ve dc iletkenlik ölçümleri ile karakterize edildi. En yüksek iletkenlik değeri $9,5 \times 10^{-2}$ S/cm olarak elde edildi. Polianin nanopartiküllerinin boyutu XRD ile belirlendi ve SEM ile uyumlu sonuçlar elde edildi.

2010, 86 Sayfa

Anahtar Kelimeler: Polianilin, DBSA, Nanopartikül, Polimerizasyon Kinetiği

ABSTRACT

Master Thesis

SYNTHESIS OF POLYANILINE NANOPARTICLES WITH PERIODIC ACID AND CHARACTERIZATION

Recep TAŞ

**GAZİOSMANPAŞA UNIVERSITY
GRADUATE SCHOOL OF NATURAL AND APPLIED SCIENCES
DEPARTMENT OF CHEMISTRY SCIENCE**

Supervisor : Prof. Dr. Muzaffer CAN

Jury : Prof. Dr. Bahtiyar MEHMETOĞLU

Jury : Prof. Dr. Muzaffer CAN

Jury : Prof. Dr. Mustafa CEYLAN

In this study, chemical oxidative polymerization of aniline was performed in a micellar solution of dodecylbenzene sulfonic acid (DBSA, anionic surfactant) to obtain conductive nanoparticles with enhanced thermal stability and processability. DBSA was used to play both roles of surfactant and dopant. Studies show that chemical oxidative polymerization of aniline nanoparticles occurs when periodic acid is used as an oxidative agent in the presence of HCl. The polymerization kinetics and optimum polymerization conditions were determined by UV-VIS spectra. The optimum molar ratio of oxidant to aniline was determined by UV-VIS spectra and DBSA content was the most important factor in the formation of polyaniline salt. The reaction model was proposed on the basis of the roles of DBSA. Aniline nanoparticles were characterized with UV-Vis, FTIR, AFM, XRD, SEM techniques, and dc conducting measurements. The electrical conductivity varied with the molar ratio of DBSA to aniline and the highest conductivity of particles was $9,5 \times 10^{-2}$ S/cm. The size of the polyaniline particles was determined by X-Ray scattering (XRD) , which was well coincidence with scanning electron microscopy (SEM) results.

2010, 86 Pages

Key Words: Polianiline, DBSA, Nanoparticle, Polymerization Kinetics

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans tez çalışmam süresince bilgisini ve emeğini esirgemeyen saygıdeğer danışmanım Prof. Dr. Muzaffer Can'a teşekkür ederim.

SEM ve XRD analizlerinde yardımcı olan ayrıca tez çalışmamı fikirleriyle yönlendiren Prof. Dr. Nuran Pekmez'e ve Hacettepe Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümü Elektroanalitik Kimya Laboratuvarı çalışanlarına teşekkür ederim.

Deneyisel çalışmalarımnda herhangi bir şeye ihtiyacım olduğunda beni geri çevirmeyen ve yardımlarını esirgemeyen tüm Kimya Bölümü çalışanlarına teşekkür ederim.

Her zaman yanımda olan ve destek veren nişanlıma ve aileme teşekkürü bir borç bilirim.

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖZET	i
ABSTRACT	ii
TEŞEKKÜR	iii
SİMGE ve KISALTMALAR DİZİNİ	vi
ŞEKİLLER DİZİNİ	vii
TABLolar DİZİNİ	xii
1. GİRİŞ	1
2.LİTERATÜR ÖZETLERİ	4
2.1. İletken Polimerler	4
2.1.1. İletken Polimerlerin Tarihi	4
2.2. Nanoteknoloji Nedir?	6
2.2.1. Nanoteknolojinin Kısa Tarihçesi	8
2.2.3. Nanoteknolojinin Kullanım Alanları	9
2.2.3.1. Endüstriyel Üretim Alanı	9
2.2.3.2. Tıp ve Sağlık Alanı	9
2.2.3.3. Bilimsel Araştırmalar	9
2.3. Nanoteknolojinin Günümüzde Tipik Uygulama Örnekleri	10
2.4. Nanoteknolojinin Kimya İle İlişkisi	10
2.4.1. Nano Materyaller Nedir-Büyükölçüm ve Şekil Özellikleri-Katalitik Etkinlikleri	11
2.4.2. Nano Partiküllerin Oluşumu	14
2.4.3. Nano Materyallerin Sınıflandırılması	16
2.4.4. İletken Polimerlerin Yapısı	18
2.4.5. İletkenlik mekanizması	19
2.4.6. Band teorisi	20
2.4.7. İletkenlik ve Katılama	23
2.4.8. Yapısal Kusurlar; Polaron, Bipolaron ve Solitonlar	25
2.5. X-ışını Kırınımı (XRD) Yöntemi	26
2.6. Taramalı Elektron Mikroskop (SEM) Yöntemi	27
2.7. İletken Polimerlerin Sentezlenmesi	29
2.7.1. Piroliz	29

2.7.2. Kimyasal Polimerizasyon	29
2.7.3. Elektrokimyasal Polimerizasyon	32
2.8. İletken Polimerlerin Uygulama Alanları	33
2.8.1. Doldurulabilir Piller.....	33
2.8.2. İletken polimerlerin diğer kullanım alanları	35
3. MATERYAL VE METOD	37
3.1. Materyal.....	37
3.2. Metod.....	37
3.3. İletkenliklerin Ölçümü ve Four Probe Tekniği	38
3.3.1. İletkenlik Ölçümü İçin Örneklerin Hazırlanması	39
3.3.2. FTIR Ölçümleri İçin Örneklerin Hazırlanması	39
3.4. Yükseltgen Olarak Kullanılan H ₅ IO ₆ 'nın Özellikleri.....	40
4. BULGULAR VE TARTIŞMA	42
4.1. UV-Görünür Bölge Çalışmaları.....	42
4.2. Kimyasal Polimerizasyon.....	50
4.3. Polianilin Oluşumuna ve Partikül Boyutuna Zaman Etkisi.....	52
4.4. Polimer Oluşumuna ve Boyutuna DBSA Derişimi Etkisi.....	56
4.4.1. 0,10 M Anilin ve Artan Miktarlarda DBSA İçeren Çözeltilerde Polianilin Sentezi ...	56
4.4.2. 0,75 mM Anilin ve Artan Miktarlarda DBSA İçeren Çözeltilerde Polianilin Sentezi	65
4.4.3. 2,00 mM Anilin ve Artan Miktarlarda DBSA İçeren Çözeltilerde Polianilin Sentezi	72
5. SONUÇLAR ve ÖNERİLER.....	81
KAYNAKLAR.....	83
ÖZGEÇMİŞ	87

SİMGELER ve KISALTMALAR LİSTESİ

Simgeler

nm	Nanometre
μm	Mikrometre
kV	Kilovolt
eV	Elektron volt
S	Simens
HCl	Hidroklorik asit
PAn	Polianilin
CH _x	Poliasetilen
H ₅ IO ₆	Periyodik asit
PA	Polianilin
PPy	Polipirol
V	Gerilim farkı (Volt)
I	Örneğe uygulanan akım (Amper)
d	Örneğin kalınlığı (cm)

Kısaltmalar

UV-vis	Ultraviyole Görünür Bölge
FTIR	Fourier Transform Infrared
AFM (STM)	Atomik Kuvvet Mikroskobu
SEM	Taramalı Elektron Mikroskobu
EDX	Enerji Saçılımlı X-Işınları
XRD	X-ışını Kırınımı
DC	Kuru İletkenlik
LED	Işık yayan diyotlar (Light Emiting Diyod)
SQR	Şiddet
Two-Theta (deg)	İki-Teta (Açı)

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil	Sayfa
Şekil 2.1. Polianilininin dört yükseltgen hali	5
Şekil 2.2. Metal Parçacık Büyüklüğü küçüldükçe elektronik yapıda meydana gelen. değişikliklerin yığın hali veya makroskobik boyutların Fermi Enerjisi ile ilişkilendirilmesi	14
Şekil 2.3. Çekirdeklenmenin oluşumu.....	15
Şekil 2.4. Nano kristallerin bakteri, virüs ve moleküllerle boyut karşılaştırması	17
Şekil 2.5. Değişik maddelerin oda sıcaklığındaki iletkenlik değerleri	19
Şekil 2.6. Farklı büyüklükteki moleküllerin oluşumunda elektronların buldukları enerji düzeyleri.....	21
Şekil 2.7. Yalıtkan, yarı-iletken ve iletken maddelerde band aralığı	22
Şekil 2.8. Polaron ve bipolaron oluşumu.....	26
Şekil 2.9. Taramalı elektron mikroskopunun şematik gösterimi	28
Şekil 2.10. Polianilin (emeraldin) tuzunun alkali ortamda polianilin emeraldin..... bazına deprotonlanması	30
Şekil 2.11. Anilin hidroklorürün amonyum peroksidisülfat ile yükseltgenmesiyle polianilin (emeraldin) hidroklorür oluşturması	31
Şekil 2.12. Anilinin kimyasal ve elektrokimyasal polimerizasyonu için önerilen mekanizma.....	33
Şekil 2.13. Li / İletken polimer pillerde şarj ve deşarj olayı	34
Şekil 3.1. Perkin-Elmer Lambda 35 UV-Vis spektrofotometresi.....	38
Şekil 3.2. Four Probe İletkenlik Cihazı (Entek Elektronik)	39
Şekil 4.1. a) Saf anilinin, b) saf DBSA'nın ve c) saf H ₅ IO ₆ 'e ait UV-Görünür Bölge. Spektrumları.....	43
Şekil 4.2. Anilin üzerine artan miktarda H ₅ IO ₆ ilavesiyle elde edilen UV-Görünür... Bölge spektrumları	43
Şekil 4.3. Anilin üzerine artan miktarda DBSA ilavesiyle elde edilen UV-Görünür... Bölge spektrumları	44
Şekil 4.4. Anilin üzerine artan miktarda HCl ilavesiyle elde edilen UV-Görünür..... Bölge spektrumları	45

Şekil 4.5. Anilin+H ₅ IO ₆ karışımının üzerine artan miktarda HCl ilavesiyle elde edilen UV-Görünür Bölge spektrumları	46
Şekil 4.6. Anilin+DBSA karışımının üzerine artan miktarda HCl ilavesiyle elde edilen UV-Görünür Bölge spektrumları	46
Şekil 4.7. Anilin + DBSA + HCl karışımından elde edilen beyaz renkli tuzun EDX.. spektrumu.....	47
Şekil 4.8. Anilinyum dodesil benzen sülfonat tuzu SEM fotoğrafı.....	48
Şekil 4.9. Anilin+HCl içeren çözeltiye H ₅ IO ₆ içeren çözültiden ilave edilerek elde edilen polimerin EDX spektrumu	49
Şekil 4.10. Anilin + DBSA + HCl içeren çözeltiye H ₅ IO ₆ içeren çözültiden ilave edilerek elde edilen polimerin EDX spektrumu	50
Şekil 4.11. Kontrollü olarak sentezlenen polianilinin AFM görüntüsü.....	51
Şekil 4.12. Kontrolsüz olarak sentezlenen polianilinin AFM görüntüsü	51
Şekil 4.13. Anilin + HCl + DBSA + H ₅ IO ₆ karışımının 10 dakika arayla 70	53
dakikaya kadar alınan UV-Görünür bölge spektrumları.....	53
Şekil 4.14. İletkenliğin zamanla değişim grafiği	54
Şekil 4.15. 5, 10, 15, 20 ve 25 saatte sentezlenmiş olan polimerlerin XRD grafiği.....	54
Şekil 4.16. a) 5, b) 10, c) 15,d) 20 ve e) 25 saatte sentezlenmiş olan polianilin	55
örneklerinin FTIR spektrumları	55
Şekil 4.17. 0,30 mmol Anilin, 1,5 mmol H ₅ IO ₆ ve 1,5 mmol HCl içeren çözeltiye	57
0,15 mmol DBSA olacak şekilde DBSA çözeltisi ilave edilerek	57
sentezlenmiş olan polimerin XRD grafiği	57
Şekil 4.18. 0,30 mmol Anilin, 1,5 mmol H ₅ IO ₆ ve 1,5 mmol HCl içeren çözeltiye	57
0,30 mmol DBSA olacak şekilde DBSA çözeltisi ilave edilerek	57
sentezlenmiş olan polimerin XRD grafiği	57
Şekil 4.19. 0,30 mmol Anilin, 1,5 mmol H ₅ IO ₆ ve 1,5 mmol HCl içeren çözeltiye	58
0,75 mmol DBSA olacak şekilde DBSA çözeltisi ilave edilerek	58
sentezlenmiş olan polimerin XRD grafiği	58
Şekil 4.20. 0,30 mmol Anilin, 1,5 mmol H ₅ IO ₆ ve 1,5 mmol HCl içeren çözeltiye	58
1,50 mmol DBSA olacak şekilde DBSA çözeltisi ilave edilerek	58
sentezlenmiş olan polimerin XRD grafiği	58

Şekil 4.21. 0,30 mmol Anilin, 1,5 mmol H ₅ IO ₆ ve 1,5 mmol HCl içeren çözeltiye 2,25 mmol DBSA olacak şekilde DBSA çözeltisi ilave edilerek sentezlenmiş olan polimerin XRD grafiği	59
Şekil 4.22. 0,30 mmol Anilin, 1,5 mmol H ₅ IO ₆ ve 1,5 mmol HCl içeren çözeltiye 3,00 mmol DBSA olacak şekilde DBSA çözeltisi ilave edilerek sentezlenmiş olan polimerin XRD grafiği	59
Şekil 4.23. DBSA misel çözeltisinde polianilin ve oligomerlerin nanopartiküllerinin reaksiyon şeması	60
Şekil 4.24. Değişen DBSA derişiminin polimer miktarına etkisi.....	61
Şekil 4.25. 0,30 mmol anilin, 0,15 mmol DBSA, 1,5 mmol H ₅ IO ₆ ve 1,5 mmol HCl. karışımından elde edilen polianilinin SEM fotoğrafı.....	61
Şekil 4.26. 0,30 mmol anilin, 3,0 mmol DBSA, 1,5 mmol H ₅ IO ₆ ve 1,5 mmol HCl.. karışımından elde edilen polianilinin SEM fotoğrafı.....	62
Şekil 4.27. 0,30 mmol anilin içeren çözeltide DBSA derişimindeki değişimin..... polianilinin kuru iletkenliğine etkisi	63
Şekil 4.28. 0,30 mmol anilin, 1,5 mmol H ₅ IO ₆ , 1,5 mmol HCl ve a) 0,15 mmol b) 0,30 mmol, c) 0,75 mmol, d) 2,25 mmol, e) 1,50 mmol ve f) 3,00 mmol DBSA karışımlarından elde edilen polianilin polimerlerinin FTIR spektrumları	64
Şekil 4.29. 2,25 mmol Anilin, 1,5 mmol H ₅ IO ₆ ve 1,5 mmol HCl içeren çözeltiye 0,15 mmol DBSA olacak şekilde DBSA çözeltisi ilave edilerek sentezlenmiş olan polimerin XRD grafiği	66
Şekil 4.30. 2,25 mmol Anilin, 1,5 mmol H ₅ IO ₆ ve 1,5 mmol HCl içeren çözeltiye 0,30 mmol DBSA olacak şekilde DBSA çözeltisi ilave edilerek sentezlenmiş olan polimerin XRD grafiği	66
Şekil 4.31. 2,25 mmol Anilin, 1,5 mmol H ₅ IO ₆ ve 1,5 mmol HCl içeren çözeltiye 0,75 mmol DBSA olacak şekilde DBSA çözeltisi ilave edilerek sentezlenmiş olan polimerin XRD grafiği	67
Şekil 4.32. 2,25 mmol Anilin, 1,5 mmol H ₅ IO ₆ ve 1,5 mmol HCl içeren çözeltiye 1,50 mmol DBSA olacak şekilde DBSA çözeltisi ilave edilerek sentezlenmiş olan polimerin XRD grafiği	67

Şekil 4.33. 2,25 mmol Anilin, 1,5 mmol H ₅ IO ₆ ve 1,5 mmol HCl içeren çözeltiye	
2,25 mmol DBSA olacak şekilde DBSA çözeltisi ilave edilerek	
sentezlenmiş olan polimerin XRD grafiği	68
Şekil 4.34. 2,25 mmol Anilin, 1,5 mmol H ₅ IO ₆ ve 1,5 mmol HCl içeren çözeltiye	
3,00 mmol DBSA olacak şekilde DBSA çözeltisi ilave edilerek	
sentezlenmiş olan polimerin XRD grafiği	68
Şekil 4.35. 2,25 mmol anilin, 0,15 mmol DBSA, 1,5 mmol H ₅ IO ₆ ve 1,5 mmol HCl.	
karışımından elde edilen polianilin SEM fotoğrafı.....	69
Şekil 4.36. 2,25 mmol anilin, 3,0 mmol DBSA, 1,5 mmol H ₅ IO ₆ ve 1,5 mmol HCl...	
karışımından elde edilen polianilin SEM fotoğrafı.....	69
Şekil 4.37. 2,25 mmol anilin içeren çözeltide değişen DBSA derişiminin polianilin..	
kuru iletkenliğine etkisi.....	70
Şekil 4.38. 2,25 mmol anilin, 1,5 mmol H ₅ IO ₆ , 1,5 mmol HCl ve a) 0,15 mmol,	
b) 0,30 mmol, c) 0,75 mmol, d) 2,25 mmol, e) 1,50 mmol ve f) 3,00 mmol	
DBSA karışımından elde edilen polianilin FTIR spektrumları	71
Şekil 4.39. 6,00 mmol Anilin, 1,5 mmol H ₅ IO ₆ ve 1,5 mmol HCl içeren çözeltiye	
0,15 mmol DBSA olacak şekilde DBSA çözeltisi ilave edilerek	
sentezlenmiş olan polimerin XRD grafiği	73
Şekil 4.40. 6,00 mmol Anilin, 1,5 mmol H ₅ IO ₆ ve 1,5 mmol HCl içeren çözeltiye	
0,30 mmol DBSA olacak şekilde DBSA çözeltisi ilave edilerek	
sentezlenmiş olan polimerin XRD grafiği	73
Şekil 4.41. 6,00 mmol Anilin, 1,5 mmol H ₅ IO ₆ ve 1,5 mmol HCl içeren çözeltiye	
0,75 mmol DBSA olacak şekilde DBSA çözeltisi ilave edilerek	
sentezlenmiş olan polimerin XRD grafiği	74
Şekil 4.42. 6,00 mmol Anilin, 1,5 mmol H ₅ IO ₆ ve 1,5 mmol HCl içeren çözeltiye	
1,50 mmol DBSA olacak şekilde DBSA çözeltisi ilave edilerek	
sentezlenmiş olan polimerin XRD grafiği	74
Şekil 4.43. 6,00 mmol Anilin, 1,5 mmol H ₅ IO ₆ ve 1,5 mmol HCl içeren çözeltiye	
2,25 mmol DBSA olacak şekilde DBSA çözeltisi ilave edilerek	
sentezlenmiş olan polimerin XRD grafiği	75
Şekil 4.44. 6,00 mmol Anilin, 1,5 mmol H ₅ IO ₆ ve 1,5 mmol HCl içeren çözeltiye	

3,00 mmol DBSA olacak şekilde DBSA çözeltisi ilave edilerek	
sentezlenmiş olan polimerin XRD grafiği	75
Şekil 4.45. 6,00 mmol Anilin, 1,5 mmol H ₅ IO ₆ ve 1,5 mmol HCl içeren çözeltiye	
60,00 mmol DBSA olacak şekilde DBSA çözeltisi ilave edilerek	
sentezlenmiş olan polimerin XRD grafiği	76
Şekil 4.46. 6,00 mmol anilin, 0,15 mmol DBSA, 1,50 mmol H ₅ IO ₆ ve 1,50 mmol	
HCl karışımından elde edilen polianilinin SEM fotoğrafı	77
Şekil 4.47. 6,00 mmol anilin, 60,00 mmol DBSA, 1,50 mmol H ₅ IO ₆ ve 1,50 mmol ..	
HCl karışımından elde edilen polianilinin SEM fotoğrafı	77
Şekil 4.48. 6,00 mmol anilin içeren çözeltide değişen DBSA derişiminin polianilin..	
kuru iletkenliğine etkisi.....	78
Şekil 4.49. 6,00 mmol anilin, 1,50 mmol H ₅ IO ₆ , 1,50 mmol HCl ve a) 0,15 mmol	
b) 0,30 mmol, c) 0,75 mmol, d) 2,25 mmol, e) 1,50 mmol ve f) 3,00.....	
mmol DBSA karışımından elde edilen polianilinin FTIR spektrumları	79

TABLULAR DİZİNİ

Tablo	Sayfa
Tablo 2.1. Nano yapıları içeren bazı materyaller	17
Tablo 2.2. Değişik asitlerle dop edilmiş polianilin'in iletkenlik değerleri	24
Tablo 2.3. Çeşitli pillerin performanslarının gösterimi	35
Tablo 4.1. 5, 10, 15, 20 ve 25 saatte sentezlenmiş olan polianilin örneklerinin..... FTIR spektrumlarındaki karakteristik absorpsiyon bandlarının dalga..... sayıları.....	55
Tablo 4.2. 0,30 mmol anilin, 1,5 mmol H ₅ IO ₆ , 1,5 mmol HCl ve 0,15 mmol	
0,30 mmol, 0,75 mmol, 1,50 mmol, 2,75 mmol ve 3,00 mmol DBSA içeren karışımlarda sentezlenmiş olan polimerlerin karakteristik	
bandlarının dalga sayıları	64
Tablo 4.3. 2,25 mmol anilin, 1,5 mmol H ₅ IO ₆ , 1,5 mmol HCl ve 0,15 mmol	
0,30 mmol, 0,75 mmol, 1,50 mmol, 2,75 mmol ve 3,00 mmol DBSA içeren karışımlarda sentezlenmiş olan polimerlerin karakteristik	
bandlarının dalga sayıları	72
Tablo 4.4. 6,00 mmol anilin, 1,5 mmol H ₅ IO ₆ , 1,5 mmol HCl ve 0,15 mmol	
0,30 mmol, 0,75 mmol, 1,50 mmol, 2,75 mmol ve 3,00 mmol DBSA içeren karışımlarda sentezlenmiş olan polimerlerin karakteristik	
bandlarının dalga sayıları	79

1. GİRİŞ

Günümüzde kaynakları her geçen gün azalan doğal materyallere alternatif olan polimerler yaygın bir uygulama alanına sahiptirler. Polimerlerin işlenme kolaylığı, mekanik davranışları, esnek yapılara ve düşük yoğunluğa sahip olmaları önemli avantajlarıdır. Son yıllara kadar bilinen organik polimerlerin hepsinin oda sıcaklığında 10^{-10} S/cm veya daha az iletkenliğe sahip yalıtkanlar olduğu bilinmekteydi. Bu özelliklerinden dolayı polimerler elektriksel açıdan yalıtkan malzeme olarak kullanılmışlardır. Polimerlerin de iletken karaktere sahip olabileceğini ilk kez poliasetilen ile ilgili çalışmalarda anlaşılmıştır. Polimerlerin daha önce sözü edilen üstünlüklerinin metallerin elektriksel özellikleri ile birleştirilmesi polimer kimyası alanında oldukça önemlidir. Bu nedenle iletken polimerler üzerine yapılan çalışmalar yoğun şekilde sürdürülmektedir. Metallerin, polimerlere göre elektriksel özellikleri, üstün dirençleri ve genleşme avantajları yanında ağır, pahalı ve korozyona meyilli olmaları gibi dezavantajları bulunmaktadır. Benzer şekilde metalik yapıdaki yarı iletkenlerin kırılma olmaları, saflaştırma ve işlenmelerinin güç olması gibi olumsuzluklara neden olur (Vala ve ark., 1964).

İletken polimerler son yıllarda en çok ilgi gören araştırma konularından biri olmuştur. Metallerdeki elektriksel iletkenliğe ve elektrokimyasal özelliklere, polimerlerdeki mekanik güce ve kolay işlenebilirliğe sahip olmalarından; kimyasal ve elektrokimyasal sentezin mümkün olmasından dolayı çok geniş uygulama alanları bulmuşlardır. Bu maddeler doldurulabilir piller, kimyasal ve elektrokimyasal sensörler, elektrokromik cihazlar, korozyona karşı koruma ve membran uygulamalarında kullanılabilir (Olad, 2007).

İlk olarak 1970'li yılların başlarında lineer zincirli, sonlarında ise halkalı yapıya sahip polimerlerin elektriksel iletkenliklerinin bulunmalarının sonucunda, polimerler 1980'lerden sonra akademik amaçlı çalışmalarda daha çok kullanılmıştır.

1977 yılında Hideki Shirakawa, Alan MacDiarmid ve Alan Heeger; poliasetilen filmlerinin; klor, brom ve iyot buharlarıyla reaksiyonu sonucu, bu filmlerin ilk

hallerinden 10^{14} kat daha fazla iletken olabildiklerini belirlemişlerdir (Chiang ve ark., 1977). Bu metotla poliasetilenin iletkenliğini 1.43×10^5 S/cm'e çıkarmışlardır ve ölçülen bu iletkenlik değeri bakırın iletkenliğine çok yakındır (Naarmann ve Theophilou, 1987). İletken polimerlerle ilgili bu çalışmalar 2000 yılında Kimya Nobel Ödülü'ne layık görülmüştür. Ancak poliasetilen katkılanmış halde çok yüksek bir iletkenlik göstermesine rağmen oksijen ve neme karşı dayanıklı değildir. Bu nedenle bilimsel çalışmalar, daha çok oksitlenmeye karşı kararlı olan halkalı yapıya sahip iletken polimerler üzerine yoğunlaşmıştır.

İlerleyen yıllar içinde yapılan çalışmalarla farklı iletken polimerlerin sentezi ve iletkenlik değerlerinin artırılması yönünde önemli gelişmeler gözlenmiştir. Örneğin konjuge π - bağlarına sahip olan anilin, pirol, furan, tiyofen, inden ve azulen gibi organik maddelerden iletken polimerler sentezlenmiştir.

İletken polimerler arasında polianilin elektriksel ve optik özelliklerinden dolayı en çok ilgilenilen polimer olmuştur. Kimyasal ve elektrokimyasal olarak kolaylıkla sentezlenebilir, protonik asitlerle kolaylıkla katkılanabilir ve ayrıca oda sıcaklığında kimyasal olarak kararlıdır (Malmonge ve ark., 2006).

İletken polimerler ile yapılan çalışmalarda çoğu iletken polimerin zayıf işlenilebilirliği dolayısıyla uygulama alanlarında bazı kısıtlamalar olmuştur. Bu kısıtlamaların aşılması ve işlenilebilirliğin artması için çeşitli çalışmalar yapılmıştır. Sentez esnasında iletken polimere katkı maddesinin eklenmesi polimerin işlenilebilirliği üzerinde önemli bir etkiye sahiptir. Kullanılan bazı katkı maddeleri çözünürlüğü az olan polimerin çözünürlüğünün artmasını sağlamaktadır (Ngamna ve ark., 2007).

Nanoteknoloji terimi, nanometre ($1 \text{ nm} = 10^{-9} \text{ m}$) ölçülerinde en az bir boyutlu materyallerin üretilmesi ve kullanımı ile bu materyalleri oluşturan atomlarla diğer materyaller arasındaki yapı özelliklerini tanımlamak için kullanılmaktadır. Nanometrik boyutta materyallerin özellikleri yığın haldeki materyallerin özelliklerinden önemli ölçüde farklıdır. Nanometrik ölçüdeki yapı özelliklerinin amaca uygun şekilde kontrolü, yeni bilim kadar yeni araçlara ve teknolojilere de öncülük edebilir. Nanoteknolojinin

önemi 1959’larda Feynman tarafından “dipte bir yerler var” başlığıyla vurgulanmış olup ana teması minyatürleştirmediir (Muller, 2004).

Kimya, atomların ve moleküllerin düzenlenmesi üzerine kurulmuştur ve doğrusu nano yapıları da içeren materyallerin sentezinde oldukça uzun bir tarihe sahiptir. Kolloidler ve katalizörler bazı örneklerdir. Nano bilimin bugünkü popularitesi, kullanılan birçok eski kimyasal metodun yeniden canlanmasına sebep olmakla kalmamış aynı zamanda nano yapılı materyallerin sentezi için yeni ve modifiye kimyasal metotların devamlı olarak gelişmesine yol açmıştır. Nano yapılı materyallerin kimyasal sentezlerinin ve proseslerinin kapsamı çok geniş olup optik, elektronik, manyetik, biyolojik, katalitik ve biyomedikal materyaller v.s. gibi bir çok uygulama alanına sahiptir (Koch, 2000).

Bu çalışmada anilinin nanopartiküller halinde kimyasal olarak sentezlenmesi amaçlanmıştır. Bu kapsamda anilin monomeri dodesil benzen sülfonik asitli (DBSA) ve asitli (HCl) ortamda periyodik asit (H_5IO_6) yükseltgeni ile kimyasal olarak polianilin nanopartikülleri sentezlenmiştir.

Bu çalışmada, üzerinde birçok kez çalışılmış bir konu olan iletken polimerler, günümüzün popüler çalışma alanlarından olan nano bilim ile birleştirerek, iletken nano partikül sentezine yeni bir boyut kazandırmıştır. Bu çalışmanın Türkiye’de yeni gelişmekte olan nano bilim ve nano teknolojinin, kimya alanında özellikle analitik kimya alanında da geniş bir şekilde kullanılabilirliğinin sağlanması için de örnek teşkil edecek bir çalışma olduğu söylenebilir. Bu çalışma ile birlikte, Türkiye’deki nano bilim çalışmalarına katkı sağlandığı ve yeni çalışmalara zemin oluşturulduğu düşünülebilir.

2.LİTERATÜR ÖZETLERİ

2.1. İletken Polimerler

2.1.1. İletken Polimerlerin Tarihi

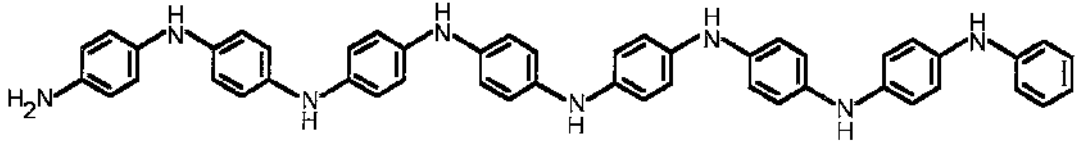
Polianilin ilk olarak 1835 yılında, anilinin yükseltgenmesi ile elde edilen, her ürün için kullanılan bir terim olan “anilin siyahı” olarak bilinirdi. Birkaç yıl sonra 1840 da Fritzche, bu aromatik aminin kimyasal olarak yükseltgenmesi ile elde edilen ürünlerin deneme niteliğinde olan analizini yapmıştır (Syed ve Dinesan, 1991).

Bundan sonra Letheby 1862’de, sulu seyreltik asit çözeltisinde bir platin elektrot üzerinde anilinin anodik yükseltgenmesi sonucu koyu kahverengi bir çökelek olan son ürünü elde ettiğini açıklamıştır (Syed ve Dinesan, 1991).

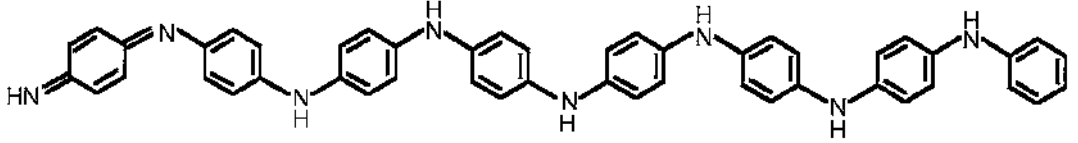
Sonraki araştırmacılar Rossentiehl 1875’de ve Goppelsroeder 1876’da, benzer şekilde gözlemler yaparak, anilinin sulu hidroklorik çözeltisinde yükseltgenmesi sırasında da elde edilebileceği sonucunu doğruladılar (Syed ve Dinesan, 1991).

1907’ de Bucherer, günümüz anlayışına aykırı ve çok kompleks olan fenazin tipi bir yapı önermiştir (Syed ve Dinesan, 1991).

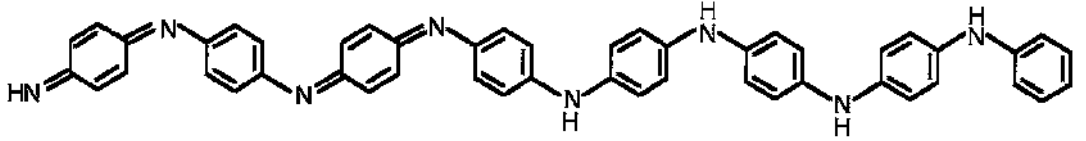
1913’de Green ve arkadaşları, anilinin kimyasal olarak yükseltgenmesi ile elde edilen ürün için, p-pozisyonunda kinon-imin modelinin, doğrusal ortamerik bir yapı olduğunu ileri sürmüştür (Syed ve Dinesan, 1991). İleri sürülen ortamerik yapıdaki baz, yükseltgenmenin dör açık halini gösteren leucoemeraldin yapısıdır. Bunlar; protoemeraldin, emeraldin, nigranilin ve pernigraanilindir (Şekil 2.1). PAn’ın tamamen yükseltgenmiş haline “pernigranilin”, tamamen indirgenmiş haline “lökomeraldin”, yarı yarıya yükseltgenmiş şekline “emeraldin” ve kısmen yükseltgenmiş şekline “nigranilin” adı verilmiştir. PAn yapısında bulunan imin azot atomlarının tamamen ya da kısmen protonlanması ile tuz yapısı oluşturabilmektedir. Aşağıda polianilinin genel yapısı ve indirgenmiş-yükseltgenmiş formları olan pernigranilin, lökomeraldin, emeraldin, nigranilin yapıları gösterilmiştir (MacDiarmid ve ark., 1987).



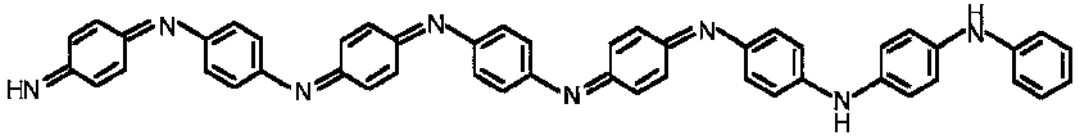
a) LEUCOEMERALDİN



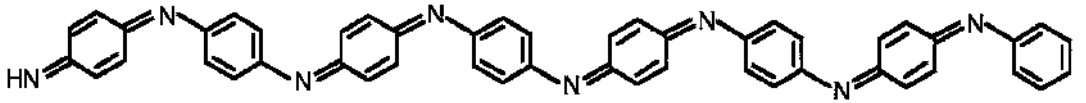
b) PROTOEMERALDİN



c) EMERALDİN



d) NİGRANİLİN



e) PERNİGRANİLİN

Şekil 2.1. Polianilin dörd yükseltgen hali

Yasui 1935'de, bir karbon elektro üzerinde anilin anodik yükseltgenmesi için bir reaksiyon düzeneği önermiştir (Syed ve Dinesan, 1991).

1971 yılında, poliasetilen $(CH)_x$ filmleri iyot ile katkılandığında, katkılama konsantrasyonuna bağlı olarak $(CH)_x$ filmlerinin metalik veya yarı iletken özellikler gösterdiği bulunmuştur (Shirakawa ve Ikeda, 1971).

2000 Yılında Kimya Nobel Ödülü'nü Alan Heeger, Alan MacDiarmid ve Hideki Shirakawa almıştır. Bu üç bilim adamı yalıtkan olarak bilinen polimerlerin, karbon atomları zincirindeki tek ve çiftli bağların yükseltgenme veya indirgenme ile değişikliğe uğratılmasıyla elektriği iletebileceğini ispatlamıştır. İyodür gibi güçlü elektron alıcıları ile polimer katkılıandığında, polimer neredeyse bir metal kadar iletkenlik kazanmaya başlamaktadır (Chiang ve ark., 1977).

Katkılanmamış bir poliasetilenin oda sıcaklığında cis (CH)_x ve trans (CH)_x izomerleri için iletkenlik değerleri sırasıyla, 1.7×10^{-9} S/cm ve 4.4×10^{-5} S/cm' dir (Ferraro ve Williams, 1987). Poliasetilen iyodür ile katkılıandığında iletkenliği 1.43×10^5 S/cm' dir ve bu değer neredeyse bakırın iletkenliğiyle aynıdır. Bu durum iletkenliğin 10^{14} mertebesinde artması demektir (Naarmann ve Theophilou, 1987).

İletken polimerlerin yüksek iletkenlik göstermesi ve diğer özellikleri bakımından yeni bir malzeme olarak ortaya çıkması, iletken polimerler üzerine olan ilgiyi artırmıştır. Poliasetilen başlangıçta pratik ve bilimsel uygulamalarından dolayı çok çalışılmıştır. Ancak poliasetilen katkılanmış halde çok yüksek bir iletkenlik gösterse de oksijen ve neme karşı dayanıklı değildir ve kolaylıkla bozunmaktadır. Bu nedenle yapılan çalışmalar, oksitlenmeye karşı daha kararlı olan halkalı yapıya sahip anilin, pirol, tiyofen gibi iletken polimerler üzerine yoğunlaşmıştır.

2.2. Nanoteknoloji Nedir?

Nanoteknoloji en az bir boyutu 1-100 nm olan materyaller, cihazlar ve sistemleri ile ilgilendir. Fiziksel büyüklük olarak nanometre metrenin milyarda biri olan bir uzunluk birimi olup, basit bir oranla bir saç telinin kalınlığının 50.000 de biri kadar uzunluğu ifade eder. Bu büyüklük çıplak gözle ve en iyi optik mikroskoplarla dahi görülemediğinden çok küçük olduğu düşünülse de, atom boyutunun 5-100 katı bir büyüklüktür. Maddenin boyutu nanometre mertebesine kadar küçüldükçe bunların mekanik, elektrik, ısı, optik ve kimyasal özellikleri ve çevresi ile ilişkileri de çok değişmekte, önceden ön görülmeyen büyük hacimli aynı maddeden çok daha farklı özellik ve davranış gösterebilmektedir. Bazı hallerde bu yeni özellik, büyük boyuttaki

maddeden çok üstün niteliğe sahip malzemelerin ve sistemlerin geliştirilmesine imkan vermektedir. “Nano” kelime anlamı ile herhangi bir fiziksel büyüklüğün bir milyarda biri anlamına gelmektedir. Nano yapılar uzunluk olarak bakıldığında yaklaşık 10-100 atomluk sistemlere (10^{-9} metre) karşılık gelmektedirler. Bu boyutlarda sistemlerin fiziksel davranışlarında normal sistemlere kıyasla farklı özellikler gözlenmektedir. Nano bilim ve nanoteknoloji olarak nitelendirilen bu farklılıklar yaklaşık 10 seneden beri dünya ülkelerinin sivil ve askeri alandaki bilim ve teknoloji stratejilerini belirler hale gelmiştir.

Nano boyutlu malzemelerin seviyesinde malzemelerin özellikleri makroskopik ölçekten tamamen farklı olup nano-ölçeğe yaklaştıkça birçok özel ve yararlı olay ve yeni özellikler ortaya çıkmaktadır. Örneğin, iletim özellikleri (momentum, enerji ve kütle) artık sürekli olarak değil ancak kesikli olarak tarif edilmektedir. Benzer olarak, optik, elektronik, manyetik ve kimyasal davranışlar klasik değil kuantum olarak tanımlanmaktadır. Böylece maddeyi nanometre seviyesinde işleyerek ortaya çıkan değişik özellikleri kullanarak, nano-ölçekte yeni teknolojik aygıtlar ve malzemeler yapmak mümkün olmaktadır. Örneğin, taramalı tünelleme mikroskobu (STM) ve atomik kuvvet mikroskopları (AFM) ile yüzey üzerinde atomları iterek birbirlerinden ayırmak ve istenilen şekilde dizmek mümkündür. Bütün bu gelişmeler, 19. yüzyılda dünyayı yeniden şekillendiren sanayi devrimine eşdeğer bir bilimsel ve teknolojik devrim başlatmıştır. Bu şekilde atom ve moleküller ile oynayarak tek molekülden oluşan transistör ve elektronik aygıtlar üretilmekte ve bu alanda dünyada birçok araştırma grubunun aktif çalışmaları devam etmektedir.. Bütün bu gelişmeler elektronik, kimya, fizik, malzeme bilimi, uzay ve hatta sağlık bilimlerini gibi bir çok farklı disiplini nanoteknoloji temelli ortak bir arakesitte buluşturmuştur. Önümüzdeki birkaç on yıl içerisinde nanoteknoloji sayesinde süper bilgisayarlara mikroskop altında bakılabilecek, insan vücudunun içinde hastalıklı dokuyu bulup iyileştiren, ameliyat yapan nano robotlar geliştirilecek, insan beyninin kapasitesi ek nano hafızalarla güçlendirilebilecek, kirliliği önleyen nano parçacıklar sayesinde fabrikaların çevreyi çok daha az kirletmesi sağlanabilecektir. Ulusal güvenliği ilgilendiren konularda nano malzeme bilimi, yeni savunma sistemlerinin geliştirilmesinde, haber alma/gizlilik konularına yönelik çok küçük boyutlarda aygıtların yapılmasında kullanılacaktır. Birim ağırlık başına şu

andakinden 50 kat daha hafif ve çok daha dayanıklı malzemeler üretilebilecek ve bunların sonucu olarak insanın günlük yaşamında kullandığı tekstil ürünleri gibi ürünler değişebileceği gibi, uzay araştırmalarında ve havacılıkta yeni roket ve uçak tasarımlarının ortaya çıkması mümkün olacaktır.

2.2.1 Nanoteknolojinin Kısa Tarihçesi

Çoğu bilimci tarafından nanoteknoloji 21.yüzyılın teknolojisi olarak kabul edilse de bu alandaki çalışmalar çok eskilere dayanmaktadır. 100 yıl önce sanatçılar tarafından geliştirilen ve kullanılan çok ince ve dayanıklı boyalar renkli pencere camları, yarı iletken ve transistörlerin üretimi aslında nanoteknolojinin ilk uygulamalarıdır. Özel organometalik yüzey katalizörlerinin hazırlanması da bir tür nanoteknolojik uygulama alanıdır. Nanoteknoloji terimi ilk kez 1986 yılında K.Eric Drexler tarafından kullanılmışsa da bu alandaki ilk araştırmaların moleküler robotlar ve robot parçaları üretimi çalışmalarını ile başladığı kabul edilmektedir. Cram ve ark., (1987) subra moleküler bileşiklerin sentezi ve nano taneciklerin özellikleri konusundaki araştırmaları ile 1987 yılında kimya dalında Nobel ödülü almışlardır. Drexler, K.E.'in "*Nanosystems: molecular machinery, manufacturing and computation*" isimli kitabının 1992 yılında yayınlanmasından sonra nanoteknoloji kavramını yaygın kullanım alanı bulmuştur.

Günümüzde tüm dünya ülkeleri Nanoteknoloji Araştırma ve Uygulama planlamalarını yapmışlar ve çalışmalara başlamışlardır. Her ülkenin kamu ve özel sektörü kendisi için en uygun öncelikli alanları saptamışlardır. Başta ABD olmak üzere Japonya, Almanya, Rusya ve birçok Avrupa ülkesi nanoteknoloji araştırmalarına büyük kaynak aktarmaktadırlar. Ülkemizde de TÜBİTAK desteği ile Bilkent Üniversitesi'nde bir nanoteknoloji araştırma merkezi kurulmuştur. Halen Türkiye'deki birçok üniversitede farklı disiplinlerde nanoteknoloji alanlarında çalışmalar yapılmaktadır (Çıracı, 2008).

2.2.3 Nanoteknolojinin Kullanım Alanları

Nano teknoloji elektronik ve yarı iletken teknolojisinden, biyosensörlere, nano tüplerden nano tanecik sistemlerine, katalizörden akıllı moleküllere, yüzey kaplamalardan, nano boyutta boyalara, mikro cerrahiden nano robotlara kadar bir çok alanda kullanım alanı bulmuştur. Başlıca uygulamaları üç alanda toplayabiliriz. Bunlar;

2.2.3.1 Endüstriyel Üretim Alanı

Mikro makineler, mikro pompalar, mikro sensörler geliştirme, opto-elektronik elamanların üretimi imali, bir araya getirilmesi, nano boyutlu kaplamalar, tek tabakalı katalizörler ile tepkimelerin kontrolü, nano boyutlu elemanlar arası bağlantılar, cip ve CD üretimi.

2.2.3.2 Tıp ve Sağlık Alanı

Mikro-nano cerrahi (özellikle göz ve beyin cerrahisi), diyagnostik kitler, hücre, doku ve moleküler (DNA gibi) hasar belirlenmesi ve onarımı biyo sensörler, flüoresans ve fosforesans nano tanecik sistemleri içeren yarı iletken maddeleri kullanarak anti kor ve DNA dedektörlerinin geliştirilmesi, bu sistemleri kullanarak kan örneklerinde bir çok patojenik ve hasarlı yapıların aynı anda ve paralel belirlenmesi.

2.2.3.3 Bilimsel Araştırmalar

Yüzey karakterizasyonu ve modifikasyonu, yüzey işlemleri, nano litografi, akıllı moleküllerin geliştirilmesi, atom ve moleküllerin istenilen yere taşınması veya ayırıştırma-birleştirme işlemleri, mikroorganizmaların taşınması, DNA modifikasyonu yanında, bu alanlarda nanoteknolojinin yeni kullanımının araştırılması (Doğan, 2006).

2.3 Nanoteknolojinin Günümüzde Tipik Uygulama Örnekleri

Nanoteknoloji, en az bir boyuttu 1-100 nm olan materyaller, cihazlar ve sistemler ile ilgilenir ve daha üstün nitelikli mekanik, elektrik, ısı, optik ve kimyasal özelliklere sahip materyal ve sistemlerin geliştirilmesini amaçlar. Başlıca; nano ölçekli yapıların analizi, nano boyuttaki yapıların fiziksel özelliklerinin araştırılması/analizi, nano ölçekli malzemelerin üretilmesi, nano duyarlılıkta ölçü aletlerin geliştirilmesi ve üretilmesi konularını kapsar. Pitkethyl (2004) günümüzdeki tipik uygulamaları şu şekilde sınıflandırmıştır;

- Karbon nanotüp ve nanolitografi (Nano aletler kullanılarak molekül ve atom düzeyindeki malzemelerin bir yere biriktirilmesi veya oradan uzaklaştırılması yaklaşımı)
- Karbon lifler üreterek hidrojen bataryası olarak kullanma
- Nano kütüphaneler
- Veri bilgi depolama (novel data storage system)
- Hücre onarım robotları
- Nano robot ve nano ölçekli ilaç taşıyıcıların yapımı
- Nano cerrahi
- Plastik şişelerin tek tabakalı (monolayer) silisyum dioksit ile kaplayarak cam ve plastiğin üstün özelliklerinin birleştirilmesi
- n ve p tipi transistör ve elektronik devre imali
- Tekstilde nanoteknoloji uygulaması ile nanometre kalınlıkta liflerden, özellikle karbon liflerden kumaş hazırlanması, kumaşların tek tabakalı bir madde ile kaplanarak su tutmayan ve yanmayan ancak koruyan kumaş üretimi
- Nano parçacıklar içeren boyalar ile yüzeylere çizilmezlik ve üstün dayanım verilmesi ve yüzey işlemleri
- Nano boyutta katalizörler ile yüzey tepkimelerinin kontrolü (Pitkethyl, 2004).

2.4. Nanoteknolojinin Kimya İle İlişkisi

Son yıllarda, kimyasal tepkimelerin kontrolü, kinetiği, akıllı moleküllerle kimyasal tepkimelerin ve biyo katalitik (enzimatik) olayların yönlendirilmesi, kristal düzeni, kristal yapı hataları ve bunlardan yararlanma, yüzey kimyası ve yüzey/ara yüzey özellik

ve ilişkilerinin araştırılması, bu tekniklere uygun analiz ve kontrol tekniklerinin geliştirilmesi alanındaki gelişmeler kimyacıları nanoteknolojiye yönlendirmiştir. Çağımızda endüstrinin eriştiği düzey, bir yandan toplumun gereksinimini karşılayacak çok büyük ölçekli üretim, öte yandan yüksek kaliteli, gittikçe küçülen nano boyutlu ileri teknoloji ürünleri ile moleküler düzeydeki süreçleri yönetme ve bunları teknolojiye aktarma noktasına ulaşmıştır. Farklı maddeleri tanıma ve onların bileşenlerini tayin etmede kullanılan gelen nicel-nitel analiz ve yapı aydınlatma yöntemleri ile nanoteknoloji çağında da karşılaşılan sorunlara cevap verebilecek şekilde bir yandan eski analiz yöntemlerini değiştirirken, bir yandan da yeni teknolojiye uygun analiz yöntemlerini geliştirmek gerekecektir (Doğan, 2006).

2.4.1 Nano Materyaller Nedir-Büyüklik ve Şekil Özellikleri-Katalitik Etkinlikleri

İstenilen ve özellikleri tasarlanabilen nano boyutlu partiküllerin sentezlenebilmesi katı hal kimyası çalışmaları kapsamındaki en yeni konular arasındadır. İyi kalitede bir nano partikülden beklenen özellikler; uygun bir partikül büyüklüğüne, yüksek yüzey alanına ve geniş bir gözenek hacmine sahip olabilmesi ve aynı zamanda da kimyasal, termal, hidrotermal ve mekanik dayanıklılığının yüksek olmasıdır. Partikülleri gözenekliliğine boyutlarına göre şu şekilde sıralayabiliriz;

- Mikro-gözenekliler: gözenek büyüklüğü < 2 nm
- Mezo-gözenekliler: 2 nm $<$ gözenek büyüklüğü < 50 nm
- Makro-gözenekliler: gözenek büyüklüğü > 50 nm

Halen makro gözenekli yapıdaki bileşiklerin düşük yüzey alanları, büyük ve homojen olmayan gözenek dağılımları nedeni ile kullanım alanları sınırlıdır. Buna karşılık mikro yada mezo yapıdaki partiküller, genellikle nano partiküller olarak adlandırılan bu malzemeler partikül büyüklüğünün çok önemli olduğu birçok katalitik reaksiyonlarda ve ayırma işlemlerinde kullanılmaktadır.

Genelde katı hal kimyası araştırmaları sentez, yapı tayini, ve katıların özelliklerinin incelenmesini kapsamaktadır. Bu çalışmalarda en önemli hedef katıların, kimyasal

bileşimleri, kristal ve elektronik yapılarına göre özelliklerinin tasarlanabilmesidir. Öncelikle ilk basamak istenilen maddelerin sentezlenebilmesidir. Beklentilere göre, katı hal sentezleri üç grupta toplanabilir (Gopalakrishnan, 1993).

Spesifik bir özelliği incelemek üzere bilinen bileşiklerin hazırlanması

- Yapı ilişkilerini daha genişletmek için benzer yapı özelliklerine sahip gruplardan bilinmeyen bileşiklerin hazırlanması
- Yeni bileşiklerin sentezlenmesi

Katı hal kimyası en çok yeni sentez metotlarının geliştirilmesi, sentezlenen maddelerin tanımlanması, karakterize edilmesi ve yapılarının aydınlatılmasını incelemektedir. Son yıllarda katı hal kimyası çalışmaları (Rao, 1999) istenilen ve kontrol edilebilen özelliklerde malzemelerin sentezlenebilmesi üzerine yoğunlaşmıştır. Bugüne kadar elde edilen katıların çoğu şans eseri bulunmuştur. Bu nedenle yeni maddelerin sentezinin tasarım yöntemi ile yapılması hala önemini korumaktadır.

Bileşimin kontrol edilebilmesi genellikle mümkün olmakla beraber, asıl zorluk istenilen maddelerin mikro ve nano boyutta sentezlenebilmesidir. Nano kimyanın ilgilendiği kısım daha çok büyüklüğü 1-100 nm arasında olan maddelerin sentezi ve karakterizasyonu için yeni metotlar geliştirilmesidir. Nano boyutlu maddeler bileşimlerine, büyüklüklerine ve şekil özelliklerine bağlı olarak, kullanım alanlarına göre yeni ve farklı elektronik, optik, magnetik, fotokimyasal, elektrokimyasal, katalitik ve mekanik özellikler göstermektedir (Chakravorty, 1993).

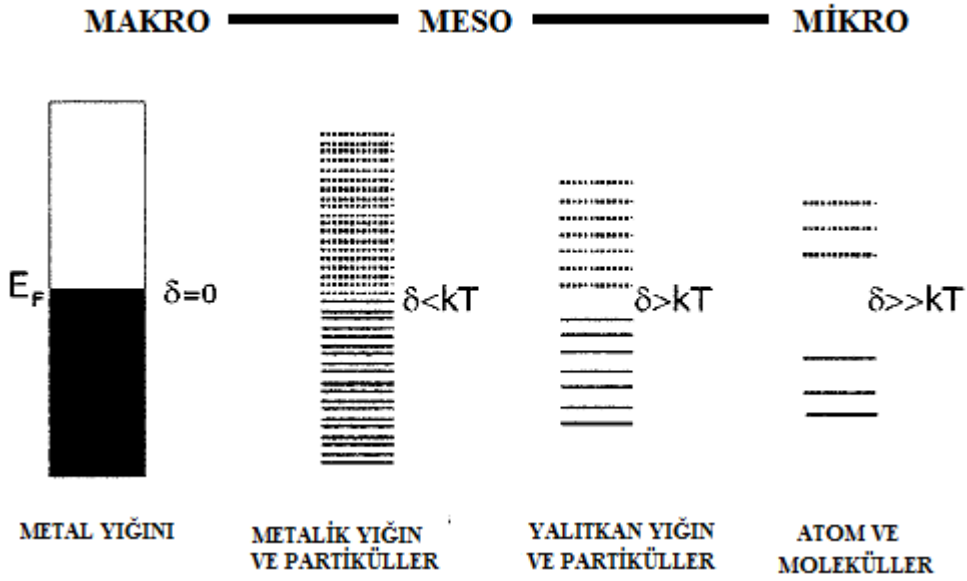
Nano yapıların en az bir boyutu 1 nm ile 100 nm arasındadır ve sahip oldukları yüksek yüzey/hacim oranı, çok farklı ve ilginç özellikleri ve kuantum kabullerini ön plana çıkarır. Nano parçacıklar kuantum-mekanik kurallarını izleyen elektronik yapılardır. Atomların dünyasında kuantum etkisi (kuant: Bir fiziksel alanın parçacık olarak kabul edilen enerji birimidir) ve kuantum mekaniğinin (enerjinin kuant yapısını dikkate alan mekanik) önemini gittikçe arttırmaktadır. Kontrollü ve sıkı bir düzene sahip malzemeler yeni bir güç kazanırlar. Üretim işlemleri daha basit, daha ucuz ve daha fazla çevre dostu olurlar. Nanoteknoloji ile moleküllerin elektrik akımı, mıknatıslık ve kimya ile

değiştirilebilen veya bunların kendi kendilerine düzenli bir şekil almaları sağlanır. Nano parçacıkların dış yörüngelerindeki elektronlar komşu parçacıklar ile tünel oluşturmasını sağlar, bu etkileşim moleküller arası ve molekül içi süreçlerde farklı empedans ölçümleri ile anlaşılabilir. Bu yüzden fiziksel özellikleri kuvvetli bir şekilde parçacık büyüklüğü, parçacıklar arası uzaklık, organik koruyucu kabuklar ve nano parçacıkların şekli ile ilişkilidir (Daniel, 2004).

Yığın kristaller durumunda malzemenin özellikleri çoğunlukla kimyasal bileşime bağlıdır ve genellikle partikül büyüklüğünden bağımsızdır. Fakat kristallerin büyüklüğü nanometre seviyesine indiğinde, kristalin elektronik yapısı bilinen bant modellerinden farklı ve kuantum enerji seviyelerine modifiye olur. Bu durumda malzemenin özellikleri tamamen parçacık büyüklüğüne bağlıdır. Bu büyüklük sınırlamasını çok temel ve basit bir yaklaşım Burda ve ark., (2005) yılında yapılan çalışmada “*kutu içinde parçacık kuantum mekanik problemi*” kabulü ile açıklanmıştır (Burda ve ark., 2005). Şekil 2.2 de görüldüğü gibi parçacıkların büyüklüğü küçüldükçe yığın halindeki enerji düzeyi ayrı ve farklı enerji seviyelerine doğru kayar.

Nanomalzemelerin özellikleri temel olarak beş yapısal değişkene bağlıdır;

- 1- Tane büyüklüğü ve tane dağılımı
- 2- Kimyasal bileşimi
- 3- Ara fazların varlığı (Taneler arası boşluklar, serbest yüzeyler)
- 4- Temel bileşenler arası etkileşimler (Gonsalves, 2000).
- 5- Nanomalzemelerdeki büyük yüzey-ara faz/hacim oranına bağlı olarak parçacık büyüklüğünün kontrolü birçok çeşitte özelliklerin etkin hale gelmesine neden olur.



Şekil 2.2. Metal Parçacık Büyüklüğü küçüldükçe elektronik yapıda meydana gelen değişikliklerin yığın hali veya makroskobik boyutların Fermi Enerjisi ile ilişkilendirilmesi (Joven, 2006).

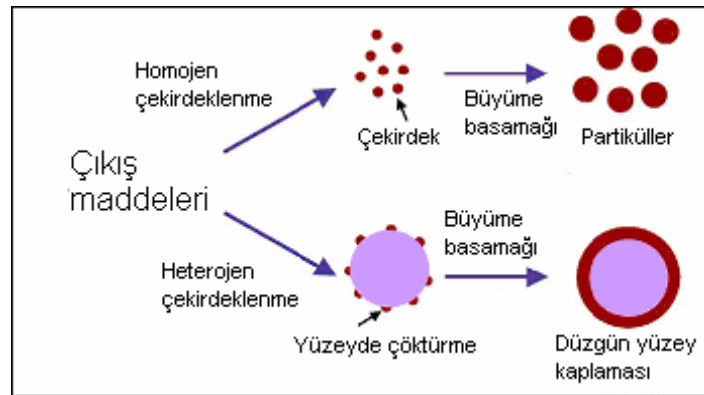
2.4.2 Nano Partiküllerin Oluşumu

Bir çözelti içinde partikül sentezi, kararlı çekirdek oluşumu ve sonrasında partikül büyümesi ile gelişen bir kimyasal reaksiyon ile meydana gelmektedir. Bu olaylar serisini açıklamak için genelde çöktürme terimi kullanılmaktadır. Çözeltilerde katıların çöktürülmesi çok fazla çalışılmış bir konudur (Koch, 2000). Elementel veya çok bileşenli partiküller çöktürülebilir. Çok bileşenli bir materyal istenildiğinde, ürünün kimyasal homojenliğini elde etmek için birlikte çöktürme koşullarının kontrolünde özel dikkat gerekmektedir. Bunun sebebi; değişik iyonların genelde farklı pH ve sıcaklık koşullarında çöktürülmesi ve ürünlerin farklı çözünürlük sabitlerine sahip olmasıdır.

Reaktanları içeren çözeltilere indirgeme veya yükseltgeme ajanları gibi reaktiflerin ilavesi üzerine kimyasal reaksiyonlar meydana gelir ve çözelti ürün ile fazla doymuş olur. Bu doygunluk hali kimyasal sistemi minimum serbest enerji düzeninden sapmaya götürür. Sistemin termodinamik denge durumu, ürününün çekirdeğinin kondenzasyonu ile yeniden sağlanır. Bu sırada iki tip çekirdeklenme meydana gelebilir. Homojen çekirdeklenme işlemi çekirdeklenme yardımcısı olarak hiçbir yabancı türü içermez.

Diğer yandan heterojen çekirdeklenme yabancı türler üzerinde çekirdeklenme ile gelişen bir mekanizmaya sahiptir. Bu homojen ve heterojen çekirdeklenmenin çözelti ortamında oluşumu Şekil 2.3 de verilmiştir.

Büyüme sürecinde sistemin termodinamiği kadar kinetik faktörlerde ön plana çıkmaktadır. Partikül büyümesinde reaksiyon hızı, reaktanların geçiş hızı, maddenin çözeltiden uygun şekilde uzaklaştırılması ve maddenin tekrar dağılımı gibi kinetik faktörler termodinamik etkilerle yarışmaktadır. Reaksiyon ve geçiş hızı; reaktanların konsantrasyonundan, sıcaklıktan, pH'tan, çözelteye eklenen reaktiflerin düzenlenmesinden ve karıştırmadan etkilenmektedir. Partiküllerin yapısı ve kristalinitesi reaksiyon hızı ve safsızlıklardan etkilenebilir. Doymuluk, çekirdeklenme ve büyüme hızı, koloidal kararlılık, tekrar kristallenme ve bekleme süreci gibi faktörler partiküllerin morfolojisini etkilemektedir. Genelde, aşırı doymuluk çökeltilerin morfolojisi üzerinde büyük bir etkiye sahiptir. Düşük doymulukta partiküller küçük, sık, iyi biçimlenmiştir ve partikül şekli kristal yapısına ve yüzey enerjisine bağlıdır. Yüksek doymuluk seviyelerinde büyük ve dallanmış partiküller oluşur. Daha fazla doymulukta ise daha küçük fakat sıkıştırılmış, toplanmış (aglomera) partiküller oluşur. Partiküller küçükken çözeltideki büyüme arayüzey kontrollüdür; kritik boyuta ulaşıldıktan sonra difüzyon kontrollü hale gelir (Koch, 2000).



Şekil 2.3. Çekirdeklenmenin oluşumu (Donjo, 2006)

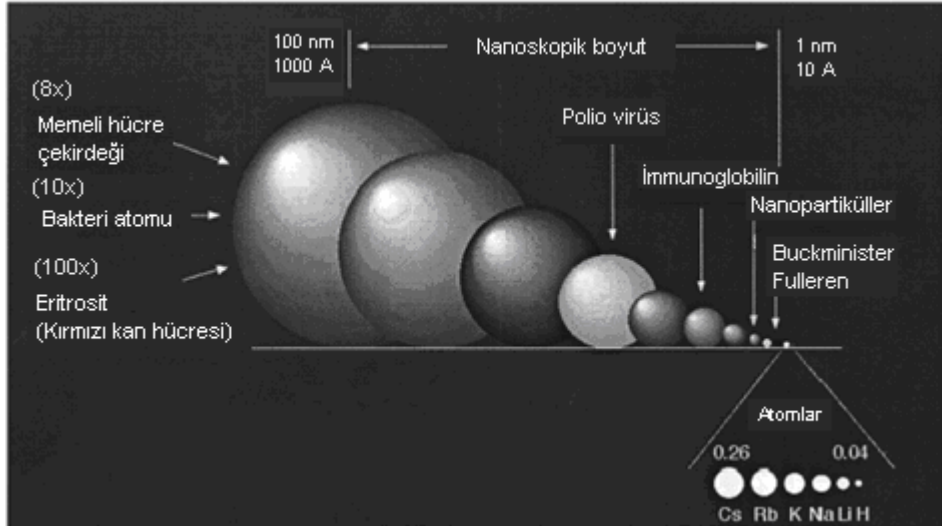
Van der Waals çekim kuvvetlerinin ve sistemin toplam yüzey veya arayüzey enerjisini küçültme eğiliminin sonucu olarak, nano yapıları partiküller geniş yüzey alanına sahiptir ve genelde kümeler oluştururlar. Koagülasyon, sık ve sağlam kümelerin oluşumuna yol

açmakta ve flokülasyon ise gevşek partikül ağının oluşmasına sebep olmaktadır. Partiküllerin kümelenmesi sentez, kurutma, boşaltma ve işleme aşamalarından herhangi birinde meydana gelebilir. Dispers partiküllerin veya kararlı dispersiyonların gerekli olduğu birçok işleme ve uygulamalarda, sentez ve işlemenin her bir basamağında istenmeyen kümelenme engellenmelidir. Aglomera olmayan partikülleri üretmek veya üretilmiş aglomera ince partikülleri dağıtmak için kimyasal sentez boyunca dispersiyonun kontrolünü sağlayan yüzey aktif maddeler kullanılabilir.

Yüzey aktif maddeler çözündüğü ortamın yüzey veya arayüzey gerilimini düşüren maddelerdir. Bunlar tamamen çözünebilir olması gerekmeyen ve yüzeye yayılarak yüzey ve arayüzey gerilimi düşürebilecek ajanlardır. Çözücüye iten bir liyofobik ve çözeltiyi çeken liyofilik gruba sahiptir. Yüzey aktif maddeler anyonik, katyonik, zwitter iyon veya non-iyonik olarak sınıflandırılır. Yüzey aktif maddenin etkisi, yüzey aktif maddenin yüzey veya arayüzey geriliminde sebep olduğu maksimum indirgeme ile ölçülür.

2.4.3 Nano Materyallerin Sınıflandırılması

Bugüne kadar bulunan her madde ve her materyal boyuta bağlı olarak yeni özellikleri ortaya koymaktadır. Nano materyaller moleküler faz ile yoğunlaştırılmış faz arasında bir köprü kurmaktadır. Bu nedenle optik özellikleri, manyetik özellikleri, erime noktaları ve kristal morfolojileri gibi bir takım özellikler çok değişkenlik gösterebilir. Yeni buluşlar ve uygulamalar oldukça yüksek düzeydedir. Nano kristal yapıların boyutunu anlamak için dünyada bulunan diğer küçük şeylerle kıyaslamak mümkündür. Şekil 2.4'de virüs, bakteri, nano kristal ve fuleren molekülleri karşılaştırmalı olarak verilmiştir.



Şekil 2.4. Nano kristallerin bakteri, virüs ve moleküllerle boyut karşılaştırması (Klabunde, 2001).

Geniş değişken özelliklere sahip tüm bu katı maddeler nano partikül formunda üretildiklerinde yeni altkümelerde yer almaktadır. Olanaklar sonsuzdur fakat nano materyallerin sentezi ilk ön şarttır. Safılık, monodispersite, bağlanma, diğer kimyasal özellikler ve düzenlenebilme de önemlidir. Bu yüzden kimya ve kimyagerler bu yeni alan gelişirken liderlik rolünü almalıdır.

Tablo 2.1. Nano yapıları içeren bazı materyaller (Koch, 2000).

Nano kristaller ve demetler (kuantum noktalar)	1–10 nm	Metaller, yarı iletkenler, manyetik materyaller
Diğer nano partiküller	1–100 nm	Seramik oksitler
Nanoteller	1–100 nm	Metaller, yarı iletkenler, oksitler, sülfidler, nitritler
Nanotüpler	1–100 nm	Karbon, tabakalı metal kalkojenitler
Nano gözenekli katılar	0,5–10 nm (gözenek yarıçapı)	Zeolitler, fosfatlar
2-Boyutlu nano partiküller	Birkaç nm ² -µm ²	Metaller, yarı iletkenler, manyetik materyaller
Yüzeyler ve ince filmler	1-1000 nm (kalınlık)	Çeşitli materyaller
3-Boyutlu yapılar	Üç boyutta birkaç nm	Metaller, yarı iletkenler, manyetik materyaller

Her geçen gün, nano yapılı materyaller geliştikçe bu alanda birçok isim ve tanımlama kullanılmaktadır. Önemli bazı kesin tanımlamalar aşağıda ifade edilmiştir.

Nanodemet (Cluster): Elliden fazla birimin (atom veya reaktif molekül) bir araya gelmesiyle oluşur. Demeti oluşturan bileşikler veya moleküler türlerin (kararlı, çözünebilir, izole edilebilir) izolasyonuna izin veren bir ligantla çevrilidir.

Kolloid: Sıvı faz içinde asılı duran partiküllerin konumunu kararlılıkla sürdürebildiği katı-sıvı karışımların genel adıdır. Kolloidal bir partikül 1–1000 nm arasında boyuta sahiptir.

Nanopartikül: Kristal olmayan, tek kristalli veya kristal agregatlardan oluşan 1–1000 nm aralığındaki katı partiküllerdir.

Nano kristal: Nanometre boyutunda tek kristalli katı partiküller.

Nano yapılı veya nano ölçekli materyaller: Nanometrik yönlenmeye sahip herhangi bir materyaldir; partiküller 3 boyutlu, ince filmler 2 boyutlu ve ince teller 1 boyutlu yapıdadır.

Nano faz materyaller: Nano yapılı materyallerle aynı anlamı taşır.

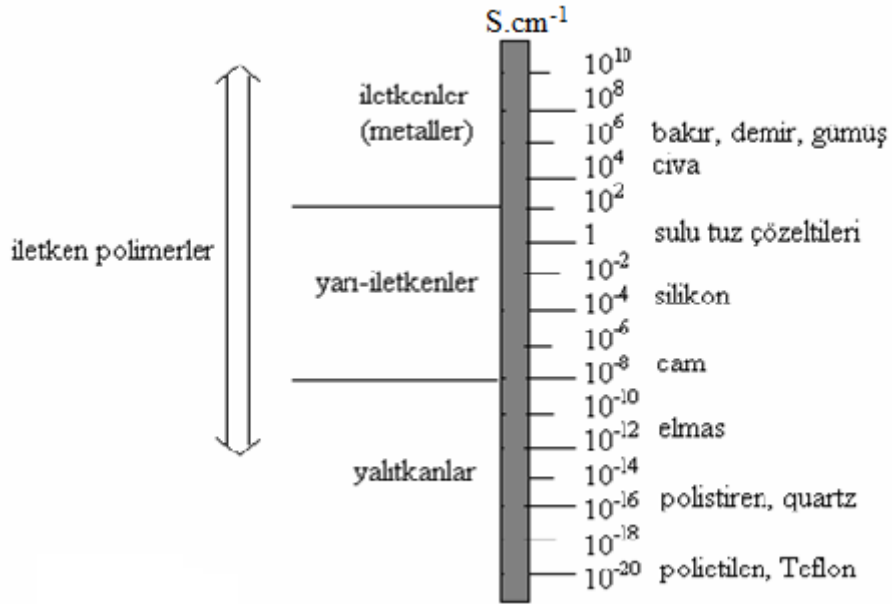
Kuantum nokta: Boyutu belirleme etkisine sahip en az bir boyutlu partiküllerdir.

2.4.4. İletken Polimerlerin Yapısı

Polimer örgüsü içerisindeki elektronlarla yeterli düzeyde elektriksel iletkenliği sağlayan polimerlere iletken polimerler denilmektedir. Polimerlerde iletkenliğin sağlanabilmesi için polimerin ana zincirinde konjuge çift bağların bulunması gerekmektedir. Bu bağlar sayesinde elektronların zincir boyunca taşınması sağlanmaktadır. Sadece konjugasyon ile yüksek derecede iletkenlik elde etmek mümkün değildir. İletkenliğin artırılması için

polimer örgüsüne elektron vererek elektron yoğunluğu artırılır veya elektron olarak polimer yapısında artı (+) yüklü boşluklar oluşturulur. Oluşan bu artı (+) yüklü boşluklara başka bir yerden atlayan elektronlar, geldiği yerde de artı yüklü boşluklar oluşturmaktadır ve bu işlemin polimer zinciri boyunca devam etmesiyle elektriksel iletkenlik sağlanmaktadır. Bu işleme dop etme veya doplama denilmektedir (Saçak, 2002).

İletken polimerlerin iletkenlik değerleri $1,0 \times 10^{-7}$ ve $1,0 \times 10^2$ S cm⁻¹ aralığında değişmektedir (Seanor, 1982). Şekil 2.5’ de bilinen iletken polimerlerin iletkenlik değerleri metaller, yarı iletkenler ve yalıtkanlara göre karşılaştırmalı olarak verilmiştir (Saçak, 2004).



Şekil 2.5. Değişik maddelerin oda sıcaklığındaki iletkenlik değerleri. (Saçak, 2004).

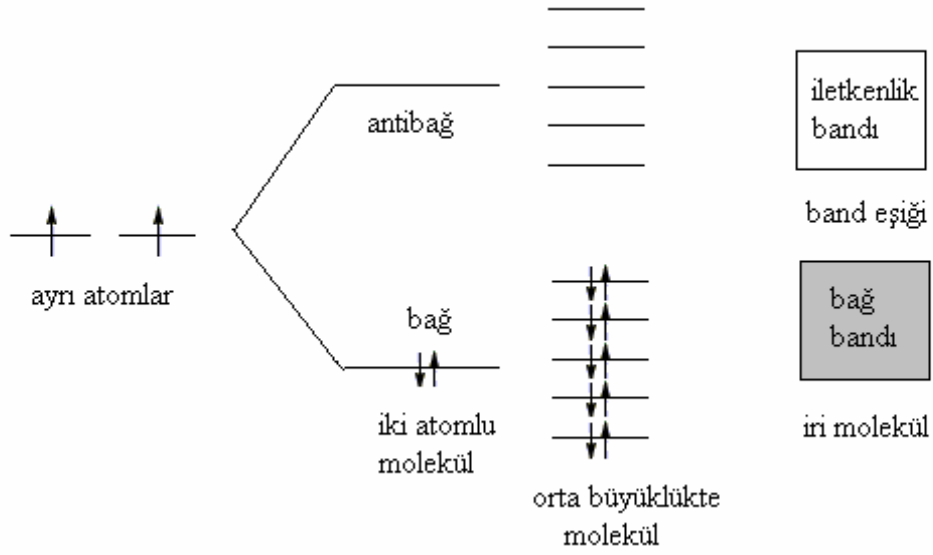
2.4.5. İletkenlik mekanizması

Polimerlerde delokalize elektronlar tarafından sağlanan elektriksel iletkenlik metallerde ve yarı iletken sistemlerde olduğu gibi Band Teorisi ile açıklanır. Bu teoriye göre organik maddeler yüksek enerjili elektronlar ile iletkenlik bandı arasında geniş enerji aralığına sahip delokalize elektronlara sahiptirler bu nedenle yalıtkanlardır (Kittel, 1986).

Elektriksel iletkenliğin olabilmesi için elektronların serbestçe hareket etmesi gerekir. Bu da dolu ve boş bandların birbirine bitişik olması ile sağlanabilir. Eğer bir maddede enerji bandlarından biri elektronlarla tamamen dolu ve kendisinden sonra gelen boş enerji bandı ile arasındaki enerji farkı büyük ise, madde yalıtkandır. Metallerde ise bu enerji bandı olmadığı için elektronlar kolayca hareket edebilecek ve böylece iletkenlik sağlanmış olacaktır. Buna göre bazı polimerler, metallerle yalıtkanlar arası bir iletkenliğe sahiptir. Bu polimerlere iletken polimerler denir (Cowie, 1991). Bir polimerin iletkenliğinin büyüklüğü, örgüsündeki yük taşıyıcıların sayısı (n) ve bunların hareket yetenekleriyle (μ) yakından ilişkilidir. Bu ilişki, e elektron yükünü göstermek üzere, $\sigma = n\mu e$ şeklindedir. Artı yük taşıyıcıların (katyon veya artı yüklü boşluklar) bulunduğu tuz çözeltilerinde ve yarı iletkenlerde, artı yük taşıyıcıların iletkenliğe olan katkısı yukarıdaki bağıntıya eklenmelidir (Saçak, 2004).

2.4.6. Band teorisi

Elektriği, elektronik yolla ileten poliasetilen, polianilin, polipirol gibi polimerlerde iletkenlik mekanizması henüz tam olarak aydınlatılamamıştır. İletken polimerlerde elektronik iletkenlik kuramsal yaklaşımlardan biri olan band kuramı ile açıklanmaktadır. Birer elektronu bulunan benzer iki atomun biraraya gelerek oluşturduğu iki atomlu bir bileşiğin (H_2), bağ yapmadan önceki ve bağ yaptıktan sonraki elektron enerji düzeyleri Şekil 2.6'de görülmektedir.



Şekil 2.6. Farklı büyüklükteki moleküllerin oluşumunda elektronların buldukları enerji düzeyleri (Saçak 2004)

Bağ oluşumu sırasında iki yeni enerji düzeyi ortaya çıkar. Bunlar, iki elektronun bulunduğu bağ enerji düzeyi (bağ orbitali) ve boş olan antibağ enerji düzeyidir (antibağ orbitali). Bağ enerji düzeyindeki elektronlar, ısı veya ışık etkisiyle yeterli enerji alarak daha yüksek enerjili antibağ enerji düzeyine çıkabilirler.

Daha karmaşık moleküller (birden fazla elektronu olan moleküller) arasında bağ oluşumu aynı şekilde açıklanabilir. Moleküle her yeni atom katılmasında, molekülün elektronik yapısına yeni bir bağ ve antibağ enerji düzeyi eklenir. Bu durum, yine Şekil 2.6'da orta büyüklükte bir molekül için gösterilmiştir.

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

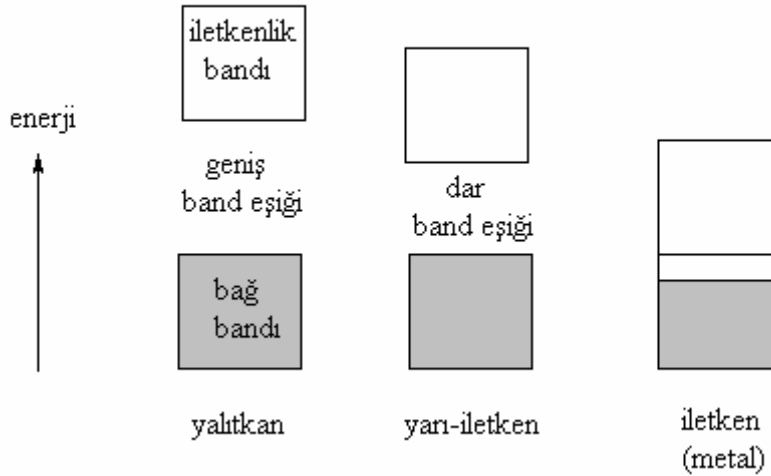
Bağ bandı oluşumuna benzer şekilde sayıları sonsuza yaklaşan antibağ orbitalleri de başka bir enerji bandı oluşturur (iletkenlik bandı). Yüksek mol kütleli polimerlerde

yüzlerce, binlerce atom bulunacağı için molekül orbitallerinin sayısı oldukça fazladır (Saçak 2004).

Bağ bandı ve iletkenlik bandı arasındaki aralığa band eşiği (veya band aralığı), bu aralığın geçilmesi için gerekli enerjiye ise band eşik enerjisi adı verilir. Maddelerin yalıtkan, yarı-iletken, iletken şeklinde elektriksel iletkenlikleri açısından gruplandırılmasında band eşik enerjisinin büyüklüğü önemlidir (Şekil 2.7).

Bağ bandı enerji düzeyleri tamamen elektronlarca dolu olduğunda elektronların bir yöne akımını sağlamak zordur. Böyle bir sistemde ısı veya ışık uyarısıyla serbest elektronlar oluşturulabilir. Yeterli enerjiye ulaşan bağ bandının en üst düzeyindeki elektronlar, band eşiğini geçerek iletkenlik bandının en alt düzeyindeki enerji seviyesine yerleşirler. Yalıtkanlarda band eşiği bu geçişe izin vermeyecek kadar geniştir. Geleneksel polimerlerin çoğu benzer davranış gösterdikleri için yalıtkanlardır.

Yarı iletkenlerde band eşik enerjisi, yalıtkanlardan daha küçüktür ve iletkenlikleri 10^{-6} - 10^2 S/cm aralığında değişir. Bu düzeydeki elektriksel iletkenlik düşük gibi gözükse de, yeterli elektrik akımı sağlayacak büyüklüktedir. Ana zinciri üzerinde ard arda tek ve çift bağ sıraları içeren konjuge polimerler yarı iletkenlik gösterebilirler. Yarı iletkenler germanyum, silisyum, selenyum gibi elementler olabildiği gibi bakır oksit, galyum arsenid, indiyum fosfür, kurşun sülfür gibi bileşikler de olabilir.



Şekil 2.7. Yalıtkan, yarı-iletken ve iletken maddelerde band aralığı (Saçak 2004)

İletken metallerde ise metal atomu tek elektrona sahiptir, komşuluğundaki bir başka metal atomuyla da kovalent bağ yapmaz. Bu nedenle Şekil 2.7'den görülebileceği gibi metallerin bağ bandı kısmen dolu, iletkenlik bandı ise boştur. Ayrıca, elektron hareketi için engel oluşturan bir band eşiği de söz konusu değildir. Metal elektronları, Valens bandın düşük enerjili orbitallerinde yüksek olasılıkla bulunurlar ve aynı band içerisinde veya aynı band ile örtüşmüş iletkenlik bandında geçebilecekleri daha üst enerji düzeyli boş yerler her zaman vardır. Örneğin Sodyum atomlarının 3s yörüngesinde tek elektron bulunur ve valens bandı dolu değildir. Metalik sodyumda molekül orbitali söz konusu olmadığı için, 3s yörüngesindeki tek elektron, aynı valens band içindeki daha yüksek enerjili boş yerlere kolayca hareket ederek elektrik iletimini sağlar (Saçak 2004).

2.4.7. İletkenlik ve Katkılama

Yarı iletkenlerin valens yörüngelerinde 4 elektron bulunmaktadır. Bilinen yarı iletkenlere örnek olarak germanyum ve silisyum verilebilir. Tüm yarı iletkenler son yörüngelerindeki atom sayısını 8'e çıkarma çabasındadırlar. Bu nedenle saf bir germanyum maddesinde komşu atomlar son yörüngelerindeki elektronları kovalent bağ ile birleştirerek ortak kullanırlar. Atomlar arasındaki bu kovalent bağ germanyuma kristallik özelliği kazandırır. Silisyum maddesinde özellik olarak germanyumla hemen hemen aynıdır. Fakat yarı iletkenli elektronik devre elemanlarında daha çok silisyum kullanılır. Silisyum ve Germanyum devre elemanı üretiminde saf olarak kullanılmaz, pozitif ve negatif yüklü katkıları ilave edilir. Pozitif (+) maddelere "P tipi", negatif (-) maddelerde "N tipi" yarıiletkenler denir.

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

polimeri uygun bir reaktif ile indirmek veya yükseltmek gerekmektedir. Bu işleme “dop etme” denir (Cowie, 1991). Doplama amacıyla kullanılan kimyasal maddelere dopant adı verilir. Dopantların yapısı iletken polimerlerin kararlılığında önemli rol oynar. Dop edici maddeler ve dopantlar ya güçlü indirgen veya güçlü yükseltgen maddelerdir. Bunlar kolaylıkla iyonlar oluşturabilen inorganik tuzlar veya bileşikler, nötral moleküller, organik dopantlar ve polimerik dopantlar olabilirler (Malinauskas, 1997).

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

Tablo 2.2. Değişik asitlerle dop edilmiş polianilin'in iletkenlik değerleri (Saçak 2004)

Asit	İletkenlik S/cm
Hidroklorik Asit	$1,7 \times 10^{-1}$
Fosforik Asit	$4,5 \times 10^{-2}$
Formik Asit	$3,3 \times 10^{-4}$
p-Toluen Sulfonik Asit	$4,6 \times 10^{-3}$

İletken polimerler dop edilmiş halinden andop edilerek yeniden yalıtkan şekline dönüştürülebilir. Örneğin, sentezinde HCl kullanılarak klor iyonlarıyla (dopant) dop edilmiş iletken haldeki polianilin, 2 M NaOH içerisinde bekletildiğinde dopant uzaklaşır ve polimer iletkenliğini kaybeder (Saçak 2004).

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

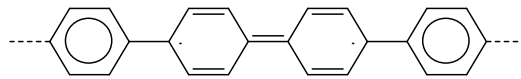
Polimerik bir maddeye verici (donör) veya alıcı (akseptör) bir maddenin ilave edilmesi de dop etmenin başka bir tanımıdır. Bu reaksiyon sonuçta bir redoks reaksiyonudur (Syed, 1991).

Doping işlemi sırasında doping moleküllerinin hiç birisi polimer atomları ile yer değiştirmez, doping molekülleri yalnızca elektronların enerji kabuklarından geçişlerinde yardımcı olurlar (Malinauskas, 1997).

2.4.8. Yapısal Kusurlar; Polaron, Bipolaron ve Solitonlar

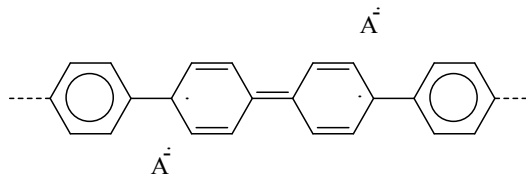
Katkılama işlemiyle polimerden bir elektron alınarak polaron yapısı oluşturulur. Polarondan ikinci bir elektronun koparılmasıyla bipolaronlar meydana gelir. Polaron ve bipolaronların hızlı hareket etmesi katkı maddesinin miktarının artırılması ile sağlanmaktadır. Katkılama ile polimerde soliton denilen hata merkezleri de oluşabilmektedir. Solitonun spini olup yükü sıfır ise nötral soliton, spini sıfır olup yükü olan solitona ise yüklü soliton denir. Farklı polimer zincirleri arasındaki elektron iletimi, polimer zincirinde yer alan solitonun kendisine yakın zincirdeki yüklü polaronla etkileşip, elektronun etkileştiği zincirdeki kusurlu yere atlaması sonucu sağlanmaktadır.

Şekil 2.8' de ve polipirol ve poli-p-fenilen için polaron ve bipolaron yapılarının bazı örnekleri verilmiştir.



$A^{\cdot+}$

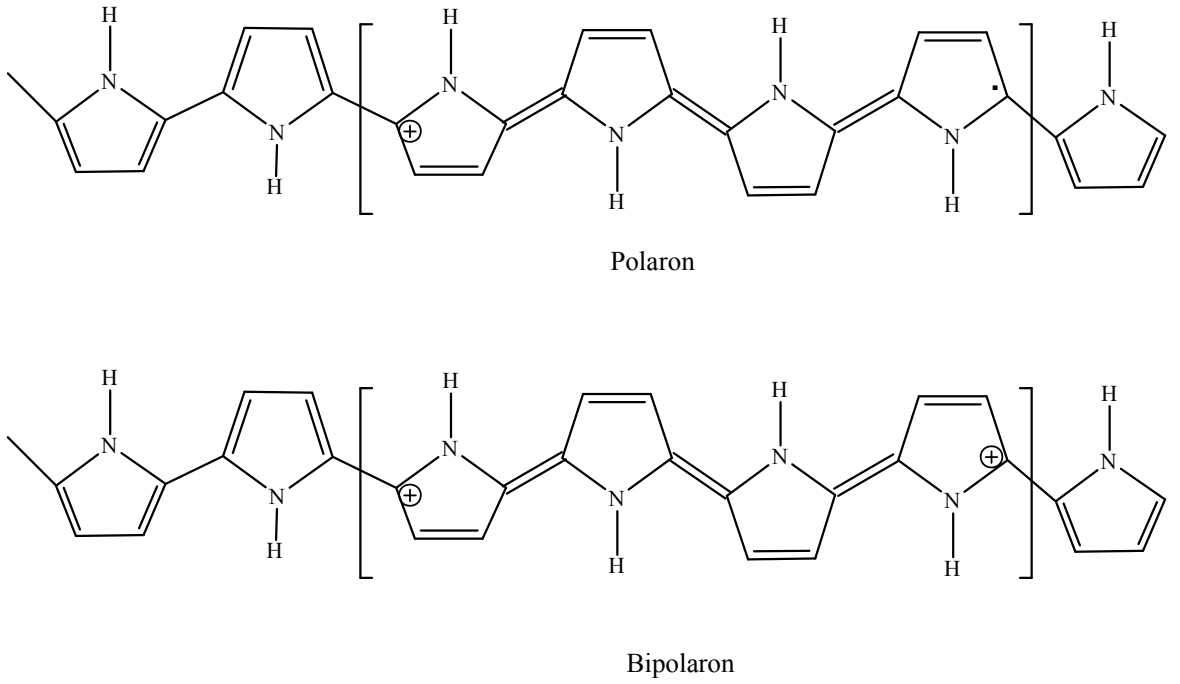
Polaron Katyon Radikali



$A^{\cdot+}$

$A^{\cdot+}$

Bipolaron(Dikasyon)



Şekil 2.8. Polaron ve bipolaron oluşumu

Pratikte polipirolün n- tipi katkılanması kararlı olmadığı için yukarıdaki yapılar elde edilememektedir. İletken polimerlerin çoğunda iki yaygın geometrik yapı vardır. Bunlardan biri benzenoid diğeri ise kinoidtir. Kinoid yapı genellikle yüksek enerji düzeyine sahip olduğu için benzenoid yapı kinoid yapıdan daha kararlıdır.

2.5. X-ışını Kırınımı (XRD) Yöntemi

Kristallerin atomlarının geometrik düzeni ve aralarındaki mesafe hakkındaki çoğu bilgi bu yöntemle elde edilmektedir. Bundan dolayı x-ışınları kırınımı (XRD) kristal bileşiklerin nitel olarak tanınmasında pratik ve uygun bir yöntemdir. X-ışını kırınımı, aşırı miktarlardaki x-ışını verilerini işleyebilen çok yüksek hıza sahip bilgisayarların kullanımıyla büyük ölçüde gelişmiştir. XRD tekniği, bir kristal düzleminin birim hücre boyutlarıyla birlikte kristalin atom düzlemleri arasındaki uzaklığı belirleyebilen bir tekniktir. X-ışınının içinden geçtiği madde elektronları arasındaki etkileşme neticesinde saçılma oluşur. Eğer x-ışınları bir kristaldeki düzenli ortam tarafından saçılırsa, saçılmayı yapan merkezler arasındaki uzaklık x-ışınının dalga boyu ile aynı mertebeden olduğu için saçılan ışınlar olumlu ya da olumsuz girişim yaparlar. Bu durumda kırınım

meydana gelir. XRD çalışmalarında, dalga boyu sabit x-ışınları kullanılır. X-ışınları kaynağı olarak x-ışını tüpleri kullanılmaktadır. Dalga boyu sabit x-ışınları elde etmek için, ısıtılan bir tungsten filamandan ısı tahriki ile yayınlanan elektronlar elektromanyetik bir alan içinde hızlandırılır. Hızlandırılarak yüksek enerji kazandırılan bu elektron demeti bir anoda (bakır gibi) çarptığında, elektronlar anodun elektron kabuklarına girerler (Skoog, 1998). Yüksek enerjili elektron demeti çekirdeğe yakın kabuktaki bir elektrona çarparak onu yerinden çıkartırsa, elektron kaybından dolayı atom kararsız hale geçer ve boş kalan elektronun yeri daha yüksek enerjili kabuktaki bir elektron tarafından doldurulur. Bu elektron geçişinden kaynaklanan enerji farkı, karakteristik x-ışını fotonu olarak yayınlanır. Yayınlanan enerji,

$$E = h.c / \lambda \quad (2.1)$$

bağıntısıyla belirlenir. Burada; h: Planck sabiti ($6,62 \times 10^{-34}$ J.s), c: ışık hızı (3×10^8 m/s), ise x-ışınının dalga boyudur. (Skoog, 1998).

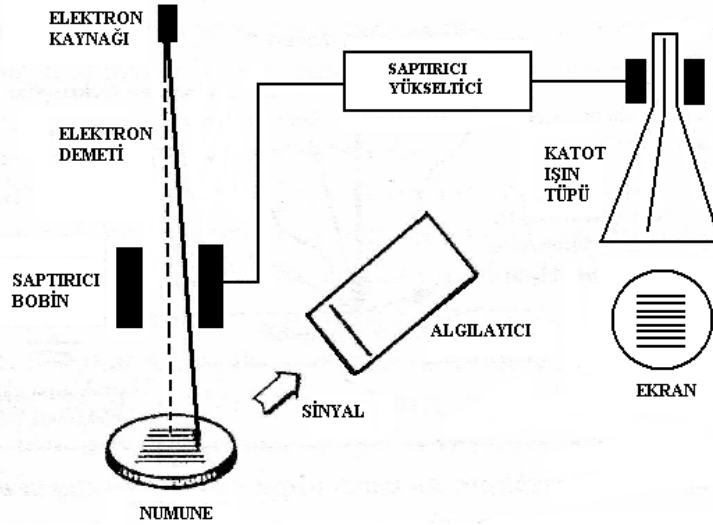
2.6. Taramalı Elektron Mikroskop (SEM) Yöntemi

Adından da anlaşılacağı gibi bu yöntemde elektron demeti kullanılır; elektron demeti incelenecek bölge üzerinde tarama yapacak şekilde gezdirilir. Bir elektron demeti bir malzemeye çarptığı zaman bir takım elektronlar ve ışınlar (radyasyon) yayar. Elektron-malzeme çarpışması sonucu yayılan ışınların ve elektronların kaynakları ve işlevleri aşağıdaki gibi sınıflandırılabilir.

Katot ışınması: Malzeme atomlarının değerlik (dış kabuk) elektronlarının geçişleri sonucunda oluşan ışınlardır, malzeme atomlarının elektronik yapısı hakkında bilgi verir.
Birincil geri saçılan elektronlar: Elektron demetine ait elektronlardır, malzeme atomları ve yüzey yapısı hakkında bilgi verir.

İkincil elektronlar: Malzeme atomlarından gelen elektronlardır, malzeme yüzeyi hakkında bilgi verir.

Elektron demetindeki elektronların enerjisi 1–40 kV civarında değişebilir. Elektron demeti ile incelenecek malzeme vakumlu ortamda bulunmalıdır. Elektron kaynağından çıkan elektron demeti bir takım manyetik merceklerden geçtikten sonra odaklanmış olarak malzeme üzerine gönderilir. Gelen elektronlar ile malzeme arasında esnek olmayan çarpışma sonucu malzemedan bir takım elektronlar çıkar, bu tür malzemedan çıkan elektronlara ikincil elektronlar denir. İkincil elektronlar algılayıcılarla (dedektör) tespit edilir. Algılayıcıya gelen elektronların oluşturduğu sinyal görüntüye dönüştürülür. Böylece incelenen malzemenin yüzeyi hakkında bilgi edinilir. Elektron demetini üretmek için farklı yöntemler kullanılabilir; örneğin ısıtılmış tungsten telden, lantan-bor telden veya alan yayıcılarından elde edilebilir.



Şekil 2.9. Taramalı elektron mikroskobunun şematik gösterimi (Erkoç, 2007)

Bu yöntemin uygulanabilmesi için malzemenin biraz iletken olması ve topraklanması, yüzeyin çok temiz olması gerekir. Bu yöntemle ağır atomlardan oluşmuş malzeme yüzeyleri (altın gibi) çok iyi görüntülenebilir, ancak hafif atomlardan oluşmuş malzemeler için görüntüler pek iyi olmaz. Bu yöntemde görüntü hassasiyeti, oluşturulacak elektron demetinin hassasiyeti ile orantılıdır.

Çok dar bir bölgede oluşturulan elektron demeti ile daha hassas görüntü elde edilir. Ayrıca elektron demetindeki elektronların enerjisi de görüntüyü etkiler. Taramalı elektron mikroskobunun iki türü vardır. Bunlardan birisi geri saçılan elektronları

dikkate alır, diğeri ise ikincil elektronları dikkate alır. İkincil elektronlar malzemeden gelir, geri saçılan elektronlar ise elektron demetinden gelir, malzemeye ait değildir. Ancak malzeme hakkında sınırlı da olsa bilgi verebilir. Ayrıca ikincil elektronlar malzemeden çıkarken onlarla beraber X-ışınları da yayınlanır. X-ışınlarının dedektör yardımı ile incelenmesi sonucu malzeme hakkında ilave bilgiler edinilebilir (Erkoç, 2007).

2.7. İletken Polimerlerin Sentezlenmesi

İletken polimerleri sentezlemek için üç yöntem kullanılır. Bu yöntemler:

- Piroliz
- Kimyasal polimerizasyon
- Elektrokimyasal polimerizasyon

2.7.1. Piroliz

İletken polimer sentezinde kullanılan en eski yöntemdir. Polimer ısıtılarak polimer yapısından halojen, azot ve oksijen gibi heteroatomlar uzaklaştırılır. Yapıda meydana gelen bozulmalar zincir boyunca devam eder bu sayede yük hareketliliği artar ve serbest radikaller oluşarak yük taşıyıcıların sayısında artar. Isı yoluyla uyarma sonucunda oluşan radikaller polimerin konjuge yapısında sürekli bulunurlar ve serbest radikalleri oluşturmak için elektron alıcı veya verici olarak davranırlar. Piroliz uygulanan polimer ürünü toz, lif veya film şeklinde olabilir. Bu şekilde ürün elde edilmesi polimerin başlangıçtaki yapısına, formuna ve piroliz şartlarına bağlıdır (Kutaniş, 2002).

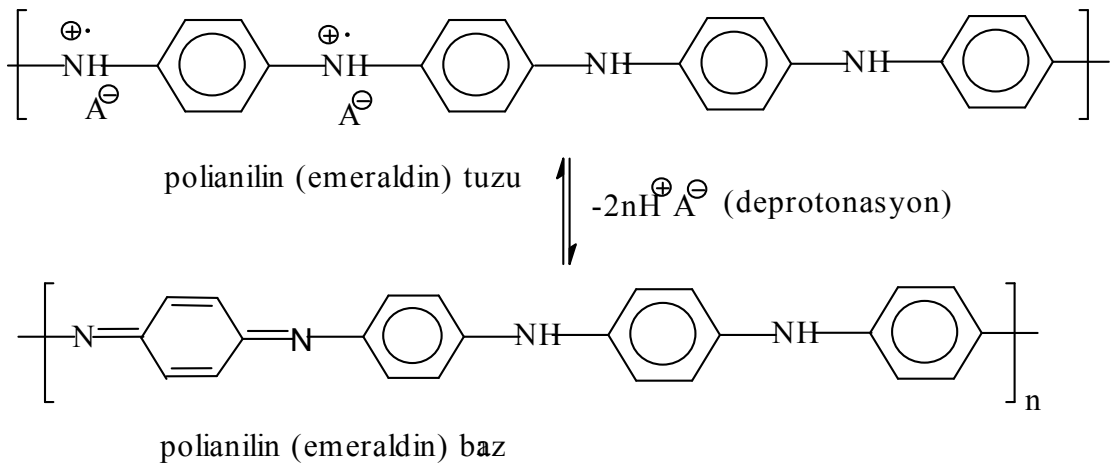
2.7.2. Kimyasal Polimerizasyon

Kimyasal polimerizasyon, çözünebilir ve kolay işlenebilir iletken polimer sentezi bakımından elektrokimyasal polimerizasyondan daha avantajlıdır. İletken polimerlerin kimyasal polimerizasyonu ve elektrokimyasal polimerizasyonunun aynı olduğu ancak sentezlenen polimerlerin morfolojisinin farklı olduğu önerilmektedir (Henry ve ark., 2001).

Laska ve ark. (2002), tarafından toluen-4-sülfonik asit, fenilfosfonik asit, 4-aminofenilfosfonik asit ve asetofosfonik asit gibi organik asitlerle anilini yükseltgeyerek polianilini sentezlemiştir. Bu asitler anilitle suda çözünen tuzlar oluşturmuştur. Az miktarda asit kullanılarak sentezlenen polianilinin iyi bir iletkenliğe sahip olduğu önerilmiştir. Anilinin kimyasal polimerizasyonunda yükseltgen olarak aromatik asitler kullanıldığında yıkama yapılırken de iletkenlikte azalma olmadığı rapor edilmiştir.

Yeni yükseltgen sistemler üzerine yapılan çalışmalar göstermiştir ki vanadyum ve molibdenin izopolimetallatları pirol yada anilinin polimerizasyonunda yükseltgen gibi rol oynamaktadır. Sulu asidik Mn^{+4} , Pb^{+2} , V^{+5} 'in çözeltileri tekrar elde edilebilmektedir. Örneğin; Mn^{+2} nin sulu asidik çözeltisi anilinin polimerizasyonundan sonra protonik asit varlığında MnO_2 şeklinde geri elde edilmektedir. Bu özellik, $(NH_4)_2S_2O_8$ yükseltgeni üzerine bir avantajdır. PANI'nin DC iletkenlik değerinin polimerizasyon reaksiyonunun başlangıcında asitin değiştirilmesiyle farklılık gösterdiği de rapor edilmiştir (Ballav, 2004).

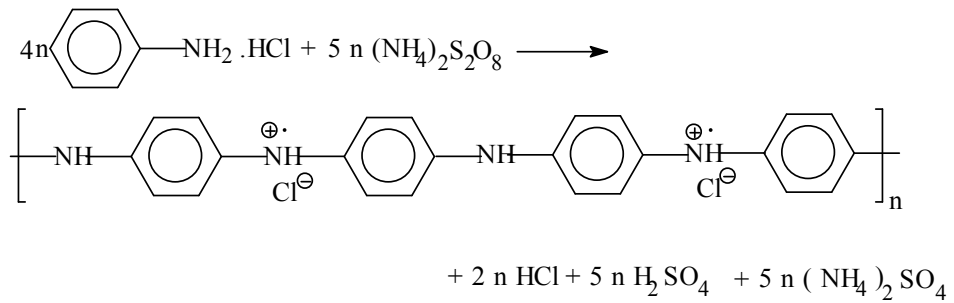
Yeşil renkli protonlu emeraldin tuzu yarı iletkenler seviyesinde (10^0 S/cm) iletkenliğe sahiptir. İletkenliği pek çok iletken polimerden ($<10^{-9}$ S/cm) yüksek fakat tipik metallardan ($>10^4$ S/cm) daha düşüktür. Amonyum hidroksit ile muamele edildiği zaman protonlu anilin iletken olmayan mavi emeraldin bazına dönüşmektedir (Şekil 2.10).



Şekil 2.10. Polianilin (emeraldin) tuzunun alkali ortamda polianilin emeraldin bazına deprotonlanması

Emeraldin bazı formuna indirgendikten sonra polianilinin N-metil-pirolidinde (NMP) çözünmesi ve tekrar katkılanabilen filmlere dönüştürülmesi mümkündür. Tekrar doplanan filmler 350 S/cm'lık iletkenliğe sahip olabilmektedir (Monkman and Adams, 1991). Monkman ve ark. (1991), elektrokimyasal polimerizasyonla üretilen polianilinin kimyasal olarak üretilenden düşük moleküler ağırlığa ve daha düşük elektriksel iletkenliğe sahip olduğunu önermiştir.

Rapor edilen başka bir çalışmada aniline eşdeğer miktarda HCl ve amonyum peroksidisülfat (amonyum peroksidisülfat potasyum peroksidisülfata göre suda daha iyi çözüldüğü için tercih edilmiştir) kullanılarak %90'dan fazla verimlerde polianilin sentezlenmiştir (Şekil 2.11). Stejskal ve ark. (2002), polianilinin iletkenliğini ortalama 59 örnek için $4.4 \pm 1.7 \text{ S/cm}^{-1}$ olarak ölçmüştür. Anilinin en iyi polimerleştiği optimum şart, anilinin bir anilinyum katyonu oluşturabileceği asidik ortamlardır. Organik ve inorganik asitler anilinyum katyonu oluşturmak için kullanılmaktadır.



Şekil 2.11. Anilin hidroklorürün amonyum peroksidisülfat ile yükseltgenmesiyle polianilin (emeraldin) hidroklorür oluşturması

Jang ve ark. (2004), di(2-etilhekzil)sülfosüksinik asit sodyum tuzu(NaDEHS), butilnaftalen sülfonik asit sodyum tuzu(NaBNS) ve dodesilbensülfonik asit sodyum tuzu (NaDBSA) dopantlarını kullanarak ve sonrada klorosülfonik asit ile muamele ederek suda çözünebilen 5.10^{-1} S/cm iletkenliğe sahip polipirol filmleri elde etmeyi başarmışlardır.

Kang ve ark. (1986), kimyasal polimerizasyon ile asetonitrilde yükseltgen olarak bakırperklorathekzahidrat ($\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) kullanarak pirol ve anilininin

homopolimerlerini ve kopolimerlerini sentezlemiştir. Polipirölün iletkenliğini 4.6×10^1 ve polianilin'in iletkenliğini 4.7×10^{-1} olarak belirlemiştir (Lim ve ark., 2001).

2.7.3. Elektrokimyasal Polimerizasyon

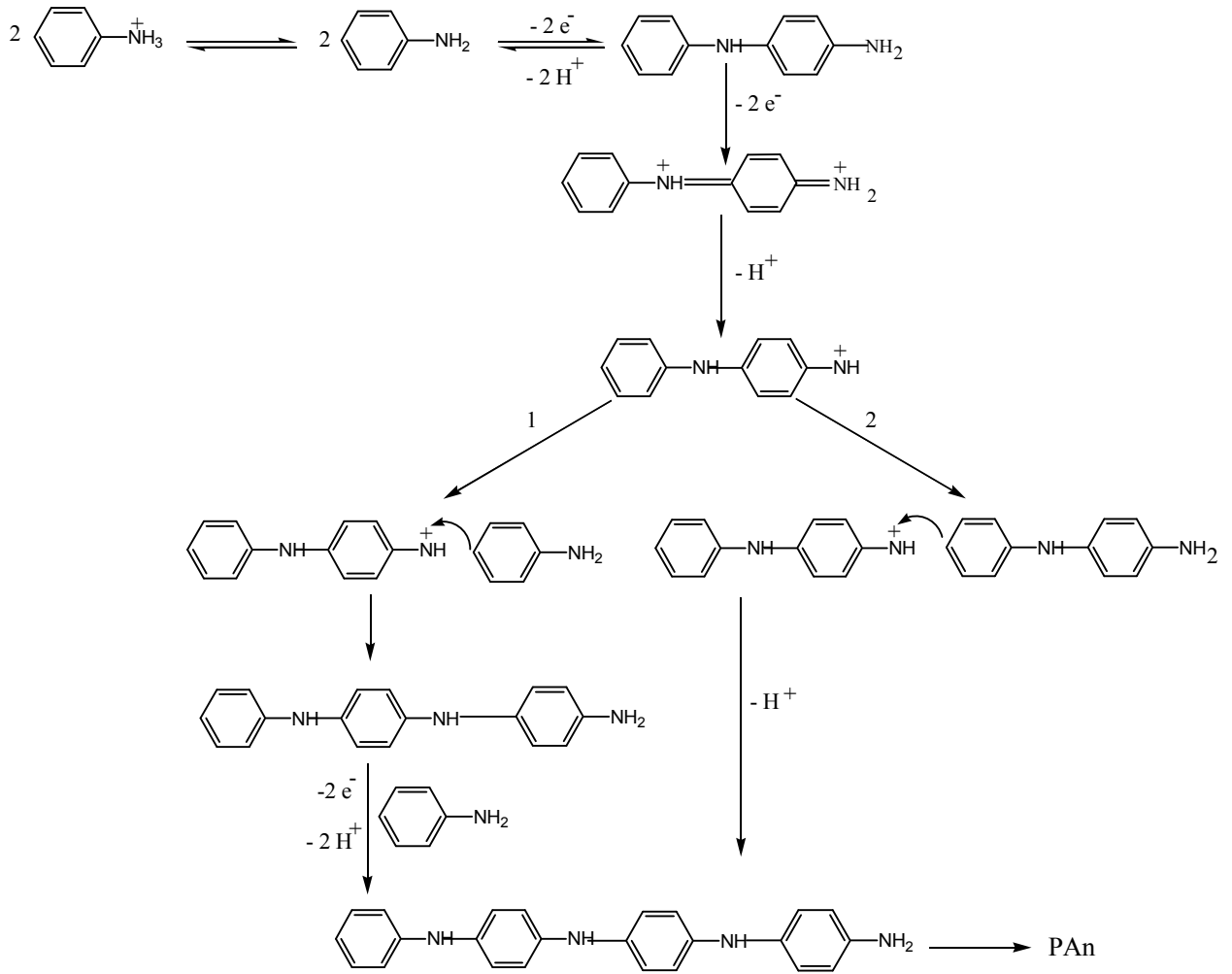
Elektrokimyasal polimerizasyon, destek elektrolit çözeltisi içerisindeki elektroda dışardan bir potansiyel uygulanarak çözünen monomerin yükseltgenmesiyle radikal katyonların oluşumunu kapsamaktadır.

Bu yöntem elektriksel olarak iletken konjuge polimerler ve düzgün polimer filmler hazırlamak için bir standart yükseltgeme metodudur (Uzun, 2006). Bu yöntemde zincir büyümesini katalitik olarak elektrot başlatmaktadır (Kutaniş, 2002).

Polimer oluşumu ilk yükseltgenmeden sonra iki basamakta gerçekleşmektedir. Birinci basamakta, bir monomer katyon radikali nötral monomerle birleşmekte ve ikinci yükseltgenme sonrasında iki proton kaybıyla bir nötral dimer oluşmaktadır. (Asavapiriyonont ve ark., 1984). İkinci basamakta ise, nötral dimer oluşumunu sağlayan iki proton kaybından sonra iki katyon radikalinin birleşmesini kapsamaktadır (Genies ve ark., 1983). Nötral dimerin yükseltgenmesi ile bu işlem bir elektroaktif polimer film elektrot üzerinde birikene kadar tekrarlanmaktadır (Uzun, 2006).

İletken polimerler üzerine yapılan çalışmalarda H_2SO_4 ortamında platin elektrot yüzeyinde pirölün anodik yükseltgenmesi ile polipiröl elde edilmiştir (Kutaniş, 2002).

Her iki polimerizasyon yöntemlerinde de polimerleşme tepkimesi radikalik katılma tepkimesidir ancak kısmen de olsa kondenzasyon tepkimeleri de meydana gelmektedir. Bir katılma tepkimesi olan anilin'in polimerleşme mekanizması Şekil 2.12'da gösterilmiştir.



Şekil 2.12. Anilin kimyasal ve elektrokimyasal polimerizasyonu için önerilen mekanizma (Wei ve ark., 1990)

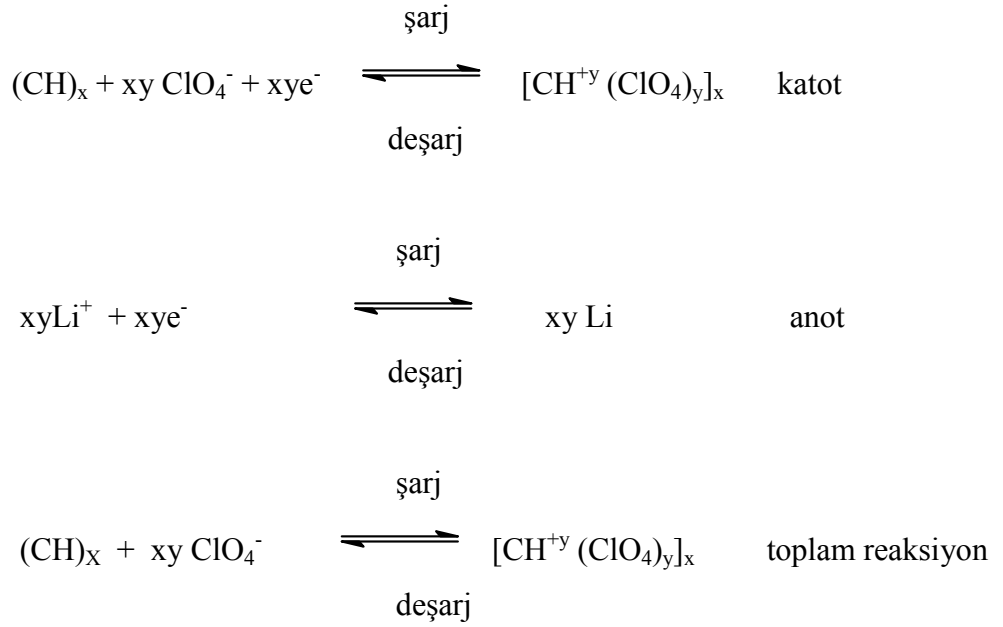
2.8. İletken Polimerlerin Uygulama Alanları

2.8.1. Doldurulabilir Piller

İletken polimere dayalı piller, telefonlarda bilgi depolama hafıza elemanı RAM, FM alıcıları, faks makineleri, solar hesap makinesi için güç kaynağı olarak kullanılmaktadır. İletken polimerler doldurulabilir pillerde katot, anot veya aynı pilde hem anot hem katot elektrot malzemesi olarak kullanılmaktadır (Dewar et al., 1990). Bu pillerden en çok tercih edileni, yükseltgenmiş polimerlerin katot, metallerin ise anot elektrot malzemesi

olarak kullanıldığı türleridir. Poliasetilenin iletkenliğinin yüksek olmasına rağmen hava oksijeni ile bozunması ve katkılanmış türünün termal kararlılığının az olması nedeniyle bu tür pillerde poliasetilenen daha kararlı olan polipirol, politiyofen ve polianilin gibi iletken polimerler tercih edilmektedir (Valhatra ve ark., 1986).

Bir pilde deşarj boyunca katkılanmamış polimer meydana gelir ve şarj boyunca da katılama meydana gelir. Bir Li / iletken polimer pilde anot ve katottaki reaksiyonlar Şekil 2.13'de verilmiştir.



Şekil 2.13. Li / İletken polimer pillerde şarj ve deşarj olayı

Pil performansını ölçmede kullanılan yük boşaltma (deşarj) voltajı, enerji yoğunluğu (wh/g), spesifik kapasite (mAh/g) parametreleri çeşitli bataryalar için Tablo 2.3'te verilmiştir.

İletken polimerlerin elektrot malzemesi olarak kullanıldığı doldurulabilir pillerin inorganik elektrot malzemelerinin kullanıldığı doldurulabilir pillere (kurşun-asitli akü) göre çok hafif ve yüksek enerji yoğunluğuna sahip olması gibi üstünlükleri vardır (Tablo 2.3).

Tablo 2.3. Çeşitli pillerin performanslarının gösterimi

Anot/ Katot Türü	Discharge Voltajı	Eneji Yoğunluğu (m/Wh/g)
Ni/ Cd	1.2	27-45
Pb/ PbO ₂ / H ₂ SO ₄ (kurşun-asit)	1.8-2.0	35-168
Li/ V ₂ O ₅ – V ₆ O ₁₃	3.2	100
LiC ₆ (grafit)/ LiMnO ₂	3.0	>100
Li/P(Ac)ClO ₄	3.3	297
Li/P(Py)BF ₄	2.8	< 20
Li/P(ANI)Trifl	2.5-3.18	> 200
Li/P(Py) ClO ₄	2.8	298
Li/P(T)	3.5	> 200
Li/ poly(azulene)	3.37	> 100

Ancak bu tür doldurulabilir pillerde de bazı istenmeyen durumlarla karşılaşılır. Bunların en önemlisi, bu pillerin yüksek potansiyelerde doldurulması sırasında iletken polimerlerin aşırı yükseltgenme (overoxidation) ile bozunmasıdır. Ayrıca sulu ortamda polimerin yapısında kinon türü bileşiklerin oluşması ve hatta bu karbonil gruplarının karboksilik aside dönüşerek polimer yapısından CO₂ şeklinde ayrılması durumunda da C-C bağının kırıldığı literatürde belirtilmiştir (Dewar ve ark.,1990). Pillerle ilgili olumsuz etkilerin giderilmesi için bu alandaki çalışmalar devam etmektedir.

2.8.2. İletken Polimerlerin Diğer Kullanım Alanları

İletken polimerlerin önemli bir uygulama alanı da elektrokromik devre yapımıdır. Bu devrelerde, uygulanan gerilime bağlı olarak yükseltgenmiş ve indirgenmiş polimerlerin rengindeki değişme önemli olmaktadır. Örneğin, çok ince politiyofen filminin katkılanmış (yükseltgenmiş) hali mavi, katkılanmamış (nötral) hali ise kırmızı renklidir. Polianilin filmi -0.2 V'da sarı, +0.5 V'da yeşil, +0.7 V'da mavi ve +0.9 V'da ise viyole renktedir (Kitani et al.,1986). İletken polimerler bu özelliklerinden dolayı hava alanlarında ve tren istasyonlarında hareket saatini gösteren panolarda, reklam

şebekelerinde ve ayrıca bilgisayar, hesap makinası ve televizyonlarda ekran malzemesi olarak kullanılmaktadır. Bu amaçla kullanılan iletken polimerler politiyofen, poli(3-metiltiyofen) ve polianilindir (Dewar ve ark.,1990).

İletken polimerler, fotoelektrokimyasal hücrelerde elektrot malzemesi olarak da kullanılmaktadır. Örneğin, güneş pillerinde elektrot malzemesi olarak kullanılan politiyofen, güneş ışığı ile aydınlatıldığında önemli miktarda fotoakımın oluştuğu gözlenmiştir (Kaneto ve ark., 1985). Fotoelektrokimyasal hücrelerde fotoanot olarak kullanılan inorganik yarı iletkenlerin (n-Si ve n-GaAs gibi) fotokorozyonu önemli bir sorun olmaktadır. Bu elektrotlar polipirol, poli(metiltiyofen) ve poli(2,3-dimetiltiyofen) gibi iletken polimerlerle kaplandığında bunların fotokorozyonları önlenmektedir (Valhatra ve ark., 1986; Yıldız, 1989). Bu nedenle korozyon önleyici madde olarak da kullanılmaktadır.

İletken polimerlerle modifiye edilmiş elektrotlar, katalizör özelliği gösterdikleri için elektrokatalizör olarak da kullanılmaktadır. Bu alanda daha çok polipirol kullanılmakla birlikte (Dewar ve ark., 1990) poli(3-metiltiyofen) ile modifiye edilmiş elektrotlarla bazı organik ve biyolojik maddelerin tayini yapılmıştır (Atta ve ark., 1991). Politiyofen ve poliparafenilen iletken polimerlerinin de alkenlerin cis-trans fotoizomerizasyonunu katalizlediği saptanmıştır (Yanagida ve ark.,1987).

İletken polimerler ayrıca polimer membranın iletkenliğindeki değişimin ölçümüne dayanan gaz ve nem sensörleri ile radyasyon dedektörlerinin yapımında, katkılanan anyonların yer değiştirmesine dayanan iyon seçici (Cl^- , NO_3^- , ClO_4^- , F^- , Br^- , I^- gibi) elektrotların yapımında, sıyırma anlizleri ile metal iyonlarını tayininde ve akışkan çözeltilerdeki amperometrik tayinlerde de kullanılmaktadır (Arca, 1994).

İletken polimerlerin kullanım alanlarının artırılmasına yönelik çalışmalar hızla devam etmektedir. Bu çalışmaların bazıları: biyosensör (Vidal ve ark., 1999, Campbell et al., 1999), gaz sensörü (Kincal et al., 1998., Kemp et al., 1999, Martin et al., 1993), pH sensörü (Talaie, 1997), ışık yayan diyotlar (LED) (Liu ve ark., 1997), televizyonlarda ekran malzemesi (Dewar ve ark., 1990) olarak sıralanabilir.

3. MATERYAL VE METOD

3.1. Materyal

Bu çalışmada kullanılan anilin monomeri (%98, Aldrich) kullanılmadan önce vakum altında destillenmiş ve belli derişimlerde deiyonize su ile çözeltileri hazırlanarak 5 °C’ de karanlıkta saklanmıştır. Yükseltgen olarak kullanılan periyodik asit (%98, Aldrich), katkı maddesi olarak kullanılan dodesilbenzen sülfonik asit, (DBSA), asidik ortamda yükseltgenin daha aktif çalışabilmesi için proton asiti olarak hidroklorik asit, (HCl) hiçbir işleme tabi tutulmadan kullanılmıştır.

3.2. Metot

Bu çalışmada, çözünmüş halde bulunan polimerlerin ve monomerlerin UV- görünür bölge spektrumları Perkin-Elmer Lambda 35 UV-Vis spektrofotometresi (Şekil 3.1) ile polimerlerin FTIR spektrumları JASCO FTIR 430 spektrofotometresi kullanılarak alınmıştır. Film haline getirilmiş polimerlerin SEM fotoğraflarının alınmasında, Zeiss Evo-50 taramalı elektron mikroskobu kullanılmıştır. Polimerlerin XRD analizleri 200V AC , 3 phase , 50-60 Hz hız güç kapasitesi ve Cu kaynaklı X ışını tüpü ve tüpün ani sıcaklık değişimlerini kontrol eden su soğutucusuna sahip THERMO NESLAB , M100 X-Işınları Toz Difraktometresi (XRD) kullanılmıştır. AFM görüntüleri Q-Scope, Ambios Technology atomik kuvvet mikroskobu kullanılarak non-contact modda alınmıştır. Kuru iletkenlik değerleri four-probe tekniği kullanılarak ölçülmüştür. DC iletkenlik ölçümleri Hewlett Packard 4192A Impedance Analyzer cihazı kullanılarak alınmıştır.



Şekil 3.1. Perkin-Elmer Lambda 35 UV-Vis spektrofotometresi

3.3. İletkenliklerin Ölçümü ve Four Probe Tekniği

Kuru iletkenlik ölçümünde kullanılan Four Probe iletkenlik cihazı Şekil 3.2’de verilmiştir. Kuru iletkenlik ya da elektriksel direnç dörtlü uç yöntemi ile alternatif akım veya doğru akım uygulanarak ölçülür. Bu yöntemde dört uç, iletkenliği ölçülecek olan örneğin düzgün yüzeyine yerleştirilir. Eşit uzaklıkta bulunan bu dört ucun iki dış uçları arasındaki örneğe doğru akım veya alternatif akım uygulanır. Uygulanan akım, iki nokta arasındaki örnek direnci ile orantılı olarak gerilim düşmesine neden olur ve içteki iki uç arasından gerilim farkı okunur. Doğru akım dörtlü uç ölçüm tekniğinde ölçüm sinyalinin dış etkenlerden etkilenmemesi için kontak bağlantı dirençlerinin minimum düzeyde tutulması gerekir. Alternatif akım dörtlü uç ölçüm tekniğinde ise referans sinyali ile ölçüm sinyali arasındaki fark alınarak örnekteki gerilim düşmesi (ΔV) ölçüldüğünden gürültü, ısıl değişimler ve kontak direnci gibi dış etkenler ihmal edilebilir düzeydedir. Bu nedenle ölçüm sinyali tüm dış etkilerden arındırıldığından daha düşük voltaj değerlerini ölçmek mümkün olmaktadır.

Uygulanan akım ve okunan gerilim farkı değerleri kullanılarak iletkenlik aşağıdaki eşitlik yardımıyla bulunmaktadır (Can, 1997).

$$\sigma = \frac{\ln 2}{\pi} \cdot \frac{I}{V.d} = 0.22 \cdot \frac{I}{V.d} \quad (3.1)$$

V : gerilim farkı (volt)

İ : örneğe uygulanan akım

d : örneğin kalınlığı (cm)

Buradan iletkenlik $\text{ohm}^{-1}/\text{cm}$ 'dir. Ohm^{-1} , Siemens (S) olarak gösterilir ve genellikle iletkenlik birimi olarak S/cm kullanılmaktadır (Can, 1997).



Şekil 3.2. Four Probe İletkenlik Cihazı (Entek Elektronik)

3.3.1. İletkenlik Ölçümü İçin Örneklerin Hazırlanması

Polimer örnekleri preslenerek pellet haline getirildi. Örnek ile iletkenlik ölçümü aletinin altın kaplı dört ucu sıkıştırılarak kontak bağlantısı yapıldı. Her bir polimer için, potansiyel düşüşün ölçümünde en azından 10 farklı akım değeri kullanıldı. Daha sonra pellet kalınlıkları ölçüldü. Bu verilerden yola çıkarak eşitlik (3.1)'den hesaplanan iletkenlik değerlerinin ortalaması alındı.

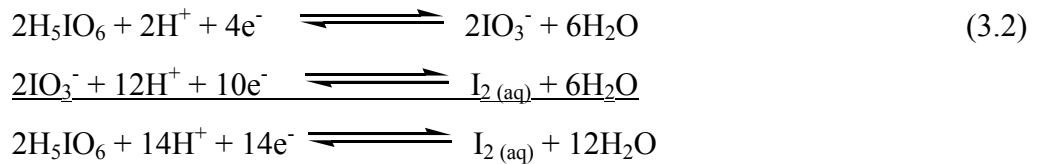
3.3.2. FTIR Ölçümleri İçin Örneklerin Hazırlanması

FTIR spektrumlarındaki absorpsiyon band şiddetlerini dikkate alarak yorum yapabilmek için bütün polimer örnekleri tartılarak pelletler hazırlanmıştır. Yaklaşık olarak 1 mg polimer örnekleri ile 99 mg KBr havanda karıştırılarak öğütüldü ve daha sonra elde edilen homojen karışım 5-10 ton/cm²'lik basınç ile preslenerek ince pelletler oluşturuldu ve bu pelletlerin FTIR spektrumları alındı.

3.4. Yükseltgen Olarak Kullanılan H₅IO₆'nın Özellikleri

Periyodik asit, (H₅IO₆) sulu ortamda K_{a1} = 2.0 x 10⁻² ve K_{a2} = 5 x 10⁻⁸ olmak üzere iki iyonlaşma sabiti bulunan zayıf bir asittir. Sulu ortamda çözünmediği gibi susuz asetonitril içerisinde de çözünmektedir. Yapılan literatür çalışmaları, bugüne kadar H₅IO₆ yükseltgeninin iletken polimerler olarak bilinen polimerlerin kimyasal sentezinde yükseltgen olarak Can ve arkadaşları (Can, M., 2009) dışında hiç kullanılmadığını göstermiştir.

H₅IO₆'nın asidik ortamdaki indirgenme reaksiyonları aşağıda verildiği gibidir (Skoog, 1996).



Toplam tepkimeden de görüldüğü gibi H₅IO₆'in 1 molü başına 7 elektronlu bir yükseltgendir. Bu durum, 1 mol yükseltgenin 7 mol monomeri yükseltmeyeceği anlamına gelmektedir. Bu özellikten dolayı bu yükseltgen diğerleri ile karşılaştırıldığında diğerlerinden oldukça üstün bir özelliğe sahiptir.

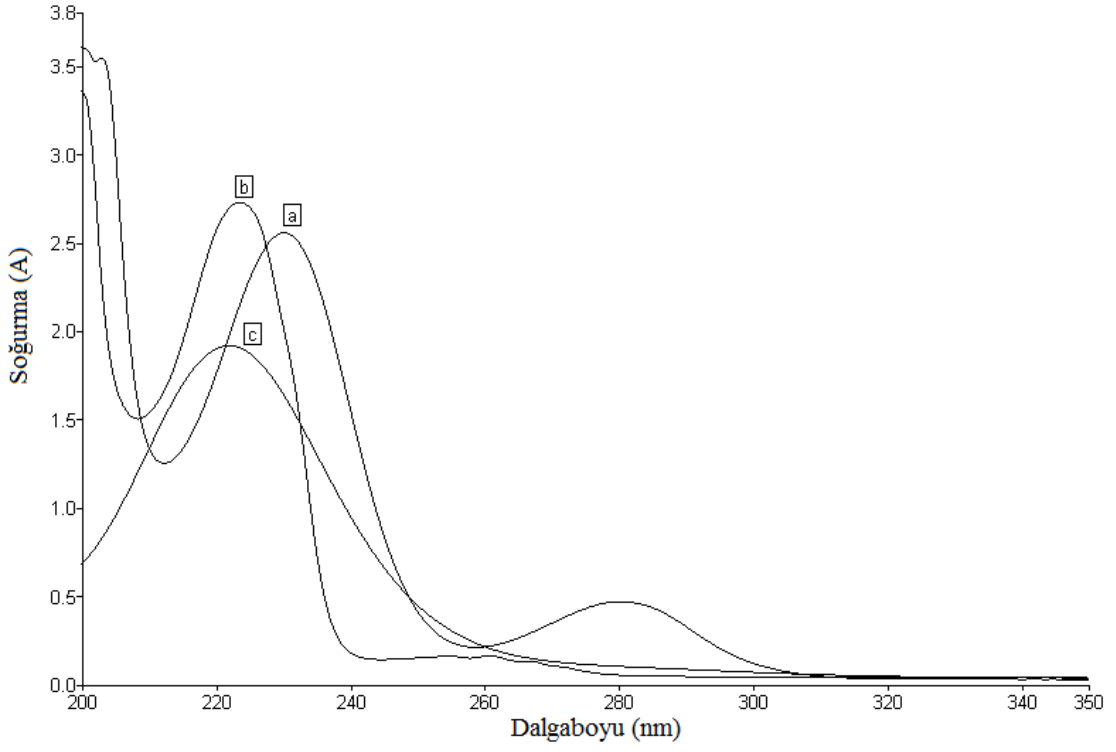
H₅IO₆'in diğer yükseltgenlere göre bir başka üstünlüğü ise yukarıda verilen tepkimelerden de görüldüğü gibi yükseltgenme ürünlerinin safsızlık oluşturmamasıdır.

Polimerizasyon ortamında IO_3^- , I_2 ve H_2O ürünleri oluşmaktadır. Kimyasal polimerizasyonlarda çözücü olarak su kullanılmakta ve ayrıca anilin kimyasal polimerizasyonunda KIO_3 yükseltgen olarak kullanılmaktadır (Rodrigues ve De Paoli, 1991). Bilindiği gibi konjuge polimerlerin iletkenliklerinin artırılması için I_2 katkı (dopant) maddesi olarak kullanılmaktadır. H_5IO_6 , IO_3^- ve I_2 maddeleri ılımlı yükseltgen olarak davranmaktadırlar ve polimerin aşırı yükseltgenmesine (overokside olmasına) neden olmamaktadırlar (Can, 2009).

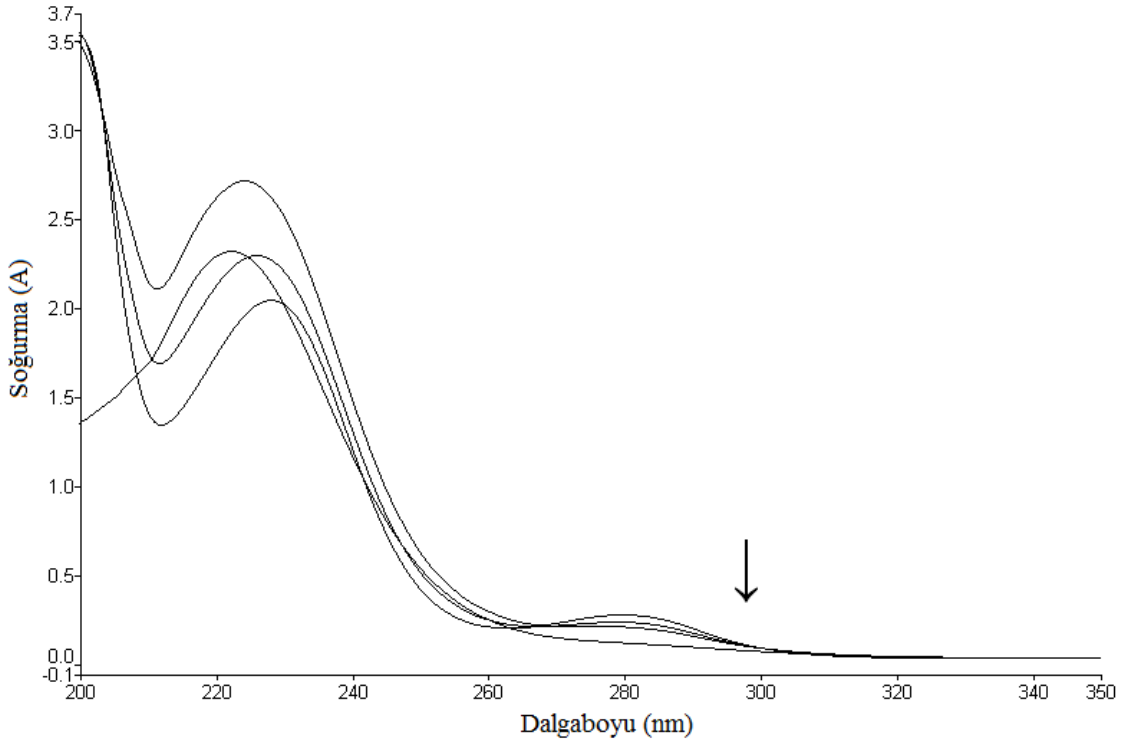
4. BULGULAR VE TARTIŞMA

4.1. UV-Görünür Bölge Çalışmaları

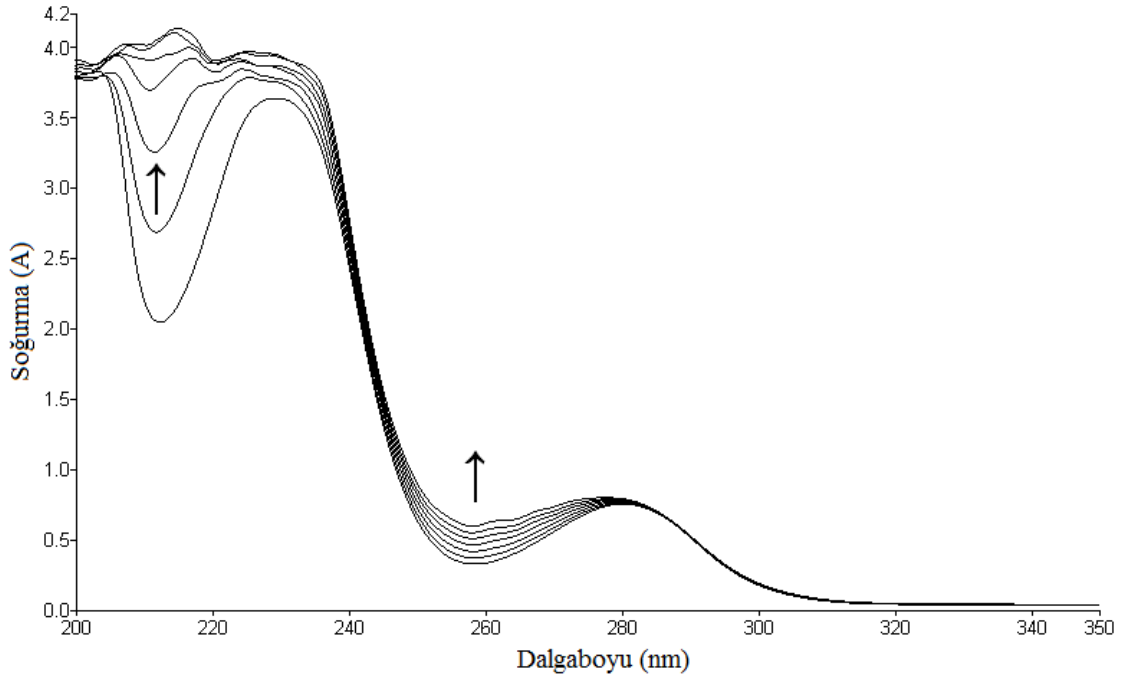
Bu çalışmada, yükseltgen olarak kullanılan periyodik asit (H_5IO_6) ve katkı maddesi olarak kullanılan dodesil benzen sülfonik asit birer zayıf asittir. Polimer sentezinde kullanılan anilin monomeri ise bir amin bazdır. Monomer ve bu zayıf asitler arasında bir asit-baz tepkimesinin gerçekleşip gerçekleşmediği UV-Görünür Bölge spektroskopisi ile incelenmiştir. Bunun için anilin, DBSA ve H_5IO_6 içeren sulu çözeltiler hazırlanmış ve bu çözeltilerin UV-Görünür Bölge spektrumları alınmıştır (Şekil 4.1). H_5IO_6 'ya ait 221 nm'de, DBSA'ya ait 223 nm'de birer absorpsiyon bandı gözlenirken aniline ait 230 nm ve 280 nm'de $n \rightarrow \pi^*$ geçişine ait absorpsiyon bandları gözlenmiştir (Wesling, 1998). Anilin spektrumunda gözlenen bu geçişler ya benzen halkasına ait $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişine ya da $-NH_2$ gurubuna ait $n \rightarrow \pi^*$ geçişine ait olabilir. Bilindiği ve Şekil 4.2 ve Şekil 4.3' de görüldüğü gibi sulu ortamda dodesilbenzen sülfonik asit ve yükseltgen olarak kullanılan H_5IO_6 asit zayıf asit olarak davranmaktadırlar. Bu asitler kuvvetli olsaydı, asit (DBSA veya H_5IO_6)-baz(anilin) tepkimesi sonucu aniline ait 230 nm ve 280 nm' deki absorpsiyon bandlarının kaybolması gerekirdi. H_5IO_6 'li ortamda bu bandın şiddetinde azda olsa bir azalma gözlenirken, DBSA'lı ortamda ise band şiddetinde hiçbir değişiklik olmamaktadır. Bu durum, H_5IO_6 'nın DBSA'ya göre daha kuvvetli bir asit olduğunu göstermektedir.



Şekil 4.1. a) Saf anilinin, b) saf DBSA'nın ve c) saf H₅IO₆'e ait UV-Görünür bölge spektrumları

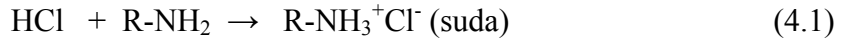


Şekil 4.2. Anilin üzerine artan miktarda H₅IO₆ ilavesiyle elde edilen UV-Görünür bölge spektrumları

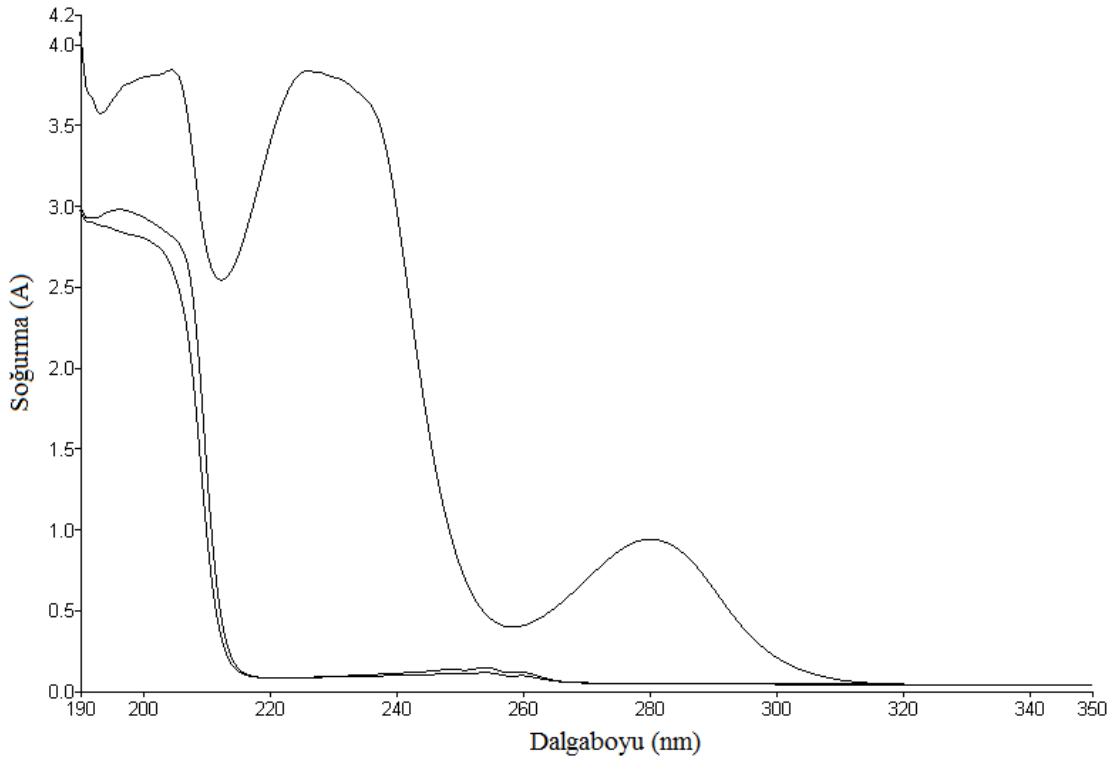


Şekil 4.3. Anilin üzerine artan miktarda DBSA ilavesiyle elde edilen UV-Görünür bölge spektrumları

Anilin çözeltisine sulu ortamda kuvvetli bir asit olan HCl ilave edildiğinde, aniline ait 230 nm ve 280 nm'deki band kaybolmakta (Şekil 4.4) ve çözeltide herhangi bir çökelti oluşmamaktadır. Bu durum, sulu ortamda HCl'nin kuvvetli bir asit olduğunu ve aynı zamanda bu asitin anilinle bir asit-baz tepkimesine girdiğini göstermektedir. Anilin + HCl tepkimesi sonucu azot üzerindeki bağa katılmayan serbest elektronlar harcanmakta ve bunun sonucu olarak da 230 nm ve 280 nm'lerde gözlenen absorpsiyon bandları kaybolmaktadır.

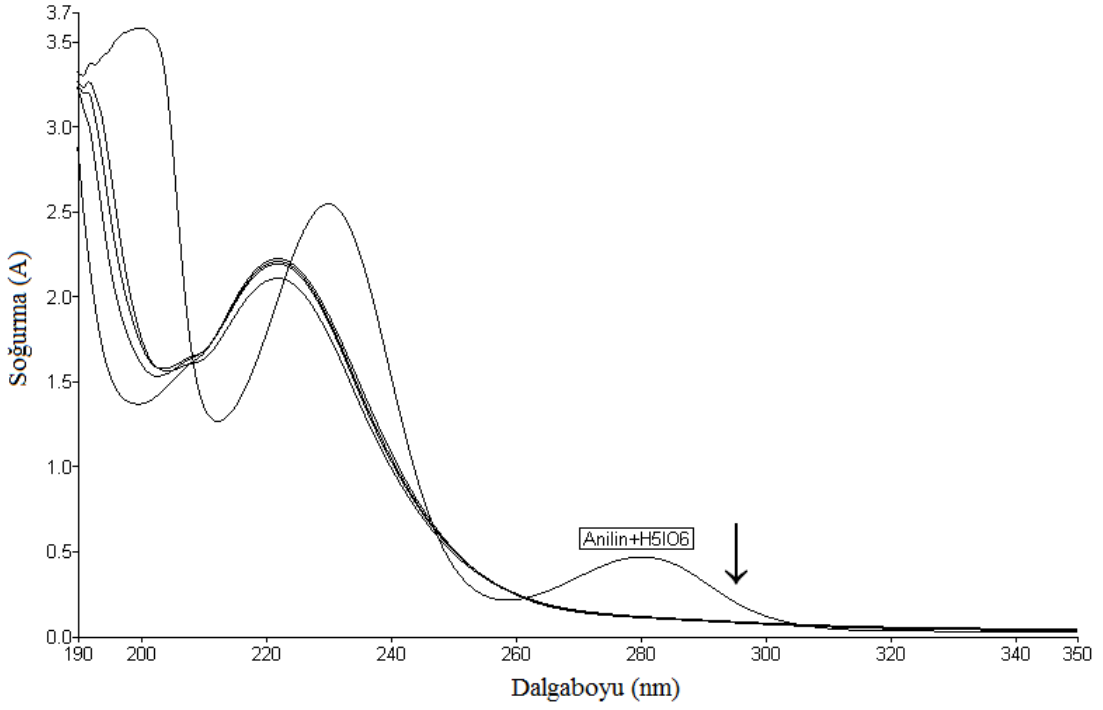


Bu davranış, aynı zamanda 230 nm ve 280 nm'de gözlenen absorpsiyon bantlarının ($-\text{NH}_2$ grubundaki) $n \rightarrow \pi$ geçişine ait olduğunu da kanıtlamaktadır.

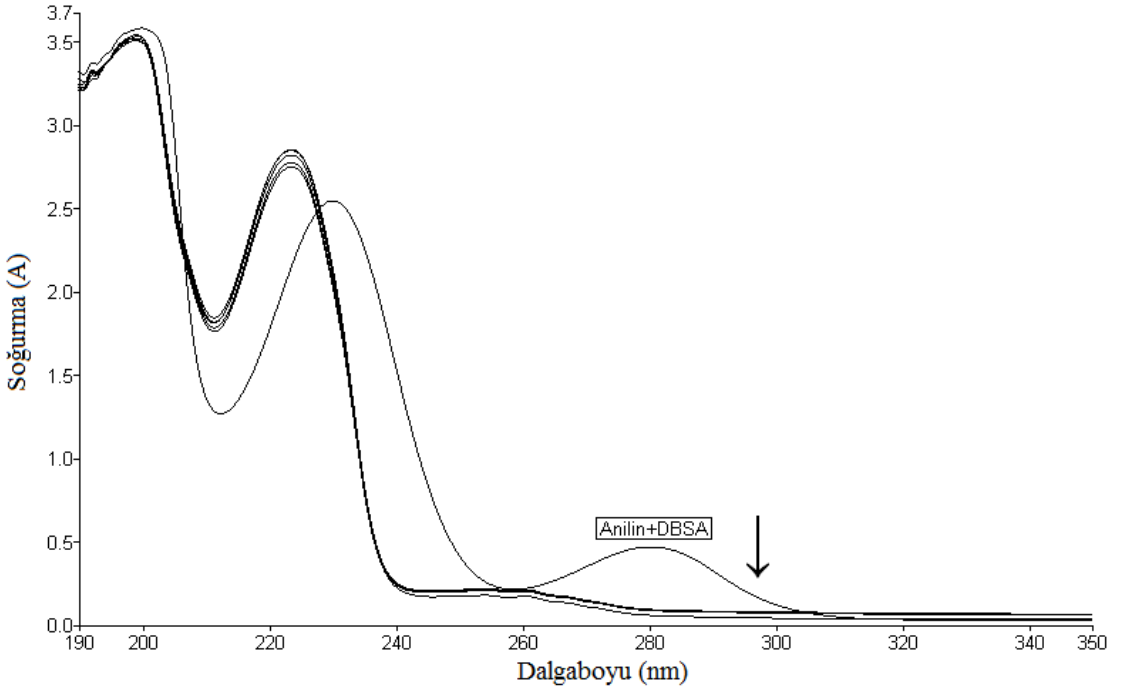


Şekil 4.4. Anilin üzerine artan miktarda HCl ilavesiyle elde edilen UV-Görünür bölge spektrumları

Anilin + H_5IO_6 ve Anilin + DBSA karışımlarının üzerine kuvvetli bir asit olan HCl ilave edildiğinde de aniline ait olan 230 nm ve 280 nm'deki absorpsiyon bantları tamamen kaybolmakta, ancak DBSA ve H_5IO_6 'ya ait (H_5IO_6 için 221 nm'de, DBSA için ise 223 nm'de gözlenen) bantlar varlığını devam ettirmektedirler (Şekil 4.5; Şekil 4.6). Anilin-DBSA ve anilin-HCl karışımlarında gözlenmeyen ancak, anilin-DBSA-HCl içeren çözeltide beyaz renkli bir çökelek (tuz) oluşmaktadır.



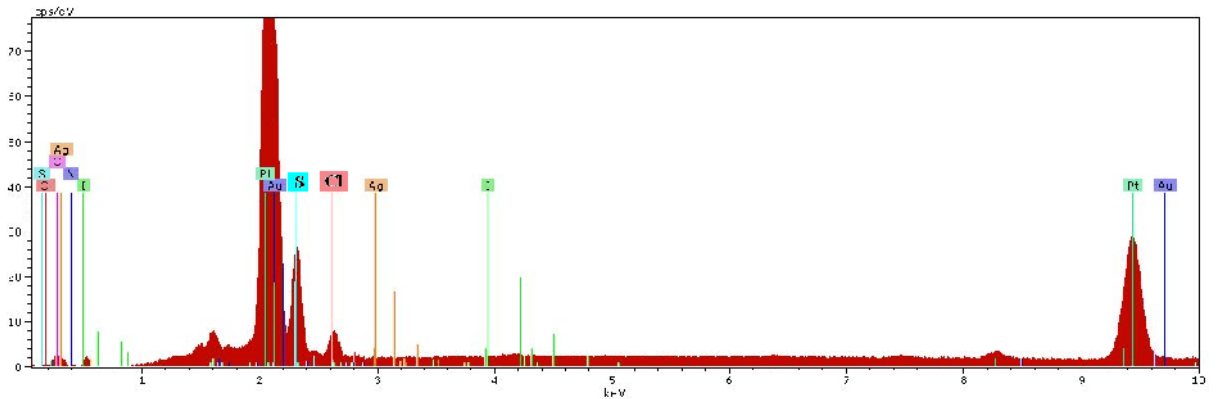
Şekil 4.5. Anilin+H₅IO₆ karışımının üzerine artan miktarda HCl ilavesiyle elde edilen UV-Görünür Bölge spektrumları



Şekil 4.6. Anilin+DBSA karışımının üzerine artan miktarda HCl ilavesiyle elde edilen UV-Görünür Bölge spektrumları.

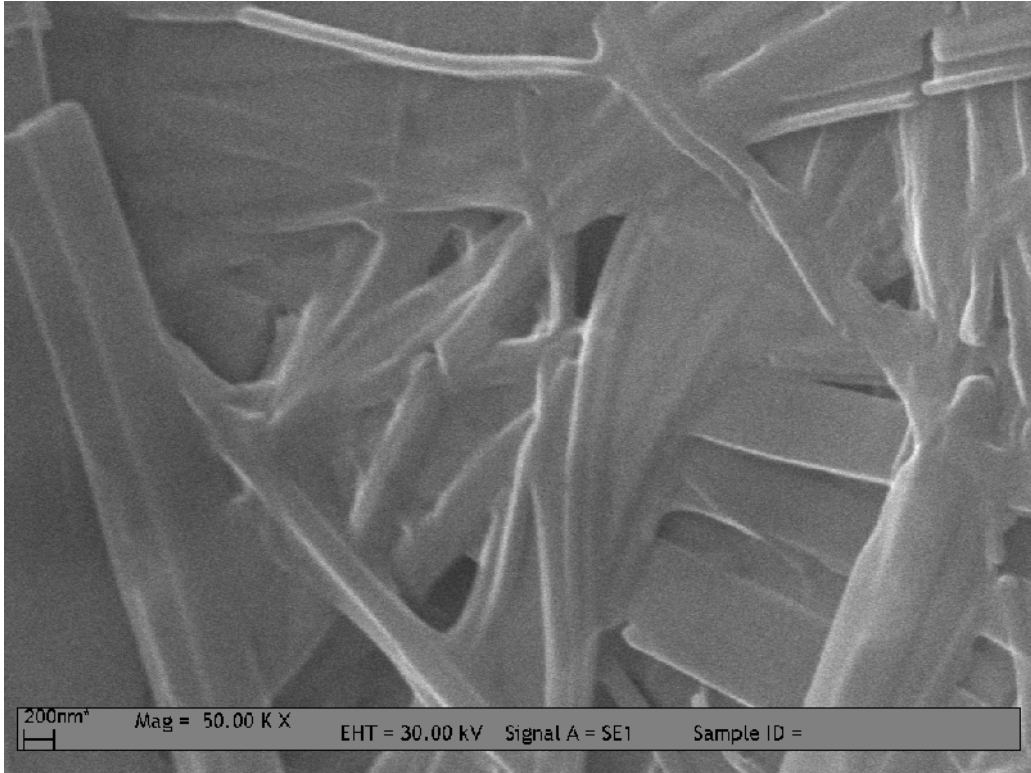
Elde edilen UV-Görünür Bölge spektrumlarından çıkarılacak sonuçları şöyle sıralayabiliriz. i) Anilin bazı DBSA'dan proton koparamadığı için anilin-DBSA arasında bir asit baz tepkimesi gerçekleşmemektedir. ii) Yükseltgen olarak kullanılan H_5IO_6 az da olsa proton koparabilmektedir. Anilin- H_5IO_6 arasında gerçekleşen asit-baz tepkimesi bir denge tepkimesidir. iii) Sulu ortamda kuvvetli bir asit olan HCl, anilinle asit-baz tepkimesi vermektedir ve tepkime sonucu çözülmüş halde çözeltide anilinyum klorür tuzu oluşmaktadır. iv) Anilin-DBSA içeren çözeltiye HCl ilave edildiğinde oluşan beyaz çökelek ya anilinyum klorür ya da anilinyum dodesil benzen sülfonat tuzlarından birisidir. Deneysel çalışmalar sulu ortamda (çözücü deiyonize) gerçekleştirilmektedir. Anilinyum klorür tuzu suda tamamen çözüldüğü için anilin-DBSA ve HCl içeren çözeltide oluşan tuzun anilinyum dodesil benzen sülfonat tuzu olma olasılığı oldukça yüksektir.

Anilin + DBSA + HCl karışımından elde edilen beyaz renkli tuzun EDX spektrumu alınmış ve Şekil 4.7 'de verilmiştir. EDX spektrumu incelendiğinde, tuzun S ($R-SO_3^-$ 'den dolayı) içeriğinin Cl^- 'den oldukça fazla olduğu görülmektedir. Bu durum, oluşan tuzun anilinyum dodesilbenzen sülfonat ağırlıklı olduğunu göstermektedir. EDX spektrumundan, Anilin + DBSA + HCl içeren çözeltide sentezlenmiş olan anilinyum dodesil benzen sülfonat tuzu içerisinde bir miktar klorür'ün de olduğu görülmektedir. Klorür kaynağı ya tuz yüzeyine adsorplanmış Cl^- ya da anilinyum dodesil benzen sülfonat tuzu içerisine hapsolmuş anilinyum klorür olabilir. Bilindiği gibi, bu durum birlikte çökme olarak adlandırılmaktadır (Skoog, 1996).



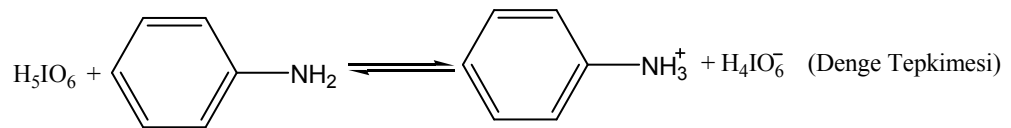
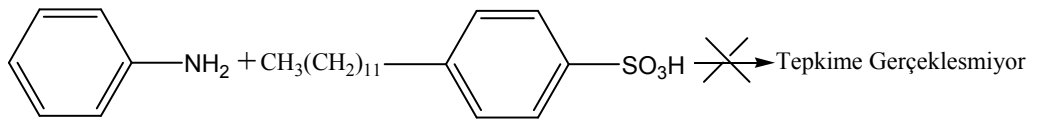
Şekil 4.7. Anilin + DBSA + HCl karışımından elde edilen beyaz renkli tuzun EDX spektrumu

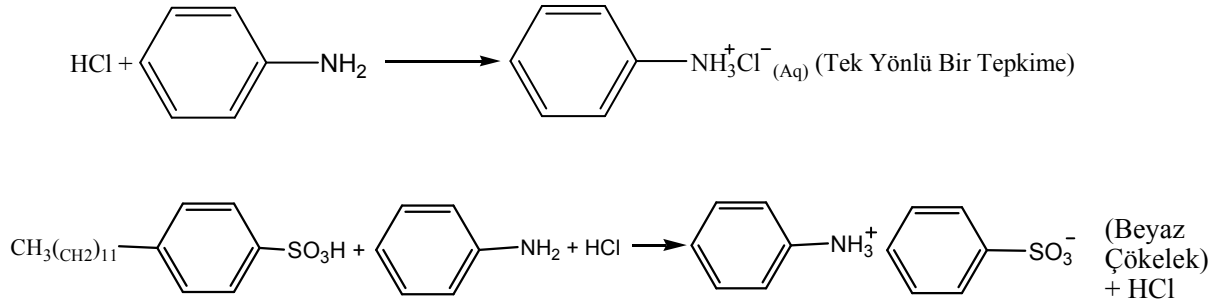
Anilin + DBSA + HCl karışımını içeren çözeltide sentezlenmiş olan beyaz renkli tuzun SEM fotoğrafı alınmıştır (Şekil 4.8). Bu fotoğraftan görüldüğü gibi anilinyum dodesil benzen sülfonat tuzu beyaz renkli, kristal yapılı, nano boyutta ve rotlu (çubuksu) bir yapıya sahiptir.



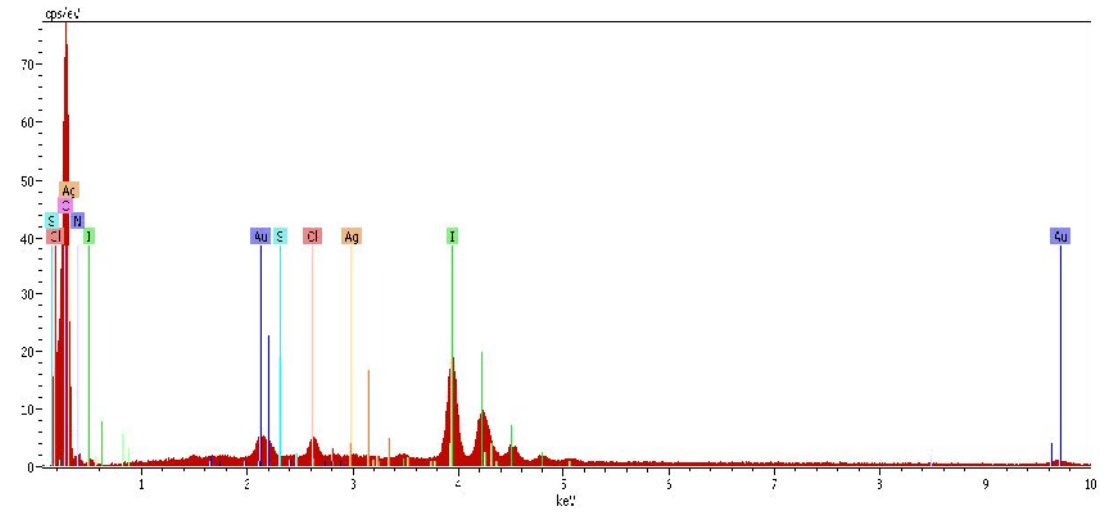
Şekil 4.8. Anilinyum dodesil benzen sülfonat tuzu SEM fotoğrafı

Elde edilen bu sonuçlara göre yazabileceğimiz bütün tepkimeler şunlardır;





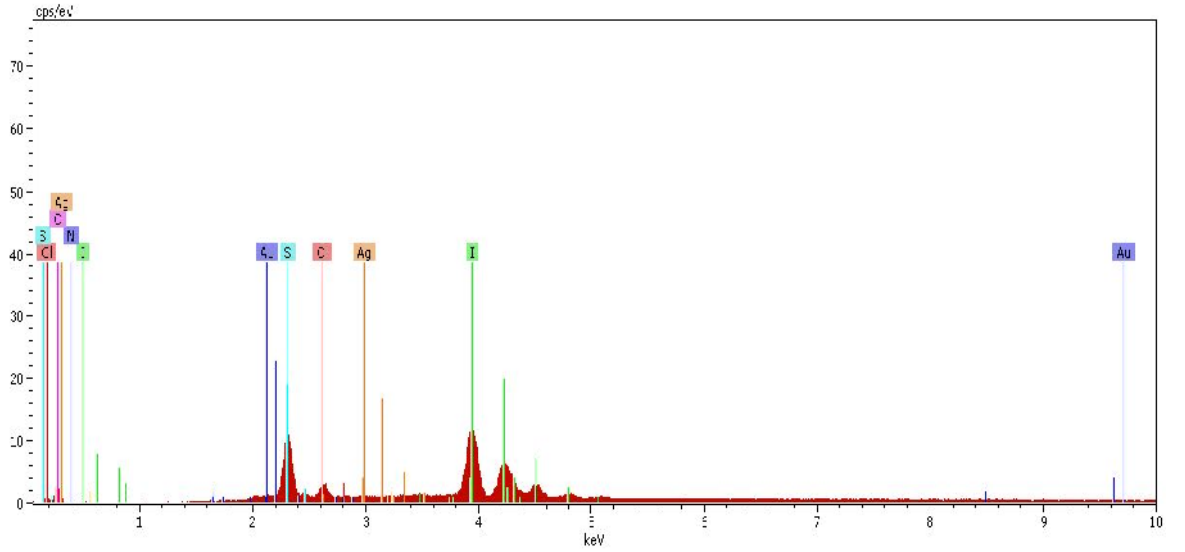
Anilin + HCl karışımı üzerine yükseltgen (H_5IO_6) ilave edilerek siyah renkli polimer oluşturulmuş ve bu polimerin EDX spektrumu alınmıştır (Şekil 4.9).



Şekil 4.9. Anilin+HCl içeren çözeltiye H_5IO_6 içeren çözeltiden ilave edilerek elde edilen polimerin EDX spektrumu

EDX spektrumu incelendiğinde polimer yapısında sadece Cl^- ve I^- un (I_3^-) olduğu görülmektedir. Bu durum, DBSA olmadığı ve Anilin+HCl'in var olduğu ortamda sentezlenen polimerin Cl^- ve I^- (I_3^-) ile katkılandığını göstermektedir.

Anilin + DBSA + HCl karışımı üzerine H_5IO_6 ilave edilerek sentezlenmiş olan polimerin EDX spektrumu ise Şekil 4.10 'da verilmiştir.

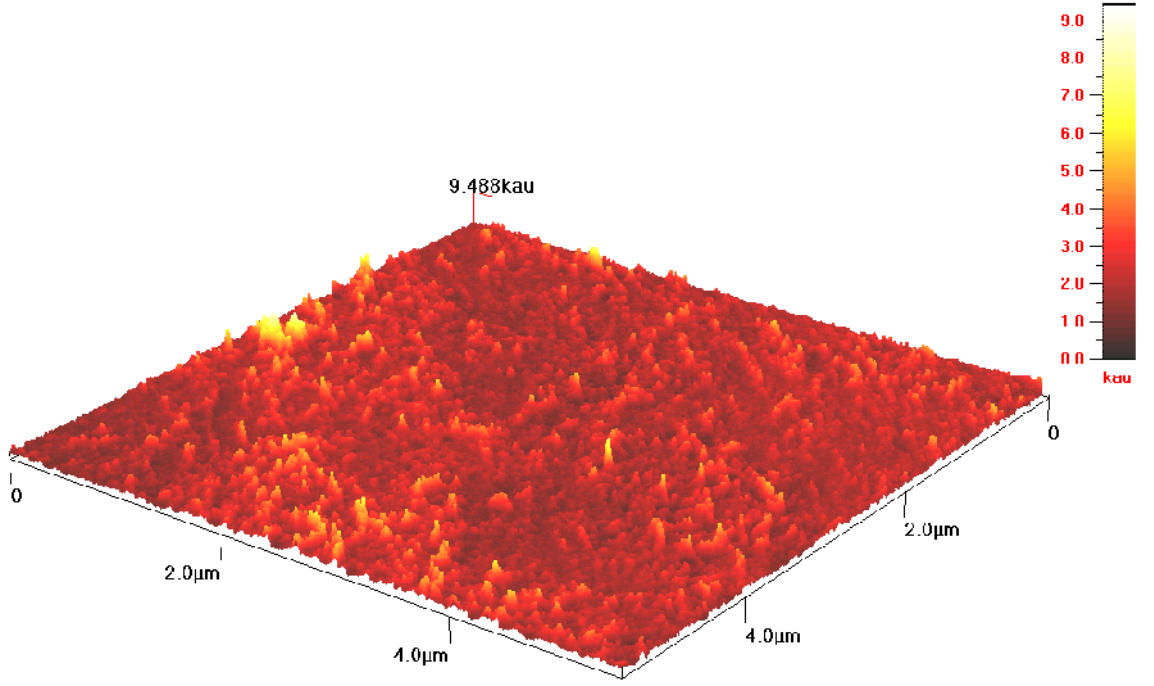


Şekil 4.10. Anilin + DBSA + HCl içeren çözeltiye H_5IO_6 içeren çözülden ilave edilerek elde edilen polimerin EDX spektrumu

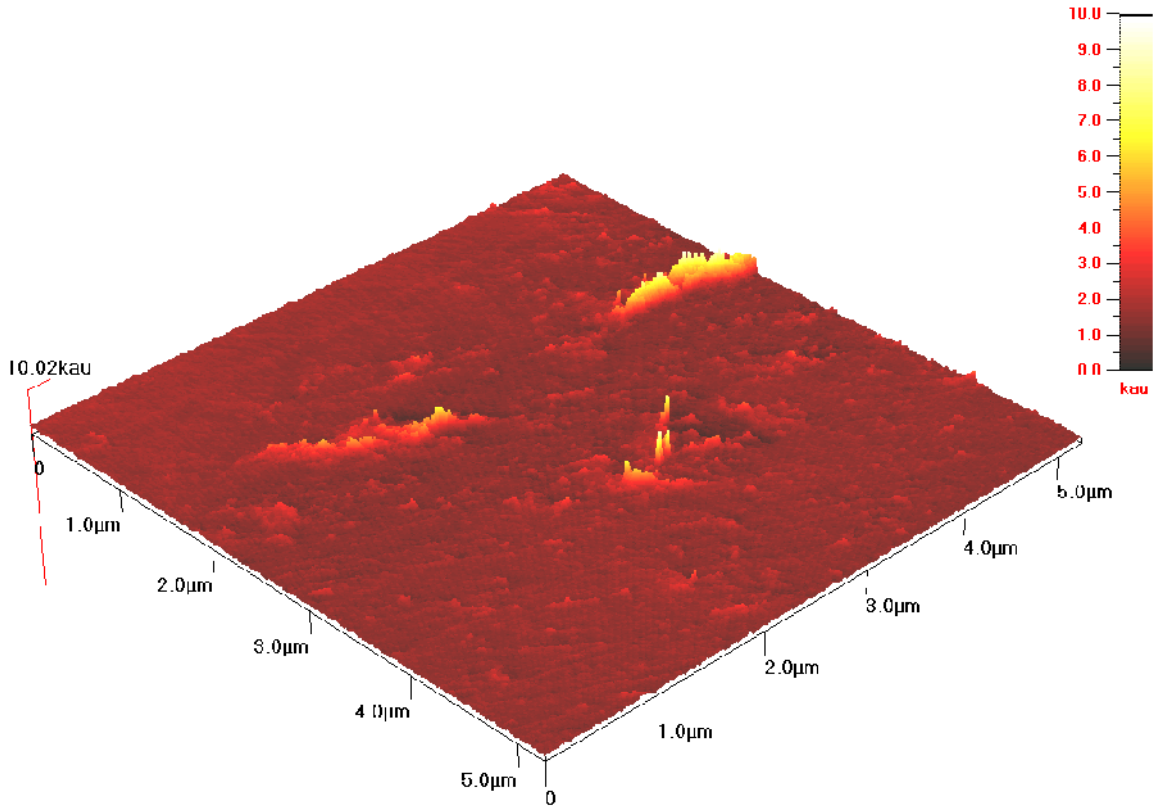
Şiddetli bir iyot piki ile birlikte şiddetli bir S piki de gözlenmektedir. Bu iki pik Anilin-DBSA-HCl asitli ortamda sentezlenen polianilinın ağırlıklı olarak dodesil benzen sülfonat, $(R-SO_3^-)$ ve $I^- (I_3^-)$ anyonları ile katkılındığını göstermektedir. Bu şartlarda sentezlenen polimerin yapısında çok az da olsa bir miktar Cl pikinin var olduğu da görülmektedir. Yukarıda belirtildiği gibi birlikte çökme ile gelen safsızlık veya polimer yüzeyine tutunmuş halde bulunan Cl^- (safsızlık olarak) olabilir.

4.2. Kimyasal Polimerizasyon

Homojen yapıda polimer elde edilebilmesini kontrol edebilmek için monomer, HCl asit ve dodesilbenzen sülfonik asit içeren karışımlar hazırlanmış ve bu karışımlar üzerine kontrollü bir şekilde yavaş yavaş yükseltgen olarak kullanılan H_5IO_6 çözeltisi ilave edilerek polianilin sentezlenmiştir. Monomer, HCl ve dodesilbenzen sülfonik asit içeren başka bir çözelti hazırlanmış ve bu karışım üzerine ise kontrolsüz olarak yükseltgen içeren çözelti ilave edilerek polianilin sentezlenmiştir. Daha sonra bu iki polimerlerden hangisinin daha homojen bir yapıda olduğunu belirlemek için bu iki polimerin pelletleri hazırlanarak, pelletlerin Atomik Kuvvet Mikroskobu, (AFM) ile AFM spektrumları alınmıştır (Şekil 4.11 ve Şekil 4.12).



Şekil 4.11. Kontrollü olarak sentezlenen polianilinin AFM görüntüsü



Şekil 4.12. Kontrolsüz olarak sentezlenen polianilinin AFM görüntüsü

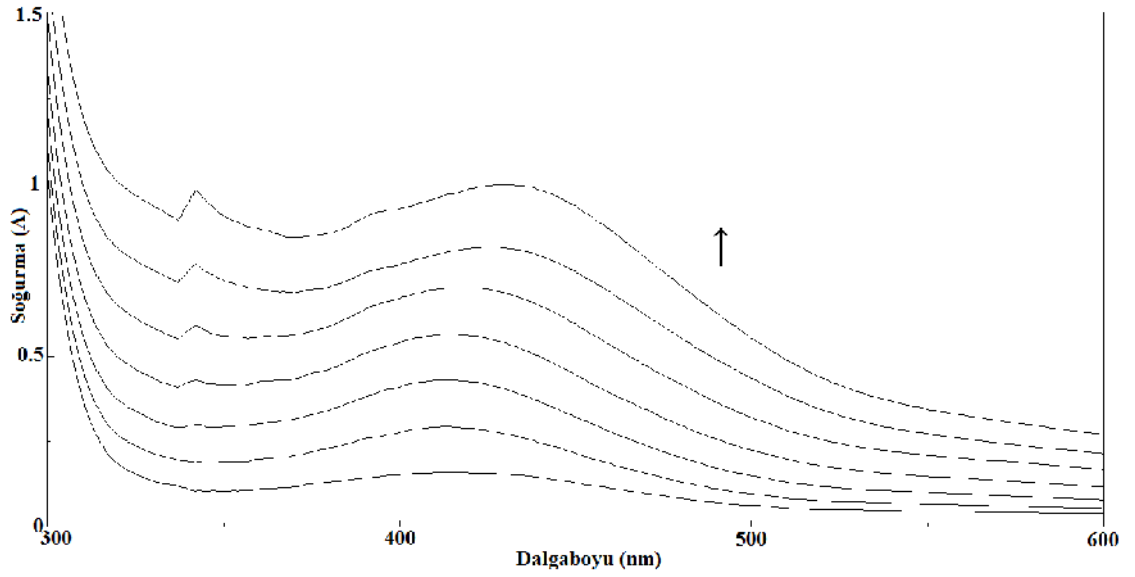
Bu AFM spektrumlarından da görüldüğü gibi yükseltgen derişimi kontrollü olarak ilave edildiğinde sentezlenen polimer daha homojen bir yapıda olduğu görülmektedir. Tez çalışması kapsamında polimerlerin sentezinin tamamı bu prosedüre göre yapılmıştır.

Polianilin oluşumuna ve partikül boyutuna, polimerleşme zamanının etkisi, dodesil benzen sülfonik asit ve monomer (anilin) derişimlerinin etkileri ayrı ayrı incelenmiş ve üç başlık altında verilmiştir.

4.3. Polianilin Oluşumuna ve Partikül Boyutuna Zaman Etkisi

DBSA'lı ortamda nano boyutta polianilin sentezlenmesi amaçlandığı için, polimer oluşumuna önce zaman etkisi araştırılmıştır. Bunun için 5, 10, 15, 20 ve 25 saatteki polimer oluşumları incelenmiş ve bu oluşumlara göre optimum bir zaman belirlenmiştir. 0,1M DBSA, 1M Anilin, 0,5M H₅IO₆ ve 0,5M HCl olacak şekilde stok çözeltiler hazırlanmıştır. Hazırlanan bu çözeltilerden 0,3 mmol DBSA, 3 mmol anilin, 1,5 mmol H₅IO₆ ve 1,5 mmol HCl olacak şekilde bir polimerizasyon çözeltisi hazırlanmıştır. Polimerleşme üzerine zaman etkisinin olup olmadığını belirlemek için bu karışımın belirli aralıklarla UV-Görünür bölge spektrumları alınmıştır (Şekil 4.13).

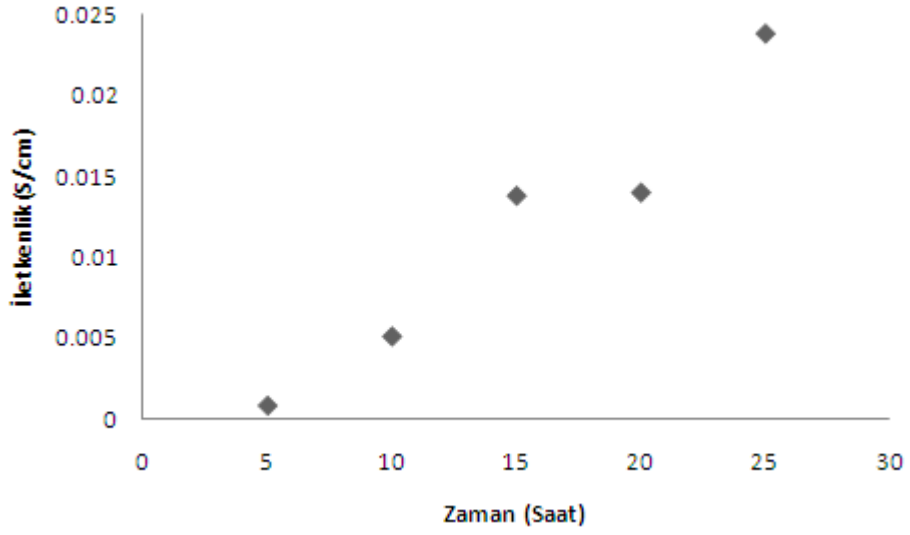
Katkılanmamış polimerlere ait UV-Görünür bölge spektrumlarında değerlik-iletkenlik bandı geçişleri ($\pi \rightarrow \pi^*$) 388 nm'de düşük katkılama düzeyinde ise üç ilave polarona ait geçişler 590 nm, 885 nm, 1771 nm'de son olarak iki bipolarona ait bandlar ise 459 nm, 1240 nm'dir (Chandrasekhar, P., 1999). Eğer polimer belirgin bir zincir uzunluğuna sahip olursa belki bu ara geçişlerle uyumlu çok keskin bir absorpsiyon bandı gözlenebilir. Yakın IR bölgesinde gözlenen geniş absorpsiyon bandları, polimerin yüksek iletkenliğe sahip olacağını göstermektedir.



Şekil 4.13. Anilin + HCl + DBSA + H_5IO_6 karışımının 10 dakika aryla 70 dakikaya kadar alınan UV-Görünür bölge spektrumları

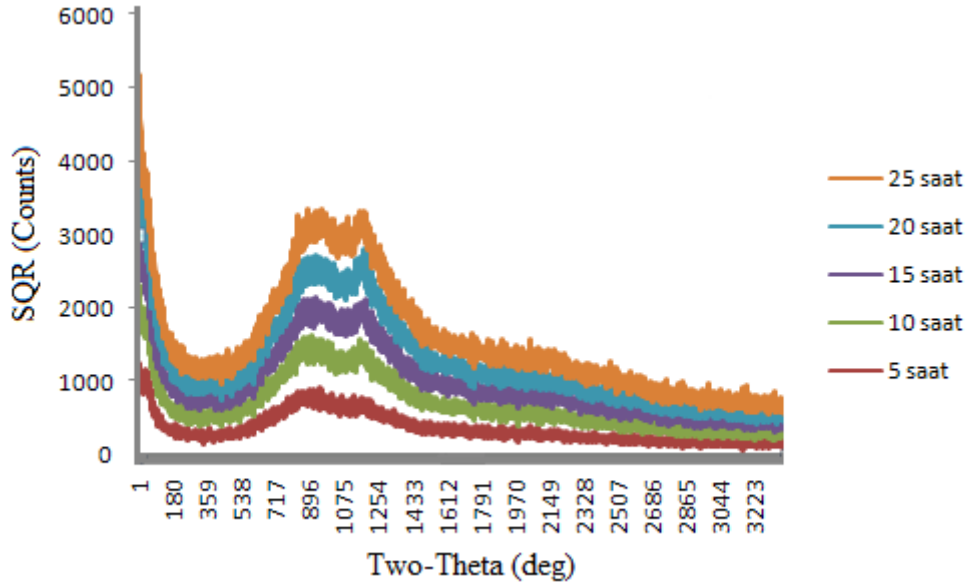
Şekil 4.12'den görüldüğü gibi band şiddetindeki artma ve aynı zamanda dalga boyundaki sağa doğru kayma polimerin büyümesi üzerine zamanın etkili olduğunu göstermektedir. Absorpsiyon bandının sağa (IR bölgesine) doğru kaymasının nedeni, polimerin büyümesi ve buna bağlı olarak da zincir boyunca konjugasyonun artmasıdır. Bilindiği gibi konjugasyon, absorpsiyonu etkilemekte (kolaylaştırmakta) ve dalga boyunu sağa doğru kaydırmaktadır (Can, 2009). Zamanla polimerdeki zincir uzunluğu yani konjugasyon artmaktadır.

Konjugasyondaki bu artışın iletkenliği artırıcı yönde etkilemesi beklenebilir. Zamanın polianilin iletkenliği üzerine etkisini belirlemek için farklı zamanlarda polianilin örnekleri sentezlenmiş ve bunları kuru iletkenlikleri ölçülmüş ve elde edilen iletkenlik değerleri zamana karşı grafiğe geçirilmiştir (Şekil 4.14). Bu grafikten de görüleceği gibi zamanla iletkenlik değeri artmaktadır. İletkenlikteki bu artış, zamanla orantılı olarak polimerin büyüdüğü ve konjugasyonunun arttığı görüşümüzü desteklemektedir.



Şekil 4.14. İletkenliğin zamanla değişim grafiği

Değişik zamanlarda sentezlenen polimerlerin XRD'leri alınmış ve Şekil 4.15'de verilmiştir.

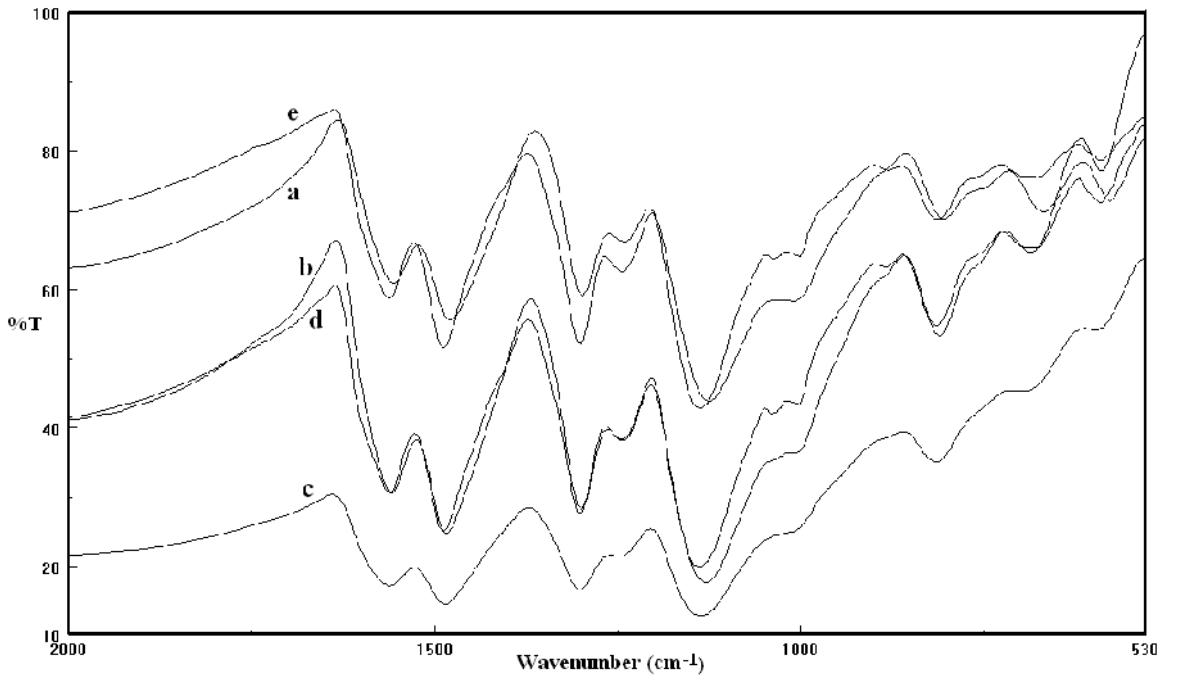


Şekil 4.15. 5, 10, 15, 20 ve 25 saatte sentezlenmiş olan polimerlerin XRD grafiği

XRD grafikleri incelendiğinde görülecektir ki 10 saatten sonra oluşan polimerler kristalite yönünden bir birlerine çok benzemektedir. Diğer bir ifade ile 10 saatten sonra aynı pikler gözlemlendiği için zaman olarak 10 saatlik polimerizasyon süresi optimum kabul edilmiştir. Amaç çok küçük (nano) boyutta polianilin sentezlemek olduğu için

çalışmalarda polimerizasyon süresi mümkün olduğu kadar az olsun diye 10 saat olarak alınmıştır. Daha önce yapılan çalışmalarda da polimerizasyon süresi 10 saat olarak alınmıştır (Moon ve ark., 2002).

5, 10, 15, 20 ve 25 saatlerde sentezlenen polianilin örneklerinin FTIR spektrumları Şekil 4.16' de ve bu spektrumlardaki karakteristik absorpsiyon bandlarının dalga sayıları ise Tablo 4.1' de verilmiştir.



Şekil 4.16. a) 5, b) 10, c) 15, d) 20 ve e) 25 saatte sentezlenmiş olan polianilin örneklerinin FTIR spektrumları

Tablo 4.1. 5, 10, 15, 20 ve 25 saatte sentezlenmiş olan polianilin örneklerinin FTIR spektrumlarındaki karakteristik absorpsiyon bandlarının dalga sayıları (cm^{-1})

5 Saat	10 Saat	15 Saat	20 Saat	25 Saat
1556	1558	1562	1562	1562
1479	1482	1484	1486	1486
1297	1299	1301	1301	1301
-	-	-	1243	
1126	1130	1137	1137	1137
806	809	815	813	813
667	686	-	-	678
578	588		592	

Tablo 4.1 incelendiğinde 5 saatten 10 saate geçişlerde absorpsiyon dalga sayılarında bir artış şeklinde bir kayma eğilimi vardır ve 10 saatten sonra ise aynı kalmaktadır. Bu 10 saate kadar değişme 10 saatten sonra ise aynı kalma, UV-Görünür bölge, iletkenlik ve XRD sonuçlarının bir biriyle uyum içinde olduğunu göstermektedir.

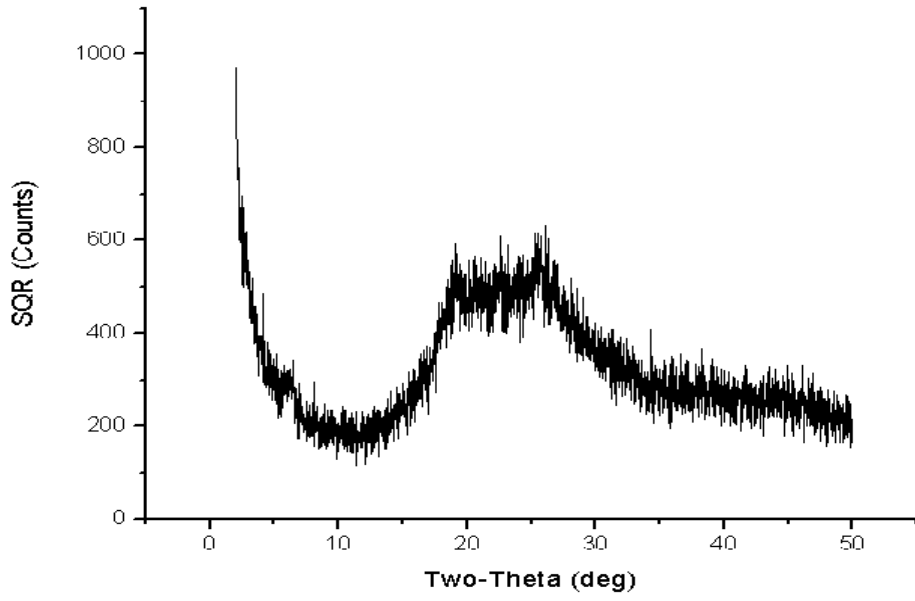
4.4. Polianilin Oluşumuna ve Boyutuna DBSA Derişimi Etkisi

DBSA' nın polianilin oluşumuna etkisini belirlemek için, tamamen bir beklenti içinde olmadan rasgele 0,1 M, 0,75 M ve 2,0 M anilin çözeltileri olmak üzere üç farklı anilin derişimi seçilmiştir. Anilin derişimi sabit ve bu değerlerde olacak şekilde hazırlanan anilin çözeltilerine artan miktarlarda DBSA ilave edilerek polianilin polimerleri sentezlenmiş ve karakterize edilmişlerdir.

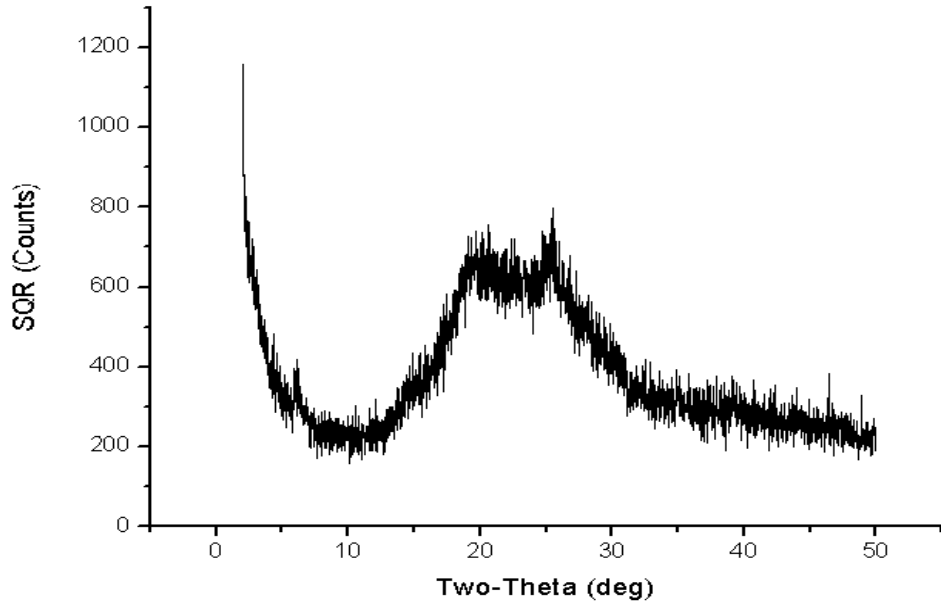
4.4.1. 0,10 M Anilin ve Artan Miktarlarda DBSA İçeren Çözeltilerde Polianilin Sentezi

Anilin derişimi 0,30 mmol olacak şekilde bir seri anilin çözeltileri hazırlanmış ve bu çözeltilere DBSA derişimi 0,15; 0,30; 0,75; 1,50; 2,25; ve 3,00 mmol olacak şekilde derişik DBSA çözeltilisinden ilave edilmiştir. Polimerizasyonun gerçekleşmesi için ise anilin ve DBSA içeren çözeltilere damlatma hunisi ile damla damla yükseltgen (H_5IO_6) içeren çözelti ilave edilmiş ve bu karışımlar polimerizasyonun tamamlanması için 10 saat bekletilmiştir. 10 saat sonra polimerizasyonu sonlandırmak için her bir polimerizasyon çözeltilisine belirli miktarlarda metil alkol (metanol) ilave edilmiştir. Oluşan polimerler mavi bant süzgeç kâğıdı ile süzölmüştür. Çökelti halindeki polimer 5 ml metanol-su karışımıyla dört kez yıkanmıştır. Yıkanan polimerler azot gazından geçirilerek vakum altında 24 saat boyunca kurumaya bırakılmıştır.

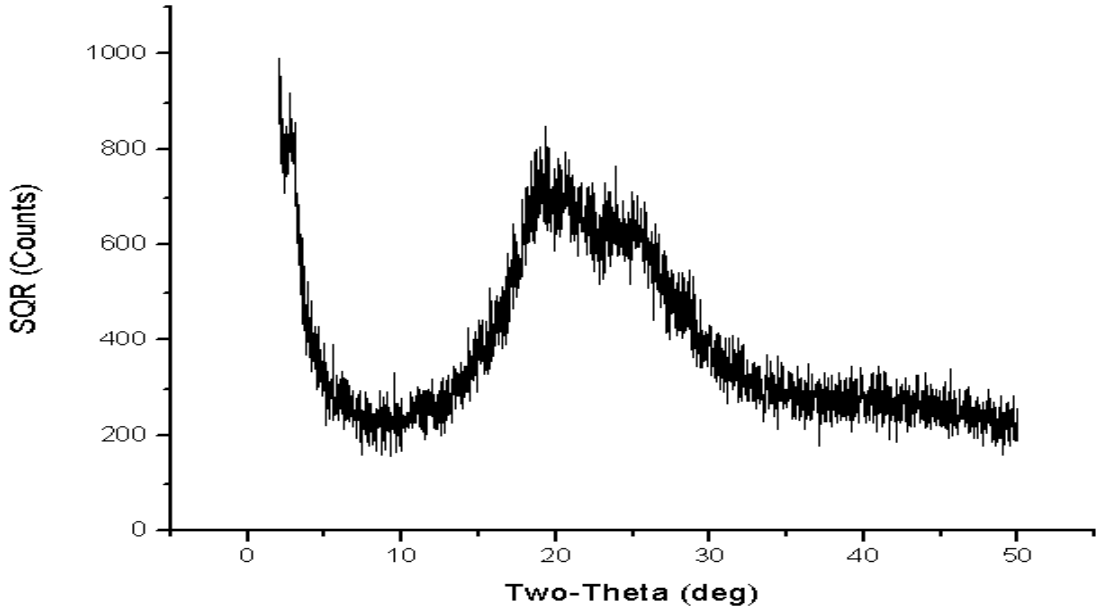
Farklı şartlarda sentezlenmiş olan her bir polimerin XRD spektrumları alınmıştır (Şekil 4.17, Şekil 4.18, Şekil 4.19, Şekil 4.20, Şekil 4.21, Şekil 4.22).



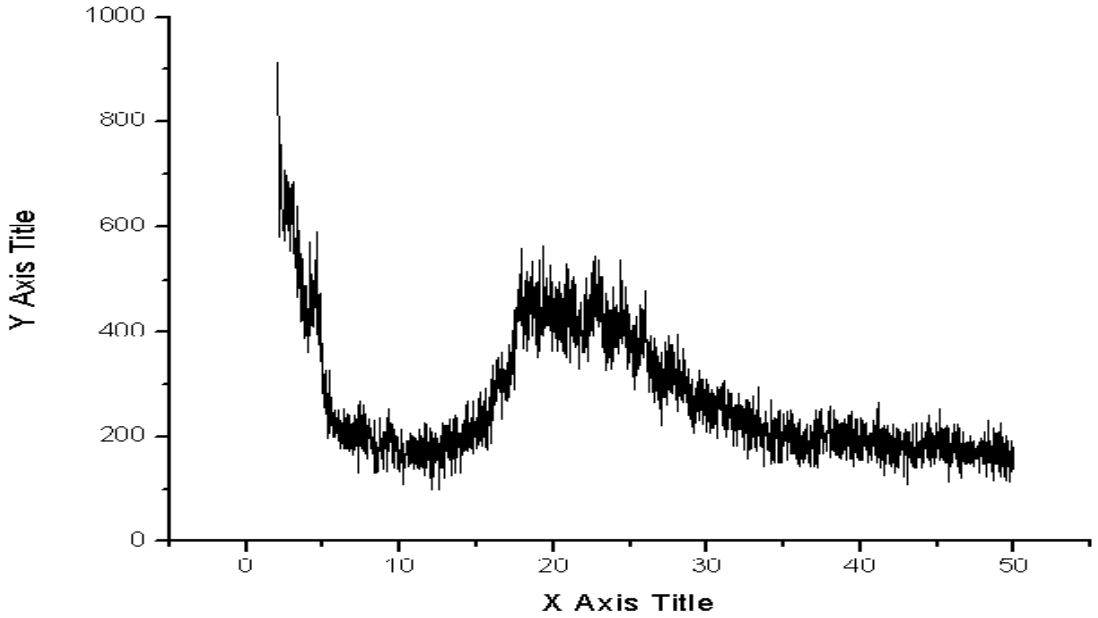
Şekil 4.17. 0,30 mmol Anilin, 1,5 mmol H_5IO_6 ve 1,5 mmol HCl içeren çözeltiye 0,15 mmol DBSA olacak şekilde DBSA çözeltisi ilave edilerek sentezlenmiş olan polimerin XRD grafiği



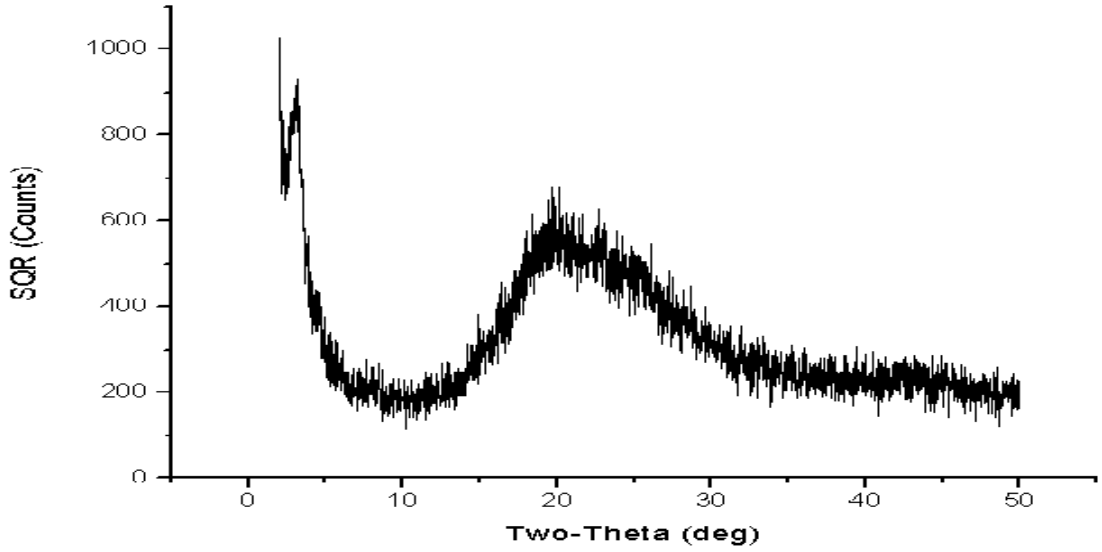
Şekil 4.18. 0,30 mmol Anilin, 1,5 mmol H_5IO_6 ve 1,5 mmol HCl içeren çözeltiye 0,30 mmol DBSA olacak şekilde DBSA çözeltisi ilave edilerek sentezlenmiş olan polimerin XRD grafiği



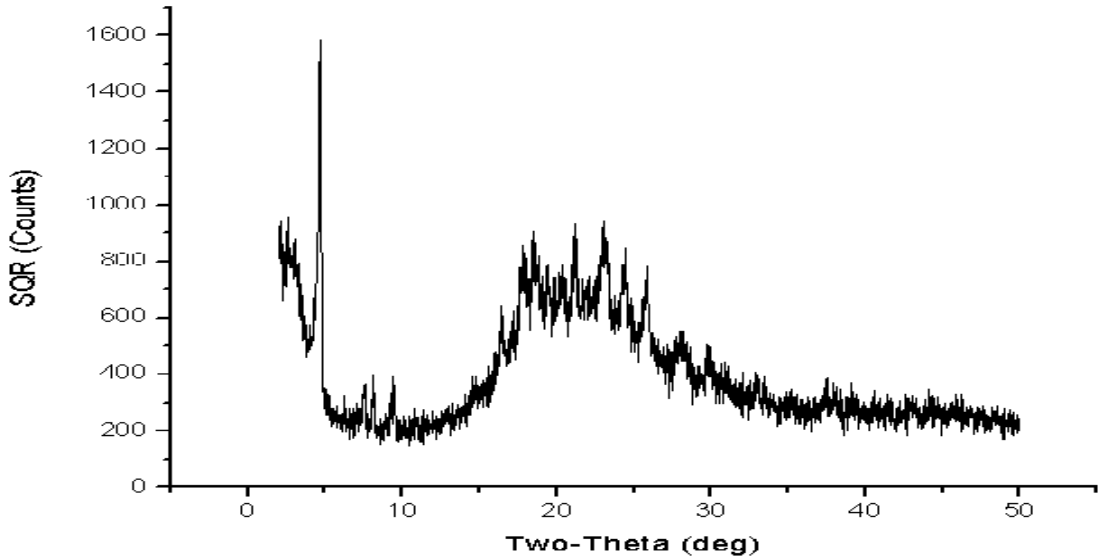
Şekil 4.19. 0,30 mmol Anilin, 1,5 mmol H_5IO_6 ve 1,5 mmol HCl içeren çözeltiye 0,75 mmol DBSA olacak şekilde DBSA çözeltisi ilave edilerek sentezlenmiş olan polimerin XRD grafiği



Şekil 4.20. 0,30 mmol Anilin, 1,5 mmol H_5IO_6 ve 1,5 mmol HCl içeren çözeltiye 1,50 mmol DBSA olacak şekilde DBSA çözeltisi ilave edilerek sentezlenmiş olan polimerin XRD grafiği



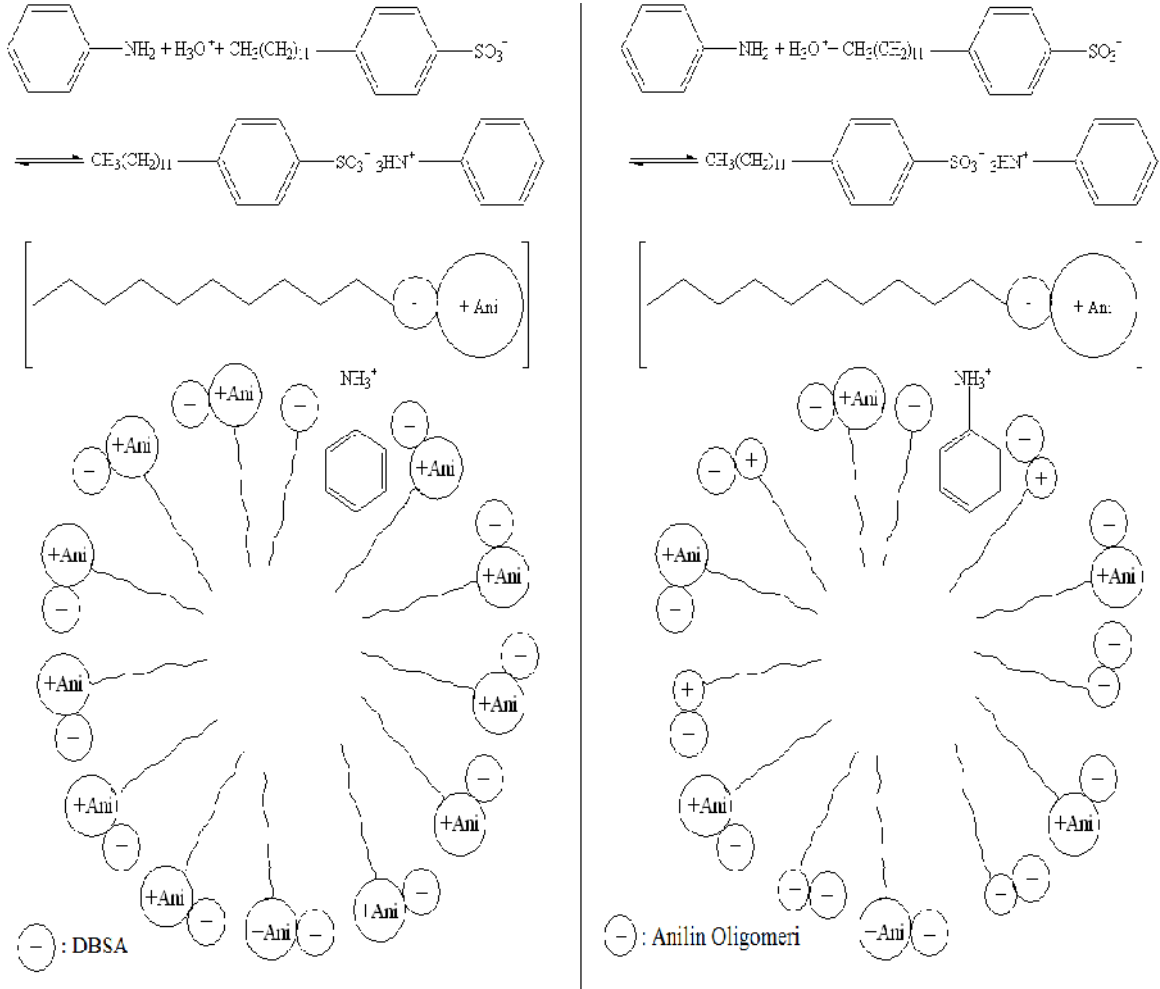
Şekil 4.21. 0,30 mmol Anilin, 1,5 mmol H_5IO_6 ve 1,5 mmol HCl içeren çözeltiye 2,25 mmol DBSA olacak şekilde DBSA çözeltisi ilave edilerek sentezlenmiş olan polimerin XRD grafiği



Şekil 4.22. 0,30 mmol Anilin, 1,5 mmol H_5IO_6 ve 1,5 mmol HCl içeren çözeltiye 3,00 mmol DBSA olacak şekilde DBSA çözeltisi ilave edilerek sentezlenmiş olan polimerin XRD grafiği

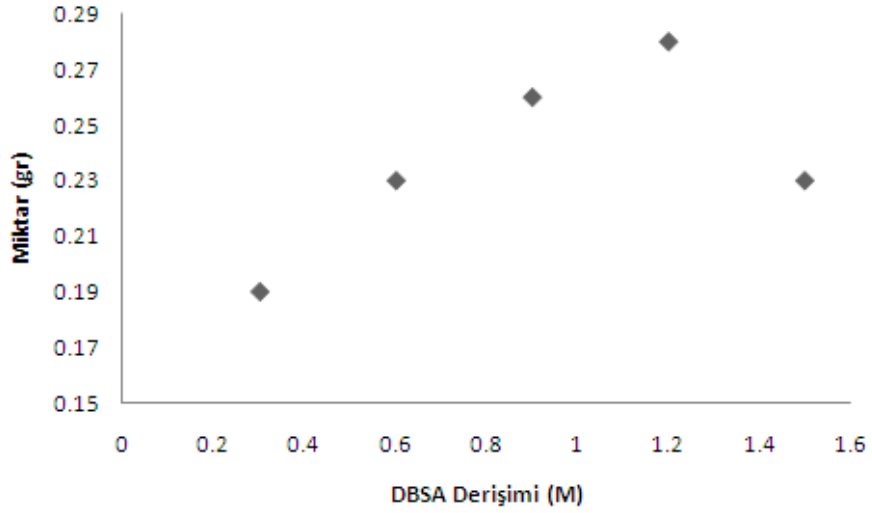
Anilin derişimi 0,30 mmol' da sabit tutulup DBSA derişimi 3,0 mmol' a çıkartıldığında, piksiz bir görünümde olan XRD spektrumu (Şekil 4.17) pikli bir görünüme (Şekil 4.22) dönüşmüştür. Şekil 4.22'de görüldüğü gibi XRD spektrumunda bu tür piklerin olması yapının kristal yapıda olduğunu kanıtlamaktadır. Bu XRD spektrumları gösteriyor ki

amorf yapıdaki polimer DBSA etkisi ile kristal yapıda polimere dönüşmektedir. Literatürde verildiği (Moon, 2002) ve Şekil 4.23’de görüldüğü gibi, dodesil benzen sülfonat anyonu, hem polimerin büyümesini ve buna bağlı olarak da amorf yapıda uzun zincirlerin oluşmasını engellemektedir.



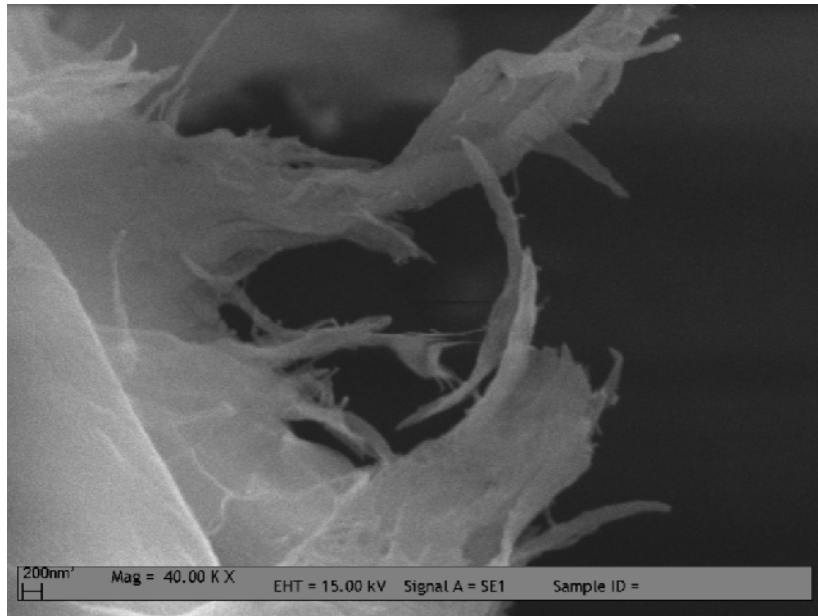
Şekil 4.23. DBSA misel çözeltisinde polianilin ve oligomer nanopartiküllerinin reaksiyon şeması (Moon, 2002).

Polimerizasyon ortamındaki DBSA miktarının artması polimer boyutunu küçültmektedir. Boyutun küçülmesi ise polimerin süzme işlemini zorlaştırmaktadır. DBSA miktarının polianilin oluşum grafiği incelendiğinde önce bir artma eğilimi ve daha sonra ise bir azalma gözlenmektedir. Buradaki azalmanın sebebi, yüksek miktarlarda DBSA içeren ortamlarda sentezlenen küçük boyuttaki polimerin bir kısmının süzgeç kâğıdından geçerek süzüntüye kaçmasıdır (Şekil 4.24).

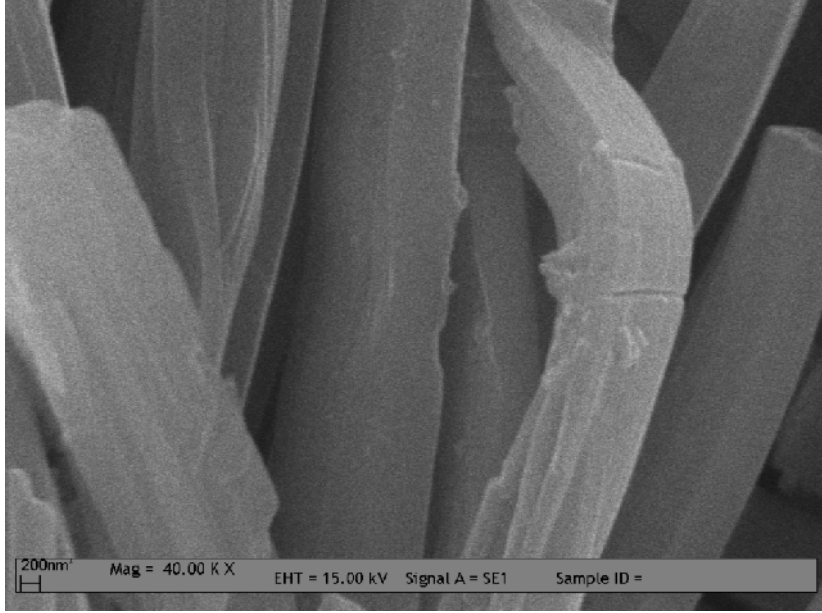


Şekil 4.24. Değişen DBSA derişiminin polimer miktarına etkisi

0,30 mmol anilin çözeltisine artan miktarlarda DBSA çözeltileri ilave ederek farklı bileşimlerde polimerizasyon çözeltileri hazırlanmış ve bu çözeltilerde polimerler sentezlenmiştir. Bu polimerlerin hepsinin SEM fotoğrafları alınmıştır. Bu fotoğraflar çok yer kaplamasın diye sadece 0,30 mmol anilin - 0,15 mmol DBSA ve 0,30 mmol anilin - 3,0 mmol DBSA içeren çözeltilerde sentezlenen polianilin filmlerinin SEM fotoğrafları Şekil 4.25 ve Şekil 4.26’de verilmiştir.



Şekil 4.25. 0,30 mmol anilin, 0,15 mmol DBSA, 1,5 mmol H_5IO_6 ve 1,5 mmol HCl karışımından elde edilen polianilin SEM fotoğrafı

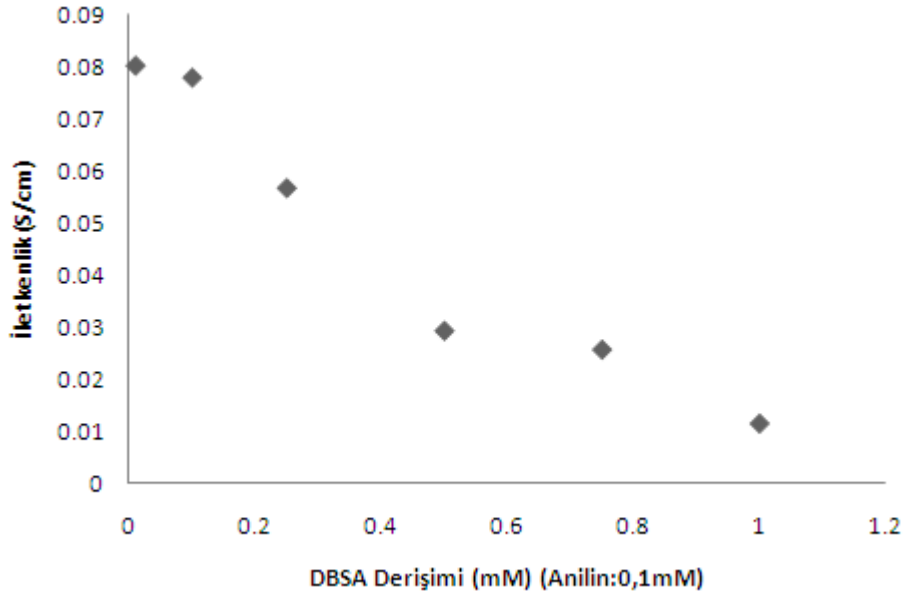


Şekil 4.26. 0,30 mmol anilin, 3,0 mmol DBSA, 1,5 mmol H_5IO_6 ve 1,5 mmol HCl karışımından elde edilen polianilin SEM fotoğrafı

SEM fotoğraflarından da görüldüğü gibi polimerizasyon ortamında aşırı miktarda DBSA'nın olması hem polimerin kristalitesini artırmaktadır hem de rodlu (çubuksu) yapıda polianilin oluşturmaktadır.

DBSA'sız aynı şartlarda polianilin sentezlendiğinde oluşan polianilin miktarı oldukça fazla ve kolayca süzüleabilmektedir. Oysa DBSA varlığında sentezlenen polianilin partikülleri çok çok küçük olduğu için kolay bir şekilde süzulememektedir. DBSA varlığı anilin partikülünün boyutunu küçültmektedir. Nano boyutta polianilin partiküllerinin oluşmasına imkan vermektedir. Ancak bu boyuttaki polimerler süzulemediği için deneysel olarak karakterize edilememiştir.

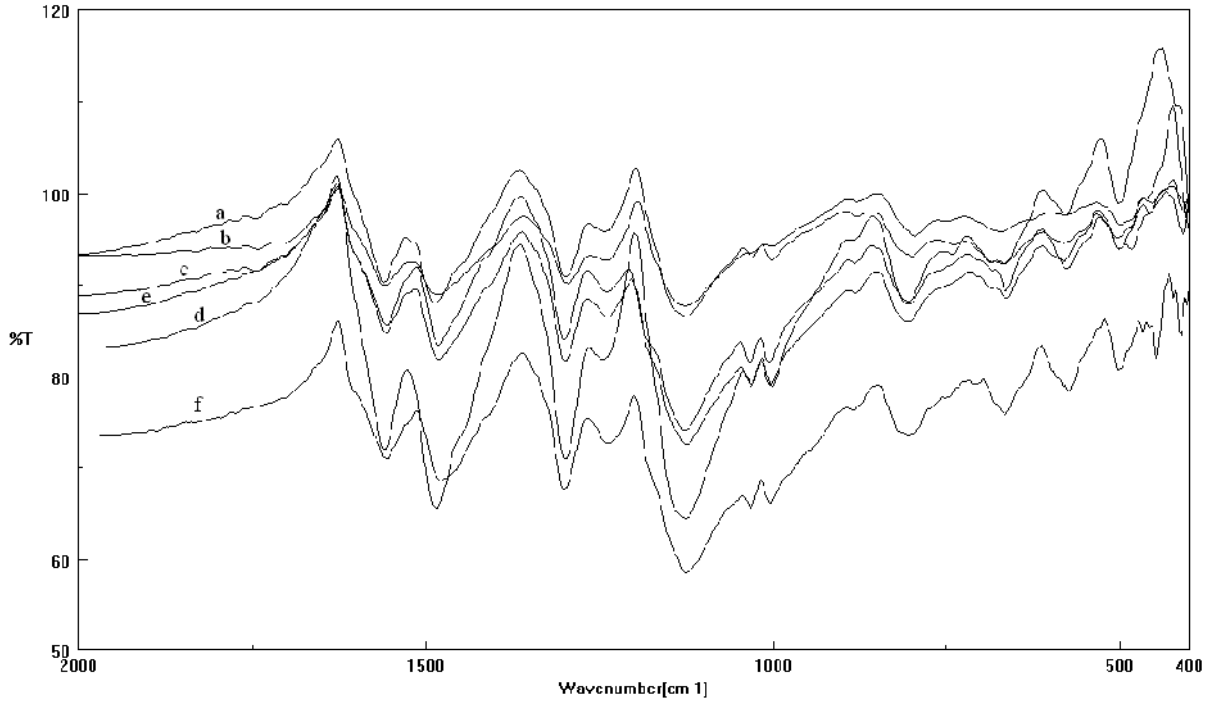
Anilin derişimi 0,30 mmol olacak şekilde bir seri anilin çözeltileri hazırlanmış ve bu çözeltilere DBSA derişimi 0,15; 0,30; 0,75; 1,50; 2,25 ve 3,00 mmol olacak şekilde derişik DBSA çözeltilisinden ilave edilerek polianilin polimerleri sentezlenmiştir. Bu polimerlerin kuru iletkenlikleri ölçülmüş ve DBSA derişimine karşı grafiğe geçirilmiştir (Şekil 4.27).



Şekil 4.27. 0,30 mmol anilin içeren çözeltide DBSA derişimindeki değişimin polianilinin kuru iletkenliğine etkisi

Yukarıda tartışıldığı gibi ortama eklenen DBSA, rodlu yapının oluşmasına imkân vermesinin yanında, polimer boyutunu da küçülmektedir. Boyut küçüldüğünde ise polimer zinciri boyunca olması gereken konjugasyon küçülmektedir. Konjugasyonun küçülmesi ise iletkenliğin düşmesine sebep olmaktadır. DBSA'lı ortamda sentezlenen polimerler mavi- koyu yeşil renklidir. Bilindiği gibi bu renkteki polimerler yüksek katkı oranlarına sahip oldukları için daha iyi iletkenliğe sahiptirler. Katkı oranının yüksek olmasına rağmen iletkenliğin düşmesi, DBSA' nın polianilinin boyutuna etki ettiğini (küçülttüğünü) göstermektedir.

0,30 mmol anilin, 1,5 mmol H_5IO_6 , 1,5 mmol HCl ve artan derişimlerde DBSA içeren çözeltelerde sentezlenen polianilin polimerlerinin FTIR spektrumları Şekil 4.28' de ve bu spektrumlardaki karakteristik bandların dalga sayıları ise Tablo 4.2' de verilmiştir.



Şekil 4.28. 0,30 mmol anilin, 1,5 mmol H_5IO_6 , 1,5 mmol HCl ve a) 0,15 mmol, b) 0,30 mmol, c) 0,75 mmol, d) 2,25 mmol, e) 1,50 mmol ve f) 3,00 mmol DBSA karışımlarından elde edilen polianilin polimerlerinin FTIR spektrumları.

Tablo 4.2. 0,30 mmol anilin, 1,5 mmol H_5IO_6 , 1,5 mmol HCl ve 0,15 mmol, 0,30 mmol, 0,75 mmol, 1,50 mmol, 2,75 mmol ve 3,00 mmol DBSA içeren karışımlarda sentezlenmiş olan polimerlerin karakteristik bandlarının dalga sayıları (cm^{-1})

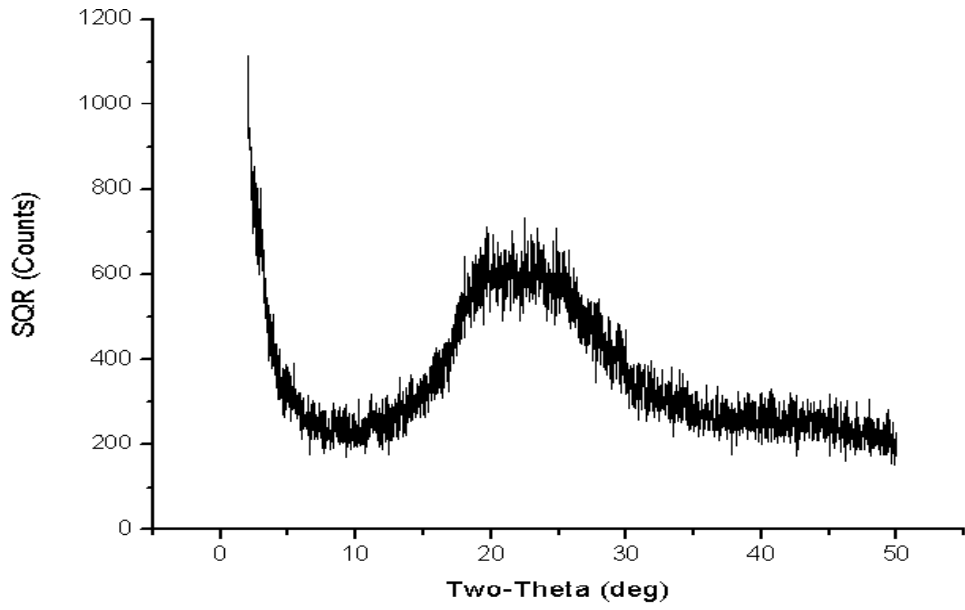
Saf Anilin	DBSA'sız Polianilin	0,15 mmol DBSA	0,30 mmol DBSA	0,75 mmol DBSA	1,50 mmol DBSA	2,25 mmol DBSA	3,00 mmol DBSA
1926	-	-	-	-	-	-	-
1619	-	1560	1560	1560	1558	1556	1556
1602	1557	-	-	-	-	-	-
1498	1490	1481	1486	1484	1481	1477	1481
1467	-	-	-	-	-	-	-
1311	1303	1295	1297	1297	1299	1299	1299
1276	-	-	-	-	-	1238	1240
1174	1180	-	-	-	-	-	-
1153	-	1126	1124	1126	1124	1124	1126
1052	-	-	-	-	-	-	-
1027	1033	-	-	-	-	-	-
995	-	-	-	-	-	-	-
881	802	796	-	804	806	800	806
752	-	-	-	-	-	-	-
692	-	-	667	667	663	665	663
528	582	-	-	578	576	574	580
503	520	499	503	501	501	499	484

Saf anilin, saf (DBAS'sız) polianilin ve DBSA'lı polianilinlere ait bantlar ya kaybolmuş ya da farklı dalga sayılarına kaymıştır. Bu bantlardaki kaybolmalar ve kaymalar, DBSA'nın polianilin oluşumuna etki ettiğini açık bir şekilde kanıtlamaktadır.

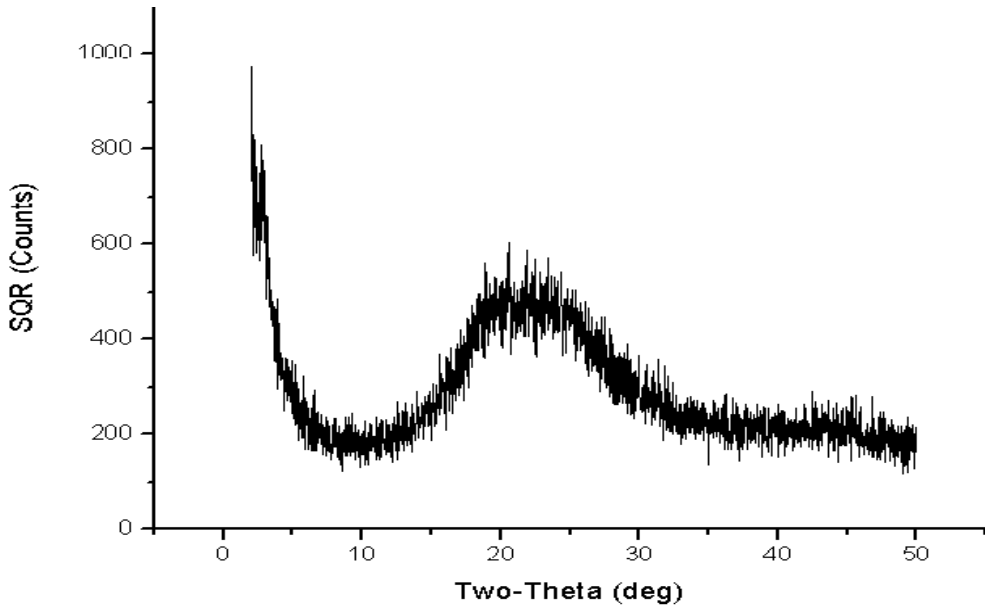
4.4.2. 0,75 mM Anilin ve Artan Miktarlarda DBSA İçeren Çözeltilerde Polianilin Sentezi

Anilin derişimi 2,25 mmol olacak şekilde bir seri anilin çözeltileri hazırlanmış ve bu çözeltilere artan miktarlarda olacak şekilde DBSA ilave edilmiştir. Polimerizasyonun gerçekleşmesi için ise anilin ve DBSA içeren çözeltilere damlatma hunisi ile damla damla yükseltgen (H_2IO_6) içeren çözelti ilave edilmiş ve bu çözeltiler polimerizasyonun tamamlanması için 10 saat bekletilmiştir. 10 saat sonra polimerizasyonu sonlandırmak için polimerizasyon çözeltisine belirli miktarlarda metil alkol (metanol) ilave edilmiştir. Oluşan polimerler mavi bant süzgeç kağıdı ile süzlmüştür. Süzme işlemi esnasında 5 ml metanol-su karışımıyla dört kez yıkanmıştır. Süzülen polimerler azot gazından geçirilerek vakum altında 24 saat boyunca kurumaya bırakılmıştır.

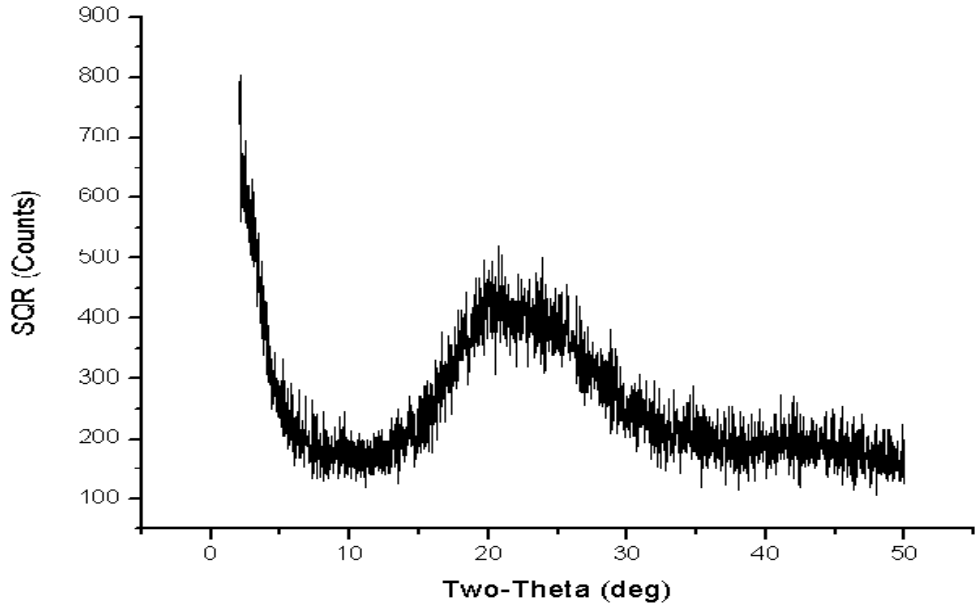
Bu şartlarda sentezlenmiş olan her bir polimerin XRD spektrumları alınmıştır (Şekil 4.29, Şekil 4.30, Şekil 4.31, Şekil 4.32, Şekil 4.33, ve Şekil 4.34).



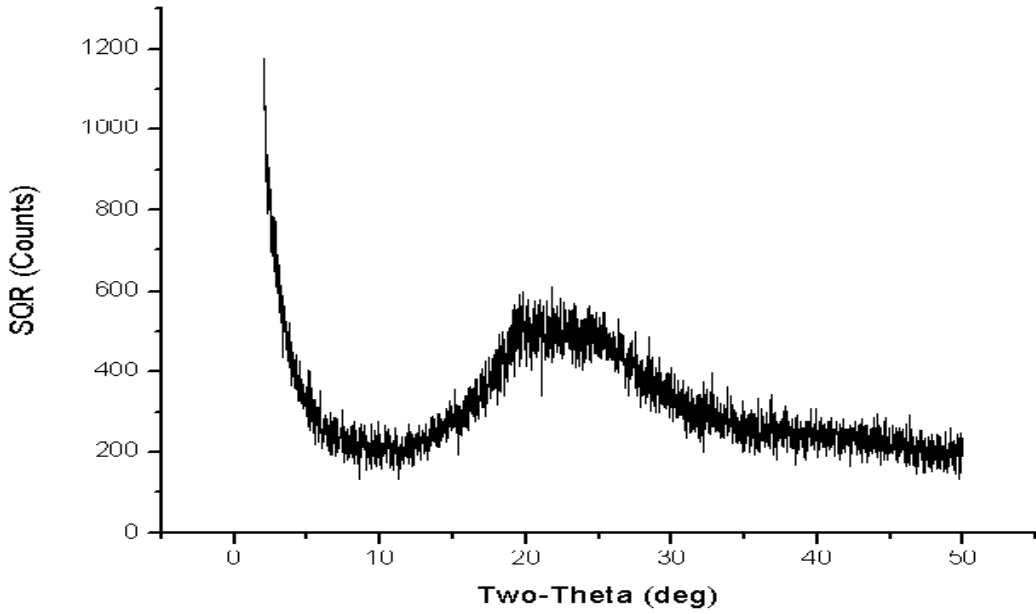
Şekil 4.29. 2,25 mmol Anilin, 1,5 mmol H_5IO_6 ve 1,5 mmol HCl içeren çözeltiye 0,15 mmol DBSA olacak şekilde DBSA çözeltisi ilave edilerek sentezlenmiş olan polimerin XRD grafiği



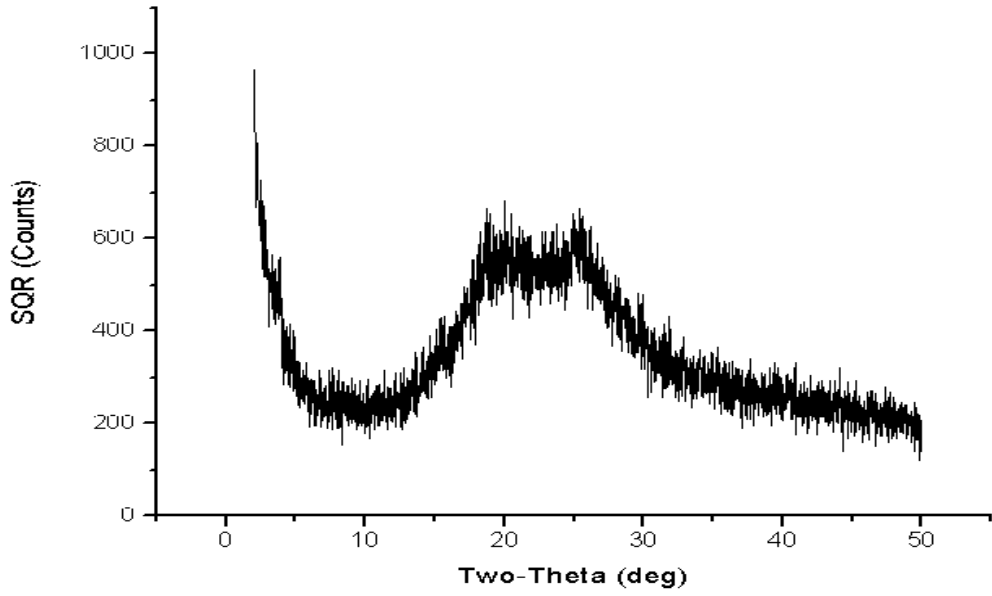
Şekil 4.30. 2,25 mmol Anilin, 1,5 mmol H_5IO_6 ve 1,5 mmol HCl içeren çözeltiye 0,30 mmol DBSA olacak şekilde DBSA çözeltisi ilave edilerek sentezlenmiş olan polimerin XRD grafiği



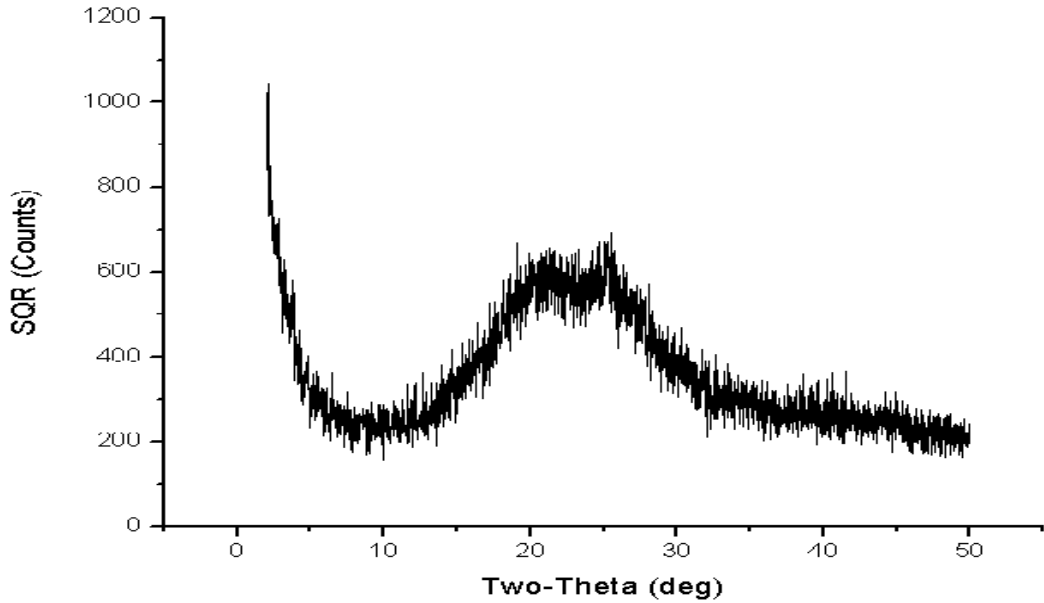
Şekil 4.31. 2,25 mmol Anilin, 1,5 mmol H_5IO_6 ve 1,5 mmol HCl içeren çözeltiye 0,75 mmol DBSA olacak şekilde DBSA çözeltisi ilave edilerek sentezlenmiş olan polimerin XRD grafiği



Şekil 4.32. 2,25 mmol Anilin, 1,5 mmol H_5IO_6 ve 1,5 mmol HCl içeren çözeltiye 1,50 mmol DBSA olacak şekilde DBSA çözeltisi ilave edilerek sentezlenmiş olan polimerin XRD grafiği



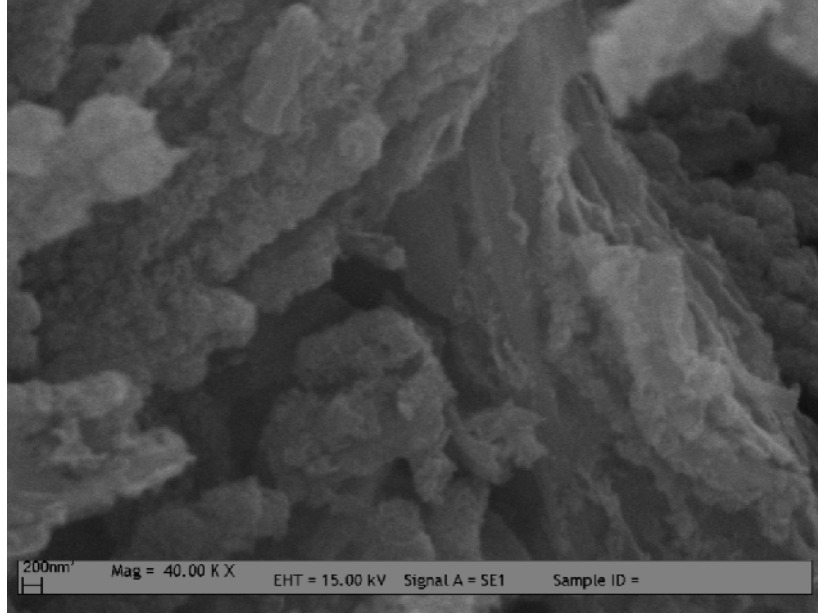
Şekil 4.33. 2,25 mmol Anilin, 1,5 mmol H_5IO_6 ve 1,5 mmol HCl içeren çözeltiye 2,25 mmol DBSA olacak şekilde DBSA çözeltisi ilave edilerek sentezlenmiş olan polimerin XRD grafiği



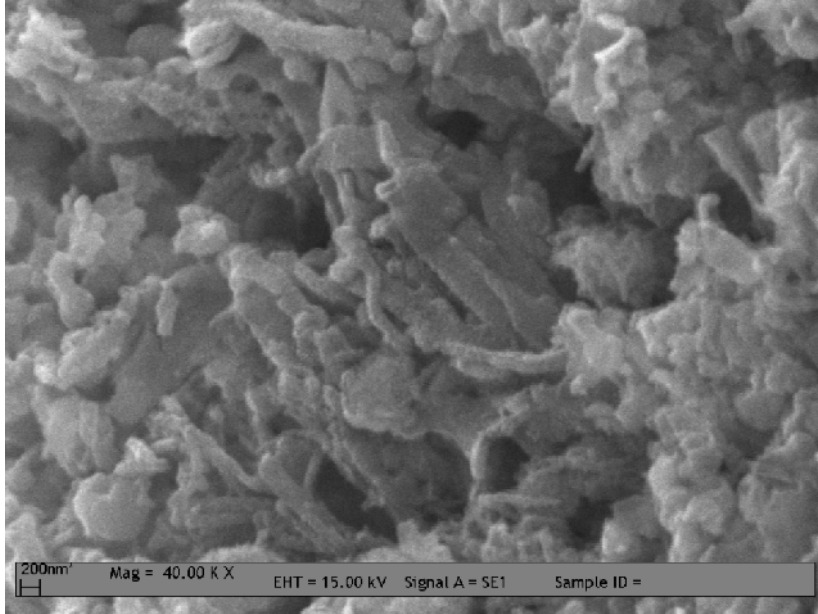
Şekil 4.34. 2,25 mmol Anilin, 1,5 mmol H_5IO_6 ve 1,5 mmol HCl içeren çözeltiye 3,00 mmol DBSA olacak şekilde DBSA çözeltisi ilave edilerek sentezlenmiş olan polimerin XRD grafiği

XRD spektrumunda anilin derişimi 2,25 mmol' de sabit tutulup DBSA derişimi 3,00 mmol' a çıkarıldığında polimerin kristalitesinde çok fazla bir değişiklik gözlenememiştir. Ancak. 2,25 mmol anilin - 0,15 mmol DBSA ve 2,25 mmol anilin -

3,00 mmol DBSA içeren çözeltilerde sentezlenen polianilin filmlerinin SEM fotoğrafları alınmıştır (Şekil 4.35 ve Şekil 4.36).



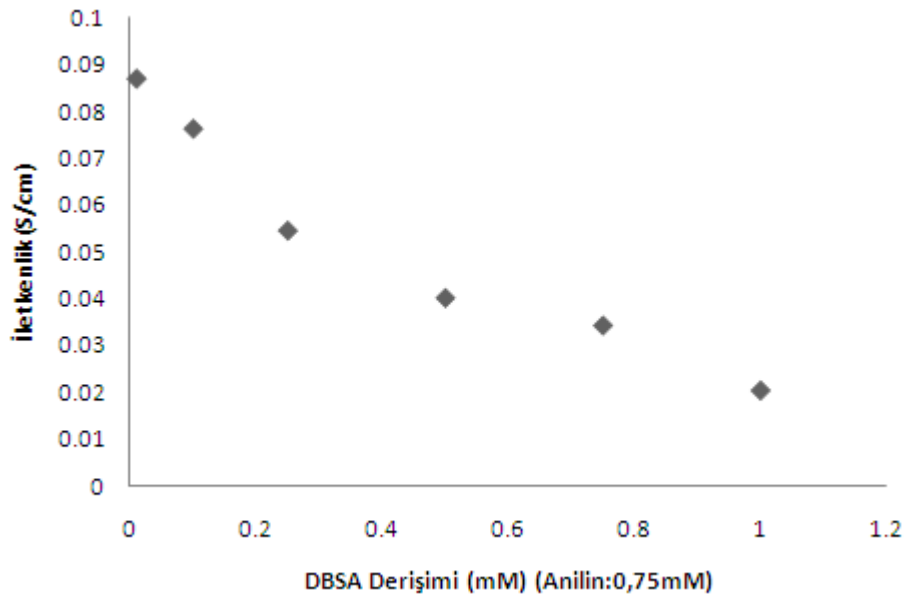
Şekil 4.35. 2,25 mmol anilin, 0,15 mmol DBSA, 1,5 mmol H_5IO_6 ve 1,5 mmol HCl karışımından elde edilen polianilin SEM fotoğrafı



Şekil 4.36. 2,25 mmol anilin, 3,0 mmol DBSA, 1,5 mmol H_5IO_6 ve 1,5 mmol HCl karışımından elde edilen polianilin SEM fotoğrafı

SEM fotoğraflarından da anlaşılacağı gibi polimerizasyon ortamında bulunan DBSA miktarındaki artış hem polimerin kristalitesini artırmaktadır hem de rodlu yapıda polianilin oluşmasını sağlamaktadır. Bir önceki sentez şartlarına göre anilin derişiminin artması ile ortamdaki amorf yapıların ve bu amorf yapılar etrafında polimerlerin büyüdüğü gözlenmektedir. DBSA ilavesi ile de yukarıda tartışıldığı ve Şekil 4.35 ve Şekil 4.36'de açık olarak görüldüğü gibi polimerlerde rotlu (çubuksu) yapıların oluşumu artmaktadır.

Anilin derişimi 2,25 mmol olacak şekilde bir seri anilin çözeltileri hazırlanmış ve bu çözeltilere DBSA derişimi 0,15; 0,30; 0,75; 1,50; 2,25 ve 3,00 mmol olacak şekilde derişik DBSA çözeltisinden ilave edilerek polianilin polimerleri sentezlenmiştir. Bu polimerlerin kuru iletkenlikleri ölçülmüş ve DBSA derişimine karşı grafiğe geçirilmiştir (Şekil 4.37).

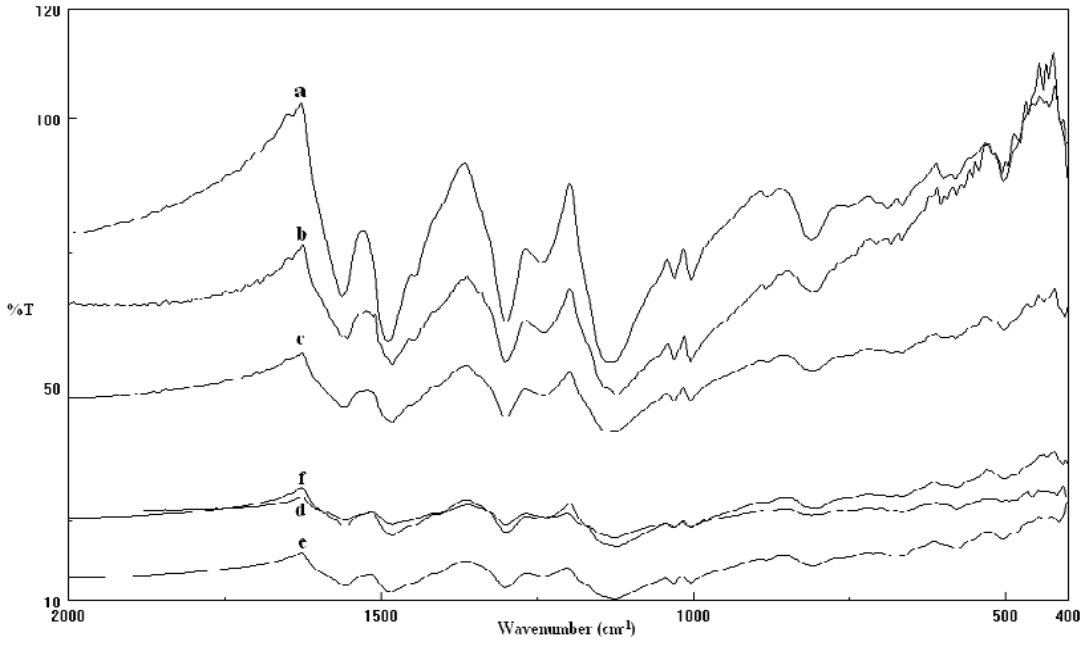


Şekil 4.37. 2,25 mmol anilin içeren çözeltide değişen DBSA derişiminin polianilin kuru iletkenliğine etkisi

Polimerizasyon ortamındaki DBSA derişimi artırıldığında oluşan polimerin boyutu küçülmektedir. Boyutun küçüldüğü SEM fotoğraflarından anlaşılmaktadır. Boyut küçüldüğünde ise polimer zinciri boyunca olması gereken konjugasyon küçülmektedir.

Konjugasyonun küçülmesi ise iletkenliğin düşmesine sebep olmaktadır. İletkenliğin düşmesi, DBSA' nın polianilin boyutunu küçülttüğünü göstermektedir.

2,25 mmol anilin, 1,5 mmol H_5IO_6 , 1,5 mmol HCl ve artan derişimlerde DBSA içeren çözeltilerde sentezlenen polianilin polimerlerinin FTIR spektrumları Şekil 4.38' de ve bu spektrumlardaki karakteristik bandların dalga sayıları ise Tablo 4.3' de verilmiştir.



Şekil 4.38. 2,25 mmol anilin, 1,5 mmol H_5IO_6 , 1,5 mmol HCl ve a) 0,15 mmol, b) 0,30 mmol, c) 0,75 mmol, d) 2,25 mmol, e) 1,50 mmol ve f) 3,00 mmol DBSA karışımından elde edilen polianilinin FTIR spektrumları

Saf anilin, saf (DBSA'sız) polianilin ve DBSA'lı polianilinlere ait bantlar ya kaybolmuş ya da farklı dalga sayılarına kaymıştır. Yukarıda da belirtildiği gibi bantlardaki kaybolmalar ve kaymalar, DBSA'nın polianilin oluşumuna etki ettiğini göstermektedir.

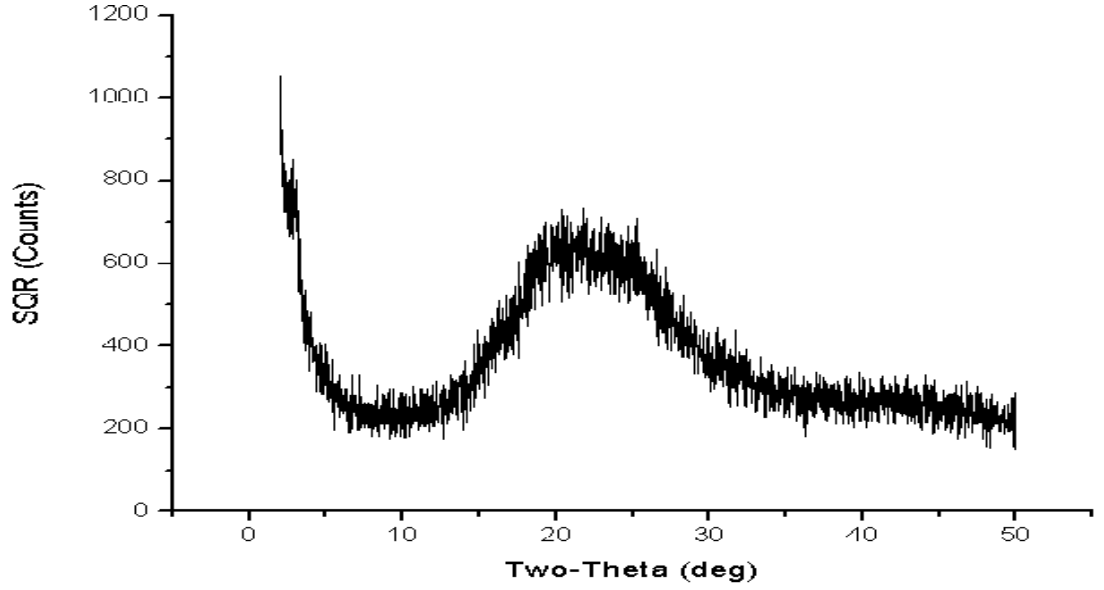
Tablo 4.3. 2,25 mmol anilin, 1,5 mmol H₅IO₆, 1,5 mmol HCl ve 0,15 mmol, 0,30 mmol, 0,75 mmol, 1,50 mmol, 2,75 mmol ve 3,00 mmol DBSA içeren karışımlarda sentezlenmiş olan polimerlerin karakteristik bandlarının dalga sayıları (cm⁻¹)

Saf Anilin	DBSA'sız Polianilin	0,15 mmol DBSA	0,30 mmol DBSA	0,75 mmol DBSA	1,50 mmol DBSA	2,25 mmol DBSA	3,00 mmol DBSA
1926	-	-	-	-	-	-	-
1619	-	-	-	-	-	-	-
1602	1557	1562	1560	1560	1558	1556	1556
1498	1490	1488	1486	1484	1481	1477	1481
1467	-	-	-	-	-	-	-
1311	1303	1299	1297	1297	1299	1299	1299
1276	-	1243	1243	1243	1238	1238	1240
1174	1180	-	-	-	-	-	-
1153	-	1126	1124	1126	1124	1124	1126
1052	-	-	-	-	-	-	-
1027	1033	1029	1027	1027	1031	1031	1033
995	-	1002	1000	1000	1004	1002	1004
881	802	811	-	804	806	800	806
752	-	-	-	-	-	-	-
692	-	688	667	667	663	665	663
528	582	580	578	578	576	574	580
503	520	503	503	501	501	499	499

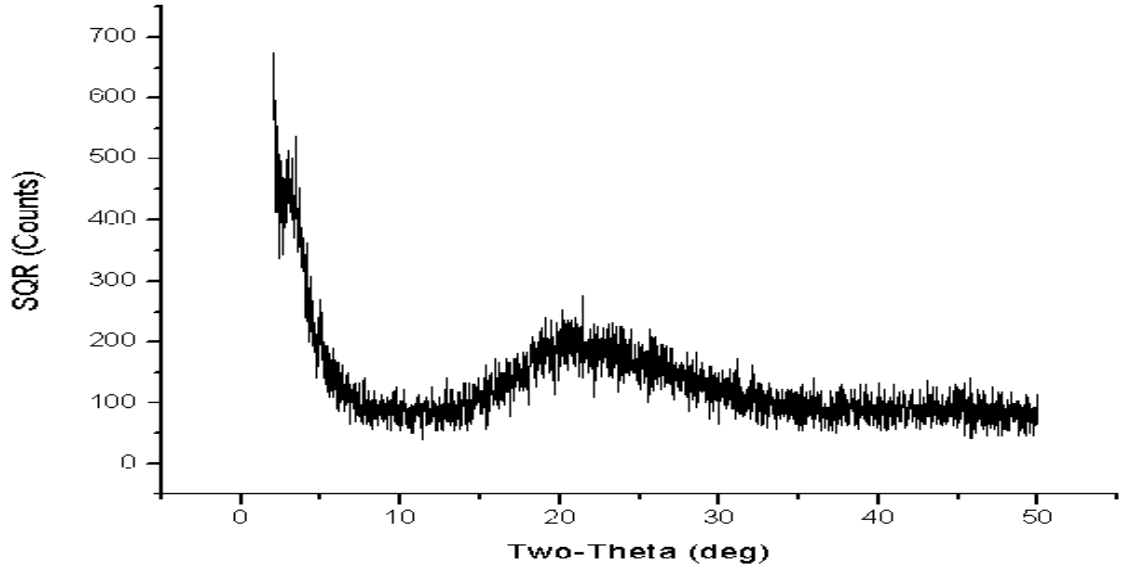
4.4.3. 2,00 mM Anilin ve Artan Miktarlarda DBSA İçeren Çözeltilerde Polianilin Sentezi

Anilin derişimi 6,00 mmol olacak şekilde bir seri anilin çözeltileri hazırlanmış ve bu çözeltilere artan miktarlarda olacak şekilde DBSA ilave edilmiştir. Polimerizasyonun gerçekleşmesi için ise anilin ve DBSA içeren çözeltilere damlatma hunisi ile damla damla yükseltgen (H₅IO₆) içeren çözelti ilave edilmiş ve bu çözeltiler polimerizasyonun tamamlanması için 10 saat bekletilmiştir. 10 saat sonra polimerizasyonu sonlandırmak için polimerizasyon çözeltisine belirli miktarlarda metil alkol (metanol) ilave edilmiştir. Oluşan polimerler mavi bant süzgeç kağıdı ile süzölmüştür. Süzöntü, dört kez 5 ml metanol-su karışımları ile yıkanmıştır. Süzölen polimerler azot gazından geçirilerek vakum altında 24 saat boyunca kurumaya bırakılmıştır.

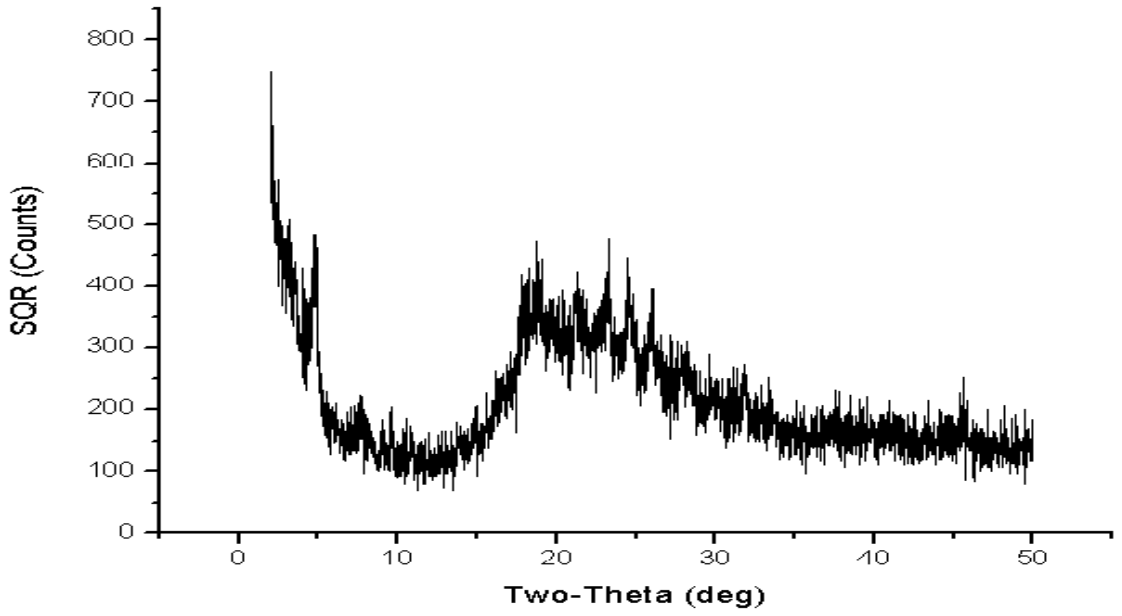
Anilin derişimi 6,00 mmol' da sabit tutulup DBSA derişimi değiştirilerek yapılan sentez sonucunda elde edilen XRD grafikleri Şekil 4.39, Şekil 4.40, Şekil 4.41, Şekil 4.42, Şekil 4.43, Şekil 4.44 ve Şekil 4.45' de verilmiştir.



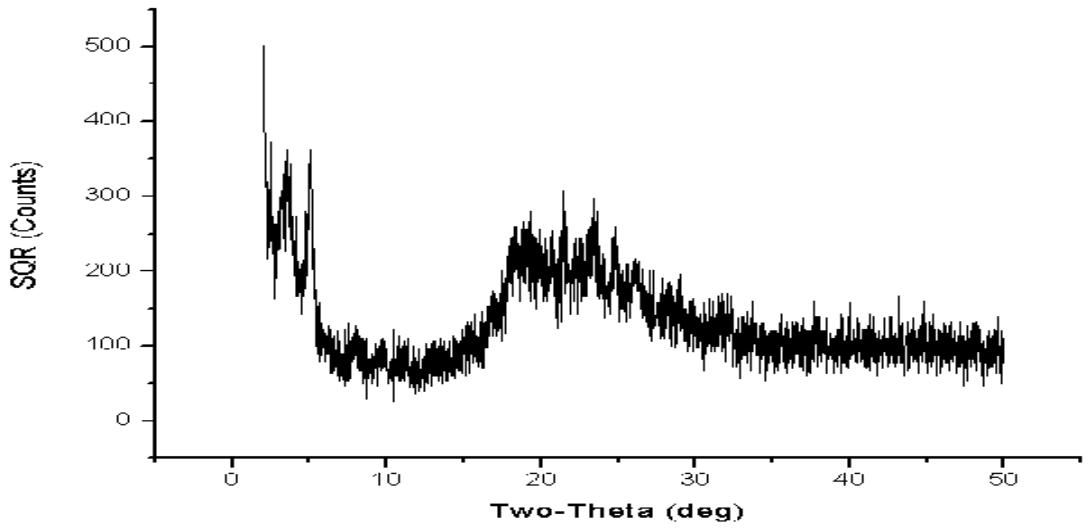
Şekil 4.39. 6,00 mmol Anilin, 1,5 mmol H_5IO_6 ve 1,5 mmol HCl içeren çözeltiye 0,15 mmol DBSA olacak şekilde DBSA çözeltisi ilave edilerek sentezlenmiş olan polimerin XRD grafiği



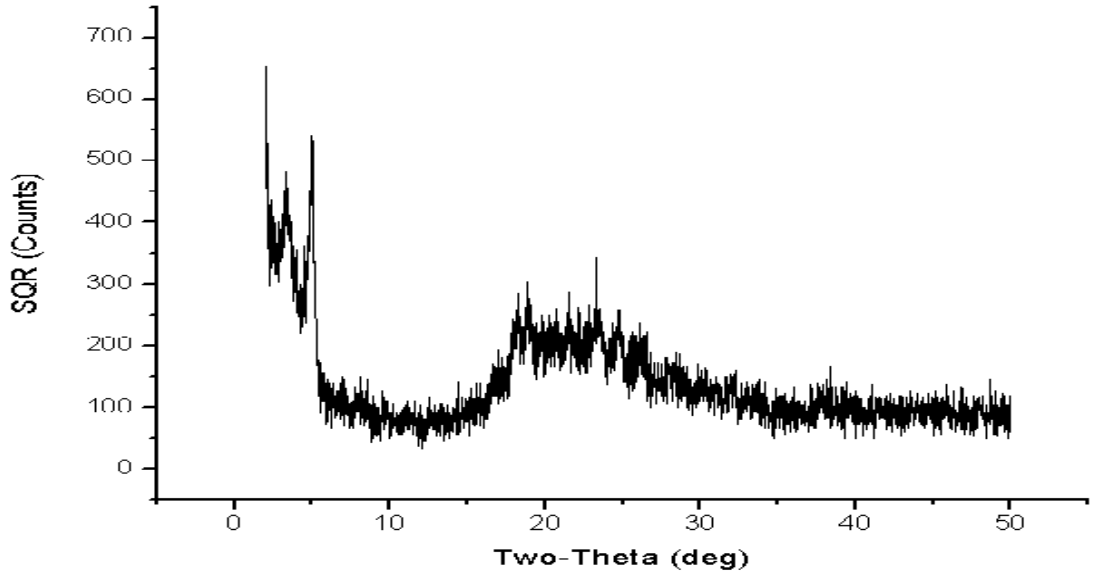
Şekil 4.40. 6,00 mmol Anilin, 1,5 mmol H_5IO_6 ve 1,5 mmol HCl içeren çözeltiye 0,30 mmol DBSA olacak şekilde DBSA çözeltisi ilave edilerek sentezlenmiş olan polimerin XRD grafiği



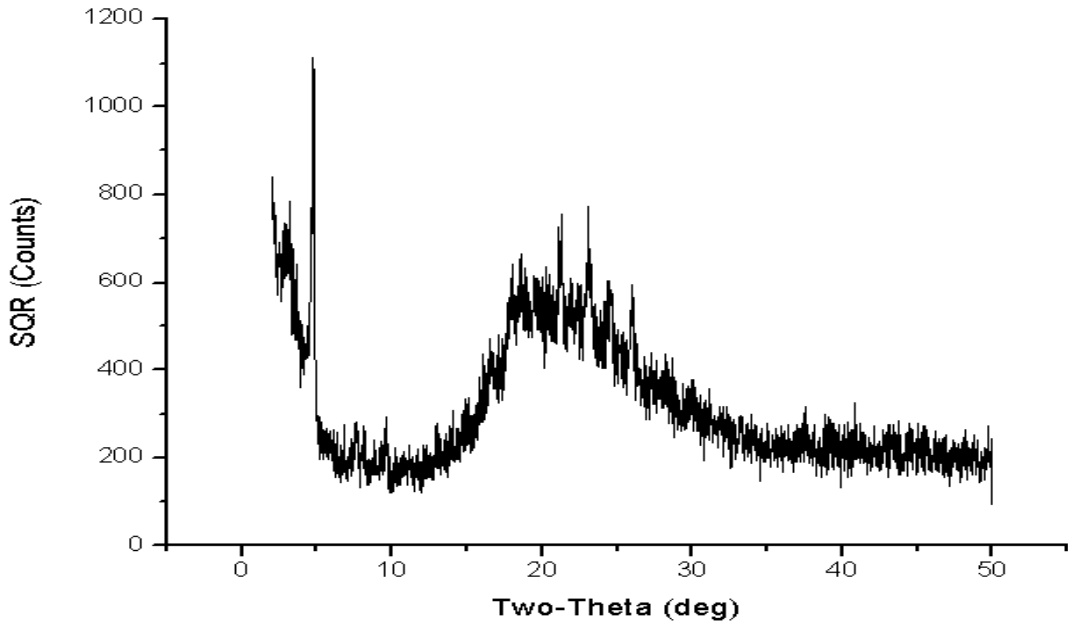
Şekil 4.41. 6,00 mmol Anilin, 1,5 mmol H_5IO_6 ve 1,5 mmol HCl içeren çözeltiye 0,75 mmol DBSA olacak şekilde DBSA çözeltisi ilave edilerek sentezlenmiş olan polimerin XRD grafiği



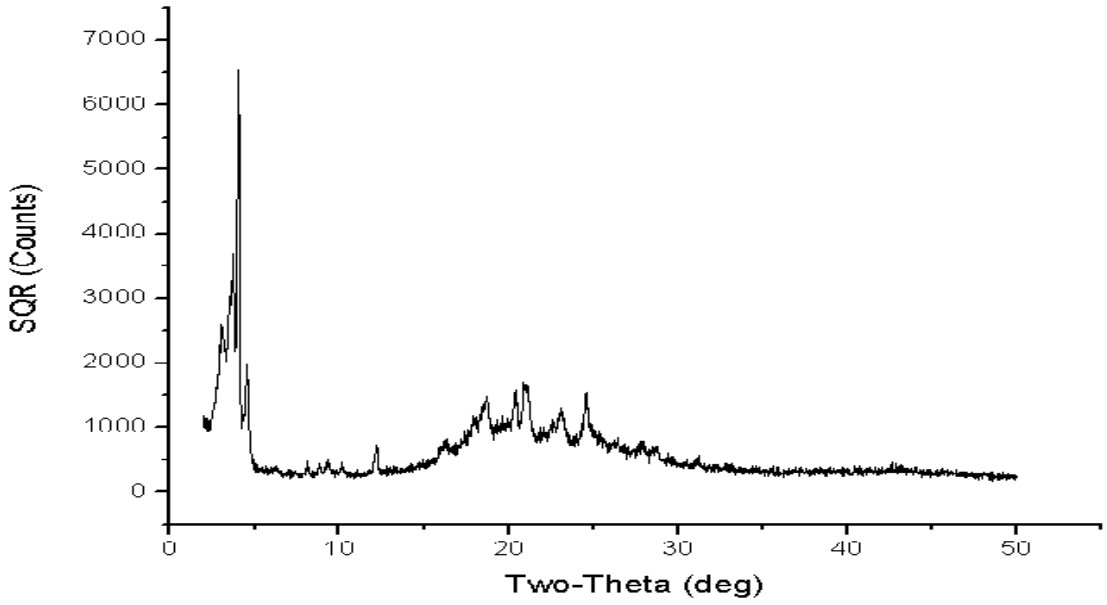
Şekil 4.42. 6,00 mmol Anilin, 1,5 mmol H_5IO_6 ve 1,5 mmol HCl içeren çözeltiye 1,50 mmol DBSA olacak şekilde DBSA çözeltisi ilave edilerek sentezlenmiş olan polimerin XRD grafiği



Şekil 4.43. 6,00 mmol Anilin, 1,5 mmol H_5IO_6 ve 1,5 mmol HCl içeren çözeltiye 2,25 mmol DBSA olacak şekilde DBSA çözeltisi ilave edilerek sentezlenmiş olan polimerin XRD grafiği



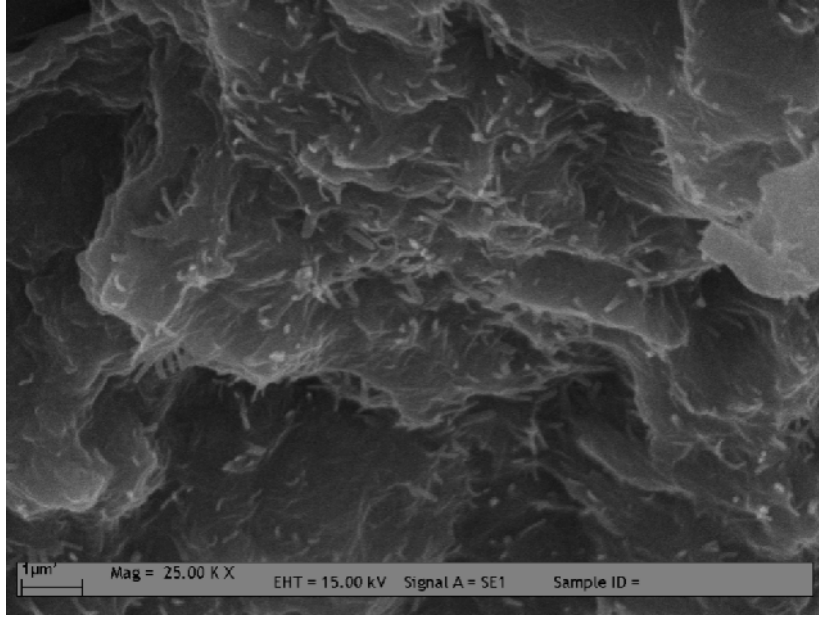
Şekil 4.44. 6,00 mmol Anilin, 1,5 mmol H_5IO_6 ve 1,5 mmol HCl içeren çözeltiye 3,00 mmol DBSA olacak şekilde DBSA çözeltisi ilave edilerek sentezlenmiş olan polimerin XRD grafiği



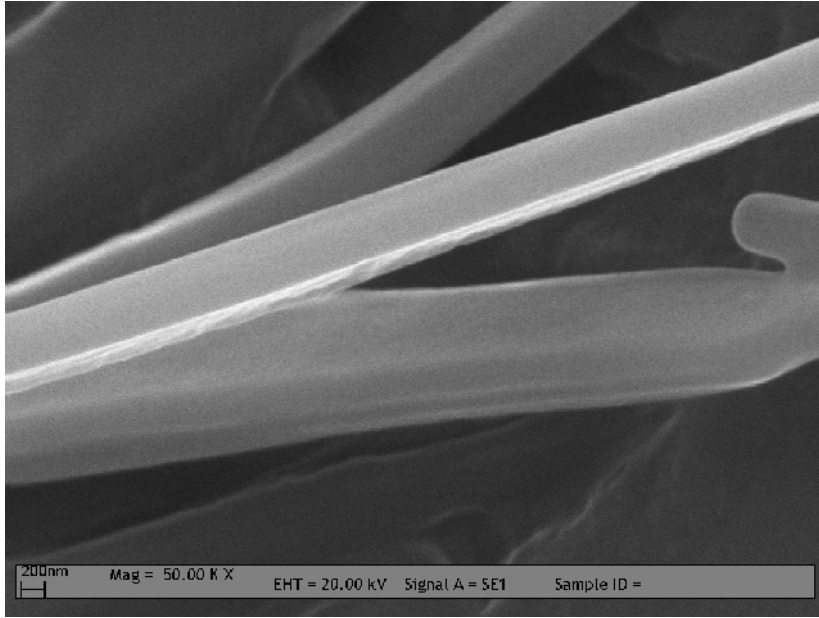
Şekil 4.45. 6,00 mmol Anilin, 1,5 mmol H_5IO_6 ve 1,5 mmol HCl içeren çözeltiye 60,00 mmol DBSA olacak şekilde DBSA çözeltisi ilave edilerek sentezlenmiş olan polimerin XRD grafiği

Anilin derişimi 6,00 mmol' da sabit tutulup DBSA derişimi artırılarak elde edilen polimerlerin XRD grafiklerinden görüldüğü gibi polimerizasyon ortamındaki DBSA miktarı artırıldıkça polimerin kristalitesi artmaktadır. Buda DBSA' nın polimer boyutuna ve polimer kristalitesine etki ettiğini açık bir şekilde göstermektedir.

6,00 mmol anilin ve 0,15 mmol DBSA ve 6,00 mmol anilin ve 60,00 mmol DBSA içeren çözeltilerde sentezlenen polianilin SEM fotoğrafları Şekil 4.46 ve 4.47' de verilmiştir.



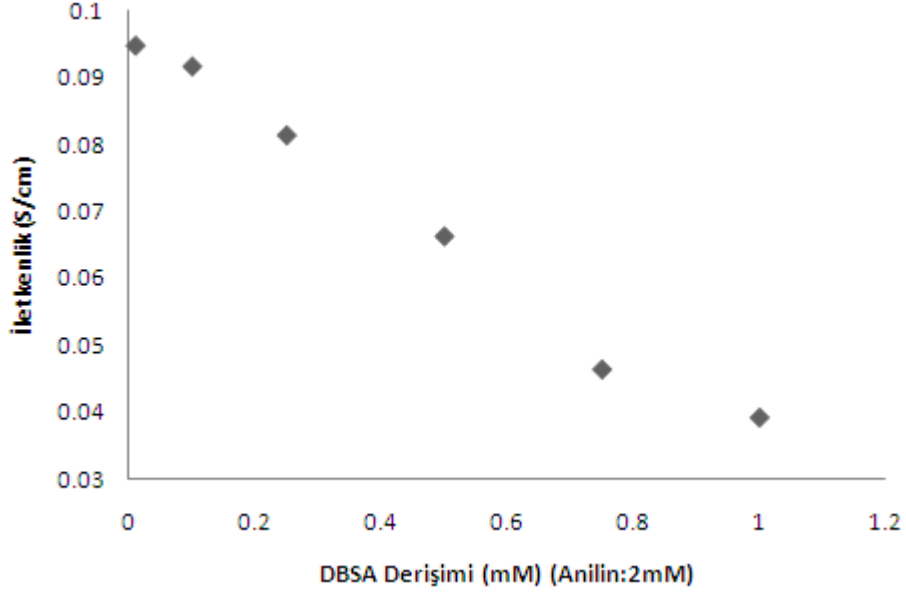
Şekil 4.46. 6,00 mmol anilin, 0,15 mmol DBSA, 1,50 mmol H_5IO_6 ve 1,50 mmol HCl karışımından elde edilen polianilin SEM fotoğrafı



Şekil 4.47. 6,00 mmol anilin, 60,00 mmol DBSA, 1,50 mmol H_5IO_6 ve 1,50 mmol HCl karışımından elde edilen polianilin SEM fotoğrafı

SEM fotoğraflarından görüldüğü ve yukarıda da geniş bir şekilde tartışıldığı gibi polimerizasyon ortamındaki DBSA miktarı artırıldığında polianilin kristalitesi artmakta ve polimer rotlu (çubuk) yapıya dönüşmektedir.

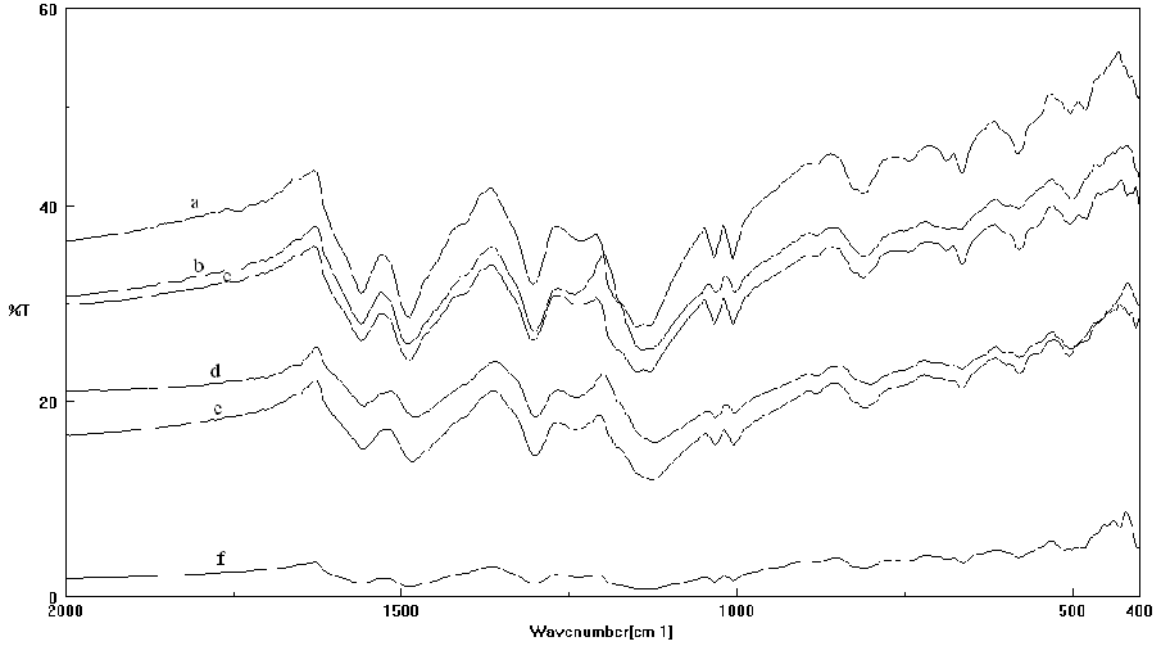
6,00 mmol anilin ve artan miktarlarda DBSA derişimi şartlarında hazırlanmış olan polimerlerin ölçülen kuru iletkenlikleri ise Şekil 4.48’ de verilmiştir.



Şekil 4.48. 6,00 mmol anilin içeren çözeltide değişen DBSA derişiminin polianilin kuru iletkenliğine etkisi

DBSA derişiminin 0,15 mmol’ dan 3,00 mmol’ a kadar artmasıyla elde edilen iletkenlik değerlerinden de görüldüğü gibi DBSA derişiminin artması DC iletkenlik değerlerini düşürmektedir. Buda yukarda tartışıldığı gibi DBSA’ nın polianilin zincirlerini küçülttüğü ve bu sebepten dolayı konjugasyonu küçülttüğünü göstermektedir. Böylece konjugasyonun azalmasıyla elde edilen polimerlerin iletkenliklerinde az da olsa bir düşme söz konusu olmaktadır.

6,00 mmol anilin, 1,05 mmol H_5IO_6 , 1,50 mmol HCl ve artan derişimlerde DBSA içeren çözeltelerde sentezlenen polianilin polimerlerinin FTIR spektrumları Şekil 4.49’ da ve bu spektrumlardaki karakteristik bandların dalga sayıları ise Tablo 4.4’ de verilmiştir.



Şekil 4.49. 6,00 mmol anilin, 1,50 mmol H_5IO_6 , 1,50 mmol HCl ve a) 0,15 mmol, b) 0,30 mmol, c) 0,75 mmol, d) 2,25 mmol, e) 1,50 mmol ve f) 3,00 mmol DBSA karışımından elde edilen polianilin FTIR spektrumları

Tablo 4.4. 6,00 mmol anilin, 1,5 mmol H_5IO_6 , 1,5 mmol HCl ve 0,15 mmol, 0,30 mmol, 0,75 mmol, 1,50 mmol, 2,75 mmol ve 3,00 mmol DBSA içeren karışımlarda sentezlenmiş olan polimerlerin karakteristik bandlarının dalga sayıları (cm^{-1})

Saf Anilin	DBSA'sız Polianilin	0,15 mmol DBSA	0,30 mmol DBSA	0,75 mmol DBSA	1,50 mmol DBSA	2,25 mmol DBSA	3,00 mmol DBSA
1926	-	-	-	-	-	-	-
1619	-	-	-	-	-	-	-
1602	1557	1558	1560	1558	1558	1560	1556
1498	1490	1488	1490	1479	1482	1477	1488
1467	-	-	-	-	-	-	-
1311	1303	1303	1301	1299	1301	1299	1299
1276	-	1243	1241	1243	1241	1238	1241
1174	1180	-	-	-	-	-	-
1153	-	1149	1149	1122	1124	1130	1137
1052	-	-	-	-	-	-	-
1027	1033	1033	1031	1025	1031	1031	1031
995	-	1006	1006	1004	1002	1004	1004
881	802	811	811	808	811	811	808
752	-	-	-	-	-	-	-
692	-	663	663	663	661	664	663
528	582	580	578	578	578	578	578
503	520		501	501	503	499	499

0,30 mM anilin, 2,25 mmol anilin, 6.00 mmol anilin ve artan miktarlarda DBSA ilavesi oluşturulan ortamlarda sentezlenen polimerlere ait bant dalga sayılarındaki kaybolma ve farklı dalga sayılarına kayma bu şartlarda sentezlenen polimerlerde de gözlenmektedir.

Her üç tablodaki dalga sayısı değerleri karşılaştırılırsa, anilin derişimi değiştikçe polimerlerin bant dalga sayılarının da değiştii görülecektir. Bu durum, anilin derişiminin de polimer yapısına etki ettiğini göstermektedir.

5. SONUÇLAR ve ÖNERİLER

Bu çalışmalardan elde edilen sonuçlar aşağıda verildiği gibi özetlenmiştir.

1. Yapılan bu çalışmalar göstermiştir ki H_5IO_6 'li ortamda aniline ait bandın şiddetinde azda olsa bir azalma gözlenirken, DBSA'lı ortamda ise aniline ait band şiddetinde hiçbir değişiklik olmamaktadır. Bu durum, H_5IO_6 'nın DBSA'ya göre daha kuvvetli bir asit olduğunu göstermektedir (Şekil 4.2 ve Şekil 4.3).
2. Çalışma kapsamında oluşan polimerin homojen veya heterojen olup olmadığına AFM görüntüleri yardımıyla bakılmıştır. AFM görüntülerinden de (Şekil 4.11 ve Şekil 4.12) anlaşılacağı gibi yükselten ilavesi kontrollü olarak yapılırsa partiküllerin dağılımının homojen olduğu görülmüştür.
3. Ayrıca, partikül oluşumuna zaman etkisi incelendiğinde optimum süre 10 saat olarak önerilmiştir. Çünkü yukarıda tartışıldığı XRD grafikleri incelendiğinde görülecektir ki 10 saatten sonra oluşan polimerler kristalite yönünden bir birlerine çok benzemektedir. Diğer bir ifade ile 10 saatten sonra aynı pikler gözleendiği için zaman olarak 10 saatlik polimerizasyon süresi optimum kabul edilmiştir. Nano boyutta polianilin partikülü elde etmek için polimerizasyon süresi kısa olsun diye 10 saat olarak alınmıştır.
4. DBSA'nın polimerizasyon üzerine etkisi incelenmiştir. DBSA'sız şartlarda polianilin sentezlendiğinde oluşan polianilin miktarı oldukça fazla ve kolayca süzülebilir olduğu gözlenmiştir. DBSA varlığında sentezlenen polianilin partiküllerinin boyutunun çok çok küçük olduğu ve bu nedenle süzülemediği saptanmıştır. DBSA varlığı, nano boyutta polianilin partiküllerinin oluşmasına imkan vermektedir.
5. DBSA derişimi arttıkça polimer boyutunun küçülmesinin yanı sıra rodlu (çubuklu) yapının oluştuğu görülmüştür. Bu yapıda polianilin nano partikülü elde etmek için en iyi şartlar 0,30 mmol anilin, 3,0 mmol DBSA, 1,5 mmol H_5IO_6 ve 1,5 mmol HCl olarak belirlenmiştir.

6. Bu çalışma kapsamında polianilin nano partiküllerinin kristalitesi yüksek ve boyutunun minimum olması amaçlanmış ve bu bağlamda rodlu yapıda nano polianilin partiküllerinin sentezlenmesi için optimum koşullar tez içerisinde belirlenmiştir.

Bu çalışmalar göstermiştir ki, polimerizasyon ortamında DBSA'nın varlığı hem polianilin kristalitesini artırmakta hem de boyutunu küçülttüğü için istenen kristalitede ve istenen boyutta polianilin sentezlenmesi, polimerizasyonda kullanılacak DBSA miktarının kontrolü ile mümkün olmaktadır.

6. KAYNAKLAR

- Asavapiriyonont, S., Chandler, G.K., Gunawardana, G.A., Pletcher, D., 1984. J. Electroanal. Chem., 177, 229.
- Atta, N. F., Galal, A., Karagozler, A. E., Russel, G. C., Zimmer, Ballav, N., 2004. Materials Letters, 58, 3527-3260.
- Arca, M., Yildiz, A., 1994. Electroanalysis, 6, 79.
- Ballav, N., Biswas, M., 2004. Polymer International, 53, 1348-1352.
- Burda, C., Chen, X., Narayanan, R., El-Sayed, M. A., 2005, Chemistry And Properties Of Nanocrystals Of Different Shapes, Chem. Rev., 105(4), Pp 1025-1102.
- Campbell, T. E., Hodgson, A. J., Wallace, G. G., 1999. Electroanalysis, 11 (4), 215.
- Can, M., 1997. İletken Politiyofen Filminin Susuz Ortamda Elektropolimerizasyon İle Eldesi Ve Özelliklerinin Elektrokimyasal Ve Spektroskopik Yöntemlerle İncelenmesi, Hacettepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, Ankara.
- Can, M., Uzun, S., Pekmez, N., 2009. Chemical Polymerization Of Aniline Using Periodic Acid İn Acetonitrile. Syntetic Metals, 159, 1486-1490.
- Chakravorty, D., Giri, A.K., 1993, Chemistry For The 21 St Centruy Monograph, Chemistry Of Advanced Materials A, 1993, Blackwll Scientific Publications, Oxford.
- Chiang, C.K., Fischer, C.R., Park, Y.W., Heeger, A.J., Shirakawa, H., Louis, E.J., Gau, S.C., Macdiarmid, A.G., 1977. Phys. Rev. Letters, 39,1098.
- Cowie, J.M.G. 1991. Polymers: Chemistry And Physics Of Modern Materials, Second Edition. Chapman And Hall: New York, Usa, 410-420.
- Çıracı, S., 2004 Ağustos, Nanobilim Ve Nanoteknoloji Stratejileri Vizyon 2023 Projesi, Nanoteknoloji Strateji Grubu Tübitak, 4-16.
- Çıracı, S., 2008 Ağustos, Nanobilim Ve Nanoteknoloji Stratejileri Vizyon 2023 Projesi, Nanoteknoloji Strateji Grubu Tübitak,.
- Daniel, M.-C.; Astruc, D., 2004, Gold Nanoparticles: Assembly, Supramolecular Chemistry, Quantum-Size-Related Properties, And Applications Toward Biology, Catalysis, And Nanotechnology Chem. Rev., 104(1), Pp 293-346.

- Dewar, M. J. S., Dunitz, J. D., Hafner, K., Heilbronner, E., Ito, S., Lenh, J. M., Niedenzu, K., Roymond, K. N., Rees, C. W., Vogtle, F., 1990. Topics In Current Chemistry.
- Doğan, M., 2006, Nanotechnology And Applications, Relations Between Chemistry, Chemistry And Industry Issn 0368-7163, Volume 39, No 225, 12-18.
- Donjo K., Sunho J., Jooho M., Seog H., C., Uniform Y_2O_3 Coating On Multi-Component Phosphor Powders By Modified Polyol Process. J. Colloid Interface Sci. 2006; 297:589-594.
- Erkoç, S., Nanobilim Ve Nanoteknoloji, Odtu Yayıncılık, Ankara, (2007).
- Genies, W.M., Bıdan, G., Diaz, A., 1983. J. Electroanal. Chem., 149, 101.
- Gopalakrishnan, J., 1993, Chemistry For The 21 St Century Monograph, Chemistry Of Advanced Materials A, Blackwell Scientific Publications, Oxford.
- Gonsalves, K.E , Rangarajan, S.P., Wang, J., 2000, Handbook Of Nanostructured Materials And Nanotechnology Volume 1, Synthesis And Processing, Academic Pres.
- Jadwiga Laska, Joanna Wıdlarz, Ewa Wozny, 2002. J. Polymer Science, Part A. Polymer Chem. 40, 3562-3569.
- Joven, E.J.L, 2006, Aspects Of Metal And Si-Based Nanomaterials: Sythesis, Stability And Properties, Umi Number 3222998.
- Kaneto, K., Ishif, G., Yashino, K., 1985. Jap. J. Apply. Phys., 24, 320.
- Kemp, N. T., Flanagan, G. U., Kaiser, A. B., Trodahl, H. J., Chapman, B., Partige, A. C., Buckley, R. G., 1999. Synth. Metas. 101, 34.
- Kitani, A., Yano, J., Susaki, K., 1986. J. Electroanal. Chem., 209, 227-232.
- Kittel, C. 1986. Polarons. Introduction To Solid State Physics. 6 Th Editon. P 193-214.
- Kincal, D., Kamer, A., Child, A. D., Reynold, J. R., 1988. Synth. Metals. 92, 53.
- Klabunde, Kj., Nanoscale Materials In Chemistry. Wiley & Sons, Inc., New York, 2001.
- Koch, Cc., Nanostructured Materials Processing, Properties And Potential Applications. Noyes Publications William Andrew Publishing: New York, 2000.
- Kutunis, S., 2002. Poli(Etilen Teraftalat) Dokumalar Üzerine Anilinin Kimyasal Polimerizasyonu (Yüksek Lisans Tezi), Ankara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı, Ankara.

- Liu, Y. Q., Jiang, X. Z., L. I., Q. L., Xu, Y., And Zhu, D. B., 1997. *Synth. Metals*. 18, 393-398.
- Lim, V.W.L., Kang, E.T., Neoh, K.G., Ma, Z.H., Tan, K.L., 2001. *Applied Surface Science*, 181, 317-326.
- Macdiarmid, A.G., Chiang, J.C., Richter, A.F. And Epstein, A.J. 1987. *Polyaniline: A New Concept In Conducting Polymers*. *Synthetic Metals*, 18; 285-290.
- Malmonge, L.F.; Lopes, G.A., Langiano, S.C., Malmonge, J.A., Cordeiro, J.M.M. Ve Mattoso, L.H.C. (2006), "A New Route To Obtain PvdF/Pani Conducting Blends," *European Polymer Journal*, 42, 3108-3113.
- Malinauskas, A. And Mazeikiene, R., 1997, Potentiometric Response Of Polyaniline Electrode To Dissolved Nitrate, *Synth. Met.*, 89,77-79.
- Martin, C. R., Liang, W., Menon, V., Parthasaraty, R., Parthasaraty, A., 1993. *Synth. Metals*. 55, 3766.
- Monkman, A. P., Adams, P. 1991. *Synthetic Metals*, 40, 87.
- Moon Gyu Han, Seok Ki Chu, Seong Geun Oh, Seung Soon Im, *Synthetic Metals*, 126,2002, 53-60.
- Muller, A., Cheetham, A., *The Chemistry Of Nanomaterials: Synthesis, Properties And Applications*, Vol. 1, Wiley, Weinheim, 2004.
- Naarmann, H., And Theophilou, N., 1987. *Synthetic Met.*, 21, 1.
- Ngamna, O., Moulton, S.E.Ve Wallace, G.G. (2007), "Incorporation Of Dye Into Conducting Polyaniline Nanoparticles," *Reactive & Functional Polymers*, 67, 173-183.
- Olad, A. Ve Nabavi, R. (2007), "Application Of Polyaniline For Reduction Of Toxic Cr(VI) In Water," *Journal Of Hazardous Materials*, 147, 845-851.
- Pitkethyl, M.J, *Nanomaterials-The Driving Force*, *Nanotoday* Issn 1369-7021,December 2004, 20-29.
- Rao, C.N.R.,1999, *Novel Materials, Materials Design And Synthetic Strategies: Recent Advances And New Directions*, *J. Mater.Chem.* (Feature Article), 9.
- Saçak, M. 2002. *Lif Ve Elyaf Kimyası*.Gazi Büro Kitabevi, 179-183, Ankara.
- Saçak, M. 2004. *Polimer Kimyası*.Gazi Büro Kitabevi, 423-441, Ankara.
- Seanor, D. A., 1982, *Electrical Properties of Poly.* (New York: Academic Press), p. 30.

- Shirakawa, H., Ikeda, S., 1971. Infrared Spectra Of Pa, Polymer J., 2, 231.
- Skoog, D. A., Holler, F. J., Nieman, T. A., Principles Of Instrumental Analysis. Ed. Harbor Drive, Part Iv. Orlando, Florida, (1998).
- Stejskal, J., 2002. International Union Of Pure And Applied Chemistry, 74, 857-867.
- Syed, A. A., Dimesan, M.K., 1991, Polyaniline- A Novel Polymeric Material-Review, Talanta, 38, (8) 815-837.
- Talaie, A., 1997. Conducting Polymer Based Ph Dedector: A New Outlook To Ph Sensing Tecnology, Polymer, 38, 1145-1150.
- Uzun, S., 2006. Anilin, 3-Metiltiyofen Ve Pirool Monomerlerinin Asidik Ortamlardaki Davranışları Ve Kimyasal Polimerizasyonları (Yüksek Lisans Tezi), Gaziosmanpaşa Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı, Tokat.
- Vala M. T., Silbey R., Rice S.A., Jortner J., J. Chem. Phys., 41, 2846, 1964.
- Valhatra, B. D., Kumar, N., Chandra, S., 1986. Prog. Polym. Science, 12,179.
- Vidal, J. C., Garcia, E., Castillo, J. R., 1999. Anal. Chem., 161, 407.
- Wei, Y., Hariharan, R., And Patel, S. A., 1990. Macromolecules 23, 758–761.
- Wesling, B., Synthetic Metals, 93, 1998, 143-154.
- Yanagida, S., Hanazawa, M., Kabumoto, A., Pac, C., 1987. Synthetic Metals, 18, 785-790.
- Yildiz, A., Sobczynski A., Bard A. J., Campion A., Fox M. A., Malloukt, E., Webber, S. E., White, J. M., 1989. Langmiur, 5, 148.

ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler

Adı Soyadı : Recep TAŞ

Doğum Tarihi ve Yer : 26.02.1985 / KAYSERİ

Medeni Hali : Bekar

Yabancı Dili : İngilizce

Telefon : (356)2521616-3093

e-mail : receptas@gop.edu.tr

Eğitim

Derece	Eğitim Birimi	Mezuniyet Tarihi
Yüksek Lisans	Gaziosmanpaşa Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı	2010
Lisans	Gaziosmanpaşa Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü	2007
Lise	Kayseri Melikgazi Şeker Lisesi	2002

İş Deneyimi

Yıl	Yer	Görev
2008 -	Gaziosmanpaşa Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü	Araştırma Görevlisi

Yayınlar

1. Savaş Sönmezoğlu, Sevilay Şenkul, **Recep Taş**, Güven Çankaya, Muzaffer Can, Electrical and interface state density properties of polyaniline, Solid State Sciences, 12 (2010) 706–711.

2. Savaş Sönmezoğlu, Sevilay Şenkul, **Recep Taş**, Güven Çankaya, Muzaffer Can, Electrical characteristics of an organic thin copolymer/p-Si Schottky barrier diode, Thin Solid Films, 518 (2010) 4375–4379.
3. Nursel Şanlı Âşık, **Recep Taş**, Savaş Sönmezoğlu, Muzaffer Can and Güven Çankaya, Monomer effect on stability, electrical conductivity and combination of aniline-indole copolymer synthesized with H₅IO₆, The Journal of Non-Crystalline Solids, (2010) (Baskıda)

Bildiriler

1. Nursel Şanlı ÂŞIK, **Recep TAŞ**, Savaş SÖNMEZOĞLU, Muzaffer CAN and Güven ÇANKAYA, Synthesis of aniline – indole copolymer with redox reaction, 8th International Electrochemistry Meeting, 8-11 Ekim 2009 ANTALYA
2. S. SÖNMEZOĞLU, S. ŞENKUL, **R. TAŞ**, G. ÇANKAYA and M. CAN, Ac Conductivity Behaviour Of (Aniline-Tiophene) Copolymer, Turkish Physical Society 26th International Physics Conference, 24-27 Eylül 2009 Bodrum
3. S. SÖNMEZOĞLU, N. ŞANLI ÂŞIK, **R. TAŞ**, G. ÇANKAYA and M. CAN, Ac Conduction In Conducting Indole-Aniline Copolymer, Turkish Physical Society 26th International Physics Conference, 24-27 Eylül 2009 Bodrum
4. Savaş SÖNMEZOĞLU, Sevilay ŞENKUL, **Recep TAŞ**, Güven ÇANKAYA, Muzaffer CAN, Fabrication And Electrical Properties Of Aniline-Tiophene Copolymer/P-Si/Al Schottky Barrier Diode, 7th BPU General Conference, Alexandroupolis Greece, 9-13 Eylül 2009
5. Savaş SÖNMEZOĞLU, Sevilay ŞENKUL, **Recep TAŞ**, Güven ÇANKAYA, Muzaffer CAN, Electrical And Interface State Density Properties Of Aniline-Tiophene Blend/P-Si/Al Schottky Barrier Diode, 7th BPU General Conference, Alexandroupolis Greece, 9-13 Eylül 2009
6. **Recep TAŞ**, Canan TOHUMCU, Tolgahan APAYDIN, Muzaffer CAN, Anilinin Polimerizasyonuna Dodesil Benzen Sülfonik Asidin Etkisinin Spektroskopik Yöntemlerle Araştırılması, 5. Ulusal Analitik Kimya Kongresi, 21-25 Haziran 2010 ERZURUM