

T.C.
KIRIKKALE ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

KİMYA ANABİLİM DALI
YÜKSEK LİSANS TEZİ

Metal Destekli Poli (sodyum 4-stiren sülfonat) (PSS) Katkılanmış Polianilin
Sentezi, Karakterizasyonu ve Uygulama Alanlarının Araştırılması

Simay BABADAĞ

EYLÜL 2018

Kimya Anabilim Dalında Simay BABADAĞ tarafından hazırlanan Metal Destekli Poli (Sodyum 4- Stiren Sülfonat) (PSS) Katkılanmış Polianilin Sentezi, Karakterizasyonu ve Uygulama Alanlarının Araştırılması adlı Yüksek Lisans Tezinin Anabilim Dalı standartlarına uygun olduğunu onaylarım.

Prof. Dr. Zeki ÖKTEM
Anabilim Dalı Başkanı

Bu tezi okuduğumu ve tezin **Yüksek Lisans Tezi** olarak bütün gereklilikleri yerine getirdiğini onaylarım.

Prof. Dr. Muzaffer CAN
Danışman

Jüri Üyeleri

Başkan : Prof. Dr. Bülent Düz

Üye : Prof. Dr. Muzaffer CAN

Üye : Doç. Dr. Metin Arslan

12 /09/2018

Bu tez ile Kırıkkale Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu Yüksek Lisans derecesini onaylamıştır.

Prof. Dr. Mustafa YİĞİTOĞLU
Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü



Canım Annem ve Sevgili Eşime...

ÖZET

METAL DESTEKLİ POLİ(SODYUM 4-STİREN SÜLFONAT)(PSS) KATKILANMIŞ POLİANİLİN SENTEZİ, KARAKTERİZASYONU VE UYGULAMA ALANLARI

BABADAĞ, Simay

Kırıkkale Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Kimya Anabilim Dalı, Yüksek Lisans tezi

Danışman: Prof. Dr. Muzaffer CAN

12.09.2018, 84 sayfa

Bu tez çalışmasında, Polianilin (PANI), Nötral Polianilin (NPANI), çinko iyonu katkılanmış nötral polianilin (NPANI-Zn²⁺) ve metal destekli PSS katkılanmış polianilin (NPANI-Zn²⁺-PSS) iletken polimerleri sentezlenmiştir. İlk defa, Zn²⁺ iyonu varlığında ve asitsiz ortamda polianilin polimeri sentezlendi. Bu sentezde, proton asidi yerine Zn²⁺ iyonu kullanıldı (anilin sadece asidik ortamlarda polimerleştirilmektedir). Bilindiği gibi, Zn²⁺ iyonu Lewis asidi özelliğine sahiptir. Polimerlerin sentezinde yükseltgen olarak amonyum peroksidi sülfat, (NH₄)₂S₂O₈tuzu kullanılmıştır. Sentezlenen polimerler, taramalı elektron mikroskobu (SEM), X-ışını kırınım difraktometresi (XRD), enerji dağılımlı X-ray spektrometresi (EDS), fourier dönüşümlü infrared spektroskopisi (FTIR), ultraviyole-görünür bölge spektrofotometresi (UV-gör), termal analiz (TGA, DTA) ve elektriksel iletkenlik ölçümleri yöntemleri kullanılarak karakterize edilmişlerdir. Yapılan çalışmalar, polianilin polimerine Zn²⁺ iyonu ve Zn²⁺ iyon desteği ile PSS'nin katkıldığını göstermiştir. Sentezlenen polimerlerin kirletici bir boya olan metilen mavisinin bozunması üzerinde fotokatalitik aktiviteleri incelenmiştir. Polimerlerin fotokatalitik etkilerine, kirletici miktarı, zaman, karanlık ortam ve UV ışığının etkisi ayrı ayrı araştırılmıştır. Elde edilen deneysel sonuçlar, kirletici

miktarının, zamanın ve UV ışığının fotokatalitik bozunma üzerine etki ettiğini göstermiştir.

Anahtar kelimeler: Polianilin, Nötral Polianilin, Poli(sodyum 4-stiren sülfonat), Fotokatalizör, Çinko Katkılı Polianilin



ABSTRACT

METAL SUPPORTED POLY (SODIUM 4-STYRENE SULFONATE) (PSS) SYNTHESIS, CHARACTERIZATION AND APPLICATION AREAS OF POLYANILINE

BABADAĞ, Simay

Kırıkkale University

Graduate School of Natural and Applied Sciences

Department of Chemistry, Graduate Thesis

Supervisor: Prof. Dr. Muzaffer CAN

12.09.2018, 84 pages

In this thesis study, conductive polymers, which are polyaniline (PANI), neutral polyaniline (NPANI), zinc ion doped neutral polyaniline (NPANI-Zn²⁺) and metal supported PSS-doped polyaniline (NPANI-Zn²⁺-PSS) were synthesized. For the first time, polyaniline conducting polymer was also synthesized in the presence Zn²⁺ ion and in the without proton acid media. Zn²⁺ was used instead of the proton acid in this synthesis (aniline is only polymerized in acidic medias). As it was known, the Zn²⁺ ion has Lewis acidity property. Ammonium peroxy disulfate, (NH₄)₂S₂O₈ was used as the oxidant in the synthesis of the polymers. Synthesized polymers are characterized using by scanning electron microscopy (SEM), X-ray diffraction diffractometry (XRD), energy dispersive X-ray spectrometry (EDS), fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), ultraviolet-visible region spectrophotometer (UV-vis), thermal analysis (TGA, DTA) and method of measuring electrical conductivity. Spectroscopic studies have shown that polianiline polymer is doped with Zn²⁺ ion and PSS with Zn²⁺ ion support. In addition, the photocatalytic activities of the synthesized polymers have been investigated on the degradation of methylene blue, which is a contaminating dye. The amount of pollutants, time, dark environment and UV light effect were individually investigated on the photocatalytic effects of the polymers.

The experimental results obtained have shown that time, UV light and the amount of pollutants effect on photocatalytic degradation of dye.

Key words: Polyaniline, Neutral Polyaniline, Poly (sodium 4 styrenesulfonate), Photocatalyst, Conductive Polymer, Zinc doped Polyaniline.



TEŞEKKÜR

Tezimin hazırlanması esnasında hiçbir yardımını esirgemeyen ve biz genç araştırmacılara büyük destek olan, bilimsel deney imkânlarını sonuna kadar bizlerin hizmetine veren, tez yöneticisi hocam, Sayın Prof. Dr. Muzaffer Can'a, tez çalışmalarım esnasında, gerek bilimsel konularda gerek manevi konularda daima yardımını gördüğüm hocam Sayın Arş. Gör. Deniz DOĞAN'a büyük fedakârlıklarla bana destek olan arkadaşım Aysun AKÇAY 'a, tezimin ve hayatımın birçok aşamasında hep yanımda olan ve maddi manevi desteğini esirgemeyen sevgili eşim Musa BABADAĞ'a ve son olarak bana birçok konuda olduğu gibi, tezimi hazırlamam esnasında da yardımlarını esirgemeyen annem Kaniye ZOROĞLU'ya, ailem Hatice BABADAĞ'a ve Nuh BABADAĞ'a teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER DİZİNİ

Sayfa

ÖZET	i
ABSTRACT	iii
TEŞEKKÜR	v
İÇİNDEKİLER DİZİNİ	vi
ÇİZELGELER DİZİNİ	viii
ŞEKİLLER DİZİNİ	ix
SİMGELER DİZİNİ	xii
1.GİRİŞ	1
2. GENEL BİLGİLER	3
2.1. İletken Polimerler.....	3
2.1.1. İletken Polimerlerin Tarihçesi	3
2.1.2. Polimerde İletkenlik Mekanizması.....	5
2.1.3.İletken Polimerlerin Redoks Yapıları	8
2.1.4. Polimerlerde Katılanma (Doplanma)	10
2.1.5. İletken Polimerlerde Atlama (Hopping) Olayı	12
2.2. İletken Polimer Sentezi.....	13
2.2.1. Elektrokimyasal Polimerizasyon	15
2.2.2. Kimyasal Polimerizasyon	16
2.2.3. Piroliz	17
2.3. Polianilin (PANI)	18
2.3.1. Polianilinin İletkenliğine Etki Eden Faktörler	21
2.3.2. Polianilinin ve Türevlerinin Kullanım Alanı	25
2.4. Poli sodyum 4-stiren sülfonat (PSS).....	29

2.5. Fotokataliz	29
2.5.1.Fotokatalitik Degradasyon Mekanizması	30
3. MATERYAL VE METOD	32
3.1. Materyal.....	32
3.2. Metod	32
3.2.1.UV-görünür bölge spektroskopisi	32
3.2.2. SEM ve EDS Ölçümü.....	33
3.2.3. X-Işını Kırınım Yöntemi	34
3.2.4. İletkenlik Ölçümü Ve Four Probe Tekniği	35
3.2.5. Fourier Dönüşümlü Infrared Spektrofotometre.....	36
3.2.6. Termal Gravimetrik Analiz ve Diferansiyel Taramalı Analiz	37
4. BULGULAR ve TARTIŞMALAR	38
4.1.Ultraviyole-görünür bölge Spektroskopisi Çalışmaları	38
4.2. FTIR Spektroskopisi Çalışmaları	43
4.3. X-Işını Kırınım Difraktometresi (XRD) Çalışmaları	48
4.4.Termogravimetri Analizi Çalışmaları.....	51
4.5. SEM ve EDS Çalışmaları	55
4.6. İletkenlik Ölçümleri Çalışmaları	60
4.7.Polianilin, Nötrapolianilin, Nötrapolianilin-Zn ²⁺ , Nötrapolianilin-Zn ²⁺ -PSS Polimerlerinin Fotokatalitik Aktivitelerinin İncelenmesi	61
4.7.1. PANI'nin Fotokatalitik Aktivitesinin İncelenmesi	61
4.7.2. NPANI'nin Fotokatalitik Etkisinin İncelenmesi.....	65
4.7.3. NPANI-Zn ²⁺ Polimerinin Fotokatalitik Etkisinin İncelenmesi.....	68
4.7.4. NPANI-Zn ²⁺ -PSS Polimerinin Fotokatalitik Etkisinin İncelenmesi	72
5.SONUÇLAR.....	76
KAYNAKLAR	78

ÇİZELGELER DİZİNİ

ÇİZELGE

Sayfa

2.3. Bazı aromatik bileşiklerin yükseltgenme potansiyelleri.	16
4.1. Four-probe (dört nokta) tekniği ile ölçülen kuru iletkenlik sonuçları.....	60
5.1. PANI, NPANI, NPANI- Zn ²⁺ , (NPANI-Zn ²⁺)-PSS polimerlerinin 477	
kullanım sonucu yaklaşık % ' de bozunma değerleri.	



ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>ŞEKİL</u>	<u>Sayfa</u>
2.1. En çok üzerinde çalışılan iletken polimerler	4
2.2. Bazı maddelerin oda sıcaklığındaki iletkenlik değeri aralıkları	5
2.3. Orta büyüklükteki polimer molekülünde bağ ve antibağ orbitallerinin oluşumu.....	7
2.4. Katılardaki şematik enerji band diyagramı	8
2.5. Nötral soliton, negatif soliton, pozitif soliton.	9
2.6. Polaron ve bipolaron oluşumu.....	10
2.7.a. Zincir üzerinde yükün taşınması, Zincirler arasında yükün taşınması, Partiküller arasında yükün taşınması.....	12
2.8. Anilinin kimyasal ve elektrokimyasal polimerizasyonu için önerilen mekanizma.	14
2.9. Polianilin'in çeşitli oksidasyon durumları Leucoemeraldin, Emeraldin, Nigralin, Pernigralin.	19
2.10. Polianilin'in emeraldin baz ve emeraldin tuz formu.	20
2.11. Benzolhidrokarbon ve kinoid yapı	21
3.1. Libra 70 Spektrofotometresi.....	33
3.2. QUANTA 400F Field Emission Taramalı Elektron Mikroskobu	34
3.3. Rigaku Ultima-IV X-Işını Difraktometresi (XRD).....	35
3.4. Four-Probe İletkenlik Ölçüm Cihazı	36
3.5. Termogravimetrik analiz sisteminin şematik diyagramı	37
4.1.a. PANI'nin (Emeraldin tuzu-polianilin) N-Metil-2-Pirrolidonda çözülmesiyle elde edilen polimerin UV-gör. bölge spektrumu.	38
4.1.b. NPANI'nin (Emeraldin bazı-nötral polianilin) N-Metil-2-Pirrolidonda çözülmesiyle elde edilen polimerin UV-gör. bölge spektrumu	39
4.1.1. Nötral polianilin sentezi.	40
4.1.c. NPANI'e Zn ²⁺ iyonu katılarak elde edilen polimerin UV-gör. bölge spektrumu.	41
4.1.2. Metal katılanmış nötral polianilin sentezi	42

4.1.d. NPANI-Zn ²⁺ polimerine PSS katkılanarak elde edilen polimerin UV-gör. bölge spektrumu.	42
4.2.a. PANI'nin FTIR spektrumu.	44
4.2.b. NPANI'nin (EB-PANI) FTIR spektrumu.	45
4.2.c. NPANI'e Zn ²⁺ katkılanması ile elde edilen Polianilinin (NPANI- Zn ²⁺) FTIR spektrumu.	46
4.2.d. NPANI'e Zn ²⁺ ve PSS katkılanması ile elde edilen Polianilinin (PANI-Zn ²⁺ -PSS) FTIR spektrumu.	47
4.3.a. PANI'nin (ES-PANI) XRD Spektrumu	48
4.3.b. NPANI'nin XRD Spektrumu.	49
4.3.c. NPANI'e Zn ²⁺ katkılanması ile elde edilen Polianilinin (NPANI-Zn ²⁺) XRD Spektrumu.	50
4.3.d. NPANI'e Zn ²⁺ desteği ile PSS katkılanması ile elde edilen Polianilinin ((NPANI-Zn ²⁺)-PSS) XRD Spektrumu.	51
4.4.a. PANI'nin (ES-PANI) TGA eğrisi.	52
4.4.b. NPANI'nin (EB-PANI) TGA eğrisi.	53
4.4.c. NPANI'e Zn ²⁺ katkılanması ile elde edilen Polianilinin (NPANI-Zn ²⁺) TGA eğrisi.	54
4.4.d. NPANI'e Zn ²⁺ ve PSS katkılanması ile elde edilen Polianilinin (NPANI-Zn ²⁺ -PSS) TGA eğrisi.	55
4.5.a. PANI'nin (ES-PANI) SEM Görüntüsü ve EDS spektrumu	56
4.5.b. NPANI'nin SEM Görüntüsü ve EDS spektrumu	57
4.5.c. PANI-Zn ²⁺ polimerinin SEM fotoğrafı ve EDS spektrumu.	58
4.5.d. PANI-Zn ²⁺ -PSS polimerinin SEM fotoğrafı ve EDS spektrumu	59
4.7.1.a. PANI varlığında-yokluğunda ve UV ışığı altında-karanlıkta MB boyasının bozunma hızı	62
4.7.1.b. PANI-MB-çözücü karışımının UV ışığı altında ve farklı zamanlarda alınan UV-gör. absorpsiyon spektrumları.	63
4.7.1.c. PANI'nin fotokatalizör olarak kullanım sayısını belirlenmesine ait % bozunma-Zaman grafiği	64
4.7.2.a. MB'nin NPANI katalizörü varlığında, -UV ışığı altında, karanlıkta ve katalizörsüz ortamda bozunma hızı.	66
4.7.2.b. NPANI varlığında MB'nin UV-vis. absorpsiyon	

spektrumundaki değişimler	67
4.7.2.c. NPANI'nin fotokatalizör olarak kullanım sayısını belirlenmesine ait % Bozunma-Zaman grafiği.....	68
4.7.3.a. NPANI-Zn ²⁺ -MB- çözücü karışımlarının karanlıkta ve UV ışığı altında; MB-çözücü karışımının UV ışığı altında ışınlama zamanına göre MB'nin bozunma verimi.....	69
4.7.3.b. (NPANI-Zn ²⁺) varlığında MB'nin UV-vis. absorpsiyon spektrumundaki değişimler	70
4.7.3.c. (NPANI-Zn ²⁺)'nin fotokatalizör olarak kullanım sayısını belirlenmesine ait % Bozunma-Zaman grafiği.....	71
4.7.4.a. ((NPANI-Zn ²⁺)-PSS) -MB- çözücü karışımlarının karanlıkta ve UV ışığı altında; MB-çözücü karışımının UV ışığı altında ışınlama zamanına göre MB'nin bozunma verimi.....	73
4.7.4.b. ((NPANI-Zn ²⁺)-PSS) varlığında MB'nin UV-vis. absorpsiyon spektrumundaki değişimler	74
4.7.4.c. ((NPANI-Zn ²⁺)-PSS)'nin fotokatalizör olarak kullanım sayısını belirlenmesine ait % Bozunma-Zaman grafiği	75

SİMGELER DİZİNİ

Ec	İletkenlik bandı
Ev	Değerlik (valans) bandı
Eg	Band gap (yasak enerji) aralığı
nm	Nanometre
mg	Miligram
cm	Santimetre
eV	Elektron volt
S	Siemens
ACN	Asetonitril
H ₂ SO ₄	Sülfirik asit
PANI	Polianilin
NPANI	Nötral Polianilin
ES-PANI	Emeraldin tuzu
EB	Emeraldin Baz
((NH ₄) ₂ S ₂ O ₈)	Amonyum peroksi disülfat
PSS	Poli (sodyum 4-stiren sülfonat)
TiO ₂	Titanyumdioksit
Zn(NO ₃) ₂	Çinko(II)nitrat
MB	Metilen mavisi
TBAOH	Tetrabütil amonyum hidroksit
C ₅ H ₉ NO	1-Metil-2-pirrolidon

KISALTMALAR DİZİNİ

UV-vis	Ultraviyole Görünür Bölge
FTIR	FourierTransformInfrared
SEM	Taramalı Elektron Mikroskobu
EDS	Enerji Saçılımlı X-Işınları
XRD	X-ışını Kırınımı
SQR	Şiddet
Two-Theta(deg)	İki-Teta (Açı)
TGA	Termal Gravmetrik Analiz
DTA	Differansiyel Taramalı Analiz

1.GİRİŞ

Uygun koşullarda monomer adı verilen küçük moleküller, polimerizasyon tepkimesi sonucu birbirleriyle kimyasal bağ yaparak polimer moleküllerine dönüşürler. Bu kimyasal bağlarla çok sayıda küçük molekülün ardarda bağlanması uzun, zincire benzer büyük bir molekül verir. Polimer biliminde, polimer zinciri, polimer molekülü ve makromolekül kavramaları birbirleri yerine kullanılır[1].

Polimerleri kimyasal maddelerden ayırmak için bilinen en önemli özelliği, moleküllerinin büyüklüğüdür. Bu sebeple polimer kelimesi bütün yüksek molekül ağırlıklı maddeleri içerir. Günlük hayatımızın hemen hemen her yerinde yaygın olarak kullanılan polimerler, plastik, bazı boyalar, kauçuk, sentetik lif ve yapıştırıcılar gibi ürünlerin temel maddesidir[1].

Günümüzde suni polimerler, son 40-50 yıl içinde büyük gelişme göstererek hacim olarak metallerle hemen hemen eşit oranda kullanılmaya başlanmıştır. Polimer teknolojisi gelişmiş ve gelişmekte olan ülkelerde büyüme hızı %10'dan fazladır. Önümüzdeki yıllarda polimerik malzemelerin birçok alanda diğer malzemelerin yerine alternatif malzemeler olarak kullanılması ve dünyada yıllık polimer üretiminin 300-400 milyon ton olması bekleniyor[2]. 1970'li yıllardan itibaren bazı polimerlerin iletken özellik gösterdikleri belirlenmiş ve bu tarihten sonra yalıtkan polimerlerle birlikte iletken polimerler de önemli bir araştırma konusu olmuştur.

İletken polimerler içerisinde en çok araştırılan ve üzerinde en çok çalışma yapılan iletken polimer PANI'dir. Çünkü polianilin diğer iletken polimerlere göre pek çok üstün özelliğe sahip ve en çok uygulama alanına sahiptir. Uygulama alanlarından bazıları; şarj edilebilen piller [3], membranlar[4], korozyon önleyici kaplamalar[5], elektronik devrelerin[6] yanında gaz[7],

pH[8], enzim[9] ve DNA sensörleri[10] gibi oldukça geniş çaplı bir uygulama alanına sahiptir.

İletken polimerlerin kolay işlenebilme, hafiflik, esneklik, kimyasal inertlik, estetik görünüm ve korozif olmamaları kullanımının ve uygulama alanlarının artmasını sağlayan temel özelliklerdir. İletken polimerlerin birçok olumlu ve uygulanabilir özellikleri olmasına rağmen zayıf çözünürlük ve mekanik özellikleri kullanım alanlarını kısıtlamaktadır. Oluşan bu olumsuzlukların önüne geçmek amacıyla, kopolimer ve bazı kimyasal maddelerle iletken polimerlerin kompozitleri hazırlanmıştır[11].

Bu tez çalışmasında, polianilin (PANI), nötral polianilin (NPANI), çinko iyonu katkılanmış nötral polianilin (NPANI-Zn²⁺) ve çinko iyonu destekli Poli sodyum 4-sitiren sülfonat (PSS) katkılı polianilin ((NPANI-Zn²⁺-PSS) iletken polimerleri sentezlenmiş ve çeşitli spektroskopik metotlarla karakterize edilmiştir. Nötral Polianilin'e Zn²⁺ ve Zn²⁺-PSS katılmasının kompozit yapı oluşturmadığı aksine polimer yapısına girmiş kimyasal bir bileşik olduğu belirlenmiştir.

2. GENEL BİLGİLER

2.1. İletken Polimerler

Polimerler uzun yıllar sadece yalıtkan ve elektriği iletmeyen maddeler olarak bilinmekteydi. İletken polimerlerin önemi ve ileri bir malzeme olarak kullanım potansiyeli, 1980'li yıllardan sonra anlaşılmıştır. Yapılan çalışmalarla, polimerlerin (poliasetilenin) hemen hemen bir metal gibi iletken olabileceği gösterilmiş ve bu çalışmalarla polimerlerin hep yalıtkan olma özelliği düşüncesi de değiştirilmiştir.

2.1.1. İletken Polimerlerin Tarihçesi

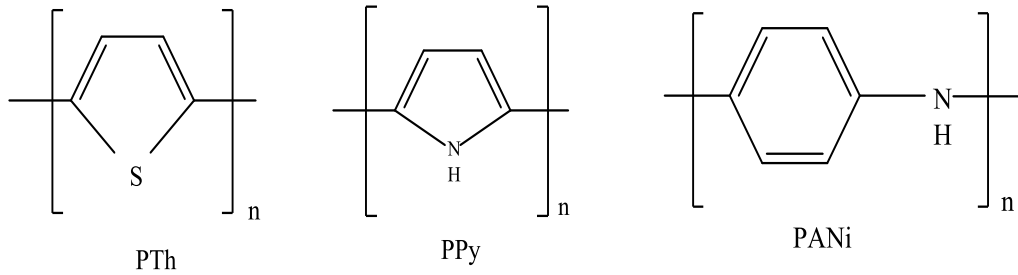
College of London hastanesinde profesör olan Dr. H. Letheby'nin iletken polimerler hakkındaki çalışmaları 1862'de ilk kez iletken polimerlerin kimyasal reaksiyonunu analiz etmesiyle başlamıştır. Dr. H. Letheby'nin yaptığı çalışmalarda anilin sülfatın elektropolimerizasyon ile platin elektrot üzerine mavimsi bir katı tabaka haline geldiğini göstermiştir[12].

Poliasetilen, uzun yıllar yalıtkan olarak bilinen siyah toz halindeki bir polimerdir. Natta ve arkadaşları $Al(Et)_3 / Ti(OPr)_4$ başlatıcısı kullanarak asetileni ilk kez 1958'de polimerleştirmişlerdir[12]. Polimerleştirilen asetilen yüksek molekül ağırlığı, yüksek kristallik gibi özelliklere sahiptir.

Hideki Shirakawa, deneysel bir hata sonucu metalik görünümlü fakat yeterince iletken olmayan gümüş renkli poliasetileni bir film hazırlamıştır. Ziegler Natta katalizörünün bu çalışmada normalden 1000 kat daha fazla kullanıldığı fark edilmiştir. Shirakawa yöntemiyle üretilen poliasetilenin bir yükseltgen ile katılanması (dop edilmesi) sonucunda iletkenliğinin arttığı görülmüştür.

1977 yılında, Shirakawa, MacDiarmid ve Heeger, yaptıkları çalışmalarında Ziegler Natta katalizörü kullanılarak poliasetilen filmlerin brom, klor ve iyot buharlarıyla etkileştirilmesi sonucu ilk iletkenliğinden 10^9 kat daha çok iletken özellik kazandığı ve mekanik özelliklerinin geliştiği anlaşılmıştır[13]. Katkılanmış poliasetilenin iletkenliği bu metotla 10^5 S/m'ye kadar çıkartılmıştır. Bu iletkenlik değeri bilinen en iyi yalıtkan malzemelerden biri olan teflonun iletkenliğinden (10^{-16} S/m) çok çok yüksektir. "İletken Polimer" terimi bu çalışmalarla beraber gün yüzüne çıkmıştır[13]. Shirakawa, MacDiarmid ve Heeger iletken polimerlerin gelişimiyle ilgili çalışmaları ile kimya alanında 2000 yılı Kimya Nobel Ödülüne laik görülmüştür.

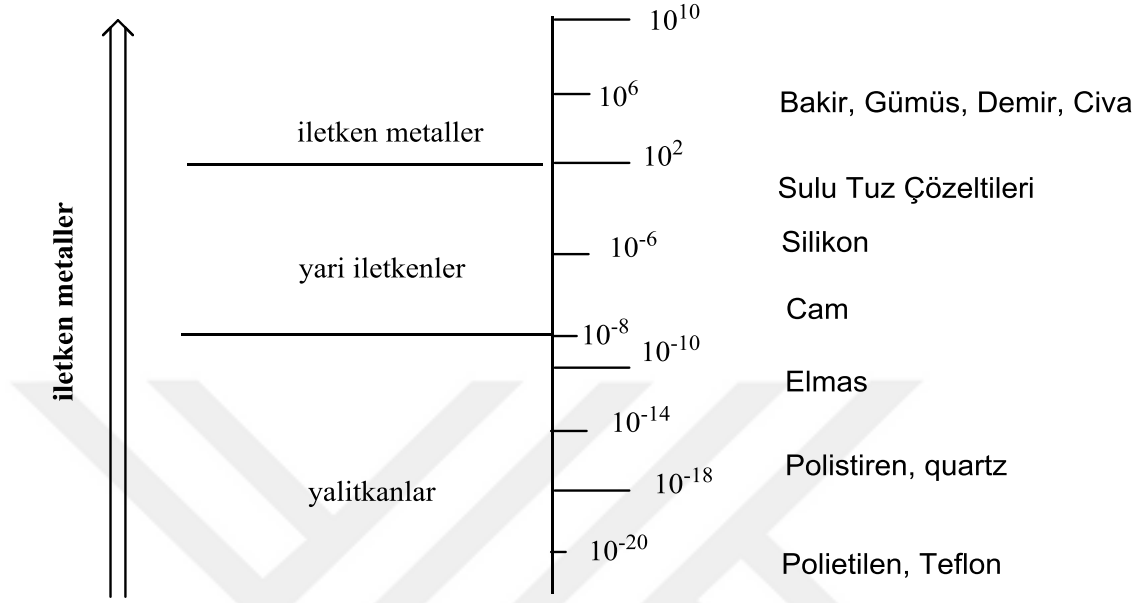
En yaygın olarak araştırılan ve üzerinde en çok çalışılan iletken polimerler, pirol, anilin ve tiyofen monomerlerinden sentezlenen polipirol (PPy), polianilin (PANI) ve politiyofendir (PTh) ve bunların formülleri Şekil 2.1.'de gösterilmiştir[13].



Şekil 2.1. En çok üzerinde çalışılan iletken polimerler

Polianilin ve Polipirol benzersiz kimyasal özellikleri ile beraberindeki diğer özellikleri sayesinde; yüksek iletkenlikleri, kolay sentez ve ısıl, çevresel ve kimyasal etkilere dayanıklılık bakımından avantaj sağlamaktadır. Fakat endüstriyel uygulamalarda düşük işlenebilirlik ve düşük mekanik özellikleri sorun yaratmaktadır. Yalıtkan materyallerin iletkenlikleri 10^{-12} S/cm iken,

Şekil 2.2’de görüldüğü gibi iletken polimerlerin iletkenlikleri 10^{-5} ve 10^2 S/cm aralığında yer alır[13].



Şekil 2.2. Bazı maddelerin oda sıcaklığındaki iletkenlik değeri aralıkları

2.1.2. Polimerde İletkenlik Mekanizması

Katkılanmamış polimerler elektriksel açıdan yalıtkan olarak tanımlanmışlardır. Bunun sebebi, polimer zincirindeki atomların kovalent bağlarla bağlı olmasıdır. Bu polimerler katkılı olduğu zaman iletkenlikleri yalıtkanlardan metallere doğru değişmektedir. İletken bir polimerin temel özelliği polimerin ana zincir boyunca konjuge çift bağların olmasıdır. Konjugasyon, karbon atomları arasındaki bağların sırasıyla değişen tek ve çift bağlar şeklinde dizilmesiyle oluşan molekül şekline denir.

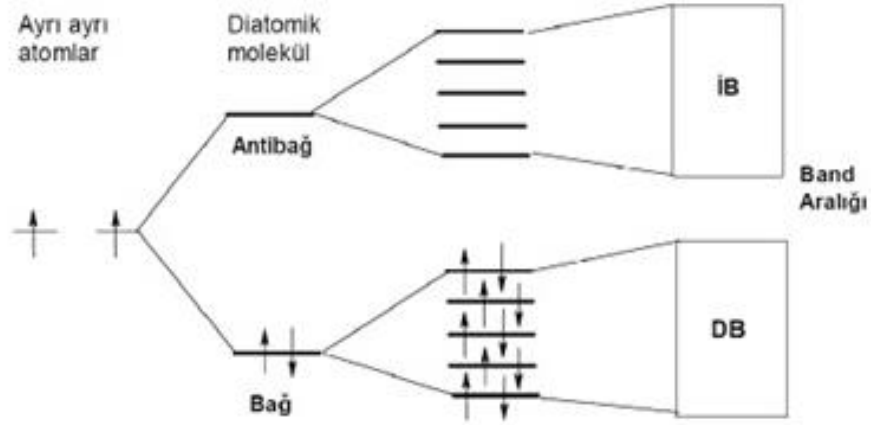
Her çift bağda daha az lokalize olmuş ve daha zayıf (%30) bir “pi” (π) bağı bulunur. Yalnız bu konjugasyon olma durumu, polimer maddeyi iletken yapmak için yeterli değildir. Polimer zincirinde konjugasyon hataları

oluşturmak ve bu hataları katkı (dopant) maddeleri adı verilen maddelerle kararlı kılmak, yani katkılamak polimerlerin iletkenliğini arttırılabilir[14]. Bir polimerin iletkenliği, katkılanma derecesi, katkı maddesinin yapısı ve diğer polimerler ile karışımı gibi kimyasal yöntemlerle ayarlanabilir[15].

Nötr durumdaki en yaygın iletken polimer formları, "konjuge polimer" adı verilen izolatörlerdir. Nötr konjuge polimerler kimyasal veya elektrokimyasal redoks reaksiyonları yöntemi ile yarı iletken veya iletken hallere dönüştürülebilir[15].

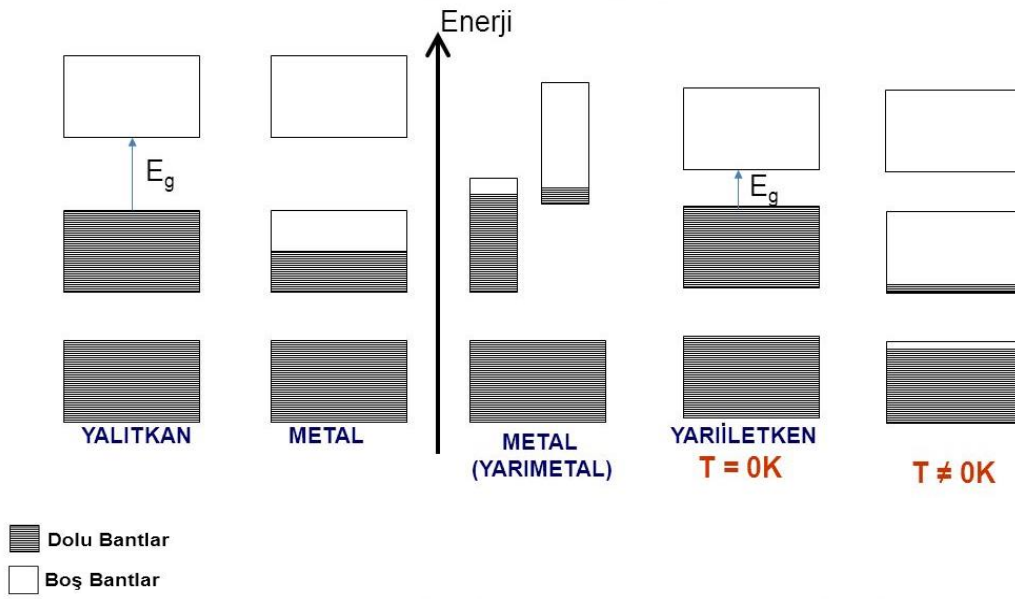
Karbon atomları ile doyurulmuş kovalent bağlı moleküllerde değerlik elektronlarının delokalizasyonu söz konusu değildir (iletkenlik, elektronların serbestçe hareket edebilme yeteneği olarak bilinir). Elektriksel iletkenlikten, iletkenlik bandında, değerlik bandında ya da band eşiğindeki yeni bir enerji düzeyinde bulunan çiftleşmemiş elektronlar sorumludur. Bu elektronların uygun yönde hareketini ise sisteme uygulanan potansiyel sağlar[16].

Polimer moleküllerinde atom sayısının çok fazla olması bağ ve antibağ orbitallerinin sayısını ve dolayısıyla fazla sayıda moleköl orbitallerini oluşturmaktadır. Bağ orbitallerinin çakışması sonucu oluşan banda değerlik (valans) bandı, antibağ orbitallerinin çakışması ile de iletkenlik bandı oluşmaktadır (şekil 2.3). Bu iki band birbirinden band aralığı olarak bilinen bir enerji aralığı ile ayrılmaktadır[17].



Şekil 2.3.Orta büyüklükteki polimer molekülünde bağ ve antibağ orbitallerinin oluşumu[17].

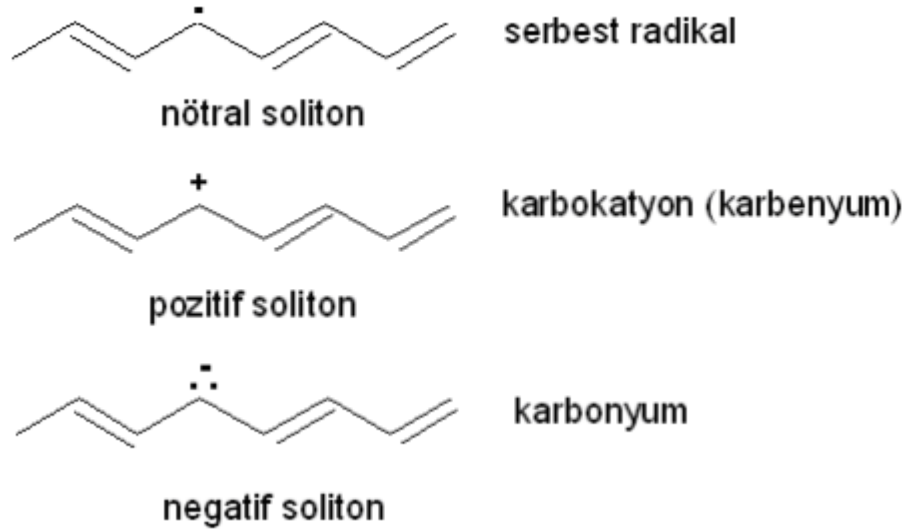
Değerlik bandındaki elektronların ısı veya ışık uyarısıyla bir üst enerji seviyesine geçmesi sağlanabilir. Yeterli enerjiye ulaşan elektronlar iletkenlik bandının en alt seviyesine yerleşerek iletkenliği sağlar. Ancak yalıtkanlarda bu eşik elektronların geçişine izin vermeyecek kadar geniştir. Yarı-iletkenlerde ise band eşik enerjisi, iletkenlerden büyük yalıtkanlardan ise küçüktür. Şekil 2.4.'de görülen Maddelerin iletken, yalıtkan ve yarıiletken olarak sınıflandırılmasında katılardaki şematik enerji bandı enerjisinden yararlanılır. Yalıtkan maddelerin band diyagramı ile yarı iletkenin band diyagramı birbirine benzer, aralarındaki farklılık ise band gap aralıklarıdır (E_g). Yarı iletkenlerin band gap aralığı yaklaşık 10^2 elektron volt (ev) ile 10^{-8} ev aralığında değerlere sahiptir ve aralığı yalıtkanlara göre daha küçüktür. Yalıtkanların E_g 'leri ise bu değerlerden daha yüksektir[18]. Bu enerji değerlerinin bir sonucu olarak iletken polimerler olarak adlandırılan polimer grubu, yalıtkanlar ile metaller arasında bir değerde iletkenliğe sahiptirler[16].



Şekil 2.4. Katılardaki şematik enerji band diyagramı

2.1.3. İletken Polimerlerin Redoks Yapıları

Elektrokimyasal olarak yükseltgenme özelliğine sahip iletken polimerler redoks özelliklere sahiptirler. Klasik yarıiletkenleri tanımlamak için kullanılan mekanizmalar ile iletken polimerler için kullanılan tanım birbirlerinde oldukça farklıdır. Bu nedenle iletken polimerlerin elektronik özellikleri standart band teorisi ile açıklanamaz. Konjuge π -sisteme dahil edilen mobil yük taşıyıcılar ile iletken polimerlerin iletkenliği, katkılanma yoluyla sağlanır. İletken polimerlerdeki elektronik olaylara açıklık getirmek için, katı hal fiziği bilim adamları tarafından, soliton, polaron ve bipolaron içeren yeni kavramlar önerilmiştir[19]. Soliton yapılar; üç şekilde olabilir. Bunlar, nötral soliton (nötral radikal yapılar), negatif solitonlar (anyon radikalleri) ve pozitif solitonlar (kation radikalleri)'dir (Şekil 2.5.).

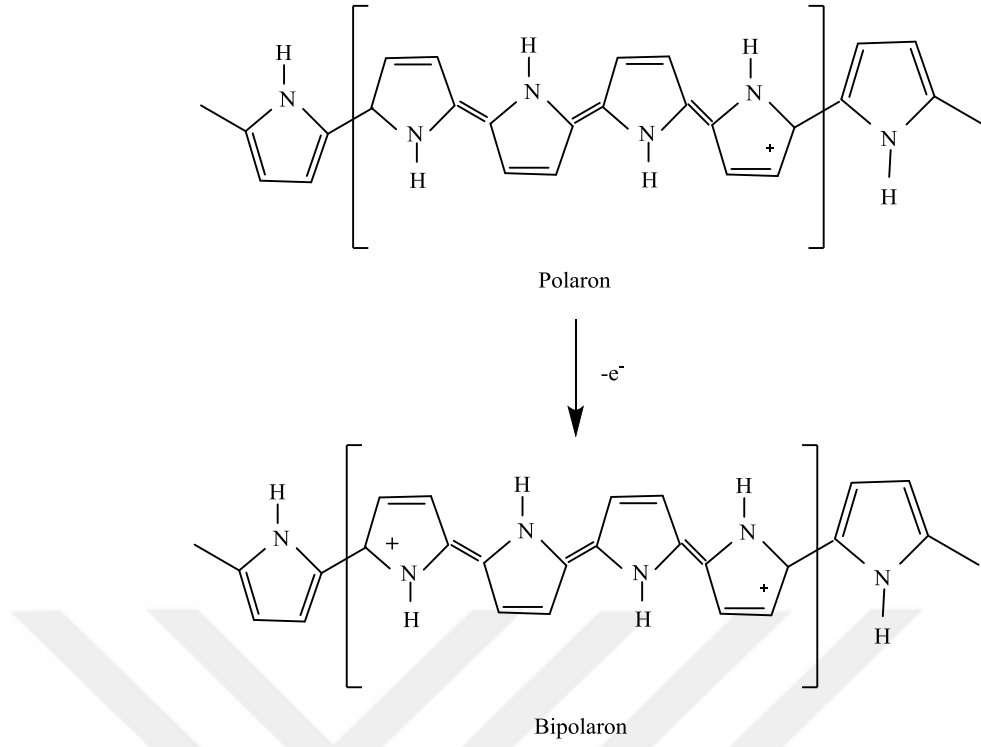


Şekil 2.5.Nötral soliton, negatif soliton, pozitif soliton

Yükseltgenmebasamağında konjuge polimerden elektron veya elektronların çıkarılması (polimerlerin pozitif yapması) ile polaron ve bipolaron yapılar oluşur(Şekil 2.6.).

Zincir üzerinde yükseltgenme ile oluşan polaron ve bipolaronlar yapılar tekrar potansiyel altında eski haline tersinir olarak dönebilmektedir. Pozitif polaron ve bipolaron yapıları katkı maddesi anyonları tarafından stabilize edildiği için iletken polimer yükseltgendiğinde veya indirgendiğinde katkı maddesi anyonları polimer zincirleri arasına hareket edebilmektedir[20].

Sıcaklık 0 K' da, saf bir yarımetal bir bandı hemen hemen dolu, diğeri ise nerdeyse boştur. Bu nedenle metalik davranış gösterir. Ancak 0 K' da saf yarıiletkenler yalıtkandır.



Şekil 2.6. Polaron ve bipolaron oluşumu

2.1.4. Polimerlerde Katkılanma (Doplanma)

Bir polimerin iletken özellik gösterebilmesi için en önemli temel şart, yapısında konjuge çift bağların olmasıdır. Konjuge çift bağlar içeren polimerler kimyasal olarak bir yükseltgen veya indirgen ile veya elektrokimyasal olarak pozitif (+) ya da negatif (-) yüklerle yüklenebilirler. Polimer zinciri üzerinde oluşturulan bu (-) veya (+) yüklü merkezler anyonlar veya katyonlar tarafından kararlı kılınarak korunurlar. Polimer zincirindeki bu (+) veya (-) yük merkezlerinin kararlı kılınması için kullanılan iyonik maddelere Katkı (dopant) maddesi[21], polimer zincirine bu iyonların elektrostatik olarak bağlanması işlemine ise “katkılama işlemi” adı verilir.

Polimer zinciri üzerinde polimerin yükseltgenmesi ile (+) yüklü merkezler oluşturuluyor ve bu merkezler anyonik iyonlarla kararlı kılınıyorsa bu işlem n-tipi katkılanma olarak, polimer zinciri üzerinde polimerin indirgenmesi ile (-)

yüklü merkezler oluşturuluyor ve bu merkezler katyonik iyonlarla kararlı kılınyorsa bu işlem de p-tipi katkılanma olarak adlandırılabilir. Polimer zinciri üzerindeki yüklü merkezlerle katkı maddeleri arasındaki etkileşme, elektrostatik çekime dayalı bir etkileşmedir. Konjuge polimer zincirleri arasındaki etkileşmeler ya van der Waals kuvvetleri ya da Hidrojen bağları ile olduğu için, katkı maddelerinin (iyonların) zincirler arası giriş çıkışı kolaydır. Yükseltgeme ya da indirgeme sürecinin sonucu olarak iyonların yarıiletken polimer zincirleri arasına rahatlıkla girmesi yükseltgenme ve indirgenme işlemini kolaylaştırır.

İletken polimerlerin katkılanması için en çok kullanılan bazı katkı (anyonik ve katyonik) maddeleri; klorür (Cl^-), proton (H_3O^+), perklorat (ClO_4^-), sodyum (Na^+), tetrafloroborat (BF_4^-), p-toluen sülfonat ($\text{CH}_3\text{-C}_6\text{H}_5\text{-SO}_3$), triflorometan sülfonat (CF_3SO_3^-), hegzafloforofosfat (PF_6^-), polistirensülfonat ($\text{-CH}_2\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{-})_n^{\text{n-}}$

Katki maddeleri ClO_4^- veya Na^+ gibi küçük anyonlar olabildikleri gibi polielektrolit olarak da adlandırılan poli(stiren sülfonik asit) ve poli(vinil sülfonik asit) gibi büyük polimerik türler de olabilir.

Katkılama maddeleri, iletken polimerlere sentez sırasında katılabildikleri gibi aynı zamanda sentezden sonra kimyasal veya elektrokimyasal olarak da yapıya katılabilirler.

Polimerlerin konjuge çift bağlara sahip olması ve polimer zinciri üzerinde (+) veya (-) yüklü merkezlerin oluşması polimerlerin iletken özellik kazanması için en önemli temel şartlardır. Polimerlerin iletkenliklerinin değişimi (iyi veya kötü olarak), tamamen kullanılan katkı maddelerine bağlıdır[21]. Düşük iletkenliğe sahip (10^{-10} – 10^{-5} S/cm) katlanmamış bir konjuge polimer, katkılanma ile metalik ($1\text{--}10^4$ S/cm) iletken bir yapıda olan katkılı iletken polimere dönüştürülebilmektedir.

Polimerlerin elektrik, elektronik, optik ve manyetik özelliklerinde değişiklik bilinen ve genellikle küçük (< % 10) stokiyometrik olmayan kimyasal türlerin kontrollü olarak katkılanması ile sağlanabilir[19]. Kontrol edilebilir bir katkılama ile değişik iletkenlik değerlerinde polimerler elde edilebilir. İyodür (I⁻) ile katkılanmış poliasetilen elde edilmiştir. Bu polimerin iletkenlik değeri 10⁵ S/cm'dir ve bu değer bakırın iletkenlik mertebesine yakın bir değerdir (2x 10⁷ S/cm'dir)[19].

2.1.5. İletken Polimerlerde Atlama (Hopping) Olayı

Bir polimerin iletken özelliğe sahip olması temel şart uzun konjugasyonun olmasıdır. Ancak bu şart yeterli değildir. Polimerlerin iletkenlikleri üzerine polimer zincirinde elektronik yükün hareketini açıklayan başka bir faktörde vardır ki bu faktöre de atlama (hopping) denilmektedir[22]. Bir nötral soliton kendisinin bulunduğu polimer zincirine yakın bir zincirdeki yüklü solitonla etkileşir ve solitonun elektronu, etkileştiği zincirdeki kusurlu yere atlar ve yük bu şekilde taşır.

Polimer zincirindeki elektronik yükün hareketi üç şekilde olmaktadır[23] (Şekil 2.7). a) Zincir üzerinde yükün taşınması b) Zincirler arasında yükün taşınması c) Partiküller arasında yükün taşınması.



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

Yük taşıyıcıların hareketi atlama (hopping) olayı zincirlerin birbiri arasında yük transferi sağlaması ile bir molekülden diğer moleküle geçişi ile sağlanır. İletkenliği sağlayan yüklerin, zincirler arasındaki hareketi atlama kuralı olarak bilinir. İndirgenme ve yükseltgenme ile iyonik haldeki yüklerin bir molekülden diğerine geçişi ile polimer zinciri üzerinde gerçekleşen bu tepkime mekanizmayı açıklar[23].

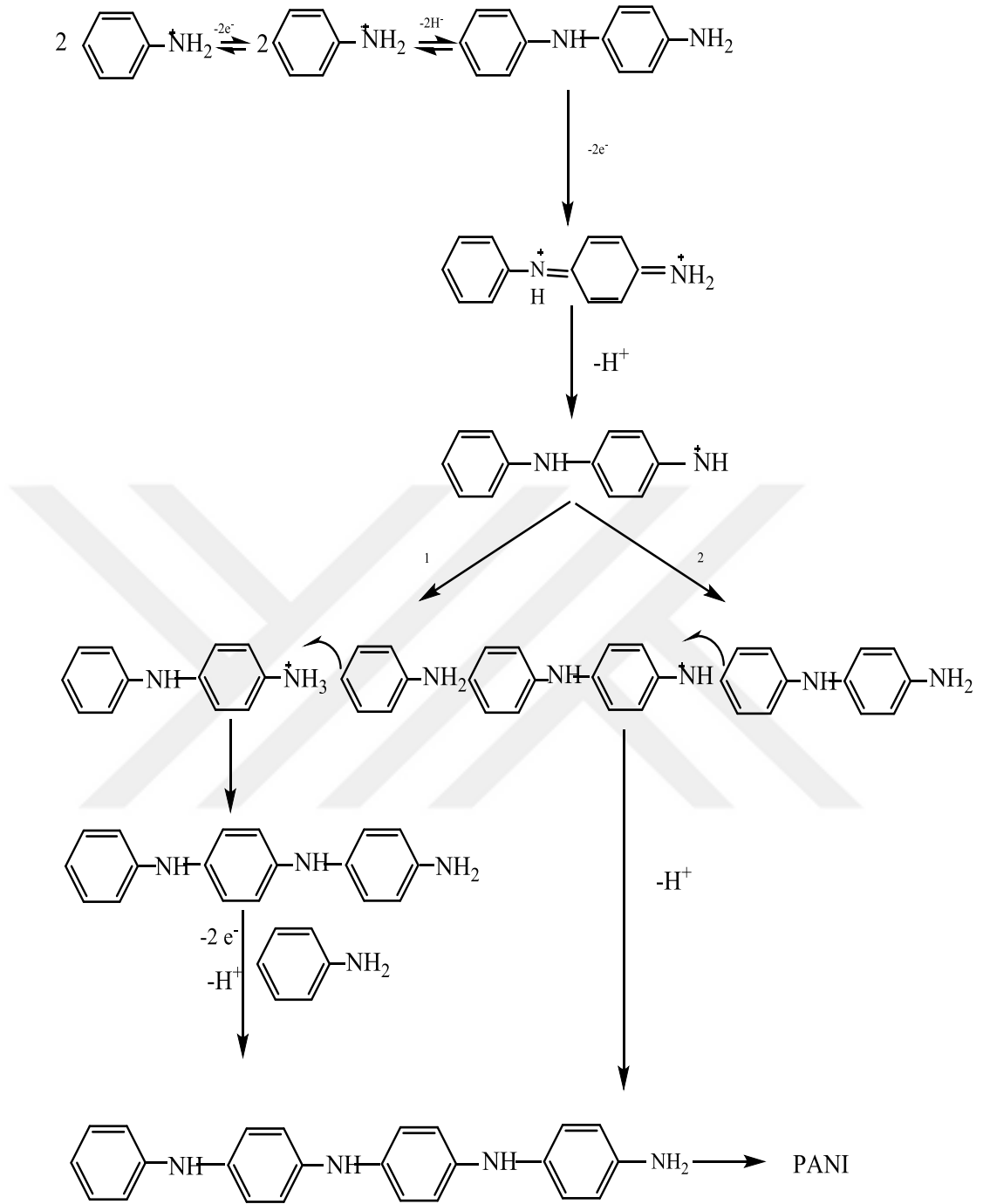
2.2. İletken Polimer Sentezi

İletken polimerler pek çok yöntemlerle sentezlenebilmektedir. Bunlardan bazıları; kimyasal polimerizasyon, elektrokimyasal polimerizasyon, fotokimyasal polimerizasyon, emülsiyon polimerizasyonu, katılma polimerizasyonu ve piroliz yöntemidir. Bu yöntemler içerisinde iletken polimer sentezi için en sık kullanılan yöntemler ise;

- ❖ Elektrokimyasal Polimerizasyon,
- ❖ Kimyasal Polimerizasyon,
- ❖ Piroliz,

yöntemleridir.

Kimyasal ve elektrokimyasal yöntemlerin her ikisinde de polimer sentez mekanizması aynı basamaklardan oluşmaktadır. Önce, monomerden bir elektron koparılarak monomer katyon radikalleri oluşturuluyor. Oluşan katyon radikalleri radikalik merkezlerden birleşerek dimer dikatyonlarını ve daha sonra ise dimer dikatyonları iki proton kaybederek nötral dimerleri oluşturuyor. Monomerlerde oluşan tepkimeler bu kez sırasıyla dimer, trimer, tetramer ve oligomere kadar devam ediyor, polimer oluşumuyla sonlanıyor. Her iki yöntem için önerilen genel polimerizasyon mekanizması Şekil 2.8.'de verilmiştir[18].



Şekil 2.8. Anilin kimyasal ve elektrokimyasal polimerizasyonu için önerilen mekanizma[18].

2.2.1. Elektrokimyasal Polimerizasyon

Elektrokimyasal polimerizasyon yöntemi, iletken polimerlerin uygulama alanlarında kullanılan çoğu yöntemlerden biridir. Dışardan uygulanan potansiyel ile destek elektrolit çözeltisi içerisindeki çözünen monomerin yükseltgenmesiyle radikal katyonların oluşumu ile gerçekleşir[24]. Eskilere dayanan bir yöntem olan elektrokimyasal polimerizasyon iletken polimer sentezinde kullanılmış, farklı tekniklerle beraber günümüzde de en çok kullanılan bir yöntem olmuştur[25].

Elektrokimyasal olarak iletken polimerin ilk sentezi Letheby tarafından yapılmıştır[26]. Bu çalışmadan sonra ve özellikle günümüzde, elektrokimyasal yöntem, iletken polimer sentezinde en çok kullanılan bir yöntem olmuştur.

Elektrokimyasal polimerizasyon üçlü elektrot sistemi ve destek elektrolit içeren tek ya da çift bölmeli hücrelerde gerçekleştirilir. Elektrokimyasal polimerizasyonda, hücre içerisinde bu üç elektrotla birlikte monomer, çözücü ve destek elektrolit bulunur.

Standart üçlü elektrot sistemi çalışma elektrodu, karşıt elektrot ve referans elektrottan oluşur. Polimer filmleri yükseltgenme işlemi ile oluştuğu için elektrotlar oksitlenmemelidir. Bu yüzden çalışma elektrodu olarak platin (Pt), altın (Au) ve kalay oksit (SnO_2) substratları, indiyum kalay oksit (indium tin oxide, ITO) ve paslanmaz substratlar olan inert türler olmalıdır. Karşıt elektrot olarak Pt, Au, Ni vb. kullanılabilir. Referans elektrot olarak da doygun kalomel elektrot veya gümüş/gümüş klorür (Ag/AgCl) elektrot kullanılır.

Destek elektrolit olarak R_4NX genel formül ile ifade edilebilen (R: Alkil, aril radikali ve $\text{X} = \text{Cl}^-$, Br^- , I^- , ClO_4^- , BF_4^- , PF_6^- , CF_3SO_3^- , $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3^-$) quaterner amonyum tuzları pek çok çözücüde kolay çözüldükleri için kullanılmaktadır. Çözücü olarak, monomerin ve destek elektrolit olarak kullanılan tuzun çözünürlüğüne ve inertliğine bağlı olarak pek çok çözücüde kullanılmıştır[27]. Düşük anodik yükseltgenme potansiyeline sahip, elektrofilik süstitüsyon

reaksiyonlarına karşı duyarlı ve polimerleştığı zaman polimer yapısında konjuge durumda çift bağ oluşturabilen monomerler kullanılarak elektrokimyasal yöntemlerle iletken polimerler sentezlenebilmiştir. Çizelge 2.3.' de iletken polimer sentezinde kullanılan bazı monomerler ve bunların yükseltgenme pik potansiyelleri verilmiştir[28].

Çizelge 2.3. Bazı aromatik bileşiklerin yükseltgenme potansiyelleri.

Monomer	Yükseltgenme Potansiyeli (V) (SCE)
Pirol	1,20
Bipirol	0,55
Terpirol	0,26
Tiyofen	2,07
Bitiyofen	1,31
Tertiyofen	1,05
Azulen	0,91
Piren	1,30
Karbazol	1,82
Anilin	0,71

Uygun bir Elektrokimyasal Cihaz kullanılarak elektrokimyasal polimerizasyon işlemi potansiyostatik, galvanostatik ve potansiyodinamik olarak gerçekleştirilebilir. Kullanım alanına bağlı olarak bu 3 yöntemden biri tercih edilebilir. Genellikle potansiyostatik koşullar ince filmler elde edebilmek için, galvanostatik koşullar ise kalın filmler elde edebilmek için kullanılır[29].

2.2.2. Kimyasal Polimerizasyon

Kimyasal polimerizasyon, elektrokimyasal polimerizasyonda olduğu gibi yükseltgen özelliğe sahip bir kimyasal madde ile önce monomerlerden katyon radikalleri ve daha sonraki basamaklarda ise dimer, trimer, oligomer katyon

radikalleri oluşturulmaktadır. Uygun kimyasal madde kullanılarak oluşturulan bütün katyon radikalleri, radikalik merkezlerden birleşerek polimerizasyon olayını gerçekleştirirler (Radikalik Polimerizasyon)[30-31-32].Tüm konjuge polimerler bu yöntemle sentezlenebilir.

Kimyasal polimerizasyonlarda, yükseltgeyici ajan olarak amonyum peroksi disülfat ((NH₄)₂S₂O₈), demir iyonları (Fe³⁺, Fe²⁺), potasyum dikromat (K₂Cr₂O₇), hidrojen peroksit (H₂O₂), serik nitrat H₈CeN₈O₁₈ gibi maddeler kullanılır. Bu yükseltgeyici ajanlar uygun çözeltide monomerleri yükseltgeme yeteneğine sahiptir[33].

Kimyasal oksidatif polimerizasyon genellikle polimerizasyon çözeltisinin renginin değişmesiyle izlenir. Renksiz çözelti bir süre sonra mavi ya da koyu mavi renk alır. Bu dimerlerin ve oligomerlerin oluştuğunun bir göstergesidir. Kimyasal polimerizasyon çözeltinin tamamında gerçekleşir ve sonuçta elde edilen polimerler çözünmeyen katılar şeklinde çökerler[33].

Kimyasal yöntemle iletken polimer sentezinde monomer uygun bir çözücüde çözülüp, bir yükseltgen veya indirgen madde ya da katalizör kullanılarak polimerleştirilir. Yükseltgen veya indirgen madde genellikle bir asit, baz veya tuzdur. Bu yöntem kullanılarak yapılan polimerleşme ile ucuz bir maliyetle istenilen miktarda ürün elde edilebilmektedir. Bu yöntemde polimerleşme sırasında polimerin konjuge bağlarının muhafaza edilmesi, uygun katkılama maddesi veya katalizör kullanılması dikkat edilmesi gereken noktalardır[33].

2.2.3. Piroliz

Eski yöntemlerden olan piroliz iletken polimer sentezinde polimerin ısıtılarak yapısından azot, oksijen ve halojen gibi heteroatomlar uzaklaştırılır. Zincir boyunca devam eden bozulmalar sayesinde serbest radikaller oluşarak yük taşıyıcıların sayısı ve hareketliliği artar. Isı ile uyarılan radikallerin oluşumu

serbest radikali oluşturmak için elektron alıcı veya verici olarak davranır ve konjuge yapıda sürekli bulunurlar. Bu şekilde ürün elde edilmesi polimerin başlangıçtaki formuna, yapısına ve piroliz şartlarına bağlıdır[24].

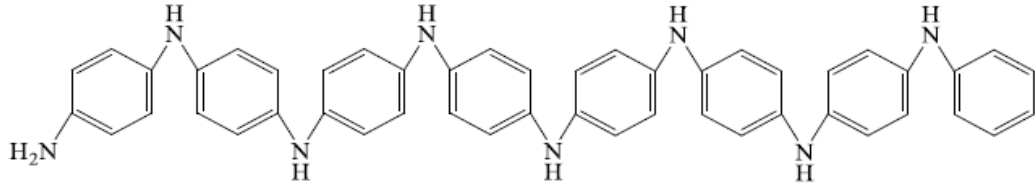
2.3. Polianilin (PANI)

İletken polimerlerin işlenebilir olması ve yük aktarma yeteneğine sahip olması gerekmektedir. Bu iletken polimerlerden biri polianilindir. Polianilin (PANI) iletken polimerlerin bir ailesi arasında eşsizdir ve yarı iletken özelliklere sahiptir[34].

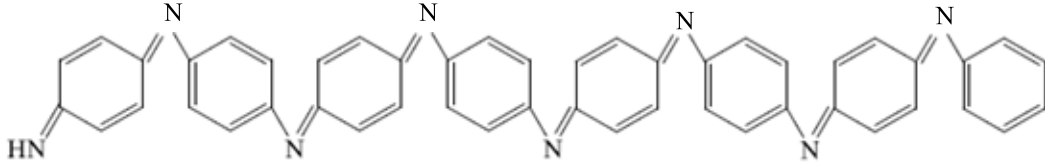
Polianilin, iletken polimerler arasında bilinen en eski aynı zamanda zengin kimyası ve çok çeşitli işleme yöntemleri nedeniyle polianilin son 50 yılın en çok çalışılan iletken polimerleri arasındadır[33-35]. İlk olarak 1834 yılında organik polimer gibi melanin parçası olarak organik formda "anilin siyahı" olarak adlandırılmıştır. Melanin, bir polianilin etkileşimi yoluyla UV maruziyetini düzenleyerek cildi koruyan doğal bir malzemedir[36].

Polianilin basit bir asit veya baz kullanılmasıyla protonlanan (katkılı) veya deprotonlanan (katkısız), kararlı, yapısal olarak iletken bir polimerdir. Asit katkısı, polianilin moleküllerinin iletkenliğini artırabilirken protonlanmış polianilin molekülleri, iletkenliğini azaltmak için bir bazla deprotonlanabilir [34]. Polianilin tamamen indirgenmiş leucomeraldine baz durumundan tamamen oksitlenmiş pernigranilin baz durumuna kadar çeşitli oksidasyon durumlarını gösterir. Bunlar emeraldin, protoemeraldin, nigranilin ve pernigranilin olarak isimlendirilmiş ve yapıları Şekil 2.9.' da gösterilmiştir[33].

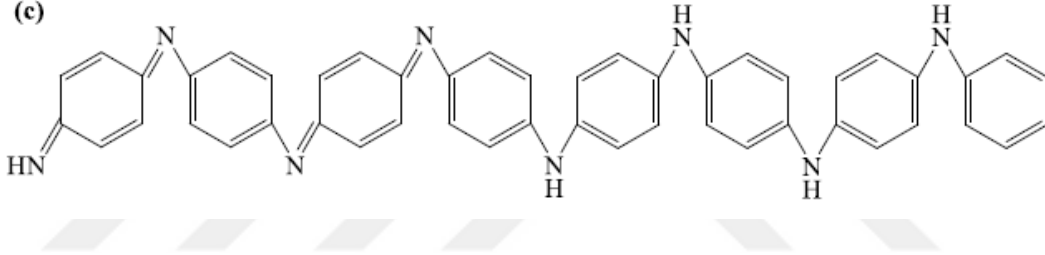
(a)



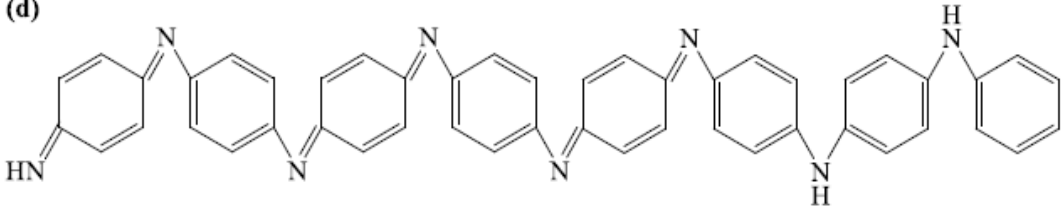
(b)



(c)

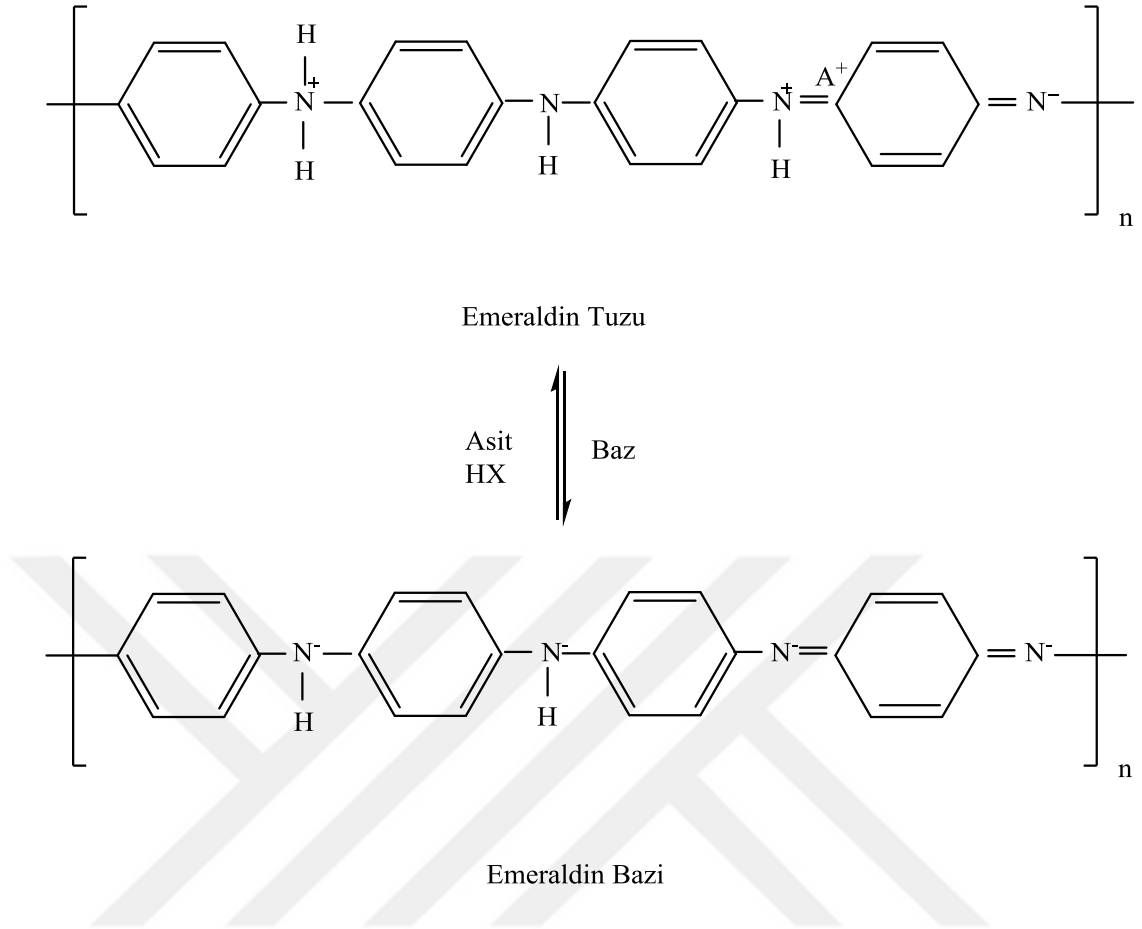


(d)



Şekil 2.9. Polianilin'in çeşitli oksidasyon durumları a) Lökoeemeraldin, b) Pernigralin, c) Emeraldin, d) Nigranilin[18].

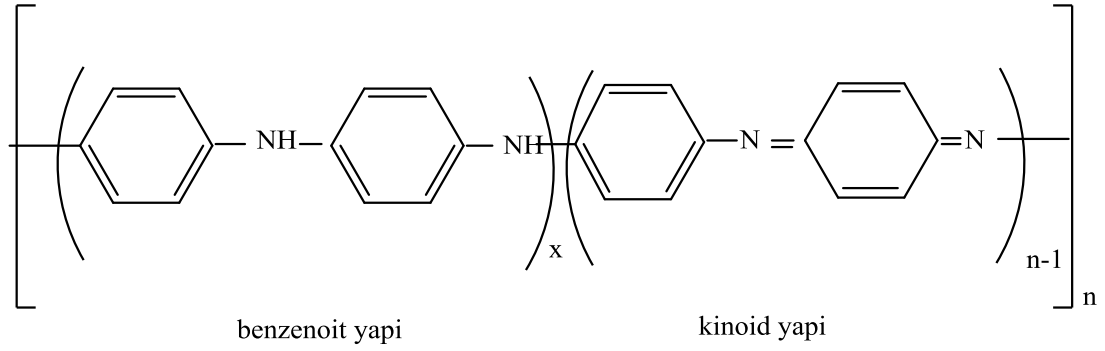
İletken polianiline, emeraldin tuzu (ES-PANI) adı verilir. Şekil 2.10.'da görüldüğü gibi emeraldin tuzu uygun bir bazla etkileştirildiğinde, iletkenliğini kaybederek emeraldin bazına (EB) yani pernigraniline dönüşür[18].



Şekil 2.10. Polianilininemeraldin baz ve emeraldin tuz formu (A: Dopant maddesi)[18].

Emeraldin ve bazı durumlarda pernigranilinbaz formları çeşitli çözücülerde çözülebilir. Bu formların değişik çözücülerde çözünürlük özellikleri incelenmiştir. Bu çözücüler arasındamorfolin, bütilamin, tetrametilüre, m-kresol ve diaminosikloheksan vardır[33].

Şekil 2.11.'de görüldüğü gibi Emeraldin bazı iki benzenoid birimleri ve bir quinod biriminden oluşur[18].



Şekil 2.11.Benzenoit ve kinoid yapı

Polianilinin yarı-iletken olması onu önemli bir polimer türü yapmaktadır. Ayrıca polianilinin diğer polimerler gibi esnek olması onu üretim için cazip hale getirmektedir.

Son yıllarda yapılan çalışmalarla PANI pilleri, jel ve katı pillere göre daha uzun ömürlü olduğundan, şarj edilebilir pillerde tercih edilmektedir.

PANI filmlerinin iletkenliği katkılanmayla arttığından elektrokromik cihazlarda, derişik pH aralıklarında PANI çözeltilerindeki renk değişiminden dolayı indikatör olarak[13],tv ekranlarında, korozyon önleyici kaplamalarda ve sensörlerde kullanılmaktadır[37].

2.3.1. Polianilinin İletkenliğine Etki Eden Faktörler

2.3.1.1. Sentetik ortam sıcaklığı

Sıcaklık artışı ile metal gibi iletkenlik gösteren maddelerde iletkenliğin azaldığı gözlemlenirken, yarı iletken maddelerde bu olayın tam tersi iletkenliğin keskin bir şekilde arttığı gözlemlenmiştir. Polianilin yani emeraldin

tuzundan dopant anyonunun uzaklaştırılması ile polianilin iletkenliğini kaybeder[38].

Anilin monomeri üzerine H_2SO_4 katkılanması ile hazırlanan polianilin polimerinin $-13\text{ }^\circ\text{C}$ ile $+2\text{ }^\circ\text{C}$ aralığında iletkenliğinin, $-6\text{ }^\circ\text{C}$ 'a kadar iletkenlikte artış olduğunu, $-6\text{ }^\circ\text{C}$ 'dan $+2\text{ }^\circ\text{C}$ 'a kadar ise iletkenlikte keskin bir azalma olduğu gösterilmiştir[39].

Polianilinin düşük sıcaklıktaki polimerleştirilmesi ile uzun konjugasyonlu yüksek iletkenliğe sahip filmler elde edilmektedir ve bunlar yüksek iletkenlik değerine sahiptir[40].

2.3.1.2. Nem etkisi

Deneysel ve teorik çalışmalar, polianilin'in neme duyarlı oluşu elektronik davranışını etkilediği görülmüş. Örneğin, vakum altında pompalamak, büyüklük sırasına, dielektrik sabitinin azalmasına ve Curie duyarlılığının artmasına bağlı olarak iletkenlikte bir azalmaya yol açar[41].

Protonlanmış polianilinin dikkat çekici özelliklerinden biri de nem varlığından dolayı iletkenliğinin artmasıdır. Bu etki uzun zamandır bilinirken, iletkenliğin nem içeriğine bağımlılığının mekanizması hala belirsiz oluşu birçok yeni araştırmanın konusu olmuştur. İletim mekanizması için ilk modellerden biri, lokalize durumlar arasında proton değişimli elektron (PEACE) iletimini içeren NMR çalışmalarına dayanmaktadır. Chiang ve MacDiarmid 'in bakış açısına göre, PAN-Cl'deki nem, aslında, omurga zincirindeki ve anyonlardaki pozitif yük arasındaki elektrostatik etkileşimi azaltan klonları çözer.

Kuru ve nemli (% 50 nem oranı) X-ışını kırınım verileri temelinde ise, protonlanmış polianilin örnekleri neme maruz kalan polianilin

numunelerindeki kristallilik derecesinin kurudan daha yüksek olduğu sonucuna varıldığı görülmüştür[41].

Standart vakum tekniği uygulanarak iletkenliğe su buharının etkisi de, sulu ortamda sentezlenen PANI'nin emeraldin tuzunun absorpladığı nem miktarının, uzaklaştırılması ve iletkenliğinin ölçülmesi ile araştırılmıştır. PANI sürekli vakum uygulanarak kurutulmuş ve iletkenliğinin 10 saatte 12 S cm^{-1} 'ye, 60 saat sonunda ise $4,0 \text{ S cm}^{-1}$ 'ye düştüğü görülmüştür. Böylece vakum altında sürekli su kaybeden PANI'nin iletkenliğinde önemli azalmalar olduğu görülmüştür[42].

Sonuç olarak Polimerin yapısındaki nem, iletkenliği artırıcı özellik göstermiştir[43].

2.3.1.3. pH etkisi

İletken polianilin sentezi için ortamın pH'sının asidik olması gerekir. Asidik ortam polimerizasyon hızını arttırmıştır. Ortamın pH'sı arttıkça iletkenlik de azalmıştır[39].

MacDiarmid vd. (1985), çalışmalarında polimerin sentezlendiği ortamın pH'sının, polimerin iletkenliği üzerine kuvvetli etkisine dikkat çekmiştir. Bu çalışmalarda $\text{pH} = 8,5$ 'e kadar artırıldığında PANI'nin iletkenliğinde $1,0 \times 10^{-7} \text{ Scm}^{-1}$ ile $1,0 \times 10^{-10} \text{ Scm}^{-1}$ aralığında değişen önemli azalmalar olduğu görülmüştür[39].

2.3.1.4. Dopant etkisi

Dopant anyonunun yapısı polaron türlerin bipolaron türlere geçişinde etkili olduğundan, PANI'nin sentezinde dopantın rolü büyüktür. PANI'nin oluşma

hızı anyonun kuvvetliliğine bağlıdır. Polimerin oluşma hızının $\text{HSO}_4^- > \text{Cl}^- > \text{NO}_3^- > \text{ClO}_4^-$ sırasına göre azaldığı tespit edilmiştir[44].

Dop edici maddelerin türü ve konsantrasyonu iletken polimerlerin iletkenliğini etkileyen önemli faktörlerden biridir. Birincisi, asit dopingi ikincisi ise redoks dopingidir. Kuvvetli anorganik asitler kullanılarak emeraldin temel halinin emeraldin tuzuna dönüştürüldüğü ve bu durumda eş zamanlı olarak polimer zincirinin yapısının da değiştiği hal asit dopingi ile gerçekleşir[44].

Redoks dopingi, protonlanma etkisi ile beraber yürür ve emeraldin temel yapısı için polimer zincirinde yük taşıyıcıların hareketliliği ile ortaya çıkan iletkenlikte 10'un katları kadar artışa sebep olabilen bir faktördür[44]. Aynı zamanda belirli bir katkı maddesi, tüm mükemmel özellikleri sağlayamaz. Örneğin, eğer yüksek iletkenliğe ve yüksek kristalliliğe sahip bir PANI isteniyorsa, o zaman HCl gibi küçük inorganik katkı maddesi uygundur. Eğer bir kişi yüksek çözünürlüğe sahip bir PANI istiyorsa, o zaman laurik asit gibi uzun zincirli uzunluğa sahip organik alifatik asit etkilidir[45].

2.3.1.5. Isısal özellikler

Polianilin, yumuşama sıcaklığı ya da erime sıcaklığına ulaşmadan bozunmaya başlamaktadır ve kimyasal yapısı değişmektedir. Polianilin kimyasal yapısında herhangi bir değişimin olmadığı ısısal kararlılık bölgesi; havada yapılan işlemlerde yaklaşık 200 °C' ye kadar olan bölge olarak belirtilmiştir[43].

2.3.1.6. Protonlama etkisi

Artan pH değerinin etkisi ile protonlanma derecesi artmakta bu da Polianilin'in yalıtkan formundan iletken formuna geçişte önemli rol

oyunmaktadır. Protonlamanın iletkenliğe katkısı politiyofen ve polipirol gibi diğer iletken polimerlerde gözlenmez. Polianilin'deki bu davranışın üç önemli sebebi vardır[33];

a) Polianilin'deki iletkenlik bandları asimetrik dağılım gösterdiğinden, iletkenlik bandı merkezlerinde band boşlukları oluşmaz.

b) Halkadaki C atomları ile N atomları π bağı elektron dağılımlarına yardımcı olan önemli etkenlerdir. Bu konfigürasyon diğer iletken polimerlerinkinden farklıdır.

c) Polianilin'deki polimerin elektronik yapısı, elektron sayıları veya proton sayılarının değişmesi ile değişir[33].

2.3.2. Polianilinin ve Türevlerinin Kullanım Alanı

- Sensör yapımında
- İyon seçici elektrotlar
- Korozyondan korunma
- Güneş Enerji Hücresi
- Şarj olabilen pillerde

2.3.2.1.Sensör yapımında

Günümüzde üretilmiş ve halen üzerinde çalışılmakta olan algılayıcılar bulunmaktadır. Sensörler endüstriyel amaçlı elektrik/elektronik cihazları birbirine bağlayan bir köprü görevi görürler. Askeri imkânların güçlendirilmesi, telsiz iletişimi alanındaki gelişmeler, insan ve çevrenin korunması gibi en önemli nedenler sensörler için farklı uygulama alanları oluşturmuştur.

Basınç, sıcaklık, nem ve kimyasal maddelerin kimyasal ve fiziksel özelliklerinin değişimini takip etmek ve bu değişiklikleri önlemek amaçlı yeni ve gelişmiş sensörlere ihtiyaç duyulmaktadır. Sensörleri pH sensörleri, gaz sensörleri ve biyosensörler olmak üzere üç grupta inceleyebiliriz[44].

2.3.2.1.1. pH Sensörleri

Çeşitli iletken polimerlerin çözeltilerinin iletkenliğine pH etkisi üç elektrotlu sistemle incelenmiştir. Bu sistemin bir pHsensörü olarak kullanılabilirliği kanıtlanmıştır. Aynı zamanda bazı iletken polimerlerinde asidik ve bazik ortamda direnç ve akım gibi özellikleri takip edilmiştir. Polianilin polimerinin düşük pH'larda iletkenliği yüksektir. Yine +0,5 V ile +0,9 V aralığında iletkenliğinin de yüksek olduğu görülmüştür.

Sonuç olarak, iletkenlik, pH artışı ile verilen potansiyelde hızlıca düşmektedir [46].

2.3.2.1.2. Gaz Sensörleri

Kuvvetli indirgen ve yükseltgen özellik gösteren gazlar polimer filmlerin iletkenliklerini etkilerler. Bu özelliklerden yararlanarak çeşitli gaz sensörleri yapılmıştır. Yapılan bir araştırmada polikarbonat ve polianilin filminin iletkenliğini NH₃ buharının iletken filmlerin direncini arttırdığı, HCl buharının ise direnci azalttığı görülmüştür[46].

2.3.2.1.3. Biyosensörler

Uygun bir sinyal dönüştürücüyle ilişkilendirilmiş biyolojik enzimlerin, ilaç reseptörleri, DNA vs. birimlerin elektronik parçalarla bütünleştirilmesi sonucu oluşan biyosensörler, toksik, kanserojen madde veya fizyolojik değişimlerin

biyokimyasal sinyalleri ölçülebilir aynı zamanda elektriksel verilere dönüştüren analitik sistemlerdir.

Biyosensörde ajanın son derece seçimli ve tersinir etkileşmeye sahip olması gerekir. Enzimler biyokatalitik ajanların arasında en yaygın kullanılanıdır. Enzim tabanlı biyosensörlerde, enzimler elektrot yüzeyine polimerler üzerinden immobilize edilmektedir[46].

2.3.2.2. İyon Seçici Elektrotlar

Elektrokimyasal yöntemlerle farklı elektrotlar üzerinde sentezlenen iletken polimerlerin dışında inert elektrotlar üzerinde film halinde kaplanarak inorganik, organik ve biyolojik iyon ve moleküllere karşı seçimli geçirgen olma özelliği kazandırmış aynı zamanda çok sayıda modifiye elektrot yapımına olanak sağlamıştır[46].

Yapılan bir çalışmada (Malinauskas ve Mazeikene'nin 1997) NO_3^- e karşı duyarlı PANi elektrotu üretilmiştir. Malinauskas ve Mazeikene'nin 1997' de yaptığı bu çalışmada, nitrik asitli ortamda platin elektrot üzerinde anilin, elektrokimyasal yöntemle polimerleştirilmiş ve elde edilen PANi elektrotta değişik derişimlerdeki NaNO_3 çözeltisine daldırılarak, referans elektroda karşı modifiye elektrot potansiyelleri ölçülmüştür[47].

2.3.2.3. Korozyondan Korunma

Elektrik akımının etkisi ile gerçekleşen korozyon elektrokimyasal bir süreçtir. Bu süreç iki reaksiyon üzerinden anodik ve katodik yarı hücre ile gerçekleşir. Korozyon etkinin minimum düzeye gelmesi uygun çevre koşulları sağlanarak iç yüzeylerde akım olmadığında sağlanabilir. Etkili bir korozyon koruması için,

bariyer etkisi gösteren, metali çevre ile ayıran bir tabaka ile kaplamak gerekir[47].

Metal veya metal alaşımları çevresi ile gösterdiği reaksiyon sonucu korozyon etki gösterir. Önlem alınmadığında ekonomik açıdan olumsuz etkilere sebep olabilir. Korozyonu önlemek amaçlı iletken polimerler koruyucu film olarak metalik yüzeyleri kaplamada kullanılabilirler. PANI, PPy, PTh ve bu polimerlerin türevleri de aynı amaçla kullanılmaktadır. Anilin türevlerinin 24 molekül kütlesinin artması ile koruma etkinliğinin arttığı belirlenmiştir. Genel kullanım alanı yumuşak çelik yüzeyinde çeşitli kaplamalarda, diş hekimliğinde kullanılan materyaller için de çeşitli çalışmalar yapılmıştır[47].

2.3.2.4. Güneş Enerji Hücresi

Fotovoltaik bir araç olan güneş hücresi ışığı doğrudan elektrik akımına dönüştürür. Güneş hücresi yarı iletken bir diyot olarak çalışır ve güneş ışığının taşıdığı enerjiyi iç fotoelektrik reaksiyonu ile doğrudan elektrik enerjisine dönüştürür[48].Güneş ışığı cihazın üzerine düştüğü an, fotonlar polimerin band aralığına denk gelen enerjiyi absorblar. Absorpsiyon sırasında büyük metallerde elektron boşlukları oluşur. Oluşan boşluklara serbest elektronlar girer ve cihazdan toplanır. Fakat yarıiletken bant boşluklarının dar oluşu fotokimyasal bozunmalara neden olur. Bozunmayı ve kullanılan hücrelerdeki yarıiletkenlerin korunması için elektrotlar PANI, PPy gibi iletken polimerlerle üzerleri kaplanır[47].

2.3.2.5. Şarj olabilen pillerde

PANI iletken polimerler arasında diğer polimerlere göre hızlı ve kolay hazırlanabilmesi, neme karşı duyarlı oluşu gibi birçok özelliklerinden dolayı dikkat çekici bir polimer olmuştur. Özelliklerinin verdiği avantajlarından dolayı kuru ve nemli pil yapımında kullanılabileceği önerilmiştir[49].

2.4. Poli sodyum 4-stiren sülfonat(PSS)

Polistiren (PS) en çok kullanılan aromatik termoplastik polimerdir. İlk olarak, 1938'de, Almanya'daki tanıtımından yaklaşık sekiz yıl sonra Amerika'da üretildi.

Polistiren, gıda ile temas eden ambalajlardan termal yalıtkan binalara kadar geniş bir uygulama alanı bulur[50]. Bilgisayarlar, diğer elektronik aygıtların dış muhafazasında, aynı zamanda ambalaj ve yalıtım için köpük formunda kullanılır. Ayrıca, araçların içindeki plastik parçaların yanı sıra kalıplanmış parçaların birçoğu Polistirenden yapılıdır.

İyonomerler olarak bilinen bileşik grubuna ait polistiren sülfonatlar sülfonatlanmış polistiren türevleridir ve iyonlar için yüksek afinitelere sahiptirler. PSS,sodyum, potasyum ve kalsiyum tuzları olarak kullanılmıştır[51].

Poli (sodyum 4-stiren sülfonat) polimerinin, sulu çözelti içinde mükemmel yağlama özellikleri sergilediği ve bozunmadan su içinde serbestçe çözünebildiği de bilinmektedir[52].

2.5. Fotokataliz

Bazı reaksiyonların gerçekleşmesini ışık ile sağlayan madde fotokatalizdir. Tıpkı fotosentezdeki klorofil gibidir. Gün boyu aktif kalabilir. Fotokataliz bir maddenin kimyasal tepkime sırasında değişikliğe uğramadan tepkimenin gerçekleşmesi ve tepkimenin hızına etki etmesiyle de tanımlanır[18].

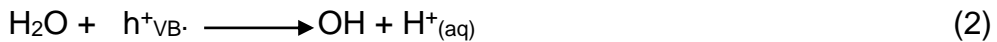
Fotokatalitik reaksiyon; bir katalist aracılığı ile fotonların ışık enerjisinin elektrokimyasal enerjiye transferidir. Fotokatalizin temel işlevi reaksiyon hızını arttırmak, aktivasyon enerjisini ise azaltmaktır. Bilinen ucuz ve en güçlü fotokataliz titanyum dioksittir. Kimyasal veya biyolojik olarak aktif değildir. Titanyum dioksitin reaksiyona girmemesi sürekli ortamda kalarak temizleme prosesini doğrular. Işık ile çok aktif olmasına rağmen ışık onu parçalayamaz [53].

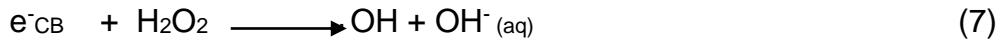
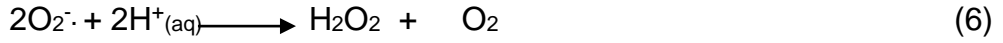
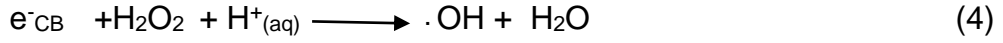
2.5.1.Fotokatalitik Degradasyon Mekanizması

Yarı iletken yüzeyinde ve çözeltide meydana gelen reaksiyonlar üç gruba ayrılır. Işığın soğurulması ile fotokatalitik reaksiyonun ilk adımı başlamış olur. Ultraviyole dalga boyundaki fotonların polimer tarafından soğurulması band aralığı enerjisinden yüksek bir enerji ile gerçekleşir. Yarı iletken özelliğe sahip metal oksitlerin valans bandında bulunan elektronları bu soğurma ile iletim bandına geçerek denklem (1)'de görüldüğü gibi polimer yüzeyinde elektron/boşluk (e^-/h^+) çiftlerinin oluşturur[54].



İkinci kısımda ise yarı iletken yüzeyinde oluşan e^-/h^+ çiftleri aktif taneciklere dönüştürülür. Denklem (2)'de yüzeyde oluşan boşluk (h^+) yüzeyde soğurulmuş halde bulunan H_2O molekülleri veya yüzeyde adsorbe olmuş OH^- iyonları ile reaksiyona girerek aktif OH^\cdot radikallerini oluşturur. Denklem (3), (4) ve (5)'de iletkenlik bandındaki elektronlar, partikül yüzeyindeki bozuk bölgelerde hapsolür ve ortamda bulunan O_2 molekülleri ile reaksiyona girerek oksijen anyon radikalinin oluşmasına neden olurlar[54].





Denklem (6)'da ki süper oksijen ($\cdot O_2^{-}$), çok yüksek oksidasyon özelliğine sahip olan ve boşluk birleşmesi sonucunda açığa çıkan peroksi radikali ve hidrojen peroksit birleşerek denklem (7)'de ki gibi tepkime meydana getirir.

Böylelikle fotokatalitik tepkime için gerekli olan süper oksijen ($O_2^{\cdot-}$), hidroksi radikali ($\cdot OH$) ve peroksi radikali (HO_2^{\cdot}) üretilmiş olur[18].

3. MATERYAL VE METOD

3.1. Materyal

Bu tez çalışmasında, polianilin iletken polimeri sentezlemek için anilin monomeri kullanıldı. Anilin monomeri (%98, Aldrich) deneysel çalışmalarda kullanılmadan önce vakum altında destilasyon yöntemiyle saflaştırılmıştır. Çözücü olarak destile su ve asetonitril (ACN) kullanılmıştır. Asetonitril ile belli bir derişim değerinde çözeltileri hazırlanıp 5°C'de buzdolabında etrafı sarılarak karanlık ortamda saklanmıştır. Polimerizasyon ortamını asitlendirmek için güçlü bir mineral asiti olan ve suda her konsantrasyonda çözünebilen sülfürik asit (H₂SO₄) (%98, Aldrich) kullanılmıştır. İyi bir performans göstermesi ve birçok uygulamada tercih edilen güçlü bir yükseltgeyici ajan olan amonyum peroksidisülfat ((NH₄)₂S₂O₈) (%99.5, Aldrich) tuzu kullanılmıştır. Zn²⁺ kaynağı olarak çinko nitrat Zn(NO₃)₂tuzu (%99, Aldrich) kullanılmıştır.

3.2. Metod

3.2.1.UV-görünür bölge spektroskopisi

Moleküler absorpsiyon spektroskopisi 160-780 nm dalga boyları arasındaki ışığın b ışın yoluna sahip bir hücredeki çözeltilerin geçirgenliğinin (T) veya absorbansının (A) ölçümüne dayanır. Bu absorpsiyon daha çok moleküllerdeki bağ elektronlarının uyarılmasından kaynaklanır, bunun sonucu olarak moleküler absorpsiyon spektroskopisi bir moleküldeki fonksiyonel grupların tanımlanmasında ve aynı zamanda fonksiyonel grupları taşıyan bileşiklerin nicel tayininde kullanılır.

Bu alışmada UV/Vis analizi Biochrom Libra S70 Spektroskopiile yapılmıştır (şekil 3.1.). Ölçümler Kırıkkale niversitesinde alınmıştır.



şekil 3.1. Biochrom Libra S70 Spektroskopisi

3.2.2. SEM ve EDS lümü

Taramalı elektron mikroskobu, odaklanmış bir elektron demeti ile numune yüzeyini tarayarak görüntü elde eden bir elektron mikroskobu türüdür.

Bu alışmada SEM ölçümleri, toz haline getirilmiş olan polimerlerin SEM fotoğraflarının alınmasında, QUANTA 400F Field Emission yüksek çözünürlüklü taramalı elektron mikroskobu kullanılmıştır (şekil 3.2.). Ölçümler Orta Doğu Teknik niversitesinde yapılmıştır.



Şekil 3.2. QUANTA 400F Field Emission Taramalı Elektron Mikroskobu

3.2.3. X-Işını Kırınım Yöntemi (XRD)

X-Işını Kırınım yöntemi (XRD), her bir kristalin fazın kendine özgü atomik dizilimlerine bağlı olarak, X-ışınlarını karakteristik bir düzen içerisinde kırması temeline dayanır. Her bir kristalin faz için bu kırınım profilleri bir tür parmak izi gibi o kristali tanımlar. X-Işını Kırınım cihazıyla kayaçların, kristalin malzemelerin, ince filmlerin ve polimerlerin nitel ve nicel incelemeleri yapılabilir.

Bu çalışmada XRD analizleri için ise Rigaku Ultima-IV X-Işını difraktometresi kullanılmıştır (Şekil 3.3.). Ölçümler Orta Doğu Teknik Üniversitesinde yapılmıştır.



Şekil3.3. Rigaku Ultima-IV X-Işını Difraktometresi (XRD)

3.2.4. İletkenlik Ölçümü Ve Four Probe Tekniği

Elektriksel direnç, uç yöntemiyle doğru akım uygulanarak ölçülen bu yöntemde dört uç, iletkenliği ölçülecek polimer yüzeye yerleştirilerek ölçümler alınır (Şekil 3.4.). Doğru akım dört uç ölçüm tekniğinde ölçüm sinyalinin dış etkenlerden etkilenme ihtimaline karşı kontak bağlantı dirençlerinin minimum düzeyde tutulması gerekir. Alternatif akım dört uç ölçüm tekniğinde ise referans sinyali ile ölçüm sinyali arasındaki fark alınarak örnekteki gerilim düşmesi ölçüldüğünden ısısal değişmeler, gürültü ve kontak direnç gibi dış etkenler ihmal edilebilir. Bu nedenle alternatif akım dört uç ölçüm tekniğinde daha düşük voltaj değerlerini ölçmek mümkündür.



Şekil 3.4. Four-Probe İletkenlik Ölçüm Cihazı

3.2.5. Fourier Dönüşümlü Infrared Spektrofotometre (FTIR)

FTIR Spektrum Cihazı organik bileşiklerin tanımlanmasında kullanılır. Optik izomerler dışında bütün bileşiklerin IR spektrumu birbirinden farklıdır. IR bölgesi elektromanyetik spektrumun görünür bölgesi ile mikro dalga bölgesi arasında yer alır. Bu bölge $4000-450 \text{ cm}^{-1}$ dalga boyu arasındadır. IR spektrumu organik maddenin strüktürü ile ilgili direkt bilgiler sağlar. Ancak bir maddenin saf olup olmadığı hakkında bizi bilgilendirmez[33].

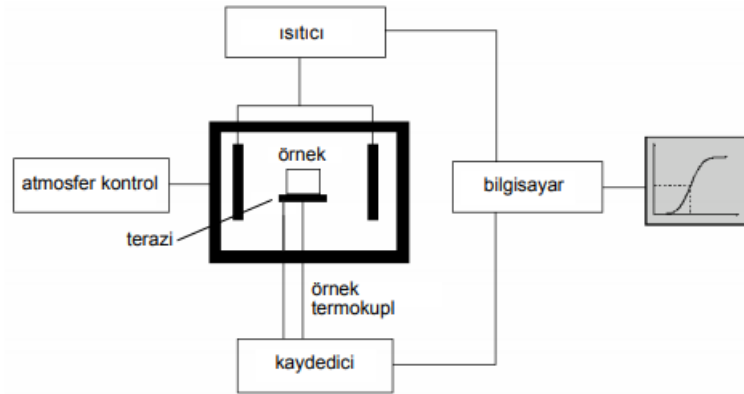
IR spektroskopisi iletken polimerlerin, katkı maddelerinin ve katkılama işleminin aydınlatılmasında yaygın olarak kullanılır. Polimerin nötral veya polaronik formda olup olmadığı, yine polianilin yapısının hangi formda olduğu bu yöntemle belirlenebilir.

Bu çalışmada IR ölçümleri Bruker IFS 66/Sile yapılmıştır. Ölçümler Orta Doğu Teknik Üniversitesinde yapılmıştır.

3.2.6. Termal Gravimetrik Analiz ve Diferansiyel Taramalı Analiz (TGA-DTA)

TGA / DTA eşzamanlı bir tekniktir. Numunenin ağırlık değişimi ve referans ile arasındaki sıcaklık farkı kontrollü bir sıcaklık programı kullanılarak ölçülür (Şekil 3.5.). Bir malzemenin sıcaklık artışı ile bünyesinde meydana gelen termal ve gravimetrik değişimleri belirlemekte kullanılır. TGA ile IR örneğin saflığı, bozunma davranışı ve kimyasal kinetiği incelenir. Malzeme bünyesinde meydana gelen ağırlık değişimleri (su kaybı, organik madde uzaklaşması gibi) termogravimetri (TG), ekzotermik ya da endotermik reaksiyonlar sonucu meydana gelen sıcaklık değişimleri diferansiyel termal analiz (DTA) cihazı ile tespit edilir. DTA, erime, kaynama, parçalanma noktalarını yüksek bir doğrulukla tayin eder. Ayrıca kristalleşme ve faz değişimleri hakkında da bilgi vermektedir[55-56].

Bu çalışmada TGA ölçümleri Perkin Elmer Pyris 1 Termogravimetrik Analiz Cihazı ile Orta Doğu Teknik Üniversitesinde yapılmıştır.



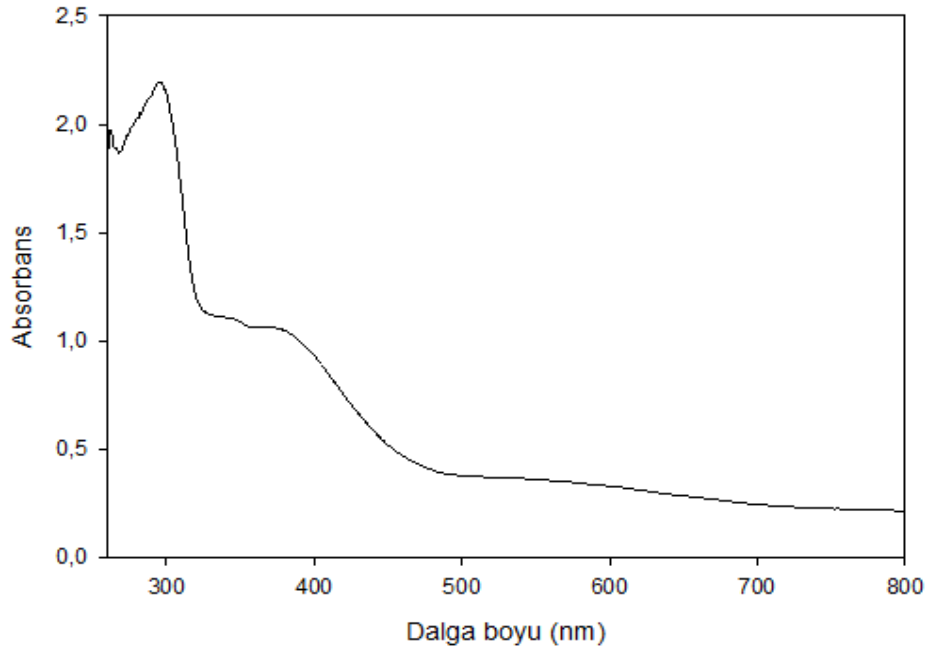
Şekil 3.5. Termogravimetrik analiz sisteminin şematik diyagramı

4. BULGULAR ve TARTIŞMALAR

4.1.Ultraviyole-görünür bölge Spektroskopisi Çalışmaları

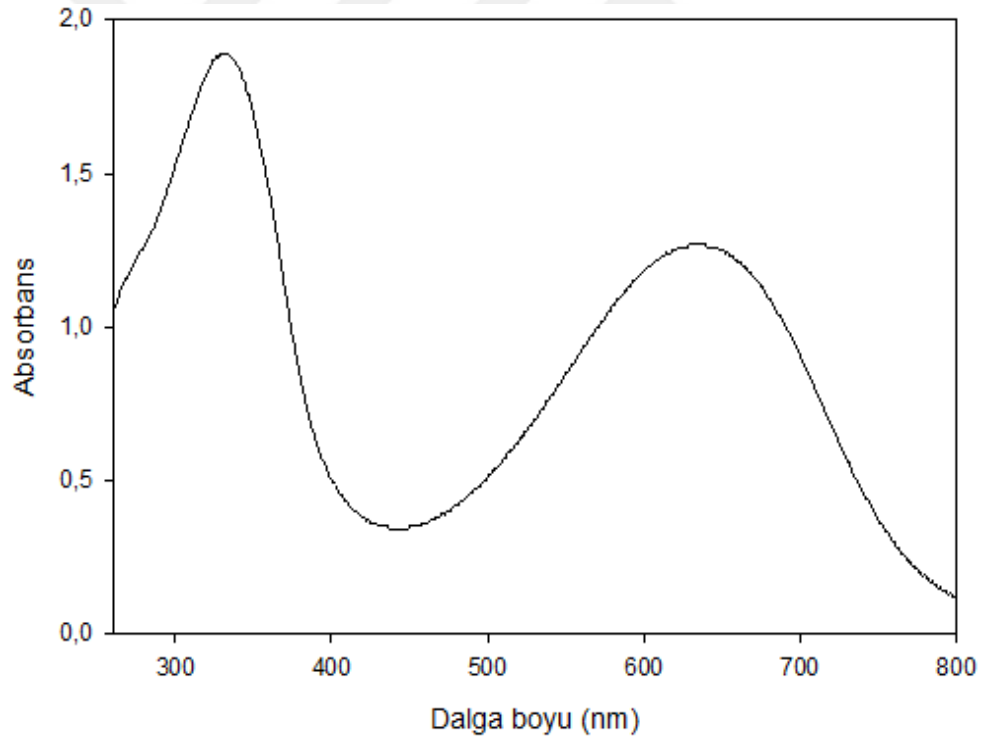
Anilin monomeri ve polianilin polimeri, azot atomu üzerinde bulunan ve bağ oluşumuna katılmayan elektron çifti (n elektronları) ve π bağı elektronlarından dolayı $n \rightarrow \pi^*$ ve $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişlerine sahiptirler. Bu geçişlerden dolayı, tez kapsamında sentezlenmiş olan bütün polimerlerin karakterizasyonlarında UV-gör.bölgespektroskopisi kullanılmıştır.

H_2SO_4 varlığında $(NH_4)_2S_2O_8$ yükseltgeni ile sentezlenmiş olan PANI, NPANI, NPANI- Zn^{2+} ve NPANI- Zn^{2+} -PSS polimerleri önce N-Metil-2-Pirrolidon (C_5H_9NO) çözücüsünde çözülmüş ve her bir polimer çözeltisinin UV-gör. bölge spektrumları alınmıştır (Şekil 4.1.a, 4.1.b., 4.1.c., 4.1.d.).



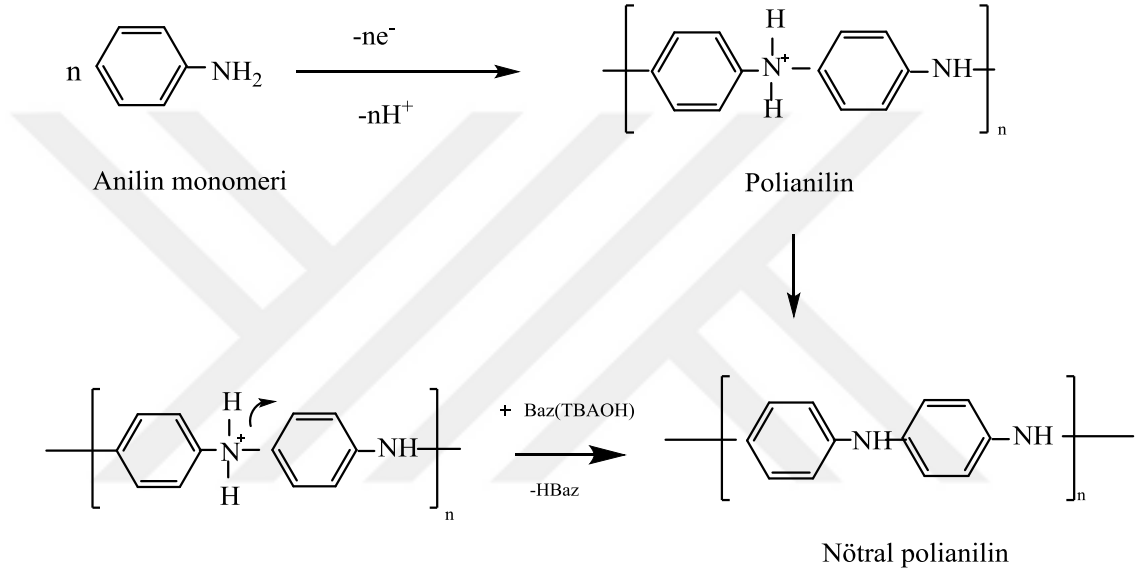
Şekil 4.1.a. PANI polimerininUV-gör. bölge spektrumu.

Şekil 4.1.a.'da görüldüğü gibi bir dar diğeri ise geniş iki absorpsiyon bantları vardır. Bu bantların dalga boyları ise 295 nm ve 373 nm'dir. 295 nm'de gözlenen absorpsiyon bandı $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişine ait olabilir. Literatürde benzen halkasındaki bu geçişe ait absorpsiyon dalga boyu 320 nm ve 310 nm olarak verilmiştir[58-59]. Dalga boylarındaki bu farklılığın nedeni, polimerizasyon ortamları ve katkı maddelerinin farklı olması olabilir. Kaushik ve arkadaşları, 525 nm 620 nm arasında bantların gözlenmesini, benzenoit yapıdan kinoit yapıya geçişin kanıtı olduğunu önermişlerdir. Bu bant PANI spektrumunda yoktur. Bu durum, PANI'nin (emeraldin tuzu-polianilin:ES-PANI) benzenoit yapıda olduğunu göstermektedir. 370-500 nm arasında gözlenen bantların ise polaron-bipolaron geçişlerine ait olduğu önerilmiştir[59].



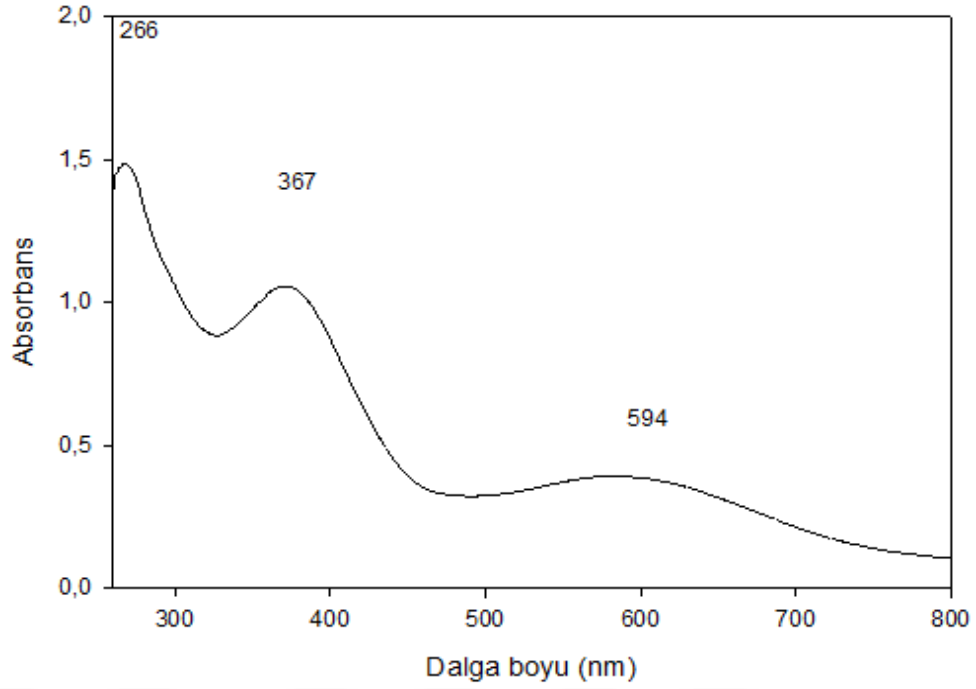
Şekil 4.1.b. NPANI polimerinin UV-gör. bölge spektrumu.

NPANI'e ait UV-gör. spektrumunda ise 325 nm ve 633 nm'de iki geniş absorpsiyon bantları vardır (Şekil 4.1.b.). 325 nm'de gözlenen absorpsiyon bandı $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişine ve 620 nm'deki bantının ise kinoit yapıya ait olduğu önerilmektedir[58-59]. PANI yapısında bulunan H^+ iyonlarının baz ile koparılması sonucu aşağıda verilen tepkimeye göre nötral polianilin oluşmaktadır.



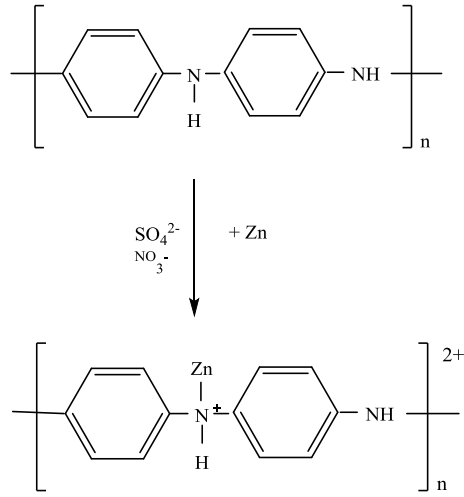
Şekil 4.1.1. Nötral polianilin sentezi

H^+ iyonlarının polimer zincirinden koparılması, polimeri benzenoit yapıdan qinoit yapıya dönüştürmekte ve polimer zincirindeki konjugasyonu artırmaktadır. Konjugasyonun artması, absorpsiyon dalga boyunu büyütmektedir.



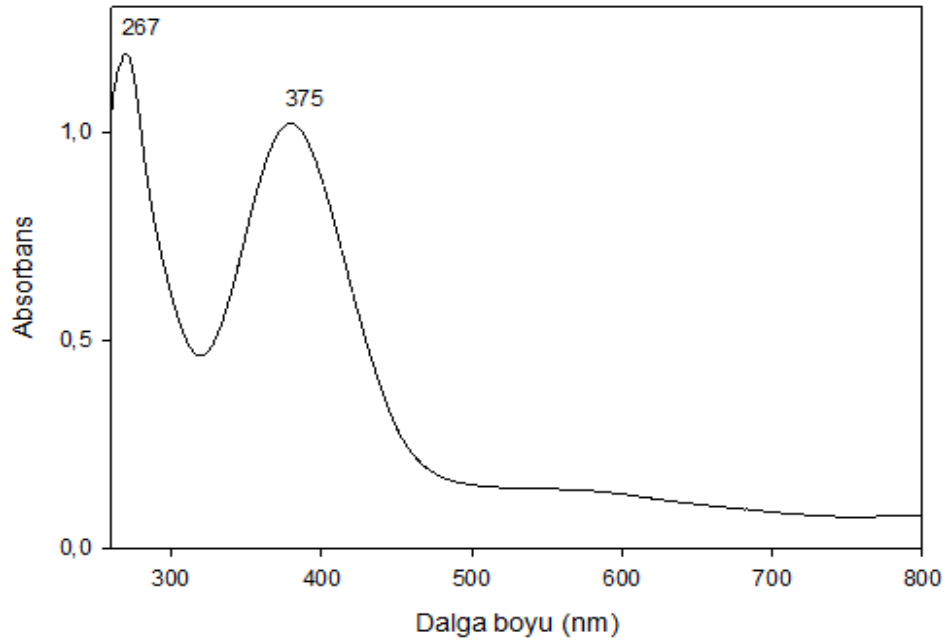
Şekil 4.1.c. NPANI-Zn²⁺ polimerinin UV-gör. bölge spektrumu

Şekil 4.1.c.' den görüldüğü gibi 266 nm, 367 nm ve 594 nm'de üç tane absorpsiyon bandı vardır. NPANI'e ait spektrumda gözlenen 633 nm'deki absorpsiyon bandının şiddeti azalmış ve aynı zamanda 594 nm'ye kaymıştır (Bu bant, ortamda Zn²⁺ katkılanmasının olmadığı bir miktar NPANI de olabilir). PANI spektrumunda gözlenen 295 nm ve 373 nm bantları ise 266 nm ve 367 nm'ye kaymıştır (NPANI'ye H⁺ iyonu katkılansaydı PANI'ye ait değerler gözlenebilirdi). Bu değişimlerin tamamı, NPANI yapısına Zn²⁺ iyonunun katıldığını (katkılındığını) kanıtlamaktadır. Bu polimerin katkı maddesi SO₄²⁻ (yükseltgenden gelen) ve NO₃⁻ (Zn(NO₃)₂ tuzunun çözünmesinden gelen) iyonlarıdır.



Şekil 4.1.2. Metal katkılanmış nötrapolianilin sentezi

Zn^{2+} katılmış NPANI'e PSS katılarak polimer sentezlenmiş ve bu polimerin UV-gör. spektrumu alınmıştır (Şekil 4.1.d.).



Şekil 4.1.d. NPANI-Zn²⁺-PSS polimerinin UV-gör. bölge spektrumu

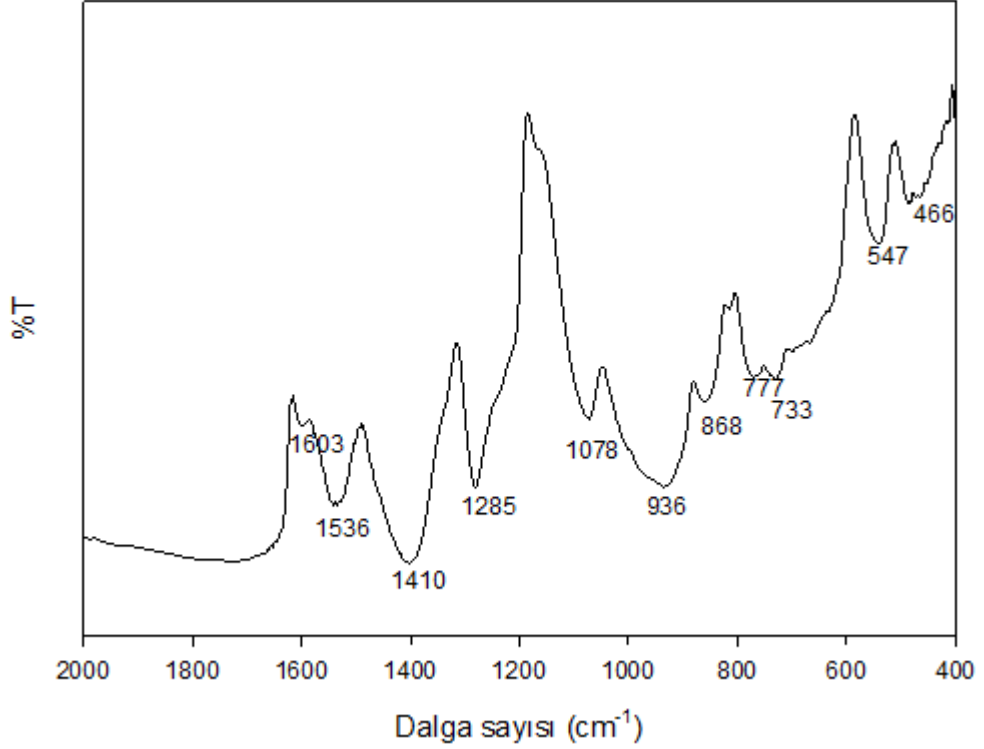
Bu spektrumda ise iki adet 267 nm ($\pi \rightarrow \pi^*$ geçişine ait) ve 375 nm'de (polaron-bipolaron geçişine ait) absorpsiyon bantları vardır. NPANI'e Zn^{2+} katılması ile PANI'ye benzer bir polimer oluşmaktadır. Ancak katkı maddesinin farklılığından dolayı absorpsiyon dalga boylarında bir kayma gözlenmiştir (PANI'deki katkı maddesi SO_4^{2-} iken bu polimerdeki katkı maddesi ise PSS'dir).

4.2. FTIR Spektroskopisi Çalışmaları

FTIR spektroskopisi iletken polimerlerin karakterizasyonlarında en çok kullanılan yöntemler arasında yer almaktadır. Özellikle sentezlenmiş polianilin kinoit mi yoksa benzenoit yapıda mı olduğunu belirlemede, hangi yapının daha baskın olduğunu belirlemede ve yapıların aydınlatılmasında çok kullanılmıştır ve de kullanılmaktadır. Bu tez çalışmasında da her bir polimerin karakterizasyonu ve yapılarının aydınlatılmasında FTIR spektrumlarından yararlanılmıştır (Şekil 4.2.a., 4.2.b., 4.2.c., 4.2.d.).

Anilin, H_2SO_4 (proton asidi) ve $(NH_4)_2S_2O_8$ (yükseltgen) içeren çözeltide polianilin (PANI) sentezlendi ve FTIR spektrumu alındı (Şekil 4.2.a). Şekil 4.2.a'dan da görüldüğü gibi PANI'e ait karakteristik bantların gözlemlendiği dalga sayıları; 1536 cm^{-1} , 1410 cm^{-1} , 1285 cm^{-1} , 1078 cm^{-1} , 936 cm^{-1} , 868 cm^{-1} , $777-733\text{ cm}^{-1}$, 547 cm^{-1} ve 466 cm^{-1} 'dir. UV-gör. bölge verilerini verirken vurgulandığı gibi PANI yapısı, ağırlıklı olarak benzenoit formdan oluştuğu için benzenoit yapıdaki N-C gerilme bandı $1536-1410\text{ cm}^{-1}$ gözlenmiştir. Literatürde bu gerilme için önerilen dalga sayısı aralığı 1498 cm^{-1} civarındadır. Kinoit yapıdaki C=N'a ait gerilme bandının ise 1560 cm^{-1} üzerinde gözlemlendiği önerilmektedir[59-60]. 1410 cm^{-1} bandı ise C=N⁺ gerilme bandına aittir. Bu gerilme bandının literatür değeri ise 1385 cm^{-1} olarak verilmiştir[60]. 1285 ve 1078 cm^{-1} bantları ise N-H ve C-C gerilme bantlarına aittir (literatür değerleri 1304 ve 1210 cm^{-1})[59-60]. 1200 cm^{-1} 'den küçük dalga sayılarda gözlenen

diğer bantlar ise C-C, N-H ve C-H düzlem içi ve düzlem dışı eğilme bantları olarak önerilmektedir.

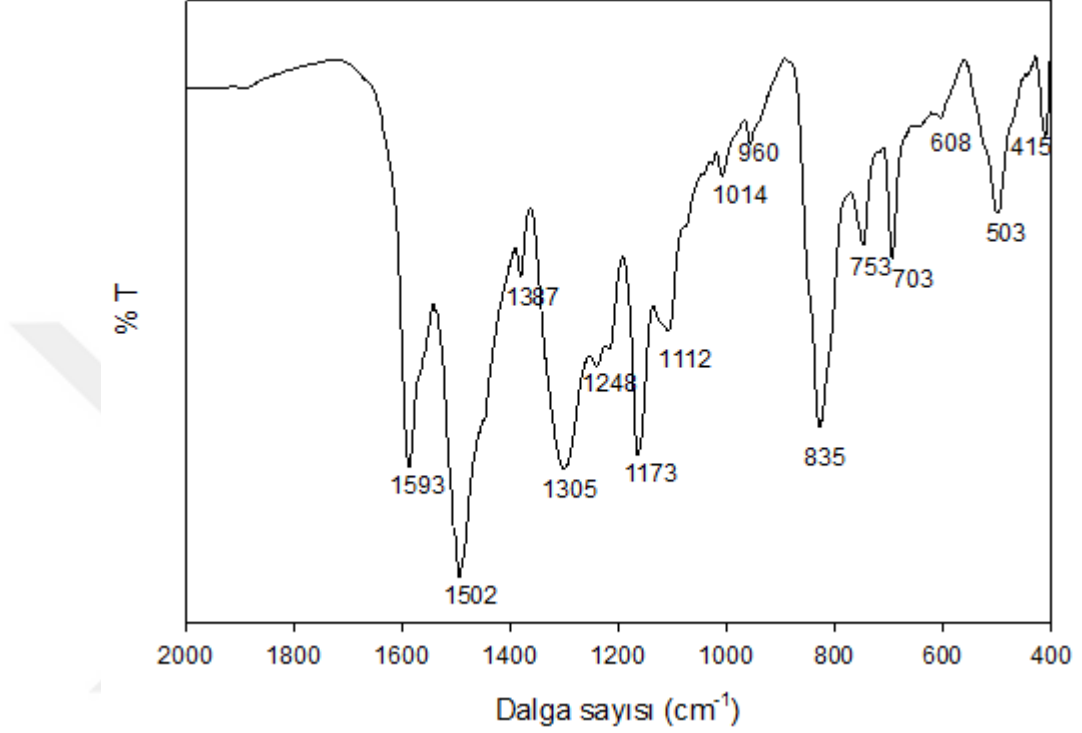


Şekil 4.2.a. PANI'nin FTIR spektrumu

Sentezlenmiş olan PANI kurutulmadan bir behere alınarak üzerine tetrabütül amonyum hidroksit bazı ilave edilerek 24 saat karıştırılarak bekletildi sonra süzüldü, yıkandı ve kurutuldu. Bu işlemle nötral polianilin (NPANI) polimeri elde edildi ve bu polimerin de FTIR spektrumu alındı (Şekil 4.2.b.).

NPANI polimerine ait karakteristik bant dalga sayıları ise; 1593 cm⁻¹, 1502 cm⁻¹, 1305 cm⁻¹, 1173 cm⁻¹, 835 cm⁻¹, 753 cm⁻¹, 703 cm⁻¹, 503 cm⁻¹ ve 415 cm⁻¹ 'dir. PANI (ES-PANI) polimerinden baz yardımıyla proton kopartıldığında NPANI (EB-PANI) oluşmuştur. PANI ve NPANI'ye ait dalga sayıları karşılaştırılırsa, iki polimerin birbirinden tamamen farklı olduğu görülür. PANI

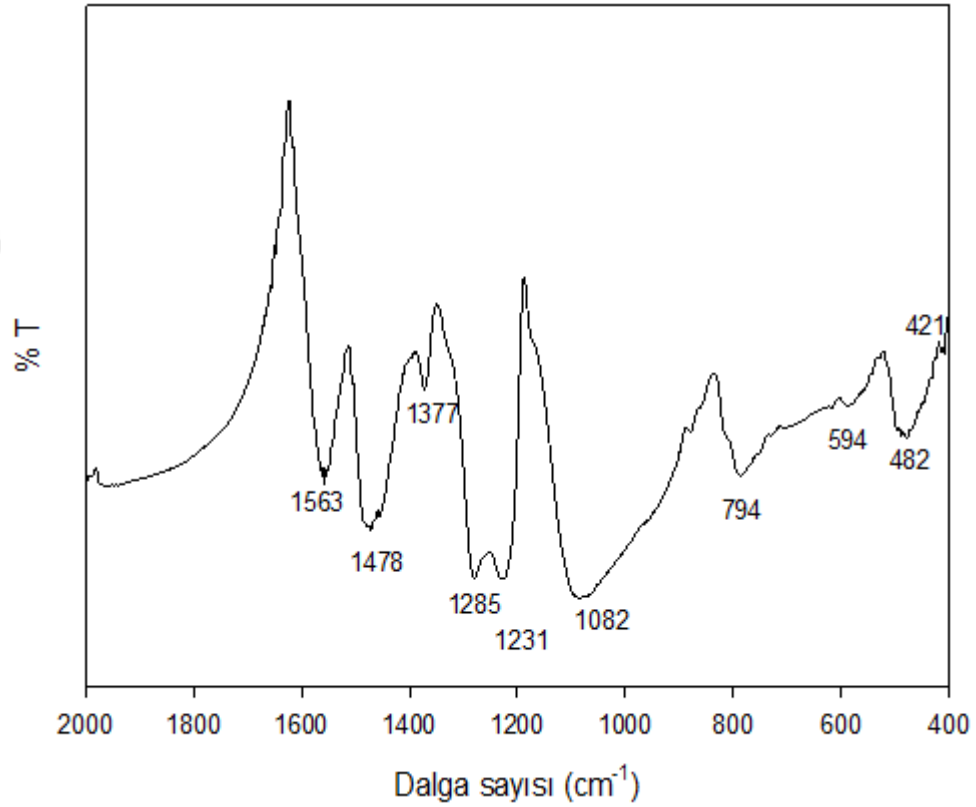
polimeri baz yardımıyla NPANI polimerine dönüştürüldüğünde 1593 cm^{-1} 'de bir bant gözlenmiştir. Yukarıda belirtildiği gibi bu bant ise kinoit yapıdaki C=C ve C=N gerilmelerine aittir.



Şekil 4.2.b. NPANI'nin (EB-PANI) FTIR spektrumu

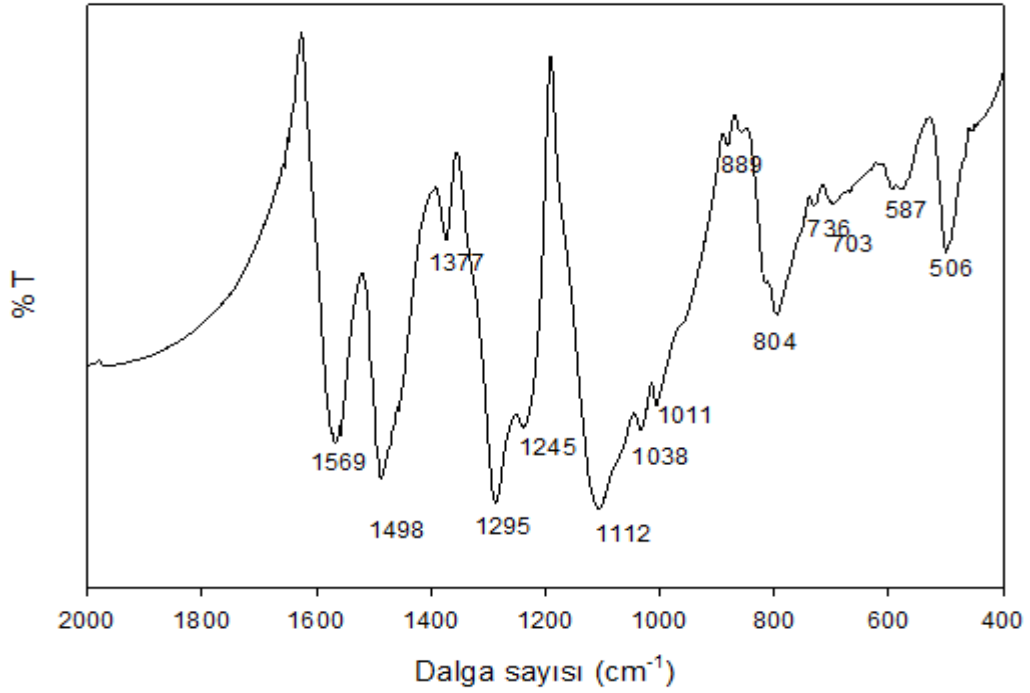
Süzülmüş ancak kurutulmamış NPANI üzerine çözücü eklenerek yeni bir çözelti hazırlandı ve bunun üzerine yavaş yavaş $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ çözeltisi eklendi ve 24 saat karıştırıldı, süzüldü, yıkandı, kurutuldu ve FTIR spektrumu alındı (Şekil 4.2.c). Bu işlemlerden sonra oluşan polimer ise Zn^{2+} katkılanmış PANI'dir, (PANI- Zn^{2+}). Bu polimerin katkı maddesi, özel bir katkı maddesi kullanılmadığı için yükseltenin bozunması ile oluşan SO_4^{2-} ve $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ 'den gelen NO_3^- 'dir. PANI- Zn^{2+} polimerine ait karakteristik bant dalga sayıları ise; 1563 cm^{-1} , 1478 cm^{-1} , 1377 cm^{-1} , $1285\text{-}1231\text{ cm}^{-1}$, 1082 cm^{-1} , 794 cm^{-1} , ve 482 cm^{-1} 'dir.

Bu dalga sayı değerleri, NPANI'e ait dalga sayıları (1593, 1502, 1305, 1173, 835, 753, 703, 503 ve 415 cm^{-1}) ile karşılaştırılacak olursa NPANI'ye ait bütün bantların kaybolduğu ve yeni bantların olduğu (veya bantların dalga sayılarının kaydığı) görülür. Bu durum, NPANI yapısına Zn^{2+} 'nin katkılındığını, yani NPANI- Zn^{2+} polimerinin olduğunu göstermektedir. NPANI- Zn^{2+} 'ye ait olan dalga sayıları PANI' ait değerlerle (1536, 1410, 1285, 1078, 936, 936, 868, 777-733, 547 ve 466 cm^{-1}) karşılaşılacak olursa, NPANI- Zn^{2+} polimerinin PANI'den de farklı olduğu görülür. Bu farkın nedeni H^+ ve Zn^{2+} türlerinin azot atomuna bağlanma derecelerinin (bağlanma kuvvetlerinin) (N-H^+ ve N-Zn^{2+}) birbirlerinden farklı olması ve H^+ ile Zn^{2+} 'nin polimer zinciri üzerindeki bağ kuvvetlerine etkisi birbirinden farklıdır.



şekil 4.2.c. NPANI- Zn^{2+} polimerinin FTIR spektrumu

Tezin amaçlanan hedefi “metal desteği ile PSS katkılanmış polianilin polimeri sentezlemektir”. Metal desteği ile PSS katkılanmış polianilin sentezlemek için yıkanmış NPANI üzerine çözücü ilave edilerek bir karışım elde edilmiştir. Bu karışım üzerine Zn^{2+} ve PSS içeren çözeltiler ilave edilmiş ve son karışım karıştırılarak 24 saat bekletilmiştir. Süzme, yıkama ve kurutma işleminden sonra elde edilen polimerin (NPANI- Zn^{2+} -PSS) FTIR spektrumu alınmıştır. Bu polimerin karakteristik dalga sayıları ise 1569 cm^{-1} , 1498 cm^{-1} , 1377 cm^{-1} , 1295 cm^{-1} , 1245 cm^{-1} , 1112 cm^{-1} , 1038 cm^{-1} , 1011 cm^{-1} , 804 cm^{-1} ve 506 cm^{-1} 'dir. Özellikle bu polimer ile NPANI- Zn^{2+} polimerinin dalga sayıları (1563 , 1478 , 1377 , 1285 - 1231 , 1082 , 794 ve 482 cm^{-1}) karşılaştırılırsa, dalga sayılarında kayma olduğu görülecektir. Bu kaymanın nedeni ise her iki polimerin katkı maddelerinin farklı olmasıdır (SO_4^{2-} - NO_3^- ve PSS).

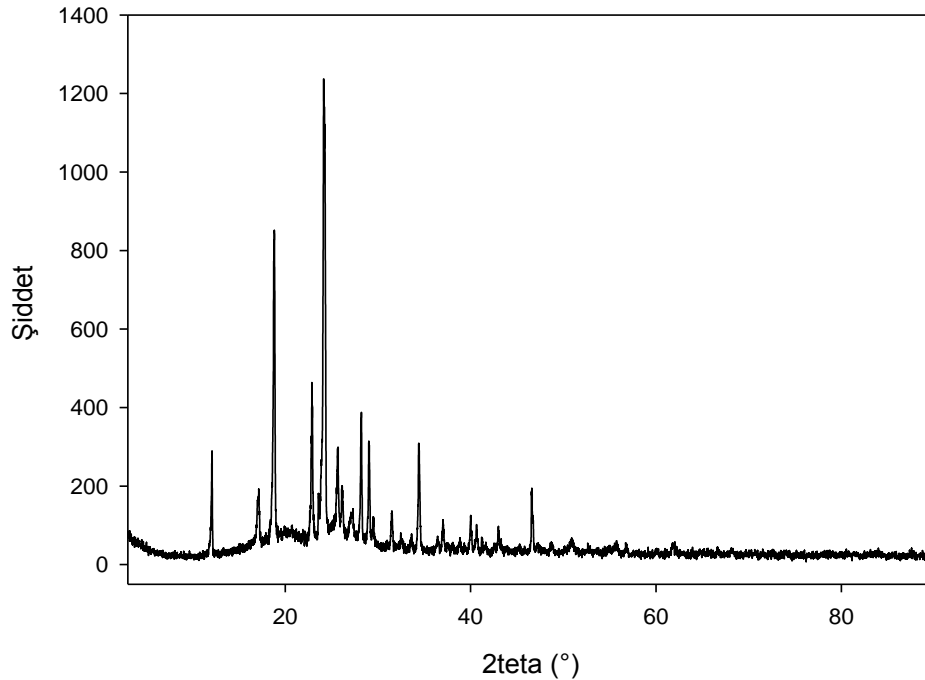


Şekil 4.2.d. PANI- Zn^{2+} -PSS polimerinin FTIR spektrumu

4.3. X-Işını Kırınım Difraktometresi (XRD) Çalışmaları

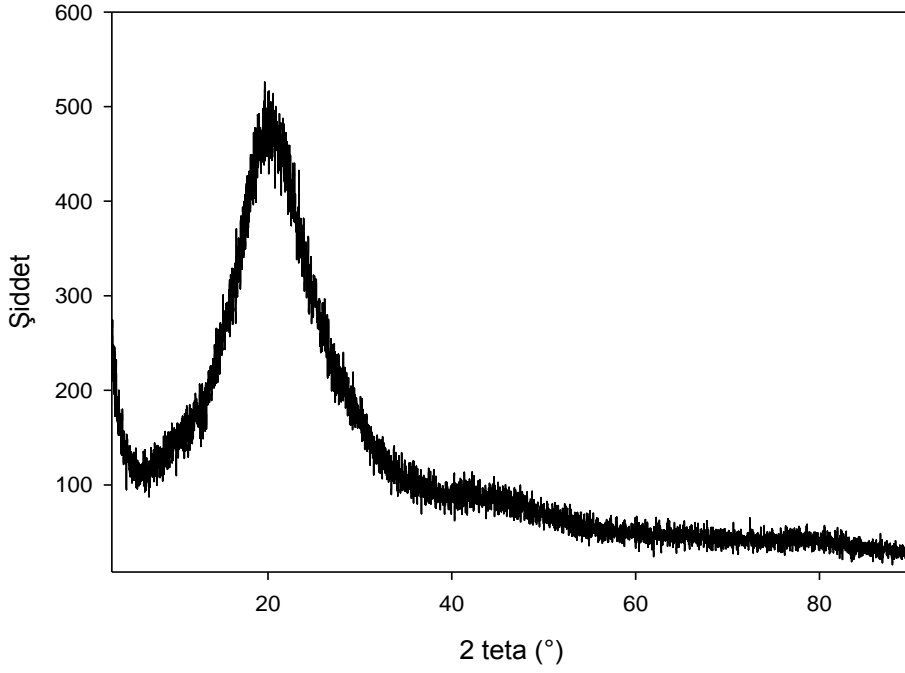
İletken polimerlerin karakterizasyonunda XRD yöntemi sık sık kullanılmaktadır[29]. İletken polimerlerin karakterizasyonunda, polimer yapıları çok karmaşık olduğu için daha çok yapı aydınlatılması yerine yapısal değişiklikleri ortaya çıkarmak için kullanılmaktadır. Bu tez çalışmasında, sentezlenmiş olan polimerlerin yapısal değişikliklerini ve polimerlerin kristal veya amorf yapıda olduklarını belirlemek için XRD çalışmaları yapılmıştır. Sentezlenen polimerlerin (PANI, NPANI, NPANI-Zn²⁺ ve NPANI-Zn²⁺-PSS) kristal yapısını aydınlatmak ve sentezlenen polimer arasında karşılaştırma yapabilmek için her bir polimerin X-ışını kırınım difraktometresi(XRD) spektrumları alınmıştır (Şekil 4.3.a, 4.3.b, 4.3.c, 4.3.d.).

PANI'nin XRD spektrumu (Şekil 4.3.a.), polianilin polimerinin kristal yapıda olduğunu göstermektedir.



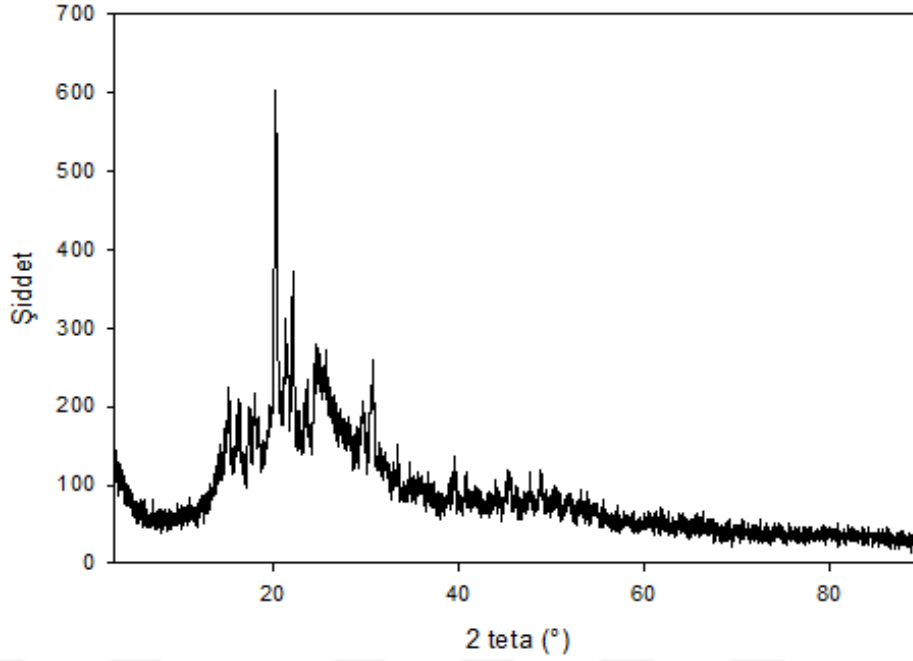
Şekil 4.3.a. PANI'nin XRD Spektrumu

PANI'den baz yardımıyla proton koparılması sonucu NPANI oluşmaktadır. XRD spektrumu (Şekil 4.3.b.) incelendiğinde görülecektir ki PANI 'den baz ile proton koparıldığında PANI'den farklı ve amorf yapıda nötral polianilin (NPANI) polimeri oluşmaktadır.



Şekil 4.3.b. NPANI'nin XRD Spektrumu

Şekil 4.3.c.'ye göre NPANI'e Zn^{2+} iyonu katıldığında, polimerin yapısı değişmekte ve amorf yapıda olan polianilin polimeri tekrar kristal özellik kazanmaktadır.

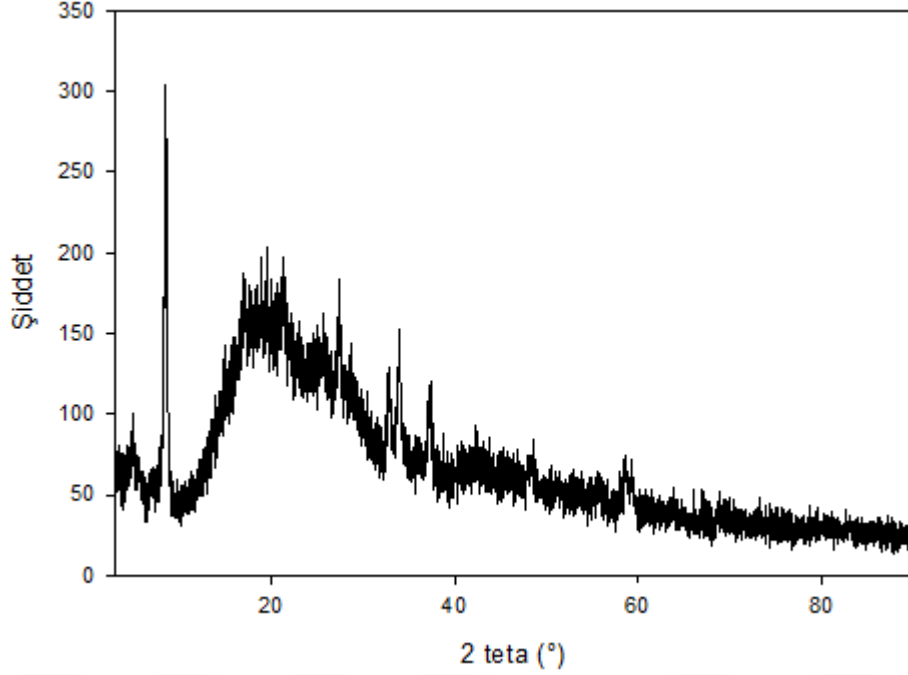


Şekil 4.3.c. NPANI-Zn²⁺polimerinin XRD Spektrumu

Polimerlere katılan katkı maddeleri, polimerlerin özelliklerini değiştirmiştir. Bunun nedeni ise, katkı maddeleri genellikle eksi (-) yüklü anyonlardır (BF₄⁻, ClO₄⁻, Cl⁻, I⁻ gibi). Polimerler ise artı (+) yüklü türlerdir. Polimer-katkı maddesi etkileşimi tamamen bir elektrostatik çekime dayalı bir etkileşimdir. Her bir katkı maddesinin üzerindeki eksi yük gücü ve dolayısıyla polimer-katkı maddesi etkileşim derecesi birbirinden farklıdır. Bu farklılık ise polimerin morfolojik (yapısal) özelliğini değiştirmektedir.

NPANI-Zn²⁺ polimerine PSS dopant maddesi katıldı ve NPANI-Zn²⁺-PSS polimeri elde edildi. Bu polimerin XRD spektrumu alındı (Şekil 4.3.d.). Şekil 4.3.c. (katkı maddesi SO₄²⁻ ve NO₃⁻) ve Şekil 4.3.d. (katkı maddesi PSS) karşılaştırılacak olursa katkı maddelerinin polimer yapısı üzerine yaptığı etki açık olarak görülecektir. Bu farklılığa göre, PANI-Zn²⁺ polimerine PSS'nin katılanabildiği önerilebilir. Bu spektruma göre PSS katkılı polimer de kristal özelliğe sahiptir.

Şekil 4.3.c. ve Şekil 4.3.d.'nin karşılaştırıldığında elde edilecek sonuçlardan bir tanesi de bu iki polimerin (NPANI-Zn²⁺ ve NPANI-Zn²⁺-PSS) yapısal ve kristal özellik bakımından birbirlerinden farklı olduklarıdır.

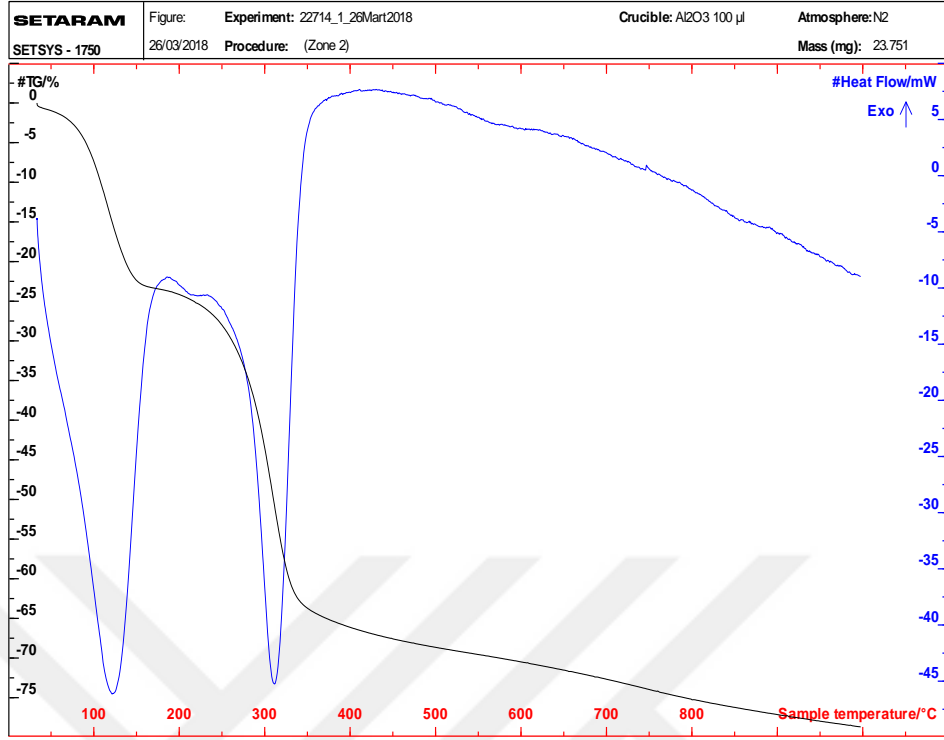


Şekil 4.3.d. NPANI-Zn²⁺-PSS polimerinin XRD Spektrumu

4.4.Termogravimetri Analizi Çalışmaları

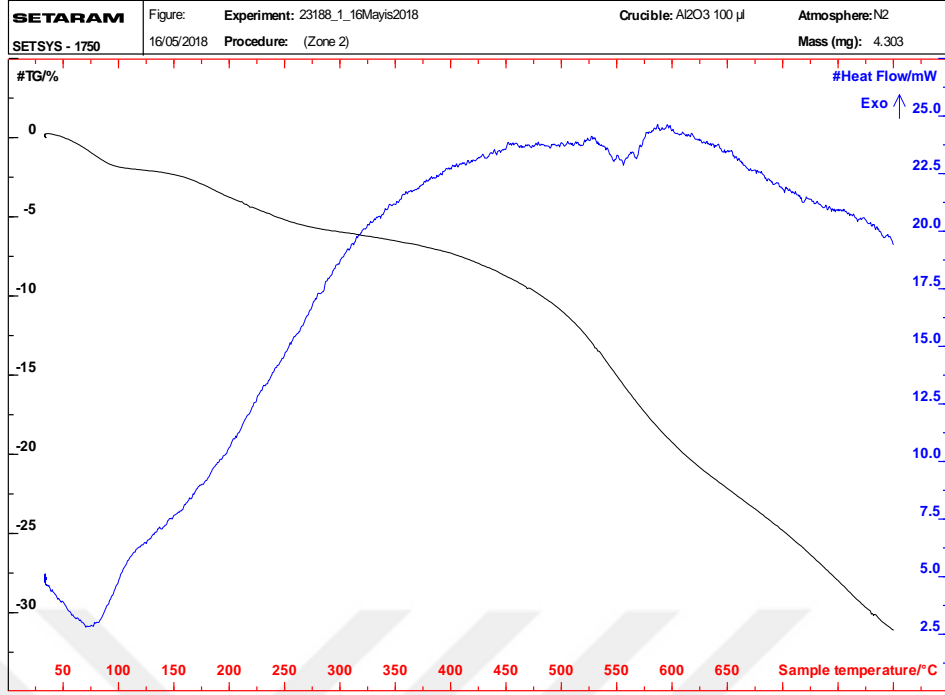
Termal analiz eğrileri azot atmosferi altında ve 35-1000 °C aralığında 10 °C/dak. sıcaklık hızında alınmıştır. Şekil 4.4.a., 4.4.b., 4.4.c., 4.4.d. sentezlenen polimerlere ait TGA eğrileri verilmiştir.

PANI polimerine ait TGA spektrumunda (Şekil4.4.a.), iki keskin 115 °C ve 305 °C'lerde kütle kaybı davranışları görülmüştür. 150 °C'den düşük sıcaklıklarda başlayan kütle kaybının yapıdaki su ve dopant anyonlarının uzaklaşmasından kaynaklandığı önerilmiştir[35]. 300°C'den sonra gözlenen kütle kaybı ise (+) yüklü yapıdaki polimer zincirlerinin bozunmasına aittir.



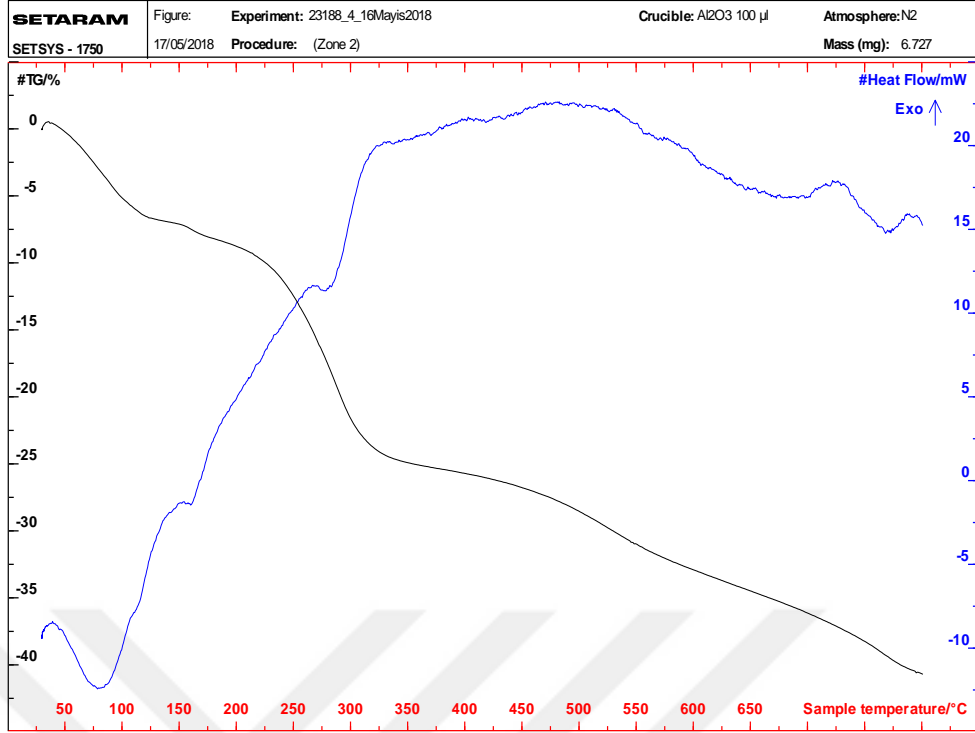
Şekil 4.4.a. PANI'nin TGA eğrisi

Şekil 4.4.b.'den görüldüğü gibi 60-100 °C arasında çok az bir bozunma ve daha çok da 400 °C'den yüksek sıcaklıklarda bozunmalar vardır. 60-100 °C arası muhtemeldir ki nemden ve adsorplanmış katkı maddelerinin kaybindan kaynaklanmaktadır. PANI'den baz yardımıyla H⁺ koparıldığında polimer yapısındaki (+) yüklü yapı, yüksüz polimer zincirine dönüşmektedir. Yüksüz polimer zinciri ise 400-600 °C aralığında bozunmaktadır.



Şekil 4.4.b. NPANI'nin TGA eğrisi

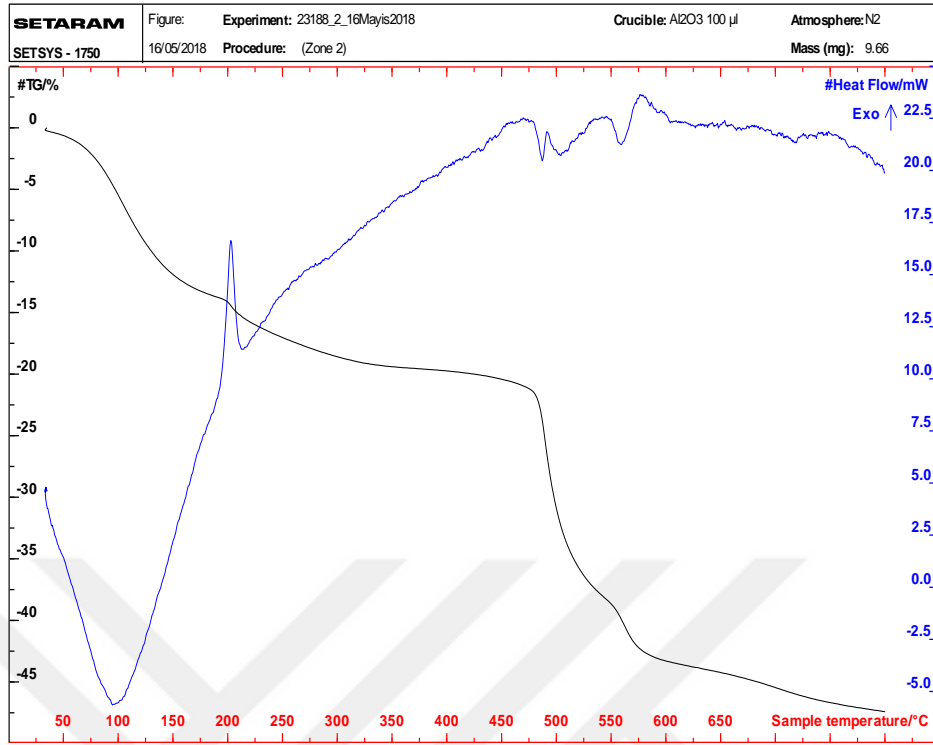
NPANI-Zn²⁺ polimerine ait TGA eğrisi Şekil 4.4.c.'de görülmektedir. NPANI polimerine Zn²⁺iyonu katıldığında yeniden polimer yapısında (+) yüklü birimler oluşmaktadır. Bu termogramdan, 60-100 °C arası nem ve adsorbe olmuş katkı madde kayıpları, 200-300 °C aralığında (+) yük birimli polimer zincirlerinin bozunması ve 400-600 °C aralığında ise (+) yük birimli polimer zincirlerinin bozunması davranışları görülmüştür.



Şekil 4.4.c. NPANI-Zn²⁺ polimerinin TGA eğrisi

PANI-Zn²⁺ polimerine PSS katıldığında polimerin bozunma sıcaklığı 200-300 °C aralığından 450-500 °C aralığına kaymaktadır (Şekil 4.4.d). Bu termal davranışlara göre, PANI-Zn²⁺'ye PSS katıldığında polimerin ısıl olarak bir miktar karalılık kazandığı önerilebilir.

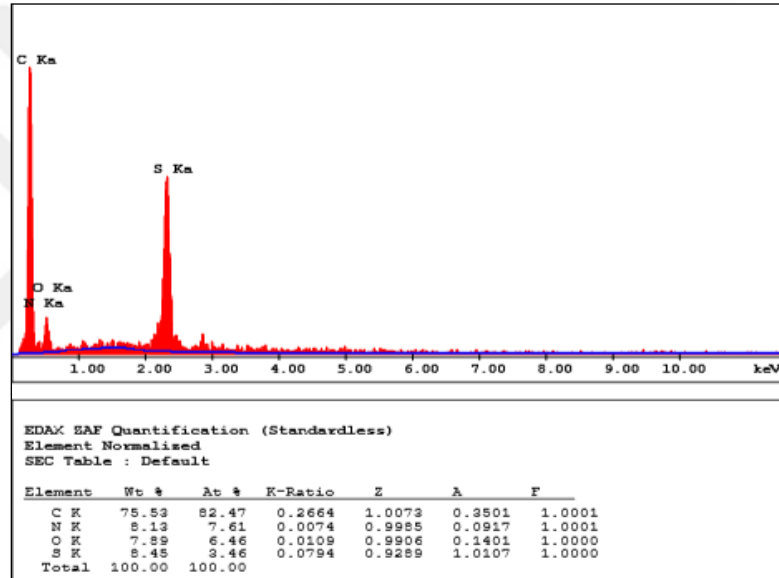
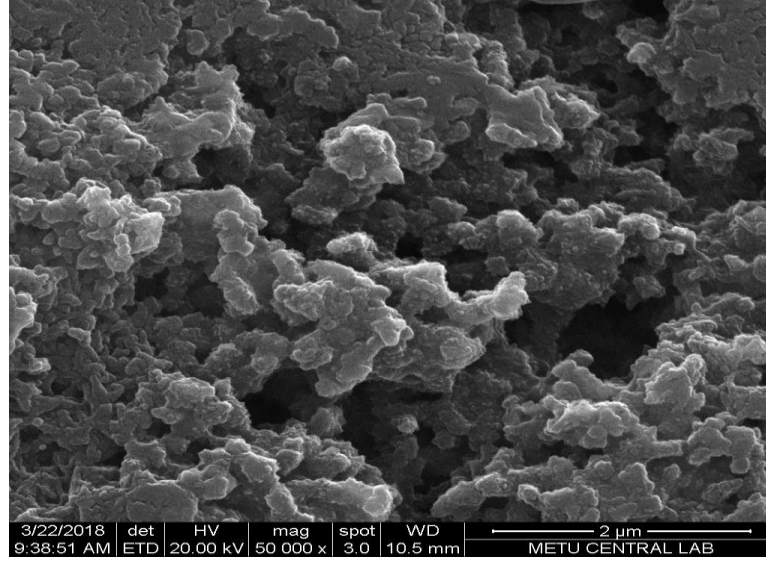
Bu termogramdan da görüleceği gibi üç farklı sıcaklık aralığında bozunma davranışları vardır. 150 °C'nin altındaki kütle kaybı yapıdaki su ve katkı maddelerinin kaybına aittir. 250-400 °C aralığındaki kütle kaybı, Zn²⁺ katılması ile oluşan (+) yüklü polimerin bozunmasına aittir (en fazla bozunma bu aralıkta gözlenmiştir). Az miktarda kütle kaybı ise 500-650 °C aralığında ve (+) yüksüz nötral polimerin bozunmasına aittir.



Şekil 4.4.d. NPANI-Zn²⁺-PSS polimerinin TGA eğrisi

4.5. SEM ve EDS Çalışmaları

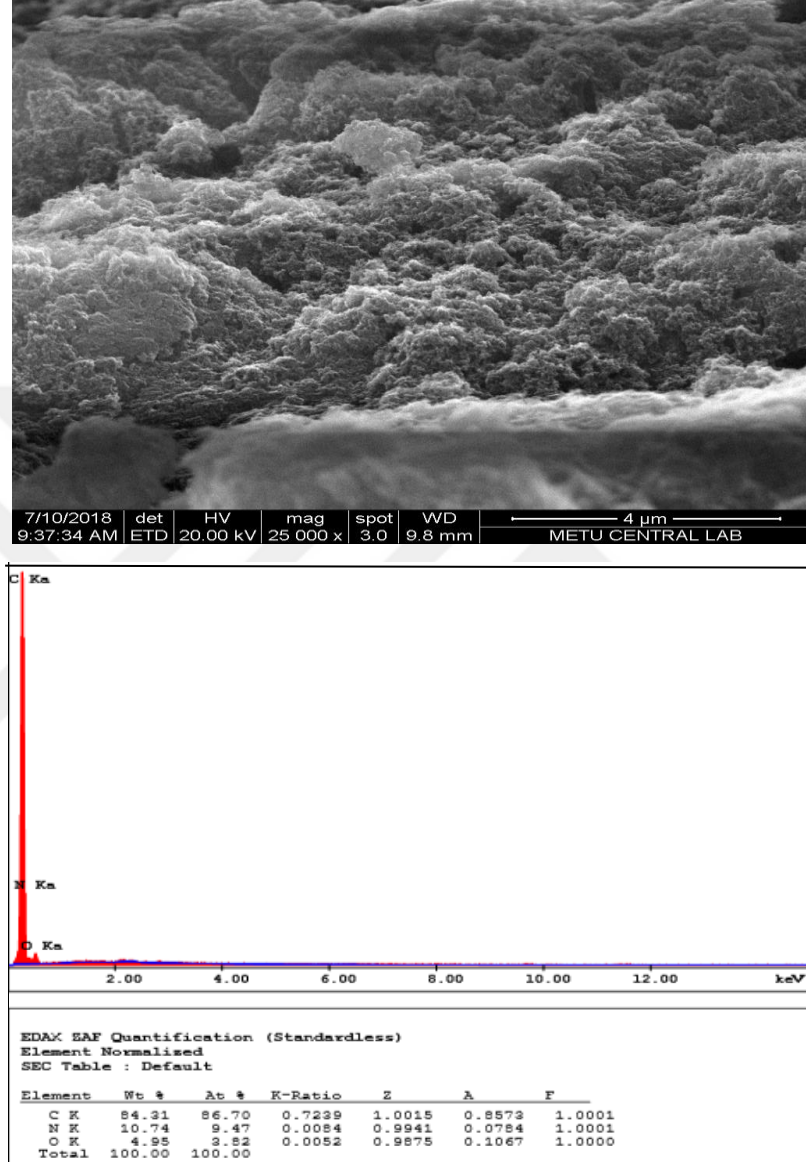
Tez çalışması kapsamında sentezlenmiş olan polimerlerin morfolojik yapısını aydınlatmak için SEM fotoğrafları, polimerlerin yapısında bulunan kükürtün(S) varlığını ve yaklaşık % miktarlarını belirlemek için de EDS spektrumları alınmıştır. PANI'ye ait SEM fotoğrafı ve EDS spektrumu Şekil 4.5.a.'da verilmiştir.



Şekil 4.5.a. PANI'nin (ES-PANI) SEM Görüntüsü ve EDS spektrumu

EDS spektrumunda gözlenen C, O ve N, anilinin yapısında bulunan elementlerdir. Bu spektrumda gözlenen kükürt (S) ise yükseltgen yapısında bulunan kükürtün polimere dopant olarak katılmasından kaynaklanmıştır (yükseltgen $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ olduğu için katkı (dopant) maddesi SO_4^{2-} 'dir). Bu spektruma göre PANI polimerindeki % kükürt miktarı 8,45'dir.

PANI polimerinin baz ile reaksiyonundan elde edilen NPANI'ye ait SEM fotoğrafı ve EDS spektrumu Şekil 4.5. b.'de verilmiştir.

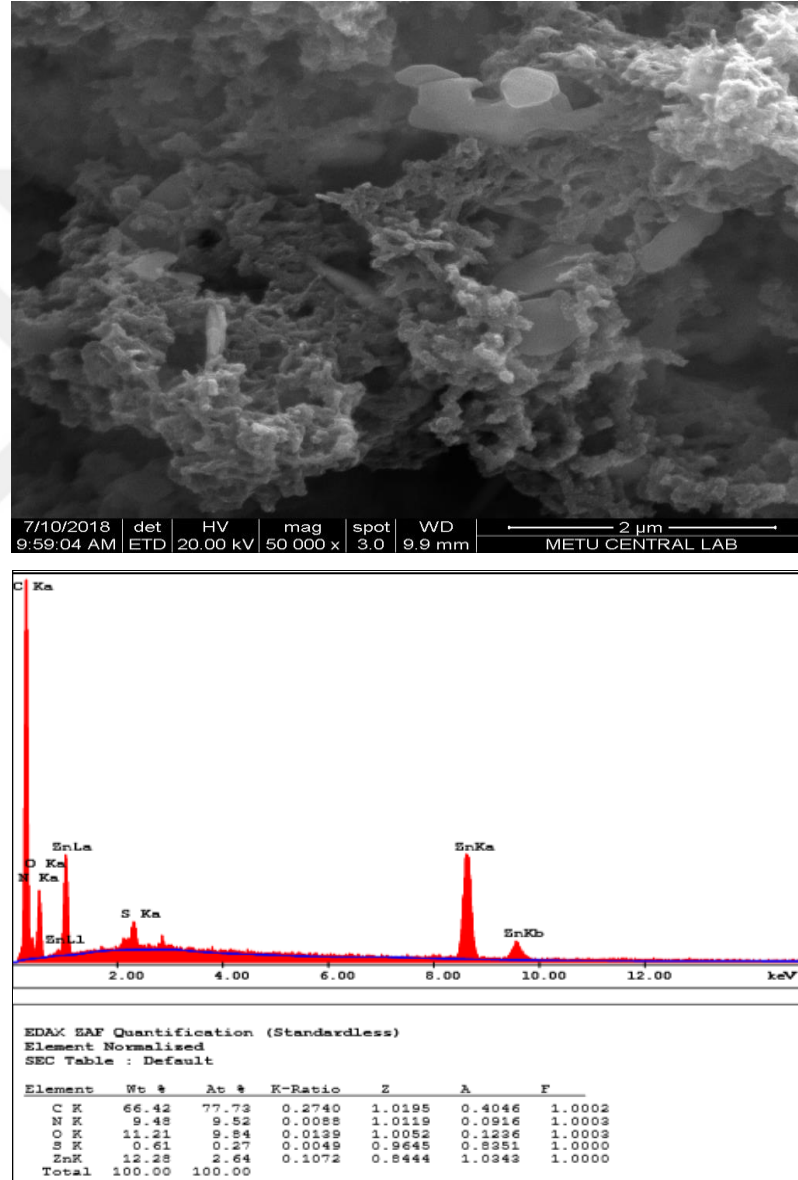


Şekil 4.5.b. NPANI'nin SEM Görüntüsü ve EDS spektrumu

SEM fotoğraflarına göre, PANI polimeri baz ile etkileştirildiğinde polimerin yapısı tamamen değişmektedir. Yani PANI'nin yapısı NPANI'den tamamen farklıdır. EDS spektrumu ise PANI'nin baz ile etkileşimesi ile PANI'de

bulunan S miktarının kaybolduğunu yani PANI'nin NPANI polimerine dönüştüğünü göstermektedir.

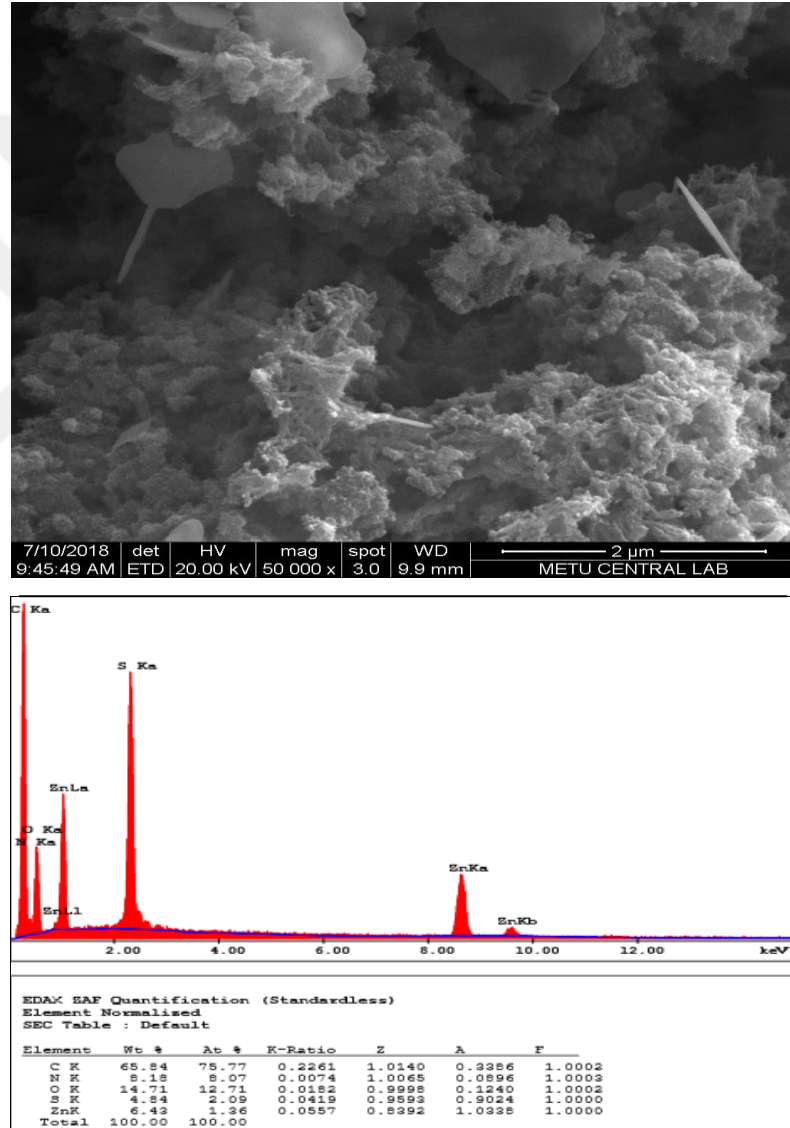
NPANI polimerine Zn^{2+} katılarak hazırlanmış olan NPANI- Zn^{2+} polimerinin morfolojik yapısını karakterize etmek için SEM fotoğrafı ve EDS spektrumu alınmıştır (Şekil 4.5.c.).



Şekil 4.5.c. NPANI- Zn^{2+} polimerinin SEM fotoğrafı ve EDS spektrumu

SEM fotoğrafı NPANI yapısına Zn^{2+} iyonunun katıldığını göstermektedir. EDS spektrumuna göre NPANI polimerine %12,28 Zn^{2+} katılmıştır. %0,61 S miktarı, yükseltgenden $((NH_4)_2S_2O_8)$ gelen safsızlığıdır.

NPANI- Zn^{2+} polimerine PSS katkıları ile sentezlenmiş olan NPANI- Zn^{2+} -PSS polimerinin morfolojik yapısını aydınlatmak için SEM fotoğrafı ve EDS spektrumu alınmıştır (Şekil 4.5.d.).



Şekil 4.5.d. PANI- Zn^{2+} -PSS polimerinin SEM fotoğrafı ve EDS spektrumu

SEM'e göre polimer yapısı değişmektedir. EDS verilerine göre ise polimer yapısındaki % Zn²⁺ miktarı 6,43 iken % S miktarı ise 4,84'dür. Bu yapıda S'ün bulunması, NPANI-Zn²⁺ polimerinin PSS ile katkılandığını gösterir.

4.6. İletkenlik Ölçümleri Çalışmaları

Sentezlenen polimerler (PANI, NPANI, NPANI-Zn²⁺-PSS ve NPANI-Zn²⁺) preslenerek pellet haline getirildikten sonra pellet kalınlıkları ölçüldü. Ölçülen bu değer cihaza tanımlandıktan sonra ölçüm cihazının altın kaplı dört ucu pellete sıkıştırılarak kontak bağlantısı yapıldı. Daha sonra her bir polimer için, potansiyel düşüşün ölçümünde 10 farklı akım değeri kullanılarak iletkenlik değerleri okundu. Okunan değerlerin ortalaması hesaplanmıştır (Çizelge 4.1.).

Çizelge 4.1. Four-probe (dört nokta) tekniği ile ölçülen kuru iletkenlik sonuçları.

NUMUNE NO	NUMUNE ADI	İLETKENLİK (S/cm)
1	PANI	1,45x10 ⁻¹
2	N-PANI	3,85x10 ⁻⁸
6	NPANI-Zn ²⁺ -PSS	6,7x10 ⁻²
10	NPANI-Zn ²⁺	5,307x10 ⁻³

Four-probe tekniği ile ölçülen iletkenlik değerleri Çizelge 4.1.'de verilmiştir. En iyi iletkenlik PANI polimerinde, en düşük iletkenlik ise NPANI polimerinde ölçülmüştür. NPANI polimeri Zn²⁺ile katkılandığında ise iletkenlik değeri tekrar artmıştır.

4.7. Polianilin, Nötrapolianilin, Nötrapolianilin-Zn²⁺, Nötrapolianilin-Zn²⁺-PSS Polimerlerinin Fotokatalitik Aktivitelerinin İncelenmesi

Fotokatalitik etki isminden de anlaşılacağı gibi foton varlığında yani ışık varlığında gözlenen bir kimyasal olaydır. Tez kapsamında sentezlenmiş olan polimerlerin fotokatalitik aktivitesi, UV ışık altında metilen mavisi (metilenblue, MB) boyasının bozunması incelenerek ölçülmüştür. UV ışık kaynağı olarak UV-C tüp lamba Philips (Hollanda) marka G15T8 model filtresiz lamba kullanılmıştır. 3 mL MB boya çözeltisine katalizör eklenmiş ve homojenliği sağlamak için çözelti ışık kaynağı altına konmadan önce karıştırılmış ve bozunma dengesinin kurulması için çözelti 30dk karanlıkta bekletilmiştir.

MB fotokatalitik aktivitesi oda sıcaklığında, katalizör varlığında, katalizör yokluğunda, karanlık ve UV ışık altında incelendi. MB'nin bozunma verimleri aşağıdaki formülle hesaplanmıştır.

$$\text{Bozunma (Degradation)} = \left[\frac{(C_0 - C)}{C_0} \right] \times 100 \quad (1)$$

C_0 = Boyanın ışık altına konmadan önceki konsantrasyonu.

C = Boyanın ışık kaynağı altına konulduktan belli bir süre sonraki konsantrasyonu.

4.7.1. PANI'nin Fotokatalitik Aktivitesinin İncelenmesi

PANI polimerinin fotokatalitik özelliğini araştırmak için PANI-MB-çözücü ve MB-çözücü karışımları hazırlanmıştır ve bu karışımların absorpsiyonları UV ışığı altında ve karanlıkta (UV ışınsız) ölçülmüştür. Fotokatalitik çalışmaları için 3 farklı deney yapılmıştır (Şekil 4.7.1.a).

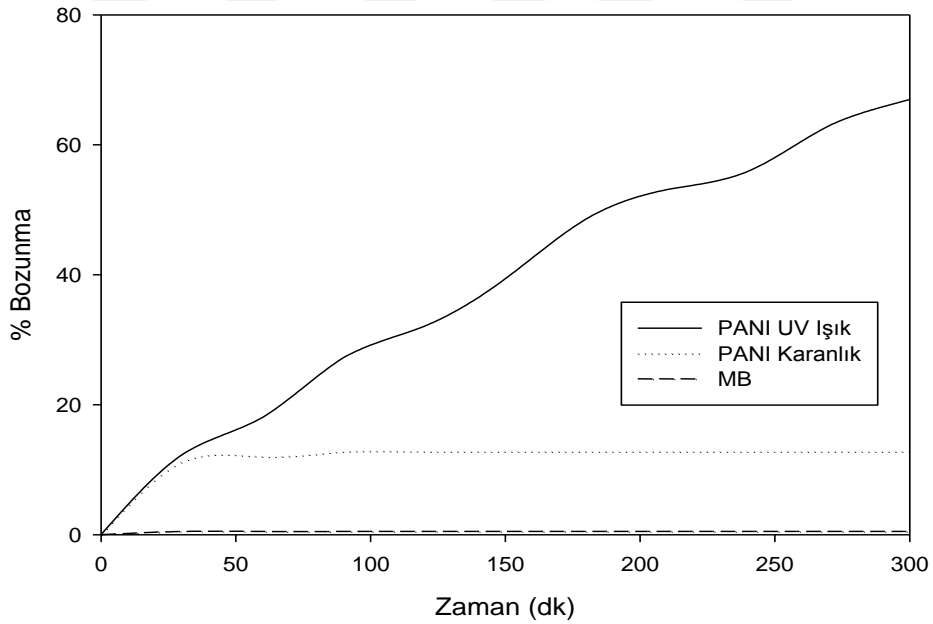
Birinci deneyde, boyaların bozunması, katalizörsüz (PANI'siz)UV ışığı kaynağı altında incelenmiştir. Yapılan deney sonucuna göre katalizör

olmadığında MB sadece UV ışığı ile bozunmamaktadır (UV ışını tek başına fotokatalitik özellik göstermemektedir).

İkinci deneyde, MB içeren karışıma PANI katalizörü eklenerek PANI'nin fotokatalitik davranışı, karanlıkta incelenmiştir. Bu deney sonunda, MB boyasının PANI katalizörü varlığında karanlıkta %13 bozunduğu gözlenmiştir.

Üçüncü deneyde ise MB içeren karışıma yine PANI katalizörü ilave edildi ve PANI'nin fotokatalitik davranışı UV ışığı altında incelenmiştir. UV ışığı altında ve katalizör (PANI) varlığında MB boyası %67'e yakını bir bozunma göstermiştir.

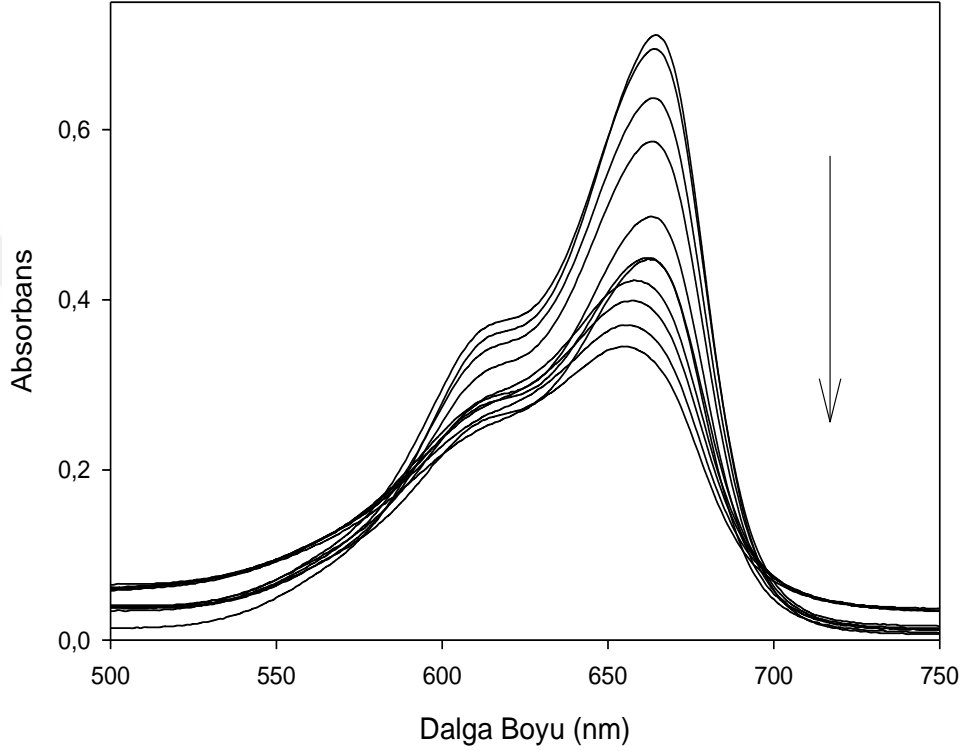
Bu üç deney gösterdi ki, PANI polimeri karanlıkta çok az, UV ışığı varlığında ise daha fazla fotokatalitik özelliğe sahiptir.



Şekil 4.7.1.a. PANI varlığında-yokluğunda ve UV ışığı altında-karanlıkta MB boyasının bozunma hızı

MB'nin fotokatalitik bozunmasının zamanla değişimi, PANI katalizörünün varlığında ve UV ışığı kaynağı altında, incelenmiştir (Şekil 4.7.1.b.). Şekil

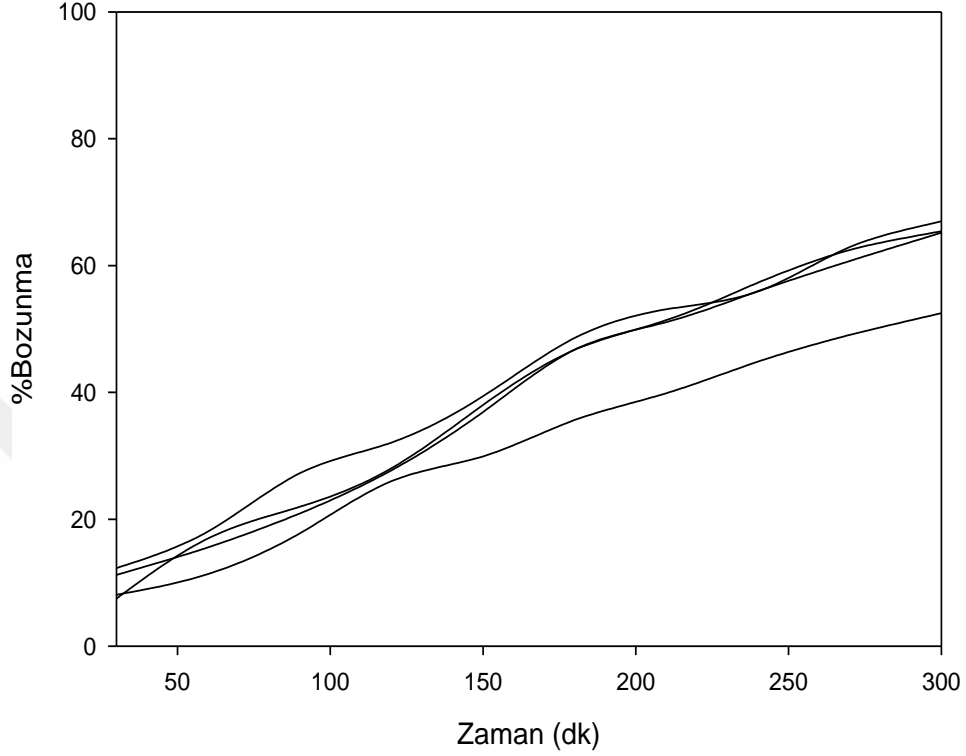
4.7.1.b.'de de görüldüğü gibi MB'nin ait 640 nm ve 664 nm'lerde iki absorpsiyon bandı vardır. Bu şekilden de görüldüğü gibi, MB boyası katalizör varlığında zamanla artan bir bozunma göstermektedir. MB boyası bu deneye göre (PANI katalizörü varlığında ve UV ışığı altında) 300 dakika sonunda %67'ye yakın bir bozunma göstermiştir.



Şekil 4.7.1.b. PANI-MB-çözücü karışımının UV ışığı altında ve farklı zamanlarda alınan UV-gör. absorpsiyon spektrumları

PANI'nin fotokatalizör olarak kaç kez kullanılabileceğini (tekrarlanabilirliğini) belirlemek için PANI'nin UV ışığı altında dört kez fotokatalitik etkisi incelenmiştir (Şekil 4.7.1.c.). Bunun için PANI polimerinden 1,6 mg alınarak bunun üzerine 3 mL (1×10^{-5} M) MB sıvısından ilave edilerek bir karışım hazırlanmış ve bu karışımın absorbans değerleri ölçülmüştür. Ölçümden sonra katalizör, boyadan santrifüj yardımıyla ayrılıp kurutulduktan sonra

tekrar MB boya çözeltisi içine tekrar konulup aynı prosedürle fotokatalitik etkisi incelenmiştir.



Şekil 4.7.1.c. PANI'nin fotokatalizör olarak kullanım sayısını belirlenmesine ait % bozunma-Zaman grafiği

Şekil 4.7.1.c.'de görüldüğü gibi kullanım sayısı arttıkça % bozunma veriminde (PANI'nin fotokatalitik özelliğinde) az da olsa bir miktar azalma olmaktadır. Bunun nedeni, katkılanmış olarak sentezlenen polimerin zamanla katkı maddesi kaybının olması (zamanla polimerin bozunması) olabilir. Dopant kaybetmiş polimer yalıtkan forma dönüşmektedir. Yalıtkan polimerlerde band gap aralığı oldukça yüksek olduğu için fotokatalitik özellik göstermezler.

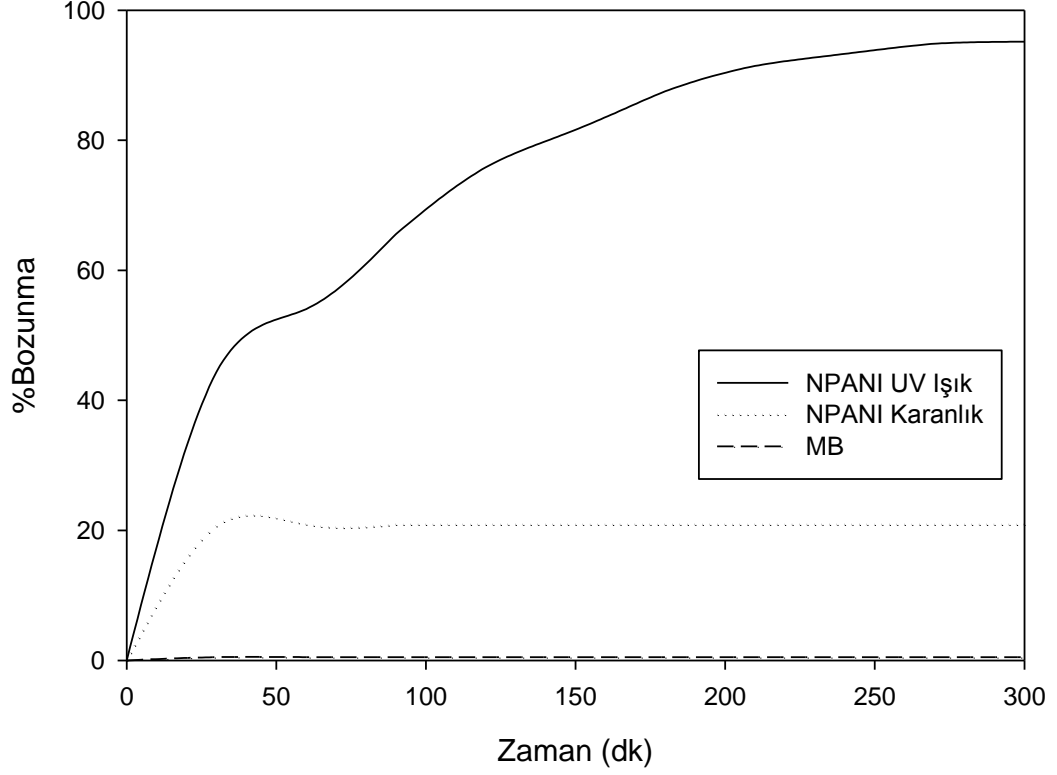
4.7.2. NPANI'nin Fotokatalitik Etkisinin İncelenmesi

PANI ile ilgili çalışmalarda olduğu gibi NPANI'nin fotokatalitik etkisini incelemek için NPANI-MB-özücü karışımı ve MB-özücü karışımları hazırlanmıştır. NPANI nin fotokatalitik davranışı UV ışığı altında ve karanlıkta (UV ışınsız) için 3 farklı deney yapılmıştır (şekil 4.7.2.a.).

Deneylerden birinde, MB'nin katalizörsüz ortamda ve UV ışık kaynağı altında bozunması ve 300 dk sonunda %1'dir. Bu sonuca göre UV ışını boyanın bozunmasında katalizör etkisi göstermemektedir.

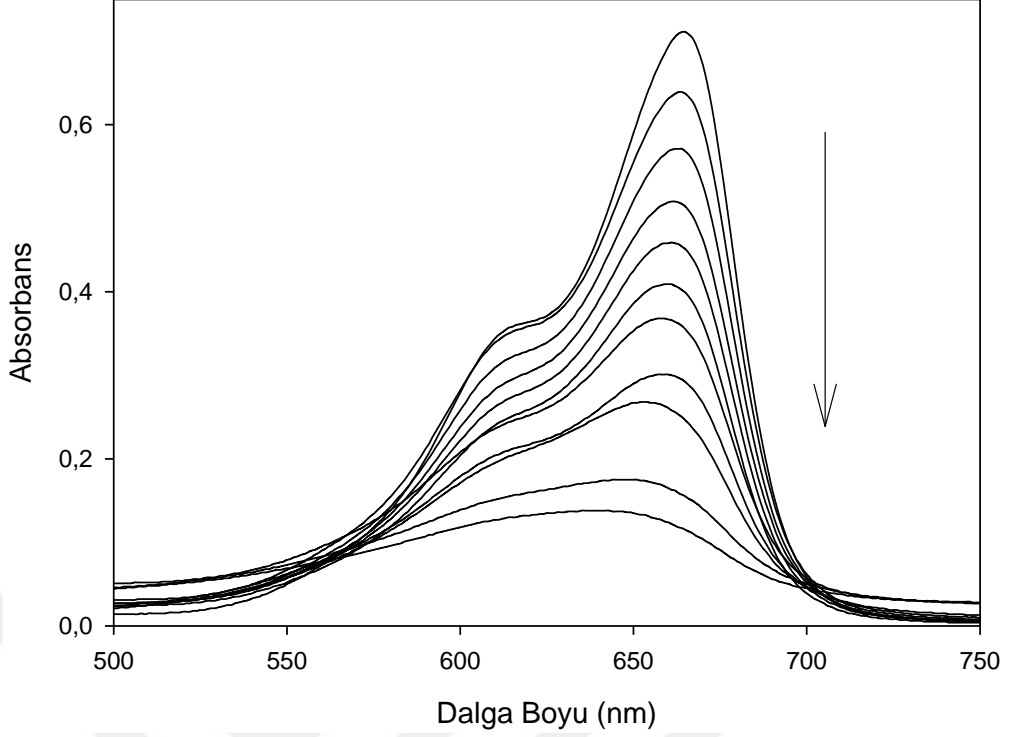
İkinci deneyde, MB'nin NPANI katalizörü varlığında karanlıkta 300 dk sonunda %20 bozunduğu belirlenmiştir.

Üçüncü deneyde ise MB'nin NPANI katalizörü varlığında ve UV ışığı altında yaklaşık %80 oranında bozunduğu gözlenmiştir. NPANI polimerinin yükseltgenme ve indirgenme potansiyelleri birbirine çok yakın olduğu için PANI'ye göre NPANI (yükseltgenme ve indirgenme ile aynı anda) daha fazla fotokatalitik etkiye sahiptir[57].



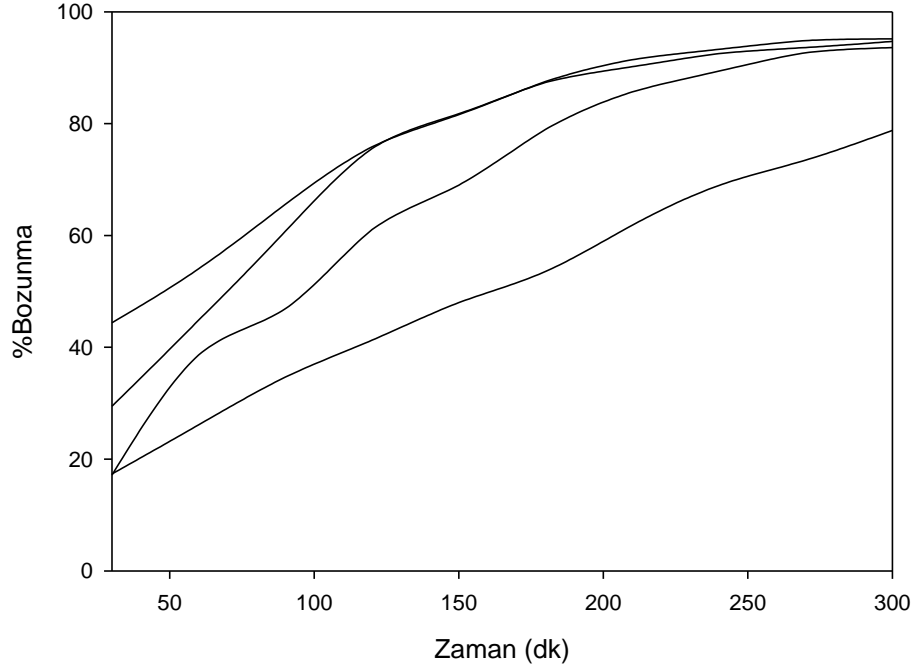
Şekil 4.7.2.a. MB'nin NPANI katalizörü varlığında, -UV ışığı altında, karanlıkta ve -katalizörsüz ortamda bozunma hızı

MB'nin fotokatalitik bozunmasının zamanla değişimi, NPANI katalizörünün varlığında UV ışık kaynağı altında incelenmiştir (Şekil 4.7.2.b.). Bu şekilden de görüldüğü gibi MB'ye ait 640 nm ve 664 nm'de görülen karakteristik absorpsiyon bantları NPANI katalizörü varlığında ve 300 dakika sonunda tamamen kaybolmuştur. Bu durum, NPANI katalizörlüğünde MB boyasının %100'e yakınının bozunduğunu gösterir.



Şekil 4.7.2.b. NPANI varlığında MB'nin UV-vis. absorpsiyon spektrumundaki değişimler

NPANI'nin fotokatalizör olarak kaç kez kullanılabileceğini yani tekrarlanabilirliğini belirlemek için NPANI katalizörünün UV ışığı altında dört kez fotokatalitik etkisi incelenmiştir (Şekil 4.7.2.c.). Bunun için NPANI polimerinden 1,6 mg alınarak bunun üzerine 3 mL (1×10^{-5} M) MB sıvısından konularak bir karışım hazırlanmış ve bu karışımın absorbansı UV-gör. Spektroskopi yöntemiyle ölçülmüştür. Ölçümden sonra katalizör, boyadan santrifüj yardımıyla ayrılıp kurutulduktan sonra tekrar MB boya çözeltisi içine tekrar konulup aynı prosedürle fotokatalitik etkisi incelenmiştir. Böylece her katalizör için 4 kullanımlık çalışmalar yapılmıştır.



Şekil 4.7.2.c. NPANI'nin fotokatalizör olarak kullanım sayısını belirlenmesine ait % Bozunma-Zaman grafiği

PANI polimerinde olduğu gibi NPANI'nin fotokatalitik özelliğinde az da olsa bir azalma vardır. Bunu nedeni, polimerin zamanla dopant madde kaybına uğraması veya bozunması olabilir.

4.7.3. NPANI-Zn²⁺ Polimerinin Fotokatalitik Etkisinin İncelenmesi

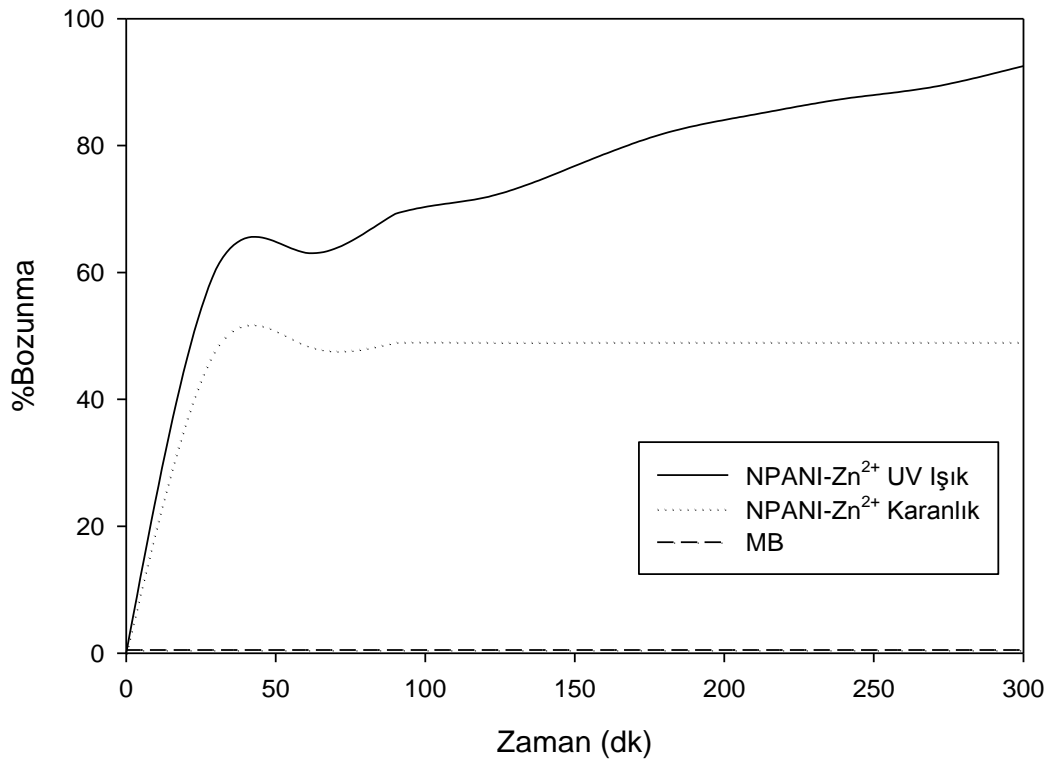
NPANI-Zn²⁺ Polimerinin Fotokatalitik Etkisinin İncelenmesi için 3 farklı deney yapılmıştır ve deney sonucu elde edilen verilerle çizilen grafikler Şekil 4.7.3.a.'da verilmiştir.

Birinci deneyde MB'nin katalizörsüz ortamda UV ışık kaynağı altında ışınlama süresi ile bozunma verimi arasındaki ilişki incelenmiştir. MB'nin bu şartlarda 300 dk sonunda %1'lik bir bozunma gösterdiği belirlenmiştir. Bu

sonuca göre UV ışınının katalizörsüz ortamda fotokatalitik etki göstermediği anlaşılmaktadır.

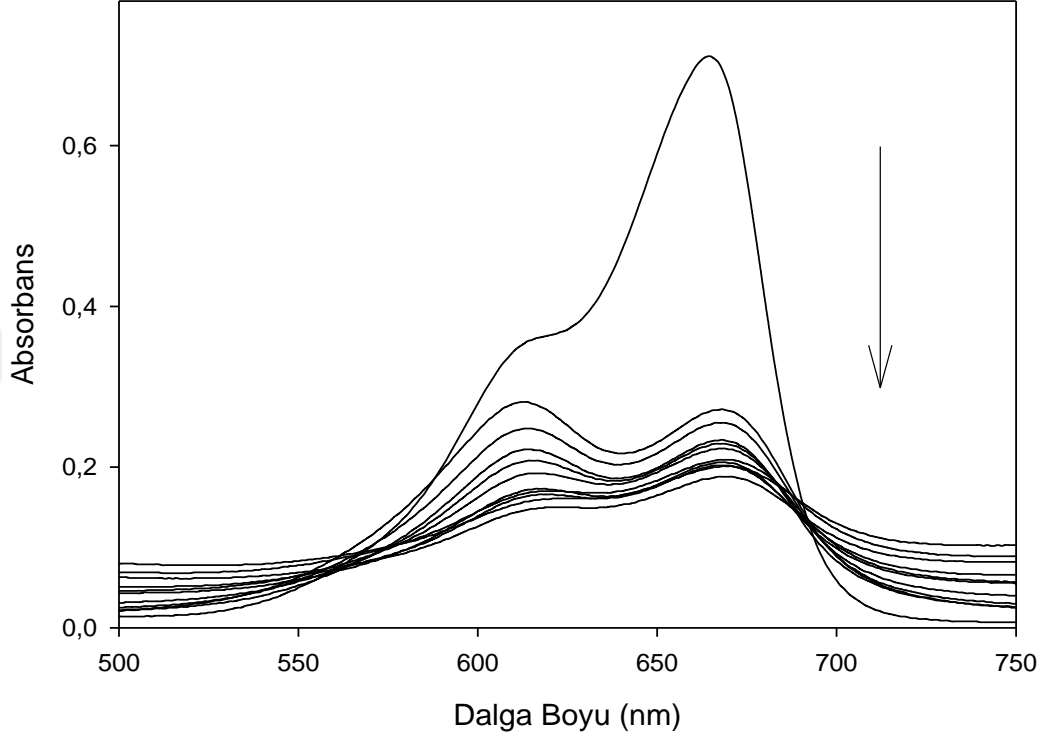
İkinci deneyde ise MB içeren çözelti ortamına NPANI-Zn²⁺ polimeri eklenip karanlıkta bekletilmiştir. Bu şartlarda ise MB boyasının %49 oranında bozunduğu belirlendi.

Üçüncü deneyde ise MB ve NPANI-Zn²⁺ içeren karışım belirli sürelerde UV ışığı altında bekletildikten sonra absorbansları ölçülmüştür. Bu deney sonunda MB boyasının %80'den fazlasının bozunduğu gözlenmiştir.



Şekil 4.7.3.a. NPANI-Zn²⁺-MB-çözücü karışımlarının karanlıkta ve UV ışığı altında; MB-çözücü karışımının UV ışığı altında ışınlama zamanına göre MB'nin bozunma verimi

MB boyasının zamanla bozunma davranışını incelemek için NPANI-MB-çözücü karışımı hazırlanmıştır ve belirli sürelerde ışınlanarak absorpsiyonları ölçülmüştür (Şekil 4.7.3.b.).

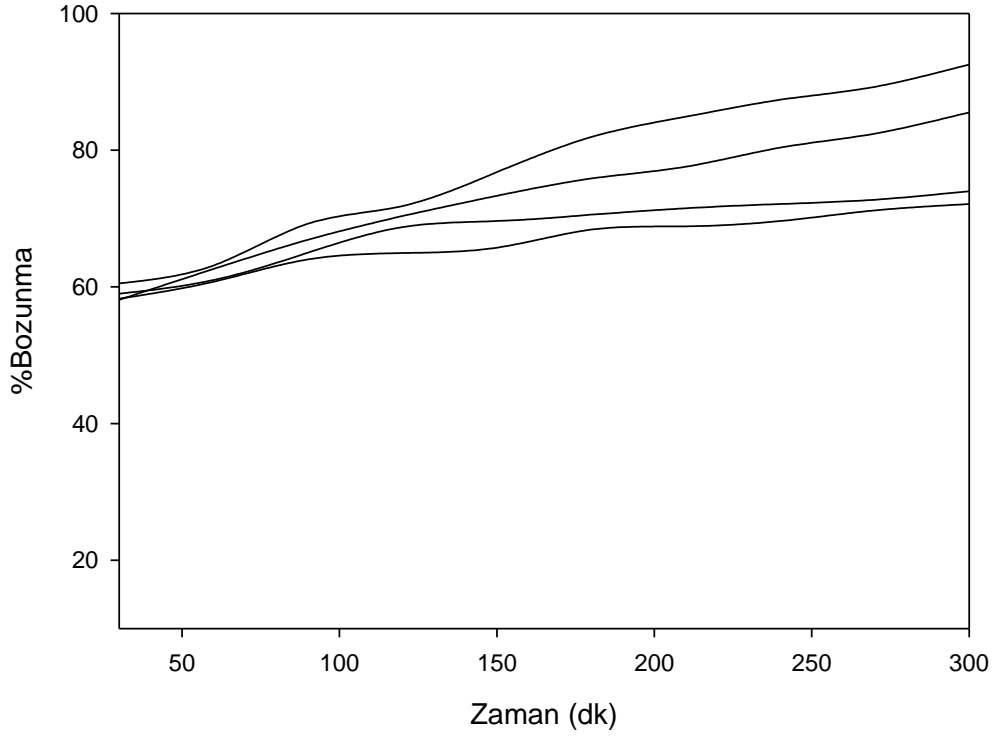


Şekil 4.7.3.b. NPANI-Zn²⁺ varlığında MB'nin UV-vis. absorpsiyon spektrumundaki değişimler

Şekil 4.7.3.b.'den de görüldüğü gibi MB'ye ait 640 nm ve 664 nm'de görülen karakteristik absorpsiyon bantları 300 dakika sonunda tamamen kaybolmaktadır. Bu durum, NPANI-Zn²⁺ katalizörlüğünde MB boyasının %95'e yakın bozulduğunu gösterir.

NPANI-Zn²⁺'nin fotokatalizör olarak kaç kez kullanılabileceğini belirlemek için NPANI-Zn²⁺/MB çiftinin UV ışığı altında dört kez fotokatalitik etkisi incelenmiştir (Şekil 4.7.3.c.). Bunun için NPANI-Zn²⁺ polimerinden 1,6 mg alınarak bunun üzerine 3 mL (1x10⁻⁵ M) MB sıvısından konularak bir karışım hazırlanmış ve bu karışımın absorbansı ölçülmüştür. Ölçümden sonra

katalizör, boyadan santrifüj yardımıyla ayrılıp kurutulduktan sonra tekrar MB boya çözeltisi içine tekrar konulup aynı prosedürle fotokatalitik etkisi incelenmiştir. Böylece her bir katalizör için 4 kullanımlık çalışılmalar yapılmıştır.



Şekil 4.7.3.c. NPANI-Zn²⁺'nin fotokatalizör olarak kullanım sayısını belirlenmesine ait % Bozunma-Zaman grafiği

Şekil 4.7.3.c.'den görüldüğü gibi NPANI-Zn²⁺'nin fotokatalitik özelliği PANI'nin fotokatalitik özelliğine göre (Şekil 4.7.3.c.) göre oldukça daha karardır. Bu kararlılık, NPANI polimerine Zn²⁺iyonunun katkılanmasından kaynaklandığı söylenebilir.

Fotokatalitik özellikte az da olsa bir azalma vardır. Bunun nedeni, diğer polimerlerde içinde önerildiği gibi dopant madde kaybı ile polimerin bozunması olabilir.

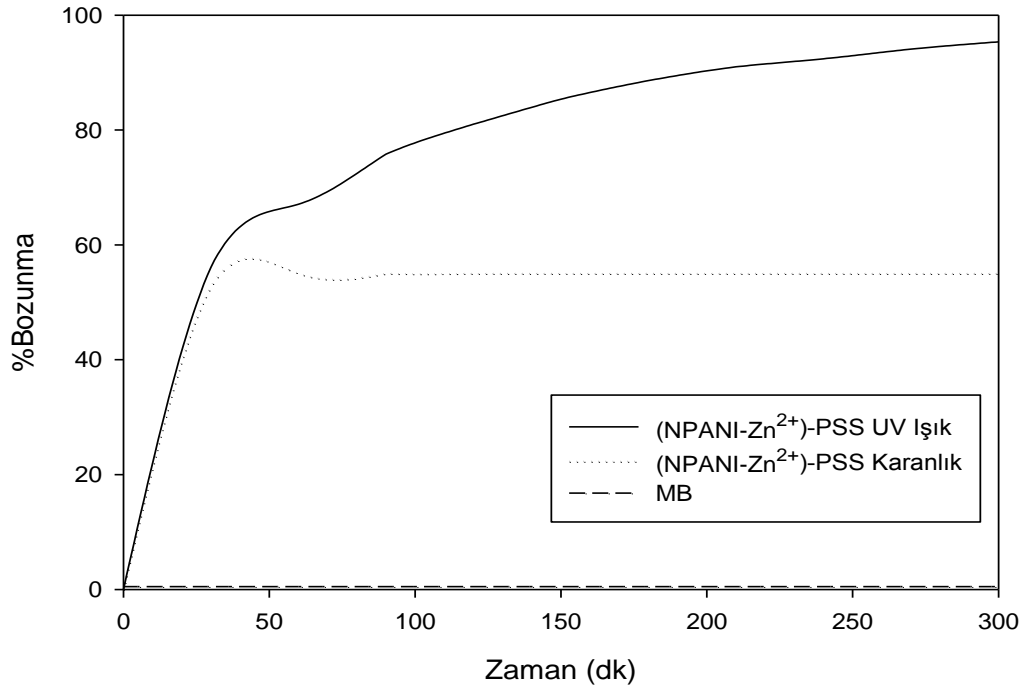
4.7.4. NPANI-Zn²⁺-PSS Polimerinin Fotokatalitik Etkisinin İncelenmesi

NPANI-Zn²⁺-PSS Polimerinin Fotokatalitik Etkisinin İncelenmesi için 3 farklı deney yapılmıştır ve deney sonucu elde edilen verilerle çizilen grafikler Şekil 4.7.4.a.'da verilmiştir.

Birinci deneyde MB'nin katalizörsüz ortamda UV ışık kaynağı altında ışınlama süresi ile bozunma verimi arasındaki ilişki incelenmiştir. MB'nin bu şartlarda 300 dk sonunda %1'lik bir bozunma gösterdiği belirlenmiştir. Bu sonuca göre UV ışınının katalizörsüz ortamda fotokatalitik etki göstermediği anlaşılmaktadır.

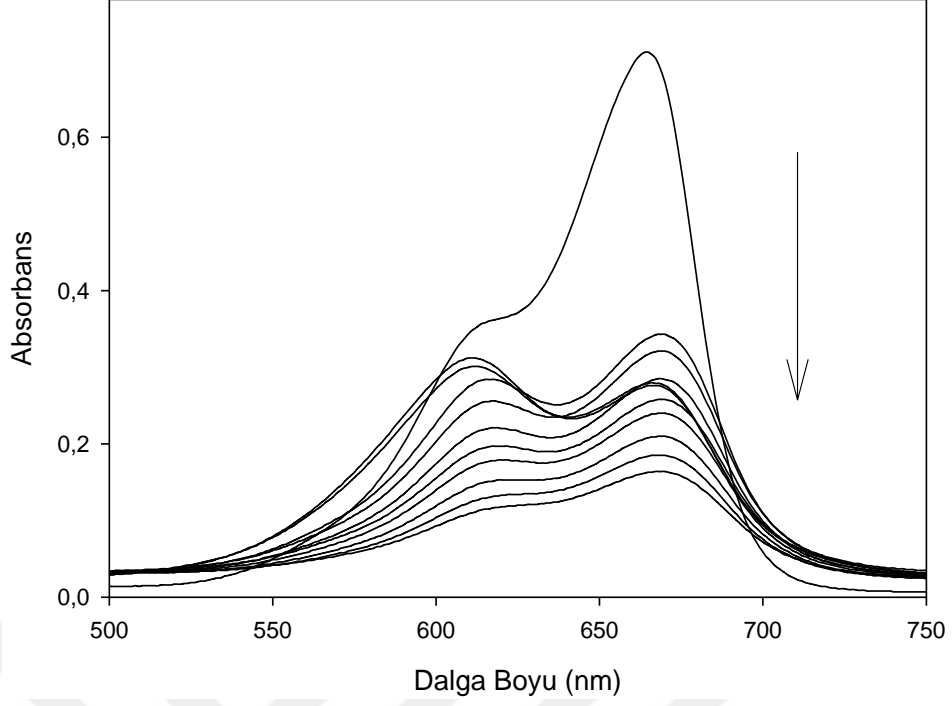
İkinci deneyde ise MB içeren çözelti ortamına NPANI-Zn²⁺-PSS polimeri eklenip karanlıkta bekletilmiştir. Bu şartlarda ise MB boyasının %55 oranında bozunduğu belirlenmiştir.

Üçüncü deneyde ise MB ve NPANI-Zn²⁺-PSS içeren karışım belirli sürelerde UV ışığı altında bekletildikten sonra absorbansları ölçülmüştür. Bu deney sonunda MB boyasının %95'ten fazlasının bozunduğu gözlenmiştir.



Şekil 4.7.4.a. (NPANI-Zn²⁺-PSS) -MB- çözücü karışımlarının karanlıkta ve UV ışığı altında; MB-çözücü karışımının UV ışığı altında ışınlama zamanına göre MB'nin bozunma verimi

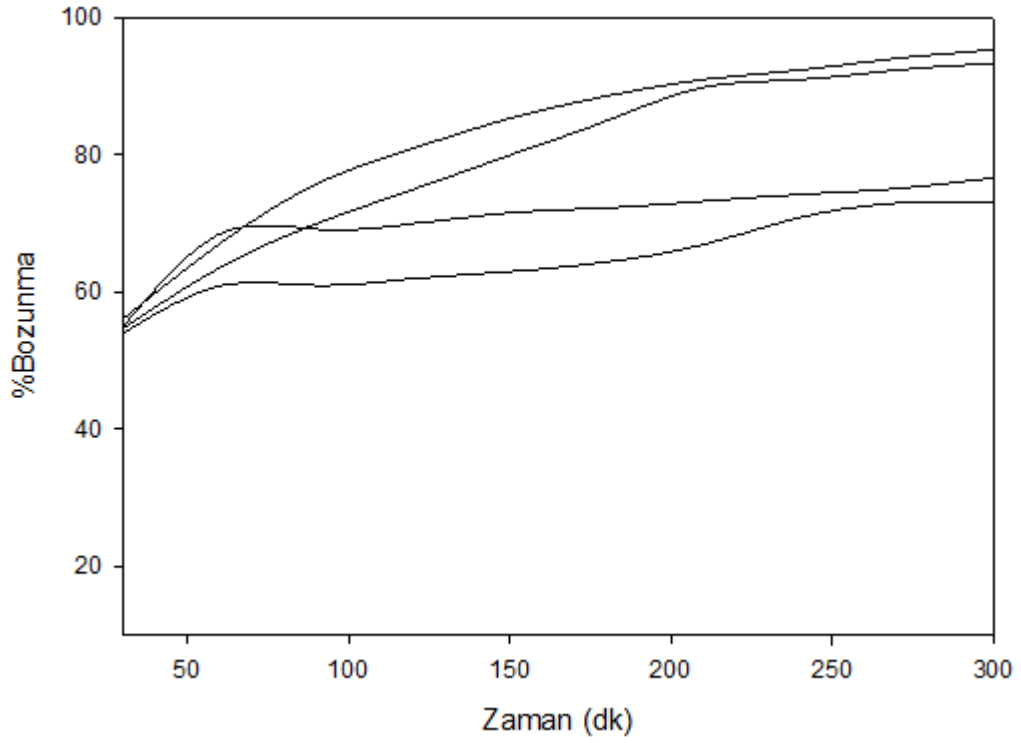
MB boyasının zamanla bozunma davranışını incelemek için NPANI-MB-çözücü karışımı hazırlanmıştır ve belirli sürelerde ışınlanarak absorpsiyonları ölçülmüştür (Şekil 4.7.4.b.).



Şekil 4.7.4.b. NPANI-Zn²⁺-PSS varlığında MB'nin UV-vis. absorpsiyon spektrumundaki değişimler

Şekil 4.7.4.b.'den de görüldüğü gibi MB'ye ait 640 nm ve 664 nm'de görülen karakteristik absorpsiyon bantları 300 dakika sonunda tamamen kaybolmaktadır. Bu durum, NPANI-Zn²⁺-PSS katalizörlüğünde MB boyasının % 95'e yakın bozulduğunu gösterir.

NPANI-Zn²⁺-PSS'nin fotokatalizör olarak kaç kez kullanılabileceğini belirlemek için NPANI-Zn²⁺-PSS/MB çiftinin UV ışığı altında dört kez fotokatalitik etkisi incelenmiştir (Şekil 4.7.4.c.). Bunun için NPANI-Zn²⁺-PSS polimerinden 1,6 mg alınarak bunun üzerine 3 mL (1x10⁻⁵ M) MB sıvısından konularak bir karışım hazırlanmış ve bu karışımın absorbansı ölçülmüştür. Ölçümden sonra katalizör, boyadan santrifüj yardımıyla ayrılıp kurutulduktan sonra tekrar MB boya çözeltisi içine tekrar konulup aynı prosedürle fotokatalitik etkisi incelenmiştir. Böylece her bir katalizör için 4 kullanımlık çalışılmalar yapılmıştır.



Şekil 4.7.4.c. NPANI-Zn²⁺-PSS)'nin fotokatalizör olarak kullanım sayısını belirlenmesine ait % Bozunma-Zaman grafiği

Şekil 4.7.4.c.'den görüldüğü gibi NPANI-Zn²⁺-PSS'nin fotokatalitik özelliği PANI'nin fotokatalitik özelliğine göre (Şekil 4.7.4.c.) oldukça daha kararlıdır. Bu kararlılık, NPANI polimerine Zn²⁺ iyonu ve PSS katkılanmasından kaynaklandığı söylenebilir.

Fotokatalitik özellikte az da olsa bir azalma vardır. Bunu nedeni, diğer polimerlerde önerildiği gibi dopant madde kaybı ile polimerin bozunması olabilir.

5.SONUÇLAR

Yapılan çalışmalardan elde edilen sonuçları şöyle özetleyebiliriz.

- 1.İletken polianilin polimeri, PANI (Emeraldin Tuzu(ES)/PANI) sentezlenmiştir.
- 2.PANI polimeri tetrabütil amonyum hidroksit bazı ile etkileştirilerek NPANI (Emeraldin Bazı(EB)/PANI) sentezlenmiştir.
- 3.NPANI içeren çözeltiye Zn^{2+} ilave edildiğinde Zn^{2+} iyonlarının polimer zincirine azot atomları üzerinden katıldığı / katkılандığı gözlenmiştir.
4. PANI polimerine Zn^{2+} destekli PSS maddesi katılanmıştır.
- 5.Yapılan çalışmalar göstermiştir ki polianilin polimerine metal iyonlarının desteği ile polianilin özelliğini değiştirebilecek polimerik yapıda olan veya olmayan maddeler katılanabilecektir.
- 6.PANI polimerinin fotokatalitik etkisi, tamamen polimerin katılanma dercesine bağlıdır. Bilindiği gibi katılanmış polimer ile katılanmamış polimerlerin band gap enerji aralıkları birbirinden oldukça farklıdır. Katılanmış polimerler düşük band gap enerji aralıklarına sahip oldukları için iletken özellik göstermektedirler ve aynı zamanda da fotokatalitik özelliğe sahip olmaktadır. Katılanmamış polimerler ise yalıtkan olduklarından fotokatalitik özelliğe sahip değildirler.
- 7.Elde edilen polimerlerle yapılan fotokatalitik işlemler sonucunda bozunma yüzdeleri sırasıyla PANI (%67), NPANI (%80), NPANI- Zn^{2+} (%80), (NPANI- Zn^{2+})-PSS (%95)'ten fazlasının bozunduğu gözlenmiştir.

8. PANI, NPANI, NPANI- Zn²⁺, (NPANI-Zn²⁺)-PSS polimerlerinin 4 kullanım sonucu yaklaşık % 'de bozunma değerleri izelge 5.1. ' de verilmiştir.

Çizelge 5.1. PANI, NPANI, NPANI- Zn²⁺, (NPANI-Zn²⁺)-PSS polimerlerinin 4 kullanım sonucu yaklaşık % 'de bozunma değerleri

% Bozunma	1.Kullanım	2.Kullanım	3.Kullanım	4.Kullanım
PANI	%60	%55	%55	%40
NPANI	%95	%87	%85	%70
NPANI- Zn ²⁺	%90	%80	%67	%64
(NPANI-Zn ²⁺)-PSS	%95	%90	%70	%67

KAYNAKLAR

- [1]Saçak,M., Polimer Kimyasına Giriş.1-2.Döner Sermaye İşletmesi Yayınları, Ankara,1998.
- [2]Anonim,PolimerMalzemeler.<http://www.yildiz.edu.tr/Polimerler>.(Erişim Tarihi: 29.03.2018).
- [3]He, B. L., Dong, B., Wang, W., Li, H. L., Performance of polyaniline/multi-walled carbon nanotubes composites as cathode for rechargeable lithium batteries. *Materials Chemistry and Physics*, 114(1), 371-375, 2009.
- [4]Amado, F. D. R., Rodrigues, M. A. S., Bertuol, D. A., Bernardes, A. M., Ferreira, J. Z., Ferreira, C. A., The effect of production method on the properties of high impact polystyrene and polyaniline membranes. *Journal of Membrane Science*, 330(1-2), 227-232, 2009.
- [5]Abshinova, M. A., Kazantseva, N. E., Saha, P., Sapurina, I., Kovarova, J., Stejskal, J., The enhancement of the oxidation resistance of carbonyl iron by polyaniline coating and consequent changes in electromagnetic properties. *Polymer Degradation and Stability*, 93(10), 826-1831, 2008.
- [6]Erokhin, V., Berzina, T., Fontana, M. P., Hybrid electronic device based on polyaniline-polyethyleneoxide junction. *Journal of Applied Physics*. 97(6), 2005.
- [7]Crowley, K., Morrin, A., Hernandez, A., O'Malley, E., Whitten, P. G., Wallace, G. G., Smyth, M. R., Killard, A. J., Fabrication of an

ammonia gas sensor using inkjet-printed polyaniline nanoparticles. *Talanta*, 77(2), 710-717, 2008.

[8]Airoudj, A., Debarnot, D., Beche, B., Poncin-Epaillard, F., Development of an optical ammonia sensor based on polyaniline/epoxy resin (SU-8) composite. *Talanta*, 77(5), 1590-1596, 2009.

[9]Ismail, Y. A., Shin, S. R., Shin, K. M., Yoon, S. G., Shon, K., Kim, S. I., Kim, S. J., Electrochemical actuation in chitosan/polyaniline microfibers for artificial muscles fabricated using an in situ polymerization. *Sensors and Actuators Chemical*, 129(2), 834-840, 2008..

[10]Peng, H., Zhang, L. J., Soeller, C., Travas-Sejdic, J., Conducting polymers for electrochemical DNA sensing. *Biomaterials*, 30(11), 2132-2148, 2009.

[11]Polat,V., Polikarbazol/Kitosan İletken Kompozitlerin Elektrokimyasal Sentezi ve Karakterizasyonu.Yüksek Lisans Tezi. Aksaray Üniversitesi, Aksaray,2013.

[12]Gürsoy,S.Ş., Gürsoy, O., Pestisit Analizlerinde Asetilkolinesteraz İnhibisyonuna Dayalı İletken Polimer Esaslı Biyosensörler. *DergiPark*, 15(4), 431-432, 2017.

[13]Akşit, A., Çelik, E., Ebeoğlugil, M.F., Kayatekin, I., Onar, N., Özdemir, İ. Polianiline ve Polipirol Kaplanan Pamuklu Kumaşların Elektromanyetik Koruyuculuk ve İletkenlik Özellikleri. *DergiPark* 14 (67), 10-16, 2014.

[14]Anonim,<https://tr.scribd.com/PolimerMalzemelerinElektrikİletkenliği> (Erişim Tarihi:16.04.2018).

- [15]Ekici,H.,<http://www.kuark.org/2014/08/yariiletkenlerde-band-teorisi-ve-fermi-dirac-istatistigi/>.(Erişim Tarihi:05.04.2018).
- [16]Yavuz, A. G. Sübstitüe Polianilin/Kitosan Kompozitlerinin Sentezi, Karakterizasyonu ve Biyosensör Özelliklerinin İncelenmesi. Doktora Tezi, Süleyman Demirel Üniversitesi,Isparta, 2010.
- [17]Şahmetlioğlu, E., Demir, İ., Metal İçerikli İletken Polimerlerin Sentez ve Karakterizasyonu. Niğde, Niğde Üniversitesi, 2007.
- [18]Doğan,D.,Metal Oksitli ve Metal Oksitsiz Ortamlarda Polianilin Sentezi, Karakterizasyonu ve Fotokatalitik Etkisinin İncelenmesi.Yüksek Lisans Tezi Kırıkkale Üniversitesi,Kırıkkale.2015.
- [19]Kondawar,S.B.,Conducting Polymer Nanocomposites for Supercapacitors.<http://021090jq5.y.http.eds.a.ebscohost.com.proxy.kirikkale.elibrary.com>.(Erişim Tarihi:14.04.2018).
- [20]Ak, M., Çukurluoğlu, S., Gümüşayı, O.,Soğancı, T. Yeşil Kimya İle İletken Polimer Sentezi ve Elektrokromik Özellikleri. Pamukkale Üniversitesi Mühendislik Bilim Dergisi, 23(6), 753-754, 2017.
- [21]Özer,A., ve ark.Conductive Polymers and Their Applications.International Engineering,Science and Education Conference (INESEC) Science Proceeding Book. 22-24, 2016.
- [22]Wang, H. L., Fernandez, J. E., Conducting Polymer Blends.Polypyrrole and Poly(Vinyl Methyl Ketone). Macromolecules, 25(23), 6179-6184, 1992.
- [23]Saçak, M., Polimer Kimyası. Gazi Kitapevi, 411 s., Ankara, 2004.

- [24]Taş,R., Periyodik Asit ile Polianilin Nanopartiküllerin Sentezi ve Karakterizasyonu.Yüksek Lisans Tezi, Gaziosmanpaşa Üniversitesi. Tokat, 2010.
- [25]Syed, A.A., Dinesan, M.K.,Polyaniline a novel polymeric material.Talanta, 38(8), 815, 1991.
- [26]Letheby, H., XXIX. On the production of a blue substance by the electrolysis of sulphate of aniline. Journal of the Chemical Society, 15 161-163, 1862.
- [27]Can, M., Uzun, S., Pekmez, N., Chemical Polymerization of Aniline Using PeriodicAcid İn Acetonitrile. SynteticMetals, 159,1486-1490, 2009.
- [28]Gurunathan, K., Murugan, A. V., ve ark., Electrochemically synthesised conducting polymeric materials for applications towards technology in electronics, optoelectronics and energy storage devices. Materials Chemistry and Physics, 61(3), 173-191, 1999.
- [29]Kumar, D., Sharma, R. C., Advances in conductive polymers. European Polymer Journal, 34(8), 1053-1060, 1998.
- [30]Zhang, Y. J., Lin, Y. W., Chang, C. C., Wu, T. M., Magnetic properties of hydrophilic iron oxide/polyaniline nanocomposites synthesized by in situ chemical oxidative polymerization. Synthetic Metals, 160(9-10), 1086-1091, 2010.
- [31]Valentova, H., Stejskal, J., Mechanical properties of polyaniline. Synthetic Metals, 160(7-8), 832-834, 2010.
- [32]Malinauskas, A., Chemical deposition of conducting polymers. Polymer, 42(9), 3957-3972, 2001.

- [33]Taş,R., Metal Destekli Katkılanmış Polianilin İletken PolimerininSentezive Karakterizasyonu, DoktoraTezi, Gaziosmanpaşa Üniversitesi,Tokat, 2016.
- [34]Gillado, A.V., Herrera, M.U., Parel, M.M. Morphology and electrical conductivity of polyaniline coating on acetate film.Elsevier, 74 , 2018.
- [35]Pina,C.D.,Falletta,E.,PolyanilineFromTraditiontoInnovation.<http://eds.a.ebscohost.com/eds/ebookviewer/ebook>.(Erişim Tarihi: 08.06.2018).
- [36]Kiristi,M., Uygun, A. Polyaniline.[http.eds.a.ebscohost.com.proxy.kirikkale-elibrary.com/eds/detail/ebook](http://eds.a.ebscohost.com.proxy.kirikkale-elibrary.com/eds/detail/ebook).(Erişim Tarihi: 08.06.2018).
- [37]Kowsari,E., Polymer Synthesis.[http.eds.b.ebscohost.com.proxy.kirikkale-elibrary.com/eds/ebookviewer/ebook](http://eds.b.ebscohost.com.proxy.kirikkale-elibrary.com/eds/ebookviewer/ebook).(Erişim Tarihi: 08.06.2018).
- [38]Matveeva, E.S., Calleja, R.D. and Martinez, E.S. AC conductivity of thermally dedoped polyaniline. Synthetic Metals, 207-210, 1994.
- [39]Lux, F., Properties of electronically conductive polyaniline. A comparison between well known literature data and some recent experimental findings. Polymer, 35(14), 2915-2936, 1994.
- [40]Bhadani, S.N., Gupta, M.K. and Gupta S.K., Cyclic voltammetry and conductivity investigation of polyaniline. J. Applied Polymer Science, 49, 397-403, 1993.
- [41]P.K. Kahol , A.J. Dyakonov, B.J. McCormick. An electron-spin-resonance study of polymer interactions with moisture in polyaniline and its derivatives, USA.17-18.

- [42]Nechtschein, M., Santier, C., Travers, J.P. Chrobuczek, J., Alix, A. and Ripert, M., Water effects in polyaniline NMR and transport properties. Synthetic Metals, 311-316, 1987.
- [43]Coşkun, E. Polianilin ve Türevleri ile PVC Nanokompozitlerin Sentezlenmesi ve Gama Radyasyonunun Etkisinin İncelenmesi. Yüksek Lisans Tezi. Hitit Üniversitesi, Çorum, 2013.
- [44]Dağ, Ü., Sodyum hipoklorit ile Polianilin Sentezi ve Karakterizasyonu. Yüksek Lisans Tezi. Ankara Üniversitesi, Ankara, 2010.
- [45]Sinha, S., Bhadra, S., Khastgir, D., Effect of Dopant Type on the Properties of Polyaniline. Journal of Applied Polymer Science. 112(5), 3135 – 3140, 2008
- [46]Toshima, N., Hara, S., Direct synthesis of conducting polymers from simple monomers. Prog. Polym. Sci. 20, 135-141, 1995.
- [47]Varol, A., Elektrokimyasal Yolla Karbon Malzeme Yüzeyinde Sentezlenen Politiyofen ve Bazı Türevlerinin Süperkapasitör Aktif Materyali Olarak Kullanımı. Yüksek Lisans Tezi. Osmangazi Üniversitesi, Eskişehir, 2012.
- [48]Carbaş, B.B., İletken Polimer ve Enerji Uygulamaları. Küresel Mühendislik Çalışmaları Dergisi, 49-55, 2016.
- [49]Şad, F., Yarıiletkenlerde İletkenlik Ölçümleri. Yüksek Lisans Tezi. Mersin Üniversitesi, Mersin, 2010.
- [50]Lynwood, C., Polystyrene Synthesis, Characteristics and Applications. <http://eds.a.ebscohost.com.proxy.kirikkaleelibrary.com/ebook>. (Erişim Tarihi: 01.05.2018)

- [51]Dukes,M.N.G.,Aronson,J.,Meyler's.,SideEffectsofDrugs.http.eds.a.ebsco host.com.proxy.kirikkale-elibrary.com./(ErişimTarihi: 01.05.2018)
- [52]Rankin, B.F.,"Polystyrene sulfonate containing ophthalmic solutions." U.S. 163, 1976.
- [53]Anonim,https://kimyasimya.blogspot.com.tr/2012/10/fotokataliz.html. (ErişimTarihi: 02.05.2018).
- [54]Gürkan,Y. Y., Yeni Ametal Katkılandırılmış TiO₂ Fotokatalizörlerin Tasarımı, Sentez ve Fotokatalitik Aktiviteleri. Doktora Tezi. Yıldız Teknik Üniversitesi, İstanbul, 2010.
- [55]Anonim,http://artmer.beun.edu.tr/icerik/19/termogravimetrik diferansiyel-termal-analiz-cihaz-tga-dta.html. (ErişimTarihi:15.08.2018).
- [56]Anonim,http://www.bayar.edu.tr/besergil/(ErişimTarihi:15.08.2018).
- [57]Pekmez, N. O., Abaci, E., Cinkilli, K., Yagan, A. Polybithiophene and its bilayers with polyaniline coatings on stainless steel by electropolymerization in aqueous medium. Progress in Organic Coatings, 65(4), 462-468, 2009.
- [58]Mallick, K., Witcomb, M., Dinsmore, A., Scurrall, M., Polymerization of Aniline by Cupric Sulfate: A Facile Synthetic Route for Producing Polyaniline, 13, 397-401, 2006.
- [59]Mallick, K., Witcomb, M., Scurrall, M., Strydom, A., Paramagnetic Polyaniline Nanospheres, Chemical Physics Letters, 494, 232-236, 2010.
- [60]Haspulat, B., Topçu Sulak, M., Kamis, H., Effect of Pb²⁺ and Cu²⁺ as a codopant on the structure,morphology and conductivity of nanostructured polyaniline. Particulate Science and Technology. 35:4,426-433. 2016.