

**T.C.
YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**POLİTİYOFEN, POLİ(SÜLFONİK ASİT DİFENİL ANİLİN) VE
NANOKOMPOZİTLERİNİN TERMOELEKTRİK ÖZELLİKLERİNE MANYETİK
ALANIN ETKİSİNİN ARAŞTIRILMASI**

KEZİBAN HÜNER

**DOKTORA TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI
FİZİKOKİMYA PROGRAMI**

**DANIŞMAN
PROF. DR. FERDANE KARAMAN**

İSTANBUL, 2018

T.C.
YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

POLİİYOFEN, POLİ(SÜLFONİK ASİT DİFENİL ANİLİN) VE
NANOKOMPOZİTLERİNİN TERMOELEKTRİK ÖZELLİKLERİNE MANYETİK
ALANIN ETKİSİNİN ARAŞTIRILMASI

Keziban HÜNER tarafından hazırlanan tez çalışması 26.11.2018 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı'nda **DOKTORA TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

Tez Danışmanı

Prof. Dr. Ferdane KARAMAN
Yıldız Teknik Üniversitesi

Jüri Üyeleri

Prof. Dr. Ferdane KARAMAN
Yıldız Teknik Üniversitesi

Prof. Dr. Merih SERİN
Yıldız Teknik Üniversitesi

Prof. Dr. Huçeste GİZ
İstanbul Teknik Üniversitesi

Prof. Dr. Nevim SAN
Yıldız Teknik Üniversitesi

Prof. Dr. Cemal ÖZEROĞLU
İstanbul Üniversitesi

Bu alışma, Yıldız Teknik Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinatörlüğü'nün 2016-01-02-DOP02, 2015-01-02-KAP02 numaralı projeleri ve TÜBİTAK'ın 116Z144 numaralı projesi ile desteklenmiştir.

ÖNSÖZ

Saygıdeğer tez danışmanım Prof. Dr. Ferdane KARAMAN'a tez çalışmalarım boyunca paylaştığı bilgiler, verdiği destek ve gösterdiği ilgi için teşekkürlerimi sunarım. Hayata bakışı ve güçlü kişiliğiyle örnek olduğu için minnettarım.

Öğrencisi olmaktan onur duyduğum ve birlikte çalıştığım süre boyunca birçok imkân sağlayan Prof. Dr. Tarık EREN'e,

Bu çalışmanın tez izleme komitesi üyeleri olan Prof. Dr. Merih SERİN ve Prof. Dr. Huceste GİZ'e,

Her zaman samimi ve sıcak davranışları ile hatırlayacağım YTÜ Kimya Bölümü hocalarıma, idari ve teknik personeli ile YTÜ ailesine,

Laboratuvar arkadaşım Naser SUBHY'e ve başta N. Ceren SÜER olmak üzere Eren Araştırma Grubu'nda bulunan arkadaşlarıma,

Yurt dışında ve yurt içinde farklı şehirlerde yaşamamıza rağmen dostluklarını hep hissettiren, yıllardır yakınımda olup birlikte büyüdüğüm değerli dostlarıma,

Ve kıymetli büyüğüm Abdullah Hocam'a,

En içten şükranlarımı sunarım.

En büyük şansım, gücüm ve desteğim olan canım aileme,

Emeğini ve hakkını bir ömür ödeyemeyeceğim, tanıdığım en mükemmel insan olan babama...

Kasım, 2018

Keziban HÜNER

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
SİMGE LİSTESİ.....	viii
KISALTMA LİSTESİ.....	ix
ŞEKİL LİSTESİ.....	x
ÇİZELGE LİSTESİ	xii
ÖZET	xiii
ABSTRACT.....	xv
BÖLÜM 1	
GİRİŞ.....	1
1.1 Literatür Özeti	1
1.2 Tezin Amacı	4
1.3 Hipotez	5
BÖLÜM 2	
GENEL BİLGİ	6
2.1 Polimerler	6
2.1.1 Polimerlerin Temel Prensipleri	7
2.1.2 Polimerizasyon Reaksiyonları	8
2.1.3 Kopolimerler	9
2.2 İletken ve Yarı İletken Polimerler	11
2.2.1 Polimerlerin İletkenlik Mekanizması.....	15
2.2.2 Politiyofenler.....	17
2.2.3 Poli(sülfonik asit difenil anilin).....	18
2.3 Kompozitler	20
2.4 Termoelektrik Malzemeler	22
2.4.1 Termoelektrik Etki.....	23
2.4.1.1 Seebeck Etkisi.....	23
2.4.1.2 Peltier Etkisi.....	25

2.4.1.3	Thomsan Etkisi	25
2.4.2	Figure of Merit (Verim ölçüsü) (ZT)	26
2.4.3	İletken Polimerlerin Termoelektrik Özelliklerini Etkileyen Faktörler	26
2.4.3.1	Polimer Yapısı	27
2.4.3.2	Polimer Konsantrasyonu	27
2.4.3.3	Polimerin Molekül Ağırlığı ve Zincir Uzunluğu	27
2.4.3.4	Sıcaklık	28
2.4.3.5	Nem	28
2.4.3.6	Polimer Zincirlerinin Hizalanması	28
2.4.5	Termoelektrik Uygulamalar	28
BÖLÜM 3		
DENEYSEL ÇALIŞMALAR		30
3.1	Kullanılan Kimyasallar ve Cihazlar	30
3.1.1	Kullanılan Kimyasallar	30
3.1.2	Kullanılan Cihazlar	30
3.1.2.1	Fourier Dönüşümlü Kızıl Ötesi-Azaltılmış Toplam Yansıma Spektroskopisi	30
3.1.2.2	Ultraviyole-Görünür Bölge Spektroskopisi	31
3.1.2.3	İletkenlik Ölçüm Cihazı (Dört Nokta Prob)	31
3.1.2.4	Seebeck Katsayısı Ölçüm Cihazı	32
3.1.2.5	Partikül Büyüklüğü Ölçer (Particle Sizer)	33
3.1.2.6	Ozon Jeneratörü	33
3.1.2.7	X-Işını Fotoelektron Spektroskopisi (XPS)	34
3.1.2.8	X-Işını Difraktometresi (XRD)	34
3.1.2.9	Taramalı Geçirimli Elektron Mikroskobu (STEM)	34
3.1.2.10	Sentezlerde MA Uygulaması	34
3.2	DeneySEL Yöntemler	35
3.2.1	Kullanılan Polimerlerin Sentezi, Doplama İşlemi ve Polimer/İnorganik Kompozitlerin Hazırlanması	35
3.2.1.1	PTh Örneklerinin Sentezi	36
3.2.1.2	PSDA Örneklerinin Sentezi	39
3.2.1.3	PTh/PSDA Nanokompozitlerin <i>in situ</i> Sentezi	40
3.2.1.4	PTh ve PSDA Örneklerinin Sonradan Karıştırılmasıyla PTh/PSDA Nanokompozitlerin <i>ex situ</i> Hazırlanması	40
3.2.1.5	PSDA/İnorganik Hibrit Nanokompozit ve PTh/PSDA/İnorganik Hibrit Nanokompozitlerin Hazırlanması	41
BÖLÜM 4		
SONUÇ VE ÖNERİLER		42
4.1	PTh Örneklerinin Karakterizasyonu ve Analizi	43
4.1.1	PTh Örneklerinin XRD Sonuçları	43
4.1.2	PTh Örneklerinin FTIR-ATR Spektrumları	44
4.1.3	PTh Örneklerinin UV-vis Spektrumları	45

4.1.4	PTh Örneklerinin XPS Analizi.....	46
4.1.5	PTh Örneklerinin Partikül Büyüklüğü.....	46
4.1.6	PTh Filmlerinin Elektriksel İletkenliği, Seebeck Katsayısı ve Güç Faktörü	47
4.1.7	PTh Pelletlerinin Elektriksel İletkenliği, Seebeck Katsayısı ve Güç Faktörü	50
4.1.8	PTh Örneklerinin STEM Görüntüleri	51
4.2	PSDA ve PTh/PSDA Örneklerinin Karakterizasyonu ve Analizi.....	51
4.2.1	PSDA ve PTh/PSDA Örneklerinin XRD Sonuçları	51
4.2.2	PSDA ve PTh/PSDA Örneklerinin FTIR-ATR Spektrumları	52
4.2.3	PSDA ve PTh/PSDA Örneklerinin UV-vis Spektrumları	54
4.2.4	PSDA ve PTh/PSDA Örneklerinin XPS Analizi	56
4.2.5	PSDA ve PTh/PSDA Örneklerinin Partikül Büyüklüğü	59
4.2.6	PSDA ve PTh/PSDA Filmlerinin Elektriksel İletkenliği, Seebeck Katsayısı ve Güç Faktörü	60
4.2.7	PSDA ve PTh/PSDA Pelletlerinin Elektriksel İletkenliği, Seebeck Katsayısı ve Güç Faktörü	61
4.2.8	PSDA ve PTh/PSDA Örneklerinin STEM Görüntüleri.....	62
4.3	PSDA ve PTh Polimerlerinin Sonradan Karıştırılmasıyla <i>ex situ</i> Elde Edilen PTh/PSDA Nanokompozit Filmlerinin Elektriksel İletkenliği, Seebeck Katsayısı ve Güç Faktörleri.....	65
4.4	PSDA/İnorganik Hibrit ve PTh/PSDA/İnorganik Hibrit Nanokompozit Filmlerinin Elektriksel İletkenliği ve Seebeck Katsayısı.....	67
4.5	Genel Değerlendirme ve Öneriler	68
KAYNAKLAR.....		70
ÖZGEÇMİŞ.....		82

SİMGE LİSTESİ

α	Seebeck katsayısı
κ	Termal iletkenlik
R_H	Hidrodinamik yarıçap
S	Seebeck katsayısı
σ	Elektriksel iletkenlik
T	Mutlak sıcaklık
ZT	Figure of merit

KISALTMA LİSTESİ

APS	Amonyum persülfat
BE	Bağlanma enerjisi
CNT	Karbon nanotüp
CP	İletken polimer
DLS	Dinamik ışık saçılım spektrometresi
DMSO	Dimetil sülfoksit
EG	Etilen glikol
FTIR-ATR	Fourier geçirimli kızılötesi-azaltılmış toplam yansıma spektroskopisi
HCl	Hidroklorik asit
MA	Manyetik alan
PANI	Polianilin
PEDOT	Poli(3,4-etilendioksi tiyofen)
PF	Güç faktörü
P3HT	Poli(3-hekziltiyofen-2,5-diil)
PTh	Politiyofen
PSDA	Poli(sülfonik difenil anilin)
PSSA	Poli(stiren sülfonik asit)
RTG	Radyoizotop termoelektrik jeneratör
SDAS	Sodyum difenilamino-4-sülfonat
SDS	Sodyum dodesil sülfat
SEM	Taramalı elektron mikroskobu
SO	Sodyum oleat
STEM	Taramalı geçirimli elektron mikroskobu
TA	Termal tavlama
TE	Termoelektrik
TEG	Termoelektrik jeneratör
Th	Tiyofen
UV-vis	Ultraviyole-görünür bölge
XPS	X-ışını fotoelektron spektroskopisi
XRD	X-ışını difraktometresi

ŞEKİL LİSTESİ

	Sayfa
Şekil 2. 1 İki monomer M1 ve M2'den oluşan alternatif kopolimer	9
Şekil 2. 2 İki monomer M1 ve M2'den oluşan blok kopolimer	10
Şekil 2. 3 İki monomer M1 ve M2'den oluşan aşırı kopolimeri	10
Şekil 2. 4 Polimerlerin iletkenlik aralığı [34]	11
Şekil 2. 5 Konjuge omurganın basitleştirilmiş şeması: Alternatif tek ve çift bağlar içeren bir zincir [56]	12
Şekil 2. 6 Üç, iki ve bir boyutlu karbon materyaller: (a) elmas, (b) grafit, (c) poliasetilen zincir [33]	14
Şekil 2. 7 Poliasetilen zinciri boyunca soliton geçmesi [62]	14
Şekil 2. 8 Şematik gösterim (a) CP'ler için doping işlevi olarak polaron, bipolaron ve bipolaron bantlarının oluşumu (b) Bipolaron bantlarının iletkenlik ve valans bantlarıyla çok yüksek doping seviyelerinde birleştirilmesi (c) CP'lerin HOMO ve LUMO orbitallerine ait Gauss dağılımı [6]	16
Şekil 2. 9 PTh'in kimyasal yapısı	17
Şekil 2. 10 PSDA'nın kimyasal yapısı	19
Şekil 2. 11 İki farklı metalin (n ve o) birleşiminden ısınan termoelektrik kaynaklı bir akım nedeniyle bir pusula iğnesinin (a) sapmasını gözlemlemek için Seebeck tarafından kullanılan alet	24
Şekil 2. 12 İki bağlantı noktası farklı sıcaklıklarda tutulan bir çift benzemeyen metal, A ve B'den yapılan açık bir devrenin terminalleri boyunca üretilen voltaj farkı, V, sıcak ve soğuk bağlantı sıcaklıkları arasındaki fark ile doğru orantılıdır, Th-Tc [118]	24
Şekil 3. 1 UV mini-1240	31
Şekil 3. 2 İletkenlik ölçüm cihazı	32
Şekil 3. 3 Seebeck katsayısı ölçüm cihazı	32
Şekil 3. 4 Dinamik ışık saçılması cihazı	33
Şekil 3. 5 Ozon jeneratörü	33
Şekil 3. 6 MA altında gerçekleştirilen sentezler sırasında kullanılan sürekli mıknatıs ve manyetik alan akış yoğunluğunu ölçmek için kullanılan Gaussmetre	35
Şekil 4. 1 MA (PTh1) olmadan ve farklı manyetik akış yoğunlukları altında sentezlenen PTh nanopartiküllerin XRD modelleri: 1,5 kG (PTh2), 2,5 kG (PTh3) ve 4,6 kG (PTh4) ve ayrıca termal tavlı ve SDS katkılı PTh4 (PTh4-TA ve PTh4-SDS)	44

Şekil 4. 2	PTh nanopartiküllerin FTIR-ATR spektrumları. Kısaltmaların açıklamaları Şekil 4.1'de verildi	45
Şekil 4. 3	PTh nanopartiküllerin UV-vis spektrumları. Kısaltmaların açıklamaları Şekil 4.1'de verildi.....	45
Şekil 4. 4	PTh1 ve PTh4 örneklerinin S 2p çekirdek seviyesi XPS spektrumları.....	46
Şekil 4. 5	MA olmadan ve farklı manyetik akış yoğunlukları altında sentezlenen katkısız (UD) (0 (PTh1) 1,5 kG (PTh2), 2,5 kG (PTh3) ve 4,6 kG (PTh4) PTh filmlerinin ve ayrıca DMSO, EG, SDS ve SO ile ikincil katkılanmış ve termal olarak 115 °C'de (TA) tavlınmış filmlerin elektrik iletkenliklerinin (σ) logaritmaları.....	48
Şekil 4. 6	PTh nanopartiküllerin filmlerinin Seebeck katsayıları (S). Kısaltmaların açıklamaları Şekil 4'5tekilerle aynıdır.....	49
Şekil 4. 7	PTh nanopartiküllerin filmlerinin güç faktörleri (PF). Kısaltmaların açıklamaları Şekil 4.5'tekilerle aynıdır.....	50
Şekil 4. 8	Farklı MA akış yoğunlukları altında sentezlenen PTh nanopartiküllerin STEM görüntüleri (a) 0 (b) 1,5 kG (c) 2,5 kG (d) 4,6 kG.....	51
Şekil 4. 9	Farklı manyetik akış yoğunlukları altında $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2/\text{H}_2\text{O}_2$ sistemi ile sentezlenen PSDA ve PTh/PSDA örneklerinin difraktogramı (0 (PSDA1 _B , PTh/PSDA-1) 1,5 kG (PSDA2 _B , PTh/PSDA-2), 4,6 kG (PSDA4 _B , PTh/PSDA-3)	52
Şekil 4. 10	Farklı manyetik akış yoğunlukları altında APS ve $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2/\text{H}_2\text{O}_2$ sistemi ile sentezlenen PSDA nanopartiküllerin ve <i>in situ</i> sentezlenmiş PTh/PSDA nanokompozitlerin FTIR-ATR spektrumları (0 (PSDA1 _A , PSDA1 _B , PTh/PSDA-1) 1,5 kG (PSDA2 _A , PSDA2 _B , PTh/PSDA-2), 4,6 kG (PSDA4 _A , PSDA4 _B , PTh/PSDA-3))	53
Şekil 4. 11	MA'sız ortamda sentezlenen PTh, PTh/PSDA-1, APS ile sentezlenen PSDA1 _A ve $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2/\text{H}_2\text{O}_2$ sistemi ile sentezlenen PSDA1 _B örneklerinin FTIR-ATR spektrumları	54
Şekil 4. 12	Farklı manyetik akış yoğunlukları altında sentelenen PTh/PSDA kompozitlerinin ve farklı oksidan/katalizör varlığında sentezlenen PSDA örneklerinin UV-vis spektrumları. Kısaltmalar Şekil 4.10'daki ile aynıdır	55
Şekil 4. 13	MA'sız ortamda sentezlenen PTh, PTh/PSDA-1, APS ile sentezlenen PSDA1 _A ve $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2/\text{H}_2\text{O}_2$ sistemi ile sentezlenen PSDA1 _B örneklerinin FTIR-ATR spektrumları	55
Şekil 4. 14	PSDA1 _B , PSDA2 _B , PSDA4 _B ve PTh/PSDA-1, PTh/PSDA-2, PTh/PSDA-3 nanokompozitlerin N 1s çekirdek seviyesi XPS spektrumları	56
Şekil 4. 15	PSDA1 _B , PSDA2 _B , PSDA4 _B ve PTh/PSDA-1, PTh/PSDA-2, PTh/PSDA-3 nanokompozitlerin S 2p çekirdek seviyesi XPS spektrumları.....	58
Şekil 4. 16	Farklı MA'lar altında sentezlenen PSDA ve PTh/PSDA örneklerinin STEM görüntüleri a) PSDA1 _A b) PSDA4 _A c) PSDA1 _B d) PSDA4 _B e) PTh/PSDA-1 f) PTh/PSDA-2 g) PTh/PSDA-3 h) PTh/PSDA3 (1/1) ı) PTh/PSDA3 (1/3).....	63

ÇİZELGE LİSTESİ

	Sayfa
Çizelge 2. 1	Redoks geçişine tepki olarak iletken polimerlerin özellik değişiklikleri...13
Çizelge 3. 1	Polimerlerin isimlendirilmesinde kullanılan kısaltmalara karşılık gelen sentez koşulları..... 35
Çizelge 4. 1	Sulu PTh dispersiyonlarının ortalama partikül büyüklükleri: katkısız (UD) ve dimetil sülfoksit (DMSO), etilen glikol (EG), sodyum dodesil sülfonat (SDS) ve sodyum oleat (SO) ile ikincil olarak doplanan PTh'ler 47
Çizelge 4. 2	Farklı manyetik akış yoğunlukları altında sentezlenen PTh örneklerinden hazırlanan pelletlerin iletkenlik, Seebeck katsayısı ve güç faktörü değerleri.....50
Çizelge 4. 3	MA olmadan ve farklı manyetik akış yoğunlukları altında APS ile sentezlenen PSDA _A , Cu(NO ₃) ₂ /H ₂ O ₂ sistemi ile sentezlenen PSDA _B nanopartikülleri ve <i>in situ</i> sentezlenmiş PTh/PSDA nanokompozitlerin sulu dispersiyonlarından ölçülen hidrodinamik yarıçapları 59
Çizelge 4. 4	PSDA ve PTh/PSDA nanokompozitlerinden hazırlanan filmlerin Seebeck katsayısı, elektriksel iletkenliği ve güç faktörü değerleri. Kısaltmalar Şekil 4.10'daki ile aynıdır 61
Çizelge 4. 5	PSDA ve PTh/PSDA nanokompozitlerinden hazırlanan pelletlerin Seebeck katsayısı, elektriksel iletkenliği ve güç faktörü değerleri. Kısaltmalar Şekil 4.10'daki ile aynıdır 62
Çizelge 4. 6	Çeşitli oranlarda PSDA ve PTh örneklerinin karıştırılmasıyla <i>ex situ</i> elde edilen PTh/PSDA nanokompozit filmlerinin elektriksel iletkenliği, seebeck katsayısı ve güç faktörleri..... 66
Çizelge 4. 7	PSDA ve PTh/PSDA nanokompozitlerine çeşitli inorganik partiküllerin karıştırılmasıyla elde edilen PSDA/İnorganik hibrit ve PTh/PSDA/İnorganik hibrit nanokompozit filmlerin Seebeck katsayısı, elektriksel iletkenliği ve güç faktörü değerleri 67

**POLİTİYOFEN, POLİ(SÜLFONİK ASİT DİFENİL ANİLİN) VE
NANOKOMPOZİTLERİNİN TERMOELEKTRİK ÖZELLİKLERİNE MANYETİK
ALANIN ETKİSİNİN ARAŞTIRILMASI**

Keziban HÜNER

Kimya Anabilim Dalı

Doktora Tezi

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Ferdane KARAMAN

Bu tez çalışması iki bölümden oluşmaktadır. İlk bölümde, PTh nanopartikülleri, akış yoğunluklarının sıfır, 1,5, 2,5 ve 4,6 kGauss olduğu manyetik alan (MA) altında, sulu ortamda bir yeşil sentez yöntemi olarak sentezlendi. Manyetik akış yoğunluğu arttıkça PTh filmlerinin elektriksel iletkenlikleri ve Seebeck katsayıları arttı. Örneklerin p-tipi iletkenlik gösterdiği yani Seebeck katsayılarının pozitif işaretli olduğu görüldü. Termal tavlama ile MA olmadan sentezlenen örneklerin elektriksel iletkenliği değişmezken, MA altında sentezlenen örneklerin önemli ölçüde arttı. Etilen glikol, dimetil sülfoksit, sodyum oleat ve sodyum dodesil sülfat (SDS) ile sekonder dopingle, MA olmadan sentezlenen örneklerin elektriksel iletkenlikleri SDS dışında değişmezken, MA altında sentezlenen örneklerinki oldukça arttı. MA ile birlikte ve MA olmadan sentezlenen örneklerin Seebeck katsayıları, termal tavlama ve doping ile (SDS ile doplanan hariç) azaldı. En yüksek iletkenlik ve güç faktörü, 4,6 kG manyetik akış yoğunluğu altında sentezlenen ve daha sonra SDS ile doplanan PTh örneğinden elde edildi.

Bu çalışmanın ikinci bölümünde, *in situ* olarak sentezlenen PTh/PSDA nanokompozitleri ve poli(sülfonik asit difenil anilin) (PSDA), akış yoğunluklarının sıfır, 1,5, 2,5 ve 4,6 kGauss olduğu MA altında, bakır(II) nitrat/hidrojen peroksit (katalizör/oksidan sistemi) kullanılarak kimyasal oksidasyon polimerizasyonu ile sulu ortamda yeşil bir sentez yöntemi olarak sentezlendi. Ayrıca APS kullanılarak da PSDA sentezlendi. PSDA örneklerinin tümünün n-tipi iletkenlik gösterdiği yani Seebeck katsayılarının negatif

işaretli olduğu görüldü. Daha sonra farklı manyetik akış yoğunlukları altında sentezlenen PTh ve PSDA polimerlerinin farklı oranlarda karıştırılmasıyla PTh/PSDA nanokompozitleri elde edildi.

Sentezlenen polimerler ve kompozitler, FTIR-ATR, UV, XRD ve XPS teknikleri ile karakterize edildi. Polimerlerin morfolojisi için STEM kullanılıp DLS ile partikül büyüklükleri belirlendi.

Anahtar Kelimeler: Politiyofen, poli(sülfonik asit difenil anilin), nanokompozit, termoelektrikler, Seebeck katsayısı, iletkenlik, manyetik alan

**INVESTIGATION OF MAGNETIC FIELD EFFECT ON THE THERMOELECTRIC
PROPERTIES OF POLYTHIOPHENE, POLY(SULPHONIC ACID
DIPHENYL ANILINE) AND THEIR NANOCOMPOSITES**

Keziban HÜNER

Department of Chemistry

Phd. Thesis

Adviser: Prof. Dr. Ferdane KARAMAN

In this thesis study consists of two parts. In the first part, PTh nanoparticles were synthesized under magnetic fields (MF) of which flux densities are zero, 1.5, 2.5 and 4.6 kGauss in aqueous medium as a green synthesis method. The electrical conductivities and Seebeck coefficients of PTh films increased as magnetic flux density increase. The samples showed p-type conductivity, so the Seebeck coefficients were seen positive. By thermal annealing, electrical conductivity of the samples synthesized without MF does not change whereas those of samples synthesized under MF increased significantly. By secondary doping with ethylene glycol, dimethyl sulfoxide, sodium oleate and sodium dodecyl sulfate (SDS), electrical conductivities of the samples synthesized without MF did not change except in the case of SDS whereas those of samples synthesized under MF increased considerably. The Seebeck coefficients of the samples synthesized with and without MF decreased by thermal annealing and doping except in the case of SDS. The highest conductivity and power factor were obtained from the PTh sample, which was synthesized under 4.6 kG magnetic flux density and then doped with SDS.

In the second part of this study, PTh/PSDA nanocomposites synthesized *in situ* and poly(sulfonic acid diphenyl aniline) (PSDA) were synthesized as green synthesis method using copper(II) nitrate/hydrogen peroxide (catalyst/oxidant system) in aqueous media with the chemical oxidation polymerization process under the magnetic field of which flux densities are zero, 1.5, 2.5 and 4.6 kGauss. PSDA was also synthesized using APS. All PSDA samples showed n-type conductivity, so the Seebeck coefficients were seen negative. Then PTh/PSDA nanocomposites were obtained by mixing the PTh and PSDA polymers synthesized under different magnetic flux densities in different ratios.

The synthesized polymers and composites were characterized by FTIR-ATR, UV, XRD and XPS techniques. STEM was used for the morphology of the polymers and particle sizes were determined by DLS.

Keywords: Polythiophene, poly(sulfonic acid diphenyl aniline), nanocomposite, thermoelectrics, Seebeck coefficient, conductivity, magnetic field

1.1 Literatür Özeti

Bir termoelektrik (TE) malzemenin bir tarafı bir ısı kaynağı ile temas ettirilirse, termoelektrik etkilerden dolayı iki taraf arasında doğrudan bir elektrik potansiyeli üretilir. Isı ve elektrik arasında doğrudan enerji dönüşümü, enerji üretimi ve ısı pompalamada hareketsiz parçalarla ve sessizce çalışan malzemeler pek çok kullanışlı uygulama bulabilir [1]. Mevcut enerji dönüşüm sistemleri, verilen enerjinin en az yüzde 60'ını yayarak termodinamiğin ikinci yasasına göre bir atık ısı olarak atmosfere yayılarak küresel ısınmaya neden olmaktadır. TE jeneratörler, atık ısını elektriğe çevirerek küresel ısınma hızını düşürmeye katkıda bulunabilir. Su kaynakları ve güneş enerjisi gibi sürdürülebilir ısı kaynaklarından elektrik elde etmek için de kullanılabilirler. Son yirmi yılda küçük ölçekli yapıların kullanımıyla ilgili fikirler ortaya çıktığı için, iyileştirilmiş TE özelliklere sahip yeni malzemelerin hazırlanması büyük ilgi görmüştür. Vücut ısısı gibi küçük ısı kaynakları TE jeneratörlerini çalıştırmak için yeterlidir [2]. Bu nedenle, sağlığı takip etmek veya hareketleri izlemek için sensörler ve güç sağlayan minyatür elektronik cihazlara giyilebilir bir jeneratör olarak üretilebilirler [3, 4, 5]. TE enerji dönüşümünün verimliliği, malzemenin “figure of merit” değeri $ZT = \sigma S^2 T / \kappa$ ile artar, burada σ ve κ , elektriksel ve termal iletkenliklerdir ve S , T sıcaklığındaki malzemenin Seebeck katsayısıdır. Oda sıcaklığında kullanılan malzemeler, ZT değeri 1 civarında olan bizmut tellür bazlı alaşımlar gibi yarı iletken metallerdir. Bir TE malzemenin verimliliği, ZT 'nin bire eşit olması durumunda %4 civarında beklenebilir [6]. Bu alaşımlar ticari olarak temin edilebilmesine rağmen, toksik ve nadir bulunan

toprak elementleri olmasından dolayı yüksek maliyetli teknolojilerle üretildiği için bunların kullanımı yaygın değildir.

Öte yandan, TE malzemeler için iletken polimerlerin (CP) ümit verici olduğu gösterilmiştir [7]. CP'ler arasında, kompozitler hariç, oda sıcaklığında en yüksek ZT (0,42), dimetil sülfoksit ile muamele edilmiş ve etilen glikol ile muamele edilmiş PEDOT: PSS [8] olarak rapor edilmiştir. Optimize edilmiş doping (katkılama işlemi), nano-yapılandırma [9, 10], sıralı zincir sağlamak ve germe ile zincir oryantasyonu gibi çeşitli şekillerde CP'lerin ZT değerlerini arttırmak için yoğun çalışmalar yapılmıştır. En yaygın olarak kullanılan yöntem, CP'lerin TE özelliklerini arttırmak için karbonların [11, 12, 13], inorganik TE'ler [14, 15, 16] veya hem karbonlu hem de inorganik TE nanopartiküller [17] gibi nanoparçacıkların birleştirilmesiyle nanokompozitlerin hazırlanmasıdır. Ayrıca enerji çıkışını arttırmak için fotovoltaik ve termoelektriklerin entegrasyonu ile ilgili bir öneri vardır [18]. Ancak, bu yollarla sağlanan artış yeterli değildir.

Polimerik TE malzemelerin ısı iletkenliklerinin düşük ve birbirine yakın olması ve katkı maddeleri ile fazla değişmemesi nedeniyle güç faktörlerini ($PF=\sigma S^2$) karşılaştırmak yeterlidir [6]. Böylelikle, CP'lerin TE özellikleri üzerine yapılan araştırmalar, PF'nin geliştirilmesine odaklanmıştır. Yarı iletken metal TE malzemelere kıyasla, polimerik TE malzemelerin, hammadde bolluğu, basit, pahalı olmayan ve çok yönlü sentez yöntemlerinin kullanılabilirliği, ayarlanabilir fiziksel ve kimyasal özellikleri, kolay işlenebilirliği, toksik olmayışı, hafiflik, mekanik esneklik gibi sahip olduğu birçok avantajı vardır. Bu avantajlar, düşük maliyetli imalat ile geniş alanda kullanımlarını mümkün kılmaktadır. Bununla birlikte, polimerik TE malzemelerin mevcut ticari uygulamaları, verimleri henüz yeterince yüksek olmadığı için sınırlıdır. Bu nedenle iletken polimerlerin TE özelliklerini arttırmak için yeni yollar aramak gerekir.

Polimerik TE malzemelerin PF değerleri, %4'ten daha yüksek bir verimlilik için $10^3 \mu Wm^{-1}K^{-2}$ 'den (veya ZT için 1'den) daha yüksek değerlere yükseltilmelidir. Aynı zamanda, CP'leri TE malzemeler olarak ticarileştirmek için ortam koşullarında kararlılıklarının artırılması gerekmektedir. Ne yazık ki, rapor edilen performanslar genellikle diğer çalışma grupları tarafından tekrarlanabilirlikten yoksundur. Bu,

geliştirilmiş TE özellikleri ile kararlı bir CP'i sentezlemenin yeni yollarını aramayı gerekli kılar.

İletken polimerler arasında, sübtitüe edilmemiş politiyofen (PTh), düşük maliyetli sentez, mükemmel çevresel ve termal kararlılık, mekanik mukavemet, manyetik ve optik özellikler gibi geniş ve önemli özellikler gösteren önemli ve dikkat çekici özellikler sergileyen bir π -konjuge polimerdir [19]. PTh ve türevlerinin, çeşitli organik çözücülerdeki veya sulu ortamlardaki ilgili monomerlerin elektrokimyasal polimerizasyonu ve kimyasal oksidasyon polimerizasyonu ile sentezlenmesi mümkündür. Tiyofenin oksidatif polimerizasyonu için genel olarak kabul edilen mekanizma, radikal katyonların oluşumunu içerir. PTh'nin π -konjuge omurgası, çözelti içinde yarı esnektir ve bu nedenle, düşük mekanik esneklik, zayıf işlenebilirlik zayıf çözünürlük ile PTh zincirleri agregasyona yatkındır. Bu eksikliklerin üstesinden gelmek için, monomerler genellikle uygun yan zincirler ile fonksiyonel hale getirilir ya da iyileştirilebilir polimerler içeren PTh kopolimerleri sentezlenir ya da bu iki yaklaşımın bir kombinasyonu yapılabilir [20]. Bu işlemler pahalı prosesler veya toksik çözücüler gerektirir ve herhangi bir ek kimyasal dönüştürme adımının uygulanması genellikle PTh verimini düşürür. PTh dispersiyonları da çözünürlük problemlerini çözmek için iyi bir yol olabilir, çünkü koloidal dispersiyonlar genellikle gerçek çözeltiler yerine geniş bir uygulama yelpazesine sahiptirler [21]. PTh nanopartiküller su içinde hidrojen peroksit/ Fe^{3+} oksidasyon sistemi [22, 23] kullanılarak elde edilmiş ve şekilleri düzensiz olmasına rağmen çeşitli organik çözücüler içinde kolaylıkla yeniden dağıtılabilmektedir. PTh nanopartiküller ayrıca sulu ortamda yüksek verimle bakır(II) katalizli oksidatif emülsiyon polimerizasyonu ile sentezlenmiştir [24].

Diğer taraftan, MA altında sentezlenen geleneksel polimerlerin, geleneksel yöntemlerle sentezlenenlere kıyasla farklı özellikler ve kinetikler sergiledikleri bildirilmiştir [25]. MA, kinetiği, aktivasyon enerjisini ve yüksek diamanyetik duyarlılığı olan bileşikler arasındaki kimyasal reaksiyonların entropisini etkiler [26, 27, 28]. Diamanyetikden paramanyetik hallere dönüştüğünde, kimyasal reaksiyonların MA ile hızlandırılabileceği önerilmiştir [29].

MA singlet-triplet geçişleri triplet lehine arttırır ve triplet durumdaki radikaller MA'nın varlığında eşleştirmede daha az isteklidir. Sonuç olarak MA altında, daha uzun ömürlü radikaller ve kafes etkisinin azalması nedeniyle başlatma etkinliği, reaksiyon hızı ve verimi artmaktadır [25, 26, 29]. MA altında sentezlenen polimerler artan termal kararlılık ve düzenlenmiş yapıları nedeniyle daha az şişme sergilemektedir. Ayrıca, MA altında sentezlenen printed polimerlerin, bağlanma yerlerinin sayısı azalmış heterojenliği ile birlikte daha sert ve sıralı olduğu gösterilmiştir [30]. Aynı zamanda deneysel olarak taşıyıcı hareketliliğinin ve sonuç olarak elektriksel iletkenliğin CP'lerin molekül ağırlıklarından etkilendiği teorik olarak iyi açıklanmıştır [6]. MA altında sentezlenen CP'lerin TE zelliklerinin araştırılması ile ilgili bir çalışma bulunmamaktadır.

Bu çalışmada, dış MA'nın iletken polimerler üzerindeki etkisini göstermek için basit kimyasal yapıya sahip PTh ve daha önce termoelektrik özellikleri incelenmemiş PSDA seçilmiştir. MA altında sentezlendiğinde polimer zincirlerinin daha uzun ve daha düzenli yönelimi nedeniyle elektriksel iletkenliğin artması beklenmiştir. Bu amaçla PTh, PSDA ve bunların nanokompozitlerinin sulu kolloidal zelteleri çeşitli manyetik akış yoğunlukları altında kimyasal oksidasyon yoluyla sentezlenmiştir.

1.2 Tezin Amacı

Günümüzde kullanılan, yarı iletken metal malzemelerden yapılmakta olan TE modüller, toksik özelliğe sahip olan nadir toprak elementlerinden üretilmektedir. Bunların yerine polimerik TE malzeme üretilmesi üzerinde yoğun çalışmalar yapılan, zor fakat fırsatlar vadeden bir konudur. Ancak henüz, ticarileşebilecek kadar yüksek TE zelliklerine sahip polimerik TE malzeme üretilmemiştir. Bu nedenle, TE zellikleri incelenmemiş polimerlerin ve kompozitlerin araştırılması ve TE zellikleri üzerine etkili olan yeni sentez yöntemlerinin ortaya konulması önem arz etmektedir.

Birçok geleneksel polimerin sentezinde MA etkisi incelenerek, polimerleşme reaksiyonunun hızını ve zincir uzunluğunu arttırdığı sonucuna varılmasına rağmen, iletken polimerler zerine MA etkisini inceleyen bir çalışmaya rastlanmamıştır. Bu çalışmanın bir amacı, yarı iletken polimerler olan PTh, PSDA ve bunların kompozitleri zerine MA etkisini araştırmaktır.

Bu çalışmanın bir amacı da, daha önce termoelektrik özellikleri incelenmemiş PSDA' nın termoelektrik özelliklerini ortaya koymaktı.

PSDA'nın sülfon grupları ile PTh'yi doplayarak, çevre koşullarına dayanıklı olan PTh'nin iletkenliğinin artırılması, bu çalışmanın bir başka amacıydı.

Ayrıca polimerlerin termoelektrik özellikleri üzerine, doplama ve termal tavlama işlemlerinin ve inorganik nanopartikül katılmasının etkilerinin ortaya konulması da amaçlanmıştır.

1.3 Hipotez

MA altında sentezlenen geleneksel polimerlerin zincir uzunluklarının arttığı ve zincirlerinin yönlendiği bilindiği için, MA altında sentezlenen yarı iletken polimerlerin de zincirlerinin yönlmesi ve uzunluklarının artması, bunun sonucunda iletkenliklerinin ve dolayısıyla TE özelliklerinin artması beklenebilir.

PSDA, negatif yüklü sülfon grubu içerdiği için, n-tipi iletkenlik göstermesi beklenebilir ki, n-tipi iletkenlik gösteren kararlı bir polimerik malzeme henüz literatürde rapor edilmemiştir.

PSDA'nın sülfon gruplarının PTh'yi doplayarak ve yönlendirerek TE özelliklerini artırması beklenebilir.

Ayrıca inorganik nanopartikül katkıların Seebeck katsayısını arttırdığı bilindiğinden, inorganik nanopartikül katkı ile PSDA ve PTh/PSDA kompozitlerinin Seebeck katsayıları arttırılabilir.

BÖLÜM 2

GENEL BİLGİ

2. 1 Polimerler

Polimerler, özdeş yapıların çok sayıda tekrar eden biriminden oluşan uzun zincirli moleküllerdir. Proteinler, selüloz ve ipek gibi belirli polimerler doğada bulunurken, polistiren, polietilen ve naylon gibi pek çok polimer sadece sentetik yollarla üretilir. Bazı durumlarda, doğal olarak oluşan polimerler sentetik olarak da üretilebilir [31].

Polimerik malzemelerin sahip olduğu özellikler, geleneksel materyallerden çok daha fazladır. Örneğin;

- Cam elyaf takviyeli plastikler yüksek gerilme mukavemetlerine sahipken, poliüretan köpükler gibi diğer polimerler yumuşak malzemelerdir.
- Polimerlerin çoğu elektrik izolatörleridir, fakat yüksek konjuge polimerler yüksek iletkenliğe sahiptir.
- Gözenekli polimerik malzemelerin yoğunluğu çok geniş bir aralıkta değişebilir.

Erime noktası ve yumuşamanın gerçekleştiği sıcaklık aralığı, bir malzemenin kullanılacağı veya işleneceği sıcaklık için önemlidir. Yüksek bir erime noktasına sahip polimer, yüksek bir kullanım sıcaklığına izin verir ancak erimiş malzemenin son şekle sokulması için çok fazla enerji gerektirir. Sadece oda sıcaklığında günlük kullanılan birçok malzeme için, düşük erime noktası bir avantajdır çünkü yüksek erime noktasına sahip olan malzemelere göre çok daha verimli bir şekilde işlenebilirler. Burada da, polimerlerin sunduğu değişkenlik genellikle belirleyici ve avantajlı bir faktördür.

2.1.1 Polimerlerin Temel Prensipleri

Polimer terimi, genellikle kovalent bağlarla bağlanan, monomerler olarak adlandırılan bir dizi yapı bloğundan oluşan moleküller anlamına gelir. "Poly" ön eki Yunanca "çok" sözcüğünden gelirken, "mono" ön eki Yunanca "tek" anlamına gelir. Birçok polimerin sentezinde monomerler, kovalent olarak bağlanmış tekrarlayan birimlerden oluşan tek bir zincir oluşturmak üzere aynı şekilde birbirine bağlanır.

Polimerin tanımını karşılamak için gereken tekrarlama ünitelerinin sayısı konusunda kesin bir sınır yoktur. Genel olarak, polimerizasyon derecesi olarak da değinilen n sayısının, meydana gelen molekülün fizikokimyasal özelliklerinin her bir tekrar eden birimin her eklenmesiyle önemli ölçüde değişmeyeceği kadar yüksek olması gerekir. Bu tanım kesin değildir. Polimerlere göre daha az tekrarlanan ünitelerden oluşan makromoleküller bu tanıma uymazlar ve bu moleküller için oligomerler ("oligo"="birkaç") terimi kullanılır.

İki veya daha fazla bağ oluşturabilen herhangi bir kimyasal molekül, makromoleküllerin sentezi için bir monomer olarak kullanılabilir.

Polimerlerin özellikleri geniş bir aralıkta değişebilir. Bu özelliklerin kontrolünde, polimer kimyacı için çok çeşitli ayarlamalar mevcuttur. Bunlardan en önemlileri:

- 1) Monomerlerin tipi
- 2) Yinelenen birimler arasındaki kimyasal bağ, örneğin; eter ve amid bağları
- 3) Polimerizasyon derecesi
- 4) Zincirin yapısı, örneğin, doğrusal veya çapraz bağlı
- 5) Polimer zincirleri boyunca kimyasal olarak farklı monomerlerin birleştirilmesi (kopolimerizasyon)
- 6) Polimer zincirinin bileşenleri arasındaki özel etkileşimler, örneğin, hidrojen bağları veya dipol-dipol etkileşimleri

Bunlara ek olarak, katkı maddeleri gibi diğer birçok faktör de makromoleküllerin özellikleri üzerinde bir etkiye sahiptir.

2.1.2 Polimerizasyon Reaksiyonları

Aşağıda, polimerlerin sentezi için temel olasılıkların kısa bir özeti verilmektedir. Bunlar çeşitli kıstaslara göre sınıflandırılabilir. Polimer zincirlerinin polimerleşme sırasında monomerlerin düzenlendiği şekle bağlı olarak; adım büyümesi ve zincir büyümesi reaksiyonları olmak üzere ikiye ayrılabilir.

Adım Büyüme Reaksiyonları

Bu polimerizasyon prensip olarak, bir kimyasal bağ oluşturabilen iki fonksiyonel gruba sahip olan tüm organik bileşiklere uygulanabilir. Bunun klasik örnekleri ester, amid veya ürean bağlarıdır.

Zincir-Büyüme Reaksiyonları

Zincir büyüme reaksiyonlarında polimerizasyon, özellikle bir olefinik çift bağın veya bir halkanın açılması gibi polimerize edilebilen bir grup ile gerçekleştirilebilir. Zincir büyümesi için temel kriter, bir monomer birimine eklenebilen ve böylece aktif karakterini yeni eklenmiş tekrarlayan birime aktaran (genellikle yüksek enerjili ve dengesiz) bir aktif parçacığın varlığıdır. Bu azalan bir domino dizisinde olduğu gibi, büyümenin başka monomer bulunmayana kadar veya yan reaksiyonlar oluşana kadar monomer birimlerinin eklendiği bir zincir reaksiyonuna yol açar.

Halka açılma polimerizasyonları da genellikle bir zincir büyüme mekanizmasını içerir. Burada itici güç, halka gerginliğinin serbest bırakılmasıdır. Böylece halka kolay polimerleşmeye maruz kalır.

Küçük moleküllü zincir büyüme reaksiyonları radikal, pozitif veya negatif yüklü reaktif türler içerip içermediğine göre sınıflandırılır. Bu durumlarda sırasıyla bir radikalik, katyonik veya anyonik polimerizasyondan bahsedilir. Zincir büyüme polimerizasyonlarının bir başka önemli sınıfı, geçiş metali katalizli (katalitik) veya koordine edici polimerizasyonlar olarak anılan geçiş metali bileşiklerini içerenlerdir.

Polimerleşme reaksiyonunun sonucu olan kovalent kimyasal bağ oluşumu için üç temel olasılık vardır: Çoklu bir bağa ilaveler, parçaların çıkarılması (Çoğunlukla düşük moleküller) ve bir halka açılması. Bunlar sırasıyla katılma, polikondensasyon ve halka açılma polimerizasyonu olarak adlandırılır.

Bu polimerizasyonları, özellikle de zincir reaksiyonlarını farklı alt sınıflara ayırıp ikinci bir sınıflandırma yapmak zordur. Örneğin, halka açılma polimerizasyonu hem katalitik hem iyonik mekanizmalar ile mümkündür. Aynı şekilde, hem adım büyüme reaksiyonları hem de zincir büyüme reaksiyonları yoluyla ortaya çıkabilirler.

2.1.3 Kopolimerler

Kopolimerler, kimyasal olarak farklı en az iki monomerdan oluşan polimerlerdir. İlkesi, farklı miktarlarda farklı monomerlerin kopolimerizasyonu ile sonsuz çeşitli farklı makromoleküller sentezlenebilmesidir. Bu kimyasal çeşitlilik, komonomerlerin zincire ve bunların dizilerine dâhil edilmesi için mevcut olan çeşitli olasılıklar ile arttırılmaktadır. Bunlar aşağıda belirtilmiştir.

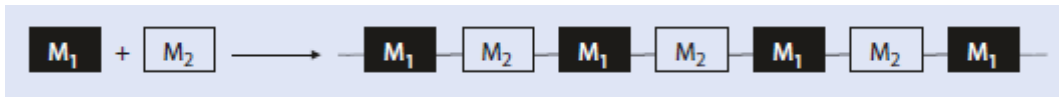
İstatistiksel Kopolimerler

Kimyasal olarak farklı iki monomer M1 ve M2, her bir makromolekülün rasgele istatistiksel olarak belirlenmiş bir dizisinde polimerize edilirse bu, istatistiksel bir kopolimer olarak adlandırılır.

Burada, monomerlerin polimer ana zincirine dâhil edilmesi, monomerlerin nispi reaktivitesi ile belirlenir ve istatistiksel yasalara uyar. Kopolimer poli(M1-stat-M2) olarak adlandırılır.

Alternatif Kopolimerler

Alternatif kopolimerlerde iki monomer M1 ve M2, polimer ana zincirine düzenli olarak yerleştirilir. Bu yapıda Şekil 2. 1'deki gibi sonuçlanır.



Şekil 2. 1 İki monomer M1 ve M2'den oluşan alternatif kopolimer

Bu polimerler poli(M1-alt-M2) olarak adlandırılır. Bu tür polimerler, birbirleriyle reaksiyona girebilen, ancak kendileriyle reaksiyona girmeyen polimerlerin polimerizasyonundan kaynaklanır. Bir diol ve bir diasitin polikondensasyonu örnek olarak verilebilir. Alternatif kopolimerler vinil polimerizasyonlarında, monomerin

reaktivitesi diğer monomerlerin reaktivitesinden sadece çok daha büyük olduğunda oluşur.

Blok Kopolimerleri

Blok kopolimerlerde komonomerler, polimer omurgası boyunca birbirini izleyen özdeş monomerlerin blokları halinde düzenlenir (Şekil 2.2).

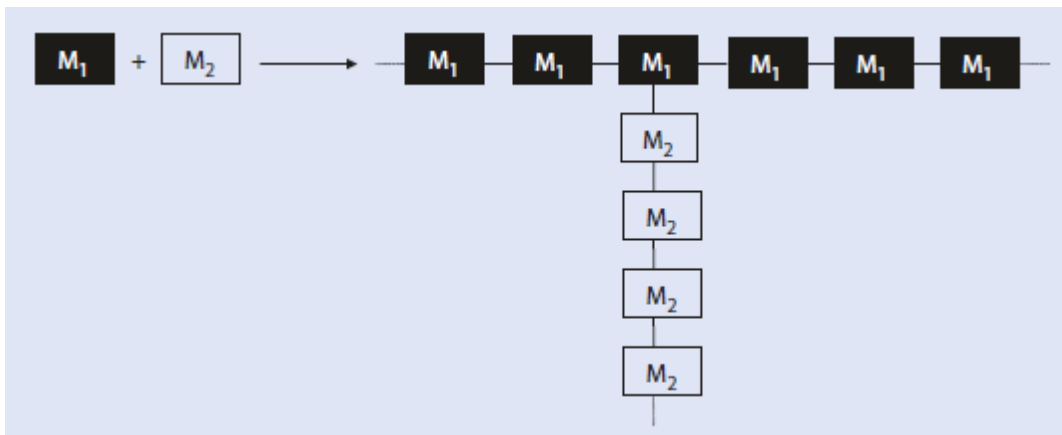


Şekil 2. 2 İki monomer M1 ve M2'den oluşan blok kopolimer

Polimer omurgasındaki blok sayısına bağlı olarak, örneğin, di-, tri- veya çok bloklu kopolimerlere atıfta bulunmaktadır. Bu makromoleküller için isimlendirme, örneğin polistiren-blok-polibütadien'de olduğu gibi PoliM1-blok-PoliM2'dir. Ayrıca poli(M1-blok-M2) ifadesi yaygınlaşmıştır; örn. poli(stiren-blok-bütadien).

Graft Kopolimerleri

M2'nin bir yan zincirinin M1 ana zincirine bağlandığı polimerler, M1 ve M2 monomerlerinin aşı kopolimerleri olarak adlandırılır (Şekil 2.3). Bu makromoleküller PoliM1-graft-PoliM2 olarak adlandırılır. Burada, PoliM1 ana zincirdir, sözde graft stoğu ve PoliM2 aşılı yan zincirdir.



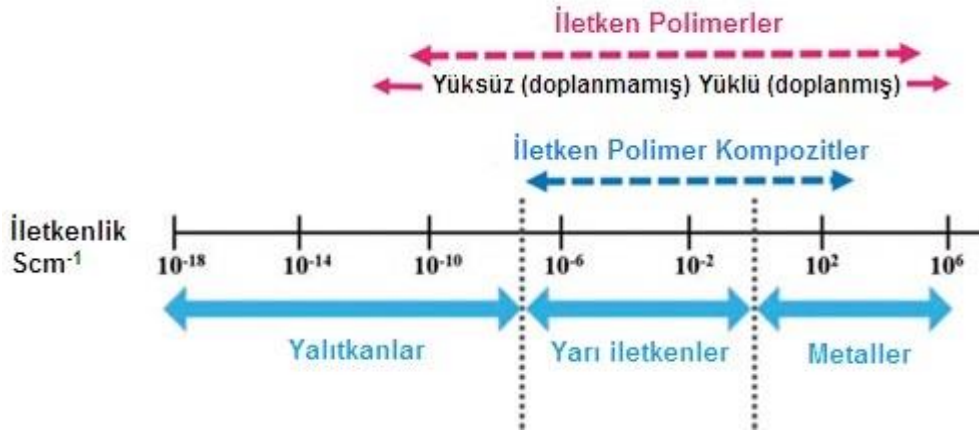
Şekil 2. 3 İki monomer M1 ve M2'den oluşan aşı kopolimeri

Sadece monomerlerin tanımlanacağı, ancak özel adı kopolimer yapısının belirtileceği kopolimerler genellikle Poli(M1-ko-M2) olarak adlandırılır.

2.2 İletken ve Yarı İletken Polimerler

İletken, yarı iletken ve yalıtkan malzemeler arasındaki iletkenlik sınır çizgileri değişkendir ve kesin olarak tanımlanmamıştır. İletken polimerlerin iletkenliği, yarı iletkenlerin iletkenliği aralığındadır [32]. Bu polimerler yeni uygulamalar için büyük potansiyele sahip olduklarından dolayı oldukça çok kullanılır. Polimerlerin diğer materyallere göre iletkenliği Şekil 2.4'te verilmiştir [33, 34]. İletken polimerler, metallerin ve geleneksel polimerlerin pozitif özelliklerini birleştirir. İletken polimerler elektriksel yükler taşır ve büyük elektriksel özellikler gösterir [35]. İletken polimerlerin iki büyük grubu vardır [36]:

1. Kendinden iletken polimerler (ICP),
2. Dışsal iletken polimerler (ECP).

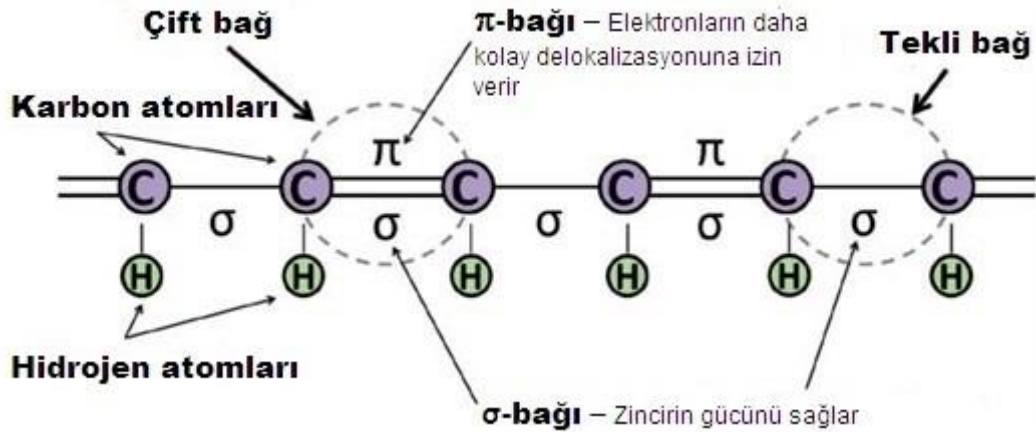


Şekil 2. 4 Polimerlerin iletkenlik aralığı [34]

Konjuge polimerler ve sentetik metaller olarak da bilinen kendinden (veya doğal olarak) iletken polimerler (ICP'ler), daha önce sadece inorganik sistemlerde bulunan ilginç elektriksel ve optik özellikler sergilerler [37]. Farklı tipteki ICP'ler, 10⁻¹⁰ ila 10⁺⁵ Scm⁻¹ arasında değişen geniş bir iletkenlik yelpazesi ile hazırlanabilir [38-42, 43, 44]. Polianilin (PANI), polipirol (PPy) ve PTh türevlerinden biri olan poli(3,4-etilenedioksitiyofen) (PEDOT) bu polimerlerin en çekici grubudur. Bu polimerler yüksek elektriksel iletkenlik ve çevresel stabilite gösterirler, kolayca sentezlenirler ancak zayıf mekanik özelliklere sahiptirler [36, 47-49].

Dışsal olarak iletken polimerler (ECP'ler) veya iletken polimer kompozitler (CPC), termoplastik veya ısıyla sertleşen plastik (termoset) gibi bir yalıtkan polimer matrisi ile iletken dolgu maddeleri karıştırılarak (eriyik karıştırma) elde edilir. En önemli üç iletken dolgu maddesi karbon (karbon siyahı (CB)) ve karbon nanotüpler (CNT), metal tozları ve bunların bileşikleri (indiyum kalay oksit (ITO)) ve alüminyum çinko oksit (AZO) ve ICP (PPy, PANI)'lerdir. ECP'ler iyi elektriksel ve termal iletkenlik, iyi mekanik özellikler ve korozyon direnci gibi özelliklere sahiptir. Bunlar, iletken ve yarı iletken polimer lifler, korozyona dayanıklı kaplamalar, ESD malzemeler, elektronikler ve güneş kolektörleri olarak kullanılırlar. Uygulamalara bağlı olarak çoğunlukla 10^{-5} ve 10^{+3} Scm⁻¹ arasında olan iletkenlik değerleri, ICP'lerin iletkenliğinden çok daha düşüktür [36, 43, 45, 50-54].

Polimerlerin iletken olmasını iki koşul sağlar. İlk koşul, iletken polimerlerin konjuge çift bağlar olarak adlandırılan alternatif tek ve çift bağlardan oluşmasıdır. Bu türden çift bağları, güçlü kimyasal bağlar olan lokalize bir "sigma" (σ) bağı ve ek olarak, her bir çift bağ da daha zayıf daha az lokalize bir "pi" (π) bağı oluşturur (Şekil 2.5).



Şekil 2. 5 Konjuge omurganın basitleştirilmiş şeması: Alternatif tek ve çift bağlar içeren bir zincir [56]

Bununla birlikte, polimer materyali iletken hale getirmek için bağ konjugasyonu yeterli değildir. Bu nedenle ikinci koşul, polimerden elektronları uzaklaştırarak (oksidasyon) veya polimer içine elektron sokarak (indirgemek) polimer yapısının bozulmasıdır. Bu süreçler p-doping ve n-doping olarak adlandırılır. P-doping ve n-doping işlemleri, polimer yüzeyini ve kütle yapısal özelliklerini (renk, gözeneklilik, hacim) etkileyebilir [55, 56, 57, 58].

Çizelge 2. 1 Redoks geçişine tepki olarak iletken polimerlerin özellik değişiklikleri

Oksitlenmiş	İndirgenmiş
Daha fazla iletken	Daha az iletken
Daha fazla kapasitans	Daha az kapasitans
Daha az şeffaf	Daha şeffaf
Daha az hidrofobik	Daha hidrofobik
Genişletilmiş	Daraltılmış
Daha yüksek modül	Daha düşük modül

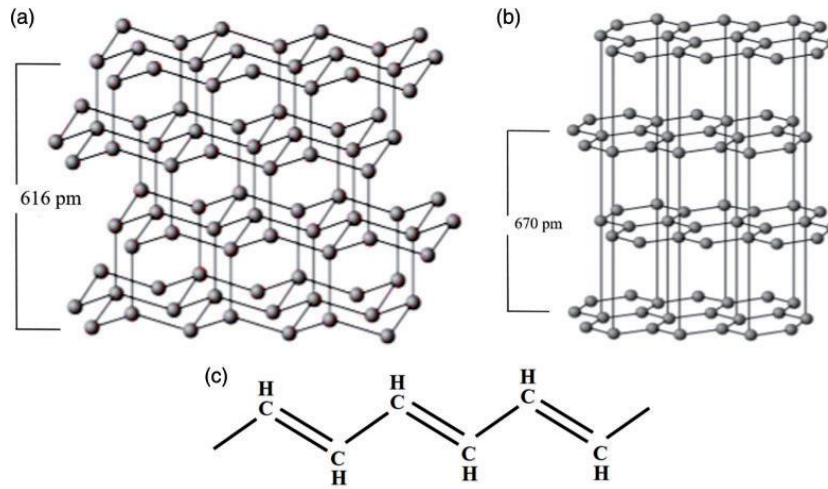
Organik konjuge polimerlerde doping reaksiyonu, bir yük transfer reaksiyonudur ve kimyasal redoks reaksiyonu olarak sınıflandırılabilir. Doping ile iletken polimerlerin özelliklerindeki tipik değişiklikler Çizelge 2.1'de sunulmuştur [59, 56, 60].

Polimer iletkenliğe etki eden faktörler; yük taşıyıcıların yoğunluğu, hareketlilikleri ve yönleri, doping materyallerinin varlığı ve sıcaklıktır [50, 58–63].

İletken polimer gerilmiş, π -konjugasyonu nedeniyle uygun oksitlenmiş veya indirgenmiş hal iletkenleridir. Çakışan π -orbitaller valans bandını, π^* -orbitaller ise iletkenlik bandını oluşturur. İletken polimerlerin kimyasal veya elektrokimyasal oksidasyonu nedeniyle, elektronlar valans bandından çıkarılır. Bu, polimer içinde birkaç monomer birimi üzerinde delokalize edilen ve polimer geometrisinin en stabil formda gevşemesine neden olan iletken polimer üzerinde yükün varlığına yol açar. Dopantlar (katkı maddeleri), sentez sırasında veya sonradan polimere katılabilir. Dopantlar; ClO_4^- , Na^+ gibi anyonlar veya katyonlar ya da daha büyük polimer partikülleri olan poli(stiren sülfonik asit) (PSS) ve poli(vinil sülfonik asit) (PVS) polielektrolitler olabilir. Dopingin derecesi, polimerdeki karşı iyon ve monomerlerin oranını temsil eder [64-66].

1977 yılında, poliasetilenin iletkenliğinin iyotla doplanarak arttırılabileceği keşfedildi. 2000 Kimya Nobel Ödülü, iletken polimerleri keşfettikleri için Heeger, MacDiarmid ve Shirakawa'ya verildi [60].

Elmas, grafit ve poliasetilen üç basit karbon bileşimidir. Bunlar karşılaştırıldığında üç, iki ve bir boyutlu karbon materyalleri olarak kabul edilebilirler (Şekil 2.6).

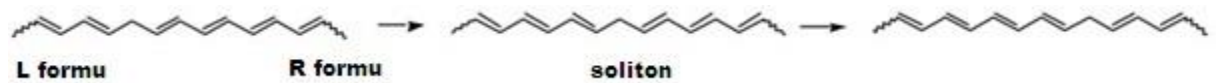


Şekil 2. 6 Üç, iki ve bir boyutlu karbon materyaller: (a) elmas, (b) grafit, (c) poliasetilen zincir [33]

Elmas ve grafit saf karbonun modifikasyonları iken poliasetilende, her bir karbon atomuna bir hidrojen atomu bağlanır. Elmas sadece σ bağları içerir ve bir yalıtkandır. Yüksek simetri izotropik özellikler verir. Grafit ve poliasetilen hareketli π elektronlarına sahiptir ve bu nedenle yüksek anizotropik iletkenlerdir [33].

Asetilenin polimerizasyonu ile elde edilen en basit konjuge polimer olarak poliasetilen, polimerlerde iletim mekanizmalarının prensiplerini göstermektedir (Şekil 2.7) [62]. Poliasetilen zemin tabakasının asimetrisinin bir sonucu olarak, iki eşdeğer polien zincirleri olan L ve R, bir solitonun müdahalesi yoluyla birbirlerine dönüşmektedir. Soliton, poliasetilen zincirinde bir hareketli yük veya nötr kusur gibi zinciri ileriye doğru ilerletir ve ara-çevirim için engellemeyi azaltır. Numunenin bir ucundan diğerine hareket eden soliton, bipolaron atlatma mekanizması ile açıklanmaktadır [62].

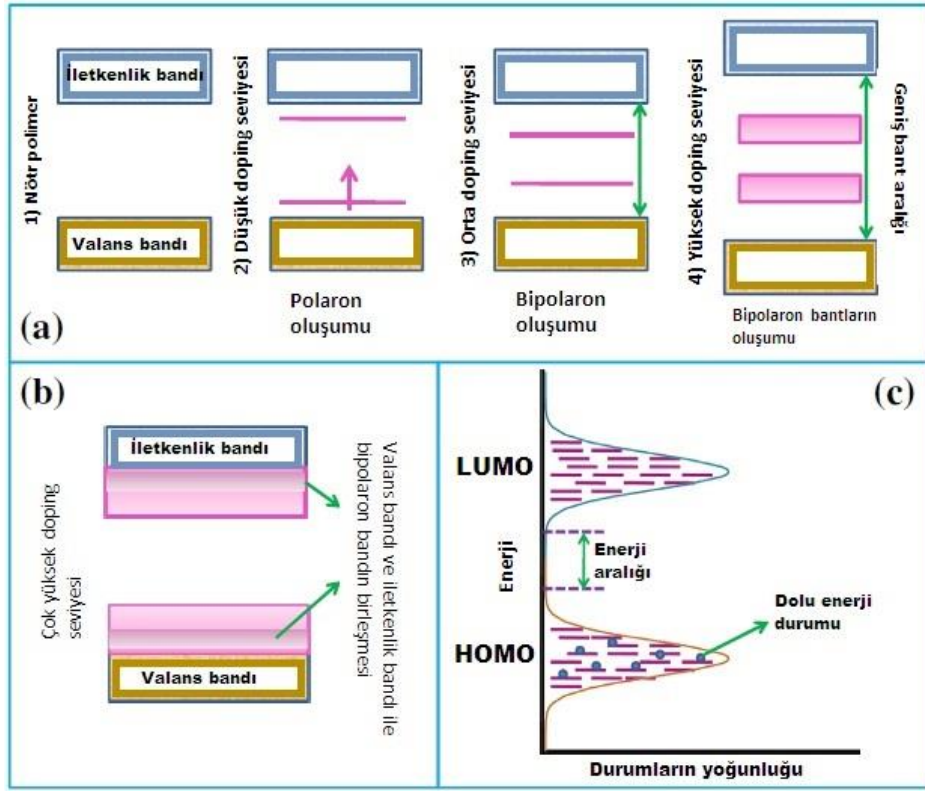
Poliasetilenin havadaki kararsızlığı (oksijen ve karbon atomları arasında kovalent bağlar oluşur ve bu bağlar poliasetilenin iletkenliğini azaltır), diğer iletken polimerlerin çalışmasına yönelik araştırmaları yoğunlaştırmıştır [60].



Şekil 2. 7 Poliasetilen zinciri boyunca soliton geçmesi [62]

2.2.1 Polimerlerin İletkenlik Mekanizması

İletken olmayan polimerler, ortak elektronların zincir molekülünün düşük enerjili orbitallerinde lokalize olduğu ve böylece zayıf elektriksel iletkenliğe neden olan sp^3 hibritlenmiş karbonlarla kovalent olarak bağlı atomlardan (Si'ye benzer) oluşur. Konjuge polimerlerde ise karbon atomları sp^2 hibritlenmiştir. Bu durum basit bir ifadeyle, her bir karbon atomunun dış kabuğundan gelen üç elektron, üç "sigma" (σ) -bağları (polimer zincirinin iskeletini oluşturan) ve σ iskelete dik düzlemde baskın bir elektronik yoğunluğa sahip "pi" (π) -orbitallerde delokalize olan bir 2p elektronunu oluşturur. Örtüşmeye bağlı olarak, sp^2 melezleştirilmiş ardışık karbon atomlarının bu pz orbitalleri, polimerin omurgası boyunca delokalize elektronların kolay hareketine neden olur [6]. Alternatif olarak σ ve π bağlı C-atomlarında, Peierls kararsızlığı (yani elektronik ve elastik özellikler arasındaki bağlantının bir sonucu) nedeniyle, π -bandı, elektronik uyarım spektrumunda bir boşluk (E_g) açıklığı ile π^- (yani dolu) ve π^* (yani boş) bantlara bölünmüştür. Geleneksel yarı iletken ile karşılaştırıldığında, bağlayıcı orbital (π) yarı iletkenin "valans bandı" değerine karşılık gelir ve anti-bağ orbitali (π^*) "iletkenlik bandı" bandına karşılık gelir. Bir polimer molekülünün konjuge kısımlarındaki En Yüksek Dolu Moleküler Orbital (HOMO) ve En Düşük Boş Moleküler Orbital (LUMO) durumlarının elektronik yoğunluğu arasındaki enerji boşluğu (E_g) bir iç yarı iletkeninki ile benzerdir. Bu durumdayken zayıf elektrik iletkenliğine sahip olan konjuge polimerler, elektrik iletkenliği için sadece konjugasyonun yeterli olmadığını göstermektedir. Bununla birlikte, polimerlerin elektrik iletkenliği dopingle arttırılabilir.



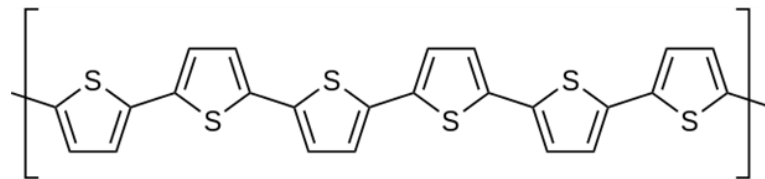
Şekil 2. 8 (a) CP'ler için doping ile polaron, bipolaron ve bipolaron bantlarının oluşumu (b) Bipolaron bantlarının iletkenlik ve valans bantlarıyla çok yüksek doping seviyelerinde birleştirilmesi (c) CP'lerin HOMO ve LUMO orbitallerine ait Gauss dağılımı [6]

Genellikle polimerler, elektrokimyasal veya kimyasal yöntemlerle doplanabilir. Doping, polimerin indirgeyici/yükseltgeyici bir madde ile indirgenmiş/yükseltgenmiş şekli olan bir karşı iyon ve bir polimerik katyon/anyondan oluşan bir iyonik kompleks haline dönüştürüldüğü bir redoks reaksiyon türüdür. Doping'in ayrıntılı mekanizması, yani yük taşıyıcıların oluşması (elektrokimyasal/kimyasal olarak): (1) Omurga zincirinin π -sisteminden elektronun alınması/kabul edilmesiyle başlayan monomerin oksidasyonu/indirgenmesi; spinsiz pozitif/negatif yük ve serbest radikal üretimi ile sonuçlanır. İndirgenmiş/ yükseltgenmiş dopantlar negatif karşı iyonlara dönüşür ve π -elektron sisteminde ortaya çıkan pozitif/negatif yükü nötralize eder. (2) Yükün kısmi rezonansı (yani kafes distorsiyonu) ve radikal (spin $\frac{1}{2}$ 'ye sahip olan), yüklü bölgenin radikal ile eşleşmesiyle sonuçlanır ve bu eşleşme polaron olarak adlandırılır. (3) Radikal katyon veya radikal anyon olabilen bu polaron oluşumu, boşlukta yeni lokalize elektronik durumları yaratır, daha düşük enerji durumları eşleşmemiş elektronlar tarafından işgal edilir. (4) Polarondan bir elektronun uzaklaştırılması/eklenmesi,

polaronik distorsiyonla bağlantılı bir radikal iyon çifti olan ve polimerin kimyasal yapısına bağlı olarak üç ila dört monomer üzerinde etkilenebilen bipolaron olarak bilinen yeni spinsiz kusur ortaya çıkarır. Çeşitli CP'ler için doping seviyesinin bir fonksiyonu olarak polaron, bipolaron ve bipolaron bantlarının oluşması Şekil 2.8'de gösterilmektedir. Düşük doping seviyelerinde spin $\frac{1}{2}$ ile polaronlar oluşur, ancak dopingin artmasıyla birlikte spinsiz bipolaronlar oluşturmak için yeniden birleştirilir. Doping seviyelerinde daha fazla artış ile bipolaron seviyeleri üst üste gelir ve sonunda sürekli bantlar oluşur. İletkenlik ile valans bantlarının kenarlarındaki durumlar bipolaron bantları oluşturmak için öne çıktığından Şekil 2.8a'da gösterildiği gibi iletkenlik ve valans (değerlik) bantları arasındaki bant boşluğu da artar. Bununla birlikte, birçok CP çok yüksek doping seviyelerinde, hem üst hem de alt bipolaron bantları metallere benzer kısmen dolu bantlar üretmek için sırasıyla (Şekil 2.8b'de gösterildiği gibi) iletkenlik ve valans bantları ile birleşir.

2.2.2 Politiyofenler

PTh ve süstitüye edilmiş türevleri, kullanışlı elektriksel ve optik özelliklere sahip konjuge polimerlerdir. OLED'ler [67], güneş hücreleri [68] ve biyosensörler [69] gibi bir dizi uygulamada PTh'ler ile çalışılmıştır. PTh'ler ilginç elektrokimyasal, elektrokromik, ışıltama ve koruyucu özellik sergileyip, π -konjuge karbon omurga yapılarına bağlı olarak çok çeşitli uygulanabilir teknolojiler için temel sağladıklarından konjuge polimerlerin en önemli sınıflarından biridir [70, 71].



Şekil 2. 9 PTh'in kimyasal yapısı

Elektroanalizde polipirolün [72, 73], amperometrik algılamada elektrot sistemleri için polianilin ve diğer iletken polimerlerin önemi göz ardı edilmemesine rağmen günümüzde PTh'ler tercih edilir. Tiyofen monomer halkasının fonksiyonelleşebilmesi tercih sebebi olmaktadır. Bu özelliği, elektrota iletkenlik ve stabilite gibi spesifik fiziksel

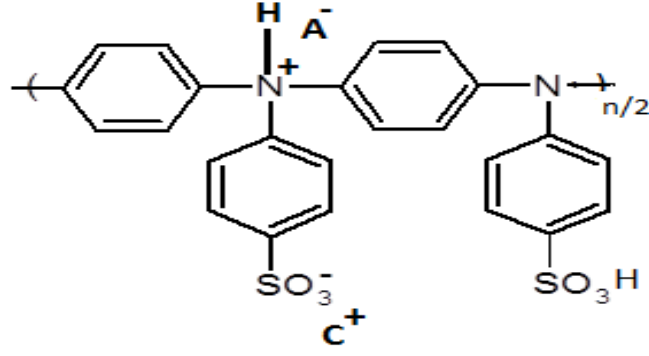
özellikler kazandırmak veya kaplamaya özgü kimyasal özellikler vermek için kullanılabilir.

PTH'nin birçok farklı türevleri elektroanalizde önerilmiştir. Tiyofen türevleri kimyasal, fotokimyasal veya elektrokimyasal olarak oksitlenebilir ve oligo- veya poli-tiyofenlere polimerize edilebilir. Genelde konjuge polimerlerin, özellikle PTH'lerin yaygın çözücülerde çözünmemeleri nedeniyle işlenmesi zordur. Bu yüzden, işlenebilirliği geliştirmek için birçok araştırma yapılmıştır [74]. Konjuge polimerlerin çözünür olması için başlangıç malzemelerinin oksidatif polimerizasyondan önce uygun yan zincirlerle fonksiyonelleştirilmesi sıkça kullanılan bir yoldur. Karboksilik ve organik çözücülerde çözünmeleri için alkil, aril veya alkilsülfonil gruplarının veya su için sülfonik asitlerin katılmasıyla yüksek ölçüde çözünür ve kolayca işlenebilir PTH'lerin üretilmesi için yoğun çaba sarf edilmiştir [75-77]. Ancak, herhangi bir ek kimyasal dönüştürme adımının uygulanması pahalıdır ve toksik çözücülerin kullanımını gerektirir ayrıca bu işlemler sonucu PTH'lerin verimi genellikle azalır.

PT dispersiyonlarının hazırlanması, bu problemleri çözmenin yollarından biridir, çünkü kolloidal dispersiyonlar, çoğu zaman gerçek çözeltilerden daha geniş bir uygulama alanına sahiptir. Bununla birlikte, sübstitüye edilmemiş tiyofenin sulu ortamda oksidatif polimerizasyonu, PTH'lerin suda zayıf çözünürlüğü, katalizörlerin düşük oksitlenme aktivitesi ve aşırı derecede düşük dönüşüm gibi problemleri nedeniyle bu konuda pek fazla çalışma yoktur.

2.2.3 Poli(sülfonik asit difenil anilin)

PSDA, suda çözünebilen (veya dağılabilen) bir yarı-iletken polizwitter iyonudur. Şekil 2.10'da PSDA'nın kimyasal yapısı gösterilmiştir. Burada A^- ve C^+ sırasıyla ko-anyon ve ko-katyonu gösterir. PH'a bağlı olarak negatif veya pozitif yükler taşır. Bazik çözeltilerde; sülfonil gruplarından negatif yüklü, asidik çözeltilerde; kuaterner amonyum birimlerinin oluşumuyla omurgasında azotla pozitif yüklüdür. Bu yüklerin etkileşimi ile PSDA çözeltilerde self-doping yapar [78].



Şekil 2. 10 PSDA'nın kimyasal yapısı

PSDA, polianilinün sülfonatlı türevinin bir formudur. Suda çözünebilen polianilinler (PANI), kolay işlenebilirliklerinden ve çevresel kararlılıklarından dolayı dikkat çekmiştir. Suda çözünebilen bir PANI elde etmek için en basit sentetik yöntem, PANI ana zincirinde -SO₃H parçalarının bulunmasıdır. Sülfolanmış PANI (PSAN), PANI'nın duman sülfürik asit veya sülfür trioksit/trietil fosfat kompleksi ile doğrudan reaksiyonu yoluyla elde edilir.

ICP'lerin iletkenliği, kimyasal oksidasyon (p-tipi doping) veya indirgeme (n-tipi doping) yoluyla polimer omurgasının delokalize π -elektronlarından elektron kopartarak veya elektron ekleyerek, yük taşıyıcıları ile artırılabilir. Böylece, polimer zincir omurgasının konjuge elektronik durumlarında ve sonuç olarak, bağ uzunlukları ve bağ açıları gibi geometrik parametrelerinde meydana gelen değişim ile yapısal bozukluklar oluşturulur. Bir elektron bir polimer zincirinden çıkarıldığında pozitif bir polaron veya radikal katyon olarak adlandırılır ve sonuç olarak pozitif bir yük ve eşlenmemiş bir elektron birkaç tekrarlayan birim üzerinde lokalize edilir. Pozitif bir polarondan başka bir elektronu kaldırarak, pozitif bir bipolaron veya +2 yükü ile bir dilatasyon ve spinsiz birkaç tekrarlanan birimler üzerinde lokalize edilir. Oksitlenmiş ICP'lerin elektriksel iletkenliği, omurga üzerinde pozitif yüklere sahip olan uzatılmış polimer zincirleri nedeniyle artar. Eşzamanlı olarak, hidrasyon kabukları ile eşit miktarda hareketli anyonlar, elektronegatifliği korumak için polimere kimyasal ortamdan hareket eder ve bu nedenle polimer şişer. Bununla birlikte indirgenmiş polimer, pozitif yük taşıyıcılarının ortadan kalkması ve polimerden hareketli anyonların eşzamanlı olarak dışarı atılması nedeniyle polimer omurgasının büzülmesi nedeniyle küçülür. Bu nedenle, polianilin (PANI) ve metoksi türevlerinin oksitlenmiş filmlerinin ortalama

kalınlığı, indirgenmiş olanlardan yaklaşık %10-30 daha yüksektir [79-84]. Yük taşıyıcıların oksidasyon yoluyla ortaya çıkmasının, genişletilmiş zincirlerin, amorf bir dielektrik matriks içindeki kristalin iletken adacıklara lokal bir kendi kendine sıralanmasıyla eşlik ettiği kabul edilirken, indirgeme yoluyla kaybolmaları adaların tahrip olmasına yol açmaktadır [85-87]. Aslında, PANI'nın kristalli adaları, X-ışını yapısal analizi, lüminesans, elipsometri, elektron ve atomik kuvvet mikroskobu aracılığıyla bir amorf matriks içinde yoğun olduğu deneysel olarak gözlemlenmiştir [88, 89].

Karşı anyonlar büyük ya da self-dopant (kendinden katkılı), yani polimere bağlı olmalarından dolayı polimerin dışına çıkamadıklarında, hidrasyon kabukları ile küçük hareketli katyonlar oksidasyon sırasında elektronegatifliği korumak için polimerden dışarı atılır. Bu zıt etkiler nedeniyle, self-dopant olan ICP'ler oksidasyon sırasında önemli ölçüde şişemez. Bu nedenle, indirgenmiş ve okside olmuş halleri arasındaki self dopant sülfonatlı polianilin filmlerinin kalınlığındaki değişimin ihmal edilebilir olduğu bulunmuştur (2%) [90]. Bununla birlikte, söz konusu mekanizmalar henüz net değildir.

PANI ve türevlerinin iletken olmayan emeraldin baz formu, sadece mineral asitlerle işlenerek kısmen protonlu, yüksek düzeyde iletkenlik gösteren emeraldin tuz formuna dönüştürülebilir [91]. Asitlerle işleme tabi tutularak protonlar, protonu olmayan azot atomlarının bir kısmına eklenir. Böylece, polimer omurgasındaki elektronların sayısı sabit tutulurken, proton sayısı asit katkısıyla değiştirilir. Protonasyon reaksiyonu tersinirdir. Zincir omurgasında PANI protonasyonla pozitif yükler alır ancak bu pozitif yükler nötralleştirme ile kaybedilir.

2. 3 Kompozitler

Polimer nanokompozitler, polimerin matriks olarak işlev gördüğü özel bir nanokompozit türü olup, nano ölçekteki diğer bileşenler ise nano-dolgu maddesi olarak hizmet eder. İletken polimer nanokompozitler, bir polimer matrisinin (iletken veya yalıtıcı) nano-dolgularla (iletken ya da yalıtıcı) birleştirilmesiyle iletken hale getirilen bir polimer nanokompozit grubu, polimer matriks ve nano dolgular tarafından yaratılan sinerjik etkiler sayesinde birçok farklı alanda kullanılmak üzere hazırlanırlar. En yaygın olarak çalışılan iletken polimerler, polianilin (PANI), polipirol (PPy), poliasetilen (PAC), PTh ve bunların türevlerini içerirken, en yaygın olarak kullanılan nano-dolgu maddeleri,

karbon nanotüpler, grafenler, metaller ve yalıtkan seramik nanoyapılar gibi iletken nanoyapılardan oluşur. İletken olmayan nanoyapılar iletken polimerler ile kaplanarak, nano dolgu maddeleri olarak görev yapan iletken hibrid nanoyapıların imal edilmesinde kullanılabilirler. Bu nano dolgu maddeleri ile daha iyi uyumluluk gösteren, daha kompleks iletken polimerik nanokompozitler hazırlanabilir [92, 93].

Ulaşım araçları (örneğin, uçaklar, otomobiller), inşaat yapıları (örneğin, alev geciktirici yalıtım tabakaları, çatı üstü hafif güneş panelleri) gibi birçok uygulamada hafif malzemelere yönelik artan taleplere iletken polimer nanokompozitler geliştirilmiş mekanik, termal ve alev geciktirici özellikleri ile metaller ve seramikler gibi ağır bileşenlerin yerini almak için uygun seçeneklerdir. Çok büyük çeşitlilikte yapı ve özelliklere sahip çok sayıda nano dolgu maddesi seçimi; yeni işlevler ve sinerjik performansların ortaya çıkması ile iletken polimer nanokompozitlerin potansiyelini daha da güçlendirmektedir. Polimer matriks içindeki elektrokromik WO_3 [94-96]; pencereler, güneş gözlüğü vb. için kolayca işlenmiş ve şekillendirilebilir renk değiştirme ekranlarına katkıda bulunur. Demir III oksit (Fe_2O_3), geleneksel adsorbanlara manyetik ve katalitik özellikler kazandırır, bu da geri dönüştürülebilir ve daha verimli yeni nesil nanoadsorbentlerle sonuçlanır [97]. Nanokarbonlar [98, 99], yüksek elektronik iletkenliği ve üstün mekanik ve termal özellikleri nedeniyle elektronik cihaz performansını artırır.

İletken polimer nanokompozitler genellikle aşağıdaki yöntemler ile elde edilir:

1. Doğrudan karıştırma: Polimer uygun bir çözücü içinde çözülür daha sonra iyice karıştırılmış nano-dolgu maddesi kuvvetli karıştırma altında polimer çözeltisine eklenir [100, 101].
2. Nanopartiküller varlığında in situ polimerizasyon: Nano-dolgu maddesi ilk olarak yüzey işlemine tabi tutulur veya modifiye edilir, daha sonra monomer ve oksidan ve/veya doping maddesi, polimerizasyonu bitirmek ve nispeten muntazam şekilde gömülü nanoyapılara sahip bir polimer ağı oluşturmak için seçilmiş bir karıştırma tekniği altında ilave edilir. Bu şekilde polimer matrisi ve nano dolgu maddesi daha iyi etkileşmiş olur. Böylece daha iyi özelliklere sahip iletken polimerik nanokompozitler elde edilir [102-105].

3. Bir polimerin varlığında in situ nanopartikül oluşumu: Polimer genellikle uygun bir çözücü içinde çözülür ve daha sonra nano-dolgu maddesi öncüsü eklenir, ardından iletken polimer nanokompoziti oluşturmak için termal ya da elektrokimyasal işlem uygulanır. Bu yöntem ile polimer matrisi içinde çeşitli morfolojilerde çok ilgi çekici ve tek tip nano yapılar üretilmiştir [106].

2. 4 Termoelektrik Malzemeler

Termoelektrik (TE) sistemler, atık ısıdan veya çevre sıcaklığına göre düşük sıcaklık gradyanlı ısı kaynaklarından elektrik elde etmede çok etkilidir [107, 108]. Bu düşük sıcaklıklı gradyanlar çoğunlukla ortamda (örneğin jeotermal ve güneş enerjisi) bulunur veya çeşitli güç üreten veya tüketen sistemlerden üretilir. TE malzemeler herhangi bir kirlilik olmaksızın ısıyı elektriğe dönüştürür ve bu nedenle elektrik üretiminden mikroişlemci soğutmasına kadar her şey için yeşil bir seçenek olabilir. TE cihazlar bir soğutma modunda çalıştırılabilir ve basit yapıları, hareketli parçalar olmaksızın, özellikle sağlamlık ve sessizlik gerektiren uygulamalar için, konvansiyonel türbinlere, motorlara ve kompresörlere kıyasla üstün avantajlar sağlar. Böylece, klasik üniteleri değiştirmek için buhar sıkıştırma çevrimleri kullanan daha büyük soğutma sistemleri oluşturulabilir. Bu, toksik kloroflorokarbonların ve bunların sübstituentlerinin kullanımını azaltacaktır; aynı zamanda soğutucuların ağırlığını ve masrafını azaltacak ve enerji tasarrufu sağlayacaktır. Mevcut cihazlar %10'luk düşük bir dönüşüm verimliliğine sahip olsa da etkilidir [109] ve geleneksel enerji teknolojilerine kıyasla güçlü bir avantaj sağlamaktadır.

TE uygulamaları için çeşitli bileşik sınıfları araştırılmıştır. Birkaç örnek skutteruditler [110], yarı Heusler alaşımları [111] ve pentatellüritlerdir [112]. Bizmut tellür bir Peltier soğutucusu için hammadde olarak kullanılır. Bizmut tellür alaşımları, verimlilikleri açısından en iyi TE malzemeleri olarak gösterilmiştir [113]. Ancak, bu malzemelerin kullanımı zehirli olmalarından dolayı kısıtlanır ve ayrıca dünyadaki en nadir elementlerden biri olan Te, alaşımların üretimini ekonomik olmayan bir süreç haline getirir [114]. Etkili TE malzemelerinin oluşturulmasındaki temel sorun, elektrikte çok iyi olmaları ısı iletiminde iyi olmamalarıdır. Sıcaklığı hızlıca eşitleyen malzeme yerine, aparatın bir ucu ısınırken diğeri soğuyabilir. Çoğu malzemedeki elektrik ve ısı

iletkenliğinin değişimi çok yakındır. Bu nedenle, TE materyalleri üzerinde yapılan araştırmanın ana odak noktası, termal iletkenlikte artış olmadan elektriksel iletkenliği iyileştirmektir. Bir TE malzemesinin verimliliği;

$$ZT=(S^2\sigma)T/\kappa \quad (2.1)$$

denklemleri ile tanımlanan figure of merit (ZT) olarak adlandırılır. Burada S, Seebeck katsayısıdır, σ elektriksel iletkenlik, T mutlak sıcaklık ve κ ısı iletkenliğidir. İyi bir TE malzemesi, çalışma sıcaklığında yüksek bir ZT değerine sahiptir. $ZT>1$ olan malzemelerin, diğer soğutma ve elektrik üretim yöntemleriyle yarışabilir olması beklenmektedir [115]. Ancak, termal iletkenlik hakkında kesin veriler olmadığında TE malzemenin performansı, güç faktörü (PF) ile değerlendirilir [115, 116]. PF aşağıdaki denklemlerle verilmiştir;

$$PF=S^2\sigma \quad (2.2)$$

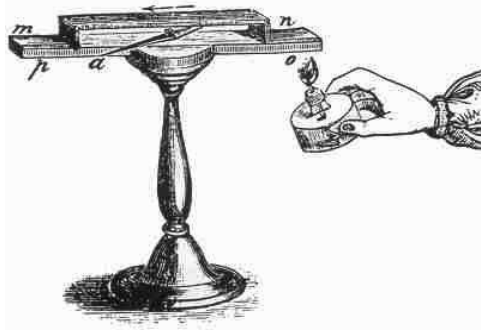
bu faktör genellikle malzemelerin termal iletkenlikleri benzer olduğunda kullanılır.

2.4.1 Termoelektrik Etki

Dünya savaşları öncesindeki 100 yıl içinde, Batı Avrupa'da, Berlin'de odaklanılan faaliyetlerin çoğu ile bilim adamları tarafından termoelektrik keşfedildi ve geliştirildi. Termoelektrik etki, ısının elektriğe dönüşümü yani Seebeck etkisi veya tersi anlamına gelen Peltier etkisi ile açıklanır.

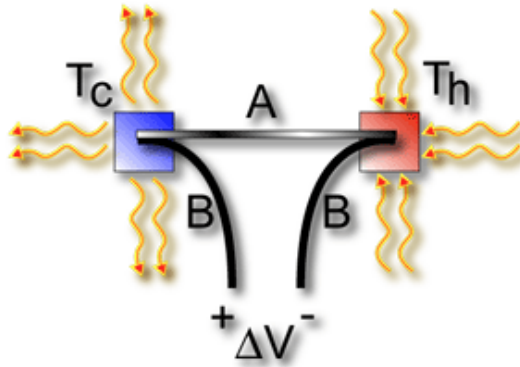
2.4.1.1 Seebeck Etkisi

1821 yılında Thomas Johann Seebeck, iki farklı metalden yapılmış bir devrenin, farklı sıcaklıktaki kavşakların bir pusula mıknatısını bozacağını buldu [117]. Seebeck, başlangıçta bunun, sıcaklık farkından kaynaklanan manyetizmadan kaynaklandığına ve Dünya'nın MA'ı ile ilişkili olabileceğine inanıyordu. Ancak, bir "Termoelektrik Gücü", Ampere yasası tarafından mıknatısın saptırdığı bir elektrik akımını indüklediği çabucak anlaşıldı. Daha spesifik olarak sıcaklık farkı, bir kapalı devrede bir elektrik akımını sürdürebilen elektrik potansiyeli (voltaj) üretir. Bu Seebeck etkisi olarak bilinir.



Şekil 2. 11 İki farklı metalin (n ve o) birleşiminden ısınan termoelektrik kaynaklı bir akım nedeniyle bir pusula iğnesinin (a) sapmasını gözlemlemek için Seebeck tarafından kullanılan alet

Üretilen voltaj, iki bağlantı arasındaki sıcaklık farkı ile orantılıdır. Yani Orantı sabiti (S veya α), Seebeck katsayısı olarak bilinir ve genellikle güçten daha büyük bir potansiyele sahip olmasına rağmen "termogüç" olarak adlandırılır. Yani Seebeck katsayısı, malzemenin sıcak ve soğuk uçları arasında elde edilen açık devre voltajının, bu iki uç arasındaki sıcaklık farkına oranıdır. Seebeck voltajının, bağlantı noktaları arasındaki metaller boyunca sıcaklık dağılımına bağlı olmadığını 1851'de Gustav Magnus ortaya koymuştur [118]. Bu termogücün termodinamik durum fonksiyonu olduğuna dair bir göstergedir ve sıcaklık ölçümü için sıklıkla kullanılan bir termokupl için fiziksel temeldir.



Şekil 2. 12 İki bağlantı noktası farklı sıcaklıklarda tutulan bir çift benzemeyen metal, A ve B'den yapılan açık bir devrenin terminalleri boyunca üretilen voltaj farkı, V , sıcak ve soğuk bağlantı sıcaklıkları arasındaki fark ile doğru orantılıdır, $T_h - T_c$ [118]

Seebeck katsayısı elektronik, fonon ve elektron fonon olmak üzere üç farklı katkıdan kaynaklanabilir [119, 120]. Çok sayıda serbest elektronu olan metalik sistemlerde, Seebeck katsayısına elektronik katkı hâkimdir. Sıcak uçtaki termal olarak uyarılmış elektronların soğuk uçlara doğru geçişi voltaj farkını yaratır ve elektronik katkıdan

kaynaklanır. Bu durumda Seebeck katsayısı, sıcaklıkla doğrusal olarak orantılıdır [120]. Düşük sıcaklıkta iyi kristal yapıya sahip yüksek derecede iletken polimerler belirgin elektron fonon saçılımı sergileyebilir [121, 122]. Poliasetilen, polianilin, polipirol gibi ağır katkılanabilen iletken polimerler, sıcaklığa göre değerinde lineer azalma ile küçük pozitif Seebeck katsayısı ($<14 \mu\text{V}/\text{K}$ oda sıcaklığına yakın) sergilemektedir [119]. Ancak, lineerlikten sapma bazen elektron fonon etkileşimlerinden kaynaklanabilir. Hafif katkılı iletken polimerlerde, Seebeck katsayısı ağır katkılılardan daha büyüktür [119, 122]. Bu tür CP'ler için Seebeck katsayısı, sıcaklıkla doğrusal olmayan şekilde azalır veya artar. Bazen Seebeck katsayısının lineer olmayan azalması $T^{1/2}$ bağımlılığını takip eder [119].

2.4.1.2 Peltier Etkisi

1834'te Fransız bir saatçi ve yarı zamanlı fizikçi Jean Charles Athanase Peltier, bir elektrik akımının iki farklı metalin birleştiği noktada ısıtma veya soğutma üreteceğini buldu. 1838'de Lenz, akımın akış yönüne bağlı olarak, suyun bir birleşme noktasından çıkarılarak suyun dondurularak buza dönüştürülebileceği ya da akımı tersine çevirerek buzun erimesi için ısı üretilebileceği gösterildi. Bağlantıda absorbe edilen veya oluşturulan ısı elektrik akımıyla orantılıdır. Orantı sabiti Peltier katsayısı olarak bilinir.

2.4.1.3 Thomson Etkisi

Yirmi yıl sonra, William Thomson (daha sonra Lord Kelvin) Seebeck ve Peltier Eftleri hakkında kapsamlı bir açıklama yaptı ve ilişkilerini (Kelvin ilişkileri olarak bilinir) açıkladı. Seebeck ve Peltier katsayıları termodinamik ile ilgilidir. Bu termodinamik türev, Thomson'un şu anda Thomson etkisi olarak bilinen üçüncü bir termoelektrik etkiyi tahmin etmesine yol açmaktadır. Thomson etkisinde, akım bir sıcaklık gradyanına sahip bir malzeme içinde aktığında ısı emilir veya üretilir. Isı hem elektrik akımı hem de sıcaklık gradyanı ile orantılıdır. Thomson katsayısı olarak bilinen orantı sabiti, Seebeck katsayısına termodinamik ile bağlantılıdır.

Edmund Altenkirch, bir termoelektrik jeneratörün maksimum verimliliğini, tasarım ve çalışma koşulları tam olarak optimize edildiğinde bir soğutucunun performansı gibi, elde etmek için sabit özellik modelini kullanan ilk kişi oldu. Bu doğru ilişki, daha sonra

'figure of merit' ZT'ye dönüşmüştür, iyi termoelektrik malzemelerin büyük Seebeck katsayılarına, yüksek elektriksel iletkenliğe (elektrik direncinden dolayı Joule ısıtmasını en aza indirmek için) ve düşük ısı iletkenliğine (ısı kaybını en aza indirmek için) sahip olması gerekir. A. Eucken [119] tarafından katı maddeler üzerinde yapılan erken termal iletkenlik ölçümleri, alaşımlarda bulunan nokta kusurlarının, termoelektrik malzemeler için önemli hale gelen bir kafes olan termal ısı iletkenliğini önemli ölçüde azalttığını göstermiştir.

2.4.2 Figure of Merit (Verim ölçüsü) (ZT)

1949'da Abram Fedorovich Ioffe, "Yarı İletken Termoelementler ve Termoelektrik Soğutma" konulu klasik metinler ile sonuçlanan "Figure of Merit" kavramını kullanarak (1956) modern termoelektrik teorisini geliştirdi [123]. Ioffe ayrıca, sonuçları analiz etmek ve performansı optimize etmek için termoelektrik ve yarı iletken fizikteki yarı iletkenlerin kullanımını destekledi. Yüksek termoelektrik değerleri olan malzemeler tipik olarak ağır katkılı yarı iletkenlerdir, en bilinenler ise antimon, bizmut ve kurşunun telluritleridir. Ioffe, örgü termal iletkenliğini nokta kusurları ile azaltmak için alaşım kullanımını teşvik eden ilk kişidir.

Yüksek ZT malzemeleri arayışında, kalite faktörünün yönlendirdiği genel bir strateji, ağır elementlerden yapılan küçük bant aralıklı yarı iletkenleri aramak olmuştur. Glen Slack, malzeme fonlarını "fonon-cam elektron-kristal" kavramında, camların camda olduğu gibi kesilmesi gerektiğini, ancak elektronların kristalin yarı iletkenlerde olduğu gibi yüksek hareketliliğe sahip olmaları gerektiğini özetlemiştir [121].

2.4.3 İletken Polimerlerin Termoelektrik Özelliklerini Etkileyen Faktörler

İletken polimerlerin kimyasal yapıları, elektriksel ve termal özelliklerini belirler. Morfoloji, yük taşıma ve zincir yapısı arasındaki ilişki henüz tam olarak anlaşılmamıştır [106,114]. Pratik uygulamalar için, CP'lerin kolay işlenebilirliğe gereksinim vardır, ancak CP'lerin çoğu oksidatif doping gerektirdiğinden, bu durum polimer omurga yapısını çevresel koşullara kararsız yapar [106]. Ayrıca, çözünürlüğü arttırmak için süstitüent veya fonksiyonel grupların eklenmesi, sentez işlemini daha da karmaşıktırır [106]. TE performansını etkileyebilecek faktörler aşağıda verilmiştir.

2.4.3.1 Polimer Yapısı

Polyanilin (PANI), poli(p-fenil vinil) (PPV), poliasetilen (PA) ve poli(2,5-dimetoksi fenil etilen) gibi çeşitli polimerlerin farklı elektrik iletkenlikleri, termal iletkenlikleri, ZT değerleri ve TE performanslarını etkileyen sebep, bu polimerlerin sahip oldukları farklı yapıların bir sonucudur. İletkenlik özelliklerinin moleküler temeli, bağların konjugasyonuna dayanmaktadır. Yapıların TE özelliklerine olan etkisi, regioregularite %90 olan P3HT TE uygulamalarda tercih edilmektedir, çünkü bunlar kristalleşmeyi başaramamaktadır. Ayrıca, yüksek regioregularite (~%97) P3HT'yi daha az çözünür hale getirdiği için tercih edilmemektedir [52].

2.4.3.2 Polimer Konsantrasyonu

Sentez sırasında polimer konsantrasyonu, CP'lerin çözünürlüğünü ve viskozitesini etkileyen zincirin uzunluğunu/molekül ağırlığını belirler [11]. Farklı molekül ağırlıkları, CP'lerin çözelti veya eriyik yoluyla kolay işlenebilirliğini engellemeyi yanı sıra CP'lerde yük taşınmasını daha fazla etkileyen farklı boyutlardaki nanoyapılara neden olur. Muller ve arkadaşları [52] polimer ve ilgili katkı maddelerinin konsantrasyonunun, yük taşıyıcıların hareketliliği ile yük taşıyıcıların yoğunluğunu etkilediğini ve böylece hem Seebeck katsayısını hem de elektriksel iletkenliği etkilediğini göstermişlerdir [48,52].

2.4.3.3 Polimerin Molekül Ağırlığı ve Zincir Uzunluğu

Yük taşıyıcıların hareketliliği, polimerlerin molekül ağırlıklarından etkilenir. Düşük molekül ağırlığına sahip polimerler, daha kısa zincir uzunluklarına sahiptir ve yüksek molekül ağırlıklı polimerlerden daha kristalindir. Bu nedenle, yük taşıyıcıların hareketliliği daha düşük olabilir [2,7]. Termal iletkenlik polimer zincir uzunluğunun artmasıyla bir artış gösterir. Örnek olarak, en kısa alkil zincirine sahip polimer ile elde edilen en yüksek güç faktörü $\sim 10 \mu\text{W}/\text{mK}^2$ değeri, en uzun alkil yan zincirine sahip olan polimerden elde edilenden 40 kat daha yüksek bulunmuştur [49]. Supramoleküler yapının rolü (yani burada zincirler arası mesafe), elektriksel iletkenliğin alkil yan zincir uzunluğuyla [49] düştüğünü açık bir şekilde vurgulanmaktadır ve organik termoelektrik malzemelerin sentezlenmesi sırasında dikkatli olunmalıdır.

2.4.3.4 Sıcaklık

CP'lerin tüm termoelektrik parametreleri çalışma sıcaklığına bağlıdır, çünkü sıcaklık yük taşıyıcıların yakalanması/bırakılması yoluyla taşıyıcı yoğunluğunu etkiler [27,86]. Örneğin, poliasetilenin $T \rightarrow 0$ 'a giderken elektrik iletkenliğinin $\sigma \rightarrow 0$ olarak gösterdiği metalik olmayan davranışları ve düşük doping seviyelerinde elektrik iletkenliğinin sıcaklık artışıyla birlikte üstel olarak arttığı bildirilmiştir [23]. Termoelektrik özelliklerin bu sıcaklığa bağlı davranışı, iki veya daha fazla CP'yi ayırmak için ek bir avantaj sağlar, böylece kendi performanslarının üst üste gelmesiyle yüksek dönüşüm verimliliği elde edilebilir [13].

2.4.3.5 Nem

Suyun elde edilen sonuçlar üzerindeki etkisi, uygun ortamın yani nem oranının, CP'lerde TE özelliklerinin ölçümleri için gerekli olduğunu göstermektedir [6]. Yakın zamanda yapılan bir çalışmada, yaşlanma ile P3HT numunelerinin termoelektrik performansının yanı sıra sıcaklık hassasiyeti de araştırılmıştır (Şekil 11b). Depolama sırasında nemin önlenmesi, etkin bir şekilde bozulmanın azalmasıyla güç faktörünün yarı ömrü iki kat uzamıştır [51].

2.4.3.6 Polimer Zincirlerinin Hizalanması

Polimer zincirlerinin hizalanmasının, elektrik iletkenliklerini arttırarak CP'lerin TE performansı üzerinde etkili olduğu bilinmektedir. PEDOT ile yapılan çalışmada, hizalanmış zincirlerin taşıyıcı yüklerin hareketliliğini arttırdığı ve bunun yanı sıra PEDOT pozitif yüklerinin karşı anyonlar tarafından nötrale edilmesini kolaylaştırdığı ve dolayısıyla elektriksel iletkenliği artırdığı bildirilmiştir [69,71]. Benzer şekilde, PANI/CNT hibritlerinin yönlendirilmiş ve hizalanmış zincirleri boyunca yüksek elektriksel iletkenlik (dikey yöne göre %80 daha büyüktür) ve PF değerleri göstermiştir. Böylece polimer omurgasının hizalanması TE performansı kontrol etmek için bir fikir vermektedir [112].

2.4.5 Termoelektrik Uygulamalar

Termoelektrik malzemeler, ısıtma, soğutma, elektrik üretimi ve sensörler olmak üzere dört farklı uygulama alanında kullanılmaktadırlar. Birçok sektörde kullanılan

termoelektrik malzemelerin en çok tercih edildiği sektörler: Uzay ve havacılık, otomotiv, elektronik ve medikal sektörüdür.

1950'lerde, jeneratör verimlilikleri %5'e ulaşmış ve bazı uygulanabilir sektörlerle yol açmıştır [124]. Termoelektrik jeneratörlerin (TEG) kullanıldığı koşullar ve ısı kaynaklarının yapısı, uygulamaların sınıflandırmasında kullanılan iki parametredir. TEG'ler bu nedenle beş geniş kategoride toplanmıştır:

- 1) Elektrik üretimi: Isı kaynakları TEG'lere adanmış geleneksel kaynaklardır.
- 2) Atık ısı geri kazanımı: Amaç, genellikle fosil yakıt kullanan içten yanmalı motorlar olan ısı kaynaklarını optimize etmektir.
- 3) Merkezi olmayan yerli güç ve güç üretim sistemleri: Yenilenebilir enerjiler baskındır.
- 4) Mikroelektronik sensörler, mikroelektronikler: Güç seviyeleri çok düşüktür ve tüm ısı kaynakları kabul edilebilir.
- 5) Güneş TEG: Enerjinin kaynağı güneştir.

Uzay araştırması; uzay endüstrisi, nükleer teknolojiye dayanan termik jeneratörler (radyoizotop termoelektrik jeneratörler (RTG'ler)) ile birlikte uzayın fethinin başlangıcından bu yana TEG'leri kullanmıştır. Radyoizotop jeneratörler nükleer fizyon veya füzyon kullanmazlar, fakat plütonyum-238'in (esas olarak $^{238}\text{PuO}_2$ plütonyum dioksit şeklinde) [125] doğal radyoaktif bozunumundan ısıtırlar. TEG (Pb-Te)'lerin ilk kullanımı ABD Donanması Transit Navigasyon Uydusu'na (1961) kadar uzanır. Uydu, sadece yaklaşık 2,7 W elektrik üreten bir SNAP-3 (Uzay Nükleer Yardımcı Güç) nükleer yardımcı jeneratör ile donatıldı, ancak on beş yıldan fazla çalıştı [126]. RTG'ler düşük kütleleri ve aşırı güvenilirlikleri nedeniyle kullanılmıştır. Güneş ışığının, güneş panelleri sağlaması için yetersiz olduğunda elektrik sağlayabilirler. Güneş radyasyonu dünyada 1375 W/m^2 civarındadır ve Pluto'nun etrafında 1 W/m^2 'ye düşer [127]. Satürn ve uydularını incelemek için 1997'de NASA ve Avrupa Uzay Ajansı tarafından ortaklaşa başlatılan Cassini-Huygens orbital probu, üç RTG tarafından desteklenmektedir.

RTG'ler, kombine edilmiş bir ısı ve güç sistemi olarak da düşünülebilir, çünkü radyoizotop jeneratörleri tarafından üretilen ısı, güneş sisteminin sınırlarında dış ortam sıcaklığı $-200 \text{ }^\circ\text{C}$ 'ye yaklaştığında gömülü sistemleri makul bir sıcaklıkta tutar.

DENEYSEL ÇALIŞMALAR

3.1 Kullanılan Kimyasallar ve Cihazlar

3.1.1 Kullanılan Kimyasallar

Bu çalışmanın sentez kısmında kullanılan tiyofen (Th, %99), polisitiren sülfonik asit (PSSA, Mw: 75,000, %30 w/v), bakır(II) nitrat ($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$, %98) ve demir (III) klorür (FeCl_3 , %98) Alfa Aesar'dan, sodyum difenilamino-4-sülfonat (SDAS, %99) ve amonyum persülfat (APS, %98) Sigma-Aldrich'den, hidroklorik asit (HCl, %37) ve hidrojen peroksit (H_2O_2 , %30) Merck'ten temin edildi. Sentezlenen polimerlerin inorganik kompozitlerini hazırlamak için ise çinko oksit (nanopartiküller<100 nm, %20 wt, Sigma Aldrich), çinko (Zn, %99,5, Sigma Aldrich) ve bakır(II) oksit (CuO , Sigma Aldrich) kimyasalları kullanıldı. PTh örneklerini doplama işlemi için dimetil sülfoksit (DMSO, %99), sodyum dodesil sülfat (SDS, %99), etilen glikol (EG, %99) ve sodyum oleat (SO, %99) kullanıldı.

UV spektroskopisi, partikül büyüklüğü ölçümlerinde ve sentezlerde ultra saf su kullanıldı.

3.1.2 Kullanılan Cihazlar

3.1.2.1 Fourier Dönüşümlü Kızıl Ötesi-Azaltılmış Toplam Yansıma Spektroskopisi

Perkin Elmer Spectrum One FT/IR'da Perkin Elmer Universal ATR örnek aksesuarlı Fourier transform infrared spektrofotometresi (FTIR) sentezlenen polimerlerin yapı tayini için kullanıldı. FTIR-ATR spektrumları, polimer örneklerinin katı halinden alındı.

3.1.2.2 Ultraviyole-Görünür Bölge Spektroskopisi

Şekil 3.1’de görsellenen Shimadzu marka A109351 05066 model UV mini-1240 UV-vis spektrofotometre ile UV spektrumları alındı. UV-vis spektrofotometreden okunan absorpsiyon değerleri, cihazın “e” tabanına göre logaritma kullanarak yaptığı hesaplama sonucu elde edildi. Polimer örneklerinin seyreltik sulu çözeltileri hazırlanarak kuvars küvetlerde ölçüm yapıldı.



Şekil 3. 1 UV mini-1240

3.1.2.3 İletkenlik Ölçüm Cihazı (Dört Nokta Prob)

Sentezlenen polimerlerden hazırlanan ince filmlerin ve pelletlerin iletkenlik ölçümleri için dört nokta tekniği kullanıldı. Bu teknikte iletkenliği ölçülecek olan örneğin yüzeyine, birbirinden belirli uzaklıkta olan dört uç yerleştirilir. Alternatif akım veya doğru akım uygulandığında iki nokta arasında örnek direnci ile orantılı olacak şekilde gerilim düşer ve içindeki iki uç arasında gerilim farkı oluşur. Cihaz ilgili eşitlikleri kullanarak bunu dirence ve elektrik iletkenliğine dönüştürür. Bu çalışmada kullanılan Entek marka FPP 470 model Four Point Probe ölçüm cihazının fotoğrafı Şekil 3.2’de verildi.



Şekil 3. 2 İletkenlik ölçüm cihazı

3.1.2.4 Seebeck Katsayısı Ölçüm Cihazı

Sentezlenen polimerlerin, mikroskop camına dökülerek hazırlanan ince filmlerinden ve pelletlerinden Seebeck katsayısı ölçümü Şekil 3.3'te verilen Entek marka SC 001 model cihazdan alındı.



Şekil 3. 3 Seebeck katsayısı ölçüm cihazı

3.1.2.5 Partikül Büyüklüğü Ölçer (Particle Sizer)

Brookhaven 90 Plus Particle Size Analyzer cihazı kullanılarak dinamik ışık saçılması yöntemiyle, polimerlerin hidrodinamik yarıçapları ölçüldü. Partikül büyüklüğü ölçerin fotoğrafı Şekil 3.4'te verildi.



Şekil 3. 4 Dinamik ışık saçılması cihazı

3.1.2.6 Ozon Jeneratörü

Safir Ozon Sistemleri Firması tarafından üretilen, Safir marka, havadan ozon üreten, ozon akış hızı ayarlanabilen Şekil 3.5'teki jeneratör kullanıldı.



Şekil 3. 5 Ozon jeneratörü

3.1.2.7 X-Işını Fotoelektron Spektroskopisi (XPS)

Sentezlenen polimerlerin yüzeyi ile ilgili atomik ve moleküler bilgi sağlanması amacıyla Thermo Scientific K-Alpha X-Işını Fotoelektron Spektrometresi kullanıldı. Çekirdek-seviyelerinin incelenmesi ve bunu takiben yayılan çekirdek fotoelektronların analiz edilmesiyle film halindeki numune yüzeyinin bileşimi ve elektrostatik seviyesi hakkındaki bilgi XPS analizi ile sağlandı. XPS analizi ile incelenen her bir elementin ayrı ayrı ham XPS verileri elde edildikten sonra bu deneysel verileri en iyi karşılayan bağlanma enerjisi değerleri eğri uydurma yöntemi ile bulundu.

3.1.2.8 X-Işını Difraktometresi (XRD)

Kristal yapı belirlemede Rigaku'nun D/Max-Ultima+/PC XRD cihazı kullanıldı. Cihazın bakır hedefli x-ışını tüpü ve dedektör hareketi ile q , $2q$ ve $2q/q$ taramaları sonucu kristale ait kırınım deseni verilir. XRD analizinde örneğe X-ışını gönderildikten sonra örnekler kristal yapısına göre ışını farklı açılarda ve şiddette kırarak elde edilen kırınım deseninden atomik düzeyde bilgi elde edilir. XRD analizi, güvenilir ve oldukça hassas bir biçimde örneğin kristal yapısı hakkında veri toplanabilmesini sağlar.

3.1.2.9 Taramalı Geçirimli Elektron Mikroskobu (STEM)

Morfolojik incelemeler için STEM ölçümlerinde Philips-FEI XL30 Taramalı Geçirimli Elektron Mikroskobu kullanıldı. Polimer örneklerinin sulu dispersiyonları, karbon kaplı bakır gridlerin üzerine damlatılarak oda sıcaklığında kurutuldu.

3.1.2.10 Sentezlerde MA Uygulaması

MA altında sentezlenen örnekler, Şekil 3.6'da görüldüğü gibi sürekli mıknatısların yanında kurulan reaksiyon kabının içinde gerçekleştirildi. MA akış yoğunluğunu ölçmek için FW 5180 Gauss/Tesla metre kullanıldı.



Şekil 3. 6 MA altında gerçekleştirilen sentezler sırasında kullanılan sürekli mıknatıs ve manyetik alan akış yoğunluğunu ölçmek için kullanılan Gaussmetre

3.2 Deneysel Yöntemler

3.2.1 Kullanılan Polimerlerin Sentezi, Doplama İşlemi ve Polimer/İnorganik Kompozitlerin Hazırlanması

Bu çalışmada önce farklı manyetik akış yoğunlukları altında farklı oksidant/katalizör kullanılarak PTh nanopartikülleri sentezlendi. Optimize edilen formülasyon ile sentezlenen PTh nanopartikülleri çeşitli katkı maddeleri ile doplandı. Daha sonra farklı manyetik akış yoğunlukları altında farklı oksidant/katalizör kullanılarak poli(sodyum difenil anilin) (PSDA) sentezlendi. Bir sonraki aşamada en uygun seçilen formülasyonlar ile PTh sentezlenip üzerine poli(sodyum difenil anilin) sentezlenerek *in situ* sentezlenmiş PTh/PSDA nanokompozitleri elde edildi. Ayrıca, PTh ve PSDA örnekleri farklı oranlarda karıştırılarak *ex situ* PTh/PSDA nanokompozitleri de hazırlandı. Son olarak PSDA/İnorganik hibrit nanokompozitleri ve PTh/PSDA/İnorganik hibrit nanokompozitleri hazırlandı. Çizelge 3.1’de sentezlenen polimerler için kullanılan kısaltmaların açıklamaları verildi.

Çizelge 3. 1 Polimerlerin isimlendirilmesinde kullanılan kısaltmalara karşılık gelen sentez koşulları

Örnek	MA (kG)	Katalizör/Oksidan	PTh	PSDA
PTh ₀	0	O ₃		

Çizelge 3. 1 Polimerlerin isimlendirilmesinde kullanılan kısaltmalara karşılık gelen sentez koşulları (devamı)

PTH1_D	0	FeCl ₃ /H ₂ O ₂		
PTH2_D	1,5	FeCl ₃ /H ₂ O ₂		
PTH1	0	Cu(NO ₃) ₂ /H ₂ O ₂		
PTH2	1,5	Cu(NO ₃) ₂ /H ₂ O ₂		
PTH3	2,5	Cu(NO ₃) ₂ /H ₂ O ₂		
PTH4	4,6	Cu(NO ₃) ₂ /H ₂ O ₂		
PSDA1_A	0	(NH ₄) ₂ S ₂ O ₈		
PSDA2_A	1,5	(NH ₄) ₂ S ₂ O ₈		
PSDA3_A	2,5	(NH ₄) ₂ S ₂ O ₈		
PSDA4_A	4,6	(NH ₄) ₂ S ₂ O ₈		
PSDA1_B	0	Cu(NO ₃) ₂ /H ₂ O ₂		
PSDA2_B	1,5	Cu(NO ₃) ₂ /H ₂ O ₂		
PSDA3_B	2,5	Cu(NO ₃) ₂ /H ₂ O ₂		
PSDA4_B	4,6	Cu(NO ₃) ₂ /H ₂ O ₂		
PTH/PSDA-1 *	0	Cu(NO ₃) ₂ /H ₂ O ₂	1	1
PTH/PSDA-2 *	1,5	Cu(NO ₃) ₂ /H ₂ O ₂	1	1
PTH/PSDA-3 *	4,6	Cu(NO ₃) ₂ /H ₂ O ₂	1	1
PTH/PSDA1 (1/1) ^	0	Cu(NO ₃) ₂ /H ₂ O ₂	1	1
PTH/PSDA2 (1/1) ^	1,5	Cu(NO ₃) ₂ /H ₂ O ₂	1	1
PTH/PSDA3 (1/1) ^	4,6	Cu(NO ₃) ₂ /H ₂ O ₂	1	1

Çizelge 3. 1 Polimerlerin isimlendirilmesinde kullanılan kısaltmalara karşılık gelen sentez koşulları (devamı)

PTh/PSDA1 (1/2) ^	0	Cu(NO ₃) ₂ /H ₂ O ₂	1	2
PTh/PSDA2 (1/2) ^	1,5	Cu(NO ₃) ₂ /H ₂ O ₂	1	2
PTh/PSDA3 (1/2) ^	4,6	Cu(NO ₃) ₂ /H ₂ O ₂	1	2
PTh/PSDA1 (1/3) ^	0	Cu(NO ₃) ₂ /H ₂ O ₂	1	3
PTh/PSDA2 (1/3) ^	1,5	Cu(NO ₃) ₂ /H ₂ O ₂	1	3
PTh/PSDA3 (1/3) ^	4,6	Cu(NO ₃) ₂ /H ₂ O ₂	1	3

^{1*} PTh ve PSDA'nın *in situ* polimerizasyonla elde edilen kompozitte birbirlerine molce oranını, ^ PTh ve PSDA'nın sonradan birbirine karıştırılarak *ex situ* elde edilen kompozitte birbirlerine ağırlıkça oranını göstermektedir.

3.2.1.1 PTh Örneklerinin Sentezi

Oksidan Olarak Ozonun Kullanıldığı PTh Örneklerinin Sentezi

Daha çevre dostu sentez şekli olan başlatıcı ve katalizörlerle kirlenmemiş temiz bir örnek elde edebilmek için, oksidan olarak ozonun kullanılmasıyla, literatürde anlatıldığı şekilde [128] tiyofenden PTh (PTh₀) sentezlenmeye çalışıldı. Bu amaçla, 35 mmol tiyofen 170 mL su içeren 250 ml'lik bir cam reaktöre boşaltıldı. Beyaz emülsiyon olana kadar karıştırıldı. Daha sonra ozon jeneratöründen 2 L/dakika hızında ozon gazı, reaktörün içinden 30 dakika süreyle geçirildi. Reaksiyon, çeşitli başlangıç pH değerlerinde tekrarlandı. Ancak literatürde anlatıldığı şekilde renk, sarı-kahverengiye dönmediği için bu sentez yönteminden vazgeçildi.

Oksidan Olarak H₂O₂ ve Katalizör Olarak FeCl₃ Kullanıldığı PTh Örneklerinin Sentezi

MA'sız ortamda (PTh_{1D}) ve MA altında (PTh_{2D}) oksidan olarak H₂O₂ ve katalizör olarak FeCl₃ kullanılarak PTh sentezlendi: Geri soğutucu ve mekanik karıştırıcı takılmış, Ar gazı geçirilen 300 ml'lik bir cam reaktöre, 10,417 g poli(stiren sülfonik asit), 5,053 g %18 lik

H₂O₂ çözeltisi ve 105 g ultra saf su eklendi, 350 rpm'de karıştırıldı. Sıcaklık 50 °C'ye ulaştırıldığında, 0,750 g tiyofen ilave edildi. Sıcaklık 50 °C'de tutularak, 30 dakika karıştırıldı. Daha sonra 5 g ultra saf suda çözülmüş 0,029 g FeCl₃ eklenerek 50 °C'de 6 saat polimerleşmenin gerçekleşmesi için bırakıldı. Elde edilen PTh'den spin-coating ile cam substrat üzerinde film oluşturuldu. Filmler 50 °C'de vakumda kurutuldu. Ancak uzun bekleme süresi sonunda filmlerin kurumadığı, yüzeylerinin yapıştığı görüldü. Filmlerin elektriksel iletkenlikleri 10⁻⁷-10⁻⁸ S/cm civarında ölçüldü.

Reaksiyon ortamının çok seyreltik olması nedeniyle polimerin molekül ağırlığının yeterince artmadığı düşünülerek, reaksiyon ortamındaki suyun miktarı 21 g'a düşürülerek sentez tekrarlandı. Ancak oluşturulan filmlerin yüzeylerinin yine aynı şekilde kurumadığı ve elektriksel iletkenliklerinin de öncekilerle aynı mertebede olduğu tespit edildi. MA'da sentezlenen ürünlerin de aynı olumsuz özelliklere sahip olduğu görüldü. Bu nedenle katalizörün değiştirilmesine karar verildi.

Oksidan Olarak H₂O₂ ve Katalizör Olarak Cu(NO₃)₂ Kullanıldığı PTh Örneklerinin Sentezi

Literatürdeki çalışmalara dayanarak [129] katalizörün Cu(NO₃)₂ olmasına karar verildi.

PTh nanopartikülleri Cu(NO₃)₂/PSSA oranı 1/2 olacak şekilde (ekivalent olarak [Cu(NO₃)₂]/[PSSA]: 1/1), bir geri akış kondansatörü, bir azot gazı girişi, bir bileşen girişi ve bir mekanik karıştırıcı ile donatılmış 100 ml'lik yuvarlak tabanlı bir şişede sentezlendi. Reaksiyon sıcaklığı bir termostat ile 50 °C'de tutuldu. Reaksiyon kabı, akış yoğunluklarının 1,5 ila 4,6 kGauss (kG) arasında değiştiği haricen uygulanan sürekli MA'ya tabi tutuldu. Ayrıca karşılaştırma için MA uygulamadan da sentez yapıldı. Genel sentez prosedürü: Reaksiyon kabına Cu(NO₃)₂ (2,96 mmol), PSSA (1,09 g, %30 sulu çözelti), hidrojen peroksit (59 mmol) ve DDI su (30,0 ml) eklendi. Karışım ~30 dakika karıştırıldı ve daha sonra reaksiyon ortamına tiyofen monomeri (12 mmol) ve DDI su (~11,5 ml) eklendi. Karışım 6 saat 50 °C'de karıştırıldı. Polimerizasyondan sonra, ürün karışımı iki hafta boyunca bir diyaliz membranı kullanılarak saflaştırıldı. Saflaştırılan çözelti oda sıcaklığında kurutuldu. MA olmadan sentezlenen polimer numunesi PTh1 olarak adlandırılırken, manyetik akış yoğunluğu 1,5 kG, 2,5 kG ve 4,6 kG olan MA altında sentezlenen polimerler sırasıyla PTh2, PTh3 ve PTh4 olarak adlandırıldı.

Ayrıca PTh, $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2/\text{PSSA}$ oranı 1/3 (ekivalent olarak $[\text{Cu}(\text{NO}_3)_2]/[\text{PSSA}]$: 1/1,5) olacak şekilde, yukarıdaki formülasyonda kullanılan $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ miktarı 4,41 mmol'a çıkarılarak da sentezlendi. Polimerin sulu dispersiyonu diyaliz edildikten sonra rotary evaporatörle suyu uzaklaştırılarak kurutuldu. Kuru örnekten 0,02 g/L konsantrasyonunda çözelti hazırlanarak DLS ile partikül büyüklüğüne bakıldı. Aynı formülasyon ile 1,5 kG manyetik akış yoğunluğu altında sentezlenen örneğin partikül büyüklüğü MA kullanılmadan sentezlenen PTh örneğine göre yaklaşık %10 daha yüksek bulundu. Reaksiyon çok şiddetli olduğu için (köpürmeler görüldü) PTh sentezine bu oranlar ile devam edilmedi.

PTh Filmlerin İkincil Doping İşlemi ve Termal Tavlama

Etilen glikol (EG) ve dimetil sülfoksit (DMSO) gibi çözücüler ve sodyum oleat (SO) ve sodyum dodesil sülfonat (SDS) gibi yüzey aktif maddeler kullanılarak sulu çözelti konsantrasyonu 0,5 mg/ml olan PTh numunelerine ikincil bir doplama uygulandı. Çözücülerin konsantrasyonları ağırlıkça %5 iken yüzey aktif maddeler çözeltide 0,02 mg/ml'dir. Örneklerin ince filmleri, hazırlanan çözeltilerin belirli bir miktarının cam substratlar üzerine damlatılmasıyla yapıldı. Termal tavlama için, filmler gece boyunca 115 °C'de etüvde bekletildi.

3.2.1.2 PSDA Örneklerinin Sentezi

PSDA Örneklerinin APS ile Sentezi

PSDA, literatürdeki [130] formülasyon kullanılarak ve ayrıca aynı formülasyonun 1,5, 2,5 ve 4,6 kG'luk farklı manyetik akış yoğunlukları altında sentezlenmesiyle elde edildi. MA'sız ortamda PSDA sentezi için: Sodyum difenilamino-4-sülfonat (SDAS) monomerinden 12 g alınarak 1,2 N'lik 120 ml HCl çözeltisinde çözüldü. APS başlatıcısından 10 g alınarak 1,2 N'lik 60 ml HCl çözeltisine eklendi. Amonyum persülfatlı çözelti 15 dk boyunca monomer çözeltisine eklenerek karıştırıldı. Reaksiyon tuz-buz banyosu yardımıyla ~3 °C sıcaklığında, 16 saat bırakıldı. Polimer çözeltisi 2 hafta süren diyaliz işlemine tabi tutuldu, daha sonra ortamdaki su evaporasyonla uzaklaştırıldı. MA'sız ortamda yapılan bu sentez ile elde edilen katı PSDA polimeri PSDA1_A, 1,5, 2,5 ve 4,6 kG'luk MA akış yoğunluğu altında sentezlenen polimerler ise sırasıyla PSDA2_A, PSDA3_A ve PSDA4_A olarak adlandırıldı.

PSDA Örneklerinin $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2/\text{H}_2\text{O}_2$ ile Sentezi

PSDA sentezi için, sodyum difenilamino-4-sülfonat monomeri 1,2 N HCl çözeltisinde çözüldü. Katalizör/oksidan olarak $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2/\text{H}_2\text{O}_2$ kullanıldı. $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2/\text{H}_2\text{O}_2$ 15 dk boyunca monomer çözeltisine eklenerek karıştırıldı. Reaksiyon, oda sıcaklığında 16 saat bırakıldı. 2 hafta süren diyaliz işleminden sonra, ortamdaki su evaporasyonla uzaklaştırılarak katı PSDA elde edildi. Aynı sentez yöntemi ile 1,5, 2,5 ve 4,6 kGauss MA akış yoğunluğu altında da PSDA sentezlendi. MA'sız ortamda sentezlenen PSDA_{1B}, 1,5, 2,5 ve 4,6 kG'luk manyetik akış yoğunluğu altında sentezlenen polimerler ise sırasıyla PSDA_{2B}, PSDA_{3B} ve PSDA_{4B} olarak adlandırıldı.

3.2.1.3 PTh/PSDA Nanokompozitlerin *in situ* Sentezi

MA uygulanmadan, geri soğutucu takılmış 3 boyunlu bir balonda belli oranda $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ ve PSSA ile ultra saf su kullanarak 50 °C'de, mekanik karıştırıcı ile 20 dk karıştırıldı. Daha sonra H_2O_2 ilave edilerek yaklaşık 30 dk daha karıştırıldıktan sonra 15-20 dk karıştırmadan bekletildi. Bu karışıma tiyofen monomeri eklendi ve 50 °C'de 6 saat karıştırılarak PTh sentezlendi. Oda sıcaklığına gelmesi için bekletilen reaksiyon kabındaki PTh üzerine, Th/SDAS monomerleri mol olarak 1:1 olacak şekilde, SDAS monomerinin 1,2 N HCl'de çözünmüş çözeltisi ilave edilip, yaklaşık 30 dk karıştırıldı. Daha sonra katalizör/oksidant olarak kullanılan $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2/\text{H}_2\text{O}_2$ damla damla ilave edildi. Reaksiyon 16 saat olacak şekilde oda sıcaklığında bırakıldı. 2 hafta süren diyaliz işleminden sonra, ortamdaki su evaporasyonla uzaklaştırılarak katı PTh/PSDA nanokompozitleri elde edildi. PTh/PSDA nanokompozitleri aynı formülasyon ile 1,5 ve 4,6 kG MA akış yoğunluğu altında da sentezlendi. MA'sız ortamda sentezlenen nanokompozit PTh/PSDA-1, 1,5 ve 4,6 kG manyetik akış yoğunluğu altında sentezlenen nanokompozitler ise sırasıyla, PTh/PSDA-2 ve PTh/PSDA-3 olarak adlandırıldı.

3.2.1.4 PTh ve PSDA Örneklerinin Sonradan Karıştırılmasıyla PTh/PSDA Nanokompozitlerin *ex situ* Hazırlanması

Daha önceden farklı manyetik akış yoğunluğu altında (0, 1,5, 4,6 kG) sentezlenen PTh örnekleri ve bakır (II) nitrat ile sentezlenen PSDA, her iki polimer için de aynı manyetik akış yoğunlukları altında sentezlenmiş olanların eşleştirilip (örneğin, PTh1 ile

PSDA1_B'nin eşleştirilmesi) PTh/PSDA ağırlıkça oranları 1/1, 1/2 ve 1/3 olacak şekilde karıştırılarak sulu çözeltileri hazırlandı. Hazırlanan çözeltiler ile cam substrat üzerinde filmler oluşturuldu.

3.2.1.5 PSDA/İnorganik Hibrit Nanokompozit ve PTh/PSDA/İnorganik Hibrit Nanokompozitlerin Hazırlanması

Daha önceden farklı MA şiddetleri altında sentezlenen PSDA ve PTh/PSDA numunelerine, çinko, çinko oksit, bakır ve bakır(II) oksit nanopartikülleri ağırlıkça %2 olacak şekilde eklenerek dispersiyonlar hazırlandı. Fakat elde edilen dispersiyonların homojen olmadığı görüldü. Bu karışımlar sonike edildiği halde homojen dağıtılamadı ve dolayısıyla iyi filmler elde edilemedi.

SONUÇ VE ÖNERİLER

PTh, PSDA ve PTh/PSDA örnekleri, 1,5, 2,5 ve 4,6 kG olan harici manyetik akış yoğunluğu altında sulu kolloidal dispersiyonlar olarak sentezlendi. Karşılaştırma için, aynı reaksiyon koşullarında MA olmadan da sentez yapıldı. Bu polimer örnekleri için kullanılan kısaltmalar Çizelge 3.1'de verildi. Bütün polimerlerin elektriksel iletkenliği ve Seebek katsayısı ölçülerek, PF değerleri hesaplandı. Sentezlenen polimerler UV-vis, FTIR-ATR, XRD ve XPS ile karakterize edildi. Polimerlerin morfolojisi için STEM, partikül büyüklükleri için DLS kullanıldı.

MA uygulanmadığında PTh sulu dispersiyonun (PTh1) rengi sarımsı kahverengi olduğu halde MA uygulandığında dispersiyonların renkleri kırmızımsı koyu kahverengiyeye dönüşüp manyetik akış yoğunluğuyla orantılı olarak arttı. Ayrıca, MA altında sentezlenen dispersiyonlarda aylar boyunca çökme meydana gelmezken, MA olmadan sentezlenen dispersiyonda iki gün sonra çökme meydana geldi.

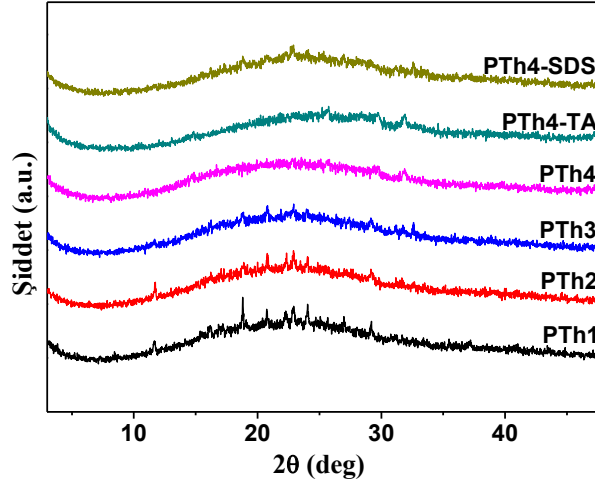
PSDA örnekleri, $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2/\text{H}_2\text{O}_2$ katalizör/oksidan sistemi ve oksidan olarak APS kullanılarak sentezlendi. MA'lı ve MA'sız ortamda $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2/\text{H}_2\text{O}_2$ ile sentezlenen PSDA numuneleri ilk sentezlediğinde gözlenen parlak yeşil rengini aylarca korurken, yaklaşık bir yıl sonra APS ile sentezlenen PSDA örneklerin renginin parlak yeşilden kahverengimsi yeşile döndüğü görüldü. *In situ* sentezlenen PTh/PSDA nanokompozitlerin renginin kahverengimsi bir yeşil olduğu ve zamanla değişmediği görüldü.

PTh numunelerinden elde edilen sonuçlar zamanla değişmeyip kararlıyken, PSDA ve PTh/PSDA numunelerinin PTh kadar kararlı olmadığı görüldü. PSDA'nın üzerindeki yüklerin zamanla oksitlenmesinin iletkenlik ve Seebeck katsayısı değerlerinin değişmesine sebep olduğu düşünüldü.

4.1 PTh Örneklerinin Karakterizasyonu ve Analizi

4.1.1 PTh Örneklerinin XRD Sonuçları

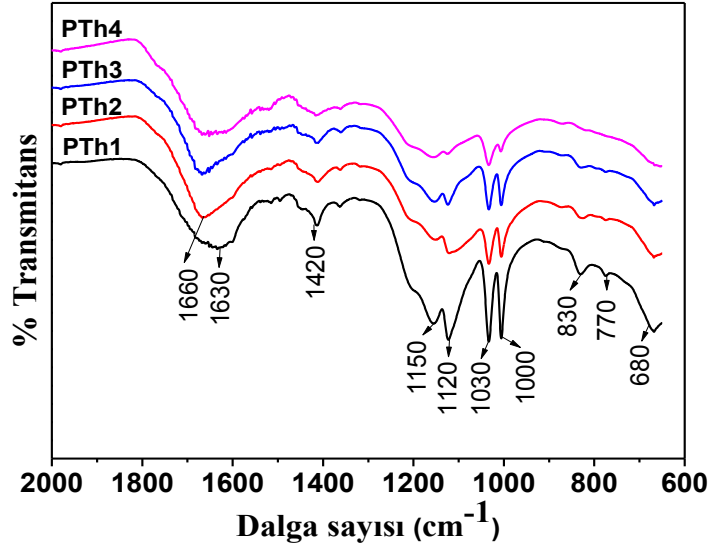
Şekil 4.1'de verilen PTh toz numunelerin X-ışını kırınım modelleri, MA'nın nanopartiküllerin kristalliği üzerindeki etkisini göstermektedir. Düşük MA ve MA olmadan sentezlenen PTh nanopartiküllerin yaklaşık $2\theta \approx 19^\circ, 21^\circ, 22^\circ, 24^\circ$ ve 28° 'de nanokristallerin varlığını gösteren küçük pikler gösterdiği difraktogramdan görülebilir. Bununla birlikte, bu pikler yüksek manyetik akış yoğunluğu altında (PTh4) sentezlenen örnekte kaybolmuştur. Literatürde PTh, Chen ve arkadaşları [131] tarafından poliester yoğunlaşma reaksiyonu ile sentezlenirken bildirilen XRD pikleri $19,6^\circ, 23,0^\circ, 28,0^\circ$ ve $38,3^\circ$, Jeon ve arkadaşları [132] FeCl_3 ile diklorometan ve asetonitrilin ikili karışımında sentezlenen PTh için XRD piklerini $17,7$ ve $26,3^\circ$ bildirmiştir. MA'nın radikal mekanizması ile devam eden polimerizasyonda, triplet türlerinin daha uzun ömürlü olmasını sağlayarak polimer zincir uzunluğunu arttırdığı bilinmektedir [29]. Ayrıca, MA altında sentezlenen polimerlerin yüksek bir molekül ağırlığa sahip oldukları ve dolayısıyla kendilerini zincirlerin kristal yapısına uyarlayamadıkları iyi bilinmektedir [133]. Bu nedenle, PTh4'ün yüksek molekül ağırlığa sahip olduğu ve kristal faz içermediği söylenebilir. Termal tavlama ve ikincil SDS katkısının PTh4 difraktogramında bir fark yaratmadığı görülebilir. Bu, PTh1 dispersiyonlarının daha az kararlı olduğunu ve daha hızlı çöktüğünü açıklar.



Şekil 4. 1 MA (PTh1) olmadan ve farklı manyetik akış yoğunlukları altında sentezlenen PTh nanopartiküllerin XRD modelleri: 1,5 kG (PTh2), 2,5 kG (PTh3) ve 4,6 kG (PTh4) ve ayrıca termal tavlı ve SDS katkılı PTh4 (PTh4-TA ve PTh4-SDS)

4.1.2 PTh Örneklerinin FTIR-ATR Spektrumları

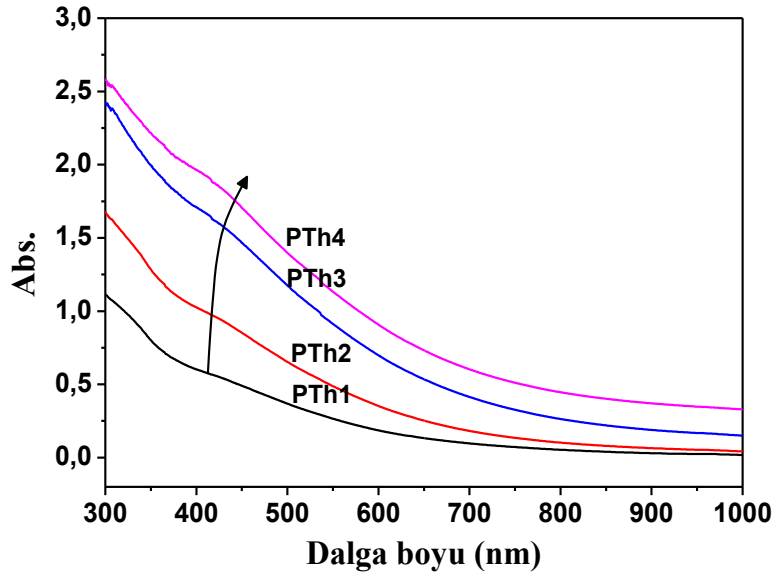
Şekil 4.2'de verilen örneklerin FTIR-ATR spektrumları, organik ortamda sentezlenen PTh ile hemen hemen aynı dalga sayılarında bulunan PSS [32] oksidasyonuna karşılık gelen bir C=O pikini göstermektedir. 680 cm^{-1} 'deki pik tiyofen halkasındaki C-S-C simetrik deformasyona bağlanabilir [134]. 770 cm^{-1} 'de görülen pik, tiyofen halkasının düzlemsel bükülmesinden dolayı C-H'nin karakteristiğidir [135]. 1120 cm^{-1} ve 1030 cm^{-1} 'deki pikler, aromatik C-H bağının eğilme titreşimlerinden kaynaklanmaktadır [134]. 1650 cm^{-1} ve 1420 cm^{-1} 'deki pikler, C=O [132, 136] gerilme titreşimine ve tiyofen halkasında C=C simetrik gerilme titreşimine aittir [137]. Spektrumların karşılaştırılmasında, pik pozisyonlarının değişmediği, ancak piklerin yoğunluğunun, artan manyetik akış yoğunluğu ile önemli ölçüde azaldığı gözlemlenebilir. Bunlar, PTh örneklerinin moleküler yapısının değişmediğini, ancak moleküller arası etkileşimin yanı sıra MA ile zincir uzunluğu artışı anlamına gelir.



Şekil 4. 2 PTh nanopartiküllerin FTIR-ATR spektrumları. Kısaltmaların açıklamaları Şekil 4.1'de verildi

4.1.3 PTh Örneklerinin UV-vis Spektrumları

Aynı konsantrasyonda hazırlanan PTh nanopartiküllerin UV-vis absorpsiyon spektrumları, ordinatta herhangi bir yapay kayma olmaksızın Şekil 4.3'te gösterildi.



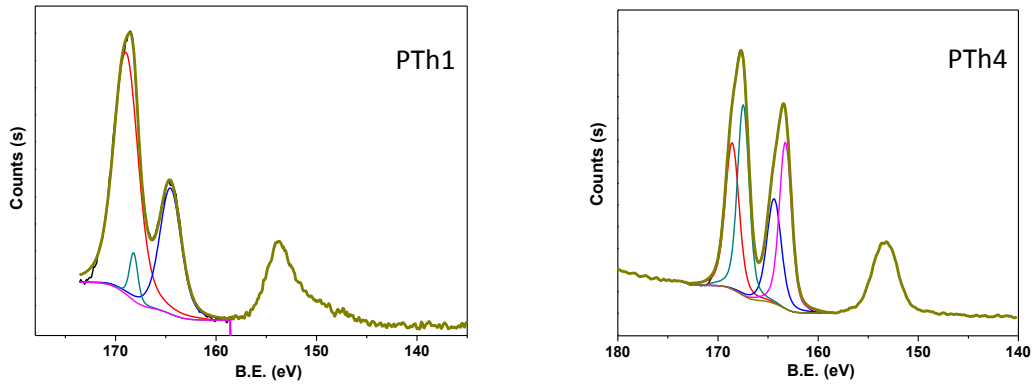
Şekil 4. 3 PTh nanopartiküllerin UV-vis spektrumları. Kısaltmaların açıklamaları Şekil 4.1'de verildi

400 nm civarındaki pik $\pi-\pi^*$ geçiş absorpsiyonuna bağlanır. Şekil 4.3'ten görülebileceği gibi, tüm çözeltiler aynı konsantrasyonda olduğu için, örneklerin absorpsiyon yoğunlukları, sentez sırasında uygulanan akış yoğunluğunun artması ile artar. Bu,

manyetik akış yoğunluğu ile PTh dispersiyonlarının rengindeki koyuluk artışını açıklar. $\Pi-\pi^*$ geçişinin maksimum emiliminin hafif kırmızıya kayması, etkili konjugasyon uzunluğunda hafif bir artış olduğunun bir göstergesidir. Delokalize elektronlar ve sonuç olarak elektriksel iletkenliğin, bir polimerde etkili konjugasyon uzunluğu ile artması beklenir [138]. Bu nedenle, katkısız numunelerin filmlerinin elektrik iletkenliği, manyetik akış yoğunluğu sırasıyla sıfır ila 4,6 kG arasında değiştiğinde iletkenlik 9 $\mu\text{S}/\text{cm}$ ila 41 $\mu\text{S}/\text{cm}$ arasında değişmektedir.

4.1.4 PTh Örneklerinin XPS Analizi

MA olmadan ve 4,6 kG manyetik akış yoğunluğu altında sentezlenen PTh örneklerinin S 2p XPS spektrumları Şekil 4.4'te verildi. Tiyofen kaynaklı S elementi grupların BE~164,00 ve~163,18 eV'a karşılık gelir. PTh sentezi sırasında kullanılan PSSA yapısında bulunan ve halka birimlerini protonlayan sülfonik asit kaynaklı grupların BE ~167,49 eV'ta görülür. Buna göre sülfonik asitten kaynaklanan ve polimer halka birimlerini protonlayan S 2p atomik yoğunluğu PTh1 örneğinde %24,6 iken PTh4 örneğinde %28,7'ye çıkmaktadır.



Şekil 4. 4 PTh1 ve PTh4 örneklerinin S 2p çekirdek seviyesi XPS spektrumları

4.1.5 PTh Örneklerinin Partikül Büyüklüğü

Çizelge 4.1 katkısız PTh örneklerinin ve ikincil katkılı PTh sulu dispersiyonların, dinamik ışık saçılımı ile belirlenen ortalama hidrodinamik yarıçaplarını göstermektedir. Katkısız PTh1'in partikül büyüklüğü, Lee vd. tarafından 30 nm olarak rapor edilen partikül büyüklüğünden daha yüksek bulunmuştur fakat burada PTh, tiyofenin SDS varlığında hidrojen peroksit/ FeCl_3 oksidan/katalizör sistemi kullanılarak oksitlenmesiyle

sentezlenmiştir [23]. Çizelge 4.1'de, ikincil katkı maddeleri olarak bazı sıvılar ve yüzey aktif maddelerin eklenmesiyle numunelerin ortalama partikül büyüklüğünün önemli ölçüde değişmediği görülür.

Çizelge 4. 1 Sulu PTh dispersiyonlarının ortalama partikül büyüklükleri: katkısız (UD) ve dimetil sülfoksit (DMSO), etilen glikol (EG), sodyum dodesil sülfonat (SDS) ve sodyum oleat (SO) ile ikincil olarak doplanan PTh'ler

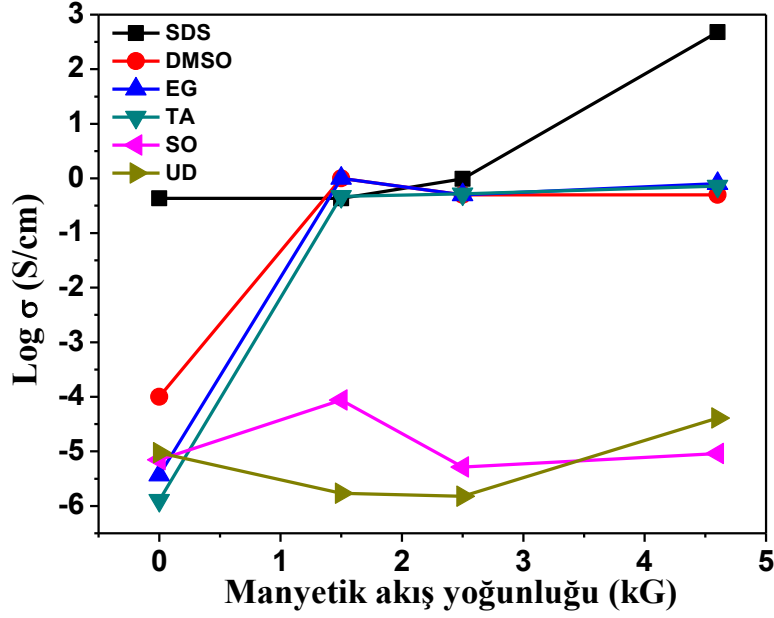
Örnek	MA (kG)	R_H (nm)				
		UD	DMSO	EG	SDS	SO
PTh1	0	94	104	100	99	81
PTh2	1,5	121	135	134	118	112
PTh3	2,5	121	123	126	123	133
PTh4	4,6	120	123	128	117	135

4.1.6 PTh Filmlerinin Elektriksel İletkenliği, Seebeck Katsayısı ve Güç Faktörü

MA'ın TE özelliklerine etkisini ortaya koymak için, katkısız PTh (UD-PTh) ve ikincil bir dopingle birlikte elde edilen örneklerin elektrik iletkenlikleri ölçüldü ve sonuçlar Şekil 4.5'te verildi. Elektriksel iletkenlik (σ) değerleri arasındaki farklılıklar çok büyük olduğu için grafikte logaritmik bir ölçekte verildi. UD-PTh1'in elektriksel iletkenliği $9 \mu\text{S}/\text{cm}$ olarak ölçüldü. Asetonitril içinde polimerize edilen PTh'in elektriksel iletkenliği, $100 \mu\text{S}/\text{cm}$ olarak rapor edilirken, sulu ortamda polimerize edilmiş PTh, literatürde iletken olmayan bir madde olarak rapor edilmiştir [132]. UD-PTh1'in iletkenliği, organik ortamda sentezlenen PTh'den yaklaşık 10 kat daha düşüktür, fakat mevcut çalışmada olduğu gibi sulu ortamda sentezlenen PTh'den daha yüksektir. Sulu ortam içinde sentezlenen PTh'in daha düşük elektriksel iletkenliği, tiyofen halkaları üzerindeki su moleküllerinin nükleofilik saldırı yoluyla PTh ana zincirlerindeki konjugasyon yapılarını tahrip etmesine bağlandı.

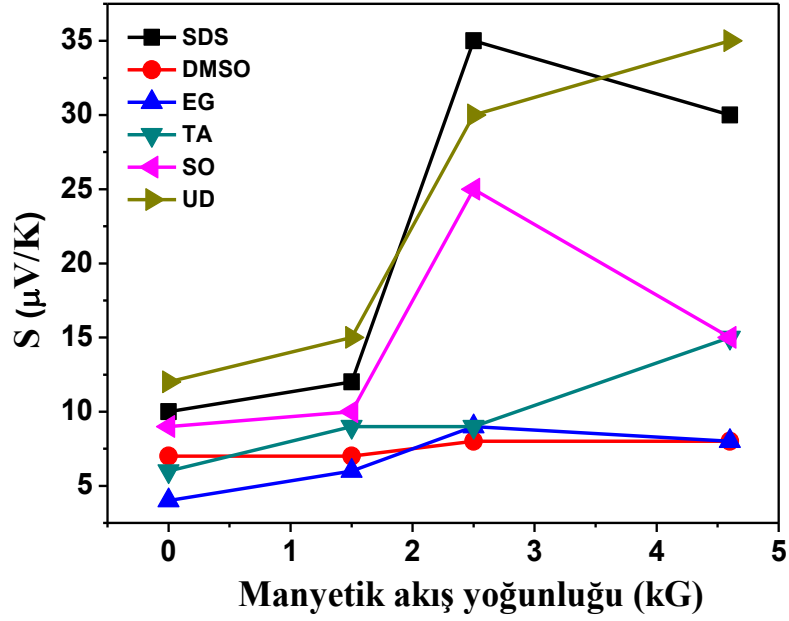
Şekil 4.5'ten görülebileceği gibi, UD-PTh1 ve UD-PTh4 arasındaki elektriksel iletkenlik için sadece küçük bir değişim (~4 kat) gözlemlendi. MA olmadan sentezlenen UD-PTh örneklerinin iletkenliği, SDS hariç, termal tavlama ve ikincil doping ile önemli ölçüde

değişmedi. MA altında sentezlenen numunelerin iletkenlikleri ise, termal tavlama ve ikincil doping ile UD numunelerinkilere kıyasla önemli ölçüde ($\sim 10^4$ veya 10^5 kez) arttı. En yüksek elektrik iletkenliği SDS ile katkılı PTh4 filmlerinde 476,6 S/cm olarak ölçüldü. Bu değer UD-PTh4'ün 10^7 katıdır.



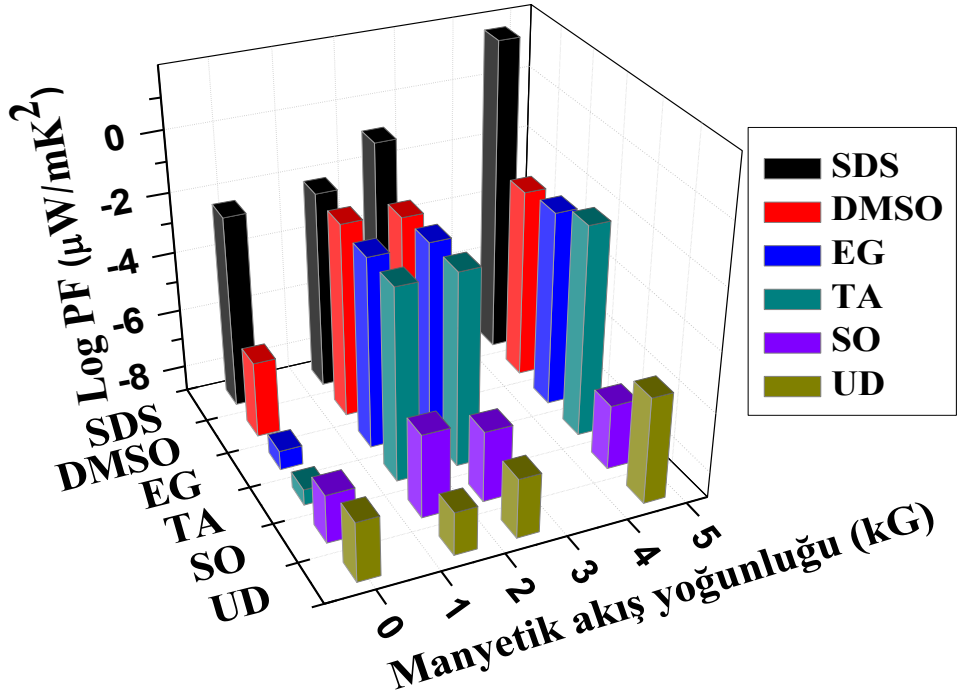
Şekil 4. 5 MA olmadan ve farklı manyetik akış yoğunlukları altında sentezlenen katkısız (UD) (0 (PTh1) 1,5 kG (PTh2), 2,5 kG (PTh3) ve 4,6 kG (PTh4) PTh filmlerinin ve ayrıca DMSO, EG, SDS ve SO ile ikincil katkılanmış ve termal olarak 115 °C'de (TA) tavllanmış filmlerin elektrik iletkenliklerinin (σ) logaritmaları

PTh örneklerinin Seebeck katsayıları, ikincil katkılı numuneleri ile birlikte Şekil 4.6'da gösterildi. UD-PTh1 filminin Seebeck katsayısı, 12 $\mu\text{V}/\text{K}$ olarak ölçüldü. Bu değer, 23 $\mu\text{V}/\text{K}$ [139] ve 32 $\mu\text{V}/\text{K}$ olarak bildirilen literatür değerlerinden biraz daha düşüktür [140]. Şekil 4.6'da, UD-PTh'lerin Seebeck katsayılarının manyetik akış yoğunluğu artışıyla 35 $\mu\text{V}/\text{K}$ 'ye kadar arttığı görülebilir. Ancak bu değerler termal tavlama ve bu numunelerin ikincil dopingi ile azaldı.



Şekil 4. 6 PTh nanopartiküllerin filmlerinin Seebeck katsayıları (S). Kısaltmaların açıklamaları Şekil 4.5'tekilerle aynıdır

Katkısız, katkılı ve termal tavllanmış PTH örneklerinin güç faktörleri, elektriksel iletkenlik ve Seebeck katsayılarından $PF=\sigma S^2$ tanımı kullanılarak hesaplanıp, Şekil 4.7'de verildi. Farklar çok büyük olduğu için P'deki değerler logaritmik bir ölçekte verildi. Şekil 4.7'den, SDS ile katkılı PTh4'ün ($\sim 43 \mu W/mK^2$) PF değerinin, SDS ile katkılanan PTh1'in PF değerinden 10^4 kat daha yüksek olduğu görülebilir ($\sim 4 \times 10^{-3} \mu W/mK^2$). Her ne kadar $43 \mu W/mK^2$ değeri, verimli bir TE cihazı yapmak için minimum bir değer olan $10^3 \mu W/mK^2$ 'den oldukça düşük olsa da, iletken polimerlerdeki güç faktörlerinin MA altında sentezlendiklerinde önemli ölçüde arttığı açıktır. Daha yüksek güç faktörü olan polimerik TE malzemelerin daha yüksek manyetik akış yoğunlukları altında sentezlenmesi beklenebilir.



Şekil 4. 7 PTh nanopartiküllerin filmlerinin güç faktörleri (PF). Kısaltmaların açıklamaları Şekil 4.5'tekilerle aynıdır

4.1.7 PTh Pelletlerinin Elektriksel İletkenliği, Seebeck Katsayısı ve Güç Faktörü

Çizelge 4. 2 Farklı manyetik akış yoğunlukları altında sentezlenen PTh örneklerinden hazırlanan pelletlerin iletkenlik, Seebeck katsayısı ve güç faktörü değerleri

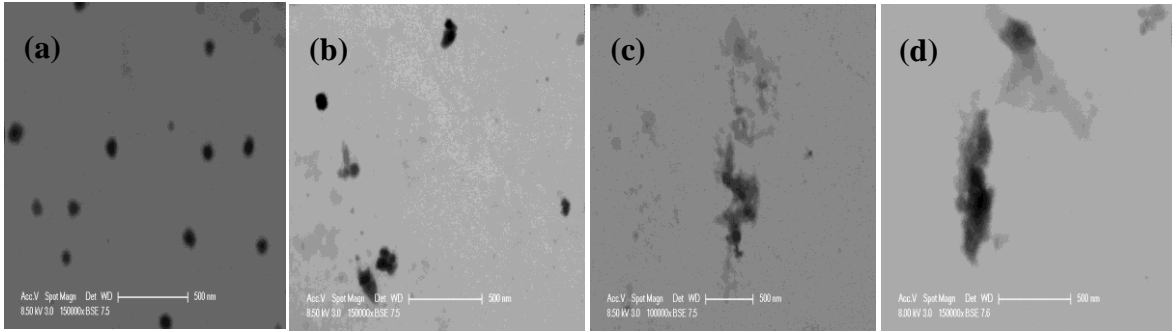
Örnek	S (μV/K)	σ (S/cm)	PF (μW/mK²)
PTh1	4	2,75x10 ⁻⁸	4,40x10 ⁻¹¹
PTh2	15	8,27x10 ⁻⁸	1,86x10 ⁻⁹
PTh3	32	5,63x10 ⁻⁴	5,76x10 ⁻⁵
PTh4	40	4,83x10 ⁻⁷	7,72x10 ⁻⁸

MA altında sentezlenen PTh'lerin Seebeck katsayısı, MA'sız ortamda sentezlenen PTh örneklerine göre manyetik akış yoğunluğu arttıkça biraz arttı (Çizelge 4.2). Aynı polimerlerden hazırlanan filmlere göre pelletlerin Seebeck katsayısı değerleri pek fazla değişmediği halde iletkenlik değerleri~100 katı kadar düştü. Film örnekleri daha düzgün ve pürüzsüz bir yüzeye sahipken, pelletlerin hazırlanması sırasında vakumun yeterli

gelmemesi sonucu hava boşluklarının kalması ve böylece yük taşıyıcıların hareketinin zorlaşması ile iletkenlik değerlerinin düşmesi beklenir [141].

4.1.8 PTh Örneklerinin STEM Görüntüleri

Farklı manyetik akış yoğunlukları altında sentezlenen PTh dispersiyonlarının STEM görüntülerinden görüldüğü gibi, partiküllerin şekilleri oldukça farklıdır (Şekil 4.8). MA altında sentezlenen PTh3 ve PTh4 partikülleri, birbirine gevşek bir şekilde bağlanmış yaprak benzeri partiküller tarafından oluşturulmuş gibi görünürken, MA olmadan sentezlenen PTh1 ve manyetik akış yoğunluğunun 1,5 kG olduğu ortamda sentezlenen PTh2 partikülleri sert ve küresel olduğu görüldü. Dolayısıyla, MA'nın zincirlerin agregasyonunu etkilemek suretiyle PTh partiküllerinin sertliğini önemli ölçüde azalttığı belirtilebilir. Bu durum, MA altında sentezlenen dispersiyonların stabilitesi ile tutarlıdır.



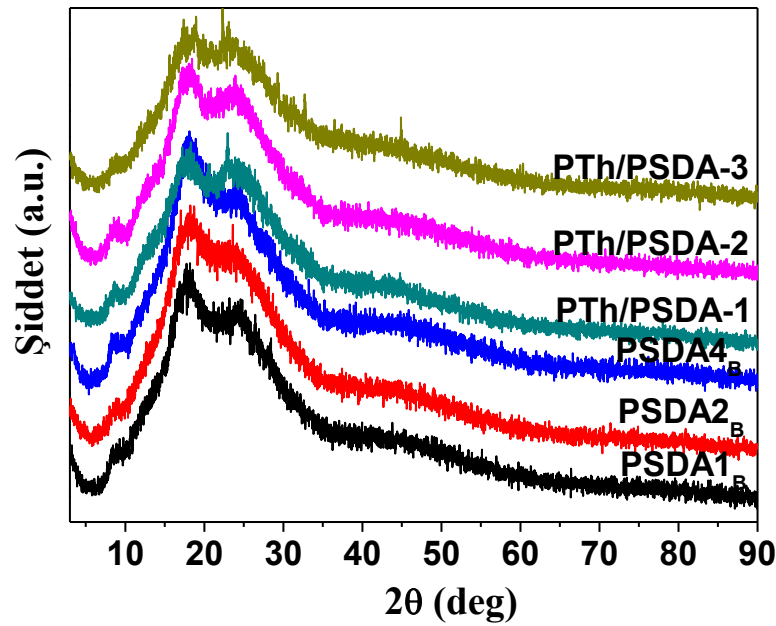
Şekil 4. 8 Farklı MA akış yoğunlukları altında sentezlenen PTh nanopartiküllerin STEM görüntüleri (a) 0 (b) 1,5 kG (c) 2,5 kG (d) 4,6 kG

4.2 PSDA ve PTh/PSDA Örneklerinin Karakterizasyonu ve Analizi

4.2.1 PSDA ve PTh/PSDA Örneklerinin XRD Sonuçları

MA olmadan ve farklı manyetik akış yoğunlukları altında $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2/\text{H}_2\text{O}_2$ sistemi ile sentezlenen PSDA'nın ve *in situ* sentezlenmiş PTh/PSDA nanokompozitlerin kristal yapıları Şekil 4.9'da verildi. MA varlığında ve MA olmadan sentezlenen PSDA nanopartiküllerin yaklaşık $2\theta \approx 9^\circ$, 18° , 25° ve 45° 'de pikler gösterdiği difraktogramdan görülebilir. Literatürde, Fengjun ve ark. [130] tarafından APS kullanılarak sentezlenen PSDA kristal yapısının sahip olduğu XRD piklerini 21° , 28° , 31° , 34° , 41° , 49° , 54° , 55° ve 58° olarak bildirmiştir. 2θ değerinin 20° 'nin üzerinde olduğu pikler PSDA'nın karakteristik

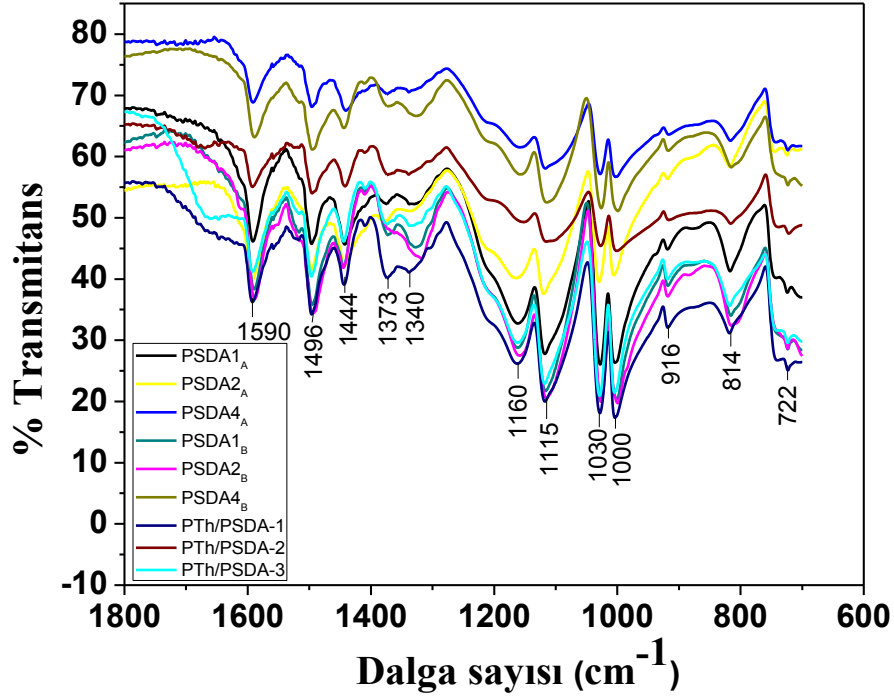
pikleridir. Literatürde verilen çok sayıda pikin safsızlıklardan kaynaklanmış olabileceği düşünüldü. PSDA örneklerinde kristal yapısı üzerine MA'nın fark yaratmadığı görüldü. PTh/PSDA nanokompozitlerinin de PSDA örnekleri ile benzer pikler verdiği, PTh'in kristalliği etkilemediği söylenebilir. 4,6 kG manyetik akış yoğunluğu altında sentezlenen PTh/PSDA-3 nanokompozitinde 31 ve 35°'de de küçük pikler olduğu ve yüksek MA'nın nanokompozitin kristalliğinde hafif bir artışa neden olduğu düşünüldü.



Şekil 4. 9 Farklı manyetik akış yoğunlukları altında $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2/\text{H}_2\text{O}_2$ sistemi ile sentezlenen PSDA ve PTh/PSDA örneklerinin difraktogramı (0 (PSDA1_B, PTh/PSDA-1) 1,5 kG (PSDA2_B, PTh/PSDA-2), 4,6 kG (PSDA4_B, PTh/PSDA-3))

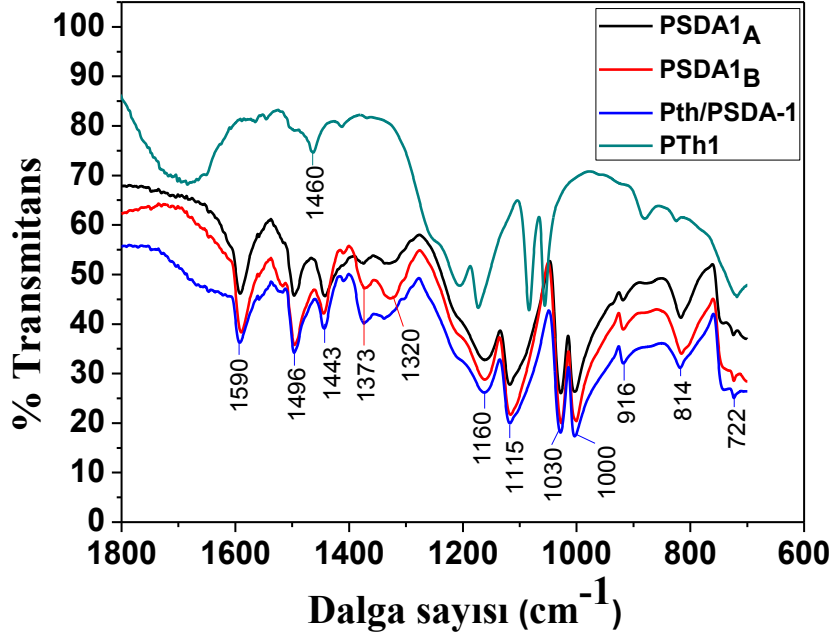
4.2.2 PSDA ve PTh/PSDA Örneklerinin FTIR-ATR Spektrumları

Şekil 4.10'da farklı manyetik akış yoğunlukları altında, PSDA'nın APS ve $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2/\text{H}_2\text{O}_2$ katalizör/oksidan sistemi varlığında sentezlenmiş örnekleri ile *in situ* sentezlenmiş PTh/PSDA nanokompozitlerin FTIR-ATR spektrumları verildi. PSDA örneklerinin spektrumlarında sülfonlanmış polianilin karakteristik absorpsiyon pikleri olan ve yaklaşık olarak 1160, 1320, 1373 ve 814 cm^{-1} 'de beliren bu piklerin sırasıyla S=O simetrik titreşimi, C-N asimetrik titreşimi, SO_2 asimetrik titreşim ve -S-O- gerilme titreşiminden kaynaklandığı görüldü [130].



Şekil 4. 10 Farklı manyetik akış yoğunlukları altında APS ve $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2/\text{H}_2\text{O}_2$ sistemi ile sentezlenen PSDA nanopartiküllerin ve *in situ* sentezlenmiş PTh/PSDA nanokompozitlerin FTIR-ATR spektrumları (0 (PSDA1_A, PSDA1_B, PTh/PSDA-1) 1,5 kG (PSDA2_A, PSDA2_B, PTh/PSDA-2), 4,6 kG (PSDA4_A, PSDA4_B, PTh/PSDA-3))

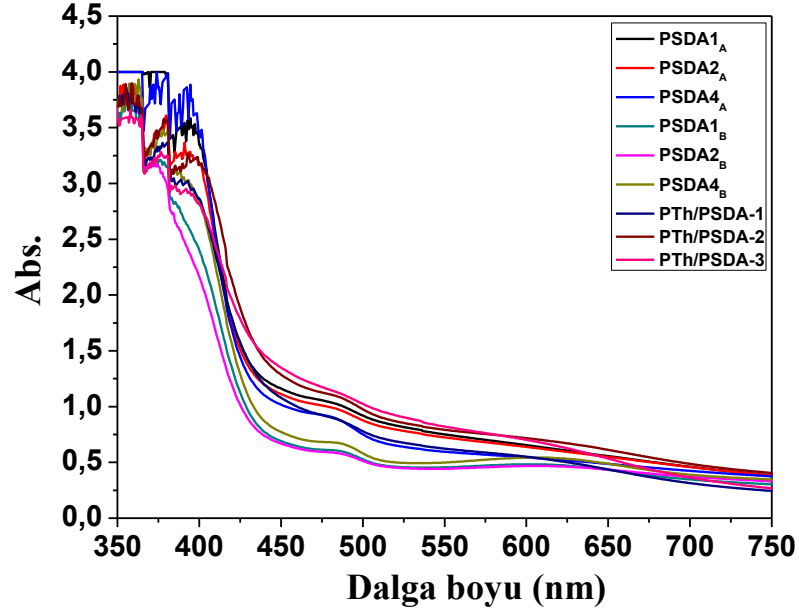
Şekil 4.11’de PTh1, PSDA1_A, PSDA1_B ve PTh/PSDA-1 örneklerinin FTIR-ATR spektrumları verildi. PTh/PSDA-1 nanokompozitinin FTIR-ATR spektrumu, PSDA örneklerinin spektrumlarına benzer pikler verdi. PTh/PSDA-1 nanokompozit spektrumunda, yalnızca 1332 cm^{-1} civarında PSDA1_A ve PSDA1_B’de görülen C-N asimetrik titreşim pikinin kaydığı ve şiddetinin azaldığı görüldü. Nanokompozitteki PSDA piklerinin PTh piklerini örtmüş olabileceği düşünüldü.



Şekil 4. 11 MA'sız ortamda sentezlenen PTh, PTh/PSDA-1, APS ile sentezlenen PSDA1_A ve Cu(NO₃)₂/H₂O₂ sistemi ile sentezlenen PSDA1_B örneklerinin FTIR-ATR spektrumları

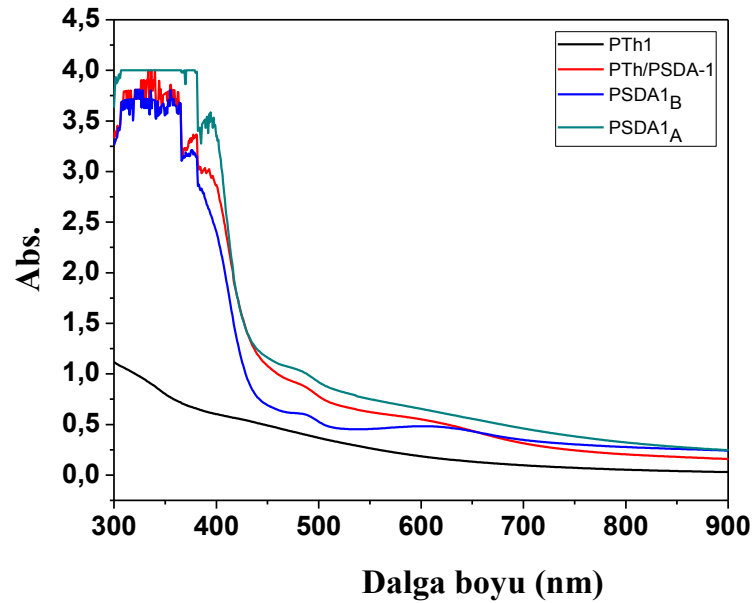
4.2.3 PSDA ve PTh/PSDA Örneklerinin UV-vis Spektrumları

Şekil 4.12'de APS ve Cu(NO₃)₂/H₂O₂ varlığında sentezlenmiş PSDA'nın ve *in situ* sentezlenmiş PTh/PSDA nanokompozitlerin farklı manyetik akış yoğunlukları altında sentezlenmiş örneklerinden alınan UV-vis spektrumları verildi. APS ile MA'sız (PSDA1_A) ve 1,5 kG (PSDA2_A), 4,6 kG (PSDA4_A) manyetik akış yoğunlukları altında sentezlenen PSDA örneklerinde ~475 ve 625 nm civarında absorpsiyon piki görüldü. Cu(NO₃)₂/H₂O₂ katalizör/oksidan sistemi ile sentezlenen PSDA örneklerinde de 625 nm'de aynı pik gözlenirken, 475 nm'deki pik 490 nm'de görüldü. 490 nm'de görülen pik bipolaron yapıdan kaynaklanırken, 625 nm civarındaki pik kuionid diimino birimlerindeki eksiton geçişlerinden kaynaklanır [130]. Bu piklerin *in situ* sentezlenmiş PTh/PSDA nanokompozitlerinde şiddetinin azaldığı ve ayrıca MA'nın örneklerin spektrumlarında büyük bir değişiklik yapmadığı görüldü.



Şekil 4. 12 Farklı manyetik akış yoğunlukları altında sentelenen PTh/PSDA kompozitlerinin ve farklı oksidan/katalizör varlığında sentezlenen PSDA örneklerinin UV-vis spektrumları. Kısaltmalar Şekil 4.10'daki ile aynıdır

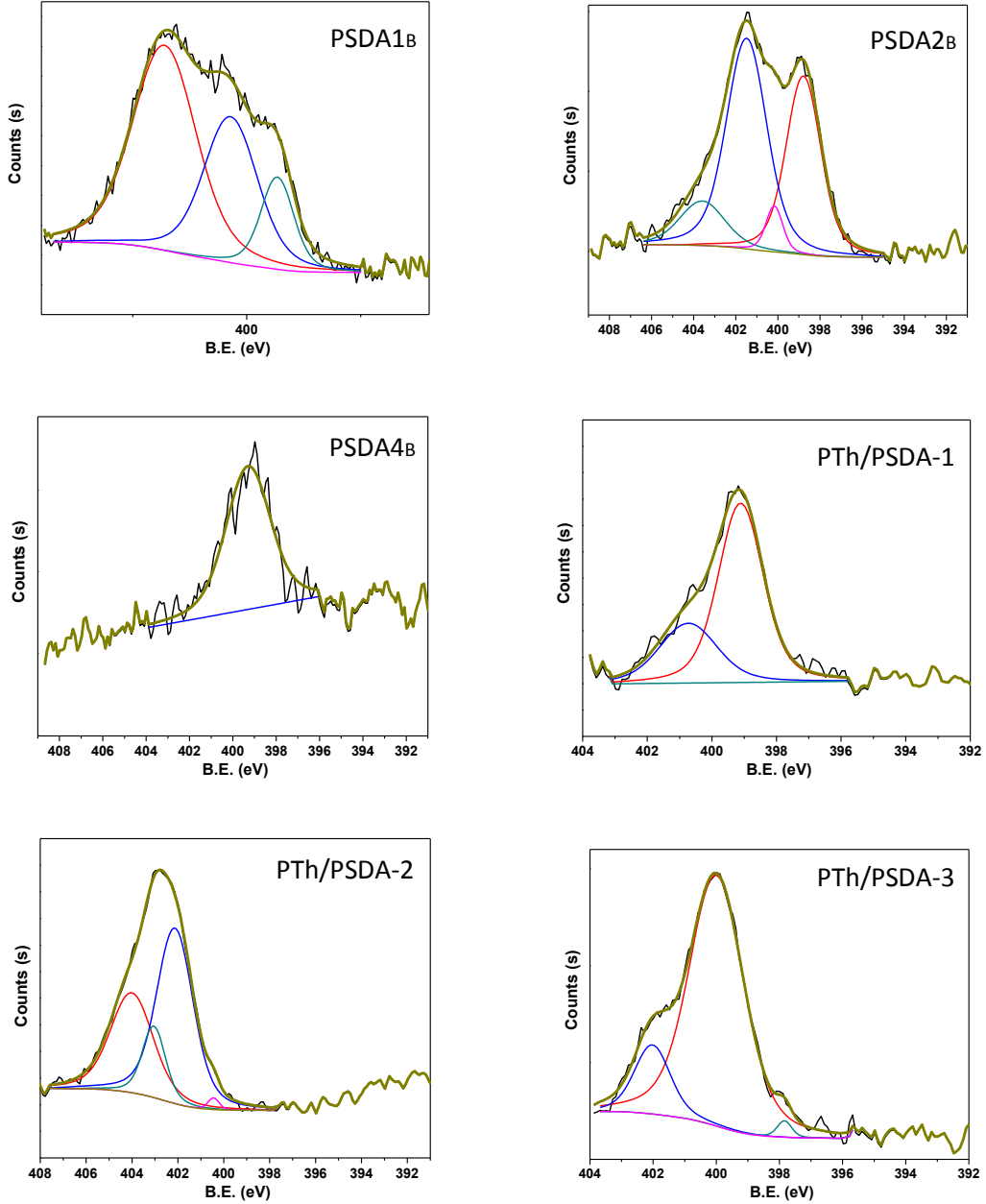
Şekil 4.13'te PTh1, PSDA1_A, PSDA1_B ve PTh/PSDA-1 örneklerinin UV-vis spektrumları verildi. PSDA1_A ve PSDA1_B örneklerinde sırasıyla 450 ve 490 nm civarındaki piklerin nanokompozitte yok olduğu görüldü. PTh'in absorbansının diğer örneklere göre düşük olduğu görüldü.



Şekil 4. 13 MA'sız ortamda sentezlenen PTh, PTh/PSDA-1, APS ile sentezlenen PSDA1_A ve Cu(NO₃)₂/H₂O₂ sistemi ile sentezlenen PSDA1_B örneklerinin UV-vis spektrumları

4.2.4 PSDA ve PTh/PSDA Örneklerinin XPS Analizi

PSDA1_B, PSDA2_B, PSDA4_B ve PTh/PSDA-1, PTh/PSDA-2, PTh/PSDA-3 örneklerinin N 1s çekirdek seviyesine ait XPS spektrumları Şekil 4.14'te verildi.



Şekil 4. 14 PSDA1_B, PSDA2_B, PSDA4_B ve PTh/PSDA-1, PTh/PSDA-2, PTh/PSDA-3 nanokompozitlerin N 1s çekirdek seviyesi XPS spektrumları

Polimer örneklerinin N 1s spektrumundaki 398,1 eV bağlanma enerjisine (BE) sahip pik katkısız imin birimleri, 399,1 eV'deki pik katkısız amin birimleri ve 400,9 eV'deki pik ise katyonik azot atomları (polaronlar ve bipolaronlar) ile ilişkilidir [142, 143,144]. Ayrıca

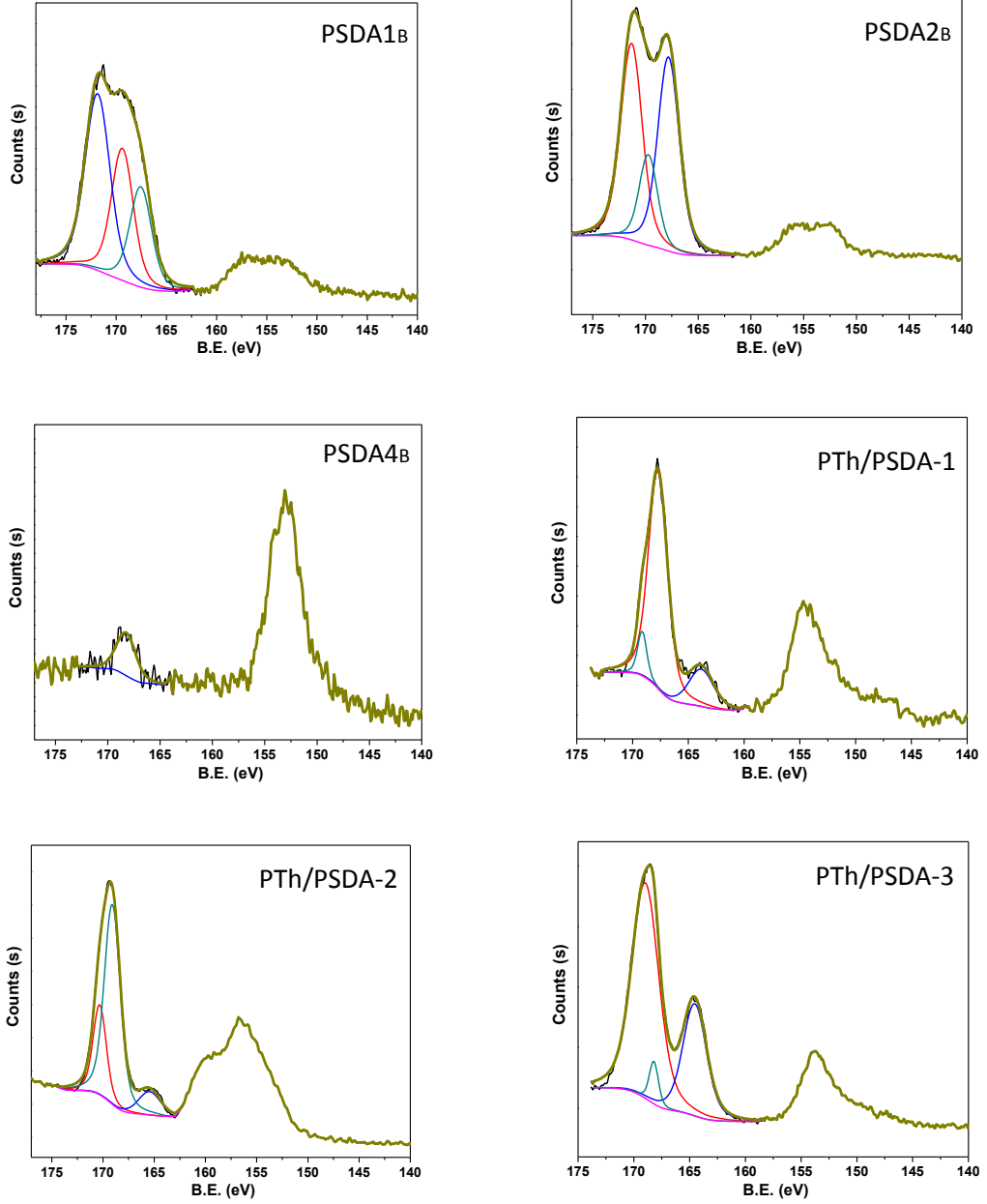
402,6 eV'de görülen pikin, sp^3 -bağlanmış bölgelerde daha zayıf konjugasyon ile daha güçlü bir elektron lokalizasyonu nedeniyle daha yüksek bir bağlanma enerjisine sahip olan protonlanmış amin birimleri ile ilişkilendirilmesi önerilmiştir [144].

XPS analizi sonucu polimer örneklerinin N 1s fotoelektron spektrumlarından azot gruplarının atomik olarak yüzdelik katkıları: MA'sız ortamda sentezlenen PSDA1_B örneğinde %33,1 katyonik N, yani doplanmış imin grubu ve %12,8 doplanmamış imin grubu bulunurken geri kalan %54,1'lik N oksitlenmiş azottan kaynaklanan ~403 eV BE'de görüldü. Havadaki oksijenin ya da PSDA yapısında bulunan sülfon gruplarındaki oksijen ile azotun -N-O- oluşturduğu düşünüldü. 1,5 kG manyetik akış yoğunluğu altında sentezlenen PSDA2_B örneğinde ise katyonik N yüzdesi arttığından dolayı doplanma seviyesi daha yüksek bulundu. 4,6 kG manyetik akış yoğunluğu altında sentezlenen PSDA4_B örneğinde bulunan bütün N'lerin amin grubu halinde olduğu görüldü. Yüksek manyetik akış yoğunluğunun PSDA örneklerinde doplanmayı düşürdüğü ve N oksitlenmesini engellediği görüldü.

In situ sentezlenmiş PTh/PSDA nanokompozitlerin N 1s spektrumlarından, MA uygulanmadan sentezlenen PTh/PSDA-1 için doplanmış amin ve doplanmış imin grubu katkısı %29,6 bulunurken, 1,5 ve 4,6 kG manyetik akış yoğunluğu altında sentezlenen PTh/PSDA-2 ve PTh/PSDA-3 için sırasıyla %52,1 ve %100'dür. Ayrıca 1,5 manyetik akış yoğunluğu altında sentezlenen PTh/PSDA-2 için -N-O- grubundan (~403 eV) olduğu düşünülen %47,1'lik bir katkı gözlemlendi. PTh/PSDA nanokompozitlerin sentezinde kullanılan manyetik akış yoğunluğunun artırılması, nanokompozitteki polaron/bipolaron grupların katkısını arttırdı.

Şekil 4.15'te PSDA1_B, PSDA2_B, PSDA4_B ve PTh/PSDA-1, PTh/PSDA-2, PTh/PSDA-3 nanokompozitlerinden alınan S 2p çekirdek seviyesi XPS spektrumları verildi. S 2p spektrumları, spin-yörünge etkileşimini (yukarı spin durumunun nispi yoğunluğu $j= 3/2$ ve aşağı spin durumunun nispi yoğunluğu $j= 1/2$) yansıtan iki çift S 2p pikine uymaktadır. İki çiftin kaynaklandığı gruplar şu şekilde önerilir: Daha düşük BE'li çift, amin halka birimlerini veya imin halka birimlerini protonize ederek katyonik azot alanlarına yol açan, halka bağlı sülfonik asitin anyonundaki kükürt, daha yüksek BE'ye sahip olan ikili, nötr sülfonik asit ikamelerindeki kükürttür. Bu öneriler için gerekçeler

şunlardır: yukarıda belirtilen amini veya imin azotları protonlayan sülfonik asit gruplarındaki kükürt, nötr sülfonik asit gruplarından daha yüksek bir elektron yoğunluğuna sahiptir, "-SO₃H". Kükürt atomu, üzerindeki yerel elektron yoğunluğunu, yükünü ve çevresini ve dolayısıyla bağlanma enerjisini yansıtır [144].



Şekil 4. 15 PSDA1_B, PSDA2_B, PSDA4_B ve PTh/PSDA-1, PTh/PSDA-2, PTh/PSDA-3 nanokompozitlerin S 2p çekirdek seviyesi XPS spektrumları

PSDA1_B, PSDA2_B ve PSDA4_B homopolimerlerinde aromatik imin ve amin gruplarını protonlayan sülfonik asit gruplarından kaynaklanan katkılar sırasıyla, %23,1, %41,4 ve 0'dır. Buna göre 4,6 kG manyetik akış yoğunluğu altında sentezlenen PSDA4_B örneğinde

bulunan S gruplarının nötr durumda olduğu ve aynı örneğin N 1s spektrumlarından elde edilen grup katkılarında doplanmış imin ya da amin grup olmaması ile sonuçların uyumlu olduğu görüldü. PTh/PSDA-1, PTh/PSDA-2 ve PTh/PSDA-3 nanokompozitinde tiyofen halkasından kaynaklanan ve yaklaşık 163 ile 164 eV BE'li S gruplarının katkısı sırasıyla, %16,8, %10,5 ve %30,2 olduğu ve manyetik akış yoğunluğu ile BE enerjisinin hafif kaydığı görüldü. Burada MA'nın tiyofen halkasındaki kükürt grupları üzerinde elektron lokalizasyonunu arttırdığı söylenebilir. PTh/PSDA-1, PTh/PSDA-2 ve PTh/PSDA-3 nanokompozitlerinde yaklaşık 167 eV civarındaki halka birimlerini doplayan sülfonik asit gruplarının katkısı, MA olmadan sentezlenen PTh/PSDA-1 için %75,7 iken MA altında sentezlenen kompozitlerde görülmedi.

4.2.5 PSDA ve PTh/PSDA Örneklerinin Partikül Büyüklüğü

APS varlığında sentezlenen PSDA_A örneklerinin partikül büyüklükleri Cu(NO₃)₂/H₂O₂ varlığında sentezlenen PSDA_B örneklerin partikül büyüklüklerinden çok daha büyüktür. MA akış yoğunluğu 0'dan 4,6'ya giderken PSDA_A örnekleri için partikül büyüklüğü 1 µm'den 256 nm'ye, PSDA_B örnekler için ise 441 nm'den 28 nm'ye küçülmektedir. MA akış yoğunluğu iki farklı formülasyonla sentezlenen PSDA örneklerinde aynı etkiyi göstererek partikül büyüklüğünü küçültmüştür. MA olmadan sentezlenen PTh/PSDA nanokompozitin partikül büyüklüğü MA akış yoğunluğu arttıkça pek fazla değişmemektedir.

Çizelge 4. 3 MA olmadan ve farklı manyetik akış yoğunlukları altında APS ile sentezlenen PSDA_A, Cu(NO₃)₂/H₂O₂ sistemi ile sentezlenen PSDA_B nanopartikülleri ve *in situ* sentezlenmiş PTh/PSDA nanokompozitlerin sulu dispersiyonlarından ölçülen hidrodinamik yarıçapları

Örnek MA (kG)	PSDA _A	PSDA _B	PTh/PSDA
		R _H (nm)	
0	≥1000	441	104
1,5	316	55	101

Çizelge 4. 3 MA olmadan ve farklı manyetik akış yoğunlukları altında APS ile sentezlenen PSDA_A, Cu(NO₃)₂/H₂O₂ sistemi ile sentezlenen PSDA_B nanopartikülleri ve *in situ* sentezlenmiş PTh/PSDA nanokompozitlerin sulu dispersiyonlarından ölçülen hidrodinamik yarıçapları (devamı)

2,5	290	47	100
4,6	256	28	100

4.2.6 PSDA ve PTh/PSDA Filmlerinin Elektriksel İletkenliği, Seebeck Katsayısı ve Güç Faktörü

Farklı manyetik akış yoğunlukları altında ve farklı başlatıcılar kullanılarak sentezlenen PSDA örneklerinden ve farklı manyetik akış yoğunlukları altında sentezlenen PTh/PSDA nanokompozitlerinden hazırlanan filmlerin Seebeck katsayısı, elektriksel iletkenliği ve bunlardan hesaplanan güç faktörü değerleri Çizelge 4.4'te verildi. APS varlığında sentezlenen PSDA örneklerinin iletkenlik değerleri Cu(NO₃)₂/H₂O₂ sistemi varlığında sentezlenen PSDA ve PTh/PSDA örneklerinden yaklaşık 10 kat daha yüksek bulundu. Seebeck katsayısı bütün örnekler için negatif çıkarak n-tipi termoelektrik malzeme özelliği gösterdi. Seebeck katsayısı manyetik akış yoğunluğu arttıkça PTh/PSDA nanokompoziti hariç bütün numuneler için mutlak değer olarak arttı. Manyetik akış yoğunluğu iletkenlikte pek fazla değişiklik yapmazken Seebeck katsayısını APS ile MA olmadan sentezlenen PSDA_{1A} için -250 $\mu\text{V}/\text{K}$ 'den 4,6 kG manyetik akış yoğunluğu altında sentezlenen PSDA_{4A} için -850 $\mu\text{V}/\text{K}$ 'ye arttırdı. 1,5, 2,5 ve 4,6 kG manyetik akış yoğunlukları arasında sentezlenen örnekler için Seebeck katsayısı büyük bir değişim göstermedi. MA olmadan Cu(NO₃)₂/H₂O₂ sistemi ile sentezlenen PSDA_{1B} için Seebeck katsayısı -95 $\mu\text{V}/\text{K}$ iken, 4,6 kG manyetik akış yoğunluğu altında sentezlenen PSDA_{4B} için -2535 $\mu\text{V}/\text{K}$ 'ye arttı. Manyetik akış yoğunluğu altında sentezlenen nanokompozitlerin iletkenlik değerlerinde büyük bir değişiklik görülmezken, Seebeck katsayısının PTh/PSDA-2 nanokompoziti için en yüksek değere (mutlak değeri olacak şekilde) sahip olduğu görüldü.

Çizelge 4. 4 PSDA ve PTh/PSDA nanokompozitlerinden hazırlanan filmlerin Seebeck katsayısı, elektriksel iletkenliği ve güç faktörü değerleri. Kısaltmalar Şekil 4.10'daki ile aynıdır

Örnek	S ($\mu\text{V/K}$)	σ (S/cm)	PF ($\mu\text{W/mK}^2$)
PSDA1 _A	-249	$8,2 \times 10^{-4}$	0,005
PSDA2 _A	-856	$2,1 \times 10^{-4}$	0,015
PSDA3 _A	-853	$2,5 \times 10^{-4}$	0,018
PSDA4 _A	-850	$4,1 \times 10^{-4}$	0,030
PSDA1 _B	-95	$4,0 \times 10^{-5}$	$3,6 \times 10^{-5}$
PSDA2 _B	-1850	$5,6 \times 10^{-5}$	0,019
PSDA3 _B	-2092	$5,1 \times 10^{-5}$	0,022
PSDA4 _B	-2535	$4,9 \times 10^{-5}$	0,031
PTh/PSDA-1	-250	$6,0 \times 10^{-5}$	$3,8 \times 10^{-4}$
PTh/PSDA-2	-1500	$3,0 \times 10^{-5}$	$6,7 \times 10^{-3}$
PTh/PSDA-3	-500	$5,1 \times 10^{-5}$	$1,3 \times 10^{-3}$

4.2.7 PSDA ve PTh/PSDA Pelletlerinin Elektriksel İletkenliği, Seebeck Katsayısı ve Güç Faktörü

Katı toz halindeki PSDA ve PTh/PSDA nanokompozitlerden hazırlanan pelletlerin iletkenlik ve Seebeck katsayıları ölçüldü, güç faktörleri hesaplanarak Çizelge 4.5'te verildi. PSDA1_A ve PSDA2_A pelletleri için iletkenlik değerleri, aynı polimerlerin filmlerinden ölçülen değerlerden yaklaşık 10 katı kadar düşükken, PSDA4_A için yaklaşık 10^3 katı kadar düşük olduğu görüldü. Diğer bütün polimer pelletlerin iletkenlik değerleri, aynı polimerlerin filmlerinden ölçülen iletkenlik değerlerinden oldukça düşük olduğu görüldü. PSDA ve PTh/PSDA nanokompozitlerden hazırlanan filmlerin Seebeck katsayıları MA akış yoğunluğu arttıkça bir artış gösterirken (mutlak değer olarak), bu polimerlerin pelletleriyle ölçülen Seebeck katsayısı değerleri MA ile pek fazla değişmedi.

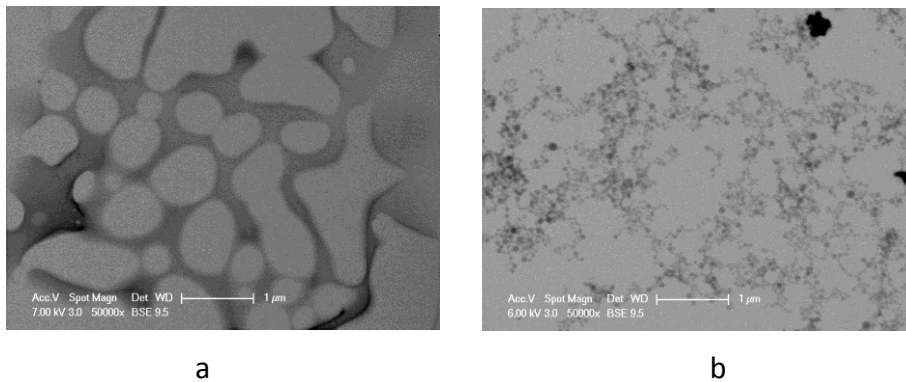
Çizelge 4. 5 PSDA ve PTh/PSDA nanokompozitlerinden hazırlanan pelletlerin Seebeck katsayısı, elektriksel iletkenliği ve güç faktörü değerleri. Kısaltmalar Şekil 4.10'daki ile aynıdır

Örnek	S ($\mu\text{V/K}$)	σ (S/cm)	PF ($\mu\text{W/mK}^2$)
PSDA1 _A	-300	$1,46 \times 10^{-5}$	$1,31 \times 10^{-4}$
PSDA2 _A	-283	$1,09 \times 10^{-5}$	$8,27 \times 10^{-5}$
PSDA4 _A	-377	$2,78 \times 10^{-7}$	$3,95 \times 10^{-6}$
PSDA1 _B	-214	$0,53 \times 10^{-6}$	$2,43 \times 10^{-6}$
PSDA2 _B	-33	$6,15 \times 10^{-7}$	$6,70 \times 10^{-8}$
PSDA4 _B	-95	$4,89 \times 10^{-7}$	$4,41 \times 10^{-7}$
PTh/PSDA-1	-138	$1,54 \times 10^{-6}$	$2,93 \times 10^{-6}$
PTh/PSDA-2	-170	$3,74 \times 10^{-6}$	$1,08 \times 10^{-5}$
PTh/PSDA-3	-300	$6,81 \times 10^{-7}$	$6,30 \times 10^{-6}$

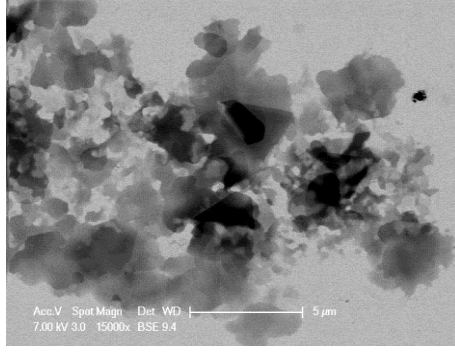
4.2.8 PSDA ve PTh/PSDA Örneklerinin STEM Görüntüleri

Şekil 4.16'da APS ve $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2/\text{H}_2\text{O}_2$ sistemi kullanılarak, MA'sız ve 4,6 kG manyetik akış yoğunluğu altında sentezlenen PSDA polimerlerin, MA'sız ve 1,5, 4,6 kG manyetik akış yoğunlukları altında *in situ* sentezlenen PTh/PSDA nanokompozitlerin ve 4,6 KG manyetik akış yoğunluğu altında sentezlenen PTh ve PSDA örneklerinin ağırlıkça 1/1 ve 1/3 olacak şekilde sonradan karıştırılmasıyla *ex situ* elde edilen nanokompozitlerin STEM görüntüleri verildi. APS ile sentezlenen örneklerde, MA'sız ortamda, birbirinden ayrılmış partiküller oluşturamadığı (Şekil 4.16a), MA altında sentezlendiğinde ise 200 nm civarında birlerine bağlanarak ağ yapısına benzer şekilde duran partiküller oluşturduğu (Şekil 4.16b) görüldü. Bu örneklerin DLS ile ölçülen partikül büyüklükleri PSDA1_A için 1000 nm'den büyükken PSDA4_A için 256 nm olarak bulundu. Bakır(II) nitrat/hidrojen peroksit ile sentezlenen PSDA1_B örneğinin MA'sız ortamda şekilsiz partiküller oluşturduğu, MA alan altında sentezlendiğinde (PSDA4_B) ise 30 nm civarında birbirlerine tutunan partiküller oluşturduğu görüldü. Bu örneklerin DLS ölçümlerinde,

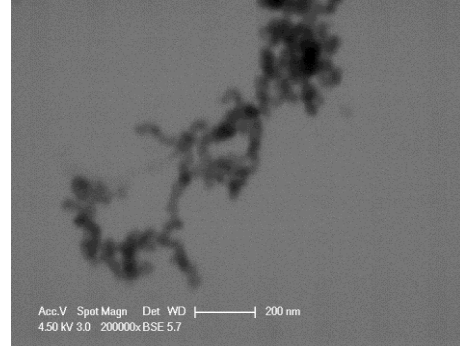
partikül büyüklükleri PSDA1_B için 441 nm, PSDA4_B için 28 nm bulundu. MA'nın daha küçük boyutlu partiküller elde edilmesine neden olduğu anlaşıldı. Bu durumda, hiç değilse PSDA sentezinde, nanopartikül elde edebilmek için MA uygulanmasının iyi ve kolay bir yöntem olabileceği sonucu çıkarılabilir. STEM görüntüleri de bunu desteklemektedir. MA olmadan sentezlenen PTh/PSDA-1 örneğinin (Şekil 4.16e) partikül büyüklüğünün, 1, 5 ve 4,6 kG manyetik akış yoğunluğu altında sentezlenen PTh/PSDA-2 ve 3 nanokompozitlerin (Şekil 4.16f, g) partiküllerine göre daha büyük olduğu görüldü. MA olmadan sentezlenen PTh/PSDA-1'in agregat oluşturduğu 1,5 ve 4,6 kG varlığında sentezlenen PTh/PSDA-2 ve PTh/PSDA-3'ün homojen dağılmış kompozit nanopartiküllerden oluştuğu görüldü. *In situ* sentezlenmiş nanokompozitlerin sentez sırasında ilk önce PTh'in sentezlenip üzerine PSDA sentezlenmesi nanokompozitlerin, PTh görüntüsüne benzeyen daha koyu renkli ve kompakt partikülleri (core-çekirdek), PSDA görüntüsüne sahip daha şeffaf ve yönlenmiş nanopartiküllerin çevrelemesi (shell-kabuk) ile core-shell görüntüsüne benzediği (Şekil 4.16f, g) nanokompozitlerin morfolojilerinde görüldü. MA olmadan sentezlenen PTh/PSDA-1'in (Şekil 4.16e) PTh'i çevreleyen PSDA yapısındaki iyonik grupların birbiriyle etkileşmesi sonucu agregat oluşturarak aynı görüntüyü vermediği görüldü. 4,6 kG manyetik akış yoğunluğu altında sentezlenen PTh ve PSDA polimerlerin sonradan 1/1 oranında karıştırıldığı nanokompozitin görüntüsünün (Şekil 4.16h) aynı manyetik akış yoğunluğu altında *in situ* sentezlenen PTh/PSDA-3 (Şekil 4.16g) ile benzer morfolojiye sahip olduğu görülürken, 1/3 oranında karıştırıldığı PTh/PSDA3 (1/3) nanokompozitin görüntüsünün (Şekil 4.16i) ise Şekil 4.16a'ya benzediği görüldü.



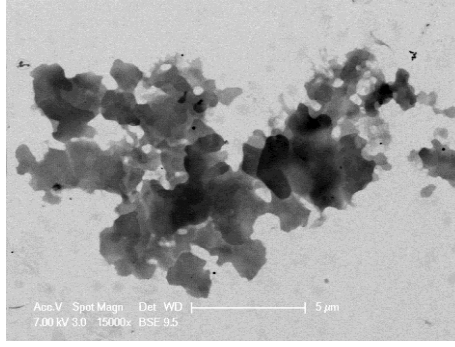
Şekil 4. 16 Farklı MA'lar altında sentezlenen PSDA ve PTh/PSDA örneklerinin STEM görüntüleri a) PSDA1_A b) PSDA4_A c) PSDA1_B d) PSDA4_B e) PTh/PSDA-1 f) PTh/PSDA-2 g) PTh/PSDA-3 h) PTh/PSDA3 (1/1) i) PTh/PSDA3 (1/3)



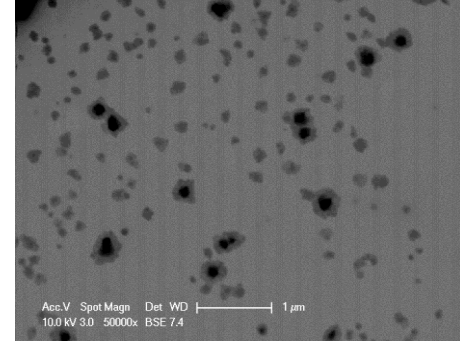
c



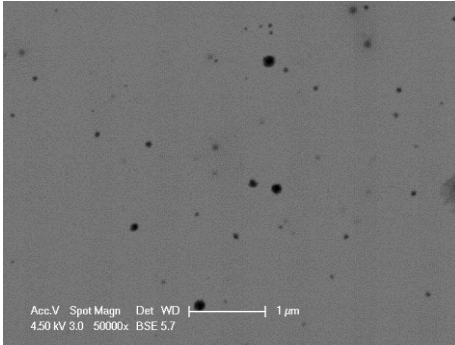
d



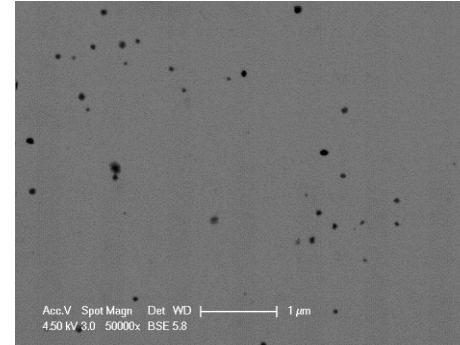
e



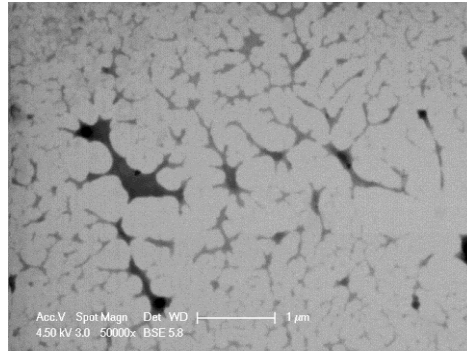
f



g



h



i

Şekil 4. 16 Farklı MA'lar altında sentezlenen PSDA ve PTh/PSDA örneklerinin STEM görüntüleri a) PSDA_{1A} b) PSDA_{4A} c) PSDA_{1B} d) PSDA_{4B} e) PTh/PSDA-1 f) PTh/PSDA-2 g) PTh/PSDA-3 h) PTh/PSDA3 (1/1) ı) PTh/PSDA3 (1/3) (devamı)

4.3 PSDA ve PTh Polimerlerinin Sonradan Karıştırılmasıyla *ex situ* Elde Edilen PTh/PSDA Nanokompozit Filmlerinin Elektriksel İletkenliği, Seebeck Katsayısı ve Güç Faktörleri

MA'sız ortamda sentezlenen PTh ve PSDA örneklerinin ağırlıkça oranı (PTh/PSDA) 1/1 olan PTh/PSDA1 (1/1) nanokompozitin, 1,5 kG ortamında sentezlenen PTh ve PSDA örneklerinin ağırlıkça oranı (PTh/PSDA) 1/1 olan PTh/PSDA2 (1/1) nanokompozitin ve 4,6 kG ortamında sentezlenen PTh ve PSDA örneklerinin ağırlıkça oranı (PTh/PSDA) 1/1 olan PTh/PSDA3 (1/1) nanokompozitlerinin Seebeck katsayısı pozitif ve yaklaşık olarak PTh Seebeck katsayısı değerlerine yakın çıktığı ve MA'nın pek fazla değiştirmedeği görüldü. Aynı PTh/PSDA nanokompozitlerin iletkenlik değerlerinin, MA'sız ortamda sentezlenen polimerlerin karışımıyla elde edilen PTh/PSDA1 (1/1) nanokompozitinde $1,1 \times 10^{-2}$ S/cm iken 1,5 kG manyetik akış yoğunluğunda sentezlenmiş polimerleri içeren PTh/PSDA2 (1/1) nanokompozitinde $4,5 \times 10^{-6}$ S/cm ve 4,6 kG manyetik akış yoğunluğunda sentezlenmiş polimerleri içeren PTh/PSDA3 (1/1) nanokompozitinde $1,5 \times 10^{-5}$ S/cm olduğu ve MA ile iletkenliğin düştüğü görüldü (Çizelge 4.6). PTh/PSDA1 (1/1) nanokompozitinin $1,1 \times 10^{-2}$ S/cm olan iletkenlik değeri kendisini oluşturan PTh1 ve PSDA1_B'nin iletkenlik değerinden çok fazla yüksek olduğu görüldü. PTh/PSDA1 (1/1) nanokompozitin iletkenlik değerinin yüksek olmasına rağmen Seebeck katsayısı düşük olduğu için PF değerlerinin de $8,9 \times 10^{-5}$ $\mu\text{W}/\text{mK}^2$ gibi bir değerle düşük olduğu görüldü. Aynı manyetik akış yoğunluğu altında sentezlenen PTh ve PSDA örneklerinin eşleştirilerek PTh/PSDA oranı 1/2 olacak şekilde hazırlanan nanokompozitlerin Seebeck katsayısı değerleri MA ile büyük bir değişim göstermezken negatif Seebeck katsayısına sahip PSDA'nın oranca fazla olması sebebi ile nanokompozitlerinde Seebeck katsayısının negatif olduğu fakat PSDA homopolimerlerin Seebeck katsayısından çok düşük (mutlak değer olarak) çıktığı görüldü. PTh/PSDA oranı 1/2 olacak şekilde hazırlanan nanokompozitlerin iletkenlik değerleri MA'sız ortamda sentezlenen polimerlerin karışımıyla elde edilen PTh/PSDA1 (1/2) nanokompozitinde $7,7 \times 10^{-1}$ S/cm iken 1,5 kG manyetik akış yoğunluğu altında sentezlenen polimerlerin karışımıyla elde edilen PTh/PSDA2 (1/2) nanokompozitinde $2,3 \times 10^{-6}$ S/cm ve 4,6 kG manyetik akış yoğunluğu altında sentezlenen polimerlerin karışımıyla elde edilen PTh/PSDA3 (1/2) nanokompozitinde $5,5 \times 10^{-5}$ S/cm olduğu ve MA ile iletkenliğin düştüğü görüldü.

PTh/PSDA1 (1/2) nanokompozitin PF değeri $1,9 \times 10^{-3} \mu\text{W}/\text{mK}^2$ olarak hesaplandı. PTh/PSDA oranı 1/3 olacak şekilde hazırlanan nanokompozitlerin Seebeck katsayısı değerleri MA ile büyük bir değişim göstermezken Seebeck katsayısının negatif olduğu görüldü. Bu nanokompozitlerin iletkenlik değerleri PTh/PSDA1 (1/3) nanokompozitinde $3,5 \times 10^{-1} \text{ S}/\text{cm}$, PTh/PSDA2 (1/3) nanokompozitinde $3,4 \times 10^{-6} \text{ S}/\text{cm}$ ve PTh/PSDA3 (1/3) nanokompozitinde $8,2 \times 10^{-5} \text{ S}/\text{cm}$ olduğu ve MA ile iletkenliğin büyük bir değişim göstermediği görüldü. Fakat MA ve MA'sız ortamda sentezlenen PTh ve PSDA örneklerinin 1/3 oranında ve MA'sız ortamda sentezlendikten sonra 1/2 oranında karıştırılmasıyla *ex situ* hazırlanmış nanokompozitlerin iletkenlik değerleri, bu karışımları meydana getiren homopolimerlerin ve *in situ* sentezlenen PTh/PSDA nanokompozitlerin iletkenlik değerlerinden $\sim 10^4$ kat daha yüksek bulundu. Sonradan karıştırılarak *ex situ* elde edilen PTh/PSDA nanokompozitlerin en yüksek PF değeri 0,02 $\mu\text{W}/\text{mK}^2$ olarak hesaplandı.

Çizelge 4. 6 PSDA ve PTh örneklerinin farklı oranlarda karıştırılmasıyla *ex situ* elde edilen PTh/PSDA nanokompozit filmlerinin elektriksel iletkenliği, seebeck katsayısı ve güç faktörleri

Örnek	S ($\mu\text{V}/\text{K}$)	σ (S/cm)	PF ($\mu\text{W}/\text{mK}^2$)
PTh/PSDA1 (1/1)	9	$1,1 \times 10^{-2}$	$8,9 \times 10^{-5}$
PTh/PSDA2 (1/1)	25	$4,5 \times 10^{-6}$	$2,8 \times 10^{-7}$
PTh/PSDA3 (1/1)	17	$1,5 \times 10^{-5}$	$4,3 \times 10^{-7}$
PTh/PSDA1 (1/2)	-5	$7,7 \times 10^{-1}$	$1,9 \times 10^{-3}$
PTh/PSDA2 (1/2)	-13	$2,3 \times 10^{-6}$	$3,9 \times 10^{-8}$
PTh/PSDA3 (1/2)	-8	$5,5 \times 10^{-5}$	$3,5 \times 10^{-7}$
PTh/PSDA1 (1/3)	-23	$3,5 \times 10^{-1}$	0,02
PTh/PSDA2 (1/3)	-4	$3,4 \times 10^{-1}$	$5,4 \times 10^{-4}$
PTh/PSDA3 (1/3)	-10	$8,2 \times 10^{-1}$	$8,2 \times 10^{-3}$

4.4 PSDA/İnorganik Hibrit ve PTh/PSDA/İnorganik Hibrit Nanokompozit Filmlerinin Elektriksel İletkenliği ve Seebeck Katsayısı

PSDA ve PTh/PSDA kompozitlerine ZnO, Zn, Cu ve CuO gibi inorganik katkıların eklenmesiyle hazırlanan PSDA/İnorganik hibrit ve PTh/PSDA/İnorganik hibrit nanokompozit filmlerin Seebeck katsayısı ve elektriksel iletkenlik değerleri ölçüldü (Çizelge 4.7). Bu inorganik katkıların polimerlerin sulu dispersiyonlarına eklendiğinde homojen dağılmadığı, yüzeyde asılı kaldığı ya da çözeltinin dibine çöktüğü görüldü. Bu nedenle hazırlanan PSDA/İnorganik hibrit ve PTh/PSDA/İnorganik hibrit nanokompozitlerde, inorganik nanopartiküllerin etkisi görülemedi. Ayrıca yaklaşık bir yıl kadar önce sentezlenen PSDA ve PTh/PSDA polimerlerinin de zamanla oksitlendiği için iletkenliğinin düştüğü görüldü. Oksitlendiği tahmin edilen polimerlerin negatif çıkan Seebeck katsayılarının da bazı ölçümlerde pozitif çıktığı gözlemlendi.

Çizelge 4. 7 PSDA ve PTh/PSDA nanokompozitlerine çeşitli inorganik partiküllerin karıştırılmasıyla elde edilen PSDA/İnorganik hibrit ve PTh/PSDA/İnorganik hibrit nanokompozit filmlerin Seebeck katsayısı, elektriksel iletkenliği ve güç faktörü değerleri

Örnek	Katkısız		Cu		CuO		Zn		ZnO	
	$\mu\text{V/K}$	(S/cm)	$\mu\text{V/K}$	(S/cm)	$\mu\text{V/K}$	(S/cm)	$\mu\text{V/K}$	(S/cm)	$\mu\text{V/K}$	(S/cm)
PSDA1 _A	-30	$6,5 \times 10^{-1}$	-30	$9,3 \times 10^{-5}$	-12	$4,1 \times 10^{-6}$	-42	$2,3 \times 10^{-6}$	-13	$2,3 \times 10^{-6}$
PSDA2 _A	20	$6,9 \times 10^{-6}$	13	$3,9 \times 10^{-5}$	-20	$4,8 \times 10^{-6}$	12	$3,4 \times 10^{-6}$	8	$3,1 \times 10^{-6}$
PSDA4 _A	16	$2,5 \times 10^{-5}$	5	$4,2 \times 10^{-4}$	-10	$7,8 \times 10^{-6}$	11	$1,0 \times 10^{-5}$	14	$5,0 \times 10^{-5}$
PSDA2 _B	-30	$1,7 \times 10^{-6}$	8	$6,2 \times 10^{-5}$	-7	$2,4 \times 10^{-6}$	-33	$1,7 \times 10^{-6}$	10	$1,7 \times 10^{-6}$
PSDA4 _B	-19	$2, \times 10^{-4}$	17	$3,6 \times 10^{-6}$	-20	$2,8 \times 10^{-4}$	18	$4,5 \times 10^{-6}$	-5	$5,1 \times 10^{-6}$
PTh/PSDA-1	-16	$5,5 \times 10^{-6}$	16	$7,5 \times 10^{-4}$	-15	$9,5 \times 10^{-6}$	-10	$1,6 \times 10^{-6}$	-5	$8,4 \times 10^{-6}$
PTh/PSDA-2	7	$3,4 \times 10^{-5}$	-12	$2,2 \times 10^{-5}$	-20	$3,6 \times 10^{-6}$	9	$2,6 \times 10^{-5}$	9	$5,0 \times 10^{-5}$

4.5 Genel Değerlendirme ve Öneriler

- PTh nanopartiküller, sulu ortamda $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2/\text{H}_2\text{O}_2$ katalizör/oksidan sistemi kullanılarak yeşil sentez yöntemi ile sentezlendi. Manyetik akış yoğunluğu arttıkça PTh sulu dispersiyonlarının renk koyuluğu ve stabilitesinin arttığı görüldü.
- Yüksek manyetik akış yoğunluğu altında sentezlenen örneklerde PTh nanopartiküllerin kristallliği kayboldu.
- Manyetik akış yoğunluğu arttıkça, elektriksel iletkenlik biraz artarken, Seebeck katsayıları ise UD-PTh filmleri için önemli ölçüde arttı.
- Termal tavlama ile MA olmadan sentezlenen PTh örneklerin elektriksel iletkenliği değişmezken, MA altında sentezlenen örneklerin değerleri önemli ölçüde arttı.
- İkincil dopingle, MA olmadan sentezlenen PTh örneklerin elektrik iletkenlikleri SDS dışında değişmezken, MA altında sentezlenen örneklerin önemli ölçüde arttı.
- SDS ile doplama yapıldığında, MA altında sentezlenen PTh örneklerin elektriksel iletkenlikleri MA olmadan sentezlenen numunenin elektriksel iletkenliğinden çok daha fazla arttı.
- MA ile ve MA'sız sentezlenen PTh örneklerin Seebeck katsayıları termal tavlama ve doping ile biraz azaldı.
- MA altında sentezlenen PTh örneklerin güç faktörü, SO ile doplama hariç, termal tavlama ve doping ile arttı.
- En yüksek iletkenlik ve güç faktörü, 4,6 kG akış yoğunluğu altında sentezlenen ve SDS ile katkılı PTh örneğinde sırasıyla 476,6 S/cm ve $43 \mu\text{W}/\text{mK}^2$ olarak elde edildi.
- PTh ile aynı şekilde sulu ortamda katalizör/oksidan olarak $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2/\text{H}_2\text{O}_2$ ve APS kullanılarak yeşil bir sentez yöntemi ile PSDA ve *in situ* olarak PTh/PSDA nanokompozitleri sentezlendi.
- PSDA örneklerinin Seebeck katsayısının negatif olduğu bu nedenle n-tipi iletkenlik özelliği gösterdiği tespit edildi.
- MA, PSDA'nın elektrik iletkenliğini etkilemedi.

- MA, PSDA örneklerinin Seebeck katsayısını arttırarak güç faktörünü de arttırdı.
- MA altında APS ve bakır(II) nitrat/hidrojen peroksit ile sentezlenmiş PSDA örneklerinin partikül büyüklüğü manyetik akış yoğunluğu arttıkça küçülürken, PTh/PSDA nanokompozitlerin partikül büyüklüğü pek fazla değişmedi.
- PSDA'nın PTh örnekleri kadar kararlı olmadığı, bir süre sonra oksitlenerek bozulduğu ve iletkenlikte pek fazla bir değişim olmasa da özellikle Seebeck katsayısının önce ölçülen yüksek negatif değerlerinin düştüğü görüldü.
- MA altında *in situ* sentezlenen PTh/PSDA nanokompozitlerin iletkenlik değerlerinin değişmediği ve Seebeck katsayılarının arttığı fakat Seebeck katsayılarının PSDA homopolimerlerinkinden düşük olduğu görüldü.
- *Ex situ* olarak hazırlanan PTh/PSDA nanokompozitlerin elektrik iletkenliklerinin *in situ* olarak hazırlananlara göre daha yüksek olduğu görüldü.
- n tipi iletkenliğe sahip, verimli TE malzeme üretebilmek için, MA altında sentezlenmiş PSDA örneklerinin, iletkenliği arttırabilecek bir katkı maddesi ile doplanması önerilebilir.

KAYNAKLAR

- [1] Zebarjadi, M., Esfarjani, K., Dresselhaus, M.S., Ren, Z.F. ve Chen, G., (2012). "Perspectives on thermoelectrics: from fundamentals to device applications", *Energy & Environmental Science*, 5: 5147-5162.
- [2] Kroon, R., Mengistie, D.A., Kiefer, D., Hynynen, J., Ryan, J.D., Yu, L. ve Müller, C., (2016). "Thermoelectric plastics: from design to synthesis, processing and structure–property relationships", *Chemical Society Reviews*, 45: 6147-6164
- [3] Kim, C.S., Yang, H. M., Lee, J., Lee, G.S., Choi, H., Kim, Y.J. ve Cho, B.J., (2018). "Self-Powered Wearable Electrocardiography Using a Wearable Thermoelectric Power Generator", *ACS Energy Letters*, 3: 501-507.
- [4] Wang, Y., Shi, Y., Mei, D. ve Chen, Z., (2018). "Wearable thermoelectric generator to harvest body heat for powering a miniaturized accelerometer", *Applied Energy*, 215: 690-698.
- [5] Shi, Y., Wang, Y., Mei, D., Feng, B. ve Chen, Z., (2018). "Design and Fabrication of Wearable Thermoelectric Generator Device for Heat Harvesting", *IEEE Robotics and Automation Letters*, 3: 373-378.
- [6] Bharti, M., Singh, A., Samanta, S. ve Aswal, D.K., (2017). "Conductive polymers: Creating their niche in thermoelectric domain", *Progress in Materials Science*.
- [7] Dubey, N. ve Leclerc, M., (2011). "Conducting polymers: efficient thermoelectric materials", *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 49: 467-475.
- [8] Kim, G.H., Shao, L., Zhang, K. ve Pipe, K.P., (2013). "Engineered doping of organic semiconductors for enhanced thermoelectric efficiency", *Nature Materials*, 12: 719.
- [9] Ovik, R., Long, B.D., Barma, M.C., Riaz, M., Sabri, M.F.M., Said, S.M. ve Saidur, R., (2016). "A review on nanostructures of high-temperature thermoelectric materials for waste heat recovery", *Renewable and sustainable energy reviews*, 64: 635-659.

- [10] Misra, S., Bharti, M., Singh, A., Debnath, A.K., Aswal, D.K. ve Hayakawa, Y., (2017). "Nanostructured polypyrrole: enhancement in thermoelectric figure of merit through suppression of thermal conductivity", *Materials Research Express*, 4: 085007.
- [11] Chatterjee, M.J., Banerjee, D. ve Chatterjee, K., (2016). "Composite of single walled carbon nanotube and sulfosalicylic acid doped polyaniline: a thermoelectric material", *Materials Research Express*, 3: 085009.
- [12] Kiran, R., Kumar, A., Chauhan, V.S., Kumar, R. ve Vaish, R., (2017). "Engineered carbon nanotubes reinforced polymer composites for enhanced thermoelectric performance", *Materials Research Express*, 4: 105002.
- [13] Wang, L., Jia, X., Wang, D., Zhu, G. ve Li, J., (2013). "Preparation and thermoelectric properties of polythiophene/multiwalled carbon nanotube composites", *Synthetic Metals*, 181: 79-85.
- [14] Li, X., Liu, C., Wang, T., Wang, W., Wang, X., Jiang, Q. ve Xu, J., (2017). "Preparation of 2D MoSe₂/PEDOT: PSS composite and its thermoelectric properties", *Materials Research Express*, 4: 116410.
- [15] Ao, W.Q., Wang, L., Li, J.Q., Pan, F. ve Wu, C.N., (2011). "Synthesis and characterization of polythiophene/Bi₂Te₃ nanocomposite thermoelectric material", *Journal of Electronic materials*, 40: 2027.
- [16] Du, Y., Cai, K.F., Shen, S.Z., An, B., Qin, Z. ve Casey, P.S., (2012). "Influence of sintering temperature on thermoelectric properties of Bi₂Te₃/Polythiophene composite materials", *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 23: 870-876.
- [17] Morad, M., Fadlallah, M.M., Hassan, M.A. ve Sheha, E., (2016). "Evaluation of the effect of V₂O₅ on the electrical and thermoelectric properties of poly (vinyl alcohol)/graphene nanoplatelets nanocomposite", *Materials Research Express*, 3: 035015.
- [18] Chen, Y., Zhao, Y. ve Liang, Z., (2015). "Solution processed organic thermoelectrics: towards flexible thermoelectric modules", *Energy & Environmental Science*, 8: 401-422.
- [19] Jaymand, M., Hatamzadeh, M. ve Omid, Y., (2015). "Modification of polythiophene by the incorporation of processable polymeric chains: Recent progress in synthesis and applications", *Progress in Polymer Science*, 47: 26-69.
- [20] Das, S., Chatterjee, D.P., Ghosh, R. ve Nandi, A.K., (2015). "Water soluble polythiophenes: preparation and applications", *RSC Advances*, 5: 20160-20177.
- [21] Ryu, H.W., Kim, Y.S., Kim, J.H. ve Cheong, I.W., (2014). "Direct synthetic route for water-dispersible polythiophene nanoparticles via surfactant-free oxidative polymerization", *Polymer*, 55: 806-812.

- [22] Lee, J.M., Lee, S.J., Jung, Y.J. ve Kim, J.H., (2008). "Fabrication of nano-structured polythiophene nanoparticles in aqueous dispersion", *Current Applied Physics*, 8: 659-663.
- [23] Lee, S.J., Lee, J.M., Cheong, I.W., Lee, H. ve Kim, J.H., (2008). "A facile route of polythiophene nanoparticles via Fe³⁺-catalyzed oxidative polymerization in aqueous medium", *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 46: 2097-2107.
- [24] Wang, Z., Wang, Y., Xu, D., Kong, E.S.W. ve Zhang, Y., (2010). "Facile synthesis of dispersible spherical polythiophene nanoparticles by copper (II) catalyzed oxidative polymerization in aqueous medium", *Synthetic Metals*, 160: 921-926.
- [25] Chiriac, A.P., Neamtu, I. ve Simionescu, C.I., (2000). "Polymerisation in a magnetic field: 12. A comparative study regarding some properties of poly (acrylamide) synthesised in a magnetic field¹", *Polymer testing*, 19: 405-413.
- [26] Chiriac, A.P. ve Simionescu, C.I., (2000). "Magnetic field polymerisation", *Progress in Polymer Science*, 25: 219-258.
- [27] Bag, D.S. ve Maiti, S., (1998). "Polymerization under magnetic field—II. Radical polymerization of acrylonitrile, styrene and methyl methacrylate", *Polymer*, 39: 525-531.
- [28] Vedeneev, A.A., Khudyakov, I.V., Golubkova, N.A., Kuzmin, V.A. ve Irinyi, G., (1990). "External magnetic field effect on the dye-photoinitiated polymerization of acrylamide", *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions*, 86: 3545-3549.
- [29] Steiner, U.E. ve Ulrich, T., (1989). "Magnetic field effects in chemical kinetics and related phenomena", *Chemical Reviews*, 89: 51-147.
- [30] Guerreiro, A.R., Korkhov, V., Mijangos, I., Piletska, E.V., Rodins, J., Turner, A. P. ve Piletsky, S.A., (2008). "Influence of continuous magnetic field on the separation of ephedrine enantiomers by molecularly imprinted polymers", *Biosensors and Bioelectronics*, 23: 1189-1194.
- [31] Koltzenburg, S., Maskos, M. ve Nuyken, O., (2017). "Polymer Chemistry", Springer.
- [32] Elschner, A., Kirchmeyer, S., Lovenich, W., Merker, U. ve Reuter, K., (2010). "PEDOT: principles and applications of an intrinsically conductive polymer", CRC Press.
- [33] The Royal Swedish Academy of Sciences, The Nobel Prize in Chemistry: Conductive polymers, www.nobelprize.org/nobel_prizes/chemistry/laureates/2000/advancedchemistryprize2000.pdf, 29 Temmuz 2016, 1–16.

- [34] Kaur, G., Adhikari, R., Cass, P., Bown, M. ve Gunatillake, P., (2015). "Electrically conductive polymers and composites for biomedical applications", RSC Advances, 5: 37553-37567.
- [35] Balint, R., Cassidy, N.J. ve Cartmell, S.H., (2014). "Conductive polymers: towards a smart biomaterial for tissue engineering", Acta biomaterialia, 10: 2341-2353.
- [36] Cristian, I., Nauman, S., Cochrane, C. ve Koncar, V., (2011). "Electro-conductive sensors and heating elements based on conductive polymer composites in woven structures", In Advances in modern woven fabrics technology. InTech.
- [37] Gerard, M., Chaubey, A. ve Malhotra, B. D., (2002). "Application of conducting polymers to biosensors", Biosensors and bioelectronics, 17: 345-359.
- [38] Ding, Y., Invernale, M.A. ve Sotzing, G.A., (2010). "Conductivity trends of PEDOT-PSS impregnated fabric and the effect of conductivity on electrochromic textile", ACS applied materials & interfaces, 2: 1588-1593.
- [39] Nardes, A.M., Kemerink, M., Janssen, R.A., Bastiaansen, J.A., Kiggen, N.M., Langeveld, B.M. ve De Kok, M.M., (2007). "Microscopic understanding of the anisotropic conductivity of PEDOT: PSS thin films", Advanced Materials, 19: 1196-1200.
- [40] Nardes, A.M., Kemerink, M., De Kok, M.M., Vinken, E., Maturova, K. ve Janssen, R.A.J., (2008). "Conductivity, work function, and environmental stability of PEDOT: PSS thin films treated with sorbitol", Organic electronics, 9: 727-734.
- [41] Ala, O. ve Fan, Q., (2009). "Applications of conducting polymers in electronic textiles", Research Journal of Textile and Apparel, 13: 51-68.
- [42] Bajgar, V., Penhaker, M., Martinková, L., Pavlovič, A., Bober, P., Trchová, M. ve Stejskal, J., (2016). "Cotton fabric coated with conducting polymers and its application in monitoring of carnivorous plant response", Sensors, 16: 498.
- [43] Bashir, T., (2013). "Conjugated polymer-based conductive fibers for smart textile applications", Chalmers University of Technology.
- [44] Bhadra, S., Khastgir, D., Singha, N. K. ve Lee, J.H., (2009). "Progress in preparation, processing and applications of polyaniline", Progress in polymer science, 34: 783-810.
- [45] Cochrane, C., Koncar, V., Lewandowski, M. ve Dufour, C., (2007). "Design and development of a flexible strain sensor for textile structures based on a conductive polymer composite", Sensors, 7: 473-492.
- [46] Trifigny, N., Kelly, F. M., Cochrane, C., Boussu, F., Koncar, V. ve Soulat, D., (2013). "PEDOT: PSS Based Sensors for In-situ Measurement during the Composite Material Weaving Process", In Proceedings of the 13th Association of Universities for Textiles World Textile Conference, Dresden, 2224: 47.

- [47] Duran, D., Kadoğlu, H. ve Dimitrovski, K., "Electromagnetic shielding effectiveness of woven fabrics produced with conductive core yarns", 9th Autex world textile conference book of proceedings, 26–28 Mayıs 2009, İzmir, 779–786.
- [48] Grancarić, A.M., Jerković, I., Koncar, V., Cochrane, C., Kelly, F.M., Soulat, D. ve Legrand, X., (2017). "Conductive polymers for smart textile applications", *Journal of Industrial Textiles*, 1528083717699368.
- [49] Shahta, I., Baltina, I. ve Blums, J., (2012). "Conductive yarns application potentialities for smart textile", 12th Autex world textile conference book of proceedings, 13–15 Haziran 2012, 587–592.
- [50] Li, Y., Wang, S., Zhang, Y. ve Zhang, Y., (2005). "Electrical properties and morphology of polypropylene/epoxy/glass fiber composites filled with carbon black", *Journal of applied polymer science*, 98: 1142-1149.
- [51] Harel, Y., Azoubel, S., Magdassi, S. ve Lellouche, J.P., (2013). "A dispersability study on poly (thiophen-3-yl-acetic acid) and PEDOT multi-walled carbon nanotube composites using an analytical centrifuge", *Journal of colloid and interface science*, 390: 62-69.
- [52] Feller, J.F. ve Grohens, Y., (2004). "Evolution of electrical properties of some conductive polymer composite textiles with organic solvent vapours diffusion", *Sensors and Actuators B: Chemical*, 97: 231-242.
- [53] Hooshmand, S., Soroudi, A. ve Skrifvars, M., (2011). "Electro-conductive composite fibers by melt spinning of polypropylene/polyamide/carbon nanotubes", *Synthetic metals*, 161: 1731-1737.
- [54] Soroudi, A. ve Skrifvars, M., (2010). "Melt blending of carbon nanotubes/polyaniline/polypropylene compounds and their melt spinning to conductive fibres", *Synthetic metals*, 160: 1143-1147.
- [55] Benhamou, S.M. ve Hamouni, M., (2014). "Determination of reflection loss, absorption loss, internal reflection and shielding effectiveness of a double electromagnetic shield of conductive polymer", *J. Mater. Environ. Sci*, 5: 1982-1987.
- [56] Balint, R., Cassidy, N.J. ve Cartmell, S.H., (2014). "Conductive polymers: towards a smart biomaterial for tissue engineering", *Acta biomaterialia*, 10: 2341-2353.
- [57] Dai, L., (2004). "Intelligent macromolecules for smart devices: from materials synthesis to device applications", Springer Science & Business Media.
- [58] Grancarić, A.M., Jerković, I., Koncar, V., Cochrane, C., Kelly, F.M., Soulat, D. ve Legrand, X., (2017). "Conductive polymers for smart textile applications", *Journal of Industrial Textiles*, 1528083717699368.
- [59] Wallace, G.G., Campbell, T.E. ve Innis, P.C., (2007). "Putting function into fashion: Organic conducting polymer fibres and textiles", *Fibers and Polymers*, 8: 135-142.

- [60] Bakhshi, A.K. ve Bhalla, G., (2004). "Electrically conducting polymers: Materials of the twentyfirst century".
- [61] Bakhshi, A.K., (1995). "Electrically conducting polymers: from fundamental to applied research", *Bulletin of Materials Science*, 18: 469-495.
- [62] Conducting polymers, 1–17, www.ch.ic.ac.uk/local/organic/tutorial/steinke/4yrPolyConduct2003.pdf, 29 Ağustos 2016.
- [63] Li, Y.G., Lu, D. ve Wong, C.P., (2009). "Electrical conductive adhesives with nanotechnologies", Springer Science & Business Media.
- [64] Wallace, G.G., Teasdale, P.R., Spinks, G.M. ve Kane-Maguire, L.A., (2008). *Conductive electroactive polymers: intelligent polymer systems*, CRC.
- [65] Duić, L., (1992). "Vodljivi polimeri", *Polimeri*, 13: 20-25.
- [66] Baćani, M., Babić, D., Novak, M., Kokanović, I. ve Fazinić, S., (2009). "Equilibrium doping of polyaniline by dodecylbenzenesulfonic acid", *Synthetic metals*, 159: 2584-2589.
- [67] Rider, D.A., Worfolk, B.J., Harris, K.D., Lalany, A, Shahbazi, K. ve Fleischauer, M.D., (2010). *Advanced Functional Materials*, 20: 2404-15.
- [68] Woo, C.H., Holcombe, T.W., Unruh, D.A., Sellinger, A. ve Fréchet, J.M., (2010). "Phenyl vs alkyl polythiophene: a solar cell comparison using a vinazene derivative as acceptor", *Chemistry of Materials*, 22: 1673-1679.
- [69] Lin, M., Cho, M. ., Choe, W.S. ve Lee, Y., (2009). "Electrochemical analysis of copper ion using a Gly–Gly–His tripeptide modified poly (3-thiopheneacetic acid) biosensor", *Biosensors and Bioelectronics*, 25: 28-33.
- [70] Friend, R.H., Gymer, R.W., Holmes, A.B., Burroughes, J.H., Marks, R.N., Taliani, C.D.D.C. ve Salaneck, W.R., (1999). "Electroluminescence in conjugated polymers", *Nature*, 397: 121.
- [71] Perepichka, I.F., Perepichka, D.F., Meng, H. ve Wudl, F., (2005). "Light-emitting polythiophenes", *Advanced Materials*, 17: 2281-2305.
- [72] Dhand, C., Das, M., Datta, M.ve Malhotra, B.D., (2011). "Recent advances in polyaniline based biosensors", *Biosensors and Bioelectronics*, 26: 2811-2821.
- [73] Ramanavičius, A., Ramanavičienė, A. ve Malinauskas, A., (2006). "Electrochemical sensors based on conducting polymer—polypyrrole", *Electrochimica acta*, 51: 6025-6037.
- [74] Murray, R.W., (1992). "Techniques of chemistry", Wiley, New York, 22.
- [75] Shirakawa, H., Louis, E.J., MacDiarmid, A.G., Chiang, C.K. ve Heeger, A.J., (1977). "Synthesis of electrically conducting organic polymers: halogen derivatives of polyacetylene,(CH) x", *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications*, 16: 578-580.
- [76] Ito, T., Shirakawa, H. ve Ikeda, S., (1974). "Simultaneous polymerization and formation of polyacetylene film on the surface of concentrated soluble

- Ziegler-type catalyst solution”, *Journal of polymer science: polymer chemistry edition*, 12: 11-20.
- [77] Chiang, C.K., Druy, M.A., Gau, S.C., Heeger, A.J., Louis, E.J., MacDiarmid, A.G. ve Shirakawa, H., (1978). “Synthesis of highly conducting films of derivatives of polyacetylene, $(CH)_x$ ”, *Journal of the American Chemical Society*, 100: 1013-1015.
- [78] Yazici, O. ve Karaman, F., (2015). “Determination of surface energies and acidity-basicity numbers of protonated and deprotonated forms of poly (sulfonic acid diphenyl aniline) by inverse gas chromatography”, *Polymer Engineering & Science*, 55: 1246-1254.
- [79] Cruz, C.M. ve Ticianelli, E.A., (1997). “Electrochemical and ellipsometric studies of polyaniline films grown under cycling conditions”, *Journal of electroanalytical chemistry*, 428: 185-192.
- [80] Kaneko, M. ve Kaneto, K., (1998). “Electrochemomechanical deformation of polyaniline films doped with self-existent and giant anions”, *Reactive and Functional Polymers*, 37: 155-161.
- [81] Kaneko, M. ve Kaneto, K., (1999). “Electrochemomechanical deformation in polyaniline and poly (o-methoxyaniline)”, *Synthetic metals*, 102: 1350-1353.
- [82] Kaneko, M. ve Kaneto, K., (2001). “Deformation of poly (o-methoxyaniline) film induced by polymer conformation on electrochemical oxidation”, *Polymer journal*, 33: 104.
- [83] Kaneto, K. ve Kaneko, M., (2001). “Contribution of conformational change of polymer structure to electrochemomechanical deformation based on polyaniline”, *Applied biochemistry and biotechnology*, 96: 13-23.
- [84] Lizarraga, L., Andrade, E.M. ve Molina, F.V., (2004). “Swelling and volume changes of polyaniline upon redox switching”, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 561: 127-135.
- [85] Epstein, A.J., Joo, J., Kohlman, R.S., Du, G., MacDiarmid, A.G., Oh, E.J. ve Pouget, J.P., (1994). “Inhomogeneous disorder and the modified Drude metallic state of conducting polymers”, *Synthetic metals*, 65: 149-157.
- [86] Kaiser, A.B., (2001). “Systematic conductivity behavior in conducting polymers: effects of heterogeneous disorder”, *Advanced Materials*, 13: 927-941.
- [87] Sapurina, I.Y. ve Shishov, M.A., (2012). “Oxidative polymerization of aniline: molecular synthesis of polyaniline and the formation of supramolecular structures”, In *New Polymers for Special Applications*. InTech.
- [88] Leite, F.L., Alves, W.F., Mir, M., Mascarenhas, Y.P., Herrmann, P.S., Mattoso, L.H. ve Oliveira, O.N., (2008). “TEM, XRD and AFM study of poly (o-ethoxyaniline) films: new evidence for the formation of conducting islands”, *Applied Physics A*, 93: 537.

- [89] Lux, F., Hinrichsen, G. ve Pohl, M.M., (1994). "TEM evidence for the existence of conducting islands in highly conductive polyaniline", *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 32: 1957-1959.
- [90] Mello, R.M.Q., Torresi, R.M., Córdoba de Torresi, S.I. ve Ticianelli, E.A., (2000). "Ellipsometric, electrogravimetric, and spectroelectrochemical studies of the redox process of sulfonated polyaniline", *Langmuir*, 16: 7835-7841.
- [91] MacDiarmid, A.G., (2001). "Angew Chem 113: 2649", *Angew Chem Int Ed*, 40: 2581.
- [92] Gu, H., Tadakamalla, S., Huang, Y., Colorado, H.A., Luo, Z., Haldolaarachchige, N. ve Guo, Z., (2012). "Polyaniline stabilized magnetite nanoparticle reinforced epoxy nanocomposites", *ACS applied materials & interfaces*, 4: 5613-5624.
- [93] Guo, J., Zhang, X., Gu, H., Wang, Y., Yan, X., Ding, D. ve Liu, J., (2014). "Reinforced magnetic epoxy nanocomposites with conductive polypyrrole nanocoating on nanomagnetite as a coupling agent", *RSC Advances*, 4: 36560-36572.
- [94] Zhu, J., Wei, S., Zhang, L., Mao, Y., Ryu, J., Mavinakuli, P. ve Guo, Z., (2010). "Conductive polypyrrole/tungsten oxide metacomposites with negative permittivity", *The Journal of Physical Chemistry C*, 114: 16335-16342.
- [95] Wei, H., Yan, X., Li, Y., Gu, H., Wu, S., Ding, K. ve Guo, Z., (2012). "Electrochromic poly (DNTD)/WO₃ nanocomposite films via electropolymerization", *The Journal of Physical Chemistry C*, 116: 16286-16293.
- [96] Wei, H., Yan, X., Wu, S., Luo, Z., Wei, S. ve Guo, Z., (2012). "Electropolymerized polyaniline stabilized tungsten oxide nanocomposite films: electrochromic behavior and electrochemical energy storage", *The Journal of Physical Chemistry C*, 116: 25052-25064.
- [97] Gu, H., Rapole, S.B., Sharma, J., Huang, Y., Cao, D., Colorado, H.A. ve Wei, S., (2012). "Magnetic polyaniline nanocomposites toward toxic hexavalent chromium removal", *RSC Advances*, 2: 11007-11018.
- [98] Huang, X., Yin, Z., Wu, S., Qi, X., He, Q., Zhang, Q. ve Zhang, H., (2011). "Graphene-based materials: synthesis, characterization, properties, and applications", *Small*, 7: 1876-1902.
- [99] Li, Y., Zhu, J., Wei, S., Ryu, J., Wang, Q., Sun, L. ve Guo, Z., (2011). "Poly (propylene) nanocomposites containing various carbon nanostructures", *Macromolecular Chemistry and Physics*, 212: 2429-2438.
- [100] Li, Y., Zhu, J., Wei, S., Ryu, J., Sun, L. ve Guo, Z., (2011). "Poly (propylene)/graphene nanoplatelet nanocomposites: melt rheological behavior and thermal, electrical, and electronic properties", *Macromolecular Chemistry and Physics*, 212: 1951-1959.
- [101] Chen, X., Wei, S., Yadav, A., Patil, R., Zhu, J., Ximenes, R. ve Guo, Z., (2011). "Poly (propylene)/Carbon Nanofiber Nanocomposites: Ex Situ Solvent-Assisted

- Preparation and Analysis of Electrical and Electronic Properties”, *Macromolecular Materials and Engineering*, 296: 434-443.
- [102] Mallick, K., Witcomb, M.J., Dinsmore, A. ve Scurrrell, M.S., (2005). “Fabrication of a metal nanoparticles and polymer nanofibers composite material by an in situ chemical synthetic route”, *Langmuir*, 21: 7964-7967.
- [103] Wei, S., Mavinakuli, P., Wang, Q., Chen, D., Asapu, R., Mao, Y. ve Guo, Z. (2011). “Polypyrrole-titania nanocomposites derived from different oxidants”, *Journal of the Electrochemical Society*, 158: K205-K212.
- [104] Wei, H., Ding, D., Wei, S. ve Guo, Z., (2013). “Anticorrosive conductive polyurethane multiwalled carbon nanotube nanocomposites”, *Journal of Materials Chemistry A*, 1: 10805-10813.
- [105] Wu, H., Yu, G., Pan, L., Liu, N., McDowell, M.T., Bao, Z. ve Cui, Y., (2013). “Stable Li-ion battery anodes by in-situ polymerization of conducting hydrogel to conformally coat silicon nanoparticles”, *Nature communications*, 4: 1943.
- [106] Rastogi, P.K., Ganesan, V. ve Krishnamoorthi, S., (2014). “A promising electrochemical sensing platform based on a silver nanoparticles decorated copolymer for sensitive nitrite determination”, *Journal of Materials Chemistry A*, 2: 933-943.
- [107] Tritt, T.M., Böttner, H. ve Chen, L., (2008). “Thermoelectrics: Direct solar thermal energy conversion”, *MRS bulletin*, 33: 366-368.
- [108] Snyder, G.J. ve Toberer, E.S., (2011). “Complex thermoelectric materials”, In *Materials For Sustainable Energy: A Collection of Peer-Reviewed Research and Review Articles from Nature Publishing Group*, 101-110.
- [109] Gao, X., Uehara, K., Klug, D.D. ve John, S.T., (2006). “Rational design of high-efficiency thermoelectric materials with low band gap conductive polymers”, *Computational materials science*, 36: 49-53.
- [110] Chen, B., Xu, J.H., Uher, C., Morelli, D.T., Meisner, G.P., Fleurial, J.P. ve Borshchovsky, A., (1997). “Low-temperature transport properties of the filled skutterudites $CeFe_{4-x}Co_xSb_{12}$ ”, *Physical Review B*, 55: 1476.
- [111] Uher, C., Yang, J., Hu, S., Morelli, D.T. ve Meisner, G.P., (1999). “Transport properties of pure and doped $MNiSn$ ($M=Zr, Hf$)”, *Physical Review B*, 59: 8615.
- [112] Littleton Iv, R.T., Tritt, T.M., Feger, C.R., Kolis, J., Wilson, M.L., Marone, M. ve Levy, F. (1998). “Effect of Ti substitution on the thermoelectric properties of the pentatelluride materials $M_{1-x}Ti_xTe_5$ ($M=Hf, Zr$)”, *Applied physics letters*, 72: 2056-2058.
- [113] Majumdar, A., (2004). “Thermoelectricity in semiconductor nanostructures”, *Science*, 303: 777-778.
- [114] Shinohara, Y., Ohara, K., Imai, Y., Isoda, Y. ve Nakanishi, H., (2003). “Problems of conductive polymers as thermoelectric materials. In *Thermoelectrics*”, *Twenty-Second International Conference on-ICT, IEEE.*, Ağustos, 298-300.

- [115] Hiroshige, Y., Ookawa, M. ve Toshima, N., (2007). "Thermoelectric figure-of-merit of iodine-doped copolymer of phenylenevinylene with dialkoxyphenylenevinylene", *Synthetic Metals*, 157: 467-474.
- [116] Aïch, R.B., Blouin, N., Bouchard, A. ve Leclerc, M., (2009). "Electrical and thermoelectric properties of poly (2, 7-carbazole) derivatives", *Chemistry of Materials*, 21: 751-757.
- [117] Seebeck, T.J., (1895). "Magnetische polarisation der metalle und erze durch temperatur-differenz", W. Engelmann.
- [118] Magnus, G., (1844). "Versuche über die Spannkkräfte des Wasserdampfs", *Annalen der Physik*, 137: 225-247.
- [119] Eucken, A. ve Kuhn, G., (1928). "Ergebnisse neuer Messungen der Wärmeleitfähigkeit fester krystallisierter Stoffe bei 0° und -190° C", *Zeitschrift für Physikalische Chemie*, 134: 193-219.
- [120] Bell, L.E., (2008). "Cooling, heating, generating power, and recovering waste heat with thermoelectric systems", *Science*, 321: 1457-1461.
- [121] Slack, G.A., (1995). New materials and performance limits for thermoelectric cooling, *CRC handbook of thermoelectrics*, 407-440.
- [122] Dresselhaus, M.S., Chen, G., Tang, M.Y., Yang, R.G., Lee, H., Wang, D.Z. ve Gogna, P., (2007). "New directions for low-dimensional thermoelectric materials", *Advanced materials*, 19: 1043-1053.
- [123] Vedernikov, M.V. ve Iordanishvili, E.K., (1998). "AF Ioffe and origin of modern semiconductor thermoelectric energy conversion. In *Thermoelectrics*", ICT 98. XVII International Conference, IEEE, Mayıs, 37-42.
- [124] Heikes, R.R. ve Ure, R.W., (1961). "Thermoelectricity: science and engineering", Interscience Publishers.
- [125] Cataldo, R.L. ve Bennett, G.L., (2011). "US space radioisotope power systems and applications: past, present and future", In *Radioisotopes-Applications in Physical Sciences*, InTech.
- [126] Schwartz, H.J. ve Shure, L.I., (1965). "Survey of electric power plants for space applications".
- [127] Champier, D., (2017). "Thermoelectric generators: A review of applications", *Energy Conversion and Management*, 140: 167-181.
- [128] Nowaczyk, J., Kadac, K. ve Olewnik-Kruszkowska, E., (2015). "Emulsion polymerization of thiophene—the new way of conducting polymers synthesis", *Advances in Science and Technology Research Journal*, 9: 118-122.
- [129] Wang, Z., Wang, Y., Xu, D. ve Zhang, Y., (2010). "Facile synthesis of dispersible spherical polythiophene nanoparticles by copper(II) catalyzed oxidative polymerization in aqueous medium", *Synthetic Metals*, 160: 921–926.

- [130] Hua, F. ve Ruckenstein, E., (2004). "Synthesis of a water-soluble diblock copolymer of polysulfonic diphenyl aniline and poly (ethylene oxide)", *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 42: 2179-2191.
- [131] Chen, J., Shu, J., Schobloch, S., Kroeger, A., Graf, R., Muñoz-Espí, R. ve Ziener, U., (2012). "A new design strategy for the synthesis of unsubstituted polythiophene with defined high molecular weight", *Macromolecules*, 45: 5108-5113.
- [132] Jeon, S.S., Yang, S.J., Lee, K.J. ve Im, S.S., (2010). "A facile and rapid synthesis of unsubstituted polythiophene with high electrical conductivity using binary organic solvents", *Polymer*, 51: 4069-4076.
- [133] Kimura, T., (2003). "Study on the effect of magnetic fields on polymeric materials and its application", *Polymer Journal*, 35: 823.
- [134] Li, X.G., Li, J. ve Huang, M.R., (2009). "Facile optimal synthesis of inherently electroconductive polythiophene nanoparticles", *Chemistry—A European Journal*, 15: 6446-6455.
- [135] Majid, K., Tabassum, R., Shah, A.F., Ahmad, S. ve Singla, M.L., (2009). "Comparative study of synthesis, characterization and electric properties of polypyrrole and polythiophene composites with tellurium oxide", *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 20: 958-966.
- [136] Lee, S.J., Oh, J.J., Lee, J.M. ve Kim, J.H., (2009). "Characterization and Film Forming Application of Polythiophene Nanoparticles Synthesized by Fe³⁺-Catalyzed Oxidative Polymerization in Aqueous Medium", *Journal of nanoscience and nanotechnology*, 9: 7236-7239.
- [137] Uygun, A., Yavuz, A.G., Sen, S. ve Omastová, M., (2009). "Polythiophene/SiO₂ nanocomposites prepared in the presence of surfactants and their application to glucose biosensing", *Synthetic Metals*, 159: 2022-2028.
- [138] McCullough, R.D., (1998). "The chemistry of conducting polythiophenes", *Advanced Materials*, 10: 93-116.
- [139] Hiraishi, K., Masuhara, A., Nakanishi, H., Oikawa, H. ve Shinohara, Y., (2009). "Evaluation of thermoelectric properties of polythiophene films synthesized by electrolytic polymerization", *Japanese Journal of Applied Physics*, 48: 071501.
- [140] Lee, S.H., Kim, Y.S. ve Kim, J.H., (2014). "Synthesis of polythiophene/poly (3, 4-ethylenedioxythiophene) nanocomposites and their application in thermoelectric devices", *Journal of electronic materials*, 43: 3276-3282.
- [141] Liu, C., Lu, B., Yan, J., Xu, J., Yue, R., Zhu, Z. ve Chen, P., (2010). "Highly conducting free-standing poly (3, 4-ethylenedioxythiophene)/poly (styrenesulfonate) films with improved thermoelectric performances", *Synthetic Metals*, 160: 2481-2485.
- [142] Kang, E., T., Neoh, K., G., Woo, Y., L. ve Tan, K., L., (1991). "Self-doped polyaniline and polypyrrole", A comparative study by X-ray photoelectron spectroscopy.

- [143] Yue, J. ve Epstein, A., J., (1991). "XPS study of self-doped conducting polyaniline and parent systems", *Macromolecules*, 24: 4441-4445.
- [144] Wei, X., L., Fahlman, M. ve Epstein, A., J., (1999). "XPS study of highly sulfonated polyaniline", *Macromolecules*, 32: 3114-3117.

ÖZGEÇMİŞ

KİŞİSEL BİLGİLER

Adı Soyadı : Keziban HÜNER
Yabancı Dili : İngilizce, İspanyolca
E-posta : kezbanhuner@gmail.com

ÖĞRENİM DURUMU

Derece	Alan	Okul/Üniversite	Mezuniyet Yılı
Y. Lisans	Kimya	İstanbul Teknik Üniversitesi	2013
Lisans	Kimya	Trakya Üniversitesi	2010

YAYINLARI

Makale

1. Hüner, K. ve Karaman, F., (2018). "The effect of external magnetic field on the thermoelectric properties of polythiophene", Materials Research Express (baskıda).

Bildiri

1. Hüner, K. ve Karaman, F., (2017). "Effect of the magnetic field on thermoelectric on poly (sulfonic acid diphenyl aniline)", The International Joint Science Congress of Materials Polymers, 25-28 Ağustos 2017, Ohrid, 16-16.

2. Hüner, K. ve Karaman, F., (2017). "Thermoelectric properties of unsubstituted polythiophenes synthesized under magnetic field", Italian-Nordic Polymer Future, 14-15 Eylül 2017, Pisa, 32-32.

3. Serin, M., Karaman, F., Ulutaş, K., Bozoğlu, D., Hüner, K., Çalışkan, M., Akat, E. ve Değer, D., (2018). "Dielectric spectra of polythiophene nanoparticles synthesized at different magnetic fields", Turkish Physical Society 34th International Physics Congress, 5-9 Eylül 2018, Muğla, 464-464.

Proje

1. "Politiyofen, poli(sülfonik asit difenil anilin) ve nanokompozitlerinin termoelektrik özelliklerine manyetik alanın etkisinin araştırılması", 2016-01-02-DOP

2. "Politiyofen/poli(3,4-etilendioksi tiyofen) nanokompozitlerin termoelektrik özelliklerine manyetik alanın etkisinin araştırılması", 2015-01-02-KAP

3. "Manyetik alan altında politiyofen/poli(3,4-etilendioksi tiyofen) nanokompozitlerinin sentezi ve karakterizasyonu", 116Z144-TÜBİTAK

ÖDÜLLERİ

1. Kimya Bölüm Birincisi 2010

2. STSMs-COST SIPs, Technische Universität Graz, Graz (AT), 2014