



POLİ-o-FENİLENDİAMİN/CdO NANOKOMPOZİTLERİNİN SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU

Eda AKGÜL¹, Funda AKTAŞ², Volkan ESKİZEYBEK³

^{1,2}Selçuk Üniversitesi, Mühendislik Mimarlık Fakültesi, Kimya Mühendisliği Bölümü, KONYA

³Selçuk Üniversitesi, Mühendislik Mimarlık Fakültesi, Makine Mühendisliği Bölümü, KONYA

¹tageda@hotmail.com, ²f_aktas@hotmail.com, ³veskizeybek@selcuk.edu.tr

ÖZET: Bu çalışmada, poli-o-fenilendiamin polimeri (POPD) ve farklı mol oranlarında CdO nanoparçacıkları içeren POPD/CdO nanokompozitleri sulu dietilen glikol çözeltisi ortamında kimyasal polimerizasyon yöntemi ile sentezlenmiştir. Sentezlenen polimer ile nanokompozitler Fourier transform infrared spektroskopisi, diferansiyel taramalı kalorimetre, UV-Görünür bölge spektroskopisi, taramalı elektron mikroskobu analizleri ile yapısal ve morfolojik olarak incelenmiş ve dört nokta yöntemi ile elektriksel iletkenlik ölçümleri yapılmıştır. Nanoparçacık varlığındaki kimyasal polimerizasyon ile elde edilen yapıların polimer ile nanoparçacığın basit bir karışımı olmadığı, polimer ile nanoparçacıklar arasında konjugasyonun ve elektron yoğunluğunun değişmesine neden olacak kuvvetli etkileşimlerin söz konusu olduğu nanokompozit yapıların sentezlendiği ve nanokompozitlerin iletkenlik değerlerinin polimerin iletkenliğinden daha yüksek olduğu belirlenmiştir. Ayrıca nanokompozitin sentezlenmesi sırasında kullanılan OPD/CdO oranlarına bağlı olarak termal kararlılığın değiştiği, bu oranın 2/1 olması ile maksimum termal kararlılığın elde edildiği görülmüştür. Taramalı elektron mikroskobu ile yapılan morfolojik incelemeler, POPD homopolimerinin küresel yapıya sahip CdO nanoparçacıklarının etrafında birikerek nanoparçacıkları kapladığını göstermektedir.

Anahtar Kelimeler: Poli-o-fenilendiamin, Kadmiyum oksit, Kimyasal polimerizasyon, Nanokompozit.

Synthesis and Characterization of The Poly-o-Phenylenediamine/CdO Nanocomposites

ABSTRACT: In this study, the poly-o-phenylenediamine (POPD) and POPD/CdO nanocomposites with different mole rates of CdO nanoparticles were synthesized in aqueous diethylene glycol solution via chemical oxidative polymerization. As synthesized polymer and nanocomposites were analyzed by fourier transform infrared spectroscopy, differential scanning calorimetry, UV-Vis spectroscopy and scanning electron microscopy for structural on morphological characterization and electrical conductivity of the samples was measured by four-point AC conductivity method. It is suggested that the POPD/CdO nanocomposites, synthesized in the presence of CdO nanoparticles by chemical polymerization of OPD, are not an ordinary mixture. There are strong interactions between CdO nanoparticles and POPD which affect conjugation and electron density and the corresponding interactions lead to increase electrical conductivity of POPD due to increasing CdO nanoparticle amount. Furthermore, the thermal behavior of POPD/CdO nanocomposites was affected by CdO nanoparticle amount and maximum thermal stability occurred when OPD/CdO rate was equal to 2/1. Scanning electron microscope investigations revealed that spherical shaped CdO nanoparticles were surrounded by POPD homopolymer.

Keywords: Poly-o-phenylenediamine, Cadmium oxide, Chemical polymerization, Nanocomposite.

1.GİRİŞ (INTRODUCTION)

Günümüzde, araştırmacılar iletken polimerler ile nanoboyutta ve farklı morfolojilere sahip parçacıkları etkileştirerek iletken

polimerlere farklı özellikler katmak, var olan özellikleri iyileştirmek veya farklı uygulama alanları bulabilmek amacıyla iletken polimer nanokompozitler sentezlenmektedirler. İletken polimerler yüksek elektron-boşluk çifti iletimi özelliğine sahip polimerlerdir [Ferrere ve diğ., 1997, Shaheen ve diğ., 2001]. İletken polimerler metal veya metal oksit parçacıklar ile birleştirildiğinde stabilizatör veya iletken yüzey arttırıcılar olarak rol alırlar [Mbhele ve diğ., 2003, Karim ve diğ., 2006, Zhang ve Han, 2003, Khanna ve diğ., 2004].

Poli-o-fenilendiamin (POPD), polianilin türevi iletken bir polimer olup anilin çekirdeğindeki amino gruplarının hidrojenler ile yer değiştirmesi ile elde edilir. Poli-o-fenilendiamin çeşitli yöntemlerde sentezlenebilmektedir. Yang ve çalışma arkadaşları, o-fenilendiamin ve 2,3-ksilidin kopolimerlerini amonyum peroksidisülfat yardımıyla kimyasal olarak sentezlemişlerdir [Yang ve diğ., (1996)]. Ogura ve çalışma arkadaşları, tarafından kimyasal olarak sentezlenen poli(o-fenilendiamin)-poli(vinil alkol) kompozitinin spektroskopik ve mekaniksel özelliklerinin yanı sıra, elde edilen filmin neme duyarlılığı ayrıntılı bir biçimde çalışılmıştır [Ogura ve diğ., 1996]. Dündar tarafından yapılan bir çalışmada anilin ve o-fenilendiamin elektrokimyasal olarak polimerleştirilmiş ve polianilin ve poli(o-fenilendiamin) elde edilmiştir. Polianilin ve poli-o-fenilendiamin kopolimerleri, içinde molar oranlarda anilin ve o-fenilendiamin monomerleri içeren çözeltilerin potansiyel kontrollü elektrokimyasal yükseltgenmesi sonucunda sentezlenmiştir [Dündar, 2005]. Han ve çalışma arkadaşları farklı oksitleyici bileşikler kullanılarak poli-o-fenilendiamini çukur küre ve nanofiber morfolojilerinde sentezlenmiştir. Oksitleyici bileşik olarak amonyum peroksidisülfat (APS) ve kloroaurik asit (HAuCl_4) kullanılmıştır. HAuCl_4 oksitleyici bileşimi kullanıldığında altın nanoparçacığıyla POPD nanofiber sentezlenmiştir [Han ve diğ., 2007].

Kadmiyum oksit (CdO) yarı iletken bileşiği, periyodik tablonun 2B grubu elementlerinden olan Cd ile 6A grubu elementlerinden olan O'den oluşan 2B-6A grup bileşiğidir. CdO 'nun

yasak enerji aralığı dardır ve diğer geçirgen iletken oksitlerden beş ile on kat daha fazla yüksek elektron mobilitesine sahiptir. CdO yarı iletken bileşiği yüksek iletkenliğe ve görünür bölgede yüksek optiksel geçirgenliğe sahiptir. Son yıllarda CdO yarı iletken bileşiği, güneş pillerinde, ışın geçiren elektrotlarda, fototransistörlerde, fotodiyotlarda, gaz sensörlerde, fotovoltaik ve optoelektronik devrelerde, sıvı kristal göstergelerde, IR dedektörlerde, yansıma yapmayan kaplamalarda kullanılmaktadır [Ortega ve diğ., 2000, Ferro ve Rodriguez, 2000, Marinakos ve diğ., 2001, Guo ve diğ., 2008, Ristic ve diğ., 2004, Lu ve diğ., 2006].

Bu çalışmada, poli-o-fenilendiamin polimeri kimyasal polimerizasyon yöntemi sentezlenmiştir. POPD/ CdO nanokompozitleri ise, farklı mol oranlarında CdO nanoparçacıkları ile belirli miktar o-fenilendiamin monomeri ile karıştırılmış ve daha sonra ortama yükseltgeyici eklenerek sentezlenmiştir. Hazırlanan polimer ve nanokompozitler taramalı elektron mikroskopisi (SEM), fourier transform infrared spektroskopisi (FTIR), diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC) ve ultraviyole spektroskopisi (UV) ölçümleri ile karakterize edilmiştir. Elektriksel iletkenlikleri Dört Nokta AC iletkenlik sistemi ile belirlenmiştir.

2. MATERYAL VE YÖNTEM (MATERIAL AND METHOD)

2.1. Malzemeler (Material)

o-Fenilendiamin (Merck, %99), dietilen glikol (Merck, %99) ve APS (Merck, %98) temin edildiği gibi kullanılmıştır. Cd çubuklar (Alfa Aesar, %99,99) nanoparçacık sentezi için kullanılmıştır.

2.2. CdO nanoparçacıkların sentezi (Synthesis of CdO nanoparticles)

Kadmiyum oksit nanoparçacıklar deiyonize su içerisinde gerçekleştirilen ark-deşarj yöntemi ile üretilen $\text{Cd}(\text{OH})_2$ nanoparçacıkların ön ürün olarak kullanılması ile sentezlenmiştir (Eskizeybek ve diğ., 2011, Eskizeybek ve diğ., 2011). Üretimde kullanılan ark-deşarj aparatı, iki Cd çubuğun anot ve katot olarak kullanıldığı

basit bir sistemdir. Her iki elektrot içerisinde 3 L de-iyonize su bulunan beher içerisine dik olarak yerleştirilmişlerdir. İki Cd elektrot arasında ark başlatılmış ve Cd elektrotlar arasındaki mesafenin sabit tutulabilmesi için devrenin voltajı, ark esnasında sürekli ölçülmüş ve 34 V olarak sabitlenmiştir. Sisteme verilen akım (50 A) DC güç kaynağı tarafından sağlanmış ve deney boyunca sabit tutulmuştur. Deney 4 dakika boyunca kesintisiz olarak sürdürülmüş ve Cd anot elektrodu tamamen tükenmiştir. Deneyin sonlandırılmasının ardından ark-deşarj aparatı çözelti içinden çıkarılmış ve çözelti içerisindeki parçacıkların çökmesi için bir çözelti 1 hafta oda şartlarında bekletilmiştir. Çökelen parçacıklar dekantasyon ile deiyonize sudan kabaca ayrılmış ve ilk olarak 80°C'da kurutulmuş, daha sonra 400°C'da kalsine edilmiştir. Üretilen nanoparçacıklar desikatörde saklanmıştır.

2.3. POPD ve POPD/CdO nanokompozitlerinin sentezi (Synthesis of POPD and POPD/CdO nanocomposites)

POPD'nin sentezi için ilk olarak 25 mL 0,4 M o-fenilendiamin monomeri 1 M sulu dietilen glikol çözeltisinde karıştırılarak çözülmüştür. Yükseltgeyici olarak hazırlanan 25 mL 0,4 M APS çözeltisi o-fenilendiamin çözeltisi üzerine eklenerek 30 s karıştırılmış ve polimerizasyon için 30 dakika oda şartlarında bekletilmiştir. Üretilen polimer safsızlıkların ve artık iyonların giderilmesi için saf su etil alkol ile yıkanmıştır. Süzülen polimer vakumlu etüvde 24 saat boyunca kurutulmuştur.

POPD/CdO nanokompozitinin sentezi POPD sentezine benzerdir. İlk olarak 0,1 mmol CdO nanoparçacıkları 50 mL 1 M sulu dietilen glikol çözeltisinde uçlu ultrasonikasyon yöntemi karıştırılmıştır. Daha sonra, 25 mL 0,4 M o-fenilendiamin monomeri 1 M sulu dietilen glikol çözeltisinde karıştırılarak çözülmüş ve yükseltgeyici olarak hazırlanan 25 mL 0,4 M APS çözeltisi ile birlikte CdO nanoparçacıkları içeren çözelti üzerine eklenerek 1 dakika karıştırılmış ve polimerizasyon için 30 dakika oda şartlarında bekletilmiştir. Üretilen polimer safsızlıkların ve artık iyonların giderilmesi için saf su etil alkol ile

yıkanmıştır. Süzülen polimer vakumlu etüvde 24 saat boyunca kurutulmuştur.

2.4. Karakterizasyon (Characterization)

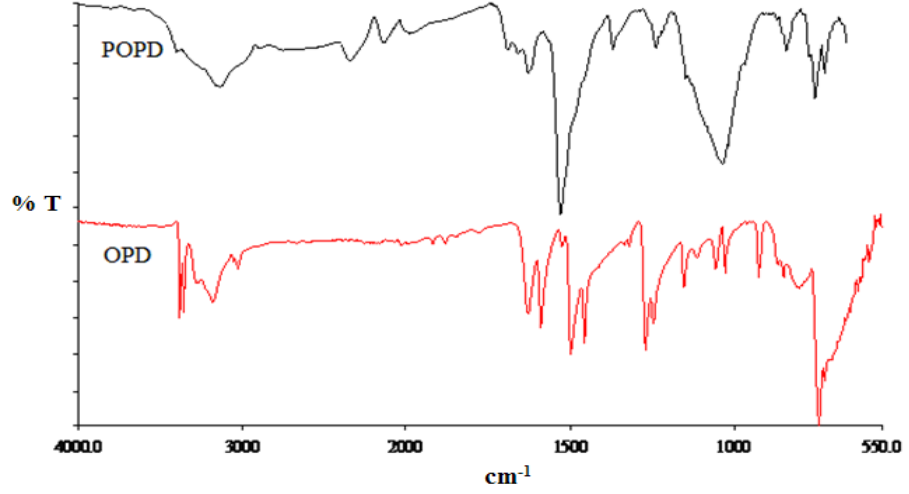
Sentezlenen ürünlerin morfolojileri JEOL/JSM-6335F-EDS ve ZEISS Evo LS 10 SEM ile analiz edilmiştir. Numunelerin optik absorpsiyon spektrumları Ocean Optics [HR4000](#) UV-vis spektrofotometre ve FTIR spektrumları Perkin Elmer Spectrum 100 cihazı ile kaydedilmiştir. Üretilen malzemelerin termal davranışları Perkin Elmer DSC 4000 cihazı kullanılarak incelenmiştir.

3. SONUÇLAR VE TARTIŞMALAR (RESULTS and DISCUSSIONS)

3.1. POPD ve POPD/CdO nanokompozitlerinin FTIR analizleri (FTIR analysis of POPD and POPD/CdO nanocomposites)

Şekil 1'de o-fenilendiamin monomeri ve bu monomerden kimyasal polimerizasyon yöntemi ile sentezlenen poli-o-fenilendiamin polimerine ait FTIR spektrumları görülmektedir. Polimer filminin FTIR spektrumu monomere ait FTIR spektrumu ile karşılaştırıldığında, bantların yayvanlaştığı görülmektedir. OPD ve POPD yapılarında bulunan bağ türleri yaklaşık aynı olduğu için spektrumlarda gözlenen bantların dalga sayıları yaklaşık aynıdır. Polimer yapıda aynı türden bağların sayısının fazla olması ve H-bağlarından dolayı bantlar daha yayvan çıkmaktadırlar. Polimere ait FTIR spektrumunda bu şekilde yayvan bantların gözlenmesi, polimerleşmenin gerçekleştiğinin bir göstergesidir. POPD spektrumunda 3500-3100 cm^{-1} aralığında gözlenen geniş bant sekonder aminin varlığını ve H-bağı yaptığını gösterir. Kuvvetli H-bağları nedeniyle, bu bölgede N-H gerilme, aromatik C-H gerilme ve alifatik C-H gerilme bantları geniş bir bant şeklinde ortaya çıkmıştır. 1530 ve 1626 cm^{-1} bantlar fenazin halkasındaki C=C ve C=N gerilme titreşimlerine aittir. 1235 ve 1364 cm^{-1} 'deki bantlar benzenoid ve quinoid birimlerindeki C-N gerilmelerine aittir. 835 ve 750 cm^{-1} 'deki bantlar ise fenazin iskeletinde benzen birimindeki karakteristik C-H

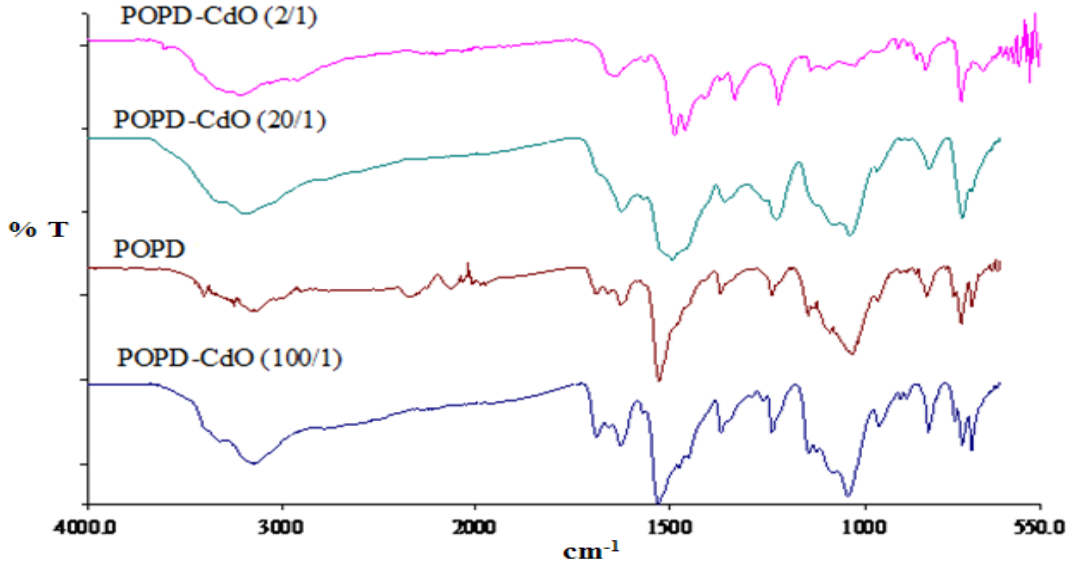
düzlemsel bükülme titreşimlerinden kaynaklanmaktadır.



Şekil 1. Kimyasal polimerizasyon ile sentezlenen POPD ve OPD monomerine ait FTIR spektrumları-FTIR spectrum of POPD and OPD monomer synthesized via chemical polymerization.

POPD/CdO nanokompozitlerine ait FTIR spektrumları incelenmiş ve POPD FTIR spektrumu ile kıyaslanmıştır (Şekil 2). POPD/CdO nanokompozitlerin FTIR spektrumları POPD'ye ait spektrumla aynı

karakteristik bantlara sahiptir. Ancak, bu bantların dalga sayısı değerlerinde ve absorpsiyon şiddetlerinde bazı değişikliklerin olduğu belirlenmiştir.



Şekil 2. Kimyasal polimerizasyon ile sentezlenen POPD ve POPD/CdO nanokompozitlerine ait FT-IR spektrumları-FTIR spectrum of POPD and POPD/CdO nanocomposites synthesized via chemical polymerization.

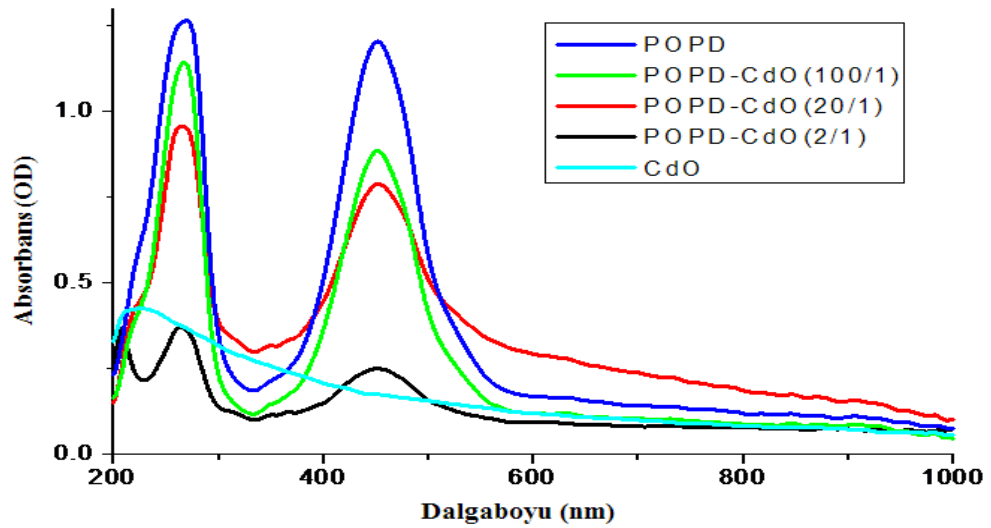
POPD'nin spektrumunda 1530 cm^{-1} 'de gözlenen bant nanoparçacık miktarının artmasıyla, sırasıyla 1531 cm^{-1} , 1495 cm^{-1} , 1489 cm^{-1} dalga sayısı değerlerine kaymıştır. 1369 cm^{-1} 'de gözlenen bant nanoparçacık miktarının artmasıyla, sırasıyla 1370 cm^{-1} , 1363 cm^{-1} , 1336 cm^{-1} dalga sayısı değerlerine kaymıştır. 1037 cm^{-1}

'de gözlenen bant ise nanoparçacık miktarının artmasıyla, sırasıyla 1044 cm^{-1} , 1039 cm^{-1} , 1030 cm^{-1} dalga sayısı değerlerine kaymıştır. Karakteristik piklerdeki bu kaymalar nanoparçacıklar ile POPD'nin molekül zinciri arasında POPD'nin elektron yoğunluğu ve bağ kuvvetini değiştiren etkileşimlerin olduğunu

göstermektedir. POPD/CdO nanokompozitleri için FT-IR absorpsiyon bantları nanokompozitteki CdO nanoparçacığı miktarının artması ile daha düşük dalga sayısı değerlerine kaymıştır. Bu durum CdO nanoparçacıkları ile olan etkileşmeler sonucunda POPD zincirindeki elektron yoğunluğunun arttığını göstermektedir.

3.2. POPD ve POPD-CdO nanokompozitlerinin UV-Görünür Bölge Absorpsiyon spektroskopisi yöntemi ile incelenmesi (Investigation of POPD and POPD/CdO nanocomposites by UV-Visible Absorpsiyon Spectroscopy Method)

POPD ve POPD/CdO nanokompozitlerinin aynı derişimlerde çözeltileri hazırlanmış ve UV-Görünür Bölge Absorpsiyon spektroskopisi ile incelenmiştir. Şekil 3'de CdO nanoparçacıklarına ait UV-görünür bölge absorpsiyon spektrumunda 225 nm'de bir absorpsiyon bandı, POPD'ye ait spektrumda ise 265 nm'de ve 455 nm'de iki absorpsiyon bandı gözlenmektedir.



Şekil 3. Farklı POPD/CdO oranlarında sentezlenen nanokompozitlerin UV-Görünür bölge absorpsiyon spektrumları-UV-vis absorption spectrum of POPD/CdO nanocomposites synthesized with different weight ratios.

3.3. POPD ve POPD-CdO nanokompozitlerinin DSC yöntemi ile incelenmesi (Investigation of POPD and POPD/CdO nanocomposites by DSC Method)

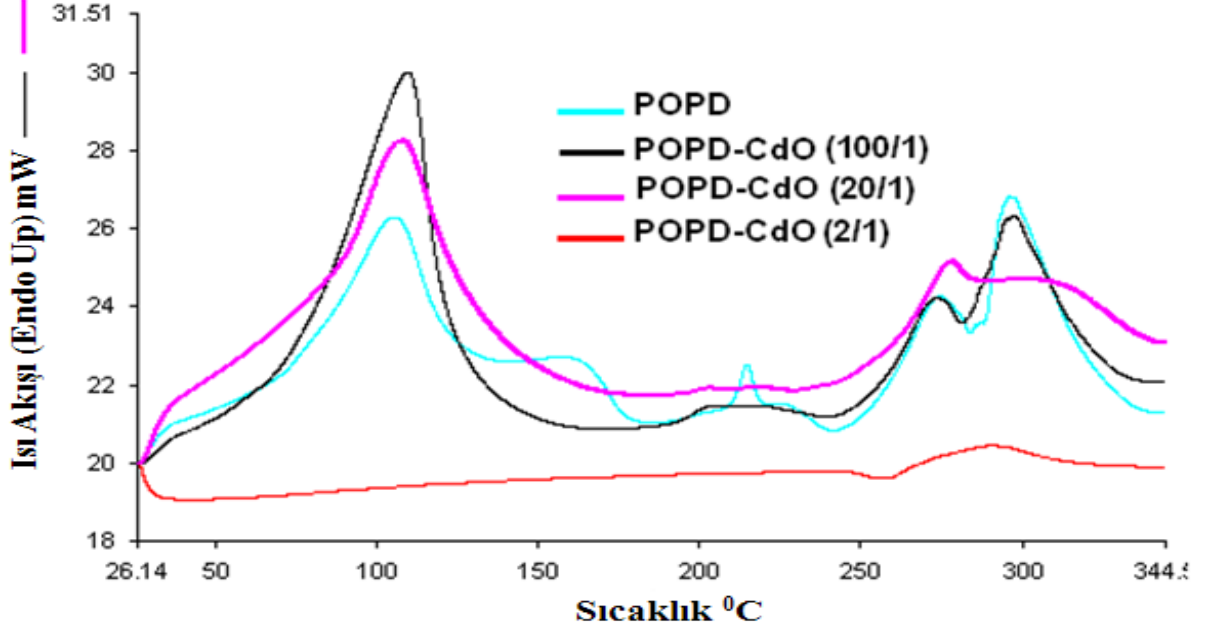
Isıtılan bir polimer örneğinde kimyasal ve fiziksel değişimler meydana gelebilir. Bu değişimler sırasında ısı alımı ya da dışarıya ısı salınımı gerçekleşir. DSC diyagramları sıcaklığa karşı ısı akışı şeklinde verilir. Gerçekleşen

POPD homopolimerinin nanokompozitlere kıyasla en yüksek absorpsiyon şiddetine sahip olduğu ve nanokompozitlerde artan CdO miktarı ile absorpsiyon şiddetlerinin azaldığı gözlemlenmiştir. Nanokompozitlerde CdO miktarının artması ile absorpsiyon şiddetlerinde meydana gelen bu düşmenin sebebinin daha az çözünür bir yapının oluşmasından kaynaklanmış olabileceği düşünülmektedir. POPD/CdO (100/1) ve POPD/CdO (20/1) mol oranlarına sahip nanokompozitlerde POPD polimerine göre spektrumlarında büyük değişimler izlenmemiştir. Ancak OPD monomerinin mol miktarının yarısı kadar CdO mol miktarı içeren POPD/CdO (2/1) nanokompozitinde OPD monomeri ile CdO nanoparçacığının etkileşimleri azalmış ve nanoparçacıkların kendi aralarındaki topaklaşması artmış böylece polimer zincirlerinin büyümesi azalmış olabileceği düşünülmektedir.

fiziksel ya da kimyasal değişime göre diyagramlarda endotermik ya da ekzotermik pikler oluşur. Fiziksel olarak adsorpsiyon ve kristalizasyon olayı ekzotermik bir olaydır. Desorpsiyon, süblimleşme, erime ve buharlaşma olayları ise endotermiktir. Kimyasal olarak ise polimerleşme ve oksitlenme ekzotermik; bozunma, dehidrasyon ve indirgenme olayları endotermiktir. POPD polimeri ve POPD/CdO

(100/1), POPD-CdO (20/1) ve POPD-CdO (2/1) nanokompozitlerinin termal davranışları 10°C/dakika sıcaklık artışı ile oda sıcaklığından

350°C'a kadar sıcaklık taraması yapılarak araştırılmıştır.



Şekil 4. Farklı POPD/CdO oranlarında sentezlenen POPD/CdO nanokompozitlerine ait DSC eğrileri-DSC curves of POPD/CdO nanocomposites synthesized with different weight ratios.

DSC diyagramları incelendiğinde (Şekil 4), 100°C civarındaki sıcaklıklarda kurutma sırasında yapıdan uzaklaştırılmayan suyun buharlaşmasına ait, 200°C'in üzerindeki sıcaklıklarda ise polimer-kompozit yapının bozunmasına ait endotermik pikler gözlenmektedir. POPD için 220°C civarında keskin bir endotermik pik gözlenirken CdO mol miktarı daha fazla olan nanokompozitler için yaklaşık aynı sıcaklıklarda endotermik pik daha yayvan pik şeklinde ortaya çıkmıştır. POPD, POPD/CdO (100/1) ve POPD/CdO (20/1) nanokompozitleri için camsı geçiş sıcaklığı 280°C civarında gözlenmiştir. POPD polimeri ve POPD/CdO (100/1), POPD/CdO (20/1) nanokompozitlerinin 300°C civarında ise erimesine ait endotermik pikler elde edilmiştir. En fazla CdO içeren POPD/CdO (2/1) nanokompozitinin DSC eğrisine bakıldığında ise termal dayanıklılığının oldukça fazla olduğu sonucuna varılmıştır. Sonuç olarak DSC diyagramları polimer ve kompozitlerin farklı termal davranış gösterdiğini, kompozitlerde POPD/CdO nanoparçacık etkileşimleri sonucunda termal kararlılığın arttığını ifade etmektedir.

3.4. POPD ve POPD-CdO nanokompozitlerinin elektriksel iletkenlikleri (Electrical conductivity of POPD and POPD/CdO nanocomposites)

Kimyasal polimerizasyon ile sentezlenen polimer ve nanokompozit malzemelerin iletkenlikleri dört nokta yöntemi ile ölçülmüştür. Bu amaçla kullanılan cihaz, *Four Point Probe Measuring System Entek* (FPP-460 model nolu) iletkenlik ölçüm cihazıdır. İlk olarak toz halinde olan malzemelerden yüksek basınç altında sıkıştırılarak diskler hazırlanmış ve disklerin kalınlıkları mikrometre yardımı ile ölçülmüştür. Hazırlanan disklerin iletkenlikleri dört nokta iletkenlik ölçer ile oda sıcaklığında ölçülmüştür.

Çizelge 1. POPD ve POPD/CdO

nankompozitlerin dört nokta yöntemi ile ölçülen elektriksel iletkenlik değerleri-Electrical conductivity values of POPD and POPD/CdO nanocomposites measured by four probe method.

Polimer/Nanokompozit	Elektriksel İletkenlik (S/cm)
POPD	$9,52 \times 10^{-4}$
POPD - CdO (100/1)	$2,3 \times 10^{-3}$

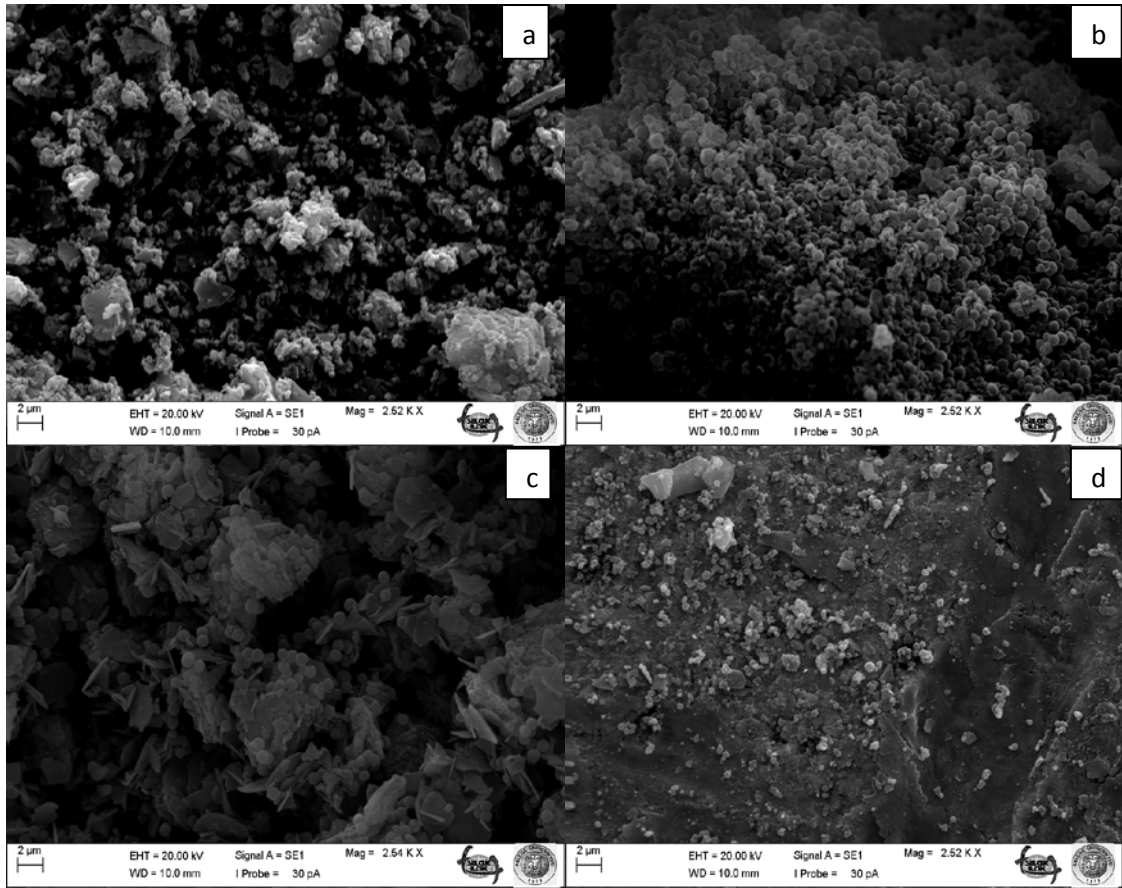
POPD - CdO (20/1)	$3,85 \times 10^{-3}$
POPD - CdO (2/1)	$1,95 \times 10^{-3}$

Ölçülen iletkenlik değerleri Çizelge 1'de gösterilmiştir. Elde edilen iletkenlik değerlerine baktığımızda polimer ve nanokompozit malzemelerin iletkenlik değerlerinin oldukça iyi olduğunu görülmektedir.

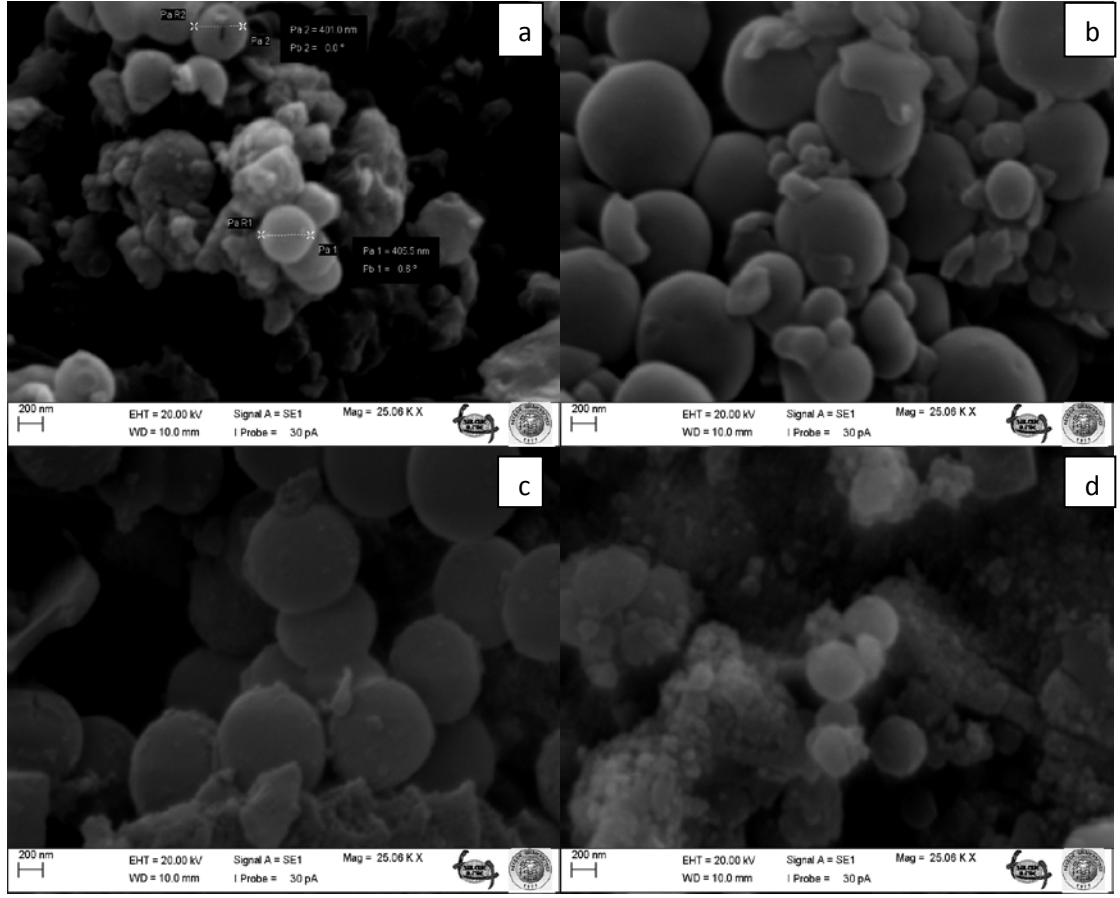
3.4. POPD ve POPD-CdO nanokompozitlerinin SEM analizleri (SEM Analysis of POPD and POPD/CdO nanocomposites)

POPD polimeri ve farklı oranlarda CdO nanoparçacık ilavesi ile sentezlenen POPD/CdO nanokompozitlerine ait 2500 ve 25000 kat büyütülmüş SEM fotoğrafları sırasıyla Şekil 5 ve

Şekil 6'da verilmiştir. POPD polimeri ve POPD/CdO nanokompozitlerinin farklı büyüklüklerdeki küre şeklinde yapılardan meydana geldiği görülmektedir. Polimer ve nanokompozitlerin morfolojilerinin CdO nanoparçacık miktarının değişmesi ile önemli oranda değiştiği gözlenmiştir. Ayrıca CdO nanoparçacığı ile polimerin basit bir karışım olmadığı, iç içe geçmiş kompakt bir yapıda olduğu, nanoyapıdaki küreciklerden oluştuğu ve bu küresel yapıların yaklaşık 400 nm ve daha küçük nm boyutlarında olduğu açıkça görülmektedir. POPD/CdO nanokompozitleri için, polimer yapı içerisindeki CdO nanoparçacık miktarı arttıkça CdO nanoparçacıklara ait kümelenmelerin arttığı gözlenmiştir.



Şekil 5. POPD polimeri ve POPD/CdO nanokompozitlerine ait 2500 kat büyütülmüş SEM görüntüleri; (a) POPD (b) POPD-CdO (100/1) (c) POPD-CdO (20/1) d) POPD-CdO (2/1)-SEM images of POPD and POPD/CdO nanocomposites (X2500) (a) POPD (b) POPD-CdO (100/1) (c) POPD-CdO (20/1) d) POPD-CdO (2/1).



Şekil 6. POPD polimeri ve POPD/CdO nanokompozitlerine ait 25000 kat büyütülmüş SEM görüntüleri; (a) POPD (b) POPD-CdO (100/1) (c) POPD-CdO (20/1) d) POPD-CdO (2/1)- SEM images of POPD and POPD/CdO nanocomposites (X25000) (a) POPD (b) POPD-CdO (100/1) (c) POPD-CdO (20/1) d) POPD-CdO (2/1).

4. DEĞERLENDİRME (EVALUATION)

Bu çalışmada, poli-o-fenilendiamin polimeri ile POPD/CdO nanokompozitleri yükseltgeyici olarak APS ve çözücü ortamı olarak sulu dietilen glikol çözeltisi varlığında ilk defa sentezlenmiştir. POPD ve farklı molar oranlarında CdO nanoparçacığının ilavesi ile sentezlenen nanokompozitlerin FTIR spektroskopisi yöntemi ile analizleri yapılmıştır. Sentezlenen POPD polimeri ile monomerin FTIR spektrumları karşılaştırılmış ve polimerin oluştuğu desteklenmiştir. Ayrıca POPD/CdO nanokompozitlerine ait spektrumlar ise POPD polimeri ile uyumlu olup dalga sayılarında değişimler gözlenmiştir. Bu değişimlerin nedeninin CdO nanoparçacığı ile POPD'nin molekül zinciri arasında POPD'nin elektron yoğunluğu ve bağ kuvvetini değiştiren etkileşimlerin sonucu olduğu düşünülmektedir. Aynı derişime sahip çözeltilerde ölçülen UV-görünür bölge absorpsiyon spektrumları

incelendiğinde POPD/CdO nanokompozitleri için POPD'nin spektrumundaki karakteristik absorpsiyon bantları görülmekle birlikte, artan CdO miktarına karşılık absorpsiyon şiddetlerinde azalma gözlenmiştir. DSC analizleri sonucunda polimer ve kompozitlerin farklı termal davranış gösterdiği, kompozitlerde POPD/nanoparçacık etkileşimleri sonucunda termal kararlılığın arttığı belirlenmiştir. Polimer ve nanokompozitlere ait elektriksel iletkenlik değerlerinin karşılaştırıldığında ise CdO nanoparçacıklarının yapıya katılması ile iletkenliğin arttığı belirlenmiştir. Polimer ve nanokompozitlere ait SEM görüntüleri incelendiğinde ise 400 nm ve daha küçük boyutlarda küresel yapıların oluştuğu ve CdO nanoparçacıkların POPD polimeri tarafından kaplandığı belirlenmiştir.

Sonuç olarak FTIR, UV-görünür bölge absorpsiyon spektroskopisi, DSC, dört nokta yöntemi ile iletkenlik ölçümü ve SEM analizleri sonucunda CdO nanoparçacığı varlığında o-

fenilendiaminin kimyasal polimerizasyonunun başarıyla gerçekleştiği belirlenmiştir. Ayrıca elde edilen sonuçlar, yapıların polimer ile nanoparçacığın basit bir karışımı olmadığını, polimer ile nanoparçacıklar arasında

konjugasyonun ve elektron yoğunluğunun değişmesine neden olacak kuvvetli etkileşimlerin söz konusu olduğu nanokompozit yapıların oluştuğunu göstermektedir.

REFERANSLAR (REFERENCES)

- Dündar, D., 2005, *Anilin Kopolimerlerinin Sentezi ve Elektrokimyasal Karakterizasyonu*, Yüksek Lisans Tezi, Mersin Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Mersin, 105.
- Eskizeybek, V., Demir, O, Avcı, A., Chhowalla, M., 2011, "Synthesis and Characterization of Cadmium Hydroxide Nanowires by Arc Discharge Method in De-Ionized Water", *J Nanopart Res*, Vol. 13, No. 10, pp. 4673-4680.
- Eskizeybek, V., Avcı, A., Chhowalla, M., 2011, "Structural and Optical Properties of CdO Nanowires Synthesized from Cd(OH)₂ Precursors by Calcination", *Cryst. Res. Technol.*, Vol. 46, No. 10, pp. 1093-1100.
- Ferrere, S., Zaban, A., Gregg, B.A., 1997, "Dye Sensitization of Nanocrystalline Tin Oxide by Perylene Derivatives", *J. Phys. Chem. B*, Vol. 101, pp. 4490-4493.
- Ferro R., Rodriguez, J.A., 2000, "Influence of F-Doping on the Transmittance and Electron Affinity of CdO Thin Films Suitable for Solar Cells Technology", *Sol. Energy Mater. Sol. Cell*, Vol. 64, pp. 363-370.
- Guo, Z., Li M., Liu, J., 2008, "Highly Porous CdO Nanowires: Preparation Based on Hydroxy- and Carbonate-Containing Cadmium Compound Precursor Nanowires, Gas Sensing and Optical Properties", *Nanotechnology*, Vol. 19, pp. 245611.
- Han, J., Song, J., Guo, R., 2007, "Synthesis of Poly(o-Phenylenediamine) Hollow Spheres and Nanofibers Using Different Oxidizing Agents", *Euro. Poly. J.*, Vol. 43, pp. 4229-4235.
- Karim, M.R., Lee, C.J., Park, Y.T., Lee, M.S., 2006, "Synthesis and Characterization of Conducting Polythiophene/Carbon Nanotubes Composites", *J. Polym. Chem.*, Vol. 14, pp. 5283-5290.
- Khanna, P. K., Lonker, S., Subbarao, V. S., Jun, K. W., 2004, "Polyaniline-CdS Nanocomposite from Organometallic Cadmium Precursor", *Mater. Chem. Phys.*, Vol. 87, pp. 49-52.
- Li, X.G., Huang, M.R, Yang, Y., 2001, "Synthesis and Characterization of o-Phenylenediamine and Xylidine Copolymers", *Polymer*, Vol. 42, No. 9, pp. 4099-4107.
- Lu, H.B., Liao, L., Li, J.C., Wang, D.F., He, H., Fu, Q. *et al.*, 2006, "High Surface-to-Volume Ratio ZnO Microberets: Low Temperature Synthesis, Characterization, and Photoluminescence", *J. Phys. Chem. B*, Vol. 110, pp. 23211-23214.
- Marinakos, S.M., Anderson, M.F., Ryan, J.A., Martin L.D., Feldheim, D.L., 2001, "Encapsulation, Permeability, and Cellular Uptake Characteristics of Hollow Nanometer-Sized Conductive Polymer Capsules", *J. Phys. Chem. B*, vol 105, pp. 8872-8876.
- Mbhele, Z.M., Sakmane, M.G., van Sittert, C.G.C.E., Nedeljkovic, J.M., Djokovic, V., Luyt, A.S., 2003, "Fabrication and Characterization of Silver-Polyvinyl Alcohol Nanocomposites", *Chem. Mater.*, Vol. 15, pp. 5019-5024.
- Ogura, K., Shiigi, H., Nakayama, M. ve Kuratani, K., 1996, "Characterization of the Composite Film Prepared from Chemically Synthesized Poly(o-phenylenediamine) and Poly(vinyl alcohol) and the Application to a Humidity Sensor", Vol. 64, No. 12, pp. 1327-1333.
- Ortega, M., Santana, G., Morales-Acevedo, A., 2000, "Optoelectronic Properties of CdO/Si Photodetectors", *Sol. Stat. Elec.*, Vol. 44, pp. 1765-1769.
- Ristic, M., Popovic S., Music, S., 2004, "Formation and Properties of Cd(OH)₂ and CdO Particles", *Mater. Lett.*, Vol. 58, pp. 2494-2499.
- Shaheen, S.E., Brabec, C.J., Sarıçiftçi, N.S., Padinger, F., Fromherz, T., Hummelen, J.C., 2001, "2.5% Efficient Organic Plastic Solar Cells", *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 78, pp. 841-843.

Zhang, Z., Han, M., 2003, "One-Step Preparation of Size-Selected and Well-Dispersed Silver Nanocrystals in Polyacrylonitrile by Simultaneous Reduction and Polymerization", *J. Mater. Chem.*, Vol. 13, pp. 641-643.