

**T.C.  
BALIKESİR ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ  
FİZİK ANABİLİM DALI**



**GIDA SEKTÖRÜNDE KULLANILABİLECEK POLİANİLİN  
TABANLI GAZ SENSÖRLERİN ARAŞTIRILMASI**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**SELEN DURUKAN**

**BALIKESİR, HAZİRAN - 2019**

**T.C.  
BALIKESİR ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ  
FİZİK ANABİLİM DALI**



**GIDA SEKTÖRÜNDE KULLANILABİLECEK POLİANİLİN  
TABANLI GAZ SENSÖRLERİN ARAŞTIRILMASI**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**SELEN DURUKAN**

**Jüri Üyeleri : Prof. Dr. Orhan ZEYBEK (Tez Danışmanı)**

**Prof. Dr. Halil GÜLER**

**Dr. Öğr. Üyesi Ali ÇETİN**

**BALIKESİR, HAZİRAN - 2019**

## KABUL VE ONAY SAYFASI

Selen DURUKAN tarafından hazırlanan “GIDA SEKTÖRÜNDE KULLANILABİLECEK POLİANİLİN TABANLI GAZ SENSÖRLERİN ARAŞTIRILMASI” adlı tez çalışmasının savunma sınavı 14.06.2019 tarihinde yapılmış olup aşağıda verilen jüri tarafından oy birliği ile Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Fizik Anabilim Dalı Yüksek Lisans Tezi olarak kabul edilmiştir.

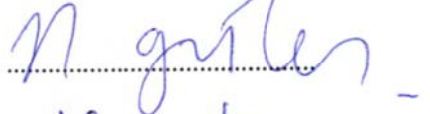
Jüri Üyeleri

İmza

Danışman  
Prof. Dr. Orhan ZEYBEK

Üye  
Prof. Dr. Halil GÜLER

Üye  
Dr. Öğr. Üyesi Ali ÇETİN

  
.....  
  
.....  
  
.....

Jüri üyeleri tarafından kabul edilmiş olan bu tez Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulunca onanmıştır.

Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

Prof. Dr. Necati ÖZDEMİR

.....

**Bu tez alışması Balıkesir Üniversitesi, Bilimsel Araştırma Projeler Birimi tarafından 2016/143 nolu proje ile desteklenmiştir.**

## ÖZET

**GIDA SEKTÖRÜNDE KULLANILABİLECEK POLİANİLİN TABANLI  
GAZ SENSÖRLERİN ARAŞTIRILMASI  
YÜKSEK LİSANS TEZİ  
SELEN DURUKAN  
BALIKESİR ÜNİVERSİTESİ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ  
FİZİK ANABİLİM DALI  
(TEZ DANIŞMANI: PROF. DR. ORHAN ZEYBEK)  
BALIKESİR, HAZİRAN - 2019**

Bu çalışmanın amacı, oksitlenmiş çok duvarlı karbon nanotüpler (KNT'ler) içeren polianilin (PANI) kompozitlerinin amonyak buharını algılama özelliklerini incelemektir.

PANI ve %1 ve %2 derişimlerinde oksitlenmiş KNT'leri içeren PANI-KNT kompozitleri, asidik ortamda amonyum persülfat kullanılarak anilinin kimyasal oksidatif polimerizasyonu ile hazırlandı. PANI ve PANI kompozitleri Fourier Dönüşümlü Kızılötesi (FTIR) Spektroskopisi ve Atomik Kuvvet Mikroskobu (AFM) ölçümleriyle karakterize edildi. Bu malzemelerin örnek şeritlerinin amonyak buharına tutulmasıyla elektriksel dirençlerinde meydana gelen değişim, iki nokta tekniği ile ölçülerek izlendi.

PANI ve kompozitlerinin farklı derişimlerindeki amonyak çözeltilerine karşı direnç ölçümleri, desorpsiyon modunda saf gliserin, saf su ve gliserin-su karışımı kullanılarak ayarlanan çeşitli bağıl nem (BN) seviyelerinde gerçekleştirildi. PANI ve PANI-KNT kompozitlerin sensör yanıtlarının NH<sub>3</sub> derişimi artışı ile azaldığı gözlenirken, PANI-KNT kompozitlerinde KNT yüzdesi arttıkça, adsorpsiyon-desorpsiyon döngülerinde sensör yanıtı kararlılığının PANI'ye göre arttığı görüldü. PANI-KNT kompozitlerinin amonyak buharı için sensör yanıtları zamanla BN seviyesi arttıkça azaldı.

**ANAHTAR KELİMELELER:** Polianilin, karbon nanotüp, kimyasal oksidatif polimerizasyon, amonyak, sensör.

## **ABSTRACT**

### **DETECTION PROPERTIES OF AMMONIA VAPOR FOR POLYANILLIN-CARBON NANOTUBE COMPOSITES**

**MSC THESIS**

**SELEN DURUKAN**

**BALIKESİR UNIVERSITY INSTITUTE OF SCIENCE**

**PHYSICS**

**(SUPERVISOR: PROF. DR. ORHAN ZEYBEK )**

**BALIKESİR, JUNE 2019**

The aim of this study is to examine sensing properties of polyaniline (PANI) composites with oxidized multiwall carbon nanotubes (CNTs) to ammonia vapor.

PANI and PANI composites containing the CNTs at concentrations of 1% and 2% were synthesized by chemical oxidative polymerization of aniline using ammonium persulfate in acidic medium. PANI and PANI-CNT composites were characterized by Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR) and Atomic Force Microscopy (AFM) measurements. The change in electrical resistances of sample strips of these materials when exposed to ammonia solution vapor was monitored along the stripe length by the two-point technique.

The resistance measurements of them to ammonia solutions of different concentrations were carried out at various relative humidity (RH) levels adjusted by using pure glycerin, water and glycerin–water mixture. While the sensor responses of the PANI and the composites to ammonia vapor decreased with increasing  $\text{NH}_3$  concentration, PANI-CNT composites showed higher stability in the sensor response than PANI as the percentage of CNT increased. The sensor responses of PANI-CNT composites to ammonia vapor decreased as the RH level increased.

**KEYWORDS:** Polyaniline, carbon nanotubes, chemical oxidative polymerization, ammonia, sensor.

# İÇİNDEKİLER

Sayfa

<b>ÖZET</b> .....	<b>i</b>
<b>ABSTRACT</b> .....	<b>ii</b>
<b>İÇİNDEKİLER</b> .....	<b>iii</b>
<b>ŞEKİL LİSTESİ</b> .....	<b>iv</b>
<b>TABLO LİSTESİ</b> .....	<b>v</b>
<b>SEMBOL LİSTESİ</b> .....	<b>vi</b>
<b>ÖNSÖZ</b> .....	<b>vii</b>
<b>1. GİRİŞ</b> .....	<b>1</b>
1.1 Giriş .....	1
1.2 İletken Polimerlerin Tanıtımı .....	1
1.3 İletkenlik Mekanizması .....	3
1.4 İletken Polimerlerin Sentezi .....	4
1.5 İletken Polimer Uygulamaları .....	4
1.6 Polianilin (PANI) Tanıtımı .....	6
1.6.1 PANI'nin Yapısı .....	6
1.6.2 PANI'nin Sentezi .....	8
1.6.3 PANI'nin Kompoziti .....	9
1.6.4 Karbon Nanotüpler (KNT) .....	10
1.6.5 Gaz Sensörü Malzemesi Olarak PANI .....	11
1.6.6 PANI'nin Seçim Sebepleri .....	12
1.6.7 PANI'nin Uygulama Alanları .....	14
1.7 Çalışmanın Amacı .....	15
<b>2. MATERYAL VE YÖNTEM</b> .....	<b>17</b>
2.1 Kullanılan Materyaller .....	17
2.2 Kullanılan Cihazlar .....	18
2.2.1 Fourier Dönüşümü Kızılötesi Spektroskopisi (FTIR) .....	18
2.2.2 Atomik Kuvvet Mikroskobu (AFM) .....	19
<b>3. BULGULAR VE TARTIŞMA</b> .....	<b>22</b>
3.1 FTIR Spektrumları .....	22
3.2 AFM Analizleri .....	23
3.3 Direnç Ölçümleri .....	24
<b>4. SONUÇLAR</b> .....	<b>27</b>
4.1 Genel Sonuçlar .....	27
4.2 Deneysel Sonuçlar .....	28
<b>5. KAYNAKLAR</b> .....	<b>29</b>

## ŞEKİL LİSTESİ

### Sayfa

<b>Şekil 1.1:</b> Polianilin genel yapısı ( $0 \leq x \leq 1$ ) .....	6
<b>Şekil 1.2:</b> (a) PANI (emeraldin) tuzu, alkalın ortamda (b) PANI (emeraldin baz) protondan arındırılır (A isteğe bağlı bir anyondur) [7] .....	7
<b>Şekil 1.3:</b> Polianilinın oksidasyon durumları [9].....	8
<b>Şekil 2.1:</b> Vakum filtrasyonu ile elde edilen PANI-KNT %1 kompozit disk örneği.....	17
<b>Şekil 2.2:</b> Perkin Elmer BX-2 marka FTIR spektrofotometresi .....	18
<b>Şekil 2.3:</b> Omicron AFM cihazı .....	19
<b>Şekil 2.4:</b> AFM'nin şematik görünümü .....	21
<b>Şekil 3.1:</b> PANI ve PANI-KNT kompozit örneklerinin FTIR spektrumları ...	22
<b>Şekil 3.2:</b> AFM görüntüleri: (a) PANI ve (b) PANI-KNT%1 .....	23
<b>Şekil 3.3:</b> PANI'nin NH <sub>3</sub> çözelti buharlarına karşı direncindeki değişim: (a) %5, (b) %10, (c) %20 .....	24
<b>Şekil 3.4:</b> Kompozitlerin %10'luk NH <sub>3</sub> çözeltisi için direnç-zaman değişimleri: (a) PANI-KNT%1, (b) PANI-KNT%2 .....	25
<b>Şekil 3.5:</b> PANI-KNT%2'nin %5'lik NH <sub>3</sub> çözeltisi için çeşitli bağlı nem (BN) düzeylerindeki direnç-zaman değişimleri .....	26



## TABLO LİSTESİ

### Sayfa

<b>Tablo 1.1:</b> Çeşitli metallerin iletkenliği, iletken polimerler, yarıiletkenler ve yalıtkanlar.....	2
<b>Tablo 1.2:</b> İletken polimerlerin değişik uygulamaları.....	5

## SEMBOL LİSTESİ

<b>Sembol</b>	<b>Adı</b>
<b>PANI</b>	: Polianilin
<b>FTIR</b>	: Fourier Transform Infrared Spektroskopisi
<b>AFM</b>	: Atomic Force Microscopy
<b>KTN</b>	: Karbon Nanotüp
<b>BN</b>	: Bağlı Nem

## ÖNSÖZ

Bu yüksek lisans tez uğraşımında, bilgi birikimi ve tecrübesi ile her zaman katkı veren çok kıymetli tez danışmanım, Prof. Dr. Orhan ZEYBEK' e

Daima yanımda olan, bana güvenen, destek olan ve yardımını hiç esirgemeyen eş danışmanım Doç. Dr. Ruhan BENLİKAYA'ya

Tez çalışmamın her anında yanımda olan, hep karşılıksız destek veren, onların haklarını hiç bir zaman ödeyemeyeceğim canım çok değerli anneme, canım çok değerli babama, canım çok değerli kardeşime ve canım çok değerli eşime çok teşekkür ederim.

**Balıkesir, Haziran 2019**

**Selen DURUKAN**

# 1. GİRİŞ

## 1.1 Giriş

Bu bölüm, iletken polimerlerin tanıtımı, iletim mekanizmaları ve uygulamaları ile ilgilidir. Bu bölümde aynı zamanda ismi polianilin (PANI) olan önemli bir iletken polimer hakkında bilgiler verilecektir. Bu polimerin yapısı ve uygulamaları da ayrıca tartışılacaktır.

## 1.2 İletken Polimerlerin Tanıtımı

İletken polimerler yarıiletken veya metal benzeri elektriksel ve optik özellikler gösterirken aynı zamanda hafif, esnek, ucuz ve sentezlenmesi kolaydır [1]. Polimerler geleneksel rolleri nedeniyle elektrik yalıtkanları olarak biliniyorlardı ama günümüzde kelimenin tam anlamıyla bir dizi yeni uygulamaya sahip iletkenler olarak günlük hayatımıza girmişlerdir. Birçok bilim dalının bilim adamları şimdilerde dikkat çekici iletkenlik özellikleri sergileyen organik katıları incelemek için uzmanlıklarını birleştiriyorlar. Yükü etkili bir şekilde taşıyan çok sayıda organik bileşik, kabaca üç gruba ayrılırlar:

- i) yük transfer komplekslerine / iyon radikal tuzlarına,
- ii) organometalik türlere ve
- iii) konjuge organik polimerlere ayrılır.

Kısa süre önce kendinden iletken polimerler veya elektroaktif konjuge polimerler olarak bilinen yeni bir polimer sınıfı ortaya çıkmıştır. Bu tür materyaller daha önce sadece inorganik sistemlerde bulunan ilginç elektriksel ve optik özellikler gösterir [2]. Organik konjuge polimer (iletken polimerler) esas olarak elektronların polimerin bir ucundan diğerine geçebileceği genişletilmiş bir  $\pi$ -orbital sistemine sahip organik bileşiklerdir.

İletken polimerlerin, değiştirilebilecek kimyasal yapılarda önemli bir esnekliğe sahip olduğu bilinmektedir. Kimyasal modelleme ve sentezleme yoluyla iletken polimerlerin gerekli elektronik ve mekanik özelliklerini sınıflandırmak mümkündür. Yaygın organik iletken polimer sınıfları arasında:

- ✓ poli (asetilen),
- ✓ poli (pirol),
- ✓ poli (tiyofen),
- ✓ poli (tertiyofen),
- ✓ poli (anilin),
- ✓ poli (flor),
- ✓ poli (3alkiltiyofen),
- ✓ politetratiafulvalen,
- ✓ polinaftalin, poli (p-fenilen sülfid),
- ✓ poli (para-fenilen vinilen)

vb bulunur. [3]. İletken polimerlerin ilginç bir özelliği, iletkenliklerinin oksidasyon veya indirgeme üzerine birçok büyüklük sırasına göre değişmesidir. Elektrokimyasal sistemlerde, iletken ve yalıtkan durumlar arasındaki geçiş, elektrot potansiyeliyle kontrol edilebilir, bu da bu polimer sınıfını çeşitli sensör ve elektronik uygulamalar için uygun hale getirir [4].

**Tablo 1.1:** Çeşitli metallerin iletkenliği, iletken polimerler, yarıiletkenler ve yalıtkanlar.

Malzeme	İletkenlik(S/cm)
Altın, gümüş, Bakır	$10^6$
Katkılı trans-poliasetilen	$10^5$
Katkılı polianalin	$10^1$
Germanyum	$10^{-2}$
Silikon	$10^{-6}$
Katkısız trans-poliasetilen	$10^{-6}$
Katkısız polianalin	$10^{-10}$
Cam	$10^{-10}$
Kuvars	$10^{-12}$

2000 yılına ait Nobel Kimya Ödülü, “elektriksel olarak iletken polimerlerin keşfi ve geliştirilmesi için” Heeger, MacDiarmid ve Shirakawa'ya verildi. Bununla birlikte, bu seçkin kimyagerlerin pek çok öncüsü vardı. Elektriksel olarak iletken polimerler ailesinin en önemli temsilcileri, polianilin ve polipirol, on dokuzuncu yüzyılda zaten kimyasal ya da elektrokimyasal oksidasyon tarafından hazırlanmaktaydı. Aslında, 1970'lerde, pratikte önemi olmayan, ancak araştırmacıların ve halkın ilgisini çekmeye yardımcı olan poliasetilen keşfi, polimer iletkenliği tarihinde bir başka bölümdür [5].

### 1.3 İletkenlik Mekanizması

Bu tür polimerlerdeki iletkenlik mekanizması çok karmaşıktır; çünkü böyle bir malzeme, yaklaşık on beş büyüklük sırası aralığında iletkenlik sergiler ve çoğu, farklı rejimler içinde farklı mekanizmalar içerir. İletken polimerlerin elektrik iletkenliği, katkılama işleminden sonra çeşitli derecelerde artar. Solitonlar, polaronlar ve bipolaronlar kavramı bu sistemlerdeki elektronik olayları açıklamak için kullanılmıştır. İletken polimerlerde iletkenlik, polaron uzunluğu, konjugasyon uzunluğu, toplam zincir uzunluğu ve bitişik molekülere yük transferi gibi çeşitli faktörlerden etkilenir.

Bu fenomenler, intersoliton sekmesine, kafes titreşimleriyle desteklenmiş yerel durumlar arasındaki sekmeye, bipolaronların zincir içi sekmesine, 3 boyutlu değişken aralık sekmesine ve iletken alanlar arasındaki tünellemeye dayanan çok sayıda modelle açıklanabilir [2].

İletken polimerlerin nispeten fazla sayıda delokalize  $\pi$ -elektronu olmasına rağmen, değerlik bandı ile iletken bant (1 eV'den büyük) arasında oldukça büyük bir enerji boşluğu vardır, bu nedenle bu polimerlerin yarı iletken olduğu düşünülmektedir. Polimerlerin gerçekten iletken olmasını sağlamak için bu polimerler katkılanmalıdır (genellikle  $\pi$ -elektronlarının sayısını değiştirmek anlamına gelir). Konjuge polimerlerde elektronik konfigürasyon temelde farklıdır; Kimyasal bağ, karbon atomu başına bir eşlenmemiş elektrona (elektron) yol açar. Ayrıca,

omurga boyunca art arda gelen karbon atomlarının yörüngelerinin üst üste geldiği bağ, polimerin omurgası boyunca elektron delokalizasyonuna yol açar.

#### 1.4 İletken Polimerlerin Sentezi

İletken polimerlerin sentezi için çeşitli yöntemler mevcuttur. Bununla birlikte, en yaygın olarak kullanılan teknik, bir katyon radikali oluşturmak için monomerlerin oksidasyonunu içeren oksidatif bağlanma olup, bunu di-katyonlar oluşturmak için bağlanma izler ve tekrarlama, polimere ile sonuçlanır. Elektrokimyasal sentez, basitliği ve tekrarlanabilirliği nedeniyle elektriksel olarak iletken polimerlerin hazırlanmasında gittikçe tercih edilen genel bir yöntem haline gelmektedir. Elektrokimyasal polimerizasyonun avantajı, reaksiyonların oda sıcaklığında gerçekleştirilebilmesidir. Potansiyel veya akımı zamana göre değiştirerek filmin kalınlığı kontrol edilebilir. İletken polimerlerin elektrokimyasal polimerizasyonu genellikle aşağıdakiler tarafından kullanılır:

- (1) sabit akım veya galvanostatik;
- (2) sabit potansiyel veya potansiyostatik;
- (3) potansiyel tarama / çevrim veya süpürme yöntemleri.

Çalışan bir elektrot, bir karşı elektrot ve bir referans elektrot içeren bölünmüş bir hücre kullanan standart elektrokimyasal teknik genellikle en iyi filmleri üretir. Yaygın olarak kullanılan anotlar, krom, altın, nikel, paladyum, titanyum, platin ve indiyum-kalay oksit kaplı cam plakalardır.

#### 1.5 İletken Polimer Uygulamaları

Konjuge polimerlerin genişletilmiş  $\pi$ -sistemleri kimyasal veya elektrokimyasal oksidasyon veya redüksiyona karşı oldukça hassastır. Bunlar, polimerin elektriksel ve optik özelliklerini değiştirir ve bu oksidasyon ve indirgemeyi kontrol ederek, bu özellikleri tam olarak kontrol etmek mümkündür. Bu reaksiyonlar çoğu zaman tersinir olduğu için, elektriksel ve optik özellikleri büyük bir

hassasiyetle sistematik olarak kontrol etmek mümkündür. Bir iletken durumdan bir yalıtım durumuna geçmek bile mümkündür. Elektronikte, polimerlerin kullanımının ana avantajı, istenen şekillerde işlenebilme kolaylığıdır. Ortaya çıkan devreler hafif ve esnektir, ancak silikon bileşenler kadar hızlı değildir. İletken polimerlerin birçok uygulaması vardır. Bu uygulamaları iki geniş kategoriye ayırabiliriz. Bunlar Tablo 1.2'te verilmiştir.

**Tablo 1.2:** İletken polimerlerin değişik uygulamaları.

<b>Grup 1</b>	<b>Grup 2</b>
Elektrostatik malzemeler	Moleküler elektronik
İletken yapıştırıcılar	Elektriksel göstergeler
Elektromanyetik koruma	Kimyasal, biyokimyasal ve termal sensörler
Basılı devre panelleri	Şarj edilebilen piller ve katı elektrolitler
Yapay sinirler	İlaç salım sistemleri
Anti-statik kıyafet	Optik bilgisayarlar
Piezoseramik	İyon değiştirme membranları
Aktif elektronik (diot transistörler)	Elektromekanik aktüatörler
Uçak yapıları	Akıllı yapılar
Elektrik devreleri	Anahtarlar

İletken polimerler şimdilerde elektrokimyasal biyosensörlerin tasarımında yaygın olarak kullanılmaktadır. İletken polimerler, elektrik iletkenlikleri veya yük taşıma özellikleri nedeniyle elektrokimyasal sensörlerin ve biyosensörlerin duyarlılığını ve seçiciliğini artırır [3].

Son zamanlarda, iletken polimerler biyosensörlerin gelişimine büyük ilgi çekmiştir. Elektriksel olarak iletken polimerlerin, biyo moleküllerin immobilizasyonu ve etkili biyosensörlerin imalatı için hızlı elektron transferi için mükemmel malzemeler olarak davranmalarını sağlayan sayısız özelliğe sahip olduğu bilinmektedir. Birçok makale, polimerlerin iletilmesinin belirgin özellikleri ve sağlık



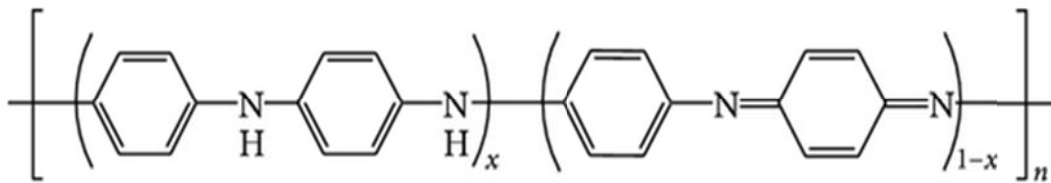
hizmetleri, gıda endüstrileri, çevresel izleme vb. geniş uygulamalarında gözden geçirilmiştir [2].

## 1.6 Polianilin (PANI) Tanıtımı

Polianilin (PANI), çok çeşitli elektriksel, elektrokimyasal ve optik özelliklerin yanı sıra iyi bir stabiliteye sahip iletken polimerler arasında benzersizdir. PANI, protonik asitler veya elektrokimyasal yöntemler ile katkılanarak yüksek derecede iletken hale getirilebilir ve katkılama sonrasında orta derecede iletkenlik gösterebilir. PANI'nin elektriksel ve algılayıcı özellikleri, çeşitli tipte parçacıklarla kompozitlerin oluşturulmasıyla artırılabilir. İletkenliğin kısmi oksidasyon veya redüksiyon işleminden kaynaklandığı sözde katkılı polimerlerden biridir. PANI bileşikleri, belirli bir uygulama için gereken iletkenliği sağlamak üzere tasarlanabilir. Elde edilen karışımlar, silikon ve germanyum kadar iletken veya cam kadar yalıtkan olabilir. Diğer bir avantaj, hem eriyik hem de çözelti işlenebilir olmasıdır. Bu, bileşiğin geleneksel polimerlerle kolayca karıştırılabileceği ve polianilin ürünlerinin istenen şekillerde imal edilmesinin kolay olduğu anlamına gelir.

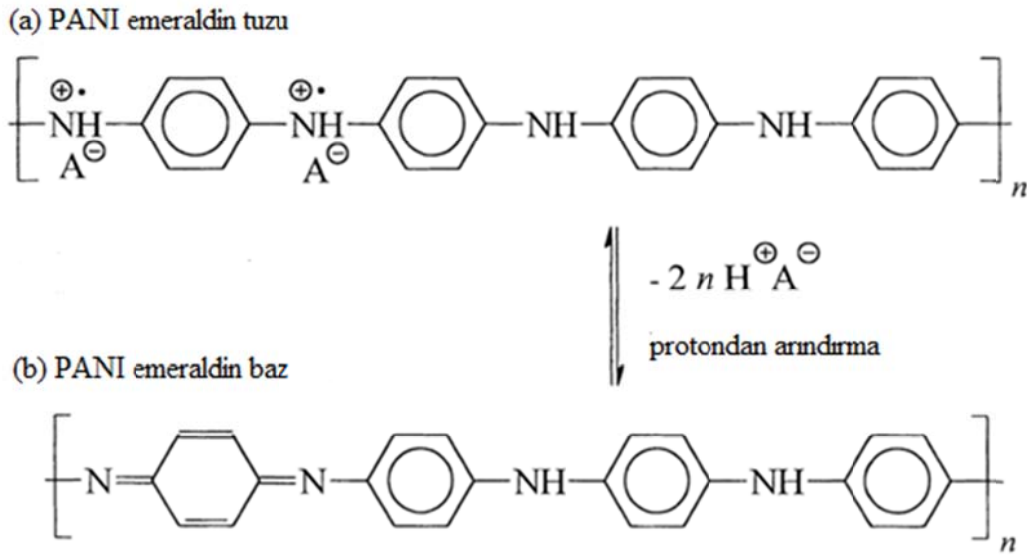
### 1.6.1 PANI'nin Yapısı

Şekil 1.1'de gösterildiği gibi, PANI her iki tarafından bir fenilen halkası ile çevrili bir polimer zincirinde kimyasal olarak esnek bir -NH grubuna sahip tipik fenilen bazlı bir polimerdir. Aynı zamanda, monomerik anilin molekülünün 1,4-bağlı basit bir ürünü olarak tanımlanabilir. PANI'nin, protonasyon ve deprotonasyon ve diğer çeşitli fizyo-kimyasal özellikleri NH grubunun varlığından kaynaklanmaktadır.



Şekil 1.1.1: Polianilin genel yapısı ( $0 \leq x \leq 1$ ).

En bilinen ve detaylı araştırılan iletken polimerlerden biri, iletkenliği kuvvetle organik veya inorganik asitlerle protonasyona bağlı olan birçok farklı oksidasyon durumunda bulunan bir bileşik olan PANİdir. En yaygın yeşil protonlu emeraldin,  $10^0$  S / cm düzeyinde yarı iletken seviyesinde iletkenliğe sahiptir, birçok polimer genel polimerlerden ( $<10^{-9}$  S / cm) daha yüksek ancak tipik metallere ( $> 10^4$  S / cm) daha düşüktür. Şekil 1.2 (a)'da görüldüğü gibi protonlanmış PANİ, (örneğin, PANİ hidroklorür), Şekil 1.2 (b)'de görüldüğü gibi amonyum hidroksit ile işlendiğinde iletken olmayan mavi bir emeraldin bazına dönüşür [6].

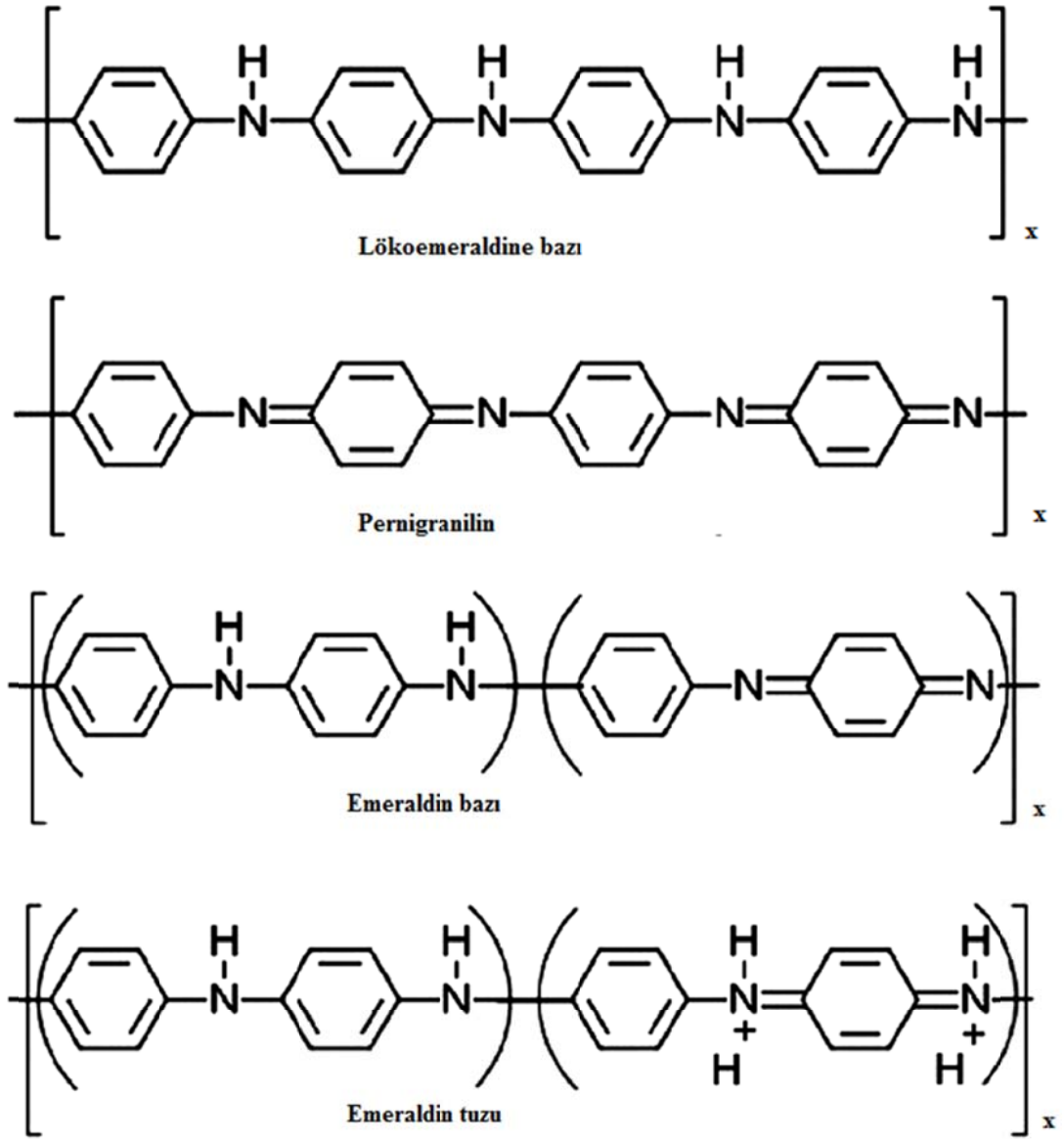


**Şekil 1.2:** (a) PANİ (emeraldin) tuzu, alkalın ortamda (b) PANİ (emeraldin baz) protondan arındırılır (A isteğe bağlı bir anyondur) [7].

Polianilin, Şekil 1.3'de görüldüğü gibi dört ana oksidasyon durumunda bulunur:

- 1. Lökoeemeraldine bazı,
- 2. Emeraldin bazı,
- 3. Emeraldin tuzu ve
- 4. Pernigranilin

Bir araştırma makalesi [8], polaron-kafes bant yapısının tamamen gözlenen röntgen geçişlerini açıkladığını göstermektedir. Polaronik-metal modelinin yüksek iletken polimerler için uygulanabilirliğini destekleyen protonlanmış poli-emeraldin için Fermi seviyesinde sonlu bir spektral Ka yoğunluğu gözlemlenir [8].



Şekil 1.3: Polianilinin oksidasyon durumları [9].

### 1.6.2 PANI'nin Sentezi

Anilin oksidasyonu polianiline giden en çok kullanılan sentetik yoldur ve elektrokimyasal veya kimyasal olarak yapılabilir. Reaksiyon genellikle, asidik ortamda amonyum persülfat gibi kimyasal bir oksitleyici madde ile gerçekleştirilir. Polimerizasyon sırasında dallanma veya hatta çapraz bağlanma, 2 ve 6 pozisyonunda radikallerin oluşumu ile gerçekleşir. Literatürde anilin monomerinin polimerizasyonu için pek çok yöntem vardır.

### 1.6.3 PANI'nin Kompoziti

İletken polimer matris kullanılarak farklı bileşimlerin kompozitleri elde edilebilir. Polianilin, çeşitli dolgu malzemelerinin (örneğin metal tozu, pullar, karbon siyahı) dağıtılması için matris olarak yaygın şekilde kullanılır. İletken polimer PANI kompozitlerinin elektronik ve elektrik alanlarında çeşitli uygulamaları vardır. PANI / inorganik nano yapılar bu kompozitler arasında önemli bir sınıftır.

Mekanik esnekliği, iletken polimerlerin optik ve elektriksel özelliklerini yüksek elektrik iletkenliği ve metal nanopartiküllerin manyetik özellikleri ile birleştirir. İnorganik fraksiyon olarak üç ana inorganik nanomateryal türü kullanılır:

- ❖ 1. Metal oksit nanopartikülleri,
- ❖ 2. Metal nanopartiküller,
- ❖ 3. Karbon nanotüpler.

İlk ilginç tip, elektrik, manyetizma, vb. alandaki PANI özelliklerini artırabilen metal oksittir.

İkinci tip ise metal nanoparçacıklarıdır. Şimdiye kadar, PANI / Au, PANI / Ag ve PANI / Ni nano kompozitleri gibi birçok PANI / metal kompozit, kimyasal veya elektrokimyasal metot kullanılarak hazırlanmıştır.

Üçüncü ana inorganik nanomateryal türü, PANI'nın iletkenliğini artırabilen karbon nanotüptür.

Metal nanoparçacıkların iletken polimere dâhil edilmesi, hem kullanıcı hem de kullanılan malzeme için daha yüksek performans sunar [10]. Elektronikte çok çeşitli uygulama potansiyelleri vardır, çünkü metal kümelerinin dâhil edilmesinin polimerin iletkenliğini arttırdığı bilinmektedir [11]. Polimer-metal nanokompozitler, küçük boyutlu parçacıkların özellikleri arttırdığı gerçeğine dayanan umut verici adaylardır; polimer matrisi, metal nanopartiküllerin büyümesini ve dağılımını sağlamak amacıyla kullanıcı-kullanılan malzeme etkileşimini kontrol etmek için esnek işlevler sunar.

#### 1.6.4 Karbon Nanotüpler (KNT)

PANI, nispeten basit işlem, kolay işlenebilirlik, çevresel stabilite ve yüksek elektrik iletkenliği nedeniyle en önemli iletken polimerlerden biridir [12]. Mükemmel elektriksel, elektrokimyasal, optik ve redoks özellikleri, PANI'yı çok çeşitli uygulamalarda potansiyel olarak faydalı kılmaktadır [13-15]. Saf PANI'nın elektrik iletkenliği zayıf olmasına rağmen, katkılama yaparak birkaç büyüklük sırasını iyileştirebilir. PANI'nın iletkenliğini arttırmak için iki ana yöntem vardır:

- ✓ (i) PANI'nın [16, 17] protonlanması ve
- ✓ (ii) halojen katkısı ile transfer kompleksi oluşturulması [18, 19].

Üstün elektriksel, termal iletkenlik, benzersiz optik ve mekanik özellikler nedeniyle karbon nanotüpler (KNT'ler), çeşitli alanlarda yaygın olarak kullanılmaktadır [20-22]. Özellikle, ince iletken bir dolgu maddesi olarak KNT'leri kullanarak çok fonksiyonlu, gelişmiş polimer bazlı kompozitlerin hazırlanması, bir araştırma alanı haline gelmiştir [23-25]. Ancak, KNT'lerin polimer kompozitlerinin elektrik iletkenliğini sınırlayan iki ana sorun vardır:

- ✓ (i) İletken bir dolgu maddesi olarak, çoğu KNT'nin iletkenliğinin daha da geliştirilmesi gerekir;
- ✓ (ii) İletken olmayan ya da düşük iletken olduklarından dolayı polimer matrisi, KNT'ler arasındaki taşıyıcı atlamasına engel olur.

Asgari miktarda KNT dolgu maddesi içeren yüksek iletken polimer kompozitler elde etmek hala büyük bir zorluktur.

KNT'lerin mükemmel özellikleri, özellikle de elektriksel performans, katkılama bromu ile daha fazla teşvik edebilir [26-28]. Bunları göz önünde bulundurarak, brom, KNT'lerin polimer kompozitlerinin iletkenliğini oldukça geliştirmek için üstün bir katkı maddesi olmalıdır. Bununla birlikte, şu ana kadar brom katkılı KNT-polimer kompozitleri ile ilgili hiçbir rapor bulunmamaktadır.

Günümüzde nanotüpleri polimere dâhil etmek için farklı yöntemler kullanılmaktadır. Yaygın yöntemler şunlardır:

- (i) Doğrudan karıştırma: karbon nanotüpler düşük viskoziteli bir termoset reçine içine kürlenir ve ardından dağıtılır [29].
- (ii) Çözeltinin karıştırılması: karbon nanotüpler, bir termoplastik polimer çözeltisi içinde dağılır, ardından çözücünün uzaklaştırılması veya polimerin çökeltilmesi sağlanır. Bazı zamanlarda karbon nanotüpler matris polimerine kimyasal olarak bağlanır [30].
- (iii) Eriyik karışımı: Karbon nanotüpler, bir mikser veya bir bileşikleyici kullanılarak bir polimer eriyiğine (ısıtma ile hazırlanır) mekanik olarak dağıtılır. Kompozit, ekstrüzyon, enjeksiyon ve sıkıştırma kalıpları gibi işleme teknikleri kullanılarak işlenir [31].
- (iv) Yerinde polimerizasyon: Bu, matris polimerin nanotüp mevcudiyetinde olduğu homojen polimer nanotüp kompozitlerinin sentezlenmesi için iyi bir yaklaşımdır [32].

### 1.6.5 Gaz Sensörü Malzemesi Olarak PANI

İletken polimerler, enerji depolama [33], moleküler tanıma [34], elektromanyetik girişim, optoelektronik cihazlar ve sensörler gibi bir dizi yeni teknolojiye uygulandıkları için yeni bir malzeme sınıfıdır. Kimyasal yapıları ve elektriksel iletkenlik özellikleri sayesinde organik iletken polimerler modern malzemeler olarak önem kazanmıştır. Tüm iletken polimerler arasında, PANI, benzersiz iletim mekanizması, kolay sentezi, çevresel stabilite ve iletken olmayan baz formunda kolay işlenebilirliği nedeniyle son zamanlarda önem kazanmıştır. PANI'ya olan ilgi 1980'lerin ortalarında başladı. Anilin oksidatif polimerizasyonundan kaynaklanan PANI, hem indirgenmiş (B-NH-B-NH) hem de oksitlenmiş (B --- N = Q = N-) tekrar birimlerinden oluşur, burada B bir benzenoidi

belirtir ve Q, bir kinoid halkayı belirtir. PANI, aşağıdaki formlardan herhangi birinde yapılabilir.

Böylece, aminin-imin birimlere oranı çeşitli yapılar verir: tamamen indirgenmiş form "lökoemeraldin" polimeri, yarı okside edilmiş form "emeraldin" ve tamamen okside edilmiş form "pernigranilin".

Elektro-iletken polimerler, mikrosensörlerde kullanım için umut verici görünmektedir. Elektrot iletken polimerlerin sensörler olarak potansiyeli katkılama seviyelerinin modülasyonuna ve bazı gazlarla etkileşime dayanır. Bu etki, iletkenlikte anında kontrol edilen bir yanıtla sonuçlanır. İletken PANI, metanol, etanol, aseton ve benzen gibi çeşitli buharların tespiti için bir algılama materyali olarak kullanılmıştır [35]. Amonyakın tespiti için ilk pratik sensör, iletken polipiroiden geliştirilmiştir [36]. Düşük hassasiyet ve çok uzun tepki süresi bu sensörün dezavantajlarıydı. Amonyak ve suyun bir PANI tabakası üzerindeki etkisi üzerine araştırma [37] iletkenlik değişimleri ölçülerek yapılmıştır. PANI'nın suya duyarlılığı, amonyakinkinden daha az seviyedeydi. Nikel içeren anyonlarla katkılı PANI filmi, amonyak gazına duyarlılık göstermiştir [38]. Yuan ve diğ. [39] basit optik ölçümle amonyak gazlarının uzaktan algılanması için bir HCl katkılı PANI filmi kullandılar. Cao ve diğ. [40], hızlı yanıt veren ve iyi tekrarlanabilirliği olan bir PANI karışım filminin amonyak algılayıcı davranışını gösterdi.

#### 1.6.6 PANI'nin Seçim Sebepleri

✓ **Moleküler ağırlık:**

PANI iletkenliği, moleküler ağırlıktan bağımsızdır. Moleküler ağırlık, elde edilen verime ve moleküler hallerinde kullanılan reaktiflerin miktarına bağlıdır. Reaktiflerin kalitesi izlenmelidir. İletkenlik, tüm bağların ayrışması üzerine geliştirilen şarj türlerinin sayısına bağlıdır.

✓ **Oksidasyon Seviyesi:**

Elektrokimyasal aktivitenin oksidasyon seviyesinin, incelendiğinde herhangi bir bileşiğin en önemli özelliği olduğu görülmektedir. Bize, bağları kırmak ve

atomaltı parçacıkların elektrodinamik hareketini kristal moleküler düzeneklerinden başlatmak için gereken elektrik miktarı ya da potansiyel farkı verir. Oksidasyon potansiyeli, belirli çevre koşullarında reaktiflerle reaksiyona girerek malzemenin başka bir duruma dönüştürülebilmesini sağlar.

PANI üç idealize durumu vardır: Loko-emeraldine açık bir çözümdür. Emeraldin yeşil bir çözümdür ve doğada iletkenidir. Pernigranilin mavimsi menekşe rengi bir bileşiktir. Doğada yalıtkandır. Asitler, amin grubunun bağlı olduğu benzen halkası üzerindeki bölgeleri aktive etmek ve protonasyon için, yani, su ortamında oda sıcaklığında ayrışmayı sağlamak için kullanılır.

✓ **Kristallilik:**

Bu, araştırmacıların bir reaksiyonda elde edilen maddenin kristal şeklini bilmelerini sağlamak için X-ışını kırınım modelinden belirgindir. Keskin tepe ve bantların oluşumu, maddede kristallik varlığını gösterir. Düşük bantlar ve zayıf tepe noktaları ana malzemede amorf doğanın varlığını gösterir. PANI, hem kristal hem amorf yapıya sahiptir, bu PANI'nın sentezi için kullandığımız kimyasallara bağlıdır. Katkı maddesinin fazlalığı ayrıca malzeme kristallikliğini de dönüştürebilir ve gerçek kristal kafes yapısından biraz sapma eğilimindedir [41].

✓ **Zincirler Arası Ayırma:**

Bu, geliştirilen endüstriyel plastiklerde, bağların stabilitesini ve reaktiflerin verdiği kütle ve kuvveti alarak malzemenin özelliklerinde mekanik seviyede meydana gelen değişiklikleri görmek için daha yüksek oranda incelenmiştir. Zincirler arası ayırma arttıkça, bileşik zayıflama eğilimindedir ve sonuç olarak, malzeme çok küçük bir kuvvet, örneğin elektriksel potansiyel farkı söz konusu olduğunda başarısız olmaktadır [41, 42].

✓ **Katkılama Derecesi:**

Heteroatomların eklenmesi, materyali ekstrinsik elektrik iletkeni yapar. Heteroatomlar, uygulanması gereken uygulamaya göre seçilir. Ayrıca, PANI iletkenliği ve işlenebilirliği çeşitli katkı türleri kullanılarak geliştirilir. Asitler, bazlar ve hatta nano-hibritler katkı olarak kullanılabilir [43-45].



✓ **Esneklik:**

Gospodinova N. ve diğ. [46] doku mühendisliği topluluğunun asıl amacı olan uyarlaması kolay kimyasal ve fiziksel özelliklere sahip olan uyarıcıya duyarlı biyomalzemeler yaptılar. PANI'den oluşan iletken polimerler olan yenilikçi bir elektroaktif biyomateryal türü doku mühendisliği topluluğunda da yeni yollar yarattı. Bu malzemelerin karışımları, pıhtılaştırıcılar kullanılarak ve hidrojeller gibi kolloidler oluşturularak tek başına sentezlenebilir. Bu icat edilen malzemeler biyo-uyumlu ve biyobozunur hale getirilebilir. Bu, doku mühendisliğinin yeni bir başlangıcını akıllı malzemelerle yapmalarını sağlar.

✓ **Gaz hassasiyeti:**

Gaz hassasiyeti, bazı atmosferlerdeki direnç temelinde gazların algılanabileceği anlamına gelir. Bazı filmlerin, bu atmosferde sunulan dirence dayalı oksidasyon potansiyellerini belirlemek için bu gazların varlığında sınıflandırılmasında yardımcı olur. Bu yöntem, gazlardaki karbonlu madde miktarını belirlemek amacıyla sensörlerin verilerini faydalı bir şekilde manipüle etmek için kullanılabilir [47].

PANI, gaz algılama uygulamalarında kullanmak için iyi bir malzeme gibi görünmektedir. Sebep ince film teknolojisini kullanımının popüler olmasından kaynaklanmaktadır. Zaman içindeki iletkenlik değişimi onu sensörük ve biyosensörük alanında öne çıkan bir oyun değiştirici yapar. Tepki süresi ve dirençli gazların seçiciliği gibi çıktı parametreleri sensörleri iyileştirmektedir [48].

### 1.6.7 PANI'nin Uygulama Alanları

PANI'nin iletkenliği statik elektrik boşalmasına karşı ideal bir koruma sağlar. Elektronik ürünlerin paketlenmesinde PANI bazlı kompozitler ve bileşiklerin kullanılmasının nedeni budur. PANI kompozitleri elektromanyetik radyasyona karşı kullanım için test edilmektedir. Üreticiler bir gün baskılı devre kartlarının, evlerde ve arabalarda elektro-krom pencerelerin ve iletken kumaşların PANI bileşikleri içereceğini umuyorlar.

PANI, oksidasyon durumuna ve pH değerine bağlı olarak geri donüşümlü yalıtkandan metale geçişler ve elektrokromik davranışlar (sarı-yeşil-mavi-menekşe) gösterir. Hava ve nem varlığında iyi bir stabiliteye sahiptir. Bu özelliklerin birleşimi, şarj edilebilir piller, ışık yayan diyotlar, transistörler moleküler sensörler, doğrusal olmayan optik cihazlar, korozyon koruması, elektromanyetik girişim koruması ve elektro kromik göstergeler gibi çeşitli uygulamalar için polianilini faydalı kılar. Bununla birlikte, yaygın çözücüler içinde zayıf çözünebilirlik ve infüzyon gibi kısıtlamalar, endüstriyel uygulamalara dâhil edilmesinde engel teşkil etmektedir.

İletken polimer (PANI) kompozitlerinin hazırlanmasının, işlenebilirlik problemlerine uygun bir çözüm sağladığı düşünülmektedir. Bu kompozitler, malzeme özelliklerini istenen mekanik ve fiziksel özelliklerle geliştirme kabiliyetine sahiptir [49, 50].

## 1.7 Çalışmanın Amacı

PANI, elektriksel ve optik özelliklerinden dolayı üzerinde çok araştırma yapılan polimerlerden biridir. PANI, kimyasal ve elektrokimyasal olarak uygun bir şekilde sentezlenebilir, protik asitlerle kolaylıkla katkı yapılabilir. PANI, oda sıcaklığında kimyasal malzeme olarak da kararlıdır. Günümüzde PANI, farklı benzenoid/kinoid halkaları oranı içeren, 1000 veya daha fazla tekrar eden halka birimlerinden meydana gelen bir polimerdir [51].

PANI proton alıcı ve verici reaktiflerle etkileşme yapabilir. Bunun sonucunda iletkenliğini azaltır. Buna ek olarak PANI, film hazırlama işinden sonra da iletkenlik kaybı gösterebilir. Bu problemlere çözüm yollarından biri ise bu filmlerde yük transferini artırmak için KNT kullanmaktır. Bunun sonucunda yüksek iletkenliğe ve kararlılığa sahip KNT'lerle, reaktivitesi yüksek PANI filmlerin kombinasyonu gaz sensör uygulama alanları için daha iyi neticeler alınabilir [52].

PANI, amonyak ile etkileştiğinde elektriksel iletkenliği ve absorpsiyonunda oluşan değişim sebebi ile amonyak sensörü için ideal bir yoldur. Özellikleri polimerin oksidasyonu ve protonlaşması ile değişiklik yapılabilir [53]. PANI, ve bazı

PANI kompozitlerinin amonyak [54, 55] kloroform [56], toluen [57] gibi başka buhar veya gazları algılama nitelikleri yönünden de çalışılmıştır.

Bu tez çalışmanın amacı, oksitlenmiş çok duvarlı KNT içeren PANI kompozitlerinin amonyak buharını algılama özelliklerini çalışmaktır. İletken polimerler arasında PANI, mükemmel kimyasal uygunluğu, yüksek elektrik iletkenlik seviyeleri, nispeten kolay, ucuz ve yüksek verimde sentezlenmesiyle en ilgin çekici polimerlerden biridir. KNT'ler yeni bir karbon bazlı ileri malzeme sınıfı sağlayan ana bileşenler arasındadır.

Genel bir kural olarak, bu kompozitlerin sentezlenmesinde iki metot kullanılır: biri bileşiklerin doğrudan karışımından, diğeri ise kimyasal sentezden oluşur. İlk işlem, genellikle bir polimer ve bir doping maddesinin karıştırılmasıyla gözlemlenen bir doping işlemidir. İkincisi ise, ilave reaktif ajan olarak karbon nanoparçacıklarının eklenmesi ile monomerin kimyasal veya elektrokimyasal polimerizasyonundan oluşur. Her iki işlemde ortaya çıkan ürün, daha önce raporlandığı üzere tek duvarlı [1,2] ve çok duvarlı [3,4] karbon nanotüpler için iletkenliği artırılmış bir bileşiktir.

## 2. MATERYAL VE YÖNTEM

### 2.1 Kullanılan Materyaller

Bu tez çalışmasında kullanılan çok duvarlı karbon nanotüpler Sun Nano firmasından tedarik edilmiştir. Diğer kimyasallar ise analitik saflıktadır. Karbon nanotüpler, nanotüp yüzeyine kovalent bağlı karboksil grupları üretmek için HNO<sub>3</sub> ve H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (1: 3 v/v) karışımı ile muamele edildi.

PANI ve %1 ve %2 derişimlerinde modifiye edilmiş KNT'leri içeren PANI-KNT kompozitleri, asidik ortamda amonyum persülfat kullanılarak anilinin kimyasal oksidatif polimerizasyonu ile hazırlandı. Elde edilen dispersiyon cam elyaf filtresi üzerinde vakum filtrasyonu ile biriktirilerek Şekil 2.1'deki disk elde edildi. Bu diskler FTIR ve AFM analizleriyle karakterize edildi.



**Şekil 2.1:** Vakum filtrasyonu ile elde edilen PANI-KNT %1 kompozit disk örneği.

Disklerden aynı boyutlarda kesilerek hazırlanan PANI ve PANI-KNT kompozit örnek şeritlerinin elektriksel direnci, şerit uzunluğu boyunca Fluke 289 endüstriyel multimetre kullanılarak iki nokta tekniği ile ölçüldü.

PANI ve PANI-KNT kompozit şeritlerinin farklı derişimlerindeki amonyak çözeltilerine (% 5, % 10, % 15, % 20) karşı direnç ölçümleri, desorpsiyon modunda saf gliserin, saf su, gliserin-su karışımları kullanılarak ayarlanan çeşitli bağıl nem (BN) seviyelerinde (~% 0, % 30, % 100) gerçekleştirildi.

## 2.2 Kullanılan Cihazlar

Bu tez çalışmasında infrared spektrumları, KBr pelletleri hazırlanarak 4000-400  $\text{cm}^{-1}$  ışın bölgesinde çalışan Perkin Elmer BX-2 marka FTIR spektrofotometresi kullanılarak alınmıştır. PANI ve % 1 ve % 2 derişimlerinde oksitlenmiş KNT'leri içeren PANI-KNT kompozitlerinin topografik özelliklerini belirlemek için ise AFM kullanılmıştır.

### 2.2.1 Fourier Dönüşümü Kızılötesi Spektroskopisi (FTIR)

Hazırlanan numunelerin FTIR spektrumları, KBr pelletleri yapılarak, 4000-400  $\text{cm}^{-1}$  ışın bölgesinde çalışan Perkin Elmer BX-2 marka FTIR spektrofotometresi kullanılarak kaydedilmiştir. Şekil 2.2'de cihazın fotoğrafı görülmektedir.



Şekil 2.2: Perkin Elmer BX-2 marka FTIR spektrofotometresi.

Kızılötesi spektroskopi, polimerlerde yönlendirme çalışmalarına özellikle uygulanabilir. Kızılötesi absorpsiyon, elektrik alan vektörü ile molekül dipolü geçiş momentleri arasındaki etkileşimin moleküler titreşimlerinden kaynaklanmaktadır. Elektrik alan vektörü ve geçiş momenti birbirine paralel olduğunda emme, maksimum yönlimde dik olduğunda sıfırdır. Moleküler bileşenlerin oryantasyonu,  $A_{//} / A_{\perp}$  olarak tanımlanan dikroik oran kullanılarak karakterize edilebilir, burada  $A_{//}$ , zincir eksenine paralel emilimdir ve  $A_{\perp}$ , dik yöndür [58, 59].

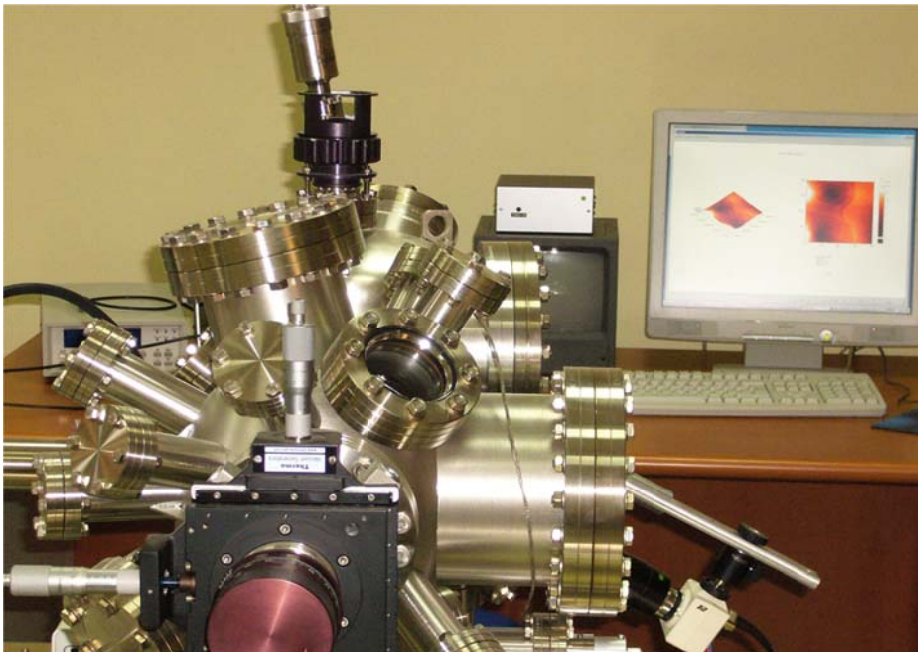
Moleküllerin farklı hizalanması, birkaç kızıl ötesi modun yoğunluğundaki değişikliklerle sonuçlanır ve bu nedenle kristal yapının bir göstergesidir, çünkü her

bir interatomik bağ birkaç farklı modda (germe veya bükme) titreşebilir. Bireysel bağ, birden fazla IR frekansında absorbe olabilir. Germe emilimleri genellikle bükülmeden daha güçlü pikler üretir, ancak zayıf bükülme emilimleri benzer bağların ayırt edilmesinde (örneğin aromatik ikame) yararlı olabilir.

Simetrik titreşimin, IR radyasyonunun emilimine neden olmadığını da not etmek önemlidir. Genel olarak, kimyasal bir bağın nerede emileceğini veya emilmeyeceğini belirleyen en önemli faktörler, bağ sırasını ve bağ ile birleştirilen atom türüdür. Konjugasyon ve yakındaki atomlar frekansı daha düşük bir dereceye kaydırır. Bu nedenle, farklı moleküllerdeki aynı veya benzer fonksiyonel grup tipik olarak aynı ve spesifik frekans aralığında emilecektir. Hooke Yasası, kimyasal bir bağın absorbe ettiği IR frekansının, bağlı atomların azaltılmış kütlelerinin karekökü ile ters orantılı olduğunu belirtir.

### 2.2.2 Atomik Kuvvet Mikroskobu (AFM)

Bu tez çalışmasında kullanılan AFM görüntüleri Şekil 2.3'de görüldüğü gibi, Gazi Üniversitesi, Fen Fakültesi, Fotonik Uygulama ve Araştırma Merkezi'nde bulunan Omicron AFM cihazından elde edilmiştir.



Şekil 2.3: Omicron AFM cihazı.

Bir atomik kuvvet mikroskobu (AFM), bir nanometrenin kesirlerinde ölçebileceğiniz bir çözünürlüğe sahip bir yüksek çözünürlüklü tarama sondası mikroskobu türüdür. Nobel Ödüllü tarama tünelleme mikroskobunun (STM) ve daha sonra Binnig, Quate ve Gerber'in AFM'yi icat edilmesinden bu yana, tarama mikroskopları moleküller arası kuvvetleri ölçme ve atomları görme yeteneğine kavuşmuşlardır.

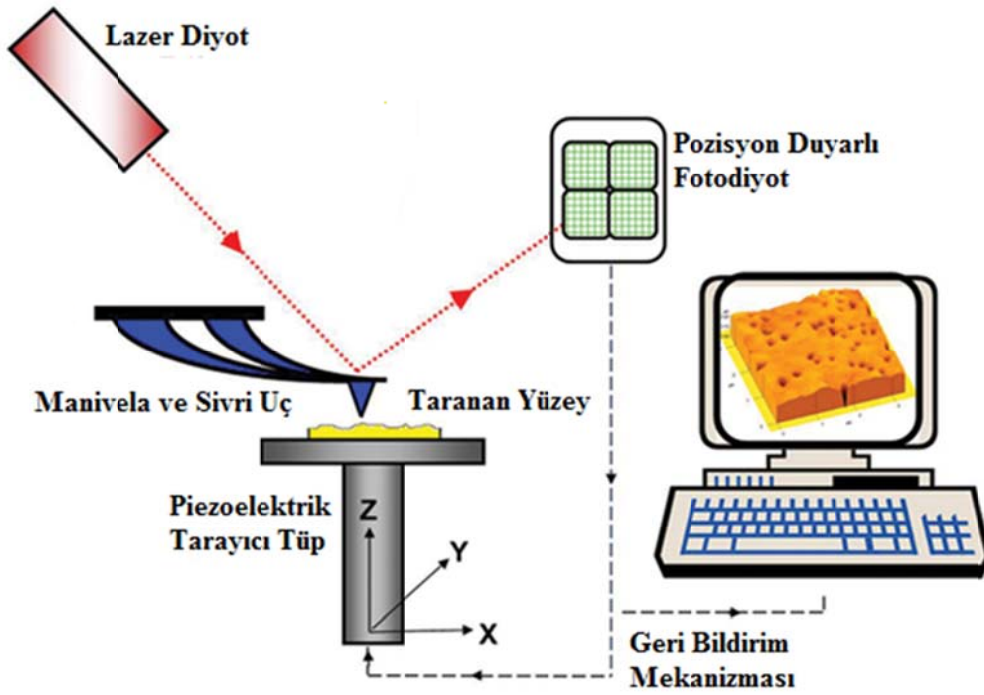
Yalnızca topografya görüntüleme, araştırmacıların ihtiyaç duyduğu yanıtları her zaman sağlamaz ve yüzey topolojisi genellikle malzeme özellikleriyle ilişkilendirilmez. Bu nedenlerden dolayı, çeşitli yüzeylerde kantitatif veri sağlamak için gelişmiş görüntüleme modları geliştirilmiştir. Artık sürtünme, elektrik kuvvetleri, kapasitans, manyetik kuvvetler, iletkenlik, viskoelastisite, yüzey potansiyeli ve direnç dâhil olmak üzere AFM teknikleri ile birçok malzeme özelliği belirlenebilmektedir.

AFM'ler, bir prob ve numune arasındaki kuvveti ölçerek çalışır. Normal olarak, sonda 15-40 nm uç yarıçaplı 3-6 µm boyunda bir piramit olan keskin bir uçtur. Konvolüsyondan dolayı AFM'nin yanal çözünürlüğü düşük (~ 30 nm) olmasına rağmen, dikey çözünürlük 0.1 nm'ye kadar olabilir. Nanometre ölçeğinde görüntüleme için en önemli araçlardan biri olan AFM, numunenin yüzeyini tarayan keskin bir sondaya sahip bir konsol kullanır.

Görüntü çözünürlüğünü elde etmek için, AFM'ler genel olarak konsolun dikey ve yanal sapmalarını optik kolu kullanarak ölçebilir. Optik kol, bir lazer ışını konsoldan yansıtılarak çalışır. Yansıyan lazer ışını, dört bölümlü fotoğraf dedektöründen oluşan pozisyona duyarlı bir fotoğraf dedektörüne çarpar. Sinyallerin fotodetektör bölümleri arasındaki farklar, detektör üzerindeki lazer noktasının konumunu ve böylece konsolun açisal sapmalarını göstermektedir.

Piezo-seramik, ucu yüksek çözünürlükte konumlandırır. Piezoelektrik seramikler, voltaj gradyanı olduğunda genişleyen veya büzüşen bir malzeme sınıfıdır. Piezo-seramik, gelişigüzel yüksek hassasiyette üç boyutlu konumlandırma cihazları yaratmayı mümkün kılar.

Bir AFM için operasyon sırasında konsolun titreşip titreşmemesine bağlı olarak temas modu ve temassız mod adında iki ana çalışma modu vardır: Temas modunda, konsol örnek yüzeyi boyunca sürüklenir ve yüzeyin kıvrımlarını ölçmek için konsolun sapmasını kullanır. Temassız modda uç, rezonans frekansının biraz üzerinde titrer ve numunenin yüzeyine temas etmez. Van der Waals kuvvetleri gibi uzun menzilli kuvvetler, konsolun rezonans frekansını azaltır. Şekil 2.4’de AFM’nin şematik görüntüsü yer almaktadır.



Şekil 2.4: AFM’nin şematik görünümü.

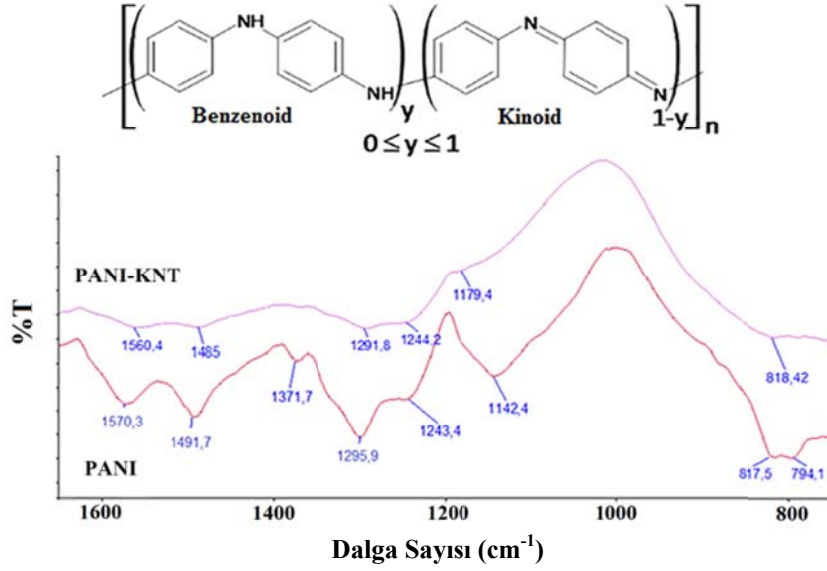
Temas modunda, AFM’ler numune üzerindeki kuvveti düzenlemek için geri bildirimler kullanır. AFM, sadece numune üzerindeki kuvveti ölçmekle kalmaz, aynı zamanda çok düşük kuvvetlerde görüntü elde edilmesini sağlayarak düzenler. Geri besleme döngüsü, ucun yüksekliğini kontrol eden tüp tarayıcıdan, numunenin yerel yüksekliğini ölçen konsol ve optik koldan ve tarayıcıya uygulanan voltajı ayarlayarak konsolun sapmasını sabit tutmaya çalışan bir geri besleme devresinden oluşur. İyi tasarlanmış bir geri besleme döngüsü, mikroskop performansı için önemlidir.



### 3. BULGULAR VE TARTIŞMA

#### 3.1 FTIR Spektrumları

PANI ve PANI-KNT kompozit örneklerinin FTIR spektrumları Şekil 3.1’de gösterilmiştir.



Şekil 3.1: PANI ve PANI-KNT kompozit örneklerinin FTIR spektrumları.

Şekil 3.1 inceleme yapıldığında, PANI'nin FTIR spektrumunda 1570 ile 1492 cm<sup>-1</sup>'deki sırasıyla kinoid ve benzenoid piklerinin, PANI-KNT kompozitinde 1560 ve 1485 cm<sup>-1</sup>'e kaydığı görülmektedir.

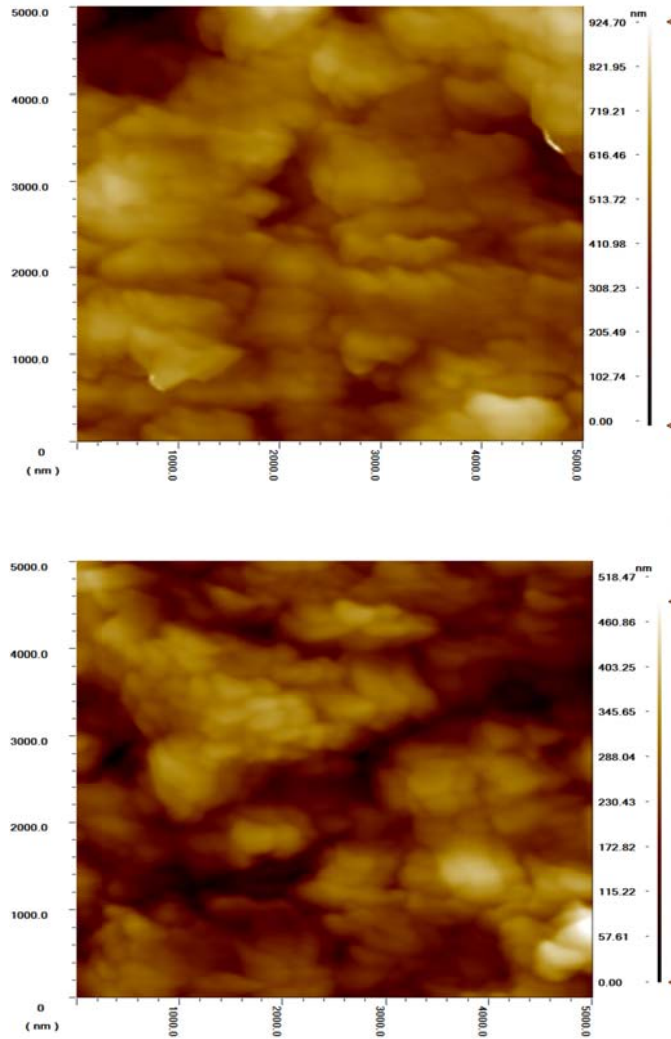
Elde edilen PANI'de kinoid pikinin şiddetinin benzoidekinden daha fazla olması PANI'nin yapısında kinoid gruplarının benzoide göre daha fazla olduğunu gösterir. 1243 ve 1296 cm<sup>-1</sup>'deki pikler sırasıyla benzenoid birimindeki C-N ve kinoid grubundaki C=N gruplarının titreşim modlarına aittir [60]. KNT ilavesiyle C=N titreşimi daha yüksek dalga boyuna kaymıştır. PANI'nin FTIR spektrumundaki 1142 cm<sup>-1</sup>'deki pik elektronların delokalizasyon derecesinin ölçüsü olarak düşünülmektedir [61]. Bu pikin kompozitte 1179 cm<sup>-1</sup>'e kaydığı görülmektedir.

Gözlenen bu kayma, KNT ilavesinin kinoid grupları ve KNT'ler arasındaki  $\pi$ - $\pi$  etkileşimi nedeniyle, PANI'nin delokalizasyon derecesini yani iletkenliğini değiştirdiğini gösterebilir.

Ayrıca PANI yapısına KNT katılmasıyla PANI piklerinin şiddetinde görülen azalmanın nedeni, KNT yüzeyine anilin monomerlerinin adsorplanması ve daha sonra da polimerizasyonunun polimerin titreşim modlarını sınırlaması olabilir.

### 3.2 AFM Analizleri

PANI ve PANI-KNT %1 kompozitinin AFM görüntüleri Şekil 3.2 (a-b)'de verilmiştir.

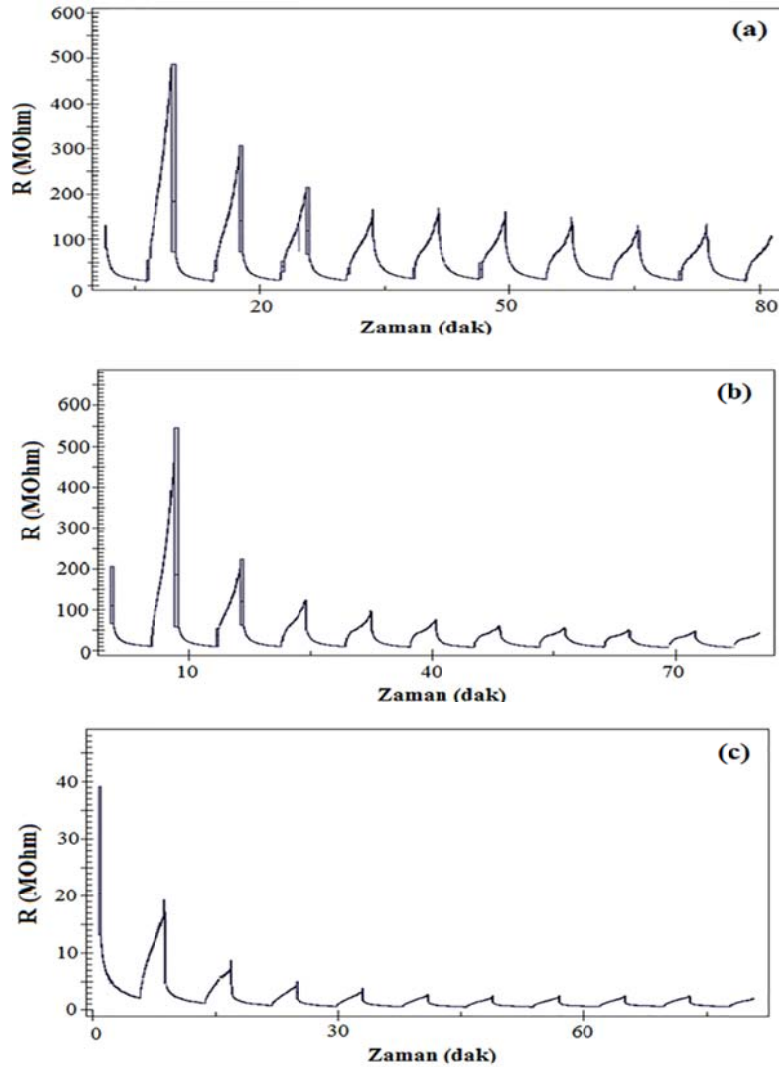


Şekil 3.2: AFM görüntüleri: (a) PANI ve (b) PANI-KNT %1.

PANI filminin granüler bir morfolojiye [62] sahip olduğu, KNT eklenmesiyle bu granüllerin küçüldüğü görülmektedir. Hesaplanan RMS yüzey pürüzlülüğü değeri PANI için 110 nm iken, PANI-KNT%1 kompoziti için 71 nm'dir. Kompozitte PANI granüllerindeki küçülmenin nedeni PANI ve KNT'ler arasındaki etkileşme olabilir.

### 3.3 Direnç Ölçümleri

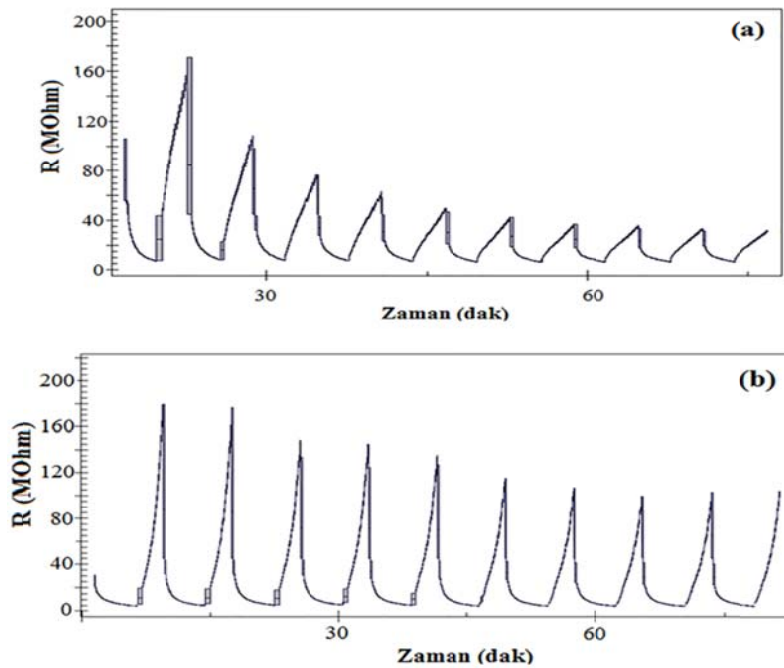
PANI'nin çeşitli yüzde derişimlerdeki NH<sub>3</sub> çözeltilerine maruz bırakılmasıyla direncinde zamanla meydana gelen değişimler Şekil 3.3 (a-c)'de gösterilmiştir.



Şekil 3.3: PANI'nin NH<sub>3</sub> çözelti buharlarına karşı direncindeki değişim: (a) %5, (b) %10, (c) %20.

$\text{NH}_3$  adsorpsiyonu ile direncin azalması, desorpsiyonu ile direncin artması n-tipi PANI'nin oluştuğunu göstermektedir. FTIR sonuçlarında görülen kinoid gruplarının fazlalığı bu durumu açıklayabilir. Ayrıca yapıda uzaklaşmadan kalan suyunda katkısı olabilir. Her üç derişimde de PANI'nin  $\text{NH}_3$ 'e karşı sensör yanıtının zamanla azaldığı görülmektedir. Şekil 3.3 (a-c) incelendiğinde PANI'nin direncindeki değişimin  $\text{NH}_3$  derişimi artışı ile azaldığı da gözlenmektedir.

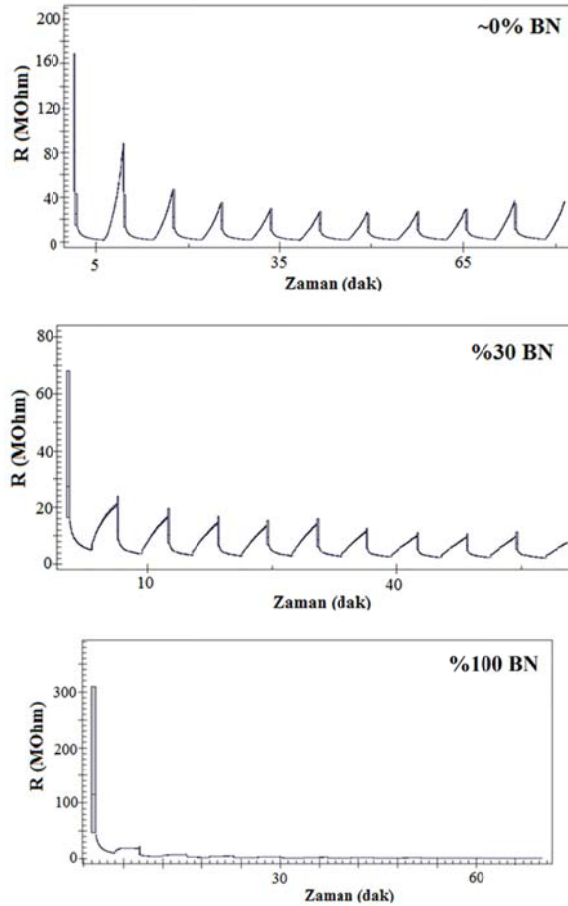
Şekil 3.4 (a-b)'de PANI-KNT%1 ve PANI-KNT%2'nin dirençlerinde %10'luk  $\text{NH}_3$  çözeltisi için zamanla gözlenen değişim incelendiğinde, KNT eklenmesiyle PANI'nin zamanla direnç değişimi azalırken, adsorpsiyon-desorpsiyon döngülerinde direnç değişimi kararlılığının PANI'ye göre arttığı görülmektedir.  $\text{NH}_3$  çözeltisi buharına tutulan PANI'nin direncinde kompozitlerine oranla daha fazla değişme meydana gelmesinin nedeni, PANI'nin kompozitlere oranla  $\text{NH}_3$  için daha fazla adsorpsiyon noktasının olması olabilir. Bu da başlangıç direncini yükseltir. PANI-KNT kompozitlerinin sensör yanıtlarının PANI'den daha düşük olmasının nedeni yüzeyinde karboksil grubu içeren KNT'lerin p-tipi yarı iletkenlik göstermesi olabilir [63].



**Şekil 3.4:** Kompozitlerin %10'luk  $\text{NH}_3$  çözeltisi için direnç-zaman değişimleri: (a) PANI-KNT%1, (b) PANI-KNT%2.

Farklı nem düzeylerinde PANI-KNT için direnç-zaman değişimi Şekil 3.5’de gösterilmektedir. Farklı nem düzeylerinde PANI-KNT%2’ün direnç değişimi (sensör yanıtı) incelendiğinde, nem düzeyi azaldıkça değişim artmıştır. PANI’nin iletkenliği su buharı varlığında proton etkisi nedeniyle artar. PANI emeraldin tuzunda birçok yüklü kısım (-NH-, -N-, -NH+, -NH<sub>2</sub>-, vb) bulunmaktadır. Bu yükler suyun ayrışma dengesini hidrojen bağı ve yük etkileşimleri aracılığıyla proton oluşumu yönüne değiştirir.

Sonuç olarak, PANI tarafından absorplanan su molekülleri proton kaynağı olarak davranır ve polimerin katkılama düzeyini değiştirir ve/veya absorplanan su moleküllerinin networku aracılığıyla yük iletilir [64]. Ayrıca su moleküllerinin aşırı miktarda olması amonyak moleküllerinin adsorpsiyonunu engeller ve iletim protonlar aracılığıyla yürütülür. Bu süreç amonyak için yarışmalı adsorpsiyonunu azaltır ve PANI ve PANI kompozitlerinin amonyak için zamanla direnç değişimini azaltır.



Şekil 3.5: PANI-KNT%2’nin %5’lik NH<sub>3</sub> çözeltisi için çeşitli bağıl nem (BN) düzeylerindeki direnç-zaman değişimleri.

## 4. SONUÇLAR

### 4.1 Genel Sonuçlar

PANI, benzersiz ve kontrol edilebilir kimyasal ve elektriksel, çevresel, termal, elektrokimyasal, ilginç elektronik, optik ve elektrooptik özellikleri son yıllarda yaygın olarak araştırmacılar tarafından çalışılmaktadır. PANI, yapısal esnekliğinden dolayı antikorozyon kaplamalar, enerji depolama sistemleri, gaz sensörleri ve elektrokatalitik cihazlar gibi birçok alanda potansiyel uygulamalarda kullanılan çok çeşitli ayarlanabilir özelliklere sahiptir. Bununla birlikte, PANI elektrokimyasal performansını ve elektrikli cihazların geliştirilmesindeki uygulamaları sınırlayan düşük iletkenliğe sahiptir. Bu sorunun üstesinden gelmek için CNT'ler, benzersiz yapıları ve mükemmel mekanik, elektriksel ve termal özellikleri ile yüksek yüzey alanlarından dolayı potansiyel adaylar olarak değerlendirilmiştir. PANI ve CNT'lerin avantajlarını birleştirmek amacıyla iki malzemenin kompozitlerini hazırlamak için bir yöntem ihtiyacı vardır.

CNT ve PANI'dan oluşan kompozitler, lityum iyon pillerde, süper kapasitörlerde, katalizörlerde, güneş pillerinde, nanocihazlarda, kimyasal sensörlerde ve biyosensörlerde farklı uygulamalar için geliştirilmiştir.

Kompozitlerin iyileştirilmiş stabilitesi, CNT tabakalarının mükemmel iletken ve mekanik özelliklerinin PANI'nın yüksek kapasitansı ile sinerjistik kombinasyonu sağlanmıştır.

Ayrıca, CNT'lerin PANI ile kaplanması, iletkenliği ve mekanik mukavemeti belirgin şekilde artırır, böylece bir elektrot malzemesi olarak mükemmel performans elde edilir. Bununla birlikte, bu çalışmaların çoğu normalde çevreye zararlı olabilecek toksik organik çözücüler gerektirir. Buna ilişkin, toksik organik çözücüler olmadan kolay ve etkili bir yöntem geliştirmek önemlidir.

## 4.2 Deneysel Sonuçlar

Bu alışmada PANI-KNT kompozitlerinin amonyak buharını algılama özellikleri incelendi. NH<sub>3</sub> adsorpsiyonu ile direncin azalması, desorpsiyonu ile direncin artması n-tipi PANI ve PANI-KNT kompozitlerinin oluştuğunu gösterdi. AFM ve FTIR ölümlerinde gözlenen farklılıklar PANI ve KNT'ler arasında bir etkileşim olduğunu doğruladı. PANI ve PANI-KNT kompozitlerin sensör yanıtlarının NH<sub>3</sub> derişimi artışı ile azaldığı gözlenirken, PANI-KNT kompozitlerinde KNT yüzdesi arttıka adsorpsiyon-desorpsiyon döngülerinde sensör yanıtı kararlılığının PANI'ye göre arttığı görüldü. PANI-KNT kompozitlerinin sensör yanıtının desorpsiyon modunda nem düzeyi arttıka azaldığı gözlendi.

## 5. KAYNAKLAR

- [1] Bhavana, A. D. and Michael, S. F., “Self-Doped Polyaniline Nanoparticle Dispersions Based on Boronic Acid–Phosphate Complexation”, *Macromolecules*, 42 (1), 164-168, (2009).
- [2] Gerard, M., Chaubey, A. and Malhotra B.D., “Application of conducting polymers to biosensors”, *Biosensors & Bioelectronics*, 345-359, 17, (2002).
- [3] Rahman, Md. A., Kumar, P., Park, D.S., Shim, Y.B., “Electrochemical Sensors Based on Organic Conjugated Polymers”, *Sensors*, 8(1), 118-141, (2008).
- [4] Komsiyiska, V., Tsakova G. and Staikov, G., “Electrochemical formation and properties of thin polyaniline films on Au(111) and p-Si(111)”, *Appl. Phys.*, A 87(3), 405-409, (2007).
- [5] Inzelt, G., Historical Background (Or: There Is Nothing New Under the Sun), in *Conducting Polymers*, Springer: Berlin, Heidelberg, 265-269, (2008).
- [6] Stejskal, J. and Gilbert, R.G., “Polyaniline. Preparation of a Conducting Polymer (IUPAC Technical Report)”, *Pure Appl. Chem.*, 74(5), 857-867, (2002).
- [7] Stejskal J., “Polyaniline: Preparation of a conducting polymer”, *Pure and Applied Chemistry*, 74, 8547-8867, (2010).
- [8] Kurmaev, E. Z., Katsnelson, M. I., Moeves, A., Magnuson, M., “Spectroscopic observation of polaron-lattice band structure in the conducting polymer polyaniline”, *Journal of Physics: Condensed Matter*, 13 (17), 3907-3912, (2001).
- [9] Azam, Z., Rahmani, M.B., Masdarolomoor, F., Pilehrood, S.H., “Room Temperature Gas Sensing Properties of Polyaniline/ZnO Nanocomposite Thin Films”, *Journal of Nanoelectronics and Optoelectronics*, 12(5), 465-471, (2017).
- [10] Gangopadhyay, R., Amitabha, A., “Conducting Polymer Nanocomposites: A Brief Overview”, *Chem. Mater.*, 12(3), 608-622, (2000).



- [11] Peng, Z., Guo, L., Zhang, Z., Tesche, B., Wilke, T., Ogermann, D., Hu, S., Kleinermanns, K., “Micelle-assisted one-pot synthesis of water-soluble polyaniline-gold composite particles”, *Langmuir*, 22, 10915-10918, (2006).
- [12] Zengin, H., Zhou, W., Jin, J., Czerw, R., Smith Jr., D.W., Echegoyen, L., Carroll, D.L., Foulger, S.H., Ballato, J., “Carbon Nanotube Doped Polyaniline”, *Adv. Mater.*, 14(20), 1480-1483, (2002).
- [13] Wang, J., Li, B., Ni, T., Dai, T., Lu, Y., “One-step synthesis of iodine doped polyaniline-reduced graphene oxide composite hydrogel with high capacitive properties”, *Compos. Sci. Technol.*, 109, 12-27, (2015).
- [14] Sarvi, A. and Sundararaj, U., “Electrical Permittivity and Electrical Conductivity of Multiwall Carbon Nanotube-Polyaniline (MWCNT-PANi) Core-Shell Nanofibers and MWCNT-PANi/polystyrene Composites”, *Macromol. Mater. Eng.*, 299, 1013-1020, (2014).
- [15] Xu, J., Yao, P., Jiang, Z., Liu, H., Li, X., Liu, L., Li, M. and Zheng, Y., “Preparation, morphology, and properties of conducting polyaniline-grafted multiwalled carbon nanotubes/epoxy composites”, *J. Appl. Polym. Sci.*, 125(1), E334, (2012).
- [16] Macdiarmid, A.G., Chiang, J.C., Richter, A.F., and Epstein, A.J., “Polyaniline: a new concept in conducting polymers”, *Synth. Met.*, 18(1-3), 285, (1987).
- [17] Chiang, J.C. and MacDiarmid, A.G., “‘Polyaniline’: Protonic acid doping of the emeraldine form to the metallic regime”, *Synth. Met.*, 13(1-3), 193, (1986).
- [18] Zeng, X.R. and KO, T.M., “Structure–conductivity relationships of iodine-doped polyaniline”, *J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys.*, 35, 1993-2001, (1997).
- [19] Stejskal, J., Trchova, M., Prokes, J. and Sapurina, I., “Brominated Polyaniline”, *Chem. Mater.*, 13, 4083-4086, (2001).
- [20] Wang, Z., Xiao, S., Zhu, Z., Long, X., Zheng, X., Lu, X. and Yang, S., “Cobalt-embedded nitrogen doped carbon nanotubes: a bifunctional catalyst for oxygen electrode reactions in a wide pH range”, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 7(7), 4048-4055, (2015).
- [21] Sharifi, T., Valvo, M., Gracia-Espino, E., Sandström, R., Edström, K. and Wagberg, T., “Hierarchical self-assembled structures based on nitrogen-

- doped carbon nanotubes as advanced negative electrodes for Li-ion batteries and 3D microbatteries”, *J. Power Sources*, 279, 581-592, (2015).
- [22] Volder, M.F.L.D., Tawfick, S.H., Baughman, R.H. and Hart, A.J., “Carbon nanotubes: present and future commercial applications”, *Science*, 339, 535-539, (2013).
- [23] Newcomb, B.A., Giannuzzi, L.A., Lyons, K.M., Gulgunje, P.V., “High resolution transmission electron microscopy study on polyacrylonitrile/carbon nanotube based carbon fibers and the effect of structure development on the thermal and electrical conductivities”, *Carbon*, 93, 502-514, (2015).
- [24] Benito, R.M., Sofia, M.V.D., Aaron, M.G., Mauricio, T., Pilar, M. and Manuel, B., “Aligned carbon nanotube/silicon carbide hybrid materials with high electrical conductivity, superhydrophobicity and superoleophilicity”, *Carbon*, 80, 120-124, (2014).
- [25] Mohammad, J., Jerome, F.V., Pavol, F., David, D., Gisele, B., Valerie, M., “Charge carrier transport and low electrical percolation threshold in multiwalled carbon nanotube polymer nanocomposites”, *Carbon*, 76, 10-15, (2014).
- [26] Strauch, J., Anis, B. and Kuntscher, C.A., “High-pressure optical study of bromine-doped single-walled carbon nanotube films”, *Phys. Status Solid. (b)*, 251(12), 2378-2383, (2014).
- [27] Fanchini, G., Unalan, H.E. and Chhowalla, M., “Modification of transparent and conducting single wall carbon nanotube thin films via bromine functionalization”, *Appl. Phys. Lett.*, 90(9), 092114, (2007).
- [28] Lee, R.S., Kim, H.J., Fischer, J.E., Thess, A. and Smalley, R.E., “Conductivity enhancement in single-walled carbon nanotube bundles doped with K and Br”, *Nature*, 388(6639), 255-257, (1997).
- [29] Sandler, J., Shaffer, M.S.P., Prasse, T., Bauhofer, W., Schulte, K., Windle, A.H., “Development of a dispersion process for carbon nanotubes in an epoxy matrix and the resulting electrical properties”, *Polymer*, 40, 5967-5971, (1999).
- [30] Qian, D., Dickey, E.C., Andrews, R., Rantell, T.D., “Load transfer and deformation mechanisms in carbon nanotube-polystyrene composites”, *Appl. Phys. Lett.*, 76, 2868-2870, (2000).

- [31] Tang, W., Santare, M.H., Advani, S.G., "Melt processing and mechanical property characterization of multi-walled carbon nanotube/high density polyethylene (MWNT/HDPE) composite films", *Carbon*, 41, 2779-2785, (2003).
- [32] Park, S.J., Cho, M.S., Lim, S.T., Choi H.J., Jhon, M.S., "Synthesis and Dispersion Characteristics of Multi-Walled Carbon Nanotube Composites with Poly(methyl methacrylate) Prepared by In-Situ Bulk Polymerization", *Macromol Rapid Commun*, 24, 1070-1073, (2003).
- [33] Li, N., Lee, Y. and Ong, L.H., "A polyaniline and nafion composite film as a rechargeable battery", *J. Appl. Electrochem.*, 22, 512-516, (1992).
- [34] Teasdale, P.R.; Wallace, G.G., "Molecular recognition using conducting polymers: basis of an electrochemical sensing technology", *Analyst*, 118, 324-329, (1993).
- [35] Boyle, A., Genies, E.M., Lapkowski, M., "Application of the electronic conducting polymers as sensors: polyaniline in the solid state for detection of solvent vapors and polypyrrole for detection of biological ions in solutions", *Synthetic Metal*, 28, 769-774, (1989).
- [36] Debarnot, D.N., Epailard, F.P., "Polyaniline as a new sensitive layer for gas sensors", *Analytica Chimica Acta*, 475, 1-15, (2003).
- [37] Lubentsov, B.Z., Timofeeva, O.N., Khidekel, M.L., "Conducting polymer interaction with gaseous substances II. PANI-H<sub>2</sub>O, PANI-NH<sub>3</sub>", *Synthetic Metals*, 45, 235-240, (1991).
- [38] Krutovertsov, S.A., Sorokin, S.I., Zorin, A.V., Letuchy, Yu.A., Antonova, O.Yu., "Polymer film based sensors for ammonia detection", *Sensors and Actuators*, B(7), 492-494, (1992).
- [39] Yuan, J., El-Sherif, M.A., MacDiarmid, A.G., Jones, W.E., Jr., "Fiber optic chemical sensors using a modified conducting polymer cladding", *In Proceedings of SPIE, The International Society for Optical Engineering*, , 170-179, (2001).
- [40] Cao, Y., Andreatta, A., Heeger, A.J., Smith, P., "Influence of chemical polymerisation conditions on the properties of polyaniline", *Polymer*, 30, 2305-2311, (1989).

- [41] Asha, G.S.L. and Kishore, N., “Synthesis and X-ray diffraction study of polyaniline doped with chromium oxide”, *AIP Conf. Proc.*, 1536(1), 617-618, (2013).
- [42] Kaitsuka, Y. and Goto, H., “UV light induces dedoping of polyaniline”, *Polymers*, 8(2), 34-37, (2016).
- [43] Asturias-Soberanis, G.E., MacDiarmid, A.G., “Oxidative and polymeric acid doping of polyaniline and related Donnan phenomena”, *Graduate School of Arts and Sciences, University of Pennsylvania*, (1992).  
<https://repository.upenn.edu/dissertations/AAI9227607>
- [44] Avlyanov, J.K., “Polyaniline: conformational changes induced in solution by variation of solvent and doping level”, *Synth. Met.*, 72(1), 65-71, (1995).
- [45] MacDiarmid, A. and Epstein, A.J., “The concept of secondary doping as applied to polyaniline”, *Synth. Met.*, 65(2-3), 103-116, (1994).
- [46] Gospodinova, N. and Terlemezyan, L., “Conducting polymers prepared by oxidative polymerization: polyaniline”, *Prog. Polym. Sci.*, 23(8), 1443-1484, (1998).
- [47] Pandey, S., “Highly sensitive and selective chemiresistor gas/vapor sensors based on polyaniline nanocomposite: a comprehensive review”, *J. Sci. Adv. Mater. Device*, 1(4), 431-453, (2016).
- [48] Al-Daghman, A.N., “Synthesis and spectroscopic properties of conducting polymer polyaniline (ES)”, *Synthesis*, 47, 18-22. (2015).
- [49] Friend, M.S. and Deore, B., *Self doped conducting polymers*, Canada: John Wiley and Sons, 12-13, (2007).
- [50] Bhadra, S., Khastgir, D., Singha, N.K., Lee, J.H., “Progress in preparation, processing and applications of polyaniline”, *Progress in Polymer Science*, 34(8), 783-810, (2009).
- [51] MacDiarmid, A.G., Chiang, J.C., Richter, A.F., Epstein, A.J., “Polyaniline: a new concept in conducting polymers”, *Synthetic Met.*, 18, 285-290, (1987).
- [52] Eising, M., Cava, C.E., Salvatierra, R.V., Zarbin, A.J. G., Roman, L.S., “Doping effect on self-assembled films of polyaniline and carbon nanotube applied as ammonia gas sensor”, *Sens. Actuators, B Chem.*, 245, 25-33, (2017).
- [53] Ibrahim, S.A., Rahman, N.A., Abu Bakar, M. H., Girei, S. H., Yaacob, M.H., Ahmad, H., M. A. Mahdi, “Room temperature ammonia sensing using

- tapered multimode fiber coated with polyaniline nanofibers”, *Opt. Express*, 23(3), 2837-2845, (2015).
- [54] Sharma, S., Hussain, S., Singh, S., Islam, S., “MWCNT-conducting polymer composite based ammonia gas sensors: A new approach for complete recovery process”, *Sens. Actuators B Chem.*, 194, 213-219, (2014).
- [55] Yun, J., Sun Im, J., Hyung-Il, K., Young-Seak, L., “Effect of oxyfluorination on gas sensing behavior of polyaniline-coated multi-walled carbon nanotubes”, *Appl. Surf. Sci.*, 258, 3462-3468, (2012).
- [56] Kar, P., Choudhury, A., “Carboxylic acid functionalized multi-walled carbon nanotube doped polyaniline for chloroform sensors”, *Sens. Actuators B Chem.*, 183, 25-33, (2013).
- [57] Mitesh, P., Chandran, B., Dong-Weon, L., “PANI and Graphene/PANI Nanocomposite Films — Comparative Toluene Gas Sensing Behavior”, *Sensors*, 13(12), 16611-16624, (2013).
- [58] Painter, P.C., Coleman, M.M., Koenig, J.L., *The Theory of Vibrational Spectroscopy and its Application to the Polymeric Materials*, Chichester: John Wiley & Sons, (1982).
- [59] Koenig, J.L., *Spectroscopy of Polymers*, Amsterdam: Elsevier, (1999).
- [60] Puliyalil, H., Slobodian, P., Sedlacik, M., Benlikaya, R., Riha, P., Ostrikov, K.K., Cvelbar U., “Plasma-enabled sensing of urea and related amides on polyaniline”, *Front. Chem. Sci. Eng.*, 10(2), 265-272, (2016).
- [61] Abdulla, S., Mathew, T.L., Pullithadathil, B., “Highly sensitive, room temperature gas sensor based on polyaniline-multiwalled carbon nanotubes (PANI/MWCNTs) nanocomposite for trace-level ammonia detection”, *Sensors Act.B*, 221, 1523-1524, (2015).
- [62] Srivastava, S., Sharma, S.S., Kumar, S., Agrawal, S., Singh, M., Vijay, Y. K., “Characterization of gas sensing behavior of multi walled carbon nanotube polyaniline composite films”, *Int. J. H. Energy*, 34, 8444-8450 (2009).
- [63] Maiti, U.N., Lee, W.J., Lee, J.M., Oh, Y., Kim, J.Y., Kim, J.E., Shim, J., Han, T.H., Kim, S.O., “25th anniversary article: Chemically modified/doped carbon nanotubes & graphene for optimized nanostructures & nanodevices”, *Adv. Mater.*, 26, 40-67, (2014).

- [64] Kumar, R., Yadav, B.C., “Humidity sensing investigation on nanostructured polyaniline synthesized via chemical polymerization method”, *Mater. Lett.*, 167, 300-302, (2016).