

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**İYON KATKILI HİDROJEL – METAL KONTAKLARDA
ELEKTRİKSEL ÖZELLİKLERİN İNCELENMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Sevcan ERDOĞAN

Fizik Mühendisliği Anabilim Dalı

Fizik Mühendisliği Programı

HAZİRAN 2012

**İYON KATKILI HİDROJEL – METAL KONTAKLARDA
ELEKTRİKSEL ÖZELLİKLERİN İNCELENMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**Sevcan ERDOĞAN
(509081123)**

Fizik Mühendisliği Anabilim Dalı

Fizik Mühendisliği Programı

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Yaşar YILMAZ

HAZİRAN 2012

İTÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü'nün 509081123 numaralı Yüksek Lisans Öğrencisi **Sevcan ERDOĞAN**, ilgili yönetmeliklerin belirlediği gerekli tüm şartları yerine getirdikten sonra hazırladığı "**İYON KATKILI HİDROJEL – METAL KONTAKLARDA ELEKTRİKSEL ÖZELLİKLERİN İNCELENMESİ**" başlıklı tezini aşağıdaki imzaları olan jüri önünde başarı ile sunmuştur.

Tez Danışmanı : **Prof. Dr. Yaşar YILMAZ**
İstanbul Teknik Üniversitesi

Jüri Üyeleri : **Prof. Dr. Yaşar YILMAZ**
İstanbul Teknik Üniversitesi

Prof. Dr. Cenap Ş. ÖZBEN
İstanbul Teknik Üniversitesi

Doç. Dr. Orhan GÜNEY
İstanbul Teknik Üniversitesi

Teslim Tarihi : **4 Mayıs 2012**
Savunma Tarihi : **7 Haziran 2012**

Filizlenen yeni aileme,

ÖNSÖZ

Lisansüstü eğitimim boyunca, eşsiz katkı ve yol göstericiliği ile *makro dünyayı* anlamamda büyük katkıları olan değerli hocam Sayın Prof. Dr. Yaşar Yılmaz'a, sahip olduğu bilgi ve deneyimlerle beni yönlendiren, değerli fikir ve yorumlarıyla çalışmama destek veren Dr. Ali Gelir'e ve bu çalışmanın temelini oluşturmada büyük katkı sağlayan Dr. Esra Alveroğlu Durucu'ya desteklerinden dolayı saygı ve teşekkürlerimi sunarım.

Farklı bakış açılarıyla çalışmama yön vermeme yardımcı olan, güler yüzleriyle her zaman yanımda bulunan, düşen enerjimi verdiğimiz kahve molalarıyla toplamamı sağlayan çalışma arkadaşlarım Araş. Gör. Nesrin Atmaca Çelebioğlu, Araş. Gör. Alptekin Yıldız, Araş. Gör. Ahmet Talha Üzümcü, Nooshin Yavarinia ve diğer MOSPEKT çalışanlarına teşekkür ederim.

Tez çalışmam süresince, karşılaştığım sıkıntıları pozitif enerjisi, güler yüzü ve sabrıyla aşmamı sağlayan ev arkadaşım ve biricik kardeşim Cansu Erdoğan'a, yanımda olmasalar da desteklerini esirgemeyen annem Saliha Erdoğan'a ve babam Şakir Erdoğan'a, ayrıca beni kendi kızları gibi benimseyip, desteklerini asla eksik etmeyen Gülbüz Tabanlı ve Aliosman Tabanlı'ya, sonsuz sevgi ve teşekkürlerimi sunarım.

Bu çalışmada kullanılan deney düzeneğinin tasarlanması ve üretiminde çok büyük katkısı olan ve hayatıma girdiği ilk günden beri her anımı güzelleştiren, Araş. Gör. Hasan Tabanlı'ya, sevgisini, emeğini ve sonsuz sabrını bir an olsun esirgemediği için çok teşekkür ederim.

Haziran 2012

Sevcan ERDOĞAN
(Fizikçi)

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖNSÖZ	vii
İÇİNDEKİLER	ix
KISALTMALAR.....	xi
ÇİZELGE LİSTESİ.....	xiii
ŞEKİL LİSTESİ.....	xv
SEMBOL LİSTESİ.....	xix
ÖZET	xxi
SUMMARY	xxiii
1. GİRİŞ	1
2. POLİMERLER İLE İLGİLİ TEORİK ALTYAPI.....	5
2.1 Polimerik Jeller.....	5
2.1.1 Polimer nedir?	5
2.1.1.1 Hidrojel nedir?	7
2.1.2 Polimerizasyon reaksiyonları	8
2.1.2.1 Basamak (kondenzasyon) polimerizasyonu	9
2.1.2.2 Zincir (katılma) polimerizasyonu	11
2.1.2.3 Jelleşme.....	12
2.2 İletkenlik Kavramı.....	14
2.2.1 Elektronik iletkenlik	16
2.2.2 İyonik iletkenlik.....	19
2.3 Polimerlerin Elektriksel Özellikleri.....	21
3. METALLER İLE İLGİLİ TEORİK ALTYAPI.....	25
3.1 Metallerin Genel Özellikleri.....	25
3.2 Metallerin Sınıflandırılması.....	25
3.3 Platin.....	26
3.3.1 Platinin fiziksel ve kimyasal özellikleri.....	26
3.4 Alüminyum	27
3.4.1 Alüminyumun fiziksel ve kimyasal özellikleri	28
3.4.2 1xxx alaşımlanmamış alüminyum ailesi	30
3.4.2.1 1050 alaşımı.....	31
3.4.3 Alüminyum oksit filmlerinin yapısı ve özellikleri.....	31
4. ANODİZASYON	35
4.1 Anodik Oksit Tabaka Oluşturabilecek Metaller	36
4.2 Anodizasyon Sürecinde Meydana Gelen Kimyasal Reaksiyonlar	37
4.3 Anodik Oksit Film Büyütme Modları	40
4.4 Bariyer ve Gözenekli Oksit Tabakası	41

4.5 Amorf ve Kristalin Oksit Tabakası	42
4.6 İyon Göç Mekanizması.....	43
4.7 Alüminyumun Anodizasyonu.....	44
4.7.1 Bariyer tipi oksit film.....	46
4.7.2 Gözenek tipi oksit film	48
4.8 Alüminyum Anodizasyon Kinetiği.....	50
4.9 Gözenekli Alümina Uygulamaları.....	52
4.10 Anodik Oksit Filmlerde İletkenlik Mekanizması	53
4.10.1 Platin/platin sistemlerindeki iletkenlik mekanizması	54
4.10.2 Platin/alüminyum sistemlerindeki iletkenlik mekanizması	56
5. DENEYSEL ÇALIŞMA	61
5.1 Elektriksel Ölçümlerde Kullanılacak Jellerin Sentezlenmesi.....	61
5.2 Elektriksel Ölçümlerin Yapılacağı Deney Düzeneklerinin Tasarlanması.....	63
5.3 Elektriksel Ölçümler	65
5.3.1 Saf su – metal kontaklarının incelenmesi	66
5.3.1.1 Platin/platin levhaların kullanıldığı kontaklar	66
5.3.1.2 Alüminyum/alüminyum levhaların kullanıldığı kontaklar	69
5.3.1.3 Platin/alüminyum levhaların kullanıldığı kontaklar	72
5.3.2 Polimerik jel – metal kontaklarının incelenmesi	75
5.3.2.1 Platin/platin levhaların kullanıldığı kontaklar	76
5.3.2.2 Alüminyum/alüminyum levhaların kullanıldığı kontaklar	79
5.3.2.3 Platin/alüminyum levhaların kullanıldığı kontaklar	80
5.3.2.4 Histerezis eğrilerinin incelenmesi.....	93
6. SONUÇ VE ÖNERİLER	97
KAYNAKLAR.....	103
EKLER	111
EK A	113
EK B	117
ÖZGEÇMİŞ	119

KISALTMALAR

AAm	: Akrilamid (Monomer)
Al	: Alüminyum
Al₂O₃	: Alüminyum oksit (Alümina)
APS	: Amonyum persülfat (Başlatıcı)
Ar	: Argon
Bi	: Bizmut
BIS	: N-N'-metilen bisakrilamid (Çapraz bağlayıcı)
C₂H₄	: Etilen
Co	: Kobalt
EGaIn	: Ötektik galyum indiyum (Sıvı elektrot)
Fe₂O₃	: Demir oksit
GaAs	: Galyum arsenit
Ge	: Germanyum
Hf	: Hafniyum
H₂SO₄	: Sülfürik asit
HCl	: Hidroklorik asit
HfO₂	: Hafniyum oksit (Hafnia)
IACS	: International Annealed Copper Standard
IUPAC	: International Union of Pure and Applied Chemistry
Kr	: Kripton
Maptak	: Metakrilaminopropiltrimetil amonyum klorür
Mn	: Mangan
Nb	: Niyobyum
Ni	: Nikel
PAAm	: Poliakrilamid (Akrilamid polimeri)
PMMA	: Polimetil metakrilat
Sb	: Antimon
SEM	: Scanning Electron Microscope
Si	: Silisyum
Sn	: Kalay
Ta	: Tantal
TEM	: Transmission Electron Microscope
Ti	: Titanyum
W	: Tungsten (Volfram)
Xe	: Ksenon
Zr	: Zirkonyum
ZrO₂	: Zirkonyum oksit (Zirkonya)

ÇİZELGE LİSTESİ

	<u>Sayfa</u>
Çizelge 2.1 : Basamak ve zincir polimerizasyonlarının büyüme mekanizması.....	9
Çizelge 3.1 : Platinin genel özellikleri.	27
Çizelge 3.2 : Alüminyumun genel özellikleri.	29
Çizelge 3.3 : Alüminyum alaşım elementleri.....	30
Çizelge 3.4 : 1050 Alaşımının içeriği.....	31
Çizelge 4.1 : Bariyer ve gözenek tipi oksit filmlerin karşılaştırılması	46
Çizelge 4.2 : Bariyer tipi oksitlerin anodizasyon oranları.....	48
Çizelge 5.1 : Stokiyometrik oranda sentezlenen PAAm jelleri için gerekli malzeme miktarları.	63
Çizelge 5.2 : Saf su tutabilen malzemede ve polimerik jelde alınan ölçümlerde elde edilen doğrultma oranlarının karşılaştırılması.....	85
Çizelge B.1 : Stokiyometrik oranın yarısı kadar çapraz bağlayıcı içeren jellerin doğrultma oranları.....	117
Çizelge B.2 : Stokiyometrik oranın 2 katı kadar çapraz bağlayıcı içeren jellerin doğrultma oranları.....	117

ŞEKİL LİSTESİ

	<u>Sayfa</u>
Şekil 2.1 : a) Lineer zincir, b) Dallanmış zincir, c) Ağ yapı veya jel.....	6
Şekil 2.2 : Katılma polimerizasyonu mekanizması.....	11
Şekil 2.3 : Etilenin serbest radikal polimerizasyon adımları: a) başlama, b) büyüme, c) zincir transferi, d) sonlanma.	12
Şekil 2.4 : (a) Bethe latisi ($Z=3$), (b) Bal peteği latisi ($Z=3$), (c) Kare latis ($Z=4$), (d) Üçgen latis ($Z=6$).	13
Şekil 2.5 : Kare latis üzerinde sızma.....	14
Şekil 2.6 : Çeşitli malzemelerin oda sıcaklığındaki iletkenlikleri.	15
Şekil 2.7 : (a) Yalıtkan malzeme için bant diagramı, (b) İletken malzeme için bant diagramı.	17
Şekil 2.8 : Yarıiletken malzeme için bant diagramı.	18
Şekil 2.9 : (a) p -tipi yarıiletken malzeme için bant diagramı, (b) n -tipi yarıiletken malzeme için bant diagramı.	19
Şekil 2.10 : Konjuge çift bağlar	22
Şekil 2.11 : (a) Jel elektrolit, (b) Polielektrolit jel.	23
Şekil 3.1 : Alüminyum üzerindeki oksit ve hidroksit filmlerin yapısı.	32
Şekil 3.2 : Termal oksit filmin büyüme modelinin şematik gösterimi.	32
Şekil 3.3 : Kaynamış saf suya 1 saat süreyle daldırılan alüminyum örneğin TEM görüntüsü.	33
Şekil 4.1 : Anodizasyon işlemi için gerekli elektrokimyasal hücre.....	35
Şekil 4.2 : Anodizasyon işlemine uygun metaller.....	37
Şekil 4.3 : Anodizasyon işlemi sırasında incelenmesi gereken ara yüzler.....	38
Şekil 4.4 : Anodizasyon işlemi sırasında ara yüzlerde meydana gelen geçişler.	39
Şekil 4.5 : Anodik oksit film büyütme modları (i =akım, V =gerilim, h_f =film kalınlığı).	40
Şekil 4.6 : İyon göç mekanizması	44
Şekil 4.7 : Bariyer ve gözenekli oksit tabakası oluşumunun şematik gösterimi.	45
Şekil 4.8 : Bariyer oksit tabakası (a) bulk yapı (b) kesit gösterimi.....	47
Şekil 4.9 : Bariyer oksit tabakası resimleri (a) TEM (b) SEM	47
Şekil 4.10 : İdeal yapıdaki gözenekli oksit tabakası (a) bulk yapı (b) kesit gösterimi	49
Şekil 4.11 : Eş alan modelinde (a) bariyer oksit tabakası (b) gözenekli oksit tabakası	49
Şekil 4.12 : (a) Gözenekli anodik alümina, (b) Mükemmel altıgen düzende gözenekli anodik alümina.	50
Şekil 4.13 : Potansiyostatik yöntemle gözenekli alümina oluşumunda akımın zamanla değişimi.	51

Şekil 4.14	: Potansiyostatik yöntemle gözenekli alümina oluşumu.....	51
Şekil 4.15	: Gözenekli oksit tabakasının şablon olarak kullanılma yöntemi	52
Şekil 4.16	: Gözenekli anodik alüminanın şablon olarak kullanıldığı platin nanotel dizileri	53
Şekil 4.17	: Platin levhalar arasında saf suyun iyonizasyonu.	55
Şekil 4.18	: Alüminyumun anot olarak kutuplandığı sistem.....	56
Şekil 4.19	: Alüminyumun katot olarak kutuplandığı sistem.	57
Şekil 4.20	: Alüminyum elektrodun kullanıldığı sistemde elde edilen akım – gerilim eğrisi.	58
Şekil 5.1	: Poliakrilamid jelinin ağ yapısının şematik gösterimi.	63
Şekil 5.2	: Elektriksel ölçümlerin alındığı deney düzeneğinin şematik gösterimi.	64
Şekil 5.3	: Ölçüm gereksinimleri göz önüne alınarak tasarlanan deney düzeneği.	64
Şekil 5.4	: Su tutabilen malzemenin platin levhalar arasında sabit gerilim altında akımın zamanla değişimi.	67
Şekil 5.5	: Su tutabilen malzemenin platin levhalar arasında sabit gerilim altında akımın zamanla değişimi (normalize edilmiş).	67
Şekil 5.6	: Su tutabilen malzemenin platin levhalar arasında gerilim taraması eğrisi.....	68
Şekil 5.7	: Doğrultma oranlarının tarama sayısı ile değişimi.....	69
Şekil 5.8	: Su tutabilen malzemenin alüminyum levhalar arasında çift yönlü gerilim taraması eğrisi.....	70
Şekil 5.9	: Su tutabilen malzemenin alüminyum levhalar arasında tek yönlü gerilim taraması eğrisi.....	71
Şekil 5.10	: Alüminyumun tek yönlü kutuplanmasından sonra alınan gerilim taraması eğrisi.	72
Şekil 5.11	: Su tutabilen malzemenin platin/alüminyum levhalar arasında sabit gerilim altında akımın zamanla değişimi.	73
Şekil 5.12	: Su tutabilen malzemenin platin/alüminyum levhalar arasında gerilim taraması eğrisi.....	74
Şekil 5.13	: Su tutabilen malzemenin platin/alüminyum levhalar arasında ölçüm sayısı ile doğrultma oranı değişimi eğrisi.	75
Şekil 5.14	: 4 Molar PAAm (2 kat BIS) jelinin $m/m_0 = 1.50$ şişme derecesinde platin levhalar arasında sabit gerilim altında akımın zamanla değişimi.	76
Şekil 5.15	: 2 Molar PAAm (stokiyometrik BIS) jelinin $m/m_0 = 1.50$ şişme derecesinde platin levhalar arasında gerilim taraması eğrisi.	77
Şekil 5.16	: 4 Molar PAAm (stokiyometrik BIS) jelinin $m/m_0 = 1.2$ şişme derecesinde platin levhalar arasında gerilim taraması eğrisi.	78
Şekil 5.17	: 1 Molar PAAm (stokiyometrik BIS) jelinin $m/m_0 = 6.7$ şişme derecesinde platin levhalar arasında gerilim taraması eğrisi.	79
Şekil 5.18	: 2 Molar PAAm (stokiyometrik BIS) jelinin $m/m_0 = 1.50$ şişme derecesinde alüminyum levhalar arasında gerilim taraması eğrisi.	80

Şekil 5.19	: 2 Molar PAAm (stokiyometrik BIS) jelinin $m/m_0 = 1.50$ şişme derecesinde platin/alüminyum levhalar arasında sabit gerilim altında akımın zamanla değişimi.	81
Şekil 5.20	: 2 Molar PAAm (stokiyometrik BIS) jelinin platin/alüminyum levhalar arasında sabit gerilimden sonra uygulanan gerilim taraması eğrisi.	82
Şekil 5.21	: 5 Molar PAAm (2 kat BIS) jelinin $m/m_0 = 2.0$ şişme derecesinde platin/alüminyum levhalar arasında gerilim taraması eğrisi.	83
Şekil 5.22	: 5 Molar PAAm (2 kat BIS) jelinin $m/m_0 = 2.0$ şişme derecesinde platin/alüminyum levhalar arasında doğrultma oranının gerilim ile değişimi.	84
Şekil 5.23	: 5 Molar PAAm (2 kat BIS) jelinin $m/m_0 = 2.0$ şişme derecesinde platin/alüminyum levhalar arasında doğrultma oranının tarama sayısı ile değişimi.	84
Şekil 5.24	: Saf su tutabilen malzemede ve polimerik jelde alınan ölçümler sonunda elde edilen doğrultma oranlarının karşılaştırılması.	86
Şekil 5.25	: Stokiyometrik oranın iki katında çapraz bağlayıcı içeren jellerde doğrultma oranının monomer konsantrasyonuna göre değişimi.	87
Şekil 5.26	: Stokiyometrik oranın iki katında çapraz bağlayıcı içeren ($m/m_0 = 1.75$) jellerin doğrultma oranının molariteye göre değişimi.	88
Şekil 5.27	: Stokiyometrik oranın yarısında çapraz bağlayıcı içeren ($m/m_0 = 1.75$) jellerin doğrultma oranının molariteye göre değişimi.	89
Şekil 5.28	: Farklı çapraz bağlayıcı oranına sahip jellerin sabit şişme derecesinde ($m/m_0 = 1.50$) 10 V gerilim altında akımlarındaki değişim.	90
Şekil 5.29	: Farklı çapraz bağlayıcı oranına sahip jellerin sabit şişme derecesinde ($m/m_0 = 3.00$) 10 V gerilim altında akımlarındaki değişim.	91
Şekil 5.30	: Stokiyometrik oranın yarısında BIS içeren jellerin doğrultma oranının molarite ve şişme derecesine göre değişimi	92
Şekil 5.31	: Stokiyometrik oranın iki katında BIS içeren jellerin doğrultma oranının, molarite ve şişme derecesine göre değişimi.	93
Şekil 5.32	: 4 Molar PAAm jelinin platin elektrotlar arasında farklı yönlü kutuplanmalara verdiği cevaplar.	94
Şekil 5.33	: 5 Molar PAAm jelinin alüminyum/platin elektrotlar arasında farklı yönlü kutuplanmalara verdiği cevaplar.	94
Şekil 5.34	: 4 Molar PAAm jelinin alüminyum elektrotlar arasında farklı yönlü kutuplanmalara verdiği cevaplar.	95
Şekil 6.1	: Stokiyometrik oranın yarısında çapraz bağlayıcı içeren jellerde maksimum doğrultmanın elde edildiği akım – gerilim eğrisi.	99
Şekil 6.2	: Stokiyometrik oranın iki katında çapraz bağlayıcı içeren jellerde maksimum doğrultmanın elde edildiği akım – gerilim eğrisi.	100
Şekil A.1	: Alüminyum/su tutabilen malzeme/alüminyum contağında çift yönlü tarama deneyinde çekilen alüminyum elektrot resimleri (a) Deney öncesi (katot) (b) Deney sonrası (katot)	113

Şekil A.2	: Alüminyum/su tutabilen malzeme/alüminyum kontağında çift yönlü tarama deneyinde çekilen alüminyum elektrot resimleri (a) Deney öncesi (anot) (b) Deney sonrası (anot)	113
Şekil A.3	: Alüminyum/su tutabilen malzeme/alüminyum kontağında tek yönlü tarama deneyinde çekilen alüminyum elektrot resimleri (a) Deney öncesi (anot) (b) Deney sonrası (anot)	114
Şekil A.4	: Alüminyum/su tutabilen malzeme/alüminyum kontağında tek yönlü tarama deneyinde çekilen alüminyum elektrot resimleri (a) Deney öncesi (katot) (b) Deney sonrası (katot)	114
Şekil A.5	: Platin/su tutabilen malzeme/alüminyum kontağında çift yönlü tarama deneyinde çekilen alüminyum elektrot resimleri (a) Deney öncesi (anot) (b) Deney sonrası (anot).....	114
Şekil A.6	: Alüminyum/hidrojel/alüminyum kontağında çift yönlü tarama deneyinde çekilen alüminyum elektrot resimleri (a) Deney öncesi (anot) (b) Deney sonrası (anot).....	115
Şekil A.7	: Alüminyum/hidrojel/alüminyum kontağında çift yönlü tarama deneyinde çekilen alüminyum elektrot resimleri (a) Deney öncesi (katot) (b) Deney sonrası (katot).....	115
Şekil A.8	: Platin/hidrojel/alüminyum kontağında çift yönlü tarama deneyinde çekilen alüminyum elektrot resimleri (a) Deney öncesi (anot) (b) Deney sonrası (anot).....	115

SEMBOL LİSTESİ

p	: Monomerin polimere dönüşme olasılığı
p_c	: Monomerin polimere dönüşme olasılığının kritik değeri
ρ	: Özdirenç
R	: Ölçülen direnç
A	: Elektrotların yüzey alanı
l	: Elektrotlar arası uzaklık
μ	: Mobilite
z	: İyon yükü
e	: Elektronik yük
η	: Viskozite
r	: İyon yarıçapı
π	: Pi
σ	: Sigma
ρ	: Yoğunluk
K	: Kelvin sıcaklığı
k_B	: Boltzman Sabiti
T	: Mutlak sıcaklık
i	: Akım
V	: Gerilim
h_f	: Film kalınlığı
t^+	: Toplam katyon taşıma sayısı
t^-	: Toplam anyon taşıma sayısı
δ_{oe}	: Oksit/elektrolit arayüzünde oluşan oksit kalınlığı
δ_{mo}	: Metal/oksit arayüzünde oluşan oksit kalınlığı
δ_t	: Toplam oksit kalınlığı
i^+	: Anyonik akım
i^-	: Katyonik akım
i_t	: Toplam iyonik akım

İYON KATKILI HİDROJEL – METAL KONTAKLARDA ELEKTRİKSEL ÖZELLİKLERİN İNCELENMESİ

ÖZET

Elektronik endüstrisinin gelişmesi ile elektronik aygıtlar, günlük hayatın vazgeçilmez bir parçası haline gelmiştir. Elektronik aygıtların üretiminde kullanılan inorganik yarıiletken malzemelerin işletim maliyetinin yüksek olması, araştırmaları alternatif hammadde arayışına yönlendirmiştir. Bu noktada, organik yarıiletkenler getirdikleri düşük maliyet, geniş ve esnek yüzeylere uygulanabilme, üretim süreçlerindeki kolaylık ve hız gibi avantajlarıyla dikkat çekmektedir. Ayrıca, malzemenin canlı dokulara uyumlu olması da son yıllarda organik devre elemanı çalışmalarının büyük artış göstermesini sağlamaktadır.

Plastik malzemeler bugüne kadar elektriksel izolasyon gerektiren her yerde kullanıldıklarından mükemmel birer yalıtkan olarak bilinirlerdi, fakat elektronik ve malzeme bilminde yaşanan gelişmeler ile polimerlerin iletken olabileceğinin bulunması üzerine organik elektronik çalışmaları hız kazanmıştır. Polimer malzemelerin uygulama alanına göre değişiklik gösterebilen iletkenlik mekanizması, konjuge bağlarla elektronlar üzerinden sağlanabileceği gibi, polimer üzerine eklenen metal tozları ya da iyonize olabilen tuzlarla da sağlanabilmektedir.

Jeller teknolojik açıdan birçok uygulama alanına sahip olan malzemelerdir. Kuru hallerinde yalıtkan olan jeller, suyu seven çapraz bağlı polimer ağı sayesinde elektroliti fiziksel bir kafes gibi sararak hem mekanik bütünlüğü korumakta, hem de uygulanan elektrik alan altında iyonik iletkenliğin sağlanmasına ortam hazırlamaktadır. Bu tez çalışmasında, monomer olarak akrilamid molekülünün kullanıldığı poliakrilamid jelleri saf su ortamında şişirilmiş ve farklı metallerle kontak edilerek elektriksel özellikleri incelenmiştir. Çalışma süresince kontak elektrodu olarak iki farklı metal kullanılmıştır. Bunlar; kıymetli metal sınıfa giren platin ve %99.5 saflıkta 1050 kalite alüminyum alaşımıdır.

Bu çalışmada hidrojel – metal kontağının akım karakteri 5 V, 10 V, 30 V sabit gerilim altında ve $-10\text{ V} \rightarrow +10\text{ V}$ aralığında gerilim taraması yapılarak incelenmiştir. Alınan elektriksel ölçümlerde, platin elektrotların kullanıldığı simetrik (platin/hidrojel/platin) kontaklarda, akımın her iki yöndeki kutuplamaya aynı cevabı verdiği yani kontağın omik karaktere sahip olduğu görülmüştür. Alüminyum elektrot ile yapılan asimetrik (platin/hidrojel/alüminyum) eklemlerde ise, akımın her iki yöndeki kutuplamaya aynı cevabı vermediği, akım – gerilim eğrisinin diyot karakteri gösterdiği gözlenmiştir. Bu şekilde elde edilen kontaklar doğrultucu kontak karakterindedir. Alüminyumun farklı davranışının nedeni araştırılmış ve alüminyumun anot olarak kutuplandığı ölçümlerde, alüminyum ile hidrojel arasında gerçekleşen bir etkileşim sonucu alüminyum yüzeyi üzerinde yüksek dirençli, yalıtkan özelliğe sahip oksit tabaka oluşumu gözlenmiştir. Bu tabakanın oluşum nedenleri araştırılmış ve yapılan literatür taraması sonucunda, anodizasyon adı verilen elektrokimyasal bir işlem ile alüminyum,

zirkonyum, titanyum, tantal, niyobyum, hafniyum gibi metaller üzerinde oluşturulan oksit tabakasının, akımı doğrultma özelliğine sahip olduğu görülmüştür.

Anodizasyon işlemi adı verilen bu yöntemde, sisteme bir gerilim verilmesi ile elektrolit içindeki iyonların ayrışması ve bu iyonlardan negatif yüklü olan oksijen anyonlarının pozitif kutup olan anoda çekilerek, metal yüzeyinde reaksiyon oluşturması şeklinde açıklanmaktadır. Gerçekleşen reaksiyon sonucu anot metali yüzeyinde oksit tabakası oluşmakta ve bu oksit tabakası, metal yüzeylerin korozyon direncini arttırmada, elektronik endüstrisinde dielektrik malzeme uygulamalarında, organik ya da metalik pigmentlerin eklenmesi ile dekoratif kaplama olarak yüzey işlem uygulamalarında kullanılmaktadır. Ayrıca, alüminyumun asidik elektrolit ortamda anodizasyonu sırasında meydana gelen yüksek düzendeki gözenekli yapı, nanoyapıların sentezi için de kullanılabilir.

Bu tez çalışması kapsamında, elektriksel ölçümde kullanılacak metal elektrot seçiminin çok önemli olduğu, platin gibi kararlı elektrotlar ile yapılan kontaklarda jelin elektriksel özellikleri ile ilgili doğru cevap alınacağı fakat alüminyum gibi elektrik alan altında üzerinde yüksek dirençli bir oksit tabakası gelişen elektrotlarda sağlıklı ölçüm alınamayacağı görülmüştür. Ayrıca, anodizasyon adı verilen elektrokimyasal süreçte kullanılan geleneksel elektrolitlerin yerine *yarıiletken jel elektrolitler* kullanılmış ve geleneksel elektrolitlerle karşılaştırma yapıldığında oksit tabakasının daha hızlı oluştuğu gözlemlenmiştir. Oluşan bu oksit tabakasının doğrultucu kontak özelliği gösterdiği gözlemlenmiş ve bu özellik kullanılarak organik diyot üretilebileceği görülmüştür. Monomer konsantrasyonu, şişme derecesi, çapraz bağlayıcı konsantrasyonu gibi parametreler değiştirilerek jel elektrolitin içyapısı değiştirilmiş ve alüminyum elektrot üzerinde biriken oksit tabakasının gösterdiği doğrultma özelliği incelenerek polimer jel diyotun en uygun çalışma aralığı bulunmaya çalışılmıştır. Alınan ölçümler sonucunda, 7 V gerilim için akımı yaklaşık 830 kat doğrultabilen jel diyot yapılmıştır.

Bu çalışma, organik elektronik devre elemanı çalışmalarına bir alternatif olması açısından önem taşımaktadır. Yüksek lisans çalışması süresi bu eklemlerdeki iletkenlik mekanizmasının anlaşılabilmesi ve yorumlanabilmesi açısından kısıtlı bir süre olsa da anodizasyon işlemi ile polimer diyot yapılabileceği konusunda yol gösterici bir çalışma olmuştur.

INVESTIGATION OF ELECTRICAL PROPERTIES IN ION DOPED HYDROGEL – METAL CONTACTS

SUMMARY

Today, with development of the electronics industry, electronic devices have become an indispensable part of daily life. Inorganic semiconductor materials are used in the production of electronic devices. Processing cost of these materials is too high. Therefore, studies in this field turned to the search for alternative raw materials. At this point, organic semiconductor materials draw attention to the advantages such as ease and speed production processes, applicable to wide and flexible surfaces. In addition to these, the materials are compatible with living tissues. For these reasons, organic circuit element studies show a significant increase in recent years.

Plastic materials used in places that require electrical isolation up to now, because it was known as a good insulating material. But with the recent developments in electronics and material science, conductivity of polymers was discovered and organic electronics studies were accelerated. The mechanism of the conductivity in polymeric materials indicates changes according to field of application. Conductivity can be provided by electrons with conjugated bonds or with added metal powders, by ions with added ionizable salts in polymers.

Polymer hydrogel materials are three-dimensional network, which can be formed by crosslinking hydrophilic polymer chains. A hydrogel exhibits the ability to swell in water and absorb a significant amount (about 1000 times of the initial volume of the gel) of water within its structure, but that will not dissolve in water. Polymer network contains only 5% – 10% of whole polymer volume. Gel materials have many technological applications. Hydrogels are electrical insulator in their dried state. When gels swell in an appropriate solution, ions can move in the gel thus they become conductive. Due to hydrophilic cross-linked polymer network structure, hydrogels surround electrolyte like a physical cage. So, it protects the mechanical integrity of the system and under the applied electric field, it leads to ionic conductivity. Due to the conductivity properties and compatibility to biological systems, hydrogels provide us a strong motivation in the field of design in organic electronic devices.

The first section of this thesis contains theoretical background, we explain monomer-polymer concepts and polymerization and we provide some information about polymeric gels and conductive polymers briefly. In the second chapter, we give some information about physical and chemical properties of the electrode metals aluminum and platinum. The section after this part, we give detailed information about the anodization process, aluminum anodization and applications. After this section, chapter of experimental study was started. The experimental study part, ambient conditions of the experiments and molecules used in the gel synthesis are described in details and we have compared the results of electrical measurements.

In this thesis, polyacrylamide gels, which contain different acrylamide monomer molarity and different crosslinker BIS molarity, were swollen in pure water and contacted with different metals for investigate electrical properties of these contacts. During the study, two different metals are used as contact electrodes. These are; platinum and 1050 quality aluminum alloy which contains 99.5% pure aluminum. Two different experiments were carried out during the thesis. One of these is constant-voltage experiments and the other is voltage-sweep experiments. In constant-voltage experiments, the current is measured for constant voltages (5 V, 10 V and 30 V). In voltage-sweep experiments, the current is measured with 0.5 V constant sweep rate ($0 \rightarrow -10$ V and $0 \rightarrow +10$ V). Symmetric and asymmetric contact systems are examined separately. The contacts have symmetric platinum/hydrogel/platinum, aluminum/hydrogel/aluminum, and asymmetric aluminum/hydrogel/platinum composition. In voltage-sweep experiments of platinum/hydrogel/platinum contacts, the current can flow in both directions with the same response so the contact behaves like an ohmic contact. In the case of platinum electrodes, there is no interaction with water and the electrode under applied the electric field. There is no difference between the platinum electrode surfaces before and after experiments. But in the contacts of aluminum electrodes, the current can flow in both directions with different response. This different behavior arises from anodization process which increases the resistance of the aluminum/hydrogel contact. Different behaviors of the aluminum contacts were investigated and an interaction between aluminum anode and hydrogel was observed. There is a considerable difference between the surface aluminum electrodes before and after the experiments. After the experiments, there is a white oxide layer on aluminum electrode surfaces. Images of these surfaces are given in the thesis. In a asymmetric contact, aluminum/hydrogel/platinum, the current behaves like an ohmic contact for the first sweep, but as the number of sweep is increased the current decreases and the oxide layer thickness (resistance) increases gradually. As a result, the current gradually decreases by oxidation of aluminum and current passes only in one direction.

Anodization (anodic oxidation) is an electrochemical process used to increase the thickness of the natural oxide layer on the surface of the metal by applying an electrical potential or current, using the metal as anode in a suitable electrolyte system. The oxide film is formed with cations from the metal surface and oxygen-containing anions from the electrolyte. Depending on the experimental growth conditions, the oxides show different structures and are divided into two groups. The first one is the barrier films: they are compact films, with high electric and ionic resistivities and are formed in neutral or slightly alkaline electrolytes which are not solve the oxide film. The second one is the porous films: they are formed generally in acidic electrolytes with a porous region extending from the film/electrolyte interface to close to the metal surface. All the oxide films formed by this way do not have the rectification property, only some of the metals may have this property. The valve metals, Al, Nb, Ta, Zr, Nb, etc. introduced by Gunterschultze and Betz, have this behaviour.

Anodic treatment of aluminum has considerable scientific and technological interest due to its diverse applications. For example, they have been used to improve corrosion resistance of metal surface, applied in the electronic industry as dielectric film formation for use in electrolytic capacitors, used in decorative layers by adding organic or metallic pigments, and self-organized nanopore structures obtained during

the anodization of aluminum in acidic electrolytes for synthesis of highly ordered nanostructures.

In this thesis we observed that the selection of metal electrode which used for electrical measurements is very important. In contacts with inert electrodes like platinum, no oxidation is observed. But in aluminum contacts, the formation of high-resistant oxide layer is observed. So in asymmetric contacts, the current-voltage characteristic is like a diode. The aluminum oxide layer blocks the current in one direction and passes the current in the other direction. This method can be used for developing industrial rectifiers, organic circuit element.

We studied the anodic oxidation of aluminum via polymeric hydrogel, polyacrylamide, instead of traditional electrolytes. The hydrogels was sandwiched between the platinum and aluminum electrodes, and the external voltage was applied. We observed that the rectification differs considerably from the ordinary systems. It reaches to 830 for 7 V for a specific composition and swelling ratio of the gel. We have shown that the rectification can be tuned by changing many parameters, like polymer composition, swelling ratio, the voltage applied time etc. It was concluded that the chemical reactions between the aluminum and free ions (H^+ and OH^-) occur more effectively when the ions are trapped in the dense regions on the surface of the gel. Increasing monomer and crosslinker concentration for some specific values results in more rapid and more effective oxidation. Oxide formation rate increases when the crosslinker concentration increases. The time to reach the maximum oxidation becomes very short due to the still water trapped in the gel, where we conclude that the chemical reactions for oxidation become very effective.

This study is important in terms of an alternative study for studies of organic circuit element. Duration of master thesis is insufficient to understand and to interpret the conductivity mechanism as a whole for these contacts but this thesis can be considered as a guide study for producing a polymer diode by anodization process. For the utilization of these diodes more long-term studies will be needed. These hydrogel diodes could be used in flexible and compatible with biological environments. The current-voltage characteristic of the polymeric gel electrolyte/aluminum junction can be changed by changing doping concentration, swelling ratio, crosslinking molecule concentration, etc. that will be discussed in our future works.

1. GİRİŞ

Dünyadaki en büyük endüstri haline gelen elektronik endüstrisinin temeli, yarıiletken devre elemanlarına dolayısıyla yarıiletkenlere dayanmaktadır. Yarıiletken teknolojisi, günlük hayatın her aşamasında kullanılan görüntülü/görüntüsüz iletişim araçlarında, bilgisayarlarda, bilgi depolama araçlarında görülmektedir. Yarıiletken elektroniği, her yıl binlerce teknik yazının yayınlandığı, sürekli olarak değişime ve gelişime sahip olan bir endüstridir.

Yarıiletken teknolojisinin gelişimi kabaca üç bölüme ayrılabilir. 1947 yılında ilk transistörün bulunmasından önceki dönemde yapılan yayınlardan sadece birkaçı dikkat çekmiştir. Bulk (yığın) yarıiletken (çoğunlukla Ge, Si, GaAs) çalışmalarının yoğun olarak yapıldığı ikinci dönemde ise, yarıiletken fiziği anlaşılmaya ve yarıiletken teknolojisi gelişmeye başlamıştır. 1970'lerin sonunda kuantum kuyuları, heteroyapılar, nanoyapılar (nanotüpler, nanoteller ve kuantum noktalar) ve organik yarıiletkenlerin gelişimiyle birlikte yeni bir çağ başlamış, yapılan çalışmalar ve yayınlanan teknik yazılarda büyük artış gözlenmiştir [1].

Organik devre elemanları, daha kolay üretilebilme, daha kolay ölçeklenebilme, daha ucuza mal olma ve daha basit olmaları nedeniyle inorganik devre elemanlarına göre daha avantajlıdır. Buna ek olarak, insan ve hayvan dokuları ile uyumlu olmaları da uygulama açısından çok büyük yarar sağlamaktadır.

Polimerler, monomer adı verilen küçük moleküllerin birbirlerine tekrarlar halinde eklenmesiyle oluşan uzun zincirli makro moleküllerdir. Polimerler, çapraz bağlayıcı yoğunluğuna göre küçükten büyüğe, lineer, dallanmış ve ağ yapıda olabilmektedir. Dallanma, polimerin çözünürlüğünü düşürdüğü için ağsı yapıdaki polimerler çözücü içerisinde dağılmazlar. İzotropik olarak şişip büzülebilen bu ağ yapılı polimerlere jel adı verilmektedir.

Polimerler, elektriksel yalıtkanlığı iyi olan malzemeler olarak bilinmektedir. Polimerlerin kolay işlenme, ucuz, esnek ve hafif olma özellikleri ile metallerin

yüksek iletkenlik özelliğini tek bir malzemede toplayabilmek her zaman ilgi çeken bir araştırma konusu olmuştur. Bu amaçla yapılan çalışmalarda, polimerler üç farklı mekanizma denenerek iletken hale getirilmeye çalışılmıştır. Bu konudaki ilk çalışmalarda polimerler, metal tozları gibi iletken parçacıklar ile karıştırılmış ve iletkenlik, polimer örgüsüne enjekte edilen bu parçacıklar üzerinden sağlanmıştır. Polimerlerin iletkenliği üzerine yapılan çalışmaların bazılarında ise, polimer içerisine iyonize olabilen uygun tuzlar eklenmiş ve iletkenliğin iyonlar üzerinden sağlanmasına çalışılmıştır. Bu yöntemde elde edilen polielektrolit polimerler yalıtkan özelliğini korurken, iletkenliği sağlayan diğer bileşenin taşıyıcısı görevindedir [2]. Polimerlerin elektriksel olarak iletken olabileceği ise 1970’li yıllarda keşfedilmiş ve bu çalışmaları ile Shirakawa ve arkadaşlarına 2000 yılı Nobel Kimya Ödülü verilmiştir [3, 4].

Tekstilden elektroniğe, sağlık sektöründen otomotive kadar birçok alanda rahatlıkla kullanılmakta olan polimerik malzemeler organik devre elemanı tasarımında da kullanılmaktadır. Polimerik malzemelerin bu kadar yaygın kullanılmasının sebepleri, çok yönlü kullanıma yatkın, hafif, güvenli, dayanıklı ve düşük maliyetli olmalarıdır. Konjuge polimerler, devre elemanlarının üretilmesi açısından büyük potansiyele sahiptir. Dolayısıyla bu malzemeler, Schottky diyotlar [5], FET’ler (alan etkili transistörler) [6], LED’ler (ışık yayan diyotlar) [7] ve fotodedektörler [8] gibi elektronik devre elemanlarında kullanılabilmektedir. Son zamanlarda yapılan bazı çalışmalarda ise, polielektrolit polimerler kullanarak diyot özelliği gösteren malzemeler üretilmeye çalışılmıştır [9, 10]. Bu malzemelerdeki yük taşıyıcıları, elektron ya da deşikler (holler) değil polielektrolit üzerindeki çevre iyonlarıdır. Yarıiletken polimerik jel sentezi sırasında, jele bağlanan özel moleküllere ait çevre (counter) iyonları, uygulanan elektrik alan altında hareket ederek iletkenliği sağlamaktadır. Eksi ve artı çevre iyonu içeren moleküllerle katkılanan jeller, *p*-tipi veya *n*-tipi olarak sentezlenebilmektedir. Bu şekilde sentezlenmiş polimerik jeller, bir diyot haline getirilmiş ve bu yolla elde edilen jel diyotun akım gerilim davranışları, jelin şişme derecesiyle ve katkı iyonlarının yoğunluğuyla değiştirilebilmiştir [11].

Bu tez çalışmasında ise, yarıiletken polimerik jeller uygun metal elektrotlar ile kontak edilerek elektriksel özellikleri incelenmiştir. Metal elektrot ve polimerik jel ara yüzünde gerçekleşen reaksiyonlar anlaşılma çalışılmış ve alüminyum elektrot ile

kontak edilen jellerdeki ölçümlerin diğer metallere göre farklı davranış sergilediği görülmüştür. Alüminyumun farklı davranışının nedeni araştırılmış ve elektriksel ölçüm sırasında alüminyumun üzerinde oksit film oluşumu gözlenmiştir. Elektriksel olarak yalıtkan özelliğe sahip bu oksit film, anodizasyon adı verilen elektrokimyasal bir süreç sonucunda oluşmaktadır.

Anodizasyon (anodik oksidasyon ya da eloksal), uygun bir elektrolit ortamda bir metal yüzeye (M) elektriksel akım ya da potansiyel uygulanması ile oksit bir film (M_xO_y) oluşturulması işlemidir [12]. Alüminyumun anodizasyon çalışmaları, farklı uygulama alanlarına sahip olmasından dolayı son yıllarda ilgi çeken bir konu olmuştur. Anodik oksit film, metal yüzeylerin korozyon direncini arttırmada, elektronik endüstrisinde dielektrik malzeme uygulamalarında, organik ya da metalik pigmentlerin eklenmesi ile dekoratif kaplama olarak yüzey işlem uygulamalarında kullanılmaktadır. Ayrıca, alüminyumun asidik elektrolit ortamda anodizasyonu sırasında meydana gelen yüksek düzendeki gözenekli yapı, nanoyapıların sentezi için en sık kullanılan yöntem haline gelmiştir [13].

Alüminyum, titanyum, zirkonyum gibi valve metallerin uygun elektrolit ortamında anot olarak kutuplanması sonucunda üzerinde gelişen oksit tabakası akımı doğrultma (rektifikasyon) özelliğine sahiptir. Yani bir yöndeki kutuplamaya düşük direnç gösterirken, diğer yöndeki kutuplamaya yüksek direnç göstererek akımı tek yönde geçirmektedir. Bu özelliğe sahip kontaklar ve elektrolitik doğrultma mekanizması literatürde çok eski yıllardan bu yana çalışılan bir konudur [14–18].

Bu tez çalışması kapsamında, geleneksel elektrolitlerin yerine yarıiletken jel elektrolit kullanılmış ve geleneksel elektrolitlerle karşılaştırma yapıldığında oksit tabakasının daha hızlı ve daha verimli bir şekilde oluştuğu gözlemlenmiştir. Bu sistemde, katalizör görevi gören jel elektrolitlerin morfolojisi değiştirildiğinde oluşan oksit tabakasının gösterdiği doğrultma değişmekte ve böylece üretilen elektronik aygıtın özellikleri de kolayca değişebilmektedir. Bu şekilde elde edilen aygıtların farklı kullanım amaçlarına hizmet edebilmesi bu çalışmayı özgün bir çalışma haline getirmektedir. Bu açıdan bakıldığında, çalışılan bu konu bilimsel öneme sahip olduğu kadar ticari bir potansiyele de sahiptir.

Tez çalışmasının birinci bölümünde, çalışmanın ana ünitesini oluşturan polimer malzemeler, jeller, jelleşme teorileri ve iletkenlik ile ilgili kavramsal açıklamalara yer verilmiştir. Tezin teorik altyapı içeren diğer bölümünde, çalışma boyunca elektriksel ölçümlerde elektrot olarak kullanılan metaller hakkında genel bilgiler verilmiştir. Bu kısımdan sonra gelen bölümde ise, anodizasyon işlemi, alüminyumun anodizasyonu ve uygulamaları konusunda ayrıntılı bilgi verilmiş ve deneysel çalışma kısmına geçilmiştir. Deneysel çalışma kısmında, yapılan deneylerin ortam koşulları, kullanılan moleküller ile ilgili detaylı bilgiler verilmiş ve jel sentezi ayrıntılı olarak anlatılmıştır. Sentezlenen jeller ile yapılan elektriksel ölçümler karşılaştırmalı olarak verilmiş ve alüminyum içeren kontaklardaki farklı davranışın nedeninin alüminyum üzerinde oluşan anodik oksit filminden kaynaklandığı düşünülmüştür. Alüminyum üzerinde biriken oksit tipi belirlenmiş ve bu oksit tabakadan faydalanarak polimerik jel diyot üretilmeye çalışılmıştır. Bu diyotun, en yüksek doğrultma oranına sahip olduğu en uygun çalışma aralığı, kullanılan elektrolit jelin özellikleri değiştirilerek incelenmiştir.

2. POLİMERLER İLE İLGİLİ TEORİK ALTYAPI

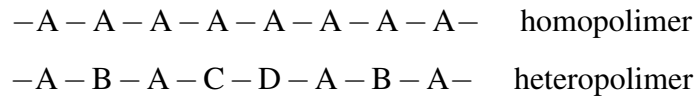
Farklı metallerle kontak ettirilerek elektriksel özellikleri incelenmek istenen hidro-jelleri daha iyi anlayabilmek için monomer – polimer kavramı ve polimerleşme reaksiyonlarından kısaca bahsetmek gerekmektedir. Bu bölümde ilk olarak, polimerler ve polimerleşme reaksiyonları hakkında bilgi verilecektir. Ardından, jellerin genel tanımından ve jelleşme modellerinden bahsedilecektir. Bölüm sonunda ise iletkenlik kavramı, iletken polimerlerin keşfi, teknolojiye kullanıldıkları yerler ve organik devre elemanlarına geçiş konusuna değinilecektir.

2.1 Polimerik Jeller

2.1.1 Polimer nedir?

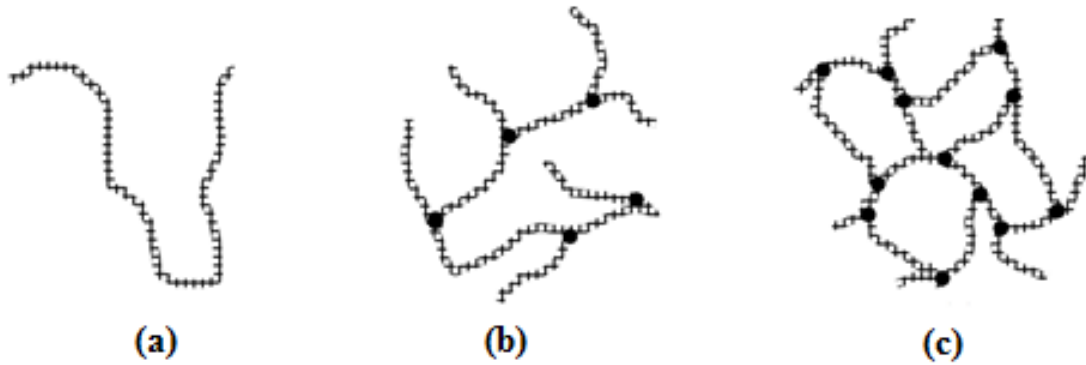
Monomer adı verilen küçük mol kütleli kimyasal yapılar, kovalent bağlarla uç uca eklenerek uzun zincir şeklinde moleküller oluştururlar. Bu yapılara *polimer* denir. Polimerler yirmi ile on milyar arasında monomere sahip olabilir. Bilinen en uzun polimer kromozomdur. Kesin bir sınır olmamakla birlikte, genellikle yirmiden daha az monomere sahip olan yapılara ise *oligomer* denir [19].

Polimer tek tip monomerden oluşuyorsa *homopolimer*, farklı tip monomerlerden oluşuyorsa *heteropolimer* adını alır.



DNA ve protein gibi birçok biyopolimer heteropolimerdir. Heteropolimer iki farklı tip monomerden oluşuyorsa *kopolimer*, üç farklı tip monomerden oluşuyorsa *terpolimer* adını alır. DNA dört farklı tür monomerden (nükleotidden) oluşurken, proteinler yirmi farklı tür monomerden (aminoasitten) oluşmuştur [19].

Polimer zincirlerinin biçimleri polimer özelliklerini etkiler. Polimer molekülleri doğrusal, dallanmış veya çapraz bağlı yapılarda olabilir. Polimer zincirini oluşturan monomerler sadece çiftli bağ yapabiliyorsa oluşan zincir lineerdir. Polimerler düz zincirli olabileceği gibi dallanmış yapıda da olabilirler. Bunun için, ikiden fazla sayıda bağ yapabilen monomerlere sahip olması gerekmektedir. Çapraz bağ yapan monomerlerin sayısı belli bir değerin üzerinde ise, polimer zincirleri birbirleriyle karşılaşır ve dalların birbirine bağlanmasına neden olurlar. Bu bağlanmaların sonucunda ağ yapıda bir polimer oluşur. Bir diğer ifadeyle çapraz bağ oranının fazla olması ağ yapılı polimere yol açmaktadır. Ağ yapılı polimerde tüm zincirler birbirlerine kovalent bağlarla bağlı oldukları için sistem bir tek molekül gibi düşünülmektedir. Yani ağ yapılı polimerden bir zincirin çekilmesi, polimer örneğin tümünü harekete geçirmektedir [20]. Polimerlerin yapısal çeşitliliği ile ilgili temsili bir çizim Şekil 2.1’de verilmiştir. Şekil 2.1’deki noktalar, çapraz bağ yapabilen monomerleri göstermektedir.



Şekil 2.1: a) Lineer zincir, b) Dallanmış zincir, c) Ağ yapı veya jel.

Doğrusal ya da dallanmış zincirlere sahip bir polimer eritilebilir ya da uygun çözücülerde çözünebilir, fakat dallanmanın artması polimerin çözünürlüğünü düşürür. Polimerin çözünmesi iki aşamada gerçekleşir. İlk aşamada, çözücü moleküllerinin polimer içerisine difüz etmesi sonucu polimer şişer. Bu ilk aşama doğrusal, dallanmış, az ya da çok çapraz bağ içeren tüm polimerlerde gözlenir. İkinci aşamada ise şişen polimer, çözelti içinde dağılır. Yoğun çapraz bağ içeren polimerlerde ikinci aşama gözlenmemektedir, bu sebeple ağ yapılı bir polimerin eritilmesi ya da çözünmesi mümkün değildir [21].

Bulunduğu kabın bir ucundan diğer ucuna kadar uzanan, çözücü içerisinde dağılmayıp izotropik olarak şişip büzülebilen, birbirlerine çapraz bağlayıcı moleküller ile bağlanmış ağ yapılı polimerlere *jel* denir. Jeller, farklı parametreler göze alınarak sınıflandırılabilir. Kaynağına göre bakıldığında *doğal jel*, *sentetik jel* ve *hibrid jel* (doğal ve sentetik jel karışımı) olarak sınıflandırılabilen jeller, polimer ağlarının bulunduğu ortama göre incelendiğinde *hidrojel*, *organojel*, *liojel*, *alkojel* ve *aerojel* olarak sınıflandırılabilir. Hidrojellerin çözücüsü su, organojellerin çözücüsü organik çözeltiler, liojellerin çözücüsü yağlı çözeltiler, alkojellerin çözücüsü alkollü çözeltiler, aerojellerin çözücüsü ise havadır. Çapraz bağlanmanın oluşum mekanizmasına göre jeller, *kimyasal jeller* ya da *fiziksel jeller* olarak da sınıflandırılabilir. Kimyasal jeller, polimer zincirlerinin kimyasal bağlarla (kovalent bağ) bağlanarak ağı bir yapı oluşturmasıyla meydana gelirken, fiziksel jeller, zayıf kuvvetlerle fiziksel (hidrojen bağı, Van Der Waals kuvvetleri, hidrofobik ve iyonik etkileşimler) bağlanmalarla meydana gelir. Oluşan jel yapısı ve özellikleri, hazırlama yöntemlerine göre değişiklik göstermektedir [22].

2.1.1.1 Hidrojel nedir?

Hidrojeller, hidrofilik polimer zincirlerinin kimyasal bağlarla bağlanıp üç boyutlu polimer ağı oluşturmasıyla meydana gelen, suda çözünmeyerek, kuru ağırlığının 1000 katından fazla miktarda çözeltiyi emip üzerinde tutabilen malzemelerdir. Polimer ağı, jelin toplam hacminin sadece %5 – %10'unu kapsamaktadır [23].

Yaşayan organizmalar büyük ölçüde jellerden meydana gelmektedir. Dış deri katmanları, kemik, tırnak ve diş hariç tüm memeli dokuları, %90'dan fazla su içeren protein ve polisakkarit ağlarından meydana gelen sulu jel malzemelerden oluşmuştur. Bu malzemeler, organizmanın etkin bir şekilde iyon ve molekül transferi yapmasını sağlamaktadır [22]. Hidrojeller, fazla miktarda su içerdiğinden (%90 – %95) doğal dokuya benzer bir elastikiyete sahiptir. Jeller biyolojik ortamlara uyumlu olmaları nedeniyle doku mühendisliğinde ve biyomedikal uygulamalarda kullanılabilir. Hidrojeller çevreye duyarlıdır, bu sebeple *akıllı malzeme* olarak adlandırılmaktadırlar [23]. Çözücü bileşimi, pH, tuz konsantrasyonu, sıcaklık, ışık yoğunluğu, glikoz konsantrasyonu, dışarıdan elektrik alan uygulanması gibi değişiklikleri algılar ve böyle bir değişim sonucunda üzerinde tuttuğu çözeltiyi

bırakarak hacmini değiştirebilmektedir. Hidrojellerin evreye olan bu duyarlılıkları ilaç iletim sistemi ve biyosensörler gibi uygulamalarda kullanılmaktadır [24].

Hidrojeller, suyu seven çapraz bağlı polimer ağı sayesinde elektroliti fiziksel bir kafes gibi sararak hem mekanik bütünlüğü korumakta, hem de uygulanan elektrik alan altında iyonik iletkenliğin sağlanması ortam hazırlamaktadır. Hidrojellerin iyonik iletkenlikleri, jelleşme sırasında eklenebilecek katkı molekülleri yardımı ile arttırılabilmektedir [25]. Hidrojellerin hem iletkenlik özelliği hem de biyolojik sistemlere uyum sağlaması, bu çalışmanın ana konusu olan organik devre elemanı tasarlanması alanında güçlü bir motivasyon sağlamaktadır.

2.1.2 Polimerizasyon reaksiyonları

Küçük monomerlerden başlayarak büyük polimer birimlerinin elde edilmesine yol açan reaksiyonlara *polimerizasyon (polimerleşme)* denir. Polimerizasyon reaksiyonu için en temel gereksinim, bir monomerin molekülleri diğer bir monomerin iki (ya da daha fazla) molekülü ile kimyasal reaksiyona girme ve bağlanma yeteneğine sahip olmalıdır, bir diğer ifadeyle her monomerin iki (ya da daha fazla) bağ yapabilme (fonksiyonellik) zelliğine sahip olması gerekmektedir. Bu gereksinim göz önüne alındığında, polimerizasyonu etkileyen çok sayıda kimyasal reaksiyon ve kullanılabilir monomer türü vardır [26]. Bu polimerizasyonları tek tek tartışmak yerine, 1929'da W. H. Carothers polimerleri; kondenzasyon polimerleri ve katılma polimerleri olmak üzere iki grup altında toplamıştır [27]. Carothers bu sınıflandırmayı, polimerin moleküler formülü ile onu oluşturan monomer(ler)in moleküler formülünü karşılaştırarak yapmıştır. Tekrarlanan birimleri, monomerin moleküler formülü ile aynı olan polimerlere *katılma polimerleri*, tekrarlanan birimleri, monomerden daha az atomdan meydana gelen polimerlere ise *kondenzasyon polimerleri* adını vermiştir. Kondenzasyon polimerlerinin daha az atomdan meydana gelmelerinin sebebi, reaksiyonlar sırasında H_2O , HCl gibi küçük moleküllerin yan ürün olarak ortaya ıkarmalarından kaynaklanmaktadır [26].

Bazı kondenzasyon polimerizasyonlarında katılma polimerizasyonu özellikleri, bazı katılma polimerizasyonunda da kondenzasyon polimerizasyonu özellikleri görülmeye başladığında, Carothers'in polimerleri sınıflandırması yetersiz

görülmüştür. Bunun üzerine Flory 1953 yılında, polimerizasyonu mekanizmalarına bakarak gruplandırmanın daha doğru olacağını vurgulamıştır [28]. Herhangi iki monomerin birleşmesiyle basamaklı olarak ilerleyen polimerizasyona *basamak (kondenzasyon) polimerizasyonu*, aktif bir monomer ile zincirin tek tarafından ilerleyen polimerizasyona ise *zincir (katılma) polimerizasyonu* adı verilmiştir [26].

Basamak polimerizasyonunda, polimerizasyon ortamında bulunan her boy molekül birbiri ile tepkimeye girerek zinciri büyütebilirken, zincir polimerizasyonunda büyüme tepkimeleri sadece aktif zincirler ve monomer molekülleri arasındadır [20]. Basamak ve zincir polimerizasyonlarının büyüme mekanizması Çizelge 2.1’de gösterilmiştir [26].

Çizelge 2.1: Basamak ve zincir polimerizasyonlarının büyüme mekanizması.

Sembol tanımları: o, monomer molekülü; –, kimyasal bağ; I, başlatıcı

Oluşum	Basamak Polimerizasyonu
Dimer	$o + o \rightarrow o - o$
Trimer	$o - o + o \rightarrow o - o - o$
Tetramer	$o - o - o + o \rightarrow o - o - o - o$
	$o - o + o - o \rightarrow o - o - o - o$
Pentamer	$o - o - o - o + o \rightarrow o - o - o - o - o$
	$o - o + o - o - o \rightarrow o - o - o - o - o$
Oluşum	Zincir Polimerizasyonu
Dimer	$I + o \rightarrow I - o$
	$I - o + o \rightarrow I - o - o$
Trimer	$I - o - o + o \rightarrow I - o - o - o$
Tetramer	$I - o - o - o + o \rightarrow I - o - o - o - o$
Pentamer	$I - o - o - o - o + o \rightarrow I - o - o - o - o - o$

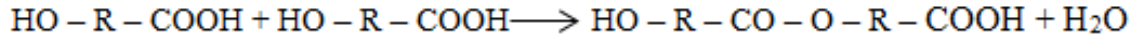
2.1.2.1 Basamak (kondenzasyon) polimerizasyonu

Kondenzasyon polimerleri, kondenzasyon polimerizasyonu ile elde edilen polimerik maddelerdir. Bu reaksiyonlarda, iki ya da daha fazla fonksiyonel gruba¹ sahip moleküller bağlanarak daha büyük molekülleri oluştururlar. Kondenzasyon polimerlerinin tekrarlanan birimleri, onu oluşturan monomerden daha az sayıda atomdan meydana gelir. Bu durum, kimyasal reaksiyonlar sırasında H₂O, HCl gibi küçük moleküllerin yan ürün olarak ortaya çıkmalarından kaynaklanmaktadır [26,29].

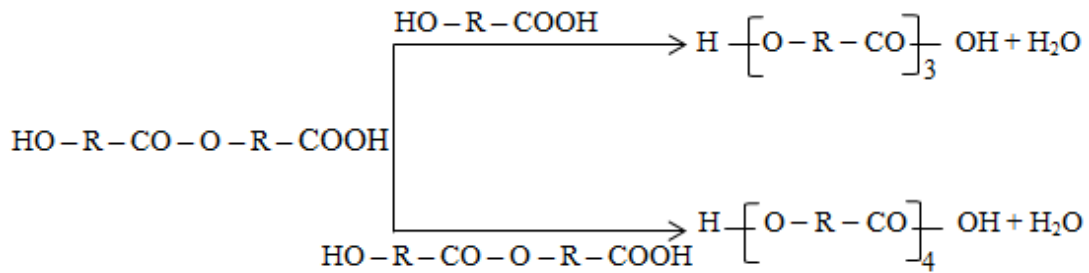
¹Fonksiyonel grup, bir molekülün kimyasal tepkimelerde yer alan kısmını tanımlar. Kondenzasyon tepkimelerine katılan moleküllerde genelde OH, COOH, NH₂ gibi fonksiyonel gruplar bulunur [20].

Basamak polimerizasyonunun ilerleyişini daha iyi anlayabilmek için iki fonksiyonel gruba sahip olan hidroksiasitten $\text{HO} - \text{R} - \text{COOH}$, poliester sentezi incelenecektir.

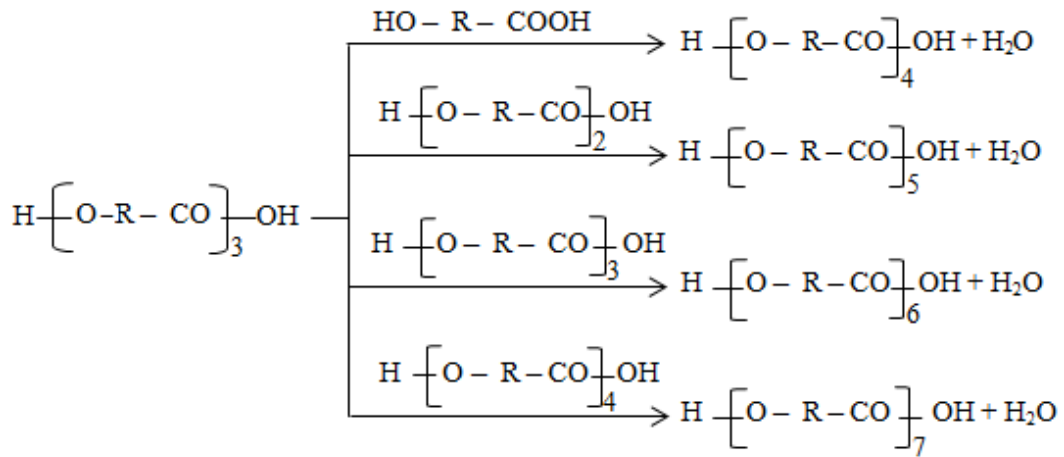
Polimerizasyon ilk olarak, hidroksiasit moleküllerinin birbiriyle tepkimeye girip dimer oluşturmasıyla başlar.



Daha sonra dimer, bir monomer ya da yine bir dimerle tepkimeye girerek trimer ve tetramer oluşturur.



Oluşan trimer ve tetramerler, monomer, dimer, trimer ya da tetramer, bir diğer ifadeyle ortamdaki herhangi bir molekülle tepkimeye girerek büyürler.

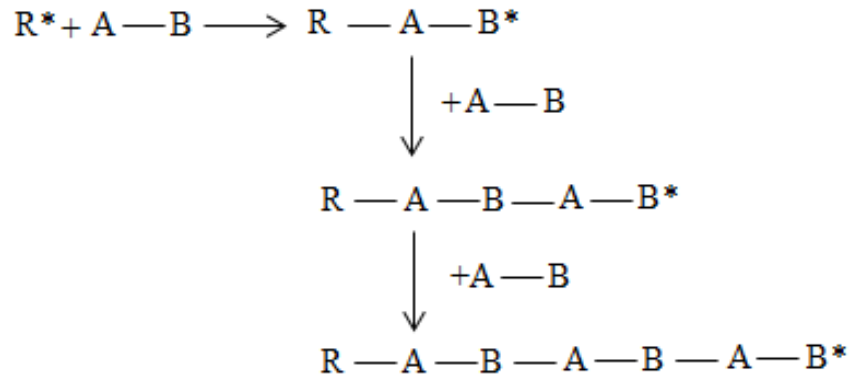


Polimerizasyonun henüz başlangıcında, ortamda monomer kalmaz ve farklı oligomerler ile kısa polimer zincirleri bulunur. Büyüyen zincirler birbirleriyle tepkimeye girerek polimerizasyon süresince polimerin molekül ağırlığını sürekli arttırırlar. Sonuçta, yinelenen birimi poliester olan bir polimer elde edilir ve yan ürün olarak su açığa çıkar [21].

2.1.2.2 Zincir (katılma) polimerizasyonu

Katılma polimerleri ise, monomerlerin zincir reaksiyonları ile doğrudan doğruya polimer moleküllerine uç uca eklenmeleri ile oluşur. Bu sebeple, katılma polimerizasyonuna zincir polimerizasyonu da denmektedir. Zincir polimerizasyonu, serbest radikal, anyonik, katyonik ve koordinasyon polimerizasyonu olarak dört farklı şekilde gerçekleşebilir. Bu polimerizasyonlardan ilk üçü, polimer zincirini büyüten aktif grubun kimyasal yapısının adını almaktadır, yani zincir taşıyıcı, bir iyon (anyon veya katyon) olabildiği gibi, çiftlenmemiş bir elektronu bulunan ve serbest radikal adı verilen etkin bir madde de olabilir. Koordinasyon polimerizasyonu ise, polimerlerin bir katalizörün varlığında üretildiği reaksiyonlardır. Koordinasyon polimerizasyonu serbest radikal, anyonik ya da katyonik olabilir. Tek farkı, katalizör varlığında reaksiyon hızının artırılması ve monomerlerin polimer zinciri boyunca diziliş düzeninin (stereokimyasının) kontrol edilebilmesidir [21, 29, 30].

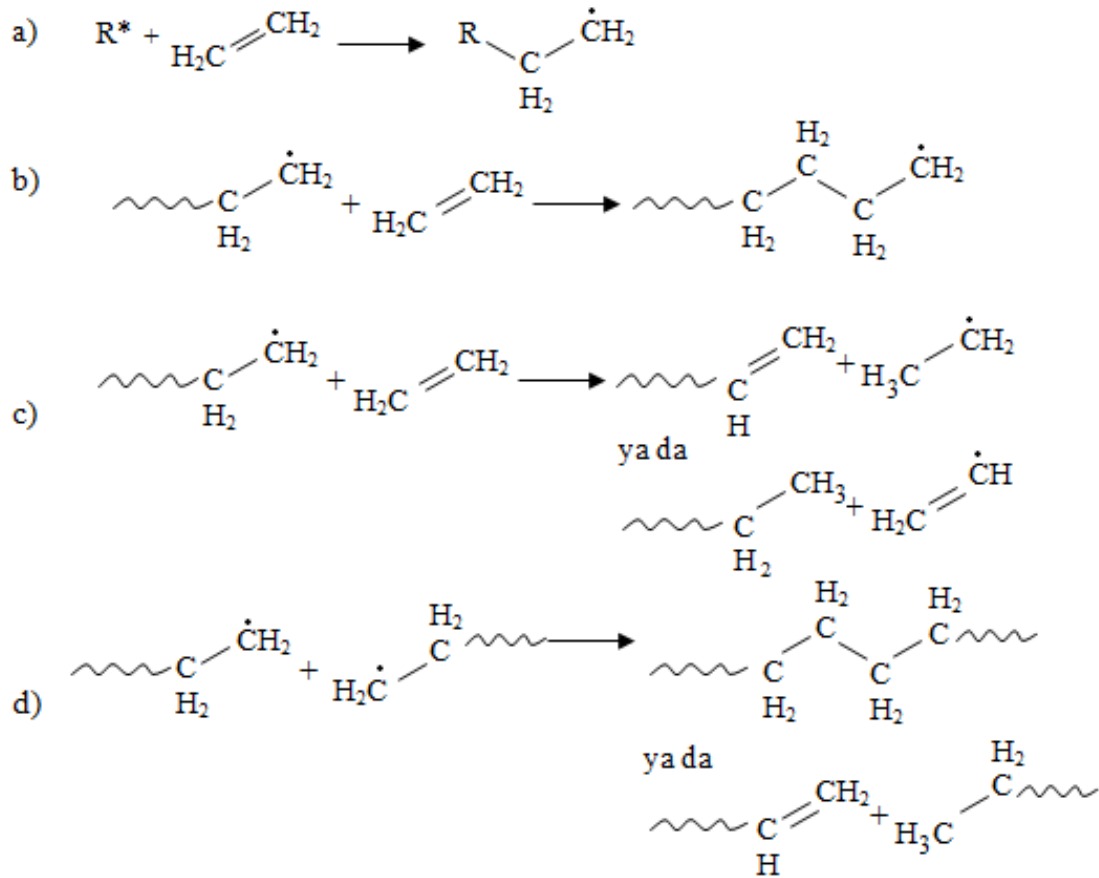
Bir monomerin veya polimer zincirinin aktif bölgesi, bitişiğindeki bir monomer ile reaksiyona girer ve zincir büyür. Bu büyüyen zincirin sonuna eklenen monomer, yeni bir aktif kısım oluşturur ve yeni monomerlerin eklenmesine olanak sağlar. Bu şekilde zincir reaksiyonları ile devam eden katılma polimerizasyonu mekanizması Şekil 2.2’de gösterilmiştir [30].



Şekil 2.2: Katılma polimerizasyonu mekanizması.

Serbest radikal, anyonik ve katyonik polimerizasyon süreçleri dört farklı adımda gerçekleşir; başlama, büyüme, zincir transferi ve sonlanma. Başlama aşamasında, basınç uygulamak, hızlı karıştırmak, ısıtmak gibi çeşitli etkilerle, başlatıcı molekül bir elektronunu kaybederek radikal (R^*) hale gelir ve eksik elektronunu başka bir monomerden alarak o monomeri aktif hale getirir. Büyüme aşamasında, radikal

haline gelen monomerler diğer monomerleri bağlayarak zincirin büyümesini sağlar. Sonlanma aşaması ise, polimer zincirinin sonundaki aktif monomerin radikal özelliğini kaybederek zincir büyümenin durması ile meydana gelir. Sonlanma aşaması iki şekilde olabilir. Radikal özelliğe sahip olan iki zincirin reaksiyona girmesi sonucu ölü polimer zinciri oluşması veya radikal özelliği yok edecek başka bir molekül ile bağlanması ile zincir sonlanabilir. Zincir transferi ise, aktif bölgenin alternatif bir reaksiyonudur. Bu reaksiyonda, aktif olan bir bölge başka bir moleküle transfer olur ve sonucunda sonlandırılmış bir tür ve aktif yeni bir tür oluşturulur [30]. Şekil 2.3'te, etilenin (C_2H_4) serbest radikal zincir polimerizasyon adımları gösterilmiştir [30].

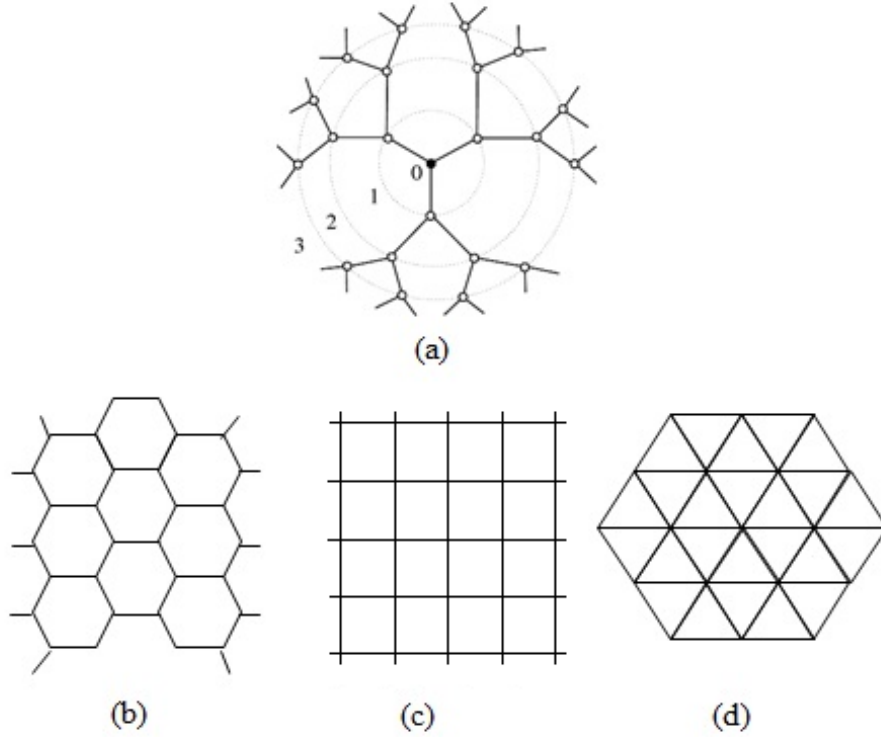


Şekil 2.3: Etilenin serbest radikal polimerizasyon adımları: a) başlama, b) büyüme, c) zincir transferi, d) sonlanma.

2.1.2.3 Jelleşme

Jelleşme sürecini, bir diğer ifadeyle çözelti fazından jel fazına geçerken oluşan değişimleri inceleyen modellenmelerin ilki Klasik Teoridir. Klasik teori ya da diğer adıyla ortalama alan teorisi, 1941 yılında Flory [31] ve 1943 yılında Stockmayer [32]

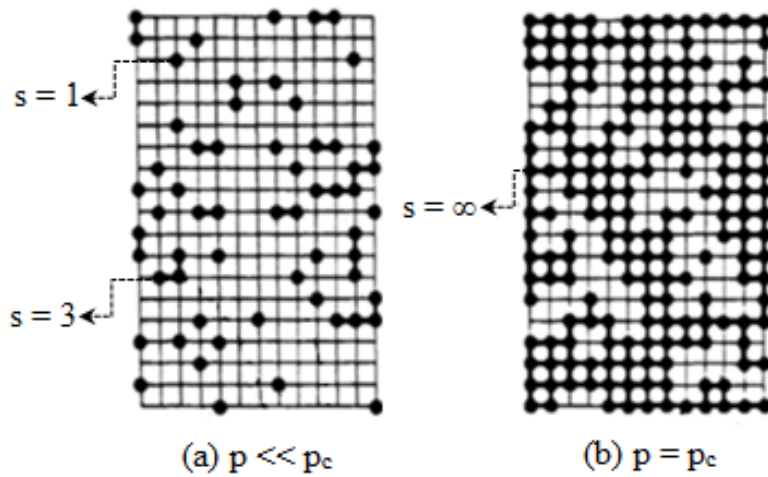
tarafından geliştirilen, jel noktasını ve çözelti içindeki molekül ağırlık dağılımını hesaplamayı içeren teoridir. Bu teoride jelleşme süreci, Şekil 2.4 (a)'da gösterilen Bethe Latisi veya Cayley ağacı adı verilen özel bir örgü üzerinde incelenmiştir [33]. Bu teorinin en önemli eksiği, büyüyen kümelerin oluşturduğu kapalı çevrimlerin ihmal edilmesidir. Kapalı çevrimlerin ihmal edilmesi düşük çapraz bağlayıcı konsantrasyonlarında kabul edilebilir olsa da çapraz bağlayıcı konsantrasyonu arttıkça polimer geometrisi hakkında doğru olmayan tahminlere yol açmaktadır [34].



Şekil 2.4: (a) Bethe latisi ($Z=3$), (b) Bal peteği latisi ($Z=3$), (c) Kare latis ($Z=4$), (d) Üçgen latis ($Z=6$).

1976 yılında, Stauffer [35] ve De Gennes [2] tarafından sızma teorisi olarak adlandırılan klasik teoriden daha gerçekçi bir teori ortaya atılmıştır. Bu teoride, jelleşme periyodik bir örgü üzerinde incelenmiş ve kapalı çevrim oluşumu hesaba katılmıştır. Şekil 2.4 (b), (c), (d)'de bazı özel örgüler şematik olarak verilmiştir [33]. (Z), periyodik örgü koordinasyon sayısıdır. Monomerlerin bu periyodik örgünün köşelerinde olduğu ve köşeleri birbirine bağlayan kenarların, kimyasal bağlar olduğu kabul edilmektedir. Bu kenarların oluşma olasılığı, yani iki en yakın komşu monomerin birbiriyle etkileşmesi ve bir kimyasal bağ oluşturma olasılığı p dir. Bu olasılık, herhangi bir t anındaki bağ sayısının toplam olabilecek bağ sayısına oranıdır.

p olasılığının değeri, ortamdaki polimerleşme hakkında bilgi vermektedir. Jelleşme başında p çok küçüktür ve sistemde küçük kümelerin oluştuğunu göstermektedir. p 1'e yakın olduğunda ise, sistem hemen hemen polimerleşmesini tamamlamış ve sistemin bir tarafından diğer tarafına uzayan bir *sonsuz küme* oluşmuş demektir. Küçük kümelerin birbiri ile birleşip büyük kümeleri oluşturmaya başladığı, viskozitenin ani ve şiddetli artış gösterdiği kritik bir p değeri vardır. Bu p değerine *kritik nokta*, *jel noktası* veya *sızma eşik değeri* denir ve p_c ile gösterilir. p_c kritik değeri periyodik örgü koordinasyon sayısına (Z), yani periyodik örgü üzerindeki bir monomerin sahip olabileceği en yakın komşularının sayısına bağlıdır. Bu p_c kritik değerinin altında sistem sol fazında (çözelti durumunda) üstünde ise jel fazındadır (katı durumda). Şekil 2.5'te kare latis üzerinde 2 farklı olasılık (p) değerinde farklı küme büyüklükleri (s) gösterilmiştir [36].



Şekil 2.5: Kare latis üzerinde sızma.

Çalışmanın daha iyi anlaşılabilmesi için monomer – polimer kavramı, polimerleşme ve jelleşmenin kavramsal açıklamalarından kısaca bahsedildi. Şimdi çalışmanın ana konusu olan elektriksel ölçümler için faydalı olacağı düşünülen iletkenlik kavramı ve yarı iletken devre elemanları hakkında bilgi verilecektir.

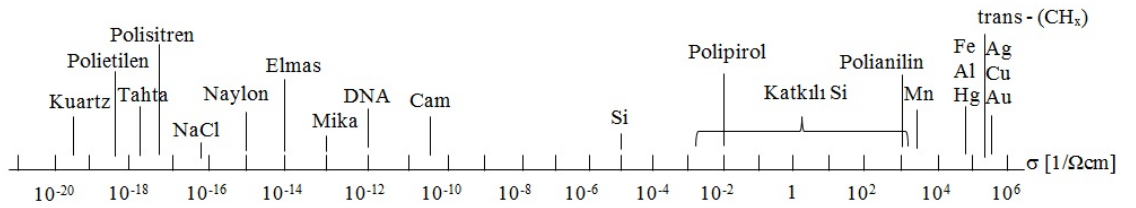
2.2 İletkenlik Kavramı

Maddelerin ayırt edici özelliklerinden biri, elektrik akımını geçirebilme (ya da geçirememesi) yeteneğidir. Bu yeteneğe göre maddeler iletkenler ve yalıtkanlar olmak üzere sınıflandırılabilirler, fakat 'iletkenlik şurada biter ve artık yalıtkanlık başlar'

denebilecek kadar kesin bir sınır da yoktur. İletken ve yalıtkan sınıfı arasında, yarıiletkenler adı verilen ve yalıtkanların alt sınıfı olarak kabul edilebilen düşük sıcaklıklarda ya da karanlıkta yalıtkan davranış gösterip, üzerinde belli bir frekansta ışık düşürülmesi ve/veya bir elektrik alana sokulması sonucunda iletkenine yakın davranan malzemeler de bulunmaktadır. Yarıiletkenler, 1800'lü yılların başında bulunmasına rağmen pek ilgi görememiştir. Ancak, 1900'lü yıllarda bu malzemelerin iletkenliklerinin sıcaklıkla ya da yapılan katkı ile kontrol edilebileceği gerçeği, yarıiletkenlere olan ilgiyi arttırmıştır [37].

Oda sıcaklığındaki malzemelerin iletkenliklerinin yaklaşık 10^{25} kat kadar geniş bir mertebe aralığında değiştiği Şekil 2.6'da görülmektedir. Bu sınıflandırmaya düşük sıcaklıklarda ölçülen süper iletkenlerin iletkenlikleri (tahmini 10^{20} S/cm) de eklenirse, iletkenlik kavramı 10^{40} farklı mertebeye ayrılabilir. Doğada iletkenliğin dışında hiçbir fiziksel özelliğin iki aşırı ucu, yani karşılaşılabilecek en büyük ve en küçük değerleri arasında yaklaşık 10^{40} katlık bir oran bulunmamaktadır ve bu sınıflandırma, fiziksel özellikler arasında bilinen en büyük çeşitliliğe sahiptir. Bu çeşitlilik, evrenin çapı (yaklaşık 10^{26} m) ve elektronun yarıçapı (10^{-14} m) arasındaki fark düşünülerek daha iyi anlaşılabilir [38]

Şekil 2.6'da polimerlerin ve diğer malzemelerin oda sıcaklığında iletkenlik aralığı verilmiştir [38–40]. Polisitren, polietilen, naylon ve diğer birçok polimer yalıtkanlar sınıfındadır [41].



Şekil 2.6: Çeşitli malzemelerin oda sıcaklığındaki iletkenlikleri.

Elektrik akımı, yüklü taneciklerin dışarıdan uygulanan elektrik alan etkisi ile madde içerisinde bir yönden diğer yöne doğru ilerlemesi sonucunda oluşmaktadır. Elektriksel iletkenlik hareketli taneciklere göre sınıflandırılabilir. Birçok katı malzemede akım, elektronların hareketi ile gerçekleşmektedir. Bu tür iletkenliğe elektronik iletkenlik

adı verilir. Buna ek olarak, iyonik malzemelerde akım taşıyıcılar iyonlardır ve bu tip iletkenlik, iyonik iletkenlik olarak tanımlanmaktadır [42].

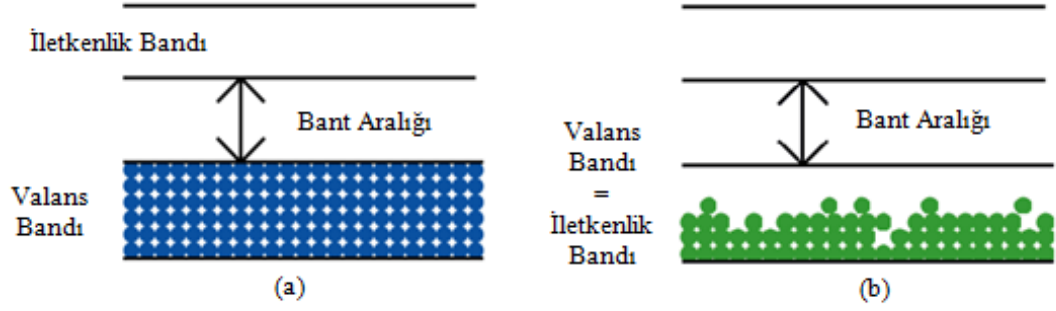
2.2.1 Elektronik iletkenlik

Bir malzemenin iletkenliği, yüklerin malzeme içinde ne kadar kolay aktığının göstergesidir. Elektronik iletkenlikte hareketli tanecikler elektronlardır. Elektrik akımı valans bantdaki elektronların hareketine bağlıdır. Atomların, dolayısıyla elementlerin ısı ve elektriksel iletkenlik özelliklerini bu kuşakta kaç elektron bulundurdıkları belirler. Valans bandının üzerindeki bant ise, mutlak sıfır sıcaklığında boş olup iletkenlik bandı adını alır. Bu iki bandın arasında ise, genelde elektronların sahip olamayacağı enerji değerlerinin olduğu ve bu nedenle yasak enerji aralığı ya da bant aralığı adını alan bir bölge bulunur [43]. Malzeme içindeki elektron, izinli enerji seviyelerinin birinden diğerine atlayarak hareket edebilir. Fakat bazı malzemelerin valans bantları tamamen doludur ve elektronlar bu tamamen dolu durumdaki bantta hareket edecek boş durumlar bulamazlar. Bu durumda, malzemenin iletkenlik özelliği kazanabilmesi için valans elektronlarının bir şekilde enerji kazanması, bant aralığını aşarak iletkenlik bandına geçmesi gerekmektedir.

Yalıtkan malzemeler için bant aralığı 5 eV'dan az değildir. Şekil 2.7 (a)'da, yalıtkan malzemeler için enerji bant diagramı verilmiştir. Bu enerji düzeyleri arasındaki aralık, olağan ısı enerjileriyle karşılaştırıldığında çok geniş olduğundan, elektronlar normal sıcaklıklarda daha üstteki düzeylere uyarılamayacaklardır. Oda sıcaklığındaki atom başına ısı enerji $k_B T$ değeri yaklaşık 0.026 eV'dır. (yaklaşık olarak 1/40 eV) Bu enerji, yalıtkanın enerji aralığı olan 5 eV ile karşılaştırıldığında yaklaşık olarak 200 kat küçüktür. Bu sebeple, yalıtkanın iletim bandında elektron alabilecek çok sayıda boş durum olmasına rağmen, gerçekte çok az sayıda elektron enerji kazanarak bu banda geçer ve elektriksel iletkenliğe çok az katkıda bulunur. Bu sebeple, yalıtkanlar çok yüksek özdirence sahiptirler.

İletken malzemelerde ise, valans bandı kısmen doludur. Böylece, elektronlar ekstra bir enerjiye gerek duymadan kolayca boş durumlara doğru hareket edebilirler. Çünkü dolu enerji seviyelerinin bitişiğinde çok sayıda boş enerji seviyeleri vardır. İletkenlerde

valans bandı, iletkenliğe neden olduğu için iletkenlik bandı olarak da anılmaktadır [37]. İletken malzemeler için enerji bant diagramı Şekil 2.7 (b)'de verilmiştir [37].

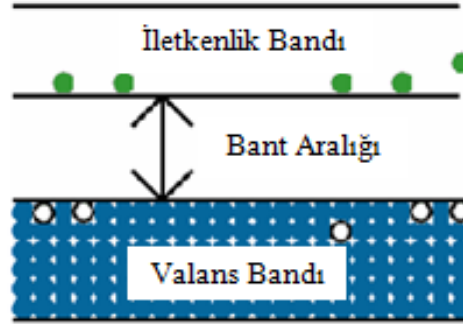


Şekil 2.7: (a) Yalıtkan malzeme için bant diagramı, (b) İletken malzeme için bant diagramı.

Yarıiletkenlerde bant aralığı yaklaşık 1 eV seviyesindedir ve bu tür gereçlerin az miktarda ısınma sonucunda iletkenliklerinin değişmesi de bu aralığın bu şekilde görece dar olmasından kaynaklanmaktadır. Sıfır Kelvin sıcaklıkta bütün elektronlar valans bandındadır ve iletim bandında ise hiç elektron bulunmamaktadır. İletim bandının en alt değeri ile valans bandın en üst değeri arasında, yasak enerji aralığı adı verilen bölgenin ortasında Fermi düzeyi bulunur. Fermi düzeyi, her zaman yasak bandın tam ortasında sabit kalmayıp katkılama oranına göre aşağıya ya da yukarıya doğru kayabilir. Katkısız bir yarıiletkende, Fermi düzeyinin yasak enerji aralığının hemen hemen ortasında bulunması ve yasak enerji bandının da yalıtkanlara nazaran küçük olması nedeniyle, önemli sayıda elektron ısı enerjileri ile valans bandından iletim bandına uyarılır. Bir elektron valans bandından iletkenlik bandına geçtiğinde, arkasında deşik (hol) bırakır. Bu deşik (elektronu eksik olan yer) pozitif bir yük olarak görülür. Böylece, iletkenlik bandına geçen çok az sayıda elektron ve valans bandına bıraktığı deşikler iletkenliğe az da olsa katkıda bulunurlar [37, 43]. Şekil 2.8'de katkılандırılmamış (saf) yarıiletken malzeme için bant diagramı verilmiştir [37].

Katkılандırılmamış (saf) yarıiletkenlerin, özellikle çok düşük sıcaklıklarda elektriksel açıdan yalıtkanlardan çok da farklı olmadıkları bilinmektedir. Sıcaklık arttıkça atomlar enerji kazanırlar ve denge konumlarının çevresinde oluşan titreşimlerin genliklerinin giderek büyümesi sonucunda, kimi bağlar kopar ve elektronlar özgür kalarak enerji açısından iletkenlik kuşağına geçerler. Ancak, kimi kristaller için bu aralık çok büyük olduğundan, yalnızca sıcaklığın artırılması iletkenliği istenen düzeye getiremeyecektir. Bu sebeple, elementlerin kendi öz elektronlarının istenen enerjiye

sahip olmalarıyla uğraşmak yerine, katkı elektronlarının yeni boş durumlar yaratması yoluna gidilmiştir. p -tipi ya da n -tipi olarak katkılandırılmış yarıiletkenlerde, katkı oranına göre Fermi düzeyinin yeri değişmekte ve elektronların iletim bandına kolayca geçiş yapabilmeleri sağlanmaktadır [37].

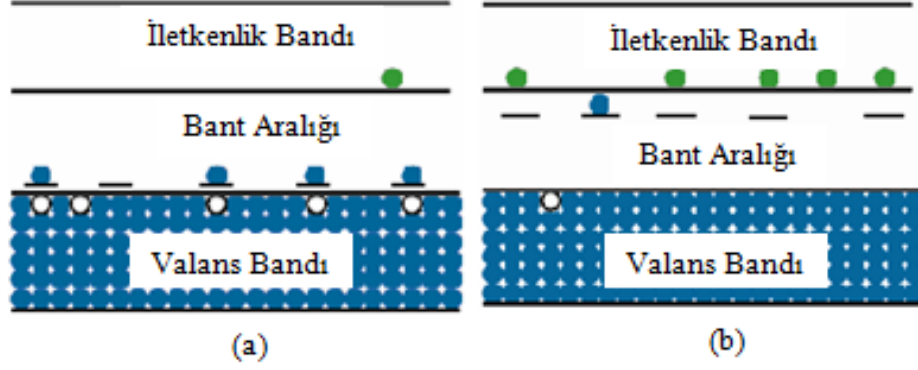


Şekil 2.8: Yarıiletken malzeme için bant diagramı.

p -tipi yarıiletkenler, silikon gibi IV. grup elementlere galyum veya alüminyum gibi III. grup alıcı (acceptor) bir elementin atomlarının karıştırılmasıyla oluşturulmaktadır. Dört bağ yapabilen silikon atomu, en dış yörüngesinde üç elektronu bulunan katkı atomu ile bağ yaptığından, dördüncü bağı tamamlayamadığından o bağ eksik kalır ve adına *kopuk bağ* denir. Bu eksiklik, o bağı oluşturacak iki elektrondan birinin olmaması, yani bir deşik bulunması yüzündendir. Böylece Şekil 2.9 (a)'da görüldüğü gibi, bu III. grup alıcı element valans bant elektronlarının geçebileceği ekstra boş durumlar oluşturmaktadır. Valans elektronları, arkalarında deşikler bırakarak kolayca bu boş durumlara geçerler. Alıcı element sayesinde artan deşikler iletkenliğe katkıda bulunurlar. p -tipi yarıiletkenlerde iletkenlik, çoğunlukla deşik hareketinden meydana gelir [43].

n -tipi yarıiletkenler, silikon gibi IV. grup elementlere fosfor gibi V. grup verici (donor) bir elementin atomlarının karıştırılmasıyla oluşturulmaktadır. Dört bağ yapabilen silikon atomu, en dış yörüngesinde beş elektronu bulunan katkı atomu ile bağ yaptığından, beşinci elektron açıkta kalmış olur. Bu beşinci elektron valans bantta olmadığı için sisteme gevşek bağlıdır. Şekil 2.9 (b) [37]'de gösterildiği gibi bu fazla elektronun enerjisi yasak enerji aralığında bir noktaya denk gelir ve iletkenlik bandına yakın bir enerjiye sahiptir. Bu elektronlar, arkalarında boş durumlar bırakarak kolayca iletkenlik bandına geçiş yapar ve iletkenliğe katkıda bulunurlar. Verici element

tarafından sağlanan elektronların yoğunluğu yarıiletkenin deşik yoğunluğundan daha fazla olacağından, *n*-tipi yarıiletkenlerde iletkenlik çoğunlukla elektron hareketinden meydana gelir.



Şekil 2.9: (a) *p*-tipi yarıiletken malzeme için bant diagramı, (b) *n*-tipi yarıiletken malzeme için bant diagramı.

III. grupta ya da V. grupta bulunan her element teorik olarak silikona yani IV. grup elemente katkılanırılabilir gibi düşünülebilir, fakat valans elektronları sayısı düşünülecek tek faktör değildir. Alıcı ya da verici çekirdeğin boyutu, latise sığıp sığamayacağı ve elementin kimyasal özellikleri düşünülmelidir.

2.2.2 İyonik iletkenlik

Elektrokimyasal bir sürecin gelişebilmesi için gereken en önemli özellik, akım akışını destekleyen bir ortamın bulunmasıdır. Elektrokimyasal reaksiyonlar, elektrotlarda iyon üreten ve tüketen reaksiyonlardır. Elektrolit ise, hücre içindeki yük dengesini korumak için elektrotlar arasındaki iyon akışını sağlama görevini üstlenmektedir [44]. En tipik elektrolit iyonik çözeltilerdir, fakat erimiş elektrolitler ve katı elektrolitler de mümkündür.

İyonik malzemelere uygulanan bir elektrik alan altında anyonlar ve katyonlar, göç edebilme ve difüzyon yeteneğine sahip olurlar. Böylece elektrik akımı, bu yüklü iyonların net hareketi sonucunda oluşur [42]. Elektrik alan altında yüklü parçacıkların (elektrolitte iyonların) hareket edebilme yeteneğine iletkenlik denmektedir ve σ ile gösterilmektedir. İletkenlik, $\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ birimindedir ve Siemens $\cdot \text{cm}^{-1}$ birimi ile de gösterilmektedir. Bir malzemenin ya da fazın özelliği olarak tanımlanabilen iletkenlik, ρ ile gösterilen özdirencin tersidir. Özdirencin birimi $\Omega \cdot \text{cm}$ 'dir [44].

Bir elektrolitin öz direnci, 1 cm yüksekliğinde ve 1 cm² kesit alanına sahip (1 cm³ hacim) maddenin elektrik akımına karşı gösterdiği dirençtir. Bir elektrolitin öz direnci denklem 2.1’de gösterilmektedir.

$$\rho = \frac{R \cdot A}{l} \quad (2.1)$$

Bu denklemde, ρ öz direnç, R ölçülen direnç, A elektrotların yüzey alanı, l ise elektrotlar arası uzaklıktır [45].

İyonik iletkenlik iki ana faktöre bağlıdır.

1. Serbest yük taşıyıcılarının (iyonların) konsantrasyonu
2. Elektrik alan altında yük taşıyıcılarının (iyonların) hareket edebilme yeteneği

İyon taşıyıcılarının konsantrasyonu, elektrolit içinde çözünmüş tuz konsantrasyonu ile orantılıdır ve konsantrasyon arttıkça iletkenlik de artmaktadır. Bu tahmin genelde doğru olmakla birlikte, çözünürlük sınırına yakın düzeydeki yüksek konsantrasyonlarda doğru değildir. Örneğin, oda sıcaklığında sulu bir lityum klorür çözeltisinde, ağırlıkça %20 (yaklaşık 5.3 Molar) lityum klorür değerine kadar iletkenlik 0.17 $\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ değerine kadar artış gösterirken, ağırlıkça %30 (yaklaşık 8.3 Molar) lityum klorür değerine gelindiğinde, iletkenlik 0.15 $\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ değerine düşmektedir. Bunun sebebi ise, çözücü durumundaki su moleküllerinin, lityum klorür’ün her iyonunu sarabilecek kadar yeterli düzeyde olmamasındandır. Ayrıca, yüksek konsantrasyonlu tuz çözeltiğinde viskozite fazla olacağından, iyon hareketi sınırlanmakta ve iletkenlik azalmaktadır [44].

Serbest iyonların elektrik alan altında hareket edebilme yeteneğine iyon hareketliliği (mobilitesi) denmektedir ve i iyonu için μ_i ile gösterilir. İyon hareketliliği, iyonun birim elektrik alan başına kazandığı hız olarak açıklanabilir. İyon, yüklü bir küre olarak düşünülürse, bir i iyonu için iyon hareketliliği denklem 2.2’deki gibi yazılabilir.

$$\mu_i = \frac{|z_i| e}{6\pi\eta r_i} \quad (2.2)$$

Denklem 2.2’de z iyon yükü, e elektronik yük, η viskozite ve r iyon yarıçapıdır.

Bu formülden, iyon hareketliliğinin (yani elektrolit iletkenliğinin) büyük yüklü, küçük yarıçaplı iyonlarda ve düşük viskoziteli ortamlarda en yüksek değerini alacağı anlaşılmaktadır [44, 45]. Elektrolitik iletkenler, sıcaklık yükseltildiğinde daha iyi

iletken hale dönüşürler. Bunun nedeni, viskozitenin daha küçük olması sonucu iyonların yüksek sıcaklıkta çözelti içerisinde daha kolay hareket edebilmelerindendir [45].

İyonik iletkenlik, şarj edilebilir lityum piller, yakıt hücreleri gibi elektrokimyasal enerji depolama, dönüşüm cihazlarında ve ulaşım sektöründe hibrit araçlarda kullanılmaktadır. Ayrıca elektrokimyasal sensörlerde endüstriyel ve biyomedikal alanda kullanılmaktadır [46].

2.3 Polimerlerin Elektriksel Özellikleri

Polimerler, elektriksel yalıtkanlığı iyi olan malzemeler olarak bilinirler. Bu özelliklerinden dolayı polietilen ve polivinilklorür gibi polimerler, elektrik kablolarında kılıflama – yalıtım malzemesi olarak sıkça kullanılmaktadır. Yüksek yalıtkanlık, hava koşullarına dayanıklılık, kolay işlenme, esneklik, hafiflik ve kimyasal açıdan etkisiz (inert) olma özelliklerinden dolayı polimerler sıkça tercih edilen malzemelerdir [41].

Elektriksel iletkenlik ve mekanik özellikler açısından üstün niteliklere sahip olan metallere şekil verilebilmesinin zor olması ve bu metallerin pahalı ve ağır olması araştırmaları alternatif malzemelere yönlendirmektedir. Polimerlerin kolay işlenme, ucuz, esnek ve hafif olma özellikleri ile metallerin yüksek iletkenlik özelliğini tek bir malzemede toplayabilmek her zaman ilgi çeken bir araştırma konusu olmuştur. Bu amaçla yapılan çalışmalarda, polimerler üç farklı mekanizma denenerek iletken hale getirilmeye çalışılmıştır.

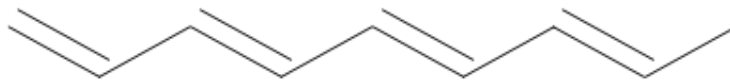
Bu amaçla yapılan ilk çalışmalarda, polimerler metal tozları gibi iletken parçacıklar ile karıştırılmış ve iletkenliğin polimer örgüsüne enjekte edilen parçacıklar üzerinden sağlanması denenmiştir. Bu süreçte, metalik parçacıkların konsantrasyonunun hacimce %20, ağırlıkça %70'ten fazla olması gerekmektedir. Konsantrasyonun yüksek olması, polimerin bir ucundan diğer ucuna iletim sürekliliğinin sağlanması için gereklidir. Fakat katkı malzeme konsantrasyonunun yüksek olması, polimerin mekanik özelliklerini bozma eğiliminde olabilmektedir. Bu tür kompozitler, iletken boyalar ve anti statik uygulamalarda kullanılmaktadır. Bu yöntem ile iletkenlik $6.10^3 \Omega^{-1}m^{-1}$ seviyesine çıkarılabilmektedir. Bu tür iletken polimerlerde, polimerin

kendisi iletkenlik mekanizmasına hiçbir katkıda bulunmaz, yani polimerin kendisi hala yalıtkandır. İletkenlik, içerisindeki katkı malzemesi ile sağlanmaktadır [2].

Polimerler, içerisinde iyonize olabilen uygun tuzlar eklenerek de iletken olabilirler. Bu yöntemdeki iletkenlik, elektronlar üzerinden değil iyonlar üzerinden sağlanan iyonik iletkenliktir. Bu yöntemde de polimerin kendisi yalıtkanlık özelliklerini korurken, iletkenliği sağlayan diğer bileşene taşıyıcı görevi üstlenmektedir.

Polimerin iletken olma özelliğine sahip olabileceği üçüncü mekanizma ise, zincir boyunca elektronların hareketi ile sağlanan elektronik iletkenliktir. Bir polimerin elektriği kendi elektronları üzerinden iletebileceği, ilk kez poliasetilen üzerine yapılan çalışmalarda anlaşılmıştır. H. Shirakawa, 1974 yılında Ziegler-Natta katalizörü kullanarak metalik görüntüye sahip ancak yeterince iletken olmayan poliasetilen filmler hazırlamıştır [3]. 1977 yılında Shirakawa, A. J. Heeger ve A.G. MacDiarmid, sözü edilen poliasetilen filmlerin iyot, flor ve klor buharı ile oksitlendiğinde elektriksel iletkenliğinin orijinal halinden 10^9 kat daha iletken olduğunu ve iletkenliğinin 10^5 S/m düzeyine çıktığını gözlemlemişlerdir [4]. Bu değer gümüş, bakır gibi metallerin iletkenliği olan 10^6 S/m düzeyine yakın ve daha önce yalıtkan olarak bilinen polimerlerden kat kat yüksektir. *Elektriği ileten plastikler (Electricity through plastics)* adlı çalışmalarıyla Shirakawa ve arkadaşları, 2000 yılında kimya dalında Nobel ödülü almaya layık görülmüşlerdir.

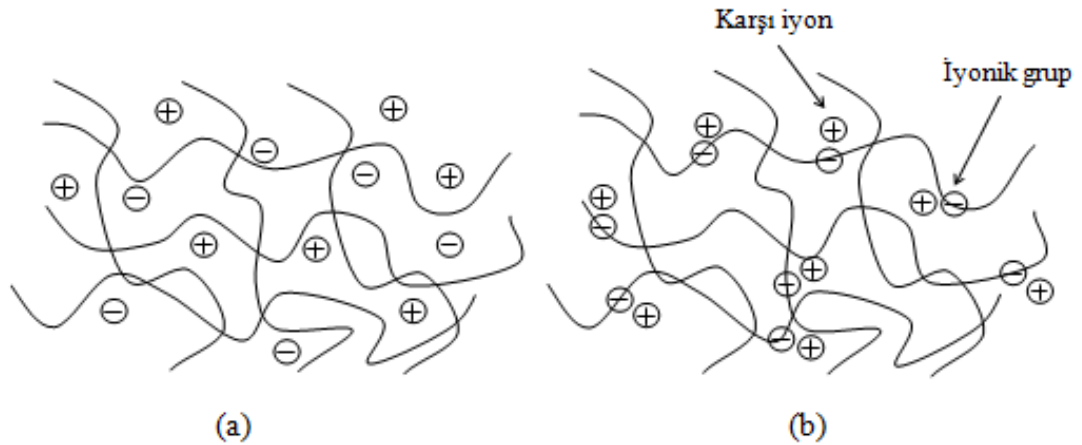
Polimerlerin elektronik olarak iletken olabilmeleri için ana zincirinde konjuge çift bağların bulunması gerekmektedir. Konjugasyon, her adımda değişen tek ve çift bağlardan oluşan bir zincir yapısıdır. Şekil 2.10'da konjuge çift bağlar şematik bir şekilde gösterilmiştir. ² Her bant yerleşmiş, kuvvetli bir sigma (σ) bağı ve daha zayıf bir pi (π) bağı içerir.



Şekil 2.10: Konjuge çift bağlar

²Polimer zincirini oluşturan karbon atomları düz bir çizgi halinde dizilmezler. ($-C-C-C-C-$) Zincirler, karbon atomlarının sp^3 hibritleşmesi yaparak düzgün dörtyüzlü (tetrahedron) geometrisinde düzenlenmesi sonucu zikzak görüntüsüne benzer bir şekil alırlar. Düzgün dörtyüzlü geometrisinde, karbon karbon bağı uzunluğu 0.154 nm kadardır. Zikzak diziliminde, iki karbon arasındaki uzaklığın bir doğru üzerinde izdüşümü yaklaşık 0.126 nm'ye iner [20].

Polimer ağının elektroliti üç boyutlu bir kafes gibi sardığı ve iletkenlik mekanizmasının iyonlar üzerinden sağlandığı jeller, polimer ağının yapısına göre iki kategoriye ayrılmaktadırlar. Şekil 2.11’de jel elektrolit ve polielektrolit jel yapısı şematik olarak görülmektedir. *Jel elektrolitler* olarak adlandırılan ilk grupta, polimer zinciri üzerinde iyonik grup bulunmamakta ve iyonik iletkenlik elektrolit ortam tarafından sağlanmaktadır. Jel elektrolitler elektroliti üzerinde taşıma ve sistemin bütünlüğünü koruma işlevi görmektedirler. *Polielektrolit jeller* ise polimer zinciri üzerine kovalent bağlarla bağlanmış iyonik gruplar bulundurmaktadır. Bu jellerde iletkenlik karşı iyonların (counter ion) uygulanan elektrik alan altındaki hareketinden ve jellerin şişirildiği çözücü iyonlarından kaynaklanmaktadır [47]. Hem karşı iyonların hem de çözücü iyonlarının katkısından dolayı polielektrolit jellerdeki iletkenlik, jel elektrolitlerde görülen iletkenlikten daha büyük değerdedir [25].



Şekil 2.11: (a) Jel elektrolit, (b) Polielektrolit jel.

Şekil 2.11’de görüldüğü gibi, jel iç içe geçmiş zincirlerin üç boyutlu ağı bir yapı oluşturmasıyla meydana gelmektedir. Bu sistemlerdeki iletkenlik mekanizması bu ağı yapıdaki iyonların hareket kabiliyetine doğrudan bağlıdır. Çapraz bağlayıcı konsantrasyonunun artırılması, jelin daha sıkı bir yapıya sahip olmasına sebep olduğundan iletkenlik azalmaktadır. Ayrıca jel içerisindeki su konsantrasyonunun artırılması, jel içindeki odacıkların genişlemesine sebep olduğundan serbest yüklerin hareketliliğini arttıracaktır [48,49].

Polimerler kolay işlenme, kolay üretilebilme, ucuzluk, esneklik, üstün mekanik özellikler, hafif olma ve elektrot malzemeler ile iyi kontak edilebilme özelliklerinin yanı sıra, katkı moleküllerinin çevre iyonları ile elektriği iletebilme özelliklerinden

dolayı elektrokimyasal cihazlarda elektrolit olarak büyük ilgi görmektedirler [46]. Ayrıca yarıiletken polimerler kullanılarak elektronik aygıtlar ve transistörler üretilmektedir. LED'ler de, güneş panellerinde, cep telefonlarında, sensörlerde, fotovoltaiik pillerde, diyotlarda, elektronik cihazlarda, şarj olabilen pillerde kullanılmaktadır. Ayrıca, bu kullanım alanlarına ilave olarak, son yıllarda polianilin ve polipirol gibi iletken polimerler, yüksek antikorozyon özelliklerinden dolayı metallerin korozyona karşı korunmasında kullanılmaya başlanmıştır. İletken polimerler, sulu ortamda elektrokimyasal işlem ile verimli ve etkili bir şekilde kaplama olarak metaller üzerine uygulanabilmekte ve böylece metallerin çok daha üstün korozyon dayanımı sergilediği görülmektedir [50–54].

Bu bölümde, elektriksel özellikleri incelenecek olan hidrojeller ve bu jellerdeki iletkenlik kavramı ayrıntılı olarak açıklanmıştır. Sıradaki bölümde ise, elektriksel ölçümlerde kullanılacak olan kontak metallerinin fiziksel ve kimyasal özellikleri anlatılacaktır.

3. METALLER İLE İLGİLİ TEORİK ALTYAPI

3.1 Metallerin Genel Özellikleri

Metallerin genel özellikleri şunlardır [55]:

1. Metaller, yüksek elektriksel ve ısı iletkenliğe sahip malzemelerdir. Yüksek iletkenlik özelliği, metalleri ametallerden ayıran en önemli özelliktir.
2. Metaller, düşük elektronegativiteye sahiptirler, diğer bir deyişle elektropozitifler. Bunun anlamı, metal atomlarının pozitif yüklü iyonlar oluşturmak için elektron kaybetmeye güçlü bir eğilimleri olduğudur. Metallerde yüksek elektriksel iletkenliğin nedeni de budur.
3. Sıcaklık ve basıncın normal koşullar altında olduğ u durumlarda, civa hariç her metal oda sıcaklığında katıdır. Metallerin katı olmasının anlamı, normal atmosferik koşullar altında yüksek erime ve kaynama noktalarına sahip olmalarıdır.
4. Metaller katı hallerinde sünektirler ve dövülebilirler. Şekil verilebilir, levha ve tel haline getirilebilirler.
5. Metaller, dış etkenlerden etkilenmedikçe parlaktırlar.

3.2 Metallerin Sınıflandırılması

Periyodik tabloda, malzemelerin kimyasal özellikleri dikkate alınmış ve metaller, yarı metaller (metaloidler) ve ametaller olarak sınıflandırma yapılmıştır. Metaller de bileşimlerine ve yoğunluklarına göre sınıflandırılabilirler. Bileşimine göre metaller; saf metaller ve alaşımlar olarak sınıflandırılmaktadır. Saf metallere örnek olarak altın, gümüş, demir ve bakır verilebilir. Metal alaşımları ise, iki ya da daha fazla metalin kombinasyonundan oluşmaktadır. Buna örnek olarak bronz, pirinç ve çelik verilebilir. Ham demirin yumuşak ve düşük mukavemetli olmasının dezavantaj olması sebebiyle demire karbon katılarak sertlik ve mukavemeti arttırılır. Bu şekilde oluşturulan çelik yaygın olarak kullanılmaktadır [56, 57].

Yoğunluğuna göre metaller; çok hafif metaller, hafif metaller ve ağır metaller olarak sınıflandırılmaktadır. Çok hafif metaller, magnezyum gibi yoğunluğu 2 g/cm^3 'den küçük olan metallerdir. Hafif metaller, alüminyum ve titanyum gibi yoğunluğu $2 - 5\text{ g/cm}^3$ aralığında olan metallerdir. Ağır metaller ise, çelik, bakır, altın gibi yüksek yoğunluğa sahip metallerdir [57].

Tez çalışması boyunca, farklı molaritelerde sentezlenen jeller, kıymetli metal sınıfına giren platin ve hafif metal sınıfına giren alüminyum ile kontak edilmiş ve elektriksel özellikleri incelenmiştir. Bu kontakların daha iyi anlaşılabilmesi için kullanılan metallerin kavramsal açıklamaları ayrıntılı olarak verilecektir.

3.3 Platin

Platin, iridyum, osmiyum, rodyum, rutenyum ve paladyumdan oluşan *platin grubu* metallerinin bir üyesidir. Bu metaller, doğada aynı mineral yataklarında genellikle birlikte bulunurlar. Hemen hemen aynı fiziksel ve kimyasal özellikleri göstermektedirler [58].

Platinin ilk kez ne zaman keşfedildiği bilinmemekte, fakat göktaşlarının platin içerdiği ve kayıt edilen en eski göktaşı çarpmasının iki milyar yıl önce olduğu bilinmektedir [58]. Platin hakkındaki en eski rapor, 1557 yılında Julius C. Scaliger tarafından yazılmıştır. Scaliger, Panama ve Meksika arasındaki bir Orta Amerika madeninde bulunan bu gizemli metali, "şimdiye dek bilinen hiçbir İspanyol sanatıyla eritilemeyen garip bir metal" olarak tanımlamıştır. Başta eritilemeyen bir metal olarak anılmasına karşın, daha sonra eritme ve dökme işlemleri gerçekleştirilebilmiştir. Elektrik sanayi, diş hekimliği ve kimyasal teknolojinin artan talebi ile 1880 sonrasında platin endüstrisi büyük gelişme göstermiştir. Günümüzde Güney Afrika, Rusya ve Kanada platinin en çok üretildiği ülkelerdir [59].

3.3.1 Platinin fiziksel ve kimyasal özellikleri

Platinin fiziksel ve kimyasal özellikleri şunlardır [58].

- Isıya dayanıklılık: Platin grubu metalleri, yüksek erime noktasına sahip metallerdir. (Osmiyum: 2700°C , iridyum: 2454°C , rutenyum: 2450°C , rodyum: 1966°C , platin: 1773°C , paladyum: 1554°C)

- Süneklik ve çekme dayanımı: Genel olarak platin grubu metalleri çok sünektir. Platinin çekme dayanımı 120 – 140MPa aralığındadır [60].
- İşlenebilirlik: Tüm bu metaller, kolay işlenebilirlik özelliklerinden dolayı değerlidir. Özellikle paladyum ve rodyum dövülerek, altın ve gümüş gibi folyo haline getirilebilir.
- Kimyasal dayanım: Platin grubu metalleri, kararmaya ve tüm kimyasallara son derece dayanıklı metallere dir. Asitlerde, yüksek sıcaklıklarda bile hemen hemen hiç çözünmezler.
- Elektriksel iletkenlik: Platin grubu metalleri iyi iletkenlerdir. Bakır iletkenliği standartlarına (IACS¹) göre bu metallerin iletkenlikleri; rodyum %38.40, rutenyum %22.70, osmiyum %18.20, platin %16.28, paladyum %16.00'dır.
- Alaşımlandırma: Platin grubu metalleri birbiri ile kolayca alaşımlandırılabilirler. Ayrıca, platin altın ile kolayca alaşım oluşturabilmektedir.
- Nadir bulunma: Platin grubu metalleri son derece nadir bulunan metallere dir, bu sebeple çok değerlidirler.

Platinin genel özellikleri Çizelge 3.1'de verilmiştir [59, 60].

Çizelge 3.1: Platinin genel özellikleri.

Sembol	Pt	Erime Noktası	1770 °C
Atom Numarası	78	Kaynama Noktası	3825 °C
Atom Ağırlığı	195.08 g/mol	Elektrik İletkenliği	$9.43 \cdot 10^6$ S/m
Yoğunluk 20 °C	21.45 g/cm ³	Termal İletkenliği	71 – 73 W/mK

3.4 Alüminyum

Alüminyumun kendine özgü özellikleri – korozyon direnci, mukavemet, süneklik ile elektriksel ve termal iletkenliğin yüksek olması, hafiflik ve kolay işlenebilme – bu malzemeyi geleneksel ve yeni uygulamalar açısından ideal bir malzeme haline getirmektedir. Alüminyum, otomobil ve kamyon üretiminde, yiyecek ve içecek ambalajlarında, bina inşaatlarında, elektrik iletiminde, ulaşım altyapısının geliştirilmesinde, savunma ve havacılık ekipmanlarının üretiminde ve daha birçok dayanıklı tüketim ürünlerinin üretiminde giderek önemli hale gelmektedir [62].

¹International Annealed Copper Standard; Metal ve alaşımları için kullanılan elektrik iletkenliği ölçüsüdür. Referans olarak 20° C'de ticari saflıkta tavlanmış bakırın iletkenliği alınmış ve %100 IACS olarak (5.8001×10^7 S/m ya da 7.7241×10^{-8} ohm.m) tanımlanmıştır [61].

Oksijen ve silisyumdan sonra alüminyum, yer kabuğunda en bol bulunan elementtir. Normalde diğer elementlerle birleşik halde bulunmasına karşın, nadiren saf halde bulunmaktadır [63]. Avustralyalı kimyacı Karl Josef Bayer, 1887 yılında boksit madeninden alümina üreten bir yöntem geliştirmiş ve patentini almıştır [64]. Doğada bolca bulunan boksit cevherinden saf alüminyum oksit (alümina) üretim sürecinin gelişmesi ile alüminyum endüstrisi Avrupa ve Kuzey Amerika'da hızlı büyüme sağlamıştır. Genel olarak, ağırlıkça 4 birim boksitten 2 birim alümina ve 2 birim alüminadan da 1 birim alüminyum elde edilir [65].

3.4.1 Alüminyumun fiziksel ve kimyasal özellikleri

Alüminyumun inşaat, elektroniğe, ulaşımdan, ambalajlamaya kadar birçok uygulamada kullanılabilmesi, sahip olduğu fiziksel ve kimyasal özelliklere dayanmaktadır. Bu özellikler [58]:

- **Renk:** Alüminyum gümüşü beyaz renktedir, fakat anodizasyon işlemi ile renklendirilmiş alüminyum üretilebilmektedir. Anodizasyon, yüzeye uygulanan elektrolitik bir işlem olup boyaları kolayca emebilen, sert ve geçirgen bir oksit tabakası oluşturmaktadır.
- **Hafiflik ve dayanıklılık:** Alüminyum, demir ve bakırdan yaklaşık üç kat hafiftir. ($\rho_{Fe} = 7.86 \text{ g/cm}^3$, $\rho_{Cu} = 8.95 \text{ g/cm}^3$, $\rho_{Al} = 2.71 \text{ g/cm}^3$) Bazı alüminyum alaşımlarının mukavemeti, normal yapı çeliğinin mukavemetine denk veya daha yüksektir.
- **Dövülebilirlik:** Alüminyum sıcak iken dövülebilir, ancak soğukta oldukça kırılgan bir malzemedir.
- **Elektrik iletkenliği:** Saflığına bağlı olarak alüminyumun elektriksel iletkenliği IACS baz alındığında (20°C 'de 2.8 g/cm^3) %62 – %64 arasında değişmekte, alüminyum alaşımlarının iletkenliği ise %40 – %50 arasındadır. Birim kütle başına iletkenlik göz önüne alındığında saf alüminyum, bakırın elektriksel iletkenliğinin %63'ü kadar iletkenliğe sahip olsa da, alüminyumun yoğunluğu bakırın yoğunluğunun yaklaşık üçte biridir. Bu sebeple, elektrik mühendisliği alanında daha az metal tüketimi açısından bakır yerine saf alüminyum tercih edilmeye başlanmıştır [56, 58].

- Sıvı hal aralığı genişliği: Alüminyum 660°C 'de erir ve 2519°C 'ye kadar kaynama göstermez. Diğer bir ifadeyle, sıvı halde kalma aralığı çok geniştir.
- Genleşme katsayısı: Saf alüminyumun genleşme katsayısı $23.10^{-6}^{\circ}\text{C}^{-1}$ 'dir. Çeliğin iki katından ve bakırın 1.35 katından fazladır. Bu özellik, sıcak koşullarda metalin çekilebilme yeteneğini arttırmaktadır.
- Oksijene ilgi ve korozyon direnci: Alüminyum metali, oksijene karşı güçlü bir kimyasal yakınlığa sahiptir. Alüminyum havaya maruz kaldığında, birkaç saniye içinde alüminyum üzerinde ince bir oksit kaplama meydana gelir. Alüminyumun mat gümüşümsü rengi bu tabakadan ileri gelmektedir. Bu kaplama, alüminyumu tuzlu su ve zayıf asit etkisinden koruduğu gibi daha fazla oksidasyona uğramasından da korumaktadır. Oksit tabakasının kalınlığı ve koruyuculuğu, anodizasyon adı verilen ve alüminyumun anot olarak kullanıldığı elektrolitik bir işlem ile arttırılabilmektedir.

Alüminyumun genel özellikleri Çizelge 3.2'de verilmiştir [66].

Çizelge 3.2: Alüminyumun genel özellikleri.

Sembol	Al	Erime Noktası	660.32°C
Atom Numarası	13	Kaynama Noktası	2519°C
Atom Ağırlığı	26.98 g/mol	Elektrik İletkenliği	$3.76 \cdot 10^7 \text{ S/m}$
Yoğunluk 20°C	2.699 g/cm ³	Termal İletkenliği	237 W/mK

Alüminyumun yüksek korozyon direncini anlayabilmek için demir ile karşılaştırarak açıklamak faydalı olacaktır. Demir oksit, daha çok pas olarak tanınan kırmızımsı-kahverengimsi bir maddedir. Demir oksit demiri kaplamaz, kırılıgandır ve yüzeyden kolayca ufalanarak ayrılabilir. Alttan çıkan demir yine aynı şartlarda paslanarak bozulur. Bir yılda, yaklaşık olarak yirmi milyon ton demirin paslanarak harap olduğu hesaplanmaktadır. Demir oksitin (Fe_2O_3) aksine alüminyum oksit (Al_2O_3), yüzeyi kaplayarak korozyonu önler ve son derece dayanıklıdır. Alüminyum oksitin korozyona olan direnci, alüminyum malzemelerin uzun ömürlü olmasının sebebidir. Nemli bir ortamda demir ve çelik kutular sadece birkaç yıl içinde çözünebilirken, alüminyum kutular benzer ortamlarda bir yüzyıl kadar dayanabilmektedir [55].

Alüminyum, saf halde veya çoğunlukla alaşım olarak kullanılmaktadır. Yüksek saflıktaki alüminyumun bazı uygulamalar için istenilen mukavemete sahip olmaması

nedeniyle, demir ve demir dışı metallerin yanı sıra silikon gibi metal olmayan malzemelerle de alaşımlandırılmaktadır. Alüminyum ve alaşımları için dünyada en yaygın kullanılan simgeleme dizgesi, bazen alfabetik önek ya da soneklere sahip olan dört rakamdan oluşmaktadır. Çizelge 3.3'te alüminyum simgeleri ve alaşım elementleri verilmiştir [66].

Çizelge 3.3: Alüminyum alaşım elementleri.

Simge	Ana Alaşım Elementi
1xxx	%99 ve üzeri saflıkta alüminyum
2xxx	Bakırlı alüminyum alaşımı
3xxx	Manganezli alüminyum alaşımı
4xxx	Silisyumlu alüminyum alaşımı
5xxx	Magnezyumlu alüminyum alaşımı
6xxx	Silisyum ve magnezyumlu alüminyum alaşımı
7xxx	Çinkolu alüminyum alaşımı
8xxx	Demir ve Silisyumlu alüminyum alaşımı
9xxx	Yeni bulunan alaşımlar (Örnek: Lityumlu alaşımlar)

Bu tez çalışmasında yapılan elektriksel ölçümlerde, alüminyum alaşımlarından 1xxx alaşımlanmamış alüminyum ailesine ait 1050 alaşımı tercih edildiğinden, bu alaşım ve kullanım yerleri hakkında ayrıntılı bilgi verilecektir.

3.4.2 1xxx alaşımlanmamış alüminyum ailesi

1xxx ailesi, minimum %99.00 alüminyum içeren 1100 alaşımından, saflığı daha yüksek 1050/1350 (min. %99.50 Al) ve 1175 alaşımına (min. %99.75 Al) kadar uzanan ticari saf olarak tanımlanan aralıkta bulunmaktadır. Sahip oldukları yüksek korozyon direnci ve kolay şekillenebilme özellikleri, 1xxx ailesinin birincil kullanım alanlarını belirler. Bu alaşımlar, folyo ve şerit halinde ambalajlamada, tank ve kamyon gövdelerinde, bükülmüş kablo ve ayrıntı içeren levha işlerinde kullanılmaktadır. IACS'a göre %62 oranında elektriksel iletkenliğe sahip olan bu alaşımların hafif olma özellikleri de göz önüne alındığında elektriksel uygulamalardaki avantaj artmaktadır. Bu sebeple, elektriksel uygulamalar 1xxx ailesi için en önemli kullanım alanlarının başında gelir [66].

3.4.2.1 1050 alaşımı

Saflık oranı %99.5 olan alüminyum alaşımıdır. Yüksek elektrik iletkenliği, iyi korozyon direnci ve iyi şekillenebilirlik özelliklerinden dolayı tercih edilir. Genellikle plaka halinde kullanıldığından, kullanım alanları oldukça yaygındır. Elektriksel iletkenliğinin yüksek olması ve alaşım element oranının çok düşük olması nedeniyle, çalışma boyunca tercih edilen 1050 alaşımının içeriği, Çizelge 3.4'te verilmiştir [67].

Çizelge 3.4: 1050 Alaşımının içeriği.

	Al	Si	Fe	Cu	Mn	Mg	Zn	Ti	Diğer
Min (%)	99.50								
Max (%)		0.25	0.40	0.05	0.05	0.05	0.07	0.05	0.03

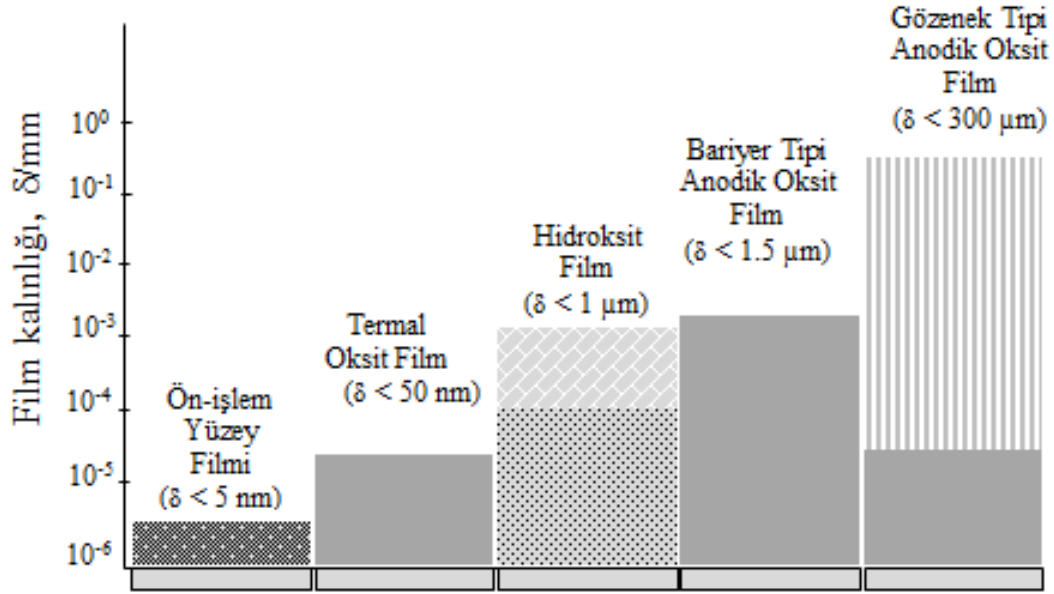
Bu çalışmada alüminyum elektrodu üzerinde gelişebilecek olan reaksiyonları daha iyi anlayabilmek amacıyla, bu metal üzerinde oluşabilecek oksit filmleri incelemek faydalı olacaktır.

3.4.3 Alüminyum oksit filmlerinin yapısı ve özellikleri

Alüminyum üzerinde oluşturulan oksit filmleri 5 farklı kategoride incelemek mümkündür. Bunlar; ön-işlem yüzey filmi, termal oksit film, hidroksit film, bariyer tipli anodik oksit film ve gözenek tipli anodik oksit filmidir. Bu oksit filmlerin yapısı ve kalınlıkları Şekil 3.1'de görölmektedir [68].

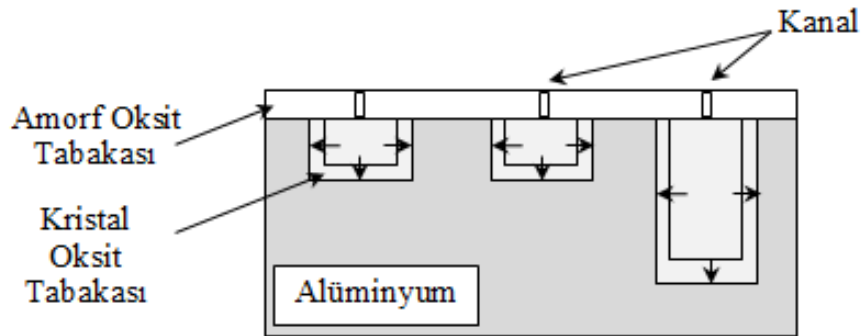
Ön-işlem yüzey filmi, alüminyum numuneler üzerine uygulanan mekanik parlatma-zımparalama, elektro-parlatma, kimyasal parlatma, alkali ile dağlama ve PC (fosforik asit/sülfürik asit çözeltisine daldırma) gibi ön-işlemler sonucunda oluşmaktadır. 3 – 5 nm kalınlığında olan bu oksit filmler, ön-işlem sırasında kullanılan elektrolit anyonları ile kirlenmiş durumdadır. Bu bağlamda, alüminyum levhaya uygulanan ön-işlemler sonucunda dahi ince bir oksit tabakanın varlığı gözlenmektedir. Numune üzerinde uygulanacak olan en uygun ön-işlem, malzeme yapısına, alaşım kompozisyonuna ve ön-işlemden sonra yapılacak olan uygulamaya bağlı olarak seçilir. Örneğin, saf alüminyum için elektro-parlatma ön-işlemi pürüzsüz yüzey sağlarken, alüminyum alaşımları için mekanik parlatma daha uygundur. Çünkü elektro-parlatma

önişlemi, alaşım elementlerinin tercihli çözünmesinden dolayı çok daha pürüzlü bir yüzey oluşumu sağlamaktadır [68].



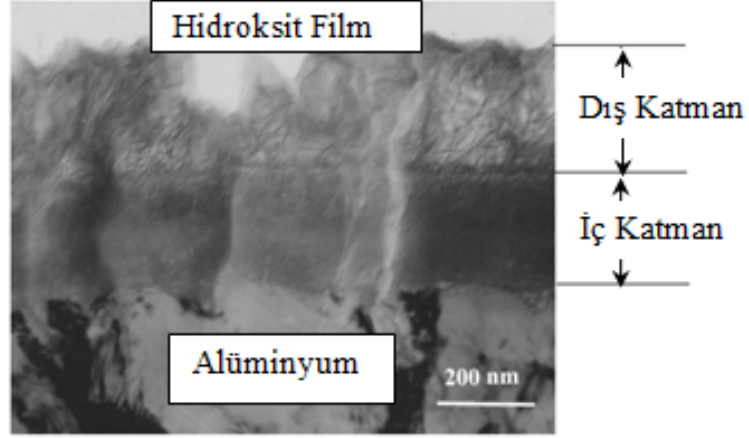
Şekil 3.1: Alüminyum üzerindeki oksit ve hidroksit filmlerin yapısı.

Termal oksit film, alüminyumun hava ortamında 523 – 873 K sıcaklığında ısıtılmasıyla oluşmakta ve 30 – 50 nm kalınlığa sahip olabilmektedir. Termal oksit film, içte kristalin bir oksit tabaka ve onun dışında amorf bir oksit tabakadan oluşan iki katlı bir yapıdır. Kristalin oksit adacıkları, amorf oksit tabakasından uzanan kanallar üzerinden oksijen taşınmasıyla büyümektedir. Kristalin oksit adacıklarının birleşmesi ile film büyümesi durur. Şekil 3.2’de termal oksitin büyüme modelinin şematik bir gösterimi verilmiştir. Film kalınlığı, ısıtma sıcaklığına güçlü şekilde bağlıdır [68].



Şekil 3.2: Termal oksit filmin büyüme modelinin şematik gösterimi.

Hidroksit film, alüminyumun kaynayan saf suya daldırılması sonucunda oluşmaktadır. Hidroksit filmler yoğun bir iç hidroksit tabaka ve gözenekli bir dış hidroksit tabakadan oluşmaktadır. Şekil 3.3'te kaynamış saf suya 1 saat süreyle daldırılmış alüminyumun geçirmeli elektron mikroskobu görüntüsü verilmiştir [68]. Şekildeki TEM görüntüsünde, iki katlı hidroksit film yapısı ayrıntılı olarak görülmektedir.

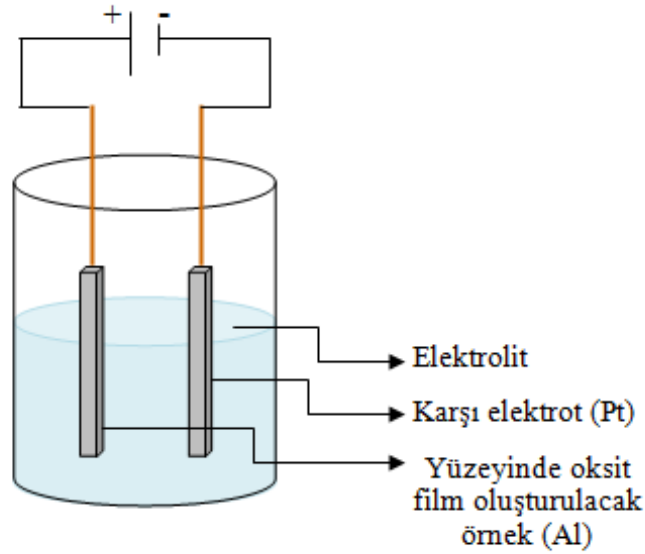


Şekil 3.3: Kaynamış saf suya 1 saat süreyle daldırılan alüminyum örneğin TEM görüntüsü.

Bu tez çalışmasının ana konusunu, alüminyum elektrot ve hidrojel arayüzünde gelişebilecek olan reaksiyonlar oluşturmaktadır. Bu sebeple, alüminyum üzerinde oluşan anodik oksit filmler ayrıntılı olarak incelenecektir. Anodik oksit filmleri daha iyi anlayabilmek için öncelikle anodizasyon (anodik oksidasyon) tekniği anlaşılmalı, daha sonra alüminyumun anodizasyonu sonucunda oluşan anodik oksit filmleri incelenmelidir. Sıradaki bölümde bu konuya değinilecektir.

4. ANODİZASYON

Anodizasyon, metal (ya da yarı-metal) örneğin anot olarak kutuplanması sonucu, üzerinde dekoratif ve koruyucu özelliklere sahip oksit film oluşturulmasını sağlayan elektrokimyasal bir işlemdir [69, 70]. *Anodik oksidasyon* ya da *eloksal* olarak da bilinen bu işlem, atmosfere ya da oksijen içeren herhangi bir ortama maruz kalan metalin üzerinde oluşan oksit filmin kalınlığını ve yoğunluğunu artırma temeline dayanmaktadır [69]. Anodizasyonun en önemli avantajlarından biri, işlemin çok sade ve ucuz bir şekilde gerçekleştirilebilmesidir. Anodizasyon işlemi için gerekli olan düzenek Şekil 4.1’de gösterilmiştir.



Şekil 4.1: Anodizasyon işlemi için gerekli elektrokimyasal hücre.

Bir sıvı elektrolit içerisine daldırılan iki iletken katı malzemeden, üzerinde oksit birikimi istenen örnek, anot olarak DC güç kaynağının artı ucuna bağlanır. Diğer iletken malzeme (genelde karbon, kurşun, nikel, paslanmaz çelik ya da platin gibi elektrolitle etkileşmeyen bir malzeme) ise, katot olarak güç kaynağının negatif ucuna bağlanır ve devre tamamlanır [71].

Güç kaynağı açıldığında, elektrolit içindeki anyonlar anot uca doğru harekete zorlanırlar. Bu süreçte elektrolit içindeki oksijen iyonları, yüzeydeki metal atomları

ile reaksiyona girerek metal yüzeyinde oksit tabakasının büyümesine sebep olurlar. Oksit tabakası büyürken aynı zamanda elektrolit ile etkileşerek kısmen çözünbildiği için, oksit oluşum hızının çözünme hızından daha büyük olduğu elektrolitlerin seçilmesi gerekmektedir. Diğer bir deyişle, büyüyen oksit tabakanın özellikleri, seçilen elektrolite ve ortam koşullarına bağlıdır [69].

4.1 Anodik Oksit Tabaka Oluşturabilecek Metaller

Anodizasyon işlemi ile her metal üzerinde oksit film oluşumu gözlenmemektedir. Bir metalin anodik oksidasyona uygun olabilmesi için aşağıdaki şartlara uyması gerekmektedir [70].

- Oksit oluşumu için anot olarak kullanılan metalin, elektrolitten gelecek oksijen içeren anyonlar ile kolayca etkileşmeye girebilmesi gerekmektedir. Mesela platin gibi kimyasal olarak etkisiz (inert) bir metal kullanıldığında oksit film oluşumu gözlenmemektedir.
- Elektrolitin oksijen içeren anyonları (örneğin OH^- ve O^{2-}) ile metal katyonlarının (örneğin Al^{+3}) reaksiyonu sonucu oluşan metal-oksitin, kullanılan elektrolitteki çözünme hızının, oksit film oluşum hızından daha yavaş olması gerekmektedir. Eğer bu durum gerçekleşmezse, bakırda olduğu gibi anodik çözünme gerçekleşir. Bakırın anot olarak kutuplandığı ve elektrolit olarak asidik çözeltilerin kullanıldığı durumlarda, metal elektrot Cu^{+2} iyonları halinde çözünmektedir.
- Anot metali üzerinde oluşan oksit tabakasının zayıf elektronik iletkenlik göstermesi gerekmektedir. Eğer oksit tabakası yüksek elektronik iletkenlik sergiliyorsa, anot yüzeyinde sadece moleküler kalınlıkta ince bir oksit tabakası oluşacak ve metal daha fazla oksitlenmeyecektir. Bu duruma örnek olarak, demirin seyreltik sülfürik asit çözeltisinde anodizasyonu verilebilir.

Elektrokimya biliminin gelişimi ile birlikte, bazı metallerin sulu elektroliz hücresi içinde anot olarak kutuplanması sonucu, oksijen gazı oluşumunun gerçekleşmediği onun yerine anot metali üzerinde oksit tabakası oluştuğu görülmüştür. Üzerinde oksit tabakası gelişen bu metaller incelendiğinde, Al, Ta, Ti, Nb, Zr, Hf, W gibi bazı metallerin oksit tabakalarının akımı doğrultma (rektifikasyon) özelliğine sahip olduğu

görülmüş ve bu sebeple bu metallere *valve metallers* adı verilmiştir [72]. Bu metaller üzerinde oluşturulan katı oksit tabakası, düşük elektronik ve yüksek iyonik iletkenliğe sahiptir. Bi, Sb, Sn, Mn, Ni, Co gibi metaller ya da Si, Ge, GaAs gibi yarıiletkenler de özel koşullar altında anodize olabilmektedirler. Şekil 4.2’de görüldüğü gibi koyu gri renkte olan metaller valve metallers olarak adlandırılır ve çoğu geçiş metalleri sınıfına aittir. Sadece alüminyum 3A sınıfına ait bir metaldir [70]. Diğer metallerin aksine, valve metallersin üzerinde dikkate değer kalınlıkta oksit tabaka oluşturulması mümkündür [73].

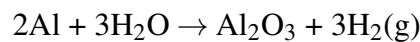
--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--

Şekil 4.2: Anodizasyon işlemine uygun metaller.

Anodik oksidasyonun ticari uygulamalarında en yaygın olarak kullanılan metal, alüminyumdur [74]. Tantal [75], niyobyum [76], zirkonyum [77] ve hafniyum [78] alüminyumdan sonra gelmektedir. Son zamanlarda titanyum da biyolojik uygulamalar için kullanılmaktadır [79].

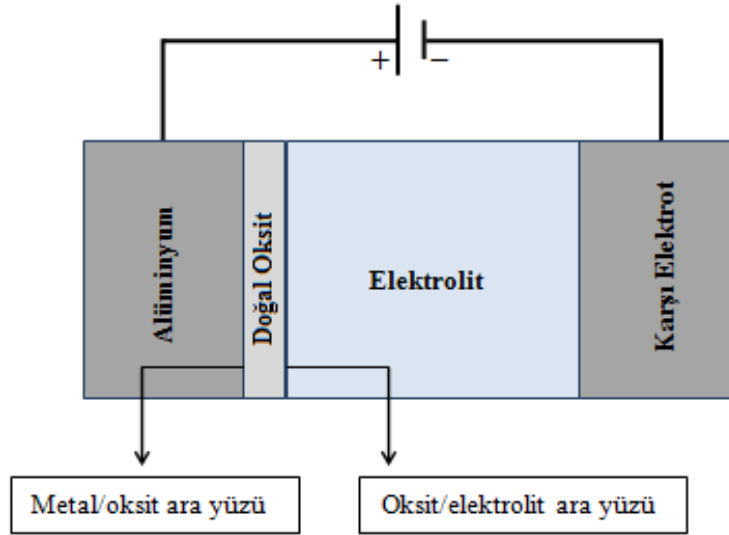
4.2 Anodizasyon Sürecinde Meydana Gelen Kimyasal Reaksiyonlar

Alüminyumun anodizasyonu sırasında gerçekleşen kimyasal reaksiyonlar çok sadedir ve tam reaksiyon şu şekilde yazılabilir [80, 81]:



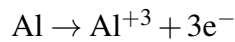
Bu reaksiyon tamamen doğru olmasına rağmen, tüm elektrokimyasal sürecin anlaşılabilmesi için yeterli değildir. Gerçekleşen kimyasal reaksiyonların hangi ara yüzde gerçekleştiği, tüm elektrokimyasal sürecin anlaşılabilmesi için bilinmelidir.

Kimyasal reaksiyonları, oksit/elektrolit ara yüzünde gerçekleşenler ve metal/oksit ara yüzünde gerçekleşenler şeklinde ayırmak ve incelemek faydalı olacaktır. Şekil 4.3'te anodizasyon sürecinin daha iyi anlaşılabilmesi için incelenmesi gereken ara yüzler gösterilmiştir.



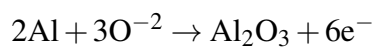
Şekil 4.3: Anodizasyon işlemi sırasında incelenmesi gereken ara yüzler.

Metal/oksit ara yüzü: Elektrik alan uygulanmaya başlandığında, metal/oksit ara yüzündeki alüminyum, son yörüngesindeki 3 elektronunu verir ve Al^{+3} katyonlarını oluşturur.



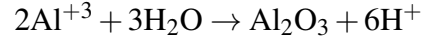
Oluşan bu katyonlardan bir kısmı oksit tabakasının içinden geçerek, ya elektrolit içinde çözünür (gözenekli oksit tabakası durumunda/asidik çözelti varlığında) ya da oksit/elektrolit ara yüzünde oksit oluşturur (bariyer oksit tabakası durumunda nötr – hafif alkali elektrolit varlığında).

Bu katyonların diğer kısmı ise metal/oksit ara yüzünde kalmaya devam ederek, oksit/elektrolit ara yüzünden gelen oksit anyonları ile Al_2O_3 oluştururlar. Bu adım çok yüksek elektrik alan altında sulu elektrolitte oluşan OH^{-} grubunun bağlarının kırılması ile O^{-2} ve H^{+} iyonlarının oluşması ile mümkün olabilmektedir [15].

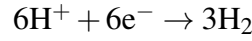


Oksit/elektrolit ara yüzü: Oksit tabakasının içinden geçerek oksit/elektrolit ara yüzüne gelen alüminyum katyonları, su ile reaksiyona girerek Al_2O_3 oluştururlar. Bu reaksiyon sonucu oluşan H^{+} iyonları elektrik alan altında katoda doğru taşınır.

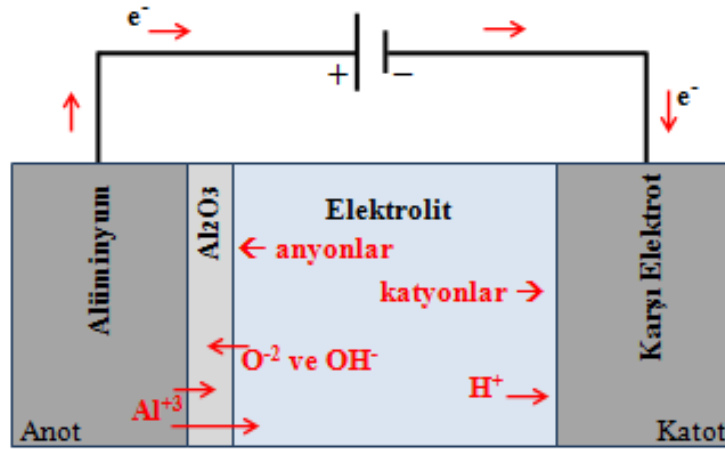
Asidik elektrolit varlığında ise alüminyumun üzerindeki doğal oksit tabakası elektrolit tarafından çözünür. Elektrik alanın etkisi ile oksit anyonları, metal/oksit ara yüzünde oksit oluşumuna katkıda bulunur. Ancak bu oksit anyonları, yeni oksit katmanını oluşturmak için yeterli değildir. Anyonların çok büyük bir bölümü, oksit/elektrolit ara yüzünde suyun iyonlaşması sonucunda oluşmaktadır. Suyun ayrışma reaksiyonun $H_2O \rightarrow 2H^+ + O^{2-}$ ya da $H_2O \rightarrow H^+ + OH^-$ şeklinde olduğu rapor edilmiştir [15,80].



Katot reaksiyonu: Oksit/elektrolit ara yüzünde meydana gelen H^+ iyonları ve suyun iyonizasyonu ile elde edilen H^+ iyonlarının katoda taşınması sonucu meydana gelen reaksiyonda hidrojen gazı üretilir.



Şekil 4.4'te anodizasyon süreci boyunca ara yüzlerde meydana gelen geçişler gösterilmiştir.



Şekil 4.4: Anodizasyon işlemi sırasında ara yüzlerde meydana gelen geçişler.

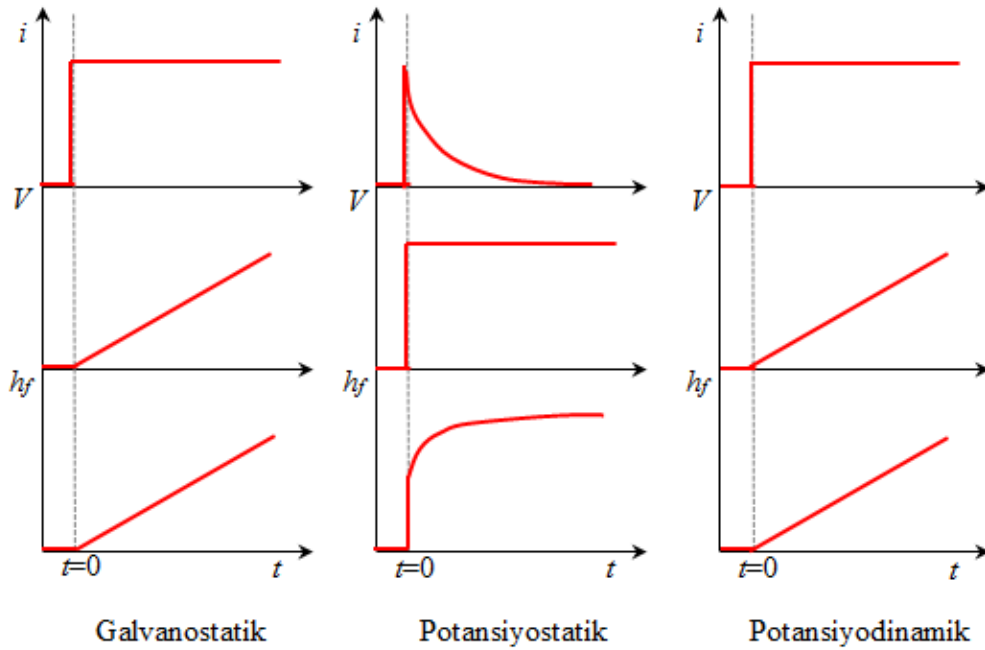
Metal/oksit ara yüzünde büyüyen oksit tabakası saf (katışıksız) iken, oksit/elektrolit ara yüzünde büyüyen oksit tabakası ise elektrolitten gelen anyonları içermektedir [81]. Bariyer tipli ve gözenek tipli alümina filmler, yüksek saflıkta alümina içeren bir iç oksit ve bunun dışında elektrolitten gelen anyonları taşıyan dış oksit tabakadan oluşmaktadır denebilir. Örneğin, fosforik asit çözeltisinde oluşturulan oksit filmlerde PO_4^{-3} anyonları bulunabilmektedir. Bu büyük anyonların hareketi, O^{2-}/OH^- anyonlarından daha yavaş olacağından metal/oksit ara yüzüne yaklaşamazlar. Böylece elektrolitteki

suyun, oksit film oluşumu için gerekli oksijeni sağlayan ana kaynak olduğunu söylemek mümkündür.

Al_2O_3 oluşumunun Al^{+3} ve O^{-2} iyonlarının film boyunca taşınması ile gerçekleştiği tahmin edilse de birçok deneysel çalışma yapılmasına rağmen anodizasyon mekanizması tam olarak anlaşılabilmiş değildir. Bu yüzden de Al_2O_3 oluşumu sırasında, hareketli iyonların yalın Al^{+3} ve O^{-2} iyonları mı yoksa bunların AlO^{+1} ya da AlO_2^{-1} gibi kombinasyonları mı olduğu hala tartışılan bir gerçektir [82].

4.3 Anodik Oksit Film Büyütme Modları

Anodizasyon, daha önce de bahsedildiği gibi, bir güç kaynağı kullanarak anot metali üzerinde oksit film büyütülmesi işlemidir. Anodizasyon ile oksit filmin büyümesi, üç farklı yöntem uygulanarak gerçekleştirilebilmektedir. Bu yöntemlerden ilki, anot ve katot arasına sabit bir potansiyel farkı uygulanması ile gerçekleştirilmekte ve bu yöntem *potansiyostatik yöntem* adı verilmektedir. İkinci yöntem, ise *galvanostatik yöntem* adı verilen sabit akım uygulanmasıyla gerçekleştirilmektedir. Son yöntem ise, anot potansiyelinin değiştirilerek belirli bir hızda tarandığı *potansiyodinamik yöntem*dir [70]. Bu yöntemlerde elde edilen akım, gerilim ve film kalınlıkları değişimleri Şekil 4.5'te verilmiştir [70].



Şekil 4.5: Anodik oksit film büyütme modları (i =akım, V =gerilim, h_f =film kalınlığı).

Galvanostatik koşullar altında gerçekleştirilen anodizasyon işleminde sabit bir akım uygulanmaktadır. Sabit akım altında potansiyelin giderek artması, ohm yasası göz önüne alındığında direncin giderek artması yani oksit filmin büyümesi anlamına gelmektedir. Büyüme boyunca herhangi bir yapısal dönüşümün gerçekleşmediği ideal durumda (nötral ya da hafif alkali elektrolitlerde), oksit film sabit bir oranda büyür ve bu oran uygulanan akım yoğunluğu ile orantılıdır. Bu nedenle, hücre voltajı arttıkça anot üzerindeki oksit tabakası kalınlığı orantılı olarak artmaktadır.

Potansiyostatik koşullar altında, anodizasyon sürecinin ilk saniyelerinde oksit film hızlıca büyür. Deneyin başında yüksek değerde olan akım, oksit film kalınlığı arttıkça azalmaktadır. Oksit film kalınlığı arttıkça metal katyonlarının oksit film içinde hareket etmesi zorlaşır ve film kalınlığının artması durur. Böylece akım, *sızıntı akımı* olarak adlandırılan minimum değerine sahip olur. Bu sızıntı akımı ön işlemler sırasında meydana gelen yapısal kusurlardan, elektrolit içindeki kirliliklerden ve anodizasyona uğratılacak örneğin safsızlığından kaynaklanmaktadır [12].

Potansiyodinamik koşullar altında oksit büyütülmesi, galvanostatik yöntemin ideal durumu ile çok benzerdir. Hücre geriliminin sabit bir hızla taranması, hücreden sabit akım akmasına sebep olacaktır.

4.4 Bariyer ve Gözenekli Oksit Tabakası

Uygun metal örneğin üzerinde anodizasyon ile oluşturulan anodik oksit filmler bariyer oksit olarak adlandırılan yoğun bir malzeme olabileceği gibi, nano-gözenekli bir morfolojiye de sahip olabilir. Tüm valve metallerde, anodizasyon sürecinin başında bariyer oksit film oluşumu gözlenir. Özel koşullar altında, bariyer oksit tabakasının üzerinde gözenekli bir tabaka gelişir [70]. Örneğin, alüminyumun elektrot olarak kullanıldığı anodizasyon işleminde daha çok asidik elektrolitler kullanıldığında oluşan tabaka gözenekli iken, titanyumun elektrot olarak kullanıldığı durumda sadece flor içeren elektrolitlerde gözenekli oksit tabakası gözlenmektedir [83]. Bu iki tip filmin kalınlıkları farklı parametrelerle kontrol edilebilir. Bariyer tipi tabakanın kalınlığı yalnızca uygulanan gerilim ile kontrol edilebilirken, gözenek tipi tabaka kalınlığı akım yoğunluğu ve zamana bağlı olmaktadır. Bariyer tipi oksit filmde ulaşılabilecek maksimum kalınlık, oksit bozunum voltaj değeri ile sınırlıdır. Gözenek tipi oksit

film kalınlıkları zamana bağılı olduğundan, bariyer tipi için ulaşılabilecek maksimum kalınlıktan kat kat fazla kalınlığa ulaşabilmektedirler. Gözenek tipi oksit film kalınlıkları için akım yoğunluğu ve zamanın haricinde, elektrolit sıcaklığı da önemli bir parametredir. Düşük sıcaklıklarda ($0^{\circ}\text{C} < T < 50^{\circ}\text{C}$) oluşan gözenekli film kalın, kompakt ve serttir. Bu anodizasyona *sert anodizasyon* adı verilmektedir. Daha yüksek sıcaklıklarda ($60^{\circ}\text{C} < T < 75^{\circ}\text{C}$) oluşan gözenekli film ise ince, yumuşak ve koruyucu değildir. Bu anodizasyona *yumuşak anodizasyon* adı verilmektedir. Bu koşullar altında oluşan oksit film, ortaya çıkar çıkmaz elektrolit tarafından çözünmektedir [84].

Bariyer ve gözenekli oksit tabakası oluşumu, alüminyumun anodizasyonun anlatıldığı bölümde ayrıntılı olarak incelenecektir.

4.5 Amorf ve Kristalin Oksit Tabakası

Anodik oksit filmlerin yapısı ile ilgili genel bir ayrım olmamakla birlikte, bazı metallerde amorf, bazılarında ise kristalin bir yapı gözlenmektedir. Amorf oksit yapısına sahip metallere örnek olarak tungsten (volfram) verilebilir. Hafniyum ve zirkonyumun örnek olarak verilebileceği bazı metallerde ise düşük voltajlarda dahi tamamen kristalin bir oksit tabakası meydana gelmektedir. Titanyum oksit filmlerde ise başlangıçta amorf bir oksit tabakası görülürken, deney koşullarına bağlı olarak kısmi kristalleşme gözlenmektedir [70]. Örneğin, düşük voltaj değerlerinde ($< 20\text{ V}$) oluşan titanyum oksit tabakasının amorf yapıda olduğu, daha yüksek voltaj değerlerinde ise kristalleşmenin gerçekleştiği görülmüştür [85]. Niyobyum elektrot ve oksalik asit elektrolitle yapılan çalışmalarda anodizasyon süresi arttırıldığında (> 2300 saniye) X – ray kırınımı ve SEM resimlerinde kristalin bir desen elde edilmiştir [72].

Alüminyum oksit tabakasının yapısı ile ilgili farklı çalışmalarda bulunan sonuçlar tartışılmaya devam etse de, kristalin alümina adacıklarının bulunduğu amorf bir yapıda olduğu ortak bir kanıdır. Deney koşullarının değiştirilmesi ile örneğin sıcaklığın arttırılması ile bu kristalin adacıkların sayısında artış olduğu gözlenmiştir. 100 Volt’tan düşük gerilimlerde oluşturulan bariyer oksitin amorf yapıda olduğu fakat gerilimi arttırdıkça kristalin adacıklarının oluşumu gözlenmiştir [84].

4.6 İyon Göç Mekanizması

Oksit filmin büyümesi süreci, iyonların oksit film boyunca göçü ile gerçekleşmektedir. Göç mekanizmasının anlaşılabilmesi için asal işaretleyiciler kullanılmıştır. Bu işaretçiler iyonik hareketi etkilememeleri için özel olarak seçilmiştir. Asal gaz atomlarının (Ar, Xe, Kr) uygun deneysel koşullar altında mükemmel işaretçiler olduğu tespit edilmiştir. Bu işaretçiler, uygun deneysel koşullar altında metal yüzeyindeki doğal oksit tabakasına yerleştirilmekte ve hangi ara yüzde oksit filmin büyüdüğünü ve bu filmin kalınlık oranını tanımlamak için referans oluşturmaktadır. Toplam katyon taşınma sayısı (t^+) ve toplam anyon taşınma sayısı (t^-) şu şekilde hesaplanabilmektedir.

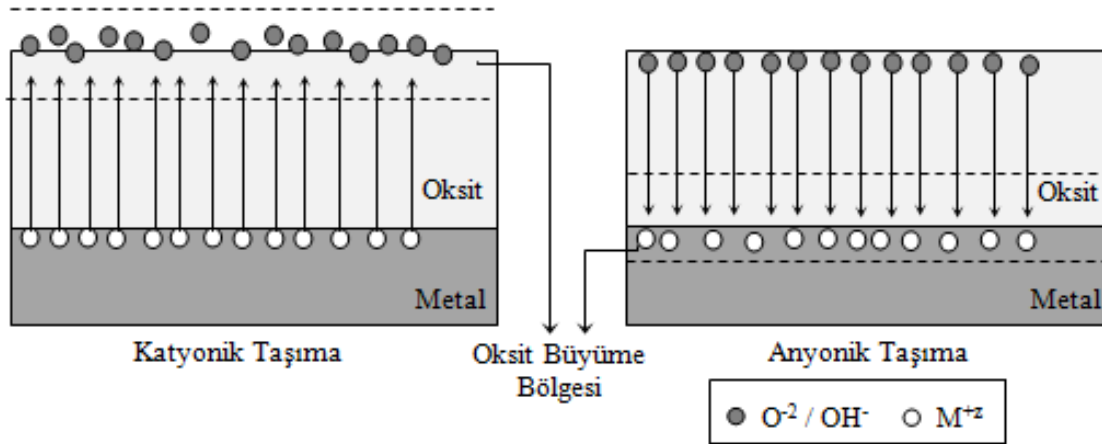
$$t^+ = \frac{\delta_{oe}}{\delta_t} \quad t^- = \frac{\delta_{mo}}{\delta_t} \quad (4.1)$$

Bu denklemlerde, δ_t toplam oksit kalınlığını, δ_{oe} oksit/elektrolit ara yüzünde oluşan oksit kalınlığını, δ_{mo} metal/oksit ara yüzünde oluşan oksit kalınlığını göstermektedir. Taşıma sayısı, toplam iyonik akımın (i_t) özel bir tip iyon tarafından taşınan oranıdır ve toplam iyonik akım anyonik akım (i^+) ve katyonik akımın (i^-) toplamıdır [12].

Oksit içindeki iyonik hareketlilik göz önüne alındığında üç ayrı sınıf elektrolit türü vardır. Bunlar hareketsiz, dışa hareketli ve içe hareketli türlerdir. İyonik hareketli türler, metal katyonları M^{+x} ve oksijen içeren anyonlar (özellikle de O^{-2} ve OH^-) dır. Anyon ya da katyonların katkısı metal oksite ve süreç koşullarına bağlı olarak değişmektedir. Hangi tip iyonik taşıma baskın ise, yeni filmin büyüme konumu orasıdır. Şekil 4.6'da görüldüğü gibi eğer film büyümesi metal-oksit ara yüzünden dışarıya doğru katyonların göçü ile gerçekleşirse, yeni oksit film oksit-elektrolit ara yüzünde oluşur. Tam tersi, eğer anodik taşınma baskın ise film büyümesi ağırlıklı olarak metal-oksit ara yüzünde meydana gelir.

ZrO₂ oluşumunda, Zr⁺⁴ iyonları neredeyse hareketsizdir bu sebeple O⁻² iyonlarının Zr latisi içine göçü ile film büyümesi sadece metal oksit ara yüzünde meydana gelmektedir. Ancak, birçok durumda her iki tür iyon da iyonik akıma katkıda bulunur ve yeni oksit film iki ara yüzde de oluşur [70].

Amorf anodik oksitler, anyon ve katyonların film boyunca hareketi ile büyürken HfO_2 ya da ZrO_2 gibi kristalin oksitler, elektrolitten metal yüzeyine doğru anyon hareketi ile büyümektedir. Yapılan çalışmalarda %100'e yakın bir verimlilik ile oluşan anodik alüminada, toplam kalınlığın %40'ının oksit/elektrolit ara yüzünde %60'ının ise metal/oksit ara yüzünde oluştuğu bulunmuştur. Böylece katyonik taşıma sayısı 0.4 iken anyonik taşıma sayısı 0.6'dır [12].



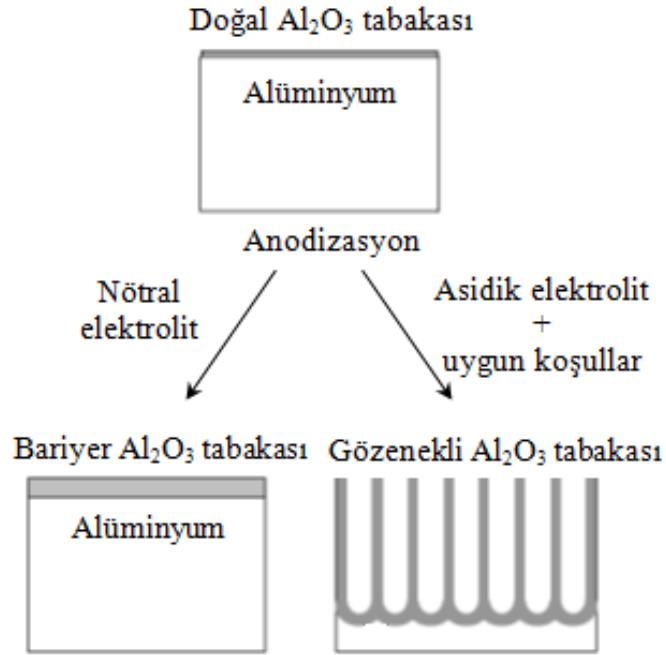
Şekil 4.6: İyon göç mekanizması

4.7 Alüminyumun Anodizasyonu

Alüminyumun elektrokimyasal oksidasyon çalışmaları 20. yüzyılın başlarına dayanmaktadır. Alüminyumun anodik uygulamaları konusundaki ilk çalışmalar, alüminyumun yüzeyinde koruyucu ve dekoratif bir film oluşturma amacına yönelik çalışmalardır. Bengough ve Stuart'ın 1923 yılında aldıkları patent, alüminyum ve alaşımlarını korozyondan korumak için anodik uygulama kullanılabileceği konusundaki ilk patenttir [86]. Bu konudaki çalışmalar arttıkça anodizasyon işlemi sonucunda oluşan koruyucu ve dekoratif film olarak düşünülen oksit tabakası ayrıntılı olarak incelenmeye başlanmıştır. 1953 yılında Keller ve arkadaşları, alüminyumun üzerinde oluşturulan bu oksit tabakasını elektron mikroskopu ile incelemiş ve bu yapının gözenekli tabaka ve bariyer tabaka olmak üzere iki katlı hegzagonal yapıda olduğunu ve her hücrenin tek bir gözenek içerdiğini açıklamışlardır. Gözenek büyüklüğünü, kullanılan elektrolit ile bariyer kalınlığını ise, uygulanan voltaj ile ilişkilendirmişlerdir [87]. 1995 yılında Masuda ve Fukuda 160 saat gibi uzun bir anodizasyon süresi sonunda daha düzenli hücre yapısına sahip, bal peteği görümlü

alümina yapılar elde etmiştir. Bu yüksek düzene sahip gözenekleri polimetil metakrilit (PMMA) polimeri ile doldurup bunu bir şablon olarak kullanarak metal ile kaplamıştır. Bu işlem sonucunda nano boyutlu delik yapıları, metal (platin ve altın) üzerinde üretilmiştir. Bu teknik yüksek düzende hegzagonal gözeneklerin hazırlanmasına izin verirken aynı zamanda gözenek dağılımındaki düzenin ve gözenek geometrisinin kontrol edilebileceğini göstermiştir. Ayrıca bu yöntem ile alüminanın, düşük mekanik dayanımı, kimyasal ve termal kararsızlığı gibi dezavantajları yok edilmiştir [88].

Alüminyum ve alaşımlarının elektrolitik bir çözelti içinde anot olarak kutuplanması ile numune üzerinde oksit film büyümesi işlemi olan anodizasyon sonucunda iki tip oksit film ortaya çıkmaktadır. Bunlar fiziksel yapılarına göre bariyer tipi oksit film ve gözenek tipi oksit film olarak iki gruba ayrılırlar. Şekil 4.7’de bariyer ve gözenekli oksit oluşumunun şematik bir gösterimi verilmiştir.



Şekil 4.7: Bariyer ve gözenekli oksit tabakası oluşumunun şematik gösterimi

Elektrolit olarak nötral çözeltilerin ($\text{pH} = 5 - 7$) kullanıldığı anodizasyonda alüminyumun üzerinde gözeneksiz ve iletken olmayan bariyer tipi oksit oluşur ve bu film nötral elektrolitten etkilenmediğinden çözünmeden kalır. Bu filmler son derece ince ve kompaktır. Bariyer tipi anodik oksit oluşturmak için nötral borik asit, amonyum borat, amonyum tetrat ve sulu fosfat çözeltilerinin yanı sıra sitrik, malik, süksinik ve glikolik asit gibi bazı organik elektrolitler de kullanılmaktadır. Buna karşılık, gözenekli

oksit film, sülfürik, okzalik, fosforik, kromik asit gibi kuvvetli asidik çözeltilerin ($\text{pH} < 5$) elektrolit olarak kullanıldığı anodizasyonda meydana gelir. Bu tip filmler kuvvetli asidik elektrolitten etkilenip çözündüğü için oksit filmde gözenekler meydana gelmektedir.

Anodizasyon ile oluşturulan oksit filmin yapısını etkileyen birçok faktör olsa da kullanılan elektrolitin doğası, oksit film yapısını etkileyen birincil faktör olarak düşünülmekteydi [84]. Fakat son yıllarda yapılan çalışmalarda melonik, tartarik, sitrik, malik, glikolik ve kromik asit çözeltilerinde de gözenekli oksit film olduğu rapor edilmiştir. Bu çalışmalardan alınan sonuçlar alüminyumun anodizasyonu sırasında bariyer ya da gözenek tipli oksit oluşumu için elektrolit seçiminde hiçbir belirgin fark olmadığını göstermektedir. *Anodizasyon süresi* bariyer tipi oksit tabakasından gözenek tipli oksit tabakasına geçişte en önemli faktördür denebilmektedir [13].

Anodizasyon işlemi sonucunda oluşan anodik oksit filmlerin kalınlık, yapı ve kullanım alanlarına göre karşılaştırması Çizelge 4.1’de verilmiştir [87].

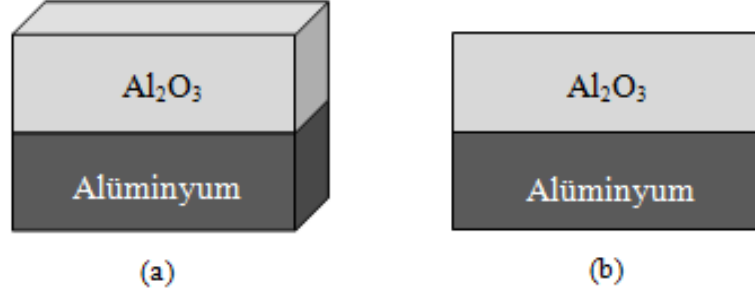
Çizelge 4.1: Bariyer ve gözenek tipi oksit filmlerin karşılaştırılması .

Bariyer Tipi Oksit	
Yapı	İnce, kompakt, gözeneksiz
Kalınlık	Uygulanan gerilime bağlı
Elektrolit tipi	Oksit tabakayı çözmeyen elektrolitler ($\text{pH} = 5 - 7$)
Kullanım Alanı	Elektrolitik kapasitörlerde kullanılır.
Gözenek Tipi Oksit	
Yapı	İç tabaka: ince, kompakt, gözeneksiz, Dış tabaka: kalın ve gözenekli
Kalınlık	İç tabaka: gerilime bağlı, Dış tabaka: akım yoğunluğu, zaman ve sıcaklığa bağlı, uygulanan gerilimden bağımsız.
Elektrolit tipi	Oksit tabakayı çözen genelde asidik elektrolitler ($\text{pH} < 5$)
Kullanım Alanı	Mükemmel korozyon direnci gereken durumlarda, boya ile kaplanarak dekoratif uygulamalarda kullanılır.

4.7.1 Bariyer tipi oksit film

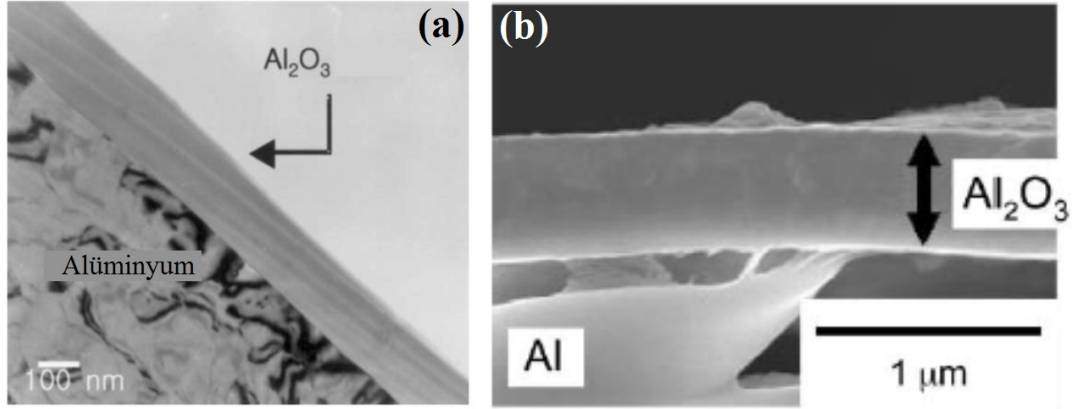
Alüminyum, hava ile kolaylıkla reaksiyona girebilmekte ve üzerinde 2 – 3 nm kalınlığında bariyer bir tabaka anodizasyon işlemi uygulanmaksızın var olmaktadır. Bu kompakt bariyer tabakası alüminyumı daha fazla oksitlenmeye karşı korumakta ve elektriksel olarak yalıtkanlık sağlamaktadır. İletkenliği yapısında bulundurduğu

kusurlar ile sınırlıdır. Nötral elektrolitler ile oluşturulan bariyer tabakasının şematik gösterimi Şekil 4.8 'de verilmiştir.



Şekil 4.8: Bariyer oksit tabakası (a) bulk yapı (b) kesit gösterimi

Şekil 4.9'da alüminyum üzerindeki bariyer oksit tabakasının geçirmeli elektron mikroskopi [89] ve taramalı elektron mikroskopi [90] ile çekilmiş resimleri görülmektedir.



Şekil 4.9: Bariyer oksit tabakası resimleri (a) TEM (b) SEM

Nötral elektrolitte oksit tabakası çözünmemekte ve bariyer oksit tabakası neredeyse %100 verimle oluşmaktadır. Yani, hemen hemen tüm Al^{+3} katyonları Al_2O_3 oluşumuna katkıda bulunurlar. Oksit tabaka kalınlığı iyonik göç devam ettiği sürece artmaya devam etmektedir. Elektrik alan oksit tabakası içindeki iyonları hareket ettiremeyecek kadar zayıfladığında iyonik göç durur ve bunun sonucunda bariyer tabakası daha fazla kalınlaşamaz [80].

Alüminyumun anodizasyonu sırasında her iki tip oksit türünde de çok ince, yoğun ve kompakt bir dielektrik oksit meydana gelir. Bu tabaka, gözenekli oksit tabakasında gözeneklerin altında bulunur. Bariyer tipli alüminanın kalınlığı, elektrolit ve sıcaklığa bağlı olarak küçük sapmalar gösterse de belirleyici en önemli faktör uygulanan

gerilimdir. Birim gerilim başına kalınlık olarak tanımlanan *anodizasyon oranları* karşılaştırıldığında bariyer tipli filmler, anodizasyona uğrayacak metal örnekten de güçlü şekilde etkilenmektedirler. Çizelge 4.2’de bazı metallerin bariyer tipi oksit anodizasyon oranları verilmiştir [84]. Nötral bir elektrolitte anodizasyon işlemine maruz kalan bir alüminyum için tipik anodizasyon oranı 1.3 – 1.37 nm/V’dur [91].

Çizelge 4.2: Bariyer tipi oksitlerin anodizasyon oranları.

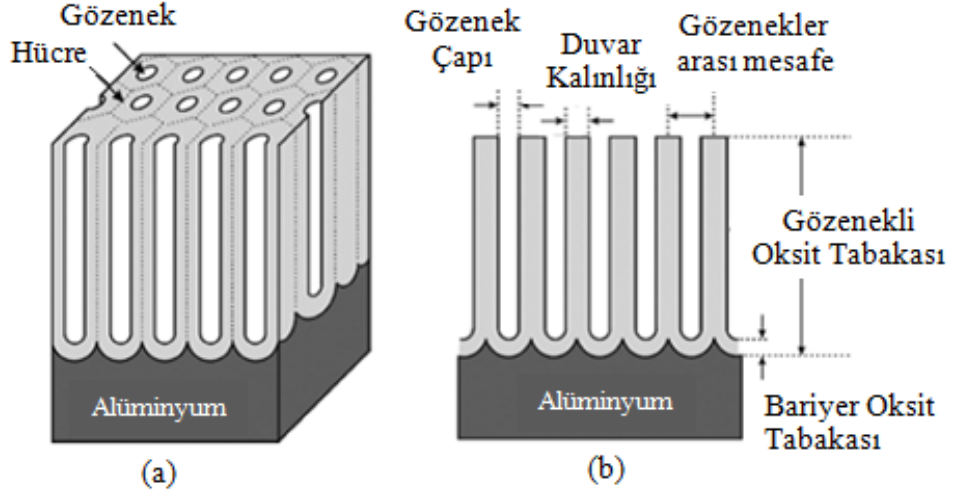
Metal	Oksit Tipi	Anodizasyon Oranı (nm/V)
Tantal	Bariyer oksit	1.6
Niobyum	Bariyer oksit	2.2
Zirkonyum	Bariyer oksit	2.0 – 2.7
Tungsten	Bariyer oksit	1.8
Silikon	Bariyer oksit	0.3 – 0.8
Alüminyum	Bariyer oksit	1.3 – 1.37
Alüminyum	Gözenekli oksit	%15 sülfürik asit çözeltisinde 1.0
	tabakasının altında	%2 okzalik asit çözeltisinde 1.18
	bulunan bariyer oksit	%4 fosforik asit çözeltisinde 1.19
		%4 kromik asit çözeltisinde 1.25

Alüminyumun asidik çözeltilerdeki anodizasyon oranları ise, gözenekli alüminanın altında bulunan bariyer oksiti göstermektedir. Gözenekli yapının altında kalan ince bariyer tabakasının kalınlığı anodizasyon süresine bakılmaksızın sadece anodizasyon potansiyeline bağlıdır. Ancak, elektrolitin etkisi de bariyer filmlerin anodizasyon oranında dikkate alınması gereken bir parametredir. Farklı konsantrasyonlardaki sülfürik asit elektrolitler kullanılarak yapılan çalışmalarda asit konsantrasyonu arttıkça anodizasyon oranının azaldığı rapor edilmiştir. Seyreltik sülfürik asit çözeltisinde 1.4nm/V olan anodizasyon oranı, %40 sülfürik asit çözeltisinde 0.8nm/V, %90 sülfürik asit çözeltisinde 0.1nm/V değerini almıştır [91]. Bu sonuç göz önüne alındığında, bariyer tipli oksit filmde ve gözenek tipli oksit filmin altında bulunan bariyer oksit filmde oluşan kalınlık farkı, oksit tabakasının elektrolitten etkilenerek çözünmesinden kaynaklanmaktadır.

4.7.2 Gözenek tipi oksit film

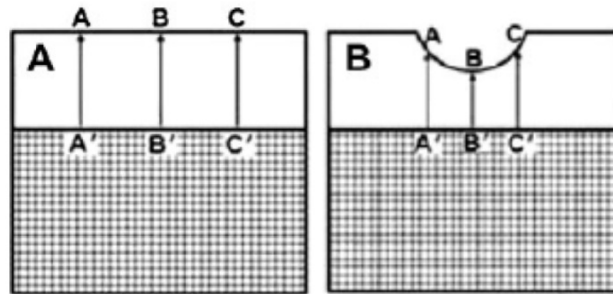
Alüminyum üzerindeki gözenekli oksit tabakasının özel doğası son yıllarda nanoteknolojik uygulamalarda fazlaca dikkat çekmiştir. Alüminyumun anodizasyonu sırasında kendiliğinden oluşan bu gözenekli alümina yapısı şematik olarak her hücre merkezinde gözeneklerin bulunduğu hegzagonal (bal peteği) sıkı paket olarak temsil

edilebilir (Şekil 4.10). Bu yapılar genelde, gözenek çapı, duvar kalınlığı, bariyer tabaka kalınlığı ve gözenekler arası mesafe (hücre çapı) ile karakterize edilir. Birkaç nanometreden yüzlerce nanometreye kadar değişebilen gözenek çapı, anodizasyon koşullarının değiştirilmesiyle kolayca kontrol edilebilmektedir.



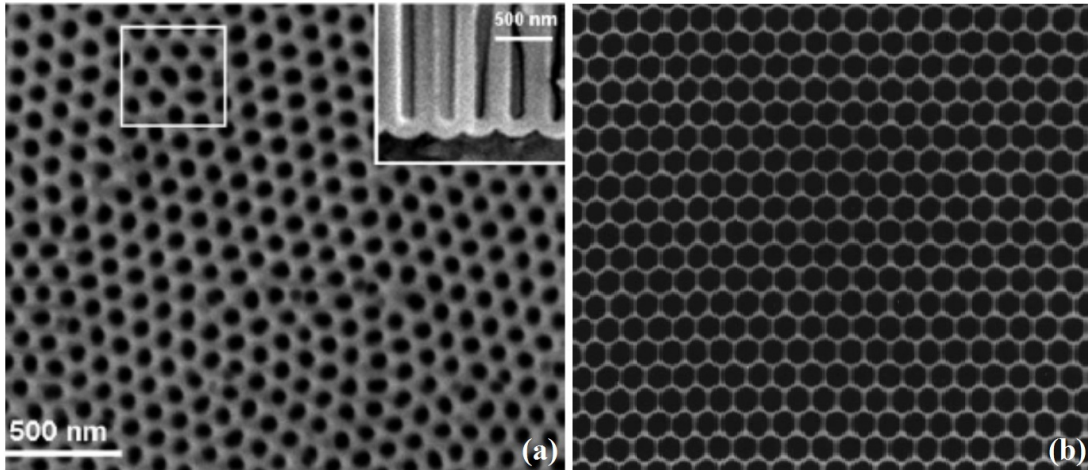
Şekil 4.10: İdeal yapıdaki gözenekli oksit tabakası (a) bulk yapı (b) kesit gösterimi

Oksit tabakasında gözeneklerin oluşumu, doğal oksit tabakasının asidik elektrolit varlığında çözünmesinden kaynaklanmaktadır. Bu çözünme sonucunda meydana gelen çukurların sayısı uygulanan elektrik alan altında artmaktadır. Şekil 4.11 (b)'de gözenekli oksit tabakasında çukur oluşumu gösterilmektedir. Çukur bölgesi (BB') nispeten daha ince olduğundan daha hızlı oksidasyona uğramakta ve sonuç olarak gözenekler bu çukurlardan gelişmektedir. Hücre ve gözenek çapının genellikle, uygulanan gerilim ile orantılı olduğu kabul edilmektedir. Eş alan modeline göre, gözenek büyüme yönü oksit tabakası yüzeyine dik olmalıdır. Pürüzlü bir yüzey durumunda ise, gözenekler birbirine paralel olmayabilir ki bu deneysel olarak gözlenen bir sonuçtur [80].



Şekil 4.11: Eş alan modelinde (a) bariyer oksit tabakası (b) gözenekli oksit tabakası

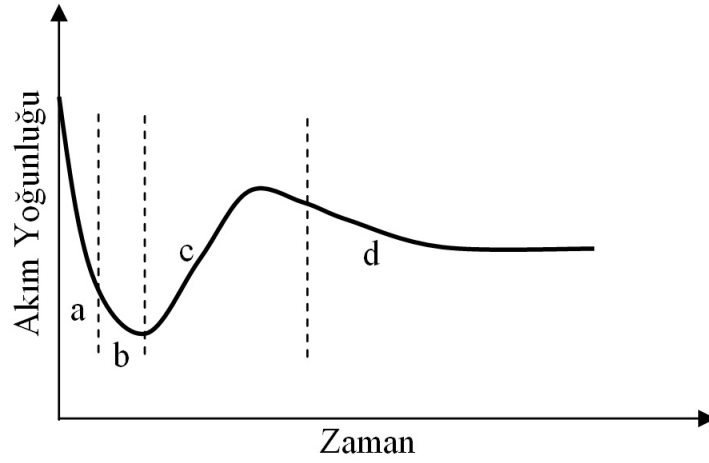
Şekil 4.12 (a)'da 0.3 M okzalik asit çözeltisi kullanılarak, 0°C sıcaklıkta, sabit 40 V gerilim altında, 3 saat boyunca uygulanan anodizasyon işlemi ile elde edilen oksit film, kromik-fosforik asit karışımı ile çözdürülmüş ve ardından anodizasyonun ikinci adımı olan 10 saatlik anodizasyon işlemi uygulanmış olan gözenekli oksit tabakasının SEM resmi görülmektedir [80]. İki adımlı anodizasyon işleminde, anodizasyonun ilk adımı alüminyum yüzeyine düzgün gözenekli kalıplar çıkarırken, ikinci adım bu kalıplar üzerine oluşturulacak gözeneklerin yüksek düzende olmasını sağlamaktadır. Uygun anodizasyon gerilimi ve elektrolit kullanıldığında, düzgün altıgen yapıda gözenekli alüminyum oksit filmler kolaylıkla üretilebilmektedir. Ayrıca, anodizasyon zamanının arttırılmasının gözenek düzenini arttırdığı da yapılan deneylerle tespit edilmiştir [88]. Şekil 4.12 (b)'de görüldüğü gibi mikrometre ölçeğinde mükemmel altıgen düzende anodik alümina yapılar Masuda ve arkadaşları tarafından yine iki adımlı anodizasyon yöntemi kullanılarak elde edilmiştir [92].



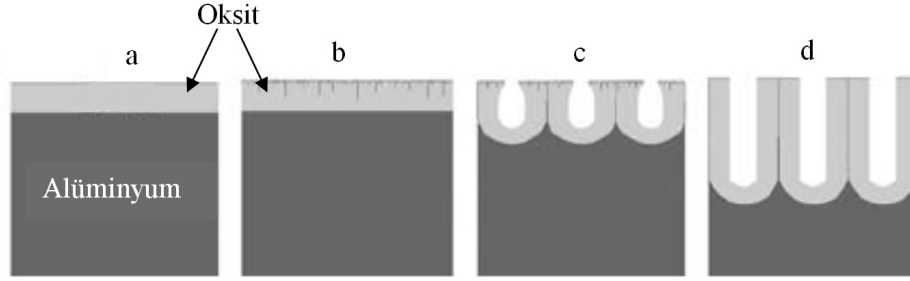
Şekil 4.12: (a) Gözenekli anodik alümina, (b) Mükemmel altıgen düzende gözenekli anodik alümina.

4.8 Alüminyum Anodizasyon Kinetiği

Alüminyum yüzeyinde anodik oksit film oluşturulması işlemi sabit gerilim altında (potansiyostatik) gerçekleştirilirse oluşacak akım – zaman eğrisi Şekil 4.13'te verilmiştir. Bu eğri 1°C ortam sıcaklığında, %20 H₂SO₄ içeren elektrolitte, gerçekleştirilen anodizasyon işlemine aittir. Bu eğrinin daha iyi anlaşılabilmesi için 4 bölümde incelemek faydalı olacaktır. Şekil 4.13'te akım – zaman eğrisine karşılık gelen oksit oluşum kinetiği Şekil 4.14'te gösterilmiştir.



Şekil 4.13: Potansiyostatik yöntemle gözenekli alümina oluşumunda akımın zamanla değişimi.



Şekil 4.14: Potansiyostatik yöntemle gözenekli alümina oluşumu.

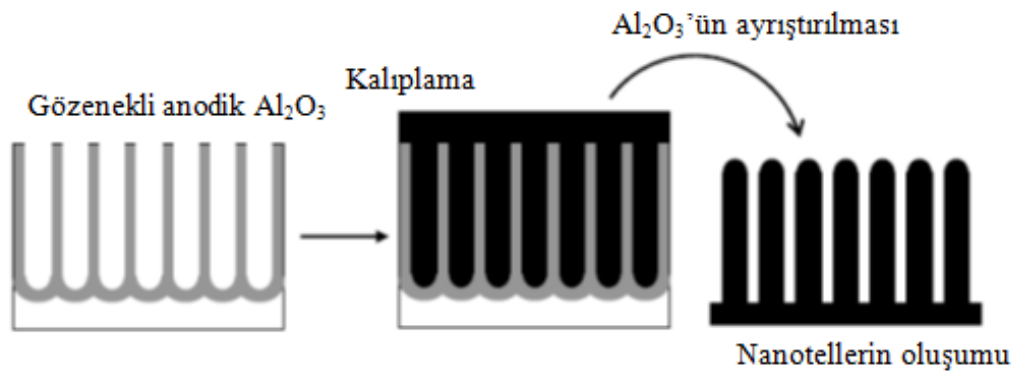
Şekil 4.13 (a) ve Şekil 4.14 (a)'da anodizasyonun ilk aşaması gösterilmektedir. Bu aşamada akım yoğunluğu zamanla hızlı bir şekilde azalmaktadır. Bu azalma alüminyum üzerinde yüksek dirençli bir oksit filmin (bariyer film) hızlıca büyüdüğünü göstermektedir. Akımın düşme zamanı ve kararlı akım yoğunluğu, uygulanan voltaj, sıcaklık ve elektrolit konsantrasyonu gibi anodizasyon koşullarına bağlıdır [13]. Anodizasyonun ikinci aşamasında (Şekil 4.13 (b), Şekil 4.14 (b)) akımın azalması yavaşlamaktadır. Azalmadaki bu yavaşlama oksitin belli bir kalınlığa geldiğini, iyonların göç etmelerinin zorlaştığını göstermektedir. Anodizasyonun üçüncü aşamasında (Şekil 4.13 (c), Şekil 4.14 (c)) akım artmaktadır. Bu artma yüksek dirençli bariyer filmin parçalanarak gözenekli yapının inşa edilmeye başladığını göstermektedir. Anodizasyonun dördüncü aşamasında (Şekil 4.13 (d), Şekil 4.14 (d)) akım zaman içinde azalmakta ve daha kararlı bir hal almaktadır. Bu aşamada gözenekli alümina oluşumu kararlı bir haldedir. Kararlı durumda gerçekleşen film büyümesinde film çözünmesi ve yeni film oluşumu dinamik bir dengededir başka bir ifade ile, gözenek dibi/elektrolit ara yüzündeki ince ve kompakt bariyer tabakası sürekli olarak

çözünür ve metal/oksit ara yüzünde yeni bariyer tabakası oluşur. Kararlı durumda film büyümesi sırasında potansiyostatik koşullarda akım yoğunluğu, galvanostatik koşullarda anodizasyon potansiyeli neredeyse hiç değişmeden kalmaktadır [13].

Bu tez çalışmasında, geleneksel elektrolitler yerine jel elektrolitler kullanılmıştır. Bu jellerin iletkenlik özelliği kazanabilmesi, başka bir deyişle iyonların hareket edebilecekleri bir ortam oluşturulabilmesi için, jeller saf su ortamında şişirilmiştir. Saf su, nötr pH'a sahip olduğundan oluşan oksit tabakası yüksek dirençe sahip olan bariyer oksit tabakasıdır. Alınan elektriksel ölçümlerde Şekil 4.13'teki eğrinin (a) bölgesi elde edilmiş ve zaman içinde akımda bir yükselme gözlenmemiştir. Bu tez çalışmasında elde edilen akım – zaman eğrileri, oluşan oksit tabakasının kompakt, bariyer özellikte olduğunu göstermektedir.

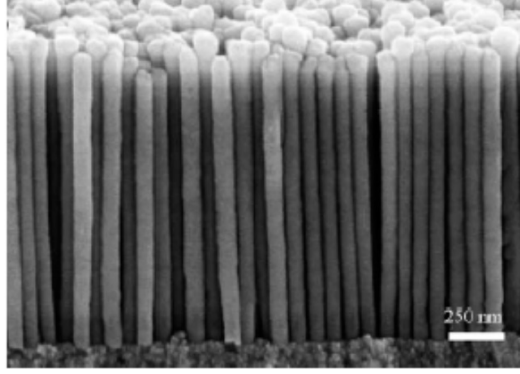
4.9 Gözenekli Alümina Uygulamaları

Gözenekli anodik oksitlerde en büyük ilgiyi nanoyapıların sentez uygulamaları çekmektedir. Bu uygulamalarda gözenekli oksit yapılar bir şablon olarak kullanılmaktadır. Anodizasyon, gözenekleri yüksek düzene sahip ve çap boyutu kontrol edilebilir olan şablonların oluşturulabilmesi için basit ve ucuz bir yoldur. Kullanılacak ikincil malzeme bu yüksek düzendeki gözeneklerin içine biriktirilmekte ve bu işlem sonunda şablon kaldırıldığında kalıplanmış ikincil malzeme oluşmaktadır [93]. Bu konuda yapılan çalışmalar sonucunda bu şablonlar nanotüp, nanotel ve nanoparçacıkların oluşturulmasında kullanılmaktadır [94–97]. Şekil 4.15'te gözenekli oksit tabakasının şablon olarak kullanılması yönteminin şematik gösterimi verilmiştir.



Şekil 4.15: Gözenekli oksit tabakasının şablon olarak kullanılma yöntemi

Bu yaklaşım ile metaller, yarıiletkenler ve polimerler gibi tüm malzemeler nanoyapıların sentezinde kullanılabilirler [80]. Şekil 4.16'da gözenekli alümina içinde elektrokaplama ile sentezlenmiş platin nanotel dizileri görülmektedir [98].



Şekil 4.16: Gözenekli anodik alüminanın şablon olarak kullanıldığı platin nanotel dizileri

4.10 Anodik Oksit Filmlerde İletkenlik Mekanizması

Valve metal/valve metal oksit/elektrolit ara yüzü, yıllardır doğrultucu ve kapasitörlerde kullanılmaktadır. Bu ince dielektrik yapıların iletkenliğindeki asimetri bugüne kadar yapılmış pek çok çalışmada incelenmesine ve birçok farklı teori ortaya atılmış olmasına rağmen, genel kabul görmüş bir teori henüz bulunmamaktadır. Bu yapılardaki iletkenlik mekanizmasının modellenmesindeki zorluklar muhtemelen oksit tabakasının amorf yapıda olması, yüksek kirliliğe sahip olması ve düşük mobiliteye sahip yük taşıyıcıları içermesinden kaynaklanmaktadır [99].

Bir valve metal, anot olarak kutuplandığında iyonik taşınma ile oksit oluşumu meydana gelmektedir. Katodik kutuplamada ise, elektronik iletkenlik baskın durumda olduğundan anodik ve katodik akımlar arasında bir asimetri gözlenmektedir. Anodik akım sadece çok yüksek alanlar altında, oksit bozunumu (breakdown) ile gerçekleşmektedir [14, 72, 100]. Katodik kutuplamada, oksit tabakasının yarı geçirgen bir membran gibi davrandığı, H^+ iyonlarını geçirirken, daha büyük iyonları geçirmediği düşünülmektedir [101].

Ta/Ta₂O₅/elektrolit sistemini inceleyen Sasaki, anodik oksit filmlerde *p-i-n* kontağının varlığını önermiş ve doğrultma mekanizmasını bu yöntemle açıklamıştır.

Bu önerinin sadece tantal için değil alüminyum ve diğer valve metaller için de geçerli olduğunu göstermiştir [102].

Bu konuda yapılan son çalışmalarda farklı asidik çözeltilerde anodik oksit elde edilmiştir. Bu oksit tabaka, elektrolit anyonları ile kirlenmiş alüminyum oksit ve metale daha yakın olan saf alüminyum oksit olmak üzere iki bölümde incelenmiştir. Bu iki oksit tabakası arasındaki bölgeyi, *p-n* eklemlerindeki tüketim bölgesine benzeten araştırmacılar, bu bölgenin kalınlığı ile eşik voltaj değerini ilişkilendirmişlerdir. Bu bölgenin kalınlığının azalması ile doğrultma etkisinin arttığını göstermişlerdir. Ayrıca oksit tabakasını alüminyum levhadan ayırdıklarında da doğrultucu etkisinin devam ettiğini gözlemlemişlerdir [17].

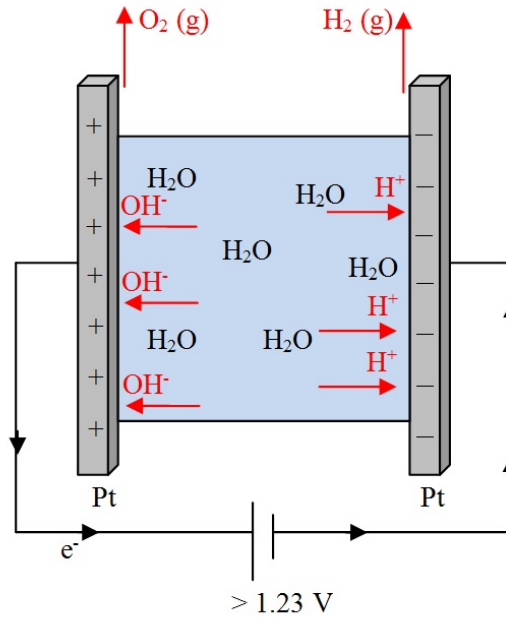
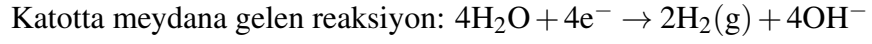
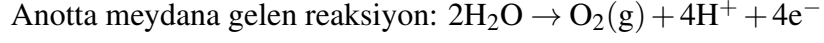
Literatürde oksit oluşumu ve iletkenliği ile ilgili birçok çalışma olmasına rağmen 2012 yılında yayınlanan tek bir çalışma geleneksel elektrolitler yerine hidrojel kullanılarak oluşturulan oksit tabakasını incelemiştir [18]. Bu çalışmada hidrojel ve sıvı metal (EGaIn) elektrot kullanılarak yumuşak malzemeden diyot yapılmış ve maksimum doğrultma 5 V için 75 olarak verilmiştir.

4.10.1 Platin/platin sistemlerindeki iletkenlik mekanizması

Alüminyum gibi valve bir metalin anot olarak kutuplanması sonucu oluşan oksit filmin iletkenlik mekanizmasına bakmadan önce, platin gibi soy metal sınıfındaki elektrotlardaki iletkenliği incelemek faydalı olacaktır. Platin gibi kararlı elektrotların arasına yerleştirilen saf suyun üzerine gerilim uygulandığında, su iyonizasyona uğrayarak H^+ ve OH^- iyonlarına ayrışır. Şekil 4.17’de suyun elektrolizinin şematik gösterimi verilmiştir. Bu sistemde pilin kutupları değiştirilse de her iki yöndeki kutuplamaya da aynı akım değeri ile cevap verecektir. Çünkü sistem simetrisi olan ve kimyasal açıdan etkisiz (inert) elektrotların kullanıldığı bir sistemdir, bu sebeple omik kontak davranışı sergilemektedir [103]. Bu sonuç bir sonraki bölümde yapılan deney sonuçlarında da ayrıntılı olarak görülmektedir.

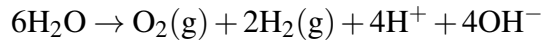
Şekil 4.17’de görüldüğü gibi anot olarak kutuplanan platin levhada elektron eksikliği oluşur, bu levhayla kontak halinde olan su moleküllerinden elektronlar çalınarak oksijen gazı ve H^+ iyonları meydana gelmektedir. Elektrodun yakınındaki çözelti H^+ iyonlarının salınımı nedeni ile asidik bir pH sergiler.

Katot levhada ise elektron fazlası bulunmaktadır, bu levhayla kontak halinde olan su moleküllerine elektron verilmesi sonucunda hidrojen gazı ve OH^- iyonları meydana gelmektedir. Elektrodun yakınındaki çözelti OH^- iyonlarının salınımı nedeni ile bazik bir pH sergiler.



Şekil 4.17: Platin levhalar arasında saf suyun iyonizasyonu.

Bu reaksiyonlar elektroliz hücresi içinde aynı anda fakat farklı bölgelerde meydana gelmektedir. Bu iki reaksiyon birleştirilerek şu şekilde de yazılabilir.



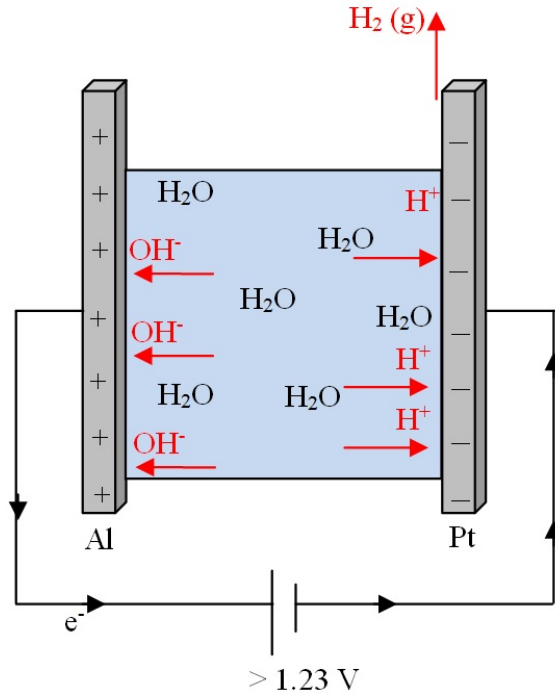
Anot ve katotta oluşan H^+ ve OH^- iyonları birleşerek su oluşturur, böylece reaksiyonun devamlılığı sağlanır.



Şekil 4.17’de gerilim kaynağının 1.23 V’dan büyük bir değerde gerilim uygulayabilmesi gerektiği söylenmiştir. Çünkü suyun elektrolizi için, normal basınç ve sıcaklıkta, ideal olarak 1.23 volt yeterlidir. Su iyonlarına ayrışmadığı sürece iletkenliği sağlayacak iyonlar oluşmadığından, herhangi bir akım gözlenmeyecektir.

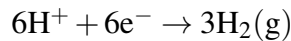
4.10.2 Platin/alüminyum sistemlerindeki iletkenlik mekanizması

Şekil 4.17'deki sistemde anot olarak bağlanan platin elektrodu alüminyum ile değiştirdiğimizde Şekil 4.18'deki sistem elde edilir. Bu sistemin platin gibi kimyasal açıdan etkisiz elektrotlar kullanılan sistemden farkı, oksijen gazı oluşumu gözlenmeyecek, onun yerine anot metali üzerinde oksit tabakası gelişecektir. (Bu durum, yapısal kusurlar ve kirliliklere bağlı olarak değişiklik gösterebilmekte ve çok az da olsa oksijen gazı oluşumu görülebilmektedir.)



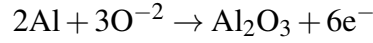
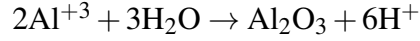
Şekil 4.18: Alüminyumun anot olarak kutuplandığı sistem.

Katot olarak kutuplanan platin levhada elektron fazlası bulunmaktadır, bu levhayla kontak halinde olan su moleküllerine elektron verilmesi sonucunda hidrojen gazı ve OH^- iyonları meydana gelmektedir. Elektrodun yakınındaki çözelti OH^- iyonlarının salınımı nedeni ile bazik bir pH sergiler.

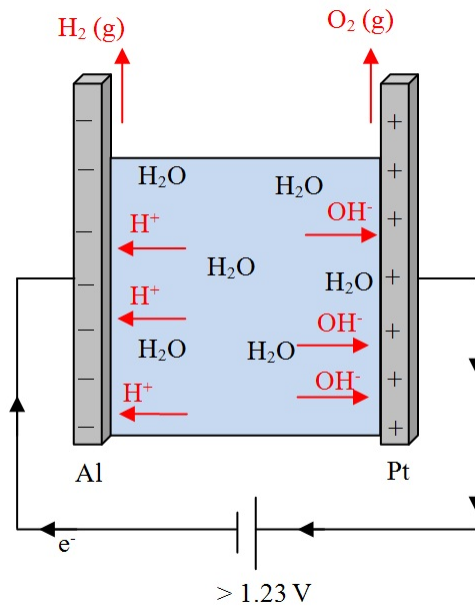


Anot olarak kutuplanan alüminyum levhada ise elektron eksikliği (Al^{+3}) oluşur, katotta meydana gelen reaksiyon sonucu oluşan oksijen içeren anyonlar (OH^- ya da O^{2-}) ile reaksiyona girer ve alüminyum üzerinde Al_2O_3 tabakası oluşur. Elektrodun yakınındaki çözelti H^+ iyonlarının salınımı nedeni ile asidik bir pH sergiler.

Anotta meydana gelen reaksiyonlar: $\text{Al} \rightarrow \text{Al}^{+3} + 3\text{e}^-$



Oksit oluşumu Al^{+3} katyonlarının ve oksijen içeren anyonların bu oksit tabakası içerisinde hareket edebildiği süre içinde gelişmeye devam etmektedir. Alüminyum levhanın anot olarak kutuplandığı sistemde, oksit film oluşumunun tamamlandığı ve akımın sızıntı akımı seviyesine indiği durumda sistemin kutupları değiştirildiğinde Şekil 4.19'daki sistem elde edilir.



Şekil 4.19: Alüminyumun katot olarak kutuplandığı sistem.

Şekil 4.19'daki sisteme gerilim uygulandığında anot olarak kutuplanan platin levhada elektron eksikliği oluşur, bu levhayla kontak halinde olan su moleküllerinden elektronlar çalınarak oksijen gazı ve H^+ iyonları meydana gelmektedir. Elektrodun yakınındaki çözelti H^+ iyonlarının salınımı nedeni ile asidik bir pH sergiler.

Anotta meydana gelen reaksiyon: $2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{O}_2(\text{g}) + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^-$

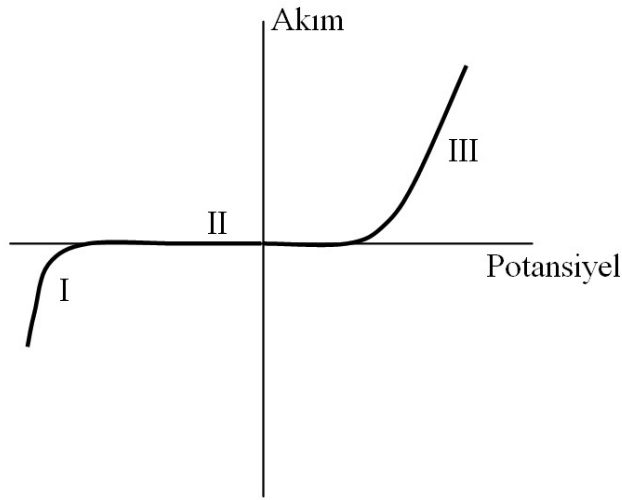
Katot olarak kutuplanan alüminyum levhada ise elektron fazlası bulunmaktadır, alüminyum üzerinde büyümüş olan oksit tabakasında da elektron fazlası olur ve anot reaksiyonunda oluşup elektrik alan etkisiyle katota gelen H^+ iyonlarına elektron vererek hidrojen gazı çıkışına neden olur.

Katotta meydana gelen reaksiyon: $4\text{H}_2\text{O} + 4\text{e}^- \rightarrow 2\text{H}_2(\text{g}) + 4\text{OH}^-$

Bu kutuplamada akım geçişi için gerekli şartlar şunlardır;

- Alüminyum levha katot olarak kutuplanmalıdır.
- Sulu elektroliti, iyonlarına ayırıştırmaya yetecek büyüklükte gerilim uygulanmalıdır (> 1.23 V).

Bir valve metal üzerine gerilim uygulandığında elde edilen akım – gerilim karakteri Şekil 4.20’de görölmektedir. Bu eğriyi üç farklı bölgeye ayırarak incelemek faydalı olacaktır.



Şekil 4.20: Alüminyum elektrodun kullanıldığı sistemde elde edilen akım – gerilim eğrisi.

Bölge I: Oksit film büyümesi: Oksit film büyümesinin gerçekleşebilmesi için, bir elektriksel potansiyele ihtiyaç duyulmaktadır. Bu yönlü kutuplamada akım, oksit tabakası içinde iyonların (metal katyonları Al^{+3} ve oksijen içeren anyonlar O^{-2} ya da OH^{-}) hareketi ile meydana gelmektedir başka bir ifade ile iyonik iletkenlik baskın durumdadır. Uygulanacak olan gerilim aşağıdaki koşulları sağlayabildiğinde oksit film büyümesi gözlenmektedir.

- Metal katyonlarını doğal oksit tabakası içinde hareket ettirebilecek kadar yüksek bir gerilim uygulanmalıdır. Elektrik alan şiddetinin $10^6 - 10^7$ V/cm aralığında olması, iyonları oksit tabakasının içinde hareket ettirebilmek için yeterlidir.
- Kullanılan elektrolitteki suyu ayrıştırıp, iletkenliği sağlayacak iyonları oluşturacak ve bu iyonların hareketini sağlayabilecek kadar yüksek bir gerilim uygulanmalıdır.

Bölge II: Sızıntı akımı oluşumu: Uygulanan gerilim, iyonların oksit film içinde göç edebilmesi için yeterli büyüklükte olmadığında (yeterli kalınlıkta oksit tabakası oluştuğunda) yapısal kusurlar ve kirlilikler üzerinden gerçekleşen bir akım gözlenir. Buna *sızıntı akımı* denmektedir.

Bölge III: Hidrojen gazı oluşumu: Anodizasyon hücresinin kutupları değiştirildiğinde yani üzerinde oksit oluşumu gözlenen valve metal katot olarak kutuplandığında, akım akışı çok yüksek değerlerdedir çünkü alüminyum levhaya sürekli elektron pompalanmakta ve elektronik iletkenlik baskın duruma geçmektedir. [12].

Bu bölümde, alüminyum anodizasyonu ve elektriksel ölçümler esnasında meydana gelebilecek reaksiyonlar anlatılmaya çalışılmıştır. Deneysel çalışmaların bulunduğu bir sonraki bölümde ise, elektriksel ölçümlerde alınan sonuçlar ve bu sonuçlara yapılan yorumlar anlatılacaktır.

5. DENEYSEL ÇALIŞMA

5.1 Elektriksel Ölçümlerde Kullanılacak Jellerin Sentezlenmesi

Çalışmanın bu kısmında, farklı metallerle kontak edilip akım – gerilim karakterleri incelenecek olan jellerin sentez yöntemi anlatılacaktır. Jeller katkısız olacak şekilde sentezlenmiştir. Sentezlenen jellerde kullanılan moleküllere ait genel bilgiler ve molekül şemaları aşağıda verilmiştir.

Akrilamid molekülü bu çalışmada ana monomer ünitesi olarak kullanılmıştır.

Monomer: Akrilamid (AAm)

Molekül Ağırlığı: 71.08 g/mol

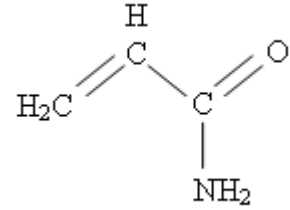
Görünümü: Beyaz – Kristal toz

Molekül Formülü: C_3H_5NO

Yoğunluk: 1.13 g/cm³

IUPAC Adı: prop-2-enamide

Suda Çözünürlük: 2.04 kg/L (25 °C)



BIS (N,N'-metilen bisakrilamid) molekülleri sahip oldukları çoklu bağ yapabilme özellikleri sayesinde, dört taraftan bağ yaparak monomer zincirlerinin birbirine bağlanmasını ve böylece ağ yapının oluşmasını sağlarlar. Bu molekül, çalışmada çapraz bağlayıcı olarak kullanılmaktadır.

Çapraz Bağlayıcı: Bisakrilamid (BIS)

Molekül Ağırlığı: 154.17 g/mol

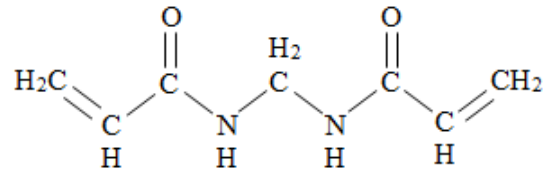
Görünümü: Beyaz – Kristal toz

Molekül Formülü: $C_7H_{10}N_2O_2$

Yoğunluk: 1.235 g/cm³

IUPAC Adı: N-[(Prop-2-enoylamino)methyl]prop-2-enamide

Suda Çözünürlük: 0.01-0.1 g/100mL (18 °C)



APS (Amonyum persülfat) molekülü, çalışmada başlatıcı olarak kullanılmaktadır.

Başlatıcı: Amonyum persülfat (APS)

Molekül Ağırlığı: 228.18 g/mol

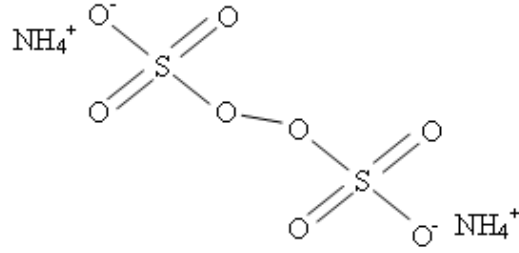
Görünümü: Beyaz – Kristal Toz

Molekül Formülü: $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$

Yoğunluk: 1.98g/cm³

IUPAC Adı: diammonium sulfonatooxy sulfate

Suda Çözünürlük: 80 g/100mL (25 °C)



Jeller hazırlanırken ilk olarak gerektiği kadar monomer molekülü (AAM) ve çapraz bağlayıcı molekülü (BIS) tartılmış ve bu malzemeler gerektiği kadar saf suda çözündürülmüştür. Elde edilen çözelti 20 dakika azot gazından geçirildikten sonra, başlatıcı molekülü olan APS çözeltiye eklenmiş ve tüplerin ağızları hızlıca kapatılarak 60 °C'deki ısı banyosunda jelleşmeye bırakılmıştır. Jeller, 60 °C'deki ısı banyosunda 24 saat bekletilmiştir. Serbest radikal polimerizasyonu sonucunda elde edilen jeller, yaklaşık 1.5 mm kalınlığında dilimlenerek bir hafta oda sıcaklığında kurutulmuştur. Kuruyan jellerin yüzey pürüzlerinin giderilmesi amacıyla, her biri 1 mm özdeş kalınlığa getirilene dek zımparalanmış ve elektriksel ölçümlere hazır hale getirilmiştir.

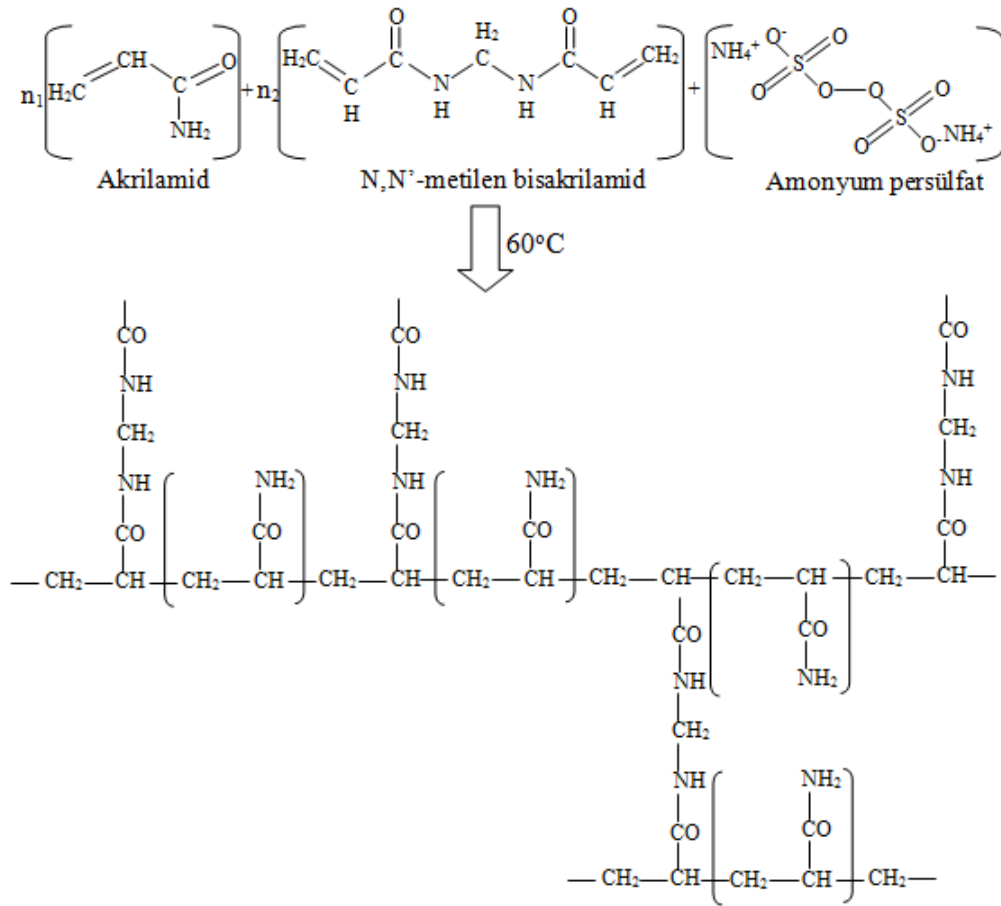
Poliakrilamid (PAAm) jelleri sentezlenirken çapraz bağlayıcı oranı stokiyometrik oranda (0.62 mol/l AAM + 70 mg BIS/50 ml su + 50 mg APS/50 ml) [11], bu oranın iki katı ve yarısı kadar çapraz bağlayıcı içerecek şekilde farklı stoklarda hazırlanmıştır. Stokiyometrik oran; kimyasal jel oluşumu için gerekli olan minimum malzeme miktarıdır. Çapraz bağlayıcı oranın değiştirilmesi ile jel içerisindeki odacıkların sıklık oranları değiştirilmiş ve bu oranların elektriksel ölçümler üzerindeki etkisi incelenmiştir.

Stokiyometrik oranda sentezlenen PAAm jelleri için gerekli olan malzeme miktarları 1 ml saf su için hesaplanmış ve Çizelge 5.1'de verilmiştir. Stokiyometrik oranın 2 katı kadar çapraz bağlayıcı içerecek şekilde sentezlenen PAAm jelleri için gerekli olan malzeme miktarları, Çizelge 5.1'de verilen BIS oranlarının iki katı malzeme kullanılarak sentezlenmiştir. Stokiyometrik oranın yarısı kadar çapraz bağlayıcı içerecek PAAm jellerinde ise, Çizelge 5.1'de verilen BIS miktarlarının yarısında malzeme kullanılmıştır.

Çizelge 5.1: Stokiyometrik oranda sentezlenen PAAm jelleri için gerekli malzeme miktarları.

AAm		BIS		APS	
mol/l	mg/ml	mol/l	mg/ml	mol/l	mg/ml
1	71.08	0.0146	2.258	0.0071	1.613
2	142.16	0.0293	4.516	0.0141	3.226
3	213.24	0.0439	6.774	0.0212	4.839
4	284.32	0.0586	9.032	0.0283	6.452
5	355.40	0.0730	11.290	0.0355	8.065

Sentezlenen poliakrilamid jelinin ağ yapısı Şekil 5.1’de şematik olarak verilmiştir [104].

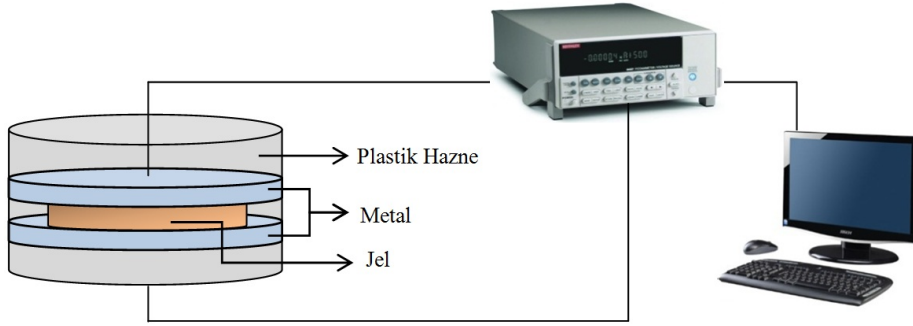


Şekil 5.1: Poliakrilamid jelinin ağ yapısının şematik gösterimi.

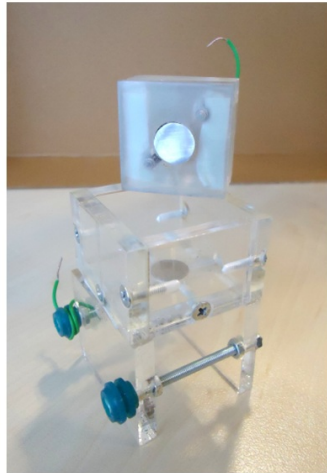
5.2 Elektriksel Ölçümlerin Yapılacağı Deney Düzeneklerinin Tasarlanması

60°C’de sentezlenen farklı konsantrasyona sahip jeller, yaklaşık 1.5 mm kalınlığında dilimlenerek bir hafta oda sıcaklığında kurutulduktan sonra jellerin yüzey pürüzlerinin

giderilmesi amacıyla her biri 1 mm öздеş kalınlığa getirilene dek zımparalanmış ve elektriksel ölçümlere hazır hale getirilmiştir. Sentezlenen jellerin farklı metaller ile kontak ettirilerek akım – gerilim karakterlerindeki değışimin izleneceği ölçümlerde, şekil 5.2’de gösterilen deney düzeneği kullanılmıştır. Kuru halde yalıtkan olan jellere saf su damlatılarak belli oranlarda şişmeleri sağlanmış ve böylece elektriksel ölçümleri alınmıştır. Bu ölçümlerin gereksinimleri (jelin bulunduğu ortamın hava almaması, metal kontakların üst üste denk gelmesi, ölçümler sırasında kontakların dengesinin korunması vb.) düşünölerek şekil 5.3’teki deney düzeneği tasarlanmış ve tüm ölçümler bu düzenek kullanılarak alınmıştır. Elektriksel ölçümlerde Keithley 6487 model gerilim kaynağı/piko ampermetre kullanılmıştır.



Şekil 5.2: Elektriksel ölçümlerin alındığı deney düzeneğinin şematik gösterimi.



Şekil 5.3: Ölçüm gereksinimleri göz önüne alınarak tasarlanan deney düzeneği.

Alınan elektriksel ölçümlerin daha iyi anlaşılabilmesi için, çalışma boyunca kullanılan belirli tanımlamaları açıklamak faydalı olacaktır.

Şişme derecesi: Jelin üzerine belirli miktar su damlatılarak şişirilmiş kütlelerinin, kuru haldeki kütlelerine oranıdır ve m/m_0 olarak gösterilmektedir. Jellerin şişme oranını

etkileyen birçok parametre bulunmaktadır. Bunlar, tekrarlanan birimlerin kimyasal yapısı (hidrofilik ya da hidrofobik olmaları), çözücü konsantrasyonu, çözücünün kalitesi (iyi çözücü – kötü çözücü), çapraz bağlayıcı oranı, sıcaklık ve elektrik alan gibi çevresel etkenlerdir [23].

Tarama sayısı: Uygun elektrotlar arasına yerleştirilmiş olan jelle $0 \rightarrow +10$ V aralığında $+0.5$ 'er voltluk adımlarla gerilim uygulanması ve ardından hiç beklenmeden $0 \rightarrow -10$ V aralığında -0.5 'er volt adımlarla gerilim taraması yapılmasıdır. Bu işlemin bir kez yapılması, bir tarama olarak adlandırılmaktadır.

Doğrultma oranı: Gerilim taraması sırasında pozitif yönde geçen akımın negatif yönde geçen akıma oranlanmasıyla (I_+/I_-) bulunan ve kontağın yapısı ile ilgili bilgi veren kavramdır.

Bu çalışma boyunca alınan gerilim taraması ölçümleri, düzeneğin kontak stabilitesinin bozulmasını engellemek amacıyla kabloların manuel olarak değiştirilmesinden ziyade gerilim kaynağının programlanmasıyla otomatik olarak alınmıştır. Asimetrik kontakların kullanıldığı ölçümlerde, alüminyum levhalar gerilim kaynağının negatif, platin levhalar ise pozitif ucuna bağlanmıştır. Bu şekilde bağlanmış olan sisteme $0 \rightarrow -10$ V gerilim uygulanması, alüminyum levhanın anot olarak kutuplanması olarak düşünülmelidir. Elde edilecek olan diyot eğrisinin, geleneksel diyot karakteri göstermesi açısından (pozitif yönde akım geçirir, negatif yönde geçirmez) tanımlamanın bu şekilde yapılması uygun görülmüştür.

5.3 Elektriksel Ölçümler

Yüzeyi zımparalanarak temizlenen bir jel üzerine, bir miktar su damlatılarak belirli bir şişme oranına kadar şişirilmiştir ve uygun metaller arasına yerleştirilerek elektriksel ölçümleri alınmıştır. İlk olarak sabit gerilim altında ölçüm alınmış ve akımın zamanla değişimi incelenmiştir. Deneylerin ikinci kısmında ise, sabit bir tarama oranı ile gerilim taraması yapılmış ve akım – gerilim karakteri incelenmiştir.

Sabit gerilim ölçümleri: Bu ölçümlerde belirli bir şişme derecesindeki jel üzerine, 5 V, 10 V ve 30 V gerilim 15 dakika boyunca uygulanmış ve akımın zamanla değişimi incelenmiştir. Bu ölçüm sonunda düzeneğe herhangi bir müdahale yapılmadan $0 \rightarrow -10$ V aralığında -0.5 'er voltluk adımlarla gerilim uygulanmış ardından hiç

beklenmeden $0 \rightarrow +10$ V aralığında $+0.5$ 'er voltluk adımlarla ikinci bir gerilim taraması yapılmış ve akım – gerilim ilişkisi incelenmiştir. Bu taramanın sonunda varsa doğrultma oranı hesaplanmış ve oluşan kontağın türü hakkında yorum yapılmıştır.

Gerilim taraması ölçümleri: Elektriksel ölçümlerin ikinci kısmında ise üst üste gerilim taraması ölçümleri alınmıştır. Kullanılan ampermetrenin ölçüm skalası göz önüne alınarak gerilim taraması ölçümlerinde devreye $2\text{ k}\Omega$ 'luk direnç bağlanmıştır. Bu ölçümlerde belirli bir şişme oranına getirilen jel uygun metaller arasına konarak, düzeneğe yerleştirilmiş ve $0 \rightarrow -10$ V aralığında -0.5 'er voltluk adımlarla gerilim uygulanmış ardından hiç beklenmeden $0 \rightarrow +10$ V aralığında gerilim taraması yine $+0.5$ 'er volt adımlarla yapılmıştır. Bu tarama art arda 15 ya da 20 kez uygulanmış ve her uygulama için akım – gerilim karakteri değişimi incelenmiştir. Yapılan gerilim taramasının sonunda varsa doğrultma oranı hesaplanmış, oluşan kontağın türü ve oluşum nedenleri yorumlanmaya çalışılmıştır.

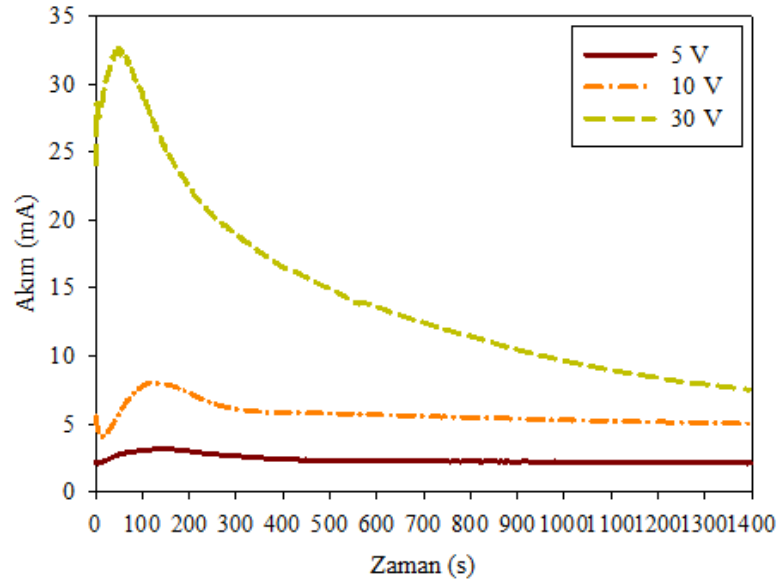
Ayrıca çalışma boyunca alınan elektriksel ölçümlerde kullanılan elektrotların yüzeylerindeki değişimler, deney öncesi ve deney sonrasında incelenmiş ve mikroskop kullanılarak resimleri çekilmiştir. Çekilen elektrot yüzey resimleri EK A'da verilmiştir.

5.3.1 Saf su – metal kontaklarının incelenmesi

Jellerin saf su ile şişirilip iletken olma özelliği kazanması ile yapılan elektriksel ölçümlerde alınan sonuçların daha doğru bir şekilde yorumlanabilmesi için önce saf suyun bu kontaklara etkisi incelenmiştir. Bu deneylerde su tutabilen bir malzeme platin ve/veya alüminyum levhalar arasına yerleştirilmiş ve elektriksel ölçümleri alınmıştır.

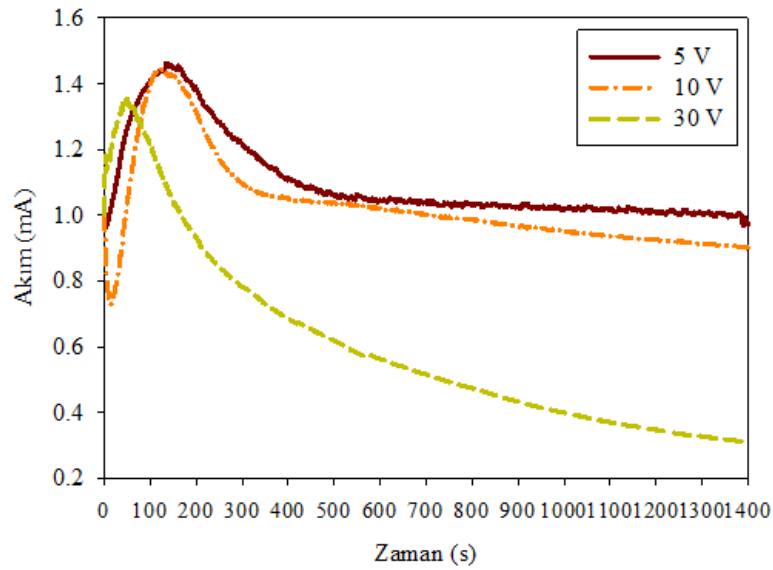
5.3.1.1 Platin/platin levhaların kullanıldığı kontaklar

Sabit gerilim ölçümleri: Su tutabilen malzeme üzerine saf su damlatılmış ve platin levhalar arasına konularak sabit 5 V, 10 V ve 30 V gerilim 15 dakika boyunca uygulanmıştır. Akımın zamanla değişimi Şekil 5.4'te gösterilmiştir. Eğrilerin tümünde akım zamanla artmakta ve daha sonra azalarak sıfıra gitmektedir. Akımın zaman içinde artması, 5 V'luk gerilim altında daha yavaş gerçekleşirken gerilim arttıkça akımın bir maksimumdan geçmesi daha kısa sürede gerçekleşmiştir. Bu sonuçların daha iyi gözlemlenebilmesi için akımlar aynı başlangıç değerine normalize edilmiş ve Şekil 5.5'te gösterilmiştir.



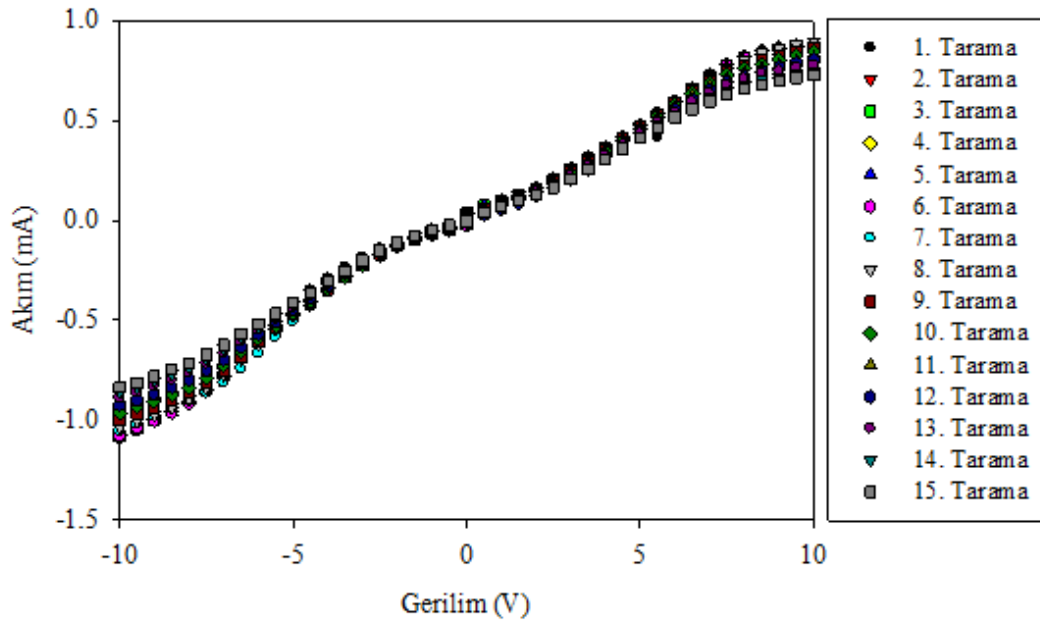
Şekil 5.4: Su tutabilen malzemenin platin levhalar arasında sabit gerilim altında akımın zamanla değişimi.

Akımın zaman içinde bir maksimumdan geçmesi suyun iyonizasyonu ile açıklanabilmektedir. Suyun iyonizasyonu için gereken enerji miktarı, artan gerilim ile daha kolay sağlanmakta ve böylece daha kısa sürede iyonizasyon gerçekleşmektedir. Akımın sıfıra gitmesi ise iyonik iletkenlik ve suyun buharlaşması ile açıklanabilmektedir. Başka bir deyişle, akım taşıyıcı serbest yükler zaman içinde azalmakta ve akım sıfıra gitmektedir.



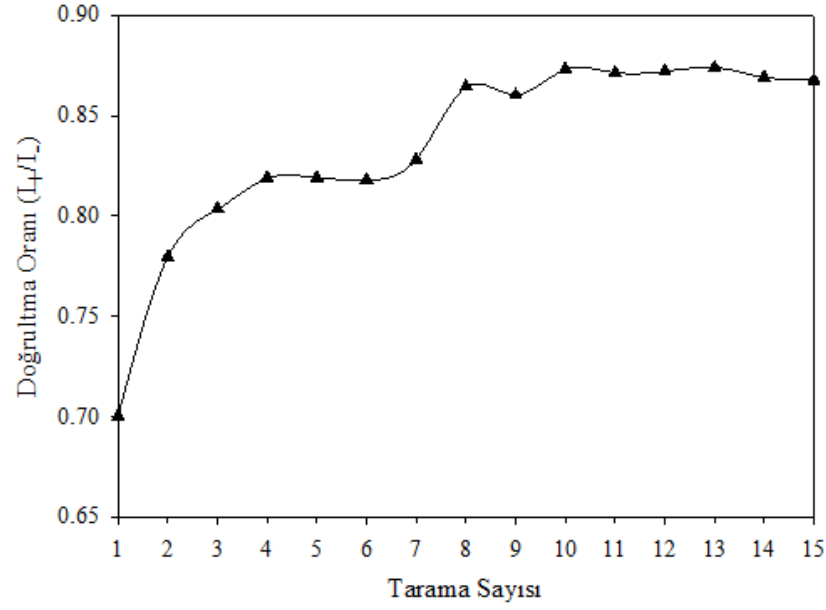
Şekil 5.5: Su tutabilen malzemenin platin levhalar arasında sabit gerilim altında akımın zamanla değişimi (normalize edilmiş).

Gerilim taraması ölçümleri: Su tutabilen malzeme platin levhalar arasına konmuş, $0 \rightarrow +10$ V aralığında $+0.5$ 'er voltluk adımlarla gerilim uygulanmış ardından hiç beklenmeden $0 \rightarrow -10$ V aralığında -0.5 'er voltluk adımlarla gerilim taraması yapılmıştır. Bu ölçümde kutuplanma yönünden bağımsız olarak kontağın her iki kutuplanmaya da yaklaşık aynı akımla cevap verebilen omik kontak gibi davrandığı görülmüş ve herhangi bir doğrultmaya rastlanmamıştır. Bu ölçüm 15 kere üst üste tekrarlandığında Şekil 5.6'da görüldüğü gibi omik etki bozulmamıştır.



Şekil 5.6: Su tutabilen malzemenin platin levhalar arasında gerilim taraması eğrisi.

Bu deneydeki ilk ölçüme, yani $0 \rightarrow +10$ V aralığındaki gerilim taramasına alınan cevap ile $0 \rightarrow -10$ V aralığında yapılan gerilim taramasına alınan cevap çok yakın olsa da aynı değildir. Bu sonuç, platin levhaların kullanıldığı kontakta doğrultma olduğu şüphesini doğursa da ilk kutuplamadan sonra sistemin dengeye gelmesinin beklenmemesinden kaynaklanmaktadır. İyonlar tek bir yönde harekete zorlandıktan sonra, gerilimin kesilip iyonların diğer yönde harekete zorlanması iç dengenin bozulmasına sebep olmaktadır. Üst üste alınan 15 ölçümün sonunda bu dengesizliğin neredeyse düzeldiği ve akımın her iki kutuplanmaya da aynı cevabı vermeye başladığı Şekil 5.7'de görülmektedir. İki yönde geçen akımları oranladığımızda doğrultma oranının tarama sayısı arttıkça bire doğru gitmesi iç dengeye yaklaşıldığı anlamını taşımaktadır.



Şekil 5.7: Doğrultma oranlarının tarama sayısı ile değişimi.

Sabit gerilim ve gerilim taraması ölçümlerinden sonra elektrot yüzeylerinde bir değişiklik olup olmadığı incelenmiş ve kimyasal açıdan etkisiz (inert) olan platin levhaların yüzeyinde bir değişiklik gözlenmemiştir. Bu iki deneyden yola çıkarak platin levha ve su tutabilen malzeme arasındaki kontakta, su ile platin levha arasında elektrik alan tetiklemesine rağmen bir etkileşme olmadığı görülmüştür. Platin levhaların simetrik (platin/su tutabilen malzeme/platin) yerleştirilmesi ile elde edilen bu kontak, iki yöndeki kutuplanmaya da aynı cevabı veren, omik kontak davranışı sergilemiştir.

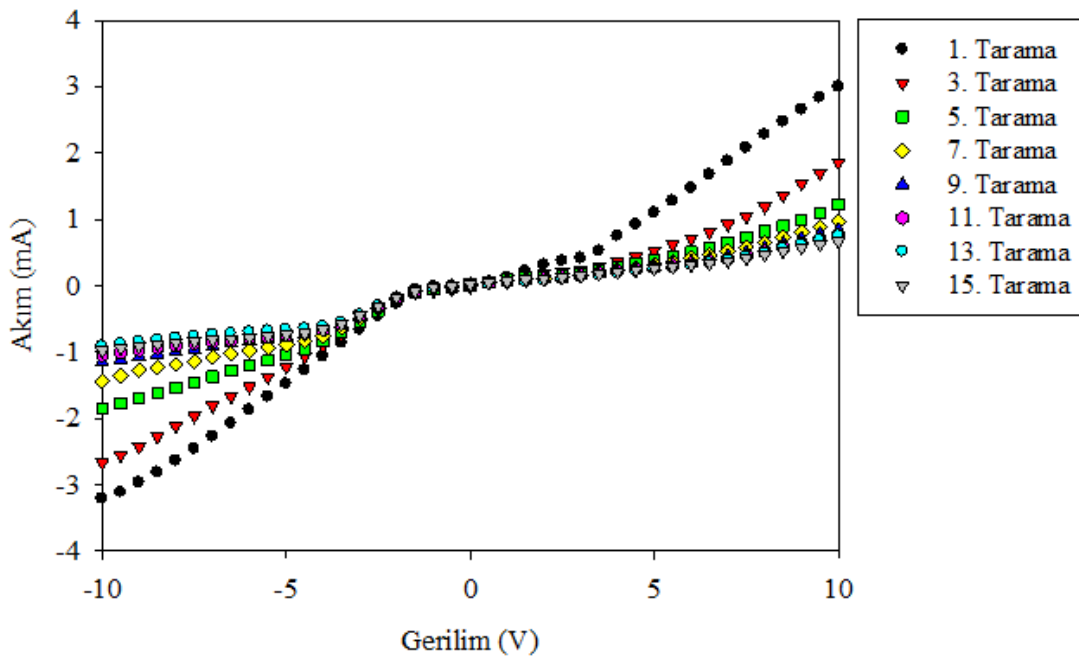
5.3.1.2 Alüminyum/alüminyum levhaların kullanıldığı kontaklar

Alüminyum ile yapılan tarama çalışmalarında, platin elektrotlarla alınan cevaptan daha farklı bir etki görülmüştür. Bu etkiyi daha ayrıntılı görebilmek ve anlayabilmek amacıyla çift yönlü kutuplama ve tek yönlü kutuplama olacak şekilde iki ayrı deney yapılmıştır.

Çift yönlü kutuplama deneyi

Su tutabilen bir malzeme üzerine saf su damlatılmış ve yüzeyleri zımparalanıp saf su ile temizlenen alüminyum levhalar arasına konularak $0 \rightarrow -10$ V aralığında -0.5 'er voltluk adımlarla gerilim uygulanmış ardından hiç beklenmeden $0 \rightarrow +10$ V aralığında gerilim taraması yine 0.5 volt adımlarla yapılmıştır. Bu ölçümde alınan ilk taramada,

iki yöndeki kutuplamaya da aynı akım değeri ile cevap verebilen omik kontak etkisi görülmüş başka bir deyişle herhangi bir doğrultmaya rastlanmamıştır (Şekil 5.8’de gösterilen 1. Ölçüm). Bu gerilim taraması ölçümü 15 kez üst üste aralıksız olarak tekrarlandığında, platin elektrotların kullanıldığı gerilim taraması ölçümünde elde edilen akım karakterinden farklı olarak akımın her ölçüm ile her iki yönde giderek azaldığı görülmüştür. Şekil 5.8’de alüminyum levhalar için alınan akım – gerilim eğrisi görülmektedir.



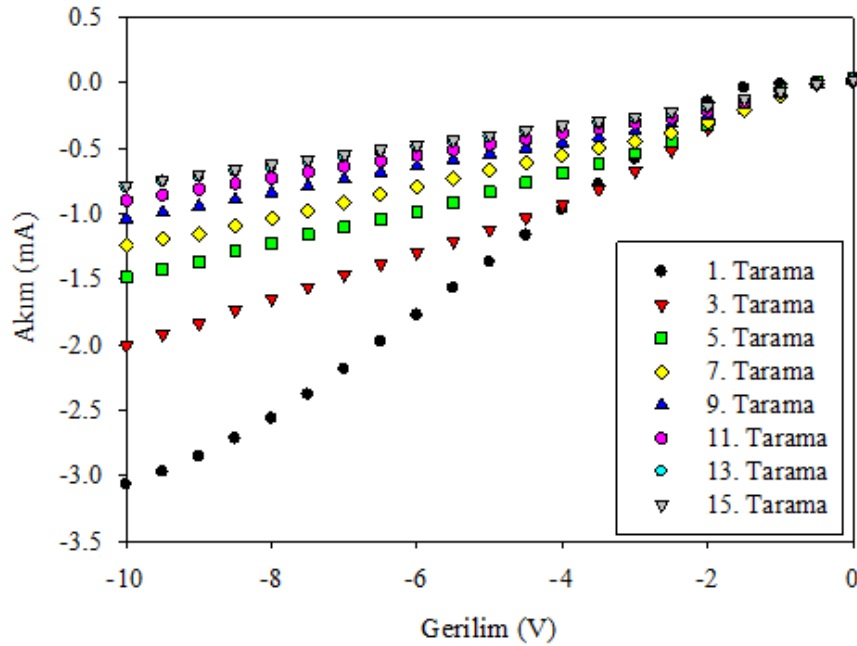
Şekil 5.8: Su tutabilen malzemenin alüminyum levhalar arasında çift yönlü gerilim taraması eğrisi.

Üst üste alınan ölçümlerde akımın iki yönlü olarak azalmasının sebebi araştırılmış ve alüminyum ile su arasında uygulanan elektrik alanın tetiklemesi ile bir reaksiyon meydana gelmiş olmasından şüphelenilmiştir. Yapılan literatür taraması ile anodizasyon tekniği adı verilen elektrokimyasal bir süreç ile alüminyum gibi valve metaller üzerinde yalıtkan bir oksit tabakanın meydana gelebileceği bulunmuştur. Bu çift yönlü kutuplama deneyi sırasında anot kutuplaması sürekli değiştirildiğinden, yani iki uçtaki alüminyum da sırayla anot olarak kutuplandığından, alüminyum üzerinde meydana gelen anodik oksit tabaka her iki levha üzerinde de birikmektedir. Bu ölçüm 15 kere üst üste tekrarlandığında oksit büyümesinden kaynaklı her iki yönde de akım hızlı bir şekilde sıfıra gitmektedir.

Ölçümlerden sonra elektrot yüzeylerinde bir değişiklik olup olmadığı incelenmiş ve her iki elektrodun alüminyum olduğu ölçümlerden önce ve sonra çekilen yüzey resimleri EK.A bölümünde Şekil A.1’de ve Şekil A.2’de verilmiştir. Çekilen yüzey resimlerinden de anlaşılabacağı üzere çift yönlü gerilim taramasından sonra her iki alüminyum levha üzerinde de ince beyaz bir kaplama oluşumu gözlenmiştir. Çift yönlü tarama esnasında her iki alüminyum da anot olarak kutuplandığından iki elektrotta da oksit oluşumu gözlenmesi beklenen bir sonuçtur.

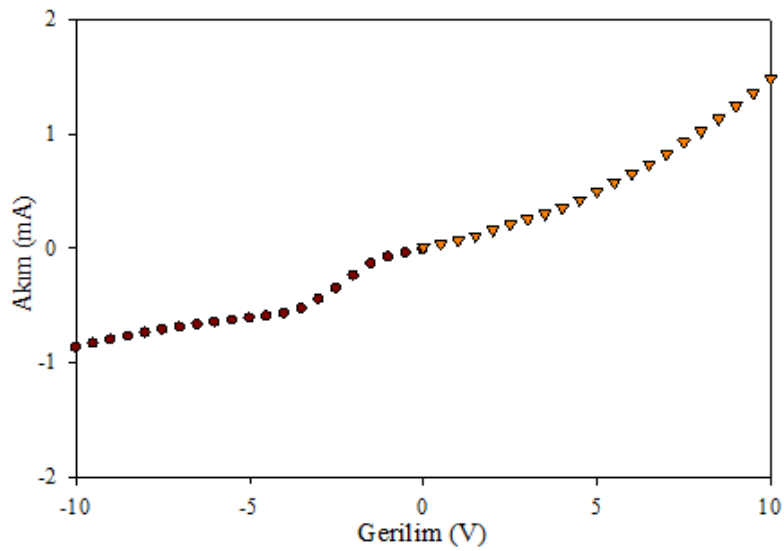
Tek yönlü kutuplama deneyi

Su tutabilen bir malzeme üzerine saf su damlatılmış ve yüzeyleri zımparalanıp saf su ile temizlenen alüminyum levhalar arasına konularak tek yönlü olarak $0 \rightarrow -10$ V aralığında -0.5 ’er voltluk adımlarla gerilim taraması yapılmıştır. Bu ölçüm sırasında anot kutuplaması sürekli olarak aynı alüminyum levhaya uygulandığından, alüminyum üzerinde biriken oksit tabaka sadece tek bir levha üzerinde birikmekte ve akım her ölçümde giderek azalmaktadır. 15 kere üst üste alınan ölçümün sonunda oksit büyümesinden kaynaklı akım sıfıra gitmektedir. Şekil 5.9’da alüminyumun anot olarak üst üste 15 kez kutuplanması sonucunda görülen akım – gerilim eğrisi görülmektedir.



Şekil 5.9: Su tutabilen malzemenin alüminyum levhalar arasında tek yönlü gerilim taraması eğrisi.

Alüminyum 15 kez üst üste $0 \rightarrow -10$ V aralığında kutupladıktan sonra düzenek hiç bozulmadan doğrultma olup olmadığını araştırmak için çift yönlü gerilim taraması yapılmıştır. Bu çift yönlü gerilim taramasında, $0 \rightarrow +10$ V aralığında 0.5 volt'luk adımlarla gidilmiş ardından hiç beklenmeden $0 \rightarrow -10$ V aralığında -0.5 'er voltluk adımlarla gerilim taramasına devam edilmiştir. Şekil 5.10'da görüldüğü gibi daha önce anot olarak kutuplanan ve üzerinde 15 kez üst üste gerilim taraması yapılan levha yönünde daha az akım geçmektedir ve bu sonuç küçük de olsa bir doğrultmaya sebep olmaktadır. Bu ölçüm sonunda oluşan doğrultma oranı 1.72'dir.



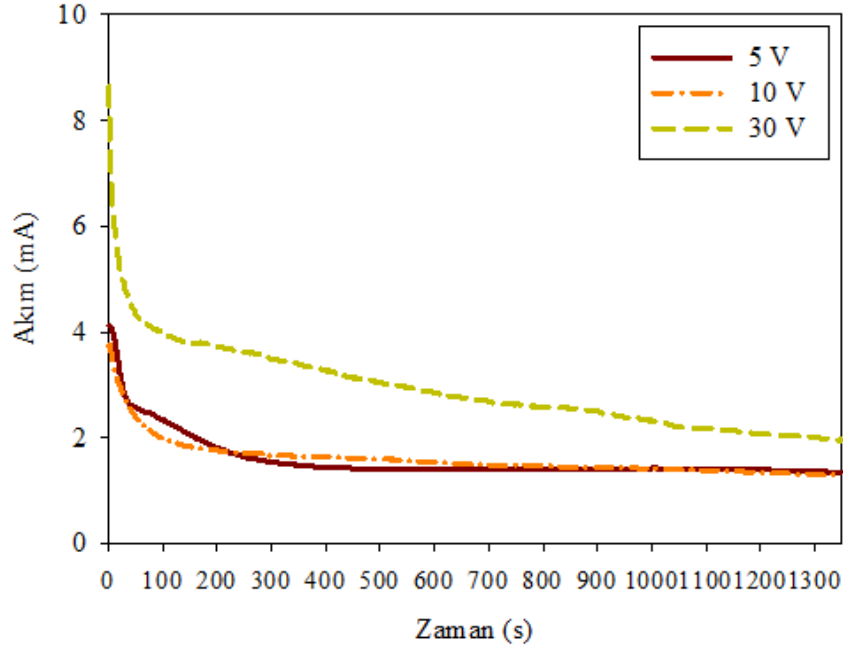
Şekil 5.10: Alüminyumun tek yönlü kutuplanmasından sonra alınan gerilim taraması eğrisi.

Ölçümlerden sonra elektrot yüzeylerinde bir değişiklik olup olmadığı incelenmiştir. Tek yönlü kutuplama deneyinde, her seferinde anot olarak kutuplanan levha üzerinde ince, beyaz bir kaplama olduğu dikkat çekmiştir (Şekil A.3). 15 kez üst üste gerilim taraması yapıldıktan sonra oluşturulan oksit tabakası üzerine, bir kez çift yönlü gerilim taraması yapıldığından, sadece 1 kez anot olarak kutuplanan levha üzerinde ise belirgin bir oksit birikimi gözlenmemiştir (Şekil A.4). Her iki elektrodun alüminyum olduğu ölçümlerden önce ve sonra çekilen yüzey resimleri EK.A'da Şekil A.3'de ve Şekil A.4'de verilmiştir.

5.3.1.3 Platin/alüminyum levhaların kullanıldığı kontaklar

Sabit gerilim ölçümleri: Su tutabilen malzeme üzerine saf su damlatılmış ve alüminyum levhanın anot, platin levhanın katot olarak kutuplandığı düzeneğe

yerleştirilerek sabit 5 V, 10 V ve 30 V gerilim 15 dakika boyunca uygulanmıştır. Akımın zamanla değişimi Şekil 5.11’de gösterildiği gibidir.

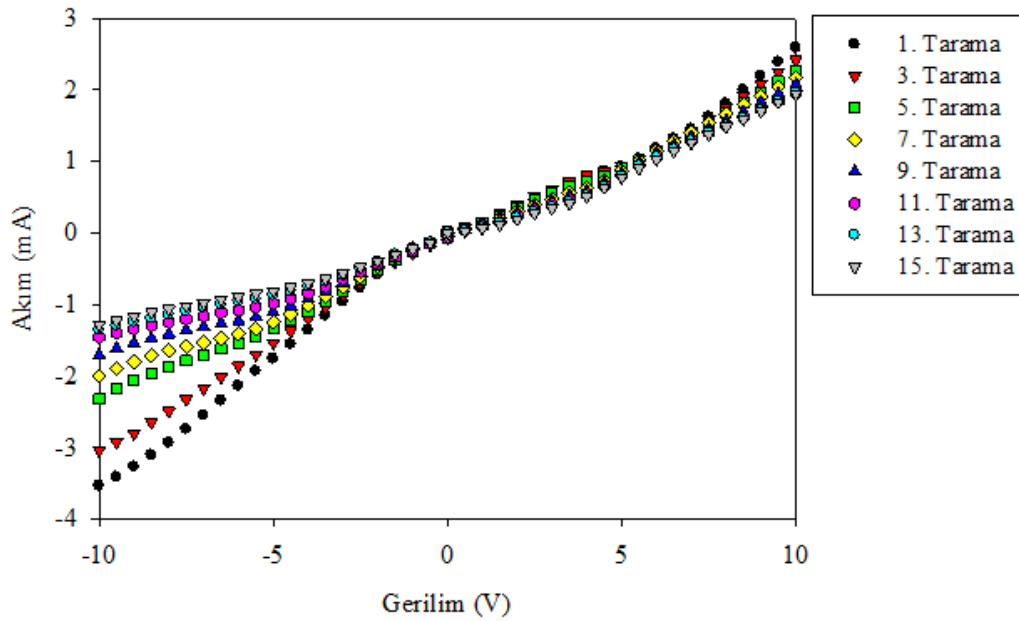


Şekil 5.11: Su tutabilen malzemenin platin/alüminyum levhalar arasında sabit gerilim altında akımın zamanla değişimi.

Eğrilerin tümünde akım zamanla sıfıra gitmektedir, fakat kontağın iki ucunda platin levha varlığında yapılan sabit gerilim deneyinden (Şekil 5.4) daha farklı bir sonuç gözlenmektedir. Alüminyum levhanın anot olarak kutuplandığı durumda (levha üzerinde bir oksit tabaka oluşmasından dolayı) akım, platinin kullanıldığı ölçümde elde edilen değerden çok daha hızlı bir şekilde sıfıra gitmektedir. 15 dakikalık sabit gerilim ölçümünden sonra alüminyum üzerinde oluşan oksit tabakasına hiç dokunulmadan alınan gerilim taramasında ise akımın iki kutuplanmaya da aynı cevabı vermediği ve küçük değerlerde de olsa bir doğrultmaya sebep olduğu görülmüştür. Elde edilen doğrultma oranları sabit 5 V’luk gerilim uygulanmasıyla elde edilen oksit tabakası için 1.19, sabit 10 V’luk gerilim uygulanmasıyla elde edilen oksit tabakası için 1.39, sabit 30 V’luk gerilim uygulanmasıyla elde edilen oksit tabakası için 2.37 olarak bulunmuştur.

Gerilim taraması ölçümleri: Su tutabilen bir malzeme üzerine aynı miktarda saf su damlatılmış ve alüminyumun katot, platinin anot olarak bağlandığı levhalar arasına konularak $0 \rightarrow -10$ V aralığında -0.5 ’er voltluk adımlarla gerilim uygulanmış

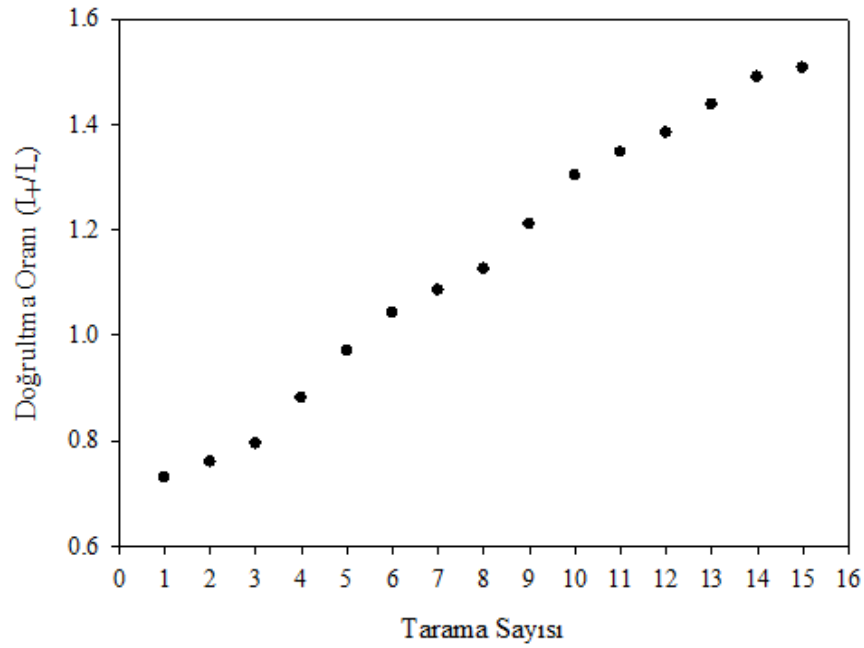
ardından hiç beklenmeden $0 \rightarrow +10$ V aralığında gerilim taraması yine $+0.5$ 'er volt adımlarla yapılmıştır. Bu taramada alınan ilk ölçümde iki yöndeki kutuplamaya da aynı cevabı verebilen omik kontak etkisi görülmüş başka bir deyişle herhangi bir doğrultmaya rastlanmamıştır (Şekil 5.12'de gösterilen 1. Ölçüm). Bu ölçüm 15 kez üst üste aralıksız olarak tekrarlandığında her ölçümde akımın tek yönlü olarak azaldığı görülmüştür. Akımın azalma gösterdiği bu yön alüminyumun anot olarak kutuplandığı yöndür. Şekil 5.12'de görüldüğü gibi, bu ölçüm 15 kere üst üste tekrarlandığında kontağın omik etkisinin kaybolarak doğrultmaya sebep olan bir kontak haline geldiği görülmüştür.



Şekil 5.12: Su tutabilen malzemenin platin/alüminyum levhalar arasında gerilim taraması eğrisi.

Bu gerilim taramasında alüminyumun anot olarak kutuplandığı her ölçümde, oksit tabakasının biraz daha büyüdüğü, böylece akımın giderek azaldığı ve doğrultma oranının giderek arttığı Şekil 5.13'te görülmektedir.

Ölçümlerden sonra elektrot yüzeylerinde bir değişiklik olup olmadığı incelenmiş ve platin elektrot yüzeyinde bir değişiklik meydana gelmezken, alüminyum levha üzerinde ince beyaz bir kaplama olduğu dikkat çekmiştir. Alüminyum elektrodun ölçümlerden önce ve sonra çekilen yüzey resimleri EK A'da Şekil A.5'te verilmiştir.



Şekil 5.13: Su tutabilen malzemenin platin/alüminyum levhalar arasında ölçüm sayısı ile doğrultma oranı değişimi eğrisi.

5.3.2 Polimerik jel – metal kontaklarının incelenmesi

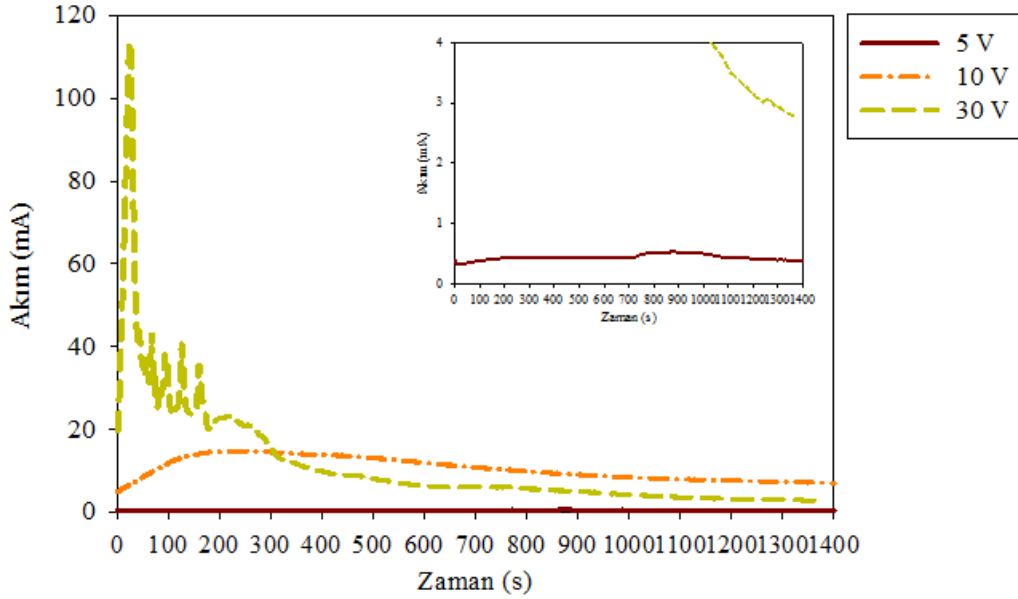
Bu çalışma sırasında polimerik jel – metal kontaklarının daha iyi anlaşılabilmesi için göz önüne alınması gereken parametreler aşağıda gösterildiği gibi belirlenmiş ve doğrultma oranının bu parametrelere göre değişimi incelenmiştir.

- Jel ile kontak edilen metal (platin ya da alüminyum),
- Elektrot – hidrojel sisteminin simetrisi,
- Jellerin şişme dereceleri (m/m_0),
- Jellerin monomer (AAm) konsantrasyonları,
- Jellerin çapraz bağlayıcı (BIS) konsantrasyonları,
- Kontakta uygulanan gerilim taramasının sayısı,
- Kontakta uygulanan gerilimin büyüklüğü.

İlk olarak diğer parametreler sabit tutularak hidrojel ile kontak edilen metal (platin ya da alüminyum) değiştirilmiştir. Bu metaller ile hidrojin oluşturduğu sistemin simetrisi değiştirilmiş ve kontak metalinin elektriksel özelliklere etkisi incelenmiştir. Daha sonraki bölümlerde, diğer parametreler de değiştirilerek bu kontakların elektirksel özellikleri ayrıntılı olarak incelenmiştir.

5.3.2.1 Platin/platin levhaların kullanıldığı kontaklar

Sabit gerilim ölçümleri: 4 Molar monomer (akrilamid) ve stokiyometrik oranın 2 katı kadar BIS konsantrasyonu içeren jelin kütlesi, kuru halinin kütlesinin 1.5 katı oluncaya kadar saf su ile şişirildikten sonra platin levhalar arasına konmuş ve sabit 5 V, 10 V ve 30 V gerilim 15 dakika boyunca uygulanmıştır. Akımın zamanla değişimi Şekil 5.14’te gösterilmiştir.

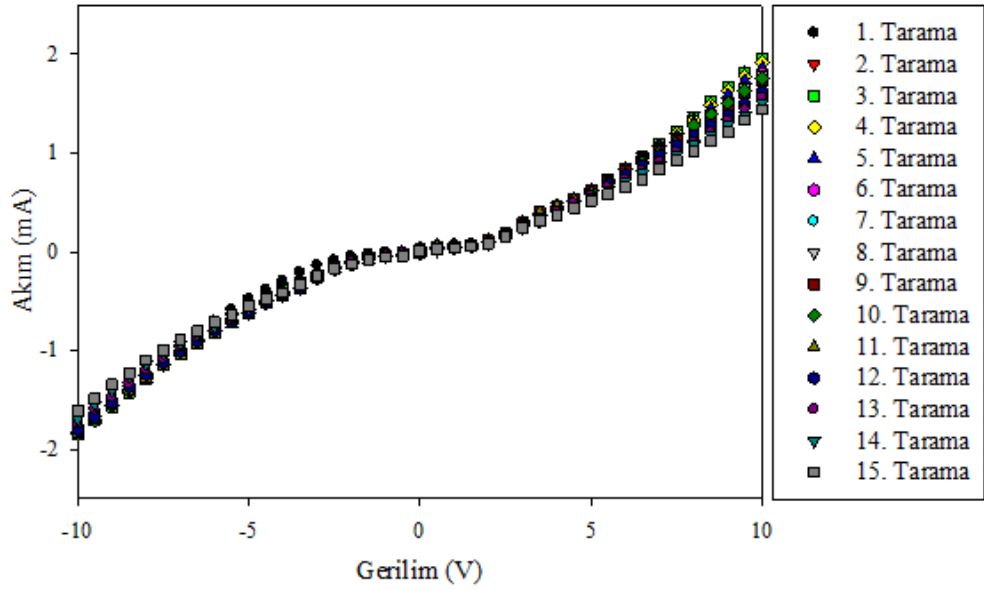


Şekil 5.14: 4 Molar PAAm (2 kat BIS) jelinin $m/m_0 = 1.50$ şişme derecesinde platin levhalar arasında sabit gerilim altında akımın zamanla değişimi.

Eğrilerin tümünde akım, zaman içinde artmakta ve sonra azalarak sifıra gitmektedir. Akımın zaman içinde artması, 5 V’luk gerilim altında 900 saniye civarında gerçekleşirken, gerilim arttıkça akımın bir maksimumdan geçmesi daha kısa sürede gerçekleşmiştir. (10 V’daki akımın maksimum değeri 250 saniye civarında, 30 V’daki akımın maksimum değeri ise 25. saniyede gözlenmektedir.) Akımın zaman içinde bir maksimumdan geçmesi, suyun gerilim altında iyonlarına ayrışmasından kaynaklanmaktadır. Suyun iyonizasyonu için gereken enerji miktarı artan gerilim ile daha kolay sağlanmakta ve böylece hem daha kısa sürede iyonizasyon gerçekleşmekte hem de daha çok su iyonize olduğundan akım değerinin çok daha yüksek olduğu gözlemlenmektedir. Akımın sifıra gitmesi iyonik iletkenlikten yani akım taşıyıcı serbest yüklerin zaman içinde azalmasından kaynaklanmaktadır. Su tutan malzemenin platin levhalar arasında alınan sabit gerilim ölçümünde de (Şekil 5.4) aynı şekilde akımın zaman içinde sifıra gittiği gözlenmiştir.

Gerilim taraması ölçümleri: Jel ile yapılan gerilim taraması deneyinde ise 2 Molar monomer konsantrasyonuna sahip jel, şişme derecesi 1.5 olana dek saf su ile şişirilmiş ve platin elektrotlar arasına yerleştirilmiştir. $0 \rightarrow +10$ V aralığında $+0.5$ 'er voltluk adımlarla gerilim uygulanmış ardından hiç beklenmeden $0 \rightarrow -10$ V aralığında -0.5 'er voltluk adımlarla gerilim taraması yapılmıştır. Bu ölçümde kutuplanma yönünden bağımsız olarak kontağın her iki kutuplanmaya da yaklaşık aynı akımla cevap verebilen bir omik kontak gibi davrandığı görülmüş ve herhangi bir doğrultmaya rastlanmamıştır. Bu ölçüm 15 kere üst üste tekrarlandığında omik etki bozulmamıştır. Şekil 5.15'te üst üste alınan ölçümlerdeki akım – gerilim eğrileri görülmektedir. Saf su tutan malzeme ile yapılan deneylerde de aynı sonuca ulaşılmıştır (Şekil 5.6).

Hem jel hem de saf su tutabilen malzeme deneylerinde görüldüğü gibi platin levha elektrik alan tetiklemesine rağmen herhangi bir kimyasal reaksiyona girmeyerek, inert davranmakta ve her iki kutuplanma yönüne de aynı akım cevabını vermektedir.

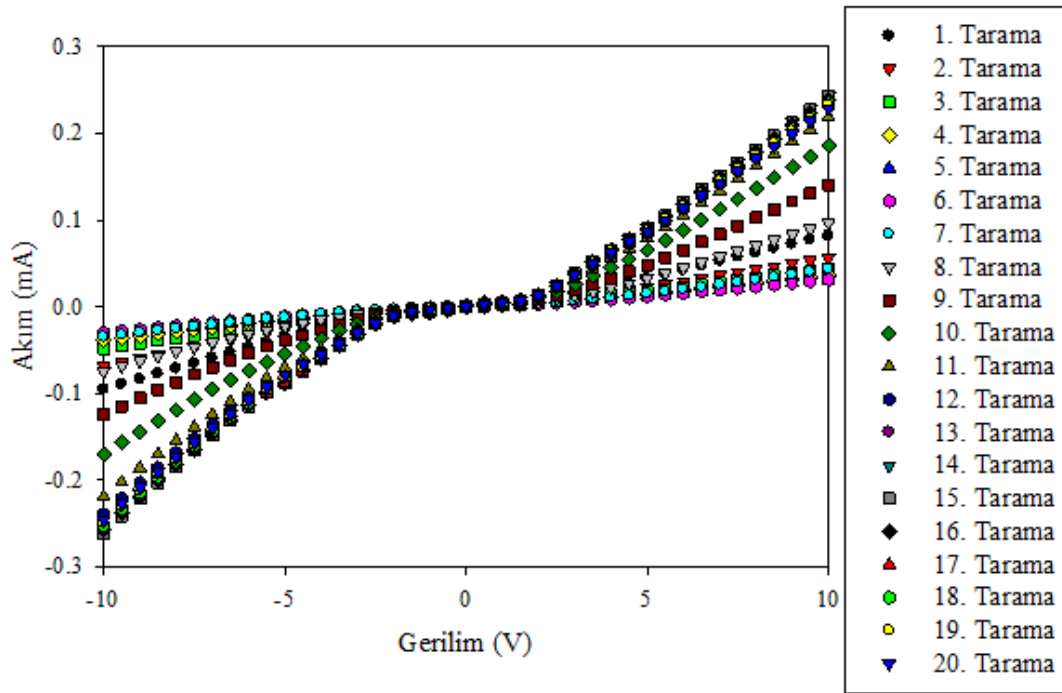


Şekil 5.15: 2 Molar PAAm (stokiyometrik BIS) jelinin $m/m_0 = 1.50$ şişme derecesinde platin levhalar arasında gerilim taraması eğrisi.

Saf su tutan malzeme ile yapılan elektriksel ölçümlerden farklı olarak polimerik jelde iletkenlik, monomer konsantrasyonu ve eklenebilecek katkı molekülleri ile kolaylıkla değiştirilebilmektedir. Ayrıca su tutabilen malzeme yerine polimerik jel kullanılması uygulama açısından yapının elastikiyetini ve stabilitesini arttırmaktadır.

Platin elektrotlarla alınan ölçümlerde jel morfolojisinin etkisi

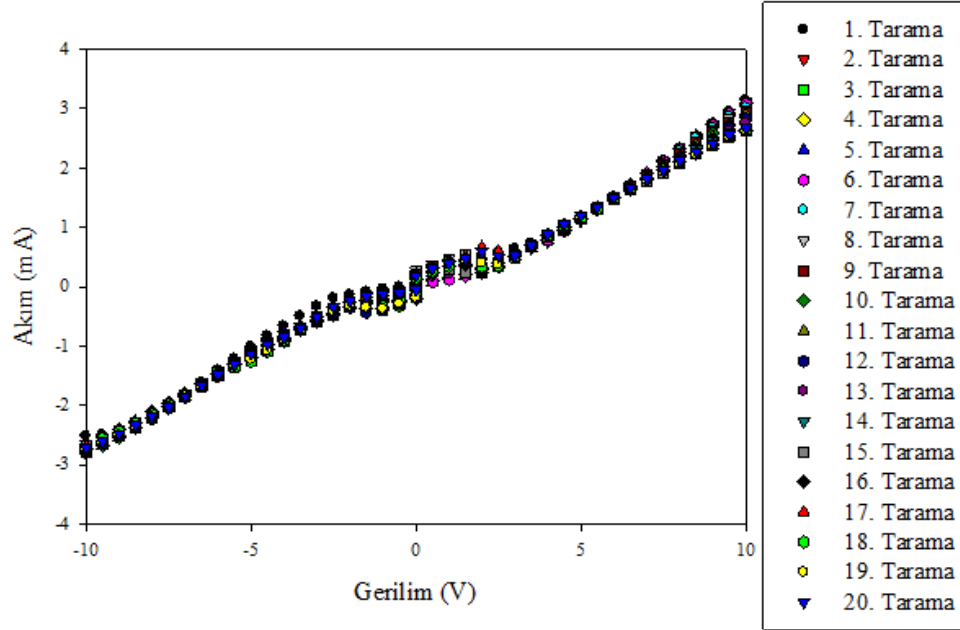
Hidrojinin platin levhalar arasına konmasıyla üst üste alınan bazı gerilim taraması ölçümlerinde akımın tutarsız davrandığı ve her ölçümde omik kontak davranışını sürdürse de aynı akım değeri ile cevap vermediği görülmüştür. Platin elektrotlarda böyle bir etkinin görülmesinin sebebi araştırılmış ve jelin morfolojisinden kaynaklı olabileceği düşünülerek çok sıkı yapıya sahip bir jel ile seyrek yapıya sahip bir jel platin levhalar arasına konarak ölçüm alınmıştır. Şekil 5.16'da 4 Molar monomer içeren bir jel 1.2 şişme derecesine kadar şişirilmiştir ve platin levhalar arasına konarak 20 kez üst üste gerilim taraması yapılmıştır. Molaritenin fazla olması ve şişme derecesinin küçük tutulması jel içindeki odacıkların küçük kalmasına ve iyonların hareket etme kabiliyetlerinin az olmasına sebep olmaktadır [48].



Şekil 5.16: 4 Molar PAAM (stokiyometrik BIS) jelinin $m/m_0 = 1.2$ şişme derecesinde platin levhalar arasında gerilim taraması eğrisi.

Şekil 5.17'de ise, 1 Molar monomer içeren jel 6.7 şişme derecesine kadar şişirilmiştir ve platin levhalar arasına konarak 20 kez üst üste gerilim taraması yapılmıştır. Molaritenin düşük olması ve şişme derecesinin fazla tutulması, jel içindeki odacıkların daha geniş olmasına ve iyonların hareket etme kabiliyetlerinin yüksek olmasına

sebeptir. Jel içerisindeki su konsantrasyonunun artırılması serbest yüklerin hareketliliğini arttırmaktadır [48].



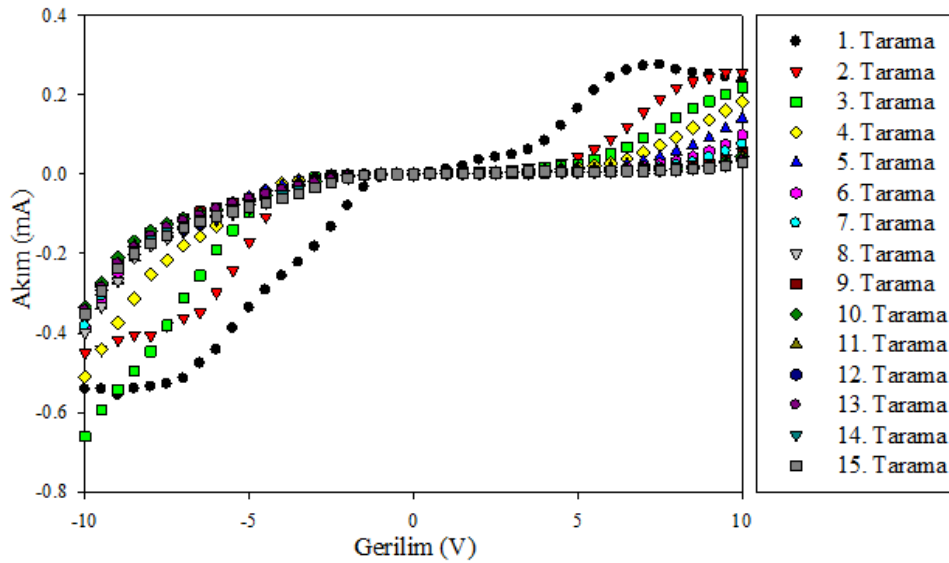
Şekil 5.17: 1 Molar PAAm (stokiyometrik BIS) jelinin $m/m_0 = 6.7$ şişme derecesinde platin levhalar arasında gerilim taraması eğrisi.

Her iki elektrodun platin olduğu durumda gözlenen akım tutarsızlığı etkisinin jel morfolojisi ile ilgili olabileceğinden şüphelenilmiş, içyapısı sıkı ve seyrek olan iki jel karşılaştırılmıştır. Bu karşılaştırma sonucunda içyapısı sıkı olan jelde, uygulanan gerilim karşısında iyonların kolaylıkla hareket edemediği görülmüştür. İyonların sürüklenme hızının uygulanan gerilime tam cevap veremediği, bu sebeple akımın tutarsız davrandığı görülmüştür. Aksine gevşek içyapıya sahip bir jelde uygulanan gerilim karşısında iyonların kolaylıkla hareket ettiği ve her gerilime yaklaşık aynı cevabı verdiği görülmüştür. Sonuç olarak, platin levhaların kullanıldığı ölçümlerde jelin içyapısının önemli olduğu ortaya çıksa da platin ile yapılan kontakların omik davrandığı gerçeği değişmemiştir.

5.3.2.2 Alüminyum/alüminyum levhaların kullanıldığı kontaklar

2 Molar monomer konsantrasyonu içeren jelin kütlesi, kuru halinin kütlesinin 1.5 katı oluncaya kadar saf su ile şişirildikten sonra yüzeyleri zımpara ile temizlenen alüminyum levhalar arasına konmuş ve gerilim taraması yapılmıştır. 15 kez üst üste $0 \rightarrow +10$ V ve $0 \rightarrow -10$ V aralığında 0.5'er voltluk adımlarla yapılan gerilim taramasında arka arkaya alınan ölçümlerde, akımın iki yönde de giderek azaldığı

gözlenmektedir. Şekil 5.18’de alüminyum elektrotlar arasındaki poliakrilamid jelinin gerilim taramasına verdiği cevap görülmektedir.

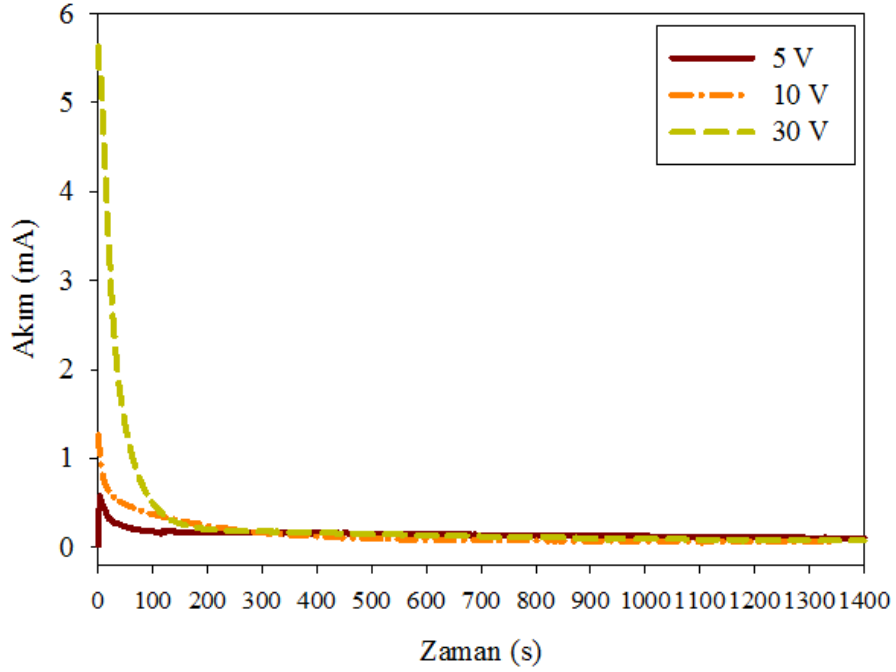


Şekil 5.18: 2 Molar PAAm (stokiyometrik BIS) jelinin $m/m_0 = 1.50$ şişme derecesinde alüminyum levhalar arasında gerilim taraması eğrisi.

Ölçüm boyunca akımın iki yönde de azalmasının nedeninin, iki elektrodun da alüminyum olması ve çift yönlü kutuplamada anot olan kutubun sürekli değişmesinden kaynaklandığı düşünülmektedir. Sırayla iki uçtaki alüminyumun da anot olarak kutuplanması, alüminyum levhalar üzerinde oksit büyümesine sebep olacak ve akım çift yönlü olarak azalacaktır. EK. A bölümünde Şekil A.6’da ve Şekil A.7’de, ölçümlerden önce ve sonra çekilen alüminyum yüzey resimleri verilmiştir. Bu resimlerde görüldüğü gibi, iki elektrot yüzeyinde de oksit oluşumu gözlenmiştir. Saf su tutabilen malzeme ile yapılan ölçümlere kıyasla oksit oluşumunun çok daha etkin bir şekilde gerçekleştiği görülmektedir.

5.3.2.3 Platin/alüminyum levhaların kullanıldığı kontaklar

Sabit gerilim ölçümleri: 2 Molar monomer ve stokiyometrik oranda çapraz bağlayıcı konsantrasyonuna sahip bir jel, kuru haldeki kütlelerinin 1.5 katı kadar kütleyle sahip oluncaya dek saf su ile şişirilmiş, platin ve alüminyum levhaların arasına konmuştur. Sabit 5 V, 10 V ve 30 V gerilim 15 dakika boyunca alüminyumun anot olarak kutuplanma yönünde uygulanmıştır. Akımın zamanla değişimi Şekil 5.19’da gösterildiği gibidir.

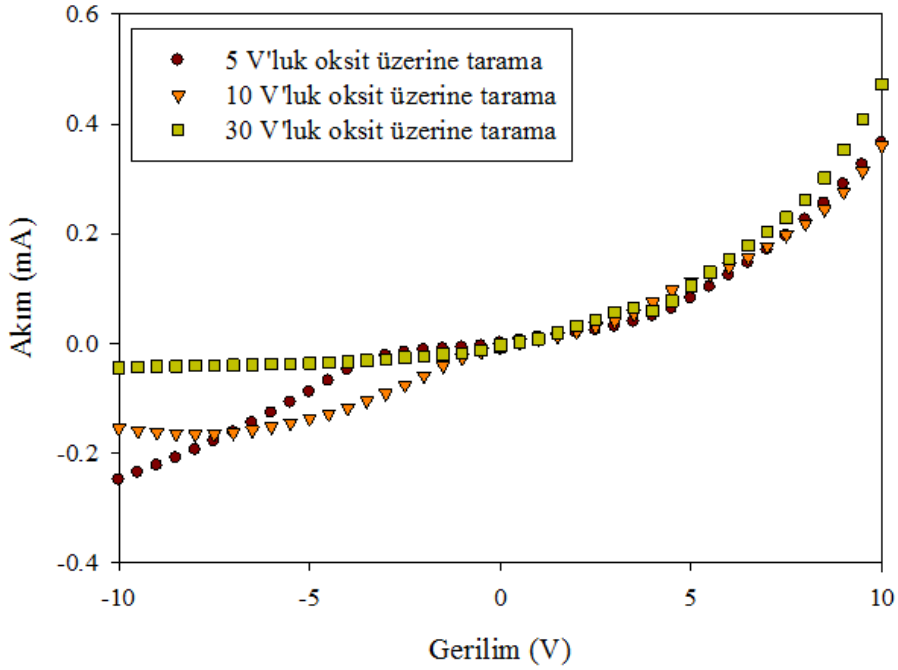


Şekil 5.19: 2 Molar PAAm (stokiyometrik BIS) jelinin $m/m_0 = 1.50$ şişme derecesinde platin/alüminyum levhalar arasında sabit gerilim altında akımın zamanla değişimi.

Eğrilerin tümünde akım zamanla sıfıra gitmektedir. Alüminyum levhanın anot olarak kutuplandığı durumda alüminyum levha üzerinde bir oksit tabaka oluştuğu ve akımın platin durumundan çok daha hızlıca sıfıra gittiği gözlenmiştir. Su tutan ve saf su ile iletkenlik kazandırılan malzeme ile yapılan ölçümlerle karşılaştırıldığında (Şekil 5.11), akımın çok daha hızlı bir şekilde sıfıra gittiği gözlenmektedir. Hidrofilik zincirlerin oluşturduğu ağısı yapı içerisinde suyun daha kolay hapsedilmesi sayesinde, suyun mobilitesi azalmakta ve böylece oksijen anyonları (OH^- ve O^{2-}) ile alüminyum katyonlarının (Al^{3+}) reaksiyona girmesi ve oksit tabakası oluşması kolaylaştığından akımının sıfıra gitme süresi yani oksit oluşum süresi kısalmaktadır. Bu durumda polimer jel elektrolit bu işlemde katalizör görevi görmektedir.

15 dakikalık sabit gerilim ölçümünden sonra alüminyum üzerinde oluşan oksit tabakasına hiç dokunulmadan alınan gerilim taramasında ise gerilimin iki kutuplanmaya da aynı cevabı veremediği ve bir doğrultmaya sebep olduğu görülmektedir. Şekil 5.20’de sabit gerilim uygulanarak oluşturulan oksit tabakaları üzerine yapılan gerilim taramasına alınan akım cevabı görülmektedir. 15 dakika sabit gerilim uygulanması sonucunda oluşan doğrultma oranları: sabit 5 V’luk gerilim uygulanmasıyla elde edilen oksit tabakası için 1.47, 10 V’luk gerilim uygulanmasıyla elde edilen oksit

tabakası için 2.32, 30 V'luk gerilim uygulanmasıyla elde edilen oksit tabakası için 10.75'tir. Uygulanan gerilim arttıkça, oluşan oksit tabakasının gösterdiği doğrultma da artmaktadır.

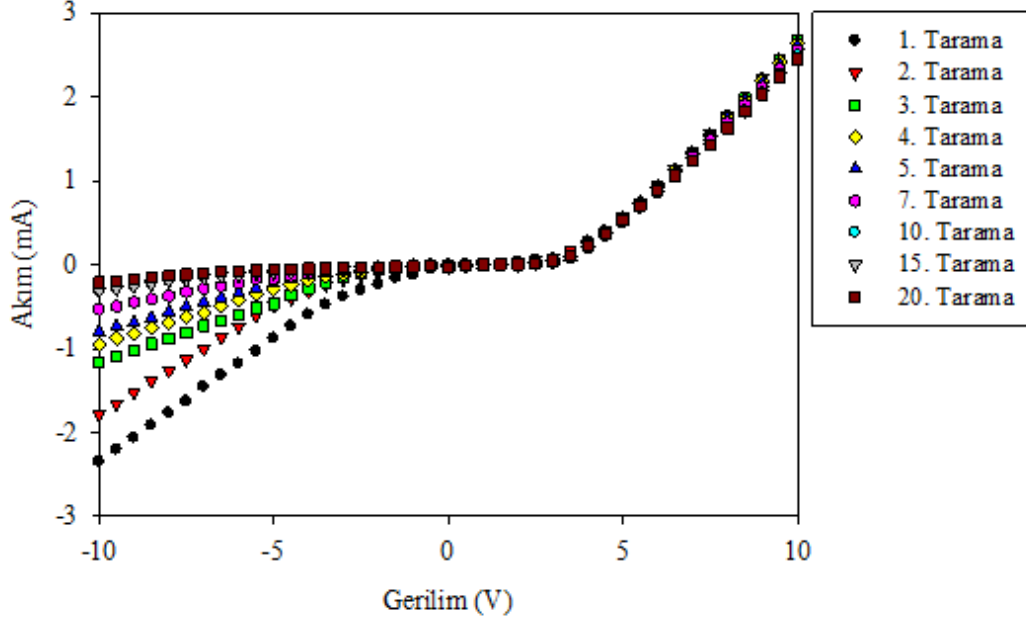


Şekil 5.20: 2 Molar PAAm (stokiyometrik BIS) jelinin platin/alüminyum levhalar arasında sabit gerilimden sonra uygulanan gerilim taraması eğrisi.

Anodik oksit film türlerinden biri olan bariyer oksit tabakasının kalınlığının uygulanan voltaj ile orantılı olduğu bilinmektedir. Bu ölçüm sonucunda da gerilimin arttırılması ile elde edilen oksit tabakası kalınlaşmış ve oksit tabakalarının gösterdiği doğrultma oranları da artmıştır. Bu sonuç literatür ile uyumludur. Sabit gerilim altında (potansiyostatik) yapılan ölçümlerde akımın zamanla sıfıra inmesi yüksek dirençli bir bariyer oksit oluştuğunun ve tekrar artışa geçmemesi ise bu oksit tabakasının koruyuculuğunun devam ettiğinin ve gözenekli tabaka haline dönüşmediğinin, en güzel kanıtıdır.

Gerilim taraması ölçümleri: Jel ile yapılan gerilim taraması deneyinde ise 5 Molar monomer ve stokiyometrik oranın 2 katı kadar çapraz bağlayıcı molekülü içeren bir jel, alüminyum ve platin elektrotlar arasına yerleştirilmiştir. $0 \rightarrow +10$ V aralığında $+0.5$ 'er voltluk adımlarla gerilim uygulanmış ardından hiç beklenmeden $0 \rightarrow -10$ V aralığında -0.5 'er voltluk adımlarla gerilim taraması yapılmıştır. 15 kez üst üste alınan ölçümün sonunda akım karakterinin her iki yöndeki kutuplanmaya da aynı şekilde

cevap vermediği, alüminyumun anot olarak kutuplandığı her ölçüm ile gelişen oksit tabakası sebebi ile akımın o yönde giderek azaldığı ve kontağın bir diyot karakteri sergilediği Şekil 5.21’de görülmektedir.

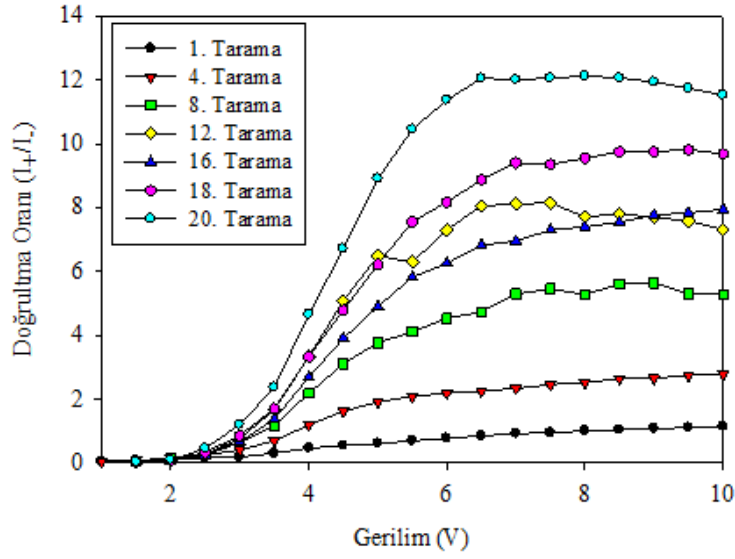


Şekil 5.21: 5 Molar PAAm (2 kat BIS) jelinin $m/m_0 = 2.0$ şişme derecesinde platin/alüminyum levhalar arasında gerilim taraması eğrisi.

EK A bölümünde Şekil A.8’de deneyden önce ve deneyden sonra çekilen alüminyum resimleri verilmiştir. Alüminyumun anot olarak kutuplandığı durumda beyaz bir kaplama şeklinde oluşan anodik oksit tabakası açıkça görülmektedir. Deney sonunda platin levha yüzeyinde ise hiçbir değişiklik gözlenmemektedir.

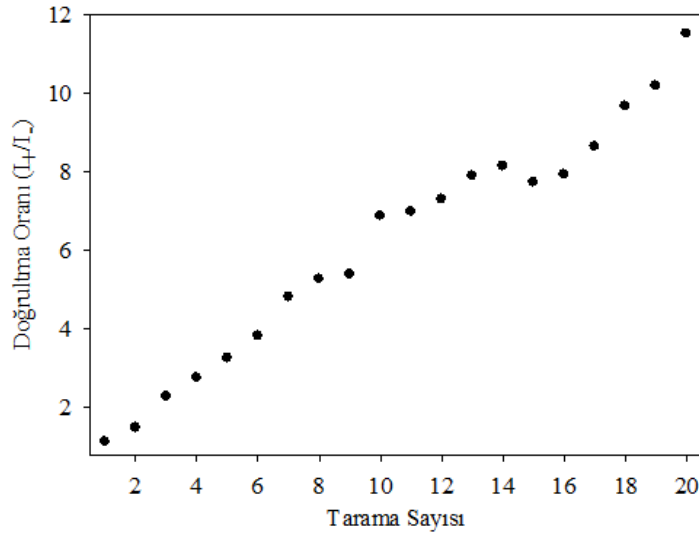
Şekil 5.22’de ise her bir gerilim taraması ölçümü için meydana gelen doğrultma oranları verilmiştir. Doğrultma oranının uygulanan gerilim ile arttığı görülmektedir. Uygulanan gerilimin arttırılması, oksit tabaka kalınlığını arttırdığından anodik akım giderek azalacak ve doğrultma oranı artacaktır. Tarama sayısının arttırılması ile alüminyum daha uzun süre gerilime maruz kaldığından her ölçümde oksit tabakası gelişimi arttığından doğrultma oranının arttığı görülmektedir.

Kontak üzerine uygulanan tarama sayısının doğrultma oranına etkisine bakılırsa, taramanın arttırılmasının doğrultmayı neredeyse lineer olarak arttırdığı Şekil 5.23’te görülmektedir. Safsu tutabilen malzeme ile alınan tarama ölçümlerinde de (Şekil 5.13) aynı etki görülmüştü. Her taramada doğrultma oranının adım adım artış gösterdiği Şekil 5.22’de de görülmektedir.



Şekil 5.22: 5 Molar PAAM (2 kat BIS) jelinin $m/m_0 = 2.0$ şişme derecesinde platin/alüminyum levhalar arasında doğrultma oranının gerilim ile değişimi.

Saf su tutan malzeme ile yapılan platin/alüminyum kontağından farklı olarak polimerik jelde doğrultma oranı: monomer konsantrasyonu, eklenebilecek katkı molekülleri ve çapraz bağlayıcı oranı, şişme oranı kısaca jelin morfolojisi ile kolaylıkla değiştirilebilir. Jelin konsantrasyonu ve morfolojisinin değiştirilmesi ile sistemdeki elektrolit değiştirilecek ve böylece alüminyum üzerinde oluşan oksit tabakası özellikleri değiştirilerek farklı doğrultma oranlarına sahip jel diyotlar yapılabilecektir.



Şekil 5.23: 5 Molar PAAM (2 kat BIS) jelinin $m/m_0 = 2.0$ şişme derecesinde platin/alüminyum levhalar arasında doğrultma oranının tarama sayısı ile değişimi.

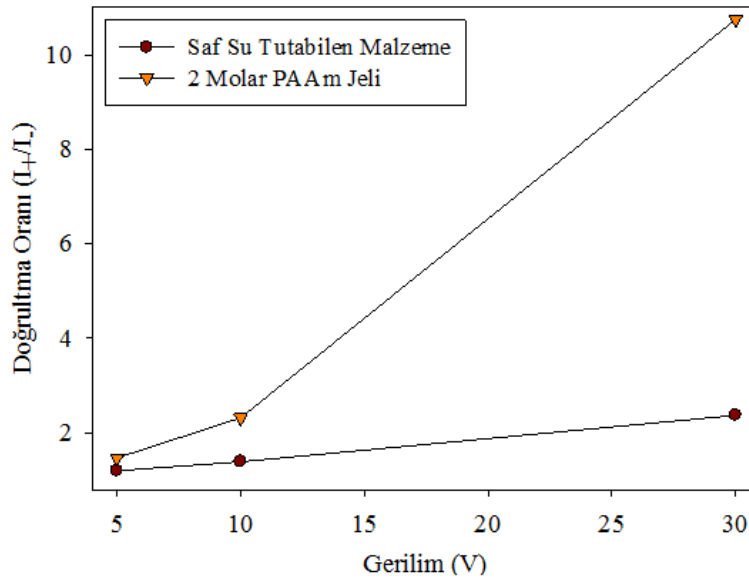
Çizelge 5.2’de ve Şekil 5.24’de saf su tutabilen malzeme ve 2 Molarlık PAAm jeli ile yapılan sabit gerilim ve gerilim taraması ölçümlerinde alınan doğrultma oranları gösterilmiştir. Her iki malzeme için de gerilimi arttırdıkça doğrultma oranının arttığı ayrıca saf su tutabilen malzemeye kıyasla polimerik jelde doğrultma oranının daha büyük sayılara ulaştığı görülmektedir. Jelin içyapısındaki odacıklarda hapsedilen suyun mobilitesi azalmakta ve su, alüminyum katyonları ile daha kolay reaksiyona girebilmektedir. Bu sebeple oksit tabakası daha kolay bir şekilde oluşmakta ve doğrultma oranları daha yüksek sayılara ulaşmaktadır.

Çizelge 5.2: Saf su tutabilen malzemede ve polimerik jelde alınan ölçümlerde elde edilen doğrultma oranlarının karşılaştırılması.

Uygulanan gerilim	Sabit gerilim altında doğrultma			Gerilim taraması altında doğrultma
	5 V	10 V	30 V	0 → -10 V, 0 → +10 V
Saf su tutabilen malzeme	1.2	1.4	2.4	1.7
2 Molar PAAm Jeli ($m/m_0 = 1.5$)	1.5	2.3	10.8	40.4

Yapılan ölçümlerden çıkarılan sonuçlara göre, elektriksel ölçümlerde kontak edilen metal önemli bir parametredir. Her iki elektrodun platin olduğu durumda sistemin simetrisi ve platin elektrodun kararlılığından kaynaklı olarak alınan elektriksel ölçümler bu kontağın omik bir davranış sergilediğini göstermektedir. Jel ile ilgili elektriksel çalışmalarda alüminyum elektrotların kullanılması durumunda ise sistem simetrik olsa da ilk kutuplama yönü, sistemin tercihli olarak davranmasına sebep olacaktır. Başka bir deyişle, bir yöndeki alüminyum anot olarak kutuplandıktan sonra artık eski alüminyum olmayacak ve üzerinde oksit tabaka gelişimi gözlenecektir. Sistemin simetrisi bozulduğundan kutuplama her iki yönde tekrarlanırsa da anot olarak birinci sırada kutuplanan alüminyum levhada oksit birikimi daha fazla gözlenecektir. İyonların hareket edebilecekleri bir ortam oluşturmak için damlatılan saf suyun uygulanan elektrik alan altında alüminyum üzerinde yüksek dirençli bariyer oksit film geliştirmesinden kaynaklı olarak iletkenlik azalmaktadır. Jelin çevresindeki metaller birbirinden farklı olduğunda ise, (Pt/Al) yani bir uca soy metal diğer uca valve metal yerleştirildiğinde ise, oluşan kontağın doğrultmaya sebep olan bir kontak olduğu görülmüştür. Bu doğrultma, alüminyumun valve metal olması ve anot olarak kutuplandığında üzerinde oksit tabakası oluşmasından kaynaklanmaktadır. Her iki

elektrot platin iken görülen davranıştan farklı olarak bir elektrodun alüminyum ile değiştirilmesi ile akım – gerilim eğrisinin diyot karakteri gösterdiği belirlenmiştir.



Şekil 5.24: Saf su tutabilen malzemede ve polimerik jelde alınan ölçümler sonunda elde edilen doğrultma oranlarının karşılaştırılması.

Polimerik jelde elde edilen doğrultma oranının su tutan malzemeye kıyasla fazla olması literatürden farklı olarak polimer jel elektrolit kullanılarak yapılacak diyot çalışmalarının daha faydalı olabileceği konusunda motivasyon sağlamıştır. Bu çalışmanın ilerleyen bölümlerinde oluşan bu doğrultma oranının hangi parametrelere göre değiştiği incelenmiş ve alüminyumun anodik oksidasyon yöntemi kullanılarak polimerik jel diyot çalışmaları yapılmıştır.

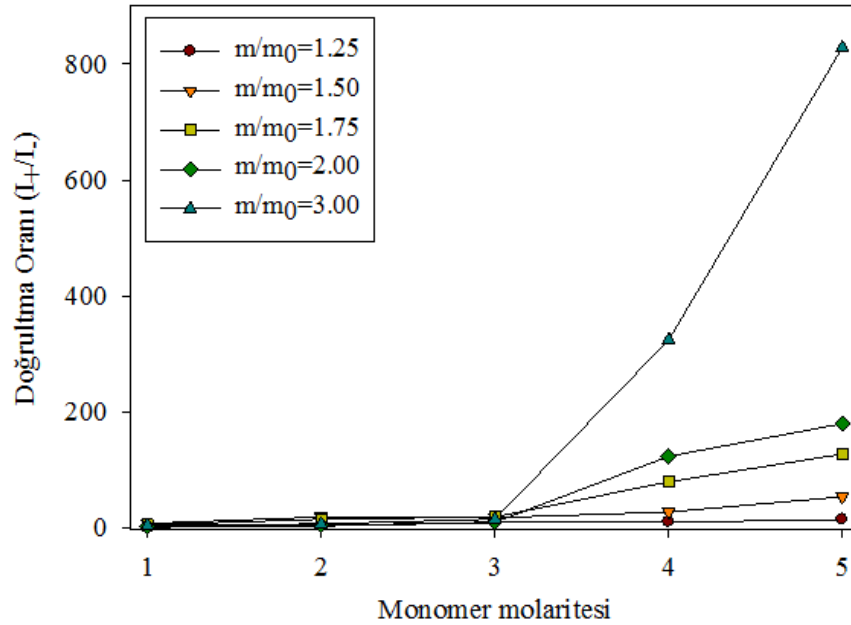
Platin/alüminyum elektrotlarda oluşan doğrultma oranının farklı parametrelere göre incelenmesi

Alüminyum levhanın elektrolitik bir hücrede anot olarak kutuplanması sonucu üzerinde oluşan oksit tabakasının doğrultma etkisi gösterdiği literatürde daha önceki çalışmalardan bilinmektedir [14–18]. Gözlenen bu doğrultma oranının jel ortamında artmasının, jelin su tutuculuğu ile doğrudan ilişkili olduğu düşünülmektedir. Jel ortamında, suyun mobilitesi azalmakta ve böylece oksi-anyonları (OH^- ve O^{2-}) ile alüminyum katyonlarının (Al^{+3}) reaksiyona girmesi kolaylaşmakta ve reaksiyon sonucunda oluşan oksit tabakasının etkisi artmaktadır.

Çalışmanın bu kısmında farklı molaritede monomere ve farklı konsantrasyonda çapraz bağlayıcıya sahip jeller, farklı şişme derecelerine (m/m_0) getirilerek bir elektrodu platin, diğer elektrodu alüminyum olan düzeneğe yerleştirilmiştir. $0 \rightarrow -10$ V aralığında -0.5 'er voltluk adımlarla gerilim uygulanmış ardından hiç beklenmeden $0 \rightarrow +10$ V aralığında $+0.5$ 'er voltluk adımlarla gerilim taraması yapılmıştır. Alüminyum elektrodun anot olarak kutuplandığı 20 ölçümden sonra oluşan oksit tabakalarının meydana getirdiği doğrultma oranları karşılaştırılmıştır. Bu karşılaştırmada şişme derecesi, monomer konsantrasyonu, çapraz bağlayıcı konsantrasyonu gibi parametrelere göre ayrı ayrı incelenmiş ve oluşturulabilecek jel diyot için en uygun parametreler belirlenmeye çalışılmıştır.

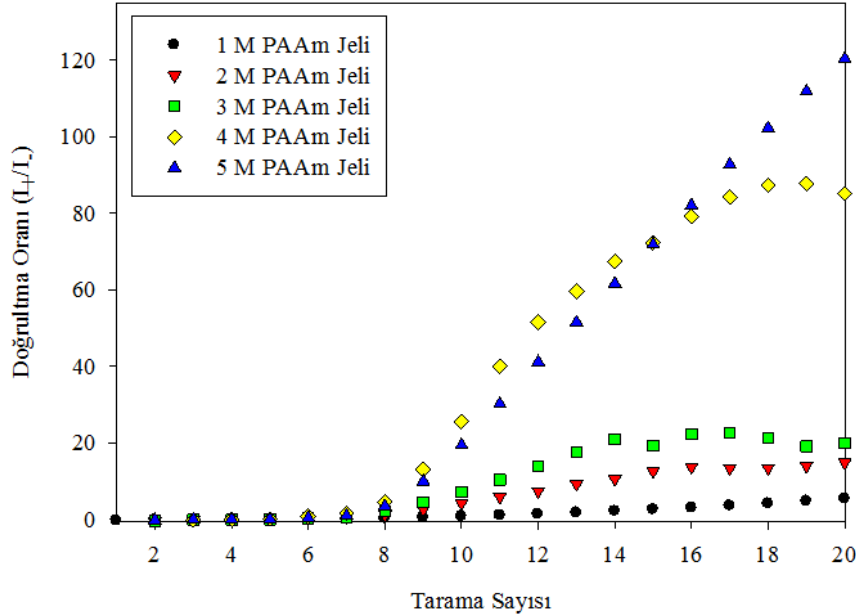
Monomer konsantrasyonuna göre doğrultma oranının incelenmesi

Tez çalışmasının bu kısmında yapılan deneylerde kullanılan jellerin şişme derecesi ve çapraz bağlayıcı konsantrasyonları sabit tutularak doğrultma oranının monomer molaritesine göre değişimi incelenmiştir. Şekil 5.25'de stokiyometrik oranın 2 katında çapraz bağlayıcı içeren jellerin sabit şişme derecesinde, monomer konsantrasyonu ile doğrultma oranı değişimi verilmiştir. Sabit şişme derecesinde jel molaritesi arttıkça doğrultma oranının genel olarak arttığı görülmektedir.



Şekil 5.25: Stokiyometrik oranın iki katında çapraz bağlayıcı içeren jellerde doğrultma oranının monomer konsantrasyonuna göre değişimi.

Şekil 5.26’da stokiyometrik oranın 2 katında çapraz bağlayıcı içeren, Şekil 5.27’de ise, stokiyometrik oranının yarısında çapraz bağlayıcı içeren ve 1.75 şişme derecesine kadar şişirilen jellerin doğrultma oranlarının molariteye göre değişimi verilmiştir. Her iki grafikte de monomer molaritesi arttıkça, doğrultma oranının arttığı görülmektedir.



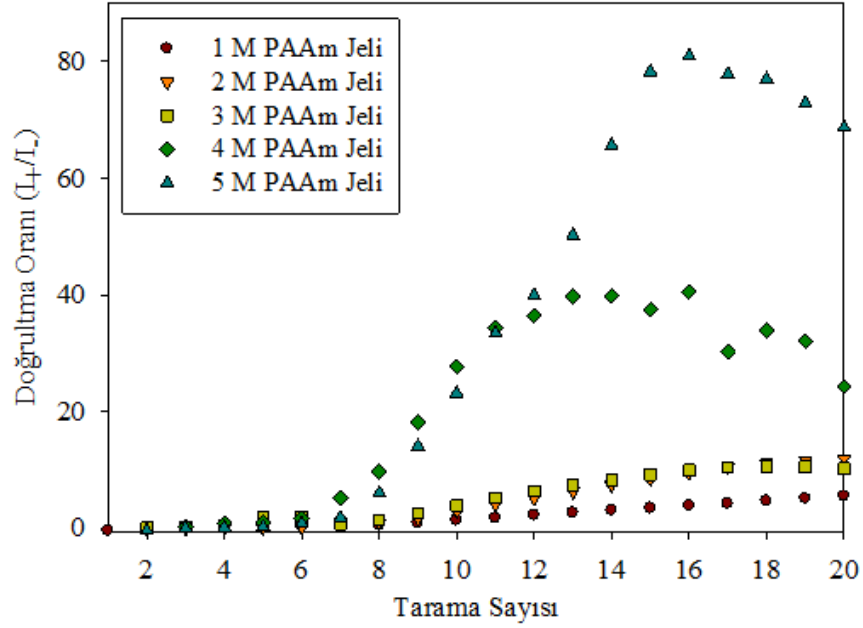
Şekil 5.26: Stokiyometrik oranın iki katında çapraz bağlayıcı içeren ($m/m_0 = 1.75$) jellerin doğrultma oranının molariteye göre değişimi.

Monomer molaritesi arttıkça hidrofilik zincirler arasındaki jel odacıklarının boyutları küçülecek ve jel daha sıkı bir yapıda bulunacaktır. Bu sıkı yapıdaki jel, suyun mobilitesini daha fazla azaltabilme özelliğine sahip olacak ve oksit oluşumun daha etkin bir şekilde gerçekleşmesine yardımcı olacaktır.

Bu çalışmada deneme sayısı arttıkça doğrultma oranının her jelde arttığı görülmüş, fakat tekrardan kaçınmak amacıyla ayrıca verilmemiştir. Deneme sayısını arttırmak alüminyumun anot olarak kutuplanma sayısının arttırdığından oksit kalınlaşması artmakta ve böylece doğrultma oranında artış gözlenmektedir. Metal katyonları ve oksijen içeren anyonlar, büyüyen oksit tabakası içerisinde hareket edebildiği sürece tarama sayısını arttırmak doğrultma oranını arttıracaktır. Belli bir tarama sayısından sonra doğrultma oranının doyuma gitmesi ve azalması beklenen bir sonuçtur. Doğrultma oranının doyuma gitmesi oksit tabakasının daha fazla kalınlaşmadığını göstermektedir. Bu oranın azalması ise iyonik iletkenlikten kaynaklı yük taşıyıcı iyonların sayısının azalması ve/veya jel içerisindeki suyun buharlaşması nedeniyle

jelin kuruması ve iyonların hareketinin zorlaşmasından kaynaklanmaktadır (I_+ azaldıkça, doğrultma oranı artacaktır.).

Ayrıca Şekil 5.26'da ve Şekil 5.27'de görüldüğü gibi çapraz bağlayıcı konsantrasyonunun artırılması da doğrultma oranlarını genel olarak artırmaktadır. Bu sonuç bir sonraki bölümde ayrıntılı olarak açıklanmaya çalışılacaktır.

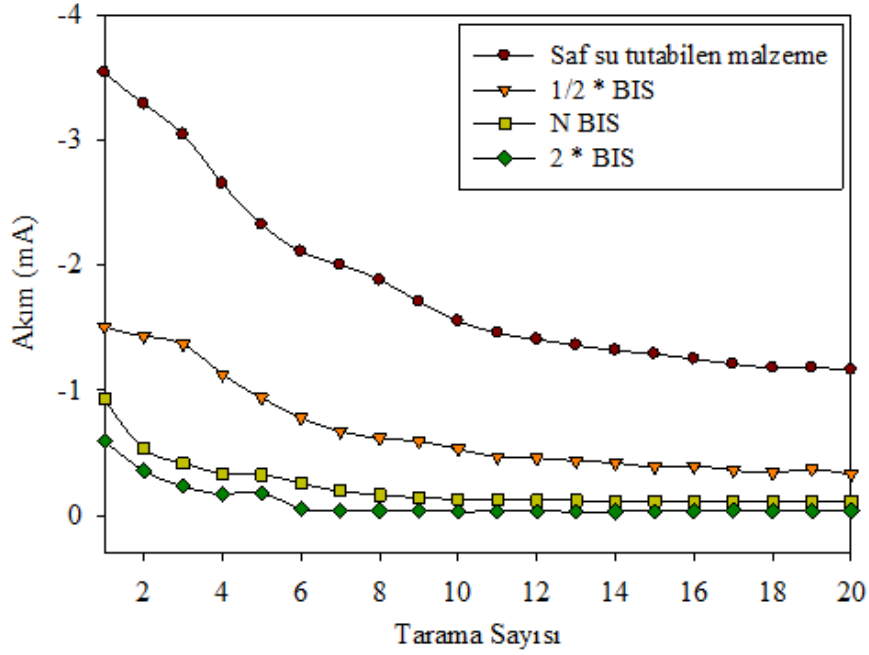


Şekil 5.27: Stokiyometrik oranın yarısında çapraz bağlayıcı içeren ($m/m_0 = 1.75$) jellerin doğrultma oranının molariteye göre değişimi.

Çapraz bağlayıcı konsantrasyonuna göre doğrultma oranının incelenmesi

Alınan elektriksel ölçümlerde, stokiyometrik oranda çapraz bağlayıcı içeren jellerin ve bu stokiyometrik oranın yarısı ve 2 katında çapraz bağlayıcı içeren jellerin morfolojisinin alüminyum oksit oluşumuna etkisi incelenmiştir. Yapılan gerilim taraması deneylerinden 10 V sabit gerilime karşılık gelen akımlar Şekil 5.28'de verilmiştir. Bu grafikte 2*BIS ile gösterilen jeller stokiyometrik oranın iki katı kadar çapraz bağlayıcı içeren jelleri, 1/2*BIS ile gösterilen jeller stokiyometrik oranın yarısı kadar çapraz bağlayıcı içeren jelleri, NBIS ile gösterilen jeller ise stokiyometrik oranda çapraz bağlayıcı içeren jelleri göstermektedir. Tüm bu jellerin şişme oranları ($m/m_0 = 1.50$) sabit tutulmuştur.

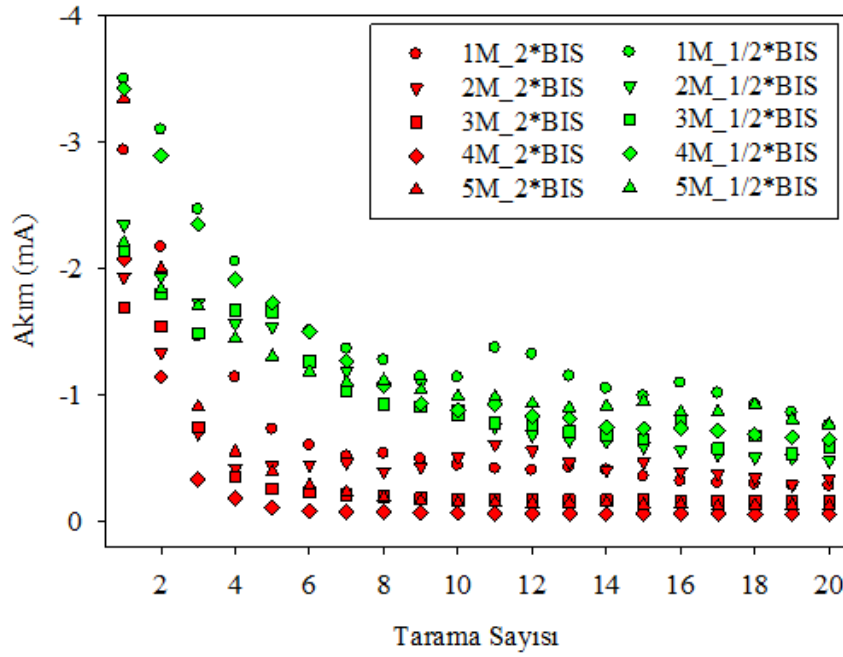
Şişme derecesi $m/m_0 = 3.00$ olan jeller için 10 V sabit gerilime karşılık gelen akım değişimi Şekil 5.29’da verilmiştir. Yapılan tüm deneylerde stokiometrik oranın iki katında çapraz bağlayıcı içeren jellerde oksit oluşumu daha hızlı gözlenmiştir. Tekrardan kaçınmak amacıyla tüm sonuçlar verilmemiştir.



Şekil 5.28: Farklı çapraz bağlayıcı oranına sahip jellerin sabit şişme derecesinde ($m/m_0 = 1.50$) 10 V gerilim altında akımlarındaki değişim.

Şekil 5.28’de ve Şekil 5.29’da görüldüğü gibi çapraz bağlayıcı oranının artırılması akımın daha çabuk sıfıra gitmesine neden olmaktadır, başka bir deyişle oksit oluşumunu hızlandırmaktadır. Jel odacıklarında hapsedilen suyun mobilitesi azalacak ve daha kolay iyonize olacaktır. Oksit tabakanın daha hızlı gelişmesi, suyun daha kolay iyonize olup oksijen içeren anyonlar ile metal katyonlarının daha çabuk reaksiyona girmesi sonucunda meydana gelmektedir. Çapraz bağlayıcı oranı azaldıkça, oksit tabakasının oluşumu yavaşlamaktadır. Saf su tutabilen malzeme ile alınan ölçüm sonucuna bakıldığında ise, akımın sıfıra ulaşması için daha uzun süre gerilim uygulanması gerektiği görülmektedir.

Özetlemek gerekirse, polimer elektrolit kullanılması hem sistemin stabilitesini arttırmakta, hem de morfolojisinin kolayca değiştirilmesi ile anodizasyon süresini kısaltmaktadır. Bu sonucun uygulama açısından pek çok kolaylık sağlayacağı düşünülmektedir.

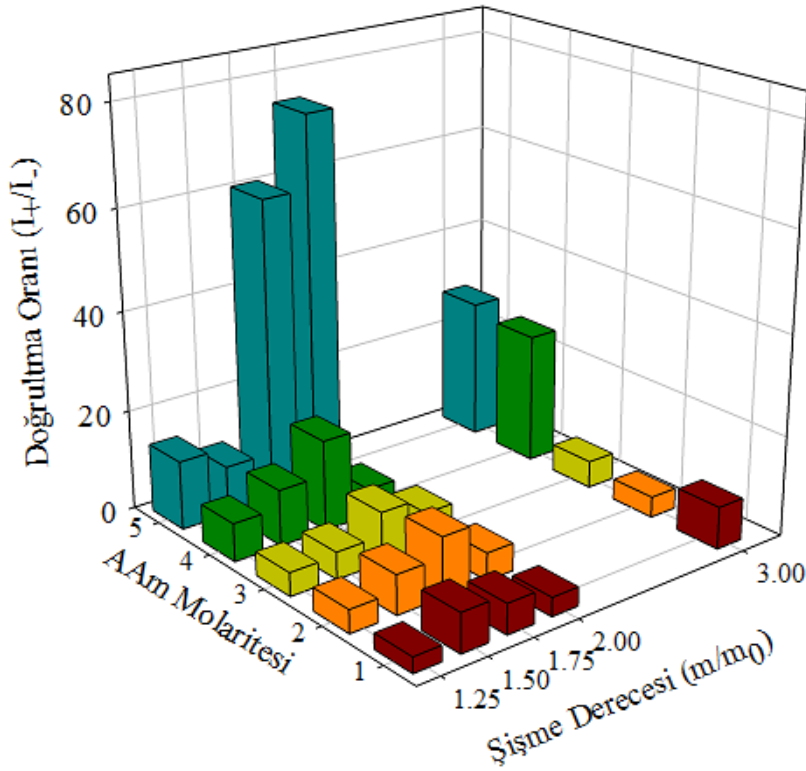


Şekil 5.29: Farklı çapraz bağlayıcı oranına sahip jellerin sabit şişme derecesinde ($m/m_0 = 3.00$) 10 V gerilim altında akımlarındaki değişim.

Çapraz bağlayıcı konsantrasyonunun oksit oluşumuna etkisi incelendikten sonra doğrultma oranına etkisine bakmak faydalı olacaktır. Yapılan çalışmalarda çapraz bağlayıcı konsantrasyonunun değiştirilmesinin doğrultma oranını etkilediği görülmüştür. Stokiyometrik oranın yarısında çapraz bağlayıcı içeren jellere genel olarak bakıldığında sabit şişme derecesinde molarite arttıkça doğrultma oranının arttığı görülmektedir. Şekil 5.30'da stokiyometrik oranın yarısında çapraz bağlayıcı içeren jellerin molarite ve şişme derecesine göre doğrultma oranı değişimi verilmiştir. Sabit şişme derecesinde, monomer molaritesi arttıkça doğrultma oranının genel olarak arttığı görülmektedir. Sabit molaritede şişme derecesine göre doğrultma oranına bakılırsa, şişme derecesi arttıkça doğrultma oranının bir pikten geçerek azaldığı görülmektedir. Bu sonuç şu şekilde yorumlanabilir: Jel içine giren su ile şişen hidrofilik zincirler, jel odacıklarının daha gevşek durumda olmasını sağlayacak ve oksit oluşumu görece azalacaktır.

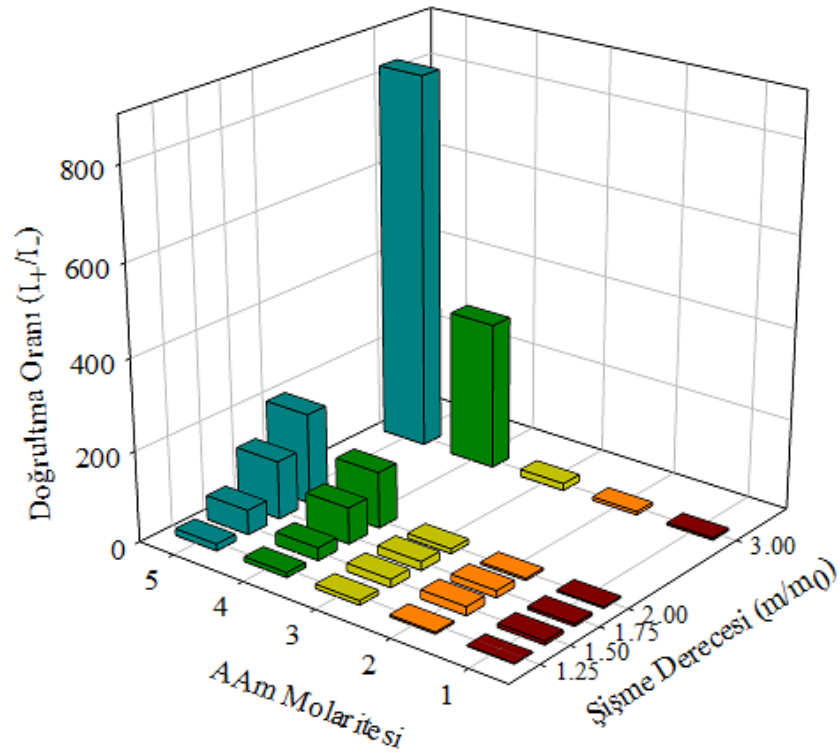
Şekil 5.31'de stokiyometrik oranın iki katı kadar çapraz bağlayıcı içeren jellerin molarite ve şişme derecesine göre doğrultma oranı değişimi verilmiştir. Stokiyometrik oranın iki katında çapraz bağlayıcı içeren jellere genel olarak bakıldığında ise, sabit şişme derecesinde molarite arttıkça doğrultma oranının arttığı görülmektedir. Sabit molaritede şişme derecesine göre doğrultma oranına bakılırsa, 1, 2 ve 3

Molar monomer konsantrasyonuna sahip jellerde şişme derecesi arttıkça doğrultma oranı bir maksimumdan geçerek azalmaktadır. Bu sonuç stokiyometrenin yarısında çapraz bağlayıcı içeren jellerde yorumlandığı gibi yorumlanabilmektedir. 3 Molardan daha yüksek monomer konsantrasyonuna sahip jellerde ise şişme derecesi arttıkça doğrultma oranının arttığı görülmektedir. Yoğun çapraz bağlayıcı ve yoğun monomer konsantrasyonuna sahip jellerde, şişme derecesinin maksimum 3.00 kata kadar çıkarılmasının, jel odacıklarının rahatlığı için yetersiz kaldığı ve bu odacıklarda suyun mobilitesinin azaltılarak oksit oluşum sürecinin etkin bir şekilde devam ettiği yorumu yapılabilmektedir.



Şekil 5.30: Stokiyometrik oranın yarısında BIS içeren jellerin doğrultma oranının molarite ve şişme derecesine göre değişimi .

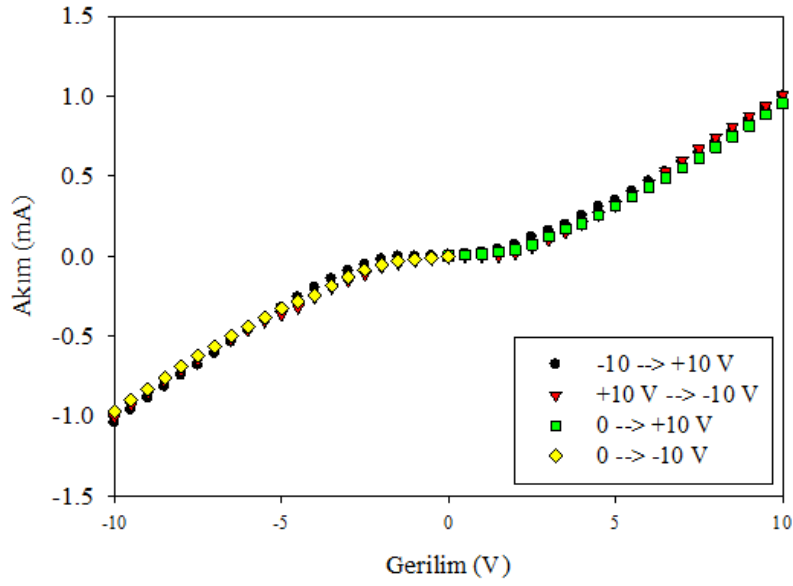
Platin/hidrojel/alüminyum kontaklarından elde edilen doğrultma oranları, hidrojellerin çapraz bağlayıcı konsantrasyonları, monomer molariteleri ve şişme derecelerine göre EK B’de ayrıntılı olarak verilmiştir.



Şekil 5.31: Stokiyometrik oranın iki katında BIS içeren jellerin doğrultma oranının, molarite ve şişme derecesine göre değişimi.

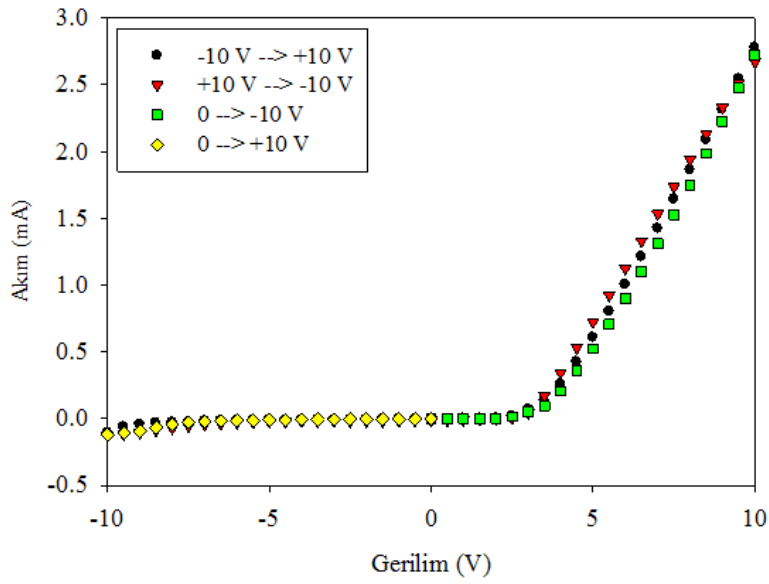
5.3.2.4 Histerezis eğrilerinin incelenmesi

Elektriksel ölçüme hazır hale getirilen jellerin uygun elektrotlar arasına konmasıyla alınan gerilim taraması ölçümlerinde, kutuplamayı değiştirmenin akım – gerilim karakterinde bir değişikliğe sebep olup olmadığı sorusunu akla getirmektedir. 4 Molar monomer konsantrasyonuna sahip PAAm jeli 1.5 şişme derecesine sahip olana kadar saf su ile şişirilmiştir. Platin/platin, alüminyum/platin ve alüminyum/alüminyum kontaklarda yapılan deneylerde $-10 \rightarrow +10$ V, $+10 \rightarrow -10$ V, $0 \rightarrow +10$ V ve $0 \rightarrow -10$ V taramaları üst üste yapılmış ve akım – gerilim karakterlerinde bir değişiklik olup olmadığı incelenmiştir. Şekil 5.32’de PAAm jelinin platin elektrotlar arasında farklı yönlü kutuplamalara verdiği cevap görülmektedir. Platin elektrotlar arasındaki jel her yöndeki kutuplamaya aynı cevabı vermektedir, herhangi bir histerezise rastlanmamıştır. Bu ölçümler her molaritedeki jellerde ve tüm şişme derecelerinde alınmış, fakat tekrardan kaçınmak amacıyla sadece bir jel örneği için elde edilen grafikler verilmiştir.



Şekil 5.32: 4 Molar PAAm jelinin platin elektrotlar arasında farklı yönlü kutuplanmalara verdiği cevaplar.

Şekil 5.33'te PAAm jelinin platin/alüminyum elektrotlar arasında farklı yönlü kutuplamalara verdiği cevap görülmektedir.

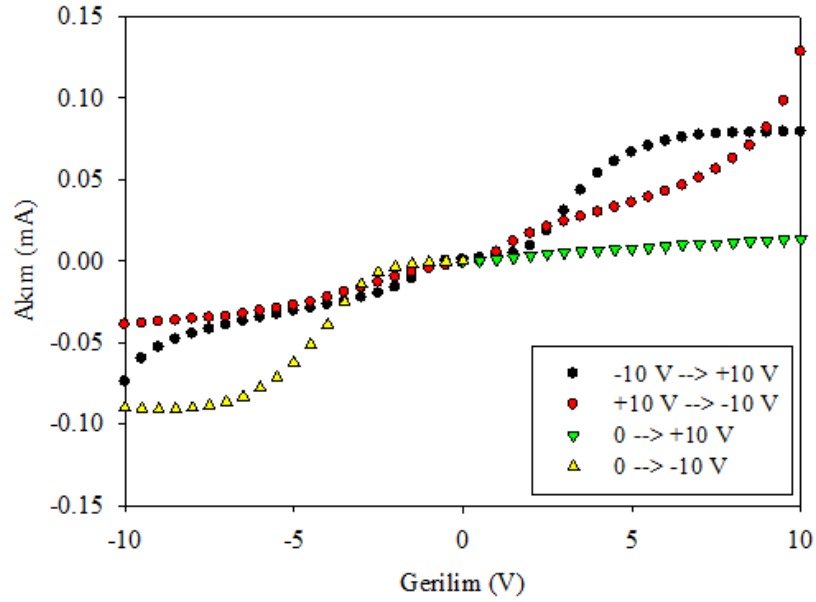


Şekil 5.33: 5 Molar PAAm jelinin alüminyum/platin elektrotlar arasında farklı yönlü kutuplanmalara verdiği cevaplar.

Platin/alüminyum elektrotlarda, platin/platin elektrotlarda da görüldüğü gibi herhangi bir histerezise rastlanmamıştır. Bu ölçümler her molaritedeki jellerde ve tüm şişme derecelerinde alınmış, fakat tekrardan kaçınmak açısından sadece bir jel örneği için elde edilen grafikler verilmiştir. Alüminyum elektrodu anot olarak kutuplayıp

oksit tabakası oluşumu gözledikten sonra elde edilen diyot eğrisinin her yöndeki kutuplamaya aynı şekilde cevap vermesi yapılacak jel diyotun kararlılığı açısından iyi bir motivasyon sağlamaktadır.

Şekil 5.34’de PAAm jelinin alüminyum/alüminyum elektrotlar arasında farklı yönlü kutuplamalara verdiği cevap görülmektedir. Alüminyum/alüminyum elektrotlar arasındaki jel her yöndeki kutuplamaya farklı şekilde cevap vermektedir. Bu kutuplamalardaki akım – gerilim eğrisinde histerezise rastlanmaktadır. Bu ölçümde her iki kutuptaki elektrodun alüminyum olması ve anotun sürekli olarak değiştirilmesi, oksit tabakanın iki elektrotta da oluşmasına neden olmaktadır. Bu ölçüm daha fazla tekrarlanmış olsaydı, iki elektrotta da oksit oluşumundan dolayı, akımın her iki yönde sıfıra yakınsayacaktı.



Şekil 5.34: 4 Molar PAAm jelinin alüminyum elektrotlar arasında farklı yönlü kutuplanmalara verdiği cevaplar.

Bu bölümde farklı morfolojiye sahip hidrojenlerin farklı kontak elektrotları ile yaptıkları kontakların elektriksel ölçümleri açıklanmıştır. Genel olarak benzer sonuçlar elde edilmiş fakat tekrardan kaçınmak amacıyla sadece belirli ölçümlerin grafikleri verilmiştir. Sıradaki bölümde, bu ölçümler yorumlanarak, bir sonuca bağlanacak ve gelecek çalışmalar ile ilgili öneriler verilecektir.

6. SONUÇ VE ÖNERİLER

Bu çalışma sırasında, farklı monomer ve çapraz bağlayıcı konsantrasyonuna sahip poliakrilamid jelleri sentezlenmiş ve farklı metaller (platin, alüminyum) ile kontak ettirilerek elektriksel özellikleri incelenmiştir. Kullanılan elektrotların oluşturduğu sistemin simetrik (platin/hidrojel/platin ya da alüminyum/hidrojel/alüminyum) ve asimetrik (platin/hidrojel/alüminyum) olduğu durumlar ayrı ayrı incelenmiştir.

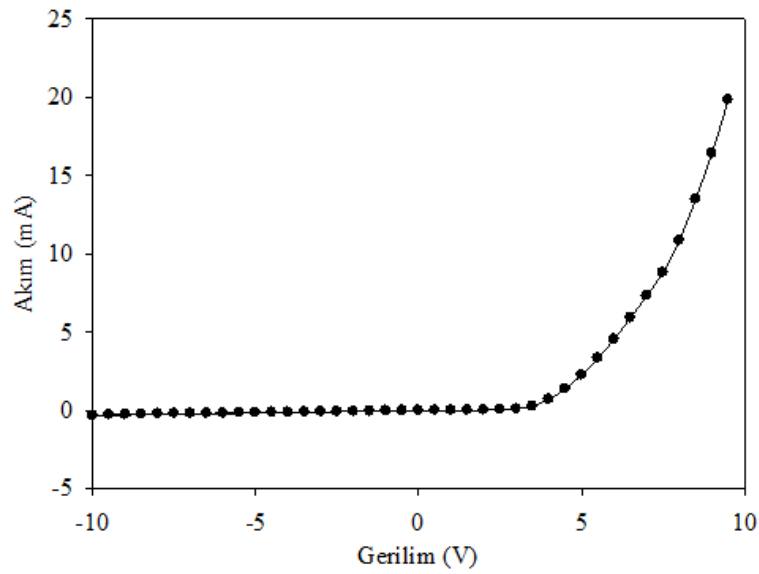
Genellikle hidrojellerin %5–%10'u hidrofilik polimer zincirlerinden, kalan %90–%95'lik bölümü ise sudan oluşmaktadır. Sentezlenen hidrojellerin elektriksel özelliklerinin ayrıntılı olarak anlaşılabilmesi için, öncelikle bu jellerin içerdiği suyun metal kontaklarına etkisi incelenmiştir. İki elektrot ve su tutabilen malzeme ile oluşturulan sisteminin simetrik (platin/su tutabilen malzeme/platin) olduğu durumda yapılan ölçümlerde, kontağın her iki yöndeki gerilime de aynı akım ile cevap verdiği başka bir deyişle omik kontak davranışı sergilediği görülmüştür. Platin elektrotların elektrik alan altında su ile herhangi bir etkileşmeye girmediği ve platin elektrotların yüzeylerinde deney öncesi ve deney sonrasında bir değişiklik olmadığı gözlemlenmiştir.

İki elektrot ve su tutabilen malzeme ile oluşturulan sisteminin simetrik olduğu diğer kombinasyonda (alüminyum/su tutabilen malzeme/alüminyum) yapılan ölçümlerde ise, akımın ilk ölçümde her iki yöndeki kutuplamaya aynı şekilde cevap verdiği, gerilim taramasını üst üste almaya devam ettikçe akımın her iki yönde de benzer şekilde giderek azaldığı görülmüştür. Akımın her ölçümde giderek azalması, alüminyumun elektrolit bir ortamda anot olarak kutuplanması sonucunda üzerinde yüksek dirençli oksit tabakası oluşmasından kaynaklanmaktadır. Anodizasyon adı verilen bu elektrokimyasal süreç ile valve metaller olarak adlandırılan alüminyum, zirkonyum, niyobyum, titanyum gibi metaller üzerinde doğrultucu özelliğe sahip anodik oksit film oluşumu gözlenmektedir. Alüminyum/alüminyum elektrotlar ile oluşturulan kontakta ilk anda omik karakter gözlenmekte, fakat üst üste alınan gerilim taraması sonucu oksit oluşumu nedeni ile elektronik iletkenlik engellenmekte ve akım

iki yönde de giderek azalmaktadır. Asimetrik (platin/alüminyum) kontak durumunda alınan ölçümlerde ise, akımın ilk taramada her iki yöndeki kutuplamaya aynı akımla cevap verdiği yani omik kontak gibi davrandığı görülmüştür. Gerilim taraması üst üste alınmaya devam ettiğinde alüminyum elektrodun anot olarak kutuplandığı her ölçümde akımın giderek azaldığı, platin levhanın anot olarak kutuplandığı her ölçümde ise akımın neredeyse aynı değerle cevap verdiği görülmüştür. Üst üste alınan ölçümler sonucunda, alüminyum levha üzerinde oksit oluşumundan dolayı akımın daha az geçtiği, fakat platin elektrotta bir reaksiyon meydana gelmediği için yani oksit oluşumu gözlenmediği için akımın azalmadığı ve her ölçümde ilk gösterdiği değere yakın akım değerleri ile cevap verdiği görülmüştür. Akımın bir yönde sabit bir değerde iken diğer yönde giderek azalması, kontakın omik kontak karakterinden doğrultucu kontak karakterine geçmesine sebep olmakta ve sonuç olarak akımı tek yönde geçirebilen diyot karakteri gösteren bir ara yüz oluşmaktadır.

Hidrojellerin içindeki suyun bu kontaklara etkisi incelendikten sonra, farklı molaritede monomer ve çapraz bağlayıcı içerecek şekilde sentezlenen jeller ile aynı ölçümler tekrarlanmıştır. Platin elektrotların kullanıldığı simetrik durumda (platin/hidrojel/platin) kontakın her iki yöndeki kutuplanmaya da aynı akım değeri ile cevap verdiği yani omik kontak etkisi gösterdiği görülmüştür. Bu sonuç, su tutabilen malzeme ölçümlerinde görülen sonuç ile aynıdır. Alüminyum elektrotların kullanıldığı simetrik durumda (alüminyum/hidrojel/alüminyum) ise, alınan ilk ölçümde akımın her iki yöndeki kutuplamaya yaklaşık aynı cevabı verdiği, fakat ölçümler üst üste alındıkça iki yöndeki akımların giderek sıfıra yaklaştığı görülmüştür. Alüminyum üzerinde yüksek dirençte anodik oksit tabaka oluşumundan dolayı akımın azaldığı gözlenmiştir. Sistemin simetrisinin kaldırıldığı ve bir hidrojin alüminyum ve platin elektrotlar arasında sandviç edildiği durumda ise, ilk gerilim taramasında akımın her iki yöndeki kutuplamaya aynı değerle cevap verdiği, fakat alüminyumun anot olarak kutuplandığı her ölçümde bu yöndeki akımın adım adım azaldığı görülmektedir. Saf su tutabilen malzeme ile yapılan asimetrik ölçüm ile karşılaştırıldığında, doğrultucu kontak etkisinin arttığı ve oksit oluşumunun hızlandığı yani hidrojin bu sistemde katalizör etkisi gösterdiği gözlenmiştir. Alüminyum levhanın deney öncesi ve deney sonrası çekilen resimlerinden de oksit oluşumun daha etkili olduğu görülmüştür.

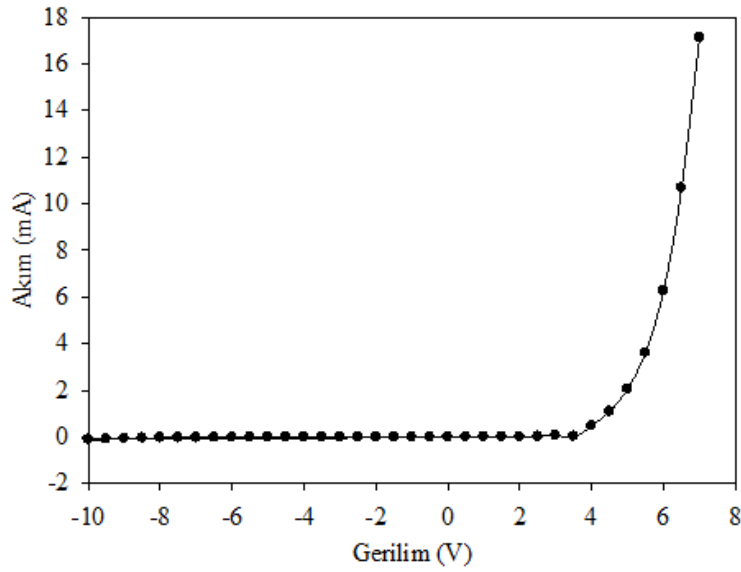
Sentezlenen hidrojenlerin alüminyum ve platin elektrotlar arasına konması ile doğrultucu kontak etkisi gözlenmesinin ardından, bu kontakların doğrultucu etkisinin hangi parametreler ile değişiklik gösterdiğinin bulunabilmesi amacıyla, farklı monomer ve çapraz bağlayıcı konsantrasyonu içeren jellerle deneyler tekrarlanmıştır. Bu deneylerin sonucunda stokiyometrik oranın yarısı kadar çapraz bağlayıcı içeren jellerde, monomer konsantrasyonu arttıkça doğrultma oranının arttığı, 1.75 kat şişme derecesinde maksimum doğrultma gösterdiği ve bu doğrultmanın 9.5 V için 68 kata kadar çıktığı gözlemlenmiştir. Bu doğrultma oranına ait akım – gerilim eğrisi Şekil 6.1’de gösterilmiştir.



Şekil 6.1: Stokiyometrik oranın yarısında çapraz bağlayıcı içeren jellerde maksimum doğrultmanın elde edildiği akım – gerilim eğrisi.

Stokiyometrik oranın iki katı miktarında çapraz bağlayıcı içeren jeller ile yapılan ölçümler sonucunda ise, kontakların gösterdiği doğrultma oranlarının monomer molaritesi ve şişme derecesi ile giderek arttığı görülmüştür. Bu jeller için gözlemlenen maksimum doğrultma oranı, 5 molar monomer konsantrasyonuna sahip jelin, kuru hal kütlelerinin 3.00 katı kadar şişirildiği durumda gözlenmiştir. Bu oranın 7 V için 830 kat düzeltmeye sahip olduğu görülmüştür. Çok daha büyük değerlere çıkabilecek olan bu kontak, ölçüm cihazının kapasitesi nedeniyle daha fazla ölçüm almayarak durdurulmuştur. Bu jel için gözlenen akım – gerilim eğrisi Şekil 6.2’de gösterilmiştir. Sentezlenen jellerde, çapraz bağlayıcı konsantrasyonunun arttırılması ile doğrultma oranının artması şu şekilde yorumlanabilmektedir. Jellerde çapraz bağlayıcı

molekölünün konsantrasyonunun arttırılması ile jel içerisindeki odacıklar daha sıkı bir yapıya bürünecek ve bu odacıklar içerisinde hapsedilen su moleküllerinin mobilitesi azalacaktır. Alüminyum yüzeyine temas eden suyun daha stabil olması, OH^- ve O^{2-} anyonları ile Al^{+3} kasyonlarının daha kolay reaksiyona girmesine yardımcı olacak ve oksit oluşumunu hızlandıracaktır. Oksit oluşumunun daha hızlı olduğu durumlarda, aynı gözlem süresi içinde oluşan doğrultma oranlarının daha yüksek olduğu görülecektir. Yapılan gerilim taraması ölçümlerinde de, çapraz bağlayıcı konsantrasyonunun arttırılması ile anodik akımın çok daha hızlı sıfıra gittiği başka bir deyişle oksit tabakasının daha hızlı oluştuğu gözlenmiştir. (Oksit oluşum hızı; stokiometrik oranın iki katında çapraz bağlayıcı içeren hidrojel > stokiometrik oranda çapraz bağlayıcı içeren jeller > stokiometrik oranın yarısında çapraz bağlayıcı içeren jeller > saf su tutabilen malzeme)



Şekil 6.2: Stokiometrik oranın iki katında çapraz bağlayıcı içeren jellerde maksimum doğrultmanın elde edildiği akım – gerilim eğrisi.

Üst üste alınan elektriksel ölçümlerde tarama sayısını arttırdıkça, başka bir ifade ile alüminyum levhanın anot olarak kutuplanma sayısını arttırdıkça, gözlenen doğrultma oranının her jel için lineer olarak arttığı gözlenmiştir. Alüminyum elektrodun yüzeyinde anodik oksit oluşmakta ve bu yöndeki direnç arttığından gözlenen akım (I_-) azalmaktadır. Karşı elektrot olarak kutuplanan platin levha için bir oksit oluşumu gözlenmediğinden, bu yönde geçen akımda (I_+) bir azalma gözlenmeyeceğinden doğrultma oranının (I_+/I_-) her tarama için artması beklenen bir sonuçtur.

Gerilim taraması ile alınan ölçümlerin sonuçlarına göre, uygulanan gerilim arttıkça gözlenen doğrultma oranı artmaktadır. Alüminyum üzerinde oluşan oksit tabakasının kalınlığını belirleyen birincil faktörün uygulanan gerilim olduğu literatürde bilinmektedir. Gerilimin arttırılması alüminyum oksit tabaka kalınlığını arttıracığından bu yöndeki akımın (I_-) azalmasına sebep olacak, platin yönündeki kutuplamada ise yük taşıyıcı iyonların hareketini arttırdığından bu yöndeki akımı (I_+) arttıracaktır. Gözlenen doğrultma oranı, bu iki yöndeki akımın oranlanması ile bulunduğu (I_+/I_-) artacaktır. Ayrıca yapılan sabit gerilim ölçümlerinde de, uygulanan gerilimin arttırılmasının doğrultma oranını arttırdığı görülmüştür.

Bu çalışmanın bir bölümünde, hidrojel ile oluşturulan bu kontakların akım – gerilim eğrilerinde bir histerezis olup olmadığı araştırılmıştır. Hem simetrik (platin/hidrojel/platin) hem de asimetrik (platin/hidrojel/alüminyum) durum için gerilim taraması ne yönde yapılırsa yapılsın, akım – gerilim karakterinin değişmediği gözlenmiştir. Başka bir ifade ile akım karakterinde herhangi bir histerezise rastlanmamıştır. Platin levhalarla alınan ölçümler boyunca platin levha kararlılığını koruduğu için bu levha ile hidrojel arasında bir reaksiyon gözlenmediğinden, akım – gerilim eğrisinde bir değişiklik gözlenmemesi beklenen bir sonuçtur. Hidrojin, platin ve alüminyum levhalar arasına sandviç edilmesi ile yapılan kontakta oksit oluşumu gözleendiğinden ve oluşan oksidin kararlı yapısından dolayı bir histerezis oluşmamıştır. Ayrıca hidrojel ile oluşturulacak jel diyotun kararlılığı açısından histerezisin gözlenmemesi büyük bir avantaj sağlayacaktır.

Alüminyum elektrotların kullanıldığı simetrik durumda (alüminyum/hidrojel/alüminyum) ise, gerilim taramasının yönünün değiştirilmesinin akım – gerilim karakterini farklılaştırdığı gözlenmiştir. Bu histerezisin nedeni şu şekilde yorumlanabilmektedir; iki elektrodun da alüminyum olması, sistemin iki yönlü olarak oksitlenebileceğini göstermektedir. Sistemin bir yönde kutuplanması ile artık o yöndeki alüminyum eski alüminyum olmayacak ve üzerinde bir oksit tabaka oluşacaktır. Sisteme diğer yönde gerilim uygulanması ile bu sefer diğer yöndeki alüminyum oksitlenecektir. İki alüminyumun da sırayla oksitlenmesi ile akımlar her iki yönde de giderek sıfıra inecektir.

Bu tez çalışmasında, farklı monomer ve çapraz bağlayıcı konsantrasyonuna sahip jeller sentezlenmiş ve bu jellerin alüminyum ve platin metali ile yaptığı kontakların elektriksel özellikleri incelenmiştir. Alüminyum elektrodun hidrojel kontağı ile daha kolay oksitlendiği, bu oksit tabakasının doğrultucu kontak davranışı gösterdiği gözlenmiştir. Doğrultma oranının 7 V'da 829 kat gibi yüksek bir değerde olduğu kontak oluşturulmuştur.

Bu çalışma, hidrojjellerin elektriksel özelliklerinin incelendiği çalışmalarda platin gibi kararlı elektrotların kullanılabileceği, alüminyum gibi valve metallerin üzerinde oksit oluşumu nedeniyle jel hakkında yeterli bilgi veremeyeceği konusuna açıklık getirmiştir. Jelden gelen net etki için platin elektrotların kullanılması gerektiği anlaşılmaktadır. Ayrıca, alüminyum oksit tabakasının doğrultma özelliğinden faydalanılarak jel diyotların üretilebileceği konusunda da öncü bir çalışmadır. Buna karşın, üç farklı çapraz bağlayıcı konsantrasyonunda sentezlenen jeller yerine daha fazla sayıda çapraz bağlayıcı oranına sahip jellerle çalışılabilir, böylece daha verimli oksit oluşumu için gerekli olan jel odacıkları boyutu ile ilgili yorum yapılabilirdi. Ancak bu eksiklik bir sonraki çalışmamıza yön verecektir. Ayrıca çalışmanın daha ileriki adımlarında hidrojjeller, jele kimyasal olarak bağlanan ve üzerinde bulundurduğu karşı iyonlar yardımıyla iyonik iletkenliğe katkıda bulunan özel moleküller (piranin ve maptak) ile katkılандırılacak ve katkılандırma parametresinin doğrultucu kontağı etkisi incelenecektir. Bu çalışma, alüminyum kontağından faydalanılarak jel diyot yapılabilceği konusunda aydınlatıcı olsa da, daha uzun bir çalışma süresi ile endüstriyel diyot üretimi gerçekleştirilebilecektir.

Bir cümleyle ifade edilmek istenirse, bu çalışmada elektrolit olarak hidrojel kullanılması alüminyum üzerindeki oksitlenmeyi çok önemli ölçüde arttırmakta ve hızlandırmaktadır. Böylece akımın yöne bağımlılığını da önemli ölçüde arttırdığı gözlenmiştir. Platin elektrotların kullanılması durumunda ise, jelin iyonik iletkenliği hakkında yeterli bilgi alınabilmektedir.

KAYNAKLAR

- [1] **Grundmann, M.**, (2010). *The Physics of Semiconductors: An Introduction Including Nanophysics and Applications, Graduate Texts in Physics*, Springer.
- [2] **Bower, D.I.**, (2002). *An Introduction to Polymer Physics*, Cambridge University Press, UK.
- [3] **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(1)**, 11–20.
- [4] **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), *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 578–580.
- [5] **Chen, S.A., Fang, Y. ve Lee, H.T.**, (1993). Polyacrylic acid-doped polyaniline as *p*-type semiconductor in Schottky barrier electronic device, *Synthetic Metals*, **57(1)**, 4082–4086, <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/037967799390561A>, proceedings of the International Conference on Science and Technology of Synthetic Metals.
- [6] **Horowitz, G.**, (1998). Organic Field-Effect Transistors, *Advanced Materials*, **10**, 365–377.
- [7] **G. Gustafsson, Y. Cao, G. M. Treacy, F. Klavetter, N. Colaneri and A. J. Heeger**, (1992). Flexible light-emitting diodes made from soluble conducting polymers, *Nature*, **357**, 477–479.
- [8] **Yu, G., Pakbaz, K. ve Heeger, A.J.**, (1994). Semiconducting polymer diodes: Large size, low cost photodetectors with excellent visible–ultraviolet sensitivity, *Applied Physics Letters*, **64(25)**, 3422 –3424.
- [9] **Hegedus, L., Kirschner, N., Wittmann, M., Simon, P., Noszticzius, Z., Amemiya, T., Ohmori, T. ve Yamaguchi, T.**, (1999). Nonlinear effects of electrolyte diodes and transistors in a polymer gel medium, *Chaos: An Interdisciplinary Journal of Nonlinear Science*, **9(2)**, 283–297, <http://link.aip.org/link/?CHA/9/283/1>.
- [10] **Iván, K., Wittmann, M., Simon, P.L., Noszticzius, Z. ve Vollmer, J.**, (2004). Electrolyte diodes and hydrogels: Determination of concentration and *pK*

value of fixed acidic groups in a weakly charged hydrogel, *Phys. Rev. E*, **70**, 061402, <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevE.70.061402>.

- [11] **Alveroğlu, E.**, (2010). *Hafızalandırılmış polimerik jellerin spektroskopik ve elektriksel özelliklerinin incelenmesi*, İstanbul Teknik Üniversitesi (doktora tezi).
- [12] **Correia DeSá, I. ve Thompson, G.**, (2007). *Anodic oxides on Al-Nb alloys and niobium*, Dissertation of University of Manchester, School of Materials.
- [13] **Eftekhari, A.**, (2008). *Nanostructured materials in electrochemistry*, Wiley-VCH.
- [14] **Haring, H.E.**, (1952). The Mechanism of Electrolytic Rectification, *Journal of The Electrochemical Society*, **99(1)**, 30–37, <http://link.aip.org/link/?JES/99/30/1>.
- [15] **Gordienko, P., Panin, E., Dostovalov, V. ve Usoltse, V.**, (2008). Current-Voltage Characteristics of the Metal–Oxide–Electrolyte System when Polarizing Electrodes with Pulse Voltage, *Pacific Science Review*, **10(3)**, 300–306.
- [16] **Shinohara, S. ve Hoshino, R.**, (1952). The Electrolytic Aluminum-Oxide Rectifier, *Journal of the Faculty of Science, Hokkaido University*, **4(2)**, 140–146.
- [17] **Chang, C.Y. ve Wang, G.J.**, (2011). Anodic Aluminum Oxide Diodes, *Japanese Journal of Applied Physics*, **50(7)**, 075201 – 4 sayfa, <http://jjap.jsap.jp/link?JJAP/50/075201/>.
- [18] **So, J.H., Koo, H.J., Dickey, M.D. ve Velez, O.D.**, (2012). Ionic Current Rectification in Soft-Matter Diodes with Liquid-Metal Electrodes, *Advanced Functional Materials*, **22(3)**, 625–631, <http://dx.doi.org/10.1002/adfm.201101967>.
- [19] **Rubinstein, M. ve Colby, R.**, (2003). *Polymer physics*, Oxford University Press, USA.
- [20] **Saçak, M.**, (2004). *Polimer Kimyası*, Gazi Kitabevi, Ankara.
- [21] **Saçak, M.**, (1998). *Polimer Kimyasına Giriş*, A.Ü.F.F. Döner Sermaye İşletmesi Yayınları, Ankara.
- [22] **Osada, Y., G.J.P. ve Tanaka, Y.**, (2004). Polymer Gels, *Journal of Macromolecular Science, Part C - Polymer Reviews*, **C44**, 87–112.
- [23] **Laftah, W., A.H.S. ve Ibrahim, A., N.**, (2011). Polymer Hydrogels: A Review, *Polymer-Plastics Technology and Engineering*, **50**, 051121 – 4 sayfa.
- [24] **Jabbari, E., T.J. ve Sarvestani, A.S.**, (2007). Swelling Characteristics of Acrylic Acid Polyelectrolyte Hydrogel in a DC Electric Field, *Smart Materials and Structures*, **16**, 1614 – 1620.
- [25] **Alveroglu, E. ve Yilmaz, Y.**, (2010). Synthesis of *p*- and *n*- type Gels Doped With Ionic Charge Carriers, *Nanoscale Research Letters*, **5**, 559–565.

- [26] **Young, R.J. ve Lovell, P.A.**, (2002). *Introduction to Polymers, 2nd Edition*, Nelson Thornes Ltd., UK.
- [27] **Carothers, W.H.**, (1929). Studies on polymerization and ring formation. I. An introduction to the general theory of condensation polymers, *Journal of the American Chemical Society*, **51**, 2548–2559.
- [28] **Billmeyer, F.W.**, (1984). *Textbook of Polymer Science, 3th Edition*, John Wiley and Sons, Inc., USA.
- [29] **Baysal, B.**, (1994). *Polimer Kimyası, Genişletilmiş 2. Baskı*, ODTÜ Basım İşliğı, Ankara.
- [30] **Peacock, A.J. ve Calhoun, A.**, (2006). *Polymer Chemistry: Properties and Applications*, Hanser Publishers, Munich.
- [31] **Flory, P.J.**, (1941). Molecular size distribution in three dimensional polymers, *Journal of the American Chemical Society*, **63**, 3083–3100.
- [32] **Stockmayer, W.H.**, (1943). Theory of molecular size distribution and gel formation in branched-chain polymers, *Journal of Chemical Physics*, **11**, 45–55.
- [33] **Sahimi, M.**, (1994). *Applications of Percolation Theory*, Taylor and Francis, USA.
- [34] **Brinker, C. ve Scherer, G.**, (1990). *Sol-gel science: the physics and chemistry of sol-gel processing*, Academic Press.
- [35] **Stauffer, D.**, (1976). Gelation in concentrated critically branched polymer solutions. Percolation scaling theory of intramolecular bond cycles, *Journal of Chemical Society, Faraday Trans.*, **72**, 1354–1364.
- [36] **Zallen, R.**, (2008). *The Physics of Amorphous Solids*, John Wiley and Sons, New York.
- [37] **Url-1**, Rensselaer Polytechnic Institute: The science of I.T. lectures, <<http://www.rpi.edu/dept/phys/ScIT/InformationProcessing/semicond/>>, alındığı tarih; 11.03.2011.
- [38] **Hummel, R.E.**, (2011). *Electronic Properties of Materials, 4th Edition*, Springer Science and Business Media, USA.
- [39] **Nalwa, H.S.**, (2001). *Handbook of Advanced Electronic and Photonic Materials and Devices*, Academic Press, USA.
- [40] **Freund, M.S. ve Deore, B.A.**, (2007). *Self-Doped Conducting Polymers*, John Wiley and Sons, Canada.
- [41] **Sperling, L.H.**, (1992). *Introduction to Physical Polymer Science, 2nd Edition*, John Wiley and Sons, Inc., USA.
- [42] **Callister, W. D. ve Rethwisch, D.**, (2008). *Fundamentals of Materials Science and Engineering, 3th Edition*, John Wiley and Sons Inc., USA.

- [43] **Akat, E.**, (2010). *Katıhal Fiziği Temelleri*, Papatya Yayıncılık, İstanbul.
- [44] **Zoski, C.G.**, (2007). *Handbook of Electrochemistry*, Elsevier, USA.
- [45] **Saraç, S.**, (t.y.). *Elektrokimya*, İTÜ Yayınları, İstanbul.
- [46] **Mohammad, F.**, (2007). *Specialty polymers: materials and applications*, I. K. International Pvt Ltd, New Delhi.
- [47] **Guo, J.**, (2010). *Development of Ion Conductive Polymer Gel Electrolytes and Their Electrochemical and Electromechanical Behaviour Studies*, Dissertation of The Graduate Faculty of The University of Akron.
- [48] **Shamsudeen, R.K., Nair, S. ve Jayakumari, V.G.**, (2005). Equilibrium Swelling, Conductivity and Electroactive Characteristic of Polyacrilamide Hydrogels, *Indian Journal of Engineering and Materials Sciences*, **13**, 62–68.
- [49] **Pissis, P. ve Kyritsis, A.**, (1997). Electrical Conductivity Studies in Hydrogels, *Solid State Ionics*, **97**, 105–113.
- [50] **Mansfeld, F.**, (1995). Use of electrochemical impedance spectroscopy for the study of corrosion protection by polymer coatings, *Journal of Applied Electrochemistry*, **25**, 187–202, <http://dx.doi.org/10.1007/BF00262955>, 10.1007/BF00262955.
- [51] **Rajagopalan, R. ve Iroh, J.O.**, (2001). Development of polyaniline polypyrrole composite coatings on steel by aqueous electrochemical process, *Electrochimica Acta*, **46(16)**, 2443 – 2455, <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0013468601003577>.
- [52] **Akundy, G.S. ve Iroh, J.O.**, (2001). Polypyrrole coatings on aluminum synthesis and characterization, *Polymer*, **42(24)**, 9665 – 9669, <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0032386101005298>.
- [53] **Su, W. ve Iroh, J.O.**, (2000). Electrodeposition mechanism, adhesion and corrosion performance of polypyrrole and poly(N-methylpyrrole) coatings on steel substrates, *Synthetic Metals*, **114(3)**, 225 – 234, <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0379677999003069>.
- [54] **Li, P., Tan, T. ve Lee, J.**, (1997). Corrosion protection of mild steel by electroactive polyaniline coatings, *Synthetic Metals*, **88(3)**, 237 – 242, <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0379677997038605>.
- [55] **Halka, M. ve Nordstrom, B.**, (2010). *Metals and Metalloids, Periodic Table of the Elements vol. 1*, Facts on File Inc., New York.
- [56] **Fathi, H.**, (1997). *Handbook of extractive metallurgy vol. 1: The Metal Industry, Ferrous Metals*, Wiley-VCH.
- [57] **Url-2**, <<http://blog.educastur.es/seminarioies/files/2010/02/metals.pdf>>, alındığı tarih; 25.01.2012.

- [58] **Chatterjee, K.**, (2007). *Uses Of Metals And Metallic Minerals*, New Age International (P) Ltd.
- [59] **Habashi, F.**, (1997). *Handbook of extractive metallurgy vol.3: Precious Metals, Refractory Metals, Scattered Metals, Radioactive Metals, Rare Earth Metals*, cilt 3, Wiley-VCH.
- [60] **Url-3**, <<http://www.matbase.com/material/non-ferrous-metals/other/platinum>>, alındığı tarih; 12.11.2011.
- [61] **Laughton, M.A. ve Warne, D.**, (2003). *Electrical Engineer's Reference Book*, Newnes.
- [62] **Totten, G. ve Mackenzie, D.**, (2003). *Handbook of aluminum: Physical Metallurgy and Processes*, Marcel Dekker, Inc.
- [63] **Habashi, F.**, (1997). *Handbook of extractive metallurgy vol.2: Primary Metals, Secondary Metals, Light Metals*, Wiley-VCH.
- [64] **Bayer, K.J.**, (1894). Process of Making Alumina, *United States Patent*, No: 515895.
- [65] **Url-4**, <<http://www.aluminyumsanayi.com/aluwebsayfaml.html>>, alındığı tarih; 15.10.2011.
- [66] **Kaufman, J.**, (2000). *Introduction to Aluminum Alloys and Tempers*, ASM International, USA.
- [67] **Url-5**, <<http://www.smithmetal.com/downloads/1050A.pdf>>, alındığı tarih; 27.05.2011.
- [68] **Pyun, S. ve Lee, J.**, (2009). *Progress in Corrosion Science and Engineering, Modern Aspects of Electrochemistry*, Springer, New York.
- [69] **Grimes, C., Grimes, C. ve Mor, G.**, (2009). *TiO₂ Nanotube Arrays: Synthesis, Properties, and Applications*, Springer.
- [70] **Vanhumbeeck, J.** *In situ monitoring of the internal stress evolution during titanium thin film anodising*, Presses univ. de Louvain.
- [71] **Silva, G. ve Parpura, V.**, (2011). *Fundamental Biomedical Technologies: Nanotechnology for Biology and Medicine*, Springer.
- [72] **Dyer, C.K.**, (1974). Electrolytic Rectification and Cathodic Charge Reversibility of Some Valve Metals, *Electrocomponent Science and Technology*, **27**, 121–127.
- [73] **Schmuki, P. ve Virtanen, S.**, (2009). *Nanostructure science and technology: Electrochemistry at the nanoscale*, Springer.
- [74] **Li, F., Zhang, L. ve Metzger, R.M.**, (1998). On the growth of highly ordered pores in anodized aluminum oxide, *Chemistry of Materials*, **10**, 2470–2480.

- [75] **Sieber, I., Hildebrand, H., Friedrich, A. ve Schmuki, P.**, (2006). Initiation of tantalum oxide pores grown on tantalum by potentiodynamic anodic oxidation, *Journal of Electroceramics*, **16**, 35–39.
- [76] **Sieber, I., Hildebrand, H., Friedrich, A. ve Schmuki, P.**, (2005). Formation of self-organized niobium porous oxide on niobium, *Electrochemistry Communications*, **7**, 97–100.
- [77] **Tsuchiya, H. ve Schmuki, P.**, (2004). Thick self-organized porous zirconium oxide formed in H₂SO₄/NH₄F electrolytes, *Electrochemistry Communications*, **6**, 1131–1134.
- [78] **Shin, H., Dong, J. ve Liu, M.**, (2005). Self-organized high aspect ratio porous hafnium oxide prepared by electrochemical anodization, *Electrochemistry Communications*, **7**, 49–52.
- [79] **Oh, H.J., Lee, J.H., Jeong, Y., Kim, Y.J. ve Chi, C.S.**, (2005). Microstructural characterization of biomedical titanium oxide film fabricated by electrochemical method, *Surface and Coatings Technology*, **198**, 247 – 252, <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0257897204010175>.
- [80] **Su, Z. ve Zhou, W.**, (2008). Formation Mechanism of Porous Anodic Aluminium and Titanium Oxides, *Advanced Materials*, **20(19)**, 3663–3667, <http://dx.doi.org/10.1002/adma.200800845>.
- [81] **Bonča, J. ve Kruchinin, S.**, (2008). *Electron transport in nanosystems*, NATO science for peace and security series: Physics and biophysics, Springer.
- [82] **Hickmott, T.W.**, (2007). Electrolyte effects on charge, polarization, and conduction in thin anodic Al₂O₃ films. I. Initial charge and temperature-dependent polarization, *Journal of Applied Physics*, **102(9)**, 093706.
- [83] **Macak, J.M., Sirotna, K. ve Schmuki, P.**, (2005). Self-organized porous titanium oxide prepared in Na₂SO₄/NaF electrolytes, *Electrochimica Acta*, **50(18)**, 3679 – 3684, <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0013468605000642>.
- [84] **Diggle, J.W., Downie, T.C. ve Goulding, C.W.**, (1969). Anodic Oxide Films on Aluminum, *Chemical Reviews*, ACS Publications, 365–405.
- [85] **Schultze, J., Lohrengel, M. ve Ross, D.**, (1983). Nucleation and growth of anodic oxide films, *Electrochimica Acta*, **28(7)**, 973 – 984, <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0013468683851755>.
- [86] **Bengough, G.D. ve Stuart, J.M.**, (1923). *British Patent*, No: 223994.
- [87] **Keller, F., Hunter, M.S. ve Robinson, D.L.**, (1953). Structural Features of Oxide Coatings on Aluminum, *Journal of The Electrochemical Society*, **100(9)**, 411–419, <http://link.aip.org/link/?JES/100/411/1>.

- [88] **Masuda, H. ve Fukuda, K.**, (1995). Ordered Metal Nanohole Arrays Made by a Two-Step Replication of Honeycomb Structures of Anodic Alumina, *Science*, **268(5216)**, 1466–1468, <http://www.sciencemag.org/content/268/5216/1466.abstract>, <http://www.sciencemag.org/content/268/5216/1466.full.pdf>.
- [89] **Oh, H.J., Jeong, Y., Suh, S.J., Kim, Y.J. ve Chi, C.S.**, (2003). Electrochemical characteristics of alumina dielectric layers, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, **64(11)**, 2219 – 2225, <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0022369703002361>.
- [90] **Kamada, K., Tokutomi, M., Enomoto, N. ve Hojo, J.**, (2005). Incorporation of oxide nanoparticles into barrier-type alumina film via anodic oxidation combined with electrophoretic deposition, *J. Mater. Chem.*, **15**, 3388–3394, <http://dx.doi.org/10.1039/B504364F>.
- [91] **Choi, J.**, (2004). *Fabrication of monodomain porous alumina using nanoimprint lithography and its applications*, Halle.
- [92] **Masuda, H., Yamada, H., Satoh, M., Asoh, H., Nakao, M. ve Tamamura, T.**, (1997). Highly ordered nanochannel-array architecture in anodic alumina, *Applied Physics Letters*, **71(19)**, 2770–2772, <http://link.aip.org/link/?APL/71/2770/1>.
- [93] **Macák, J.**, (2008). *Growth of anodic self-organized titanium dioxide nanotube layers*, Nürnberg, Univ. (doktora tezi).
- [94] **Shingubara, S.**, (2003). Fabrication of Nanomaterials Using Porous Alumina Templates, *Journal of Nanoparticle Research*, **5**, 17–30, <http://dx.doi.org/10.1023/A:1024479827507>, 10.1023/A:1024479827507.
- [95] **Lei, Y., Chim, W.K., Sun, H.P. ve Wilde, G.**, (2005). Highly ordered CdS nanoparticle arrays on silicon substrates and photoluminescence properties, *Applied Physics Letters*, **86(10)**, 103106, <http://link.aip.org/link/?APL/86/103106/1>.
- [96] **Wang, Z., Su, Y.K. ve Li, H.L.**, (2002). AFM study of gold nanowire array electrodeposited within anodic aluminum oxide template, *Applied Physics A: Materials Science and Processing*, **74**, 563–565, <http://dx.doi.org/10.1007/s003390100909>, 10.1007/s003390100909.
- [97] **Gang, D., Grimes, A. ve Varghese, O., K.**, (2001). Titanium oxide nanotube arrays prepared by anodic oxidation, *Journal of Materials Research*, 3331–3334.
- [98] **Beranek, R., Tsuchiya, H., Sugishima, T., Macak, J.M., Taveira, L., Fujimoto, S., Kisch, H. ve Schmuki, P.**, (2005). Enhancement and limits of the photoelectrochemical response from anodic TiO_2 nanotubes, *Applied Physics Letters*, **87(24)**, 243114, <http://link.aip.org/link/?APL/87/243114/1>.

- [99] **Schmidt, P.F. ve Schwartz, N.**, (1967). *Electrolytic rectification and conduction mechanisms in anodic oxide films*, 131st National Meeting of The Electrochemical Society in Dallas, Texas.
- [100] **Shinohara, S. ve Hoshino, R.**, (1952). The Electrolytic Aluminum-Oxide Rectifier, *Journal of the Faculty of Science, Hokkaido University, Japan*, **4(2)**, 140–146.
- [101] **Newbery, E.**, (1932). Electrolytic Valve Action and Electrolytic Rectifiers, *Royal Society of London Proceedings Series A*, **137**, 134–145.
- [102] **Sasaki, Y.**, (1960). *p-i-n* junction in the anodic oxide film of tantalum, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, **13(3–4)**, 177 – 186, <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0022369760900019>.
- [103] **Url-6**, <survival-training.info/Library/Chemistry/Electrochemistry/Electrolysis.pdf>, alındığı tarih; 12.03.2011.
- [104] **Url-7**, <<https://www.nationaldiagnostics.com/electrophoresis/article/polyacrylamide>>, alındığı tarih; 11.05.2011.

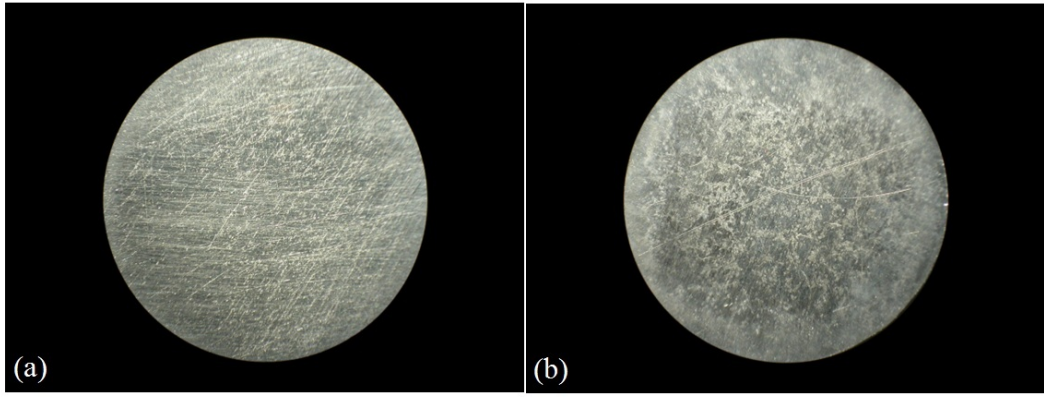
EKLER

EK A: Elektriksel ölçümlerde kullanılan alüminyum elektrotların deney öncesi ve sonrasında çekilmiş yüzey resimleri

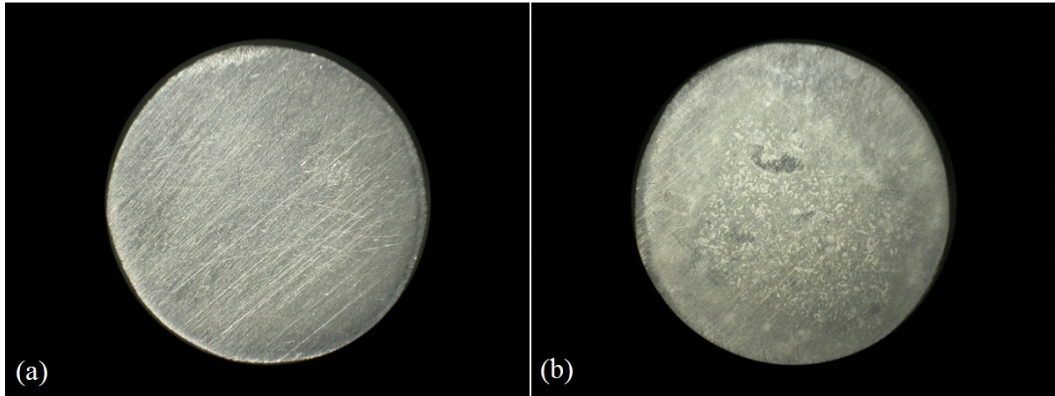
EK B: Farklı miktarda çapraz bağlayıcı içeren jellerin doğrultma oranları değişimi

EK A

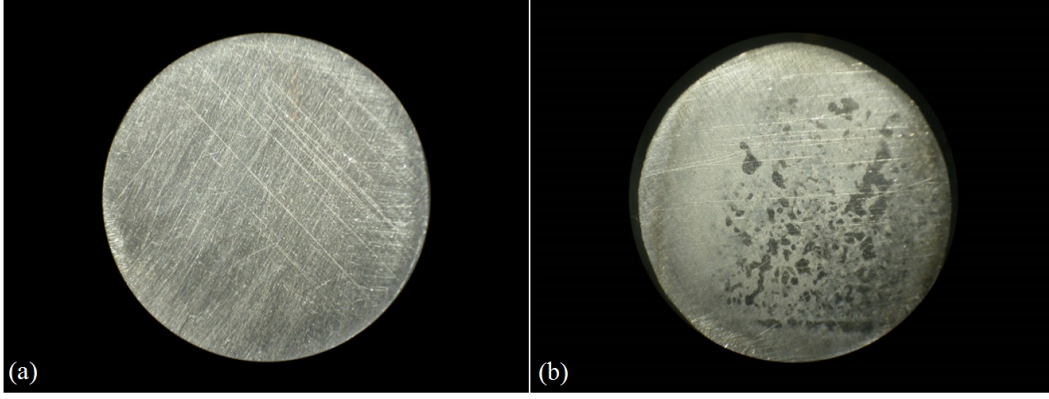
Bu çalışma boyunca alınan elektriksel ölçümlerde kullanılan elektrotların yüzeylerindeki değişimler, deney öncesi ve deney sonrasında incelenmiştir. Platin elektrotların kullanıldığı ölçümlerde, elektrot yüzeyinde herhangi bir değişiklik meydana gelmediği görülmüştür. Alüminyum elektrotların kullanıldığı ölçümlerde ise, deney sonrasında elektrot yüzeylerinde ince, beyaz bir tabaka olduğu gözlenmiştir. Bu elektrotların deney öncesi ve deney sonrasında çekilen resimleri aşağıda verilmiştir.



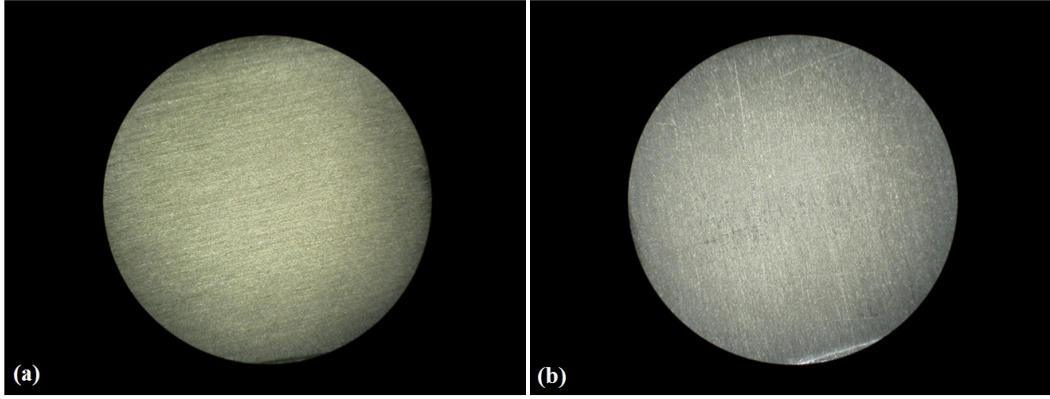
Şekil A.1: Alüminyum/su tutabilen malzeme/alüminyum kontakta çift yönlü tarama deneyinde çekilen alüminyum elektrot resimleri (a) Deney öncesi (katot) (b) Deney sonrası (katot)



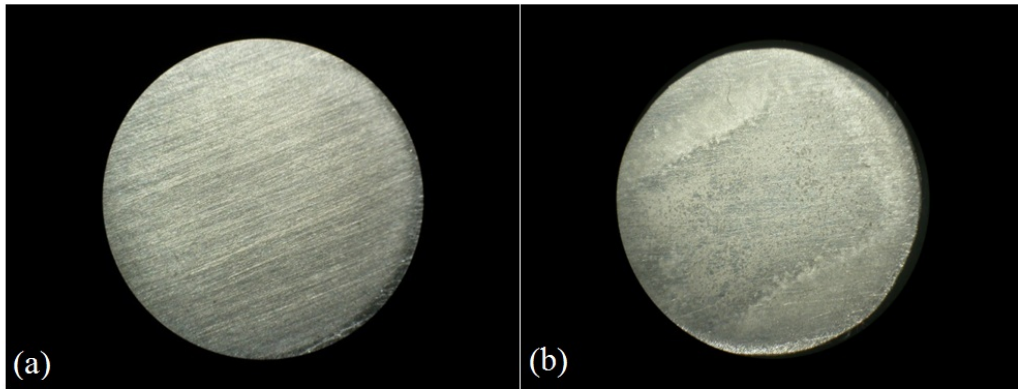
Şekil A.2: Alüminyum/su tutabilen malzeme/alüminyum kontakta çift yönlü tarama deneyinde çekilen alüminyum elektrot resimleri (a) Deney öncesi (anot) (b) Deney sonrası (anot)



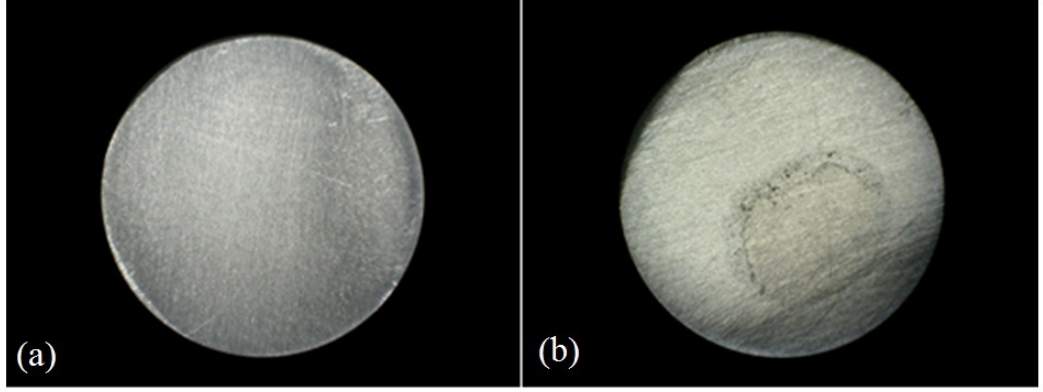
Şekil A.3: Alüminyum/su tutabilen malzeme/alüminyum kontakta tek yönlü tarama deneyinde çekilen alüminyum elektrot resimleri (a) Deney öncesi (anot) (b) Deney sonrası (anot)



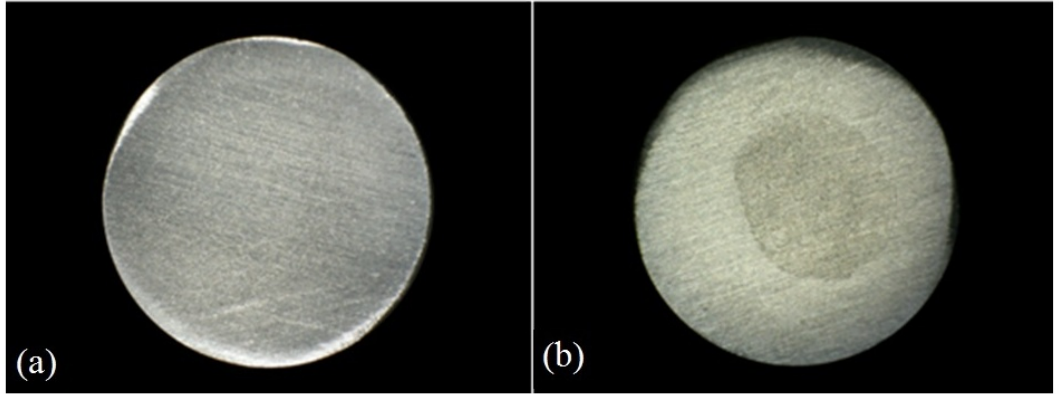
Şekil A.4: Alüminyum/su tutabilen malzeme/alüminyum kontakta tek yönlü tarama deneyinde çekilen alüminyum elektrot resimleri (a) Deney öncesi (katot) (b) Deney sonrası (katot)



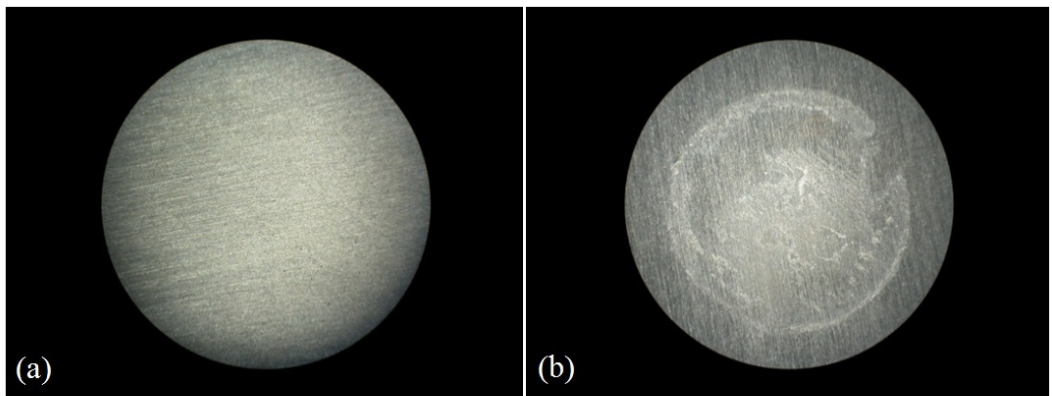
Şekil A.5: Platin/su tutabilen malzeme/alüminyum kontakta çift yönlü tarama deneyinde çekilen alüminyum elektrot resimleri (a) Deney öncesi (anot) (b) Deney sonrası (anot)



Şekil A.6: Alüminyum/hidrojel/alüminyum kontaktağında çift yönlü tarama deneyinde çekilen alüminyum elektrot resimleri (a) Deney öncesi (anot) (b) Deney sonrası (anot)



Şekil A.7: Alüminyum/hidrojel/alüminyum kontaktağında çift yönlü tarama deneyinde çekilen alüminyum elektrot resimleri (a) Deney öncesi (katot) (b) Deney sonrası (katot)



Şekil A.8: Platin/hidrojel/alüminyum kontaktağında çift yönlü tarama deneyinde çekilen alüminyum elektrot resimleri (a) Deney öncesi (anot) (b) Deney sonrası (anot)

EK B

Stokiyometrik oranın 2 katı ve yarısı kadar çapraz bağlayıcı içeren jeller, kuru kütlelerinin 1.25, 1.50, 1.75, 2.00, 3.00 katı kadar kütleyle sahip oluncaya dek saf su ile şişirilmiş, platin/alüminyum levhalar arasına konarak 20 kez üst üste gerilim taraması yapılmıştır. Bu gerilim taraması sonucunda oluşan doğrultma oranları Çizelge B.1’de ve Çizelge B.2’de verilmiştir.

Çizelge B.1: Stokiyometrik oranın yarısı kadar çapraz bağlayıcı içeren jellerin doğrultma oranları.

m/m_0	1 Molar	2 Molar	3 Molar	4 Molar	5 Molar
1.25	3.1435	4.6486	4.7006	7.6354	13.7321
1.50	7.8506	7.9146	5.4181	11.2066	9.7210
1.75	6.0728	11.9185	10.1062	18.1465	60.5782
2.00	3.7602	5.4958	6.8824	5.3575	$> 67.99(\sim 75)^*$
3.00	8.4444	4.1424	5.4057	26.1101	$> 21.87(\sim 28)^*$

Çizelge B.2: Stokiyometrik oranın 2 katı kadar çapraz bağlayıcı içeren jellerin doğrultma oranları.

m/m_0	1 Molar	2 Molar	3 Molar	4 Molar	5 Molar
1.25	1.6220	4.2951	9.8125	10.6430	15.2553
1.50	8.3708	19.6460	18.1913	28.3031	54.3580
1.75	6.0292	15.8367	19.5396	80.3359	128.0736
2.00	3.1743	4.9835	10.6202	124.1333	$> 180.40(\sim 200)^*$
3.00	5.0706	7.4656	15.8786	324.95	$> 828.53(\sim 1926)^*$

* Keithley 6487 model gerilim kaynağı/piko ampermetrenin ölçüm skalasının aşılması sonucu ölçüm alımı durduğundan dolayı, parantez içinde tahmini değerler verilmiştir.

ÖZGEÇMİŞ

Ad Soyad: Sevcan Erdoğan

Doğum Yeri ve Tarihi: İzmir 19.10.1985

Adres: İTÜ Ayazağa Kampüsü, Fen–Edebiyat Fakültesi, Fizik Mühendisliği Bölümü,
Ofis No: B4-117 Maslak–İSTANBUL.

E-Posta: erdogansevcan@itu.edu.tr

Lisans: Yıldız Teknik Üniversitesi, Fizik Bölümü



TEZDEN TÜRETİLEN YAYINLAR/SUNUMLAR

- **Erdogan S.** and Yilmaz Y. 2012: Extended rectification of the ionic current via polyacrylamide hydrogels (*Yazım aşamasında.*)