

T.C.  
YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

FERRİT KATKILI KİTOSAN POLİMER ESASLI  
KOMPOZİT FİMLERİN DİELEKTRİK  
ÖZELLİKLERİNİN GELİŞTİRİLMESİ

**Ecem GÜL**

YÜKSEK LİSANS TEZİ  
Fizik Anabilim Dalı  
Fizik Programı

Danışman  
Doç. Dr. Banu SÜNGÜ MISIRLIOĞLU

Haziran, 2024

T.C.  
YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**FERRİT KATKILI KİTOSAN POLİMER ESASLI  
KOMPOZİT FİLMLEİN DİELEKTRİK ÖZELLİKLERİNİN  
GELİŞTİRİLMESİ**

Ecem GÜL tarafından hazırlanan tez çalışması 11.06.2024 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Fizik Anabilim Dalı Fizik Programı **YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

Doç. Dr. Banu ŞÜNGÜ  
MISIRLIOĞLU  
Yıldız Teknik Üniversitesi  
Danışman

**Jüri Üyeleri**

Doç. Dr. Banu ŞÜNGÜ MISIRLIOĞLU, Danışman  
Yıldız Teknik Üniversitesi

\_\_\_\_\_

Prof. Dr. Hasan TATLIPINAR, Üye  
Yıldız Teknik Üniversitesi

\_\_\_\_\_

Dr. Öğr. Üyesi Ercüment AKAT, Üye  
Yeditepe Üniversitesi

\_\_\_\_\_

Danışmanım Doç. Dr. Banu SÜNGÜ MISIRLIOĞLU sorumluluğunda tarafımda hazırlanan Ferrit Katkılı Kitosan Polimer Esaslı Kompozit Filmlerin Dielektrik Özelliklerinin Geliştirilmesi başlıklı çalışmada veri toplama ve veri kullanımında gerekli yasal izinleri aldığımı, diğer kaynaklardan aldığım bilgileri ana metin ve referanslarda eksiksiz gösterdiğimi, araştırma verilerine ve sonuçlarına ilişkin çarpıtma ve/veya sahtecilik yapmadığımı, çalışmam süresince bilimsel araştırma ve etik ilkelerine uygun davrandığımı beyan ederim. Beyanımın aksinin ispatı halinde her türlü yasal sonucu kabul ederim.

Ecem GÜL

İmza



Bu çalışma, Yıldız Teknik Üniversitesi Bilimsel Araştırma Proje Koordinatörlüğü'nün FYL-2023-5597 numaralı projesi ile desteklenmiştir.

*Bu tez çalışmasını, hayatım boyunca bana ilham veren ve destek olan*

*sevgili aileme ithaf ediyorum...*



## TEŞEKKÜR

---

Bu tez çalışmasının hazırlanmasında bana destek olan ve katkı sağlayan birçok kişi ve kuruma teşekkür etmek isterim.

Öncelikle tez danışmanım Doç. Dr. Banu SÜNGÜ MISIRLIOĞLU hocama değerli bilgi ve deneyimlerini benimle paylaştığı, her aşamada yol gösterici olduğu ve sabrıyla beni motive ettiği için en içten teşekkürlerimi sunarım.

Tez konumuyla ilgili değerli görüş ve önerilerini paylaşan, bilgi ve deneyimleriyle çalışmama katkıda bulunan ve örnek hazırlamalarında laboratuvarlarını kullanmama izin veren Prof. Dr. Hale BERBER hocama katkıları için çok teşekkür ederim. Polimer laboratuvarındaki çalışmalarım sırasında her zaman destek olan Gülşen ASLAN ve Alperen ŞAKAR arkadaşlarıma da teşekkür ederim.

Çalışmalarım sırasında nanoparçacıkların sentezi konusunda değerli katkıları ve destekleri için Prof. Dr. Mustafa GAZİ ve Doç. Dr. Akeem Adeyemi OLADIPO hocalarıma teşekkür ederim.

Araştırmam sırasında bana kaynak sağlayan Yıldız Teknik Üniversitesi Merkez Laboratuvarında görev alan tüm akademik ve idari personellerine çalışmalarımı kolaylaştırdıkları için teşekkür ederim.

Çalışmam boyunca manevi desteğini her zaman hissettiğim ve bana inanan sevgili aileme; özellikle de sabrıyla beni destekleyen anneme, babama ve eşime minnettarım. Ayrıca, araştırmam süresince yanımda olan ve her daim moral veren sevgili dostlarıma da teşekkürlerimi sunarım.

Son olarak, bu çalışmanın gerçekleşmesinde emeği geçen ve bana her türlü desteği sağlayan tüm arkadaşlarıma ve çalışma arkadaşlarıma teşekkür ederim.

Bu çalışma, hepinizin katkılarıyla şekillendi ve anlam kazandı. Hepinize sonsuz teşekkürler..

Ecem GÜL

# İÇİNDEKİLER

<b>SİMGE LİSTESİ</b>	<b>viii</b>
<b>KISALTIMA LİSTESİ</b>	<b>x</b>
<b>ŞEKİL LİSTESİ</b>	<b>xi</b>
<b>TABLO LİSTESİ</b>	<b>xiv</b>
<b>ÖZET</b>	<b>xv</b>
<b>ABSTRACT</b>	<b>xvii</b>
<b>1 GİRİŞ</b>	<b>1</b>
<b>2 GENEL BİLGİLER</b>	<b>5</b>
2.1 Literatür Özeti . . . . .	5
2.2 Polimerler . . . . .	8
2.2.1 Polimerlerin Yapısı . . . . .	8
2.2.2 Polimerlerin Sınıflandırılması . . . . .	10
2.2.3 Kitosan . . . . .	12
2.2.4 Polimerlerin Elektriksel Özellikleri . . . . .	14
2.2.5 Polimerlerin Kullanım Alanları . . . . .	16
2.3 Manyetik Nanoparçacıklar . . . . .	17
2.3.1 Ferrit Malzemelerin Kristal Yapıları ve Spinel Ferritler . . . . .	17
2.3.2 $MgNiFe_2O_4$ Nanoparçacıklar . . . . .	20
2.4 Empedans Spektroskopi Yöntemi . . . . .	22
2.4.1 Dielektrik Özellikler . . . . .	22
2.4.2 Dielektriksel Kutuplanma (Polarizasyon) . . . . .	24
2.4.3 Dielektriklerde Elektrik Alan ve Dielektrik Kayıp . . . . .	28
2.5 Dielektrik Spektrumların Makroskobik Modelleri . . . . .	30
2.5.1 Clausius-Mossotti Eşitliği . . . . .	30
2.5.2 Debye ve Cole-Cole Modeli . . . . .	31
2.5.3 Drude Modeli ve Alternatif İletkenlik . . . . .	36

<b>3</b>	<b>ÖRNEKLERİN HAZIRLANMASI VE KARAKTERİZASYON YÖNTEMLERİ</b>	<b>39</b>
3.1	Örneklerin Hazırlanması . . . . .	39
3.1.1	Nanoparçacıklar için Deneysel Yöntem . . . . .	39
3.1.2	Polimer Kompozit Filmlerin Hazırlanması . . . . .	40
3.2	X-Işını Kırınımı (XRD) Analizi . . . . .	42
3.3	Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) ve Alan Emisyon Taramalı Elektron Mikroskobu (FE-SEM) . . . . .	45
3.4	Fourier Dönüşümlü Kızılaltı (FTIR) Analizi . . . . .	48
3.5	Termogravimetrik Analiz (TG)/ Diferansiyel Termal Analiz (DTA)	52
3.6	Diferansiyel Taramalı Kalorimetri (DSC) . . . . .	56
3.7	Empedans Analizör Ölçümü . . . . .	57
<b>4</b>	<b>BULGULAR VE TARTIŞMA</b>	<b>59</b>
4.1	X-Işını Kırınımı (XRD) Analiz Sonuçları . . . . .	59
4.2	SEM-FESEM Analizleri Görüntüleri . . . . .	62
4.3	Fourier Dönüşümlü Kızılaltı FTIR Analiz Sonuçları . . . . .	69
4.4	Termogravimetrik Analiz (TG)/ Diferansiyel Termal Analiz (DTA) Analiz Sonuçları . . . . .	73
4.5	Diferansiyel Taramalı Kalorimetri (DSC) Analiz Sonuçları . . . . .	80
4.6	Empedans Analizör Ölçüm Sonuçları . . . . .	83
4.6.1	Kompleks Dielektrik Fonksiyonunun Frekansa Bağlı İncelenmesi . . . . .	83
4.6.2	Kompleks Empedans Fonksiyonunun Frekansa Bağlı İncelenmesi . . . . .	91
4.6.3	Kompleks İletkenlik Fonksiyonunun Frekansa Bağlı İncelenmesi . . . . .	96
<b>5</b>	<b>SONUÇ</b>	<b>99</b>
	<b>KAYNAKÇA</b>	<b>104</b>
	<b>TEZDEN ÜRETİLMİŞ YAYINLAR</b>	<b>110</b>

## SİMGE LİSTESİ

---

$A$	Absorbans
$\omega$	Açısal Frekans
$Y$	Admittans
$I$	Akım
$J$	Akım Yoğunluğu
$P_{\infty}$	Anlık Kutuplanma
$I_0$	Arka Plan Spekturumundaki Yoğunluk
$P_A$	Atomik Kutuplanma
$N$	Birim Hacimdeki Atom Sayısı
$\epsilon_0$	Boşluk Permittivitesi
$\lambda$	Dalga Boyu
$\epsilon$	Dielektrik Sabiti
$\epsilon'$	Dielektrik Sabitinin Gerçek Kısmı
$\epsilon''$	Dielektrik Sabitinin İmajiner Kısmı
$D$	Dielektrik Yer Değiştirme
$q$	Dipol Yük
$E$	Elektrik Alan
$f$	Elektromanyetik Radyasyon Frekansı
$P_E$	Elektronik Kutuplanma
$T$	Geçirgenlik
$\sigma$	İletkenlik
$a$	İvme
$C$	Kapasitans

$V$	Kapazitöre Uygulanan Voltaj
$I_R$	Kayıp Akım
$Z$	Kompleks Empedans
$Z'$	Kompleks Empedansın Direnç Bileşeni
$Z''$	Kompleks Empedansın Kapasitif Reaktans Bileşeni
$G$	Konduktans
$P$	Polarizasyon
$l$	Plakalar arası mesafe
$h$	Planck Sabiti



## KISALTMA LİSTESİ

---

CS	Kitosan
DSC	Diferansiyel Taramalı Kalorimetri
DTA	Diferansiyel Termal Analiz
FESEM	Alan Emisyon Taramalı Elektron Mikroskobu
FTIR	Fourier Dönüştümlü Kızılaltı
IR	Kızılaltı Işınım
PE	Polietilen
PMMA	Polimetil Metakrilat
PP	Polipropilen
PVA	Polivinil Alkol
PVAc	Polivinil Asetat
PVC	Polivinil Klorür
PVP	Polivinilpirolidon
SEM	Taramalı Elektron Mikroskobu
TG	Termogravimetrik Analiz
XRD	X-Işını Kırınımı

## ŞEKİL LİSTESİ

Şekil 2.1	Kitinin deasetilasyonu ile kitosanın oluşumu . . . . .	13
Şekil 2.2	Spinel Ferritin Kristal Yapısı . . . . .	19
Şekil 2.3	Paralel plakalı bir kapasitör (a) vakum mevcut olduğunda ve (b) dielektrik malzeme mevcut olduğunda . . . . .	23
Şekil 2.4	Şekilde $q$ büyüklüğündeki iki elektrik yükü arasındaki mesafe $d$ ile ayrılmış olan bir elektrik dipolünün sembolik gösterimi bulunmaktadır. Bu sembolizasyon içerisinde, ilişkili polarizasyon vektörü $p'$ de görülmektedir . . . . .	24
Şekil 2.5	(a) Bir elektrik alanı tarafından dipol üzerine etki eden uygulanan kuvvetler ve tork. (b) Alanla son dipol hizalaması . . . . .	25
Şekil 2.6	(a) Bir vakum için kapasitör plakaları üzerinde depolanan yükün, (b) polarize olmayan bir dielektrikteki dipol düzenlemesinin ve (c) bir dielektrik malzemenin polarizasyonundan kaynaklanan artan yük depolama kapasitesinin şematik gösterimleri . . . . .	26
Şekil 2.7	Tek gevşeme süreli dielektrik sistemlerin Argand grafiği . . . . .	35
Şekil 3.1	Polimer nanokompozitlerin hazırlama aşaması . . . . .	41
Şekil 3.2	Hazırlanan polimer nanokompozit filmler . . . . .	41
Şekil 3.3	Hazırlanan polimer nanokompozit filmler . . . . .	42
Şekil 3.4	Kristalden X-ışını kırınımı . . . . .	43
Şekil 3.5	Bir X-ışını monokromatörü ve dedektörü . . . . .	44
Şekil 3.6	FE-SEM Cihazının Çalışma Prensipleri . . . . .	47
Şekil 3.7	Çift ışınılı (üst) ve tek ışınılı (alt) kızılaltı spektrofotometrelerin enstrümantasyonu. . . . .	52
Şekil 3.8	Termogravimetri cihazının şematik gösterimi . . . . .	53
Şekil 3.9	Termal değişimleri gösteren bir diferansiyel termogram . . . . .	54
Şekil 3.10	Diferansiyel termal analiz cihazının şematik gösterimi . . . . .	56
Şekil 3.11	Diferansiyel taramalı kalorimetri (DSC) cihazının kısımları . . . . .	57
Şekil 4.1	Hazırlanan örneklerin XRD desenleri . . . . .	60
Şekil 4.2	CS/PVA polimerin SEM görüntüsü . . . . .	62
Şekil 4.3	CS/PVA-%1Mg <sub>0,7</sub> Ni <sub>0,3</sub> Fe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> katkı polimerin SEM görüntüsü . . . . .	63
Şekil 4.4	CS/PVA-%5Mg <sub>0,7</sub> Ni <sub>0,3</sub> Fe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> katkı polimerin SEM görüntüsü . . . . .	64
Şekil 4.5	CS/PVA-%10Mg <sub>0,7</sub> Ni <sub>0,3</sub> Fe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> katkı polimerin SEM görüntüsü . . . . .	65

<b>Şekil 4.6</b>	CS/PVA-%15 $Mg_{0.7}Ni_{0.3}Fe_2O_4$ katkılı polimerin SEM görüntüsü	65
<b>Şekil 4.7</b>	CS/PVA-%20 $Mg_{0.7}Ni_{0.3}Fe_2O_4$ katkılı polimerin SEM görüntüsü	66
<b>Şekil 4.8</b>	Toz halinde $Mg_{0.7}Ni_{0.3}Fe_2O_4$ taneciklerin FESEM görüntüsü	67
<b>Şekil 4.9</b>	CS/PVA – %1 $Mg_{0.7}Ni_{0.3}Fe_2O_4$ katkılı kitosan polimerin FESEM görüntüsü	68
<b>Şekil 4.10</b>	CS/PVA – %5 $Mg_{0.7}Ni_{0.3}Fe_2O_4$ katkılı kitosan polimerin FESEM görüntüsü	68
<b>Şekil 4.11</b>	Hazırlanan (a) CS/PVA (b) CS/PVA – %1 $Mg_{0.7}Ni_{0.3}Fe_2O_4$ (c)CS/PVA – %5 $Mg_{0.7}Ni_{0.3}Fe_2O_4$ (d)CS/PVA – %10 $Mg_{0.7}Ni_{0.3}Fe_2O_4$ (e)CS/PVA – %15 $Mg_{0.7}Ni_{0.3}Fe_2O_4$ (f)CS/PVA – %20 $Mg_{0.7}Ni_{0.3}Fe_2O_4$	70
<b>Şekil 4.12</b>	CS ve PVA arasında moleküller arası hidrojen bağlarının oluşumu için a'da 2D ve b'de 3D şematik diyagramı	72
<b>Şekil 4.13</b>	CS/PVA örneğine ait TGA-DTG grafiği	75
<b>Şekil 4.14</b>	$Mg_{0.7}Ni_{0.3}Fe_2O_4$ malzemesine ait TGA-DTG grafiği	76
<b>Şekil 4.15</b>	CS/PVA polimer matrisi ve ağırlıkça %1, %5, %10, %15 ve %20 oranında $Mg_{0.7}Ni_{0.3}Fe_2O_4$ katkılandırılmış kompozit örneklerinin TGA grafiği	77
<b>Şekil 4.16</b>	CS/PVA polimer matrisi ve ağırlıkça %1, %5, %10, %15 ve %20 oranında $Mg_{0.7}Ni_{0.3}Fe_2O_4$ katkılandırılmış kompozit örneklerinin DTG grafiği	78
<b>Şekil 4.17</b>	CS/PVA örneğine ait DSC termogramı	81
<b>Şekil 4.18</b>	Tüm örneklere ait DSC termogramları	82
<b>Şekil 4.19</b>	Farklı oranlarda katkılı $Mg_{0.7}Ni_{0.3}Fe_2O_4$ CS/PVA polimer filmlerin frekansa bağlı $\epsilon'$ değişimi	84
<b>Şekil 4.20</b>	Farklı oranlarda katkılı $Mg_{0.7}Ni_{0.3}Fe_2O_4$ CS/PVA polimer filmlerin frekansa bağlı $\epsilon'$ değişimi	84
<b>Şekil 4.21</b>	Çeşitli frekanlarda, artan katkı oranına bağlı olarak polimer filmlerin $\epsilon'$ değişimi	87
<b>Şekil 4.22</b>	Farklı oranlarda katkılı $Mg_{0.7}Ni_{0.3}Fe_2O_4$ CS/PVA polimer filmlerin frekansa bağlı $\epsilon''$ değişimi	89
<b>Şekil 4.23</b>	Farklı oranlarda katkılı $Mg_{0.7}Ni_{0.3}Fe_2O_4$ CS/PVA polimer filmlerin frekansa bağlı $\epsilon''$ değişimi	89
<b>Şekil 4.24</b>	Çeşitli frekanlarda, artan katkı oranına bağlı olarak polimer filmlerin $\epsilon''$ değişimi	90
<b>Şekil 4.25</b>	Katkısız ve farklı oranlarda $Mg_{0.7}Ni_{0.3}Fe_2O_4$ katkılı CS/PVA polimer filmlerin frekansa bağlı $Z'$ değişimi	91
<b>Şekil 4.26</b>	%10, %15, %20 oranlarında $Mg_{0.7}Ni_{0.3}Fe_2O_4$ katkılı CS/PVA polimer filmlerin frekansa bağlı $Z'$ değişiminin ayrı gösterimi	92

<b>Şekil 4.27</b> Katkısız ve farklı oranlarda $Mg_{0.7}Ni_{0.3}Fe_2O_4$ katkılı CS/PVA polimer filmlerin frekansa bağlı $Z''$ değişimi . . . . .	93
<b>Şekil 4.28</b> %10, %15, %20 oranlarında $Mg_{0.7}Ni_{0.3}Fe_2O_4$ katkılı CS/PVA polimer filmlerin frekansa bağlı $Z''$ değişiminin ayrı gösterimi . . . .	94
<b>Şekil 4.29</b> %10, %15, %20 oranlarında $Mg_{0.7}Ni_{0.3}Fe_2O_4$ katkılı CS/PVA polimer filmlerin frekansa bağlı $\sigma_{AC}$ değişiminin ayrı gösterimi . . .	96



## TABLO LİSTESİ

<b>Tablo 2.1</b>	Farklı Spinel Ferrit Türleri . . . . .	19
<b>Tablo 3.1</b>	Elde edilen örneklerin kodları ve içerikleri tabloda verilmiştir. . .	42
<b>Tablo 4.1</b>	Katkısız CS/PVA polimer filmi, $Mg_{0.7}Ni_{0.3}Fe_2O_4$ nanoparçacıklarına ve ağırlıkça %15 ve %20 oranlarında nanoparçacık katkılı CS/PVA polimer filmlere ait X-ışını kırınım desenlerinin bazı karakteristik pik değerleri. . . . .	61
<b>Tablo 4.2</b>	DTG eğrilerinden elde edilen $T_{\%5}$ , $T_{\%10}$ ve $T_{\%50}$ karşılık geldiği sıcaklık değerleri ile 800 °C'deki kül miktarlarının gösterimi. . .	73
<b>Tablo 4.3</b>	DTG eğrilerinden elde edilen aşama I için sıcaklık aralıkları, $T_{maks}$ değerleri ve kütle kayıp miktarlarının gösterimi. . . . .	73
<b>Tablo 4.4</b>	DTG eğrilerinden elde edilen aşama II için sıcaklık aralıkları, $T_{maks}$ değerleri ve kütle kayıp miktarlarının gösterimi. . . . .	73
<b>Tablo 4.5</b>	DTG eğrilerinden elde edilen aşama III için sıcaklık aralıkları, $T_{maks}$ değerleri ve kütle kayıp miktarlarının gösterimi. . . . .	74
<b>Tablo 4.6</b>	DTG eğrilerinden elde edilen aşama IV için sıcaklık aralıkları, $T_{maks}$ değerleri ve kütle kayıp miktarlarının gösterimi. . . . .	74
<b>Tablo 4.7</b>	DSC eğrilerinden elde edilen sıcaklık aralıkları, $T_{maks}$ ve $T_{erime}$ değerlerinin gösterimi. . . . .	82
<b>Tablo 4.8</b>	Bazı frekans değerlerinde örneklerin $\varepsilon'$ değerinin değişimi. . . .	86
<b>Tablo 4.9</b>	Bazı frekans değerlerinde örneklerin $\varepsilon''$ değerinin değişimi. . . .	91

## Ferrit Katkılı Kitosan Polimer Esaslı Kompozit Filmlerin Dielektrik Özelliklerinin Geliştirilmesi

Ecem GÜL

Fizik Anabilim Dalı Yüksek Lisans Tezi

Danışman: Doç. Dr. Banu SÜNGÜ MISIRLIOĞLU

Tezin amacı, kitosan esaslı  $Mg_{0.7}Ni_{0.3}Fe_2O_4$  parçacık katkı biyopolimer nanokompozit filmlerin dielektrik özelliklerinin geliştirilmesi üzerine bir araştırmayı sunmaktır. Polimer nanokompozitler, elektronik, medikal ve otomotiv gibi birçok sektörde geniş potansiyel uygulamalara sahiptir. Bu malzemeler, yüksek performans özellikleri ve çok yönlü kullanımlarıyla dikkat çekmektedir. Kompozitler için kullanılacak polimerlerin seçiminde çevreye duyarlı, toksit özelliği bulunmayan, doğal kaynaklardan üretilmiş malzemelerin tercih edilmesi sürdürülebilir kaynak kullanımı bakımından büyük öneme sahiptir. Bu çalışma, nanokompozit malzemelerin hazırlanması, karakterizasyonu ve dielektrik özelliklerinin analizini içermektedir. Nanokompozitler, manyetik karıştırıcıda distile su içinde disperse edilen  $Mg_{0.7}Ni_{0.3}Fe_2O_4$  nanoparçacıklarının kitosan ve polivinilalkol çözeltileri içine eklenmesiyle hazırlanmıştır. Nanokompozitlerin yapısal, termal, yüzey ve kimyasal özellikleri çeşitli karakterizasyon teknikleri kullanılarak incelenmiştir. SEM ve FESEM analizleri, morfolojik yapıyı görselleştirmek için kullanılmıştır. XRD analizi, kristal yapının ve faz bileşiminin belirlenmesinde önemli bir rol oynamıştır. FTIR analizi, polimer ve nanoparçacıklar arasındaki kimyasal etkileşimleri göstermiştir. DSC, TG ve DTA analizleri, nanokompozitlerin termal davranışlarını incelemiş ve termal stabilitesini değerlendirmiştir. Empedans spektroskopisi analizi ile malzemelerin elektriksel özellikleri incelenmiştir. Çalışmadan elde edilen yapısal analiz sonuçları incelendiğinde, ferrit nanoparçacıkların artan katkı oranına bağlı olarak kitosan/PVA içerikli polimer bileşimi içinde homojen bir şekilde dağıldığı ve katkı nano-

kompozit filmlerin b aşarı i le h azırlandığı g örülmektedir. Empedans spektroskopu analize göre ise artan katkı oranı ile nanokompozit filmlerin dielektrik özelliklerinin belirgin olarak arttığı tespit edilmiştir. Bu sonuçlar, hazırlanan  $Mg_{0.7}Ni_{0.3}Fe_2O_4$  katkılı ve biyouyumlu kitosan/PVA polimer nanokompozit filmlerin elektrik yalıtımı, kapasitör teknolojisi gibi birçok alanda potansiyel uygulamalara sahip olduğu fikrini desteklemektedir.

**Anahtar Kelimeler:** Kitosan, ferrit, kompozit film, dielektrik özellik



## ABSTRACT

---

# The Improvement of the Dielectric Properties of Ferrite Doped Chitosan Polymer Based Composite Films

Ecem GÜL

Department of Physics Master of Science Thesis

Supervisor: Assoc. Prof. Dr. Banu SÜNGÜ MISIRLIOĞLU

The aim of the thesis is to present a research on the development of dielectric properties of chitosan-based  $Mg_{0.7}Ni_{0.3}Fe_2O_4$  particle-doped biopolymer nanocomposite films. Polymer nanocomposites have wide potential applications in many industries such as electronics, medical and automotive. These materials attract attention with their high performance properties and versatile uses. In the selection of polymers for the composites, it is of great importance to use environmentally friendly, non-toxic, and produced from natural resources in terms of preferring sustainable resource materials. This study includes the synthesis, characterization and analysis of dielectric properties of nanocomposite materials. Nanocomposites were synthesized by adding  $Mg_{0.7}Ni_{0.3}Fe_2O_4$  nanoparticles dispersed in distilled water in a magnetic stirrer into chitosan and polyvinyl alcohol solutions. Structural, thermal, surface and chemical properties of nanocomposites were examined using various characterization techniques. SEM and FESEM analyzes were used to visualize the morphological structure. XRD analysis played an important role in determining the crystal structure and phase composition. FTIR analysis demonstrated chemical interactions between the polymer and nanoparticles. DSC, TG and DTA analyzes examined the thermal behavior of the nanocomposites and evaluated their thermal stability. The electrical properties of the materials were examined by impedance spectroscopy analysis.

According to the structural analysis, it is seen that the ferrite nanoparticles are homogeneously dispersed in the chitosan/PVA polymer composition with the increasing ratio of the dopants, and the polymer-based nanocomposite films are successfully synthesized. According to the impedance spectroscopy analysis, it was found that the dielectric properties of the nanocomposite films increased significantly with increasing doping ratio. These results support that the synthesized  $Mg_{0.7}Ni_{0.3}Fe_2O_4$  doped biocompatible chitosan-PVA polymer nanocomposite films have potentials in many applications such as electrical insulation and capacitor technology.

**Keywords:** Chitosan, ferrite, composite film, dielectric property



# 1 GİRİŞ

---

Polimerler fiziksel, kimyasal ve mekanik özellikleri nedeniyle birçok farklı malzeme üretiminde kullanıldıklarından insan yaşamını önemli ölçüde kolaylaştırmaktadırlar. Kolay şekillendirilebilir ve esnek olmaları, ayrıca hafif ve ucuz olmaları polimerleri fizik, kimya, tıp, biyokimya, tekstil, makine, endüstri gibi pek çok alanda önemli hale getirmektedir.

Günümüzde polimerlerin özellikleri istenilen amaca göre değiştirilebilmektedir. Örneğin; elektriksel olarak yalıtkan olan bir polimer malzeme, metalik bir katkı ile bileşik yapılarak iletken hale getirilebilir. Bu değişim malzemenin kullanım alanı bakımından oldukça dikkat çekicidir. Böylelikle iki malzemenin sahip olduğu iyi özelliklerinin tek bir malzemeye indirgenmesine ‘kompozit malzeme’ denir. Günümüzde polimer tabanlı kompozit malzemelerin önemi giderek artmaktadır. Bu kompozitlerde biyopolimer malzemelerin seçilmesi, malzemenin doğal kaynaklardan elde edilmesi, antibakteriyel ve sürdürülebilir özelliğe sahip olması çevre dostu malzeme ve cihaz yapımı bakımından ayrı bir öneme sahiptir. Son yıllarda selüloz, kitosan, kitin, alginat, lignin vb. doğal kaynaklardan elde edilen biyopolimerler, hafif yapıları ve yüksek dayanıklılık ve sertlikleri nedeniyle geleneksel malzemelere alternatif olarak tercih edilmektedir.

Kitosan, doğal bir polimer olan ve kabuklu deniz hayvanlarının kabuklarında bulunan bir polisakarittir. Kitosan, biyobozunabilirliği, biyoyumluluğu ve antibakteriyel özellikleri gibi avantajlara sahiptir ve bu özellikleri nedeniyle biyomedikal, gıda, tarım ve ambalaj gibi birçok farklı uygulamada kullanılmaktadır.

Kitosan esaslı polimer nanokompozitler, kitosanın sahip olduğu özelliklerin yanı sıra nanomalzemelerin benzersiz özelliklerini bir araya getirerek çeşitli uygulama alanlarında potansiyel avantajlar sağlayabilirler. Bu avantajlar arasında mekanik dayanıklılığın artırılması, termal kararlılığın iyileştirilmesi ve elektriksel özelliklerin geliştirilmesi gibi faktörler yer alır. Özellikle, kitosan esaslı polimer filmlerin dielektrik özelliklerinin geliştirilmesi, elektronik ve elektromanyetik

uygulamalar için büyük önem taşır.

Pil, süperkapasitör gibi elektrokimyasal enerji depolama cihazlarında biyopolimerlerden üretilmiş kompozitlerin kullanımı oldukça elverişlidir. Toksik olmamaları, esnek ve çevre dostu olmaları önemli bir avantaj olmasına rağmen, çapraz bağlarında veya arayüz bağlarında görülebilecek zayıflıklar bu malzemelerden üretilecek cihazların esneklik ve elektrokimyasal performansları üzerinde kısıtlamalar getirmektedir. Bu nedenle, biyopolimerlerin endüstriyel düzeyde kullanımlarını sağlamak için nanoparçacık veya fiber gibi malzemeler ile güçlendirilmeleri gerekmektedir.

Katkı olarak spinel yapılı ferrit nanoparçacıkların tercih edilmesi ayırt edici dielektrik ve manyetik özelliklere sahip kompozit elde edilmesi bakımından dikkat çekicidir. Çünkü ferrit nanoparçacıklar iyi manyetik özelliklerinin yanısıra iyi dielektrik özelliğe sahip malzemelerdir. Özellikle  $M_xM_{1-x}Fe_2O_4$  yapılı ferrit parçacıklar, kompozisyonu ve üretim koşullarına bağlı olarak ayarlanabilir fiziksel özelliklere sahiptir ve bu da malzemenin dielektrik özelliklerini etkilemektedir. Bu nedenle günümüzde halen bu malzemelerin katkı olarak kullanıldığı, biyopolimer nanokompozitlerin dielektrik özelliklerinin detaylı analizi ve yüksek dielektrik sabitine sahip malzeme geliştirilmesi, sürdürülebilir doğal kaynaklar ile üretilen cihazlar geliştirilmesi bakımından oldukça önemlidir.

Bu tez çalışmasında, kitosan esaslı ferrit parçacık katkılı biyopolimer kompozit film hazırlama ve dielektrik özelliklerinin geliştirilmesi amaçlanmıştır. Bu kapsamda, katkısız CS/PVA polimer filmler ile farklı oranlarda ferrit nanoparçacık katkılanmış CS/PVA polimer filmlerin yapısal ve dielektrik özellikleri incelenmiştir. Elde edilen sonuçlara göre, dielektrik davranış bakımından uygun optimum özelliklere sahip biyopolimer kompozitlerin başta süperkapasitör gibi enerji depolama sistemleri olmak üzere birçok elektronik uygulamalarda kullanımına katkı sağlanması hedeflenmiştir.

Giriş bölümü, çalışmanın temel amacını ve kapsamını açıklamak için tasarlanmıştır. Tezin amacı, kitosan esaslı  $Mg_{0.7}Ni_{0.3}Fe_2O_4$  nanoparçacık katkılı polimer filmlerin dielektrik özelliklerinin geliştirilmesidir. Bu amaç doğrultusunda, çeşitli karakterizasyon teknikleri kullanılarak nanokompozitlerin morfolojik, yapısal ve termal özellikleri incelenmiştir. Polimer nanokompozitlerin genel önemine ve potansiyeline vurgu yapılmıştır.  $Mg_{0.7}Ni_{0.3}Fe_2O_4$  nanoparçacıkların özellikleri ve kitosanın polimer matris olarak seçilmesinin nedenleri açıklanmıştır. Bu bileşenlerin bir araya getirilmesinin, dielektrik özelliklerin geliştirilmesinde nasıl bir etki sağlayabileceği üzerinde durulmaktadır. Polimer nanokompozitlerin

elektrik yalıtım malzemeleri, manyetik malzemeler ve biyomedikal uygulamalar gibi çeşitli alanlarda potansiyel kullanım alanları olduğu belirtilmektedir. Bu nedenle; çalışmanın sonuçları, nanokompozit malzemelerin geliştirilmesine ve daha geniş bir uygulama yelpazesine katkı sağlayabilir.

Tezin ikinci bölümünde genel bilgiler yer almaktadır. Bu bölümde, polimerlerin temel yapıları, sınıflandırılmaları, özellikleri ve kullanım alanları hakkında genel bilgiler verilmiştir. Polimerler, modern bilim ve teknolojinin birçok alanında kritik öneme sahip olan uzun zincirli moleküllerdir. Sentetik ve doğal kaynaklardan elde edilebilen bu malzemeler, çeşitli fiziksel ve kimyasal özelliklere sahiptir. Polimerlerin moleküler yapıları, onların mekanik dayanıklılık, esneklik, termal stabilite ve kimyasal direnç gibi özelliklerini belirler. Bu doğrultuda polimerlerin temel yapısal özellikleri ve sınıflandırılmaları üzerinde durulmuştur, ardından dielektrik özelliklerine odaklanılmıştır. Dielektrik özellikler, polimerlerin elektrik alan altındaki davranışlarını tanımlar. Elektronik, enerji depolama ve yalıtım uygulamaları gibi birçok alanda oldukça önemlidir. Polimerlerin dielektrik sabiti, kayıp faktörü ve polarizasyon mekanizmaları gibi temel kavramları detaylandırılarak, bu malzemelerin elektriksel performansını etkileyen faktörler incelenmiştir. Bu genel bakış, polimerlerin ileri teknoloji uygulamalarındaki rolünü ve gelecekteki yenilikçi materyal tasarımlarında potansiyel kullanım alanlarını anlamamıza yardımcı olacaktır. İlerleyen bölümlerde, kitosan esaslı polimer nanokompozitlerin dielektrik özelliklerinin geliştirilmesi üzerine yapılan araştırmanın ayrıntıları ve bulguları sunulacaktır.

Tez çalışmasının üçüncü bölümünde, örneklerin hazırlanma süreçleri ve bu örneklerin çeşitli karakterizasyon teknikleriyle analiz edilme yöntemleri detaylı bir şekilde ele alınmıştır. Örneklerin hazırlanması, hedeflenen özelliklere sahip malzemelerin elde edilmesi için kritik bir adımdır ve bu süreçte kullanılan yöntemler, elde edilen malzemelerin nihai performansını doğrudan etkilemektedir. Örneklerin yapısal, morfolojik ve termal özelliklerinin incelenmesi için çeşitli karakterizasyon teknikleri uygulanmıştır. X-Işını Kırınımı (XRD) ile kristal yapıları, Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) ve Alan Emisyonlu Taramalı Elektron Mikroskobu (FESEM) ile yüzey morfolojileri ve mikro yapıları gözlemlenmiştir. Fourier Dönüşümlü Kızılaltı Spektroskopisi (FTIR) kullanılarak kimyasal bağlar ve fonksiyonel gruplar belirlenmiş, Termogravimetrik Analiz (TGA), Diferansiyel Termal Analiz (DTA) ve Diferansiyel Taramalı Kalorimetri (DSC) ile termal özellikler ve stabiliteleri değerlendirilmiştir. Ayrıca, Empedans Spektroskopisi yöntemiyle de elektriksel özellikleri incelenmiştir. Bu bölüm, örneklerin hazırlanması ve karakterizasyon süreçlerini kapsamlı bir şekilde sunarak, elde edilen verilerin analizi ve yorumlanması için sağlam bir temel oluşturmayı

amaçlamaktadır.

Tezin dördüncü bölümünde elde edilen sonuçlar,  $Mg_{0.7}Ni_{0.3}Fe_2O_4$  nanoparçacıklarının polimer filmlerde dielektrik özelliklere katkısını anlamamıza yardımcı olmasının yanı sıra elektronik, manyetik ve izolasyon uygulamalarında potansiyel olarak kullanımlarını değerlendirmek için önemli olacaktır. Polimer nanokompozitler, polimer matris içinde dispersiyon halindeki nanoparçacıkların oluşturduğu özel bir malzeme sınıfını temsil ederler. Bu malzemelerin özellikleri, polimer matrisin özellikleri ile nanoparçacıkların tipi, boyutu ve dağılımı arasındaki etkileşimlerden kaynaklanır. Çalışmanın bu bölümünde kitosan matrisinde dağılmış  $Mg_{0.7}Ni_{0.3}Fe_2O_4$  nanoparçacık katkılı polimer nanokompozitlerin çeşitli karakterizasyon teknikleri ile analizi yapılmıştır.  $Mg_{0.7}Ni_{0.3}Fe_2O_4$  nanoparçacıkları, ferrit malzemelerin manyetik özelliklerinden kaynaklanan dikkat çekici özelliklere sahiptir ve bu özellikleri, polimer matris içinde dağılarak nanokompozitlerin genel özelliklerini etkiler. Hazırlanan polimer nanokompozitlerin morfolojik, yapısal, dielektrik ve termal özellikleri sunulmuştur. Bu amaç doğrultusunda, nanokompozitlerin yapısal, dielektrik, termal, manyetik ve yüzey özellikleri, SEM, FE-SEM, XRD, F-TIR, DSC, TG, DTA, Emdepdans Spektroskopisi analiz teknikleri kullanılarak incelenmiştir.

Tezin son bölümünde sonuçlar ve tartışma kısmına yer verilmiştir. Nanokompozitlerin SEM ve FESEM analizleri sonucunda, nanoparçacıkların kitosan matris içerisinde homojen bir şekilde dağıldığı ve düzenli bir yapı oluşturduğu gözlemlenmiştir. Bu homojen dağılım, nanokompozitlerin mekanik ve elektriksel özelliklerini olumlu yönde etkilediği görülmüştür. XRD ve FTIR analizleri, nanokompozitlerin yapısının kitosan matris ve ferrit nanoparçacıklarından oluştuğunu doğrulamıştır. Nanoparçacıkların kristal yapılarının korunduğu ve kitosan matris içinde homojen bir şekilde dağıldığı gözlemlenmiştir. DSC, TG ve DTA analizleri, nanokompozitlerin termal özelliklerini belirlemek için kullanılmıştır. Bu analizler sonucunda, nanoparçacık katkı oranının artmasıyla nanokompozitlerin termal kararlılıkta belirgin bir artış gösterdiği sonuçlarına varılmıştır. Emdepdans spektroskopisi sonuçları, kitosan esaslı  $Mg_{0.7}Ni_{0.3}Fe_2O_4$  nanoparçacık katkılı polimer filmlerin dielektrik özelliklerinin geliştirilmesinde başarılı olduğunu göstermektedir.

### 2.1 Literatür Özeti

Polimerler, elektriksel özellikleri bakımından yalıtkan davranış gösterirler. Yalıtkan özelliklerinden dolayı birçok alanda önemli rol oynamaktadırlar. Örneğin; elektrik kablolarının dış kaplamasında polimer malzemeler kullanılmaktadır. Böylece polimer ile kaplanan kablolar elektriği iletmez ve güvenlik bakımından da rahatlıkla kullanılabilirler. Uzun yıllar boyunca organik polimerlerin iletkenliklerinin oda sıcaklığında  $10^{-10}(\Omega cm)^{-1}$  veya daha düşük değerlerde olduğu bilinmekteydi. Daha sonraki yıllarda Hideki Shirakawa, Alan J. Heeger ve Alan MacDiarmid tarafından poliasetilen üzerine yapılan araştırmalarla, bir polimerin elektriksel iletkenliğinin önemli miktarda artırılabilceği gösterildi. Bilim insanları bu çalışma ile 2000 yılında Nobel Kimya Ödülünü kazandı. Bu keşiften sonra 'iletken polimerler' adı verilen polianilin, polipirol, politiyofen vb. polimerler hazırlanmıştır. Polimerler üzerinde yapılan diğer çalışmalarda sıcaklığın yapının elektriksel iletkenliğine etkisi incelendi. Sıcaklık, elektriksel iletkenliği etkileyen önemli bir parametredir. Sıcaklığı değiştirilen katının metal, yarı iletken veya polimer olmasına bağlı olarak elektriksel iletkenliği de değişiklik gösterir. Metal bir maddenin sıcaklığı arttırıldığında öz direnci doğrusal olarak artış gösterir. Dolayısıyla ısıtılan metal iletkenliğini doğrusal olarak kaybetmeye başlar. Bir polimerin sıcaklığı arttırıldığında, polimerin yapısındaki serbest hacim de artar. Serbest hacim; polimer moleküllerinin hareket edebilecekleri, toplam polimer hacmi içindeki boş yerlerin tamamıdır. Serbest hacmin artmasıyla iletkenliği sağlayacak parçacıkların hareket alanı artacağından iletken polimerlerin iletkenliği de sıcaklık artışı ile artar [1]. Polimerlerin dielektrik özellikleri ile ilgili yapılan çalışmalar ise, 1958 yılında başlamış olup günümüzde halen devam etmektedir. Polimer malzemelerin dielektrik sabitinin 2.0 değerinden büyük olduğu bilinmektedir ayrıca sıcaklık ve frekansa bağlı olarak değişmektedir[2]. Dielektrik sabitlerinin büyük olması polimerlerin kullanım alanlarını arttırmaktadır. Polimer malzemeler elektrik devreleri, kablo kılıflama, elektronik ürünlerin

paketlenmesi gibi birçok uygulamada kullanılmaktadır [1]. Diğer taraftan, son yıllarda selüloz, kitosan, kitin, alginat, lignin vb. doğal kaynaklardan elde edilen biyopolimerler, çevreyi kirletmemeleri, hafif olmaları, yüksek dayanıklılık ve sertlikleri nedeniyle geleneksel malzemelere alternatif olarak tercih edilmektedir [3]. Böylece bu malzemelerin kullanımı ambalaj, tarım, otomotiv sektöründen, medikal ve elektronik alana doğru birçok sektöre yayılmıştır. Pil, süperkapasitör gibi elektrokimyasal enerji depolama cihazlarında biyopolimerlerden üretilmiş kompozitlerin kullanımı oldukça elverişlidir. Toksik olmamaları, esnek ve çevre dostu olmaları önemli bir avantaj olmasına rağmen, çapraz bağlarında veya arayüz bağlarında görülebilecek zayıflıklar bu malzemelerden üretilen cihazların esneklik ve elektrokimyasal performansları üzerinde kısıtlamalar getirmektedir [4]. Bu nedenle biyopolimerlerin endüstriyel düzeyde kullanımlarını sağlamak için nanoparçacık veya fiber gibi malzemeler ile güçlendirilmeleri gerekmektedir [4].

Kitosan, sıkça tercih edilen doğal biyopolimerler arasında ilk sıralarda yer almaktadır. Kitosan birçok kabuklu deniz canlısının dış iskeletinden elde edilmektedir. Bu biyolojik kaynaklar, kapsamlı filtrelemeden sonra, kitosan ekstraksiyonu için potansiyel bir kaynak olmaktadır. Kitosan, çapraz bağ polimerizasyonuna sahip düzenlenmiş "Nasetil-D-glukozamin" (asetillenmiş) ve " $\beta$ -(1-4)-bağlı D glukozamin" (deasetillenmiş) yapıları içermektedir [5]. Kimyasal formülü  $(C_6H_{11}NO_4)_N$  ile verilmektedir. Antimikrobiyal aktivite, mukoadhezyon, iyi film oluşturma yeteneği, biyouyumluluk ve biyobozunurluk dahil olmak üzere bir dizi çekici özelliğe sahiptir. Bununla birlikte, kitosanın önemli bir dezavantajı düşük mekanik mukavemetidir. Bu nedenle çeşitli uygulamalarda özelliklerini geliştirmek için sıklıkla katkı maddeleri ile kompozit haline getirilmeleri gerekmektedir. Yang vd. tarafından, yarı-katıhal süperkapasitörler için bir supermoleküler karboksillenmiş kitosan hidrojel elektrolit geliştirilmiştir [6]. Yaptıkları çalışmada, geliştirilen bu kitosan esaslı biyopolimer elektrolit, yüksek iyonik iletkenlik, çok iyi derecede elektrolit emilimi ve gelişmiş mekanik özellikler ile beraber yüksek elektrokimyasal kapasitans sergilemiştir. Bu oldukça ilgi çekici bir çalışmadır. Ancak kitosan esaslı polimerlerin daha etkin olarak birçok uygulamada kullanılmaları bakımından fiziksel, manyetik ve dielektrik özelliklerini geliştirmek için tercih edilebilecek en etkili yöntemlerden biri ferrit nanoparçacıklar ile yapılacak katılama işlemidir. Ferrit nanoparçacıklar iyi manyetik özelliklerinin yanısıra iyi bir dielektrik malzeme olduklarından ve kolayca nano boyutta sentezlenebildiklerinden, polimer malzemeler ile nanokompozit yapımında oldukça elverişlidirler. Ferrit nanoparçacıklar  $MF_e_2O_4$  spinel yapıdadırlar. Burada  $M = Co, Cu, Ni, Zn, Mg$  vb. metaller tercih edilmektedir. Ferrit nanoparçacıklar üzerinde yapılan çalışmalarda bilim insanları genellikle  $M_xM_{1-x}Fe_2O_4$  yapıda

olan karışık (mixed) spinel ferrit olarak adlandırılan nanoparçacıklar üzerine çalışmışlardır. Bunun nedeni yapının M ile isimlendirilen katyon dağılımında  $0 \leq x \leq 1$  için iki farklı metal ile çalışıldığında malzemenin fiziksel özellikleri değiştiğinden istenilen düzeyde dielektrik ve manyetik özelliklerinin geliştirilmesi mümkün olmaktadır. Karışık (mixed) yapıli ferritler dielektrik özellikleri bakımından çeşitli araştırmalarda incelenmiştir. A.M.Abdeen yaptığı bir çalışmada [7],  $Ni_{1-x}Zn_xFe_2O_4$  ( $Ni - Zn$ ) nanoparçacıklarda  $x=0$ 'dan 1'e kadar artan  $Zn^{+2}$  oranı için dielektrik sabitinin  $10^3 - 10^7$  mertebesinde olduğunu göstermişlerdir. Bu sonuçları, spinel yapıda Zn iyonları varlığı arttıkça katyon yapıda gözlenen,  $Fe^{+2}$  ile  $Fe^{+3}$  iyonları arasındaki elektronların ve  $Ni^{+2}$  ile  $Ni^{+3}$  iyonları arasındaki boşlukların sıçrama (hopping) mekanizmalarının ferrit parçacıklarının dielektrik polarizasyon davranışlarını belirlediği şeklinde yorumlamıştır. Literatürde verilen diğer çalışmalarda, ( $Ni - Mg$ ), ( $Mn - Mg$ ) nanoparçacıkların dielektrik sabitinin  $10^7$  mertebesinde [8–10]; ( $Ni - Zn$ ), ( $Cu - Zn$ ), ( $Li - Ni$ ), ( $Mn - Zn$ ) nanoparçacıkların dielektrik sabitinin  $10^5$  mertebesinde [11–16] } olduğu gösterilmiştir. Bu çalışmalar arasında özellikle Mg ve Mn metalleri dikkat çekmektedir. İlerleyen yıllardaki bir çalışmada,  $M_xCo_{1-x}Fe_2O_4$  yapısındaki nanoparçacıklarda ( $M = Zn, Mg$ )  $x = 0.05$  oranı için ayrı ayrı incelendiğinde, empedans fonksiyonunda azalma ve böylece dielektrik fonksiyonunda artma bakımından en yüksek değişimin  $Co_{0.5}Mg_{0.5}Fe_2O_4$  yapıli ferritlerde olduğu belirlendi. Ayrıca en yüksek AC iletkenliğe sahip örneğin  $Co_{0.5}Mg_{0.5}Fe_2O_4$  yapıli ferritler olduğu tespit edildi. Bu nedeni Mg içeren örneklerde en yüksek tanecik boyutu olması ile açıklanmaktadır [17]. Bu dikkat çekici sonuçlar bizi özellikle dielektrik bakımından elverişli olduğu görülen Mg, Mn, Ni, Cu metalleri ile oluşturabilecek farklı kombinasyonda ferrit nanoparçacık sentezlenmesine ve bunların farklı oranlarda kitosan polimerine katkılандırılmasına teşvik etmiştir. Bu elde edilen nanokompozitlerin yüksek dielektrik özelliklere sahip olması istenmektedir. Özellikle doğal kaynaklardan üretilen yenilenebilir biyopolimer esaslı ferrit katkılı nanokompozitlerin dielektrik özelliklerinin geliştirilmesi üzerine yapılan çalışmaların sınırlı olduğu görülmektedir. K. Chybczyńska vd. tarafından yapılan bir çalışmada  $CoFe_2O_4$  katkılı selüloz/kitosan nanokompozitler incelenmiş ve dielektrik özellikleri araştırılmıştır [18]. Bir diğer çalışmada, Nikel Ferrit / Kitosan kompozitlerin RADAR absorplama malzemesi olarak kullanılması araştırılmıştır [19]. S.D.Figueroa vd tarafından  $Y_3Fe_5O_{12}$  (YIG)/kolajen composite filmlerin yapısal, dielektrik ve manyetik özellikleri incelenmiş ve özellikle biyolojik uygulamalarda kullanımları bakımından önerilmiştir [20]. 2022 yılında yapılan bir çalışmada ise, graphene oksit/kitosan elektrotların süperkapasitörlerde kullanımı araştırılmıştır [21]. Bu dikkat çekici çalışmaya göre malzemelerin yüksek iyonik iletkenlikleri ve geliştirilmiş dielektrik özellikleri

yüksek kapasitanslı süperkapasitörlerde kullanılmaları bakımından önemlidir. Bu çalışmalar bizi enerji depolama aygıtları gibi önemli sistemlerde kullanılacak yüksek dielektrik özelliklere sahip sürdürülebilir çevre dostu kitosan esaslı ve kolay hazırlanan iyi bir dielektrik malzeme olan spinel ferrit nanoparçacık katkılı biyokompozit malzemeler üzerine araştırmalar yapmaya teşvik etmiştir. Bu alandaki çalışmaların sınırlı olduğu görülmektedir. Bu tez çalışmasında, kitosan esaslı ve  $M_xM_{1-x}Fe_2O_4$  yapılı karışık (mixed) spinel ferrit nanoparçacık katkılı yüksek dielektrik sabitine sahip nanokompozit yapılması hedeflenmektedir.

## 2.2 Polimerler

Polimer kelimesi, klasik Yunanca kökenli olan "poly" (çok) ve "meres" (parçalar) kelimelerinden türetilmiştir [22, 23]. Dolayısıyla bir polimer, küçük kimyasal birimlerin tekrarından oluşan makromoleküldür. Polimerizasyon, çok sayıda monomerin polimere dönüşümünü içerir ve bu süreç, elektronların yeniden düzenlenmesini gerektirir. Polimerizasyon tepkimeleri sonucunda monomer birimlerin bir araya gelerek polimerik yapıların oluşması sağlanır. Polimer molekülünde yer alan monomer birimlerin sayısı genellikle  $10^2 - 10^5$  arasındadır [24].

### 2.2.1 Polimerlerin Yapısı

Polimerlerin yapısında uzun zincirler şeklinde tekrarlayan molekülardan oluşan büyük moleküler bileşikler bulunmaktadır. Polimerlerin atomik yapısını kimyasal, fiziksel, ısısal, elektriksel, manyetik ve optik özellikleri doğrudan etkilemektedir. Mikro ve makro yapı bu özellikleri ayrıca etkiler ancak mekanik özellikler üzerinde ve kimyasal tepkime hızında etkilidir [24]. Seçilen elementler ve bağ modelleri bu nedenle son ürünün özellikleri hakkında önemli ipuçları verir. Kimyasal bileşik, molekül veya metalleri oluşturan bağlar ve bu bağların kalıtsal özellikleri polimer yapısının tasarımında önemli olduğu kadar fiziksel özellikleri ile moleküler arası düzeni de etkiler. Polimerlerin yapısını oluşturan bağlar, birincil ve ikincil bağlar olacak şekilde iki sınıfta incelenmektedir.

Birincil bağlar; kovalent bağlar, kordine kovalent bağ ve iyonik bağ olarak belirtilmektedir. Polimer yapısını oluşturan kovalent bağlar, ana zincirde olabildiği gibi yan zincirde de olabilmektedir. Ana zincirde bağ oluşabilmesi için ana zincirin tekrar eden birimlerinde en az iki değerlik elektron içeren elementlerin bulunması gereklidir. Metalik bağlar, nitelik olarak farklılık gösterebilmektedir. Polimerlerin ana zincirlerinde bulunan atomlar genellikle iki veya daha fazla değerlikli yapılara

sahiptir. Bu yapıya bağlı olarak ana zincirde halojen ve hidrojen atomları bulunmaz [25]. Ana zincirde bu ve benzeri atomlar kovalent bağlarla süstitüye olurlar. Ana zincirdeki atomlar arasındaki bağların enerji seviyelerinin yeterli olması durumunda kararlı bir polimer zinciri oluşabilir. Kovalent bağlar, yüksek enerjiye sahip olan bağlar olarak bilinmektedirler. Bu atomlar arasındaki mesafe kısa olmakla birlikte bağlar arasındaki açılar da karakteristik özellik taşımaktadır.

İkincil bağlar ise Hidrojen bağları, London dispersiyonları, dipol- uyarılmış dipol ve dipol - dipol etkileşimleridir. Bu bağlar, polimer yapılar arasında ya da tepkimeye girmeyen moleküller arasında açığa çıkan bağlardır. Sıklıkla kısa mesafede etkin ikincil kuvvetler Van der Waals kuvvetleri olarak nitelendirilir. Moleküllerin kalıcı bir dipol oluşturmaları, dipol - dipol etkileşimlerinin varlığı için gereklidir. Farklı elektronegativiteye sahip atomlardan oluşan kovalent bağlara sahip polimerik zincirler, güçlü ve sürekli dipol momentleri sergiler. Elektronlar, yüksek elektron ilgisine sahip olan atomun tarafına kayarak asimetric ve dolayısıyla polar (kutuplu) yapı oluşturur, bu da polar bağlar içeren moleküllerde meydana gelir. Bu moleküller arasındaki yüksüz ancak dipol momentine sahip etkileşimler, ikincil bağ oluşmasına sebep olur. Etkileşimler (dipol-uyarılmış dipol) ise kutuplu molekül ile uyarılmış dipol molekülleri arasında meydana gelir. London dispersiyonları, tamamen simetric ve apolar moleküller arasında da görülen ve tüm moleküller arasında gözlenen kısa menzilli etkileşimler olarak bilinir. Hidrojen bağları, ikincil kuvvetlerin varlığı ile meydana gelen çok yaygın bir bağ türüdür. Küçük Hidrojen atomları diğer moleküllerin komşu atomlarına da kolaylıkla yaklaşabilmektedir. Eğer bu yaklaşma kovalent bağ uzunluğu aralığında ise, hidrojen paylaşılır. Bu bağ, hidrojenin yüksek elektronegatifliğe sahip atomlara (örneğin, oksijen ve azot) kovalent olarak bağlı olduğu durumlarda, diğer bir moleküldeki oksijen ve azot gibi çiftlenmemiş elektronlara sahip atomlarla etkileşerek bir hidrojen köprüsü oluşturur. Hidrojen bağları, polimerin birçok özelliğini etkilemesi sebebiyle bazı durumlarda büyük önem taşır. Örnek olarak kovalent bağlar aracılığıyla meydana gelen doğrusal yapılar, selülozda Hidrojen bağları etkisiyle çözünmesi güç ve üç boyutlu bir yapıya dönüşür. Moleküllerin üç boyutlu yapılarını enzimler ve biyopolimerlerde ( DNA ve RNA gibi) hidrojen bağları oluşturur. Bu sonuç, molekülün biyolojik aktivitesini etkiler. Polimeri oluşturan moleküllerin ya da katmanlarının arasında, iyonik ve ek olarak ikincil etkileşimler de meydana gelebilir. Polar bağlarda sınır koşulu olarak belirlenen elektronun atomlar arası aktarım durumları söz konusudur. Bu etkileşim sonucunda, moleküller yüklenerek elektrostatiksel etkileşim (itme - çekme) yaparlar.

Ortaya çıkan uzun menzilli etkileşimde, molekül arası mesafenin karesiyle bağ enerjileri ters olarak hesaplanır. Polimer yapıda bulunan bağlar, malzemenin

özelliklerini büyük oranda etkiler. Genellikle, kovalent yapı gibi birincil bağlar, fotokimyasal ve termal kararlılığı gösterir. Öte yandan polimerin adsorpsiyon, erime, buharlaşma, deformasyon ve difüzyon gibi bir dizi fiziksel ve kimyasal özelliğini ikincil bağlar düzenler.

Monomerler, polimerlerin oluşturulmasında bir araya gelirler ve polimerizasyon adı verilen kimyasal reaksiyonlarla polimer zincirlerini oluştururlar. Polimerizasyon süreci, başlangıçta bir inisiyatif adımı ile başlar ve ardından monomer birimleri arasında reaksiyonlar zinciri oluşur. Bu süreç, polimer moleküllerinin büyümesini ve uzun zincirler oluşturmasını sağlar. Polimer zinciri boyunca monomerler, kovalent bağlarla birbirine bağlanır. Bu kovalent bağlar, monomerlerin moleküllerini bir arada tutar ve polimer zincirinin bütünlüğünü sağlar. Ana zincir adı verilen atomlar dizisi, polimer molekülünün ana iskeletini oluşturur ve polimer zincirlerinin fiziksel yapılarına bağlı olarak dallanmış, çapraz ve doğrusal bağlı ağ yapıları gibi kategorilere ayrılırlar.

Polimer zincirleri; plastikler, elyaflar, kauçuklar, reçineler ve diğer birçok polimer tipinin temel yapısını oluşturur. Polimerizasyon reaksiyonunun tipine ve koşullarına bağlı olarak, polimerin son özellikleri büyük ölçüde değişebilir. Polimerlerin çeşitli özellikleri, zincirlerinin uzunluğu, dallanma derecesi, tekrarlayan birimlerin türü ve sıralaması gibi faktörlere bağlı olarak değişebilir. Bu nedenle, farklı monomerlerin kombinasyonları ve polimerizasyon koşulları kullanılarak farklı polimer yapıları elde edilebilir.

Doğrusal polimerler, monomerlerin ardışık olarak birleşmesiyle oluşan yapılardır. Bu yapıdaki polimerler, uygun çözücülerde çözünmelerinin yanı sıra eritilerek de tekrar tekrar dönüştürülebilirler. Dallanmış polimerlerin yapısında ise ana zincire bağlı olan ek polimer zincirleri bulunur ve genellikle özellikleri doğrusal yapılarına benzemektedir. Örnek olarak yoğunlukça yüksek polietilenin yapısı bütünüyle doğrusal zincirlerden oluşur, düşük yoğunluğa sahip polietilen ise ek kısa dallara sahiptir. Ana zincirler ve ara zincirlerin birleşmesiyle üç boyutlu bir ağ yapıya sahip çapraz bağlı polimerler oluşur. Bu kategoriye ait materyaller, kendilerine has termal ve mekanik özelliklerdedir. Homopolimer ise polimerlerin tek tip monomer zincir yapılarıdır. Bu yapı birimi, polimerin fiziksel ve kimyasal özelliklerini belirlenmesine yardımcı olur.

### **2.2.2 Polimerlerin Sınıflandırılması**

Polimerler, benzer ya da farklı birçok atomik gruplarla kimyasal bağlar aracılığıyla uzun zincirli bileşikler oluşturur. Genellikle, polimerlerin farklı özelliklerine ve

yapılarına göre sınıflandırılması yaygındır. Polimerler, yapılarına bağlı olarak homopolimerler ve kopolimerler olacak şekilde iki temel sınıflandırmaya ayrılabilir. Aynı monomer biriminin tekrarlanmasıyla homopolimer oluşurken, kopolimer ise farklı monomer biriminden oluşur ve art arda, rastgele ya da blok dizilimlerde oluşabilir. Ana zincire başka bir monomerin tekrarlandığı yan gruplar bir polimerde var ise buna aşı (graft) kopolimer denir. Homopolimerler ve kopolimerler; doğrusal ağ yapılı, dallanmış veya üç boyutlu ağ yapılı olabilirler.

Hazırlanma yöntemine bağlı olarak polimerler kondenzasyon polimerleri ve zincir (katılma) polimerleri olarak iki ana kategoriye ayrılabilir. Kondenzasyon polimerleri, ikili bağların ayrılması ve monomer yapıların zincir halkaları gibi bağlanması sonucu kondenzasyon reaksiyonu ile üretilirler. Bu yapılara ester oluşumu örnek verilebilir.

Polimerlerin ısı altındaki davranışı iki ana gruba ayrılır. Bunlar termoplastikler ve termosetler olarak adlandırılır. Termoplastikler, ısı ve basınç etkisiyle yumuşayarak akıcı hale gelirler ve tekrar tekrar şekillendirilebilirler. Ancak termosetler, çapraz bağlı oldukları için çözücülerde çözünmezler ve ısı veya basınç karşısında yumuşamazlar. Şekillendirildikten sonra tekrar çözme veya ısı yöntemleriyle yeniden şekillendirilemezler.

Polimerler amorf, kristal ve yarı kristal olarak sınıflandırılabilir. Bu sınıflandırma genellikle fiziksel durumlarına göre yapılır. Amorf polimerler rastgele iç içe geçmiş polimer zincirleriyle düzensiz bir yapı oluşturur. Kristal polimerlerde polimer zincirleri belirli bir düzende düzenlenir veya kristal yapıya sahiptir. Yarı kristal polimerlerde yapının bazı kısımları kristal özellikler gösterirken diğer kısımları amorf özellikler gösterir. Üretim yöntemlerine göre polimerler, doğal ve sentetik olarak sınıflandırılabilir.

Sentetik polimerler, laboratuvar veya endüstriyel süreçler kullanılarak üretilen uzun zincirli moleküllerdir. Birçok tekrarlanan monomer biriminden oluşur. Polimer zincirindeki monomerlerin sayısına polimerizasyon derecesi denir ve n olarak ifade edilir. Polimerizasyon derecesi çoğu zaman 10.000 veya daha fazla değerlere ulaşabilir. Molekül ağırlığı yaklaşık 500 ila 600 arasında olan polimerlere oligomer denir. Molekül ağırlığı  $10^6$  veya daha fazla olan polimerler "yüksek polimerler" olarak tanımlanır. Bazı doğal polimerler, basit tekrar eden birimlerden oluşurken, diğerleri farklı yapı ve bileşime sahip birimlerden oluşur. Bu polimerler doğal polimerlere benzer yapıda olabilirler ancak doğal olarak oluşmazlar. Selüloz, kitin, nişasta ve doğal kauçuk gibi bazı doğal polimerler, sentetik polimerler gibi basit tekrar eden birimlerden oluşur ancak proteinler, enzimler ve nükleik

asitler gibi biyopolimerler farklı yapılara sahiptir. Sentetik polimerlerin geniş bir kullanım alanı vardır ve plastikler, tekstiller, kaplamalar, yapıştırıcılar gibi birçok üründe bulunurlar. Polivinil klorür (PVC), Polipropilen (PP), Polietilen (PE), Polivinilpirolidon (PVP), polimetil metakrilat (PMMA) ve polivinil alkol (PVA) yaygın sentetik polimerlere örnek olarak verilebilir. PVP, PVA, PMMA gibi birçok polimerin elektriksel ve dielektrik özellikleri araştırılmıştır [26]. Bununla birlikte PVA, suda yüksek çözünürlük, düşük maliyet, kolay işlenebilirlik, daha az toksik olma, iyi film oluşturma, mükemmel yalıtım özellikleri ve en önemlisi yüksek dielektrik geçirgenlik gibi çok yönlü özelliklerinden dolayı en çok çalışılan polimerik dielektrik malzemedir [27]. Bu özellikleri, PVA'yı arayüzey dielektrikleri için uygun bir organik malzeme olarak nitelendirir. Polivinil alkol (PVA) üretimi, vinil asetatın (VAc) polimerizasyonu ile başlar ve ardından polivinil asetat (PVAc) polimerinin alkali hidrolizi ile PVA'ya dönüştürülmesi sürecini içerir. Polivinil asetatın hidrolizi, katalizör olarak alkaliler veya mineral asitler kullanılarak metanol, etanol veya bir alkol ve metil asetat karışımı içerisinde hızla ilerler [23]. PVA kokusuz, beyaz ila krem renğinde granüler bir toz halinde oluşur.  $(C_2H_4O)_N$  formülüyle temsil edilen doğrusal, suda çözünen bir polimerdir. PVA'nın sentetik polimerlerin arasında birçok avantaja sahip olmasının yanında nem hassasiyeti, yüksek sıcaklıklara karşı duyarlı olmasına rağmen ısıl dayanıklılığının sınırlı olması, kırılabilirlik gibi dezavantajları da bulunmaktadır.

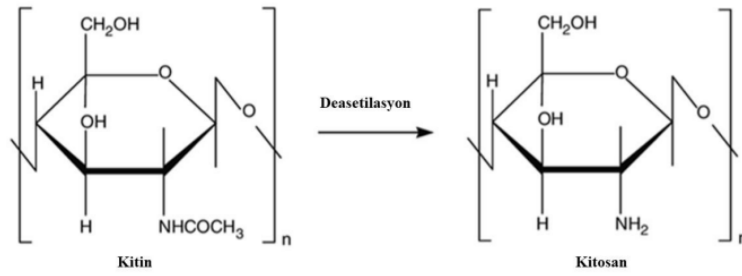
Doğal polimerler, biyolojik olarak parçalanabilir ve çevreye zarar vermeden doğada bozunabilirler. Bu özellikleri, özellikle tek kullanımlık ambalaj ve çevre dostu malzemeler gibi uygulamalarda tercih edilmelerini sağlar. Ayrıca, birçok doğal polimer biyolojik sistemlerle uyumlu ve etkileşimlidir. Bazıları biyolojik dokularla uyumlu olabilir ve biyomedikal uygulamalarda kullanılabilir. Doğal polimerlerin genellikle sentetik polimerlere kıyasla daha düşük toksisiteye sahip olması çeşitli uygulamalarda daha güvenli bir seçenek olmalarını sağlar. Ayrıca, geri dönüştürme işlemleri sırasında daha az enerji ve kaynağa ihtiyaç duyarlar ve genellikle daha kolay geri dönüştürülebilirler bu da sürdürülebilirlik çabaları ve atık yönetimi açısından önemlidir.

### 2.2.3 Kitosan

Selülozdan sonra doğada en çok bulunan ikinci polisakkarit kitindir. Kitosan, kabuklu deniz canlıları olan yengeç, karides ve kerevit gibi hayvanların kabuklarında bulunan ve kitinin deasetilasyonu sonucu elde edilen bir karbonhidrat biyopolimeridir [28]. Kitosan doğada bol miktarda bulunur, biyolojik olarak parçalanabilir ve biyoyumlu özelliklere sahiptir. Kitosan, glikoz moleküllerinin türevlerinden oluşur ve pozitif yüklü bir polimerdir. Bu özelliği ile negatif

yüklü malzemelere kimyasal olarak bağlanma yeteneği kazanır. Amino grupları çözündüğünde yüksek bir pozitif yük taşır, bu da kitosanın katyonik bir polisakkarit olduğunu gösterir. Kitosan aynı zamanda hidrofilik bir polimerdir ve polianyonlar, makromoleküller ve negatif yüklü polimerlerle etkileşime girme yeteğine sahiptir. Kitosan yalnızca belirli asidik ile seçici N-alkilidinyasyonların sulu çözeltilerinde çözünür (Şekil 2.1).

Suda çözünebilir veya yüksek oranda şişen türevler elde edilse de, organik çözücülerdeki çözünürlüğün geliştirilmesi zor olabilir. Kitin ve kitosanın kimyasal yapısının organik çözücülerdeki çözünürlüğünü artırmak için değiştirilmesi birçok araştırmacı tarafından incelenmiştir. Düşük toksisite ile biyoyumlu ve biyolojik olarak parçalanabilir ürünler elde etmek için kullanılmıştır. Kitosan belirli asit çözeltilerinde ( formik asit, laktik asit ve asetik asit gibi) çözünür ve polikatonik polimerlere dönüşür.



Şekil 2.1 Kitinin deasetilasyonu ile kitosanın oluşumu [29])

Kitosan, glukozamin birimi başına iki hidroksil grubu ( $-OH$ ) ve bir amino grubu ( $-NH_2$ ) içeren üç fonksiyonel gruba sahiptir. Amino grupları çözündüğünde yüksek bir pozitif yük taşır, kitosanın negatif yüklü yüzeylere yapışma ve polianyonik bileşenlerin yığılma yeteneği nedeniyle jel oluşturma özelliğine sahip olduğunu gösterir [30].

Kitosan lipitler, proteinler ve birçok biyolojik olarak aktif madde ile etkileşime girebilir. Negatif yüklü polimerlerle (aljinat gibi) bir ağ veya matris oluşturabilir. Vücudun temel fonksiyonel karbonhidratlarıyla ( hyaluronik asit, mukopolisakkaritler) uyumlu olan bu polimer, aynı zamanda yüksek yağ ve su bağlama kapasitesine sahiptir ve mükemmel film oluşturma özelliklerine sahiptir. Kitosan jeller, filmler ve lifler oluşturmak için kullanılabilir.

Bu özellikleri kitosanı doku mühendisliği, ilaç endüstrisi, biyoteknoloji ve ilaçların,

viral olmayan genlerin, enzimlerin ve benzerlerinin dağıtımında birçok uygulamaya uygun bir malzeme haline getirir [28]. Ayrıca yenilenebilir bir özelliğe sahip olması, toksik olmaması, biyo-uyumlu olması ve biyo-bozunur olması da önemli avantajlardır. Kitosanın antasit, antitümör, antiülser, antioksidan, antibakteriyel ve antifungal aktiviteler gibi çeşitli biyolojik aktiviteleri vardır. Katyonik bir polimer olduğu için organik çözücülere ihtiyaç duymadan negatif yüklü yüzeylerle çözünebilir ve etkileşime girebilir. Son olarak kitosan mikropartiküllerinin ve nanopartiküllerinin üretimi oldukça basittir.

#### 2.2.4 Polimerlerin Elektriksel Özellikleri

Yüksek molekül ağırlıklı polimerler elektriksel olarak yalıtkan (dielektrik) özelliklere sahip olup bu nitelikler sayesinde elektronik ve elektrik endüstrisinde çok çeşitli uygulamalarda kullanılmaktadırlar.

Bir polimerin elektriksel iletkenliği ya da direnci yapısında elektron ve iyon gibi serbest yüklerin varlığına ve bu yüklerin yapı içindeki hareketine bağlıdır. Elektriksel iletkenliğin ilk koşulu, polimerik malzemede serbest iyonik veya metalik yabancı maddelerin bulunmasıdır ve bu serbest yüklerin varlığında elektrik iletimi sağlanır. Polimer zincirleri veya bu zincirlere bağlı katı yükler elektrik iletimine katılmazlar. Polimer yapısının aynı zamanda iletim kanallarına da sahip olması gerekir ki, polimer malzemeye bir elektrik alanı uygulandığında, serbest yüklerin hızlanarak elektrik iletimini sağlaması sağlanır. Amorf polimerlerdeki zincirler arası boşluklar ve kristal polimerlerdeki kristal düzensizlikler, serbest yükleri hızlandıran kanalların oluşmasına yardımcı olur. Genel olarak polimer zincirleri sert ve esnek değildir ve zincirler arası güçlü etkileşimler, yüksek kristallik, düşük yönelim ve yüksek çapraz bağ yoğunluğu nedeniyle düşük dielektrik sabitlerine sahiptir.

Polimerlerin elektrik iletkenliklerini belirtmek için hacim elektrik direnci terimi kullanılır. Bu terim, 1 *cm* kalınlığında 1 *cm*<sup>2</sup> yüzey alanında Ohm olarak direncini ifade eder. Polimerlerin elektrik dirençleri 10<sup>12</sup> – 10<sup>18</sup> Ω arasında değişmektedir. Bu değer, polimerin camsı halde camsı geçiş sıcaklığının altında direnç gösterdiği değerdir. Sıcaklık arttıkça elektriksel iletkenlik katlanarak artar. Camsı geçiş sıcaklığının üzerinde polimer zincirlerinin hareketliliği önemli ölçüde artar. Dolayısıyla serbest iyonlar bu yapı içerisinde daha kolay hareket ederler. Kauçuksu bölgelerde de daha düşük elektrik direnci gözlenir. Nemin elektriksel direnç üzerinde sıcaklık kadar etkisi vardır. Polar ve gözenekli yapısı özellikle büyük miktarda suyu (nemi) emer. Serbest iyonlar su emilimi nedeniyle yapı içinde yayılma eğilimindedir ancak elektrik direnci nem nedeniyle önemli ölçüde azalır.

Elektrik iletimi yalnızca polimer malzemelerde gerçekleşmez. Yüksek nem oranında polimer malzemelerin iletkenliği düşük olabilir ancak yüzey iletkenliği önemli olabilir. Yüzey temiz, pürüzsüz ve kuru ise malzemenin yüzey iletkenliği çok düşük olacaktır. Malzemenin yüzeyi, kullanıldıkça kirlenme eğilimindedir. Polar yapısından dolayı yüzeyde su emme meydana gelebilir. Nemin emilmesi havadaki iletken maddeleri çözer ve yüzey direncini hızla azaltır. Bu durum, dielektrik malzemenin dielektrik özelliklerini kaybettiği ve azaldığı voltaj değerini temsil eden dielektrik bozulma direncidir. Çekme testinde iki elektrot arasına bir polimer film yerleştirilir ve akış verimliliğine göre kırılma direnci ölçülür. Gerilim sıfırdan düşen değere kadar sabit bir oranda artar. Gerilim yavaş yavaş artırılarak zaman faktörü dikkate alınır. Bozulma direnci, ölçülen bozunma voltajının malzemenin kalınlığına bölünmesiyle hesaplanır. Çekme gerilim testinde olduğu gibi bozunma için gereken elektrik yoğunluğu, polimer malzemelerin kalınlık oranına, işlem yapılan elektrotların şekil ve ebatlarına, voltajın frekans, hız ve biçim değerine, çevresel etmenler ve sıcaklık değerine bağlıdır. Polimerlerde bozunma voltajının altında da hacim veya yüzey elektrik iletkenliği olmaktadır. Yapıdaki safsızlıklar, hatalar ve uygulanan voltaj nedeniyle ortaya çıkan kimyasal bozunma elektrik iletimi için uygun kanallar yaratacak ve düşük voltajlarda da elektrik iletimi olabilecektir.

Polimerik malzemenin bir diğer özelliği de dielektrik sabitidir. Bu sabit, test edilen malzemedan yapılan bir kapasitörün kapasitesinin aynı şartlarda ölçülen, havadan oluşan bir kapasitörün kapasitesine oranıdır. Diğer özelliklerden farklı olarak sabit voltaj alanında değil alternatif elektrik alanında ölçülür. Dielektrik sabiti, mekanik özelliklerden Young modülünün karşılığıdır ve oradaki mükemmel elastik davranışın benzeri olarak mükemmel dielektrik özelliği yansıtır. Yalıtım malzemesine voltaj uygulandığında yapı içindeki elektronlar, atomlar veya varsa dipoller elektrik alan etkisi ile yer değiştirir ve yönelir. Bu ideal davranışta, alan etkisi ortadan kaldırılınca elektronlar veya atomlar orijinal yerlerine geri dönerler. Alanın frekansı belirli bir değerin üzerinde ise sağlanan bir kısım elektrik enerjisi termal enerjiye dönüştürülür. Bu olaya dielektrik kayıp denir. Polimerlerin dielektrik katsayıları ve dielektrik kayıp, polimerik yapı ile doğrudan ilgilidir. Kimyasal bileşim, konformasyon ve konfigürasyon, moleküller arası etkileşimler, moleküler esneklik, moleküler arası düzen, çapraz bağ yoğunluğu, plastikleştiriciler ve diğer katkı malzemeleri, kopolimerizasyon vb. dielektrik özellikleri önemli ölçüde etkiler.

### 2.2.5 Polimerlerin Kullanım Alanları

Polimerler geniş bir kullanım alanına sahip çok yönlü malzemelerdir. Gıda ambalajları, plastik şişeler, poşetler, streç filmler ve kaplamalar gibi birçok ambalaj malzemesinin üretiminde kullanılmaları, esneklikleri, dayanıklılıkları ve hafiflikleri nedeniyle ambalaj endüstrisinde yaygın olarak tercih edilmelerini sağlar. Otomotiv endüstrisinde ise araç içi ve dışı parçaların üretiminde plastik kaplamalar, koltuk döşemeleri, lastikler, conta malzemeleri ve motor bileşenleri gibi birçok uygulamada bulunurlar. Bu endüstrideki tercih sebepleri ise yüksek mukavemet, hafiflik ve dayanıklılık özellikleridir.

Polimerler ayrıca yapı malzemeleri üretiminde de kullanılır. PVC, izolasyon malzemeleri, kaplamalar, cephe panelleri ve beton takviye lifleri gibi birçok inşaat malzemesi polimer esastır. Tıp endüstrisinde de biyouyumlu ve biyolojik olarak uyumlu özellikleri nedeniyle tıbbi cihazlar, implantlar, protezler, cerrahi ekipmanlar, ilaç kapsülleri ve biyomedikal uygulamalar gibi birçok alanda kullanılırlar.

Elektrik yalıtım malzemeleri olarak geniş bir kullanım alanına sahip olan polimerler, elektrik kabloları, transformatörler, elektrik motorları ve diğer elektrik ekipmanları için izolasyon malzemeleri olarak tercih edilirler. Ayrıca, yüksek dielektrik sabitleri nedeniyle kapasitörlerin dielektrik malzemeleri olarak da kullanılırlar.

Polimerler ayrıca kapasitörlerde ve bataryalarda elektrolit malzemeler olarak da kullanılır. Özellikle, polimer elektrolitler, lityum iyon pillerinde ve diğer taşınabilir elektronik cihazlarda yaygın olarak kullanılır. Bazı polimerler ise modifiye edilerek yarı iletken cihazlarda kullanılır ve organik güneş pilleri, organik transistörler ve organik ışık yayan diyotlar gibi uygulamalarda yer alırlar.

Ek olarak, polimerler çeşitli sensör uygulamalarında kullanılan duyarlı malzemeler olarak da hizmet verirler. Basınç, sıcaklık, nem, kimyasal ve biyolojik maddeler gibi çeşitli parametreleri algılamak için kullanılan polimer esaslı sensörler, birçok endüstriyel alanda önemli bir rol oynarlar. Bu geniş ve çeşitli kullanım alanları, polimerlerin elektriksel özelliklerinin önemini ve çeşitli uygulamalarda kritik bir rol oynadığını göstermektedir.

## 2.3 Manyetik Nanoparçacıklar

Manyetik nanoparçacıklar, nanometre ölçeğinde boyutlara sahip olan ve manyetik özelliklere sahip küçük parçacıklardır. Genellikle 1 ila 100 nanometre arasında değişen boyutlara sahip olan bu parçacıklar, birçok farklı malzeme türünden sentezlenebilirler. Özellikle demir oksitler (magnetit veya maghemite), kobalt, nikel ve alaşımları gibi malzemeler sıkça kullanılır. Manyetik nanoparçacıklar, bir dış manyetik alan etkisi altında mıknatıs gibi davranarak manyetik alana tepki gösterirler. Bu özellik, parçacıkların içindeki manyetik momentlerin dış bir manyetik alanla etkileşime girmesi sonucunda ortaya çıkar ve bu etkileşim, parçacıkların manyetik özelliklerinin kontrol edilmesi için kullanılabilir.

Manyetik nanoparçacıkların boyutları, şekilleri, yüzey özellikleri ve manyetik özellikleri, uygulamalarını belirlemede kritik öneme sahiptir. Örneğin, nanoparçacıkların boyutu, manyetik özelliklerini ve yüzey alanını belirlerken, yüzey kaplamaları veya fonksiyonelleştirmeleri, parçacıkların biyomedikal veya katalitik uygulamalar gibi özel uygulamalara yönlendirilmesini sağlayabilir.

Bu nanoparçacıklar, birçok alanda çeşitli uygulamalara sahiptir. Biyomedikal alanda, görüntüleme, hedefe yönlendirilmiş ilaç teslimi ve hücre ayırma gibi uygulamalarda kullanılırlar. Su arıtma, atık yönetimi ve endüstriyel süreçler gibi alanlarda, manyetik ayırma teknolojilerinde katıların sıvılardan ayrılmasında kullanılabilirler. Yüksek yoğunluklu manyetik veri depolama sistemlerinde de önemli bir rol oynarlar. Ayrıca, manyetik sıvılar oluşturmak için kullanılabilirler ve bu sıvılar, manyetik alanlar altında şekil değiştirerek taşıma veya yapısal uygulamalarda kullanılabilirler.

Manyetik nanoparçacıkların sentezi ve karakterizasyonu, malzeme bilimi ve nanoteknoloji alanlarında önemli bir araştırma alanıdır. Bu parçacıkların özelliklerinin belirlenmesi ve kontrol edilmesi, farklı uygulamalarda kullanılmasını sağlar. Dolayısıyla, manyetik nanoparçacıkların sentezi, özelliklerinin analizi ve uygulamaları üzerine yapılan araştırmalar, ileri teknolojik gelişmelerin temelini oluşturur. Bu araştırmalar, nanoteknoloji alanında ve çeşitli endüstrilerde yeni ve yenilikçi uygulamaların geliştirilmesine olanak sağlar.

### 2.3.1 Ferrit Malzemelerin Kristal Yapıları ve Spinel Ferritler

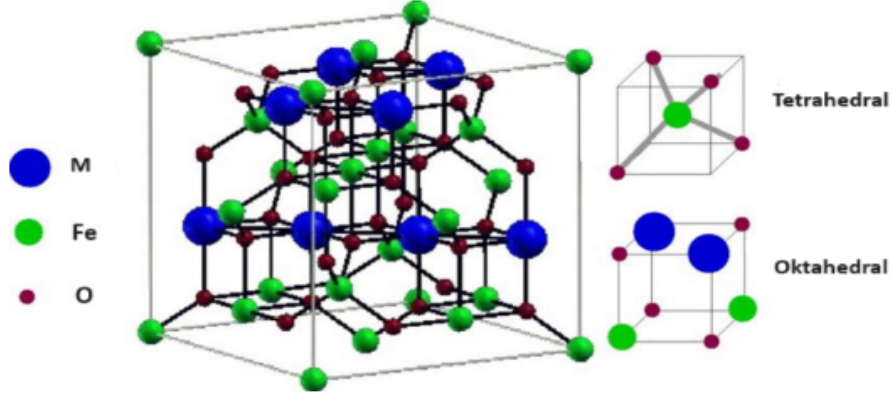
Ferritler, temel olarak demir ve metal oksitlerin bileşik bileşiminden oluşan seramik malzemelerdir. Her iki oksit de elektriksel olarak iletken değildir ve ferromanyetikdir; bu, kolaylıkla mıknatıslanabileceklerini veya mıknatısa doğru çekilebileceklerini gösterir [31]. Manyetik zorlayıcılıklarına göre mıknatıslar sert

ve yumuşak mıknatıslar olarak sınıflandırılır. Bu sınıflandırmada sert ferritler yüksek zorlayıcılığa, yumuşak ferrit ise düşük zorlayıcılığa sahiptir. Ayrıca kristal yapıya göre de sınıflandırma yapılmaktadır. Bu sınıflandırmada ise garnetler, spinel ferritler, orto ferritler ve hekzagonal ferritler yer almaktadır. Bu ferritler transformatörlerde ve elektronik endüstrisinde çekirdek yapımında kullanılmaktadır. Ferritler seramik malzemelere benzer olup sert, kırılğan ve zayıf iletkenlerdir. Ferritlerin çoğu dodekahedral (c bölgeleri), tetrahedral, oktahedral bölgeler gibi yapısal bölgeler içerir [32]. Genellikle düşük maliyetli, çok kararlı ve manyetikliği giderilmesi zor olan bu özelliklerinden dolayı mikrodalga uygulamalarına çok uygun bulunmaktadır.

Ferritlerin enine kesit görünümü Şekil 2.2'de gösterilmektedir. Ferritler, çoğunlukla spinel yapıya sahiptir. Spinel yapı, farklı kristalografi açılarına ve elementlerin çeşitli yerleşim biçimlerine izin veren bir kristal yapıdır. Bu yapıda, oksijen iyonları kübik kapalı paketlenmiş bir yapı oluşturur ve demir ve diğer metal iyonları bu yapıda farklı pozisyonlarda bulunur. Ferritlerin kristal yapısında oksijen iyonları önemli bir rol oynar. Bu iyonlar genellikle bir kübik kapalı paketlenme düzenine göre düzenlenmiştir. Demir ve diğer metal iyonları ile elektrostatik etkileşimler ve kimyasal bağlar oluştururlar. Ferritlerde bulunan metal iyonları, genellikle demir ve başka bir metal iyonu içerir. Bu metal iyonları, kristal yapının farklı pozisyonlarına yerleştirilir. Örneğin, demir genellikle tetrahedral veya oktahedral boşluklarda bulunabilir. Spinel yapı, kısmen iyonların birbirine bağlanmasından kaynaklanan bir kristal yapıdır. Bu yapıda, birim hücrede A ve B pozisyonlarında bulunan iyonlar yer alır. A pozisyonunda tipik olarak iki değerkli metal iyonları bulunurken B pozisyonunda üç değerkli metal iyonları bulunur. Bu genel yapı, ferritlerin ferromanyetik özelliklerini etkiler. Kristal yapının özellikleri, malzemenin manyetik davranışını belirler ve uygulamalarda önemli rol oynar.

Kristal yapılarına göre spinel ferritlerin genel kimyasal formülü  $MF_e_2O_4$  olarak belirtilmektedir. Spinel ferritin kimyasal formülünde bulunan M değeri, iki değerkli metal iyonları ile temsil edilir. Spinel ferritlerin kristal yapısında oktahedral ve tetrahedral bölge olarak adlandırılan iki ara bölge bulunur[33].

Spinel ferrit parçacıklarının kristal yapısında 32 oksijen, 8 iki değerkli metal iyonu, 16 üç değerkli metal iyonundan oluşan birim hücreler bulunmaktadır. Metal katyonların kristal yapısındaki türleri, miktarları ve yerleşimleri ferritlerin fizikokimyasal özellikleri üzerinde önemli bir etkiye sahiptir [34]. Büyük boyutlu oksijen iyonları, daha küçük iki değerkli metal katyonlarının ara konumları işgal ettiği sıkı bir şekilde paketlenmiş yüzey merkezli kübik bir yapı oluşturur [35]. İki farklı değerkli katyonu (+2 ve +3) mevcut olduğundan spinel yapısında



**Şekil 2.2** Spinel Ferritin Kristal Yapısı [31].

iki tip kristalografik bölge bulunur. Biri dört oksijen iyonu ile çevrelenmiş tetrahedral "A" bölgesi, diğeri ise altı oksijen iyonu ile çevrelenmiş oktahedral "B" bölgesidir. Bir spinel birim hücrelerinde 8 A- bölgesi ve 16 B- bölgesi vardır. Tetrahedral bölgelerde bulunan iyonlar 'ağ oluşturucular' olarak bilinirken, oktahedral bölgelerde bulunanlar 'ağ değıştiriciler' olarak bilinir [35]. Böyle bir yapı, spinel ferritlerine benzersiz elektromanyetik özellikler kazandırmaktadır. Spinel ferritler normal, ters ve karışık olmak üzere üç grup altında incelenmektedir (Tablo 2.1).

**Tablo 2.1** Farklı Spinel Ferrit Türleri [31].

Çeşitleri	Genel Formülleri
Normal	$(A^{2+})[B_2^{3+}]O_4$
Ters	$(B^{3+})[A^{2+}B^{3+}]O_4$
Karışık	$(A_{1-x}^{2+}B_x^{3+})[A_x^{2+}B_{2-x}^{3+}]O_4$

Nanomalzemeler, 100 nm'ye kadar parçacık boyutuna ve yüksek yüzey/hacim oranına sahiptir; bu, muadilleriyle karşılaştırıldığında reaktiviteyi, termal, mekanik, optik, elektriksel ve manyetik özellikleri değıştirir veya geliştirir. Malzemelerin kimyasal bileşimi, niteliklerinin ana belirleyicisi olsa da, kimyasal bileşime ek olarak nanomalzemelerin parçacık boyutu ve morfolojisi, özelliklerinin çoğunu belirler [36]. Ayrıca parçacık boyutuna ve kimyasal bileşime bağılı olarak bu niteliklere ince ayar yapılabilir [37]. Ferritler hem pratik hem de teorik açıdan önemli ve büyüleyici malzemelerdir.

Spinel ferritler yakıt pilleri, güneş pilleri, sensörler, süper kapasitörler, piller, hafıza cihazları transformatörleri, fotoluminesans, biyosensörler, nem sensörleri, kataliz, manyetik soğutma, kalıcı mıknatıslar, manyetik ilaç dağıtımı, manyetik (hipertermi) gibi birçok alanda çok sayıda uygulama alanına sahiptir. Nanokristal

manyetik malzemeler benzersiz ve dikkat çekici özelliklerinden dolayı fen bilimleri, tıp, mühendislik ve malzeme bilimleri gibi birçok alanlarda ilgi çekmektedir. Manyetik  $CoFe_2O_4$ ,  $MnFe_2O_4$ ,  $MgFe_2O_4$ ,  $CuFe_2O_4$ ,  $ZnFe_2O_4$  ve  $NiFe_2O_4$  nanoparçacıkları, termal ve kimyasal stabilitelerinin yanı sıra ayırt edici yapısal, manyetik, optik, elektriksel ve dielektrik özellikleri ve geniş teknolojik yelpazesi nedeniyle büyük ilgi görmüştür.

### 2.3.2 $MgNiFe_2O_4$ Nanoparçacıklar

$MgNiFe_2O_4$ , magnezyum (Mg), nikel (Ni) ve demir (Fe) elementlerinden oluşan bir spinel yapıli ferrit malzemesidir [38]. Bu malzeme, nanometre ölçeğinde boyuta sahip olan nanoparçacıkları ifade eder. Spineller, kristal yapılarının özgül bir düzeni nedeniyle çeşitli özelliklere sahiptir ve elektronik, manyetik ve optik uygulamalarda kullanılabilirler.  $MgNiFe_2O_4$  nanoparçacıkları, özellikle manyetik özelliklerinden dolayı önemlidir ve çeşitli teknolojik uygulamalarda kullanılmaktadır.

$MgFe_2O_4$  yumuşak manyetik, yüksek dirençli, sitotoksik olmayan ve diğer spinel ferritlerden daha düşük manyetik anizotropi sergiler çünkü  $Mg^{2+}$  manyetik moment taşımaz, dolayısıyla manyetik bağlantı tamamen Fe katyonlarının manyetik momentinden kaynaklanır. Öte yandan  $NiFe_2O_4$ ,  $Ni^{2+}$ 'nin manyetik momenti olduğundan  $MgFe_2O_4$ 'ten daha yüksek yumuşak manyetik, yüksek direnç, sitotoksik ve manyetik anizotropi sergiler[39].  $Mg^{2+}$  iyonlarının  $MgFe_2O_4$  yapısına  $Ni^{2+}$  iyonları ile birlikte katılması durumunda, yani  $MgNiFe_2O_4$  nanoparçacıklarının sentezlenmesiyle, manyetik özelliklerini geliştirir [40]. Bu katkılanmış yapı, daha yüksek yumuşak manyetik özellikler, yüksek direnç ve sitotoksik olmayan yapının korunmasını sağlar, aynı zamanda manyetik anizotropiyi artırır. Bu şekilde, Mg ve Ni iyonlarının birlikte katıldığı sentezler, spinel ferritlerin manyetik özelliklerinin optimize edilmesine olanak tanır. Bu, çeşitli uygulamalarda kullanılacak daha etkili ve verimli manyetik malzemelerin geliştirilmesine olanak sağlar.

$MgNiFe_2O_4$  gibi manyetik malzemeler, polimer matris içinde homojen olarak dağıldığında, polimerin dielektrik sabitini artırabilirler.  $MgNiFe_2O_4$  parçacıklarının polimer filmlerde dielektrik özelliklere katkısı, parçacıkların konsantrasyonu, boyutu, dağılımı, polimer matrisi ve uygulama koşulları gibi birçok faktöre bağlıdır [39]. Bu, polimer filmin dielektrik özelliklerinin iyileştirilmesine katkıda bulunabilir ve özellikle düşük frekanslı elektriksel uygulamalarda önemli olabilir. Polimer filmin daha iyi bir izolasyon malzemesi olmasını sağlar ve elektriksel performansını artırabilir. Ferrit parçacıklarının varlığı,

polimer filmlerin termal kararlılığını da etkilemektedir. Polimer filmlerin yüksek sıcaklıklara dayanıklı hale gelmesini sağlar ve yüksek sıcaklık uygulamalarında daha istikrarlı bir performans sunabilir.

$MgNiFe_2O_4$  nanoparçacıkları, çeşitli sentez yöntemleri kullanılarak üretilmektedir. Bu yöntemler arasında sol-jel yöntemi, hidrotermal yöntem, ortak çöktürme yöntemi ve yüksek enerjili öğütme gibi yöntemler bulunur. Sentez işlemi sonrasında nanoparçacıkların boyutu, şekli, kristalin yapıları ve yüzey özellikleri gibi karakteristikleri çeşitli analiz yöntemleri ile belirlenir. Bu analitik yöntemler, X-ışını kırınımı (XRD), Fourier dönüşümü kızılaltı spektroskopisi (FTIR), taramalı elektron mikroskobu (SEM) ve manyetik özellik analizleri gibi teknikleri içerir. Nanoparçacıklarının özellikleri, sentez yöntemlerine, nanoparçacıkların boyutuna ve yapısal özelliklerine bağlıdır. Genellikle,  $MgNiFe_2O_4$  nanoparçacıkları yüksek manyetik özelliklere sahiptirler. Bu özellikleri sebebiyle geniş bir kullanım alanına sahip malzemelerdir.

## 2.4 Empedans Spektroskopi Yöntemi

### 2.4.1 Dielektrik Özellikler

Yalıtkan malzemeler, dış bir elektrik alan altında yük depolama ve elektrik dipol yapısı sergileyen veya sergilemesi mümkün olan, yani moleküler veya atomik düzeyde pozitif ve negatif elektrik yüklü varlıkların ayrılmasının bulunduğu yüksek kutuplanma yeteğine sahip yalıtkan (metalik olmayan) malzemeler olarak tanımlanmaktadır. Belirli özelliklere yönelik devrelerde oluşabilecek kayıp akımları önlemek ve yüksek performanslı malzemeler üretebilmek için malzemelerin çeşitli frekans ve sıcaklık koşullarında dielektrik özelliklerinin ölçülmesi önemlidir. Malzemenin dielektrik (yalıtkan) özellikleri empedans analiz yöntemi kullanılarak ölçülür. Dielektrik ölçümler ise kapasite ve kayıp faktörü parametreleri ile belirlenmektedir.

Kapasitans, sistemin yüklenebilmesinin ölçüsü olarak belirtilmektedir. Elektrik alanları ile dipol etkileşimleri sonucunda kapasitörlerde dielektrik malzemeler kullanılır. Bir kapasitöre voltaj uygulandığında, bir plaka pozitif olarak yüklenir ve diğeri negatif olarak yüklenir. Karşılık gelen elektrik alanı pozitiften negatif plakalara yönlendirilir. Kapasitans C, her iki plaka Q'da depolanan yük miktarıyla şu şekilde ilişkilidir:

$$C = \frac{Q}{V}, \quad (2.1)$$

burada V kapasitöre uygulanan voltaj ve Q ise depolanan yüküdür. Kapasitans birimleri Volt başına Coulomb veya Farad'dır (F).

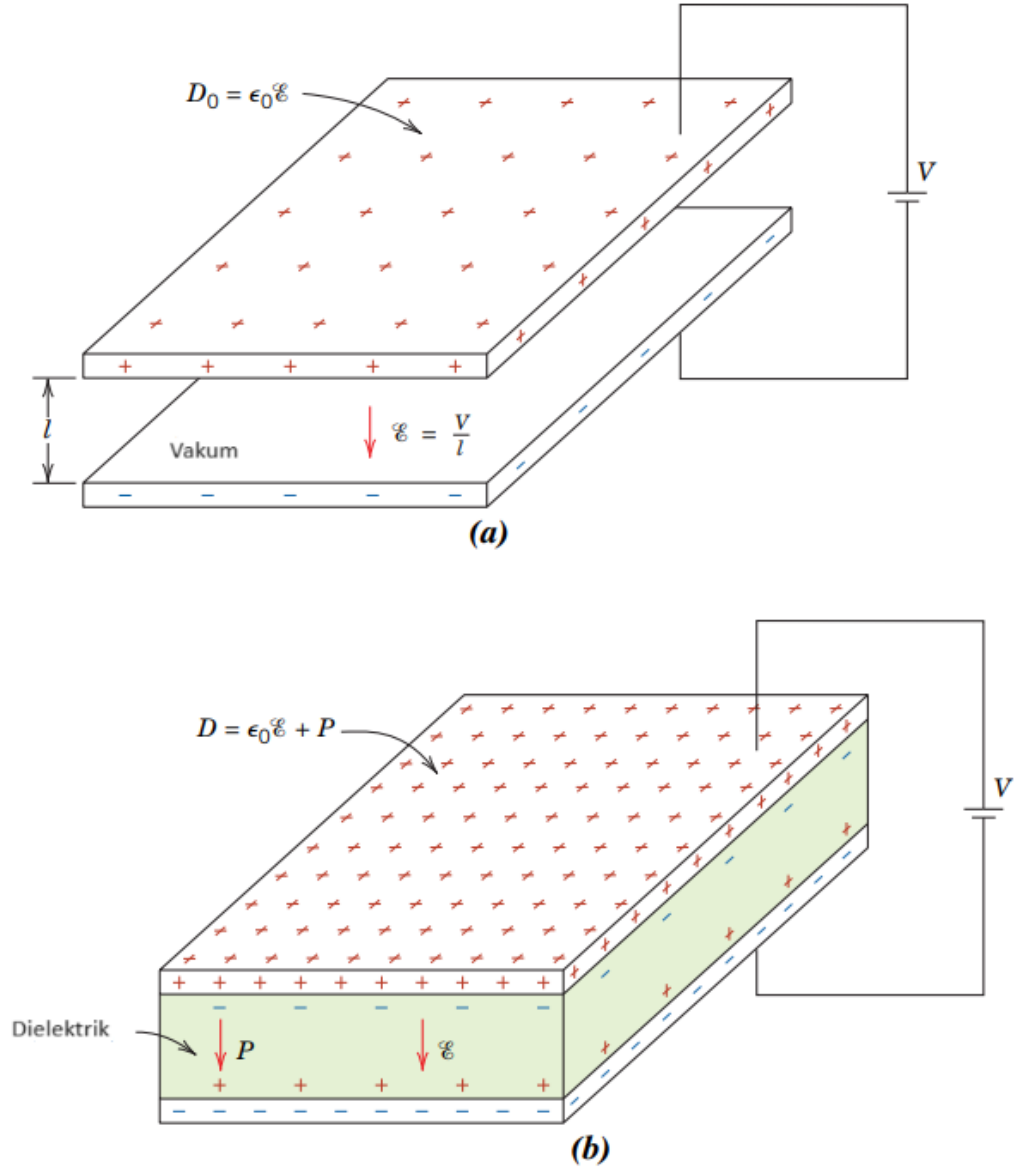
Dielektrik malzemeli paralel plakalı kapasitör için kapasitans ise şu şekilde ifade edilmektedir:

$$C = \frac{\epsilon A}{l}, \quad (2.2)$$

burada A plakaların alanını temsil eder ve l aralarındaki mesafedir. Burada  $\epsilon$ , büyüklük olarak  $\epsilon_0$ 'dan daha büyük olan bu dielektrik ortamın geçirgenliğidir. Genellikle dielektrik sabiti olarak adlandırılan bağıl geçirgenlik  $\epsilon_r$ , şu orana eşittir:

$$\epsilon_r = \frac{\epsilon}{\epsilon_0}. \quad (2.3)$$

Kondansatör plakaları arasındaki boşluk permitivitesi adı verilen  $\epsilon_0$  parametresi,  $8,85 \times 10^{-12} F/m$  değerine sahip evrensel bir sabittir. 2.3 numaralı denklemde yer alan denklem ifadesi birden büyüktür ve dielektrik ortamın plakalar arasına yerleştirilmesi üzerine yük depolama kapasitesindeki artışı temsil eder.



**Şekil 2.3** Paralel plakalı bir kapasitör (a) vakum mevcut olduğunda ve (b) dielektrik malzeme mevcut olduğunda [41].

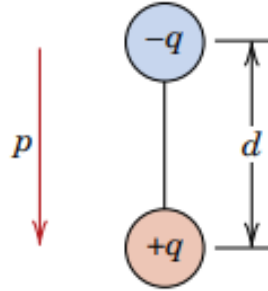
Plakalar arasına bir dielektrik malzeme yerleştirmek, dielektrik ile plakalar arasındaki yük etkileşimi ve karşılıklı n6trleştirmenin yarattığı potansiyel farkını azaltır (şekil 2.3). Plakalar arasında oluşan potansiyel fark, uygulanan potansiyel farka eşit olana kadar kalır ve bu s6reçte kapasit6r daha da y6klenmeye devam eder. Dielektrik sabiti, 6ncelikle kapasit6r tasarımımda dikkate alınan bir malzeme 6zelliğidir. Kondansat6rlerin yapısını incelerken paralel plakalar arasındaki mesafenin plakaların boyutlarından b6y6k olması 6nemlidir. Bu, plakalar arasında d6zg6n bir elektrik alanı oluşturulmasına yardımcı olur.

#### 2.4.2 Dielektriksel Kutuplanma (Polarizasyon)

Kapasitans olayını açıklamaya y6nelik belki de en iyi yaklaşım alan vekt6rlerinin yardımı ile gerçekleşmektedir. İlk olarak, t6m elektrik dipollerinin belirgin bir pozitif ve negatif y6k6 vardır. Her dipole aşağıdaki gibi bir elektrik dipol momenti  $p$  atanır:

$$p = qd, \quad (2.4)$$

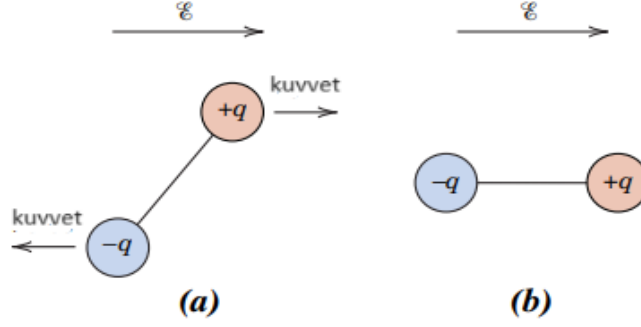
burada  $q$  her bir dipol y6k6n6n b6y6kl6ğ6d6r ve  $d$  aralarındaki ayırım mesafesidir (şekil 2.4).



**şekil 2.4** şekilde  $q$  b6y6kl6ğ6ndeki iki elektrik y6k6 arasındaki mesafe  $d$  ile ayrılmış olan bir elektrik dipol6n6n sembolik g6sterimi bulunmaktadır. Bu sembolizasyon içerisinde, ilişkili polarizasyon vekt6r6  $p$  de g6r6lmektedir. [41].

Aynı zamanda bir vekt6r miktarı olan bir elektrik alanı  $E$ 'nin varlığında, bir elektrik dipol6, onu uygulanan alanla y6nlendirmek için bir kuvvet (veya tork) 6zerine etki eder. Elektrik dipol momenti negatif y6kten pozitif y6ke doğrudur.

şekil 2.5'de g6sterildiği gibi bir elektrik alanı altında dipol 6zerine etki eden kuvvet, dipol 6zerindeki y6kleri birbirinden eşit uzaklıktaki noktalara hizalar.



**Şekil 2.5** (a) Bir elektrik alanı tarafından dipol üzerine etki eden uygulanan kuvvetler ve tork. (b) Alanla son dipol hizalaması. [41].

Bu dipol hizalanma sürecine kutuplanma (polarizasyon) adı verilir. Bir kapasitörde  $D$ , Elektrik alan ve yüzey yüklerinin yoğunluğu ( $C/m^2$ ) ile orantılıdır:

$$D_0 = \varepsilon_0 E, \quad (2.5)$$

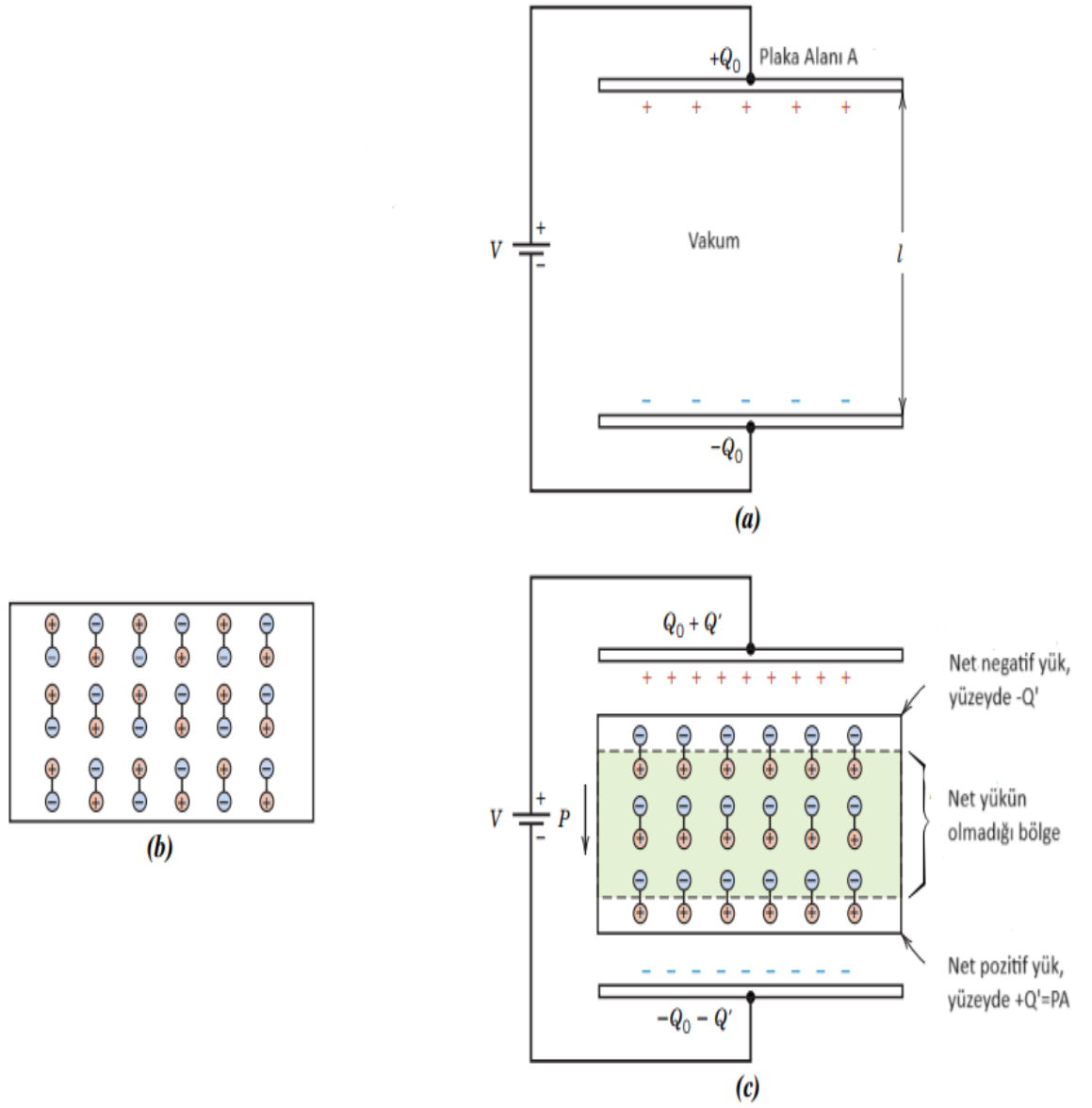
burada  $E$ , elektrik alanı temsil etmektedir. Ayrıca dielektrik durumu için de benzer bir ifade mevcuttur.

$$D_0 = \varepsilon E. \quad (2.6)$$

$D_0$  aynı zamanda dielektrik yer değiştirme olarak da bilinir.

Kapasitanstaki veya dielektrik sabitindeki artış, dielektrik malzeme içindeki basitleştirilmiş bir polarizasyon modeli kullanılarak açıklanabilir.  $+Q_0$  yükünün üst plakada ve  $-Q_0$  yükünün alt plakada depolandığı kapasitörü (vakum durumu) göz önüne alabiliriz (Şekil 2.6). Bir dielektrik sunulduğunda ve bir elektrik alanı uygulandığında, plakaların içindeki katı maddenin tamamı kutuplanır. Bu kutuplanmanın bir çıktısı olarak, pozitif yüklenen plakanın yakınındaki dielektrik yüzeyde  $-Q'$  değerinde net negatif yüklenirken, negatif plakanın bitişik yüzeyinde  $+Q'$  büyüklüğünde bir fazlalık bulunmaktadır. Bu yüzeylerden uzaklaştırılan dielektrik bölge için polarizasyon etkileri önemli değildir. Bu nedenle, eğer her plakayı ve bitişik dielektrik yüzeyini bir birim olarak ele alırsak, dielektrik kaynaklı indüklenen yük  $+Q'$  veya  $-Q'$ , vakum durumu için plakadaki başlangıç yükünün bir kısmını  $Q_0$  veya  $+Q_0$  olarak sıfırlar.

Plakalara uygulanan voltaj, negatif (veya alt) plakadaki yükün  $-Q'$  miktarı kadar ve üst plakadaki yükün de  $+Q'$  kadar artırılmasıyla vakum değerinde tutulur. Bir dielektrik varlığında, bir kapasitörün plakaları üzerindeki yüzey yük yoğunluğuna



**Şekil 2.6** (a) Bir vakum için kapasitör plakaları üzerinde depolanan yükün, (b) polarize olmayan bir dielektrikteki dipol düzenlemesinin ve (c) bir dielektrik malzemenin polarizasyonundan kaynaklanan artan yük depolama kapasitesinin şematik gösterimleri. [41].

eşit olan plakalar arasındaki yük yoğunluğu şu şekilde de temsil edilebilir:

$$D = \varepsilon_0 E + P, \quad (2.7)$$

burada  $P$  polarizasyondur veya dielektrik varlığı nedeniyle bir vakum için yük yoğunluğunun üzerindeki artıştır ya da bir diğer ifade ile  $P = Q'/A$  belirtilir. Bu noktada, her plakanın alanı  $A$  olarak ifade edilir.  $P$  birimleri,  $D$  birimi olan ( $C/m^2$ ) ile aynıdır. Polarizasyon  $P$ , eş değer olarak dielektrik malzemenin birim hacmine düşen dipol momentin toplamı olarak da düşünülebilir. Ayrıca, dielektrik içindeki birçok atomik veya moleküler dipolün dışarıdan uygulanan alana eşit şekilde hizalanmasından kaynaklanan bir polarizasyon elektrik alanı şeklinde de tanımlanabilir. Polarizasyon ( $P$ ), birçok dielektrik malzeme için,  $E$  (elektrik alan şiddeti) ile doğru orantılı olarak artar:

$$P = \varepsilon_0(\varepsilon_r - 1)E, \quad (2.8)$$

bu nedenle  $\varepsilon_r$  mevcut elektrik alan büyüklüğünden etkilenmez.

Polarizasyonun üç türü veya kaynağı vardır. Elektronik, iyonik ve yönelim olarak sınıflandırılmaktadır. Dielektrik malzemeler, malzemeye ve dış alan uygulamasının şekline bağlı olarak tipik olarak bu polarizasyon türlerinden en az birini sergiler.

- Elektronik Polarizasyon: Her atomda belirli bir düzeyde indüklenir. Elektrik alanı nedeniyle negatif yüklü elektron bulutunun merkezinin atomun pozitif çekirdeğine göre yer değiştirmesinden kaynaklanır. Bu polarizasyon türü tüm dielektrik malzemelerde bulunur ve yalnızca bir elektrik alanı mevcut olduğunda mevcuttur.
- İyonik Polarizasyon: Farklı tür atomlardan oluşan moleküllerde elektronlar eşit şekilde dağılmamıştır. Bir elektron güçlü bir bağa sahip bir atoma doğru yönlendirildiğinde, atom zıt kutuplu bir yük kazanır. İyonik polarizasyon ise yalnızca iyonik maddelerde meydana gelir. Elektrik alan, katyonları tek yönde, anyonları ise ters yönde hareket ettirerek net bir dipol momentine yol açar. Dış elektrik alanın yüklere etki etmesi ile atomlar yönelim sağlarlar. Her iyon ikilisi  $p_i$  ifadesi için dipol moment büyüklük değeri, tüm iyon üzerindeki yükün çarpımıyla belirlenen bağlı yer değiştirmeye  $d_i$  doğru orantılıdır.

$$p_i = qd_i \quad (2.9)$$

- Dipolar Polarizasyon: Herhangi bir elektrik alanın etkisi olmadan dipolün bulunduğu malzemenin polarizasyon tipi dipolar polarizasyondur. Harici bir elektrik alanının etkisi altında dipol, alanın gerektirdiği yönde döner. Ancak elektrik alan kaybolduğunda dipol orijinal konumuna yönelir. Bu yönelim atomların termal titreşim hareketleri ile denge konumuna gelir. Buna bağlı olarak sıcaklık artması ile polarizasyon (kutuplanma) azalır.

### 2.4.3 Dielektriklerde Elektrik Alan ve Dielektrik Kayıp

Dielektrik malzemelerin kutuplanması doğru akım ve alternatif akım devreleri altında gerçekleşebilmektedir. Malzemelerin kutuplanması alternatif akım devresinde gerçekleşmesi halinde dielektrik sabiti gerçel ve sanal kısımdan oluşur [42]:

$$\varepsilon_r = \varepsilon' - i\varepsilon'', \quad (2.10)$$

$\varepsilon'$  ve  $\varepsilon''$  terimleri dielektrik sabitinin gerçel ve imajiner kısımlarını temsil eder. Gerçek kısım  $\varepsilon'$  dielektrik polarizasyon derecesinin, yani elektrik enerjisini depolama yeteneğinin bir ölçüsünü verir. Sanal dielektrik sabiti  $\varepsilon''$ , elektromanyetik enerjinin soğurma ve dağılma yoluyla termal enerjiye dönüştürülmesini ifade eder. Paralel iletken plakalar arasında dielektrik içeren bir kapasitörün ( $Y$ ) ile belirtilen admittansı, elektrik alanı değiştiğinde şu şekilde ifade edilir:

$$Y = G + i\omega C. \quad (2.11)$$

Bu denklemde  $G$  iletkenliği,  $\omega$  açısal frekansı ve  $C$  ise kapasitansı temsil etmektedir. Kapasitansa göre yeniden düzenlenecek olursa,

$$Y = G + i\omega(C_0\varepsilon_r), \quad (2.12)$$

elde edilir. Denklem 2.10'da belirtilen eşitlik denklemde yerine yazıldığında şu ifade elde edilir:

$$Y = (G + \omega\varepsilon''C_0) + i\omega C_0\varepsilon'. \quad (2.13)$$

Empedans ifadesi, admittansın tersidir ( $Y = 1/Z$ ). 2.12 numaralı denklem, yeniden düzenlendiğinde ise;

$$Z = \frac{1}{i\omega C_0\varepsilon_r}, \quad (2.14)$$

burada 2.10 numaralı denklem yerine yazıldığında kompleks ifadenin imajiner ve

reel kısımları elde edilir:

$$\varepsilon' = \frac{C}{C_0}, \quad (2.15)$$

$$\varepsilon'' = \frac{G}{\omega RC_0}. \quad (2.16)$$

Havayla çevrili bir kapasitörün plakaları arasına açılmal frekansa göre değışen bir potansiyel farkı uyguladığınızda bir kapasitör oluşturulur:

$$Q = C_0V = C_0V_0(e^{i\omega t}), \quad (2.17)$$

ile yüklenmektedir. Bu duruma neden olan akım, şu formülle ifade edilir:

$$I_C = \frac{dQ}{dt} = i\omega C_0V_0(e^{i\omega t}), i = e^{i\pi/2} \quad (2.18)$$

bu durumda yüklenme akımı;

$$I_C = I_0e^{i(\omega t + \pi/2)} \quad (2.19)$$

olarak ifade edilir.

Uygulanan voltaj ile yüklenen akım arasında 90° faz farkı vardır. Bu durumda akım, kapasitör üzerindeki voltajın 90° ilerisindedir. Plakalar arasında dielektrik varsa akım ile uygulanan gerilim arasındaki faz farkı 90°' dan farklıdır. Bu durum dikkate alındığında faz farkı 90 – δ olur. Fazör diyagramı, I<sub>C</sub> yük akımından farklı olarak uygulanan potansiyel ile aynı fazda olan bir (I<sub>R</sub>) kayıp akım içerir.

Bu akım;

$$I_R = GV, \quad (2.20)$$

şeklinde temsil edilmektedir. Burada G kondüktans olarak bilinmektedir ve G = 1/R ile ifade edilmektedir. Toplam akım ise;

$$I = I_C + I_R = (i\omega C + G)V, \quad (2.21)$$

olarak ifade edilir. Dielektrik malzemenin olması durumunda ortaya çıkan depolanan enerjideki azalma kayıp terimi olarak bilinir ve faz kaymasının tanjantı

alınarak hesaplanır [43];

$$\tan\delta = \frac{I_R}{I_C} = \frac{\varepsilon''}{\varepsilon'} = \frac{1}{\omega RC}. \quad (2.22)$$

Bu denklem, kayıp faktöre bağlı dielektrik sabit değerinin gerçek ve imajiner kısımlarının oranıdır.

Dielektrik kaybı, elektrik enerjisinin termal enerjiye dönüşmesini ifade eden enerji kaybıdır. Dielektrik kayıplar, malzemeye ek bir voltaj uygulandığında (dielektrik gevşeme) veya dielektrik boyunca yük akışından (kayıp akım) frekans tepkisine bağlı olarak elektrik dipollerinin hizalanması ve hareketindeki gecikme nedeniyle iletim kayıplarından kaynaklanır [44]. Dielektrik malzemeler, alternatif bir elektrik alana maruz bırakıldığında dielektrik gevşeme yaşarlar. Dielektrik gevşeme, sistemin farklı bir uyarıcıyı izlemesindeki gecikme olarak tanımlanır. Meydana gelen gecikmeler nedeniyle polarizasyonda bir miktar kayıp yaşanır. Bu gevşeme davranışı, Clausius-Mossotti eşitliği, Cole-Cole ve Debye modelleri ile açıklanabilir.

## 2.5 Dielektrik Spektrumların Makroskobik Modelleri

### 2.5.1 Clausius-Mossotti Eşitliği

Doğrusal bir dielektrikte kutuplanma alanla orantılıdır[45]:

$$P = \varepsilon_0 \chi_e E. \quad (2.23)$$

Malzeme atomlardan ya da kutupsuz moleküllerden oluşmuşsa her birinin indüklenmiş dipol momenti de benzer şekilde alanla orantılıdır:

$$p = \alpha E. \quad (2.24)$$

Bir sistemde sanal küre ve içerisinde referans molekülünü düşünecek olursak referans molekülü üzerine etkiyen makroskobik alan şu şekilde ifade edilir;

$$E = E_s + E_e, \quad (2.25)$$

burada  $E_s$  atomun kendisinden dolayı küre üzerindeki ortalama alandır. Polarizasyon değeri P birim hacim başına dipol momenti, p atom başına dipol

momenti ve N birim hacimdeki atomların sayısı olduğundan;

$$P = Np = N\alpha E, \quad (2.26)$$

olarak verilir. Atomların yoğunluğu ise [45];

$$N = \frac{1}{(4/3)\pi R^3}, \quad (2.27)$$

ifade edilmektedir. Bu durumda şu denklem elde edilir;

$$E_s = -\frac{p}{4\pi\epsilon_0 R^3}. \quad (2.28)$$

Her bir atoma ayrılan uzayı R yarıçaplı bir küre olarak düşünersek;

$$E = E_s \left(1 - \frac{N\alpha}{3\epsilon_0}\right), \quad (2.29)$$

denklem sonucunu çıkarabiliriz. Bu durumda;

$$P = \frac{N\alpha E}{\left(1 - \frac{N\alpha}{3\epsilon_0}\right)} = \epsilon_0 \chi_e E, \quad (2.30)$$

elde ederiz. Burada,  $\chi_e = \frac{N\alpha E}{\left(1 - \frac{N\alpha}{3\epsilon_0}\right)}$  'dir. Kutuplanma sabiti  $\alpha$  için bu denklem çözümü ile;

$$\alpha = \frac{3\epsilon_0}{N} \left(\frac{\epsilon_r - 1}{\epsilon_r + 2}\right), \quad (2.31)$$

Clausius-Mossotti denklemi bulunur. Bulunan bu denklem, makroskobik boyutu temsil eden dielektrik sabit  $\epsilon_r$  değeri ile mikroskobik boyutu temsil eden sabit polarizasyon değeri  $\alpha$  arasındaki bağlantıyı ifade eder.

### 2.5.2 Debye ve Cole-Cole Modeli

Bir malzemenin dielektrik davranışını incelemeye yönelik yöntemlerden biri, sabit sıcaklık ve ortam basıncında karmaşık dielektrik geçirgenliğin frekansa karşı ölçülmesinden oluşur. Bu şekilde frekans alanında dielektrik spektrum elde edilir. Bu yöntemle frekans alanı dielektrik spektroskopisi adı verilmektedir. Frekans alanında dielektrik spektrum kullanılarak belirli bir frekans aralığında bir emilim zirvesi elde edilir. Kompleks dielektrik geçirgenliğin her iki bileşeninin logaritmik ölçekte f'ye karşı grafiğinde tipik bir dielektrik spektrum elde edilir.

Dielektrik malzeme değişken bir elektrik alana maruz bırakıldığında negatif ve pozitif yükler zıt kutuplara ayrılarak polarizasyon oluşturur. Değişken bir elektrik alan etkisindeki elektrik dipollerin tepkisi için Debye modeli tanımlanmıştır.

Değişken elektrik alana maruz bırakılan dielektrik malzemelerde indüklenme ile polarizasyon gerçekleşmektedir. Bu durumda dielektrik malzemelerin anlık polarizasyonu;

$$\vec{P}_\infty = \vec{P}_E + \vec{P}_A, \quad (2.32)$$

ile ifade edilir. Burada  $\vec{P}_\infty$  anlık kutuplanmadır.  $\vec{P}_E$  elektronik kutuplanma ve  $\vec{P}_A$  ise atomik kutuplanma olarak belirtilmektedir. Elektrik alan uygulanmasının devam etmesi ile dielektrik malzemede bulunan dipoller uygulanan elektrik alanın yön değiştirme etkisi ile salınım hareketi yapmaya başlar. Bu salınım sonucunda dipollerin birbirine sürtünme hareketi ile de dielektrik kayıplar meydana gelir. Elektrik alanın etkisi sonucunda polarizasyonda değişkenlik göstermektedir ve uygulanan değişken elektrik alanın frekansına bağlıdır. Toplam polarizasyon bu durumda şu şekilde ifade edilir:

$$\vec{P}_T = \vec{P}_\infty + \vec{P}_s. \quad (2.33)$$

Burada,  $\vec{P}_T$  toplam polarizasyon ve  $\vec{P}_s$  herhangi bir frekans değerinde kararlı polarizasyon değeri olarak belirtilmektedir.

2.7 numaralı denklemde ifade edildiği gibi genel polarizasyon denklemi üzerinden;

$$\vec{P}_\infty = (\varepsilon_\infty - \varepsilon_0)\vec{E}, \quad (2.34)$$

$$\vec{P}_T = (\varepsilon_s - \varepsilon_0)\vec{E}, \quad (2.35)$$

denklemleri elde edilir. Bu durumda;

$$\vec{P}_s = (\varepsilon_s - \varepsilon_\infty)\vec{E}, \quad (2.36)$$

olacak şekilde belirtilir. Rastgele t anında polarizasyon;

$$\vec{P}_T(t) = \vec{P}_\infty + P(t) = (\varepsilon - \varepsilon_0)\vec{E}(t), \quad (2.37)$$

zamanın bir fonksiyonu olarak belirtilir. Burada  $P(t)$  dipollerden gelen katkı olarak ifade edilir ( $P(t) = (\varepsilon - \varepsilon_0)\vec{E}(t)$ ). Dipolar polarizasyonun zamana bağlı davranışı;

$$\frac{dP(t)}{dt} = \frac{1}{\tau}(P_s - P(t)), \quad (2.38)$$

denklemleri ile verilir.

Bu denklemde  $\tau$ , dipolün iki denge durumu arasındaki süreyi temsil eder ve gevşeme süresi olarak adlandırılır. Kalıcı dipollerin bir elektrik alanı altında hizalanmasına dielektrik gevşeme denir. Dipol hizalaması malzemenin sürtünmeye karşı gösterdiği direnci nedeniyle geciktirilir. Bu durumda denklem şu şekilde olur:

$$\frac{dP(t)}{dt} = \frac{1}{\tau}[(\varepsilon_s - \varepsilon_\infty)\vec{E} - P(t)], \quad (2.39)$$

şeklinde ifade edilir. Uygulanan elektrik alan değişken ise ( $E = E_0 e^{i\omega t}$ );

$$\frac{dP(t)}{dt} + \frac{1}{\tau}P(t) = \frac{1}{\tau}(\varepsilon_s - \varepsilon_\infty)E_0 e^{i\omega t}, \quad (2.40)$$

elde edilir. (3.40) numaralı denklemin integrali;

$$P(t) = ce^{\frac{-t}{\tau}} + \frac{(\varepsilon_s - \varepsilon_\infty)E_0}{1 + i\omega\tau} e^{i\omega t}, \quad (2.41)$$

şeklinde belirtilir. Birinci terim geçiş durumunu belirterek  $t \rightarrow \infty$  sıfır değerini alır. Diğer terim ise sabit durum olarak bilinir.

$$P(t) = \frac{(\varepsilon_s - \varepsilon_\infty)E_0}{1 + i\omega\tau} e^{i\omega t}, \quad (2.42)$$

(3.41) ve (3.42) numaralı denklemler birbirine eşitlendiğinde Debye denklemleri bulunur. Debye denklemleri;

$$\varepsilon' = \varepsilon_\infty + \frac{(\varepsilon_s - \varepsilon_\infty)}{1 + \omega^2\tau^2}, \quad (2.43)$$

$$\varepsilon'' = \frac{(\varepsilon_s - \varepsilon_\infty)\omega\tau}{1 + \omega^2\tau^2}, \quad (2.44)$$

şeklinde ifade edilir. Debye denklemlerinin sanal ( $\varepsilon''$ ) ve gerçek ( $\varepsilon'$ ) kısımlarının birbirine oranı ise [46];

$$\tan \delta = \frac{\varepsilon''}{\varepsilon'} = \frac{(\varepsilon_s - \varepsilon_\infty)\omega\tau}{(\varepsilon_s + \varepsilon_\infty)\omega^2\tau^2}, \quad (2.45)$$

dielektrik kayıp terimini ifade etmektedir.

Debye denklemlerinin yeniden düzenlenerek dielektrik kaybın ( $\varepsilon''$ ) ve dielektrik sabitine ( $\varepsilon'$ ) göre fonksiyonun bir çemberi temsil ettiğinin gösterilmesi ise Cole ve Cole modeli olarak bilinmektedir. Denklem (2.43) ve (2.44) şu şekilde yazılabilir:

$$(\varepsilon' - \varepsilon_\infty)^2 + (\varepsilon'')^2 = \frac{(\varepsilon_s - \varepsilon_\infty)^2}{1 + \omega^2\tau^2}. \quad (2.46)$$

Bu denklem yeniden düzenlenirse,

$$(\varepsilon')^2 - \varepsilon'(\varepsilon_s + \varepsilon_\infty)\varepsilon_s\varepsilon_\infty + (\varepsilon'')^2 = 0, \quad (2.47)$$

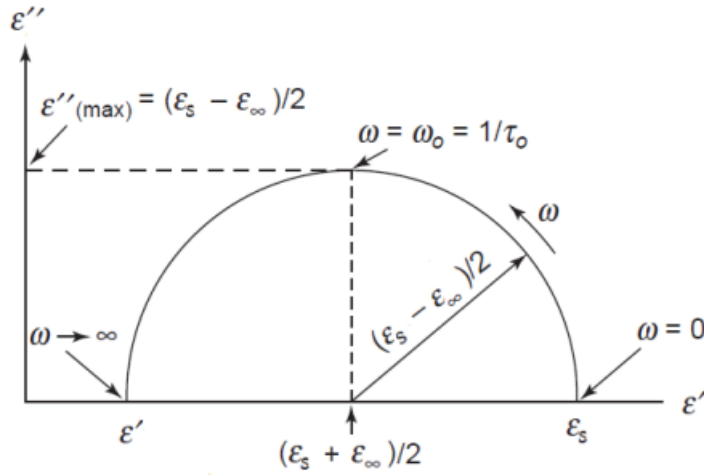
denklemini elde ederiz.

$$\varepsilon_s\varepsilon_\infty = \frac{1}{4}[(\varepsilon_s + \varepsilon_\infty)^2 - (\varepsilon_s - \varepsilon_\infty)^2], \quad (2.48)$$

olmak üzere denklem (2.47)'de yerine yazıldığında ise;

$$(\varepsilon' - \frac{\varepsilon_s + \varepsilon_\infty}{2})^2 + (\varepsilon'')^2 = (\frac{\varepsilon_s - \varepsilon_\infty}{2})^2, \quad (2.49)$$

elde edilir. Bu denklem eksenleri  $\varepsilon' + \varepsilon''$  'dir. Ekseni  $(\varepsilon_s, 0)$  ve  $(\varepsilon_\infty, 0)$  üzerinden geçen merkez noktası  $(\frac{\varepsilon_s + \varepsilon_\infty}{2}, 0)$  ve yarıçapı ise  $(\frac{\varepsilon_s - \varepsilon_\infty}{2}, 0)$  Argand grafiğindeki çemberi verir.



**Şekil 2.7** Tek gevşeme süreli dielektrik sistemlerin Argand grafiği

Bu durumda,

$\omega = 0$  ise  $\varepsilon'' = 0$  ve  $\varepsilon' = \varepsilon_s$ ,  $\omega = \infty$  ise  $\varepsilon'' = 0$  ve  $\varepsilon' = \varepsilon_\infty$

$\omega\tau = 1$  ise  $\varepsilon'' = \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_\infty}{2}$  ve  $\varepsilon' = \frac{\varepsilon_s + \varepsilon_\infty}{2}$  olur.

$\omega = \omega_0$  durumu için ve  $\varepsilon' = \frac{\varepsilon_s + \varepsilon_\infty}{2}$  değerinde dielektrik kayıp maksimum olmaktadır.

Aynı olmayan frekanslarda hesaplanan dielektrik malzemeler, eğer bu daire üzerindeki ifade edilen değerler ile eşleşmesi halinde sıklıkla Debye gevşemesi olarak yorumlanır. Fakat, bu durum pek sık rastlanmaz. Özellikle polimerler gibi çok zincirli yapılar içeren dielektrik malzemeler, kendi relaksasyon zamanına sahip farklı tipte dipoller içerir. Bu tür malzemeler, birçok relaksasyon zamanına sahip olduğunda, çember daha düz bir şekil alır.

Debye dağılımı için  $\varepsilon''$ 'in maksimum değeri Cole-Cole dağılımlarından oldukça küçüktür. Debye modelinde dairenin merkezi  $\varepsilon'$  ekseninin üstünde, Cole-Cole modelinde ise dairenin merkezi onun altındadır.

### 2.5.3 Drude Modeli ve Alternatif İletkenlik

Drude modeli, metalik malzemelerin elektriksel iletkenlik özelliklerini açıklamak için kullanılan bir modeldir. Bu model, serbest elektron modeli olarak da adlandırılır. Modelde elektron-elektron ve elektron-iyon etkileşmelerini dikkate alınmaz. Elektrik alan içinde etkiyen kuvvet şu şekildedir;

$$\vec{F} = m\vec{a} = q\vec{E}, \quad (2.50)$$

burada  $\vec{a} = \frac{q\vec{E}}{m}$  şeklinde belirtilir.

Elektronun m kütlesi, q elektronunun yükü ve  $\vec{E}$  elektrik alanı ile ifade edilir. Elektronun hızı şu şekilde belirlenir;

$$\vec{V}_s = \vec{V}_i + \vec{a}t. \quad (2.51)$$

Burada ilk hız  $\vec{V}_i = 0$  olarak belirtilen sürüklenme hızı  $\vec{V}_s$  olarak ifade edilir. Bu durumda denklem;

$$\vec{V}_s = \frac{q\vec{E}}{m}t, \quad (2.52)$$

olacak şekilde düzenlenir. Akım yoğunluğu;

$$J = \frac{I}{A} = nqV_s = \frac{nq^2\vec{E}}{m}\tau, \quad (2.53)$$

olarak belirtilir. Birim hacimdeki yük taşıyıcısı n olarak ifade edilir. Akımın yoğunluğunu ise düzenleyecek olursak;

$$J = \sigma\vec{E} = \frac{nq^2\vec{E}}{m}\tau, \quad (2.54)$$

$$\sigma_0 = \frac{nq^2}{m}\tau, \quad (2.55)$$

olarak DC iletkenlik ifadesini elde etmiş oluruz. Elektrik alandan bağımsız bir ifadedir.

Alternatif iletkenlik ise malzemelerin elektriksel iletkenlik özelliklerini belirlemek için kullanılan başka bir modeldir. Bu model, malzemenin elektrik alanındaki tepkisini frekans bağlamında ele alır. Malzemenin iletkenlik değeri frekansa bağlı olarak değişebilir ve bu durum malzemenin dielektrik kayıplarını ve iletken kayıplarını içerir. AC iletkenlik için elektrona etkiyen kuvvet;

$$\vec{F} = m\vec{a} = q\vec{E} + \vec{F}_d, \quad (2.56)$$

olacaktır. Burada  $\vec{F}_d$  yükler arasındaki sürtünme kuvvetidir ve  $\vec{F}_d = -\frac{m\vec{V}}{\tau}$  olarak ifade edilir. Bu durumda denklemi yeniden düzenlediğimizde;

$$m\vec{a} = q\vec{E} + \left(-\frac{m\vec{V}}{\tau}\right), \quad (2.57)$$

$$m\frac{d\vec{V}}{dt} = q\vec{E} - \frac{m\vec{V}}{\tau}, \quad (2.58)$$

$$m\frac{d\vec{V}}{dt} + \frac{m\vec{V}}{\tau} = q\vec{E}, \quad (2.59)$$

denklemlerini elde ederiz.

Alternatif alan altında elektrik alan ve hız zamana bağlı olmaktadır:

$$\vec{E}(t) = E_0 e^{i\omega t}, \quad (2.60)$$

$$\vec{V}(t) = V_0 e^{i\omega t} = \frac{d\vec{V}(t)}{dt} = i\omega V_0 e^{i\omega t}. \quad (2.61)$$

Sonuç olarak,

$$mi\omega V_0 e^{i\omega t} + \frac{m}{\tau} V_0 e^{i\omega t} = qE_0 e^{i\omega t}, \quad (2.62)$$

$$V_0 m \left( i\omega + \frac{1}{\tau} \right) = qE_0, \quad (2.63)$$

$$V_0 = \left( \frac{q\tau}{m} \right) \frac{1}{1 + i\omega\tau} E_0, \quad (2.64)$$

sürüklenme hızını elde ederiz ( $V_0 = V_s$ ). Akım yoğunluğu ise;

$$J = nqV_s = \frac{nq^2\tau}{m} \frac{1}{1 + i\omega\tau} E_0, \quad (2.65)$$

olmak üzere ve  $J(\omega) = \sigma(\omega)E(\omega)$  ise DC iletkenlik ifadesi ile birlikte;

$$\sigma(\omega) = \frac{\sigma_0}{1 + i\omega\tau}, \quad (2.66)$$

elde edilir. Bu ifadeyi de sanal ve gerçek kısımları ayrılacak şekilde;

$$\sigma(\omega) = \frac{\sigma_0}{1 + \omega^2\tau^2} - \frac{i\omega\tau\sigma_0}{1 + \omega^2\tau^2}, \quad (2.67)$$

elde ederiz. İlk terim gerçek (reel) ve ikinci terim ise sanal (imajiner) kısımları ifade etmektedir. Gerçek (reel) kısım AC iletkenlik olarak da bilinmektedir. DC ve AC

iletkenliklerinin toplamı ise [47];

$$\sigma_T(\omega) = \sigma_0 + \sigma(\omega), \quad (2.68)$$

şeklinde yazılır.

Alternatif iletkenlikte genellikle kompleks iletkenlik  $\sigma$  kullanılır. Kompleks iletkenlik, gerçel  $\sigma_0$  ve sanal  $\sigma(\omega)$  bileşenleri içerir, burada gerçel kısmı (iletkenlik) ve sanal kısmı (dielektrik sabiti) temsil eder. Frekansa bağlı olarak kompleks iletkenlik, malzemenin elektriksel davranışını karakterize eder.

Her iki model de malzemelerin elektriksel özelliklerini anlamak ve açıklamak için kullanılır ancak Drude modeli genellikle metaller gibi iletken malzemeler için geçerliyken, alternatif iletkenlik modeli daha genel bir elektriksel davranış açıklaması sunar ve yalıtkanlardan, yarıiletkenlere kadar çeşitli malzemelerde kullanılabilir.

## ÖRNEKLERİN HAZIRLANMASI VE KARAKTERİZASYON YÖNTEMLERİ

---

### 3.1 Örneklerin Hazırlanması

#### 3.1.1 Nanoparçacıklar için Deneysel Yöntem

*Materyaller:* Demir(III) klorür heksahidrat ( $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ ), magnezyum klorür heksahidrat ( $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ ) ve nikel klorür heksahidrat ( $NiCl_2 \cdot 6H_2O$ ),  $Mg_{0.7}Ni_{0.3}Fe_2O_4$  sentezinin başlangıç bileşenleridir. Parçacık topaklaşmasını önlemek için stabilizatör olarak sitrik asit ilave edildi. Çalışmalarda distile su ile  $HCl$  ve  $NaOH$  çözeltileri kullanılarak pH ayarlamaları yapılmıştır.

*Sentez:* Manyetik nanoparçacık  $Mg_{0.7}Ni_{0.3}Fe_2O_4$ 'ü sentezlemek için tek tek tuzları etanol-deiyonize su karışımı (%25 – %75) içinde çözerek hibrit bir birlikte çökeltme-sol-jel yanma yöntemi kullanıldı. Özellikle 2.703g  $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ , 0.712g  $MgCl_2 \cdot 6H_2O$  ve 0.357 g  $NiCl_2 \cdot 6H_2O$ , manyetik karıştırıcı kullanılarak 200 rpm 'de ve  $30^\circ C$  'de sürekli karıştırılan 25 ml etanol-deiyonize su karışımı içinde çözüldü. Daha sonra karışıma damla damla 0,25 M sitrik asit ilave edildi ve iki saat karıştırıldı. Tamamen çözüldükten sonra kahverengi, yarı saydam bir çözelti üretildi ve daha sonra  $NaOH$  eklenerek pH 10'a yükseltildi. Daha sonra çözelti  $90^\circ C$ 'ye ısıtıldı. Çözelti kalınlaşmaya başladı ve suyun buharlaşması ilerledikçe koyu kahverengi bir jel oluştu. Suyun tamamı gittikten sonra jel ateşlendi. Elde edilen tozlar aseton ve su ile yıkandıktan sonra  $100^\circ C$ 'de fırında 24 saat kurutuldu. Kurutulan tozlar daha sonra kül fırınına konuldu ve bir saat boyunca  $300^\circ C$ 'ye ısıtıldı. Malzeme soğuduktan sonra tutarlı bir boyut elde etmek için parçacıklar elendi.

### 3.1.2 Polimer Kompozit Filmlerin Hazırlanması

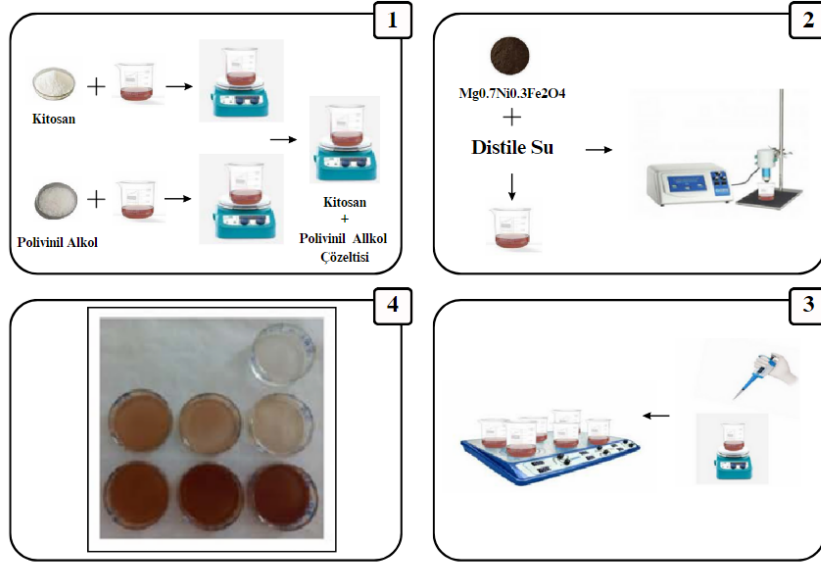
*Materyaller:* Demir(III) klorür heksahidrat ( $FeCl_3.6H_2O$ ), magnezyum klorür heksahidrat ( $MgCl_2.6H_2O$ ) ve nikel klorür heksahidrat ( $NiCl_2.6H_2O$ ),  $Mg_{0.7}Ni_{0.3}Fe_2O_4$  nanoparçacıklar kullanılmıştır. Ek olarak, PVA Kuraray Poval 15 – 99 LotNo : N121085233 Weight 0.5 Kg, Kitosan Aldrich Medium Molecular Weight 448877 – 250 G, PVA'nın çözünmesi için çalışmalarda distile su kullanılmış olup kitosanı çözdürmek için distile su ve  $CH_3COOH$  çözeltileri kullanılmıştır.

*Hazırlama Aşamaları:* Deneysel çalışmanın ilk aşamasında 0.84 g kitosan yaklaşık olarak hacimce yüzde iki asetik asit ve 84 g distile su karışımında çözünmesi için manyetik karıştırıcıda  $70^\circ - 80^\circ$  sıcaklıkta ve 400 rpm karıştırma hızında çözülmeye bırakıldı. İşlemin ardından 0.36 gram PVA 36 g distile su yardımıyla  $70^\circ - 80^\circ$  sıcaklıkta ve 400 rpm karıştırma hızında yaklaşık iki saat manyetik karıştırıcıda çözülmeye bırakıldı. Çözünen kitosan çözeltisinden her bir örnek için 10.5 g ve PVA çözeltisinden ise yaklaşık 4.5 g olarak şekilde altı adet örnek CS/PVA çözeltileri oluşturuldu. Her bir örnek 400 rpm'de karıştırıcıda bırakıldı.

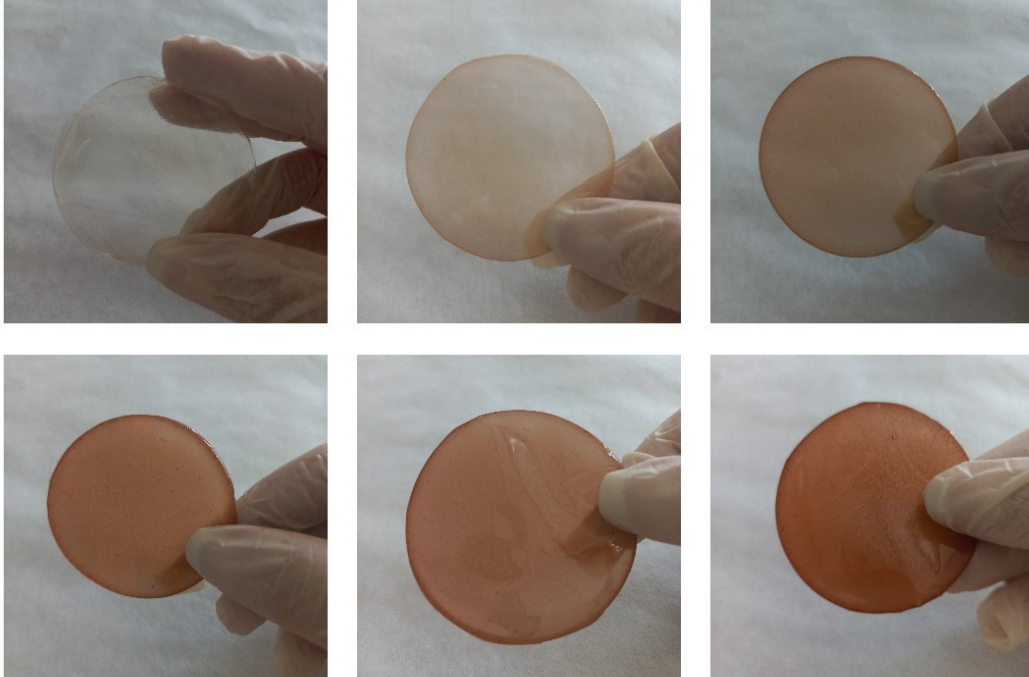
İkinci aşamada ise hazırlanan  $Mg_{0.7}Ni_{0.3}Fe_2O_4$  nanoparçacıklarından sırasıyla ağırlıkça 1.0 mg, 5.0 mg, 10.0 mg, 15.0 mg, 20.0 mg ağırlığında nanoparçacıklar her bir örnek için 3 ml distile su ile falconlara yerleştirildi. Sırasıyla en düşük ağırlık içeren nanoparçacık distile su birleşikleri minimum 30 dakika süre ile başlatılmak üzere her bir kütle artışı için 10 dakika ilave süre eklenerek disperse edilmiştir. Disperse edilen nanoparçacık çözeltileri oluşturulan kitosan+pva çözeltilerinin içerisine manyetik karıştırıcıda damla damla olacak şekilde ilave edilmiştir. 400 rpm'de 24 saat süre ile manyetik karıştırıcıda bırakılmıştır. Çözeltileri hazırlama aşaması Şekil 3.1' de şematik olarak gösterilmektedir.

Üçüncü aşamada ise 24 saat süre ile manyetik karıştırıcıda bırakılan nanoparçacık içeren çözeltiler cam petri kaplarına aktararak oda sıcaklığında kurumaya bırakılmıştır. Kuruma sonrası katkısız CS/PVA 'dan oluşan ve %1, %5, %10, %15, %20 konsantrasyonlarda nanoparçacık içeren filmler elde edilmiştir. Hazırlanan filmlerin kodları ve içerikleri 3.1 numaralı tabloda verilmiştir.

Hazırlanan filmlerin kalınlığı  $50\mu m - 70\mu m$  olarak ölçülmüştür. Hazırlanan polimer esaslı nanokompozit filmlerin gösterimleri ise Şekil 3.2 ve 3.3'te belirtilmiştir.



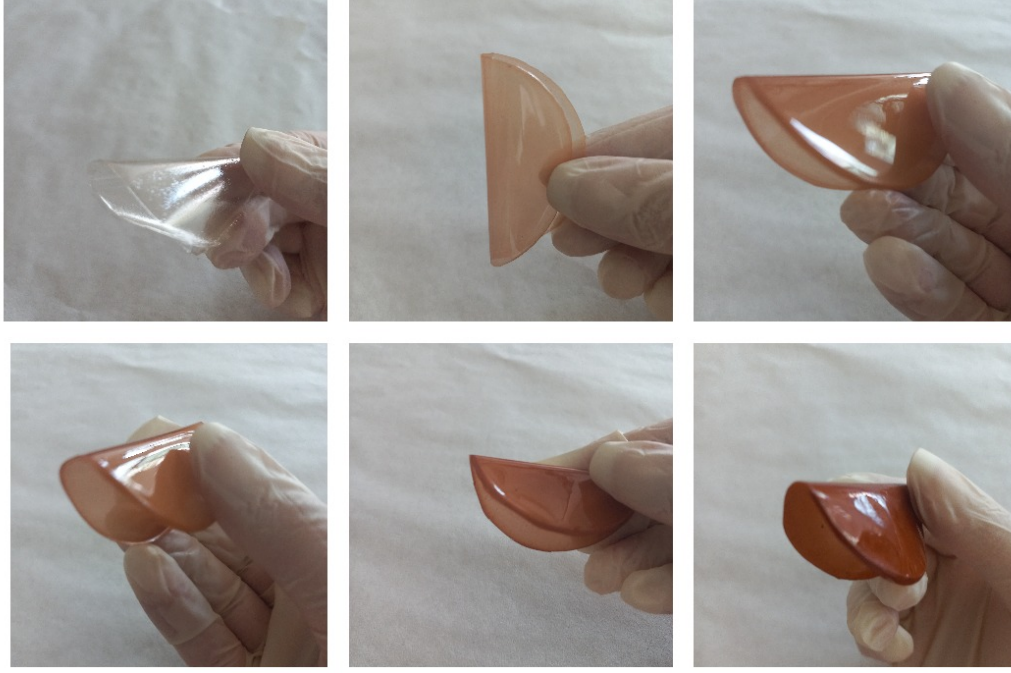
Şekil 3.1 Polimer nanokompozitlerin hazırlama aşaması



Şekil 3.2 Hazırlanan polimer nanokompozit filmler

**Tablo 3.1** Elde edilen örneklerin kodları ve içerikleri tabloda verilmiştir.

Örnek Kodu	CS Miktarı (g)	PVA Miktarı (g)	$Mg_{0.7}Ni_{0.3}Fe_2O_4$ (g)
CS/PVA	10.5	4.5	0.0
CS/PVA – %1 $Mg_{0.7}Ni_{0.3}Fe_2O_4$	10.5	4.5	1.0
CS/PVA – %5 $Mg_{0.7}Ni_{0.3}Fe_2O_4$	10.5	4.5	5.0
CS/PVA – %10 $Mg_{0.7}Ni_{0.3}Fe_2O_4$	10.5	4.5	10.0
CS/PVA – %15 $Mg_{0.7}Ni_{0.3}Fe_2O_4$	10.5	4.5	15.0
CS/PVA – %20 $Mg_{0.7}Ni_{0.3}Fe_2O_4$	10.5	4.5	20.0



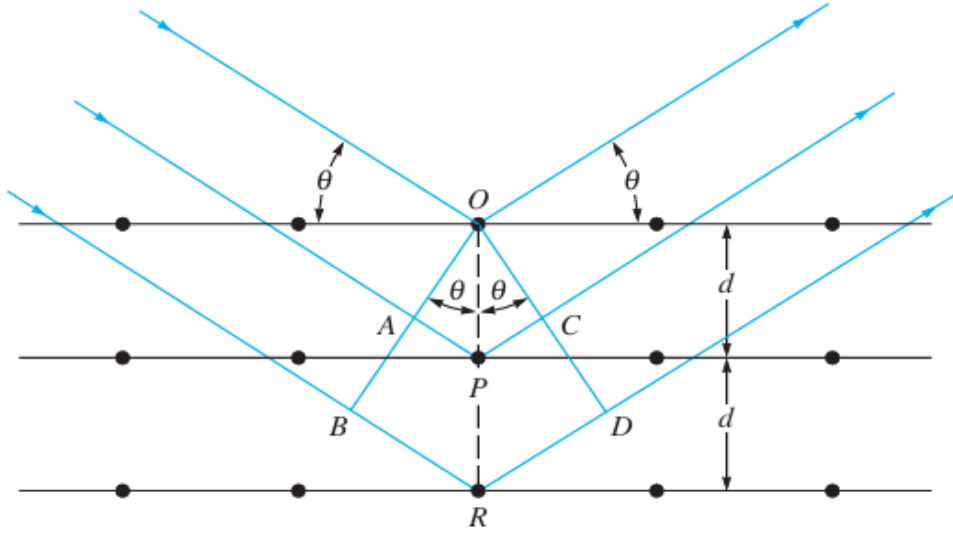
**Şekil 3.3** Hazırlanan polimer nanokompozit filmler

### 3.2 X-Işını Kırınımı (XRD) Analizi

X-ışını radyasyonu, madde örneğinden geçtiğinde radyasyonun elektrik vektörü, saçılma üretmek için maddenin atomlarındaki elektronlarla etkileşime girer. X-ışınları bir kristaldeki düzenli ortam tarafından saçıldığında, saçılan ışınlar arasında yapıcı ve yıkıcı girişim meydana gelir. Çünkü saçılma merkezleri arasındaki mesafeler, radyasyonun dalga boyuyla aynı büyüklüktedir.

Bir X-ışını kristal yüzeye  $\theta$  açısıyla çarptığında ışının bir kısmı yüzeydeki atom tabakası tarafından saçılır (Şekil 3.4). Işının dağılmayan kısmı atomların ikinci katmanına nüfuz eder, burada yine bir kısım saçılır ve geri kalan kısım üçüncü katmana geçer. Kristalin düzenli aralıklı merkezlerinden gelen bu saçılmanın kümülatif etkisi, görünür radyasyonun bir yansıma ızgarası tarafından kırıldığı gibi ışının kırınımıdır. X-ışını kırınımı için atom katmanları arasındaki mesafe, radyasyonun dalga boyuyla yaklaşık aynı olmalıdır ve saçılma merkezleri oldukça

düzenli bir şekilde uzaysal olarak dağılmış olmalıdır.



Şekil 3.4 Kristalden X-ışını kırınımı [48]

1912’de W. L. Bragg, Şekil 3.4’te gösterildiği gibi X-ışınlarının kristaller tarafından kırınmasını ele almıştır. Burada dar bir ışın demeti kristal yüzeye  $\theta$  açısıyla çarpar; saçılma radyasyonun O, P ve R’de bulunan atomlarla etkileşimi sonucu meydana gelir. Mesafe ise:

$$AP + PC = n\lambda, \quad (3.1)$$

şeklinde ifade edilir. Burada n bir tamsayı olduğunda saçılan radyasyon OCD’de aynı fazda olur ve kristal X-ışınını yansıtıyor gibi görünür:

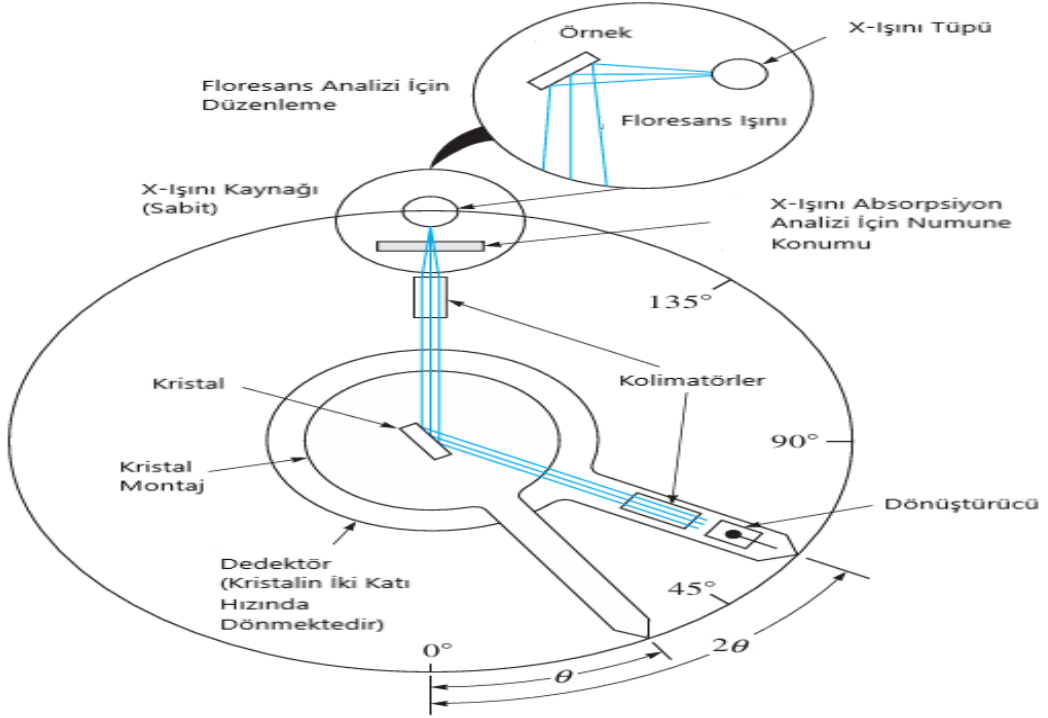
$$AP + PC = d\sin\theta, \quad (3.2)$$

burada d kristalin düzlemler arası mesafesidir. Böylece,  $\theta$  açısındaki ışının yapıcı girişiminin koşulları şu şekildedir:

$$n\lambda = 2d\sin\theta. \quad (3.3)$$

X-ışınlarının absorpsiyonu, emisyonu, floresansı ve kırınımının tümü analitik kimyada uygulanır. Bu uygulamalara yönelik cihazlar, optik spektroskopik ölçüme yönelik cihazların beş bileşenine fonksiyon açısından benzer bileşenler içerir. Bu bileşenler bir kaynağı, gelen radyasyonun dalga boyu aralığını sınırlayan bir cihazı, bir malzeme tutucuyu, bir radyasyon detektörünü veya dönüştürücüyü ve bir sinyal işlemcisini ve okumasını içerir.

Ancak buna ek olarak, bir X-ışını spektrumunun izole edilmiş bölümleri hakkında bilgi elde etmek için üçüncü bir yöntem mevcuttur. Burada izolasyon, radyasyonun dalga boyundan ziyade enerjiye dayalı olarak spektrumun çeşitli kısımları arasında ayırım yapan cihazlarla elektronik olarak sağlanır. Bu nedenle, X-ışını cihazları, spektrumları çözümüleme yöntemine bağlı olarak sıklıkla dalga boyu dağılımlı cihazlar veya enerji dağılımlı cihazlar olarak tanımlanır. Şekil 3.5'te X-ışını monokromatörünün şematik gösterimi yer almaktadır.



Şekil 3.5 Bir X-ışını monokromatörü ve dedektörü [48]

Tez çalışmamızda örneklerin XRD analizleri için YTÜ Merkez Laboratuvarından hizmet alımı yapıldı. XRD analizinde PANalytical marka EMPYREAN model kırınım cihazı ile  $CuK_{\alpha} = 1.54A^{\circ}$  için  $20^{\circ} - 80^{\circ}$  aralığında ölçüm alındı.

### 3.3 Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) ve Alan Emisyon Taramalı Elektron Mikroskobu (FE-SEM)

SEM, öncelikle malzemelerdeki yüzey olaylarını tespit etmek için tercih edilen gelişmiş ve çok yönlü bir araçtır. Malzeme, yüksek enerjiye sahip elektronlarla bir SEM’de yakalanır ve üretilen elektronlar/X-ışınları sonuçlandırılır. Açığa çıkan elektronlar/X-ışınları, malzemeye ait topografya, kristalografik bilgiler, morfoloji ve bileşimi, taneciklerinin yönelimleri ve daha fazlası hakkında bilgileri ortaya çıkarır. Morfoloji boyutu ve şekli ifade ederken, topografya ise nesnenin görünümünü, dokusunu, yapısını ve yüzey özelliklerini ifade eder. Aynı yapıdaki oluşum, bir malzemeyi oluşturan elementleri ve bileşikleri ifade ederken kristalografi, bir malzeme içindeki atom düzenini ifade eder. Taramalı elektron mikroskobu, parçacıkların ayrıntılı görsel görüntülerini yüksek kalitede ve  $1 \text{ nm}$  uzaysal çözünürlükte elde edebilen bir cihazdır[21, 49]. Bu tür cihazların büyütme oranı  $300,000 \text{ kx}$ ’e kadar çıkabilmektedir. Taramalı elektron mikroskobu malzemelerin yüzey morfolojilerini göstermesi için kullanılmasının yanı sıra malzemenin manyetik, elektrik ve kristalografik, özelliklerini karakterize eder. Malzemede bulunan elementlerin ve bileşiklerin türlerine ve göreceli oranlarına ek olarak, tek kristal tanelerdeki atomların düzeni ve düzen derecesi de belirlenebilir [32, 44]. Bu sebeple taramalı elektron mikroskobu, örneklerin yüksek çözünürlüklerde inceleme ve analiz etme yeteneğine sahip çok yönlü bir araçtır.

SEM cihazı, kaynaktan salınan birincil elektronların, örneğin atomik elektronlarına enerji sağlaması ve bu elektronların daha sonra ikincil elektronlar (SE) olarak salınabilmesi ve bu ikincil elektronların her noktadan toplanmasıyla bir görüntü oluşturulabilmesi prensibine dayanmaktadır. Örneğin yüksek çözünürlük elde etmek amacıyla elektronların gaz molekülleri ile etkileşimlerini önlemek için SEM’in temel gereksinimi vakum altında çalışmasıdır.

Ayrıca elektron tabancasından üretilen ve yayılan birincil elektronlar, ısıtılarak veya  $140 \text{ keV}$  aralığında yüksek enerji uygulanarak hızlandırılır. Yayılan bu elektronlar, vakumlu bir sütun içindeki manyetik alan mercekle ve metal yarıklar aracılığıyla tek renkli bir ışına ( $100 \text{ nm}$  veya daha az çapa kadar) odaklanır ve sınırlandırılır. Sınırlandırılmış birincil elektronlar, tarama deseninde bobinlerin taranması yoluyla örnek yüzeyi boyunca taranır. Birincil elektron ışını malzeme

yüzeyine çarptığında, malzemenin yüzeye yakın alanıyla belirli bir derinliğe kadar birçok farklı şekilde etkileşime girecektir. Örneklere doğru hızlandırılan çarpan elektronlar önemli miktarlarda kinetik enerjiye sahiptir ve bu enerjiler, elektronların örnek ile etkileşimlerinden çeşitli sinyaller üreterek örnek içinde enerjilerini kaybederler. Malzemede hem elastik hem de elastik olmayan şekilde dağılmıştır.

Sonuç olarak, ikincil elektronlar gelen elektron ile örnek çekirdek ve elektronlar arasındaki Coulomb alanı etkileşimi (yük) nedeniyle yansıyan elektronlar ve fotonlar çeşitli sinyaller yayarlar. Yayılan bu sinyaller elektron toplayıcılar varlığı ile toplanır ve bunlar daha sonra gerekli görüntüyü oluşturmak üzere bilgisayar tarafından kaydedilir.

Tespit edilen sinyale göre (geri saçılan elektronlar/ X-ışınları, ikincil elektronlar) malzeme hakkında farklı bilgiler elde edilebilir. Örnek görüntü oluşturmak için rutin olarak kullanılan iki elektron, ikincil elektron ve geri saçılan elektronlardır. İkincil elektron, malzeme morfolojisi ile topografyasını gösteren en önemli elektron olarak kabul edilirken, geri saçılan elektron, çok fazlı örnek kompozisyonundaki kontrastları göstermek için kullanılır. Benzer şekilde X-ışınları, gelen elektronların örnek atomların yörüngelerinde bulunan elektronlarla esnek olmayan çarpışmaları sonucu üretilir. Bundan sonra elektronlar daha yüksek enerji seviyelerine uyarılır; alt enerji seviyelerine geri döndüğünde ise çeşitli elementlerin enerji seviyelerindeki farklılığa bağlı olarak belirli bir dalga boyuna sahip X-ışınları yayar. Bu şekilde her element, elektron ışınının çarpmasından sonra karakteristik bir X-ışını üretir. X-ışınlarının oluşması malzemenin hacminde herhangi bir kayba yol açmadığından SEM tahribatsızdır; bu nedenle aynı materyal tekrar tekrar analiz edilebilir.

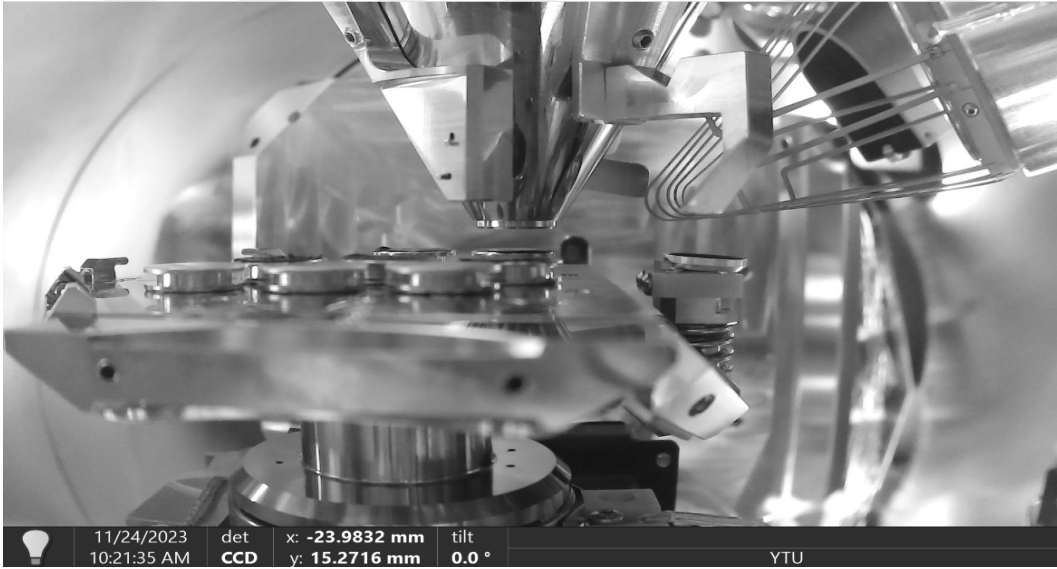
FESEM, alan emisyonlu taramalı elektron mikroskopunun (SEM) bir türüdür. SEM, yüksek çözünürlüklü görüntüler elde etmek için malzemenin yüzeyini taramalı bir elektron demeti ile inceleyen bir tür elektron mikroskopudur.

FESEM ise geleneksel SEM'den daha yüksek çözünürlük sağlayan bir türdür. Bunun nedeni, alan emisyonu kaynaklı elektron demetlerinin kullanılmasıdır. Bu teknik, malzemenin yüzeyine odaklanmak ve daha ince ayrıntıları görselleştirmek için daha küçük bir odak noktası kullanır. Daha yüksek çözünürlük ve daha keskin görüntüler elde edilmesini sağlar.

FESEM; malzeme bilimi, nanoteknoloji, biyoloji, jeoloji ve diğer birçok bilimsel araştırma alanında çeşitli uygulamalarda kullanılır. Bu teknoloji, özellikle yüzey morfolojisini incelemek, partikül boyutunu ve şeklini belirlemek, nanomaddeleri karakterize etmek ve çeşitli malzemelerin yapısal özelliklerini analiz etmek için

önemlidir.

FESEM cihazında elektron kaynağı, genellikle alan emisyonu katotları kullanılır. Bu katotlar, yüksek elektron akısı sağlamak için bir elektrik alanı altında çalışır. Elektron optik sistemi, elektron demetini üretmek, odaklamak ve malzemenin yüzeyini taramak için tasarlanmıştır. Bu sistemde manyetik lensler, elektrik alanları ve diğer optik bileşenler bulunur. Örnek sahası, incelemek istediğiniz örnekleri taşıyan bir platformdur. Örnek sahası genellikle  $xyz$  hareketini sağlayan bir sistemden oluşur böylece malzemenin farklı bölgeleri üzerinde tarama yapılabilir. Dedektörler, FESEM’de kullanılan dedektörler, elektron demetiyle etkileşime giren sinyalleri algılar ve bunları görüntü oluşturma sürecinde kullanır. Yayılan elektronlar, ikincil elektronlar, geri saçılan elektronlar ve X-ışınları gibi çeşitli dedektörler kullanılabilir. FESEM’in tüm bileşenlerini kontrol etmek ve işletmek için bir bilgisayar tabanlı kontrol sistemi bulunur. Bu sistem, kullanıcıların malzeme tarama parametrelerini ayarlamasını ve görüntüleri işlemlerini sağlar. FESEM’in içindeki vakum, elektron demetinin boşluktaki serbest yolunu artırmak ve malzemenin yüzeyine odaklanmayı sağlamak için gereklidir. Vakum, cihazın çalışması için kritik öneme sahiptir ve vakum pompaları gibi bileşenlerle sağlanır. Şekil 3.6’da FESEM cihazının çalışma prensibi gösterilmiştir. Görüntü Yıldız Teknik Üniversitesi Merkez Laboratuvarında analiz sırasında kaydedilmiştir.



**Şekil 3.6** FE-SEM Cihazının Çalışma Prensibi

SEM’de, genellikle termal emisyon katotları kullanılırken, FESEM’de alan emisyonu katotları kullanılır. Alan emisyonu katotları, elektron demetlerini üretmek için daha yüksek akımlara izin verir ve daha küçük odaklama boyutlarına olanak tanır, bu da daha yüksek çözünürlük sağlar. FESEM, genellikle geleneksel SEM’den daha yüksek çözünürlüğe sahiptir. Bu, alan emisyonu kaynaklı elektron

demetlerinin kullanılması ve daha küçük odaklama boyutlarıyla elde edilir.

Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) ölçümleri Zeiss marka EVO LS 10 model cihaz ile elde edilmiştir. Alan etkili taramalı elektron mikroskobu (FESEM) ölçümleri Thermoscientific marka LUMIS EBSD model cihaz ile elde edildi.

### 3.4 Fourier Dönüşümlü Kızılaltı (FTIR) Analizi

Fourier dönüşümü kızılaltı spektroskopisi (FTIR), malzemelerdeki fonksiyonel grupları analiz etmek için kızılaltı ışınları kullanarak etkili bir çözümleme yöntemi sunar. Kızılaltı spektroskopisi, bir molekül içindeki her bir bağ tarafından üretilen kızılaltı radyasyonun emilimini ölçer; bu, tipik olarak dalga sayısı ( $cm^{-1}$ ) ile geçirgenlik (%) olarak ifade edilen bir spektrumla sonuçlanır.

Kovalent bağlara sahip çeşitli malzemeler kızılaltı aralığında elektromanyetik radyasyonu absorbe eder.

Kızılaltı bölge, görünür ultraviyole ışığa göre daha az enerjiye ve daha uzun dalga boylarına sahip olmasına rağmen, mikrodalga radyasyonuna göre daha fazla enerjiye ve daha kısa dalga boylarına sahiptir. Molekül içindeki kızılaltı aktif olması fonksiyonel grupların tanımlanmasında görev alır. Aktif kızılaltı ışınımı dipol momentine sahiptir. Kızılaltı radyasyonu, elektrik dipolleri aracılığıyla malzemenin kovalent bağlarıyla etkileştiğinde moleküler enerjileri absorbe ederek bağların ileri geri titreşerek salınımına sebep olur. Bu nedenle molekülün net dipol momentinde değişikliğe neden olan salınımın kızılaltı ışınımını absorbe etmesi gerekir. Tek bir atom, kimyasal bağı olmadığından kızılaltı radyasyonunu absorbe etmez. Simetrik moleküller ayrıca sıfır dipol momentinden dolayı kızılaltı radyasyonunu absorbe etmezler. Belirli bir kızılaltı radyasyonunun (frekansının) moleküldeki belirli bir bağ tarafından absorbe edilmektedir çünkü her bağın kendine özgü doğal titreşim frekansı vardır. Örneğin asetik asit ( $CH_3 - COOH$ ) gibi çeşitli bağlar ( $C - H$ ,  $C - C$ ,  $O - H$ ,  $C - O$ ) ve ( $C = O$ ) içeren bir molekül, bu bağların tümü belirli bir dalga boyunda absorbe edilir ve diğer bağlardan etkilenmez [50]. Bazı frekanslar aynı olsa da farklı yapıya sahip iki molekülün aynı kızılaltı spektruma sahip olmayabilir.

Kızılaltı spektrum geleneksel olarak x ekseninde yüksek dalga sayısı solda ve düşük dalga sayısı sağda olacak şekilde çizilir. Tipik FTIR spektrumlarının çizimleri her zaman bu kurala uygun olmaktadır. Kızılaltı spektrumu, bir örnek tarafından emilen ışık miktarını ölçen absorbans modunda kaydedilir ve y eksenindeki yoğunluğu absorbans biriminde çizilir. Bir malzemenin absorbans spektrumu aşağıdaki

ilişkiden hesaplanır:

$$A = \log(I_0/I), \quad (3.4)$$

burada  $A$  absorbans,  $I_0$  arka plan spektrumundaki yoğunluk ve  $I$  malzemenin spektrumundaki yoğunluk olarak ifade edilmektedir. Absorbans aynı zamanda Beer yasası olarak adlandırılan denklem yoluyla bir malzemedeki moleküllerin konsantrasyonuyla da ilişkilendirilebilir:

$$A = \epsilon lc,$$

burada ise  $A$  absorbans,  $\epsilon$  molar soğurma,  $l$  yol uzunluğu ve  $c$  malzemenin konsantrasyonudur. Bir absorbans spektrumundaki bir pikin yüksekliği veya alanı konsantrasyonla orantılıdır; bu nedenle Beer yasası örneklerdeki moleküllerin konsantrasyonlarını belirlemek için kullanılabilir.

Öte yandan, bir kızılaltı spektrumun  $y$  eksenini, bileşik tarafından iletilen ışığın yüzdesini ölçen ve aşağıdaki şekilde hesaplanabilen, geçirgenlik yüzdesi ( $\%T$ ) adı verilen birimle de çizilebilir:

$$\%T = 100x(I/I_0), \quad (3.5)$$

burada  $\%T$  yüzde geçirgenlik,  $I_0$  arka plan spektrumundaki yoğunluk,  $I$  örnek spektrumundaki yoğunluktur.

Maddenin elektromanyetik spektrumun herhangi bir kısmı ile etkileşimine spektroskopi adı verilmektedir. Elektromanyetik spektrum, gama ışınlarından görünür ışık yoluyla X-ışınlarına ve radyo dalgalarına kadar değişen, her biri ışık hızında hareket eden bir dalga veya parçacık olarak kabul edilebilecek bir ışımaya enerjisi türü olan farklı dalga boyları içeren çeşitli radyasyonlardan oluşur. Elektromanyetik radyasyonlar, X-ışınları, UV, Vis, kızılaltı, mikro ve radyo dalgaları aracılığıyla en yüksek enerjiye sahip kozmik ışıklardan başlayarak geniş bir spektrum aralığına sahiptir. Boşlukta ışık hızıyla yayılırlar. Elektromanyetik radyasyonlar frekans, dalga boyu ve enerji gibi parametrelerle tanımlanır. Frekans, dalga boyu ve enerji arasındaki ilişki şu şekilde verilir:

$$E = hf, \quad (3.6)$$

burada  $E$  enerji,  $f$  elektromanyetik radyasyonun frekansı ve  $h$  ise Planck sabiti ( $6.634 \times 10^{-34} J.s$ )'dir. Frekans ve enerjinin doğrudan ilişkisi vardır bu sebeple her

ikisinin de dalga boyu ile dolaylı ilişkisi vardır.

$$f \propto \frac{1}{\lambda}, \quad (3.7)$$

$$E = \frac{hc}{\lambda}, \quad (3.8)$$

burada ışık hızı  $c$  ( $3 \times 10^8 m/s$ ) ve ışığın dalga boyu  $\lambda$  'dır . Moleküllerin tüm yapısal, kimyasal ve fiziksel özelliklerini keşfetmek için elektromanyetik radyasyonlardan faydalanılmaktadır.

Kızılaltı bölgesi, elektromanyetik radyasyon spektrumunun görünür ucu ile mikrodalga ucu arasında yer alır. Temel olarak; yakın ( $14000 cm^{-1} - 4000 cm^{-1}$ ), orta ( $4000 cm^{-1} - 400 cm^{-1}$ ) ve uzak kızılaltı ( $400 cm^{-1} - 40 cm^{-1}$ ) olmak üzere üç ana bölüme ayrılır. Kızılaltı spektroskopisi, malzemenin yapısal kimyasını kızılaltı radyasyonlarıyla ışınlayarak araştırılan gelişmiş ve yaygın olarak kullanılan bir anali absorbe edilmesi, molekülde net bir dipol momentini oluşturan çeşitli moleküler hareketlere neden olur. Bu nedenle, eğer molekülün net bir dipol momentine varsa bir molekülün kızılaltı aktif olduğu söylenir, aksi halde kızılaltı aktif değildir.

FTIR spektroskopisinin temel avantajlarından biri  $C = O$ ,  $C - H$  veya  $N - H$  gibi fonksiyonel grupları tanımlama yeteneğidir.

Organik moleküller çoğunlukla atomlar arasında sert olmayan, yay gibi davranan ve oda sıcaklığında daima çalkalanan kovalent bağlar içerir. Moleküldeki bağların bu hareketi çeşitli titreşim modları verir. İki titreşim modu bulunmaktadır. Bu titreşim modları, stretching (gerilme) ve bending (bükülme) titreşimi olarak bilinmektedir. Bununla birlikte, kızılaltı aktif moleküllerde diğer karmaşık tipteki gerilme ve bükülme titreşimleri de meydana gelebilmektedir. Simetrik ve asimetrik titreşimler gerilme titreşimlerinin türleri; sallanma, burulma ve makaslanma ise bükülme titreşimlerinin karakteristik türleridir. Gerilme titreşimlerinin genellikle bükülme titreşimlerine göre daha yüksek enerjilerde meydana gelmesi dikkat çekicidir [50]. Benzer şekilde gerilme titreşimlerinden asimetrik gerilme titreşimleri simetrik olana göre daha yüksek enerjide ortaya çıkar. Ayrıca bu soğurma süreci kuantize edilmiştir; bu nedenle, izin verilen belirli enerji seviyelerinde gerilme ve bükülme titreşimi meydana gelir. Bununla birlikte, bazı moleküller diğerlerine kıyasla daha güçlü bir şekilde emilmekte, hatta bazıları hiç emilmemektedir. Kızılaltı radyasyonlarını emenlere kızılaltı aktif, kızılaltı radyasyonunu absorbe etmeyenlere kızılaltı aktif olmayan moleküller denir. Absorbsiyon ve absorpsiyonun gücü

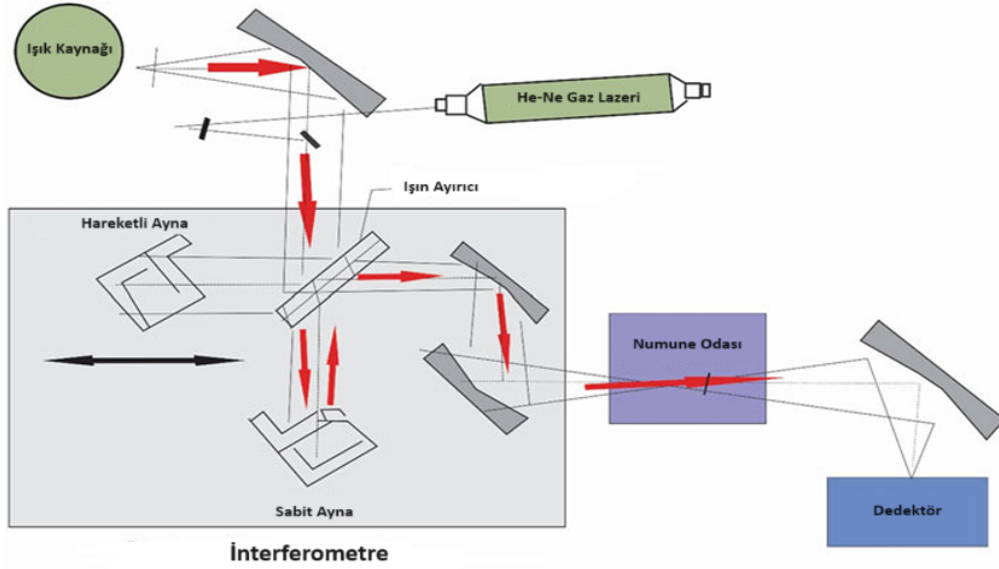
moleküllerin dipol momentine bağlıdır.

FTIR'ın temel prensibi göz önüne alındığında, kızılaltı ışık malzemeye çarptığında ışık absorbe edilir ve birtakım titreşim salınımları oluşturulur. Absorbe edilen bu ışık molekül içindeki bağların türüyle ilişkilidir. Frekans değerleri,  $4000\text{ cm}^{-1}$  ile  $600\text{ cm}^{-1}$  dalga sayıları aralığında belirtilir. FTIR spektrumları dalga sayılarıyla ölçülür, bu da dalga sayısı doğrudan enerji ve frekansla ilişkili olduğundan spektrumların yorumlanmasını kolaylaştırır. FTIR'ın temel prensibi göz önüne alındığında, kızılaltı ışık bir malzemeye çarptığında ışık emilir ve çeşitli titreşim modları oluşturulur. Bu emilim tam olarak molekül içindeki bağların türüyle ilgilidir. Frekans aralığı genellikle  $4000\text{ cm}^{-1} - 600\text{ cm}^{-1}$  arasında değişen dalga sayıları olarak ölçülür. Dalga sayısı doğrudan enerji ve frekansla ilişkili olduğu için Fourier dönüşümü kızılaltı spektrumu dalga sayısı olacak şekilde belirlenir. Bu durum spektrumun yorumlanması için kolay bir yol sağlar. Örnek analizinden önce, hava ve su buharı kirliliğinin zirve yapmasını önlemek için arka plan kaydedilir. Arka planın ve örnek spektrumunun oranı doğrudan örneğin absorpsiyon spektrumuyla ilgilidir. Çeşitli bağ titreşimlerinden dolayı çeşitli modlar ortaya çıkar. Dolayısıyla bu şekilde bir moleküldeki fonksiyonel grup kolayca belirlenebilir.

Tipik bir FTIR spektrometresi bir kızılaltı ışık kaynağı, bir interferometre, bir malzeme odası, bir detektör, bir amplifikatör ve bir bilgisayardan oluşur. Bir ışık kaynağı, örneğe çarpan, bir interferometreden geçen ve bir dedektöre ulaşan radyasyon üretir.

Tipik Fourier dönüşümü kızılaltı spektrometresi bir kızılaltı ışık kaynağı, örnek bölmesi, interferometre, amplifikatör, bilgisayardan ve dedektörden oluşur. İnterferometreden geçen örneğe çarpan ve dedektöre ulaşan radyasyonu ışık kaynağı üretir. Daha sonra sinyal, sırasıyla yükseltici ve analog-dijital dönüştürücü tarafından yükseltilir ve dijital sinyale (interferogram) dönüştürülür. Sonunda interferogram hızlı Fourier dönüşüm algoritması aracılığıyla spektruma çevrilir. Michelson interferometresi FTIR spektrometresinin ana çekirdeğidir. İnterferometre bir ışın bölücüdür, sabit bir aynadan ve çok hassas şekilde ileri geri çeviri yapan hareketli bir aynadan oluşur. Işın ayırıcı, kendisine çarpan radyasyonun yarısını ileten ve radyasyonun geri kalan yarısını yansıtan özel bir malzemeden yapılmıştır. Kaynaktan gelen ışığın yönlendirici ayna tarafından toplanıp ışınlarını paralel hale getirmesi, ışın ayırıcıya çarpması ve sonuç olarak iki ışına bölünmesi prensibiyle çalışır. Bir ışın, ışın ayırıcıdan sabit aynaya iletilir ve ikincisi, ışın ayırıcıdan hareketli aynaya yansıtılır. Sabit ve hareketli aynalar radyasyonu ışın ayırıcıya geri yansıtır. Buna göre, yansıyan bu radyasyonların her ikisi de ışın

bölücüde yeniden birleştirilir ve şekilde gösterildiği gibi interferometreden ayrılan ve örnekle etkileşime giren ve dedektöre çarpan bir ışınla sonuçlanır. Şekil 3.7’de kızılaltı spektrofotometrelerin şematik gösterimi verilmiştir.



**Şekil 3.7** Çift ışınlı (üst) ve tek ışınlı (alt) kızılaltı spektrofotometrelerin enstrümantasyonu [50]

Prinsip olarak, FTIR (Fourier dönüşümü kızılaltı), başlangıçta bir interferometre kullanılarak bir örnek sinyalin interferogramının toplanmasını ve ardından spektrumu elde etmek için interferogram üzerinde bir Fourier dönüşümünün (FT) gerçekleştirilmesini içeren kızılaltı spektrumları elde etmeye yönelik bir yöntemdir. Bir FTIR spektrometresi interferogramı toplar ve sayısallaştırır, FT işlevini gerçekleştirir ve spektrumu görüntüler.

Deneyimizde FTIR spektrum ölçümleri  $4000 - 400\text{cm}^{-1}$  dalga sayısı aralığında Perkin Elmer marka, Spectrum 100 model cihaz ile aralığında alındı.

### **3.5 Termogravimetrik Analiz (TG)/ Diferansiyel Termal Analiz (DTA)**

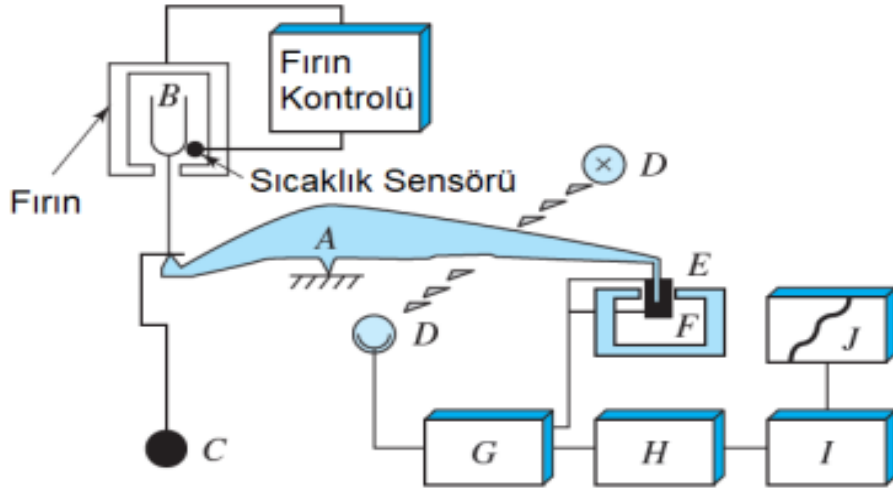
TGA, izotermal bir deneyde malzeme sıcaklığının veya süresinin bir fonksiyonu olarak bir malzemenin ağırlığını veya gerçek kütesini ölçen deneysel bir tekniktir. Termogravimetrik analiz (TGA), bir örneğin kütle değişimini kontrollü bir şekilde ölçer. Atmosferde zamanın ya da sıcaklığın bir fonksiyonu olarak kaydedilir. Bu tür ölçümleri gerçekleştirmek için kullanılan cihaza termogravimetrik analizör (TGA) adı verilir. Bir TGA ölçümünün sonuçları genellikle kütlelerin sıcaklığa veya zamana

karşı grafiğinin çizildiği bir TGA eğrisi olarak görüntülenir.

Termal bozunma eğrileri malzemenin kütlesi ya da kütle yüzdesinin zamana bağlı bir fonksiyon ile grafiğe aktarılması ile oluşturulur [48]. TGA eğrisinin sıcaklığa veya zamana göre birinci türevinin kullanılmasıdır. Bu, kütlenin değişme hızını gösterir ve diferansiyel termogravimetrik veya DTG eğrisi olarak bilinir. Örnek birkaç farklı yoldan biriyle malzeme kaybettiğinde veya çevredeki atmosferle reaksiyona girdiğinde kütle değişiklikleri meydana gelir. TGA eğrisinde adımlar veya DTG eğrisinde tepe noktaları üretir.

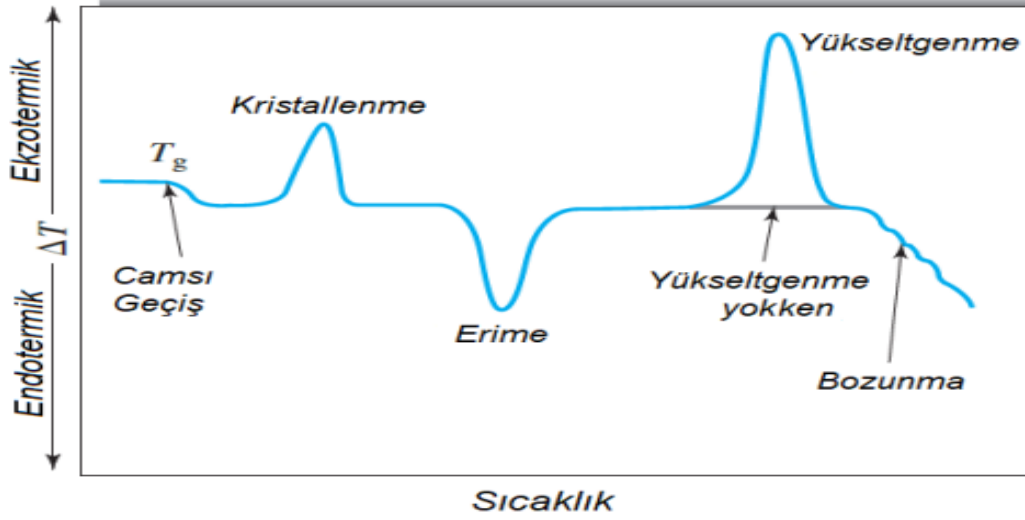
Termal olaylar (camsı geçiş ve erime gibi) malzemenin kütlesinde herhangi bir değişikliğe neden olmaz. Ancak kristallenme, süblimleşme, bozunma, indirgeme, absorpsiyon ve buharlaşma gibi termal değişimler TG analizi kullanılarak kütle kayıplarını belirler. Kütle değişiminin nedeni genellikle maddelerin ayrışması ve su gibi buharlaşan maddelerin uzaklaştırılmasıdır.

TG ekipmanı; fırın, hassas analitik terazi, gaz sistemleri, sıcaklık sensöründen oluşur. Bu sistemde; denge kolu A, örnek kabı B, denge ağırlığı C, lamba ve fotodiyot D, manyetik bobin E, miktarıs F, bilgisayar veri toplayıcı G, veri işleme ünitesi H, kontrol sistemi I, yazıcı ve ekran J olarak sınıflandırılmıştır[48]. Bu sınıflandırılma Şekil 3.8'de şematize edilmiştir.



Şekil 3.8 Termogravimetri cihazının şematik gösterimi [48]

DTA (Diferansiyel termal analiz) yönteminde ise takip edilen sıcaklık aralığında maddeler arasındaki sıcaklıkların fonksiyonel analizi yapılır. Malzemenin sıcaklığının ( $T_m$ ) zamanla lineer artmasını sağlamak için malzeme ve referans alınan maddelere ( $T_r$ ) planlanan sıcaklık programları uygulanır.  $\Delta T = T_m - T_r$  denklemi örnek ve referans alınan madde arasındaki sıcaklık farkını ifade eder ve sıcaklık farkı ile örneğin sıcaklığına karşı termogramları belirlenir. Bu termogram ile kristallenme, erime noktaları, yükseltgenme ve bozunma ile camı geçiş sıcaklıkları ölçülebilir. Bu geçişler Şekil 3.9'da gösterilmiştir.



Şekil 3.9 Termal değişimleri gösteren bir diferansiyel termogram [48]

Şekil 3.9, bir polimerin nihai ayrışmasını sağlamak için yeterli bir sıcaklık aralığında ısıtılmasıyla elde edilen idealize edilmiş bir diferansiyel termogramdır. Termogramda iki maksimum ve bir minimum görülmektedir. Bu iki maksimum, örnekte ısıtılmanın çıktığı ve dolayısıyla sıcaklığının yükselmesine neden olan ekzotermik mikrofon işlemlerinin sonucudur. Erime olarak adlandırılan minimum değer, ısıtılmanın analit tarafından emildiği endotermik bir sürecin sonucudur. Karakteristik bir sıcaklığa ısıtıldığında birçok amorf polimer mikro boyutlarda kristalleşir. Bu süreçte termal enerji açığa çıkar. Şekil 3.9'da gösterilen ilk ekzotermik pikten kristal oluşumu sorumludur. Şekildeki ikinci tepe endotermiktir ve başlangıçtaki ekzotermik süreçte oluşan mikro kristallerin erimesini içerir. Üçüncü pik ekzotermiktir ve yalnızca ısıtılmanın hava veya oksijen varlığında gerçekleştirilmesi durumunda karşılaşırlar. Bu pik, polimerin ekzotermik oksidasyonunun sonucudur. DTA'daki son negatif değişiklik, çeşitli ürünler üretmek üzere polimerin endotermik ayrışmasından kaynaklanır. Şekil 3.9'da gösterildiği gibi, DTA zirveleri hem fiziksel değişikliklerden hem de örnekteki

sıcaklık değişikliklerinin neden olduğu kimyasal reaksiyonlardan kaynaklanır.

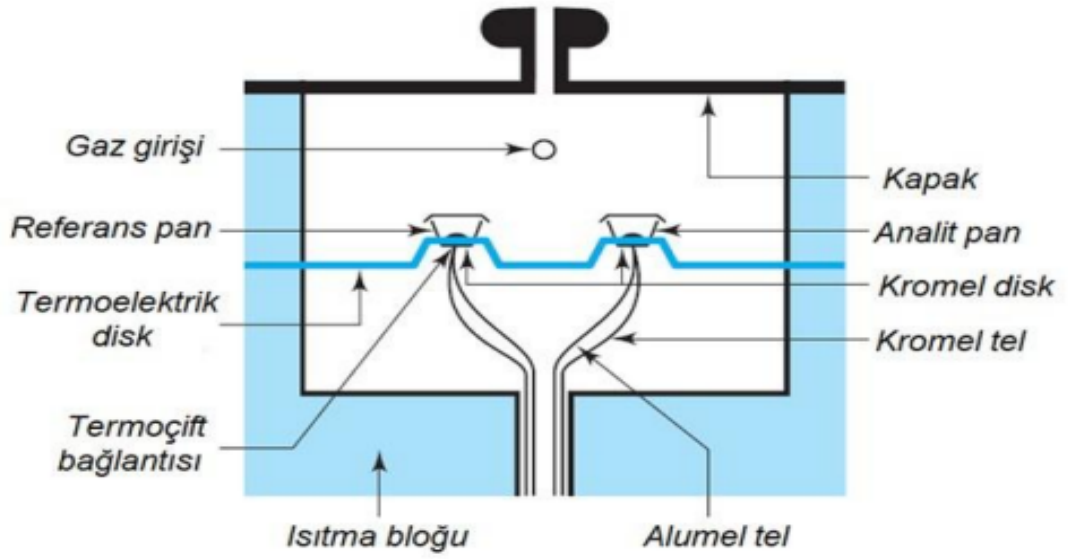
Endotermik fiziksel süreçler arasında buharlaşma, süblimleşme, füzyon, adsorpsiyon ve desorpsiyon bulunur. Kristalleşme ve adsorpsiyon çoğunlukla ekzotermik olaylardır. Ekzotermik (ısı veren) veya endotermik (ısı alan) olaylar kimyasal reaksiyonlardır. Endotermik reaksiyonlar arasında hidrojen giderme, gaz atmosferinin indirgenmesi ve ayrışma yer alır. Endotermik olan fiziksel süreçler arasında füzyon, buharlaşma, süblimleşme, emilim ve desorpsiyon bulunur. Adsorpsiyon ve kristalleşme genellikle ekzotermiktir. Ekzotermik veya endotermik olarak kimyasal reaksiyonlar gerçekleşebilmektedir. Endotermik reaksiyonlar arasında dehidrasyon, gazlı atmosferde azalma ve ayrışma yer alır. Ekzotermik reaksiyonlar, hava veya oksijendeki oksidasyonu, polimerizasyonu ve katalitik reaksiyonları içerir.

DTA ve TG analizleri birbirlerinden farklıdır. DTA kontrollü ısı içeren fırın içerisinde bulunan sabit ya da sabit olmayan kaplar içerir. Kapların alt kısmında, kapların sıcaklığını ölçen termo-çiftler bulunmaktadır. Bir kabın içerisine analit diğer kabın içerisinde ise aktif bir sıcaklıkta çalışan ve termal etkileşim gözlenmeyen normal bir madde yerleştirilir. Şekil 3.10, diferansiyel termal analiz cihazının fırın bölmesinin şemasıdır. Birkaç miligram malzeme ve bir inert kaynak maddesi, örnek ve referans termokupplarının üzerinde bulunan alüminyum tabaklarda elektrikle ısıtılan fırına konulur.

Referans malzemesi alümina, silisyum karbür veya cam boncuklar gibi inert bir maddedir. Örnek termo çiftin sayısallaştırılmış çıkış voltajı  $E_s$ , bir bilgisayara girilir. Bilgisayar, fırına verilen akım girişini, örnek sıcaklığının doğrusal olarak ve önceden belirlenmiş bir oranda artacağı şekilde kontrol eder. Örnek termokap sinyali aynı zamanda diferansiyel termogramın x eksenini olarak kullanılan  $T_s$  sıcaklığına da dönüştürülür. Örnek ve referans termokapları DE üzerindeki çıktı yükseltilir ve termogramın y eksenini görevi gören bir sıcaklık farkına DTA dönüştürülür. Genel olarak DTA'daki malzeme ve referans kabı, bir inert gazın, oksijen ya da hava gibi reaktif bir gazın açığa çıkmasını sağlayacak şekilde tasarlanmıştır.

TG analizleri, Yıldız Teknik Üniversitesi Merkez Laboratuvarında PerkinElmer marka ve Diamond model cihazda; DT Analizleri ise Yıldız Teknik Üniversitesi Merkez Laboratuvarında Seiko Instruments SII marka ve Exstar 6300 model cihazda analiz yapılmıştır.





Şekil 3.11 Diferansiyel taramalı kalorimetri (DSC) cihazının kısımları [48]

DSC 3500 Sirius model cihazda analiz ölçümleri yapılmıştır.

### 3.7 Empedans Analizör Ölçümü

Empedans analizör ölçümü, değişken bir elektriksel alanın malzemeye uygulanması ve uygulanan AC frekansı etkisiyle sığa  $C$  ve kayıp faktörü  $\tan\delta$  nicelikleri tespit edilir. Bunlara ek olarak, elektriksel geçirgenlik  $\epsilon$ , empedans  $Z$ , iletkenlik  $\sigma$  vb. fonksiyonlarının incelenmesini sağlar. Böylece malzemelerin elektriksel özelliklerinin karakterize edilmesinde görev alırlar.

Empedans ölçümlerinde malzeme iki dairesel altın elektrot arasına yerleştirilir. Böylece kondansatör yapısı oluşturulur. Altın elektrotlar arasına konulan malzemenin sığası ve kayıp faktörü empedans analizörü ile ölçülmüştür. Ölçülen sığa  $C$  ve altın plakalar arasının boş olduğu duruma karşılık gelen  $C_0$  sığasının oranı ile malzemenin dielektrik sabitinin gerçek bileşeni denklem 3.9'da görüldüğü gibi hesaplanmıştır. Dielektrik sabitinin imajiner bileşeni de kayıp faktörü  $\tan\delta$  kullanılarak denklem 3.10'daki gibi belirlenmiştir.

$$\epsilon'(\omega) = \frac{C}{C_0}, \quad (3.9)$$

$$\epsilon''(\omega) = \epsilon(\omega)\tan\delta, \quad (3.10)$$

Bu bilgilere ek olarak, dielektrik sabitinin gerçek ve imajiner bileşenleri baz alındığında iletkenlik  $\sigma$ , empedans  $Z$  gibi analizler de hesaplanarak dörüncü bölümde malzemenin elektriksel özellikleri incelenmiştir.

$$\sigma = 2\pi f \varepsilon_0 \varepsilon' \tan \delta, \quad (3.11)$$

$$Z'(\omega) = \frac{\varepsilon''}{\omega C_0 [(\varepsilon')^2 + (\varepsilon'')^2]}, \quad (3.12)$$

$$Z''(\omega) = \frac{\varepsilon'}{\omega C_0 [(\varepsilon')^2 + (\varepsilon'')^2]}, \quad (3.13)$$

Empedans Analizör ölçümlerimiz Düzce Üniversitesi Bilimsel ve Teknolojik Araştırmalar Uygulama ve Araştırma Merkezi üzerinden hizmet alımı yapılarak Novocontrol Technologies Alpha-AN model empedans analizörü ile 10  $Hz$  ile 10  $MHz$  frekans aralığında sıcaklıktan bağımsız olarak alınmıştır.

# 4

## BULGULAR VE TARTIŞMA

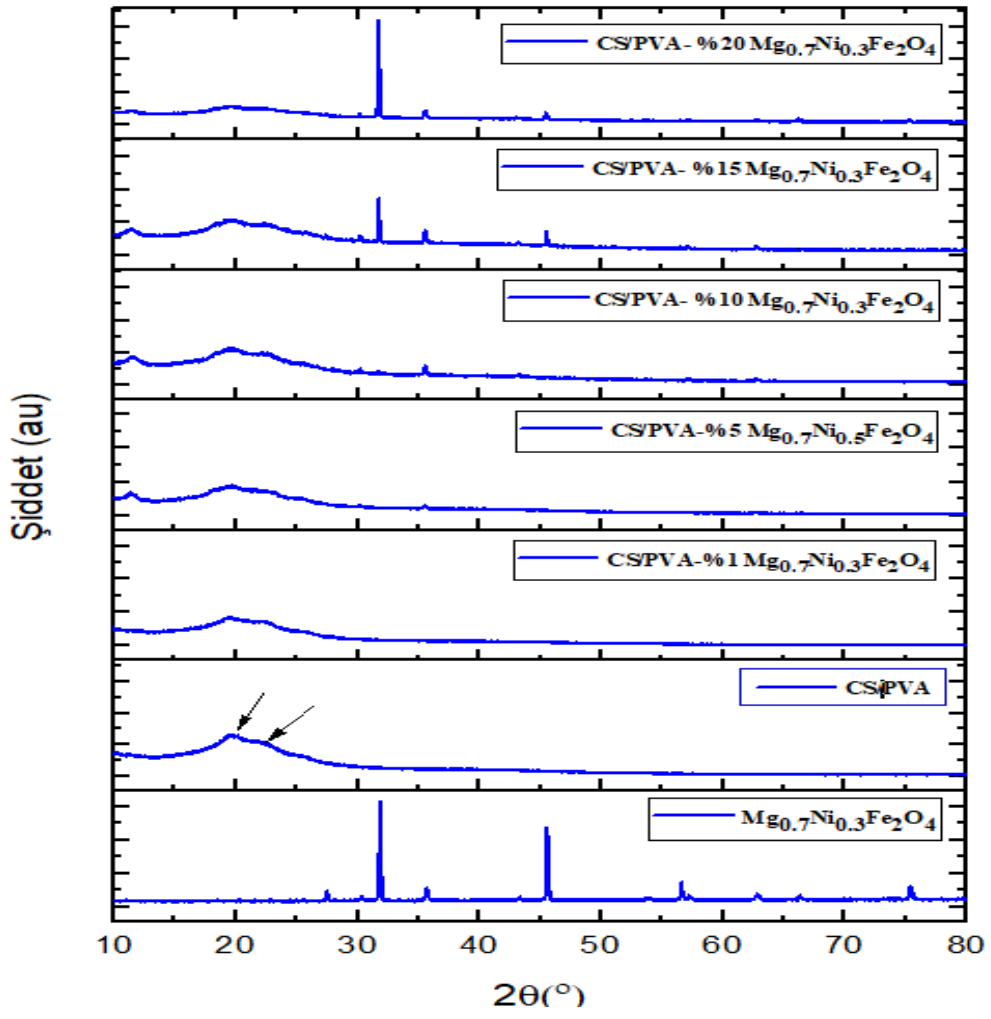
---

### 4.1 X-Işını Kırınımı (XRD) Analiz Sonuçları

X-ışını kırınımı (XRD) analizi, bir malzemenin kristal yapısını incelemek ve karakterize etmek için kullanılan bir tekniktir. XRD analizinin temel prensibi, bir malzemeye yöneltilen X-ışınlarının malzeme içindeki atom düzlemlerinden kırınımına uğramasıdır.  $Mg_{0.7}Ni_{0.3}Fe_2O_4$  nanoparçacıklarının, CS/PVA polimer filmin ve farklı oranlarda  $Mg_{0.7}Ni_{0.3}Fe_2O_4$  nanoparçacık katkılı CS/PVA polimer filmlerin XRD analizleri alınarak sonuçlar Şekil 4.1’ de verilmiştir.

Şekile göre,  $Mg_{0.7}Ni_{0.3}Fe_2O_4$  nanoparçacıkların XRD deseninden elde edilen pikler Tablo 4.1’ de verilmektedir. Bu veriler literatür ile karşılaştırarak incelendiğinde kullanılan nanoparçacıkların kırınım piklerinin konumları ferrit malzemenin kübik spinel kristal yapısını doğrulamaktadır [51–55].

Katkısız CS/PVA polimer filmlerin XRD deseni incelendiğinde görülen geniş kırınım pikleri amorf (düzensiz) PVA kitosan polimer yapısına işaret etmektedir[56, 57]. Tablodaki verilerden de görüldüğü üzere çalışmamızın XRD analizlerinde  $2\theta = 19.0^\circ - 22.4^\circ$  değerlerinde iki adet kırınım piki oluştuğu görülmüştür. Literatür araştırmalarında ise  $2\theta = 17^\circ - 23^\circ$  civarındaki geniş ve şiddeti yüksek kırınım pikini kitosanın yarı kristalin yapısına atfetmişlerdir. [58]. CS/PVA polimerine Ag nanoparçacıklarının çeşitli konsantrasyonlarında eklenmesi ile XRD analizlerinin incelendiği bir çalışmada [59]  $2\theta = (20.2)^\circ$ ’de belirgin bir tepenin belirlenmiş olduğu dolayısıyla CS ve PVA polimerleri arasında iyi bir etkileşime sahip olduğu vurgulanmıştır.



Şekil 4.1 Hazırlanan örneklerin XRD desenleri

**Tablo 4.1** Katkısız CS/PVA polimer filmi,  $Mg_{0.7}Ni_{0.3}Fe_2O_4$  nanoparçacıklarına ve ağırlıkça %15 ve %20 oranlarında nanoparçacık katkılı CS/PVA polimer filmlere ait X-ışını kırınım desenlerinin bazı karakteristik pik değerleri.

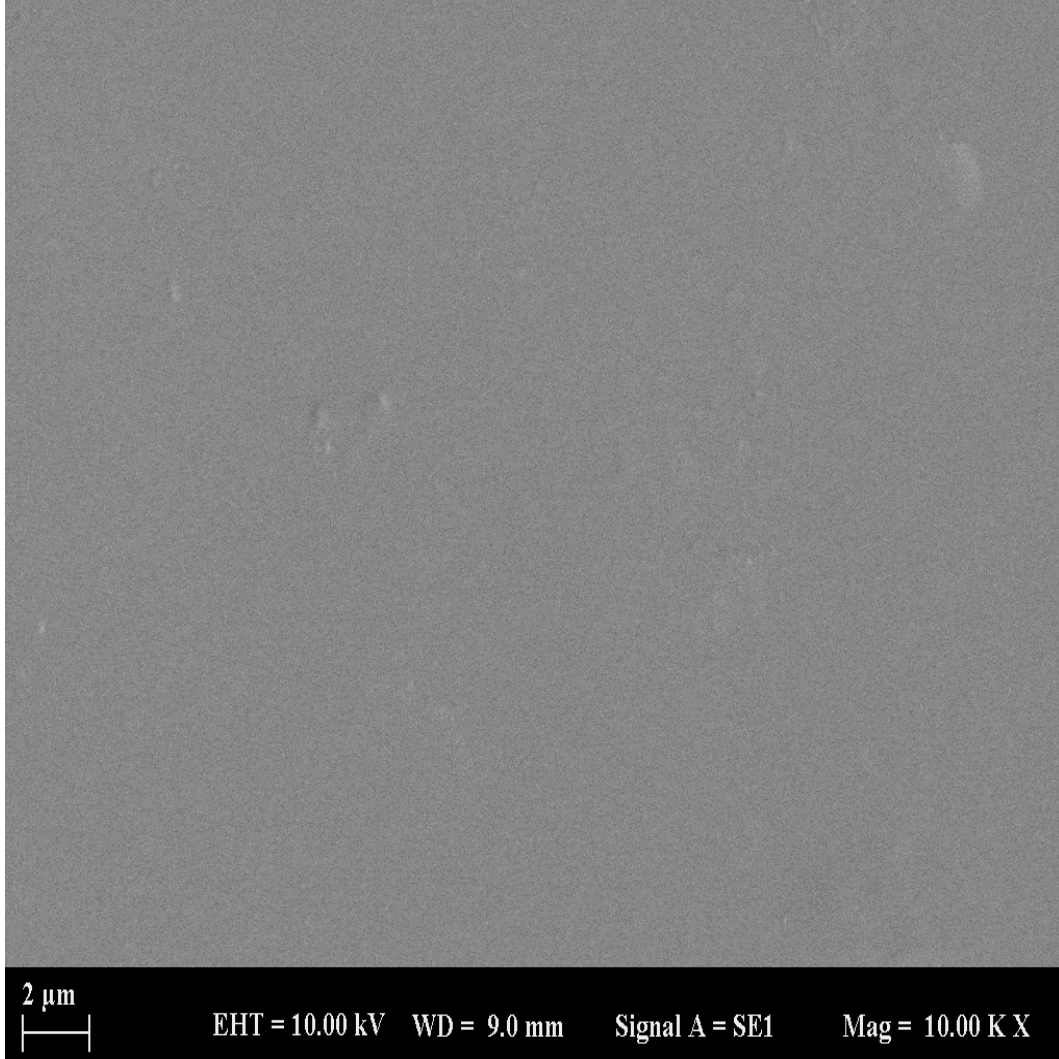
Örnek	$2\theta(^{\circ})$									
$Mg_{0.7}Ni_{0.3}Fe_2O_4$	31.9	35.8	43.1	45.5	53.9	56.6	62.7	66.3	-	-
CS/PVA	19.6	22.4	-	-	-	-	-	-	-	-
CS/PVA-%15 $Mg_{0.7}Ni_{0.3}Fe_2O_4$	19.8	23.0	30.2	31.6	35.5	43.1	45.5	52.2	56.8	62.7
CS/PVA-%20 $Mg_{0.7}Ni_{0.3}Fe_2O_4$	19.5	22.7	30.2	31.9	35.6	43.1	45.4	52.7	56.6	62.5

Diğer taraftan ferrit parçacıkların katkısı ile kompozit polimerin kristalitesinin arttığı görülmektedir. CS/PVA polimer filmin XRD desenine ek olarak, özellikle nanoparçacıkların yüksek oranlarındaki %15 ve %20 katkılamaında polimer film matrisinin içinde  $Mg_{0.7}Ni_{0.3}Fe_2O_4$  nanoparçacıklarının kırınım pikleri belirgin bir şekilde gözlemlenmiştir. Bu gözlem, nanoparçacıkların varlığını ve bunların karışımın kristallliği üzerindeki etkisini güçlü bir şekilde göstermektedir[59]. Ayrıca, katkısız örnekle karşılaştırıldığında katkılayıcı  $Mg_{0.7}Ni_{0.3}Fe_2O_4$  nanoparçacıklarının konsantrasyonu kademeli olarak arttıkça  $2\theta = 22.4^{\circ}$ 'de, tepe genişliğinde gözle görülür bir artış ve tepe yoğunluğunda bir azalma gözlemlenir. Bu durum, kristallik derecesinde bir azalmaya ve örneklerin amorf doğasında bir artışa işaret etmektedir. Gözlemlenen değişiklikler, CS/PVA ile tepe genişliği ve yoğunluğundaki değişikliklerden sorumlu olan  $Mg_{0.7}Ni_{0.3}Fe_2O_4$  arasındaki sağlam etkileşimin varlığına atfedilebilir [60].  $Mg_{0.7}Ni_{0.3}Fe_2O_4$  nanoparçacıklar ve CS/PVA matrisi arasındaki etkili etkileşim, XRD modelinde katkı maddesine karşılık gelen gözlemlenebilir hiçbir tepe noktası olmadığı için açıktır. Farklı zirvelerin olmaması, ferrit parçacıkların CS/PVA karışımına iyi bir şekilde dahil edildiğini ve dağıtıldığını göstermektedir [61].

Sonuç olarak; XRD desenindeki  $2\theta$  açıları, CS/PVA matrisinde dağıtılmış olan  $Mg_{0.7}Ni_{0.3}Fe_2O_4$  nanoparçacıklarının başarılı bir şekilde hazırlandığını ve bu nanoparçacıkların belirgin bir kristal yapıya sahip olduğunu göstermektedir. Polimer matrisinin amorf yapısı ile birlikte, nanokompozitlerin iki farklı fazın birleşimini içerdiği sonucuna varılmaktadır. Bu, kompozit malzemenizin hem polimer hem de nanoferrit bileşenlerinin varlığını ve özelliklerini koruduğunu doğrulamaktadır. Bu sonuçlar; katkının homojen bir şekilde dağıldığı ve katkılı CS/PVA polimer filmlerin başarıyla hazırlandığını ifade etmektedir.

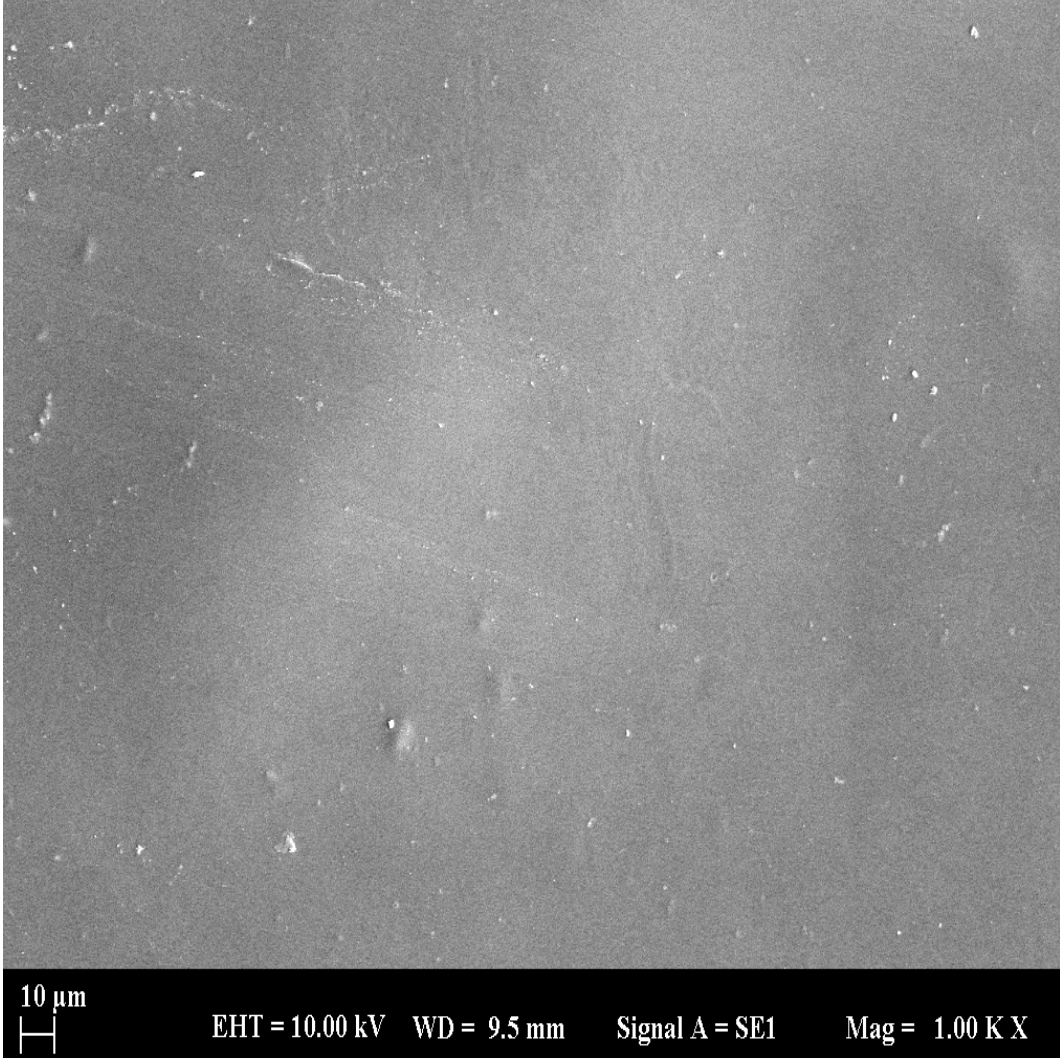
## 4.2 SEM-FESEM Analizleri Görüntüleri

Örneklerimizin yüzey morfolojisi, parçacık boyut ve şekillerini incelemek amacıyla öncelikle SEM analizleri yapıldı. Şekil 4.2-7’de sırasıyla, katkısız CS/PVA polimerin ve ağırlıkça %1, %5, %10, %15 ve %20  $Mg_{0.7}Ni_{0.3}Fe_2O_4$  nanoparçacık katkılı CS/PVA polimer filmlerin SEM görüntüleri verilmiştir.

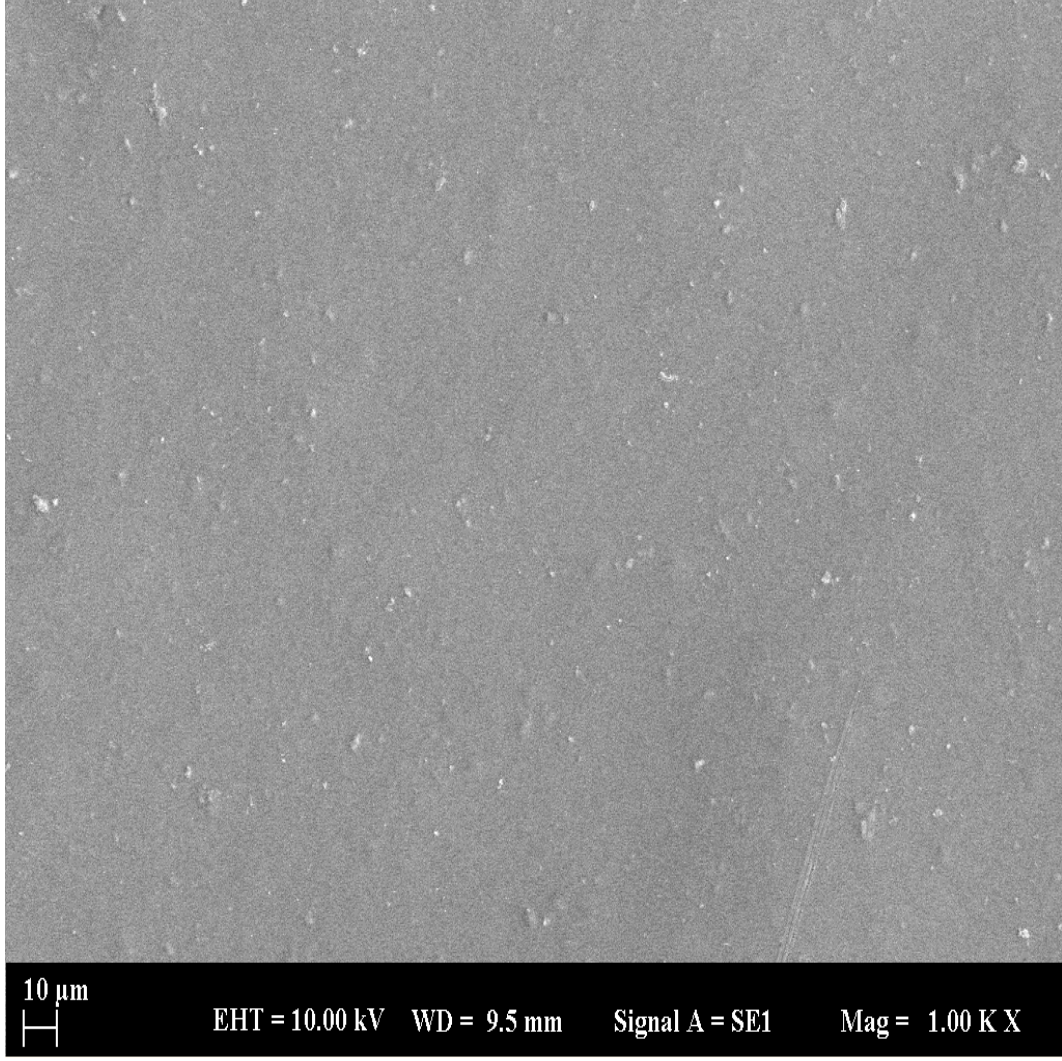


Şekil 4.2 CS/PVA polimerin SEM görüntüsü

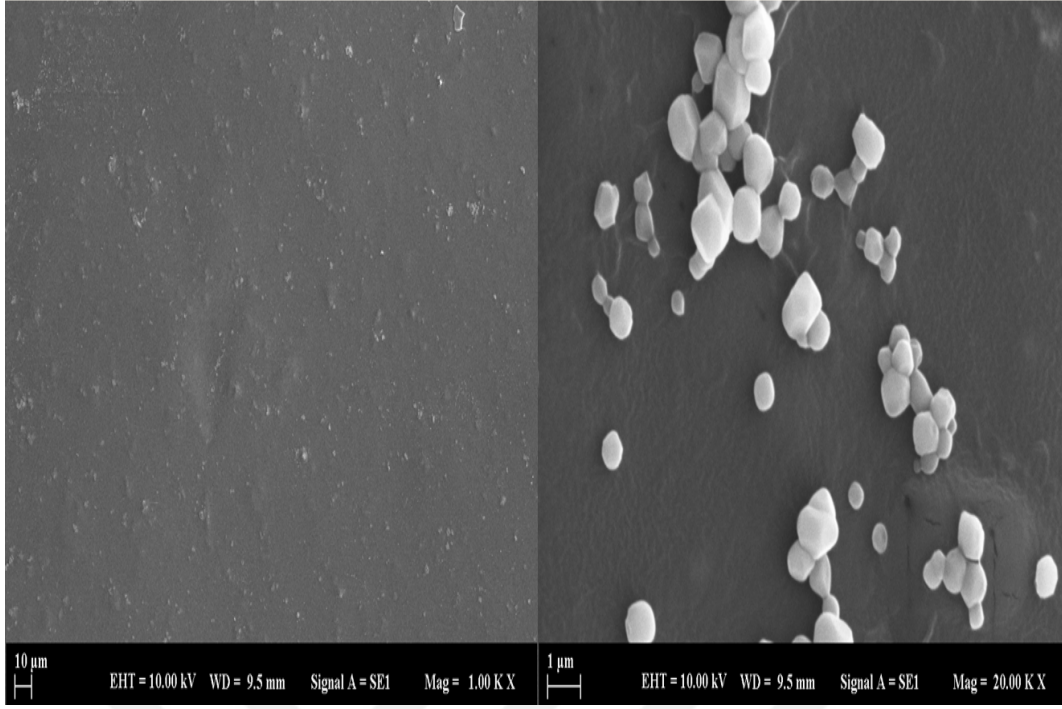
Şekil 4.2’de yaklaşık pürüzsüz ve homojen olan, gözenek ve çatlak içermeyen katkısız polimer yapısı; Şekil 4.3-7 ise polimer içinde ferrit katkının artan oranına bağlı olarak belirgin düzgün homojen dağılımı dikkat çekmektedir. Ferrit nanoparçacıklar irili ufaklı tanecikler şeklindedir. Buna göre, ufak yaklaşık küresel şekilli ve daha büyük köşegen şekilli taneciklerin varlığı belirgindir. Bunlar ferrit taneciklerinin yapısında bulunan Mg, Ni, Fe taneciklerine atfedilebilir. Ayrıca, hem  $Mg_{0.7}Ni_{0.3}Fe_2O_4$  taneciklerin toz halinde görüntülerini hem de Şekil 4.3 ve 4.4’de verilen %1 ve %5 katkılı polimerlerin görüntülerini daha iyi görebilmek için FESEM analiz görüntüleri alındı. Şekil 4.8’de  $Mg_{0.7}Ni_{0.3}Fe_2O_4$  taneciklerin,



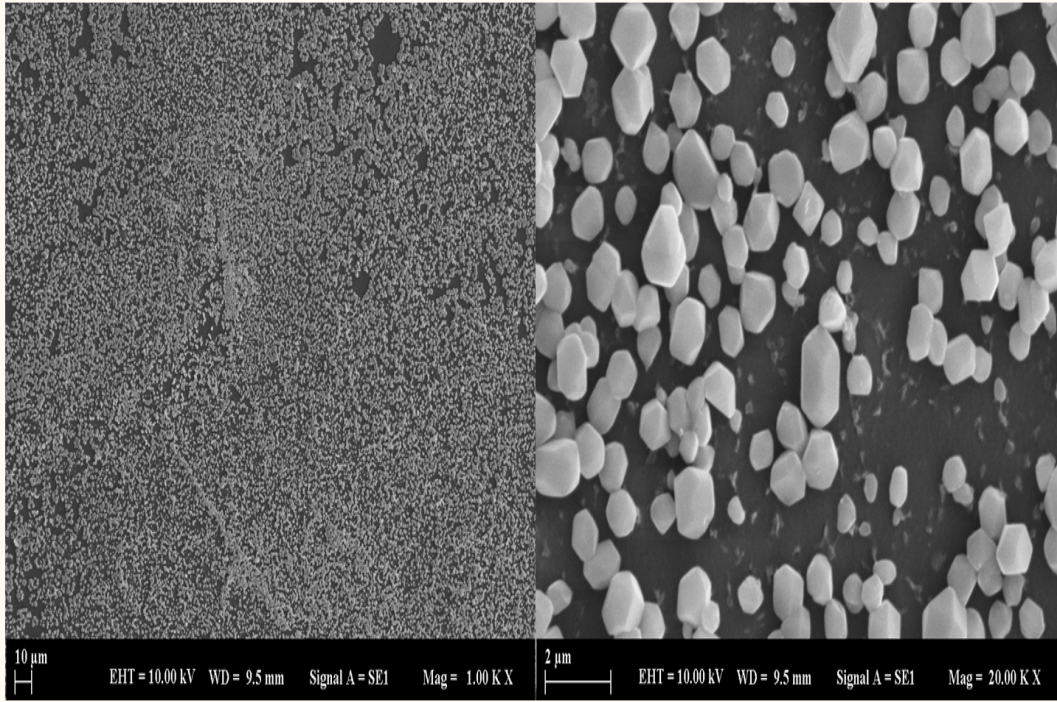
**Şekil 4.3** CS/PVA-%1 $Mg_{0.7}Ni_{0.3}Fe_2O_4$  katkılı polimerin SEM görüntüsü



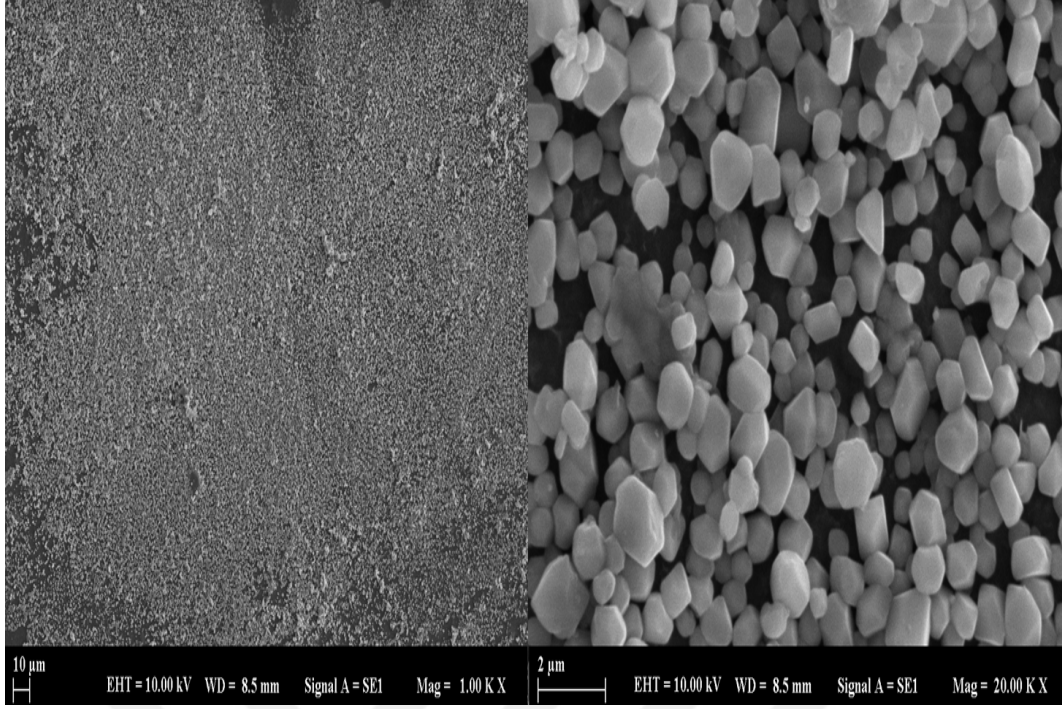
**Şekil 4.4** CS/PVA- $5\%Mg_{0.7}Ni_{0.3}Fe_2O_4$  katkılı polimerin SEM görüntüsü



Şekil 4.5 CS/PVA-%10  $Mg_{0.7}Ni_{0.3}Fe_2O_4$  katkılı polimerin SEM görüntüsü



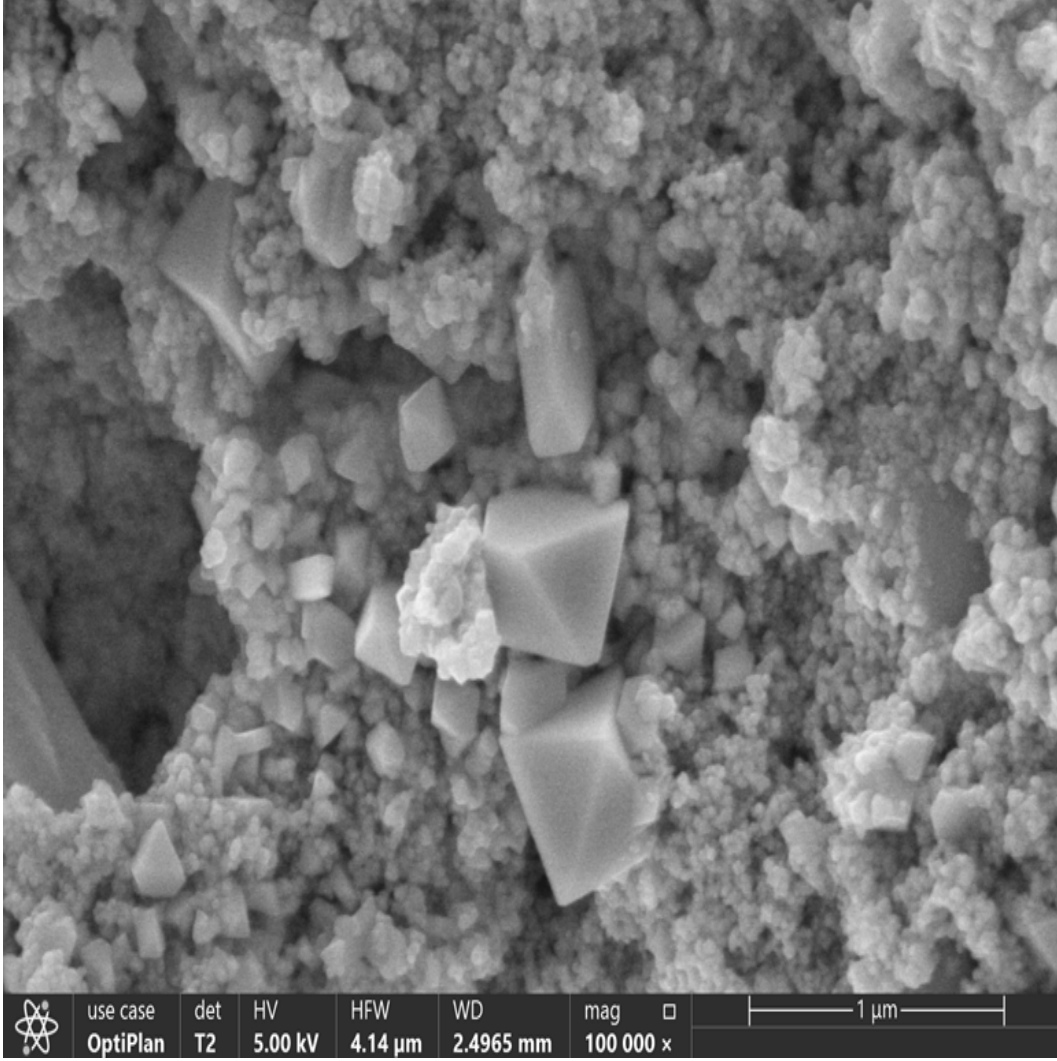
Şekil 4.6 CS/PVA-%15  $Mg_{0.7}Ni_{0.3}Fe_2O_4$  katkılı polimerin SEM görüntüsü



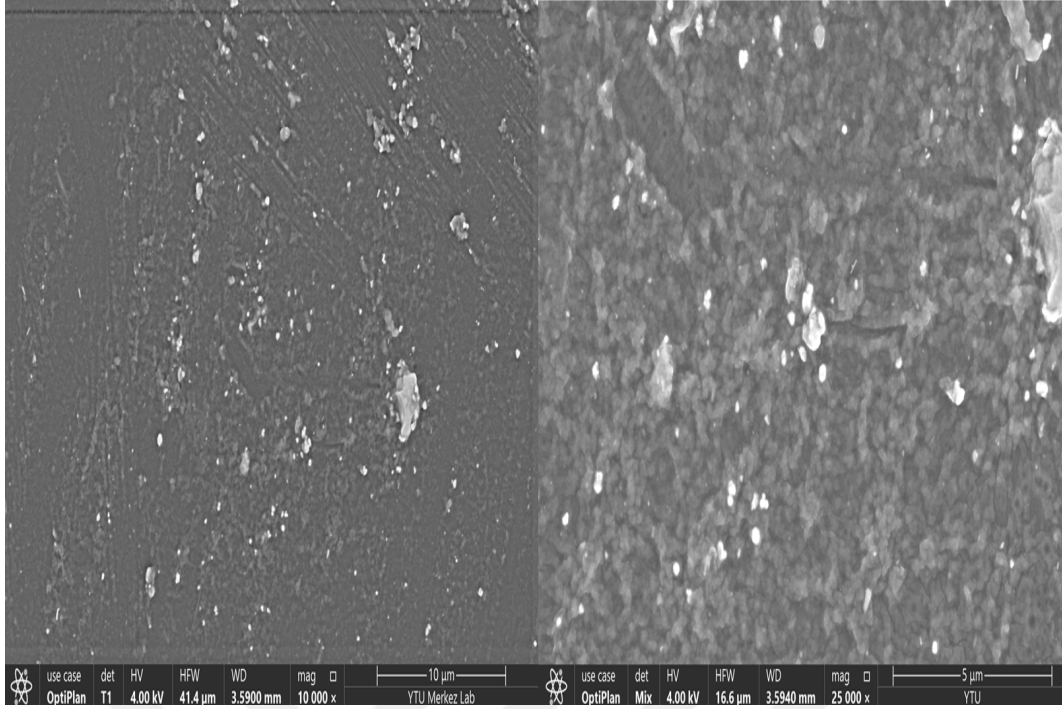
**Şekil 4.7** CS/PVA-%20 $Mg_{0.7}Ni_{0.3}Fe_2O_4$  katkılı polimerin SEM görüntüsü

Şekil 4.9 ve 4.10'da sırasıyla %1 ve %5  $Mg_{0.7}Ni_{0.3}Fe_2O_4$  katkılı polimer filmlerin FESEM görüntüleri verildi. Şekil 4.8'de yine ferrit taneciklerin irili ufaklı yapısal dağılımı dikkat çekmektedir. Şekil 4.9 ve Şekil 4.10'da polimer yapısında ferrit parçacıkların artan oranına bağlı olarak düzgün dağılımı görülmektedir.

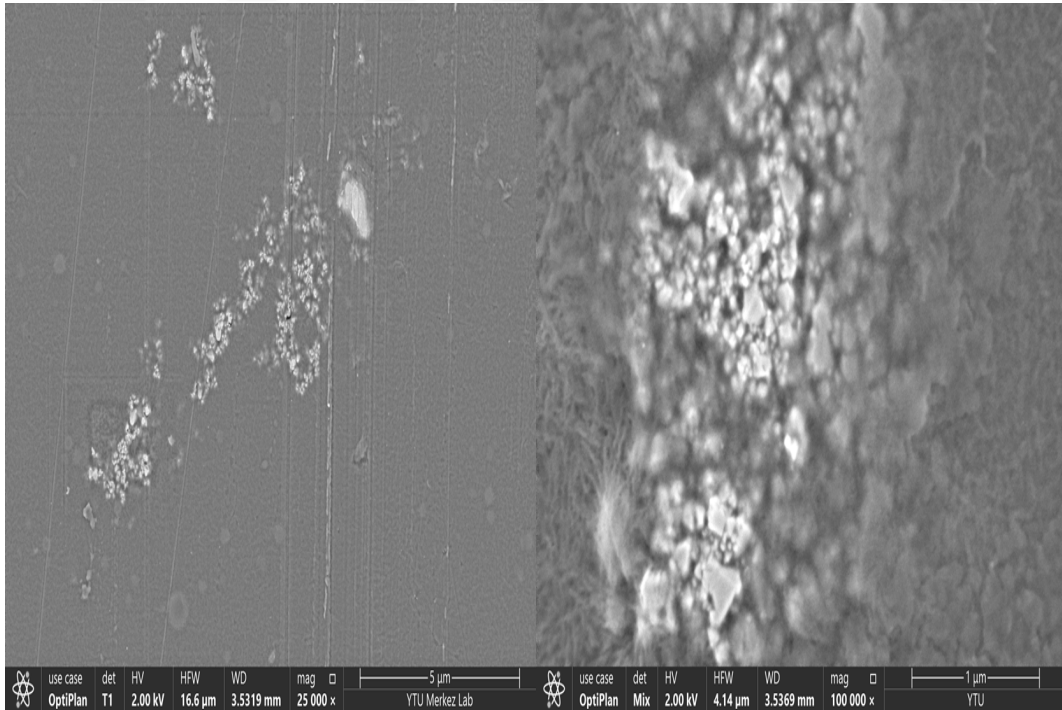
Hazırlanan katkısız ve  $Mg_{0.7}Ni_{0.3}Fe_2O_4$  katkılı polimerlerin SEM ve FESEM görüntüleri bilimsel literatür ile kıyaslanarak uyumlu oldukları belirlendi [62]. Ayrıca polimer filmlerde, özellikle nanoparçacıkların yüksek oranlarda katkılıandığında, film matrisinde homojen bir şekilde dağıldığı ve ferrit katkılı kitosan polimer filmlerin başarıyla hazırlandığı görülmektedir.



Şekil 4.8 Toz halinde  $Mg_{0.7}Ni_{0.3}Fe_2O_4$  taneciklerin FESEM görüntüsü



**Şekil 4.9**  $CS/PVA - \%1Mg_{0.7}Ni_{0.3}Fe_2O_4$  katkılı kitosan polimerin FESEM görüntüsü



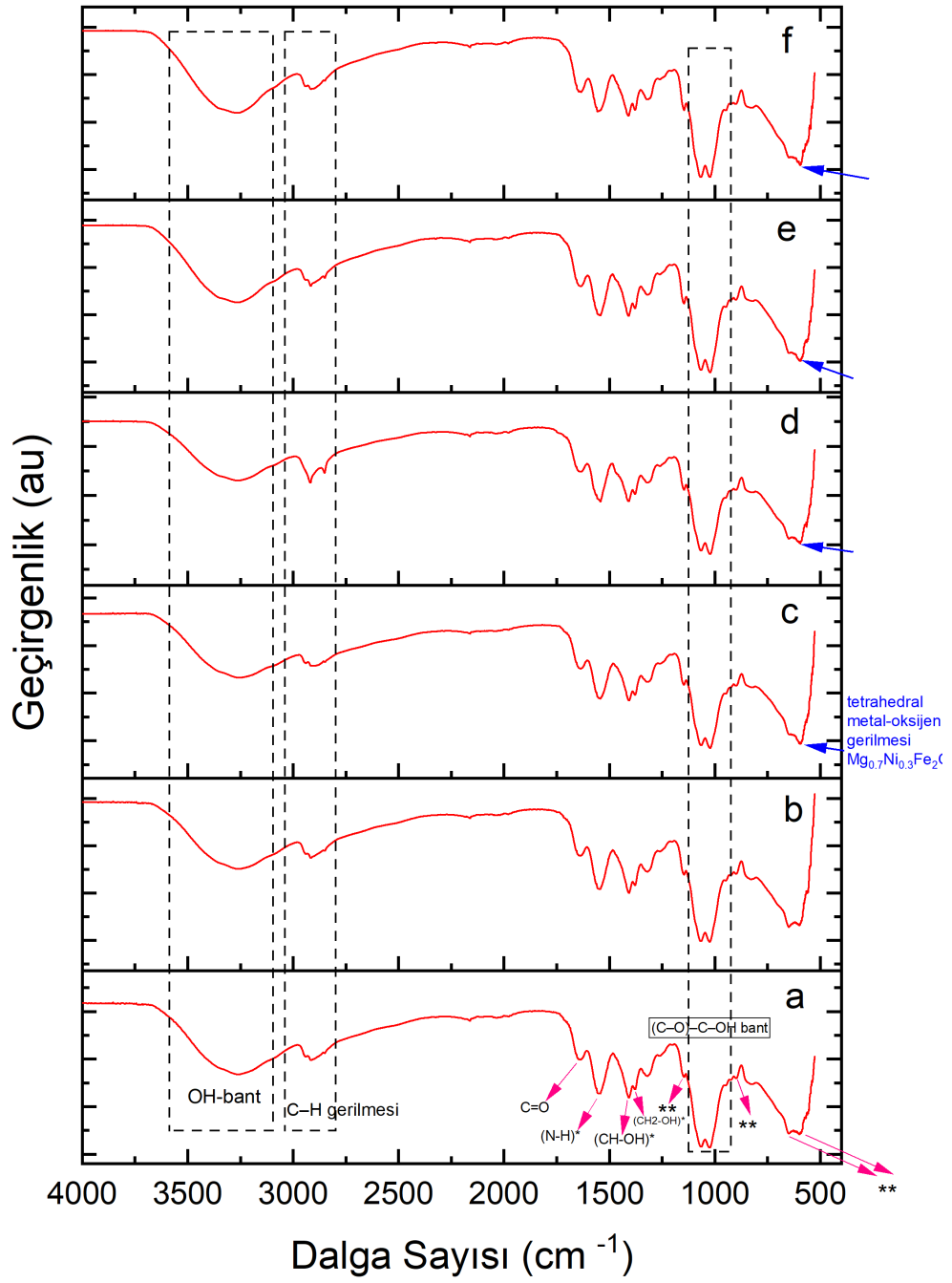
**Şekil 4.10**  $CS/PVA - \%5Mg_{0.7}Ni_{0.3}Fe_2O_4$  katkılı kitosan polimerin FESEM görüntüsü

### 4.3 Fourier Dönüşümlü Kızılaltı FTIR Analiz Sonuçları

Hazırlanan polimer filmlerin kimyasal yapı analizlerinin tespit edilmesi için FTIR desenleri analiz edilmiştir. Katkısız CS/PVA polimerinin ve ağırlıkça %1, %5, %10, %15, %20 oranlarında  $Mg_{0.7}Ni_{0.3}Fe_2O_4$  nanoparçacık katkı polimer filmlerin FTIR spektrumu Şekil 4.11'de gösterilmektedir. Her örnek için FTIR desenlerinde görülen dalga sayıları ve bu değerlere karşılık gelen bantlar belirlenmiştir. Malzemelerin FTIR desenlerinde işaretlenen  $3700cm^{-1} - 3000cm^{-1}$  arasındaki dalga sayısı geniş band PVA'nın ve CS'nin ( $-OH$ ) grupları ile CS'nin  $NH_2$  gruplarına ait gerilme bantlarının örtüşmesi sonucu ortaya çıktığı sonucuna atfedilmiştir [42, 63]. CS'nin yapısında bulunan hidrojen bağlarının bir kısmı PVA'nın yapıya eklenmesiyle kırılarak, CS'deki  $-NH_2$ ,  $-OH$  grupları ve PVA'daki  $-CONH_2$  grupları arasında yeni hidrojen bağları oluşmasına neden olmaktadır. Oluşan bu bağlar, Şekil 4.12'de şematize edilmiştir.

Polimer karışımındaki kitosan  $CH_2$  gruplarının simetrik esnemesi  $2981cm^{-1} - 2836cm^{-1}$  dalga sayısı aralığının beliren pik, geçirgenlik bandıyla ilişkilidir.  $CH_2$  gruplarının asimetrik esnemesine atfedilir. CS/PVA matrisi ve  $Mg_{0.7}Ni_{0.3}Fe_2O_4$  nanoparçacıklarının arasındaki uyumluluk nedeniyle, hidrojen bağlı  $C = O$ 'ya atfedilen  $1629cm^{-1}$ 'deki geçirgenlik bandı azalarak, daha düşük bir dalga sayısına kaymaktadır [64]. Amin grubu ( $NH_2$ ) bükülmesi  $1553cm^{-1}$ 'deki geçirgenlik bandıyla temsil edilir [63]. Düzlemde deforme olan deasetillenmiş hidroksil grupları ( $COOCH_3$ ) ve  $C - H$ , sırasıyla  $1491cm^{-1} - 1324cm^{-1}$ 'deki geçirgenlik bantlarında meydana gelmektedir [65]. Organik bileşenlerdeki  $CH_3$  veya  $CH_2$  gruplarının varlığını temsil etmektedir.  $1065cm^{-1} - 1029cm^{-1}$  dalga sayıları aralığında iki pik meydana gelmiştir. Bu ikili pikler, geçirgenlik bantları  $C \sim O$  gerilme titreşimine atfedilir.  $865-650 cm^{-1}$ 'deki absorpsiyon bantları  $Mg_{0.7}Ni_{0.3}Fe_2O_4$  nanoparçacıklarına bağlı amid gruplarının gerilme modundan dolayı ortaya çıktığı saptanmaktadır [66]

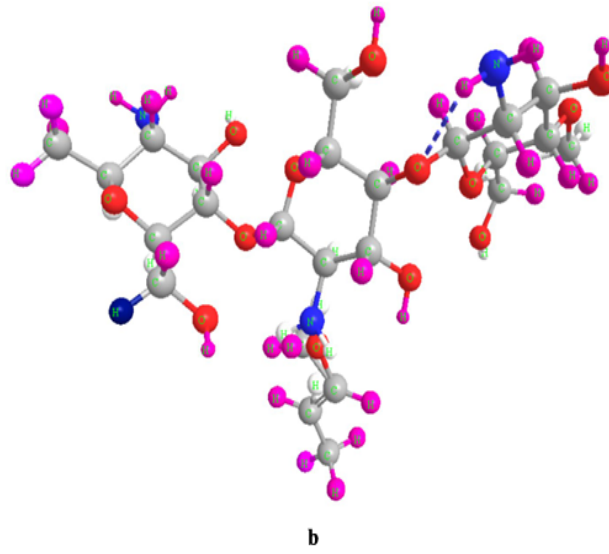
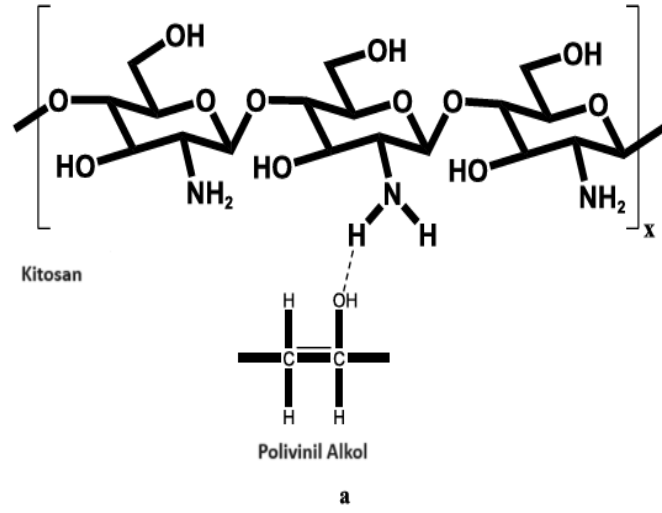
Katkısız CS/PVA polimer malzemenin  $600 - 400 cm^{-1}$  dalga sayısı aralıklarında ikili karakteristik pikinin  $Mg_{0.7}Ni_{0.3}Fe_2O_4$  nanoparçacık katkı oranlarının artmasıyla mavi okların takip ettiği pik şiddetlerinde daralma ve değişiklik görülmesi ferrit katkısının etkisini açıkça ifade etmektedir. FTIR analizlerinden elde edilen sonuçların literatür çalışmalarına uyumlu olduğu görülmektedir. Kitosan film için [67, 68] ve ferrit nanoparçacık için [69] pikler literatür ile kıyaslanarak desen üzerinde işaretlendi.  $1153cm^{-1}$ ,  $901.6cm^{-1}$ ,  $585.6cm^{-1}$ - $641.8cm^{-1}$  dalga sayılarına karşılık gelen (\*\*\*) ile FTIR deseninde işaretlenen pikler, CS'nin yapısının varlığındaki organik bileşiklerin sakkarit pikleri olarak belirlenmiştir. Nanoparçacıkların katkı oranının artmasıyla ferritlerin tetragonal



**Şekil 4.11** Hazırlanan (a)  $CS/PVA$  (b)  $CS/PVA - \%1Mg_{0.7}Ni_{0.3}Fe_2O_4$  (c)  $CS/PVA - \%5Mg_{0.7}Ni_{0.3}Fe_2O_4$  (d)  $CS/PVA - \%10Mg_{0.7}Ni_{0.3}Fe_2O_4$  (e)  $CS/PVA - \%15Mg_{0.7}Ni_{0.3}Fe_2O_4$  (f)  $CS/PVA - \%20Mg_{0.7}Ni_{0.3}Fe_2O_4$  örneklerine ait FTIR analizi ile elde edilen desenlerin gösterimi

bölgesinin sakkarit piklerini etkilediği görülmüştür. Örneklerin FTIR desenlerinde  $600\text{cm}^{-1} - 400\text{cm}^{-1}$  aralığındaki karakteristik pikler sırasıyla kristal yapının tetrahedral bölgelerindeki Metal-Oksijen titreşim bağlarına karşılık gelmektedir [69]. Bu durum tüm örneklerin spinel ferrit yapıda olduğunu doğrulamaktadır. Nanoparçacıkların katkı oranı arttıkça, tetrahedral bağ titreşim piki  $601\text{cm}^{-1}$ 'den  $585\text{cm}^{-1}$ 'lik dalgasayısına doğru kayma vermektedir. Bu durum örgü bağ uzunluklarının değişimi ile açıklanabilir.

Katkısız CS/PVA polimer FTIR spektrumları ile %20 oranında  $\text{Mg}_{0.7}\text{Ni}_{0.3}\text{Fe}_2\text{O}_4$  katkılı CS/PVA polimer filmlerin FTIR spektrumlarının arasındaki çok küçük değişiklikler meydana gelmiştir. Bu küçük değişiklikler,  $\text{Mg}_{0.7}\text{Ni}_{0.3}\text{Fe}_2\text{O}_4$  ile katkısız CS/PVA'nın kimyasal olarak etkileşmesinden kaynaklandığı sonucuna varılmaktadır. FTIR spektrumları,  $\text{Mg}_{0.7}\text{Ni}_{0.3}\text{Fe}_2\text{O}_4$  nanokompozitleri ile karışımın polar bölümleri arasındaki moleküller arası etkileşimi doğrulamaktadır. Buna göre, katkısız CS/PVA polimer filmin başarı ile hazırlandığı ve ayrıca nanokompozitlerde, özellikle nanoparçacıkların yüksek oranlarda katkılındığında, film matrisinde homojen bir şekilde dağıldığı ve ferrit katkılı CS/PVA polimer filmlerin başarıyla hazırlandığı görüldü.



**Şekil 4.12** CS ve PVA arasında moleküller arası hidrojen bağlarının oluşumu için a'da 2D ve b'de 3D şematik diyagramı [63]

#### 4.4 Termogravimetrik Analiz (TG)/ Diferansiyel Termal Analiz (DTA) Analiz Sonuçları

$Mg_{0.7}Ni_{0.3}Fe_2O_4$  nanoparçacıklarının CS/PVA polimer karışımının ısıl kararlılığı üzerine etkisi TGA analizi ile incelenmiştir. Tüm kompozit malzemelerin TGA analizi sonucu elde edilen sıcaklığa karşı kütle kaybı eğrileri ve bu eğrilere ait verilerden elde edilen DTG eğrileri şekilde 4.13-16'da gösterilmiştir. DTG eğrilerinden elde edilen %5  $T_{\%5}$ , %10  $T_{\%10}$  ve %50  $T_{\%50}$  ve maksimum kütle kayıplarının  $T_{maks}$  karşılık geldiği sıcaklık değerleri ile 800 °C'deki kül miktarları sırasıyla Tablo 4.2, 4.3, 4.4, 4.5, 4.6'da verilmiştir.

**Tablo 4.2** DTG eğrilerinden elde edilen  $T_{\%5}$ ,  $T_{\%10}$  ve  $T_{\%50}$  karşılık geldiği sıcaklık değerleri ile 800 °C'deki kül miktarlarının gösterimi.

Örnek	$T_{\%5}$ (°C)	$T_{\%10}$ (°C)	$T_{\%50}$ (°C)	Kül Miktarı (%)
CS/PVA	59.1	93.9	313.4	19.3
CS/PVA – %1 $Mg_{0.7}Ni_{0.3}Fe_2O_4$	56.8	94.5	301.5	11.1
CS/PVA – %5 $Mg_{0.7}Ni_{0.3}Fe_2O_4$	70.2	110.5	320.5	24.9
CS/PVA – %10 $Mg_{0.7}Ni_{0.3}Fe_2O_4$	69.4	110.7	328.3	24.6
CS/PVA – %15 $Mg_{0.7}Ni_{0.3}Fe_2O_4$	68.4	111.1	334.7	26.8
CS/PVA – %20 $Mg_{0.7}Ni_{0.3}Fe_2O_4$	61.5	107.2	348.6	29.3

**Tablo 4.3** DTG eğrilerinden elde edilen aşama I için sıcaklık aralıkları,  $T_{maks}$  değerleri ve kütle kayıp miktarlarının gösterimi.

Örnek	Sıcaklık Aralığı	$T_{maks}$ (°C)	Kütle Kaybı (%)
CS/PVA	30.0-140.0	66.0	11.8
CS/PVA – %1 $Mg_{0.7}Ni_{0.3}Fe_2O_4$	28.7-140.9	76.4	11.4
CS/PVA – %5 $Mg_{0.7}Ni_{0.3}Fe_2O_4$	33.6-145.1	84.0	10.7
CS/PVA – %10 $Mg_{0.7}Ni_{0.3}Fe_2O_4$	35.4-153.3	87.9	11.3
CS/PVA – %15 $Mg_{0.7}Ni_{0.3}Fe_2O_4$	37.7-154.0	90.0	10.8
CS/PVA – %20 $Mg_{0.7}Ni_{0.3}Fe_2O_4$	31.9-153.2	92.7	10.6

**Tablo 4.4** DTG eğrilerinden elde edilen aşama II için sıcaklık aralıkları,  $T_{maks}$  değerleri ve kütle kayıp miktarlarının gösterimi.

Örnek	Sıcaklık Aralığı	$T_{maks}$ (°C)	Kütle Kaybı (%)
CS/PVA	150.0-220.0	204.9	6.2
CS/PVA – %1 $Mg_{0.7}Ni_{0.3}Fe_2O_4$	146.3-226.2	204.7	7.4
CS/PVA – %5 $Mg_{0.7}Ni_{0.3}Fe_2O_4$	158.4-230.6	209.4	6.3
CS/PVA – %10 $Mg_{0.7}Ni_{0.3}Fe_2O_4$	164.3-233.4	213.9	6.4
CS/PVA – %15 $Mg_{0.7}Ni_{0.3}Fe_2O_4$	175.9-235.0	214.0	5.5
CS/PVA – %20 $Mg_{0.7}Ni_{0.3}Fe_2O_4$	175.0-230.8	214.0	5.8

**Tablo 4.5** DTG eğrilerinden elde edilen aşama III için sıcaklık aralıkları,  $T_{maks}$  değerleri ve kütle kayıp miktarlarının gösterimi.

Örnek	Sıcaklık Aralığı	$T_{maks}$ ( $^{\circ}C$ )	Kütle Kaybı (%)
<i>CS/PVA</i>	228.0-380.0	271.6	42.3
<i>CS/PVA – %1Mg<sub>0.7</sub>Ni<sub>0.3</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub></i>	230.0-389.3	270.0	46.8
<i>CS/PVA – %5Mg<sub>0.7</sub>Ni<sub>0.3</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub></i>	239.4-396.8	280.0	39.5
<i>CS/PVA – %10Mg<sub>0.7</sub>Ni<sub>0.3</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub></i>	242.2-398.2	287.2	39.0
<i>CS/PVA – %15Mg<sub>0.7</sub>Ni<sub>0.3</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub></i>	245.6-426.8	288.0	39.3
<i>CS/PVA – %20Mg<sub>0.7</sub>Ni<sub>0.3</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub></i>	231.0-396.0	282.9	35.7

**Tablo 4.6** DTG eğrilerinden elde edilen aşama IV için sıcaklık aralıkları,  $T_{maks}$  değerleri ve kütle kayıp miktarlarının gösterimi.

Örnek	Sıcaklık Aralığı	$T_{maks}$ ( $^{\circ}C$ )	Kütle Kaybı (%)
<i>CS/PVA</i>	400.0-505.0	451.4	8.4
<i>CS/PVA – %1Mg<sub>0.7</sub>Ni<sub>0.3</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub></i>	402.6-508.9	434.8	9.6
<i>CS/PVA – %5Mg<sub>0.7</sub>Ni<sub>0.3</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub></i>	412.1-482.8	438.4	5.6
<i>CS/PVA – %10Mg<sub>0.7</sub>Ni<sub>0.3</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub></i>	419.3-528.2	465.5	6.2
<i>CS/PVA – %15Mg<sub>0.7</sub>Ni<sub>0.3</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub></i>	429.7-530.4	483.6	4.8
<i>CS/PVA – %20Mg<sub>0.7</sub>Ni<sub>0.3</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub></i>	448.0-530.0	485.9	4.2

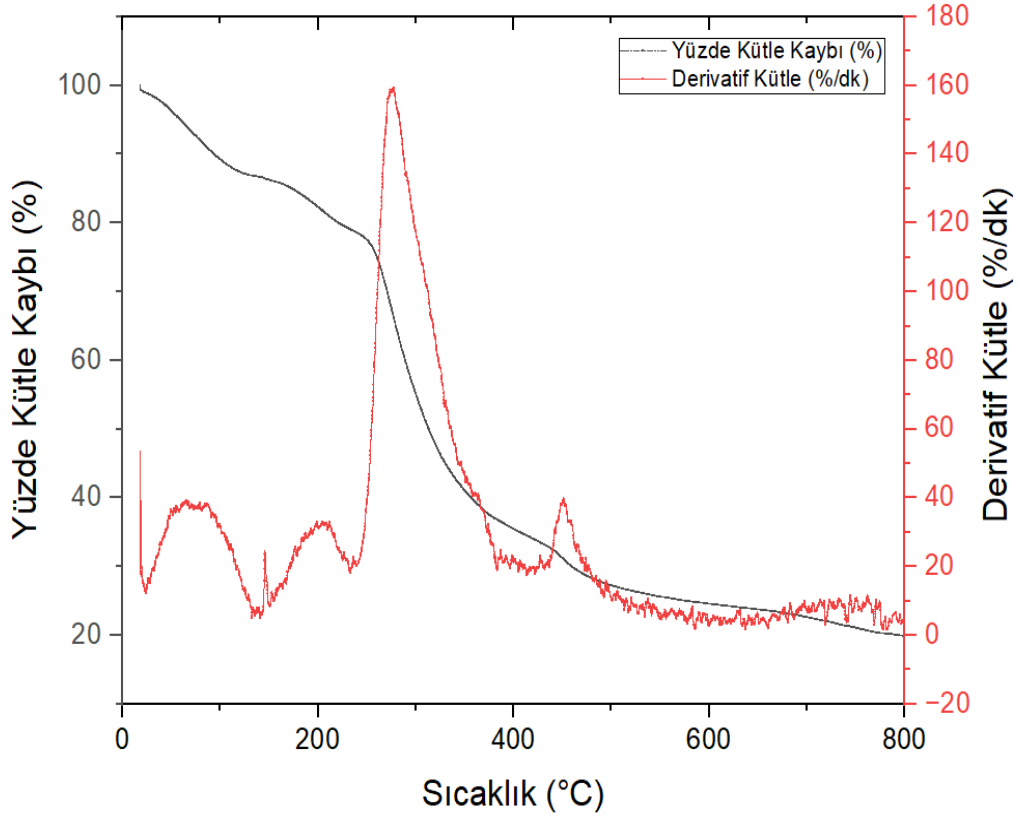
Şekil 4.13 katkısız CS/PVA polimer karışımının TGA ve DTG eğrilerini göstermektedir. TGA ve DTG eğrilerinden görüldüğü üzere CS/PVA polimer karışımının kütle kaybı temel olarak dört aşamada gerçekleşmiştir.

İlk aşamada %11.8 'lik ilk kütle kaybı  $30^{\circ} - 140^{\circ}C$  arasında saptanmıştır. Bu sıcaklık aralığındaki kütle kaybı polimer yapısında kalan nem ve/veya adsorblanmış suyun buharlaşmasından kaynaklanmaktadır [70].

DTG eğrisinin maksimum noktasının  $204.9^{\circ}C$  karşılık geldiği  $150^{\circ}C - 220^{\circ}C$  sıcaklık aralığında ise %6.2 kütle kaybının olduğu bulunmuştur. İkinci aşamadaki bu kütle kaybı CS/PVA polimer filmindeki hem fiziksel hem de kimyasal olarak hapsedilen suyun ve kalan asetik asitin buharlaşmasının bir sonucudur [71].  $228^{\circ}C - 380^{\circ}C$  sıcaklık aralığında DTG eğrisinin maksimum noktasının  $271.6^{\circ}C$  olduğu üçüncü aşamada ise %42.3 kütle kaybının olduğu bulunmuştur. Bu ana kütle kaybı CS/PVA polimerlerinin ana zincirlerinin termal bozunmasından kaynaklanmaktadır [37].

CS/PVA polimer filminin ısıl bozunmasının dördüncü ve son aşaması  $400^{\circ}C - 505^{\circ}C$  sıcaklık aralığında gerçekleşmiş olup bu aralıktaki kütle kaybı %8.4 olarak belirlenmiştir. Bu son aşamadaki kütle kaybı PVA iskelet yapısının tamamen bozularak bu TGA ısıl bozunma prosesi sırasında PVA'nın yan ürün oluşumunu göstermektedir [72, 73]

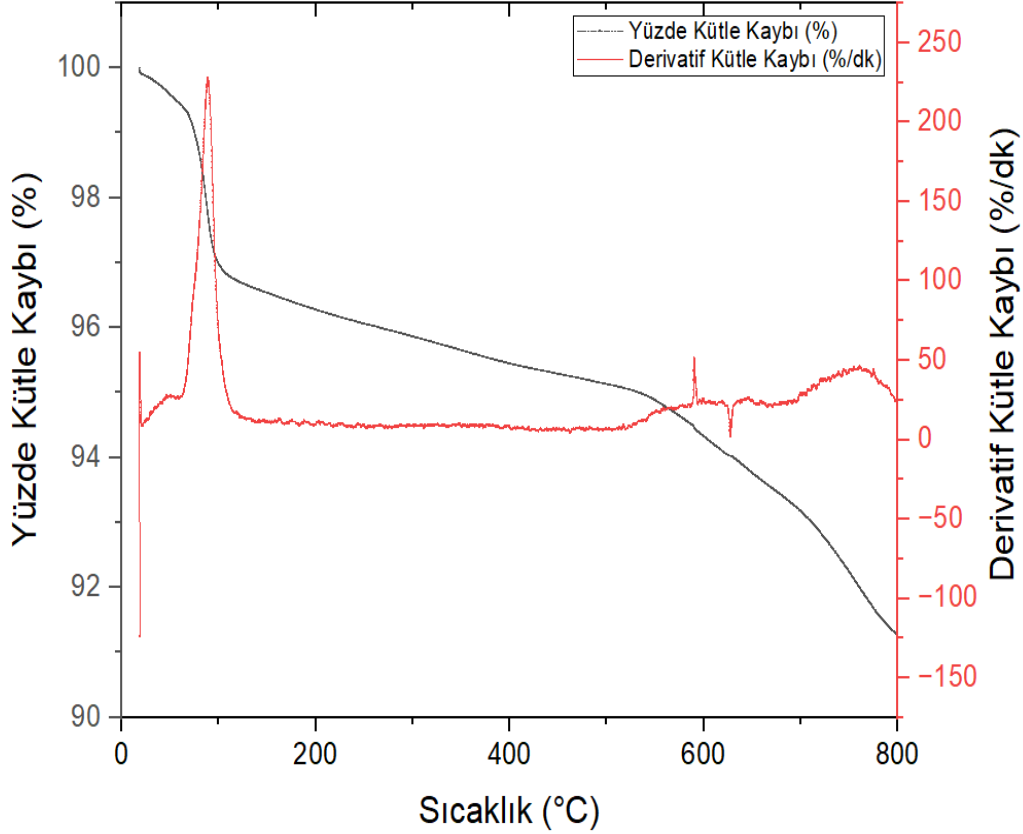
CS/PVA polimer karışımının TGA analizi sonucu  $800^{\circ}C$ 'deki kül miktarı %19.9



Şekil 4.13 CS/PVA örneğine ait TGA-DTG grafiği

olarak bulunmuştur.

Şekil 4.14 toz halindeki  $Mg_{0.7}Ni_{0.3}Fe_2O_4$  ferrit malzemesine ait TGA ve DTG eğrilerini göstermektedir. Grafiklerden de görüldüğü üzere  $Mg_{0.7}Ni_{0.3}Fe_2O_4$  ferritin sıcaklıktaki artışa bağlı olarak kütle kaybı üç temel aşamada gerçekleşmiştir.



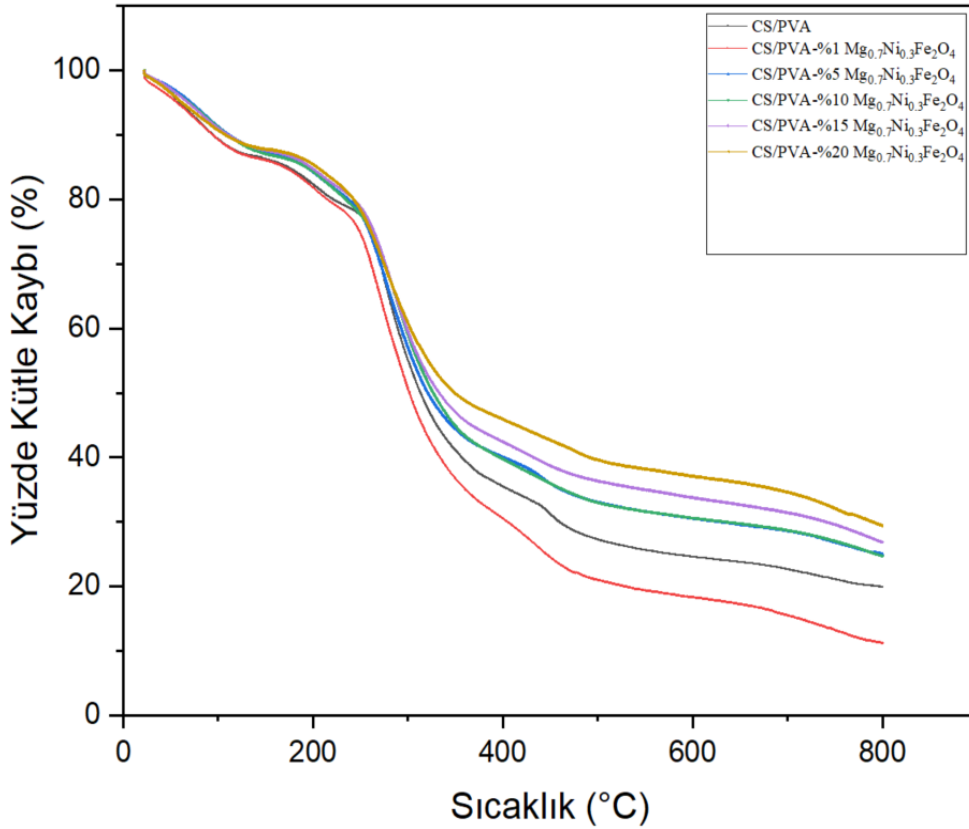
Şekil 4.14  $Mg_{0.7}Ni_{0.3}Fe_2O_4$  malzemesine ait TGA-DTG grafiği

Birinci aşamadaki kütle kaybı  $T_{maks}$  değeri  $89.5^{\circ}C$  karşılık gelen  $61.7^{\circ}C - 140^{\circ}C$  sıcaklık aralığında meydana gelmiş olup %2.9 kütle oranında bir ağırlık kaybı tespit edilmiştir. Bu ağırlık kaybı, fiziksel olarak adsorbe edilmiş suyun buharlaşması ile meydana gelmiştir[37].

$470^{\circ}C - 601^{\circ}C$  karşılık gelen ağırlık kaybı adımı, temel olarak demir sülfatın  $FeS_2$  tarafından demir okside ayrıştırıldığı ve magnezyum ferrit oluşturmak üzere aktif magnezyum oksit ile birleştirilmesi sonucuna atfedilmektedir [74, 75]. Ana bileşenlerinden birinin termal ayrışmasını veya bozunmasını gösterir. Bu durumda,  $Mg_{0.7}Ni_{0.3}Fe_2O_4$  nanoparçacığında bulunan bir bileşenin daha yüksek bir sıcaklıkta bozunduğunu ifade etmektedir. Bu bozunma, bileşiğin yapısal değişiklikler geçirdiği ve reaksiyonun gerçekleştiği sıcaklığı göstermektedir. Buradaki ağırlık kaybı, organik maddelerin yani yüzey aktif maddenin ayrışması ve oksidasyonundan kaynaklanmaktadır.

Son reaksiyon aşamasında,  $680^{\circ}\text{C} - 800^{\circ}\text{C}$  aralığında karşılık gelen ağırlık kaybı adımı, esas olarak fazla  $\text{FeS}_2$ 'nin  $\text{Fe}_7\text{S}_8$  ve  $\text{S}_2$ 'ye ayrıştırıldığı bir işlemdir [74]. Bu sıcaklık aralığındaki pik genellikle örneğin arka planında veya artık maddelerin termal bozunmasını temsil eder. Bu sıcaklıklarda, artık maddelerin tamamen yanması veya bozunması gerçekleşebilir.  $680^{\circ}\text{C} - 800^{\circ}\text{C}$  aralığında karşılık gelen zirveler, sırasıyla farklı metallerin hidroksitlerinin oksitlere dönüştürülmesine ve spinel ferrit oluşumuna atfedilir [76].

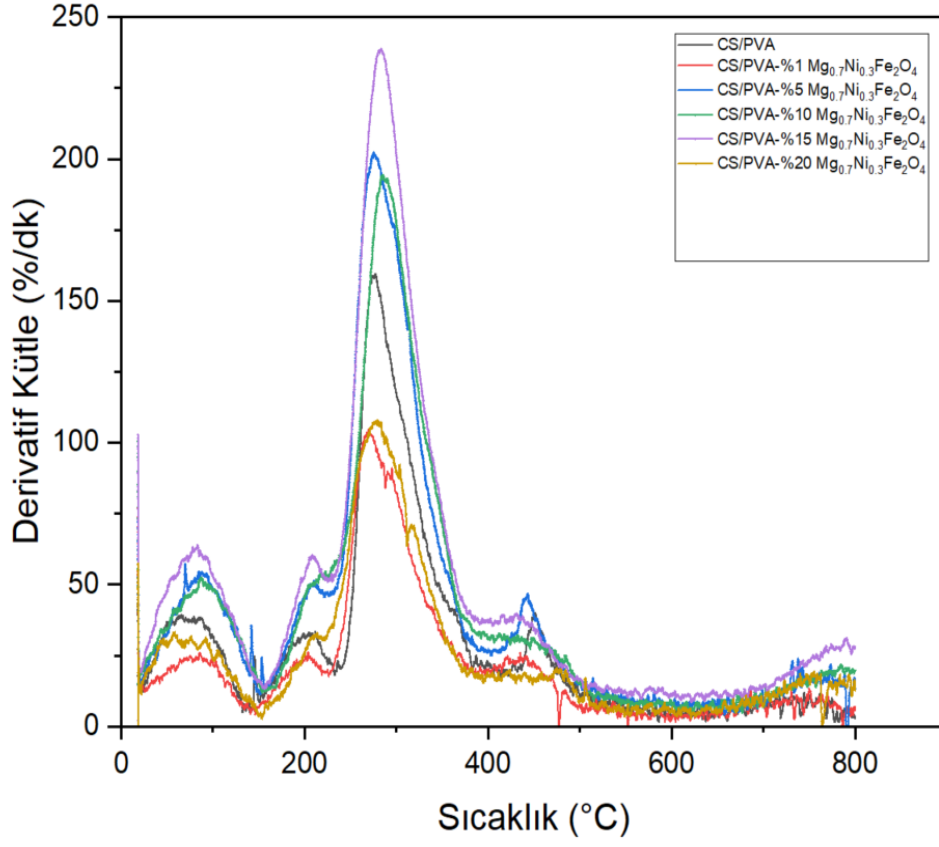
Şekil 4.15-16 hem katkısız polimer matrisi hem de ağırlıkça %1, %5, %10, %15 ve %20 oranında  $\text{Mg}_{0.7}\text{Ni}_{0.3}\text{Fe}_2\text{O}_4$  katkılandırılmış kompozit örneklerinin TGA-DTG eğrilerini göstermektedir.



**Şekil 4.15** CS/PVA polimer matrisi ve ağırlıkça %1, %5, %10, %15 ve %20 oranında  $\text{Mg}_{0.7}\text{Ni}_{0.3}\text{Fe}_2\text{O}_4$  katkılandırılmış kompozit örneklerinin TGA grafiği

Tüm kompozit malzemeler katkısız polimer matrisi ile aynı ısıl bozunma davranışını göstermiş olup kütle kayıpları dört aşamada gerçekleşmiştir.

Polimer matris yapısına ağırlıkça %1 oranında  $\text{Mg}_{0.7}\text{Ni}_{0.3}\text{Fe}_2\text{O}_4$  ferrit katkılandırılmış kompozit malzemenin daha yüksek bozunma hızına ve ağırlık kaybına sahip olduğu görülmüştür. Polimer matris içerisinde ferrit miktarı ağırlıkça %5 oranına çıkarılıp ve daha sonra %20 oranına kadar arttırıldığında bu



Şekil 4.16 CS/PVA polimer matrisi ve ağırlıkça %1, %5, %10, %15 ve %20 oranında  $Mg_{0.7}Ni_{0.3}Fe_2O_4$  katkılandırılmış kompozit örneklerinin DTG grafiği

kompozitlerin katkısız polimer matrise ve ağırlıkça %1 ferrit katkılı kompozite göre çok daha düşük bozunma hızına sahip olduğu belirlenmiştir.

Ağırlıkça ferrit oranının %5 – %15 aralığında olan kompozitlerde dört temel ısıl bozunma aşamasınının sıcaklık aralıkları incelendiğinde her aşama için kütle kaybının başladığı sıcaklıkların ferrit katkısıyla arttığı ve ferrit miktarı ağırlıkça %15'e kadar çıkmasıyla ferrit miktarıyla doğru orantılı olarak bu sıcaklık artışlarında belirgin bir yükselişin olduğu belirlenmiştir. Ancak ferrit miktarı ağırlıkça %15'ye çıktığında bu bozunma aşamalarına ait kütle kayıplarının başladığı sıcaklıklarda kısmen bir düşüş gözlemlenmiştir.

Aynı davranış  $T_5, T_{10}, T_{50}$  ve dört temel bozunma aşamasına ait  $T_{maks}$ . değerlerinde de ortaya çıkmıştır. Polimer matrise ağırlıkça %5 oranında ferrit eklenmesi ve ferrit oranının %15'e kadar artması ile bu sıcaklık değerlerinde belirgin bir artış ve tüm bozunma aşamalarındaki kütle kaybı değerlerinde ise düşüş gözlemlenmiştir.

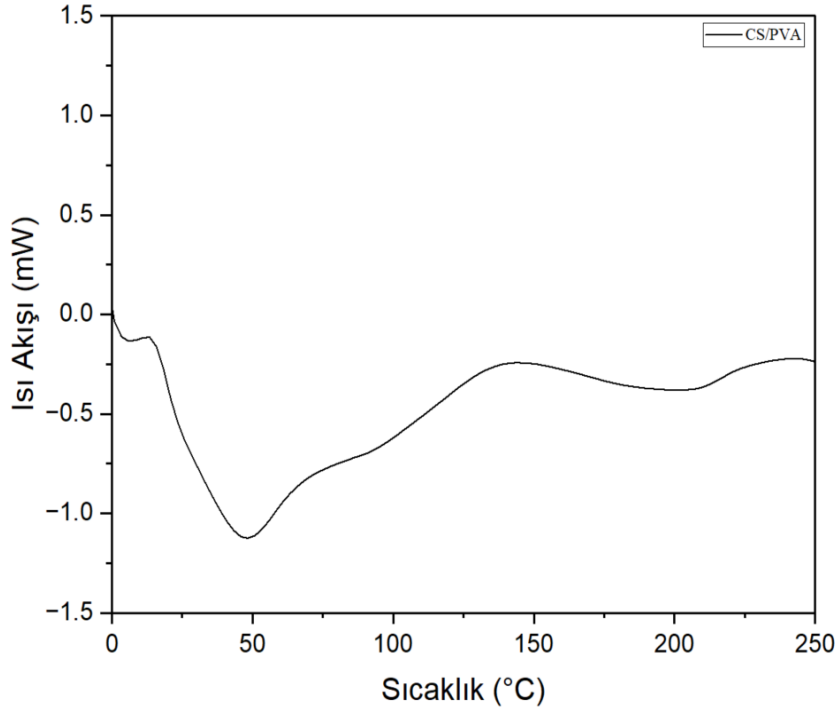
Özellikle en yüksek  $T_{maks}$  değerlerinin gözlemlendiği ağırlıkça %15 oranında ferrit katkılı kompozit katkısız polimer matris ile karşılaştırıldığında  $T_{maks(I)}$  değerinin 66 °C'den 90 °C'ye,  $T_{maks(II)}$  değeri 204.9 °C'den 214 °C'ye  $T_{maks(III)}$  değeri 271,6 °C'den 288 °C'te ve  $T_{maks(IV)}$  değeri ise 451, 4 °C'den 483, 6 °C'ye yükseldiği saptanmıştır. Ancak polimer matris içerisinde ferrit miktarı belirli bir oranın üzerinde kullanıldığında, ağırlıkça %20 olarak  $T_{maks}$  değerlerinin belirgin olarak düştüğü ve erime sıcaklık değerinin farklılık göstermediği görülmüştür. Kompozit malzemelerin 800 °C' deki kül miktarı kıyaslandığında ise ağırlıkça %5 ve daha yüksek oranlarda ferrit içeren örneklerde dolgu içeriğinin artmasından dolayı katkısız CS/PVA ve %1 ferrit katkılı örneklerden daha yüksektir.

Sonuç olarak; CS/PVA polimer matrisi ağırlıkça %5–%15 oranında ferrit ile katkılı olduğunda polimer matrisin ısıl kararlılığının ferrit miktarının artışıyla doğru orantılı olarak arttığı ve ağırlık kaybının azaldığı görülmüştür. Bu oranlarda ferrit katkı maddesi içeren kompozit yapıdaki CS/PVA matrisinin kristal yapısı bozulur bu da polimer zincirlerinin hareketliliğinin artmasına ve ağırlık kaybının azalmasına neden olur. Ayrıca bu kompozitlerde artan ferrit miktarıyla elde edilen yüksek ısıl kararlılık  $Mg_{0.7}Ni_{0.3}Fe_2O_4$  taneciklerinin polimer matris içinde iyi dağılarak iyi bir arayüzey yapışmasının meydana geldiğini göstermektedir [77].

Ancak çok düşük ferrit (ağırlıkça %1) ve ferrit miktarı belirli bir oranın üzerinde kullanıldığında (ağırlıkça %20) CS/PVA polimer matrisinin ısıl kararlılığını azaltmaya yönelik bir etki göstermiştir. Bu da; bu kompozitlerde ferrit nanoparçacık katkılı CS/PVA matrisi arasında düşük arayüzey yapışmasından kaynaklanmaktadır.

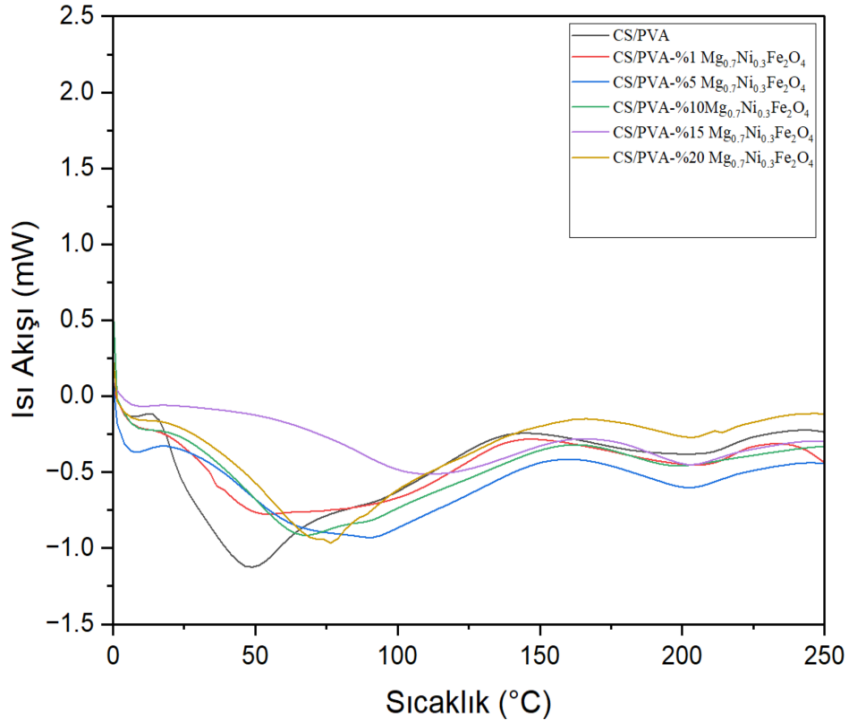
#### 4.5 Diferansiyel Taramalı Kalorimetri (DSC) Analiz Sonuçları

DSC ölçümleri malzemeler içindeki faz geçişleri hakkında değerli veriler sağlamaktadır. Polimerin yapısına bağlı olarak ortaya çıkabilecek camsı geçiş ve erime polimerlerde proses koşullarından ve malzemedeki katkı maddelerinden etkilenen iki önemli olgudur [78]. Katkısız CS/PVA polimer karışımının ve ağırlıkça %1, %5, %10, %15 ve %20 oranlarında  $Mg_{0.7}Ni_{0.3}Fe_2O_4$  nanoparçacık katkılandırılmış kompozit malzemelerin ısı geçiş değerleri DSC analizi ile saptanmıştır. Tablo 4.7’de kompozit malzemelerin DSC analizinden elde edilen veriler verilmiştir. Şekil 4.17 CS/PVA polimer filminin  $0^{\circ}C - 250^{\circ}C$  arasında elde edilen DSC termogramını göstermektedir. Bu polimer karışımı için ilk ısı geçiş  $13.3^{\circ}C - 143.3^{\circ}C$  sıcaklık aralığında geniş endotermik pik olarak ortaya çıkmıştır. Bu pikin maximum noktası  $48.3^{\circ}C$  olarak bulunmuştur. CS/PVA polimer matrisindeki bu geniş endotermik pik matris yapısına bağlanmış su ve asetik asitin buharlaşmasına karşılık gelmektedir[79]. CS/PVA polimer karışımı için ikinci ısı geçiş  $150.8^{\circ}C - 230^{\circ}C$  arasında endotermik bir pik olarak ortaya çıkmış olup bu pikin maksimum değeri  $200.8^{\circ}C$  bulunmuştur. Bu pik yapıdaki PVA’nın kristal yapısına ait erime pikidir. Kitosan’ın katkısı ile katkısız PVA’ya göre eğrinin genişlediği ve tepe noktasının daha düşük bir sıcaklığa kaydığı saptanmıştır [80]. Karışımdaki CS içeriğinin varlığı, erime endotermini azalttığı sonucuna varılmıştır [81]. Öte yandan, CS/PVA karışımının termogramında PVA erime noktasının (pik maksimum) değeri azalmış olsa da, PVA’nın hala kristalleşebildiğini göstermektedir [82].



Şekil 4.17 CS/PVA örneğine ait DSC termogramı

Şekil 4.18, CS/PVA kompozit malzemenin ve ağırlıkça %1, %5, %10, %15 ve %20 oranlarında  $Mg_{0.7}Ni_{0.3}Fe_2O_4$  nanoparçacık katkılandırılmış polimer film örneklerinin DSC termogramlarını göstermektedir. Bu serideki tüm örnekler CS/PVA ile aynı erime davranışını göstermektedir. CS/PVA matrisine  $Mg_{0.7}Ni_{0.3}Fe_2O_4$  nanoparçacık katkılandırılması CS/PVA karışımının DSC termogramında gözlenen ısıl geçişlerin sıcaklık aralıklarını daha yüksek değerlere kaydırmıştır. Aynı davranış  $T_{maks}$  ve  $T_{erime}$  değerlerinde de ortaya çıkmıştır. Polimer matrise ağırlıkça %5 oranında ferrit eklenmesi ve ferrit oranının %15'e kadar artması ile bu sıcaklık değerlerinde belirgin bir artışa sebep olmuştur. En yüksek  $T_{maks}$  değerlerinin gözlemlendiği ağırlıkça %15 oranında ferrit katkılandırılmış filmlerin katkısız polimer matris ile karşılaştırıldığında  $T_{maks}$  değerinin  $48.3^{\circ}C$ 'den  $111^{\circ}C$ 'ye,  $T_{erime}$  değeri  $200.8^{\circ}C$ 'den  $204^{\circ}C$ 'ye yükseldiği saptanmıştır. Ancak polimer matris içerisinde ferrit miktarı belirli bir oranın üzerinde kullanıldığında ağırlıkça %20 olarak  $T_{maks}$  değerinin belirgin olarak düştüğü erime sıcaklık değerinin farklılık göstermediği görülmüştür.



Şekil 4.18 Tüm örneklere ait DSC termogramları

Tablo 4.7 DSC eğrilerinden elde edilen sıcaklık aralıkları,  $T_{maks}$  ve  $T_{erime}$  değerlerinin gösterimi.

Örnek	Sıcaklık Aralığı	$T_{maks}$ (°C)	Sıcaklık Aralığı	$T_{erime}$ (°C)
CS/PVA	13.3-143.3	48.3	150.8-230.0	200.8
CS/PVA – %1 $Mg_{0.7}Ni_{0.3}Fe_2O_4$	16.4-146.4	53.9	153.9-234.0	206.4
CS/PVA – %5 $Mg_{0.7}Ni_{0.3}Fe_2O_4$	18.9-161.4	88.9	166.4-244.0	200.0
CS/PVA – %10 $Mg_{0.7}Ni_{0.3}Fe_2O_4$	21.4-163.0	68.9	167.0-246.0	201.0
CS/PVA – %15 $Mg_{0.7}Ni_{0.3}Fe_2O_4$	23.9-164.0	111.0	171.0-249.0	204.0
CS/PVA – %20 $Mg_{0.7}Ni_{0.3}Fe_2O_4$	23.9-166.4	76.4	171.4-249.0	204.0

Termal dayanıklılık, maddenin yüksek sıcaklıklara maruz kaldığında kimyasal veya fiziksel olarak bozulma eğilimi göstermeden ne kadar dayanabileceğini belirtir. Dolayısıyla, erime noktasının yükselmesi genellikle maddenin termal olarak daha dayanıklı olduğunu işaret eder. Bu analizlerde ferrit katkı oranlarının artmasıyla erime sıcaklık değerinin katkısız CS/PVA polimer filmine göre arttığı görülmüştür. Bu durumda, erime noktasının yükselmesi genellikle termal olarak da kararlılığın arttığı anlamına gelir. Ayrıca hem ısıl geçiş sıcaklıklarının daha yüksek değerlere kayması hem de  $T_{maks}$  ve  $T_{erime}$  sıcaklıklarında gözlenen artış polimer zincir hareketliliğinin kısıtlanmasının bir sonucu olarak ortaya çıkmaktadır. Özellikle ağırlıkça %5 – %15 oranında  $Mg_{0.7}Ni_{0.3}Fe_2O_4$  içeriğindeki kompozitlerde gözlenen yüksek sıcaklık değerleri CS/PVA zincirleri ile  $Mg_{0.7}Ni_{0.3}Fe_2O_4$  nanoparçacıkları arasındaki güçlü etkileşimler sonucu zincir hareketliliğinin sınırlandığını göstermektedir [83].

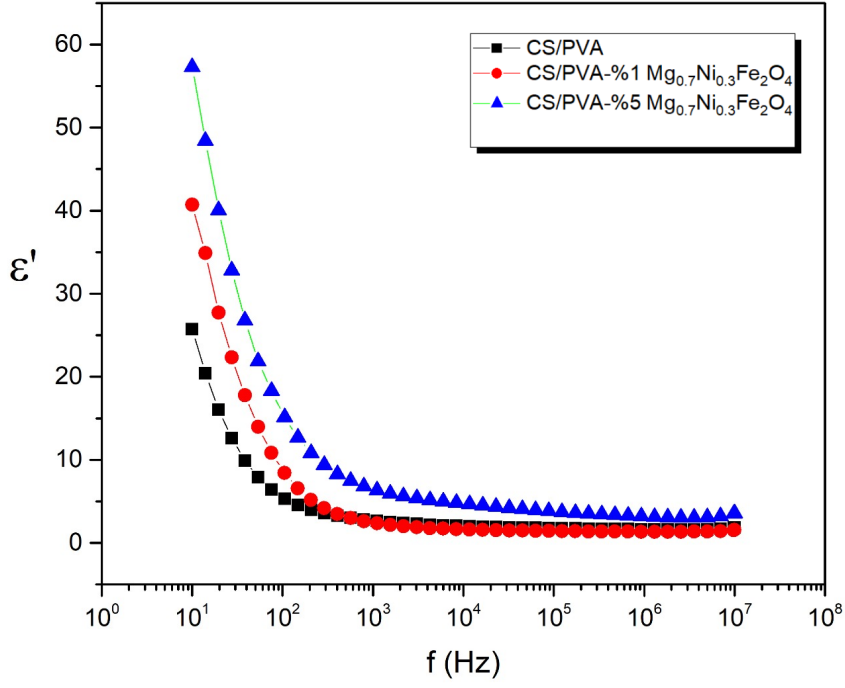
## 4.6 Empedans Analizör Ölçüm Sonuçları

### 4.6.1 Kompleks Dielektrik Fonksiyonunun Frekansa Bağlı İncelenmesi

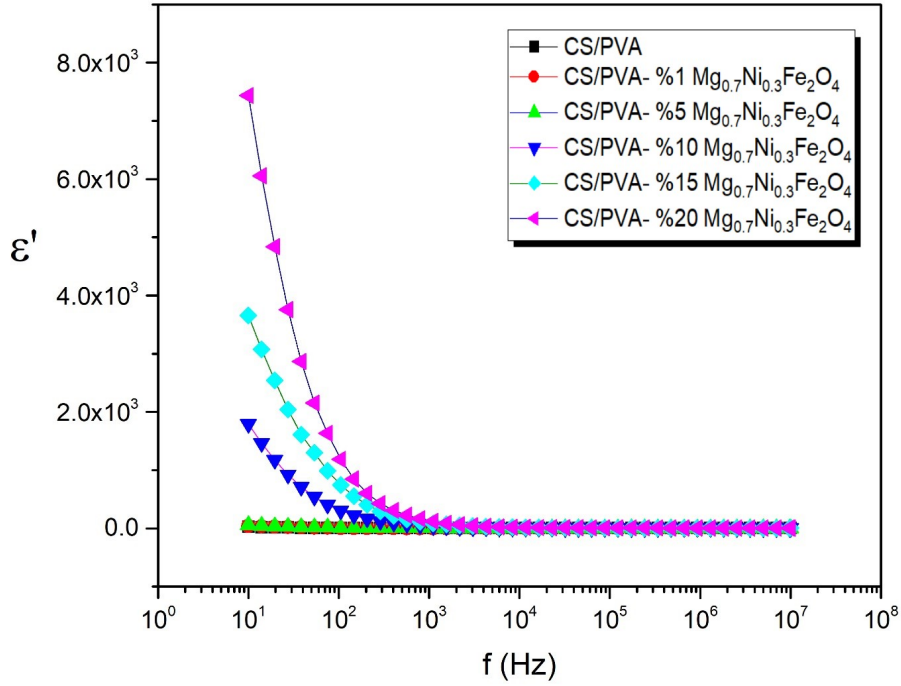
Dielektrik sabiti, polimerik malzemelerin bir elektrik alanı ortamında elektrik enerjisini koruma yeteneğini yansıtır. Frekansa bağlı olarak değişkenlik gösteren dielektrik sabiti, gerçek  $\epsilon'$  ve imajiner  $\epsilon''$  olmak üzere iki kısımdan oluşan kompleks bir fonksiyon olmakla bilinir. Kompleks fonksiyonun gerçek kısmı malzemenin  $\epsilon'$  enerji depolama ve kutuplanması hakkında önemli bilgiler iletmektedir. İmajiner kısım ise malzemede meydana gelen enerji kayıpları hakkında bilgi sahibi olmamızı sağlamaktadır.

Şekil 4.19-20, farklı frekans aralıklarında katkısız CS/PVA polimer karışımının ve ağırlıkça %1, %5, %10, %15 ve %20 oranlarında  $Mg_{0.7}Ni_{0.3}Fe_2O_4$  nanoparçacık katkılanmış polimer filmlerin dielektrik sabitinin gerçek  $\epsilon'$  kısmının değişimlerini göstermektedir. Bu grafikler incelendiğinde, tüm katkılarda kompleks dielektrik fonksiyonunun gerçek bileşeni  $\epsilon'$  düşük frekans bölgesinde artan frekansla belirgin şekilde azalmakta, minimum değerine ulaştıktan sonra yüksek frekanslarda ise frekanstan bağımsız hale geldiği görülmektedir [84]. Düşük frekanslarda, dipoller kendilerini alan yönü boyunca hizalar ve toplam polarizasyona tamamen katkıda bulunur.  $\epsilon' - f$  değişimlerini ifade eden eğrilerden örneklerde bulunan elektrik dipollerin düşük frekans bölgelerinde elektrik alanı takip edebildiğini ve bu sonuca bağlı olarak elektrik alan sinyallerinin frekansın yükselmesi halinde elektrik dipollerin elektrik alanla yönleneemediği görülmektedir. Bu davranış, tüm örneklerde düşük frekans bölgesinde yüksek bir polarizasyon oluşmasına neden olurken, frekansın artmasıyla bu durum değişmektedir. Frekans arttıkça, alandaki değişim moleküler dipollerin takip edemeyeceği kadar hızlı hale gelir, böylece iç sürtünme kuvvetleri nedeniyle polarizasyona katkıları ölçülebilir bir gecikmeyle azalır [85]. Daha büyük frekanslarda dielektrik değeri, tipik frekans dağılım davranışını izleyerek hızla azalır [86].

Elektrik alan etkisinde oluşan sinyallerin artmasıyla elektrik dipollerinin yönleneemediği durumlarda grafik üzerinde sifıra yaklaşan değerde bir plato gözlemlenir. Grafiklerdeki bu eğilim Maxwell- Wagner arayüzey polarizasyonu olarak adlandırılır [87]. Maxwell-Wagner polarizasyonu, heterojen dielektrik malzemelerde veya iki farklı dielektrik malzemenin arayüzlerinde meydana gelen bir polarizasyon mekanizmasıdır. Bu polarizasyon, malzemelerin farklı elektriksel iletkenlik ve dielektrik sabitlerine sahip olması nedeniyle oluşur. İki farklı dielektrik sabitine sahip malzemelerin birleşim bölgelerinde (arayüzlerinde), polarizasyon farkları ortaya çıkar. Bu fark, uygulanan AC elektrik alanının frekansına bağlı olarak



Şekil 4.19 Farklı oranlarda katkılı  $Mg_{0.7}Ni_{0.3}Fe_2O_4$  CS/PVA polimer filmlerin frekansa bağlı  $\epsilon'$  değişimi



Şekil 4.20 Farklı oranlarda katkılı  $Mg_{0.7}Ni_{0.3}Fe_2O_4$  CS/PVA polimer filmlerin frekansa bağlı  $\epsilon'$  değişimi

değişir ve arayüzlerdeki yük birikimini etkiler. Yüklerin birikmesi, arayüzlerde polarizasyon oluşumuna yol açar.

$\epsilon'$  değerlerinin frekans ile değişimleri tüm örnekler için aynı davranışı göstermektedir. Bununla birlikte, düşük frekans bölgesinde  $Mg_{0.7}Ni_{0.3}Fe_2O_4$  nanoparçacık katkısının artmasının bir sonucu olarak  $\epsilon'$  değerlerinde artışlar olduğu tespit edilmiştir. Ferrit nanoparçacıklar kitosandan daha az iletkenliğe sahip olduğundan, matristeki elektrik yükünün hareketini engeller ve ayrıca rastgele dağılmış enerji bariyerleri oluşturarak ek bir düzensizliğe neden olabilirler.  $\epsilon'$  nin frekans değişimi, polimer/nanoparçacık arayüzündeki uzay yükü polarizasyonunu gösterir.  $\epsilon'$  değerlerinde gözlenen bu değişimler seçilen bazı frekanslar için Tablo 4.8'de ve Şekil 4.21'de verilmiştir. En düşük frekanstaki  $10Hz$  veriler göz önüne alındığında hazırlanan katkısız CS/PVA polimer filmlerin dielektrik sabiti 25.7 olarak belirlenmiştir. Artan  $Mg_{0.7}Ni_{0.3}Fe_2O_4$  ferrit katkı oranları ile bu dielektrik sabitlerinde keskin bir artış gözlenmiş olup en yüksek katkılı (%20) CS/PVA polimer filmlerin dielektrik sabitinin ise 7433.9 olduğu saptanmıştır.

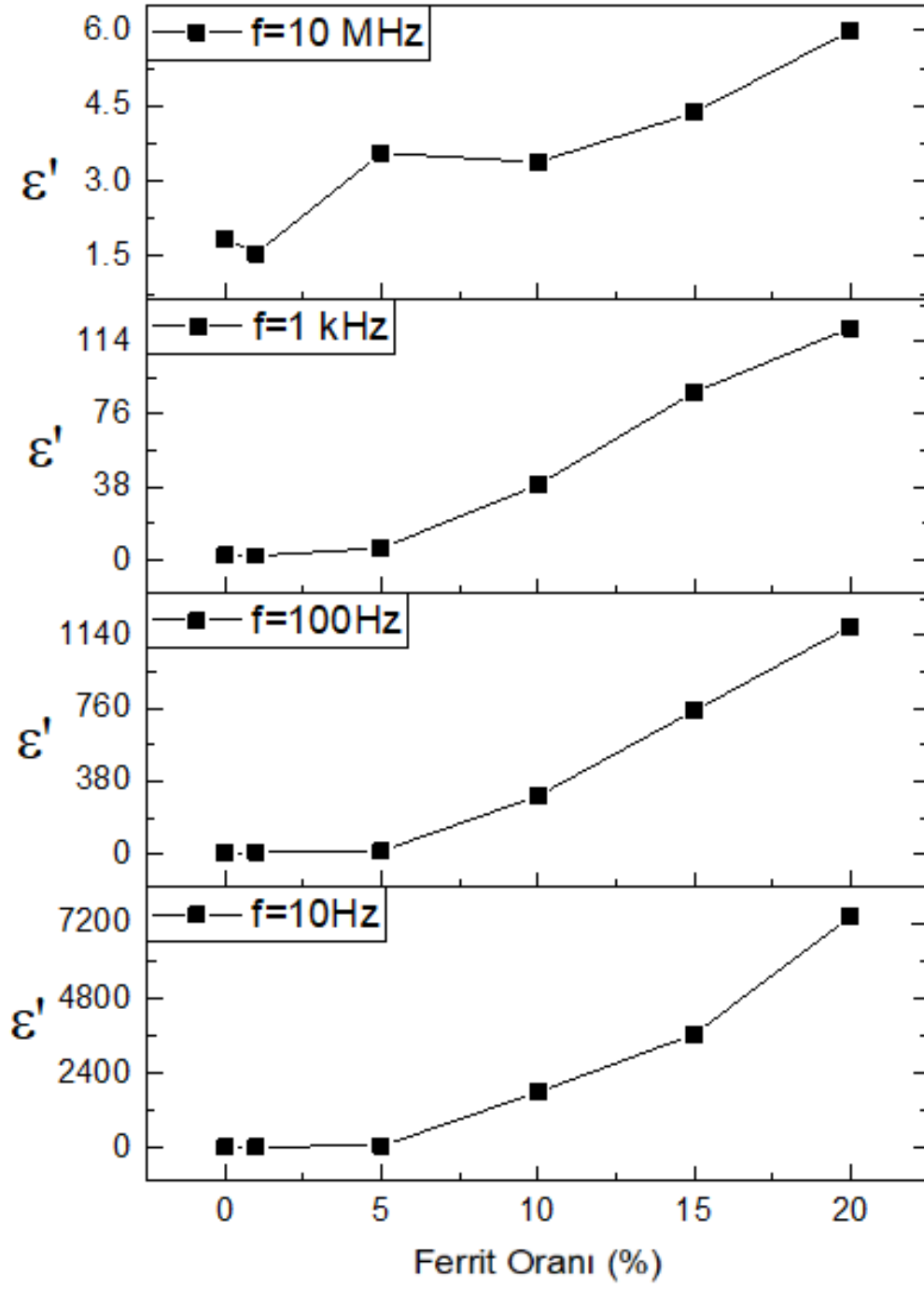
Literatür araştırmalarında PVA polimeri ile bu polimere ağırlıkça %5, %15, %50 oranlarında  $Ni_{0.5}Zn_{0.5}Fe_2O_4$  parçacık katkılandırılması ile elde edilen polimer filmlerin dielektrik sonuçları çalışılmıştır. Yapılan çalışmadan elde edilen veriler sonucu oluşturulan grafikler incelendiğinde, düşük frekans bölgelerinde katkısız polimer film ile tez çalışmamızda hazırlanan katkısız CS/PVA polimer filmlerin dielektrik sonuçlarının yaklaşık olarak aynı değerlerde bulunduğu tespit edilmiştir. Ancak literatürdeki  $Ni_{0.5}Zn_{0.5}Fe_2O_4$  spinel ferrit parçacıklarının konsantrasyonlarının artırılmasıyla (ağırlıkça %15 katkı oranına kadar ) dielektrik sabitinde artış olduğu sonuçlarına varılmıştır. Bu oran ağırlıkça %50 oranına kadar arttırıldığında ise artan katkı oranları ile dielektrik sabitleri katkısız polimer filmlerin dielektrik sabitlerine kadar düştüğü gözlemlenmiştir. Tez çalışmamızda ise katkı oranının ağırlıkça %15 oranına kadar arttırılması ile elde edilen dielektrik sabiti sonuçlarının keskin bir artış ile artması ile literatüre uyumlu olarak başarılı bir şekilde hazırlandığı sonucuna varılmıştır. Ek olarak, konsantrasyonun ağırlıkça %20 oranına kadar devam ettiği göz önüne alındığında düşük freksta  $10Hz$  dielektrik sabiti daha da arttığı belirlenmiştir. Bu sonuçlardan dielektrik özelliklerinin iyileştirildiği tespit edilmiştir[87].

Farklı bir literatür çalışmasında CS/PVA polimerine %5, %10, %15 ve %20 oranlarında  $Fe_2O_3/TiO_2$  nanoparçacıkları katkılandırılmıştır. Bu katkı ile oluşturulan polimer filmlerin dielektrik sonuçları araştırılmıştır. CS/PVA polimer filmine ağırlıkça %5, %10, %15 ve %20 oranlarında farklı bir nanoparçacık katkılanmasında alınan verilerden, katkısız CS/PVA polimer filmin dielektrik

sabitinin oldukça düşük sıfır değerine yakın olduğu görülürken, %15 katkı oranına kadar dielektrik sabit değerinin oldukça düşük ( $< 500$ ) değerlere kadar kademeli olarak arttığı görülmüştür. Çalışmamızda ise özellikle %10, %15, %20 katkı oranlarında katkılanmış CS/PVA polimer filmlerin dielektrik sabitlerinin sırasıyla, 1794.9, 3655.8 ve 7433.9 değerlerine ulaştığı görülmüştür. Gözle görülür bir şekilde artış gösterdiği sonuçlarına varılmıştır [63].

**Tablo 4.8** Bazı frekans değerlerinde örneklerin  $\epsilon'$  değerinin değişimi.

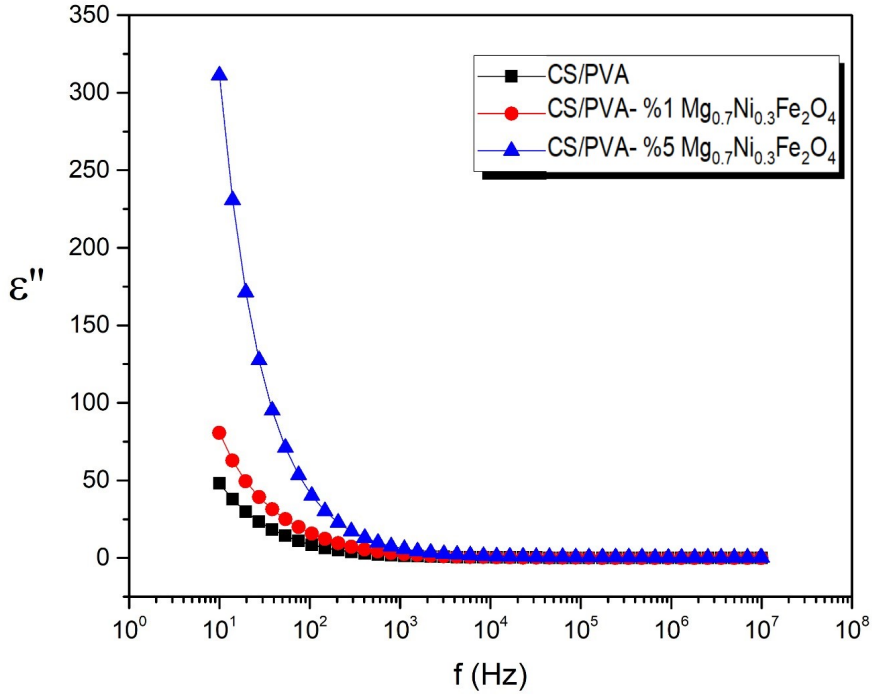
Örnek	10 Hz	100 Hz	1 KHz	10 MHz
<i>CS/PVA</i>	25.7	5.3	2.6	1.8
<i>CS/PVA – %1Mg<sub>0.7</sub>Ni<sub>0.3</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub></i>	40.7	8.4	2.3	1.5
<i>CS/PVA – %5Mg<sub>0.7</sub>Ni<sub>0.3</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub></i>	57.3	15.1	6.3	3.5
<i>CS/PVA – %10Mg<sub>0.7</sub>Ni<sub>0.3</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub></i>	1794.9	302.8	39.1	3.3
<i>CS/PVA – %15Mg<sub>0.7</sub>Ni<sub>0.3</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub></i>	3655.8	746.5	87.5	4.3
<i>CS/PVA – %20Mg<sub>0.7</sub>Ni<sub>0.3</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub></i>	7433.9	1184.5	120.9	5.9



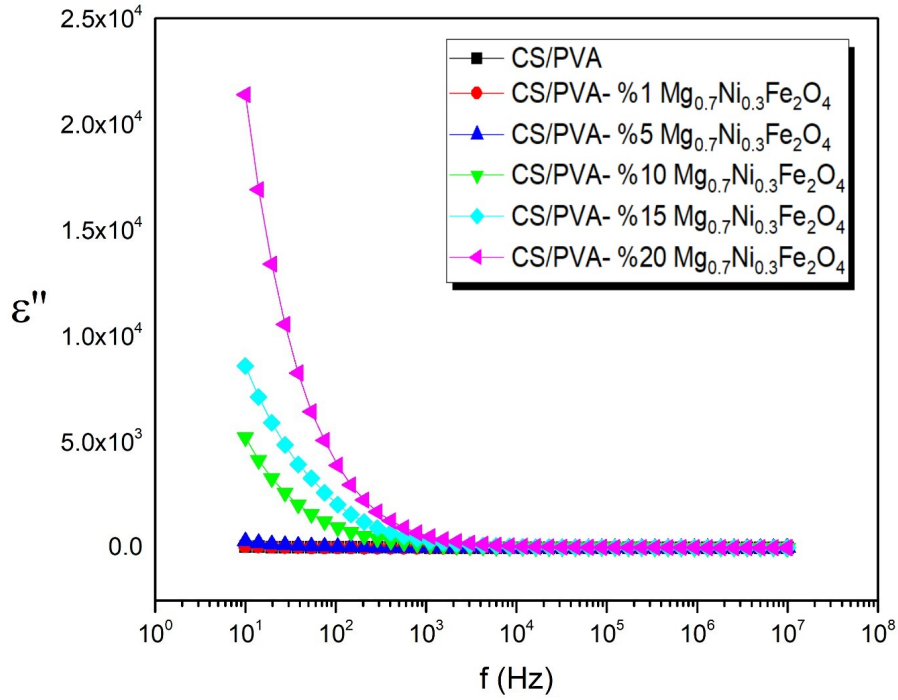
**Şekil 4.21** Çeşitli frekanlarda, artan katkı oranına bağlı olarak polimer filmlerin  $\epsilon'$  değişimi

Şekil 4.22-23, farklı frekans aralıklarında katkısız CS/PVA polimer karışımının ve ağırlıkça %1, %5, %10, %15 ve %20 oranlarında  $Mg_{0.7}Ni_{0.3}Fe_2O_4$  nanoparçacık katkılılandırılmış kompozit malzemelerin dielektrik sabitinin imajiner  $\epsilon''$  kısmının değişimlerini göstermektedir. Değişken elektrik alan altında malzeme kutuplanmadan bağımsız olması durumunda dielektrik kayıplar meydana gelir. CS/PVA polimeri ve ağırlıkça %1, %5, %10, %15 ve %20 oranlarında  $Mg_{0.7}Ni_{0.3}Fe_2O_4$  nanoparçacık katkılılandırılmış kompozit malzemelerin kompleks fonksiyonunda bulunan gerçek  $\epsilon'$  kısmında olduğu gibi imajiner  $\epsilon''$  değeri de artan frekans ile yüklerin hareket etmesi ve yeniden düzenlenmesi için yeterli zaman bulunmamasıyla polarizasyonu azalır ve dielektrik kayıplar hızlı bir şekilde azalır. Yüksek frekanslarda ise frekanstan bağımsız bir duruma geçer. Katkı oranlarının artmasıyla ve düşük frekanslarda gözlemlenen daha yüksek  $\epsilon'$  ve  $\epsilon''$  parametrelerinde maksimum değerlerin gözlenmiş olması polimer zincirinde maksimum miktarda kutuplanabilir (hareketli yüklerin) ve fonksiyonel grubun oluşmuş olması ile ilişkilendirilebilir [59]. Karışımdaki genişletilmiş zincirler arası aralık, dipolün uygulanan alana daha kolay yeniden yönlendirilmesini sağlar ve düşük dielektrik kaybını korurken katkısız polimerlerle karşılaştırıldığında daha yüksek bir dielektrik sabitine yol açar. Düşük frekanslarda malzemenin içindeki hareketli yüklerin varlığı, enerji dağılımının artmasına ve dolayısıyla daha yüksek dielektrik kaybına neden olabilir. Yüksek frekanslarda, uygulanan elektrik alanının periyodik olarak tersine çevrilmesi, alan yönünde aşırı iyon difüzyonunu önler, bu da dielektrik kaybının azaltılmasına katkıda bulunur [88]. Kayıp faktörü değerindeki azalma, yük birikimi polarizasyonu olgusunda bir azalmaya bağlanmaktadır.  $\epsilon''$  değerlerinde gözlenen bu değişimler seçilen bazı frekanslar için Tablo 4.9 ve Şekil 4.24'te verilmiştir.

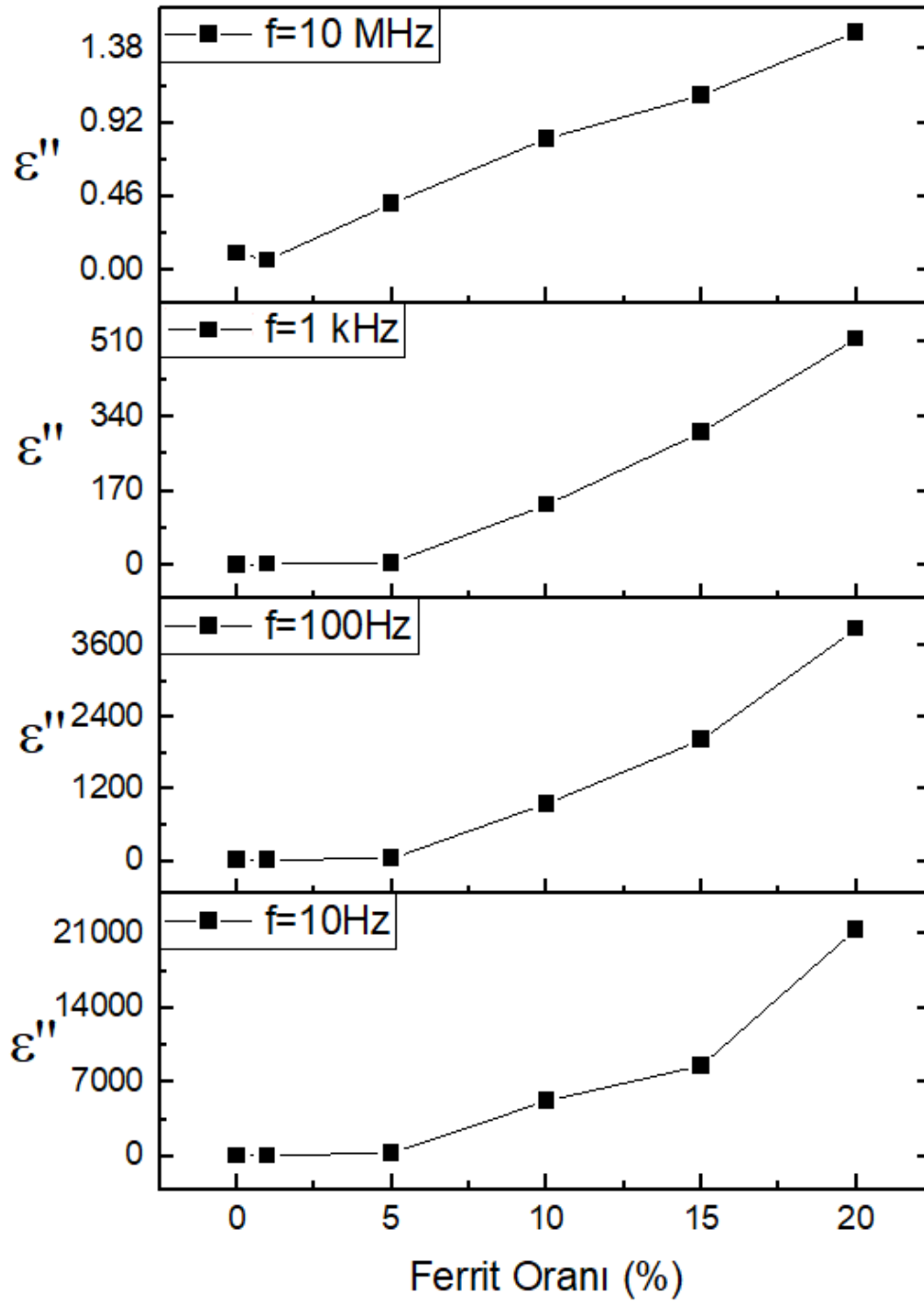
Bu sonuçlar, yüksek  $\epsilon'$  ve  $\epsilon''$  değerlerinin tipik olarak düşük frekanslarda gözlemlendiği ve daha sonra polar malzemeler için frekans arttıkça azaldığı polar polimerler [62, 72] üzerinde yürütülen diğer çalışmalarla tutarlıdır. Bu bağlamda, incelenen grafikler ve tablolarda okunan değerler doğrultusunda yapılan analizlerde  $Mg_{0.7}Ni_{0.3}Fe_2O_4$  nanoparçacık katkısının da kitosan filmlerinin yük depolama kabiliyetini arttırdığı sonucuna varılmaktadır.



Şekil 4.22 Farklı oranlarda katkılı  $Mg_{0.7}Ni_{0.3}Fe_2O_4$  CS/PVA polimer filmlerin frekansa bağlı  $\epsilon''$  değişimi



Şekil 4.23 Farklı oranlarda katkılı  $Mg_{0.7}Ni_{0.3}Fe_2O_4$  CS/PVA polimer filmlerin frekansa bağlı  $\epsilon''$  değişimi



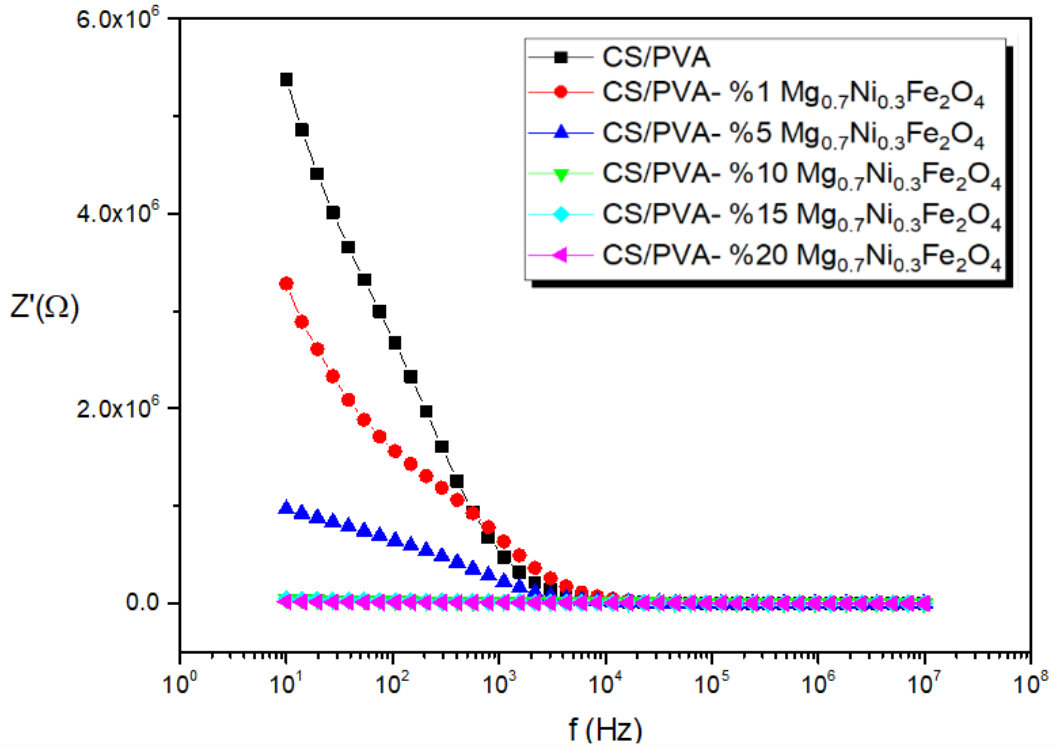
Şekil 4.24 Çeşitli frekanlarda, artan katkı oranına bağlı olarak polimer filmlerin  $\epsilon''$  değişimi

**Tablo 4.9** Bazı frekans değerlerinde örneklerin  $\varepsilon''$  değerinin değişimi.

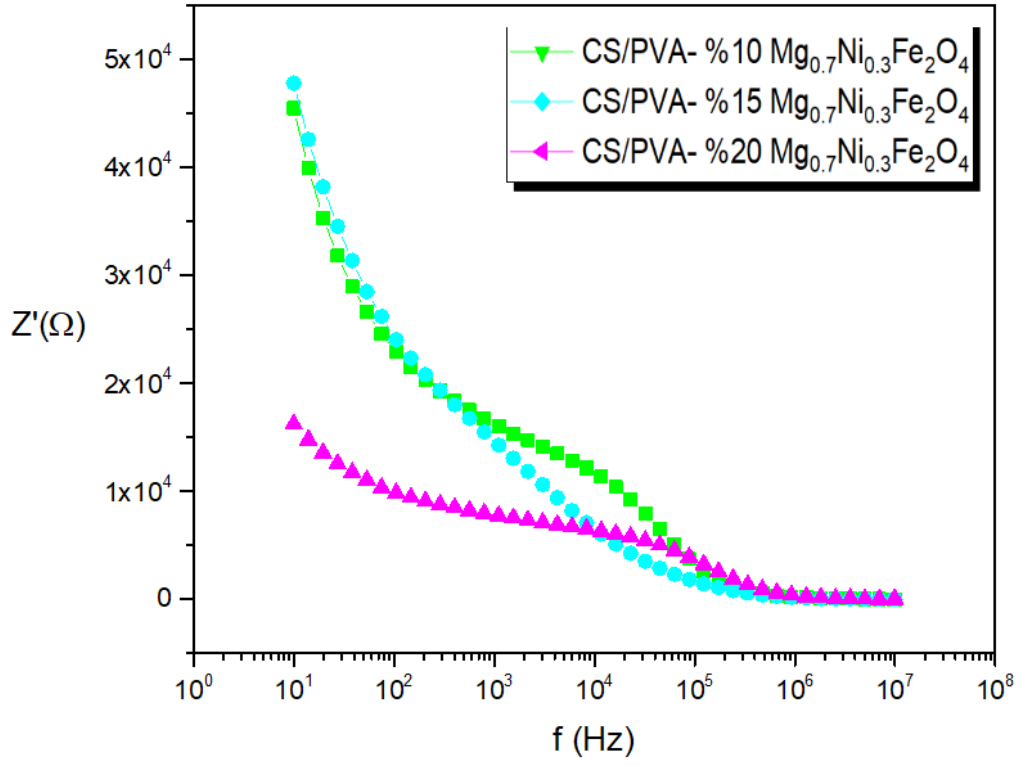
Örnek	10 Hz	100 Hz	1 KHz	10 MHz
CS/PVA	48.0	8.4	1.4	0.1
CS/PVA – %1 $Mg_{0.7}Ni_{0.3}Fe_2O_4$	80.6	15.6	2.4	0.06
CS/PVA – %5 $Mg_{0.7}Ni_{0.3}Fe_2O_4$	311.3	40.2	5.7	0.4
CS/PVA – %10 $Mg_{0.7}Ni_{0.3}Fe_2O_4$	5205.4	955.9	137.9	0.8
CS/PVA – %15 $Mg_{0.7}Ni_{0.3}Fe_2O_4$	8575.7	2025.5	303.7	1.0
CS/PVA – %20 $Mg_{0.7}Ni_{0.3}Fe_2O_4$	21389.7	3887.2	516.9	1.4

#### 4.6.2 Kompleks Empedans Fonksiyonunun Frekansa Bağlı İncelenmesi

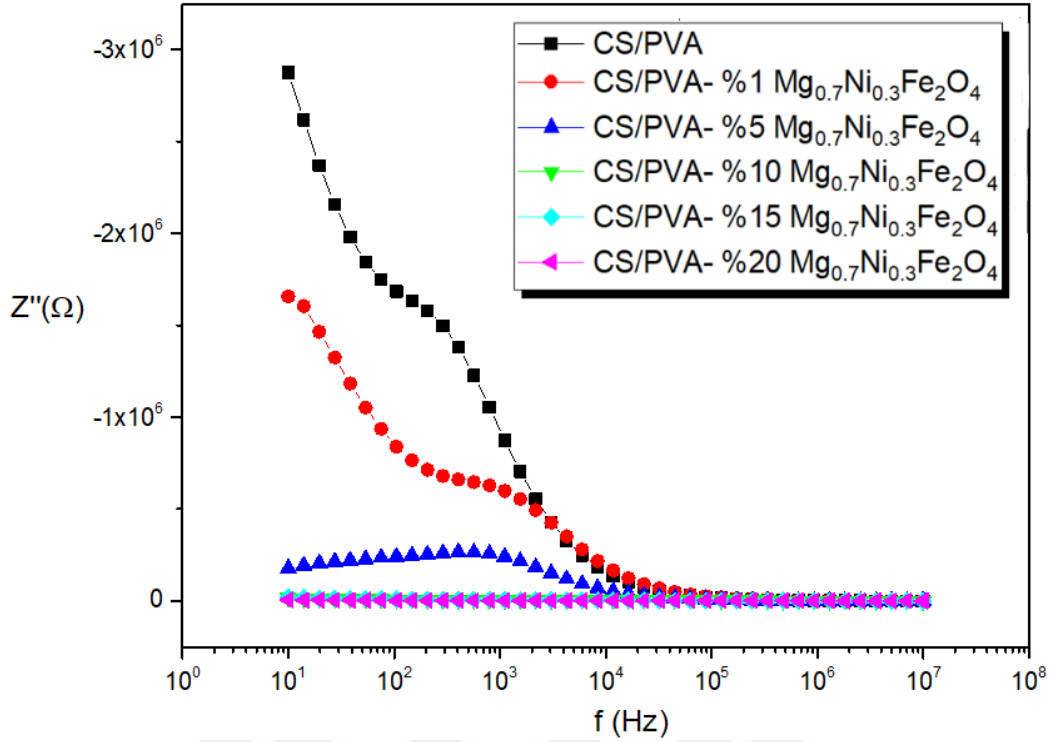
Kompleks empedans  $Z'$  ve  $Z''$  bir sistemin alternatif akıma (AC) karşı gösterdiği toplam direnç ve reaktansın bir göstergesidir ve frekansa bağlı olarak değişir. Empedans, bir malzemenin veya elektriksel devrenin dielektrik ve iletkenlik özelliklerini anlamak için önemli bir parametredir. Bu incelemede, kompleks empedans fonksiyonunun frekansa bağlı olarak nasıl değiştiği ele alınacaktır. Şekil 4.25-28'de CS/PVA ve ağırlıkça %1, %5, %10, %15 ve %20 oranlarında  $Mg_{0.7}Ni_{0.3}Fe_2O_4$  ferrit nanoparçacık katkılı filmlerin kompleks empedans fonksiyonunun gerçek ve imajiner bileşeninin frekansa bağlı değişim grafikleri verilmiştir.



**Şekil 4.25** Katkısız ve farklı oranlarda  $Mg_{0.7}Ni_{0.3}Fe_2O_4$  katkılı CS/PVA polimer filmlerin frekansa bağlı  $Z'$  değişimi



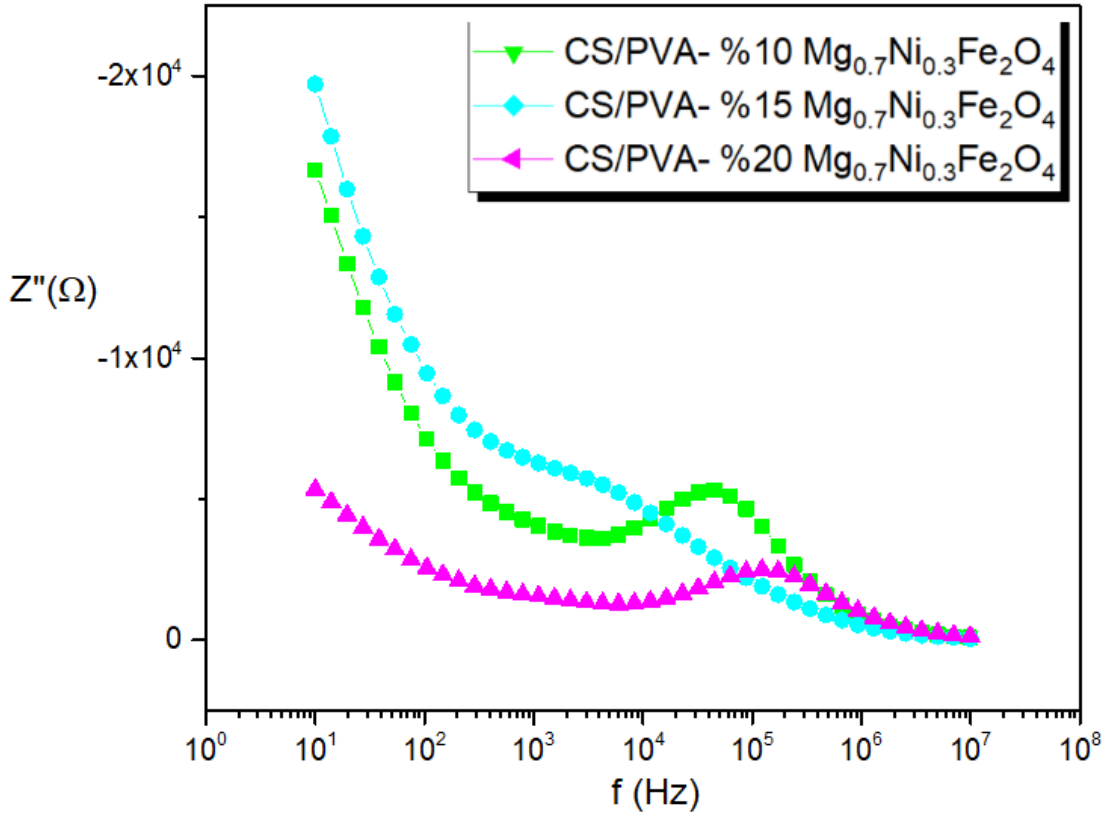
**Şekil 4.26** %10, %15, %20 oranlarında  $Mg_{0.7}Ni_{0.3}Fe_2O_4$  katkılı CS/PVA polimer filmlerin frekansa bağlı  $Z'$  değişiminin ayrı gösterimi



**Şekil 4.27** Katkısız ve farklı oranlarda  $Mg_{0.7}Ni_{0.3}Fe_2O_4$  katkılı CS/PVA polimer filmlerin frekansa bağlı  $Z''$  değişimi

$Z'$  bileşeni kompleks empedansın direnç bileşenini,  $Z''$  ise kapasitif reaktansı ifade etmektedir. Kompleks empedansın gerçek (rezistif) kısmı, alternatif akımın (AC) bir malzeme veya devre elemanından geçerken karşılaştığı saf direnç bileşenini ifade eder. Bu bileşen, elektrik enerjisinin ısıya dönüşmesine neden olan ve frekansa bağlı olmayan bir dirençtir. Kompleks empedansın sanal (reaktif) kısmı, bir malzeme veya devrenin alternatif akıma (AC) karşı gösterdiği reaktans bileşenini ifade eder. Reaktans, elektrik enerjisinin manyetik veya elektrik alanlarda depolanmasına neden olan ve frekansa bağlı olan bileşendir.

Bu grafikler incelendiğinde, katkısız CS/PVA ve farklı oranlarda nanoparçacık katkılı tüm filmlerde kompleks empedans fonksiyonunun gerçek bileşeni  $Z'$  ve imajiner  $Z''$  bileşeni düşük frekans bölgesinde frekansın artmasıyla hızlı bir şekilde azaldığı, yüksek frekanslarda ise bu değişim oranının azalarak yaklaşık frekanstan bağımsız bir davranış gösterdiği belirlendi. Bu mekanizma Maxwell-Wagner arayüzey polarizasyonu ile açıklanabilen ve Koop's teorisiyle uyumlu normal bir dielektrik davranıştır [89–92]. Bu dielektrik davranış, malzemenin yapısındaki tanecik ve tanecik sınırlarının etkin rol oynamasına bağlı olarak değişen bir mekanizmanın varlığını göstermektedir ve literatür ile uyumludur [93]. Buna göre dielektrik malzeme, yüksek iletken tanecikler ve onları saran yalıtkan

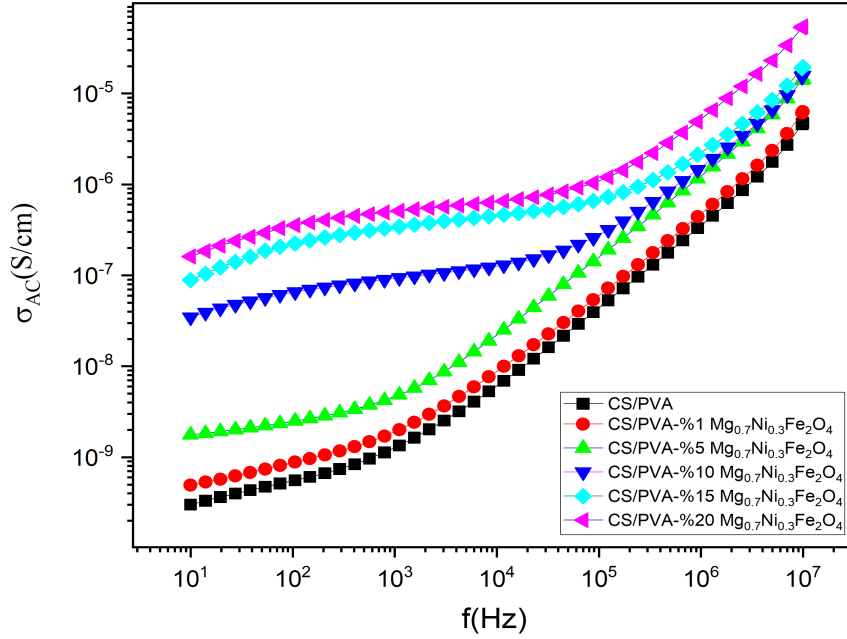


**Şekil 4.28** %10, %15, %20 oranlarında  $Mg_{0.7}Ni_{0.3}Fe_2O_4$  katkıli CS/PVA polimer filmlerin frekansa bağlı  $Z''$  değişiminin ayrı gösterimi

tanecik sınırları tarafından kuşatılmıştır. Düşük frekanslarda yalıtkan tanecik sınırları baskın rol oynarken, yüksek frekanslarda ise iletken tanecikler etkili rol oynamaktadır. Düşük frekanslarda, tanecik sınırlarının yüksek dirençli olması nedeniyle sıçrama elektronları tanecik sınırlarında birikir. Böylece yüksek ara yüzey polarizasyonu meydana gelir [94]. Frekans arttıkça, tanecik sınırlarındaki elektronlar hareket yönlerini tersine çevirirler; tanecik sınırlarına ulaşan elektronların sayısı azalır ve empedansta azalma görülür. Yüksek frekanslarda ise yönlerini değiştirmiş elektronlar alternatif alanı takip edemez ve empedans yaklaşık sabit değeri alır. Diğer taraftan, katkısız kitosan polimerine ferrit nanoparçacık katkısının, yapının kompleks empedans fonksiyonunu belirgin olarak azalttığı görülmektedir. Empedans spektrumunda gözlemlenen bu davranış, yüklerin transferi ile ilişkilidir. Elektrot yüzeyindeki yük transferi direnci ifade etmektedir. Elektrot ara yüzeyindeki yalıtıcı ve engelleyici özellik sergilemektedir. Bu özelliğin etkisi katkısı CS/PVA polimerinde net bir şekilde gözlemlenmektedir.

Bu gözlem, CS/PVA filminin kitosanın baskınlığı ile çok yüksek yük transfer direncine sahip olduğunu göstermektedir. CS/PVA filmlerinin yük transfer direncinin, film içinde eşit şekilde dağılmış ferrit nanoparçacıkların miktarı arttıkça azaldığı gözlemlendi. Özellikle düşük frekans değerlerinde bu azalma daha belirgin olarak görülmektedir. Bu durum dielektrik fonksiyonunun artmasına atfedilir. Ferrit nanoparçacıklar kitosandan daha az iletkenliğe sahip olduğundan, matristeki elektrik yükünün hareketini engeller ve ayrıca rastgele dağılmış enerji bariyerleri oluşturarak ek bir düzensizliğe neden olabilirler. Bu da nanoparçacık katkısının kitosan polimerlerin dielektrik özelliklerini olumlu şekilde iyileştirdiğini göstermektedir [95–97].

### 4.6.3 Kompleks İletkenlik Fonksiyonun Frekansa Bağlı İncelenmesi



**Şekil 4.29** %10, %15, %20 oranlarında  $Mg_{0.7}Ni_{0.3}Fe_2O_4$  katkılı CS/PVA polimer filmlerin frekansa bağlı  $\sigma_{AC}$  değişiminin ayrı gösterimi

CS/PVA ve ağırlıkça %1, %5, %10, %15 ve %20 oranlarında  $Mg_{0.7}Ni_{0.3}Fe_2O_4$  ferrit nanoparçacık katkılı filmlerin AC iletkenliğinin frekansa bağlı değişimi Şekil 4.29’ da verilmektedir. Şekilde tüm örnekler için AC iletkenliğin frekansa bağlı değişiminin iki bölgeden oluştuğu görülmektedir. Özellikle yüksek oranda katkılanmış polimer filmlerin AC iletkenliğinin frekansa bağlı değişimi Jonscher’s Power ilkesi ile uyumlu olarak, düşük frekans değerlerinde yaklaşık frekansa bağımsız ve yüksek frekans değerlerinde ise frekansla hızla artan iki bölgeden meydana gelmektedir.

Bu nanokompozit malzemeler  $CS/PVA - Mg_{0.7}Ni_{0.3}Fe_2O_4$  yarı kristal yapılarından dolayı bu tür iletkenlik dağılım davranışı sergilerler.

Kompleks sistemlerde, amorf ve yarı kristal malzemelerde gözlenen dielektrik gevşeme (relaksasyon) süreçlerini açıklamak için Jonscher’s Power ilkesi kullanılmaktadır. Bu ilke ayrıca dielektrik malzemelerin frekansa bağlı AC iletkenlik ve polarizasyon davranışlarını tanımlayan bir ilişkidir. Bu ilişki şu şekilde ifade edilmektedir [98]:

$$\sigma(\omega) = \sigma_0 + A\omega^n. \quad (4.1)$$

Burada,  $\sigma(\omega)$  frekansa bağlı AC iletkenlik,  $\sigma_0$  DC iletkenlik ( $\omega = 0$  olduğunda), A frekansa bağlı iletkenlik bileşeninin genlik katsayısı,  $\omega$  açısal frekans ( $\omega = 2\pi f$ )

ve  $n$  iletkenlik mekanizmasına ait bir parametredir. İletkenlik mekanizmasına ait olan bu parametre, malzeme içerisinde çeşitli uzunluklarda ideal iletim ağlarının oluşumu ile teorik olarak açıklanmaktadır. Polimer ağ yapısının, farklı uzunluklarda, farklı yapılarda ve farklı yönlerdeki polimer zincirlerinden oluştuğu bilinmektedir. Bu bağlamda elektriksel iletkenlik, yük taşıyıcılarının hem polimer zinciri üzerinde hem de çapraz bağlı polimer zincir kümeleri boyunca sıçraması (hopping) ile meydana gelir. Buna göre katkısız ve %1 ve %5 nanoparçacık katkılı polimer filmlerin AC iletkenliğinin yaklaşık  $1kHz$ 'e kadar önce artan frekans ile yavaş arttığı;  $1kHz$  ten sonra ise hızla yükseldiği görülmektedir. Diğer taraftan %10 dan itibaren daha yüksek oranlarda katkılı kitosan polimer filmlerde ise yaklaşık  $100 kHz$ 'e kadar AC iletkenliğin frekansla zayıf oranda arttığı;  $100 kHz$ ' den sonra ise hızla arttığı görülmektedir. CS/PVA polimer filme kıyasla katkılanmış malzemelerin daha yüksek iletkenlik değerlerini göstermektedir. Bu grafik, katkısız CS/PVA polimerinin farklı konsantrasyonlardaki  $Mg_{0.7}Ni_{0.3}Fe_2O_4$  nanoparçacık katkılanmış polimer filmlerin yüksek değerlerde  $\sigma$  iletkenlik değerine sahip olduğunu öne sürüyor; bu da kitosan/polivinil alkol matrisi içine  $Mg_{0.7}Ni_{0.3}Fe_2O_4$  nanoparçacıklarının eklenmesinin yük iletim mekanizmasını iyileştirdiğini gösteriyor. Bu gelişme, yük taşıyıcı hareketliliğini artıran ve yük aktarım mekanizması için gerekli olan birbirine bağlı bir ağın oluşumuna izin veren daha büyük derecede amorf yapıya atfedilebilir [63].

Literatür araştırmalarında PVA ve CS polimerlerinin %70 oranında PVA ve %30 oranında CS ile birleştirilmesi ve gümüş nanoparçacıklarının ağırlıkça %3, %6, %9, %12 oranlarında katkılanmasıyla polimer filmler üretilerek dielektrik özellikleri çalışılmıştır. Çalışmalardan elde edilen sonuçlar doğrultusunda nanoparçacıkların konsantrasyonunun artması ile çalışmamızdan elde edilen sonuçlara benzer şekilde frekansa bağlı iletkenlik değerleri yüksek frekanslarla artan bir eğilim gösterir. Elektriksel iletkenlik, nanoparçacıkların hem frekansından hem de molar içeriğinden literatüre uyumlu olarak etkilenir [59]. Tez çalışmamızda ayrıca CS/PVA polimer filmlerin hazırlanmasında CS oranı %70 PVA oranı ise %30 olacak şekilde kullanılmıştır. Doğal polimer olarak bilinen kitinden oluşan CS polimerimizin katkı oranının fazla olması çevresel sürdürülebilirlik, daha az toksik, biyoyumlu ve doğada da çok sık rastlanılan ve dolayısıyla ekonomik fayda sağlaması gibi bir çok özelliği bakımından fayda sağlayarak çalışmanın önemini de vurgulamaktadır.

Sonuç olarak; polimer filmin elektriksel iletkenliği, polimerik matris boyunca katkı maddelerinin düzgün dağılımı, hem polimerlerin hem de katkılanmış nanoparçacıklarının polaritesi ve kristalin yapısı ile nanoparçacıkların yapısı birçok

faktörden etkilenir [99]. Çapraz bağlanma işleminin oluşturduğu kusurlar ve düzensiz bölgeler, elektriksel iletkenliğin artmasına neden olur [63]. Malzemede uzun bir ağ iletimi sağlanırsa polimer yapılarda elektik iletkenlik elde edilir. Ağırlıkça  $Mg_{0.7}Ni_{0.3}Fe_2O_4$  ferrit nanoparçacık katkılı polimer filmlerde AC iletkenliğinin iyileşmesi polimer zincirinde iletken ağlarının yeterince oluştuğunu ifade eder. Frekansa bağlı iletkenlik genellikle yüksek frekanslarla artan bir eğilim gösterir. İletkenlikteki bu artış, polimerik zincir ve nanokompozitlerin içindeki sıçraması yük taşıyıcılarının verimli ve hızlı hareketine bağlanmaktadır. Bu durum, polimer film içinde artan ferrit nanoparçacıklarının etkisine atfedilebilir. Örneklerin AC iletkenlik değerlerinin katkılamağa bağlı değişimleri incelendiğinde tüm frekanslarda iletkenliğin arttığı belirlenmektedir [42]. Özellikle düşük frekans bölgesinde iletkenliğin önemli ölçüde artışı dikkat çekmektedir.



## SONUÇ

---

Ferrit nanoparçacıklar, kompozisyonlarına, tanecik boyutlarına, tavlama sıcaklığı vb. parametrelerine göre ayarlanabilir fiziksel, manyetik ve dielektrik özelliklere sahip olduklarından, sanayiden tıba kadar birçok alanda kullanılmaktadırlar. Diğer taraftan bu parçacıkların polimer malzemeler ile yapılabilecek kompozitleri başta elektronik, otomotiv sektörü ve medikal olmak üzere birçok alanda potansiyel uygulamaya sahiptir. Günümüz teknolojisinde bu kompozitler için kullanılacak polimer seçiminde çevreye duyarlı, toksit özelliği bulunmayan, doğal kaynaklardan üretilmiş malzemelerin seçimi sürdürülebilir kaynak kullanılması bakımından büyük öneme sahiptir. Bu kapsamda, doğal kaynaklardan elde edilen yenilenebilir biyopolimer malzemeler ilk sırada tercih edilmektedir. Kitosan, selüloz, kolojen, nişasta, lignin vb. yenilenebilir biyopolimerler canlı organizmalardan üretilmektedirler. Bu malzemeler arasında kitosan, antibakteriyel olması, iyi film yapılabilmesi, biyoyumluluk özelliklerine sahip olması bakımından sıkça tercih edilmektedir. Diğer taraftan, malzemenin mekanik dayanıklılığının uygun katkılar ile artırılması gerekmektedir. Kitosan esaslı polimerlerin etkin olarak birçok uygulamada kullanımları bakımından yapısal, manyetik ve dielektrik özelliklerini geliştirmek için tercih edilen en etkili yöntemlerden biri ferrit nanoparçacıklar ile yapılacak katkılama işlemidir. Ferrit nanoparçacıklar iyi manyetik özelliklerinin yanı sıra iyi bir dielektrik malzeme olduklarından ve kolayca nanoboyuta sentezlenebildiklerinden, polimer malzeme ile nanokompozit yapımında oldukça elverişlidir. Bu nanokompozitlerin günümüzde en önemli uygulama alanlarından biri batarya, süperkapasitör gibi enerji depolama aygıtlarıdır. Yüksek verimlilik ve performansa sahip enerji depolama sistemlerinin tasarlanması bakımından kullanılan malzemelerin dielektrik özelliklerinin geliştirilmesi büyük önem taşımaktadır.

Bu tez çalışmasında enerji depolama aygıtları gibi önemli sistemlerde kullanılabilecek yüksek dielektrik özelliklere sahip sürdürülebilir çevre dostu kitosan esaslı ve kolay hazırlanan iyi bir dielektrik malzeme olan spinel ferrit

nanoparçacık katkılı biyokompozit malzemelerin geliştirilmesi hedeflenmiştir. Kitosan esaslı polimer malzemenin film yapabilme özelliğini arttırabilmek amacıyla PVA eklenmiştir ve %70 kitosan-%30 PVA içeren polimer filmler hazırlanmıştır. Katkılama için ise spinel ferritler arasından  $Mg_{0.7}Ni_{0.3}Fe_2O_4$  parçacıklar tercih edilmiştir. Ferrit malzemelerin sentezinde kolay, ucuz ve toksik etkisi az olan ortak çöktürme yöntemi kullanılmıştır. Buna göre katkısız ve %1-%20 aralığında artan nanoparçacık konsantrasyonuna sahip katkılı CS/PVA polimer filmler hazırlanmıştır. Hazırlanan polimer filmlerin yapısal ve dielektrik özellikleri araştırılmıştır. Araştırma sonucu elde ettiğimiz sonuçlar aşağıda yer almaktadır.

XRD analizlerinden elde edilen desenler incelendiğinde katkısız CS/PVA polimerin  $19.6^\circ$  ve  $22.4^\circ$  iki adet kırınım pikine sahip olduğu görülmektedir. Katkısız CS/PVA polimerin XRD deseni yarı kristal yapıya sahiptir. Ortak çöktürme yöntemiyle sentezlenen  $Mg_{0.7}Ni_{0.3}Fe_2O_4$  ferritlerin XRD deseni ise nanoparçacıkların fcc kübik spinel kristal yapısında olduğunu göstermektedir. CS/PVA polimerinin ferrit nanoparçacıklarının katkısı ile kompozit polimerin kristalitesinin arttığı görülmektedir. Özellikle nanoparçacıkların yüksek oranlarındaki %15 ve %20 katkılamasında polimer film matrisinin içinde  $Mg_{0.7}Ni_{0.3}Fe_2O_4$  nanoparçacıklarının kırınım pikleri belirgin bir şekilde gözlemlenmiştir. Bu sonuçlar; katkının homojen bir şekilde dağıldığını ve katkılı CS/PVA polimer filmlerin başarıyla hazırlandığını ifade etmektedir.

Örneklerin parçacık morfolojilerini ve yüzey homojenliğini belirlemek amacıyla kullanılan SEM-FESEM analiz görüntülerine göre katkısız CS/PVA polimerin pürüzsüz, homojen ve çatlak içermeyen bir yapıda hazırlandığı ve ferrit nanoparçacıkların ise yapısında bulunan  $Mg, Ni, Fe$  taneciklerinin nedeniyle ufak küresel ve daha büyük köşegen şekilli tanecik yapısında olduğu belirlenmiştir. Katkılı polimer filmlerde ise artan oranına bağlı olarak ferrit katkısının polimer matris içinde belirgin homojen dağılımı dikkat çekmektedir.

Örneklerin FTIR spektrumları incelendiğinde katkısız polimerin yapısında bulunan CS ve PVA'ya ait karakteristik bağ yapısına ait bantların varlığı tespit edilmiştir. Diğer taraftan ferrit nanoparçacıklar ile katkılanmış polimerlerin artan katkı oranına bağlı olarak ferrit yapısından ileri gelen tetragonal pik nedeniyle polimerin sakkarit piki  $601\text{cm}^{-1} - 585\text{cm}^{-1}$  değerine azalmıştır.

Hazırlanan örneklerin termal kararlılığını incelemek amacıyla alınan TG/DTA ve DSC analiz sonuçlarına göre, CS/PVA polimer matrisi ağırlıkça %5 – %15 oranında ferrit ile katkılanıldığında polimer matrisin ısı kararlılığının ferrit miktarının

artışıyla doğru orantılı olarak arttığı ve ağırlık kaybının azaldığı görülmüştür. Bu oranlarda ferrit katkı maddesi içeren kompozit yapıdaki CS/PVA matrisinin kristal yapısı bozulur bu da polimer zincirlerinin hareketliliğinin artmasına ve ağırlık kaybının azalmasına neden olur. Ayrıca bu kompozitlerde artan ferrit miktarıyla elde edilen yüksek ısı kararlılık  $Mg_{0.7}Ni_{0.3}Fe_2O_4$  taneciklerinin polimer matris içinde homojen dağılarak iyi bir arayüzey yapışmasının meydana geldiğini göstermektedir.

Örneklerin dielektrik özellikleri ise empedans spektroskopisi tekniği ile analiz edilmiştir. Buna göre oda sıcaklığında  $10Hz - 10MHz$  aralığında polimer filmlerin frekansa bağlı kompleks dielektrik, kompleks empedans ve kompleks iletkenlik fonksiyonları ölçülmüştür. Tüm örneklerde düşük frekans bölgesinde yüksek bir kutuplanma oluşmaktadır. Bu nedenle dielektrik sabitinin gerçek ve imajiner bileşenlerinin yüksek olduğu tespit edilmiştir. Frekans arttıkça elektrik alandaki değişim moleküler dipollerin takip edemeyeceği kadar hızlı gerçekleşmektedir. Buna bağlı olarak iç sürtünme kuvvetleri nedeniyle polarizasyon katkısında ölçülebilir bir gecikmeyle azaldığından dielektrik fonksiyonun azaldığı görülmüştür. Kompleks dielektrik fonksiyonunun frekansa bağlı bu değişiminin Maxwell- Wagner ara yüzey polarizasyonuna uygun bir davranış gösterdiği belirlenmiştir. Artan  $Mg_{0.7}Ni_{0.3}Fe_2O_4$  ferrit katkı oranları ile dielektrik fonksiyonun gerçek ve imajiner bileşen değerlerinde keskin bir artış gözlenmiştir.  $10Hz$  frekans değerinde katkısız CS/PVA polimer nanokompozitin dielektrik sabiti 25.7 iken, en yüksek katkılı (%20) CS/PVA polimer nanokompozitin dielektrik sabitinin ise 7433.9 olduğu belirlenmiştir. Ferrit nanoparçacıkların kitosandan daha az iletkenliği sahip olmasıyla matristeki elektrik yükünün hareketini engelleyerek rastgele dağılmış enerji bariyerleri oluşturur. Böylelikle ek bir düzensizliğe sebep olurlar.  $\epsilon'$  frekansa bağlı değişimi, polimer/nanoparçacık arayüzeyindeki uzay yükü polarizasyonunu ifade eder. Nanoparçacıkların polimer matris içinde düzenli olarak dağılması, ara yüzeylerin artmasına neden olur. Bu arayüzeyler, elektrik alanın matris içindeki yayılmasını etkiler. Nanoparçacıkların polimer matris ile etkileşimi, elektrik alanın daha homojen bir şekilde dağılmasını sağlayarak, dielektrik sabitinde artışa neden olmaktadır. Değişken bir elektrik alan altında malzemenin kutuplanmadan bağımsız olması durumunda dielektrik kayıplar meydana gelir. Düşük frekanslarda malzemenin içindeki hareketli yüklerin varlığı, enerji dağılımının artmasına ve dolayısıyla daha yüksek dielektrik kaybına neden olur. Yüksek frekanslarda ise frekanstan bağımsız bir duruma geçer. Katkı oranlarının artmasıyla ve düşük frekanslarda gözlemlenen daha yüksek dielektrik sabiti, dielektrik kayıp değerlerinde maksimum seviyeye ulaşır. Bu durum polimer zincirinde

maksimum miktarda hareketli yüklerin ve fonksiyonel grubun oluşması ile ilişkilendirilmektedir.

Kompleks empedans fonksiyon analiz sonuçları incelendiğinde katkısız CS/PVA ve farklı oranlarda nanoparçacık katkılı tüm filmlerde kompleks empedans fonksiyonunun  $Z'$  ve imajiner  $Z$  bileşeni düşük frekans bölgesinde frekansın artmasıyla hızla azaldığı, yüksek frekanslarda ise bu değişim oranının azalarak yaklaşık frekanstan bağımsız bir davranış gösterdiği belirlendi. Bu mekanizma aynı zamanda Koop's teorisiyle de tutarlıdır. Bu, Maxwell-Wagner arayüz tipi polarizasyonla açıklanabilen normal dielektrik davranıştır. Bu dielektrik davranış, malzemenin yapısındaki tanecik ve tanecik sınırlarının etkin rol oynamasına bağlı olarak değişen bir mekanizmanın varlığını belirtir. Düşük frekanslarda yalıtkan tanecik sınırları baskın rol oynarken, yüksek frekanslarda ise iletken tanecikler etkili rol oynamaktadır. Frekans arttıkça, tanecik sınırlarındaki elektronlar hareket yönlerini tersine çevirirler; tanecik sınırlarına ulaşan elektronların sayısı azalır ve empedansta azalma görülür. Yüksek frekanslarda ise, yönlerini değiştirmiş elektronlar alternatif alanı takip edemez ve empedans yaklaşık sabit değeri alır. Diğer taraftan, katkısız CS/PVA polimerine ferrit nanoparçacık katkısının, yapının kompleks empedans fonksiyonunu belirgin olarak azalttığı görülmektedir. Bu gözlem kitosanın baskın olduğunu ortaya koymaktadır. CS/PVA filminin çok yüksek bir yük transfer direncine sahip olduğunu gösterir. Film içerisinde eşit olarak dağıtılan ferrit nanoparçacıkların konsantrasyonunun artmasıyla CS/PVA polimer filmlerin yük transfer direncinin düştüğü sonunca varılmıştır. Özellikle düşük frekans değerlerinde bu azalma daha belirgin olarak görülmektedir. Bu durum dielektrik fonksiyonunun artmasıyla ilişkilendirilmektedir.

Örneklerin kompleks iletkenlik fonksiyonunun frekansa bağlı değişimi Jonscher's Power ilkesi ile uyumlu olarak, düşük frekans değerlerinde yaklaşık frekanstan bağımsız ve yüksek frekans değerlerinde ise frekansla hızla artan iki bölgeden meydana gelmektedir. Frekansa bağlı iletkenlik genellikle yüksek frekanslarla artan bir eğilim göstermektedir. İletkenlikteki bu artış, polimerik zincir ve nanokompozitlerin içindeki sıçraması yük taşıyıcılarının verimli ve hızlı hareketine bağlanmaktadır. Bu durum, polimer kompozit içinde artan ferrit nanoparçacıklarının etkisine atfedilebilir. Örneklerin AC iletkenlik değerlerinin katkılamağa bağlı değişimleri incelendiğinde tüm frekanslarda iletkenliğin arttığı belirlenmektedir. Özellikle düşük frekans bölgesinde iletkenliğin önemli ölçüde artışı dikkat çekmektedir.

Tüm bu sonuçlar çerçevesinde, bu tez çalışmasında  $Mg_{0.7}Ni_{0.3}Fe_2O_4$  nanoparçacık katkılı CS/PVA polimer filmlerin başarıyla hazırlandığı ve dielektrik özelliklerinin arttığı görülmüştür. Hazırladığımız katkılı polimer filmlerin, hem biyouyumlu olmaları hem de yüksek dielektrik özelliklere sahip olmaları, başta batarya, süperkapasitör gibi enerji depolama sistemleri olmak üzere birçok uygulamada bu malzemeleri daha avantajlı kılmaktadır ve öncelikli olarak tercih edilmeleri bakımından büyük önem arz etmektedir.

Sonuç olarak; bu çalışma, polimer filmlerin hazırlanması, karakterizasyonu ve dielektrik özelliklerinin geliştirilmesi konusunda önemli bir adımı temsil etmektedir. Elde edilen sonuçlar, ileri araştırmalara ve pratik uygulamalara ilham verebilir ve bu alandaki bilgi birikimine katkı sağlayabilir.



## KAYNAKÇA

---

- [1] P.D.M.Saçak, “Polimer teknolojisi,” *Gazi Kitabevi*, 2017.
- [2] G.İyibakanlar, “Havacılık ve uzay teknolojileri dergisi,” 2007.
- [3] L.S.Anthony, et al., “Journal of environmental chemical engineering 9,” 2021.
- [4] T.Xu, et al., “Energy storage materials 48,” (2022) 244-262.
- [5] M.E.Morale, et al., “Nutraceuticals nanotechnology in the agri-food industry volume 4 nanotechnology in the agri-food industry,” (2016) Pages 627-668.
- [6] H.Yang, et al., “Journal of power sources 426,” (2019) 47-54.
- [7] A.M.Abdeen, “Journal of magnetism and magnetic materials 192,” (1999) 121-129.
- [8] J. Smit, H. Wijn, “Cleaver hume press,” (1959) 239.
- [9] P.V.Reddy, T. Rao, “J. less-commonmet. 105,” (1985) 63.
- [10] J. Peters, K. Standley, “Proc. phys. soc. 71,” (1958) 31.
- [11] C. Koops, “Phys. rev. 83,” (1951) 121.
- [12] P.V.Reddy, T. Rao, “J. less commonmet.105,” (1985) 63.
- [13] C. Prakash, J. Bijal, “J. less-common met. 107,” (1985) 3868.
- [14] F. Haberey, H. Wijn, “Phys. stat. sol. (a) 26,” (1968) 231.
- [15] F. Haberey, H. Wijn, “P.v. reddy, t.s. rao,” (1982) 255.
- [16] F. Brockman, P. Dowling, W. Staneck, “Phys. rev. 77,” (1950) 85.
- [17] K. et al., “Journal of alloys and compounds 526,” (2012) 91-97.
- [18] K. Chybczyńska, et al., “Ceramics international 45,” (2019) 9468-9476.
- [19] M. Apit, R. O. Bura, “Nickel ferrite/chitosan composite as a radar absorbing material on missile: A review and prospective,” (2019).
- [20] S. Figuerio, et al., “Express polymer letters,” (2010) 4 12 790-797.
- [21] *Journal of Solid State Electrochemistry* 26 (2022) 527–547,
- [22] R. O. Ebewele, “Polymer science and technology,” 2000.
- [23] J. Brady, T. Durig, P. Lee, J. Li, “Polymer properties and characterization,” *Developing Solid Oral Dosage Forms*, 181–223, 2017.
- [24] T. Seçkin, “Polimer kimyası fonksiyonel yaklaşım ve uygulamaları,” 2015.
- [25] B. R. J. Young, P. A. Lovell, “Introduction to polymers,” 2011.

- [26] P. S. Hariharan, et al, "A facile method for the synthesis fluorescent zinc chalcogenid (zno, zns and znse) nanoparticles in ps and pmma," *Journal of Fluoresc*, vol.26, pp.703–707, 2016.
- [27] R. Nangia, N. K. Shukla, A. Sharma, "Preparation, structural and dielectric properties of solution grown polyvinyl alcohol(pva) film," *Materials Science and Engineering 225 (2017) 012044*, 2017.
- [28] K. Ogawa, T. Yui, K. Okuyama, "Three d structures of chitosan," *International Journal of Biological Macromolecules 34 (2004) 1–8*,
- [29] "Sultanklov et al," 2019.
- [30] O. Olatunji, "Natural polymers industry techniques and applications," *Springer International Publishing Switzerland 2016*,
- [31] A. K. Singh, M. G. H. Zaidi, P.L.Sah, R. Saxena, "A review on classification of various ferrite particles on the basis of crystal structure," 2018.
- [32] J. Snoke, "New development in ferromagnetic materials," *Elsevier publication co Inc. New York Amsterdam*, 1947.
- [33] A. Dandia, R. Singh, J. Joshi, S. Maheshwari, "Magnetically separable  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  nanoparticles: An efficient catalyst for the synthesis of quinoxaline derivatives in tap-water under sonication," *Eur. Chem.*, 2013.
- [34] E. E. Ateia, A. A. H. El-Bassuony, G. Abdellatif, A. T. Mohamed, "The impact of ni substitution on the structural and magnetic properties of mg nano-ferrite," 2018.
- [35] S. B. Narang, K. Pubby, "Nickel spinel ferrites: A review," *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 2021.
- [36] M. Hoppe, S. Doring, M. Gorgoi, S. Cramm, M. Muller, "Enhanced ferrimagnetism in auxetic  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  in the crossover to the ultrathin film limit," 2015.
- [37] M. H. Habibi, F. Fakhri, "Low temperature preparation, characterization, magnetic measurements, thermal, optical, morphological and photo catalytic properties of nano-size single phase nickel ferrite  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ ," 2017.
- [38] M. P. Dojcinovic *et al.*, "Humidity and temperature sensing of mixed nickel–magnesium spinel ferrites," 2023.
- [39] F. Deswardani, R. Maulia, E. Suharyadi, "Study of structural and magnetic properties of silica and polyethylene glycol (peg-4000)-encapsulated magnesium nickel ferrite ( $\text{Mg}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ) nanoparticles," *IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering 202 (2017) 012047*,
- [40] P. A. Noorkhan, S. Kalayne, "Synthesis, characterization ac conductivity of  $\text{Ni}^{2+}$  doped in magnesium ferrite," *International Journal of Modern Engineering Research (IJMER) Vol.2, Issue.4, July-Aug. 2012 pp-2303-2306*,
- [41] W. D. Callister, D. G. Rethwisch, "Fundamentals of materials science and engineering," 2000.
- [42] M. Q. A. Al-Gunaid, A. M. N. Saeed, N. K. Subramani, B. S. Madhukar, Siddaramaiah, "Optical parameters, electrical permittivity and i–v characteristics of pva/ $\text{Cs}_2\text{CuO}_2$  nanocomposite films for opto-electronic applications," 2017.

- [43] A. Atta, M. F. Alotiby, N. Al-Harbi, M. R. El-Aassar, M. A. M. Uosif, M. Rabia, "Fabrication, structural properties, and electrical characterization of polymer nanocomposite materials for dielectric applications," 2023.
- [44] A. P. Barranco, J. D. S. Guerra, "Dielectric relaxation phenomenon in ferroelectric perovskite-related structures," 2010.
- [45] D. J. Griffiths, "Introduction to electrodynamics," 2013.
- [46] H. A. Alsalmah, A. Rajeh, O. Nur, "Optical, conductivity, dielectric, and magnetic properties of polymer nanocomposite based on pam/cs matrix and znfe<sub>2</sub>o<sub>4</sub> nps for use in magneto-electronic and energy storage capacitor devices," 2024.
- [47] A. S. Marf, R. M. Abdullah, S. B. Aziz, "Structural, morphological, electrical and electrochemical properties of pva: Cs-based proton-conducting polymer blend electrolytes," 2020.
- [48] D. A. Skoog, F. J. Holler, S. R. Crouch, "Principles of instrumental analysis," 2016.
- [49] Goldstein, J. I. Newbury, D. E. Echlin, P. J. D. C., "Scanning electron microscopy and x-ray microanalysis," 1992.
- [50] S. A. Khan, S. B. Khan, L. U. Khan, A. Farooq, K. Akhtar, A. M. Asiri, "Fourier transform infrared spectroscopy: Fundamentals and application in functional groups and nanomaterials characterization," 2018.
- [51] BHATT, A.S., D. S. a. BHAT, "Electrical and magnetic properties of chitosan-magnetite nanocomposites," 2010.
- [52] L. Guo, G. Liu, R.-Y. Hong, H.-Z. Li, "Preparation and characterization of chitosan poly(acrylic acid) magnetic microspheres," 2010.
- [53] A. S. Bhatt, D. K. Bhat, M. Santosh, "Electrical and magnetic properties of chitosan-magnetite nanocomposites," *Physica B*, Vol.405, p.2078–2082, 2010.
- [54] "Surfaces and interfaces 40 (2023) 103130," *Environmental Research* 235 116598, 2023.
- [55] H. Moradmard, S. F. Shayesteh, P. Tohidi, Z. Abbas, M. K. and, "Structural, magnetic and dielectric properties of magnesium doped nickel ferrite nanoparticles," *Journal of Alloys and Compounds* 650 116-122, 2015.
- [56] S. Kumar, P. Dutta, J. Koha, "A physico-chemical and biological study of novel chitosan–chloroquinoline derivative for biomedical applications," *International Journal of Biological Macromolecules* 49 356-361, 2011.
- [57] M. Khutia, G. M. Joshi, S. Bhattacharya, "Synthesis and characterization of polyvinyl alcohol/cationic polyurethane binder blend as solid polymer electrolyte," 2015.
- [58] S. S. Vaghani, M. M. Patel, C. S. Satish, "Synthesis and characterization of pH-sensitive hydrogel composed of carboxymethyl chitosan for colon targeted delivery of ornidazole," *Carbohydrate Research*, Vol.347, p.76-82, 2012.

- [59] H. M. Ragab *et al.*, “Improving the optical, thermal, mechanical, electrical properties and antibacterial activity of pva-chitosan by biosynthesized ag nanoparticles: Eco-friendly nanocomposites for food packaging applications,” 2024.
- [60] N. S. Awwad, M. A. El-Kader, H. A. Ibrahim, G. Asnag, M. Morsi, “Green synthesis of different ratios from bimetallic gold: Silver nanoparticles core@shell via laser ablation scattered in chitosan-pva matrix and its electrical conductivity behavior,” *Composites Communications* 24, 100678, 2021.
- [61] “Characterization, optical, and electrical properties of chitosan polyacrylamide blend doped silver nanoparticles,” *J Mater Sci Mater Electron* 33 10645–10656, 2022.
- [62] S. Tripathi, G. Mehrotra, P. Dutta, “Physicochemical and bioactivity of cross-linked chitosan–pva film for food packaging applications,” *International Journal of Biological Macromolecules* 45 372-376, 2009.
- [63] H. M. Alghamdi, M. M. Abutalib, A. Rajeh, M. A. Mannaa, O. Nur, E. M. Abdelrazek, “Effect of the fe<sub>2</sub>o<sub>3</sub>/tio<sub>2</sub> nanoparticles on the structural, mechanical, electrical properties and antibacterial activity of the biodegradable chitosan/polyvinyl alcohol blend for food packaging,” 2022.
- [64] E. M. Abdelrazek, I. Elashmawi, A. M. Hezma, A. Rajeh, M. K. M. yousef Kamal Kamal and, “Effect of an encapsulate carbon nanotubes (cnts) on structural and electrical properties of pu/pvc nanocomposites,” *Physica B* 502:48–55, 2016.
- [65] Z. Abdeen, A. F. E. Farargy, N. Negm, “Nanocomposite framework of chitosan/polyvinyl alcohol/zno: Preparation, characterization, swelling and antimicrobial evaluation,” *Journal of Molecular Liquids* 250:235-343, 2018.
- [66] C. T. de Oliveira, J. P. C. Junior, M. I. B. Tavares, “The use of zinc oxide nanoparticles in eva to obtain food packing films,” *Materials Science and Engineering C* 31 929-937, 2011.
- [67] N. M. Sadiq, S. B. Aziz, M. F. Z. Kadir, “Development of flexible plasticized ion conducting polymer blend electrolytes based on polyvinyl alcohol (pva): Chitosan (cs) with high ion transport parameters close to gel based electrolytes,” 2022.
- [68] E. S. Costa-Júnior, E. F. Barbosa-Stancioli, A. A. Mansur, W. L. Vasconcelos, H. S. Mansur, “Preparation and characterization of chitosan/poly(vinyl alcohol) chemically crosslinked blends for biomedical applications,” *Carbohydrate Polymers*, 472-481, 2009.
- [69] Hirthna, S. Sendhlnathan, “Enhancement in dielectric and magnetic properties of mg<sup>2+</sup> substituted highly porous super paramagnetic nickel ferrite nanoparticles with williamson-hall plots mechanistic view,” *Ceramics International* (43) 15447-15453, 2017.
- [70] S. Kumar, B. Krishnakumar, A. J. Sobral, J. Koh, “Bio-based (chitosan/pva/zno) nanocomposites film: Thermally stable and photoluminescence material for removal of organic dye,” 2010.

- [71] M. M. Elmahdy, M. A. Yassin, "Linear and nonlinear optical parameters of biodegradable chitosan/polyvinyl alcohol/sodium montmorillonite nanocomposite films for potential optoelectronic applications," 2010.
- [72] C.-H. Chen, F.-Y. Wang, C.-F. Mao, C.-H. Yang, "Studies of chitosan. i. preparation and characterization of chitosan/poly(vinyl alcohol) blend films," 2007.
- [73] M. M. Elmahdy, M. A. Yassin, "Linear and nonlinear optical parameters of biodegradable chitosan/polyvinyl alcohol/sodium montmorillonite nanocomposite films for potential optoelectronic applications," 2024.
- [74] H. Xiang *et al.*, "One-pot solvent-free synthesis of mgfe 2 o 4 nanoparticles from ferrous sulfate waste," 2020.
- [75] B. Randhawa, H. Kaur, H. Dosanjh, J. Singh, "Precursor route for the synthesis of mgfe2o4 nanoparticles from the thermolysis of magnesium hexapropionatoferrate(iii)," 2016.
- [76] M. N. Ashiq, M. F. Ehsan, M. J. Iqbal, I. H. Gul, "Synthesis, structural and electrical characterization of sb3+ substituted spinelnickel ferrite (nisbxfe2xo4) nanoparticles by reverse micelle technique," 2011.
- [77] S. Mallakpour, A. N. Ezehieh, "Preparation and characterization of chitosan-poly(vinyl alcohol) nanocomposite films embedded with functionalized multi-walled carbon nanotube," 2017.
- [78] C. Schick, "Differential scanning calorimetry (dsc) of semicrystalline polymers," 2009.
- [79] M. Koosha, H. Mirzadeh, M. A. Shokrgozarb, M. Farokhib, "Nanoclay-reinforced electrospun chitosan/pva nanocomposite nanofibers for biomedical applications," 2015.
- [80] H. Celebi, M. Gurbuz, S. Koparal, A. Doğan, "Development of antibacterial electrospun chitosan/poly(vinyl alcohol) nanofibers containing silver incorporated hap nanoparticles," 2013.
- [81] C.-H. Chen, F.-Y. Wang, C.-F. Mao, C.-H. Yang, "Studies of chitosan. i. preparation and characterization of chitosan/poly(vinyl alcohol) blend films," 2007.
- [82] H. celebi, M.Gurbuz, S.Koparal, A.Dogan, "Development of antibacterial electrospun chitosan/poly(vinyl alcohol) nanofibers containing silver ion-incorporated hap nanoparticles,"
- [83] E. M. Abdelfattah *et al.*, "Enhancement of the structure, thermal, linear/nonlinear optical properties, and antibacterial activity of poly (vinyl alcohol)/chitosan/zno nanocomposites for eco-friendly applications," 2023.
- [84] Z. Dang, J. Yuan, J. Zha, T. Zhou, S. Li, G. Hu, *Prog. Mater. Sci.* 57, 660–723 (2012),
- [85] L. Zhang, P. Wu, Y. Li, Z. Cheng, J. C. Brewer, *Compos. Part B Eng.* 56, 284–289 (2014),
- [86] M. T. Ramesan, S. Sankar, A. J. Kalladi, A. C. L. Abdulla, B. K. Bahuleyan, "Hydroxyapatite nanoparticles reinforced polyvinyl alcohol/chitosan blend for optical and energy storage applications," 2023.

- [87] T. Taha, A. Hassona, S. Elrabaie, M. Attia, "Dielectric spectroscopy of pva-ni<sub>0.5</sub>zn<sub>0.5</sub>fe<sub>2</sub>o<sub>4</sub> polymer nanocomposite films," 2020.
- [88] S. Mahendia, A. Tomar, S. Kumar, "Electrical conductivity and dielectric spectroscopic studies of pva-ag nanocomposite films," *Journal of Alloys Compounds* 508 (2) 406–411., 2010.
- [89] C. G. Koops, "On the dispersion of resistivity and dielectric constant of some semiconductors at audiofrequencies," *Phys. Rev.* 83, 121, 1951.
- [90] T. Wang *et al.*, "Dielectric relaxation and maxwell-wagner interface polarization in nb<sub>2</sub>o<sub>5</sub> doped 0.65bifeo<sub>3</sub>–0.35batio<sub>3</sub> ceramics," 2017.
- [91] I. Latif, E. AL-Abodi, H. Dhefaf, A. Khafagi, A. J., *Polym. Sci.* 2(6), 135–140 (2012),
- [92] G. Patsidis, A. Psarras, *Polym. Lett.* 2, 718–726 (2008),
- [93] M. S. et al, "Journal of magnetism and magnetic materials 585 171113," 2023.
- [94] "D. li, y.h. leung, a.b. djurišić, z.t. liu, m.h. xie, j. gao, w.k. chan, j. cryst. growth 282, 105–111 (2005),"
- [95] A. S. Bhatt, D. K. Bhat, M. Santosh, "Electrical and magnetic properties of chitosan-magnetite nanocomposites," *Physica B, Vol.405*, p.2078–2082, 2010.
- [96] A. S. Bhatt, D. K. Bhat, M. Santosh, "Electrochemical properties of chitosan-co<sub>3</sub>o<sub>4</sub> nanocomposite films," *Journal of Electroanalytical Chemistry Vol.657*, p.135–143, 2011.
- [97] A. S. Bhatt, D. K. Bhat, M. Santosh, "Chitosan/nio nanocomposites: A potential new dielectric material," *Journal Of Materials Chemistry, Vol.21*, p.13490-13497, 2011.
- [98] Dabbebi *et al.*, "Investigations of microstructural and impedancespectroscopic properties of mg<sub>0.5</sub>co<sub>0.5</sub>fe<sub>1.6</sub>al<sub>0.4</sub>o<sub>4</sub>ferrite prepared using sol-gel method," 2021.
- [99] A. Supova, G. Martynkova, K. Barabaszova, *Sci. Adv. Mater.* 3, 1–25, (2011).

## TEZDEN ÜRETİLMİŞ YAYINLAR

---

### **Konferans Bildirisi**

1. The Effect of Mixed Spinel Ferrites on the Impedance Spectra of Chitosan Films

H.Berber, E.Gül, A. A. Oladipo, M. Gazi, B. Süngü Mısırlıoğlu

39th Turkish Physical Society International Physics Congress 31 August-4 September 2023, Bodrum/TURKEY

### **Proje**

1. Polimer Bazlı Nanokompozitlerin Dielektrik Özelliklerinin Geliştirilmesi

Yıldız Teknik Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinasyon Birimi

Proje Numarası: FYL-2023- 5597