T.C.
SELÇUK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

POLİ-[N-(FERROSENİLMETİL)-M-FENİLENDİAMİN]'İN SENTEZİ, ELEKTROKİMYASAL VE ELEKTROKROMİK ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

Murat YILMAZ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

KONYA, 2010

ÖZET

YÜKSEK LİSANS TEZİ

POLİ-[N-(FERROSENİLMETİL)-M-FENİLENDİAMİN]'İN SENTEZİ, ELEKTROKİMYASAL VE ELEKTROKROMİK ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

Murat YILMAZ

Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Handan GÜLCE

2010, 116 Sayfa

Jüri: Prof. Dr. Mustafa YILMAZ

Prof. Dr. Handan GÜLCE

Yrd. Doç. Dr. Mustafa KARAMAN

Bu çalışmada, ferrosen kısımları içeren polianilinin elektrokimyasal sentezi ve polimerlerin elektrokimyasal, spektroskopik ve elektrokromik özelliklerinin incelenmesi amaçlanmıştır.

İlk olarak, yeni bir monomer olan N-(ferrosenilmetil)-m-fenilendiamin (FMMPD) monomeri sentezlendi. Monomerin kimyasal yapısı Nuclear Magnetic Resonance (^{1}H-NMR) ve Fourier Transform Infrared Spektroskopisi (FTIR) ile karakterize edildi. Bu monomerin (FMMPD) elektrokimyasal davranışı dönüşümlü voltametri ile belirlendi. Monomerin spektroelektrokimyasal davranışı da incelendi.

FMMPD Platin ve ITO elektrotlar üzerinde dönüşümlü voltametri ve gerilim kontrollü elektroliz kullanılarak polimerleştirildi. Bu şekilde hazırlanan polimer filmleri elektrokimyasal, spektroskopik ve spektroelektrokimyasal yöntemlerle karakterize edildi. Polimer filmlerinin elektrokimyasal karakterizasyonu için dönüşümlü voltametri ve kronoamperometri kullanıldı. Tüm polimerlerin elektriksel iletkenliği dört nokta iletkenlik ölçüm yöntemiyle ölçüldü. Polimer filmlerinin morfolojileri Taramalı elektron mikroskopisi (SEM) ile incelendi. Polimerlerin spektroskopik özellikleri UV-VIS absorpsiyon spektroskopisi, FT-IR spektroskopi analizleri ile belirlendi.

Sepektroelektrokimya deneyleri polimer filmlerinin elektronik geçişlerinin uygulanan potansiyelin artmasıyla değiştiğini gösterdi. Polimer filmlerinin absorpsiyon spektrumları polimerlerin farklı redoks hallerine karşı uygulanan farklı potansiyellerde kaydedildi. Polimerlerin açma kapama süreleri ve optik zıtlıklarını ölçmek için kronoabrorptimetri olarak bilinen ve çift potansiyel kronoabrorptometri yöntemi kullanıldı. Sonuçlar potansiyodinamik ve potansiyostatik yöntemlerle sentezlenen polimerlerin elektrokromik özellikler gösterdiği gözlendi.

Anahtar Kelimeler : Elektrokimyasal polimerizasyon; Spektroelektrokimyasal özellikler; N-(ferrosenilmetil)-m-fenilendiamin; Ferrosen

ABSTRACT

MS Thesis

Synthesis and Investigations of Electrochemical and Electrochromic Properties of Poly-[N-(ferrocenylmethyl)-m-phenylenediamine]

Murat YILMAZ

Selçuk University

Graduate School of Natural and Applied Sciences

Chemical Engineering Education Branch

Advisor: Prof. Dr. Handan GÜLCE

20010, 116 Pages

Jury :Prof. Dr. Mustafa YILMAZ

Prof. Dr. Handan GÜLCE

Asst. Prof. Dr. Mustafa KARAMAN

In this study, electrochemical synthesis of polyaniline containing pendant ferrocene moiety and investigations of electrochemical, spectroscopic and electrochromic properties of the polymers were aimed.

Firstly, a new monomer N-(ferrocenylmethyl)-m-phenylenediamine (FMMPD) monomer was synthesized. The chemical structure of the monomer was characterized by Nuclear Magnetic Resonance (^{1}H-NMR) and Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR). Electrochemical behavior of this monomer (FMMPD) was determined by cyclic voltammetry. Spectroelectrochemical behavior of the monomer was also investigated.

FMMPD has been polymerized on platinum and ITO electrodes by using potential cycling and constant potential electrolysis. The polymer films thus prepared have been characterized by electrochemical, spectroscopic and spectroelectrochemical techniques. Cyclic voltammetry, chronoamperometry were used for electrochemical characterization of the polymer films. The electrical conductivity of all polymers was measured by the four point probe method. The morphologies of the polymer films were investigated by using Scanning Electron Microscope (SEM). Spectroscopic characterizations of the the polymers were performed by UV-VIS absorption spectroscopy, FT-IR spectroscopy analyses.

Spectroelectrochemistry experiments were performed to investigate the changes of the electronic transitions of the polymer films, with increase of applied potential. The absorption

spectrums of the polymer films were recorded by application of different potential corresponding to different redox states of the polymers. A double potential chronoamperometry method coupled with optical spectroscopy, known as chronoabsorptometry were used to probe switching time and optic contrast in the polymers. Results showed that the synthesized polymers both of potentiodinamic and potentiostatic methods are shown electrochromic properties.

Keywords : Electrochemical polymerization; Spectroelectrochemical properties; N-(ferrocenylmethyl)-m-phenylenediamine; Ferrocene

TEŞEKKÜR

Tez çalışmam süresince, değerli yardım ve katkılarıyla beni yönlendiren, sıkıntılarımı paylaşarak cesaretlendiren, akademisyenliğe geçişimde büyük katkıları olan, örgencisi olmakla gurur duyduğum ve duyacağım tez danışmanım, sayın hocam, Prof. Dr. Handan GÜLCE'ye sonsuz saygı ve şükranlarımı,

Monomer sentezi ve çalışmamızdaki IR Spektrum grafiklerinin değerlendirilmesi esnasında yardımlarını bizden esirgemeyen sayın hocam, Doç. Dr. Ahmet GÜLCE'ye,

Hayatımın her anında yanımda olan, varlıklarını benden hiçbir zaman esirgemeyen canım aileme,

Çalışmalarım süresince her zaman bana güç veren, yardım eden, sıkıntılarımı paylaşan ve iyi dileklerini desteklerini her an yanımda hissettiğim hocalarımdan Arş. Gör. Eda TAGA, Uzm. Fatma SARIİPEK ve çalışma arkadaşlarım Ahmet YETKİN, Aydın CİHANOĞLU, Müesser AKYÜZ, ve Süheyla ARSLAN'a,

Ayrıca katkılarından dolayı TÜBİTAK ve SELÇUK ÜNİVERSİTESİ BİLİMSEL ARAŞTIRMA PROJELERİ KOORDİNATÖRLÜĞÜNE teşekkürlerimi sunarım.

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖZET……ii
ABSTRACT……iv
TEŞEKKÜR……vi
İÇİNDEKİLER……vii
ŞEKİLLER DİZİNİ……x
ÇİZELGELER DİZİNİ……xvii
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ……xviii
1. GİRİŞ……01
1.1.Polimerlere Genel Bakış……03
1.2.İletken Polimerlere Genel Bakış……04
1.2.1. İletken polimerler……04
1.2.1.1.Polimerlerde iyonik iletkenlik……07
1.2.1.2.İletken materyal – polimer filmleri……09
1.2.1.3.Polimerlerde elektronik iletkenlik……09
1.2.2. İletkenlik mekanizması……10
1.2.2.1.Band teorisi……11
1.2.2.2.Doping prosesi……13
1.2.2.3.Soliton, polaron ve bipolaron oluşumları……14
1.2.2.4.Hopping süreci……16
1.3.İletken Polimerlerin Sentezi……16
1.3.1. Piroliz……16
1.3.2. Katalitik polimerizasyon……17
1.3.3. Kimyasal polimerizasyon……17
1.3.4. Elektrokimyasal polimerizasyon……18
1.4. Elektrokromizm……19
1.5. Optik Zıtlık ve Değişim (Switching) Zamanı……20
1.6. Elektrokimyasal Reaksiyon Mekanizmaları……21
1.6.1. Serbest radikal başlama……21
1.6.2. Anyonik başlama……22
1.6.2.1. Doğrudan anyonik başlama……22
1.6.2.2. Dolaylı anyonik başlama……22

1.6.3. Katyonik başlama……...……..23
1.6.3.1.Doğrudan katyonik başlama…….23
1.6.3.2.Dolaylı katyonik başlama……..…...……24
1.7.İletken Polimerlerin Kullanım Alanları…….…….25
2. MATERYAL VE METOD……..…….38
2.1.Deneylerde Kullanılan Kimyasal Maddeler, Aletler ve Cihazlar…….….38
2.1.1. Kimyasal maddeler……..38
2.1.2. Destek elektrolit……..39
2.1.3. Elektrotlar……39
2.1.4. Kullanılan cihazlar…….…..39
2.2. Kullanılan yöntemler……..……..……41
2.2.1. Gerilim kontrollü elektroliz…….41
2.2.2. Dönüşümlü voltametri (CV)……...……44
2.2.3. Spektroelektrokimya……51
2.2.4. Kronoamperometri……..…52
2.2.5. Elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS)…….....53
2.2.6. Kolorometri……...…..57
2.2.7. Dört nokta iletkenlik ölçümü (Four Probe) ……..……..58
3. DENEYSEL KISIM…….…….59
3.1.N-(ferrosenilmetil)-m-fenilendiamin monomerinin (FMMPD) sentez çalışmaları…...….59
3.1.1. N-(3-nitrofenil)iminometilferrosen in sentezi……..…….…….....59
3.1.2. N-ferrosenilmetil-3-nitroanilin in Sentezi…….……...…….……61
3.1.3. N-ferrosenilmetil-m-fenilendiamin in Sentezi…….…….…….…61
3.2.N-(ferrosenilmetil)-m-fenilendiaminin (FMMPD)'in elektrokimyasal davranışları……..63
3.3.Spektroelektrokimyasal çalışmalar……...……..64
3.4.Poli-FMMPD 'in aç-kapa (Switching) özellikleri…….……64
3.5.Poli-FMMPD 'in kolorimetre çalışmaları…….…….…….65
3.6.Poli-FMMPD 'in empedans çalışmaları…….……66
4. DENEYSEL BULGULAR……..……67
4.1.N-(ferrosenilmetil)-m-fenilendiaminin (FMMPD) elektropolimerizasyonu……..67
4.1.1. FMMPD'in sürekli gerilim taraması ile elektropolimerizasyonu……..…..…67
4.1.1.1.FMMPD'in elektropolimerizasyonuna gerilim tarama aralığının etkisi……..67
4.1.1.2.FMMPD'in elektropolimerizasyonuna döngü sayısının etkisi……...….71
4.1.1.3.FMMPD'in elektropolimerizasyonuna gerilim tarama hızının etkisi…….....74

4.1.1.4.FMMPD'in elektropolimerizasyonuna monomer derişiminin etkisi……..77
4.1.1.5.Poli-FMMPD'in pik akımına gerilim tarama hızının etkisi……81
4.1.1.6.Polimer filminin IR spektroskopisi yöntemi ile incelenmesi……..……....82
4.1.2. FMMPD 'in gerilim kontrollü elektroliz ile elektropolimerizasyonu…….85
4.1.2.1. Polimer filminin morfolojik yapısının incelenmesi……92
4.1.2.2.N-(ferrosenilmetil)-m-fenilendiaminin elektropolimerizasyonu için önerilen mekanizma……..…96
4.2.Spektroelektrokimyasal çalışmalar……97
4.2.1. FMMPD 'in spektroelektrokimyasal çalışmaları……...…..….97
4.2.2. Poli-FMMPD 'in spektroelektrokimyasal çalışmaları……..…..…..99
4.2.3. Poli-FMMPD'nin elektrokimyasal empedans spektroskopisi yöntemi ile incelenmesi…….108
5. TARTIŞMA VE SONUÇ……...…….111
6. KAYNAKLAR…….……...…113

ŞEKİLLER DİZİNİ

Sayfa

Şekil 1.1: Bazı metaller ve doplanmış iletken polimerlerin iletkenlikleri (Freund, 2007)…..06
Şekil 1.2 : Bazı iletken polimerler……...07
Şekil 1.3: Polimerde çözünmüş olan tuzdaki iyonik iletkenlik (Karban 2005)…….…...08
Şekil 1.4 : Bazı iletken polimerlerin metal, yarıiletken ve yalıtkanlarla karşılaştırılması (Karban 2005)…… ..…..09
Şekil 1.5: Polimer zincir üzerindeki elektronik yüklerin hareketi……10
Şekil 1.6 : Polimer moleküllerinde bağ ve karşı bağ orbitallerinin oluşumu (Saçak 2002)…11
Şekil 1.7:Yalıtkan, yarıiletken ve iletkenin enerji aralığı gösterimi…….....12
Şekil 1.8 : Poliasetilende katkılama ile oluşan hata merkezleri (Karayünlü 2002)……..15
Şekil 1.9 : İletken polimerlerin teknolojik uygulamaları (KUMAR, 1998)…….26

Şekil 1.10 : a) Lökomeraldin b) Emeraldin c) Emeraldin tuzu d) Pernigralinin (Gang et al. 2005)……..31
Şekil 1.11 a) Kinoid halkası b) Benzen halkası……32
Şekil 1.12 : İletken polianilin olan emeraldin tuzu, bazlarla işlemden geçirildiğinde iletkenliğini kaybederek emeraldin bazına dönüşür. A-, dopant anyonunu gösterir……..….33
Şekil 1.13 : Anilin radikal katyonunun oluşumu ve rezonans sınır formülleri (Syed and Dinesan 1991)……....35
Şekil 1.14 : İletken Polianilinin oluşum mekanizması (Genies et al.1990)…….….36
Şekil 1.15 : (a) PAn'ın polaron ve (b) bipolaron yapıları……..…..37
Şekil 2.1: Spektroelektrokimyasal çalışmalarda kullanılan hücre……40
Şekil 2.2: Elektrokimyasal çalışmalarda kullanılan BASi C-3 Cell Stand……...40
Şekil 2.3 : (a) Dönüşümlü voltametre de elektroda uygulanan gerilim programı (b) Elde edilen akım-gerilim eğrisi…….….45
Şekil 2.4 : Potansiyel-zaman grafiği……..46
Şekil 2.5 : Pik akımına karşı gerilim tarama hızının karekökü grafiği……..…..48
Şekil 2.6 : Bazı çözücü – destek elektrolit sistemleri için uygun potansiyel aralıkları (Macit, 1999)…….…..50
Şekil 2.7 : İnce tabaka spektroelektrokimyasal hücre (Wong 2006)……..….52
Şekil 2.8 : a): Kronoamperometrik uyarı ve b): Kronoamperometrik cevap (Bard ve Faulkner,

1980)……..……..…53
Şekil 2.9 : Nyquist Diyagramı…….……..…56
Şekil 2.10 : CIE LAB renk uzayı……..57
Şekil 3.1: N-(3-nitrofenil)iminometilferrosen in Sentezi……...……..….60
Şekil 3.2: N-ferrosenilmetil-3-nitroanilin in Sentezi……..……..61
Şekil 3.3: N-ferrosenilmetil-m-fenilendiamin in Sentezi……..……62
Şekil 3.4: Hidrojenasyon Düzeneği……..62
Şekil 3.5 : FMMPD'in FT-IR spektrumu…….…..…63
Şekil 4.1,a: 0,1 M TBAP içeren asetonitrildeki 1,0 mM FMMPD çözeltisinin Pt elektrotta (a) +0,70 V ile -0,70 V; (b) +1,1 V ile -0,70 V; (c) +0,20 V ile -1,80 V; (d) +0,70 V ile -1,80 V; (e) +1,70 V ile -1,80 V; (f) +2,0 V ile -1,10 V gerilim aralığındaki çok döngülü voltamogramları ve çok döngülü gerilim taraması ile elde edilen Poli-FMMPD kaplı elektrotların 0,10 M TBAP içeren Asetonitril'deki çok döngülü boş çözelti voltamogramları. v :100 mV/s …….……..…70

Şekil 4.1,b: 0,1 M Asetonitrildeki 1mM FMMPD'in Pt disk elektrotta 100 mV/s tarama hızıyla 25 döngü ile (___): Boş; (___): +0,2 V ile -1,1V; (___): +1,7 V ile -1,8 V; (___): +0,7V ile -1,8 V; (___): +0,2 V ile -1,8 V; (___):+1.1 V ile -0,7 V; (___): +0,7V ile -0,7 V; potansiyel aralıklarında kaplanan çalışma elektrodunun 0,10 M TBAP içeren Asetonitril'deki boş çözelti voltamogramları. v: 100 mV/s……71

Şekil 4.2,a: 0,1 M TBAP/Asetonitril çözeltisindeki 1,0 mM FMMPD çözeltisinin -0,70 V ve +0,70 V gerilim aralığında 100 mV/s gerilim tarama hızında (a): 15; (b): 25; (c): 37; (d): 50; döngü ile dönüşümlü voltamogramları……..……..……73

Şekil 4.2,b: Elde edilen Poli-FMMPD kaplı elektrodların 0,1 M TBAP/Asetonitril çözeltisindeki boş çözelti voltamogramları. v: 100 mV/s……..73

Şekil 4.3,a: 0,10 M TBAP/Asetonitril çözeltisindeki 1,0 mM FMMPF çözeltisinin +0,70 V ile -0,70 V gerilim aralığında Pt elektrotta 25 döngü ile (a): 25 mV/s; (b): 50 mV/s; (c): 100 mV/s; (d): 200 mV/s; (e): 400 mV/s; (f): 600 mV/s ; (g): 800 mV/s; (h): 1000 mV/s gerilim tarama hızındaki çok döngülü dönüşümlü voltamogramlar..76

Şekil 4.3,b: Elde edilen FMMPD kaplı elektrotların 0,10 M TBAP/Asetonitril çözeltisindeki boş çözelti voltamogramları, v :100 mV/ s ……76

Şekil 4.4,a: (a): 1,0 mM; (b): 2,0 mM; (c): 3,0 mM; (d): 4,0 mM; (e): 5,0 mM (f): 6,0 mM; (g): 7,0 mM; (h): 8,0 mM; (ı): 9,0 mM; (i): 10,0 mM FMMPD 0,10 M TBAP/Asetonitril çözeltisinin +0,70 V ile -0,70 V gerilim aralığında Pt disk elektrotta 100 mV/s gerilim tarama hızındaki çok döngülü dönüşümlü voltamogramları. Döngü sayısı: 25……..…80

Şekil 4.4,b: 0,10 M TBAP/Asetonitril çözeltisindeki (___): 1,0 mM; (___): 2,0 mM; (___): 3,0 mM; (___): 4,0 mM , (___): 5,0 mM, (___): 6,0 mM; (___): 7,0 mM; (___): 8,0 mM; (___): 9,0 mM , (___): 10,0 mM derişimlerindeki FMMPD çözeltisinin +0,70 V ile -0,70 V gerilim aralığında Pt disk elektrotta 100 mV/s gerilim tarama hızında 25 döngü ile potansiyodinamik polimerizasyonu ile elde edilen polimer filmlerin 0,10 M TBAP/Asetonitril çözeltisindeki boş çözelti voltamogramları. v:100 mV/s……80

Şekil 4.5: (a): 1,0 mM FMMPD'in 0,10 M TBAP/Asetonitril çözeltisinde Pt disk elektrotta 100 mV/s tarama hızıyla 25 döngü ile -0,70 V ile +0,70 V potansiyel aralığında kaplanan çalışma elektrodunun 0,10 M TBAP/Asetonitril'deki (___): 10 mV/s; (___): 30 mV/s; (___): 50 mV/s; (___): 100 mV/s; (___): 200 mV/s tarama hızlarında boş çözelti voltamogramları; Poli-FMMPD'e ait indirgenme ve yükseltgenme pik akımına gerilim tarama hızının etkisini gösteren (b): Hız-Akım Grafiği ……..82

Şekil 4.6: 1,0 mM FMMPD'in 0,10 M TBAP/Asetonitril çözeltisinde 100 mV/s tarama hızıyla -0,70 V ile +0,70 V potansiyel aralığında ITO elektrotta (a): 25 döngü sürekli gerilim taraması ile elde edilen Poli-FMMPD filmi (b) 0,10 M TBAP içeren asetonitrildeki 1,0 mM FMMPD çözeltisinin ITO elektrotta +0,70 V'ta 60 dakika süreyle gerilim kontrollü elektrolizi ile elde edilen Poli-FMMPD filmi (c): FMMPD monomerinin IR spektrumu…….84

Şekil 4.7,a: 0,10 M TBAP içeren Asetonitrildeki 1,0 mM FMMPD çözeltisinin +0,7 V potansiyelde; (a):2 dk; (b):4 dk; (c):8 dk; (d):12 dk; (e) :15 dk süreyle anodik elektrolizi ile kaplı Pt disk elektrodun 0,10 M TBAP/Asetonitril çözeltisindeki boş çözelti voltamogramları. v:100mV/s ……..…….87

Şekil 4.7,b : 2 dk, 4 dk, 8 dk, 12 dk, 15 dk süreyle anodik elektrolizi ile kaplı Pt disk elektrotun 0,10 M TBAP/Asetonitril çözeltisindeki boş çözelti voltamogramları. v:100mV/s……..…….…….87

Şekil 4.8,a: 0,10 M TBAP içeren 1,0 mM FMMPD çözeltisinin +1,0 V potansiyelde; (a):2 dk; (b):4 dk; (c):8 dk; (d):12 dk; (e) :15 dk süreyle anodik elektrolizi ile kaplı Pt disk elektrodun 0,10 M TBAP/Asetonitril çözeltisindeki boş çözelti voltamogramları. v:100mV/s …….……89

Şekil 4.8,b : 2 dk, 4 dk, 8 dk, 12 dk, 15 dk süreyle anodik elektrolizi ile kaplı Pt disk elektrotun 0,10 M TBAP/Asetonitril çözeltisindeki boş çözelti voltamogramları. v:100mV/s……...89

Şekil 4.9,a: 0,10 M TBAP içeren Asetonitrildeki 1,0 mM FMMPD çözeltisinin +1,25 V potansiyelde; (a):2 dk; (b):4 dk; (c):8 dk; (d):12 dk; (e) :15 dk süreyle anodik elektrolizi ile kaplı Pt disk elektrodun 0,10 M TBAP/Asetonitril çözeltisindeki boş çözelti voltamogramları. v:100mV/s ……..……..91

Şekil 4.9,b : 2 dk, 4 dk, 8 dk, 12 dk, 15 dk süreyle anodik elektrolizi ile kaplı Pt disk elektrodun 0,10 M TBAP/Asetonitril çözeltisindeki boş çözelti voltamogramları. v:100mV/s…….…..91

Şekil 4.10: 1,0 mM FMMPD'in 0,10 M TBAP/Asetonitril çözeltisinde 100 mV/s tarama hızıyla 25 döngü ile -0,70 V ile +0,70 V potansiyel aralığında ITO elektrotta sürekli gerilim taraması ile elde edilen filmin (a): 5000; (b): 20000 kat büyütülerek alınan SEM görüntüleri……...92

Şekil 4.11: 1,0 mM FMMPD'in 0,10 M TBAP/Asetonitril çözeltisinde 100 mV/s tarama hızıyla 25 döngü ile -0,70 V ile +1,10 V potansiyel aralığında ITO elektrotta sürekli gerilim taraması ile elde edilen filmin (a): 5000; (b): 20000 kat büyütülerek alınan SEM görüntüleri……..……93

Şekil 4.12: 1,0 mM FMMPD'in 0,10 M TBAP/Asetonitril çözeltisinde 100 mV/s tarama hızıyla 25 döngü ile -1,10 V ile +0,20 V potansiyel aralığında ITO elektrotta sürekli gerilim taraması ile elde edilen filmin(a): 5000; (b): 20000 kat büyütülerek alınan SEM görüntüleri……..……93

Şekil 4.13: 1,0 mM FMMPD'in 0,10 M TBAP/Asetonitril çözeltisinde 100 mV/s tarama hızıyla 25 döngü ile -1,80 V ile +0,70 V potansiyel aralığında ITO elektrotta sürekli gerilim taraması ile elde edilen filmin (a): 5000; (b): 20000 kat büyütülerek alınan SEM görüntüleri…….……..……94

Şekil 4.14: 1,0 mM FMMPD'in 0,10 M TBAP/Asetonitril çözeltisinde 100 mV/s tarama hızıyla 25 döngü ile -1,80 V ile +0,20 V potansiyel aralığında ITO elektrotta sürekli gerilim taraması ile elde edilen filmin (a): 5000; (b): 20000 kat büyütülerek alınan SEM görüntüleri…….……94

Şekil 4.15: 1,0 mM FMMPD'in 0,10 M TBAP/Asetonitril çözeltisinde 100 mV/s tarama hızıyla 25 döngü ile -1,80 V ile +1,70 V potansiyel aralığında ITO elektrotta sürekli gerilim taraması ile elde edilen filmin (a): 5000; (b): 20000 kat büyütülerek alınan SEM görüntüleri……..95

Şekil 4.16: 1,0 mM FMMPD'in 0,10 M TBAP/Asetonitril çözeltisinde 100 mV/s tarama hızıyla +0,70 V potansiyelde 60 dakika süreyle ITO elektrotta gerilim kontrollü elektrolizi ile elde edilen filmin (a): 5000; (b): 20000 kat büyütülerek alınan SEM görüntüleri…….…95

Şekil 4.17 : Poli N-(ferrosenilmetil)-m-fenilendiaminin polimerizasyon mekanizması…...…96

Şekil 4.18: 1,0 mM FMMPD'in 0,10 M TBAP/Asetonitril çözeltisinde -0,3 V'tan başlayarak 0,2 V ara ile +1,2 V'a kadar gerilim değerlerinin uygulanmasıyla elde edilen UV-

görünür bölge absorpsiyon spektrumu.....98

.

Şekil 4.19: 1,0 mM FMMPD'in 0,10 M TBAP/Asetonitril çözeltisinde -2,1 V'tan başlayarak 0,2 V ara ile +1,2 V'a kadar gerilim değerlerinin uygulanmasıyla elde edilen UV-görünür bölge absorpsiyon spektrumu.....99

Şekil 4.20: (a): 1,0 mM FMMPD'in 0,10 M TBAP/Asetonitril çözeltisinde -0,70 V ile +0,70 V gerilim tarama aralığında ITO elektrotta çok döngülü dönüşümlü voltamogramı. Döngü sayısı: 25, v: 100mV/s; (b): Poli-FMMPD kaplı elektrotun 0,10 M TBAP/Asetonitril çözeltisindeki boş çözelti voltamogramı. v: 100 mV/s……..……..……100

Şekil 4.21: 1,0 mM FMMPD'in 0,10 M TBAP/Asetonitril çözeltisinde -0,7 V ile +0,7 V gerilim tarama aralığında ITO elektrotta 25 döngü ile elde edilen filme -1,0 V'tan başlayarak 0,2 V ara ile +1,0 V'a kadar gerilim değerlerinin uygulanmasıyla elde edilen UV- görünür bölge absorpsiyon spektrumu.....101

Şekil 4.22: 1,0 mM FMMPD'in 0,10 M TBAP/Asetonitril çözeltisinde -0,7 V ile +0,7 V gerilim tarama aralığında ITO elektrotta 25 döngü ile elde edilen filme -1,5 V'tan başlayarak 0,2 V ara ile +2,1 V'a kadar gerilim değerlerinin uygulanmasıyla elde edilen UV- görünür bölge absorpsiyon spektrumu…….101

Şekil 4.23: 1,0 mM FMMPD'in 0,10 M TBAP/Asetonitril çözeltisinde -0,7 V ile +0,3 V gerilim tarama aralığında ITO elektrotta 25 döngü ile elde edilen filme +1,5 V'tan başlayarak 0,2 V ara ile -1,0 V'a kadar gerilim değerlerinin uygulanmasıyla elde edilen UV- görünür bölge absorpsiyon spektrumu…….102

Şekil 4.24: 1,0 mM FMMPD'in 0,10 M TBAP/Asetonitril çözeltisinde -1,0 V ile +1,0 V gerilim tarama aralığında ITO elektrotta 25 döngü ile elde edilen filme +1,0 V'tan başlayarak 0,2 V ara ile -1,0 V'a kadar gerilim değerlerinin uygulanmasıyla elde edilen UV- görünür bölge absorpsiyon spektrumu…….103

Şekil 4.25: -0,7 V ile +0,7 V potansiyel aralığında eş zamanlı olarak yapılan FMMPD'in, (a): 30 sn sürede akım-zaman ölçümü ve (b): 480 nm dalga boyunda % geçirgenlik değişimi……104

Şekil 4.26 : 0,1 M TBAP içeren asetonitrildeki 1,0 mM FMMPD çözeltisinin ITO elektrotta +0,70 V'daki elektrolizi ile elde edilen filmin -0,70 V ile +0,70 V, arasında değişen gerilimlerin uygulanması ile elde edilen UV-görünür bölge absorpsiyon spektrumları…….106

Şekil 4.27: +0,7V ta kaplanan polimer filmine -1,2V ile +0,8V potansiyel aralıklarında eş zamanlı olarak yapılan Poli-FMMPD'in, (a): 30 sn sürede akım-zaman ölçümü ve (b): 470 nm (—) ve 640 nm (—) dalga boyunda % geçirgenlik değişimi...107

Şekil 4.28: Farklı gerilim tarama aralığındaki kaplamaların -0,2V ve +0,2 V potansiyellerindeki cole-cole diyagramları…….…..109

ÇİZELGELER DİZİNİ

Sayfa

Çizelge 2.1: Deneylerde kullanılan kimyasal maddeler……...….38
Çizelge 3.1 : Dört nokta iletkenlik ölçüm sisteminin şematik görünüşü…….....….59

Çizelge 4.1: Poli-FMMPD'in farklı gerilimlerde gözlenen renkleri……..……..104

Çizelge 4.2: Poli-FMMPD'in farklı tarama gerilimlerinde gözlenen renkleri……...….107
Çizelge 4.3: 6 farklı gerilim aralığında elde edilen Poli-FMMPD polimerlerinin ve +0,7V'ta gerilim kontrollü elektroliz yöntemiyle elde edilen Poli-FMMPD polimerinin iletkenlik değerleri……..….110

SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

SİMGELER

A : Elektrot alanı (cm^2)

C : Çözeltinin yığın derişimi (mol/L)

C^b : İç çözeltideki elektroaktif türlerin konsantrasyonu (mol/cm^3)

D : Difüzyon katsayısı (cm^2/sn)

d : Numunenin kalınlığı (cm)

F : Faraday sabiti (96487 kulomb/ekivalent)

I : Sürülen akım (Amper)

n : Elektrot tepkimesinde aktarılan elektron mol sayısı

ν : Tarama hızı (V/s)

V : Ölçülen potansiyel farkı (Volt)

Z : Empedans

Z' : Reel (gerçek) empedans

Z" : Kompleks (hayali) empedans

σ : Öz İletkenlik (S/cm)

δ : Difüzyon tabakası kalınlığı (cm^2) dir.

Γ : Yüzeye bağlanmış elektroaktif merkezlerin konsantrasyonu

Kısaltmalar

CIE : Commission Internationale de l'Eclairage

CV : Dönüşümlü Voltametri

EIS : Elektrokimyasal empedans spektroskopisi

FMMPD : N-(ferrosenilmetil)-m-fenilendiamin

FTIR : Fourier Transform Infrared Spektroskopisi

ITO : Indium Tin Oxide

İTK : İnce Tabaka Kromotografisi

LB : Lökoemeraldin Baz

LSV : Lineer Sweep Voltametry

PA : Poliasetilen

PANI : Polianilin

Rp : Polarizasyon direnci,

Rs : Çözelti direnci

SEM : Scanning Electron Microscope

TBAP : Tetrabutylammoniumperchlorate

1.GİRİŞ

Farklı fiziksel etkiler altında optik özellikleri değişen malzemelere ‘’kromojenik malzemeler’’ denilir. Malzemenin optik özelliğini değiştirmek için ışık kullanılıyorsa bu malzemeye ‘’fotokromik’’, sıcaklık kullanılıyorsa ‘’termokromik’’, elektrik kullanılıyorsa ‘’elektrokromik’’ malzeme denilir. Elektrokromik malzemeler, kromojenik malzemeler içinde özel bir yere sahiptir. Bir materyal elektrokimyasal olarak yükseltgendiği ya da indirgendiği zaman meydana gelen optik özelliklerdeki tersinir değişmeye elektrokromizm denilir. Elektrokromizm, en basit şekilde; ‘’uygulanan gerilim yardımı ile malzemenin geçirgenliğinin değiştirilmesi’’ olarak düşünülebilir. Elektrokromik malzemeyi özel yapan şey, malzemeye uygulanan gerilimi kontrol ederek malzemenin optik özelliklerini kontrol edebilmek, üstelik bunu çok kısa zamanlarda yapabilmektir. Örneğin; bir elektrokromik camın rengini 1 saniyeden daha kısa bir sürede koyu hale getirip yine 1 saniyeden kısa bir sürede tekrar şeffaf hale getirmek mümkündür.

Elektrokromik camlar, ışık şiddetinin kontrolünü sağladıkları için arabalarda (dikiz aynaları, yan aynalar, ön ve yan camlar, tavandaki cam) kullanılabilirler ve güvenli bir sürüş ortamı oluştururlar.

Elektrokromik camlar, binalarda ısı ve ışık kontrolü amacıyla da kullanılabilirler. Elektrokromik camların verimi ile ilgili yapılan çalışmalar, binalarda elektrokromik cam kullanımının, normal cama göre enerji kullanımını %40 oranında azalttığını göstermiştir (Johnson ve diğ, 1985).

Elektrokromik materyaller akıllı camların yanı sıra araçların dikiz aynalarında, optik göstergelerde, süperkapasitörlerde, antistatik kaplama, güneş pilleri, esnek saydam iletkenler, biyosensör, kamuflaj materyallerinde, uzay araçlarının termal kontrolünde kullanılmaktadır.

Son yıllarda elektriği ileten polimerler hem akademik hem de ticari uygulamaları nedeni ile büyük önem kazanmıştır. İletken polimerler kullanılarak üretilen elektrokromik cihazlar mekanik özellikleri ve işlenebilirlikleri açısından inorganik materyallere göre daha avantajlıdır. İletken polimerler, blendlerinin hazırlanması, ince tabaka haline getirilebilmesi kompozit ve kopolimer oluşturması

gibi çok yönlülüklerinden dolayı bu alanda büyük ilgi görmüşlerdir.

Polimerlerin muhteşem özelliklerinden biri polimer yapısının modifikasyonu ile spektroelekrokimyasal özelliklerini uygun hale getirme yeteneğidir. Bant aralığının kontrolüyle polimerin doplanmış ve nötral hallerinde elde edilebilir renk halleri değişebilmektedir. Konjuge polimerin bant aralığını ayarlamak için bir çok yöntem vardır. Pratikte bant aralığı kontrolü birincil olarak ana zincirden ve fonksiyonel grup yapısal modifikasyonuyla elde edilmektedir. Kolay işlenebilirliği, hızlı cevap zamanı, yüksek optik kontrastı ve çok renkli elektrokromlar oluşturmak için popülarite kazanan konjuge polimerlerden biri polianilindir.

Polianilinin bu avantajlarının yanısıra Polianilinin en büyük dezavantajı, organik çözücülerdeki çözünürlüğünün az olması (Ballav ve Biswas, 2006; Khanna vd., 2006) nedeniyle uygulama alanlarının sınırlı olmasıdır. Polianilinin çözünürlüğünü arttırmak için kullanılan bir yöntem, anilin çekirdeğindeki bir veya daha fazla hidrojenin, bir alkil, alkoksi veya bir amino grubu ile sübstitüsyonunu gerçekleştirmektir. Polialkilanilinlerin sentezi bu sübstitüentlerin elektron verici etkilerini artırdığından dolayı, yük taşıyıcıların kararlılıklarını da artırırlar (Cataldo ve Maltese, 2002). Manohar ve arkadaşları doping edilmiş ve $1{,}0x10^{-4}$ Scm^{-1} iletkenliğe sahip olan siyah-yeşil renkli N-metilanilinin polimerleşmesini gerçekleştirdiler (Manohar vd., 1989). Daha sonra bu araştırmacılar anilinle beraber sübstitüe anilinlerin kütlece 1:1 kopolimerlerini sentezleyerek, iletkenliklerinin $1{,}0x10^{-2}$ Scm^{-1}'e yükseldiğini belirlemişlerdir.

Bu çalışmada yeni bir monomer olan etil N-(ferrosenilmetil)-m-fenilendiaminin (FMMPD) sentezlenmesi ve sentezlenen monomerin elektrokimyasal olarak polimerleştirilmesi amaçlanmıştır. Ayrıca elde edilen polimerin elektrokimyasal ve spektroelektrokimyasal özellikleri incelenerek elektrokromik cihazlarda kullanılabilirliği incelenmiştir.

1.1. Polimerlere Genel Bakış

Polimer kelimesi, çok anlamına gelen poly- ve tanecik, küçük parça anlamına gelen –meros kelimelerinden türetilmiştir (Saçak 2002). Monomer molekülleri, polimerizasyon tepkimeleri üzerinden polimer molekülüne dönüşürler. Polimerler, monomer adını verdiğimiz küçük ve basit yapılara sahip moleküllerin, kovalent bağlar ile oluşturduğu makro yapılardır.

Aynı tür monomerlerin birleşmesi sonucu homopolimerler, farklı tür monomerlerin birleşmesi ile de kopolimerler oluşmaktadır. Ortalama bir polimer molekülünde bulunan monomer ünitesi sayısına polimerizasyon derecesi denir.

Bileşiklerin kaynağına göre polimerler, sentetik (yapay) ve doğal olmak üzere iki şekilde adlandırılır. Endüstride sentezlenen polipropilen, poliester, poliamid gibi organik polimerler yapaydır. Tabiatta bulunan, protein, pamuk, ipek, selüloz gibi polimerler ise doğaldır.

- Düşük yoğunluklu olmaları,
- Hafif olmaları,
- Düşük maliyetle elde edilişleri,
- İşlenebilme kolaylığı,
- Korozyona karşı dirençli oluşları,
- İstenilen termal ve mekanik özelliklere sahip olarak sentezlenebilir oluşları, bizlere sağladıkları avantajlardır.

1.2. İletken Polimerlere Genel Bakış

1.2.1. İletken polimerler:

Kendi yapısı içindeki elektronlarla elektriksel iletkenlik sağlayan, başka bir ifadeyle uygun elektron vericiler ve alıcılarla yük transferinin sağlandığı konjuge sistemler, iletken polimer olarak adlandırılırlar.

Bilim ve teknolojinin gelişmesi ile bazı alanlarda kullanılan polimerlerin yalıtkan özelliklerinin yanı sıra, iletkenlik özelliklerinin de önemli duruma gelmesi sonucunda polimerlerin iletken olabilme özellikleri de araştırılmış ve konjuge yapıdaki organik maddelerden değişik koşullarda iletken polimerler üretilmiştir. Kolay üretilebilir olmaları, ekonomik ve teknolojik önemleri, kimyasal ve termal kararlılıkları yanında, elektriksel ve fiziksel özellikleri, bilim adamlarının iletken polimerler üzerindeki araştırmalarına hız kazandırmıştır.

İletken polimer alanında ilk önemli çalışma olan poliasetilenin başarılı sentezi elektrokimyasal terminolojide, tekrar şarj edilebilen aktif batarya elektrotu üzerinde bazı bilim adamlarını çalışmaya teşvik etmiştir. Yapılan ölçümlerde poliasetilenin iletkenliğindeki düşük değeri bu alanda yapılan çalışmaların gerilemesine neden olsa da, yarıiletken polimer zincirindeki konjuge çift bağların üzerinde oluşturulan hata merkezleri ile istenilen düzeyde iletkenlik elde edilmiştir (Shirakawa et al. 1977).

İki tip iletken polimerden söz edilebilir. Birinci grup karbon siyahı ya da metal parçacıkları gibi iletken dolgularla birlikte tutturulmuş polimeri kullanan kompozit yapılardır (Heinze, 1991). İkinci grup, polimerin kendisi iletken olan, iskeletinde yük aktarabilen düzene sahip yapılardır (Heinze, 1991).

Monomerik ya da polimerik yapıdaki bu organik malzemeler, sentetik modifikasyona karşı duyarlı olması nedeniyle, sentetik metal ya da organik metal olarak ta tanımlanır Konjuge sistemden dolayı bu tür polimerler birbiri ile benzerlik gösterir. Polimer zinciri boyunca, zincirdeki atomları bir arada tutan sigma (σ) bağları ile bu bağlardan daha zayıf olan pi (π) bağları bulunur. İletkenliğe neden olan da π bağlarındaki elektronlardır. Polimer sisteminde bulunan elektronlar, kimyasal ve elektrokimyasal yükseltgenme ve indirgenme ile yer değiştirebilir.

Elektronların bir uçtan diğer uca hareket edebildikleri organik bileşenli konjuge sistemlerin genel karakteristik yapısındaki çoğu özellikler, doping ve dedoping işlemiyle değiştirilebilmektedir. Bu özellikler, iletkenlik ya da doping oranını, yüzey hidrofobik durumunu, rengini, pH duyarlılığını ve elektrokromik işlemini kapsamaktadır. Doping ve dedoping süreci dönüştürülebilir olduğundan, iletken polimerler iletkenlikten yalıtkan durumuna ya da bir renkten diğerine kolayca çevrilebilir. Polianilin, polipirol, polikarbozol ve bunların türevleri gibi azot atomu içeren heterosiklik iletken polimerlerin elektroaktif özellikleri ile ilgili çalışmalar ilgi çekmektedir. Çünkü bu materyaller günümüzde kullanım alanları bakımından çok önemlidir (Billaud et al. 2003). İletken polimerler üzerine yapılan çalışmaların çoğu tek tip monomerin kimyasal ya da elektrokimyasal polimerizasyonuna odaklanmıştır. Birkaç çalışma ise elektrokimyasal olarak birlikte polimerleşmiş polianilin ve polipirol içeren elektroaktif kopolimerlerin sentezine ithaf edilmiştir (Kang et al. 2001).

Yüksek iletkenlik gösteren polipirol 1961 yılında H.Lund tarafından toz halde üretilmiş ve 1971 yılında Diaz ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmalar sonucunda Pt elektrot üzerinde esnek ve kararlı yapıda polipirol filmi elde edilmiştir.

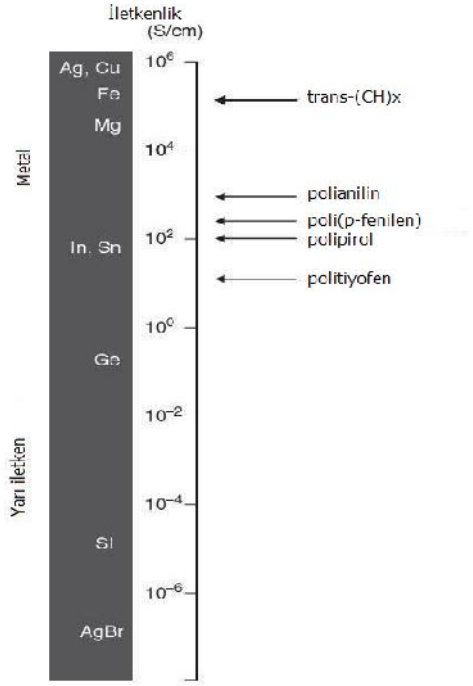
Elektrokimyasal olarak sentezlenen iletken polimerler kaplama olarak otomotiv endüstrisinde (Tüken et al. 2006), elektrokromik cam yapımında, şarj edilebilen pillerde ve yarı iletken cihazlarda (Xue et al. 2000), iyon seçici elektrot yapımında, gaz, kimyasal ve biosensörlerde, ışığı dışarı yayan cihaz yapımında, metal ve yarı iletkenlerde korozyon önleyici olarak (Genies and Bidan 1984) kullanılmaktadır.

Bunların yanı sıra son yıllarda yapılan çalışmaların genişletilmesiyle iletken polimerler askeri amaçla kullanıldıkları gibi, sağlık bilimleri, elektronik ve bilgisayar teknolojisinde de kullanım alanı bulmuşlardır. Düşük akım üretmeleri ve çok uzun ömürlü olmaları nedeniyle kalp pillerinde elektrot olarak, radyoaktif ışınları soğurma özelliklerinden dolayı iletken polimerler radar dalgalarına karşı görünmez cihazların yapımında, hafızasını geliştirebilen bilgisayar bellekleri ve işlemcileri yapımında da kullanılmaktadır (URL-1 2007).

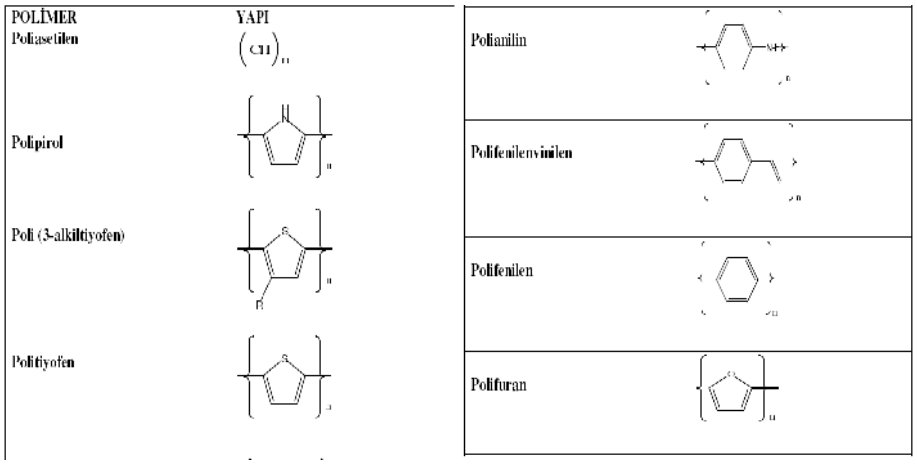
2000 yılında iletken polimer alanında yaptıkları çalışmalardan dolayı Nobel ödülü alan Alan J. Heeger, Alan G. Mac Diarmid ve Hideki Shirakawa, yarıiletken

polimerleri değişik yöntemlerle katkılayarak (doping) iletken özellik kazanabileceğini bulmuşlardır.

İletken polimerlerin iletkenlik özelliğinin arttırılması, mekanik ve termal özelliklerinin geliştirilebilmesi adına günümüzde farklı monomerler kullanılarak kimyasal ve elektrokimyasal metodlar ile polimerler üretilmektedir. Şekil 1.1 de bazı iletken polimerler ile metal, yarıiletken ve yalıtkanlarla iletkenlik karşılaştırmaları görülmektedir.



Şekil 1.1: Bazı metaller ve doplanmış iletken polimerlerin iletkenlikleri (Freund, 2007).



Şekil1.2 : Bazı iletken polimerler

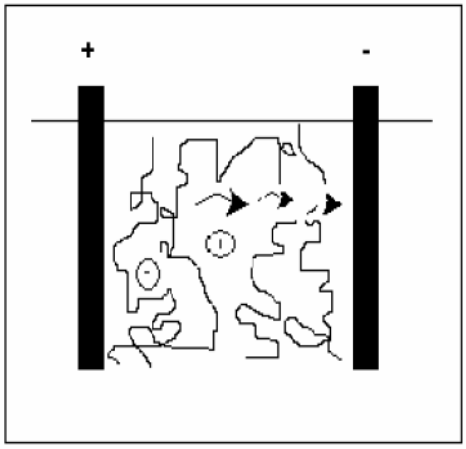
1.2.1.1. Polimerlerde iyonik iletkenlik

Redoks polimerlerinde redoks merkezinin aktifliği polimer filmin iyonik iletkenliğine bağlıdır. Kullanılan destek elektrolit iyonları, filmdeki gözenekler içine girmeli ya da film çok sayıda yüklü ve hareketli karşıt iyonlar içermelidir. Kullanılan elektrolitin anyon veya katyonları polimer zinciri üzerindeki gruplara zayıf bağlarla bağlanırlar. Bağlanan iyonlar ısı etkisi ile eğilip bükülen polimer zinciri boyunca taşınırlar. Bu yük taşınması, zincirler üzerindeki benzer gruplara bağlı iyonların değişimi şeklinde gerçekleşir. Ortama bir potansiyel uygulanırsa, iyonların hareketi tek yönde olacaktır. Polimerlerde iyonik iletkenlik elektrot ile redoks merkezi arasında elektron transferi için gerekli potansiyeli sağlamak açısından önemlidir.

Bazı polimerlerin, tuzlar için katı çözünücü özelliğinden yararlanılarak iletkenliği iyonik mekanizma üzerinden gerçekleştiren polimer filmleri üretilebilmektedir (Şekil 1.3).

Böyle bir çalışmada tuz ve polimer için, genel bir çözücü seçilir. Ayrı ayrı hazırlanan çözeltiler karıştırılır ve çözücüsü buharlaştırılarak polimer - tuz filmi

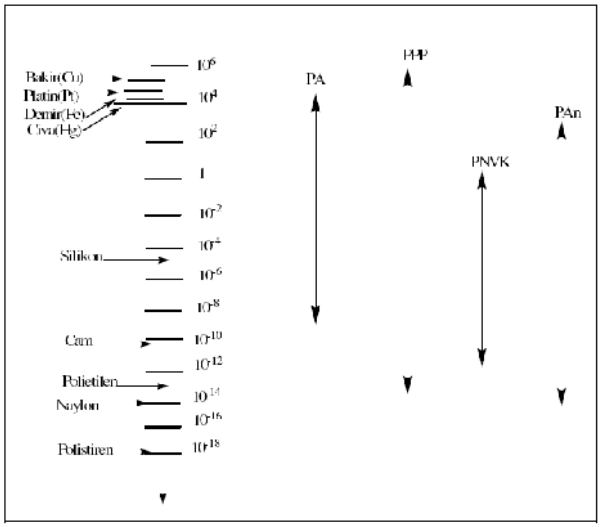
hazırlanmış olur. Burada kullanılan elektrolitin anyon ya da katyonu (her ikisi de olabilir) polimerdeki gruplara zayıf bağlarla bağlanırsa, ısı etkisi ile polimerin yapacağı eğilip bükülme hareketleri nedeniyle zincirler arasında, bu gruplar benzer gruba iyon transferi şeklinde taşınır. Ortamdaki iyon geçişi eğer potansiyel uygulanırsa tek yönde gerçekleşecektir.



Şekil 1.3: Polimerde çözünmüş olan tuzdaki iyonik iletkenlik (Karban 2005)

Polimerin iletkenlik değerindeki düşme, elektrolit derişiminde görülen azalmadan kaynaklanır. İletkenlikteki azalış, elektrolit iyonlarının birbirinden daha iyi ayrılmış olmasının yanı sıra iletkenliğe katkıda bulunan iyon sayısındaki düşüştür. Elektrolit derişimi arttırıldığında, iletkenlik belli bir değerde artar ve sonra düşmeye baslar. Bunun sebebi ise derişimin artmasıyla iyon çiftlerinin oluşması ve iyonların polimer zincirleri arasında çapraz bağ meydana getirmesidir.

Bazı iletken polimerlerin metal yarıiletken ve yalıtkanlarla karşılaştırılması Karban tarafından yapılmış ve Şekil 1.4 te gösterilmiştir (Karban 2005).



Şekil 1.4 : Bazı iletken polimerlerin metal, yarıiletken ve yalıtkanlarla karşılaştırılması (Karban 2005)

1.2.1.2. İletken materyal – polimer filmleri

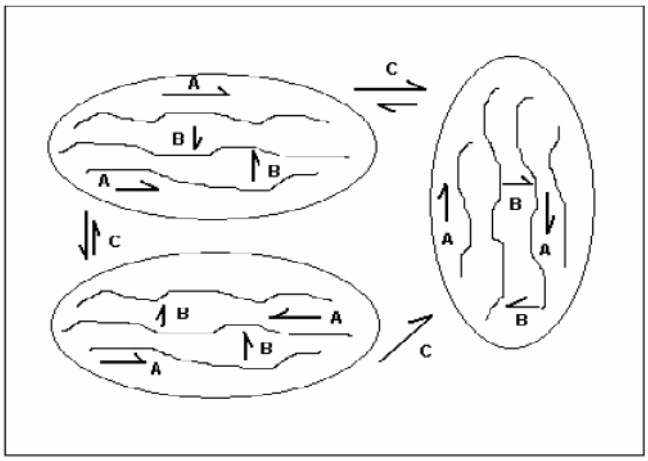
Yalıtkan polimerlere iletken özellik kazandırılması, metal ve grafit gibi iletken yapıdaki materyallerin polimerlere eklenmesi ile gerçekleşir. Metal parçalarının polimer zincirine katılması ile iletkenlik artmaktadır. Bu filmlerdeki iletkenlik değeri, iletken parçacıkları arasındaki temas derecesine bağlıdır (Karakışla 1998).

1.2.1.3. Polimerlerde elektronik iletkenlik

İletken polimerlerde, iletkenliğin sadece konjügasyon ve delokalize olmuş çift bağlı zincirler sayesinde oluşmadığı, polimer zincirinde elektronik yükün hareketini

açıklayan ve atlama (hopping) olarak adlandırılan bir faktörün olduğu da belirtilmiştir. Polimer zincirinde elektronik yük; kristal bir yapıda zincir üzerinde, zincirden zincire ve amorf bir bölgede zincirden zincire olmak üzere üç şekilde olmaktadır (Şekil 1.5).

A) Zincir üzerinde yük taşınması
B) Zincirler arasında yük taşınması
C) Partiküller arasında yük taşınması



Şekil 1.5: Polimer zincir üzerindeki elektronik yüklerin hareketi

1.2.2. İletkenlik mekanizması

Maddelerin elektriksel özelliğini gösteren elektronik yapılarını en iyi anlatan teori band teorisidir. İletken, yarıiletken ve yalıtkanlarda olduğu gibi organik polimerlerde de iletkenlik band teorisi, doping prosesi, solition, polaron, bipolaron ve hopping süreci ile açıklanabilir.

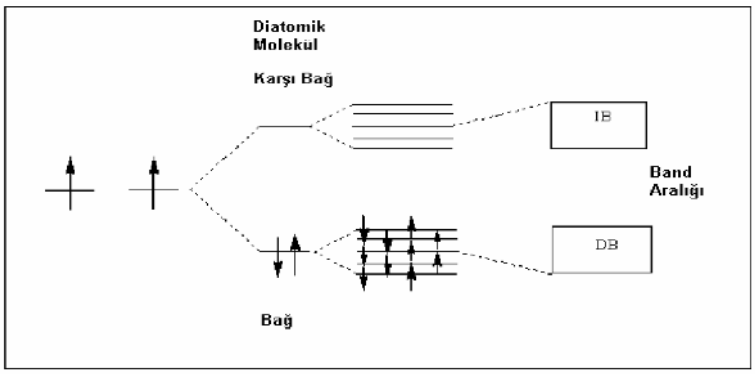
1.2.2.1.Band teorisi

Herhangi bir materyalin elektronik özellikleri onun elektronik yapısıyla belirlenir. Çok sayıda monomerden oluşan polimer moleküllerini oluşturan atomların sayısının fazla olması bağ ve karşı bağ orbital sayısını artırmaktadır. Bağ orbitallerinin kaynaşmasıyla değerlik bandı, karşı bağ orbitallerinin kaynaşmasıyla da iletkenlik bandı oluşur.

Değerlik bandı, mevcut elektronlar ile kısmen doldurulmuş veya iki band örtüşmüş ise iki band arasında hiçbir enerji boşluğu kalmaz. Bunlara dışarıdan bir potansiyel uygulandığında elektronların bir kısmı boş seviyelere doğru hareket edecek, buralarda serbest hareket edebilecek ve akım üretecek. Bu da bize iletkenliği ifade eder.

Eğer değerlik bandı dolu ve boş iletkenlik bandından bir boşluk ile ayrılmışsa dışarıdan uygulanan potansiyel sonucu elektronların net hareketi gözlenmez. Eğer çok fazla enerji verilirse iletkenlik bandına geçiş olur. Bu tür olaylarda, yarıiletken ya da yalıtkan malzemelerde olur.

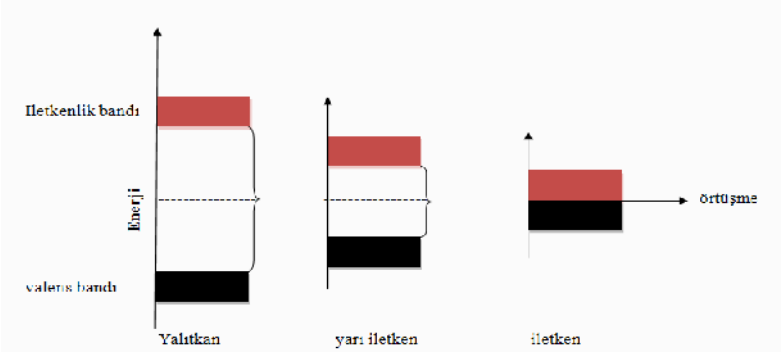
Klasik band teorisine göre değerlik bandı ile iletkenlik bandı arasındaki enerji boşluğuna band aralığı denir (Şekil 1.6).



Şekil 1.6 : Polimer moleküllerinde bağ ve karşı bağ orbitallerinin oluşumu (Saçak 2002)

Konvansiyonel materyallerin elektriksel özellikleri bantların nasıl dolduğuna bağlıdır. Bantlar tamamen dolu ya da boş olduğu zaman iletkenlik elde edilemez. Bant aralığı darsa, oda sıcaklığında, valens banttan iletkenlik bandına elektronların termal uyarılması iletkenliğe neden olur. Bant aralığı geniş olduğu zaman oda sıcaklığındaki termal enerji elektronları uyarmak için yeterli değildir. İletkenlerde bant aralığı yoktur, valens bandı iletkenlik bandıyla üst üste gelir ve bundan dolayı yüksek iletkenlik oluşur (Freund, 2007).

Nötral konjuge polimerler yarı iletkenler olarak düşünülürler. Bant teorisine göre konjuge polimerler iki ayrı enerji bandı "valens bandını oluşturan en yüksek doldurulmuş elektronik seviyeler ve iletkenlik bandını oluşturan en düşük doldurulmamış seviyeleri" oluştururlar. Valens ve iletkenlik bandı arasındaki fark (bant aralığı) materyalin içsel elektriksel özelliklerini belirler (Bredas, 1985). Değerlik ve iletkenlik bandı arasında boşluk ne kadar büyükse yalıtkanlık özelliği o kadar fazladır. Bu nedenle çoğu polimerler yalıtkandır (Şekil 1.7). Bu teorinin diğer bir kabulünde, elektronların dekolize olarak yapı içerisinde serbest olarak hareket edebildikleri söylenir.



Şekil 1.7:Yalıtkan, yarıiletken ve iletkenin enerji aralığı gösterimi

Çoğu konvansiyonel polimerler birbirinden geniş enerji aralığıyla ayrılan dolu valens bantlarına ya da tamamen boş iletkenlik bantlarına sahiptir. Konjuge

polimerler dar bant aralığına sahiptir ve doplama ile konjuge polimerlerin valens bandından elektron alarak (p-doping) ya da iletkenlik bandına elektron ekleyerek (n-doping) band yapıları değiştirilebilir (Dai,1999).

1.2.2.2.Doping prosesi

Yarıiletken polimerlerin elektriksel iletkenliği, dış kaynak yardımıyla ortama elektronların eklenmesi veya uzaklaştırılması ile sağlanır. Polimer zincirine elektron eklenmesi, elektrokimyasal hücrede indirgenme veya elektron veren moleküllerin ilavesiyle; elektron uzaklaştırılması ise elektrokimyasal yükseltgenme veya elektron alıcı maddelerle polimer molekülünün muamele edilmesi şeklinde gerçekleşir. Yapıdan elektron koparılmasıyla örgüde pozitif yüklü boşluklar oluşturularak yükseltgenmeye karşılık gelen p- türü doping, yapıya elektron verilerek örgüde negatif yüklü bölgeler oluşturularak indirgenmeye karşılık, n-türü doping işlemi gerçekleştirilir ve yarıiletkenlerdeki yaklaşımla elektron ve boşlukların hareketi neticesinde iletkenliğin artması sağlanır.

Yarıiletken materyallerin iletkenlik değeri ise 10^{-5} – 10^{+2} S/cm arasındadır. Oda sıcaklığında iletkenlik değeri 10^{-12} – 10^{-5} S/cm arasında olan materyaller yarıiletken davranış gösterirler. İletkenlik seviyeleri düşük olduğu için elektronik cihazlarda kullanılamazlar.

Kimyasal doping prosesinde sık kullanılan dopontlar ; AsF_5 , I_2 , SbF_5 , $AlCl_3$, $ZrCl_4$, $FeCl_4$, $FeCl_3$, Br_2 , IF_5 , O_2 , NO_2PF_6 NO_2SbF_6 , $(FSO_3)_2$, $MOCl_5$, WCl_6 dır.

Elektrokimyasal doping prosesinde ise yükseltgenme ve indirgenme için gerekli enerji dış voltaj kaynağından sağlanırken, oluşan iyonlaşmış polimerin karşıt iyonu destek elektrolitten sağlanır. Yükseltgenmeyi oluşturmak için uygulanan voltaj pozitif potansiyeldir.

Yükseltgenmiş polimeri daha da yükseltgemek için voltaj yeterli olmazsa elektrokimyasal doping işlemi devam edemez. Doping derecesinin kontrolüyle, yarıiletken bir malzeme metal özelliğinde veya kararlı bir ara ürüne dönüştürülebilir.

Anorganik maddeleri yarıiletken durumuna ulaştırmak için kütlece %10 - %50 aralığında dopant ilave etmek gerekirken, polimeri iletken hale getirmek için ppm

seviyesinde dopant ilave etmek yeterlidir. Polimer için dopant miktarını daha da arttırırsak yüksek iyonik yapı oluşurken işlenebilme güçlüğü ile karsılaşırız (Syed and Dinesan 1991).

Shirakawa ve Ikeda metalik sistemlerle poliasetilenin doplanmasının iletkenliğini 9-13 kat arttırdığını keşfetmişlerdir. Doplama gaz ya da çözelti fazında konjuge polimerin yük transfer aracına (dopant) doğrudan maruz bırakma ile ya da elektrokimyasal yükseltgenme-indirgenme ile gerçekleştirilir.

Poliasetilen AsF_5 ile katkılandığında (kimyasal dop edildiğinde) iletkenliği $10^7 - 10^8$ kat arttırılarak metalik iletkenlik seviyesine çıkarılmıştır (Chiang et al. 1977) ve iletkenliği $1x10^5$ S /cm değerine ulaştırılmıştır (Kaiser 1991).

1.2.2.3. Soliton, polaron ve bipolaron oluşumları:

İletken polimerlerin ortak özelliği konjuge çift bağa sahip olmalarıdır. Bu konjuge sistemin herhangi bir noktasında oluşturulan hata merkezleri bütün sistem tarafından hissedilir. Kimyasal ve elektrokimyasal katkılama ile polimer zinciri üzerinde oluşturulan bu hata merkezlerine "soliton" veya "polaron" denir. Katkılama sonucu ilk olarak çift bağ kırılır ve bunu elektronun polimer zincirinden yükleyene transferi veya polimer zincirine elektron eklemesi takip eder. Bu işlem sırasıyla; yükseltgenmeye karşılık olmak üzere p-tipi doping, indirgenmeye karşılık olmak üzere n-tipi doping olarak isimlendirilir.

$$[PA] + I_2 \rightarrow [PA]^{+x} + x\,I^-_3 \qquad \text{Yükseltgenme (p Tipi)}$$

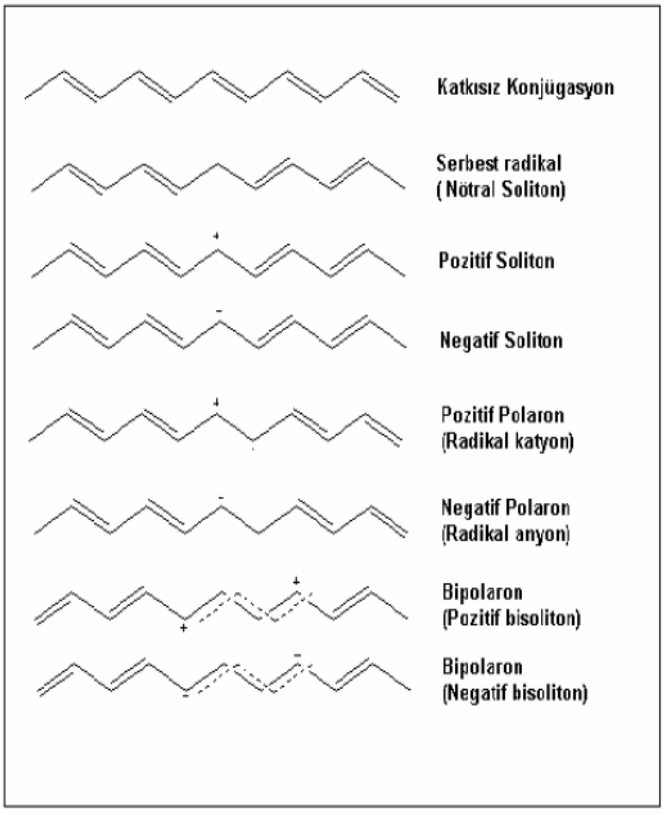
$$[PA] + Na \rightarrow [PA]^{-x} + x\,Na^+ \qquad \text{İndirgenme (n Tipi)}$$

Burada poliasetilen (PA) zincirinin polaron veya soliton olarak adlandırılan bir katyon veya anyon radikalinin oluşumunu gösterir. Aynı zincir üzerine ikinci bir elektron eklenmesiyle çiftleşmemiş elektron içeren bipolaron (negatif bisoliton) yapısını, pozitif polarondan bir elektron koparılması işlemi ile de bipolaron (pozitif bisoliton) yapısını oluşturur. Bipolaron çiftleşmemiş elektron içirmez, ancak band

aralığında bulunan elektronlar, iletkenlik bandı ile kendileri arasındaki düşük enerji düzeyini kolayca geçerek iletkenlik bandına atlayabilir.

Bipolaronlardaki pozitif yüklerin hareketliliğinin yüksek olması nedeniyle iletkenliğe asıl katkıda bulunanların, bipolaronlar olduğu bilinmektedir (Kulukov et al. 2002). Şekil 1.8 de konjugasyon hataları poliasetilen üzerinde gösterilmiştir.

Polimerler iletkenlik özelliğini, doping işlemi ile oluşan soliton, polaron ve bipolaron gibi yapılarla kazanmaktadır. Soliton türü hata merkezlerinde, elektron aktarımı zincir boyunca olur. Bipolaronik hataların ise, bir zincir üzerinden diğerine atladığı belirtilmiştir. Sonuç olarak polimerin yükseltgenme seviyesi ne derece artarsa, iletkenlik de o derece artacaktır.



Şekil 1.8 : Poliasetilende katkılama ile oluşan hata merkezleri (Karayünlü 2002)

1.2.2.4. Hopping süreci

İletken polimerlerde taşıyıcı hareketi elektriksel iletkenliğin ana sebebidir. Yük taşıyıcıların hareket yeteneği moleküler ve atomik seviyelerde örtüşme derecesi artıyorken sınırlandırılabilir. Elektronik haller artarak lokalize oluyorken parçacıkların taşınımı hopping süreciyle gerçekleşir. Hopping süreci potansiyel taşıyıcıları üretir. Taşıyıcı hareketi için üç tip taşınım mevcuttur: tek zincir ya da moleküler içi taşınım, zincir arası taşınım ve parçacık arası taşınım (Mott, 1979). Zincir arası taşınım polimerin efektif konjugasyonuna bağlıdır, zincir arası atlama polimer moleküllerinin yığılmasıyla belirlenir.

1.3.İletken Polimerlerin Sentezi

İletken polimerler kimyasal polimerizasyon, elektrokimyasal polimerizasyon, fotokimyasal polimerizasyon, metatez polimerizasyon, yoğun emülsiyon polimerizasyonu, katılma polimerizasyonu, katı hal polimerizasyonu, plazma polimerizasyonu, piroliz, çözünebilir başlatıcılı polimer hazırlanması tekniklerinin biri ile sentezlenebilirler.

İletken polimerler aşağıdaki yöntemlerle sentezlenebilir.

1.3.1. Piroliz

Bu yöntemin temeli, oksijensiz ortamda ısı verilen polimerin yapısında bulunan heteroatomların (halojenler, oksijenler, azot v.b.) uzaklaştırılarak aromatik yapıların oluşturulmasıdır (Grossie and Micheill 1958). Bu teknik sayesinde, yük taşıyıcılarının hareketliliği, serbest radikal oluşumu ile yük taşıyıcılarının sayısı artmaktadır.

Bu serbest radikaller, anyonik ya da katyonik yapıları oluşturmak için elektron alıcı yada verici etki gösterebilirler. Oluşan polimer örneklerin yapısı, piroliz prosesinin gerçekleştiği ortamın şartlarına bağlıdır.

Polimer hidrolizinin ürünü piroliz koşullarını kapsayan sabit polimerin doğası ve şekline bağlı olarak film, toz ya da lif olabilir (Kumar, 1998).

1.3.2. Katalitik polimerizasyon

1977 yılında Shirakawa ve çalışma grubu poliasetilen üretiminde Ziegler – Natta katalizörlerini kullanmışlardır (Shirakawa 1977). Bu katalizörler periyodik cetvelde I, III. sıradaki metallerin organometalik bileşikleri ve IV, VIII. sıradaki geçiş metallerinin birlikte kullanıldığı sistemlerdir. Burada geçiş metali bileşikleri katalizör, organometalik bileşikler kokatalizör olarak ifade edilir. Ziegler - Natta polimerizasyonu başlatır ve tekrarlanan monomerlerin aynı konfügürasyonda kalmasını sağlar.

1.3.3. Kimyasal polimerizasyon

İletken polimerlerin kimyasal sentezi, monomerin uygun bir çözücüde çözülerek, katalizör eşliğinde, bir yükseltgenme veya indirgenme aracı kullanılarak uygun sıcaklık ve basınç altında gerçekleşir. Konjuge polimerlerin bütün sınıfları bu teknikle sentezlenebilir.

Kimyasal yöntemle polimer sentezinde uygun dopant maddesi ve katalizör kullanılması önemlidir. Çözücü olarak metanol doping maddesi olarak $FeCl_3$ kullanılarak pirolün kimyasal polimeri hazırlanmış ve yapılan ölçümler sonucu iletkenliğinin 190 S cm^{-1}'e ulaştığı görülmüştür (Machida et al. 1989).

Toshima ve Hara 1995 yılında yaptığı çalışma ile şöyle bir kanıya varmışlardır: Poli (p - fenilen) katalizör olarak lityum bileşikleri, dopant olarak AsF_5 kullanılarak

sentezlendiğinde iletkendir. $AlCl_3$ katalizör, $CuCl_2$ katkılama maddesi olarak kullanıldığında sentezlenen poli (p - fenilen) iletken özelliğini kaybetmektedir (Toshima and Hara 1995).

1.3.4. Elektrokimyasal polimerizasyon

Bu yöntemle, elektrokimyasal polimerizasyon için iki elektrotlu elektroliz hücresi veya üç elektrotlu elektroliz hücresi kullanılmaktadır. Çalışma, karşıt ve referans elektrotlara sahip olan üç elektrotlu hücrede monomer uygun bir çözücü ve destek elektrolitle beraber polimerleşme hücresine konularak yapılan elektroliz sonucunda elektrot yüzeyinde film tabakası olarak ya da çözeltide polimer elde edilmektedir.

Elektrokimyasal polimerizasyon potansiyometrik olarak uygun bir güç sağlanması (potansiyo galvanostat) kullanılarak gerçekleştirilebilir. Genellikle, potansiyostatik koşullar ince filmler elde etmek için galvanostatik koşullar kalın filmler elde etmek için önerilirler.

Monomerin indirgenmesi veya yükseltgenmesi ile oluşan radikal anyon veya radikal katyon zinciri büyümekte ve bunlar iletken polimer zinciri oluşturmaktadır. Bu yöntemde monomerin yükseltgenme veya indirgenme potansiyelinde çözücü, destek elektrolit ve elektrotlarla reaksiyon vermemesine dikkat edilmelidir. Elektrolit seçilirken yükseltgenme potansiyeli dikkate alınmalıdır ve anyonların yükseltgenme potansiyeli kullanılan monomerlerin yükseltgenme potansiyelinden büyük olmalıdır. Eşit ya da düşük olursa elektrolit anyonları reaksiyona girer ve mekanizma dolayısıyla ürün, değişir. Asetonitril ve propilenkarbonat susuz ortamda gerçekleştirilen elektrokimyasal proseslerde en çok tercih edilen çözücülerdir. Bunun sebebi, yükseltgenme ve indirgenme olaylarına gösterdikleri direnç ile dielektrik sabitlerinin yüksek olmasıdır.

Endüstride yüksek verim ve düşük maliyet nedeniyle kimyasal yöntem tercih edilir. Ancak burada oluşan ürün, birtakım safsızlık içerir. Oysa elektrokimyasal proseste, oluşan ürün safsızlık içermemektedir. Bu yüzden iletken polimerlerin

sentezinde elektrokimyasal polimerzasyon kimyasal yönteme göre daha çok tercih edilir. Bunun en önemli nedenleri film kalınlığı ve morfolojisinin daha iyi kontrolü ve homojen polimerlerin oluşumudur. Ayrıca polimerizasyonun oda sıcaklığında gerçekleştirilebilmesi, polimerik örneklerin elektrot yüzeyinde oluşması, doping prosesi ve polimerizasyonun aynı anda yürümesi, istenilen dopantın kullanılabilir oluşu ve potansiyel kontrolü ile kopolimer oluşumuna izin vermesidir. Elektrokimyasal polimerizasyon elektroliz ve dönüşümlü voltametri (CV) teknikleri kullanılarak gerçekleştirilir.

Kimyasal başlatıcılara göre elektrot potansiyelinin monomeri daha çok etkilemesi nedeniyle, kimyasal sentezde aktivasyonu mümkün olmayan keton, aldehit gibi monomerlerin elektrot potansiyeli ile kolayca aktifleştirilebilmesi, çözünmeyen iletken polimerlerin, UV, IR, Raman, ESR gibi yöntemlerle karakterizasyonuna imkân sağlaması nedeniylede, tercih edilen elektrokimyasal polimerizasyondur.

1.4. Elektrokromizm

Elektrokromizm kelimesi elektro (elektrik) ve kromizm (renk)'in bileşimidir. Elektrokromizm, elektroaktif bir türün elektron transferi ya da redoks süreciyle materyalin renginde değişim geçirmesi olayıdır. Tersinir bir süreçtir (Bamfield, 2001).

Farklı renkler arasında elektrokimyasal olarak değişebilen materyaller elektrokromik materyaller olarak adlandırılırlar. Elektrokromizm redoks halleri arasında değişen farklı görünür bölge elektronik absorpsiyon bantlarının üretiminden kaynaklanır (Garcıa-Canadas, 2006).

Polipirol, politiyofen, polianilin gibi iletken polimerler elektrokromik özellik gösterirler. Kolay işlenebilirliği, hızlı cevap zamanı ve yüksek optik kontrastı ve çok renkli elektrokromlar oluşturmak için yapılarını modifiye etme yeteneklerinden dolayı konjuge polimerler önemlidirler (Argun, 2004) .

İletken polimerler görünür, yakın kızıl ötesi, kızıl ötesi ve mikrodalga spektral bölgelerde güçlü elektrokromizm gösterirler (Chandrasekhar, 2005).

Elektrokromik materyal alanında konjuge polimerlerin muhteşem özelliklerinden biri polimer yapısının modifikasyonu ile elektrokromik özelliklerini uygun hale getirme yeteneğidir. Bant aralığının kontrolüyle polimerin doplanmış ve nötral hallerinde elde edilebilir renk halleri değişebilmektedir

Elektrokromizm, bir materyale farklı potansiyeller uygulandığında meydana gelen tersinir optik değişimleridir. Bu optik değişiklikler bir renkten başka bir renge, açık renk tonundan daha koyu renk tonunda veya geçirgen bir halden farklı renkler arasında gözlemlenebilir. Elektrokromik materyalde renk değişimi olabilmesi için bir veya daha fazla redoks kademesine sahip olması gerekmektedir. Bu tür maddelere polielektrokromik malzemeler denmektedir. Metal kompleksleri, metal oksitler ve iletken polimerler elektrokromik malzeme olarak kullanabilirler. İletken polimerlerin, kolay işlenebilir olmaları, yüksek optik kontrasta sahip olmaları ve kısa değişim aralığına (switching zamanı) sahip olmaları elektrokromik çalışmalarında daha çok tercih edilmelerine olanak sağlamaktadır.

1.5.Optik Zıtlık ve Değişim (Switching) Zamanı

Elektrokimyasal cevap çalışmaları polimerin tekrarlanan indirgenme ve yükseltgenmeleri esnasında polimerin elektrokromik özelliklerini inceler. Optik zıtlık bir polimerin indirgenme ve yükseltgenme halleri arasındaki yüzde geçirgenliğin farkıdır. Yüzde geçirgenlik (%T), optik zıtlığın en yüksek olduğu dalga boyunda hesaplanır.

Cevap zamanı aralığı, iletken polimerleri indirmeleri ve yükseltgenmeleri esnasında oluşan optik değişimleri gözlemlemek için gerekli olan zaman aralığı olarak tanımlanır Her bir uygulama için istenilen cevap aralığı süresi farklıdır. Buna örnek olarak TV ve benzeri görüntüleme cihazları için cevap aralığı milisaniyeler ile

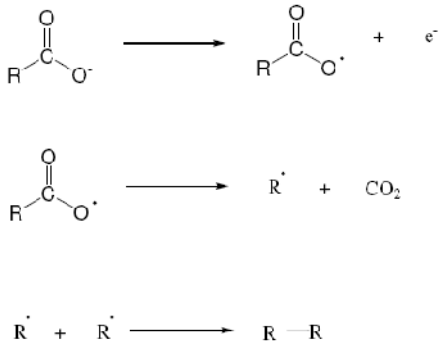
sınırlı iken bir ofisin camlarının ısı kontrollü polimer film ile kaplanmasında kullanılan filmin cevap süresi bir kaç dakikaya kadar uzayabilir.

1.6.Elektrokimyasal Reaksiyon Mekanizmaları

Elektrokimyasal polimerizasyon serbest radikal başlama, katyonik başlama ve anyonik başlama olmak üzere üç farklı mekanizma üzerinden ilerlemektedir.

1.6.1. Serbest radikal başlama

Bu reaksiyonda, karboksilat anyonlarının elektrolizi ile hücrenin anot kısmında radikaller meydana gelir. Meydana gelen açiloksi radikali karbondioksit kaybederek alkil radikalini verir. Bu alkil radikallerde dimerik ürünler oluşturur.



Alkil radikalleri olefinik bileşiklerin polimerizasyonunu başlatabilir. İlk olarak 1849 yılında gerçekleştirilmiş ve Kolbe reaksiyonu olarak adlandırılmıştır.

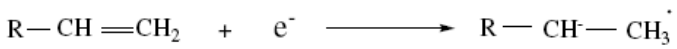
1.6.2. Anyonik başlama

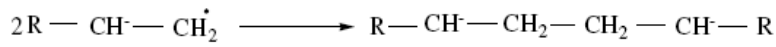
Bu mekanizmada katyonik başlamadaki gibi iki şekilde gerçekleşmektedir.

- Doğrudan Anyonik Başlama
- Dolaylı Anyonik Başlama

1.6.2.1. Doğrudan anyonik başlama

Elektroinert özellikteki elektrolit içeren polimerizasyon reaksiyonu Tetraalkil amonyum tuzlarının reaksiyonu gibi kendiliğinden başlar. Monomerin indirgenme potansiyeli, elektroinert elektrolitlerden daha az katodik ise, monomer kolayca indirgenir. Doğrudan gerçeklesen polimerizasyon mekanizması aşağıda gösterilmiştir.



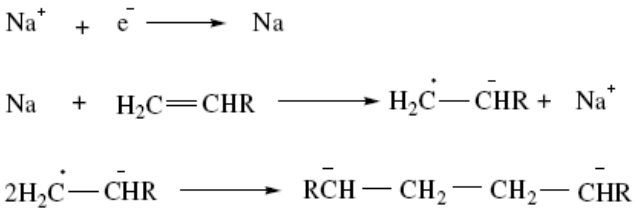


Radikal anyon oluşturmak için, katottan monomerin en düşük seviyedeki boş molekül
orbitaline elektron doğrudan transfer edilir.

1.6.2.2. Dolaylı anyonik başlama

Sodyum tuzlarının elektrolit olarak kullanılan polimerizasyon reaksiyonunda monomer

kolayca indirgenir. Bu reaksiyonun başlaması aşağıdaki mekanizmaya göre gerçekleşir.



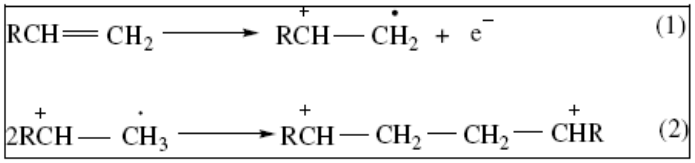
Bu mekanizmanın ilk basamağında kullanılan sodyum metali polimerizasyonu başlatır ve polimerizasyon sırasında oluşan radikal anyonlar ve dianyonların büyümesi ile polimer oluşur.

1.6.3. Katyonik başlama

Bu mekanizma iki farklı şekilde gerçekleştirilebilir.

- Doğrudan Katyonik Başlama
- Dolaylı Katyonik Başlama

1.6.3.1. Doğrudan katyonik başlama

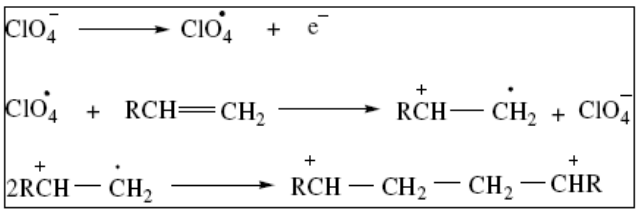


Bu polimerizasyonda elektrolitin yükseltgenme potansiyeli monomerin yükseltgenme potansiyelinden büyük olmalıdır. Monomer elektron vererek önce radikal katyona (1), ardından ikinci elektronunu vererek dikatyon (2) durumuna

geçerek polimerizasyonu başlatırlar. Bu proseste elektron transferi monomerin en dışında bulunan molekül orbitalinde doğrudan gerçekleşir.

1.6.3.2. Dolaylı katyonik başlama

Dolaylı katyonik baslama mekanizmasında monomerler yükseltgenme potansiyeli elektrolitinkinden yüksek olmalıdır. Bu şekilde önce radikal katyon oluşumu gerçekleşecek
ardından dikatyonların büyümesi ile zincir büyüyecektir.



Çoğunlukla tasarlanan mekanizmalar anilinin katyon radikaline yükseltgenmesi ile başlar. Katyon radikal oluşum basamağı reaksiyonun yavaş basamağıdır. Polimerin büyümesi; büyüyen polimerin yükseltgenmesi, aniline kapling ve deprotonasyonun tekrarlanan çevrimi ile sürer. Üç benzenoid halkalı Emeraldin baz ve dört benzenoid halkalı lökoemeraldin baz (LB) arasındaki iç dönüşümler Şekil 2.10'da verilmiştir. Ayrıca baz ve iletken tuz arasındaki iç dönüşümlerde verilmiştir.

1.7.İletken Polimerlerin Kullanım Alanları

Elektrokimyasal özelliklerinden dolayı iletken polimerler çeşitli alanlarda kullanılmaya başlanmıştır.

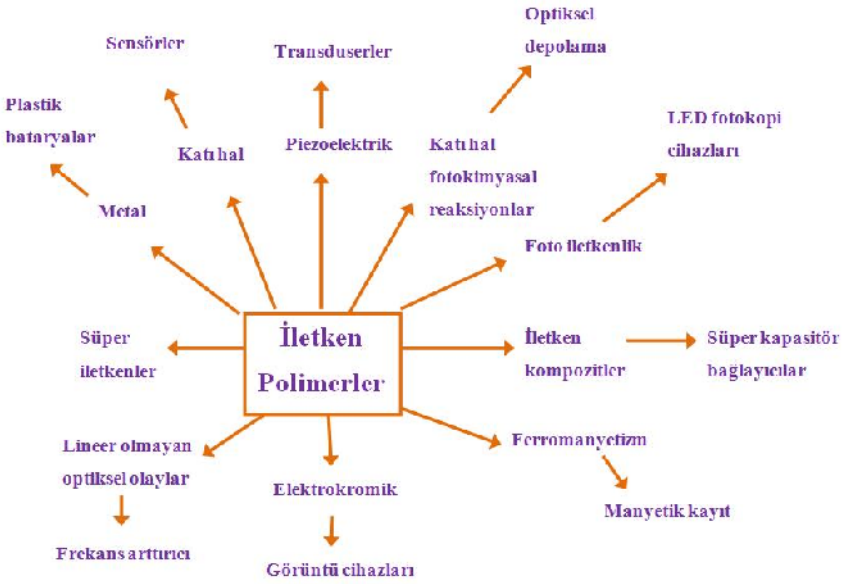
PPy filmleri metallerin korozyona karşı korunmasında kullanılmaktadır. Garcia et al. % 3 lük NaCl içine batırılmış demir yüzeyleri korumak için Fe_3O_4 ve Fe_2O_3 partikülleri içeren filmler ile çalımsalar yapmıştır. Demiroksit parçacıklarının kuvvetli oksidasyon gücünün PPy kaplı metallerin paslanma dayanımını önemli ölçüde arttırdığını ve metalik demiri indirgenmiş durumda tutarak PPy nin pasif ve yükseltgenmiş halini koruduğunu önermişlerdir (Tietje– Girault et al. 2007). Son yıllarda birçok araştırma grubu PPy ve PAn ve diğer iletken polimerlerin anti - korozyon aktivitesi üzerinde çalışmıştır (Ferreira et al.). Çalışmalar yumuşak çelik üzerinde elektrokimyasal olarak polimerleşen PPy kaplamaların çok iyi korozyon koruyucu etkileri olduğunu göstermiştir (Idla et al. 1999). PAn filmler elektrokromik aletlerin yapımında tercih edilir (Motheo et al. 2004, Gang et al. 2005). Çünkü PAn filmlerinin yükseltgenme ve indirgenme durumunda özellikleri değişmektedir. Yükseltgenme durumunda renkli hale gelirken indirgendiğinde optikçe saydam duruma gelmektedir.

Fotokimyasal hücrelerin yapımında da iletken polimerler kullanılabilmektedir. Bu hücreler güneş enerjisini kimyasal ya da elektrik enerjisine çevirmektedir. Bu hücrelerde kullanılan yarı iletken foto anotların üretiminde kullanılmaktadır (Sarı and Talu 1998).

İletken / geçirgen PAn nanoparçacıkları, kontrollü ilaç salınımı için potansiyel araç olarak (Kan et al. 2006) yapay kas teknolojisinde; antistatik kaplamalar yapımında ışık yayan diyotlarda (Motheo et al. 2004) kullanılırken mikro yapılı PPy reaktörlerde, erişim düzeneklerinde ve mikro aletlerin üretilmesinde kullanılmaktadır (Shi et al. 2004).

Polianilin sentez maddesi olan anilin, kaynama noktası 184,4 C°, erime noktası -6,3 C° (101,3 kPa) olan basit aromatik aminlerdendir. Zayıf bir baz olan anilindeki azot atomu, bağ elektronlarını kendine çekerek halkayı aktif duruma getirmektedir.

Polianilin ilk olarak 1834 yılında Runge tarafından sentezlenmiş ve yapısından dolayı Fritzche tarafından, anilin siyahı olarak adlandırılmıştır. Polianilin teknik uygulamalar açısından iyi dayanımı (Motheo et al. 2004), kimyasal kararlılığı (Reynaud et al. 2005), hazırlanmasındaki kolaylığı (Gang et al. 2005), mekanik ve termal özelliğinin son derece iyi olması (Dimitriev 2003) nedeniyle gündemde olan polimerdir. İletken polimerlerin kullanım alanları Kumar tarafından düzenlenmiş ve Şekil 1.9 da gösterilmiştir.



Şekil 1.9 : İletken polimerlerin teknolojik uygulamaları (KUMAR, 1998)

Bir çalışmada PANI ve Pt NP nin tabaka tabaka elektrobiriktirme prosesine dayanan yeni nanokompozit materyal sentezlenmiştir. Metanolün oksidasyonu için madde katalitik özellikleri çalışılmıştır. Metanol oksidasyonu için PANI ve Pt NP arasındaki güçlü sinerjik katalitik davranışlar gösterilmiştir. Bileşiğin katalitik

aktivitesinin sadece tabaka sayısına değil daha çok en dıştaki tabakanın özelliğine bağlı olduğu saptanmıştır (Palmero ve ark., 2009).

Bir başka çalışmada yüksek kontrast tamamlayıcı ECD; POSS-PANI ve amorf WO_3 ile elektrokromik tamamlayıcı tabakalar olarak üretilmiştir. Spektroelektrokimyasal ve CE çalışmaları POSS-PANI / WO_3 cihazının PANI / WO_3 ye göre daha yüksek CE ve kontrasta sahip olduğu tesbit edilmiştir (Zhang ve ark., 2009).

Farklı bir çalışmada PANI / SiO_2 kompozit filmi basit in situ elektrobiriktirme yöntemi ile başarılı bir şekilde hazırlanmıştır. Elektrobiriktirme için 50 ml çözelti için en uygun SiO_2 miktarının 42 mg olduğu belirlenmiştir. SiO_2 tanecikleri destekleyici olarak hareket ettikleri için bu durum modifiye elektrodun yüzey alanını artırmıştır. SiO_2 parçacıklarının PANI filmi ile birleştirilmesi sonucu 700 nm deki iletim değişikliği %10.7 den %16.4 e artış gösterdiği tesbit edilmiştir (Chen ve ark., 2009).

Bir çalışmada saydam, iletken ve üniform grafen filmler polianilinin elektrokromik cihazlarında elektrot olarak hazılanmıştır ve kullanılmıştır. Polianilin filmleri grafit ve indium tin oxide (ITO) da benzer elektrokimyasal ve spektroelektrokimyasal özellikler gösterdiği saptanmıştır. Ancak grafen elektrotlar sulu asidik elektrolitlerde ITO dan daha yüksek elektrokimyasal kararlılığa sahiptir. Elektrokromik cihazların grafen elektrotla olan performansları ITO elektrotla kıyaslanırsa daha küçük düşüşler gösterdiği saptanmıştır. 300 döngüden sonra grafen elektrotla çalışılan elektrokromik cihaz ITO ile çalışılan cihaza göre daha büyük optik kontrasta sahip olduğu saptanmıştır (Zhao ve ark., 2009).

Lee ve arkadaşları tarafından yapılan bir çalışmada sitokrom c polianilenin (PANI) ve çok cidarlı karbon nanotüp (MWNT) içeren bir matris içerisine yerleştirilmiştir. İlk olarak, PANI zincirleri elektropolimerizasyon ile MWNT lerin etrafına sarılmıştır. İkinci olarak, PANI zincirleri üzerindeki amin grupları, negatif yüklenmiş sitokrom ları hareketsizleştirmek için gerekli olan pozitif yük miktarı +0.80 V potansiyel uygulanarak oksidasyona uğratılmıştır. ITO/MWNT -g- PANI (o) / cyt c elektrot 0.1 M fosfat tampon çözelti içerisinde bazı redoks pikler gösterirken bu pikler 0.25 V ta pik potansiyel ayrılma sergilemektedir. Elde ettikleri

çalışmalar ITO/MWNT-g-PANI(O)/cyt c, cyt c ile elektrot arasında elektron transfer hızı sabitini (17 s^{-1}) artırdığını göstermiştir (Lee ve ark., 2009).

Shah ve Holze yapmış oldukları çalışmada anilinin POAP kaplı elektrot yüzeyinde elektropolimerizasyonunun POAP ın çok düşük elektriksel iletkenlikte mümkün olduğunu ispatlamışlardır. Ayrıca döngüsel potansiyel altında PANI / POAP kaplı elektrot sadece PANI kaplı elektrota göre daha iyi kararlılığa sahip olduğunu saptamışlardır (Shah ve Holze., 2008).

Ali Parsa ve Sulaiman Ab Ghani'in yapmış olduğu bir çalışmada ise, 2B kalem grafit kompoziti üzerinde fosforik asit içerisinde anilinin oksidatif elektropolimerizasyonu, elektrolitleri destekleyici olarak inorganik tuzlar kullanarak başarılmıştır. Bu tuzlar oluşturulan polianilinin iletkenlik derecesini tayin etmiştir. İletkenlikler sırasına göre: $CaCl_2$ > KCl > $ZnCl_2$> $ZnSO_4$ > $Ca_3(PO4)_2$. 0.06 M $Ca_3(PO_4)_2$ ve 0.2 M $ZnSO_4$ varlığında oluşan polianilinin voltamogramındaki redoks piklerinin 3 çifti 300 mV negatif potansiyele kaymıştır. Kayan pikler tuzların varlığında anyonların türlerinden son derece etkilenmiştir. Tam aksine mevcut katyonların cinsi önemli bir etkiye sahip değildir. Redoks piklerinin negatife kaymasından anilin ve o-fenilendiaminin elektropolimerizasyonunu kolaylaştırmada yararlanılmıştır. Poli(Ani/OPD) kompozitinin oluşumu ise FTIR spektroskopisi yöntemi ile teyit edilmiştir (Ali Parsa ve Sulaiman Ab Ghani, 2008).

Xiu-Hua Zhang ve arkadaşları tarafından yapılan bir çalışmada ise boyaya duyarlı katı hal güneş pillerinin tümü, bir hole transport materyal olarak hücre içerisinde elektrokimyasal olarak polimerleştirilmiş poli o-fenilendiamin (POPD) ve çok duvarlı karbon nanotüpler (MWNTs) kullanılarak üretilmişlerdir. POPD/MWNTs 'in elektrokimyasal davranışları, karbon nanotüplerin ilavesiyle POPD'in elektron değişim verimini açıkça geliştirdiğini göstermiştir. POPD/MWNTs kompozit filmleri boya tutturulan gözenekli TiO_2 üzerine biriktirilmiştir. 0.1 g/L MWNTs'de hazırlanan POPD/MWNTs kompozitleri için oluşturulan düzenekler 479 mV'luk bir açık devre gerilimi ve yalnız POPD'li hücreninkilerden daha yüksek olan % 0,13'lük toplam dönüşüm verimi ile 0.572 mA/cm^2 olan bir kısa-devre akım yoğunluğu ile bir fotocevap göstermiştir. (I_{SC} = 0.275 mA/cm^2, V_{OC} = 462 mV, FF = 0.35, η = 0.04%) (Xiu-Hua Zhang ve ark., 2008).

POPD ile modifiye edilen platin elektrotta oksijenin elektrokimyasal indirgenmesi incelenmiştir. 100 nm çapındaki platin parçacıkları polimer matriksi üzerinde biriktirilmiştir. Latin biriktirilmesi 3,9-175 (mu) g/cm^2 arasında değiştirilmiştir. Platin biriktirilmiş elektrodun etkisini görebilmek için deneyler temiz Pt elektrotta ve Pt parçacıkları biriktirilmiş Pt elektrodlarda yapılmıştır. Filmler AFM ile karakterize edilmiş. Dönen disk elektroda yapılan deneyler sonucunda oksijenin tek adımda 4 elektronlu indirgendiği bulunmuştur (Gajendran ve ark., 2007).

Bir diğer çalışmada poli o-fenilendiamin ince filmleri oda sıcaklığında iyonik bir sıvı (IL) olan N-bütil-N-metilpirolidinyum (nonaflorobütanesülfonil)-(triflorometanesülfonil)imid ($PYR_{14}IM_{14}$) içerisinde platin elektrot yüzeyinde elektrokimyasal olarak sentezlenmiştir. Polimer filmleri elektrokimyasal analizler ile yeniden tanımlanmış ve sonuçlar geleneksel sulu sülfürik asit çözeltisinde elde edilenler ile karşılaştırılmıştır. Platin üzerine daha iyi bir tutunma gösteren IL-temelli elektrolit içerisinde elde edilen polimer filmler iyi bir tutunma göstermiştir ve polimer filmlerinin seçiciliklerinin iyi olmasından ötürü biyosensörleri gerçekleştirmede çekici görülmüş ve biyosensör uygulamalarında oldukça tatmin edici çalışmalar sağlanmıştır (D. Zane ve ark., 2007).

Zhi ve çalışma grubu, ferrosen perklorat varlığında ve yokluğunda elektrokimyasal polimerizasyonla hazırlanan polianilinin elektrokimyasal özellikleri incelemişlerdir. Atomik absorpsiyon spektrometresi ve FTIR spektrumları ile elde edilen sonuçların değerlendirilmesi sonucunda ferrosen perkloratın PAn'e doplandığını tahmin etmişlerdir. Yüksek pH'larda PAnFc filminin PAn'e göre elektroktrokimyasal aktivitesinin daha iyi olduğunu dönüşümlü voltametri ile göstermişlerdir. PAnFc filmi ile modifiye edilmiş platin elektrodun askorbik asidin yükseltgenmesini etkili bir şekilde katalizlediği ve bu elektrotların askorbik asit tayininde kullanılabileceğini ifade etmişlerdir. Ferrosen perkloratın elektrokimyasal ve katalitik aktiviteyi artırmada önemli rol oynadığını bulmuşlardır. Ayrıca ferrosen perkloratın, anilinin elektrokimyasal polimerizasyon hızını artırmada önemli rol oynadığını göstermişlerdir (Zhi ve ark., 2006).

Chao ve çalışma grubu, ana zincirde oligoanilin ve ferrosen birimlerine sahip poliamit yapısında yeni bir elektroaktif polimer sentezlemişlerdir. Bu polimerin spektroskopik özellikleri ve elektrokimyasal davranışı UV-VIS spektroskopi ve

dönüşümlü voltametri teknikleri ile çalışılmıştır. Dönüşümlü voltametri sonuçları tersinir elektrokimyasal özellikleri ve polianilinden farklı olarak dört ayrı yükseltgenme halinin gerçekleştiğini göstermiştir. Elektriksel iletkenliği ise, oda sıcaklığında $7,6x10^{-7}$ S cm^{-1} olarak bulmuşlardır (Chao ve ark., 2006).

Wang ve çalışma grubu yaptıkları çalışmada ferrosen grupları içeren bir dizi imin bileşiği sentezlemişler ve bu imin bileşiklerini $NaBH_4$ ve $Na(CN)BH_3$ gibi indirgenlerle başarılı bir şekilde indirgeyerek amin bileşiklerini elde etmişlerdir (Wang ve ark., 2006).

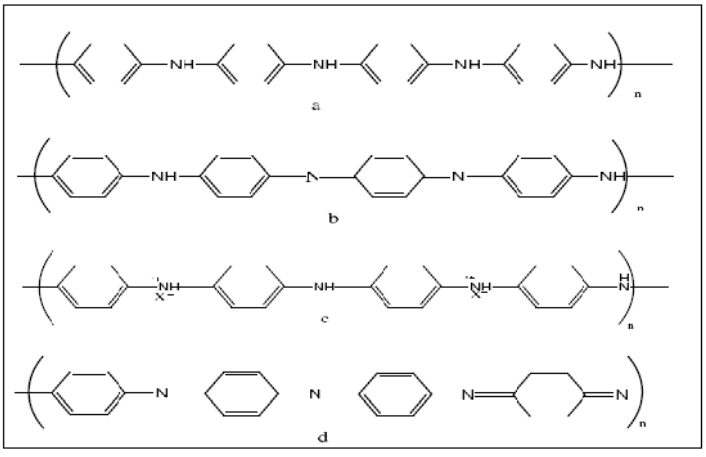
Kim ve çalışma grubunun yaptıkları bir çalışmada ise, polianyon olarak poli(anilin-N-bütilsülfonat)lar (PANBUS) ve karşıt anyon olarak vinil benzil dimetil alkil amonyum klorür (VBDA) ve polianilin kullanılarak tabaka–tabaka biriktirme tekniği ile nanoyapı kontrollü elektrokromik çoklu tabaka filmleri oluşturmuşlardır. İndiyum kalay oksit substratı üzerindeki çoklu tabaka filmlerinin optik davranışlarını UV-VIS spektroskopisi ile incelenmiştir. Elektrokromik cevabın VBDA'nın alkil zincirinin uzunluğuna bağlı olduğu bulunmuştur. Kısa alkil zincir uzunluğuna sahip VBDA'dan hazırlanan elektrokromik filmlerde yüksek renk kontrastı gözlemişlerdir (Kim ve ark., 2006).

Yang ve çalışma grubunun yaptıkları bir çalışmada ise, 3-trimetoksisilanilpropil-N-anilin (TMSPA) ile 2,5-dimetoksianilinin(DMA), TMSPA' nın farklı besleme hızları için elektrokimyasal kopolimerizasyonu dönüşümlü voltametri tekniği kullanılarak yapılmıştır. TMSPA-DMA kopolimerimerinin birikme hızı PTMSPA'dan daha yüksek, PDMA'dan ise daha düşüktür. (TMSPA-ko-DMA) filmi iletken film olarak indiyum kalay oksit (ITO) elektrotda elektrokimyasal polimerizasyonla biriktirilmiş ve elektrokromik cihazda elektrot olarak kullanılmıştır. Poli(3,4-etilendioksitiyofen):poli(4-sitirensülfonat) (PEDOT:PPS) ITO elektrot üzerine spin-kaplama yapılarak diğer bir elektrot olarak hazırlanmıştır. Karboksil-bütadien-akrilonitril (CTBN) $LiClO_4$ ile karıştırılarak hazırlanan elektrot katı polimer elektrot olarak kullanılmıştır. Toplam katı elektrokromik cihaz: ITO│P(TMSPA-ko-DMA) ││$LiClO_4$-LiClO4-CTBN││PEDOT:PSS│ITO. Her bir elektrodun ve cihazın optik kontrastı (ΔT, %) UV-VIS spektoelektrokimyasal çalışmalar yapılarak tanımlanmıştır. Bu cihaz için renk değişimi +1,5 V ve -1,5 V

arasında potansiyel değişimi yapılarak ΔT'in kararlılığı geliştirilmiştir. Cihaz -1,5 V'da açık sarı ve +1,5 V'da mavi renk gösterdiği bulunmuştur (Yang ve ark., 2006).

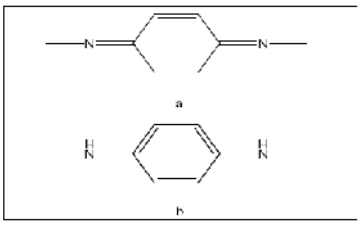
Munoz tarafından yapılan bir çalışmada polianilin (PANI) iletken polimerinin elektrosentezi yeni bir elektrokimyasal akış hücresinde yapılarak, karakterizasyonu ve reaksiyon mekanizması farklı bir bakış açısıyla aydınlatılmıştır. Anilinin elektrokimyasal kopolimerizasyonu ilk kez akış şartlarında yapılmıştır. Beslenen monomer çözeltisinin akış hızının, elektropolimerizasyon işlemi üzerine etkisi araştırılmış ve bunun sonucunda oluşan polimerin elektrokromik özelliklerindeki değişimler incelenmiştir (Munoz ve ark., 2006).

Aromatik halka ve heteroatomlara sahip, elektriksel iletkenlik, çevresel stabiliteleri ve ilginç redoks özellikleri nedeniyle polianilin, çoğu araştırmaya konu olmuştur. Polianilinin tamamen okside olmuş pernigranilinden (PNA, tamamen kinoid imine birimlerinden oluşan) lökomeroldine (LM, tamamen benzonoid amin birimlerinden oluşan) kadar çeşitli oksidasyon hallerinde bulunmaktadırlar. % 50 okside olmuş durumuna emeraldin (EM), % 75 okside olmuş durumuna (bir amin birimine karşı üç imin biriminden oluşan) nigranilin (NA) denilir
(Kanget al. 2001) (Şekil 1.10).



Şekil 1.10 : a) Lökomeraldin b) Emeraldin c) Emeraldin tuzu d) Pernigralinin (Gang et al. 2005)

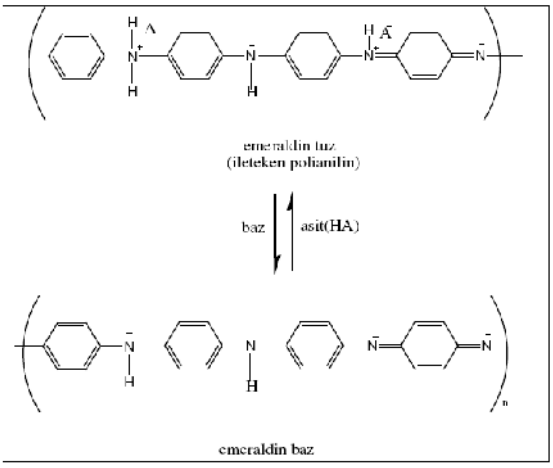
Yükseltgenme ürünü pernigranilinde görüldügü gibi, benzenoid ve kinoid halkalarını içermektedir (Şekil 1.11).



Şekil 1.11 a) Kinoid halkası b) Benzen halkası

10^{-12} S /cm düzeyindeki iletkenlik ile yalıtkan durumundaki polianilin nötr durumdadır. Oksidasyon ve indirgenme ile iletken hale getirilebilmektedir. Emeraldin tabanının protonlaşması iletkenliğin birkaç derece artmasına neden olmaktadır (Gang et al. 2005). Dopinge uğramamış lökomeraldin, emeraldin, pernigranilin yasındaki PAn'nin, yalıtkan olduğu ifade edilmiştir (Metveeva 1996). Kısmen yükseltgenmiş ve doplanmış durumda yüksek iletkenliğe sahiptir. İletken polianiline emeraldin tuzu adı verilmektedir. Emeraldin tuzu uygun bir bazla undop edildiğinde iletkenliğini kaybederek emeraldin bazına (nigranilin) dönüşür (Şekil 1.12) (Saçak 2002).

Polianilinde önemli olan noktalardan biri de oluşan emeraldin tuzunun yeni bir doping tipi sonucu, yoğun bir yük delokalizasyonu ve simetrik konjuge yapıya sahip olmasıdır. Bu nedenle, p-tipi dopingi ile gerçekleşen yükseltgenme diğer bütün iletken sistemlerden farklıdır. Polianilindeki elektronik durumun tekrarlanan birim başına, hem elektron hem de proton sayısını değiştirmekle kontrol edilebilir oluşu, bu ayrıcalığın nedenidir.



Şekil 1.12 : İletken polianilin olan emeraldin tuzu, bazlarla işlemden geçirildiğinde iletkenliğini kaybederek emeraldin bazına dönüşür. A-, dopant anyonunu gösterir

Polianilin sentezinde polimerizasyon, anilinde halkaya bağlı olan azot atomu üzerinden para pozisyonunda (bas - kuyruk bağlanmaları) büyüyen polimer zinciri ile gerçekleşir.

Polianilin kimyasal ve elektrokimyasal yükseltgenme ile sentezlenebilmektedir. Elde edilen polimer yıkama ve kurutmadan sonra yeşil bir tuz olarak görünen emeraldin tuz formundadır. Elektrokimyasal yükseltgenme de bir elektrot yüzeyinde birikinti olarak üretilebilmektedir. Çözeltide bulunan anyonların doğası, konsantrasyonu elektropolimerizasyon üzerinde ciddi etkilere sahiptir. Farklı anyonların çözeltilerinde elektrokimyasal olarak elde edilen PAn ler arasında morfolojik farklılıklar gözlenmiştir. Eğer anilin ileri yükseltgenme basamaklarına ulaşırsa polimer verimi, iletkenliği düşerken, kompleks ürünler oluşur. Reaksiyon süresi uzatılırsa verim düşmektedir. Sıcaklık değişimi sentezlenen polianilinin elementel içeriğini ve iletkenliğini etkilemektedir. Düşük sıcaklıkta elde edilen polianilinin molekül kütlesi ve iletkenliği yüksek olmaktadır (Motheo et al. 2004).

Bu polimer için kimyasal sentez kolaydır. Fakat yükseltgeyicinin aşırısı, ortamın asitliği, proses süresi ve sıcaklığı çözeltinin iyonik durumu, oluşan polimerin karakterini etkilemektedir (Syed and Dinesan 1991).

Polianilin sulu asidik çözeltilerde sentezlenmektedir (Kang et al. 2001). Sentezlenen PANI nin çözünürlüğünü ve işlenebilirliliğini geliştirmek için alternatif yöntemler tasarlanmıştır. Gong et al. $H_4SiW_{12}O_{40}$ ile -20 °C de uyarılmış PAn'nin havanda parlatılmasıyla katı – hal sentezi bildirilmiştir. Kaner et al anilin tuzu ve oksitleyici (amonyumperoksidisülfat) arasındaki reaksiyonun oda sıcaklığında çözücünün yokluğunda tepkimeye girenlerin bilyeli bir değirmende bir saat öğütülmesi ile çözücüden bağımsız PAn'nin sentezini gerçekleştirmişlerdir (Gang et al. 2005).

PAn'nin bazının güçlü asitlerle reaksiyona girmesiyle iletkenlik 10^{-10} dan 10° S/cm ye yükselir. Bununla birlikte organik asitlerin kullanılması iletken polimerin çözünürlüğünü ve işlenebilirliliğini kontrol etmeye, geliştirmeye olanak sağlamaktadır. PAn'nin kimyasal değişimleri sülfolama ya da bromlama ile gerçekleştirilmektedir. Anilin genellikle metilanilinin, etilanilin, kloranilin, çeşitli bromanilinler, amino benzeoik asit, amino benzen sülfonik asit vb. gibi anilinlerle kopolimerize edilmektedir (Stejskal 2004).

Polianilin polimer ailesinin birçoğunun çözünmezlik ve kaynaşmazlık sorunudur. Bunun üstesinden gelmek için, PAn'nin kolloid sentez yöntemi ortaya konulmuştur. Bu konuda ilk başarılı girişim, 1980'lerde yapıldı. Dedocylbenzenesülfonic (DBSA) asit PAn'nin kararlılığını ve çözünürlülüğünü arttırır. Poly (acrylamide) ya da poly (vinyl pyrrolidone)' in varlığında iyi depolama kararlılığı ve düşük viskozite sebebiyle daha kolay ilerleyiş gösterir.

Stabilizer PAn'nin arka iskeletinin ayrılmaz parçası haline geldiğinde mikro jel biçimini idare eden çapraz bağlar ilerlemenin olası tekniklerini azaltmaktadır (Reynaud et al. 2005).

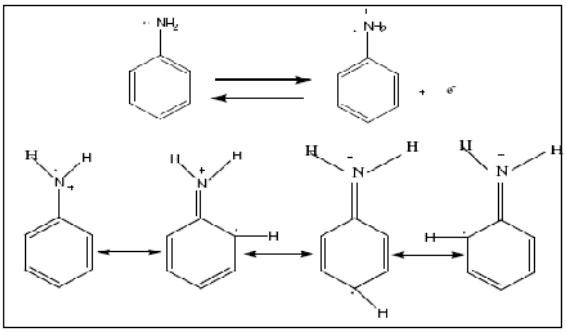
Klorosülfonik asitle, emeraldin tuzlarının direk sülfonasyonlarıyla suda çözünebilen HCl dopantlı iletken polianilin hazırlanmıştır (Takahashi et al. 2002).

Metal iyonlu PAn etkileşimleri biçimli makro moleküler bileşiğin yeni kimyasal ve fiziksel özelliklerini yükseltir. Son zamanlarda PAn birçok ağır metal

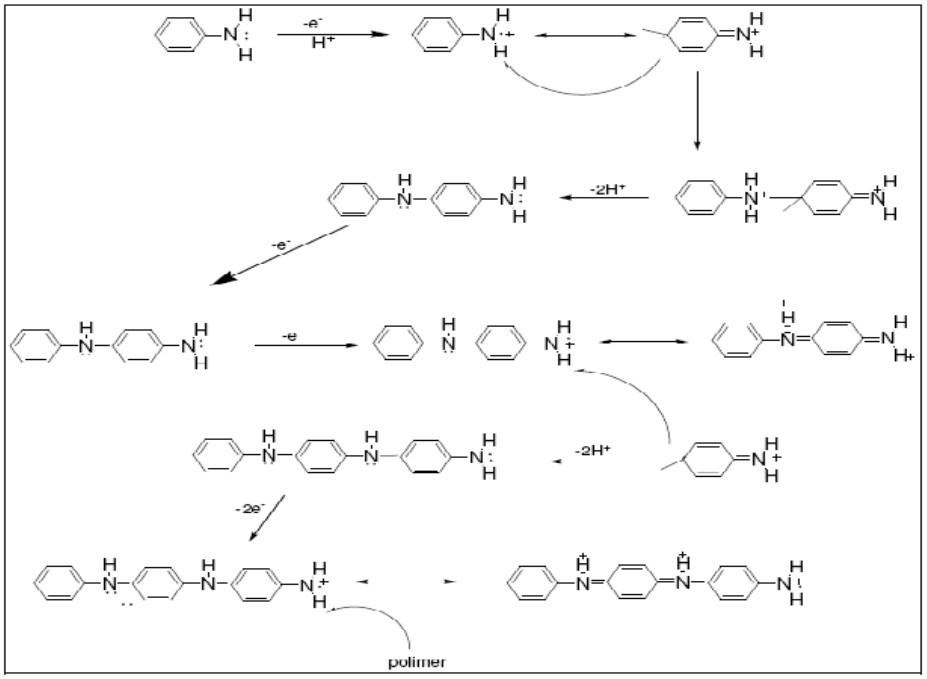
iyonu ve ender olarak oksit katyonlarıyla etkileşime girebileceği rapor edilmiştir (Kan et al. 2006).

Polianilinin elektrokimyasal polimerizasyonunda ilk olarak yükseltgenme ile elektrot yüzeyinde ortam pH sından bağımsız olarak radikal katyon oluşmaktadır ve bu basamak hızı belirleyen basamaktır. Ardından iki radikal katyon birleşimi ile dimer (p-aminodifenilamin) yapı oluşmaktadır. Üçüncü olarak dimerler yükseltgenir ve oluşan radikal katyonlar ortamda bulunan para formundaki anilin radikal katyonları ile birleşir ve zincir uzaması gerçekleşir. Son basamakta ise ortamdaki asit ile doping olayı gerçekleşir (Genies et al. 1985).

Asidik ortamda PAn sentezlenirken anilin aşırı yükseltgendiğinde nitrenyum ($C_6H_5NH^+$) katyonu ara ürün olarak oluşmaktadır. Oluşan nitrenyum yan reaksiyonlara zincir açılmasına ve parakinon oluşumuna neden olmaktadır. Bu da polianilin sentezine negatif olarak yansımaktadır (Pekmez et al. 1992). (Şekil 1.13, 1.14).



Şekil 1.13 : Anilin radikal katyonunun oluşumu ve rezonans sınır formülleri (Syed and Dinesan 1991).

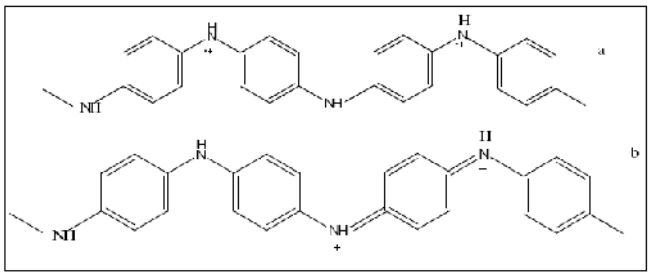


Şekil 1.14 : İletken Polianilinin oluşum mekanizması (Genies et al.1990)

Elektrokimyasal polimerleşmede voltajında sonuç üzerinde etkisi görülmektedir (Motheo et al. 2004). Sulu asidik çözelti ortamında anilinin yükseltgenme potansiyeli 1V civarındadır. Bu potansiyelde elektrolizde anot elektrot yeşil renkli toz halde polianilinle kaplanırken çözelti içinde de polianilin parçaları çözülebilmektedir. Bir dereceye kadar mekanik özellikleri iyileştirilmiş polianilin filmler -0,2 V, 0,8 V arasında yapılacak çok taramalı elektroliz ile elde edilir (Saçak 2002). 0,8 V ile anilin yükseltgenme ürünü verdikten sonra polimerleşme daha düşük potansiyellerde gerçekleşebilmektedir (Sarıçiftçi et al. 1989). Yapılan bir çalışmada anilinin polimerleşmesi için çalışma elektrot potansiyeli H_2SO_4' lü ortamda 0,78 V, $HClO_4$' lü ortamda 0,87 V olarak ayarlanmıştır (Sarı and Talu, 1998).

Başka bir çalışmada ise $HClO_4$' lü ortamda 0,87 V, HCl'li ortamda 0,9 V, H_3PO_4' lü ortamda 0,85 V, H_2SO_4' lü ortamda 0,76 V olarak çalışma elektrot potansiyeli ayarlanmıştır (Tassi and De Paoli 1990).

Polianilinde bipolaron yapı iletkenlikte polarondan daha aktif olarak rol alır. Polimer zincirinde asıl yük taşıyıcı unsurun bipolaron yapı olduğu belirtilmiştir (Şekil 1.15) (Kahal et al. 1997).



Şekil 1.15 : (a) PAn'ın polaron ve (b) bipolaron yapıları

Polianilinin iletkenliği uyarılma derecesi, doplanma derecesi, oksidasyon durumu, parçacık morfolojisi, kristallenme, iç ya da zincir etkileşimler, moleküler ağırlık vs. gibi parametrelere bağlıdır. Zhang et al.

Düşük sıcaklıktaki PAn'nin polimerizasyonunda uzun konjugasyonlu filmler elde edilmiş ve bunların yüksek iletkenliğe sahip olduğu gösterilmiştir (Bhadani 1993). Çoğu polimerde olduğu gibi PAn iletkenliğinde protonlanma (dop edilme) önemli rol oynar. Çünkü polianiline dopantın etkisi diğerlerinden farklıdır. PAn de yük dağılımı simetrik değildir. İletkenlik band merkezlerinde band boşlukları oluşmaz. Halkadaki C ile N bağı elektron dağılımlarına yardımcı olur. Yine PAn de polimerin elektronik yapısı, elektron sayıları veya proton sayılarının değişmesi ile değişebilmektedir (Syed and Dinesan 1991). Bu da PAn'yi diğerlerinden farklı kılmaktadır.

Polianilin tarafından absorblanan nemin, iletkenlikte önemli bir parametre olduğu ifade edilmiştir (Syed and Dinesan 1991). Nem arttıkça iletkenliğin arttığı görülmüştür

2. MATERYAL VE METOD

2.1.Deneylerde Kullanılan Kimyasal Maddeler, Aletler ve Cihazlar

2.1.1. Kimyasal maddeler

Çizelge 2.1: Deneylerde kullanılan kimyasal maddeler

Kullanılan Kimyasal Maddeler	**Temin Edildiği Firma**	**Saflık Dereceleri/%**
m-nitroanilin	Alfa Aesar	%98
Metansülfonilklorür	Merck	%99
Hidroksimetilferrosen	Alfa Aesar	%99.2
Ferrosenkarboksaldehit	Molekula	%99,1
Metilen klorür (CH_2Cl_2)	Sigma-Aldrich	%99
Tetrabütilamonyum hidroksit (TBAOH)	Fluka	%40
Azot gazı	Bursan A.Ş.	%99,99
Metanol (CH_3OH)	Merck	%99

2.1.2. Destek elektrolit

Bu çalışmada destek elektrolit olarak tetra-n-butil amonyum perklorat (TBAP) kullanıldı. TBAP, perklorik asitin (Aldrich) tetra-n-butilamonyum hidroksit (Fluka) (% 40 lık sulu çözeltisi) ile tepkimesi sonucu elde edildi. Destek elektrolit tuzu 1:9 oranında su-etil alkol karışımında kristallendirilerek yüksek vakum altında 120^{o}C'de 12 saat kurutulup azot atmosferinde saklandı.

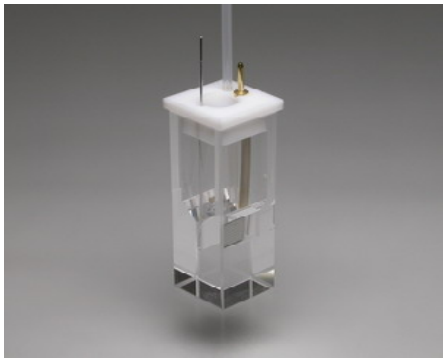
2.1.3. Elektrotlar

Elektrokimyasal deneylerde, çalışma elektrotu olarak Pt disk (A=7.85x10-3 cm^2), referans elektrodu olarak Ag/AgCl ve karşıt elektrot olarak Pt tel elektrot kullanıldı. Çalışma elektrotu olarak Pt disk elektrot her çalışmadan önce BASi elektrot temizleme kiti kullanılarak prosedüre uygun olarak temizlenip kullanılacak çözücüyle de yıkanıp kurutulduktan sonra kullanılmıştır. FTIR ve UV spektroskopisi ile incelenecek örneklerin hazırlanmasında ise çalışma elektrotu olarak 7x50x0,7 mm SiO_2 pasifleştirilmiş tek yüzeyi kaplı CG-411N-CUV nolu ITO (R_S=4-8Ω) elektrot kullanıldı. Bu elektrot kullanılmadan önce ultrasonik banyoda önce metanolde sonra çalışılacak çözücüsü içersinde dispers edildi ve daha sonra çalışılacak çözücüye daldırılıp kurutulduktan sonra kullanıldı.

2.1.4. Kullanılan cihazlar

ITO elektrotta elde edilen polimer örneklerinin FTIR spektrumları Perkin Elmer Spectrum 100 FT-IR Spectrometer ile alındı. Elektrokimyasal polimerizasyon ile elde edilen polimer örneklerinin yapısının aydınlatılmasında kullanılan SEM fotoğrafları, değişik büyütmeler kullanılarak JEOL JSM 5600LV ve EVO-LS10

ZEISS model taramalı elektron mikroskobunda alındı. Spektroelektrokimyasal çalışmalar için kullanılan spektrometre Ocean Optics HR 4000 spektrometredir ve çalışmalar ince tabaka kuvartz hücrede (1 mm geçiş yollu) gerçekleştirilmiştir (Şekil 2.1). Kolorimetre ölçümleri için kullanılan spektrometre Ocean Optics HR 4000 spektrometredir.



Şekil 2.1: Spektroelektrokimyasal çalışmalarda kullanılan hücre

Deneylerde kullanılan potansiyostatlar Ivium Compctstat ve EpsilonEC BASi'dir. Elektrokimyasal çalışmalar rodajlı beş girişi bulunan bir cam hücrede ve BASi C-3 Cell Stand'ta (Şekil 2.2) yapılmıştır. Elektrokimyasal deneylerin tümü ve polimerizasyon oksijenden arıtılmış azot gazı ortamında referans elektrot, karşıt elektrot ve çalışma elektrotu içeren üç elektrotlu bir sistemde gerçekleştirildi.



Şekil 2.2: Elektrokimyasal çalışmalarda kullanılan BASi C-3 Cell Stand

2.2. Kullanılan yöntemler

İletken polimerlere dönüşebilen konjuge yapılı anilin, pirol, furan, tiyofen gibi monomerlerin polimerizasyonunda kimyasal ve elektrokimyasal yöntemler öncelikli olmak üzere pek çok yöntem kullanılmaktadır. İletken polimerlerin elde edilmesinde önemli olan elektron konjugasyonunun geliştirilmesidir. Bizim çalışmamızda elektrokimyasal polimerizasyon yöntemi kullanılmıştır.

2.2.1. Gerilim kontrollü elektroliz

Gerilim kontrollü elektroliz, gerilimin sabit tutulduğu ve akım değişimine izin verilen elektrotta ilerler. Her maddenin kendine özgü indirgenme ve yükseltgenme gerilimi vardır. Elektron alışverişleri bu gerilimlerde gerçekleşir. Gerilimlerin değişmesi farklı ürünlerin oluşumuna yol açabilmektedir. Sabit gerilim elektrolizi ile istenmeyen iyonların oluşumu engellenmektedir.

Gerilim kontrollü olarak yapılan elektroliz işlemi, çalışma, karşılaştırma ve karşıt elektrotları içeren üç elektrotlu bir hücrede gerçekleştirilir. Elektroyükseltgenme durumunda çalışma elektrodu anot, karşıt elektrot katottur. Anot ve katot arasındaki gerilim farkı (E), elektroliz süresince bir potansiyostat yardımıyla sabit tutulur (Scwarz ve Shain, 1963). Potansiyostatın çıkış gerilimi şu eşitlikle verilir:

$$E = E_{anot} - E_{katot} + İ.R \qquad (2.1)$$

Burada E_{anot} ve E_{katot}, anot ve katodun karşılaştırma elektrotuna karşı gerilimleri, İ elektroliz akımı ve R ise anot-katot arasındaki çözelti direncidir. Karıştırılan bir çözeltide sınır akımı (2.2) eşitliği ile verilir.

$İ_s = n.F.D.A.C/\delta$ (2.2)

Burada;

n : Elektrot tepkimesinde aktarılan elektron mol sayısı

F : Faraday sabiti (96487 kulomb/ekivalent)

D : Difüzyon katsayısı (cm^2/sn)

A : Elektrot alanı (cm^2)

C : Çözeltinin yığın derişimi (mol/L)

δ: Difüzyon tabakası kalınlığı (cm^2) dir.

Elektroliz, bir kararlı hal olmadan t anındaki akım değeri eşitlik 2.3 deki gibidir:

$İ_{s,t} = n.F.D.A.C / \delta$ (2.3)

Burada C_t, t anındaki çözeltinin yığın derişimidir. Eşitlik (2.2), (2.3) eşitliğinin t=0 anındaki özel bir şekil olup, $İ_s$ elektrolizdeki başlangıç akımı, C ise elektroaktif ürün başlangıç derişimidir. Faraday yasasına göre t anındaki akım, eşitlik 2.4 ile verilir:

$İ_{s,t} = n. F. (dN/dt)$ (2.4)

Burada dN/dt, dt gibi çok kısa bir sürede elektroliz edilen elektroaktif maddenin dN mol sayısını gösterir. V, litre olarak elektroliz çözeltisinin hacmi ve C_t ise litrede mol sayısı olarak elektroaktif maddenin derişimi olduğundan;

$N = V_{Ct}$ dir.

$İ_{s,t} = n. F. V. D.C_t/dt$ (2.5)

(2.4) ve (2.5) eşitliklerinden,

$$-n.\ F.\ V = dC_t/dt = n.F.D.A.C_t/\delta \qquad (2.6)$$

Burada (-) işareti C_t nin zamanla azaldığını gösterir. Bu eşitlik aşağıdaki şekilde düzenlenebilir:

$$DC_t/C_t = (DA/V.\delta)\ .\ dt \qquad (2.7)$$

Her iki tarafın integrali alınırsa (2.8) eşitliği elde edilir:

$$\ln C_t = -(D.A/\ V.\delta).\ t\ \ (t{:}sabit) \qquad (2.8)$$

$t=0$ anında $C_t=C$ olduğundan, integral sabitinin değeri lnC olmalıdır.

$$C_t = C_{exp}[\ -\ (\ D.A/V.\delta).t] \qquad (2.9)$$

Elektroliz sırasında herhangi bir anda akım, $İ_t$, çözeltinin o andaki yığın derişimi ile orantılı olduğundan (2.10) eşitliği geçerlidir.

$$\log İ_t = -\ (\ 0.43.\ D.A/V.\delta).t + \log İ_s \qquad (2.10)$$

$İ_s$, eşitlik (2.2) ile verilen başlangıç akımıdır. Öte yandan (2.8) eşitliği aşağıdaki şekilde yeniden yazılabilir:

$$L\ \log C_t = -\beta.t + \log C, \qquad \beta = 0.43.\ D.A\ /\ V.\delta \qquad (2.11)$$

β, elektrokimyasal hız sabiti olarak tanımlanır. Faraday yasasına göre elektroliz edilen maddenin her bir eşdeğer gram için 96487 kulomb harcanır. Harcanan elektrik yükü Q (2.12) eşitliği ile verilir:

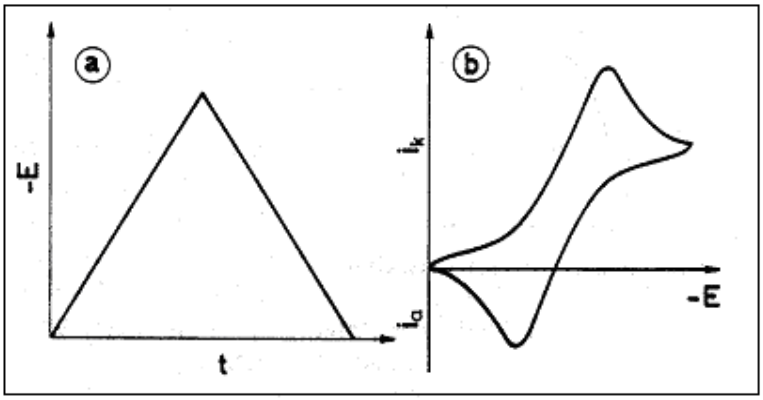
$$Q = \dot{I}. dt \qquad (2.12)$$

Burada t, elektroliz akımının artık akım düzeyine inmesine kadar geçen süredir. Elektroliz işleminde yük miktarı (2.9) eşitliği ile verilir.

2.2.2. Dönüşümlü voltametri (CV)

Dönüşümlü voltametre tekniği; polimer, monomer ve polimerizasyon ortamında bulunan diğer elektroaktif türlerin elektrokimyasal davranışlarını incelemede kullanılan bir yöntemdir.

Elektroaktif maddeyi içeren durgun bir çözeltide bir mikroelektroda zamanla doğrusal olarak artan bir gerilim programı uygulandığında akım gerilim eğrisinin bir pik şeklinde çıktığı görülmüştür. Bu uygulamada gerilim taraması ileri yönde belli bir gerilim değerine ulaştıktan sonra yine doğrusal olarak azalacak biçimde terse çevrilir. İleri ve geri yöndeki gerilim tarama hızları aynı tutulabildiği gibi, istendiğinde farklı tarama hızları da kullanılabilir. Ayrıca ileri ve geri yöndeki tarama bir kez yapılabildiği gibi (tek döngülü voltametre), birçok kez de uygulanabilir (çok döngülü voltametre). Şekil 2.3'te dönüşümlü voltametrede elektroda uygulanan gerilim programı ile elde edilen tipik bir dönüşümlü voltamogram görülmektedir.



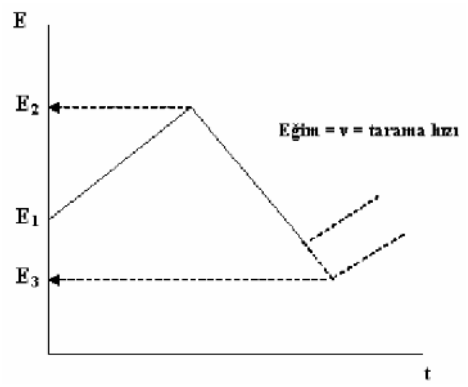
Şekil 2.3 : (a) Dönüşümlü voltametre de elektroda uygulanan gerilim programı
(b) Elde edilen akım-gerilim eğrisi

Dönüşümlü voltamogramların incelenmesi ile sistemin hangi gerilimlerde ve kaç adımda indirgenip yükseltgendiğini, elektrokimyasal açıdan tersinir olup olmadığını, elektrot tepkimesinin bir çözelti tepkimesi ile yürüyüp yürüyemeyeceğini, indirgenme ya da yükseltgenme ürünlerinin kararlı olup olmadığını, elektrot tepkimesinde rol alan maddelerin yüzeye tutunup tutunmadıklarını anlamak mümkündür.

Son yıllarda dönüşümlü voltametri gibi potansiyel tarama tekniklerinin uygulandığı sistemler genişlemiş ve çok çeşitli mekanizmalar için kinetik parametrelerin elde edilmesinde tekniklerin matematiksel ifadelerinin geliştirilmesinde başarı sağlanmıştır. Mekaniksel araştırmalara başlarken potansiyel tarama teknikleri özelliklede dönüşümlü voltametri çok yararlıdır. Proses gerçekleşirken anında potansiyellerle ilgili olarak elektrokimyasal spektrumun elde edilmesi mümkün olur. Çünkü tarama hızının bağlı homojen reaksiyonlarla ilişkisi belirlenmiş ve adsorbsiyon gibi diğer komplikasyonlar tanımlanmış olur. Bu yüzden yeni bir sistemi çalışırken dönüşümlü voltametre öncelikle uygulanması gereken bir yöntemdir ve kinetik dataları elde etmek için uygulanacak diğer yöntemlere tercih edilmelidir.

Lineer tarama voltametresi (lineer sweep voltametry- LSV) bu tekniklerin en basitidir. LSV, potansiyel taramasına karar verilmeden önce elektrot potansiyelinin

belli bir tarama hızı ile E1 ve E2 limitleri arasında taranmasını kapsar. Daha geniş biçimde uygulanan başka bir teknik dönüşümlü voltametri (CV) dir. CV de elde edilen eğri başlangıçta LSV ile aynıdır, fakat E2 potansiyeline ulaşıldığında tarama aynı hızla başa çevrilir.



Şekil 2.4 : Potansiyel-zaman grafiği

Tekrar E1 potansiyeline ulaşıldığında birkaç olasılık mümkündür. Potansiyel taramasına karar verilebilir, işlem tekrarlanabilir yada başka bir E3 değerine devam edebilir. LSV ve CV deneylerinin her ikisinde de hücre akımı uygulanan potansiyelin fonksiyonu olarak kaydedilir. Çeşitli deneylerde tarama hızları mV/s'lerden birkaç yüz V/s'lere değişebilir. kV/s mertebelerindeki hızlar da kullanılabilir, fakat bazı deneysel zorluklar ortaya çıkar. Son zamanlarda yük akımı ve istenmeyen direnç etkileri gibi bu tür zorlukları azaltmak ve kaliteli veriler elde etmek için yüksek tarama hızlarında mikro elektrotlar kullanılmaktadır.

Voltamogramı kaydetmenin yöntemi tarama hızına bağlıdır. 0,5 V/s'lere kadar X-Y kaydedicisi uygundur ama yüksek tarama hızlarında kaydedicinin hızı yeterli olmayacaktır. Böyle durumlarda bir osiloskop yada mikroişlemci gereklidir. Voltagramlar alınırken çalışma elektrotuna uygulanan potansiyel ortamdaki elektroaktif maddelerin yükseltgenme ya da indirgenme potansiyeline geldiğinde

elektrot yüzeyini çevreleyen difüzyon tabakasındaki maddenin çabuk kullanılması, akım artısına neden olurken çözelti ile elektrot yüzeyi arasında derişim farkı oluşur ve çözeltiden elektrot yüzeyine doğru kütle aktarımı baslar. Voltagramlarda gözlenen piklerin nedeni de kütle aktarım hızı elektronların aktarım hızından az olduğundan bu noktadan itibaren akım değerindeki azalmadır.

Dönüşümlü voltametre yönteminde tersinir bir elektrot tepkimesi için anodik pik potansiyeli Ep(a) ile katodik pik potansiyeli Ep(k) arasında (0.059 /n) volt'luk bir potansiyel farkı olmalıdır. Bu piklerin ortalaması redoks tepkimesinin potansiyeline eşittir. Anodik pik akım katodik pik akımına oranı 1 olduğunda ileri yöndeki tarama sırasında oluşan ürün kararlıdır. Ürünün kararlı olmadığı durumda anodik pik akımının değeri katodik pik akımının değerine göre daha küçük ve ürün tamamen tükendiğinde pik tamamen yok olur. Bu metot ile ileri ve geri tarama piklerinden reaksiyon mekanizması, tarama hızının değiştirilmesi ile pik yüksekliklerinden yararlanarak adsorpsiyon, difüzyon ve elektron transfer reaksiyonuna eşlik eden kimyasal reaksiyon, ileri taramadan kinetik veriler hakkında bilgi edinmek mümkündür.

Tersinir bir sistem için pik akımı, aşağıdaki gibi Randless-Sevcik eşitliğiyle tanımlanır.

$$Ip=\left(2.69x10^{5}\right)n^{3/2}AD^{1/2}C^{b}v^{1/2} \qquad (2.13)$$

Burada;

n : Reaksiyondaki elektron sayısı

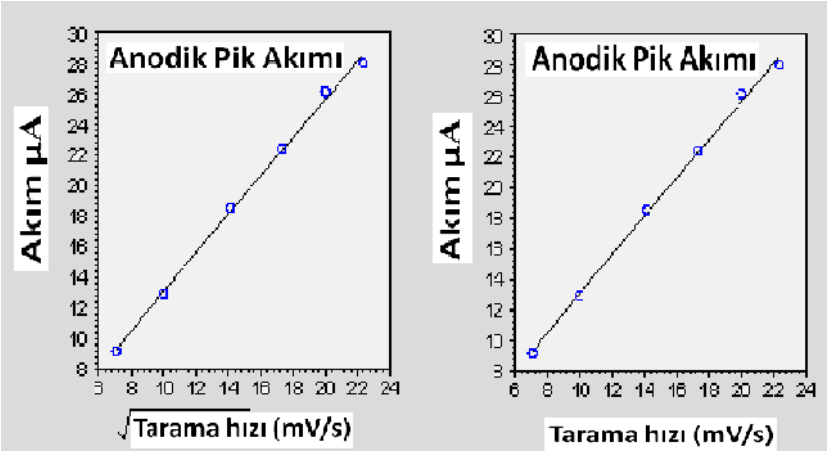
A : Elektrotun yüzey alanı (cm^2)

D : Düfüzyon katsayısı (cm^2/s)

C^b : İç çözeltideki elektroaktif türlerin konsantrasyonu (mol/cm^3)

v : Tarama hızı (V/s)

Tersinir ve düfüzyon kontrollü sistemlerde pik akımı, tarama hızının karekökü doğrusal orantılıdır. Bu tür prosesler için reaktantların ve oluşan ürünlerin çözücü ortamında tamamen çözündüğü kabul edilir ve yüzey prosesleri (reaktantların ve ürünlerin adsorpsiyonu) ihmal edilebilir.



Şekil 2.5 : Pik akımına karşı gerilim tarama hızının karekökü grafiği

Bununla beraber bu kural elektroaktif polimerler için değişiklik gösterebilir. Çünkü elektroaktif polimer elektrot yüzeyine yapışır. Bu yüzden bu tür prosesler düfüzyon kontrollü değildirler ve pik akımı Randles-Sevcik eşitliği ile hesaplanamaz. Onun yerine yüzeye bağlanmış türler için pik akımı aşağıdaki eşitlik ile verilir.

$$i_p = n^2 F^2 \Gamma v / 4RT \qquad (2.14)$$

Burada;

F :Faraday sabiti(96,485 C/mol)

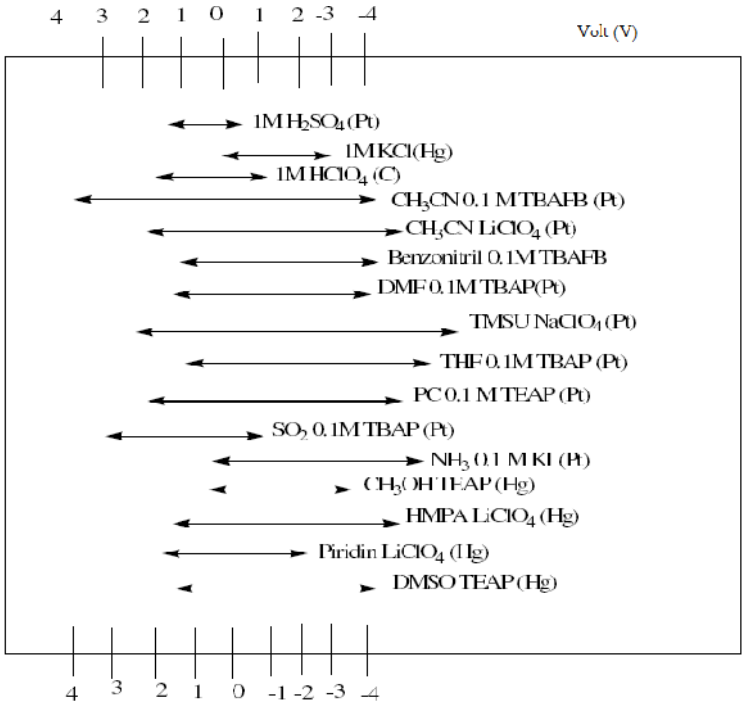
Γ : Yüzeye bağlanmış elektroaktif merkezlerin konsantrasyonu

Bu yüzden bir madde yüzeye bağlı ise anodik ve katodik pik akımları, tarama hızı ile doğrusal olarak derecelendirilir.

Dönüşümlü voltametri metodu iletken bir polimerin elektrokimyasal olarak büyütülmesinde de kullanılır. İletken polimerin büyümesi esnasında gözlemlenen voltamogramlar genellikle tersinmezdir. Fakat ilerleyen döngü sayılarında, gözlemlenen voltamogramlar tersinir olabilir. İletken elektrot yüzeyi, monomerlerin oksidasyonu ile polimerle kaplanır. Bundan dolayı cevap akımları artabilir. Bu yöntem ile polimer zinciri büyürken, tarama limitleri uygun olarak seçilmezse oluşan polimer veya ortamdaki monomer kolayca aşırı yükseltgenir.

Dönüşümlü voltamogramların incelenmesi ile elektroliz hücresi içinde bulunan elektroaktif türler hakkında geniş bilgi edinilebilmektedir. Bunlar:

- Sistemin hangi potansiyelde ve kaç adımda indirgenip yükseltgendiğini,
- Elektrokimyasal olarak tersinir olup olmadığını, elektrot tepkimesinin çözelti tepkimesi ile yürüyüp yürümediği,
- İndirgenme ya da yükseltgenme ürünlerinin kararlı olup olmadığı,
- Elektrot tepkimelerinde yer alan maddelerin yüzeye tutunup tutunmadığı,
- Tarama hızının değişimi ile pik yükseklikleri kullanılarak adsorpsiyon, difüzyon ve elektron aktarım reaksiyonuna eşlik eden kimyasal reaksiyon olayları hakkında bilgi edinilebilmektedir. Şekil 2.6 da bazı çözücü – destek elektrolit sistemleri için uygun potansiyel aralıkları gösterilmektedir.



Şekil 2.6 : Bazı çözücü – destek elektrolit sistemleri için uygun potansiyel aralıkları (Macit, 1999)

Dönüşümlü voltametri yöntemiyle çalışılırken bazı noktalara dikkat edilmelidir. Çalışılan maddenin elektrot yüzeyinde kaplama yapmaması için tarama yapılırken her döngü sonucunda elektrot temizlenmelidir. Çalışma ve karşıt elektrot olarak platin (Pt), paslanmaz çelik alaşım, v.s. referans elektrot olarak Ag, AgCl(s), Hg, $Hg_2Cl(s)$, Hg, $Hg(SO_4)(s)$ kullanılabilir.

Maddenin elektron transferini net olarak gözlenebilmesi için tarama hızı iyi ayarlanmalı, ayrıca kullanılacak çözücü-destek elektrolit sistemlerinin potansiyel aralıkları dikkate alınmalıdır. Çözücü ve destek elektrolitler, monomerin yükseltgenme veya indirgenme potansiyelinde reaksiyona katılmamalıdır. Bu yöntem ile çalışıldığında kullanılan destek elektrot seçimi önemlidir. Destek elektrot anyonlarının yükseltgenme potansiyelleri kullanılacak monomerin yükseltgenme potansiyellerinden daha yüksek değerde olmasına dikkat edilmelidir. Anyonların yükseltgenme potansiyeli, monomerin yükseltgenme potansiyeline eşit veya daha düşük olduğunda destek elektrot anyonları reaksiyona katılır. Bu da

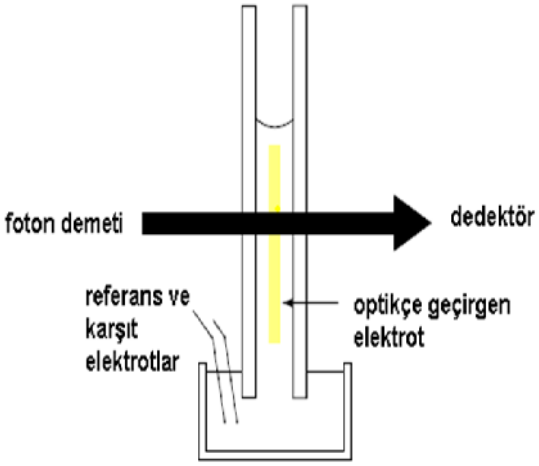
polimerizasyonun farklı bir mekanizmadan yürümesine ve başka ürünlerin oluşmasına neden olur.

2.2.3. Spektroelektrokimya

Optik ve elektrokimyasal metotların birleştirilmesi, spektroelektrokimya, inorganik, organik ve biyolojik redoks sitemlerinin büyük çoğunluğunu araştırmak için 1980'lerin başlarından beri çalışılmaktadır. Başarılı olarak optiksel görüntülemenin moleküler spesifikliği ile elektrokimyasal bozunmaların kombinasyonu akım cevabından elde edilebilen sınırlı yapısal bilgiyi sunar. Bu, reaksiyon mekanizmalarının açıklaması için ve kinetik ve termodinamik parametrelerinin tanımlanması için oldukça kullanışlıdır.

Yüzeyinden ve içerisinde olduğu çözeltiden ışığın geçmesine imkân tanıyan optikçe geçirgen elektrotlar geçiş spektroelektrokimyasal deneylerin gerçekleşmesi için anahtar niteliğindedir. Optikçe transparan elektrotların bir çeşidi iyi elektriksel iletkenlikle iyi optiksel geçişi (%50'nin üzerinde) birleştiren, küçük boşluklar (10-30 μm) içeren metal (altın, gümüş, nikel vb) mikro gözeneklerden oluşur. Çalışma elektrotu genellikle ince tabaka hücreden oluşan iki mikroskopik lam arasında sandviç edilir (Şekil 2.7). Elektroaktif türleri içeren çözelti odacıkta referans ve karşıt elektrotları tutan geniş bir konteyner ile temas halindedir.

Optikçe geçirgen elektrot ışın direkt olarak transparan elektrot ve çözeltiden geçsin diye spektrofotometreye yerleştirilir. Hücrenin çalışma hacmi sadece 30-50 μL'dir ve elektroliz sadece 30-60 saniyede tamamlanır. Optikçe geçirgen elektrot kuvartz ya da cam substrat gibi transparan bir materyalde biriktirilmiş metal (altın, platin vb) ya da yarıiletken (kalay oksit vb) ince (100-5000 Å) filminden oluşabilir. Film inceliği genellikle elektriksel iletkenlik ve optiksel geçiş arasındaki uyum ile seçilir.

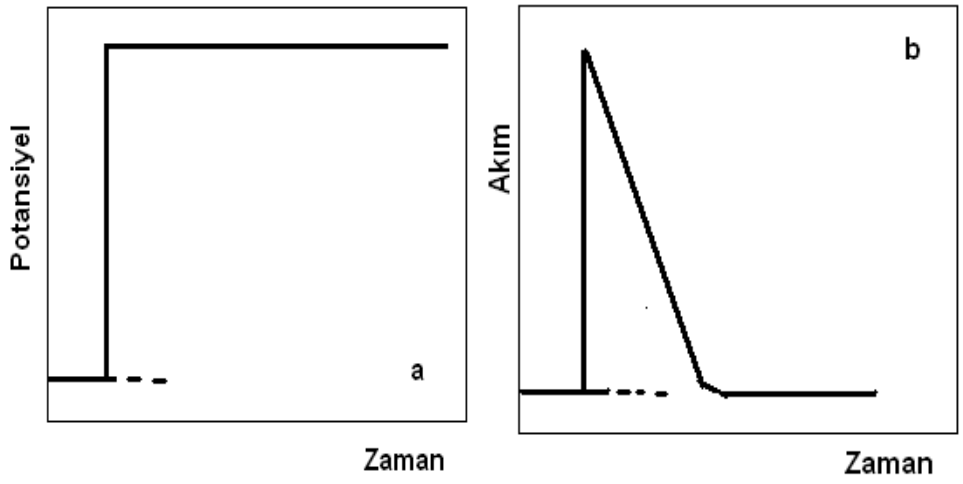


Şekil 2.7 : İnce tabaka spektroelektrokimyasal hücre (Wong 2006)

2.2.4. Kronoamperometri

Amperometrik elektrotlar sabit voltaj altında çalışan hücreden ibarettir. Elektrota sabit potansiyel uygulanarak sistemin termodinamik dengesi bozulur. Sistemde buna tepki olarak elektrotun daldırıldığı çözeltide bulunan tayin edilecek maddenin elektrot yüzeyinde indirgenmesi veya yükseltgenmesi sonucu bir akım oluşur. Amperometrinin esası oluşan bu akımın ölçülmesine dayanır. Durgun çözeltide çalışma elektrotu ile karşılaştırma elektrotu arasına incelenen sistemin voltamogramında plato bölgesinde sabit gerilim değeri uygulanırsa basit elektrot tepkimesi için zamanın karekökü ile azalan bir akım oluşur. Uygulanan sabit bir gerilimde akımın zamanla değişiminin ölçüldüğü bu yöntem kronoamperometri adını alır. Kronoamperometri deneylerinde çalışma elektrotuna uygulanan etki, sabit bir gerilim basamağı uyarmasıdır (Şekil 2.8a). Başlangıçta çalışma elektrotunun gerilimi

pozitiftir, t=0 anında çalışma elektrotunun gerilimi elektrot yüzeyinde tepkiyen derişimini bir anda sıfıra götürecek ölçüde negatif olan bir E_{son} değerine atlatılmaktadır. Sistemin bu uyarıya cevabı zamana bağlı olarak değişen bir akımdır (Şekil 2.8b).



Şekil 2.8 : a): Kronoamperometrik uyarı ve b): Kronoamperometrik cevap (Bard ve Faulkner, 1980)

2.2.5. Elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS)

Dielektrikler, bir dış elektrik alan etkisi altında içerisinde hareket edebilen serbest taşıyıcı bulundurmaları bakımından ikiye ayrılırlar. Dielektrikler, bir başka ifade ile yalıtkanlar, elektriksel iletkenliği sağlayacak kadar serbest taşıyıcıya sahip değildir. Dielektriklerde tüm yükler belirli atom veya moleküllere bağlıdırlar ve hareketleri molekül içinde sınırlıdır. Dielektrik bir madde, elektrik alan içerisine konulduğunda olabilecek tek hareket, pozitif ve negatif yüklerin oluşan elektrostatik

kuvvet altında zıt yönlerdeki küçük yer değiştirmeleridir. Bunun sonucunda dipol momentleri oluşur. İçinde böyle küçük yer değiştirmelerin olduğu dielektriklere kutuplanmış dielektrikler denir. Elektrik alan etkisi ortadan kaldırıldığında bu yükler eski yerlerine dönerler ve net dipol moment tekrar sıfır olur. Pozitif ve negatif yüklerin elektrostatik kuvvet altında yer değiştirmesinden başka sürekli bir dipol momente sahip molekülleri de yönlendirir. Bu tür moleküller, kendilerini alan doğrultusunda yönlendirmeye çalışan bir kuvvet çifti etkisi altında kalırlar. Sonuçta, net bir yönelmenin oluştuğu denge kutuplanması elde edilir. Bazı dielektrik maddeler ise elektrik alan içine konmadan içerisinde bu yük ayrışımı vardır. Bu maddeler net bir dipol momente sahiptir. Dielektrik maddelerin elektriksel özellikleri genellikle dielektrik sabitleri cinsinden ifade edilir. Çoğu maddelerde bu değer, elektrik alan şiddetinden bağımsızdır, ancak değişken elektrik alan etkisinde frekansa bağlıdır.

Dışardan bir elektrik alan uygulandığı zaman enerji depolama yeteneğine sahip materyallere “dielektrik” materyaller denir. Dielektrik malzemeler elektriği iletmezler, ancak uygulanan elektrik alandan etkilenirler. Elektrik alan etkisinde, elektron ve atomlar yer değiştirir. Bunun sonucunda elektrik yük merkezleri kayar ve elektriksel kutuplanma oluşur. Oluşan elektriksel dipoller, dielektrik malzeme yüzeyinde elektriksel yük birikimi sağlar. Bunun için kondansatör yapımında kullanılırlar. Yalıtkan olarak kullanılmalarının nedeni, elektrik devresinde yük transferini engellemeleridir (Cole, K.S.; Cole, R.H. 1942).

Bir elektrik alanı etkisi altında bir sistemin elektrik yüklerinin geçişini sağlama özelliğine “elektriksel iletkenlik”, elektriksel iletkenliğe sahip her faza ise “iletkenlik” denir. Elektrik akımının geçişine karşı koymanın ölçüsüne direnç denir. Elektrik enerjisi direnç üzerinde ısıya dönüşerek kaybolur. Direnç “R” ile gösterilir birimi “Ω” (ohm) dur. İletkenlik, direncin tersidir. İletkenlik, “G” ile gösterilir birimi “S” dir. Katılarda içerisinden akım geçirilerek direnç, bir avometre yardımıyla ölçülebilir.

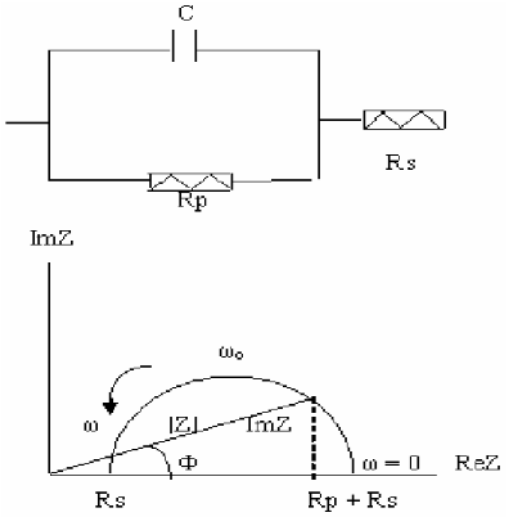
$G = 1 / R$ formülü ile gösterilir.

Bu IES (elektrokimyasal empedans spektroslopisi) deneyi faz açılı voltaj etrafında küçük sinüzoidal voltaj uygulamayı veya dalgalı akımı içerir. Bu veriler kullanılarak gerçek veya sanal empedanslar hesaplanır ve Nyquist empedans spektroskopisi diye adlandırılan farklı frekanslar için birbirlerine karşı grafikler çizilir. Buna rağmen grafiklerin diğer çeşitleri empedans şiddetinin ve faz açısının frekansa karşı çizildiği bode grafikleri gibi, gerçek ve sanal impedansların karesinin birbirine karşı grafiklerinin çizildiği cole-cole grafikleri de literatürde kullanılır. Nyquist grafikleri empedans verilerini analiz etmede en yaygın yoldur. Buna karşılık Nyquist grafiklerinde impedansın frekans bağımlılığı gizli kalır. Bu sebepten dolayı empedansın frekans bağımlılığı üzerine daha açıklayıcı bilgiler ortaya koyan bode grafikleri sıkılıkla kullanılır. Bu teknikle cole-cole (Zı-Zıı), bode (log z - log frekans) ve (teta-log frekans) eğrileri elde edilir (Barsoukov 2005).

Alternatif akımın direncine elektrokimyasal empedans denir . Bu teknik korozyon hızını ölçmede, inhibitör etkinliğinin kaplama üzerine etkisini incelemede, yüzeyde oluşan pasif tabakanın incelenmesinde, malzeme seçiminde, yarı iletkenlerde ise fotovoltatik çalışmalarda kullanılmaktadır.

Avantajı uygulanan alternatif akımla yüzey yapısının zarar görmemesidir. Tafel ekstrapolasyonu ve polarizasyon direnci gibi yöntemlerde DC yapıldığı zaman yüzey zarar görmektedir. Bu yöntemle elektrokimyasal hücreyi gösteren bu elektronik devre dizayn edilebilir. Şekil 2.9'da elektrokimyasal reaksiyonun gerçekleştiği elektrot, direnç ve kapasiteden oluşan tipik bir devre vardır.

Elektronların geçişini engelleyen zorluk olarak adlandırılan empedans büyüklükleri kompleks sayı ile ifade edilir. Direnç kompleks sayının reel kısmını, Xc (Kapsitans) ve indüktans (XL) imajiner kısmını oluşturur. Empedans ölçmede kullanılan bir devrede imajiner empedans ile reel empedansın değişimi nyquist diyagramı ile verilmiştir.



Şekil 2.9 : Nyquist Diyagramı

Rp; polarizasyon direnci, Rs; çözelti direnci ve Z; empedans.

$$Z = \frac{Rp}{1 + (\omega CRp)^2} - j\frac{\omega CRp^2}{1 + (\omega CRp)^2} + Rs \qquad (2.15)$$

Z' : reel (gerçek) empedans , Z'' : kompleks (hayali) empedans olmak üzere

$$Z' = \frac{Rp}{1 + (\omega CRp)^2} \quad , \quad Z'' = \frac{\omega CRp^2}{1 + (\omega CRp)^2}$$

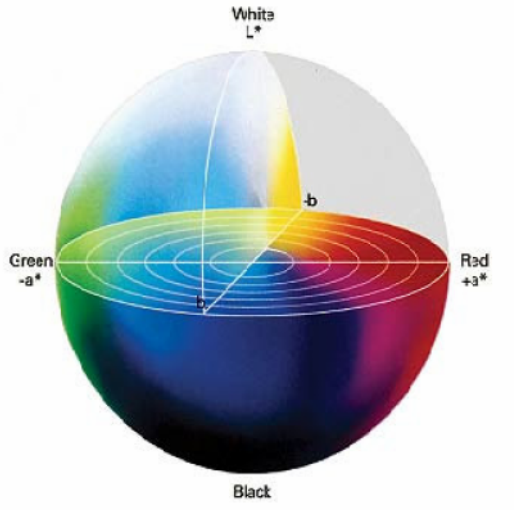
Denklemde (2.15) Z' ve Z'' yazılıp ω yok edilirse aşağıdaki bağıntı elde edilir.

$$\frac{\left[Z' - (Rs + Rp/2)\right]^2}{(Rp/2)^2} + \frac{(Z'')^2}{(Rp/2)^2} = 1 \qquad (2.16)$$

Yukarıdaki bağıntı yarım dairenin bir fonksiyonudur. Rp değeri büyüdükçe yarım dairenin çapı da büyür [Mansfeld, F., Kendig M. W., Tsai S., "Recording and analysis of Ac impedance data for corrosion studies", Corrosion, 38, 478-580, (1982).] ve dolayısıyla bu kıyaslama ile kaplamanın korozyona karşı olan direnci hakkında bilgi edinmek mümkün olur.

2.2.6. Kolorometri

Elektrokromik malzemeler farklı renklere ve renk tonlarına sahiptir. Renkler sadece sözlerle tam olarak açıklanamaz. Bunun yerine renkleri objektif ve doğru şekilde değerlendirmek için renkleri sayısal değerlerle nitelendiren bir renk sistemi kullanılmaktadır. Bu amaç için kolorimetre denilen bir cihaz kullanılmaktadır. Bu cihaz ile renkler kendilerine, üç boyutlu uzayda çeşitli koordinatlar verilerek tanımlanır. Her renk ölçülen değerlere göre CIE 1931 Lab renk uzayında (Şekil 2.10) konumlandırılır (Kang, 1996) .



Şekil 2.10 : CIE LAB renk uzayı

CIE LAB renk uzayında x, y ve z eksenleri sırasıyla büyüklük (a), yoğunluk (b) ve parlaklık (L) olarak tanımlanır. Bu üç değer kolorimetri analizleri ile elde edilir. Yxy sistemide ayrıca renkleri tanımlamak için kullanılır. Bu sistemde systemde CIE LAB sistemiyle benzerdir. Bu sistemde parlaklık Y, renkteki kırmızılık x, yeşil renk miktarı ise y ile gösterir (Kang, 1996).

2.2.7. Dört nokta iletkenlik ölçümü (Four Probe)

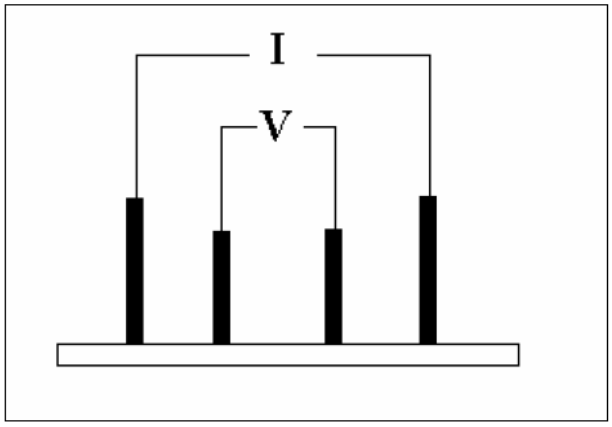
Van der Pauw tarafından geliştirilen dört nokta tekniğine göre, sıkıştırılarak pellet haline getirilen örneğin üzerine dört adet elektrot yerleştirilir. İki elektrot ile pellet üzerine belirli gerilimde akım uygulanırken, diğer iki elektrotla da akım şiddeti ölçülür ve direnç değerinden iletkenlik birimine geçilir.

Örnekler üzerine yerleştirilen 4 adet Platin elektrotlardan ikisine uygulanan farklı akım değerlerine karşılık gelen potansiyel farkları diğer elektrotlardan okundu (Şekil 3.3.). Film halindeki polimer örneklerin kalınlıkları mikrometre yardımı ile ölçüldü. Polimer örneklerimizin iletkenlik değerleri hesaplamalarında aşağıdaki eşitlik kullanılır (Syed and Dinesan 1991).

$$\sigma = \frac{\ln 2}{\pi d} \frac{I}{V} \qquad (2.17)$$

Bu eşitlikte;
σ: Öz iletkenlik (S/cm)
d : Numunenin kalınlığı (cm)
i : Sürülen akım (Amper)
V : Ölçülen potansiyel farkı (Volt) tur.

Çizelge 3.1: Dört nokta iletkenlik ölçüm sisteminin şematik görünüşü



.

Polimeri iletken hale dönüştürmek için polimerin kütlece %10- 50 aralığında dopant içermesi gerekir. Dopant miktarı daha da artırılırsa, yüksek iyonik kuvvetler oluşmakta ve iletken polimerlerin işlenebilme güçlükleri ortaya çıkmaktadır (Syen and Dinesan 1991).

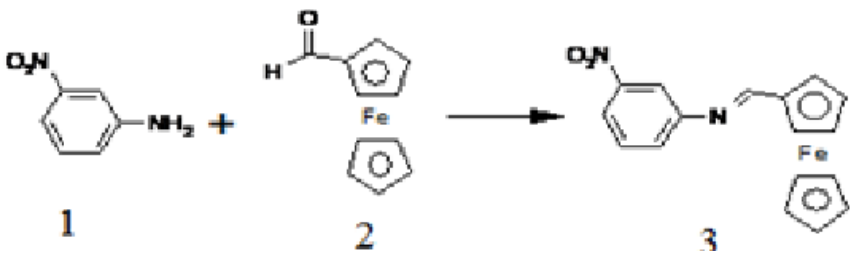
3. DENEYSEL KISIM

3.1. N-(ferrosenilmetil)-m-fenilendiamin Monomerinin (FMMPD) Sentez Çalışmaları:

N-ferrosenilmetil-m-fenilendiamin monomerinin sentezi m-nitroanilin ve ferrosenkarboksaldehit ten başlanarak bir birini takip eden üç basamaktan oluşmaktadır. Bu basamakta yer alan maddelerin sentezleri aşağıdaki gibidir.

3.1.1. N-(3-nitrofenil)iminometilferrosen (3) in sentezi:

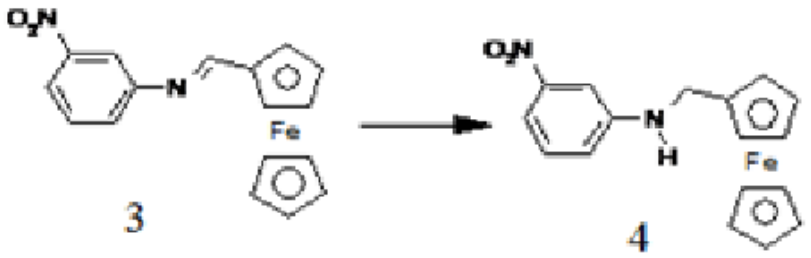
250 mL'lik iki boyunlu bir balon içerisine ferrosenkarboksaldehit (2) (1,5 g, 6,92 mmol), m-nitroanilin (1) (3,9 g, 28,3 mmol), 100 mL kuru THF konuldu. Reaksiyon içeriği bir manyetik karıştırıcı ile oda sıcaklığında karıştırıldı ve bu arada reaksiyon ince tabaka kromotografisi (İTK) yöntemiyle takip edildi. Başlangıç maddelerinden farklı bir ürünün varlığı İTK ile belirlendi. Ferrosenkarboksaldehitin tamamının reaksiyona girdiği İTK ile belirlendi. N-(3-nitrofenil)iminometilferrosen saflaştırılmadan THF'deki çözeltisi olarak sentezin bir sonraki aşamasında kullanıldı. N-(3-nitrofenil)iminometilferrosen (3) in sentez basamağı Şekil 3.1 de gösterilmiştir.



Şekil 3.1. N-(3-nitrofenil)iminometilferrosen in Sentezi

3.1.2. N-ferrosenilmetil-3-nitroanilin (4) in Sentezi:

N-(3-nitrofenil)iminometilferrosenin (3) sentezinden elde edilen reaksiyon karışımına hacmi kadar metanol ilave edildi. Balon içeriği haricen bir tuz-buz banyosunda soğutulurken üzerine 1,0 g $LiAlH_4$ (26,3 mmol) azar azar ilave edildi. Balona bir $CaCl_2$ kurutma tüpü takıldı. Reaksiyon içeriği bir manyetik karıştırıcı ile karıştırılırken, reaksiyonun takibi ince tabaka kromotografisi (İTK) yöntemiyle yapıldı. 24 saat sonunda birinci basamakta gözlenen beklenen imin ürününün yok olduğu ve yeni bir ürünün oluştuğu gözlemlendi. Reaksiyon karışımı süzüldü ve elde edilen çözelti sentezin bir sonraki aşaması olan hidrojenasyon için kullanıldı. İlgili reaksiyon Şekil 3.2 de gösterilmiştir.

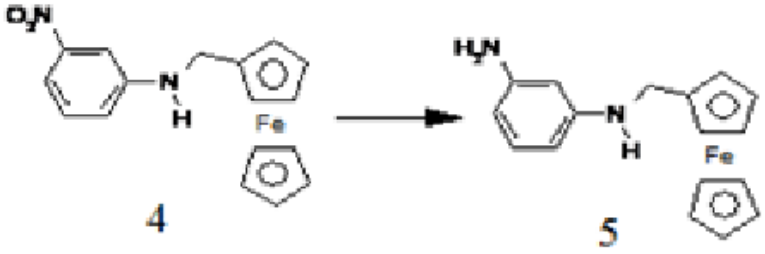


Şekil 3.2: N-ferrosenilmetil-3-nitroanilin in Sentezi

3.1.3. N-ferrosenilmetil-m-fenilendiamin (5) in Sentezi:

İkinci basamakta elde edilen çözelti hidrojenasyon kabına alındı ve üzerine 0.1 g Pd/C katalizörü konuldu. Hidrojenasyon kabı Şekil 3.4'te gösterilen hidrojenleme düzeneği içerisine yerleştirildi. Sisteme vakum uygulanarak içerisindeki hava boşaltıldı. Vakum kapatılarak sisteme H_2 gazı yüklendi. H_2 rezervuarı kapatılarak

sisteme yeniden vakum uygulandı ve tekrar H_2 yüklendi. Bu işlem üç kez yapıldı. Sistem H_2 atmosferinde karıştırıldı. Reaksiyon takibi sistemdeki H_2 basıncındaki azalmayla yapıldı. H_2 basıncındaki azalma 6 saat sürdü ve sonra basınç sabit kaldı. Basınçta değişim olup olmadığından emin olmak için 1 saat daha beklenildi. Bir değişme olmayınca hidrojenasyona son verildi. Katalizör süzülerek ayrıldı. İTK ile kontrol edildiğinde bir önceki basamakta elde edilen ürüne ait bulguların yok olduğu ve farklı bir ürünün oluştuğu gözlendi. Bu ürün kolon kromotografisi yöntemiyle reaksiyon karışımından ayrıldı. N-ferrosenilmetil-m-fenilendiamin için takip edilen sentetik yol Şekil 3.3'te verilmiştir.

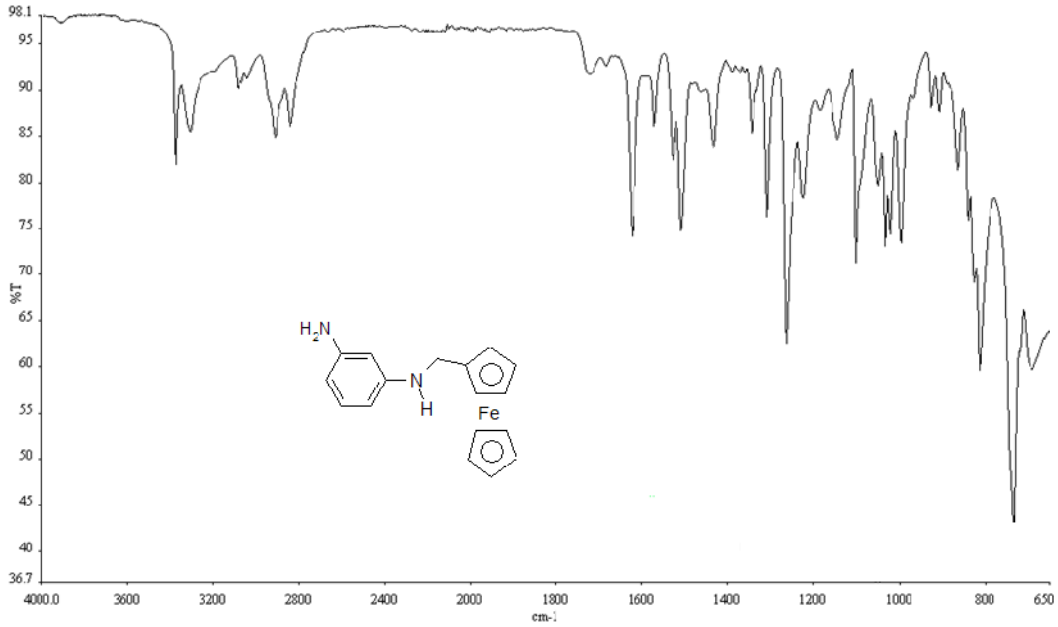


Şekil 3.3: N-ferrosenilmetil-m-fenilendiamin in Sentezi



Şekil 3.4: Hidrojenasyon Düzeneği

Ayrılıp saflaştırılan ürünün FT-IR spektrumu (Şekil 3.5) incelendiğinde hedef ürün olan N-ferrosenilmetil-m-fenilendiaminin oluşmuş olduğu belirlendi. Spektrumda 3450-3300 cm^{-1}'de gözlenen bantlar primer ve sekonder amin varlıklarını gösterir. Ayrıca monomer yapısında var olan ve yaklaşık 1370 cm^{-1} ve 1550 cm^{-1}'de gözlenen nitro grubuna ait N-O bantlarının kaybolması da dönüşümün varlığının diğer bir kanıtıdır. Daha sonra anlatılacağı gibi sentezlenen bileşiğin alınan dönüşümlü voltamogramında gözlenen ferrosen yapısına ait pikler de yapıya ferrosen gruplarının bağlandığını göstermektedir.



Şekil 3.5 : FMMPD'in FT-IR spektrumu

3.2.N-(ferrosenilmetil)-m-fenilendiaminin (FMMPD)'in Elektrokimyasal Davranışları

Elektrokimyasal çalışmalar oda sıcaklığında, azot atmosferinde çalışma elektrotu olarak Pt disk elektrot, karşıt elektrot olarak platin tel elektrot ve referans

elektrot olarak Ag/Ag^+ kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Çalışma elektrotu olarak kullanılan Pt elektrot her kullanımdan önce BASi elektrot temizleme kiti kullanılarak prosedüre uygun olarak temizlenip kullanılacak çözücüyle de yıkanıp kurutulduktan sonra kullanılmıştır. N-(ferrosenilmetil)-m-fenilendiaminin (FMMPD) elektrokimyasal davranışı Pt disk elektrotta 0,1 M TBAP içeren asetonitril ortamında incelenmiştir. Monomerin (FMMPD) elektropolimerizasyonu potansiyodinamik ve potansiyostatik yöntemlerle gerçekleştirilmiştir.

3.3.Spektroelektrokimyasal Çalışmalar

Spektroelektrokimya aynı zamanda yürütülen elektrokimyasal ve spektroskopik tekniklerin bir kombinasyonudur. Yaygın elektrokimyasal yöntemlere benzer bir şekilde hem elektrokimyasal cevap hem de elektrokimyasal reaksiyonun tüm hallerinin optik özellikleri hakkında bilgi edinilebilmektedir. FMMPD'nin spektroelektrokimyasal çalışmaları oksijenden arıtılmış azot gazı ortamında, ince tabaka kuvartz hücrede (1 mm geçiş yollu) gerçekleştirilmiştir. Çalışma elektrodu olarak tek tarafı kaplı ITO (indium tin oksid) elektrot, referans elektrot olarak Ag/Ag^+ elektrot ve karşıt elektrot olarak da Pt tel elektrot kullanılmıştır. ITO elektrot üzerine kaplanan FMMPD'e farklı redoks hallerine karşılık gelen gerilim değerlerinin uygulanması ile optik özelliklerindeki değişimler incelenmiştir.

3.4.Poli-FMMPD 'in Aç-Kapa (Switching) Özellikleri

Polimerin dikkat çekici bir renk değişimi göstermesi ve bu değişimin hızlı olması elektrokromizm uygulamaları için önemli bir husustur. Çift potansiyel

basamaklı kronoamperometri metodu polimerlerdeki zıtlığı ve cevap zamanını incelemek için kullanılmaktadır.

Spektroelektrolektrokimyasal çalışmalar polimerin tekrarlanan indirgenme ve yükseltgenmeleri esnasında polimerin elektrokromik özelliklerini inceler. Optik zıtlık bir polimerin indirgenme ve yükseltgenme halleri arasındaki yüzde geçirgenliğin farkıdır. Yüzde geçirgenlik (%T), optik zıtlığın en yüksek olduğu dalga boyunda hesaplanır.

Cevap zamanı aralığı, iletken polimerleri indirgenmeleri ve yükseltgenmeleri esnasında oluşan optik değişimleri gözlemlemek için gerekli olan zaman aralığı olarak tanımlanır.

Çift potansiyel basamak deneyinde, başlangıç ve ikinci potansiyel olmak üzere iki potansiyel ve bu iki potansiyel arasında gidip gelme süresi seçilmektedir. Polimer ITO elektrot üzerine kaplandıktan sonra bir taraftan çift potansiyel basamak kronoamperometri metodu ile akım-zaman ölçümü gerçekleştirilirken diğer taraftan eş zamanlı olarak polimerin maksimum dalga boyunda iki redoks hali arasındaki % geçirgenlik değişimi ölçülmüştür.

3.5.Poli-FMMPD ‘in Kolorimetre Çalışmaları

Kolorimetre, elektrokromik bir materyalin renk değişimlerini grafik şeklinde sunan ve tam bir şekilde nicel olarak rapor eden bir yöntemdir. FMMPD, ITO elektrot üzerine kaplandıktan sonra monomersiz boş 0,10 M TBAP/Asetonitril çözeltisine yerleştirilmiş ve L (parlaklık), a (büyüklük) ve b (yoğunluk) değerleri ölçülmüştür.

3.6.Poli-FMMPD ‘in Empedans Çalışmaları

Alternatif akımın direncine elektrokimyasal empedans denir. Bu teknik korozyon hızını ölçmede, inhibitör etkinliğinin kaplama üzerine etkisini incelemede, yüzeyde oluşan pasif tabakanın incelenmesinde, malzeme seçiminde, yarı iletkenlerde ise fotovoltatik çalışmalarda kullanılmaktadır. Empedans çalışmaları farklı potansiyel aralıklarında kaplanan Poli-FMMPD filmlerine -0,2V ve +0,2V potansiyyelerinde uygulanmıştır. Bu çalışmada iki farklı hücrede çalışılmıştır. Bunlardan ilki 0,5M Ferrosen içeren, diğer çözelti ise boş çözelti amaçlı kullandığımız 0,1M TBAP içeren asetonitril den oluşmaktadır. Her iki çözeltide azot ortamında oda sıcaklığında çalışılmıştır.

Bu çalışmada farklı gerilim tarama aralığındaki (-0,7V ile +0,7V; -0,1V ile +0,8V; -1,5V ile +2,0V; -0,7V ile +2,0V; -1,0V ile +1,0V; -0,7V ile +1,0V; -0,7V ile +0,3V; -2,0V ile +0,7V) 8 farklı kaplamanın -0,2V ve +0,2 V potansiyellerinde empedans çalışmaları yapılmıştır.

4. DENEYSEL BULGULAR

4.1. N-(ferrosenilmetil)-m-fenilendiaminin (FMMPD) Elektropolimerizasyonu

Elektrot yüzeylerinde polimer filmlerin oluşturulması çeşitli metodlarla yapılmaktadır. En çok kullanılanları kimyasal ve elektrokimyasal yöntemlerdir ki bunlardan elektrokimyasal yöntemle elde etmede oda sıcaklığında gerçekleştirilmesi, film kalınlığının kontrolü ve homojen film eldesi gibi avantajlar söz konusudur. Elektropolimerizasyon sürekli gerilim taraması ve sabit potansiyel elektrolizi şeklinde iki farklı yöntemle yapılabilir.

4.1.1. FMMPD'in sürekli gerilim taraması ile elektropolimerizasyonu

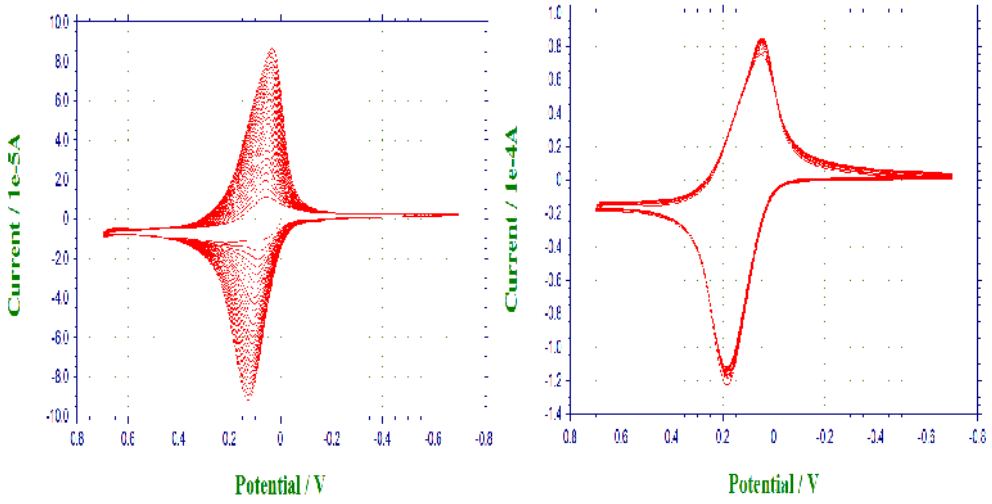
FMMPD'in sürekli gerilim taraması ile elektropolimerizasyonunda optimum koşulları belirlemek amacıyla sırasıyla gerilim tarama aralığının, döngü sayısının, gerilim tarama hızının ve monomer derişiminin etkisi incelenmiştir.

4.1.1.1. FMMPD'in elektropolimerizasyonuna gerilim tarama aralığının etkisi

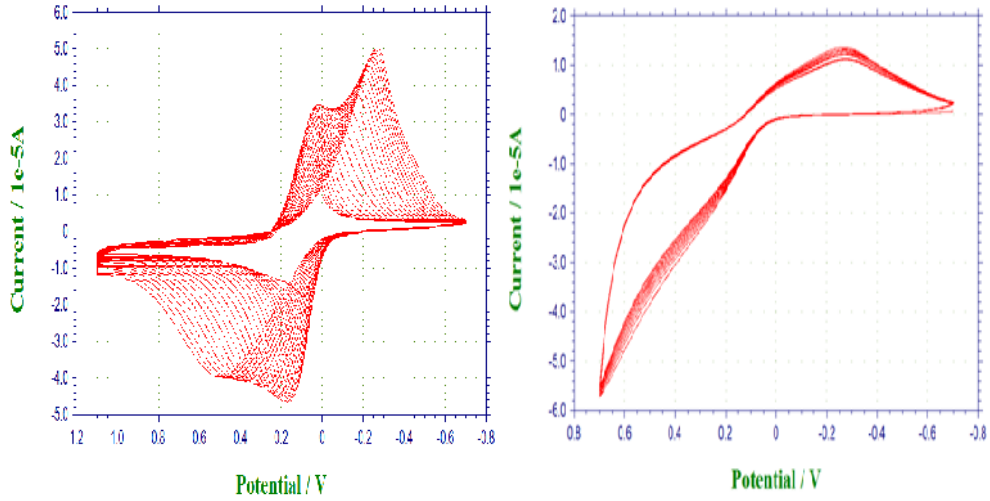
FMMPD'ın sürekli gerilim taraması ile elektropolimerizasyonuna gerilim tarama sınırlarının etkilerini araştırmak için döngü sayısı 25, elektropolimerizasyon sırasında kullanılan gerilim tarama hızı 100 mV/s ve negatif gerilim sınırı -0,70 V , -1,1 V ve -1.8 V larda sabit tutulmuş ve elektropolimerizasyon sırasında farklı pozitif

gerilim sınırları çalışılmıştır. Bu çok döngülü dönüşümlü voltamogram ve bu elektropolimerizasyon sonucu elde edilen kaplanmış elektrodun boş çözelti voltamogramları Şekil 4.1,a ve Şekil 4.1,b de gösterilmiştir.

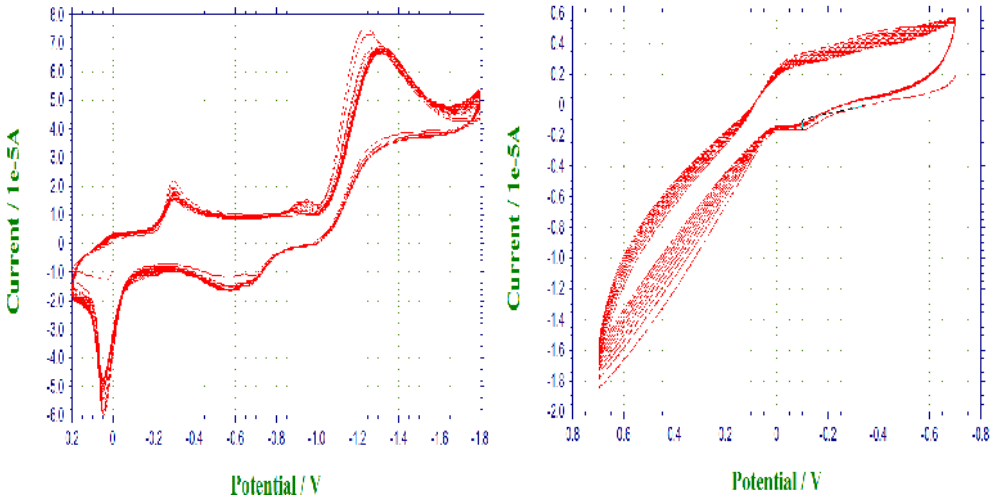
FMMPD'ın sürekli gerilim taraması ile elektropolimerizasyonuna pozitif gerilim tarama sınırının etkisini araştırmak için elektropolimerizasyon sırasında kullanılan gerilim tarama hızı 100 mV/s, döngü sayısı 25 ve negatif gerim tarama sınırı -0,7 V, -1,1 V, -1,8 V ta sabit tutularak pozitif gerilim tarama sınırı FMMPD'ın dönüşümlü voltamogramında gözlenen her bir yükseltgenme pik gerilimi ötesinden olacak şekilde değiştirilmiştir. Bu amaçla +0,70 V ile -0,70 V; +1,10 V ile -0,70 V; +0,20 V ile -1,80 V; 0,70 V ile -1,80 V; +1,70 V ile -1,80 V; +2,00 V ile -1,10 V arasında değişen gerilim aralıklarında çok döngülü dönüşümlü voltamogramlar alınarak elektropolimerizasyonlar gerçekleştirilmiştir. Bu aralıklarda kaydedilen çok döngülü dönüşümlü voltamogramlar ve her bir elektropolimerizasyon sonucu elde edilen kaplanmış elektrodun boş çözelti voltamogramları Şekil 4.1,a ve 4.1,b'de verilmiştir.



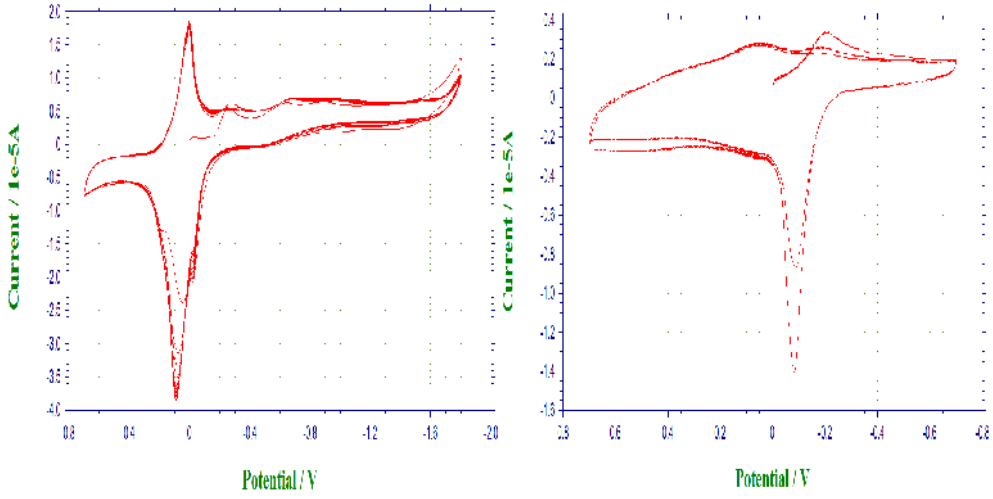
(a)


Current / 1e-5A
Potential / V
Current / 1e-5A
Potential / V

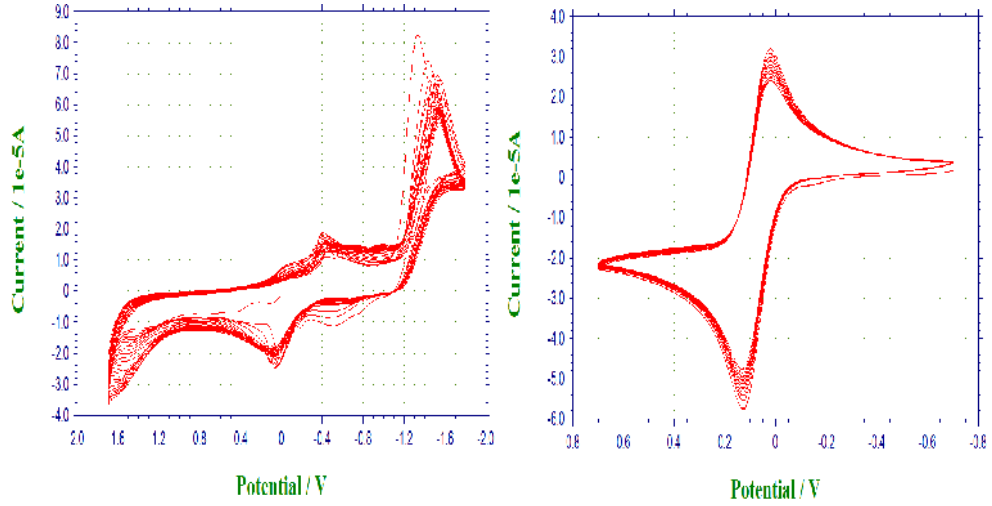
(b)


Current / 1e-5A
Potential / V
Current / 1e-5A
Potential / V

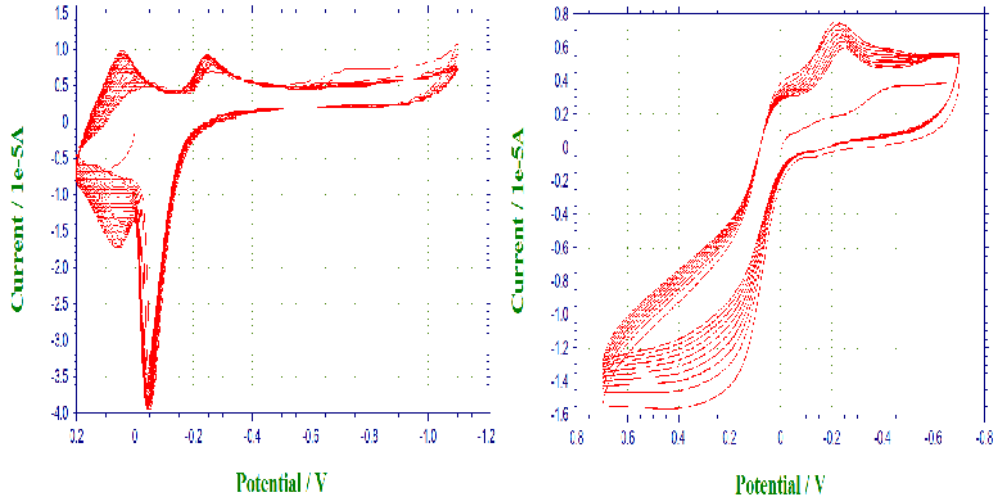
(c)


Current / 1e-5A
Potential / V
Current / 1e-5A
Potential / V

(d)

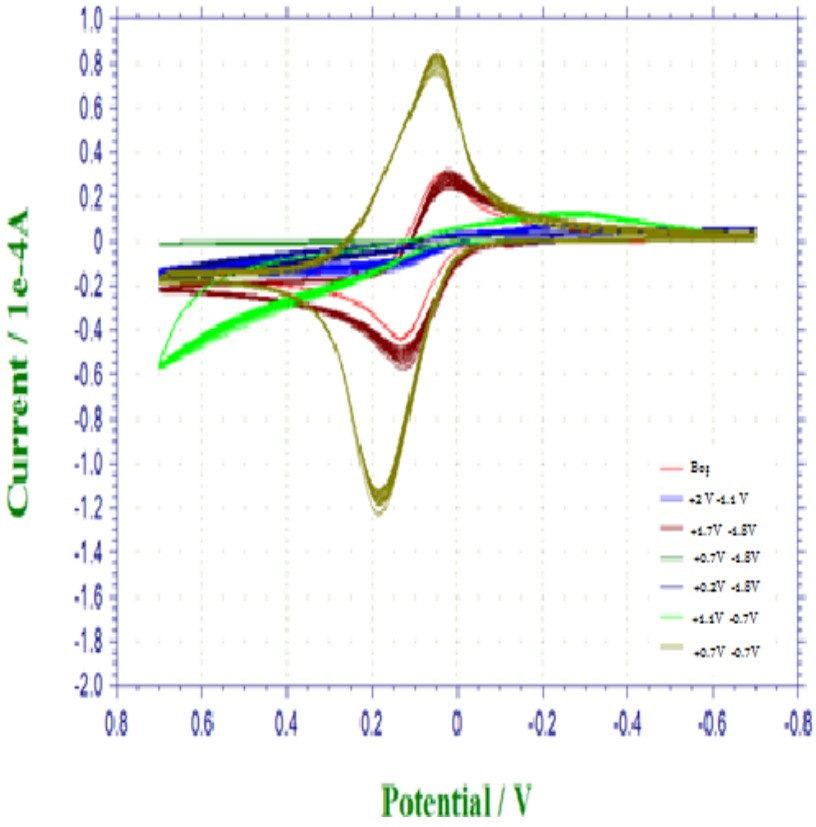


(e)



(f)

Şekil 4.1,a: 0,1 M TBAP içeren asetonitrildeki 1,0 mM FMMPD çözeltisinin Pt elektrotta (a) +0,70 V ile -0,70 V; (b) +1,1 V ile -0,70 V; (c) +0,20 V ile -1,80 V; (d) +0,70 V ile -1,80 V; (e) +1,70 V ile -1,80 V; (f) +2,0 V ile -1,10 V gerilim aralığındaki çok döngülü voltamogramları ve çok döngülü gerilim taraması ile elde edilen Poli-FMMPD kaplı elektrotların 0,10 M TBAP içeren Asetonitril'deki çok döngülü boş çözelti voltamogramları. v :100 mV/s



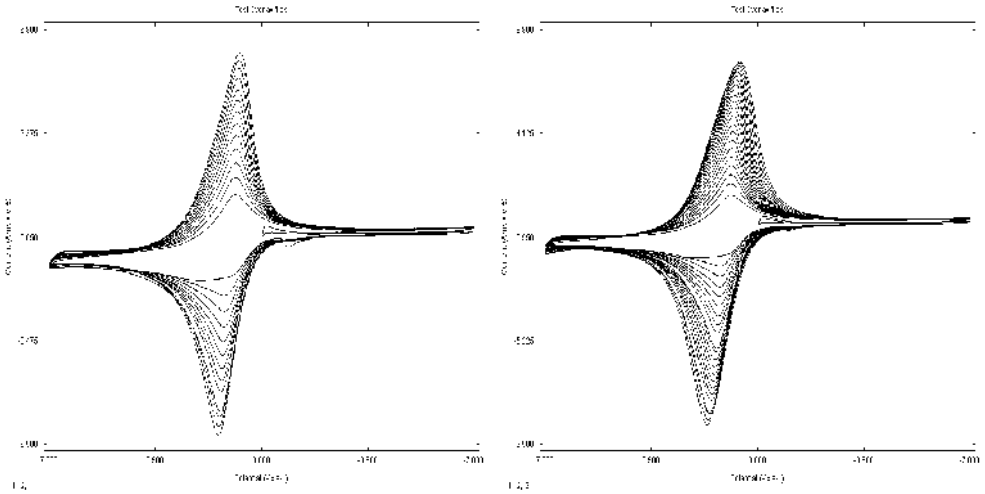
Şekil 4.1,b: 0,1 M TBAP içeren Asetonitrildeki 1mM FMMPD'in Pt disk elektrotta 100 mV/s tarama hızıyla 25 döngü ile (___): Boş; (___): +0,2 V ile -1,1V; (___): +1,7 V ile -1,8 V; (___): +0,7V ile -1,8 V; (___): +0,2 V ile -1,8 V; (___):+1.1 V ile -0,7 V; (___): +0,7V ile -0,7 V; potansiyel aralıklarında kaplanan çalışma elektrodunun 0,10 M TBAP içeren Asetonitril'deki boş çözelti voltamogramları. v: 100 mV/s

Bu 6 ortamda kaplanan Pt disk elektrodun boş çözelti voltamogramları incelendiğinde FMMPD'ye ait indirgenme ve yükseltgenme pikleri en yüksek değerlere +0,7V -0,7 V potansiyel aralığında ulaştığı görülmektedir.

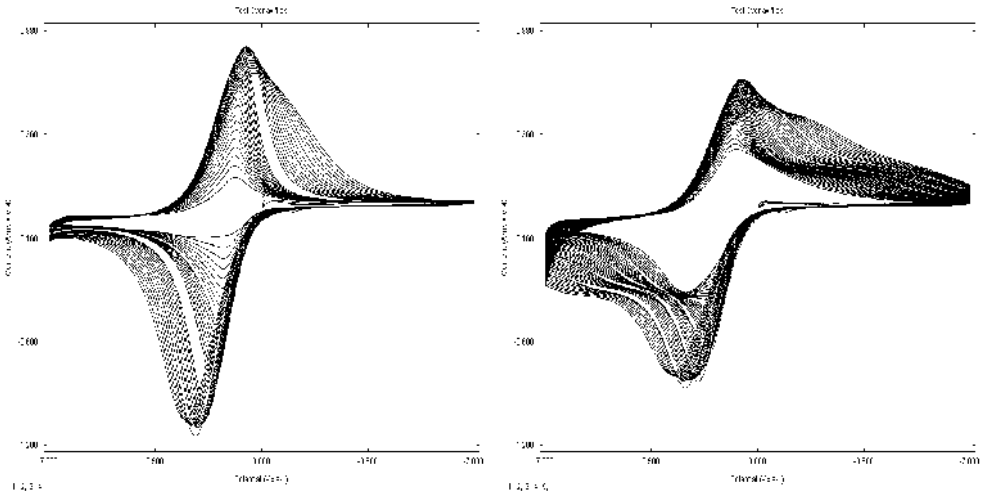
4.1.1.2. FMMPD'in elektropolimerizasyonuna döngü sayısının etkisi

1,0 mM FMMPD'nin 0,10 M TBAP/Asetonitril çözelti ortamında ve Pt disk elektrot üzerinde sürekli gerilim taraması ile elektropolimerizasyonuna döngü sayısının etkisi araştırmak için 100 mV/s gerilim tarama hızında Pt disk elektrotta -

0,70 V ile +0,70 V potansiyel aralığında farklı döngü sayılarıyla elektropolimerizasyon gerçekleştirilmiştir. FMMPD'nin sürekli gerilim taraması ile elektropolimerizasyonuna ait 15, 25, 37 ve 50 döngüler için dönüşümlü voltamogramlar Şekil 4.2,a'da verilmiştir. Şekil 4.2,a'da görüldüğü gibi döngü sayısının artması ile FMMPD'ye ait pik akımlarındaki artma devam etmektedir. Maksimum pik akımı 25 döngüde gözlenmiştir. 25 döngüden sonra döngü sayısının artırılması ile pik akımları azalışa geçmektedir. Elektropolimerizasyon 15, 25, 37 ve 50 döngü gerilim taraması ile gerçekleştirilmiş ve bu şekilde kaplanan elektrotların 0,1 M TBAP/Asetonitril çözeltisindekideki boş çözelti voltamogramları kaydedilmiştir (Şekil 4.2,b).

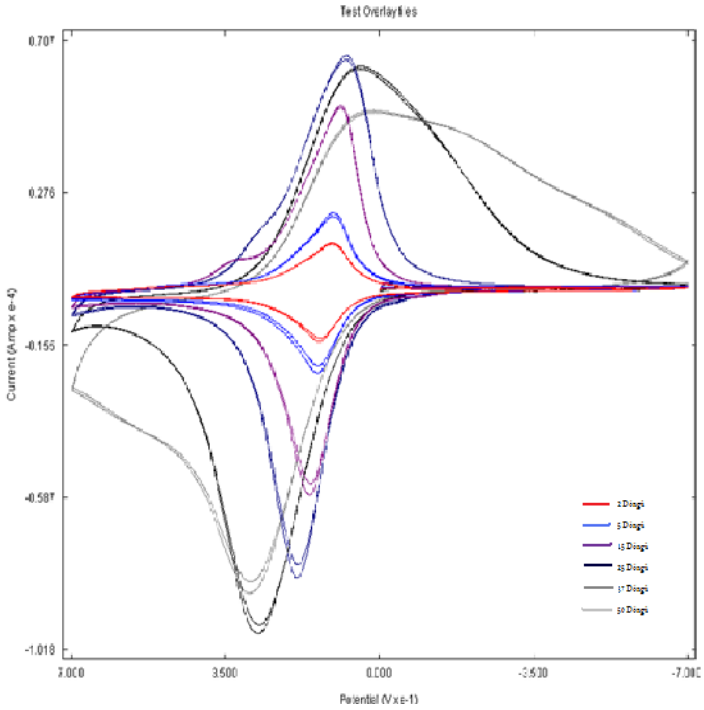


(a) (b)



(c) (d)

Şekil 4.2,a: 0,1 M TBAP/Asetonitril çözeltisindeki 1,0 mM FMMPD çözeltisinin -0,70 V ve +0,70 V gerilim aralığında 100 mV/s gerilim tarama hızında (a): 15; (b): 25; (c): 37; (d): 50; döngü ile dönüşümlü voltamogramları;

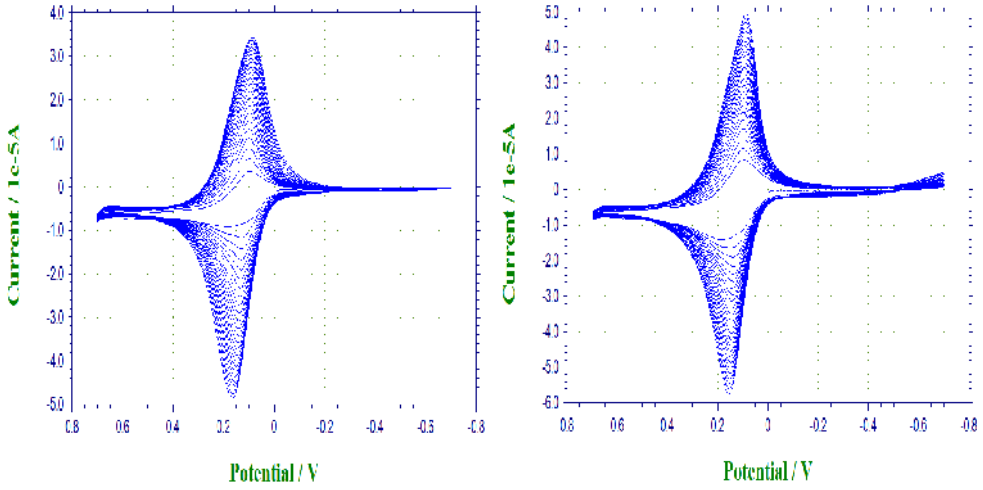


Şekil 4.2,b: Elde edilen Poli-FMMPD kaplı elektrodların 0,1 M TBAP/Asetonitril çözeltisindeki boş çözelti voltamogramları. v: 100 mV/s

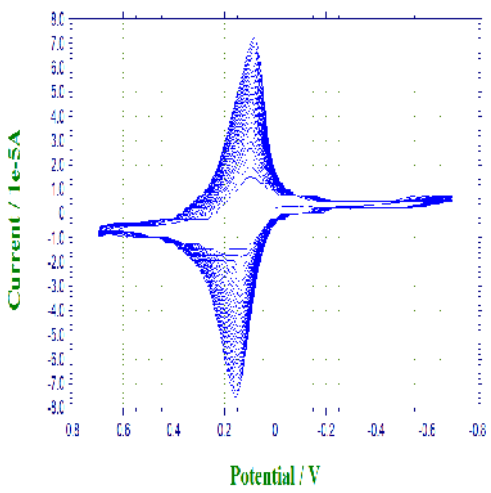
Boş çözelti voltamogramları incelendiğinde döngü sayısının artmasıyla katodik ve anodik pik akımında 25 döngüye kadar artış olduğu ki dolayısıyla yüzeydeki kaplama miktarının da arttığı, ancak polimer filminin boş çözelti voltamogramlarında gözlenen katodik pik potansiyellerinin giderek negatife kaydığı, anodik pik potansiyellerinin ise giderek pozitife kaydığı belirlenmiştir. Bu sonuç sürekli gerilim taraması ile elektropolimerizasyonun gerçekleştiğinin kanıtıdır.

4.1.1.3. FMMPD'in elektropolimerizasyonuna gerilim tarama hızının etkisi

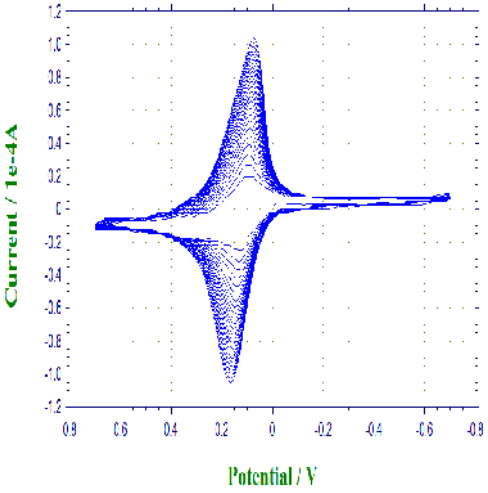
FMMPD'nin sürekli gerilim taraması ile elektropolimerizasyonuna gerilim tarama hızının etkisini araştırmak için elektropolimerizasyon sırasında kullanılan gerilim tarama aralığı +0,70 V ile -0,70 V, döngü sayısı 25 olarak sabit tutulmuş ve gerilim tarama hızları değiştirilmiştir. Gerilim tarama hızlarından 25 mV/s, 50 mV/s, 100 mV/s, 200 mV/s , 400 mV/s, 600 mV/s, 800 mV/s ve 1000 mV/s değerleri çalışılmıştır. Farklı gerilim tarama hızlarındaki elektropolimerizasyonlara ait çok döngülü dönüşümlü voltamogramlar Şekil 4.3,a'da verilmiştir.



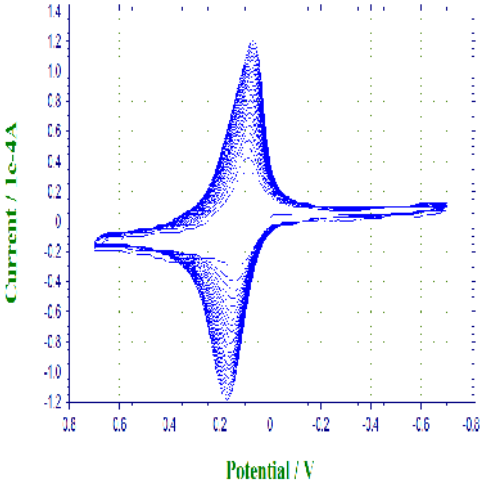
(a) (b)


Current / 1e-5A
Potential / V

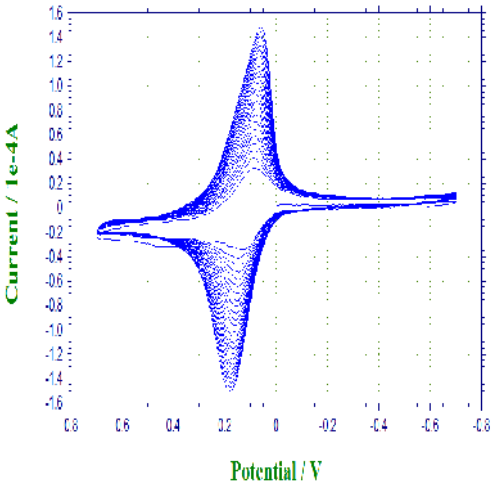
(c)


Current / 1e-4A
Potential / V

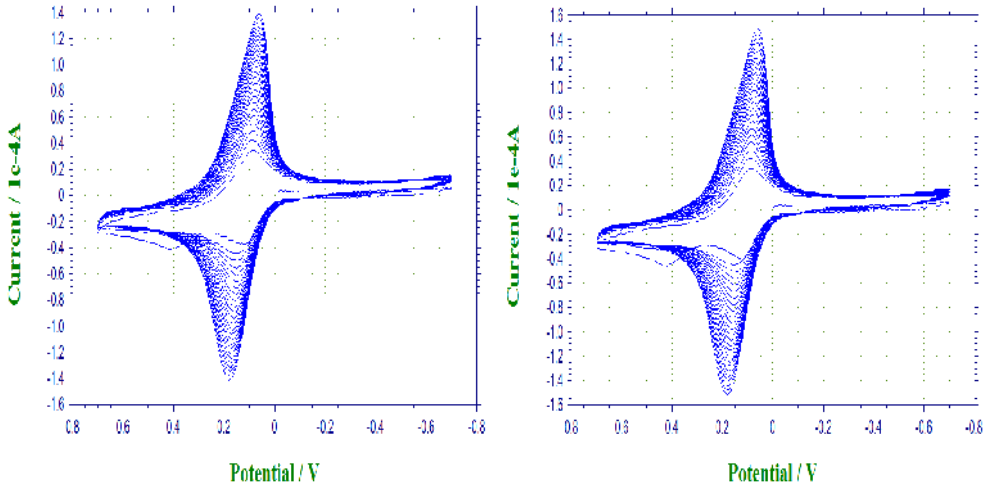
(d)


Current / 1e-4A
Potential / V

(e)

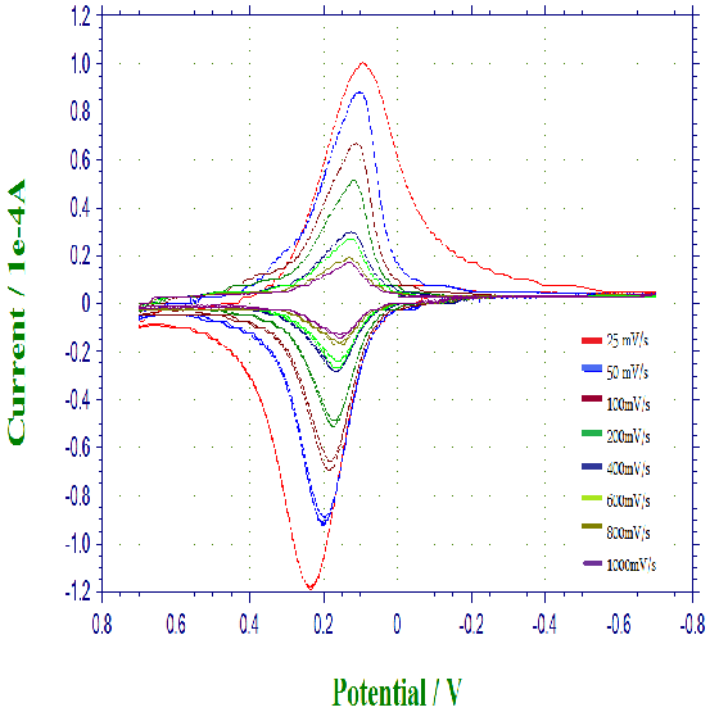

Current / 1e-4A
Potential / V

(f)



(g) (h)

Şekil 4.3,a: 0,10 M TBAP/Asetonitril çözeltisindeki 1,0 mM FMMPF çözeltisinin +0,70 V ile -0,70 V gerilim aralığında Pt elektrotta 25 döngü ile (a): 25 mV/s; (b): 50 mV/s; (c): 100 mV/s; (d): 200 mV/s; (e): 400 mV/s; (f): 600 mV/s ; (g): 800 mV/s; (h): 1000 mV/s gerilim tarama hızındaki çok döngülü dönüşümlü voltamogramlar;



Şekil 4.3,b: Elde edilen FMMPD kaplı elektrotların 0,10 M TBAP/Asetonitril çözeltisindeki boş çözelti voltamogramları, v :100 mV/s

Bu voltamogramlardan da görüleceği gibi elektropolimerizasyon sırasında kullanılan gerilim tarama hızının artışı ile pik akım şiddetinde düşüş gözlenmiştir. Bu gözlem düşük gerilim tarama hızlarında her bir döngüde gerçekleşen elektropolimerizasyon miktarının arttığını göstermektedir. Bu çalışmada, kaplanmış elektrotların renkleri incelendiğinde en koyu renkli (en kalın film) kaplamanın 25 mV/s gerilim tarama hızı ile elde edildiği, gerilim tarama hızının artması ile kaplanmış elektrot renginin giderek açıldığı (daha ince film) gözlenmiştir.

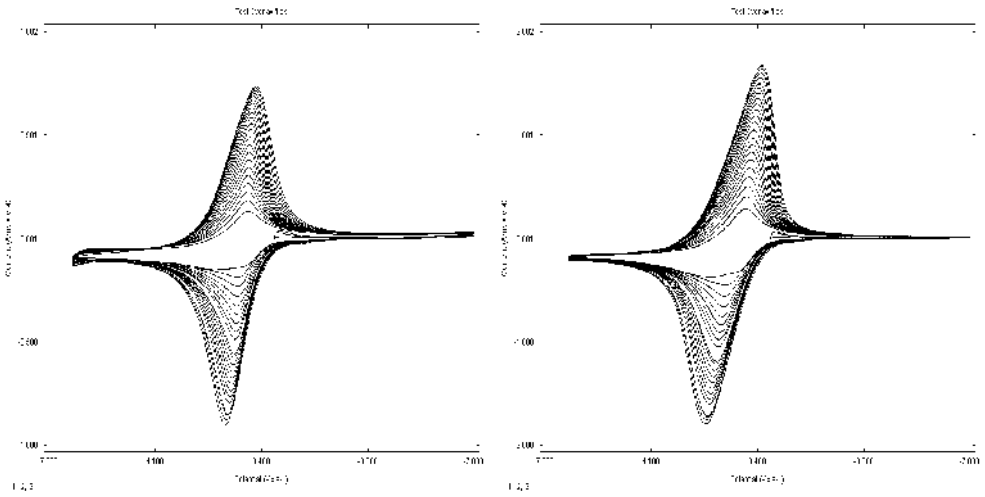
Maksimum boş çözelti pik akımı 25 mV/s gerilim tarama hızındaki elektropolimerizasyon ile kaplanan Pt elektrotda elde edilmiştir. Gerilim tarama hızı arttıkça pik akım şiddetinde düşüş gözlenirken; katodik pik potansiyelinde çok az pozitife kayma gözlenirken, anodik pik potansiyelinde çok az bir negatife kayma gözlenmiştir. Elektropolimerizasyon sırasındaki gerilim tarama hızını daha fazla arttırılması ile polimerizasyon hızı düşmekte buna bağlı olarak kaplanmış elektrodun elektroaktivitesi de azalmaktadır.

4.1.1.4.FMMPD'in elektropolimerizasyonuna monomer derişiminin etkisi

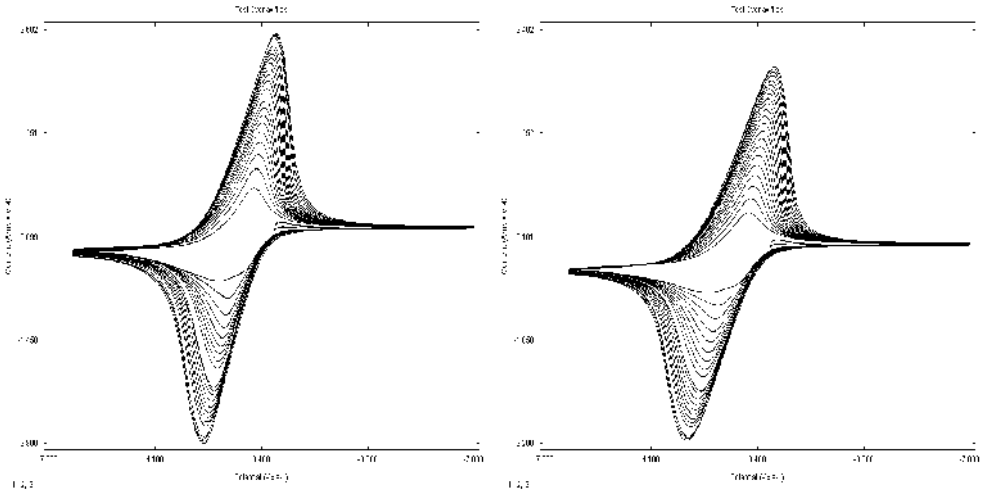
FMMPD' nin sürekli gerilim taraması ile elektropolimerizasyonuna monomer derişiminin etkisini araştırmak için elektropolimerizasyon sırasında kullanılan gerilim tarama aralığı +0,7 V ile -0,70 V, döngü sayısı 25 olarak sabit tutulmuş ve monomer derişimleri arttırılmıştır. Monomer derişimi olarak 1,0 mM, 2,0 mM, 3,0 mM, 4,0 mM, 5,0 mM, 6,0 mM, 7,0 mM, 8,0 mM, 9,0 mM ve 10,0 mM derişimleri çalışılmıştır. Farklı derişimlerdeki FMMPD'nin 0,10 M TBAP/Asetonitril çözeltisindeki çok döngülü dönüşümlü voltamogramları ve bu elde edilen Poli-FMMPD kaplı elektrodların 0,10 M TBAP/Asetonitril çözeltisindeki boş çözelti voltamogramları Şekil 4.4,a ve Şekil 4.4,b'de verilmiştir.

Bu voltamogramlardan da görüleceği gibi elektropolimerizasyon sırasında kullanılan monomer derişiminin artması ile pik akımlarındaki azalma hızı artmaktadır. Bu gözlem monomer derişiminin artması ile her bir döngüde gerçekleşen elektropolimerizasyon miktarının arttığını göstermektedir. Maksimum

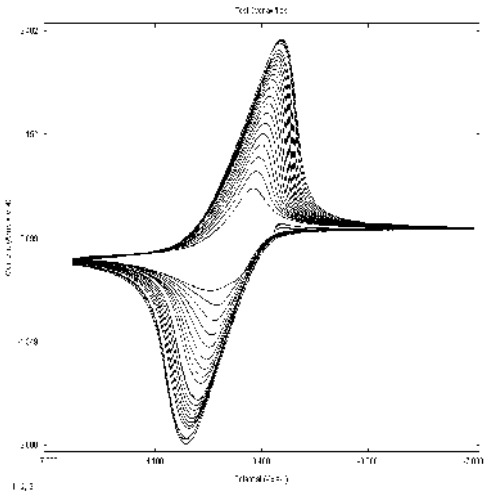
pik akımı 7,0 mM monomer derişiminde gözlenmiştir. Çalışma sırasında elektrot yüzeyindeki film incelenmiş ve monomer derişimi arttıkça elektrot yüzeyindeki film renginin (bakır) giderek koyulaştığı görülmüştür.



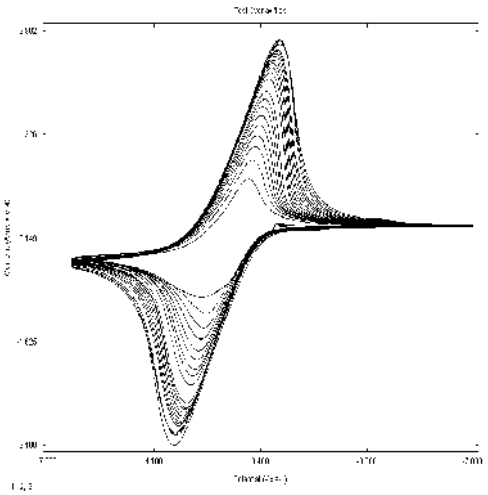
(a) (b)



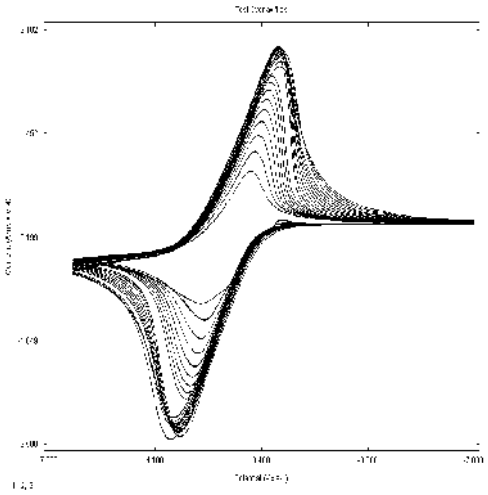
(c) (d)



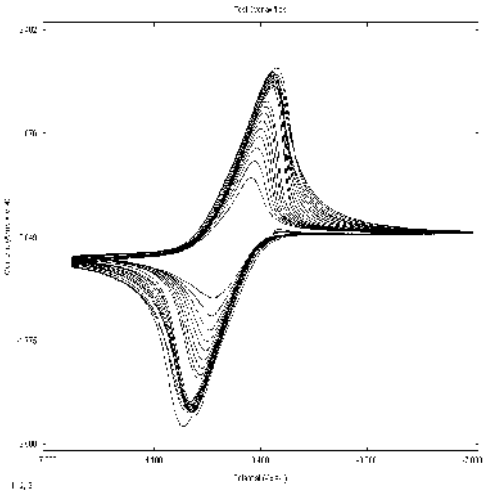
(e)



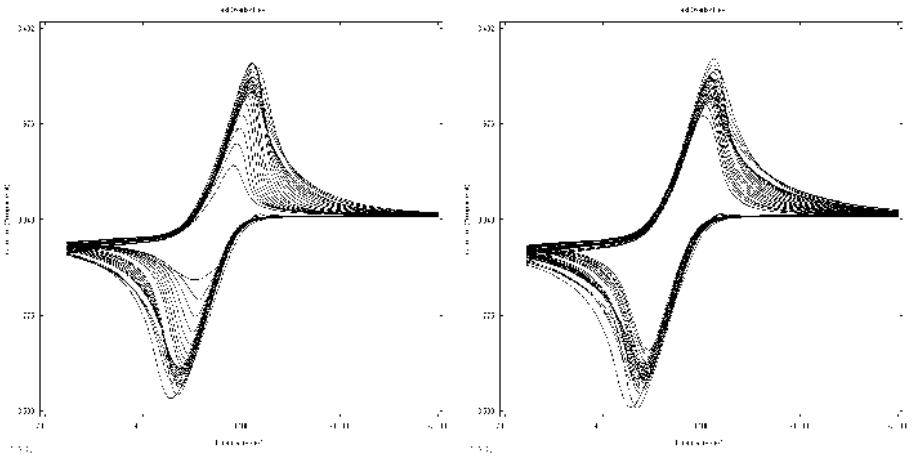
(f)



(g)

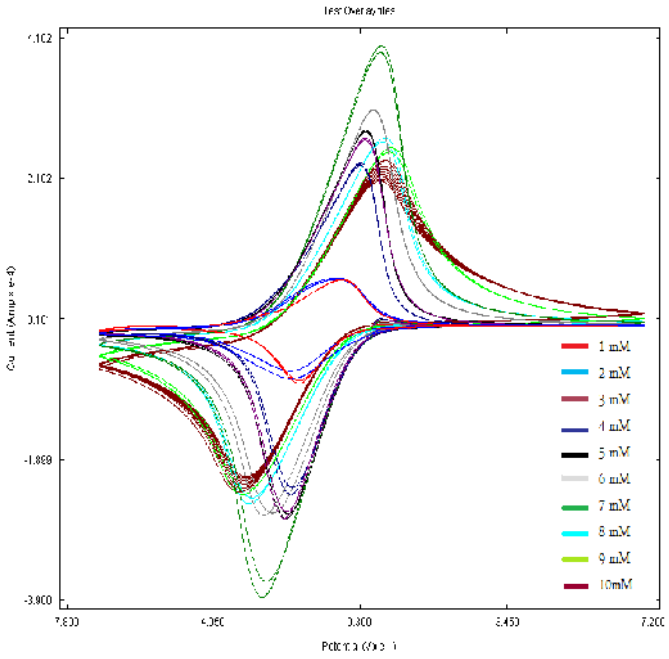


(h)



(ı) (i)

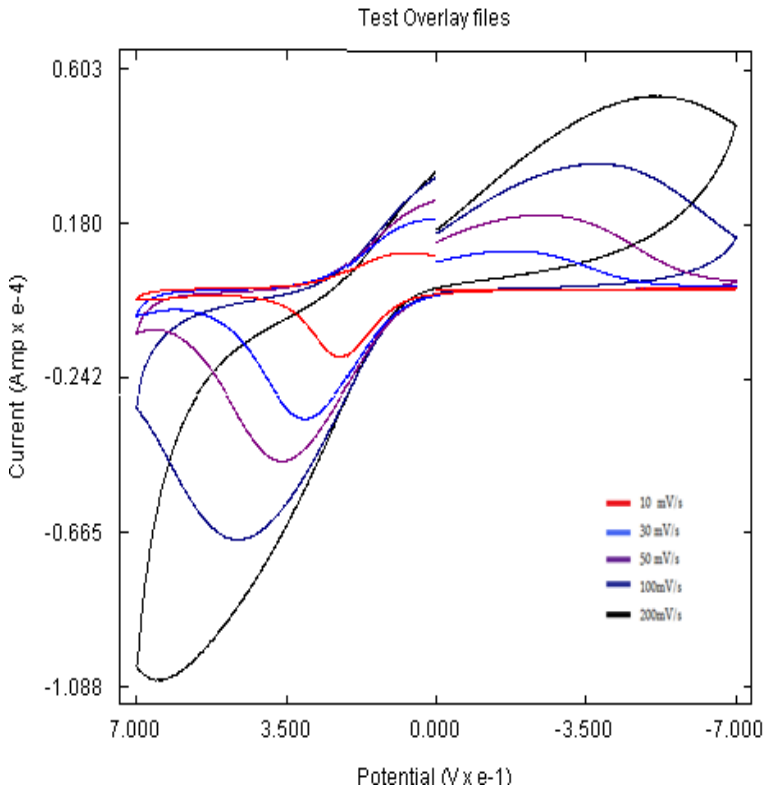
Şekil 4.4,a: (a): 1,0 mM; (b): 2,0 mM; (c): 3,0 mM; (d): 4,0 mM; (e): 5,0 mM (f): 6,0 mM; (g): 7,0 mM; (h): 8,0 mM; (ı): 9,0 mM; (i): 10,0 mM FMMPD 0,10 M TBAP/Asetonitril çözeltisinin +0,70 V ile -0,70 V gerilim aralığında Pt disk elektrotta 100 mV/s gerilim tarama hızındaki çok döngülü dönüşümlü voltamogramları. Döngü sayısı: 25



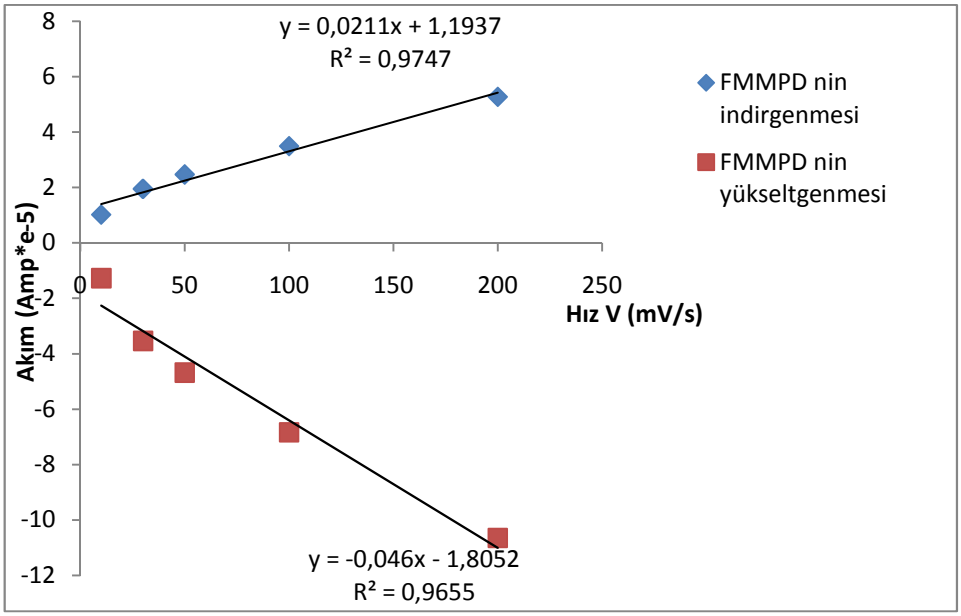
Şekil 4.4,b: 0,10 M TBAP/Asetonitril çözeltisindeki (___): 1,0 mM; (___): 2,0 mM; (___): 3,0 mM; (___): 4,0 mM , (___): 5,0 mM, (___): 6,0 mM; (___): 7,0 mM; (___): 8,0 mM; (___): 9,0 mM , (___): 10,0 mM derişimlerindeki FMMPD çözeltisinin +0,70 V ile -0,70 V gerilim aralığında Pt disk elektrotta 100 mV/s gerilim tarama hızında 25 döngü ile potansiyodinamik polimerizasyonu ile elde edilen polimer filmlerin 0,10 M TBAP/Asetonitril çözeltisindeki boş çözelti voltamogramları. v:100 mV/s

4.1.1.5.Poli-FMMPD'in pik akımına gerilim tarama hızının etkisi

FMMPD'in sürekli gerilim taraması ile elektropolimerizasyonunda pik akım şiddetinin tarama hızı ile ilgili incelemeleri, prosesin difüzyon kontrollü olarak mı yoksa elektrot üzerine adsorpsiyon kontrollü olarak mı gerçekleştiğini görmek adına önemlidir. Şekil 4.5,a'da PFMMPD filmine uygulanan gerilim tarama hızı (10, 30, 50, 100, 200 mV/s) arttıkça katodik ve anodik pik akım şiddetlerinin de arttığı gözlenmiştir (Şekil 4.5,a). Katodik ve anodik pik akım şiddetlerine karşılık gerilim tarama hızı grafiği çizilmiş (Şekil 4.5,b) ve gerilim tarama hızı artışı ile pik akım şiddetinde doğrusal bir artış gözlenmiştir. Bu doğrusal bağıntı, redoks prosesinin Pt elektrot üzerine adsorpsiyonu ile kontrollü olduğunu; oluşan pikin bir yüzey piki olduğunu göstermektedir.



(a)



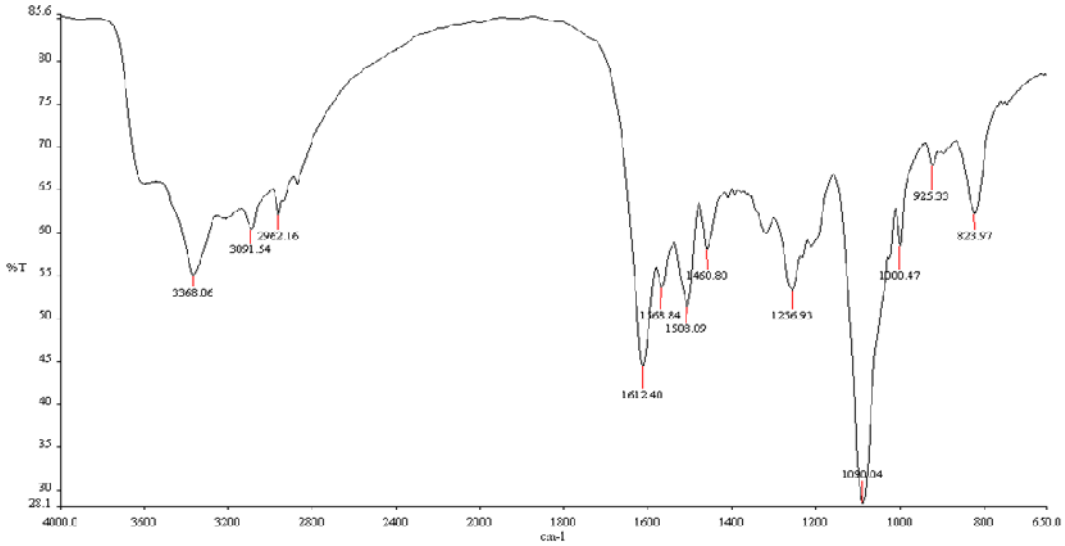
(b)

Şekil 4.5: (a): 1,0 mM FMMPD'in 0,10 M TBAP/Asetonitril çözeltisinde Pt disk elektrotta 100 mV/s tarama hızıyla 25 döngü ile -0,70 V ile +0,70 V potansiyel aralığında kaplanan çalışma elektrodunun 0,10 M TBAP/Asetonitril'deki (___): 10 mV/s; (___): 30 mV/s; (___): 50 mV/s; (___): 100 mV/s; (___): 200 mV/s tarama hızlarında boş çözelti voltamogramları; Poli-FMMPD'e ait indirgenme ve yükseltgenme pik akımına gerilim tarama hızının etkisini gösteren (b): Hız-Akım Grafiği

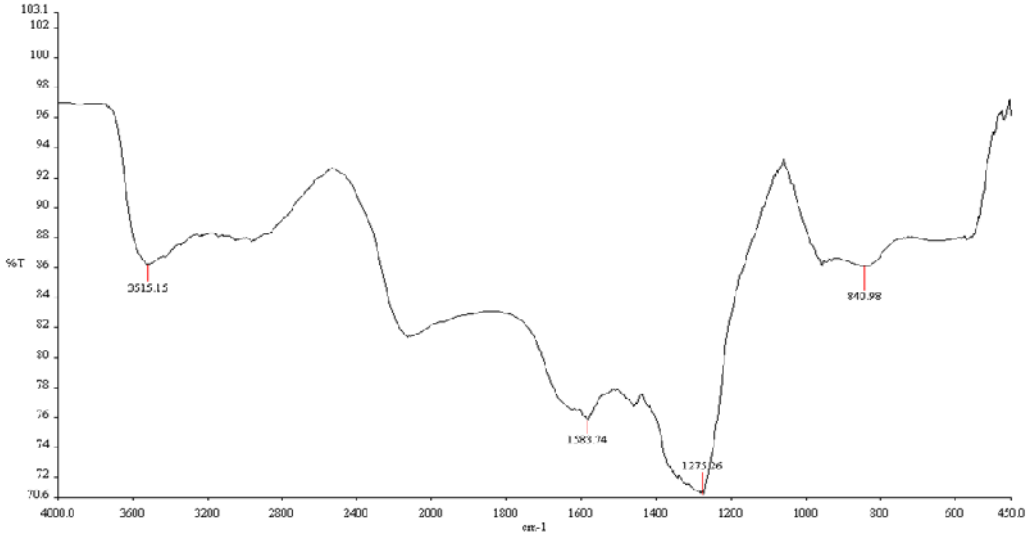
4.1.1.6.Polimer filminin IR spektroskopisi yöntemi ile incelenmesi

Bu çalışmada iki farklı yöntemle ITO elektrot üzerinde filmler elde edilmiştir. Bu yöntemlerden ilkinde 1,0 mM FMMPD'in 0,10 M TBAP/Asetonitril çözeltisinde 100 mV/s tarama hızıyla -0,70 V ile +0,70 V potansiyel aralığında ITO elektrotta 25 döngü sürekli gerilim taraması ile Poli-FMMPD filmi elde edildi. İkinci yöntemde ise 0,10 M TBAP içeren asetonitrildeki 1,0 mM FMMPD çözeltisinin ITO elektrotta +0,70 V'ta 60 dakika süreyle gerilim kontrollü elektrolizi ile elde edildi.

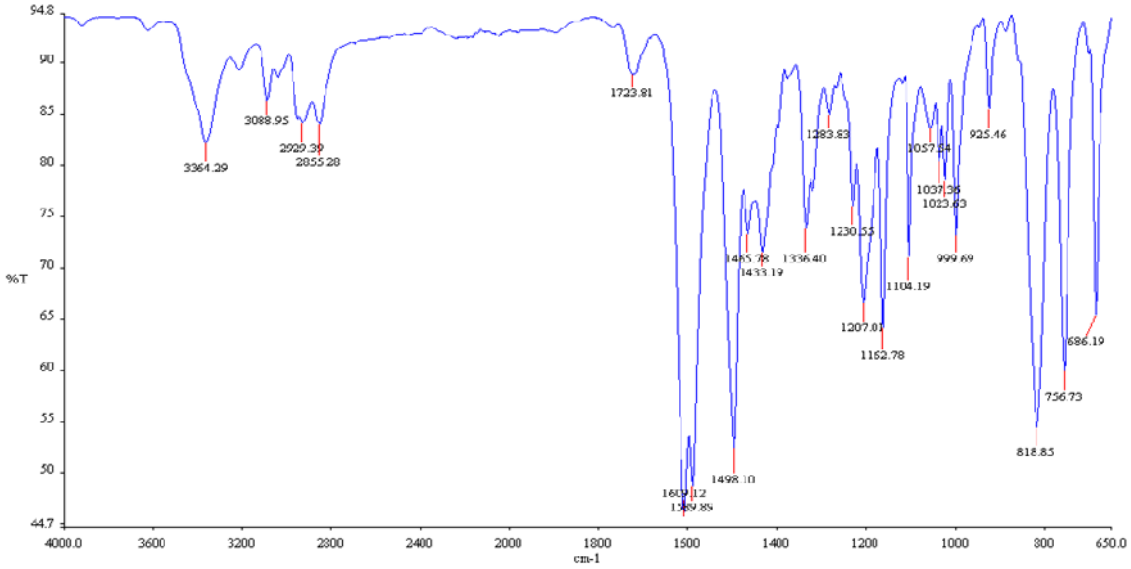
Şekil 4.6,a, Şekil 4.6,b ve Şekil 4.6,c'de FMMPD monomerinin, dönüşümlü voltametri ve gerilim kontrollü elektroliz yöntemleri ile ITO elektrotta elde edilen Poli-FMMPD filmlerinin IR spektrumları verilmiştir.



(a)



(b)



(c)

Şekil 4.6: 1,0 mM FMMPD'in 0,10 M TBAP/Asetonitril çözeltisinde 100 mV/s tarama hızıyla -0,70 V ile +0,70 V potansiyel aralığında ITO elektrotta (a): 25 döngü sürekli gerilim taraması ile elde edilen Poli-FMMPD filmi (b) 0,10 M TBAP içeren asetonitrildeki 1,0 mM FMMPD çözeltisinin ITO elektrotta +0,70 V'ta 60 dakika süreyle gerilim kontrollü elektrolizi ile elde edilen Poli-FMMPD filmi (c): FMMPD monomerinin IR spektrumu

Poli-FMMPD filmlerinin ve FMMPD monomerinin IR Spektrumları incelendiğinde sürekli gerilim taraması yöntemiyle elde edilen Poli-FMMPD filmine ait IR Spektrumunun yaklaşık 1100 cm^{-1}'de perklorata ait pikin olduğu tespit edilmiştir. Bu pik polimerizasyonun gerçekleştiğini ispatlamaktadır. Spektrumda 3450-3300 cm^{-1}'de gözlenen bantlar primer ve sekonder amin varlıklarını gösterir. Ayrıca 2800 ile 3600 dalga sayısındaki FMMPD monomerine ait keskin pikler Poli-FMMPD filminde keskinliğini yitirerek yerlerini daha yayvan piklere bırakmıştır. Bu da polimerizasyonun gerçekleştiğinin bir başka kanıtıdır.

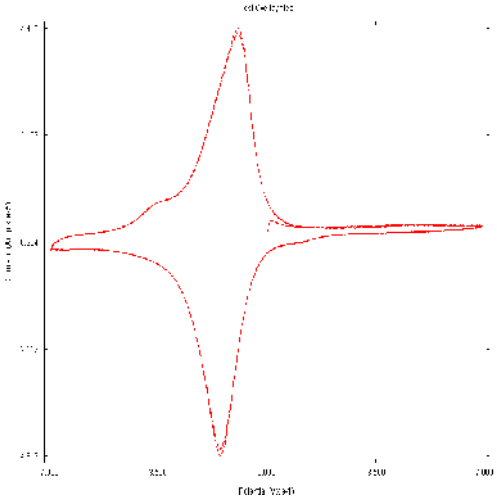
Gerilim kontrollü elektroliz yöntemiyle elde edilen Poli-FMMPD filmine ait IR Spektrumunda 3450-3515 cm^{-1}'de gözlenen bantlar primer ve sekonder amin varlıklarını gösterir. Ayrıca 2800 ile 3600 dalga sayısındaki FMMPD monomerine

ait keskin pikler Poli-FMMPD filminde keskinliğini yitirerek yerlerini daha yayvan piklere bırakmıştır. Bu da polimerizasyonun gerçekleştiğinin bir başka kanıtıdır.

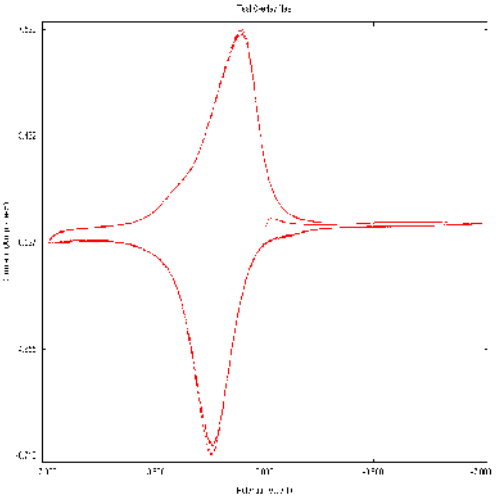
4.1.2. FMMPD 'in gerilim kontrollü elektroliz ile elektropolimerizasyonu:

Gerilim kontrollü elektroliz ile elektrotun kaplanması 0,10 M TBAP içeren asetonitrildeki 1,0 mM FFMPD çözeltisinin +0,70 V, +1,00 V ve +1,25 V lardaki elektrolizi ile farklı sürelerle yapıldı. Potansiyostatik polimerizasyon yönteminde elektrot yüzeyinde oluşan polimer film kalınlığını belirleyen parametrelerden biri elektropolimerizasyon süresidir. FMMPD'nin potansiyostatik polimerizasyonuna elektroliz süresinin etkisini incelemek için, farklı sürelerde potansiyostatik polimerizasyonlar gerçekleştirilmiş ve bu şekilde kaplanan elektrotların boş çözelti voltamogramları kaydedilmiştir. Kaplı elektrotun boş çözelti voltamogramları incelendiğinde süre artışı ile birlikte Poli-FMMPD'in indirgenmesine ait katodik pik akım şiddetinde ve yükseltgenmesine ait anodik pik akım şiddetinde artış gözlenirken pik potansiyelinde ise pozitif ve negatife kaymalar gözlenmiştir. En yüksek yükseltgenme ve indirgenme pik akım şiddetleri her üç elektroliz içinde 12dk'lık elektroliz ile gözlenmesi sebebiyle FMMPD'in gerilim kontrollü elektroliz ile elektropolimerizasyonunda en uygun elektroliz süresinin 12 dk olduğuna karar verilmiştir. Kaplama sonrası tüm süre çalışmalarında da elektrot yüzeyi incelendiğinde açık kahverengi kaplamanın olduğu gözlenmiştir.

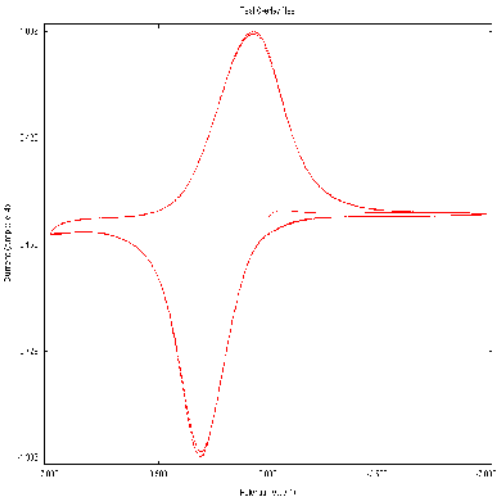
Çalışılan süreler: 2 dk, 4 dk, 8 dk, 12 dk ve 15 dk 'dır. Bu çalışmalar +0,70 V, +1,00V ve +1,25V potansiyel değerlerinde farklı sürelerde çalışılmış ve sırasıyla Şekil 4.7(a,b), Şekil 4.8(a,b) ve Şekil 4.9(a,b) de gösterilmiştir.



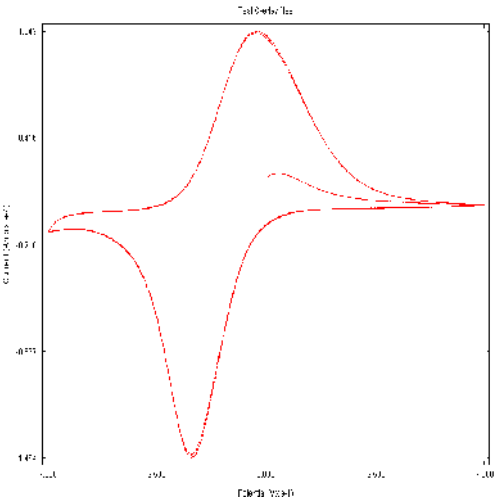
(a)



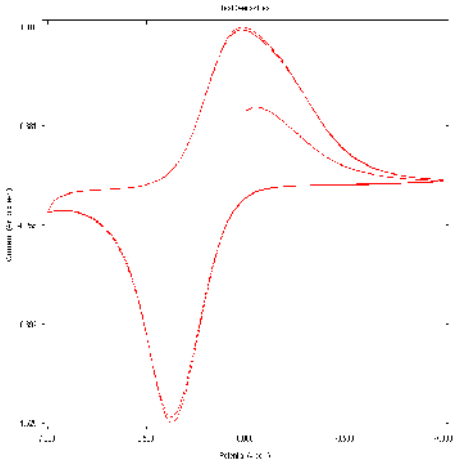
(b)



(c)

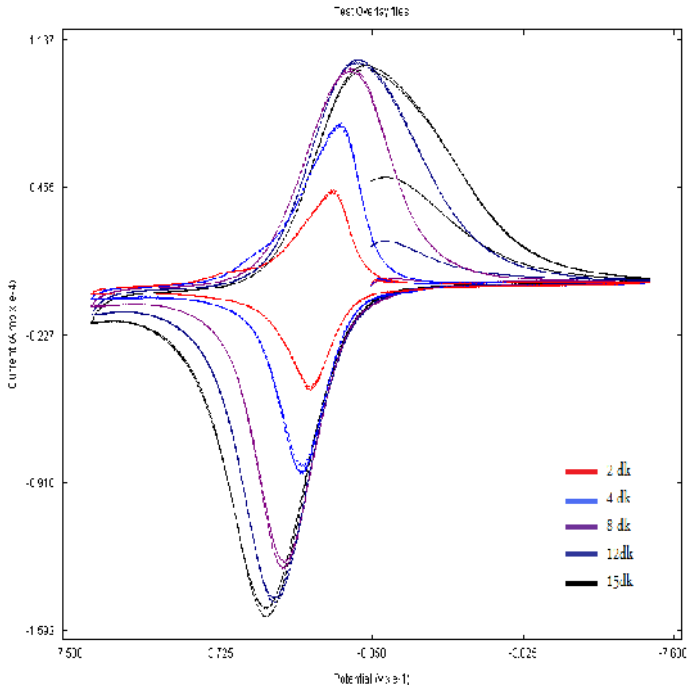


(d)

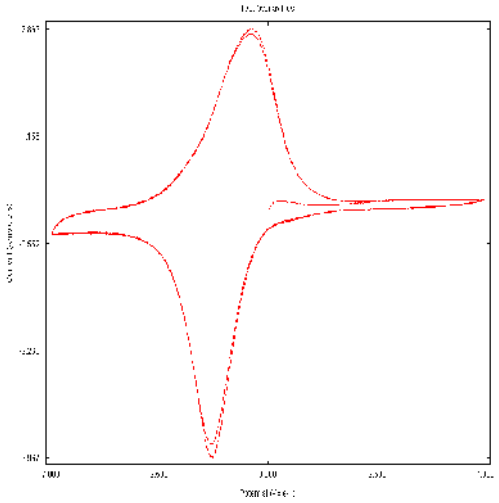


(e)

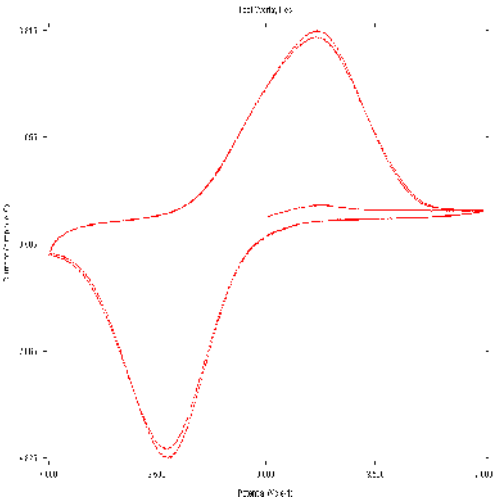
Şekil 4.7,a: 0,10 M TBAP içeren Asetonitrildeki 1,0 mM FMMPD çözeltisinin +0,7 V potansiyelde; (a):2 dk; (b):4 dk; (c):8 dk; (d):12 dk; (e) :15 dk süreyle anodik elektrolizi ile kaplı Pt disk elektrodun 0,10 M TBAP/Asetonitril çözeltisindeki boş çözelti voltamogramları. v:100mV/s



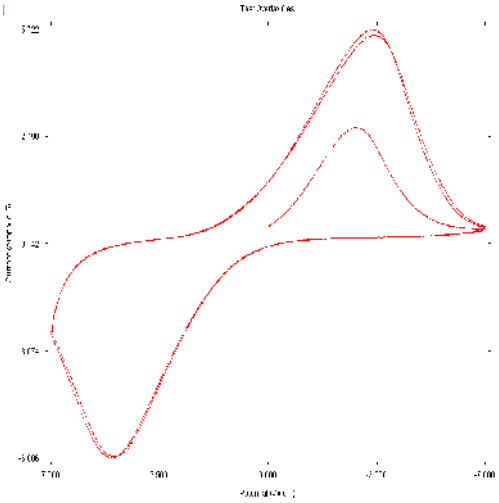
Şekil 4.7,b : 2 dk, 4 dk, 8 dk, 12 dk, 15 dk süreyle anodik elektrolizi ile kaplı Pt disk elektrotun 0,10 M TBAP/Asetonitril çözeltisindeki boş çözelti voltamogramları. v:100mV/s



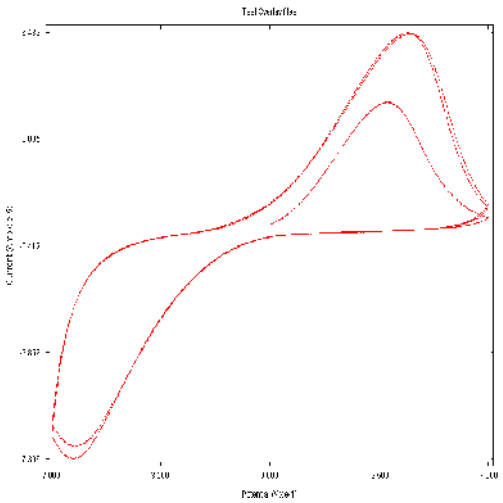
(a)



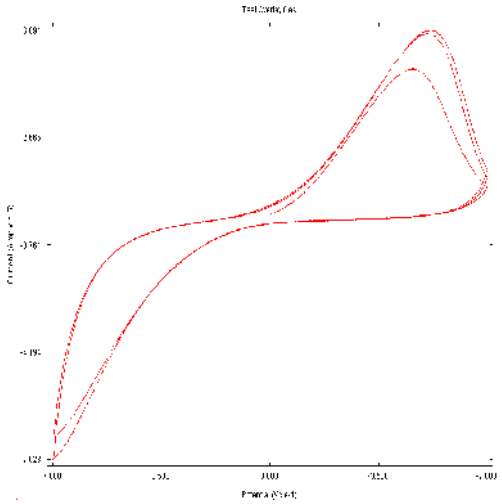
(b)



(c)

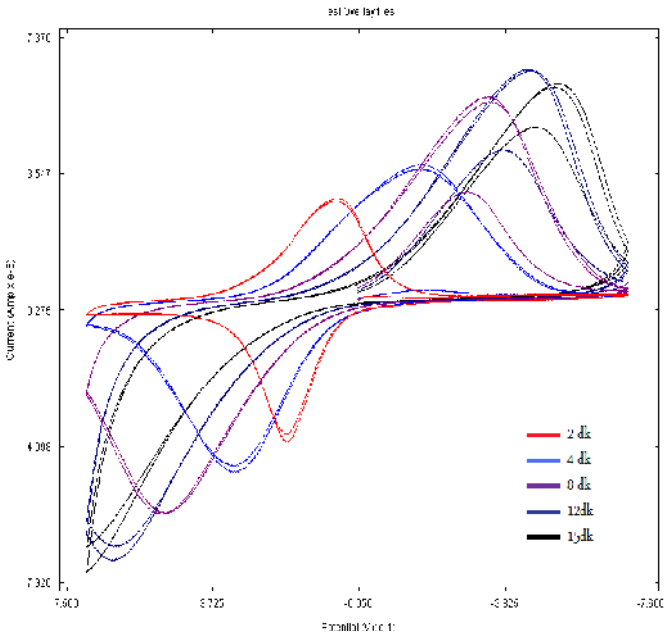


(d)

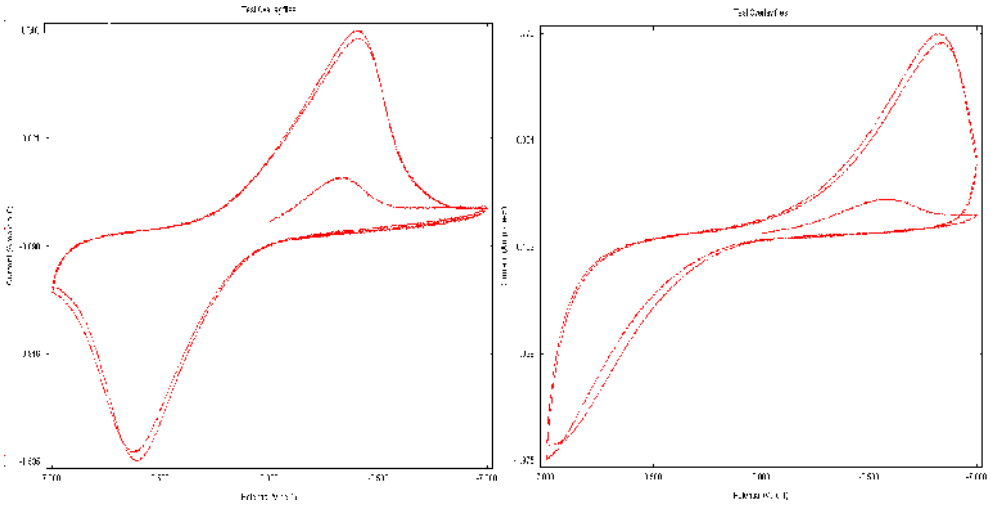


(e)

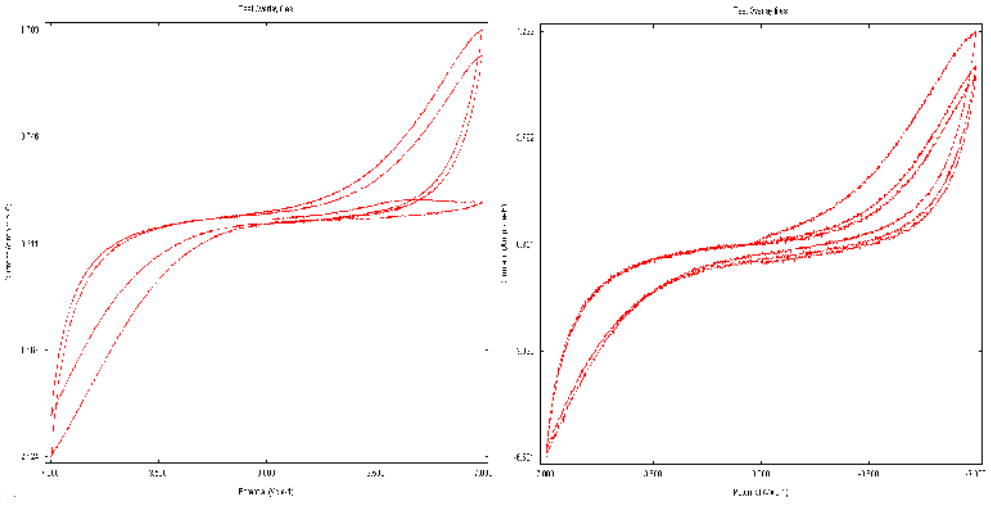
Şekil 4.8,a: 0,10 M TBAP içeren Asetonitrildeki 1,0 mM FMMPD çözeltisinin +1,0 V potansiyelde; (a):2 dk; (b):4 dk; (c):8 dk; (d):12 dk; (e) :15 dk süreyle anodik elektrolizi ile kaplı Pt disk elektrodun 0,10 M TBAP/Asetonitril çözeltisindeki boş çözelti voltamogramları. v:100mV/s



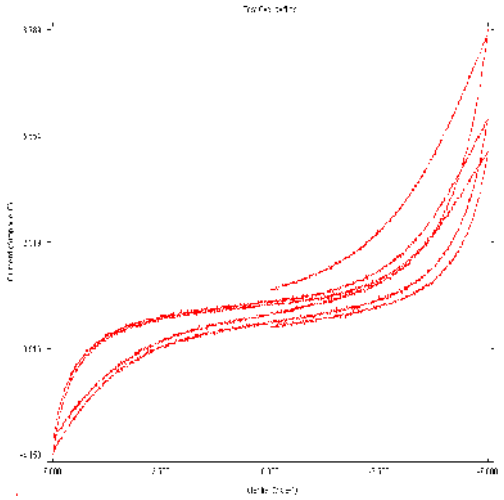
Şekil 4.8,b : 2 dk, 4 dk, 8 dk, 12 dk, 15 dk süreyle anodik elektrolizi ile kaplı Pt disk elektrotun 0,10 M TBAP/Asetonitril çözeltisindeki boş çözelti voltamogramları. v:100mV/s



(a)　　(b)

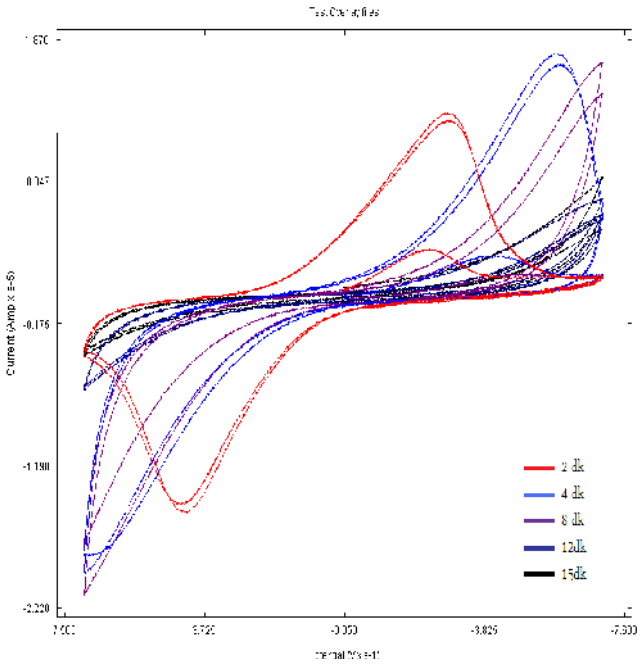


(c)　　(d)



(e)

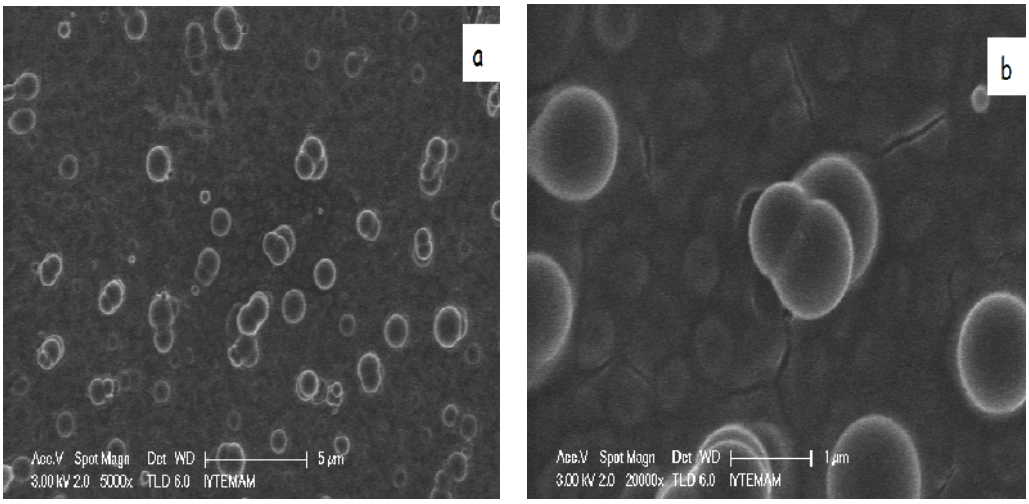
Şekil 4.9,a: 0,10 M TBAP içeren Asetonitrildeki 1,0 mM FMMPD çözeltisinin +1,25 V potansiyelde; (a):2 dk; (b):4 dk; (c):8 dk; (d):12 dk; (e) :15 dk süreyle anodik elektrolizi ile kaplı Pt disk elektrodun 0,10 M TBAP/Asetonitril çözeltisindeki boş çözelti voltamogramları. v:100mV/s



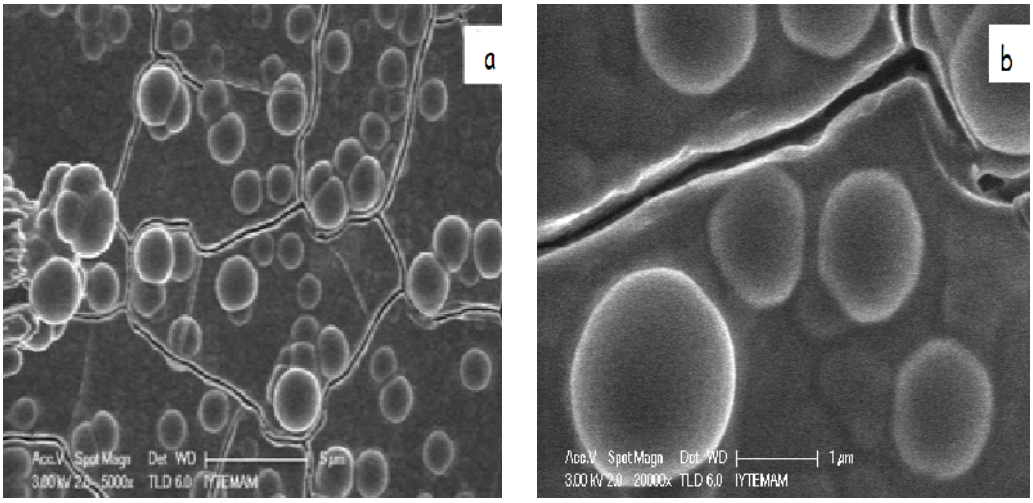
Şekil 4.9,b : 2 dk, 4 dk, 8 dk, 12 dk, 15 dk süreyle anodik elektrolizi ile kaplı Pt disk elektrodun 0,10 M TBAP/Asetonitril çözeltisindeki boş çözelti voltamogramları. v:100mV/s

4.1.2.1. Polimer filminin morfolojik yapısının incelenmesi

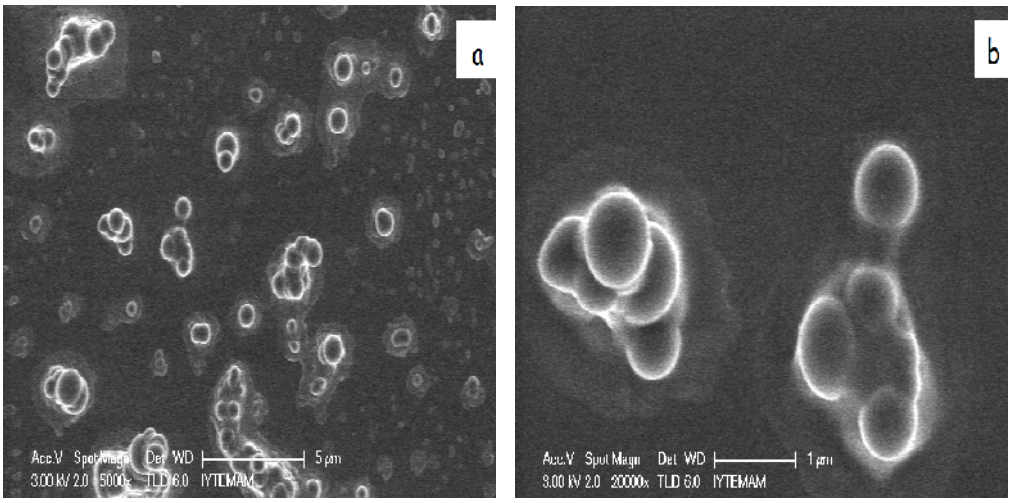
ITO elektrot üzerinde FMMPD'in sürekli gerilim taraması ve gerilim kontrollü elektrolizi yöntemleri ile oluşturulan polimer filmlerinin morfolojik yapılarının incelenmesi için taramalı elektron mikrokopisi (SEM) yöntemi kullanılmıştır. ITO elektrotta, 0,10 M TBAP/Asetonitril çözeltisindeki 1,0 mM FMMPD'in 100 mV/s tarama hızında 25 döngü ile -0,70 V ile +0,70 V potansiyel aralığında sürekli gerilim taraması ile elde edilen filmin farklı ölçeklerde (5000 ve 20000) SEM mikrografları kaydedilmiştir (Şekil 4.10).



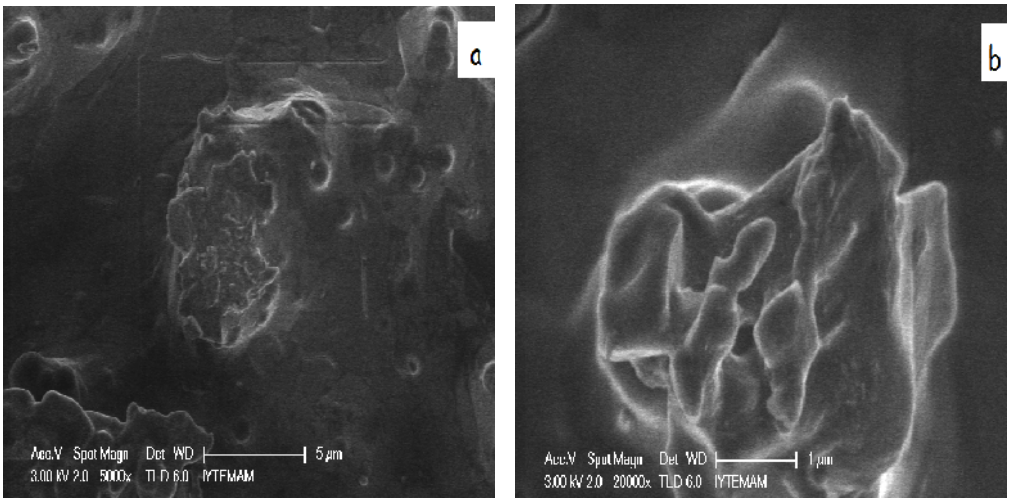
Şekil 4.10: 1,0 mM FMMPD'in 0,10 M TBAP/Asetonitril çözeltisinde 100 mV/s tarama hızıyla 25 döngü ile -0,70 V ile +0,70 V potansiyel aralığında ITO elektrotta sürekli gerilim taraması ile elde edilen filmin (a): 5000; (b): 20000 kat büyütülerek alınan SEM görüntüleri



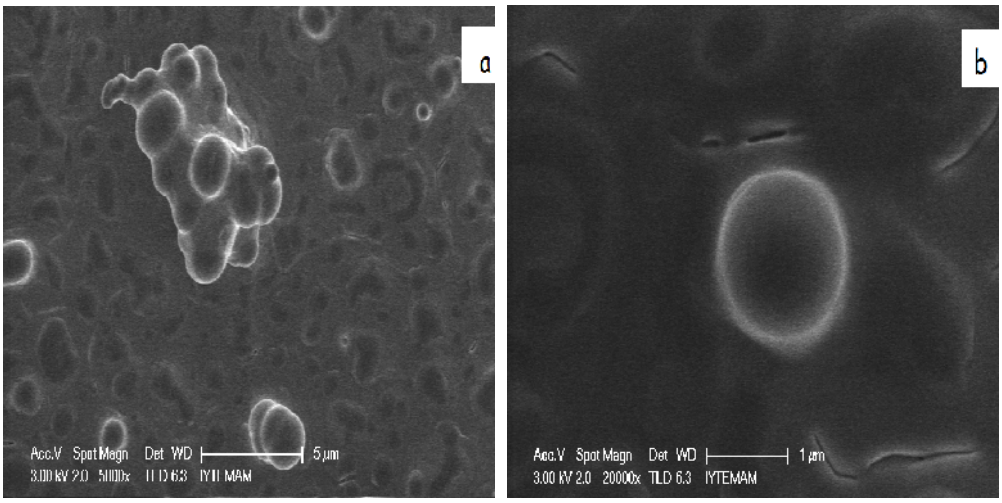
Şekil 4.11: 1,0 mM FMMPD'in 0,10 M TBAP/Asetonitril çözeltisinde 100 mV/s tarama hızıyla 25 döngü ile -0,70 V ile +1,10 V potansiyel aralığında ITO elektrotta sürekli gerilim taraması ile elde edilen filmin (a): 5000; (b): 20000 kat büyütülerek alınan SEM görüntüleri.



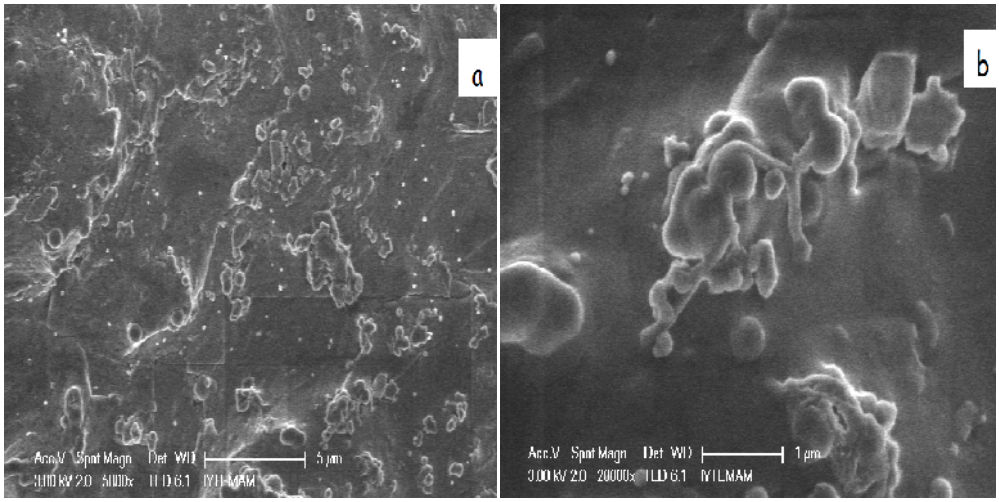
Şekil 4.12: 1,0 mM FMMPD'in 0,10 M TBAP/Asetonitril çözeltisinde 100 mV/s tarama hızıyla 25 döngü ile -1,10 V ile +0,20 V potansiyel aralığında ITO elektrotta sürekli gerilim taraması ile elde edilen filmin (a): 5000; (b): 20000 kat büyütülerek alınan SEM görüntüleri



Şekil 4.13: 1,0 mM FMMPD'in 0,10 M TBAP/Asetonitril çözeltisinde 100 mV/s tarama hızıyla 25 döngü ile -1,80 V ile +0,70 V potansiyel aralığında ITO elektrotta sürekli gerilim taraması ile elde edilen filmin (a): 5000; (b): 20000 kat büyütülerek alınan SEM görüntüleri.

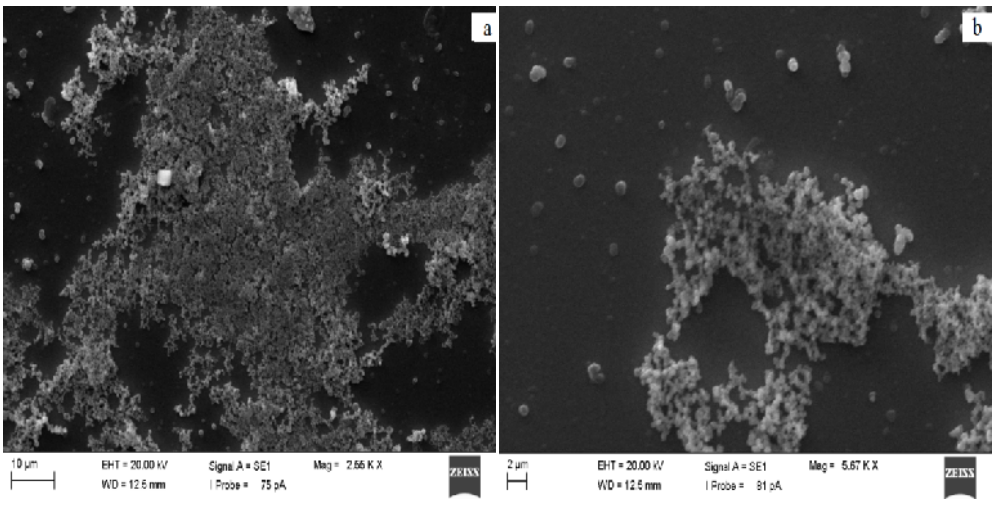


Şekil 4.14: 1,0 mM FMMPD'in 0,10 M TBAP/Asetonitril çözeltisinde 100 mV/s tarama hızıyla 25 döngü ile -1,80 V ile +0,20 V potansiyel aralığında ITO elektrotta sürekli gerilim taraması ile elde edilen filmin (a): 5000; (b): 20000 kat büyütülerek alınan SEM görüntüleri.



Şekil 4.15: 1,0 mM FMMPD'in 0,10 M TBAP/Asetonitril çözeltisinde 100 mV/s tarama hızıyla 25 döngü ile -1,80 V ile +1,70 V potansiyel aralığında ITO elektrotta sürekli gerilim taraması ile elde edilen filmin (a): 5000; (b): 20000 kat büyütülerek alınan SEM görüntüleri

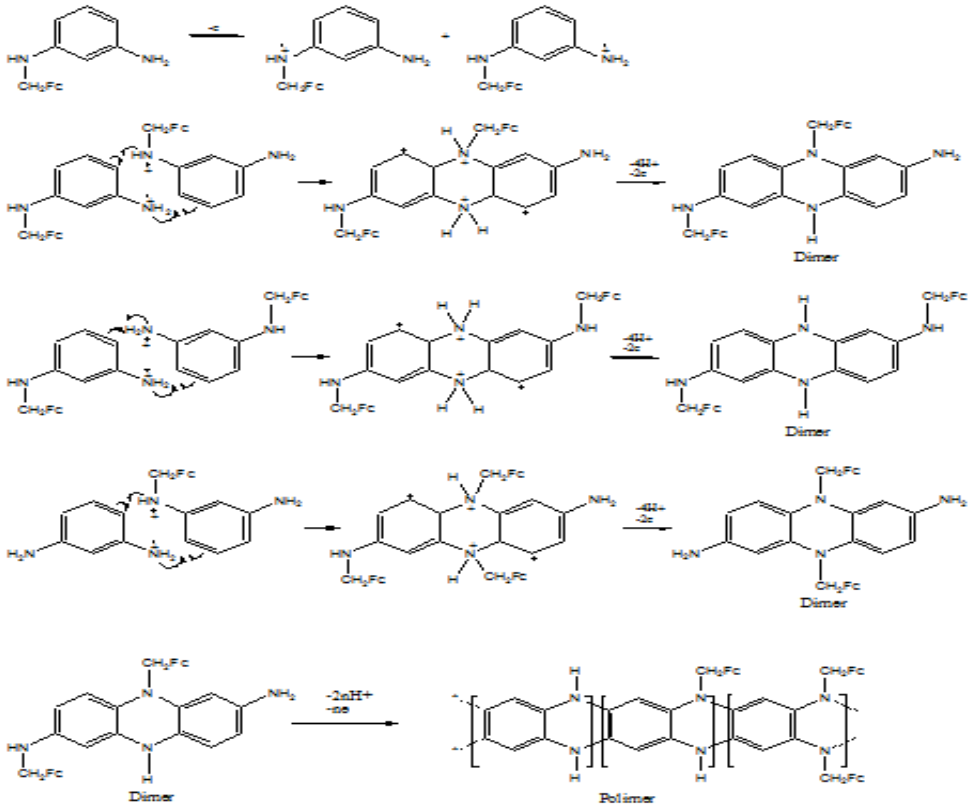
ITO elektrotta, 0,10 M TBAP/Asetonitril çözeltisindeki 1,0 mM FMMPD'in 100 mV/s tarama hızında +0,70 V potansiyelde 60 dakika süreyle gerilim kontrollü elektrolizi ile elde edilen filmin farklı ölçeklerde (5000 ve 20000) SEM mikrografları kaydedilmiştir (Şekil 4.16).



Şekil 4.16: 1,0 mM FMMPD'in 0,10 M TBAP/Asetonitril çözeltisinde 100 mV/s tarama hızıyla +0,70 V potansiyelde 60 dakika süreyle ITO elektrotta gerilim kontrollü elektrolizi ile elde edilen filmin (a): 5000; (b): 20000 kat büyütülerek alınan SEM görüntüleri.

4.1.2.2. N-(ferrosenilmetil)-m-fenilendiaminin elektropolimerizasyonu için önerilen mekanizma

N-(ferrosenilmetil)-m-fenilendiamin elektrokimyasal olarak polimerleştirilmiştir. N-(ferrosenilmetil)-m-fenilendiamin bir elektron kaybıyla radikal katyon oluşmaktadır. Bu radikal katyon diğer amin molekülleri yada radikaller ile etkileşerek dimerleri, dimerler de benzer şekilde birbirlerine yada monomerlere katılarak polimeri meydana getirirler. Poli-FMMPD; 1,0 mM FMMPD'in 0,10 M TBAP/Asetonitril çözeltisinde 100 mV/s tarama hızıyla 25 döngü ile -0,70 V ile +0,70 V potansiyel aralığında ITO ve Pt diskt elektrotta sürekli gerilim taraması yönteminin yanı sıra 0,10 M TBAP içeren Asetonitrildeki 1,0 mM FMMPD çözeltisinin +0,70 V potansiyelde 12 dakika süreyle gerilim kontrollü elektroliz yöntemiyle elde edildi. Filmin reaksiyon mekanizması Şekil 4.17 'de gösterilmiştir.



Şekil 4.17: Poli N-(ferrosenilmetil)-m-fenilendiaminin polimerizasyon mekanizması

4.2. Spektroelektrokimyasal Çalışmalar

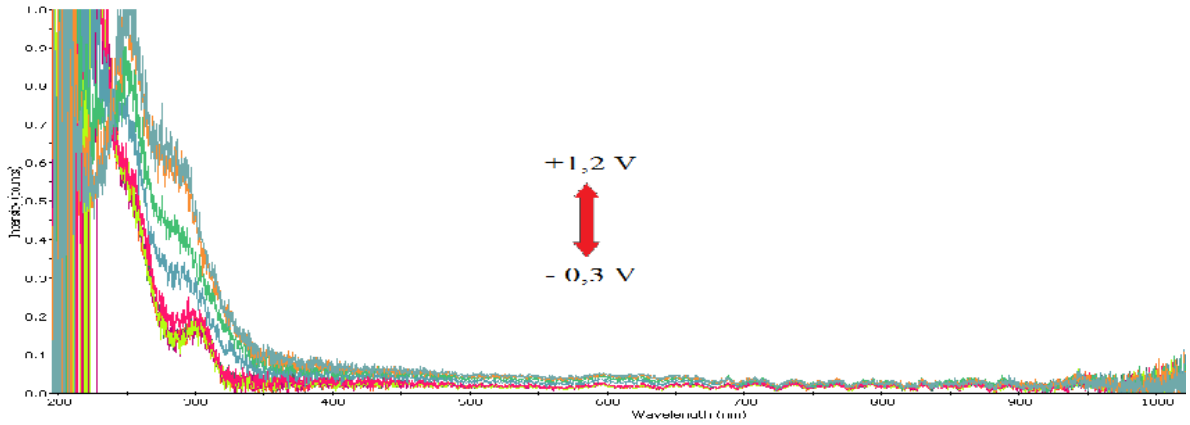
Spektroelektrokimya; elektrokimyasal ve spektroskopik yöntemlerin aynı zamanda birlikte kullanılmasını sağlayan bir tekniktir. Bu çalışmada da uygulanan gerilimin artırılması ile polimer filmlerin elektronik geçişlerinin incelenmesi için spektroelektrokimyasal deneyler yapılmıştır. Polimerlerin farklı redoks hallerine karşılık gelen farklı gerilimlerin uygulanması ile polimer filmlerin absorpsiyon spektrumlarındaki değişimlerin incelenmesi amaçlanmıştır. Bu amaçla polimer film ile kaplanmış ITO elektrota spektroelektrokimyasal hücrede farklı gerilim değerleri uygulanarak filmin UV-görünür bölge absorpsiyon spektrumları kaydedilmiş; polimerlerin farklı redoks hallerine karşılık gelen optik değişimleri incelenmiştir.

4.2.1. FMMPD 'in spektroelektrokimyasal çalışmaları

Spektroelektrokimyasal çalışmalarda öncelikle elektropolimerizasyonda kullanılan monomer, FMMPD'in spektroelektrokimyasal davranışı incelenmiştir. FMMPD'in farklı redoks hallerine karşılık gelen farklı gerilimler uygulanarak absorpsiyon spektrumlarındaki değişimler incelenmiş ve UV-görünür bölge absorpsiyon spektrumları kaydedilmiştir. ITO elektrota spektroelektrokimyasal hücrede farklı gerilim değerleri uygulanarak filmin UV-görünür bölge absorpsiyon spektrumları kaydedilmiştir. Bu çalışma sırasında ITO elektrota; -0,3 V'tan +1,2 V'a; -2,1 V'tan +1,2 V'a 0,2 V ara ile artan gerilim değerleri uygulanmıştır.

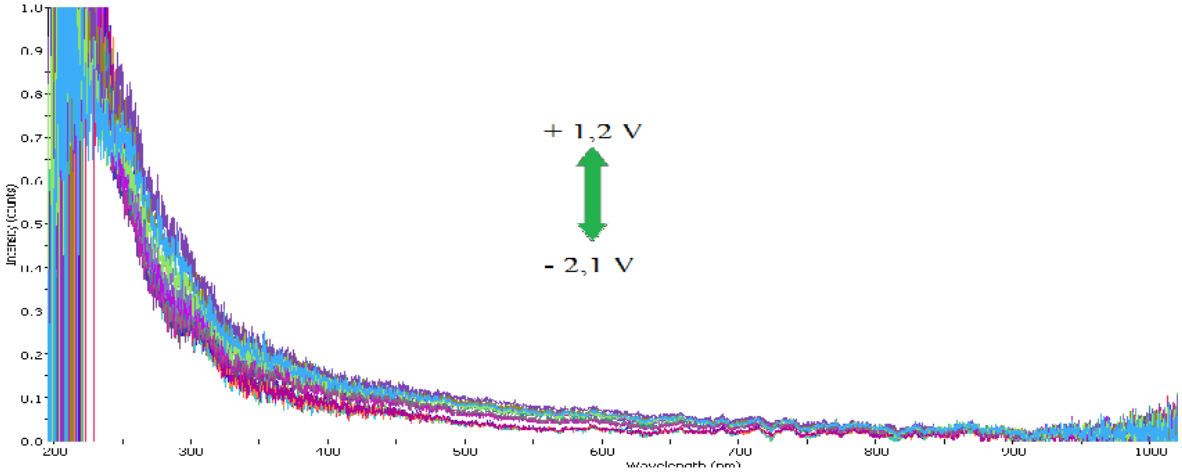
Elektrota -0,3 V tan +1,2 V'a gerilim değerlerinin uygulanması ile elde edilen spektrumlarda düzenli artışların olduğu gözlenmiştir. Elektrota tekrar +1,2 V tan -0,3 V'a gerilim değerlerinin uygulanması ile elde edilen spektrumlarda absorpsiyon şiddetlerinde düzenli azalışların olduğu gözlenmiştir. Elektrota -0,3 V tan +1,2 V'a

gerilim değerlerinin uygulanması ile elde edilen UV- görünür bölge absorpsiyon spektrumları Şekil 4.18'de gösterilmiştir.



Şekil 4.18: 1,0 mM FMMPD'in 0,10 M TBAP/Asetonitril çözeltisinde -0,3 V'tan başlayarak 0,2 V ara ile +1,2 V'a kadar gerilim değerlerinin uygulanmasıyla elde edilen UV- görünür bölge absorpsiyon spektrumu

Elektrota -2,1 V tan +1,2 V'a gerilim değerlerinin uygulanması ile elde edilen spektrumlarda düzenli artışların olduğu gözlenmiştir. Elektroda tekrar +1,2 V tan -2,1 V'a gerilim değerlerinin uygulanması ile elde edilen spektrumlarda absorpsiyon şiddetlerinde düzenli azalışların olduğu gözlenmiştir. Elektrota -2,1 V tan +1,2 V'a gerilim değerlerinin uygulanması ile elde edilen UV- görünür bölge absorpsiyon spektrumları Şekil 4.19'da gösterilmiştir.

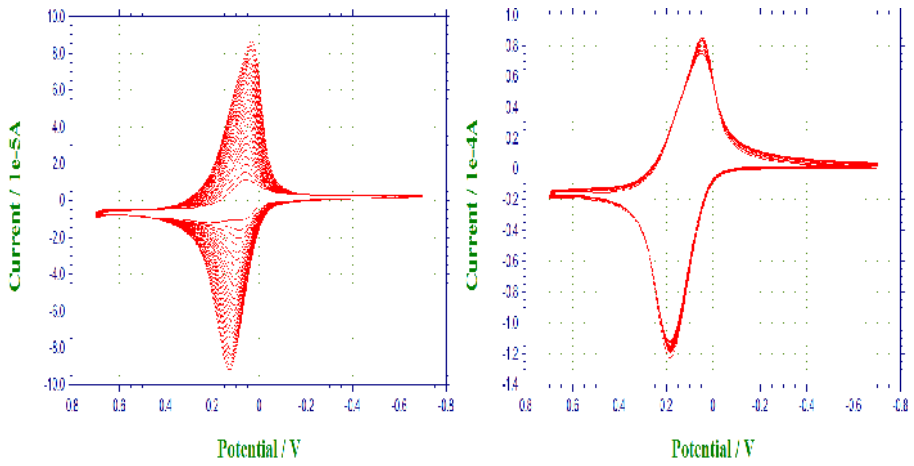


Şekil 4.19: 1,0 mM FMMPD'in 0,10 M TBAP/Asetonitril çözeltisinde -2,1 V'tan başlayarak 0,2 V ara ile +1,2 V'a kadar gerilim değerlerinin uygulanmasıyla elde edilen UV- görünür bölge absorpsiyon spektrumu

4.2.2. Poli-FMMPD 'in Spektroelektrokimyasal Çalışmaları

Spektroelektrokimyasal ölçümlerde Poli-FMMPD'in spektroelektrokimyasal davranışı incelenmiştir. ITO elektrot üzerinde oluşturulan polimer filmin farklı redoks hallerine karşılık gelen farklı gerilimler uygulanarak absorpsiyon spektrumlarındaki değişimler incelenmiş ve UV-görünür bölge absorpsiyon spektrumları kaydedilmiştir. Ayrıca elde edilen polimer filminin akım zaman ölçümleri ve bu ölçüm ile eş zamanlı olarak geçirgenlik ölçümleri gerçekleştirilmiştir.

Çalışmanın bu kısmında 1,0 mM FMMPD'in 0,10 M TBAP/Asetonitril çözeltisinde -0,70 V ile +0,70 V gerilim tarama aralığında 25 döngü ile 100mV/s tarama hızında ITO elektrotta çok döngülü dönüşümlü voltamogramı ve kaplı filmin 0,10 M TBAP/Asetonitril çözeltisindeki boş çözelti voltamogramı kaydedilmiştir (Şekil 4.20). TBAP/Asetonitril ortamında Poli-FMMPD'nin indirgenmsine ait katodik pik 0,033 V potansiyelde gözlenirken; yükseltgenmesine ait anodik pik 0,130 V potansiyelinde gözlenmiştir. Poli-FMMPD'nin indirgenmesine ait katodik pik akım şiddeti TBAP/Asetonitril ortamında 0,088 mA iken; anodik pik akım şiddeti -0,092 mA 'dir.

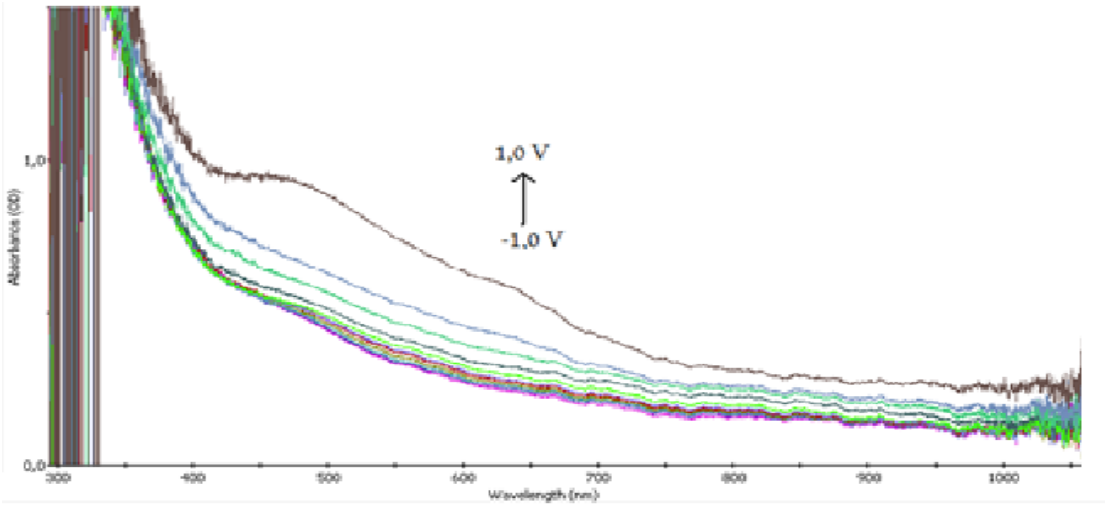


(a) (b)

Şekil 4.20: (a): 1,0 mM FMMPD'in 0,10 M TBAP/Asetonitril çözeltisinde -0,70 V ile +0,70 V gerilim tarama aralığında ITO elektrotta çok döngülü dönüşümlü voltamogramı. Döngü sayısı: 25, v: 100mV/s; (b): Poli-FMMPD kaplı elektrotun 0,10 M TBAP/Asetonitril çözeltisindeki boş çözelti voltamogramı. v: 100 mV/s

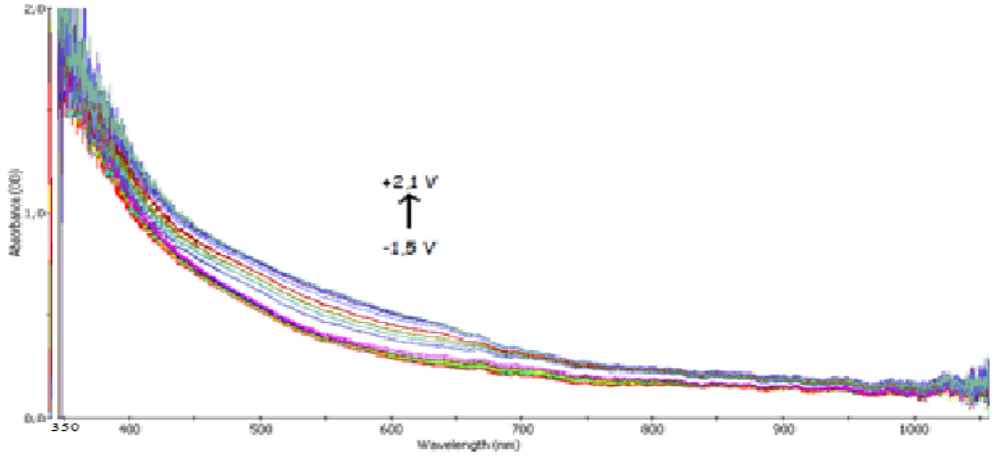
ITO elektrot üzerinde elektropolimerizasyon ile oluşturulan polimerin voltaj değişimlerinin etkisi ile optik özelliklerindeki değişimleri izlemek amacıyla spektroelektrokimyasal çalışmalar yapılmıştır. Bu amaçla polimer film ile kaplanmış ITO elektroda spektroelektrokimyasal hücrede farklı gerilim değerleri uygulanarak filmin UV-görünür bölge absorpsiyon spektrumları kaydedilmiştir. Bu çalışma sırasında polimer film (Poli-FMMPD) ile kaplanmış ITO elektrota; -1,0 V'tan +1,0 V'a; -1,5 V'tan +2,1 V'a 0,2 V ara ile artan gerilim değerleri uygulanmıştır.

Elektrota -1,0 V tan +1,0 V'a gerilim değerlerinin uygulanması ile elde edilen spektrumlarda düzenli artışların olduğu gözlenmiştir. Elektroda tekrar +1,0 V tan -1,0 V'a gerilim değerlerinin uygulanması ile elde edilen spektrumlarda absorpsiyon şiddetlerinde düzenli azalışların olduğu gözlenmiştir. Elektrota -1,0 V tan +1,0 V'a gerilim değerlerinin uygulanması ile elde edilen UV- görünür bölge absorpsiyon spektrumları Şekil 4.21'de gösterilmiştir.



Şekil 4.21: 1,0 mM FMMPD'in 0,10 M TBAP/Asetonitril çözeltisinde -0,7 V ile +0,7 V gerilim tarama aralığında ITO elektrotta 25 döngü ile elde edilen filme -1,0 V'tan başlayarak 0,2 V ara ile +1,0 V'a kadar gerilim değerlerinin uygulanmasıyla elde edilen UV- görünür bölge absorpsiyon spektrumu

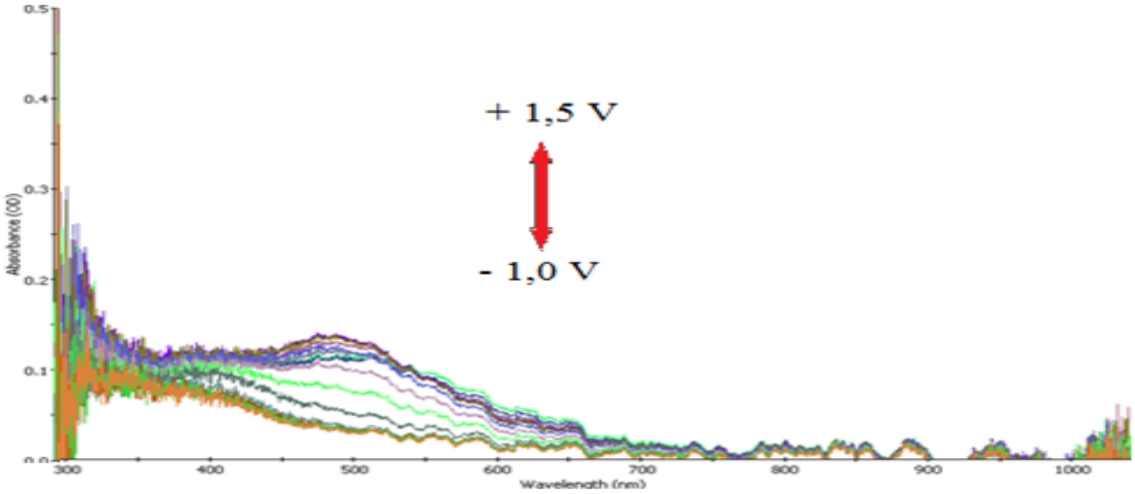
Elektrota -1,5 V tan +2,1 V'a gerilim değerlerinin uygulanması ile elde edilen spektrumlarda düzenli artışların olduğu gözlenmiştir. Elektrota dönüşte +2,1 V tan -1,5 V'a gerilim değerlerinin uygulanması ile elde edilen spektrumlarda düzenli azalışların olduğu gözlenmiştir. Elektrota -1,5 V tan +2,1 V'a gerilim değerlerinin uygulanması ile elde edilen UV- görünür bölge absorpsiyon spektrumları Şekil 4.22'de gösterilmiştir.



Şekil 4.22: 1,0 mM FMMPD'in 0,10 M TBAP/Asetonitril çözeltisinde -0,7 V ile +0,7 V gerilim tarama aralığında ITO elektrotta 25 döngü ile elde edilen filme -1,5 V'tan başlayarak 0,2 V ara ile +2,1 V'a kadar gerilim değerlerinin uygulanmasıyla elde edilen UV- görünür bölge absorpsiyon spektrumu.

1,0 mM FMMPD'in 0,10 M TBAP/Asetonitril çözeltisinde -0,70 V ile +0,30 V gerilim tarama aralığında 25 döngü ile 100mV/s tarama hızında ITO elektrotta polimer filmi elde edilmiş ve spektroelektrokimyasal çalışmaları yapılmıştır.

Elektrota +1,5 V tan -1,0 V'a gerilim değerlerinin uygulanması ile elde edilen spektrumlarda düzenli azalışların olduğu gözlenmiştir. Elektrota dönüşte -1,0 V tan +1,5 V'a gerilim değerlerinin uygulanması ile elde edilen spektrumlarda düzenli artışların olduğu gözlenmiştir. Elektrota +1,5 V tan -1,0 V'a gerilim değerlerinin uygulanması ile elde edilen UV- görünür bölge absorpsiyon spektrumları Şekil 4.23'te gösterilmiştir.

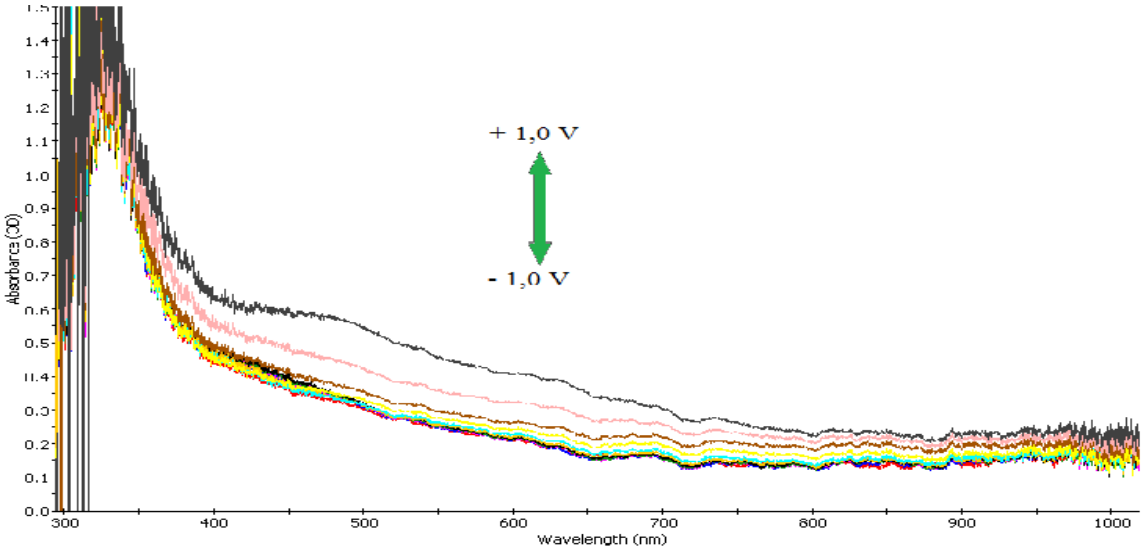


Şekil 4.23: 1,0 mM FMMPD'in 0,10 M TBAP/Asetonitril çözeltisinde -0,7 V ile +0,3 V gerilim tarama aralığında ITO elektrotta 25 döngü ile elde edilen filme +1,5 V'tan başlayarak 0,2 V ara ile -1,0 V'a kadar gerilim değerlerinin uygulanmasıyla elde edilen UV- görünür bölge absorpsiyon spektrumu.

1,0 mM FMMPD'in 0,10 M TBAP/Asetonitril çözeltisinde -1,0 V ile +1,0 V gerilim tarama aralığında 25 döngü ile 100mV/s tarama hızında ITO elektrotta polimer filmi elde edilmiş ve spektroelektrokimyasal çalışmaları yapılmıştır.

Elektrota +1,0 V tan -1,0 V'a gerilim değerlerinin uygulanması ile elde edilen spektrumlarda düzenli azalışların olduğu gözlenmiştir. Elektroda tekrar -1,0 V tan +1,0 V'a gerilim değerlerinin uygulanması ile elde edilen spektrumlarda absorpsiyon şiddetlerinde düzenli artışların olduğu gözlenmiştir. Elektrota +1,0 V tan -1,0 V'a

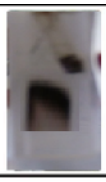
gerilim değerlerinin uygulanması ile elde edilen UV- görünür bölge absorpsiyon spektrumları Şekil 4.24'te gösterilmiştir.



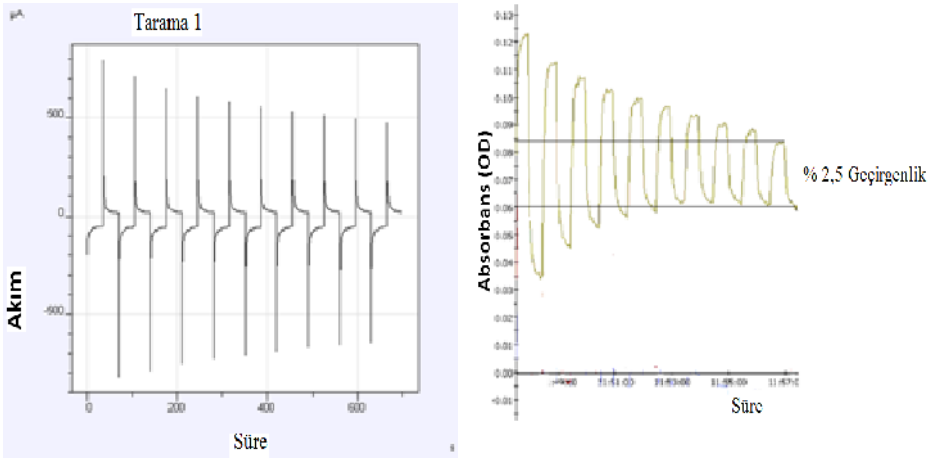
Şekil 4.24: 1,0 mM FMMPD'in 0,10 M TBAP/Asetonitril çözeltisinde -1,0 V ile +1,0 V gerilim tarama aralığında ITO elektrotta 25 döngü ile elde edilen filme +1,0 V'tan başlayarak 0,2 V ara ile -1,0 V'a kadar gerilim değerlerinin uygulanmasıyla elde edilen UV- görünür bölge absorpsiyon spektrumu

Rengi sayısal olarak tespit edebilen kolorimetre analizleri, elektrokromik uygulamalar için değerli bir metot olarak düşünülmektedir. CIE (Commission Internationale de l'Eclairage) sisteminde sırasıyla L, a ve b ile sembolize edilen parlaklık, büyüklük ve yoğunluk; rengi nitelendirmek için tespit edilmektedir. Filmin renkli ve şeffaf hallerindeki L, a ve b değerleri ölçülmüştür. Çizelge 4.1 de Poli-FMMPD'in farklı tarama gerilimlerinde gözlenen renkleri verilmiştir. Poli-FMMPD'in tamamen indirgenmiş haldeki rengi açık kahverengidir. (L=+265,4 , a=-124,2 ve b=+260,9). 0,0 V'ta polimerin rengi koyulaşmakta (L=+490,1, a=-203,2 ve b=+618,6) dönmektedir. Poli-FMMPD'in tamamen yükseltgenmiş haldeki rengi ise daha da koyulaşarak siyahımsı bir renge dönüşmüştür. (L=+968,7, a= -441,3 ve b= +1322,5).

Çizelge 4.1: Poli-FMMPD'in farklı gerilimlerde gözlenen renkleri

		
(-0,7 V) L= +265,4 a= -124,2 b= +260,9	(0 V) L= +490,1 a= -203,2 b= +618,6	(+0,7 V) L= +968,7 a= -441,3 b= +1322,5

Tekrarlanan döngüler boyunca film kararlılığını gözlemlemek ve iki renkli hal arasındaki değişimi gerçekleştirmek için gerekli süre; çift potansiyel step kronoabsorbemetre ile ölçülmektedir. Maksimum zıtlık dalga boyunda % geçirgenliği (T) ölçmek için UV-VIS spektrofotometre kullanılmıştır. Optik zıtlık (ΔT) polimerin yükseltgenmiş ve indirgenmiş hallerinin % geçirgenliklerinin farkı olarak ($T_{yük}$-T_{ind}) izlenmiştir. Şekil 4.25 Poli-FMMPD filminin akım zaman ölçümlerinin sonuçlarını ve bu ölçüm ile eş zamanlı olarak yapılan geçirgenlik ölçümlerinin sonuçlarını göstermektedir.



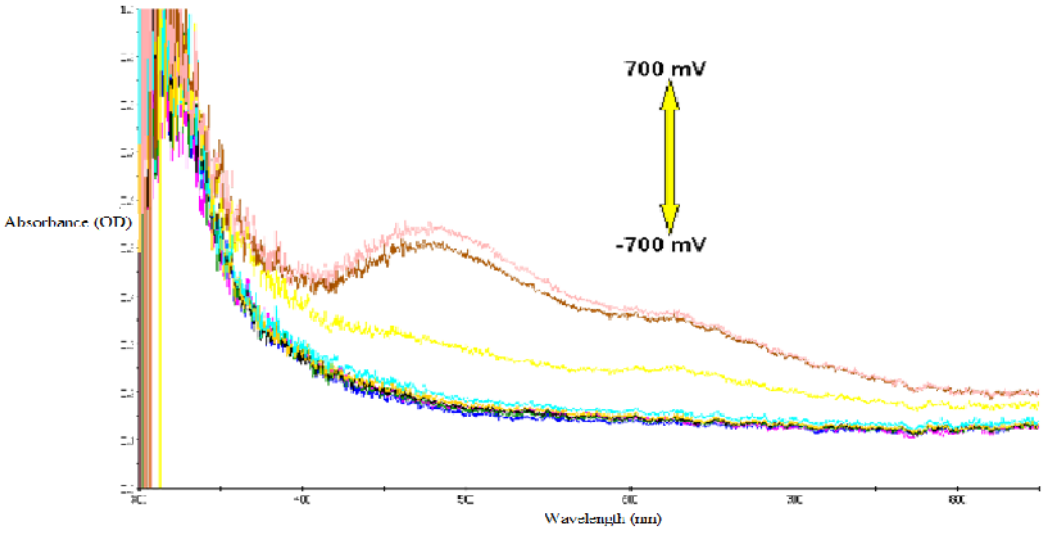
(a) (b)

Şekil 4.25: -0,7 V ile +0,7 V potansiyel aralığında eş zamanlı olarak yapılan FMMPD'in, (a): 30 sn sürede akım-zaman ölçümü ve (b): 480 nm dalga boyunda % geçirgenlik değişimi

Şekilde -0,7 V ile +0,7 V potansiyel aralığında 480 nm'de (maksimum zıtlık dalga boyu) geçirgenlik değişimi verilmiştir. Akım-zaman eğrileri elde edilen polimerin uygulanan gerilime ne kadar zamanda cevap verdiğini göstermesi açısından önemlidir. Böylece filmin bir renkten diğer bir renge ne kadar zaman içerisinde geçeceği anlaşılabilmektedir. Görüldüğü gibi gerilim yön değiştirdiğinde filmin buna cevap vererek renk değiştirme süresi birkaç saniye mertebesindendir. Film açık kahverenginden (-0,7 V) koyu kahverengine 3-4 saniyede dönmektedir.

ITO elektrot üzerinde elektropolimerizasyon ile oluşturulan polimerin voltaj değişimlerinin etkisi ile optik özelliklerindeki değişimleri izlemek amacıyla spektroelektrokimyasal çalışmalar yapılmıştır. Bu amaçla +0,70 V 'ta polimer film ile kaplanmış ITO elektrota spektroelektrokimyasal hücrede farklı gerilim değerleri uygulanarak filmin UV-görünür bölge absorpsiyon spektrumları kaydedilmiştir. Bu çalışma sırasında polimer film (Poli-FMMPD) ile kaplanmış ITO elektrota; -0,70 V'tan +0,70 V'a 0,2 V ara ile artan gerilim değerleri uygulanmıştır.

Elektrota -0,70 V tan +0,70 V'a gerilim değerlerinin uygulanması ile elde edilen spektrumlarda düzenli artışların olduğu gözlenmiştir. Elektrota tekrar +0,70 V tan -0,70 V'a gerilim değerlerinin uygulanması ile elde edilen spektrumlarda absorpsiyon şiddetlerinde düzenli azalışların olduğu gözlenmiştir. Elektrota -0,7 V tan +0,7 V'a gerilim değerlerinin uygulanması ile elde edilen UV- görünür bölge absorpsiyon spektrumları Şekil 4.26'da gösterilmiştir.



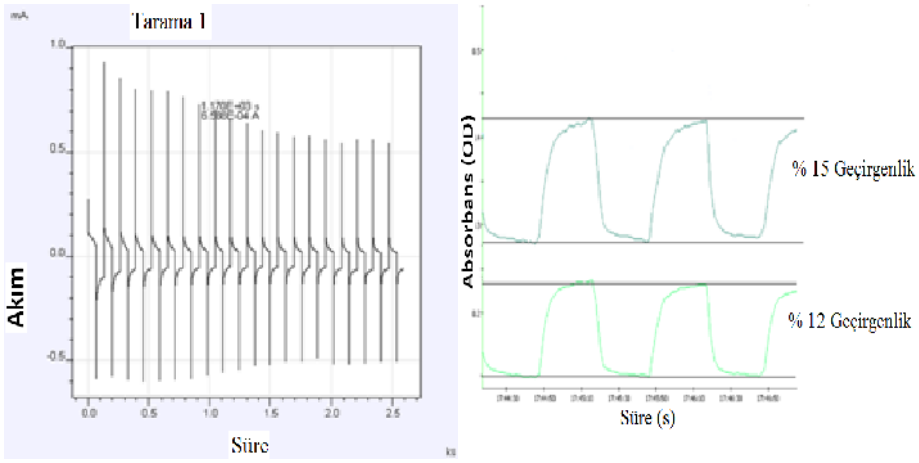
Şekil 4.26 : 0,1 M TBAP içeren asetonitrildeki 1,0 mM FMMPD çözeltisinin ITO elektrotta +0,70 V'daki elektrolizi ile elde edilen filmin -0,70 V ile +0,70 V, arasında değişen gerilimlerin uygulanması ile elde edilen UV-görünür bölge absorpsiyon spektrumları.

+0,7V sabit potansiyelde potansiyodinamik polimerizasyonu ile elde edilen Poli-FMMPD filminin renkli ve şeffaf hallerindeki L, a ve b değerleri ölçülmüştür. Çizelge 4.2 de Poli-FMMPD'in farklı tarama gerilimlerinde gözlenen renkleri verilmiştir. Poli-FMMPD'in tamamen indirgenmiş haldeki rengi açık kahverengidir. (L=-5779,7 , a=-1118,0 ve b=-5231,9). 0,0 V'ta polimerin rengi koyulaşmaktadır. (L=-25969,8, a=+26489,3 ve b=-45021,2). Poli-FMMPD'in tamamen yükseltgenmiş haldeki rengi ise daha da koyulaşarak koyu kahverengiye dönüşmüştür. (L=-629688,2, a= +636891,8 ve b= -1086526,0).

Çizelge 4.2: Poli-FMMPD'in farklı tarama gerilimlerinde gözlenen renkleri

		
(-0,7 V) L= -5779,7 a= -1118,0 b= -5231,0	(0 V) L= -25969,8 a= -26489,3 b= -45021,2	(+0,7 V) L= -629688,2 a= +636891,8 b= -1086526,0

Tekrarlanan döngüler boyunca film kararlılığını gözlemlemek ve iki renkli hal arasındaki değişimi gerçekleştirmek için gerekli süre; çift potansiyel step kronoabsorbemetre ile ölçülmektedir. Şekil 4.27 Poli-FMMPD filminin akım zaman ölçümlerinin sonuçlarını ve bu ölçüm ile eş zamanlı olarak yapılan geçirgenlik ölçümlerinin sonuçlarını göstermektedir.



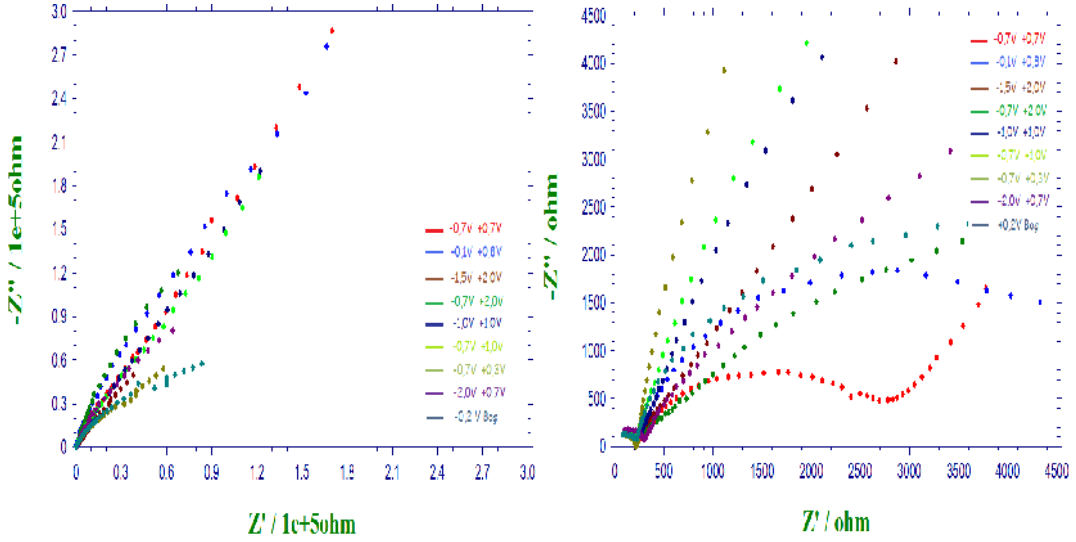
Şekil 4.27: +0,7V ta kaplanan polimer filmine -1,2V ile +0,8V potansiyel aralıklarında eş zamanlı olarak yapılan Poli-FMMPD'in, (a): 30 sn sürede akım-zaman ölçümü ve (b): 470 nm (——) ve 640 nm (——) dalga boyunda % geçirgenlik değişimi

Şekilde -1,2 V ile +0,8 V potansiyel aralığında 470 ve 640 nm lerde (maksimum zıtlık dalga boyu) geçirgenlik değişimi verilmiştir. Akım-zaman eğrileri elde edilen polimerin uygulanan gerilime ne kadar zamanda cevap verdiğini göstermesi açısından önemlidir. Böylece filmin bir renkten diğer bir renge ne kadar zaman içerisinde geçeceği anlaşılabilmektedir. Görüldüğü gibi gerilim yön değiştirdiğinde filmin buna cevap vererek renk değiştirme süresi birkaç saniye mertebesindendir. Film açık kahverenginden (-0,7 V) koyu kahverengine 3-4 saniyede dönmektedir.

4.2.3.Poli-FMMPD'nin elektrokimyasal empedans spektroskopisi yöntemi ile incelenmesi

Empedans çalışmaları farklı potansiyel aralıklarında kaplanan Poli-FMMPD filmlerine -0,2V ve +0,2V potansiyyelerinde uygulanmıştır. Bu çalışmada iki farklı hücrede çalışılmıştır. Bunlardan ilki 0,5M Ferrosen içeren, diğer çözelti ise boş çözelti amaçlı kullandığımız 0,1M TBAP içeren asetonitril den oluşmaktadır. Her iki çözeltide azot ortamında oda sıcaklığında çalışılmıştır.

Elde edilen FMMPD polimerinin iletkenliklerini gözlemlemek adına empedans çalışmaları yapılmış ve bu filmin cole-cole diyagramları verilmiştir (Şekil 4.28).
Şekil 4.28 'de farklı gerilim tarama aralığındaki (-0,7V ile +0,7V; -0,1V ile +0,8V; -1,5V ile +2,0V; -0,7V ile +2,0V; -1,0V ile +1,0V; -0,7V ile +1,0V; -0,7V ile +0,3V; -2,0V ile +0,7V) 8 farklı kaplamanın -0,2V ve +0,2 V potansiyellerinde uygulanan empedans eğrileri gösterilmiştir.



Şekil 4.28: Farklı gerilim tarama aralığındaki kaplamaların -0,2V ve +0,2 V potansiyellerindeki cole-cole diyagramları

Farklı gerilim tarama aralığındaki kaplamaların -0,2V ve +0,2 V potansiyellerinde uygulanan empedans eğrileri incelendiğinde -0,2 V ta kaplamalar kayda değer bir dirençle karşılaşmamışlardır. +0,2 V ta ise kaplamaların hemen hemen hepsi bir dirençle karşılaşmışlardır. Eğriler yarım daire yaptıktan sonra doğruya yakın eğriler elde edilmiştir. Bu yarım daireler Nyquist Diyagramına göre büyükten küçüğe sıralandıklarında en büyük yarım dairenin -0,7V ile +0,7V potansiyel aralığında kaplanan filme ait olduğu tespit edilmiştir.

Çalışma elektrotu üzerinde film halinde elde edilen polimer örneklerinin iletkenlikleri dört nokta yöntemi ile ölçüldü. Bu amaçla kullanılan cihaz, Four Point Probe Measuring System Entek (FPP-460 model nolu) iletkenlik ölçüm cihazıdır.

Her iki polimerizasyon yöntemle sentezlenen polimer kaplı filmlerin dört nokta iletkenlik ölçer ile iletkenlikleri oda sıcaklığında ölçülmüştür. Film halindeki polimer örneklerin kalınlıkları mikrometre yardımı ile ölçüldü. Polimer kaplı film örneğinin üzerine dört adet Platin elektrot yerleştirildi ve iletkenlik değerleri ölçüldü.

Elde edilen iletkenlik değerlerine baktığımızda -0,7V ile +0,7V potansiyel aralığında kaplanmış filmin iletkenliği 10^{-4} mertebesindedir. Buda polimer filmimizin iletkenliğinin iyi olduğunu göstermektedir. Yine benzer şekilde diğer potansiyel

aralıklarında elde edilen polimer filmleri ile +0,7V ‘ta gerilim kontrollü elektroliz ile elde edilen polimer filmlerinin iletkenlikleri de oldukça iyidir. Bu iletkenlik değerleri Çizelge 4.3 ‘te gösterilmiştir.

Çizelge 4.3: 6 farklı gerilim aralığında elde edilen Poli-FMMPD polimerlerinin ve +0,7V’ta gerilim kontrollü elektroliz yöntemiyle elde edilen Poli-FMMPD polimerinin iletkenlik değerleri

Potansiyel Aralık	İletkenlik Değeri (s/cm)
-0,7V +0,7V	$1{,}00\times10^{-4}$
-1,8V +1,7V	$8{,}02\times10^{-2}$
-1,8V +0,7V	$1{,}28\times10^{-1}$
-0,7V +1,1V	$2{,}03\times10^{-6}$
-1,8V +0,2V	$1{,}02\times10^{-5}$
-1,1V +0,2V	$1{,}73\times10^{-1}$
+0,7V Gerilim Kontrollü Elektroliz	$1{,}76\times10^{-5}$

5. TARTIŞMA VE SONUÇ

Bu çalışmada FMMPD'nin elektropolimerizasyonunu gerçekleştirerek Poli-FMMPD elde etmeye çalışıldı. Poli-FMMPD filmleri Pt disk ve ITO elektrot üzerine hem potansiyostatik hem de potansiyodinamik olarak sentezlemek için optimum koşullar belirlendi.

FMMPD'in elektropolimerizasyonu gerçekleştirmek için sabit potansiyel elektrolizi ve sürekli gerilim taraması yöntemleri kullanılmıştır ve her iki yöntem için optimum koşullar sağlanmıştır. Monomer çözeltisinde sabit potansiyel elektrolizi ve sürekli gerilim taraması ile kaplanan Pt elektrotun boş çözelti voltamogramlarının incelenmesiyle her iki yöntemle de elektropolimerizasyonun gerçekleştiği kanıtlanmıştır. Elektropolimerizasyon ile Poli-FMMPD kaplı elektrotun boş çözelti dönüşümlü voltamogramlarında FMMPD'e ait indirgenme ve yükseltgenme pikleri gözlenmiştir. Bu durum elektropolimerizasyonun gerçekleştiğini ve elektrot yüzeyinin kaplandığını göstermektedir.

Elde edilen polimer film elektrokimyasal ve spektroelektrokimyasal yöntemler ile karakterize edilmiştir. Spektroelektrokimyasal çalışmalarda polimer film ITO elektrot üzerinde oluşturulmuş ve elektrokimyasal teknikler uygun olarak in situ spektroskopik ölçümlerle birleştirilerek kullanılmıştır. Polimerin farklı redoks hallerine karşılık gelen farklı gerilimlerin uygulanması ile polimer filmin absorpsiyon spektrumlarındaki değişimler incelenmiştir Uygulanan gerilimin artırılması ile polimer filmin elektronik geçişlerinin incelenmesi için spektroelektrokimyasal deneyler yapılmıştır.

ITO elektrot üzerinde oluşturulan Poli-FMMPD filminin UV-görünür bölge absorpsiyon spektrumu incelendiğinde polimer film (Poli-FMMPD) ile kaplanmış ITO elektrota farklı gerilim değerleri uygulanmıştır. Hazırlanan filmlerin UV-görünür bölge absorpsiyon spektrumları incelendiğinde elektrota farklı gerilim değerlerinin uygulanması ile elde edilen spektrumlarda düzenli artışların olduğu dönüşte ise farklı gerilim değerlerinin uygulanması ile elde edilen spektrumlarda düzenli azalışların olduğu gözlenmiştir.

Poli-FMMPD'in elektrokromik özelliği incelenmiş ve farklı tarama gerilimlerinde farklı renkler gözlenmiştir. Poli-FMMPD'in tamamen indirgenmiş haldeki rengi açık kahverengidir. 0,0 V'ta polimerin rengi koyulaşmaktadır. Poli-FMMPD'in tamamen yükseltgenmiş haldeki rengi ise siyahtır. Elde edilen renkler L, a ve b değerlerinde gözlenen değişim ile desteklenmiştir. Film kahverenginden (-0,7 V) siyah renge 3-4 saniyede ve siyah renkten (+0,7 V) tekrar kahverenge yaklaşık 8-9 saniye de dönmektedir. Poli-FMMPD filminin 480 nm dalga boyunda optik zıtlığı %2,5 olarak ölçülmüştür.

Hem sürekli gerilim taraması yöntemiyle hem de gerilim kontrollü elektroliz yöntemiyle elde edilen polimer filmlerinin renkleri karşılaştırıldıklarında benzer renk tonlarının elde edildiği tespit edilmiştir.

+0,7V ta kaplanan polimer filmine farklı potansiyel aralıklarında eş zamanlı olarak yapılan FMMPD'in farklı potansiyel aralığında 470 ve 640 nm lerde (maksimum zıtlık dalga boyu) geçirgenlik değişimi incelenmiştir. Optik zıtlık FMMPD polimeri için 470 nm dalga boyunda %15; 640 nm dalga boyunda ise %12 olarak bulunmuştur. Akım-zaman eğrileri elde edilen polimerin uygulanan gerilime ne kadar zamanda cevap verdiğini göstermesi açısından önemlidir. Böylece filmin bir renkten diğer bir renge ne kadar zaman içerisinde geçeceği anlaşılabilmektedir. Görüldüğü gibi gerilim yön değiştirdiğinde filmin buna cevap vererek renk değiştirme süresi birkaç saniye mertebesindendir. Film açık kahverenginden (-0,7 V) koyu kahverengine 3-4 saniyede dönmektedir.

Elde edilen iletkenlik değerlerine baktığımızda -0,7V ile +0,7V potansiyel aralığında kaplanmış filmin iletkenliği 10^{-4} mertebesindedir. +0,7V gerilim kontrollü elektroliz yöntemiyle elde edilen kaplı filmin iletkenliği ise 10^{-5} mertebesindedir. Buda polimer filmimizin iletkenliğinin iyi olduğunu göstermektedir. Yine benzer şekilde diğer potansiyel aralıklarında elde edilen polimer filmlerimizin iletkenlikleri de oldukça iyidir.

Sonuç olarak, hem sabit potansiyel elektrolizi ile hem de sürekli gerilim taraması ile elde edilen polimerin görünür bölgede absorpsiyon yaptığı ve absorpsiyonun polimerlerin farklı redoks hallerine karşılık gelen farklı gerilimlerin uygulanması ile değiştiği belirlenmiştir. Bu sonuç her iki elektropolimerizasyon yöntemi ile elde edilen polimerin elektrokromik uygulamalar için kullanılabileceğini göstermektedir.

6. KAYNAKLAR

Argun A. A., Aubert P.H., Thompson B. C., Schwendeman I., Gaupp C. L., Hwang J., Pinto N. J., Tanner D.B., Macdiarmid A.G., Reynolds J.R. Multicolored electrochromism in polymers: Structures and Devices, Chem. Mater.,16, 4401-4412(2004).

Bamfield P. Chromic Phenomena The Technological Applications of Colour Chemistry, The Royal Society of Chemistry, Cambridge, (2001), Pp 53.

Bard J. A., Faulkner R. L., Electrochemical Methods Fundamentals and Applications, Wiley, Canada, 1980, Pp. 377-380.

Barsoukov, E., "Impadance Spektroscopy Theory, Experiment and Applications, 2nd ed." Wiley-Interscience, U.S.A., 1136 (2005).

Bloor D. Movaghar B.,Conducting Polymers, IEEE Proceedings, 130, 225–232, (1983).

Bredas J. L. Stree G. B. Polarons, Bipolarons, and Solitons in Conducting Polymers, Acc. Chem. Res. 18, 309-315, (1985).

Bülbül E. Furfuril alkolün elektrokimyasal polimerleşmesi,Yüksek Lisans Tezi, Kırıkkale Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, Kırıkkale, (2005) 69 s

Cesur E. Polipirolün asidik çözeltilerde elektrokimyasal olarak eldesi ve karakterizasyonu, Yüksek Lisans Tezi, Zonguldak Karaelmas Üniversitesi (ZKÜ), Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, 2008, 87s

Chandrasekhar P., Zay B.J., Mcqueeney T., Bırur G.C., Sıtaram V., Menon R., Coviello M., Elsenbaumer R.L., Physical, chemical, therotical aspects of conducting polymer electrochromics in visible, IR and microwave regions, Synthetic Metals, 155,623-627, (2005)

Chen, J., Burrell, A.K., Collis, G.E., Officer, D.L., Swiegers, G.F., Too, C.O.,

Wallace, G.G., 2002, Preparation, characterisation and biosensor application of conducting polymers based on ferrocene substituted thiophene and terthiophene, Electrochimica Acta, 47, 2715-2724.

Dai L. Conjugated and Fullerene-Containing Polymers for Electronic and Photonic Applications: Advanced Syntheses and Microlithographic Fabrications, Polymer Reviews, 39:2, 273 – 387 (1999).

Demir N. Pirolün elektropolimerizasyon kinetiği ve polipirol / polianilin kompozit materyallerinin karakterizasyonu,Yüksek Lisans Tezi, Zonguldak Karaelmas Üniversitesi (ZKÜ) Fen Bilimleri Enstitüsü,Kimya Anabilim Dalı, (2008), (97 S)

Electrochemical properties of non-conjugated electrochromic polymers derived from aromatic amine derivatives, Electrochimica Acta, 46, 2035-2040.

Gajendran, P., Vijayanand, S. And Saraswathi, R.,2007. Investigation of oxygen reduction at platinum loaded poly(o-phenylenediamine) electrode in acid medıum, Journ of Electroanal. Chem., 601,132-138.

Garcia-Canadas J. Estudio de los procesos de intercalation en materiales electrocromicos (a-WO3, polimeros conductores y viologenos), (Tesis Doctoral), Universitat Jaume I Depament de Ciencies Experimentals Area de Fisica Aplicada, (2006).

Gerard M. Chaubey A. Malhotra B.D.,Application of conducting polymers to biosensors, Biosensors & Bioelectronics,17, 345-359, (2002).

Golikand, A.N., Golabi, S.M., Maragheh, M.G., Irannejad, L., 2005, Electrocatalytic oxidation of methanol on (Pb) lead modified by Pt, Pt-Ru and Pt-Sn microparticles dispersed into poly(o-phenylenediamine) film, Journal of Power Sources, 145, 116 123.

Harun M.H. Saion E. Kassım A. Yahya N. and Mahmud E. Conjugated Conducting Polymers: A Brief Overview, . JASA ,2, 63-68 (2007).

Karban Ö (2005) Anilinin Farklı Elektrolit ve Çözücü Sistemleri İçerisindeki Elektrokimyasal Polimerizasyonu. Yüksek Lisans tezi (yayımlanmamış), ZKÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, Zonguldak, 86 s

Kassım A., Mahmud E, Yee L.M., Hanıpah N., Electrochemical Preparation and Characterization of Polypyrrole-Polyethylene Glycol Conducting Polymer

Composite Films, The Pacific Journal of Science and Technology, Volume 7, Number 2,103-107(2006).

Li, X.G., Duan, W., Huang, M.R., Rodriguez, N.J., 2005, Electropolimerization of meta- phenylenediamine and ortho-phenetidine, 62, 261-270.

Lin, J., " Recent development and applications of optical and fiber optic pHsensers ", Trendsin Analytical Chemistry , 19(9):541-552 (2000).

Mott N. F., Davis E. A. Electronic Processes in Non-Crystalline Materials, Clarendon Press, Oxford, (1979).

Natta,G., Mazzanti, G., Corradini P., 1958. Atti. Acad. Naz. Lincei, Cl. Sci. Fis. Mat. Rend, 25, 8, 3. Nishikitani, Y., Kobayashi, M., Uchida, S., Kubo, T., 2001,

Roncali J. Blanchard P. Frere P. 3,4-Ethylenedioxythiophene (EDOT) as a versatile buildingblock for advanced functional π-conjugated systems, J. Mater. Chem., 15, 1589 – 1610 (2005).

Roth, S., Bleier, H., 1987, Solitons in polyacetylene, Advances in Physics, 36, 385. Saçak M (2002) Polimer Kimyası.2.Basım, Gazi Kitapevi Yayımları, Fersa Matbaacılık, Ankara, 525

Salma Bilal, Rudolf Holze,2006, Electrochemical copolymerization of o-toluidine and o-phenylenediamine, Journal of Electroanalytical Chemistry, Volume 592, Iss. 1, 1-13.

Shirakawa, H., Louis, E. J., MacDiarmid, A. G., Chiang, C. K., Heeger, A. J., 1977, 'Synthesis of electrically conducting organic polymers: halogen derivatives of polyacetylene Chemical Communications , 578.

Wong J. Spectroelectrochemistry, Analytical Electrochemistry, Third Edition, Wiley, New Jersey, (2006), Pp 42-43.

Wu, L.L, Luo, J., Lin Z.H., 1996, Spectroelectrochemical studies of poly-o phenylenediamine Part 1. In situ resonance raman spectroscopy, Journal of Electroanalytical Chemistry, Vol. 417, Iss. 1-2, 53-58.

Xiu-Hua Zhang, Shi-Min Wang, Zu-Xun Xu, Jie Wu, Lin Xin, 2008, Poly(o phenylenediamine)/MWNTs composite film as a hole conductor in solid-state dye-

sensitized solar cells, Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, Volume 198, Iss. 2-3, 288-292.

Yakar E. Elektropolimerizasyon yöntemiyle polipirol ve polianilin ile kaplanmış alüminyum asidik korozyonunun önlenmesinde farklı anyonların etkileri, Yüksek Lisans Tezi, Kocaeli Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, Kocaeli, 2005, 63 s

Yan Fang DU, Xi Min QI, Peng ZHAO, Jia Xing LU, Ming Yuan HE, 2004, Electropolymerization of O-Phenylenediamine in an Ionic Liquid, Shanghai Key Laboratory of Green Chemistry and Chemical Process, Department of Chemistry, East China Normal University, Shanghai 200062.

Yano, J., Nagaoka T., 1997, Association constant of conductive Poly (ophenylenediamine) with halogenide ions, 84, 271-272.

Yano, J., Yamasaki, S., 1999, Three-color electrochromism of an aramid film Containing polyaniline and poly(o-phenylenediamine), Synthetic Metals, 102, 1157.

Yildiz A., Genç Ö., Bektaş S., Enstrumental Analiz Yöntemleri, A64, Hacettepe Üniversitesi Yayınları, (1997), Pp 351-352.

Zane D., Raffaele A., Curulli A., Appetecchi G.B., Passerini S., 2007, Electrosynthesis of poly(o-phenylenediamine) in a room temperature ionic liquid Electrochemistry Communications, Volume 9, Iss. 8, 2037-2040.