



T.C.

SELÇUK ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

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

Ahmet YETKİN

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalını

EKİM-2010
KONYA
Her Hakkı Saklıdır

TEZ BİLDİRİMİ

Bu tezdeki bütün bilgilerin etik davranış ve akademik kurallar çerçevesinde elde edildiğini ve tez yazım kurallarına uygun olarak hazırlanan bu çalışmada bana ait olmayan her türlü ifade ve bilginin kaynağına eksiksiz atıf yapıldığını bildiririm.

DECLARATION PAGE

I hereby declare that all information in this document has been obtained and presented in accordance with academic rules and ethical conduct. I also declare that, as required by these rules and conduct, I have fully cited and referenced all materials and results that are not original to this work.

İmza

Ahmet YETKİN

Tarih:

ÖZET

YÜKSEK LİSANS
POLİ-[N-(FERROSENİLMETİL)-O-FENİLENDİAMİN] İN SENTEZİ, ELEKTROKİMYASAL POLİMERİZASYONU VE ELEKTROKROMİK ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

Ahmet YETKİN

Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Doç.Dr. Ahmet GÜLCE

2010, 142 Sayfa
Jüri
Başkan: Prof.Dr. Emine KILIÇ
Üye : Doç.Dr. Ahmet GÜLCE
Üye: Doç.Dr. Mustafa TABAKÇI

Bu çalışmada, yeni bir monomer olan N-(ferrosenilmetil)-*o*-fenilendiamin, 2-nitroanilin ile ferrosenkarboksilaldehitin reaksiyonu ile sentezlenmiştir. Monomerin kimyasal karakterizasyonu Fourier Transform İnfrared Spektroskopisi (FT-IR) spektroskopisi yöntemleri ile gerçekleştirilmiştir.

Ferrosenilmetil-o-fenilendiaminin elektrokimyaşal davranışı dönüşümlü voltametri yöntemi ile incelenmiştir. Ferrosenilmetil–o–fenilendiamin sürekli gerilim taraması ve sabit potansiyel elektrolizi yöntemleri kullanılarak Pt ve ITO elektrotlar üzerinde elektrokimyasal olarak polimerleştirilmiştir. Hazırlanan polimer filmler elektrokimyasal ve spektroelektrokimyasal yöntemler ile karakterize edilmiştir. Uygulanan gerilimin değiştirilmesi ile polimer filmlerin elektronik geçişlerinin incelenmesi için spektroelektrokimyasal deneyler yapılmıştır. Polimerlerin farklı redoks hallerine karşılık gelen farklı gerilimlerin uygulanması ile polimer filmlerin absorpsiyon spektrumları kaydedilmiştir. Polimer filmlerin morfolojik yapıları SEM yöntemi ile incelenmiştir. Polimerin elektrokimyasal kararlılığı dönüşümlü voltametri yöntemi ile incelenmiştir.

Anahtar Kelimeler: İletken polimerler; Organik elektrokromik cihazlar; Elektrokimyasal polimerizasyon; Spektroelektrokimyasal özellikler; Ferrosenilmetil–*o*–fenilendiamin

ABSTRACT

MS THESIS

SYNTHESIS AND ELECTROPOLYMERIZATION OF POLY-[N-(FERROCNYLMETHYL)-O- PHENYLENEDIAMINE] AND INVESTIGATIONS OF ELECTROCHROMIC PROPERTIES

Ahmet YETKİN

THE GRADUATE SCHOOL OF NATURAL AND APPLIED SCIENCE OF SELÇUK UNIVERSITY
THE DEGREE OF MASTER OF SCIENCE IN CHEMICAL ENGINEERING

Advisor: Doc. Dr. Ahmet GÜLCE

2010, 142 Pages
Jury
Chairman: Prof.Dr. Emine KILIÇ
Member : Assoc. Prof.Dr. Ahmet GÜLCE
Member: Assoc. Prof.Dr. Mustafa TABAKÇI

In this study, a new monomer N-(ferrocenylmethyl)-o-phenylenediamine was synthesized by reaction 1,2- nitroaniline with ferrocenecarboxylaldehyde. The chemical structure of the monomer was characterized by Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR). Electrochemical behavior of ferrocenylmethyl-o-phenylenediamine was investigated by cyclic voltammetry. N-(ferrocenylmethyl)-*o*-phenylenediamine has been polymerized on platinum and ITO electrodes by potential cycling and constant potential electrolysis methods. Thus, the polymer films prepared have been characterized by electrochemical and spectroelectrochemical techniques. 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. The morphologies of the polymer films were investigated by using Scanning Electron Microscopy (SEM). Electrochemical stability of the polymer was investigated cyclic voltammetry method.

Keywords: Conducting polymers; Organic electrochemical divices; Electrochemical polymerization; Spectroelectrochemical properties; N-(ferrocenylmethyl)-o-phenylenediamine

TEŞEKKÜR

Yüksek Lisans eğitimim boyunca bana yol gösteren, araştırmamın gerçekleştirilmesi ve değerlendirilmesi sırasında yardımlarını esirgemeyen danışman hocam Sayın Doç. Dr. Ahmet GÜLCE'ye sonsuz teşekkür ederim.

Çalışmalarım sırasında yakın ilgi ve desteğini gördüğüm ve bütün çalışmam süresince bilgilerinden istifade ettiğim değerli hocam Sayın Prof Dr. Handan GÜLCE'ye teşekkür ederim.

Her konuda desteklerini gördüğüm laboratuar arkadaşlarım Arş Gör. Eda TAĞA, Arş Gör. Fatma SARI İPEK, Müesser AKYÜZ, Süheyla ARSLAN ve Murat YILMAZ' a teşekkür ederim.

Her konuda desteğini esirgemeyen sevgili aileme teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER Sayfa

ÖZET ……..…..... I

ABSTRACT…….……. II

TEŞEKÜR……..… III

İÇİNDEKİLER……...…. IV

ŞEKİLLERİN DİZİNİ……..... IX

ÇİZELGELER DİZİNİ……..… XIX

SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ…….….. XX

1.GİRİŞ……...… 1

2.GENEL BİLGİLER…….…… 3

2.1. Polimerler……..…… 3

2.2. İletken Polimerler……..…… 3

2.2.1.İletken Polimerlerin Tarihi……..…… 3
2.2.2.İletken Polimerlerin Sınıflandırılması……..……... 5

2.2.3.Bant Teorisi…….. 6
2.3. İletkenlik Mekanizması……..… 7

2.3.1.Yük taşıma mekanizması……..... 7

2.3.2. Doplama işlemi…… 10

2.3.3.Hopping Süreci…….…… 10

2.4.İletken Polimerlerin Sentezi…….…….. 12

2.4.1.Kimyasal Polimerizasyon…….…… 12
2.4.2.Elektrokimyasal Polimerizasyon…….…. 13

2.4.3. Elektrokimyasal Polimerizasyona koşulların etkisi…….…….. 14

2.4.4.Elektrokimyasal Polimerizasyon Mekanizması……..……. 15

2.4.5.Elektrokimyasal Metotlar …….…….. 17

2.4.6.Kopolimerler, Kompozitler ve Karışımlar…….. 17
2.4.7.İletken Polimerlerin Karakterizasyonu …….…… 18
2.4.8.İletken Polimerlerin Uygulama Alanları ……..…….. 18

2.4.9.Kromizm ……..…….. 21

2.4.9.1.Elektrokromizm …….. 21

2.4.9.2.Elektrokromik materyaller …….……. 22

2.4.9.2.1. Geçiş metal oksitleri …… 22

2.4.9.2.2. Elektrokromik malzeme olarak iletken polimerler …….……. 23

2.4.10.Elektrokromik Kontras ve Cevap (Değişim) Zamanı …….…… 24

2.5.Literatür Özeti ……..…… 24
2.6 Çalışmanın Amacı ……. 31

3. GEREÇ VE YÖNTEM …… 32

3.1. Deneysel Malzemeler ……. 32

3.2. Ekipmanlar ……. 32
3.3. Kullanılan Yöntemler ……. 33

3.3.1.Dönüşümlü Voltametri …….……..…. 33

3.3.2.Sabit Akım (Galvanostatik) Metotlari…… 36
3.3.3.Sabit Potansiyel Metotları…….. 37

3.3.4.Gerilim Kontrollü Elektroliz…….. 38
3.3.5.Spektroelektrokimya ……. 40

3.3.6.Kronoamperometri ……...……. 41

3.3.7. Kolorimetri ……...…… 42

3.3.8. Elektrokimyasal İmpedans Spektroskopisi ……..….. … 43
3.3.9.Dört Noktalı Elektrot Tekniği ile İletkenlik ölçümleri ……. 46

3.4.Deneysel Çalışmalar …… 47
3.4.1.Ferrosen ve Anilin Kısımları İçeren Monomerlerin Sentez Çalışmaları…. 47

3.4.1.1. N-(ferrosenilmetil)-*o*-fenilendiamin Sentezi ……. 47

3.4.2. N-(ferrosenilmetil)-*o*-fenilendiamin Elektrokimyasal Çalışmaları…… 49

3.4.2.1. N-(Ferrosenilmetil)-o-fenilendiaminin elektropolimerizasyonu……. 49

3.4.2.2. Poli (N-Ferrosenilmetil-o-fenilendiamin) in elektrokimyasal davranışı. 50

3.5.Poli (N-Ferrosenilmetil-o-fenilendiamin) in elektrokromik özellikleri…..… 50

3.5.1.Spektroelektrokimyasal Çalışmalar……. 50

3.5.2.Poli (N-Ferrosenilmetil-o-fenilendiamin) Aç-Kapa (Switching) Özellikleri ve optik zıtlık değerleri ölçümü……. 51
3.5.3.Poli (N-Ferrosenilmetil-o-fenilendiamin) in Kolorimetri Çalışmaları…….. 51
3.6. Poli(N-FMOPD) in Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi……. 51
3.7. Poli (N-Ferrosenilmetil-o-fenilendiamin) in Dört Noktalı Elektrot Tekniği ile İletkenlik ölçümleri ……... 52

4.DENEYSEL BULGULAR …….…… 53
4.1. FMOPD'nin Sentezi ile İlgili Bulgular ve Tartışmalar …….. 53

4.2. FMOPD'in Elektropolimerizasyonu …….. 53

4.2.1. FMOPD'in Potansiyodinamik Elektropolimerizasyonu …….. 54

4.2.1.1. FMOPD'in H_2SO_4 Ortamındaki Potansiyodinamik

Elektropolimerizasyonu …….. 54

4.2.1.1.1. FMOPD'in H_2SO_4 Ortamındaki Potansiyodinamik Elektropolimerizasyonuna gerilim tarama aralığın etkisi …… 54

4.2.1.1.2. FMOPD'in H_2SO_4 Ortamındaki Potansiyodinamik Elektropolimerizasyonuna döngü sayısının etkisi …… 57

4.2.1.1.3. FMOPD'in H_2SO_4 Ortamındaki Potansiyodinamik Elektropolimerizasyonuna gerilim tarama hızının etkisi ……. 60

4.2.1.1.4. Poli(FMOPD)'in elektrokimyasal kararlılığı …… 62

4.2.1.1.5. Poli(FMOPD)'in Pik Akımına Gerilim Tarama Hızının Etkisi ……. 63

4.2.1.2. FMOPD'in $HClO_4$ Ortamındaki Potansiyodinamik

Elektropolimerizasyonu …….. 64

4.2.1.2.1. FMOPD'in 0,1 M $HClO_4$ elektrolit ortamındaki Potansiyodinamik Elektropolimerizasyonuna gerilim tarama aralığın etkisi …….. 64

4.2.1.2.2. FMOPD'in $HClO_4$ Ortamındaki Potansiyodinamik Elektropolimerizasyonuna döngü sayısının etkisi …….. 68

4.2.1.2.3. FMOPD'in $HClO_4$ Ortamındaki Potansiyodinamik Elektropolimerizasyonuna gerilim tarama hızının etkisi ……. 70

4.2.1.2.4. Poli(FMOPD)'in elektrokimyasal kararlılığı …….. 72

4.2.1.2.5. Poli(FMOPD)'in elektroaktivitesine gerilim tarama hızının etkisi…… 73

4.2.1.3. FMOPD'in H_3PO_4 Ortamındaki Potansiyodinamik Elektropolimerizasyonu …… 74

4.2.1.3.1. FMOPD'in H_3PO_4 Ortamındaki Potansiyodinamik Elektropolimerizasyonuna Gerilim Tarama Aralığın Etkisi …… 75

4.2.1.3.2. FMOPD'in H_3PO_4 Ortamındaki Potansiyodinamik Elektropolimerizasyonuna Döngü Sayısının Etkisi ……. 78

4.2.1.3.3. FMOPD'in H_3PO_4 Ortamındaki Potansiyodinamik Elektropolimerizasyonuna Gerilim Tarama Hızının Etkisi …….. 80

4.2.1.3.4. Poli(FMOPD)'in elektrokimyasal kararlılığı ……...… 82

4.2.1.3.5. Poli(FMOPD)'in Pik Akımına Gerilim Tarama Hızının Etkisi ……. 83

4.2.1.4. FMOPD'in Astetonitril Ortamındaki Potansiyodinamik Elektropolimerizasyonu …… 84

4.2.1.4.1. FMOPD'in asetonitril ortamındaki potansiyodinamik elektropolimerizasyonuna gerilim tarama aralığın etkisi ……. 85

4.2.1.4.2. FMOPD'in asetonitril ortamındaki potansiyodinamik elektropolimerizasyonuna döngü sayısının etkisi ……. 88

4.2.1.4.3. FMOPD'in asetonitril ortamındaki potansiyodinamik elektropolimerizasyonuna gerilim tarama hızının etkisi …… 89

4.2.1.4.4. FMOPD'in asetonitril ortamındaki potansiyodinamik elektropolimerizasyonuna monomer derisiminin etkisi …… 93

4.2.1.4.5. Poli(FMOPD)'in pik akımına gerilim tarama hızının etkisi ……. 95

4.2.2. FMOPD'in Gerilim Kontrollü Elektroliz ile Elektropolimerizasyonu……. 96

4.2.2.1. FMOPD'in Gerilim Kontrollü Elektroliz ile Elektropolimerizasyonuna uygulanan potansiyelin ve uygulama süresinin etkisi …….. 97

4.3. Spektroelektrokimyasal Çalışmalar …….. 98

4.3.1. Poli(N-FMOPD)' nin H_2SO_4 içeren ortamda yapılan spektroelektrokimyasal çalışmaları …… 99

4.3.2. Poli(N- FMOPD) nin $HClO_4$ içeren ortamda yapılan spektroelektrokimyasal çalışmaları ……... 102

4.3.3. Poli(N- FMOPD) nin H_3PO_4 içeren ortamda yapılan spektroelektrokimyasal çalışmaları…… 106

4.3.4. Poli(N- FMOPD)' nin asetonitril ortamında yapılan spektroelektrokimyasal çalışmaları…… 109

4.3.4.1. Poli(N-FMOPD) filmin spektroelektrokimyasal özelliklerinin incelenmesi……. 109

4.4. N-ferrosenilmetil-o-fenilendiaminin polimerizasyon mekanizması ile ilğili bulgular ve tartışmalar…….. 119

4.5.Polimer Filmlerin Morfolojileri……. 123

4.7. Poli(N-FMOPD) in Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi…….. 128

4.8. Poli(N-FMOPD) in İletkenlik Ölçümleri…….. 132

5.TARTIŞMA VE SONUÇ……. 134

6. KAYNAKLAR…… 137

ÖZGEÇMİŞ……. 142

ŞEKİLLERİN DİZİNİ Sayfa

Şekil 2.1 Çok bilinen iletken polimerlerden bazılar ……..…….. 4

Şekil 2.2 İletken polimerlerin sınıflandırılması ……...……. 5

Şekil 2.3: Polietilen moleküler orbital diyagram oluşumu……. 6

Şekil 2.4 Poliasetilen zincirinde polaron ve bipolaron oluşumu …….. 8

Şekil 2.5 Poliasetindeki soliton yapıları …… 9

Şekil 2.6 Konjuge bir polimer üzerindeki bozunmaların yapıları ve isimleri … 9

Şekil 2.7 Hopping kuralına göre polimerlerin iletkenlik örgüsü ……...… 11

Şekil 2.8 a-) PTh in katalitik Grignard reaksiyonu ile sentezi
b-) PTh in kimyasal oksidasyon ile sentezi …… 13

Şekil 2.9: İletken polimerlerin elektrokimyasal mekanizması……. 14

Şekil 2.10. Prolün elektrokimyasal polimerizasyon mekanizması ……... 16

Şekil 3.1: (a)Elektrokimyasal çalışmalarda kullanılan BASi C-3 Cell Stand
(b)Spektroelektrokimyasal çalışmalarda kullanılan hücre …….. 32

Şekil 3.2 (a):Dönüşümlü voltametri de elektroda uygulanan üçgen dalga gerilim programı ve (b): elde edilen akım-potansiyel cevabı …….…….. 33

Şekil 3.3 Tersinir sistem için gerilim tarama hızınına ve gerilim tarama hızının karekköküne karşı akım grafiği ……. 35

Şekil 3.4 Elektrot yüzeyinde kuvvetli tutunan maddelere ait tipik voltamogram. 36

Şekil 3.5 Akımın zamanla üstel olarak değişimi……. 38

Şekil 3.6: İnce tabaka spektroelektrokimyasal hücre ……...……..... 41

Şekil 3.7: a): Kronoamperometrik uyarı ve b): Kronoamperometrik cevap……. 42

Şekil 3.8: CIE LAB renk uzayı …… 43

Şekil 3.9: Cole-cole diyagramı …… 45

Şekil 3.10: Dört noktalı elektrot ile iletkenlik ölçümü…….. 46

Şekil 3.11: N-(ferrosenilmetil)-*o*-fenilendiamin Sentez şeması…… 47

Şekil 3.12: Hidrojenasyon Düzeneği ……... 48

Şekil 4.1: FMOPD'in FT-IR spektrumu …….. 53

Şekil 4.2: 2,0 mM FMOPD'in 0,1 M H_2SO_4 çözeltisindeki çok döngülü voltamogramı. v: 100 mV/s, döngü sayısı:10, kaplama potansiyel aralığı, (a): -0,2 V ile 0,40 V, (b): -0,20 V ile 0,6 V, (c) : -0,20 V ile 0,80 V, (d) : -0,20 V ile 1,0 V, (e) : -0,20 V ile 1,2 V, (f) : -0,20 V ile 1,3 V, (g) : -0,20 V ile 1,4 V, (h) : -0,20V ile 1,5 V ve her kaplamanın karşısında o kaplamaya ait 0,1 M H_2SO_4 çözeltisindeki dönüşümlü voltamogramları v: 100 mV/s, döngü sayısı: 6…… 56

Şekil 4.3: 2,0 mM FMOPD'in 0,1 M H_2SO_4 çözeltisindeki çok döngülü voltamogramı.v: 100mV/s döngü sayısı: (a): 5, (b): 10, (c): 20, (d): 40, (e): 60, (f): 80, (g): 100, (h):120 ve her kaplamanın karşısında o kaplamaya ait 0,1 M H_2SO_4 çözeltisindeki sürekli gerilim taramasıyla eldedilen voltamogramların v: 100mV/s.. 59

Şekil 4.4: 2,0 mM FMOPD'in 0,1 M H_2SO_4 çözeltisindeki çok döngülü voltamogramı. döngü sayısı: 40, (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 ve her kaplamanın karşısında o kaplamaya ait 0,1 M H_2SO_4 çözeltisindeki sürekli gerilim taramasıyla eldedilen voltamogramları v: 100mV/s…… 62

Şekil 4.5: (a) 2,0 mM FMOPD'in 0,1 M H_2SO_4 çözeltisindeki çok döngülü voltamogramı. döngü sayısı: 40, v: 100 mV/s (b) 0,1 M H_2SO_4 çözeltisinde 2,0 mM FMOPD'in potansiyodinamik elektropolimerizasyonu ile edlde edilen polimerin boş çözelti voltamogramı (v): 100mV/s, döngü sayısı : 160 segment…….. 62

Şekil 4.6: (a) 2,0 mM FMOPD'in 0,1 M H_2SO_4 çözeltisinde potansiyodinamik elektropolimerizasyon ile kaplanan polimerin monomer içermeyen çözeltisinde farklı gerilim tarama hızlarında alınan voltamogramları (b) Gerilim tarama hızına karşı akım grafiği (c) Gerilim tarama hızının kareköküne karşı akım grafiği.. 64

Şekil 4.7: 2,0 mM FMOPD'in 0,1 M $HClO_4$ çözeltisindeki çok döngülü voltamogramı. v: 100mV/s, döngü sayısı:10, kaplama potansiyel aralığı, (a): -0,25 V ile 0,4 V, (b): -0,25 V ile 0,6 V, (c) : -0,25 V ile 0,8 V, (d) : -0,25 V ile 1,0 V, (e) : -0,25 V ile 1,2 V, (f) : -0,25 V ile 1,3 V, (g) : -200 ile 1600 mV ve her kaplamanın karşısında o kaplamaya ait 0,1 M $HClO_4$ çözeltisindeki sürekli gerilim taramasıyla kayıt edilen voltamogram v: 100mV/s…… 67

Şekil 4.8: 2,0 mM FMOPD'in 0,1 M $HClO_4$ çözeltisindeki çok döngülü voltamogramı. v: 100mV/s döngü sayısı: (a): 10, (b): 20, (c): 40, (d): 60, (e): 80, ve her kaplamanın karşısında o kaplamaya ait 0,1 M $HClO_4$ çözeltisindeki sürekli gerilim taramasıyla eldedilen voltamogramları v: 100mV/s……. 69

Şekil 4.9: 2,0 mM FMOPD'in 0,1 M $HClO_4$ çözeltisindeki çok döngülü voltamogramı. döngü sayısı: 40, v: (a): 25 mV/s , (b): 50 mV/s, (c): 100 mV/s, (d): 200 mV/s, (e): 300 mV/s, (f): 400 mV/s, (g): 600 mV/s, (h): 800 mV/s, (ı): 1000mV/s ve her kaplamanın karşısında o kaplamaya ait 0,1 M $HClO_4$

çözeltisindeki sürekli gerilim taramasıyla eldedilen voltamogramları v: 100mV/s, döngü sayısı: 10…… 72

Şekil 4.10: (a) 2,0 mM FMOPD 'in 0,1 M $HClO_4$ çözeltisindeki çok döngülü voltamogramı. döngü sayısı: 40, v: 50 mV/s (b)2,0 mM FMOPD 'in 0,1 M $HClO_4$ çözeltisindeki çok döngülü voltamogramı, v: 50 mV/s ; döngü sayısı: 40 segment sürekli gerilim taraması ile Pt elektroda kaplanan polimerin (Şekil 3) boş çözelti voltamogramları ; döngü sayısı: 40……. 73

Şekil 4.11: 2,0 mM FMOPD'in 0,1 M $HClO_4$ çözeltisindeki çok döngülü voltamogramı, v: 100 mV/s ; segment sürekli gerilim taraması ile Pt elektroda kaplanan polimerin (Şekil 4.12) boş çözelti voltamogramları; döngü sayısı: 2 seg, tarama hızı (mV/s) (a): farklı gerilim tarama hızlarında elde edilen monomer içermeyen voltamogramlarının çakıştırılması ile elde edilen grafik (b): gerilim tarama hızına karşı katotdik pik akımı (c): gerilim tarama hızının karekköüne karşı pik akım grafiği……. 74

Şekil 4.12: 2,0 mM FMOPD'in 0,1 M H_3PO_4 çözeltisindeki çok döngülü voltamogramı. v: 100mV/s, döngü sayısı:10, kaplama potansiyel aralığı, (a): -0,3 V ile 0,4 V, (b) : -0,3 V ile 0,60 V, (c) : -0,20 V ile 0,80 V, (d) : -0,20 V ile 1,0 V, (e) : -0,20 V ile 1,2 V, (f) : -0,20 V ile 1,30 V, (g) : -0,2 V ile 1,6 V ve her kaplamanın karşısında o kaplamaya ait 0,1 M H_3PO_4 çözeltisindeki sürekli gerilim taramasıyla eldedilen voltamogramları v: 100mV/s, döngü sayısı: 10……. 77

Şekil 4.13: 2,0 mM FMOPD'in 0,1 M H_3PO_4 çözeltisindeki çok döngülü voltamogramı. v: 100mV/s döngü sayısı: (a): 5, (b): 10 , (c) : 20, (d): 40, (e): 60 ve her kaplamanın karşısında o kaplamaya ait 0,1 M H_2SO_4 çözeltisindeki sürekli gerilim taramasıyla kayıt edilen voltamogramları v: 100mV/s, döngü sayısı: 6…….. 79

Şekil 4.14: 2,0 mM FMOPD'in 0,1 M H_3PO_4 çözeltisindeki çok döngülü voltamogramı. döngü sayısı: 40, v: (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 ve her kaplamanın karşısında o kaplamaya ait 0,1 M H_3PO_4 çözeltisindeki sürekli gerilim taramasıyla kayıt edilen voltamogramların görülmektedir v: 100mV/s…… 82

Şekil 4.15 (a): 2,0 mM FMOPD'in 0,1 M H_3PO_4 çözeltisindeki çok döngülü voltamogramı. döngü sayısı : 40, v : 100 mV/s (b) : 2,0 mM FMOPD 'in 0,1 M H_3PO_4 çözeltisindeki çok döngülü voltamogramı, v: 100 mV/s ;döngü sayısı: 40 segment sürekli gerilim taraması ile Pt elektroda kaplanan polimerin boş çözelti voltamogramları; (v): 100mV/s, döngü sayısı 120 segment……. 82

Şekil 4.16: 2,0 mM FMOPD'in 0,1 M H_2SO_4 çözeltisindeki çok döngülü voltamogramı, v: 100 mV/s ; segment sürekli gerilim taraması ile Pt elektroda kaplanan polimerin (Şekil 3) boş çözelti voltamogramları ; döngü sayısı: 2 seg, (a): tarama hızı voltamogramlarının çakıştırılması ile elde edilen voltamogram

(b):Gerilim tarama hızına karşı akım grafiği, (c): Gerilim tarama hızının karekö-küne karşı akım grafiği…….. 83

Şekil 4.17: 0,1 M TBAP içeren asetonitrildek i 2,0 mM FMOPD çözeltisinin -1,0V ile +1,4V gerilim aralığındaki dönüşümlü voltamogramı. v:100 mV/s……. 84

Şekil 4.18: (a) 0,1 M TBAP içeren asetonitrildeki 2,0 mM FMOPD çözeltisinin –0,40 V ile +1,4 V gerilim aralığındaki çok döngülü voltamogramı. döngü sayısı: 20, v: 100 mV/s; (b) a)'daki çok döngülü gerilim taraması ile elde edilen Poli(FMOPD)'ın 0,1 M TBAP içeren asetonitrildeki boş çözelti voltamogramları, v :100 mV/s……85

Şekil 4.19: 0,1 M TBAP içeren a setonitrildeki 2,0 mM FMOPD çözeltisinin Pt disk elektroda (a) +0,40 V ile -1,00 V; (b) +0,65 V ile -1,00 V; (c) +1,00 V ile -1,00 V ve (d) +1,40 V ile -1,00 V (e) +2,00 V ile -1,00 V gerilim aralığındaki çok döngülü voltamogramları ve çok döngülü gerilim taraması ile elde edilen Poli-FMOPD kaplı elektrotların 0,1 M TBAP içeren asetonitrildeki boş çözelti voltamogramları, v :100 mV/s…….87

Şekil 4.20: 0,1 M TBAP içeren asetonitrildeki 1,0 mM FMOPD çözeltisinin –0,40 Vile +1,4 V gerilim aralığındaki çok döngülü voltamogramında; 1.,10., 30., 50. ve 100. döngüler. v:100 mV/s…… 88

Şekil 4.21 : –0,40 V ile +1,4 V gerilim aralığındaki elektropolimerizasyon için farklı döngü sayıları ile kaplanmış Pt disk elektrotların 0,1 M TBAP içeren asetonitrildeki boş çözelti voltamogramlarının karşılaştırılması…… 89

Şekil 4.22: 0,1 M TBAP içeren asetonitrildeki 2,0 mM FMOPD çözeltisinin +1,40 V ile -1,00 V gerilim aralığında Pt disk elektroda (a) 25 mV/s; (b)50 mV/s; (c)100 mV/s; (d)200 mV/s; (e) 400 mV/s; gerilim tarama hızındaki çok döngülü dönüşümlü voltamogramlar; (f) elde edilen Poli-FMOPD kaplı elektrotların 0,1 M TBAP içeren asetonitrildeki boş çözelti voltamogramları, v :100 mV/s……. 90

Şekil 4.23: 0,1 M TBAP içeren asetonitrildeki 2,0 mM FMOPD çözeltisinin Pt disk elektroda (a) ve (c) 25 mV/s; (b) ve (d) 100 mV/s gerilim tarama hızın-daki çok döngülü dönüşümlü voltamogramlar……. 91

Şekil 4.24: 0,1 M TBAP içeren asetonitrildeki 2,0 mM FMOPD çözeltisinin +2,00 V ile -0,40 V gerilim aralığında Pt disk elektroda (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 voltamogramları. 93

Şekil 4.25: 0,1 M TBAP içeren asetonitrildeki 2,0 mM FMOPD çözeltisinin +2,00 V ile -0,40 V gerilim aralığında Pt disk elektroda farklı gerilim tarama

hızlarında gerçekleştirilen potansiyodinamik polimerizasyonu ile Poli(N-FMOPD) kaplanan elektrotların 0,1 M TBAP içeren asetonitrildeki boş çözelti voltamogramları, v :100 mV/s…… 93

Şekil 4.26: 0,1 M TBAP içeren asetonitrildeki (a) 2,0 mM; (b) 5,0 mM; (c) 10,0 mM FMOPD çözeltisinin +2,00 V ile -0,40 V gerilim aralığında Pt disk elektroda 50 mV/s gerilim tarama hızındaki çok döngülü dönüşümlü voltamogramları, döngü sayısı: 10……. 94

Şekil 4.27: 0,1 M TBAP içeren asetonitrildeki 2,0 mM, 5,0 mM ve 10,0 mM derişimlerindeki FMOPD çözeltisinin +2,00 V ile -0,40 V gerilim aralığında Pt disk elektroda 50 mV/s gerilim tarama hızında 10 döngü ile potansiyodinamik polimerizasyonu ile elde edilen polimer filmlerin farklı gerilim aralıklarındaki boş çözelti voltamogramları, v: 100 mV/s……..…… 94

Şekil 4.28: 10,0 mM FMOPD çözeltisinin +2,00 V ile -0,40 V gerilim aralığında Pt disk elektroda 50 mV/s gerilim tarama hızındaki çok döngülü dönüşümlü voltamogramları, döngü sayısı: 10……. 95

Şekil 4.29: 10,0 mM FMOPD'in 0,1 M TBAP içerenasetonitril çözeltisindeki çok döngülü voltamogramı, v: 100 mV/s ; 100 döngü sürekli gerilim taraması ile Pt elektroda kaplanan polimerin (Şekil 4.28) boş çözelti voltamogramları; döngü sayısı: 2, (a): farklı gerilim tarama hızı voltamogramlarının çakıştırılması ile elde edilen voltamogram (b): Gerilim tarama hızına karşı akım grafiği, (c): Gerilim tarama hızının karekköküne karşı akım grafiği…… 96

Şekil 4.30: 0,1 M TBAP içeren asetonitrildeki 5,0 mM derişimlerindeki FMOPD 'in gerilim kontrollü elektroliz ile elektropolimerizasyonu ile elde edilen polimer filmlerin +1,0 V ile -0,4 V gerilim aralığındaki boş çözelti voltamogramları, v: 100 mV/s a-) 0,40 V , b-) 0,65 V , c-) 1,2V , d-) 1,4 V ve e-) 1,7 V …… 97

Şekil 4.31: 0,1 M TBAP içeren asetonitrildeki 5,0 mM derişimlerindeki FMOPD'in gerilim kontrollü elektroliz ile elektropolimerizasyonu ile elde edilen polimer filmlerin +1,0 V ile -1,7 V gerilim aralığındaki boş çözelti voltamogramları, v: 100 mV/s a-) 0,40 V , b-) 0,65 V, c-) 1,2V, d-) 1,4 V ve e-) 1,7 V…….. 98

Şekil 4.32: (a): 10,0 mM FMOPD'in 0,10 M H_2SO_4 çözeltisinde -0,30 V ile +1,20 V gerilim tarama aralığında ITO elektroda çok döngülü dönüşümlü voltamogramı. Döngü sayısı: 80, v : 50mV/s; (b): Poli(N-FMOPD) kaplı elektrodun 0,10 M H_2SO_4 çözeltisindeki boş çözelti voltamogramı. v: 100 mV/s...99

Şekil 4.33: 2,0 mM FMOPD'in 0,10 M H_2SO_4'deki çözeltisinde 50 mV/s gerilim tarama hızında ile sürekli gerilim taraması ile ITO elektroda kaplanan polimer (Şekil 4.35.a) filme -0,8 V'dan başlayarak 0,1 V ara ile 1,0 V'a kadar

artan gerilim değerleri uygulanmasıyla elde edilen UV - görünür bölge absorpsiyon spektrumu……. 100

Şekil 4.34: Poli (N-FMOPD)'in farklı tarama gerilimlerinde gözlenen renkleri.. 100

Şekil 4.35: +0,6 V ile -0,6 V potansiyel aralığında eş zamanlı olarak yapılan Poli(N-FMOPD)'in, (a): 30 sn sürede akım-zaman ölçümü ve (b): 500 nm dalga boyunda % geçirgenlik değişimi…….. 102

Şekil 4.36: (a): 10,0 mM FMOPD'in 0,10 M H_2SO_4 çözeltisinde -0,20 V ile +1,20 V gerilim tarama aralığında ITO elektroda çok döngülü dönüşümlü voltamogramı. Döngü sayısı: 80, v: 50mV/s; (b): Poli (N-FMOPD) kaplı elektrodun 0,10 M H_2SO_4 çözeltisindeki boş çözelti voltamogramı. v: 100 mV/s 103

Şekil 4.37: 2,0 mM FMOPD'in 0,10 M H_2SO_4'deki çözeltisinde 50 mV/s gerilim tarama hızında ile sürekli gerilim taraması ile ITO elektroda kaplanan polimer filme -0,8 V'dan başlayarak 0,1 V ara ile 1,0 V'a kadar artan gerilim değerleri uygulanmasıyla elde edilen UV- görünür bölge absorpsiyon spektrumu ……. 104

Şekil 4.38: Poli(N-FMOPD)'in farklı tarama gerilimlerinde gözlenen renkleri…. 104

Şekil 4.39: +0,6 V ile -0,6 V potansiyel aralığında eş zamanlı olarak yapılan Poli(N-FMOPD)'in, (a): 30 s sürede akım-zaman ölçümü ve (b): 500 nm dalga boyunda % geçirgenlik değişimi…….. 105

Şekil 4.40: (a): 10,0 mM FMOPD'in 0,10 M H_3PO_4 çözeltisinde -0,20 V ile +1,20 V gerilim tarama aralığında ITO elektroda çok döngülü dönüşümlü voltamogramı. döngü sayısı: 80 , v: 50 mV/s; (b): Poli(N-FMOPD) kaplı elektrodun 0,10 M H_3PO_4 çözeltisindeki boş çözelti voltamogramı. v: 100 mV/s...106

Şekil 4.41: 2,0 mM FMOPD'in 0,10 M H_3PO_4' deki çözeltisinde 50 mV/s gerilim tarama hızında ile sürekli gerilim taraması ile ITO elektroda kaplanan polimer filme -0,8 V'dan başlayarak 0,1 V ara ile 1,0 V'a kadar artan gerilim değerleri uygulanmasıyla elde edilen UV - görünü r bölge absorpsiyon spektrumu…….. 107

Şekil 4.42: Poli(N- FMOPD)'in farklı tarama gerilimlerinde gözlenen renkleri… 107

Şekil 4.43: +0,6 V ile -0,6 V potansiyel aralığında eş zamanlı olarak yapılan Poli(N-FMOPD)'in, (a): 30 s sürede akım - zaman ölçümü ve (b): 500 nm dalga boyunda % geçirgenlik değişimi…… 108

Şekil 4.44:(a)10 mM FMOPD in potansiyodinamik elektroplimerizasyonuna ait voltamogram (b) filmin boş çözelti voltamogramı …… 110

Şekil 4.45: 10,0 mM FMOPD'in 0,10 M TBAP içeren asetonitril çözeltisinde 50 mV/s gerilim tarama hızında ile sürekli gerilim taraması ile ITO elektroda kaplanan polimer filme -1.6 V'dan başlayarak 0,2 V ara ile 1,5 V'a

kadar artan gerilim değerleri uygulanmasıyla elde edilen UV - görünür bölge absorpsiyon spektrumu ……. 110

Şekil 4.46: +1,5 V ile -1,5 V potansiyel aralığında eş zamanlı olarak yapılan Poli (N- FMOPD) 'in, (a): 20 sn sürede akım-zaman ölçümü ve (b): 350 nm ve 500 nm dalga boyunda % geçirgenlik değişimi…… 111

Şekil 4.47: (a) 10 mM FMOPD in potansiyodinamik elektroplimerizasyonuna ait voltamogram (b) filmin monomer içermeyen voltamogramı…… 112

Şekil 4.48: 10,0 mM FMOPD'in 0,10 M TBAP içeren asetonitril çözeltisinde 50 mV/s gerilim tarama hızında ile sürekli gerilim taraması ile ITO elektrota kaplanan polimer filme -1.6 V' dan başlayarak 0,2 V ara ile 1,8 V'a kadar artan gerilim değerleri uygulanmasıyla elde edilen UV - görünür bölge absorpsiyon spektrumu…….. 112

Şekil 4.49: +1,6 V ile -2,0 V potansiyel aralığında eş zamanlı olarak yapılan Poli(N-FMOPD)'in 30 sn sürede akım-zaman ölçümü…… 113

Şekil 4.50: (a): 10 mM FMOPD in 1,25 V ile -1,2 V potansiyel aralığında potansiyodinamik elektroplimerizasyonuna ait voltamogram (b) : filmin monomer içermeyen voltamogramı…….. 113

Şekil 4.51: 10,0 mM FMOPD'in 0,10 M TBAP içeren asetonitril çözeltisinde 50 mV/s gerilim tarama hızında ile sürekli gerilim taraması ile ITO elektrota kaplanan polimer filme -1.6 V'dan başlayarak 0,2 V ara ile 1,8 V'a kadar artan gerilim değerleri uygulanmasıyla elde edilen UV- görünür bölge absorpsiyon spektrumu…….. 114

Şekil 4.52: +1,5 V ile -1,5 V potansiyel aralığında eş zamanlı olarak yapılan Poli (N- FMOPD) 'in, (a): 60 sn sürede akım – zaman ölçümü ve (b): 350 nm dalga boyunda % geçirgenlik değişimi…… 114

Şekil 4.53: (a) 10 mM FMOPD in 1,25 V ile -1,2 V potansiyel aralığında potansiyodinamik elektroplimerizasyonuna ait voltamogram (b) : filmin monomer içermeyen voltamogramı…… 115

Şekil 4.54: 10,0 mM FMOPD'in 0,10 M TBAP içeren asetonitril çözeltisinde 50 mV/s gerilim tarama hızında ile sürekli gerilim taraması ile ITO elektrota kaplanan polimer filme -1.6 V'dan başlayarak 0,2 V ara ile 1,8 V'a kadar artan gerilim değerleri uygulanmasıyla elde edilen UV - görünür bölge absorpsiyon spektrumu…… 115

Şekil 4.55: +1,5 V ile -1,5 V potansiyel aralığında eş zamanlı olarak yapılan Poli (N- FMOPD) 'in 30 sn sürede akım-zaman ölçümü…….. 116

Şekil 4.56: (a) 10 mM FMOPD in 0,80 V ile - 1,6 V potansiyel aralığında potansiyodinamik elektroplimerizasyonuna ait voltamogram (b) : filmin monomer içermeyen voltamogramı…….. 116

Şekil 4.57: 10,0 mM FMOPD'in 0,10 M TBAP içeren asetonitril çözeltisinde 50 mV/s gerilim tarama hızında ile sürekli gerilim taraması ile ITO elektroda kaplanan polimer filme -1.6 V'dan başlayarak 0,2 V ara ile 1,8 V'a kadar artan gerilim değerleri uygulanmasıyla elde edilen UV- görünür bölge absorpsiyon spektrumu…… 117

Şekil 4.58: +1,5 V ile -1,5 V potansiyel aralığında eş zamanlı olarak yapılan Poli (N- FMOPD) 'in, (a): 30 sn sürede akım - zaman ölçümü ve (b): 400 nm, 500 nm ve 700 nm sabit dalga boyunda % geçirgenlik değişimi…… 117

Şekil 4.59: 10 mM FMOPD 0,1 M TBAP içeren asetonitril ortamında +1,4 V potansiyelde gerilim kontrollü elektroliz yöntemi ile elde edilen filmin monomer içermeyen ortamdaki voltamogramı……. 118

Şekil 4.60: 0,1 M TBAP içeren asetonitrildeki 10,0 mM FMOPD çözeltisinin ITO elektroda +1,40 V, (b): -0,40 V'daki elektrolizi ile elde edilen filmin -0,80 V ile +1,20 V, arasında değişen gerilimlerin uygulanması ile elde edilen UV-görünür bölge absorpsiyon spektrumları……. 118

Şekil 4.61: N-ferrosenilmetil-o-fenilendiamin monomerinin elektropolimerizas-yon mekanizması……... 119

Şekil 4.62:2,0 mM FMOPD'in 0,10 M H_2SO_4'deki çözeltisinde 50 mV/s tarama hızıyla ile -0,20 V ile +1,20 V potansiyel aralığında ITO elektroda 80 döngü sürekli gerilim taraması ile elde edilen Poli(N-FMOPD) filminin(Şekil 4.32.a) FT-IR spektrumu……. 120

Şekil 4.63: 2,0 mM FMOPD'in 0,10 M $HClO_4$'deki çözeltisinde 50 mV/s tarama hızıyla ile -0,20 V ile + 1,20 V potansiyel aralığında ITO elektroda 80 döngü sürekli gerilim taraması ile elde edilen Poli(N-FMOPD) filminin (Şekil 4.36.a) FT-IR spektrumu…… 120

Şekil 4.64: 2,0 mM FMOPD'in 0,10 M H_3PO_4'deki çözeltisinde 50 mV/s tarama hızıyla ile -0,20 V ile +1,20 V potansiyel aralığında ITO elektroda 80 döngü sürekli gerilim taraması ile elde edilen Poli(N-FMOPD) filminin (Şekil 4.40.a) FT-IR spektrumu …….. 121

Şekil 4.65: 10 mM FMOPD 2,0 V ile -0,4 V arasında potansiyodinamik elektrpolimerizasyonu ile kaplanan filmin (Şekil 4.44.a) FT-IR spektrumu….. 121

Şekil 4.66: 10 mM FMOPD 2,0 V ile -1,6 V arasında potansiyodinamik elektrpolimerizasyonu ile kaplanan filmin (Şekil 4.47.a) FT-IR spektrumu….. 121

Şekil 4.67: 10 mM FMOPD 1,25 V ile -1,2 V arasında potansiyodinamik elektrpolimerizasyonu ile kaplanan filmin (Şekil 4.50.a)FT-IR spektrumu…… 122

Şekil 4.68: 10 mM FMOPD 1,4 V ile -1,0 V arasında potansiyodinamik elektrpolimerizasyonu ile kaplanan filmin (Şekil 4.53.a) FT-IR spektrumu …. 122

Şekil 4.69: 10 mM FMOPD 0,8 V ile -1,6 V arasında potansiyodinamik elektrpolimerizasyonu ile kaplanan filmin (Şekil 4.57.a) FT-IR spektrumu …. 122

Şekil 4.70: 2,0 mM FMOPD'in 0,10 M H_2SO_4'deki çözeltisinde 50 mV/s tarama hızıyla ile -0,20 V ile +1,20 V potansiyel aralığında ITO elektroda 80 döngü sürekli gerilim taraması ile elde edilen Poli(N-FMOPD) filmlerinin farklı ölçeklerde çekilmiş SEM görüntüleri. (a): 5000 kat, (b) : 10000 kat, (c): 20000 kat ve (d): 50000 kat büyütülmüş SEM görüntüleri…….. 123

Şekil 4.71: 2,0 mM FMOPD'in 0,10 M $HClO_4$'deki çözeltisinde 50 mV/s tarama hızıyla ile -0,20 V ile +1,20 V potansiyel aralığında ITO elektroda 80 döngü sürekli gerilim taraması ile elde edilen Poli(N-FMOPD) filmlerinin farklı ölçeklerde çekilmiş SEM görüntüleri. (a): 5000 kat, (b) : 10000 kat, (c): 20000 kat ve (d): 50000 kat büyütülmüş SEM görüntüleri……. 124

Şekil 4.72: 2,0 mM FMOPD'in 0,10 M H_3PO_4'deki çözeltisinde 50 mV/s tarama hızıyla ile -0,20 V ile +1,20 V potansiyel aralığında ITO elektroda 80 döngü sürekli gerilim taraması ile elde edilen Poli(N-FMOPD) filmlerinin farklı ölçeklerde çekilmiş SEM görüntüleri. (a): 5000 kat, (b) : 10000 kat, (c): 20000 kat ve (d): 50000 kat büyütülmüş SEM görüntüleri…… 125

Şekil 4.73: 10,0 mM FMOPD'in 0,10 M TBAP içeren asetonitril çözeltisin-deki 50 mV/s tarama hızıyla ile -0,40 V ile +2,0 V potansiyel aralığında ITO elektroda 50 döngü sürekli gerilim taraması ile elde edilen Poli(N-FMOPD) filmlerinin farklı ölçeklerde çekilmiş SEM görüntüleri. (a): 1500 kat, (b) : 5000 kat, (c): 20000 kat ve (d): 50000 kat büyütülmüş SEM görüntüleri……. 125

Şekil 4.74: 10,0 mM FMOPD'in 0,10 M TBAPiçeren asetonitril çözeltisindeki 50 mV/s tarama hızıyla ile -1,60 V ile +2,0 V potansiyel aralığında ITO elektroda 50 döngü sürekli gerilim taraması ile elde edilen Poli(N-FMOPD) filmlerinin farklı ölçeklerde çekilmiş SEM görüntüleri. (a): 1500 kat, (b) : 5000 kat, (c): 20000 kat ve (d): 50000 kat büyütülmüş SEM görüntüleri….. 126

Şekil 4.75: 10,0 mM FMOPD'in 0,10 M TBAP içeren asetonitril çözeltisindeki 50 mV/s tarama hızıyla ile -1,20 V ile +1,25 V potansiyel aralığında ITO elektroda 50 döngü sürekli gerilim taraması ile elde edilen Poli(N-FMOPD) filmlerinin farklı ölçeklerde çekilmiş SEM görüntüleri. (a) : 1 500 kat, (b) : 5000 kat, (c): 20000 kat ve (d): 50000 kat büyütülmüş SEM görüntüleri….. 127

Şekil 4.76: 10,0 mM FMOPD'in 0,10 M TBAP içeren asetonitril çözeltisindeki 50 mV/s tarama hızıyla ile -1, 0 V ile +1,40 V potansiyel aralığında ITO elektroda 50 döngü sürekli gerilim taraması ile elde edilen Poli(N-FMOPD) filmlerinin farklı ölçeklerde çekilmiş SEM görüntüleri. (a) : 1500 kat, (b) : 5000 kat, (c): 20000 kat ve (d): 50000 kat büyütülmüş SEM görüntüleri….. 127

Şekil 4.77: 10,0 mM FMOPD'in 0,10 M TBAP içeren asetonitril çözeltisindeki 50 mV/s tarama hızıyla ile -1, 6 V ile +0,80 V potansiyel aralığında ITO elektroda 50 döngü sürekli gerilim taraması ile elde edilen Poli(N-FMOPD) filmlerinin farklı ölçeklerde çekilmiş SEM görüntüleri. (a): 1500 kat, (b) : 5000 kat, (c): 20000 kat ve (d): 50000 kat büyütülmüş SEM görüntüleri…. 128

Şekil 4.78: Temiz Pt disk elektrot ve 2,0 mM FMOPD'in 0,1 M H_2SO_4 çözeltisinde potansiyodinamik elektropolimerizasyonu ile polimer kaplanmış Pt elektrot ile 5mM $K_3Fe(CN)_6$ ve 5mM $K_4Fe(CN)_6$ içeren 0,1M H_2SO_4 çözeltisinde A.C. empedans tekniği ile elde edilen cole-cole diyagramı .....… 129

Şekil 4.79: Temiz Pt disk elektrot ve 2,0 mM FMOPD'in 0,1 M $HClO_4$ çözeltisinde potansiyodinamik elektropolimerizasyonu ile polimer kaplanmış Pt elektrot ile 5 mM $K_3Fe(CN)_6$ ve 5 mM $K_4Fe(CN)_6$ içeren 0,1M H_2SO_4 çözeltisinde A.C. empedans tekniği ile elde edilen cole-cole diyagramı… …….. 129

Şekil 4.80: Temiz Pt disk elektrot ve 2,0 mM FMOPD'in 0,1 M H_3PO_4 çözeltisinde potansiyodinamik elektropolimerizasyonu ile polimer kaplanmış Pt elektrot ile 5 mM $K_3Fe(CN)_6$ ve 5 mM $K_4Fe(CN)_6$ içeren 0,1M H_2SO_4 çözeltisinde A.C. empedans tekniği ile elde edilen cole-cole diyagramı …….. 130

Şekil 4.81: Temiz Pt disk elektrot ve 10 mM FMOPD içeren 0,1 M TBAP içeren asetonitril ortamında (2,0V -1,60V), (2,0V -0,40V), (1,25V-1,20V), (1,4V-1,0V), (0,80V-1,60V) potasiyel aralıklarda 20 döngü, v:100mV/s kaplı Pt elektrodun 10 mM vinilferrosen ve 0,1 M TBAP içeren asetonitril çözeltisinde A.C. empedans tekniği ile elde edilen diyagramlar, uygulanan çalışma potansiyelleri (a) -0,2V (b) -0,1 V (c) 0 V (d) 0,1 V (e) 0,2 V (f) 0,3 V……. 132

ÇİZELGELER DİZİNİ **Sayfa**

Çizelge 4.1: Poli(N-FMOPD)'in H_2SO_4 çözeltisindeki elektrokromik özellikleri……...……. 101

Çizelge 4.2: Poli(N-FMOPD)'in $HClO_4$ çözeltisindeki elektrokromik özellikleri……. 105

Çizelge 4.3: Poli(N-FMOPD)'in H_3PO_4 çözeltisindeki elektrokromik özellikleri ……... 108

Çizelge 4.5: Farklı çözüçü ortamlarında elde edilen polimerler ve ölçülen üç farklı iletkenlik değerleri (S)……..…. 132

Çizelge 4.4: 10 mM FMOPD nın 0,1 M TBAP içeren asetonitril çözeltisinde ITO elektroda 100 döngü, v:50 mV/s parametrelerle kaplanan polimerlerin ölçülen üç farklı iletkenlikleri (S) ve kaplama potansiyelleri…… 133

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
FMOPD	: N-(ferrosenilmetil)-o-fenilendiamin
FTIR	: Fourier Transform Infrared Spektroskopisi
ITO	: Indium Tin Oxide
İTK	: İnce Tabaka Kromotografisi
PA	: Poliasetilen
PANI	: Polianilin
Rp	: Polarizasyon direnci,
Rs	: Çözelti direnci
SEM	: Scanning Electron Microscope
TBAP	: Tetrabutylammoniumperchlorate

1.GİRİŞ

Elektrokromizm, bir materyale farklı potansiyeller uygulandığında meydana gelen tersinir optik değişimlerdir. Bu optik değişiklikler bir renkten başka bir renge, açık renk tonundan daha koyu renk tonuna veya geçirgen bir halden farklı renkler arasında gözlemlenir. 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.

Elektrokromik camlar, ışık şiddetinin kontrolünü sağladıkları için arabalarda (dikiz aynaları, yan aynalar, ön ve yan camlar, tavandaki cam) kullanılabilirler ve böylece güvenli bir sürüş ortamı oluşturulabilir. Elektrokromik camlar, uçaklarda ve helikopterlerde de kullanılmakta, güneşin rahatsız edici olduğu durumlarda pilot ve yolculara rahat bir görüş sağlamaktadır. Airbus ve Boeing firmaları, ileriki yıllarda üretecekleri uçaklarda elektrokromik cam kullanacaklarını açıklamışlardır (Lampert 2004). 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 tüketimini %40 oranında azalttığını göstermiştir (Johnson ve ark., 1985). Tersinir renk değişimine izin veren bu 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 iletken polimerlerin elektrokromik malzeme olarak kullanımı önem kazanmaktadır. Hafif olmaları, mekaniksel esnekliğe sahip olmaları, düşük potansiyellerde hızlı renk değiştirebilmeleri ve üretim maliyetlerinin düşük olması, iletken polimerlerin en büyük avantajıdır. İletken polimerlerin modifiye edilmesi ile çok çeşitli renk geçişleri elde edilir. Modifikasyon, monomere fonksiyonel gruplar eklenmesiyle, kopolimerizasyon ile ya da karışım oluşturarak yapılabilir. 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. İletken polimerlerin ilginç özelliklerinden biri de farklı iki optik özellikteki hale tersinir geçişe izin vermesidir. Bu tür özelliklere sahip ve yaygın olarak kullanılan polianilin (Ppy), politiyofen (PTh) ve polianilin (PANİ) türevleri gibi iletken polimerler ince film halinde elektrokromizm göstermektedir. İletken polimerlerde elektrokromizm konjuge polimerin elektrokimyasal yükseltgenme ve indirgenmesi ile polimer filmden iyonların tersinir giriş ve çıkışıyla birlikte gidenπ - elektronik özelliğindeki değişimlerden meydana gelmektedir.

Bu çalışmada, ferrosen kısımları içeren anilin temelli yeni bir polimerin elektrokimyasal olarak sentezlenmesi amaçlanmıştır. Bu amaçla yapısında ferrosen grupbu içeren N-(ferrosenilmetil-*o*-fenilendiamin) monomeri sentezlenmiştir. Bu monomerin elektropolimerizasyonu ile elde edilecek olan ferrosen kısımları içeren anilin temelli polimerde sürekli potansiyel taraması ya da yükseltgenme-indirgenme işlemleri ile ferrosen gruplarının yapıda kararlı olarak kalmalarının sağlanacağı düşünülmüştür.

Polimer sentezi elektropolimerizasyon tekniği ile gerçekleştirilmiştir. Elektropolimerizasyonu gerçekleştirmek için sabit potansiyel elektrolizi ve sürekli gerilim taraması yöntemleri kullanılmıştır. Ayrıca IR spektroskopisi ile yapısı aydınlatılmış ve SEM görüntüleri alınarak morfolojik yapısı belirlenmiştir. Elde edilen polimerin elektrokimyasal karakterizasyonu elektrokimyasal teknikler kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Hazırlanan polimerin voltaj değişimlerinin etkisi ile optik özelliklerindeki değişimlerini izlemek amacıyla spektroelektrokimyasal çalışmalar yapılmıştır.

2.GENEL BİLGİLER

2.1. Polimerler

Polimerler, monomer adı verilen çok sayıdaki molekülün birbirlerine kimyasal bağlarla bağlanması sonucu oluşan makro moleküllerdir, başka bir ifadeyle yüksek molekül ağırlıklı bileşiklerdir. Önceleri geleneksel olarak polimerler yalıtkan olarak düşünülürdü ve en ufak iletkenlik durumu bile polimerler için istenilmeyen bir durumdu. Ancak daha sonra polimerlere elektriksel iletkenlik sağlayan çalışmalar sonucunda metal ve yarıiletken gibi elektriği ileten polimerler de sentezlenmiştir (DePaoli ve ark., 1985).

2.2. İletken Polimerler

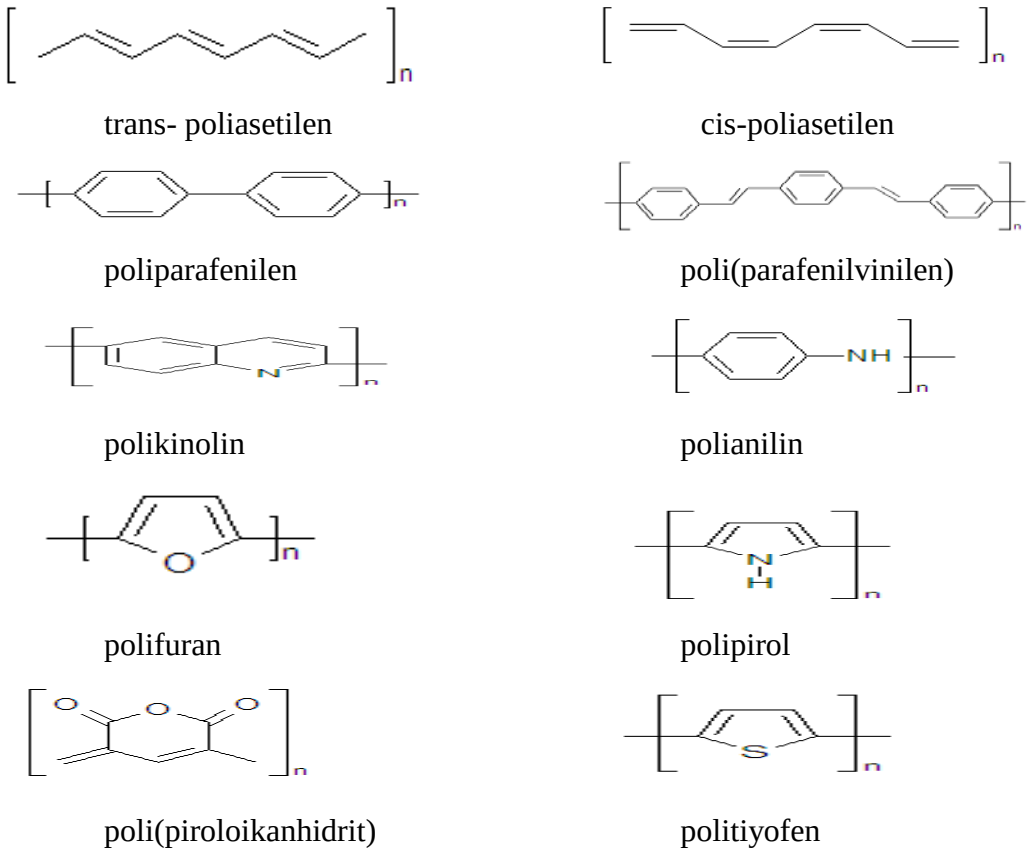
İletken polimerler, elektrik akımını iletebilen organik materyallerdir. İletken polimerlere, metallere benzeyen özelliklerinden dolayı sentetik metaller de denir.

Alan MacDiarmid, Hideki Shirakawa ve Alan Heeger adında üç bilim insanı, saf poliasetilenin iyot ile doplanmasıyla polimerin iletkenliğinin ilk haline göre 10^{11} kat artığını bulmuşlardır (Shirakawa ve ark., 1977). Polimerin iletkenliğindeki bu artışın, polimerin yapısındaki karbon atomları arasındaki tek ve çift bağların yer değiştirmesinden kaynaklandığını ortaya atmışlardır. Yapmış oldukları deneylerde, onların ortaya koyduğu bu tezi desteklemiştir. İletken polimerlerle ilgili yapmış oldukları keşif ve daha sonraki çalışmaları ile 2000 yılında Kimya Dalında Nobel Ödülünü almaya hak kazandılar. İletken polimerler ile ilgili yapılan araştırmalar hem sanayide, hem de kimya, fizik, mühendislik ve malzeme bilimi gibi farklı akademik dallarda hala büyük ilgi uyandırmaktadır.

2.2.1. İletken Polimerlerin Tarihi

1862 yılında ilk defa elektrokimyasal yol ile iletken bir polimer Letheby tarafından sentezlenmiştir**.** Bu siyah renkli polimer, anilinin anodik oksidasyonu ile polimer elektrot yüzeyinde biriktirilmiştir. Bu sentezlenen polimer suda ve bir çok organik çözücüde çözünmemektedir (Nata ve ark., 1958). 1960 gelindiğinde ise

poli(sülfür nitrat) gibi inorganik patlayıcı bir maddenin, iletken polimer olarak kullanılabileceği düşünülmüştür. 1970'lerde ise Heeger ve MacDiarmid tarafından poliasetilenin iyot ile doplanması ile poliasetilenin iletkenliği 10^{11} S/cm kadar yükseltilmiştir. Poliasetilen doplanmış halinde çok yüksek iletkenlik göstermesine rağmen oksijen ve neme karşı kararsızlığı ve çözünürlüğünün az olması kullanım alanlarını kısıtlamıştır. Bu nedenlerle çözünebilir ve kararlı poliasetilenler sentezlemeye yönelik pek çok çalışma yapılmaktadır (Skotheim 1998). Daha kararlı poliasetilen sentezleme çalışmalarında yapılan işlemler ise poliasetilenin iletkenliğinin düşmesine yol açmıştır. Poliasetilenin keşfi yeni ve etkin polimer özelliklerine yol açabilen yapılar için araştırmaların önünü açmıştır. Polifuran, polianilin, poli(p-fenilen), poli(p-fenilenvinilen), polianilin, polifloren ve politiyofen yeni sentezlenen polimerlerden bazıları Şekil 2.1' de gösterilmiştir.



Şekil 2.1: Çok bilinen iletken polimerlerden bazıları (Feund 2008)

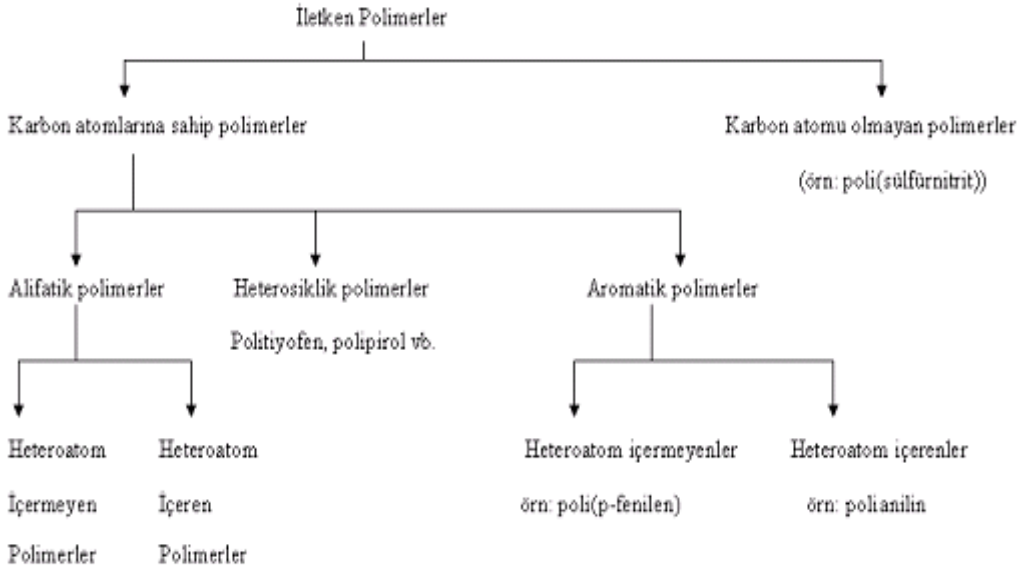
Bu sentezlenen yeni polimerler, poliasetilenden hem daha kararlı hem de daha farklı yapıya sahiptirler. Bu polimerlerin ana zincirinde yapılacak olan ufak modifikasyonlar ile, polimerlerin optik ve fiziksel özelleklerinde iyileştirleler yapılabilir.

1979'da anilinin oksidatif elektropolimerizasyonu ile yüksek iletkenliğe (100 S/cm) sahip polianilin film üretilmiştir (Basescu 1987). Polianilin, oksijen ve suya karşı kararlı olmasına ramen çözünürlüğünün olmaması bilim insanlarını diğer (tiyofen, furan, karbazol ve anilin gibi) heterosiklik maddeleri araştırmaya yöneltmiştir.

Günümüzde, iletken polimerler sahip oldukları iletkenlik ve elektroaktif özellikleriyle pek çok alanda kullanılmaktadırlar. İletken polimerlerin kullanım alanlarıyla ilgili daha fazla bilgi Bölüm 2.4.8 de verilmiştir.

2.2.2. İletken Polimerlerin Sınıflandırılması

Zincirinde sadece doymamış karbon atomları içeren ya da elektronca zengin heteroatomlara sahip konjuge polimerler son otuz yılda sentezlenmiştir. İletken polimerlerin zincir oluşumu esaslı basit bir sınıflandırması Şekil 2.2'de görülmektedir.



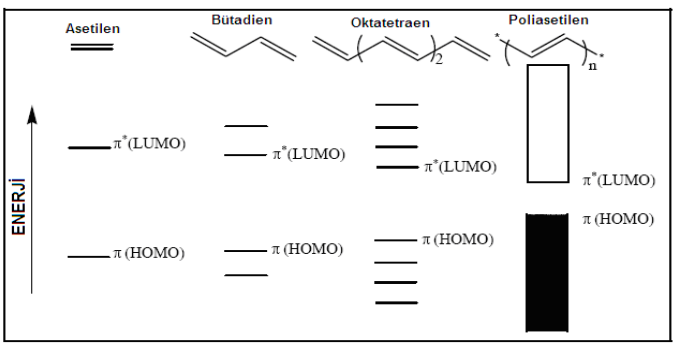
Şekil 2.2: İletken polimerlerin sınıflandırılması (Diaz 1979)

Polianilin sistemler kolay hazırlanmaları, iyi kimyasal ve termal kararlılık göstermeleri ve türevlerinin yüksek iletkenliğe sahip olması gibi nedenlerle büyük ilgi görmektedir (Diaz 1979).

2.2.3. Bant Teorisi

Bir materyalin elektrik iletkenliğinin olabilmesi için yapısında eletronları taşıyacak birimleri olması gekmektedir. Bu sebepten dolayı iletken polimerler, ana zincirinde yük taşıyıcılara ve delokalize olmuşπ orbitalle rine sahip konjuge polimerlerdir. Bir çok durumda doplama prosesi, poliasetilenin iyot ile doplanmasında olduğu gibi polimerin yapısına elektron taşıyıcıların ilave edilmesiyle gerçekleştirilir. Bu işlem sonucunda polimerin elektrik iletkenliği arttırılmış olur.

Bant teorisi, maddelerin elektronik yapısını ve farklı enerji orbitallerine sahip maddelerin iletkenlik mekanizmasını açıklamaktadır. Maddeler, orbitalleri arasındaki bu enerji farkına göre iletken, yarı iletken ve yalıtkan olarak sınıflandırılırlar. Monomerlerin yapısındaki orbitaller, komşu monomerlerin yapısındaki orbitallerle üst üste çakışarak moleküler orbitalleri oluştururlar. En yüksek enerjili bağ moleküler orbitali (HOMO) ve en düşük enerjili antibağ moleküler orbitali (LUMO), monomerlerin birleşmesiyle belirgin şekilde ayrılırlar. Daha fazla monomer biriminin birbirleriyle bağlanmasıyla yeni enerji bantları oluşur. Sonuç olarak polimerin elektronik yapısında, iletkenlik bantı (İB) ve değerlilik bandı (DB) denilen iki farklı enerji bandı oluşur (Şekil 2.3).



Şekil 2.3: Polietilen moleküler orbital diyagram oluşumu

Bir maddenin elektriksel özellikleri, iletkenlik bandı (İB) ile değerlilik bandı (DB) arasında kalan bölgeye göre tanımlanır (Yiğitsoy 2006). Bu bölgeye boşluk bandı (gap bant) denir ve Eg ile gösterilir. Yalıtkanlar için boşluk bantı 3,0 eV tan büyüktür. Genel olarak yarı iletkenler için boşluk bant aralığı 0,5 eV ile 3,0 eV arasındadır. İletkenler için ise bu aralık 0 eV ile 0,5 eV arasındadır. Yalıtkanlar çok büyük bant boşluklarına sahip oldukları için çok düşük iletkenlik değerlerine sahiptirler. Metaller ise çok dar bant boşluğuna sahip oldukları için elektronlar çok daha kolay haraket edebilirler. Bir metalin elektronları ne kadar kolay haraket ederse elektriksel iletkenlik de o kadar fazladır. Yarı iletkenlerin elektriksel iletkenliği ise her iki banttaki elektronların dağılımına ve bant boşluğuna bağlıdır (Bredas 1985). İletkenlik bandının üst kısmının yakınında ve değerlik bandının alt kısmının yakınında elektron dağılımı fazla ise iletkenlikde fazladır. Lineer π konjuge sistemlerin bant boşluğunun büyüklüğü, zincir uzunluğu, bağ uzunluğu değişimi, düzlemsellik gibi çesitli yapısal durumlar ve elektron alıcı-verici bileşenlerin varlığı ve aromatik halkaların rezonans dengeleme enerjileri ile ilişkilidir (Roncali 2005). Bant aralığı nötral konjuge polimerlerde π-π* geçiş başlangıç enerjisini kapsar. Polimerin bant aralığı UV-VIS spektrumunda π-π* geçiş absorpsiyonunun başlangıcından tahmin edilebilir. Elektronlar verilen bandı doldurmak için belirli bir enerjiye sahip olmalıdır. Valens banttan iletkenlik bandına elektronların taşınması ekstra enerji gerektirir. Bundan başka bantların elektriksel iletkenliğe sahip olması için kısmi dolu olması gerekir. Çünkü ne boş bantlar ne de dolu bantlar elektriği taşıyabilirler. Yalıtkan ve yarı iletkenlerin bant aralığı tamamen dolu ya da tamamen boştur.

2.3. İletkenlik Mekanizması

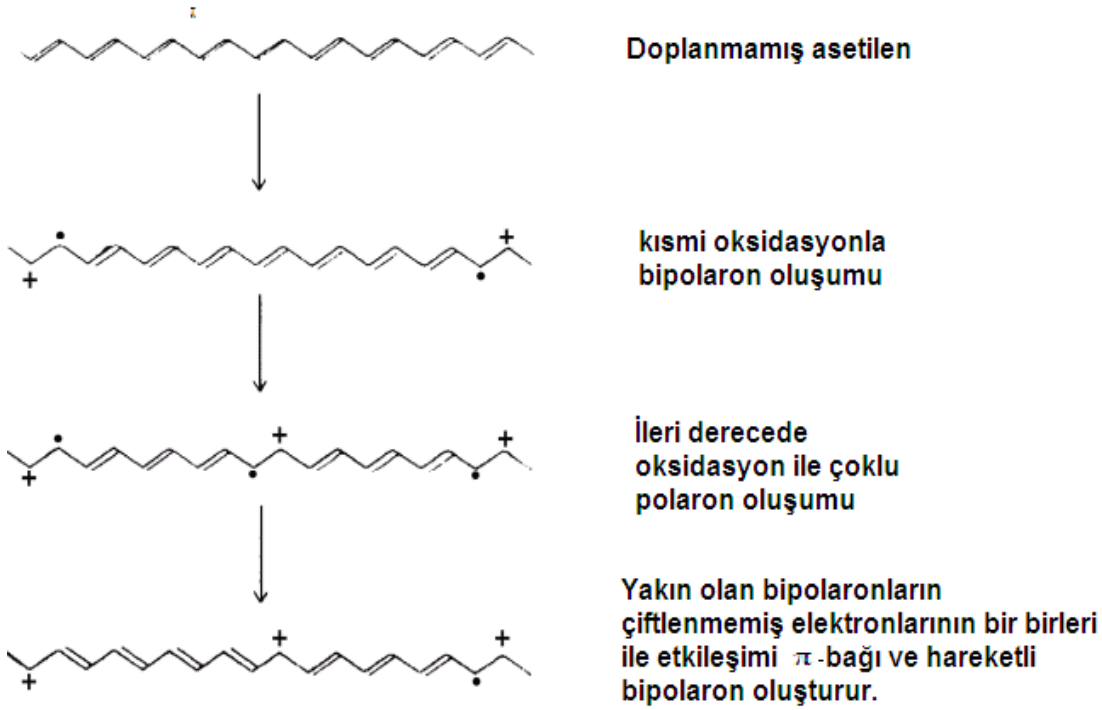
2.3.1. Yük taşıma mekanizması

Polimerin indirgenmesi veya yükseltgenmesi ile polimerin yapısında radikaller, katyonlar ve anyonlar gibi bozulmaları oluşturur. Bu bozunmalar haraketli yük taşıyıcı da denilen, iletken polimerin ilektenlik mekanizmasının temellerini de teşkil den yapıları oluştururlar. Konjüge polimerin oksidasyonu ile pozitif yük taşıyıcılar

(p-tipi) oluşur iken, indirgenme ile negatif yük taşıyıcılar (n-tipi) oluşur. Yük taşıyıcıların hareketliliği ve bant boşluğunun azalması, konjuge polimerler yarı iletken gibi davranış gösterme kabiliyeti kazandırır (Dai 1999).

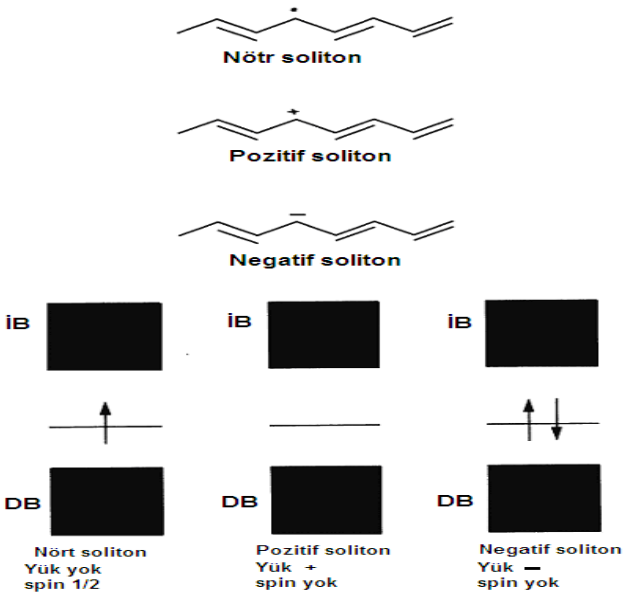
Bant Teorisi tek başına, iletken polimerlerin elektriksel iletkenlik davranışını açıklamak için yeterli değildir. İletkenlik mekanizmasının daha iyi anlaşılabilmesi için soliton, polaron ve bipolaron kavramlarının da bilinmesi gerekmektedir (Kanatzidis 1990).

Polaronlar, polimerin yapısına elektron alıcı veya verici katkıların (I^- vb gibi) eklenmesi (doplama) ile oluşan radikallerdir. Doplama işleminde, iletkenlik bandının altına (değerlik bandının üstüne) elektron eklenmesi (n doplama) ile radikal anyon veya elektron alınması (p doplama) ile radikal katyon oluşur. Oluşan bu her iki radikale de polaron denir (Li 1991 ve Pichler ve ark.,1993). Polaron ½ spine sahiptir ve ±1e yük taşır. Polaron, düşük indirgenme veya oksidasyon potansiyelinde oluşur. Yüksek potansiyelde ise fazla sayıda polaron oluşur. Aynı polimer zincirinde bulunan iki polaronun çiftleşmemiş elektronları birleşerek bir π bağı oluştururlar. Böylece polimer zincirinde iki yüklü bipolaron oluşur (Şekil 2.4).

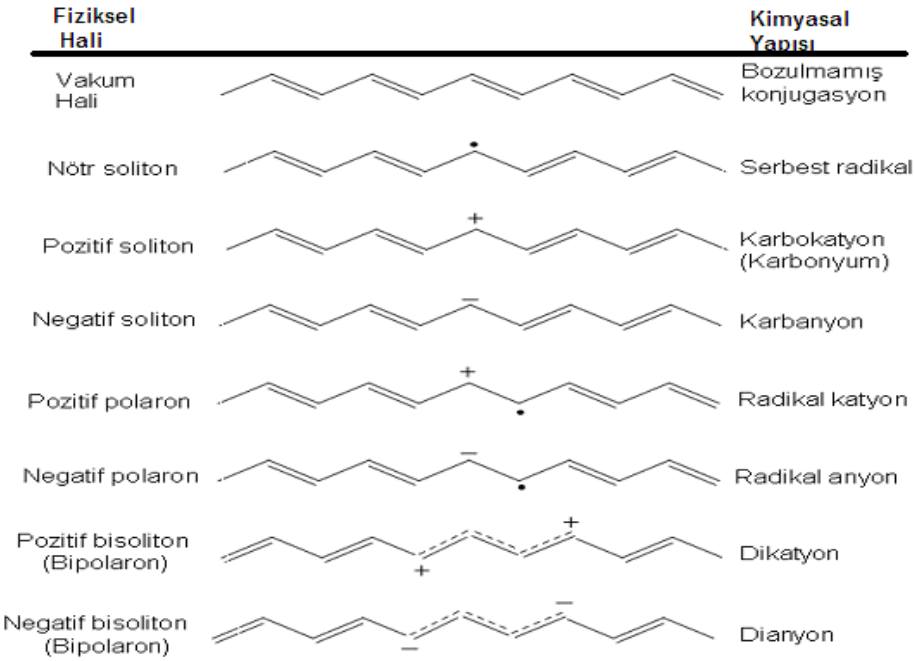


Şekil 2.4: Poliasetilen zincirinde polaron ve bipolaron oluşumu

Bir başka kavram olan soliton ise; negatif soliton, pozitif soliton ve nötr soliton olmak üzere üç kategoriye ayrılmıştır. Yüklü solitonların spini yoktur. Fakat nört solitonun spini vardır ama yükü yoktur (Şekil 2.5) (Monk ve ark., 1995).



Şekil 2.5: Poliasetindeki soliton yapıları



Şekil 2.6: Konjuge bir polimer üzerindeki bozunmaların yapıları ve isimleri (Plochaski 1987)

2.3.2. Doplama işlemi

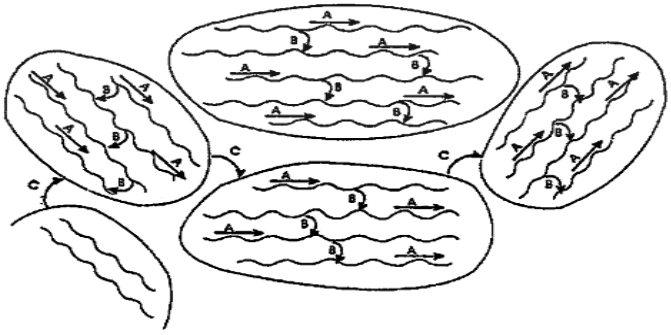
Bir polimerin iletkenliği, yükseltgen/indirgen bileşenler ya da alıcı/verici radikallerle doplanması ile metallerin iletkenlik seviyesine kadar çıkartılabilir. Shirakawa ve Ikeda metalik sistemlerle poliasetilenin doplanmasının iletkenliğini 9^{13} kat arttırdığını keşfetmislerdir. Doplama gaz ya da çözelti fazında konjuge polimerin yük transfer aracına (dopant) doğrudan maruz bırakma ile ya da elektrokimyasal yükseltgenmeindirgenme ile gerçekleştirilir. Polimerler birkaç teknikle doplanabilir:

- ✓ . Gaz halinde doplama
- ✓ Çözeltide doplama
- ✓ Elektrokimyasal doplama
- ✓ Kendiliğinden olan doplama
- ✓ Radyasyonla oluşan doplama
- ✓ . İyon değişimi ile doplama

Bunların ilk üçü düşük maliyeti ve kolaylığı nedeniyle daha sık kullanılmaktadır. Gaz halinde doplama prosesinde polimer vakum altında dopant buharlarına maruz bırakılır. Çözeltide doplama bütün doplama ürünlerinin çözündüğü çözücünün kullanımıyla yapılmaktadır. Polimerin doplanması polimer zincirinde soliton, polaron ya da bipolaron oluşumuna neden olur (Kumar 1998).

2.3.3. Hopping Süreci

Zincirler arası yük transferi ve bir molekülden diğerine yük taşıyıcılarının hareketi ´´hopping'' ile açıklanmaktadır. Konjuge bir polimerin iletkenlik mekanizması temel olarak yük taşıyıcıların haraket kabiliyetine bağlıdır. Yük taşıyıcılar, dopping işlemiyle oluşturulurlar ve yük taşıyıcıların haraket edebilme kabiliyeti o polimerin elektriksel iletkenliğini belirler. İletken bir polimerde yük transferi üç şekilde gerçekleşmesi mümkündür. Şekil 2.7'de görüldüğü gibi yük taşıyıcılarının hareketliliği zincir boyunca; moleküller arası transfer, zincirler arası transfer ve bloklar arası transfer ile gerçekleşir (Kutanış 2002).



Şekil 2.7: Hopping kuralına göre polimerlerin iletkenlik örgüsü (Kutanış 2002).

A: zincir boyunca yük taşınımı

B: zincirler arası yük taşınımı

C: bloklar arası yük taşınımı

Hopping sürecinde, mott model haline göre bir polimerin iletkenliğinin sıcaklığa bağlı değişimi aşağıdaki bağıntıyla ifade edilmiştir.

$$\sigma = \sigma_0 \exp\left[-\left(\frac{T_0}{T}\right)\right]^{\gamma} \qquad (2.1)$$

Burada T_0, $T_0 = \dfrac{1}{(k\xi N(E_F))}$ eşitliği ile ifade edilir. Bu eşitlikteki k, Bolztmann sabiti ve $\xi N(E_F)$ ise Fermi seviyesindeki yoğunluk, σ_0 mutlak sıfırdaki (0 K) elektriksel iletkenlik, T sıcaklık, γ ise hopping işleminde boyutsal (d) faktör (Haper 2002).

$$\gamma = \left(1/(1+d)\right) \qquad (2.2)$$

Bir çok polimerde hopping süreci üç boyutludur, bundan dolayı hopping sürecini ifade eden değişkenler $\log\sigma$ ve $\left[\left(\frac{T_0}{T}\right)\right]^{\frac{-1}{4}}$ doğru orantılıdır (Yoon ve ark., 1995).

2.4. İletken Polimerlerin Sentezi

Kimyasal ve elektrokimyasal metodlar, iletken polimer sentezinde sıklıkla kullanılan metotlardır (Hoier 1992 ve Bredas 1985). Fotokimyasal polimerizasyon, plazma, piroliz, konsantre emülisyon polimerizasyonu, enjeksiyon polimerizasyonu, mikrodalga başlangıçlı ve katı hal polimerizasyonları da bu amaç için kullanılan tekniklerdendir (Kumar 1998.).

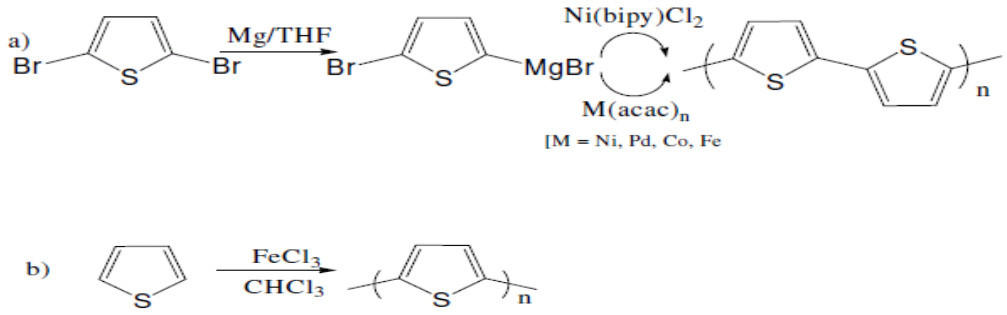
2.4.1. Kimyasal Polimerizasyon

Yükseltgenme metotları ve katalitik Grignard reaksiyonları, iletken polimer sentezlemekte sıklıkla kullanılan metotlardır. Bu metotlar içinde, uygulanmasının kolay olması ve düşük maliyetli olması sebebiyle yükseltgenme metotları en çok kullanılan metottur (Okada ve ark., 1996). $FeCl_3$ gibi oksidadif ajanlarla üretilen polimerler iletken halde ve doplanmışlardır. Bu polimerler daha sonra hidrazin veya amonyak gibi güçlü indirgeme ajanları ile işleme tabi tutularak nötr polimerler elde edilir. $FeCl_3$ en fazla kullanılan oksidatif ajandır ve diğer geçiş metallerinin klorürleri de oksidatif ajan olarak kullanlırlar (Toshima ve ark., 1995).

Substitüe olmamış heterosiklik maddelerin polimerizasyon ürünleri çözünmeyen toz şeklindedir. Bununla beraber substitüe olmuş heterosiklik maddelerden de yüksek kalitede polimer filmi üretilir. Substitüe olmuş heterosiklik maddelerden, kimyasal polimerizasyon tekniği ile büyük miktarlarda polimer üretilir. Buna rağmen bazı durumlara düşük kaliteli polimer filmlerin oluştuğu da görülebilmektedir. Oksidasyona uğramış polimerlerin kırılgan olmalarından dolayı, Lewis asitleri polimerizasyon derecesini sınırlamaktadır (Baughman ve ark.,1982). Üstelik oksidasyon ajanların fazla kullanılması, ileri derecede oksidasyona sebep

olur. Bu yüzden polimerin yapısında bozunmalar meydana gelir (Salmon ve ark., 1982).

Katalitik Grignard reaksiyonları genellikle tiyofen temelli polimerlerin sentezini için kullanılırlar. Bu amaç için 2,5-dibromotiyofen türevi benzen çözücü ortamında Mg ile reaksiyonu Th-MgBr bileşiğini verir. Ni(bipy)Cl_2 metal katalizör kopleksinin eklenmesiyle tiyofenin kimyasal polimerizasyonu gerçekleştirilir (Şekil 2.8) (Malinauskas 2001 ve Camurlu 2006).



Şekil 2.8: a-) PTh in katalitik Grignard reaksiyonu ile sentezi b-) PTh in kimyasal oksidasyon ile sentezi

2.4.2. Elektrokimyasal Polimerizasyon

Elektrokimyasal polimerizasyon, iletken yüzeyler üzerine düzgün polimer ile kaplanmasında kullanılan en etkili yollardan bir tanesidir. Elektrokimyasal polimerizasyon, foksiyonel grupların kimyasal olarak polimer gövdesine bağlanmasıyla spesifik özelliklere kavuşan konjuge polimerlerin optik ve elektrokimyasal özelliklerin incelenmesinde büyük kolaylıklar sağlar. Bu prosedürde oksidasyon potansiyeli çok iyi tanımlanmalı ve kontrol edilmelidir. Çünkü aynı monomer sisteminde, elektrotlara uygulanan potansiyel, sıcaklık ve eletrotlar gibi bazı elektrokimyasal parametreleri değiştirildiğinde çok farklı polimerler sentezlenebilir. Bu yöntemin avantajları aşağıda sıralanmıştır (Roncali 1992).

i) Küçük miktarlarda monomere ihtiyaç duyulması (genellikle 10 - 50 mg)
ii) Sentez ve karakterizasyonun kısa sürede yapılabilmesi

iii) Yerinde ve eş zamanlı analiz

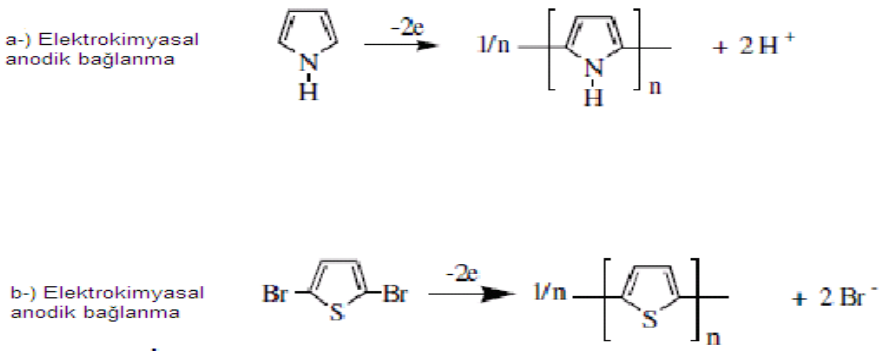
iv) Film kalınlığı, iletkenlik ve polimer morfolojisinin tarama hızını, uygulama potansiyelini ve polimerizasyon süresini değiştirerek kontrol edilebilmesi

v) Yan reaksiyonların, uygulanan potansiyelin kontrol edilmesiyle tamamen durdurulması veya azaltılması

vi) Basit bir teknik olması

vii) Doplanan polimerin elektrot yüzeyinde film oluşturması

Poliheterosiklik polimerlerin, elektrokimyasal polimerizasyonu anodik oksidasyon veya katodik birleşme ile yapılabilir (Şekil 2.9.a). Anodik proseste monomerin oksidasyonu ve oluşan protonun yapıdan uzaklaşmasıyla polimer oluşur. Katotik birleşmede ise monomerin substitüe olmuş-dihalojenür (genellikle dibromo substitüe) oluşur. Polimerleşmenin olmasıyla halojenler serbest kalır (Şekil 2.9.b). Anodik polimerizasyon daha çok tercih edilir. Anodik çiftleme ile modifiye olmamış monomerler polimerleştirilir ve oluşan polimerler yükseltgenerek doplanır ve dahası elektrotlar üzerine istenilen kalınlıkta polimer film kaplanılır. Bu teknik polianilin ve politiyofen gibi polimerler içinde kullanılır (Yoshino ve ark.,1984).



Şekil 2.9: İletken polimerlerin elektrokimyasal mekanizması

2.4.3. Elektrokimyasal Polimerizasyona koşulların etkisi

Elektrokimyasal polimerizasyon, çözücü, monomer konsantrasyonu, elektrot tipi, sıcaklık, eleltrodun yapıldığı malzeme ve uygulanan elektriksel şartlar gibi bir çok deneysel değişken içermektedir.

Çözücü, monomeri indirgeme ve yükseltgeme potansiyel aralıklarında kararlı olmalıdır. Çözücü iyonik iletkenliğe veya uygun destek elektrolitler ile gereken iletkenliğe sahip olmalıdır. Çözücü ve destek elektrolitinin nükleofilik derecesi çok önemlidir. Çünkü elektropolimerizasyon reaksiyonu ile elektrot yüzeyi etrafındaki çevrenin nükleofilikliği birbirleri ile bağlantılıdır. Çözücü ve destek elektrolit bu çevrenin önemli bir parçasıdır (Reynolds ve ark., 1989).

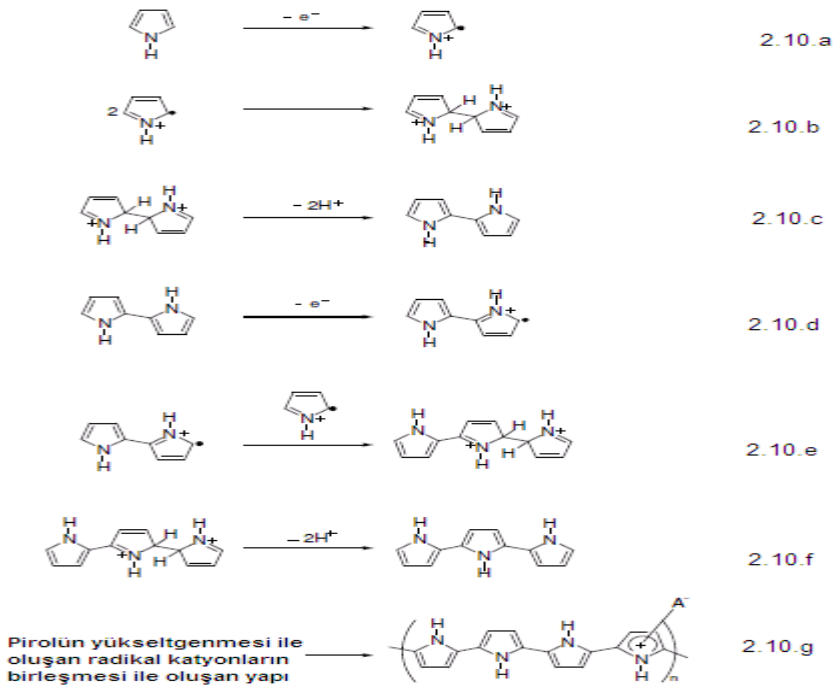
Monomer derişimi, radikal katyonlarının yarışmalı reaksiyonlarını veya çevredeki nükleofiller ile polimerin oksidasyonunu engellemek için genellikle 0,1 M veya daha fazladır. Fakat bu parametreler daha çok monomerin oksidasyon potansiyeline bağlıdır. Çok kolay oksidasyona uğrayan monomerlerde yarışmalı yan reaksiyonlar az olduğundan, mM sevivesindeki derişimlerde daha etkin bir polimerizasyon yapılabilir.

Çalışma elektrodunun yapıldığı malzeme monomer ile veya çözücüyle birlikle reaksiyona girmemelidir. Bu şartlara göre anot platin, altın, indiyum–kalay oksit (İTO) ve titanyum gibi inert metallerden yapılabilir. Katot ise bakır, paslanmaz çelik, alüminyum, platin veya altın gibi matellerden uygun olan biri olabilir.

Polimerizasyon oluşum potansiyelinde poliheterosiklik halkaların aşırı oksidasyona uğraması ile uygulanılan potansiyelde veya akım yoğunluğunda materyalin iletkenliği azalabilir (Graztl ve ark. 1990 ve Andrieux ve ark. 1991). Yüksek anodik potansiyellerde polimerdeki bozunma ile elektrolizle biriktirme bir biriyle yarışmalı haldedir veya iç kısımdaki monomer konsantrasyonunun çok düşmesiyle polimerin birikme hızı uygulanan gerilime bağlıdır (Andrieux ve ark. 1991).

2.4.4. Elektrokimyasal Polimerizasyon Mekanizması

Bir çok konjuge polimer elektrokimyasal olarak sentezlenebilir. Elektrokimyasal polimerizasyon, monomerlerin uygun çözücü ve elektrolit ortamında, düşük potansiyellerde polimerleşmesidir. Bir örnek olarak polianilinin anottaki büyüme reaksiyonunun Şekil 2.10. da verilmiştir.



Şekil 2.10. Pirolün elektrokimyasal polimerizasyon mekanizması (Yıldız 2007).

Anilinin elektrokimyasal polimerizasyonunun başlangıcı, elektrotlara uygun potansiyel uygulanmasıyla mononerin oksidasyonu ile başlar. Elektrotlara yüksek potansiyel uygulanmasıyla dimer ve oligomer oluşur. Monomerin radikal katyonunun oluşumu yavaştır, fakat radikal- radikal çift oluşumu, deprotonizasyonu ve sonraki oksidasyon basamakları hızlıdır (Toppare ve ark., 1996). Polimerizasyon, radikal çiftlerinin oluşumu ile devam etmektedir. Polimer zincirinin büyümesi, başka zircir ile birleşinceye kadar devam eder (Flugar ve ark., 1984). Sonuç olarak polimerin büyümesiyle, polimer çözeltideki çözünürlük sınırını geçer ve elektrot yüzeyine çöker. Polianilinin elektrot yüzeyinde biriken başlangıç tabakası, yapının tanımlanmasında karışık bir rol oynar. İlk oluşan ince film polimerizasyon işleminin şeklini belirler. Diğer bir değişle elektrodun yapıldığı materyal, çözücü, karşıt iyon, destek elektrolit ve monomer gibi elektrokimyasal koşullar polimerizasyon sürecini etkiler (Şekil 2.10).

Polimer filminin yapısına anyon katılmasıyla filmin elektriksel olarak nötürlüğü sağlanır. Genellikle anyonlar destek elektrolitin anyon kısmı ve doplama materyallinin etkileşiminden oluşur. Ayrıca bazı bilim insanları polimerizasyon sürecinde karşıt iyonlarında çok önemli rol oynadığını düşünmektedirler (Niwa

1987). Anyon oluşumu sadece polianilin zincirinin yük dengesini sağlamaz, ayrıca polimerizasyon esnasında katyon oluşumunuda dengeler.

2.4.5. Elektrokimyasal metotlar

Elektrokimyasal metotların, iletken polimer özelliklerinin belirlenmesinde olduğu kadar iletken polimerlerin sentezlenmesinde de çok kullanışlıdırlar. Dönüşümlü votametri, sabit akım ve sabit potansiyel teknikleri bir çok polimer ve monomerin elektrokimyasal olarak incelenmesine olanak sağlarlar.

2.4.6. Kopolimerler, kompozitler ve karışımlar

İletken polimerler kolay sentezlenebilir olmalarının yanında yüksek kimyasal kararlılığa sahip olduklarından dolayı yakın zamanda ticari önemi daha da artacak olan materyallerdir. Bununla beraber polimer filminin sert, kırılgan, kolay çözünmeyen ve elektroliz şartlarına bağlı olarak farklı iletkenlik değerlerine sahip olması, beraberinde işlenmesi ve kullanılması esnasında bazı dezavantajları beraberinde getirir. İletken polimerlerin çeşitli teknolojik alanlarda kullanıma uygun hale gelebilmesi için bu dezavantajlarının iyileştirilmesi gerekmektedir (Stanke ve ark., 1995).

Polimer biliminde, kopolimer ve kompozit malzeme üretimi polimerin fiziksel ve kimyasal özelliklerini iyileştirmenin ve kontrol etmenin en kullanışlı yollarından bir tanesidir.

İletken bir polimerin mekanik ve fiziksel özellikerini iyileştirmek için aynı polimer zincirinde iletken ve geleneksel dizilişe sahip olan kopolimerler blok veya aşı polimerizasyon teknikleri kullanılarak sentezlenirler (Reynolds 1987). Yakın zamanda bu yöntemler poliasetilen, polipirol ve politiyofen (Biran ve ark. 2003) gibi iletken polimer çalışmalarında uygulanmışlardır. Kopolimer ve kompozit malzemeler daha iyi mekaniksel özelliklere sahiptirler (DePaoli 1985). İletken kopolimer veya kompozit hazırlanmasında ilk ortak adım iletken bileşenin elektropolimerizasyonunun yapılacağı eletrodun yüzeyi yalıtkan polimerle kaplanır. Bir çok araştırmacı anilin ve tiyofenin elektropolimerizasyonunu sıradan bir yalıtkan polimer üzerinde yapmışlardır (Nagausubramanian 1985). Bu tip durumlarda hücre

içinde bulunan monomeler, çözücü ve elektrolit anyonları yalıtkan film içe absorbe olurlar. Böylece elektrot yüzeyine kaplanan yalıtkan film şişer. Eletrot yüzeyi ile yalıtkan film tabakasının ara yüzeyleri arasında polimerizasyon başlar ve sonuç olarak iletken polimer oluşumu gözlenir.

Polikarbonat, polistiren, poli(metilmetakrilat) (Selampınar ve ark.,1999), polimit, poliamit, polisiloksilanlar (Oztemiz ve ark., 2000) , politetrahidrofuran (Miller 1993) taşıyıcı matriks olarak kullanılmışlardır.

2.4.7. İletken Polimerlerin Karakterizasyonu

İletken polimerdeki yüksek konjuge yapılar polimerin çözücülerdeki iletkenliğini sınırlar. Çözünürlüğün sınırlı olması nedeniyle iletken polimerlerin karakterizasyonu diğer polimerlere göre daha zordur. Dönüşümlü voltamogram, iletken polimerlerin redoks özelliklerinin anlaşılmasında önemli bir yöntemdir. Yapısal doğrulama, molekül haraketleri ve çözünmüş polimerin yapısı nükler manyetik rezonans yöntemi kullanılarak kontrol edilir. Molekül kütlesi, gel kromotografi kullanılarak hesaplanır. Difransiyel taramalı kalorimetri ve termogravimetri ile camlaşma, erime geçişleri ve bozunma sıcaklığı hesaplanabilir. Fourier transform kızılötesi spektrometrisi (FTIR), polimer zincirinde doplama, iyonların ve fonksiyonel grupların belirlenmesinde kullanılır. Taramalı elektron mikroskobu ile polimerin morfolojik özellikleri belirlenir.

2.4.8. İletken Polimerlerin Uygulama Alanları

İletken polimerler konusunda yapılan çalışmalar modern bilim çalışmalarının önemli bir parçasını oluşturmaktadır. İletken polimerler yalıtkan polimerlerle birlikte kullanılarak teknolojide birçok uygulama alanı bulmuştur. Bunlardan başlıcaları şunlardır: şarj olabilen pil yapımında, pH sensörlerinde, gaz sensörlerinde, biyosensörlerde, elektronik aletlerde, fotoelektrokimyasal hücrelerde, elektrokromik aletlerde, iyon seçici elektrot yapımında, korozyon inhibitörü olarak kullanılır.

Yarı iletken polimerler yoğun olarak kimyasal sensör olarak kullanılmaktadır. Kimyasal sensörler otomotiv endüstrisinde hava-yakıt karışımının oksidasyon ve indirgenme karakterini belirlemek ve maksimum etkinlikte en az kirlenmeye yol

açacak olan hava-yakıt karışımının motorun gereklerine adapte edilmesini sağlamaktadır. Medikal sektörde ise kimyasal sensörler kan pH'ını ve kandaki K, Ca ve glukoz derişimlerini incelemek için kullanılır. İletken polimerlerin en ümit veren yakın gelecek uygulamalarından biri de şarj edilebilir bataryalardır (pil, akümülatör vb.). Bunlar polimerleri aktif elektrotlar olarak kullanacaklar, çünkü polimerler, hafif, esnek, yüksek kapasitede tersinir kabul edilebilir ve elektrikle şarj edilirler. En son ileri teknolojilerde, yarı iletken polimerler bilgisayar teknolojisinde kendini yenileyebilen çip yapımında, hafızasını geliştirebilen bilgisayar bellekleri ve işlemcileri yapımında kullanılmak üzere çalışmalar vardır.

İletken polimerler son yıllarda korozyon önleyici kaplamalar, enerji depolama sistemleri, gaz sensörleri, elektrokatalitik, elektrokromik ve elektrokemilüminesans gibi çesitli aletlerde yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. Son on yıldan bu yana polimerler biosensörlerin yapımında ve geliştirilmesinde artan bir şekilde yer almaktadır. Enzimler tek başlarına iken zayıf iletkendir, çünkü redoks merkezleri kalın bir protein tabakası ile çevrelenerek yalıtılmıştır. İletken polimerler ise bu tabakadan işleyerek redoks merkezleri ile elektrot yüzeyi arasında direkt bir elektriksel iletkenlik sağlayabilirler. Bu olay iletken polimer grup serilerinin redoks yüklerinin delokolizasyonu ile başarılır ve polimerler burada elektron transfer ortamları olarak davranırlar. Sonuç olarak elektron transferinin gerçekleşmesi için herhangi bir ek difüzyon ortamına ihtiyaç duyulmaz. Burada sensörlerin uzun süreli kararlılığı açısından bazı avantajlar vardır. Çünkü membranın kirlenmesi önlenmiştir. Bu da bu tip biosensörlerin kullanımını kolaylaştırmaktadır (Yiğitsoy 2007).

Polianilin biosensör uygulamalarında özel bir öneme sahiptir. Çünkü hem hazırlanması kolaydır hem de uzun süre kararlıdır. Ayrıca bu iletken polimerlerin havada da oldukça kararlı olduğu bilinmektedir. Polianilin biosensörlerde biyokompozitler için immobilizasyon platformu ve elektron transfer ortamı olarak davranmaktadır. Başka bir önemli rolü ise polianilinin elektroaktifliğinden kaynaklanmaktadır. İletken polimer filmler sensörlerin kirlenmezlik özelliğinin arttırılması geliştirilmesi içinde kullanılmaktadır. Bu kirlenmeler hem elektroaktif girişimlerden hem de protein türlerinden kaynaklanabilir (Grenan ve ark., 2007).

İletken polimerlerin bazıları pH ile renk değiştirirler ve bu yüzden pH sensörü olarak da kullanılabilirler. Polianilin, polianilin ve sübstütie polianilin hem görünür

hem de yakın IR bölgelerindeki absorpsiyondan dolayı optik ve fiber optik pH sensörlerinin geliştirilmesinde yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. Bu pH sensörleri bazı avantajlara sahiptir: (1) sensörün kolay fabrikasyonu (2) geniş dinamik aralık (3) yakın IR bölgesinde ölçüm alabilme. Ancak bu sensörlerin kullanımında da bazı kısıtlamalar vardır: (1) polimerde yavaş difüzyondan dolayı geç cevap verme süresi (2) diğer indirgeyici yükseltgeyici ajanlar ve diğer iyonların girişim etkisi (3) her ölçümden önce şartların tekrar optimize edilmesi (Lin 2000).

Polianilin gibi elektroaktif polimerler yaşayan hücreler ile ilgi çekici bir biçimde birleşme eğilimindedir. Biokolonileşme karakteristikleri farklı dopant iyonları kullanılarak yapısal modifikasyon ile modifiye edilmiştir. Bu da bu tür materyalleri son derece ilgi çekici hale getirmektedir.

Bilim insanları beyine ilaç salım sistemi olarak bir nörotransmiterde polianilin filmlerini kullanmışlardır. Elektronik ve fotonikler (lineer olmayan optikler) alanında iletken polimerler için potansiyel çok büyüktür ve diyotlar, kapasitörler, alan etki transistörler ve baskı devrelerin üretiminde kullanılmışlardır. Polianilin 4 MB'lık baryum ferrit disketin anti statik kaplaması için Hitachi-Maxell tarafından kullanılmıştır (Gerard 2002).

İletken polimerler için başka bir uygulama kontrollü ilaç salınımıdır. İletken polimerler antenlerde, Salisbury ekranları, kamuflaj ve diğer koruyucu tip cihazlarda radar absorberleri olarak askeri alanda ilgi çekmektedir (Harun 2007).

İletken polimerler oksidasyon (doping) sırasında şişme özelliği gösterirler. Farklı iyonların polimerlerin yapısına dahil olması ile polimerlerin iskeletinde yapısal değişiklikler meydana gelebilmekte ve hacmi %30'lara kadar bazı durumlarda artabilmektedir. Böyle elektromekaniksel özellikler polimer esaslı yapay kasların üretilmesine olanak sağlar. Polianilin esaslı bir yapay kas üretilmiştir. İletken polimerlerin teknik önemi büyük olan bir uygulama alanı spektroskopik cihazlarda elektromanyetik girişimi perdeleme etkisini önleme amacıyla kullanılmalarıdır. Polianilin, polianilin, politiyofen ve türevleri bu alanda en çok kullanılan iletken polimerlerdir. Polivinilklorür, polivinilasetat ya da başka bazı çok bilinen polimerik metaryallerde, karbon siyahı yerine dolgu maddesi olarak kullanılmaları üzerinde düşünülmektedir. Bir diğer örnek uygulama da sub-mikron düzeyde ve yüksek çözünürlükte direkt yazı yazma metodu olan elektron demeti litografi tekniği için yük dağıtıcı olarak

kullanılmalarıdır. IBM tarafından polianilinin bu amaçla kullanıldığı bilinmektedir (Başbilen 2006).

2.4.9. Kromizm

Kromizm, bir maddenin renginde gözlemlenen tersinir değişimlerdir. Maddenin çevresel faktörlerle etkileşimi ile oluşan bu değişimlerin pek çok farklı çeşitleri vardır. Şekil 2.1'de ortak kromizm çeşitleri ve etkileşim faktörleri gösterilmiştir.

Tablo 2.1: Kromizm şekli ve çevresel etkileşim faktörü

Kromizm şekli	**Çevresel etkileşim faktörü**
Elektrokromizm	Elektrik Akımı
Fotokromizm	Işık
Termokromizm	Sıcaklık
Çözücü(solvato)kromizm	Çözücü Polarizasyonu
İyonokromizm	İyonlar
Piezokromizm	Press
Halokromizm	pH
Tribokromizm	Kırılma (Fracture)

Kromizm maddenin π-π^* geçişlerinde ve konformasyonundaki değişim esnasında meydana gelen enerji değişiklerinden meydana gelir.

2.4.9.1. Elektrokromizm

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 gerekmektredir. Bu tür maddelere polielektrokromik malzemeler denmektedir (Rowley 2002). Metal kompleksleri, metal oksitler ve iletken polimerler elektrokromik malzeme olarak kullanabilirler. İleteken polimerlerin, kolay işlenebilir olmaları, yüksek optik kontrasta sahip olmaları ve kısa değişim aralığına (switching time) sahip olmaları elektrokromik çalışmalarında daha çok tercih edilmelerine olanak sağlamaktadır (Argun ve ark.,2004).

Doplama işlemi polimer yapısında değişikliklere sebep olmaktadır. Polimer yapısındaki bu değişimler, elektron transferi için gerekli olan enerjinin göreceli olarak azalmasına sebep olur iken bir taraftanda polimerin renginde değişimlere yol açar. Genellikle akımın geçmesiyle meydana gelen renk değişimleri görünür bölgede gerçekleşir. Doplama ve geri doplanma işlemleri anyon ve katyonların polimer zincirinde kütle transferi ile haraket etmesiyle olur (De Paoli ve ark., 2002).

2.4.9.2.Elektrokromik materyaller

2.4.9.2.1. Geçiş metal oksitleri

İridyum (Buckley 1975 ve 1976), rodyum (Burke ve ark., 1978) , tungsten (Burke 1980), mangan (Monk ve ark., 1985) gibi geçiş metal oksitlerinin ince film tabakalarının elektrokromik özelliklere sahip olduğu bilinmektedir. Bu tip materyaller inorganik eletrokromik maddeler olarak sınıflandırılırlar.

Tungsten (III) oksit (WO_3) en çok kullanılan elektrokromik materyaldir. Tungsten (III) oksit (WO_3) üzerindeki çalışmalar 1815 yılından bu yana devam etmektedir (Heuer 2002). Onun rengi sarıdan yeşile dönmektedir. Tungsten oksit kübik yapıya benzer sekiz yüzlü bir yapıya sahiptir. İçi boş olan bu kübik yapı konak iyonların ara bölgelere yerleşmelerine olanak sağlar. Tüm tungsten W^{+VI} değerliliğe kadar yükseltgendiğinde ince film transparandır. Bu işlem için kabul edilen mekanizmada, Li^+, H^+ gibi metal katyonları kullanılır. Bu elektrokimyasal reaksiyon Li^+ katyonları kullanılarak gerçekleştirildiğinde genel eşitlik aşağıdaki gibidir.

$$WO_3 + x(Li^+ + e^-) \leftrightarrow LixW(1\text{-}x)^{VI}W_x{}^{V}O_3$$

(transparan) (mavi)

$WO_3 + xM^+ + xe^- \leftrightarrow MxWO_3$

(transparan) (mavi)

Tungsten(III) oksit (WO_3) küçük pencereler için kullanılabilir. Bu pencerelerin kullanım süreleri istenilen düzeyde olmasına rağmen üretim maliyetinin çok yüksek olması kullanımını kısıtlamaktadır. Geçiş metal oksitlerinin en büyük dezavantajlarından bir tanesi de çok yüksek maliyetinin yanı sıra en yüksek derişimlerde uzun cevap zamanı aralığına sahip olmalarıdır (Sapp ve ark., 1998).

2.4.9.2.2. Elektrokromik malzeme olarak iletken polimerler

Son yıllarda iletken polimerlerin elektrokromik malzeme olarak kullanımı önem kazanmaktadır. Hafif olmaları, mekaniksel esnekliğe sahip olmaları, düşük potansiyellerde hızlı renk değiştirebilmeleri ve üretim maliyetlerinin düşük olması, iletken polimerlerin en büyük avantajıdır (Granqvist 1995). İletken polimerlerin modifiye edilmesi ile çok çeşitli renk geçişleri elde edilir. Modifikasyon monomere fonksiyonel gruplar eklenmesiyle, kopolimerizasyon ile karışım oluşturarak yapılabilir. Tablo 2.2 de inorganik ve polimerik elektrokromik maddeler bir birleri ile mukayese edilmiştir.

Tablo 2.2. İnorganik materyaller ve iletken polimerlerin karşılaştırılması

Özellik	**İnorganik Materyaller**	**İletken Polimerler**
Hazırlanma yöntemi	Vakum evoparasyon, gibi karmaşık yöntemler kullanılır	Basit kimyasallarla elektrokimya-sal olarak hazırlanır
İşlenebilirlik	Zayıf	Kolayca işlenebilir
İşlenme maliyeti	Yüksek	İnorganik materyallere göre düşük
Renk sayısı	Sınırlı sayıda renk elde edilebilir	İnorganik Materyallere göre daha fazla renk elde edilir
Kontras	Orta	Yüksek
Kullanım Süresi	10^3-10^5 döngü	10^4-10^6 döngü

Renk değişikliklerinde, polimerin doplanması ile polimerin elektronik bant yapısında meydana gelen modifikasyonlar çok etkilidir. Polimer zincirinde doplanma ile zincir üzerinde lokal yüklü bölgeler oluşur. Polimerin yeni elektronik boşluk bant aralığı oluşur. Bu değişimler aynı zamanda polimerin renginde farklılıklara sebep olur.

Polianilin, polipirol, and politiyofen gibi polimerler elektrokromik özellikleri en fazla araştırılan sistemlerdendir. Spektroelektrokimyasal metot, konjuge polimerin tersinir olarak doplanmış ve doplanmamış hallerinde kendiliğinden verdiği optik cevapları inceler (H. Meng ve ark.,2003 ve Reeves ve ark., 2002).

2.4.10 Elektrokromik Kontras ve Cevap (Değişim) Zamanı

Elektrokimyasal cevap çalışmaları polimerin tekrarlanan indirgenme ve yükseltgenmeleri esnasında polimerin elektrokromik özelliklerini inceler. Elektrokromik zıtlık bir polimerin indirgenme ve yükseltgenme halleri arasındaki yüzde geçirgenliğin farkıdır. Yüzde geçirgenlik (T%), optik zıtlık en yüksek olduğu dalga boyunda hesaplanır (Argun 2004).

Cevap zamanı aralığı, iletken polimerleri indirmeleri ve yükseltgenmeleri esnasında oluşan optik değişimleri gözlemlemek için gerekli olan zaman aralığı olarak tanımlanır. Polimerin morfolojisi, iyonların polimerin elektro aktif kısımlarına ulaşabilirliği ve elektrotlatın iyonik iletkenliği gibi bir çok etken cevap zaman aralığını etkiler. Her bir uygulama için istenilen cevap aralığı süresi farklıdır. Buna örnek olarak TV ve benzeri görüntüleme cihazları için cevap aralıgı milisaniyeler ile sınırlı iken bir ofisin camlarının ısı kontrollu polimer film ile kaplanmasında kullanılan filmin cevap süresi bir kaç dakikaya kadar uzayabilir (Aydemir 2007).

2.5. Literatür Özeti

Yapılan bir çalışmada iletken polimerlerden olan polianilin ve poliortofenilendiamin (POPD) içeren film hazırlanarak elektrokromik özelliklerini incelemişler ve alev kırmızısı (-0.4 V), yeşil (+0.4 V) menekşe (+1.2 V) renkleri elde etmişlerdir (Yano ve ark., 1999).

Diğer bir çalışmada ise aromatik amin türevlerinden (DDP-A, DDB-P) türetilen konjuge olmayan iki çeşit elektrokromik polimerin elektrokimyasal ve optik özellikleri incelenmiştir. DDP-A N,N'-dimetil- N,N'- difenil-1,4-fenilendiamin (DDP) ve asetaldehitin (A) polimerizasyonuyla ve DDB-P ise N,N'-dimetil-N,N'-difenilbenzidinin (DDB) ve propionaldehitin (P) polimerizasyonuyla elde etmişlerdir. Enerji kazanımı açısından bakıldığında DDP-P NIR bölgesinde ışığı absorplamasından dolayı ilgi çekicidir. Akıllı camların uygulamalarına bakıldığında DDP-A ve heptil viyolejen ile üretilen katı hal elektrokromik hücrelerin optik özelliklerini incelemişlerdir. 1,0 V potansiyel uygulandığında hücrenin mavi renk aldığı ve 0 V da ise saydam rengine döndüğünü gözlemişlerdir (Nishikitani ve ark., 2001).

Yapılan diğer bir çalışmada ise POPD redoks prosesi eş zamanlı olarak rezonans Raman spektroskopisi, eş zamanlı UV-vis spektrofotometresi ve dönüşümlü voltametri ile kuvvetli asit çözeltisinde çalışılmıştır. Raman spektrumunda potansiyele bağlı olarak belirgin bir spektral değişim gözlenmiş ve bu redoks işlemi sırasında orto fenilendiaminin (OPD) en az üç redoks halinin oluştuğunu göstermişlerdir (Wu ve ark.,1996).

Bir diğer çalışmada ise platin ve platin alaşımları biriktirilen POPD filmi ile modifiye edilen Pb/Pt disk elektrotların metanolün yükseltgenmesinde etkili katalizörler olarak davrandığı bulunmuştur. POPD filminin varlığı Pt ve Pt alaşım partiküllerin biriktirme verimini önemli ölçüde artırdığı gözlenmiştir. Metanolün derişimi, ortam sıcaklığı ve elektrodun kararlılığı gibi çeşitli deneysel parametrelerin etkilerini araştırmışlardır (Golikand ve ark.,2005).

Başka bir çalışmada ise halojen iyonlarının bulunduğu ortamda iletken bir polimer olan POPD'in oluşum sabitinin hesaplanmasını incelenmiştir. OPD'in herhangi bir işlem uygulanmaksızın dimetilsülfoksitte (DMSO) çözündüğünü bulunmuştur. Oysaki daha önce yapılan çalışmalarda çözünmüş iletken polimer için kaydedilen voltamogramlarda herhangi bir pik elde edilmemesine rağmen, halojen iyonları içeren DMSO çözeltisinde ortofenilendiamine ait dönüşümlü voltamogramlar elde edilmiştir. Anyon doplanmış haldeki POPD, DMSO çözeltisinde çözünmektedir ve çözünmüş POPD'in dönüşümlü voltamogramlarının incelenmesi ile tersinir iki redoks piki gözlenmiştir. Potansiyel kayması ve halojen iyonlarının derişimi arasındaki ilişkiden dört halojen iyonu için bağıl oluşum

sabitleri tanımlanmıştır. F^-: 104 mol^{-1} dm^{-3}, Cl^-: 32 mol^{-1} dm^{-3}, Br^{--}: 29 mol^{-1} dm^{-3}, I^-: 9 mol^{-1} dm^{-3} (Yano ve ark., 1997).

Elektrokimyasal kuartz mikrobalans tekniği ile çeşitli derişimlerdeki OPD varlığında sülfürik asit çözeltisinde anilinin elektropolimerizasyonunu incelemişlerdir. Yüksek anilin-OPD molar oranında polimerizasyonun daha iyi gerçekleştiği molar oran azaltıldığında elektropolimerizasyonun yavasladığı gözlenmiştir. Bu olayın OPD varlığında kompakt kopolimer filmlerden kaynaklandığı açıklanmıştır. Hazırlanan kopolimerin bozunmaya karşı dayanıklılığı polianilin eklenerek artırılmıştır. Polianilin yüksek iletkenlik, redoks tersinirliğinin iyi olması ve uygulanan potansiyelle renk değişimini çabuk gerçekleşmesi gibi özelliklerinden dolayı polianilin en fazla çalışılan iletken polimerlerdendir. Fakat çözünürlüğünün olmaması, kırılganlığının kolay olması, iletkenliğinin ve elektrokimyasal aktivitesinin ortam pH' ına bağlı olmasından, asit katalizörlü oksidatif bozunmasından dolayı pratik uygulamalarda sınırlamalar getirmektedir. Son yıllarda, anilin farklı anilin türevleri ile kopolimerizasyonu ile bu zorlukların üstesinden gelmek için birçok çalışma yapılmaktadır (Xiang ve ark., 2006).

Başka bir çalışmada ise ortofenilendiaminin elektropolimerizasyonu 0,1 M H_2SO_4, 0,1 M H_2SO_4+0,4 M Na_2SO_4 ve 0,5 M H_2SO_4 çözeltilerinde elektrokimyasal kuartz mikrobalans tekniği kullanılarak yapılmıştır. POPD filmleri -0,4 V ve +0,95 V arasında sürekli potansiyel taraması ile elde edilmiştir. Fenilendiaminin elektropolimerizasyonu sırasında kuartz kristal mikrobalansın rezonant frekansındaki azalma, monomerin anodik yükseltgenmesinin gerçekleştiği potansiyel aralıkta polimerin biriktiği göstermektedir. Redoks işlemi sırasında +0,20 V altındaki potansiyellerde belirgin değişimler gözlenmiştir. POPD filmlerinde iki çeşit birikim gözlenmiştir. Polimerin elektroaktif sitelerinin yüzey konsantrasyonu 0,1 M H_2SO_4 ve 0,1 M H_2SO_4 + 0,4 M Na_2SO_4 çözeltilerinde 0,5 M H_2SO_4 de hazırlanana göre daha yüksek olduğu bulunmuştur. Çözeltinin asitliğinin, elektrolitteki anyonların konsantrasyonundan ziyade elektropolimerizasyon işleminde kuvvetli etkisinin olduğu bulunmuştur (Dia ve ark., 1998).

Yapılan bir diğer çalışma da ise anilinin elektrokimyasal polimerizasyon hızını artırmada ferrosensülfonik asidin önemli bir rol oynadığı bulunmuştur. Ferrosensülfonik asitte hazırlanan polianilinin (PAnFe) elektrokimyasal

aktivitesinin, aynı şartlarda ferrosensülfonik asitsiz ortamda hazırlanan polianiline (PAn) göre daha yüksek olduğu bulunmuştur. PAnFe ve PAn nin her ikisine de ait voltamogramlar göstermektedir ki düşük elektrokimyasal aktiviteleri polimerlerin düşük elektron transfer kabiliyetlerinden kaynaklanmaktadır. pH 5'de 60^{o}C'nin altındaki sıcaklıklarda -0,2 V ve 0,6 V potansiyel aralığında PAnFe için iki katodik iki de anodik pik, PAn için ise bir katodik ve bir de anodik pik göstermektedir. PAnFe' in voltamogramının incelenmesiyle ferrosülfonik asite ait karakteristik bir pik gözlenmemiştir. Bunun sebebi polianilinin içinde çok az miktarda ferrosensülfonik asit bulunmasıdır, PAnFe in elektrokimyasal davranışı polianiline aittir ancak polianilinin içindeki ferrosensülfonik asidin elektron transfer kabiliyetini artırdığı bulunmuştur (Shan ve ark., 2002).

Başka bir çalışmada ise ferrosen sübstitie tiyofen ve tertiyofen bileşiklerinden olan, trans-1-(3'-trienil)-2(ferrosenil)etilen ve trans-1-((2',2'':5'',2'''-tertiyofen)-3''-il)-2-(ferrosenil)eten homopolimer ve kopolimer materyallerinin üretimde kullanılmıştır. Trans-1-(3'-tiyenil)-2-(ferrosenil)ethen ile anilin ve trans-1-((2',2'':5'',2'''-tertiyofen)-3''-yl)-2-(ferrosenil)eten dönüşümlü voltametri (CV), UV-vis spektrofotometre, taramalı elektron mikroskobu (SEM) ve four probe iletkenlik ölçümleri ile karekterize edilmiştir. Elde edilen sonuçlar ferrosenin elektrokatalitik işlemde rol oynadığını göstermiştir. Homopolimer ve kopolimere ait dönüşümlü voltametri görüntülerindeki redoks piklerinin ferrosen ve polimer iskeletine ait olduğu bulunmuştur (Chen ve ark., 2002).

İyonik bir sıvı olan 1-etil-3-imidazolilbromürü ([EMIM]Br) dönüşümlü voltametri yöntemi ile cam karbon elektrot üzerine OPD'in elektropolimerizasyonu için elektrolit olarak kullanmışlardır. POPD film modifiye elektrodun, asit çözeltisinde uygun bir elektrokimyasal aktiviteye sahip olduğunu bulmuşlardır. İyonik sıvılar uçucu ve yanıcı olmadıkları için yeşil organik ve polimer sentezinde çözücü olarak yaygınca kullanılmışlardır. Elektrolitler gibi iyonik sıvılar da yüksek iyonik iletkenlik, geniş potansiyel süresi gibi çok iyi özelliklere sahiplerdir ve elektrokimyasal prosesin bir varyetesinde oldukça yaygın olarak kullanılmışlardır. Çalışmada 1-Etil-3-metilimidazol triflormetansülfonatı ($EMICF_3SO_3$) anilinin elektrooksidatif polimerizasyonunda elektrolit olarak kullanılmışlar ve politiyofeni elektrokimyasal olarak iyonik bir sıvı olan 1-bütil-3-metilimidazolil-hekzafloro-fosfatta ([BMIM]PF_6) hazırlamışlardır (Yan vd. 1997).

POPD ile modifiye edilen platin elektroda 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 temzi Pt disk elektroda 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 (Gajedran ve ark., 2007).

Poli o-fenilendiamin (POPD) pH cevabı, elektrokimyasal diyot özellikleri, çözünük bir tür için % geçirgenliği, elektron transfer aracılığı ve fotovaltatik özellikleri ile son yıllarda cazip uygulamalarda oldukça dikkat çekmiştir. Bu çalışmada elektrolit olarak iyonik bir sıvı olan [EMIM]Br çözücü ve elektrolit olarak kullanılmış ve karbon cam elektrot üzerine POPD'in ilk kez doğrudan elektropolimerizasyonu gerçekleştirilmiştir (Yan Fan ve ark., 2004).

Yapılan bir çalışmada ise boyaya duyarlı katı hal güneş pillerinin tümü, bir hole transport metaryeli 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).

Başka bir çalışmada o-fenilendiamin ve o-tolidin (OT)'in elektroaktif kopolimerleri sulu sülfürik asitte elektrosentezlenmiştir. Altın bir elektrot üzerine biriktirilen kopolimerin hem elektrokimyasal sentezi hem de karakterizasyonu için dönüşümlü voltametri kullanılmıştır. Voltamogramlar OPD'in farklı konsantrasyonlarında farklı davranışlar göstermiştir. Optimum şartlarda kopolimerizasyon hızı homopolimerizasyonlarının hızları arasında olarak

bulunmuştur. Sonuçlanan poli (OPD-co-OT), homopolimerlerinin redoks aktivitesinin geniş bir potansiyel aralığı göstermiştir. Elektrokimyasal aktivitesi üzerine pH'ın ve tarama hızının etkisi çalışılmıştır. Kopolimerin pH 9 iken elektrokimyasal olarak aktif olduğu ve iletkenliğinin POT'nin iletkenliğinden 2-2,7 kat daha düşük olduğu görülmüştür (Salma ve ark., 2006).

Bir diğer çalışmada poli o-fenilendiamin ince filmleri oda sıcaklığında iyonik bir sıvı (IL) olan N-bütil-N-metilanilinidinyum (nonaflorobütanesülfonil)-(triflorometanesülfonil)imit ($PYR_{14}IM_{14}$) 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 (Zane ve ark., 2007).

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 doğrulanmıştır (Parsa ve ark., 2008).

Yapılan bir çalışmada, poli(anilin-N-bütilsülfonat) (PANBUS) polianyonu, zıt yüklü katyon vinilbenzildimetildodesilamonyum klorür (VDAC) üzerine tabaka-tabaka kendiliğinden oluşum ile indiyum kalay oksit (ITO) üzerinde ince filmler oluşturmuşlardır. ITO üzerine kaplanan PANBUS filmi ile bağlantısı yapılan bir iyon iletken filmin elektrokromik özellikleri incelenmişlerdir. Spektroelektrokimyasal çalışmalar 10 tabakadan daha düşük olduğu sistemlerde

tersinir elektrokimyasal tepki olduğu ve tepki zamanının 10 s olduğu bulunmuştur. Daha kalın PANBUS filmlerde film katmanlarının topolojik özellikleri değiştiğinden tepki süresinin uzadığını bulmuşlardır (Jung ve ark., 2004.

Katı hal elektrokromik cihazlarda polianilin düşük redoks kararlılığa sahip olmasından dolayı camların ticari hale gelmesi sınırlanmaktadır. Polianilin N-butil sülfonatı (PANBVS) sentezlemişler ve organik çözücü sistemlerinde yüksek kararlılık gösterdiğini bulmuşlardır. Anodik renklenen poli(anilin N-bütilsülfonat) iyon iletken polimer elektrolit ve katodik renklenen tungsten trioksit kullanılarak katı elektrokromik camlar yapılmıştır. Hazırlanan camların ömrü $2x10^3$ döngü olarak bulunmuştur (Kim ve ark.,1997).

Bir çalışmada, poli(2,5-dimetoksianilin)'in (PDMA) elektrokromik özellikleri dönüşümlü spektrovoltametri ve spektrokronoamperometri yöntemleri kullanılarak incelenmiştir. Dönüşümlü voltametri sonuçları, PDMA'nın lökomoraldinden emeraldin haline dönüşümünün polianilin (PANI) ile karşılaştırıldığında daha kolay olduğunu göstermiştir. İndirgenmiş PMDA'nın yükseltgenmesi +0,27 V'da gözlenmesine rağmen PANI için yükseltgenme potansiyeli +0,7 V'da gözlenmektedir. PDMA'nın UV-VIS spektrumunda λ_{max}=375 nm (I), 460 nm (II) ve 770 nm (III)'de üç optik geçiş gözlenmiştir. Bunlardanλ_{max}=460 nm'de gözlenen geçişin PDMA'nın lökomeraldinden emaraldin şekline geçerken ara geçiş haline ait olduğu, dönüşümlü spektrovoltametri deneylerinde gözlenmiştir. PDMA'nın optik kontrast, kulombik ve elektrokromik verimi gibi elektrokromik özellikleride çalışılmıştır (Huang ve ark., 2002).

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 2006) .

Bir başka 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 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)

2.6. Çalışmanın Amacı

Bu çalışmada, ferrosen kısımları içeren anilin temelli iletken bir polimerin elektrokimyasal olarak sentezlenmesi ve bu polimerlerin elektrokimyasal, spektroskopik ve elektrokromik özelliklerinin incelenmesi amaçlanmıştır.

3. GEREÇ VE YÖNTEM

3.1. Deneysel Malzemeler

2-Nitroanilin (Merck), ferrosenmetanol (Alfa Aesar), metilensülfonilklorür (MSK) (Merck), etil asetat (Merck), metil alkol (Merck) herhangi bir saflaştırma işlemi uygulanmadan kullanılmıştır. Toluen (Merck) sırasıyla derişik sülfirik asit, %5'lik $NaHCO_3$ ve saf su ile üçer defa ekstrakte edilip destillendikten sonra kullanılmıştır. Asetonitril (Merck) sırasıyla $KMnO_4$ ve CaH_2 üzerinde yapılan distilasyonlar ile iki aşamada saflaştırılmıştır. Tetra-n-bütil amonyum perklorat (TBAP) perklorik asit (Merck) ve tetra bütil amonyum hidroksit çözeltisinin (Fluka) reaksiyonu sonucu elde edilmiş olup 1:9 oranında su-etil alkol karışımında kristallendirip yüksek vakum altında 120ºC'da 12 saat kurutulmuştur.

3.2. Ekipmanlar

Sentezler VWR marka karıştırıcı üzerinde Pyrex marka iki boyunlu balon ve geri soğutucu kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Elektrokimyasal çalısmalarda çalışma elektrodu olarak 7x50x0,5 mm SiO_2 pasiflestirilmis iki yüzeyi kaplı ITO (Rs=1-15) ve 0,0314 cm^2 alanlı platin disk elektrot kullanılmıstır. Referans elektrot olarak Ag/Ag+ elektrot, karşıt elektrot olarak Pt tel elektrot kullanılmıstır. Deneylerde Ivium Compctstat, CHI insturans ve epsilon marka potansiyostatlar kullanılmıştır, spektrometre Ocean Optics HR 4000 spektrometredir. Elektrokimyasal çalısmalar BASi C-3 Cell Stand'ta yapılmıstır. Spektroelektrokimyasal çalısmalar ince tabaka kuvartz hücrede (1 mm geçiş yollu) gerçekleştirilmiştir.



a b

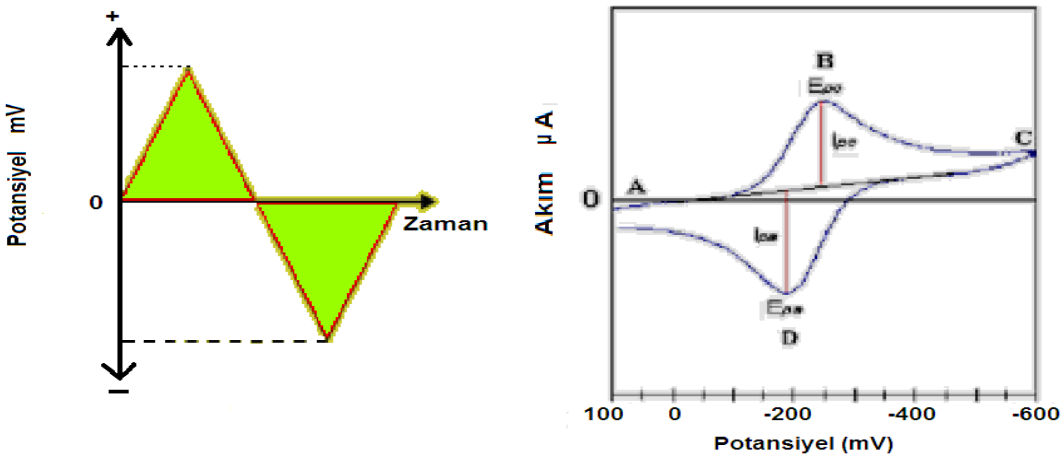
Şekil 3.1: (a)Elektrokimyasal çalışmalarda kullanılan BASi C-3 Cell Stand
(b)Spektroelektrokimyasal çalışmalarda kullanılan hücre

3.3. Kullanılan Yöntemler

3.3.1. Dönüşümlü Voltametri

Dönüşümlü voltametri yöntemi kullanılarak elektrokimyasal bir sistemin özellikleri hakkında bilğiler edinilir ve ayrıca da proseslerin karmaşık taraflarının, elektron transfer reaksiyonlarının ve kinetik özelliklerinin anlaşılmasını sağlar. Bu metot değişen ve özel deneysel şartlarda (tarama hızı, çözelti bileşimi, pH, sıcaklık vb) elektrot yüzeyinde oluşturulan filminlerin elektrokimyasal davranışlarının incelenmesinde sıklıkla kullanılır.

Bu metotta karıştırılmayan çözeltide, üçgen potansiyel dalga şekli kullanarak (Şekil 3.2) sabit çalışma elektrodunun potansiyeli lineer olarak taraması ile oluşur. Potansiyel tarama süresince potansiyostat, uygulanan potansiyel sonucu oluşan akımı ölçer. Oluşan akım-potansiyel grafiği voltamogram olarak adlandırılır.



a-) b-)

Şekil 3.2: (a):Dönüşümlü voltametri de elektroda uygulanan üçgen dalga gerilim programı ve (b): elde edilen akım-potansiyel cevabı (Yıldız ve ark., 1993)

Dönüşümlü voltamogramların incelenmesiyle;

-Bir sistemin hangi gerilimlerde ve kaç adımda indirgenip yükseltgendiğini

-Elektrokimyasal açıdan tersinir olup olmadığını,

-Elektrot tepkimesinin bir çözelti tepkimesi ile elele gidip gitmediğini,

-Redoks tepkimesi ürünlerinin kararlı olup olmadığını,

-Yüzeye tututnma olup olmadığını,

Anlamak mümkündür.

Tipik bir deneyde, potansiyel taramasına düşük değerinden başlanır. Anodik potansiyel taraması monomer yükseltgeninceye kadar devam eder ve polimer oluşur. Daha sonra başlangıç değerine doğru katodik geri tarama yapılır. Katodik geri tarama esnasında polimer indirgenerek elektrot yüzeyinde biriktirilir (Hibbert 1993).

Tersinir bir proseste indirgenmiş ve yükseltgenmiş türler bir denge içerisindedir. İdeal tersinir bir redoks reaksiyonunda, indirgenmiş ve yükseltgenmiş türlerin konsantrasyonları Nernst eşitliğine uyar. Bir redoks reaksiyonu Nernst eşitliğine göre ne kadar çok sapma gösterirse, tersinir reaksiyon özelliklerinden de o kadar çok sapmalar gözlenir. Nernst eşitiğine göre anodik pik potansiyeli($E_{p,a}$) ve katotik pik potansiyeli ($E_{p,k}$) arasındaki fark aşağıdaki gibi ifade edilir.

$$E_{p,a} - E_{p,k} = 2.203\ RT/nF = 0.056/n \qquad (2.3)$$

Tersinir bir system için pik akımı, aşağıdaki gibi Randless-Sevcik eşitliğiyle tanımlanır (Bard 1980).

$$İp = \left(2.69x10^{5}\right) n^{3/2} A D^{1/2} C^{b} v^{1/2} \qquad (2.4)$$

Burada;

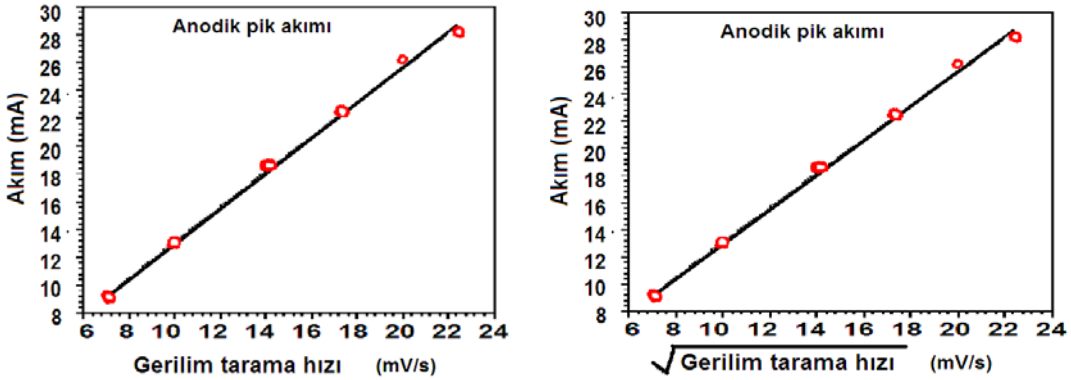
n : Reaksiyondaki elektron sayısı

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)



Şekil 3.3: Tersinir sistem için gerilim tarama hızınına ve gerilim tarama hızının karekökünе karşı akım grafiği

Şekil 3.3 te görüldüğü gibi tersinir ve düfüzyon kontrollü sistemlerde pik akımı, tarama hızının karekökü doğrusal orantılıdır. Bu tür prosesler için reaktantların ve oluşan ürünlerin çözücü ortanında tamamen çözündüğü kabul edilir ve yüzey prosesleri (reaktantların ve ürünlerin adsorpsiyonu) ihmal edilebilir. Bununla beraber bu kural elektroaktif polimerler için değişiklik gösterebilir. Çünkü elektroaktif polimer eletrot 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.

$$\dot{I}_p = n^2 F^2 \Gamma v / 4RT \qquad (2.5)$$

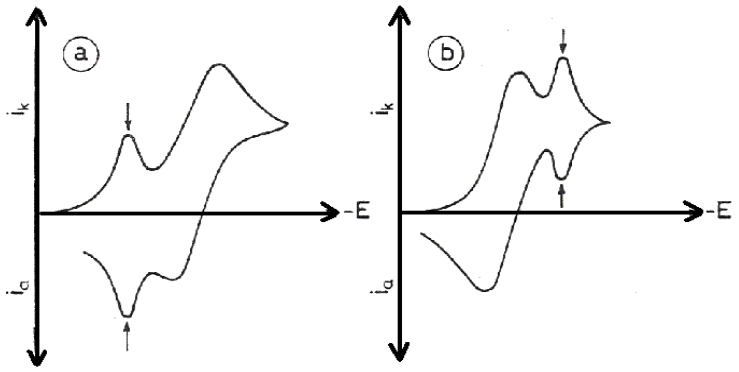
Burada;

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.

Çözeltideki veya elektrot yüzeyindeki iletken polimer filmlerin redoks reaksiyonları çok nadiren tersinirdirler. Çünkü indirgenme ve yükseltgenme esnasında polimer yapısında meydana gelen değişiklerden dolayı, Nernst eşitiğinin kinetik sınırlamalarına uyum sağlanamaz.



Şekil 3.4: Elektrot yüzeyinde kuvvetli tutunan maddelere ait tipik voltamogram (Bard 1980).

Döngülü 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 büyür iken, tarama limitleri uygun olarak seçilmez ise oluşan polimer veya ortamdaki monomer kolayca aşırı yükseltgenir.

3.3.2. Sabit akım (galvanostatik) metotlar

Sabit akım elektrolizi veya kontrollü akım elektrolizi deneysel olarak çok basit yöntemlerdir. Bu yöntemde birim zaman aralığında elektrotlar arasından geçirilen doğrusal akım büyüklüğü sabittir. Sistemden sabit akım geçmesi iki şekilde mümkün olur. Potansiyel sabit tutularak direnç değiştirilir veya direnç sabit tutularak potansiyel değiştirilir. Sabit akım elektrolizinin en büyük eksikliği hassas olmayışıdır. Olası tüm redoks prosesleri elektrotlar arasında potansiyelin sürekli değişmesi sırasında meydana gelir. Bir diğer dezavantaj ise tüm türlerin ayni ortamda bulunmasıyla dolayı polimerizasyonun başlangıç ve büyüme aşamalarında komplikasyonlar kaçınılmazdır.

3.3.3. Sabit potansiyel metotları

Sabit potansiyel elektrolizi üç elektrotlu sistemden oluşmaktadır. Çalışma elektrodunun potansiyeli, referans elektrotla ayarlanır ve potansiyostat ile potansiyel sabit tutulur. Çalışma elektrotu ile referans elektrot arasındaki voltaja, polimerizasyon polansiyali denir. Potansiyelin sabit tutulmayıyla istenmeyen bazı yan ürünler de oluşabilir. Hücre içerisinden akımın geçmesiyle elektrik akımını ileten türler zamanla azalır ve direnç artar. Türlerin tüketilmesi nedeniyle, derişim polarizasyonundaki artış kadar zamanla akımda bir azalma beklenmelidir. Gerçekte, derişim polarizasyonunun ortaya çıkışı ile birlikte akım zamanla üstel olarak azalır ve akımın zamanla üstel olarak azalışı aşağıdaki gibi ifade edilir.

$$It=I_O e^{-kt} \qquad (2.6)$$

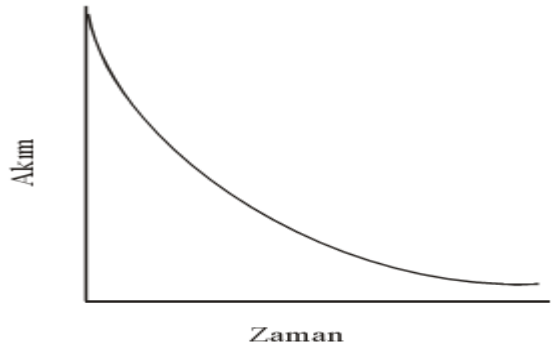
Burada;

I : Polarizasyonun başlangıç anından t dakika sonraki akım
I_0 : Başlangıç akımı
k : Lingane sabiti

Lingane sabiti aşağıdaki eşitlik kullanılarak hesaplanır.

$$k = \frac{25{,}8DA}{V\delta} \qquad (2.7)$$

D : Düfüzyon kat sayısı (tipik değeri 10^{-5} cm^2/s)
δ : Birim derişim gradeni altındaki yüzey tabaka kalınlığı (tipik değeri $2x10^{-3}$cm)
V : Çözelti hacmi (cm^3)
A : Elektrot yüzey alanı (cm^2) dır.



Şekil 3.5: Akımın zamanla üstel olarak değişimi (Bard 1980).

Baslangıçta uygulanan potansiyelden dolayı derişim polarizasyonu oluşur ve böylece akımdaki üstel azalma, potansiyelin uygulanmasından hemen sonra meydana gelir. Şekil 3.5 bu davranışı göstermektedir .

3.4.4. Gerilim kontrollü elektroliz

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:

$$E = E_{anot} - E_{katot} + İ.R \qquad (3.1)$$

Burada E_{anot} ve E_{katot}, anot ve katodun karşılaştırma elektroduna karşı gerilimleri, İ elektroliz akımı ve R ise anot-katot arasındaki çözelti direncidir. Karıştırılan bir çözeltide sınır akımı (3.2) eşitliği ile verilir.

$$İ_s = n.F.D.A.C \qquad (3.2)$$

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 3.3 deki gibidir:

$$İ_{s,t} = n.F.D.A.C / \delta \qquad (3.3)$$

Burada C_t, t anındaki çözeltinin yığın derişimidir. Eşitlik (3.2), (3.3) 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 3.2.2.4 ile verilir:

$$İ_{s,t} = n.\ F.\ (dN/dt) \qquad (3.4)$$

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.

$$İ_{s,t} = n.\ F.\ V.\ D.C_t/dt \qquad (3.5)$$

(3.4) ve (3.5) eşitliklerinden,

$$-n.\ F.\ V = dC_t/dt = n.F.D.A.C_t/\delta \qquad (3.6)$$

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

$$DC_t/C_t = (DA/V.\delta)\ .\ dt \qquad (3.7)$$

Her iki tarafın integrali alınırsa (3.8) eşitliği elde edilir:

$$\ln C_t = -(D.A/\ V.\delta).\ t\ \ (t{:}sabit) \qquad (3.8)$$

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

$$C_t = C_{exp}[\ -\ (\ D.A/V.\delta).t] \qquad (3.9)$$

Elektroliz sırasında herhangi bir anda akım, $İ_t$, çözeltinin o andaki yığın derişimiyle orantılı olduğundan (3.10) eşitliği geçerlidir.

$$\log İ_t = -(0.43.\ D.A/V.\delta).t + \log İ_s \qquad (3.10)$$

$İ_s$, eşitlik (3.2) ile verilen başlangıç akımıdır. Öte yandan (3.8) eşitliği aşağıdaki şekilde yeniden yazılabilir:

$$L\ \log C_t = -\beta.t + \log C, \qquad \beta = 0.43.\ D.A\ /\ V.\delta \qquad (3.11)$$

β, elektrokimyasal hız sabiti olarak tanımlanır. Faraday yasasına göre elektroliz edilen maddenin her bir eşdeğer gram için 96487 kulomb harcanır. Harcanan elektrik yükü Q (3.12) eşitliği ile verilir:

$$Q = İ.\ dt \qquad (3.12)$$

Burada t, elektroliz akımının artık akım düzeyine inmesine kadar geçen süredir. Elektroliz işleminde yük miktarı (3.9) eşitliği ile verilir.

Eşitlik (3.10)'e göre akım zamanla üstel olarak azalmalıdır. Bu azalma ancak;

a) Çözeltideki bağlaşık kimyasal tepkimelerin olmadığı,

b) Elektron akımından önce yürüyebilecek bir kimyasal tepkimenin hızının, elektrokimyasal β'dan çok büyük olduğu,

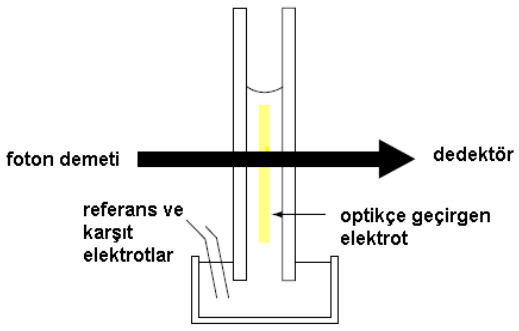
c) Olabilecek herhangi bir katalitik tepkimenin hızının, β'dan çok küçük olduğu durumlarda geçerlidir.

Bu durumların her birinde konveksiyonla kütle aktarımı tepkime hızını belirleyici bir etkendir ve bu tür kütle aktarımı varsa, çözelti elektroliz sırasında iyice karıştırılıyorsa (3.10) eşitliği için geçerlidir. Elektrokimyasal mekanizmada yavaş kimyasal tepkimeler varsa akım-zaman eğrisi üstel davranıştan farklılık gösterebilir (Bard ve Faulkner, 1980).

3.3.5. 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 açıklanması 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 geçirgen elektrotların bir çeşidi iyi elektriksel iletkenlikle iyi optiksel geçişi (%50'nin üzerinde) birleştiren, küçük boşluklar (10-30 μ m) içeren metal (altın, gümüs, nikel vb) mikrogözeneklerden oluşur. Çalışma elektrodu genellikle ince tabaka hücreden oluşan iki mikroskobik lam arasında sandviç edilir (Şekil 3.6). Elektroaktif türleri içeren çözelti odacıkta referans ve karşıt elektrotları tutan geniş bir konteynır ile temas halindedir. Optikçe geçirgen elektrot ışın doğrudan olarak geçirgen elektrot ve çözeltiden geçsin diye spektrofotometreye yerleştirilir. Hücrenin çalışma hacmi sadece 30-50 μ L'dir ve elektroliz sadece 30-60 saniyede tamamlanır. Optikçe geçirgen elektrot kuvartz ya da cam substrat gibi geçirgen 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 .

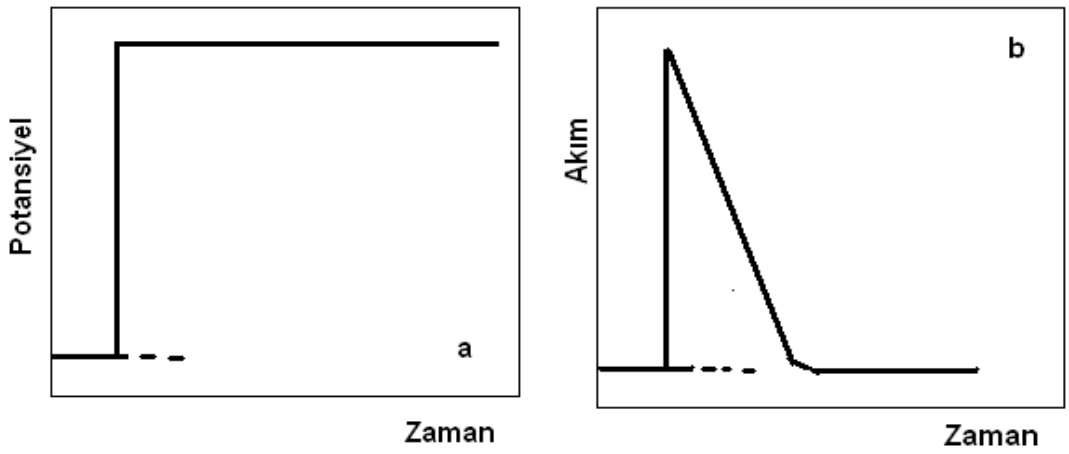


Şekil 3.6: İnce tabaka spektroelektrokimyasal hücre (Wong J. 2006).

3.3.6. Kronoamperometri

Amperometrik elektrotlar sabit voltaj altında çalışan hücreden ibarettir. Elektroda sabit potansiyel uygulanarak sistemin termodinamik dengesi bozulur.

Sistemde buna tepki olarak elektrodun 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 elektrodu ile karşılaştırma elektrodu arasına incelenen sistemin voltamogramında plato bölgesinde sabit gerilim değeri uygulanırsa basit elektrot tepkimesi için zamanın karakökü ile azalan bir akım oluşur. Uygulanan sabit bir gerilimde akımın zamanla değişiminin ölçüldüğü bu yöntem kronoamperometri adını alır. Kronoamperometri deneylerinde çalışma elektroduna uygulanan etki, sabit bir gerilim basamağı uyarmasıdır (Şekil 3.7.a). Başlangıçta çalışma elektrodunun gerilimi pozitiftir, t=0 anında çalışma elektrodunun 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 3.7.b).

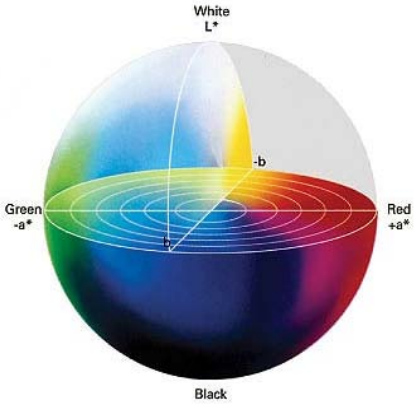


Şekil 3.7: a): Kronoamperometrik uyarı ve b): Kronoamperometrik cevap (Bard ve ark., 1980)

3.3.7.Kolorimetri

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 renklere, üç boyutlu uzayda çeşitli koordinatlar verilerek tanımlanır. Her renk ölçülen değerlere göre CIE 1931 Lab renk uzayında (Şekil 3.8) konumlandırılır.



Şekil 3.8: 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.

3.3.8.Elektrokimyasal empedans spektroskopisi

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.

Dışarıdan 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 kulanılmalarının nedeni, elektrik devresinde yük transferini engellemeleridir (http://en.wikipedia.org/wiki/Cole-Cole_equation).

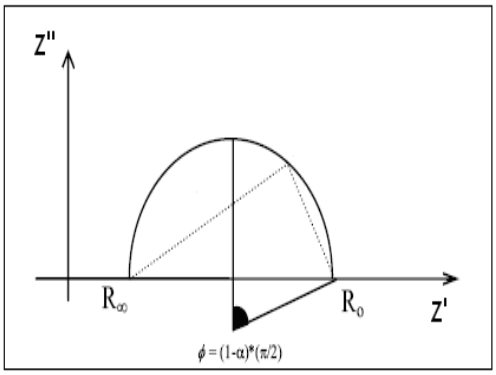
Bir elektrik alanı etkisi altında bir sistemin elektrik yüklerinin geçişini sağlama özelliğine "elektriksel iletkenlik", elektriksel iletkenliğe sahip her faza ise "iletken" denir. Elektrik akımının geçişine karşı koymanın ölçüsüne "direnç" denir. Elektrik enerjisi direnç üzerinde ısıya dönüşerek kaybolur. 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. (3.13)

Bu IES (elektrokimyasal empedans spektroskopisi) 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).

Elektrokimyasal empedans spektroskopisinde kompleks empedans *Z I,* cole-cole diyagramında gösterilebilir. Kompleks bir empedans için cole-cole diyagramı, merkezi reel eksenin altında olmak üzere φ (α * π / 2 radyan) açısıyla kaydırılmış Şekil 3.9'da gösterilen yarım dairedir.



Şekil 3.9: Cole-cole diyagramı

Direnç değerleri farklı frekanslarda alınan kompleks empedans değerlerinin reel (*Z I*) ve sanal *Z II*, kısımlarının, LMS (least-mean-square) algoritması kullanılarak cole-cole modeline fit edilmeleriyle diyagram üzerinden hesaplanır.

Empedans spektroskopisinden elde edilen direnç verileriyle iletkenlik değerlerinin hesaplanmasında aşağıdaki eşitliklerden faydalanılır.

$$\sigma = L / R*A \qquad (3.14)$$

Burada;

σ : Öziletkenlik (S/cm)

L : Film kalınlığı (cm)

R : Gövde direnci (Ω)

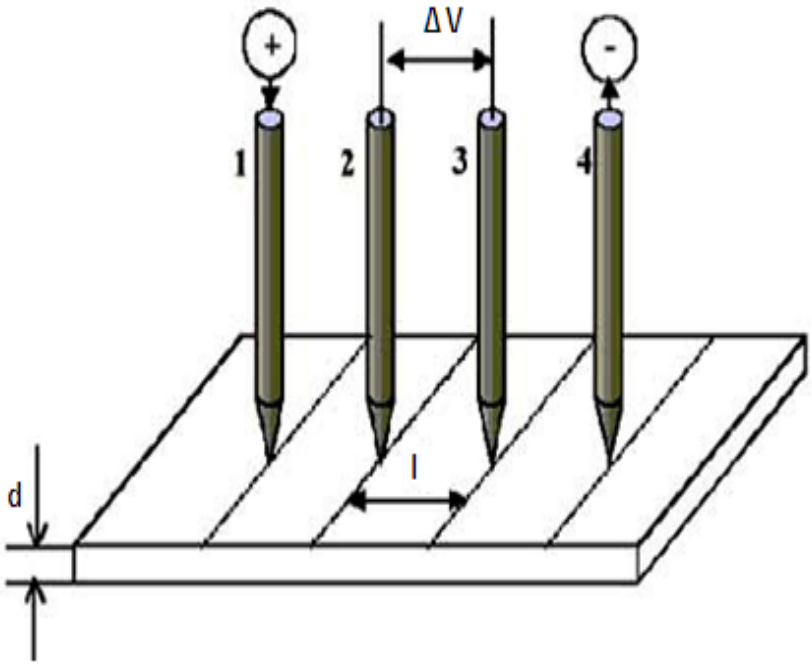
A : Film ile temas eden elektrot yüzeyi alanı (cm^2)

3.3.9. Dört noktalı elektrot tekniği ile iletkenlik ölçümleri

Dört noktalı elektrot tekniği ile iletkenlik ölçüm tekniği ile genellikle 1μA ile 1mA arasındaki iletkenlikler ölçülebilir. Bu cihazda iletkenlik ölçümü yalıtkan yüzey üzerine yerleştirilen polimere bir düzlem üzerinde eşit aralıklarla sıralanmış elektrotlar dört farklı noktadan temas ettirilir. En dıştaki iki elektrot arasından sabit akım geçirilir iken iç kısımdaki iki elektrot ile potansiyel ölçümü yapılır. Uygulanan sabit akım ve ölçülen potansiyel değerleri kullanılarak Ohm yasasına göre direnç hesaplanır. Cihazın en basit şekilde gösterimi şekil 3.10 da verilmiştir. Bilinen sabit akım (I) birinci elektrotan polimere uygulanır ve dördüncü elektroda ise uygulanan akım toplanır. Akım uygulanması esnasında 3 ve 4 numaralı elektrotlar arasındaki potansiyel fark ölçülür. İletkenlik ölçümü aşağıdaki eşitlik kullanılarak hesaplanır hesaplanır.

$$\sigma = \ln 2 / (\pi R d)$$

Burada R numunenin direnci, d numunenin kalınlığını temsil eder..

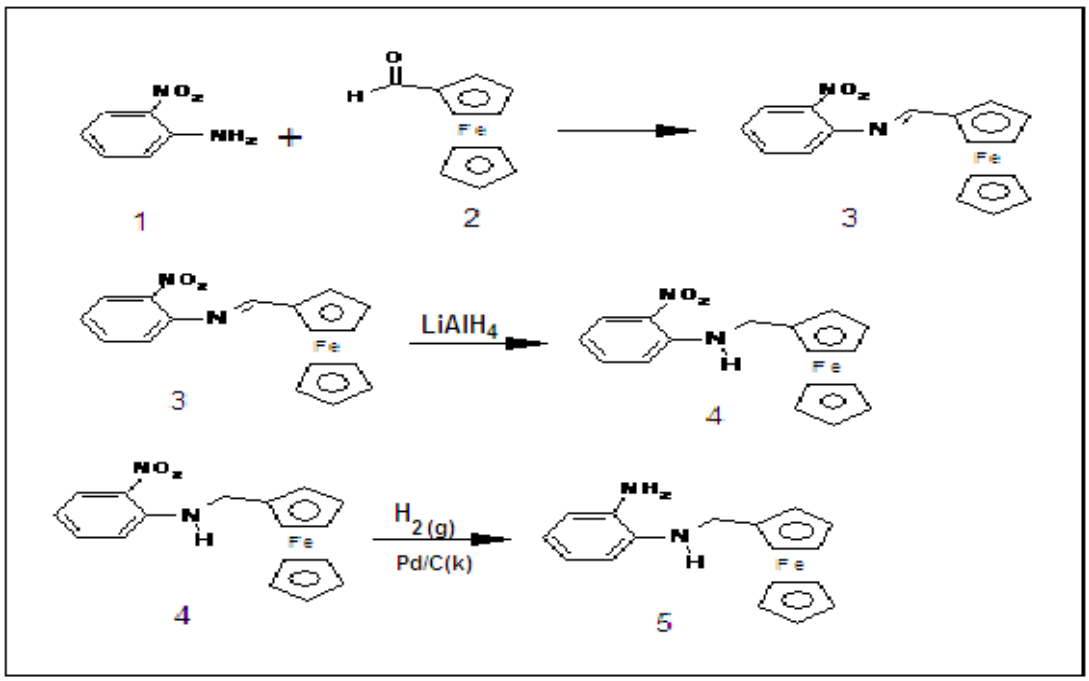


Şekil 3.10: Dört noktalı elektrot ile iletkenlik ölçümü

3.4. Deneysel Çalışmalar

3.4.1.Ferrosen ve anilin kısımları içeren monomerlerin sentez çalışmaları

3.4.1.1. N-(ferrosenilmetil)-*o*-fenilendiamin Sentezi:



Şekil 3.11: N-(ferrosenilmetil)-*o*-fenilendiamin Sentez şeması

N-(2-nitrofenil)iminometilferrosen(3) sentezi için 250 mL'lik iki boyunlu bir balon içerisine ferrosenkarboksaldehit(2) (1,5 g. 6,92 mmol), o-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. N-(2-nitrofenil)iminometilferrosen saflaştırılmadan THF'deki çözeltisi olarak sentezin bir sonraki aşamasında kullanıldı.

N-ferrosenilmetil-3-nitroanilin (4) sentezinde N-(3-nitrofenil) iminometilferrosenin (7) 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

başlığı 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.

N-ferrosenilmetil-o-fenilendiamin (5), ikinci basamakta elde edilen çözelti hidrojenasyon kabına alındı ve üzerine 0,1 g Pd/C katalizörü konuldu. Hidrojenasyon kabı Şekil 3.12'de 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.



Şekil 3.12: Hidrojenasyon Düzeneği

3.4.2. N-(ferrosenilmetil)-*o*-fenilendiamin elektrokimyasal çalışmaları

N-(ferrosenilmetil)-*o*-fenilendiamin elektrokimyasal çalışmaları temel olarak iki farklı ortamda yapılmıştır. Susuz çözücülerle yapılan deneysel çalışmalarda oksijen ve sudan arındırılmış bir deney ortamı gereklidir. Bu nedenle elektrokimyasal çalışmalar oksijen ve sudan arıtılmış azot gazı atmosferinde gerçekleştirildi. Susuz ortamda çözüçü olarak asetonitril ve elektrolit olarak TBAP kullanılmıştır. Çözletideki TBAP derişimi 0,1 M olarak belirlenmiştir. Sulu ortamda çözüçü olarak 0,10 M H_2SO_4, 0,10 M H_3PO_4 ve 0,10 M $HClO_4$ çözeltileri kullanılmıştır.

N-(ferrosenilmetil)-*o*-fenilendiaminin sulu ortamdaki çalışmaları safsızlıklardan arındırılmış ve oksijen ortamadan azot beslenerek uzaklaştırılmış, deneyler azot atmosferinde yapılmıştır. Elektrokimyasal çalışmaları oda sıcaklığında, çalışma elektrodu olarak Pt disk elektrot, karşıt elektrot olarak Pt tel elektrot ve her ortam için özel olan Ag/Ag+ referans elektrodu kullanılmıştır. Çalışma elektrodu olan Pt disk elektrot her kullanımdan önce BASi elektrot temizleme kiti kullanılarak prosedüre uygun olarak temizlenmiş olup kullanılacak çözücüyle de yıkanıp kurutulduktan sonra kullanılmıştır.

3.4.2.1. N-(Ferrosenilmetil)-o-fenilendiaminin elektropolimerizasyonu

FMOPD'in elektropolimerizasyonu seçilen uygun çözücü – destek elektrolit ortamında FMOPD çözeltilerinde yapıldı. Elektropolimerizasyona çeşitli parametrelerin etkisi araştırılarak optimum koşullar belirlendi. Optimum koşullarda potansiyodinamik elektropolimerizasyonu, seçilen tarama hızlarında sürekli gerilim taraması yapılarak gerçekleştirildi. Potansiyostatik polimerizasyon ise, uygun çözücü-destek elektrolit ortamındaki FMOPD çözeltisinde, çalışma elektroduna FMOPD'in yükseltgenme gerilimi ötesinde seçilen sabit gerilim uygulanarak gerçekleştirildi.

3.4.2.2. Poli (N-Ferrosenilmetil-o-fenilendiamin) in elektrokimyasal davranışı

Çalışmanın bu aşamasında çeşitli çözüçü-destek elektrolit ortamlarında, her bir seçilen ortam için belirlenen optimum şartlarda elektrot yüzeyinde biriktirilen Poli(N-ferrosenilmetil -o-fenilendiamin) in elektrokimyasal davranışı monomer içermeyen çözeltilerde dönüşümlü voltametri tekniği kullanılarak incelendi. Poli(N-ferrosenilmetil -o-fenilendiamin) in aşağıdaki özelliklerdeki çözücü destek elektrolit ortamlarında elektrokimyasal davranışları incelenmiştir.

- 0,10 M H_2SO_4 ortamı
- 0,10 M $HClO_4$ ortamı
- 0,10 M H_3PO_4 ortamı
- 0,10 M TBAP içeren asetonitril ortamı

Belirtilen destek elektrolit-çözüçü ortamında elde edilen polimer çalışılan çözelti ile yıkandıktan sonra dönüşümlü voltametri tekniği kullanılarak elektrokimyasal davranışları incelendi.

3.5. Poli (N-Ferrosenilmetil-o-fenilendiamin) in Elektrokromik Özellikleri

3.5.1. 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. Homopolimerlerin ve kompozitlerin spektroelektrokimyasal çalışmaları oksijenden arıtılmış azot gazı ortamında, ince tabaka kuvartz hücrede (1 mm geçiş yollu) gerçekleştirilmiştir. Çalışma elektrodu olarak çift tarafı kaplı ITO elektrot, referans elektrot olarak Ag/Ag^+ elektrot ve karşıt elektrot olarak da Pt tel elektrot kullanılmıştır. Kullanılan spektrometre Ocean Optics HR 4000 spektrometredir. ITO elektrot üzerine kaplanan homopolimer ve kompozit filmlerine farklı redoks hallerine karşılık gelen gerilim değerlerinin uygulanması ile optik özelliklerindeki değişimler incelenmiştir.

3.5.2. Poli (N-Ferrosenilmetil-o-fenilendiamin) aç-kapa (switching) özellikleri ve optik zıtlık değerleri ölçümü

Polimerin dikkat çekici bir renk değişimi göstermesi ve bu değişimin hızlı olması elektrokromizm uygulamaları için önemli bir husustur. Çift potansiyel basamaklı kronoamperometri metodu ile eş zamanlı olarak absorbans spektrumları ve geçirgenlik ölçümleri kayıt edilmiştir. Bu ölçümler polimerlerdeki optik zıtlığı ve switching zamanını incelemek için kullanılmaktadır. Çift potansiyel basamaklı kronoamperometri deneyinde, başlangıç ve ikinci potansiyel olmak üzere iki potansiyel ve bu iki potansiyel arasında gidip gelme süresi seçilmektedir. Bu teknikle eş zamanlı olarak sabit dalga boyunda absorbans spektrumları ve geçirgenlik değerleri kaydedilmektedir. Polimer ITO elektrot üzerine kaplandıktan sonra bir taraftan çift potansiyel basamaklı kronoamperometri metodu ile akım-zaman ölçümü gerçekleştirilirken diğer taraftan eş zamanlı olarak polimerin maksimum dalga boyunda iki redoks hali arasındaki % geçirgenlik değişimi ölçülmektedir.

İTO kaplanmış olan polimerlerin aç-kapa özelliği 1,0 V ile -0,8 V gerilimleri arasında 30 saniyelik bir uygulama zamanı ile incelenmiştir.

3.5.3. Poli (N-Ferrosenilmetil-o-fenilendiamin) in kolorimetri çalışmaları

Kolorimetri, elektrokromik bir materyalin renk değişimlerini grafik şeklinde sunan ve tam bir şekilde nicel olarak rapor eden bir yöntemdir. Poli(N-Ferrosenilmetil-o-fenilendiamin)'in ITO elektrot üzerine kaplandıktan sonra monomer içermeyen çözeltisine yerleştirilmiş ve L (parlaklık), a (büyüklük) ve b (yoğunluk) değerleri ölçülmüştür.

3.6. Poli(N-FMOPD) in Elektrokimyasal Empedans Çalışmaları

Empedans ölçümleri üç elektrot tekniği ile elektrokimyasal analiz cihazı (CHI Electrochemical instument) kullanılarak yapılmıştır. Elektropolimerizasyon çalışmalarında da olduğu gibi çalışma elektrodu olarak Pt disk elektrot, karşıt Pt tel elektrot ve referans elektrot olarak her artam için uygun olan gümüş-gümüş klorür

(Ag, AgCl/Cl^-) kullanılmıştır. Çalışmalar oda sıcaklığında ve azot atmosferinde yapılmıştır. Sulu ve susuz ortam olmak üzere iki farklı ortam seçilmiştir.

Sulu ortam olarak içerisinde 5mM $K_3Fe(CN)_6$ ve $K_4Fe(CN)_6$ içeren

- 0,10 M H_2SO_4 ortamı
- 0,10 M $HClO_4$ ortamı
- 0,10 M H_3PO_4 ortamı ve

Susuz ortam olarak ise 10 mM vinilferrosen içeren

- 0,10 M TBAP içeren asetonitril ortamında çalışmalar yapılmıştır.

Çalışma elektrodu olan Pt disk elektrot her çalışma ortamı için daha önceden belirlenen optimum koşullarda kaplanmış ve empedans çalışmaları yapılmıştır. Temiz ve polimer kaplanmış olan Pt çalışma elektrodu 10^5-10^{-3} Hz frekans aralığında 0,05 V genlik kullanılarak A.C. empedans ölçümleri yapılmıştır.

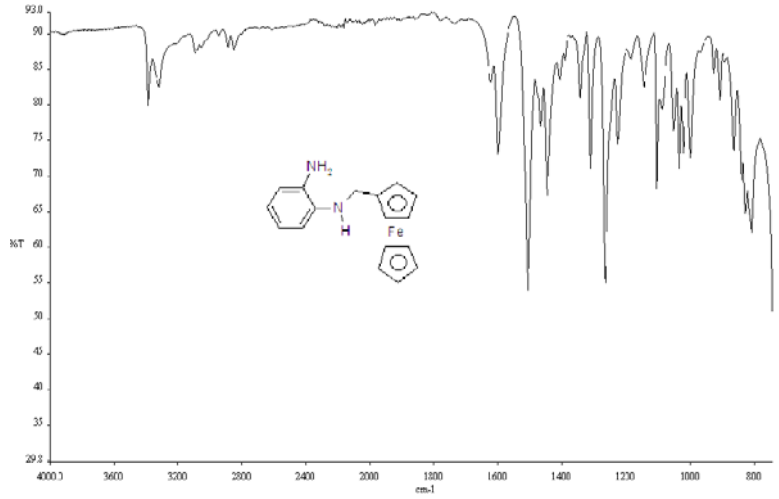
3.7. Poli (N-Ferrosenilmetil-o-fenilendiamin) in Dört Noktalı Elektrot Tekniği ile iletkenlik ölçümleri

Poli(N-Ferrosenilmetil-o-fenilendiamin)'in ITO elektrot üzerine kaplandıktan sonra polimer filmin ilektenlik ölçümeri four probe measuring sistem ENTEK marka cihaz ile yapılmıştır.

4. DENEYSEL BULGULAR

4.1. FMOPD'nin Sentezi ile İlgili Bulgular ve Tartışmalar

Ayrılıp saflaştırılan ürünün FT-IR spektrumu (Şekil 4.1) incelendiğinde hedef ürün olan N-ferrosenilmetil-o-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 sonraki çalışmalarda gözlemlendiği gibi sentezlenen bileşiğin alınan dönüşümlü voltamogramında gözlenen ferrosen yapısına ait pikler de yapıya ferrosen gruplarının bağlandığını göstermektedir.



Şekil 4.1: FMOPD'in FT-IR spektrumu

4.2. FMOPD'in Elektropolimerizasyonu

Elektrot yüzeylerinde polimer filmlerin oluşturulması çeşitli yöntemlerle yapılmaktadır. Bunlar arasında kimyasal ve elektrokimyasal yöntemler daha çok kullanılmaktadır. Elektropolimerizasyonun reaksiyonların oda sıcaklığında gerçekleştirilmesi, film kalınlığının kontrolü ve homojen film eldesi gibi birçok avantajı vardır. Elektropolimerizasyonu gerçekleştirmek için genellikle sürekli

gerilim taraması ve sabit potansiyel elektrolizi yöntemleri kullanılabilmektedir. Bu çalışmada monomerin elektropolimerizasyonu hem sürekli gerilim taraması hem de gerilim kontrollü elektroliz yöntemleri ile farklı elktrolit ve çözücü ortamında gerçekleştirilmiştir.

4.2.1. FMOPD'in Potansiyodinamik Elektropolimerizasyonu

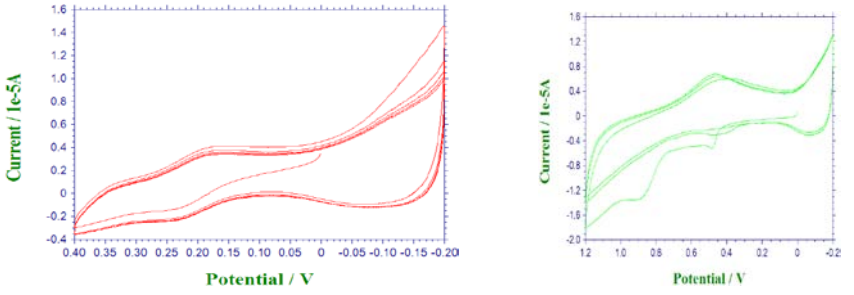
4.2.1.1. FMOPD'in H_2SO_4 ortamındaki potansiyodinamik elektropolimerizasyonu

Çalışmanın bu kısmında N-(Ferrosenilmetil)-o-fenilendiaminin (FMOPD) sürekli gerilim taraması ile elektrokimyasal davranışı Pt disk elektroda 0,10 M H_2SO_4 ortamında incelenmiştir. Öncelikli olarak elektrolit ortamında iyi bir kaplama elde etmek için uygun gerilim tarama aralığı, döngü sayısı ve tarama hızı belirlenmiştir. Bir sonraki aşamada ise en ideal şartlarda Pt disk elektroda kaplanan polimer filmlerinin monomer içermeyen çözelti voltamogramları için en iyi potansiyel aralık, döngü sayısı ve tarama hızı koşulları belirlenmiştir. 0,10 M H_2SO_4 çözeltisi için negatif potasiyalde sınır -0,2V olarak belirlenmiştir. Daha negatif bölgelere gidildiğinde, tüm elektrolit çözeltilerinde hidrojen gazı çıkışı gözlenmiştir.

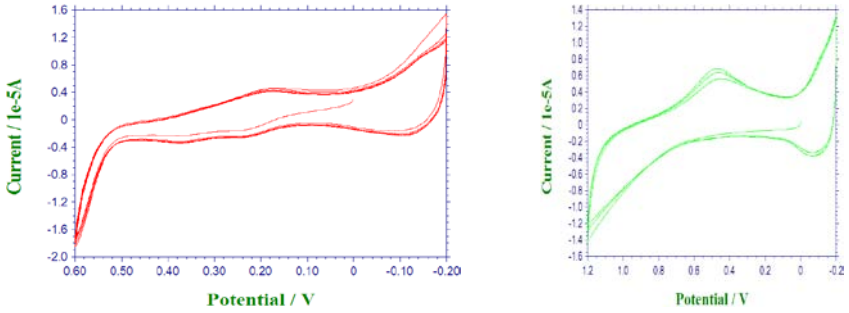
4.2.1.1.1. FMOPD'in H_2SO_4 Ortamındaki Potansiyodinamik Elektropolimerizasyonuna gerilim tarama aralığın etkisi

FMOPD'ın sürekli gerilim taraması ile elektropolimerizasyonuna pozitif gerilim tarama sınırının etkisini araştırmak için elektropolimerizasyon sırasında kullanılan gerilim tarama hızı 100 mV/s, döngü sayısı 10 ve negatif gerilim tarama sınırı -0,20 V'da sabit tutularak pozitif gerilim tarama sınırı FMOPD'ın dönüşümlü voltamogramında gözlenen her bir yükseltgenme pik gerilimi ötesinden olacak şekilde değiştirilmiştir. Bu amaçla +0,40 V ile -0,20 V; +0,60 V ile -0,20 V; +0,80 V ile -0,20 V; +1, 0 V ile -0,20 V ;+1,20 V ile -0,20 V; +1,30 V ile -0,20 V; +1,40 V ile -0,20 V ve +1,50 V ile -0,20 V arasında değişen gerilim aralıklarında çok döngülü dönüşümlü voltamogramlar alınarak elektropolimerizasyonlar gerçekleştirilmiştir. Her bir potansiyel aralıkta, Pt disk elektrot üzerine kaplanan polimerin monomer

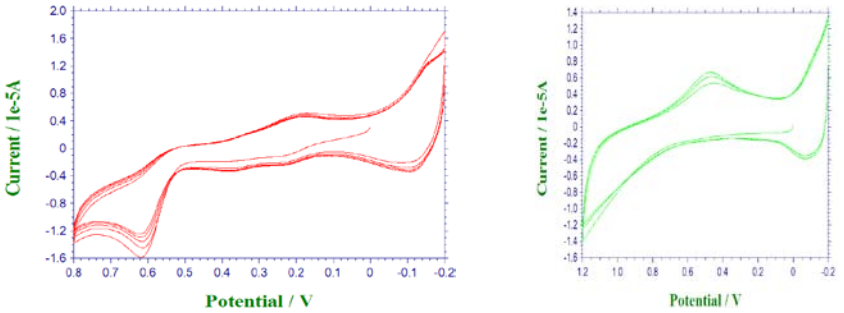
içermeyen çözelti voltamogramları kaydedilmiştir. FMOPD'in -0,2 V ile 0,4 V potansiyel aralığında yapılan sürekli gerilim taraması ile elde edilen voltamogram incelendiğinde FMOPD e ait indirgenme piki ve Pt disk elektrot üzerinde bir film oluşumu gözlenmemiştir.



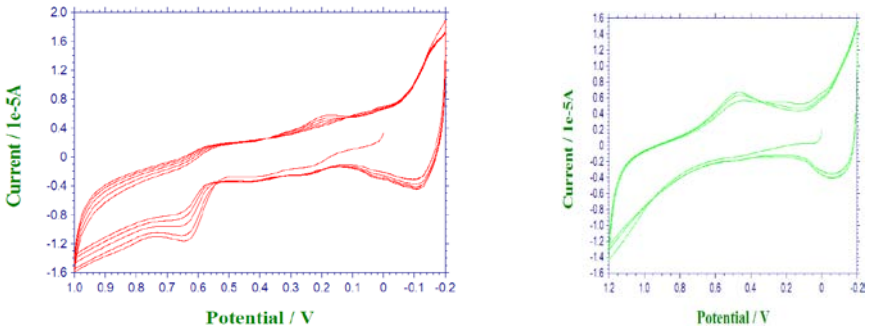
a



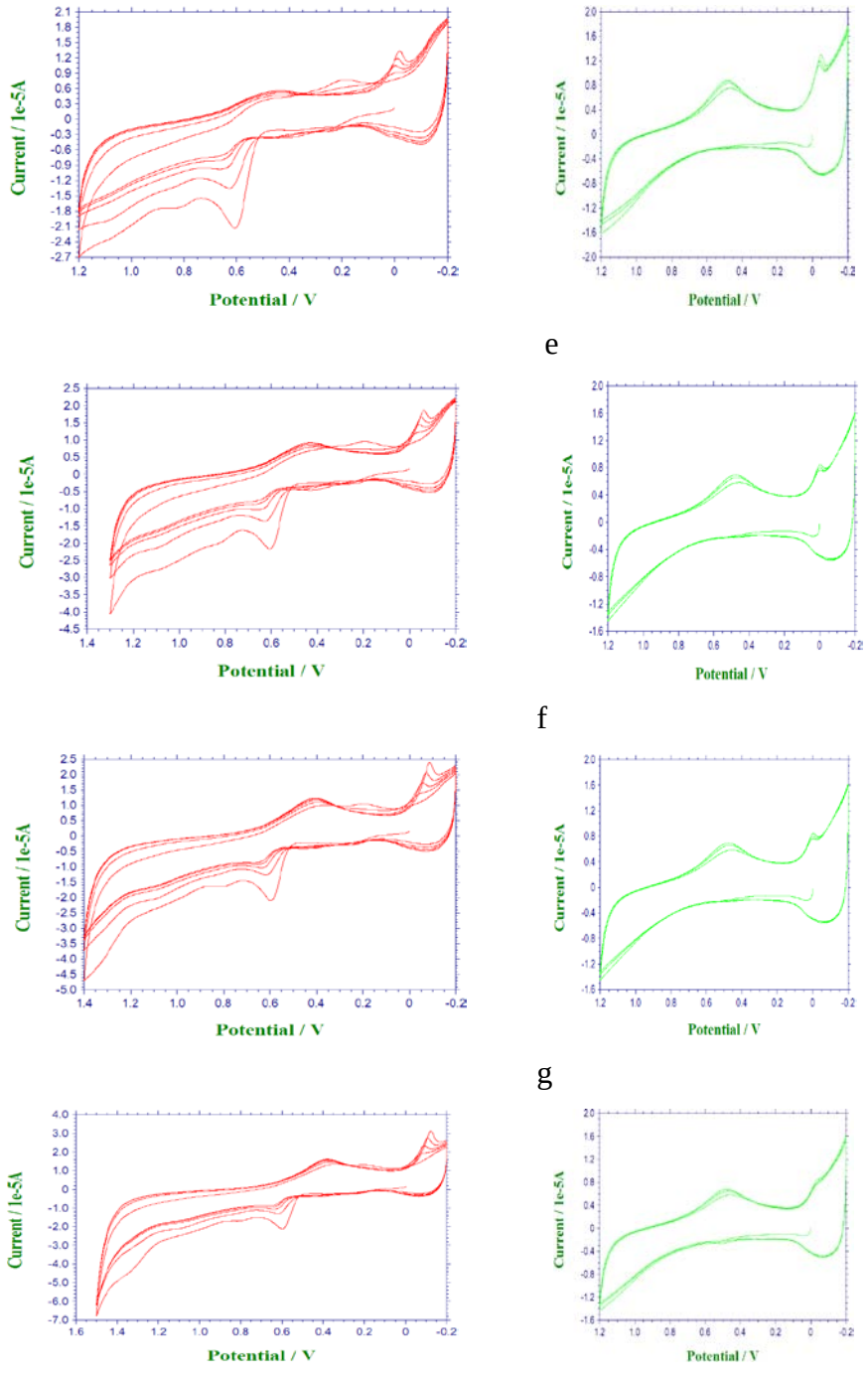
b



c



d



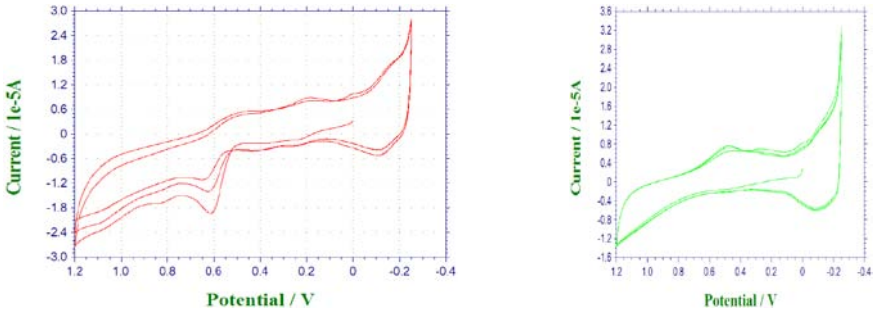
Şekil 4.2: 2,0 mM FMOPD'in 0,1 M H_2SO_4 çözeltisindeki çok döngülü voltamogramı. v: 100 mV/s, döngü sayısı:10, kaplama potansiyel aralığı, (a): -0,2 V ile 0,40 V, (b): -0,20 V ile 0,6 V, (c) : -0,20 V ile 0,80 V, (d) : -0,20 V ile 1,0 V, (e) : -0,20 V ile 1,2 V, (f) : -0,20 V ile 1,3 V, (g) : -0,20 V ile 1,4 V, (h) : -0,20 V ile 1,5 V ve her kaplamanın karşısında o kaplamaya ait 0,1 M H_2SO_4 çözeltisindeki dönüşümlü voltamogramları v: 100 mV/s, döngü sayısı: 6

Gerilim taramasının daha pozitif potansiyellerde yapılmasıyla monomer ait yükseltgenme piki 0,6 V gözlenmeye başlanmıştır. Gerilim taramasının geri yönde devam etmesiyle polimere ait indirgenme piki gözlenmeye başlamıştır. Potansiyel aralığın -0,20 V ile +1,20 V arası olduğu koşulda yapılan sürekli gerilim taraması ile FMOPD e ait katodik indirgenme piki gözlenmiştir. Bu voltamogramda okunan pik akımı şiddeti 0,0136 mA ve pik potansiyeli ise -0,0187 V olarak ölçülmüştür. -0,2 V ile 1,3 V aralığında sürekli gerilim taraması ile elde edilen voltamogramda pik akımı 0,0187 mA ve pik potansiyeli -0,02 V; -0,2 V ile 1,4 V aralığında sürekli gerilim taraması ile elde edilen voltamogramda pik akımı 0,0239 mA ve pik potansiyeli -0,035 V ve -0,2 V ile 1,5 V aralığında sürekli gerilim taraması ile elde edilen voltamogramda pik akımı 0,031 mA ve pik potansiyeli -0,05 V olarak ölçülmüştür (Şekil 4.2). Pozitif bölgede potansiyel aralık genişletilmeye devam edildikçe pik akımlarında artış ve katodik pik potansiyelinde ise negatif bölgeye doğru bir kayma tespit edilmiştir (Şekil 4.2). Sürekli gerilim taraması ile pik akımlarında gözlenen artış elektropolimerizasyonun gerçekleştiğini göstermektedir. H_2SO_4 ortamında FMOPD'in indirgenmesine ait pik -0,0187 V ile -0,05 V potansiyelde gözlenmiştir. Elde edilen tüm polimerlerin boş çözelti voltamogramlarına göre bir karşılaştırma yapıldığında elektrokimyasal olarak en aktif polimerin, -0,2 V ile 1,2 V aralığında kaplanan polimer olduğu görülmektedir. Potansiyel aralık pozitif değerlere doğru genişledikçe polimerin elektroaktivitesi azalmalar ve 1,5 V daha büyük potansiyellerde ise elektropolimerizasyonun gerçekleşmediği görülmüştür(Şekil 4.2).

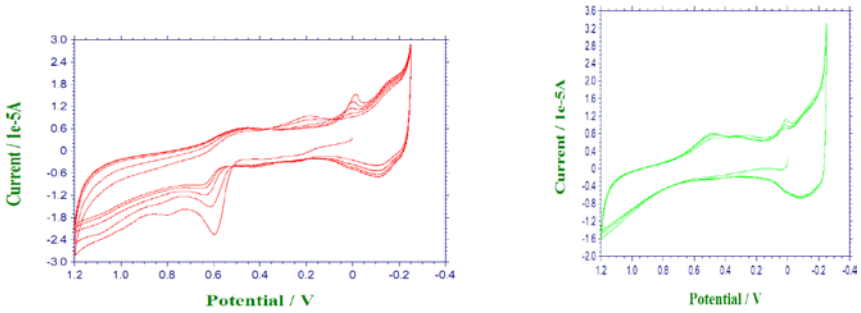
4.2.1.1.2. FMOPD'in H_2SO_4 ortamındaki potansiyodinamik elektropolimerizasyonuna döngü sayısının etkisi

Çalışmamızın bu kısmında 0,2 mM FMOPD'in 0,1 M H_2SO_4 elektrolit ortamındaki Potansiyodinamik elektropolimerizasyonuna döngü sayısının etkisi araştırılmıştır. Döngü sayısını armasıyla pik akımlarında artış görülmektedir. Döngüsayısındaki artısın devam etmesi polimer filmi elektrot yüzeyinde büyümektedir. Film kalınlığının artması ile elektron aktarınında difüzyon problemleri ortaya çıkmaktadır. Elektron aktarımındaki güçlüklerden dolayı bir direnç oluşmakta ve pik potansiyelinde negatif bölgeye doğru kaymalar gözlenmektedir (Şekil 4.3). 5 ve 10 döngü kaplamalarda pik potansiyeli 0 V

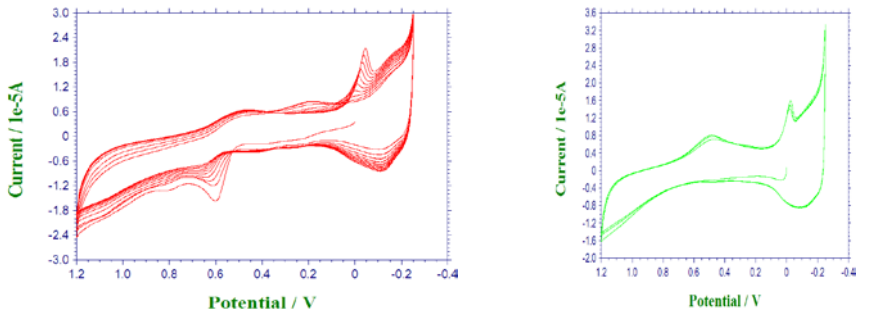
civarında iken 120 döngüde -0,23 V olarak ölçülmüştür. Pt disk eletroda faklı döngü sayısında potansiyodinamik elektroplimerizasyonu ile kaplanmış polimerlerin monomer içermeyen voltamogramlarına bakıldığında elektroaktivitesi en yüksek olan polimerin 80 döngü kaplanan polimer olduğu görülmektedir (Şekil 4.3.f).



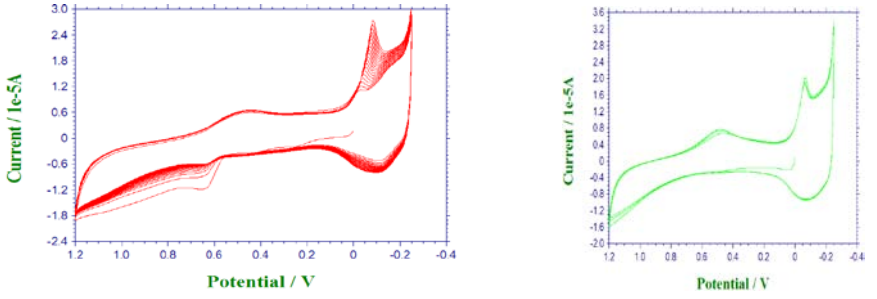
a



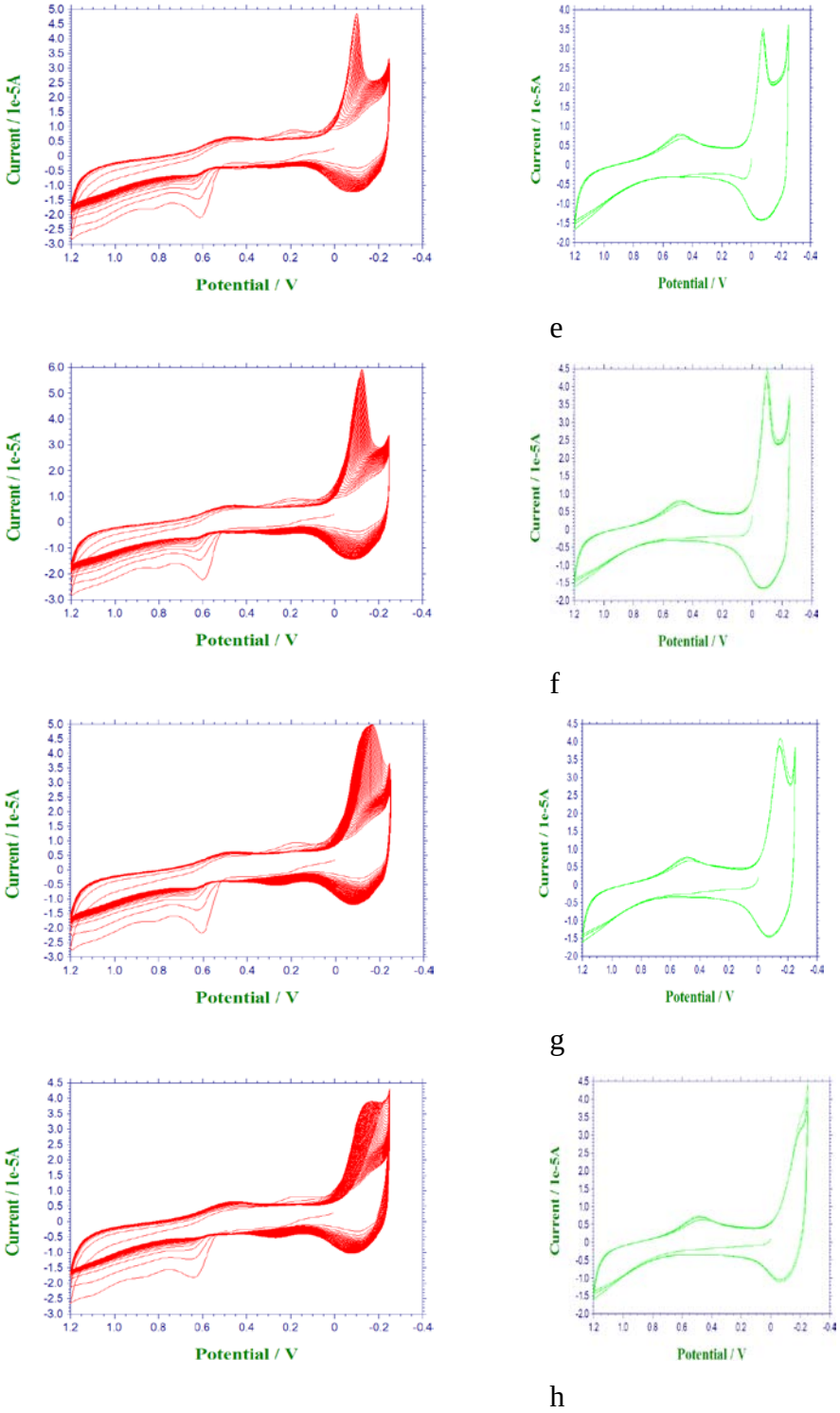
b



c



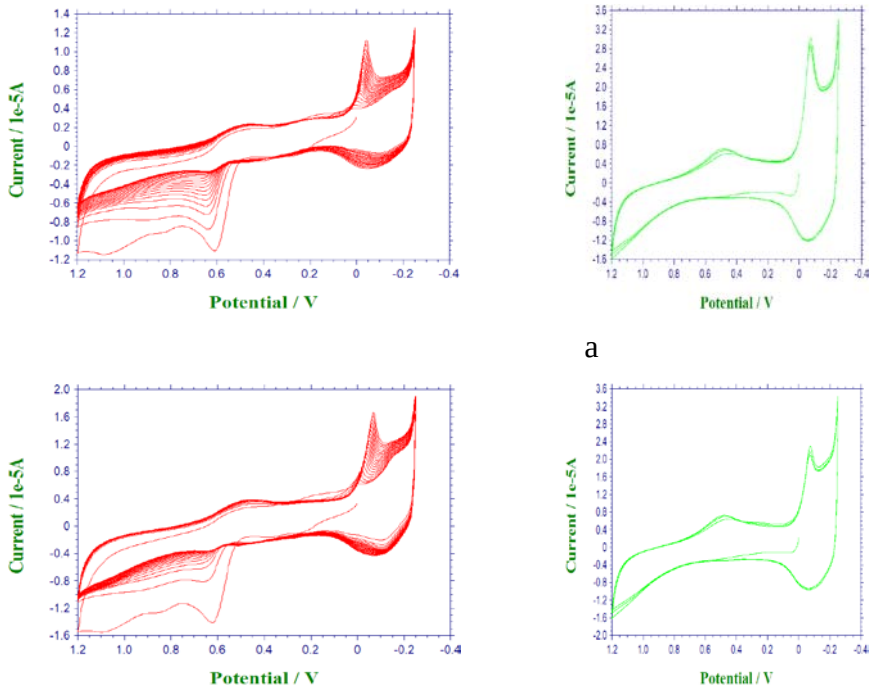
d



Şekil 4.3: 2,0 mM FMOPD'in 0,1 M H_2SO_4 çözeltisindeki çok döngülü voltamogramı.v: 100mV/s döngü sayısı: (a): 5, (b): 10, (c): 20, (d): 40, (e): 60, (f): 80, (g): 100, (h):120 ve her kaplamanın karşısında o kaplamaya ait 0,1 M H_2SO_4 çözeltisindeki sürekli gerilim taramasıyla eldedilen voltamogramların v: 100mV/s,

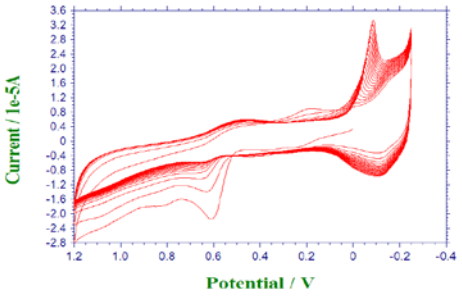
4.2.1.1.3. FMOPD'in H_2SO_4 ortamındaki potansiyodinamik elektropolimerizasyonuna gerilim tarama hızının etkisi

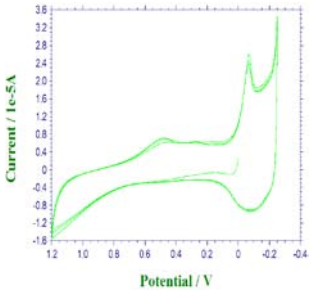
2,0 mM FMOPD'in 0,1 M H_2SO_4 çözeltisinde sürekli gerilim taraması ile elektropolimerizasyonuna gerilim tarama hızının etkisini araştırmak için elektropolimerizasyon sırasında kullanılan gerilim tarama aralığı +1,20 V ile -0,25 V, döngü sayısı 40 olarak sabit tutulmuş ve gerilim tarama hızları değiştirilmiştir. Farklı gerilim tarama hızlarındaki elektropolimerizasyonlara ait çok döngülü dönüşümlü voltamogramlar Şekil 4.4'da verilmiştir. Bu voltamogramlardan da görüleceği gibi elektropolimerizasyon sırasında kullanılan gerilim tarama hızının artması ile pik akımlarında artışın paralel olduğu görülmüştür. Monomer içermeyen boş çözelti voltomogramları karşılaştırıldığında, 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. Farklı gerilim tarama hızlarındaki elektropolimerizasyon ile kaplanan Pt disk elektrotların boş çözelti voltamogramları da Şekil 4.4.'te verilmiştir.



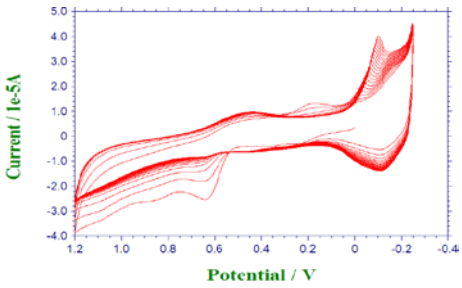
a

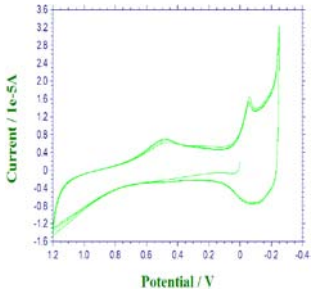
b


Current / 1e-5A
Potential / V

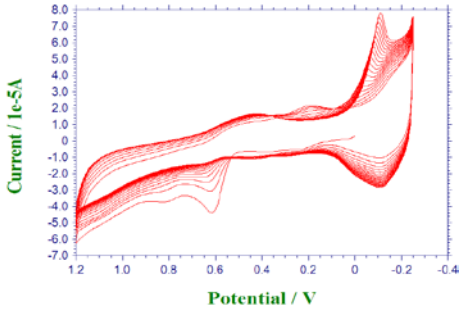

Current / 1e-5A
Potential / V

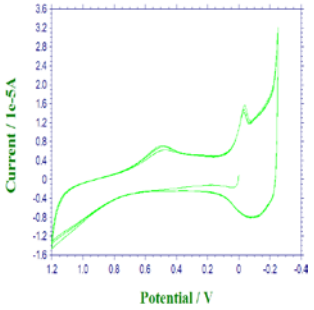
c


Current / 1e-5A
Potential / V

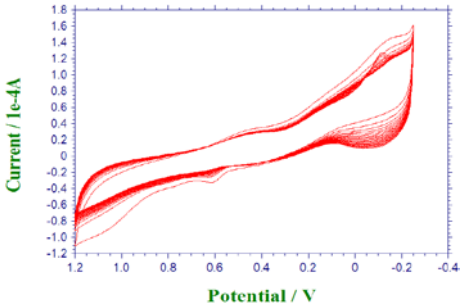

Current / 1e-5A
Potential / V

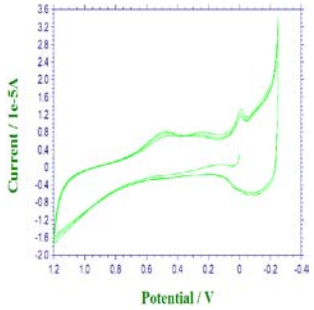
d


Current / 1e-5A
Potential / V

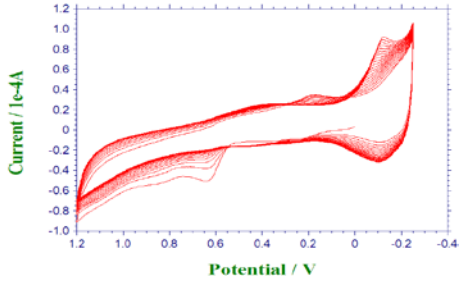

Current / 1e-5A
Potential / V

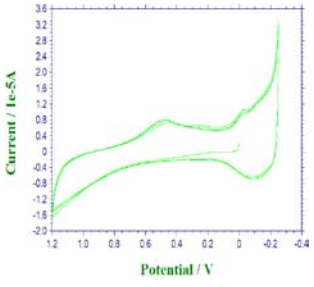
e


Current / 1e-4A
Potential / V

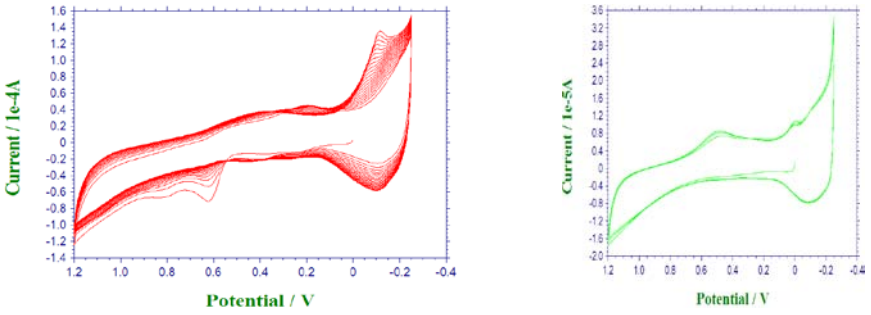

Current / 1e-5A
Potential / V

f


Current / 1e-4A
Potential / V


Current / 1e-5A
Potential / V

g

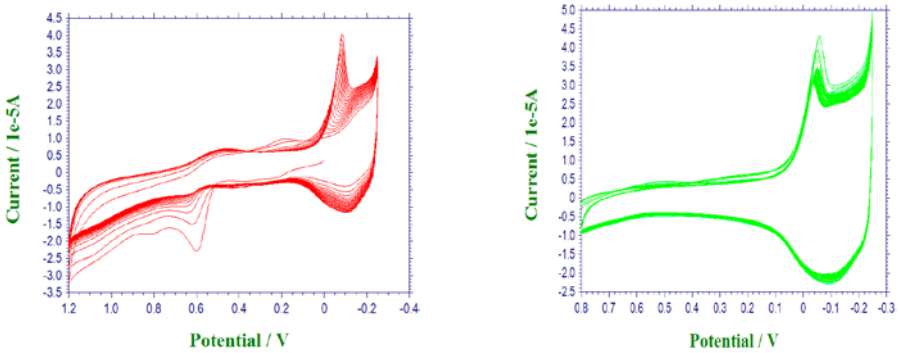


h

Şekil 4.4: 2,0 mM FMOPD'in 0,1 M H_2SO_4 çözeltisindeki çok döngülü voltamogramı. döngü sayısı: 40, (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 ve her kaplamanın karşısında o kaplamaya ait 0,1 M H_2SO_4 çözeltisindeki sürekli gerilim taramasıyla eldedilen voltamogramları v: 100mV/s,

4.2.1.1.4. Poli(FMOPD)'in elektrokimyasal kararlılığı

Çalışmanın bu kısmında 2,0 mM FMOPD'in 0,1 M H_2SO_4 çözeltisinde 100mV/s tarama hızında 40 segment potansiyodinamik elektropolimerizasyon tekniği ile elde edilen polimerin (Şekil 4.5a), elektrokimyasal kararlılığı belirlenmeye çalışılmıştır. Potansiyel aralığı -0,25 V ile 1,2 V olarak seçilmiştir. Bu aralıkta polimerin elektrokimyasal kararlılığı araştırılmış ve tarama hızının, Pt elektroda kaplanmış polimerin monomer içermeyen 0,1 M H_2SO_4 çözeltisindeki dönüşümlü voltamogramları incelenmiştir.



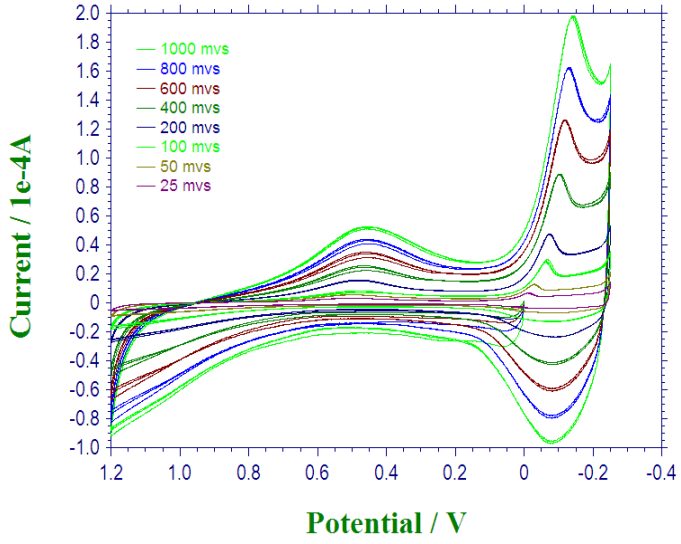
a b

Şekil 4.5: (a) 2,0 mM FMOPD'in 0,1 M H_2SO_4 çözeltisindeki çok döngülü voltamogramı. döngü sayısı: 40, v: 100 mV/s (b) 0,1 M H_2SO_4 çözeltisinde2,0 mM FMOPD'in potansiyodinamik elektropolimerizasyonu ile edlde edilen polimerin boş çözelti voltamogramı (v): 100mV/s, döngü sayısı : 160 segment

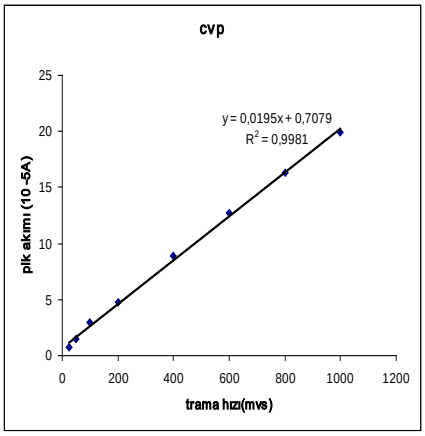
Monomer içermeyen boş çözelti voltamogramlarına bakıldığında oluşan polimer filminin elektroaktivitesinin gayet kararlı olduğu ve döngü sayısının artaması ile polimerin elektroaktivitesinde önemli değişimlerin olmadığı tespit edilmiştir (Şekil 4.5)

4.2.1.1.5. Poli(FMOPD)'in pik akımına gerilim tarama hızının etkisi

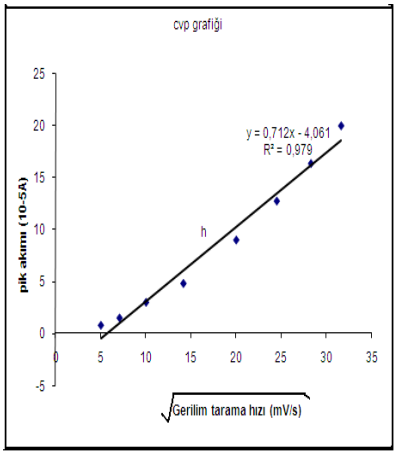
Optimum koşullarda Pt disk eletroda kaplnan polimerin monomer içermeyen 0,1 M H_2SO_4 çözetlsinde sürekli gerilim taraması ile elde edilen voltamogramları (Şekil 4.6.a) karşılaştırıldığında gerilim tarama hızına karşı katotdik pik akımı (Şekil 4.6.b) ve gerilim tarama hızının karekköüne karşı pik akım grafikleri (Şekil 4.6.c) çizildiğinde, gerilim tarama hızına karşı pik akımı grafiğinin daha doğrusal olduğu görülmektedir. Bu grafikler, ölçülen pik akımının elektrot yüzeninde kaplanan polimere ait olduğunu göstermektedir.



a



b



c

Şekil 4.6: (a) 2,0 mM FMOPD'in 0,1 M H_2SO_4 çözeltisinde potansiyodinamik elektropolimerizasyon ile kaplanan polimerin monomer içermen çözeltisinde farklı gerilim tarama hızlarında alınan voltamogramları (b) Gerilim tarama hızına karşı akım grafiği (c) Gerilim tarama hızının karekköüne karşı akım grafiği

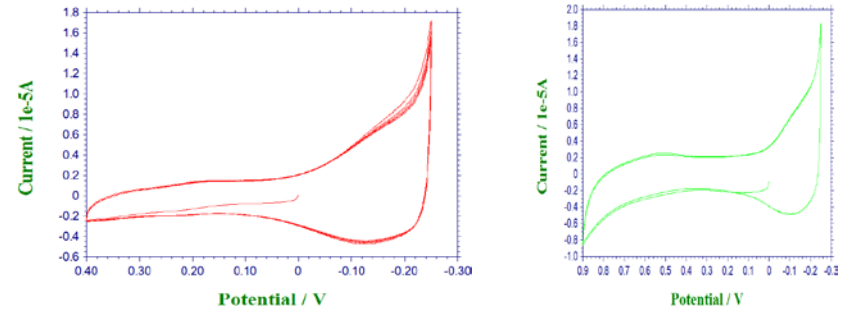
4.2.1.2. FMOPD'in $HClO_4$ ortamındaki potansiyodinamik elektropolimerizasyonu

Çalışmanın bu kısmında N-(Ferrosenilmetil)-o-fenilendiaminin (FMOPD) sürekli gerilim taraması ile elektrokimyasal davranışı Pt disk elektroda 0,10 M $HClO_4$ ortamında incelenmiştir. Öncelikli olarak elektrolit ortamında iyi bir kaplama elde etmek için ideal gerilim tarama aralığı, döngü sayısı ve tarama hızı belirlenmiştir. Bir sonraki aşamada ise en ideal şartlarda Pt disk elektroda kaplanan polimer filmlerinin boş çözelti voltamogramları için ideal potansiyel aralık, döngü sayısı ve tarama hızı koşulları belirlenmiştir. 0,10 M $HClO_4$ çözeltisi için negatif potasiyalde sınır -0.25V olarak belirlenmiştir. Daha negatif bölgelere gidildiğinde, elektrolit çözeltisinden hidrojen gazı çıkışı gözlenmiştir.

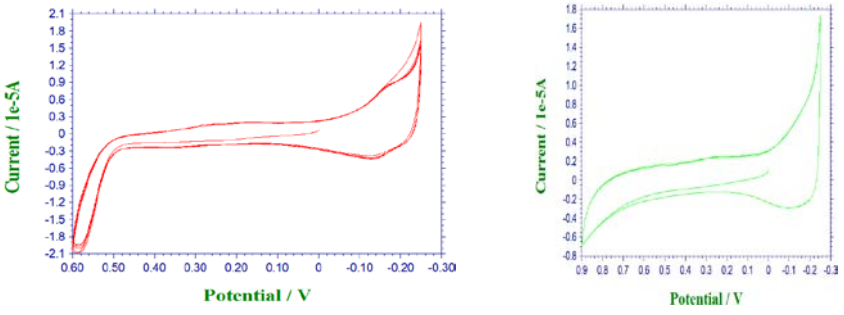
4.2.1.2.1. FMOPD'in $HClO_4$ ortamındaki potansiyodinamik elektropolimerizasyonuna gerilim tarama aralığın etkisi

FMOPD'ın sürekli gerilim taraması ile elektropolimerizasyonunda en ideal gerilim tarama aralığı belirlenmeye çalışılmıştır. Bu çalışmalarda gerilim tarama hızı

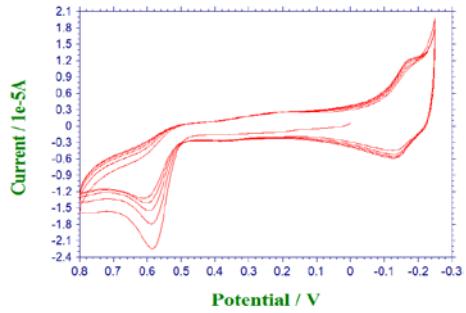
100 mV/s olarak seçilmiştir. FMOPD'ın dönüşümlü voltamogramında potansiyel gözlenen her bir yükseltgenme pik gerilimi ötesinden olacak şekilde değiştirilmiştir. Bu amaçla +0,40 V ile -0,25 V; +0,60 V ile -0,25V; +0,80 V ile -0,25 V; +0, 9 V ile -0,25 V ;+1,0 V ile -0,25 V; +1,10 V ile -0,25 V; +1,20 V ile -0,25 V; +1,30 V ile -0,25 V; +1,40 V ile -0,25 V ve +1,50 V ile -0,25 V arasında değişen gerilim aralıklarında çok döngülü dönüşümlü voltamogramlar alınarak elektropolimerizasyonlar gerçekleştirilmiştir. Her bir potansiyel aralıkta, Pt disk elektrot üzerine kaplanan polimerin boş çözelti voltamogramları kaydedilmiştir. FMOPD'in -0,25 V ile 0,4 V; potansiyel aralığında yapılan sürekli gerilim taraması ile elde edilen voltamogram incelendiğinde FMOPD'e ait indirgenme piki ve Pt disk elektrot üzerinde bir film oluşumu gözlenmemiştir. Potansiyel aralığın -0,25 V ile +0,60 V arası olduğu koşulda yapılan sürekli gerilim taraması ile FMOPD e ait katotik indirgenme piki gözlenmiştir. Bu voltamogramda okunan pik akım şiddeti 0,012 mA ve pik potansiyeli ise -0,014 V olarak ölçülmüştür. -0,25 V ile 1,3 V aralığında sürekli gerilim taraması ile elde edilen voltamogramda pik akımı 0,014 mA ve pik potansiyeli -0,014 V; -0,2 V ile 1,4 V aralığında sürekli gerilim taraması ile elde edilen voltamogramda pik akımı 0,022 mA ve pik potansiyeli -0,14 V ve -0,2 V ile 1,5 V aralığında sürekli gerilim taraması ile elde edilen voltamogramda pik akımı 0,026 mA ve pik potansiyeli -0,18 V olarak ölçülmüştür (Şekil 4.7).

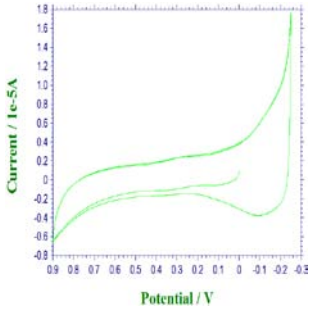


a

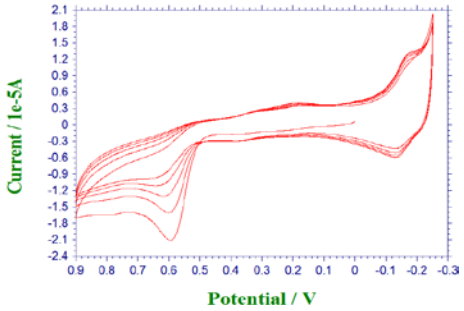


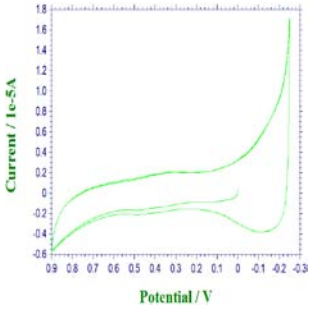
b


Current / 1e-5A
Potential / V

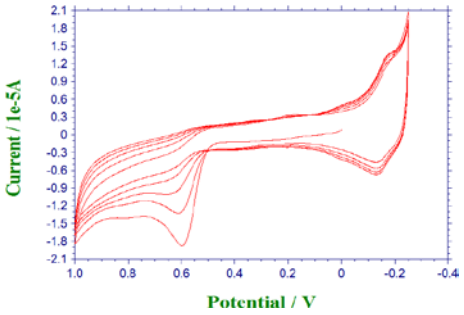

Current / 1e-5A
Potential / V

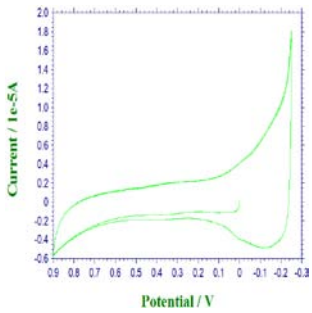
c


Current / 1e-5A
Potential / V

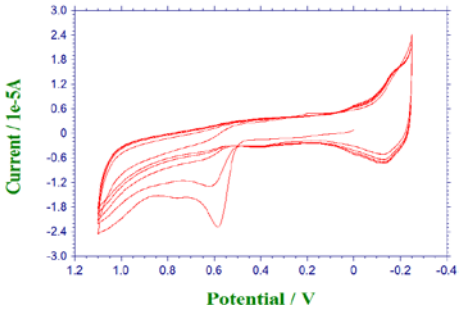

Current / 1e-5A
Potential / V

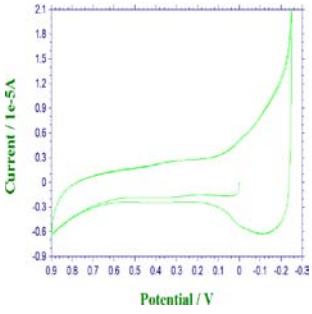
d


Current / 1e-5A
Potential / V

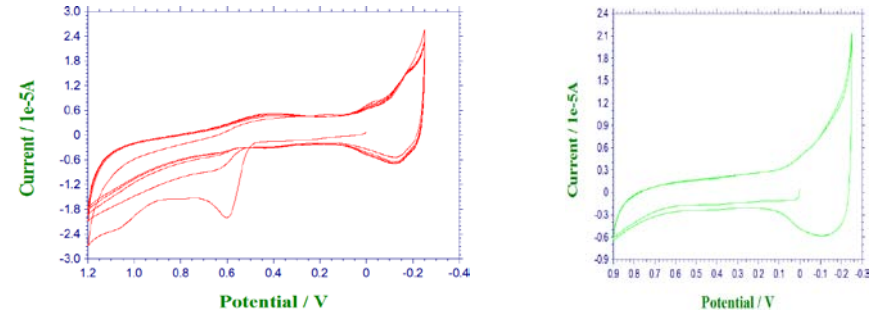

Current / 1e-5A
Potential / V

e

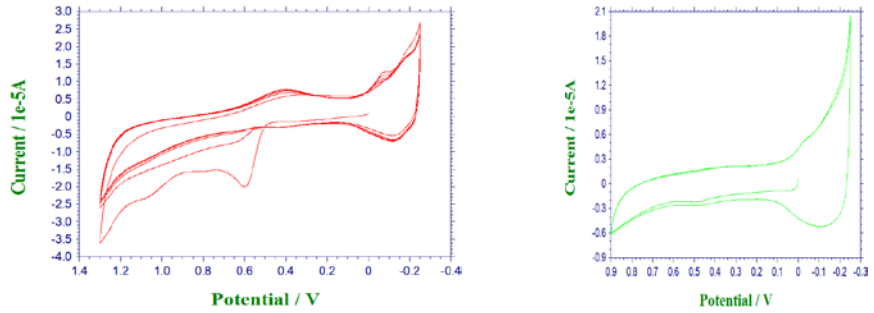

Current / 1e-5A
Potential / V


Current / 1e-5A
Potential / V

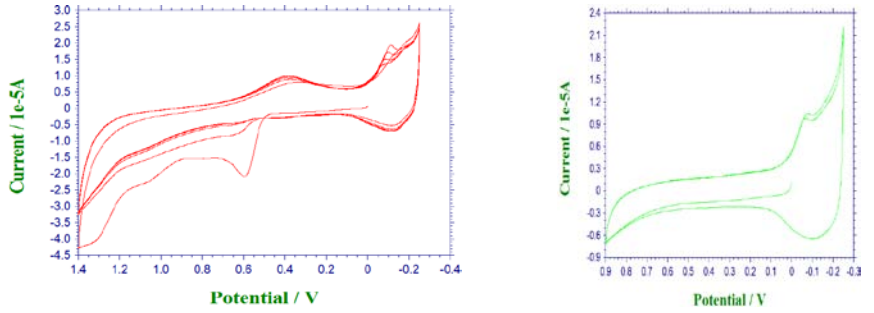
f



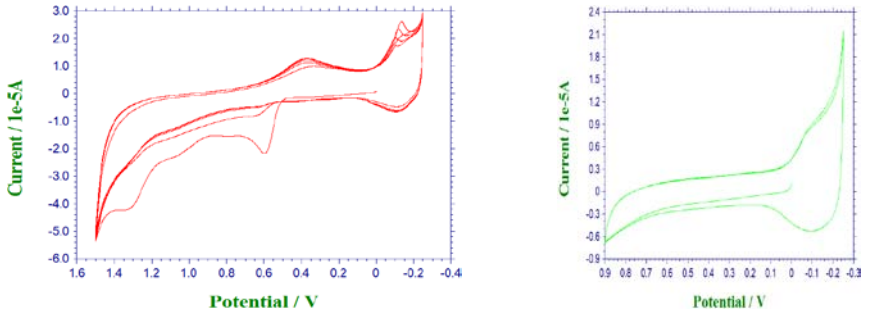
g



h



1



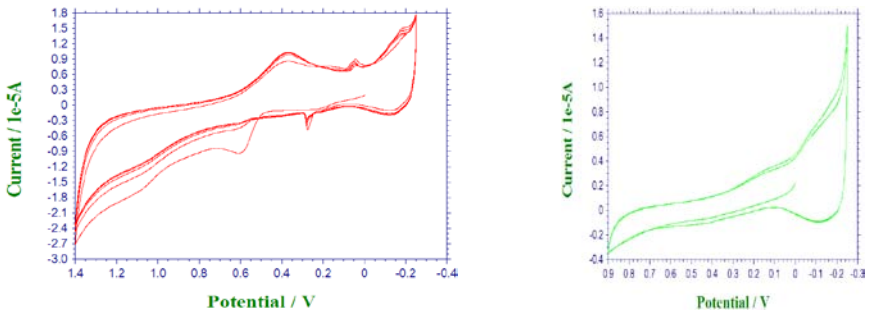
j

Şekil 4.7: 2,0 mM FMOPD'in 0,1 M $HClO_4$ çözeltisindeki çok döngülü voltamogramı. v: 100mV/s, döngü sayısı:10, kaplama potansiyel aralığı, (a): -0,25 V ile 0,4 V, (b): -0,25 V ile 0,6 V, (c) : -0,25 V ile 0,8 V, (d) : -0,25 V ile 1,0 V, (e) : -0,25 V ile 1,2 V, (f) : -0,25 V ile 1,3 V, (g) : -200 ile 1600 mV ve her kaplamanın karşısında o kaplamaya ait 0,1 M $HClO_4$ çözeltisindeki sürekli gerilim taramasıyla kayıt edilen voltamogram v: 100mV/s,

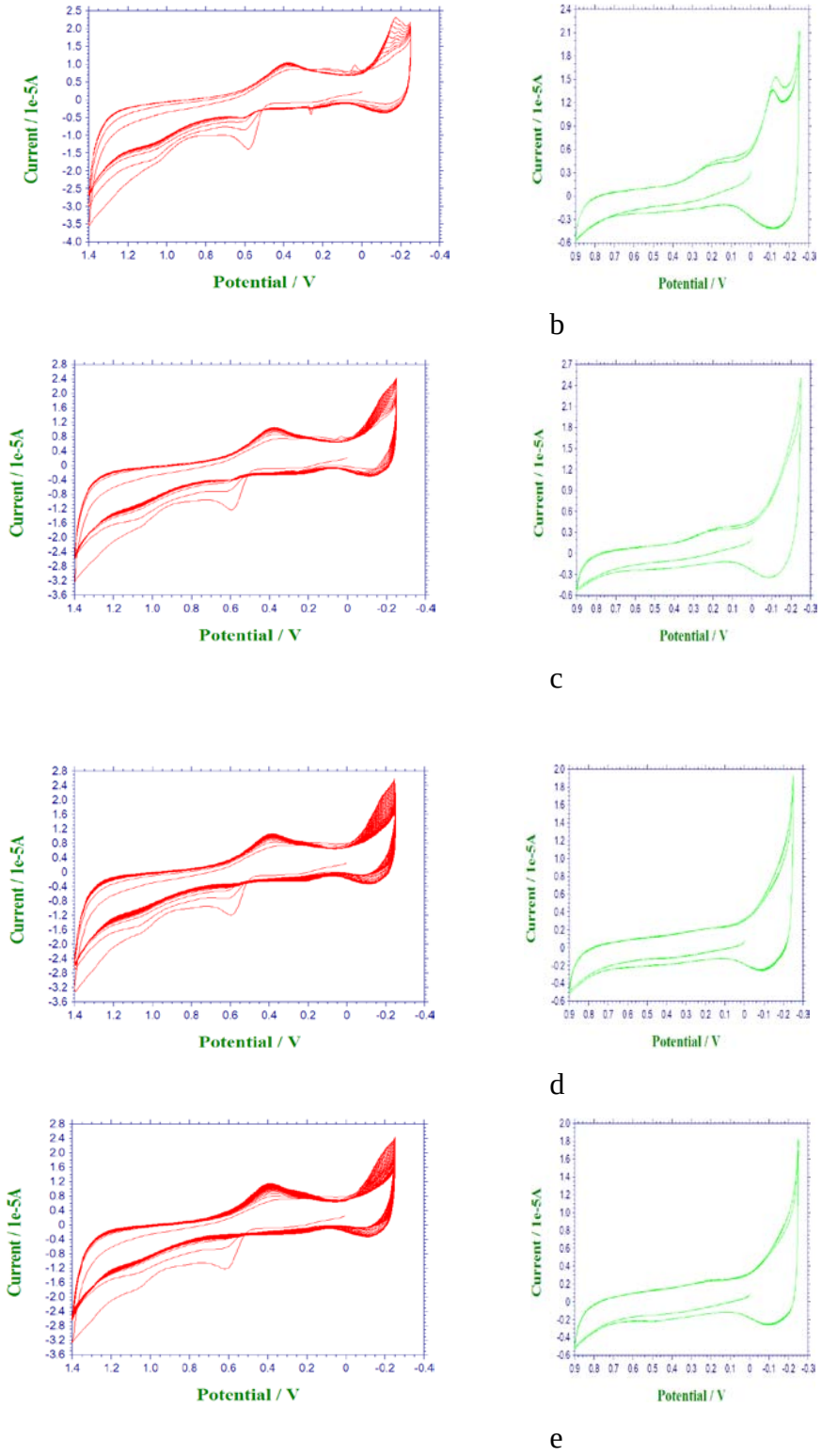
Pozitif bölgede potansiyel aralık genişletilmeye devam edildikçe pik akımlarında artış ve katodik pik potansiyelinde ise negatif bölgeye doğru bir kayma tespit edilmiştir (Şekil 4.7). Sürekli gerilim taraması ile pik akımlarında gözlenen artış elektropolimerizasyonun gerçekleştiğini göstermektedir. $HClO_4$ ortamında FMOPD'in indirgenmesine ait pik -0,0187 V ile -0,05 V potansiyelde gözlenmiştir. Elde edilen tüm polimerlerin boş çözelti voltamogramlarına göre bir karşılaştırma yapıldığında elektrokimyasal olarak en aktif polimerin -0,25 V ile 1,4 V aralığında kaplanan polimer olduğu görülmektedir. Potansiyel aralaık pozitif değerlere doğru genişledikçe polimerin elektroaktivitesi azalmalar ve 1,5 V daha büyük potansiyellerde ise elektropolimerizasyonun gerçekleşmediği görülmüştür.

4.2.1.2.2. FMOPD'in $HClO_4$ ortamındaki potansiyodinamik elektropolimerizasyonuna döngü sayısının etkisi

Çalışmanın bu bölümünde döngü sayısının potansiyodinamik elektropolimerizasyon üzerine etkisi incelenmiştir. Döngü sayısını artmasıyla pik akımlarında artış görülmektedir. Döngü sayısındaki artışın devam etmesi polimer filmi elektrot yüzeyinde büyümekte olduğunu göstermektedir. Film kalınlığının artamsı ile elektron aktarınında difüzyon problemleri ortaya çıkmaktadir. Elektron aktarımındaki güçlüklerden dolayı bir direnç oluşmakta ve pik potansiyelinde negatif bölgeye doğru kaymalar gözlenmektedir (Şekil 4.8). Pt disk eletroda faklı döngü sayısında potansiyodinamik elektroplimerizasyonu ile kaplanmış polimerlerin monomer içermeyen voltamogramlarına bakıldığında elektroaktivitesi en yüksek olan polimerin 20 döngü kaplanan polimer olduğu görülmektedir (Şekil 4.8.b).



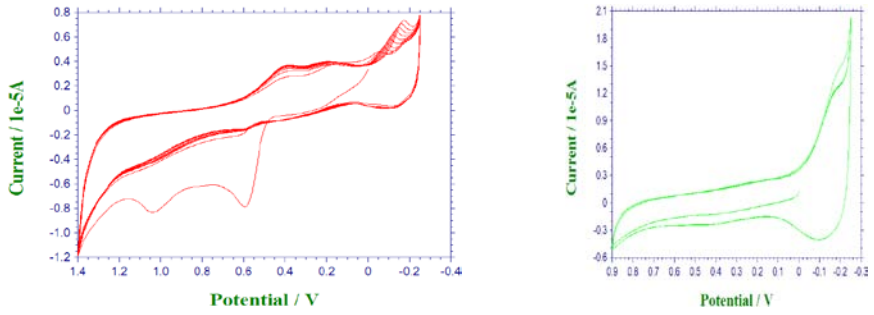
a



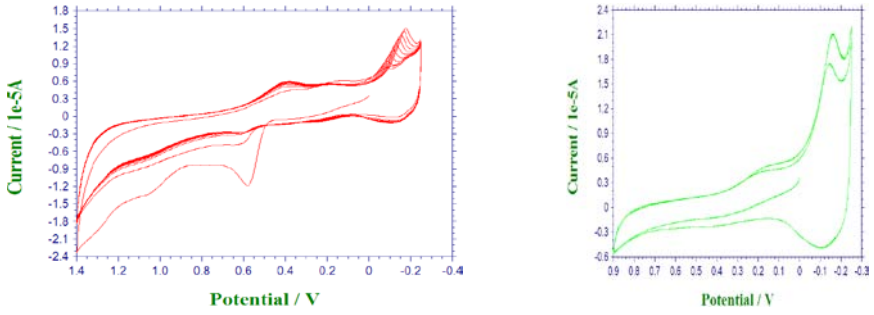
Şekil 4.8: 2,0 mM FMOPD'in 0,1 M $HClO_4$ çözeltisindeki çok döngülü voltamogramı. v: 100mV/s döngü sayısı: (a): 10, (b): 20, (c): 40, (d): 60, (e): 80, ve her kaplamanın karşısında o kaplamaya ait 0,1 M $HClO_4$ çözeltisindeki sürekli gerilim taramasıyla eldedilen voltamogramları v: 100mV/s

4.2.1.2.3. FMOPD'in $HClO_4$ ortamındaki potansiyodinamik elektropolimerizasyonuna gerilim tarama hızının etkisi

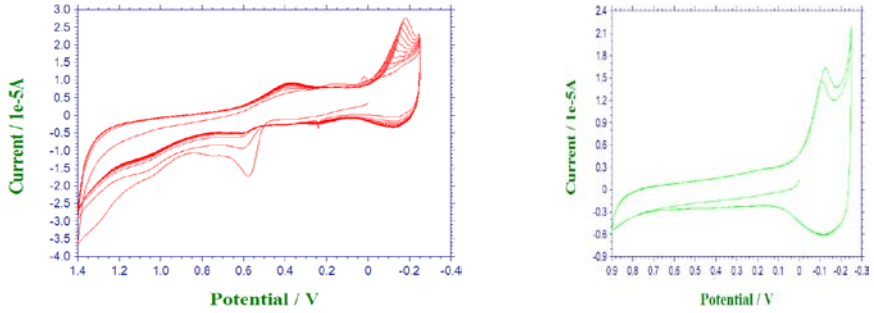
Bu çalışmada 2,0 mM FMOPD'in 0,1 M $HClO_4$ çözeltisinde sürekli gerilim taraması ile elektropolimerizasyonuna gerilim tarama hızının etkisini araştırmak için elektropolimerizasyon sırasında kullanılan gerilim tarama aralığı +1,40 V ile -0,25 V, döngü sayısı 20 olarak sabit tutulmuş ve gerilim tarama hızları değiştirilmiştir. Farklı gerilim tarama hızlarındaki elektropolimerizasyonlara ait çok döngülü dönüşümlü voltamogramlar Şekil 4.9'da verilmiştir. Bu voltamogramlardan da görüleceği gibi elektropolimerizasyon sırasında kullanılan gerilim tarama hızının artması ile pik akımlarında artış paralel olduğu görülmüştür. Monomer içermeyen boş çözelti voltomogramları karşılaştırıldığında, 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. Farklı gerilim tarama hızlarındaki elektropolimerizasyon ile kaplanan Pt disk elektrotların boş çözelti voltamogramları da Şekil 4.9.'da verilmiştir.



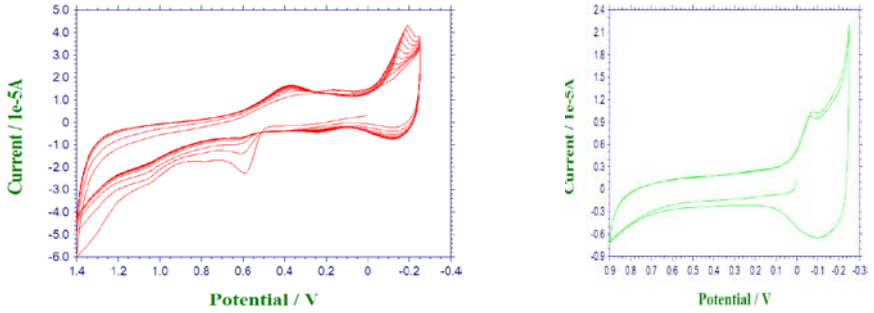
a



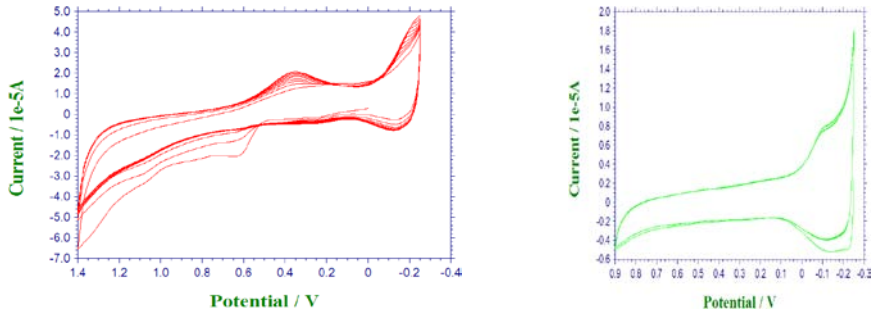
b


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

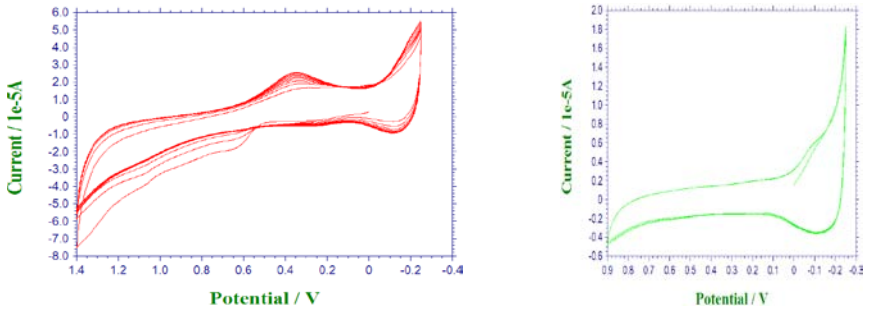
c


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

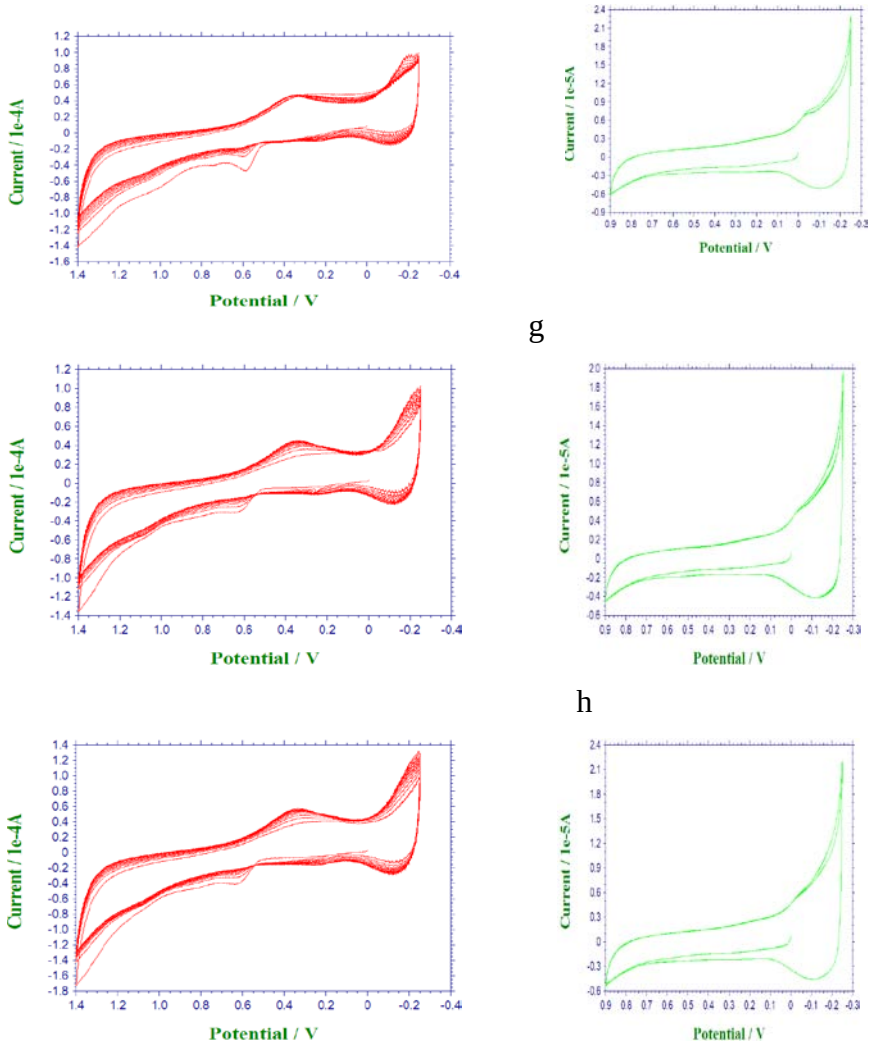
d


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

e


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

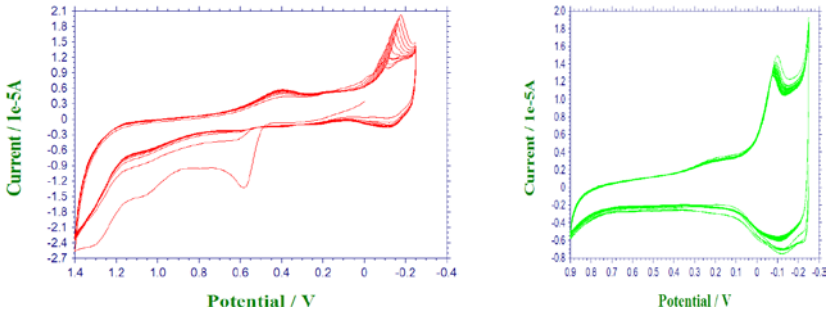
f



Şekil 4.9: 2,0 mM FMOPD'in 0,1 M $HClO_4$ çözeltisindeki çok döngülü voltamogramı. döngü sayısı: 40, v: (a): 25 mV/s, (b): 50 mV/s, (c): 100 mV/s, (d): 200 mV/s, (e): 300 mV/s, (f): 400 mV/s, (g): 600 mV/s, (h):800 mV/s, (ı): 1000mV/s ve her kaplamanın karşısında o kaplamaya ait 0,1 M $HClO_4$ çözeltisindeki sürekli gerilim taramasıyla eldedilen voltamogramları v: 100mV/s, döngü sayısı: 10

4.2.1.2.4. Poli(FMOPD)'in elektrokimyasal kararlılığı

Çalışmanın bu kısmında 2,0 mM FMOPD'in 0,1 M $HClO_4$ çözeltisinde 50 mV/s tarama hızında 10 döngü sürekli gerilim taraması ile elektropolimerizasyonu gerçekleştirilen polimerin, elektroaktivitesinin en uygun olduğu şartlar belirlenmeye çalışılmıştır. Potansiyel aralık -0,25 V ile 1,4 V olarak seçilmiştir. Bu aralıkta polimerin elektrokimyasal kararlılığı araştırılmış ve tarama hızının, Pt elektroda kaplanmış polimerin monomer içermeyen 0,1 M $HClO_4$ çözeltisindeki dönüşümlü voltamogramları üzerindeki etkisi araştırılmıştır.



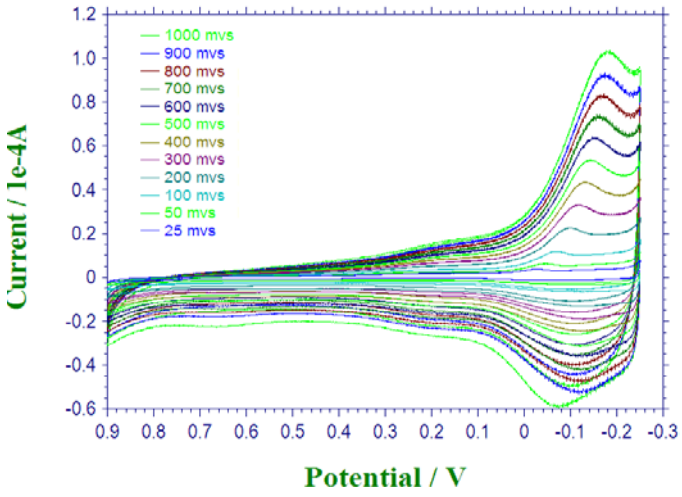
a b

Şekil 4.10: (a) 2,0 mM FMOPD'in 0,1 M $HClO_4$ çözeltisindeki çok döngülü voltamogramı. döngü sayısı: 40, v: 50 mV/s (b)2,0 mM FMOPD'in 0,1 M $HClO_4$ çözeltisindeki çok döngülü voltamogramı, v: 50 mV/s ;döngü sayısı: 40 segment sürekli gerilim taraması ile Pt elektroda kaplanan polimerin (Şekil 3) boş çözelti voltamogramları ; döngü sayısı: 40

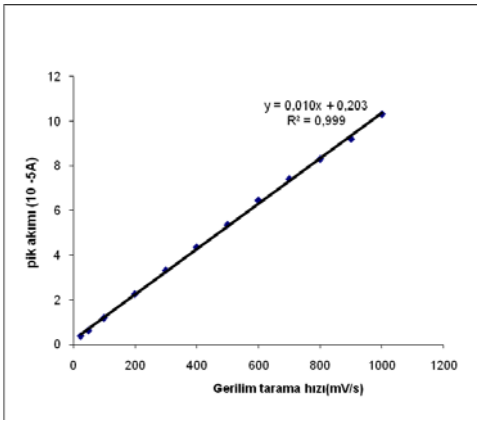
Şekil 4.10' da 0,1 M $HClO_4$ ortamında optimum koşullarda Pt disk elektroda kaplanan polimerin monomer içermeyen 0,1 M $HClO_4$ ortamında sürekli gerilim taraması ile elde edilen voltamogramlarına baktığımızda döngü sayısının artması ile polimerin elektroaktivitesinde bir değişim gözlenmemiştir.

4.2.1.2.5. Poli(FMOPD)'in elektroaktivitesine gerilim tarama hızının etkisi

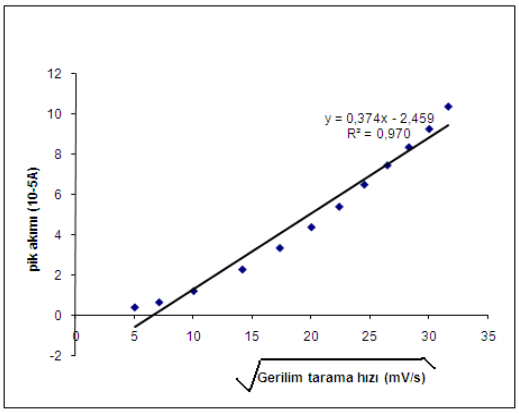
Optimum koşullarda Pt disk eletroda kaplanan polimerin monomer içermeyen 0,1 M $HClO_4$ çözetlsinde sürekli gerilim taraması ile elde edilen voltamogramları (Şekil 4.11.a) karşılaştırıldığında gerilim tarama hızına karşı katotdik pik akımı (Şekil 4.11.b) ve gerilim tarama hızının karekköüne karşı pik akım grafikleri (Şekil 4.11.c) çizildiğinde, gerilim tarama hızına karşı pik akımı grafiğinin daha doğrusal olduğu görülmektedir. Bu grafikler, ölçülen pik akımının elektrot yüzeninde kaplanan polimere ait olduğunu göstermektedir.



a



b



c

Şekil 4.11: 2,0 mM FMOPD'in 0,1 M $HClO_4$ çözeltisindeki çok döngülü voltamogramı, v: 100 mV/s ; segment sürekli gerilim taraması ile Pt elektroda kaplanan polimerin (Şekil 4.12) boş çözelti voltamogramları; döngü sayısı: 2 seg, tarama hızı (mV/s) (a): farklı gerilim tarama hızlarında elde edilen monomer içermeyen voltamogramlarının çakıştırılması ile elde edilen grafik (b): gerilim tarama hızına karşı katotdik pik akımı (c): gerilim tarama hızının karekökünе karşı pik akım grafiği

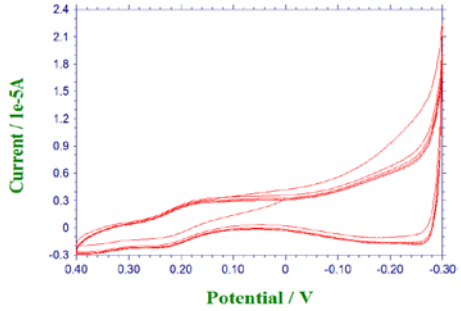
4.2.1.3. FMOPD'in H_3PO_4 ortamındaki potansiyodinamik elektropolimerizasyonu

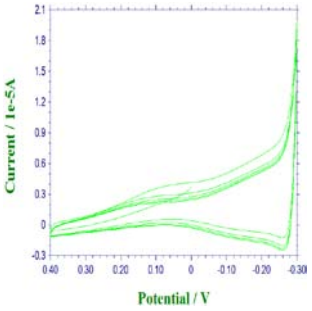
Çalışmanın bu kısmında N-(Ferrosenilmetil)-o-fenilendiaminin (FMOPD) sürekli gerilim taraması ile elektrokimyasal davranışı Pt disk elektroda 0,10 M H_3PO_4 ortamında incelenmiştir. Öncelikli olarak iyi bir kaplama elde etmek için ideal gerilim tarama aralığı, döngü sayısı ve tarama hızı belirlenmiştir. Bir sonraki aşamada ise en ideal şartlarda Pt disk elektroda kaplanan polimer filmlerinin boş çözelti

voltamogramları için ideal potansiyel aralık, döngü sayısı ve tarama hızı koşulları belirlenmesine çalışılmıştır.

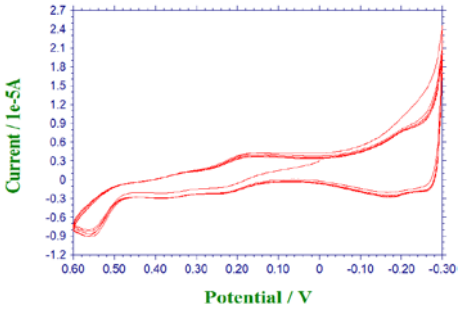
4.2.1.3.1. FMOPD'in H_3PO_4 ortamındaki potansiyodinamik elektropolimerizasyonuna gerilim tarama etkisi

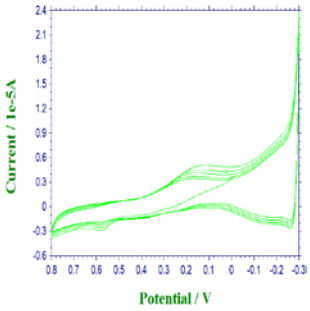
2,0 mM FMOPD'ın 0,1 M H_3PO_4 çözeltisinde sürekli gerilim taraması ile elektropolimerizasyonunda en ideal gerilim tarama aralığı belirlenmeye çalışılmıştır. Bu çalışmalarda gerilim tarama hızı 100 mV/s olarak seçilmiştir. FMOPD'ın dönüşümlü voltamogramında potansiyel gözlenen her bir yükseltgenme pik gerilimi ötesinden olacak şekilde değiştirilmiştir. Bu amaçla +0,40 V ile -0,30 V; +0,60 V ile -0,30 V; +0,80 V ile -0,30 V; +1, 0 V ile -0,30 V ;+1,20 V ile -0,20 V; +1,40 V ile -0,20 V ve +1,60 V ile -0,30 V arasında değişen gerilim aralıklarında çok döngülü dönüşümlü voltamogramlar alınarak elektropolimerizasyonlar gerçekleştirilmiştir. Her bir potansiyel aralıkta, Pt disk elektrot üzerine kaplanan polimerin boş çözelti voltamogramları kaydedilmiştir. FMOPD'in -0,3 V ile 0,4 V potansiyel aralığında yapılan sürekli gerilim taraması ile elde edilen voltamogram incelendiğinde FMOPD'e ait indirgenme piki ve Pt disk elektrot üzerinde bir film oluşumu gözlenmemiştir. Potansiyel aralığın -0,30 V ile +0,80 V arası olduğu koşulda yapılan sürekli gerilim taraması ile FMOPD'e ait katotik indirgenme piki gözlenmiştir. Bu voltamogramda okunan pik akımı şiddeti 0,0095 mA ve pik potansiyeli ise -0,2 V olarak ölçülmüştür. -0,3 V ile 1,2 V aralığında sürekli gerilim taraması ile elde edilen voltamogramda pik akımı 0,0125 mA ve pik potansiyeli -0,02 V; -0,2 V ile 1,4 V aralığında sürekli gerilim taraması ile elde edilen voltamogramda pik akımı 0,013 mA ve pik potansiyeli -0,25 V ve -0,2 V ile 1,6 V aralığında sürekli gerilim taraması ile elde edilen voltamogramda pik akımı 0,020 mA ve pik potansiyeli -0,28 V olarak ölçülmüştür (4.12).


Current / 1e-5A
Potential / V

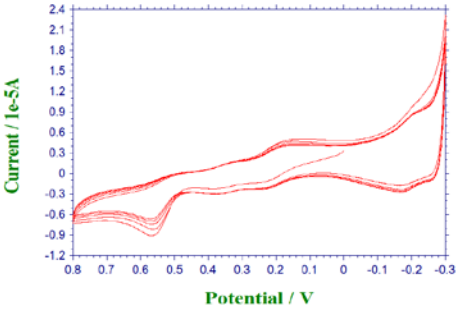

Current / 1e-5A
Potential / V

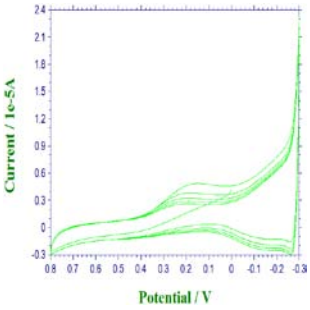
a


Current / 1e-5A
Potential / V

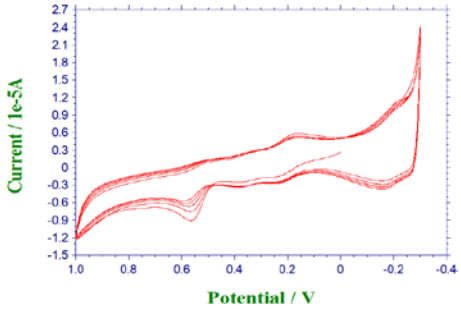

Current / 1e-5A
Potential / V

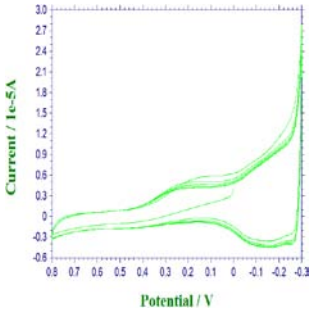
b


Current / 1e-5A
Potential / V

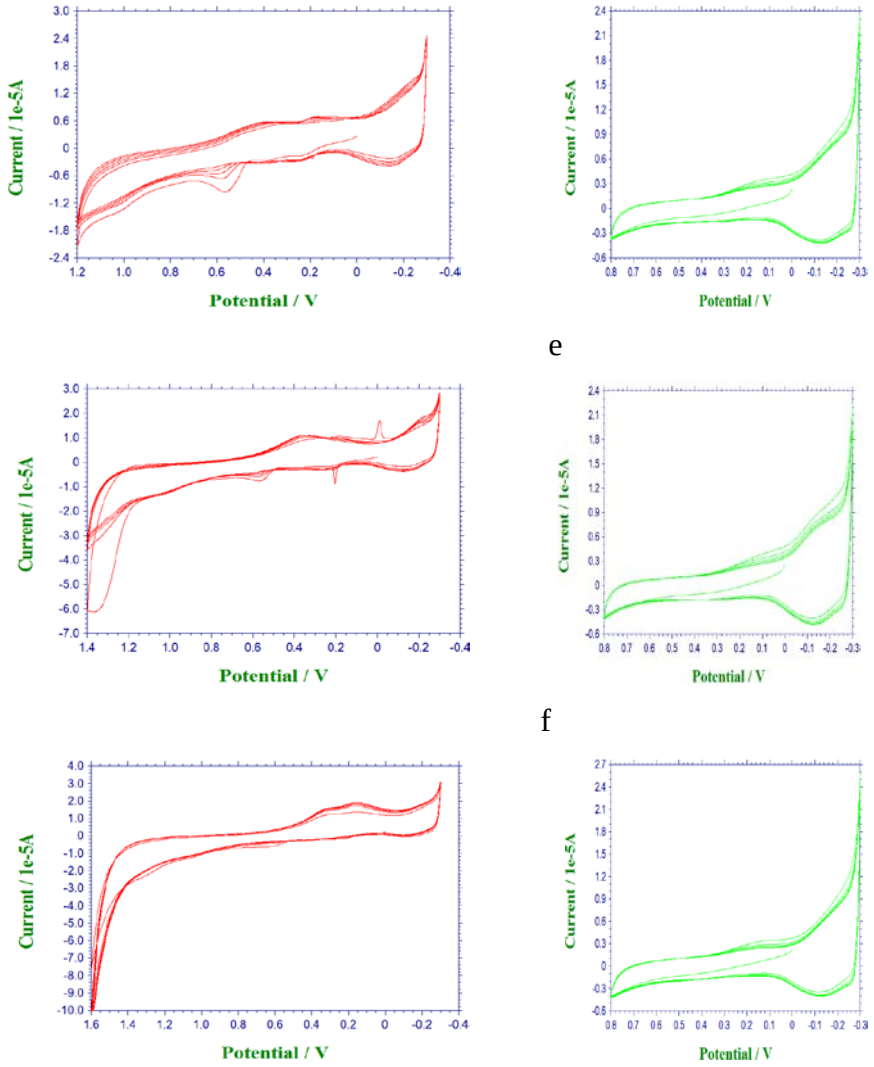

Current / 1e-5A
Potential / V

c


Current / 1e-5A
Potential / V


Current / 1e-5A
Potential / V

d



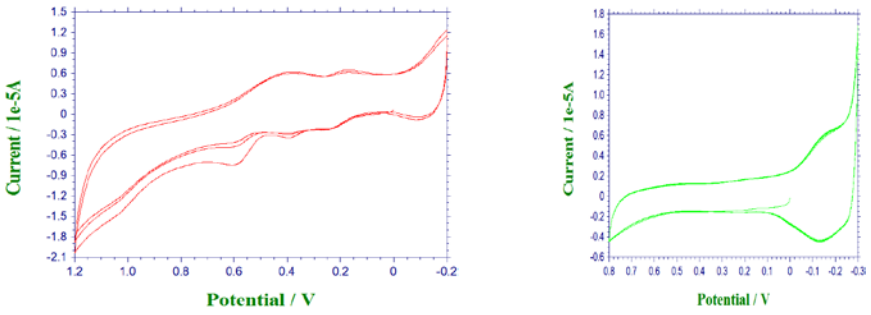
Şekil 4.12: 2,0 mM FMOPD'in 0,1 M H_3PO_4 çözeltisindeki çok döngülü voltamogramı. v: 100mV/s, döngü sayısı:10, kaplama potansiyel aralığı, (a): -0,3 V ile 0,4 V, (b): -0,3 V ile 0,60 V, (c) : -0,20 V ile 0,80 V, (d) : -0,20 V ile 1,0 V, (e) : -0,20 V ile 1,2 V, (f) : -0,20 V ile 1,30 V, (g) : -0,2 V ile 1,6 V ve her kaplamanın karşısında o kaplamaya ait 0,1 M H_3PO_4 çözeltisindeki sürekli gerilim taramasıyla eldedilen voltamogramları v: 100mV/s, döngü sayısı: 10

Pozitif bölgede potansiyel aralık genişletilmeye devam edildikçe pik akımlarında artış ve katodik pik potansiyelinde ise negatif bölgeye doğru bir kayma tespit edilmiştir (Şekil 4.12). Sürekli gerilim taraması ile pik akımlarında gözlenen artış elektropolimerizasyonun gerçekleştiğini göstermektedir. H_3PO_4 ortamında FMOPD'in indirgenmesine ait pik -0,0187 V ile -0,05 V potansiyelde gözlenmiştir. Elde edilen tüm polimerlerin boş çözelti voltamogramlarına göre bir karşılaştırma

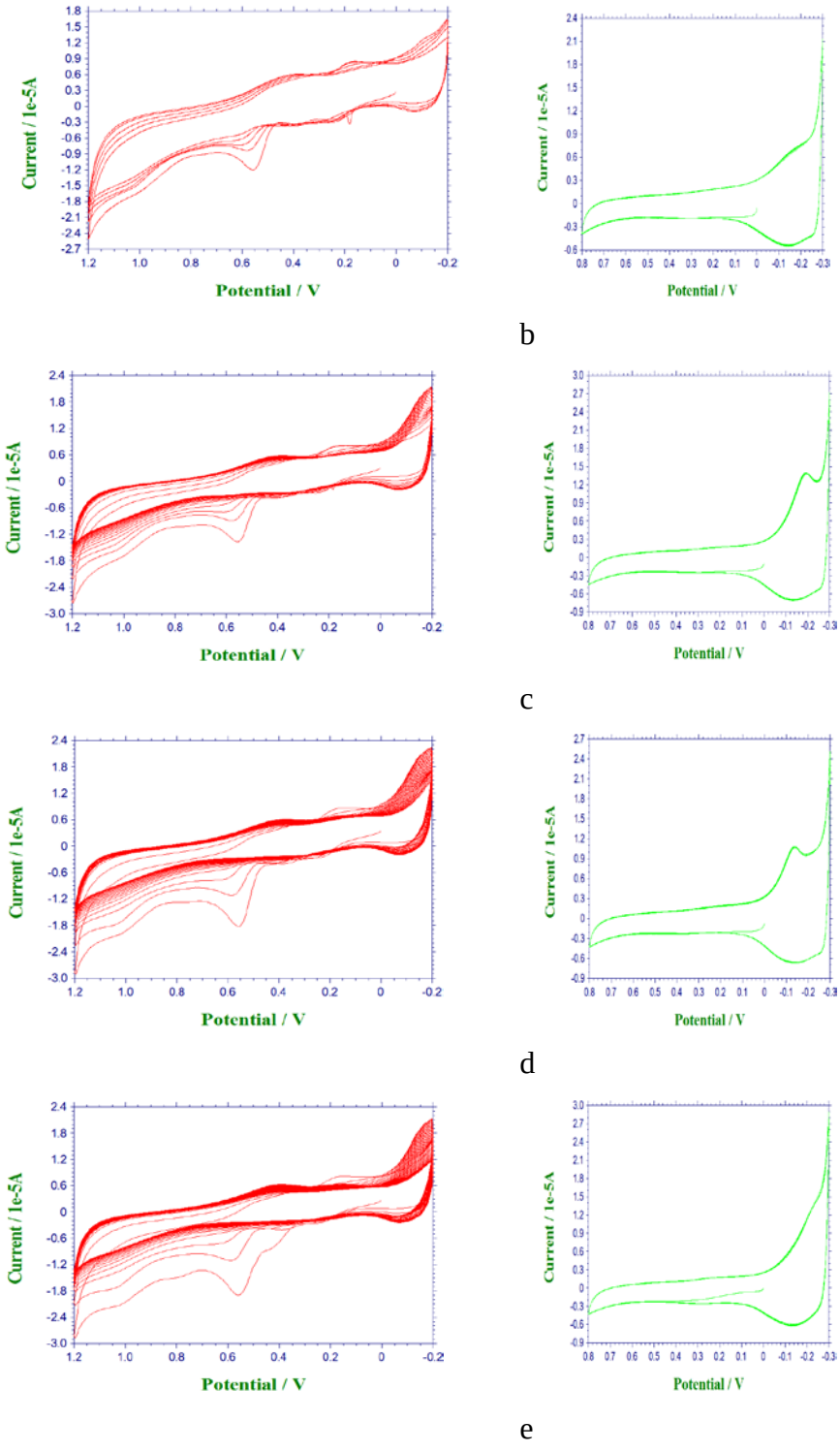
yapıldığında elektrokimyasal olarak en aktif polimerin -0,2 V ile 1,2 V aralığında kaplanan polimer olduğu görülmektedir. Potansiyel aralaık pozitif değerlere doğru genişledikçe polimerin elektroaktivitesi azalmalar ve 1,6 V daha büyük potansiyellerde ise elektropolimerizasyonun gerçekleşmediği görülmüştür.

4.2.1.3.2. FMOPD'in H_3PO_4 ortamındaki potansiyodinamik elektropolimerizasyonuna döngü sayısının etkisi

Bir sonraki aşamada döngü sayısının elektropolimerizasyon üzerine etkisi incelenmiştir. Döngü sayısını artmasıyla pik akımlarında artış görülmektedir. Döngü sayısındaki artışın devam etmesi polimer filmi elektrot yüzeyinde büyüdüğünü göstermektedir. Film kalınlığının artamsı ile elektron aktarınında difüzyon problemleri ortaya çıkmaktadır. Elektron aktarımındaki güçlüklerden dolayı bir direnç oluşmakta ve pik potansiyelinde negatif bölgeye doğru kaymalar gözlenmektedir (Şekil 4.13). 5 ve 10 döngü kaplamalarda pik potansiyeli -0,05 V civarında iken 80 döngüde 0,19 V olarak ölçülmüştür. Pt disk eletroda faklı döngü sayısında potansiyodinamik elektroplimerizasyonu ile kaplanmış polimerlerin monomer içermeyen voltamogramlarına bakıldığında elektroaktivitesi en yüksek olan polimerin 40 döngü kaplanan polimer olduğu görülmektedir (Şekil 4.13.f).



a

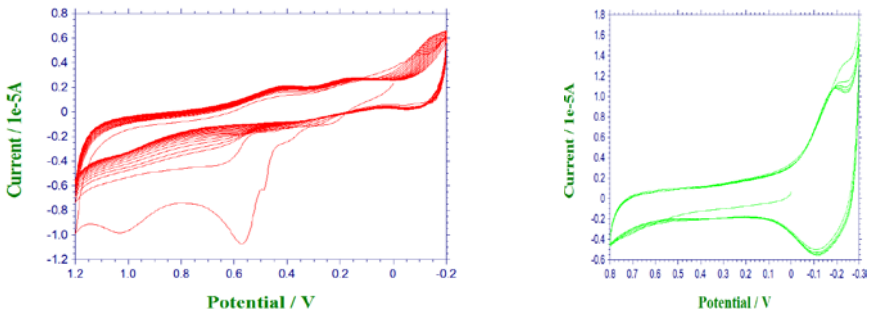


Şekil 4.13: 2,0 mM FMOPD'in 0,1 M H_3PO_4 çözeltisindeki çok döngülü voltamogramı. v: 100mV/s döngü sayısı: (a): 5, (b): 10, (c): 20, (d): 40, (e): 60 ve her kaplamanın karşısında o kaplamaya ait 0,1 M H_2SO_4 çözeltisindeki sürekli gerilim taramasıyla kayıt edilen voltamogramları v: 100mV/s, döngü sayısı: 6

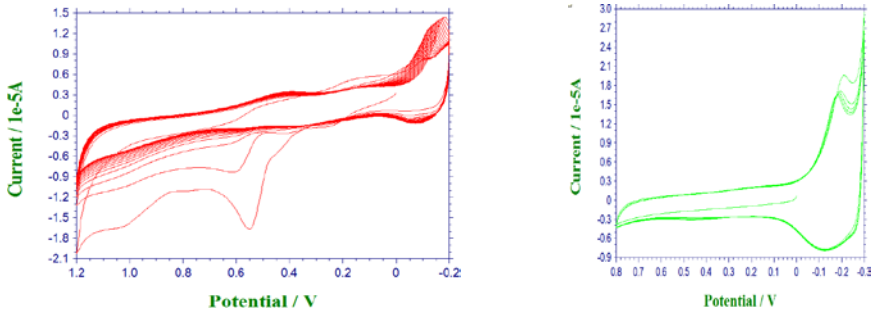
Önceki sayfadaki grafiklerde de görüldüğü üzere döngü sayısının artmasıyla pik akımında artış olmuştur ve pik potansiyelinde de negatif bölgeye doğru bir kayma gözlenmiştir.

4.2.1.3.3. FMOPD'in H_3PO_4 ortamındaki potansiyodinamik elektropolimerizasyonuna gerilim tarama hızının etkisi

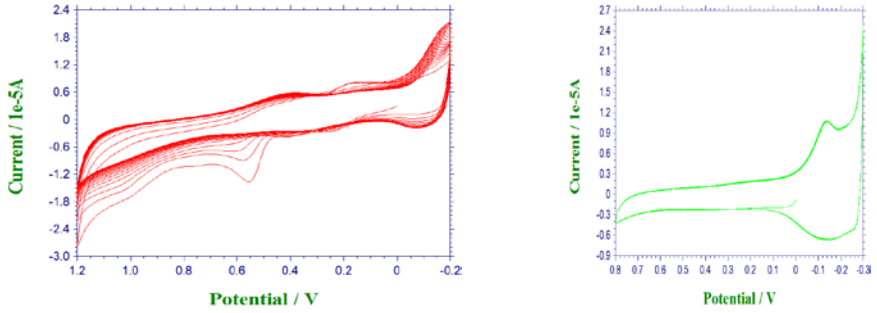
Bu çalışmada 2,0 mM FMOPD'in 0,1 M H_3PO_4 çözeltisinde sürekli gerilim taraması ile elektropolimerizasyonuna gerilim tarama hızının etkisini araştırmak için elektropolimerizasyon sırasında kullanılan gerilim tarama aralığı +1,20 V ile -0,20 V, döngü sayısı 40 olarak sabit tutulmuş ve gerilim tarama hızları değiştirilmiştir. Farklı gerilim tarama hızlarındaki elektropolimerizasyonlara ait çok döngülü dönüşümlü voltamogramlar Şekil 4.14'da verilmiştir. Bu voltamogramlardan da görüleceği gibi elektropolimerizasyon sırasında kullanılan gerilim tarama hızının artması ile pik akımlarında artış bir birlerine parallel olduğu görülmüştür. Monomer içermeyen boş çözelti voltomogramları karşılaştırıldığında, 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 50 mV/s gerilim tarama hızı ile elde edildiği, gerilim tarama hızının artması ile kaplanmış elektrot renginin giderek açıldığı (daha ince film) gözlenmiştir. Farklı gerilim tarama hızlarındaki elektropolimerizasyon ile kaplanan Pt disk elektrotların boş çözelti voltamogramları da Şekil 4.14.'te verilmiştir.



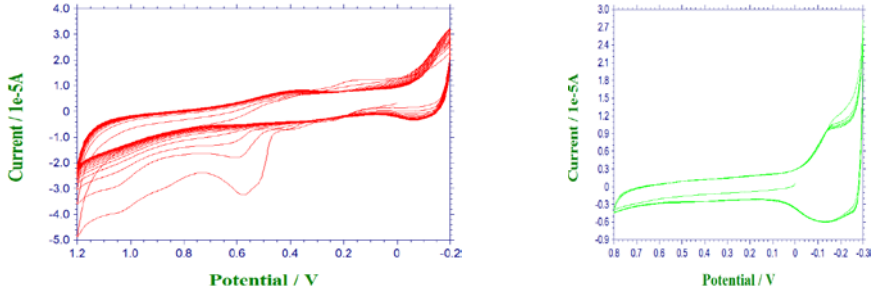
a


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

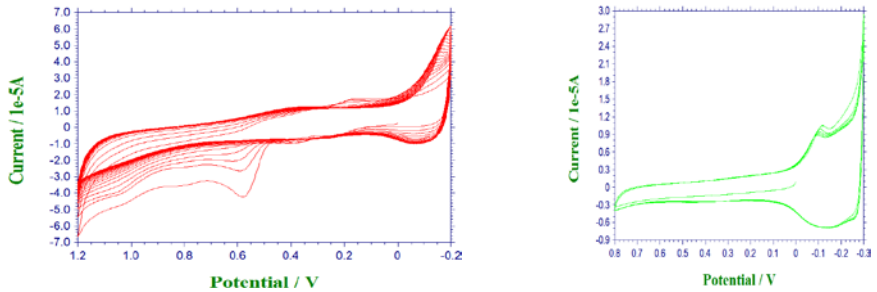
b


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

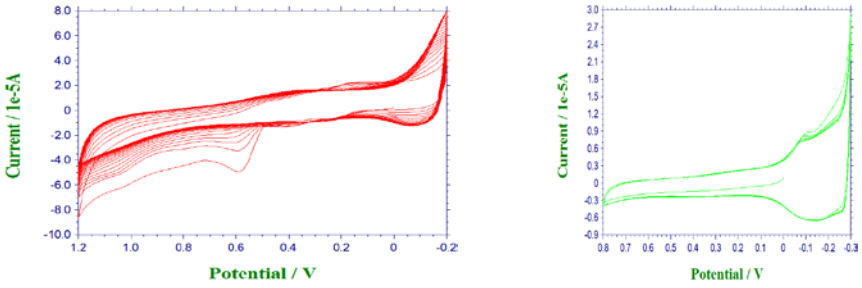
c


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

d


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

e

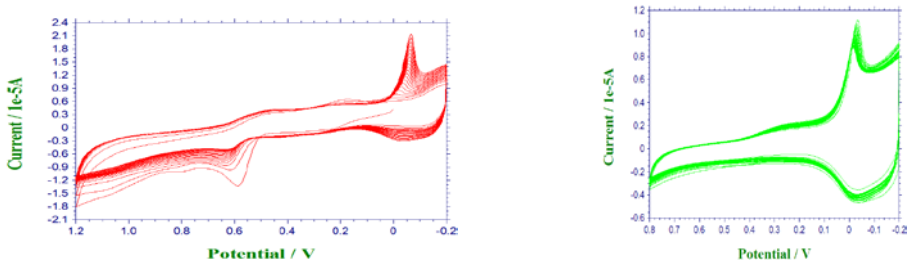


f

Şekil 4.14: 2,0 mM FMOPD'in 0,1 M H_3PO_4 çözeltisindeki çok döngülü voltamogramı. döngü sayısı: 40, v: (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 ve her kaplamanın karşısında o kaplamaya ait 0,1 M H_3PO_4 çözeltisindeki sürekli gerilim taramasıyla kayıt edilen voltamogramların görülmektedir v: 100mV/s,

4.2.1.3.4 Poli(FMOPD)'in elektrokimyasal kararlılığı

Çalışmanın bu kısmında 2,0 mM FMOPD'in 0,1 M H_3PO_4 çözeltisinde 100mV/s tarama hızında 20 döngü sürekli gerilim taraması ile elektropolimerizasyonu gerçekleştirilen polimerin, elektroaktivitesinin en uygun olduğu şartlar belirlenmeye çalışılmıştır. Potansiyel aralık -0,20 V ile 1,2 V olarak seçilmiştir. Bu aralıkta polimerin elektrokimyasal kararlılığı araştırılmış ve tarama hızının, Pt elektroda kaplanmış polimerin 0,1 M H_3PO_4 çözeltisindeki dönüşümlü voltamogramları üzerindeki etkisi araştırılmıştır.



a b

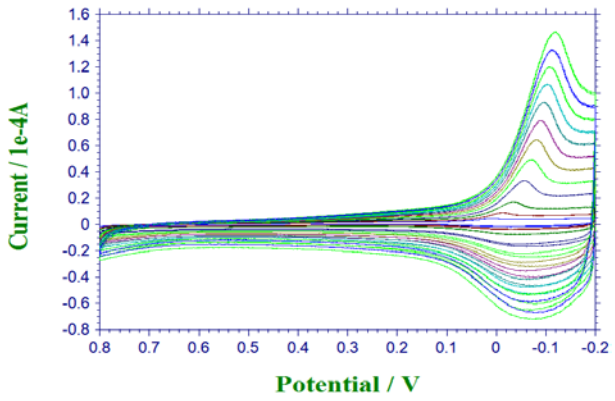
Şekil 4.15 (a): 2,0 mM FMOPD'in 0,1 M H_3PO_4 çözeltisindeki çok döngülü voltamogramı. döngü sayısı: 40, v: 100 mV/s (b):2,0 mM FMOPD'in 0,1 M H_3PO_4 çözeltisindeki çok döngülü voltamogramı, v: 100 mV/s ;döngü sayısı: 40 segment sürekli gerilim taraması ile Pt elektroda kaplanan polimerin (Şekil 4.15a) boş çözelti voltamogramları; (v): 100mV/s, döngü sayısı 120 segment

Şekil 4.15 b'de 0,1 M H_3PO_4 ortamında optimum koşullarda Pt disk elektroda kaplanan polimerin monomer içermeyen 0,1 M H_3PO_4 ortamında sürekli

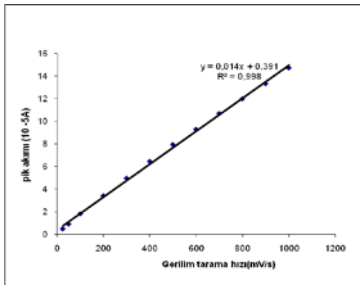
gerilim taraması ile elde edilen voltamogramlarına baktığımızda döngü sayısının artaması ile polimerin elektroaktivitesinde bir değişim gözlenmemiştir.

4.2.1.3.4. Poli(FMOPD)'in Pik Akımına Gerilim Tarama Hızının Etkisi

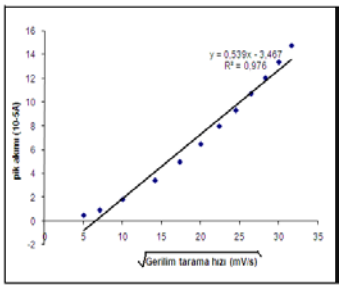
Optimum koşullarda Pt disk eletroda kaplnan polimerin monomer içermeyen 0,1 M H_3PO_4 çözetlsinde sürekli gerilim taraması ile elde edilen voltamogramları (Şekil 4.16.a) karşılaştırıldığında gerilim tarama hızına karşı katodik pik akımı (Şekil 4.16.b) ve gerilim tarama hızının karekköküne karşı pik akımı grafikleri (Şekil 4.16.c) çizildiğinde, gerilim tarama hızına karşı pik akımı grafiğinin daha doğrusal olduğu görülmektedir. Bu grafikler, ölçülen pik akımının elektrot yüzeyinde kaplanan polimere ait olduğunu göstermektedir.



a



b

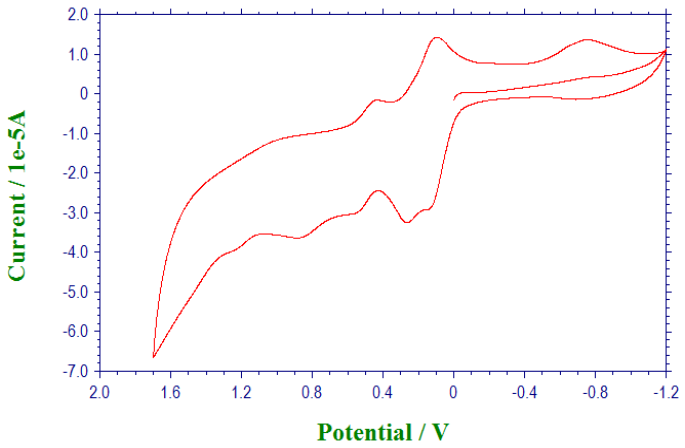


c

Şekil 4.16: 2,0 mM FMOPD'in 0,1 M H_2SO_4 çözeltisindeki çok döngülü voltamogramı, v: 100 mV/s; segment sürekli gerilim taraması ile Pt elektroda kaplanan polimerin (Şekil 3) boş çözelti voltamogramları; döngü sayısı: 2 seg, (a): tarama hızı voltamogramlarının çakıştırılması ile elde edilen voltamogram (b):Gerilim tarama hızına karşı akım grafiği, (c): Gerilim tarama hızının karekköküne karşı akım grafiği

4.2.1.4. FMOPD'in astetonitril ortamındaki potansiyodinamik elektropolimerizasyonu

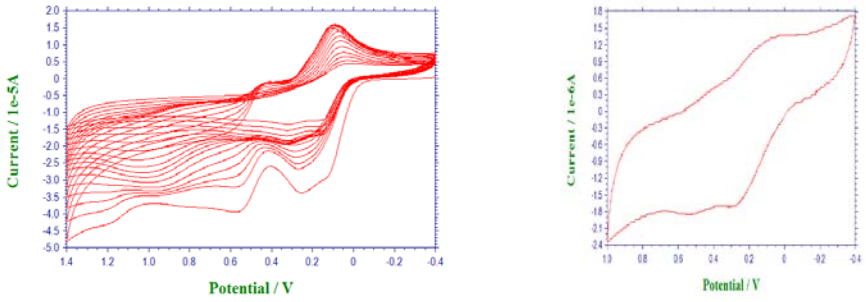
Çalışmanın bu kısmında N-(Ferrosenilmetil)-o-fenilendiaminin (FMOPD) sürekli gerilim taraması ile elektrokimyasal davranışı Pt disk elektroda 0,10 M TBAP içeren asetonitril ortamında incelenmiştir. Öncelikli olarak iyi bir kaplama elde etmek için ideal gerilim tarama aralığı, döngü sayısı ve tarama hızı belirlenmiştir. Bir sonraki aşamada ise en ideal şartlarda Pt disk elektroda kaplanan polimer filmlerinin boş çözelti voltamogramları için ideal potansiyel aralık, döngü sayısı ve tarama hızı koşulları belirlenmesine çalışılmıştır. Çalışmanın bu kısmında N-(ferrosenilmetil)-*o*-fenilendiaminin (FMOPD) elektrokimyasal davranışı Pt disk elektroda 0,1 M TBAP içeren asetonitril ortamında incelendi. 0,1 M TBAP içeren asetonitrilde 2,0 mM'lık FMOPD çözeltisinin dönüşümlü voltamogramı Şekil 4.17'de verilmiştir.



Şekil 4.17: 0,1 M TBAP içeren asetonitrildeki 2,0 mM FMOPD çözeltisinin -1,0V ile +1,4V gerilim aralığındaki dönüşümlü voltamogramı. v:100 mV/s

Şekil 4.18a' da, 2,0 mM FMOPD'in, 0,1 M TBAP içeren asetonitril ortamında ve Pt disk elektrot üzerinde çok döngülü dönüşümlü voltamogramını göstermektedir. Bu voltamogramdan görüldüğü gibi, sürekli gerilim taraması yapıldığında döngü sayısının artması ile pik akımlarında giderek azalma olmaktadır (Şekil 4.18). Sürekli gerilim taraması ile pik akımlarında gözlenen azalma elektropolimerizasyonun gerçekleştiğini göstermektedir. Şekil 4.18.a'daki çok döngülü gerilim taraması uygulanan çalışma elektrodu monomer ve elektrolit fazlasından kurtarılmak için

asetonitril ile yıkandıktan sonra yüzeyinde açık bakır renkli bir kaplamanın oluştuğu gözlenmiştir. Elektrot yüzeyinde oluşan polimer filminin 0,1 M TBAP içeren asetonitrildeki dönüşümlü voltametrik davranışı incelenmiş ve elde edilen dönüşümlü voltamogram Şekil 4.18.b'de verilmiştir. Elde edilen dönüşümlü voltamogramlarda ferrosene ait yükseltgenme ve indirgenme pikleri gözlenmiştir. Bu durum 0,1 M TBAP içeren asetonitrildeki 2,0 mM FMOPD çözeltisinde –0,40 V ile +1,40 V aralığında sürekli gerilim taraması ile elektropolimerizasyonu sonucu elektrot yüzeyinde ferrosen içeren elektroaktif bir polimer filminin oluştuğunu göstermektedir (Şekil 4.18b).



a b

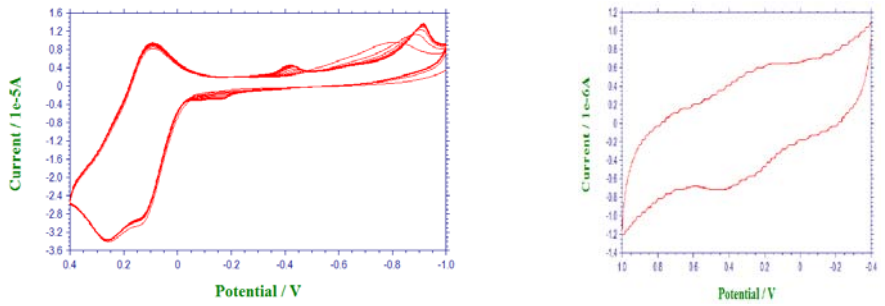
Şekil 4.18: (a) 0,1 M TBAP içeren asetonitrildeki 2,0 mM FMOPD çözeltisinin –0,40 V ile +1,4 V gerilim aralığındaki çok döngülü voltamogramı. döngü sayısı: 20, v:100 mV/s; (b) a)'daki çok döngülü gerilim taraması ile elde edilen Poli- FMOPD'ın 0,1 M TBAP içeren asetonitrildeki boş çözelti voltamogramları, v :100 mV/s

4.2.1.4.1. FMOPD'in asetonitril ortamındaki potansiyodinamik elektropolimerizasyonuna gerilim tarama aralığın etkisi

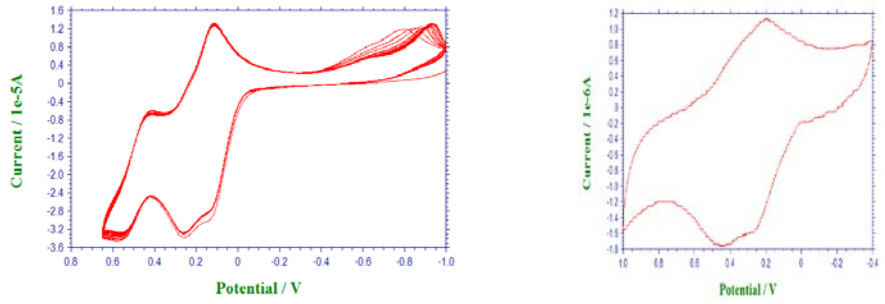
FMOPD'ın sürekli gerilim taraması ile elektropolimerizasyonuna gerilim tarama sınırlarının etkilerini araştırmak için döngü sayısı 20, elektropolimerizasyon sırasında kullanılan gerilim tarama hızı 100 mV/s ve pozitif gerilim sınırı +1,40 V olarak sabit tutulmuş ve elektropolimerizasyon sırasında uygulanan negatif gerilim sınırı -1,00 V'a kaydırılmıştır. +1,40 V ile -1,00 V arasındaki çok döngülü dönüşümlü voltamogram ve bu elektropolimerizasyon sonucu elde edilen kaplanmış elektrodun boş çözelti voltamogramlarının incelenmesi ile negatif gerilim sınırının

-1,00 V'a kaydırılması ile elde edilen polimer filmin elektroaktivitesinde önemli bir değişim olmadığı belirlenmiştir.

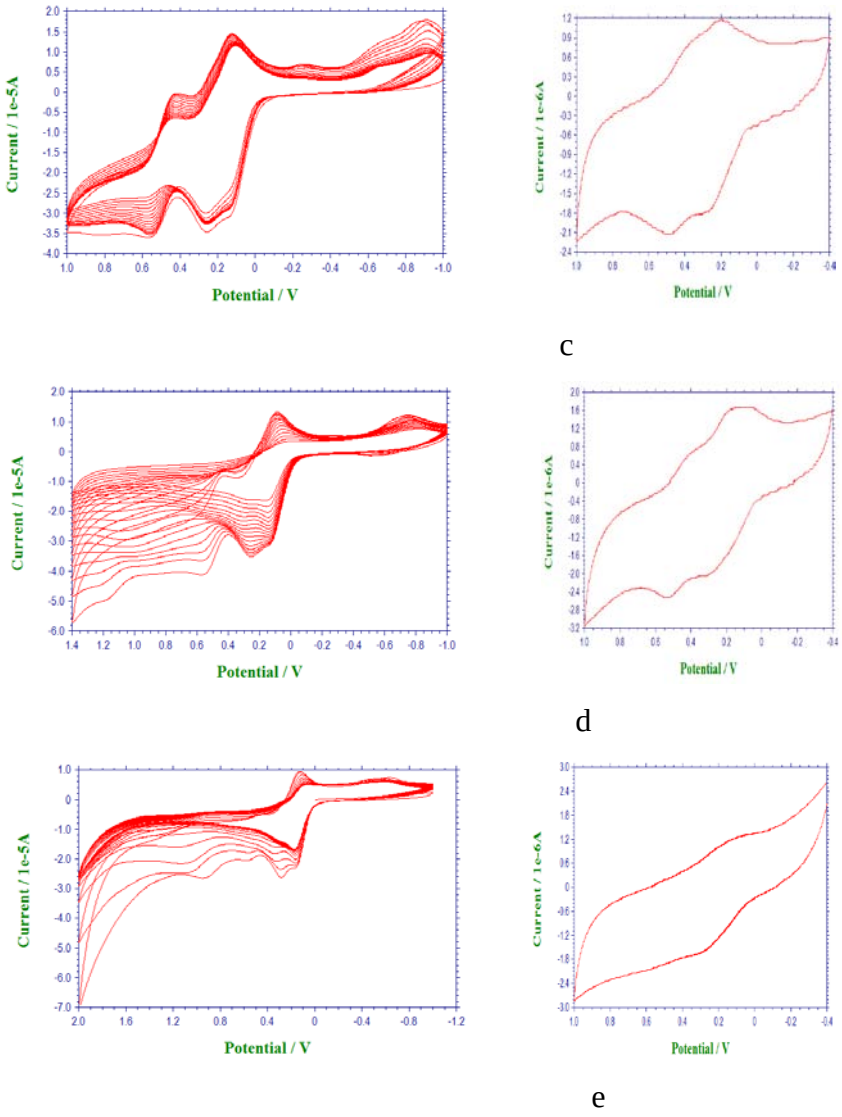
FMOPD'ın sürekli gerilim taraması ile elektropolimerizasyonuna pozitif gerilim tarama sınırının etkisini araştırmak için elektropolimerizasyon sırasında kullanılan gerilim tarama hızı 100 mV/s, döngü sayısı 20 ve negatif gerim tarama sınırı -1,0 V'da sabit tutularak pozitif gerilim tarama sınırı FMOPD'ın dönüşümlü voltamogramında gözlenen her bir yükseltgenme pik gerilimi ötesinden olacak şekilde değiştirilmiştir. Bu amaçla +0,40 V ile -1,00 V; +0,65 V ile -1,00 V; +1,00 V ile -1,00 V ve +1,40 V ile -1,00 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 4.19'da verilmiştir.



a



b



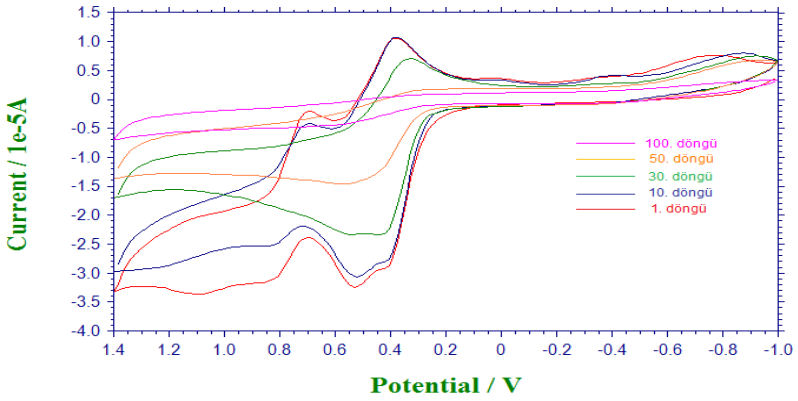
Şekil 4.19: 0,1 M TBAP içeren asetonitrildeki 2,0 mM FMOPD çözeltisinin Pt disk elektroda (a) +0,40 V ile -1,00 V; (b) +0,65 V ile -1,00 V; (c) +1,00 V ile -1,00 V ve (d) +1,40 V ile -1,00 V (e) +2,00 V ile -1,00 V gerilim aralığındaki çok döngülü voltamogramları ve çok döngülü gerilim taraması ile elde edilen Poli-FMOPD kaplı elektrotların 0,1 M TBAP içeren asetonitrildeki boş çözelti voltamogramları, v :100 mV/s

Farklı gerilim aralıklarında gerçekleştirilen elektropolimerizasyonlar sırasında kaydedilen çok döngülü dönüşümlü voltamogramlardan görüldüğü gibi pozitif gerilim sınırı daha büyük değerlere kaydırıldığında, pik akımlarında döngü sayısının artması ile gözlenen azalma çok daha etkili olmaktadır. Bu durum pozitif gerilim sınırının artması ile polimerizasyon hızının arttığını göstermektedir. Benzer sonuç her bir elektropolimerizasyon sonucunda kaplanmış elektrodun boş çözelti

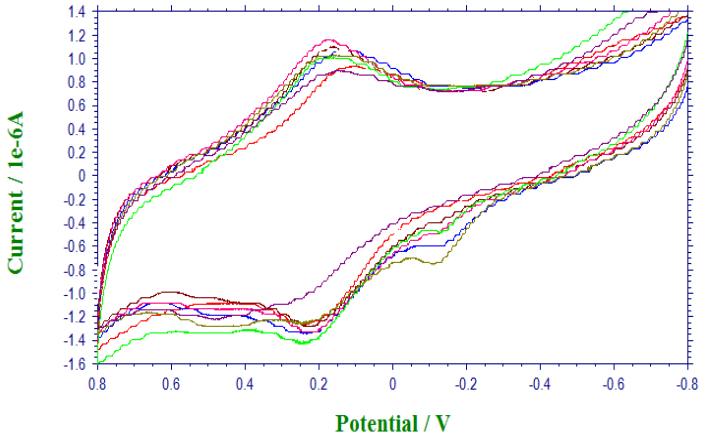
voltamogramlarından da görülmektedir. Bu voltamogramlardan da, elektropolimerizasyon sırasındaki pozitif gerilim sınırının arttırılması ile elektrot yüzeyinde oluşan film kalınlığının arttığı görülmektedir.

4.2.1.4.2. FMOPD'in asetonitril ortamındaki potansiyodinamik elektropolimerizasyonuna döngü sayısının etkisi

0,1 M TBAP içeren asetonitrildeki FMOPD'ın sürekli gerilim taraması ile elektropolimerizasyonuna döngü sayısının etkisini araştırmak için 100 mV/s gerilim tarama hızında Pt disk elektroda -0,40 V ile +1,40 V potansiyel aralığında farklı döngü sayılarıyla elektropolimerizasyon gerçekleştirilmiştir. FMOPD'ın sürekli gerilim taraması ile elektropolimerizasyonuna ait 1.,10., 30., 50. ve 100. döngüler için dönüşümlü voltamogramlar Şekil 4.20'de verilmiştir. Şekil 4.20'den görüldüğü gibi döngü sayısının artması ile FMOPD'ye ait pik akımlarındaki azalma devam etmektedir. Elektropolimerizasyon 100, 50, 40, 30, 20, 15, 10, 5 döngü gerilim taraması ile gerçekleştirilmiş ve bu şekilde kaplanan elektrotların 0,1 M TBAP içeren asetonitrildeki boş çözelti voltamogramları kaydedilmiştir (Şekil 4.20). Boş çözelti voltamogramları incelendiğinde döngü sayısının artmasıyla yüzeydeki kaplama miktarının da arttığı, ancak 15 döngüden sonra polimer filminin boş çözelti voltamogramlarında gözlenen pik akımlarının önemli ölçüde değişmediği belirlenmiştir (Şekil 21).



Şekil 4.20: 0,1 M TBAP içeren asetonitrildeki 1,0 mM FMOPD çözeltisinin –0,40 Vile +1,4 V gerilim aralığındaki çok döngülü voltamogramında; 1.,10., 30., 50. ve 100. döngüler. v:100 mV/s;

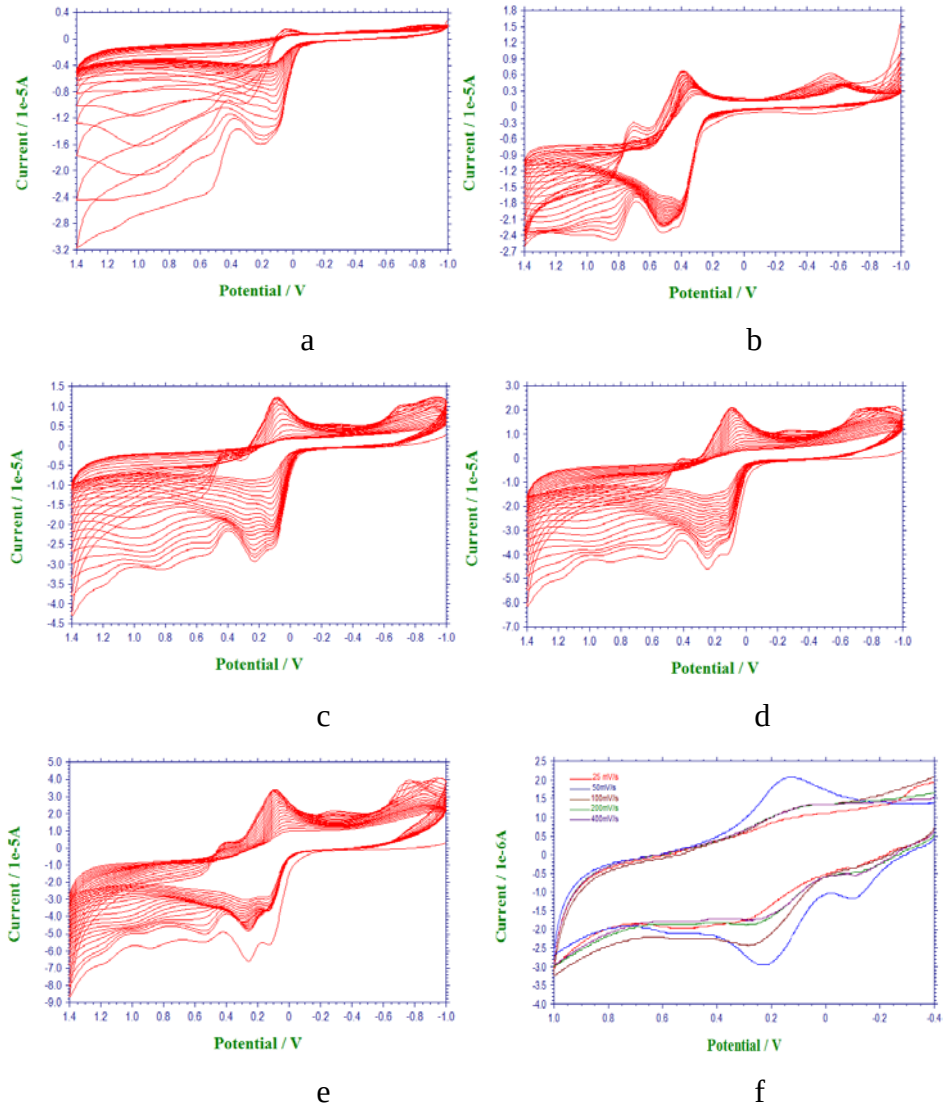


Şekil 4.21 : –0,40 V ile +1,4 V gerilim aralığındaki elektropolimerizasyon için farklı döngü sayıları ile kaplanmış Pt disk elektrotların 0,1 M TBAP içeren asetonitrildeki boş çözelti voltamogramlarının karşılaştırılması.

4.2.1.4.3 FMOPD'in asetonitril ortamındaki potansiyodinamik elektropolimerizasyonuna gerilim tarama hızının etkisi

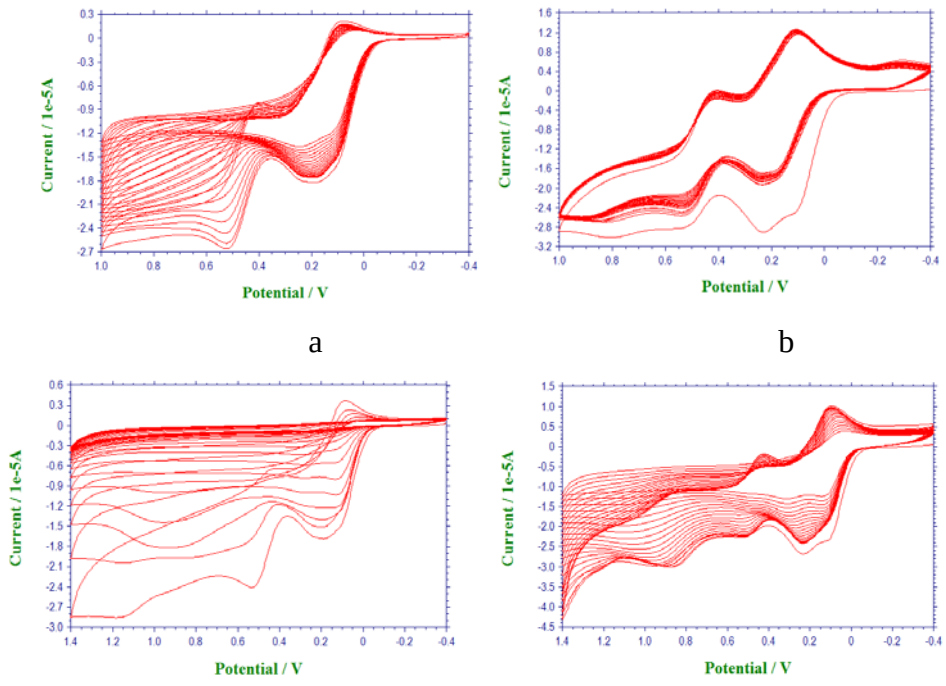
FMOPD'ın sürekli gerilim taraması ile elektropolimerizasyonuna gerilim tarama hızının etkisini araştırmak için elektropolimerizasyon sırasında kullanılan gerilim tarama aralığı +1,40 V ile -1,00 V, döngü sayısı 20 olarak sabit tutulmuş ve gerilim tarama hızları değiştirilmiştir. Farklı gerilim tarama hızlarındaki elektropolimerizasyonlara ait çok döngülü dönüşümlü voltamogramlar Şekil 4.24'te verilmiştir. Bu voltamogramlardan da görüleceği gibi elektropolimerizasyon sırasında kullanılan gerilim tarama hızlarının azalması ile pik akımlarındaki azalma hızı artmaktadır. 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. Farklı gerilim tarama hızlarındaki elektropolimerizasyon ile kaplanan Pt disk elektrotların monomer içermeyen çözelti voltamogramları da Şekil 4.22f'de verilmiştir. Bu voltamogramlardan görüldüğü gibi gerilim tarama hızı çok düşük olduğunda oluşan filmin elektroaktivitesi daha düşüktür. Maksimum boş çözelti pik akımı 50 mV/s gerilim tarama hızındaki elektropolimerizasyon ile kaplanan Pt disk elektrotta elde edilmiştir. Elektropolimerizasyon sırasındaki gerilim tarama hızını

daha fazla arttırılması ile polimerizasyon hızı düşmekte buna bağlı olarak kaplanmış elektrodun elektroaktivitesi de azalmaktadır.



Şekil 4.22: 0,1 M TBAP içeren asetonitrildeki 2,0 mM FMOPDçözeltisinin +1,40 V ile -1,00 V gerilim aralığında Pt disk elektroda (a) 25 mV/s; (b) 50 mV/s; (c) 100 mV/s; (d) 200 mV/s; (e) 400 mV/s; gerilim tarama hızındaki çok döngülü dönüşümlü voltamogramlar; (f) elde edilen Poli-FMOPD kaplı elektrotların 0,1 M TBAP içeren asetonitrildeki boş çözelti voltamogramları, v :100 mV/s

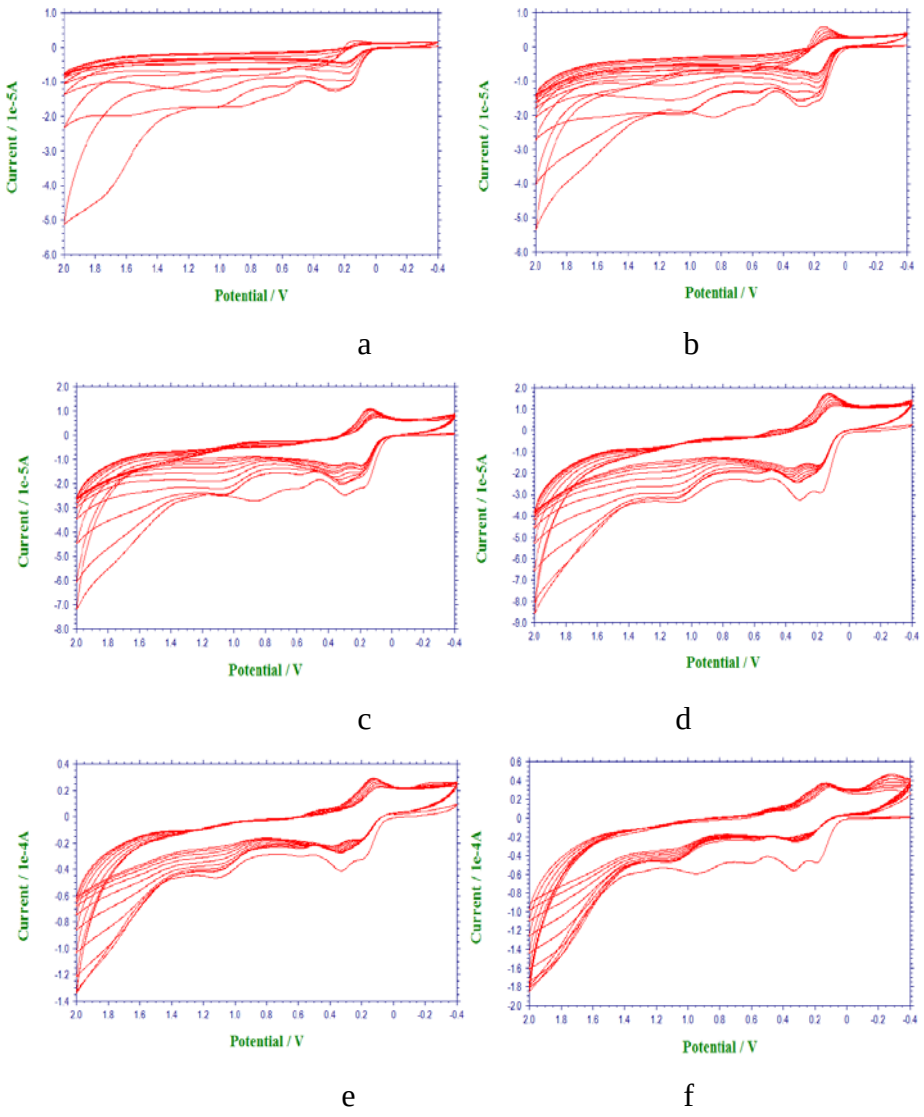
Benzer sonuçlar farklı gerilim aralıklarındaki elektropolimerizasyonlar için de elde edilmiştir. İki farklı gerilim tarama aralıklarındaki, 25 mV/s ve 100mV/s gerilim tarama hızlarındaki elektropolimerizasyonlara ait çok döngülü dönüşümlü voltamogramlar Şekil 4.23'te verilmiştir.

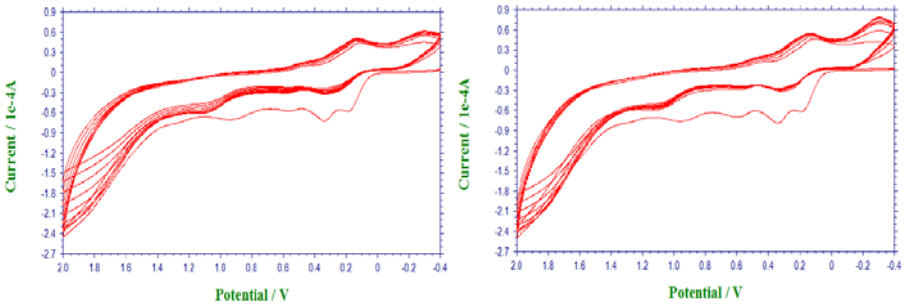


Şekil 4.23: 0,1 M TBAP içeren asetonitrildeki 2,0 mM FMOPD çözeltisinin Pt disk elektroda (a) ve (c) 25 mV/s; (b) ve (d) 100 mV/s gerilim tarama hızındaki çok döngülü dönüşümlü voltamogramlar.

Daha önce belirtildiği gibi, pozitif gerilim sınırının artması ile polimerizasyon hızı artmaktadır. Bu nedenle elektropolimerizasyonda kullanılan gerilim tarama sınırları +2,00 V ile -0,40 V arasında tutularak FMOPD'ın elektropolimerizasyonuna deneysel parametrelerin etkileri araştırılmıştır. FMOPD'ın +2,00 V ile -0,40 V arasındaki potansiyodinamik elektropolimerizasyonuna gerilim tarama hızının etkisini araştırmak için döngü sayısı 10 olarak sabit tutulmuş ve ve gerilim tarama hızları değiştirilmiştir. Farklı gerilim tarama hızlarındaki elektropolimerizasyonlara ait çok döngülü dönüşümlü voltamogramlar Şekil 4.24'de verilmiştir. Bu voltamogramlardan da görüleceği gibi elektropolimerizasyon sırasında kullanılan gerilim tarama hızlarının azalması ile FMOPD'ın dönüşümlü voltamogramında gözlenen pik akımlarındaki azalma hızı artmaktadır. Bu gözlem düşük gerilim tarama hızlarında her bir döngüde gerçekleşen elektropolimerizasyon miktarının arttığını göstermektedir. Farklı gerilim tarama hızlarındaki elektropolimerizasyon ile kaplanan Pt disk elektrotların boş çözelti voltamogramları da Şekil 4.25'te verilmiştir. Bu voltamogramlardan görüldüğü gibi gerilim tarama hızı çok düşük

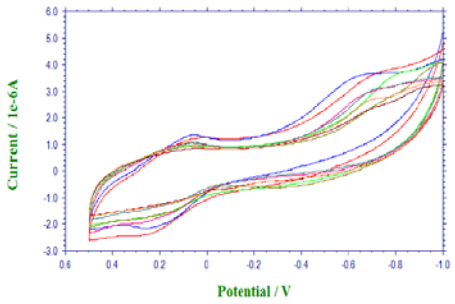
olduğunda oluşan filmin elektroaktivitesi daha düşüktür. Maksimum boş çözelti pik akımı 50 mV/s gerilim tarama hızındaki elektropolimerizasyon ile kaplanan Pt disk elektrotda elde edilmiştir. Elektropolimerizasyon sırasındaki gerilim tarama hızını daha fazla arttırılması ile polimerizasyon hızı düşmekte buna bağlı olarak kaplanmış elektrodun elektroaktivitesi de azalmaktadır.





g h

Şekil 4.24: 0,1 M TBAP içeren asetonitrildeki 2,0 mM FMOPD çözeltisinin +2,00 V ile -0,40 V gerilim aralığında Pt disk elektroda (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 voltamogramları

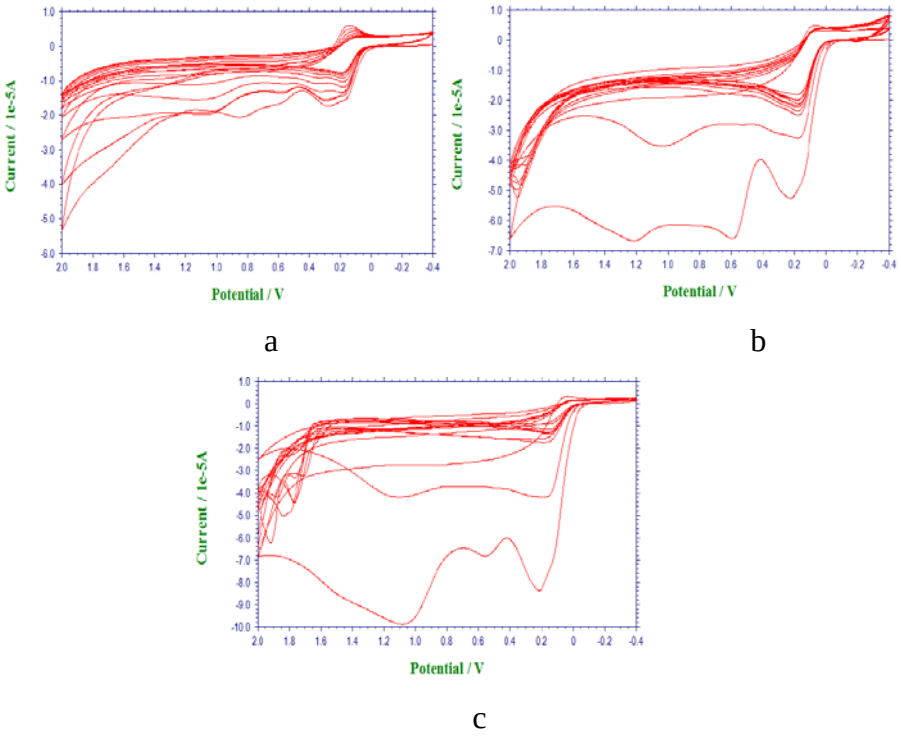


Şekil 4.25: 0,1 M TBAP içeren asetonitrildeki 2,0 mM FMOPD çözeltisinin +2,00 V ile -0,40 V gerilim aralığında Pt disk elektroda farklı gerilim tarama hızlarında gerçekleştirilen potansiyodinamik polimerizasyonu ile Poli-FMOPD kaplanan elektrotların 0,1 M TBAP içeren asetonitrildeki boş çözelti voltamogramları, v :100 mV/s

4.2.1.4.4 FMOPD'in asetonitril ortamındaki potansiyodinamik elektropolimerizasyonuna monomer derisiminin etkisi

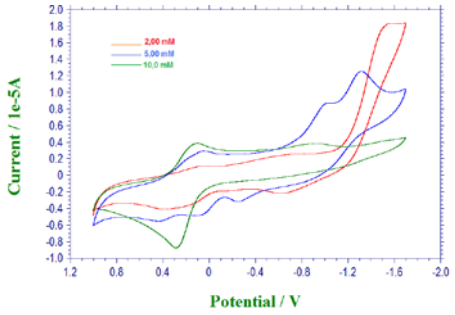
FMOPD'ın sürekli gerilim taraması ile elektropolimerizasyonuna monomer derişiminin etkisini araştırmak için elektropolimerizasyon sırasında kullanılan gerilim tarama aralığı +2,0 V ile -0,40 V, döngü sayısı 10 olarak sabit tutulmuş ve monomer derişimleri arttırılmıştır. Farklı derişimlerdeki FMOPD'ın 0,1 M TBAP içeren asetonitrildeki çok döngülü dönüşümlü voltamogramları Şekil 4.26'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. Bu çalışmada, kaplanmış elektrodun rengini de aynı koşullarda fakat daha düşük monomer derişimindeki kaplamaya göre daha koyu olduğu gözlenmiştir.



Şekil 4.26: 0,1 M TBAP içeren asetonitrildeki (a) 2,0 mM; (b) 5,0 mM; (c) 10,0 mM FMOPD çözeltisinin +2,00 V ile -0,40 V gerilim aralığında Pt disk elektroda 50 mV/s gerilim tarama hızındaki çok döngülü dönüşümlü voltamogramları, döngü sayısı: 10.

Şekil 4.26'da verilen elektropolimerizasyonlar sonucunda elde edilen kaplanmış elektrodun boş çözelti voltamogramları Şekil 4.27'de verilmiştir.

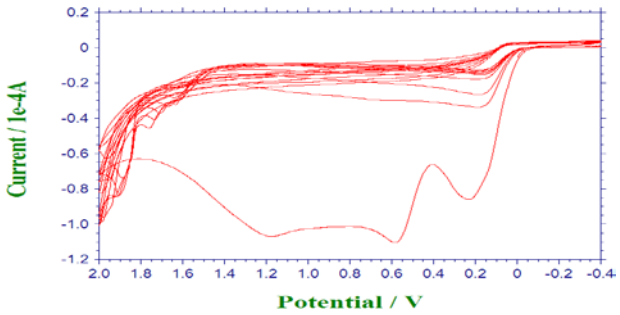


Şekil 4.27: 0,1 M TBAP içeren asetonitrildeki (____) 2,0 mM, (____) 5,0 mM ve (____)10,0 mM derişimlerindeki FMOPD çözeltisinin +2,00 V ile -0,40 V gerilim aralığında Pt disk elektroda 50 mV/s gerilim tarama hızında 10 döngü ile potansiyodinamik polimerizasyonu ile elde edilen polimer filmlerin farklı gerilim aralıklarındaki boş çözelti voltamogramları, v: 100 mV/s

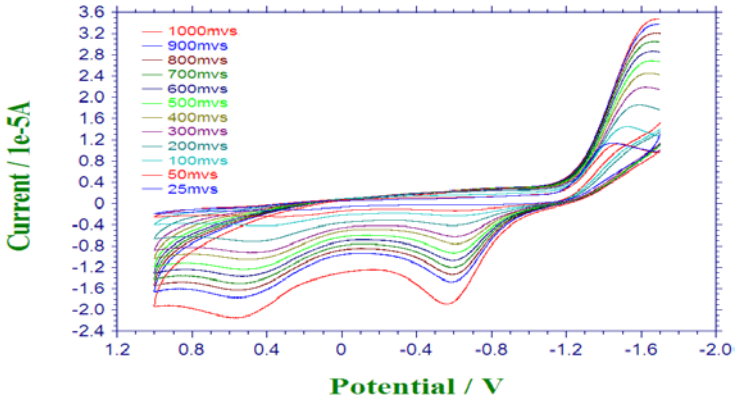
Pt elektroda kaplanmış olan polimerler karşilaştırıldığında en kalın ve koyu rekli kaplamanın 10 mM derişiminde FMOPD içeren monomer ortamında yapılan kaplama olduğu tespit edilmiş ve bundan sonraki çalışmalar 10 mM monomer içeren ortamda yapılmıştır.

4.2.1.4.5 Poli(FMOPD)'in pik akımına gerilim tarama hızının etkisi

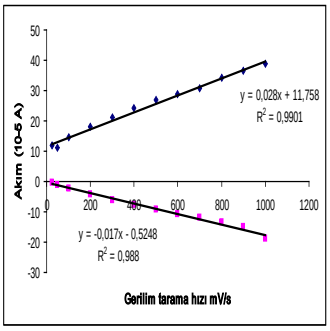
Çalışmanın bu kısmında 10,0 mM FMOPD'in 0,10 M TBAP içeren asetonitril çözeltisinde -0,4 V ile +2,0 V potansiyel aralığında potansiyodinamik elektropolimerizasyon ile Pt elektrot kaplanmış ve kaplı elektrot asetonitrilde yıkandıktan sonra 0,10 M TBAP içeren asetonitril çözeltisinde dönüşümlü voltametrik davranışı incelenmiş ve boş çözelti voltamogramları kaydedilmiştir (Şekil 4.28). Kaplı elektrotların monomer içermeyen çözelti voltamogramı incelendiğinde FMOPD'e ait indirgenme piki gözlenmektedir.

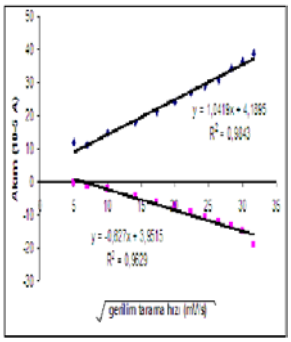


Şekil 4.28: 10,0 mM FMOPD çözeltisinin +2,00 V ile -0,40 V gerilim aralığında Pt disk elektroda 50 mV/s gerilim tarama hızındaki çok döngülü dönüşümlü voltamogramları, döngü sayısı: 10.



a





b c

Şekil 4.29: 10,0 mM FMOPD'in 0,1 M TBAP içerenasetonitril çözeltisindeki çok döngülü voltamogramı, v: 100 mV/s ; segment sürekli gerilim taraması ile Pt elektroda kaplanan polimerin (Şekil 4.28) boş çözelti voltamogramları; döngü sayısı: 2 , (a): tarama hızı voltamogramlarının çakıştırılması ile elde edilen voltamogram (b):Gerilim tarama hızına karşı akım grafiği, (c): Gerilim tarama hızının karekköküne karşı akım grafiği

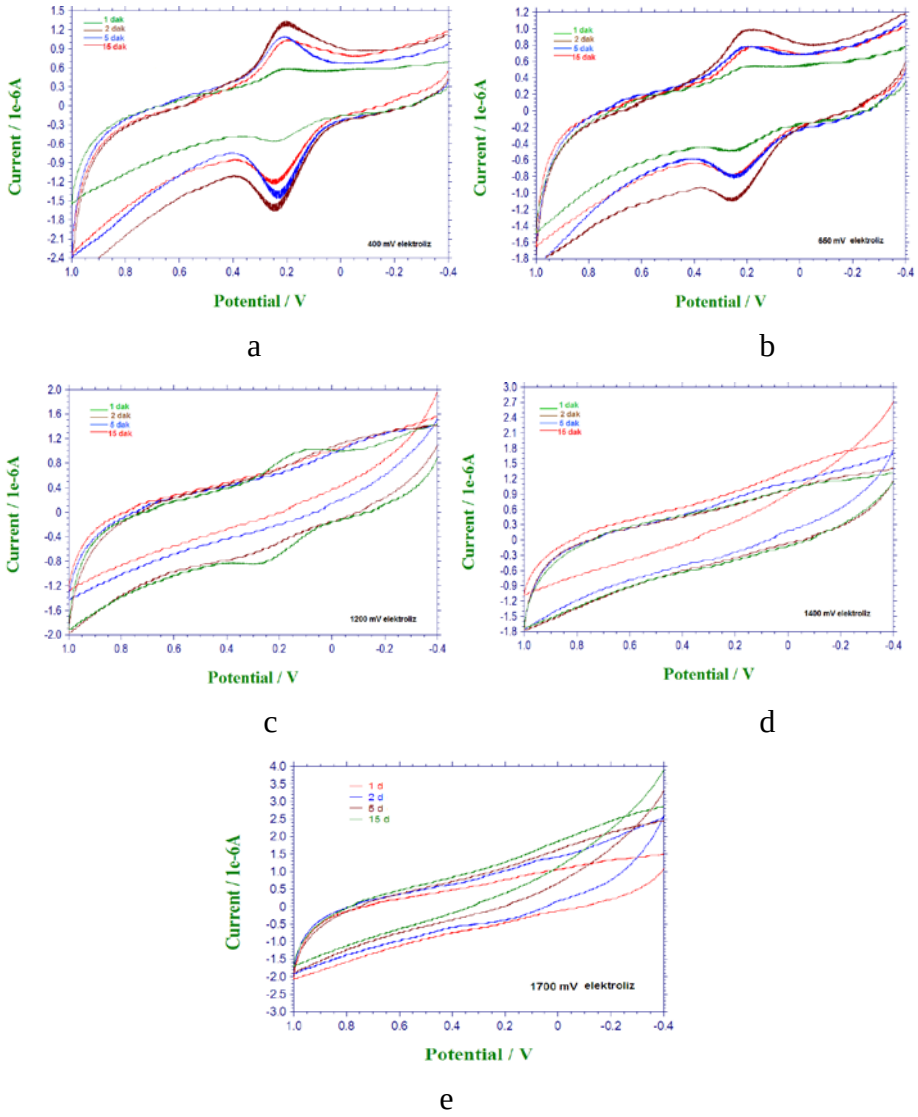
10 mM FMOPD in 0,1 M TBAP içeren çözetişinde optimum şartlarda potansiyodinamik elektropolimerizasyonu ile elde edilen polimerin monomer içermeyen voltamogramlarındaki veriler gerilim tarama hızına karşı akım ve gerilim tarama hızının karekköküne karşı pik akımları grafiğe geçirildiğinde gerilim tarama hızına karşı akım grafiğinin daha doğrusal olduğu gözlenmektedir (Şekil 4.29). Grafiklerden gözlemlenen veriler ölçülen pik akımlarının elektrot yüzeyinde oluşan polimere ait olduğunu göstermektedir. Polimerizasyon reaksiyonu difüzyon kontrolsüz olarak gerçekleşmektedir.

4.2.2 FMOPD'in gerilim kontrollü elektroliz ile elektropolimerizasyonu

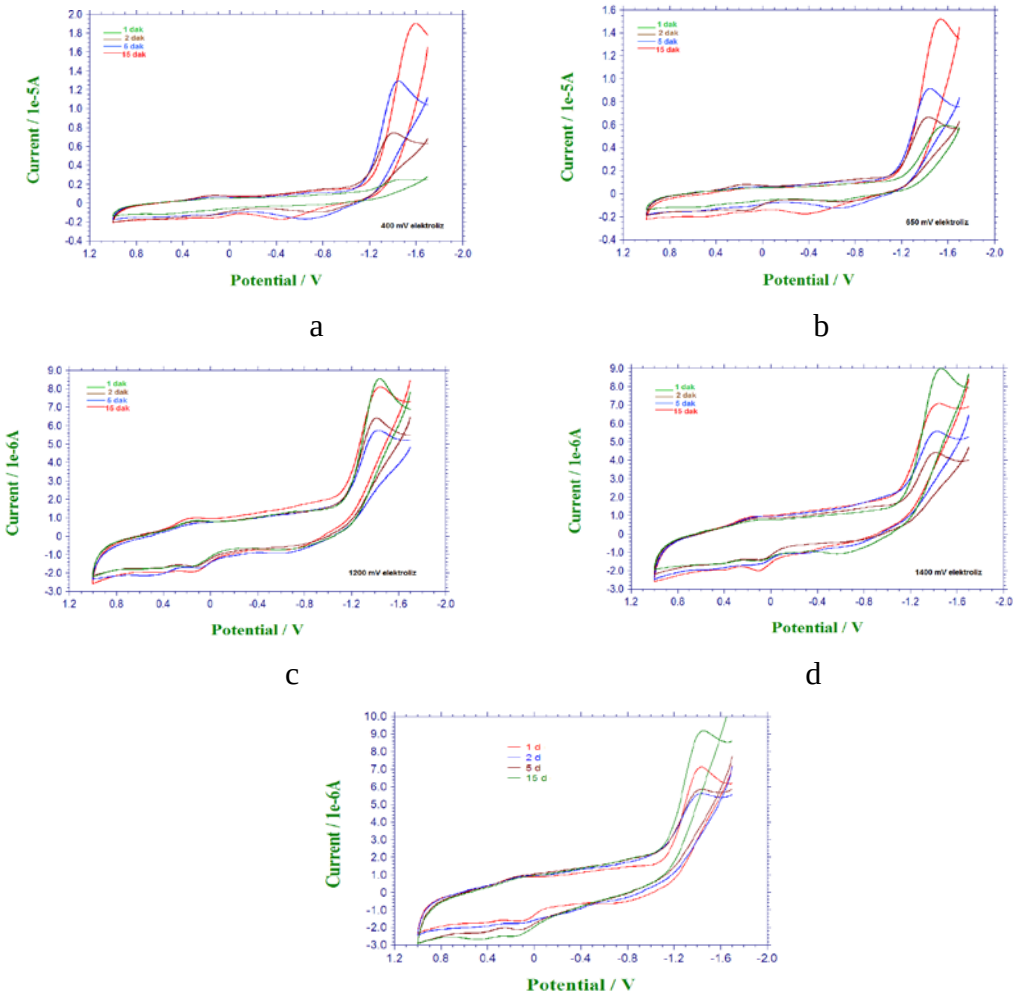
FMOPD'in gerilim kontrollü elektroliz ile elektropolimerizasyonu 0,1 M TBAP içeren asetonitrilde 5,00 mM'lık FMOPD ile hazırlanan çözeltide Pt disk elektroda gerçekleştirilmiştir. Gerilim kontrollü elektroliz farklı gerilim değerlerinde ve farklı sürelerde uygulanmıştır. Bu yöntemle kaplanan elektrodun 0,1 M TBAP içeren asetonitrildeki boş çözelti voltamogramları kaydedilmiştir FMOPD'in gerilim kontrollü elektroliz ile elektrot yüzeyinde bir kaplamanın olduğu boş çözelti voltamogramlarının incelenmesiyle anlaşılmıştır.

4.2.2.1 FMOPD'in gerilim kontrollü elektroliz ile elektropolimerizasyonuna uygulanan potansiyelin ve uygulama süresinin etkisi

Gerilim kontrollü elektroliz yöntemi ile Pt disk eletroda kaplaman polimer filminin 0,1 M TBAP içeren monomer içermeyen asetonitril çözeltisiindeki voltamogramlarından bakıldığında elektroliz süresi artması ile polimer filminin kalınlığının artığı fakat elektroaktivitesini elektroliz süresiyle doğru orantılı olmadığı gözlemlenmektedir (Şekil 4.30).



Şekil 4.30: 0,1 M TBAP içeren asetonitrildeki 5,0 mM derişimlerindeki FMOPD'in gerilim kontrollü elektroliz ile elektropolimerizasyonu ile elde edilen polimer filmlerin +1,0 V ile -0,4 V gerilim aralığındaki boş çözelti voltamogramları, v: 100 mV/s a-) 0,40 V, b-) 0,65 V, c-) 1,2V, d-) 1,4 V ve e-) 1,7 V



Şekil 4.31: 0,1 M TBAP içeren asetonitrildeki 5,0 mM derişimlerindeki FMOPD'in gerilim kontrollü elektroliz ile elektropolimerizasyonu ile elde edilen polimer filmlerin +1,0 V ile -1,7 V gerilim aralığındaki boş çözelti voltamogramları, v: 100 mV/s s a-) 0,40 V, b-) 0,65 V, c-) 1,2V, d-) 1,4 V ve e-) 1,7 V

İTO elektroda daha kalın bir kaplama elde etmek için elektroliz süresi 15 dakika ve monomer derişimi 10 mM olarak seçilmiştir.

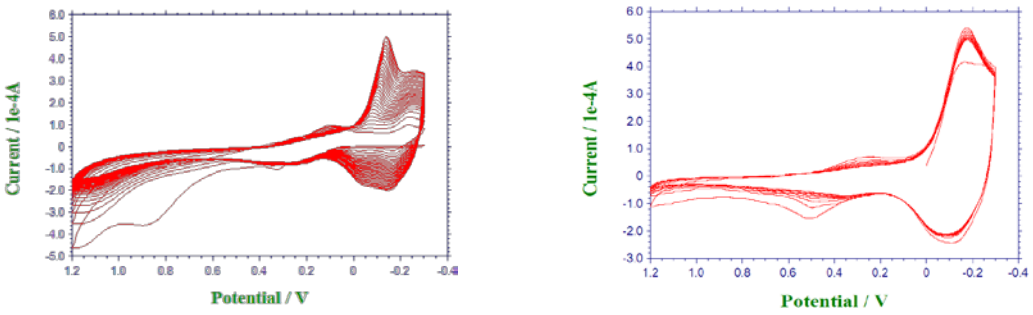
4.3. Spektroelektrokimyasal Çalışmalar

Spektroelektrokimya, elektrokimyasal ve spektroskopik yöntemlerin aynı zamanda birlikte kullanılmasını sağlayan bir tekniktir. Spektroskopik ölçümler genellikle elektroliz sırasında elektrodun daldırıldığı çözeltide yapılır. 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 elektroda spektroelektrokimyasal hücrede farklı gerilim değerleri uygulanarak filmin UV-görünür bölge absorpsiyon spektrumları kaydedilmiş, polimerlerin ve kompozitlerin farklı redoks hallerine karşılık gelen optik değişimleri incelenmiştir.

4.3.1. Poli(N-FMOPD)' nin H_2SO_4 içeren ortamda yapılan spektroelektrokimyasal çalışmaları

Çalışmanın bu kısmında 2,0 mM FMOPD'in 0,10 M H_2SO_4 çözeltisinde -0,30 V ile +1,20 V gerilim tarama aralığında 80 döngü ile 50mV/s tarama hızında ITO elektroda çok döngülü dönüşümlü voltamogramı ve kaplı filmin 0,10 M H_2SO_4'teki boş çözelti voltamogramı kaydedilmiştir (Şekil 4.32). Poli(N-FMOPD) kaplı elektrodun boş çözelti voltamogramı incelendiğinde Poli(N-FMOPD)'e ait indirgenme pikinin yaklaşık -0,3 V'a kaydığı gözlenmiştir.

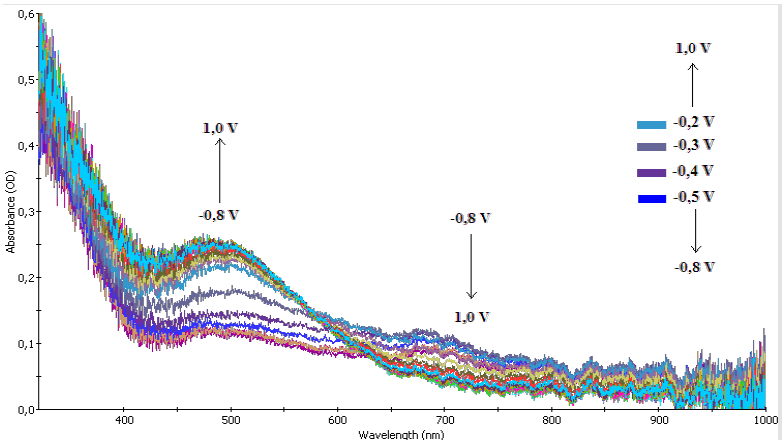


(a) (b)

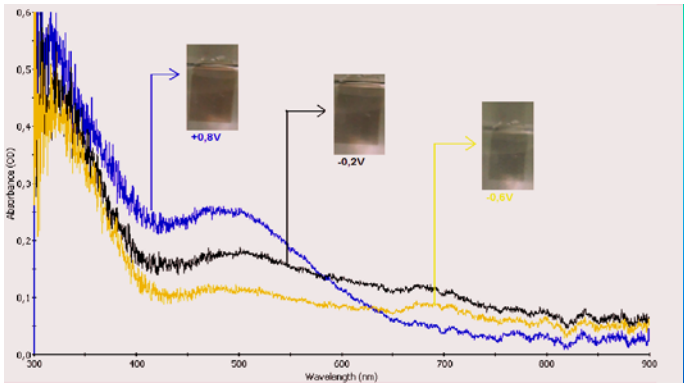
Şekil 4.32: (a): 10,0 mM FMOPD'in 0,10 M H_2SO_4 çözeltisinde -0,30 V ile +1,20 V gerilim tarama aralığında ITO elektroda çok döngülü dönüşümlü voltamogramı. döngü sayısı: 80, v: 50mV/s; (b): Poli(N-FMOPD) kaplı elektrodun 0,10 M H_2SO_4 çözeltisindeki boş çözelti voltamogramı. v: 100 mV/s

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(N-FMOPD) ile kaplanmış ITO elektroda -0,8 V'dan başlayarak 0,1 V ara ile +1,0 V'a kadar artan gerilim değerleri uygulanmıştır. Hazırlanan filmlerin UV-görünür bölge absorpsiyon spektrumları incelendiğinde elektroda -0,8 V, -0,2 V ve 0,6 V gerilim değerlerinin uygulanması ile elde edilen spektrumların çakıştıkları; -0,8 V'dan -0,5 V'a kadar gerilim değerlerinin uygulanması ile elde edilen spektrumlarda absorpsiyon şiddetinin kademeli olarak arttığı, -0,1 V ve daha büyük gerilim değerlerinin uygulanması ile elde edilen spektrumların da hemen hemen çakıştıkları gözlenmiştir (Şekil 4.33).



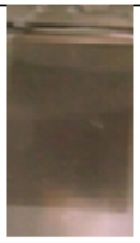
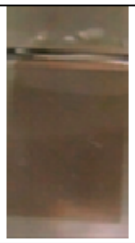
Şekil 4.33: 2,0 mM FMOPD'in 0,10 M H_2SO_4'deki çözeltisinde 50 mV/s gerilim tarama hızında ile sürekli gerilim taraması ile ITO elektroda kaplanan polimer(Şekil 4.35.a) filme -0,8 V'dan başlayarak 0,1 V ara ile 1,0 V'a kadar artan gerilim değerleri uygulanmasıyla elde edilen UV- görünür bölge absorpsiyon spektrumu



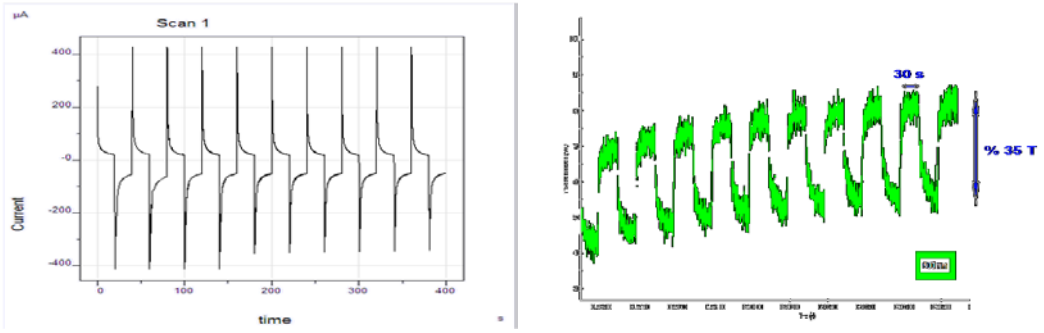
Şekil 4.34: Poli (N-FMOPD)'in farklı tarama gerilimlerinde gözlenen renkleri.

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). Şekil 4.36'de Poli(N-FMOPD)'in farklı tarama gerilimlerinde gözlenen renkleri verilmiştir. Poli(N-FMOPD)'in tamamen indirgenmiş haldeki rengi yeşildir. (L=-37018,5 , a= -504148 ve b= -3268768). -0,2 V'da polimerin açık yeşile (L= 225,8, a= 103,6 ve b= 131,3) dönmektedir. Poli(N-FMOPD)'in tamamen yükseltgenmiş haldeki rengi ise bakır rengidir (L= 263,2, a= 188,5 ve b= 149,8).

Çizelge 4.1: Poli(N-FMOPD)'in 0,1 H_2SO_4 elektrokromik özellikleri

		
Yeşil	**Yeşil**	**Bakır rengi**
-0,6V	**-0,2V**	**0,8V**
L= -37018,5	**L= 255,8**	**263,2**
A= -504148,1	**A= 103,6**	**A= 188,5**
B= -3554781	**B= 131,3**	**B= 149,8**

Tekrarlanan döngüler boyunca film kararlılığını gözlemlemek ve iki renkli hal arasındaki değişimi gerçekleştirmek için gerekli süre; çift potansiyel kademeli kronoabsorbemetre ile ölçülmektedir. Optik zıtlık (ΔT) polimerin yükseltgenmiş ve indirgenmiş hallerinin % geçirgenliklerinin farkı olarak ($T_{yük}$-T_{ind}) izlenmiştir. Şekil 4.38 Poli(N-FMOPD) filminin akım zaman ölçümlerinin sonuçlarını ve bu ölçüm ile eş zamanlı olarak yapılan geçirgenlik ölçümlerinin sonuçlarını göstermektedir.



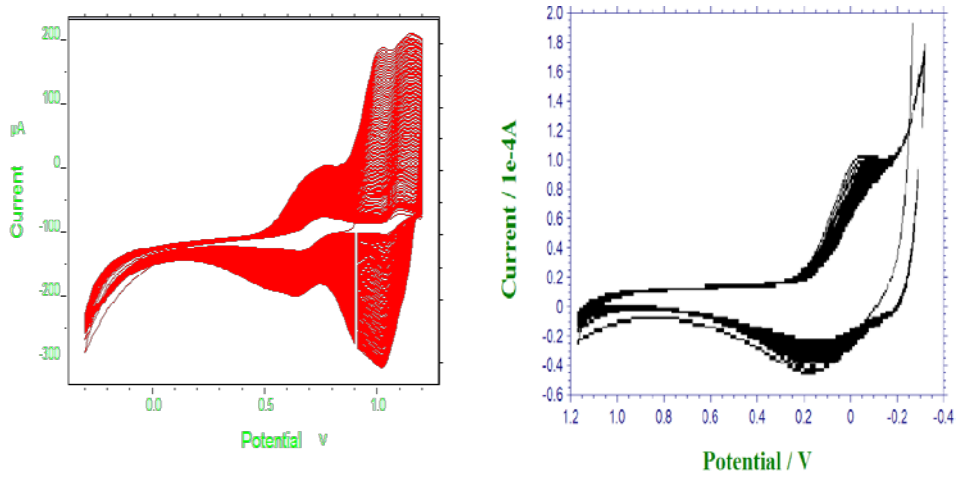
(a) (b)

Şekil 4.35: +0,6 V ile -0,6 V potansiyel aralığında eş zamanlı olarak yapılan Poli(N-FMOPD)'in, (a): 30 sn sürede akım-zaman ölçümü ve (b): 500 nm dalga boyunda % geçirgenlik değişimi.

Şekilde +0,6 V ile -0,6 V potansiyel aralığında 500 nm'de (maksimum zıtlık dalga boyu) geçirgenlik değişimi verilmiştir. Optik zıtlık Poli(N-FMOPD) polimeri için % 35 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 saniye mertebesindendir. Film bakır renkten (0,6 V) açık yeşil renge 1-2 saniyede ve açık yeşil renkten tekrar bakır renge yaklaşık 4-5 saniye de dönmektedir.

4.3.2. Poli(N- FMOPD) nin $HClO_4$ içeren ortamda yapılan spektroelektrokimyasal çalışmaları

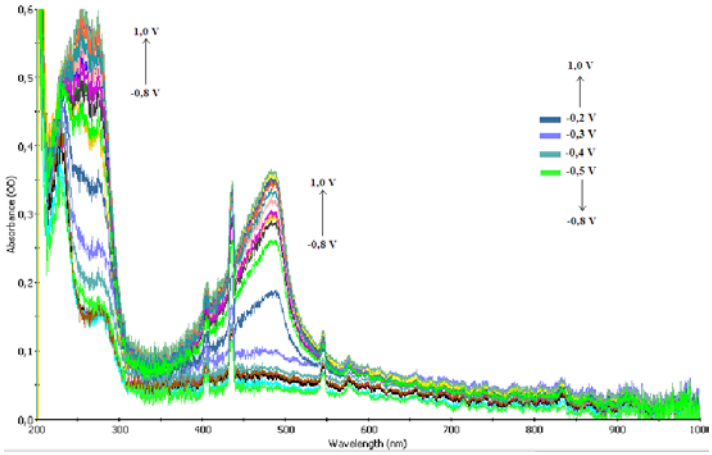
Çalışmanın bu kısmında 2,0 mM FMOPD'in 0,10 M $HClO_4$ çözeltisinde -0,30 V ile +1,20 V gerilim tarama aralığında 80 döngü ile 50 mV/s tarama hızında ITO elektroda çok döngülü dönüşümlü voltamogramı ve kaplı filmin 0,10 M $HClO_4$'deki boş çözelti voltamogramı kaydedilmiştir (Şekil 4.36). Poli(N-FMOPD) kaplı elektrodun boş çözelti voltamogramı incelendiğinde Poli(N-FMOPD)'e ait indirgenme pikinin yaklaşık -0,25 V'a kaydığı gözlenmiştir. ITO'daki aşırı hidrojen geriliminin Poli(N-FMOPD)'e ait katodik pikin daha negatife kaymasına neden olduğu düşünülmektedir.



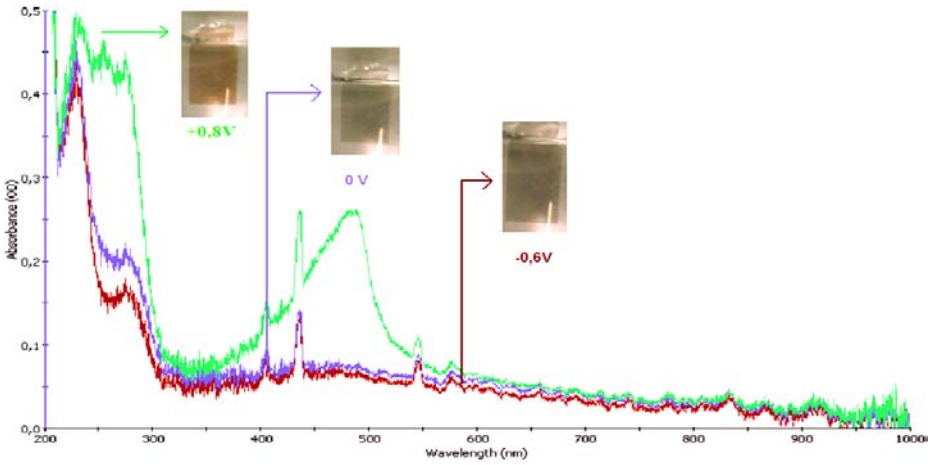
(b) (b)

Şekil 4.36: (a): 10,0 mM FMOPD'in 0,10 M H_2SO_4 çözeltisinde -0,20 V ile +1,20 V gerilim tarama aralığında ITO elektroda çok döngülü dönüşümlü voltamogramı. döngü sayısı: 80, v: 50mV/s; (b): Poli(N-FMOPD) kaplı elektrodun 0,10 M H_2SO_4 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(N-FMOPD) ile kaplanmış ITO elektroda -0,8 V'dan başlayarak 0,1 V ara ile +1,0 V'a kadar artan gerilim değerleri uygulanmıştır. Hazırlanan filmlerin UV-görünür bölge absorpsiyon spektrumları incelendiğinde elektroda +0,8 V, 0,0 V ve -0,6 V gerilim değerlerinin uygulanması ile elde edilen spektrumların çakıştıkları; -0,6 V'dan -0,1 V'a kadar gerilim değerlerinin uygulanması ile elde edilen spektrumlarda absorpsiyon şiddetinin kademeli olarak arttığı, -0,5 V ve daha büyük gerilim değerlerinin uygulanması ile elde edilen spektrumların da hemen hemen çakıştıkları gözlenmiştir (Şekil 4.37).



Şekil 4.37: 2,0 mM FMOPD'in 0,10 M H2SO4'deki çözeltisinde 50 mV/s gerilim tarama hızında ile sürekli gerilim taraması ile ITO elektroda kaplanan polimer filme -0,8 V'dan başlayarak 0,1 V ara ile 1,0 V'a kadar artan gerilim değerleri uygulanmasıyla elde edilen UV- görünür bölge absorpsiyon spektrumu



Şekil 4.38: Poli(N-FMOPD)'in farklı tarama gerilimlerinde gözlenen renkleri.

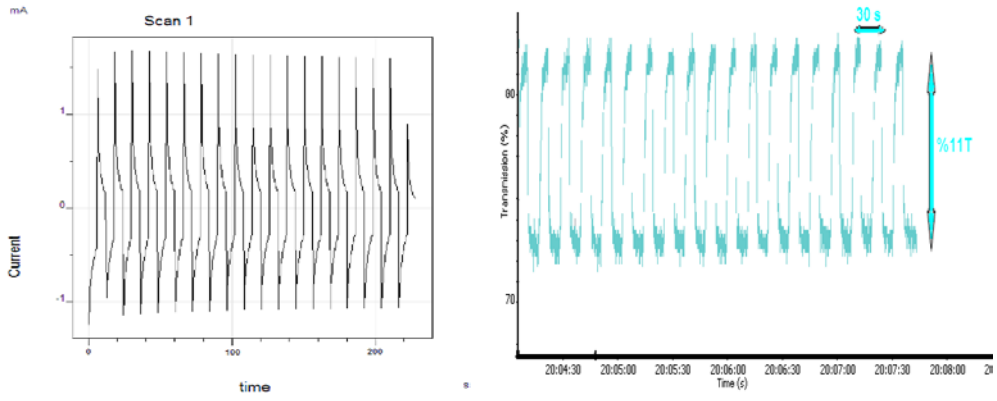
CIE (Commission Internationale de l'Eclairage) sisteminde sırasıyla L, a ve b ile sembolize edilen parlaklık, büyüklük ve yoğunluk; rengi nitelendirmek için tespit edilmektedir. Filmin renkli ve şeffaf hallerindeki L, a ve b değerleri ölçülmüştür (Çizelge 4.2). Şekil 4.38'de Poli(N-FMOPD)'in farklı tarama gerilimlerinde gözlenen renkleri verilmiştir. Poli(N-FMOPD)'in tamamen indirgenmiş haldeki rengi açık yeşil renktir (L=-95152197,4 , a= -21589339,4 ve b= -160967484,2). 0 V'da polimerin rengi açık yeşil (L= -87480683,6, a = -17682457,4 ve b = -174942062,2) dönmektedir. Poli(N-FMOPD)'in tamamen yükseltgenmiş

haldeki rengi ise bakır rengidir (L= -83453287,3, a= -14069810,3 ve b= -141087973,8).

Çizelge 4.2: Poli(N-FMOPD)'in 0,1 M $HClO_4$ çözeltisindeki elektrokromik özellikleri

		
Yeşil	**Açık Yeşil**	**Kahverengi-Kızıl**
-0,6 V	**0 V**	**+0,8 V**
L=-95152197,4	**L= -87480683**	**L= -83453287,3**
a=-21589339,4	**a = -17682457,4**	**a= -14069810,3**
b=-160967484,2	**b = -174942062,2**	**b= -141087973,8**

Şekil 4.39, Poli(N-FMOPD) filminin akım zaman ölçümlerinin sonuçlarını ve bu ölçüm ile eş zamanlı olarak yapılan geçirgenlik ölçümlerinin sonuçlarını göstermektedir.



(b) (b)

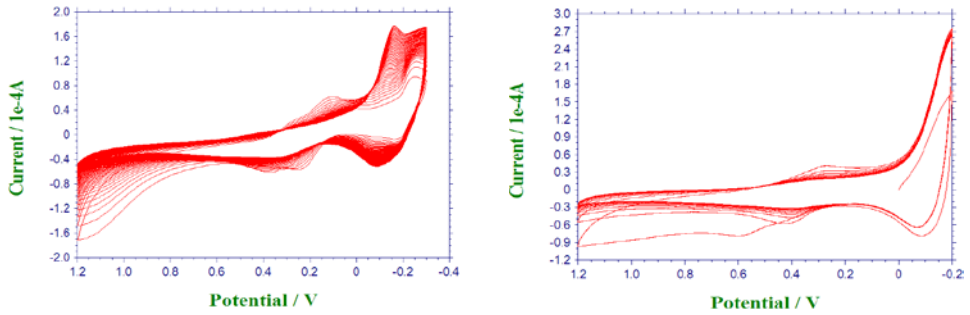
Şekil 4.39: +0,6 V ile -0,6 V potansiyel aralığında eş zamanlı olarak yapılan Poli(N-FMOPD)'in, (a): 30 s sürede akım-zaman ölçümü ve (b): 500 nm dalga boyunda % geçirgenlik değişimi.

Şekilde +0,6 V ile -0,6 V potansiyel aralığında 480 nm'de (maksimum zıtlık dalga boyu) geçirgenlik değişimi verilmiştir. Optik zıtlık Poli(N-FMOPD) polimeri

için %11 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 bakır renkten (0 V) açık yeşil renge 1-2 saniyede ve açık yeşil renkten tekrar bakır renge yaklaşık 4-5 saniye de dönmektedir.

4.3.3. Poli(N-FMOPD) nin H_3PO_4 içeren ortamda yapılan spektroelektrokimyasal çalışmaları

Çalışmanın bu kısmında 2,0 mM FMOPD'in 0,10 M H_3PO_4 çözeltisinde -0,30 V ile +1,20 V gerilim tarama aralığında 80 döngü ile 50mV/s tarama hızında ITO elektroda çok döngülü dönüşümlü voltamogramı ve kaplı filmin 0,10 M H_3PO_4'deki boş çözelti voltamogramı kaydedilmiştir (Şekil 4.40). Poli(N-FMOPD) kaplı elektrodun boş çözelti voltamogramı incelendiğinde Poli(N-FMOPD)'e ait indirgenme pikinin yaklaşık -0,2 V'a kaydığı gözlenmiştir.

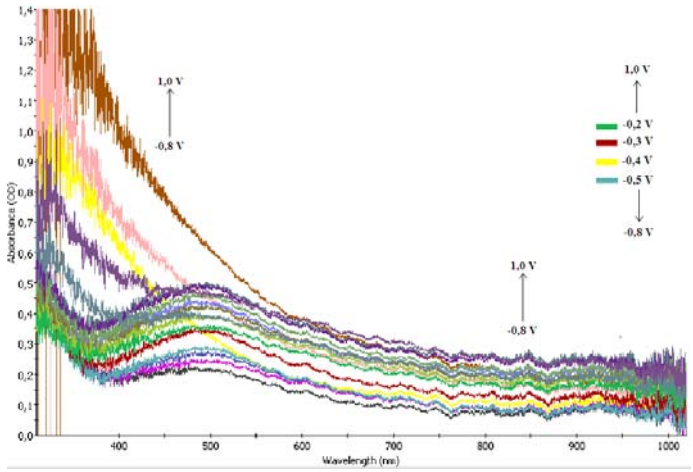


(a) (b)

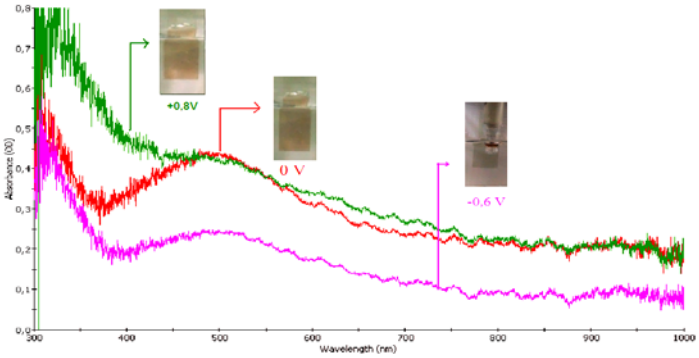
Şekil 4.40: (a): 10,0 mM FMOPD'in 0,10 M H_3PO_4 çözeltisinde -0,20 V ile +1,20 V gerilim tarama aralığında ITO elektroda çok döngülü dönüşümlü voltamogramı. döngü sayısı: 80, v: 50mV/s; (b): Poli(N-FMOPD) kaplı elektrodun 0,10 M H_3PO_4 çözeltisindeki boş çözelti voltamogramı. v: 100 mV/s

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 (Şekil 4.41). Bu çalışma sırasında polimer film Poli(N-FMOPD) ile kaplanmış ITO elektroda -0,8 V'dan başlayarak 0,1 V ara ile +1,0 V'a kadar artan gerilim değerleri uygulanmıştır. Hazırlanan filmlerin UV-görünür bölge absorpsiyon spektrumları incelendiğinde elektroda -0,8 den 1.0 V artarak gerilim uygulandığında absorbans şiddetindeki değişimin en fazla 350-500 nm bandında en fazla olduğu ve tüm görünür dalga boylarında absorbans spektrumlarında farklı değişimler olduğu gözlenmiştir (Şekil 4.41).



Şekil 4.41: 2,0 mM FMOPD'in 0,10 M H_3PO_4'deki çözeltisinde 50 mV/s gerilim tarama hızında ile sürekli gerilim taraması ile ITO elektroda kaplanan polimer filme -0,8 V'dan başlayarak 0,1 V ara ile 1,0 V'a kadar artan gerilim değerleri uygulanmasıyla elde edilen UV- görünür bölge absorpsiyon spektrumu



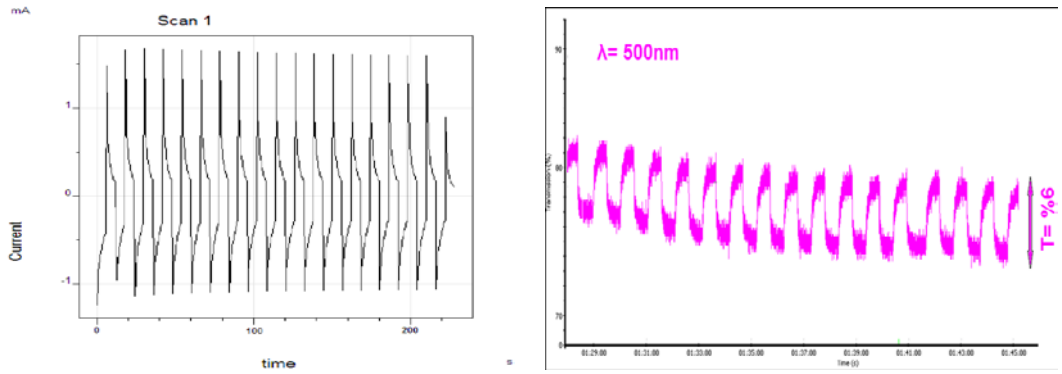
Şekil 4.42: Poli(N- FMOPD)'in farklı tarama gerilimlerinde gözlenen renkleri.

Poli(N-PMOPD) filmin renkli ve şeffaf hallerindeki L, a ve b değerleri ölçülmüştür (Çizelge 4.3). Şekil 4.42'de Poli(N-FMOPD)'in farklı tarama gerilimlerinde gözlenen renkleri verilmiştir. Poli(N-FMOPD)'in tamamen indirgenmiş haldeki rengi açık yeşil renktir (L=-56573 , a= -36959 ve b= -120458). 0 V'da polimerin rengi bakıra (L= -76760, a= -34479 ve b= -129379) dönmektedir. Poli(N-FMOPD)'in tamamen yükseltgenmiş haldeki rengi ise bakır rengidir (L= -82723,7, a= -35757,9 ve b= -138488).

Çizelge 4.3: Poli(N-FMOPD)'in H_3PO_4 çözeltisindeki elektrokromik özellikleri

		
Açık yeşil	**Bakır**	**Koyu Bakır rengi**
-0,6V	**0 V**	**0,8V**
L= -56573	**L= -76760**	**L= -82723,7**
A= -36959	**A= -34479**	**A= -35757,9**
B= -120458	**B= -129379**	**B= -138488**

Şekil 4.43, Poli(N-FMOPD) filminin akım zaman ölçümlerinin sonuçlarını ve bu ölçüm ile eş zamanlı olarak yapılan geçirgenlik ölçümlerinin sonuçlarını göstermektedir.



(a) (b)

Şekil 4.43: +0,6 V ile -0,6 V potansiyel aralığında eş zamanlı olarak yapılan Poli(N-FMOPD)'in, (a): 30 s sürede akım-zaman ölçümü ve (b): 500 nm dalga boyunda % geçirgenlik değişimi.

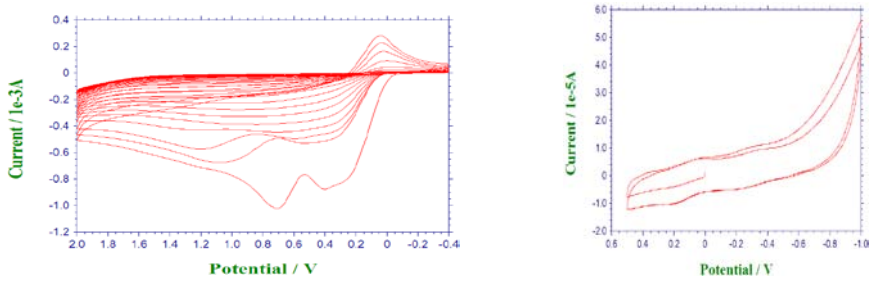
Şekilde +0,6 V ile -0,6 V potansiyel aralığında 500 nm'de (maksimum zıtlık dalga boyu) geçirgenlik değişimi verilmiştir. Optik zıtlık Poli(N-FMOPD) polimeri için % 6 olarak bulunmuştur (Şekil 4.43). Akım-zaman eğrileri elde edilen polimerin uygulanan gerilime ne kadar zamanda cevap verdiğini göstermesi 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 bakır renkten açık yeşil renge 1-2 saniyede ve açık yeşil renkten tekrar bakır renge yaklaşık 3-4 saniye de dönmektedir.

4.3.4. Poli(N- FMOPD)' nin asetonitril ortamında yapılan spektroelektrokimyasal çalışmaları

Polimer filmlerin spektroelektrokimyasal incelemelerinin yapılabilmesi için belirlenen gerilim aralıklarındaki potansiyodinamik polimerizasyonlar ITO elektrotlar üzerinde gerçekleştirilmiştir. 10 mM FMOPD'nin sürekli gerilim taraması ile elektropolimerizasyonu referans elektrot olarak Ag/Ag^+ elektrodu, karşıt elektrot olarak Pt tel elektrot ve çalışma elektrodu olarak ITO elektrot kullanılarak 0,1 M TBAP içeren asetonitrilde 50 mV/s tarama hızıyla sürekli gerilim taraması yapılarak gerçekleştirilmiştir.

4.3.4.1. Poli(N-FMOPD) filmin spektroelektrokimyasal özelliklerinin incelenmesi

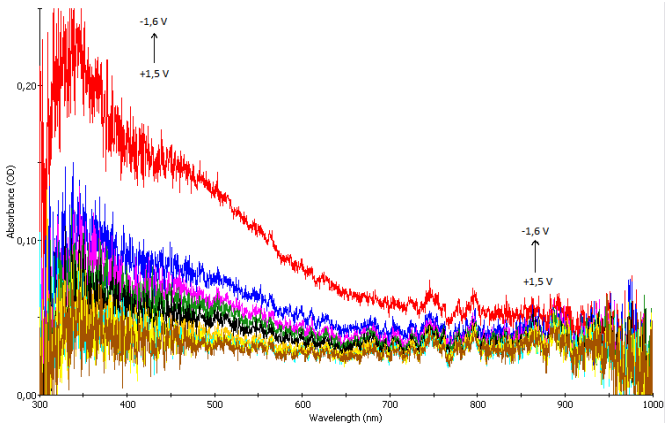
Çalışmanın bu kısmında 10,0 mM FMOPD'in 0,10 M TBAP içeren asetonitril çözeltisinde -0,40 V ile +2,0 V gerilim tarama aralığında 50 döngü ile 50mV/s tarama hızında ITO elektroda çok döngülü dönüşümlü voltamogramı ve kaplı filmin monomer içermeyen destek elektrolit olarak 0,10 M TBAP kullanılan asetonitril çözeltindeki voltamogramı kaydedilmiştir (Şekil 4.44). Poli(N-FMOPD) kaplı elektrodun boş çözelti voltamogramı incelendiğinde Poli(N-FMOPD)'e ait indirgenme pikinin yaklaşık -0,6 V'ta gözlenmiştir.



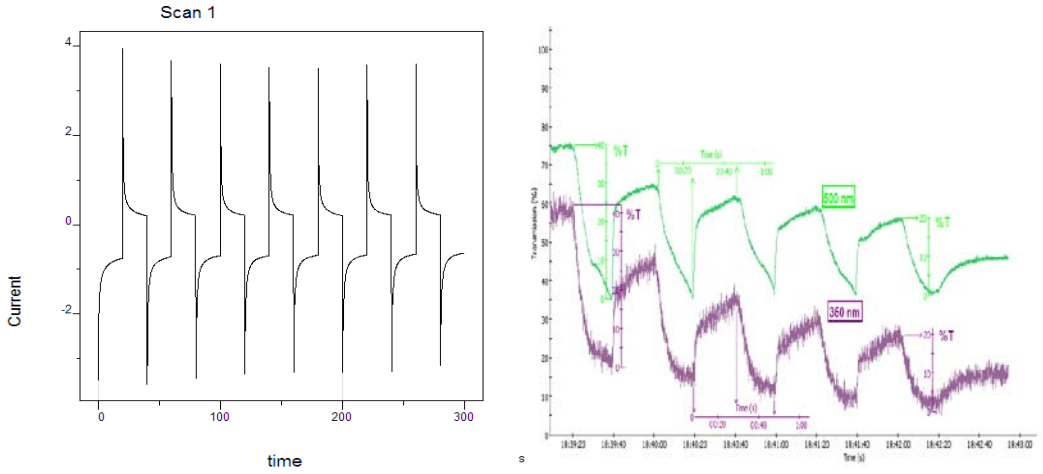
(a) (b)

Şekil 4.44:(a)10 mM FMOPD in potansiyodinamik elektroplimerizasyonuna ait voltamogram (b) filmin boş çözelti voltamogramı

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 (Şekil 4.45). Bu çalışma sırasında polimer film Poli(N-FMOPD) ile kaplanmış ITO elektroda -1,6 V'dan başlayarak 0,2 V ara ile +1,5 V'a kadar artan gerilim değerleri uygulanmıştır. Hazırlanan filmlerin UV-görünür bölge absorpsiyon spektrumları incelendiğinde elektroda -1,6 den 1.5 V arasındaki gerilim taraması uygulandığında absorbans şiddetindeki değişimin en fazla 400 nm bantında en fazla olduğu gözlenmiştir. (Şekil 4.45).



Şekil 4.45: 10,0 mM FMOPD'in 0,10 M TBAP içeren asetonitril çözeltisinde 50 mV/s gerilim tarama hızında ile sürekli gerilim taraması ile ITO elektroda kaplanan polimer filme -1.6 V'dan başlayarak 0,2 V ara ile 1,5 V'a kadar artan gerilim değerleri uygulanmasıyla elde edilen UV- görünür bölge absorpsiyon spektrumu

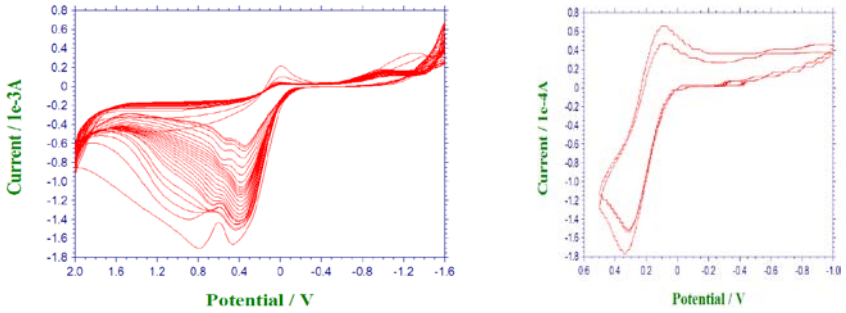


a b

Şekil 4.46: +1,5 V ile -1,5 V potansiyel aralığında eş zamanlı olarak yapılan Poli (N- FMOPD) 'in, (a): 20 sn sürede akım-zaman ölçümü ve (b): 350 nm ve 500nm dalga boyunda % geçirgenlik değişimi.

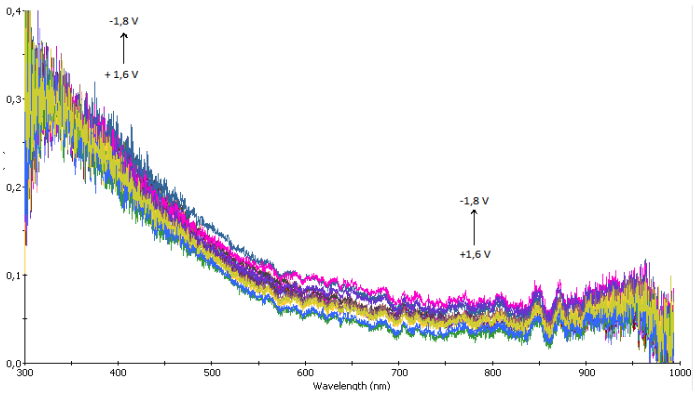
Şekilde +1,5 V ile -1,5 V potansiyel aralığında 350 nm ve 500nm de (maksimum zıtlık dalga boyu) geçirgenlik değişimi verilmiştir. Optik zıtlık Poli(N-FMOPD) polimeri için 500nm de %40 ve 350 nm de ise %42 olarak bulunmuştur. Fakat potansiyel uygulandıkça polimer optik zıtlığında azalma gözlenmiştir (Şekil 4.46). 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 verme süresi birkaç saniye mertebesindendir.

10,0 mM FMOPD'in 0,10 M TBAP içeren asetonitril çözeltisinde -0,40 V ile +2,0 V gerilim tarama aralığında 50 döngü ile 50 mV/s tarama hızında ITO elektroda çok döngülü dönüşümlü voltamogramı ve kaplı filmin monomer içermeyen destek elektrolit olarak 0,10 M TBAP kullanılan asetonitril çözeltindeki voltamogramı kaydedilmiştir (Şekil 4.47.b). Poli(N-FMOPD) kaplı elektrodun boş çözelti voltamogramı incelendiğinde Poli(N-FMOPD)'e ait indirgenme pikinin yaklaşık 0,2 V'ta gözlenmiştir.

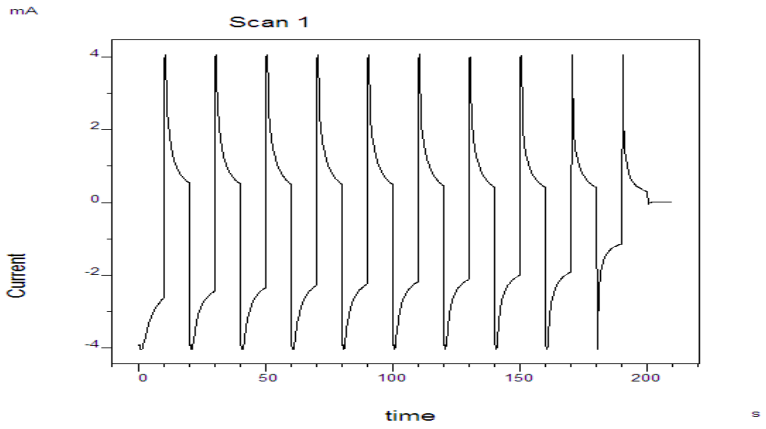


Şekil 4.47: (a) 10 mM FMOPD in potansiyodinamik elektroplimerizasyonuna ait voltamogram (b) filmin monomer içermeyen voltamogramı

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 (Şekil 4.48). Bu çalışma sırasında polimer film Poli(N-FMOPD) ile kaplanmış ITO elektroda -1,8 V'dan başlayarak 0,2 V ara ile +1,6 V'a kadar artan gerilim değerleri uygulanmıştır. Hazırlanan filmlerin UV-görünür bölge absorpsiyon spektrumları incelendiğinde elektroda -1,8 V'tan 0.2 V artarak 1,6 V'a gerilim uygulandığında absorbans şiddetindeki tüm görünür bölgede küçük bir değişim gözlenmektedir (Şekil 4.48).

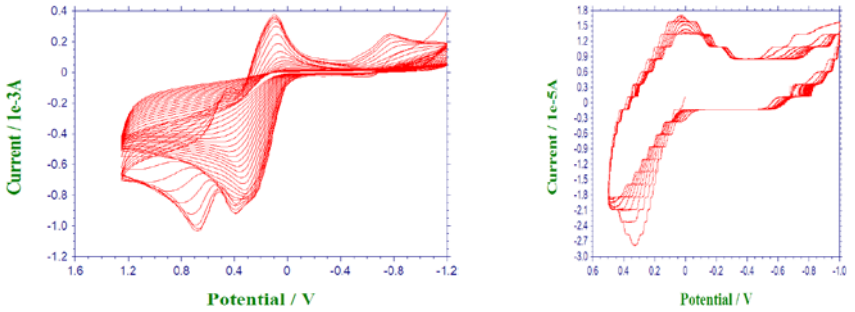


Şekil 4.48: 10,0 mM FMOPD'in 0,10 M TBAP içeren asetonitril çözeltisinde 50 mV/s gerilim tarama hızında ile sürekli gerilim taraması ile ITO elektroda kaplanan polimer filme -1.6 V'dan başlayarak 0,2 V ara ile 1,8 V'a kadar artan gerilim değerleri uygulanmasıyla elde edilen UV- görünür bölge absorpsiyon spektrumu



Şekil 4.49: +1,6 V ile -2,0 V potansiyel aralığında eş zamanlı olarak yapılan Poli(N-FMOPD)'in 30 sn sürede akım-zaman ölçümü

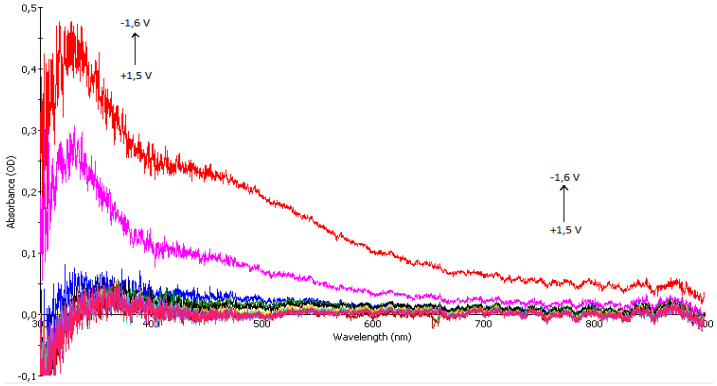
Çalışmanın bu kısmında 10,0 mM FMOPD'in 0,10 M TBAP içeren asetonitril çözeltisinde -1,20 V ile +1,25 V gerilim tarama aralığında 50 döngü ile 50mV/s tarama hızında ITO elektroda çok döngülü dönüşümlü voltamogramı ve kaplı filmin monomer içermeyen destek elektrolit olarak 0,10 M TBAP kullanılan asetonitril çözeltindeki voltamogramı kaydedilmiştir (Şekil 4.50.b). Poli(N-FMOPD) kaplı elektrodun boş çözelti voltamogramı incelendiğinde Poli(N-FMOPD)'e ait indirgenme pikinin yaklaşık 0,05 V'ta gözlenmiştir.



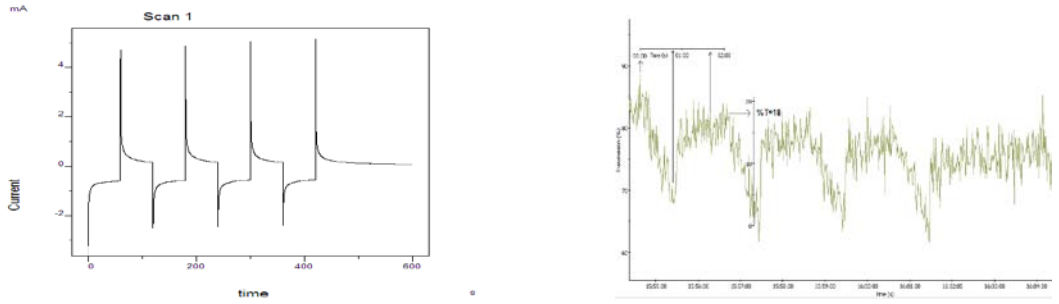
Şekil 4.50: (a): 10 mM FMOPD in 1,25 V ile -1,2 V potansiyel aralığında potansiyodinamik elektroplimerizasyonuna ait voltamogram (b) :filmin monomer içermeyen voltamogramı

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 (Şekil 4.51). Bu çalışma sırasında polimer film Poli(N-FMOPD) ile kaplanmış ITO elektroda

-1,6 V'dan başlayarak 0,2 V ara ile +1,5 V'a kadar artan gerilim değerleri uygulanmıştır. Hazırlanan filmlerin UV-görünür bölge absorpsiyon spektrumları incelendiğinde elektroda -1,6 V' tan 1.0 V artarak gerilim uygulandığında absorbans şiddetindeki değişimin en fazla 350 nm bantında en fazla olduğu ve tüm görünür dalga boylarında absorbans spektrumlarında farklı değişimler gözlenmiştir. (Şekil 4.51).



Şekil 4.51: 10,0 mM FMOPD'in 0,10 M TBAP içeren asetonitril çözeltisinde 50 mV/s gerilim tarama hızında ile sürekli gerilim taraması ile ITO elektroda kaplanan polimer filme -1.6 V'dan başlayarak 0,2 V ara ile 1,8 V'a kadar artan gerilim değerleri uygulanmasıyla elde edilen UV- görünür bölge absorpsiyon spektrumu



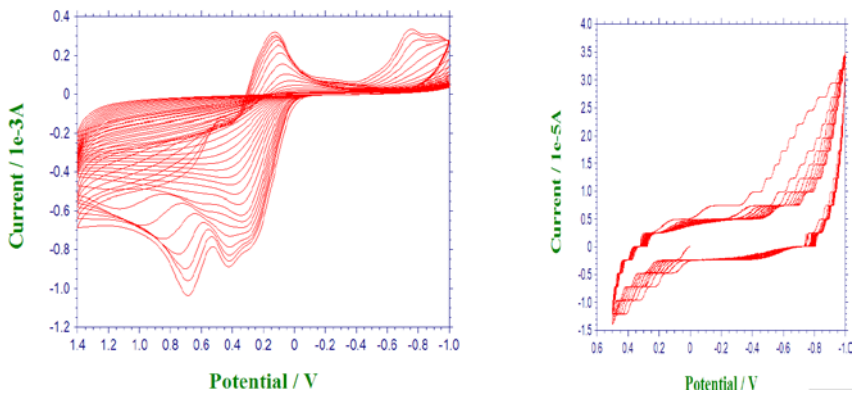
a b

Şekil 4.52: +1,5 V ile -1,5 V potansiyel aralığında eş zamanlı olarak yapılan Poli (N- FMOPD) 'in, (a): 60 sn sürede akım-zaman ölçümü ve (b): 350 nm dalga boyunda % geçirgenlik değişimi.

Şekilde 4.52 de +0,6 V ile -0,6 V potansiyel aralığında 350 nm'de (maksimum zıtlık dalga boyu) geçirgenlik değişimi verilmiştir. Optik zıtlık Poli(N-FMOPD) polimeri için %18 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

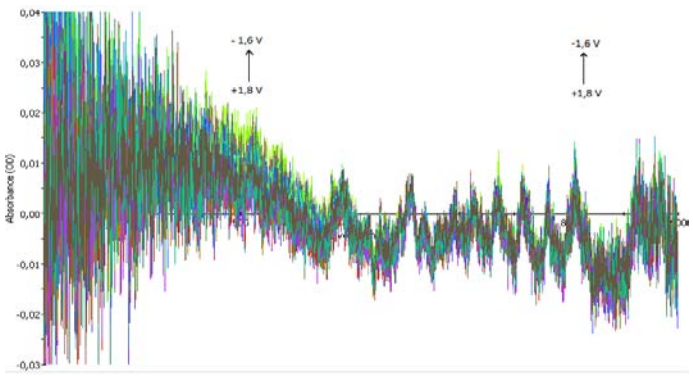
geçeceği anlaşılabilmektedir. Görüldüğü gibi gerilim yön değiştirdiğinde filmin buna cevap vererek renk değiştirme süresi birkaç saniye mertebesindendir. Film bakır renkten açık yeşil renge 1-2 saniyede ve açık yeşil renkten tekrar bakır renge yaklaşık 3-4 saniye de dönmektedir.

10,0 mM FMOPD'in 0,10 M TBAP içeren asetonitril çözeltisinde -1,0 V ile +1,4 V gerilim tarama aralığında 50 döngü ile 50 mV/s tarama hızında ITO elektroda çok döngülü dönüşümlü voltamogramı ve kaplı filmin monomer içermeyen destek elektrolit olarak 0,10 M TBAP kullanılan asetonitril çözeltindeki voltamogramı kaydedilmiştir (Şekil 4.53.b). Poli(N-FMOPD) kaplı elektrodun boş çözelti voltamogramı incelendiğinde Poli(N-FMOPD)'e ait indirgenme pikinin yaklaşık 0,6 V'ta gözlenmiştir.

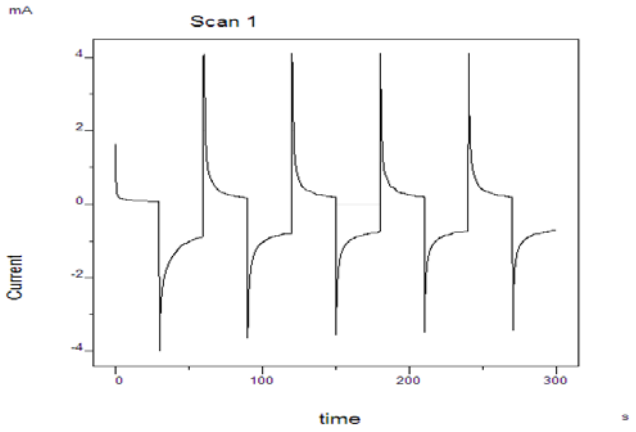


a b

Şekil 4.53: (a) 10 mM FMOPD in 1,25 V ile -1,2 V potansiyel aralığında potansiyodinamik elektroplimerizasyonuna ait voltamogram (b) filmin monomer içermeyen voltamogramı



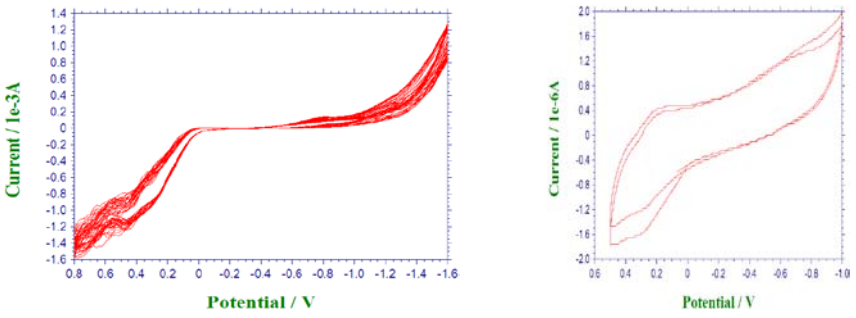
Şekil 4.54: 10,0 mM FMOPD'in 0,10 M TBAP içeren asetonitril çözeltisinde 50 mV/s gerilim tarama hızında ile sürekli gerilim taraması ile ITO elektroda kaplanan polimer filme -1.6 V'dan başlayarak 0,2 V ara ile 1,8 V'a kadar artan gerilim değerleri uygulanmasıyla elde edilen UV- görünür bölge absorpsiyon spektrumu



Şekil 4.55: +1,5 V ile -1,5 V potansiyel aralığında eş zamanlı olarak yapılan Poli (N- FMOPD) 'in 30 sn sürede akım-zaman ölçümü

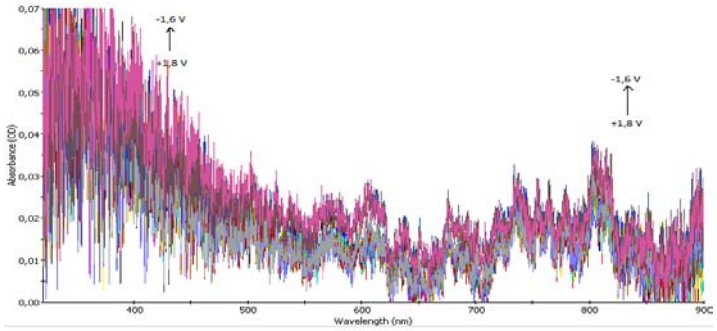
Çift adım chronoamperometeri tekniğile eş zamanlı yapılan sabit dalga boyunda gerçirgenlik ölçümlerinde uygulanan iki potansiyel arasında önemli değişimler değişim görülmemiştir.

10,0 mM FMOPD'in 0,10 M TBAP içeren asetonitril çözeltisinde -1,60 V ile +0,8 V gerilim tarama aralığında 50 döngü ile 50mV/s tarama hızında ITO elektroda çok döngülü dönüşümlü voltamogramı ve kaplı filmin monomer içermeyen destek elektrolit olarak 0,10 M TBAP kullanılan asetonitril çözeltindeki voltamogramı kaydedilmiştir (Şekil 4.56.b). Poli(N-FMOPD) kaplı elektrodun boş çözelti voltamogramı incelendiğinde Poli(N-FMOPD)'e ait indirgenme pikinin yaklaşık 0,2 V'ta gözlenmiştir.

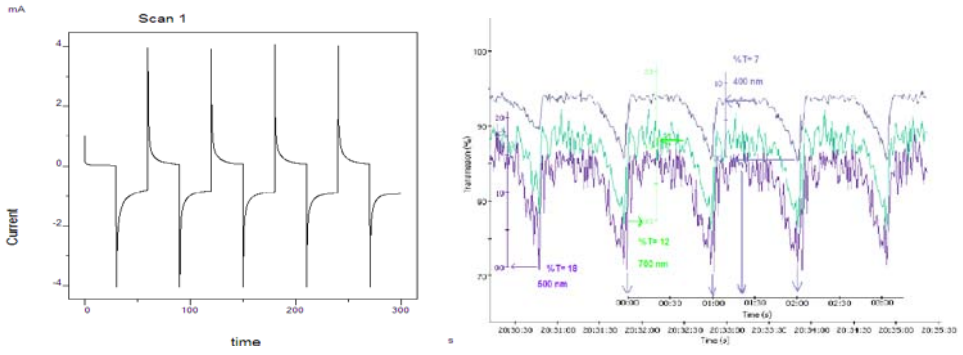


a b

Şekil 4.56: (a)10 mM FMOPD in 0,80 V ile -1,6 V potansiyel aralığında potansiyodinamik elektroplimerizasyonuna ait voltamogram (b) filmin monomer içermeyen voltamogramı

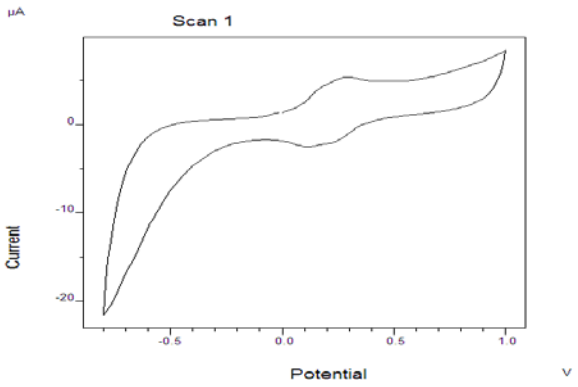


Şekil 4.57: 10,0 mM FMOPD'in 0,10 M TBAP içeren asetonitril çözeltisinde 50 mV/s gerilim tarama hızında ile sürekli gerilim taraması ile ITO elektroda kaplanan polimer filme -1.6 V'dan başlayarak 0,2 V ara ile 1,8 V'a kadar artan gerilim değerleri uygulanmasıyla elde edilen UV- görünür bölge absorpsiyon spektrumu



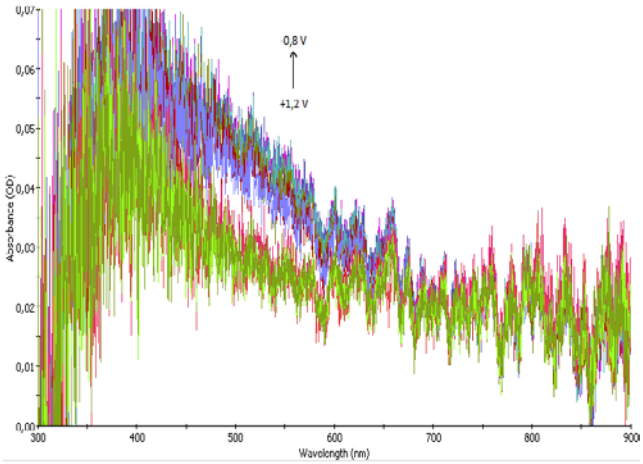
Şekil 4.58: +1,5 V ile -1,5 V potansiyel aralığında eş zamanlı olarak yapılan Poli (N- FMOPD) 'in, (a): 30 sn sürede akım-zaman ölçümü ve (b): 400 nm, 500 nm ve 700 nm sabit dalga boyunda % geçirgenlik değişimi.

Şekilde +0,6 V ile -0,6 V potansiyel aralığında sabit dalga boyunda ölçülen (maksimum zıtlık dalga boyu) geçirgenlik değişimi verilmiştir. Optik zıtlık Poli(N-FMOPD) polimeri için 500 nm dalga boyunda %18, 700 nm dalga boyunda %12, 400 nm dalga boyunda ise optik zıtlık %7 ölçülmüştür (Şekil 4.58). 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. Fakat çıplak gözle renk değişimi tespit edilememiştir.



Şekil 4.59: 10 mM FMOPD 0,1 M TBAP içerem asetonitril ortamında +1,4 V potansiyelde gerilim kontrollü elektroliz yöntemi ile elde edilen filmin monomer içermeyen ortamdaki voltamogramı

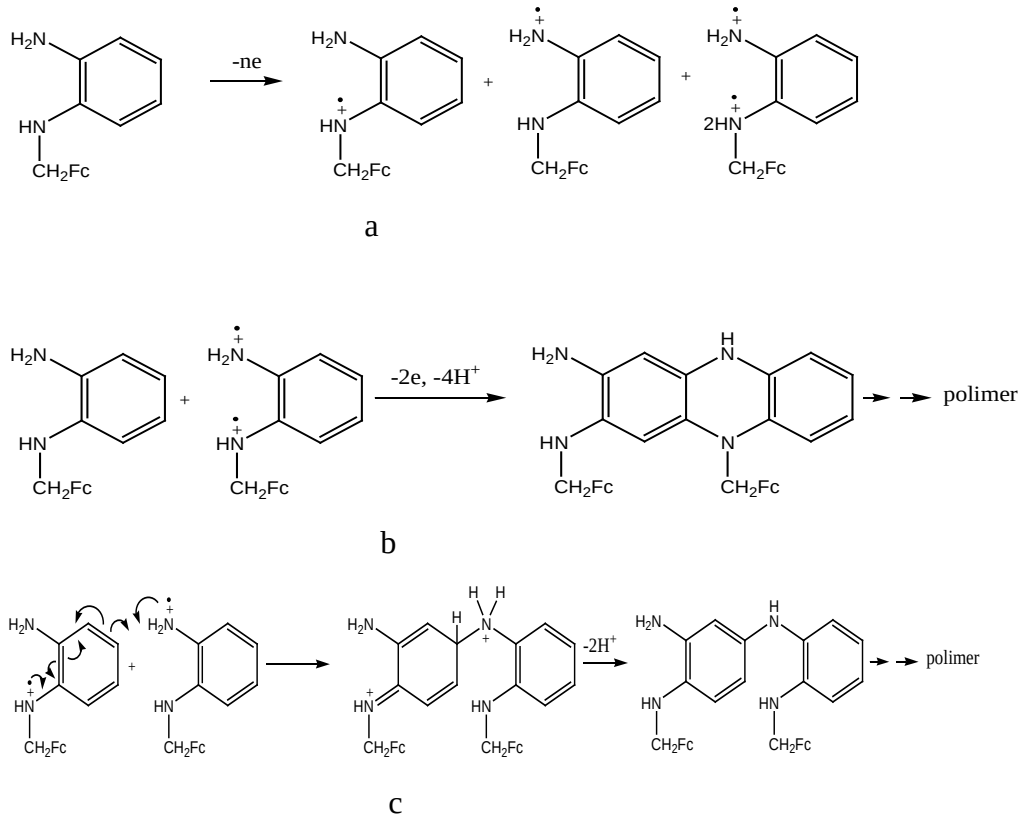
ITO elektrot üzerinde +1,40 V'daki gerilim kontrollü elektroliz ile elde edilen polimerin voltaj değişimlerinin etkisi ile optik özelliklerindeki değişimleri izlemek amacıyla spektroelektrokimyasal çalışmalar -0,80 V ile +1,20 V arasında yapılmıştır. Bu spektrumların incelenmesi ile de filme uygulanan gerilim değerleri pozitif yöne doğru arttıkça absorpsiyon şiddetlerinin azaldığı belirlenmiştir (Şekil 4.60).



Şekil 4.60: 0,1 M TBAP içeren asetonitrildeki 10,0 mM FMOPD çözeltisinin ITO elektroda +1,40 V, (b) -0,40 V'daki elektrolizi ile elde edilen filmin -0,80 V ile +1,20 V, arasında değişen gerilimlerin uygulanması ile elde edilen UV-görünür bölge absorpsiyon spektrumları.

4.4. N-ferrosenilmetil-o-fenilendiaminin polimerizasyon mekanizması ile ilgili bulgular ve tartışmalar

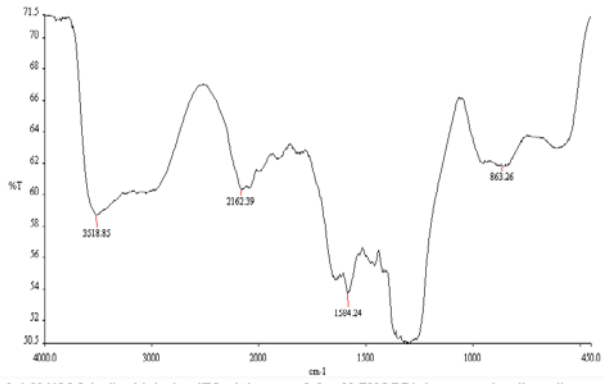
Monomerin elektrokimyasal polimerizasyonunun başlangıcı, elektrotlara uygun potansiyel uygulanmasıyla mononerin oksidasyonu ile başlar. Elektrotlara potansiyel uygulanmasıyla katyon radikalleri oluşur (Şekil 4.61.a). Oluşan katyon radikali yapısından proton kaybederek bir dimer oluşturur (Şekil 4.61.b). polimerizasyon katyon radikallerinin oluşması ile devam eder. Polimer zincirinin büyümesi oluşan radikallerin bir birlerine veya oluşmuş olan oligomerlere bağlanması ile devam eder (Şekil 4.61.c). Polimer zincirinin büyümesi, başka bir zincirle birleşinceye kadar devam eder. Çözeltideki çözünürlük sınırını aşan polimer elektrot yüzeyinde birikir.



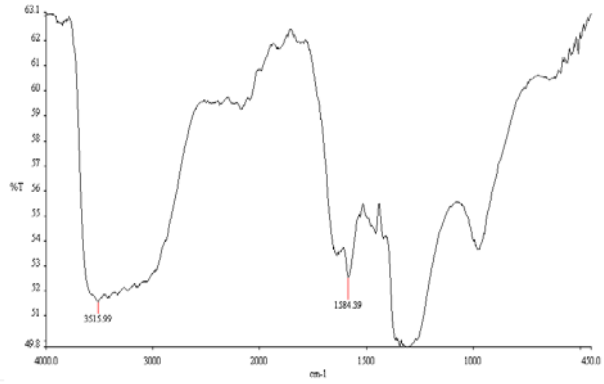
Şekil 4.61: N-ferrosenilmetil-o-fenilendiamin monomerinin elektropolimerizasyon mekanizması

ITO elektrot üzerine farklı çözücü ve destek elektrolit çözeltilerinde optimum koşullarda kaplanmış polimer filmlerinin FT-IR spektrumları incelendiğinde ve

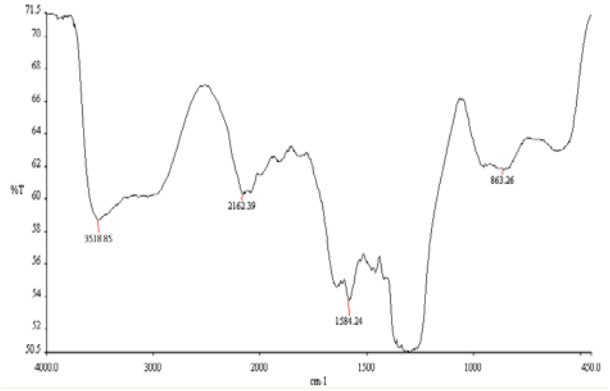
monomerin FT-IR spektrumları (Şekil 4.1) ile karşılaştırıldığında C-H bantlarındaki gerilmeden dolayı piklerin yayvanlaştığı görülmektedir ve tüm kaplamalarda 1400 cm^{-1} ile 1100 cm^{-1} (perklorat için 1100cm^{-1} bandı) gözlemlenen bantlar karşıt elektrolitin polimerin yapısına girdiğini göstermektedir (Şekil 4.62:4.69). Tüm bunlara bakıldığında polimerizasyonun öngörülen mekanizmaya (Şekil 4.61) uygun gerçekleştiği düşünülmektedir.



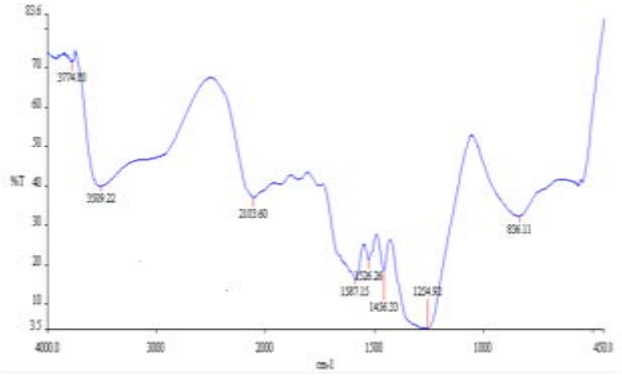
Şekil 4.62: 2,0 mM FMOPD'in 0,10 M H_2SO_4'deki çözeltisinde 50 mV/s tarama hızıyla ile -0,20 V ile +1,20 V potansiyel aralığında ITO elektroda 80 döngü sürekli gerilim taraması ile elde edilen Poli(N-FMOPD) filminin(Şekil 4.32.a) FT-IR spektrumu



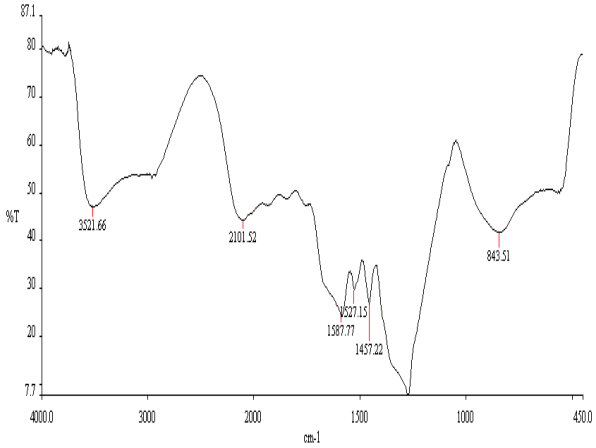
Şekil 4.63: 2,0 mM FMOPD'in 0,10 M $HClO_4$'deki çözeltisinde 50 mV/s tarama hızıyla ile -0,20 V ile +1,20 V potansiyel aralığında ITO elektroda 80 döngü sürekli gerilim taraması ile elde edilen Poli(N-FMOPD) filminin (Şekil 4.36.a) FT-IR spektrumu



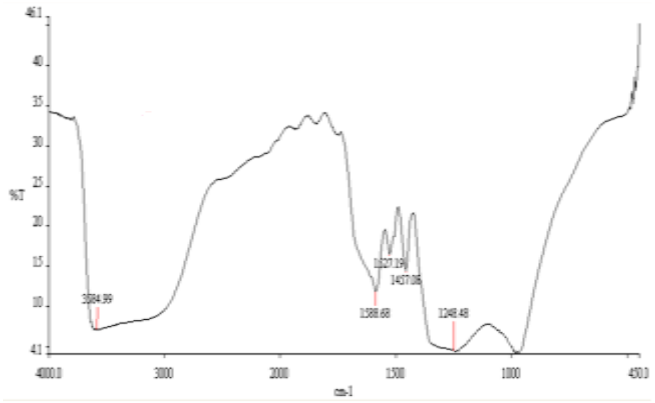
Şekil 4.64: 2,0 mM FMOPD'in 0,10 M H_3PO_4'deki çözeltisinde 50 mV/s tarama hızıyla ile -0,20 V ile +1,20 V potansiyel aralığında ITO elektroda 80 döngü sürekli gerilim taraması ile elde edilen P(N-FMOPD) filminin (Şekil 4.40.a) FT-IR spektrumu



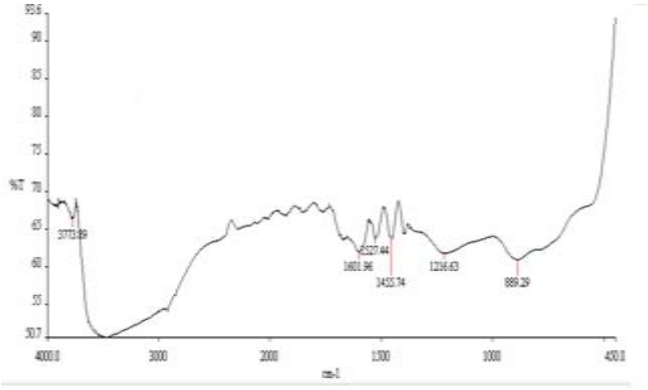
Şekil 4.65: 10 mM FMOPD 2,0 V ile -0,4 V arasında potansiyodinamik elektrpolimerizasyonu ile kaplanan filmin (Şekil 4.44.a) FT-IR spektrumu



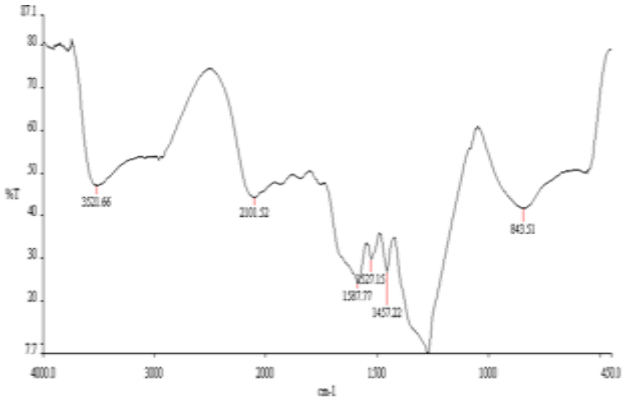
Şekil 4.66: 10 mM FMOPD 2,0 V ile -1,6 V arasında potansiyodinamik elektrpolimerizasyonu ile kaplanan filmin (Şekil 4.47.a) FT-IR spektrumu



Şekil 4.67: 10 mM FMOPD 1,25 V ile -1,2 V arasında potansiyodinamik elektrpolimerizasyonu ile kaplanan filmin (Şekil 4.50.a)FT-IR spektrumu



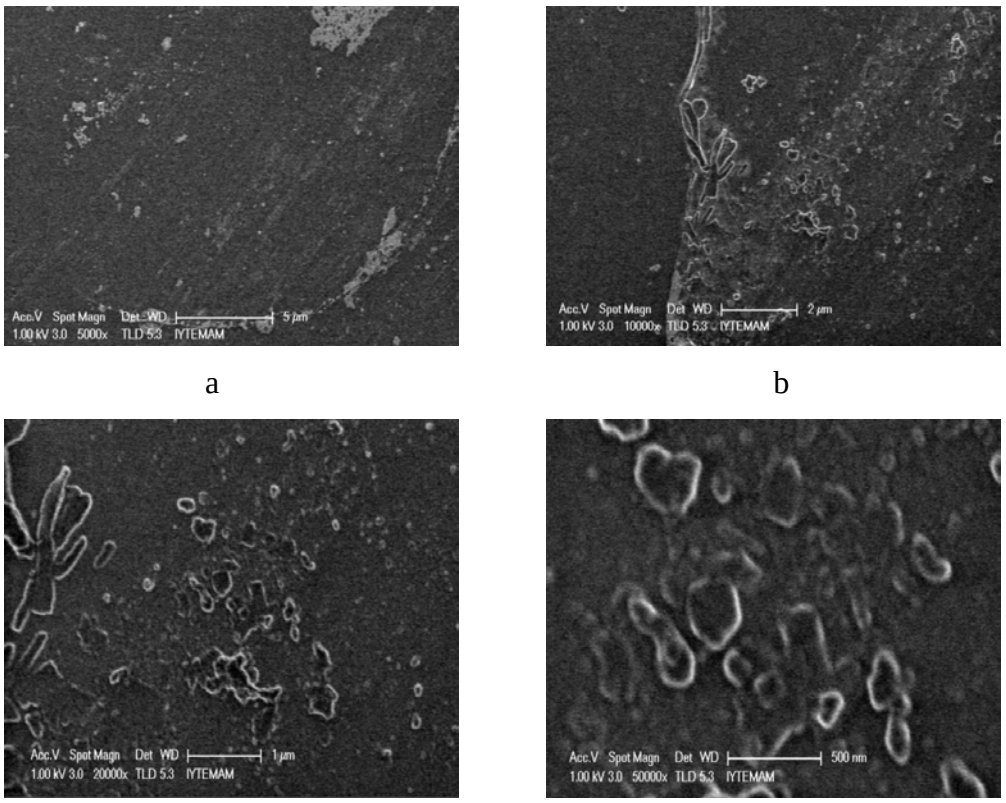
Şekil 4.68: 10 mM FMOPD 1,4 V ile -1,0 V arasında potansiyodinamik elektrpolimerizasyonu ile kaplanan filmin (Şekil 4.53.a) FT-IR spektrumu



Şekil 4.69: 10 mM FMOPD 0,8 V ile -1,6 V arasında potansiyodinamik elektrpolimerizasyonu ile kaplanan filmin (Şekil 4.56.a) FT-IR spektrumu

4.5. Polimer Filmlerin Morfolojileri

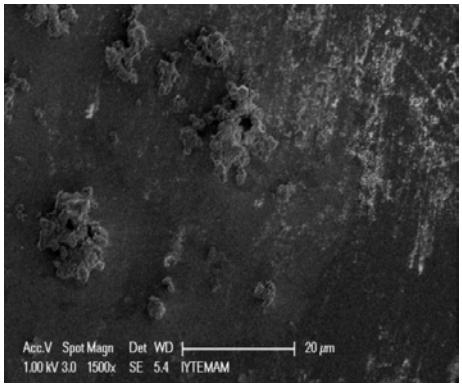
ITO elektrot üzerinde sürekli gerilim taraması yöntemi ile oluşturulan polimer filmlerin morfolojik yapılarının incelenmesi için taramalı elektron mikrokopisi (SEM) yöntemi kullanılmıştır. ITO elektrodda, hem asetonitril ortamında hem de 0,1 M H_2SO_4, 0,1 M $HClO_4$ ve 0,1 M H_3PO_4 ortamında elde edilen filmlerin ve kaplanmamış ITO elektrodun SEM mikrografları kaydedilmiştir. Hazırlanan filmlerin SEM mikrografları kaplanmamış ITO elektrodun SEM mikrografı ile karşılaştırıldığında elektrot yüzeyinde bir polimer film tabakasının oluştuğu görülmektedir (Şekil 4.70-4.77). Sürekli gerilim taraması yöntemi ile oluşturulan polimer filmlerin SEM mikrografları karşılaştırıldığında ise asetonitril ortamında edilen filmlerin madde alış verişine daha elverişli porlu bir yapıda olduğu görülmektedir (Şekil 4.77).



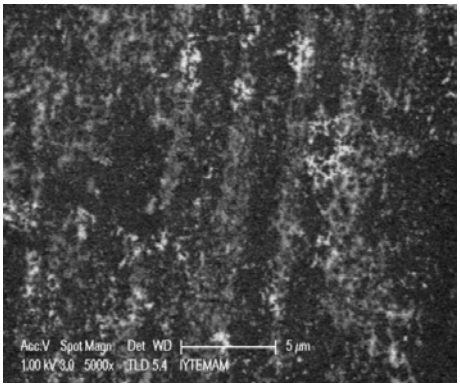
a b

c d

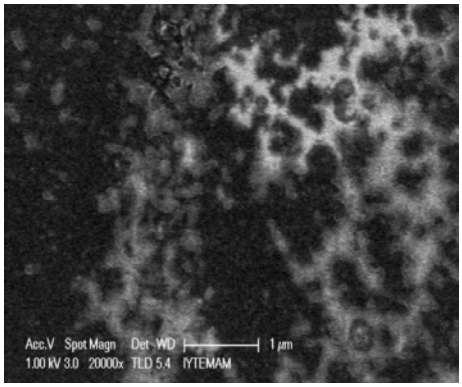
Şekil 4.70: 2,0 mM FMOPD'in 0,10 M H_2SO_4'deki çözeltisinde 50 mV/s tarama hızıyla ile -0,20 V ile +1,20 V potansiyel aralığında ITO elektroda 80 döngü sürekli gerilim taraması ile elde edilen Poli(N-FMOPD) filmlerinin farklı ölçeklerde çekilmiş SEM görüntüleri. (a): 5000 kat, (b) : 10000 kat, (c): 20000 kat ve (d): 50000 kat büyütülmüş görüntüler



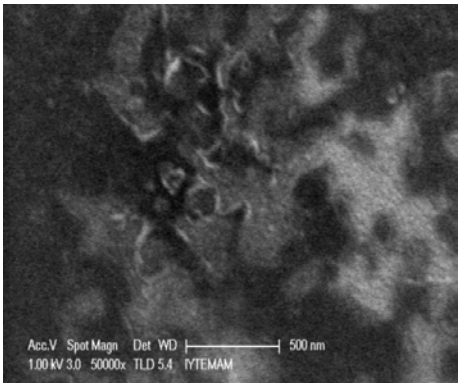
a



b

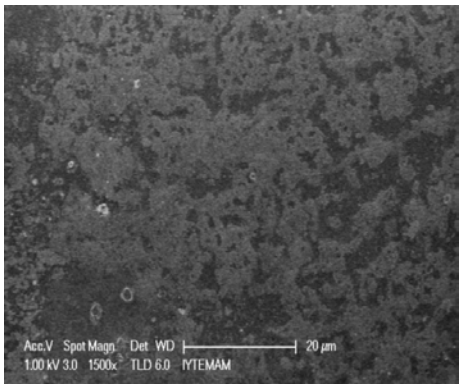


c

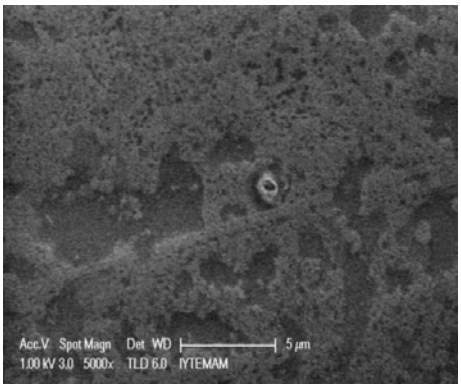


d

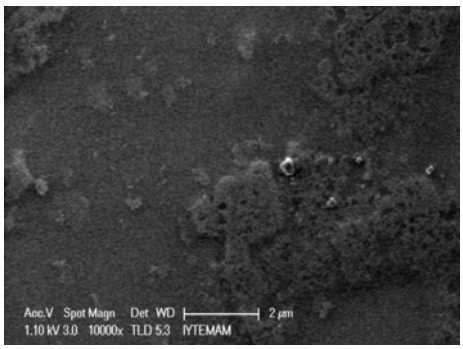
Şekil 4.71: 2,0 mM FMOPD'in 0,10 M $HClO_4$'deki çözeltisinde 50 mV/s tarama hızıyla ile -0,20 V ile +1,20 V potansiyel aralığında ITO elektroda 80 döngü sürekli gerilim taraması ile elde edilen Poli(N-FMOPD) filmlerinin farklı ölçeklerde çekilmiş SEM görüntüleri. (a): 5000 kat, (b) : 10000 kat, (c): 20000 kat ve (d): 50000 kat büyütülmüş SEM görüntüleri

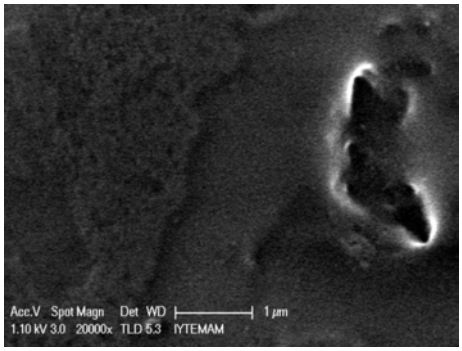


a



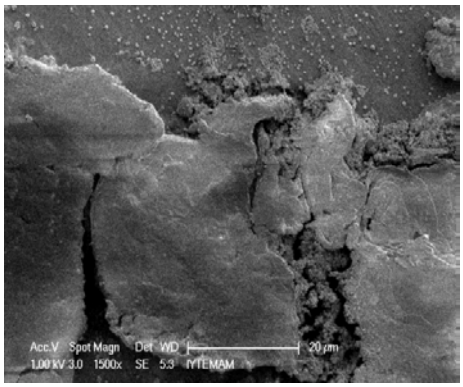
b

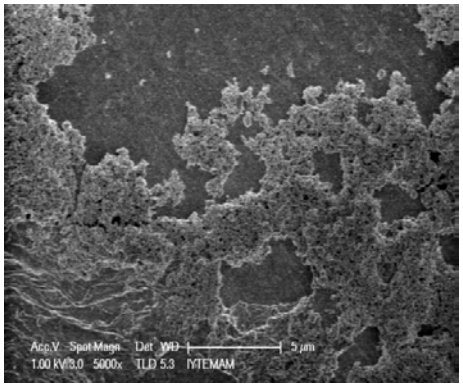




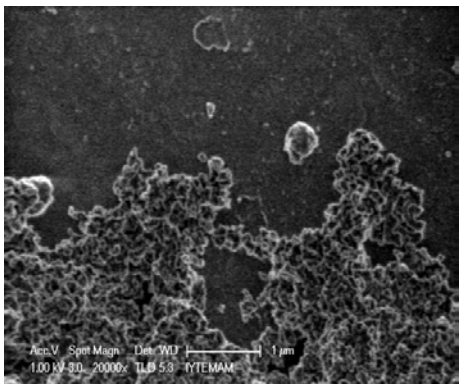
c d

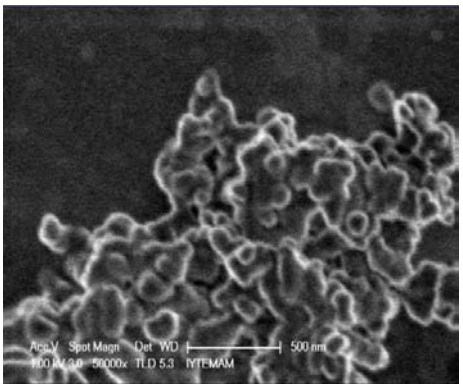
Şekil 4.72: 2,0 mM FMOPD'in 0,10 M H_3PO_4'deki çözeltisinde 50 mV/s tarama hızıyla ile -0,20 V ile +1,20 V potansiyel aralığında ITO elektroda 80 döngü sürekli gerilim taraması ile elde edilen Poli(N-FMOPD) filmlerinin farklı ölçeklerde çekilmiş SEM görüntüleri. (a): 5000 kat, (b) : 10000 kat, (c): 20000 kat ve (d): 50000 kat büyütülmüş SEM görüntüleri





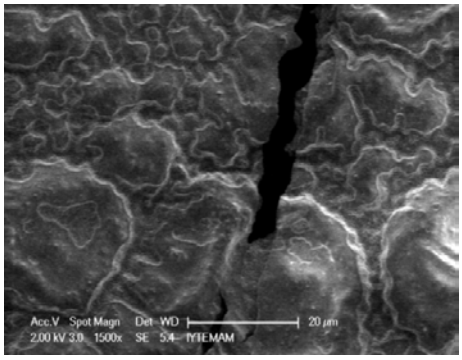
a b



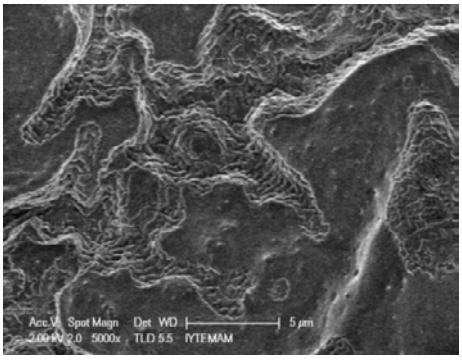


c d

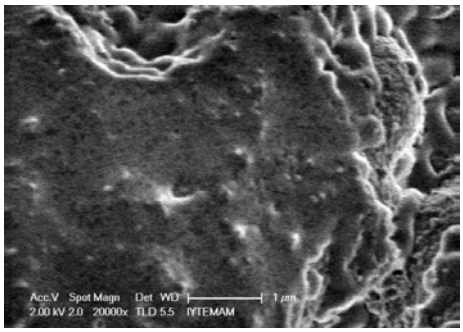
Şekil 4.73: 10,0 mM FMOPD'in 0,10 M TBAP içeren asetonitril çözeltisindeki 50 mV/s tarama hızıyla ile -0,40 V ile +2,0 V potansiyel aralığında ITO elektroda 50 döngü sürekli gerilim taraması ile elde edilen Poli(N-FMOPD) filmlerinin farklı ölçeklerde çekilmiş SEM görüntüleri. (a): 1500 kat, (b) : 5000 kat, (c): 20000 kat ve (d): 50000 kat büyütülmüş SEM görüntüleri



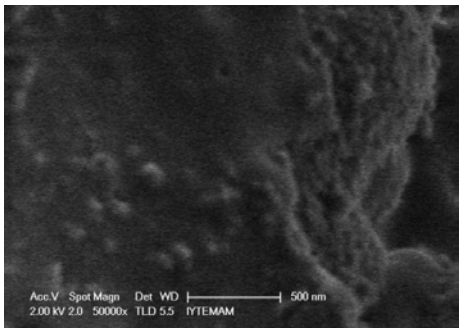
a



b

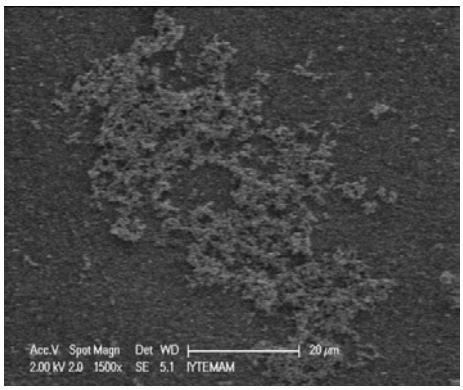


c

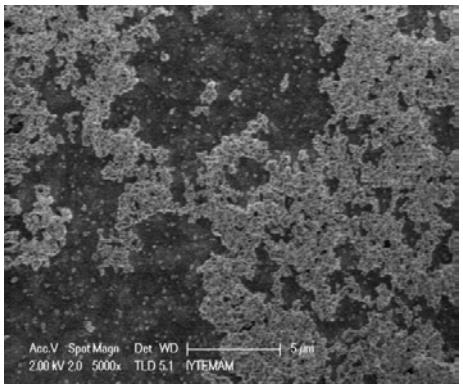


d

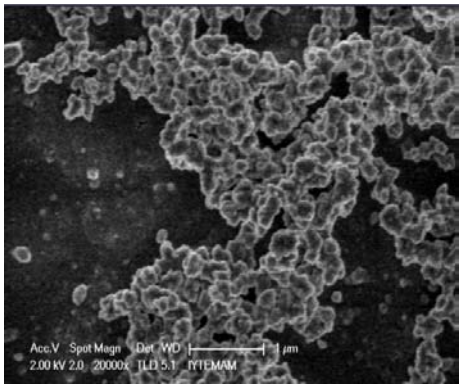
Şekil 4.74:10,0 mM FMOPD'in 0,10 M TBAP içeren asetonitril çözeltisindeki 50 mV/s tarama hızıyla ile -1,60 V ile +2,0 V potansiyel aralığında ITO elektroda 50 döngü sürekli gerilim taraması ile elde edilen Poli(N-FMOPD) filmlerinin farklı ölçeklerde çekilmiş SEM görüntüleri. (a): 1500 kat, (b) : 5000 kat, (c): 20000 kat ve (d): 50000 kat büyütülmüş SEM görüntüleri

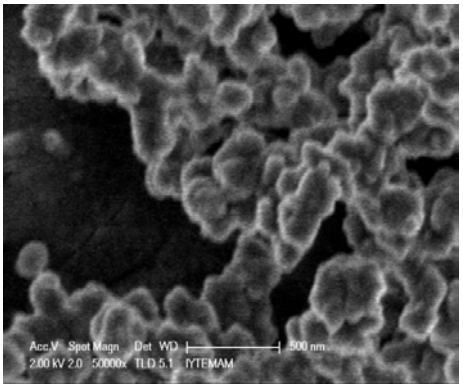


a



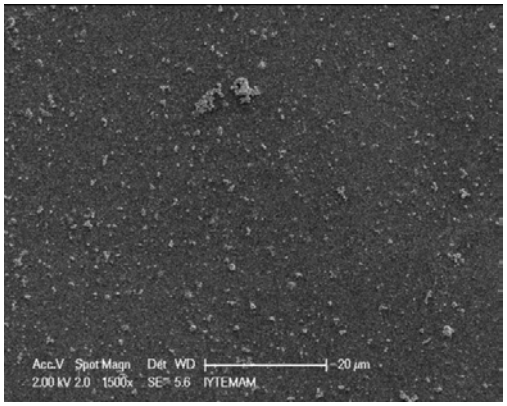
b

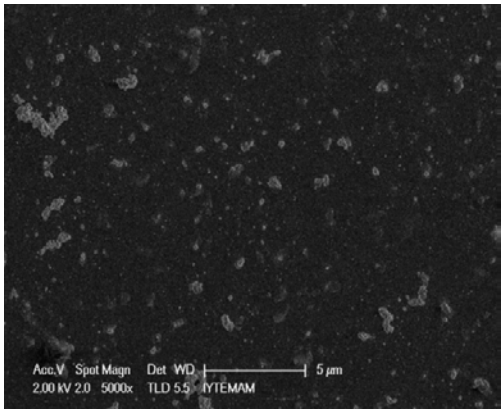




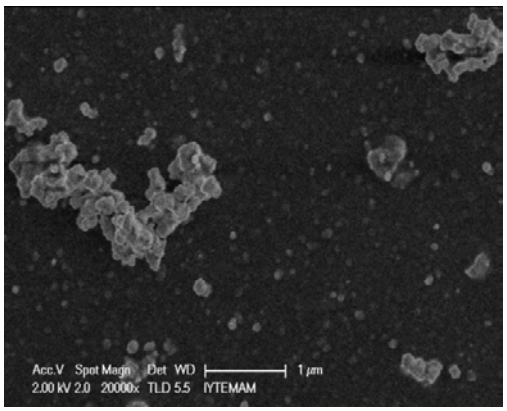
c d

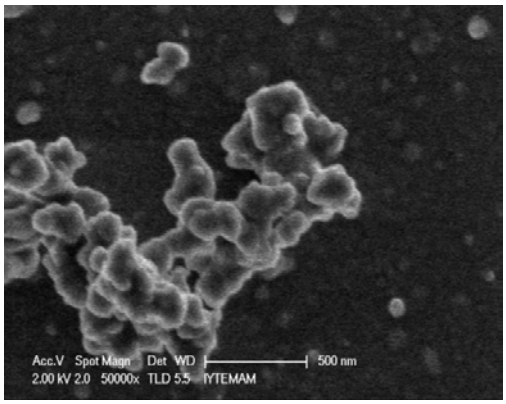
Şekil 4.75: 10,0 mM FMOPD'in 0,10 M TBAP içeren asetonitril çözeltisindeki 50 mV/s tarama hızıyla ile -1,20 V ile +1,25 V potansiyel aralığında ITO elektroda 50 döngü sürekli gerilim taraması ile elde edilen Poli(N-FMOPD) filmlerinin farklı ölçeklerde çekilmiş SEM görüntüleri. (a): 1500 kat, (b) : 5000 kat, (c): 20000 kat ve (d): 50000 kat büyütülmüş SEM görüntüleri





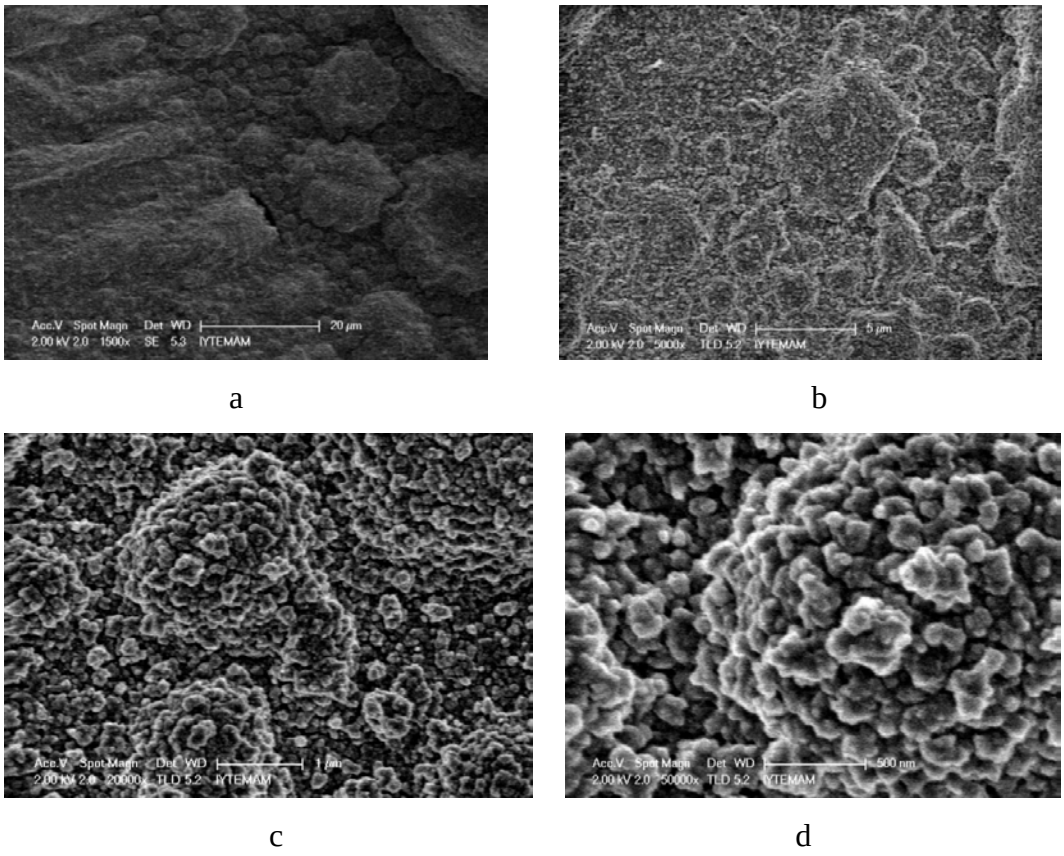
a b





c d

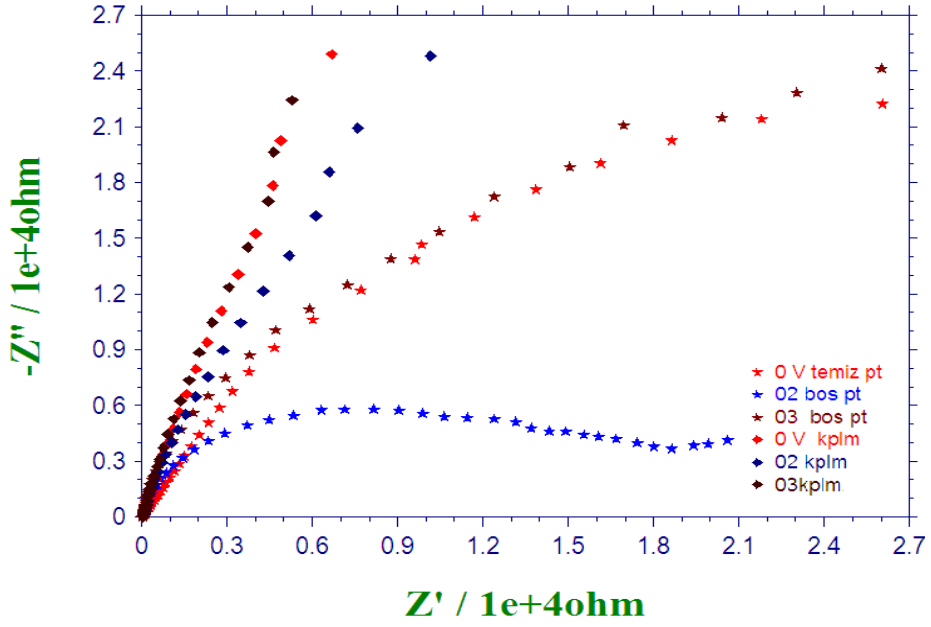
Şekil 4.76: 10,0 mM FMOPD'in 0,10 M TBAP içeren asetonitril çözeltisindeki 50 mV/s tarama hızıyla ile -1, 0 V ile +1,40 V potansiyel aralığında ITO elektroda 50 döngü sürekli gerilim taraması ile elde edilen Poli(N-FMOPD) filmlerinin farklı ölçeklerde çekilmiş SEM görüntüleri. (a): 1500 kat, (b) : 5000 kat, (c): 20000 kat ve (d): 50000 kat büyütülmüş SEM görüntüleri



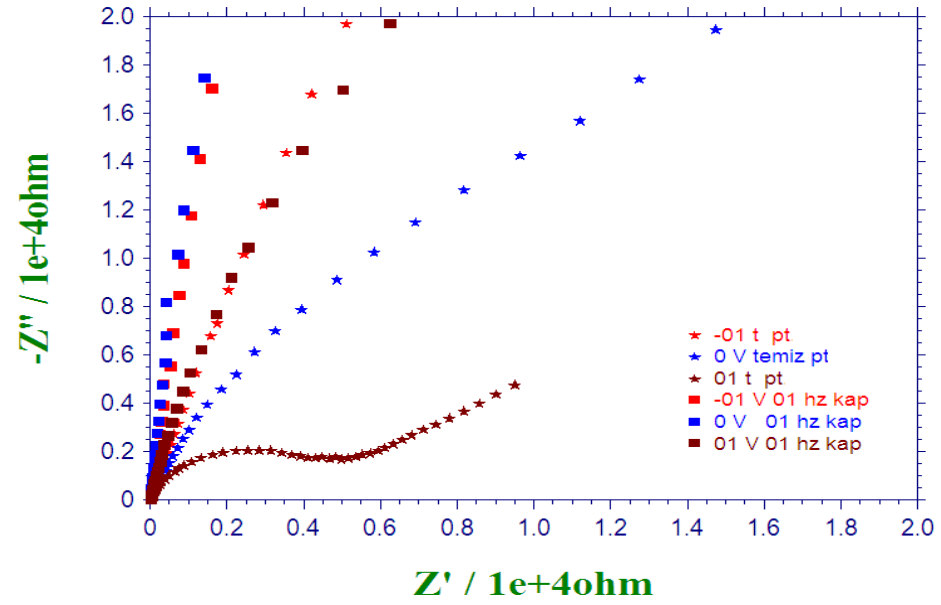
Şekil 4.77: 10,0 mM FMOPD'in 0,10 M TBAP içeren asetonitril çözeltisindeki 50 mV/s tarama hızıyla ile -1, 6 V ile +0,80 V potansiyel aralığında ITO elektroda 50 döngü sürekli gerilim taraması ile elde edilen Poli(N-FMOPD) filmlerinin farklı ölçeklerde çekilmiş SEM görüntüleri. (a): 1500 kat, (b) : 5000 kat, (c): 20000 kat ve (d): 50000 kat büyütülmüş SEM görüntüleri

4.6. Poli(N-FMOPD) in Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi

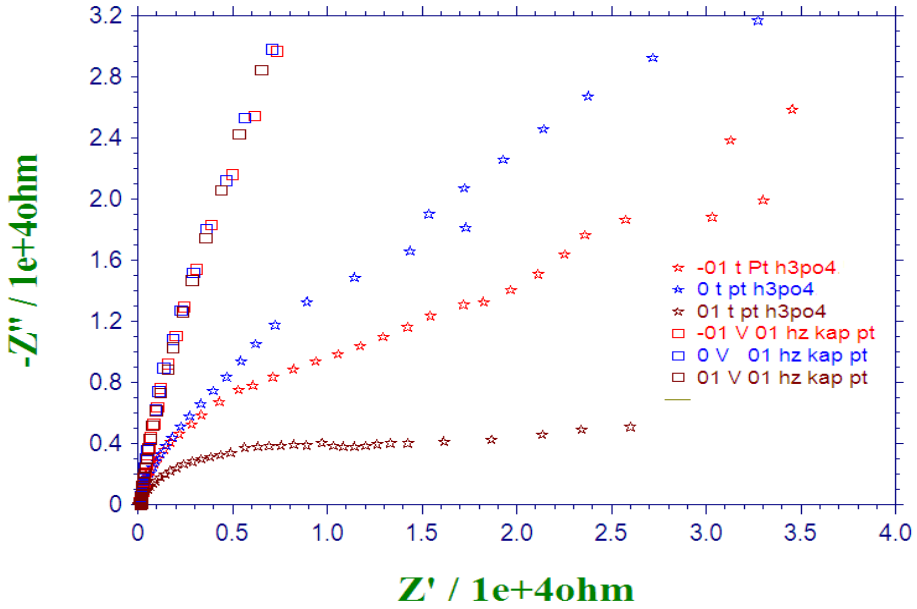
Empedan spektroskopisi çalışmaları, her bir çözücü ve elektrolit ortamında optimum koşullarda kaplanmış Pt elektrot ve temiz Pt elektrot kullanılarak yapılmıştır. Elde edilen cole-cole diyagramlar bir sonraki sayfada görülmektedir.



Şekil 4.78: Temiz Pt disk elektrot ve 2,0 mM FMOPD'in 0,1 M H_2SO_4 çözeltisinde potansiyodinamik elektropolimerizasyonu ile polimer kaplanmış Pt elektrot ile 5mM $K_3Fe(CN)_6$ ve 5mM $K_4Fe(CN)_6$ içeren 0,1M H_2SO_4 çözeltisinde A.C. empedans tekniği ile elde edilen cole-cole diyagramı (Çalışılmış olan potansiyeller 0 V, 0,2V, 0,3V)



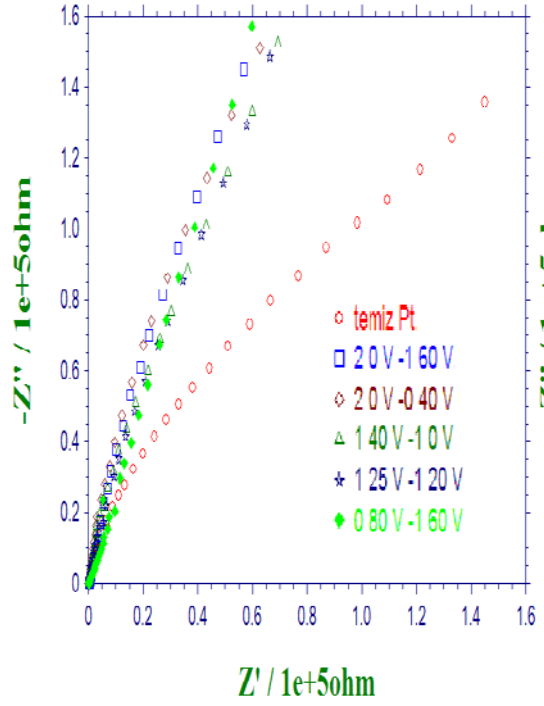
Şekil 4.79: Temiz Pt disk elektrot ve 2,0 mM FMOPD'in 0,1 M $HClO_4$ çözeltisinde potansiyodinamik elektropolimerizasyonu ile polimer kaplanmış Pt elektrot ile 5 mM $K_3Fe(CN)_6$ ve 5 mM $K_4Fe(CN)_6$ içeren 0,1M H_2SO_4 çözeltisinde A.C. empedans tekniği ile elde edilen cole-cole diyagramı(Çalışılmış olan potansiyeller -0,1 V, 0V, 0,1V)



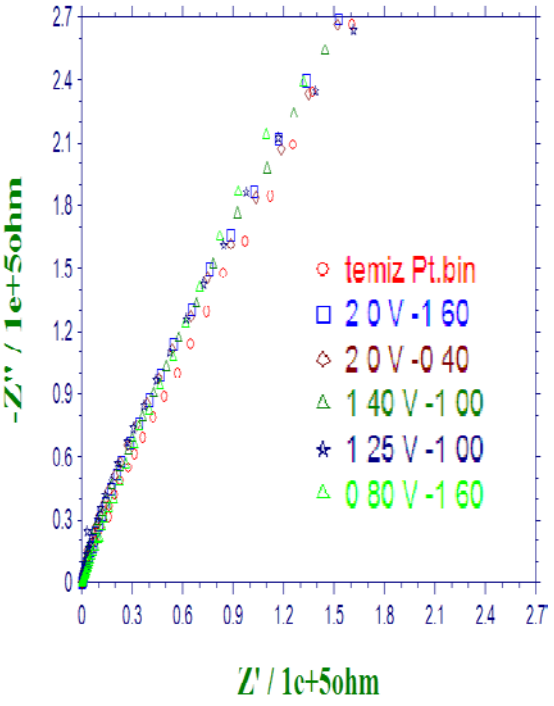
Şekil 4.80: Temiz Pt disk elektrot ve 2,0 mM FMOPD'in 0,1 M H_3PO_4 çözeltisinde potansiyodinamik elektropolimerizasyonu ile polimer kaplanmış Pt elektrot ile 5 mM $K_3Fe(CN)_6$ ve 5 mM $K_4Fe(CN)_6$ içeren 0,1M H_2SO_4 çözeltisinde A.C. empedans tekniği ile elde edilen cole-cole diyagramı (Çalışılmış olan potansiyeller -0,1 V, 0V, 0,1V)

Sulu ortamda elde edilen cole-cole diyagramlarındaki (Şekil 4.78:4.80) tüm çalışma potansiyellerinde polimer kaplanmış olan Pt disk elektrot ile elde edilen eğrilerin yarı daire çapının, temiz Pt elektrot ile elde edilen eğrilerinkinden büyük olduğu gözlenmektedir. Elde edilen eğrilerinin çapının büyüklüğü çalışma elektrodunun elektriksel direncinin büyüklüğünün bir göstergesidir. Sulu ortamdaki empedans çalışmalarında polimer kaplı çalışma elektrotların elektriksel dirençleri temiz elektrotlara göre daha büyüktür.

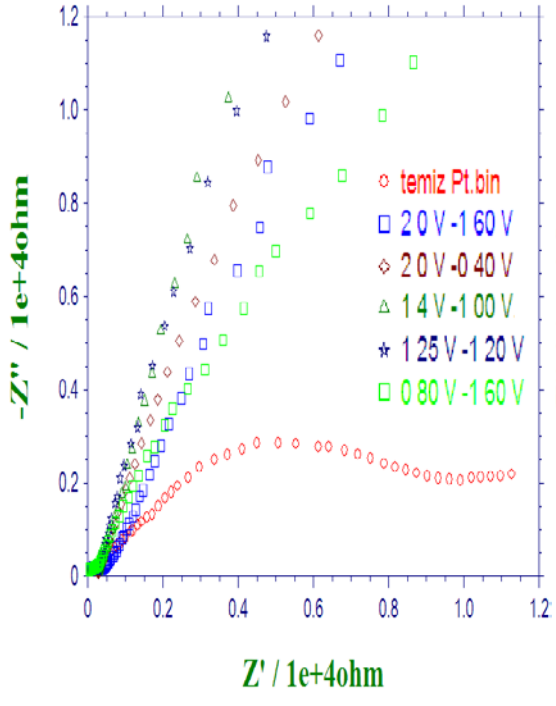
Asetonitril ortamında elde edilen cole-cole diyagramları incelendiğinde, çalışma elektrodu ile elde edilen eğrilerin en çok 0 V ve 0,1 V potansiyeldeki çalışmalarda bir birlerinden daha belirgin şekilde ayrıldığı görülmektedir (Şekil 4.81). Diyagram kontrol edilip çalışma elektrotları eğrileri karşılaştırıldığında eğrilik çapı en küçük olan çalışma elektrodunun 1,25 V ile -1,2V ve 1,4 V ile -1,0V potansiyel aralıkta kaplanmış olan elektrotlar olduğu görülmektedir. Asetonitril ortamında empedans spektroskopisi çalışmalarına göre 0,1 V ta elektrik iletkenlik direnci en düşük polimer bu iki aralıkta kaplanmış olan polimerlerdir.


-Z'' / 1e+5ohm
Z' / 1e+5ohm
temiz Pt
2 0 V -1 60 V
2 0 V -0 40 V
1 40 V -1 0 V
1 25 V -1 20 V
0 80 V -1 60 V

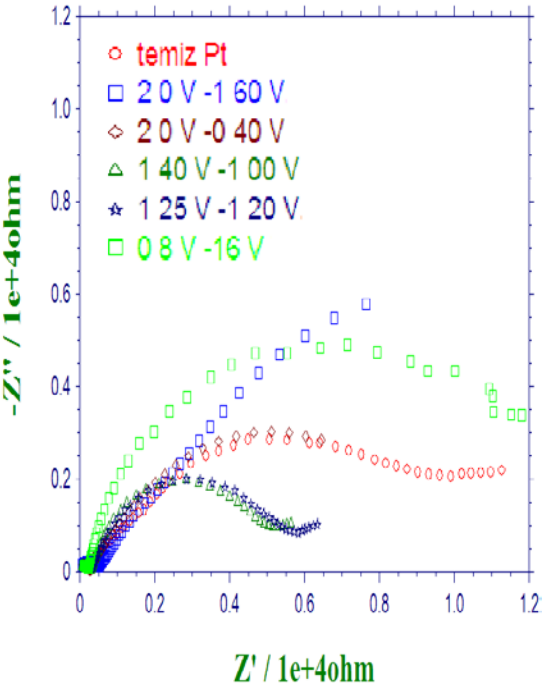
a


-Z'' / 1e+5ohm
Z' / 1e+5ohm
temiz Pt.bin
2 0 V -1 60
2 0 V -0 40
1 40 V -1 00
1 25 V -1 00
0 80 V -1 60

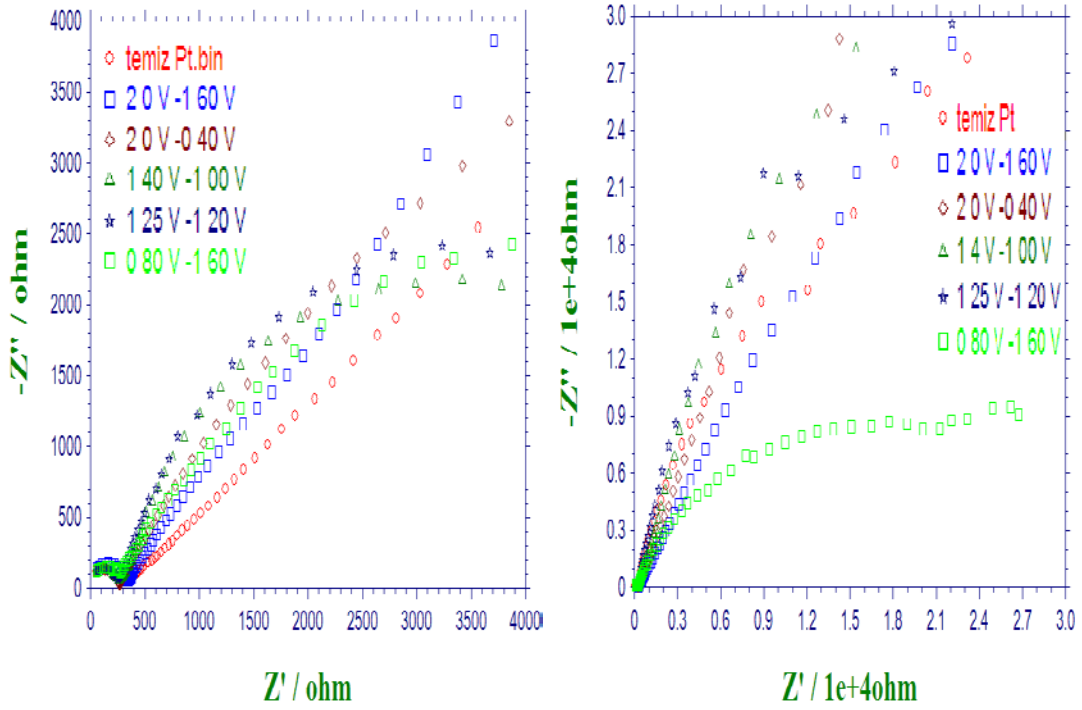
b


-Z'' / 1e+4ohm
Z' / 1e+4ohm
temiz Pt.bin
2 0 V -1 60 V
2 0 V -0 40 V
1 4 V -1 00 V
1 25 V -1 20 V
0 80 V -1 60 V

c


-Z'' / 1e+4ohm
Z' / 1e+4ohm
temiz Pt
2 0 V -1 60 V
2 0 V -0 40 V
1 40 V -1 00 V
1 25 V -1 20 V
0 8 V -16 V

d



e f

Şekil 4.81: Temiz Pt disk elektrot ve 10 mM FMOPD içeren 0,1 M TBAP içeren asetonitril ortamında (2,0V -1,60V), (2,0V -0,40V), (1,25V-1,20V), (1,4V-1,0V), (0,80V-1,60V) potasiyel aralıklarda 20 döngü, v:100mV/s kaplı Pt elektrodun 10 mM vinilferrosen ve 0,1 M TBAP içeren asetonitril çözeltisinde A.C. empedans tekniği ile elde edilen diyagramlar, uygulanan çalışma potansiyelleri (a) -0,2V (b) -0,1 V (c) 0 V (d) 0,1 V (e) 0,2 V (f) 0,3 V

4.7. Poli(N-FMOPD) in İletkenlik Ölçümleri

Optimum parametrelerde ITO elektroda kaplanmış olan polimerlerin ölçülen iletkenlik değerleri aşağıda tablo şeklinde verişlmiştir.

Çizelge 4.5: Farklı çözüçü ortamlarında elde edilen polimerler ve ölçülen üç farklı iletkenlik değerleri (S)

0,1 M H_2SO_4	1-) 1,26 x e^{1}	2-)1,38 x e^{1}	3-)1,39 x e^{1}
0,1 M H_3PO_4	1-) 4,6 x e^{-7}	2-) 6,6 x e^{-7}	3-)1,4 x e^{1}
0,1 M $HClO_4$	1-)1,37 x e^{-7}	2-) 1,37 x e^{-7}	3-)2,18 x e^{0}

Çizelge 4.4: 10 mM FMOPD nın 0,1 M TBAP içeren asetonitril çözeltisinde ITO elektroda 100 döngü, v:50 mV/s parametrelerle kaplanan polimerlerin ölçülen üç farklı iletkenlikleri (S) ve kaplama potansiyelleri

-1,6 V + 2,0 V	1-) 3,12 x e^{-2}	2-)10 x e^{-2}	3-)9,63 x e^{1}
-0,4 V + 2,0 V	1-) 3,5 x e^{-2}	2-) 4 x e^{-2}	3-)3,37 x e-^{2}
-1,0 V + 1,4V	1-)1,37 x e^{-1}	2-) 2x e^{0}	3-)1,4 x e^{1}
-1,2 V + 1,25V	1-) 3,92 x e^{-2}	2-) 1,37 x e^{-1}	3-) 3,02xe^{1}
-1,6 V + 0,8V	1-)1,02 x e^{-1}	2-) 4,01 x e^{-1}	3-) 2,33 x e^{2}

5.TARTIŞMA VE SONUÇ

Bu çalışmada yeni bir monomer olan ferrosenilmetil-o-fenilendiaminin elektropolimerizasyonu gerçekleştirildi. Elde edilen polimer filmleri Pt disk ve ITO elektrot üzerine potansiyodinamik ve potansiyostatik olarak sentezlenmek için optimum koşullar belirlendi. Elektrot yüzeyinde film oluşturulması ve oluşturulan filmlerin özelliklerinin incelenmesi gerçekleştirildi. Bu amaçla farklı çözücü-destek elektrolit ortamlarında polimerlerin elektrot yüzeylerinde kaplanmaları sağlandı.

N-FMOPD'in elektropolimerizasyonunu gerçekleştirmek için sabit potansiyel elektrolizi ve sürekli gerilim taraması yöntemleri kullanılmıştır. Monomer çözeltisinde sabit potansiyel elektrolizi ve sürekli gerilim taraması ile kaplanan Pt elektrodun boş çözelti voltamogramlarının incelenmesiyle her iki yöntemle de elektropolimerizasyonun gerçekleştiği kanıtlanmıştır. Farklı çözücü-destek elektrolit ortamlarında, derişim ve elektroplimerizasyon potansiyel aralığının değiştirilmesi ile elde edilen polimerlerin elektrokimyasal aktivite merkezlerinin ve elektroaktivitelerinin farklı olduğu buna paralel olarak elektrokromik özelliklerininde de farklılıklar olduğu gözlenmiştir. Bu durumu çekilen FT-IR spektrumları ve SEM görüntüleri de desteklemektedir.

Elde edilen polimer filmler elektrokimyasal ve spektroelektrokimyasal analiz yöntemleri ile karakterize edilmiştir. Spektroelektrokimyasal çalışmalarda filmler ITO elektrot üzerinde oluşturulmuş ve elektrokimyasal teknikler uygun olarak yerinde ve eş zamanlı spektroskopik ölçümlerle birleştirilerek kullanılmıştır. Polimerlerin farklı redoks hallerine karşılık gelen farklı gerilimlerin uygulanması ile polimer filmlerin absorpsiyon spektrumlarındaki değişimler incelenmiştir. Uygulanan gerilimin artırılması ile polimer filmlerin elektronik geçişlerinin incelenmesi için spektroelektrokimyasal deneyler yapılmıştır. ITO elektrot üzerinde H_2SO_4, $HClO_4$ ve H_3PO_4 çözeltilerinde her biri için ayrı ayrı optimum koşullarda sentezlenen polimerin UV-görünür bölge absorpsiyon spektrumları incelendiğinde H_2SO_4 ve H_3PO_4 çözeltilerinde kaplanan polimerlerin absorpsiyon spektrumlarındaki değişimin tüm görünür bölgeyi kapsayacak şekilde olduğu $HClO_4$ çözeltisinde kaplanan polimerin spektrumlarındaki değişimin ise 350 nm ile 500 nm arasında olduğu gözlenmiştir. Her üç polimer için bu değişimlerin en fazla olduğu uygulama potansiyel aralığı ise -0,2 V ile -0,5 V oldugu gözlenmiştir. Bu

potansiyelden daha büyük veya daha küçük iki potansiyel uygulandığında elde edilen absorbsiyon spektrumlarının çakıştığı gözlenmektedir. Bu filminlerin elektrokromik özellikleri incelendiğinde farklı potansiyeller uygulanması ile filminlerin renginde değişim olduğu belirlenmiştir. Tamamen indirgenmiş halde H_2SO_4 ortamında sentezlenen polimer koyu yeşil, $HClO_4$ ortamında sentezlenen polimer yeşil, H_3PO_4 ortamında sentezlenen polimerin ise açık yeşil ve yükseltgenmiş durumda ise H_2SO_4 ortamında sentezlenen polimer bakır rengi, $HClO_4$ ortamında sentezlenen polimer kahverengi-kızıl, H_3PO_4 ortamında sentezlenen polimerin ise koyu bakır renginde olduğu gözlemlenmiştir. Ölçülen LAB değerlerindeki farklılıklar renk değişimi olduğunun bir kanıtıdır. Gözlemlenen renk değişimleri süresi tüm polimerler için saniyeler mertebesindedir. Her üç polimerin 500 nm dalga boyunda optik zıtlık değerleri H_2SO_4 ortamında sentezlenen polimer için %35, sırası ile $HClO_4$ ve H_3PO_4 ortamlarında sentezlenen polimerler için ise %11 ve %6 olarak ölçülmüştür.

Asetonitril çözücü ortanında sentezlenen polimerler içinde benzer çalışmalar yapılmıştır. 2,0 V ile -0,4 V potansiyel aralıkta potansiyodinamik elektropolimerizasyon ile ITO elektroda kaplanan polimerin farklı potansiyellerdeki UV-görünür bölge absorpsiyon spektrumları incelendiğinde görünür bölgeyi kapsayan bir değişim görülmektedir ve bu değişimin en fazla 350 nm ile 500 nm arasında olduğu belirlenmiştir. 2,0 V ile -1,6 V potansiyel aralıkta elde edilen kaplamanın farklı potansiyeldeki absorpsiyon spektrumları görünür bölgeyi kapsayacak şekildedir ve gözlemlenen değişim tüm dalga boylarında eşittir. 1,25 V ile -1,20 V potansiyel aralıkta elde edilen kaplamada benzer şekilde absorpsiyon spektrumları tüm görünür bölgede değişim göstermektedir fakat 500 nm dalga boyunda değişim en fazladır. 1,4 V ile -1,0 V, 0,8 V ile -1,6 V potansiyel aralıkta elde edilen kaplamanın farklı potansiyeldeki absorpsiyon spektrumlarında değişim gözlenmemiştir. Bu filminlerin elektrokromik özellikleri incelendiğinde farklı potansiyeller uygulanması ile filminlerin renginde görülebilir değişim olmadığı belirlenmiştir. Sabit dalga boyunda ölçülen optik zıtlı değerleri ise 2,0 V ile -0,4 V potansiyel aralıkta elde edlien kaplama için 350 nm de %42, 1,25 V ile -1,20 V potansiyel aralıkta elde edlien kaplama için 350 nm de %18 ve 0,8 V ile -1,6 V potansiyel aralıkta elde edlien kaplama için 500 nm de %18 olarak ölçülmüştür.

Diğer potansiyel aralıklarda elde edilen polimerlerin optik zıtlık ölçümleri yapılamamıştır.

Sonuç olarak, bu çalışmada FMOPD'in elektropolimerizasyonu sabit potansiyel elektrolizi ve sürekli gerilim taraması yöntemleri ile gerçekleştirilmiştir. Sabit potansiyel elektrolizi ile elde edilen polimerin görünür bölgede absorpsiyon yapmaması nedeniyle elektrokromik uygulamalar için uygun olmadığı belirlenmiştir. Asetonitril ve sulu ortamda sürekli gerilim taraması ile elde edilen polimer karşılaştırıldığında asetonitril ortamında 2,0 V ile -0,4 V potansiyel aralığında elde edilen kaplamanın sabit dalga boyunda optik zıtlığının sulu ortamdaki kaplamalardan daha iyi olmasına karşın kaplamanın kararlı olmayışı ve çıplak göz ile renk değişimi olmaması sulu ortamda elde edilen kaplamaların elektrokromik malzeme yapımında daha elverişli olduğunu göstermektedir.

Sulu ortamda elde edilen kaplamalarda kendi aralarında karşılaştırıldığında ise H_2SO_4 çözeltisinde elde edilen polimerin sabit dalga boyunda optik zıtlığı en yüksek olduğu görülmektedir. Tüm çalışmalar sonuçu, elde edilen polimerler içerisinde elektrokromik malzeme yapımına en uygun polimerin H_2SO_4 çözeltisinde elde edilen polimer olduğunu göstermektedir.

6. KAYNAKLAR

Argun, 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., Chem. Mater., 2004. 16: p. 4401.

Aydemir, K. (2006).Elektrokromik Uygulamalarda Kullanılabilir Selofen Türevleri, Yüksek Lisans Tezi, ODTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü

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

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

Basescu, N., Z. X. Lu, D. Moses, A. J. Heeger, H. Naarman, N. Theophilou, Nature, 1987. 327: p. 403.

Başbilen B. Yüzeyi Polianilinle Kaplanmış Pirincin Klorürlü Ortamdaki Elektrokimyasal Davranışı, (Yüksek Lisans Tezi), Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü (2006).

Baughman, R. H., Bredas, J. L., Chance, R. R., Elsenbaumer, R. L., Shacklette, L. W., Chem. Rev., 1982. 82: p. 209.

Biran, C., Toppare, L., Tincer, T., Yagci, Y., Harabagiu, V., Chem. Eng. Commun., 87 (2003) 1720.

Bredas, J. L. and Street, G. B. 1985 Polarons, bipolarons, and solitons in conducting polymers, Acc. Chem. Res., 18, 10: 309–315.

Bredas, J.L., Street, G.B., Acc. Chem. Res., 18 (1985) 309.

Buckley, D.N., Burke, L.D., J. Chem. Society-Faraday Transac. Int., 71 (1975) 1447.

Buckley, D.N., Burke, L.D., J. Chem. Society-Faraday Transac. Int., 72 (1976) 11986.

Burke, L.D., Osullivan, E.J.M., J. (1978) Electroanal. Chem., 93 11.

Burke, L.D., Twomey T.A.M., (1980) Whelan, D.D., J. Electroanal. Chem., 107

Burke, L.D., Murphy, O.J., J. Electroanal. Chem., 109 (1980) 373.

Camurlu, P.,PhD thesis, Middle East Technical University, 2006.

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.

Chiang, C.K., Fincher, C.R., Park, Y.W., Heeger, A.J., Shirakawa, H., Louis, E.J., MacDiarmid, A.G., Phys. Rev. Lett., 39, 1098 (1977).

Dai, J. L., Rev. Macromol. Chem. Phys., C39(2) (1999) 273

Dai, H.P., Wu Q.H., Sun, S.G., Shiu, K.K., 1998, Electrochemical quartz crystal microbalance studies on the electropolymerization processes of ortho-phenylenediamine in sulfuric acid solutions, 456, 47-59.

Diaz, A. F., Kanazawa, K.K. and Gardini, G.P. 1979 Electrochemical polymerization of pyrrole, J. Chem. Soc. Chem. Commun., 14: 635 - 636.

DePaoli, M.A., Waltman, R.J., Diaz, A.F., Bargon, J., J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed., 23 (1985) 1687.

DePaoli, M. A., Gazotti, A., Braz. J., Chem. Soc., 2002. 13: p. 410.

DePaoli, M.A., Waltman, R. J., Diaz, A. F., Bargon, J., Polym. J., Sci. Polym. Chem. Ed., 23, 1687 (1985).

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.

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.

Granqvist, C.G., Handbook of Inorganic ElectrochromicMaterials, (1995) Elesevier, Amsterdam, New York.

Graztl, M., Duan-Fu, H., Riley, M., Janata, J., J. Phys. Chem., 94 (1990) 5973.

Grennan, K., Killard, A., Hanson, C., Cafallo, A. and Smyth, R., "Optimization and characterisation of biosensors based on polyaniline", Talanta, 68(5): 1591-1600 (2006).

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

Heuer, H.W., Wehrmann, R., Kirschmeyer, S., Adv. Funct. Mater., 12 (2002) 89.

Hibbert, D.B., Introduction to Electrochemistry, (1993) Macmillan Press, London.

Huang, L.M., Wen, T.C., Gopalan, A., 2002, In situ UV-visible spectroelectrochemic studies on electrochromic behaviour of poly (2,5-dimethoxy aniline), Synthetic Metals, 130, 155-163.

Hoier, S.N., Park, S.M., Phys.Chem., 96 (1992) 5188.

Jung, S., Kim, H., Han, M., Kang, Y., Kim, E., 2004, Layer-by-layer assembly of poly (aniline-N-butylsulfonate)s and their electrochromic properties in an all solid state window, Materials Science and Engineering C, 24, 57-60

Kim, E., Lee, K.Y, Lee, M.H., Shin, J.S., Rhee, S.B., 1997, All solid-state electrochromic window based on poly (aniline N-butylsulfonate)s, Synthetic Metals, 85, 1367-1368.

Kumar, D. and Sharma, R.C. 1998 Rewiev Article Advances in Conductive Polymers, Eur. Polym. J, 34, 8: 1053-1060.

Kanatzidis, M.G., Chem. Eng. News, 36, (1990)

Kutanis, S., 2002 Poli(etilentereftalat) Dokumalar Üzerine Anilinin Kimyasal Polimerizasyonu, Yüksek Lisans Tezi, Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.

Kumar, D., Sharma, R. C., Eur. Polym. J., 1998. 34: p. 1053.

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

Li, X., Jlao, Y., Li, Eur. S., Polym. J., 27 (1991) 1345

Malinauskas, A., Polymer, 2001. 42: p. 3957.

Meng, H., Tucker, D., Chaffins, S., Chen, Y.S., Helgesen, R., Dunn, B., Wudl, F., Adv. Mater., 15 (2003) 146.

Miller, J.S., Adv. Mater., 5 (1993)587-671.

Monk, P.M.S., Mortimer, R.J., Rosseinsky, D.R., Electrochromism: Fundamentals and Applications, (1995) Wanheim, Germany, New York.

Monk, P.M.S., Mortimer, R.J., Rosseinsky, D.R., Electrochromism: Fundemantals and Applications, (1995) VCH Inc: Weinheim.

Munoz, E., Colina, A., Heras, A., Ruiz, V., Palmero, S., Palacious J.L., 2006, Electropolimerization and characterization of polyaniline films using a spectroelectrochemical flow cell, Analytica Chimica Acta, 573-574, 20-25.

Nagausubramanian, G., DiStefano, S., J. Electrochem. Soc. Extended 141 Abstr., 85-2 (1985) 659.

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

Niwa, O., Tamamura, T., Kakuchi, M., Macromolecules, 20 (1987) 749.

Okada, T., Ogata, T., Ueda, M., Macromolecules, 1996. 40: p. 3963.

Oztemiz, S., Toppare, L., Onen, A., Yagci, Y., J.M.S.-Pure Appl. Chem. A, 37 (2000) 277.

Parsa, A., Sulaiman Ab Ghani, 2008, Electrocopolymerization of aniline and ortho-phenylenediamine via facile negative shift of polyaniline redox peaks, Pusat Pengajian Sains Kimia, Universiti Sains Malaysia, 11800 USM, Pulau Pinang, Malaysia. Heinze J. Electrochemistry of conducting polymers, Synthetic Metals, 41-43, 2805-2823 (1991).

Pichler, K., Halliday, D. A.,D. Bradley, D. C., Burn, P. L., Friend, R. H., Holmes, A. B., J. Phys.: Condens. Matter, 5 (1993) 7155

Plochaski, J., Material Science Forum, 1987. 21: p. 173.

Reynolds, J. R., Hsu, S. G., Arnott, H. J., J. Polym. Sci Part B Polym. Phys., 1989. 27: p. 2081.

Roncali, J., Chem. Rev., 1992. 92: p. 711.

Rowley, N. M., Mortimer, R.J., Sci. Prog., 2002. 85: p. 243.

Reeves, B.D., Thompson, B.C., Abboud, K.A., Smart, B.E., Reynolds, J.R., Adv. Mater., 14 (2002) 717.

Reynolds, J.R., Poropatic, P.A., Toyooka, R.L., Macromolecules, 20 (1987) 1184.

Shan, D., Mu, S., 2002, Electrochemical characteristics of polyaniline synthesized in the presence of ferrocenesulfonic acid, Synthetic Metals, 126, 225-232.

Salmon, M., Kanazawa, K. K., Diaz, A. F., Krounbi, M., J. Polym. Sci, 1982. 20: p. 187.

Sargin, P.S., Toppare, L., Yurtsever, E., Polymer, 37 (1996) 1151.

Stanke, D., Hallensleben, M.L., Toppare, L., Synth. Met., 73 (1995) 261.

Selampınar, F., Akbulut, U., Yalçın, T., Süzer, S., Toppare, L., Synth. Met., 62 (1999) 201.

Sapp, S.A., Sotzing, G.A., Reynolds, J.R., Chem. Mater., 10 (1998) 2101

Toshima, N., Hara, S., Prog. Polym. Sci., 1995. 20: p. 155.

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

Xiang, C., Xie, Q., Hu, J., Yao, S., 2006, Studies on electrochemical copolymerization of aniline with o-phenylenediamine and degradation of the resultant coplymers via electrochemical quartz crystal microbalance and scanning electrochemical microscope, 156, 444-453.

Wan Lim J.,, Sun Ha Park a, Jyongsik Jang a, Yung-Eun Sung School of Chemical and Biological Engineering, Seoul National University

Wİkipedia The Free Enyclopedia, "cole-cole equation". http://en.wikipedia.org/wiki/Cole-Cole_equation (2007).

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.

Yang, C.H., Liu, S.J., Chang, C.C., Lin, L.Y., 2006, Electrochromic devices based on copolymers of 3-trimethoxysilanlylpropyl-N-aniline-2,5-Dimethoxyaniline, Journal of Electroanalytical Chemistry, 590, 161-172.

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.

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.

Yıldız, A., Genç, Ö., Bektaş, S., 1993. Enstrümantal Analiz Yöntemleri. Hacettepe Üniversitesi Yayınları No:64, 506s. Ankara

Yigitsoy, B., Varis, S., Tanyeli, C., Akhmedov, İ., Toppare, L., Mater. Chem. Phys., 2007. 52: p. 6561.

Yigitsoy, B., M.S. thesis, Middle East Technical University, 2006

Yoon, C. O., Reghu, M., Moses, D., Heeger, A. J., Cao, Y., Chen, T. A., Wu. X., Rieke, R. D., Synthetic Metals, 1995. 75: p. 229.

Yoshino, K., Hayashi, R., Sugimoto, R., Jpn. J. Appl. Phys., 23, (1984) 899.

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.

ÖZGEÇMİŞ

KİŞİSEL BİLGİLER

Adı Soyadı : Ahmet YETKİN
Uyruğu : TC
Doğum Yeri ve Tarihi : EDİRNE 1984
e-mail : yetkinahmet@gmail.com

EĞİTİM

Derece		**Bitirme Yılı**
Lise	: Edirne Anadolu Lisesi	2002
Üniversite	: Selçuk Üniversitesi	2007
Yüksek Lisans:	Selçuk Üniversitesi	

YABANCI DİLLER

İngilizce