T.C.

SELÇUK ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

POLİ o-FENİLENDİAMİN/POLİVİNİLFERROSEN KOMPOZİTLERİNİN ELEKTROKİMYASAL SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU

Fatma SARIİPEK

Yüksek Lisans Tezi

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

2010

ÖZET

YÜKSEK LiSANS TEZi

POLİ o-FENİLENDİAMİN/POLİVİNİLFERROSEN KOMPOZİTLERİNİN ELEKTROKİMYASAL SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU

Fatma SARIİPEK

Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Handan GÜLCE

2010, 152 Sayfa

Bu çalışmada Poli-o-fenilendiamin polimeri ve Poli-o-fenilendiamin/Polivinilferrosen polimer kompozitleri potansiyodinamik ve potansiyostatik yöntemler ile elektrot yüzeyinde sentezlenmiştir. Çalışma ortam koşullarını belirlemek için polimerizasyon üzerine elektrolit konsantrasyonu, elektroliz zamanı, uygulanan gerilim ve doping materyallerinin etkisi incelenmiştir. POPD'in elektrokimyasal sentezinde doping maddesi olarak sülfürik asit; çözücü olarak su kullanılmıştır. POPD'in ve POPD/PVF kompozit örneklerinin karakterizasyonları sırasıyla elektrokimyasal teknikler, Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR) ve Taramalı Elektron Mikroskopu (SEM) teknikleri kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

Son yıllarda elektrokromik cihazlarda polimer materyal uygulamaları üzerine giderek artan bir ilgi söz konusudur. Bu yüzden çalışmamızın ikinci kısmında sentezlenen kompozit polimer materyallerin elektrokromik özellikleri; spektroelektrokimya, kinetik ve kolorimetri çalışmaları gibi çeşitli yöntemlerle incelenmiştir. Spektroelektrokimyasal deneyler, uygulanan gerilimin artışı ile polimer filmlerin elektronik geçişlerindeki değişimi incelemek için yapılmıştır. Polimer filmlerin absorpsiyon spektrumları, polimerlerin farklı redoks hallerine karşılık gelen farklı gerilim değerlerinin uygulanması ile kaydedilmiştir. Sonuçlar POPD polimerinin ve POPD/PVF polimer kompozitlerinin elektrokromik özelliğe sahip olduklarını göstermektedir.

Anahtar Kelimeler: Poli o-fenilendiamin, Polivinilferrosen, Polimer Kompozitler, Elektrokromik özellikler.

ABSTRACT

Electrochemical Synthesis and Characterization of Poly-o-phenylenediamine/ Polyvinylferrocene Composites

Fatma SARIİPEK

Selçuk University

Graduate School of Natural and Applied Sciences
Department of Chemical Engineering

Advisor: Prof. Dr. Handan GÜLCE

2010, 152 Page

In this work , POPD polymer and POPD-PVF polymer compozite films were synthesized on electrode surface by using potentiodynamic and potentiostatic methods. For determination of working medium conditions; effect of electrolyte concentration, elctrolysis time, applied voltage and doping materials on polymerization have been investigated. In electrochemical synthesis of POPD polymer, water was used as a solvent, sulphuric acid was used as doping materials. The characterization of POPD polymer and POPD-PVF polymer compozite samples were also achieved by employing Electrochemical Techniques, Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR) and Scanning Electron Microscope (SEM) Techniques, respectively.

In recent years there has been a growing interest in application of polymer materials in electrochromic devices. Thus, in second part of the study, electrochromic properties of the synthesized compozite polymer materials were investigated by several methods like spectroelectrochemistry, kinetic and colorimetry studies. 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. Results showed that the POPD polymer and POPD/PVF polymer composits have electrochromic properties.

Key words : Poly-o-phenylenediamine, Polyvinyl ferrocene, polymer compozites, electrochromic properties.

ÖNSÖZ

Çalışmalarım boyunca değerli yardım ve katkılarıyla beni yönlendiren tez danışmanım, sayın hocam Prof. Dr. Handan Gülce'ye ,

FT-IR çalışmalarında yardımlarını esirgemeyen değerli hocam Doç. Dr. Ahmet Gülce'ye,

Aynı çalışma ortamını paylaştığım araştırma grubundaki tüm çalışma arkadaşlarıma,

Maddi ve manevi destekleriyle beni bu günlere getiren ve hiç yalnız bırakmayan aileme,

Çalışmalarımın yoğunlaştığı zamanlarda her türlü desteğini esirgemeyen ve her zaman yanımda olduğunu hissettiren sevgili eşim Tuncay'a ve evimizin gülü canımız biricik kızım Elif Su'ma,

Bu çalışmayı 09101060 nolu Bilimsel Araştırma Projesi olarak destekleyen Selçuk Üniversitesi Bilimsel Araştırma Koordinatörlüğüne,

En içten teşekkürlerimi sunarım.

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ÖZET …….....	İ
ABSTRACT …….....	ii
ÖNSÖZ ……..	iii
İÇİNDEKİLER ……...	iV
ŞEKİLLER LİSTESİ …… …….	viii
ÇİZELGELER LİSTESİ……..	xxii
1. GİRİŞ……	1
2. GENEL BİLGİLER……..	4
2.1. İletken Polimerler…….	4
2.2. İletken Polimerlerde İletkenliğin Açıklanması…….	7
2.2.1. Bant Teorisi……...	7
2.2.2. Doplama (Katkılama)…….. .	9
2.2.3. Soliton, Polaron Ve Bipolaron……..	11
2.2.4. Hopping Süreci…….	13
2.3. İletken Polimerlerin Sentezi……..	13
2.4. İletken Polimer Sınıflandırılması…….	15
2.5. İletken Polimerlerin Uygulamaları……	16
2.6. Kromizm……	19
2.6.1. Elektrokromizm……	19
2.6.1.1. Elektrokromik materyaller…….	21
2.6.1.1.1. Geçiş Metal Oksitleri……	21
2.6.1.1.2. Elektrokromik Malzeme Olarak İletken Polimerler……	21
2.7. Spektroelektrokimya…….	23
2.8. Optik Zıtlık ve Değişim (Switching) Zamanı……...	24
3. MATERYAL ve METOD……..	30
3.1. Deneylerde Kullanılan Kimyasal Maddeler, Aletler ve Cihazlar……	30
3.1.1. Kimyasal Maddeler……...	30
3.1.2. Destek Elektrolit……..	31

3.1.3. Elektrodlar…… 31
3.1.4. Kullanılan Cihazlar…….. 31
3.1.4.1. Fourier Transform İnfrared (FTIR) Spektrometresi…….. 31
3.1.4.2. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM)…….. 31
3.1.4.3. UV-Görünür Bölge Spektrofotometre …….. 32
3.1.4.4. Potantiyostat ……. 32
3.1.4.5. Kolorimetri Ölçümleri…… 33
3.2. Kullanılan Yöntemler……. 33
3.2.1. Dönüşümlü Voltametri……. 33
3.2.2. Gerilim Kontrollü Elektroliz…… 38
3.2.3. Kronoamperometri…… 41
3.2.4. Kolorimetri……... 42
3.2.5. Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi……. 43
3.3. Homopolimerlerin ve Kompozitlerin Elektrokimyasal Davranışları……... 45
3.3.1. Homopolimerlerin Elektrokimyasal Davranışları……. 46
3.3.1.1. OPD'in Elektropolimerizasyonu…… 46
3.3.1.2. Çalışma elektrotunun PVF ile modifiye edilmesi…….. 46
3.3.2. Kompozitlerin Elektrokimyasal Davranışları …….. 46
3.3.2.1. PVF/POPD Kompozitinin Elektrokimyasal Davranışı……..... 47
3.3.2.2. PVF/$POPD^{+}$ Kompozitinin Elektrokimyasal Davranışı…… 48
3.3.2.3. POPD/PVF Kompozitinin Elektrokimyasal Davranışı……. 48
3.3.2.4. $POPD^{+}$/PVF Kompozitinin Elektrokimyasal Davranışı……. 48
3.3.2.5. PVF^{+}/POPD Kompozitinin Elektrokimyasal Davranışı…… 48
3.3.2.6. PVF^{+}/$POPD^{+}$ Kompozitinin Elektrokimyasal Davranışı……. 48
3.3.2.7. POPD/PVF^{+} Kompozitinin Elektrokimyasal Davranışı …… 49
3.3.2.8. $POPD^{+}$/PVF^{+} Kompozitinin Elektrokimyasal Davranışı…… 49
3.4. Homopolimerlerin ve Kompozitlerin Elektrokromik Özellikleri……. 49
3.4.1. Spektroelektrokimyasal Çalışmalar……... 49
3.4.2. Homopolimerlerin ve Kompozitlerin Aç-Kapa (Switching) Özellikleri……... 50

3.4.3. Homopolimerlerin ve Kompozitlerin Kolorimetri Çalışmaları……. 50
3.5. Homopolimerlerin ve Kompozitlerin Elektrokimyasal Empedans Çalışmaları….. 50
4. DENEYSEL BULGULAR……. 51
4.1. OPD'in Elektropolimerizasyonu……. 51
4.1.1. OPD'in Potansiyometrik Elektropolimerizasyonu…….. 51
4.1.1.1.OPD'in Potansiyometrik Elektropolimerizasyonuna Elektrolitin Etkisi……. 52
4.1.1.2.OPD'in Potansiyometrik Elektropolimerizasyonuna Çalışma Elektrodunun Etkisi…… 55
4.1.1.3.OPD'in Potansiyometrik Elektropolimerizasyonuna Döngü Sayısının Etkisi… 57
4.1.1.4.OPD'in Potansiyometrik Elektropolimerizasyonuna Gerilim Tarama Aralığının Etkisi…….. 59
4.1.1.5. OPD'in Potansiyometrik Elektropolimerizasyonuna Gerilim Tarama Hızının Etkisi…….. 62
4.1.1.6. OPD'in Potansiyometrik Elektropolimerizasyonuna Monomer Derişiminin Etkisi…… 64
4.1.1.7. OPD'in Potansiyometrik Elektropolimerizasyonuna Elektrolit Derişiminin Etkisi…… 66
4.1.1.8. POPD'in Pik Akımına Gerilim Tarama Hızının Etkisi…….. 70
4.1.2 OPD'in Potansiyostatik Elektropolimerizasyonu…….. 73
4.2. PVF'in Elektrokimyasal Davranışı……... 77
4.3. Polivinilferrosen/Poli-o-fenilendiamin Kompozitlerinin Elektrokimyasal Davranışı…….. 85
4.3.1. PVF/POPD Kompozitinin Elektrokimyasal Davranışı…… 86
4.3.2. PVF/$POPD^+$ Kompozitnin Elektrokimyasal Davranışı……. 94
4.3.3. POPD/PVF Kompozitinin Elektrokimyasal Davranışı…….. 97
4.3.4. $POPD^+$/PVF Kompozitinin Elektrokimyasal Davranışı…… 100
4.3.5. PVF^+/POPD Kompozitinin Elektrokimyasal Davranışı…… 103
4.3.6. PVF^+/$POPD^+$ Kompozitinin Elektrokimyasal Davranışı…….. 108
4.3.7. POPD/PVF^+ Kompozitinin Elektrokimyasal Davranışı…… 111
4.3.8. $POPD^+$/PVF^+ Kompozitinin Elektrokimyasal Davranışı…….. 114
4.4. Spektroelektrokimyasal Çalışmalar…… 118
4.4.1 Homopolimerlerin Spektroelektrokimyasal Çalışmaları…… 118
4.4.1.1. POPD'in Spektroelektrokimyasal Çalışmaları……. 119
4.4.1.2. $POPD^+$'in Spektroelektrokimyasal Çalışmaları…… 123
4.4.1.3. PVF'in Spektroelektrokimyasal Çalışmaları…… 126
4.2. Polivinilferrosen/Poli-o-fenilendiamin Kompozitlerinin Spektroelektrokimyasal Çalışmaları…… 128

4.4.2.1. $POPD^{+}$/PVF Kompozitinin Spektroelektrokimyasal Davranışı……. 128
4.4.2.2. $POPD^{+}$/PVF^{+} Kompozitinin Spektroelektrokimyasal Davranışı…… 131
4.4.2.3. POPD/PVF^{+} Kompozitinin Spektroelektrokimyasal Davranışı……. 133
4.4.2.4. POPD/PVF Kompozitinin Spektroelektrokimyasal Çalışmaları…… 137
4.4.3. Homopolimerlerin ve Kompozitlerin Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi Yöntemi ile İncelenmesi…… 141
5. TARTIŞMA VE SONUÇ…… 143
6. KAYNAKLAR…… 147

ŞEKİLLER LİSTESİ Sayfa

Şekil 2.1.1: Bazı iletken polimerlerin metal, yarı iletken ve yalıtkanlarla karşılaştırılması…… 6

Şekil 2.1.2: Bazı iletken polimerlerin kimyasal yapıları …….. 7

Şekil 2.2.1.1: Polimer moleküllerinde bağ ve karşı bağ orbitallerinin oluşumu..... 8

Şekil 2.2.1.2: Yalıtkan, yarıiletken ve iletkenin enerji aralığı gösterimi……... 8

Şekil 2.2.2.1: Katkılanmış bazı organik iletken polimerlerin moleküler yapıları ve iletkenlikleri…… 11

Şekil 2.2.3.1: Poliasetilende katkılama ile oluşan hata merkezleri……... 12

Şekil 2.2.4.1: Polimer zincir üzerinde elektronik yüklerin hareketi a): zincir içi yük taşınımı; b). Zincirler arası yük taşınımı ve c): partiküller arası yük taşınımı …… 13

Şekil 2.5.1: İletken polimerlerin teknolojik uygulamaları …… 18

Şekil 2.7.1: İnce tabaka spektroelektrokimyasal hücre……. 24

Şekil 3.1.4.3.1: Spektroelektrokimyasal çalışmalarda kullanılan hücre……. 32

Şekil 3.1.4.4.1: Elektrokimyasal Hücre …….. 32

Şekil 3.1.4.4.2: Elektrokimyasal çalışmalarda kullanılan BASi C-3 Cell Stand…….. 33

Şekil 3.2.1.1**.** (a)Dönüşümlü voltametri de elektroda uygulanan gerilim programı ve (b) Elde edilen akım-gerilim eğrisi……. 34

Şekil 3.2.1.2: Ferrosenin dönüşümlü voltamogramı…….. 35

Şekil 3.2.1.3: Pik akımına karşı (a): gerilim tarama hızı ve (b): gerilim tarama hızının karekökü grafiği…… 36

Şekil 3.2.1.4: (a): Elektrod tepkimesi ürününün ve (b): elektrod tepkimesine giren maddenin yüzeye kuvvetli olarak tutunduğu zaman gözlenen dönüşümlü voltamogramlar (yüzeye tutunan maddelere ait pikler oklarla gösterilmiştir)……. 37

Şekil 3.2.3: a) Kronoamperometrik uyarı b) Kronoamperometrik cevap …… 42

Şekil 3.2.4.1: CIE LAB renk uzayı…… 42

Şekil 3.2.5.1: Cole-cole diyagramı…… 45

Şekil 4.1.1.1.1: (a): 10,0 mM OPD'in 0,1 M H_2SO_4 çözeltisindeki çok döngülü voltamogramı. döngü sayısı: 40, v: 50mV/s; (b): POPD kaplı Pt elektrodun 0,10 M H_2SO_4 çözeltisindeki çok döngülü boş çözelti voltamogramı. döngü sayısı: 10, v: 100 mV/s……. 53

Şekil 4.1.1.1.2: (a): 10,0 mM OPD'in 0,1 M H_3PO_4 çözeltisindeki çok döngülü

voltamogramı; döngü sayısı: 40, v: 50 mV/s (b): POPD kaplı Pt elektrodun 0,10 M H_3PO_4 çözeltisindeki çok döngülü boş çözelti voltamogramı. döngü sayısı: 10, v: 100 mV/s…….. 54

Şekil 4.1.1.1.3: (a): 10,0 mM OPD'in 0,10 M HClO4 çözeltisindeki çok döngülü voltamogramı; döngü sayısı: 40, v: 50 mV/s (b): POPD kaplı Pt elektrodun 0,10 M HClO4 çözeltisindeki çok döngülü boş çözelti voltamogramı. döngü sayısı: 10, v: 100 mV/s…… 54

Şekil 4.1.1.1.4: 10,0 mM OPD'in (—): 0,10 M H_2SO_4'deki; (—): 0,10 M H_3PO_4'deki; (—): 0,10 M $HClO_4$'deki çözeltilerinin 50 mV/s tarama hızıyla Pt disk elektrotta 40 döngü ile kaplanan çalışma elektrodunun yine kendi çözücülerindeki boş çözelti voltamogramları. v: 100 mV/s 55

Şekil 4.1.1.2.1: 10,0 mM OPD'in 1,0 M H_2SO_4'deki çözeltisinin +1,20 V ve -0,20 V gerilim tarama aralığında (a): Au disk çalışma elektrot; (b): Pt disk çalışma elektrot ile çok döngülü dönüşümlü voltamogramları. döngü sayısı: 70, v: 50 mV/s ……... 56

Şekil 4.1.1.2.2: 10,0 mM OPD'in 1,0 M H_2SO_4'deki çözeltisinin 50 mV/s tarama hızıyla 70 döngü ile kaplanan (—): Au ve (—): Pt disk çalışma elektrodun 1,0 M H_2SO_4'deki boş çözelti voltamogramları;. v: 100 mV/s……... 56

Şekil 4.1.1.3.1: 1,0 M H_2SO_4'deki 10,0 mM OPD çözeltisinin -0,20 V ve +1,20 V gerilim aralığında 50 mV/s gerilim tarama hızında (a): 10; (b): 20; (c): 30; (d): 40; (e): 50; (f): 75; (g): 100 döngü ile dönüşümlü voltamogramları; (h): Elde edilen Poli-OPD kaplı elektrodların 1,0 M H_2SO_4'deki boş çözelti voltamogramları. v: 100 mV/s……. 57

Şekil 4.1.1.4.1: 0,10 M H_2SO_4'deki 10,0 mM OPD çözeltisinin Pt elektrotta (a): +0,30 V ile -0,20 V; (b): +0,75 V ile -0,20 V; (c): +1,20 V ile -0,20 V; ve (d): +1,40 V ile -0,20 V; (e): +1,70 V ile -0,20 V gerilim aralığındaki çok döngülü voltamogramları ve çok döngülü gerilim taraması ile elde edilen Poli-OPD kaplı elektrotların 0,10 M H_2SO_4'deki çok döngülü boş çözelti voltamogramları. v :100 mV/s… 60

Şekil 4.1.1.4.2: 0,1 M H_2SO_4'deki 10mM OPD'in Pt disk elektrotta 50 mV/s tarama hızıyla 40 döngü ile (—): -0,2V ile 0,3 V; (—): -0,2 V ile 0,75V; (—): -0,2 V ile 1,2 V; (—): -0,2V ile 1,4 V; (—): -0,2 V ile 1,7 V potansiyel aralıklarında kaplanan çalışma elektrodunun 0,10 M H_2SO_4'deki boş çözelti voltamogramları. v: 100 mV/s……. 62

Şekil 4.1.1.5.1: 0,10 M H_2SO_4'deki 10,0 mM OPD çözeltisinin +1,20 V ile -0,20 V gerilim aralığında Pt elektrotta 40 döngü ile (a): 10 mV/s; (b): 25 mV/s; (c): 50 mV/s; (d): 100 mV/s; (e): 250 mV/s; (f): 500 mV/s gerilim tarama hızındaki çok döngülü dönüşümlü voltamogramlar; (g): elde edilen Poli-OPD kaplı elektrotların 0,10 M H_2SO_4'deki boş çözelti voltamogramları, v :100 mV/ s……. 63

Şekil 4.1.1.6.1: (a): 2,0 mM; (b): 5,0 mM; (c): 10,0 mM; (d): 20,0 mM; (e): 50,0 mM OPD 0,1 M H_2SO_4'deki çözeltisinin +1,20 V ile -0,20 V gerilim aralığında Pt disk elektrotta 50 mV/s gerilim tarama hızındaki çok döngülü dönüşümlü voltamogramları. döngü sayısı: 40……... 65

Şekil 4.1.1.6.2: 0,10 M H_2SO_4'deki (—): 2,0 mM; (—): 5,0 mM; (—): 10,0 mM; (—): 20,0 mM ve (—): 50,0 mM derişimlerindeki OPD çözeltisinin +1,20 V ile -0,20 V gerilim aralığında Pt disk elektrotta 50 mV/s gerilim tarama hızında 40 döngü ile potansiyodinamik polimerizasyonu ile elde edilen polimer filmlerin 0,10 M H_2SO_4'deki boş çözelti voltamogramları. v:100 mV/s……. 66

Şekil 4.1.1.7.1: 10,0 mM OPD'in (a): 0,05 M (b): 0,10 M; (c): 0,50 M; (d): 1,0 M;(e): 2,0 M;(f): 3,0 M ve (g): 5,0 M H_2SO_4'deki çözeltilerinin Pt disk elektrotta 40 döngü ile -0,20 V ile +1,20 V potansiyel aralığında çok döngülü dönüşümlü voltamogramları. v: 50 mV/s…… 67

Şekil 4.1.1.7.2: 10 mM OPD'in (—): 0,10M; (—): 0,50 M; (—): 1,0 M; (—): 2,0 M; (—): 3,0 M ve (—): 5,0 M H_2SO_4'deki çözeltilerinin Pt disk elektrotta 50 mV/s tarama hızıyla 40 döngü ile -0,20 V ile +1,20 V potansiyel aralığında kaplanan çalışma elektrodunun 2,0 M H_2SO_4'deki boş çözelti voltamogramları. v: 100 mV/s……. 69

Şekil 4.1.1.7.3: 10,0 mM OPD'in (—): 0,10 M; (—): 0,05 M H_2SO_4'deki çözeltilerinin Pt disk elektrotta 50 mV/s tarama hızıyla 40 döngü ile -0,20 V ile +1,20 V potansiyel aralığında kaplanan çalışma elektrodunun 0,10 M H_2SO_4'deki boş çözelti voltamogramları. döngü sayısı: 10, v: 100 mV/s……. 69

Şekil 4.1.1.8.1: (a): 10,0 mM OPD'in 0,10 M H_2SO_4'deki çözeltisinin Pt disk elektrotta 50 mV/s tarama hızıyla 40 döngü ile -0,20 V ile +1,20 V potansiyel aralığında kaplanan çalışma elektrodunun 0,10 M

H_2SO_4'deki (—): 10 mV/s; (—): 25 mV/s; (—): 50 mV/s; (—): 100 mV/s; (—): 250 mV/s; (—): 500 mV/s tarama hızlarında boş çözelti voltamogramları; POPD'e ait indirgenme pik akımına gerilim tarama hızının etkisini gösteren (b): Hızın Karekökü-Akım Grafiği (c): Hız-Akım Grafiği…… 70

Şekil 4.1.1.9.1: 10,0 mM OPD'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 elektrotta (a): 40 döngü sürekli gerilim taraması ile elde edilen POPD filminin ve (b): OPD monomerinin IR spektrumu…….. 72

Şekil 4.1.1.9.2: 10,0 mM OPD'in 0,10 M H_2SO_4'deki çözeltisinde 50 mV/s tarama hızıyla 40 döngü ile -0,20 V ile +1,20 V potansiyel aralığında ITO elektrotta sürekli gerilim taraması ile elde edilen filmin (a): 10000; (b): 50000; (c): 100000 kat büyütülerek alınan SEM görüntüleri……. 73

Şekil 4.1.2.1: 0,10 M H_2SO_4'deki 10,0 mM OPD'in 0,10 V'da (60 dk) gerilim kontrollü elektroliz ile elde edilen polimer filmin +1,20 V ile -0,20 V gerilim aralığındaki boş çözelti voltamogramı. v: 100 mV/s…….. 74

Şekil 4.1.2.2: 0,10 M H_2SO_4'deki 10,0 mM OPD'in gerilim kontrollü elektroliz ile elektropolimerizasyonu ile (—): 1 dk; (—): 5 dk; (—): 10 dk; (—): 15 dk; (—): 30 dk; (—): 60 dk sürede elde edilen polimer filmlerin +1,20 V ile -0,20 V gerilim aralığında 0,10 M H_2SO_4'deki boş çözelti voltamogramları. v: 100 mV/s……. 75

Şekil 4.1.2.3: (a): 0,10 M H_2SO_4'deki 10,0 mM OPD'in 1,0 V'da (60 dk) gerilim kontrollü elektroliz ile kaplanan Pt disk elektrodun 0,10 M H_2SO_4'deki (—): 10 mV/s; (—): 25 mV/s; (—): 50 mV/s; (—): 100 mV/s; (—): 250 mV/s; (—): 500 mV/s tarama hızlarında boş çözelti voltamogramları; OPD'e ait indirgenme pik akımına gerilim tarama hızının etkisini gösteren (b): Hızın Karekökü-Akım Grafiği (c): Hız-Akım Grafiği…… 76

Şekil 4.1.2.4: 10,0 M OPD'in 0,10 M H_2SO_4 çözeltisinde 1,0 V'da 60 dk süre ile ITO elektrotta gerilim kontrollü elektroliz ile elde edilen filmin IR spektrumu…….. ……. 76

Şekil 4.1.2.5: 10,0 M OPD'in 0,10 M H_2SO_4 çözeltisinde 1,0 V'da 60 dk süre ile ITO elektrotta gerilim kontrollü elektroliz ile elde edilen filmin (a): 10000; (b): 50000; (c): 100000 kat büyütülerek alınan SEM

görüntüleri…… 77

Şekil 4.2.1: Metilen klorürdeki (—): 1 mg mL^{-1}; (—): 2 mg mL^{-1}; (—):3mg mL^{-1}; (—): 4 mg mL^{-1}; (—): 5 mg mL^{-1} PVF çözeltisinde 5 dk süre ile daldırma kurutma yöntemi ile kaplı Pt disk elektrodun 0,10 M H_2SO_4'deki boş çözelti voltamogramları. v: 100 mV/s…….. 78

Şekil 4.2.2: Metilen klorürdeki 3 mg mL^{-1} PVF'in (—): 1 dk; (—): 5 dk; (—): 10 dk ve (—): 20 dk süreyle daldırma kurutma yöntemi ile kaplı Pt disk elektrodun 0,10 M H_2SO_4 çözeltisindeki boş çözelti voltamogramları. v: 100 mV/s……. 79

Şekil 4.2.3: (a): Metilen klorürdeki 3 mg mL^{-1} PVF'in 5 dk süreyle daldırma kurutma yöntemi ile kaplı Pt disk elektrodun 0,10 M H_2SO_4 çözeltisindeki (—): 10 mV/s; (—): 25 mV/s; (—): 50 mV/s; (—): 100 mV/s; (—): 250 mV/s; (—): 500 mV/s tarama hızlarında boş çözelti voltamogramları; PVF'e ait indirgenme ve yükseltgenme pik akımlarına gerilim tarama hızının etkisini gösteren (b): Hızın Karekökü-Akım Grafiği (c): Hız-Akım Grafiği…….. 80

Şekil 4.2.4: (a) : PVF'in IR spektrumu; (b): 3 mg mL^{-1} PVF'in metilen klorür çözeltisinde 5 dk sürede ITO elektrotta daldırma kurutma ile elde edilen filmin IR spektrumu……... 81

Şekil 4.2.5: 3 mg mL^{-1} PVF'in metilen klorür çözeltisinde 5 dk sürede ITO elektrotta daldırma kurutma ile elde edilen filmin (a): 10000; (b): 50000; (c): 100000 kat büyütülerek alınan SEM görüntüleri……. 82

Şekil 4.2.6: 0,10 M TBAP içeren metilen klorürdeki 1 mg mL^{-1} PVF çözeltisinin 0,70 V potansiyelde (—): 1 dk; (—): 5 dk; (—): 10 dk; (—): 15 dk; (—): 30dk süreyle anodik elektrolizi ile kaplı Pt disk elektrodun 0,10 M H_2SO_4'deki boş çözelti voltamogramları. v: 100mV/s…… 83

Şekil 4.2.7: (a): 0,10 M TBAP/ 1,0 mg mL^{-1} PVF içeren metilen klorür çözeltisinde +0,70 V'da (30 dk) sabit gerilim elektrolizi ile kaplı Pt disk elektrodun 0,10 M H_2SO_4 çözeltisindeki (—): 10 mV/s; (—): 25 mV/s; (—): 50 mV/s; (—): 100 mV/s; (—): 250 mV/s; (—): 500 mV/s tarama hızlarında boş çözelti voltamogramları; PVF^+'e ait indirgenme ve yükseltgenme pik akımlarına gerilim tarama hızının etkisini gösteren (b): Hızın Karekökü-Akım Grafiği (c): Hız-Akım Grafiği…… 84

Şekil 4.2.8: 0,10 M TBAP/ 1,0 mg mL^{-1} PVF içeren metilen klorür çözeltisinde +0,70 V'da (30 dk) ITO elektrotta sabit gerilm elektrolizi ile elde edilen filmin IR spektrumu…… 84

Şekil 4.2.9: 0,10 M TBAP/ 1,0 mg mL^{-1} PVF içeren metilen klorür çözeltisinde +0,70 V'da (30 dk) ITO elektrotta sabit gerilm elektrolizi ile elde edilen filmin (a): 10000; (b): 50000; (c): 100000 kat büyütülerek alınan SEM görüntüleri…….. 85

Şekil 4.3.1.1: Metilen klorürdeki 5,0 mg/ml PVF çözeltisinde (a): 1 dk; (b): 5 dk; (c): 10 dk; (d): 20 dk süreyle daldırma kurutma yöntemi ile kaplı Pt disk elektrodun; 10,0 mM OPD'in 0,10 M H_2SO_4 çözeltisindeki 50 mV/s tarama hızıyla 40 döngü sürekli gerilim taraması ile tekrar kaplanan filmin dönüşümlü voltamogramları ve 0,10 M H_2SO_4'deki çok döngülü boş çözelti voltamogramları. v: 100 mV/s…….. 87

Şekil 4.3.1.2: Metilen klorürdeki 5,0 mg mL^{-1} PVF çözeltisinde (—): 1 dk; (—): 5 dk; (—): 10 dk; (—): 20 dk süreyle daldırma kurutma yöntemi ile kaplı Pt disk elektrodun; 10,0 mM OPD'in 0,10 M H_2SO_4 çözeltisindeki 50 mV/s tarama hızıyla 40 döngü sürekli gerilim taraması ile tekrar kaplanan filmin 0,10 M H_2SO_4'deki boş çözelti voltamogramları. v: 100 mV/s…….. 88

Şekil 4.3.1.3: Metilen klorürdeki (a): 1,0 mg mL^{-1}; (b): 2,0 mg mL^{-1}; (c): 3,0 mg mL^{-1}; (d): 4,0 mg mL^{-1}; (e): 5,0 mg mL^{-1} PVF çözeltilerinde 5 dk daldırma kurutma yöntemi ile kaplı Pt disk elektrodun; 10,0 mM OPD'in 0,10 M H_2SO_4 çözeltisindeki 50 mV/s tarama hızıyla 40 döngü sürekli gerilim taraması ile tekrar kaplanan filmin dönüşümlü voltamogramları ve 0,10 M H_2SO_4'deki çok döngülü boş çözelti voltamogramları. v: 100 mV/s……. 90

Şekil 4.3.1.4: Metilen klorürdeki (—): 1,0 mg mL^{-1}; (—): 2,0 mg mL^{-1}; (—): 3,0 mg mL^{-1}; (—): 4,0 mg mL^{-1}; (—): 5,0 mg mL^{-1} PVF çözeltilerinde 5 dk daldırma kurutma yöntemi ile kaplı Pt disk elektrodun; 10,0 mM OPD'in 0,10 M H_2SO_4 çözeltisindeki 50 mV/s tarama hızıyla 40 döngü sürekli gerilim taraması ile tekrar kaplanan filmin; 0,10 M H_2SO_4'deki boş çözelti voltamogramları. v: 100 mV/s…… 92

Şekil 4.3.1.5: (a): Metilen klorürdeki 3,0 mg mL^{-1} PVF çözeltisinde 5 dk daldırma

kurutma yöntemi ile kaplı Pt disk elektrodun; 10,0 mM OPD'in 0,10 M H_2SO_4 çözeltisindeki 50 mV/s tarama hızıyla 40 döngü sürekli gerilim taraması ile tekrar kaplanan filmin; 0,10 M H_2SO_4 çözeltisindeki (—): 10 mV/s; (—): 25 mV/s; (—): 50 mV/s; (—): 100 mV/s; (—): 250 mV/s; (—): 500 mV/s tarama hızlarında boş çözelti voltamogramları; PVF/POPD kompozitine ait indirgenme ve yükseltgenme pik akımlarına gerilim tarama hızının etkisini gösteren (b): Hızın Karekökü-Akım Grafiği (c): Hız-Akım Grafiği……... 93

Şekil 4.3.1.6: Metilen klorürdeki 3,0 mg/mL PVF çözeltisinde (5 dk) daldırma kurutma ile kaplanan ITO elektrodun; 10,0 mM OPD'in 0,10 M H_2SO_4 çözeltisindeki 50 mV/s tarama hızıyla (a): 40 ve (b): 80 döngü sürekli gerilim taraması ile tekrar kaplanarak elde edilen filmin IR spektrumu.. 94

Şekil 4.3.1.7: Metilen klorürdeki 3,0 mg/mL PVF çözeltisinde (5 dk) daldırma kurutma ile kaplanan ITO elektrodun; 10,0 mM OPD'in 0,10 M H_2SO_4 çözeltisindeki 50 mV/s tarama hızıyla 40 döngü sürekli gerilim taraması ile tekrar kaplanarak elde edilen filmin (a): 10000; (b): 50000; (c): 100000 kat büyütülerek alınan SEM görüntüleri……... 95

Şekil 4.3.2.1: Metilen klorürdeki 3,0 mg mL^{-1} PVF çözeltisinde 5 dk daldırma kurutma yöntemi ile kaplı Pt disk elektrodun; 10,0 mM OPD'in 0,10 M H_2SO_4 çözeltisinde 1,0 V potansiyelde (—): 5 dk; (—): 15 dk ve (—): 60 dk süre ile sabit gerilim elektrolizi ile tekrar kaplanan filmin; 0,10 M H_2SO_4'deki boş çözelti voltamogramları. v: 100 mV/s……... 96

Şekil 4.3.2.2: (a): Metilen klorürdeki 3,0 mg mL^{-1} PVF çözeltisinde 5 dk daldırma kurutma yöntemi ile kaplı Pt disk elektrodun, 10,0 mM OPD'in 0,10 M H_2SO_4 çözeltisinde 1,0 V'da (60dk) sabit gerilim elektrolizi ile tekrar kaplanan filmin; 0,10 M H_2SO_4'deki (—): 10 mV/s; (—): 25 mV/s; (—): 50 mV/s; (—): 100 mV/s; (—): 250 mV/s; (—): 500 mV/s tarama hızlarında boş çözelti voltamogramları; PVF/$POPD^+$ kompozitine ait indirgenme ve yükseltgenme pik akımlarına gerilim tarama hızının etkisini gösteren (b): Hızın Karekökü-Akım Grafiği (c): Hız-Akım Grafiği……. 97

Şekil 4.3.2.3: Metilen klorürdeki 3,0 mg mL^{-1} PVF çözeltisinde (5 dk) daldırma kurutma ile kaplanan ITO elektrodun; 10,0 mM OPD'in 0,10 M H_2SO_4

çözeltisinde 1,0 V'da (60 dk) sabit gerilim elektrolizi ile tekrar kaplanarak elde edilen filmin IR spektrumu…… 97

Şekil 4.3.2.4: Metilen klorürdeki 3,0 mg mL^{-1} PVF çözeltisinde (5 dk) daldırma kurutma ile kaplanan ITO elektrodun; 10,0 mM OPD'in 0,10 M H_2SO_4 çözeltisinde 1,0 V'da (60 dk) sabit gerilim elektrolizi ile tekrar kaplanarak elde edilen filmin (a): 10000; (b): 50000; (c): 100000 kat büyütülerek alınan SEM görüntüleri…… 98

Şekil 4.3.3.1: 10,0 mM OPD'in 0,10 M H_2SO_4'deki çözeltisinde 50 mV/s gerilim tarama hızında 40 döngü ile sürekli gerilim taraması ile kaplanan Pt disk elektrodun, metilen klorürdeki 3,0 mg mL^{-1} PVF çözeltisinde (—): 1 dk; (—): 5 dk; (—):15 dk ve (—): 30 dk süre ile bekletilip kurutulan filmin; 0,10 M H_2SO_4'deki boş çözelti voltamogramları. v: 100 mV/s…….. 99

Şekil 4.3.3.2: (a): 10,0 mM OPD'in 0,10 M H_2SO_4'deki çözeltisinde 50 mV/s gerilim tarama hızında 40 döngü ile sürekli gerilim taraması ile kaplanan Pt disk elektrodun, metilen klorürdeki 3,0 mg mL^{-1} PVF çözeltisinde 5 dk bekletilip kurutulan filmin; 0,10 M H_2SO_4'deki (—): 10 mV/s; (—): 25 mV/s; (—): 50 mV/s; (—): 100 mV/s; (—): 250 mV/s; (—): 500 mV/s tarama hızlarında boş çözelti voltamogramları; POPD/PVF kompozitine ait indirgenme pik akımına gerilim tarama hızının etkisini gösteren (b): Hızın Karekökü-Akım Grafiği (c): Hız-Akım Grafiği……. 100

Şekil 4.3.3.3: 10,0 mM OPD'in 0,10 M H_2SO_4 çözeltisinde 50 mV/s tarama hızıyla 40 döngü sürekli gerilim taraması ile kaplanan ITO elektrodun; metilen klorürdeki 3,0 mg/mL PVF çözeltisinde (5 dk) daldırma kurutma ile tekrar kaplanarak elde edilen filmin IR spektrumu…….. 100

Şekil 4.3.3.4: 10,0 mM OPD'in 0,10 M H_2SO_4 çözeltisinde 50 mV/s tarama hızıyla 40 döngü sürekli gerilim taraması ile kaplanan ITO elektrodun; metilen klorürdeki 3,0 mg/mL PVF çözeltisinde (5 dk) daldırma kurutma ile tekrar kaplanarak elde edilen filmin (a): 10000; (b): 50000; (c): 100000 kat büyütülerek alınan SEM görüntüleri…… 101

Şekil 4.3.4.1: 10,0 mM OPD'in 0,10 M H_2SO_4'deki çözeltisinde 1,0 V potansiyelde 60 dk sabit gerilim elektrolizi ile kaplı Pt disk elektrodun, metilen

klorürdeki (—): 1,0 mg mL^{-1}; (—): 3,0 mg mL^{-1} ve (—): 5,0 mg mL^{-1} PVF çözeltisinde 5 dk bekletilip kurutularak tekrar kaplanan filmin; 0,10 M H_2SO_4'deki boş çözelti voltamogramları. v: 100 mV/s…….. 102

Şekil 4.3.4.2: (a): 10,0 mM OPD'in 0,10 M H_2SO_4'deki çözeltisinde 1,0 V potansiyelde 60 dk sabit gerilim elektrolizi ile kaplı Pt disk elektrodun, metilen klorürdeki 3,0 mg mL^{-1} PVF çözeltisinde 5 dk bekletilip kurutularak tekrar kaplanan filmin; 0,10 M H_2SO_4'deki (—): 10 mV/s; (—): 25 mV/s; (—): 50 mV/s; (—): 100 mV/s; (—): 250 mV/s; (—): 500 mV/s tarama hızlarında boş çözelti voltamogramları; $POPD^+$/PVF kompozitine ait indirgenme ve yükseltgenme pik akımlarına gerilim tarama hızının etkisini gösteren (b): Hızın Karekökü-Akım Grafiği (c): Hız-Akım Grafiği……. 103

Şekil 4.3.4.3: 10,0 mM OPD'in 0,10 M H_2SO_4 çözeltisinde 1,0 V'da (60 dk) sabit gerilim elektrolizi ile kaplanan ITO elektrodun; metilen klorürdeki 3,0 mg mL^{-1} PVF çözeltisinde (5 dk) daldırma kurutma ile tekrar kaplanarak elde edilen filmin IR spektrumu…….. 103

Şekil 4.3.4.4: 10,0 mM OPD'in 0,10 M H_2SO_4 çözeltisinde 1,0 V'da (60 dk) sabit gerilim elektrolizi ile kaplanan ITO elektrodun; metilen klorürdeki 3,0 mg mL^{-1} PVF çözeltisinde (5 dk) daldırma kurutma ile tekrar kaplanarak elde edilen filmin (a): 10000; (b): 50000; (c): 100000 kat büyütülerek alınan SEM görüntüleri…….. 104

Şekil 4.3.5.1: 0,10 M TBAP içeren metilen klorürdeki 1,0 mg mL^{-1} PVF çözeltisinde 0,70 V potansiyelde (a): 1 dk; (b): 5 dk; (c): 10 dk; (d): 20 dk sabit gerilim elektrolizi ile kaplı Pt elektrodun, 10,0 mM OPD'in 0,10 M H_2SO_4'deki çözeltisinde 50 mV/s gerilim tarama hızında 40 döngü ile sürekli gerilim taraması ile kaplanan filmin dönüşümlü voltamogramları ve her bir kaplı elektrodun 0,10 M H_2SO_4'dedi çok döngülü boş çözelti voltamogramları; (e): Elde edilen PVF^+/POPD kaplı elektrodun 0,10 M H_2SO_4'deki boş çözelti voltamogramları. v: 100 mV/s…….. 105

Şekil 4.3.5.2: (a): 0,10 M TBAP/ 1,0 mg mL^{-1} PVF içeren metilen klorür çözeltisinde +0,70 V'da (5 dk) sabit gerilm elektrolizi ile kaplanan Pt elektrodun, 10,0 mM OPD'in 0,10 M H_2SO_4 çözeltisinde 50 mV/s

tarama hızıyla 40 döngü sürekli gerilim taraması ile tekrar kaplanarak elde edilen filmin; 0,10 M H_2SO_4'deki (—): 10 mV/s; (—): 25 mV/s; (—): 50 mV/s; (—): 100 mV/s; (—): 250 mV/s; (—): 500 mV/s tarama hızlarında boş çözelti voltamogramları; PVF^+/POPD kompozitine ait indirgenme ve yükseltgenme pik akımlarına gerilim tarama hızının etkisini gösteren (b): Hızın Karekökü-Akım Grafiği (c): Hız-Akım Grafiği……. 107

Şekil 4.3.5.3: 0,10 M TBAP/ 1,0 mg mL^{-1} PVF içeren metilen klorür çözeltisinde +0,70 V'da (5 dk) sabit gerilim elektrolizi ile kaplanan ITO elektrodun; 10,0 mM OPD'in 0,10 M H_2SO_4 çözeltisinde 50 mV/s tarama hızıyla 40 döngü sürekli gerilim taraması ile tekrar kaplanarak elde edilen filmin IR spektrumu…… 108

Şekil 4.3.5.4: 0,10 M TBAP/ 1,0 mg mL^{-1} PVF içeren metilen klorür çözeltisinde +0,70 V'da (5 dk) sabit gerilm elektrolizi ile kaplanan ITO elektrodun; 10,0 mM OPD'in 0,10 M H_2SO_4 çözeltisinde 50 mV/s tarama hızıyla 40 döngü sürekli gerilim taraması ile tekrar kaplanarak elde edilen filmin (a): 10000; (b): 50000; (c): 100000 kat büyütülerek alınan SEM görüntüleri…… 108

Şekil 4.3.6.1: 0,10 M TBAP içeren metilen klorürdeki 1,0 mg mL^{-1} PVF çözeltisinde 0,70 V potansiyelde (30 dk) sabit gerilim elektrolizi ile kaplı Pt elektrodun, 10,0 mM OPD'in 0,10 M H_2SO_4'deki çözeltisinde 1,0 V'da (—): 5 dk; (—): 30 dk ve (—): 60 dk sabit gerilim elektrolizi ile kaplanan filmin; 0,10 M H_2SO_4'deki boş çözelti voltamogramları. v: 100 mV/s……. 109

Şekil 4.3.6.2: (a): 0,10 M TBAP/ 1,0 mg mL^{-1} PVF içeren metilen klorür çözeltisinde +0,70 V'da (30 dk) sabit gerilim elektrolizi ile kaplanan Pt elektrodun, 10,0 mM OPD'in 0,10 M H_2SO_4 çözeltisinde 1.0 V'da (60 dk) sabit gerilim elektrolizi ile tekrar kaplanarak elde edilen filmin; 0,10 M H_2SO_4'deki (—): 10 mV/s; (—): 25 mV/s; (—): 50 mV/s; (—): 100 mV/s; (—): 250 mV/s; (—): 500 mV/s tarama hızlarında boş çözelti voltamogramları; PVF^+/$POPD^+$ kompozitine ait indirgenme ve yükseltgenme pik akımlarına gerilim tarama hızının etkisini gösteren (b): Hızın Karekökü-Akım Grafiği (c): Hız-Akım Grafiği…… 110

Şekil 4.3.6.3: 0,10 M TBAP/ 1,0 mg mL^{-1} PVF içeren metilen klorür çözeltisinde +0,70 V'da (30 dk) sabit gerilm elektrolizi ile kaplanan ITO elektrodun; 10,0 mM OPD'in 0,10 M H_2SO_4 çözeltisinde 1.0 V'da (60 dk) sabit gerilim elektrolizi ile tekrar kaplanarak elde edilen filmin IR spektrumu……. 111

Şekil 4.3.6.4: 0,10 M TBAP/ 1,0 mg mL^{-1} PVF içeren metilen klorür çözeltisinde +0,70 V'da (30 dk) sabit gerilm elektrolizi ile kaplanan ITO elektrodun; 10,0 mM OPD'in 0,10 M H_2SO_4 çözeltisinde 1.0 V'da (60 dk) sabit gerilim elektrolizi ile tekrar kaplanarak elde edilen filmin (a): 10000; (b): 50000; (c): 100000 kat büyütülerek alınan SEM görüntüleri…… 111

Şekil 4.3.7.1: 10,0 mM OPD'in 0,10 M H_2SO_4'deki çözeltisinde 50 mV/s gerilim tarama hızında 40 döngü ile sürekli gerilim taraması ile kaplanan Pt disk elektrodun, 0,10 M TBAP içeren metilen klorürdeki 1,0 mg/ml PVF çözeltisinde 0,7 V potansiyelde (—): 1 dk; (—): 5 dk; (—): 10 dk ve (—): 20 dk sabit gerilim elektrolizi ile kaplanan filmin; 0,10 M H_2SO_4'deki boş çözelti voltamogramları. v: 100 mV/s…… 112

Şekil 4.3.7.2: (a): 10,0 mM OPD'in 0,10 M H_2SO_4'deki çözeltisinde 50 mV/s gerilim tarama hızında 40 döngü ile sürekli gerilim taraması ile kaplanan Pt disk elektrodun, 0,10 M TBAP/ 1,0 mg mL^{-1} PVF içeren metilen klorür çözeltisinde +0,70 V'da (1 dk) sabit gerilm elektrolizi ile tekrar kaplanarak elde edilen filmin; 0,10 M H_2SO_4'deki (—): 10 mV/s; (—): 25 mV/s; (—): 50 mV/s; (—): 100 mV/s; (—): 250 mV/s; (—): 500 mV/s tarama hızlarında boş çözelti voltamogramları; $POPD/PVF^+$ kompozitine ait indirgenme ve yükseltgenme pik akımlarına gerilim tarama hızının etkisini gösteren (b): Hızın Karekökü-Akım Grafiği (c): Hız-Akım Grafiği…….. 113

Şekil 4.3.7.3: 10,0 mM OPD'in 0,10 M H_2SO_4 çözeltisinde 50 mV/s tarama hızıyla 40 döngü sürekli gerilim taraması ile kaplanan ITO elektrodun; 0,10 M TBAP/ 1,0 mg mL^{-1} PVF içeren metilen klorür çözeltisinde +0,70 V'da (1 dk) sabit gerilm elektrolizi ile tekrar kaplanarak elde edilen filmin IR spektrumu…… 114

Şekil 4.3.7.4: 10,0 mM OPD'in 0,10 M H_2SO_4 çözeltisinde 50 mV/s tarama hızıyla

40 döngü sürekli gerilim taraması ile kaplanan ITO elektrodun; 0,10 M TBAP/ 1,0 mg mL^{-1} PVF içeren metilen klorür çözeltisinde +0,70 V'da (1 dk) sabit gerilm elektrolizi ile tekrar kaplanarak elde edilen filmin (a): 10000; (b): 50000; (c): 100000 kat büyütülerek alınan SEM görüntüleri…… 115

Şekil 4.3.8.1: 10,0 mM OPD'in 0,10 M H_2SO_4'deki çözeltisinde 1,0 V potansiyelde 60 dk sabit gerilim elektrolizi ile kaplı Pt elektrodun, 0,10 M TBAP içeren metilen klorürdeki 1,0 mg mL^{-1} PVF çözeltisinde 0,70 V potansiyelde (—): 5 dk; (—): 15 dk; (—): 30 dk sabit gerilim elektrolizi ile tekrar kaplanarak elde edilen filmin; 0,10 M H_2SO_4'deki boş çözelti voltamogramları. v: 100 mV/s…….. 116

Şekil 4.3.8.2: (a): 10,0 mM OPD'in 0,10 M H_2SO_4'deki çözeltisinde 1,0 V potansiyelde 60 dk sabit gerilim elektrolizi ile kaplı Pt elektrodun, 0,10 M TBAP/ 1,0 mg mL^{-1} PVF içeren metilen klorür çözeltisinde +0,70 V'da (30 dk) sabit gerilm elektrolizi ile tekrar kaplanarak elde edilen filmin; 0,10 M H_2SO_4'deki (—): 10 mV/s; (—): 25 mV/s; (—): 50 mV/s; (—): 100 mV/s; (—): 250 mV/s; (—): 500 mV/s tarama hızlarında boş çözelti voltamogramları; $POPD^+/PVF^+$ kompozitine ait indirgenme ve yükseltgenme pik akımlarına gerilim tarama hızının etkisini gösteren (b): Hızın Karekökü-Akım Grafiği (c): Hız-Akım Grafiği…….. 117

Şekil 4.3.8.3: 10,0 mM OPD'in 0,10 M H_2SO_4 çözeltisinde 1.0 V'da (60 dk) sabit gerilim elektrolizi ile kaplanan ITO elektrodun; 0,10 M TBAP/ 1,0 mg mL^{-1} PVF içeren metilen klorür çözeltisinde +0,70 V'da (30 dk) sabit gerilm elektrolizi ile tekrar kaplanarak elde edilen filmin IR spektrumu. 118

Şekil 4.3.8.4: 10,0 mM OPD'in 0,10 M H_2SO_4 çözeltisinde 1.0 V'da (60 dk) sabit gerilim elektrolizi ile kaplanan ITO elektrodun; 0,10 M TBAP/ 1,0 mg mL^{-1} PVF içeren metilen klorür çözeltisinde +0,70 V'da (30 dk) sabit gerilim elektrolizi ile tekrar kaplanarak elde edilen filmin (a): 10000; (b): 50000; (c): 100000 kat büyütülerek alınan SEM görüntüleri…… 119

Şekil 4.4.1.1.1: (a): 10,0 mM OPD'in 0,10 M H_2SO_4 çözeltisinde -0,20 V ile +1,20 V gerilim tarama aralığında ITO elektrotta çok döngülü dönüşümlü voltamogramı. döngü sayısı: 80, v: 50mV/s; (b): POPD kaplı

elektrodun 0,10 M H_2SO_4 çözeltisindeki boş çözelti voltamogramı. v: 100 mV/s…….. 120
Şekil 4.4.1.1.2: 10,0 mM OPD'in 0,10 M H_2SO_4 çözeltisinde -0,20 V ile +1,20 V gerilim tarama aralığında ITO elektrotta 80 döngü ile elde edilen filme -0,8 V'dan başlayarak 0,1 V ara ile 1,0 V'a kadar gerilim değerlerinin uygulanmasıyla elde edilen UV- görünür bölge absorpsiyon spektrumu…… 121
Şekil 4.4.1.1.3: POPD'in farklı tarama gerilimlerinde gözlenen renkleri……. 122
Şekil 4.4.1.1.4: 0 V ile -0,6 V potansiyel aralığında eş zamanlı olarak yapılan POPD'in, (a): 30 sn sürede akım-zaman ölçümü ve (b): 480 nm dalga boyunda % geçirgenlik değişimi…….. 124
Şekil 4.4.1.2.1: 10,0 mM OPD'in 0,10 M H_2SO_4 çözeltisinde 1,0 V'da (60dk) ITO elektrotta gerilim kontrolü elektroliz ile elde edilen filmin 0,10 M H_2SO_4 çözeltisindeki boş çözelti voltamogramı. v: 100 mV/s……. 125
Şekil 4.4.1.2.2: 10,0 mM OPD'in 0,10 M H_2SO_4 çözeltisinde 1,0 V'da (60dk) ITO elektrotta gerilim kontrolü elektroliz ile elde edilen filme -0,5 V'dan başlayarak 0,1 V ara ile 1,0 V'a kadar artan gerilim değerleri uygulanmasıyla elde edilen UV- görünür bölge absorpsiyon spektrumu…….. 126
Şekil 4.4.1.2.3: $POPD^{+}$'in 0 V ile -0,6 V potansiyel aralığında (a): 480 nm dalga boyunda % transmitans değişimi (b): 50 sn süre ile akım-zaman grafiği…… 126
Şekil 4.4.1.3.1: 3 mg mL^{-1} PVF'in metilen klorür çözeltisinde 5 dk sürede ITO elektrotta daldırma kurutma ile elde edilen filmin 0,10 M H_2SO_4 çözeltisindeki boş çözelti voltamogramı. v: 100 mV/s…….. 127
Şekil 4.4.1.3.2: 3 mg mL^{-1} PVF'in metilen klorür çözeltisinde 5 dk sürede ITO elektrotta daldırma kurutma ile elde edilen filme -0,4 V'dan başlayarak 0,1 V ara ile 0,8 V'a kadar artan gerilim değerleri uygulanmasıyla elde edilen UV- görünür bölge absorpsiyon spektrumu……. 128
Şekil 4.4.1.3.3: PVF'in -0,2 V ile 0,8 V potansiyel arasında 30sn sürede akım – zaman grafiği…… 129
Şekil 4.4.2.1.1: 10 mM OPD'in 0,10 M H_2SO_4 çözeltisinde 1,0 V'da (60dk) gerilim

kontrolü elektroliz ile kaplı ITO elektrodun, 3 mg mL^{-1} PVF'in metilen klorür çözeltisinde 5 dk sürede daldırma kurutma ile elde edilen filmin; 0,10 M H_2SO_4 çözeltisindeki boş çözelti voltamogramı. v: 100 mV/s…….. 130

Şekil 4.4.2.1.2: 10 mM OPD'in 0,10 M H_2SO_4 çözeltisinde 1,0 V'da (60dk) gerilim kontrolü elektroliz ile kaplı ITO elektrodun, 3 mg mL^{-1} PVF'in metilen klorür çözeltisinde 5 dk sürede daldırma kurutma ile elde edilen 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…….. 131

Şekil 4.4.2.1.3: $POPD^{+}$/PVF kaplı ITO elektroda -0,2 V ile 1,0 V arasında (40sn) gerilim uygulanarak elde edilen akım-zaman grafiği. …… 131

Şekil 4.4.2.2.1: 10 mM OPD'in 0,10 M H_2SO_4 çözeltisinde 1,0 V'da (60dk) gerilim kontrolü elektroliz ile kaplı ITO elektrodun, 0,10 M TBAP/ 1,0 mg mL^{-1} PVF içeren metilen klorür çözeltisinde +0,70 V'da (30 dk) sabit gerilm elektrolizi ile elde edilen filmin; 0,10 M H_2SO_4 çözeltisindei boş çözelti voltamogramı. v: 100 mV/s……. 132

Şekil 4.4.2.2.2: 10 mM OPD'in 0,10 M H_2SO_4 çözeltisinde 1,0 V'da (60dk) gerilim kontrolü elektroliz ile kaplı ITO elektrodun, 0,10 M TBAP/ 1,0 mg mL^{-1} PVF içeren metilen klorür çözeltisinde +0,70 V'da (30 dk) sabit gerilm elektrolizi ile elde edilen 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…… 133

Şekil 4.4.2.1.3: $POPD^{+}$/PVF^{+} filmine -0,2 V ile 1,0 V arasında (a): 40 sn süre ile elde edilen akım-zaman grafiği; (b): 480 nm ve 625 nm dalga boylarındaki % geçirgenlik değişimi……. 133

Şekil 4.4.2.3.1: 10,0 mM OPD'in 0,10 M H_2SO_4'deki çözeltisinde 50 mV/s gerilim tarama hızında 40 döngü ile sürekli gerilim taraması ile kaplanan ITO elektrodun, 0,10 M TBAP/ 1,0 mg mL^{-1} PVF içeren metilen klorür çözeltisinde +0,70 V'da (1 dk) sabit gerilim elektrolizi ile tekrar kaplanarak elde edilen filmin; 0,10 M H_2SO_4'deki boş çözelti voltamogramları…… 134

Şekil 4.4.2.3.2: 10,0 mM OPD'in 0,10 M H_2SO_4'deki çözeltisinde 50 mV/s gerilim

tarama hızında 40 döngü ile sürekli gerilim taraması ile kaplanan ITO elektrodun, 0,10 M TBAP/ 1,0 mg mL^{-1} PVF içeren metilen klorür çözeltisinde +0,70 V'da (1 dk) sabit gerilm elektrolizi ile tekrar kaplanarak elde edilen 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…….. 135

Şekil 4.4.2.3.3: POPD/PVF^{+} kompozitinin farklı gerilimlerde gözlenen renkleri…… 136

Şekil 4.4.2.3.4: POPD/PVF^{+} filmine 0 V ile -0,6 V arasında (a): 30 sn süre ile elde edilen akım-zaman grafiği; (b): 480 nm dalga boyundaki % geçirgenlik değişimi……. 137

Şekil 4.4.2.4.1: 10,0 mM OPD'in 0,10 M H_2SO_4'deki çözeltisinde 50 mV/s gerilim tarama hızında 40 döngü ile sürekli gerilim taraması ile kaplanan ITO elektrodun, 3 mg mL^{-1} PVF'in metilen klorür çözeltisinde 5 dk sürede daldırma kurutma ile elde edilen filmin; 0,10 M H_2SO_4 çözeltisindeki boş çözelti voltamogramı. v: 100 mV/s…….. 139

Şekil 4.4.2.4.2: 10,0 mM OPD'in 0,10 M H_2SO_4'deki çözeltisinde 50 mV/s gerilim tarama hızında 40 döngü ile sürekli gerilim taraması ile kaplanan ITO elektrodun, 3 mg mL^{-1} PVF'in metilen klorür çözeltisinde 5 dk sürede daldırma kurutma ile elde edilen 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…….. 140

Şekil 4.4.2.4.3: POPD/PVF filmine uygulanan farklı tarama gerilimleri ile gözlenen renkleri……. 140

Şekil 4.4.2.4.4: POPD/PVF filmine 0 V ile -0,6 V arasında (a): 30 sn süre ile elde edilen akım-zaman grafiği; (b): 480 nm ve 610 nm dalga boylarındaki % geçirgenlik değişimi……. 142

Şekil 4.5.1: Optimum koşullarda Pt elektrotta elde edilen homopolimer ve kompozit filmlerin ve yalın Pt yüzeyin empedans spektroskopisi…….. 143

ÇİZELGELER DİZİNİ Sayfa

Çizelge 2.6.1: Kromizm şekli ve çevresel etkileşim faktörü …… 19
Çizelge 2.6.1.1.1: İnorganik materyaller ve iletken polimerlerin karşılaştırılması….. 22
Çizelge 3.1.1**:** Deneylerde Kullanılan Kimyasal Maddeler …….. 30
Çizelge 4.4.1.1.1: POPD'in elektrokromik özellikleri …….. 123
Çizelge 4.4.2.3.1: POPD/PVF^{+} kompozitinin elektrokromik özellikleri……..... 137
Çizelge 4.4.2.4.1: POPD/PVF kompozitinin elektrokromik özellikleri……. 141

1. GİRİŞ

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

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

Dünya üzerindeki petrol kaynakları sınırlıdır ve yeni petrol kaynaklarının oluşması binlerce yıl sürmektedir. Enerji kaynaklarının sınırlı olması, bir taraftan alternatif, sınırsız, ucuz enerji kaynakları aramayı, diğer taraftan da mevcut enerji kaynaklarını mümkün olduğunca etkin kullanmayı zorunlu hale getirmiştir. Her iki zorunluluğun ortak çözümü, doğal enerji kaynaklarını etkin olarak kullanmaktır. Örneğin yazın serinlemek kışınsa ısınmak amacıyla kullanılan klimalar oldukça fazla enerji tüketmektedirler Klimanın yerine

kullanılabilecek doğal bir enerji kaynağı kullanan, kullanımı sırasında mümkün olduğunca az enerji harcayan bir cihaz yapmak enerji kaybını önemli derecede engelleyecektir. Kromojenik malzemeler, enerji üretmezler ancak mevcut enerjinin etkin olarak kullanımını sağlayarak enerji tasarrufuna önemli derecede katkı sağlarlar.

Günümüzde üretim maliyetlerinin yüksek olması nedeniyle sınırlı oranda kullanımı olan elektrokromik materyallerin, üretim maliyetlerinin düşürülmesi ile çok daha geniş kullanım alanı bulması mümkündür. Böylece zaten sınırlı miktarda olan enerjinin verimli kullanılmasını sağlayacakları gibi ulusal ekonomiye de katkı sağlayacaklardır.

Son yıllarda elektriği ileten polimerler hem akademik hem de ticari uygulamaları nedeni ile büyük önem kazanmıştır. İletken polimerler kullanılarak üretilen elektrokromik cihazlar mekanik özellikleri ve işlenebilirlikleri açısından inorganik materyallere göre daha avantajlıdır. İletken polimerler, blendlerinin hazırlanması, ince tabaka haline getirilebilmesi kompozit ve kopolimer oluşturması gibi çok yönlülüklerinden dolayı bu alanda büyük ilgi görmüşlerdir. İletken polimerlerin ilginç özelliklerinden biri de farklı iki optik özellikteki hale tersinir geçişe izin vermesidir. Bu tür özelliklere sahip ve yaygın olarak kullanılan PPy, PTh ve PANI türevleri gibi iletken polimerler ince film halinde elektrokromizm göstermektedir. İletken polimerlerde elektrokromizm konjuge polimerin elektrokimyasal yükseltgenme indirgenmesi ile polimer filmden iyonların tersinir giriş ve çıkışıyla birlikte giden π-elektronik özelliğindeki değişimlerden meydana gelmektedir.

İletken polimerlerin muhteşem özelliklerinden biri polimer yapısının modifikasyonu ile elektrokromik özelliklerini uygun hale getirme yeteneğidir. Bant aralığının kontrolüyle polimerin doplanmış ve nötral hallerinde elde edilebilir renk halleri değişebilmektedir.Ancak iletken polimerler mekanik ve işlenebilme özellikleri yönünden pek uygun değildir. Bu kusurlarını iyileştirmek için iletken polimer filmleri diğer bir iletken veya yalıtkan polimer film üzerine kaplanır. İyi mekanik özellikteki polimerler ile iletken polimeri bir araya getirerek, her birinin üstün özelliklerinden faydalanmak adına üretilen bu malzeme çeşitlerine kompozit denir. Kompozitler ile, yorulmayan, aşınmayan korozyona, yüksek sıcaklıklara dayanıklı, ısı ve elektrik iletkenlikleri olan, ucuz ve estetik bileşikler ortaya çıkarmak olasıdır.

Bu çalışmada polivinilferrosen ve polifenilendiamin polimerlerinin makro ya da mikro seviyedeki karışımlarından oluşan yeni bir çeşit iletken kompozit malzemeler üretmek

amaçlanmıştır. Böylece iki malzemenin iyi özellikleri bir arada toplanabilir ya da ortaya yepyeni bir özellik çıkartılabilir. Poli-o-fenilendiamin bazı organik çözücülerde kolay çözündüğünden dolayı çalışmalarda kolaylık sağlamaktadır. Polivinilferrosendeki ferrosen kısımları tersinir olarak indirgenip yükseltgendiğinden dolayı elektron transfer aracısı olarak kullanılmaktadır π-konjuge lineer polimerlerden biri olan poli-o-fenilendiaminin yüksek iletkenlik özelliği, pendant π-elektron sistemi içeren konjuge olmayan polivinilferrosenin kimyasal kararlılığının yüksek olması, işlevsel olması, foto iletkenlik özellikleri ve doplama derecesine bakılmaksızın standart indirgenme yükseltgenme potansiyellerinin değişmemesi gibi sebeplerden dolayı bu iki polimer sisteminin farklı özelliklerinden yararlanılarak elektropolimerizasyonları gerçekleştirilmiştir.

Polimer sentezi elektropolimerizasyon tekniği ile gerçekleştirilmiştir. Elektropolimerizasyonu gerçekleştirmek için sabit potansiyel elektrolizi ve sürekli gerilim taraması yöntemleri kullanılmıştır. Elde edilen polimerin elektrokimyasal karakterizasyonu elektrokimyasal teknikler kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Hazırlanan polimerin gerilim değişimlerinin etkisi ile optik özelliklerindeki değişimleri görmek amacıyla spektroelektrokimyasal çalışmalar yapılmıştır.

Elektrokromik materyallerin uygulamada kullanılabilmeleri için gerekli olan bir diğer özellikleri ise uzun süreli redoks kararlılığıdır. Polimerin redoks kararlılığının belirlenebilmesi için sürekli gerilim taraması ile dönüşümlü voltamogramları kaydedilerek filmlerin elektroaktivitelerindeki değişimler belirlenmiştir

2. GENEL BİLGİLER

2.1 İletken Polimerler

Geçen yüzyılın başından beri hayatımıza girmeye başlayan yapay polimerler; çeşitli amaçlar için yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. Bilim ve teknolojinin gelişmesi ile bazı alanlarda kullanılan polimerlerin yalıtkan özelliklerinin yanı sıra, iletkenlik özelliklerinin de önemli duruma gelmesi sonucunda polimerlerin iletken olabilme özellikleri de araştırılmış ve ‘’Polimerler yalıtkan malzemelerdir’’ fikri 70’li yıllarda son bulmaya başlamıştır. Zira daha önce sentezlenmiş olan fakat iletkenlik özelliğinden bahsedilmeyen bazı polimerlerin şartlara bağlı olarak, elektrik akımını iletebildiği gözlenmiştir. Sonrasında iletken polimerler hakkında çalışma sayısı artmış ve sağlanan gelişmelere neticesinde ‘’organik metaller’’ adı altında bir çalışma sahası doğmuştur.

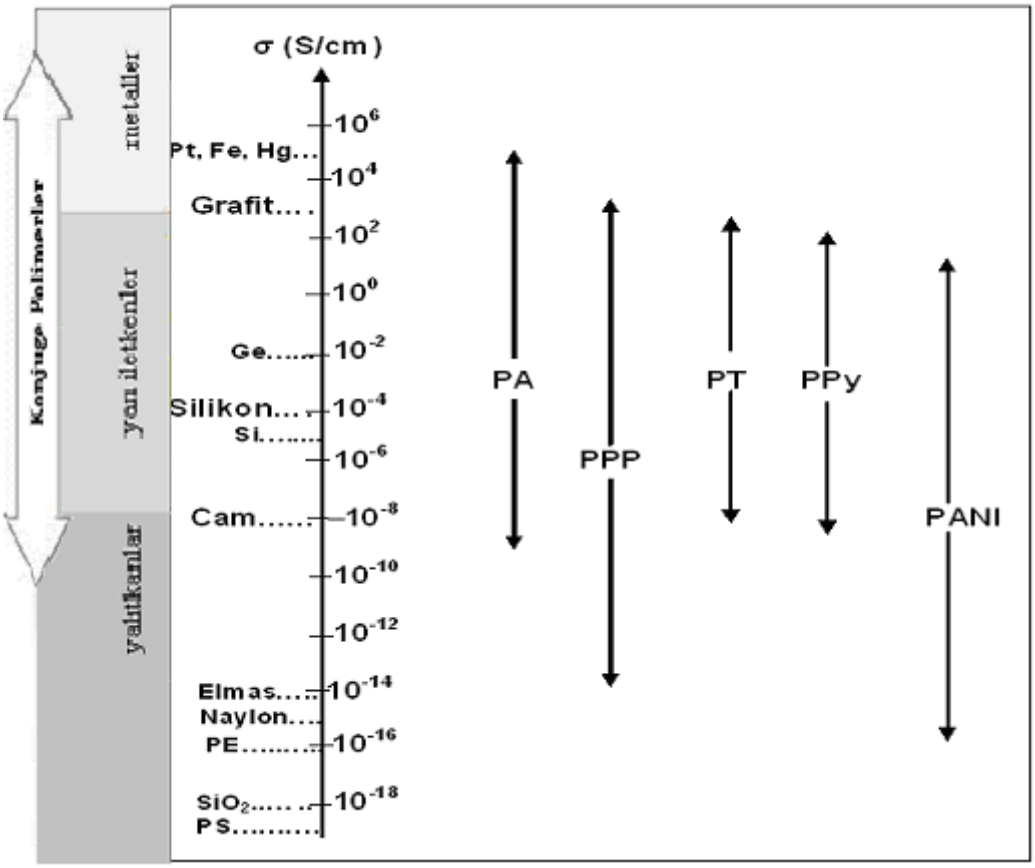
İletken polimerler, “organik metal” olarak da adlandırılan, yapılarında metalik özellikte element bulundurmadan metallerle yalıtkanlar arasında bir elektriksel iletkenlik gösteren organik bileşiklerdir. İletken polimerler işlenebilme özellikleri ile polimerlerin; elektronik ve optik özellikleri ile yarı iletkenlerin ve mekanik özellikleri ile metallerin özelliğini kendinde toplamışlardır. İletken polimerler üzerindeki bu ilginin en önemli nedeni, kullanılan monomerin konjuge sistemler içerisinden kaynaklanan iletkenliğinin, uygulanan potansiyele bağlı olarak değişimidir. Kolay üretilebilir olmaları, ekonomik ve teknolojik önemleri, kimyasal ve termal kararlılıkları yanında, elektriksel ve fiziksel özellikleri, bilim adamlarının iletken polimerler üzerindeki araştırmalarına hız kazandırmıştır.

İki tip iletken polimerden söz edilebilir. Birinci grup karbon siyahı ya da metal parçacıkları gibi iletken dolgularla birlikte tutturulmuş polimeri kullanan kompozit yapılardır (Heinze 1991). İletken dolguyla oluşturulmuş iletken polimer sistemlerin sorunlarından biri mekanik özellikleri kötüleştiren dolguların büyük yüzde ile kullanılmasını gerektirmesidir (Lee 1995).

İkinci grup; polimerin kendisi iletken olan, iskeletinde yük aktarabilen düzene sahip yapılardır (Heinze 1991). Bir polimer için elektriksel iletken olmanın anahtar gereği delokalize moleküler dalga fonksiyonunun oluşumuna izin veren moleküler orbitallerin üst

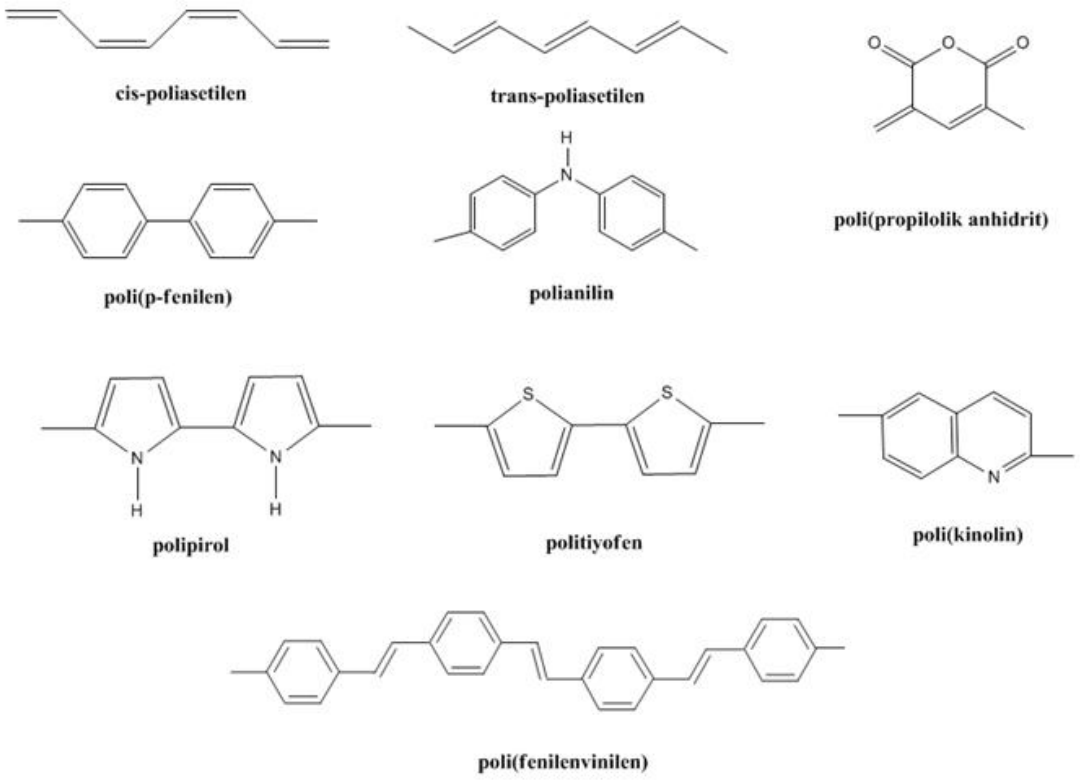
üste gelmesidir. Bunun yanında moleküler orbitaller polimer iskeletinden elektronların serbest hareketini sağlayabilmesi için kısmi dolu olmalıdır (Bloor 1983). Bu polimerlerin hepsi ana zincir boyunca konjuge çift bağa sahiptir ve bu kimyasal özellik iletkenliği mümkün kılar. Kararlı halde konjuge polimerler 1,5 ve 3 eV arasındaki bant aralığıyla yarı iletkendirler. Konjuge π sistem elektronlarına yükseltgenme - indirgenme ile kısmi dolu bantlara etkiyerek elektron eksiltilir ya da eklenir ve neticede metal benzeri bir iletkenliğe ulaşılır (Anderson 1994).

İletken polimer terimi ortaya çıkmadan bir asırdan fazla bir süre önce 1862 yılında elektrokimyasal yöntemle anilinin sülfürik asit çözeltisinde yükseltgendiğini, mavi-siyah renkli bir katının Pt elektrodlarda biriktiği ve suda çözünmediği belirtilmiştir. 1876 yılında anilinin elektrokimyasal yapısı incelenmiş ve anilinin şarj ve deşarj olabileceği gösterilmiştir. Poliasetilen ilk kez 1958'de Natta ve arkadaşları tarafından sentezlenmiştir (Nata ve ark., 1958). Bu bileşik 1967'e kadar bilimsel bir merak olarak kalmıştır. Tokyo Teknoloji Enstitüsü öğrencisi olan Hideki Shirakawa, bir hata sonucu gümüş renkli bir film olarak poliasetileni sentezlemiştir. 1977 yılında Shirakawa, MacDiarmid ve Heeger daha sonraki çalışmalarında Ziegler-Natta katalizörü kullanarak metalik görüntüde ancak yeterince iletken olmayan gümüş renginde poliasetilen filmlerinin; klor, brom ve iyot buharlarıyla reaksiyonu sonucu mekanik özelliklerinin iyileştiğini ve ilk hallerinden 10^9 kat daha fazla iletken olabildiklerini görmüşlerdir (Shirakawa ve ark., 1977). Bu metodla dop edilmiş poliasetilenin iletkenliğini 10^5 S/m^2'e kadar çıkarmışlardır. Bu değer en iyi yalıtkan materyallerden biri olan teflonun iletkenliğinden (10^{-18}S/cm) çok yüksektir ve metallerin iletkenlik değerine yakındır. Bu gelişmeler sonucunda ''İletken Polimerler'' terimi ortaya atılmıştır (Heinze 1991). Shirakawa, MacDiarmid ve Heeger iletken polimerler konusunda yaptıkları çalışmalardan dolayı 2000 yılı Kimya Nobel Ödülünü kazanmışlardır. Şekil 2.1.1'de bazı iletken polimerlerin iletkenlik değerleri verilmiştir.



Şekil 2.1.1: Bazı iletken polimerlerin metal, yarı iletken ve yalıtkanlarla karşılaştırılması (Karban 2005)

1979 yılında polipirol ve polifenilen gibi polimerlerin kimyasal olarak sentezlenmesinden sonra pirol, tiyofen, benzen ve anilin gibi monomerlerin elektrokimyasal olarak polimerleştirilmesiyle ilgili çalışmaları başlatmıştır. Bu monomerlerin elektrot üzerinde yükseltgenmesiyle oluşan polimerler (polipirol, politiyofen, polifenilen, polianilin) iletkenlik özelliklerinden dolayı sentetik metal ya da organik metal olarak adlandırılabilmektedır. Bugüne kadar onlarca monomer ve ayrıca bu monomerlerin türevleriyle birlikte 100'e yakın iletken polimer sentezlenmiştir. Şekil 2.1.2'de bazı iletken polimerlerin yapısı gösterilmiştir.



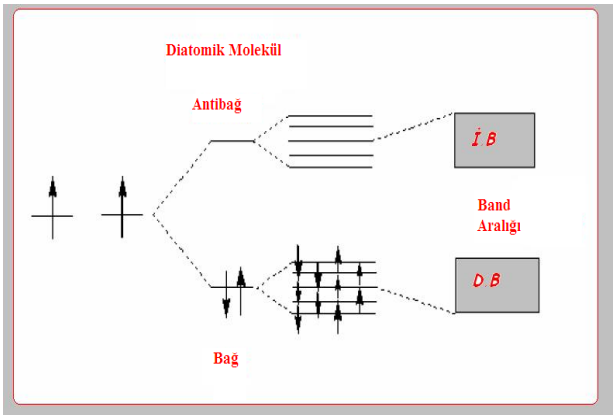
Şekil 2.1.2: Bazı iletken polimerlerin kimyasal yapıları (Freund 2007).

2.2. İletken Polimerlerde İletkenliğin Açıklanması

Maddelerin elektriksel özelliğini gösteren elektronik yapılarını en iyi anlatan teori band teorisidir. İletken, yarıiletken ve yalıtkanlarda olduğu gibi organik polimerlerde de iletkenlik band teorisi ile açıklanabilir.

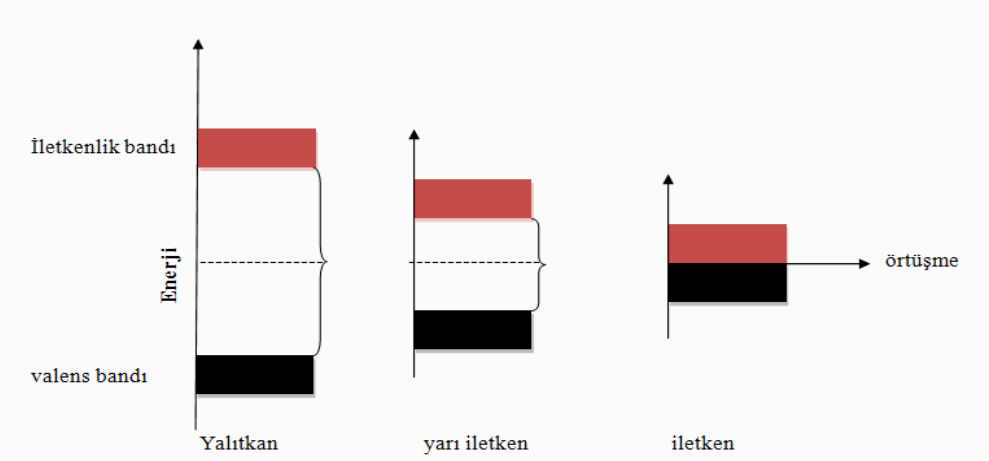
2.2.1. Band Teorisi

Çok sayıda monomerden oluşan polimer moleküllerini oluşturan atomların sayısının fazla olması bağ ve karşı bağ orbital sayısını artırmaktadır. Bağ orbitallerinin kaynaşmasıyla değerlik bandı, karşı bağ orbitallerinin kaynaşmasıyla da iletkenlik bandı oluşur. Klasik band teorisine göre değerlik bandı ile iletkenlik bandı arasındaki enerji boşluğuna band aralığı denir (Sekil 2.2.1.1).



Şekil 2.2.1.1: Polimer moleküllerinde bag ve karşı bağ orbitallerinin oluşumu (Saçak 2002)

İletken, yalıtkan ve yarıiletken materyaller için bant aralıkları sekil 2.1.2.2'de verilmiştir. Konvansiyonel materyallerin elektriksel özellikleri bantların nasıl dolduğuna bağlıdır. Bantlar tamamen dolu ya da boş olduğu zaman iletkenlik elde edilemez. Bant aralığı darsa, oda sıcaklığında, valens banttan iletkenlik bandına elektronların termal uyarılması iletkenliğe neden olur. Bant aralığı geniş olduğu zaman oda sıcaklığındaki termal enerji elektronları uyarmak için yeterli değildir. İletkenlerde bant aralığı yoktur, valens (değerlik) bandı iletkenlik bandıyla üst üste gelir ve bundan dolayı yüksek iletkenlik oluşur (Freund 2007).



Şekil 2.2.1.2: Yalıtkan, yarıiletken ve iletkenin enerji aralığı gösterimi

Nötral konjuge polimerler yarı iletkenler olarak düşünülürler. Bant teorisine göre konjuge polimerler iki ayrı enerji bandı "valens bandını oluşturan en yüksek doldurulmuş elektronik seviyeler ve iletkenlik bandını oluşturan en düşük doldurulmamış seviyeleri" oluştururlar. Valens ve iletkenlik bandı arasındaki fark (bant aralığı) materyalin içsel elektriksel özelliklerini belirler (Bredas 1985). Zincir uzunluğu, bağ uzunluğu değişimi, düzlemsellik gibi çeşitli yapısal durumlar ve elektron alıcı-verici bileşenlerin varlığı ve aromatik halkaların rezonans dengeleme enerjileri lineer π konjuge sistemlerin valens bandı-iletkenlik bandı aralığına etkir (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. Örneğin çoğu konvansiyonel polimerler birbirinden geniş enerji aralığıyla ayrılan dolu valens bantlarına ya da tamamen boş iletkenlik bantlarına sahiptir. Konjuge polimerler dar bant aralığına sahiptir ve doplama ile konjuge polimerlerin valens bandından elektron alarak (p-doping) ya da iletkenlik bandına elektron ekleyerek (n-doping) band yapıları değiştirilebilir (Dai 1999).

2.2.2. Doplama (Katkılama)

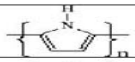
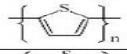
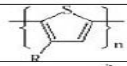
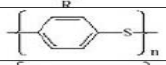
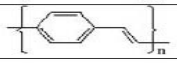
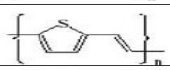
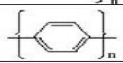
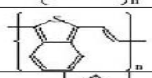
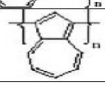
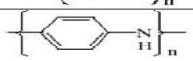
İletken polimerlerin temel özelligi, elektroaktif monomerik ünitelerin zincir konjugasyonudur. Monomerler elektron sistemi yoluyla etkileşime girerler. İletken polimerleri hazırlamak için uygun bir reaktif ile konjuge bağlarına sahip polimerleri indirgemek veya yükseltgemek gerekir. Bu işlem "doping" olarak adlandırılır. Bu işlemle polimerde değerlik kabuğundaki elektronlar yükseltgen reaktif ile koparılır ve değerlik kabuğu pozitif yüklü hale gelir ya da indirgen reaktif ile boş iletkenlik bandına bir elektron verilebilir. Ortamda bulunan karşı iyonlar "dopant" olarak adlandırılır. Doping işlemi sırasıyla; yükseltgenme sonucu polimer zinciri üzerinde pozitif yükler oluşacağından "p-tipi doping", indirgenme sonucu polimer zinciri üzerinde negatif yükler oluşacağından "n-tipi

doping" olarak ifade edilir. Dopant polimerin iletkenlik bandına elektron katkısında bulunursa verici (donör), valens bandından elektron alırsa alıcı (akseptör) olarak adlandırılır.

Bir polimerin iletkenliği yükseltgen/indirgen bileşenler ya da alıcı/verici radikallerle doplama ile birkaç kat arttırılabilir. Shirakawa ve Ikeda metalik sistemlerle poliasetilenin doplanmasının iletkenliğini 9-13 kat arttırdığını keşfetmişlerdir (Şekil 2.2.2.1). Doplama gaz ya da çözelti fazında konjuge polimerin yük transfer aracına (dopant) doğrudan maruz bırakma ile ya da elektrokimyasal yükseltgenme-indirgenme 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).

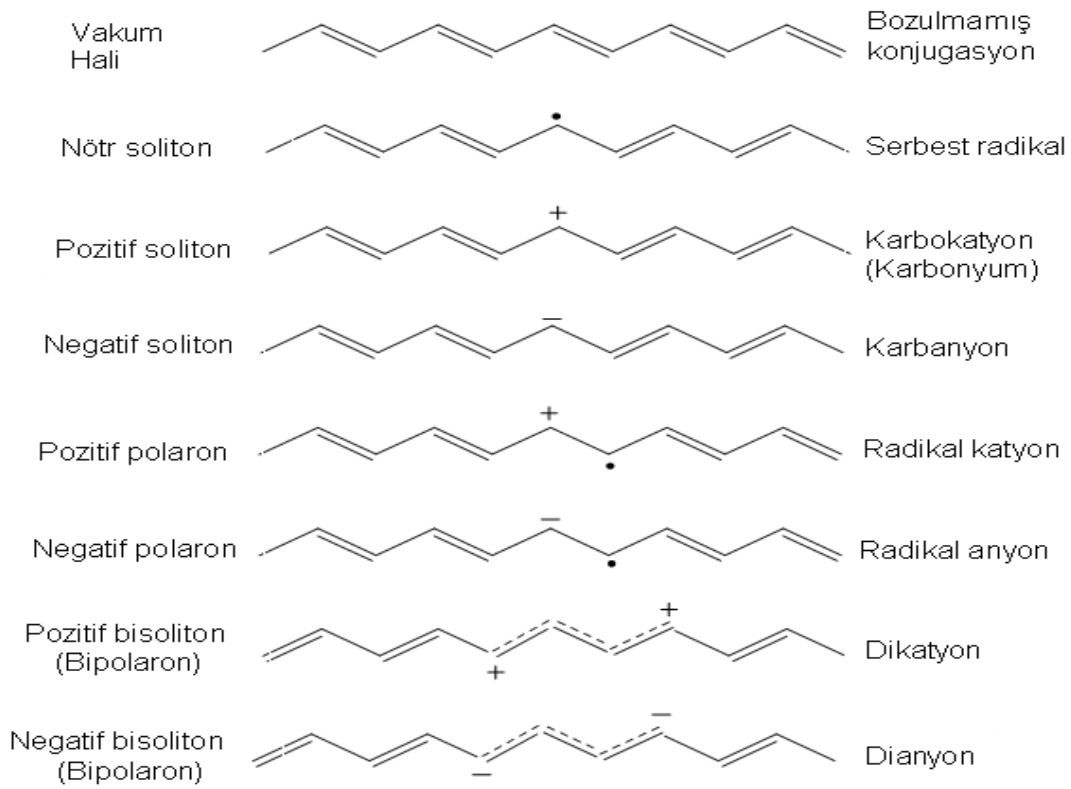
Polimer	Yapısı	Doping Maddesi	İletkenliği($\Omega^{-1}cm^{-1}$)
Poliasetilen		I_2, Br_2, Li, Na, AsF_5	10000
Polipirol		BF_4^-, ClO_4^-	500-7500
Politiyofen		BF_4^-, ClO_4^-	1000
Poli (3-alkiltiyofen)		BF_4^-, ClO_4^-	1000-10000
Polifenilen sülfür		AsF_5	500
Polifenilenvinilen		AsF_5	10000
Politienilenvinilen		AsF_5	2700
Polifenilen		AsF_5, Li, Na	1000
Poliizotiyosiyanat		BF_4^-, ClO_4^-	50
Poliazulen		BF_4^-, ClO_4^-	1
Polifuran		BF_4^-, ClO_4^-	100
Polianilin		HCl	200

Şekil 2.2.2.1: Katkılanmış bazı organik iletken polimerlerin moleküler yapıları ve iletkenlikleri

2.2.3. Soliton, Polaron ve Bipolaron

Bir yarı iletkende elektronun değerlik bandından iletkenlik bandına çıkmasıyla sistemde bir değişiklik gözlenmez. Ancak, iletken polimerlerde elektriksel uyarma ile zincir boyunca veya zincirden zincire yük transferi gerçekleşirken polimer zincirleri üzerinde bazı hata merkezleri oluşur. Farklı spin-yük konfigürasyonuna sahip bu hatalar soliton ya da polaron olarak adlandırılır. Şekil 2.2.3.1 'de katkılama ile oluşabilecek hata türleri, poliasetilenin yapısı üzerinde iletkenlik teorilerinde kullanılan katı hal fiziği terimleri ile kimyasal isimlendirmeler birlikte verilerek gösterilmiştir (Roth and Bleier, 1987). Katkılama sonucu oluşan solitonun enerji düzeyi poliasetilenin yasak enerji aralığının ortasında yer alır. Poliasetilen ve diğer konjuge polimerlerde katkılama ile polaronik hatalar da oluşur ve polaronun elektronik enerji düzeyleri, yasak enerji aralığında simetrik olarak iletkenlik ve değerlik bandına yakın konumlarda yer alır.

Katkı maddesinin fazla eklenmesi halinde veya elektrokimyasal olarak katkılama miktarının dolayısı ile polaronların derişimi daha da artırılırsa, polaronlar kendi aralarında etkileşerek bipolaronları oluştururlar. Soliton türü hataların sadece zincir boyunca aktarımının mümkün olmasına karşılık bipolaronik hataların bir zincir üzerinden diğerine atlayabilecekleri de belirtilmiştir. Sonuç olarak katkılama ile polimerlerde, yasak enerji aralığındaki enerji düzeylerine yerleşen soliton, poloron ve bipoloron gibi yapılar polimere iletkenlik kazandırmaktadır.



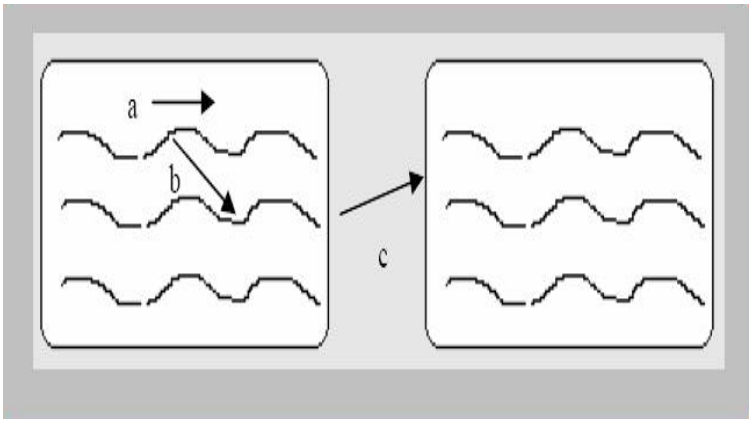
Şekil 2.2.3.1: Poliasetilende katkılama ile oluşan hata merkezleri

Poliasetilen ve diğer konjuge polimerlerin optik absorpsiyon çalışmaları sonucunda, bu polimerlerin değerlik bandını iletkenlik bandından ayıran yasak enerji aralığının, yarı iletkenlerde olduğu gibi, 1.4 - 1.3 eV arasında olduğu anlaşılmıştır. Polimerlerde elektronik uyarma, örgünün relaksasyonuna neden olur. Polimerlerde iki tür yapısal relaksasyon olduğu kabul edilir. Birincisi polimer zinciri boyunca oluşan tek düze relaksasyon, ikincisi ise lokal olarak yapısal deformasyona neden olan relaksasyondur. Bunların sonucunda polimer zinciri

üzerinde soliton, polaron, bipolaron hataları oluşur. Bunlar farklı spin-yük konfigürasyonuna sahiptir

2.2.4. Hopping Süreci

İletken polimerlerde, iletkenliğin sadece konjügasyon ve delokalize olmuş çift bağlı zincirler sayesinde oluşmadığı, polimer zincirinde elektronik yükün hareketini açıklayan ve atlama (hopping) olarak adlandırılan bir faktörün olduğu da belirtilmiştir. İletken polimerlerde taşıyıcı hareketi elektriksel iletkenliğin ana sebebidir. Yük taşıyıcıların hareket yeteneği moleküler ve atomik seviyelerde örtüşme derecesi artıyorken sınırlandırılabilir. Elektronik haller artarak lokalize oluyorken parçacıkların taşınımı hopping süreciyle gerçekleşir. Hopping süreci potansiyel taşıyıcıları üretir. Taşıyıcı hareketi için üç tip taşınım mevcuttur: tek zincir ya da moleküler içi taşınım, zincir arası taşınım ve partiküller arası taşınım (Mott 1979) (Sekil 2.2.4.1). Zincir arası taşınım polimerin efektif konjugasyonuna bağlıdır, zincir arası atlama polimer moleküllerinin yığılmasıyla belirlenir.



Şekil 2.2.4.1: Polimer zincir üzerinde elektronik yüklerin hareketi a): zincir içi yük taşınımı; b). Zincirler arası yük taşınımı ve c): partiküller arası yük taşınımı (Karban 2005).

2.3. İletken Polimerlerin Sentezi

İletken polimerlere dönüşebilen konjuge yapılı anilin, pirol, furan, tiyofen gibi monomerlerin polimerizasyonunda kimyasal ve elektrokimyasal yöntemler öncelikli olmak

üzere pek çok yöntem kullanılmaktadır. İletken polimerlerin eldesinde önemli olan elektron konjugasyonunun geliştirilmesidir. İletken polimerler kimyasal polimerizasyon, elektrokimyasal polimerizasyon, fotokimyasal polimerizasyon, metatez polimerizasyon, yoğun emülsiyon polimerizasyonu, katılma polimerizasyonu, katı hal polimerizasyonu, plazma polimerizasyonu, piroliz, çözünebilir başlatıcılı polimer hazırlanması tekniklerinin biri ile sentezlenebilirler.

Bu kategoriler arasında kimyasal polimerizasyon iletken polimerlerin çoğunu hazırlamak için en kullanışlı metottur. Kimyasal polimerizasyon monomerlerin radikal katyonlara yükseltgenmesini ve dikatyonlar oluşturmak için bağlanmayı ve bu sürecin polimeri oluşturana kadar tekrarını takip eder. Konjuge polimerlerin bütün sınıfları bu teknikle sentezlenebilir.

Elektrokimyasal polimerizasyon normalde tek ya da iki bölümlü hücrede destek elektrolit varlığında uygun çözücüde her ikisinin de çözündüğü standart üç elektrot konfigürasyonu ile gerçekleştirilir. Elektrokimyasal polimerizasyon potansiyometrik olarak uygun bir güç sağlanması (potansiyo galvanostat) kullanılarak gerçekleştirilebilir. Genellikle, potansiyostatik koşullar ince filmler elde etmek için galvanostatik koşullar kalın filmler elde etmek için önerilirler. Elektrokimyasal teknik basitliği ve eş zamanlı olarak doplanmış iletken polimer elde etmenin avantajı nedeniyle büyük ilgi görmektedir. Bunun yanında, dopant iyon olarak kullanılan katyon ve anyonların geniş seçimi elektrokimyasal polimerizasyon sürecinde kullanışlıdır. İletken polimerlerin sentezinde elektrokimyasal polimerzasyon kimyasal yönteme göre daha çok tercih edilir. Bunun en önemli nedenleri film kalınlığı ve morfolojisinin daha iyi kontrolü ve homojen polimerlerin oluşumudur. Ayrıca polimerizasyonun oda sıcaklığında gerçekleştirilebilmesi, polimerik örneklerin elektrot yüzeyinde oluşması, doping prosesi ve polimerizasyonun aynı anda yürümesi, istenilen dopantın kullanılabilir oluşu ve potansiyel kontrolü ile kopolimer oluşumuna izin vermesidir. Elektrokimyasal polimerizasyon elektroliz ve dönüşümlü voltametri (CV) teknikleri kullanılarak gerçekleştirilir.

Fotokimyasal polimerizasyon güneş ışığı varlığında gerçekleştirilir. Bu teknik fotoduyarlayıcıların varlığında polimerzasyon reaksiyonunu başlatmak için fotonlardan yararlanır. Pirol fotoduyarlayıcı olarak rutenyum (II) komplekslerini kullanarak

sentezlenebilir. Fotoaydınlanma altında rutenyum (II) rutenyum (III)'e yükseltgenir ve polimerizasyon bir elektron transfer yükseltgenme süreci ile başlar. Polipirol filmleri fotoduyarlayıcı olarak bakır kompleksleri kullanılarak elde edilebilir.

Plazma polimerizasyon uygun substratta kuvvetlice bağlanan ultra ince düzgün tabakalar (50–100 Å) hazırlayan bir tekniktir. Kor halinde elektrik boşalımı düşük sıcaklıklı "soğuk" plazma oluşturmak için kullanılır. Bu tekniğin avantajı geleneksel kaplama süreçleri için gerekli çeşitli adımları elimine etmesidir.

Metatez polimerizasyonu monomerdeki bütün çift bağların polimerde olduğu gibi kalmasıyla diğer bütün polimerizasyonlardan ayrılır. Ziegler Natta polimerizasyonundan geliştirilmiştir, kullanılan katalizörler benzerdir ve çoğunlukla aynıdır. Metatez polimerizasyonu üç sınıfa ayrılabilir: siklo olefinlerin halka açılma metatezi (ROMP); alkin-akrilik ya da sikliklerin metatezi; diolefinlerin metatezi. ROMP üzerinde pek çok çalışma yapılmaktadır.

Piroliz eklenmiş aromatik yapılar oluşturmak için ısıtma ile polimerden heteroatomların çıkarılması ile iletken polimer sentezi için kullanılan en eski yaklaşımlardan biridir. Polimer hidrolizinin ürünü piroliz koşullarını kapsayan sabit polimerin doğası ve şekline bağlı olarak film, toz ya da lif olabilir (Kumar 1998).

2.4. İletken Polimerlerin Sınıflandırılması

Zincir yapısına göre iletken polimerler homopolimerler, kopolimerler ve kompozitler olmak üzere üç sınıfa ayrılır;

a) Homopolimerler: Tek tür merden oluşan polimere homopolimer denir. Polipirol, polifuran ve politiyofen homopolimerlere örnek olarak verilebilir.

b) Kopolimerler: İki ayrı merden oluşan polimerlere kopolimer denir. İki ayrı tür monomer içeren çözeltiden polimerleştirme yöntemi uygulanarak elde edilen kopolimere rastgele kopolimer denir. Değişik reaktivite oranlarında kopolimer sentezlenerek mer oranının değişimiyle kopolimerlerin iletkenliği değiştirilebilir.

c) Kompozitler**:** İletken polimerler oldukça yüksek bir iletkenlige sahip oldukları halde, mekanik ve islenebilme özellikleri bakımından pek uygun degillerdir. İyi mekanik özelliklere sahip polimerler iletken polimerlerin birlikte kullanımı ile iyi özelliklere sahip işlenebilir

kompozit malzemeler elde edilebilmektedir. Kompozit hazırlanırken iletken bir polimer filmi diğer bir iletken veya yalıtkan polimer üzerine kaplanır. Bu iki polimer tabakası üst üste değişik şekillerde yerleşebilir. Birincisinde yüzeyler arasında herhangi bir kimyasal bağ yoktur. Bu tür yerlesmeye ikili tabaka denir. İkincisinde polimer tabakaları arasında kimyasal bağlanma olur. Buna da blok kopolimer denir. Üçüncü halde iç tabaka içine dış tabaka difüzlenerek kompozit oluşur.

2.5. İletken Polimerlerin Uygulamaları

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 redüksiyon 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 glikoz konsantrasyonlarını 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 yapında 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

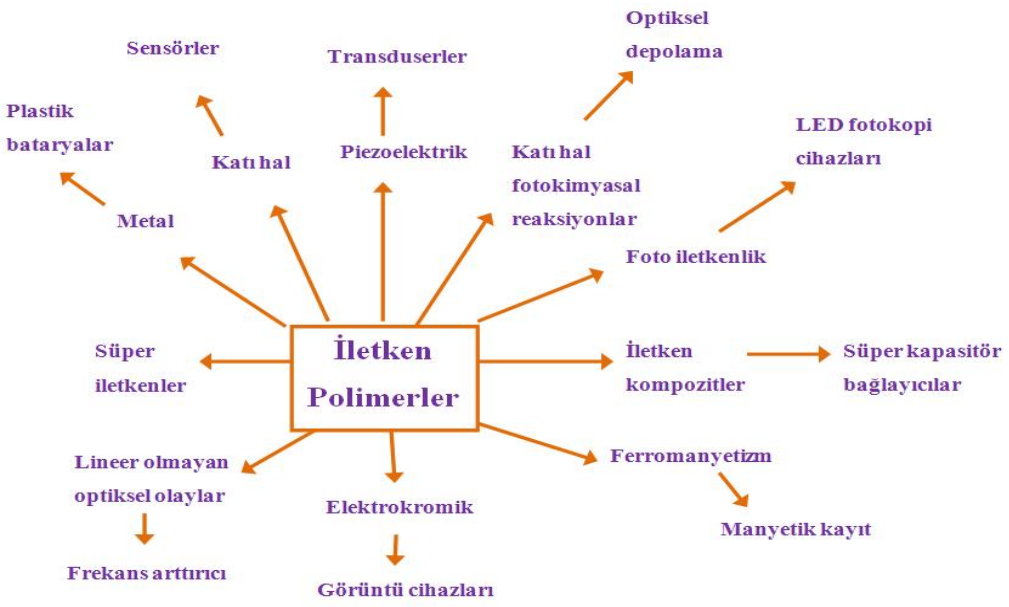
yüzeyi arasında direkt bir elektriksel iletkenlik sağlayabilirler. Bu olay iletken polimer grup serilerinin redoks yüklerinin delokolizasyonu ile başarılır ve polimerler burada elektron transfer ortamları olarak davranırlar. Sonuç olarak elektron transferinin gerçekleşmesi için herhangi bir ek difüzyon ortamına ihtiyaç duyulmaz. Burada sensörlerin uzun süreli kararlılığı açısından bazı avantajlar vardır; çünkü membranın kirlenmesi önlenmiştir. Bu da bu tip biosensörlerin kullanımını kolaylaştırmaktadır.

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 biokompozitler 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., 2006).

İletken polimerlerin bazıları pH ile renk değiştirirler ve bu yüzden pH sensörü olarak da kullanılabilirler. Polipirol, 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).

Polipirol 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 polipirol 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).



Şekil 2.5.1: İletken polimerlerin teknolojik uygulamaları (Kumar 1998)

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. Polipirol esaslı bir yapay kas üretilmiştir. İletken polimerlerin teknik önemi büyük olan bir uygulama alanı spektroskopik cihazlarda elektromanyetik girişimi perdeleme etkisini önleme amacıyla kullanılmalarıdır. Polianilin, polipirol, politiyofen ve türevleri bu alanda en çok kullanılan iletken polimerlerdir. Polivinilklorür, polivinilasetat ya da başka bazı çok bilinen polimerik materyellerde, karbon siyahi 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).

2.6. Kromizm

Kromizim, bir maddenin renginde gözlemlenen tersinir değişimlerdir. Maddenin çevresel faktörlerle etkileşimi ile oluşan bu değişimlerin pek çok farklı çeşitleri vardır. Çizelge 2.6.1'de ortak kromizm çeşitleri ve etkileşim faktörleri gösterilmiştir.

Çizelge 2.6.1: Kromizm şekli ve çevresel etkileşim faktörü

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

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

2.6.1. Elektrokromizm

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

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

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

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

Elektrokromik materyal alanında konjuge polimerlerin muhteşem özelliklerinden biri polimer yapısının modifikasyonu ile elektrokromik özelliklerini uygun hale getirme yeteneğidir. Bant aralığının kontrolüyle polimerin doplanmış ve nötral hallerinde elde edilebilir renk halleri değişebilmektedir. Konjuge polimerin bant aralığını ayarlamak için bir çok yöntem vardır. Pratikte bant aralığı kontrolü birincil olarak ana zincirden ve fonksiyonel grup yapısal modifikasyonuyla elde edilmektedir. Komonomerlerin homopolimerizasyonu ya da farklı monomerlerin kopolimerizasyonu polimer zincirinin ana yapısının modifikasyonuna neden olmakta ve her monomer birimiyle sağlanan özelliklerin ilginç bileşimine izin vermektedir. Ek olarak konjuge polimerlerden materyalle esas renk gösterimine etkiyen karışımlar, ince tabakalar, kompozitler elde edilebilmektedir (Kassım 2006).

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

2.6.1.1. Elektrokromik materyaller

2.6.1.1.1. Geçiş metal oksitleri

İridyum, rhodium, tungsten, Mangan 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 metaryeldir. Tungsten (III) oksit (WO_3) üzerindeki çalışmalar 1815 yılından bu yana devam etmektedir. 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} değerliğe kadar yükseltgendiğinde ince film şeffaftır. Elektrokimyasal olarak W^{+V} indigendiğinde ise ince film mavidir. 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 (10 yıldan fazla) 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 zıtlıklarda uzun cevap zamanı aralığına sahip olmalarıdır.

2.6.1.1.2. Elektrokromik Malzeme Olarak İletken Polimerler

Son yıllarda iletken polimerlerin elektrokromik malzeme olarak kullanımı önem kazanmaktadır. Hafif olmaları, mekaniksel esnekliğe sahip olmaları, düşük potansiyallerde 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. Çizelge 2.6.1.1.1'de inorganik ve polimerik elektrokromik maddeler birbirleri ile mukayese edilmiştir.

Çizelge 2.6.1.1.1: İnorganik materyaller ve iletken polimerlerin karşılaştırılması

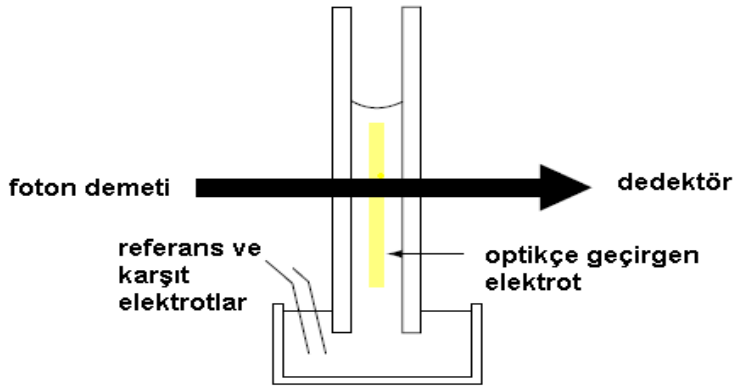
Özellik	**İnorganik Materyaller**	**İletken Polimerler**
Hazırlanma yöntemi	Vakum evoparasyon, sprey proliz gibi karmaşık yontemler kullanılır	Basit kimyasallarla elektrokimyasal olarak hazırlanır ve daldırarak kaplama, döner kaplama ile film oluşturulur.
İşlenebilirlik	Zayıf	Kolayca işlenebilir
İşlenme maliyeti	Yüksek	Inorganik materyallere göre düşük
Renk elde edilebilirliği	Sınırlı sayıda renk elde edilebilir	Monomer, doplanma yüzdesine, uygulanan poansiyal vb gibi değişkenlere bağlı olarak çok sayıda renk elde edilebilir
Zıtlık	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. Spektroelektrokimyasal metot, konjuge polimerin tersinir olarak doplanmış ve doplanmamış hallerinde kendiliğinden verdiği optik cevapları inceler.

2.7. Spektroelektrokimya

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

Yüzeyinden ve içerisinde olduğu çözeltiden ışığın geçmesine imkân tanıyan optikçe geçirgen elektrotlar geçiş spektroelektrokimyasal deneylerin gerçekleşmesi için anahtar niteliğindedir. Optikçe transparan elektrotların bir çeşidi iyi elektriksel iletkenlikle iyi optiksel geçişi (%50'nin üzerinde) birleştiren, küçük boşluklar (10-30 μm) içeren metal (altın, gümüş, nikel vb) mikrogözeneklerden oluşur. Çalışma elektrodu genellikle ince tabaka hücreden oluşan iki mikroskopik lam arasında sandiviç edilir (Şekil 2.7.1). Elektroaktif türleri içeren çözelti odacıkta referans ve karşıt elektrotları tutan geniş bir konteyner ile temas halindedir. Optikçe geçirgen elektrot, ışın direkt olarak transparan elektrot ve çözeltiden geçsin diye spektrofotometreye yerleştirilir. Hücrenin çalışma hacmi sadece 30-50 μL'dir ve elektroliz sadece 30-60 saniyede tamamlanır. Optikçe geçirgen elektrot kuvartz ya da cam substrat gibi transparan bir materyalde biriktirilmiş metal (altın, platin vb) ya da yarıiletken (kalay oksit vb) ince (100-5000 Å) filminden oluşabilir. Film inceliği genellikle elektriksel iletkenlik ve optiksel geçiş arasındaki uyum ile seçilir.



Şekil 2.7.1: İnce tabaka spektroelektrokimyasal hücre (Wong 2006)

2.8. Optik Zıtlık ve Değişim (Switching) Zamanı

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

Cevap zamanı aralığı, iletken polimerleri indirmeleri ve yükseltgenmeleri esnasında oluşan optik değişimleri gözlemlemek için gerekli olan zaman aralığı olarak tanımlanır. Polimerin morfolojisi, iyonların polimerin elektroaktif kısımlarına ulaşabilirliği ve elektrodların iyonik iletkenliği gibi birçok 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 kontrollü polimer film ile kaplanmasında kullanılan filmin cevap süresi bir kaç dakikaya kadar uzayabilir.

Yano ve çalışma grubu tarafından 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 Yamasaki, 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 in situ olarak rezonans Raman spektroskopisi, in situ 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., 19996).

Bir diğer çalışmada ise platin ve platin alaşımları biriktirilen POPD filmi ile modifiye edilen Pb/Pt 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).

Golikand ve çalışma grubu meta-fenilendiamin (mPD) ve orto-fenetidien(PHT) kopolimerizasyonu; dönüşümlü voltametri, sabit potansiyel ve sabit akım gibi elektropolimerizasyon teknikleri kullanılarak H_2SO_4 çözeltisinde platin elektrotla gerçekleştirmişlerdir. Polimerlerin elektroaktivitesi ve elektrokromizm gibi elektrokimyasal özellikleri mPD/PHT oranına ve elektropolimerizasyon tekniğine bağlı olduğu bulmuşlardır (Li 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 çözündüğünü bulunmuştur. Oysaki daha önce yapılan çalışmalarda çözünmüş iletken polimer için kaydedilen voltamogramlarda herhangi bir pik elde edilmemesine rağmen, halojen iyonları içeren dimetilsülfoksit (DMSO) çözeltisinde ortofenilendiamine ait dönüşümlü voltamogramlar elde edilmiştir. Anyon doplanmış haldeki POPD dimetilsülfoksit (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 Nagaoka, 1997).

Xiang ve arkadaşları 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. P-, m-, ya da OPD'in aromatik diaminlerle anilinin değişik kopolimerleri olduğu bildirilmiştir (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 (Dai ve ark., 1998).

Yapılan bir diğer çalışma da ise anilinin elektrokimyasal polimerizasyon hızını artırmada ferrosensülfonik asidin önemli bir rol oynadığı bulunmuştur. Ferrosensülfonik asitde hazırlanan polianilinin (PAnFe) elektrokimyasal aktivitesinin, aynı şartlarda ferrosensülfonik asitsiz ortamda hazırlanan polianilin (PAn) göre daha yüksek olduğu bulunmuştur. PAnFe ve PAn nin her ikisinede ait voltamogramlar göstermektedir ki düşük elektrokimyasal aktiviteleri polimerlerin düşük elektron transfer kabiliyetlerinden kaynaklanmaktadır. pH 5 de 60 ^oC 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 ferrosülfonik asidin elektron transfer kabiliyetini artırdığı bulunmuştur (Shan ve Mu, 2002).

Başka bir çalışmada ise ferrosen sübstitie tiyofen ve tertiyofen bileşiklerinden olan , trans-1-(3'-trienli)-2(ferrosenli)etilen ve trans-1-((2',2'':5'',2'''-tertiyofen)-3''-yl)-2-(ferrosenli)ethene homopolimer ve kopolimer materyallerinin üretimde kullanılmıştır. Trans-1-(3'-thienly)-2-(ferrosenli)ethene ile pirol ve trans-1-((2',2'':5'',2'''-tertiyofen)-3''-yl)-2-(ferrosenli)ethene 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 piklerin ferrosene ve polimer iskeletine ait olduğu bulunmuştur (Chen ve ark., 2002).

Yan Fang DU ve arkadaşları, iyonik bir sıvı olan 1-etil-3-imidazolbromini ([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 (EMICF3SO3) pirolün elektrooksidatif polimerizasyonunda elektrolit olarak kullanılmışlar ve politiyofeni elektrokimyasal olarak iyonik bir sıvı olan 1-bütil-3-metilimidazol hekzafloro-fosfatta ([BMIM]PF6) hazırlamışlardır (Yano ve Nagaoka, 1997).

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

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 Fang DU ve ark., 2004).

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

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 Rudolf, 2006).

Bir diğer çalışmada poli o-fenilendiamin ince filmleri oda sıcaklığında iyonik bir sıvı (IL) olan N-bütil-N-metilpirolidinyum (nonaflorobütanesülfonil)-(trifluorometanesülfonil)imid ($PYR_{14}IM_{14}$) içerisinde platin elektrot yüzeyinde elektrokimyasal olarak sentezlenmiştir. Polimer filmleri elektrokimyasal analizler ile yeniden tanımlanmış ve sonuçlar geleneksel

sulu sülfürik asit çözeltisinde elde edilenler ile karşılaştırılmıştır. Platin üzerine daha iyi bir tutunma gösteren IL-temelli elektrolit içerisinde elde edilen polimer filmler iyi bir tutunma göstermiştir ve polimer filmlerinin seçiciliklerinin iyi olmasından ötürü biyosensörleri gerçekleştirmede çekici görülmüş ve biyosensör uygulamalarında oldukça tatmin edici çalışmalar sağlanmıştır (D. Zane ve ark., 2007).

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

3. MATERYAL VE METOD

3.1 Deneylerde Kullanılan Kimyasal Maddeler, Aletler ve Cihazlar

3.1.1 Kimyasal Maddeler

Çizelge 3.1.1: Deneylerde kullanılan kimyasal maddeler

Kullanılan Kimyasal Maddeler	**Temin Edildiği Firma**	**Saflık Dereceleri/%**
o-fenilendiamin	Sigma	%99
Vinil ferrosen	Aldrich	%97
Sülfürik asit (H_2SO_4)	Merck	%98
Fosforik asit (H_3PO_4)	Merck	%85
Perklorik asit ($HClO_4$)	Aldrich	%71
Metilen klorür (CH_2Cl_2)	Sig-aldrich	%99
Tetra bütil amonyum hidroksit (TBAOH)	Fluka	%40
Azot gazı	Bursan A.Ş.	%99,99
Metanol (CH_3OH)	Merck	%99

3.1.2. Destek Elektrolit

Bu çalışmada destek elektrolit olarak susuz ortamda tetra-n-butil amonyum perklorat (TBAP) kullanılırken sulu ortamda H2SO4, $HClO_4$ ve H_3PO_4 kullanıldı. TBAP, perklorik asitin (Aldrich) tetra-n-butilamonyum hidroksit (Fluka) (% 40 lık sulu çözeltisi) ile tepkimesi sonucu elde edildi. Destek elektrolit tuzu 1:9 oranında su-etil alkol karışımında kristallendirilerek yüksek vakum altında 120^{o}C'de 12 saat kurutulup azot atmosferinde saklandı.

3.1.3. Elektrotlar

Elektrokimyasal deneylerde, çalışma elektrodu olarak Pt disk (A=7.85x10-3 cm2), referans elektrodu olarak Ag/AgCl ve karşıt elektrot olarak Pt tel elektrod kullanıldı. Çalışma elektrodu olarak Pt disk elektrot her çalışmadan önce BASi elektrot temizleme kiti kullanılarak prosedüre uygun olarak temizlenip kullanılacak çözücüyle de yıkanıp kurutulduktan sonra kullanılmıştır. FTIR ve UV spektroskopisi ile incelenecek örneklerin hazırlanmasında ise çalışma elektrodu olarak 7x50x0,7 mm SiO_2 pasifleştirilmiş tek yüzeyi kaplı CG-411N-CUV nolu indium tin oksid (R_S=4-8Ω) elektrod kullanıldı. Bu elektrot kullanmadan önce ultrasonik banyoda önce metanolde sonra çalışılacak çözücüsü içersinde dispers edildi ve daha sonra çalışılacak çözücüye daldırılıp kurutulduktan sonra kullanıldı.

.

3.1.4 Kullanılan Cihazlar

3.1.4.1. Fourier Transform İnfrared (FTIR) Spektrometresi

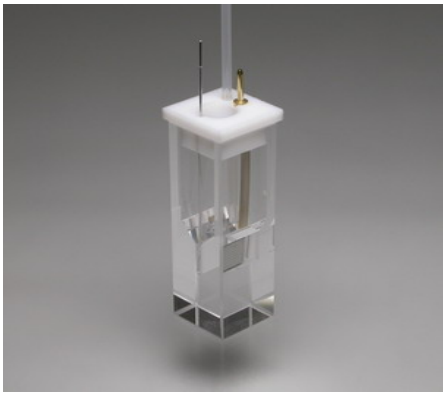
ITO elektrotta elde edilen polimerlerin ve kompozitlerin yapısal analizi için FT-IR spekrumları Perkin Elmer model spektrometre ile alındı.

3.1.4.2. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM)

ITO elektrot üzerine kaplanan homopolimer ve kompozit filmlerin yüzey mikrografları değişik büyütmeler kullanılarak JEOL JSM-5600LV model taramalı elektron mikroskobunda alındı.

3.1.4.3. UV-Görünür Bölge Spektrofotometre

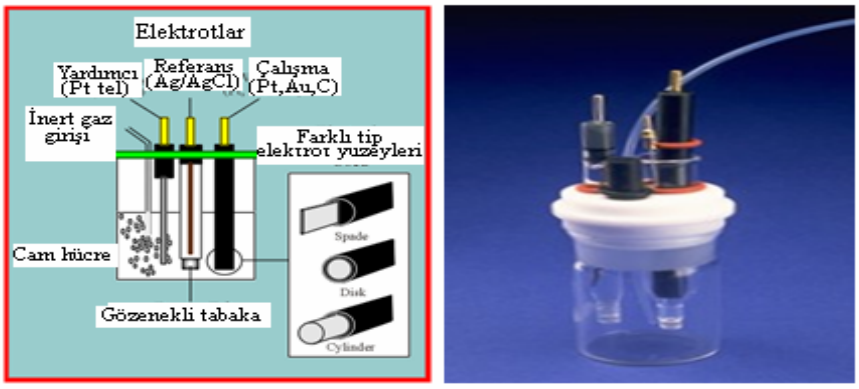
Spektroelektrokimyasal çalışmalar için kullanılan spektrometre Ocean Optics HR 4000 spektrometredir ve çalışmalar ince tabaka kuvartz hücrede (1 mm geçiş yollu) gerçekleştirilmiştir (Şekil 3.1.4.3.1).



Şekil 3.1.4.3.1: Spektroelektrokimyasal çalışmalarda kullanılan hücre

3.1.4.4. Potantiyostat

Deneylerde kullanılan potansiyostatlar Ivium Compctstat ve EpsilonEC BASi'dir. Elektrokimyasal çalışmalar rodajlı beş girişi bulunan bir cam hücrede (Şekil 3.1.4.4.1) ve BASi C-3 Cell Stand'ta (Şekil 3.1.4.4.2) yapılmıştır. Elektrokimyasal deneylerin tümü ve polimerizasyon oksijenden arıtılmış azot gazı ortamında referans elektrod, karşıt elektrod ve çalışma elektrodu içeren üç elektrodlu bir sistemde gerçekleştirildi.



Şekil 3.1.4.4.1: Elektrokimyasal hücre



Şekil 3.1.4.4.2: Elektrokimyasal çalışmalarda kullanılan BASi C-3 Cell Stand

3.1.4.5. Kolorimetre Ölçümleri

Kolorimetre ölçümleri için kullanılan spektrometre Ocean Optics HR 4000 spektrometredir.

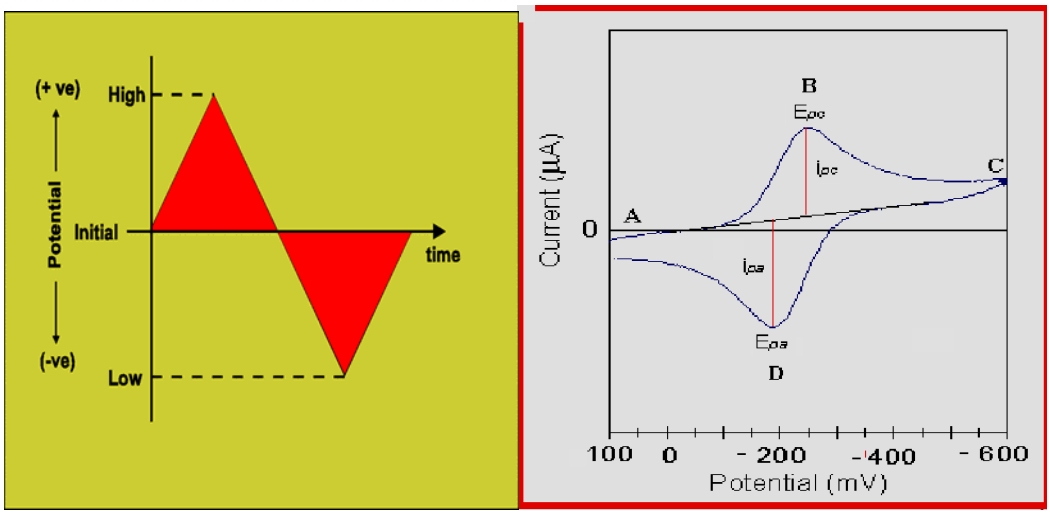
3.2. Kullanılan Yöntemler

3.2.1. Dönüşümlü Voltametri

Dönüşümlü voltametri yöntemi kullanılarak elektrokimyasal bir sistemin özellikleri hakkında bilgi edinilebilmektedir. Ayrıca proseslerin karmaşık taraflarının, elektron transfer reaksiyonlarının ve kinetik özelliklerinin anlaşılmasını sağlamaktadır. Bu methot değişen ve özel deneysel şartlarda (tarama hızı, çözelti bileşimi, pH, sıcaklık vb) elektrot yüzeyinde oluşturulan filminlerin elektrokimyasal davranışlarının incelenmesinde sıklıkla kullanılmaktadır.

Elektroaktif maddeyi içeren durgun bir çözeltide bir mikroelektroda zamanla doğrusal olarak artan bir gerilim programı uygulandığında akım gerilim eğrisinin bir pik şeklinde çıktığı görülmüştür. Bu uygulamada gerilim taraması ileri yönde belli bir gerilim değerine ulaştıktan sonra yine doğrusal olarak azalacak biçim de terse çevrilir. İleri ve geri yöndeki gerilim tarama

hızları aynı tutulabildiği gibi, istendiğinde farklı tarama hızları da kullanılabilir. Ayrıca ileri ve geri yöndeki tarama bir kez yapılabildiği gibi (tek döngülü voltametri), birçok kez de uygulanabilir (çok döngülü voltametri). Şekil 3.2.1.1'de dönüşümlü voltametride elektroda uygulanan gerilim programı ile elde edilen tipik bir dönüşümlü voltamogram görülmektedir.



Şekil 3.2.1.1**:** (a):Dönüşümlü voltametri de elektroda uygulanan gerilim programı ve (b): elde edilen akım-gerilim eğrisi

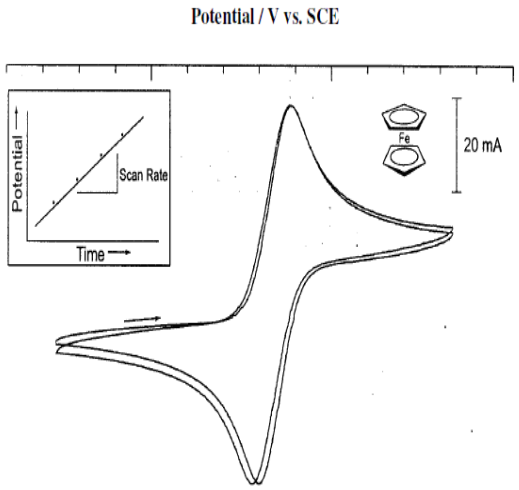
Gerilim taraması sırasında çalışma elektrodunda gerçekleşen elektrot tepkimesinin ürünü gerilim tarama yönü ters çevrildiğinde tekrar elektrot tepkimesine girebilir. İleri yöndeki gerilim taraması sırasında oluşan elektrot tepkimesi tersinir ise, geri yöndeki gerilim taraması sırasında gözlenen pik akımı ileri yöndeki gerilim taraması sırasında gözlenen pik akımına eşit olur.

Dönüşümlü voltametride ileri yöndeki pik akımı için taramalı voltametri de uygulanan tüm eşitlikler geçerlidir. Tersinir bir sistem için geri yöndeki pik gerilimi:

$$Ep=E_{1/2}+0.0285/n \qquad (3.2.1.1)$$

$$Epa-Epk=0.059/n \text{ volt olmalıdır.} \qquad (3.2.1.2)$$

Tam tersinir sistemler için pik gerilimlerinin orta noktası formal gerilim değerine (E°) eşittir (Yıldız, 1997).



Şekil 3.2.1.2: Ferrosenin dönüşümlü voltamogramı

Ferrosen elektrokimyasal olarak serbest yayılabilen türler için gösterilebilecek basit örneklerden birtanesidir. Ferrosen artan potansiyallerde elektrot yüzeyinde kolayca yükseltgenir ve tarama yönü ters çevirildiğinde elektrot yüzeyinde yükseltgenmiş olan tür indirgenir. İndirgenme ve yükseltgenme esnasında oluşan cevap akımları ölçülür. Uygulanılan potansiyel değerlerine karşı ölçülen akım değerleri kullanılarak voltamogramlar oluşturulur. Tersinir bir sistem için pik akımı, aşağıdaki gibi Randless-Sevcik eşitliğiyle tanımlanır.

$$Ip=\left(2.69x10^{5}\right)n^{3/2}AD^{1/2}C^{b}v^{1/2} \qquad (3.2.1.3)$$

Burada;

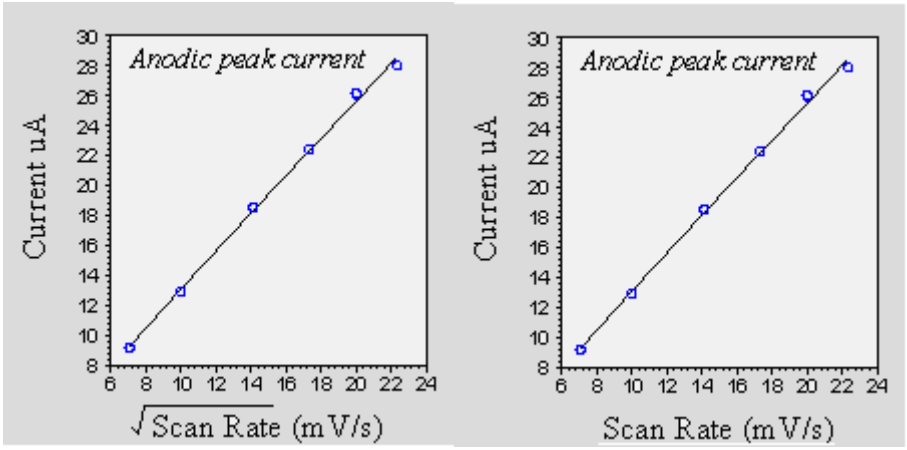
n : reaksiyondaki elektron sayısı

A : elektrotun yüzey alanı (cm^2)

D : düfüzyon katsayısı (cm^2/s)

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

v : tarama hızı (V/s)



(a) (b)

Şekil 3.2.1.3: Pik akımına karşı (a): gerilim tarama hızının karekökü grafiği ve (b): gerilim tarama hızı grafiği.

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 elektrot yüzeyine yapışır. Bu yüzden bu tür prosesler düfüzyon kontrollü değildirler ve pik akımı Randles-Sevcik eşitliği ile hesaplanamaz. Onun yetine yüzeye bağlanmış türler için pik akımı aşağıdaki eşitlik ile verilir.

$$İ_p = n^2 F^2 \Gamma v / 4RT \qquad (3.2.1.4)$$

Burada;

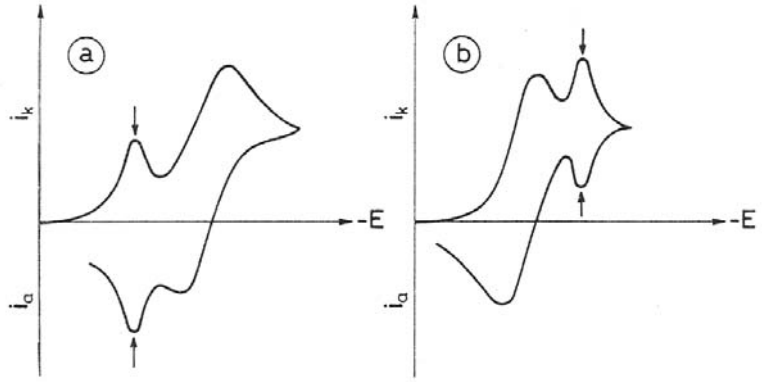
F :Faraday sabiti(96,485 C/mol)

Γ : yüzeye bağlanmış elektroaktif merkezlerin konsantrasyonu

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

Çözeltideki veya elektrot yüzeyindeki iletken polimer filmlerin redox reaksiyonları çok nadiren tersinidirler. Çünkü indirgenme ve yükseltgenme esnasında polimer yapısında

meydana gelen değişiklerden dolayı, Nernst eşitiğinin kinetic sınırlamalarına uyum sağlanamaz.



Şekil 3.2.1.4: (a): Elektrod tepkimesi ürününün ve (b): elektrod tepkimesine giren maddenin yüzeye kuvvetli olarak tutunduğu zaman gözlenen dönüşümlü voltamogramlar (yüzeye tutunan maddelere ait pikler oklarla gösterilmiştir)

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

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

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

Dönüşümlü voltametri yönteminde dikkat edilmesi gereken bir takım hususlar vardır. Çalışılan maddenin elektrot yüzeyinde kaplama yapmaması için tarama yapılırken her döngü sonucunda elektrot temizlenmelidir. Maddenin elektron transferinin net olarak gözlenebilmesi için tarama hızı iyi ayarlanmalı, ayrıca kullanılacak çözücü destek elektrolit sistemlerinin potansiyel aralıkları dikkate alınmalıdır. Çözücü ve destek elektrolitler, manomerin yükseltgenme veya indirgenme potansiyelinde reaksiyona katılmamalıdır. Bu yöntemde kullanılan destek elektrot seçimi önemlidir. Destek elektrot anyonlarının yükseltgenme potansiyelleri kullanılacak monomerin yükseltgenme potansiyellerinden daha yüksek değerde olmasına dikkat edilmelidir. Anyonların yükseltgenme potansiyeli, monomerin yükseltgenme potansiyeline eşit veya daha düşük olduğunda destek elektrot anyonları reaksiyona katılır. Bu da polimerizasyonun farklı bir mekanizmadan yürümesine neden olur.

3.2.2. 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:

$$E = E_{anot} - E_{katot} + İ.R \qquad (3.2.2.1.)$$

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 (3.2.2.2) eşitliği ile verilir.

$$İ_s = n.F.D.A.C/\delta \qquad (3.2.2.2)$$

Burada;

n : Elektrot tepkimesinde aktarılan elektron mol sayısı

F : Faraday sabiti (96487 kulomb/ekivalent)

D : Difüzyon katsayısı (cm^2/sn)

A : Elektrot alanı (cm^2)

C : Çözeltinin yığın derişimi (mol/L)

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

Elektroliz, bir kararlı hal olmadan t anındaki akım değeri eşitlik 3.2.2.3 deki gibidir:

$$İ_{s,t} = n.F.D.A.C / \delta \qquad (3.2.2.3)$$

Burada C_t, t anındaki çözeltinin yığın derişimidir. Eşitlik (3.2.2.2), (3.2.2.3) eşitliğinin t=0 anındaki özel bir şekil olup, $İ_s$ elektrolizdeki başlangıç akımı, C ise elektroaktif ürün başlangıç derişimidir. Faraday yasasına göre t anındaki akım, eşitlik 3.2.2.4 ile verilir:

$$İ_{s,t} = n.\ F.\ (dN/dt) \qquad (3.2.2.4)$$

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

$N = V_{Ct}$ dir.

$$İ_{s,t} = n.\ F.\ V.\ D.C_t/dt \qquad (3.2.2.5)$$

(3.2.2.4) ve (3.2.2.5) eşitliklerinden,

$$-n.\ F.\ V = dC_t/dt = n.F.D.A.C_t/\delta \qquad (3.2.2.6)$$

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

$DC_t/C_t = (DA/V.\delta)\ .\ dt$ (3.2.2.7)

Her iki tarafın integrali alınırsa (3.2.2.8) eşitliği elde edilir:

$\ln C_t = -(D.A/\ V.\delta).\ t\ \ (t{:}sabit)$ (3.2.2.8)

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

$C_t = C_{exp}[\ -\ (\ D.A/V.\delta).t]$ (3.2.2.9)

Elektroliz sırasında herhangi bir anda akım, $İ_t$, çözeltinin o andaki yığın derişimiyle orantılı olduğundan (3.2.2.10) eşitliği geçerlidir.

$\log İ_t = -\ (\ 0.43.\ D.A/V.\delta).t + \log İ_s$ (3.2.2.10)

$İ_s$, eşitlik (3.2.2.2) ile verilen başlangıç akımıdır. Öte yandan (3.2.2.8) eşitliği aşağıdaki şekilde yeniden yazılabilir:

$L\ \log C_t = -\beta.t + \log C, \qquad \beta = 0.43.\ D.A\ /\ V.\delta$ (3.2.2.11)

β, elektrokimyasal hız sabiti olarak tanımlanır. Faraday yasasına göre elektroliz edilen maddenin her bir eşdeğer gram için 96487 kulomb harcanır. Harcanan elektrik yükü Q (3.2.2.12) eşitliği ile verilir:

$Q = İ.\ dt$ (3.2.2.12)

Burada t, elektroliz akımının artık akım düzeyine inmesine kadar geçen süredir. Elektroliz işleminde yük miktarı (3.2.2.9) eşitliği ile verilir.

Eşitlik (3.2.2.10)'e göre akım zamanla üstel olarak azalmalıdır. Bu azalma ancak;

a) Çözeltideki bağlaşık kimyasal tepkimelerin olmadığı,

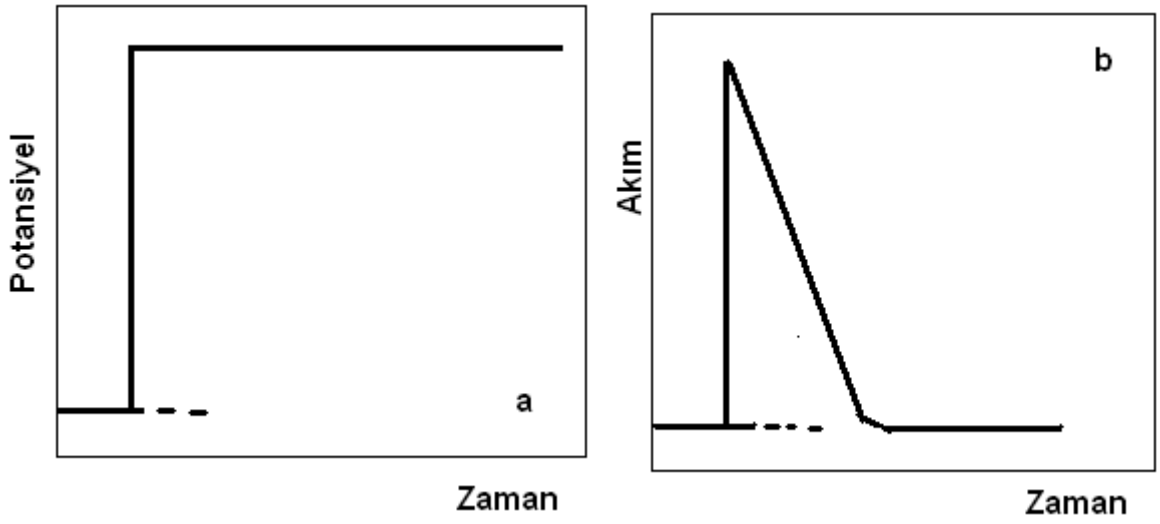
b) Elektron akımından önce yürüyebilecek bir kimyasal tepkimenin hızının, elektrokimyasal β'dan çok büyük olduğu,

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 (3.2.2.10) eşitliği için geçerlidir. Elektrokimyasal mekanizmada yavaş kimyasal tepkimeler varsa akım-zaman eğrisi üstel davranıştan farklılık gösterebilir (Bard ve Faulkner, 1980).

3.2.3. Kronoamperometri

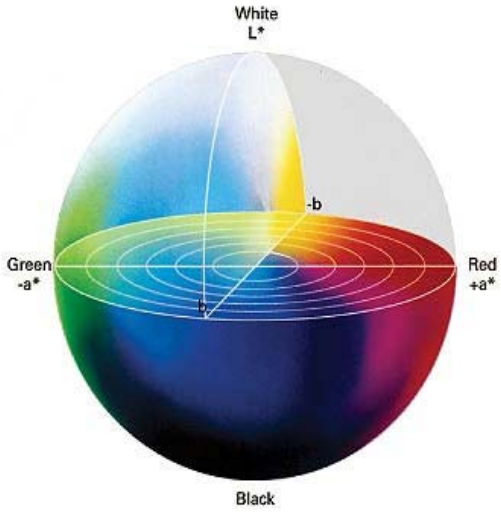
Amperometrik elektrotlar sabit voltaj altında çalışan hücreden ibarettir. Elektroda sabit potansiyel uygulanarak sistemin termodinamik dengesi bozulur. Sistemde buna tepki olarak elektrodun daldırıldığı çözeltide bulunan tayin edilecek maddenin elektrot yüzeyinde indirgenmesi veya yükseltgenmesi sonucu 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 3.2.3.1a). 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 3.2.3.1b).



Şekil 3.2.3.1: a): Kronoamperometrik uyarı ve b): Kronoamperometrik cevap (Bard ve Faulkner, 1980)

3.2.4. Kolorometri

Elektrokromik malzemeler farklı renklere ve renk tonlarına sahiptir. Renkler sadece sözlerle tam olarak açıklanamaz. Bunun yerine renkleri objektif ve doğru şekilde değerlendirmek için renkleri sayısal değerlerle nitelendiren bir renk sistemi kullanılmaktadır. Bu amaç için kolorimetre denilen bir cihaz kullanılmaktadır. Bu cihaz ile renklere, üç boyutlu uzayda çeşitli koordinatlar verilerek tanımlanır. Her renk ölçülen değerlere göre CIE 1931 Lab renk uzayında (Şekil 3.2.4.1) konumlandırılır.



Şekil 3.2.4.1: 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.

3.2.5. 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.

Dışardan bir elektrik alan uygulandığı zaman enerji depolama yeteneğine sahip materyallere “dielektrik” materyaller denir. Dielektrik malzemeler elektriği iletmezler, ancak uygulanan elektrik alandan etkilenirler. Elektrik alan etkisinde, elektron ve atomlar yer değiştirir. Bunun sonucunda elektrik yük merkezleri kayar ve elektriksel kutuplanma oluşur. Oluşan elektriksel dipoller, dielektrik malzeme yüzeyinde elektriksel yük birikimi sağlar. Bunun için kondansatör yapımında kullanılırlar. Yalıtkan olarak kulanılmalarının nedeni,

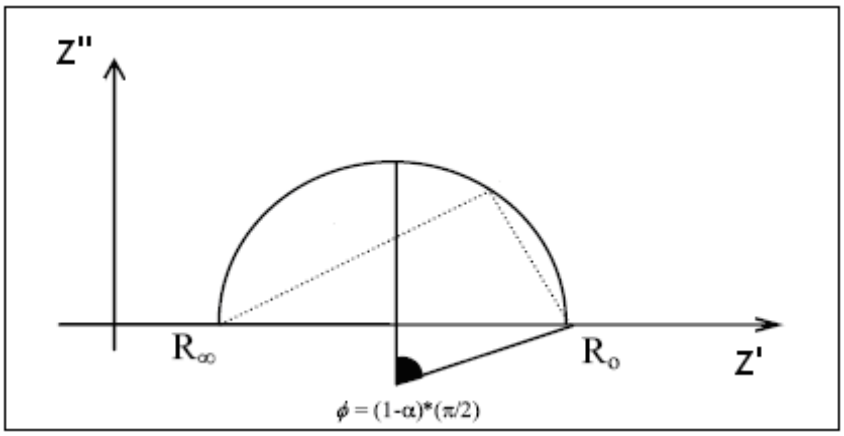
elektrik devresinde yük transferini engellemeleridir (http://en.wikipedia.org/wiki/Cole-Cole_equation).

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

G = 1 / R formülü ile gösterilir.

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

Elektrokimyasal empedans spektroskopisinde kompleks empedans *Z I*, colecole diyagramında gösterilebilir. Kompleks bir empedans için cole-cole diyagramı, merkezi reel eksenin altında olmak üzere φ (α *π / 2 radyan) açısıyla kaydırılmış Şekil 3.2.5.1'de gösterilen yarım dairedir.



Şekil 3.2.5.1: 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.

$\sigma = L / R*A$

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. Homopolimerlerin ve Kompozitlerin Elektrokimyasal Davranışları

Homopolimerlerin (POPD ve PVF) ve kompozitlerin elektrokimyasal davranışları oda sıcaklığında, azot atmosferinde çalışma elektrodu olarak Pt disk elektrot, karşıt elektrot olarak platin tel elektrot ve referans elektrot olarak Ag/Ag^+ kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Çalışma elektrodu olarak kullanılan Pt disk elektrot her kullanımdan önce BASi elektrot temizleme kiti

kullanılarak prosedüre uygun olarak temizlenip kullanılacak çözücüyle de yıkanıp kurutulduktan sonra kullanılmıştır.

3.3.1. Homopolimerlerin Elektrokimyasal Davranışları

3.3.1.1. OPD'in Elektropolimerizasyonu

OPD'in potansiyodinamik elektropolimerizasyonu asidik ortamda, seçilen tarama hızlarında sürekli gerilim taraması yapılarak gerçekleştirildi. Potansiyostatik polimerizasyon ise, uygun çözücü-destek elektrolit ortamındaki OPD çözeltisinde, çalışma elektroduna OPD'in yükseltgenme gerilimi ötesinde seçilen sabit gerilim uygulanarak gerçekleştirildi.

3.3.1.2. Çalışma Elektrodunun PVF ile Modifiye Edilmesi

PVF ise elektrod yüzeyine daldırma kurutma yöntemi ve gerilim kontrollü elektroliz ile kaplandı. Daldırma kurutma yöntemi ile PVF metilen klorürdeki çözeltisinde Pt disk elektrod yüzeyine kaplandı. Gerilim kontrolü polimerizasyonu ise 0,7 V gerilimde 0,10 M TBAP içeren 1,0 mg mL^{-1} PVF'in metilen klorürdeki çözeltisinde gerçekleştirildi.

3.3.2. Kompozitlerin Elektrokimyasal Davranışları

Çalışmanın bu aşamasında bilayer olarak elektrot yüzeyinde biriktirilen Polivinilferrosen/Poli-o-fenilendiamin kompozitlerinin elektrokimyasal davranışı incelendi. Bilayer kaplamalar, ayrı ayrı polimerizasyon çözeltileri kullanılarak hem potansiyostatik hem de potansiyodinamik olarak önce Polivinilferrosen, bu polimerin üzerine Poli-o-fenilendiamin biriktirerek ve bu kaplama sırası değiştirilerek elde edildi. Öncelikle elektrot yüzeyi PVF filmi ile kaplandı ve PVF filminin üzerinde OPD elektropolimerizasyonu gerçekleştirildi. Böylece OPD elektropolimerizasyonuna PVF'nin etkileri araştırıldı. Sonra elektrot yüzeyi önce OPD ile kaplanıp bunun üzerine PVF filmi kaplandı. Bu şekilde sekiz farklı kompozit elde edildi. Bunlar kaplama yöntemi ve kaplama sırasına göre kolaylık olması açısından isimlendirilmişlerdir:

1. PVF/POPD Kompoziti: Önce PVF daldırma kurutma yöntemi ile Pt disk elektrod üzerine kaplanmış ve PVF kaplı elektrod üzerine OPD sürekli gerilim taraması ile kaplanmıştır.
2. PVF/$POPD^+$ Kompoziti: Önce PVF daldırma kurutma yöntemi ile Pt disk elektrod üzerine kaplanmış ve PVF kaplı elektrod üzerine OPD sabit gerilim elektrolizi ile kaplanmıştır.
3. POPD/PVF Kompoziti: Önce OPD sürekli gerilim taraması ile Pt disk elektrod üzerine kaplanmış ve POPD kaplı elektrod üzerine PVF daldırma kurutma yöntemi ile kaplanmıştır.
4. $POPD^+$/PVF Kompoziti: Önce OPD sabit gerilim elektrolizi ile Pt disk elektrod üzerine kaplanmış ve $POPD^+$ kaplı elektrod üzerine PVF daldırma kurutma yöntemi ile kaplanmıştır.
5. PVF^+/POPD Kompoziti: Önce PVF sabit gerilim elektrolizi ile Pt disk elektrod üzerine kaplanmış ve PVF^+ kaplı elektrod üzerine OPD sürekli gerilim taraması ile kaplanmıştır.
6. PVF^+/$POPD^+$ Kompoziti: Önce PVF sabit gerilim elektrolizi ile Pt disk elektrod üzerine kaplanmış ve PVF^+ kaplı elektrod üzerine OPD sabit gerilim elektrolizi ile kaplanmıştır.
7. POPD/PVF^+ Kompoziti: Önce OPD sürekli gerilim taraması ile Pt disk elektrod üzerine kaplanmış ve POPD kaplı elektrod üzerine PVF sabit gerilim elektrolizi ile kaplanmıştır.
8. $POPD^+$/PVF^+ Kompoziti: Önce OPD sabit gerilim elektrolizi ile Pt disk elektrod üzerine kaplanmış ve $POPD^+$ kaplı elektrod üzerine PVF sabit gerilim elektrolizi ile kaplanmıştır.

3.3.2.1. PVF/POPD Kompozitinin Elektrokimyasal Davranışı

PVF'in metilen klorürdeki çözeltisinde farklı sürelerde ve PVF'in farklı derişimlerinde daldırma kurutma yöntemi ile Pt disk elektrod kaplanmış ve PVF kaplı elektrod sülfürik asit ile yıkandıktan sonra 10 mM OPD'in 0,10 M H_2SO_4 çözeltisinde 50 mV/s gerilim tarama hızında -0,2 V ve 1,2 V potansiyel aralığında sürekli gerilim taraması ile kaplanmıştır.

3.3.2.2. PVF/POPD$^+$ Kompozitinin Elektrokimyasal Davranışı

Pt disk elektrod PVF'in metilen klorürdeki çözeltisinde 5 dk sürede daldırma kurutma yöntemi ile kaplanmış ve PVF kaplı elektrod sülfürik asitte yıkandıktan sonra 10 mM OPD'in 0,10 M H_2SO_4 çözeltisinde 1,0 V'da farklı sürelerde (5, 15 ve 60 dk) sabit gerilim elektrolizi ile kaplanmıştır.

3.3.2.3. POPD/PVF Kompozitinin Elektrokimyasal Davranışı

10 mM OPD'in 0,10 M H_2SO_4 çözeltisinde 50 mV/s tarama hızında 40 döngü sürekli gerilim taraması ile kaplanan Pt disk elektrod metilen klorür ile yıkandıktan sonra PVF'in metilen klorürdeki çözeltisinde farklı sürelerde (1, 5, 15 ve 30 dk) daldırma kurutma yöntemi ile kaplanmıştır.

3.3.2.4. POPD$^+$/PVF Kompozitinin Elektrokimyasal Davranışı

10 mM OPD'in 0,10 M H_2SO_4'deki çözeltisinde 1,0 V'da sabit gerilim elektroliz ile kaplı Pt elektrod metilen klorür ile yıkandıktan sonra farklı derişimlerdeki (1 mg mL^{-1}, 3 mg mL^{-1} ve 5 mg mL^{-1}) PVF'in metilen klorürdeki çözeltisinde daldırma kurutma yöntemi ile kaplanmıştır.

3.3.2.5. PVF$^+$/POPD Kompozitinin Elektrokimyasal Davranışı

0,1 M TBAP içeren metilen klorürdeki 1 mg mL^{-1} PVF çözeltisinde 0,7 V'da farklı sürelerde (1, 5,10 ve 20 dk) sabit potansiyel elektrolizi ile kaplanan Pt elektrod sülfürik asitte yıkandıktan sonra 10 mM OPD'in 0,10 M H_2SO_4'deki çözeltisinde 50 mV/s tarama hızında -0,2 V ile 1,2 V gerilim tarama aralığında sürekli gerilim taraması ile kaplanmıştır.

3.3.2.6. PVF$^+$/POPD$^+$ Kompozitinin Elektrokimyasal Davranışı

0,1 M TBAP içeren metilen klorürdeki 1 mg mL^{-1} PVF çözeltisinde 0,7 V'da sabit gerilim elektrolizi ile kaplana Pt elektrod sülfürik asitte yıkandıktan sonra 10 mM OPD'in

0,10 M H_2SO_4'deki çözeltisinde 1,0 V'da farklı sürelerde (5, 30 ve 60 dk) sabit potansiyel elektrolizi ile kaplanmıştır.

3.3.2.7. POPD/PVF^+ Kompozitinin Elektrokimyasal Davranışı

10 mM OPD'in 0,10 M H_2SO_4'deki çözeltisinde 50 mV/s tarama hızında -0,2 V ile 1,2 V gerilim tarama aralığında sürekli gerilim taraması ile kaplanan Pt elektrod metilen klorürde yıkandıktan sonra 0,1 M TBAP içeren metilen klorürdeki 1 mg mL^{-1} PVF çözeltisinde 0,7 V'da farklı sürelerde (1, 5, 10 ve 20 dk) sabit gerilim elektrolizi ile kaplanmıştır.

3.3.2.8. $POPD^+$/PVF^+ Kompozitinin Elektrokimyasal Davranışı

10 mM OPD'in 0,10 M H_2SO_4'deki çözeltisinde 1,0 V'da sabit potansiyel elektrolizi ile kaplanan Pt elektrod metilen klorürde yıkandıktan sonra 0,1 M TBAP içeren metilen klorürdeki 1 mg mL^{-1} PVF çözeltisinde 0,7 V'da farklı sürelerde (5, 15 ve 30 dk) sabit gerilim elektrolizi ile kaplanmıştır.

3.4. Homopolimerlerin ve Kompozitlerin Elektrokromik Özellikleri

3.4.1. 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 tek 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.

3.4.2. Homopolimerlerin ve Kompozitlerin Aç-Kapa (Switching) Özellikleri

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

POPD ile POPD/PVF^+ ve POPD/PVF kompozitlerinin switching özelliği 0 V ile -0,6 V gerilimleri arasında 30 saniyelik bir residans zamanı ile incelenmiştir.

3.4.3. Homopolimerlerin ve Kompozitlerin Kolorimetri Çalışmaları

Kolorimetre, elektrokromik bir materyalin renk değişimlerini grafik şeklinde sunan ve tam bir şekilde nicel olarak rapor eden bir yöntemdir. Homopolimerler ve kompozitler ITO elektrod üzerine kaplandıktan sonra monomersiz boş 0,10 M H_2SO_4 çözeltisine yerleştirilmiş ve L (parlaklık), a (büyüklük) ve b (yoğunluk) değerleri ölçülmüştür.

3.5. Homopolimerlerin ve Kompozitlerin Elektrokimyasal Empedans Çalışmaları

Pt elektrotta optimum koşullarda kaplanan homopolimer ve kompozitlerin empedansı 5 mM $K_3[Fe(CN)_6]$ + 5 mM $K_4[Fe(CN)_6]$'ın 0,10 M H_2SO_4 çözeltisinde (0,4 V potansiyelde, 100000-0,001 Hz frekans aralığında) gerçekleştirildi. Kaplı yüzeylerin EIS tekniği ile spektroskopik karakterizasyonları yapılmış ve yalın Pt yüzeyin karakterizasyon sonuçları ile karşılaştırılmıştır. Elde edilen sonuçlar Nyquist eğrisi olarak verilmiştir.

4. DENEYSEL BULGULAR

4.1. OPD'in Elektropolimerizasyonu

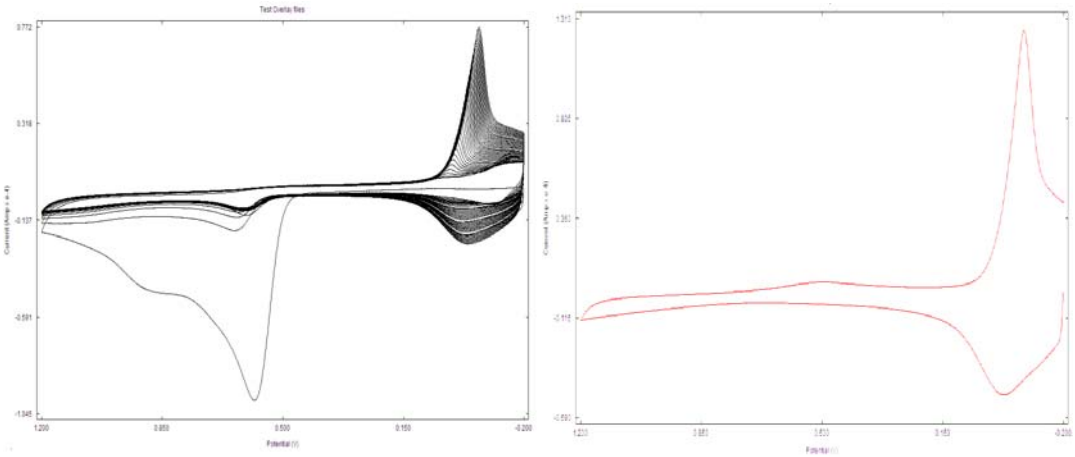
Elektrot yüzeylerinde polimer filmlerin oluşturulması çeşitli yöntemlerle yapılmaktadır. Bunlar arasında kimyasal ve elektrokimyasal yöntemler daha çok kullanılmaktadır. Elektropolimerizasyonun reaksiyonların oda sıcaklığında gerçekleştirilmesi, film kalınlığının kontrolü ve homojen film eldesi gibi 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 gerçekleştirilmiştir. Sürekli gerilim taraması ile elde edilen poli o-fenilendiamin 'POPD' ile isimlendirilirken; gerilim kontrollü elektroliz ile elde edilen poli o-fenilendiamin '$POPD^{+}$' ile isimlendirilmiştir.

OPD'e ait katodik pik akım şiddetleri karşılaştırıldığında, sürekli gerilim taraması ile elde edilen filmlerde akım şiddetlerinin daha yüksek olduğu belirlenmiştir. Her iki kaplama yönteminde de OPD'e ait katodik pik gerilim değerleri birbirine yakın olmakla birlikte bu değerler sürekli gerilim taraması ile -0,084 V; gerilim kontrollü elektroliz ile -0,015 V olarak ölçülmüştür. Kaplama sonrası elektrot yüzeyi incelendiğinde ise sürekli gerilim taraması ile bakır renkli bir film gözlenirken; gerilim kontrollü elektroliz ile herhangi bir film gözlenememiştir. Bu durum OPD'in elektropolimerizasyonunda sürekli gerilim taraması yönteminin daha etkin bir kaplama yöntemi olduğunun bir kanıtıdır

4.1.1. OPD'in Potansiyodinamik Elektropolimerizasyonu

OPD'in elektropolimerizasyonu sürekli gerilim taraması ile Pt disk elektrotta 0,10 M H_2SO_4 çözeltisinde gerçekleştirilmiştir. 0,10 M H_2SO_4'de 10,0 mM'lık OPD çözeltisinin dönüşümlü voltamogramı ve POPD kaplı elektrotun boş çözelti voltamogramı Şekil 4.1.1'de verilmiştir. Elde edilen dönüşümlü voltamogramda OPD'e ait indirgenme piki gözlenmiştir. Kaplı elektrotun boş çözelti voltamogramı incelenmiş ve POPD'in katodik pik potansiyeli -0,08 V ve katodik pik akım şiddeti yaklaşık 0,13 mA olarak ölçülmüştür. Kaplama sonrası

elektrot yüzeyi incelenmiş ve yüzeyde bakır renkte bir film gözlenmiştir. Bu durum çok döngülü gerilim taraması ile elektropolimerizasyonun gerçekleştiğini, elektrot yüzeyinde bir polimer filmin oluştuğunu göstermektedir.



(a) (b)

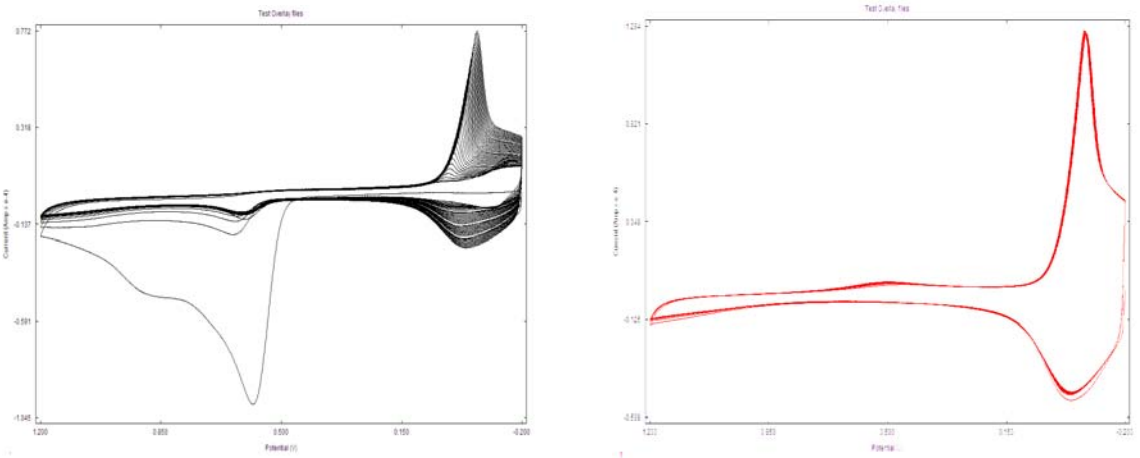
Şekil 4.1.1.1: (a): 10,0 mM OPD'in 0,10 M H_2SO_4 çözeltisindeki çok döngülü voltamogramı. döngü sayısı: 40, v: 50mV/s; (b): POPD kaplı Pt disk elektrodun 0,10 M H_2SO_4 çözeltisindeki boş çözelti voltamogramı. v: 100 mV/s.

OPD'in potansiyometrik elektropolimerizasyonunda optimum koşulları belirlemek için sırasıyla elektrolitin, çalışma elektrodunun, döngü sayısının, gerilim tarama aralığının, gerilim tarama hızının, monomer ve elektrolit derişiminin etkisi incelenmiştir.

4.1.1.1. OPD'in Potansiyodinamik Elektropolimerizasyonuna Elektrolitin Etkisi

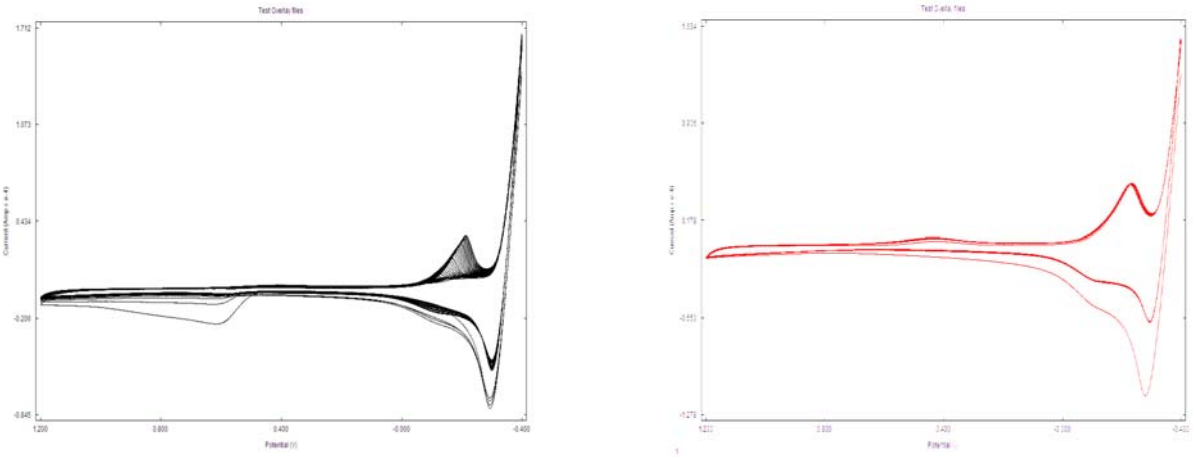
Çalışmanın bu kısmında OPD'in elektrokimyasal davranışı Pt disk elektrotta 0,10 M H_2SO_4, 0,10 M H_3PO_4 ve 0,10 M $HClO_4$ ortamlarında incelenmiştir. OPD'in sürekli gerilim taraması ile elektropolimerizasyonuna farklı elektrolit kullanımının etkisini araştırmak için elektropolimerizasyon sırasında kullanılan gerilim tarama aralığı +1,20 V ile -0,20 V, döngü sayısı 40 ve tarama hızı 50 mV/s olarak sabit tutulmuş ve sırası ile elektropolimerizasyon sırasında kullanılan elektrolitler değiştirilmiştir. 10,0 mM'lık OPD'in farklı çözeltilerinin dönüşümlü voltamogramları ve her bir kaplı elektrodun kendi çözücülerindeki çok döngülü boş çözelti voltamogramları (Şekil 4.1.1.1.1-2-3) verilmiştir. Her üç dönüşümlü

voltamogramda da OPD'in indirgenmesine ait pikler görülmektedir. H_2SO_4 ortamında OPD'in indirgenmesine ait pik -0,067 V potansiyelde gözlenirken; H_3PO_4 ortamında -0,211 V ve $HClO_4$ ortamında ise -0,168 V potansiyelde gözlenmiştir. OPD'in indirgenmesine ait katodik pik akım şiddeti H_2SO_4 ortamında 0,077 mA iken; H_3PO_4 ortamında 0,034 mA ve $HClO_4$ ortamında 0,033 mA'dir. Her üç ortamda da sürekli gerilim taraması yapıldığında döngü sayısının artması ile pik akımlarında giderek artışının olduğu ve katodik pik geriliminin daha negatif değerlere kaydığı gözlenmiştir. Bu durum çok döngülü gerilim taraması ile elektropolimerizasyonun her üç ortamda da gerçekleştiğini, elektrot yüzeyinde bir polimer filminin oluştuğunu göstermektedir. Her üç ortamda da elde edilen POPD kaplı filmin boş çözelti voltamogramları kıyaslanmış (Şekil 4.1.1.1.4) ve H_2SO_4 ortamında POPD'e ait katodik pik akım şiddetinin diğer ortamlarda elde edilenin yaklaşık iki katı düzeyinde olduğu görülmüştür. Bu durum H_2SO_4 ortamında gerçekleşen polimerizasyonla elde edilen filmin diğer iki ortamda elde edilen filmden daha elektroaktif olduğunun bir göstergesidir.



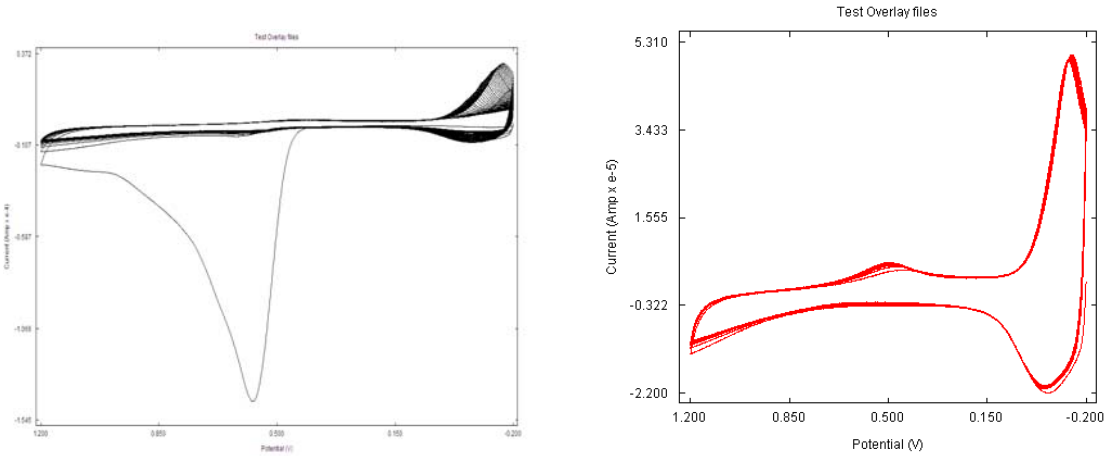
(a) (b)

Şekil 4.1.1.1.1.: (a): 10,0 mM OPD'in 0,1 M H_2SO_4 çözeltisindeki çok döngülü voltamogramı. döngü sayısı: 40, v: 50mV/s; (b): POPD kaplı Pt elektrodun 0,10 M H_2SO_4 çözeltisindeki çok döngülü boş çözelti voltamogramı. döngü sayısı: 10, v: 100 mV/s



(a) (b)

Şekil 4.1.1.1.2: (a): 10,0 mM OPD'in 0,1 M H_3PO_4 çözeltisindeki çok döngülü voltamogramı; döngü sayısı: 40, v: 50 mV/s (b): POPD kaplı Pt elektrodun 0,10 M H_3PO_4 çözeltisindeki çok döngülü boş çözelti voltamogramı. döngü sayısı: 10, v: 100 mV/s

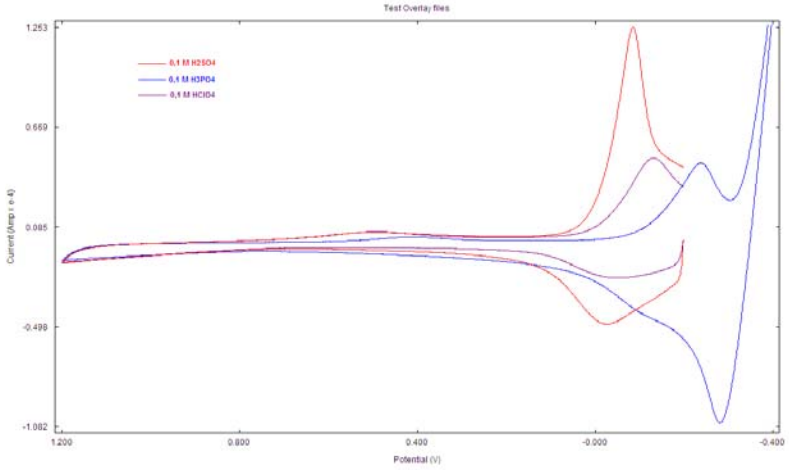


(a) (b)

Şekil 4.1.1.1.3: (a): 10,0 mM OPD'in 0,10 M HClO4 çözeltisindeki çok döngülü voltamogramı; döngü sayısı: 40, v: 50 mV/s (b): POPD kaplı Pt elektrodun 0,10 M HClO4 çözeltisindeki çok döngülü boş çözelti voltamogramı. döngü sayısı: 10, v: 100 mV/s

Her üç ortamda da kaplanan Pt elektrodun monomer içermeyen asit çözeltisindeki dönüşümlü voltamogramları kaydedilmiş ve elde edilen POPD kaplı filmlerin boş çözelti voltamogramları karşılaştırılmıştır (Şekil 4.1.1.1.4). H_2SO_4 ortamında POPD'e ait katodik pik akım şiddeti yaklaşık 0,13 mA iken; H_3PO_4 ortamında 0,046 mA ve $HClO_4$ ortamında ise 0,048 mA olarak ölçülmüştür. Her üç ortamda da POPD'e ait katodik pik akım şiddeti kıyaslandığında H_2SO_4 ortamında elde edilen pik akım şiddetinin diğer iki ortamda elde

edilen pik akım şiddeti değerlerinin yaklaşık 2,5 katı kadar olduğu görülmüştür. Sürekli gerilim taraması uygulanan çalışma elektrodu monomer çözeltisinden çıkarılıp ultra saf su ile yıkandığında elektrod yüzeyinde her üç ortamda da bakır renkte bir film oluştuğu ancak H_2SO_4 ortamında bu filmin daha koyu olduğu gözlenmiştir. Bu durum elektroaktivitesi en yüksek filmin H_2SO_4 ortamında elde edildiğini göstermektedir. Bu sebeple elektrolit tercihinde H_2SO_4'e karar verilmiştir.

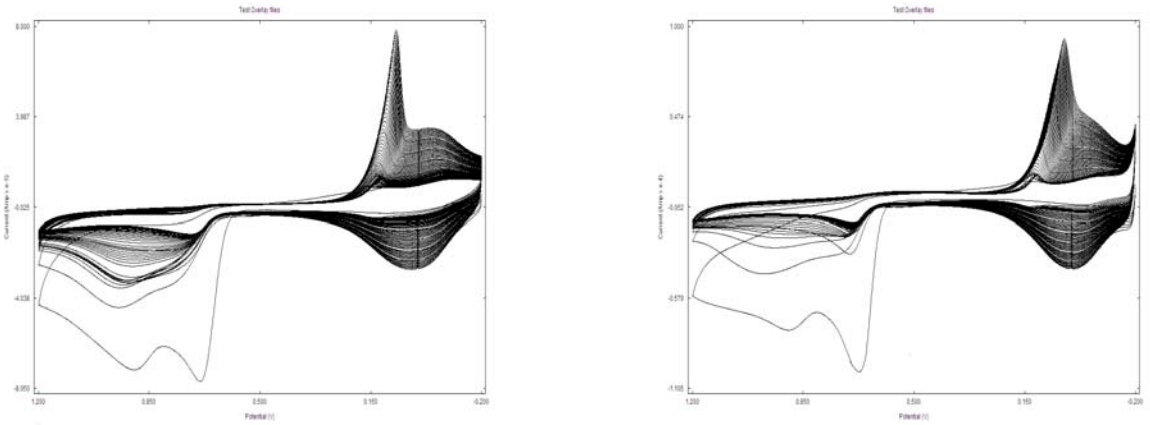


Şekil 4.1.1.1.4: 10,0 mM OPD'in (——): 0,10 M H_2SO_4'deki; (——): 0,10 M H_3PO_4'deki; (——): 0,10 M $HClO_4$'deki çözeltilerinin 50 mV/s tarama hızıyla Pt disk elektrotta 40 döngü ile kaplanan çalışma elektrodunun yine kendi çözücülerindeki boş çözelti voltamogramları. v: 100 mV/s

4.1.1.2. OPD'in Potansiyodinamik Elektropolimerizasyonuna Çalışma Elektrodu Etkisi

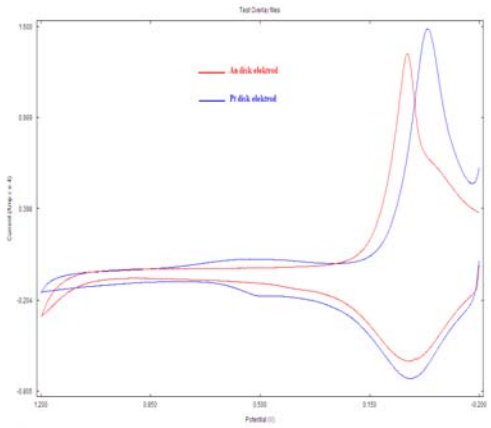
OPD'in elektrokimyasal davranışına çalışma elektrodunun etkisini araştırmak için elektropolimerizasyon sırasında kullanılan gerilim tarama aralığı +1,20 V ve -0,20 V, 75 döngü ve 50 mV/s tarama hızı olarak sabit tutulmuş ve sırası ile Pt ve Au disk çalışma elektrodları kullanılmış ve 0,10 M H_2SO_4 çözeltisinde elde edilen filmlerin dönüşümlü voltamogramları kaydedilmiştir (Şekil 4.1.1.2.1). POPD ile kaplı Pt ve Au disk elektrotların boş çözelti voltamogramları incelendiğinde her iki elektrot yüzeyinde de elektropolimerizasyonun gerçekleştiği ancak Pt disk elektrot yüzeyinde kaplanmış POPD'e ait katodik pik akım şiddetinin daha yüksek olduğu gözlenmiştir. (Şekil 4.1.1.2.2) Ayrıca Pt elektrot yüzeyinde elde edilen film renginin (koyu bakır) Au elektrot yüzeyinde elde edilen

film renginden (bakır) daha koyu olduğu gözlenmiştir. Bu durum Pt elektrod üzerinde elde edilen filmin elektroaktivitesinin daha iyi olduğunun bir kanıtıdır. Bu sebeple çalışma elektrodu olarak Pt disk elektroda karar verilmiştir.



(a) (b)

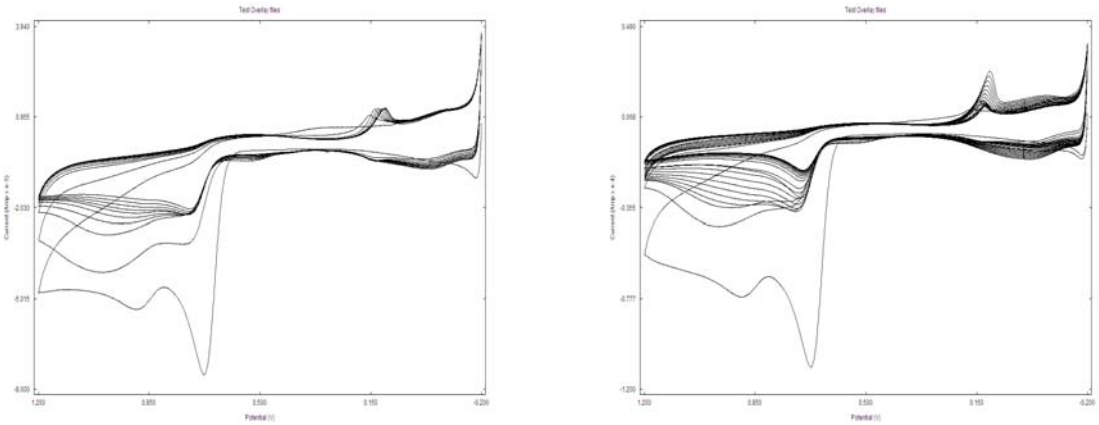
Şekil 4.1.1.2.1: 10,0 mM OPD'in 1,0 M H_2SO_4'deki çözeltisinin +1,20 V ve -0,20 V gerilim tarama aralığında (a): Au disk çalışma elektrot; (b): Pt disk çalışma elektrot ile çok döngülü dönüşümlü voltamogramları. döngü sayısı: 70, v: 50 mV/s



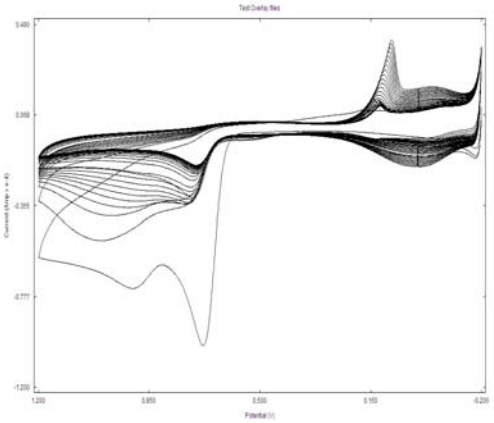
Şekil 4.1.1.2.2: 10,0 mM OPD'in 1,0 M H_2SO_4'deki çözeltisinin 50 mV/s tarama hızıyla 70 döngü ile kaplanan (—): Au ve (—): Pt disk çalışma elektrodun 1,0 M H_2SO_4'deki boş çözelti voltamogramları;. v: 100 mV/s

4.1.1.3. OPD'in Potansiyodinamik Elektropolimerizasyonuna Döngü Sayısının Etkisi

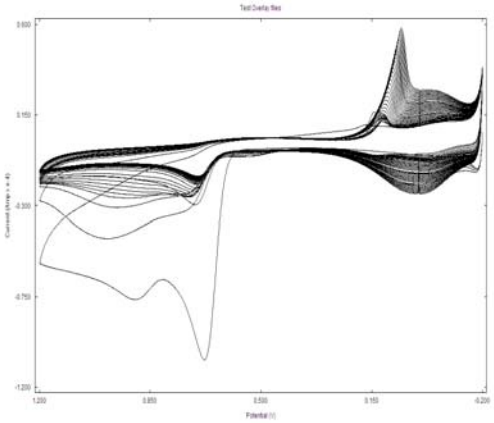
10,0 mM OPD'in 1,0 M H_2SO_4 ortamında ve Pt disk elektrot üzerinde sürekli gerilim taraması ile elektropolimerizasyonuna döngü sayısının etkisi araştırmak için 50 mV/s gerilim tarama hızında Pt disk elektrotta -0,20 V ile +1,20 V potansiyel aralığında farklı döngü sayılarıyla elektropolimerizasyon gerçekleştirilmiştir. OPD'ın sürekli gerilim taraması ile elektropolimerizasyonuna ait 10, 20, 30, 40. 50, 75 ve 100 döngüler için dönüşümlü voltamogramlar Şekil 4.1.1.3.1'de verilmiştir. Şekil'den görüldüğü gibi döngü sayısının artması ile OPD'e ait katodik pik akımlarındaki artma devam etmektedir. Elektropolimerizasyon 10, 20, 30, 40. 50, 75 ve 100 döngü sürekli gerilim taraması ile gerçekleştirilmiş ve bu şekilde kaplanan elektrotların 1,0 M H_2SO_4 'deki boş çözelti voltamogramları kaydedilmiştir (Şekil 4.1.1.3.1). Boş çözelti voltamogramları incelendiğinde döngü sayısının artmasıyla katodik pik akımında artış olduğu ve katodik pik gerilimlerinin giderek negatif bölgeye kaydığı belirlenmiştir. Bu durum bize döngü sayısının artması ile yüzeydeki kaplama miktarının arttığı göstermektedir. Ancak pik potansiyelinin giderek negatife kayması sebebiyle 40 döngü ile çalışmaya karar verilmiştir.



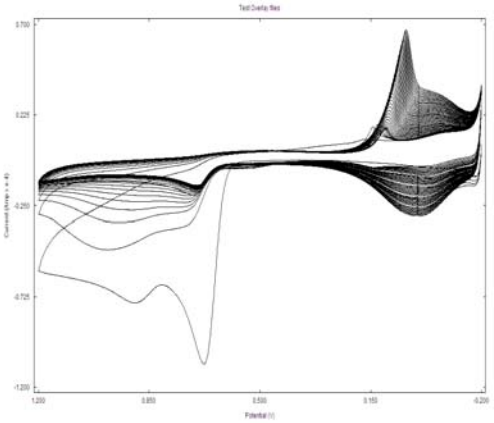
(a) (b)



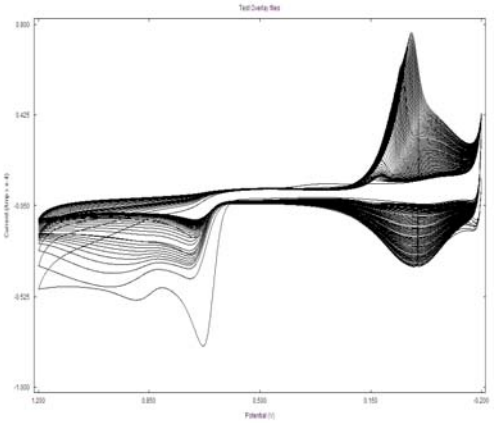
(b)



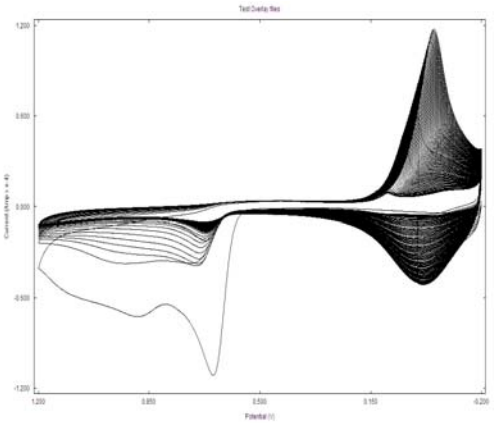
(d)



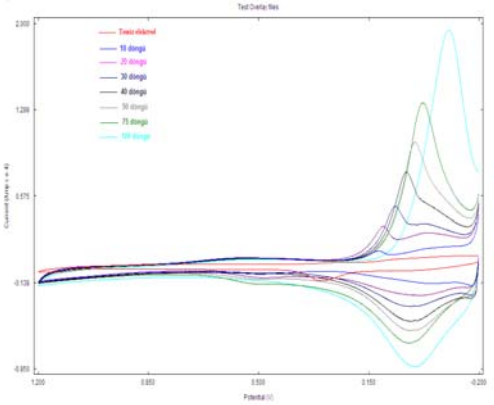
(e)



(f)



(g)



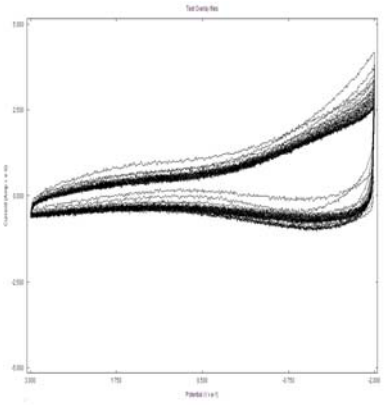
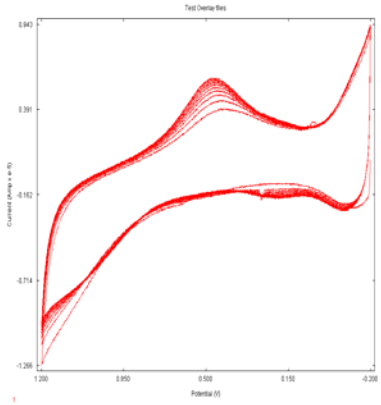
(h)

Şekil 4.1.1.3.1: 1,0 M H_2SO_4'deki 10,0 mM OPD çözeltisinin -0,20 V ve +1,20 V gerilim aralığında 50 mV/s gerilim tarama hızında (a): 10; (b): 20; (c): 30; (d): 40; (e): 50; (f): 75; (g): 100 döngü ile dönüşümlü voltamogramları; (h): Elde edilen Poli-OPD kaplı elektrodların 1,0 M H_2SO_4'deki boş çözelti voltamogramları. v: 100 mV/s

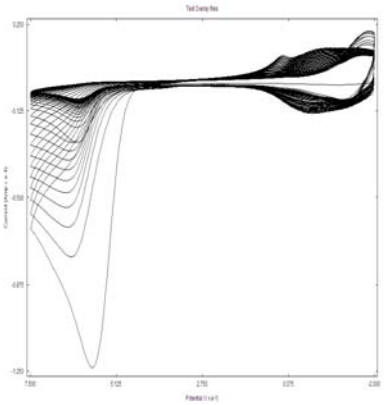
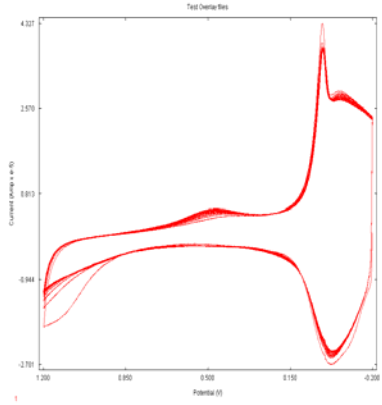
.

4.1.1.4. OPD'in Potansiyodinamik Elektropolimerizasyonuna Gerilim Tarama Aralığının Etkisi

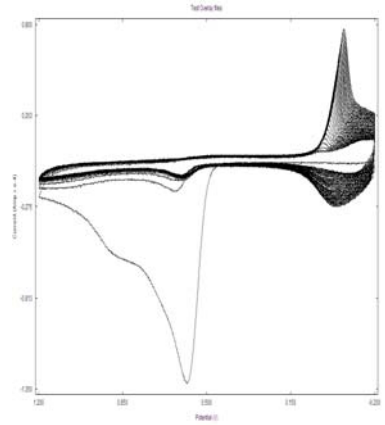
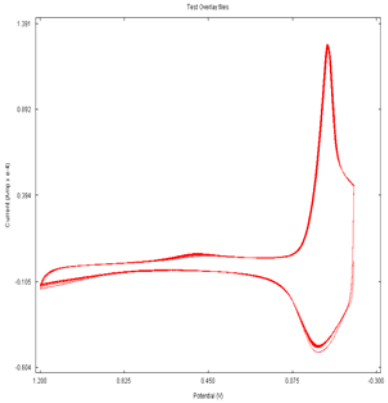
OPD'ın sürekli gerilim taraması ile elektropolimerizasyonuna pozitif gerilim tarama sınırının etkisini araştırmak için elektropolimerizasyon sırasında kullanılan gerilim tarama hızı 50 mV/s, döngü sayısı 40 ve negatif gerilim tarama sınırı -0,20 V'da sabit tutularak pozitif gerilim tarama sınırı OPD'ın dönüşümlü voltamogramında gözlenen her bir yükseltgenme pik gerilimi ötesinden olacak şekilde değiştirilmiştir. Bu amaçla +1,70 V ile -0,20 V; +1,40 V ile -0,20 V; +1,20 V ile -0,20 V; +0,750 V ile -0,20 V ve +0,30 V ile -0,20 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 çok döngülü boş çözelti voltamogramları Şekil 4.1.1.4.1'de verilmiştir. -0,2 V ile +0,3 V potansiyel aralığında çok döngülü dönüşümlü voltamogram incelendiğinde OPD'e ait indirgenme piki gözlenememiş, Pt elektrot yüzeyinde film elde edilememiştir. -0,2 V ile +0,75 V potansiyel aralığında OPD'in indirgenmesine ait katodik pik gözlenmiş ve pik akım şiddeti 0,012 mA ve pik potansiyeli 0,06 V olarak ölçülmüştür. -0,2 V ile +1,2 V potansiyel aralığında polimere ait indirgenme pik akım şiddetinde (0,078 mA) artış gözlenmiş ve pik potansiyelinde ise negatife kayma (-0,07 V) gözlenmiştir. -0,2 V ile + 1,4 V potansiyel aralığında elde edilen polimerin katodik pik akımında düşüş gözlenirken (0,064 mA) pik potansiyelinde pozitife kayma (-0,19 V) gözlenmiştir. -0,2 V ile + 1,7 V potansiyel aralığında ise sürekli gerilim taraması sırasında polimere ait katodik pik akımının hızla azaldığı gözlenmiştir. Sürekli gerilim taraması ile pik akımında gözlenen bu azalma elektropolimerizasyonun gerçekleşmediğinin bir kanıtıdır.

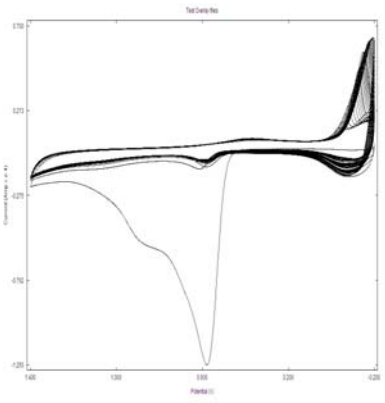
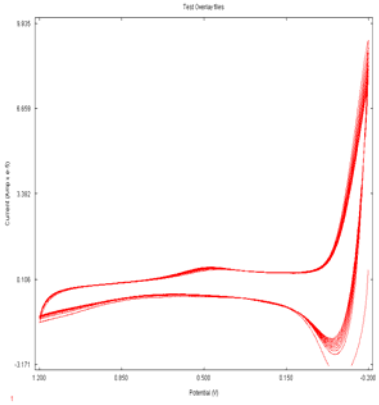
(a)

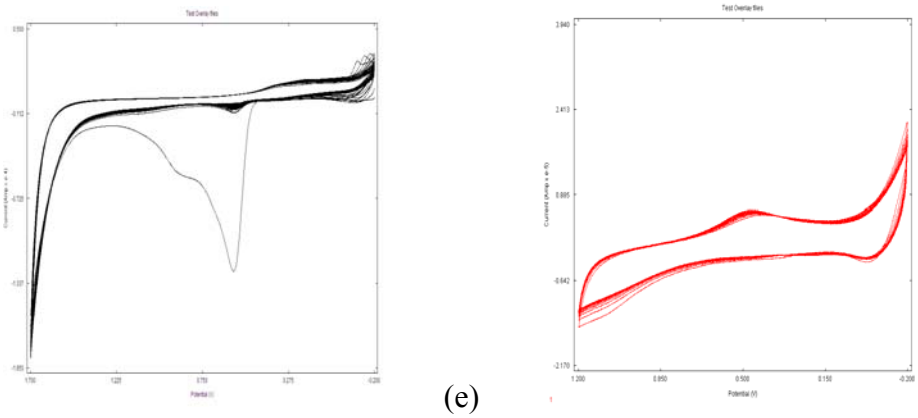
(b)

(c)

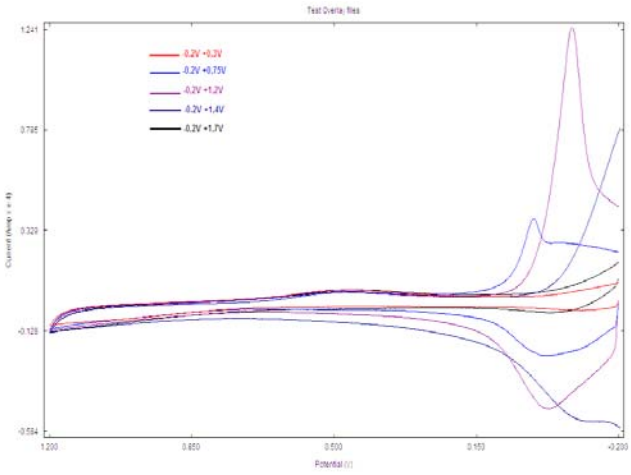
(d)



(e)

Şekil 4.1.1.4.1: 0,10 M H_2SO_4'deki 10,0 mM OPD çözeltisinin Pt elektrotta (a): +0,30 V ile -0,20 V; (b): +0,75 V ile -0,20 V; (c): +1,20 V ile -0,20 V; ve (d): +1,40 V ile -0,20 V; (e): +1,70 V ile -0,20 V gerilim aralığındaki çok döngülü voltamogramları ve çok döngülü gerilim taraması ile elde edilen Poli-OPD kaplı elektrotların 0,10 M H_2SO_4'deki çok döngülü 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 +1,20 V potansiyele kadar bir artış gözlenirken + 1,40 V ve +1,70 V potansiyellerde düşüş gözlenmiştir. Benzer sonuç her bir elektropolimerizasyon sonucunda kaplanmış elektrodun boş çözelti voltamogramlarından da görülmektedir (Şekil 4.1.1.4.2). Bu voltamogramlardan da, elektropolimerizasyon sırasındaki pozitif gerilim sınırı +1,20 V potansiyele kadar elektrot yüzeyinde oluşan film kalınlığının arttığı ancak sonrasında giderek azaldığı görülmektedir. Bu sebeple -0,2 V ile +1,2 V gerilim tarama aralığında çalışmaya karar verilmiştir.

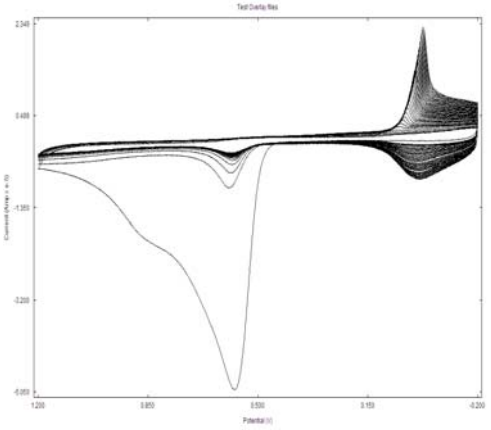


Şekil 4.1.1.4.2: 0,1 M H_2SO_4'deki 10mM OPD'in Pt disk elektrotta 50 mV/s tarama hızıyla 40 döngü ile (——): -0,2V ile 0,3 V; (——): -0,2 V ile 0,75V; (——): -0,2 V ile 1,2 V; (——): -0,2V ile 1,4 V; (——): -0,2 V ile 1,7 V potansiyel aralıklarında kaplanan çalışma elektrodunun 0,10 M H_2SO_4'deki boş çözelti voltamogramları. v: 100 mV/s

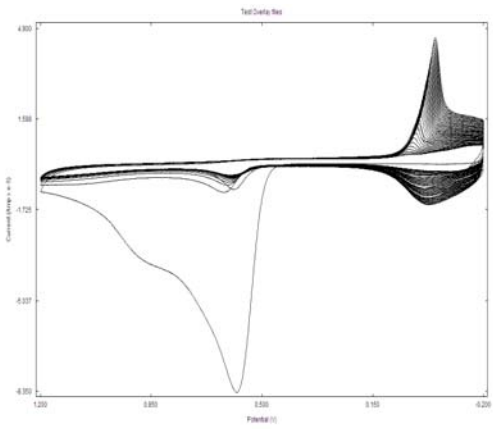
4.1.1.5. OPD'in Potansiyodinamik Elektropolimerizasyonuna Gerilim Tarama Hızının Etkisi

OPD'ın 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 4.1.1.5.1'de verilmiştir. Bu voltamogramlardan da görüleceği gibi elektropolimerizasyon sırasında kullanılan gerilim tarama hızının artışı ile pik akım şiddetinde düşüş gözlenmiştir. Bu gözlem düşük gerilim tarama hızlarında her bir döngüde gerçekleşen elektropolimerizasyon miktarının arttığını göstermektedir. Bu çalışmada, kaplanmış elektrotların renkleri incelendiğinde en koyu renkli (en kalın film) kaplamanın 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 elektrotların boş çözelti voltamogramları da Şekil 4.1.1.5.1-g'de verilmiştir. Maksimum boş çözelti pik akım şiddeti 10 mV/s gerilim tarama hızındaki elektropolimerizasyon ile kaplanan Pt elektrotta elde edilmiştir. Gerilim tarama hızı arttıkça pik akım şiddetinde düşüş gözlenirken; pik potansiyelinde de negatife kayma gözlenmiştir. Elektropolimerizasyon sırasındaki gerilim

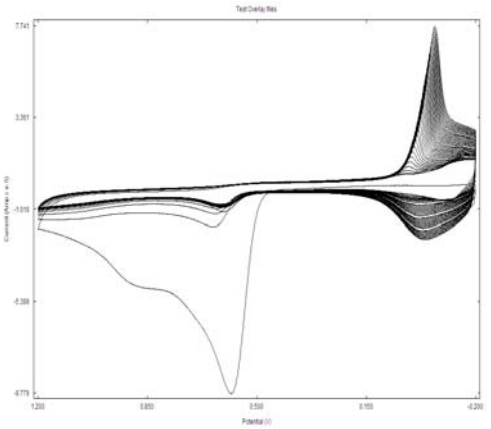
tarama hızını daha fazla arttırılması ile polimerizasyon hızı düşmekte buna bağlı olarak kaplanmış elektrodun elektroaktivitesi de azalmaktadır. Bu yüzden 50 mV/s gerilim tarama hızı ile çalışmaya karar verilmiştir.



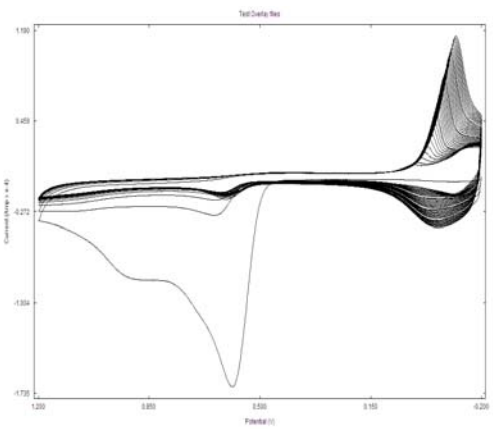
(a)



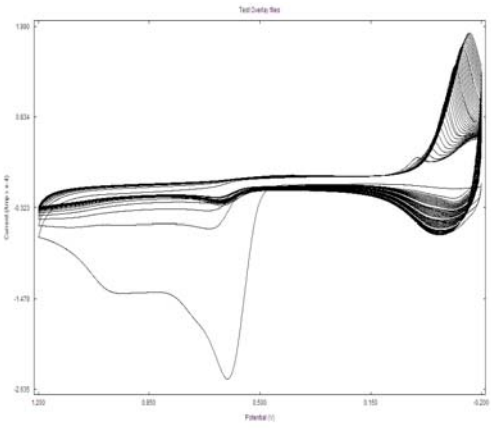
(b)



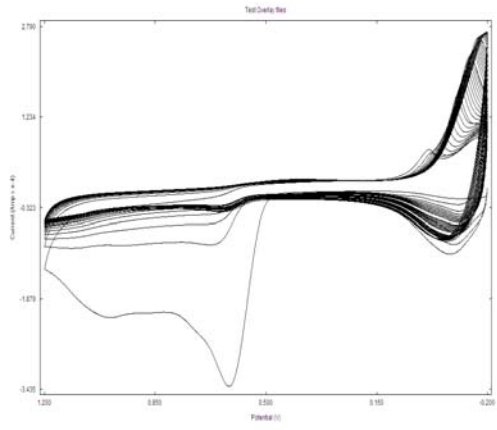
(c)



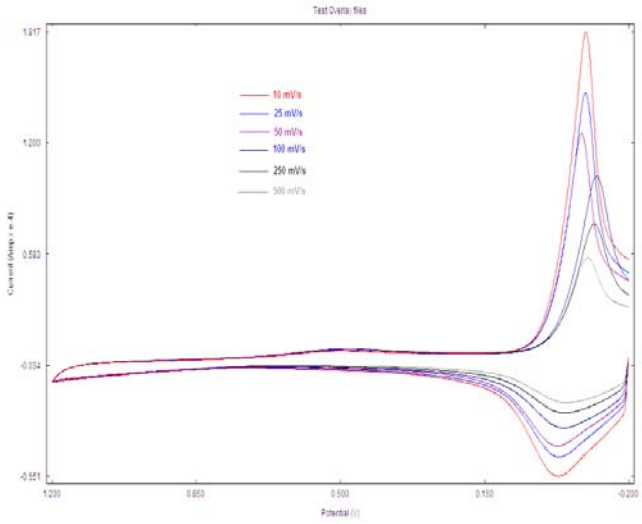
(d)



(e)



(f)

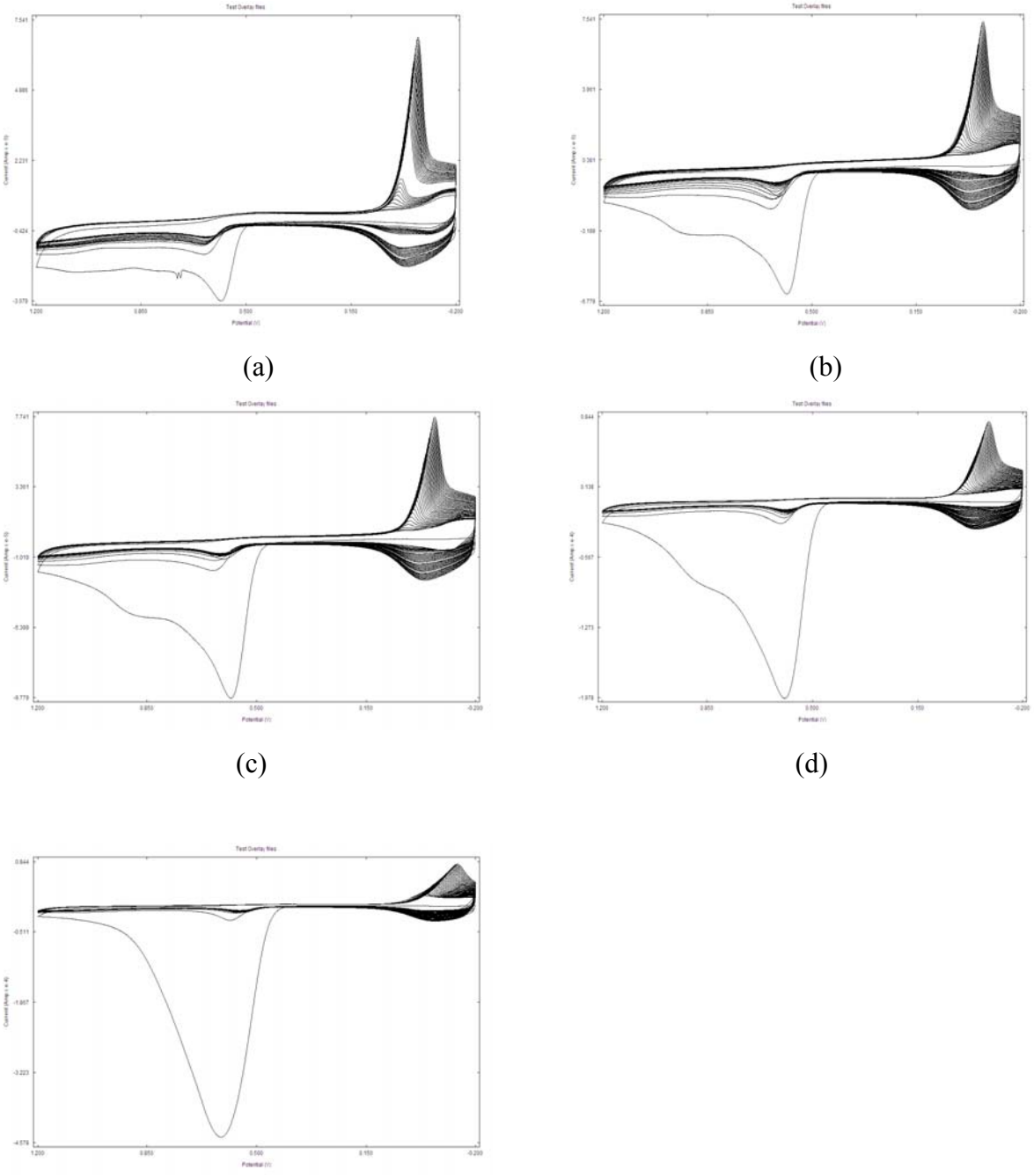


(g)

Şekil 4.1.1.5.1: 0,10 M H_2SO_4'deki 10,0 mM OPD çözeltisinin +1,20 V ile -0,20 V gerilim aralığında Pt elektrotta 40 döngü ile (a): 10 mV/s; (b): 25 mV/s; (c): 50 mV/s; (d): 100 mV/s; (e): 250 mV/s; (f): 500 mV/s gerilim tarama hızındaki çok döngülü dönüşümlü voltamogramlar; (g): elde edilen Poli-OPD kaplı elektrotların 0,10 M H_2SO_4'deki boş çözelti voltamogramları, v :100 mV/ s

4.1.1.6. OPD'in Potansiyodinamik Elektropolimerizasyonuna Monomer Derişiminin Etkisi

OPD'ın sürekli gerilim taraması ile elektropolimerizasyonuna monomer derişiminin etkisini araştırmak için elektropolimerizasyon sırasında kullanılan gerilim tarama aralığı +1,2 V ile -0,20 V, döngü sayısı 40 olarak sabit tutulmuş ve monomer derişimleri arttırılmıştır. Farklı derişimlerdeki OPD'ın 0,10 M H_2SO_4'deki çok döngülü dönüşümlü voltamogramları Şekil 4.1.1.6.1'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. Ancak monomer derişimi 10,0 mM ve üzerindeyken OPD'e ait katodik pik akım şiddeti artarken pik potansiyelinde negatife kayma gözlenmiş ve 50 mM'lık derişimde ise potansiyelde gitgide negatife kaymayla birlikte pik akımında da düşüş gözlenmiştir. Çalışma sırasında elektrot yüzeyindeki film incelenmiş ve monomer derişimi arttıkça elektrot yüzeyindeki film renginin (bakır) giderek koyulaştığı görülmüştür.



(a) (b)

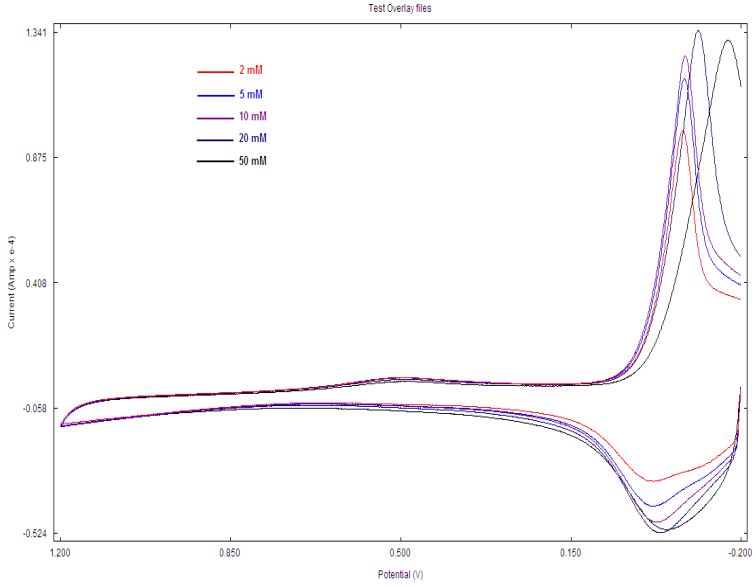
(c) (d)

(e)

Şekil 4.1.1.6.1: (a): 2,0 mM; (b): 5,0 mM; (c): 10,0 mM; (d): 20,0 mM; (e): 50,0 mM OPD 0,1 M H_2SO_4'deki çözeltisinin +1,20 V ile -0,20 V gerilim aralığında Pt disk elektrotta 50 mV/s gerilim tarama hızındaki çok döngülü dönüşümlü voltamogramları. döngü sayısı: 40

Şekil 4.1.1.6.1'de verilen elektropolimerizasyonlar sonucunda elde edilen kaplanmış elektrodun boş çözelti voltamogramları Şekil 4.1.6.2'de verilmiştir. Boş çözelti voltamogramları incelendiğinde 20 mM OPD'e ait katodik pik akım şiddeti en yüksek

değerdedir. Ancak katodik pik potansiyelinde negatife kayma gözlendiği için 10 mM OPD ile çalışmaya karar verilmiştir.

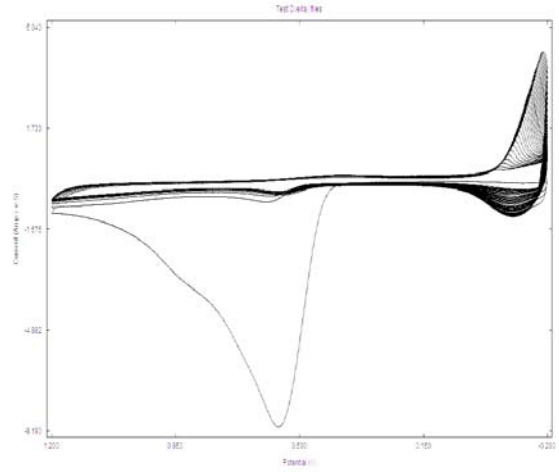


Şekil 4.1.1.6.2: 0,10 M H_2SO_4'deki (——): 2,0 mM; (——): 5,0 mM; (——): 10,0 mM; (——): 20,0 mM ve (——): 50,0 mM derişimlerindeki OPD çözeltisinin +1,20 V ile -0,20 V gerilim aralığında Pt disk elektrotta 50 mV/s gerilim tarama hızında 40 döngü ile potansiyodinamik polimerizasyonu ile elde edilen polimer filmlerin 0,10 M H_2SO_4'deki boş çözelti voltamogramları. v:100 mV/s

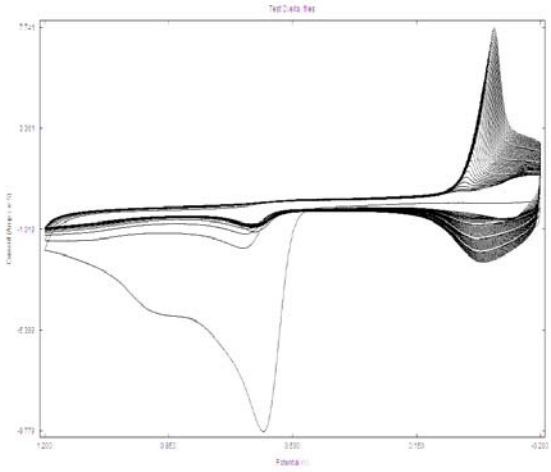
4.1.1.7. OPD'in Potansiyodinamik Elektropolimerizasyonuna Elektrolit Derişiminin Etkisi

OPD'ın sürekli gerilim taraması ile elektropolimerizasyonuna elektrolit derişiminin etkisini araştırmak için elektropolimerizasyon sırasında kullanılan gerilim tarama aralığı +1,2 V ile -0,20 V, döngü sayısı 40, gerilim tarama hızı 50 mV/s olarak sabit tutulmuş ve elektrolitin derişimleri arttırılmıştır. 10,0 mM OPD'in farklı derişimlere sahip (0,05 M, 0,1 M, 0,5 M, 1,0 M, 2,0 M, 3,0 M ve 5,0 M) H_2SO_4 çözeltilerindeki çok döngülü dönüşümlü voltamogramları Şekil 4.1.1.7.1'de verilmiştir. Dönüşümlü voltamogramlar incelendiğinde H_2SO_4'in derişimi arttırıldıkça OPD'e ait katodik pik potansiyelinin pozitife kaydığı gözlenmiştir. 0,05 M H_2SO_4 ortamında katodik pik potansiyeli yaklaşık -0,20 V iken bu değer 0,1 M için -0.07 V; 0,5 M için 0,03 V; 1,0 M için 0,05 V; 2,0 M için 0,1 V; 3,0 M için 0,13 V ve 5,0 M için 0,2 V olarak ölçülmüştür. Yine dönüşümlü voltamogramlar

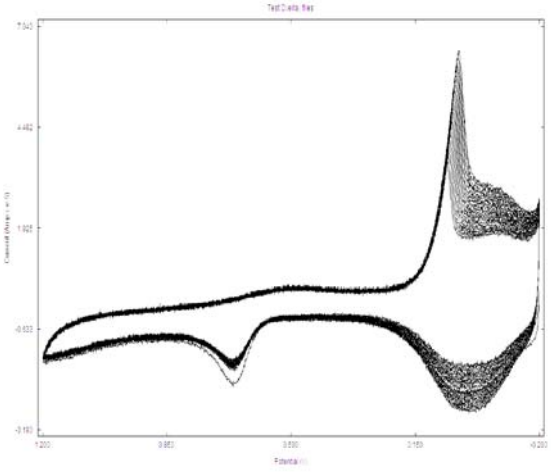
incelendiğinde her bir ortamda OPD'e ait katodik pik akım şiddetleri karşılaştırıldığında en yüksek pik akım şiddeti 0,10 M H_2SO_4 ortamında yaklaşık 0,078 mA iken; 0,05 M H_2SO_4 ortamında bu değer 0,04 mA'e düşmüş ve diğer tüm ortamlarda yaklaşık 0,06 mA olduğu tespit edilmiştir. Ayrıca monomerin her bir çözücüdeki çözünürlüğü izlendiğinde OPD'in 0,10 M H_2SO_4'de diğer derişimlere nispetle daha kısa sürede çözündüğü görülmüştür. Bu değerler ve incelemeler göstermektedir ki elektroaktivitesi en yüksek film 0,10 M H_2SO_4 ortamında gerçekleştirilmiş ve bu sebeple elektrolit derişimi seçiminde 0,10 M H_2SO_4 ile çalışmaya karar verilmiştir.



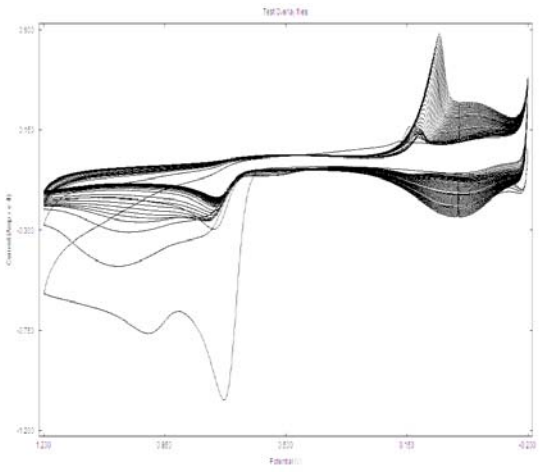
(a)



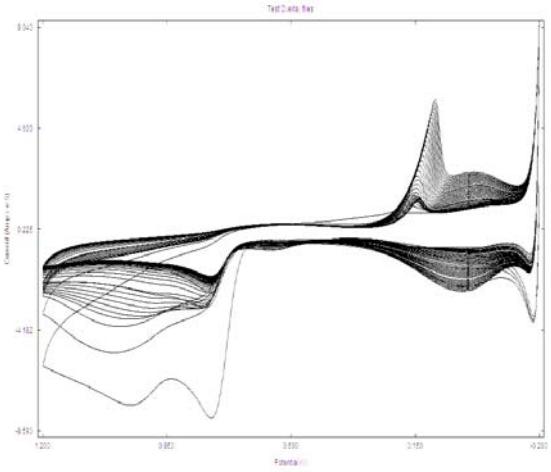
(b)



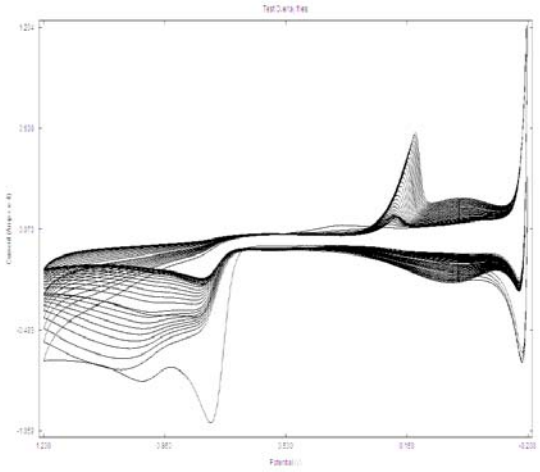
(c)



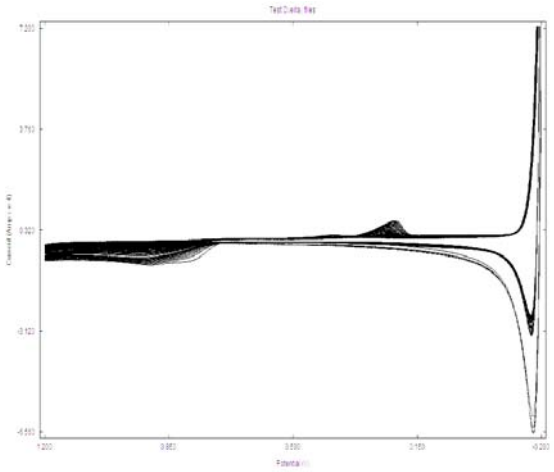
(d)



(e)



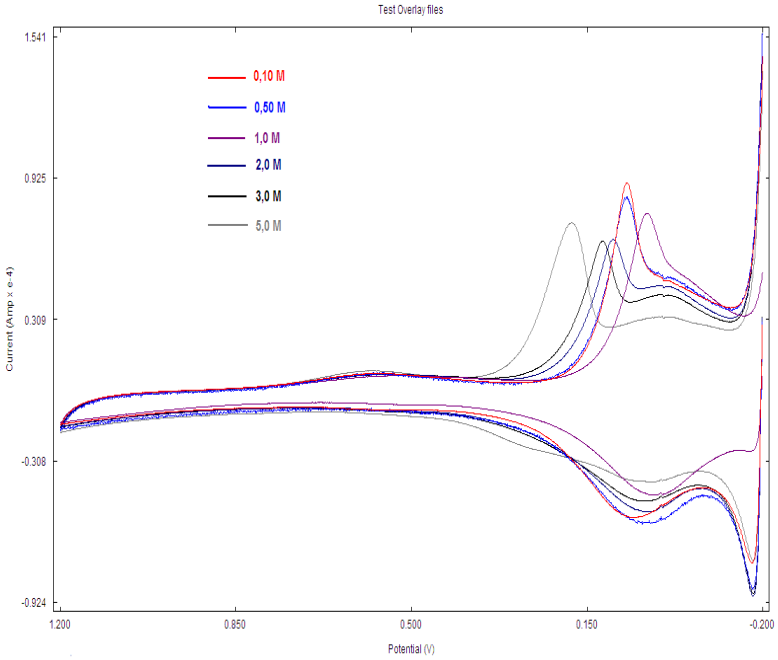
(f)



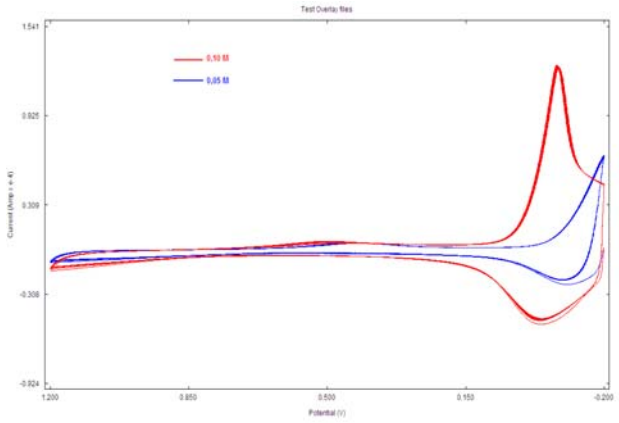
(g)

Şekil 4.1.1.7.1: 10,0 mM OPD'in (a): 0,05 M (b): 0,10 M; (c): 0,50 M; (d): 1,0 M;(e): 2,0 M;(f): 3,0 M ve (g): 5,0 M H_2SO_4'deki çözeltilerinin Pt disk elektrotta 40 döngü ile -0,20 V ile +1,20 V potansiyel aralığıında çok döngülü dönüşümlü voltamogramları. v: 50 mV/s

Şekil 4.1.1.7.1'de verilen elektropolimerizasyonlar sonucunda elde edilen kaplanmış elektrodun boş çözelti voltamogramları Şekil 4.1.1.7.2'de ve 4.1.1.7.3'de verilmiştir. Boş çözelti voltamogramları incelendiğinde farklı derişim değerlerine sahip H_2SO_4 ortamlarında OPD'e ait indirgenme piki gözlenmiştir. Bu H_2SO_4'in tüm derişimlerinde de elektropolimerizasyonun oluştuğunu gösterir. Ancak OPD'e ait en yüksek katodik pik akım şiddeti 0,10 M H_2SO_4 ortamında gözlenmiştir. Elektroaktivitesi en yüksek film 0,10 M H_2SO_4'de gerçekleştirildiği için elektrolit seçiminde 0,10 M'lık derişim değerine karar verilmiştir.



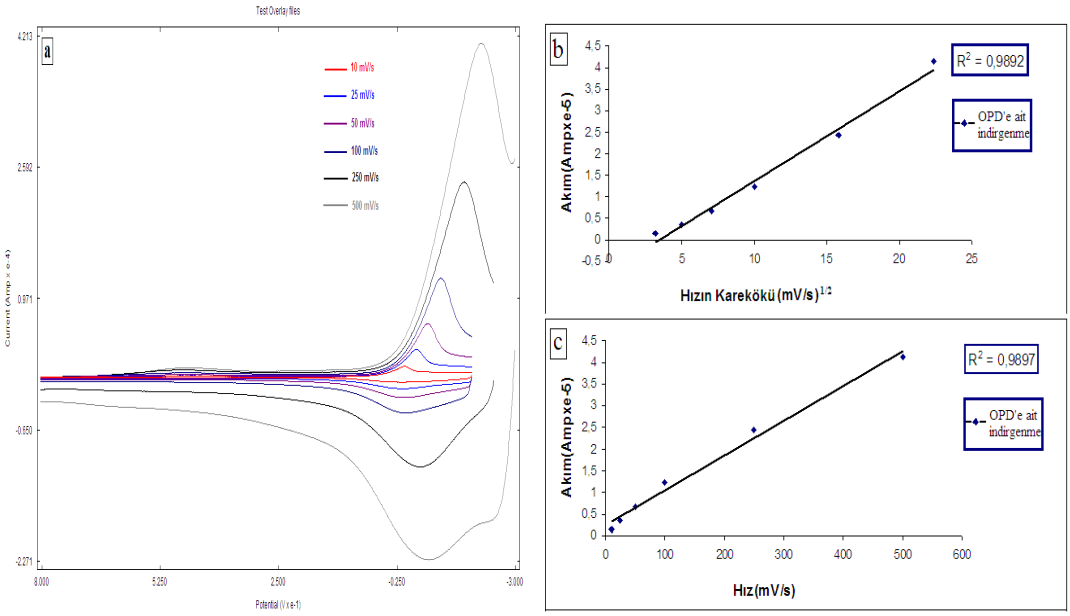
Şekil 4.1.1.7.2: 10 mM OPD'in (—): 0,10M; (—): 0,50 M; (—): 1,0 M; (—): 2,0 M; (—): 3,0 M ve (—): 5,0 M H_2SO_4'deki çözeltilerinin Pt disk elektrotta 50 mV/s tarama hızıyla 40 döngü ile -0,20 V ile +1,20 V potansiyel aralığında kaplanan çalışma elektrodunun 2,0 M H_2SO_4'deki boş çözelti voltamogramları. v: 100 mV/s



Şekil 4.1.1.7.3: 10,0 mM OPD'in (—): 0,10 M; (—): 0,05 M H_2SO_4'deki çözeltilerinin Pt disk elektrotta 50 mV/s tarama hızıyla 40 döngü ile -0,20 V ile +1,20 V potansiyel aralığında kaplanan çalışma elektrodunun 0,10 M H_2SO_4'deki boş çözelti voltamogramları. döngü sayısı: 10, v: 100 mV/s

4.1.1.8. POPD'in Pik Akımına Gerilim Tarama Hızının Etkisi

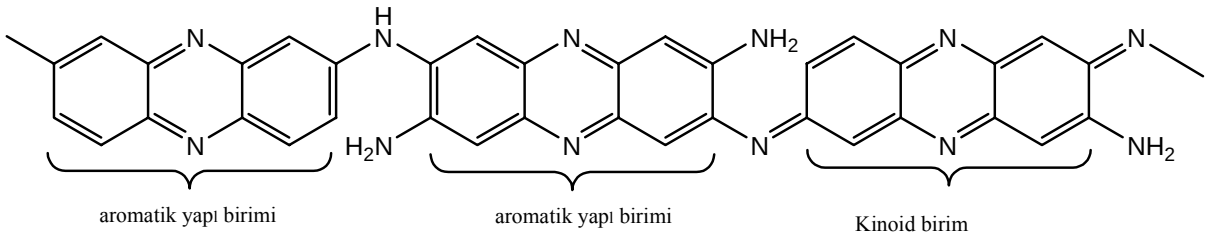
OPD'in sürekli gerilim taraması ile elektropolimerizasyonunda pik akım şiddetinin tarama hızı ile ilgili incelemeleri, prosesin difüzyon kontrollü olarak mı yoksa elektrod üzerine adsorpsiyon kontrollü olarak mı gerçekleştiğini görmek adına önemlidir. Şekil 4.1.1.8.1'de POPD filmine uygulanan gerilim tarama hızı (10, 25, 50, 100, 250 ve 500 mV/s) arttıkça katodik pik akım şiddetinin de arttığı gözlenmiştir. (Şekil 4.1.1.8.1,a) Katodik pik akım şiddetine karşılık hem gerilim tarama hızı hem de tarama hızının karekökü grafiği çizilmiş (Şekil 4.1.1.8.1,c-b) ve gerilim tarama hızı artışı ile pik akım şiddetinde doğrusal bir artış gözlenmiştir. Bu doğrusal bağıntı, redoks prosesinin Pt elektrot üzerine adsorpsiyonu ile kontrollü olduğunu; oluşan pikin bir yüzey piki olduğunu göstermektedir.



Şekil 4.1.1.8.1: (a): 10,0 mM OPD'in 0,10 M H_2SO_4'deki çözeltisinin Pt disk elektrotta 50 mV/s tarama hızıyla 40 döngü ile -0,20 V ile +1,20 V potansiyel aralığında kaplanan çalışma elektrodunun 0,10 M H_2SO_4'deki (——): 10 mV/s; (——): 25 mV/s; (——): 50 mV/s; (——): 100 mV/s; (——): 250 mV/s; (——): 500 mV/s tarama hızlarında boş çözelti voltamogramları; POPD'e ait indirgenme pik akımına gerilim tarama hızının etkisini gösteren (b): Hızın Karekökü-Akım Grafiği (c): Hız-Akım Grafiği.

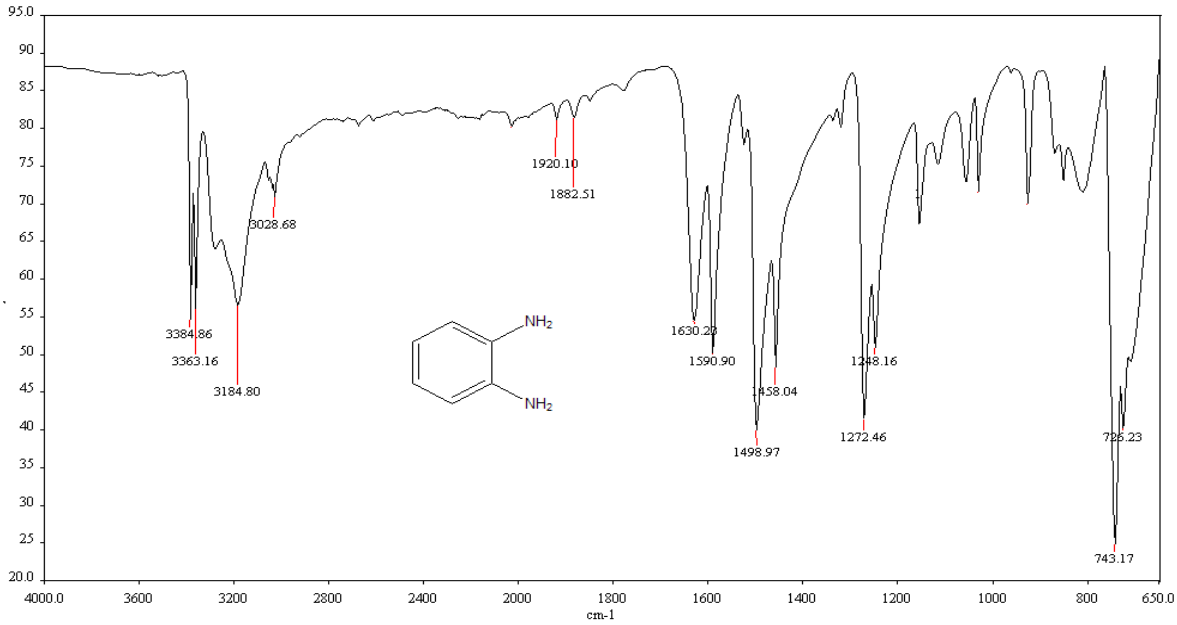
Şekil 4.1.1.9.1a'da OPD monomerinin ATR tekniği ile kaydedilmiş IR spektrumu ve Şekil 4.1.1.9.1b'de sabit gerilim elektrolizi ile ITO elektrotta elde edilen POPD filminin ince film ATR tekniği ile kaydedilmiş IR spektrumu verilmiştir. Monomer satın alındığı haliyle

kullanılmıştır. Monomerin IR spektrumu yapısıyla uyumludur. 3385-3185 cm^{-1}'de simetrik-asimetrik N-H gerilme bantları, 3050 cm^{-1}'de aromatik C-H gerilme bantları, 1920-1883 cm^{-1}'de 1,2-disübstitüe aromatik halkaya ait bantlar, 1630 cm^{-1}'de N-H düzlem içi eğilme bantları, 1590-1458 cm^{-1}'de aromatik halkaya ait karbon-karbon gerilme bantları, 1273 cm^{-1}'de C-N gerilme bantları ve 743 cm^{-1}'de 1,2-disübstitüe aromatik halkaya ait düzlem dışı bükülme bantları OPD yapısından beklenen bantlardır. OPD'nin sürekli gerilim taraması ile elde edilen polimerinin IR spektrumu incelendiğinde bantların yayvanlaştığı ve 743 cm^{-1}'de 1,2-disübstitüe aromatik halkaya ait düzlem dışı bükülme bantlarının ortadan kalktığı ve 964 cm-1'de 1,2,4,5-tetrasübstitüe aromatik halkaya ait yeni bantların ortaya çıktığı görülmektedir. Bu durum polimerleşmenin gerçekleştiğini göstermektedir. Polimerleşme sulu ortamda gerçekleştiği için günlerce kurutulmasına rağmen, polimer matriks içine hapsedilmiş olan su yapıdan uzaklaşmamış ve bu nedenle su molekülüne ait bantlar da spektrumda gözlenmiştir. Elde edilen polimerin IR spektrumu sulu ortamda farklı yöntemle elde edilen POPD'nin IR spektrumu ile uyumludur (Huang ve ark.). OPD polimerleşirken sahip olduğu her iki amin grubu da kendilerine göre 4 poziyonundan diğer OPD molekülündeki amin gruplarıyla birleşmekte ve yapıda kinoid ve aromatik yapı birimi merkezleri oluşmaktadır. Böyle oluşmuş bir temsili POPD zincir birimi aşağıda verilmiştir.

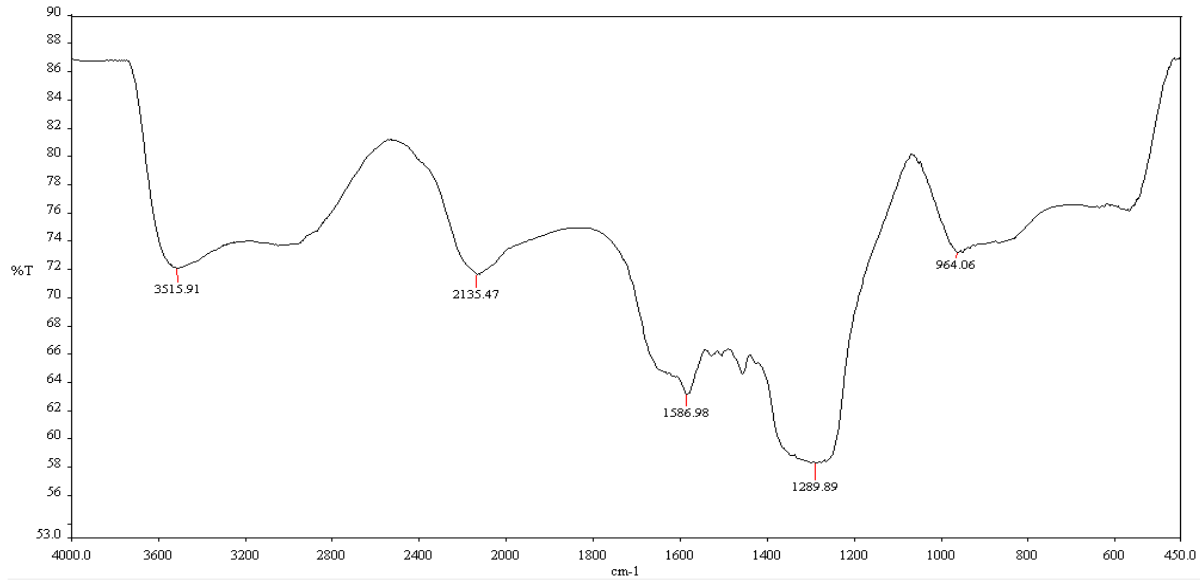


POPD birimleri

Önerilen zincir yapısı elektrokimyasal olarak sentezlenen POPD'nin IR spektrumu ile uyumludur. Yaklaşık 3500 cm^{-1}'de gözlenen geniş bant polimerik yapıda bulunan –NH- ve $–NH_2$ gruplarından kaynaklanmaktadır. 1630-1600 cm-1'deki bantların geniş olması, N-H bükülme bantlarının yanı sıra kinoid birimlerinden kaynaklanmaktadır.



(a)

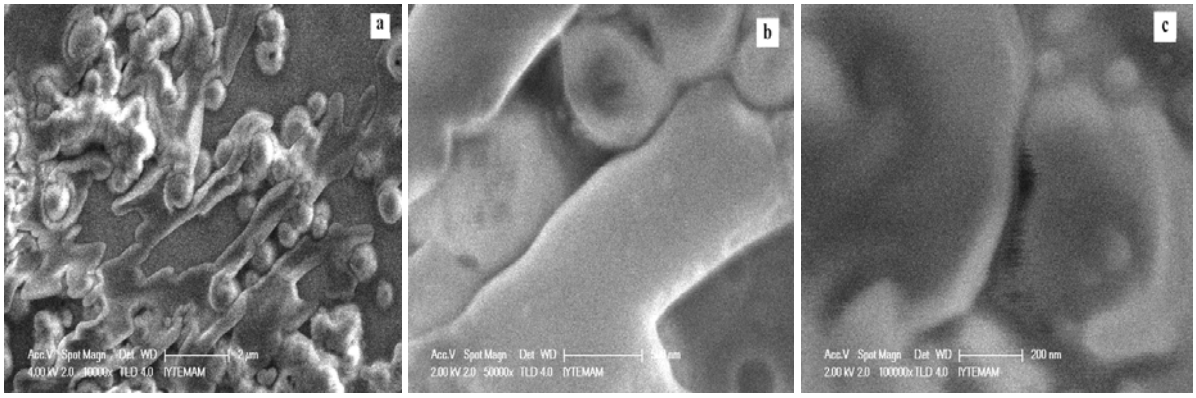


(b)

Şekil 4.1.1.9.1: 10,0 mM OPD'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 elektrotta: a) OPD monomerinin ve b) 40 döngü sürekli gerilim taraması ile elde edilen POPD filminin IR spektrumu.

ITO elektrot üzerinde OPD'in sürekli gerilim taraması ile oluşturulan polimer filmin morfolojik yapısının incelenmesi için taramalı elektron mikrokopisi (SEM) yöntemi kullanılmıştır. ITO elektrotta, 0,10 M H_2SO_4'deki 10,0 mM OPD'in 50 mV/s tarama hızında 40 döngü ile -0,20 V ile +1,20 V potansiyel aralığında sürekli gerilim taraması ile elde edilen filmin farklı ölçeklerde (10000, 50000 ve 100000) SEM mikrografları kaydedilmiştir

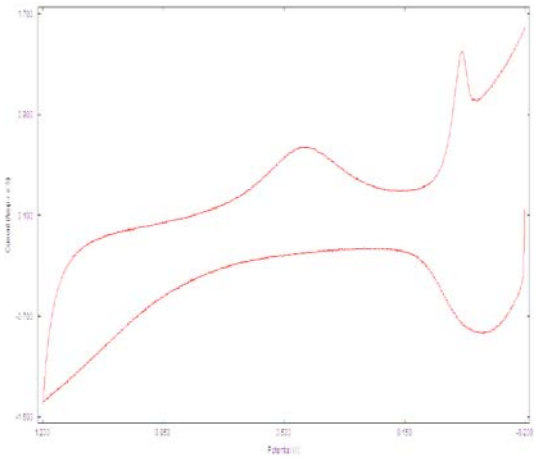
(Şekil 4.1.1.9.2). Yüzey morfolojisi incelendiğinde madde transferine imkân sağlayan bir yapının oluştuğu gözlenmektedir.



Şekil 4.1.1.9.2: 10,0 mM OPD'in 0,10 M H_2SO_4'deki çözeltisinde 50 mV/s tarama hızıyla 40 döngü ile -0,20 V ile +1,20 V potansiyel aralığında ITO elektrotta sürekli gerilim taraması ile elde edilen filmin (a): 10000; (b): 50000; (c): 100000 kat büyütülerek alınan SEM görüntüleri.

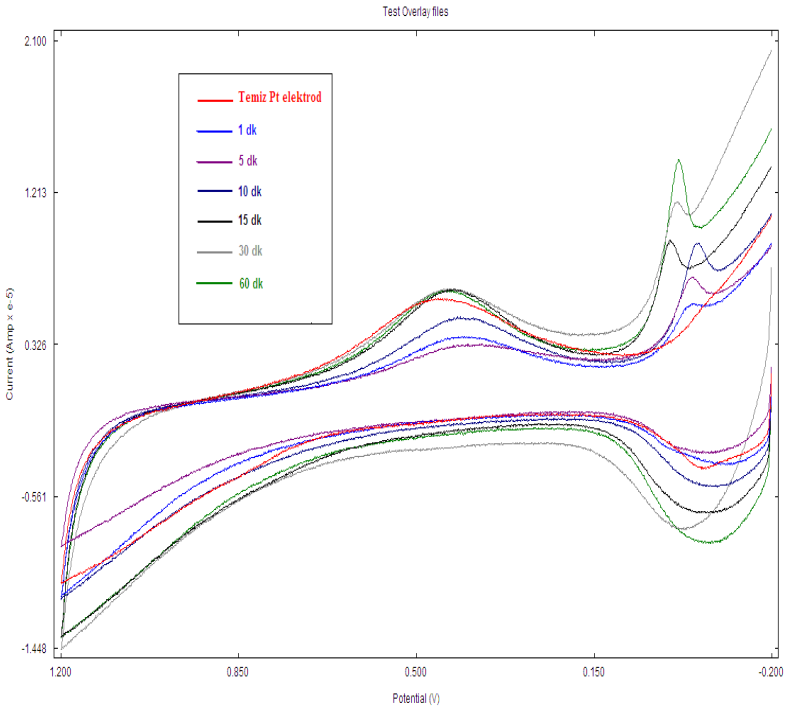
4.1.2. OPD'in Potansiyostatik Elektropolimerizasyonu

OPD'in potansiyostatik elektropolimerizasyonu 0,10 M H_2SO_4'deki 10,0 mM'lık OPD ile hazırlanan çözeltide Pt disk elektrotta gerçekleştirilmiştir. Gerilim kontrollü elektroliz OPD'in yükseltgenme gerilimi ötesindeki bir gerilim değeri olan 1,0 V'da (60 dk) gerçekleştirilmiştir. Bu yöntemle kaplanan elektrotun 0,10 M H_2SO_4'deki boş çözelti voltamogramı kaydedilmiştir (Şekil 4.1.2.1). Kaplı elektrotun boş çözelti voltamogramı incelenmiş ve $POPD^+$'e ait katodik pik potansiyeli yaklaşık -0,015 V; katodik pik akım şiddeti ise 0,014 mA olarak ölçülmüştür. Gerilim kontrollü elektroliz ile elektrot yüzeyinde bir kaplamanın olduğu boş çözelti voltamogramının incelenmesiyle anlaşılmıştır.



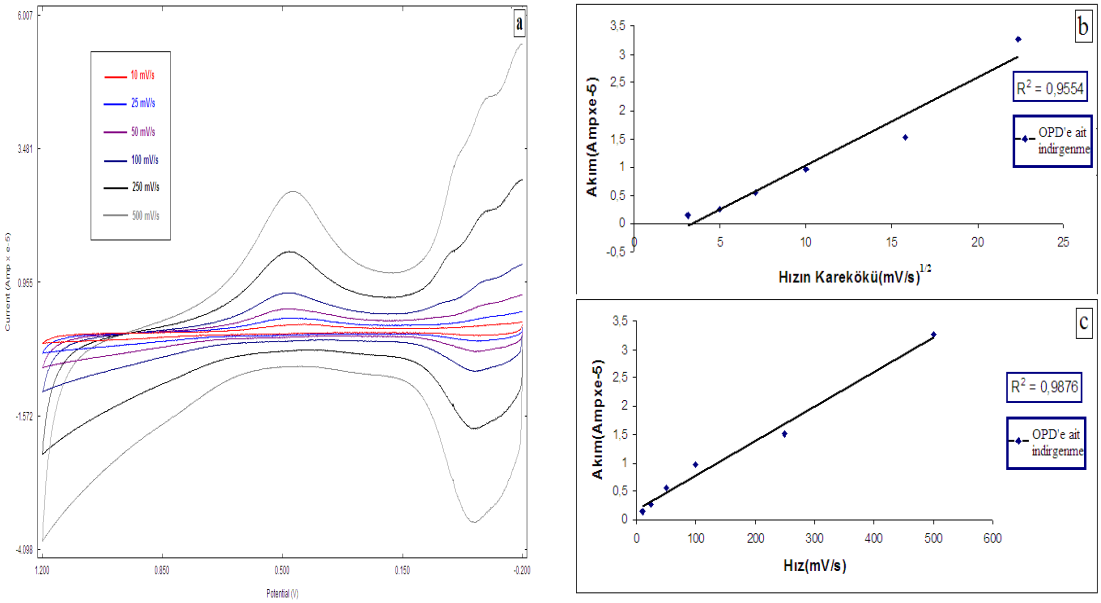
Şekil 4.1.2.1: 0,10 M H_2SO_4'deki 10,0 mM OPD'in 0,10 V'da (60 dk) gerilim kontrollü elektroliz ile elde edilen polimer filmin +1,20 V ile -0,20 V gerilim aralığındaki boş çözelti voltamogramı. v: 100 mV/s

Potansiyostatik polimerizasyon yönteminde elektrot yüzeyinde oluşan polimer film kalınlığını belirleyen parametrelerden biri elektropolimerizasyon süresidir. OPD'nin potansiyostatik polimerizasyonuna elektroliz süresinin etkisini incelemek için, farklı sürelerde potansiyostatik polimerizasyonlar gerçekleştirilmiş ve bu şekilde kaplanan elektrotların boşçözelti voltamogramları kaydedilmiştir. Kaplı elektrotun boş çözelti voltamogramları incelendiğinde süre artışı ile birlikte OPD'in indirgenmesine ait katodik pik akım şiddetinde artış gözlenirken pik potansiyelinde ise pozitife kayma gözlenmiştir. En yüksek katodik pik akım şiddeti 60 dk'lık elektroliz ile gözlenmesi sebebiyle OPD'in gerilim kontrollü elektroliz ile elektropolimerizasyonunda en uygun elektroliz süresinin 60 dk olduğuna karar verilmiştir. Kaplama sonrası tüm süre çalışmalarında da elektrot yüzeyi incelendiğinde herhangi bir film gözlenmemiştir.



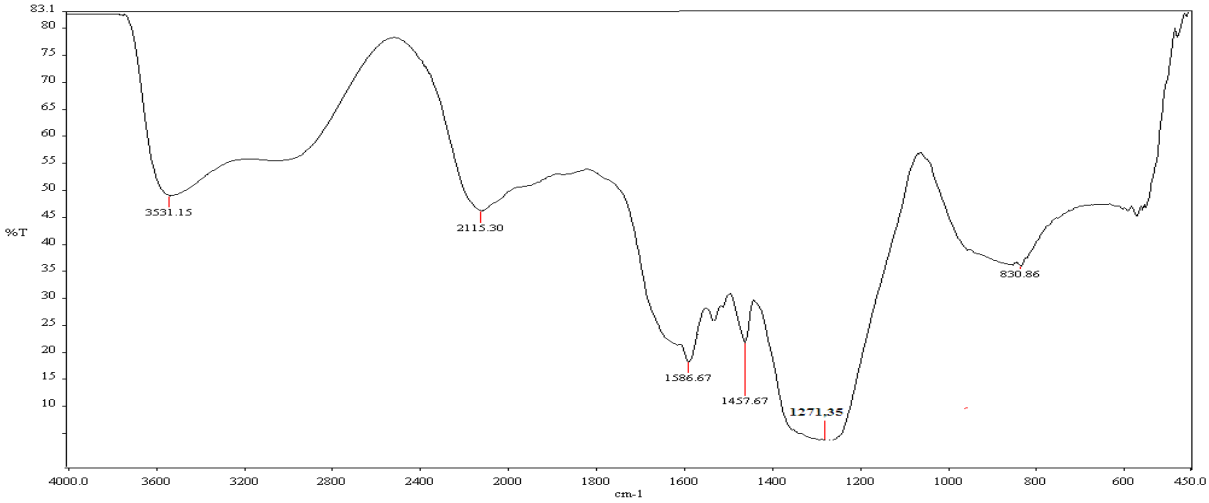
Şekil 4.1.2.2: 0,10 M H_2SO_4'deki 10,0 mM OPD'in gerilim kontrollü elektroliz ile elektropolimerizasyonu ile (—): 1 dk; (—): 5 dk; (—): 10 dk; (—): 15 dk; (—): 30 dk; (—): 60 dk sürede elde edilen polimer filmlerin +1,20 V ile -0,20 V gerilim aralığında 0,10 M H_2SO_4'deki boş çözelti voltamogramları. v: 100 mV/s

Şekil 4.1.2.3'de $POPD^+$ filminin farklı gerilim tarama hızlarında 0,10 M H_2SO_4'deki boş çözelti voltamogramları verilmiştir. Şekilden de görüldüğü üzere uygulanan gerilim tarama hızı arttıkça $POPD^+$'e ait pik akım şiddeti de artmaktadır. OPD'in gerilim kontrollü elektroliz ile elektropolimerizasyonunda pik akım şiddetinin tarama hızı ile ilgili incelemeleri, prosesin difüzyon kontrollü olarak mı yoksa elektrod üzerine adsorpsiyon kontrollü olarak mı gerçekleştiği hakkında bilgi vermektedir. Bu sebeple OPD'e ait katodik pik akım şiddetine karşılık hem tarama hızı grafiği hem de tarama hızının karekökü grafiği çizilmiştir. (Şekil 4.1.2.3,b-c) Şekilden de görüldüğü üzere gerilim tarama hızı artışı ile pik akım şiddetinde doğrusal bir artış gözlenmektedir. Bu doğrusal bağıntı, redoks prosesinin Pt elektrot üzerine adsorpsiyonu ile kontrollü olduğunu gözlenen pikin bir yüzey piki olduğunu göstermektedir.



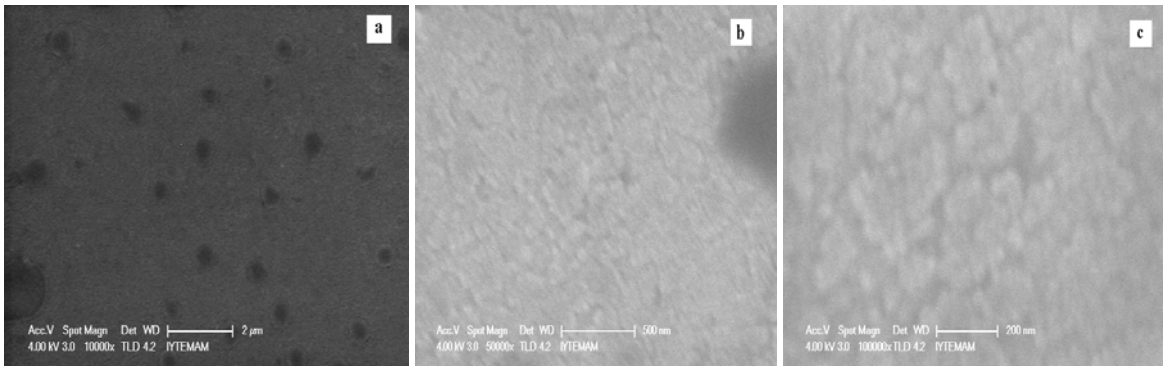
Şekil 4.1.2.3: (a): 0,10 M H_2SO_4'deki 10,0 mM OPD'in 1,0 V'da (60 dk) gerilim kontrollü elektroliz ile kaplanan Pt disk elektrodun 0,10 M H_2SO_4'deki (—): 10 mV/s; (—): 25 mV/s; (—): 50 mV/s; (—): 100 mV/s; (—): 250 mV/s; (—): 500 mV/s tarama hızlarında boş çözelti voltamogramları; OPD'e ait indirgenme pik akımına gerilim tarama hızının etkisini gösteren (b): Hızın Karekökü-Akım Grafiği (c): Hız-Akım Grafiği.

Şekil 4.1.2.4'de gerilim kontrollü elektroliz ile ITO elektrotta kaplanan POPD filminin IR spektrumu verilmiştir. Spektrum incelendiğinde, sabit gerilim elektrolizi ile ITO elektrotta elde edilen POPD filminin IR spektrumundan fazla bir fark olmadığı, dolayısıyla kimyasal yapılarının çok benzer olduğnu açıkça görülebilir.



Şekil 4.1.2.4: 10,0 M OPD'in 0,10 M H_2SO_4 çözeltisinde 1,0 V'da 60 dk süre ile ITO elektrotta gerilim kontrollü elektroliz ile elde edilen filmin IR spektrumu

ITO elektrot üzerinde OPD'in gerilim kontrollü elektroliz yöntemi ile oluşturulan polimer filmin morfolojik yapısının incelenmesi için taramalı elektron mikrokopisi (SEM) yöntemi kullanılmıştır. ITO elektrotta, 0,10 M H_2SO_4'deki 10,0 mM OPD'in 1,0 V'da (60 dk) gerilim kontrollü elektroliz ile elde edilen filmin farklı ölçeklerde (10000,50000 ve 100000) SEM mikrografları kaydedilmiştir (Şekil 4.1.2.5). Şekil incelendiğinde, sabit gerilim elektrolizi ile ITO elektrotta elde edilen POPD filminin yüzeyine göre daha düzenli bir yüzeye sahip olduğu açıkça görülür. Bu ise gerilim kontrollü elektroliz ile elde edilen polimerin madde transferine karşı daha dirençli bir yapıya sahip olduğunu gösterir.

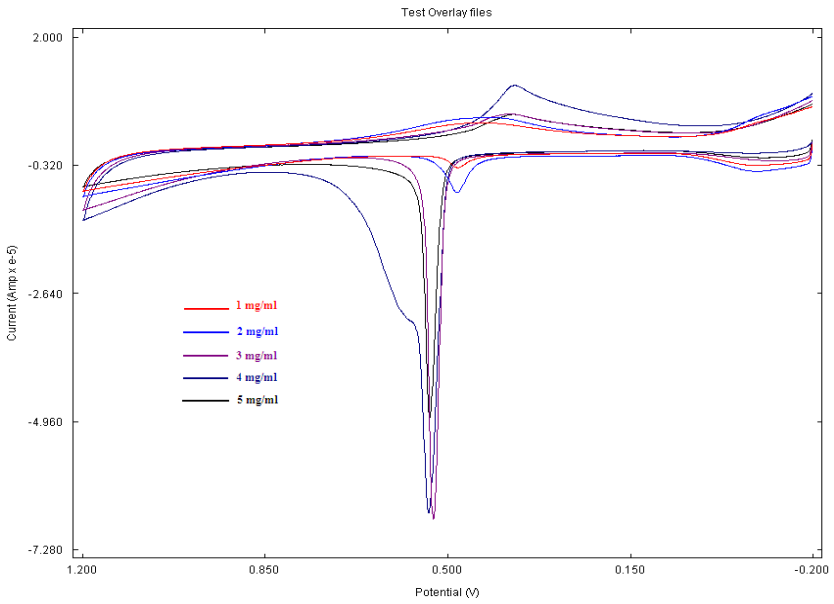


Şekil 4.1.2.5: 10,0 M OPD'in 0,10 M H_2SO_4 çözeltisinde 1,0 V'da 60 dk süre ile ITO elektrotta gerilim kontrollü elektroliz ile elde edilen filmin: a) 10000; b) 50000; c) 100000 kat büyütülerek alınan SEM görüntüleri.

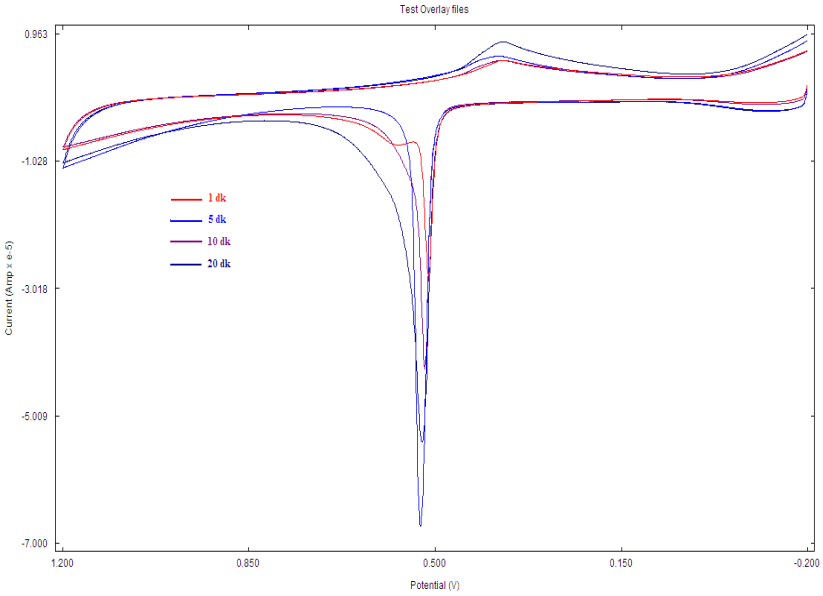
4.2. PVF'in Elektrokimyasal Davranışı

Çalışmanın bu kısmında PVF'in daldırma kurutma yöntemi ile elektrokimyasal davranışı Pt disk elektrotta 0,10 M H_2SO_4 ortamında incelenmiştir. Bu yöntemde Pt elektrot metilen klorürdeki PVF çözeltisine daldırılarak belli bir süre bekledikten sonra elektrodun polimer çözeltisinden çıkartılıp kurutulmasıyla elektrot yüzeyi bir film tabakasıyla kaplanmaktadır. Farklı derişimlerdeki (1 mg mL^{-1}, 2mg mL^{-1}, 3 mg mL^{-1}, 4 mg mL^{-1} ve 5 mg mL^{-1}) PVF çözeltilerinde 1 dk süre ile bekletilip kurutulan Pt disk elektrot, sülfirik asit ile yıkandıktan sonra 0,10 M H_2SO_4'de dönüşümlü voltamogramı kaydedildi. (Şekil 4.2.1) 1 mg mL^{-1} PVF çözeltisinde 1 dk süre ile bekletilip kurutulan elektrodun dönüşümlü voltametrik davranışı 0,10 M H_2SO_4'de incelendiğinde 0,45 V'da indirgenme piki, 0,48 V'da yükseltgenme piki gözlendi. (Şekil 4.2.1) Anodik pik oldukça dar ve sivri olduğu halde

katodik pikin daha yayvan ve pik akım şiddetinin daha düşük olduğu belirlenmiştir. PVF'in derişimi arttıkça katodik ve anodik pik akımında artış gözlenirken katodik pik potansiyelinde negatife; anodik pik potansiyelinde ise pozitife kayma gözlenmiştir. Ayrıca PVF'in boş çözelti voltamogramı incelendiğinde en yüksek anodik pik akım şiddeti; 3 mg mL^{-1} PVF çözeltisinde elde edilen filmde gözlenmiştir. Bu sebeple metilen klorürdeki 3 mg mL^{-1} PVF çözeltisinde farklı sürelerde (1, 5, 10 ve 20 dk) Pt disk elektrod daldırma kurutma ile kaplanmış ve kaplı elektrodun 0,10 M H_2SO_4'de boş çözelti voltamogramı kaydedilmiştir (Şekil 4.2.2). Şekilden de görüldüğü üzere süre artışı ile PVF'e ait anodik ve katodik pik akım şiddetinin arttığı ancak 1 dk ve 5 dk arasındaki anodik pik akım şiddetleri arasındaki farkın oldukça fazla olduğu gözlenmiştir. Dolayısıyla en uygun bekletme süresinin 5 dk olduğu tespit edilmiştir.

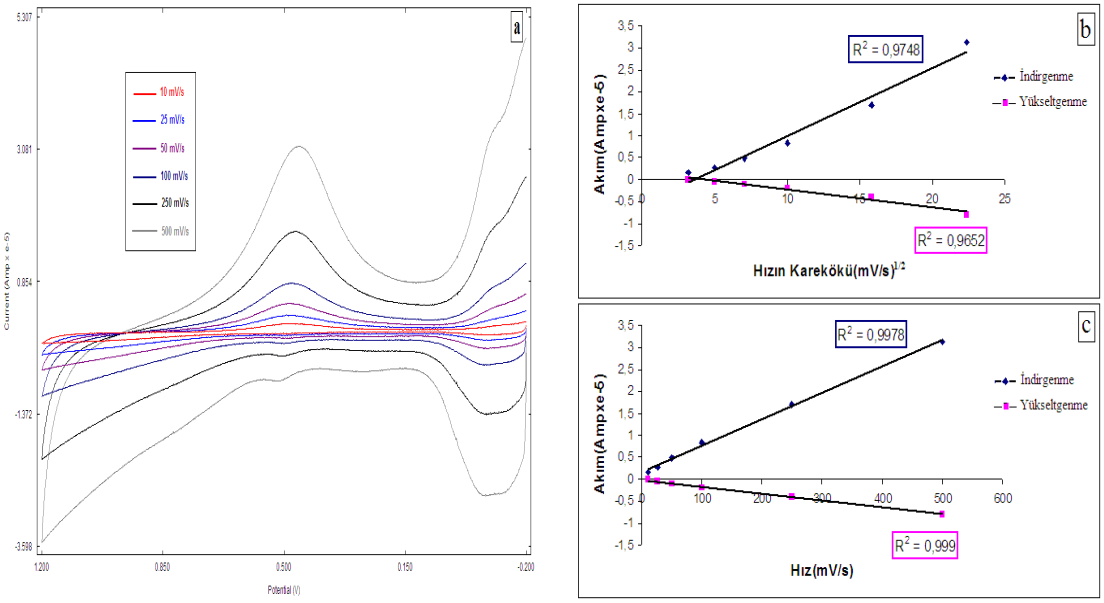


Şekil 4.2.1: Metilen klorürdeki (——): 1 mg mL^{-1}; (——): 2 mg mL^{-1}; (——): 3 mg mL^{-1}; (——): 4 mg mL^{-1}; (——): 5 mg mL^{-1} PVF çözeltisinde 5 dk süre ile daldırma kurutma yöntemi ile kaplı Pt disk elektrodun 0,10 M H_2SO_4'deki boş çözelti voltamogramları. v: 100 mV/s



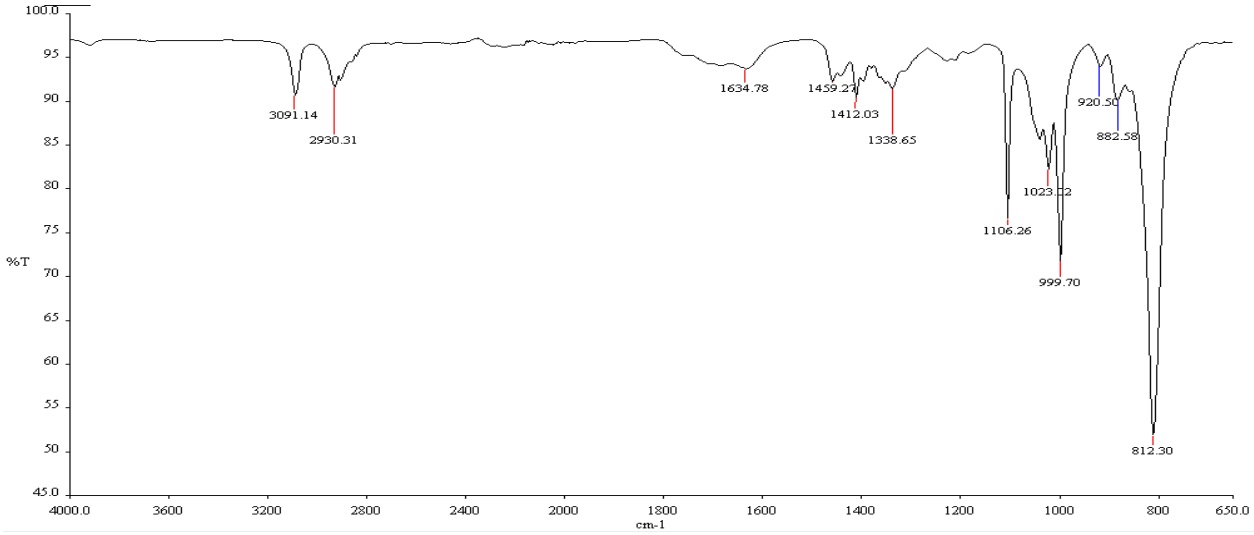
Şekil 4.2.2: Metilen klorürdeki 3 mg mL^{-1} PVF'in (——): 1 dk; (——): 5 dk; (——): 10 dk ve (——): 20 dk süreyle daldırma kurutma yöntemi ile kaplı Pt disk elektrodun 0,10 M H_2SO_4 çözeltisindeki boş çözelti voltamogramları. v: 100 mV/s

PVF'in damlatma kurutma yöntemi ile kaplanmasında PVF'e ait indirgenme ve yükseltgenme pik akım şiddetinin tarama hızı ile ilgili incelemeleri, prosesin difüzyon kontrollü olarak mı yoksa elektrod yüzeyine adsorpsiyon kontrollü olarak mı gerçekleştiği hakkında bilgi vermektedir. Uygulanan gerilim tarama hızı arttırıldıkça PVF'e ait anodik ve katodik pik akım şiddetinin de arttığı gözlenmiştir.(Şekil 4.2.3-a) Anodik ve katodik pik akım şiddetine karşılık hem gerilim tarama hızı grafiği hem de tarama hızının karekökü grafiği çizilmiş (Şekil 4.2.3,b-c) ve gerilim tarama hızı ile anodik ve katodik pik akımları arasında doğrusal bir bağıntı olduğu gözlenmiştir. Bu doğrusal bağıntı, redoks prosesinin Pt elektrot üzerine adsorpsiyonu ile kontrollü olduğunu göstermektedir

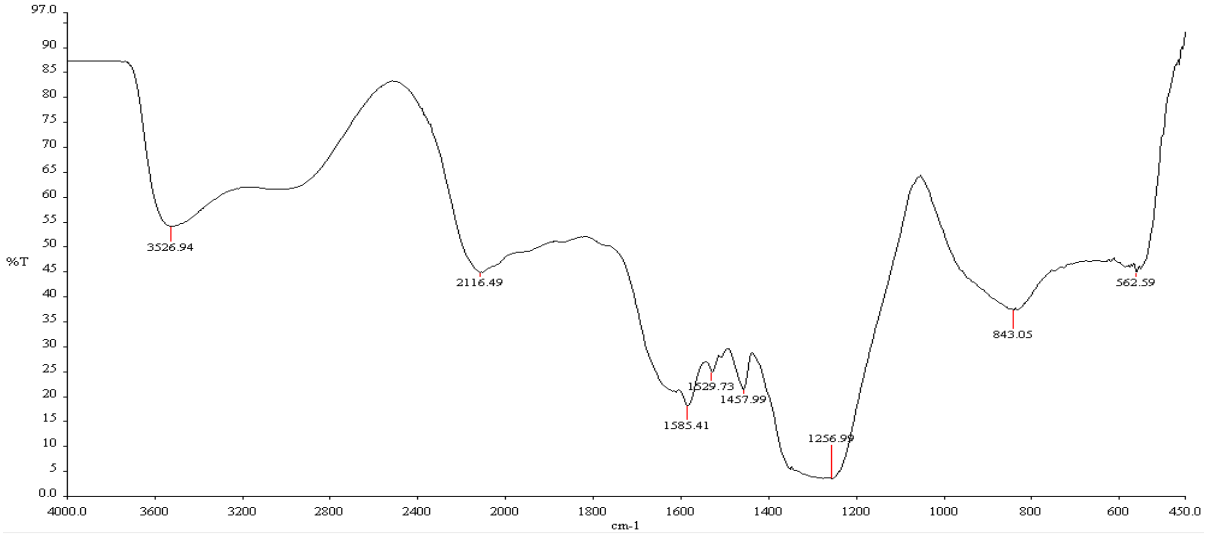


Şekil 4.2.3: (a): Metilen klorürdeki 3 mg mL^{-1} PVF'in 5 dk süreyle daldırma kurutma yöntemi ile kaplı Pt disk elektrodun 0,10 M H_2SO_4 çözeltisindeki (——): 10 mV/s; (——): 25 mV/s; (——): 50 mV/s; (——): 100 mV/s; (——): 250 mV/s; (——): 500 mV/s tarama hızlarında boş çözelti voltamogramları; PVF'e ait indirgenme ve yükseltgenme pik akımlarına gerilim tarama hızının etkisini gösteren (b): Hızın Karekökü-Akım Grafiği (c): Hız-Akım Grafiği.

Şekil 4.2.4'de PVF'in ve ITO elektrotta daldırma kurutma tekniği ile kaplanan PVF filminin IR spektrumu verilmiştir. Spektrumda 3091 cm-1'de gözlenen aromatik C-H gerilme bandı, 2930 cm-1'de gözlenen alifatik C-H bandı, 1450-1400 cm^{-1}'de gözlenen aromatik carbon-karbon bağı gerilme bantları ve yaklaşık 815 cm-1'de gözlenen aromatik düzlem dışı eğilme bantları polivinilferrosenin kimyasal yapısıyla uyumludur.



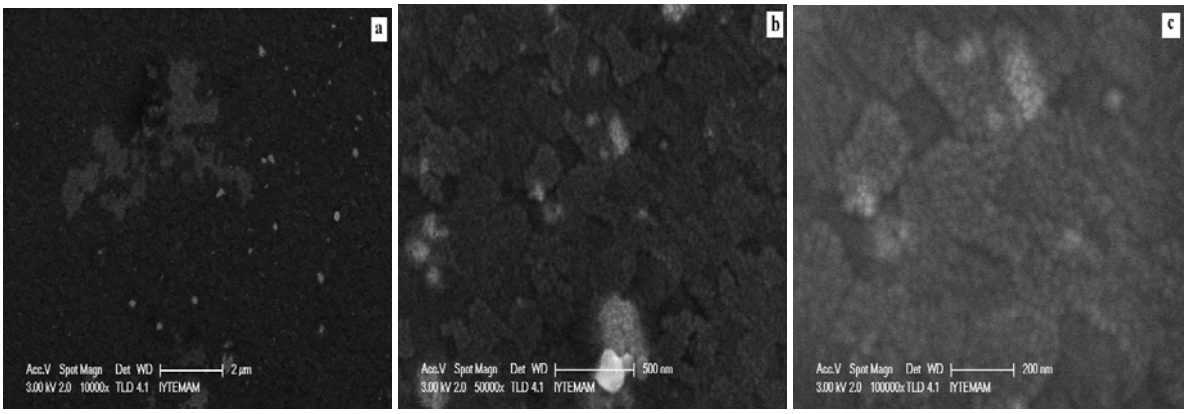
(a)



(b)

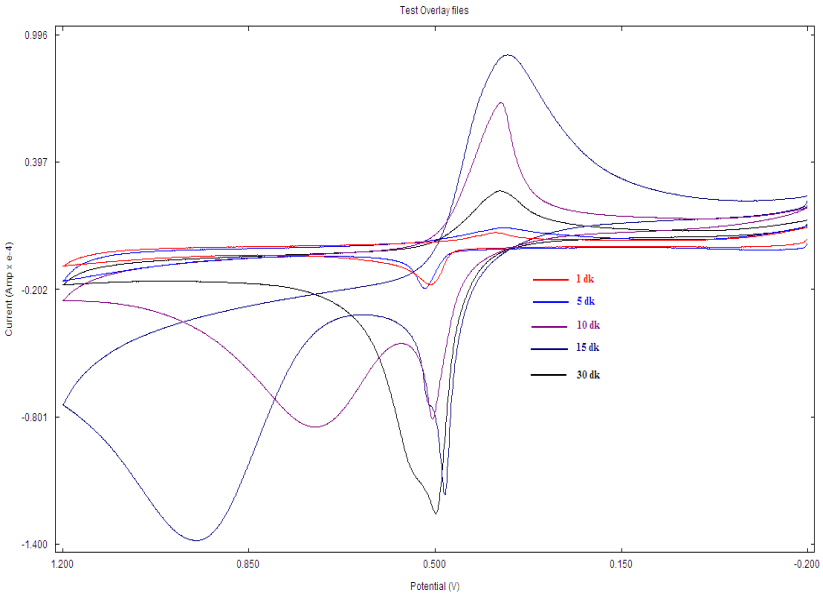
Şekil 4.2.4: (a) : PVF'in IR spektrumu; (b): 3 mg mL^{-1} PVF'in metilen klorür çözeltisinde 5 dk sürede ITO elektrotta daldırma kurutma ile elde edilen filmin IR spektrumu.

ITO elektrot üzerinde PVF'in daldırma kurutma yöntemi ile oluşturulan polimer filmin morfolojik yapısının incelenmesi için taramalı elektron mikrokopisi (SEM) yöntemi kullanılmıştır. ITO elektrotta, 3 mg mL^{-1} PVF içeren metilen klorür çözeltisinde 5 dk bekletilip kurutulmuş ve elde edilen filmin farklı ölçeklerde (10000, 50000 ve 100000) yüzey görüntüleri alınmıştır. (Şekil 4.2.5)



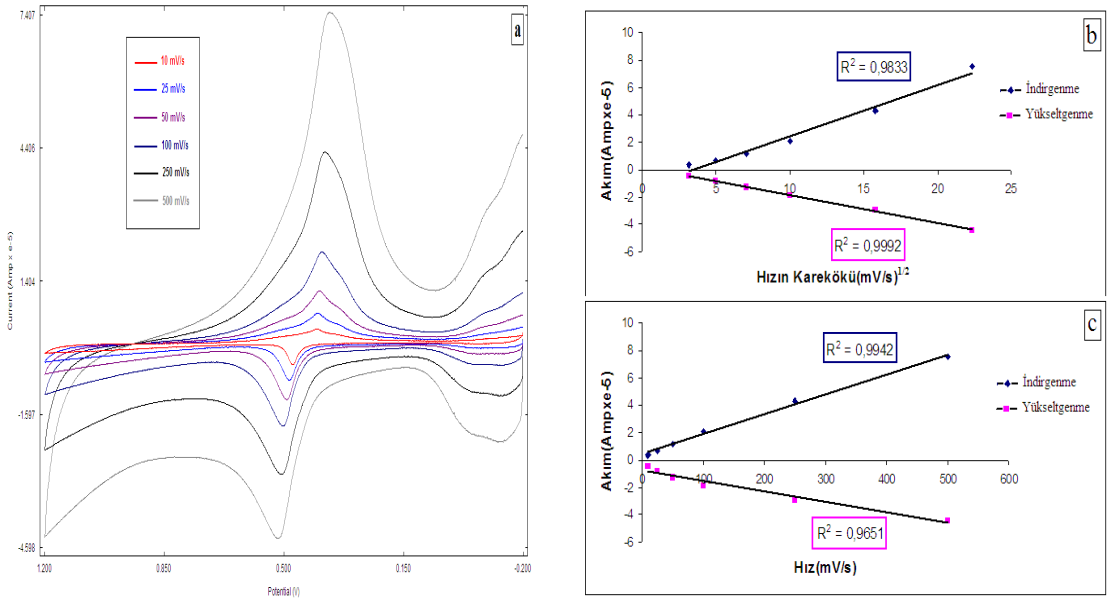
Şekil 4.2.5: 3 mg mL^{-1} PVF'in metilen klorür çözeltisinde 5 dk sürede ITO elektrotta daldırma kurutma ile elde edilen filmin (a): 10000; (b): 50000; (c): 100000 kat büyütülerek alınan SEM görüntüleri.

PVF'in sabit gerilim elektrolizi ile elektrokimyasal davranışı Pt disk elektrotta 0,10 M H_2SO_4 ortamında incelenmiştir. Gerilim kontrollü elektroliz ile elektrodun kaplanması 0,10 M TBAP içeren metilen klorürdeki 1 mg mL^{-1} PVF çözeltisininde, ferrosenin yükseltgenme gerilimi ötesindeki bir gerilim değeri olan 0,7 V'da farklı sürelerle gerçekleştirldi. Bu yöntemle kaplanan elektrod yüzeyinde, elektroliz süresi 1 dk ve 5 dk iken herhangi bir film gözlenememişken; 10 dk ve üzerindeki elektroliz süreleri için tekrarlanan çalışmalar sonrası yeşil renkli bir film olduğu gözlendi. Bu şekilde elde edilen filmlerin dönüşümlü voltametrik incelemeleri 0,10 M H_2SO_4 ortamında yapıldı. PVF-PVF^+ redoks sistemine ait difüzyon kısıtlaması olmayan simetrik ve bakışık pikler elde edildi. Uygulanan elektroliz süresi arttıkça PVF'in PVF^+'a yükseltgenmesine ait anodik pik akımının arttığı ve anodik pik potansiyelinde ise negatife kayma olduğu gözlenmiştir. (Şekil 4.2.6) PVF'e ait indirgenme pik akım şiddetinde, uygulanan elektroliz süresi ile orantılı bir artış gözlenmiş ancak 30 dk elektroliz uygulandığında katodik pik akımında düşüş gözlenmiştir.



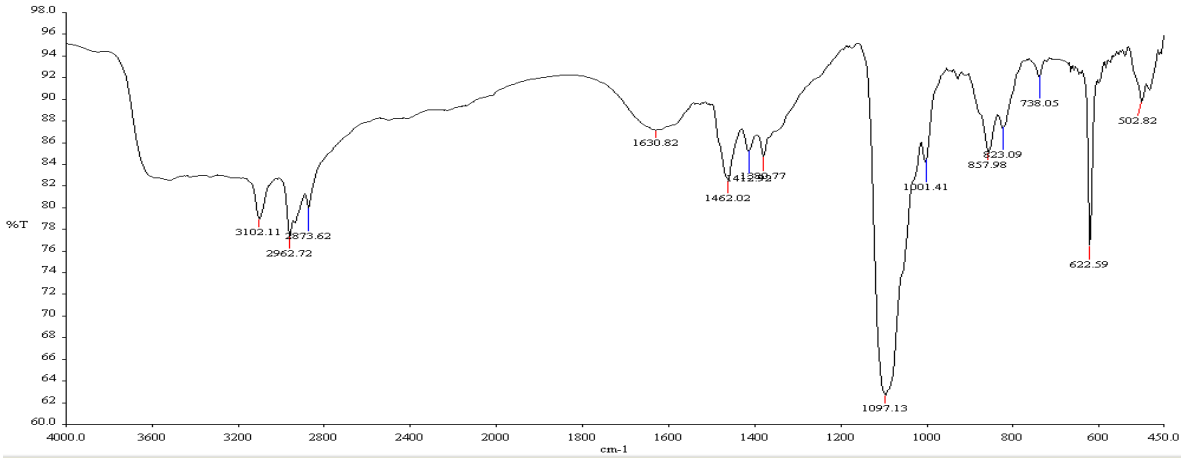
Şekil 4.2.6: 0,10 M TBAP içeren metilen klorürdeki 1 mg mL^{-1} PVF çözeltisinin 0,70 V potansiyelde (——): 1 dk; (——): 5 dk; (——): 10 dk; (——): 15 dk; (——): 30dk süreyle anodik elektrolizi ile kaplı Pt disk elektrodun 0,10 M H_2SO_4'deki boş çözelti voltamogramları. v: 100mV/s

Şekil 4.2.7-a'da PVF kaplı elektrodun farklı gerilim tarama hızlarında 0,10 M H_2SO_4'deki boş çözelti voltamogramları verilmiştir. Şekilden de görüldüğü üzere gerilim tarama hızı arttıkça PVF'e ait katodik ve anodik pik akımlarında artış söz konusudur. PVF'in gerilim kontrollü elektroliz ile elektropolimerizasyonunda redoks prosesinin difüzyon kontrollü olarak mı yoksa elektrod yüzeyine adsorpsiyon kontrolü olarak mı gerçekleştiğini görmek adına anodik ve katodik pik akım şiddetine karşılık hem tarama hızı grafiği hem de tarama hızının karekökü grafiği çizildi. (Şekil 4.2.7-b,c) Şekil'den görüldüğü üzere tarama hızının karekökü ile katodik ve anodik pik akım şiddetleri arasında doğrusal bir bağıntı gözlendi. Bu doğrusal bağıntı, redoks prosesinin difüzyon kontrollü olduğunu göstermektedir.



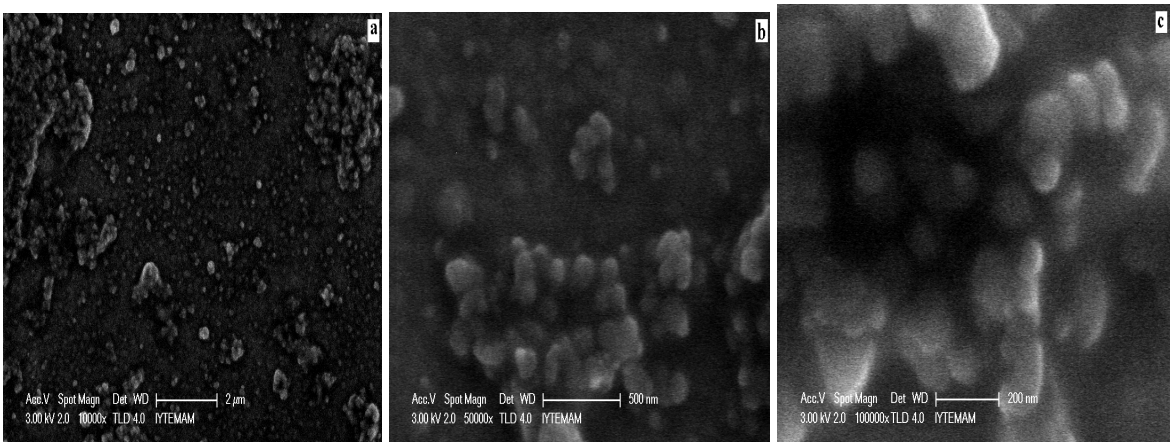
Şekil 4.2.7: (a): 0,10 M TBAP/ 1,0 mg mL^{-1} PVF içeren metilen klorür çözeltisinde +0,70 V'da (30 dk) sabit gerilim elektrolizi ile kaplı Pt disk elektrodun 0,10 M H_2SO_4 çözeltisindeki (——): 10 mV/s; (——): 25 mV/s; (——): 50 mV/s; (——): 100 mV/s; (——): 250 mV/s; (——): 500 mV/s tarama hızlarında boş çözelti voltamogramları; PVF^+'e ait indirgenme ve yükseltgenme pik akımlarına gerilim tarama hızının etkisini gösteren (b): Hızın Karekökü-Akım Grafiği (c): Hız-Akım Grafiği.

Şekil 4.2.8'de gerilim kontrollü elektroliz ile elde edilen PVF filminin IR spektrumu verilmiştir. İşlem sonucunda PVF'deki ferrosen kısımlarıda bulunan Fe yükseltgenerek Fc^+ formuna dönüşüyor ve ortamda bulunan ClO_4^- iyonunu anyon olarak yapısına alıyor. 1097 cm^{-1}'deki güçlü bant, PVF'nin yükseltgenerek perklorat iyonunu bağladığını göstermektedir.



Şekil 4.2.8: 0,10 M TBAP/ 1,0 mg mL^{-1} PVF içeren metilen klorür çözeltisinde +0,70 V'da (30 dk) ITO elektrotta sabit gerilm elektrolizi ile elde edilen filmin IR spektrumu.

ITO elektrot üzerinde PVF'in gerilim kontrollü elektroliz yöntemi ile oluşturulan polimer filmin morfolojik yapısının incelenmesi için taramalı elektron mikrokopisi (SEM) yöntemi kullanılmıştır. ITO elektrotta, 0,10 M TBAP/ 1,0 mg mL^{-1} PVF içeren metilen klorür çözeltisinde +0,70 V'da (30 dk) ITO elektrotta sabit gerilm elektrolizi ile elde edilen filmin farklı ölçeklerde (10000, 50000 ve 100000) yüzey görüntüleri alınmıştır (Şekil 4.2.9). SEM görüntüleri incelendiğinde çok pürüzlü bir yüzeyin oluştuğu gözlenmektedir.



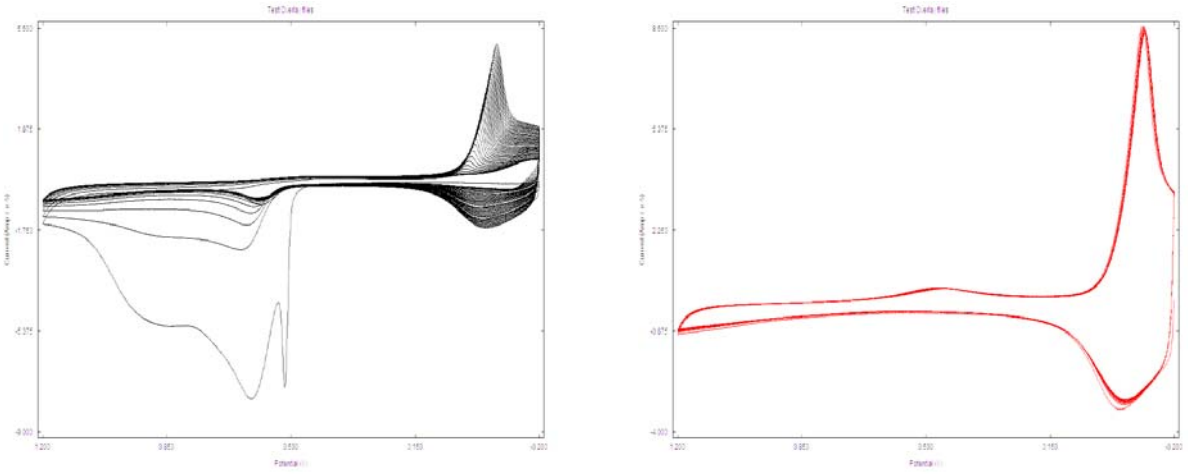
Şekil 4.2.9: 0,10 M TBAP/ 1,0 mg mL^{-1} PVF içeren metilen klorür çözeltisinde +0,70 V'da (30 dk) ITO elektrotta sabit gerilm elektrolizi ile elde edilen filmin (a): 10000; (b): 50000; (c): 100000 kat büyütülerek alınan SEM görüntüleri.

4.3. Polivinilferrosen /Poli-o-fenilendiamin Kompozitlerinin Elektrokimyasal Davranışı

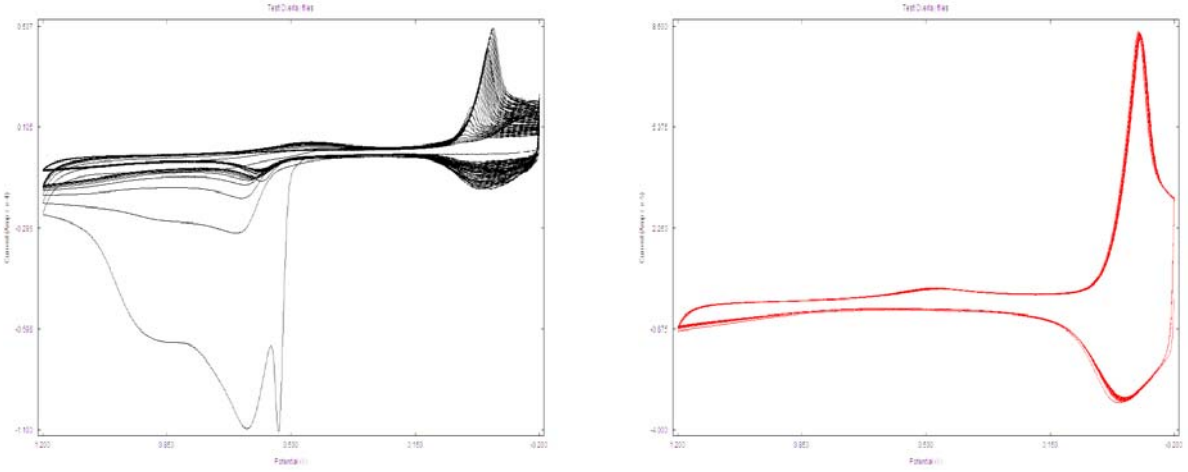
Çalışmanın bu aşamasında bilayer olarak elektrod yüzeyinde biriktirilen Polivinilferrosen/Poli o-fenilendiamin kompozitlerinin elektrokimyasal davranışı incelendi. Bilayer kaplamalar, ayrı ayrı polimerizasyon çözeltileri kullanılarak hem potansiyostatik hem de potansiyodinamik olarak önce Polivinilferrosen, bu polimerin üzerine Poli-o-fenilendiamin biriktirerek ve bu kaplama sırası değiştirilerek elde edildi. Öncelikle elektrot yüzeyi PVF filmi ile kaplandı ve PVF filminin üzerinde OPD elektropolimerizasyonu gerçekleştirildi. Böylece OPD elektropolimerizasyonuna PVF'nin etkileri araştırıldı. Sonra elektrot yüzeyi önce OPD ile kaplanıp bunun üzerine PVF filmi kaplandı. Bu şekilde sekiz farklı kompozit elde edildi.

4.3.1. PVF/POPD Kompozitinin Elektrokimyasal Davranışı

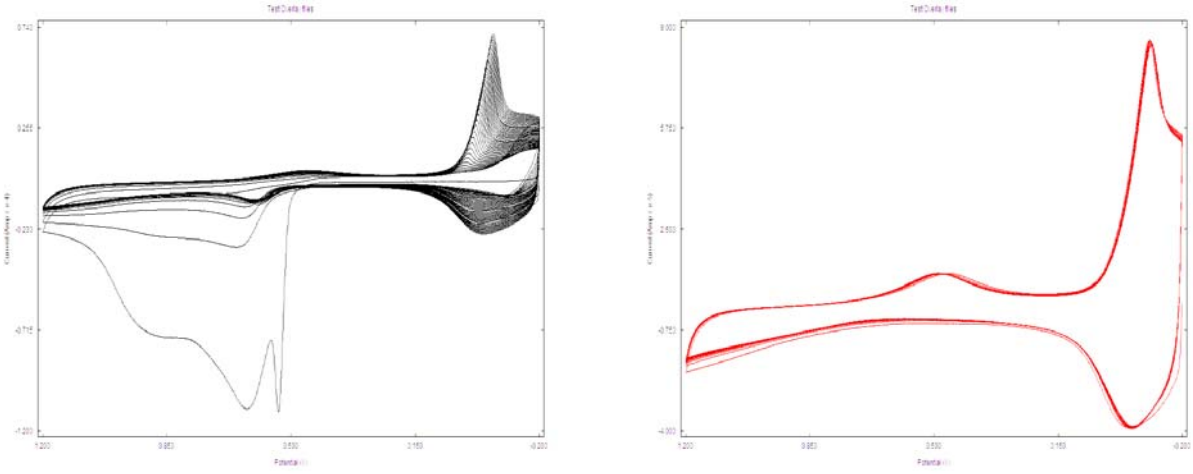
Çalışmanın bu aşamasında bilayer olarak elektrod yüzeyinde biriktirilen PVF/POPD kompozitinin elektrokimyasal davranışı incelenmiştir. Metilen klorürdeki 5 mg/ml PVF çözeltisinde farklı sürelerde (1 dk, 5 dk, 10 dk ve 20 dk) bekletilip kurutulan Pt disk elektrot, sülfirik asit ile yıkandıktan sonra 10,0 mM OPD'in 0,10 M H_2SO_4'deki çözeltisinde 50 mV/s gerilim tarama hızında 40 döngü ile sürekli gerilim taraması ile kaplanmış ve dönüşümlü voltamogramı kaydedilmiştir. (Şekil 4.3.1.1) PVF/POPD kaplı Pt disk elektrot tekrar sülfirik asit ile yıkandıktan sonra 0,10 M H_2SO_4'de dönüşümlü voltametrik davranışı incelenmiş ve çok döngülü boş çözelti voltamogramları sırası ile verilmiştir.(Şekil 4.3.1.1) Dönüşümlü voltamogramlar incelendiğinde PVF'e ve OPD'e ait katodik piki gözlenirken PVF'e ait anodik pik gözlenememiştir. OPD'e ait indirgenme pik akım şiddetinde yaklaşık 0,04 mA kadar azalama ve katodik pik geriliminde 0,02 V kadar negatife kayma görülmüştür. Bu durum yüzeyde elektroaktif bir kaplamanın olduğunu; PVF/POPD kompozitinin elektropolimerizasyonunun gerçekleştiğini, göstermektedir. PVF/POPD kaplı elektrodların boş çözelti voltamogramları (Şekil 4.3.1.2) karşılaştırıldığında OPD'e ait indirgenme pik akım şiddetinin hemen hemen aynı olduğu ancak 1, 10 ve 20 dk bekletme süreleri ile elde edilen PVF/POPD kompozitlerinde OPD'e katodik pik gerilimlerinde negatife kayma olduğu gözlenmiştir. Bu sebeple PVF/POPD kompoziti için en uygun daldırma kurutma süresinin 5 dk olduğuna karar verilmiştir.



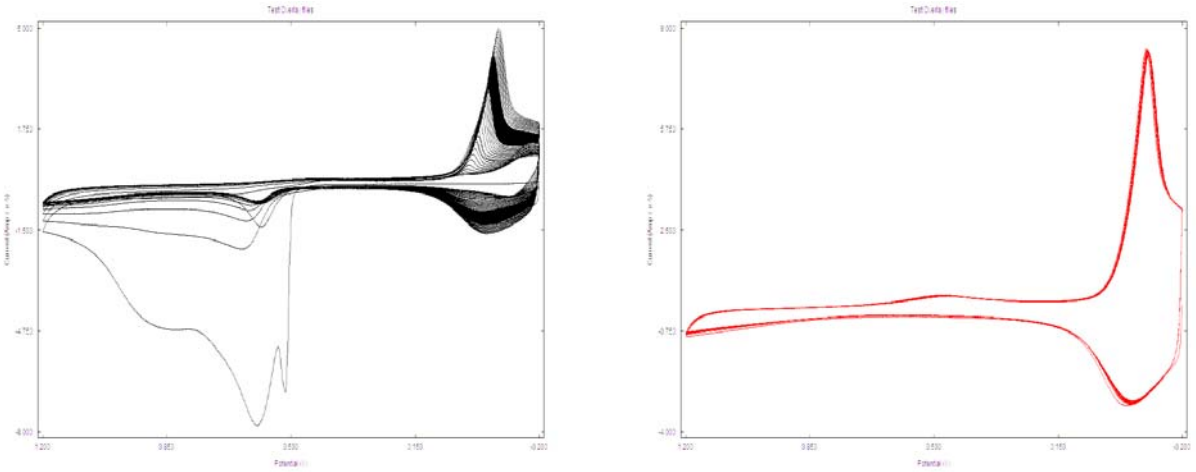
(a)



(b)

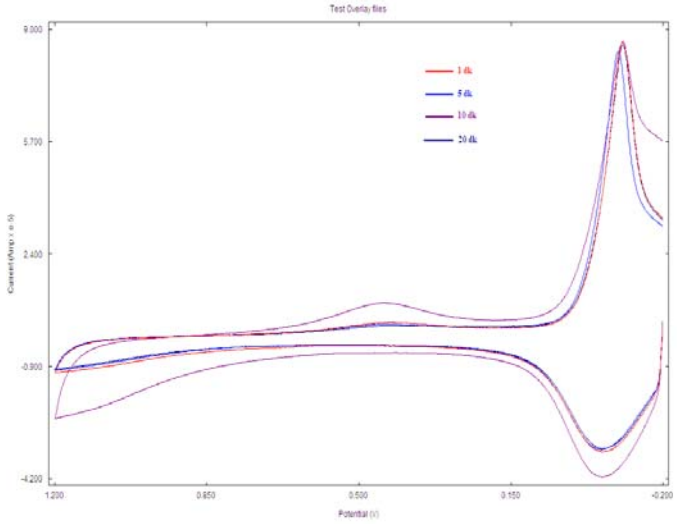


(c)



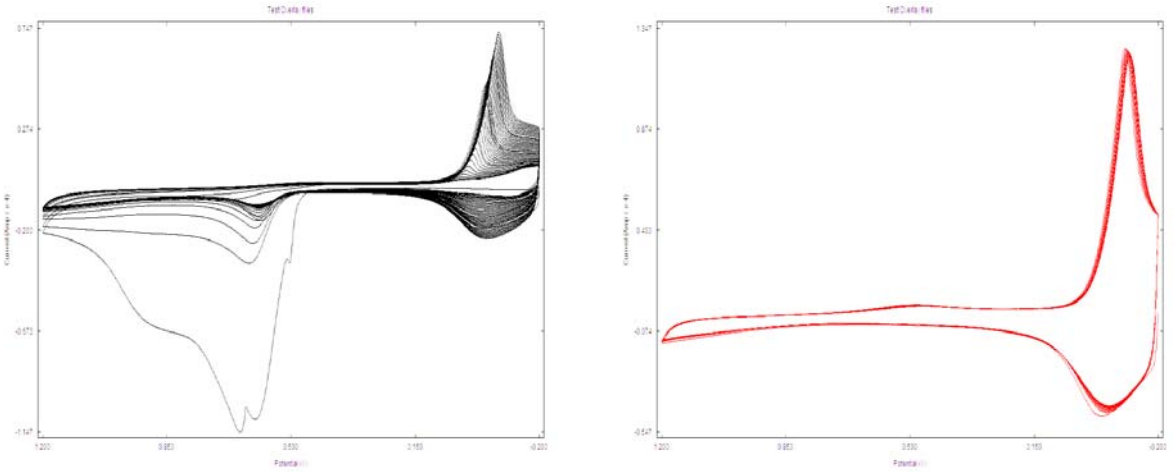
(d)

Şekil 4.3.1.1: Metilen klorürdeki 5,0 mg/ml PVF çözeltisinde (a): 1 dk; (b): 5 dk; (c): 10 dk; (d): 20 dk süreyle daldırma kurutma yöntemi ile kaplı Pt disk elektrodun; 10,0 mM OPD'in 0,10 M H_2SO_4 çözeltisindeki 50 mV/s tarama hızıyla 40 döngü sürekli gerilim taraması ile tekrar kaplanan filmin dönüşümlü voltamogramları ve 0,10 M H_2SO_4'deki çok döngülü boş çözelti voltamogramları. v: 100 mV/s

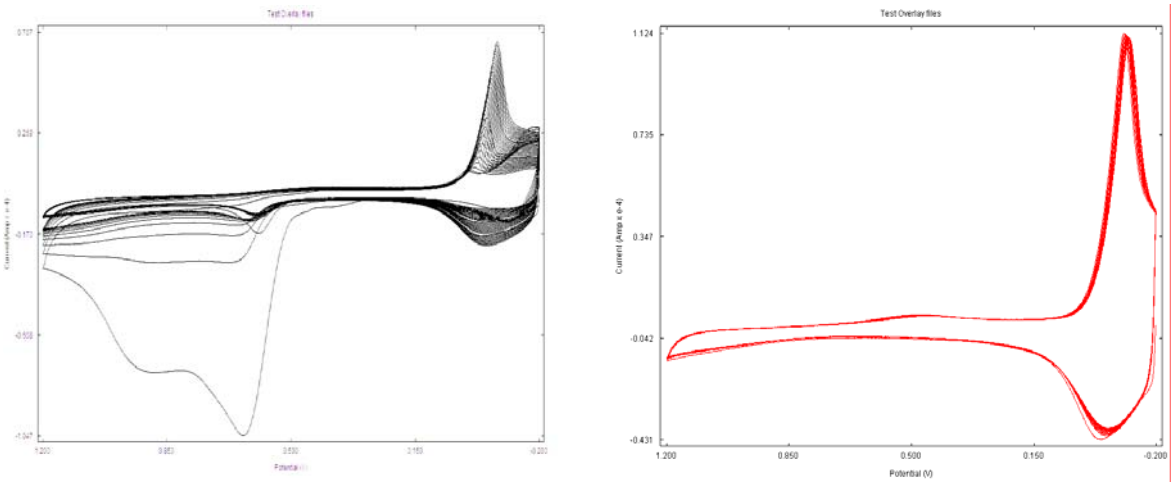


Şekil 4.3.1.2: Metilen klorürdeki 5,0 mg mL^{-1} PVF çözeltisinde (——): 1 dk; (——): 5 dk; (——): 10 dk; (——): 20 dk süreyle daldırma kurutma yöntemi ile kaplı Pt disk elektrodun; 10,0 mM OPD'in 0,10 M H_2SO_4 çözeltisindeki 50 mV/s tarama hızıyla 40 döngü sürekli gerilim taraması ile tekrar kaplanan filmin 0,10 M H_2SO_4'deki boş çözelti voltamogramları. v: 100 mV/s

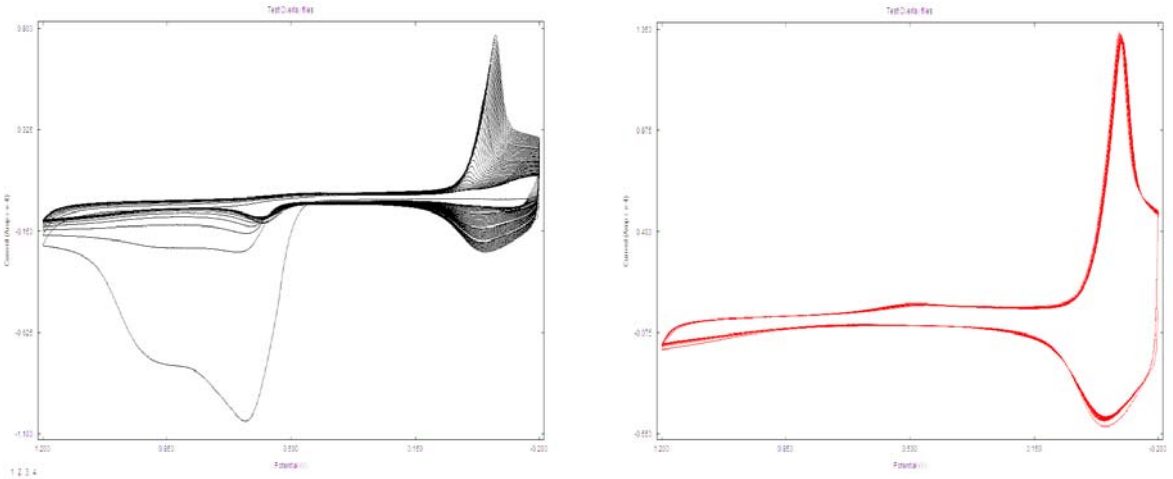
Metilen klorürdeki farklı derişimlere sahip (1 mg mL^{-1}, 2 mg mL^{-1}, 3 mg mL^{-1}, 4 mg mL^{-1} ve 5 mg mL^{-1}) PVF çözeltilerinde 5 dk süre ile bekletilip kurutulan Pt disk elektrot, sülfirik asit ile yıkandıktan sonra 10,0 mM OPD'in 0,10 M H_2SO_4'deki çözeltisinde 50 mV/s gerilim tarama hızında 40 döngü ile sürekli gerilim taraması ile kaplanmış ve dönüşümlü voltamogramı kaydedilmiştir. PVF/POPD kaplı Pt disk elektrot tekrar sülfirik asit ile yıkandıktan sonra 0,10 M H_2SO_4'de dönüşümlü voltametrik davranışı incelenmiş ve çok döngülü boş çözelti voltamogramları sırasıyla verilmiştir (Şekil 4.3.1.3). PVF/POPD kaplı elektrodların dönüşümlü voltamogramları incelendiğinde PVF'in tüm derişim çalışmalarında da OPD'e ait indirgenme piki gözlenmiş ve döngü sayısının artması ile katodik pik akım şiddetinin arttığı görülmüştür. Ayrıca PVF'e ait oldukça yayvan bir indirgenme piki gözlenmiştir. Bu durum elde edilen kompozit filmin her iki polimerin de özelliklerini taşıdığının ve yüzeyde elektroaktif bir film oluştuğunun bir kanıtıdır.



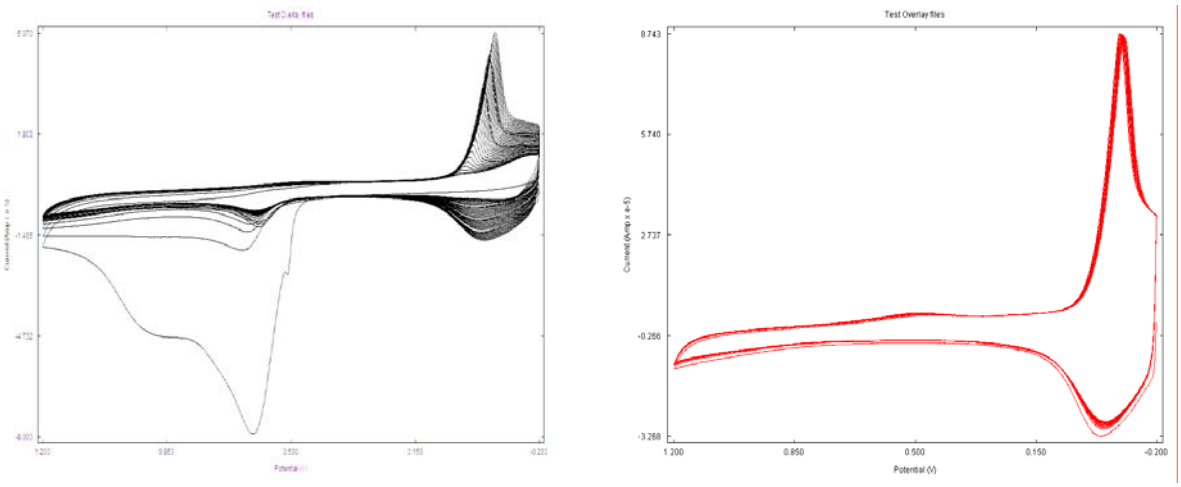
(a)


Test Overlay files
1.124
0.735
0.347
-0.042
-0.431
Current (Amps x 10-4)
1.200
0.850
0.500
0.150
-0.200
Potential (V)

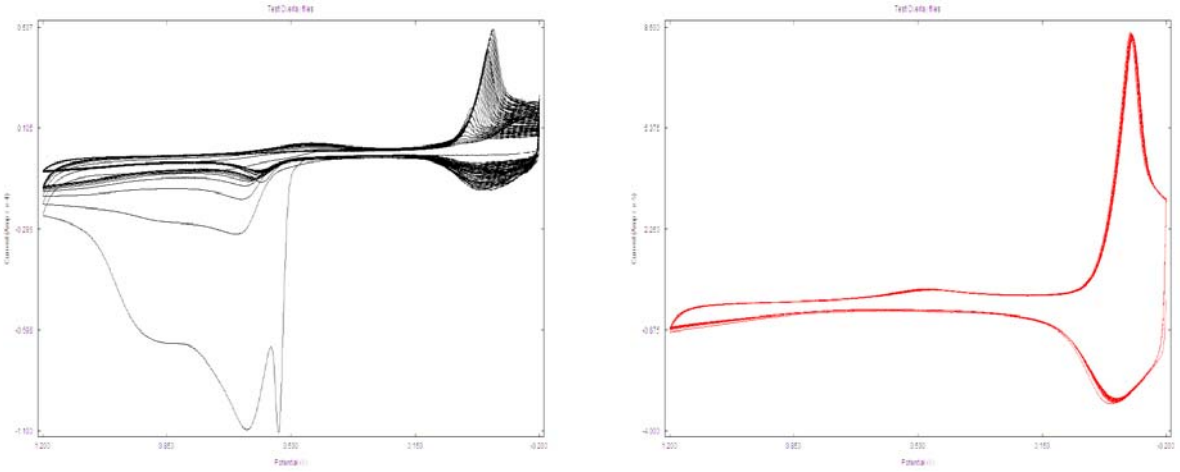
(b)



(c)



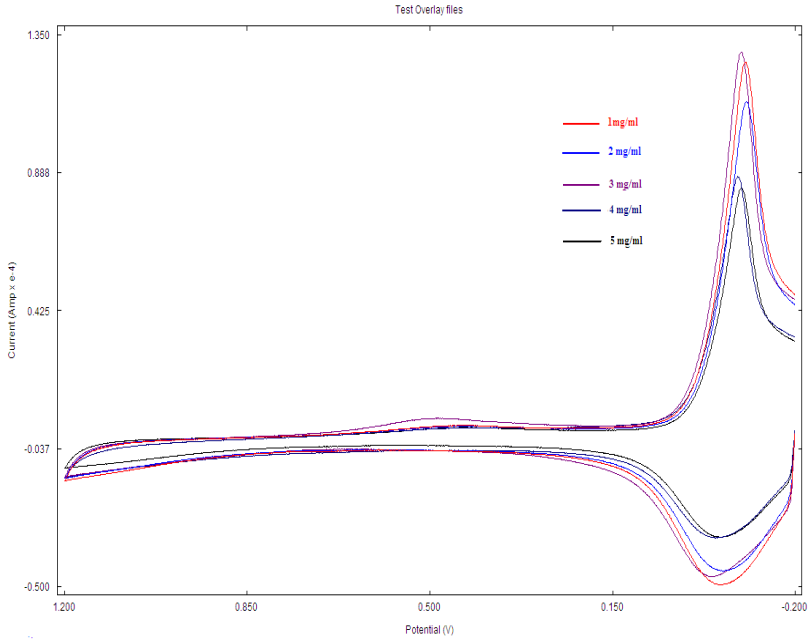
(d)



(e)

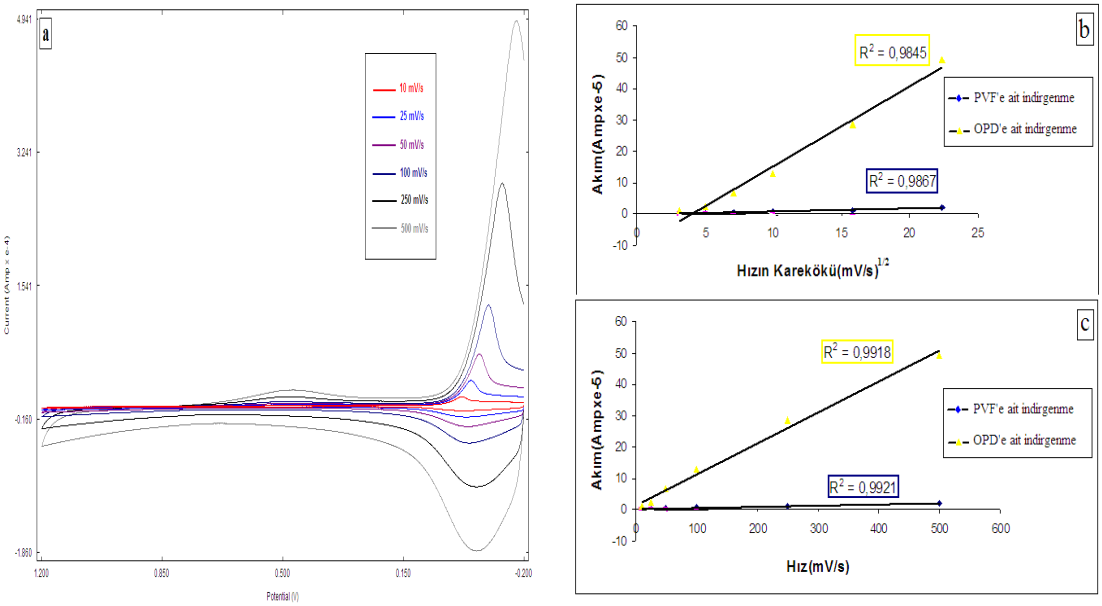
Şekil 4.3.1.3: Metilen klorürdeki (a): 1,0 mg mL^{-1}; (b): 2,0 mg mL^{-1}; (c): 3,0 mg mL^{-1}; (d): 4,0 mg mL^{-1}; (e): 5,0 mg mL^{-1} PVF çözeltilerinde 5 dk daldırma kurutma yöntemi ile kaplı Pt disk elektrodun; 10,0 mM OPD'in 0,10 M H_2SO_4 çözeltisindeki 50 mV/s tarama hızıyla 40 döngü sürekli gerilim taraması ile tekrar kaplanan filmin dönüşümlü voltamogramları ve 0,10 M H_2SO_4'deki çok döngülü boş çözelti voltamogramları. v: 100 mV/s

PVF'in farklı derişimlerinde gerçekleştirilen kaplamalar sonrası elde edilen PVF/POPD kaplı elektrodun boş çözelti voltamogramları kıyaslandığında (Şekil 4.3.1.4) hem OPD'e hem de PVF'e ait en yüksek indirgenme pik akım şiddeti; 3 mg mL^{-1} PVF ile gerçekleştirilen kaplamada görülmüştür. Ayrıca tüm kaplamalar sonrası Pt çalışma elektrodu monomer çözeltisinden çıkarılıp ultra saf su ile yıkandığında elektrodların yüzeyinde bakır renkte bir film oluştuğu gözlenmiştir.



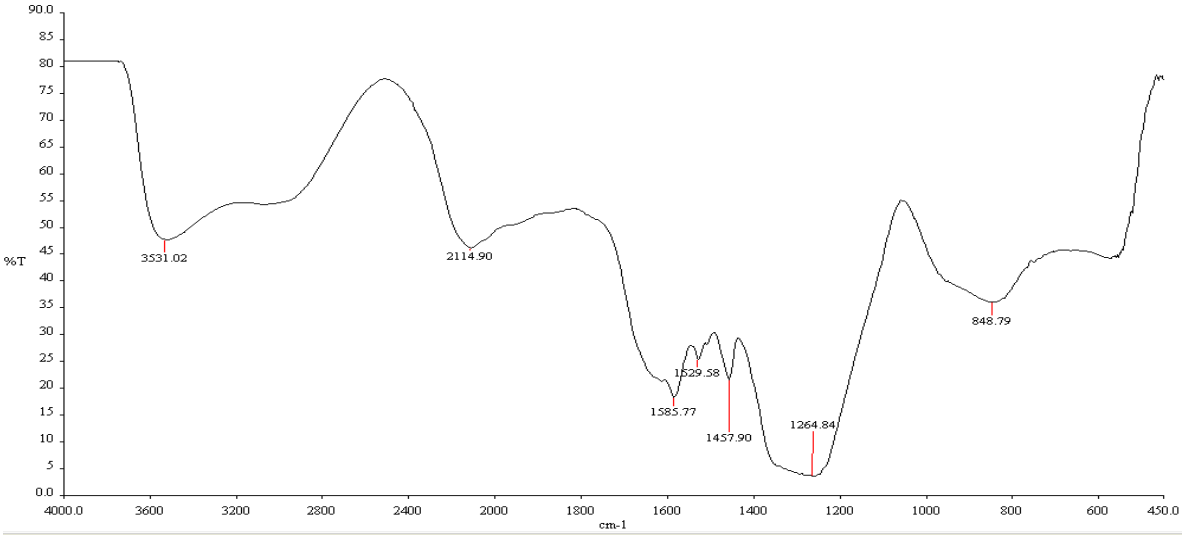
Şekil 4.3.1.4: Metilen klorürdeki (——): 1,0 mg mL^{-1}; (——): 2,0 mg mL^{-1}; (——): 3,0 mg mL^{-1}; (——): 4,0 mg mL^{-1}; (——): 5,0 mg mL^{-1} PVF çözeltilerinde 5 dk daldırma kurutma yöntemi ile kaplı Pt disk elektrodun; 10,0 mM OPD'in 0,10 M H_2SO_4 çözeltisindeki 50 mV/s tarama hızıyla 40 döngü sürekli gerilim taraması ile tekrar kaplanan filmin; 0,10 M H_2SO_4'deki boş çözelti voltamogramları. v: 100 mV/s

Elde edilen PVF/POPD filminin sürekli gerilim taraması ile farklı tarama hızlarında 0,10 M H_2SO_4'de boş çözelti voltamogramı kaydedildi (Şekil 4.3.1.5-a). Şekilde gerilim tarama hızı arttıkça OPD'e ve PVF'e ait katodik pik akım şiddetlerinin arttığı gözlendi. Prosesin difüzyon kontrollü olarak mı yoksa elektrod yüzeyine adsorpsiyon kontrolü olarak mı gerçekleştirildiğini görmek adına PVF/POPD kompozitine ait pik akım şiddetlerine karşılık hem tarama hızı grafiği hem de tarama hızının karekökü grafiği çizildi (Şekil 4.3.1.5-b,c). Şekilde gerilim tarama hızı artışı ile pik akım şiddetlerinde doğrusal bir artış gözlendi. Bu doğrusal bağıntı, redoks prosesinin Pt elektrot üzerine adsorpsiyonu ile kontrollü olduğunu göstermektedir.

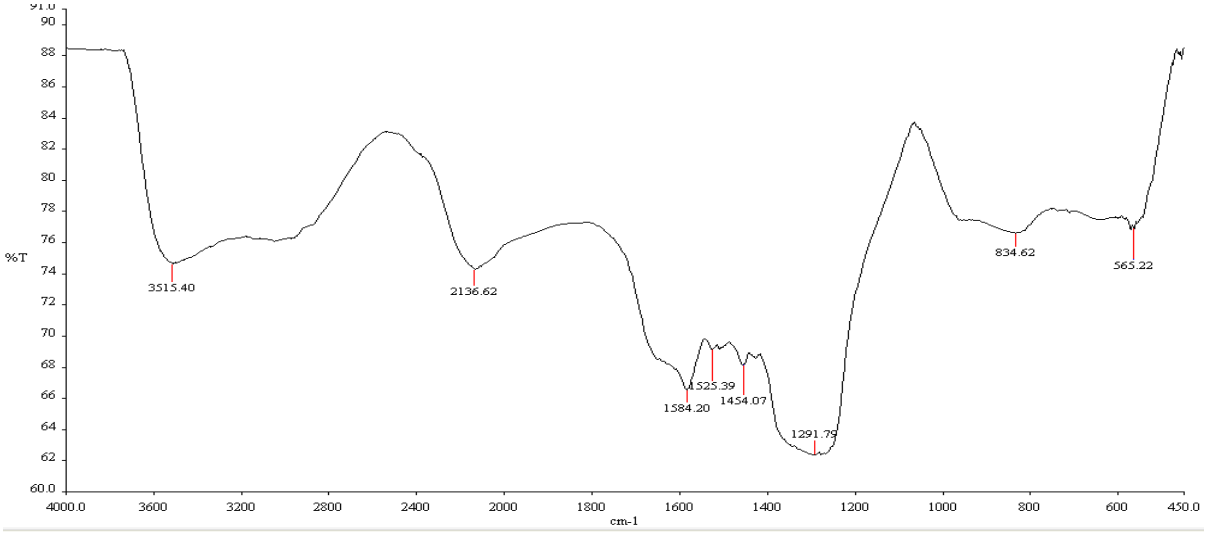


Şekil 4.3.1.5: (a): Metilen klorürdeki 3,0 mg mL^{-1} PVF çözeltisinde 5 dk daldırma kurutma yöntemi ile kaplı Pt disk elektrodun; 10,0 mM OPD'in 0,10 M H_2SO_4 çözeltisindeki 50 mV/s tarama hızıyla 40 döngü sürekli gerilim taraması ile tekrar kaplanan filmin; 0,10 M H_2SO_4 çözeltisindeki (——): 10 mV/s; (——): 25 mV/s; (——): 50 mV/s; (——): 100 mV/s; (——): 250 mV/s; (——): 500 mV/s tarama hızlarında boş çözelti voltamogramları; PVF/POPD kompozitine ait indirgenme ve yükseltgenme pik akımlarına gerilim tarama hızının etkisini gösteren (b): Hızın Karekökü-Akım Grafiği (c): Hız-Akım Grafiği.

Şekil 4.3.1.6a ve b'de sırasıyla PVF/POPD kaplı ITO elektrodun aynı şartlarda 40 ve 80 döngü sürekli gerilim taraması ile tekrar kaplanarak elde edilen filmin IR spektrumu verilmiştir. Döngünün 40'tan 80'e artırılması yüzeyin kimyasal yapısında fazla bir değişikliğe yol açmamaktadır. IR spektrumlarının aynı olması yüzeyde biriken filmde aynı fonksiyonel grupların olduğunu göstermektedir.



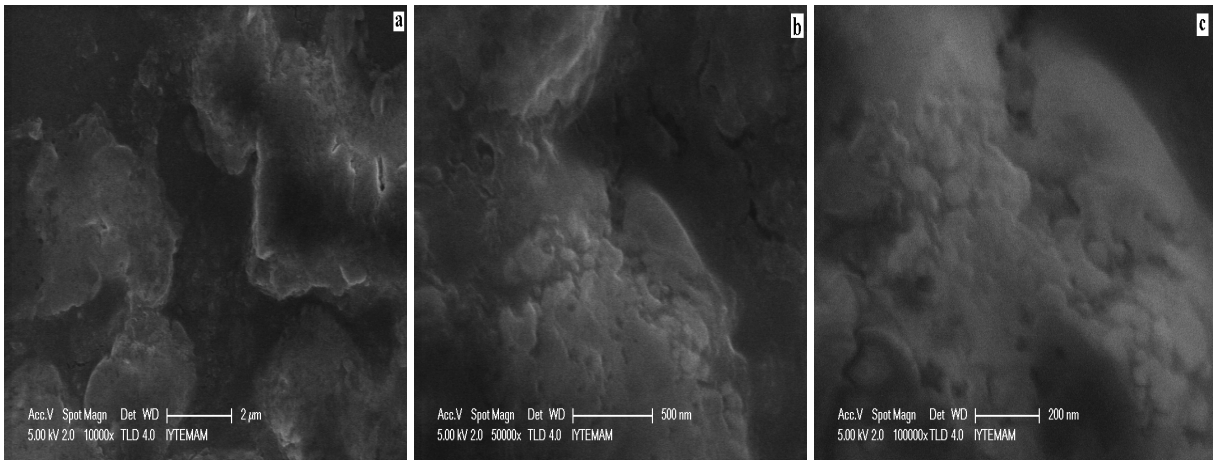
(a)



(b)

Şekil 4.3.1.6: Metilen klorürdeki 3,0 mg/mL PVF çözeltisinde (5 dk) daldırma kurutma ile kaplanan ITO elektrodun; 10,0 mM OPD'in 0,10 M H_2SO_4 çözeltisindeki 50 mV/s tarama hızıyla (a): 40 ve (b): 80 döngü sürekli gerilim taraması ile tekrar kaplanarak elde edilen filmin IR spektrumu.

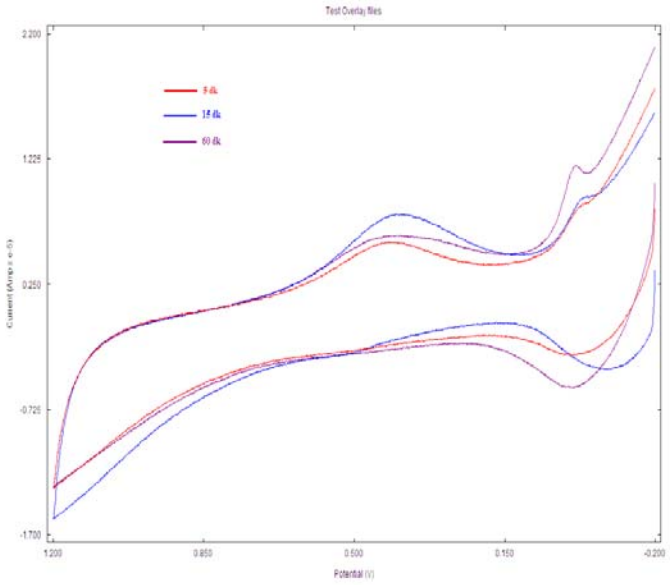
ITO elektrot üzerinde PVF/POPD filminin morfolojik yapısının incelenmesi için taramalı elektron mikrokopisi (SEM) yöntemi kullanılmıştır. Metilen klorürdeki 3,0 mg/mL PVF çözeltisinde (5 dk) daldırma kurutma ile kaplanan ITO elektrodun; 10,0 mM OPD'in 0,10 M H_2SO_4 çözeltisindeki 50 mV/s tarama hızıyla 40 döngü sürekli gerilim taraması ile tekrar kaplanarak elde edilen filmin farklı ölçeklerde (10000, 50000 ve 100000) yüzey görüntüleri alınmıştır (Şekil 4.3.1.7).



Şekil 4.3.1.7: Metilen klorürdeki 3,0 mg/mL PVF çözeltisinde (5 dk) daldırma kurutma ile kaplanan ITO elektrodun; 10,0 mM OPD'in 0,10 M H_2SO_4 çözeltisindeki 50 mV/s tarama hızıyla 40 döngü sürekli gerilim taraması ile tekrar kaplanarak elde edilen filmin (a): 10000; (b): 50000; (c): 100000 kat büyütülerek alınan SEM görüntüleri.

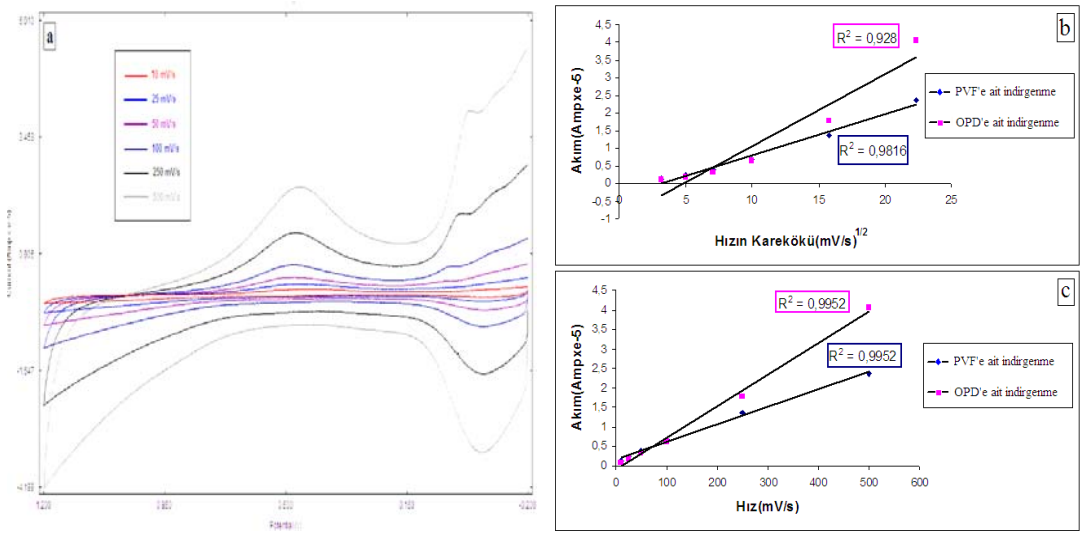
4.3.2. PVF/POPD$^+$ Kompozitnin Elektrokimyasal Davranışı

Çalışmanın bu kısmında metilen klorürdeki 3,0 mg/ml PVF çözeltisinde 5 dk bekletilip kurutulan Pt disk elektrot, sülfirik asit ile yıkandıktan sonra 10,0 mM OPD'in 0,10 M H_2SO_4'deki çözeltisinde 1,0 V potansiyelde farklı sürelerde (5 dk, 15 dk ve 60 dk) sabit gerilim elektrolizi ile kaplanmış ve kaplı Pt elektrot tekrar sülfirik asit ile yıkandıktan sonra 0,10 M H_2SO_4'de dönüşümlü voltametrik davranışı incelenmiştir. PVF/POPD$^+$ kaplı Pt disk elektrodların boş çözelti voltamogramları Şekil 4.3.2.1'de verilmiştir. Kaplı elektrodların boş çözelti voltamogramları incelendiğinde OPD'e ve PVF'e ait indirgenme pikleri gözlenmiştir. Bu durum yüzeyde hem OPD'in hem de PVF'in özelliklerini taşıyan elektroaktif bir filmin oluştuğunu göstermektedir. Şekilde, elektroliz süresi arttıkça OPD'e ait indirgenme pik akım şiddetinin arttığı; PVF'e ait pik akım şiddetinin ise önce arttığı 60dk elektroliz sonrası düştüğü görülmektedir. Tüm kaplamalar sonrasında Pt çalışma elektrodu monomer çözeltisinden çıkarılıp ultra saf su ile yıkandığında elektrodların yüzeyinde herhangi bir film gözlenememiştir. En elektroaktif filmin 60 dk elektrolizle elde edilen PVF/POPD$^+$ filmi olduğuna karar verilmiştir.



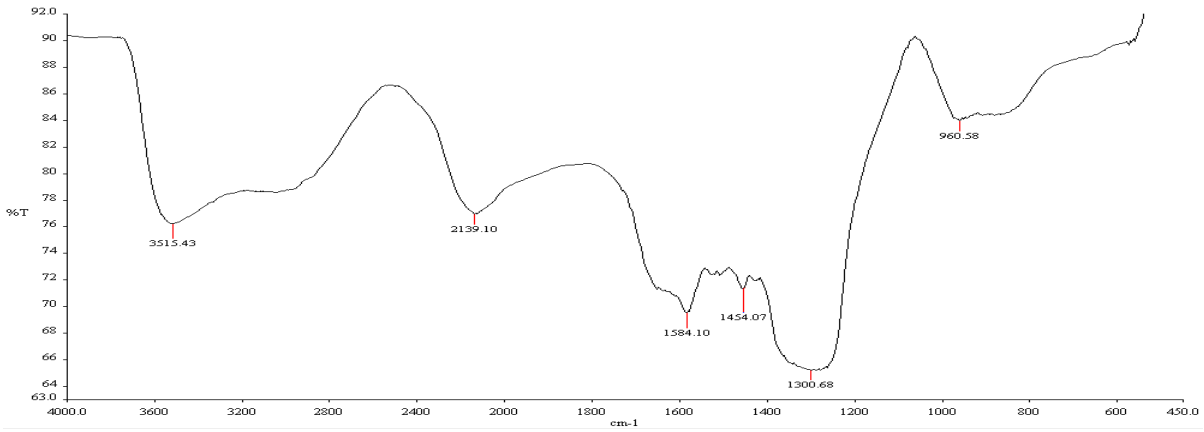
Şekil 4.3.2.1: Metilen klorürdeki 3,0 mg mL^{-1} PVF çözeltisinde 5 dk daldırma kurutma yöntemi ile kaplı Pt disk elektrodun; 10,0 mM OPD'in 0,10 M H_2SO_4 çözeltisinde 1,0 V potansiyelde (——): 5 dk; (——): 15 dk ve (——): 60 dk süre ile sabit gerilim elektrolizi ile tekrar kaplanan filmin; 0,10 M H_2SO_4'deki boş çözelti voltamogramları. v: 100 mV/s

Şekil 4.3.2.2-a'da elde edilen PVF/$POPD^+$ filminin sürekli gerilim taraması ile farklı tarama hızlarında 0,10 M H_2SO_4'deki boş çözelti voltamogramı verilmiştir. Şekilden görüldüğü üzere gerilim tarama hızı arttıkça OPD'e ve PVF'e ait katodik pik akım şiddetlerinde artış gözlenmiştir. Prosesin difüzyon kontrollü olarak mı yoksa elektrod yüzeyine adsorpsiyon kontrolü olarak mı gerçekleştirildiğini görmek adına PVF/POPD kompozitine ait pik akım şiddetlerine karşılık hem tarama hızı grafiği hem de tarama hızının karekökü grafiği çizilmiştir (Şekil 4.3.2.2-b,c). Şekilde gerilim tarama hızı artışı ile pik akım şiddetlerinde doğrusal bir artış gözlendi. Bu doğrusal bağıntı, redoks prosesinin Pt elektrot üzerine adsorpsiyonu ile kontrollü olduğunu göstermektedir.



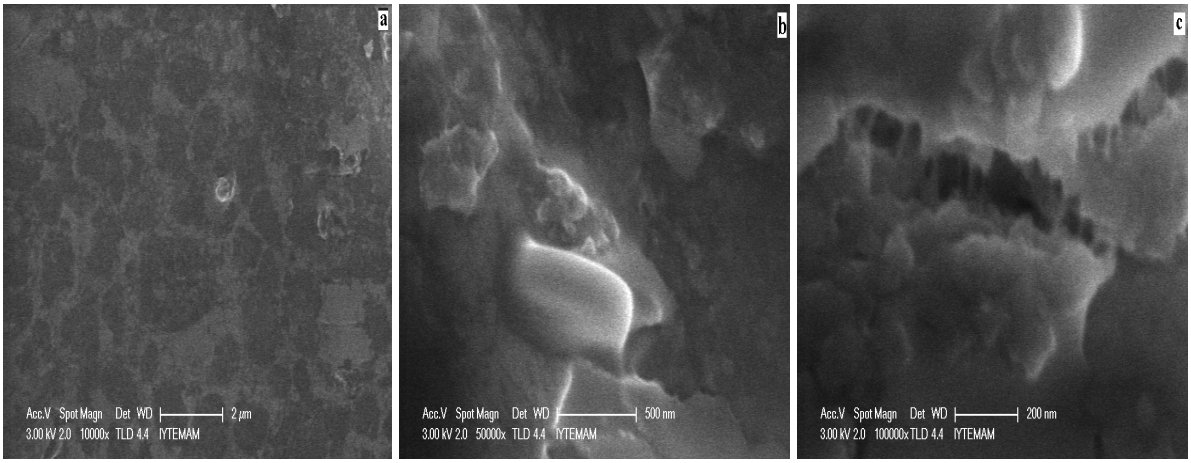
Şekil 4.3.2.2: (a): Metilen klorürdeki 3,0 mg mL^{-1} PVF çözeltisinde 5 dk daldırma kurutma yöntemi ile kaplı Pt disk elektrodun, 10,0 mM OPD'in 0,10 M H_2SO_4 çözeltisinde 1,0 V'da (60dk) sabit gerilim elektrolizi ile tekrar kaplanan filmin; 0,10 M H_2SO_4'deki (—): 10 mV/s; (—): 25 mV/s; (—): 50 mV/s; (—): 100 mV/s; (—): 250 mV/s; (—): 500 mV/s tarama hızlarında boş çözelti voltamogramları; $PVF/POPD^+$ kompozitine ait indirgenme ve yükseltgenme pik akımlarına gerilim tarama hızının etkisini gösteren (b): Hızın Karekökü-Akım Grafiği (c): Hız-Akım Grafiği.

Şekil 4.3.2.3'de ITO elektrotta elde edilen $PVF/POPD^+$ filminin IR spektrumu verilmiştir. Spektrum incelendiğinde elektrot yüzeyine POPD'nin kaplanmış olduğu görülmektedir. $PVF/POPD^+$ filminin IR spektrumu POPD'nin IR spektrumuna benzemektedir.



Şekil 4.3.2.3: Metilen klorürdeki 3,0 mg mL^{-1} PVF çözeltisinde (5 dk) daldırma kurutma ile kaplanan ITO elektrodun; 10,0 mM OPD'in 0,10 M H_2SO_4 çözeltisinde 1,0 V'da (60 dk) sabit gerilim elektrolizi ile tekrar kaplanarak elde edilen filmin IR spektrumu.

ITO elektrot üzerinde PVF/$POPD^+$ filminin morfolojik yapısının incelenmesi için taramalı elektron mikrokopisi (SEM) yöntemi kullanılmıştır. Metilen klorürdeki 3,0 mg mL^{-1} PVF çözeltisinde (5 dk) daldırma kurutma ile kaplanan ITO elektrodun; 10,0 mM OPD'in 0,10 M H_2SO_4 çözeltisinde 1,0 V'da (60 dk) sabit gerilim elektrolizi ile tekrar kaplanarak elde edilen filmin farklı ölçeklerde (10000, 50000 ve 100000) yüzey görüntüleri alınmıştır (Şekil 4.3.2.4).

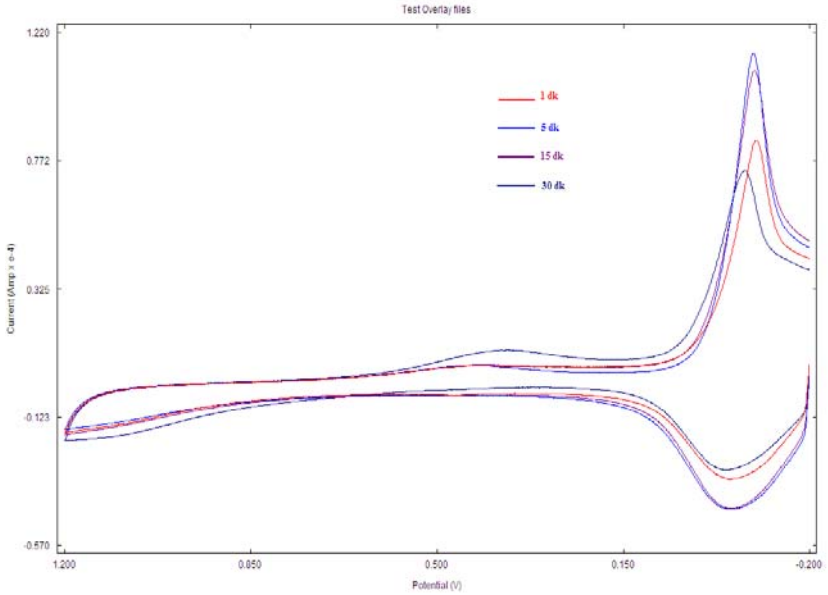


Şekil 4.3.2.4: Metilen klorürdeki 3,0 mg mL^{-1} PVF çözeltisinde (5 dk) daldırma kurutma ile kaplanan ITO elektrodun; 10,0 mM OPD'in 0,10 M H_2SO_4 çözeltisinde 1,0 V'da (60 dk) sabit gerilim elektrolizi ile tekrar kaplanarak elde edilen filmin (a): 10000; (b): 50000; (c): 100000 kat büyütülerek alınan SEM görüntüleri.

4.3.3. POPD/PVF Kompozitinin Elektrokimyasal Davranışı

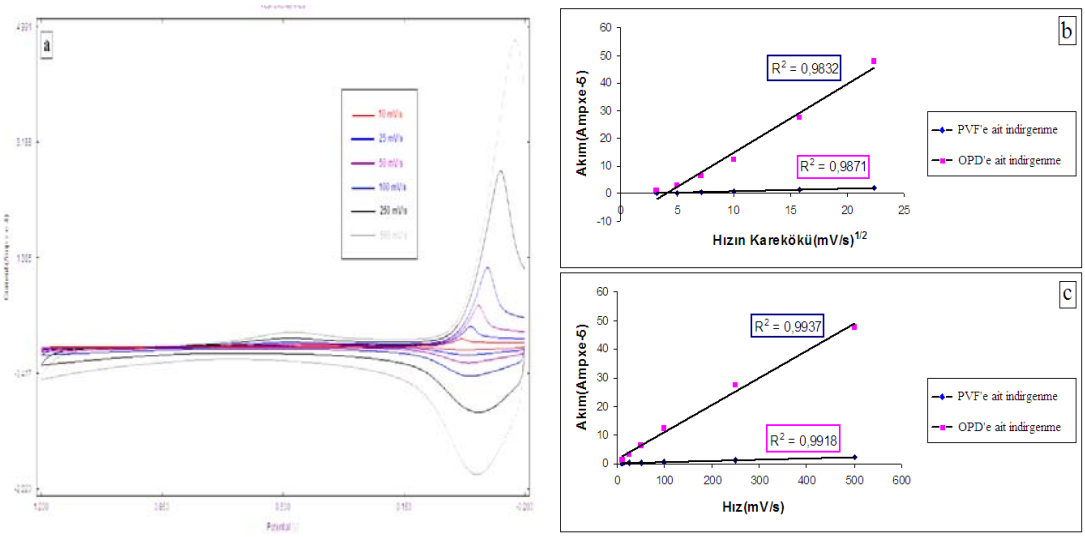
Çalışmanın bu aşamasında 10,0 mM OPD'in 0,10 M H_2SO_4'deki çözeltisinde 50 mV/s gerilim tarama hızında 40 döngü sürekli gerilim taraması ile kaplanan Pt disk elektrod metilen klorürde yıkandıktan sonra metilen klorürdeki 3,0 mg/ml PVF çözeltisinde farklı sürelerde (1 dk, 5 dk, 15 dk ve 30 dk) bekletilip kurutulmuştur. POPD/PVF kaplı Pt elektrod sülfirik asit ile yıkandıktan sonra 0,10 M H_2SO_4'de dönüşümlü voltametrik davranışı incelenmiş ve boş çözelti voltamogramları Şekil 4.3.3.1'de verilmiştir. Kaplı elektrodun boş çözelti voltamogramı incelendiğinde OPD'e ve PVF'e ait indirgenme pikleri gözlenmiş ve en yüksek katodik pik akım şiddetleri 5 dk'lık süre çalışması ile elde edilmiştir. Tüm kaplamalar sonrasında Pt çalışma elektrodu monomer çözeltisinden çıkarılıp ultra saf su ile yıkandığında

elektrodların yüzeyinde bakır renkte bir film gözlenememiştir. En elektroaktif filmin 5 dk daldırma kurutma ile elde edilen POPD/PVF filmi olduğuna karar verilmiştir.



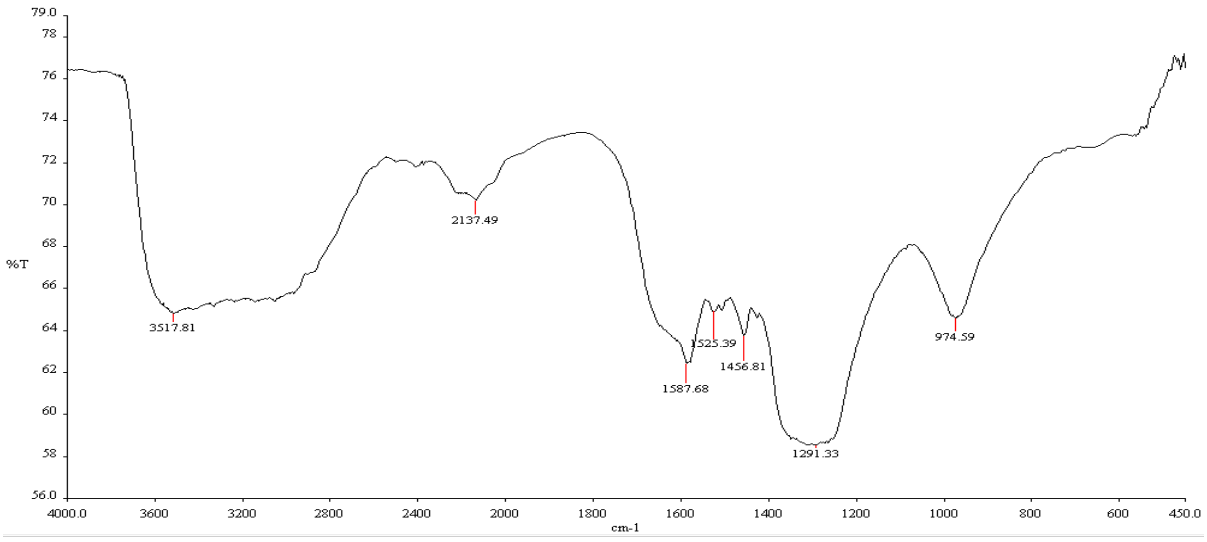
Şekil 4.3.3.1: 10,0 mM OPD'in 0,10 M H_2SO_4'deki çözeltisinde 50 mV/s gerilim tarama hızında 40 döngü ile sürekli gerilim taraması ile kaplanan Pt disk elektrodun, metilen klorürdeki 3,0 mg mL^{-1} PVF çözeltisinde (——): 1 dk; (——): 5 dk; (——):15 dk ve (——): 30 dk süre ile bekletilip kurutulan filmin; 0,10 M H_2SO_4'deki boş çözelti voltamogramları. v: 100 mV/s

Şekil 4.3.3.2-a'da elde edilen POPD/PVF filminin sürekli gerilim taraması ile farklı tarama hızlarında 0,10 M H_2SO_4'deki boş çözelti voltamogramı verilmiştir. Şekilden görüldüğü üzere gerilim tarama hızı arttıkça OPD'e ve PVF'e ait katodik pik akım şiddetlerinde artış gözlenmiştir. Prosesin difüzyon kontrollü olarak mı yoksa elektrod yüzeyine adsorpsiyon kontrolü olarak mı gerçekleştirildiğini görmek adına POPD/PVF kompozitine ait pik akım şiddetlerine karşılık hem tarama hızı grafiği hem de tarama hızının karekökü grafiği çizilmiştir (Şekil 4.3.3.2-b,c). Şekilde gerilim tarama hızı artışı ile pik akım şiddetlerinde doğrusal bir artış gözlendi. Bu doğrusal bağıntı, redoks prosesinin Pt elektrot üzerine adsorpsiyonu ile kontrollü olduğunu göstermektedir.



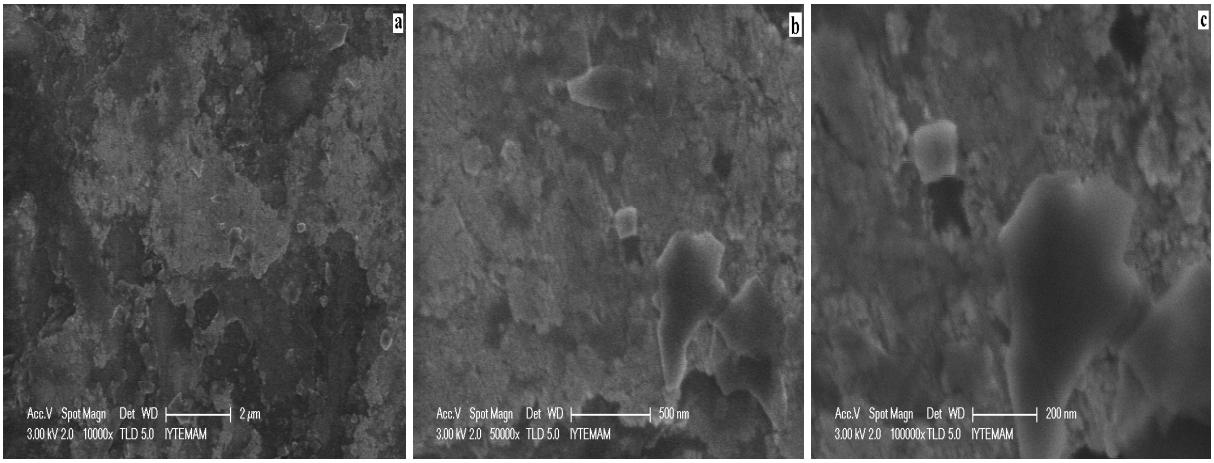
Şekil 4.3.3.2: (a): 10,0 mM OPD'in 0,10 M H_2SO_4'deki çözeltisinde 50 mV/s gerilim tarama hızında 40 döngü ile sürekli gerilim taraması ile kaplanan Pt disk elektrodun, metilen klorürdeki 3,0 mg mL^{-1} PVF çözeltisinde 5 dk bekletilip kurutulan filmin; 0,10 M H_2SO_4'deki (——): 10 mV/s; (——): 25 mV/s; (——): 50 mV/s; (——): 100 mV/s; (——): 250 mV/s; (——): 500 mV/s tarama hızlarında boş çözelti voltamogramları; POPD/PVF kompozitine ait indirgenme pik akımına gerilim tarama hızının etkisini gösteren (b): Hızın Karekökü-Akım Grafiği (c): Hız-Akım Grafiği.

Şekil 4.3.3.3'de ITO elektrotta elde edilen POPD/PVF filminin IR spektrumu verilmiştir.



Şekil 4.3.3.3: 10,0 mM OPD'in 0,10 M H_2SO_4 çözeltisinde 50 mV/s tarama hızıyla 40 döngü sürekli gerilim taraması ile kaplanan ITO elektrodun; metilen klorürdeki 3,0 mg/mL PVF çözeltisinde (5 dk) daldırma kurutma ile tekrar kaplanarak elde edilen filmin IR spektrumu.

ITO elektrot üzerinde POPD/ PVF filminin morfolojik yapısının incelenmesi için taramalı elektron mikrokopisi (SEM) yöntemi kullanılmıştır. 10,0 mM OPD'in 0,10 M H_2SO_4 çözeltisinde 50 mV/s tarama hızıyla 40 döngü sürekli gerilim taraması ile kaplanan ITO elektrodun; metilen klorürdeki 3,0 mg/mL PVF çözeltisinde (5 dk) daldırma kurutma ile tekrar kaplanarak elde edilen filmin farklı ölçeklerde (10000, 50000 ve 100000) yüzey görüntüleri alınmıştır (Şekil 4.3.3.4).

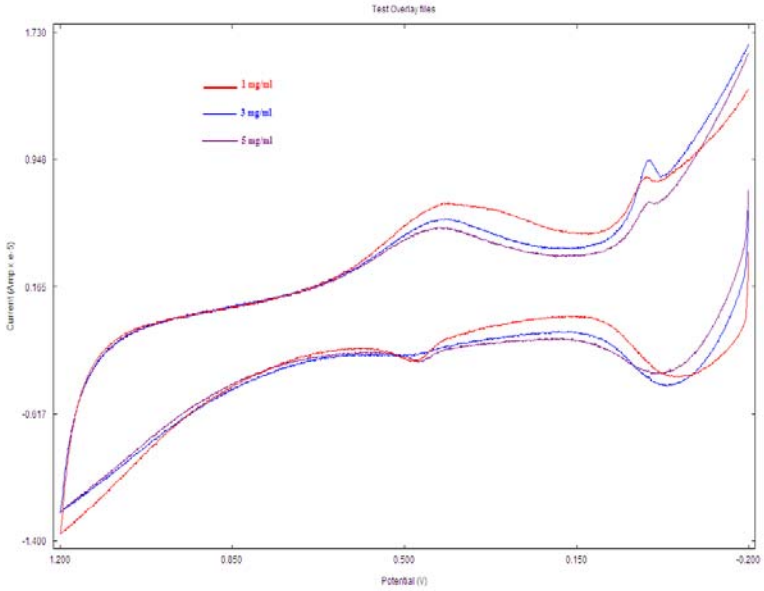


Şekil 4.3.3.4: 10,0 mM OPD'in 0,10 M H_2SO_4 çözeltisinde 50 mV/s tarama hızıyla 40 döngü sürekli gerilim taraması ile kaplanan ITO elektrodun; metilen klorürdeki 3,0 mg/mL PVF çözeltisinde (5 dk) daldırma kurutma ile tekrar kaplanarak elde edilen filmin (a): 10000; (b): 50000; (c): 100000 kat büyütülerek alınan SEM görüntüleri.

4.3.4. $POPD^+$/PVF Kompozitinin Elektrokimyasal Davranışı

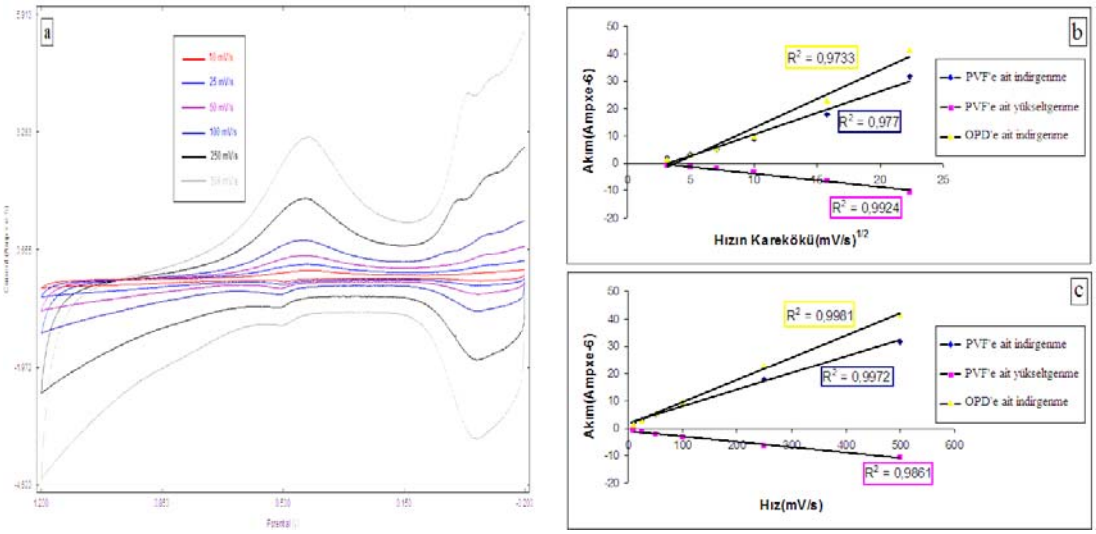
Çalışmanın bu kısmında 10,0 mM OPD'in 0,10 M H_2SO_4'deki çözeltisinde 1,0 V potansiyelde (60 dk) sabit gerilim elektrolizi ile Pt elektrod kaplanmış ve kaplı elektrod metilen klorürde yıkandıktan sonra, metilen klorürdeki farklı derişimlerdeki (1,0 mg mL^{-1}, 3,0 mg mL^{-1} ve 5,0 mg mL^{-1}) PVF çözeltisinde (5 dk) bekletilip kurutulmuştur. $POPD^+$/PVF kaplı elektrod sülfirik asit ile yıkandıktan sonra 0,10 M H_2SO_4'de dönüşümlü voltametrik davranışı incelenmiştir. $POPD^+$/PVF kaplı elektrodların boş çözelti voltamogramları Şekil 4.3.4.1'de verilmiştir. Kaplı elektrodların boş çözelti voltamogramları incelendiğinde OPD'e ait indirgenme ve PVF'e ait indirgenme ve yükseltgenme pikleri gözlenmiştir. Bu durum elde edilen filmin hem PVF'in hem de OPD'in özelliklerini taşıdığını ve yüzeyde elektroaktif bir filmin oluştuğunu göstermektedir. PVF'in farklı derişimleri için

tekrarlanan filmlerde OPD'e ait en yüksek katodik pik akım şiddetinin 3 mg mL^{-1}'lik derişim çalışmasında elde edildiği görülmüştür. En elektroaktif filmin 5 dk daldırma kurutma ile elde edilen POPD/PVF filmi olduğuna karar verilmiştir.



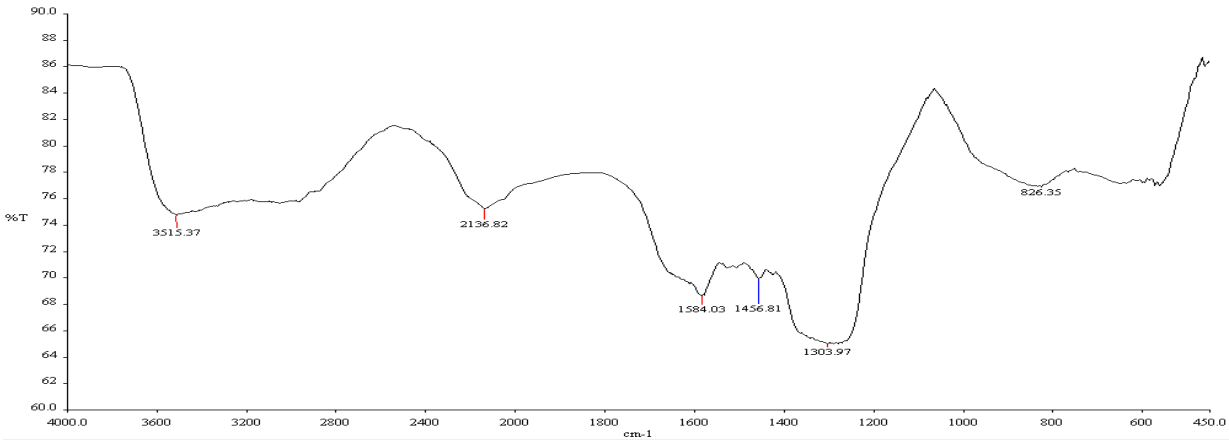
Şekil 4.3.4.1: 10,0 mM OPD'in 0,10 M H_2SO_4'deki çözeltisinde 1,0 V potansiyelde 60 dk sabit gerilim elektrolizi ile kaplı Pt disk elektrodun, metilen klorürdeki (——): 1,0 mg mL^{-1}; (——): 3,0 mg mL^{-1} ve (——): 5,0 mg mL^{-1} PVF çözeltisinde 5 dk bekletilip kurutularak tekrar kaplanan filmin; 0,10 M H_2SO_4'deki boş çözelti voltamogramları. v: 100 mV/s

Şekil 4.3.4.2-a'da elde edilen $POPD^+$/PVF filminin sürekli gerilim taraması ile farklı tarama hızlarında 0,10 M H_2SO_4'deki boş çözelti voltamogramı verilmiştir. Şekilden görüldüğü üzere gerilim tarama hızı arttıkça OPD'e katodik ve PVF'e ait hem katodik hem de anodik pik akım şiddetlerinde artış gözlenmiştir. Prosesin difüzyon kontrollü olarak mı yoksa elektrod yüzeyine adsorpsiyon kontrolü olarak mı gerçekleştirildiğini görmek adına $POPD^+$/PVF'e ait pik akım şiddetlerine karşılık hem tarama hızı grafiği hem de tarama hızının karekökü grafiği çizilmiştir (Şekil 4.3.4.2-b,c). Şekilde gerilim tarama hızı artışı ile pik akım şiddetlerinde doğrusal bir artış görülmüştür. Bu doğrusal bağıntı, redoks prosesinin Pt elektrot üzerine adsorpsiyonu ile kontrollü olduğunu göstermektedir.



Şekil 4.3.4.2: (a): 10,0 mM OPD'in 0,10 M H_2SO_4'deki çözeltisinde 1,0 V potansiyelde 60 dk sabit gerilim elektrolizi ile kaplı Pt disk elektrodun, metilen klorürdeki 3,0 mg mL^{-1} PVF çözeltisinde 5 dk bekletilip kurutularak tekrar kaplanan filmin; 0,10 M H_2SO_4'deki (——): 10 mV/s; (——): 25 mV/s; (——): 50 mV/s; (——): 100 mV/s; (——): 250 mV/s; (——): 500 mV/s tarama hızlarında boş çözelti voltamogramları; $POPD^+$/PVF kompozitine ait indirgenme ve yükseltgenme pik akımlarına gerilim tarama hızının etkisini gösteren (b): Hızın Karekökü-Akım Grafiği (c): Hız-Akım Grafiği.

Şekil 4.3.4.3'de ITO elektrod üzerinde elde edilen $POPD^+$/PVF filminin IR spektrumu verilmiştir.



Şekil 4.3.4.3: 10,0 mM OPD'in 0,10 M H_2SO_4 çözeltisinde 1,0 V'da (60 dk) sabit gerilim elektrolizi ile kaplanan ITO elektrodun; metilen klorürdeki 3,0 mg mL^{-1} PVF çözeltisinde (5 dk) daldırma kurutma ile tekrar kaplanarak elde edilen filmin IR spektrumu.

ITO elektrot üzerinde $POPD^+$/PVF filminin morfolojik yapısının incelenmesi için taramalı elektron mikrokopisi (SEM) yöntemi kullanılmıştır. 10,0 mM OPD'in 0,10 M H_2SO_4 çözeltisinde 1,0 V'da (60 dk) sabit gerilim elektrolizi ile kaplanan ITO elektrodun; metilen klorürdeki 3,0 mg mL^{-1} PVF çözeltisinde (5 dk) daldırma kurutma ile tekrar kaplanarak elde edilen filmin farklı ölçeklerde (10000, 50000 ve 100000) yüzey görüntüleri alınmıştır (Şekil 4.3.4.4).

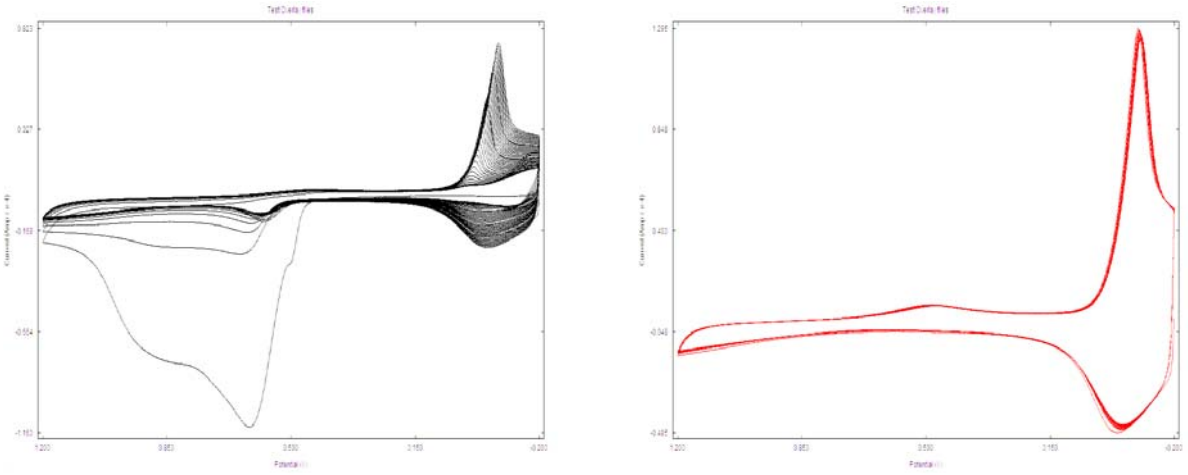


Şekil 4.3.4.4: 10,0 mM OPD'in 0,10 M H_2SO_4 çözeltisinde 1,0 V'da (60 dk) sabit gerilim elektrolizi ile kaplanan ITO elektrodun; metilen klorürdeki 3,0 mg mL^{-1} PVF çözeltisinde (5 dk) daldırma kurutma ile tekrar kaplanarak elde edilen filmin (a): 10000; (b): 50000; (c): 100000 kat büyütülerek alınan SEM görüntüleri.

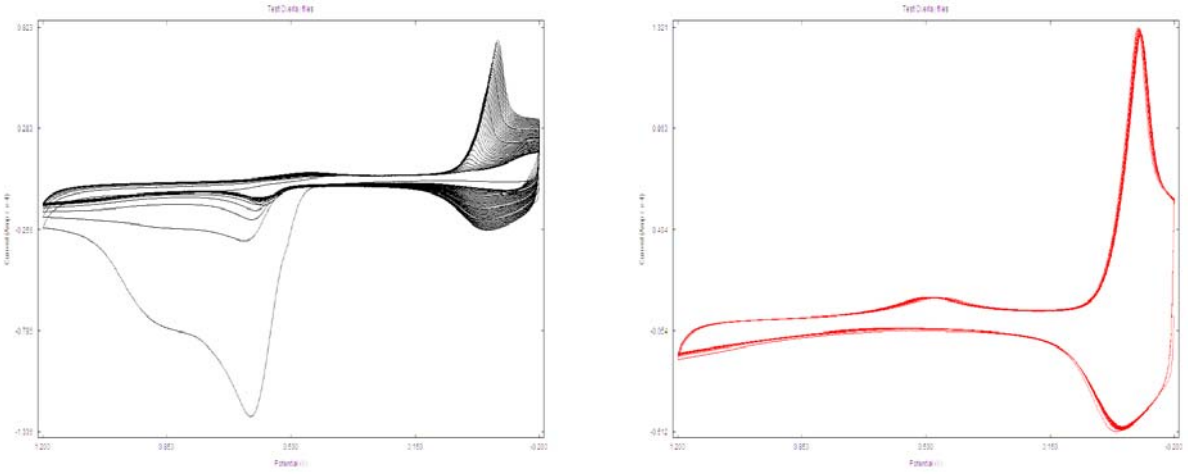
4.3.5. PVF^+/POPD Kompozitinin Elektrokimyasal Davranışı

Çalışmanın bu kısmında 0,10 M TBAP içeren metilen klorürdeki 1,0 mg mL^{-1} PVF çözeltisinde 0,7 V potansiyelde farklı sürelerde (1 dk, 5 dk, 10 dk ve 20 dk) sabit gerilim elektrolizi ile kaplı Pt elektrod, sülfirik asit ile yıkandıktan sonra 10,0 mM OPD'in 0,10 M H_2SO_4'deki çözeltisinde 50 mV/s gerilim tarama hızında 40 döngü ile sürekli gerilim taraması ile kaplanmış ve kaplı filmin dönüşümlü voltamogramları kaydedilmiştir. PVF^+/POPD kaplı Pt elektrod sülfirik asit ile yıkandıktan sonra 0,10 M H_2SO_4'de dönüşümlü voltametrik davranışı incelenmiş ve çok döngülü boş çözelti voltamogramları kaydedilmiştir (Şekil 4.3,5.1). Kaplı elektrodların dönüşümlü voltamogramları ve boş çözelti voltamogramları incelendiğinde PVF'e ait ne katodik pik ne de anodik pik görülmemektedir. Sadece OPD'e ait indirgenme piki gözlenmiştir. PVF'in farklı elektroliz süreleri ile tekrarlanan PVF^+/POPD

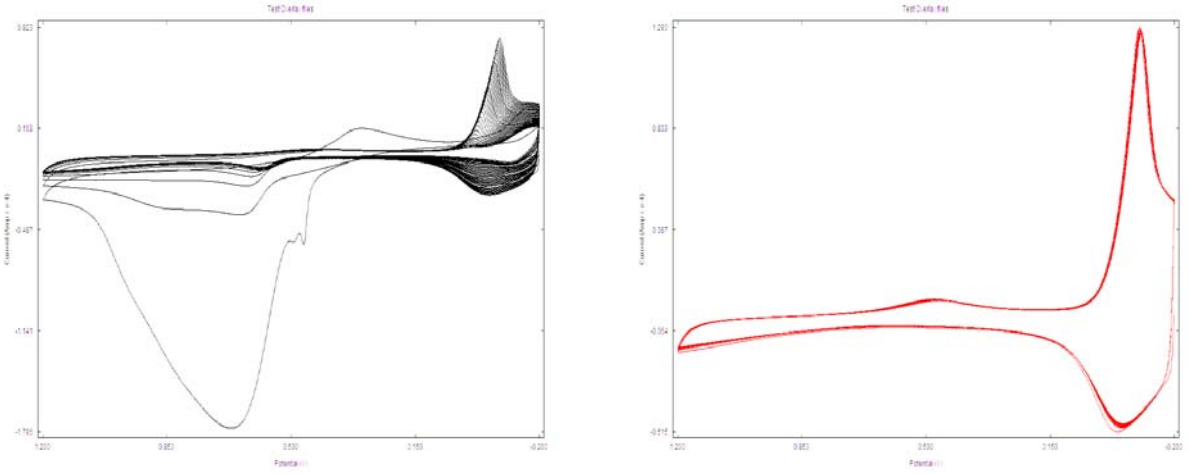
filmlerinin tek döngü boş çözelti voltamogramları karşılaştırıldığında (şekil 4.3.5.1-e) en yüksek katodik pik akım şiddetinin 5 dk'lık süre çalışmasında elde edildiği görülmüştür. Ayrıca tüm kaplamalar sonrası çalışma elektrodu monomer çözeltisinden çıkarılıp ultra saf su ile yıkandığında elektrodların yüzeyinde bakır renkte bir film gözlenmiştir.



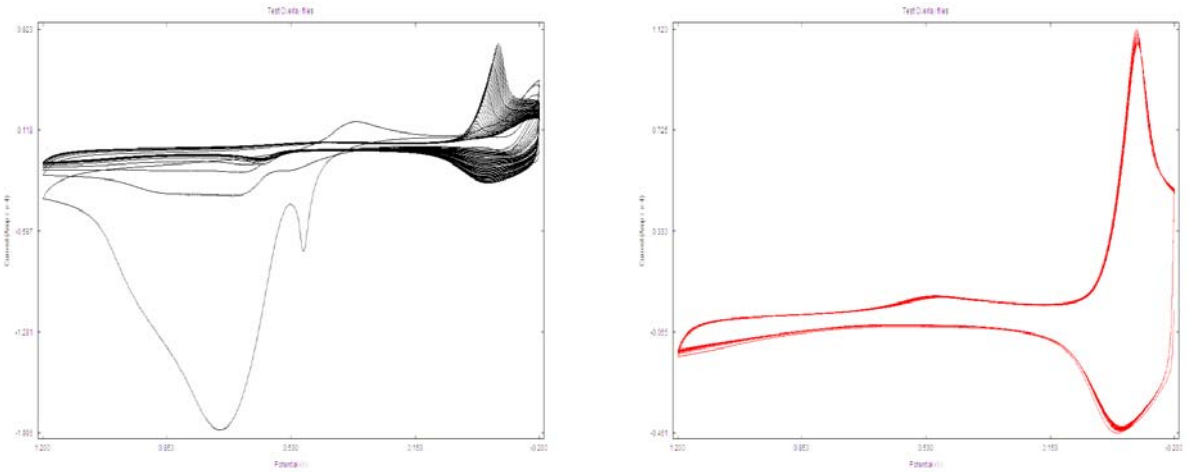
(a)



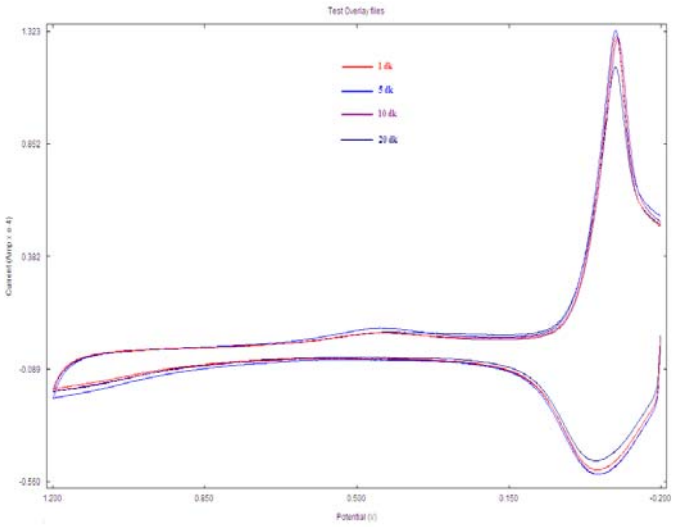
(b)



(c)



(d)

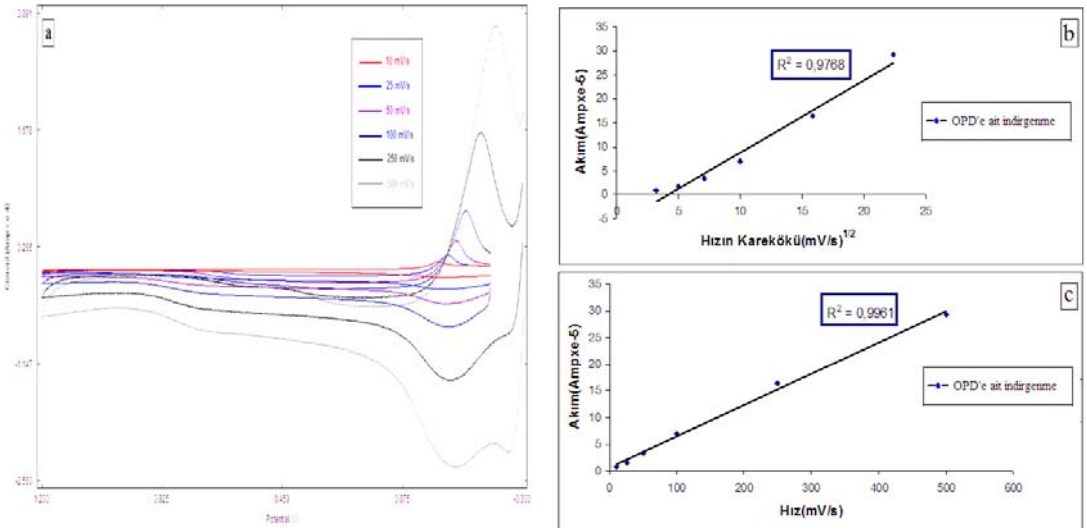


(e)

Şekil 4.3.5.1: 0,10 M TBAP içeren metilen klorürdeki 1,0 mg mL^{-1} PVF çözeltisinde 0,70 V potansiyelde (a): 1 dk; (b): 5 dk; (c): 10 dk; (d): 20 dk sabit gerilim elektrolizi ile kaplı Pt elektrodun, 10,0 mM OPD'in 0,10 M H_2SO_4'deki çözeltisinde 50 mV/s gerilim tarama hızında 40 döngü ile sürekli gerilim taraması ile kaplanan filmin dönüşümlü voltamogramları ve her bir kaplı elektrodun 0,10 M H_2SO_4'dedi çok döngülü boş çözelti voltamogramları; (e): Elde edilen PVF^+/POPD kaplı elektrodun 0,10 M H_2SO_4'deki boş çözelti voltamogramları. v: 100 mV/s

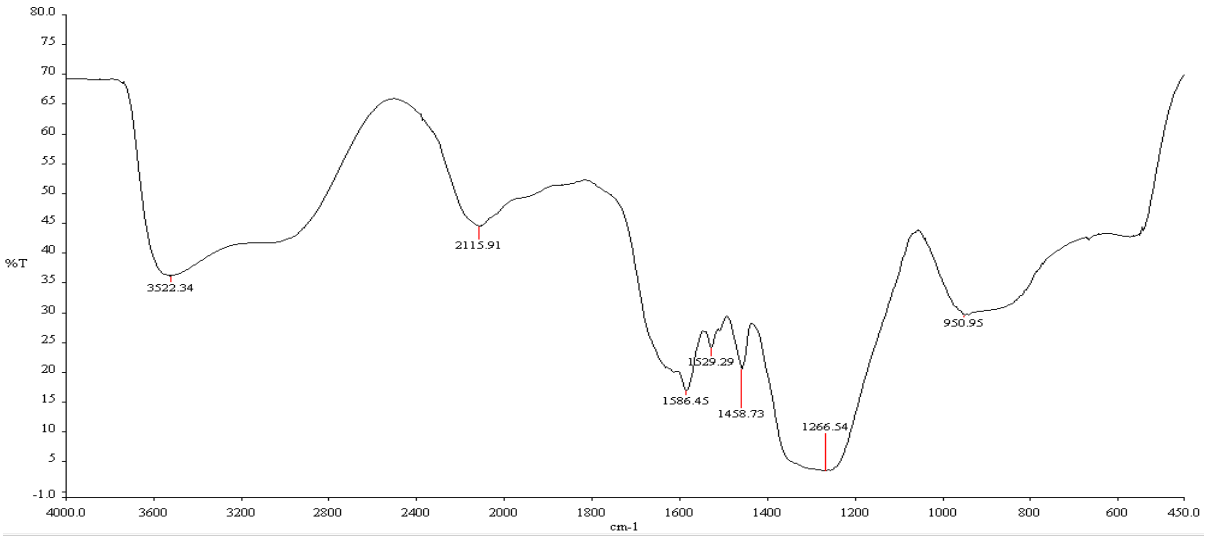
Şekil 4.3.5.2-a'da elde edilen PVF^+/POPD filminin sürekli gerilim taraması ile farklı tarama hızlarında 0,10 M H_2SO_4'deki boş çözelti voltamogramı verilmiştir. Şekilden görüldüğü üzere gerilim tarama hızı arttıkça OPD'e ait katodik pik akım şiddetinde artış gözlenmiştir. Prosesin difüzyon kontrollü olarak mı yoksa elektrod yüzeyine adsorpsiyon

kontrolü olarak mı gerçekleştirildiğini görmek adına $POPD^{+}$/PVF'e ait pik akım şiddetine karşılık hem tarama hızı grafiği hem de tarama hızının karekökü grafiği çizilmiştir (Şekil 4.3.5.2-b,c). Şekilde gerilim tarama hızı artışı ile pik akım şiddetlerinde doğrusal bir artış görülmüştür. Bu doğrusal bağıntı, redoks prosesinin Pt elektrot üzerine adsorpsiyonu ile kontrollü olduğunu göstermektedir.



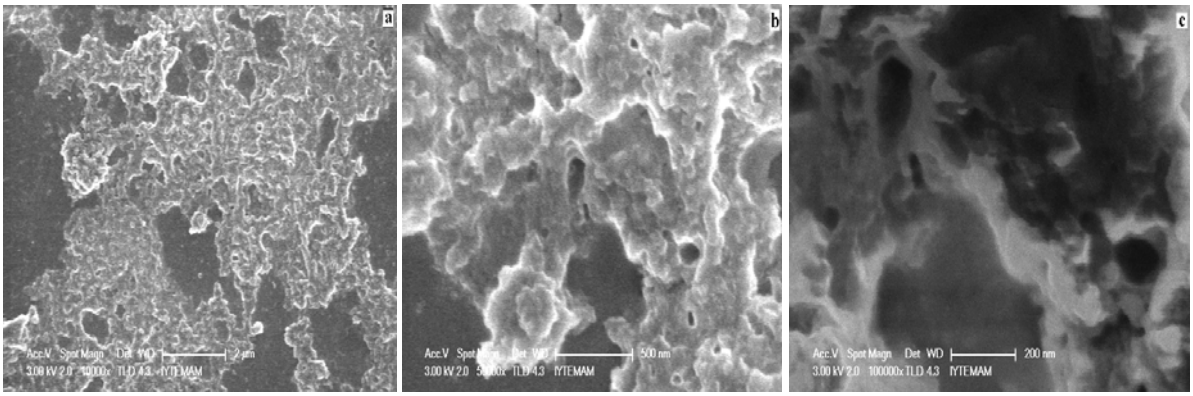
Şekil 4.3.5.2: (a): 0,10 M TBAP/ 1,0 mg mL^{-1} PVF içeren metilen klorür çözeltisinde +0,70 V'da (5 dk) sabit gerilm elektrolizi ile kaplanan Pt elektrodun, 10,0 mM OPD'in 0,10 M H_2SO_4 çözeltisinde 50 mV/s tarama hızıyla 40 döngü sürekli gerilim taraması ile tekrar kaplanarak elde edilen filmin; 0,10 M H_2SO_4'deki (—): 10 mV/s; (—): 25 mV/s; (—): 50 mV/s; (—): 100 mV/s; (—): 250 mV/s; (—): 500 mV/s tarama hızlarında boş çözelti voltamogramları; PVF^{+}/POPD kompozitine ait indirgenme ve yükseltgenme pik akımlarına gerilim tarama hızının etkisini gösteren (b): Hızın Karekökü-Akım Grafiği (c): Hız-Akım Grafiği.

Şekil 4.3.5.3'de ITO elektrotta elde edilen PVF^{+}/POPD filminin IR spektrumu verilmiştir.



Şekil 4.3.5.3: 0,10 M TBAP/ 1,0 mg mL^{-1} PVF içeren metilen klorür çözeltisinde +0,70 V'da (5 dk) sabit gerilim elektrolizi ile kaplanan ITO elektrodun; 10,0 mM OPD'in 0,10 M H_2SO_4 çözeltisinde 50 mV/s tarama hızıyla 40 döngü sürekli gerilim taraması ile tekrar kaplanarak elde edilen filmin IR spektrumu.

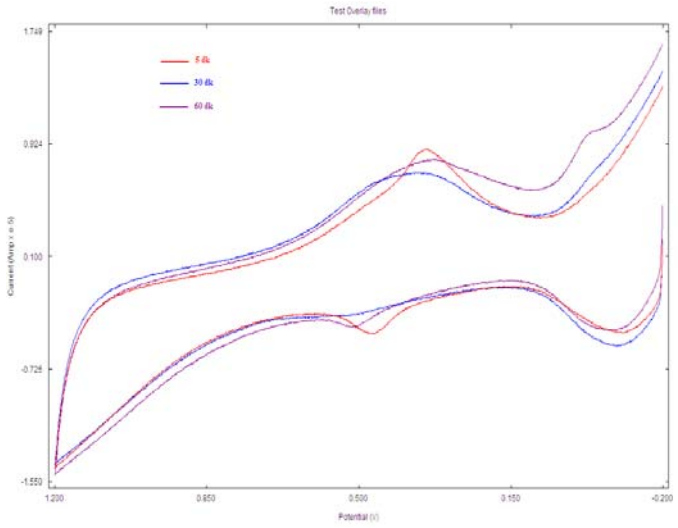
ITO elektrot üzerinde PVF^+/POPD filminin morfolojik yapısının incelenmesi için taramalı elektron mikrokopisi (SEM) yöntemi kullanılmıştır. 0,10 M TBAP/ 1,0 mg mL^{-1} PVF içeren metilen klorür çözeltisinde +0,70 V'da (5 dk) sabit gerilim elektrolizi ile kaplanan ITO elektrodun; 10,0 mM OPD'in 0,10 M H_2SO_4 çözeltisinde 50 mV/s tarama hızıyla 40 döngü sürekli gerilim taraması ile tekrar kaplanarak elde edilen filmin farklı ölçeklerde (10000, 50000 ve 100000) yüzey görüntüleri alınmıştır (Şekil 4.3.5.4).



Şekil 4.3.5.4: 0,10 M TBAP/ 1,0 mg mL^{-1} PVF içeren metilen klorür çözeltisinde +0,70 V'da (5 dk) sabit gerilm elektrolizi ile kaplanan ITO elektrodun; 10,0 mM OPD'in 0,10 M H_2SO_4 çözeltisinde 50 mV/s tarama hızıyla 40 döngü sürekli gerilim taraması ile tekrar kaplanarak elde edilen filmin (a): 10000; (b): 50000; (c): 100000 kat büyütülerek alınan SEM görüntüleri.

4.3.6. $PVF^{+}/POPD^{+}$ Kompozitinin Elektrokimyasal Davranışı

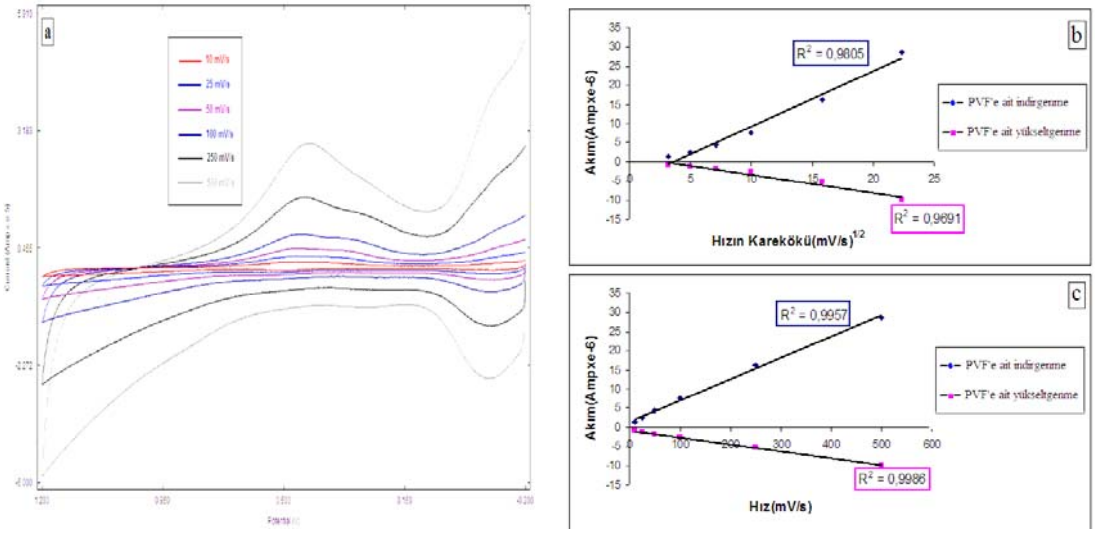
Çalışmanın bir diğer kısmında 0,10 M TBAP içeren metilen klorürdeki 1,0 mg mL^{-1} PVF çözeltisinde 0,70 V potansiyelde (30 dk) sabit gerilim elektrolizi ile kaplı Pt elektrot, sülfirik asit ile yıkandıktan sonra 10,0 mM OPD'in 0,10 M H_2SO_4'deki çözeltisinde 1,0 V'da farklı sürelerde (5 dk, 30 dk ve 60 dk) sabit gerilim elektrolizi ile kaplanmış ve $PVF^{+}/POPD^{+}$ kaplı elektrod sülfürik asit ile tekrar yıkandıktan sonra 0,10 M H_2SO_4'de dönüşümlü voltametrik davranışı incelenmiş ve boş çözelti voltamogramları kaydedilmiştir (Şekil 4.3.6.1). Kaplı elektrodların boş çözelti voltamogramları incelendiğinde OPD'e ve PVF'e ait indirgenme pikleri gözlenmiştir. Bu durum hem OPD'in hem de PVF'in özelliklerini taşıyan elektroaktif bir filmin oluştuğunun bir göstergesidir. $PVF^{+}/POPD^{+}$ filmlerinin boş çözelti voltamogramları kıyaslandığında uygulanan elektroliz süresi arttıkça OPD'e ait katodik pik akım şiddetinin arttığı görülmüştür. Bu sebeple en ideal elektroliz süresinin 60 dk olduğu kararlaştırılmıştır.



Şekil 4.3.6.1: 0,10 M TBAP içeren metilen klorürdeki 1,0 mg mL^{-1} PVF çözeltisinde 0,70 V potansiyelde (30 dk) sabit gerilim elektrolizi ile kaplı Pt elektrodun, 10,0 mM OPD'in 0,10 M H_2SO_4'deki çözeltisinde 1,0 V'da (—): 5 dk; (—): 30 dk ve (—): 60 dk sabit gerilim elektrolizi ile kaplanan filmin; 0,10 M H_2SO_4'deki boş çözelti voltamogramları. v: 100 mV/s

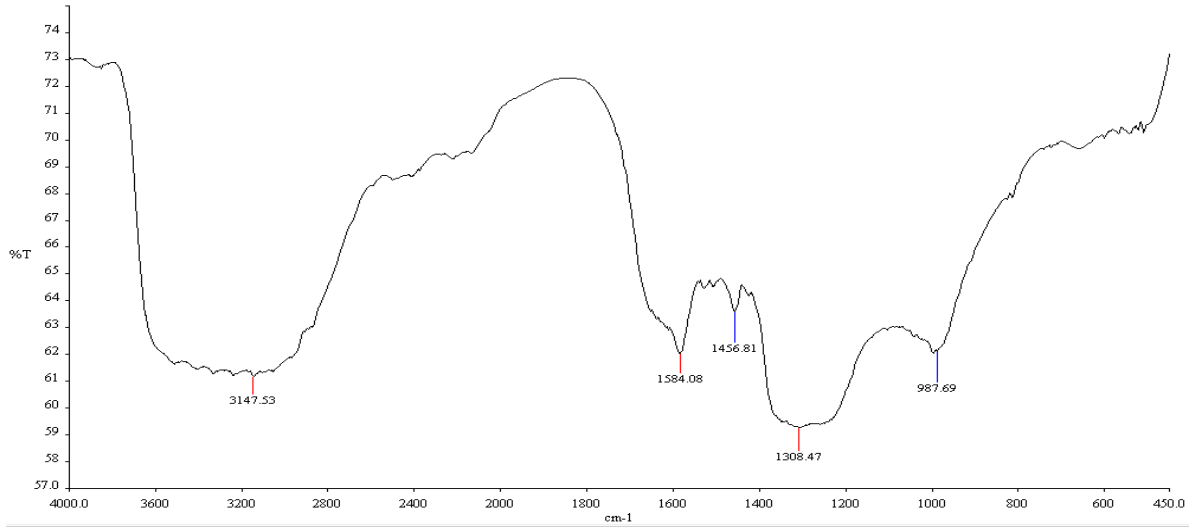
Şekil 4.3.6.2-a'da elde edilen $PVF^{+}/POPD^{+}$ filminin sürekli gerilim taraması ile farklı tarama hızlarında 0,10 M H_2SO_4'deki boş çözelti voltamogramı verilmiştir. Şekilden görüldüğü üzere gerilim tarama hızı arttıkça OPD'e ve PVF'e ait katodik pik akım

şiddetlerinde artış gözlenmiştir. Elde edilen filmin yüzeye adsorpsiyonu ile mi yoksa difüzyon kontollü mü olduğu hakkında bilgi edinmek için $PVF^{+}/POPD^{+}$ 'e ait pik akım şiddetine karşılık hem tarama hızı grafiği hem de tarama hızının karekökü grafiği çizilmiştir (Şekil 4.3.6.2-b,c). Şekilde gerilim tarama hızı artışı ile pik akım şiddetlerinde doğrusal bir artış görülmüştür. Bu doğrusal bağıntı, redoks prosesinin Pt elektrot üzerine adsorpsiyonu ile kontrollü olduğunu göstermektedir.



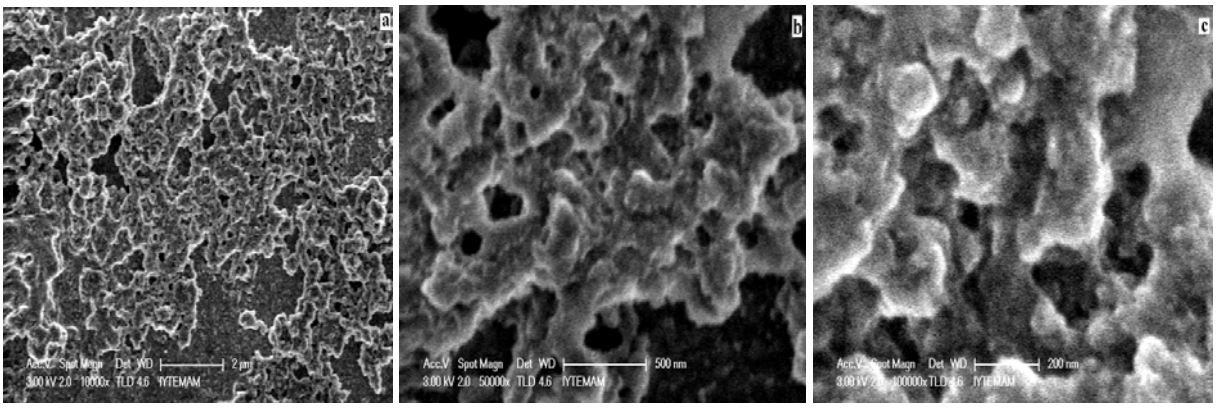
Şekil 4.3.6.2: (a): 0,10 M TBAP/ 1,0 mg mL^{-1} PVF içeren metilen klorür çözeltisinde +0,70 V'da (30 dk) sabit gerilim elektrolizi ile kaplanan Pt elektrodun, 10,0 mM OPD'in 0,10 M H_2SO_4 çözeltisinde 1.0 V'da (60 dk) sabit gerilim elektrolizi ile tekrar kaplanarak elde edilen filmin; 0,10 M H_2SO_4'deki (——): 10 mV/s; (——): 25 mV/s; (——): 50 mV/s; (——): 100 mV/s; (——): 250 mV/s; (——): 500 mV/s tarama hızlarında boş çözelti voltamogramları; $PVF^{+}/POPD^{+}$ kompozitine ait indirgenme ve yükseltgenme pik akımlarına gerilim tarama hızının etkisini gösteren (b): Hızın Karekökü-Akım Grafiği (c): Hız-Akım Grafiği.

Şekil 4.3.6.3'de ITO elektrotta elde edilen $PVF^{+}/POPD^{+}$ filminin IR spektrumu verilmiştir.



Şekil 4.3.6.3: 0,10 M TBAP/ 1,0 mg mL^{-1} PVF içeren metilen klorür çözeltisinde +0,70 V'da (30 dk) sabit gerilm elektrolizi ile kaplanan ITO elektrodun; 10,0 mM OPD'in 0,10 M H_2SO_4 çözeltisinde 1.0 V'da (60 dk) sabit gerilim elektrolizi ile tekrar kaplanarak elde edilen filmin IR spektrumu.

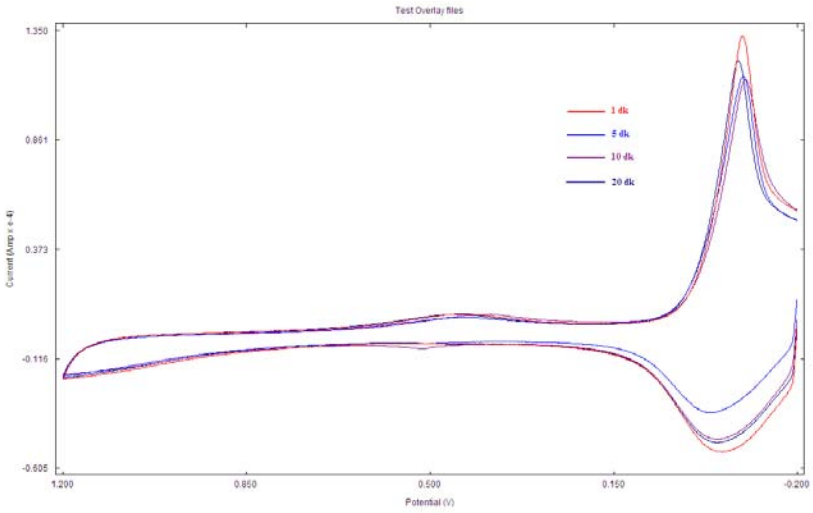
ITO elektrot üzerinde $PVF^+/POPD^+$ filminin morfolojik yapısının incelenmesi için taramalı elektron mikrokopisi (SEM) yöntemi kullanılmıştır. 0,10 M TBAP/ 1,0 mg mL^{-1} PVF içeren metilen klorür çözeltisinde +0,70 V'da (30 dk) sabit gerilm elektrolizi ile kaplanan ITO elektrodun; 10,0 mM OPD'in 0,10 M H_2SO_4 çözeltisinde 1.0 V'da (60 dk) sabit gerilim elektrolizi ile tekrar kaplanarak elde edilen filmin farklı ölçeklerde (10000, 50000 ve 100000) yüzey görüntüleri alınmıştır (Şekil 4.3.6.4).



Şekil 4.3.6.4: 0,10 M TBAP/ 1,0 mg mL^{-1} PVF içeren metilen klorür çözeltisinde +0,70 V'da (30 dk) sabit gerilm elektrolizi ile kaplanan ITO elektrodun; 10,0 mM OPD'in 0,10 M H_2SO_4 çözeltisinde 1.0 V'da (60 dk) sabit gerilim elektrolizi ile tekrar kaplanarak elde edilen filmin (a): 10000; (b): 50000; (c): 100000 kat büyütülerek alınan SEM görüntüleri.

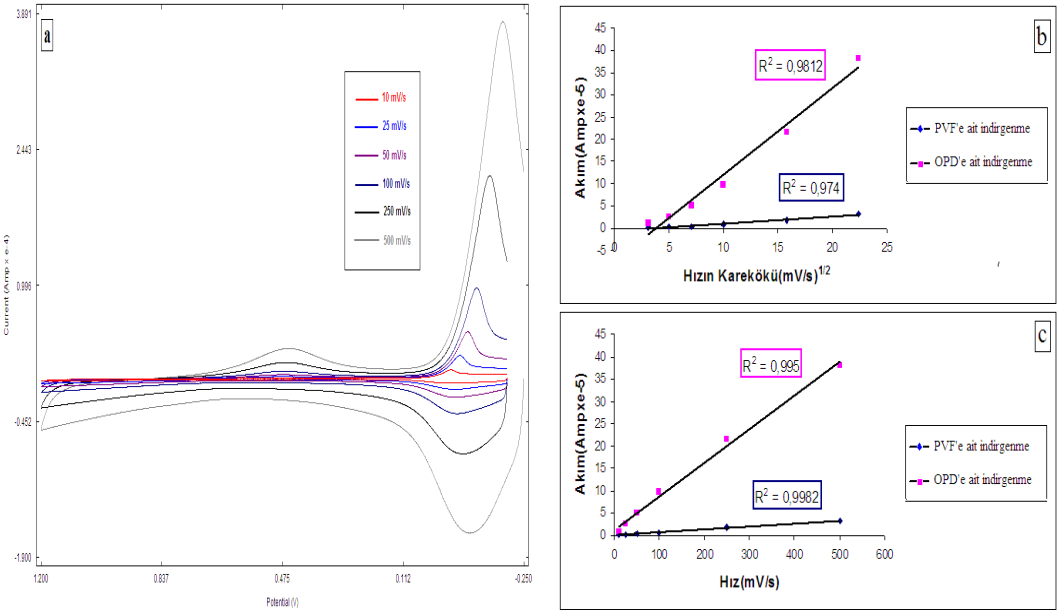
4.3.7. POPD/PVF^+ Kompozitinin Elektrokimyasal Davranışı

Çalışmanın bu aşamasında 10,0 mM OPD'in 0,!0 M H_2SO_4'deki çözeltisinde 50 mV/s gerilim tarama hızında 40 döngü ile sürekli gerilim taraması ile kaplanan Pt disk elektrod; metilen klorürde yıkandıktan sonra 0,10 M TBAP içeren metilen klorürdeki 1,0 mg mL^{-1} PVF çözeltisinde 0,7 V potansiyelde farklı sürelerde (1 dk, 5 dk, 10 dk ve 20 dk) sabit gerilim elektrolizi ile kaplanmıştır. POPD/PVF^+ kaplı elektrod sülfirik asit ile yıkandıktan sonra 0,10 M H_2SO_4'de dönüşümlü voltametrik davranışı incelenmiş ve boş çözelti voltamogramları kaydedilmiştir (Şekil 4.3.7.1). Elde edilen kaplı elektrodların boş çözelti voltamogramları incelendiğinde OPD'e ve PVF'e ait indirgenme pikleri gözlenmiştir. PVF'e ait katodik pik geriliminin yaklaşık 0,43 V civarında olduğu ve yine bu değerin PVF'in anodik elektroliz süresi değişimi ile değişmediği görülmüştür. Ayrıca sadece 10 dk'lık elektroliz süresi uygulandığında PVF'e ait yükseltgenme piki gözlenmiş ve anodik pik potansiyelinin yaklaşık 0,5 V civarında olduğu gözlenmiştir. OPD'in indirgenmesine ait katodik pik potansiyeli ise yaklaşık -0,10 V civarında olup ve bu değer PVF'in anodik elektroliz süresi değişimi ile değişmemektedir. Ancak katodik pik akım şiddetinin elektroliz süresi arttıkça önce azaldığı; sonra tekrar arttığı ve OPD'e ait en yüksek katodik pik akım şiddetinin PVF'in 1 dk'lık anodik elektroliz süresi ile elde edildiği görülmüştür.



Şekil 4.3.7.1: 10,0 mM OPD'in 0,10 M H_2SO_4'deki çözeltisinde 50 mV/s gerilim tarama hızında 40 döngü ile sürekli gerilim taraması ile kaplanan Pt disk elektrodun, 0,10 M TBAP içeren metilen klorürdeki 1,0 mg/ml PVF çözeltisinde 0,7 V potansiyelde (—): 1 dk; (—): 5 dk; (—): 10 dk ve (—): 20 dk sabit gerilim elektrolizi ile kaplanan filmin; 0,10 M H_2SO_4'deki boş çözelti voltamogramları. v: 100 mV/s

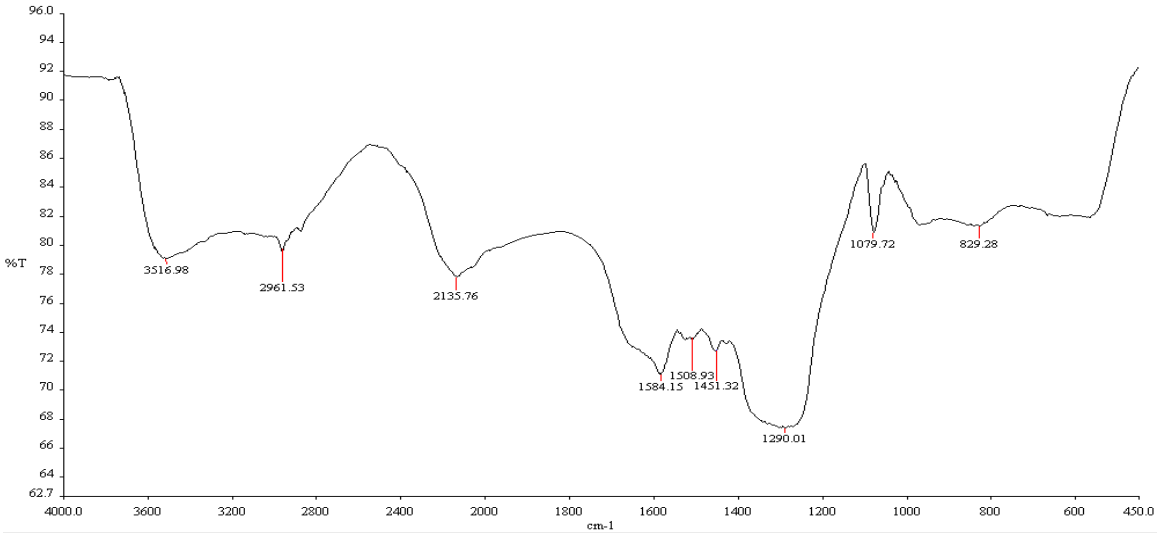
Şekil 4.3.7.2-a'da elde edilen POPD/PVF^+ filminin sürekli gerilim taraması ile farklı tarama hızlarında 0,10 M H_2SO_4'deki boş çözelti voltamogramı verilmiştir. Şekilden görüldüğü üzere gerilim tarama hızı arttıkça OPD'e ve PVF'e ait katodik pik akım şiddetlerinde artış gözlenmiştir. Prosesin difüzyon kontrollümü yahut adsorpsiyon kontrollümü olduğunu görmek adına POPD/PVF^+'e ait pik akım şiddetlerine karşılık hem tarama hızı grafiği hem de tarama hızının karekökü grafiği çizilmiştir (Şekil 4.3.7.2-b,c). Şekilde gerilim tarama hızı artışı ile pik akım şiddetlerinde doğrusal bir artış görülmüştür. Bu doğrusal bağıntı, redoks prosesinin Pt elektrot üzerine adsorpsiyonu ile kontrollü olduğunu göstermektedir.



Şekil 4.3.7.2: (a): 10,0 mM OPD'in 0,10 M H_2SO_4'deki çözeltisinde 50 mV/s gerilim tarama hızında 40 döngü ile sürekli gerilim taraması ile kaplanan Pt disk elektrodun, 0,10 M TBAP/ 1,0 mg mL^{-1} PVF içeren metilen klorür çözeltisinde +0,70 V'da (1 dk) sabit gerilm elektrolizi ile tekrar kaplanarak elde edilen filmin; 0,10 M H_2SO_4'deki (——): 10 mV/s; (——): 25 mV/s; (——): 50 mV/s; (——): 100 mV/s; (——): 250 mV/s; (——): 500 mV/s tarama hızlarında boş çözelti voltamogramları; POPD/PVF^+ kompozitine ait indirgenme ve yükseltgenme pik akımlarına gerilim tarama hızının etkisini gösteren (b): Hızın Karekökü-Akım Grafiği (c): Hız-Akım Grafiği.

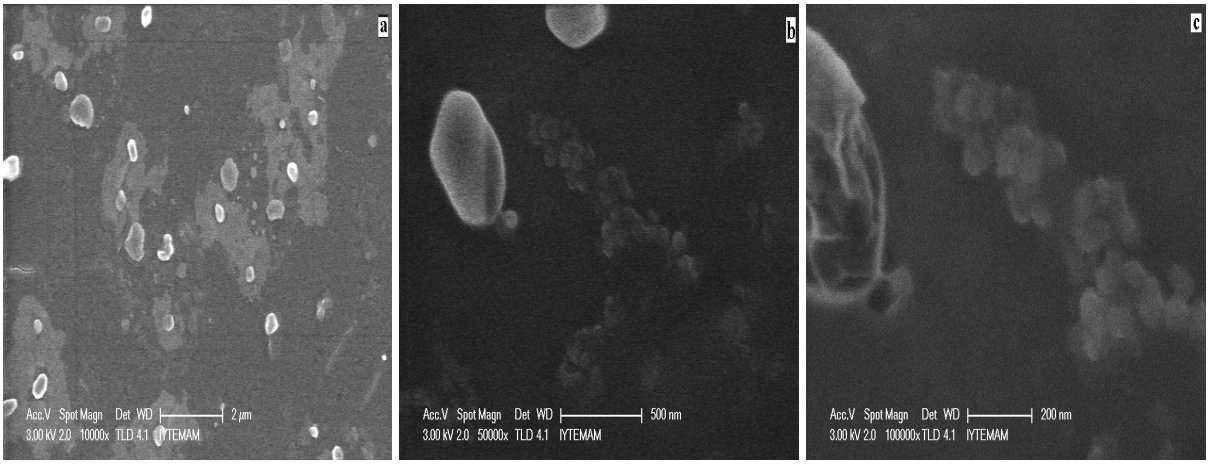
Şekil 4.3.7.3'de ITO elektrotta elde edilen POPD/PVF^+ filminin IR spektrumu verilmiştir. Spektrum incelendiğinde yüzeyde $PVF^+ClO_4^-$'ın biriktiği, perklorata ait bandın

1080 cm^{-1}'de, alifatik C-H bağlarına ait gerilme $bant^{+}$larının yaklaşık 2962 cm^{-1}'de çıkmasından anlaşılır. Şekil 4.3.7.4'de verilen SEM görüntüleri de $PVF^{+}ClO_4^{-}$'ın yüzeyde biriktiğini göstermektedir.



Şekil 4.3.7.3: 10,0 mM OPD'in 0,10 M H_2SO_4 çözeltisinde 50 mV/s tarama hızıyla 40 döngü sürekli gerilim taraması ile kaplanan ITO elektrodun; 0,10 M TBAP/ 1,0 mg mL^{-1} PVF içeren metilen klorür çözeltisinde +0,70 V'da (1 dk) sabit gerilm elektrolizi ile tekrar kaplanarak elde edilen filmin IR spektrumu.

ITO elektrot üzerinde $POPD/PVF^{+}$ filminin morfolojik yapısının incelenmesi için taramalı elektron mikrokopisi (SEM) yöntemi kullanılmıştır. 10,0 mM OPD'in 0,10 M H_2SO_4 çözeltisinde 50 mV/s tarama hızıyla 40 döngü sürekli gerilim taraması ile kaplanan ITO elektrodun; 0,10 M TBAP/ 1,0 mg mL^{-1} PVF içeren metilen klorür çözeltisinde +0,70 V'da (1 dk) sabit gerilm elektrolizi ile tekrar kaplanarak elde edilen filmin farklı ölçeklerde (10000, 50000 ve 100000) yüzey görüntüleri alınmıştır (Şekil 4.3.7.4).

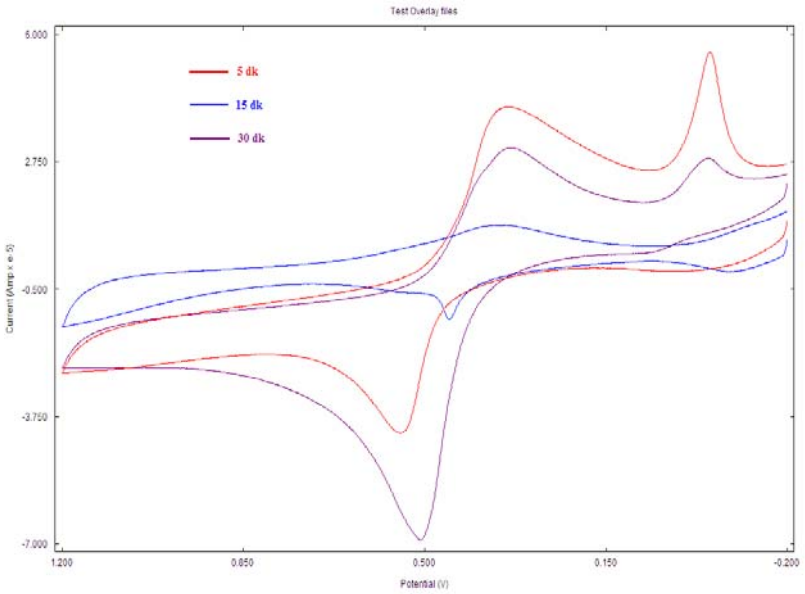


Şekil 4.3.7.4: 10,0 mM OPD'in 0,10 M H_2SO_4 çözeltisinde 50 mV/s tarama hızıyla 40 döngü sürekli gerilim taraması ile kaplanan ITO elektrodun; 0,10 M TBAP/ 1,0 mg mL^{-1} PVF içeren metilen klorür çözeltisinde +0,70 V'da (1 dk) sabit gerilm elektrolizi ile tekrar kaplanarak elde edilen filmin (a): 10000; (b): 50000; (c): 100000 kat büyütülerek alınan SEM görüntüleri.

4.3.8. $POPD^+/PVF^+$ Kompozitinin Elektrokimyasal Davranışı

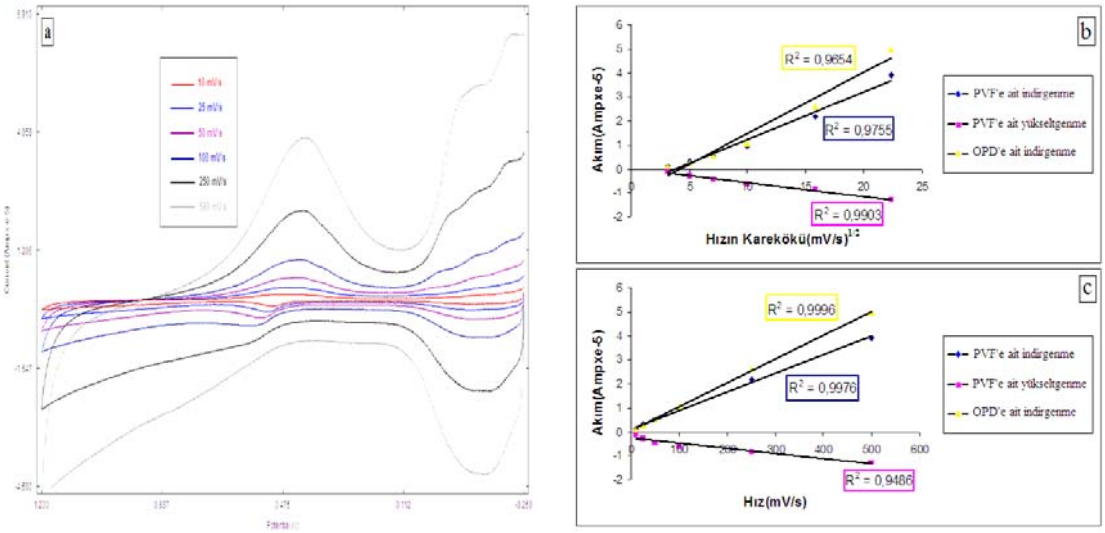
Çalışmanın bir diğer aşamasında 10,0 mM OPD'in 0,10 M H_2SO_4'deki çözeltisinde 1,0 V potansiyelde 60 dk sabit gerilim elektrolizi ile Pt elektrod kaplanmış ve kaplı elektrod metilen klorürde yıkandıktan sonra 0,10 M TBAP içeren metilen klorürdeki 1,0 mg mL^{-1} PVF çözeltisinde 0,70 V potansiyelde farklı sürelerde (5 dk, 15 dk ve 30 dk) sabit gerilim elektrolizi ile kaplanmıştır. $POPD^+/PVF^+$ kaplı elektrod, sülfirik asit ile yıkandıktan sonra 0,10 M H_2SO_4'de dönüşümlü voltametrik davranışı incelenmiş ve boş çözelti voltamogramları kaydedilmiştir. (Şekil 4.3.8.1) Kaplı elektrodların boş çözelti voltamogramı incelendiğinde OPD'e ait indirgenme piki ve PVF'e ait hem indirgenme hem de yükseltgenme piki gözlenmektedir. Bu durum bize hem PVF'in hem de OPD'in özelliklerini taşıyan elektroaktif bir film elde edildiğini göstermektedir. OPD'e ait katodik pik potansiyeli -0,05 V civarında ölçülmüş ve uygulanan anodik elektroliz süresi ile bu değerin değişmediği; katodik akım şiddetinin ise elektroliz süresi ile değiştiği gözlenmiştir. Şekilde OPD'e ait en yüksek katodik pik akım şiddeti 5 dk anodik elektroliz uygulandığında elde edilmiştir. PVF'e ait katodik pik potansiyeli ise yaklaşık 0,3 V civarında olduğu ve değişen elektroliz süresi ile bu değerin değişmediği gözlenmiştir. PVF'e ait en yüksek katodik pik akım şiddeti 5 dk anodik elektroliz ile elde edilmiştir. PVF'e ait anodik pik potansiyeli ise yaklaşık 0,5 V civarında olduğu ve

değişen elektroliz süresi ile bu değerin negatif bölgeye kaydığı ve en yüksek anodik pik akım şiddetinin 30 dk anodik elektroliz uygulandığında elde edildiği görülmüştür.



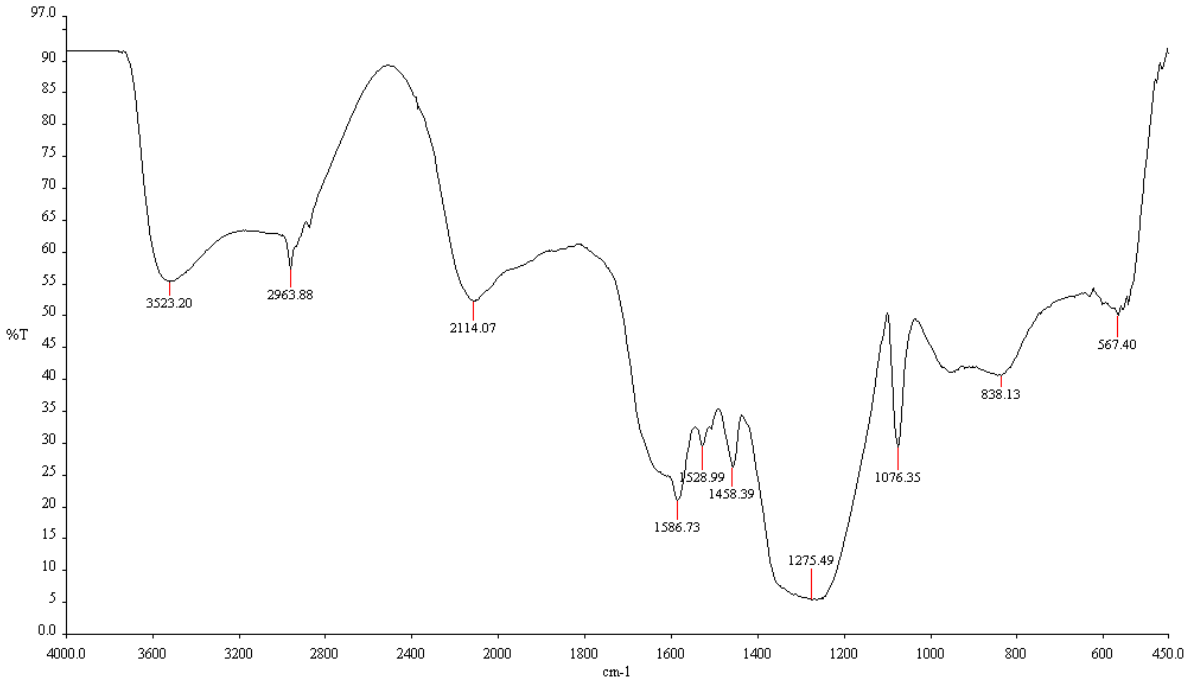
Şekil 4.3.8.1: 10,0 mM OPD'in 0,10 M H_2SO_4'deki çözeltisinde 1,0 V potansiyelde 60 dk sabit gerilim elektrolizi ile kaplı Pt elektrodun, 0,10 M TBAP içeren metilen klorürdeki 1,0 mg mL^{-1} PVF çözeltisinde 0,70 V potansiyelde (——): 5 dk; (——): 15 dk; (——): 30 dk sabit gerilim elektrolizi ile tekrar kaplanarak elde edilen filmin; 0,10 M H_2SO_4'deki boş çözelti voltamogramları. v: 100 mV/s

Şekil 4.3.8.2-a'da elde edilen $POPD^+/PVF^+$ filminin sürekli gerilim taraması ile farklı tarama hızlarında 0,10 M H_2SO_4'deki boş çözelti voltamogramı verilmiştir. Şekilden görüldüğü üzere gerilim tarama hızı arttıkça OPD'e ait katodik ve PVF'e ait hem katodik hem de anodik pik akım şiddetlerinde artış gözlenmiştir. Prosesin difüzyon kontrollü olup olmadığı hakkında bilgi edinmek için $POPD^+/PVF^+$'e ait pik akım şiddetlerine karşılık hem tarama hızı grafiği hem de tarama hızının karekökü grafiği çizilmiştir (Şekil 4.3.8.2-b,c). Şekilde gerilim tarama hızı artışı ile pik akım şiddetlerinde doğrusal bir artış görülmüştür. Bu doğrusal bağıntı, piklerin yüzey piki olduğunu yani redoks prosesinin Pt elektrot üzerine adsorpsiyonu ile kontrollü olduğunu göstermektedir.



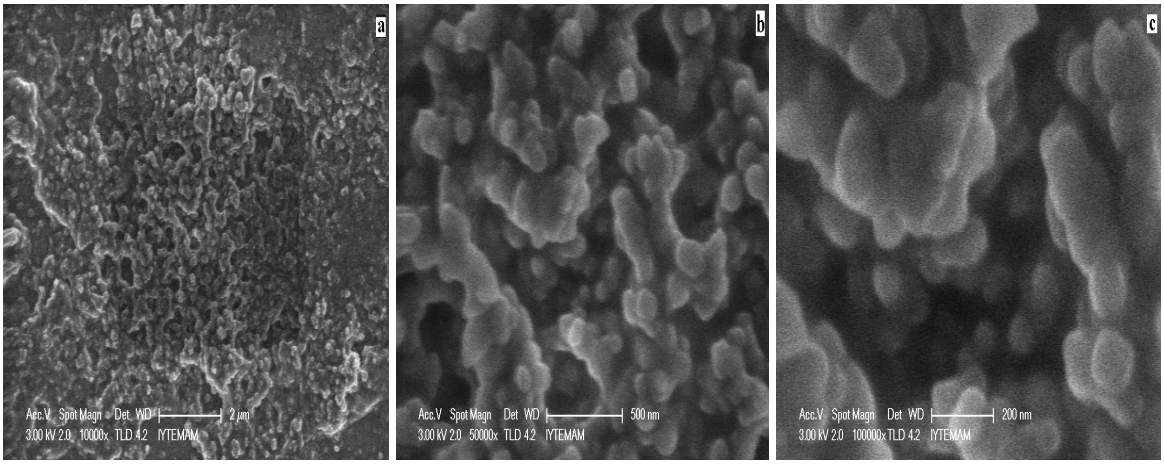
Şekil 4.3.8.2: (a): 10,0 mM OPD'in 0,10 M H_2SO_4'deki çözeltisinde 1,0 V potansiyelde 60 dk sabit gerilim elektrolizi ile kaplı Pt elektrodun, 0,10 M TBAP/ 1,0 mg mL^{-1} PVF içeren metilen klorür çözeltisinde +0,70 V'da (30 dk) sabit gerilm elektrolizi ile tekrar kaplanarak elde edilen filmin; 0,10 M H_2SO_4'deki (——): 10 mV/s; (——): 25 mV/s; (——): 50 mV/s; (——): 100 mV/s; (——): 250 mV/s; (——): 500 mV/s tarama hızlarında boş çözelti voltamogramları; $POPD^+/PVF^+$ kompozitine ait indirgenme ve yükseltgenme pik akımlarına gerilim tarama hızının etkisini gösteren (b): Hızın Karekökü-Akım Grafiği (c): Hız-Akım Grafiği.

Şekil 4.3.8.3'de ITO elektrotta elde edilen $POPD^+/PVF^+$ filminin IR spektrumu verilmiştir. Spektrum incelendiğinde yüzeyde $PVF^+ClO_4^-$'ın biriktiği, perklorata ait bandın 1077 cm^{-1}'de, alifatik C-H bağlarına ait gerilme bant$^+$larının yaklaşık 2964 cm^{-1}'de çıkmasından anlaşılır.



Şekil 4.3.8.3: 10,0 mM OPD'in 0,10 M H_2SO_4 çözeltisinde 1.0 V'da (60 dk) sabit gerilim elektrolizi ile kaplanan ITO elektrodun; 0,10 M TBAP/ 1,0 mg mL^{-1} PVF içeren metilen klorür çözeltisinde +0,70 V'da (30 dk) sabit gerilm elektrolizi ile tekrar kaplanarak elde edilen filmin IR spektrumu.

ITO elektrot üzerinde $POPD^{+}/PVF^{+}$ filminin morfolojik yapısının incelenmesi için taramalı elektron mikrokopisi (SEM) yöntemi kullanılmıştır. 10,0 mM OPD'in 0,10 M H_2SO_4 çözeltisinde 1.0 V'da (60 dk) sabit gerilim elektrolizi ile kaplanan ITO elektrodun; 0,10 M TBAP/ 1,0 mg mL^{-1} PVF içeren metilen klorür çözeltisinde +0,70 V'da (30 dk) sabit gerilim elektrolizi ile tekrar kaplanarak elde edilen filmin farklı ölçeklerde (10000, 50000 ve 100000) yüzey görüntüleri alınmıştır (Şekil 4.3.8.4). Şekilde verilen SEM görüntüleri de $PVF^{+}ClO_4^{-}$'ın yüzeyde biriktiğini göstermektedir.



Şekil 4.3.8.4: 10,0 mM OPD'in 0,10 M H_2SO_4 çözeltisinde 1.0 V'da (60 dk) sabit gerilim elektrolizi ile kaplanan ITO elektrodun; 0,10 M TBAP/ 1,0 mg mL^{-1} PVF içeren metilen klorür çözeltisinde +0,70 V'da (30 dk) sabit gerilm elektrolizi ile tekrar kaplanarak elde edilen filmin (a): 10000; (b): 50000; (c): 100000 kat büyütülerek alınan SEM görüntüleri.

4.4. 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.

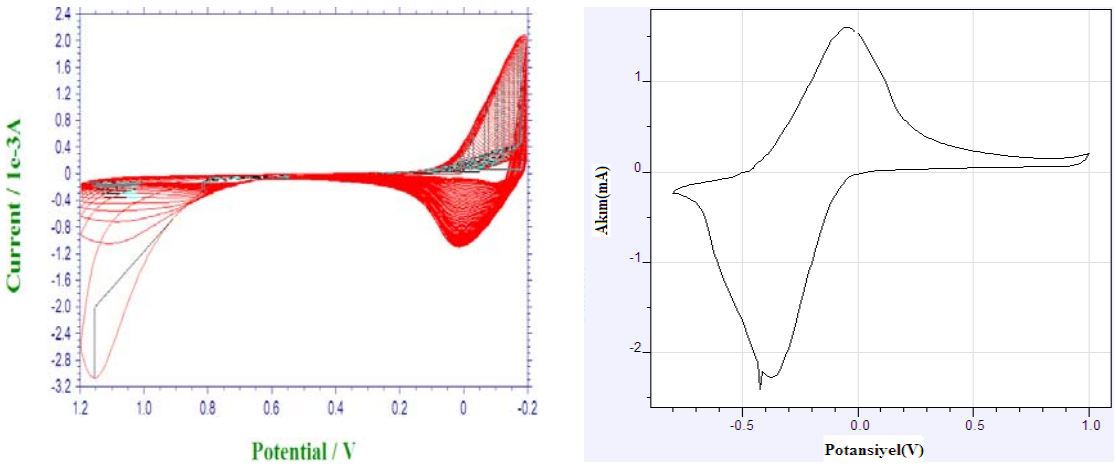
4.4.1 Homopolimerlerin Spektroelektrokimyasal Çalışmaları

Bu çalışmada sırası ile POPD, $POPD^+$ ve PVF homopolimerlerinin spektroelektrokimyasal davranışı incelenmiştir. ITO elektrod üzerinde oluşturulan homopolimerlerin farklı redoks hallerine karşılık gelen farklı gerilimler uygulanarak

absorpsiyon spektrumlarındaki değişimler incelenmiş ve UV-görünür bölge absorpsiyon spektrumları kaydedilmiştir. Ayrıca elde edilen homopolimerlerin akım zaman ölçümleri ve bu ölçüm ile eş zamanlı olarak geçirgenlik ölçümleri gerçekleştirilmiştir. .

4.4.1.1. POPD'in Spektroelektrokimyasal Çalışmaları

Çalışmanın bu kısmında 10,0 mM OPD'in 0,10 M H_2SO_4 çözeltisinde -0,20 V ile +1,20 V gerilim tarama aralığında 80 döngü ile 50mV/s tarama hızında ITO elektrotta çok döngülü dönüşümlü voltamogramı ve kaplı filmin 0,10 M H_2SO_4'deki boş çözelti voltamogramı kaydedilmiştir (Şekil 4.4.1.1.1). POPD kaplı elektrodun boş çözelti voltamogramı incelendiğinde POPD'e ait indirgenme pikinin yaklaşık -0,4 V'a kaydığı gözlenmiştir. ITO'daki aşırı hidrojen geriliminin POPD'e ait katodik pikin daha negatife kaymasına neden olduğu düşünülmektedir.

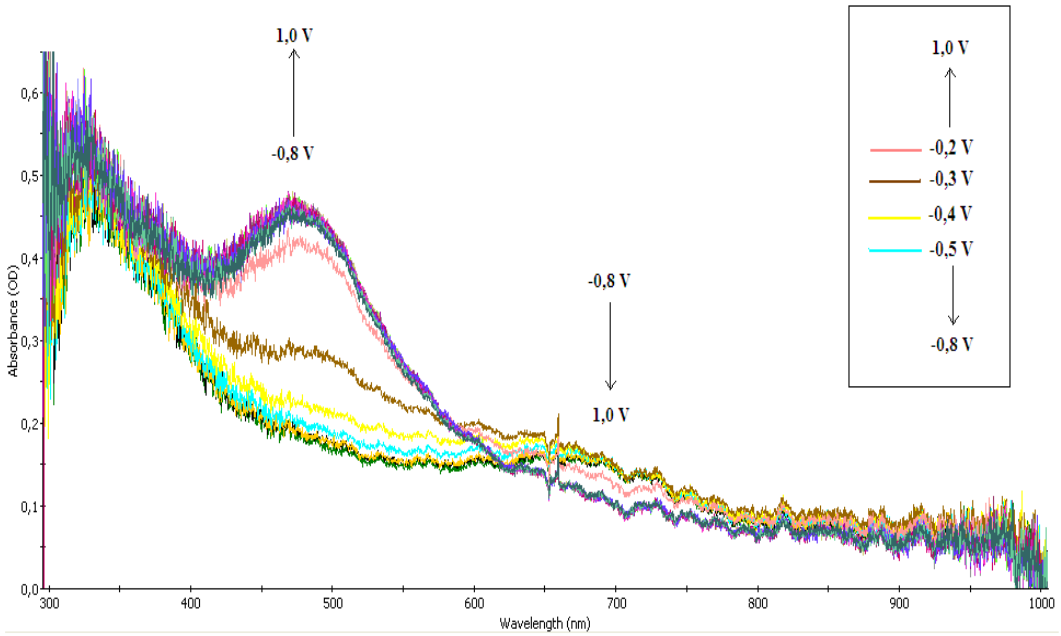


(a) (b)

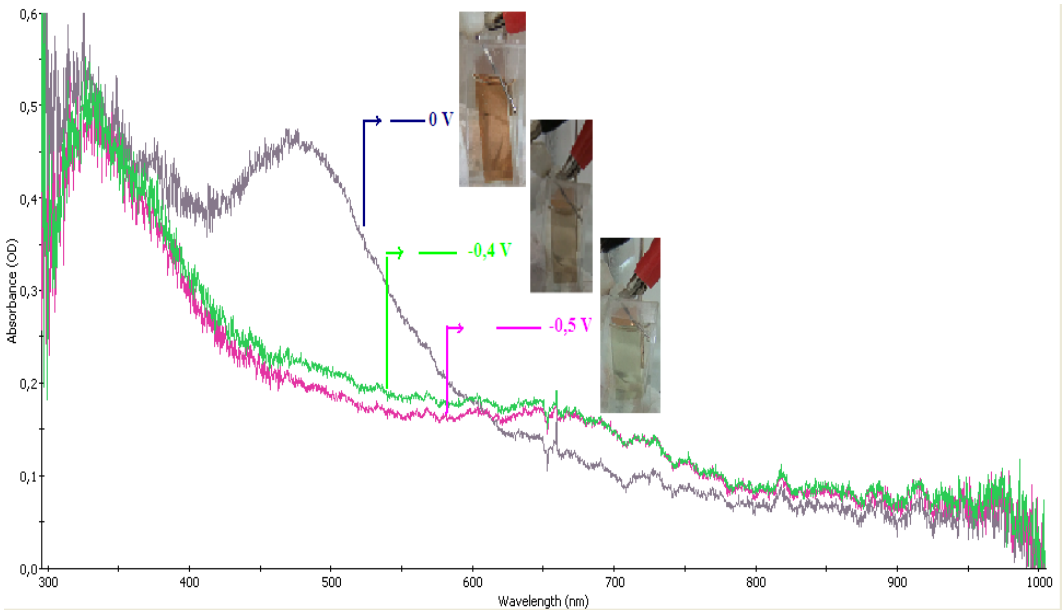
Şekil 4.4.1.1.1: (a): 10,0 mM OPD'in 0,10 M H_2SO_4 çözeltisinde -0,20 V ile +1,20 V gerilim tarama aralığında ITO elektrotta çok döngülü dönüşümlü voltamogramı. döngü sayısı: 80, v: 50mV/s; (b): POPD kaplı elektrodun 0,10 M H_2SO_4 çözeltisindeki boş çözelti voltamogramı. v: 100 mV/s

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 (POPD) 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, 0,7 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, -0,1 V ve daha büyük gerilim değerlerinin uygulanması ile elde edilen spektrumların da hemen hemen çakıştıkları gözlenmiştir (Şekil 4.4.1.1.2).



Şekil 4.4.1.1.2: 10,0 mM OPD'in 0,10 M H_2SO_4 çözeltisinde -0,20 V ile +1,20 V gerilim tarama aralığında ITO elektrotta 80 döngü ile elde edilen filme -0,8 V'dan başlayarak 0,1 V ara ile 1,0 V'a kadar gerilim değerlerinin uygulanmasıyla elde edilen UV- görünür bölge absorpsiyon spektrumu.



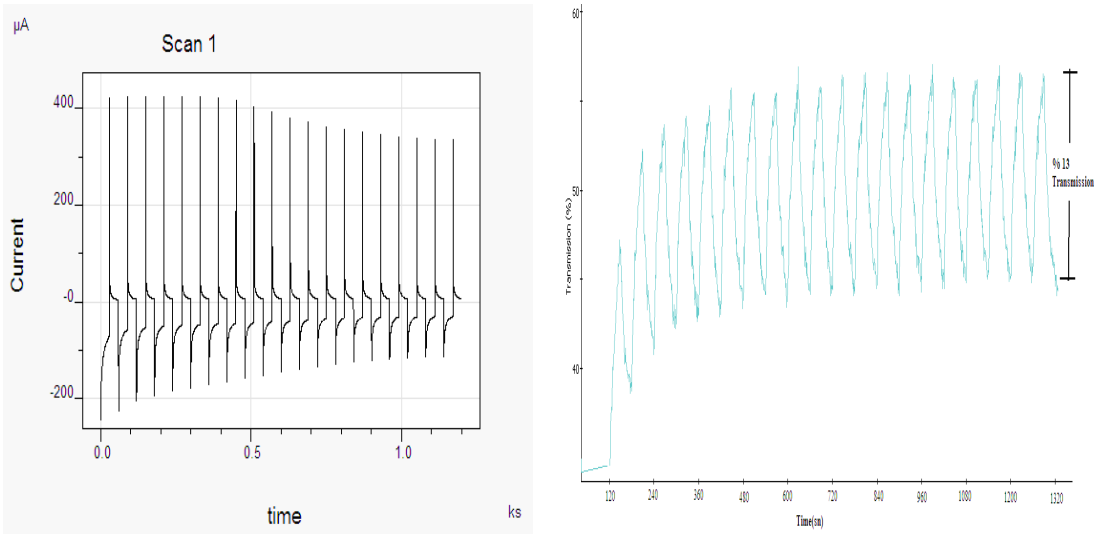
Şekil 4.4.1.1.3: POPD'in farklı gerilimlerde gözlenen renkleri.

Rengi sayısal olarak tespit edebilen kolorimetre analizleri, elektrokromik uygulamalar için değerli bir metod 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 4.4.1.1.1). Şekil 4.4.1.1.3'de POPD'in farklı tarama gerilimlerinde gözlenen renkleri verilmiştir. POPD'in tamamen indirgenmiş haldeki rengi açık yeşil renktir (L=-2354603 , a= 507544 ve b= 3268768). -0,4 V'da polimerin rengi griye (L= -2224736, a= 529998 ve b= 307268) dönmektedir. POPD'in tamamen yükseltgenmiş haldeki rengi ise bakır rengidir (L= -926973, a= 1618379 ve b= -1011599).

Çizelge 4.4.1.1.1: POPD'in elektrokromik özellikleri

		
(0 V) **Bakır renk** **L= -2354603** **a= 507544** **b= 3268768**	**(-0,4 V)** **Gri renk** **L= -2224736** **a= 529998** **b= 307268**	**(-0,5 V)** **Açık Yeşil renk** **L= -926973** **a= 1618379** **b= -1011599**

Tekrarlanan döngüler boyunca film kararlılığını gözlemlemek ve iki renkli hal arasındaki değişimi gerçekleştirmek için gerekli süre; çift potansiyel basamaklı kronoabsorptimetri ile ölçülmektedir. Maksimum zıtlık dalga boyunda % geçirgenliği (T) ölçmek için UV-VIS spektrofotometre kullanılmıştır. Optik zıtlık (ΔT) polimerin yükseltgenmiş ve indirgenmiş hallerinin % geçirgenliklerinin farkı olarak ($T_{yük}$-T_{ind}) izlenmiştir. Şekil 4.4.1.1.4 POPD filminin akım zaman ölçümlerinin sonuçlarını ve bu ölçüm ile eş zamanlı olarak yapılan geçirgenlik ölçümlerinin sonuçlarını göstermektedir.



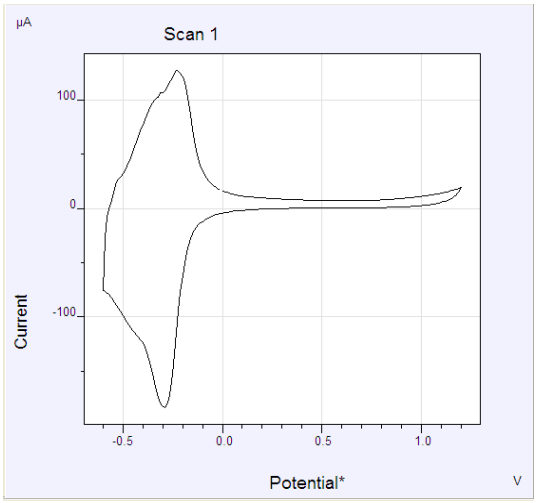
(a) (b)

Şekil 4.4.1.1.4: 0 V ile -0,6 V potansiyel aralığında eş zamanlı olarak yapılan POPD'in, (a): 30 sn sürede akım-zaman ölçümü ve (b): 480 nm dalga boyunda % geçirgenlik değişimi.

Şekilde 0 V ile -0,6 V potansiyel aralığında 480 nm'de (maksimum zıtlık dalga boyu) geçirgenlik değişimi verilmiştir. Optik zıtlık POPD polimeri için %13 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 3-4 saniyede ve açık yeşil renkten tekrar bakır renge yaklaşık 8-9 saniye de dönmektedir.

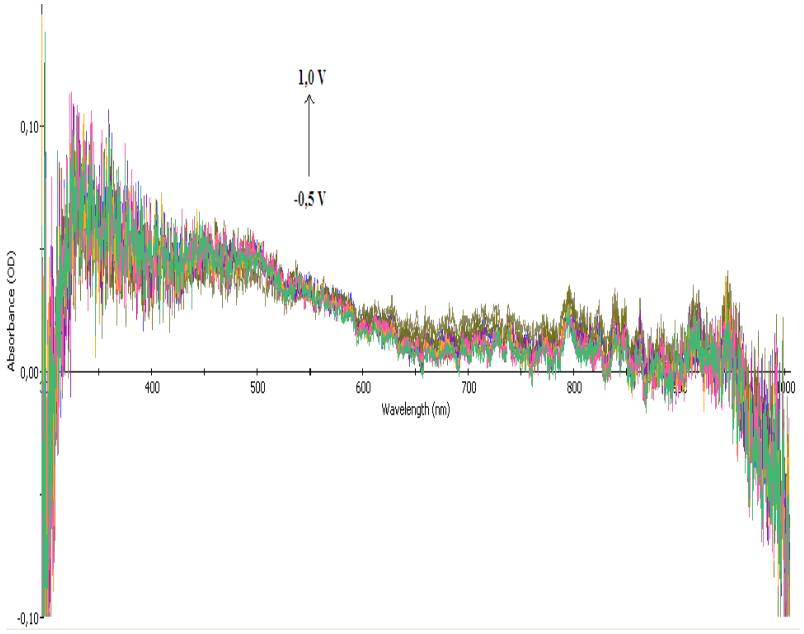
4.4.1.2. $POPD^{+}$'in Spektroelektrokimyasal Çalışmaları

Çalışmanın bu kısmında 10,0 mM OPD'in 0,10 M H_2SO_4 çözeltisinde -0,1 V'da (60dk) sabit gerilim elektrolizi ile ITO elektrotta elektropolimerizasyonu gerçekleştirimiş ve kaplı filmin 0,10 M H_2SO_4'deki boş çözelti voltamogramı kaydedilmiştir (Şekil 4.4.1.2.1). $POPD^{+}$ kaplı elektrodun boş çözelti voltamogramı incelendiğinde $POPD^{+}$'e ait indirgenme piki potansiyelinin yaklaşık -0,3 V'a kaydığı gözlenmiştir. ITO elektrottaki aşırı hidrojen geriliminin $POPD^{+}$'e ait katodik pikin daha negatife kaymasına neden olduğu düşünülmektedir.



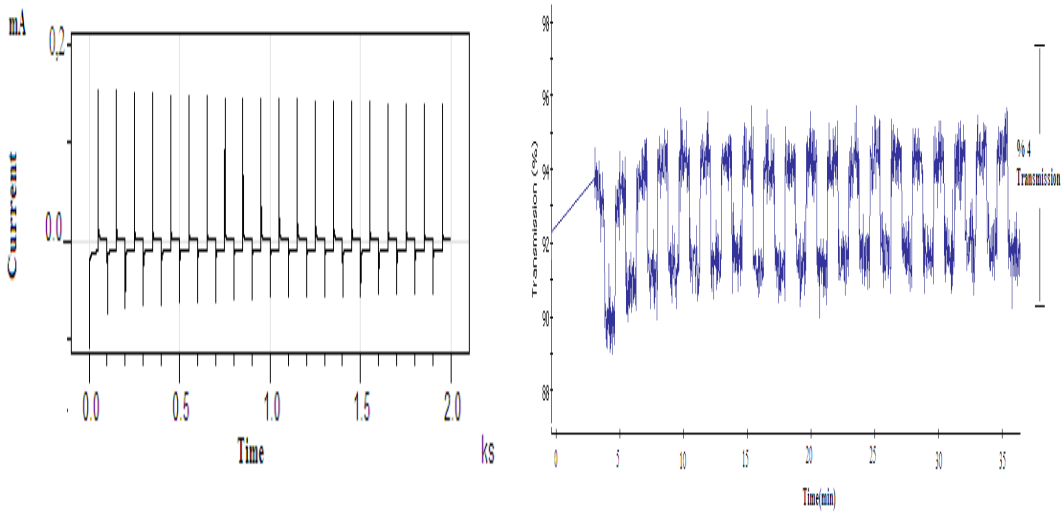
Şekil 4.4.1.2.1: 10,0 mM OPD'in 0,10 M H_2SO_4 çözeltisinde 1,0 V'da (60dk) ITO elektrotta gerilim kontrolü elektroliz ile elde edilen filmin 0,10 M H_2SO_4 çözeltisindeki boş çözelti voltamogramı. v: 100 mV/s

Gerilim kontrollü elektroliz ile elde edilen 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 $POPD^+$ ile kaplanmış ITO elektroda -0,5 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 -0,5 V'dan -0,4 V'a kadar gerilim değerlerinin uygulanması ile elde edilen spektrumlarda absorpsiyon şiddetinin azaldığı görülmüştür. -0,3 V ve daha büyük gerilim değerlerinin uygulanması ile elde edilen spektrumların ise çakıştıkları ve 480 nm dalga boyunda -0,5 V ile -0,4 V arasında absorpsiyon şiddetine sahip oldukları gözlenmiştir (Şekil 4.4.1.2.2).



Şekil 4.4.1.2.2: 10,0 mM OPD'in 0,10 M H_2SO_4 çözeltisinde 1,0 V'da (60dk) ITO elektrotta gerilim kontrolü elektroliz ile elde edilen filme -0,5 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 4.4.1.2.3 $POPD^+$ filminin akım zaman ölçümlerinin sonuçlarını ve bu ölçüm ile eş zamanlı olarak yapılan geçirgenlik ölçümlerinin sonuçlarını göstermektedir.



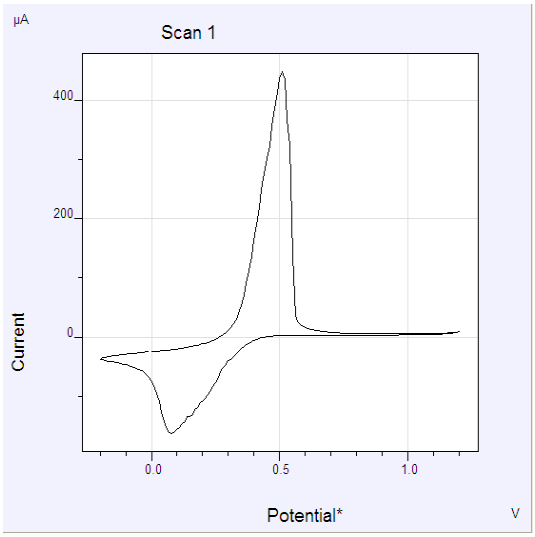
(a) (b)

Şekil 4.4.1.2.3: $POPD^+$'in 0 V ile -0,6 V potansiyel aralığında (a): 480 nm dalga boyunda % transmitans değişimi (b): 50 sn süre ile akım-zaman grafiği.

Şekilde 0 V ile -0,6 V potansiyel aralığında 480 nm'de (maksimum zıtlık dalga boyu) geçirgenlik değişimi verilmiştir. Optik zıtlık $POPD^+$ polimeri için %4 olarak bulunmuştur. Akım-zaman eğrileri elde edilen polimerin uygulanan gerilime ne kadar zamanda cevap verdiğini gösterirler. 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.

4.4.1.3. PVF'in Spektroelektrokimyasal Çalışmaları

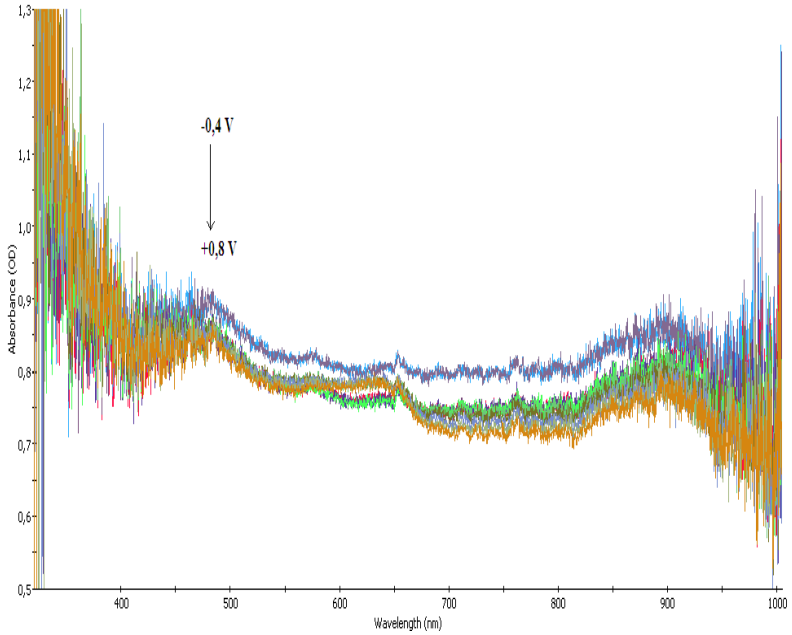
Çalışmanın bu aşamasında ITO elektrod 3 mg mL^{-1} PVF'in metilen klorür çözeltisinde 5 dk sürede daldırma kurutma ile kaplanmış ve kaplı elektrodun 0,10 M H_2SO_4 çözeltisindeki boş çözelti voltamogramı kaydedilmiştir. (Şekil 4.4.1.3.1) PVF kaplı elektrodun boş çözelti voltamogramı incelendiğinde PVF'e ait yükseltgenme pik potansiyelinin 0,5 V ve indirgenme pik potansiyelinin ise yaklaşık 0,1 V olduğu gözlenmiştir.



Şekil 4.4.1.3.1: 3 mg mL^{-1} PVF'in metilen klorür çözeltisinde 5 dk sürede ITO elektrotta daldırma kurutma ile elde edilen filmin 0,10 M H_2SO_4 çözeltisindeki boş çözelti voltamogramı. v: 100 mV/s

Daldırma kurutma yöntemi ile elde edilen polimerin voltaj değişimlerinin etkisi ile optik özelliklerindeki değişimleri izlemek amacıyla spektroelektrokimyasal çalışmalar yapılmıştır. Bu amaçla polimer film ile kaplanmış ITO elektroda spektroelektrokimyasal hücrede farklı

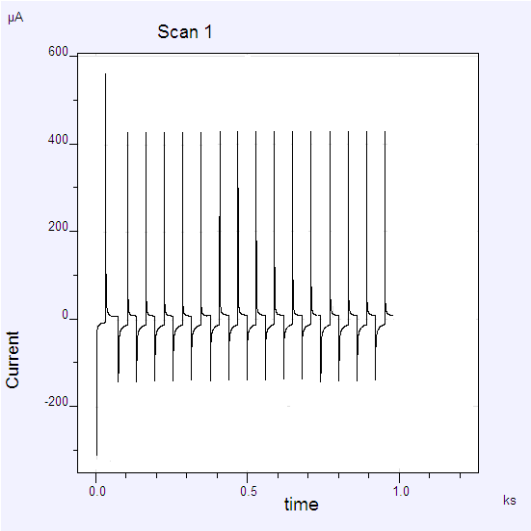
gerilim değerleri uygulanarak filmin UV-görünür bölge absorpsiyon spektrumları kaydedilmiştir. Bu çalışma sırasında PVF ile kaplanmış ITO elektroda -0,4 V'dan başlayarak 0,1 V ara ile 0,8 V'a kadar artan gerilim değerleri uygulanmıştır. Hazırlanan filmlerin UV-görünür bölge absorpsiyon spektrumları incelendiğinde (Şekil 4.4.1.3.2) 480 nm dalga boyunda elektroda -0,4 V ve -0,3 V gerilim değerlerinin uygulanması ile elde edilen spektrumların çakıştıkları; -0,3 V'dan -0,2 V'a kadar gerilim değerleri uygulanmasıyla elde edilen absorpsiyon bant şiddetinin azaldığı ve -0,2 V ve daha büyük gerilim değerleri uygulanması ile elde edilen spektrumların da aynı olduğu görülmüştür. 640 nm dalga boyunda yine -0,4 V ve -0,3 V gerilim değerlerinin uygulanması ile elde edilen spektrumların çakıştıkları; -0,3 V'dan -0,2 V'a kadar gerilim değerleri uygulanmasıyla elde edilen absorpsiyon bant şiddetinin azaldığı ve -0,2 V'dan 0,3 V'a kadar gerilim değerleri uygulanması ile elde edilen spektrumların da aynı olduğu görülmüştür. 0,3 V'dan 0,4 V'a kadar gerilim değerleri uygulanmasıyla elde edilen absorpsiyon bant şiddetinin arttığı ve 0,4 V'dan 0,8 V'a kadar gerilim değerleri uygulanması ile elde edilen spektrumların da aynı olduğu gözlenmiştir.



Şekil 4.4.1.3.2: 3 mg mL^{-1} PVF'in metilen klorür çözeltisinde 5 dk sürede ITO elektrotta daldırma kurutma ile elde edilen filme -0,4 V'dan başlayarak 0,1 V ara ile 0,8 V'a kadar artan gerilim değerleri uygulanmasıyla elde edilen UV- görünür bölge absorpsiyon spektrumu.

Akım-zaman eğrileri elde edilen polimerin uygulanan gerilime ne kadar zamanda cevap verdiğini gösterirler. Böylece filmin bir renkten diğer bir renge ne kadar zaman içerisinde

geçeceği anlaşılabilmektedir. Şekil 4.4.1.3.3 PVF filminin akım zaman ölçümlerinin sonuçlarını göstermektedir.

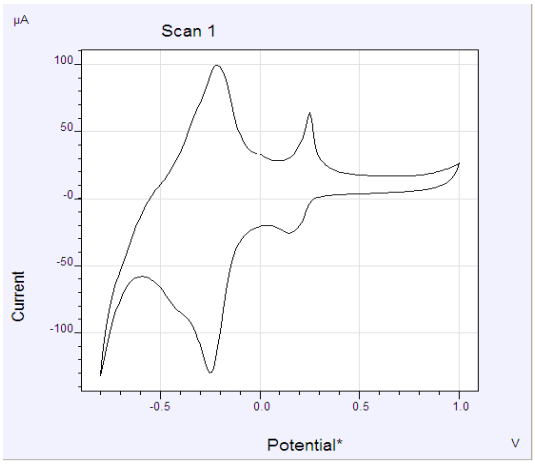


Şekil 4.4.1.3.3: PVF'in -0,2 V ile 0,8 V potansiyel arasında 30sn sürede akım –zaman grafiği.

4.4.2. Poli vinilferrosen/Poli o-fenilendiamin Kompozitlerinin Spektroelektrokimyasal Çalışmaları

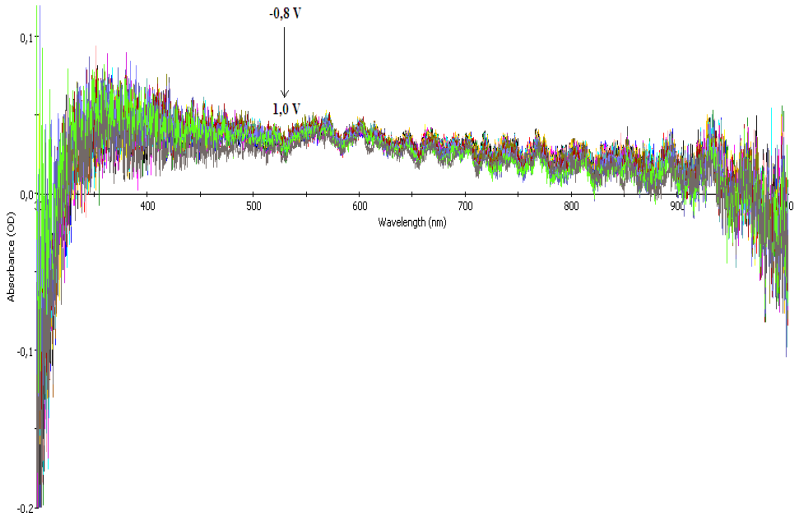
4.4.2.1 $POPD^{+}$/PVF Kompozitinin Spektroelektrokimyasal Davranışı

Çalışmanın bu kısmında 10 mM OPD'in 0,10 M H_2SO_4 çözeltisinde 1,0 V'da (60dk) ITO elektrotta gerilim kontrolü elektroliz ile kaplanmış ve kaplı elektrod metilen klorür çözeltisinde yıkandıktan sonra 3 mg mL^{-1} PVF'in metilen klorür çözeltisinde 5 dk sürede daldırma kurutma ile tekrar kaplanmıştır. $POPD^{+}$/PVF kaplı elektrod sülfirik asit ile yıkandıktan sonra 0,10 M H_2SO_4 çözeltisinde boş çözelti voltamogramına bakılmıştır (Şekil 4.4.2.1.1). Kaplı elektodun boş çözelti voltamogramı incelendiğinde yaklaşık -0,3 V civarında OPD'e ait indirgenme piki; 0,15 V civarında PVF'e ait indirgenme piki ve 0,2 V civarında da PVF'e ait yükseltgenme piki görülmüştür.



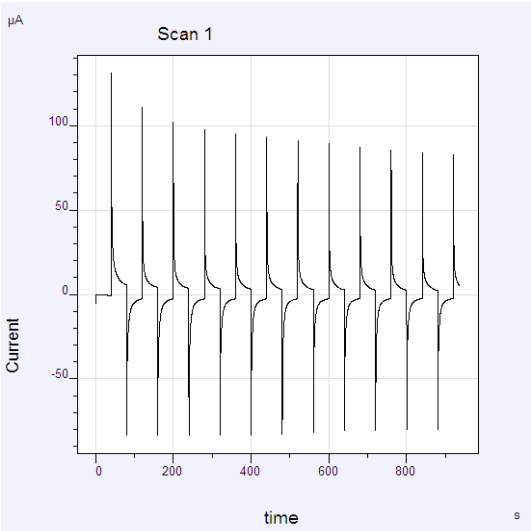
Şekil 4.4.2.1.1: 10 mM OPD'in 0,10 M H_2SO_4 çözeltisinde 1,0 V'da (60dk) gerilim kontrolü elektroliz ile kaplı ITO elektrodun, 3 mg mL^{-1} PVF'in metilen klorür çözeltisinde 5 dk sürede daldırma kurutma ile elde edilen filmin; 0,10 M H_2SO_4 çözeltisindeki boş çözelti voltamogramı. v: 100 mV/s

ITO elektrot üzerinde oluşturulan $POPD^+$/PVF komozitinin 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 spektrumu kaydedilmiştir. Bu çalışma sırasında polimer film 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 spektrumu incelendiğinde elektroda -0,8 V'dan 1,0 V'a kadar gerilim değerlerinin uygulanması ile elde edilen spektrumların hemen hemen çakıştıkları gözlenmiştir (Şekil 4.4.2.1.2).



Şekil 4.4.2.1.2: 10 mM OPD'in 0,10 M H_2SO_4 çözeltisinde 1,0 V'da (60dk) gerilim kontrolü elektroliz ile kaplı ITO elektrodun, 3 mg mL^{-1} PVF'in metilen klorür çözeltisinde 5 dk sürede daldırma kurutma ile elde edilen 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.

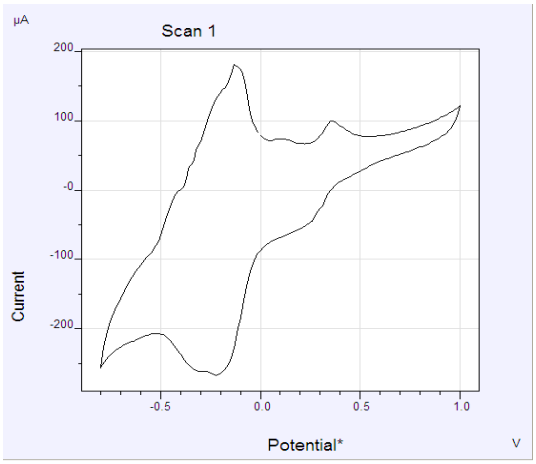
Akım-zaman eğrileri elde edilen polimerin uygulanan gerilime ne kadar zamanda cevap verdiğini göstermesi bakımından önemlidir. Böylece filmin bir renkten diğer bir renge ne kadar zaman içerisinde geçeceği anlaşılabilmektedir. $POPD^+$/PVF filminde uygulanan gerilim değerleri arasında herhangi bir renk değişimi gözlenememiştir. Şekil 4.4.2.1.3 PVF filminin akım zaman ölçümlerinin sonucunu göstermektedir.



Şekil 4.4.2.1.3: $POPD^+$/PVF kaplı ITO elektroda -0,2 V ile 1,0 V arasında (40sn) gerilim uygulanarak elde edilen akım-zaman grafiği.

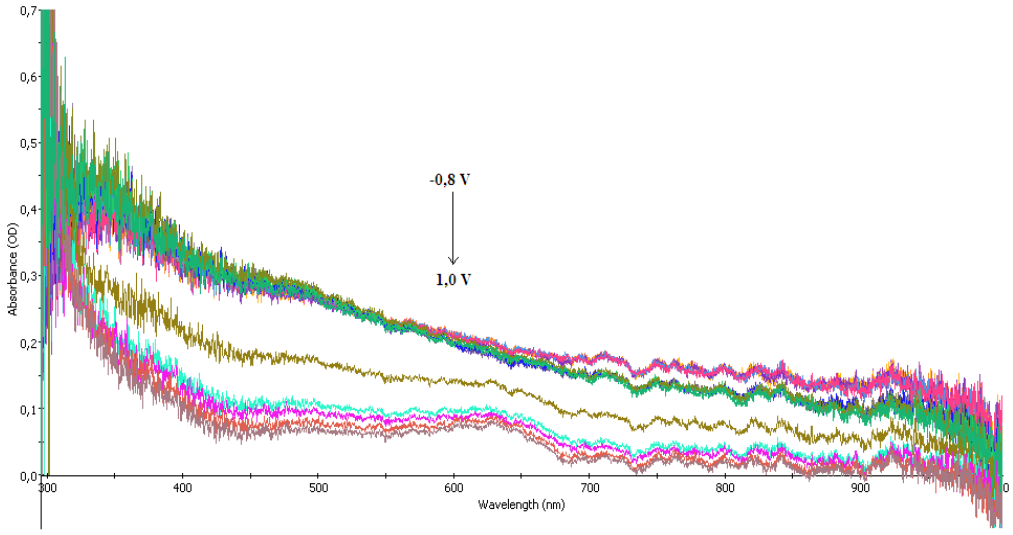
4.4.2.2. $POPD^{+}/PVF^{+}$ Kompozitinin Spektroelektrokimyasal Davranışı

Çalışmanın bir diğer aşamasında 10,0 mM OPD'in 0,10 M H_2SO_4'deki çözeltisinde 1,0 V potansiyelde 60 dk sabit gerilim elektrolizi ile ITO elektrod kaplanmış ve kaplı elektrod metilen klorürde yıkandıktan sonra 0,10 M TBAP içeren metilen klorürdeki 1,0 mg mL^{-1} PVF çözeltisinde 0,70 V potansiyelde (30dk) sabit gerilim elektrolizi ile kaplanmıştır. $POPD^{+}/PVF^{+}$ kaplı elektrod, sülfirik asit ile yıkandıktan sonra 0,10 M H_2SO_4'de dönüşümlü voltametrik davranışı incelenmiş ve boş çözelti voltamogramı kaydedilmiştir (Şekil 4.4.2.2.1). Kaplı elektrodun boş çözelti voltamogramı incelendiğinde OPD'e ait indirgenme piki ve PVF'e ait hem indirgenme hem de yükseltgenme piki gözlenmektedir. -0,25 V civarında OPD'e ait indirgenme piki; 0,2 V civarında PVF'e ait indirgenme piki ve 0,3 V civarında PVF'e ait yükseltgenme piki görülmüştür.



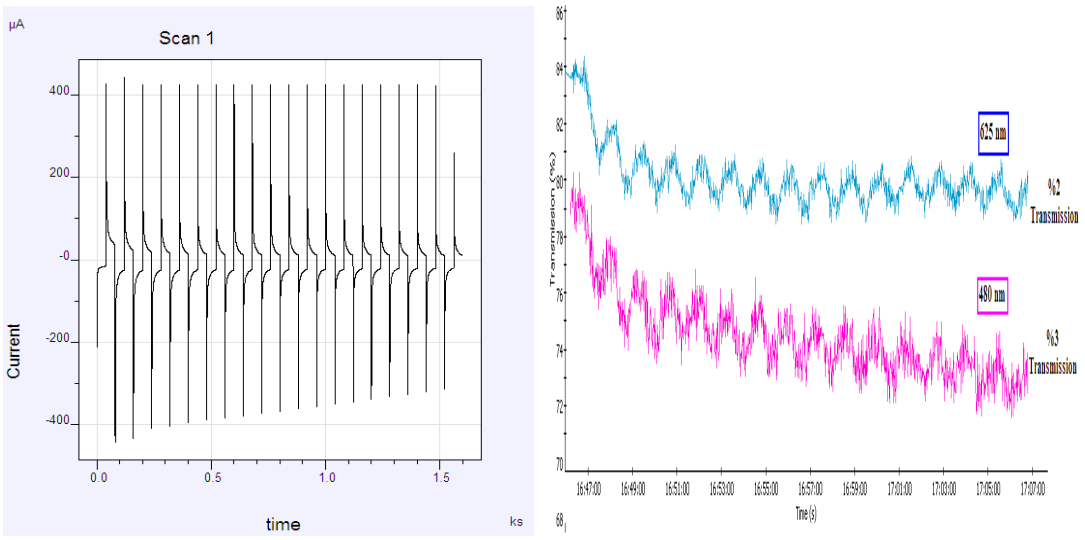
Şekil 4.4.2.2.1: 10 mM OPD'in 0,10 M H_2SO_4 çözeltisinde 1,0 V'da (60dk) gerilim kontrolü elektroliz ile kaplı ITO elektrodun, 0,10 M TBAP/ 1,0 mg mL^{-1} PVF içeren metilen klorür çözeltisinde +0,70 V'da (30 dk) sabit gerilm elektrolizi ile elde edilen filmin; 0,10 M H_2SO_4 çözeltisindei boş çözelti voltamogramı. v: 100 mV/s

Hazırlanan filmin UV-görünür bölge absorpsiyon spektrumu incelendiğinde, elektroda -0,2 V ve daha düşük gerilim değerlerinin uygulanması ile elde edilen spektrumların çakıştıkları; -0,1 V ve 0,5 V arasındaki tüm gerilim değerlerinde de elde edilen spektrumlarda absorpsiyon şiddetinin azaldığı gözlenmiştir. 0,5 V'un üzerindeki gerilim değerlerinde ise 625 nm'deki absorpsiyon bant siddetinin giderek azaldığı görülmüştür (Şekil 4.4.2.2.2).



Şekil 4.4.2.2.2: 10 mM OPD'in 0,10 M H_2SO_4 çözeltisinde 1,0 V'da (60dk) gerilim kontrolü elektroliz ile kaplı ITO elektrodun, 0,10 M TBAP/ 1,0 mg mL^{-1} PVF içeren metilen klorür çözeltisinde +0,70 V'da (30 dk) sabit gerilm elektrolizi ile elde edilen 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 4.4.2.1.3 $POPD^+/PVF^+$ filminin akım zaman ölçümlerinin sonuçlarını ve bu ölçüm ile eş zamanlı olarak yapılan geçirgenlik ölçümlerinin sonuçlarını göstermektedir.



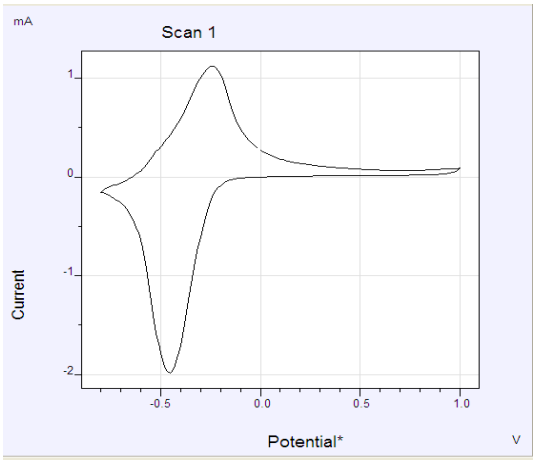
(a) (b)

Şekil 4.4.2.1.3: $POPD^+/PVF^+$ filmine -0,2 V ile 1,0 V arasında (a): 40 sn süre ile elde edilen akım-zaman grafiği; (b): 480 nm ve 625 nm dalga boylarındaki % geçirgenlik değişimi.

Şekilde -0,2 V ile 1,0 V potansiyel aralığında 480 nm ve 625 nm dalga boylarındaki (maksimum zıtlık dalga boyu) geçirgenlik değişimi verilmiştir. Optik zıtlık $POPD^{+}/PVF^{+}$ kompoziti için 625 nm dalga boyunda %2 ve 480nm dalga boyunda ise %3 olarak ölçülmüştür. Akım-zaman eğrileri elde edilen polimerin uygulanan gerilime ne kadar zamanda cevap verdiğini gösterirler. Böylece filmin bir renkten diğer bir renge ne kadar zaman içerisinde geçeceği anlaşılabilmektedir. Ancak $POPD^{+}/PVF^{+}$ filminde gözle görülür bir renk değişimi olmamıştır.

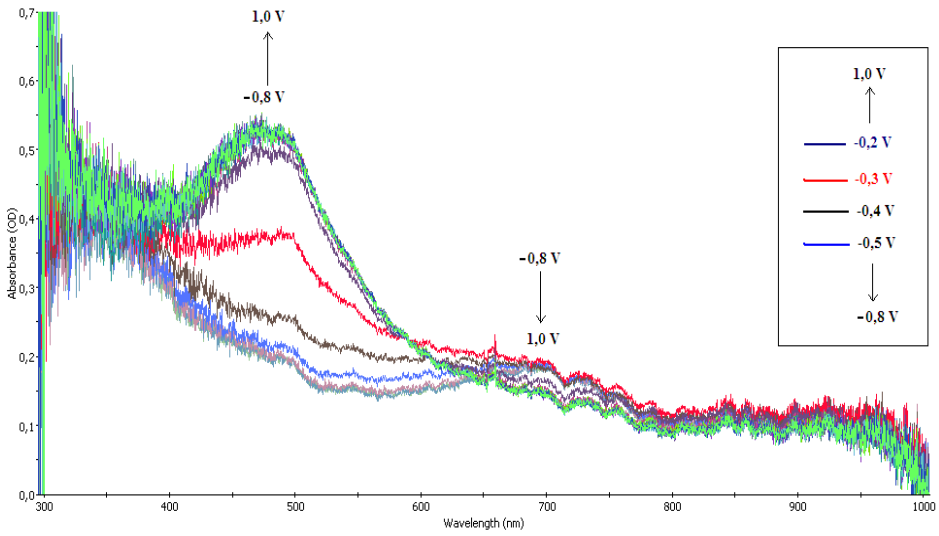
4.4.2.3. $POPD/PVF^{+}$ Kompozitinin Spektroelektrokimyasal Davranışı

Çalışmanın bu kısmında 10,0 mM OPD'in 0,10 M H_2SO_4'deki çözeltisinde 50 mV/s gerilim tarama hızında 40 döngü ile sürekli gerilim taraması ile kaplanan ITO elektrod; metilen klorürde yıkandıktan sonra 0,10 M TBAP içeren metilen klorürdeki 1,0 mg mL^{-1} PVF çözeltisinde 0,7 V potansiyelde (1 dk) sabit gerilim elektrolizi ile kaplanmıştır. $POPD/PVF^{+}$ kaplı elektrod sülfirik asit ile yıkandıktan sonra 0,10 M H_2SO_4'de dönüşümlü voltametrik davranışı incelenmiş ve boş çözelti voltamogramı kaydedilmiştir (Şekil 4.4.2.3.1). Elde edilen kaplı elektrodun boş çözelti voltamogramı incelendiğinde OPD'e ait indirgenme piki gözlenmiştir. OPD'in indirgenmesine ait katodik pik potansiyeli ise yaklaşık -0,45 V civarında ölçülmüştür.

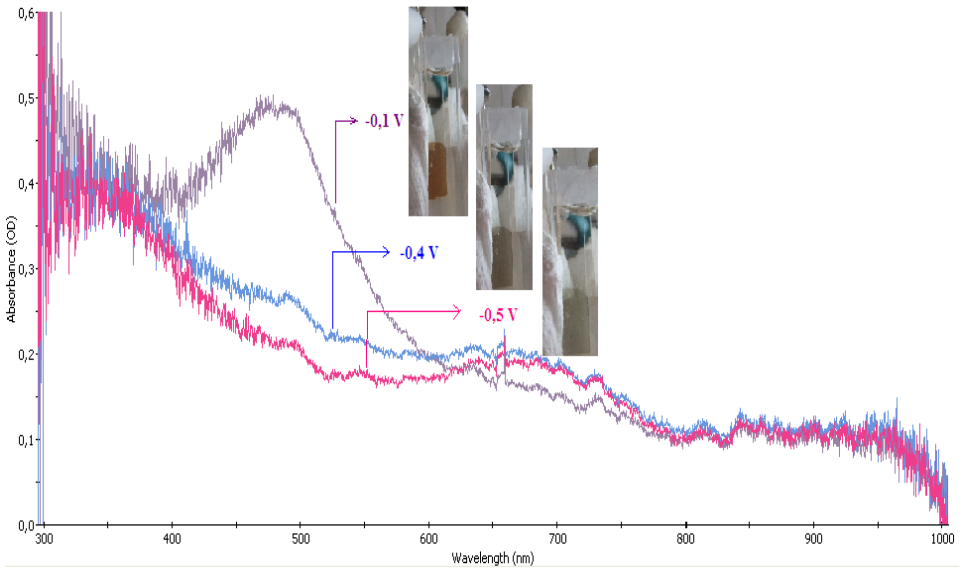


Şekil 4.4.2.3.1: 10,0 mM OPD'in 0,10 M H_2SO_4'deki çözeltisinde 50 mV/s gerilim tarama hızında 40 döngü ile sürekli gerilim taraması ile kaplanan ITO elektrodun, 0,10 M TBAP/ 1,0 mg mL^{-1} PVF içeren metilen klorür çözeltisinde +0,70 V'da (1 dk) sabit gerilim elektrolizi ile tekrar kaplanarak elde edilen filmin; 0,10 M H_2SO_4'deki boş çözelti voltamogramları.

ITO elektrot üzerinde oluşturulan POPD/PVF^{+} kompozitinin 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 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 bütün filmlerde elektroda -0,8 V'dan -0,6 V'a kadar gerilim değerlerinin uygulanması ile elde edilen spektrumların çakıştıkları; -0,6 V'dan -0,1 V'a kadar gerilim değerlerinin uygulanmasıyla absorpsiyon şiddetinin kademeli olarak arttığı ve -0,1 V ve daha büyük gerilim değerlerinin uygulanması ile elde edilen spektrumların da hemen hemen çakıştıkları gözlenmiştir (Şekil 4.4.2.3.2).



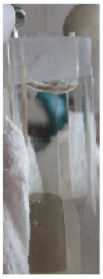
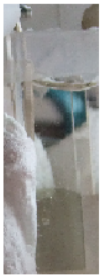
Şekil 4.4.2.3.2: 10,0 mM OPD'in 0,10 M H_2SO_4'deki çözeltisinde 50 mV/s gerilim tarama hızında 40 döngü ile sürekli gerilim taraması ile kaplanan ITO elektrodun, 0,10 M TBAP/ 1,0 mg mL^{-1} PVF içeren metilen klorür çözeltisinde +0,70 V'da (1 dk) sabit gerilm elektrolizi ile tekrar kaplanarak elde edilen 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.



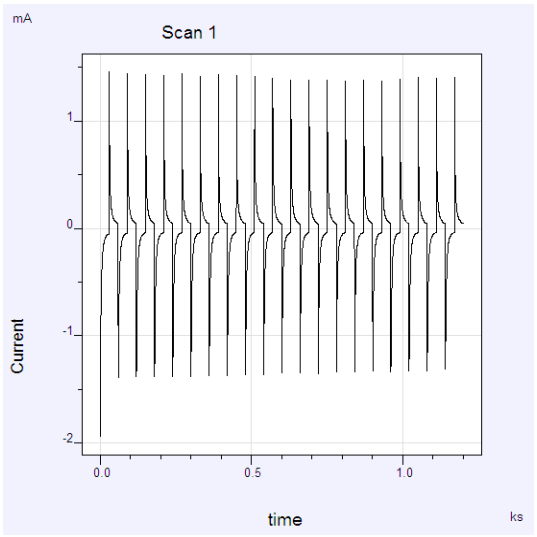
Şekil 4.4.2.3.3: POPD/PVF^{+} kompozitinin farklı gerilimlerde gözlenen renkleri.

Filmin renkli ve şeffaf hallerindeki L, a ve b değerleri ölçülmüştür (Çizelge 4.4.2.3.1). Şekil 4.4.2.3.3'de POPD/PVF^{+} kompozitinin farklı tarama gerilimlerinde gözlenen renkleri verilmiştir. POPD/PVF^{+}'in tamamen indirgenmiş haldeki rengi açık yeşil renktir (L= 562,3 , a= -277,6 ve b= 380968). -0,4 V'da polimerin rengi griye (L=704 , a=447 ve b=325320) dönmektedir. POPD/PVF^{+}'in tamamen yükseltgenmiş haldeki rengi ise bakır rengidir. (L=-2223 , a= -130234 ve b=94342)

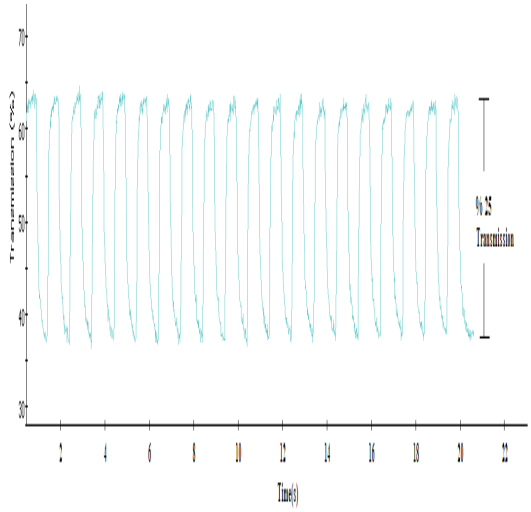
Çizelge 4.4.2.3.1: POPD/PVF^{+} kompozitinin elektrokromik özellikleri

		
(-0,1 V) **Bakır renk** **L= -2223** **a= -130234** **b= 94342**	**(-0,4 V)** **Gri renk** **L= 704** **a= 447** **b= 325320**	**(-0,5 V)** **Açık Yeşil renk** **L= 562** **a= -277** **b= 380968**

Şekil 4.4.2.3.4 POPD/PVF^{+} filminin akım zaman ölçümlerinin sonuçlarını ve bu ölçüm ile eş zamanlı olarak yapılan geçirgenlik ölçümlerinin sonuçlarını göstermektedir.



(a)



(b)

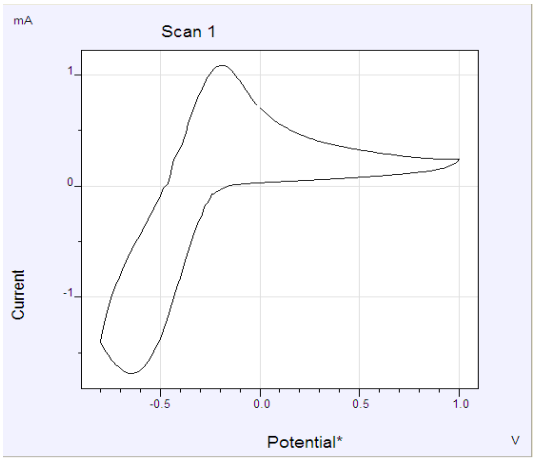
Şekil 4.4.2.3.4: POPD/PVF^{+} filmine 0 V ile -0,6 V arasında (a): 30 sn süre ile elde edilen akım-zaman grafiği; (b): 480 nm dalga boyundaki % geçirgenlik değişimi.

Şekilde 0 V ile -0,6 V potansiyel aralığında 480 nm'de (maksimum zıtlık dalga boyu) geçirgenlik değişimi verilmiştir. Optik zıtlık, POPD/PVF^+ kompoziti için 480 nm dalga boyunda %25 olarak ölçülmüştür.

Akım-zaman eğrileri elde edilen polimerin uygulanan gerilime ne kadar zamanda cevap verdiğini gösterirler. 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 4-5 saniyede ve açık yeşil renkten tekrar bakır renge yaklaşık 8-9 saniye de dönmektedir.

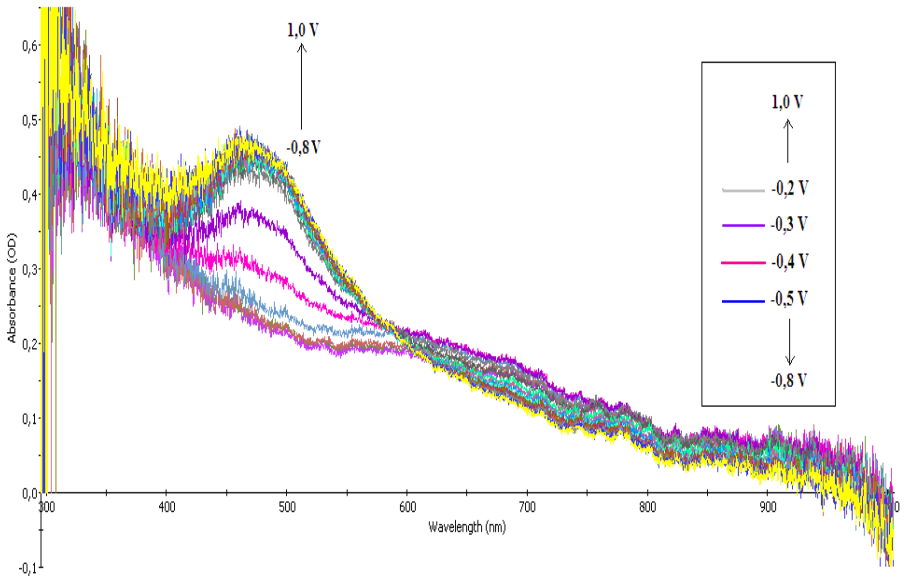
4.4.2.4. POPD/PVF Kompozitinin Spektroelektrokimyasal Çalışmaları

Çalışmanın bu aşamasında 10,0 mM OPD'in 0,10 M H_2SO_4'deki çözeltisinde 50 mV/s gerilim tarama hızında 40 döngü sürekli gerilim taraması ile kaplanan ITO elektrod metilen klorürde yıkandıktan sonra metilen klorürdeki 3,0 mg/ml PVF çözeltisinde 5 dk bekletilip kurutulmuştur. POPD/PVF kaplı ITO elektrod sülfirik asit ile yıkandıktan sonra 0,10 M H_2SO_4'de dönüşümlü voltametrik davranışı incelenmiş ve boş çözelti voltamogramı Şekil 4.4.2.4.1'de verilmiştir. Kaplı elektrodun boş çözelti voltamogramı incelendiğinde OPD'e ait indirgenme piki gözlenmiştir.



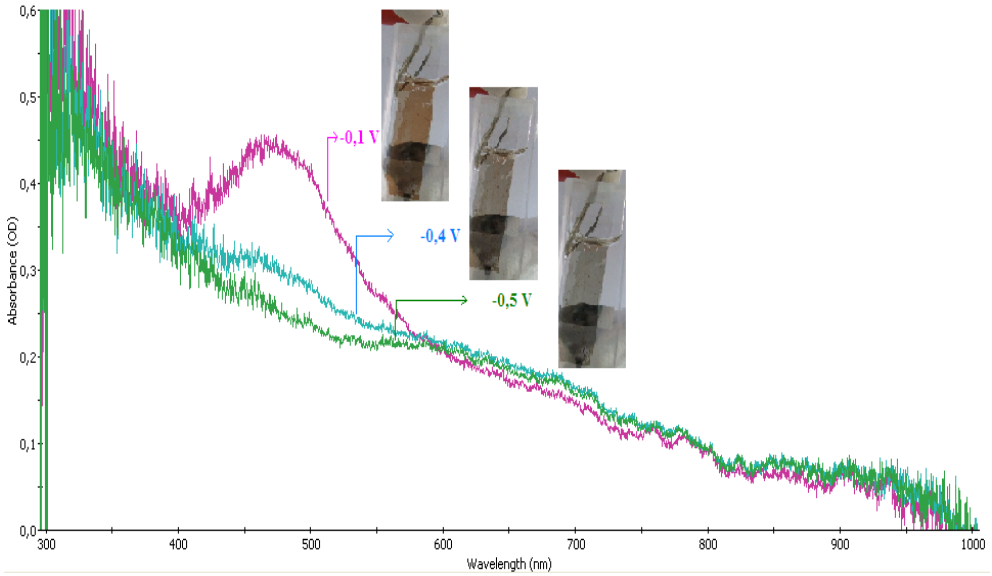
Şekil 4.4.2.4.1: 10,0 mM OPD'in 0,10 M H_2SO_4'deki çözeltisinde 50 mV/s gerilim tarama hızında 40 döngü ile sürekli gerilim taraması ile kaplanan ITO elektrodun, 3 mg mL^{-1} PVF'in metilen klorür çözeltisinde 5 dk sürede daldırma kurutma ile elde edilen filmin; 0,10 M H_2SO_4 çözeltisindeki boş çözelti voltamogramı. v: 100 mV/s

ITO elektrot üzerinde oluşturulan POPD/PVF kompozitinin 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 4.4.2.4.2). Bu çalışma sırasında polimer film 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 bütün filmlerde elektroda -0,8 V'dan -0,6 V'a kadar gerilim değerlerinin uygulanması ile elde edilen spektrumların çakıştıkları; -0,6 V'dan -0,1 V'a kadar gerilim değerlerinin uygulanmasıyla absorpsiyon şiddetinin kademeli olarak arttığı ve -0,1 V ve daha büyük gerilim değerlerinin uygulanması ile elde edilen spektrumların da hemen hemen çakıştıkları gözlenmiştir.



Şekil 4.4.2.4.2: 10,0 mM OPD'in 0,10 M H_2SO_4'deki çözeltisinde 50 mV/s gerilim tarama hızında 40 döngü ile sürekli gerilim taraması ile kaplanan ITO elektrodun, 3 mg mL^{-1} PVF'in metilen klorür çözeltisinde 5 dk sürede daldırma kurutma ile elde edilen 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 4.4.2.4.3'de POPD/PVF kompozitinin uygulanan gerilimler sonucu gözlenen renkleri verilmiştir. Kompozitin farklı redoks hallerine karşılık gelen üç farklı renk gözlenmiştir.



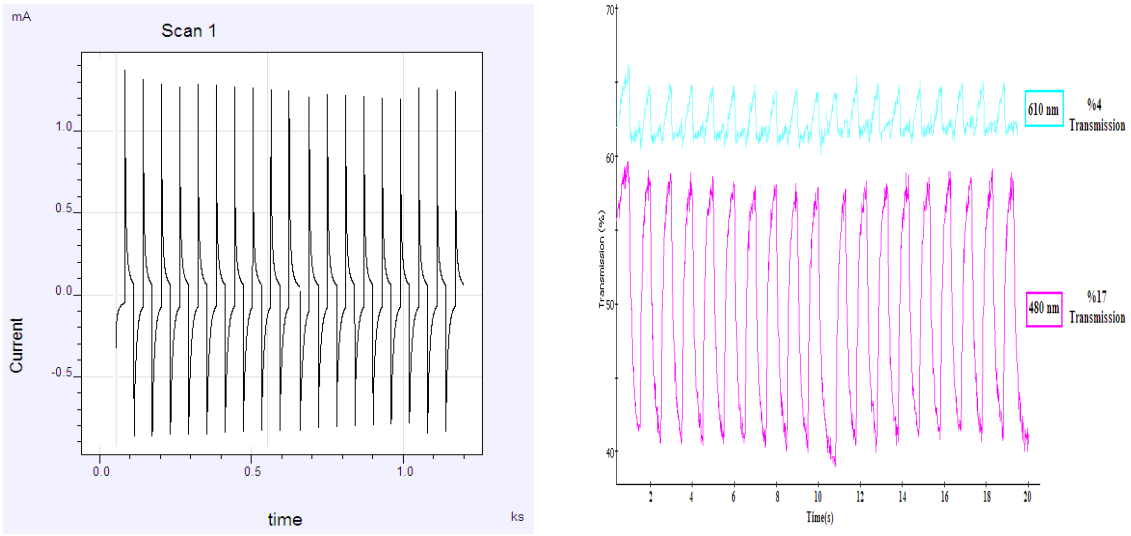
Şekil 4.4.2.4.3: POPD/PVF filmine uygulanan farklı tarama gerilimleri ile gözlenen renkleri.

Filmin renkli ve şeffaf hallerindeki L , a ve b değerleri ölçülmüştür (Çizelge 4.4.2.4.1). Şekil 4.4.2.4.3'de POPD'in farklı tarama gerilimlerinde gözlenen renkleri verilmiştir. POPD/PVF'in tamamen indirgenmiş haldeki rengi açık yeşil renktir (L= -960685, a= 2082421 ve b=-1608339). -0,4 V'da polimerin rengi griye (L= -1126822, a= 2211340 ve b=-1891136) dönmektedir. POPD/PVF'in tamamen yükseltgenmiş haldeki rengi ise bakır rengidir. (L= -1264250, a= 2996637 ve b= -2124037)

Çizelge 4.4.2.4.1: POPD/PVF kompozitinin elektrokromik özellikleri

		
(-0,1 V) Bakır renk L= -960685 a= 2082421 b= -1608339	(-0,4 V) Açık Kahve L= -1126822 a= 2211340 b= -1891136	(-0,5 V) Gri renk L= -1264250 a= 2996637 b= -2124037

Şekil 4.4.2.4.4 POPD/PVF filminin akım zaman ölçümlerinin sonuçlarını ve bu ölçüm ile eş zamanlı olarak yapılan geçirgenlik ölçümlerinin sonuçlarını göstermektedir.



(a) (b)

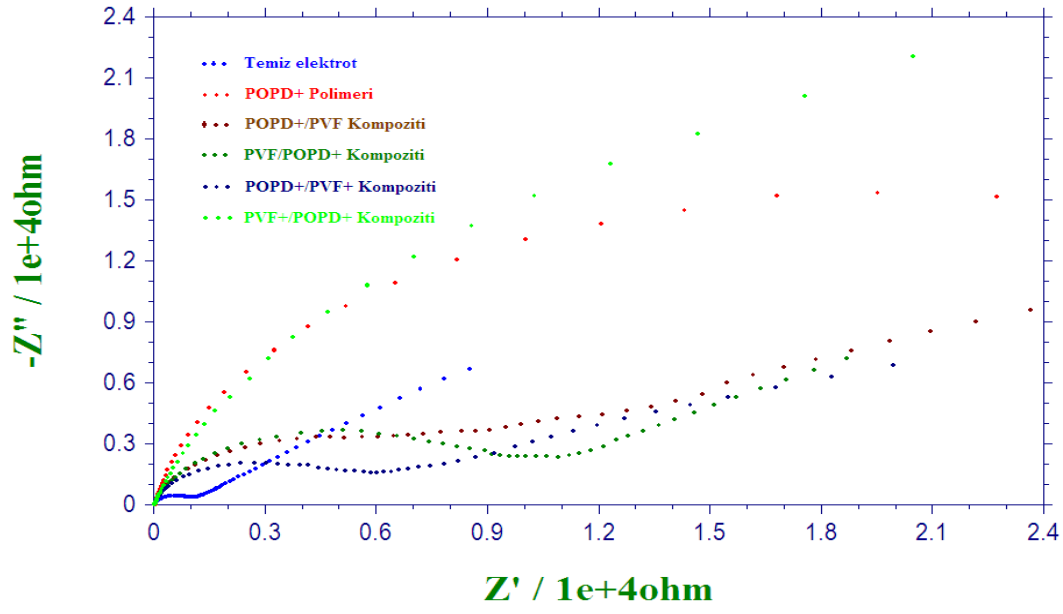
Şekil 4.4.2.4.4: POPD/PVF filmine 0 V ile -0,6 V arasında (a): 30 sn süre ile elde edilen akım-zaman grafiği; (b): 480 nm ve 610 nm dalga boylarındaki % geçirgenlik değişimi.

Şekil 4.4.2.4.4'de 0 V ile -0,6 V potansiyel aralığında 480 nm ve 610 nm dalga boylarında (maksimum zıtlık dalga boyları) geçirgenlik değişimi verilmiştir. Optik zıtlık POPD/PVFkompoziti için 480 nm dalga boyunda %17 ve 610 nm dalga boyunda %4 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.

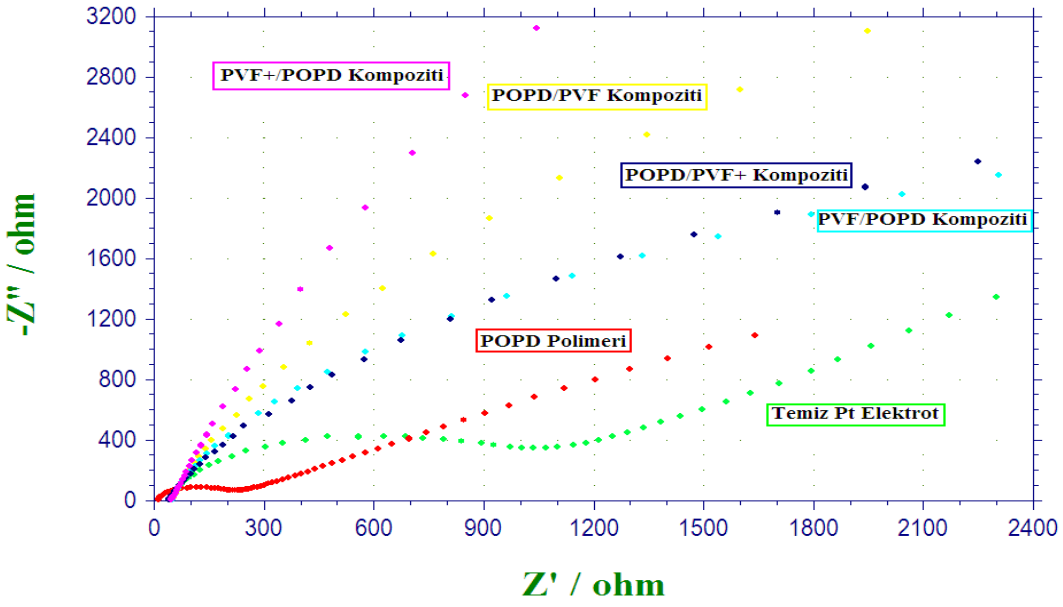
4.5. Homopolimer ve Kompozitlerin Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi Yöntemi ile İncelenmesi

Pt elektrotta optimum koşullarda kaplanan homopolimer ve kompozitlerin empedansı 5 mM $K_3[Fe(CN)_6]$ + 5 mM $K_4[Fe(CN)_6]$'ın 0,10 M H_2SO_4 çözeltisinde (0,4 V potansiyelde, 100000-0,001 Hz frekans aralığında) gerçekleştirildi. Kaplı yüzeylerin EIS tekniği ile spektroskopik karakterizasyonları yapılmış ve yalın Pt yüzeyin karakterizasyon sonuçları ile karşılaştırılmıştır. Elde edilen sonuçlar Nyquist eğrisi olarak verilmiştir Şekil (4.5.1). Empedans spektrumlaından görüldüğü gibi POPD+ nın yük aktarım direnci kaplanmamış Pt elektroda göre daha büyüktür. Ayrıca, bu polimerin katıldığı tüm kompozitler için de aynı

durum sözkonusudur. POPD'nin yük aktarım direnci ise kaplanmamış Pt elektroda göre daha iyidir.



(a)



(b)

Şekil 4.5.1: Optimum koşullarda Pt elektrotta elde edilen (a): $POPD^{+}$ ve kompozit filmlerinin ve (b): POPD ve kompozit filmlerin empedans spektroskopileri.

5. TARTIŞMA VE SONUÇ

Bu çalışmada o-fenilendiaminin elektropolimerizasyonunu polivinilferrosen varlığında gerçekleştirerek farklı özellikte yeni kompozit malzeme elde etmeye çalışıldı. PVF, POPD homopolimerleri ve bu polimerleri içeren kompozit filmler Pt disk ve ITO elektrot üzerine hem potansiyostatik hem de potansiyodinamik olarak sentezlenmek için optimum koşullar belirlendi. Öncelikle kompozit malzeme üretiminde kullanılması planlanan PVF ve POPD'in tek başına iken elektrot yüzeyinde film oluşturması ve oluşturulan filmlerin özelliklerinin incelenmesi gerçekleştirildi. Bu amaçla farklı çözücü-destek elektrolit ortamlarında polimerlerin elektrot yüzeylerinde kaplanmaları sağlandı. Elektrot yüzeyine kaplama veya polimerizasyon için de farklı yöntemler denendi.

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

PVF filminin oluşturulması için, PVF'nin metilen klorürdeki çözeltileri kullanılarak, daldırma kurutma ve anodik elektrolizle elektrot yüzeyinde çöktürme yöntemleri ile kaplama teknikleri denendi. PVF ve PVF^{+} kaplı Pt elektrodun boş çözelti voltamogramlarının incelenmesiyle her iki yöntemle de elektrot yüzeyinin polimer filmi ile kaplandığı kanıtlanmıştır. Her iki yöntem ile kaplanan elektrodun boş çözelti dönüşümlü voltamogramlarında ferrosene ait indirgenme ve yükseltgenme pikleri gözlenmiştir. Bu durum elektropolimerizasyonun gerçekleştiğini ve yüzeyde elektroaktif bir film oluştuğunu göstermektedir.

Her iki homopolimerin elektropolimerizasyonu için optimum koşullar belirlendikten sonra POPD/PVF kompozit filmlerinin bilayer olarak sentezi gerçekleştirildi. Bilayer kaplamalar, ayrı ayrı polimerizasyon çözeltileri kullanılarak hem potansiyostatik hem de

potansiyodinamik olarak önce PVF, bu polimerin üzerine POPD biriktirerek ve bu kaplama sırası değiştirilerek elde edildi. Öncelikle elektrot yüzeyi PVF filmi ile kaplandı ve PVF filminin üzerinde o-fenilendiaminin elektropolimerizasyonu gerçekleştirildi. Sonra elektrot yüzeyi önce POPD ile kaplanıp bunun üzerine PVF filmi kaplandı. Her iki durumda oluşan kompozit malzemelerin özellikleri incelendi. Bu şekilde sekiz farklı kompozit elde edildi. Elde edilen kompozit filmlerin dönüşümlü voltamogramları incelenmiş ve her birinin de farklı elektroimyasal davranış sergilediği gözlenmiştir. Ayrıca, her bir kompozit için IR spektrumları ve SEM görüntüleri de incelenmiştir. Polimer kompozitlerin IR spektrumları inceleniğinde genel olarak önemli bir değişimin olmadığı belirlenmiştir. IR spektrumlarında göze çarpan en belirgin fark POPD/PVF^+ ve $POPD^+$/PVF^+ kompozitlerinin IR spektrumlarında 1079 cm^{-1}'de gözlenen bandın diğer kompozitlerde gözlenmemesidir. PVF'in sabit gerilimdeki elektrolizi ile elde edilen filmin IR spektrumunda da 1097 cm^{-1}'de benzer bir band gözlenmiştir. Bu IR bandları PVF'in TBAP içeren metilen klorür ortamında yükseltgenmesi sırasında polimer yapıya ClO_+^- iyonları için karakteristiktir. PVF^+/ POPD ve PVF^+/$POPD^+$ kompozitlerinin IR spektrumları incelendiğinde ise 1079 cm^{-1} ya da 1097 cm^{-1}'de bir bant gözlenmemektedir. Bunun nedeni $PVF^+ClO_+^-$ filmi H_2SO_4 çözeltisine daldırılıp gerilim uygulandığında yapıdaki ClO_+^- iyonlarının SO_+^{-2} iyonları ile yer değiştirmesidir. $PVF^+ClO_+^-$ polimerinin ortamdaki anyonlara duyarlı olduğu ve iyon değişimi yapabildiği bilinmektedir (Gülce 1995). Kompozitlerin SEM görüntüleri incelendiğinde ise morfolojik yapıların birbirinden çok farklı olduğu görülmektedir. Bu gözlemler kompozit oluşumu sırasında kimyasal bağ oluşumunun söz konusu olmadığını, iç tabaka ile dış tabakanın birbirine difüzlenmesiyle kompozit oluşumunun gerçekleştiğini göstermektedir. Filmlerin optik özelliklerinin farklı olmasının nedeni de morfolojik yapısının değişmesi ve buna bağlı olarak iyon taşınım özelliklerinin değişmesidir. Bu gözlemler uygulanan farklı alternatif kompozit oluşturma teknikleri için farklı yapıda ve farklı özelliklerde kompozitler elde edildiğini kanıtlamıştır.

POPD; PVF; PVF/OPD ve POPD/PVF ye ait SEM görüntülerine göre PVF oldukça kompakt bir yapıdadır, POPD iseçok daha pürüzlü bir yüzeye sahiptir. Bu iki polimerin oluşturduğu kompozit ise homopolimerlerden tamamen farklı bir yüzey yapısına sahiptir.

Elde edilen polimer filmler ve kompozitler elektrokimyasal ve spektroelektrokimyasal yöntemler ile karakterize edilmiştir. Spektroelektrokimyasal çalışmalarda homopolimer ve

kompozit filmler ITO elektrod üzerinde oluşturulmuş ve elektrokimyasal teknikler uygun olarak in situ spektroskopik ölçümlerle birleştirilerek kullanılmıştır. Polimerlerin ve kompozitlerin 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 oluşturulan POPD filminin UV-görünür bölge absorpsiyon spektrumu incelendiğinde elektroda -0,8 V, 0,7 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, -0,1 V ve daha büyük gerilim değerlerinin uygulanması ile elde edilen spektrumların da hemen hemen çakıştıkları gözlenmiştir. POPD'in elektrokromik özelliği incelenmiş ve farklı tarama gerilimlerinde farklı renkler gözlenmiştir. POPD'in tamamen indirgenmiş haldeki rengi açık yeşil renktir. -0,4 V'da polimerin rengi griye dönmektedir. POPD'in tamamen yükseltgenmiş haldeki rengi ise bakır rengidir. Elde edilen renkler L, a ve b değerlerinde gözlenen değişim ile desteklenmiştir. Film bakır renkten (0 V) açık yeşil renge 3-4 saniyede ve açık yeşil renkten (-0,5 V) tekrar bakır renge yaklaşık 8-9 saniye de dönmektedir. POPD filminin 480 nm dalga boyunda optik zıtlığı %13 olarak ölçülmüştür.

$POPD^+$ filminin görünür bölgede absorpsiyon şiddetinin düşük olduğu gözlenmiş ve 480 nm dalga boyunda optik zıtlığı %4 olarak ölçülmüştür. Sonuç olarak, sabit potansiyel elektrolizi ile elde edilen polimerin elektrokromik uygulamalar için uygun olmadığı, fakat sürekli gerilim taraması ile elde edilen polimerin görünür bölgede absorpsiyon yaptığı ve absorpsiyonun polimerlerin farklı redoks hallerine karşılık gelen farklı gerilimlerin uygulanması ile değiştiği belirlenmiştir. Bu sonuç sürekli gerilim taraması ile elde edilen polimerin elektrokromik uygulamalar için kullanılabileceğini göstermektedir.

ITO elektrot üzerinde oluşturulan Polivinilferrosen/Poli-o-fenilendiamin kompozit filmlerinin UV-görünür bölge absorpsiyon spektrumu incelendiğinde $POPD^+/PVF^+$ filminin 480 ve 625 nm dalga boylarında absorpsiyon band şiddetlerinde bir değişim gözlenmiş ve bu dalga boylarında kompozitin optik zıtlığı sırasıyla %3 ve %2 olarak ölçülmüştür. $POPD^+/PVF$ filminin elektrokromik uygulamalar için uygun olmadığı görülmüştür. $POPD/PVF^+$ filminin ise 480 nm dalga boyunda absorpsiyon band şiddetinde bir değişim gözlenmiş ve bu dalga

boyunda kompozitin optik zıtlığı %25 olarak ölçülmüştür. Elde edilen kompozitin elektrokromik özelliği incelendiğinde tamamen indirgenmiş haldeki (-0,5 V) renginin açık yeşil renk olduğu; -0,4 V'da polimerin rengi griye döndüğü ve tamamen yükseltgenmiş haldeki (-0,1 V) renginin ise bakır renk olduğu görülmüştür. Elde edilen renkler L, a ve b değerlerinde gözlenen değişim ile desteklenmiştir. Ayrıca kompozitin iki redoks hali arasındaki değişim (aç kapa) süresi saniyeler (3-4sn) mertebesindendir. POPD/PVF filminin 480 ve 610 nm dalga boylarında absorpsiyon band şiddetlerinde bir değişim gözlenmiş ve bu dalga boylarında kompozitin optik zıtlığı sırasıyla %17 ve %4 olarak ölçülmüştür. Elde edilen kompozitin elektrokromik özelliği incelendiğinde tamamen indirgenmiş haldeki renginin gri olduğu; -0,4 V'da polimerin rengi açık kahveye döndüğü ve tamamen yükseltgenmiş haldeki renginin ise bakır renk olduğu görülmüştür.

Elde edilen renkler L, a ve b değerlerinde gözlenen değişim ile desteklenmiştir. Ayrıca kompozitin iki redoks hali arasındaki değişim (aç kapa) süresinin saniyeler (3-4sn) mertebesinde olduğu tespit edilmiştir. Elde edilen tüm kompozitlerin elektrokromik özelliği kıyaslandığında; POPD/PVF^{+} kompozitinin farklı redoks halleri arasındaki değişim süresinin kısa olması, optik zıtlığının diğer kompozitlere oranla yüksek olması (%25) ve karalılığı gibi birtakım üstün yanları gözlenmiştir.

6. KAYNAKLAR

Ali Parsa, 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.

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

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

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.

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

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

Bredas J. L., 1995. Stree G. B. Polarons, Bipolarons, and Solitons in Conducting Polymers, *Acc. Chem. Res*. 18, 309-315.

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

Chen, J., Burrell, A.K., Collis, G.E., Officer, D.L., Swiegers, G.F., Too, C.O., Wallace, G.G., 2002. Preparation, characterisation and biosensor application of conducting polymers based on ferrocene substituted thiophene and terthiophene, Electrochimica Acta, 47, 2715-2724.

Dai, 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.

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

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

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

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

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.

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

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

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

Kassım A., Mahmud E, Yee L.M., Hanıpah N., 2006. Electrochemical Preparation and Characterization of Polypyrrole-Polyethylene Glycol Conducting Polymer Composite Films, The Pacific Journal of Science and Technology, Volume 7, Number 2,103-107.

Lee J. Y. Kim D.Y. AND Kim C.Y., 1995. Synthesis of soluble polypyrrole of the doped state in organic solvents, Synthetic Metals, 74, 103-106 .

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

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

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

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.

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.

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.

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

Roth, S., Bleier, H., 1987. Solitons in polyacetylene, Advances in Physics, 36, 385.

Saçak M., 2002. Polimer Kimyası.2.Basım, Gazi Kitapevi Yayımları, Fersa Matbaacılık, Ankara, 525

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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