İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

KARBAZOL/METİL ETİL KETON FORMALDEHİT REÇİNESİ (Cz/MEKF-R) KOMONOMERİNİN SENTEZİ VE POLİMERİZASYONU

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Kimyager Pelin YAZICI
(509031230)

Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : 7 Mayıs 2007
Tezin Savunulduğu Tarih : 13 Haziran 2007

Tez Danışmanı : Prof.Dr. Belkıs USTAMEHMETOĞLU
Diğer Jüri Üyeleri: Prof.Dr. Servet TİMUR
Doç.Dr. Nilgün KIZILCAN

HAZİRAN 2007

ÖNSÖZ

Tez çalışmam esnasında benden bilgisini ve desteğini esirgemeyen değerli hocam Prof.Dr. Belkıs Ustamehmetoğlu'na, sentezlediği maddeyle tezime katkısından ve hiç esirgemediği yardımlarından dolayı hocam Doç.Dr. Nilgün Kızılcan'a, çalışmamın her aşamasında gösterdiği ilgi ve yardımları için hocam Doç.Dr. Esma Sezer'e ve çalışma arkadaşlarıma özellikle Şebnem Tayyar'a teşekkür ederim.

Hayatımın her aşamasında olduğu gibi tez çalışmam süresince de bana gösterdikleri maddi ve manevi desteklerinden dolayı sevgili anneme, babama ve abime sonsuz teşekkürler.

Haziran 2007 Pelin Yazıcı

İÇİNDEKİLER

KISALTMALAR **vi**
TABLO LİSTESİ **vii**
ŞEKİL LİSTESİ **ix**
ÖZET **xvii**
SUMMARY **xviii**

1.GİRİŞ **1**

2. TEORİK BÖLÜM **3**
2.1. İletken Polimerler 3
2.1.1. Doplama prosesi **5**
2.1.2. Elektriksel iletkenliğin prensibi **7**
2.1.3. İletken polimerlerin kullanım alanları 8
2.2. Karbazol 9
2.3**.** Karbazol-9-karbonil klorür 9
2.4. Polikarbazoller 10
2.5**.** Karbonil Grubu 11
2.6**.** Aldol Kondenzasyonları 11
2.6.1. Bazik ortamda aldol kondenzasyonu 12
2.6.2. Çapraz aldol kondenzasyonu 13
2.7**.** Esterleşme Reaksiyonları 14
2.7.1. Esterlerin sentezleri: Esterleşme 14
2.7.2. Açil klorürlerden ester eldesi 16
2.8. Ketonik Reçineler 17
2.8.1. Ketonik reçineler üretildikten sonra modifikasyonları 16
2.8.2. Hidroksil grubu modifikasyonları: Estere dönüşümü 17
2.8.3. Ketonik reçinelerin kopolimerleri 18
2.8.4. Etil metil keton formaldehit reçinesi 19
2.9. Floresans Özellik 19
2.10**.** Fotoiletkenlik 20
2.10.1. Fotoiletken malzemeler 20
2.11. Kullanılan Elektrokimyasal Ölçüm Yöntemleri 21
2.11.1. Döngülü voltametri 21
2.11.2. Kronoamperometri 25
2.11.3. Elektrokimyasal empedans spektroskopisi 26
2.11.4. Korozyona elektrokimyasal yaklaşım 32
2.11.5. Korozyon ölçüm teknikleri 34
2.11.5.1. Tafel ekstrapolasyonu 35

3. DENEYSEL BÖLÜM **37**
3.1**.** Kullanılan Cihaz ve Kimyasal Malzemeler 37
3.1.1. Elektrokimyasal cihazlar 37
3.1.2. Elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS) 38

3.1.3.Spektroelektrokimya UV-Visible spektrofometresi 38
3.1.4. Taramalı elektron mikroskopu (SEM) 39
3.1.5 Diferensiyel taramalı kalorimetre (DSC) 39
3.1.6. Katı iletkenlik 39
3.1.7. FT-IR ATR spektrofotometresi 39
3.1.8. NMR spektrofotometresi 39
3.1.9. Floresans spektrofotometresi 39

4. SONUÇLAR VE TARTIŞMA 40
4.1. Kondenzasyon Polimerizasyonu İle Komonomer Sentezi 40
4.1.1. 1H NMR spektrumu sonuçları 41
4.1.2. FT-IR sonuçları 41
4.1.3. Diferensiyel taramalı kalorimetre (DSC) 42
4.1.4. Floresans spektrumu 42
4.1.5. UV-Vis analizleri 42
4.1.6. Taramalı elektron mikroskobu (SEM) analizi 43
4.1.7 Elementel analiz 43
4.2. Elektropolimerizasyon 43
4.2.1. FT-IR sonuçları 47
4.2.2. Diferensiyel taramalı kalorimetre (DSC) sonuçları 47
4.2.3. UV-Visible sonuçları 47
4.2.4. Taramalı elektron mikroskobu (SEM) analizi 47
4.3. Lineer polarizasyon 48
4.4. Cz Monomerinin CV Yöntemiyle Polimerizasyonu ve Konsantrasyonun Etkisi 48
4.5. Cz/MEKF-R Komonomerinin CV Yöntemiyle Polimerizasyonu; Elektrolit ve Konsantrasyonun Etkisi 52
4.6. Cz Monomerinin Kronoamperometri Yöntemiyle Polimerizasyonu 62
4.7. Cz/MEKF-R Komonomerinin Kronoamperometri Yöntemiyle Polimerizasyonu 63
4.8. Cz-co-MEKF-R Monomerinin Kronoamperometri Yöntemiyle Polimerizasyonu 66
4.9. PCz ve P(Cz/MEKF-R) Polimerlerinin Doplanma Derecelerinin Karşılaştırılması 68
4.10. PCz, P(Cz/MEKF-R), P(Cz-co-MEKF-R) Polimerlerinin İletkenliklerinin Karşılaştırılması 69
4.11. Empedans Sonuçları 69
4.11.1. P(Cz/MEKF-R) komonomerinin empedans sonuçları (CV yöntemi ile kaplama) 70
4.11.2. PCz homopolimerinin empedans sonuçları (CV yöntemiyle kaplama) 72
4.11.3. PCz, P(Cz/MEKF-R) ve P(Cz-co-MEKF-R) Polimerlerinin kronoamperometri ile yapılan kaplamalarının empedans sonuçlarının karşılaştırılması 75
4.12. Fotokorozyon Sonuçları 77
4.13. Spektroelektrokimya Sonuçları 81
4.14. PCz ve P(Cz/MEKF-R)'nin Çözünürlüklerinin Karşılaştırılması 82

5. SONUÇ 83

KAYNAKLAR 85

EKLER **91**

ÖZGEÇMİŞ **107**

KISALTMALAR

Cz	**:** Karbazol
MEKF-R	**:** Metil etil keton formaldehit reçinesi
Cz/MEKF-R	**:** Karbazol/Metil etil keton formaldehit reçinesi komonomeri
PCz	**:** Polikarbazol
P(Cz/MEKF-R)	**:** Karbazol/metil etil keton formaldehit reçinesi kopolimeri
P(Cz-co-MEKF-R)	**:** Karbazol + metil etil keton formaldehit reçinesi kopolimeri
PPy	**:** Polipirol
CH_2Cl_2	**:**Diklorometan
DCM	**:** Diklorometan
HCl	**:** Hidroklorik asit
H_2SO_4	**:** Sülfirik asit
$TBAPF_6$	**:** Tetrabütilamonyumhegzaflorofosfat
TBAP	**:** Tetrabütilamonyumperklorat
ITO	**:** İndiyum kalay oksit
Ca	**:** Kronoamperometri
CV	**:** Döngülü voltogram
EIS	**:** Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi (Electrochemical İmpedance Spectroscopy)
SEM	**:** Taramalı Elektron Mikroskobu (Scanning Electron Micrograph)
NMR	**:** Nükleer Manyetik Rezonans Spektroskopisi
DSC	**:** Diferensiyel Taramalı Kalorimetre
Pt	**:** Platin Elektrot

TABLO LİSTESİ

Sayfa No

Tablo 2.1 **:** İletken Polimerler…….. 3

Tablo 2.2 **:** Karbazolun Polaron ve Bipolaron Formu……. 5

Tablo 2.3 **:** Elektriksel birimler…… 31

Tablo 4.1 **:** Cz/MEKF-R komonomerinin elementel analiz sonuçları……. 43

Tablo 4.2 **:** Bazı polimer ve monomerlerin T_g ve T_m değerleri……. 47

Tablo 4.3 **:** 10^{-2}M ve 10^{-3}M Cz monomerinin (0,1M TBAP/CH_2Cl_2'de) **2-4-8** döngüde elektrolitsiz monomer ortamında 200 mV/sn tarama hızında E_{ox}, I_p, ΔE, I_a / I_c değerleri…….. 52

Tablo 4.4 **:** 10^{-2}M ve 10^{-3}M Cz/MEKF-R komonomerinin (0,1M TBAP/CH_2Cl_2'de) **2-4-8** döngüde elektrolitsiz monomer ortamında 200 mV/sn tarama hızında E_{ox} , I_p, ΔE, I_a / I_c değerleri……... 56

Tablo 4.5 **:** 10^{-2}M ve 10^{-3}M Cz/MEKF-R komonomerinin (0,1M TBAPF_6/CH_2Cl_2'de) **2-4-8** döngüde elektrolitsiz monomer ortamında 200 mV/sn tarama hızında E_{ox} , I_p, ΔE, I_a / I_c değerleri…… 57

Tablo 4.6 **:** PCz, P(Cz/MEKF-R), P(Cz-co-MEKF-R) polimerlerinin monomersiz elektrolit (0,1M TBAPF_6/CH_2Cl_2) ortamında oksidasyon, iyonizasyon potansiyeli, band aralığı, akım oranları, potansiyel farkı, elektron ilgisi ve onset potansiyelleri (100mV /sn tarama hızında)……. 68

Tablo 4.7 **:** 10^{-3} M PCz, P(Cz/MEKF-R) polimerlerinin farklı kaplama sürelerinde doplanma dereceleri (0,1M TBAPF_6/CH_2Cl_2 içerisinde) (kronoamperometri ile)…….. 68

Tablo 4.8 **:**10^{-2} M'de polimerleştirilen PCz, P(Cz/MEKF-R), P(Cz-co-MEKF-R) polimerlerinin 4.prop katı iletkenlik cihazıyla ölçülen iletkenlik değerleri (0,1M TBAPF_6/CH_2Cl_2 içerisinde).. 69

Tablo 4.9 **:** PCz**,** 10^{-2}M ve 10^{-3}M monomer konsantrasyonu ile yapılan kaplama (0,1M TBAP/CH_2Cl_2 monomersiz elektrolit ortamında empedans değerleri)…… 71

Tablo 4.10 **:** PCz/MEKF-R, 10^{-2}M ve 10^{-3}M monomer konsantrasyonu ile yapılan kaplama (0,1M TBAP/CH_2Cl_2 monomersiz elektrolit ortamında)…… 73

Tablo 4.11 **:** P(Cz/MEKF-R) 10^{-2}M ve 10^{-3}M monomer konsantrasyonu ile yapılan kaplama (0,1M $TBAPF_6/CH_2Cl_2$ monomersiz elektrolit ortamında)……. 75

Tablo 4.12 **:** PCz, (PCz/MEKF-R) ve P(Cz-co-MEKF-R) kopolimerlerinin 1mHz-2MHz aralığında (10^{-3} M 0,1M TBAP/$CHCl_2$'de monomersiz elektrolit ortamında) epedans değerleri……... 77

Tablo 4.13 **:** (PCz/MEKF-R) kopolimerlerinin 1mHz-2MHz aralığında (10^{-3} M 0,1M TBAP/$CHCl_2$'de monomersiz elektrolit ortamında) epedans değerleri……... 77

Tablo 4.14 **:** Çıplak pirit ve Cz/MEKF-R kaplı pirit elektrodun karanlıkta ve ışıkta korozyon akım ve potansiyel değerleri tablosu……. 78

Tablo 4.15 **:** Cz/MEKF-R komonomeri ile kaplı pirit elektrodun karanlıkta ve uv ışığı altında empedans sonuçları…… 80

Tablo 4.16 **:** $2*10^{-3}$ gr/15ml THF'de PCz ve P(Cz/MEKF-R) Uv-visible dalga boyu ve absorbans değerleri……... 82

Tablo B.1 **:**PCz'un 10^{-2}M ve 10^{-3}M (0,1M TBAP/CH_2Cl_2'de) konsantrasyonda CV kaplama ve monomersiz elektrolit ortamı hesplamaları……. 105

Tablo B.2 **:**P(Cz/MEKF-R)'nin 10^{-2}M ve 10^{-3}M (0,1M TBAP/CH_2Cl_2'de) konsantrasyonda CV kaplama ve monomersiz elektrolit ortamı hesplamaları……. 106

Tablo B.3 **:**P(Cz/MEKF-R)'nin 10^{-2}M ve 10^{-3}M (0,1M $TBAPF_6/CH_2Cl_2$'de) konsantrasyonda CV kaplama ve monomersiz elektrolit ortamı hesplamaları……. 106

ŞEKİL LİSTESİ

		Sayfa no
Şekil 2.1	**:** Organik ve İnorganik Malzemelerin 300°K'deki İletkenliklerinin Karşılaştırılması ve Doplamanın Etkisi……	6
Şekil 2.2	**:** İletkenlik Ölçüm Cihazı…….....	7
Şekil 2.3	**:** Bant yapısının modeli.....	7
Şekil 2.4	**:** Karbazol……..	9
Şekil 2.5	**:** Karbazol-9-karbonil klorür…….	10
Şekil 2.6	**:** Polikarbazol.....	11
Şekil 2.7	**:** MEKF-R (Metil Etil Keton Formaldehit Reçinesi)……...	19
Şekil 2.8	**:** Döngülü Voltogram Deneyinde, Potansiyel – Zaman Sinyali…..	22
Şekil 2.9	**:** Geri Dönüşümlü Tipik Bir Döngülü Voltamogram Eğrisi $O + ne^- \leftrightarrow R$	22
Şekil 2.10	**:** (a) başlangıç potansiyel değeri, (b) ve (d) birleşmenin oluşum potansiyeli ve (c) yüzey konsantrasyonu……..	23
Şekil 2.11	**:** Tersinmez (A eğrisi) ve yarı tersinir (B eğrisi) redoks reaksiyonlarının döngülü voltogramları……	25
Şekil.2.12	**:** Kronoamperometre deneyi: (a) potansiyel- zaman dalga tipi; (b) konsantrasyon profillerinin zamanla değişimi; (c) sonuçta elde edilen akım- zaman cevabı……...	26
Şekil 2.13	**:** Lineer bir sistemde elde edilen sinüzoidal akım eğrisi……..	28
Şekil 2.14	**:** Nyquist Diyagramı……..	29

Şekil 2.15 **:** Bode diyagramı…….. 30

Şekil 2.16 **:** Pseudo Lineerliğini gösteren akıma karşı potansiyel grafiği …..... 31

Şekil 2.17 **:** Korozyonun elektrokimyasal oluşım düzeni. a) Pil (Uhlig,1963). b) Galvanik korozyon hücresi. (Tamashov, 1966)……... 33

Şekil 2.18 **:** Korozyona uğrayan bir metalin katodik polarizasyon eğrisini gösteren Tafel Ekstrapolasyonu……. 35

Şekil 3.1 **:** PARSTAT 2263 Potansiyostat..... 38

Şekil 3.2 **:** Shimadzu UV-160 UV-Visible Spektrometre..... 38

Şekil 4.1 **:** Cz/MEKF-R Komonomeri..... 41

Şekil 4.2 **:** Cz/MEKF-R komonomerinin 1kx büyütmede SEM görüntüsü (0,1M $TBAPF_6$'da biriktirilmiş)..... 43

Şekil 4.3 **:** P(Cz/MEKF-R) Kopolimeri..... 45

Şekil 4.4 **:** P**(**Cz/MEKF-R) kopolimeri polimerizasyon mekanizması..... 46

Şekil 4.5 **:** P(Cz/MEKF-R) kopolimerinin yüzey görüntüleri (0,1M $TBAPF_6$'da biriktirilmiş)..... 47

Şekil 4.6 **:** 10^{-5}M PCz, P(Cz/MEKF-R) ve P(Cz-co-MEKF-R) polimerlerinin 0,1M $TBAPF_6$/DCM içerisinde oksidasyon grafiği.. 48

Şekil 4.7 **:** (a) 10^{-2}M Cz monomerinin (0,1M TBAP/CH_2Cl_2) **2** döngü potansiyodinamik kaplama grafiği (100 mV/sn tarama hızı); (b) **2** döngü monomersiz ortam grafiği (100-200-300-400-500 mV/sn tarama hızlarında)..... 49

Şekil 4.8 **:** (a) 10^{-2}M Cz monomerinin (0,1M TBAP/CH_2Cl_2) **4** döngü potansiyodinamik kaplama grafiği (100 mV/sn tarama hızı); (b) **4** döngü monomersiz ortam grafiği (100-200-300-400-500 mV/sn tarama hızlarında)..... 50

Şekil 4.9 **:** (a) 10^{-3}M Cz monomerinin (0,1M TBAP/CH_2Cl_2) **2** döngü potansiyodinamik kaplama grafiği (100 mV/sn tarama hızı); (b) **2** döngü monomersiz ortam grafiği (100-200-300-400-500 mV/sn tarama hızlarında)..... 50

Şekil 4.10 **:** (a) 10^{-3}M Cz monomerinin (0,1M TBAP/CH_2Cl_2) **4** döngü potansiyodinamik kaplama grafiği (100 mV/sn tarama hızı); (b) **4** döngü monomersiz ortam grafiği (100-200-300-400-500 mV/sn tarama hızlarında)..... 51

Şekil 4.11 **:** (a) 10^{-3}M Cz monomerinin (0,1M TBAP/CH_2Cl_2) **8** döngü potansiyodinamik kaplama grafiği (100 mV/sn tarama hızı); (b) **8** döngü monomersiz ortam grafiği (100-200-300-400-500 mV/sn tarama hızlarında)..... 52

Şekil 4.12 **:** (a) 10^{-2}M Cz/MEKF-R komonomerinin (0,1M TBAP/CH_2Cl_2'de) **2** döngü potansiyodinamik kaplama grafiği (100 mV/sn tarama hızı); (b) **2** döngü monomersiz ortam grafiği (100-200-300-400-500 mV/sn tarama hızlarında)..... 53

Şekil 4.13 **:** (a) 10^{-2}M Cz/MEKF-R komonomerinin (0,1M TBAP/CH_2Cl_2'de) **4** döngü potansiyodinamik kaplama grafiği (100 mV/sn tarama hızı); (b) **4** döngü monomersiz ortam grafiği (100-200-300-400-500 mV/sn tarama hızlarında)..... 53

Şekil 4.14 **:** (a) 10^{-2}M Cz/MEKF-R komonomerinin (0,1M TBAP/CH_2Cl_2'de) **8** döngü potansiyodinamik kaplama grafiği (100 mV/sn tarama hızı) ; (b) **8** döngü monomersiz ortam grafiği (100-200-300-400-500 mV/sn tarama hızlarında)..... 54

Şekil 4.15 **:** (a)10^{-3}M Cz/MEKF-R komonomerinin (0,1M TBAP/CH_2Cl_2'de) **2** döngü potansiyodinamik kaplama grafiği (100 mV/sn tarama hızı); (b) **2** döngü monomersiz ortam grafiği (100-200-300-400-500 mV/sn tarama hızlarında)..... 55

Şekil 4.16 **:** (a) 10^{-3}M Cz/MEKF-R komonomerinin (0,1M TBAP/CH_2Cl_2'de) **4** döngü potansiyodinamik kaplama grafiği (100 mV/sn tarama hızı); (b) **4** döngü monomersiz ortam grafiği (100-200-300-400-500 mV/sn tarama hızlarında)..... 55

Şekil 4.17 **:** (a) 10^{-3}M Cz/MEKF-R komonomerinin (0,1M TBAP/CH_2Cl_2'de) **8** döngü potansiyodinamik kaplama grafiği (100 mV/sn tarama hızı); (b) **8** döngü monomersiz ortam grafiği (100-200-300-400-500 mV/sn tarama hızlarında)..... 56

Şekil 4.18 **:** (a) 10^{-2}M Cz/MEKF-R komonomerinin (0,1M $TBAPF_6$/CH_2Cl_2'de) **2** döngü potansiyodinamik kaplama grafiği (100 mV/sn tarama hızı); (b) **2** döngü monomersiz elektrolit ortam grafiği (100-200-300-400-500 mV/sn tarama hızlarında)..... 57

Şekil 4.19 **:** (a) 10^{-2}M Cz/MEKF-R komonomerinin (0,1M $TBAPF_6$/CH_2Cl_2'de) **4** döngü potansiyodinamik kaplama grafiği (100 mV/sn tarama hızı); (b) **4** döngü monomersiz elektrolit ortam grafiği (100-200-300-400-500 mV/sn tarama hızlarında)..... 57

Şekil 4.20 : (a) 10^{-2}M Cz/MEKF-R komonomerinin (0,1M $TBAPF_6/CH_2Cl_2$'de) **8** döngü potansiyodinamik kaplama grafiği (100 mV/sn tarama hızı); (b) **8** döngü monomersiz elektrolit ortam grafiği (100-200-300-400-500 mV/sn tarama hızlarında)..... 58

Şekil 4.21 : (a) 10^{-3}M Cz/MEKF-R komonomerinin (0,1M $TBAPF_6/CH_2Cl_2$'de) **2** döngü potansiyodinamik kaplama grafiği (100 mV/sn tarama hızı); (b) **2** döngü monomersiz ortam grafiği (100-200-300-400-500 mV/sn tarama hızlarında)..... 59

Şekil 4.22 : (a) 10^{-3}M Cz/MEKF-R komonomerinin (0,1M $TBAPF_6/CH_2Cl_2$'de) **4** döngü potansiyodinamik kaplama grafiği (100 mV/sn tarama hızı); (b) **4** döngü monomersiz ortam grafiği (100-200-300-400-500 mV/sn tarama hızlarında)…….... 59

Şekil 4.23 : (a)10^{-3}M Cz/MEKF-R komonomerinin (0,1M $TBAPF_6/CH_2Cl_2$'de) **8** döngü potansiyodinamik kaplama grafiği (100 mV/sn tarama hızı); (b) **8** döngü monomersiz ortam grafiği (100-200-300-400-500 mV/sn tarama hızlarında)..... 60

Şekil 4.24 : (a) 10^{-3} M Cz monomerinin 60sn'de 1,4V kaplama grafiği (0, 1M : $TBAPF_6/CH_2Cl_2$); (b) monomersiz ortam grafiği (100-200-300-400-500 mV/sn tarama hızlarında)..... 62

Şekil 4.25 : (a) 10^{-3} M Cz monomerinin 120 sn'de 1,4V kaplama grafiği (0, 1M $TBAPF_6/CH_2Cl_2$); (b) monomersiz ortam grafiği (100-200-300-400-500 mV/sn tarama hızlarında)..... 62

Şekil 4.26 : (a) 10^{-3} M Cz monomerinin 240 sn'de 1,4V kaplama grafiği (0, 1M $TBAPF_6/CH_2Cl_2$); (b) monomersiz ortam grafiği (100-200-300-400-500 mV/sn tarama hızlarında)..... 63

Şekil 4.27 : (a) 10^{-3} M Cz/MEKF-R komonomerinin 60sn'de 1,4V kaplama grafiği (0,1M $TBAPF_6/CH_2Cl_2$); (b) monomersiz ortam grafiği (100-200-300-400-500 mV/sn tarama hızlarında)..... 64

Şekil 4.28 : (a) 10^{-3} M Cz/MEKF-R komonomerinin 120sn'de 1,4V kaplama grafiği (0,1M $TBAPF_6/CH_2Cl_2$); (b) monomersiz ortam grafiği (100-200-300-400-500 mV/sn tarama hızlarında)..... 64

Şekil 4.29 : (a) 10^{-3} M Cz/MEKF-R komonomerinin 240sn'de 1,4V kaplama grafiği (0, 1M $TBAPF_6/CH_2Cl_2$) ; (b) monomersiz ortam grafiği (100-200-300-400-500 mV/sn tarama hızlarında)..... 65

Şekil 4.30 : P(Cz/MEKF-R) nin kronoamperometri 60 sn için akım-tarama hızı grafiği..... 65

Şekil 4.31 **:** (a) 10^{-3} M Cz-co-MEKF-R monomerinin 15 sn'de 1,4V kaplama grafiği(0, 1M $TBAPF_6/CH_2Cl_2$); (b) monomersiz ortam grafiği (100-200-300-400-500 mV/sn tarama hızlarında)..... 66

Şekil 4.32 **:** (a) 10^{-3} M Cz-co-MEKF-R monomerinin 30 sn'de 1,4V kaplama grafiği; (b) monomersiz ortam grafiği (100-200-300-400-500 mV/sn tarama hızlarında)..... 67

Şekil 4.33 **:** (a) 10^{-3} M Cz-co-MEKF-R monomerinin 60 sn'de 1,4V kaplama grafiği (0, 1M $TBAPF_6/CH_2Cl_2$); (b) monomersiz ortam grafiği (100-200-300-400-500 mV/sn tarama hızlarında)..... 67

Şekil 4.34 **:** PCz, 2-4 döngü 10mHz-10kHz aralığında NYQUİST grafiği (10^{-2} M 0,1M $TBAP/CH_2Cl_2$) monomersiz elektrolit ortamında)..... 70

Şekil 4.35 **:** PCz, 2-4-8 döngü 10mHz-10kHz aralığında NYQUİST grafiği (10^{-3} M 0,1M $TBAP/CH_2Cl_2$ monomersiz elektrolit ortamında)..... 71

Şekil 4.36 **:** P(Cz/MEKF-R) 2-4-8 döngü 10mHz-10kHz aralığında NYQUİST grafiği (10^{-2}M 0,1M $TBAP/CH_2Cl_2$ monomersiz elektrolit ortamında)..... 72

Şekil 4.37 **:** P(Cz/MEKF-R) 2-4-8 döngü 10mHz-10kHz aralığında NYQUİST grafiği (10^{-3} M 0,1M $TBAP/CH_2Cl_2$ monomersiz elektrolit ortamında)..... 72

Şekil 4.38 **:** P(Cz/MEKF-R), 2-4-8 döngü 10mHz-10kHz aralığında NYQUİST grafiği (10^{-2} M 0,1M $TBAPF_6/CH_2Cl_2$ monomersiz elektrolit ortamında)..... 74

Şekil 4.39 **:** P(Cz/MEKF-R), 2-4-8 döngü 10mHz-10kHz aralığında NYQUİST grafiği (10^{-3}M 0,1M $TBAPF_6/CH_2Cl_2$ monomersiz elektrolit ortamında)..... 74

Şekil 4.40 **: (a)**PCz, **(b)**P(Cz/MEKF-R) ve **(c)**P(Cz-co-MEKF-R), 1mHz-2MHz aralığında (10^{-3}M 0,1M $TBAP/CH_2Cl_2$'de monomersiz elektrolit ortamında)..... 76

Şekil 4.41 **:** Çıplak pirit elektrotun karanlıkta **(a)** ve uv ışığı altında **(b)** korozyon akımı ve potansiyeli..... 78

Şekil 4.42 **:** Cz/MEKF-R komonomeri ile kaplı pirit elektrodun karanlıkta **(a)** ve uv ışığı altında **(b)** korozyon akımı ve potansiyeli..... 79

Şekil 4.43 **:** 10^{-2}M Cz/MEKF-R komonomeri ile kaplı pirit elektrodun karanlıkta **(a)** ve uv ışığı altında **(b)** NYQUİST grafiği (4M KI/0.05 M çözeltisinde)..... 79

Şekil 4.44 **:** Cz/MEKF-R kaplı pirit elektrodun karanlıkta ve ışıkta ölçülen kronoamperometri grafiği..... 80

Şekil 4.45 : P(Cz/MEKF-R) (a) ve PCz (b) (10^{-3} M, 0,1M $TBAPF_6$ içerisinde) 1 dk 0,1V'da kaplanan ITO -1,+1V'da oksidasyon, redüksiyon ve reoksidasyon formları..... 81

Şekil 4.46 : $2*10^{-3}$ gr/15ml THF'de PCz ve P(Cz/MEKF-R) Uv-visible grafiği..... 82

Şekil A.1 : Cz/MEKF-R komonomeri ^{1}H-NMR Spektrumu..... 91

Şekil A.2 : MEKF Reçinesi FTIR Spektrumu..... 91

Şekil A.3 : Karbazol-9-karbonil- Klorit FTIR Spektrumu..... 92

Şekil A.4 : P(Cz/MEKF-R) Komonomeri FTIR Spektrumu..... 92

Şekil A.5 : Cz, Cz/MEKFR, MEKF-R FTIR Spektrumları..... 93

Şekil A.6 : Komonomer THF içinde DSC Termogramı..... 93

Şekil A.7 : Cz/MEKF-R Komonomeri için floresans spektrumu..... 94

Şekil A.8 : Cz, Cz/MEKF-R ve MEKF-R'nin UV-Visible analizleri..... 94

Şekil A.9 : Cz/MEKF-R ve P(Cz/MEKF-R) FTIR Spektrumları..... 95

Şekil A.10 : (lacivert)- PCZ , (siyah)- PVCZ, (pembe)- PCZ/MEKF-R FT-IR Spektrumları..... 95

Şekil A.11 : $2*10^{-3}$gr/15ml THF'de P(Cz/MEKF-R)'nin UV-Visible analizi... 96

Şekil A.12 : 10^{-2}M monomer konsantrasyonunda kaplanan PCz'nin 2-4 döngü için monomersiz elektrolit ortamında bode faz grafiği (0,1M TBAP/CH_2Cl_2'de)..... 96

Şekil A.13 : 10^{-2}M monomer konsantrasyonunda kaplanan PCz'nin 2-4 döngü için monomersiz elektrolit ortamında bode grafiği (0,1M TBAP/CH_2Cl_2'de)..... 97

Şekil A.14 : 10^{-3}M monomer konsantrasyonunda kaplanan PCz'nin 2-4-8 döngü için monomersiz elektrolit ortamında bode faz grafiği (0,1M TBAP/CH_2Cl_2'de)..... 97

Şekil A.15 : 10^{-3}M monomer konsantrasyonunda kaplanan PCz'nin 2-4-8 döngü için monomersiz elektrolit ortamında bode grafiği (0,1M TBAP/CH_2Cl_2'de)..... 98

Şekil A.16 : 10^{-2}M monomer konsantrasyonunda kaplanan P(Cz/MEKF-R)'nin 2-4-8 döngü için monomersiz elektrolit ortamında bode faz grafiği (0,1M TBAP/CH_2Cl_2'de)..... 98

Şekil A.17 : 10^{-2}M monomer konsantrasyonunda kaplanan P(Cz/MEKF-R)'nin 2-4-8 döngü için monomersiz elektrolit ortamında bode grafiği (0,1M TBAP/CH_2Cl_2'de)..... 99

Şekil A.18 : 10^{-3}M monomer konsantrasyonunda kaplanan P(Cz/MEKF-R)'nin 2-4-8 döngü için monomersiz elektrolit ortamında bode faz grafiği (0,1M TBAP/CH_2Cl_2'de)..... 99

Şekil A.19 : 10^{-3}M monomer konsantrasyonunda kaplanan P(Cz/MEKF-R)'nin 2-4-8 döngü için monomersiz elektrolit ortamında bode grafiği (0,1M TBAP/CH_2Cl_2'de)..... 100

Şekil A.20 : 10^{-2}M monomer konsantrasyonunda kaplanan P(Cz/MEKF-R)'nin 2-4-8 döngü için monomersiz elektrolit ortamında bode faz grafiği (0,1M $TBAPF_6$/CH_2Cl_2'de)..... 100

Şekil A.21 : 10^{-2}M monomer konsantrasyonunda kaplanan P(Cz/MEKF-R)'nin 2-4-8 döngü için monomersiz elektrolit ortamında bode grafiği (0,1M $TBAPF_6$/CH_2Cl_2'de)..... 101

Şekil A.22 : 10^{-3}M monomer konsantrasyonunda kaplanan P(Cz/MEKF-R)'nin 2-4-8 döngü için monomersiz elektrolit ortamında bode faz grafiği (0,1M $TBAPF_6$/CH_2Cl_2'de)..... 101

Şekil A.23 : 10^{-3}M monomer konsantrasyonunda kaplanan P(Cz/MEKF-R)'nin 2-4-8 döngü için monomersiz elektrolit ortamında bode grafiği (0,1M $TBAPF_6$/CH_2Cl_2'de)..... 102

Şekil A.24 : 10^{-2}M monomer konsantrasyonunda P(Cz/MEKF-R) kaplanan pirit elektrodun monomersiz elektrolit ortamında bode faz grafiği (4M KI / 0.05 M I_2 çözeltisinde)(karanlıkta) 102

Şekil A.25 : 10^{-2}M monomer konsantrasyonunda P(Cz/MEKF-R) kaplanan pirit elektrodun monomersiz elektrolit ortamında bode grafiği (4M KI / 0.05 M I_2 çözeltisinde)(karanlıkta)..... 103

Şekil A.26 : 10^{-2}M monomer konsantrasyonunda P(Cz/MEKF-R) kaplanan pirit elektrodun monomersiz elektrolit ortamında bode faz grafiği (4M KI / 0.05 M I_2 çözeltisinde)(ışıkta) 103

Şekil A.27 **:** 10^{-2}M monomer konsantrasyonunda P(Cz/MEKF-R) kaplanan pirit elektrodun monomersiz elektrolit ortamında bode grafiği (4M KI / 0.05 M I_2 çözeltisinde)(ışıkta) 104

KARBAZOL/METİL ETİL KETON FORMALDEHİT REÇİNESİ (Cz/MEKF-R) KOMONOMERİNİN SENTEZİ VE POLİMERİZASYONU

ÖZET

Bu çalışmada, karbazol (Cz)/metil etil keton formaldehit reçinesi (MEKF-R) komonomeri kondenzasyon polimerizasyonu ile sentezlenmiş ve elde edilen Cz/MEKF-R komonomerinin elektrokimyasal polimerizayonu yapılmıştır. Sentezlenen komonomer, platin elektrota elektropolimerizasyon yöntemiyle kaplanarak döngülü voltametri, empedans, kronoamperometri, korozyon ve fotokorozyon metotları kullanılarak incelemeler yapılmıştır ve optimum koşullar belirlenmiştir. Elde edilen polimerin, P(Cz/MEKF-R), özellikleri aynı şartlarda polimerleştirilen karbazolun homopolimeri PCz ve rasgele kopolimeri P(Cz-co-MEKF-R) ile karşılaştırılmıştır. Elde edilen ürünlerin karakterizasyonu UV-visible, NMR, FT-IR ve floresans spektroelektrokimyasal ölçümleri, DSC, elementel ve SEM analizleri, 4.prop katı iletkenlik ölçümleri ile gerçekleştirilmiştir.

Deneylerimizin sonucunda sentezlediğimiz komonomerin floresans özellikte olduğunu ve PCz zincirinde bulunan MEKF-R grubunun elde edilen kopolimerin çözünürlüğü beklendiği gibi PCz'ün çözünürlüğünden daha fazladır. İletkenlik ise homopolimere göre yaklaşık 10 kat düşmüş, ve 10^{-5} S/cm mertebesinde korunmuştur. Böylece çözünürlük artarken illetkenlik, yarı iletken sınırları içinde kalmıştır. Aynı zamanda P(Cz/MEKF-R) yapısında bulunan MEKF reçinesi yapıya gözle görünür bir yapışkanlık ve esneklik katmıştır. Bu da polimerin işlenebilir olma ve dolayısı ile kullanım alanını arttırma avantajı sağlayacaktır.

Sentezlediğimiz komonomerden elektrokimyasal methotla elde ettiğimiz polimerin fotoaktif karakterde olduğu ve pirit elektrodun korozyon ve fotokorozyonunu sırası ile %46 ve %32 önlediği, karanlıkta ve ışıkta Tafel extrapolasyonu ve EIS yöntemleri kullanılarak saptanmıştır.

THE SYNTHESIZE AND POLYMERIZATION OF CARBAZOLE AND METHYL ETHYL KETONE FORMALDEHYDE RESIN COMONOMER

SUMMARY

In this study, carbazole (Cz)/methly ethly ketone formaldehyde resin (MEKF-R) comonomer was synthesis by condensation polymerization and the product Cz/MEKF-R comonomer was electrochemically polymerize. The comonomer was coated to platinum electrode by electropolymerization. The coated comonomer was characterize by cylic voltammetry, electrochemical impedance spectroscopy, chronoamporometry, corrosion and photocorrosion methods and optimum conditions were determined. The resulting polymers P(Cz/MEKF-R), properties were compared with the carbazoles homopolymer PCz and P(Cz_co_MEKF-R) random copolymer which were polymerize under same conditions with P(Cz/MEKF-R). The resulting products were characterize by UV-visible spectroscopy, NMR spectroscopy, FT-IR spectroscopy, fluorescence spectroscopy, DSC, elementary analysis, SEM analysis and four probe solid conductivity measurements.

The comonomer which was synthesis by our experiments has fluorescence properties and as expected the MEKF-R group in the PCz chain gives comonomer extra solubility properties compared with PCz. Conductivity was decreased approximately 10 times than homopolymer, and the value of conductivity was protected at over 10^{-5} S/cm. So, during solubility is increasing, the conductivity values were in the semi-conductor range. In the same time, MEKF-R which was in the structure of P(Cz/MEKF-R), cause the copolymer having extra flexibilty and adhesive properties. Because of this result, the copolymer gains easy processing, so offers more application possibility. The electrochemically synthesis copolymers have photoactive properties and protects pyrritte electrode to corrosion and photocorrosion % 46 and % 32 , the corrosion was investigated under dark and light conditions by using tafel extrapolation and EIS measurements.

1. GİRİŞ

İletken polimerler, kullanım alanları dolayısıyla geleceğin akıllı sistemlerini oluşturacaklarından malzeme özelliklerinin geliştirilmesi önem kazanmaktadır. İletken polimer malzeme sentezlemek için çok sayıda deneme yapılmıştır. İlki polianilinin sentezi olup, F. GOPPELSROEDER tarafından 1891 yılında gerçekleşmiştir [1].

Bu malzemeler, organik polimer olmalarına karşın, yarı iletkenden neredeyse metale kadar yüksek iletkenlik değerlerine sahiptirler. İletken polimer filmlerde elektriksel iletkenlik yükseltgenmeyi veya indirgenmeyi takip eden anyonik veya katyonik türlerin yüklenmiş olarak yapıya girmesi ile mümkün olmaktadır. Konjuge polimer omurgasında çift bağların değişmesiyle yapıya katkı olmadan meydana gelen yüklenmiş türler yoluyla karbon zinciri boyunca elektron taşınır ve malzeme elektronik iletkenlik kazanır. İletken polimerler, elektrokimyasal ve kimyasal olarak hazırlanabilmektedirler. Elektrokimyasal metotla [2] elde edilen polikarbazolun çözünürlüğünün sınırlı olduğu literatürde bilinmektedir. Bu özellik hem uygulamada hem de spektroskopik tekniklerle karakterizasyonda dezavantaj olmaktadır. Bu dezavantajı ortadan kaldırabilmek için yapılan ilk çalışmalar polimerizasyon ürünü iletken ve çözünmeyen pirolün matrix polimerizasyonu denilen ve poliakrilik asit (PAA) [3] veya polietilen glikol (PEG) [4] varlığında polimerizasyonu esasına dayanan yöntemle elde edilmesidir. Bu çalışmalarda elde edilen polimerin bir çözücüde çözünmesi ile değil Py-Ce(III)-PAA veya Py-Ce(III)-PEG şeklinde üçlü komplex olarak kolloidal çözelti elde edilmiştir. Polipirolün hem çözünür hem de iletken ilk kopolimeri PPy /MEKF-R kopolimerinin eldesi ile mümkün olmuştur [5]. Metietilketon-formaldehit reçinesi polipirol zincirine kimyasal yöntemle kopolimerizasyon elde edilecek şekilde katıldığında hem iletken hem de çözünür kopolimerler elde edilmiştir. Metil etil keton formaldehit reçinesi ile elektrokimyasal [6] kopolimerleri, karbazol, etilkarbazol ve N-vinilkarbazolün Metil etil keton formaldehit reçinesi varlığındaki kimyasal polimerizasyonunun [7] detaylı

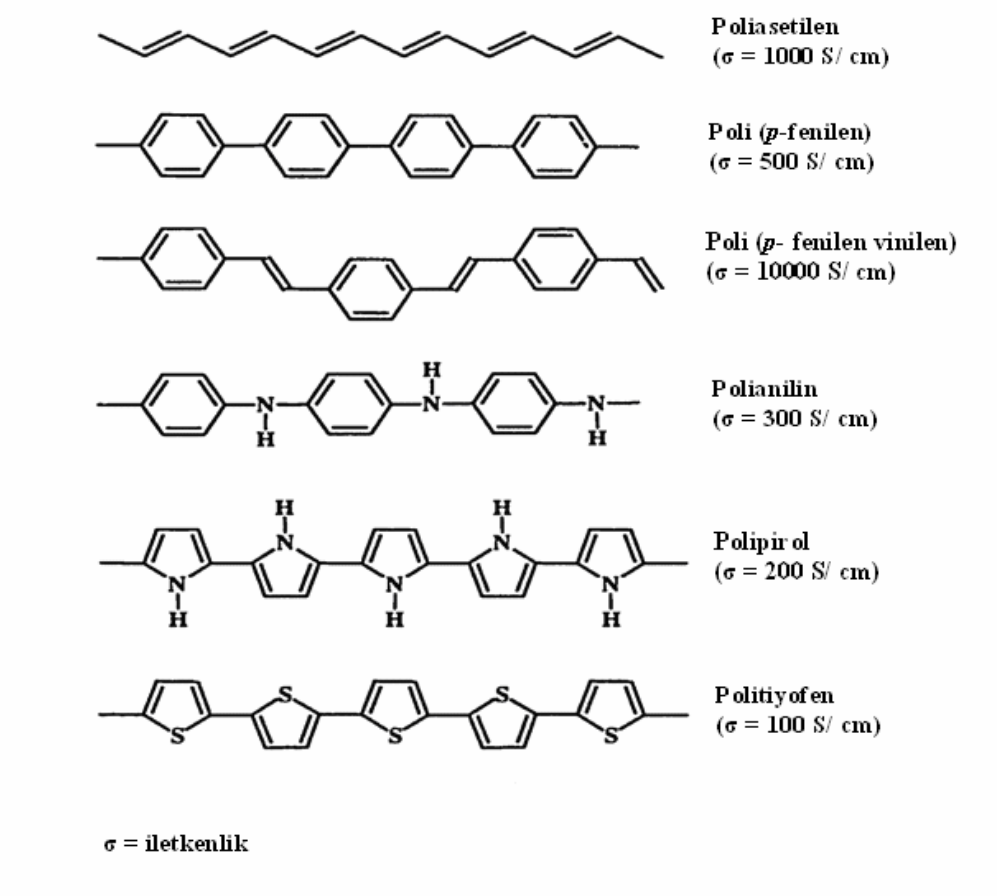
incelenmesi yanısıra N-vinilkarbazolün elektrokatalitik kopolimerizasyonları [8] çalışılmış çözünürlük, iletkenlik gibi birçok özellikleri kimyasal polimerizasyonundan elde edilen polimerlerle karşılaştırılmıştır. Kimyasal polimerizasyondan çözünür ürünler elde edilirken, elektrokimyasal yöntemle [9] çözünmeyen ürün elde edilmiştir. Bu dezavantajının yanında elektrokimyasal yöntem kullanılarak döngülü voltammogramları elde edilmiş ve oksidasyon potansiyelleri, film olarak elektrot üzerinde elde edilen kopolimerlerin reversibiliteleri saptanmıştır. Kimyasal ve elektrokimyasal yöntemlerle elde edilen kopolimerlerin iletkenlik değerlerinde karbazol, monomer olarak kullanıldığı durumda çok büyük farklar olmamakla birlikte N-Vinilkarbazol kullanıldığında, önce kimyasal yöntemle vinil grubu polimerizasyonu ardından elektrokimyasal yöntemle elde edilen polimerlerin iletkenliği direkt elektrokimyasal yöntemle elde edilen polimerden 10 kat yüksekken, vinilkarbazolün homopolimeri ile aynı iletkenliktedir. Yapıya giren yalıtkan reçineye rağmen uygun yöntem seçimi ile iyi iletkenlik değerlerine bu şekilde ulaşılabildiği gibi, uygun monomer/reçine oranı ayarlanılarak homopolimerin iletkenliği ile reçinenin iletkenliği arasında istenilen iletkenlik değerinde kopolimer elde edilebilinecegi rapor edilmiştir [10].

Bu çalışmada önce karbazol-9-karbanil klorit ve metil etil keton formaldehit reçinesinin komonomeri sentezlenmiş ve karakterize edilmiştir. Komonomerin elektropolimerizasyonu gerçekleştirilmiştir ve yapıya yalıtkan MEKF reçinesi girmesine rağmen iletken özelliğin kaybolmadığı gözlenmiştir, ayrıca sentezlenen komonomerin floresans özellik gösterdiği saptanmıştır. Yapılan empedans ölçümlerinde yapıya giren reçinenin polimere direnç kazandırdığı gözlenmiştir

2. TEORİK BÖLÜM

2.1 İletken Polimerler

Tablo2.1: İletken Polimerler



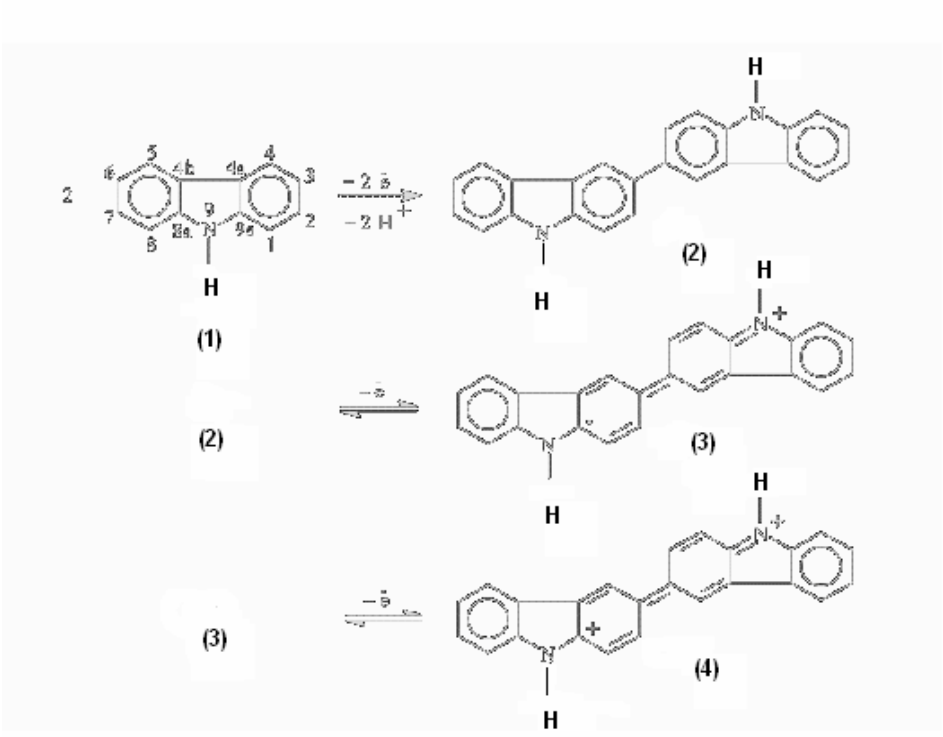
İletken polimerler, kapsamlı C=C konjuge bağlara sahip malzemelerdir. İndirgenme ya da yükseltgenme reaksiyonları ile iletkenliği 10^5 S/cm e kadar olan malzemeler elde edilebilir. Karbon siyahı ya da metallerle kaplanmış polimerlerden farklıdırlar çünkü bunlar sadece, iletken partiküller ile karşılıklı temas ve uygun bir fazın oluşması durumunda iletkenlerdir. İletken polimerlerin kullanım alanları havaya ve

neme karşı hassasiyetleri nedeniyle sınırlanmıştır. İletken polimer malzeme sentezlemek için çok sayıda deneme yapılmıştır. İlki polianilinin sentezi olup, F. GOPPELSROEDER tarafından 1891 yılında gerçekleşmiştir [1]. 1950' lerin sonlarında, organik yarı iletkenler araştırmaların odak noktası olmuştur. Yarı iletken polimerler "kovalent organik polimerler", "yük-transfer polimerleri", "organometallik polimerler", "hidrojen-bağlı polimerler", ve "karışık polimerler" olarak adlandırılmıştır. En yüksek iletkenlik değeri ise 10^{-3}S/cm olarak elde edilmiştir. 1964 yıllarının ortalarındaysa polimerden süper iletken sentezi teorik olarak irdelenmiş ve polien zinciri ile siyanür'e dayalı bir model öne sürülmüştür [11].

1975 yılında IBM bilim adamları, poli (sülfürnitritin), $(SN)_n$ süper iletken olduğunu göstermişlerdir [12]. MACDIARMID'in grubu ise SHIRAKAWA [13] tarafından hazırlanan poliasetilen filmlerinin doplanmasıyla 38 S/cm iletkenliğine ulaşıldığını rapor etmişlerdir [14]. Bazı iletken polimerlerin iletkenlik değerleri tablo 2.1'de verilmiştir.

2.1.1 Doplama Kavramı

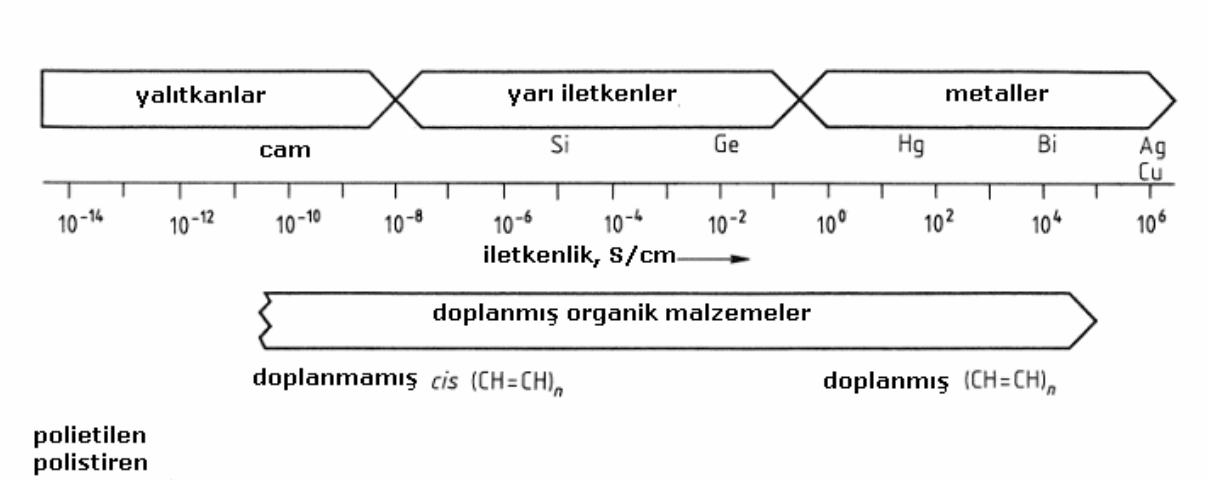
Tablo2.2 Karbazolun Polaron ve Bipolaron Formu



Doplama prosesi iletken polimerleri diğer tip polimerlerden ayırmaktadır. İleken polimerler iki formda bulunabilirler; iletken form (doplanmış form), iletken olmayan form (doplanmamış polimer). Bütün iletken polimerler nötral formlarında yarı iletken yada yalıtkandırlar [15]. Doplama prosesinde, polimer nötral formdan yüklü yada iletken forma dönüştürülür. Doplanmış materyalin elektriksel iletkenliği doplanmamış halinden 5-10 kat daha büyüktür. Doplama ve de-doplama orijinal polimer omurgasının doğasını değiştirmeyen tersinir proseslerdir.

Doplama; yalıtkan polimerleri, iletken hale dönüştüren işlem olrak tanımlanır; değiştirme- taşıma komplekslerinin sodyum yada potasyum gibi elektron verici (*n* doplama, indirgenme) yada I_2, AsF_5, yada $FeCl_3$ gibi elektron alıcılar(*p* doplama, yükseltgenme) ile oluşmasıdır.

Doplanmış polimer zinciri zıt yüklenmiş iyonlar (Na^+, K^+, I_3^-, I_5^-, AsF_6^-, $FeCl_4^-$) ile artı ya da eksi yüklenir[16]. Polimer doplanmış iletken halden doplanmamış yalıtkan hale karşıt iyonları içeriye ve dışarıya hareket ettirebilen elektriksel potansiyel uygulanmasıyla değiştirilebilir. Bu değiş tokuş, malzemelerin tekrar şarj edilebilen pillerde elektrotlarda yükün doldurulması ve boşaltılmasına karşılık gelir.



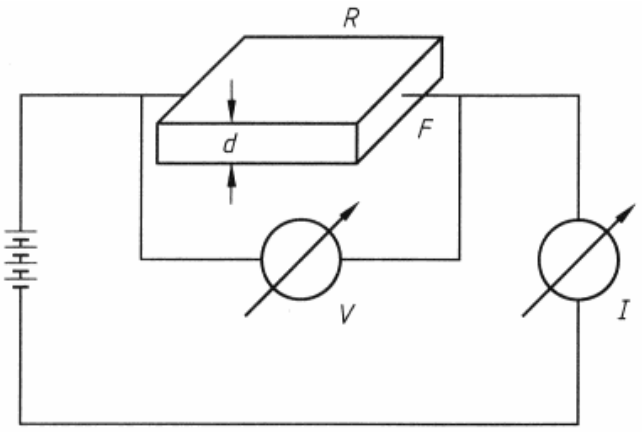
Şekil 2.1: Organik ve İnorganik Malzemelerin 300°K' deki İletkenliklerinin Karşılaştırılması ve Doplamanın Etkisi

Ölçüm; elektriksel iletkenlik belirli bir potansiyel varlığında malzemeden geçen akımın ölçülmesi ile belirlenir [17]. Elektriksel iletkenlik σ 1/Ω.cm ya da S/cm şeklinde gösterilir. İletkenlik, genellikle tersi olan elektriksel direnç R olarak hesaplanır (σ = 1/R). Direncin tersi iletkenliği verir;

$$\sigma = \frac{d}{F}\ \frac{1}{R} \qquad \textbf{(2.1)}$$

(R(direnç);Ω, σ(iletkenlik); $\Omega^-.cm^-$, d(malzemenin kalınlığı); cm, F (yüzey alanı); cm^2)

Ohm kuralı metaller ve yarı metallerin iletkenliğinin belirlenmesi için uygun bir yöntemdir. Basit bir düzenek yardımı ile (Şekil 2.2) ya da Wheatstone köprüsü ile ölçüm yapılabilir.

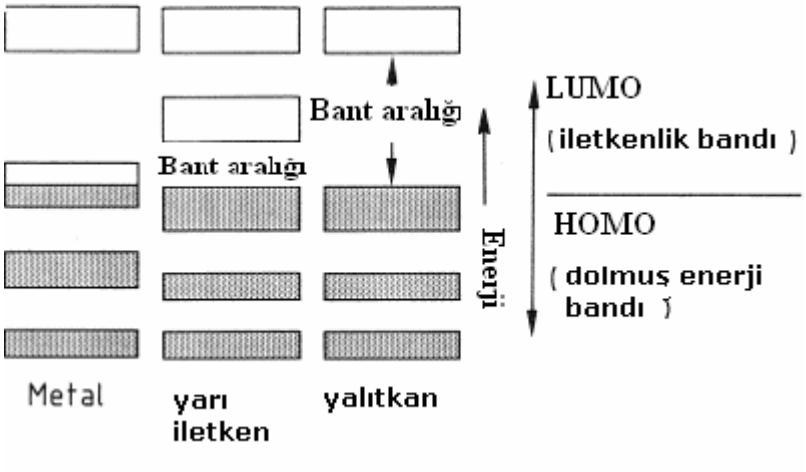


Şekil 2.2: İletkenlik Ölçüm Cihazı

Yüksek dirençli ölçümler için iki nokta ölçümü yeterli olmasına rağmen, yüksek iletkenliklerde (iletken polimerlerde olduğu gibi) bağlantı iletkenliklerinin incelenen örnekten daha fazla iletkenliği olduğu için dört nokta ölçümü gerekmektedir. Mikrodalga alanı altında ise temassız ölçümler yapılabilir [17].

2.1.2 Elektriksel İletkenliğin Prensibi

Malzemelerin, elektriksel özellikleri elektronik yapıları ile belirlenir. Bant teorisi metal, yarı iletken ve yalıtkanların farklı davranışlarını açıklar.



Şekil 2.3: Bant Yapısının Modeli

İletken polimerler kimyasal ve elektrokimyasal olarak doplanabilirler. Polimerlerde elektriksel iletkenliğin mekanizması polaron/bipolaron teorisiyle açıklanmaktadır. Elektrokimyasal doplama dışardan uygulanan redüksiyon (n-doplama) ve oksidasyonla (p-doplama) yapılır. Polimer dopant adı verilen dışardan bir oksidantla

oksitlendiğinde, polaron olarak adlandırılan yük karakteri polimer omurgası boyunca düzenlenir. Polaron (+) ya da radikal katyon konjuge polimerden oksidana (dopant) elektron transferiyle başarılır, eşleşmemiş elektron çifti ile pozitif yük direk bu transferin sonucudur. Yüksek doplama seviyelerinde polaron yapısındaki eşleşmemiş elektron bipolaron yapısına dönüşür. Bipolaron +2 yüklüdür.

2.1.3 İletken Polimerlerin Kullanım Alanları:

Kararlılık, iletken polimerin diğer özelliklerini etkiler. İletken organik malzemelerin metallerin iletkenliği ile plastiklerin işlenebilirliğini birleştirebileceği umulmuştu. Son on yıllık çalışmalar, bu doğrultuda çok yol kat etmiş olsa da, bu malzemelerin kullanılabilir olması için daha bir çok denetim altına alınması gereken engel bulunmaktadır.

Genişletilmiş polien zincirleri oksijene karşı kararsızdır ve epoksi, karbonil yada karboksi grupları oluşturur. Bunun yanı sıra, çapraz bağlanma ve katılma reaksiyonları (Diels-Alder ve radikal reaksiyonları) verirler. Aromatik ve heterosiklik yapılar ise, çevre koşullarına karşı daha kararlıdırlar (örneğin; sıcaklık, ışık).

Doplanmış malzemeler ise (*n* yada *p* doplanmış) tuz gibi bileşiklerdir ve bu nedenle neme, oksijene ve sıcaklığa karşı kararsızdırlar. İletkenlik kaybı konjugasyonun bozulmasının bir sonucudur ve yük- transfer komplekslerini birkaç gün içerisinde zarara uğratır.

İletken polimerlerin kullanım alanları [18], ve uygulanabilirlikleri vardır [19-21]. Örneğin:

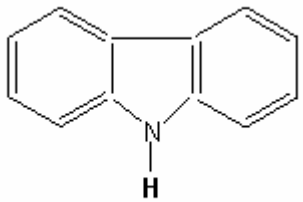
1) Tekrar doldurulabilen pillerde [22, 23]
2) Elektromanyetik radyasyon koruyucu yada elektrokimyasal metalizasyon kaplamalarda[24, 25]
3) Yarı iletken aletlerde ve fotovoltaik [26]
4) Katalizlerde [27]
5) Algılayıcılarda ve elektrokromik göstergelerde [28] örneğin; gaz detektörlerinde (NH_3, CO_2)
6) Güneş enerjisi dönüştürücülerde [29]

Görüldüğü gibi iletken malzemeler geleceğin akıllı sistemleri için temel oluşturacaktır [30].

2.2 Karbazol

Karbazol (Cz) 2-bifenilamin , 2- nitrofenil ve petrol ürünlerinden elde edilen mat beyaz bir monomerdir . Alkol , benzen ,toluen ve susuz asetik asitle kristallenebilir. Erime noktası 245 °C dir.

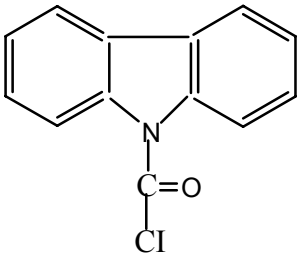
UV ışığa maruz kaldığında kuvvetli floresans ve uzun floresans gösterir . UV ışığa duyarlı fotografik levhalarının yapımında kullanılır. Suda çözünmez, kinolin, piridin, aseton, eter, benzen, asetonitrilde çözünür. Petrol eteri, klorlanmış hidrokarbonlar ve asetik asitte kısmen çözünür. Karbazol yapısı şekil 2.4'de görülmektedir.



Şekil 2.4: Karbazol

2.3 Karbazol-9-Karbonil- Klorür

Kapalı formülü C_{13} H_8CI NO olarak bilinir. Molekül ağırlığı 229.67 g/ mol'dür. Kaynama noktası 100- 103 °C olan karbazol – 9- karbonil kloritin molekül şekli aşağıdaki gibidir.Beyaz kristal halinde bulunur. Açık havada çabuk nemlenir. Kloroformda çözünür. Yapı şekil 2.5'de görülmektedir.



Şekil 2.5: Karbazol-9-Karbonil Klorür

2.4 Polikarbazoller

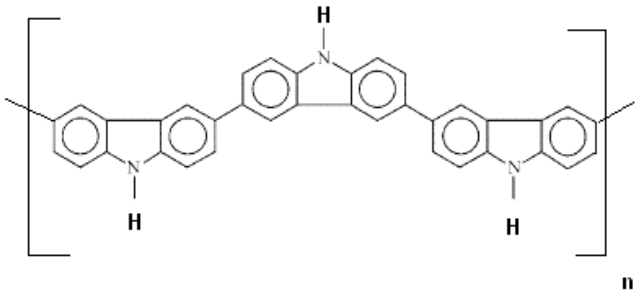
Poli(N-karbazol), koyu yeşil renkli iletken bir polimerdir. 10^{-3} M karbazolun 0,1 M tetrabutilamonyum perklorat içeren asetonitril ortamında 1.3 V'ta Pt anotta elektrokimyasal polimerizasyonu sonucu iletken bir film oluşur [31]. Bu film oldukça kırılgandır. Filmin elektriksel iletkenliği 300^{o} K de $\mathbf{10^{-4} < \sigma < 10^{-1}}$ Scm^{-1} aralığındadır.

Polikarbazol, iletken polimerler arasında, iyi elektroaktiflik ve kullanışlı ısıl, elektriksel ve fotoaktif özelliklere sahiptir [32]. Ayrıca, π-π^{*} elektron sistemi polimer omurgası boyunca polimere sertlik verir, bu nedenle, polimeri eritilemez kılar ve polimer zayıf işlenebilir özellik gösterir. Bu sebepten dolayı, polikarbazoller başlangıçta, genellikle cihazlarda, diğer iletken polimerler gibi kullanılmadı. Sentez metodlarındaki son gelişmeler polikarbazollerle ilgili merak uyandırdı [33,34]. Kimyasal modifikasyonla ilişkili araştırmalar ya da başka monomerlerle karbazolun kopolimerizasyonu polikarbazolun ve türevlerinin redoks katalistleri, fotoaktif cihazlar, sensörler, elektrokromik monitörler, elektrolüminesans cihazları ve biosensörler olarak kullanılmasına yol açmıştır [35].

Karbazol bileşiklerinin fotoiletken özelliklerine ve 9 konomunda bulunan donör gruplara sahip olduğu bilinmektedir. Akseptör grupların 3 ve 6 konumundan atak etmesi karbazol bileşiklerinin hem fotoiletken hem de ikincil dereceden non-lineer özellik göstermesini sağlar. Karbazol bileşikleri hem fotoiletken hem de ikincil doğrusal olmayan özellik gösterirler [36].

Karbazol monomerleri ve polimerleri fotoiletken eleman olarak kullanılmakta ve EO kromofor olarak geliştirilmektedir [37].

Polimer omurgası boyunca sertlik veren π elektron sistemi ve polimer zinciri arasındaki çapraz bağlanma noktaları polikarbazolü çözünmez, eritilemez ve bu nedenle de kullanışsız yapar. Bu nedenle, polikarbazolün ko-prosesi mekanik özelliklerde ve işlem teknolojisinde değerini arttırır. Karbazol temelli polimer sistemleri ilgi çekici termal, elektriksel ve fotofiziksel özellikleri bakımından önem taşımaktadır [38-40]. Araştırmacılar, kimyasal modifikasyon ya da N-vinilkarbazolle başka monomerlerin kopolimerizasyonları vasıtasıyla karbazol polimerlerinin önemli özelliklerini kavramaya devam etmektedir [38-41].



Şekil 2.6: Polikarbazol

2.5 Karbonil Grubu

Bilindiği gibi yalnız fonksiyonel grup olarak karbonil grubu içeren aldehit ve ketonlar , karbon oksijen çift bağının özelliğinden dolayı çeşitli fiziksel ve kimyasal reaksiyonlar verirler. Karbonil grubundaki karbon atomu kısmi pozitif yük taşıması nedeniyle nükleofilik katılma reaksiyonları verir. Diğer yandan karbonil grubundaki α-hidrojenlerinin asit karakterli olması ($Ka = 10^{-17} - 10^{-24}$) nedeniyle keto–enol tautomerisi gösterirler ve nükleofil gibi hareket ederek çeşitli reaksiyonlar verirler.

2.6 Aldol Kondenzasyonları

α- hidrojeni içeren bir karbonil bileşiği, asitli yada bazik ortamda aldol kondenzasyonuna girerek bir aldol oluşturur. İlk kondenzasyon 1872 yılında Wurtz tarafından iki asetaldehit molekülünün asit katalizör yanında 3- hidroksi

bütanal (β- hidroksi aldehit) vermesiyle gerçekleştirilmiştir. Aldol kondenzasyonu oldukça önemli bir reaksiyondur . Hem yeni karbon – karbon bağı oluşumunu sağlar, hem de reaksiyonda meydana gelen ürün, hidroksil ve karbonil gibi iki fonksiyonlu grup taşıdığından, bir dizi başka reaksiyonlar için çıkış maddesi olarak kullanılır .

Bir aldehit veya ketonun R_2CH X, RC HXY (XY = -COOR, - CONHR, -CN, -SO_2CH_3, -NO_2) gibi aktif gruplar taşıyan maddelerle verdiği reaksiyonlara da "aldol tipi" kondenzasyonlar adı verilir .

Bu tür reaksiyonların sonunda da ya bir hidroksil bileşiği veya doymamış bir bileşik elde edilir ki, Claisen, Knovenagel, Doebner, Perkin, Stobbe, Reformatsky reaksiyonları da aldol tipi kondenzasyon reaksiyonları olarak tanımlanabilir [42]. Aldol kondenzasyonunun mekanizması, karbonil karbonunun iki önemli özelliği ile açıklanır :

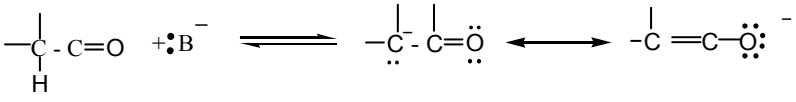
a) α - hidrojeninin asitliği ,
b) Karbonil gruplarının nükleofilik katılmaya eğilimi .

Reaksiyonun yürüyüş mekanizması bazik veya asit katalizöre göre değişir .

2.6.1 Bazik Ortamda Aldol Kondenzasyonu

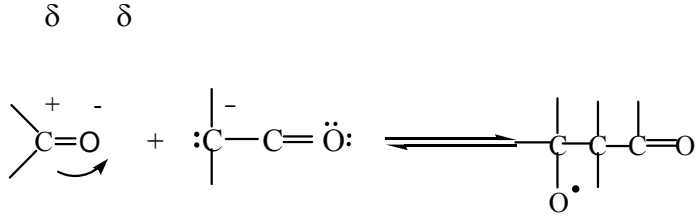
Katalizörün cinsi ve konsantrasyonu aldol kondenzasyonunun verimi açısından çok önemlidir. Bazik katalizör olarak NaOH, KOH, Ba(OH)$_2$, Ca(OH)$_2$, K_2CO_3, Na_2CO_3, KCN, toprak alkali metallerin alkoksitleri , Grignard bileşikleri ve son yıllarda da bazen iyon değiştirici reçineler kullanılmaktadır [43] .Uygun katalizör ve uygun katalizör konsantrasyonu kullanılarak istenilen ürünün cins ve miktarını arttırmak mümkündür . Düşük pH değerlerinde reaksiyon yavaş olmakta, yüksek pH değerlerinde ise reçineleşmeve yan ürün oluşumu artmaktadır. Bazik ortamda aldol kondenzasyonu da üç aşamada oluşur :

1.Aşama : α - hidrojeni baz tarafından koparılır ve enolat anyonu meydana getirilir.



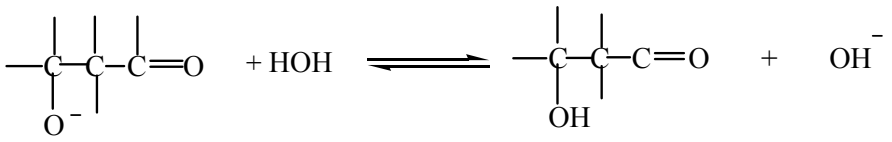
(2.2)

2. Aşama : Enolat anyonu nükleofil gibi (gerçekte bir karbanyon) diğer karbonil karbonuna katılır ve bir alkoksit anyonu oluşur .



(2.3)

3.Aşama : Alkoksit anyonu sudan bir proton koparark aldol şeklini alır .

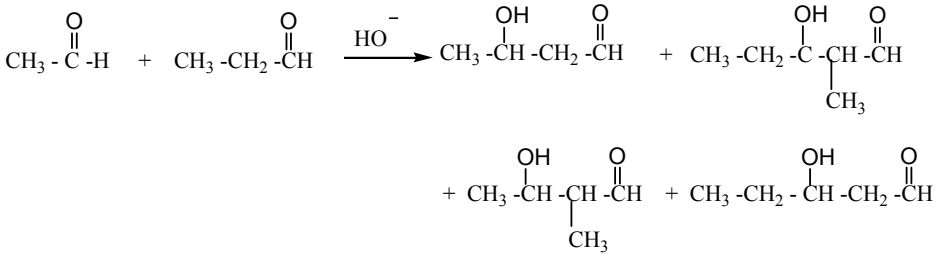


(2.4)

Aldol kondenzasyonu ile ele geçen β- hidroksi aldehit yada β - hidroksi ketonlar kolaylıkla su kaybederek, α,β - doymamış aldehit yada ketonlara dönüştürülebilirler.

2.6.2 Çapraz Aldol Kondenzasyonu

Eğer her ikiside α-hidrojeni içeren iki farklı karbonil bileşiği aldol kondenzasyonuna girerse 4 ürün elde edilir. Bunlar her iki karbonilin kendi molekülleri arasında ve karşılıklı olarak yaptıkları aldol kondenzasyonlarıdır. Örneğin; 1 mol asetaldehit ile 1 mol propanol bazik ortamda aşağıdaki bileşiklerin karışımını verir :



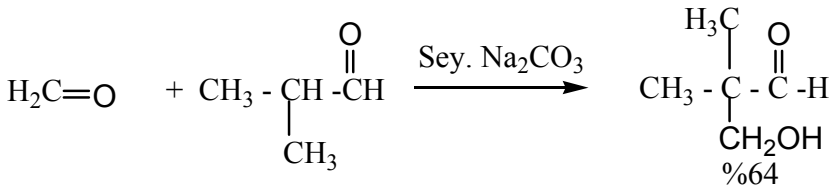
(2.5)

Bu tür kondenzasyonlara çapraz aldol kondenzasyonu denir. Bu konuda Lieben bir seri çalışma yaparak reaksiyonlarda elde edilen ürün karışımlarını belirli bir kuralla açıklamaya çalışmıştır. Lieben'e göre; iki karbonil bileşiği α-hidrojeni taşıyorsa ve

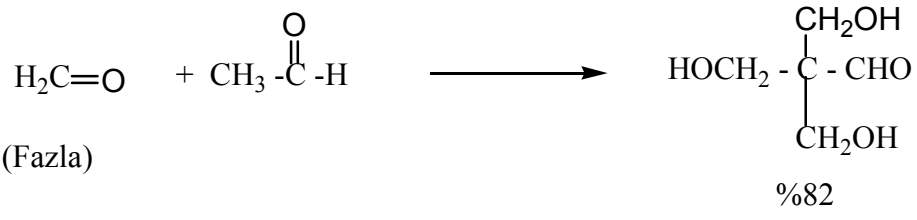
aldol reaksiyonlarından sonra oluşan ürün karışımlarındaki ana ürün α-karbonunda en az dallanmayı içeren aldol ürünüdür [44].

İlk kez 1880'de baz katalizör kullanılarak aseton veya asetaldehit, furfural ile reaksiyona sokulmuştur. Bu reaksiyon Claisen Schmidt reaksiyonu olarak da bilinmektedir [45] .

Genellikle ürünler karışımı istenmediğinden, bileşiklerden bir tanesi α-hidrojeni içermeyecek şekilde seçilir. Bu durumda çoğu kez tek ürün oluşur. α-hidrojen içermeyen bileşik olarak, formaldehit, benzaldehit , glioksal alınabilir. Çapraz aldol kondenzasyonu, aldehitlerden biri α-hidrojen taşımadığı zaman önem kazanır. Reaksiyon tollens reaksiyonu olarak bilinir [46].



(2.6)



(2.7)

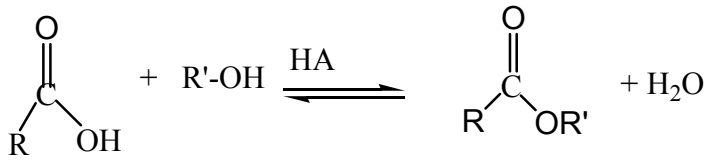
Bu reaksiyondan yaralanarak ticari önemi olan pentaeritritol üretimi yapılır.

2.7 Esterleşme Reaksiyonları

2.7.1 Esterlerin Sentezleri: Esterleşme

Karboksilik asitler alkollerle tepkimeye girerek, **esterleşme** olarak bilinen bir kondensasyon tepkimesi üzerinden esterleri verirler.

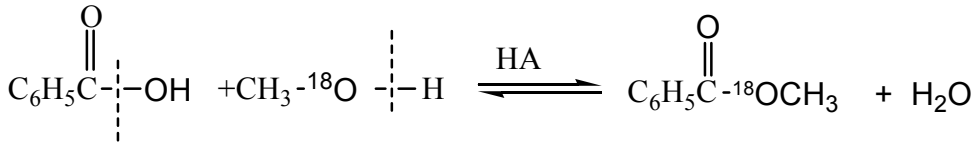
Genel Tepkime



(2.8)

Esterleşme tepkimeleri asit katalizlidir. Bu süreç kuvvetli asitlerin yokluğunda oldukça yavaş gerçekleşir, fakat bir asit ve bir alkol az miktarda derişik sülfirik asit veya hidrojen klorür varlığında geri soğutucu altında kaynatıldığında birkaç saat içinde dengeye ulaşır. Oluşan esterlerin miktarı dengenin yönüne bağlıdır. Bu bakımdan karboksilik asit veya alkolün daha fazlasını kullanmak ürünün verimini arttırır. Hangi reaktantın daha fazla kullanılıcağı onların bulunabilirliğine ve fiyatına bağlıdır. Esterleşme tepkimesinin verimi tepkime ortamında oluşan suyun uzaklaştırılması ile de arttırılabilir.

Benzoik asit ^{18}O ile etiketlenmiş metanolle tepkimeye girdiğinde etiketlenmiş oksijenin ester oksijeni de olduğu görülür. Bu sonuç esterleşme tepkimesinde hangi bağın kırıldığını gösterir.



(2.9)

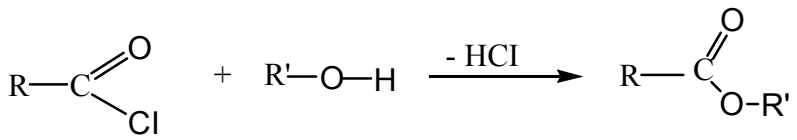
Bir asit esterleştirilmek istendiğinde alkolün fazlası kullanılmalıdır ve oluşan su mümkünse uzaklaştırılmalıdır. Eğer ester hidroliz edilmek istenirse suyun fazlası kullanılır, yani ester seyreltik sulu HCI veya seyreltik sulu sülfirik asit ile geri soğutucu altında kaynatılır.

Sterik etkiler esterin asit katalizli hidroliz tepkimesinin hızını kuvvetli bir şekilde etkiler. Alkol veya asitlerdeki tepkime merkezine yakın bölgelerdeki büyük gruplar tepkime hızını oldukça yavaşlatırlar.

2.7.2 Açil Klorürlerden Ester Eldesi

Esterler aynı zamanda açil klorürlerle alkollerin tepkimeleriylede sentezlenebilirler. Çünkü açil klorürler nükleofilik katılma – ayrılma tepkimelerinde karboksilik asitlerden daha etkindirler. Açil klorürlerin alkollerle tepkimesi hızlı bir şekilde oluşur ve asit katalizöre ihtiyaç yoktur. Genellikle tepkime ortamına piridin ilave edilerek oluşan HCI ile tuz oluşturması sağlanır. (Piridin aynı zamanda açil klorürlerle tepkimeye girerek açilpiridinyum iyonunu oluşturabilir, ancak oluşan ara ürün nükleofillere karşı açil klorürlerden bile daha etkindir .)

Genel Tepkime



(2.10)

2.8 Ketonik Reçineler

α-hidrojeni içeren ketonlar , formaldehit ile aldol kondenzasyonu için gerekli şartlardan daha kuvvetli şartlarda reaksiyona sokulursa keton–formaldehit reçineleri oluşur.

Keton reçineleri 1920 başlarından beri ticari olarak vardır. Bugüne kadar aseton, metil etil keton , siklohekzanon ve asetofenon gibi ketonların formaldehit ile kondenzasyon ürünü pratik önem kazanmıştır .

Küçük moleküllü ketonların formaldehit ile kondenzasyonunda reçineleşme tercihen iki kademede yürütülür. Reaksiyonun birinci basamağı, ekseriya suda çözünen katılma ürünlerinin elde edilmesidir ve en iyi pH = 9-10 da sağlanır. Baz olarak NaOH katıldığında kolayca çözünmeyen karışık yapılı ve ekseriya renkli ürünler ele geçer .

Formaldehit ile yapılan tüm kondenzasyonlarda alkali çözeltinin pH değeri sürekli kontrol edilmelidir. Zira yan reaksiyon olan Cannizzaro reaksiyonuyla formaldehit sürekli alkali kaybeder.

Birinci basamakta oluşan katılma ürünlerini takip eden kondenzasyon, çoğu kez zayıf alkali çözeltide sıcakta yapılır.

Yapay reçineler termoplastik ve termoset reçineleri olmak üzere iki sınıfa ayrılabilirler. Termoplastik reçineler ısı ile yumuşar, kolay şekil alır ve yapışır. Isı ile sertleşen reçinelerin çoğu polikondenzasyonla elde edilir. Termoset reçineler tekrar ısıtılmayla yumuşamazlar. Ketonik reçineler ise düşük molekül ağırlıklı, kolay ufalanabilir termoplastik katkılardır. Termoplastik keton reçineler, kaplama endüstrisinde, yapışkan hazırlamada katkı maddesi olarak kullanılırlar, tek başlarına kullanılmazlar.

Boya, vernik, mürekkep sanayiinde, yüzey kaplamada parlaklık kazandırılması ve bağlayıcı olarak kullanılırlar.

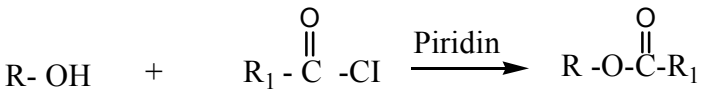
2.8.1 Ketonik Reçinelerin Üretildikten Sonra Modifikasyonları

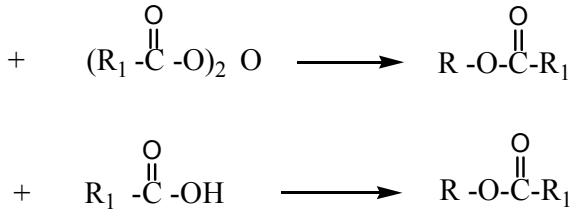
Ketonik reçineler içerdikleri karbonil grubu ve hidroksil grubu reaksiyonlarından yararlanılarak yeni ketonik reçine türevleri elde edilebilir [47].

2.8.2 Hidroksil Grubu Modifikasyonları : Estere Dönüşümü

Bir hidroksil bileşiğinden ester elde etmek için kullanılan karboksil bileşiği anhidrit, asit klorür veya asidin kendisi olabilir. Asit klorürle yapılan reaksiyonda hidroklorik asit açığa çıktığı için ortama asit tutucu maddelerin katılması gerekir. Anhidritlerde ise karboksilli asit açığa çıkar.

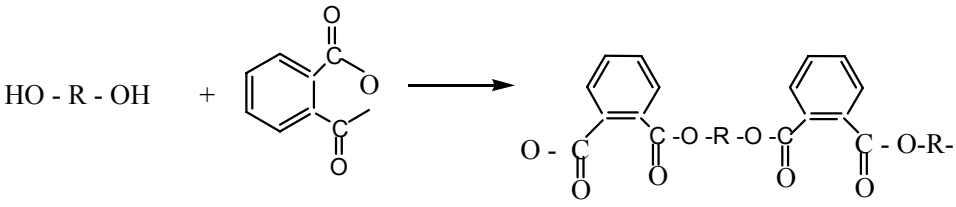
Esterleşme reaksiyonunda reaksiyon hızını arttırmak için komponentlerden birisi fazla alınabilir ve açığa çıkan yan ürün ortamdan uzaklaştırılır. Eğer bu reaksiyonlar polimerler üzerinde gerçekleştirilirse mol oranlarıda önem kazanır. Örneğin, hidroksil grupları içeren bir polimer moleküllerinde hidroksil grubunun tamamını estere çevirmek için anhidrit fazlası alınsa bile bazı hidroksiller serbest kalabilir. Diğer yandan anhidrit eğer halkalı bir anhidrit ise ve fazlası ile çalışılırsa hidroksil grupları estere dönüştürülür ve aynı zamanda polimerde anhidrit gruplarından gelen karboksil grubu ortaya çıkar [47,48].





(2.11)

Mol oranları uygun seçilerek reçinedeki hidroksil grupları yardımıyla zincir büyümesi reaksiyonları gerçekleştirilebilir.



(2.12)

Eğer poliesterleşmede, ekimoler miktarda -OH ve -COOH grubu reaksiyona sokulursa polimer zincirinin ucunda hem OH hem de - COOH grubu bulunur.

$$n\ .HO\text{-}R\text{-}OH \ + \ n.\ HOOC - R' - COOH \qquad \textbf{(2.13)}$$

$$HO - R - O\ (\ CO\text{-}\ R - COO - RO\ )_{n-1}\ CO - R' - COOH \qquad \textbf{(2.14)}$$

Eğer hidroksil mol sayısı asit mol sayısının 2 katı alınırsa hidroksil sonlu diester şeklinde bir yapı oluşur [49].

$$2\ HO - R - OH + HOOC - R' - COOH \longrightarrow HO - R - O\text{-}CO\text{-}\ R' - COO - ROH \qquad \textbf{(2.15)}$$

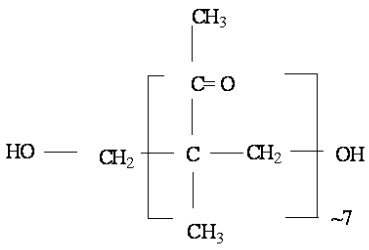
2.8.3 Ketonik Reçinelerin Kopolimerleri

Ketonik reçinelerin farklı monomerler ile kopolimerleri elde edilebilir. Ketonik reçine olarak en çok kullanılanlar siklohekzanon-formaldehit (CF) reçinesi ile metil etil keton-formaldehit (MEKF) reçinesidir. Karbazol (Cz) monomeri kullanılarak floresans özellikli reçine sentezi daha önceden gerçekleştirilmiştir. Poli(N-vinilkarbazol) ise görünür ışıkta yalıtkan, UV ışığında fotoiletken bir malzeme olarak değişik kullanım alanlarına sahip olması nedeniyle gerek sentezi gerek uygulama alanları konusunda bir çok araştırmaya konu olmaktadır. Genellikle karbazolün kimyasal polimerizasyonundan çözünür ürünler elde edilirken elektrokimyasal yöntemle çözünmeyen ürün elde edilmiştir [8,9]. Kimyasal ve elektrokimyasal

yöntemlerle elde edilen kopolimerlerin iletkenlik değerlerinde karbazol monomer olarak kullanıldığı durumlarda çok büyük farklar görülmemektedir. Ayrıca akrilonitrilin polimerleştirilmeside Ce (IV) tuzu varlığında ve ketonik reçine olarak da MEKF, CF reçineleri kullanılarak yapılmıştır.

2.8.4 Etil Metil kKeton Formaldehit Reçinesi

Etil metil keton, formaldehitle reçineleşme şartlarında termoplastik reçine verir [50].



Şekil 2.7: MEKF-R (Metil Etil Keton Formaldehit Reçinesi)

Burada düzenli olarak gösterilmiş metilen köprüleri, keton moleküllerini α- yerinden birbirine bağlar ve düzenli bir zincir oluşur.
Keton formaldehit reçinelerinin, yüksek molekül ağırlıklı ketonlardan hazırlanması, molekül ağırlığı büyüdükçe zorlaşır.

2.9 Floresans Özellikler

Uyarılmış haldeki atom ya da molekül kararsızdır. Temel hale dönmek ister. Temel düzeye geçişte fazla enerjisinin tamamını veya bir kısmını ışık olarak atabilir. Buna Lüminesans denir. Uyarılma enerjisi kimyasal reaksiyondan alınıyorsa Kemilüminesans, elektrot tepkimesinden alınıyorsa Elektolüminesans, fotonların absorplanmasıyla alınıyorsa Fotolüminesans olarak isimlendirilir.
Bu gözlenen lüminesansların üç şekli bulunmaktadır. Floresans, fosforesans ve ekzimer emisyonu. Ayrıca floresansın E-tipi ve P- tipi gecikmiş floresans olmak üzere iki türü daha bulunmaktadır .
Floresans: Uyarılmış bir singlet sistemden temel haldeki siglet bir sisteme geçiş sırasında yayılan ışığa floresans denir .

$^1S_0 + h\upsilon_1 \rightarrow {}^1S^*_{11}$ (uyarılma)

$^1S^*_1 \rightarrow {}^1S_0 + h\upsilon_1$ (floresans)

Fosforesans : Uyarılmış bir triplet sistemden temel haldeki singlet bir sisteme geçiş sırasında yayılan ışığa fosforesans denir .

$^1S_0 + h\upsilon_1 \rightarrow {}^1S^*_{11}$ (uyarılma)

$^1S^*_1 \rightarrow {}^3T^*$ (sistemler arası geçiş)

$^3T^* \rightarrow {}^1S_0 + h\upsilon_3$ (fosforesans)

Ekzimer Emisyonu: Derişik bir çözeltide uyarılmış singlet molekül ile temel haldeki bir molekülün çapışması sonucu uyarılmış bir dimer (ekzimer) oluşabilir. Lüminesans bu uyarılmış dimerden kaynaklanıyorsa, bu olaya Ekzimer Emisyonu denir. Bu olayda yayılan ışığın dalga boyu, floresans dalga boylarından daha uzundur

$^1S_0 + h\upsilon_1 \rightarrow {}^1S^*_{11}$ (uyarılma)

$^1S^* + {}^1S_0 \rightarrow {}^1S^*_2$ (ekzimer oluşumu)

$^1S^*_2 \rightarrow {}^1S_0 + {}^1S_0 + h\upsilon_4$ (ekzimer emisyonu)

Düzlemsellik, dönmenin engellenmiş olması, konjugasyon, halka sayısının artması floresansı arttıran etkilerdir.

2.10 Fotoiletkenlik

Fotoiletkenlik, radyasyon absorbsiyonu sonucu malzeme boyunca elektroda taşınımın olmasını sağlayacak serbest yük taşıyıcıların (elektron–hole) oluşturulması esasına dayanır. Bu yük taşıyıcıların oluşturulması ve hareketi uygulanan elektrik alana bağlıdı. Dopantların mevcudiyeti, fotoiletkenliği arttırır, genellikle bunlar elektron alıcıdır. Bunların en önemlisi 2,4,7- trinitrofluoren (TNF) dir.

Elektron alıcı boyalar iletken olarak kullanılırlar. En çok kullanılanlar siyanin, metin ve azo boyalarıdı. Komonomerin floresans spektrumları fotoiletkenlik hakkında fikir vermektedir. Bu nedenle komonomerin bileşimi ile fotoiletkenliği arasındaki bağıntı florimetrik yöntemle incelenmiştir.

2.10.1 Fotoiletken Malzemeler

Xerografide değişik tipte fotoiletken malzemeler kullanılmaktadır. Bunlar arasında sülfür veya selenyum, selenyum alaşımları (örn.Se-As), çinkoksit, kadmiyum veya çinkosülfit yer almaktadır. Sayılan anorganik fotoiletken maddeler dışında bazı organik maddelerde ışık etkisiyle elektriksel iletkenlik göstermektedir. Organik

polimerik fotoiletkenlerin elektrofotografik bellek sistemleri ile fotovoltaik hücreler gibi teknik proseslerdeki kullanımları önem kazanmıştır.

Fotoiletken polimerler anorganik malzemelerle kıyaslandıklarında pekçok üstünlüğe sahiptirler:

→ ışığa aşırı duyarlı fotoiletken polimerler üretilebilmektedir,

→ As, Se gibi anorganik kıyas malzemelerine oranla daha az zehirliliğe sahiptirler,

→ kolayca ince dielektrik filmleri haline getirilebilirler,

→ absorpsiyon özellikleri(fotoaktif dalgaboyu bölgesinin spektral durumu değişik senzibilizatörlerle belirlenebilir.

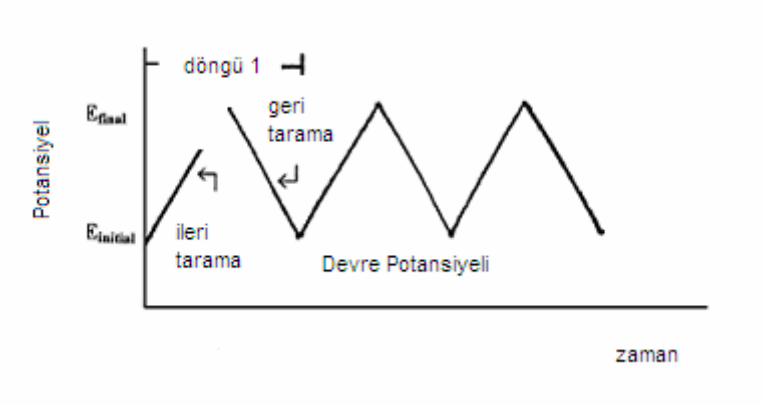
Fotoiletken organik maddeler arasında ftalosiyaninler, azo pigmentleri, perilen pigmentleri ve poli (N-vinilkarbazol)-trinitrofluorenon karışımları bulunmaktadır.

2.11 Kullanılan Elektrokimyasal Ölçüm Yöntemleri

2.11.1 Döngülü Voltametri

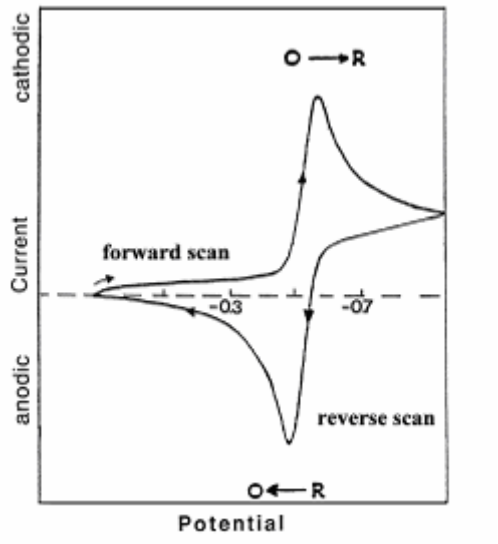
Döngülü voltogram, elektrokimyasal reaksiyonlarda nitel bilgi elde etmek için en sık kullanılan yöntemdir. Döngülü voltametrinin gücü, redoks reaksiyonlarının termodinamiği, heterojen elektron transfer reaksiyonlarının kinetiği ve kimyasal birleşme reaksiyonları yada adsorpsiyon hakkında hızlı ve yeterli bilgi vermesinden ileri gelir. Döngülü voltogram sıklıkla elektroanalitik çalışmalarda çalışılan ilk yöntemdir. Etkin bir şekilde, elektroaktif türlerin redoks potansiyellerini belirlerken, uygun bir şekilde ortamın redoks potansiyeline etkisini değerlendirir.

Döngülü voltogram, üçgen potansiyel dalga biçimi kullanarak, çalışma elektrotunun potansiyelini inceler. Görülen bilgiye bağlı olarak, tek ya da çoklu döngüler kullanılabilir. kullanılan voltaj nedeniyle meydana gelen akımı ölçer. Sonuçta meydana gelen akım potansiyel eğrisi döngülü voltogram olarak adlandırılır. Döngülü voltogram, çok sayıda fiziksel ve kimyasal parametrelerin zamana bağlı fonksiyonudur.



Şekil 2.8: Döngülü voltogram deneyinde, potansiyel – zaman sinyali

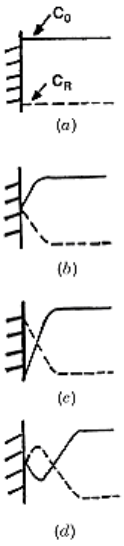
Şekil 2.8'de, tek potansiyel döngüsünün, redoks reaksiyonunda beklenen cevabı görülmektedir. Başlangıçta sadece, yükseltgenmiş hal olan O' un bulunduğu kabul edilmiştir. Bu yüzden, ilk yarı döngüde indirgenmenin olmadığı bir değerden başlayarak eksiye giden potansiyel tarama seçilmiştir. Uygulanan potansiyel redoks işlemi için karakteristik olan E° değerine yaklaştıkça, katodik akım bir doruğa ulaşıncaya kadar artmaya başlar. İndirgenmenin olduğu potansiyel aralığını geçtik ten sonra potansiyel ilerleme yönü değişir. Aksi yöndeki tarama sırasında, R molekülleri, yükseltgenerek O formuna dönerler ve anodik pik meydana gelir.



Şekil 2.9: Geri Dönüşümlü Tipik Bir Döngülü Voltogram Eğrisi $O + ne^- \leftrightarrow R$

Döngülü voltogramda oluşan karakteristik pikler, elektrot yüzeyinin yanında difuzyon tabakasının oluşmasından ileri gelir. Potansiyelin ilerlemesi sırasında

konsantrasyon- uzaklık profillerinin incelenmesi ile daha iyi anlaşılabilir. Örneğin; şekil 2.10 dört tane girenler ve ürünler için konsantrasyon meyilini açıklar. (a) başlangıç potansiyel değeri, (b) ve (d) birleşmenin oluşum potansiyeli ve (c) yüzey konsantrayonu. Yüzey konsantrasyonundaki sürekli değişim difüzyon tabakasının kalınlığının genişlemesiyle birleşir.



Şekil 2.10: (a) başlangıç potansiyel değeri, (b) ve (d) birleşmenin oluşum potansiyeli ve (c) yüzey konsantrasyonu

Meydana gelen akım dorukları konsantrasyon derecesinin zamanla sürekli değişimini yansıtır. Pikin akımındaki artma difüzyon kontrolüne karşılık gelirken, akımdaki düşme $t^{1/2}$ bağımlılık gösterir. Bu nedenler sebebiyle, yükseltgenme ve indirgenme akımları aynı şekle sahiptirler.

Tersinir Sistemler: Dönüşümlü birleşme için doruk akımı Randles-Sevcik denklemi ile verilir;

$$i_p = (2.69 \times 10^5)\, n^{3/2} A C D^{1/2}\, v^{1/2} \qquad \textbf{(2.16)}$$

n; elektron sayısı, A elektrot alanı(cm^2), C konsantrasyon ($mol.cm^3$), D difüzyon katsayısı($cm^2.s^{-1}$) ve υ tarama hızı ($V.s^{-1}$). Akım konsantrasyon ile doğru orantılıdır ve tarama hızının kare kökü ile artar. İleri doruk akımı ile geri doruk akımının

oranı($i_{d,i}/i_{d,g}$) dönüşümlü sistemlerde birleşiktir. Doruk oranı kimyasal reaksiyonlardan güçlü bir biçimde etkilenir.

Potansiyel (E_p) eksenindeki piklerin konumu redoks oluşum potansiyeline bağlıdır. Dönüşümlü birleşmede oluşum potansiyeli $E_{p,a}$ ile $E_{p,c}$ arasındadır.

$$E^\circ = \frac{E_{p,a} + E_{p,c}}{2} \qquad \textbf{(2.17)}$$

pik potansiyelleri arasındaki fark ise;

$$\Delta E_p = E_{p,a} - E_{p,c} = \frac{0.059}{n} \quad \text{V}$$

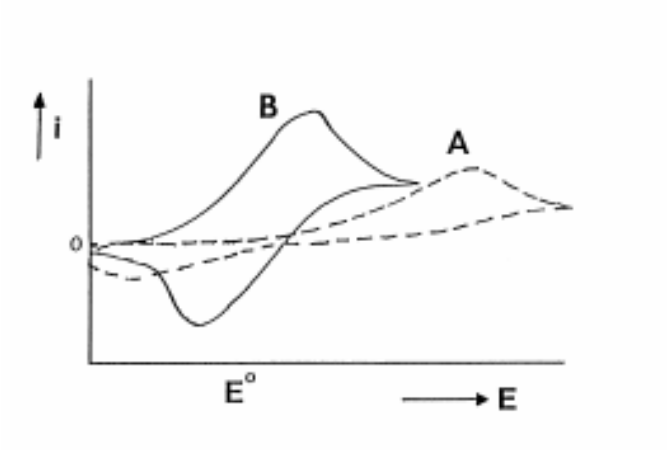
denklem **(2.18)** ile verilir.

Pikler arasındaki ayrılma transfer edilen elektron sayısının bulunmasında kullanılır. Bunun yanında Nernstian davranışının belirlenmesinde de bir ölçüttür. Anodik ve katodik pik potansiyellerinin ikisi de tarama hızından bağımsızdır.

Tersinmez ve Yarı Tersinir Sistemler: Tersinmez sistemlerde, ilgilenilen pikler boyca küçülür ve pikler arasında ki alan artar (şekil 2.11, A eğrisi). Tersinmez sistemler, tarama hızıyla pik potansiyelinde ki kayma ile karakterize edilir.;

$$E_p = E^\circ - \frac{RT}{\alpha n_a F}\left[0.78 - \ln\frac{k^\circ}{D^{1/2}} + \ln\left(\frac{\alpha n_a F v}{RT}\right)^{1/2}\right] \qquad \textbf{(2.19)}$$

α transfer katsayısı, n_a yük değişim basamağında ki elektron sayısı.



Şekil 2.11: Tersinmez (A eğrisi) ve yarı tersinir (B eğrisi) redoks reaksiyonlarının döngülü voltogramları

pikin akımı ise;

$$i_p = (2.99 \times 10^5) n(\alpha n_a)^{1/2} A C D^{1/2} v^{1/2}$$

denklem **(2.20)** ile verilir. [51]

2.11.2 Kronoamperometri

Bu yöntemde, başlangıç potansiyeli, E_0, ile E_1 potansiyel aralığında akımın zamanla değişimi ölçülür. Kimyasal kinetik incelemelerde kullanılan bir tekniktir.

Elde edilen akım-zaman grafiğinin oluşmasında şu sistemler etkilidir;

a. Kütle-transfer kontrollü sistem

b. Kinetik kontrollü sistem

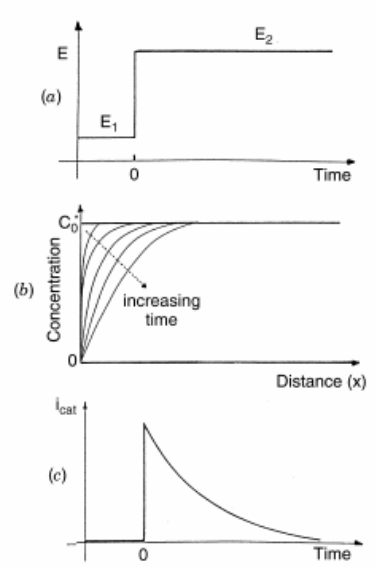
c. Karma kontrollü sistem

Kronoamperometri, çalışma elektrotunun potansiyelinin faraday reaksiyonu meydana gelmeyen bir değerden, yüzey konsantrasyonunun sıfır olduğu değere kadar basamaklı olarak artırılmasını gerektirir. Sabit bir çalışma elektrotu ile karıştırılmayan çözelti kullanılır. Meydana gelen akım- zaman değişimi izlenir. Zamanla azalan akımın değeri *Cottrell denklemi* ile verilir:

$$i(t) = \frac{nFACD^{1/2}}{\pi^{1/2} t^{1/2}} = kt^{-1/2} \qquad \textbf{(2.21)}$$

$it^{1/2}$ sabiti genellikle "Cottrell davranışı" olarak adlandırılır. Bu tür davranışlardan sapmalar uzun bir zaman diliminde doğal konveksiyonun etkisi yada mikroelektrot kullanımı ile yüksek çevre/ alan oranı sonuçu olarak ortaya çıkar. İkinci durumda, t > 0,1 s değerleri için zamandan bağımsız akım değerleri elde edilir . Benzer koşullar potansiyel atlamasına karşı akım cevabı zamana bağlı ve zamana bağlı olmayan terimler içeren küresel elektrotlara da uygulanır (denklem 2.22).

$$i(t) = \frac{nFAD_O C_O(b)}{(\pi D_O t)^{1/2}} + \frac{nFAD_O C_O}{r} \qquad \textbf{(2.22)}$$



Şekil 2.12: Kronoamperometre deneyi: (a) potansiyel- zaman dalga tipi; (b) konsantrasyon profillerinin zamanla değişimi; (c) sonuçta elde edilen akım- zaman cevabı

Kronoamperometri sıklıkla elektro aktif türlerin yada çalışma elektrotunun yüzeyinin difüzyon katsayısı hesabında kullanılır. Kronoamperometri elektrotların oluşum sürecinde, mekanizma çalışmaları için kullanılabilir [52].

2.11.3 Elektrokimyasal Empedans Spektroskopi (EIS)

Empedans potansiyelin akımla değişim oranıdır ve resistans gibi elektriksel akıma karşı gösterilen direnç olarak da bilinir [53].

$$Z=E / I \qquad \textbf{(2.23)}$$

Çözelti direnci elektrokimyasal bir hücrenin elektrokimyasal empedans ölçümlerinde önemli bir faktördür. Üç elektrotlu bir sistemde çözelti direnci potansiyostatta yardımcı elektrot ile referans elektrot arasında ölçülür [54]. Bununla birlikte referans elektrotla çalışan elektrot arasında çözelti direnci de dikkate alınmalıdır. İyonik çözeltideki direnç iyon konsantrasyonuna, sıcaklığa ve alana bağlıdır. Sınırlandırılmış alan A, uzunluk l ile gösterilirse çözelti direnci, R ;

$$R = \rho * l / A \qquad \textbf{(2.24)}$$

formülüyle gösterilir.

Çözeltinin iletkenliği, κ , çözeltinin direnç hesaplamalarında çok sık kullanılır.

Çözelti direnciyle arasındaki bağıntı ;

$$\kappa = 1 / RA \qquad \textbf{(2.25)}$$

κ' nın birimi siemens / metre' dir.

Ama bir çok elektrokimyasal hücre elektrolit içerisinde homojen bir akıma sahip değildir. Bu durum da çözelti direncinin hesaplamasında problem olur [55]. Hesaplamalarda genellikle iyonik iletkenlik kullanılmaz .

Açık devre potansiyelinden farklı bir potansiyel uygulandığı zaman elektrot polarize olur. Elektrot polarize olduğu zaman da elektrot yüzeyinde elektrokimyasal reaksiyonlara karşı bir akım oluşur [56]. Akımın miktarı reaksiyon kinetiği ve reaktanların elektrot yüzeyine doğru gelip gitmesi ile kontrol edilir. Açık devrede homojen korozyon meydana gelen hücrelerde açık devre potansiyeli faklı elektrokimyasal reaksiyonlar tarafından kontrol edilir. Bu reaksiyonlardan birisi katodik akım ve diğer anodik akımı üretir. Açık devre potansiyeli katodik ve anodik akımın eşit olduğu potansiyelde sonlanır [57].

İki iletken plaka iletken olmayan ortamla (dielektrik) birbirlerine bağlandığı zaman kapasitör oluşur. Kapasitansın değeri plakaların büyüklüğüne, plakalar arasındaki mesafeye ve dielektrik ortamın özelliklerine bağlıdır [58]. Bunlar arasındaki bağıntı ,

$$C = \varepsilon_0 * \varepsilon_r * A / d \qquad \textbf{(2.26)}$$

ε_0 , elektriksel geçirgenlik,

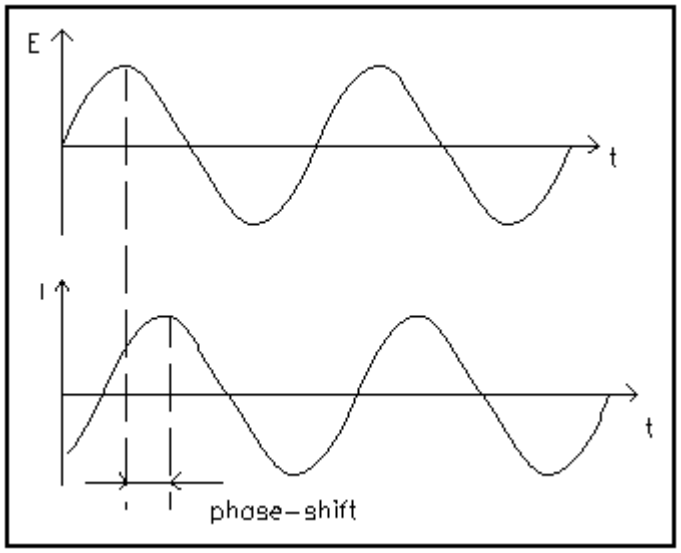
ε_r , bağıl elektriksel geçirgenlik,

A, bir plakanın alanı,

d, plakalar arasındaki mesafe olarak ifade edilir.

Elektriksel geçirgenlik fiziksel bir sabit olmasına karşın bağıl elektriksel geçirgenlik metale bağlıdır.

Empedans ölçümünde dışarıdan sinüzoidal bir potansiyel uygulanır ve sistem bu potansiyele akım olarak cevap verir. Şekil 2.13' te uygulanan potansiyele karşılık elde edilen sinüzoidal eğrileri görülmektedir.



Şekil 2.13: Lineer bir sistemde elde edilen sinüzoidal akım eğrisi

Uyarma sinyali zamanın bir fonksiyonu olarak açıklanır ve şu formülle ifade edilir;

$$E(t) = E_0 \cos(\omega t) \qquad \textbf{(2.27)}$$

E(t), t_r zamanındaki potansiyeldir. E_0 sinyalin genliğidir ve ω açısal frekanstır.
Açısal hız ile (ω), rad/sn , frekans (hertz) arasındaki bağıntı şu şekilde verilir ;

$$\omega = 2\pi f \qquad \textbf{(2.28)}$$

Lineer bir sistemde, yanıt sinyali I_t dir ve I_0 farklı genliğine sahiptir. Buna göre I_t

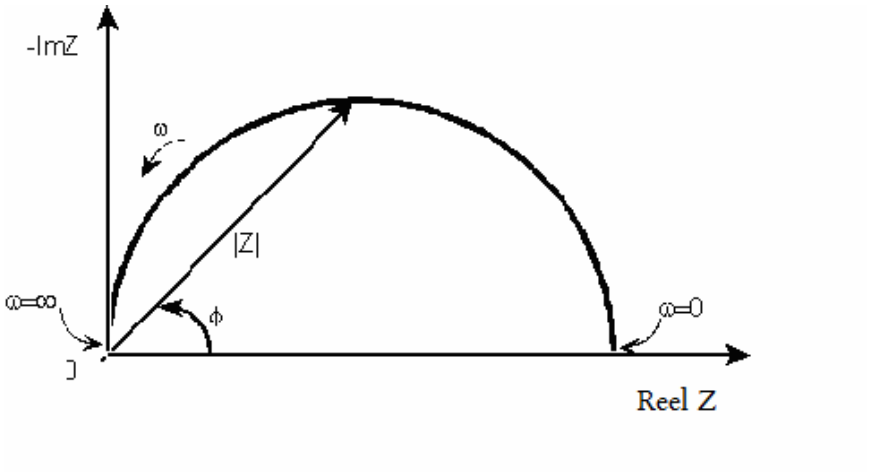
$$I(t) = I_0 \cos(\omega t - \varphi) \qquad \textbf{(2.29)}$$

Formülüyle ifade edilir. Burada φ fazdaki kaymadır [59].

Empedansın hesaplamasında ohm kanununa paralel bir denklem şu şekilde yazılabilir;

$$Z = E(t)/ I(t) = E_0 \cos(\omega t) / I_0 \cos(\omega t - \varphi) = Z_0 \cos(\omega t) / \cos(\omega t - \varphi) \quad \textbf{(2.30)}$$

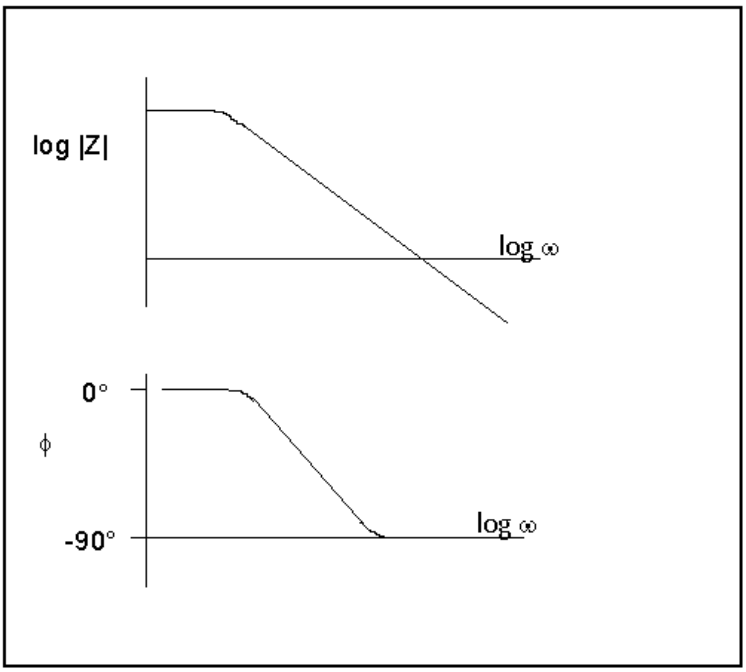
Nyquist eğrisi alternatif akım empedans veri değerlendirmeleri için kullanılan yaygın bir tekniktir. Aşağıdaki grafikten çözelti direnci (R_s) ve polarizasyon direnci (R_p) değerleri bulunabilir [60].



Şekil 2.14: Nyquist Diyagramı

Bode eğrisi de empedans (|Z|) ve çift tabaka kapasitansının (C_{dl}) bulunmasında kullanılan diğer bir grafiktir.

Elektrot ve çözelti arasında bir tabaka oluşur. Bu tabaka, çözeltiden gelen iyonlar tarafından oluşturulur. Bu iyonlar elektrot yüzeyinde tutunurlar. Yüzeyde oluşan bu film kapasitör özelliği gösterir. Bu da çift tabaka kapasitansı olarak bilinir. Çift tabaka kapasitansının değeri elektrot potansiyeli, sıcaklığa, iyon konsantrasyonu, iyon türleri, oksit tabakası gibi faktörlere bağlıdır [61].



Şekil 2.15: Bode diyagramı

$$C_{dl} = 1/Z \qquad \textbf{(2.31)}$$

formülü bize çift tabaka kapasitans değerini verir. Yine bu grafikten R_p ve R_s değerleri bulunabilir.

Daha düşük frekanslı R_p ölçümlerine alternatif olarak Bode grafiği kullanılabilir. Bazı durumlarda bu grafik daha iyi ekstrapolasyon sağlar.

Bazı elektrokimyasal proseslerde birden fazla hız belirleyen adım vardır. Her adım toplam reaksiyon hız sabitini etkiler. Elektrokimyasal empedans deneyleri reaksiyonların bağıl hızları ve reaksiyon zamanları hakkında bilgi sağladıkları için bu adımlardan farklıdır.

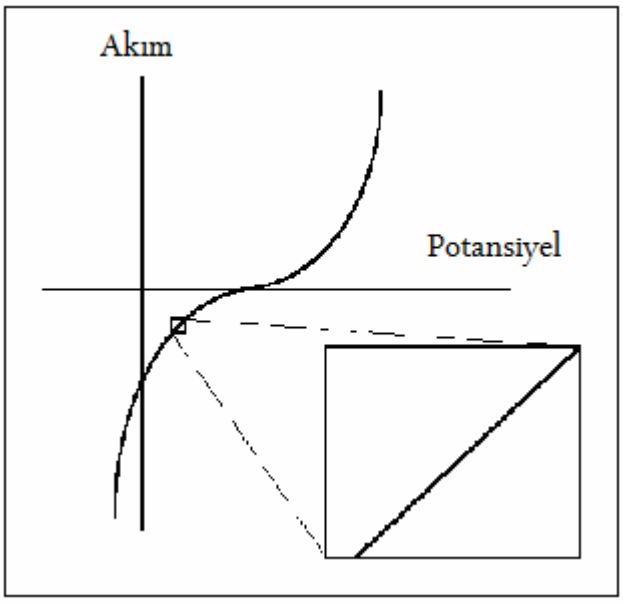
Warburg eğrisi denge akımının bileşenlerinde bir difüzyon elementi olup olmadığını tayin edilmesinde kullanılır.

$$Z_w = (2\sigma)^{1/2} / \omega^{1/2} \qquad \textbf{(2.32)}$$

Buradan difüzyon katsayısı σ hesaplanabilir.

Elektrik akım teorisi lineer ve lineer olmayan sistemler arasındaki farkı belirtir. Lineer sistemde potansiyostata bağlı bir elektrokimyasal hücrede giriş potansiyel, çıkış akım olur. Ama elektrokimyasal hücreler lineer değildir. Bununla birlikte şekil

2.14’ de elektrokimyasal bir hücrenin nasıl pseudo lineer olabileceği görülmektedir [62].



Şekil 2.16: Pseudo Lineerliğini gösteren akıma karşı potansiyel grafiği

Eğer sistem lineer değilse akım olarak verilen eğri harmonik olur. Elektrokimyasal empedans spektroskopi ölçümleri çok zaman alır ve sapmalar da bazen problem olabilir. Bununla birlikte ölçüm boyunca sistemde değişiklik olmaması gerekir. Fakat ölçüm boyunca sistemin sabit kalması beklenemez. Çünkü çözeltinin sıcaklığı değişebilir, çözeltide reaksiyon olabilir, oksit tabakası oluşabilir, tabaka kalınlığı artabilir ya da çevresel faktörlerden çözelti (sistem) etkilenebilir. Bu yüzden elektrokimyasal empedans analizleri her zaman kesin sonuç vermeyebilirler. Elektrokimyasal empedans spektroskopik veriler genellikle elektriksel devre modeli ile analiz edilirler. Bu modelde devre birimler resistör, indüktör ve kapasitörlerdir. Tablo 2.3’ de yaygın olarak kulanılan elektriksel birimler gösterilmektedir.

Tablo 2.3: Elektriksel birimler

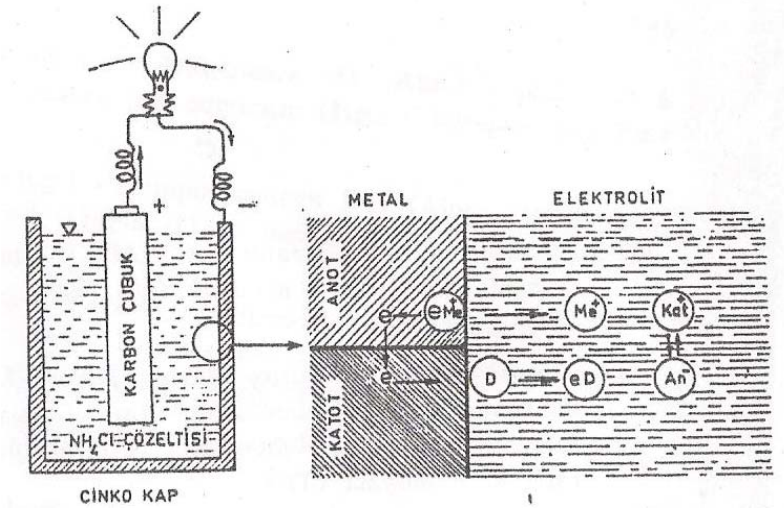
Bileşen	Akım-potansiyel ilişkisi	Empedans
direnç	E= IR	Z = R
indüktör	E = L di/dt	Z = j**w**L
kapasitör	I = C dE/dt	Z = 1/j**w**C

Tabloya bakılırsa resistörün empedansı frekanstan bağımsızdır ve sadece tek bir bileşene sahiptir. Çünkü sanal empedans yoktur ve resistör boyunca akım potansiyelle aynı fazdadır. İndüktörün frekansı artarsa empedansı da artar. İndüktörler sadece sanal empedans bileşenine sahiptir. Sonuç olarak indüktörün akımı potansiyelle 90 derecelik açı yapar. Bir kapasitörün empedansa karşı frekans davranışı indüktörün zıttıdır. Bir kapasitörün frekansı artarken empedansı azalır. Kapasitörler aynı zamanda sanal empedans bileşenine sahiptirler. Bir kapasitör boyunca akım potansiyelle 90 derecelik açı yapar [63].

2.11.4 Korozyona Elektrokimyasal Yaklaşım

Korozyon, bir metalin bulunduğu ortam içerisinde kimyasal veya elektrokimyasal reaksiyonlar sonucu bozulması şeklinde tanımlanabilir. Malzemenin ışık altında korozyona uğraması ise fotokorozyon olarak tanımlanır.

Korozyon olayını elektrik enerjisi üretiminde kullanılan pil modeli ile tarif etmek özetleme ve açıklık sağlar [64]. Şekil 2.17' de görülen kuru pil elektrik yüklü parçacıkların, yani iyonların hareketine izin veren elektrolitle (NH_4Cl çözeltisi) iletken iki elektrottan (karbon çubuk ve çinko kap) meydana gelir. Her iki elektrot elektrolitle temas halindedir. Karbon çubuk ve çinko kap iletken bir telle bağlanınca pilin elektrik enerjisi ürettiği devre üzerinde bulunan bir elektrik lambasının yanması ile kolayca görülebilir. Buraya kadar kısaca tarif edilmiş olan pil düzeni içinde gerçekleştirilen olay kimyasal enerjinin elektrik enerjisine dönüşümüdür. Bu dönüşüm elektrot-elektrolit ara yüzeyinde oluşan elektrot olayları ile sağlanır. Çinko-elektrolit ara yüzeyinde yer alan olay kimyasal oksitlenmedir. Yani çinko çözünür ve sulandırılmış çinko iyonları olarak çözeltiye karışır. Buna karşılık karbon-elektrolit ara yüzeyinde gerçekleşen olay indirgenmedir. Bu iki olayın toplamı pil içinde gerçekleştirilen kimyasal değişimdir.



Şekil 2.17: Korozyonun elektrokimyasal oluşım düzeni. a) Pil (Uhlig,1963).b) Galvanik korozyon hücresi. (Tamashov, 1966).

Burada anlatılan sisteme uyan her hücre galvanik hücredir. Yüzeyinde kimyasal indirgenmenin oluştuğu elektrot katot ve kimyasal oksitlenme yoluyla çözünen elektrot da anot olarak adlandırılır. Anodik olay esnasında üretilen elektronlar metalik yolu izleyerek katot-elektrolit ara yüzeyine ulaşırlar. Bu elektronlar katodik olayda harcanarak kaybolurlar. Bu tariflemeden çıkan önemli sonuç her iki elektrot olayının da elektrik yükü ayrımı ile oluştuğudur. O halde elektrot olayları elektrokimyasal olaylardır. Elektrik akımının metal içindeki taşıyıcıları elektronlar, elektrolit içindeki taşıyıcıları ise iyonlardır. Böylece galvanik devreye seri giren iki dirençten (metalik yolun direnci = hücrenin dış direnci ve iki elektrot arasındaki elektrolitin direnci = hücrenin iç direnci) meydana gelir. Halen geçerli olan tariflere göre elektrik akımının metal içindeki yönü katottan anoda doğrudur yani elektronların akış yönünün zıttıdır. Bu akım pozitif olarak belirlenir. Anodun çözünme hızı hücreden geçen akım ile doğru orantılıdır (Faraday' ın İkinci Kuramı). Korozyonun elektrokimyasal mekanizmasını galvanik hücredeki olayları inceleyerek şu şekilde özetleyebiliriz:

1. Anodik olay ; Anodik olay metal atomlarının negatif yük kaybederek iyonlaşmaları ve pozitif yüklü metal iyonlarının da su molekülleri ile birleşerek elektrolitle karışmalarıdır. Anodik olay denklem 2.33 daki genel formülle gösterilir :

$$e^- \leftarrow [\, e^- Me^+ \,] \xrightarrow{nH_2O} Me^+ .nH_2O \qquad \textbf{(2.33)}$$

2. Katodik olay ; Katodik olayın görevi anodik olayla üretilen elektronları harcamaktır. Katodik olayın oluşabilmesi için elektron yüklenebilen iyon veya moleküllere ihtiyaç vardır. Bu özellikteki iyon veya molekülleri D simgesi ile göstererek katodik olay

$$e^- + D \rightarrow De^- \qquad \textbf{(2.34)}$$

formülü ile gösterilebilir [64].

2. Elektrik akımı iletimi ; Anodik ve katodik olaylar, elektrokimyasal farkları olan mikro alanlar üzerinde yoğunlaşırlar. Böylece anodik ve katodik alanlar arasındaki elektrik akımı bazı hallerde ihmal edilemeyecek dirençlerle engellenebilir. Anodik ve katodik alanlar metalin tüm kesit alanı ile birbirlerine bağlı olduklarından elektronik direnç çok düşüktür. Elektrolit içindeki elektrik akımı iyonların hareketini gerektirir. İyonların hareketini engelleyici en önemli faktör metal üst yüzeyini kaplayan tabakalardır. Bu koşullar altında elektrolitik direncin (iç direnç) yüksek değerlere ulaşması ve hatta korozyon hızını kontrol eden ana faktör olması mümkündür [64].

2.11.5 Korozyon Ölçüm Teknikleri

Elektrokimyasal olmayan yöntemler

- Kütle kaybının belirlenmesi
- Delinme hızının belirlenmesi
- Gerilim-Kopma zamanının belirlenmesi
- Direnç ölçülmesi
- Çeşitli analitik yöntemler

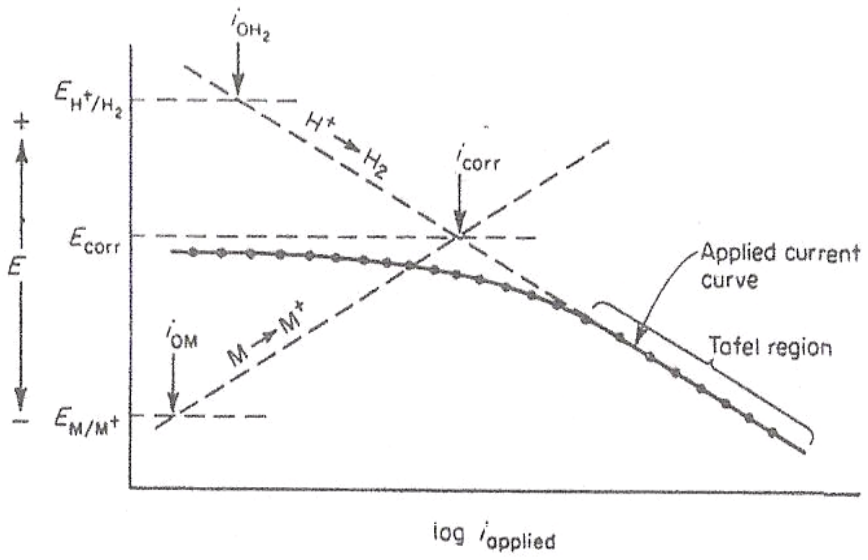
Elektrokimyasal yöntemler

- Lineer Polarizasyon
- Tafel Ekstrapolasyonu
- Elektrokimyasal Empedans Spektroskopi (EIS)
- Kronopotansiyometri
- Elektrokimyasal Gürültü Yöntemi (ENM)

2.11.5.1 Tafel Ekstrapolasyonu

Korozyon hızının belirlenmesinde tafel ekstrapolasyon metodu Wagner ve Traud tarafından karma potansiyel teorisini doğrulamak için kullanılmıştır. Bu teknikte anodik ve katodik polarizasyon ölçümlerinden elde edilen veriler kullanılır. Katodik polarizasyon verilerini ölçmek daha kolay olduğu için tercih edilir. Üzerinde çalışılacak, korozyon ölçümü yapılacak metal, çalışan elektrot, katodik akım kaynağı yardımcı elektrottur ve genellikle platindir. Ölçülen akım değeri amperdir. Çalışan elektrodun referans elektroda göre potansiyeli ölçülür [65,66]. Pratikte direncin azalmasıyla akım artar.

Bir M metalini asit çözeltisine daldırdığımızı ve bu sistemi bir potansiyometreye bağladığımızı düşünelim. Daha sonra katodik yönde akım uygulanırsa potansiyometre örneğin referans elektroda göre korozyon potansiyel değerini verir. Buradan elde edilen potansiyel verilerini akımın logaritmasına karşı grafikte gösterilirse şekil 2.18' teki katodik Tafel polarizasyon eğrisi elde edilir.



Şekil 2.18: Korozyona uğrayan bir metalin katodik polarizasyon eğrisini gösteren Tafel Ekstrapolasyonu.

Bu grafikten de görüldüğü üzere akım ekseni logaritmiktir. Eğriye bakılırsa düşük akımlarda lineer değilken akım arttıkça lineerliğin de arttığı görülür. Korozyon potansiyelinden 50 mV daha fazla olan kısım grafikte genellikle daha lineerdir ve bu

bölgeye Tafel bölgesi denir. Yine bu eğride hidrojen gazının oluştuğu ve metalin çözündüğü bölgeler de görülmektedir. Bu şekilde yapılan polarizasyon ölçümlerinden korozyon hızını hesaplayabilmek için Tafel bölgesi ekstrapole edilir yani bu çizgiden bir eğim çizgisi geçirilir ve anodik bölge ile kesiştirilir. İki bölgenin kesişim noktasının yatay bileşeni korozyon akımını, düşey bileşeni korozyon potansiyelini verir. Korozyon potansiyelinde hidrojenin oluşum hızı metalin çözünme hızına eşittir. İdeal koşullarda Tafel ekstrapolasyon metodunun doğruluğu ağırlık kaybı metoduyla eşdeğerdir ya da ondan daha iyidir. Bu teknikle oldukça düşük korozyon hızlarını daha kısa sürede ölçmek mümkündür. Ölçüm hızlı olmasına karşın sonuçların doğruluk değeri yüksektir. Tafel ekstrapolasyon yöntemi sadece tek bir indirgenme reaksiyonu içeren sistemlere uygulanabilir. Çünkü birden fazla indirgenme reaksiyonu Tafel bölgesinin bozulmasına neden olur.

3. DENEYSEL BÖLÜM

3.1 Kullanılan Cihaz ve Kimyasal Malzemeler:

Karbazol-9-kabonil Klorid (Cz-9-karbonil klorid), Metil etil keton formaldehit reçinesi (MEKF-R) [67], kloroform, piridin, sülfirik asit, hegzan, sodyum hidroksit, diklorometan (DCM), tetra-bütil-amonyum-hekzaflorofosfat ($TBAPF_6$), etil alkol, aseton; hepsi yüksek saflıkta kimyasallar olup yalnızca sülfirik asit, sodyum hidroksit, tetra-bütil-amonyum-hekzaflorofosfat ($TBAPF_6$) ve tetrabütilamonyum perklorat (TBAP) çözelti hazırlanarak kullanılmıştır.

Elektrokimyasal polimerizasyon ve elektrokimyasal ölçümler için PAR 2263 potansiyostat cihazı ve üçlü elektrot sistemi kullanılmıştır. Gümüş tel (Ag wire) referans elektrot, platin tel (Pt wire) yardımcı elektrot, platin nokta elektrot çalışan elektrot olarak seçilmiştir.

Elektrot yüzeyinin temizlenmesi sırasında ultrasonik banyodan yararlanılmıştır.

UV-Visible spektrofotometrisi, DSC, 4.prop katı iletkenlik, FTIR Spektrofotometresi, NMR, SEM, pH-metre, manyetik karıştırıcı, rötari evoperatör sentez ve karakterizasyon aşamalarında kullanılan aletlerdir.

3.1.1 Elektrokimyasal Cihazlar

Tüm elektrokimyasal deneyler üçlü elektrot sisteminde yapılmıştır. Elektropolimerizasyon için CV ve EIS ölçümleri için PARSTAT 2263 Potansiyostat kullanıldı (alttaki şekilde gösterilen). Elektropolimerizasyon için üçlü elektrot sisteminde çalışan elektrot olarak platin nokta elektrot, referans elektrot olarak gümüş tel (Ag), yardımcı elektrot olarak platin tel (Pt) kullanıldı. Şekil3.1'de kullanılan potansiyostat görülmektedir.



Şekil 3.1: PARSTAT 2263 Potansiyostat

3.1.2 Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi (EIS)

Elektrokimyasal empedans spektroskopisi ölçümleri oda sıcaklığında (25 ^{o}C) üçlü elektrot sistemi kullanılarak yapılmıştır. Elektrokimyasal hücre potansiyostata (PARSTAT 2263) ve bilgisayara bağlanmıştır. Elektrokimyasal ölçüm yazılımı PowerSine kullanılarak ölçümler 10 mHz ve 10 kHz aralığında yapılmıştır.

3.1.3 Spektroelektrokimya ve UV-Visible Spektrofometresi

Spektroelektrokimyasal deneyler ve UV ölçümleri için Shimadzu UV-160 UV-Visible spektrometre kullanılmıştır. İn-situ spektroelektrokimyasal deneyler P(Cz/MEKF-R) ve PCz için yapılmıştır.Tüm deneyleri ilk olarak çözücü ve ITO ile baseline aldıktan sonra ITO yu polimerle kaplayarak ölçüm yaptık. Grafikleri çizerek band aralığı enerjisini hesapladık.



Şekil 3.2: Shimadzu UV-160 UV-Visible Spektrometre

3.1.4 Taramalı Elektron Mikroskopu (SEM)

Morfolojik çalışmalar SEM kullanılarak yapıldı. Elekrokimyasal olarak sentezlenen poli(Cz/MEKF-R) nin taramalı elektron mikroskobu analizleri için JEOL JSM-T330 kullanıldı.

3.1.5 DSC (Diferensiyel Taramalı Kalorimetre)

DSC termogramları PerkinElmer (United States) DSC-6 cihazı kullanılarak 10^0C/dak aralıklarla azotlu ortamda gerçekleştirilmiştir.

3.1.6 Katı İletkenlik

Elektriksel iletkenliği ölçmek için ürünler 10 ton basınç uygulanarak pelet haline getirilmiştir, ortalama örnek boyutu 13 mm ve kalınlık 0,8mm dir. İletkenlik ölçümleri 4.Katı iletkenlik tekniği ve aşağıdki eşitlik kullanılarak hesalanmıştır.

$$\sigma = V^{-1}. I (\ln 2 / \pi dn) \quad (3.1)$$

V; volt cinsinden potansiyel , I; amper cinsinden akım ve dn; cm cinsinden kalınlıktır.

3.1.7 FT-IR ATR Spektrofotometresi

Elektrokimyasal yöntemle platin nokta elektrot üzeine kaplanan P(Cz/MEKF-R) polimeri ve Cz/MEKF-R komonomeri Perkin Elmer FT-IR spektroskopisi ile karakterize edilmiştir.

3.1.8 NMR Spektrofotometresi

Ürünlerin ^{1}H-NMR spektrumları, İ.T.Ü'de, Bruker (250 MHz) cihazda, DMSO-d_6 kullanılarak alınmıştır.

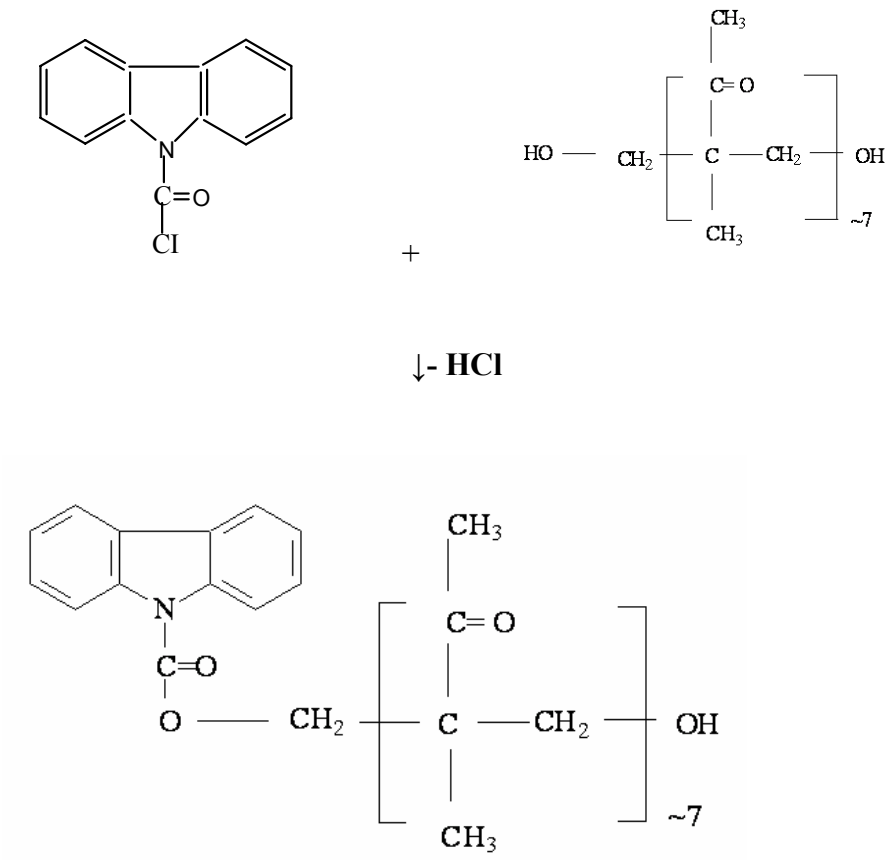
3.1.9 Floresans Spektrofotometresi

Cz/MEKF-R Komonomerinin floresans spektrumları, Perkin Elmer LS 50 Spektrofotometresi ile kaydedilmiştir.

4. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

4.1 Kondenzasyon Polimerizasyonu İle Komonomer Sentezi

2 gram öğütülmüş MEKF reçinesi 10 ml kloroformda çözülür. Üzerine açığa çıkan HCL'i tutması için 0,8 ml piridin ilave edilir. Karışım buzlu suda (kristalizatör içinde) manyetik karıştırıcı ile karıştırılır. 1 gram karbazol-9-karbonil klorid önce 2 ml kloroformda çözülür. Reçine-kloroform karışımına yavaş yavaş eklenir. Karbazol-9-karbonil klorür-kloroform karışımı oda sıcaklığında donma eğilimi gösterdiğinden 4 ml daha kloroform eklenerek donan kısım da çözülerek alınır. Toplam 6 ml kloroform eklenmiş olur (Cz-9-karbonil klorid + 6 ml kloroform). Bu karışım 2 gün boyunca karışmaya devam eder. 2 gün sonunda karışıma 150 ml kloroform eklenir ve pH ölçülerek kaydedilir. Oldukça asidik bir çözelti elde edilir. Sonra yaklaşık 1ml kadar derişik H_2SO_4 çözeltisi eklenir. Tekrar pH'ı ölçülerek kaydedilir. Asidik çözeltiyi musluk suyu ile bir kaç kez yıkadıktan sonra nötralleştirmek için NaOH çözeltisi ilave edilir (pH=7). pH ayarı yapıldıktan sonra ekstrakte işlemi gerçekleştirilir. Kloroform kısmı evaparatörde uçurularak viskoz reçine kısmı elde edilmiş olur. Bir alüminyum kase içinde balondaki reçine kloroformla alınarak birebir oranında hegzanla çöktürülür. Beyaz topaklar halinde çöken madde süzgeç kağıdında süzülür. Elde edilen Cz/MEKF-R komonomeri 2-3 saat vakumlu kurutucuda bekletildikten sonra oda sıcaklığında kurumaya bırakılır. Açık sarı renkli komonomer elde edilir.



Şekil 4.1: Cz/MEKF-R Komonomeri

4.1.1 ^{1}H NMR Spektrumu

^{1}H NMR spektrumunda 4,58 ppm'de görülen pikler karbazolun bağlı olduğu -CH_2 grubunun protonlarına, 7,2-7,25 ppm arasındaki pikler Cz halkasının 2,3 ve 6,7 numaralı protonlarına ve 8 ppm'deki pikler Cz halkasının 1,4,5 ve 8 numaralı protonlarına aittir .

4.1.2 FT-IR Sonuçları

FT-IR spektrumu incelendiğinde MEKF reçinesine ait ~3450 cm^{-1}'de geniş bir metilol OH piki ve ~2900cm^{-1}'de alifatik –CH_2 pikleri görülmektedir. Cz/MEKF-R komonomerinin spektrumunda MEKF reçinesinin spektrumunda görülen pikler yanında, Cz'a ait 1700 cm^{-1} deki karbonil piklerinin yerine 1718 cm^{-1} 1760 cm^{-1}'de ester karbonili pikleri görülmektedir. Ketonik reçinelerin 1700 cm^{-1}'lerde görülen karbonil pikleri bu piklerin altında kalmıştır. Ayrıca 1600cm^{-1}'de aromatik C-C

gerilmesi ve 700-900 cm^{-1}'de karbazol halkasının aromatik C-H eğilme titreşimlerine ait pikler görülmektedir (EK A, Şekil A.1- Şekil A.4).

4.1.3 Diferensiyel Taramalı Kalorimetre (DSC) Sonuçları

Komonomerin 240,6 °C'de bir T_m değeri bulunmaktadır. MEKF-R reçinesinin 145°C'de bir T_g değerine sahip olduğu literatürde bilindiğinden [68] sentezlenen komonomerin T_m değerinin olması yapıda MEKF reçinesi bulunduğundan dolayı kristal yapıda olduğunun göstergesidir (EK A, Şekil A.5).

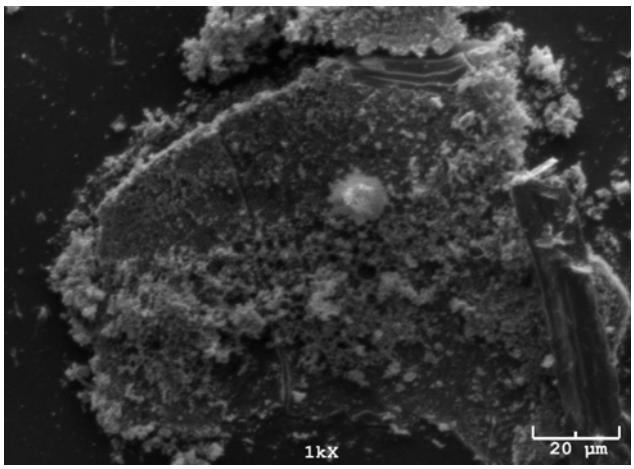
4.1.4 Floresans Spektrumu

NVCz monomerinin floresans özellikte olduğu literatürde bilinmektedir [69]. Düzlemsellik, dönmenin engellenmiş olması, konjugasyon, halka sayısının artması floresans özelliği artırır. Sentezlenen Cz/MEKF-R komonomeri 293nm dalga boyunda uyarılarak, 310-470 nm aralığında floresans spektrumuna bakılmıştır (EK A, Şekil A.6) floresans akımı 356 nm dalga boyunda 1258'dir.

4.1.5 UV-Vis Sonuçları

Cz/MEKF-R komonomerinin 266 nm deki dalga boyunda maksimum absorbansı 1.980 ve aynı konsantrasyonda hazırlanan MEKF reçinesinin 246 nm deki maksimum absorbansı 2.137'dir. Bunlara karşılık sentezlenen Cz/MEKF-R komonomerinin 235 nm dalga boyunda 1.892 absorbans değerini vermektedir. (EK A, Şekil A.7)

4.1.6 Taramalı Elektron Mikroskopu (SEM) Analizi



Şekil 4.2: Cz/MEKF-R komonomerinin 1kx büyütmede SEM görüntüsü (0,1M $TBAPF_6$'da biriktirilmiş).

Sentezlenen komonomerin yüzeyinin düzensiz ve pürüzlü olduğu görülmektedir.

4.1.7 Elementel Analiz

Yapılan analizde sentez sonucu olması gereken teorik değerlere yakın değerler elde edilmiştir.

Tablo 4.1: Cz/MEKF-R komonomerinin elementel analiz sonuçları

Numune ismi	% C	% H	% N
Cz/MEKF-R TEORİK	**70,92**	**8,08**	**1,68**
Cz/MEKF-R DENEYSEL	**81,52**	**5,909**	**7,168**

4.2 Elektropolimerizasyon

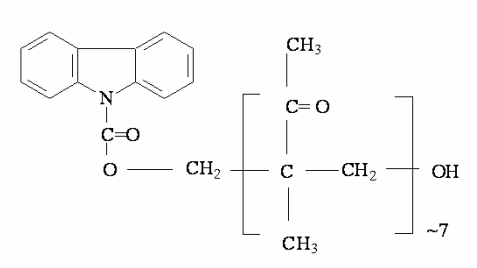
Elektropolimerizasyon, üçlü elektrot sistemi kullanılarak Cz monomeri, sentezlenen Cz/MEKF-R komonomeri, Cz ve MEKF reçinesi monomerleri karışımı ile gerçekleştirilmiştir. Elektropolimerizasyon 10^{-2} M ve 10^{-3} M olmak üzere iki farklı konsantrasyonda ve $TBAPF_6$, TBAP olmak üzere iki farklı elektrolitte

kronoamperometri ve döngülü voltogram yöntemleriyle yapılmıştır. Polimer elektrotta biriktikten sonra monomersiz ortama alınırken DCM ile yıkanmıştır. Destek elektrolit olarak $TBAPF_6$ ve TBAP, DCM ($CHCl_2$) içerisinde 0,1M çözeltileri hazırlanarak kullanılmıştır. Polimerizasyonda üçlü elektrot sistemi kullanılmış ve referans elektrot olarak Ag (gümüş tel), yardımcı elektrot olarak Pt (platin) tel ve çalışan elektrot olarak Pt (platin) nokta elektrot seçilmiştir. Kaplama yöntemi olarak CV ve Kronoamperomeri yöntemleri kullanılmıştır.

Yapılan analizlerde kullanılmak üzere madde miktarını çoğaltmak üzere paslanmaz çelik elektrot kullanılmıştır. Polimer doğru akım kaynağında paslanmaz çelik elektrota kaplanmış ve kaplama alınmadan önce DCM ile yıkanmıştır. Polimerin mekanizması katyon radikal üzerinden yürümektedir.

-e

9Cz—karbonil klorür + MEKF-R → Cz/MEKF-R(komonomer) →Poli Cz/ MEKF-R



↓ $-e^-$

Cz/MEKF-R katyon radikali

↓ + Cz/MEKF-R katyon radikali

2 Cz/MEKF-R katyon radikali

↓ -2 H+

Cz/MEKF-R dimeri

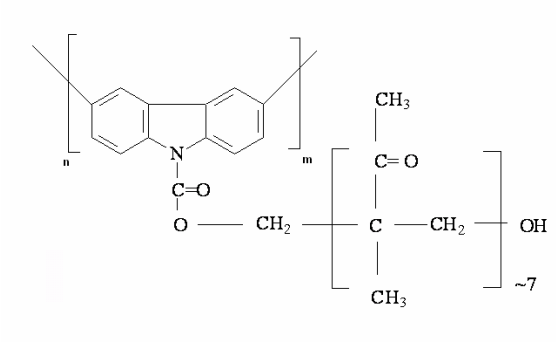
↓ -e-

Cz/MEKF-R dimer katyon radikali

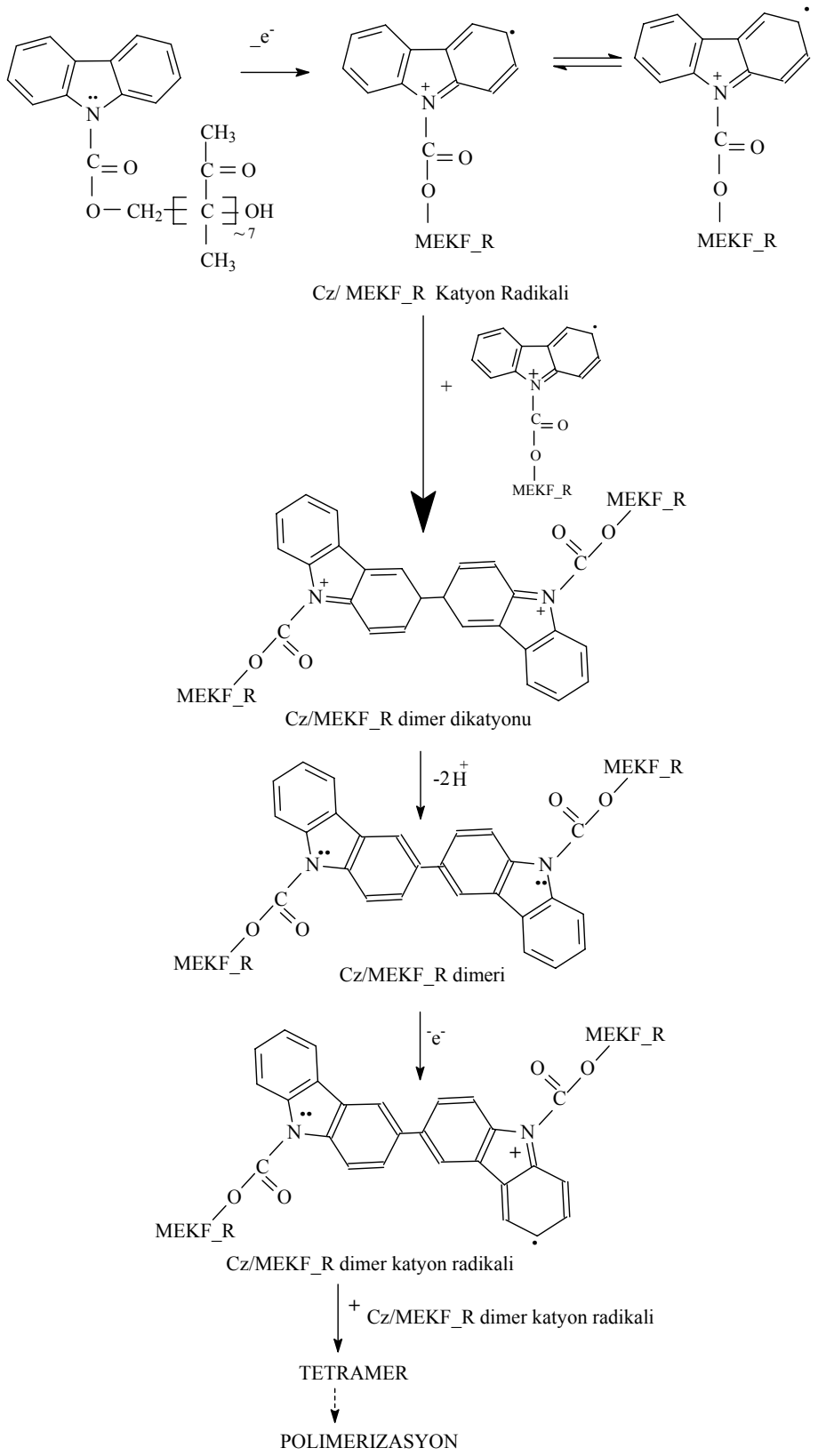
↓ + Cz/MEKF-R dimer katyon radikali

Cz/MEKF-R tetrameri

↓ $-e^-$



Şekil 4.3 P(Cz/MEKF-R) Kopolimeri



Şekil 4.4: P(Cz/MEKF-R) kopolimeri polimerizasyon mekanizması

4.2.1 FT-IR Sonuçları

İletken Cz/MEKF reçinesi polimerine ait FT-IR spektrumu Ek A şekil. 9 ve 10'da görüldüğü gibi MEKF reçine bloğundan kaynaklanan 3400 cm^{-1}'de OH piki, 1700 cm^{-1}' de karakteristik karbonil grubu piki ve 1450 cm^{-1}'de ise $-CH_2$ grubu piklerine ilave olarak karbazol grubuna ait 3060, 1600, 900 ve 750 cm^{-1}'de aromatik C-H pikleri ve 1730 cm^{-1}'de ester grubuna ait pikler tespit edilmiştir. Ayrıca yaklaşık 1100 cm^{-1}'de $TBAPF_6$'dan gelen bir pik görülmektedir. 3050 cm^{-1}'deki aromatik pik şiddetinde azalma vardır.

4.2.2 Diferensiyel Taramalı Kalorimetre (DSC) Sonuçları

Tablo 4.2: Bazı polimer ve monomerlerin T_g ve T_m değerleri

Polimer	Tg °C	Tm °C
PCz	–	–
PNVCz [70]	227	
MEKF-R [68]	145	
Cz/MEKF-R		240,6

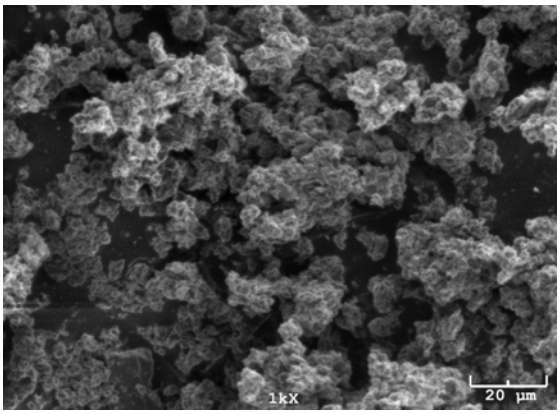
Sentezlenen Cz/MEKF-R komonomerinin T_m değeri olduğundan PCz/MEKF-R'nin de T_g ve T_m değeri olması beklenmektedir.

4.2.3 UV-Visible Sonuçları

P(Cz/MEKF-R) $1{,}34 * 10^{-5}$ kopolimerinin 243 nm'de 1.356, 301 nm'de 1.452 ve 283.5 nm'de 0.692 absorbans değerleri görülmüştür.

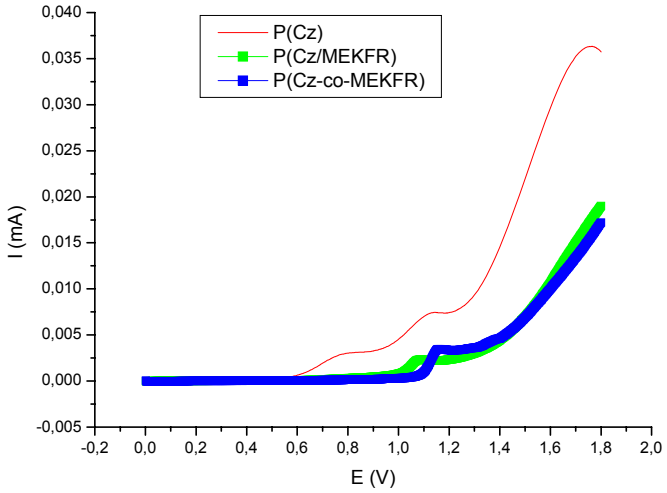
4.2.4 Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) Analizi

Cz/MEKF-R komonomerinin, doğru akım kaynağıyla paslanmaz çelik elektrot üzerinde biriktirilerek elektropolimerizasyonuyla elde edilen P(Cz/MEKF-R) kopolimerinin yüzey görüntüleri şekil 4.4'te görülmektedir. Komonomer yüzey görüntüsüne göre yüzeyde görülen üç boyutlu uzantılardan oluşan karnabahar görüntüsü polimer oluşumunu doğrulamaktadır**.**



Şekil 4.5: P(Cz/MEKF-R) kopolimerinin 1kx büyütmede yüzey görüntüleri (0,1M $TBAPF_6$'da biriktirilmiş).

4.3 Lineer Polarizasyon



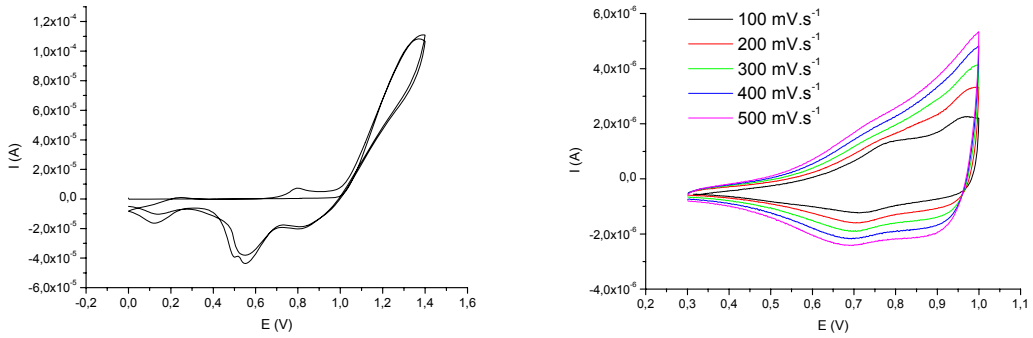
Şekil 4.6: 10^{-5}M PCz, P(Cz/MEKF-R) ve P(Cz-co-MEKF-R) polimerlerinin 0,1M $TBAPF_6$/DCM içerisinde oksidasyon grafiği.

Lineer polarizasyon yöntemiyle elektropolimerizasyonun hangi potansiyel aralıklarında gerçekleştiğini gördük. Cz 0.8V, Cz/MEKF-R 1V ve Cz-co-MEKF-R 1,1V'da oksitlenmektedir.

4.4 Cz Monomerinin CV Yöntemiyle Polimerizasyonu ve Konsantrasyonun Etkisi

Bu çalışmada elektropolimerizasyon iki yöntemle gerçekleştirilmiştir, bunlardan bir tanesi monomerin potansiyodinamik elektrooksidasyonuna (elektrokimyasal

kaplama) tekabül eden döngülü voltogram yöntemidir. Aşağıda Cz monomerinin destek elektrolit olarak 0,1M TBAP/CH_2Cl_2 içerisinde 10^{-3}M ve 10^{-2} konsantrasyonda farklı döngü sayısında polimer kaplamaları ve monomersiz elektrolit ortam grafikleri görülmektedir. Kaplı elektrot monomersiz ortama alınırken oligomerlerin ve safsızlıkların giderilmesi için DCM ile yıkanmıştır.

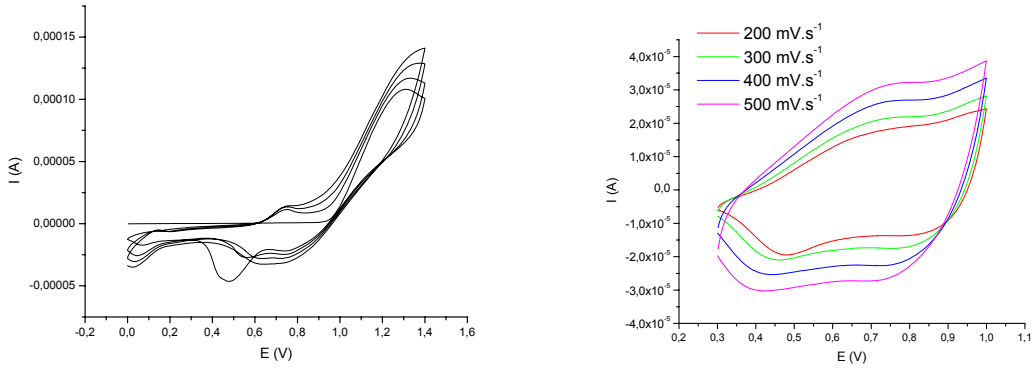


(a) **(b)**

Şekil 4.7: (a) 10^{-2}M Cz monomerinin (0,1M TBAP/CH_2Cl_2) **2** döngü potansiyodinamik kaplama grafiği (100 mV/sn tarama hızı); (b) **2** döngü monomersiz ortam grafiği (100-200-300-400-500 mV/sn tarama hızlarında).

Şekil 4.7'de görülen redüksiyon piklerinin genişliği, elektrot üzerine depozisyonun fazla olmasına karşılık gelmektedir.

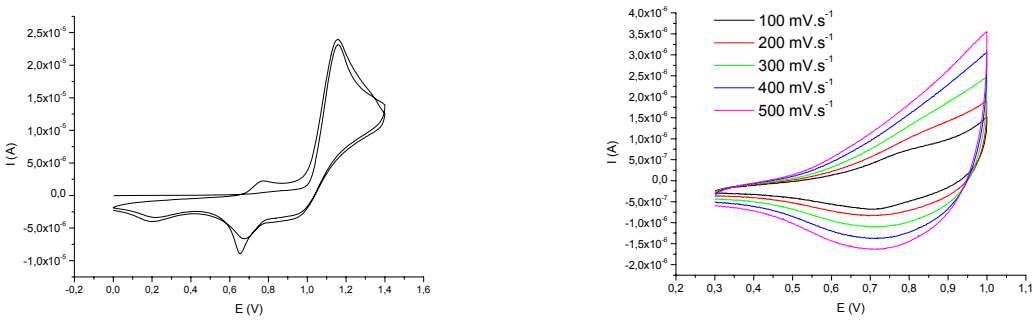
Aşağıda verilen 4 döngü potansiyodinamik kaplama grafiğinde depozisyonun (kalplamanın) olduğu görülmesine karşın monomersiz elektrolit ortamında 100mV/sn tarama hızında görülen pik diğer tarama hızlarıyla uyumlu akım özellikleri göstermemektedir; bunun sebebinin konsantrasyon dolayısıyla film kalınlığının fazla olması ve kısa zamanda elektrot yüzeyinden hızla çözünerek çözeltiye geçmesidir.



(a) **(b)**

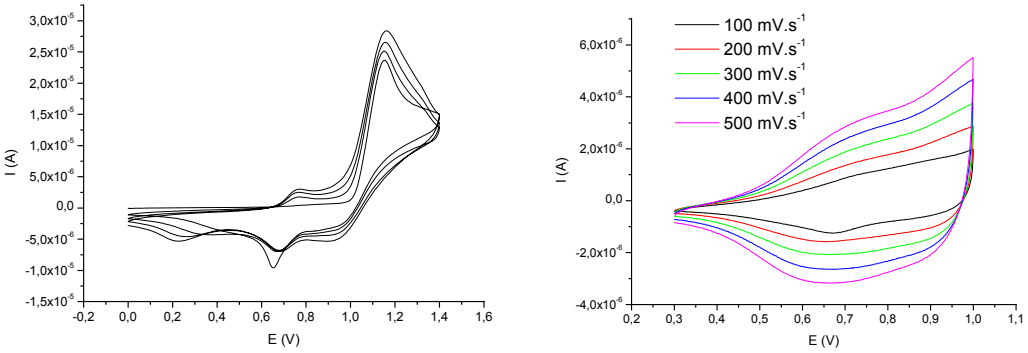
Şekil 4.8: (a) 10^{-2}M Cz monomerinin (0,1M TBAP/CH_2Cl_2) **4** döngü potansiyodinamik kaplama grafiği (100 mV/sn tarama hızı); (b) **4** döngü monomersiz ortam grafiği (100-200-300-400-500 mV/sn tarama hızlarında).

Karbazolun homopolimeri 0,1M TBAP/CH_2Cl_2 içinde polimerleştirilmiştir. Ancak aynı şartlarda molekül ağırlığı az, elektroaktivitesi yüksek olan karbazol 0-1,4V aralığında potansiyodinamik kaplanmaya çalışıldığında 8 döngüde elektrot yüzeyinde tutunamayarak çözeltiye geçmektedir; bu nedenle monomersiz elektrolit ortamında inceleme yapılamamıştır. Yüksek konsantrasyon film yapısını etkilemektedir. PCz'nin düşük konsantrasyonlarda daha ideal elektroakif davranış gösterdiği görülmüştür.



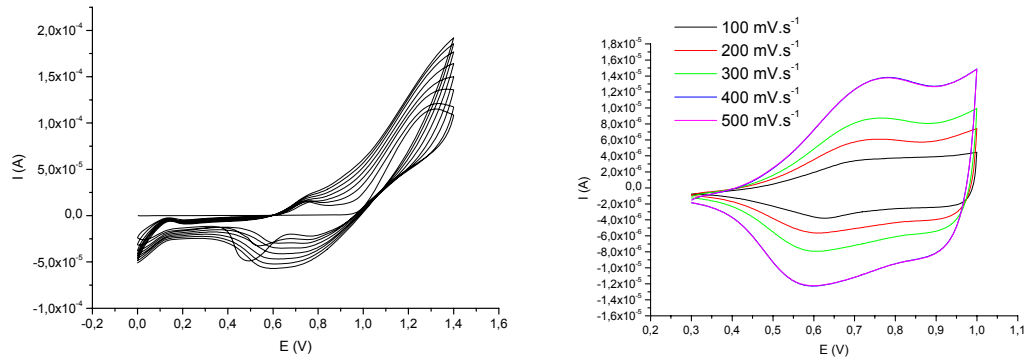
(a) **(b)**

Şekil 4.9: (a) 10^{-3}M Cz monomerinin (0,1M TBAP/CH_2Cl_2) **2** döngü potansiyodinamik kaplama grafiği (100 mV/sn tarama hızı); (b) **2** döngü monomersiz ortam grafiği (100-200-300-400-500 mV/sn tarama hızlarında).



(a) **(b)**

Şekil 4.10: (a) 10^{-3}M Cz monomerinin (0,1M TBAP/CH_2Cl_2) **4** döngü potansiyodinamik kaplama grafiği (100 mV/sn tarama hızı) ; (b) **4** döngü monomersiz ortam grafiği (100-200-300-400-500 mV/sn tarama hızlarında).



(a) **(b)**

Şekil 4.11: (a) 10^{-3}M Cz monomerinin (0,1M TBAP/CH_2Cl_2) **8** döngü potansiyodinamik kaplama grafiği (100 mV/sn tarama hızı) ; (b) **8** döngü monomersiz ortam grafiği (100-200-300-400-500 mV/sn tarama hızlarında).

Hesaplamalar aşağıdaki formüller kullanılarak yapılmıştır. $E_{ox,}$ monomersiz elektrolit ortamında her 200mV/sn tarama hızında okunmuştur. Monomersiz elektrolit ortamında anodik akım ve potansiyeller ölçülmüştür. Kaplama grafiklerinden yapılan bazı hesplamaların tablosu ek B(tablo1)'de yer almaktadır.

$$\Delta E = E_{ox} - E_{red} \quad \textbf{(4.1)}$$

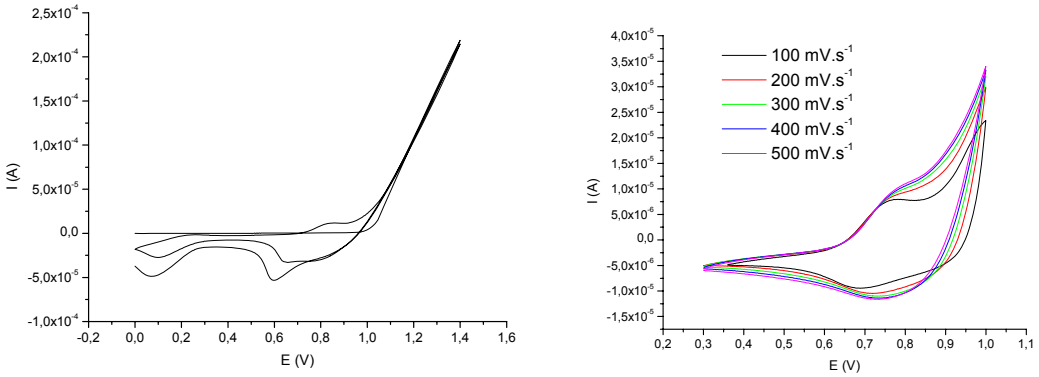
$$I_P = E_{ox} + 4.4 \quad \textbf{(4.2)}$$

Tablo 4.3 10^{-2}M ve 10^{-3}M Cz monomerinin (0,1M TBAP/CH_2Cl_2'de) **2-4-8** döngüde elektrolitsiz monomer ortamında 200 mV/sn tarama hızında E_{ox} , I_p, ΔE, I_a / I_c değerleri.

PCz		$E_{ox(V)}$	$I_{p(eV)}$	ΔE (V)	I_a / Ic (µA)
10^{-2}M (0,1M TBAP/CH_2Cl_2'de)	2döngü	0,78	5,18	0,07	0,96
	4döngü	0,72	5,1	0,21	0,41
10^{-3}M (0,1M TBAP/CH_2Cl_2'de)	2döngü	0,79	5,19	0,07	1,19
	4döngü	0,74	5,14	0,08	0,95
	8döngü	0,73	5,13	0,12	1,09

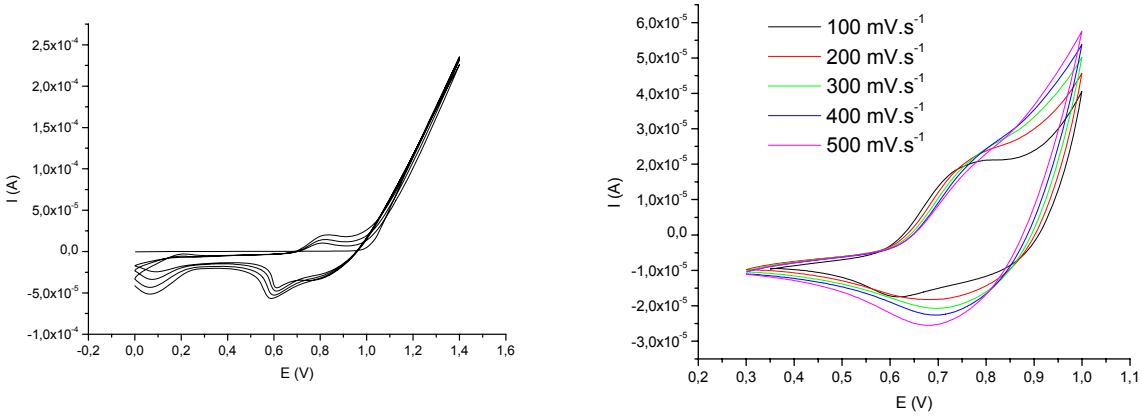
4.5 Cz/MEKF-R Komonomerinin CV Yöntemiyle Polimerizasyonu; Elektrolit ve Konsantrasyonun Etkisi

Sentezlenen Cz/MEKF-R komonomerinin destek elektrolit olarak 0,1M TBAP/CH_2Cl_2 ve 0,1M $TBAPF_6$/CH_2Cl_2 içerisinde 10^{-2}M ve 10^{-3}M konsantrasyonda farklı döngü potansiyodinamik kaplama 0-1,4V aralığında yapılmıştır. Kaplı elektrot monomersiz ortama alınırken oligomerlerin ve safsızlıkların giderilmesi için DCM ile yıkanmıştır. Monomersiz elektrolit ortamında konsantrasyon farkının kaplanan elektroaktif filme etkisi aşağıda 10^{-2} ve 10^{-3} konsantrasyonla yapılan çalışmaların grafiklerinde görülmektedir. Konsantrasyon azaldığında aynı elektrolit içerisinde en iyi monomersiz elektrolit ortamı grafiği, döngü sayısının arttığı durumlarda görülmüştür. Sentezlenen komonomerden elektrokimyasal olarak polimerleştirilen P(Cz/MEKF-R) kopolimerinin yapıya giren reçine nedeniyle elekrot yüzeyine daha iyi tutunduğunu göstermektedir. Doğru akım kaynağında polimerleştirilen PCz homopolimerinin kırılgan yapıda olduğu buna karşılık P(Cz/MEKF-R) kopolimerinin daha elastik ve yapışkan davranışta olduğu da gözlemlenmiştir. Konsantrasyon azaltıldığında PCz homopolimerinde olduğu gibi P(Cz/MEKF-R) kopolimeri de daha ideal elektroaktif davranış göstermektedir



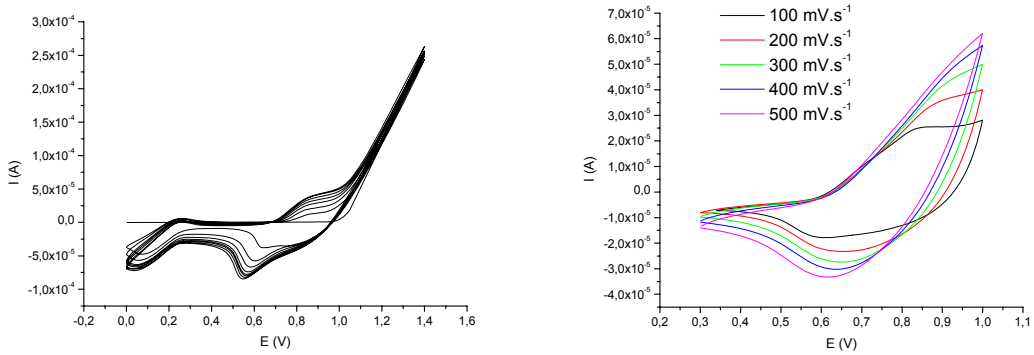
(a) **(b)**

Şekil 4.12: (a) 10^{-2}M Cz/MEKF-R komonomerinin (0,1M TBAP/CH_2Cl_2'de) **2** döngü potansiyodinamik kaplama grafiği (100 mV/sn tarama hızı) ; (b) **2** döngü monomersiz ortam grafiği (100-200-300-400-500 mV/sn tarama hızlarında).



(a) **(b)**

Şekil 4.13: (a) 10^{-2}M Cz/MEKF-R komonomerinin (0,1M TBAP/CH_2Cl_2'de) **4** döngü potansiyodinamik kaplama grafiği (100 mV/sn tarama hızı) ; (b) **4** döngü monomersiz ortam grafiği (100-200-300-400-500 mV/sn tarama hızlarında).

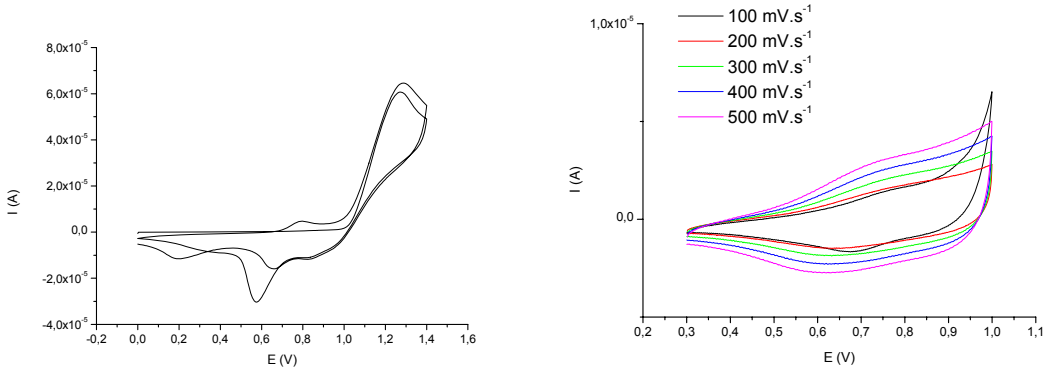


(a) **(b)**

Şekil 4.14: (a) 10^{-2}M Cz/MEKF-R komonomerinin (0,1M TBAP/CH_2Cl_2'de) **8** döngü potansiyodinamik kaplama grafiği (100 mV/sn tarama hızı) ; (b) **8** döngü monomersiz ortam grafiği (100-200-300-400-500 mV/sn tarama hızlarında).

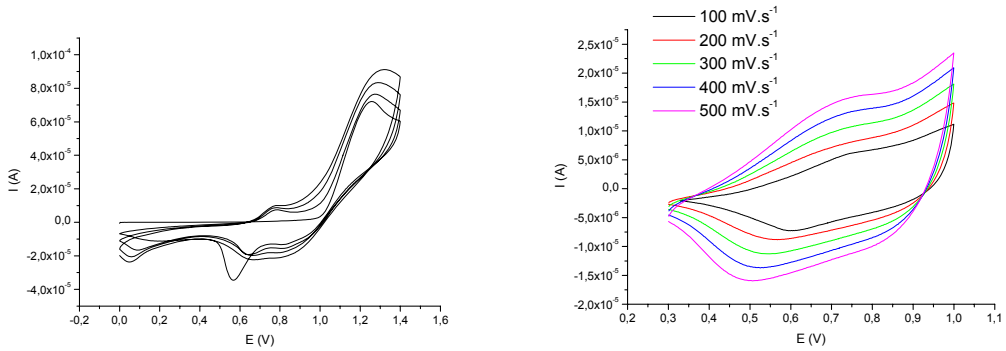
Konsantrasyon farkının elektrolite bağlı olmaksızın homojen film yapısını etkilediği 8 döngüde monomersiz elektrolit ortamında $TBAPF_6$ elektrolitindekilerle benzer sonuçları verdiği gözlenmektedir. Bu konsantrasyonda potansiyodinamik kaplama grafiklerindeki artan katodik akımdan dolayı kaplamanın olduğunu gördüğümüz halde monomersiz elektrolit ortamında tarama hızı arttıkça pikler bozulmuştur, bunun sebebi kaplanan filmin kalın olmasından dolayı yüzeye tutunamamasından ve oluşan çözünür oligomer yapılardan kaynaklanmaktadır [71].

P(Cz/MEKF-R) kopolimerinin destek elektrolit olarak 0,1M TBAP/$CHCl_2$ içerisinde 10^{-2}M konsantrasyonunda farklı döngü potansiyodinamik kaplama 0-1,4V aralığında aralığındaki elektropolimerizasyonu konsantrasyona bağlı olarak daha iyi sonuçlar vermektedir. Kaplama grafiğine ait bazı hesaplamalar ek B talo 2'de verilmiştir.



(a) **(b)**

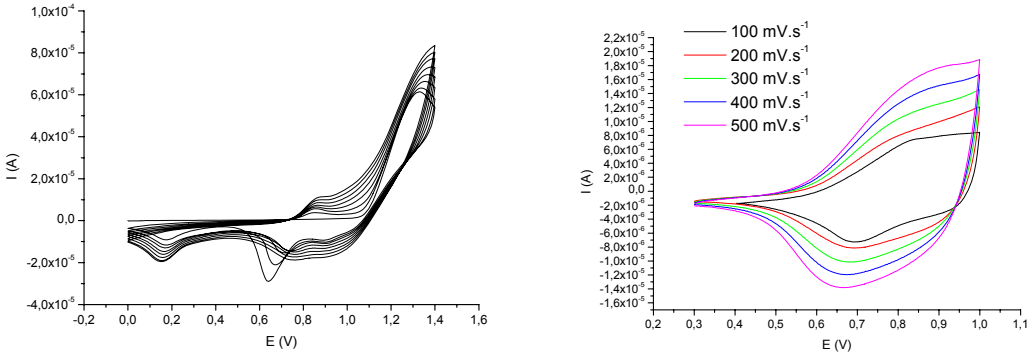
Şekil 4.15: (a)10^{-3}M Cz/MEKF-R komonomerinin (0,1M TBAP/CH_2Cl_2'de) **2** döngü potansiyodinamik kaplama grafiği (100 mV/sn tarama hızı); (b) **2** döngü monomersiz ortam grafiği (100-200-300-400-500 mV/sn tarama hızlarında).



(a) **(b)**

Şekil 4.16: (a) 10^{-3}M Cz/MEKF-R komonomerinin (0,1M TBAP/CH_2Cl_2'de) **4** döngü potansiyodinamik kaplama grafiği (100 mV/sn tarama hızı); (b) **4** döngü monomersiz ortam grafiği (100-200-300-400-500 mV/sn tarama hızlarında).

Yukarıda görüldüğü gibi 4 döngüde potansiyodinamik kaplama grafiğinde şekil 4.14 (a) döngüler arasındaki akım aralıkları artmaktadır ve monomersiz elektrolit ortamında film tabakasının 500 mV/sn tarama hızına kadar bozulmadığı piklerden anlaşılmaktadır.



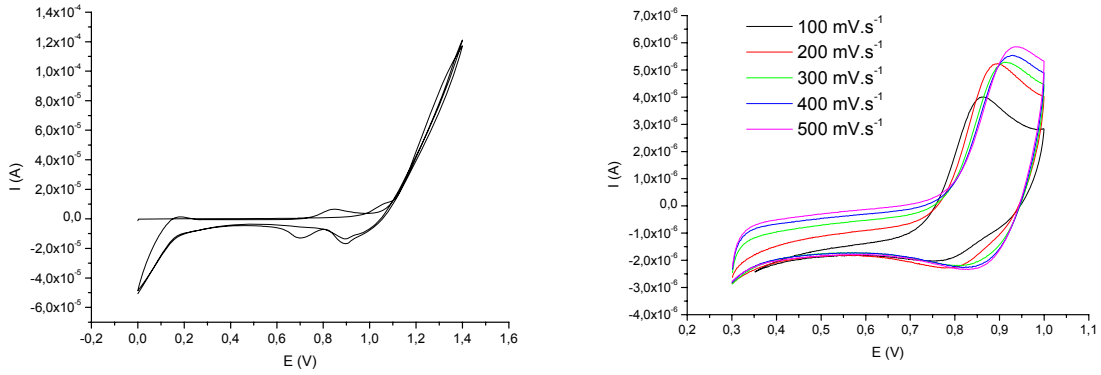
(a) **(b)**

Şekil 4.17: (a) 10^{-3}M Cz/MEKF-R komonomerinin (0,1M TBAP/CH_2Cl_2'de) **8** döngü potansiyodinamik kaplama grafiği (100 mV/sn tarama hızı); (b) **8** döngü monomersiz ortam grafiği (100-200-300-400-500 mV/sn tarama hızlarında).

Tablo 4.4: 10^{-2}M ve 10^{-3}M Cz/MEKF-R komonomerinin (0,1M TBAP/CH_2Cl_2'de) **2-4-8** döngüde elektrolitsiz monomer ortamında 200 mV/sn tarama hızında E_{ox} , I_p, ΔE, I_a / I_c değerleri.

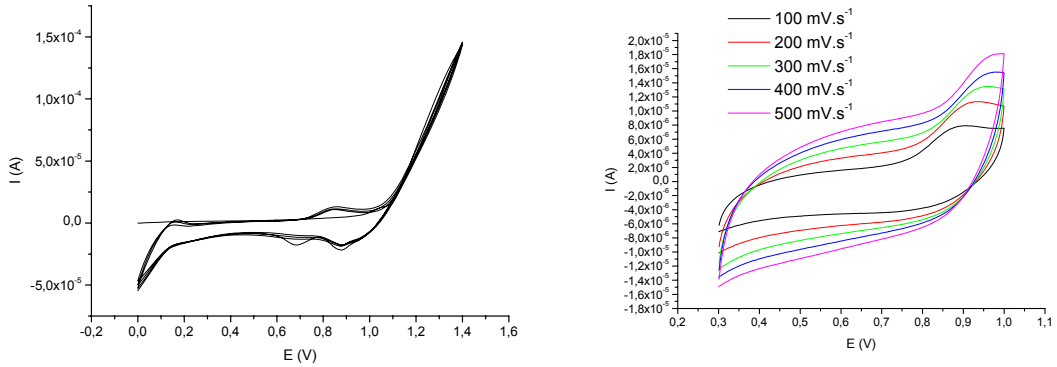
P(Cz/MEKF-R)		**$E_{ox(V)}$**	**$I_{p(eV)}$**	**ΔE (V)**	**I_a / Ic (µA)**
10^{-2}M (0,1M TBAP/CH_2Cl_2'de)	2döngü	0,77	5,17	0,05	0,8
	4döngü	0,79	5,19	0,11	1,27
	8döngü	0,87	5,27	0,24	1,49
10^{-3}M (0,1M TBAP/CH_2Cl_2'de)	2döngü	0,77	5,17	0,09	1,16
	4döngü	0,73	5,13	0,16	0,89
	8döngü	0,81	5,21	0.11	1,04

TBAP elektroliti kullanıldığında 10^{-3} M komonomer konsantrasyonu için en iyi sonuçlar 4 döngüde görülmektedir, akım oranları ve polimerizasyon potansiyeli düşüktür.



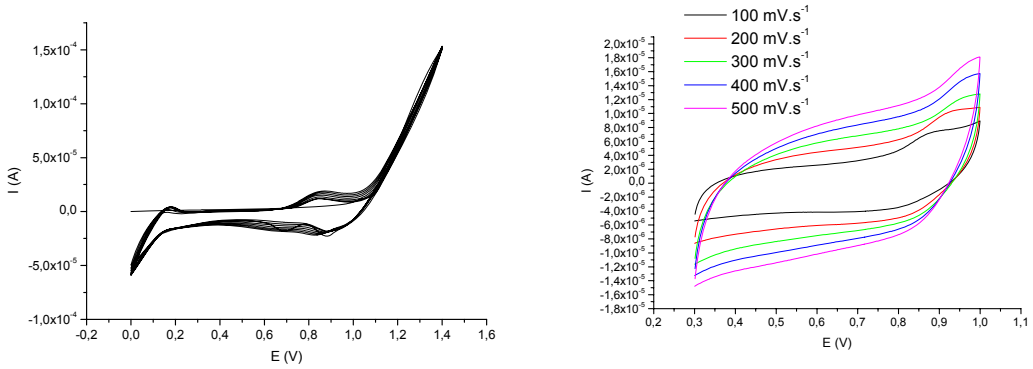
(a) **(b)**

Şekil 4.18: (a) 10^{-2}M Cz/MEKF-R komonomerinin (0,1M $TBAPF_6/CH_2Cl_2$'de) **2** döngü potansiyodinamik kaplama grafiği (100 mV/sn tarama hızı); (b) **2** döngü monomersiz elektrolit ortam grafiği (100-200-300-400-500 mV/sn tarama hızlarında).



(a) **(b)**

Şekil 4.19: (a) 10^{-2}M Cz/MEKF-R komonomerinin (0,1M $TBAPF_6/CH_2Cl_2$'de) **4** döngü potansiyodinamik kaplama grafiği (100 mV/sn tarama hızı); (b) **4** döngü monomersiz elektrolit ortam grafiği (100-200-300-400-500 mV/sn tarama hızlarında).

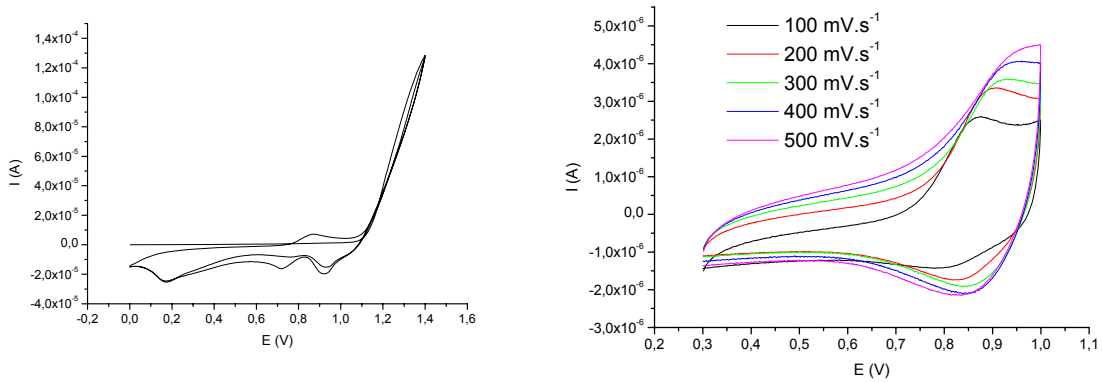


(a) **(b)**

Şekil 4.20: (a) 10^{-2}M Cz/MEKF-R komonomerinin (0,1M $TBAPF_6/CH_2Cl_2$'de) **8** döngü potansiyodinamik kaplama grafiği (100 mV/sn tarama hızı); (b) **8** döngü monomersiz elektrolit ortam grafiği (100-200-300-400-500 mV/sn tarama hızlarında).

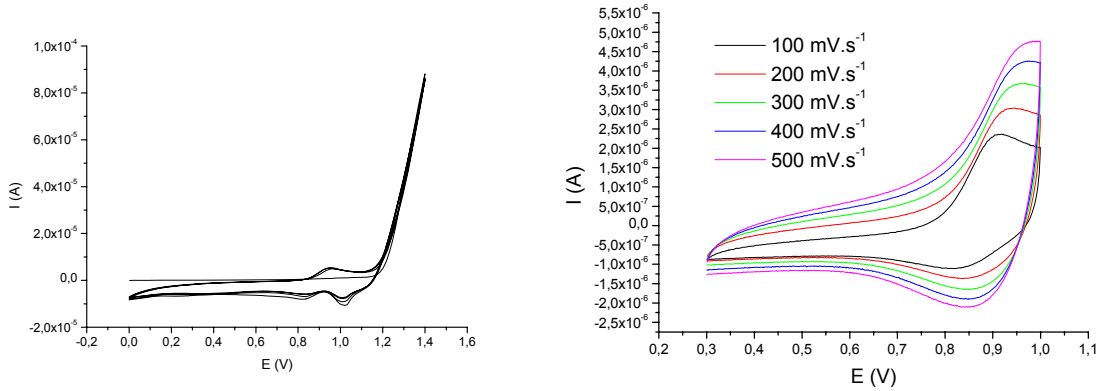
P(Cz/MEKF-R) komonomerinin 10^{-2}M, 0,1M $TBAPF_6/CHCl_2$ potansiyodinamik kaplamalarında en iyi kaplama grafiğinin ve monomersiz elektrolit ortamda kopolimer filmi grafiğinin 2 döngüde olduğu görülmüştür. Her üç kaplama grafiğindeki oksidasyon ve redüksiyon piklerindeki artış aynı oranlardadır. Katodik piklerde pik yoğunluğundaki azar azar artış reaksiyon ürününün zamanla platin elektrot üzerinde toplandığını göstermektedir. Polimer filmin elektroaktivitesi filmin monomersiz elektrolit ortamında CV'sinden belirlenebilir. Artan tarama hızıyla anodik ve katodik akımlarda orantılı artış gözlenmektedir. 8 döngüde potansiyodinamik kaplama yapıldıktan sonra yoğun konsantrasyondan dolayı platin elektrota kaplanan filmin çözünerek tekrar destek elektrolite döndüğü gözlenmiştir. Bunun sebebinin son zamanlarda kabul edilen oligomer yaklaşımı olduğu [71] söylenebilir. Elektrokimyasal reaksiyon sonucu oluşan ve elektrot yüzeyinde tutunamayan çözünür oligomerler tekrar çözeltiye geçmektedir.

P(Cz/MEKF-R) kopolimerinin destek elektrolit olarak 0,1M $TBAPF_6/CHCl_2$ içerisinde 10^{-3}M konsantrasyonunda farklı döngü sayısında polimer kaplamaları ve monomersiz elektrolit ortamı grafikleri görülmektedir. Potansiyodinamik kaplama 0-1,4V aralığında yapılmıştır. Konsantrasyon farkının kaplanan elektroaktif filme etkisi aşağıda grafiklerde görülmektedir.



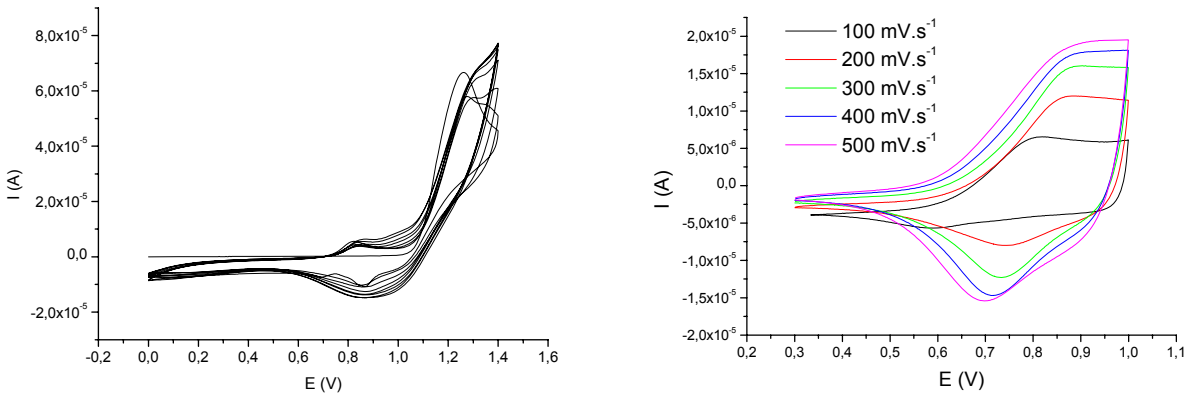
(a) **(b)**

Şekil 4.21: (a) 10^{-3}M Cz/MEKF-R komonomerinin (0,1M $TBAPF_6/CH_2Cl_2$'de) **2** döngü potansiyodinamik kaplama grafiği (100 mV/sn tarama hızı); (b) **2** döngü monomersiz ortam grafiği (100-200-300-400-500 mV/sn tarama hızlarında).



(a) **(b)**

Şekil 4.22: (a) 10^{-3}M Cz/MEKF-R komonomerinin (0,1M $TBAPF_6/CH_2Cl_2$'de) **4** döngü potansiyodinamik kaplama grafiği (100 mV/sn tarama hızı); (b) **4** döngü monomersiz ortam grafiği (100-200-300-400-500 mV/sn tarama hızlarında).



(a) **(b)**

Şekil 4.23: (a) 10^{-3}M Cz/MEKF-R komonomerinin (0,1M $TBAPF_6/CH_2Cl_2$'de) **8** döngü potansiyodinamik kaplama grafiği (100 mV/sn tarama hızı); (b) **8** döngü monomersiz ortam grafiği (100-200-300-400-500 mV/sn tarama hızlarında).

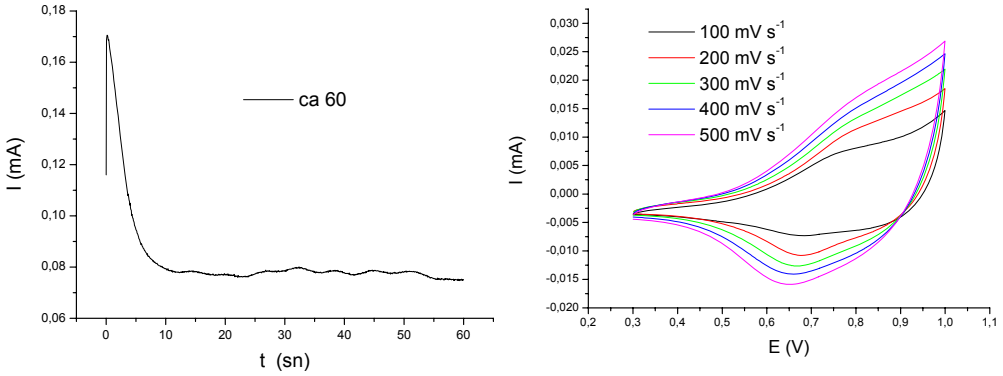
Aşağıdaki tabloda 200 mV/sn tarama hızında P(Cz/MEKF-R)'nin hesaplanan, oksidasyon potansiyeli, akım oranları, iyonizasyon potansiyeli ve potansiyel farkları görülmektedir. Aynı elektrolit içerisinde 10^{-2} ve 10^{-3}M konsantrasyonunda en iyi sonuçların 10^{-3} M da 8 döngü sayısındaki değerler olduğu görülmektedir. Polimerizasyon potansiyeli düşmüştür ve anodik ve katodik akımların oranlarının en düşük değerleri yine 8 döngü sayısında gözlenmiştir. Hesaplamalar aşağıdaki formüller kullanılarak yapılmıştır. $E_{ox,}$ monomersiz elektrolit ortamında her 200mV/sn tarama hızında okunmuştur. Kaplama grafiklerinden yapılan hesaplamalar ek B tablo 3'de verilmiştir.

Tablo 4.5: 10^{-2}M ve 10^{-3}M Cz/MEKF-R komonomerinin (0,1M $TBAPF_6/CH_2Cl_2$'de) **2-4-8** döngüde elektrolitsiz monomer ortamında 200 mV/sn tarama hızında E_{ox} , I_p, ΔE, I_a / I_c değerleri.

PCz/MEKF-R		**$E_{ox(V)}$**	**$I_{p(eV)}$**	**ΔE (V)**	**I_a / I_c (µA)**
10^{-2}M (0,1M $TBAPF_6$/DCM2'de)	2döngü	0,88	5,28	0,07	2,37
	4döngü	0,91	5,31	0,09	2,54
	8döngü	0,91	5,31	0,08	2,32
10^{-3}M (0,1M $TBAPF_6$/DCM2'de)	2döngü	0,90	5,3	0,06	1,95
	4döngü	0,93	5,33	0,08	2,25
	8döngü	0,87	5,27	0,12	1,49

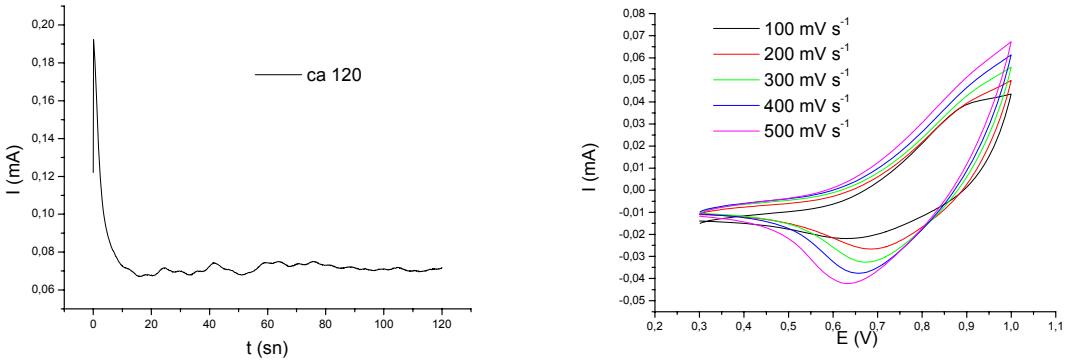
4.6 Cz Monomerinin Kronoamperometri Yöntemiyle Polimerizasyonu

PCz homopolimerinin de aynı şartlarda kronoaperometri yöntemiyle elektrokimyasal polimerizasyonu incelenmiştir.



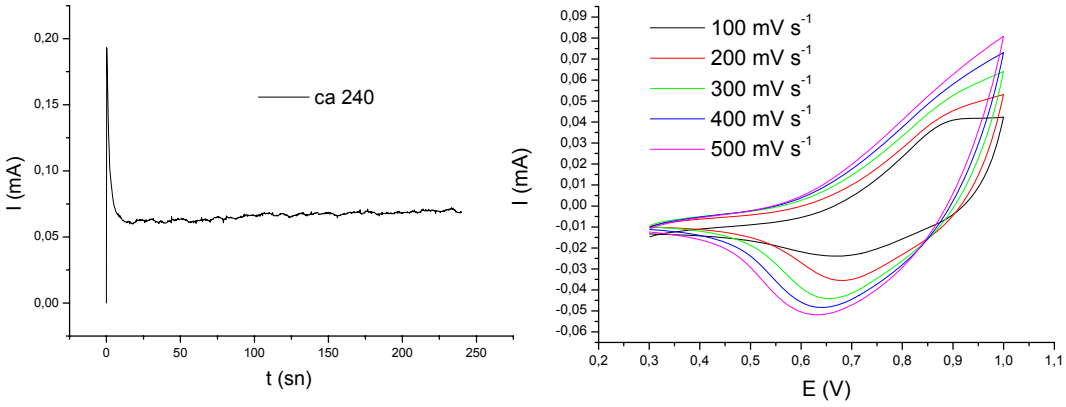
(a) **(b)**

Şekil 4.24: (a) 10^{-3} M Cz monomerinin 60sn'de 1,4V kaplama grafiği (0, 1M $TBAPF_6/CH_2Cl_2$); (b) monomersiz ortam grafiği (100-200-300-400-500 mV/sn tarama hızlarında).



(a) **(b)**

Şekil 4.25: (a) 10^{-3} M Cz monomerinin 120 sn'de 1,4V kaplama grafiği (0, 1M $TBAPF_6/CH_2Cl_2$); (b) monomersiz ortam grafiği (100-200-300-400-500 mV/sn tarama hızlarında).



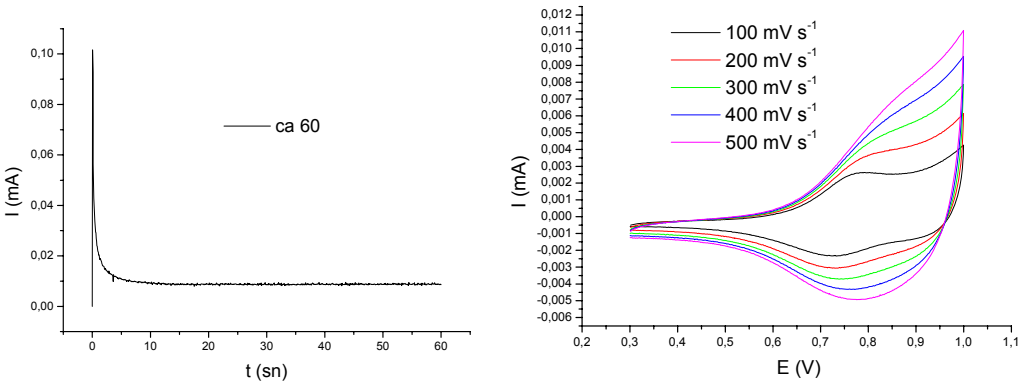
(a) **(b)**

Şekil 4.26: (a) 10^{-3} M Cz monomerinin 240 sn'de 1,4V kaplama grafiği (0, 1M $TBAPF_6/CH_2Cl_2$); (b) monomersiz ortam grafiği (100-200-300-400-500 mV/sn tarama hızlarında).

PCz polimerinde de kaplama süresi arttıkça homojen filmin yapısının bozulduğu gözlenmiştir ve buna bağlı olarak elektroaktif yapı da bozulmuştur.

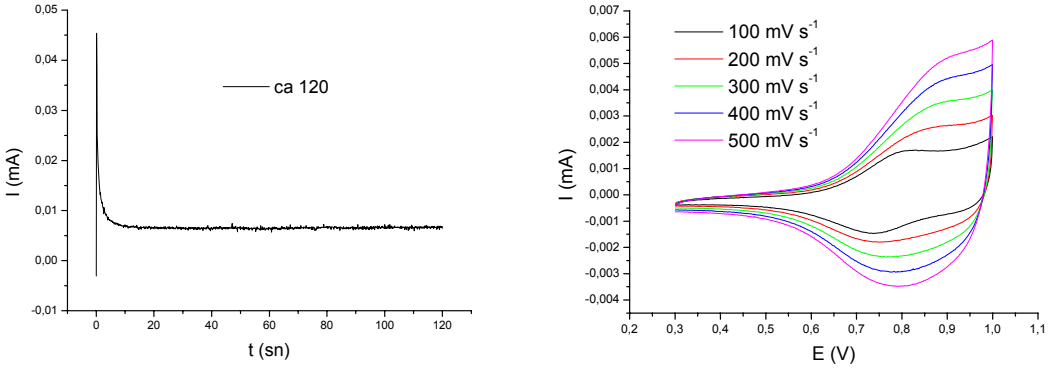
4.7 Cz/MEKF-R Komonomerinin Kronoamperometri Yöntemiyle Polimerizasyonu

Bu çalışmada elektrokimyasal polimerizasyon için kullanılan ikinci yöntem sabit potansiyelde zamanla değişen akımın ölçülmesine dayanan kronoamperometri yöntemidir. Polimer kaplaması platin nokta elektrot çalışan elektrot, gümüş tel referans elektrot, platin tel yardımcı elektrot olmak üzere yine üçlü elektrot sistemi kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Sabit 1,4V arasında kaplanan polimerin elektroaktif davranışı monomersiz elektrolit ortamında karakterize edilmiştir. Kaplı elektrot monomersiz ortama alınırken oligomerlerin ve safsızlıkların giderilmesi için DCM ile yıkanmıştır. Destek elektrolit olarak 0,1M $TBAPF_6/CH_2Cl_2$ kullanılmıştır.



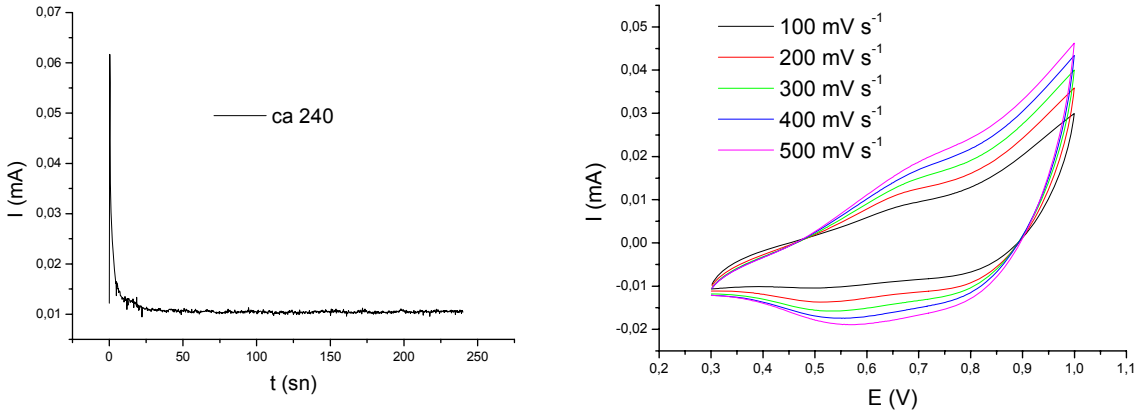
(a) **(b)**

Şekil 4.27: (a) 10^{-3} M Cz/MEKF-R komonomerinin 60sn'de 1,4V kaplama grafiği (0,1M $TBAPF_6/CH_2Cl_2$); (b) monomersiz ortam grafiği (100-200-300-400-500 mV/sn tarama hızlarında).



(a) **(b)**

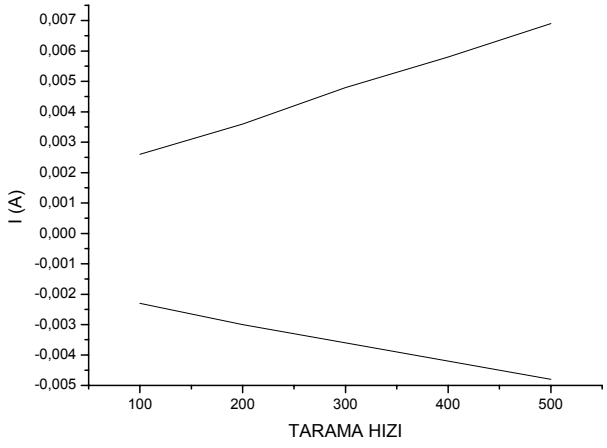
Şekil 4.28: (a) 10^{-3} M Cz/MEKF-R komonomerinin 120sn'de 1,4V kaplama grafiği (0,1M $TBAPF_6/CH_2Cl_2$) ; (b) monomersiz ortam grafiği (100-200-300-400-500 mV/sn tarama hızlarında).



(a) **(b)**

Şekil 4.29: (a) 10^{-3} M Cz/MEKF-R komonomerinin 240sn'de 1,4V kaplama grafiği (0, 1M $TBAPF_6/CH_2Cl_2$); (b) monomersiz ortam grafiği (100-200-300-400-500 mV/sn tarama hızlarında).

60-120-240 sn'lerde yapılan kaplamalarda artan zamanla film kalınlığının arttığı ve buna bağlı olarak elektrot yüzeyinde homojen bir film oluşmadığı gözlenmiştir ve monomersiz elektrolit ortam grafiklerine bakıldığında 240 sn' de piklerin bozulduğu görülmektedir.

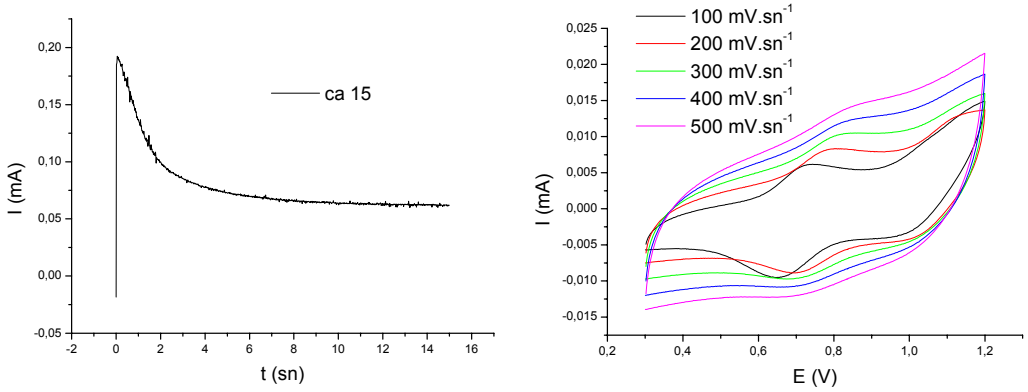


Şekil 4.30: P(Cz/MEKF-R) nin kronoamperometri 60 sn için akım-tarama hızı grafiği.

60 sn için akım-tarama hızı grafiği çizildiğinde (şekil 4.29) lineer artıştan kronoamperometri yöntemiyle kaplanan P(Cz/MEKF-R) kopolimer filminin homojen ve iletken olduğunu anlayabiliriz. Aynı zamanda bu grafiğin lineer olması reaksiyonu tersinir olarak tanımlamaktadır.

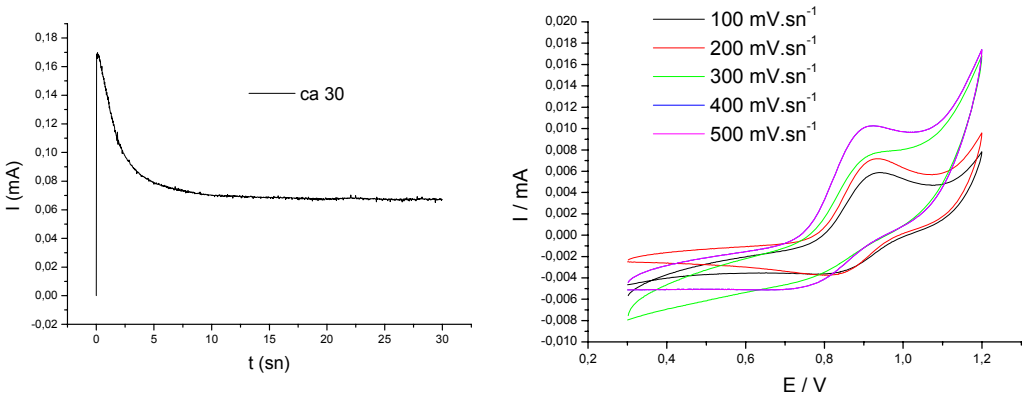
4.8 Cz-co-MEKF-R monomerinin kronoamperometri yöntemiyle Polimerizasyonu

Cz ve MEKF-R'den $5*10^{-4}$'er molar alınarak toplamda 10^{-3}M olmak üzere kaplama çözeltisi hazırlanmıştır. Bu şekilde karışım olarak hazırlanan monomer çözeltisiyle yapılan elektropolimerizasyon sonucu rasgele kopolimer elde edilmiştir. Döngülü voltogramla denenen kaplama çalışmalarında bu karışım için polimerleşmenin gerçekleşmemiştir; bunun sebebi elektrotta yeşil bir polimer film tabakası görülmesine rağmen monomersiz elektrolit ortamında kaplamanın olduğunu kanıtlayacak piklerin görülmemesidir; buna karşılık kronoamperometri yöntemiyle yapılan kaplama çalışmalarında düşük kaplama sürelerinde elektropolimerizasyon gerçekleştirilmiştir.



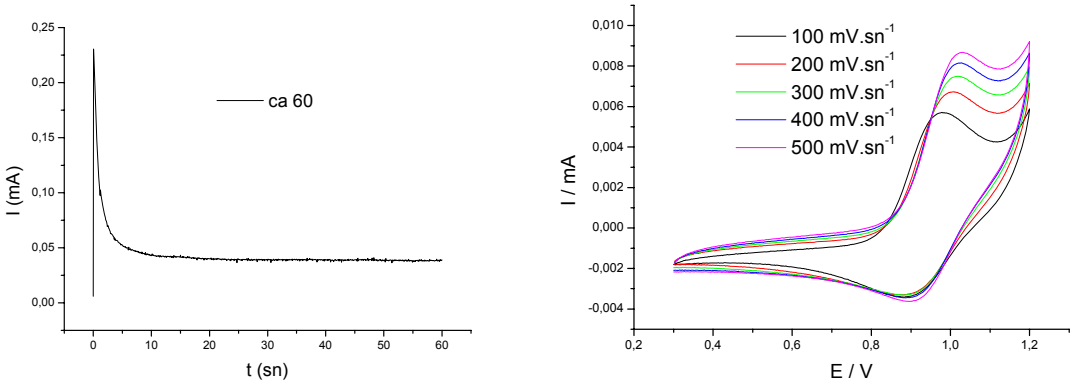
(a) **(b)**

Şekil 4.31: (a) 10^{-3} M Cz-co-MEKF-R monomerinin 15 sn'de 1,4V kaplama grafiği(0, 1M $TBAPF_6/CH_2Cl_2$); (b) monomersiz ortam grafiği (100-200-300-400-500 mV/sn tarama hızlarında).



(a) **(b)**

Şekil 4.32: (a) 10^{-3} M Cz-co-MEKF-R monomerinin 30 sn'de 1,4V kaplama grafiği; (b) monomersiz ortam grafiği (100-200-300-400-500 mV/sn tarama hızlarında).



(a) **(b)**

Şekil 4.33: (a) 10^{-3} M Cz-co-MEKF-R monomerinin 60 sn'de 1,4V kaplama grafiği (0, 1M $TBAPF_6/CH_2Cl_2$); (b) monomersiz ortam grafiği (100-200-300-400-500 mV/sn tarama hızlarında).

Yukarıda görüldüğü gibi rasgele kopolimer eldesinde kronoamperometri yöntemiyle çalışıldığında en optimum değerlerin 15sn' de yapılan kaplama çalışmalarında olduğu görülmüştür. Bunun sebebi ince filmin daha iyi elektroaktif davranış göstermesidir.

Tablo 4.6: PCz, P(Cz/MEKF-R), P(Cz-co-MEKF-R) polimerlerinin monomersiz elektrolit (0,1M $TBAPF_6/CH_2Cl_2$) ortamında oksidasyon, iyonizasyon potansiyeli, band aralığı, akım oranları, potansiyel farkı, elektron ilgisi ve onset potansiyelleri (100mV /sn tarama hızında).

Polimer	E_{ox} (V)	I_p (eV)	ΔE (V)	Eg (eV)	I_a/I_c (μA)	E_a(eV)	Onset (V)
PCz	0,78	5,18	0,1	2,4	1,1	2,72	0,55
P(Cz/MEKF-R)	0,78	5,18	0,05	2,4	1,3	2,77	0,62
P(Cz-co-MEKF-R)	0,98	5,38	0,1	–	2	–	0,83

4.9 PCz ve P(Cz/MEKF-R) Polimerlerinin Doplanma Derecelerinin Karşılaştırılması

Tablo 4.7: 10^{-3} M PCz, P(Cz/MEKF-R) polimerlerinin farklı kaplama sürelerinde doplanma dereceleri (0,1M $TBAPF_6/CH_2Cl_2$ içerisinde) (kronoamperometri ile).

y (doplanma derecesi)			
t(zaman)	60sn	120sn	240sn
PCz	0,14	0,39	0,45
P(MEKF-R)	0,13	0,22	0,27

Doplanma dereceleri karşılaştırıldığında artan kaplama süresiyle taşınan yük miktarıyla doğru orantılı olarak doplanma derecelerinin arttığı görülmüştür. P(Cz/MEKF-R) kopolimerinin yapısındaki yalıtkan reçine homopolimeri karbazole göre doplanma derecesini düşürmüştür. P(Cz-co-MEKF-R) rasgele kopolimeri ise doplanma derecesi hesaplamalarında tekrarlanan deneyler sonucu karşılaştırılabilir stabil değerler vermemiştir.

4.10 PCz, P(Cz/MEKF-R), P(Cz-co-MEKF-R) Polimerlerinin İletkenliklerinin Karşılaştırılması

PCz, P(Cz/MEKF-R), P(Cz-co-MEKF-R) polimerlerinin iletkenlikleri karşılaştığında yapıya giren MEKF-R'nin yalıtkan özelliğinden dolayı P(Cz/MEKF-R) kopolimerinin beklenen doğrultuda iletkenlik özelliği gösterdiği tablo 4.8'de yer alan değerlerden görülmektedir.

Tablo 4.8: 10^{-2} M'de polimerleştirilen PCz, P(Cz/MEKF-R), P(Cz-co-MEKF-R) polimerlerinin 4.prop katı iletkenlik cihazıyla ölçülen iletkenlik değerleri (0,1M $TBAPF_6/CH_2Cl_2$ içerisinde).

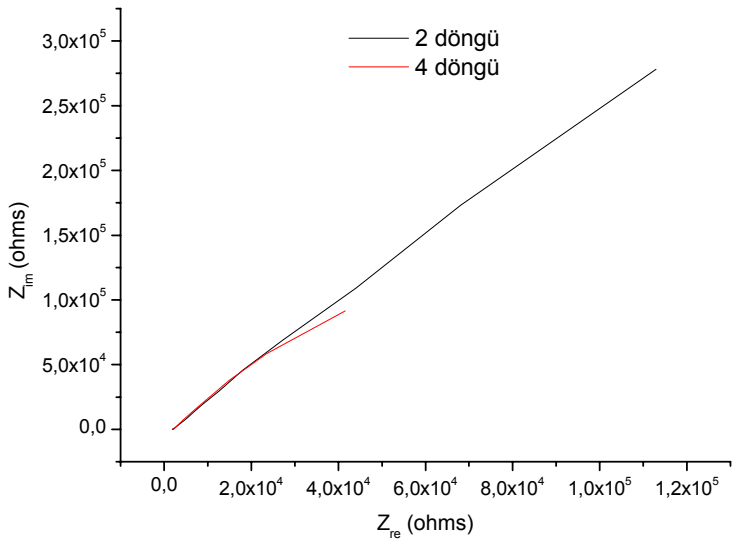
Polimer	İletkenlik (S/cm)
PCz	$4{,}75.10^{-4}$
P(Cz/MEKF-R)	$1{,}61.10^{-5}$
P(Cz-co-MEKF-R)	$1{,}25.10^{-5}$

4.11 Empedans Sonuçları

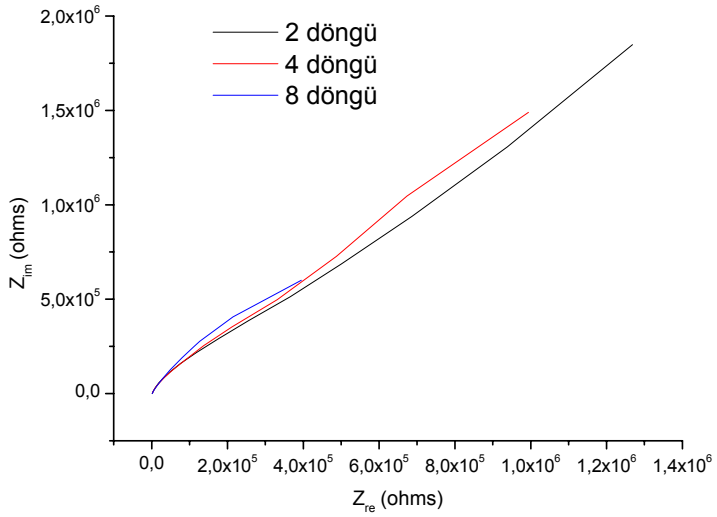
Elektrokimyasal empedans spektroskopisi, yük transferi, iyon difüzyonu, iletken polimerlerle modifiye edilmiş elektrotların kapasitansıyla ilgili çalışmalar yapılmasını sağlamaktadır. Teorik modeller homojen filmlerin empedans karakteristiklerini geliştirilmektedir [72]. PCz homopolimeri ve P(Cz/MEKF-R) kopolimeri için döngülü voltogram ile elde edilen potansiyodinamik kaplamalar 10 mHz-10 kHz aralığında ve kronoamperometri yöntemiyle yapılan kaplamalar ise 1mHz- 2MHz aralığında frekans uygulanarak ölçüm yapılmıştır. Döngülü voltogram ile yapılan potansiyodinamik kaplamalar 10^{-2} ve 10^{-3}M konsantrasyonlarında monomer çözeltileriyle $TBAPF_6/CHCl_2$ ve $TBAP/CHCl_2$ destek elektrolitlerinde incelenmiştir. Kronoamperometri yöntemiyle yapılan kaplamalarda empedans değerleri 10^{-3} M monomer çözeltileriyle $TBAPF_6/CHCl_2$ destek elektroliti kullanılarak ölçülmüştür. Ölçümler sonucu C_{dl} (çift tabaka kapasitansı), C_{sp}(spesifik kapasitans), Z (empedans), θ^o (faz açısı), τ (şarj-deşarj) değerleri hesaplanmış ve karşılaştırmaları yapılmıştır. Z (empedans) değeri, bode grafiğinde 1Hz frekansında okunan değerdir. Faz açısı bode faz grafiğinden maksimum faz açısı değeridir ve grafikleri ekde verilmiştir. $C_{dl}=1/Z$ ve $C_{sp}=1/2\Pi f\ Z_{im}|$ eşitliklerinden yararlanarak

bode grafiğindeki empedans değerinden çift tabaka kapasitansını ve nyquist grafiğinde her $10*10^{-3}$mHz frekansındaki $|Z_{im}|$ değeri için spesifik kapasitans değerlerini hesaplayabiliriz. R_s ve R_p değerlerini yarım daire davranışı gözlemlediğimiz kronoamperometri yöntemiyle kapladığımız elektrot ve fotokorozyon denemeleri için hesapladık. Yarım daire davranışının gözlemlenmediği durumlar polimerin morfolojik yaısına ve uygulanan frekans aralığına bağlanmaktadır. Çift tabaka kapasitansı elektrodun potansiyeline, sıcaklığa, konsantrasyona, iyonların tipine, oksit tabakasına, elektrot kaplamasının pürüzlülük durumuna ve safsızlık adsorpsiyonuna bağlıdır [73].

4.11.1 PCz Homopolimerinin Empedans Sonuçları (CV yöntemiyle kaplama)



Şekil 4.34: PCz, 2-4 döngü 10mHz-10kHz aralığında NYQUİST grafiği (10^{-2} M 0,1M TBAP/CH_2Cl_2) monomersiz elektrolit ortamında).



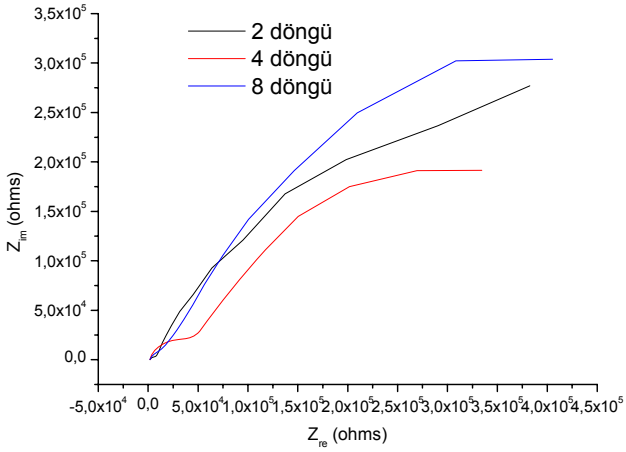
Şekil 4.35: PCz, 2-4-8 döngü 10mHz-10kHz aralığında NYQUİST grafiği (10^{-3} M 0,1M TBAP/CH_2Cl_2 monomersiz elektrolit ortamında).

Tablo 4.9: PCz, 10^{-2}M ve 10^{-3}M monomer konsantrasyonu ile yapılan kaplama (0,1M TBAP/CH_2Cl_2 monomersiz elektrolit ortamında empedans değerleri).

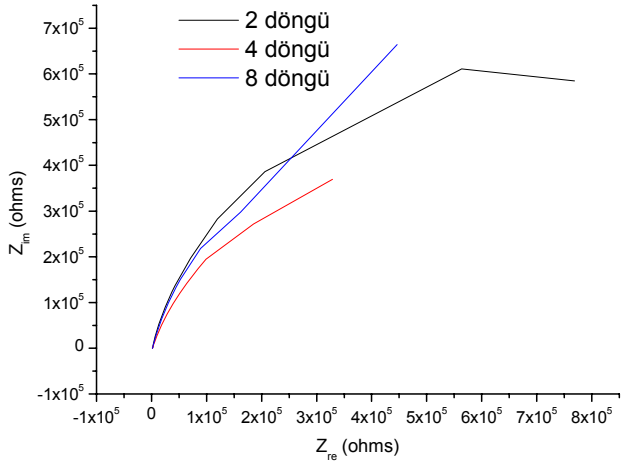
PCz		Z(ohm)	θ°	C_{sp}(μF)	C_{dl}(μF)	$\|Z_{im}\|$(ohm)	f_{max}(Hz)
10^{-2}M (0,1M TBAP/CH_2Cl_2de)	2döngü	5537	68	53	180	300000	$10*10^{-3}$
	4döngü	2904	68	160	340	100000	$10*10^{-3}$
10^{-3}M (0,1M TBAP/CH_2Cl_2de)	2döngü	85660	73	7	12	$2242*10^3$	$10*10^{-3}$
	4döngü	42530	73	9	23	$1790*10^3$	$10*10^{-3}$
	8döngü	11700	71	0,02	85	$7182*10^3$	$10*10^{-3}$

İki konsantrasyonda tablo 4.9'daki sonuçlar karşılaştırıldığında, artan döngü sayısıyla yapılan kaplamalarda empedans (|Z|) değerinin düştüğü buna karşılık çift tabaka kapasitansının (C_{dl}) arttığı gözlenmiştir. Spesifik kapasitans (C_{sp}) değerinin 10^{-2} M konsantrasyon ve 4 döngüde yüksek olduğu görülmektedir, polimerin bu koşulda daha fala yük birikirebilme özelliğine sahip olduğu görülmektedir. Ayrıca aynı frekand değerinde beklenildiği gibi $|Z_{im}|$ değeri döngü sayısı arttıkça artmıştır.

4.11.2 P(Cz/MEKF-R) Komonomerinin Empedans Sonuçları (CV Yöntemiyle Kaplama)



Şekil 4.36: P(Cz/MEKF-R) 2-4-8 döngü 10mHz-10kHz aralığında NYQUİST grafiği (10^{-2} M 0,1M TBAP/CH_2Cl_2 monomersiz elektrolit ortamında).

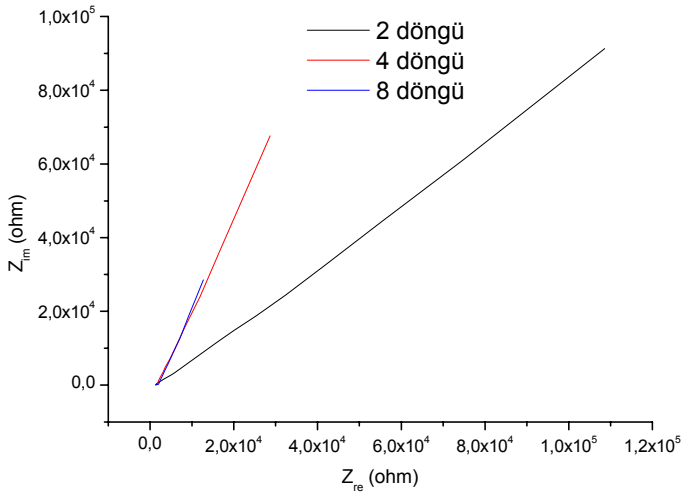


Şekil 4.37: P(Cz/MEKF-R) 2-4-8 döngü 10mHz-10kHz aralığında NYQUİST grafiği (10^{-3} M 0,1M TBAP/CH $_2Cl_2$ monomersiz elektrolit ortamında).

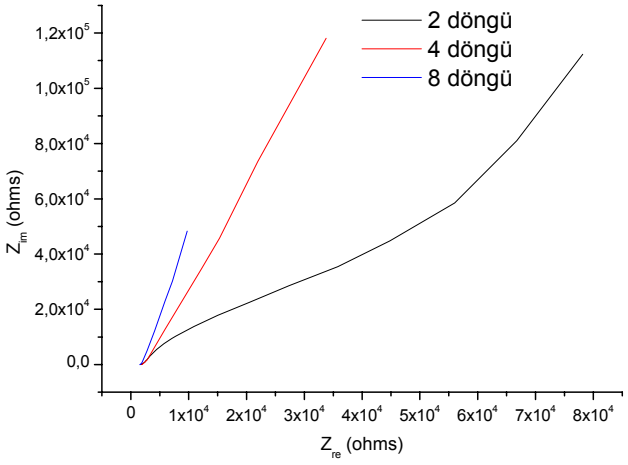
Tablo 4.10: PCz/MEKF-R, 10^{-2}M ve 10^{-3}M monomer konsantrasyonu ile yapılan kaplama (0,1M TBAP/CH_2Cl_2 monomersiz elektrolit ortamında).

PCz/MEKF-R		**Z(ohm)**	**θ°**	**C_{sp}(μF)**	**C_{dl}(μF)**	**$\|Z_{im}\|$(ohm)**	**f_{max}(Hz)**
10^{-2}M (0,1M $TBAPF_6/CH_2Cl_2$de)	2döngü	13240	40	116	75	141800	$10*10^{-3}$
	4döngü	2340	67	130	427	73480	$10*10^{-3}$
	8döngü	2287	67	322	437	31270	$10*10^{-3}$
10^{-3}M (0,1M $TBAPF_6/CH_2Cl_2$de)	2döngü	9546	55	2,24	105	136800	$10*10^{-3}$
	4döngü	3311	74	216	302	122800	$10*10^{-3}$
	8döngü	1985	78	5090	503	49340	$10*10^{-3}$

Sonuçlara bakıldığında tablo 4.10'da görüldüğü gibi her iki konsantrasyonda 2 döngüde en yüksek empedans değerleri elde edilmiştir, 10^{-2}M konsantrasyon ve 2 döngüde empedans değeri yüksek ve faz açısı direncin kapasitif davranıştan baskın olması nedeniyle beklenildiği gibi oldukça düşüktür. Empedans direnç ve kapasitans değerini içine almaktadır ve her iki değerin optimum olması iletken polimer filminin homojen ve stabil özellikte olması gerekmektedir.



Şekil 4.38: P(Cz/MEKF-R), 2-4-8 döngü 10mHz-10kHz aralığında NYQUİST grafiği (10^{-2} M 0,1M $TBAPF_6/CH_2Cl_2$ monomersiz elektrolit ortamında).



Şekil 4.39: P(Cz/MEKF-R), 2-4-8 döngü 10mHz-10kHz aralığında NYQUİST grafiği (10^{-3} M 0,1M $TBAPF_6/CH_2Cl_2$ monomersiz elektrolit ortamında).

Tablo 4.11: P(Cz/MEKF-R) 10^{-2}M ve 10^{-3}M monomer konsantrasyonu ile yapılan kaplama (0,1M $TBAPF_6/CH_2Cl_2$ monomersiz elektrolit ortamında).

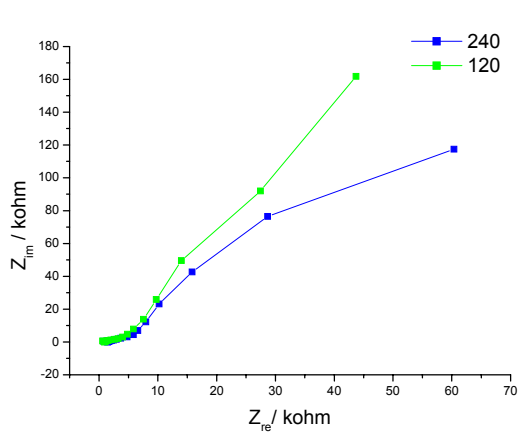
PCz/MEKF-R		Z(ohm)	θ°	C_{sp}(µF)	C_{dl}(µF)	$\|Z_{im}\|$(ohm)	f_{max}(Hz)
10^{-2}M (0,1M $TBAPF_6/CH_2Cl_2$de)	2döngü	2245	57	337	445	472200	$10*10^{-3}$
	4döngü	5262	56	410	190	385300	$10*10^{-3}$
	8döngü	3344	55	314	300	506500	$10*10^{-3}$
10^{-3}M (0,1M $TBAPF_6/CH_2Cl_2$de)	2döngü	28000	76	165	36	965600	$10*10^{-3}$
	4döngü	10280	70	322	97	494500	$10*10^{-3}$
	8döngü	9554	74	199	105	799900	$10*10^{-3}$

Sonuçlara bakıldığında tablo 4.11'de görüldüğü gibi en yüksek empedans değerini 10^{-3}M' da 2 döngüde görülmektedir ve yarım daire davranışı gözlenmektedir; bu davranışın sebebi, polimer-çözelti arayüzeyinde gerçekleşen yük değişimine karşılık yüksek frekansta ilerleyen polimer-elektrolit arayüzeyinde çift tabaka kapasitansının yük-transfer rezistansıyla paralel yürümesine dayandırılmaktadır. Kısaca, belli bir frekans aralığında yarım daire davranışının görülmesi reaksiyonda e^- transferini, geriye kalan frekans aralıklarındaki lineer doğru ise çözelti-elektrod arasında kütle transferini ifade etmektedir. Ayrıca10^{-3}M'da polimerin faz açılarının 80°'ye yaklaşması kapasitif özelliğinin artması olarak ifade edilebilir.

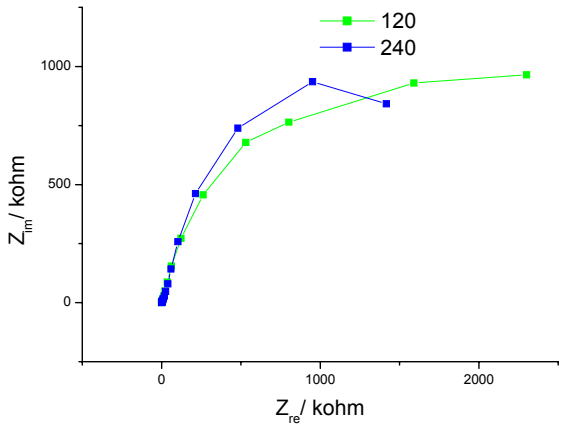
4.11.3 PCz, P(Cz/MEKF-R) ve P(Cz-co-MEKF-R) Polimerlerinin Kronoamperometri İle Yapılan Kaplamalarının Empedans Sonuçlarının Karşılaştırılması

PCz, P(Cz/MEKF-R) ve P(Cz-co-MEKF-R) polimerlerinin kronoamperometri ile yapılan kaplamalarının monomersiz elektrolit ortamında, empedans ölçümleri 1mHz-2MHz aralığında gerçekleştirilmiştir. Şekil 4.40 ve tablo 4.12'den grafik ve sonuçlara bakıldığında yapısında MEKF-R olan polimerlerin yarım daire davranışı

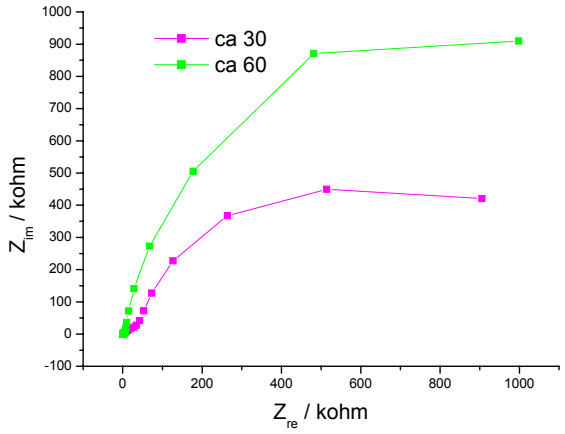
gösterdiği görülmektedir; bunun sebebi Cz'un kapasitif özelliğinin yanında reçinenin yapıya verdiği esneklik, yapışkanlık ve dirençtir.



(a)



(b)



(c)

Şekil 4.40: (a)PCz, **(b)**P(Cz/MEKF-R) ve **(c)**P(Cz-co-MEKF-R), 1mHz-2MHz aralığında (10^{-3} M 0,1M TBAP/CH_2Cl_2'de monomersiz elektrolit ortamında).

Tablo 4.12: PCz, (PCz/MEKF-R) ve P(Cz-co-MEKF-R) kopolimerlerinin 1mHz-2MHz aralığında (10^{-3} M 0,1M TBAP/$CHCl_2$'de monomersiz elektrolit ortamında) epedans değerleri.

Polimer	Faz açısı θ°	C_{dl} (ohm^{-1})	C_{sp} (μF)	R_s (ohm)	R_p (ohm)
PCz	69,15°	1,79.10-5	143,1	1.397	905.883
P(Cz/MEKF-R)	70,74°	1,45.10-4	9,453	524	2.075.162
P(Cz-co-MEKF-R)	78,50°	1,32.10-4	63,62	992	1.280.366

Tablo 4.13: (PCz/MEKF-R) kopolimerlerinin 1mHz-2MHz aralığında (10^{-3} M 0,1M TBAP/$CHCl_2$'de monomersiz elektrolit ortamında) epedans değerleri.

zaman (s)	Faz açısı θ°	C_{dl} (ohm^{-1})	C_{sp} (μF)	R_s (ohm)	R_p (ohm)
60	70,74°	1,45.10-4	9,453	524	2.075.162
240	68,21°	5,7.10-5	37,60	819	997.869

Tablo 4.13'de görüldüğü gibi zamanın etkisine bakıldığında ince film tabakasının polarizasyon direncinin yüksek olduğu ve aynı zamanda çift tabaka kapasitansının arttığı gözlenmektedir.

4.12 Fotokorozyon Sonuçları

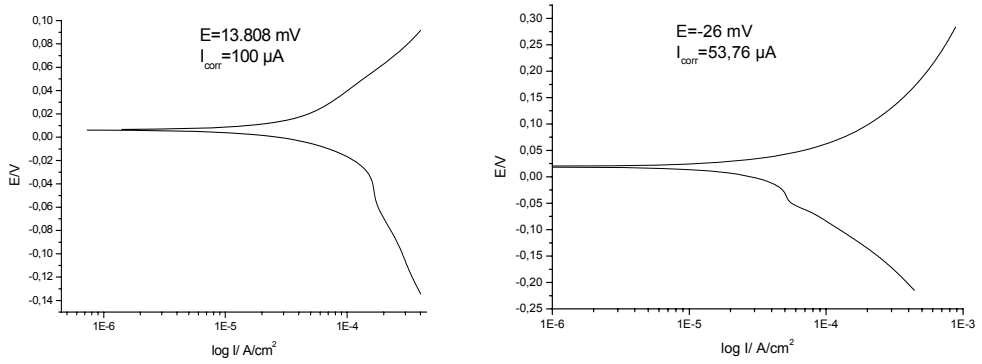
Malzemenin ışık altında korozyona uğraması fotokorozyon olarak tanımlanır. Bu çalışmada sentezlenen P(Cz/MEKF-R) komonomeri spin kaplama yöntemiyle pirit elektrota kaplanmış, tafel ekstrapolasyonu ve empedans ölçümleri sonucu korozyonu % 46, fotokorozyonu %32 önlediği gözlenmiştir.

Korozyon inhibisyonu [%korozyon inhibisyonu = ($I_{çıplak}$-$I_{kaplı}$) / $I_{çıplak}$] denklemi ile hesaplanmıştır. Deney çıplak ve komonomerle kaplanmış pirit elektrotun karanlık ve ışıkta verdiği sonuçların değerlendirilmesine dayanmaktadır. Kaplı pirit elektrodun polarizasyon direnci artmış ve korozyon akımı azalmıştır. Düşük τ (e^- transfer hızı) değeri elektrokimyasal kapasitörler için hızlı yükleme-boşalma prosesini

tanımlamaktadır [74] ve bu değer eğer yüksekse kapasitif özellik düşük direnç fazla demektir. Kaplı elektrotun ışıkta hesaplanan τ değeri (0,02sn) çıplak elektrodun ışıkta ölçülen τ (0,0005sn)değerinden oldukça yüksektir ve bu da korozyon korumasının başarılı olduğunun bir göstergesidir. Kaplama 10^{-2} M konsantrasyonda monomerle yapılmıştır. Redoks elektroliti olarak 4M KI / 0.05 M I_2 kullanılmıştır.

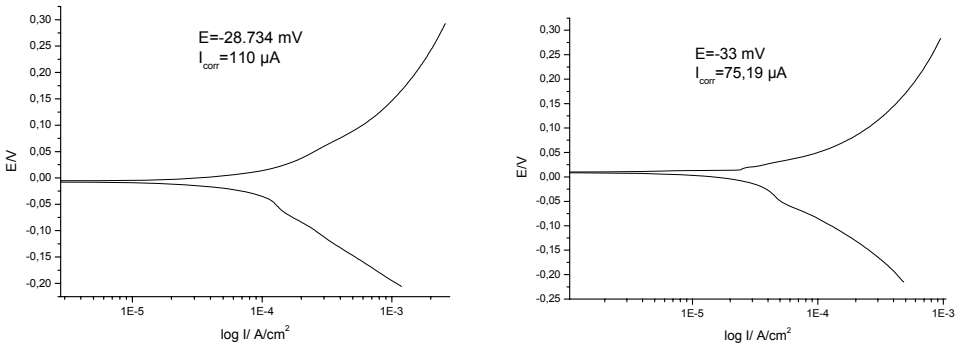
Tablo 4.14: Çıplak pirit ve Cz/MEKF-R kaplı pirit elektrodun karanlıkta ve ışıkta korozyon akım ve potansiyel değerleri tablosu.

elektrot	E corr	I corr
Çıplak (pirit) karanlıkta	13,808 mV	100µA
Çıplak (pirit) ışıkta	28,7 -mV	110µA
Cz/MEKF-R kaplı karanlıkta	26 -mV	53,76µA
Cz/MEKF-R kaplı ışıkta	33 -mV	75,19µA



(a) **(b)**

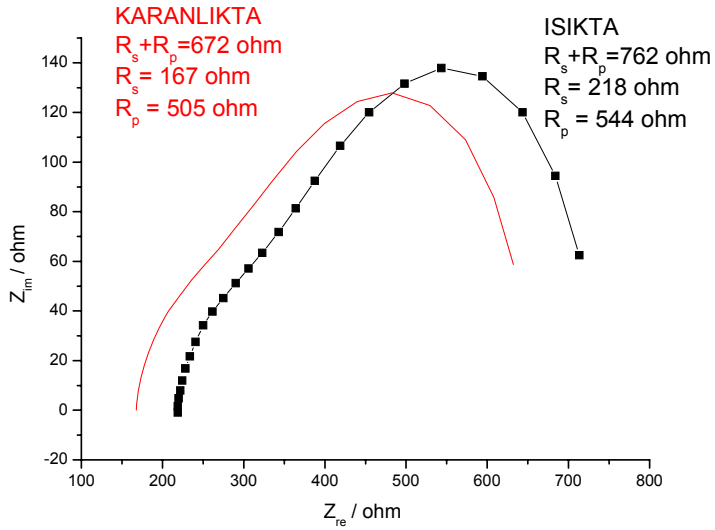
Şekil 4.41: Çıplak pirit elektrotun karanlıkta **(a)** ve uv ışığı altında **(b)** korozyon akımı ve potansiyeli



(a) **(b)**

Şekil 4.42: Cz/MEKF-R komonomeri ile kaplı pirit elektrodun karanlıkta **(a)** ve uv ışığı altında **(b)** korozyon akımı ve potansiyeli.

Tafel grafiklerine (şekil 4.41 ve şekil 4.42) bakıldığında kaplı ve çıplak elektrotun korozyon akım ve potansiyeline bakıldığında akımın beklenildiği gibi düştüğü görülmektedir.



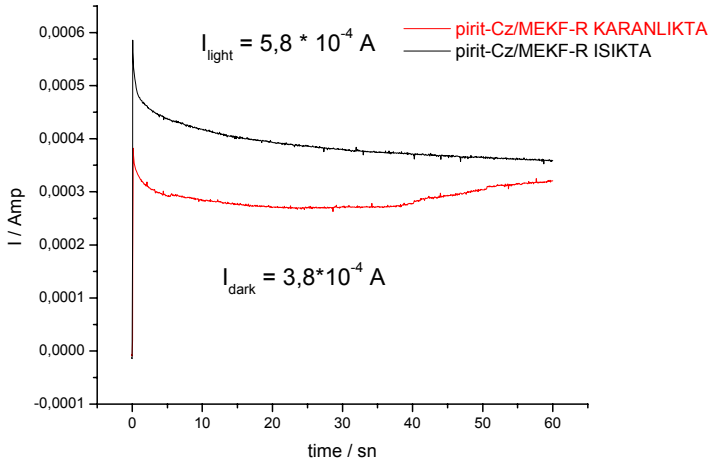
Şekil 4.43: 10^{-2}M Cz/MEKF-R komonomeri ile kaplı pirit elektrodun karanlıkta **(a)** ve uv ışığı altında **(b)** NYQUİST grafiği (4M KI / 0.05 M I_2 çözeltisinde).

Empedans değerlerine bakıldığında kaplı elektrotun karanlıkta ve ışıkta polarizasyon direncinin artması da tafelgrafiklerine destekleyerek korozyonun önlendiğinin bir göstergesidir. Bode ve bode faz grafikleri

Tablo 4.15: Cz/MEKF-R komonomeri ile kaplı pirit elektrodun karanlıkta ve uv ışığı altında empedans sonuçları.

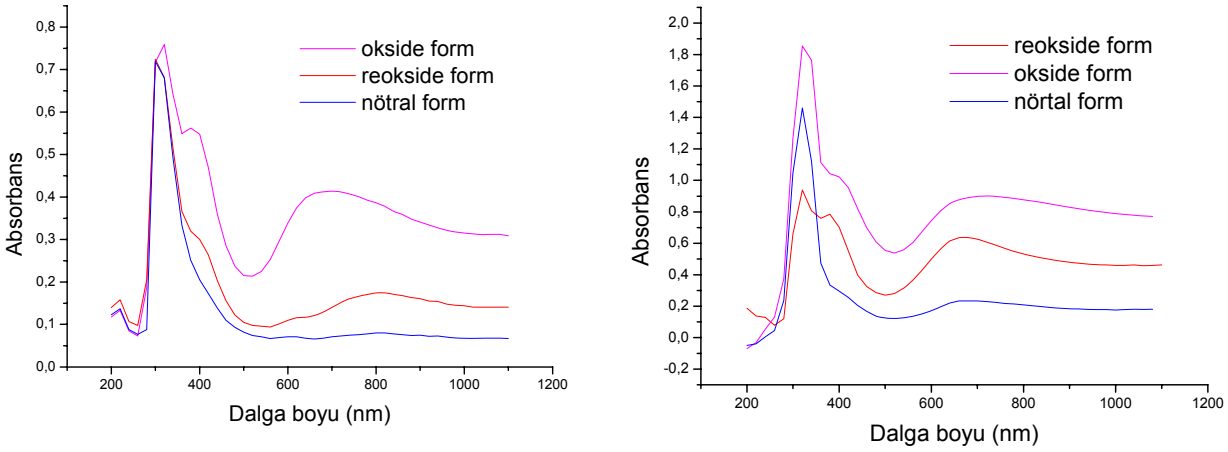
elektrot	|Z|	Cdl	Rs	Rp
Çıplak (pirit) karanlıkta	201 ohm	0,003 F	61 ohm	87 ohm
Çıplak (pirit) ışıkta	239 ohm	0,004 F	61 ohm	89 ohm
Cz/MEKF-R kaplı karanlıkta	1021 ohm	0,001 F	167 ohm	505 ohm
Cz/MEKF-R kaplı ışıkta	969 ohm	0,001 F	218 ohm	544 ohm

Yapılan çalışmada pirit elektrotun kaplı halde ışıkta ve karanlıkta açık devre potansiyeli de incelenmiştir. Açık devre potansiyelinin sabit kalması kaplamanın kararlılığını göstermektedir ve UV ışığı altında akımın artması da komonomerin fotoaktif davranış gösterdiğini kanıtlamaktadır.



Şekil 4.44: Cz/MEKF-R kaplı pirit elektrodun karanlıkta ve ışıkta ölçülen kronoamperometri grafiği.

4.13 Spektroelektrokimya Sonuçları

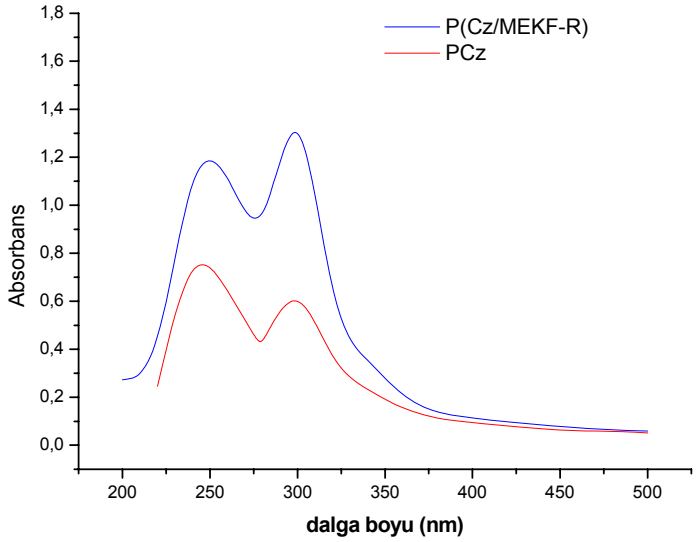


(a) **(b)**

Şekil 4.45: P(Cz/MEKF-R) (a) ve PCz (b) (10^{-3} M**,** 0,1M $TBAPF_6$ içerisinde) 1 dk 0,1V'da kaplanan ITO -1,+1V'da oksidasyon, redüksiyon ve reoksidasyon formları.

Spektroelektrokimya deneyi yapılırken yine üçlü elektrot sistemi kullanılmıştır, çalışan elektrot olarak ITO (indiyum kalay oksit) kaplı cam, yardımcı elektrot olarak platin tel ve referans elektrot olarak gümüş tel seçilmiştir.10^{-3} M P(Cz/MEKF-R) ve PCz 1,4V'da ITO'ya kaplanmıştır ve -1, +1V'da redüksiyon ve reoksidasyon yapılmıştır. Reaksiyon reçine içermesine rağmen tersinir olup PCz davranışına yaklaşmıştır, P(Cz/MEKF-R)'nin de elektrokromik davranış gösterdiğini gözlemlenmiştir. Eg(eV)=1240/λmax denkleminden yararlanılarak bant aralığı hesaplanmış, P(Cz/MEKF-R) ve PCz için 2,4 bulunmuştur ve yapıya reçine girmesine rağmen P(Cz/MEKF-R)'nin bant aralığında artış olmadığı görülmüştür.

4.14 PCz ve P(Cz/MEKF-R)'nin Çözünürlüklerinin Karşılaştırılması



Şekil 4.46: $2*10^{-3}$ gr/15ml THF'de PCz ve P(Cz/MEKF-R) Uv-visible grafiği.

Aynı madde miktarında PCz ve P(Cz/MEKF-R)'nin dalga boyları ve maksimum absorbansları şu şekildedir:

Tablo 4.16: $2*10^{-3}$ gr/15ml THF'de PCz ve P(Cz/MEKF-R) Uv-visible dalga boyu ve absorbans değerleri.

Polimer	λ (nm)	Absorbans
PCz	244.5	0.995
	296	0,73
P(Cz/MEKF-R)	243.5	1.356
	301	1.452

5. SONUÇ

Deneylerimizin sonucunda sentezlediğimiz komonomer Cz/MEKF-R yapıya giren MEKF reçinesinin katkısıyla floresans özellik göstermektedir ve PCz zincirinde bulunan MEKF-R grubunun elde edilen kopolimerin çözünürlüğünü beklendiği gibi PCz'le karşılaştırıldığında arttırdığı görülmüştür; İletkenlik ise homopolimere göre yaklaşık 10 kat düşmüş, ve 10^{-5} S/cm mertebesinde korunmuştur. Böylece çözünürlük artarken illetkenlik, yarı iletken sınırları içinde kalmıştır. Aynı zamanda PCz yapısında bulunan MEKF reçinesi yapıya gözle görünür bir yapışkanlık ve esneklik katmıştır bununla birlikte PCz'ye göre %30 daha fazla çözünürlük elde edilmiştir. Bu da polimerin işlenebilir olma ve dolayısı ile kullanım alanını arttırma avantajı sağlayacaktır.

Sentezlediğimiz komonomerden elektrokimyasal methotla elde ettiğimiz polimerin fotoaktif karakterde olduğu ve pirit elektrodun korozyon ve fotokorozyonunu sırası ile %46 ve %32 önlediği, karanlıkta ve ışıkta Tafel extrapolasyonu ve EIS yöntemleri kullanılarak saptanmıştır. Cz/MEKF-R kopolimeri yalıtkan reçine içermesine rağmen empedans ölçümlerinde elde edilen faz açıları $45^{0'}$den düşük değildir.

Yapılan çalışmalarda elektrolit etkisinin olmadığı ancak yüksek konsantrasyonun iletken polimer filmin homojen yapısı, stabilitesi ve elektroaktif yapısı üzerinde etkili olduğu gözlenmiştir. Yapılan empedans çalışmalarında kronoamperometri ile yapılan kaplamalarda daha daha dirençli filmler elde edilmiştir. Sentezlenen komonomerin 240,6 °C'de bir T_m değeri saptanmıştır ve bu, yapıya reçinenin kattığı bir özelliktir. PCz/MEKF-R'nin PCz'e göre iletkenliği daha düşük olmasına rağmen bant aralığında ve oksidasyon potansiylelinde artış olmamıştır.

Sonuç olarak iletken (Cz-9-karbonil klorür) ve yalıtkan (MEKF-R) iki monomerden sentezlenen komonomer ve onun alternatif kopolimeri iki yapının da karakteristik özelliklerini taşımaktadır; ayrıca PCz homopolimeri ve P(Cz-co-MEKF-R) rasgele kopolimeri ile karşılaştırıldığında deneylerden alınan sonuçlar, alternatif kopolimerin homopolimere yakın, rasgele kopolimerden ise daha ideal özellikler taşıdığını göstermektedir.

KAYNAKLAR

[1] **Goppelsroeder**, **F.,** (1891). *Die Internationale Electrotechnische Ausstellung* **18** 978; **19** (1891) 1047.

[2] **Sezer, E., Ustamehmetoğlu B. ve Saraç**, **A. S.,** (1999). An Electrochemical Study of Homopolymer, Copolymer and Composite Electrodes of Polyprrole and Electrodes of Polyprrole and Polycarbazoles, *Int. j.Polym.Anal. Charact.* Vol. 5, pp. 157-169.

[3] **Saraç, A. S., Ustamehmetoğlu, B., Mustafaev, Erbil ve C., Uzelli**, **G.,** (1995). Oxidative Polymerization of Pyrrole in Polymer Matrix, *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry*, Vol. 33,1581-1587.

[4] **Ustamehmetoğlu, B., Mustafaev, M. I. ve Saraç, A. S.,** (1998). Molecular Weight Effect of Polyacrylic Acid on the Matrix Polymerization of Pyrrole in the Presence of Ce(IV) Salt", *Polymer news*, Vol. 23. Pp. 393-397.

[5] **Ustamehmetoğlu, B., Sezer E. ve Saraç A. S.**, (2001). Oxidative Polymerization of N-vinylcarbazole in Polymer Matrix, *Polym Int* **50**:728-733.

[6] **Ustamehmetoğlu, B., Kızılcan, N., Saraç ve S., Akar**, **A.,** (2005). Electrochemical Copolymerizatin of Pyrrole and Methyl Ethyl Ketone-Formaldehyde Resin, *Int. J. Polymeric Materials*.

[7] **Ustamehmetoğlu, B., Kelleboz, E. ve Kızılcan, N.,** Copolymers of Carbazoles with Methyl Ethyl Ketone-Formaldehyde Resin. (önerildi).

[8] **Ustamehmetoğlu, B., Saraç, A. S., Kızılcan, N., Akar, A.,** (2004). Electroinduced oxidative copolymerization of N-vinyl carbazole with methyl ethyl ketone formaldehyde resin, *Polym. Adv. Technol.* 15:1-7.

[9] **Ustamehmetoğlu, B., Kızılcan, N., Saraç, A. S., Akar, A.,** (2004). Electrochemical Copolymerizationof Carbazole, Ethylcarbazole and N-Vinylcarbazole with Methyl Ethyl Ketone Formaldehyde Resin, *International Journal of Polymeric Materials*, 53. 1-12.

[10] **Akar, A., Kızılcan, N., Ustamehmetoğlu, B., Colak, D., Saraç, A.S., Colak,** Block Copolymers of N-Vinyl Carbazole and α,ω-Dihydroxy poly(dimethyl siloxane)s" J. Appl. Polym.Sci., 2005 (önerildi).

[11] **W. A. Little**, *Phys. Rev.* **134** (1964) A 1416.

[12] **Greene, R., Street, G. B., Süter, L. J.,** (1975). *Phys. Rev. Lett.* **34** 577.

[13] **Shirakawa, H., Ikeda, S., *Polym. J. (Tokyo)* 2** (1971). T. Ito, H. Shirakawa, S. Ikeda, *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.* **12,** (1974) 11.

[14] **A. J. Heeger** et al., *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1977, 578 – 580.

[15] **Saraç, A. S., Ustamehmetoğlu, B., Mustafaev, Erbil C., Uzelli, G.,** (1995). Oxidative Polymerization of Pyrrole in Polymer Matrix, *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry*, Vol. 33,1581-1587.

[16] **Schäfer**, **H.,** 1983. Dissertation, Universität Göttingen, Göttingen.

[17] **Pekker, S., Janossy, A., in T. A. Skotheim,** 1986.(ed.): *Handbook of Conducting Polymers,* **vol. 1,** M. Dekker, New York, p. 45.

[18] **Billingham, N. C., P. D. Calvert**, (1989). *Adv. Polym. Sci.* **90** 4.

[19] **Baughman, R. H., Shacklette, L. W., in Salaneck, W. R., Clark, D. T., Samuelsen, E. J.,** (eds): *Science and Applications of Conducting Polymers,* A. Hilger, New York 1990, p. 47.

[20] **Skotheim, T. A., (ed.):** *Handbook of Conducting Polymers,* vol. 1, Marcel Dekker, New York 1986.

[21] **Ellis, J. R.,** "Commercial Applications of Intrinsically Conducting Polymers," in p. 489.

[22] **Hünig,** S**., et al., Naturforsch, Z.,**. *A Phys. Phys. Chem. Kosmophys.* **44 A** (1989) 825;*Synth. Met.* **27** (1988) B 181.

[23] **MacDiarmid, A. G., Kaner, R. B.,** Electrochemistry of Polyacetylene, Application to Rechargeable Batteries, p. 689.

[24] **BASF**, EP 0 206 133 Al, 1986 (**H. Naarmann, W. Heckmann**).BASF Plastics, Research and Development KVX 8611, Ludwigshafen, Oct. 1986.R. Bittihn, *Makromol. Chem. Symp.* **8** (1987) 51.

[25] **Mair, H. J., Roth, S.,** (eds.): *Elektrisch leitende Kunststoffe,* Hanser Verlag, München 1989, pp. 59, 89, 105, 137, 149, 237.

[26] **Kanicki, J.,** Polymeric Semiconductor Contacts and Photovoltaic Applications, in [124] p. 543.

[27] **Soga, K., Ikeda, S.,** Catalytic Properties of Conducting Polymers, in [22] p. 661.

[28] **Weddingen, G.,** H. Suhr in p. 545.

[29] *Nobel Symp.* NS 81, June 12 – 18, 1991, Lulea, Sweden.

[30] D. T. Clark inp. 161.

[31] **Handbook of Conducting Polymers**, Vol 1, Terje A. Slcotheim (Ed.) Marcel Dekker Inc., New York (1986)

[32] **Nihino H., Yu G., Heeger A.J., Chen T.A**., 1995. R. D. Rieke, Elektroluminascence from blends films of poly(3-hexilthiophene) and poly(N-vinylcarbazole), Synth. Met. 68(3), 243-247.

[33] **Taudi H., Bernede J. C., Del Valle M.A., Bonnet A., Morsli M**., 2001. Influence of the electrochemical conditions on the properties of polymerized carbazole, J.M. Sci. 36, 631-634.

[34] **Bismarc A., Menner A., Barner J., Lee A.F., Wilson K**., Springer J., Rabe J.P., and carbazole random copolymer onto carbon fiber: characterization by FTIR-ATR, SEM, EDX, Surf. Coat. Technol. 145, 164-175.

[35] **Kawde R.B., Santhanam K.S.V**., 1995. An in-vitro elecrochemical sensing of dopamine in the presence of ascorbic acid, Bioelectron. Bioenerg. 38, 405-409.

[36] **Zhang, Y.D.; Wada, T.; Wang, L.; Aoyama, T.; Sasabe, H**., 1996. Photorefractive polymers containing a single multifunctional chromophore, Chem. Commun., 2325-2326.

[37] **Kippelen, B., Tamura, K.; Peygambarian, N.; Padias, A.B.; Hall Jr., H.K**.,1993. Photorefractivity in functional side-chain polymer, Phys. Rev. B, 48, 10710-10718.

[38] **Morishima Y, Kabayashi T, Nazakura S, Webber SE**., 1987. Preferential Excimer Emission from Amphiphilic Alternating Copolymers of 2-Vinylnaphthalane and Maleic Acid in Aqueous Solution, Macromolecules, 20, 807-813.

[39] **Sarac A.S. Tofail S.AM., Serabtoni M, Henry J., Cunnane VJ., McMonagle J.B**. 2004. Surface characterization of electrografted random poly[carbazole-co-3-methylthiophene] copolymers on carbon fibers: XPS, AFM and Raman spectroscopy, Applied Surface Science 222 148-165.

[40] **Sarac AS, Bismarck A, Kumru EM**, Springer J., 2001. Electrografting of poly(Carbazole-co-acrylamide) onto several carbon fibers Electrokinetic and surface properties, Synt. Met, 123, 411-423.

[41] **Sezer E., Yavuz O., Sarac A.S**., 2000. *N*-Vinylcarbazole-Acrylamide Copolymer Electrodes, Electrochemical Responce to Dopamine, Journal of The Electrochemical Society, 147 (10), 3771-3774.

[42] **Nielsen, A. T., Houlihan, W.J**., 1968. Aldol Condansation, Organic Reactions, John Wiley and Sons Vol. 16, (1-40)

[43] **Talınlı, E. N**., 1986. Hidroksi Ketonların Fenolik Bileşiklerle Reaksiyonu, Doktora Tezi, İ.T.Ü. Fen-Edebiyat Fakültesi, İstanbul.

[44] **Ho, P.T**., 1979. Aldol Reaction of Lineer Aldehydes with Formaldehyde, Can. J. Chem. 57, 381.

[45] **Masataka, N., Yasuhiro, O**, 1970. Aldol Condansation of Isobuthylaldehyde with formaldehyde (73), 34798.

[46] **Tummes, H., Gerhard, S**., 1972. Hydroxy Pivalaldehyde, Ger. Offen 2045 669.

[47] **AKAR, A., and ÖZTÜRK, T.**, "Modification of Cyclohexanone-Formaldehyde Resin" Die Angew. Macromolecular Chemie 156, 49-58, 1988.

[48] **AKAR, A., Prof. Dr**., Organik Kimya 1989.

[49] Marcel Dehler Krister Holmberg "High SolidsAlkyd Resins" 56-72, 1987.

[50] **MARK, H.F., GAYLORD, N.G**., ed. Encyclopedia and Polymer Science and Tech. First Ed. Vol. 11, 273 Interscience 1967.

[51] **Joseph Wang**, "Study of electrot reactions" Analytical Electrochemistry, Second Edition 2000 Wiley-VCH

[52] **Joseph Wang**, "Controlled-potential Techniquies" Analytical Electrochemistry, Second Edition 2000 Wiley-VCH

[53] **Walter, G.W.,** 1986. A Review of Impedance Plot Methods Used for Corrosion Performance Analysis of Painted Metals, *Corrosion Science*, **26**, 681.

[54] **Robert Cottis and Stephen Turgoose**, Electrochemical Impedance Noise, *NACE International,* 1440 South Creek Drive, Houston, TX 77084-4906.

[55] **E. Barsoukov, J.R. Macdonald**, 2005. Impedance Spectroscopy; Theory, Experiment, and Applications, 2nd eds., *Wiley Interscience Publications*.

[56] **A.J. Bard, L.R. Faulkner**, 2000. Electrochemical Methods; Fundamentals and Applications, Wiley Interscience Publications .

[57] **J. R. Scully, D. C. Silverman, and M. W. Kendig**, 1993. Electrochemical Impedance; Analysis and Interpretation.

[58] **F. Geenen, PhD thesis, TU-Delft**, 1990. Characterization of Organic Coatings with Impedance Measurements; *A Study of Coating Structure, Adhesion and Underfilm Corrosion*.

[59] **C. Gabrielle, Solartron Instrumentation Group**, 1980. Identification of Electrochemical Processes by Frequency Response Analysis.

[60] **M. Sluyters-Rehbach, J.H. Sluyters,** Plenum Press, 1984.*Comprehensive Treatise of Electrochemistry;* **9,** *Electrodics: Experimental Techniques*; E. Yeager, J.O'M. Bockris, B.E. Conway, S. Sarangapani, Chapter 4 AC Techniques".

[61] **Mansfeld, F**.,1990. Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS) as a New Tool for Investigation Methods of Corrosion Protection, *Electrochimica Acta*, **35**, 1533.

[62] **Kendig, M., J. Scully,** 1990. Basic Aspects of Electrochemical Impedance Application for the Life Prediction of Organic Coatings on Metals, *Corrosion*, **46,** 22.

[63] **Fletcher, S.** 1994**,** Tables of Degenerate Electrical Networks for Use in the Equivalent-Circuit Analysis of Electrochemical Systems, *J. Electrochem. Soc.*, **141**, 1823.

[64] **Doruk, Mustafa,** 1972. Korozyon Olayının Elektrokimyasal İlkeleri, Güzel İstanbul Matbaası, Ankara

[65] **Mars G. Fontana**, 1987. Corrosion Rate Measurements, *Corrosion Engineering*, Third Edition, McGRAW-Hill İnternational Editions.

[66] **Grene, N. D.,** 1959**.** Potentiostatic polarization method. Corrosion, **15**: 369.

[67] **Çıvgınoğlu Ö., 1995**. Metil Etil Keton Formaldehit Reçinesinin Modifikasyonları*Yüksek Lisans Tezi,* İ.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.

[68] **USTAMEHMETOĞLU B., KIZILCAN N., SARAÇ, A.S. and AKAR A**., (2001). J.,Soluble Polypyrrole Copolymers Applied Polymer Science. Vol 82,1098-1106.

[69] **Saraç A.S., and Sezer E**., "Electro-induced Oxidative Polymerization of N-Vinylcarbazole" , Polym. Adv. Technol. 10, 135-140 (1999)

[70] **AKAR, A., KIZILCAN N.,** 2007. önerildi.

[71] **Mullen K.,Wegner G**., 1998. Electronic Materials: in "The oligomer Approach", Eds.) Weinheim: Wiley VCH

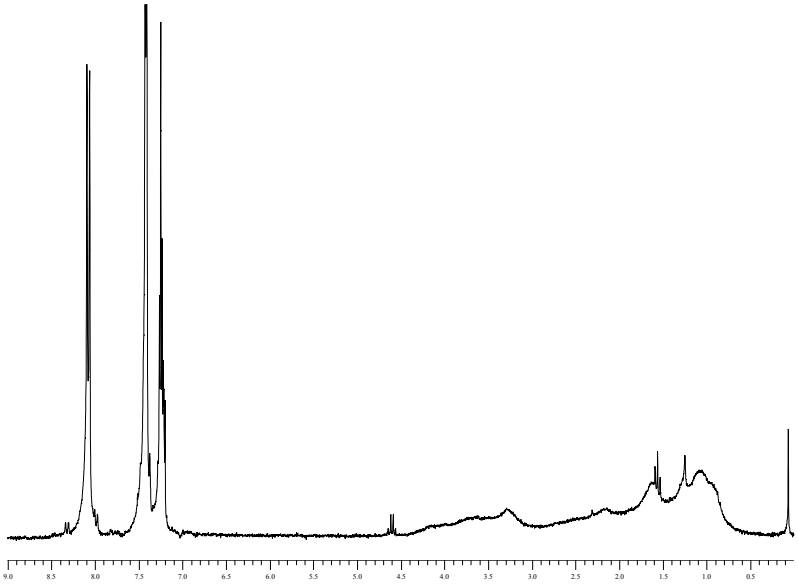
[72**]** **Lang G., Inzelt G**., 1991. Some problems connected with ımpedance Analysis of Polymer Electrodes, Electrochim. Acta, 36, 847-854.

[73] Help Menu of Power Suite software in PARSTAT 2263 Potantiostat.

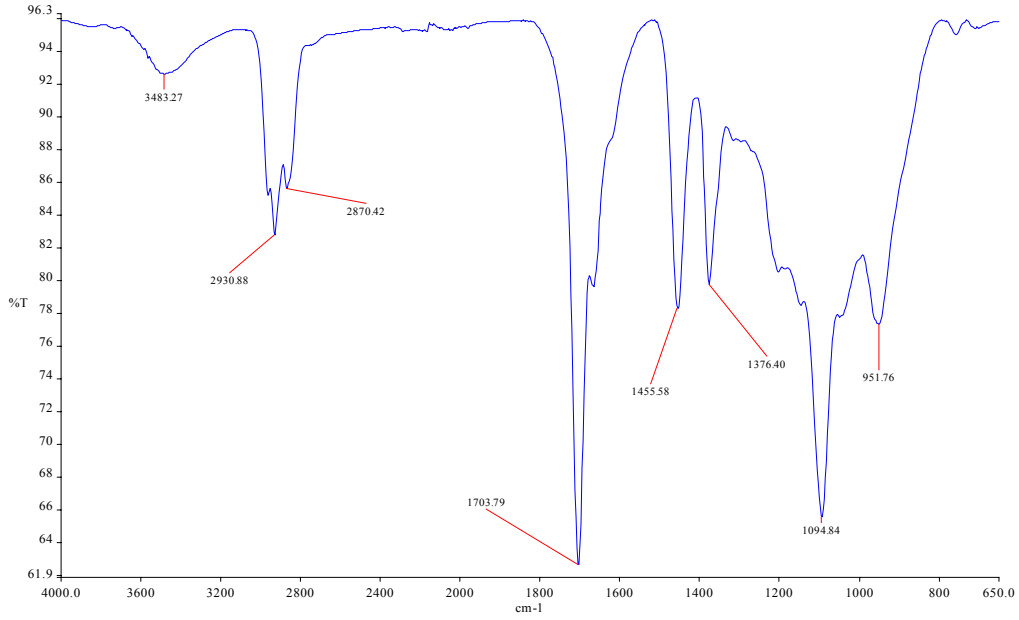
[74] **Naegele D., Bithin R.,** 1998. Electrically conductive polymers as rechargeable battery electrodes Sol. State Ion., **28:30**, 983-989.

EKLER

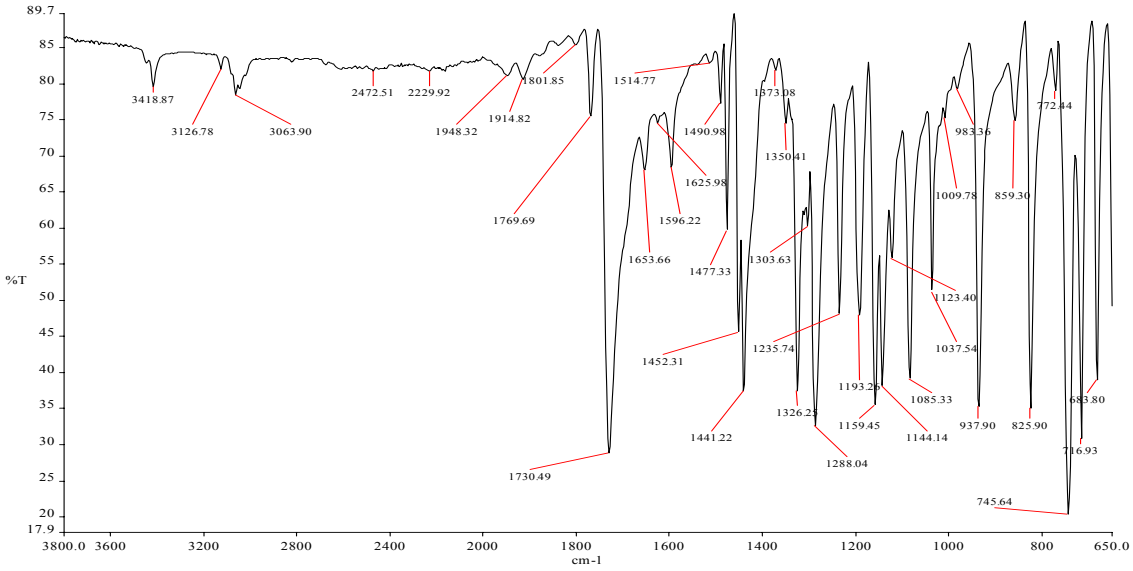
EK A



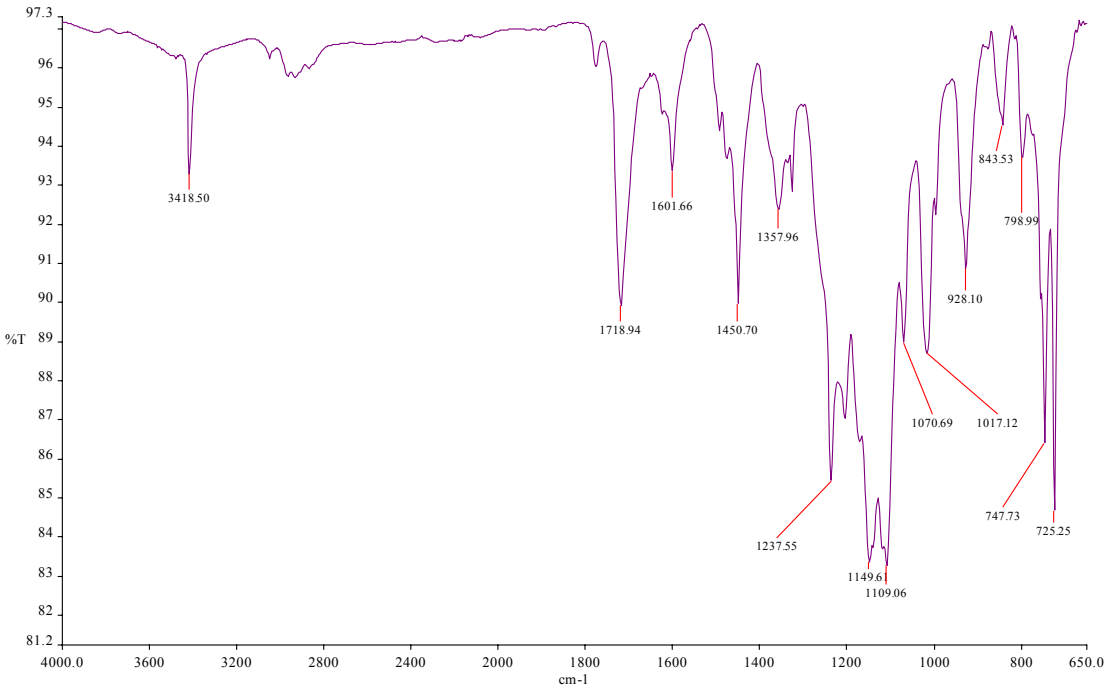
Şekil A.1: Cz/MEKF-R komonomeri ^{1}H-NMR Spektrumu



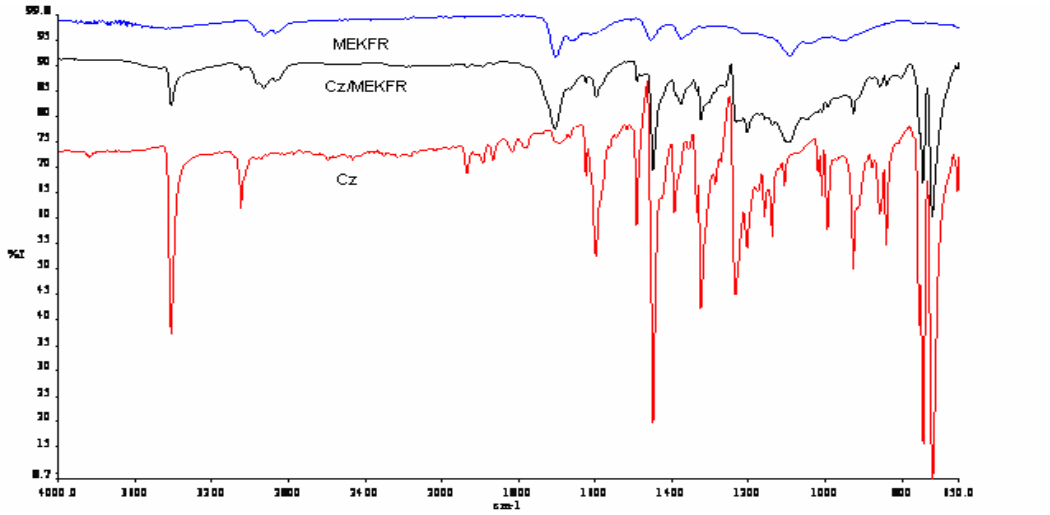
Şekil A.2: MEKF Reçinesi FTIR Spektrumu



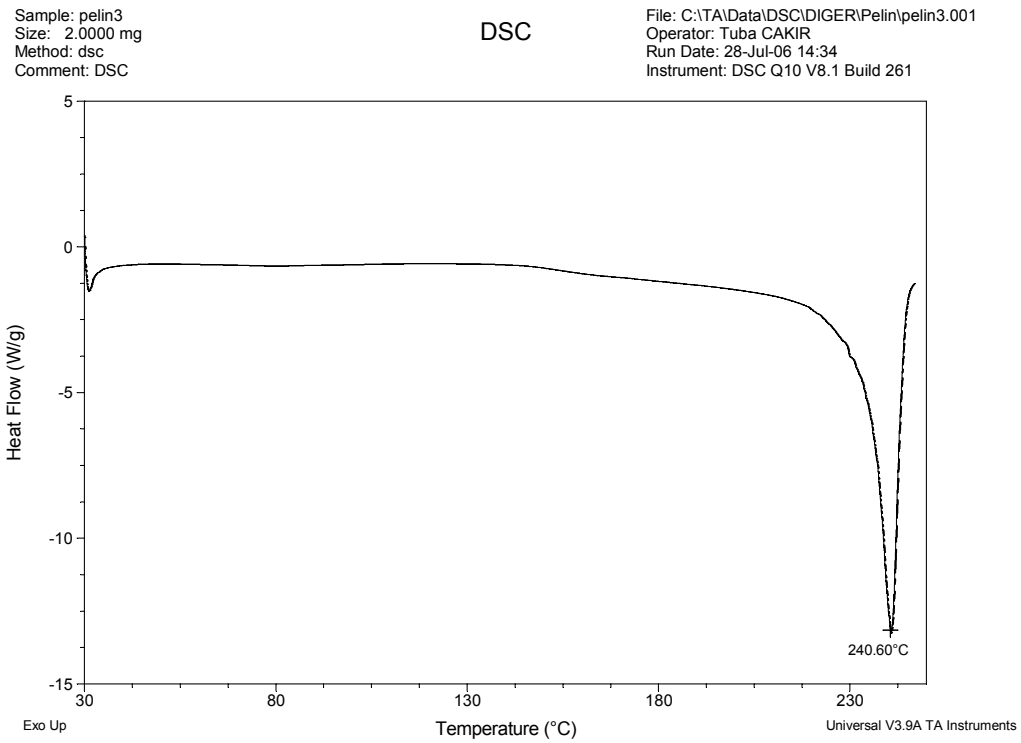
Şekil A.3: Karbazol-9-karbonil- Klorit FTIR Spektrumu



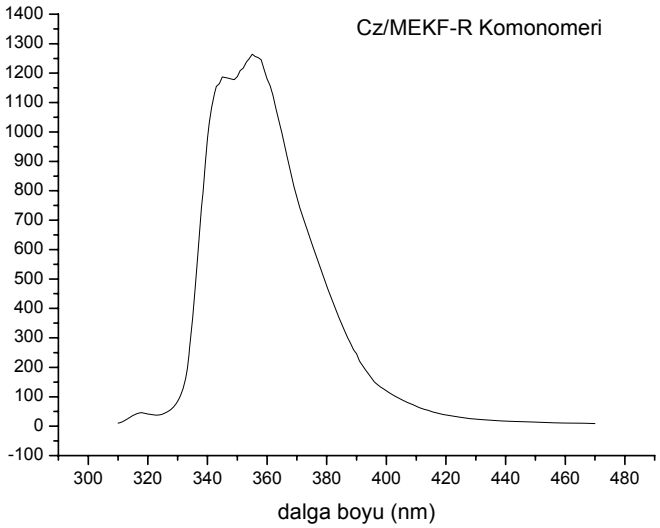
Şekil A.4: P(Cz/MEKF-R) Komonomeri FTIR Spektrumu



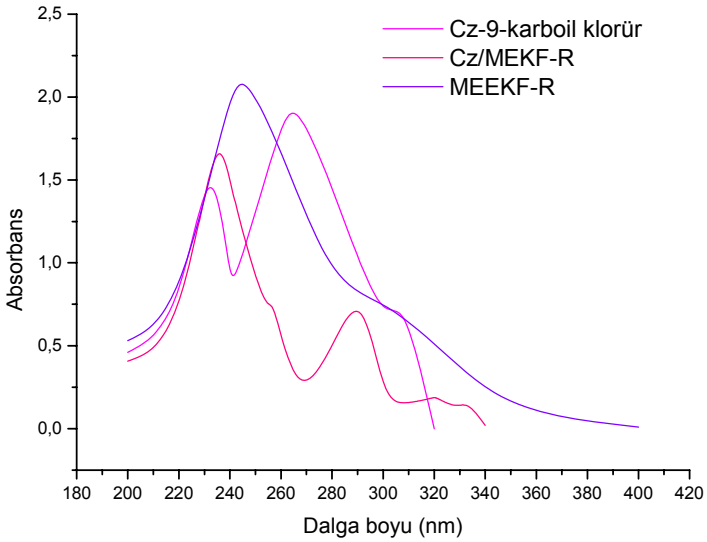
Şekil A.5: Cz, Cz/MEKFR, MEKF-R FTIR Spektrumları



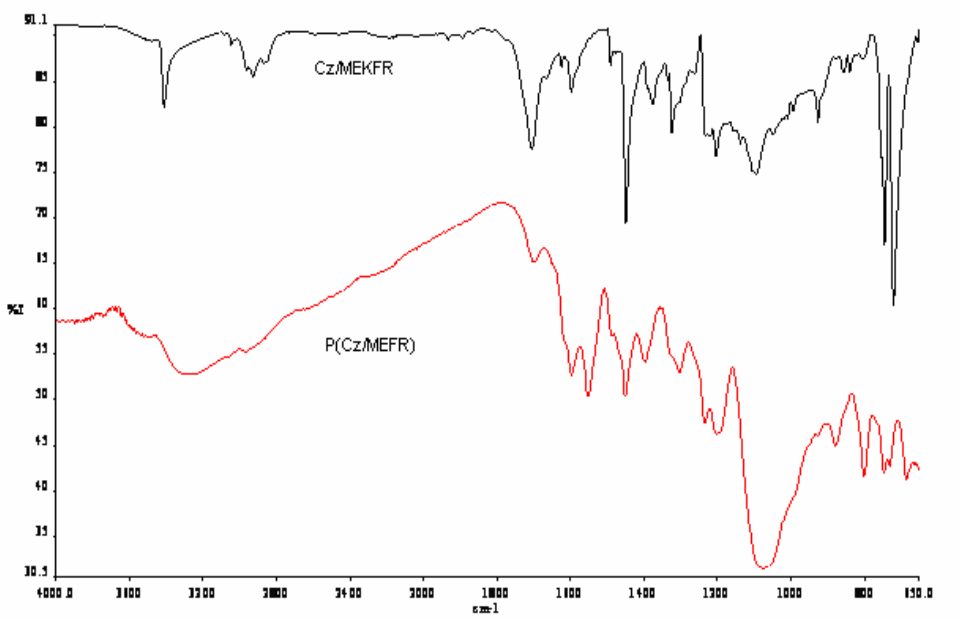
Şekil A.6: Komonomer DSC Termogramı



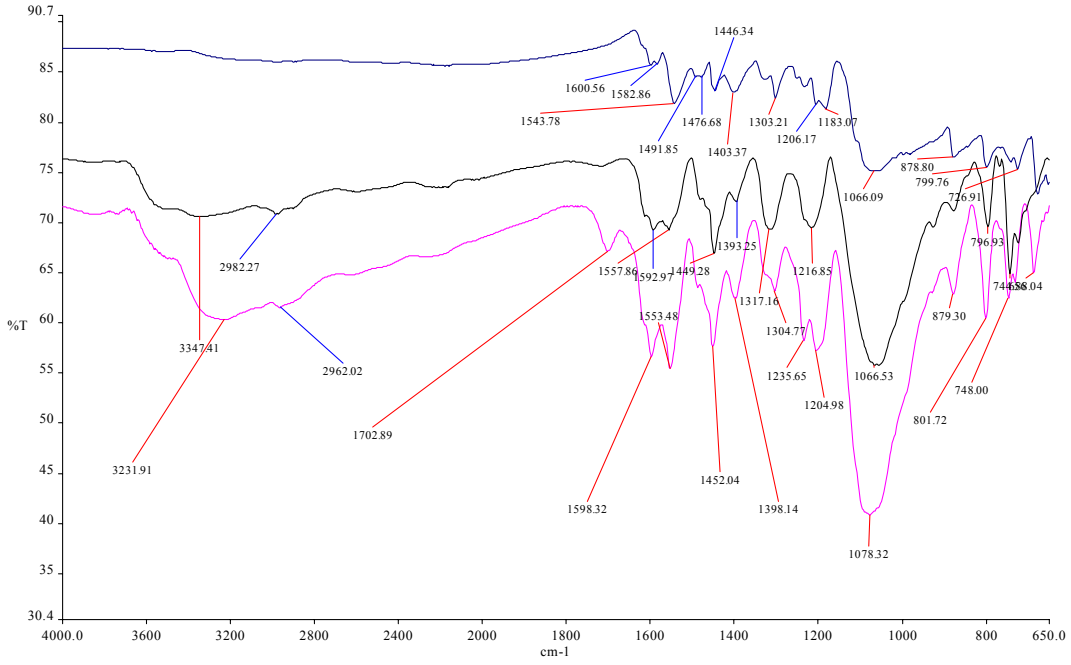
Şekil A.7: Cz/MEKF-R Komonomeri için floresans spektrumu



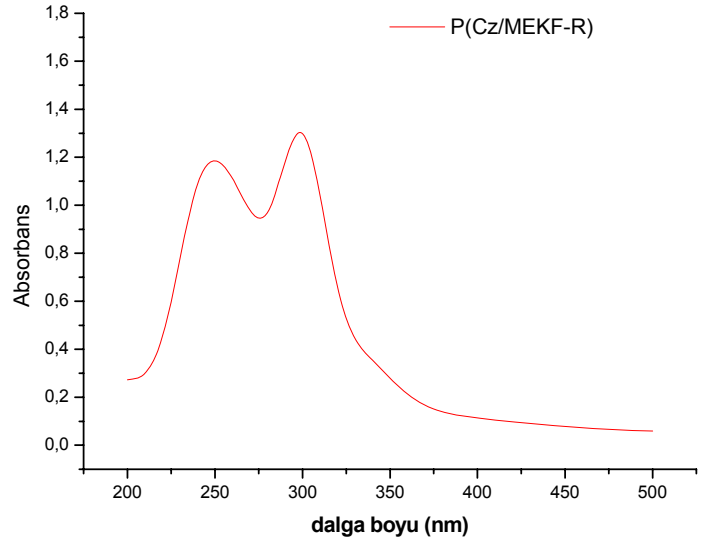
Şekil A.8: Cz, Cz/MEKF-R ve MEKF-R'nin UV-Visible analizleri



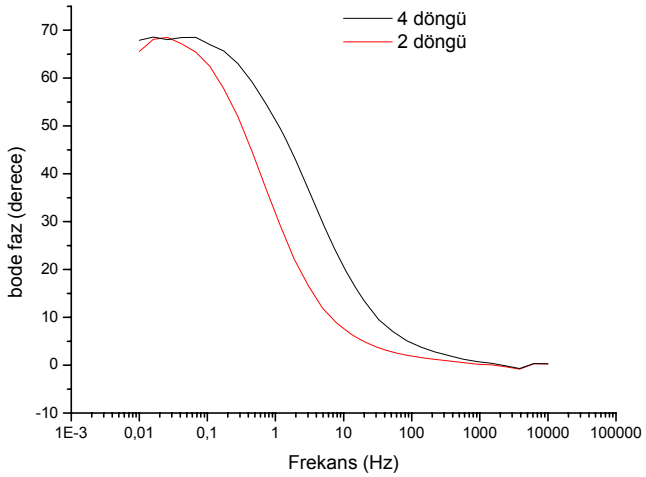
Şekil A.9: Cz/MEKF-R ve P(Cz/MEKF-R) FTIR Spektrumları



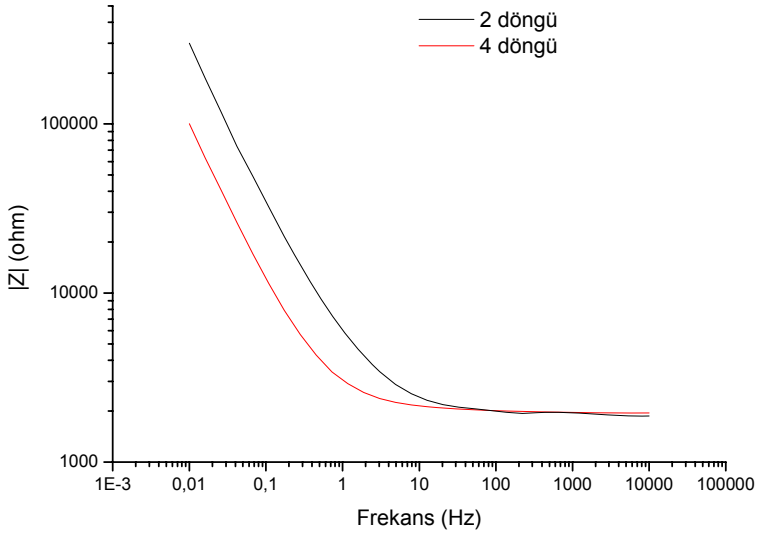
Şekil A.10: lacivert- PCZ , siyah- PVCZ, pembe- PCZ/MEKF-R FT-IR Spektrumları



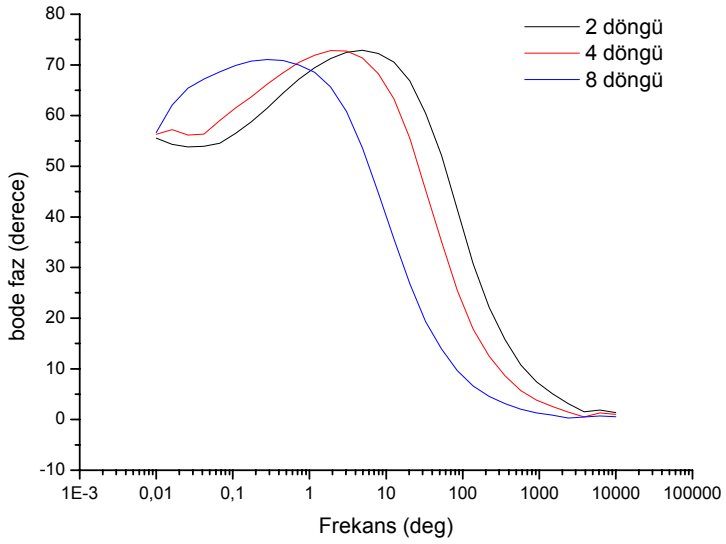
Şekil A.11: 2*10^{-3}gr/15ml THF'de P(Cz/MEKF-R)'nin UV-Visible analizi



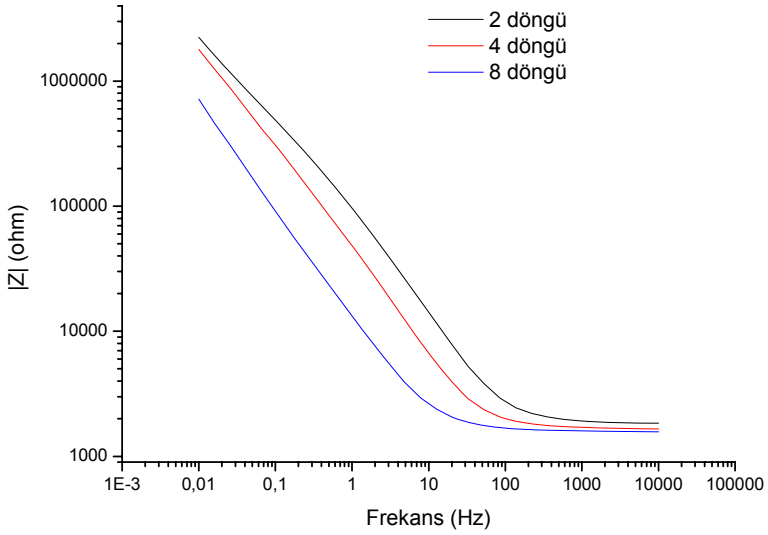
Şekil A.12: 10^{-2}M monomer konsantrasyonunda kaplanan PCz'nin 2-4 döngü için monomersiz elektrolit ortamında bode faz grafiği (0,1M TBAP/CH_2Cl_2'de)



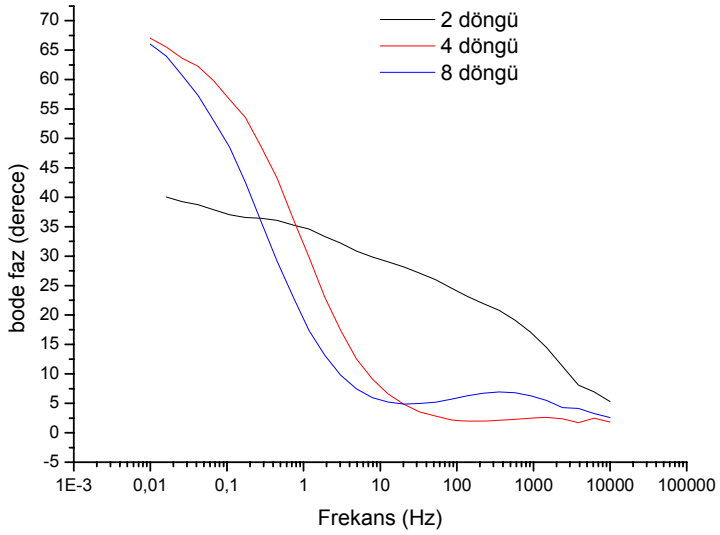
Şekil A.13: 10^{-2}M monomer konsantrasyonunda kaplanan PCz'nin 2-4 döngü için monomersiz elektrolit ortamında bode grafiği (0,1M TBAP/CH_2Cl_2'de)



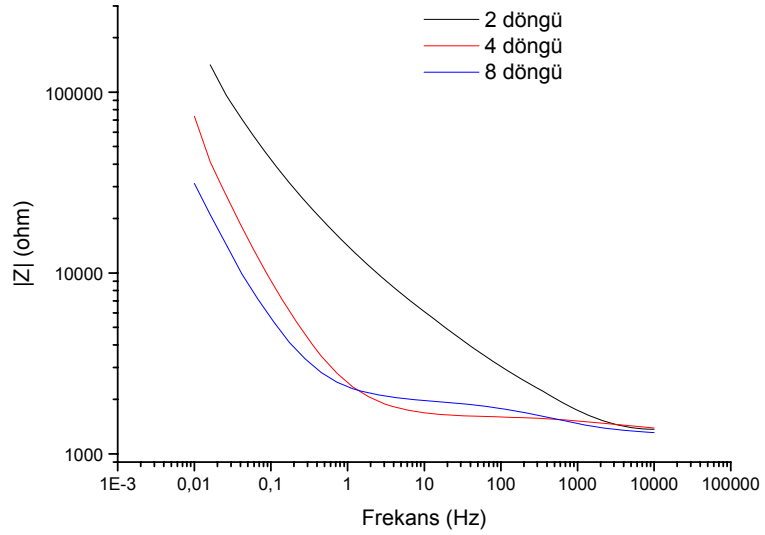
Şekil A.14: 10^{-3}M monomer konsantrasyonunda kaplanan PCz'nin 2-4-8 döngü için monomersiz elektrolit ortamında bode faz grafiği (0,1M TBAP/CH_2Cl_2'de)



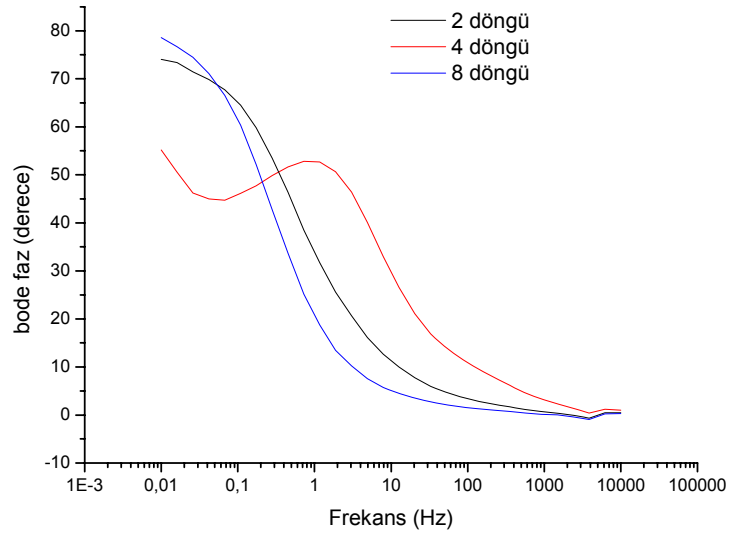
Şekil A.15: 10^{-3}M monomer konsantrasyonunda kaplanan PCz'nin 2-4-8 döngü için monomersiz elektrolit ortamında bode grafiği (0,1M TBAP/CH_2Cl_2'de)



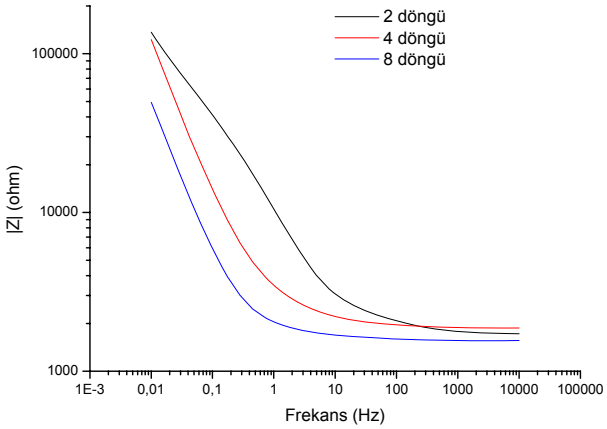
Şekil A.16: 10^{-2}M monomer konsantrasyonunda kaplanan P(Cz/MEKF-R)'nin 2-4-8 döngü için monomersiz elektrolit ortamında bode faz grafiği (0,1M TBAP/CH_2Cl_2'de)



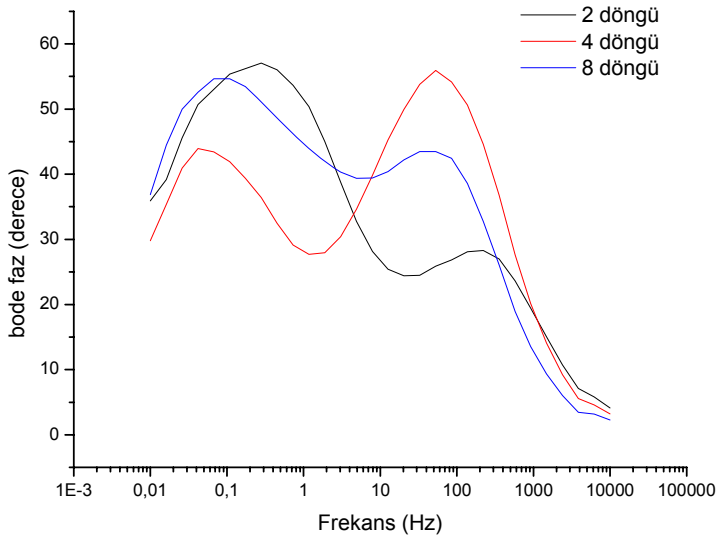
Şekil A.17: 10^{-2}M monomer konsantrasyonunda kaplanan P(Cz/MEKF-R)'nin 2-4-8 döngü için monomersiz elektrolit ortamında bode grafiği (0,1M TBAP/CH_2Cl_2'de)



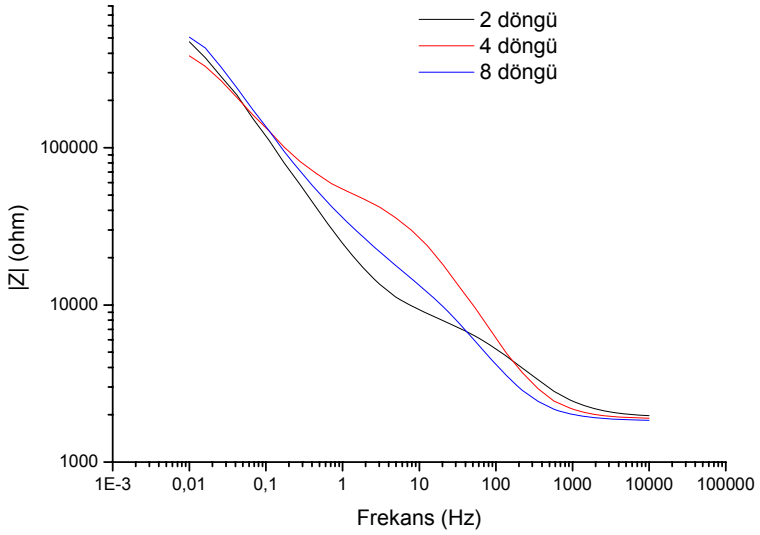
Şekil A.18: 10^{-3}M monomer konsantrasyonunda kaplanan P(Cz/MEKF-R)'nin 2-4-8 döngü için monomersiz elektrolit ortamında bode faz grafiği (0,1M TBAP/CH_2Cl_2'de)



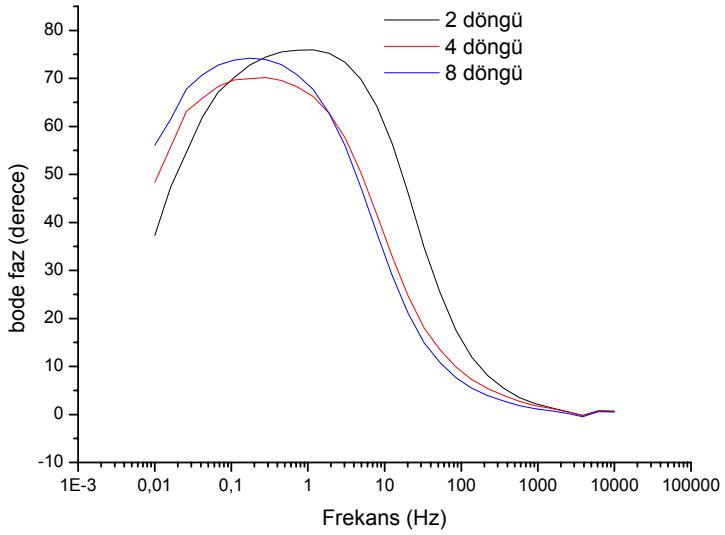
Şekil A.19: 10^{-3}M monomer konsantrasyonunda kaplanan P(Cz/MEKF-R)'nin 2-4-8 döngü için monomersiz elektrolit ortamında bode grafiği (0,1M TBAP/CH_2Cl_2'de)



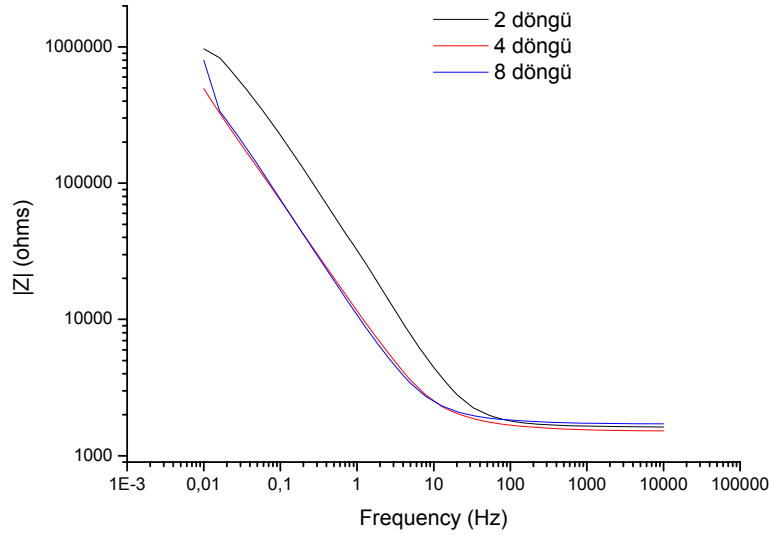
Şekil A.20: 10^{-2}M monomer konsantrasyonunda kaplanan P(Cz/MEKF-R)'nin 2-4-8 döngü için monomersiz elektrolit ortamında bode faz grafiği (0,1M $TBAPF_6/CH_2Cl_2$'de)



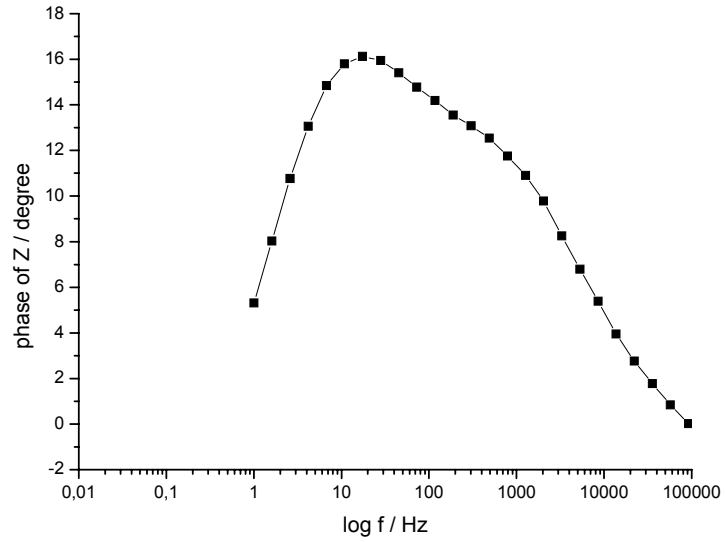
Şekil A.21: 10^{-2}M monomer konsantrasyonunda kaplanan P(Cz/MEKF-R)'nin 2-4-8 döngü için monomersiz elektrolit ortamında bode grafiği (0,1M $TBAPF_6/CH_2Cl_2$'de



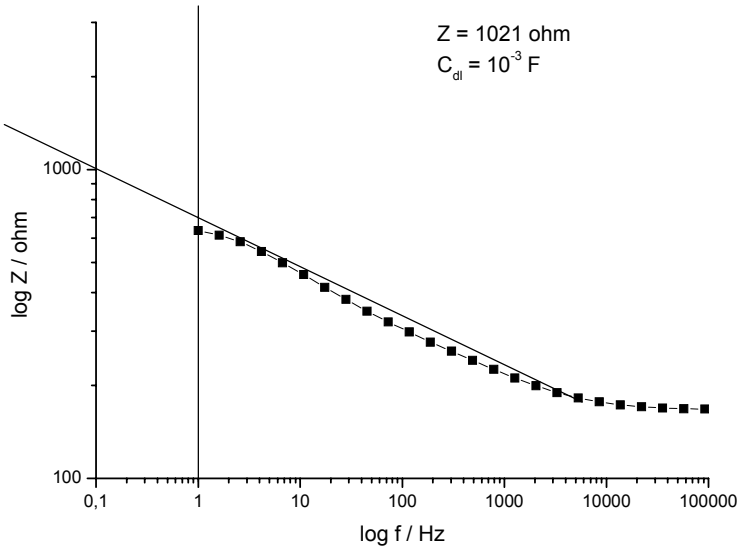
Şekil A.22: 10^{-3}M monomer konsantrasyonunda kaplanan P(Cz/MEKF-R)'nin 2-4-8 döngü için monomersiz elektrolit ortamında bode faz grafiği (0,1M $TBAPF_6/CH_2Cl_2$'de)



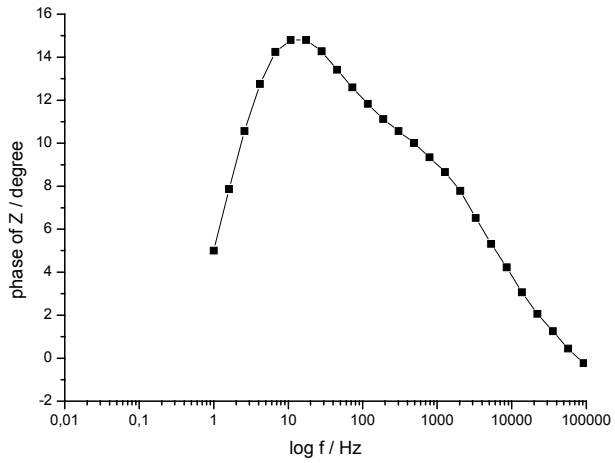
Şekil A.23: 10^{-3}M monomer konsantrasyonunda kaplanan P(Cz/MEKF-R)'nin 2-4-8 döngü için monomersiz elektrolit ortamında bode grafiği (0,1M $TBAPF_6/CH_2Cl_2$'de)



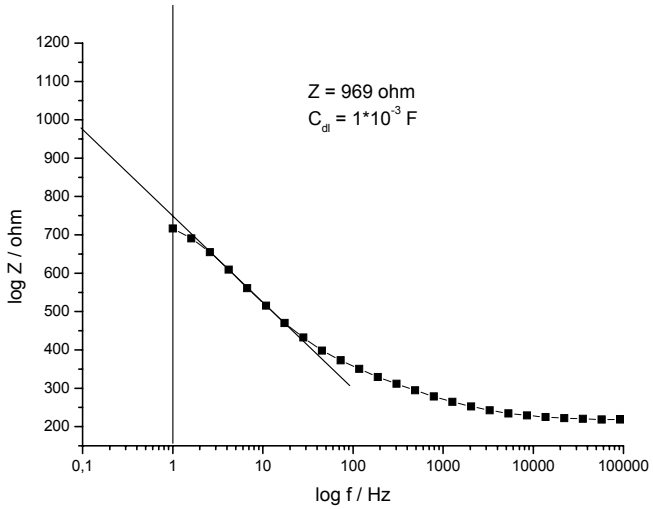
Şekil A.24: 10^{-2}M monomer konsantrasyonunda P(Cz/MEKF-R) kaplanan pirit elektrodun monomersiz elektrolit ortamında bode faz grafiği (4M KI / 0.05 M I_2 çözeltisinde)(karanlıkta)



Şekil A.25: 10^{-2}M monomer konsantrasyonunda P(Cz/MEKF-R) kaplanan pirit elektrodun monomersiz elektrolit ortamında bode grafiği (4M KI / 0.05 M I_2 çözeltisinde)(karanlıkta)



Şekil A.26: 10^{-2}M monomer konsantrasyonunda P(Cz/MEKF-R) kaplanan pirit elektrodun monomersiz elektrolit ortamında bode faz grafiği (4M KI / 0.05 M I_2 çözeltisinde)(ışıkta)



Şekil A.27: 10^{-2}M monomer konsantrasyonunda P(Cz/MEKF-R) kaplanan pirit elektrodun monomersiz elektrolit ortamında bode grafiği (4M KI / 0.05 M I_2 çözeltisinde)(ışıkta)

EK B

Tablo B.1: PCz'un 10^{-2}M ve 10^{-3}M (0,1M TBAP/CH_2Cl_2'de) konsantrasyonda CV kaplama ve monomersiz elektrolit ortamı hesplamaları

PCz		$E_{pa(V)}$	$E_{pc(V)}$	ΔE (V)	I_a / Ic (μA)	$E_{1/2}$(V)
10^{-2}M (0,1M TBAP/CH_2Cl_2'de)	2 döngü	0,79	0,55	0,24	0,16	0,12
	4döngü	0,74	0,49	0,25	0,53	0,125
10^{-3}M (0,1M TBAP/CH_2Cl_2'de)	2döngü	0,78	0,64	0,14	0,26	2,23
	4döngü	0,77	0,69	0,08	0,32	3
	8döngü	0,78	0,69	0,09	0,58	5

Tablo B.2: P(Cz/MEKF-R)'nin 10^{-2}M ve 10^{-3}M (0,1M TBAP/CH_2Cl_2'de) konsantrasyonda CV kaplama ve monomersiz elektrolit ortamı hesplamaları

PCz/MEKF-R		$E_{pa(V)}$	$E_{pc(V)}$	ΔE (V)	I_a / Ic (μA)	$E_{1/2}$(V)
10^{-2}M (0,1M TBAP/CH_2Cl_2'de)	2döngü	0,84	0,59	0,25	0,22	0,12
	4döngü	0,82	0,6	0,24	0,35	0,11
	8döngü	0,85	0,55	0,3	0,45	0,15
10^{-3}M (0,1M TBAP/CH_2Cl_2'de)	2döngü	0,75	0,54	0,21	0,16	0,1
	4döngü	0,77	0,65	0,13	0,46	0,06
	8döngü	0,88	0,73	0,15	0,14	0,07

Tablo B.3: P(Cz/MEKF-R)'nin 10^{-2}M ve 10^{-3}M (0,1M $TBAPF_6$/CH_2Cl_2'de) konsantrasyonda CV kaplama ve monomersiz elektrolit ortamı hesplamaları

PCz/MEKF-R		$E_{pa(V)}$	$E_{pc(V)}$	ΔE (V)	I_a / Ic (μA)	$E_{1/2}$(V)
10^{-2}M (0,1M TBAPF_6/CH_2Cl_2'de)	2döngü	0,84	0,71	0,13	0,52	0,07
	4döngü	0,86	0,85	0,01	0,66	0,005
	8döngü	0,87	0,86	0,01	0,86	0,005
10^{-3}M (0,1M TBAP/CH_2Cl_2'de)	2döngü	0,87	0,71	0,16	0,44	0,08
	4döngü	0,95	0,82	0,13	0,66	0,07
	8döngü	0,85	0,84	0,01	0,42	0,005

ÖZGEÇMİŞ

1980 yılında İstanbul'da doğdum. Liseyi Fenerbahçe Süper Lisesi'nde bitirdikten sonra 1999-2003 yılları arasında Kocaeli Üniversitesi Kimya Bölümü'nde öğrenim gördüm. 2004-2006 yıllarında Marmara Üniversitesi Tezsiz Yüksek Lisans programı Pedagojik Formasyon eğitimi aldım, 2004 yılında aynı zamanda İstanbul Teknik Üniversitesi Kimya Bölümü'nde yüksek lisansa başladım.