

**T.C.**  
**RECEP TAYYİP ERDOĞAN ÜNİVERSİTESİ**  
**FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**DEMİR TAYİNİ İÇİN POLİANİLİN – 1,10 FENANTROLİN**  
**MODİFİYE ELEKTRODUNUN SENTEZİ VE**  
**KARAKTERİZASYONU**

**BÜŞRA BOŞNA**

**TEZ DANIŞMANI**

**YRD. DOÇ. DR. MUAMMER KAVANOZ**

**JÜRİ ÜYELERİ**

**PROF. DR. MİRAC OCAK**

**YRD. DOÇ. DR. EMİNE ÜLKER**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**KİMYA ANABİLİM DALI**

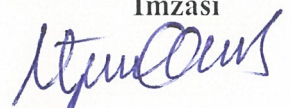
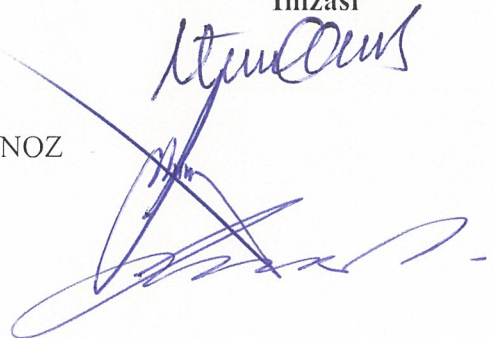
**RİZE - 2016**

**Her Hakkı Saklıdır**

T.C.  
RECEP TAYYİP ERDOĞAN ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

DEMİR TAYİNİ İÇİN POLİANİLİN – 1,10 FENANTROLİN MODİFİYE  
ELEKTRODUNUN SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU

Yrd. Doç. Dr. Muammer KAVANOZ danışmanlığında, Büşra BOŞNA tarafından hazırlanan bu çalışma, Enstitü Yönetim Kurulu kararıyla oluşturulan jüri tarafından 03/06/2016 tarihinde Kimya Ana Bilim Dalı'nda **YÜKSEK LİSANS** tezi olarak kabul edilmiştir.

Jüri Üyeleri	Unvanı, Adı, Soyadı	İmzası
Başkan	: Prof. Dr. Miraç OCAK	
Üye	: Yrd. Doç. Dr. Muammer KAVANOZ	
Üye	: Yrd. Doç. Dr. Emine ÜLKER	

  
Prof. Dr. Selami ŞAŞMAZ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ MÜDÜRÜ



## ÖNSÖZ

Bu çalışmanın yapılmasını öneren ve çalışmalarımda her türlü desteğini gördüğüm, bilgisini, tecrübesini ve güler yüzünü esirgemeyen çok değerli danışman hocam Sayın Yrd. Doç. Dr. Muammer KAVANOZ'a,

Tezin laboratuvar çalışmaları aşamasında yardımcı olan, çalışmalarım eğlenceli, huzurlu bir ortamda geçmesine olanak sağlayan ve her türlü yardımlarını esirgemeyen çok değerli çalışma arkadaşlarım Yüksek Kimyager Gözde KILIÇ, Kimyager Havva ER, Kimyager Pelin BİRİNCİ, Kimyager Mehmet KILIÇARSLAN ve Kimya Bölümü hocalarıma,

Bu çalışmayı; beni bu günlere yetiştiren, bana her konuda sabırla yardımcı olan, tüm zorluklara rağmen her zaman yanımda olan ve benden maddi, manevi hiçbir desteği esirgemeyen ANNEM, BABAM ve KARDEŞİM'e ithaf ederim.

**Büşra BOŞNA**

**RİZE – 2016**

## TEZ ETİK BEYANNAMESİ

Tarafımdan hazırlanan “Demir Tayini İçin Polianilin – 1,10 Fenantrolin Modifiye Elektrodunun Sentezi ve Karakterizasyonu.” başlıklı bu tezin, Yükseköğretim Kurulu Bilimsel Araştırma ve Yayın Etiği Yönergesindeki hususlara uygun olarak hazırladığımı ve aksinin ortaya çıkması durumunda her türlü yasal işlemi kabul ettiğimi beyan ederim.

18/ 05 /2016

**Büşra BOŞNA**

*Uyarı: Bu tezde kullanılan özgün ve/veya başka kaynaklardan sunulan içeriğin kaynak olarak kullanımı, 5846 sayılı Fikir ve Sanat Eserleri Kanunundaki hükümlere tabidir.*

## ÖZET

### DEMİR TAYİNİ İÇİN POLİANİLİN – 1,10 FENANTROLİN MODİFİYE ELEKTRODUNUN SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU

Büşra BOŞNA

Recep Tayyip Erdoğan Üniversitesi  
Fen Bilimleri Enstitüsü  
Kimya Ana Bilim Dalı  
Yüksek Lisans Tezi  
Danışman: Yrd Doç. Dr Muammer KAVANOZ

Bu çalışmada, anilin, 1,10-fenantrolin (Fnt), HClO<sub>4</sub> ve tetrabutylamonyumperklorat (TBAP) içeren polimerizasyon çözeltisi kullanılarak diklorometan (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) ortamında Pt elektrotlar yüzeyine -0,40 V ile 1,80 V aralığında Ag/AgCl karşılaştırma elektroda karşı Polianilin - 1,10fenatrolin (PANI –Fnt) filminin biriktirilmesi ve PANI filmi üzerine -0.10 V ile -1.20 V aralığında Fnt'nin ayrı bir tabaka olarak biriktirilmesi ile elde edilen PANI - Fnt filmin elektrokimyasal sentezleri ilk kez gerçekleştirildi. Sentezlenen filmlerin karakterizasyonu dönüşümlü voltametri, FT-IR, UV-vis, SEM, EDS gibi yöntemler kullanılarak gerçekleştirildi. Çalışmanın ikinci kısmında, filmlerin sulu ortamdaki davranışları NaHSO<sub>4</sub> / Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (SBS) çözeltisi içerisinde (pH 2,0 – 6,5) dönüşümlü voltametri yöntemi ile incelendi ve optimum çalışma pH'sı 4,0 olarak belirlendi. Optimum çalışma pH ortamında filmlerin Fe<sup>2+</sup> iyonu ile etkileşimleri dönüşümlü voltametri yöntemiyle belirlendi. Fe<sup>2+</sup> iyonunun amperometrik I-t yöntemi ile (0,40 V ile 0,50 V arasında) elektroanalizi sentezlenmiş modifiye elektrot kullanılarak başarıyla gerçekleştirildi. Tabaka tabaka biriktirilmiş PANI – Fnt filmi kullanılarak, optimum koşullarda (pH 4,0 ve 0,50 V) en iyi analitik veriler (gözlenebilme sınırı (LOD), tayin sınırı (LOQ), doğrusal çalışma aralığı ve regresyon katsayısı (R<sup>2</sup>) sırasıyla 4,316x10<sup>-3</sup> mM, 1,439x10<sup>-2</sup> mM, 1,439x10<sup>-2</sup> - 90 mM ve 0,9949) olarak elde edildi. Sonuçlar kaplanmamış Pt elektrot ile karşılaştırıldı. Ayrıca son olarak PANI –Fnt filminin tekrarlanabilirlikleri test edildi.

2016, 109 sayfa

**Anahtar Kelimeler:** Polianilin, 1,10 fenantrolin, demir tayini, amperometri, dönüşümlü voltametri

## ABSTRACT

### SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF POLIANILINE – 1,10 PHENANTHROLINE MODIFIED ELECTRODE FOR DETERMINATION OF IRON ION

Büşra BOŞNA

Recep Tayyip Erdogan University  
Graduate School of Natural and Applied Sciences  
Department of Chemistry

Master Thesis

Supervisor: Asst. Prof. Muammer KAVANOZ

In this study, Polyaniline – 1,10-phenanthroline (PANI –Fnt) film deposited using the polymerization solution containing aniline, 1,10-phenanthroline, HClO<sub>4</sub> and tetrabutylamonyumperklorat (TBAP) in dichloromethane (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) medium on the Pt electrode surfaces between -0.40 V and 1.80 V vs. Ag / AgCl and electrochemical synthesis of the PANI - FNT film obtained by depositing of Fnt on the PANI film as separate layer between -0.10 V and -1,20 V using solution containing Fnt, HClO<sub>4</sub> and TBAP were performed for the first time. The characterization of the synthesized films was carried out by using methods, such as cyclic voltammetry, FT-IR, UV-vis, SEM and EDS. In the second part of the study, electrochemical behavior of the films was examined using cyclic voltammetry in aqueous solution containing NaHSO<sub>4</sub> / Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (pH 2,0- 6,5) and the optimum condition was determined as the pH 4,0. In the optimum working pH medium, interacting with Fe<sup>2+</sup> of films was determined by cyclic voltammetry method. Electroanalysis of Fe<sup>2+</sup> with amperometric I - t method (0,40 V to 0,50 V) was successfully performed using synthesized modified electrodes. Using deposited PANI – Fnt as layer by layer, the best analytical data in optimum condition (pH 4,0 ve 0,50 V) (limit of detection (LOD) , limit of quantification (LOQ), linear range and regression coefficients (R<sup>2</sup>)) were calculated as 4,316x10<sup>-3</sup> mM, 1,439x10<sup>-2</sup> mM, 1,439x10<sup>-2</sup> - 90 mM ve 0,9949), respectively. The results were compared with uncoated Pt electrode. Finally, the reusability of PANI –Fnt films was tested.

**2016, 109 pages**

**Keywords:** Polyaniline, 1,10 Phenanthroline, determination of iron, amperometry, cyclic voltammetry

## İÇİNDEKİLER

ÖNSÖZ .....	I
TEZ ETİK BEYANNAMESİ.....	II
ÖZET .....	III
ABSTRACT.....	IV
İÇİNDEKİLER .....	V
ŞEKİLLER DİZİNİ .....	VII
TABLOLAR DİZİNİ.....	XII
SEMBOLLER ve KISALTMALAR .....	XIII
1. GENEL BİLGİLER .....	1
1.1. Giriş.....	1
1.2. Modifiye Elektrotlar.....	2
1.3. Elektrokimyasal Aktif Polimerlerin Sınıflandırılması .....	3
1.3.1. İletken Polimerler.....	4
1.3.1.1. İletken Polimerlerin Yapısı .....	8
1.3.1.2. İletken Polimer Hazırlanmasında Katkılama İşlemi .....	9
1.3.1.3. İletken Polimerlerde İletkenlik Teorisi .....	10
1.3.1.4. İletken Polimerlerin Sentez Yöntemleri.....	13
1.3.1.5. İletken Polimerlerin Kullanım Alanları ve Önemi.....	18
1.3.1.6. Polianilin İletken Polimerleri .....	19
1.4. Fenantrolinler .....	27
1.5. Literatür Özeti .....	30
2. YAPILAN ÇALIŞMALAR .....	38
2.1. Kullanılan Deneysel Yöntemler.....	38
2.1.1. Dönüşümlü Voltametri.....	38
2.1.2. Kronoamperometri .....	40
2.1.3. Gerilim Kontrollü Kulometri .....	41

2.2.	Kullanılan Deneysel Gereçler .....	44
2.2.1.	Pt disk, Pt levha, Pt karşıt ve Referens Elektrot Hazırlanması .....	44
2.2.2.	Kullanılan Elektroliz Hücresi .....	45
2.2.3.	Kullanılan Cihazlar .....	46
2.2.4.	Kullanılan Kimyasallar .....	46
2.2.5.	Kullanılan Çözeltiler ve Hazırlanışı.....	47
2.2.6.	UV-vis ve FT-IR Spektrumları, SEM ve EDS Ölçümleri için Polimer Örneklerinin Hazırlanması.....	47
3.	TARTIŞMA ve SONUÇLAR.....	49
3.1.	Susuz Ortamda 1.10 Fenantrolinin Elektrokimyasal Davranışı.....	49
3.1.1.	1,10 Fenantrolin Varlığında Polianilin'in Elektrokimyasal Sentezi .....	51
3.1.2.	Tabakalar Halinde PANI-Fnt Filminin Sentezi .....	54
3.2.	PANI – Fnt Filminin Karakterizasyonu .....	55
3.2.1.	PANI – Fnt Filmi Kullanılarak Uv – vis Yönetimi İle Demir Tayini.....	55
3.2.2.	SEM görüntüleri ve EDS Spektrumları .....	57
3.2.3.	FT-IR Spektrumları.....	62
3.3.	PANI – Fnt Filminin Sulu Ortam Çalışmaları .....	68
3.3.1.	Optimum pH Aralığının Belirlenmesi .....	68
3.3.2.	PANI ve PANI – Fnt Filmlerinin pH 4 Ortamındaki Davranışları .....	69
3.3.3.	Fe <sup>2+</sup> 'nin Pt Disk Elektrot Yüzeyindeki Voltametrik Davranışları.....	71
3.4.	Fe <sup>2+</sup> İyonunun Amperometrik Tayini.....	78
3.4.1.	PANI – Fnt Modifiye Elektrot Üzerinden Fe <sup>2+</sup> Tayini .....	78
3.5.	PANI - FNT Filminin Tekrarlanabilirliğinin Test Edilmesi .....	83
4.	ÖNERİLER.....	86
	KAYNAKLAR .....	87
	ÖZGEÇMİŞ .....	93



## ŞEKİLLER DİZİNİ

<b>Şekil 1.</b>	Film kaplı elektrotlarda olası tepkime mekanizmaları. A: elektroaktif maddeler, M <sup>+</sup> :Karşıt iyon, e <sup>-</sup> :Elektron, P: Polimer (Çiftçi, 2009). ....	3
<b>Şekil 2.</b>	Bazı iletken polimerlerin yapısı. ....	6
<b>Şekil 3.</b>	İletken polimerlerin iletkenliklerinin metal, yarı iletken ve yalıtkanlarla karşılaştırılması. (PE: Polietilen, PS: Polistiren, PA: Poliasetilen, PPP: Poliparafenilen, PT: Politiyofen, PPy: Polipirol, PANI: Polianilin.) ....	11
<b>Şekil 4.</b>	Yalıtkan, yarı-iletken ve iletken maddelerde band aralığı. ....	12
<b>Şekil 5.</b>	Poliasetilende katkılama ile oluşan hata merkezleri. ....	13
<b>Şekil 6.</b>	Polipirolün kimyasal polimerleşme mekanizması. ....	14
<b>Şekil 7.</b>	Pirolün elektrokimyasal polimerleşme adımı (Özcan, 2008). ....	16
<b>Şekil 8.</b>	İletken polimerlerin kullanım alanları. ....	18
<b>Şekil 9.</b>	İndamin yapısı. ....	20
<b>Şekil 10.</b>	Polianilinin yapısında bulunan türlerin kimyasal formülleri. ....	21
<b>Şekil 11.</b>	Ortamın pH'sına göre oluşan farklı yükseltgenme ürünleri. ....	26
<b>Şekil 12.</b>	Anilinin elektropolimerizasyonu için reaksiyon şeması. ....	27
<b>Şekil 13.</b>	1,10- Fenantrolinin yapısı. ....	28
<b>Şekil 14.</b>	GCE- MWCNT, GCE – MWCNT-Pt, GCE – MWCNT –PANI ve GCE – MWCNT – PANI – Pt modifiye yüzeylerin şematik gösterimi. ....	30
<b>Şekil 15.</b>	İndirgenmiş grafen oksit, metilen mavisi ve altın nanopartüküller içeren kompozit ile modifiye edilmiş elektrot kullanılarak su örneklerinde diferansiyel puls voltametri ile Fe <sup>3+</sup> tayinin şematik gösterimi. ....	31
<b>Şekil 16.</b>	IL-rGO/AuNDs/Nafion modifiye yüzey üzerinden demir iyonlarının tayininin şematik gösterimi. ....	31
<b>Şekil 17.</b>	Camsı karbon elektrot yüzeyine modifiye edilmiş NanoBiE ile Cd <sup>2+</sup> ve Pb <sup>2+</sup> eşzamanlı tayininin şematik gösterimi. ....	34
<b>Şekil 18.</b>	Anodik sıyırma yöntemi kullanılarak Pb <sup>2+</sup> tayininin şematik gösterimi. ....	34
<b>Şekil 19.</b>	Amino - indirgenmiş grafen oksit ve β-siklodekstrin ile modifiye edilmiş camsı karbon elektrodu ile Cu <sup>2+</sup> tayininin şematik gösterimi. ....	35
<b>Şekil 20.</b>	GR–AuNPs–CS modifiye elektrot ile Pb <sup>2+</sup> tayininin şematik gösterimi. ....	36

- Şekil 21.** İki farklı modifiye yüzey kullanılarak anodik sıyırma voltametri ile  $Pb^{2+}$  tayini ve elde edilen sonuçların karşılaştırılması. .... 36
- Şekil 22.** Cu ve Hg iyonlarının anodik sıyırma voltametri kullanılarak eş zamanlı tayini. .... 37
- Şekil 23.** Modifiye yüzeyin elde edilmesi ve anodik sıyırma voltametri kullanılarak  $Cu^{2+}$  tayininin şematik gösterimi..... 37
- Şekil 24.** a) Dönüşümlü voltametri uygulanan gerilim programı b) Tersinir bir elektro yükselgenme tepkimesi için elde edilen dönüşümlü voltamogram . 38
- Şekil 25.** a) Kronoamperometrik uyarı b) Kronoamperometrik cevap ..... 41
- Şekil 26.** Gerilim kontrollü kulometri yönteminde akım-zaman eğrisi. .... 44
- Şekil 27.** Elektrokimyasal Hücre (a) yandan görünüşü (b) üstten görünüşü..... 45
- Şekil 28.** 5,0 - 35 mM Fnt / 100 mM TBAP içeren metilen klorür ortamında Pt disk elektrot yüzeyindeki Fnt'nin elektrokimyasal davranışları a) 5,0 mM b) 10 mM c) 15 mM d) 20 mM e) 25 mM f) 30 mM g) 35 mM h) Pt disk elektrot yüzeyine adsoplanmış Fnt'in boş çözelti voltamogramlarının karşılaştırılması (100 mV / s, Ag /AgCl karşı)..... 50
- Şekil 29.** 5,0- 35,0 mM Fnt / 33,0 mM HClO<sub>4</sub> / 100 mM TBAP içeren metilen klorür ortamında Fnt'nin Pt disk elektrot yüzeyindeki elektrokimyasal davranışları a) 5,0 mM b) 10,0 mM c) 15 mM d) 20 mM e) 25 mM f) 30 mM g) 35 mM h) Pt disk elektrot yüzeyine adsoplanmış Fnt'in boş çözelti voltamogramlarının karşılaştırılması (100 mV / s, Ag /AgCl karşı)..... 51
- Şekil 30.** A: PANI (50-150 mM), PANI (50,0 – 150 mM) – Fnt ( 5.00) B: PANI (50-150 mM), PANI (50,0 – 150 mM) – Fnt (35.00) filmlerinin büyüme voltamogramları ve boş çözelti voltamogramlarının karşılaştırılması (100 mV / s, Ag /AgCl karşı). .... 53
- Şekil 31.** a) 100 mM anilin / 5,0 mM Fnt / 33,0 mM HClO<sub>4</sub> / 100 mM TBAP içeren CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> çözeltisinde -0,40 V ile 1,8 V gerilim aralığında Pt disk elektrot yüzeyine biriktirilen PANI - Fnt filminin; tabaka halinde PANI filmi üzerine Fnt'in b) potansiyostatik (0,0 V) c) potansiyodinamik ((-1,20 V ile -0,10 V) olarak biriktirilmesi ile elde edilen PANI – Fnt filmlerinin boş çözelti voltamogramların karşılaştırılması (100 mV / s, Ag /AgCl karşı). .... 54
- Şekil 32.** a)  $Fe^{2+}$  tutuklanmış filmlerin parçalanarak  $Fe^{2+}$  içeren çözeltilerin hazırlanmasının şematik gösterimi b)  $Fe^{2+}$ - 1.10 fenantrolin kompleksinin oluşturulması. .... 56
- Şekil 33.** a) Standart ve PANI ve PANI - Fnt filmlerini nitrik asitte parçalanması ile elde edilen  $Fe^{2+}$  çözeltilerinin 1.10 fenantrolin komplekslerine ait UV-vis spektrumları b) 510 nm'deki standart  $Fe^{2+}$  çözeltilerinin kalibrasyon grafiği c) % Fe geri kazanım ..... 56

- Şekil 34.** 100 mM Anilin / 5.0 mM Fnt /33 mM HClO<sub>4</sub> / 100 mM TBAP içeren CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> çözeltilisinde -0,40 V ile 1,80 V arasında Pt levha elektrot yüzeyine kaplanan PANI - Fnt filminin a) 1000 b) 2000 c) 5000 d) 10000 e) 20000 kat büyütülerek alınan SEM görüntüleri f) Filmin kalınlığı. .... 58
- Şekil 35.** Biriktirilmiş PANI filmi üzerine, potansiyodinamik (-0,10 V ile -1,20 V) olarak Fnt'in Pt levha elektrot yüzeyinde tabakalar halinde biriktirilmesi ile elde edilen PANI - Fnt filminin a) 1000 b) 2000 c) 5000 d) 10000 e) 20000 kat büyütülerek alınan SEM görüntüleri f) filmin kalınlığı. .... 58
- Şekil 36.** 100 mM Anilin / 33 mM HClO<sub>4</sub> / 100 mM TBAP içeren CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> çözeltilisinde -0,40 V ile 1,80 V arasında Pt levha elektrot yüzeyine kaplanan PANI filminin Fe<sup>2+</sup> çözeltilisinde bekletildikten sonra a) 1000 b) 2000 c) 5000 d) 10000 e) 20000 kat büyütülerek alınan SEM görüntüleri f) Filmin kalınlığı. .... 59
- Şekil 37.** 100 mM Anilin / 5,00 mM Fnt /33 mM HClO<sub>4</sub> / 100 mM TBAP içeren CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> çözeltilisinde -0,40 V ile 1,80 V arasında Pt levha elektrot yüzeyine kaplanan PANI filminin Fe<sup>2+</sup> çözeltilisinde bekletildikten sonra a) 1000 b) 2000 c) 5000 d) 10000 e) 20000 kat büyütülerek alınan SEM görüntüleri f) Filmin kalınlığı..... 59
- Şekil 38.** Biriktirilmiş PANI filmi üzerine, potansiyodinamik (-0,10 V ile -1,20 V) olarak Fnt'in Pt levha elektrot yüzeyinde tabakalar halinde biriktirilmesi ile elde edilen PANI - Fnt filminin Fe<sup>2+</sup> çözeltilisinde bekletildikten sonra a) 1000 b) 2000 c) 5000 d) 10000 e) 20000 kat büyütülerek alınan SEM görüntüleri f) Filmin kalınlığı. .... 60
- Şekil 39.** a) PANI b) Fe<sup>2+</sup> çözeltilisinde bekletilmiş PANI filmlerinin haritalama metodu ile alınan EDS spektrumlarının karşılaştırılması. .... 61
- Şekil 40.** Anilin ve Fnt içeren çözeltide biriktirilen a) PANI - Fnt b) Fe<sup>2+</sup> çözeltilisinde bekletilmiş PANI - Fnt filmlerinin haritalama metodu ile alınan EDS spektrumlarının karşılaştırılması..... 61
- Şekil 41.** Biriktirilmiş PANI filmi üzerine tabaka olarak biriktirilen a) PANI - Fnt b) Fe<sup>2+</sup> çözeltilisinde bekletilmiş PANI - Fnt filmlerinin haritalama metodu ile alınan EDS spektrumlarının karşılaştırılması. .... 62
- Şekil 42.** PANI, PANI – Fnt (birlikte biriktirilen) ve PANI - Fnt (tabakalar halinde biriktirilen) filmlerin FT- IR spetrumları. .... 63
- Şekil 43.** PANI filminin ve PANI filminin Fe<sup>2+</sup> çözeltilisinde bekletilip alınan FT- IR spektrumlarının karşılaştırılması..... 64
- Şekil 44.** PANI- Fnt (birlikte biriktirilen) filminin ve PANI- Fnt (birlikte biriktirilen) filminin Fe<sup>2+</sup> çözeltilisinde bekletilip alınan FT- IR spektrumlarının karşılaştırılması. .... 65

- Şekil 45.** PANI- Fnt (tabakalı olarak biriktirilen) filminin ve PANI- Fnt (tabakalı olarak biriktirilen) filminin  $Fe^{2+}$  çözeltisinde bekletilip alınan FT- IR spektrumlarının karşılaştırılması..... 66
- Şekil 46.** PANI, PANI – Fnt (birlikte biriktirilen), PANI - Fnt (tabakalar halinde biriktirilen) filmlerin FT- IR spektrumları ve bu filmlerin  $Fe^{2+}$  çözeltisinde bekletilerek alınan FT- IR spektrumlarının karşılaştırılması ..... 67
- Şekil 47.** 100 mM Anilin/ 5,00 mM FNT / 100 mM TBAP içeren  $CH_2Cl_2$  çözeltisinde potansiyodinamik olarak -0,40 V ile 1,80 V arasında biriktirilen PANI - FNT filminin a) pH 2,0 b) pH 3,0 c) pH 4,0 d) pH 5,0 ve e) pH 6,5 çözeltilerdeki voltamogramları (DKE,  $v=100\text{ mVs}^{-1}$ )..... 68
- Şekil 48.** a) 50 mM b) 100 mM c) 150 mM anilin ve 5,0 mM Fnt / 100 mM TBAP içeren çözelti ortamında sentezlenmiş PANI ve PANI – Fnt filmlerinin d) sadece PANI – Fnt filmlerinin pH 4,0 ortamında voltamogramların karşılaştırılması (DKE,  $v=100\text{ mVs}^{-1}$ )..... 69
- Şekil 49.** a) 50 b) 100 mM c) 150 mM anilin ve 35,0 mM Fnt / 100 mM TBAP içeren çözelti ortamında sentezlenmiş PANI ve PANI – Fnt filmlerinin d) sadece PANI - Fnt filmlerinin pH 4,0 ortamında voltamogramların karşılaştırılması (DKE,  $v=100\text{ mVs}^{-1}$ )..... 70
- Şekil 50.** 100 mM anilin / 33 mM  $HClO_4$  ve 100 mM TBAP içeren çözelti ortamında sentezlenen PANI filmi üzerine, a) 5,0 mM b) 35 mM Fnt içeren çözelti kullanılarak potansiyodinamik (-0,10 V ile -1,20 V) yöntemle PANI filmi üzerinde tabaka olarak biriktirilerek elde edilen PANI - Fnt filmlerinin PANI filmleri ile karşılaştırılması c) tabakalı olarak biriktirilmiş filmlerin karşılaştırılması (DKE,  $v=100\text{ mVs}^{-1}$ )..... 71
- Şekil 51.** pH 4,0 ortamında a) 5,0 – 50 mM b) 55 – 90 mM  $Fe^{2+}$  içeren çözeltilerin kaplanmamış Pt elektrot yüzeyindeki voltametrik davranışları (DKE,  $v=100\text{ mVs}^{-1}$ ). ..... 72
- Şekil 52.** pH 4,0 ortamında A) PANI B) PANI – Fnt (5,0 mM) C) PANI– Fnt (35 mM) a) PANI ve PANI – Fnt filmlerinin ve b) 5,0 mM  $Fe^{2+}$  içeren çözeltiden direkt alınan voltamogramların karşılaştırılması D) PANI, PANI – Fnt filmlerinin 5,0 mM  $Fe^{2+}$  içeren çözeltiden direkt alınan voltamogramların karşılaştırılması (DKE,  $v=100\text{ mVs}^{-1}$ ). ..... 73
- Şekil 53.** pH 4,0 ortamında A) PANI B) PANI – Fnt (5,0 mM) C) PANI – Fnt (35 mM) a) PANI ve PANI – Fnt filmlerinin ve b) 10,0 mM  $Fe^{2+}$  içeren çözeltide önderiştirme aşamasından sonra alınan voltamogramların karşılaştırılması D) PANI, PANI – Fnt filmlerinin 10,0 mM  $Fe^{2+}$  içeren çözeltide önderiştirme aşamasından sonra alınan voltamogramların karşılaştırılması (DKE,  $v=100\text{ mVs}^{-1}$ )..... 74
- Şekil 54.** pH 4,0 ortamında A) PANI B) PANI – Fnt (5,0 mM) C) PANI – Fnt (35 mM) a) PANI ve PANI – Fnt filmlerinin ve b) 100 mM  $Fe^{2+}$  içeren çözeltide önderiştirme aşamasından sonra alınan voltamogramların karşılaştırılması

- D) PANI, PANI – Fnt filmlerinin 100 mM Fe<sup>2+</sup> içeren çözeltide önderiştirme aşamasından sonra alınan voltamogramların karşılaştırılması (DKE, v=100 mVs<sup>-1</sup>) ..... 75
- Şekil 55.** pH 4.0 ortamında A) PANI ve tabakalar halinde B) PANI – Fnt (5,0 mM) C) PANI – Fnt (35 mM) a) PANI ve PANI – Fnt filmlerinin ve b) 5,0 mM Fe<sup>2+</sup> içeren çözeltide direkt alınan voltamogramların karşılaştırılması D) PANI, PANI – Fnt filmlerinin 5,0 mM Fe<sup>2+</sup> içeren çözeltide direkt alınan voltamogramların karşılaştırılması (DKE, v=100 mVs<sup>-1</sup>) ..... 76
- Şekil 56.** pH 4,0 ortamında A) PANI ve tabakalar halinde B) PANI – Fnt (5,0 mM) C) PANI – Fnt (35 mM) a) PANI ve PANI – Fnt filmlerinin ve b) 10,0 mM Fe<sup>2+</sup> içeren çözeltide önderiştirme aşamasından sonra alınan voltamogramların karşılaştırılması D) PANI, PANI – Fnt filmlerinin 10,0 mM Fe<sup>2+</sup> içeren çözeltide önderiştirme aşamasından sonra alınan voltamogramların karşılaştırılması (DKE, v=100 mVs<sup>-1</sup>). ..... 76
- Şekil 57.** pH 4,0 ortamında A) PANI ve tabakalar halinde B) PANI – Fnt (5,0 mM) C) PANI – Fnt (35 mM) a) PANI ve PANI – Fnt filmlerinin ve b) 100 mM Fe<sup>2+</sup> içeren çözeltide önderiştirme aşamasından sonra alınan voltamogramların karşılaştırılması D) PANI, PANI – Fnt filmlerinin 100 mM Fe<sup>2+</sup> içeren çözeltide önderiştirme aşamasından sonra alınan voltamogramların karşılaştırılması (DKE, v=100 mVs<sup>-1</sup>) ..... 77
- Şekil 58.** A) 5 mM B) 35 mM Fnt içeren PANI - Fnt filmleri üzerinden Fe<sup>2+</sup>'nin tayini için DKE' a karşı elde edilen amperometrik I-t eğrileri a) 0,40 V b) 0,45 V c) 0,50 V. .... 79
- Şekil 59.** A) 5 mM B) 35 mM Fnt içeren tabakalı PANI - Fnt filmleri üzerinden Fe<sup>2+</sup>'nin tayini için DKE' ye karşı elde edilen amperometrik I-t eğrileri a) 0.45 V b) 0.50 V. .... 80
- Şekil 60.** Tabakalar halinde; PANI- Fnt filminin kullanılarak Amperometrik I-t metodu ile Fe<sup>2+</sup> tayini için a) 0,40 V b) 0,45 V c) 0,50 V da elde edilen amperometrik I-t eğrileri d) bu eğrilerin karşılaştırılması (vs DKE). ..... 81
- Şekil 61.** PANI – Fnt filmi üzerinden 9,77×10<sup>-4</sup> mM – 90 mM aralığında Fe<sup>2+</sup> içeren çözeltiden 0.50 V'da a) elde edilen amperometrik I-t eğrisi b) 0.40 V ile 0.50 V aralığında amperometrik I-t eğrilerinden elde edilen akım değerlerinin Fe<sup>2+</sup> konsantrasyonuna göre değişimi c) doğrusal çalışma aralıklarında oluşturulan kalibrasyon grafikleri (DKE karşı). ..... 82

## TABLÖLAR DİZİNİ

<b>Tablo 1.</b>	Polimerler ve keşfedildiği yıllar.....	1
<b>Tablo 2.</b>	Katkılanmış bazı konjuge polimerlerin yapıları ve iletkenlikleri.....	9
<b>Tablo 3.</b>	1, 10–Fenantrolin ve türevlerine ait bilgiler.....	29
<b>Tablo 4.</b>	Kullanılan maddeler, temin edildikleri firma, saflık dereceleri.....	46
<b>Tablo 5.</b>	Diklorometan ortamında hazırlanan PANI - FNT filmi üzerinden $Fe^{2+}$ tayini için analitik veriler.....	83
<b>Tablo 6.</b>	PANI – Fnt modifiye elektrot üzerinden $Fe^{2+}$ için tekrarlanabilirlik deneylerinde elde edilen sonuçların güvenilirliği açısından değerlendirilmesi.....	84
<b>Tablo 7.</b>	Litratürde Fe iyonları tayini için yöntem, kullanılan modifiye elektrot ve analitik veriler.....	85

## SEMBOLLER ve KISALTMALAR

A	Elektrot alanı (cm <sup>2</sup> )
BSS	Bağıl Standart Sapma
C	Çözeltinin Analitik Derişimi (mol/L)
C <sub>ind</sub>	İndirgenmiş Türün Derişimi
CNT	Karbon Nanotüp
CPE	Karbon Pasta Elektrot
CV	Dönüşümlü Voltametri
C <sub>yük</sub>	Yükseltgenmiş Türün Derişimi
D	Difüzyon Katsayısı (cm <sup>2</sup> /s)
DC	Doğru Akım
DCT	Difüzyonla Yük Transferi
De	Elektron Difüzyonu
DKE	Doygun Kalomel Elektrot
E <sub>pa</sub>	Anodik Pik Potansiyeli
E <sub>pk</sub>	Katodik Pik Potansiyeli
EDS	Enerji Dağılımlı X-Ray spektroskopisi
EPA	Çevre Koruma Ajansı
ET	Elektron Transferi
F	Faraday Sabiti
FNT	1,10-fenantrolin
FT-IR	Fourier Dönüşümlü İnfrared Spektroskopisi
GCE	Camsı Karbon Elektrot
I <sub>a</sub>	Anodik Pik Akımı
I <sub>k</sub>	Katodik Pik Akımı
ITO	İndiyum Kalay Oksit
k	Randles-Sevcik Sabiti
LED	Işık Yayan Diyot
LOD	Gözlenebilme Sınırı
LOQ	Alt tayin sınırı
n	Elektrot tepkimesinde aktarılan elektron sayısı
PA	Poliasaetilen

PANI	Polianilin
PANI - Fnt	Polianilin – Fenantrolin
Ppy	Polipirol
PVF	Poli (Vinilferrosen)
PVF <sup>+</sup> ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	Poli (Vinilferrosenyum) Perklorat
R <sup>2</sup>	Regresyon Katsayısı
R <sub>SE</sub>	Kendiliğinden Değişme Hızı
s	Standart Sapma
SEM	Taramalı Elektron Mikroskobu
TBAP	Tetrabutylamonyumperklorat
Q	Aktarılan Elektrik Yüğü
UV-Vis	Ultraviyole ve Görünür Bölge Absorpsiyon Spektroskopi
v	Potansiyel Tarama Hızı (Volt/s)
W	Yükseltgenen veya İndirgenen Madde Ağırlığı
δ	Difüzyon Tabakasının Kalınlığı



# 1. GENEL BİLGİLER

## 1.1. Giriş

Polimerlerin keşfi 19 yy' ın ortalarında başlamıştır. Goodyear, Mc Intosh ve Hancock doğal kauçuğun kükürtle vulkanizasyonu sonucunda 1839 yılında ebonit elde etmişlerdir. Schönbein 1846 yılında nitroselülozu, Cross 1862 yılında rayonu keşfetmişlerdir. Schutzenberger 1865 yılında selüloz asetatı elde etmiş ve 1910 yılında endüstriyel üretimi başlamıştır. Selüloz asetat 1920'li yıllarda uçaklarda kaplama olarak kullanılmıştır. Selüloz asetat elyaf (suni ipek) 1924'de üretilmiştir. Bu tip maddeler yarı sentetik maddeler olarak adlandırılmıştır.

Fenol formaldehit kullanılarak % 100 sentetik olan Bakalit 1907 yılında Bakeland tarafından elde edilmiştir. 1926 yılında selüloz ve proteinlerin birer makromolekül olduğunu Alman kimyacı Staudinger öne sürmüştü ve bugünkü polimer kimyasının temeli atılmıştır. 1931'de polimetilmetakrilat, polistiren 1930 yılında Almanya'da, 1937 de Amerika'da sentezlenmiştir. Polivinil asetat üretimi 1936'da yapılmıştır. 1950'li yıllardan sonra plastik maddelerin günlük hayatımıza girmiştir. Polimerlerin tarihsel gelişimi Tablo 1.1' de verilmiştir.

**Tablo 1.** Polimerler ve keşfedildiği yıllar.

<b>Polimer</b>	<b>Keşfedildiği Yıl</b>
Selüloz Nitrat	1870
Fenol-formaldehit	1907
Selüloz asetat	1910
Polimetilmetakrilat	1931
Polistiren	1937
Poliamidler	1938
Melamin-formaldehit	1939
Poliesterler, doymamış esterler ve Silikonlar	1942
Poliyeten	1943
Epoksiler	1947
Poliüretan köpük	1954
Akrilik elyaf	1948
Polipropilen ve polikarbonat	1957
Stiren-butadien blok kopolimerler	1965
Siyanoakrilat yapıştırıcılar	1965
Polinorbornen	1977
Sıvı kristal polimerler ve iletken polimerler	1980'ler

## 1.2. Modifiye Elektrotlar

Bakır, çinko, altın, platin, camısı karbon elektrot gibi iletken maddelerin bir elektrolit içine daldırılarak elektrik akımı iletiminde kullanılan bu tür maddelere elektrot denir. Bu tür elektrot yüzeylerine, kimyasal maddelerin dışarıdan bir etkiyle ya da kendiliğinden tutturulmasıyla elektrot yüzeyleri modifiye edilebilir.

Elektrot yüzeylerinin modifiye edilerek çeşitli kimyasal çalışmalarda kullanımı iletken polimerden daha eskidir. Elektrot yüzeylerine, kimyasal maddelerin kendiliğinden ya da dışarıdan bir etkiyle tutunması sonucunda, bir tabaka meydana getirebildikleri gibi, var olan başka bir tabaka üzerine de biriktirilebilirler. Bu sayede modifiye edilmiş elektrot yüzeyine farklı çalışma aralığı sağladığı gibi katalitik/seçicilik gibi özellikler de kazandırılabilir. Modifikasyon için kullanılan maddeler, elektrodun iletkenliği üzerinde negatif etki yapmaması istenilen bir özelliktir. Bunun için, elektrot yüzeyinin modifikasyonunda kullanılan madde ya iletken olmalıdır ya da elektrodun iletkenliği üzerine olumsuz etki oluşturmayacak biçimde kaplanmalıdır. Elektrokimyasal yöntemlerle elektrot yüzeyinde iletken polimer film oluşturabilen anilin, tiyofen ve pirol vb. monomerler kullanılarak modifiye elektrotlar hazırlanabilmektedir (Pickup, 1998; Bereket, 2005; Ahuja, 2008).

Modifikasyon için kullanılan maddeler organik / inorganik olabilir. İnorganik madde olarak da ligandlar, kompleksler ya da metal oksitleri, organik madde olarak ise genellikle monomerler kullanılır. Modifiye edilmiş yüzeyler kullanılarak korozyondan korunma ve elektroanalitik uygulamaları oldukça yaygındır. Polimer filmi ile modifiye film elektrotların ayırt edici özelliği elektrokimyasal olarak reaktif merkezlere sahip olması avantaj olarak değerlendirilmektedir (Çelikkan, 2001).

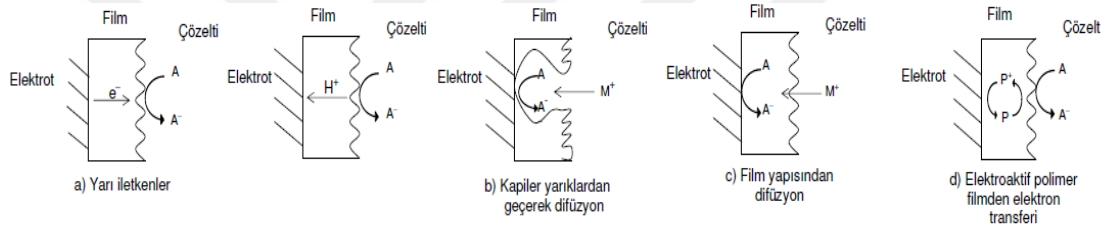
Elektroaktif maddelerin modifiye edilmiş elektrotların elektrokimyasal tepkimeleri için dört farklı mekanizma ileri sürülmüştür (Şekil 1.1) (Peerce, 1980 ). Bunlar,

- a) film -çözelti ara yüzeyindeki elektroaktif maddenin tepkimesi,
- b) elektroaktif maddenin filmdeki ince kanallardan difüzlenererek elektrot yüzeyindeki tepkimesi,

- c) elektroaktif maddenin çözeltidekinden farklı bir difüzyon hızıyla polimer filmde elektrot-film ara yüzeyine difüzyonu sonucu oluşan elektrokimyasal tepkime ve
- d) filmdeki elektroaktif grupların indirgenip ya da yükseltgenerek elektrokimyasal tepkimeye eşlik etmesidir.

Polimer elektroaktif olduğu zaman bu tür elektron transferleri daha kolay gerçekleşebilmektedir.

Polimerle modifiye edilmiş elektrotlar elektrokimyasal tepkime hızının denetlenebilmesinde, elektron transfer tepkimelerinin hızlandırılmasında, seçici biriktirmede, modifiye yüzeye biyolojik aktif türlerin tutturulması ile elde edilen biyosensörlerle yapılan çalışmalarda eser iyonların seçimli ve duyarlı tayininde kullanılabilirler (Xu, 2000; Zanganeh, 2007; Çiftçi, 2009).



**Şekil 1.** Film kaplı elektrotlarda olası tepkime mekanizmaları. A: elektroaktif maddeler,  $M^+$ : Karşıt iyon,  $e^-$ : Elektron, P: Polimer (Çiftçi, 2009).

### 1.3. Elektrokimyasal Aktif Polimerlerin Sınıflandırılması

Elektrokimyasal aktif polimerler dört farklı ana gruba ayrılabilir. Ticari olarak kullanılan en önemlileri iletken polimer kompozitlerdir. Bu tür malzemelerde iletkenlik yalıtkan polimerin metal veya karbon tozu gibi bir iletken malzeme ile katkılanması ile elde edilir ve antistatik kaplamalar ve metallerin lehimlenmesi gibi çok değişik amaçlarla kullanılabilirler. İkinci grup iletkenler elektriksel yükün iyonlar tarafından taşındığı organik polimerlerdir. Bu polimerlere iyonik iletken polimerler denir. Örnek olarak jel oluşturan bileşiklere uygun bir elektrolit eklenerek kısmen katılmış elektrolit çözeltiler verilebilir. Çözücü içermeyen polimerler, lityum iyonunun hareketli olduğu polietilen oksitler olup pil endüstrisinde giderek önem kazanmaktadır. Üçüncü grup ise redox polimerleridir. Polivinilferrosen bu tip polimerlere örnektir. Bu türler elektron aktarımı için immobilize elektroaktif merkezler içerirler.

Dördüncü grup ise konjuge polimerler veya elektriksel iletken polimerler olarak isimlendirilebilirler. Bu türlerde elektronlar redoks polimerlerinde olduğu gibi yük taşıyıcı görevi üstlenirler. İletkenlik konjuge  $\pi$  sistemindeki hatalardan kaynaklanır. Polianilin (PANI), politiyofen (PTh) ve polipirol (PPy) gibi polimerler örnek olarak verilebilir. Temel özellikleri polimerin ana zinciri boyunca konjuge çift bağların varlığıdır. Konjugasyonda, karbon atomları arasındaki bağlar ardışık olarak değişen tek ve çift bağlar şeklinde sıralanmıştır. Her bir bağ kuvvetli bir kimyasal bağ olan “sigma” ( $\sigma$ ) ve her çift bağda daha zayıf ve daha az lokalize olmuş bir “pi”  $\pi$  bağı vardır. Polimer maddeyi iletken yapmak için konjugasyon yeterli değildir. Eğer bu türlere dopant olarak adlandırılan maddelerle katkıldığında, elektron fazlalığı veya “hole” ler oluşturulabilir ve sonuç olarak polimere iletken özellik kazandırılır. Elektron eksikliğini temsil eden hol, komşu bir zincirden atlayan elektronla doldurulduğunda diğer zincirde yeni bir hol oluşturulur ve bunun tekrarı ile yükün göçü sağlanır (Kavanoz, 2009).

### 1.3.1. İletken Polimerler

1800’lü yıllarda, iyi bir yalıtkan olan doğal kauçuğa iletken özellik gösteren karbon siyahı eklenmesiyle iletkenliğinin önemli ölçüde arttığı belirlenmiştir. İletken polimerin iletkenlikleri ve diğer bazı ilginç özellikleri keşfedilmeden önce yalıtkan olarak değerlendiriliyordu. Bazılarının iletken özelliklerinin olduğu bilinmesine rağmen, iletkenlikler ilgi görmediği için karakterizasyonları ile ilgili çalışmalar tam olarak gerçekleştirilmemiştir.

Letheby tarafından 1862’de anilin kimyasal yükseltgenme polimerizasyonu gerçekleştirildi ve Mohilner ve arkadaşları tarafından da 1962 yılında ayrıntılı olarak çalışıldı. Polipirol 1916’nın başlarında kimyasal olarak polimerize edildi. 1957 yılından sonra, aromatik yapı monomerlerin elektrokimyasal olarak yükseltgenmeleri ile ilgili çalışmalar, “elektro-organik preparat” ve “elektro-yükseltgeme” gibi tanımlar literatüre girdi. Furan, tiyofen, pirol, ve anilin gibi elektriksel iletken polimerler 1967’de karakterize edildi ve 1968’de dall’Ollio polipirolün elektropolimerizasyonunu gerçekleştirdi (Chandrasekhar 1999).

1973 yılında, Shirakawa ve Heeger/MacDiarmid gruplarının yaptıkları çalışmada poliasetilen filmini klor, brom ve iyot buharlarıyla katkılanması (doping) ile ilk halinden  $10^9$  kat daha fazla iletken olduğunu ve metalik özellik kazandığı belirlemesi, iletken polimerlerle ilgili ilk önemli çalışmayı oluşturmuştur (Shirakawa vd.,1977). Bu çalışmalardan sonra iletken polimerlerle ilgili yoğun bir şekilde çalışmalar devam etmiştir. İletken polimerlerin, inorganik yarı iletken maddelere göre hafif, elektrokimyasal davranışlarının tersinir, bilim ve teknoloji alanındaki gelişmelere paralel olarak yeni malzemelere ihtiyaç duyulması gibi özellikler bu polimerlere duyulan ilgiyi gittikçe artırmıştır. Shirakawa, Heeger ve MacDiarmid iletken polimerlerin keşfi ve gelişimi için yaptıkları çalışmalarla 2000 yılında kimya alanında Nobel ödülü aldılar (Wallace vd. 2009). Polianilin, polipirol ve politiyofen iletken polimerleri literatürde en çok karşılaşılan iletken polimerlerdir (Chandrasekhar 1999).

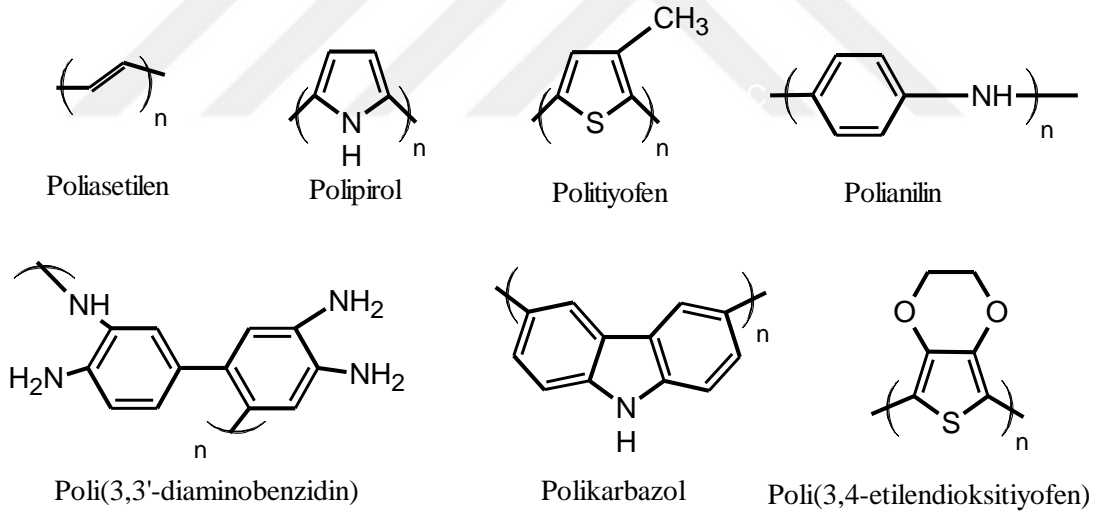
Son kırk yılda iletken polimerler en önemli araştırma alanlarından birisi olmuştur. İletken polimerler, çevreye karşı dayanıklı olmaları, elektroaktif özelliğe sahip olmaları, kolayca hazırlanabilmeleri ve geniş uygulama alanları bulabilmelerinden dolayı oldukça ilgi çeken malzemelerdir. İletken polimerler konjuge  $\pi$  bağı içerirler ve katkılama (doping) işlemi ile yüksek iletkenlik değerlerine ulaşabilirler ve böylece kimyasal veya elektrokimyasal yükseltgenme ve indirgenmeye karşı oldukça duyarlıdırlar. İletken polimerler iki temel uygulamaya sahiptir. İlk olarak bu polimerlerin iletkenliğinden; ikinci olarak ise, elektroaktivitesinden yararlanılır. İletken polimerlerin, foto-elektrokimyasal hücreler, doldurulabilen piller, güneş pilleri, elektro - optik devreler, katı hal devreleri, sensörler, kaplama malzemeleri ve elektrokataliz gibi çok fazla uygulama alanı vardır. Birçok uygulama alanına sahip olması iletken polimerlerle ilgili araştırmalar giderek artmaktadır.

Korozyon önleyici madde olarak elektroaktif polimer kaplamaların kullanılması, elektrokimya alanında diğer ilgi çekici bir uygulamadır. Metallerin korozyonuna karşı uygulanan geleneksel yöntemler çevresel problemleri barındırdığından, yeni, ucuz, uzun süre dayanan ve çevreye dost alternatif koruma sistemlerinin geliştirilmesi gerekmektedir. İletken polimerlerin sulu çözeltilerden sentezlenebilmeleri ve ucuz olmaları gibi sebeplerle bu alanda çok önemli bir alternatif oluşturmaktadır. İletken polimerler kaplı metal yüzey, uzun süre korozif ortamda kaldığında, iletken polimerler

kendi redoks elektroaktiviteleri sayesinde korozif iyonun metal yüzeyine ulaşmasını engellemektedir. Bu yüzden 25 yıldan beri iletken polimerlerin teknik metaller üzerine koruyucu kaplamalar olarak kullanılması amacıyla çalışmalar yapılmaktadır.

Pirol, tiyofen ve anilin gibi monomerlerin elektrokimyasal olarak polimerleştirilmesiyle polipirol ve polifenilen gibi polimerlerin kimyasal olarak sentezlenmesiyle ilgili çalışmalar 1979 yılında başlatıldı. Bu monomerlerin elektrot yüzeyinde yükseltgenmesiyle oluşan polimerler (politiyofen, polipirol, polianilin, polifenilen) iletkenlik özelliklerinden dolayı sentetik metal ya da organik metal olarak adlandırılabilirlerdir.

Bugüne kadar onlarca monomer ve ayrıca bu monomerlerin türevleriyle birlikte 100' e yakın iletken polimer sentezlenmiştir. Şekil 2' de bazı iletken polimerlerin yapısı gösterilmektedir (Kavanoz, 2009).



**Şekil 2.** Bazı iletken polimerlerin yapısı.

Polimer zincirindeki atomların kovalent bağlarla bağlı olması sebebiyle, iletken polimerlerin keşfinden önce bu polimerlerin yalıtkan olduğu düşünülüyordu. Metaller, elektron bulutu ile çevrili, değerlik elektronları delokalize olabilen ve metalik bağlar yapabilen iletkenlerdir. Karbon atomları ile doyurulmuş kovalent bağlı moleküllerde değerlik elektronlarının delokalizasyonu bile söz konusu değildir. Dolayısıyla yük taşıyıcı türlerin hareketi de olanaksızdır. Bir karbon atomlu konjuge

molekülde bağı elektronlarının etkileşimiyle elektron delokalizasyonu sağlanabilir ve uzun konjuge molekül iletken hale geçebilir (Sukumar, 1994).

İletkenlik özelliği elektronların serbestçe hareket etmesidir. Atomik bağ sistemine sahip olan katılarda elektronlar belirli enerji bandlarında hareket ederler. Her enerji bandının kendine özgü elektron alabilme kabiliyeti vardır. Bu bantlar dolu veya boş olabilir. Elektronların bir enerji bandında bulunabilmeleri için belli bir enerjiye sahip olmaları gerekmektedir. İletkenlik gözlemlendiğinde bantlar tam boş ya da tam dolu değildir. Yalıtkanlarda ise bantlar tam dolu ya da tam boştur.

Değerlik (valans) bandı; elektron içeren en yüksek enerjili bant ve bu bandın üstündeki boş enerji bandına ise iletkenlik bandı adı verilir. Yalıtkanlarda bu iki band geniş bir yasak enerji aralığı ile birbirinden ayrılırken, yarı iletkenlerde ise bu yasak bölge dar olup bir ışık ve ısı kaynağından alınan 1eV gibi bir enerji ile elektronlar bu yasak bölgeden geçebilir ve iletkenlik gösterebilmektedirler. Bu iki bandın üst üste gelip elektronların kolayca hareket etmesiyle iletkenlik sağlanmaktadır. Bu durum metallerde görülmektedir.

Bazı iletken polimerlerin metallerle yalıtkanlar arasında iletkenliğe sahip oldukları bilinmektedir. Fotoiletken polimerlerde iletkenlik fotokimyasal yöntemle sağlanmaktadır. Normal şartlarda yalıtkan olan bazı polimerlerin yükseltgen veya indirgen bir madde ile muamele edilerek tuzları hazırlanır. Bu şekilde metallerle karşılaştırılabilecek düzeyde iletken polimerler elde edilir (Cowie, 1991). Polikonjuge polimerlerin çoğunda iletkenlik  $1,0 \times 10^{-7} \text{ S cm}^{-1}$  ile  $1,0 \times 10^2 \text{ S cm}^{-1}$  aralığında değişir (Seanor, 1982).

Yarı iletkenler ve konjuge polimerler için elektriksel iletkenlik, değiştirilebilen bir elektrik alanında, zamanın bir fonksiyonu olarak sıcaklıkla üstel olarak değişmektedir. Bu da Arrhenius tipinde bir eşitlikle verilir (Seanor, 1982).

$$\sigma = \sigma_0 e^{-E_a/kT} \quad (1)$$

Bu eşitlikte,  $\sigma$ : İletkenlik ( $S\ cm^{-1}$ ),  $\sigma_0$ : Sabit,  $E_a$ : Aktifleşme enerjisidir ve bu enerjideki değişiklikler polimerlerde sıklıkla camsı geçiş sıcaklıkları ( $T_g$ ) civarında gözlenir.  $T$ : Mutlak sıcaklık,  $k$ : Boltzmann sabitidir. Elektriksel iletkenlik ( $\sigma$ ), aynı zamanda yük taşıyıcı türlerin sayısı ( $n_i$ ), her bir taşıyıcının üzerindeki yük ( $\epsilon_i$ ) ve taşıyıcının mobilitesi ( $\mu_i$ ) ile de doğru orantılıdır. Bu ifade de aşağıdaki eşitlikte verilmiştir (Yavaş, 2007).

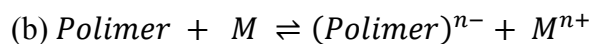
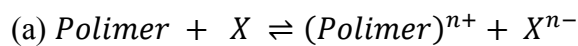
$$\sigma = \sum \mu_i n_i \epsilon_i \quad (2)$$

### 1.3.1.1. İletken Polimerlerin Yapısı

İletken polimerlerin ana özelliklerinden biri polimer zinciri boyunca konjuge çift bağlara sahip olmasıdır. Konjugasyonda karbon atomları arasındaki bağlar ardışık olarak tek ve çift bağlar şeklinde dizilmektedir. Polimer zinciri boyunca yük, konjuge elektron çiftleri tarafından taşınmaktadır. Böylece, polimerlerin iletken olmasını sağlamaktadır. Bundan dolayı monomerlerin polimer yapısında aromatik veya karbon-karbon çift bağa sahip olması gerekmektedir (Berets ve Smith, 1968). Fakat tek başına konjugasyon polimerlerin iletkenliğini açıklamada yeterli değildir.

İstenilen düzeyde iletkenlik polimerlere katkılama (doping) işlemi yapılarak sağlanabilmektedir. Katkılama işlemi ile polimerden elektron koparılarak ya da elektron verilerek eksi veya artı yüklerin oluşması sağlanır. İletken polimerin yükseltgenmesi yani yapıdan elektron uzaklaşması, polimerde birkaç monomer birimi üzerinde delokalize pozitif yüklerin oluşmasına neden olur. Oluşan bu yükleri nötralize etmek için, karşıt anyon, çözüldüden polimer üzerindeki delokalize yüklü bölgelere doğru hareket eder. İletken polimerin indirgenmesinde ise, elektron alan polimerde negatif yükler oluşur ve oluşan bu yükleri nötralize etmek için, katyon, çözüldüden polimere doğru hareket eder (Chandrasekhar, 1999). İletken polimerlerin yükseltgenmesi sonucu anyonların veya indirgenmesi sonucu katyonların polimer yapısına girmesi katkılama (doping), anyonlar ve katyonlar ise karşıt iyon (dopant) olarak adlandırılır.

Katkılama işlemi aşağıdaki şemada gösterildiği gibi özetlenebilir (Bakhshi ve Bhalla, 2004).



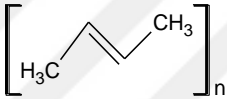
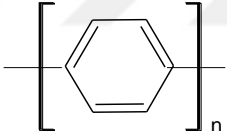
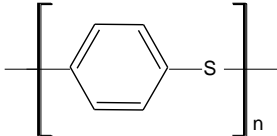
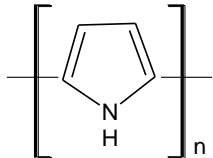


Burada (a) reaksiyonu polimerin yükseltgenmesine karşı olarak p tipi katkılama sürecini, (b) reaksiyonu ise indirgenmeye karşılık olarak n tipi katkılama sürecini göstermektedir. p tipi katkılamada X yerine I<sub>2</sub>, Br<sub>2</sub>, AsF<sub>5</sub>; n tipi katkılamada M yerine ise Na, Li gibi maddeler kullanılabilir.

### 1.3.1.2. İletken Polimer Hazırlanmasında Katkılama İşlemi

İletken polimer hazırlamada katkılama işlemi, iletkenliği artırmak amacıyla konjuge  $\pi$ -bağlara sahip polimerin uygun bir reaktif ile indirgenmesi ya da yükseltgenmesine dayanmaktadır. Tablo 2’de bazı kimyasal maddelerle katkılanmış iletken polimerlerin iletkenlik değerleri verilmiştir (Cowie, J. M G, 1991; Yavaş, 2007).

**Tablo 2.** Katkılanmış bazı konjuge polimerlerin yapıları ve iletkenlikleri.

Polimer	Yapısı	Katkılama Yöntemi	İletkenlik(S cm <sup>-1</sup> )
Poliasetilen		Kimyasal Elektrokimyasal (AsF <sub>5</sub> , I <sub>2</sub> , Li, K)	500-1,5x10 <sup>5</sup>
Poli (p-fenilen)		Kimyasal (AsF <sub>5</sub> , Li, K)	500
Poli (p-fenilen sülfür)		Kimyasal (AsF <sub>5</sub> )	1
Polipirol		Elektrokimyasal	600
Politiyofen		Elektrokimyasal	100

Katkılama işleminde kullanılan indirgen ya da yükseltgen reaktif dopant olarak adlandırılır. Polimerler iyon değişimi, elektrokimyasal, radyasyon, gaz fazında ve

çözeltide olmak üzere çeşitli yöntemlerle katkılanabilmektedir. Katkılama ile polimerlerin değerlik bandındaki elektronlar ya yükseltgen bir reaktif ile koparılıp değerlik bandı pozitif hale getirilmekte ya da indirgen bir reaktif ile boş iletkenlik bandına bir elektron verilmektedir. Bu işlemler, yükseltgenmeye karşılık olmak üzere p-türü katkılama ve indirgenmeye karşılık olmak üzere n-türü katkılama olarak isimlendirilir. Katkılama işleminde dopant ile polimer arasında yer değişimi gözlenmez. Dopant molekülleri sadece polimerde bulunan pozitif veya negatif yükleri nötralize ederek, elektronların enerji bandlarından geçişlerini kolaylaştırmaktadır.

Kimyasal katkılama işleminde,  $SbF_5$ ,  $AsF_5$ ,  $FeCl_3$ ,  $AlCl_3$ ,  $ZrCl_4$ ,  $Br_2$  ve  $I_2$  gibi birçok molekül dopant olarak kullanılmaktadır.  $I_2$  ve  $AsF_5$  kullanılan ilk yükseltgen dopantlardır. Ayrıca,  $HCl$ ,  $H_2SO_4$  ve  $HNO_3$  gibi kuvvetli asitlerin de proton dopantları olarak kullanıldığı bilinmektedir.

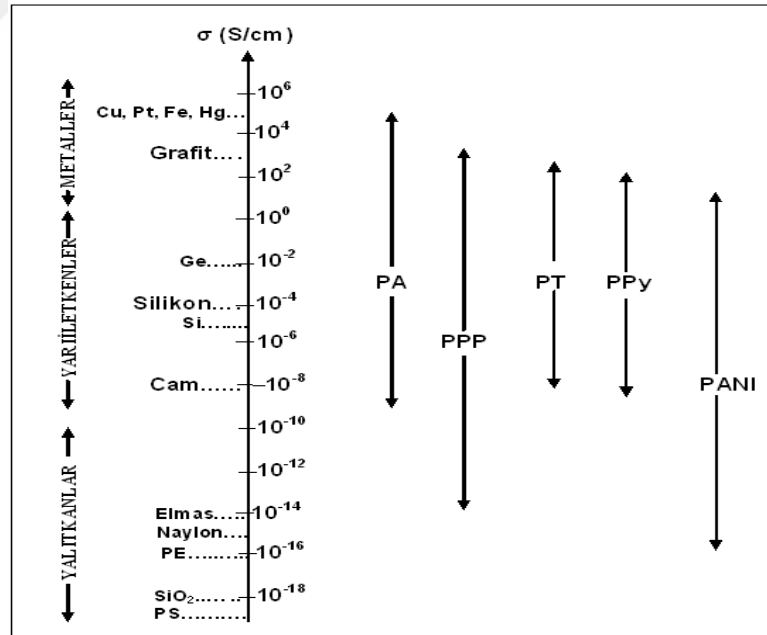
Elektrokimyasal katkılama işleminde, polimerin yükseltgenmesi veya indirgenmesi potansiyel ile sağlanır. Karşıt iyon, elektrik alanı ile elektrolit çözeltisinden elektrotlara çekilir. Elektrokimyasal katkılama kimyasal katkılama gibi yürür. Elektrokimyasal katkılamada polimerin yükseltgenme veya indirgenmesi güç kaynağıyla, gerekli karşıt iyon destek elektrolitten sağlanmaktadır. Anotta polimerin yükseltgenmesi gerçekleşmektedir. Elektrokimyasal katkılama işlemi, yükseltgenmiş polimeri daha fazla yükseltgemek için uygulanan potansiyel yeterli olmadığında durur. Katkılama işlemi yapılmadan önce iletken polimerler havada kolayca saklanabilirken, katkılandıktan sonra havanın oksijeni ile kolayca bozunabileceğinden saklanması zordur. (Kavanoz, 2009).

### **1.3.1.3. İletken Polimerlerde İletkenlik Teorisi**

Polimerler genellikle yalıtkan veya çok düşük iletkenliğe sahip maddelerdir. Polimer zinciri boyunca konjugasyon varsa, bu konjugasyonun etkisi ile polimerler iletken özellik kazanmaktadırlar (Şekil 3). Doymuş hidrokarbonlar  $sp^3$  hibridi içeren tetragonal yapıda ve karbonun bütün elektronları dört hibrit orbitaline yerleşmiş durumdadır. Bu orbitallerin örtüşmesi ile oluşan C-C tek bağındaki elektronları uyararak oldukça yüksek enerji gerektirir (7-10 eV). Bu nedenle geniş yasak band aralığına sahip

olan bu bileşikler yalıtkandırlar.  $sp$  ve  $sp^2$  hibridi içeren bileşiklerde hibritleşmeye katılmayan ve elektron içeren  $p$  orbitalleri de olduğundan, bu orbitallerin örtüşmesiyle oluşan  $\pi$  bağındaki  $\pi$  elektronları metalik iletkenlik sağlamaktadır.

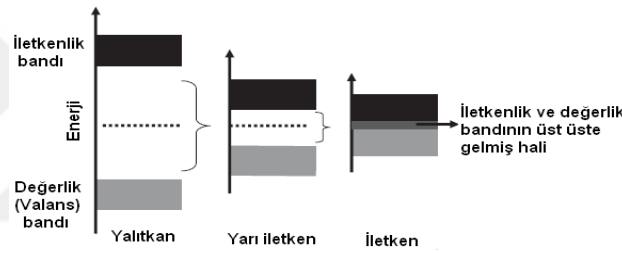
Konjuge polimerler yasak enerji aralıkları (1,5 eV) bakımından yarı iletken özellik gösterirler. Yarı iletken özelliğe sahip konjuge polimerlerin iletkenlikleri elektrokimyasal veya kimyasal yolla değiştirilebilmektedir. Yükseltgenme veya indirgenme yoluyla gerçekleştirilen işlemde, inorganik yarı iletkenlerdeki katkılama (doping) işlemine benzemesi nedeniyle aynı isim verilmektedir. Katkılanmamış (nötral) poliasetilenin iletkenlik değerleri, yarı iletken derecesindeyken  $AsF_5$  ile katkılandığında bu değer  $10^7$ - $10^8$  kat artmış ve metalik iletkenlerin düzeyine çıkarılmıştır (Chiang vd., 1977). Bundan sonra bazı konjuge polimerlerin  $AsF_5$ ,  $I_2$  gibi maddelerle kimyasal ya da elektrokimyasal yollarla katkılandıklarında iletkenliklerinin arttığı görülmüştür. Şekil 3'de bazı iletken polimerlerin iletkenlikleri metaller, yarı iletkenler, yalıtkanlar ve bazı yalıtkan polimerler ile karşılaştırılarak verilmiştir.



**Şekil 3.** İletken polimerlerin iletkenliklerinin metal, yarı iletken ve yalıtkanlarla karşılaştırılması. (PE: Polietilen, PS: Polistiren, PA: Poliasetilen, PPP: Poliparafenilen, PT: Politiyofen, PPy: Polipirol, PANI: Polianilin.)

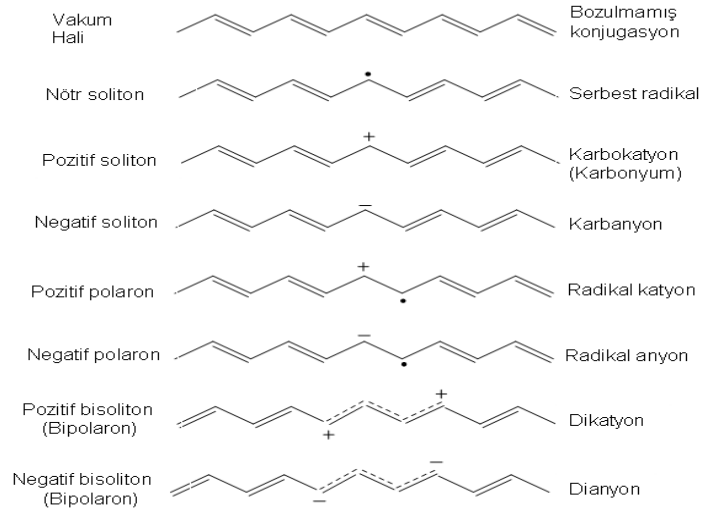
İletkenliği sağlayan ve serbest hareket eden elektronlar sahip oldukları enerjiye göre belirli bir enerji düzeyinde hareket etmektedirler. Molekülün yapısında bulunan

atom sayısı arttıkça yapıya yeni bağ ve karşı bağ enerji seviyeleri eklenmektedir. Sonsuz sayıda atomdan oluşan molekülde ise, bağ ve karşı bağ enerji düzeyleri kendi içlerinde ayırt edilemeyen, sürekli görünümde olan ve band adı verilen enerji düzeylerini oluştururlar. Bağ orbitallerinin oluşturduğu band değerlik (valens) bandı, karşı bağ orbitallerinin oluşturduğu band ise iletkenlik bandı olarak adlandırılmaktadır. Bu iki band arasındaki aralığa band aralığı (band eşiği) ve bu aralığı geçmek için gerekli olan enerjiye ise band eşik enerjisi denilmektedir. Yalıtkan, yarı-iletken ve iletkenlerdeki değerlik ve iletkenlik bandları, band aralıkları ile birlikte enerjilerine göre Şekil 1.4’de gösterilmiştir (Michael ve Bhavana, 2007). İletken polimerler, metaller ve yalıtkanlar arasında bir iletkenlik değerine sahip olabilen malzemelerden yapılmış olup iletkenlikleri katkılamayla metallerin iletkenliklerine yakın değerlere çıkarılabilmektedir.



**Şekil 4.** Yalıtkan, yarı-iletken ve iletken maddelerde band aralığı.

Bir yarı iletkende elektronun değerlik bandından iletkenlik bandına çıkmasıyla sistemde bir değişiklik gözlenmezken, iletken polimerlerde elektriksel uyarma ile zincir boyunca veya zincirden zincire yük transferi gerçekleşir ve polimer zincirleri üzerinde bazı hata merkezleri oluşur. Farklı spin-yük konfigürasyonuna sahip bu hatalar soliton ya da polaron olarak adlandırılmaktadır. Katkılama ile oluşabilecek hata türleri, poliasetilenin yapısı üzerinde iletkenlik teorilerinde kullanılan katı hal fiziği terimleri ile birlikte verilerek gösterilmiştir (Şekil 4).



**Şekil 5.** Poliasetilende katkılama ile oluşan hata merkezleri.

Optik absorpsiyon çalışmaları sonucunda Poliasetilen ve diğer konjuge polimerlerin, değerlik bandını iletkenlik bandından ayıran yasak enerji aralığının, yarı iletkenlerde olduğu gibi, 1,4 ile 1,3 eV arasında olduğu anlaşılmaktadır. Polimerlerde iki tür yapısal relaksasyon olduğu kabul edilir. Bunlardan birincisi polimer zinciri boyunca oluşan tek düze relaksasyon, ikincisi ise lokal olarak yapısal deformasyona neden olan relaksasyondur. Bu relaksasyonlar polimer zinciri üzerinde soliton, polaron, bipolaron hataları oluşur ve bu hatalar spin-yük konfigürasyonuna sahiptir (Kavanoz, 2009).

#### 1.3.1.4. İletken Polimerlerin Sentez Yöntemleri

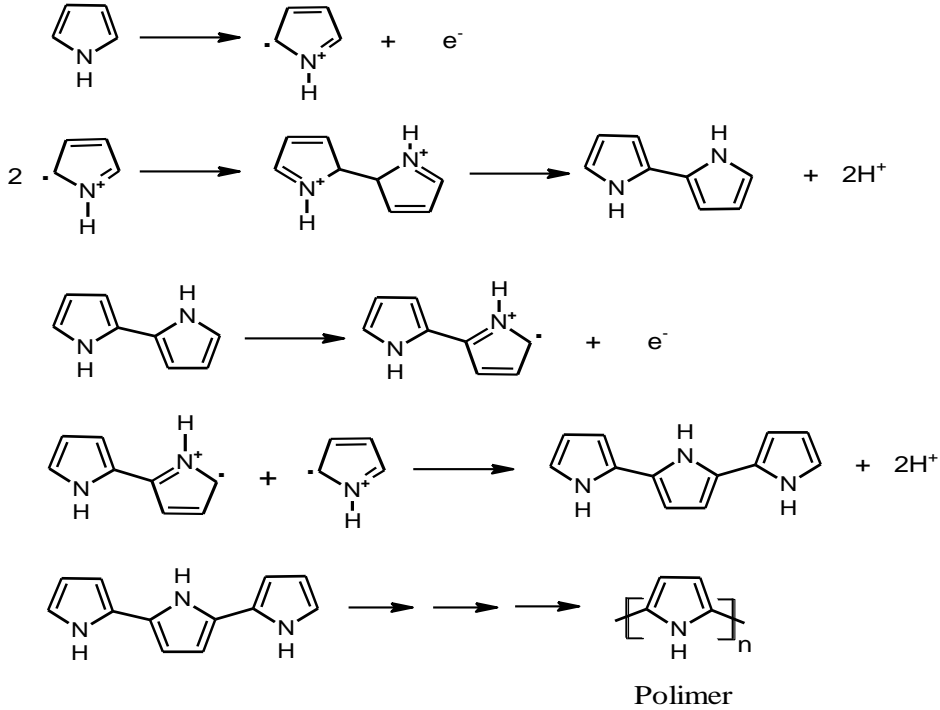
İletken polimerler, çoğunlukla elektrokimyasal ve kimyasal polimerizasyonla sentezlenirler. Ayrıca;

- Elektrokimyasal ve kimyasal yöntem birlikte kullanılması,
- Polimer – metal komplekslerinin hazırlanması,
- Metatez polimerleşme yöntemi,
- Piroliz yoluyla polimerleşme,
- Fotokimyasal polimerleşme yöntemi,
- Emülsiyon polimerizasyonu,
- Gaz fazı yöntemi,
- Ara -yüzey polimerizasyonu,
- Zeiegler-Natta katalizörlü polimerizasyonu gibi metotlar iletken polimerlerin sentezinde kullanılmaktadır.

a) Kimyasal Polimerizasyon

Monomer ve yükseltgen madde uygun bir çözücü ortamında birlikte çözülüp belirli sıcaklık değerlerinde polimerleşme gerçekleştirilir. Radikal kation oluşumu elektropolimerizasyonda olduğu gibi kimyasal polimerizasyonun ilk basamağıdır. Bu basamaktan sonra radikal – radikal bağlanmasının yerini radikal monomer bağlanması almaktadır (Şekil 1.6). Kimyasal polimerizasyonun ikinci önemli farkı başlangıçta çözünebilir ve işlenebilir polimerin sentezlenmesi ve daha sonra bunun kimyasal olarak katkılanarak iletkenlik kazandırılmasıdır. Bikromat, permanganat, amonyum peroksidisülfat, demir (III) iyonları veya hidrojen peroksit gibi güçlü yükseltgenler kimyasal polimerizasyonda kullanılır. Bu yükseltgenler, çözeltideki monomerleri yükseltgeyerek kation radikalleri oluşmasını sağlamaktadırlar.

Kimyasal polimerizasyonla polipirol sentezinde ilk adım yükseltgenme yapılarak radikal kation oluşturulmaktadır. Bunun devamında bağlanma reaksiyonları sırasında  $H^+$  ayrılması da gerçekleşmektedir. Polimer zincirleri oluşan oligomerik yapıdaki aromatik sistemden yeniden elektron ayrılarak aktif hale gelen yapı ile oluşmaktadır. Reaksiyon şöyle gösterilebilir (Şekil 6) :



Şekil 6. Polipirolün kimyasal polimerleşme mekanizması.

İletken polimerin kimyasal yöntemle sentezinde monomer uygun bir çözücüde çözülüp, bir yükseltgen, indirgen veya katalizör madde kullanılarak genellikle -20 ile 80°C sıcaklık aralığında polimerleştirilmektedir (Chandrasekhar, 1999). Genellikle asit, baz veya tuz yükseltgen veya indirgen madde olarak kullanılmaktadır. Örnek olarak, anilin kimyasal polimerizasyonu anilin monomeri içeren sulu p-toluen sülfonik asit çözeltisine (dopant madde) amonyum peroksidisülfat yükseltgeyici maddesi eklenerek oda sıcaklığında gerçekleştirilebilir. Daha sonra bu polimer, iletkenlik kazandırılması için I<sub>2</sub>, AsF<sub>5</sub>, Br<sub>2</sub> gibi değişik dopant buharlarına maruz bırakılır veya ClO<sub>4</sub><sup>-</sup>, BF<sub>4</sub><sup>-</sup>, Li<sup>+</sup> ve Na<sup>+</sup> gibi katkılarla elektrokimyasal katkılama yapılır. Birçok iletken polimerler kimyasal polimerleşmenin ardından elektrokimyasal yöntemle katkılanabilmektedir.

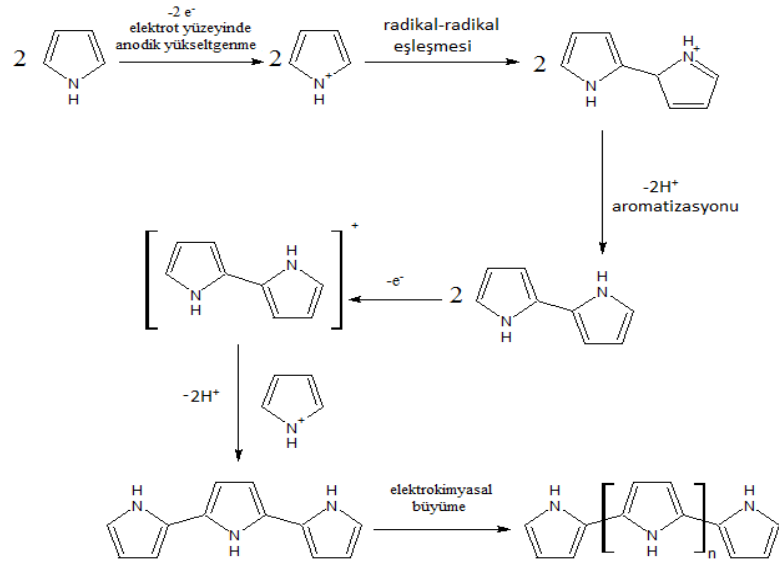
Kimyasal polimerizasyonun zincir uzunluğunun kolaylıkla kontrol edilebilmesi; istenilen nitelikte, miktarda ve ucuz maliyetle ürün elde edilebilmesi bu yöntemin avantajları arasında sayılabilmektedir. Bazı durumlarda yükseltgenme basamağının kontrol edilememesi, ürünün daha fazla safsızlık içermesi ve sentez süresinin uzun olması yöntemin dezavantajları arasında yer almaktadır.

#### *b) Elektrokimyasal Polimerizasyon*

İletken polimerler sentezinde ve modifiye yüzeylerin geliştirilmesinde yaygın olarak kullanılan bir yöntemdir Elektrokimyasal polimerizasyon, monomerin indirgenme ve yükseltgenme sırasında polimer oluşumunu anlamına gelmektedir. Bunun için polimerleştirilecek monomer uygun bir çözücü içerisinde çözülür ve bu çözeltiye aynı anda dopant olarak da kullanılacak olan destek elektrolit ilave edilir. Daha sonra uygun bir potansiyel uygulayarak polimerleşme başlatılır.

Genel olarak elektropolimerleşme mekanizması şu basamaklardan oluşur:

- 1) Elektrokimyasal yükseltgenme ile monomerin radikal katyonunun oluşturulması.
- 2) Büyüme, (a) radikal – radikal birleşmesi, (b) radikal – radikal ara ürününden iki proton kaybı ile dimer oluşumu, (c) dimerin elektrokimyasal yükseltgenmesi ile oligomerik radikalın oluşumu, (d) oligomerik radikallerin monomer radikalleri ile birleşmesi ve 2b ve 2c benzeri adımlarının tekrarı ile polimerin büyümesi (Şekil 7).



**Şekil 7.** Pirolün elektrokimyasal polimerleşme adımı (Özcan, 2008).

Örneğin polipirolin elektropolimerleşmesinde; ilk olarak elektrot yüzeyinde pirol katyon radikali ve ardından proton çıkışıyla dimerizasyon oluşmaktadır. Dimer monomerden daha kolay yükseltgenir ve sonraki eşleşme reaksiyonlarına izin vermek için yeniden yükseltgenir. Polymerin yükseltgenme potansiyeli monomerinkinden daha düşüktür. Polymer elektrokimyasal olarak iletken bir hale iyonlaşır ve neticede destek elektrolitin karşı iyonuyla eşleşerek elektriksel nötrallik sağlanır. Elektrokimyasal polimerleşme işlemi sırasında elektrolitik çözeltide anyonlar gibi negatif yüklü moleküller de bulunabilir. Pozitif yüklü polymer iskeletine pek çok biyolojik tür katılabilir veya polymer içinde tutuklanabilir. Elektrokimyasal polimerleşme sırasında katılma işleminin eşzamanlı olarak gerçekleşmesi de mümkündür (Özcan, 2008).

Elektrokimyasal polimerizasyonda uygulanan potansiyel, ilgili monomerin yükseltgenme potansiyeline bağlı olarak değişiklik göstermektedir. Monomerin yükseltgenmesi, yapıdaki elektron verici gruplar uygulanan potansiyel değerini daha düşük seviyelere çektiğinden, kolaylaşmaktadır. Benzer şekilde elektron alıcı grupların varlığında tam tersi etki görülmektedir. Kullanılan çözücü elektropolimerizasyonda önemli olan bir diğer faktördür. Kullanılan çözücü iletken polimerlerin hem kimyasal özelliklerini hem de elde edilen iletken polimerin iletkenliğini, morfolojisini, elektrokimyasal niteliğini de etkiler. Uygulanan potansiyelin ve kullanılan çözücünün



yanı sıra, elektrolit, sıcaklık ve pH gibi birçok etkene bağı olarak elektropolimerizasyon süreci değışmektedir. Elektropolimerizasyon, çoğunlukla Platin, camsı karbon (GC), indiyum kalay oksit (ITO), altın ve paslanmaz çelik gibi bir elektrot üzerinde gerçekleştirilebilir. İletken polimerlerin kullanım alanına göre farklılık bu elektrotların seçimi göstermektedir. Elektrokimyasal polimerizasyonun kimyasal polimerizasyona göre bazı üstünlükleri vardır. Bunlar;

- Hızlı olması,
- Biriktirme sırasında geçen yük miktar hesabı ile film kalınlığının kontrol edilebilmesi,
- Kaplama kolaylığı,
- Polimerin direkt elektrot yüzeyinde elde edilebilmesi,
- Saf polimer elde edildiğinden dolayı tekrar bir saflaştırma işlemine gerek duyulmaması,
- Polimerizasyonun oda sıcaklığında yapılabilmesi
- Ayrıca hiç bir çözücüde çözünmeyen iletken polimerlerin, elektrot yüzeyinde film oluşumu sırasında IR, UV-vis ve Raman gibi spektroskopik yöntemlerle karakterize edilebilmesine olanak vermesidir.

Dezavantajı ise aşırı yükseltgenme, bozunmaya sebep olmaktadır.

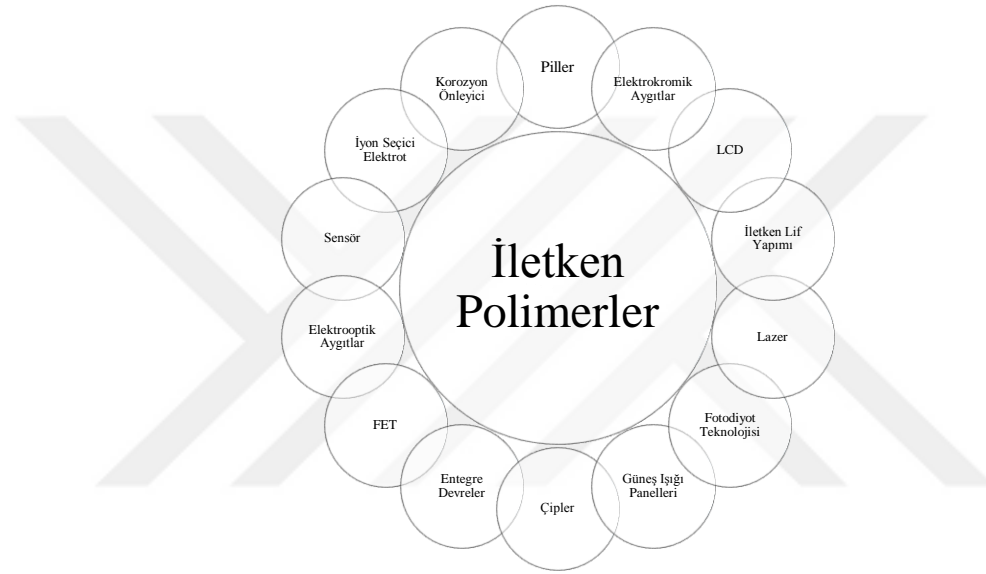
#### *c) Elektrokimyasal ve Kimyasal Yöntem Birlikte Kullanılarak İletken Polimer Sentezi*

Bu yöntem elektrokimyasal yöntemle oldukça benzerlik göstermektedir. Ancak kullanılan monomer önce kimyasal bir işlemle dimer, trimer haline veya iki monomerin birbirine bağlanmasından oluşan yeni bir monomere dönüştürülmekte ve ardından elektrokimyasal işlem uygulanmaktadır. Eğer monomer yüksek oksitlenme potansiyeline sahipse veya ardışık kopolimer elde edilecekse monomere ön kimyasal işlem uygulanır. Örneğin yapılan bir çalışmada önce kimyasal bir yöntem ile hazırlanan oligopirol ve tiyofen-pirol-tiyofen oligomerlerinin, elektropolimerizasyon prosesinin anahtar basamakları olan elektrokimyasal özelliklerini hızlı elektrokimya, flaş fotolizi ve puls radyolizi teknikleri ile incelemişlerdir. Bu çalışmaların sonucu olarak, polimer

formasyonundaki reaksiyonlar, x-dimerizasyonu, karbon-karbon polimer formasyonu ve çiftlenme pozisyonlarının doğası üzerine tartışılmıştır (Bük, 2014).

### 1.3.1.5. İletken Polimerlerin Kullanım Alanları ve Önemi

Elektrokataliz, piller, elektrokromik cihazlar, fonksiyonel elektrotlar, kimyasal ve biyokimyasal sensörler, membran ayırıcı olarak ve kromatografi gibi bir çok alanda iletken polimerler kullanılmaktadır (Şekil 8).



**Şekil 8.** İletken polimerlerin kullanım alanları.

Bu alanlarda çok yönlü olarak polipirol, politiyofen, polianilin gibi polimerler kullanılmaktadır. Sensör ve kromik aygıtlarda, iyon ve çözücülerin birleşmesiyle iletken polimerlerin özelliklerinde farklılıklar olduğundan, iletken polimerlere dayalı özel sensörler geliştirmek mümkündür.

Piller ve elektrokromik hücreler elektrokromik aygıtlarda ticari açıdan büyük öneme sahiptir. Elektrokromik özellikteki materyaller için iletken polimerlerin uygun olduğu çeşitli çalışmalarla belirlenmiştir. Bu açıdan özellikle politiyofen, polipirol, polikarbazol ve polianilin gibi polimerler oldukça önemlidir. Yüksek elektriksel iletkenlik yanında mükemmel fiziksel ve kimyasal özelliklere sahip iletken polimerlerin eldesi, bu polimerlerin kullanım alanları ve mekanik özellikleriyle ilgili çalışmalar yapılmaktadır (Sayyah vd., 2003).

Pil malzemeleri, elektrooptik cihazlar gibi ticari uygulamalarda kullanılmak üzere bazı iletken polimerler geliştirilmektedir ve sensör olarak kullanılmaktadır. Enerji depolama uygulamaları, tersinir depolama görünümünde şarj edilebilir batarya ve katot malzeme olarak kullanımı da önemlidir. Gurunathan ve ekibinin yaptığı bir çalışmada, kompozit malzemeleri bu özelliğinden yararlanılarak şarj edilebilir pilde anot olarak, katı polimer karboksi metil selüloz gibi maddeleri de katot malzemesi olarak kullanılmaktadır (Gurunathan vd., 2003).

Yarı iletken çipler, diot, güneş ışığı paneli, entegre devreler, gibi malzemelerin yapımı da iletken polimerlerin kullanılabilecekleri diğer alanlar arasında yer almaktadır. Biyolojik türler için uygun bir immobilizasyon ortamı olarak iletken polimerler kullanılır. İletken polimerlerin redoks özelliklerinden dolayı son yıllarda kullanımı oldukça yaygınlaşmaktadır. Nispeten daha kararlı olması, kolay hazırlanması ve iyi iletkenliğinden dolayı sensör çalışmalarında polipirol özellikle en umut verici iletken polimerdir (Ahuja vd., 2007).

Elektrokromik cam yapımında, şarj edilebilen pillerde ve yarı iletken cihazlarda, iyon seçici elektrot yapımında, gaz, kimyasal ve biosensörlerde, ışığı dışarı yayan cihaz yapımında, metal ve yarı iletkenlerde korozyon önleyici olarak, (Genies ve Bidan,1984) kaplama olarak otomotiv endüstrisinde elektrokimyasal olarak sentezlenen iletken polimerler kullanılmaktadır (Tüken vd., 2006).

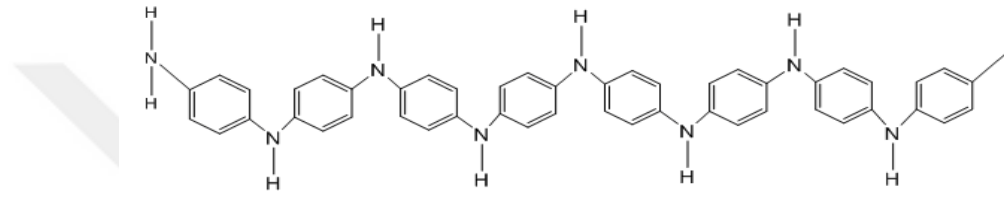
İletken polimerler ayrıca, alan etkili transistörlerde (FET), fotodiyot teknolojisinde, lazer teknolojisinde, LCD göstergeler gibi birçok alanda kullanılmaktadır ve gün geçtikçe değişik kullanım alanları ortaya çıkmaktadır. Polifluoren, polipirol, politiyofen, polikarbazol türevleri elektrolüminesans konjuge polimer sınıfına giren önemli polimerlerden bazılarıdır (Baycan vd., 2007).

#### **1.3.1.6. Polianilin İletken Polimerleri**

Anilin 300'den fazla kimyasal ürün ile ara ürünün girişi olup endüstriyel açıdan önemli bir bileşiktir. Bazı polimerler, lastik kimyasallarının ve tarımsal ilaçların elde

edilmesinde kullanılan anilin aromatik bir imindir. Anilinden yola çıkılarak özellikle ilaç hammaddeleri ve boyar maddelerin sentezi gerçekleştirilmektedir.

Runge tarafından 1862 yılında anilinin asidik ortamda yükseltgenmesi ile polianilin elde edilmiş ve anilin siyahı olarak Fritzche tarafından adlandırılmıştır. Organik kimyacılar anilin siyahı adı verilen bu polimerin yapısını bu tarihten sonra aydınlatmaya çalışmışlar ve 8 halkadan oluşan aşağıdaki indamin yapısını Willstatter ve Moore tarafından önerilmiştir (Şekil 9) (Nalwa, 1997).



**Şekil 9.** İndamin yapısı.

Anilin siyahı olarak önerilen bu yapıdan sonra, polianilinin yapısını aydınlatmak için pek çok araştırmacı çalışmalar yapmıştır. Anilin siyahının elektriksel iletken olduğu 1911 yılında Mecoy ve Moore tarafından bulunana dek, anilinin elektriksel ve manyetik özellikleri ile ilgili hiçbir çalışma yapılmadı. Polianilin yapısında bulunan protonun yer değişimi yaptığı ve redoks özelliğe sahip olduğunu 1968 yılında Surville ve arkadaşları belirledi. Anilin iyot ile dop edilip 1977 yılında bu formda polianilin sentezlendi ve iletkenlik değerinin metallere yakın olduğu belirlendi (Nalwa, 1997). Polianilin daha önce anilinin yükseltgenmesiyle sentezlenmiş fakat yorumlanamamıştır. Jazefowicz ve arkadaşları polianilinle ilgili çalışmalar yapmış ve bu çalışmalar ilk yol gösterici çalışma niteliği taşımaktadır. Yapılan bu çalışmalar polianilinle ilgili farklı bir çok elektrokimya alanındaki çalışmayı aydınlatmıştır (Carlin vd., 1985; Mac Diarmid vd., 1985; Genies vd., 1985). Polianilin iletken polimer teknolojileri alanında önemli bir yere sahiptir ve 1986 yılından sonra yayın ve patent sayısında büyük bir artış olmuştur. Polianilinin, anilinin ucuz ve elde edilen polianilin ürününün kolay sentezlenebiliyor olması, çevresel kararlılığının yüksek olması, protonik asitlerle kolayca katkılanabilmesi ve çok sayıda uygulama alanı (doldurulabilir piller, yakıt hücreleri, fotoelektrokimyasal hücrelerde, elektrokimyasal kapasitörlerde, gaz sensörlerinde, elektronik aletlerde, elektrokromik cihazlarda, biyosensörlerde, iyon seçici elektrot yapımında ve korrozyon



Kimyasal ve elektrokimyasal olmak üzere iki temel yöntem ile Polianilin sentezlenebilmektedir. Kimyasal yükseltgenler yardımıyla çözeltide ve elektrokimyasal olarak bir inert elektrot üzerinde yükseltgenen anilin ile polianilin elde edilir.

Amonyum persülfat gibi bir yükseltgen ile sulu asit içeren ( HCl, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, HNO<sub>3</sub>, HClO<sub>4</sub>) çözeltide anilinin yükseltgenmesi ile kimyasal olarak polianilin elde edilebilir. Anilinin kimyasal olarak polimerizasyonunda o ve m süstitüye anilin türevlerinin oluşmadığı, p- pozisyonundan radikal birleşmesi ile polimerin oluştuğu belirlenmiştir (Syed and Dinesan, 1991). Polianilinin, yükseltgenin aşırısı ve çözeltinin yüksek iyonik şiddetinden doğrudan etkilenmesidir. Çözeltinin pH'sı, tepkime süresi ve sıcaklık polianilin sentezini etkileyen diğer önemli parametrelerdir. İstenilen sonuçları elde etmek için düşük iyonik şiddete sahip, ayırma problemi ortaya çıkarmayan ve korozif olmayan bir ortam gerekmektedir. Butün bu özellikleri tam olarak taşıyan bir ortam mevcut değildir. Sülfürik asitli ortamda çalışıldığında polianilin tuzlarının kurutulması esnasında ince bir asit filmi kalması, doldurulabilir pillerle yapılan çalışmalarda özellikle propilen karbonat-LiClO<sub>4</sub> ortamı gibi susuz çözücülerde pil malzemesi olarak kullanılırsa, polimer üzerinde kalan SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> iyonu nedeniyle Li<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> çökerek pilin kullanılması polianilinle yapılan çalışmaları güçleştirmektedir.

Hidroklorik asit ise uçuculuğu nedeniyle oldukça korozif ve zehirli bir ortam olan NH<sub>4</sub>F/HF ötektik karışımında ise polianilin filminin oldukça iyi verimle elde edildiği ileri sürülmüştür (Syed and Dinesan, 1991).

Amonyumpersülfat, seryum (IV) sülfat, potasyumdikromat, sodyumvanadat, potasyumferrisiyanür, hidrojenperoksit ve potasyumiyodat polianilinin kimyasal sentezinde yükseltgen olarak kullanılmaktadır. Amonyumpersülfatın derişimi elde edilen polimerin iletkenliğini büyük ölçüde etkilediği ve optimum anilin/amonyumpersülfat mol oranı 1,15 olduğundan, kimyasal sentezde en çok kullanılmaktadır. Bu oranın 1,15'den büyük olması durumunda polimerin iletkenliği ve veriminin düşük olması söz konusu olabilmektedir (Armes ve Miller, 1988). Potasyumferrisiyanür, seryum (IV) sülfat, sodyumvanadat, potasyumdikromat, gibi yükseltgenlerle elde edilen polimerik ürünün yapısına metal katılmasıyla elemental analiz verileriyle gösterilmiştir. Hidrojenperoksit ve potasyumiyodat gibi yükseltgenler

kullanıldığında ise oldukça iyi kalitede örneklerin elde edildiği ve potasyumiyodatın iyi bir yükseltgen olarak özellikle koloidal polianilin örnekleri hazırlamak için kullanıldığı belirtilmektedir (Armes ve Aldissi, 1989).

Anilinin yükseltgenmesi sırasında başlangıçta çözünebilir oligomerlerin oluşmasıyla çözelti renklenir ve daha sonra siyah renkli bir çökelek oluşur. Asidik ortamda anilinin yükseltgenmesi ile toz halde kimyasal sentez yoluyla elde edilen polianilin süzülerek ortamdan ayrılır ve önce asidik çözelti ile yıkanır ve daha sonra soksilet cihazında asetonyitril gibi organik çözücüler kullanılarak oligomerler karışımdan uzaklaştırılır. Elde edilen ürün vakumda iki gün kurulduktan sonra amaca uygun olarak kullanılır.

PANI'nin yapışma, redoks düzeyi, moleküler ağırlık gibi birçok kimyasal ve fiziksel özelliği elektrokimyasal kaplama sayesinde kontrol edilebilmektedir. Polianilinin diğer bir üstünlüğü ise; iletkenlik ölçümü, UV-görünür, IR, Raman, ESR gibi spektroskopik ölçümlerin, biriktirilirken aynı anda yapılabilmesidir.

Elektrokimyasal olarak anilinin yükseltgenmesi sonucu anot olarak kullanılan inert elektrotlar üzerine siyah renkli polianilin fimi birikir. Anilinin elektropolimerizasyonunda genellikle Pt elektrot kullanılmakla birlikte demir, bakır, altın ve paslanmaz çelik gibi metal elektrotlar ile inert metal filmi ile kaplanmış cam (Syed ve Dinesan, 1991), grafit, camsı karbon, n-tipi silisyum (Noifi vd., 1982) gibi malzemeler kullanılabilir. soymetaller üzerine PANI' nin kaplanması oldukça kolaydır. Yumuşak çelik, çinko ve aliminyum gibi korozyona duyarlı metaller üzerine kaplanması problemli olabilmektedir. PANI' nin aliminyum alaşımları üzerine kaplanmasındaki problem metal yüzeyi üzerinde oluşan oksit tabakasının yalıtkan bir film oluşturmasından kaynaklanmaktadır. Metal yüzeylere ön işlemler uygulanması veya metalik yüzeyin modifiye edilmesi aktif metaller üzerine PANI kaplanması bu problemleri ortadan kaldıracaktır.

Anilinin elektrokimyasal olarak polimerizasyonu sabit akımlı elektroliz, sabit gerilimli elektroliz veya gerilim taramalı elektroliz gibi değişik yöntemlerle gerçekleştirilebilmektedir. Polianilin sabit gerilim elektrolizinde daha çok toz halinde

sentezlenirken, belirlenen gerilim aralıklarında yapılan taramalı elektrolizde elde edilen film elektrot yüzeyine daha iyi tutunduğu ve daha homojen ürünlerin oluştuğu gösterilmektedir (Thyssen vd., 1989). Sonuç olarak son yıllardaki çalışmalarda sabit gerilim elektrolizi uygulaması yerini gerilim taraması elektrolizine bırakmıştır. Sulu ortamda yapılan çalışmalarda genellikle -0,2 V ile başlayan ve +0,70 V ile + 1,20 V arasında sona eren gerilim taraması uygulanmaktadır.

Genellikle sulu sülfürik asitli çözeltilerde anilin elektropolimerizasyonu gerçekleştirilmektedir. Sulu perklorik asit ve hidroklorik asit de yaygın olarak anilin elektropolimerizasyonu için kullanılmaktadır. Genies ve arkadaşları  $\text{NH}_4\text{F}/\text{HF}$  ötektik karışımı olan özel bir çözücü-destek elektrolit sisteminde, anilini elektrokimyasal olarak polimerleştirmeyi başarmışlardır (Genies vd. 1985). Elektroaktif polianilin sentezi ile ilgili bir çalışma  $\text{LiClO}_4$  destek elektroliti ve bir organik asit olan  $\text{CF}_3\text{COOH}$  içeren propilen karbonat gibi aprotik bir çözücüde gerçekleştirilmiştir (Osaka vd., 1988). Anilin elektropolimerizasyonu, oda sıcaklığında sıvı olan özel bir eritiş tuz karışımında da gerçekleştirilmiştir (Tang ve Osteryoung, 1991). Susuz  $\text{AlCl}_3$  ve 1-metil-3-etilimidazolyumklorür karışımından oluşan bu erimiş tuz çözeltisinde, anilin yükseltgenme mekanizmasının farklı olduğu belirtilmiştir. Bu ortamda hazırlanmış polianilin filmlerinin elektroaktivitesi, öteki ortamlardan farklı olarak kaybolmamaktadır. Bu araştırmacılar bu bulgudan çıkarak polimerizasyon mekanizmasında protonun rol olmadığını ileri sürmüşlerdir.

Elektrokimyasal olarak biriktirilen polianilin filminin boş elektrolit çözeltilerinden alınan dönüşümlü voltamogramlarında, yükseltgenme-indirgenme pikleri gözlenmektedir. Bu çözeltide yükseltgenen polianilin filmi katyonik yapıda olup yapısında karşı iyon olarak anyon bulundurur ve bu yük dengeliği elektrolit çözeltisindeki anyonlar tarafından sağlanır. Literatürde farklı çözeltilerde çalışmalar sonucunda polianilin yapısına giren değişik anyonlar ( $\text{F}^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{ClO}_4^-$ ,  $\text{HSO}_4^-$ ,  $\text{BF}_4^-$ , SDS gibi) belirlenmiştir (Genies ve Tsintavis, 1985; Huang vd., 1986; Kitani, 1984; Mac Diarmid, 1985).

Bu genel yöntemler dışında polianilin sentezi için başka bazı yöntemler de vardır. Hernandez ve çalışma grubu bazı polimerlerin sentezinde kullanılan gaz fazı plazma

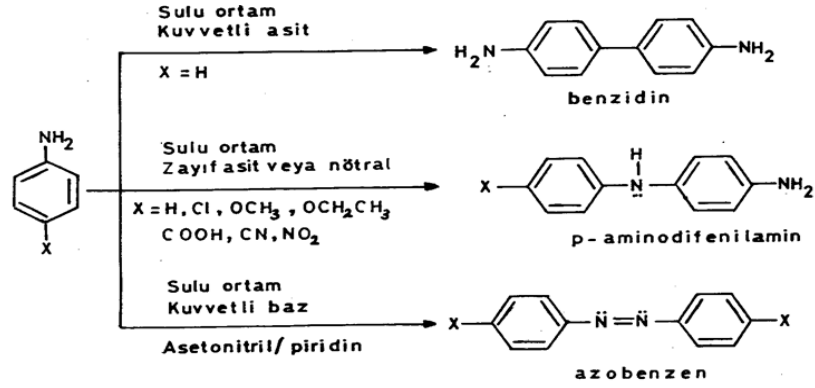


metodunu polianilin için de uygulamışlardır (Hernandez vd., 1984). Bu prosesin üstünlüğü anilinin, yükseltgen ve çözücü olmaksızın polimerleştirilebilmesidir. Elde edilen ürün oldukça temiz ve katkılanmamış halde bulunur, dolayısıyla iletken değildir. Bu yöntemin önemli bir sorunu plazma enerjisinin iyi ayarlanamaması halinde polimerin parçalanmasıdır. Bazı araştırmacılar nötral emeraldini 350°C'de kuvars üzerinde ısıtılarak buharlaştırmış ve daha kısa zincir uzunluğuna sahip ince bir polianilin filmi biriktirmeyi başarmışlardır (Uvdal vd., 1989).

Anilinin elektrokimyasal polimerizasyonu, kation radikallerinin tepkimeye girdiği bir bimoleküler tepkimedir. Kuramsal olarak anilinin polimerizasyonu için mol başına iki elektron gereklidir ki bu sayı lökoemeraldin oluşumuna, bundan fazlası ise oluşan polimerin daha da yükseltgenmesine (emeraldin ve/veya pernigralin oluşumu) karşılık gelmektedir. Bu nedenle literatürde farklı ortamlarda farklı derecede yükseltgenmiş polianilin örnekleri elde edildiğinden, her bir çalışmada mol başına aktarılan elektron sayısı için değişik değerler bulunmuştur. Örneğin Genies ve Tsintavis bu değeri 2,60 – 2,70 olarak verirken, Kitani ve arkadaşları 2,25 olarak bulmuştur (Genies ve Tsintavis, 1985; Kitani vd., 1984).

Daha sonraki yıllarda değişik araştırmacılar anilinin elektrokimyasal olarak yükseltgenmesini pH'a bağlı olarak sulu asitli ve asetonitril ortamlarında incelemişlerdir. Bacon ve Adams sulu sülfürik asitli ortamda (pH 2,0) p-aminodifenilamin ürünüyle birlikte daha az olmak üzere benzidin oluştuğunu ve asidin arttırılması ile benzidin oluşumunun arttığını belirlemişlerdir. Bir başka grup anilin ve bazı türevlerini sulu bazik çözeltilerde ya da pridin varlığında yükseltgemişler ve p-aminodifenilaminle birlikte azobenzen ürününün de oluştuğunu gözlemişlerdir.

Anilinin yükseltgenme ürünü ortamın pH'ına bağlı olarak değişmektedir. (Şekil 11). Kuvvetli asidik ortamda p-konumundan birleşme ile (tail-to-tail) benzidin; bazik ortamda ise azotlar üzerinden birbirine bağlanma sonucu (head-to-head) önce hidrazobenzen daha sonra azobenzen ürünlerinin, p-aminodifenilamin ürünüyle birlikte oluşması söz konusudur. Yüksek iletkenlik değerine sahip polianilin elde edebilmek için hafif asidik ortam kullanılmaktadır. Bu ortamda oluşan dimer, p- konumu ile azotun birleşmesi ile (head-to-tail) başlıca p-aminodifenilamindir (Genies ve Tsintavis, 1985).

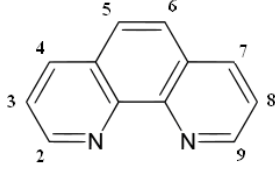


**Şekil 11.** Ortamın pH'sına göre oluşan farklı yükseltgenme ürünleri.

Molihner anilin polimerizasyonu mekanizması ile ilgili çalışmayı ilk kez gerçekleştirdi ve H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> asitli ortamda anilin yükseltgenmesinin bir ECE (elektrokimyasal, kimyasal, elektrokimyasal) tepkime olduğunu göstermektedir. Anilin asidik ortamda yükseltgenmesi ile oluşan anilin kation radikalinin, ikinci bir kation radikali ile (head-to-tail) dimerleşmesi (p-aminodifenilamin) ve aynı zamanda mol başına bir proton kaybetmesi ile başlamaktadır. Monomerin yükseltgendiği gerilimlerde dimer veya daha yüksek molekül ağırlıklı oligomerler de yükseltgenir ve daha sonraki basamaklarda anilin kation radikali, polianilin zincirine eklenir ve sonuçta emeraldin tuzu oluşmaktadır. Ayrıca anilin derişimi polimerizasyon hızı ile üstel olarak bağlı olduğunu da önermektedirler (Şekil 12). Bu mekanizma daha önceki yıllarda önerilmiş ve son yıllarda çok az değişikliklerle benzer mekanizmalar ortaya atılmıştır.



çalışmalar sonucunda 0.87–1.33 V potansiyel aralığında 1, 10–Fenantroline bağlı farklı grupların etkisiyle ile redoks titrasyonlarında kullanmak üzere pek çok farklı indikatör tespit edilmiştir. Şekil 13’ de Fenantrolin türevlerinin temel birimi olan 1, 10–Fenantrolinin kimyasal yapısı şematik olarak gösterilmiştir.

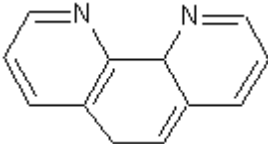
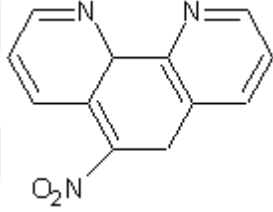
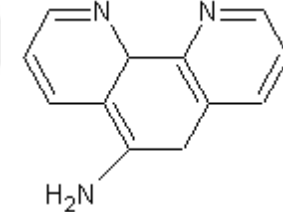
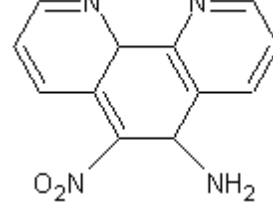
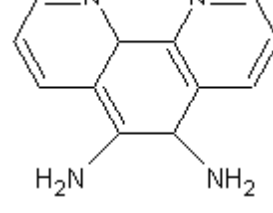


**Şekil 13.** 1,10- Fenantrolinin yapısı.

Ramirez–Silva ve arkadaşları tarafından 1, 10–Fenantrolin molekülü üzerinde farklı pozisyonlardaki grupların etkisi çalışılmış ve elektrofilik yer değiştirmenin elektron yoğunluğunun yüksek olduğu 3, 5, 6 ve 8 numaralı yerlerde olduğu ve nükleofilik yer değiştirmenin ise 2, 4, 7 ve 9 numaralı yerlerde olduğu tespit edilmiştir. Bu pozisyonlardaki herhangi birindeki hidrojen değişimi özelliklerinde çok büyük bir değişime neden olacağı belirtilmiştir. 5 numaralı pozisyonundan –nitro, –metil, –klorür, –bromür, –hidroksil, –fenil ve –amin gibi grupları bünyesine alabilmektedir. Bu düşünce ile Banks, Brandt, Yasuda, Steinhaus, James ve Schilt tarafından yapılan çalışmada 5 pozisyonunda farklı gruplar bulunduran 1, 10–Fenantrolin türevlerinin kimyasal özellikleri farklı metotlarla tespit edilmiştir. Brandt ve James; 5 pozisyonunda –nitro grubu bulunduran 1,10–Fenantrolinin susuz ortamdaki potansiyometrik ölçümleri sonucunda pKa değerini sırasıyla 3.57 ve 2.8 bulmuşlardır. Aynı çalışmayı sulu ortamda gerçekleştiren Banks pKa değerini 4.18 bulmuştur. 5 pozisyonunda –amin bulunduran yapı için sadece James tarafından susuz ortamda potansiyometrik ölçüm gerçekleştirilmiş ve pKa değeri 5.23 olarak bulunmuştur. Maddelerin kimyasal özelliklerinin belirlenmesi amacıyla yapılan bu çalışmada 5 pozisyonunda bulunabilecek –klorür, –bromür, –metil, –fenil, –sülfo ve –nitro gruplarına ait çok deneme yapılmasına rağmen 5–Amino–1,10–Fenantrolin için sadece potansiyometri tekniği susuz ortamda denenmiştir. Özellikle 1, 10–Fenantrolin ve türevi 5–Amino–1,10–Fenantrolin koordinasyon kimyasında çok tercih edilmektedir. Ligandları ve kompleksleri moleküler kataliz, solar enerji dönüşümü, kolorimetrik analizler, moleküler tanıma, tek tabaka sistemler, nükleik asit problemleri olarak pek çok alanda uygulamalara sahiptir. Teknolojik cihazların gelişimini içeren bu tür moleküler

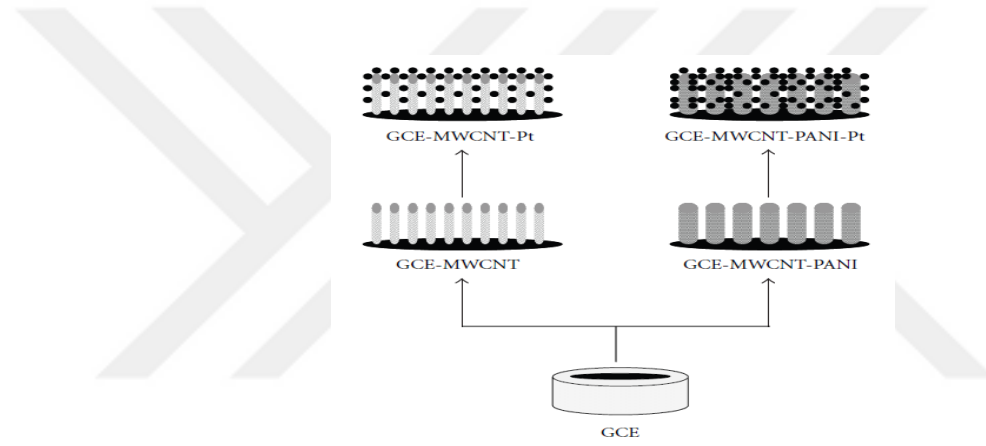
sistemlerle ilişkisine bağlı olarak bu maddelerin yapısını keşfetmek önemlidir. Bu bilgiler ışığında, elektrokimyasal olarak beş çeşit 1, 10–Fenantrolin türevi incelenmiş ve elde edilen modifiye elektrotlarla 1, 10–Fenantrolin türevlerine yeni uygulama alanları bulunmaya çalışılmıştır. Maddelere ait bilgiler aşağıda verilmiştir (Öztekin, 2008).

**Tablo 3.** 1, 10–Fenantrolin ve türevlerine ait bilgiler.

Maddenin Adı	Kapalı Formülü	Molekül Formülü	Molekül Ağırlığı (g/mol)	Kısa Gösterimi	Elde Edilişi
1,10-Fenanantrolin mono hidrat	$C_{12}H_8N_2 \cdot H_2O$		216	F	Ticari
5-Nitro-1, 10-Fenantrolin	$C_{12}H_7N_3O_2$		225	5NF	Sentez
5-Amino-1,10-Fenantrolin	$C_{12}H_9N_3$		225	5AF	Sentez
5-Amino, 6-Nitro-1,10-Fenantrolin	$C_{12}H_8N_4O_2$		240	5A6NF	Sentez
5,6-Diamino-1,10-Fenantrolin	$C_{12}H_{10}N_4$		210	56DAF	Sentez

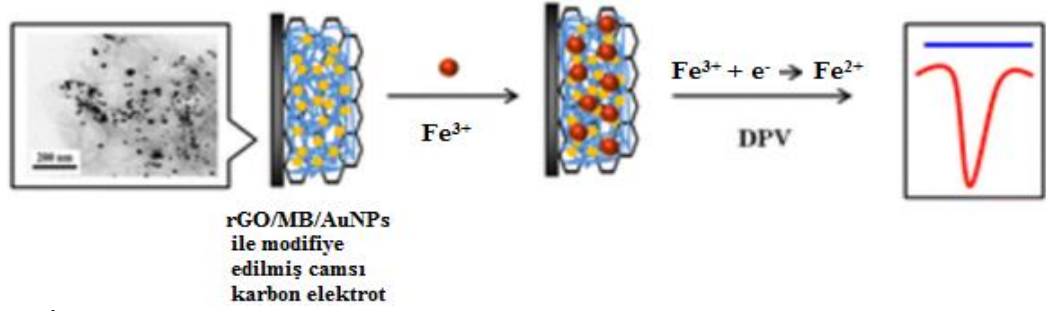
## 1.5. Literatür Özeti

D. I. Anguiano ve arkadaşları, GCE- MWCNT, GCE – MWCNT-Pt, GCE – MWCNT –PANI ve GCE – MWCNT – PANI – Pt modifiye yüzeylerin sentezi gerçekleştirdi (Şekil 1.14). Amperometrik yöntem kullanılarak sulu ortamda hazırlanan modifiye elektrotlar üzerinden demir iyonlarının indirgenmesi ile analizi gerçekleştirildi. GCE – MWCNT – PANI – Pt modifiye yüzey kullanılarak daha duyarlı ve seçici sonuçlar elde edildi. Demir iyonları içeren örneklerde de demir iyonu tayini gerçekleştirildi. Önerilen demir sensörü üzerinden gözlenebilme sınırı, alt tayin sınırı ve doğrusal cevap aralığı sırasıyla 0,012, 0,003 ve 0 ve 10 mM bulundu (Anguiano, 2011).



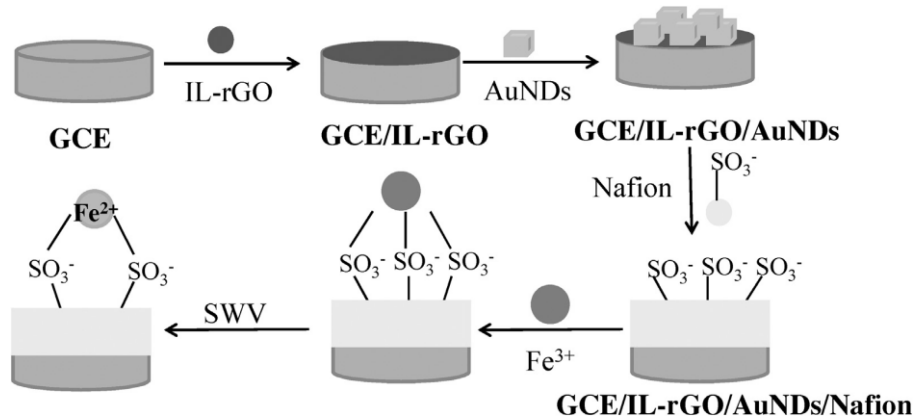
**Şekil 14.** GCE- MWCNT, GCE – MWCNT-Pt, GCE – MWCNT –PANI ve GCE – MWCNT – PANI – Pt modifiye yüzeylerin şematik gösterimi.

Mingyue Lin ve arkadaşları, modifiye edilmiş camı karbon elektrot kullanarak kıyı suyundaki toplam çözülmüş demirin voltametrik tayinini gerçekleştirdi. İndirgenmiş grafen oksit (rGO), Metilen mavisi (MB) ve altın nanopartiküller (AuNPs) ile modifiye edilmiş camı karbon elektrotla hazırlanan bir nanokompozit, diferansiyel puls voltametri ile kıyı suyunda toplam çözülmüş demir tayini için kullanıldı. rGO kullanımıyla geniş elektrot yüzeyi ve daha aktif alanlar sağlanırken, AUNPs de elektron transferini hızlandırmakta rol alır. Hazırlanan modifiye yüzeyin  $Fe^{3+}$ 'e karşı duyarlılık ve seçicilik gösterdiği belirlendi. Elektrot reaksiyonunun kinetiği absorpsiyon kontrollüdür ve bir elektron ve bir proton içeren tersinir proseslidir. Hazırlanan modifiye elektrodun doğrusal cevap aralığı 0,3-100 mM ve alt tayin sınırınının 15 nM olduğu bulundu. Diğer iyonlara karşı girişim etkisi incelendi. Bu elektrotla gerçek kıyı sularında toplam çözülmüş  $Fe^{3+}$  tayini başarılı bir şekilde gerçekleştirildi (Lin, 2015 a).



**Şekil 15.** İndirgenmiş grafen oksit, metilen mavisi ve altın nanopartüküller içeren kompozit ile modifiye edilmiş elektrot kullanılarak su örneklerinde diferansiyel puls voltametri ile  $\text{Fe}^{3+}$  tayinin şematik gösterimi.

Fei Li ve arkadaşları, iyonik sıvı indirgenmiş grafen oksit (IL-RGO) ile desteklenmiş altın nanodendritler kullanılarak elektrokimyasal demir tayini için etkili ve duyarlı bir yöntem geliştirdi. Bu yüzey üzerinden demirin elektrokimyasal indirgenmesi gerçekleştirildi. Ayrıca bu yüzeye katyon değiştirme aracı olarak nasyon polimer takılarak IL-rGO/AuNDs/Nafion modifiye yüzey elde edildi (Şekil 1.16) ve demir iyonu tayini için kullanıldı iyi analitik sonuçlar elde edildi. Optimum koşullar altında, demirin indirgenmesine dayalı pik akımı konsantrasyonla iyi bir lineer ilişki gösterdi. Doğrusal cevap aralığı 0,30 – 100  $\mu\text{M}$  arasında ve tayin sınırı (LOD) 35 nM olarak bulundu. Sandviç yapıli modifiye elektrotun girişim etkisi incelendi kıyı sularında toplam çözülmüş demir tayini için kullanıldı (Li F, 2015).



**Şekil 16.** IL-rGO/AuNDs/Nafion modifiye yüzey üzerinden demir iyonlarının tayininin şematik gösterimi.

Mingyue Lin ve arkadaşları, titanyum karbid nanopartüküller (nano TiC) elektron transferini hızlandıran fiziksel ve kimyasal özelliklere sahip, tipik bir nanomaterial olarak kullandı.  $\text{Fe}^{3+}$  ön derişimi sağlamak için yaygın olarak kullanılan katyon

değişimli bir polimer olarak Nafion seçildi. Nano-TiC ve Nafyonun sinerjik etkilerinin yanı sıra hidrojen peroksit katalitik etkisinden yararlanılarak,  $Fe^{3+}$  katodik sıyırma sinyali cevapları belirlendi. Doğrusal cevap aralığı 0,07–70  $\mu M$  ve alt tayin sınırı 7,2 nM olarak belirlendi. Bu analitik yöntem herhangi bir kompleks maddeleri kullanmadan sadece  $Fe^{3+}$  duyarlı olarak kullanıldı. Elde edilen sensör kıyı sularında  $Fe^{3+}$  iyonunun hassas tayini için kullanıldı (Lin, 2015 b).

Josiel J. Silva ve arkadaşları, nafion/karbon-nanotüp modifiye yüzey, sıyırma voltametik yöntem ile etanol yakıtları içerisindeki demir ve bakır iyonlarının analizi için kullanıldı. Doğrusal sıyırma pikleri elde edildi. Tayin sınırı;  $Fe^{3+}$  için  $7,1 \times 10^{-7}$  mol  $L^{-1}$ ,  $Cu^{2+}$  için  $5,1 \times 10^{-8}$  mol  $L^{-1}$  olarak bulundu. Amperometrik alt tayin sınırı  $Fe^{3+}$  için  $2,0 \times 10^6$   $\mu A$  mol $^{-1}$  L ve  $Cu^{2+}$  için  $2,8 \times 10^7$   $\mu A$  mol $^{-1}$  L olarak bulundu.  $Fe^{3+}$  ve  $Cu^{2+}$  iyonları için geri kazanım değerleri sırasıyla % 108 ve % 103 olarak bulundu (Silva, 2014 )

Mingyue Lin ve arkadaşları, eser düzeydeki demir tayini yapmak için, bizmut alaşım elektrot (SnBiE) kompleksleştirici ligand olarak 1- (2-piridilazo) -2-naftol (PAN) kullanılarak çalışma elektrodu geliştirdi. Bu çalışmada katodik indirgenme ile SnBiE yüzeyinde  $Fe^{3+}$  - PAN kompleksi  $Fe^{2+}$  – PAN kompleksine adsorpsiyonlu katodik sıyırma voltametri yöntemi kullanılarak indirgendirdi. pH ortamı, konsantrasyon, tampon çözelti, yığılma potansiyeli, birikim süresi ve PAN konsantrasyonları gibi deney parametreleri, optimize edildi ve diğer iyonların girişim etkisi ayrıntılı olarak incelendi.  $Fe^{2+}$  iyonlarının doğrusal olduğu cevap aralığı 1-90 nM ve alt tayin sınırı 0,2 nM olarak bulundu. (60 s birikimi, s/n = 3 sonra). Bu yöntem, aynı zamanda kıyı nehirlerinde ve deniz suyunda demir iyonlarının belirlenmesi için uygulandı (Lin, 2015 c).

Reza Karimi ve arkadaşları, dönüşümlü voltametri, elektrokimyasal impedans spektroskopisi ve karedalga voltametri yöntemleri kullanarak  $Fe^{3+}$  tayini için 2-merkaptosüksinik asiti tabaka halinde altın elektrotta modifiye etti. Kare dalga voltogramda, yaklaşık 0,25 V pozitif potansiyelde pik gözlemlendi ve kalibrasyon eğrisi oluştururken bu pik kullanıldı. Parametreler optimize edildi. Demir iyonlarının doğrusal cevap aralığı  $1,0 \times 10^{-10}$ -  $6,0 \times 10^{-9}$  M, alt tayin sınırı  $3,0 \times 10^{-11}$  M olarak elde edildi. Sensör farklı iyonlar varlığında kullanıldığında  $Fe$  iyonlarına karşı seçici davrandı.

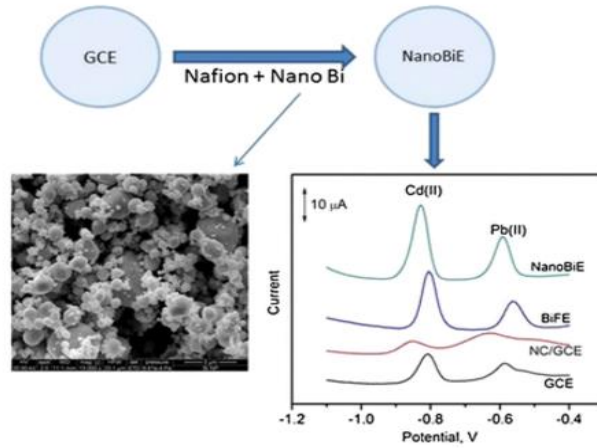


Sensör doğal ve maden suyu örnekleri ve ilaç numunesine başarıyla uygulandı (Karimi, 2007).

Ajar Kamal ve arkadaşları, voltametrik ve potansiyometrik yöntemler kullanılarak  $Fe^{3+}$  iyonlarının tayini için yeni bir elektroaktif rodamin dimer bağlı (RD) sensör geliştirdi. Voltametrik yöntemde demir iyonları için doğrusal cevap aralığı  $1,5 \times 10^{-5}$ – $3,5 \times 10^{-4}$  ve alt tayin sınırı  $3,3 \times 10^{-6}$  M olarak elde edildi. Potansiyometrik yöntemlerde ise; demir iyonları için doğrusal cevap aralığı  $1,0 \times 10^{-1}$ – $1,0 \times 10^{-7}$  M ve alt tayin sınırı  $4,68 \times 10^{-8}$  M olarak kaydedildi. Kullanılan her iki yöntemde de Fe iyonları için oldukça seçici sonuçlar alındı. Elde edilen sensörle farklı numune matrislerinde Fe iyonları içeriği incelendi (Kamal, 2014).

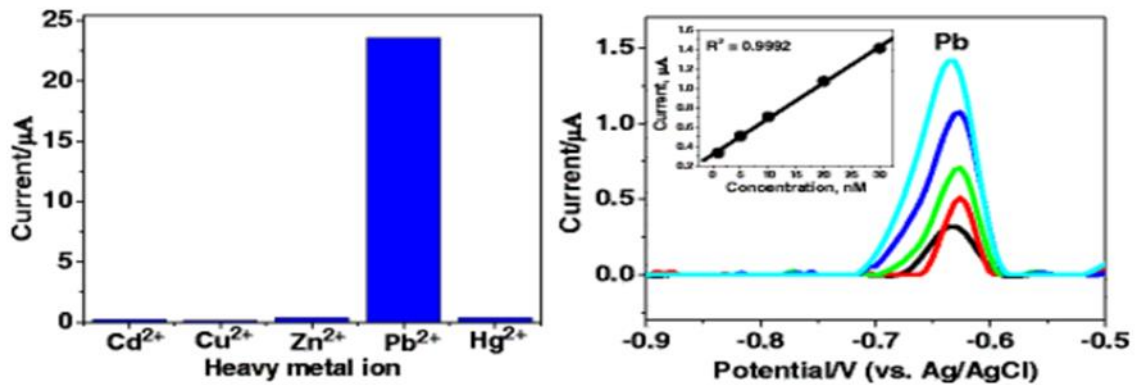
Marek Sobkowiak ve arkadaşları  $Fe^{3+}$  tayini için, camı karbon elektrot yüzeyine polipirol (PPy) ve poli(4-(2,3-dihidrotieno[3,4-b][1,4]dioksin-2-yl-metoksi-1-butansülfonik asit (PEDOT-S) biriktirilerek modifiye yüzey elde etti.  $Fe^{3+}$  için modifiye edilen yüzeyin doğrusal cevap aralığı, 2,5 – 500  $\mu M$ , regresyon katsayısı 0,9998 ve alt tayin sınırı 0,8  $\mu M$  olarak belirlendi (Sobkowiak, 2014).

Die Yang ve arkadaşları, anodik sıyırma voltametri ile Pb ve Cd metallerinin eşzamanlı belirlenmesi için camı karbon elektrot üzerine bizmut nanopartiküller (nanoBiE) modifiye edilerek hazırladı. Bu elektrotla  $Pb^{2+}$  ve  $Cd^{2+}$  tayini için birikme potansiyeli, süresi ve sıyırma parametreleri; 0,10 M asetat tamponunda (pH 4,5) optimize edildi. Nafyon bizmut elektrot(nafyonBiE) keskin sıyırma pikleri kullanılarak metal konsantrasyonunun 5,0 - 60  $\mu g L^{-1}$  çalışma aralığında doğrusal olduğu belirlendi ve tayin sınırı  $Pb^{2+}$  ve  $Cd^{2+}$  için sırasıyla 0,8 ve 0,4  $\mu g L^{-1}$  olarak bulundu. Voltametrik ölçümler öncesi ve sonrası modifiye elektrot morfolojisi ve kompozisyonu taramalı elektron mikroskobu ve enerji dağılımlı X-ışın ile analiz edildi. NanoBiE ile  $Pb^{2+}$  ve  $Cd^{2+}$  metallerinin tayini gerçek su örneklerine başarıyla gerçekleştirildi ve sonuçlar ICP-MS sonuçlarıyla da karşılaştırıldı (Yang, 2014).



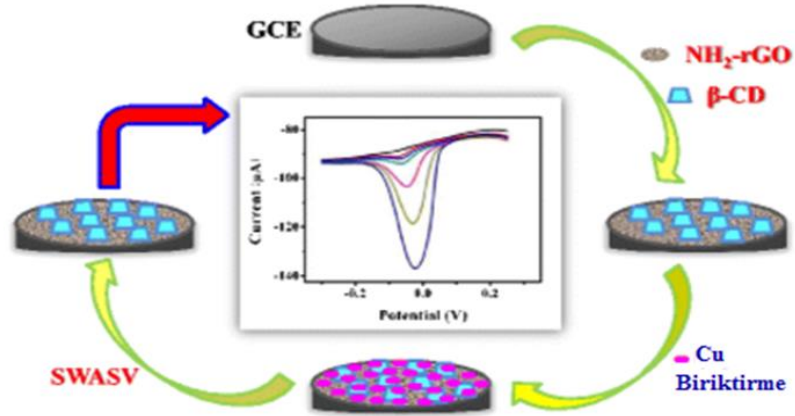
**Şekil 17.** Camsı karbon elektrot yüzeyine modifiye edilmiş NanoBiE ile  $\text{Cd}^{2+}$  ve  $\text{Pb}^{2+}$  eşzamanlı tayininin şematik gösterimi.

Suker Anandhakumar ve arkadaşları nasyon, karbon nanotüpleri ve benzo-18-crown-6 ile modifiye edilmiş camsı karbon elektrot kullanılarak kare dalga anodik sıyırma voltametri yöntemiyle seçici olarak,  $\text{Pb}^{2+}$  tayini gerçekleştirdi. Karbon nanotüplerin olağanüstü elektriksel iletkenlik, güçlü adsorpsiyon ve yüksek hassasiyet yetenekleri kullanıldı. Benzo-18-crown-6 molekülü 10 dakika birikme süresi kullanılarak,  $\text{Pb}^{2+}$  tayini için 1,0-30,0 nM doğrusal ( $R= 0,9992$ ) cevap elde edildi ve tayin sınırı 1,0 nM olarak hesaplandı. Sensör  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  ve  $\text{Hg}^{2+}$  gibi iyonların girişim etkileri incelendiğinde;  $\text{Pb}^{2+}$  iyonuna karşı mükemmel bir seçicilik gösterdi (Anandhakumar, 2013).



**Şekil 18.** Anodik sıyırma yöntemi kullanılarak  $\text{Pb}^{2+}$  tayininin şematik gösterimi.

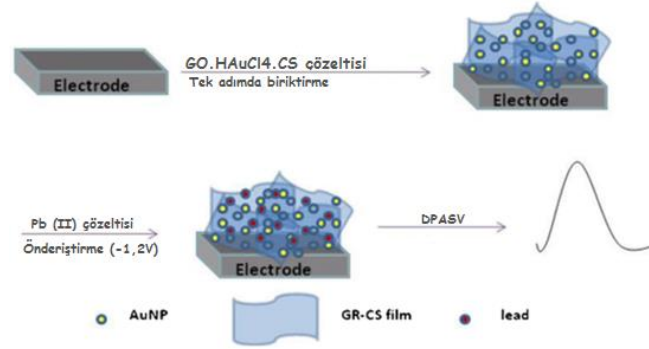
Shan Huang ve arkadaşları, kare dalga anodik sıyırma voltametrik yöntemi ile  $\text{Cu}^{2+}$  tayini gerçekleştirdi. Bu yöntem, GCE'dun yüzeyi üzerine kendiliğinden tutunmuş amino-indirgenmiş grafen oksit ( $\text{NH}_2\text{-rGO}$ ) ve  $\beta$ -siklodekstrin ( $\beta\text{-CD}$ )'ne dayanır. Modifiye edilmiş camsı karbon elektrodun hidrofilitesi ve elektrokimyasal performansı, statik temas açıları ölçümü, dönüşümlü voltametri ve elektrokimyasal empedans spektroskopisi ile incelendi.  $\text{Cu}^{2+}$  -1.10V'ta indirgenmiş ve -0,012V ta tekrar yükseltildi. Normal şartlar altında,  $\text{Cu}^{2+}$  en iyi kare dalga cevabı (-0.3 ile +0.25V arasında) 30 nM-100  $\mu\text{M}$  konsantrasyon aralığında doğrusal olduğu belirlendi. Tayin sınırı 2.80 nM olarak bulundu. Modifiye elektrodun kararlı, seçici ve tekrarlanabilirliğinin iyi olduğu belirlendi. Bu elektrotla  $\text{Cu}^{2+}$  tayini sentetik ve gerçek su örneklerine başarıyla uygulandı.  $\text{NH}_2\text{-rGO}/\beta\text{-CD}$  kompozitin elektron aktarım hızının hızlı olması ve kolay hazırlanması, ağır metal iyonlarının algılanması ve uygulamaları için umut verici olarak kullanılabileceği ifade edildi (Huang, 2015).



**Şekil 19.** Amino - indirgenmiş grafen oksit ve  $\beta$ -siklodekstrin ile modifiye edilmiş camsı karbon elektrodu ile  $\text{Cu}^{2+}$  tayininin şematik gösterimi.

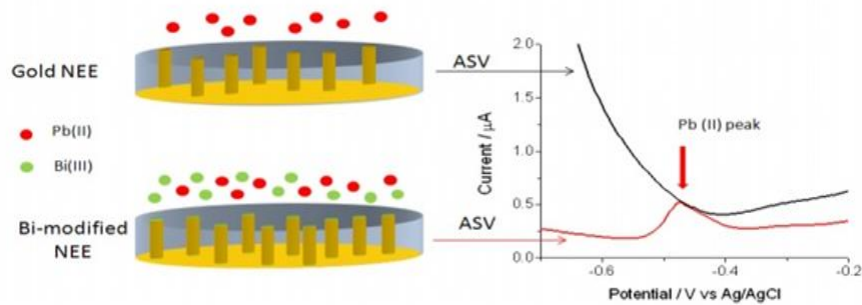
Zhenzhen Lu ve arkadaşları; grafen, altın nano partiküller ve kitosan ile modifiye edilmiş bir camsı karbon elektrot ile ultra duyarlı  $\text{Pb}^{2+}$  tayinini gerçekleştirdi. Grafen(GR), altın nanopartiküller ve kitosanla modifiye edilmiş GCE; tek adımda doğrudan grafen oksit, tetrakloro asit ve kitosan içeren bir çözeltiden elektrokimyasal biriktirilmeye elde edildi. Modifiye edilmiş elektrottaki film yüzeyi ve elektrokimyasal özellikler SEM ve TEM görüntüleriyle de incelendi. AuNPs'ün 20 nM kalınlığa sahip olduğu ve matris içinde homojen bir şekilde dağıldığı gözlemlendi. GR ( büyük yüzey alanı ve iletkenlik) , AuNPS (yüksek elektrik iletkenliği)ve CS (film oluşturması ve su

geçirgenliği)'nin bir arada kullanılması elektron transferini artırması açısından avantajlı olduğu ve GR–AuNPs–CS elektrodun tek adımda üretilmesi  $Pb^{2+}$  tayinine katkı sağladığı belirlendi (Lu, 2013).



**Şekil 20.** GR–AuNPs–CS modifiye elektrot ile  $Pb^{2+}$  tayininin şematik gösterimi.

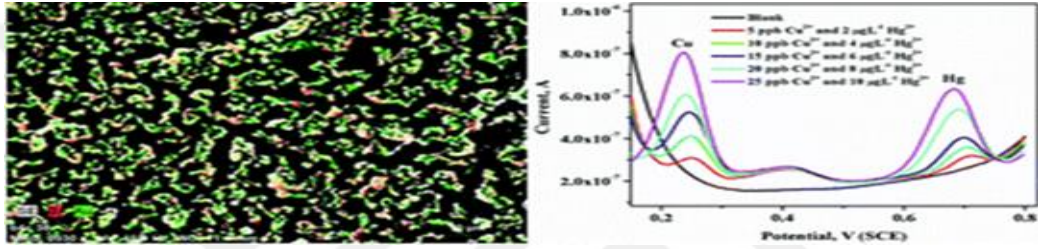
A. Mardegan ve arkadaşları, modifiye edilmiş bizmut nonoelektrot (Bi-NEE) hazırladı. Bi-NEEs, anodik sıyırma voltametri ile kurşun tayini için karakterize edildi ve başarıyla uygulandı. Bu modifiye edilmiş bizmut elektrot anodik sıyırma voltametri ile  $Pb^{2+}$  tayini için geliştirildi.  $Pb^{2+}$  tayini modifiye edilmiş saf altın nono elektrota da uygulandı. Gözlenebilme sınırları sırasıyla  $60,0 \text{ ng L}^{-1}$  ve  $30,0 \text{ ng L}^{-1}$  olarak ölçüldü. Karşılaştırma yapıldığında Bi-NEEs ile alınan sonuçların daha başarılı sonuçlar verdiği gözlemlendi (Mardegan, 2012).



**Şekil 21.** İki farklı modifiye yüzey kullanılarak anodik sıyırma voltametri ile  $Pb^{2+}$  tayini ve elde edilen sonuçların karşılaştırılması.

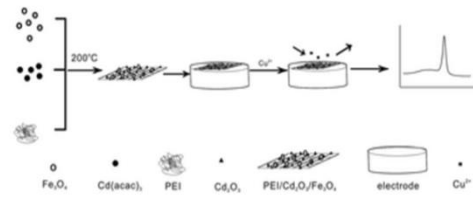
S. Sahoo ve arkadaşları, bizmut ve altın nanopartiküllerinin (Bi-AuNPs) kompozitleri, bir elektro-kimyasal biriktirme yöntemi ile bir karbon pasta elektrot (CPE) yüzeyine hazırladılar. Elektrokimyasal parametreler Bi-AuNP kompozitinin iyi

birikmesi için optimize edildi. Mikroskopik incelemede altın nanopartükülleriyle Bizmut filminin kümeler halinde camı elektrot yüzeyinde biriktiği gözlemlendi. Anodik sıyırma yöntemi ile Bi-AuNP modifiye edilmiş CPE kullanılarak ultra-eser seviyelerde bakır ve civa eşzamanlı tayinleri gerçekleştirildi. İki metal iyonu için iyi ayrılmış sıyırma piklerini gözlemek mümkün oldu ve modifiye elektrot başarıyla  $\text{Cu}^{2+}$  ve  $\text{Hg}^{2+}$  aynı anda tespiti için uygulandı. Tayin sınırı sırasıyla  $\text{Cu}^{2+}$  ve  $\text{Hg}^{2+}$  için  $0.16 \text{ mg L}^{-1}$  ve  $0.28 \text{ mg L}^{-1}$  olarak gözlemlendi. Metal iyonlarının girişim etkileri araştırıldı ve yöntem farklı yerlerden toplanan iki yeraltı suyu ve iki toprak örneklerinde  $\text{Cu}^{2+}$  ve  $\text{Hg}^{2+}$ 'nin tayini için uygulandı (Sahoo, 2015).



**Şekil 22.**  $\text{Cu}$  ve  $\text{Hg}$  iyonlarının anodik sıyırma voltametri kullanılarak eş zamanlı tayini.

Xiao Sun ve arkadaşları, polietilenimin (PEI) molekülleri ile aşılınmış bir  $\text{Fe}_3\text{O}_4 / \text{Gd}_2\text{O}_3$  nanokompozit kaplı bir sentez yöntemi kullanılarak modifiye elektrot elde ettiler. Bu amino nanokompozit ile  $\text{Cu}^{2+}$  için seçici ve ultra iz uygun elektrokimyasal sensör oluşturuldu. Sensörün elektrokimyasal performansı kare dalga anodik sıyırma voltametri (SWASV) ile gösterildi. Bu tür bir sensör için, çözeltinin pH değeri, biriktirme süresi ve biriktirme potansiyeli, destek elektrolit gibi parametreler optimize edildi. Sensör  $6,0 \times 10^{-3}$ - $1.68 \mu\text{M}$  arasında ki  $\text{Cu}^{2+}$  konsantrasyonda doğrusal cevap verdi. Tayin sınırı,  $0.40 \text{ nM}$  olarak ölçüldü (Sun, 2015).



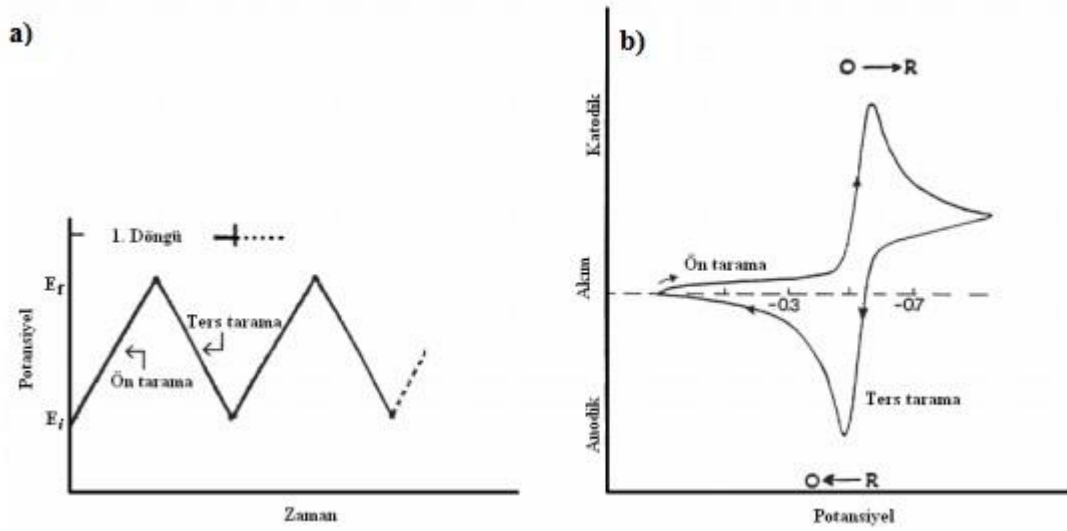
**Şekil 23.** Modifiye yüzeyin elde edilmesi ve anodik sıyırma voltametri kullanılarak  $\text{Cu}^{2+}$  tayininin şematik gösterimi.

## 2. YAPILAN ÇALIŞMALAR

### 2.1. Kullanılan Deneysel Yöntemler

#### 2.1.1. Dönüşümlü Voltametri

Elektrokimyasal yöntemler içinde en yaygın kullanılan yöntem dönüşümlü voltametri yöntemidir. Elektroaktif madde içeren durgun bir çözeltide, çalışma elektrodu ve karşılaştırma elektrodu arasında zamanla doğrusal olarak değişen bir potansiyel uygulanması ile çalışma elektrodu ve karşıt elektrot arasında oluşan akımın ölçülmesine dayanmaktadır. İstenilen tarama hızı seçilerek  $E_1$  başlangıç potansiyeli seçilerek uygulanan potansiyel programı, zamanla doğrusal olarak değişen ve ileri yöndeki (anodik veya katotik) potansiyel taraması  $E_2$  potansiyel değerine ulaşması sağlanır. Daha sonra tarama yönü ters çevrilerek başlangıç potansiyel değerine ( $E_1$ ) ulaştırılarak sonlandırılır. Zamanla uygulanan potansiyelin değişimini gösteren grafik Şekil 24 a'da olduğu gibidir (Kavanoz, 2009).



Şekil 24. a) Dönüşümlü voltametri uygulanan gerilim programı b) Tersinir bir elektro yükselgenme tepkimesi için elde edilen dönüşümlü voltamogram

Karşılaştırma ve çalışma elektrotları arasında uygulanan potansiyel, elektroaktif türün yükseltgenme/indirgenme potansiyel değerine ulaştığında elektrokimyasal hücredeki maddenin yükseltgenmesi/indirgenmesi gerçekleşir. Elektrot ara yüzeyindeki maddenin çok hızlı tüketilmesi akım değerinin hızlı bir şekilde artmasına neden olur. Bu

aşamada çalışma elektrodu çevresinde difüzyon tabakası oluşması nedeniyle çözültiden elektrot yüzeyine doğru difüzyonla madde aktarımı gerçekleşir. Difüzyonla kütle aktarım hızının, elektron aktarım hızından çok daha küçük olduğunda, voltamogramın tepe noktasından sonra akımda üstel bir azalış izlenilmesi ile bir pik elde edilir. Potansiyel taraması ters yöne ( $E_2$ ) çevrildiğinde, ileri yöndeki potansiyel taraması ( $E_1$ ) sırasında oluşan ürün eğer kararlı ise, yeniden indirgenmesinden dolayı bir geri pikin gözlenmesi ile sonuçlanır (Şekil 2.1 b). Bu yöntemde elde edilen pik akımının büyüklüğü; tarama hızına, elektroaktif maddenin derişimine, sıcaklığa, elektrot yüzey alanına, difüzyon katsayısına ve aktarılan elektron sayısına bağlı olarak değişir.

Elektrokimyasal reaksiyonlar sonucunda çalışma elektrodunda oluşan akım, potansiyelin fonksiyonudur. Sabit ve farklı tarama hızları kullanılabilir. İleri ve geri yöndeki taramalar ard arda devam edilirse çok döngülü dönüşümlü voltamogramlar kaydedilebilir. Bir sistemin dönüşümlü voltamogramlar değerlendirildiğinde;

- Türlerin hangi potansiyelde ve kaç adımda indirgenip yükseltgenebileceğini;
- Elektrokimyasal tersinir olup olmadığını;
- Elektrot tepkimesi yanında kimyasal tepkimenin olup olmadığını;
- Yükseltgenme ve indirgenme ürünlerinin kararlı olup olmadığını;
- Elektrot tepkimesinde rol alan maddelerin elektrot yüzeyine tutulup tutulmadığı gibi yorumlar yapmak mümkün olabilecektir.

Çözelti bileşimi değiştirildiğinde, dönüşümlü voltomogramlar elektrot yüzeyinde ve çözültide oluşan kimyasal tepkimelere bağlı olarak elektron ve kütle aktarım hızlarından dolayı değişik şekillerde olurlar. Tersinir bir sistemde pik akımı ( $i_p$ ), eşitlik 3'deki gibi verilir. Bu eşitliğe Randles-Sevcik eşitliği adı verilir. Bu eşitlikte;  $i_p$ : Pik akımı, (amper),  $k$ : Randles-Sevcik sabiti ( $2.69 \times 10^5$ ),  $n$ : Elektrot tepkimesinde aktarılan mol elektron sayısı,  $A$ : Çalışma elektrodunun alanı ( $\text{cm}^2$ ),  $D$ : Difüzyon katsayısı ( $\text{cm}^2/\text{s}$ ),  $C$ : Elektroaktif maddenin derişimi ( $\text{mol}/\text{dm}^3$ ),  $v$ : Potansiyel tarama hızıdır (volt/s).

$$i_p = kn^{3/2}AD^{1/2}Cv^{1/2} \quad (3)$$

Sadece elektroaktif türün bulunduğu, elektron aktarımı dışında herhangi bir kimyasal reaksiyon olmadığı ve elektrot yüzeyinde adsorpsiyon olayının

gerçekleşmediği tersinir sistemlerde anodik ve katodik pik akımları eşittir. Elektrot tepkimesinin tersinirliği, şartlardaki değişimlere karşın elektron alışverişinin her iki yönde hızla ilerleyebilmesinin bir ölçüsüdür. Bu sistemlerde elektron aktarımı difüzyona göre daha hızlı yürür, böylece yüzey değişimleri Nernst eşitliğine uyar. Tepkimenin tersinirliğinin belirlenmesinde, tarama hızının değiştirilerek pik akım ve potansiyeldeki değişimi izlenir. Ayrıca bu piklerin potansiyelleri ( $E_{pa}$  ve  $E_{pk}$ ) arasında  $0,059/n$  voltluk bir potansiyel farkı vardır. Tersinir sistemlerde pik potansiyeli tarama hızına bağlı olmadığı, artan tarama hızına göre pik akımının artması, fakat pik potansiyeli değişmemesi ile anlaşılır.

Tersinmez olan sistemlerde, elektron aktarım hızının kütle aktarım hızına göre yavaş olması nedeniyle yüzey derişimi Nernst yasasına uymaz. Bu tip sistemlerde elektrot tepkimesi tersinirlikten uzaklaştıkça, anodik ve katodik pik potansiyelleri de birbirlerinden uzaklaşır ve tam tersinmez sistemlerde ters taramadaki pik kaybolur. Yarı tersinmez sistemlerde ise potansiyel pikleri tarama hızından etkilenir ve yüksek tarama hızlarında bu pikler birbirlerinden uzaklaşarak ayrılırlar.

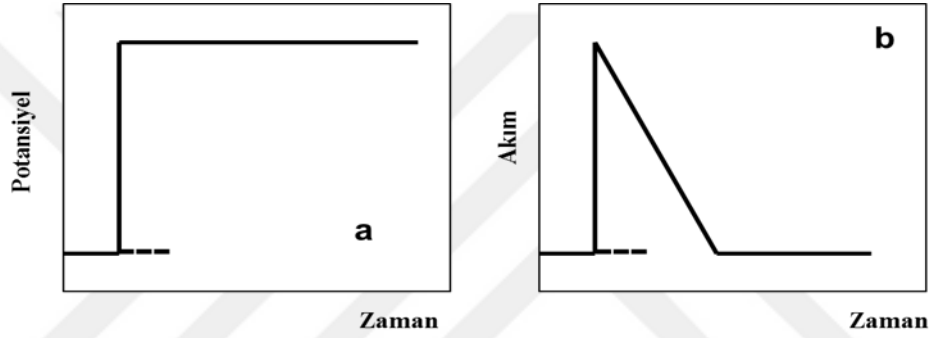
### 2.1.2. Kronoamperometri

Kronoamperometri tekniğinde, durgun çözeltilerde çalışma elektroduna seçilen sabit bir potansiyel uygulanarak sistemin dengesinin bozulması sağlanır (Şekil 2.2a). Sistemin göstereceği tepki sayesinde, elektrodun daldırıldığı çözeltilerde bulunan tayin edilecek maddenin elektrot yüzeyinde indirgenmesi veya yükseltgenmesi sonucunda zamanın fonksiyonu olarak akım ölçülmesi ile akım-zaman grafikleri elde edilir. Başlangıç aşamasında çalışma elektrodunun potansiyeli pozitifdir,  $t=0$  anında çalışma elektrodunun potansiyeli elektrot yüzeyinde tepkiyen derişimini bir anda sıfıra götürecek ölçüde negatif olan bir  $E_{son}$  değerine atlatılmaktadır. Sistemin bu uyarıya cevabı zamana bağlı olarak değişen şekil 2.2b'de gösterildiği gibi bir akımdır ve oluşan akım Cottrell eşitliği ile verilir (2.2). Bu eşitliğe göre;  $i$ : akım (A),  $n$ : mol başına aktarılan elektron sayısı  $F$ : Faraday sabiti (96487 kulon / ekivalent),  $A$ : Elektrot yüzey alanı ( $cm^2$ ),  $D$ : difüzyon katsayısı ( $cm^2/s$ ),  $C_0$ : derişim ( $mol/cm^3$ ) ve  $t$ : zaman (s)'dir.



$$i = \frac{nFAD^{1/2}C_0}{\pi^{1/2}t^{1/2}} \quad (4)$$

Eşitlikte görüldüğü gibi akım, geçen sürenin karekökü ile ters orantılıdır (Bard ve Faulkner, 1944) ve akım,  $t^{1/2}$ 'ye göre grafiğe geçirildiği zaman orijinden geçen bir doğru elde edilir. Çünkü  $n$  ve  $D$  bir elektrot reaksiyonu için düşünüldüğünde spesifik ve sabit sayılardır. Elde edilen bu grafikten yararlanılarak elektrot reaksiyonunun difüzyon kontrollü olup olmadığı test edilebildiği gibi elektroaktif maddenin difüzyon katsayısı ve aktarılan elektron sayısı da belirlenebilir (Kavanoz, 2009).



Şekil 25. a) Kronoamperometrik uyarı b) Kronoamperometrik cevap

### 2.1.3. Gerilim Kontrollü Kulometri

Bir elektrokimyasal sistemde gerilim kontrollü kulometri ve voltametrik yöntemler birbirini tamamlar. Mekanizma hakkında bilgi vermesi açısından voltametrik yöntemler, voltametrik verilerin doğruluğunu kanıtlaması ve mekanizmanın belirlenmesi açısından ise gerilim kontrollü kulometri yöntemi önemlidir. Elektrolizin uygun bir potansiyelde gerçekleştirilmesi, çözeltideki her bir tepkimeyi inceleme imkanı verdiği için dolayı, elektrokimyasal bir mekanizmanın aydınlatılmasını sağlaması, elektroliz hücresindeki diğer türü etkilemeden istenilen madde yükseltgenebilir ya da indirgenebilir. Farklı adımlarda gerçekleşen elektrot tepkimesi bu sayede istenilen adımda incelenebilir. Organik elektrokimyada en çok kullanılan yöntemlerden biri seçimliliğin yüksek olması nedeniyle gerilim kontrollü kulometri yöntemidir.

Gerilim kontrollü kulometri ile gerçekleştirilen elektroliz, diğer voltametrik metotlardaki gibi üç elektrotlu (çalışma, karşılaştırma ve karşıt elektrotları içeren) hücrede gerçekleştirilir. Elektroyükseltgenmede çalışma elektrodu anot iken, karşıt elektrot katottur. Elektroliz süresince bir potansiyostat yardımıyla anot ve katot arasındaki potansiyel farkı, E, sabit tutulur. Potansiyostatın çıkış gerilimi aşağıdaki eşitlik ile verilir:

$$E = E_{\text{katot}} - E_{\text{anot}} - iR - \pi \quad (5)$$

$E_{\text{anot}}$  ve  $E_{\text{katot}}$ , anot ve katodun karşılaştırma elektroduna karşı gerilimleri,  $i$  elektroliz akımını,  $R$  anot ve katot arasındaki çözeltinin direnci ve  $\pi$  de aşırı gerilimdir. Karıştırılan çözeltideki sınır akımı aşağıdaki (5) eşitliği ile hesaplanır.

$$i_s = \frac{nFDAC}{\delta} \quad (6)$$

Elektrot tepkimesinde aktarılan elektron mol sayısı  $n$ , Faraday sabiti  $F$ ,  $D$ : difüzyon katsayısı ( $\text{cm}^2/\text{s}$ )  $D$ , elektrot alanı ( $\text{cm}^2$ )  $A$ , çözeltinin yığın derişimi ( $\text{mol/L}$ )  $C$ , difüzyon tabakasının kalınlığı ( $\text{cm}$ )  $\delta$  ile gösterilir. Elektroliz bir yatışkın durum olmadığından, herhangi  $t$  anındaki akım değeri aşağıdaki (6) eşitliği kullanılarak hesaplanabilir.

$$i_{s,t} = \frac{NFDAC_t}{\delta} \quad (7)$$

Çözeltinin  $t$  anındaki yığın konsantrasyonu  $C_t$  yukarıdaki (5), (6) eşitliklerinin  $t=0$  anındaki özel bir şekli olup,  $i_s$  elektrolizdeki başlangıç akımı,  $C$  ise elektroaktif türün başlangıç konsantrasyonudur. Faraday kanununa göre herhangi bir  $t$  anındaki akım aşağıdaki (8) eşitliği hesaplanır.

$$i_{s,t} = nF \frac{dN}{dt} \quad (8)$$

$dN/dt$ ,  $dt$  gibi çok kısa bir sürede, elektroaktif maddenin elektrolizi sonucu edilen  $dN$  mol sayısını gösterir. litre olarak elektroliz çözeltisinin hacmi  $V$  ve elektroaktif maddenin derişimi  $C_t$  olduğundan  $N=VC_t$ 'dir (Bard ve Faulkner, 1944).

$$\dot{I}_{s,t} = nFV \frac{dC_t}{dt} \quad (9)$$

Gerilim kontrollü kulometri yöntemi ile elektrolizle harcanan elektrik yükünün kulon cinsinden ölçülme ilkesine dayanır. Ölçülen elektrik yükü, Faraday sabiti vasıtasıyla elektroaktif maddenin molü başına harcanan elektron mol sayısına dönüştürülür. Elektroliz edilen maddenin her bir eşdeğer gramı için, Faraday yasasına göre 96487 kulon harcanır ve harcanan elektrik yükü Q (10) olarak tanımlanır.

$$Q = \int_0^t i \, dt \quad (10)$$

Elektroliz akımının artık akım düzeyine inmesi için geçen süre t'dir. Elektroliz işleminde harcanan yük miktarı aşağıdaki (11) eşitliği ile gösterilir.

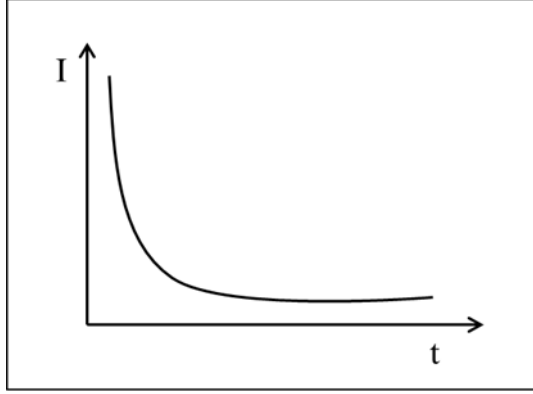
$$Q = \frac{nFW}{M} \quad (11)$$

Burada; W: Yükseltgenen / indirgenen madde kütlesini, M: Elektroaktif maddenin formül kütlesini gösterir.

Yukardaki eşitliklere göre; aşağıda Şekil 26' da gösterildiği gibi akımın zamanla üstel olarak azalması;

- Çözelti ortamında ilgili kimyasal tepkimelerin olmadığı,
- Elektron aktarımından önce gerçekleşebilecek kimyasal tepkimenin hızının, elektrokimyasal hız sabiti  $\beta'$ 'dan çok büyük olduğu,
- Meydana gelebilecek katalitik tepkimenin hızının,  $\beta'$ 'dan çok küçük olduğu durumlarda geçerlidir.

Her bir durumda konveksiyonla kütle-aktarımı, tepkime hızını belirleyici bir etkidir. Eğer bu tür bir kütle aktarımı mevcutsa, yani elektroliz sırasında çözelti iyice karıştırılıyor ise geçerlidir. Elektrokimyasal mekanizmada yavaş kimyasal tepkimeler mevcutsa, akım-zaman eğrisi üstel davranıştan farklılık gösterebilir.



**Şekil 26.** Gerilim kontrollü kulometri yönteminde akım-zaman eğrisi.

## 2.2. Kullanılan Deneysel Gereçler

### 2.2.1. Pt disk, Pt levha, Pt karşıt ve Karşılaştırma Elektrot Hazırlanması

*Pt disk elektrot:* Pt telden (1.00 mm çaplı) yaklaşık 2.0 cm kesilip, 1.00 mm çaplı bakır tel ucuna gümüş lehim ile tutturuldu ve 1.50 mm çaplı kapiler cam boru içine geçirildi. Kapiler boru içindeki boşluklar çözücülere dirençli olan özel bir epoksi kullanılarak dolduruldu. Epoksinin kuruması için bir gün bekletildi. Epoksinin fazlalığı Pt kısmın ortaya çıkartılması için zımpara ile temizlendi. Su ile bulamaç haline getirilen  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  Pt disk elektrot her çalışmadan önce düzgün bir yüzeyde parlatıldı. Ultrasonik banyoda destile su ile temizlendi ve daha sonra çalışılacak çözücü ile yıkanıp kullanıldı.

*Pt levha:* Pt levha düzgün bir şekilde 0,50 mm kalınlığında kesildi. Yaklaşık 5 cm uzunluğunda 1 mm çaplı Pt tel Pt levhanın uç kısmına puntolandı. Yine 1 mm Çaplı bakır tele Pt tel kısmı puntolandı. Cam boru içinde bakır kısım kalacak şekilde tutulup cam boru ısıtılarak Pt tel olan yerden kapatıldı. FT-IR, UV spektroskopisi ve iletkenlik ölçümü ile incelenecek örneklerin hazırlanmasında Pt levha ( $2,0 \text{ cm}^2$ ) çalışma elektrodu olarak kullanıldı. Pt levha elektrot çalışmalardan önce bek alevinde birkaç dakika yakılarak temizlendi. Daha sonra çalışılacak çözücüye daldırılıp kurutulduktan sonra yapılacak analiz için kullanıldı.

*Pt karşıt elektrot:* Elektrokimyasal çalışma hücresine uyumlu teflondan yapılmış rodaj 1,50 mm çapında delindi. Pt ( 1,00 mM çaplı ) tel uç kısmına yine 1,0 mm çaplı

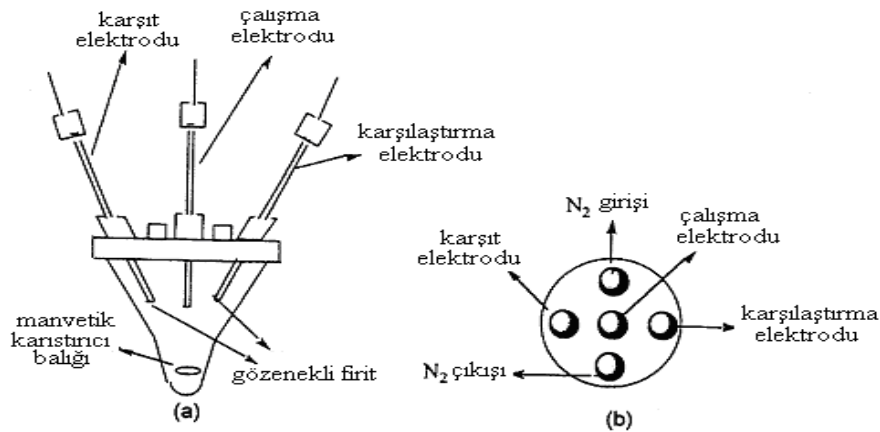
bakır tele puntolandı ve delinmiş teflondan geçirildi. Teflon rodaj içinde tamamen bakır kısım kalacak şekilde tutulup, epoksi ile Pt tel olan yerden kapatıldı. bek alevinde karşıt elektrot kullanmadan önce birkaç dakika yakılarak temizlendi ve daha sonra çalışılacak çözücüye daldırılıp kurutulduktan sonra kullanıldı.

*Gümüş / gümüş klorür (Ag/AgCl) Karşılaştırma elektrodun hazırlanması:* Ag/AgCl olarak kullanılan referans elektrodu, 0,10 M HCl çözeltisinde bir gümüş tel elektrodun  $2 \text{ mA cm}^{-2}$  akım yoğunluğunda 0,10 V ile 0,70 V arasında 3-4 saat sürede yapılan anodik elektrolizi sonunda hazırlandı. Bu elektrot, içinde 0,10 M TBAP'ın metilen klorürdeki çözeltisi ve AgCl katısı bulunan ayrı bir bölmeye yerleştirildi.

*Tetrabutylamonyumperklorat (TBAP) Destek Elektrolit Sentezi:* TBAP, perklorik asitin (Analar) tetra-n-butilamonyum hidroksit (Aldrich) (% 40 lık sulu çözeltisi) ile tepkimesi sonucu elde edildi. Destek elektrolit tuzu 1:9 oranında su-etil alkol karışımında kristallendirilerek yüksek vakum altında  $120^{\circ}\text{C}$ 'de 12 saat kurutulup azot atmosferinde saklandı.

## 2.2.2. Kullanılan Elektroliz Hücresi

Elektrokimyasal çalışmalar, rodajlı beş girişli cam hücrede gerçekleştirildi. (Şekil 27). Bu girişlerin üçü çalışma, karşıt ve karşılaştırma elektrotlar için, diğer iki giriş ise gaz giriş borusu ve gaz çıkış musluğu için kullanıldı. Elektrokimyasal deneylerin tümü oksijenden arıtılmış azot gazı (Linde) ortamında yapıldı.



**Şekil 27.** Elektrokimyasal Hücre (a) yandan görünüşü (b) üstten görünüşü.

### 2.2.3. Kullanılan Cihazlar

Elektrokimyasal deneylerde GAMRY Reference 3000 Potentiostat / Galvanostat / ZRA kullanıldı. Elde edilen polimerlerin yapısal analizi için FT-IR spektrumları Perkin Elmer Spectrum 100, UV-Vis spektrumları Perkin Elmer Lambda 35 spektrometreleri kullanıldı. Taramalı elektron mikroskobu (SEM) görüntüleri için Rigaku Jeol jsm-6610; Enerji dağıtım X-ray spektrumları (EDS) için de Oxford Instruments 51-Add0013'den yararlanıldı.

### 2.2.4. Kullanılan Kimyasallar

Çalışmada kullanılan kimyasal maddeler, temin edildikleri firmalar ve saflık dereceleri Tablo 4'de verilmiştir.

**Tablo 4.** Kullanılan maddeler, temin edildikleri firma, saflık dereceleri.

Maddeler	Firma	Saflık (%)
Sodyum sülfat ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ )	Merck	99,0
Sodyum hidrojen sülfat ( $\text{NaHSO}_4$ )	Sigma- Aldrich	99,0
Tetrabutylamonyumhidroksit (TBAOH)[ $(\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3$ )] $_4\text{NOH}$	Aldrich	40
1,10 Fenantrolin mono hidrat ( $\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_8 \cdot \text{H}_2\text{O}$ )	Merck	99,5
Anilin ( $\text{C}_6\text{H}_7\text{N}$ )	Riedel de Haën	99,5
Perklorik asit ( $\text{HClO}_4$ )	Riedel de Haën	70
Diklorometan ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ )	Merck	99,9
Nitrik Asit ( $\text{HNO}_3$ ) (Ultra pure, < 100 ppt Fe)	Merck	60,0
Potasyum bromür (KBr)	Merck	99,0
Amonyum demir (II) sülfat hegzahidrat ( $\text{NH}_4$ ) $_2\text{Fe}(\text{SO}_4)$ $_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Merck	99,0
Azot Gazı	Linde	99,9

### 2.2.5. Kullanılan Çözeltiler ve Hazırlanışı

Ultra saf su ile 200 mM Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> çözeltisi hazırlandı ve derişik sülfürik asit kullanılarak pH metre yardımıyla pH'sı 2,0, 3,0, 4,0, 5,0 ve 6,5 olan Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> / NaHSO<sub>4</sub> karışımını içeren çözeltiler hazırlandı. Amonyum demir (II) sülfat pH 4,0 çözeltisinde çözülerek 500 mM stok çözeltisi hazırlandı ve bu stok çözelti kullanılarak istenilen derişimde gerekli seyreltme işlemleri gerçekleştirildi.

### 2.2.6. UV-vis ve FT-IR Spektrumları, SEM ve EDS Ölçümleri için Polimer Örneklerinin Hazırlanması

Polimerizasyon çözeltileri kullanılarak optimum koşullarda elektrokimyasal olarak Pt levha üzerine biriktirilen PANI - Fnt filmlerin gözeneklerinde bulunan yada adsoplanan monomeri, oligomerik türleri, çözünebilen düşük moleköl ağırlıklı polimeri ve elektroliti uzaklaştırmak için metilenklorür çözeltisinde yaklaşık 15 dk bekletildi ve vakumda kurutuldu. Her bir ölçüm için aşağıdaki işlemler gerçekleştirildi.

- SEM ve EDS ölçümleri direkt olarak Pt levha üzerinden alındı,
- FT-IR spektrumları için filmler Pt levha elektrot yüzeyinden kazındı ve KBr ile pellet haline getirildi,
- Filmlerin yüzeyinde biriktirilen demir miktarlarının tayini için UV-vis yöntemi kullanıldı. Bunun için; (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>Fe(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O katısı kullanılarak 10,0 ppm Fe<sup>2+</sup> içeren standart çözelti hazırlandı. 0,10; 0,20; 0,50; 1,00 ve 2,50 ve 5,00 ppm Fe<sup>2+</sup> çözeltilerini hazırlamak için; standart Fe<sup>2+</sup> stok çözeltisinden sırasıyla 1,00; 2,00; 5,00; 10,0; 25,0 ve 50,0 mL alınarak 100 mL balon jøjeye aktarıldı. Her bir balon jøjeye 1,00 mL Hidroksilamin hidroklorür (H<sub>3</sub>NO.HCl), 5,00 mL 1,10 fenantrolin eklendi. Tüm çözeltiler 8,00 mL, 1,00 M sodyumasetat çözeltisi ile tamponlanarak kırmızı renkli Fe<sup>2+</sup> - 1,10 fenantrolin kompleksinin oluşması sağlandı. Kompleks oluşumunun tamamlanması için yaklaşık 15 dakika bekletildikten sonra ultra saf su ile 100 mL' ye tamamlandı.

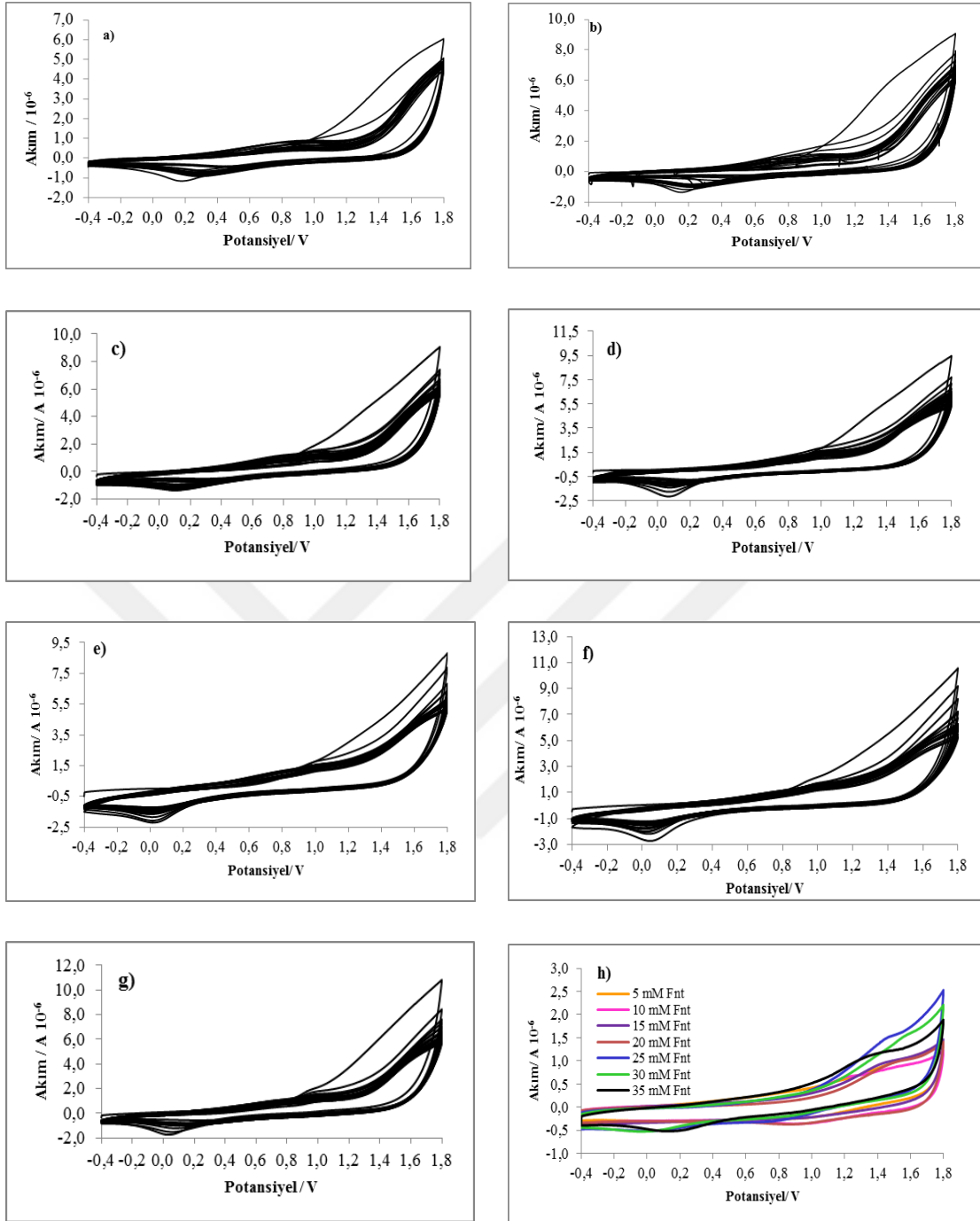
- Sentezlenen PANI ve PANI - Fnt filmleri Pt levha üzerine biriktirildi. Filmler  $Fe^{2+}$  içeren çözeltilerde önderiştirme işlemleri uygulanarak filmler yüzeyinde  $Fe^{2+}$  - Fnt kompleksinin oluşturulması sağlandı ve filmler elektrot yüzeyinden kazınarak analitik terazide tartıldı. Porselen krozeye konuldu. Demir içeriği ihmal edilebilecek  $HNO_3$ 'den (Merck 1.01518.0250, < 100ppt Fe) 2,00 mL ilave edildi. Bek alevinde ısıtılarak filmin parçalanması sağlandı ve  $HNO_3$ 'in tamamı buharlaştırıldı. Kroze her defasında ultra saf su ile yıkanarak 25,0 mL'lik balonjoje aktarıldı. Her bir balon jojeye 0,25 mL Hidroksilamin hidroklorür ( $H_3NO.HCl$ ), 1,25 mL 1,10 fenantrolin eklendi. Tüm çözeltiler 2,00 mL 1,00 M sodyumasetat çözeltisi ile tamponlanarak kırmızı renkli  $Fe^{2+}$ -1,10-fenantrolin kompleksinin oluşması sağlandı. Kompleks oluşumunun tamamlanması için yaklaşık 15 dakika bekletildi ve 25,0 mL'lik balon jojenin işaret çizgisine kadar ultra saf su ile tamamlandı.



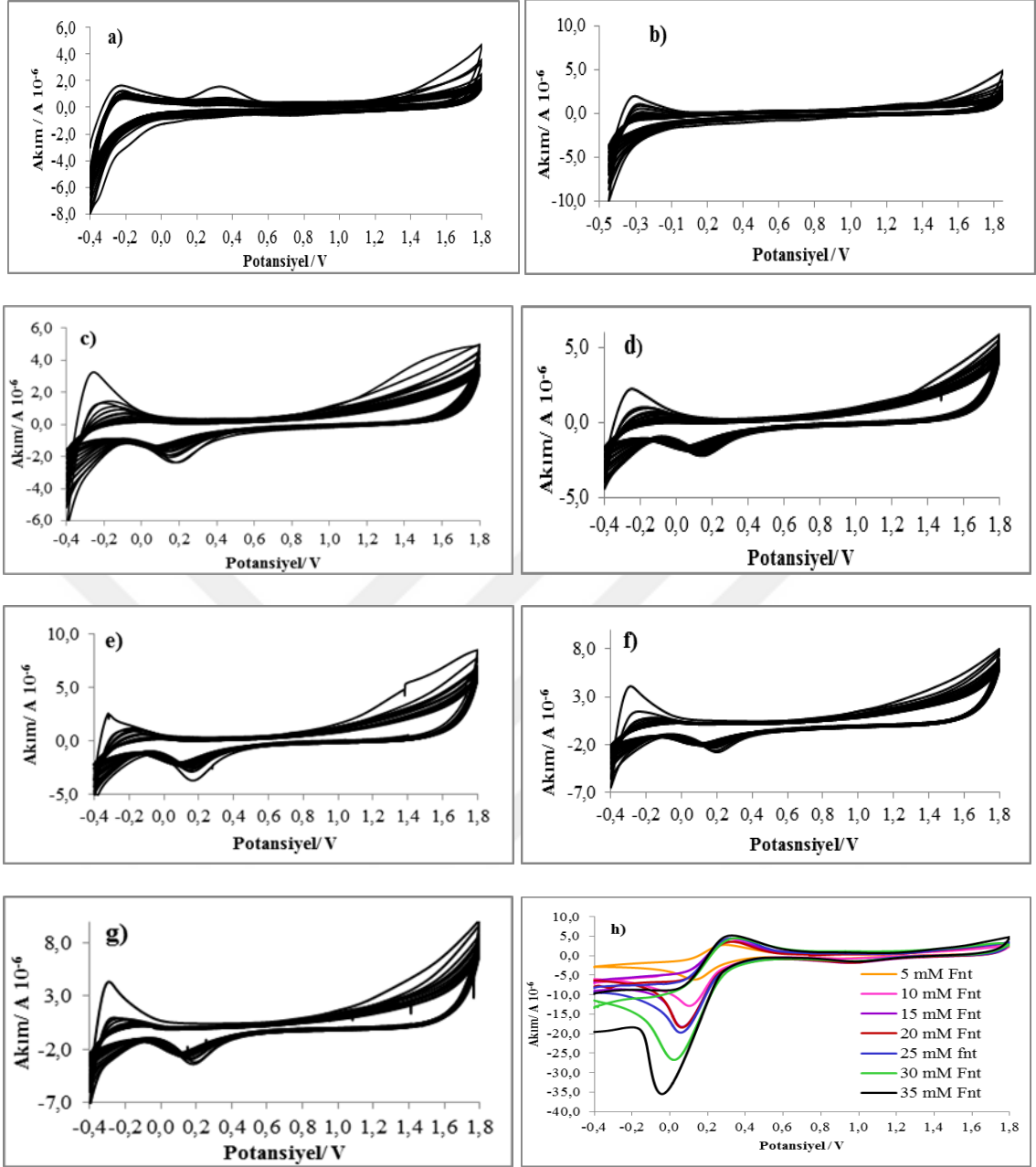
### 3. TARTIŞMA ve SONUÇLAR

#### 3.1. Susuz Ortamda 1.10 Fenantrolinin Elektrokimyasal Davranışı

Pt disk elektrot yüzeyine elektrokimyasal adsorpsiyon yönelik çalışmalarda çözücü/ destek elektrot sistemi olarak 1,10 fenantrolinin (Fnt) (5,0 - 35mM)/ diklorometan ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) / 100 mM tetrabutylamonyumperklorat (TBAP) karışımı ve 1,10 fenantrolinin (Fnt) (5,0 – 35 mM) /  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  / 33,0 mM  $\text{HClO}_4$  / 100 mM TBAP karışımları kullanılarak Ag / AgCl referans elektroduna karşı -0,40 V ile 1,80V gerilim aralığında  $100 \text{ mV s}^{-1}$  tarama hızında 20 döngüde Fnt'nin konsantrasyonu artırılarak Pt disk yüzeyindeki dönüşümlü voltametrik davranışları sırasıyla (Şekil 28a-g), (Şekil 29a-g) ve Pt disk elektrot yüzeyine adsorplanan Fnt'nin, 100 mM TBAP destek elektrolit içerisindeki boş çözelti dönüşümlü voltamogramların karşılaştırılması sırasıyla (Şekil 28h) ve (Şekil 29h) gösterildi.  $\text{HClO}_4$  içermeyen ve içeren ortamlarda sırasıyla Fnt'nin davranışları incelendiğinde;  $\text{HClO}_4$  içermeyen ortamda Fnt'e ait yaklaşık olarak 1,2080 V'da yükseltgenme piki ve geri döngüde yaklaşık olarak 0,0406 V'da indirgenme piki gözlenirken,  $\text{HClO}_4$  içeren ortamda ise; Fnt'e ait yaklaşık olarak -0,2585 ve 1,1080 V'da yükseltgenme pikleri ve geri döngüde yaklaşık olarak -0,3125 ve 0,1878 V'da indirgenme pikleri gözlemlendi ve pik akımları karşılaştırıldığında; asitli ortamda Pt disk elektrot yüzeyindeki Fnt'e ait yükseltgenme ve indirgenme pik akım değerlerinin daha büyük olması, Pt disk elektrot yüzeyine daha fazla Fnt'nin adsorplandığını göstermektedir.



**Şekil 28.** 5,0 - 35 mM Fnt / 100 mM TBAP içeren metilen klorür ortamında Pt disk elektrot yüzeyindeki Fnt'nin elektrokimyasal davranışları a) 5,0 mM b) 10 mM c) 15 mM d) 20 mM e) 25 mM f) 30 mM g) 35 mM h) Pt disk elektrot yüzeyine adsoplanmış Fnt'in boş çözelti voltamogramlarının karşılaştırılması (100 mV / s, Ag /AgCl karşı).



**Şekil 29.** 5,0- 35,0 mM Fnt / 33,0 mM HClO<sub>4</sub> / 100 mM TBAP içeren metilen klorür ortamında Fnt'nin Pt disk elektrot yüzeyindeki elektrokimyasal davranışları a) 5,0 mM b) 10,0 mM c) 15 mM d) 20 mM e) 25 mM f) 30 mM g) 35 mM h) Pt disk elektrot yüzeyine adsorplanmış Fnt'in boş çözelti voltamogramlarının karşılaştırılması (100 mV / s, Ag /AgCl karşı).

### 3.1.1. 1,10 Fenantrolin Varlığında Polianilinın Elektrokimyasal Sentezi

50,0 - 150 mM anilin / 33,0 mM HClO<sub>4</sub> / 100 mM TBAP; 5,0 mM Fnt / 33,0 mM HClO<sub>4</sub> / 100 mM TBAP; 50,0- 150 mM anilin / 35 mM Fnt / 33,0 mM HClO<sub>4</sub> / 100 mM TBAP destek elektrolit içeren CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> polimerizasyon çözelti ortamında Ag/AgCl referans elektroduna karşı -0,40 V ile 1,80V gerilim aralığında 100 mV

tarama hızında 20 döngüde Pt disk elektrot yüzeyine PANI ve PANI - Fnt filmlerinin büyümesine ait dönüşümlü voltamogramları sırasıyla Şekil 30A-B(a,d,g), Şekil 30 A-B (b,e,h) ve bu filmlerin 10,0 mM HClO<sub>4</sub> / 100 mM TBAP içeren boş çözelti voltammogramları Şekil 30 A-B (c,f,1) de gösterildi.

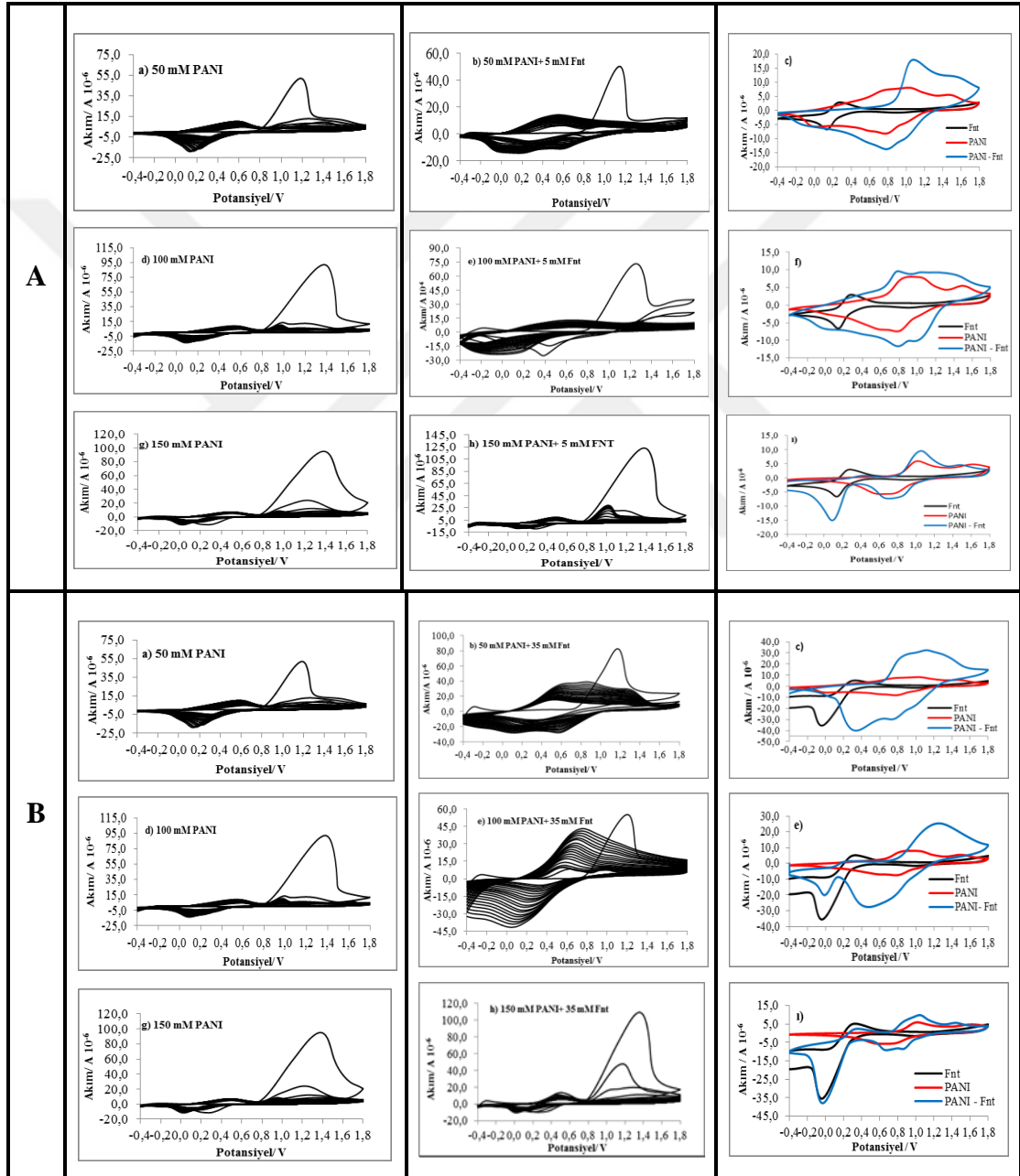
50 -150 mM anilin / 33,0 mM HClO<sub>4</sub> / 100 mM TBAP içeren CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> çözeltisinde potansiyodinamik olarak 100 mVs<sup>-1</sup> tarama hızında -0,40 V ile 1,8 V gerilim aralığında 20 döngüde Pt disk elektrot yüzeyine yeşil renkli PANI filmleri biriktirildi.

Filmlerin büyümesine ait voltamogram incelendiğinde; ilk döngüde anilin monomerine ait yaklaşık sırasıyla 1,19 ve 1,38 V'larda yükseltgenme pikleri ve geri döngüde ise yaklaşık 0,30, 0,28 ve 0,26, V'larda indirgenme pikleri gözlemlendi. Döngü sayısı arttıkça, 0,58, 0,54 ve 0,50 V'lardaki yükseltgenme ve 0,36, 0,20 ve 0,20 V'lardaki indirgenme piklerinin akım değerleri artarak sırasıyla daha anodik ve katodik potansiyellere kaydığı gözlemlendi (Şekil 30A(a,d,g)).

50 -150 mM anilin / 5,0 mM Fnt / 33,0 mM HClO<sub>4</sub> / 100 mM TBAP içeren CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> çözeltisinde potansiyodinamik olarak 100 mV tarama hızında -0,40 V ile 1,8 V gerilim aralığında 20 döngüde Pt disk elektrot yüzeyine siyah renkli PANI - Fnt filmleri biriktirildi. Filmlerin büyümesine ait voltamogram incelendiğinde; ilk döngülerde anilin monomerine ait yaklaşık sırasıyla 1,14, 1,24 ve 1,38 V'larda bir yükseltgenme pikleri ve geri döngüde ise yaklaşık 0,28, 0,44 ve 0,26, V'larda bir indirgenme pikleri gözlemlendi. Döngü sayısı arttıkça, 0,50, 0,54 ve 0,48 V'lardaki yükseltgenme ve 0,30, 0,18 ve 0,28 V'lardaki ki indirgenme piklerinin akım değerleri artarak sırasıyla daha anodik ve katodik potansiyellere kaydığı gözlemlendi (Şekil 30A(b,e,h)). Fnt derişimi artırıldığında anilin monomerinin yükseltgenmesi ve PANI – Fnt oluşum voltamogramlarında benzer değişimler gözlemlendi(Şekil 30B).

Farklı konsantrasyonlar kullanılarak Pt disk elektrot yüzeyine biriktirilen Fnt, PANI ve PANI - Fnt filmlerinin boş çözeltileri karşılaştırıldığında; PANI – Fnt filmlerinin elektroaktivitelerinin daha iyi olduğu gözlemlendi. Şekil 30A(c)) deki Fnt, PANI ve PANI - Fnt filmlerinin boş çözeltilerinin pik akım değerleri sırasıyla karşılaştırıldığında; Fnt için yaklaşık 0.26 bir yükseltgenme piki, PANI için 0,77, 1.04 ve 1,50 V'da üç yükseltgenme piki ve PANI –Fnt filmi için 1,07 1,55 V'da iki

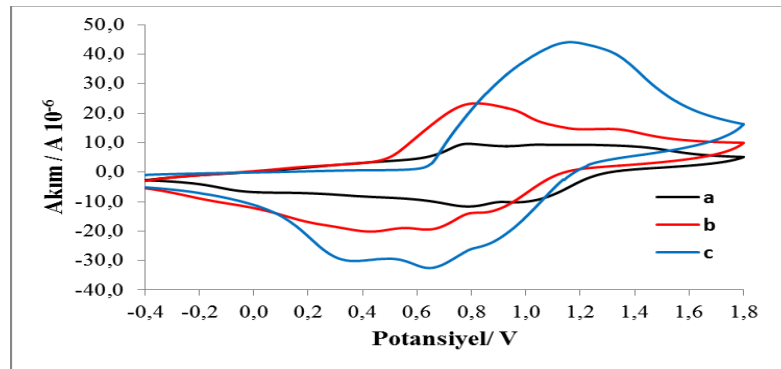
yükseltgenme piki gözlenirken, geri döngüde ise Fnt için yaklaşık 0.14 V'da bir indirgenme piki, PANI için 0,98, 0,78, 0,58 ve -0,02 V'da dört indirgenme piki ve PANI –Fnt filmi için 1,0, 0,78, 0,52 ve -0,01 V'da dört indirgenme piki gözlemlendi. Fnt ve anilin derişimi artırıldığında; yukardaki gibi pik akım değerlerinin değiştiği gözlenirken, filmlerin tamamında PANI- Fnt filmlerinin daha elektroaktif olduğu gözlemlendi (şekil 30 A-B (c,f,ı)).



**şekil 30.** A: PANI (50-150 mM), PANI (50,0 – 150 mM) – Fnt ( 5.00) B: PANI (50-150 mM), PANI (50,0 – 150 mM) – Fnt (35.00) filmlerinin büyüme voltamogramları ve boş çözelti voltamogramlarının karşılaştırılması (100 mV / s, Ag /AgCl karşı).

### 3.1.2. Tabakalar Halinde PANI - Fnt Filminin Sentezi

Çalışmanın önceki aşamasında  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  ortamında hem anilin hem de Fnt içeren polimerizasyon çözeltisi kullanılarak PANI – Fnt filmi sentezlenmişti. Bu aşamada 5,0 mM Fnt / 33,0 mM  $\text{HClO}_4$  / 100 mM TBAP çözeltisi kullanılarak farklı potansiyostatik gerilimlerde (-0,40, -0,20 ve 0,0 V) ve farklı potansiyodinamik gerilimlerde Pt disk elektrot yüzeyine biriktirilen Fnt'in, 10,0 mM  $\text{HClO}_4$  / 100 mM TBAP içeren boş çözelti voltammogramları karşılaştırıldığında; potansiyostatik olarak 0,0 V, potansiyodinamik olarak -0,10 ile -1,20 V gerilim uygulandığında daha fazla Fnt yüzeye biriktirildiği belirlendi. Bu veriler ışığında; 100 mM anilin / 33,0 mM  $\text{HClO}_4$  / 100 mM TBAP içeren  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  çözeltisinde potansiyodinamik olarak  $100 \text{ mVs}^{-1}$  tarama hızında -0,40 V ile 1,8 V gerilim aralığında 20 döngüde Pt disk elektrot yüzeyine yeşil renkli PANI filmleri biriktirildi. Biriktirilen PANI filmi üzerine hem potansiyostatik (0,0 V) ve hem de potansiyodinamik (-0,10 V ile -1,20 V) yöntemle Fnt biriktirildi. Elde edilen filmlerin 10,0 mM  $\text{HClO}_4$  / 100 mM TBAP içeren boş çözelti voltammogramları; 100 mM anilin / 5,0 mM Fnt / 33,0 mM  $\text{HClO}_4$  / 100 mM TBAP içeren  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  çözeltisinde potansiyodinamik olarak 100 mV tarama hızında -0,40 V ile 1,8 V gerilim aralığında 20 döngüde Pt disk elektrot yüzeyine PANI - Fnt filmi ile karşılaştırıldı (Şekil 31). Elde edilen sonuçlara göre; potansiyodinamik yöntemle PANI filmi üzerine tabaka halinde Fnt biriktirildiğinde, daha iyi elektroaktiviteye sahip PANI – Fnt filmi edildi.

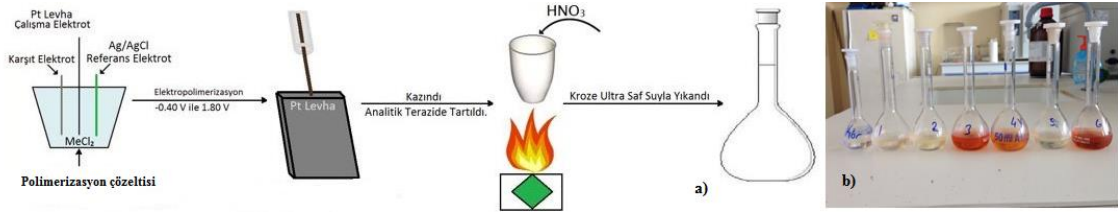


**Şekil 31.** a) 100 mM anilin / 5,0 mM Fnt / 33,0 mM  $\text{HClO}_4$  / 100 mM TBAP içeren  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  çözeltisinde -0,40 V ile 1,8 V gerilim aralığında Pt disk elektrot yüzeyine biriktirilen PANI - Fnt filminin; tabaka halinde PANI filmi üzerine Fnt'in b) potansiyostatik (0,0 V) c) potansiyodinamik ((-1,20 V ile -0,10 V) olarak biriktirilmesi ile elde edilen PANI – Fnt filmlerinin boş çözelti voltammogramlarının karşılaştırılması (100 mV / s, Ag /AgCl karşı).

### 3.2. PANI – Fnt Filminin Karakterizasyonu

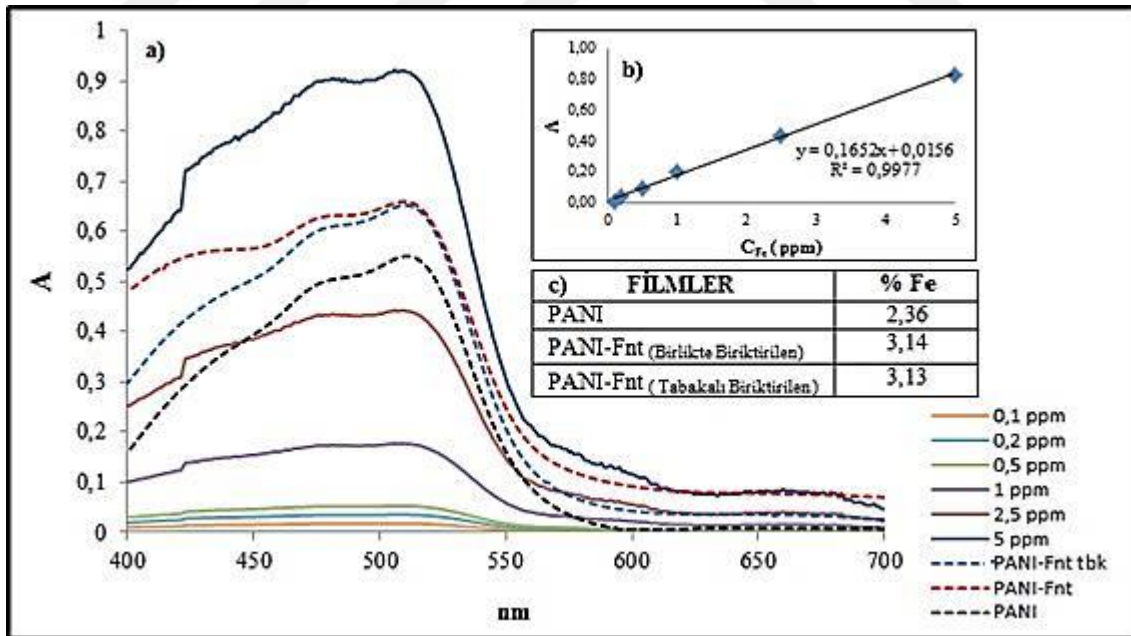
#### 3.2.1. PANI – Fnt Filmi Kullanılarak Uv – vis Yönetimi İle Demir Tayini

UV-vis ölçümleri için; 100 mM anilin / 33,0 mM HClO<sub>4</sub> / 100 mM TBAP ve 100 mM anilin / 5,0 mM Fnt / 33,0 mM HClO<sub>4</sub> / 100 mM TBAP içeren CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> ortamında Pt levha elektrot yüzeyine -0,40 V ile 1,8 V gerilim aralığında biriktirilen sırasıyla PANI ve PANI - Fnt filmleri ve PANI filmi üzerine; potansiyodinamik (-0,10V ile -1,20 V) gerilim uygulanarak tabaka halinde biriktirilen Fnt ile elde edilen PANI – Fnt filmleri, 100 mM Fe<sup>2+</sup> çözeltilerinde 20 dakika bekletildi. Fe<sup>2+</sup> içeren çözeltiden çıkartılan filmlerin yüzeyindeki Fe<sup>2+</sup>’yi uzaklaştırmak için yıkandı ve vakumda altında kurutuldu. İlk aşamada, (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>Fe(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O katısı kullanılarak 10,0 ppm Fe<sup>2+</sup> içeren standart çözelti hazırlandı. 0,10; 0,20; 0,50; 1,00 ve 2,50 ve 5,00 ppm Fe<sup>2+</sup> çözeltilerini hazırlamak için; standart Fe<sup>2+</sup> stok çözeltilisinden sırasıyla 1,00; 2,00; 5,00; 10,0; 25,0 ve 50,0 mL alınarak 100 mL balon jøjeye aktarıldı. Her bir balon jøjeye 1,00 mL Hidroksilamin hidroklorür (H<sub>3</sub>NO.HCl) , 5,00 mL 1,10 fenantrolin eklendi. Tüm çözeltiler 8,00 mL, 1.00 M sodyumasetat çözeltisi ile tamponlanarak kırmızı renkli Fe<sup>2+</sup>- 1,10-fenantrolin kompleksinin oluşması sağlandı. Kompleks oluşumunun tamamlanması için 15 dakika bekletildikten sonra ultra saf su ile 100 mL’ye tamamlandı. İkinci aşamada, levha elektrot yüzeyindeki filmler kazınarak analitik terazide tartıldı ve porselen kroze konuldu. Demir içeriği ihmal edilebilecek (< 100ppt Fe) HNO<sub>3</sub>’den 2,00 mL ilave edildi. Aşağıdaki şematik olarak gösterilen adımlar izlenerek filmlerdeki bek alevinde ısıtılarak filmin parçalanması sağlandı ve HNO<sub>3</sub>’in tamamı buharlaştırıldı. Kroze her defasında ultra saf su ile yıkanarak 25,0 mL’lik balonjøjelere aktarıldı. Her bir balon jøjeye 0,25 mL Hidroksilamin hidroklorür (H<sub>3</sub>NO.HCl), 1,25 mL 1,10 fenantrolin eklendi. Tüm çözeltiler 2,00 mL 1.00 M sodyumasetat çözeltisi ile tamponlanarak kırmızı renkli Fe<sup>2+</sup> - 1,10-fenantrolin kompleksinin oluşması sağlandı. Kompleks oluşumunun tamamlanması için 15 dakika bekletildi ve 25.0 mL’lik balon jöjenin işaret çizgisine kadar ultra saf su ile tamamlandı. Filmlerin demir içerikleri UV-vis metodu kullanılarak filmlerde birikmiş Fe<sup>2+</sup>’nin miktarları belirlendi.



Şekil 32. a) Fe<sup>2+</sup> tutuklanmış filmlerin parçalanarak Fe<sup>2+</sup> içeren çözeltilerin hazırlanmasının şematik gösterimi b) Fe<sup>2+</sup> - 1.10 fenantrolin kompleksinin oluşturulması.

Standart Fe<sup>2+</sup> çözeltilerinin 1.10 fenantrolin ile oluşturulan kompleksine ait spektrumlar Şekil 33a'da ve 510 nm'deki Fe<sup>2+</sup> -1.10 fenantrolin kompleksine ait kalibrasyon grafiği Şekil 33b'de verildi. PANI ve PANI - Fnt filmlerini nitrik asitte parçalanması ile elde edilen Fe<sup>2+</sup> çözeltilerinin 1.10 fenantrolin ile oluşturdukları komplekse ait spektrumları ve standart çözeltilerdeki Fe<sup>2+</sup>'nin 1,10-fenantrolin komplekslerine ait spektrumların karşılaştırılması Şekil 33a' da gösterildi. Filmlerin tuttuğu % demir miktarlarının karşılaştırılması şekil 33c'de verilmiştir.



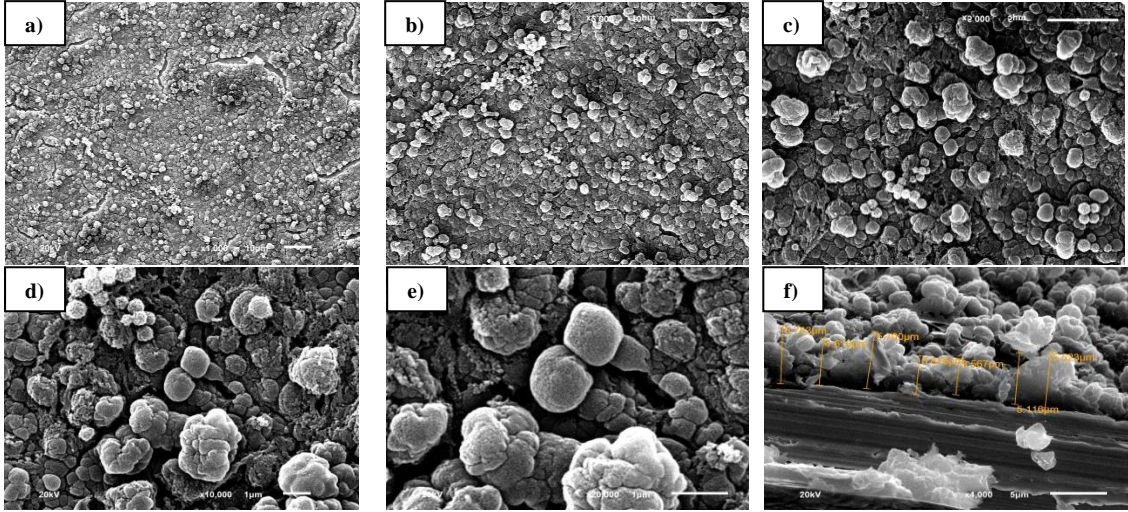
Şekil 33. a) Standart ve PANI ve PANI - Fnt filmlerini nitrik asitte parçalanması ile elde edilen Fe<sup>2+</sup> çözeltilerinin 1.10 fenantrolin komplekslerine ait UV-vis spektrumları b) 510 nm'deki standart Fe<sup>2+</sup> çözeltilerinin kalibrasyon grafiği c) % Fe geri kazanım



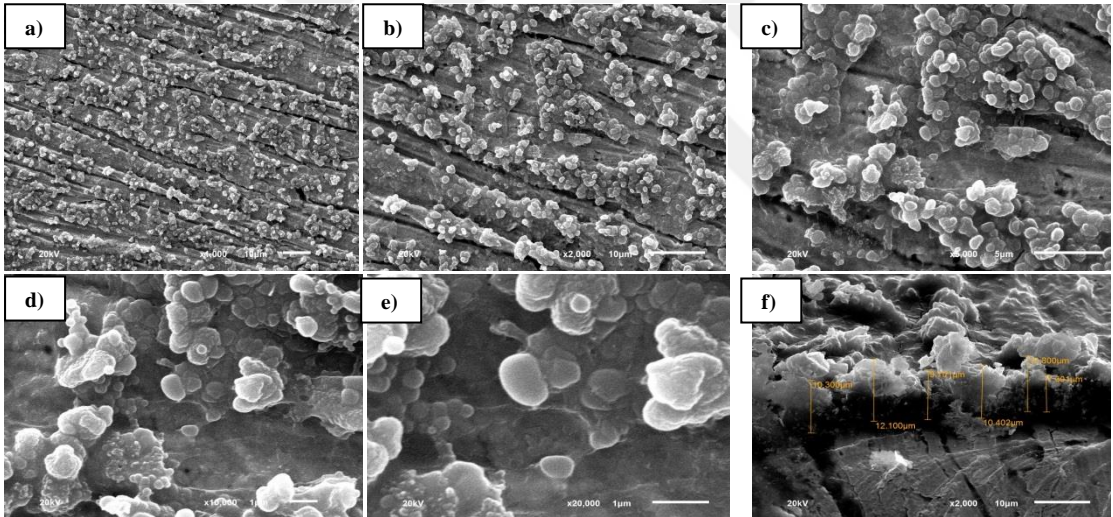
### 3.2.2. SEM görüntüleri ve EDS Spektrumları

100 mM Anilin / 33,0 mM HClO<sub>4</sub> / 100 mM TBAP; 100 mM Anilin / 5.00 mM Fnt / 33,0 mM HClO<sub>4</sub> / 100 mM TBAP içeren CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> çözeltisinde potansiyodinamik olarak Pt levha elektrot yüzeyine aynı anda PANI / Fnt filmleri biriktirildi ve Fe<sup>2+</sup> çözeltisinde 20 dakika bekletildi. Ayrıca tabakalar halinde PANI filmi biriktirmek için; önce 100 mM anilin / 33,0 mM HClO<sub>4</sub> / 100 mM TBAP içeren CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> çözeltisinde potansiyodinamik olarak 100 mV tarama hızında -0,40 V ile 1,8 V gerilim aralığında 20 döngüde Pt levha üzerine PANI filmi biriktirildi. Daha sonra biriktirilen PANI filmi üzerine potansiyodinamik (-0,10 V ile -1,20 V) yöntemle Fnt biriktirilerek elde edilen PANI / Fnt filmleri Fe<sup>2+</sup> çözeltilerinde 20 dakika bekletildi. Farklı ölçeklerde (1000, 2000, 5000, 10000, 20000) taramalı elektron mikroskobu yöntemi ile yüzey görüntüleri alındı.

PANI, PANI-Fnt (birlikte), PANI-Fnt (tabakalı) filmlerinin yüzey görüntüleri incelendiği zaman; PANI'nin kristal formda yüzeye biriktiği (Kavanoz, 2009; Kavanoz vd., 2011), Anilin ve Fnt içeren çözelti ortamında biriktirilmiş PANI -Fnt (Şekil 34a-e), tabakalar halinde biriktirilmiş PANI – Fnt (Şekil 35a-e) filmlerinin ise karnabahar şeklinde yapıya benzediği ve yüksek gözenekli yapıya sahip olduğu gözlemlendi. PANI ve farklı şekilde hazırlanmış PANI – Fnt filmleri Fe<sup>2+</sup> çözeltisinde bekletilerek taramalı elektron mikroskobu görüntüleri Şekil 36-38a-e gösterildi. PANI - Fnt (birlikte), PANI - Fnt (tabakalı) filmlerinin kalınlıkları SEM görüntüsü kullanılarak ölçüldüğünde yaklaşık olarak sırasıyla 3 - 5 µm, 6 - 8 µm (Şekil 34,35f); PANI, PANI - Fnt (birlikte), PANI - Fnt (tabakalı) filmler demir çözeltisinde bekletildikten sonraki kalınlıkları ise sırasıyla 3-5 µm, 2,6-2,7 µm, 9-12 µm (Şekil 36-38f) olarak ölçüldü.

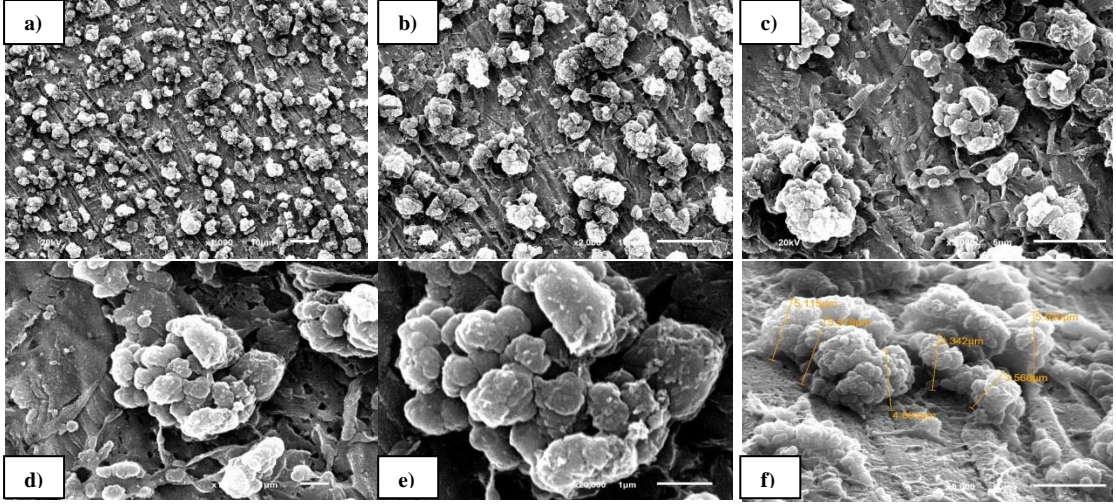


**Şekil 34.** 100 mM Anilin / 5.0 mM Fnt /33 mM HClO<sub>4</sub> / 100 mM TBAP içeren CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> çözeltisinde -0,40 V ile 1,80 V arasında Pt levha elektrot yüzeyine kaplanan PANI - Fnt filminin a) 1000 b) 2000 c) 5000 d) 10000 e) 20000 kat büyütülerek alınan SEM görüntüleri f) Filmin kalınlığı.

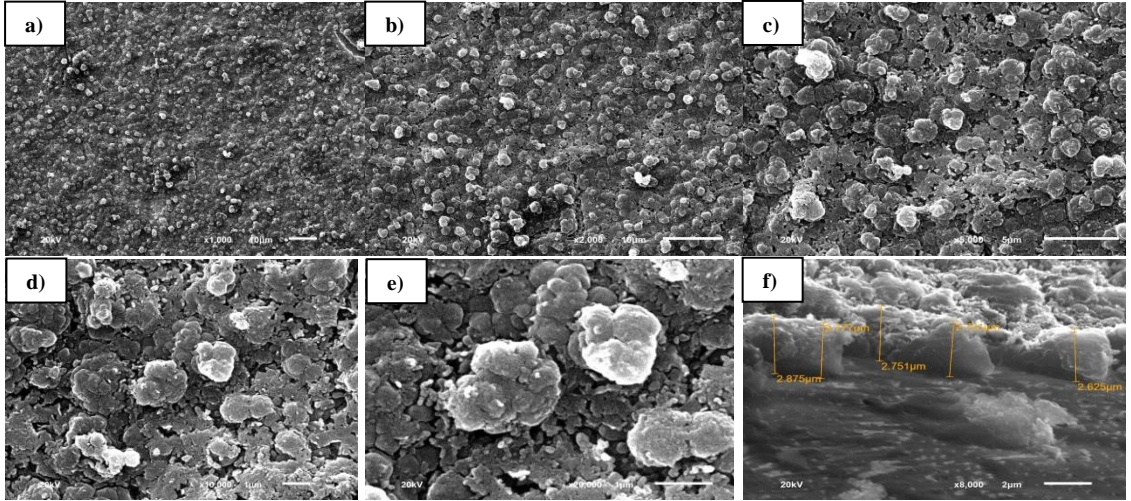


**Şekil 35.** Biriktirilmiş PANI filmi üzerine, potansiyodinamik (-0,10 V ile -1,20 V) olarak Fnt'in Pt levha elektrot yüzeyinde tabakalar halinde biriktirilmesi ile elde edilen PANI - Fnt filminin a) 1000 b) 2000 c) 5000 d) 10000 e) 20000 kat büyütülerek alınan SEM görüntüleri f) filmin kalınlığı.

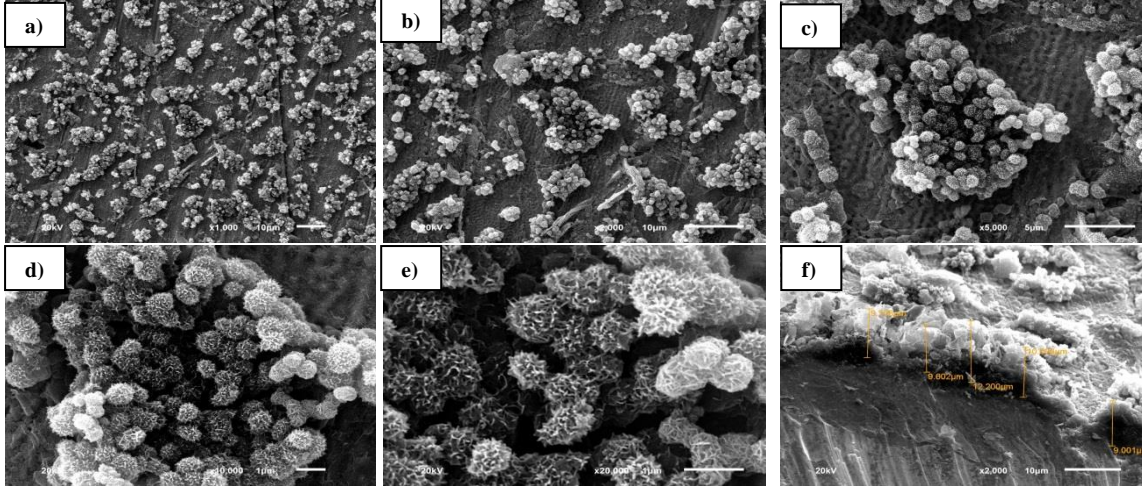




**Şekil 36.** 100 mM Anilin / 33 mM HClO<sub>4</sub> / 100 mM TBAP içeren CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> çözeltisinde -0,40 V ile 1,80 V arasında Pt levha elektrot yüzeyine kaplanan PANI filminin Fe<sup>2+</sup> çözeltisinde bekletildikten sonra a) 1000 b) 2000 c) 5000 d) 10000 e) 20000 kat büyütülerek alınan SEM görüntüleri f) Filmin kalınlığı.



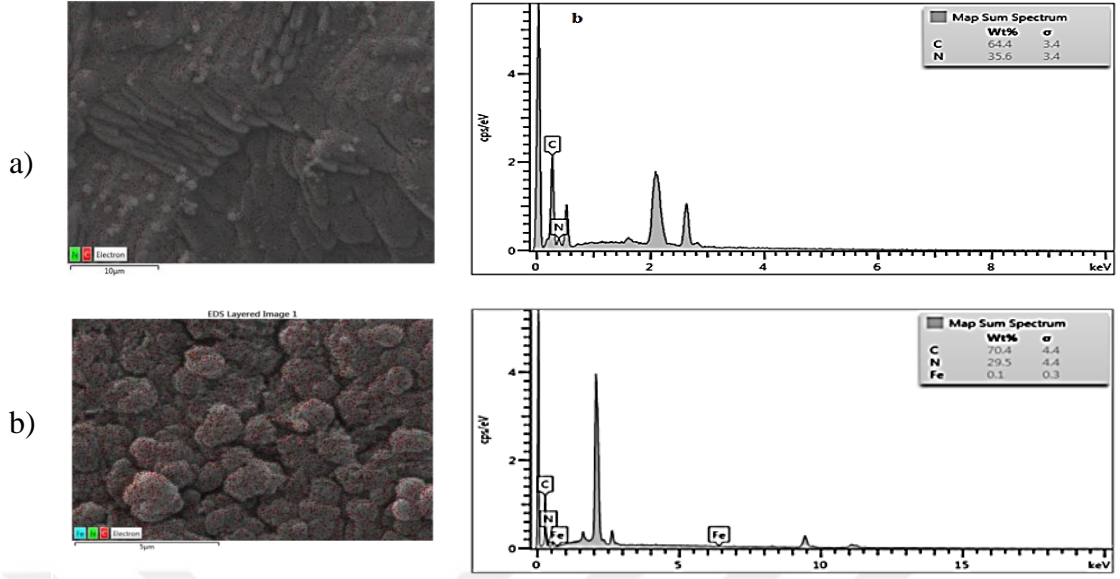
**Şekil 37.** 100 mM Anilin / 5,00 mM Fnt / 33 mM HClO<sub>4</sub> / 100 mM TBAP içeren CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> çözeltisinde -0,40 V ile 1,80 V arasında Pt levha elektrot yüzeyine kaplanan PANI filminin Fe<sup>2+</sup> çözeltisinde bekletildikten sonra a) 1000 b) 2000 c) 5000 d) 10000 e) 20000 kat büyütülerek alınan SEM görüntüleri f) Filmin kalınlığı.



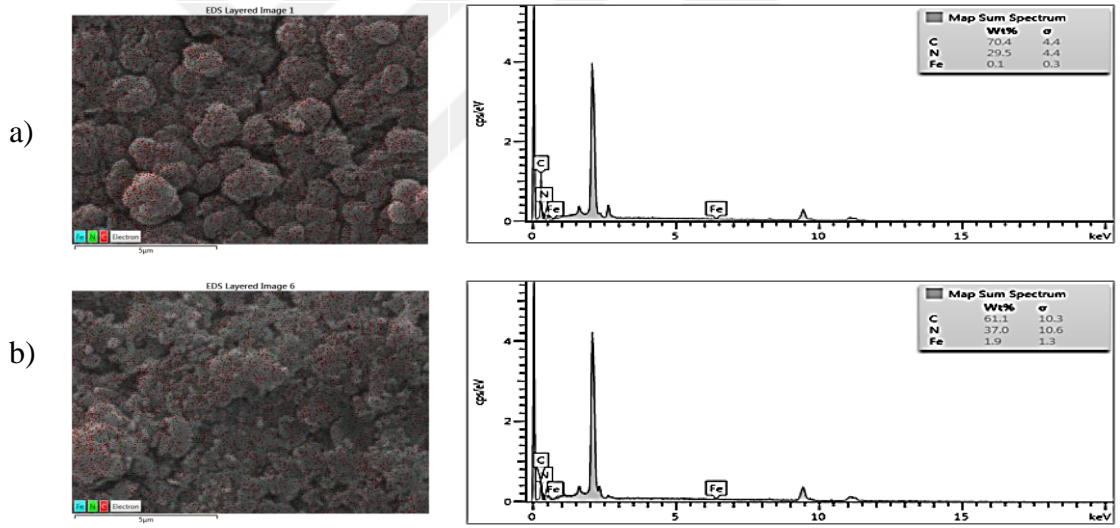
**Şekil 38.** Biriktirilmiş PANI filmi üzerine, potansiyodinamik (-0,10 V ile -1,20 V) olarak Fnt'in Pt levha elektrot yüzeyinde tabakalar halinde biriktirilmesi ile elde edilen PANI - Fnt filminin  $Fe^{2+}$  çözeltisinde bekletildikten sonra a) 1000 b) 2000 c) 5000 d) 10000 e) 20000 kat büyütülerek alınan SEM görüntüleri f) Filmin kalınlığı.

Bu filmlerinin SEM görüntüleri alındıktan sonra kimyasal kompozisyonunu belirlemek için EDS spektrumları da kaydedildi (Şekil 3.12). Bu spektrumda 0,24 keV da C, 0,35 keV da N ve 0,52 keV da O pikleri gözlemlendi. PANI, PANI-Fnt filmlerinin  $Fe^{2+}$  çözeltisinde bekletildikten sonra alınan spektrumlar incelendiğinde; 0,24 keV da C, 0,35 keV da N ek olarak 0,70 keV, 6,40 keV Fe pikleri gözlenmesi hazırlanan PANI - Fnt filmlerinin  $Fe^{2+}$  iyonlarına duyarlı olduğunu göstermektedir (Şekil 39 - 41).

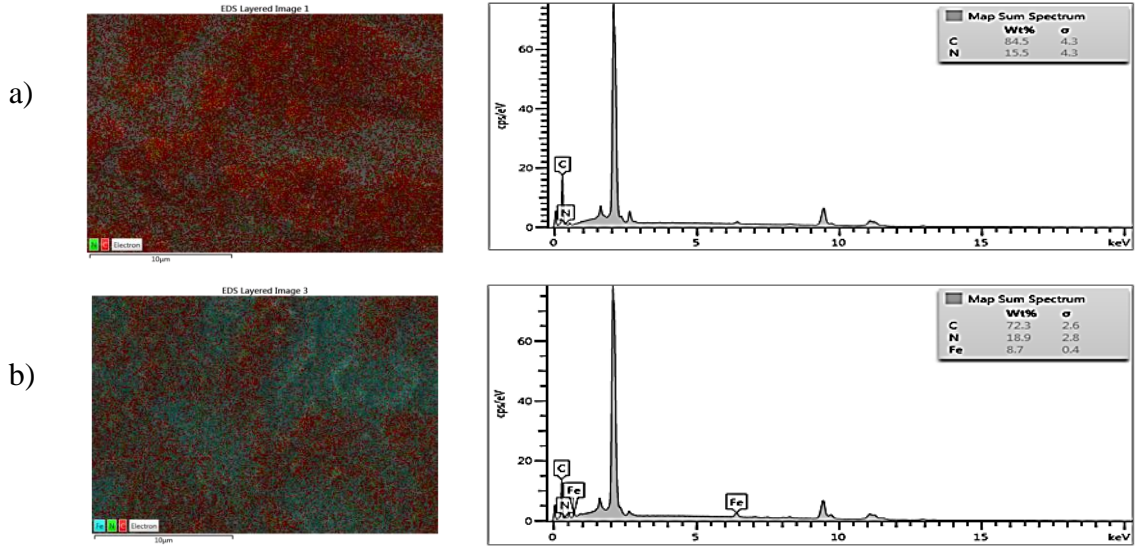




**Şekil 39.** a) PANI b)  $Fe^{2+}$  çözeltisinde bekletilmiş PANI filmlerinin haritalama metodu ile alınan EDS spektrumlarının karşılaştırılması.



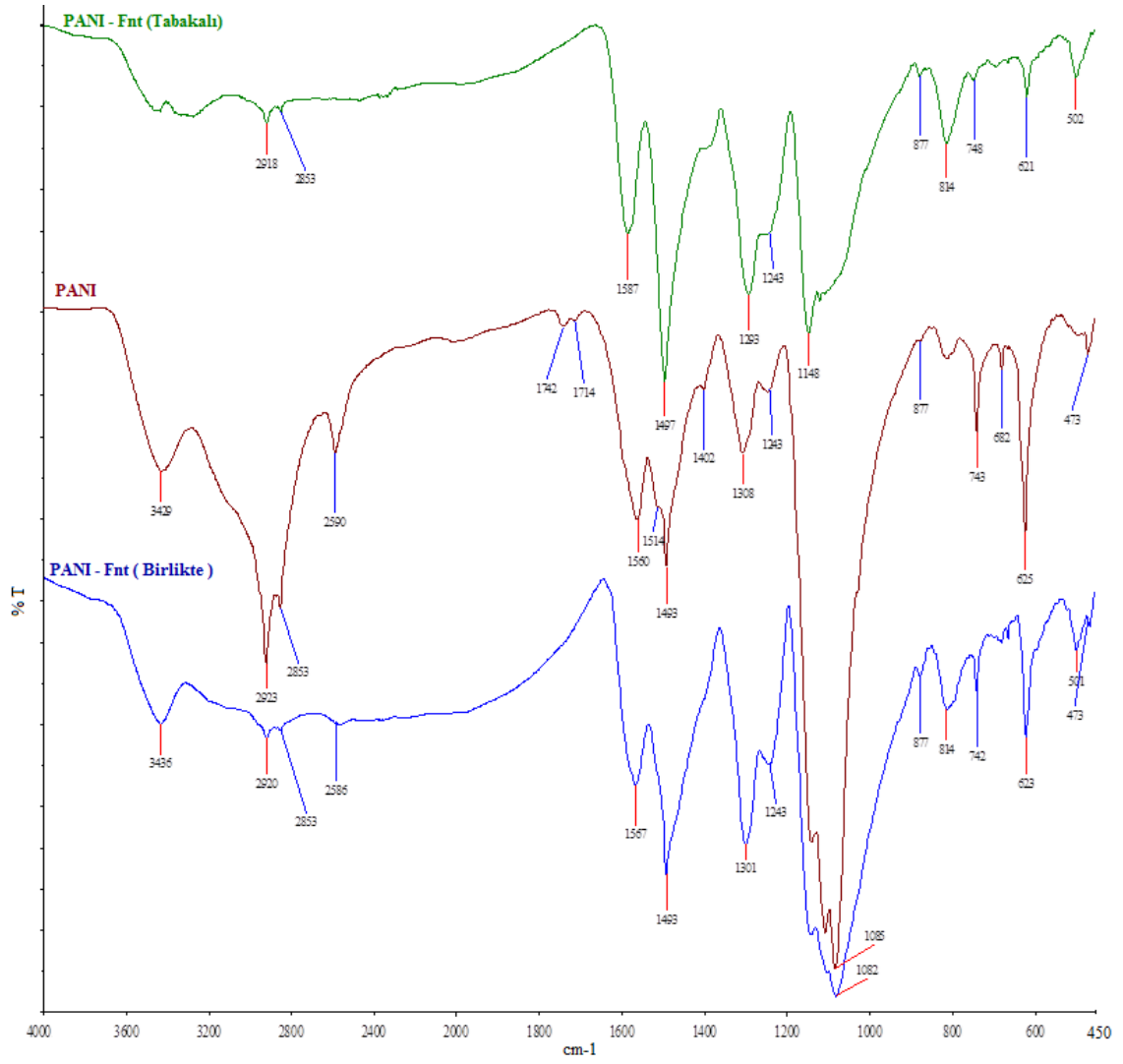
**Şekil 40.** Anilin ve Fnt içeren çözeltide biriktirilen a) PANI - Fnt b)  $Fe^{2+}$  çözeltisinde bekletilmiş PANI - Fnt filmlerinin haritalama metodu ile alınan EDS spektrumlarının karşılaştırılması.



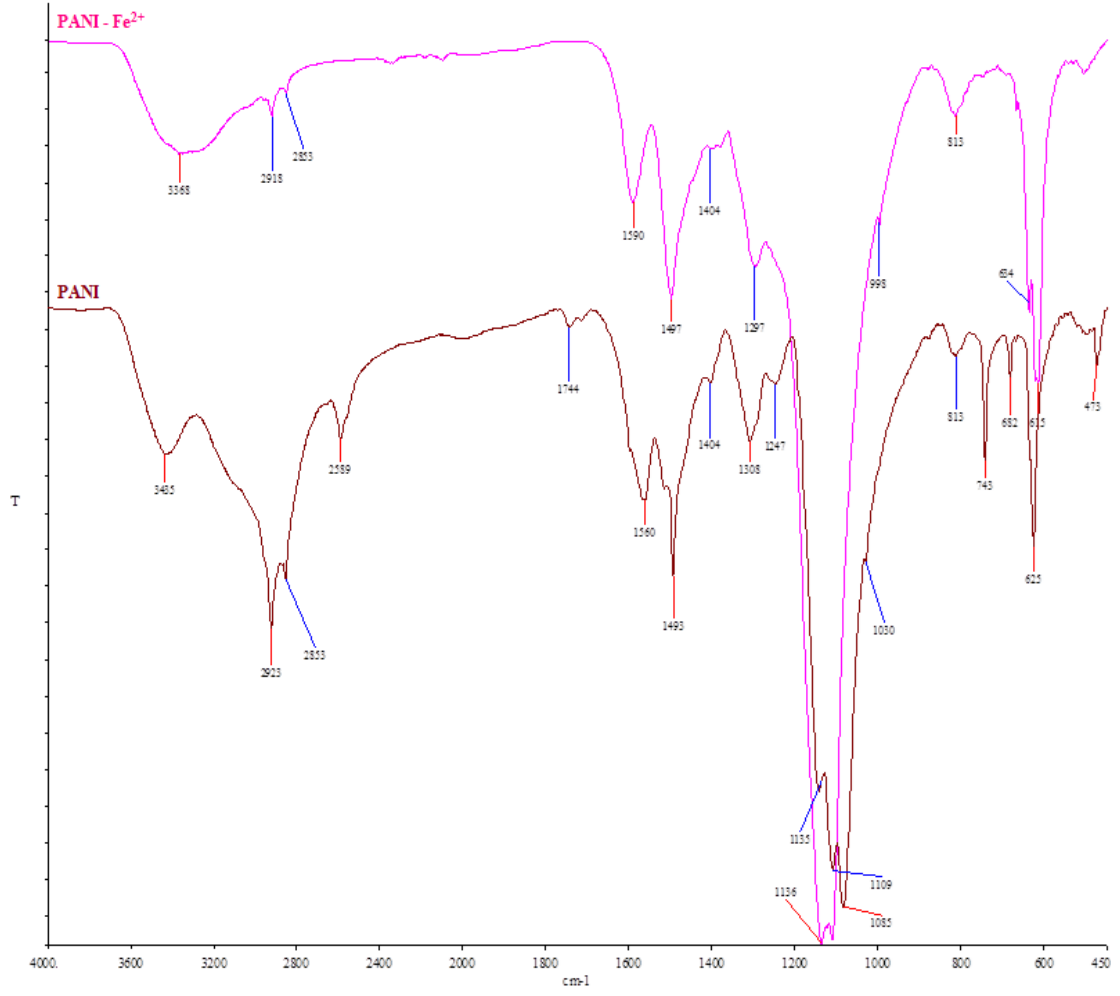
**Şekil 41.** Biriktirilmiş PANI filmi üzerine tabaka olarak biriktirilen a) PANI - Fnt b)  $Fe^{2+}$  çözeltisinde bekletilmiş PANI - Fnt filmlerinin haritalama metodu ile alınan EDS spektrumlarının karşılaştırılması.

### 3.2.3. FT-IR Spektrumları

100,0 mM anilin / 33,0 mM  $HClO_4$  / 100 mM TBAP; aynı çözelti ortamında 100,0 mM anilin / 5,00 mM Fnt/ 33,0 mM  $HClO_4$  / 100 mM TBAP biriktirilen PANI - Fnt ve PANI filmi üzerine, potansiyodinamik yöntemle (-0,10 V ile -1,20 V) PANI filmi yüzeyine tabaka tabaka  $CH_2Cl_2$  polimerizasyon çözeltileri kullanılarak Pt levha elektrot üzerine filmler biriktirildi. PANI ve PANI - Fnt filmleri  $CH_2Cl_2$  çözeltisinde yaklaşık 30 dakika bekletildi ve bu filmlerin gözeneklerinde adsoplanan monomer, oligomerik türler, çözünebilen düşük molekül ağırlıklı polimer ve destek elektrolit uzaklaştırıldı. Filmler Pt levha elektrot yüzeyinden kazındı ve KBr ile pellet haline getirilip FT-IR spetrumları alındı (Şekil 42). Bu filmler  $Fe^{2+}$  çözeltilerinde bekletilerek alınan FT- IR spektrumlarının karşılaştırılması (Şekil 43 - 46) gösterildi.

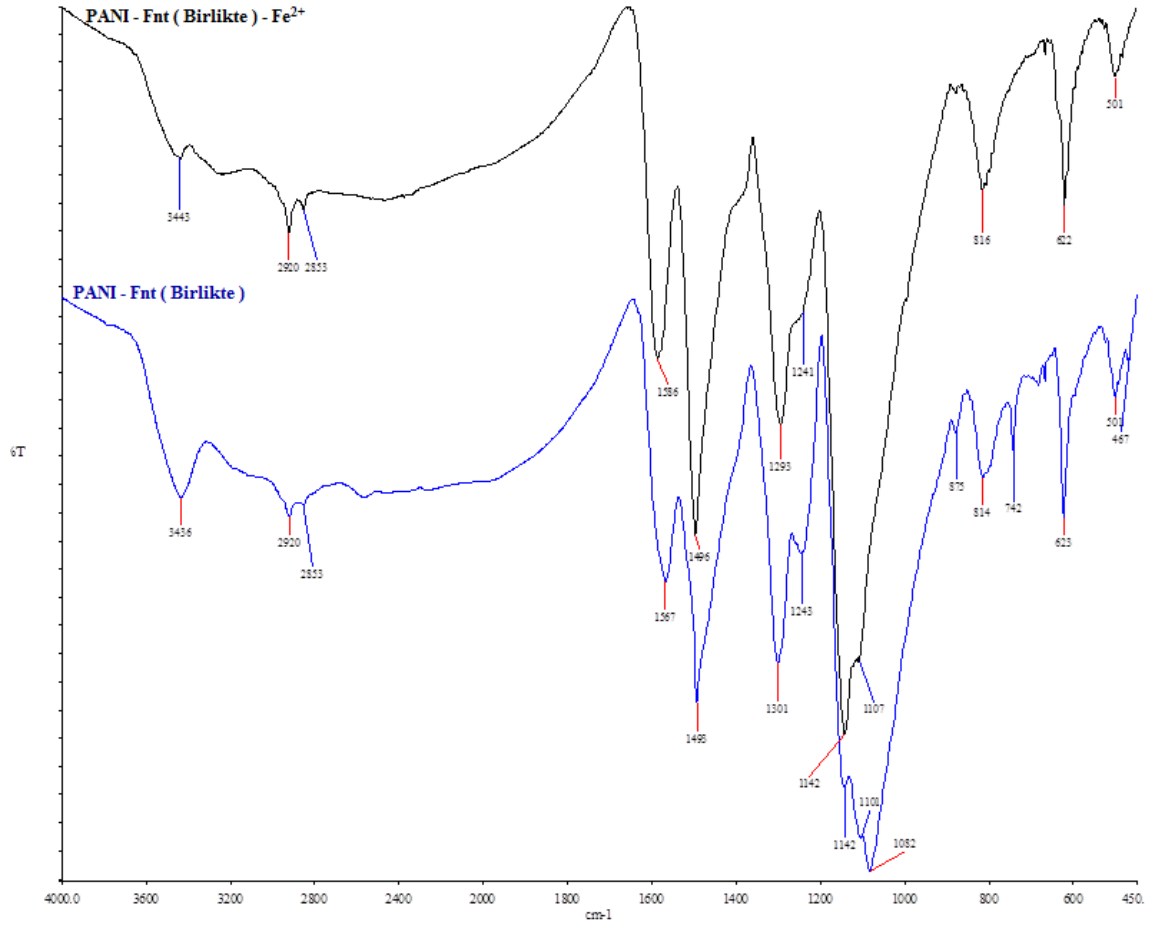


**Şekil 42.** PANI, PANI – Fnt (birlikte biriktirilen) ve PANI - Fnt (tabakalar halinde biriktirilen) filmlerin FT- IR spektrumları.

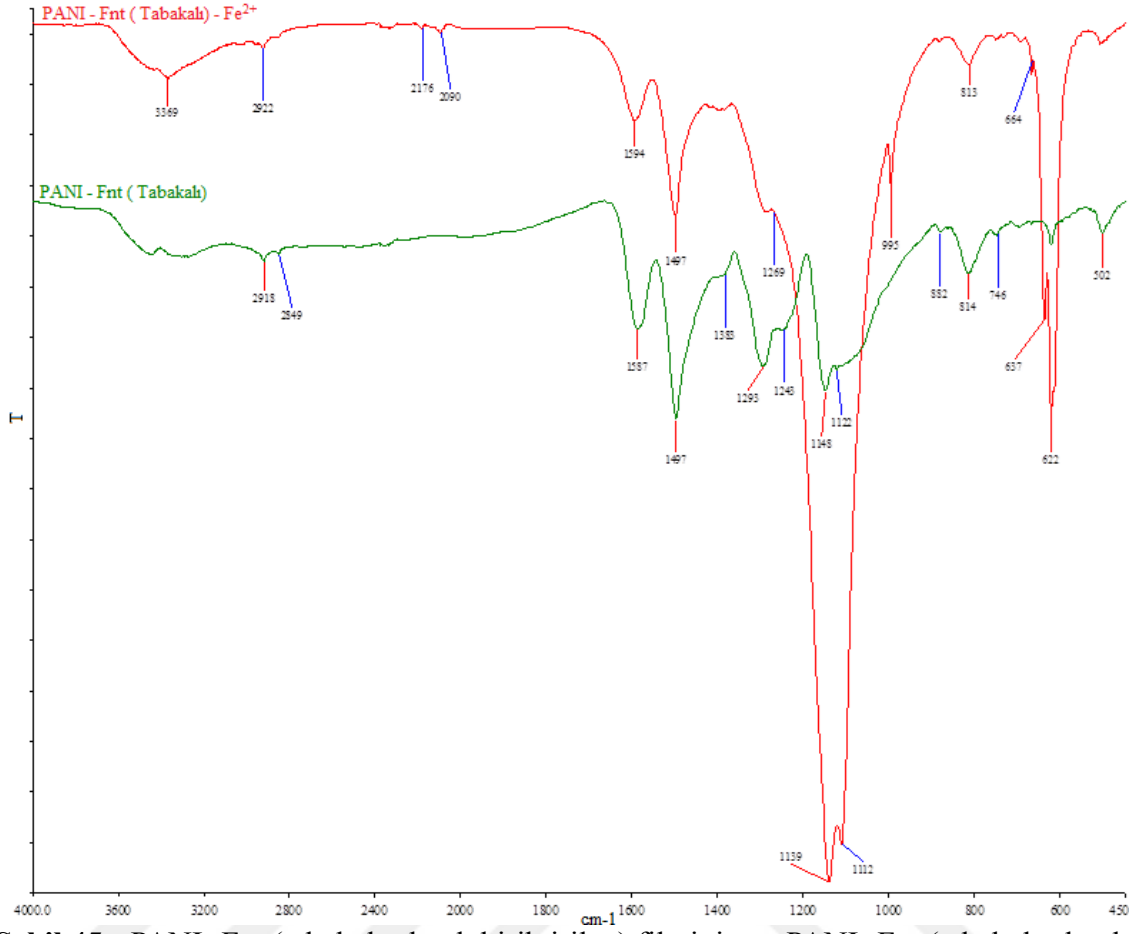


**Şekil 43.** PANI filminin ve PANI filminin Fe<sup>2+</sup> çözeltisinde bekletilip alınan FT- IR spektrumlarının karşılaştırılması.

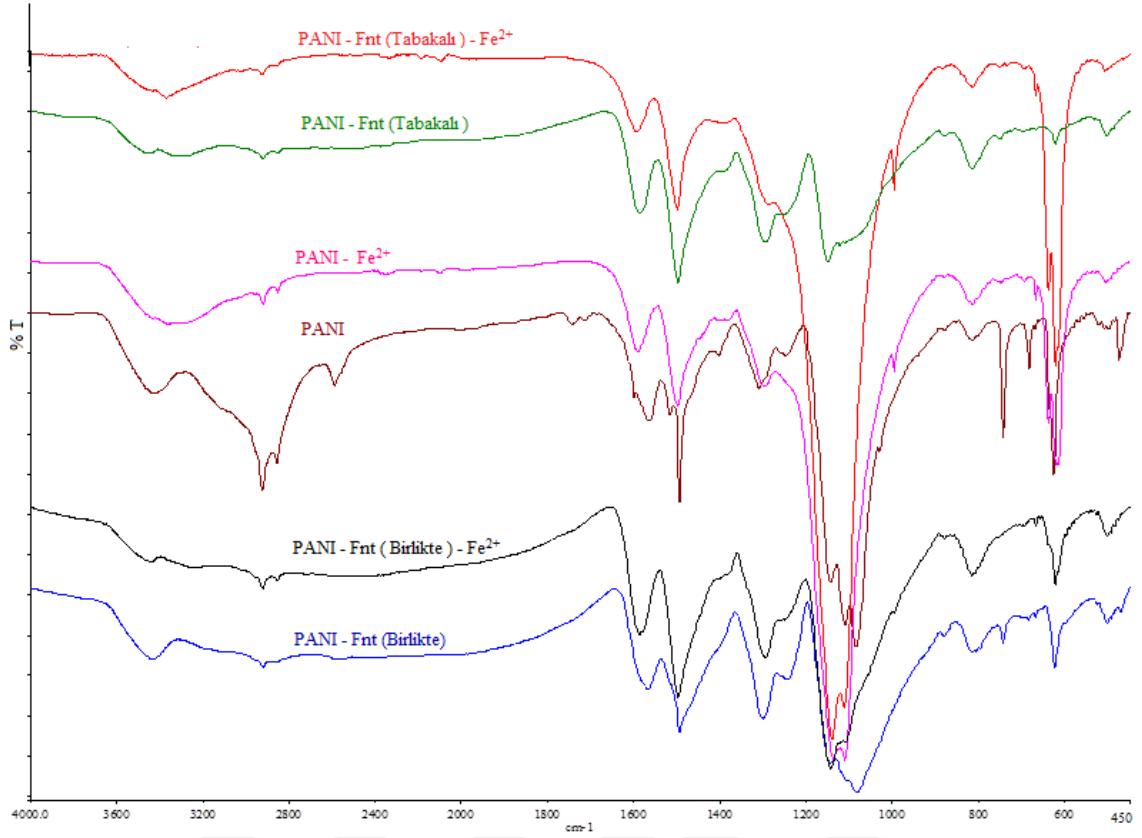




**Şekil 44.** PANI- Fnt (birlikte biriktirilen) filminin ve PANI- Fnt (birlikte biriktirilen) filminin Fe<sup>2+</sup> çözeltisinde bekletilip alınan FT- IR spektrumlarının karşılaştırılması.



**Şekil 45.** PANI- Fnt (tabakalı olarak biriktirilen) filminin ve PANI- Fnt (tabakalı olarak biriktirilen) filminin Fe<sup>2+</sup> çözeltisinde bekletilip alınan FT- IR spektrumlarının karşılaştırılması.



**Şekil 46.** PANI, PANI – Fnt (birlikte biriktirilen), PANI - Fnt (tabakalar halinde biriktirilen) filmlerin FT- IR spektrumları ve bu filmlerin  $Fe^{2+}$  çözeltisinde bekletilerek alınan FT- IR spektrumlarının karşılaştırılması.

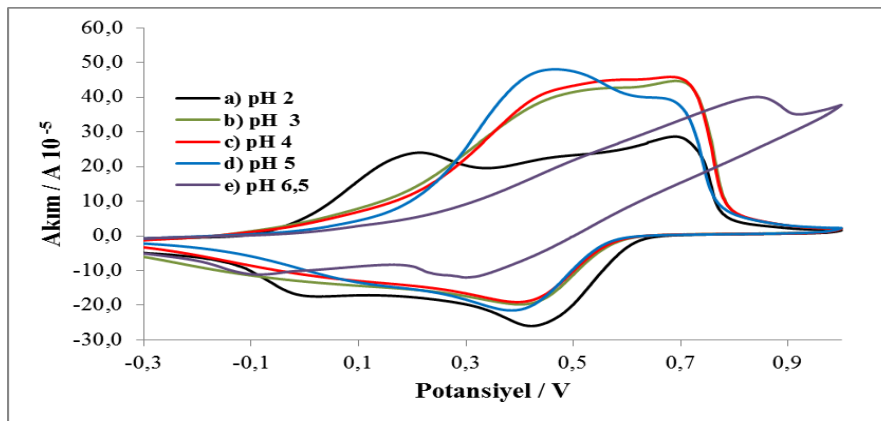
PANI filminin FT-IR spektrumu incelendiğinde;  $682\text{ cm}^{-1}$ ,  $743\text{ cm}^{-1}$ ,  $813\text{ cm}^{-1}$  deki pikler aromatik yapıdaki C-H düzlem dışı eğilmeyi,  $1108\text{ cm}^{-1}$  ve  $1141\text{ cm}^{-1}$  deki pikler kinoid ve benzenoid yapıdaki C-H düzlem içi eğilmeyi,  $1247\text{ cm}^{-1}$  ve  $1308\text{ cm}^{-1}$  titreşim bandları aromatik yapı içinde bulunan C-NH deki C-N bağının varlığını,  $1493\text{ cm}^{-1}$  kinoid  $(-C=NH)^+$  yapıdaki N-H eğilmesini,  $1516\text{ cm}^{-1}$  aromatik yapıdaki  $-C=C-$  iskelet gerilmesini,  $1566\text{ cm}^{-1}$  kinoid  $(-C=NH)^+$  yapıdaki N-H düzlem içi eğilmeyi,  $1593\text{ cm}^{-1}$ ,  $1629\text{ cm}^{-1}$  aromatik  $-C=C-$  gerilmesini,  $2589\text{ cm}^{-1}$   $-C=NH^+$ daki N-H gerilmesini,  $2923\text{ cm}^{-1}$  C-H gerilmesini ve  $3435\text{ cm}^{-1}$  de  $NH_2$  (H- bağı içermeyen) N-H asimetrik gerilmeyi göstermektedir.  $1084\text{ cm}^{-1}$  deki titreşim bandı ise polianilin zincirlerindeki pozitif yüklerin varlığını göstermekte ve dolayısıyla polimerin nötralizasyonunu sağlamak için bulunan karşı anyonun ( $ClO_4^-$ ) varlığı ile ilişkilidir.  $625\text{ cm}^{-1}$  deki pik  $ClO_4^-$  daki C-Cl gerilmesine aittir (Sarıçiftçi vd., 1990; Kavanoz , 2009).

Fnt filminin FT - IR spektrumu incelendiğinde;  $3465\text{ cm}^{-1}$  civarında ve monohidrat formunda bir su bandı görünür.  $1638\text{ cm}^{-1}$  -  $1587\text{ cm}^{-1}$  C = N ve C = C çift bağlarının gerilme titreşim pikleri gözlemlendi.  $1567\text{ cm}^{-1}$  Fnt iskeletinin titreşim piki ve üçüncü bir güçlü absorpsiyon bölgesi  $1148, 1085\text{ cm}^{-1}$  civarında görülmektedir.  $1148$  ve  $1085\text{ cm}^{-1}$  orta şiddette iki keskin pik ve dördüncü güçlü absorpsiyon  $900-700\text{ cm}^{-1}$  bölgesinde gözlemlendi.  $839\text{ cm}^{-1}$  ve  $733\text{ cm}^{-1}$  çok güçlü iki bant ve ek olarak bu bölgede bulunan diğer orta omuz pikleri mevcuttur.  $748\text{ cm}^{-1}$  de düzlem dışı bükülme titreşimleri literatür değerleri ile uyumlu olduğu belirlendi (Schilt and Taylor, 1958; Smith 1961).

### 3.3. PANI – Fnt Filminin Sulu Ortam Çalışmaları

#### 3.3.1. Optimum pH Aralığının Belirlenmesi

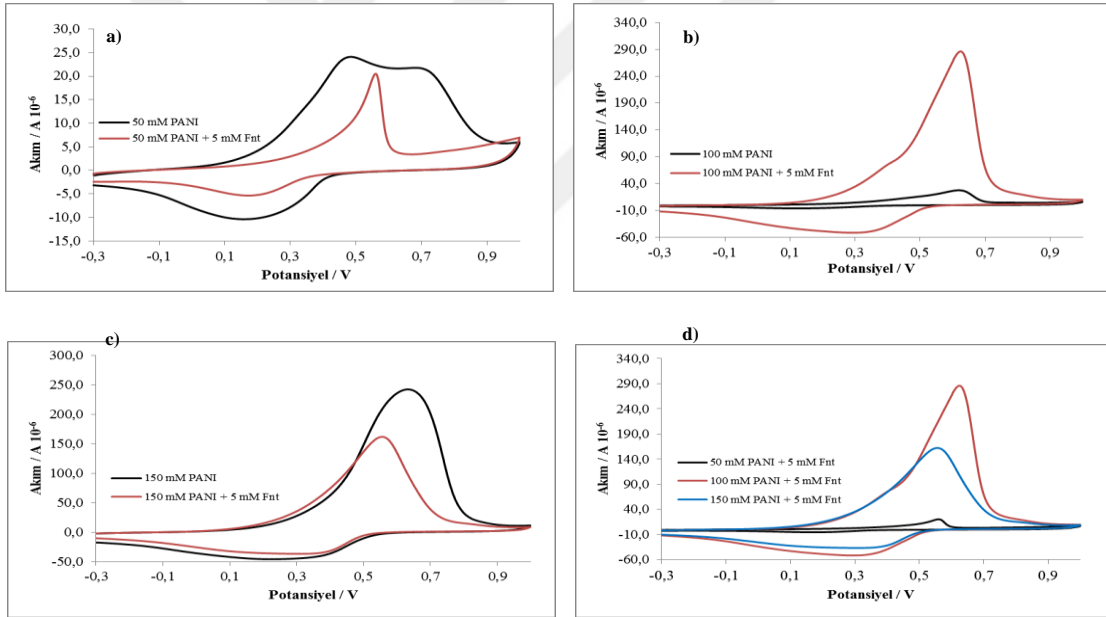
Biriktirilen filmlerin elektrokimyasal davranışlarına pH etkisi ( pH 2,0 ile 6,5 arasında)  $\text{Na}_2\text{SO}_4 / \text{NaHSO}_4$  çözeltilerinde,  $-0,3\text{ V}$  ile  $1,0\text{ V}$  potansiyel aralığında incelendi (Şekil 47). Voltamogramlarda görüldüğü gibi, pH değeri 6,5 olduğunda filmin elektroaktivitesinde azalma gözlenmektedir. pH 3,0 - 5,0 aralığında filmin pH davranışları birbirine benzediği ve yükseltgenme pik akım değerlerinin birbirine yakın olduğu gözlemlendi. Bu nedenle çalışma aralığı ara bir pH değeri olan 4,0 olarak seçildi.



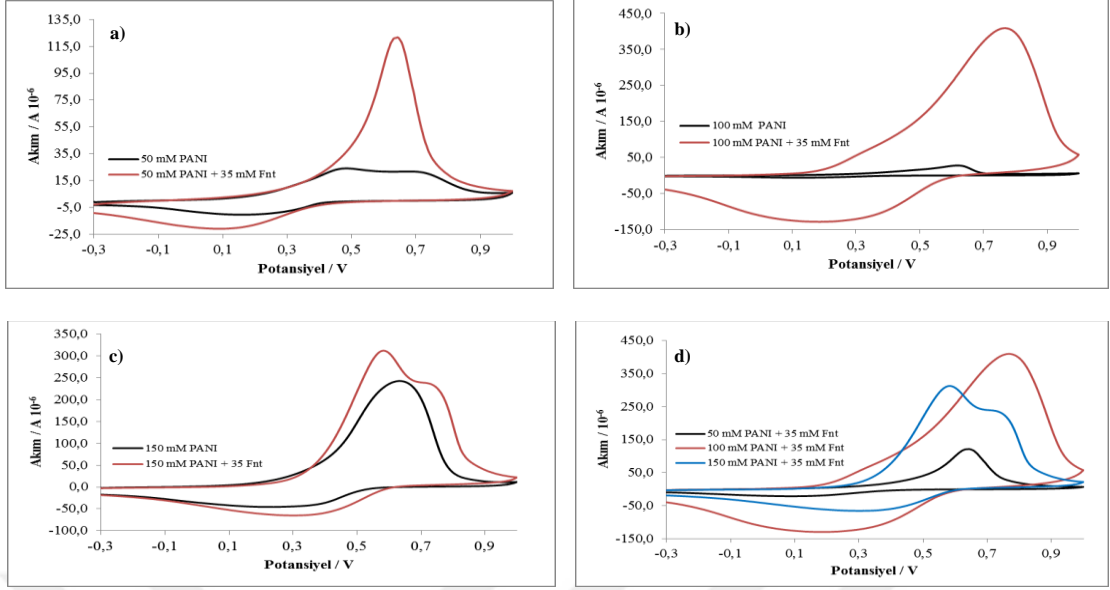
**Şekil 47.** 100 mM Anilin/ 5,00 mM FNT / 100 mM TBAP içeren  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  çözeltilisinde potansiyodinamik olarak  $-0,40\text{ V}$  ile  $1,80\text{ V}$  arasında biriktirilen PANI - FNT filminin a) pH 2,0 b) pH 3,0 c) pH 4,0 d) pH 5,0 ve e) pH 6,5 çözeltilerdeki voltamogramları (DKE,  $v=100\text{ mVs}^{-1}$ )

### 3.3.2. PANI ve PANI – Fnt Filmlerinin pH 4 Ortamındaki Davranışları

Farklı anilin konsantrasyonlarında (50 - 150 mM) Anilin / (5.0 ve 35 mM) Fnt / 33 mM HClO<sub>4</sub> ve 100 mM TBAP içeren çözelti ortamında sentezlenen PANI ve PANI – Fnt filmlerinin pH 4.0 ortamında voltamogramları karşılaştırıldı (Şekil 48a-c). Voltamogramlarda görüldüğü gibi anilin derişimi 100 mM kullanıldığında, PANI yumakları arasına Fnt'nin katılanması, PANI filminin elektroaktivitesine daha fazla katkı sağladığı gözlemlendi (Şekil 48b). Aynı durum Fnt derişimi artırıldığında (35 mM); PANI filmine göre, PANI – Fnt filminin elektroaktivitesinin de arttığı belirlendi (Şekil 49a-c). 5.0, 35 mM Fnt içeren farklı anilin derişimlerinde (50 - 150 mM) biriktirilen PANI - Fnt filmlerinin sırasıyla karşılaştırılması (Şekil 48,49d) gösterildi.

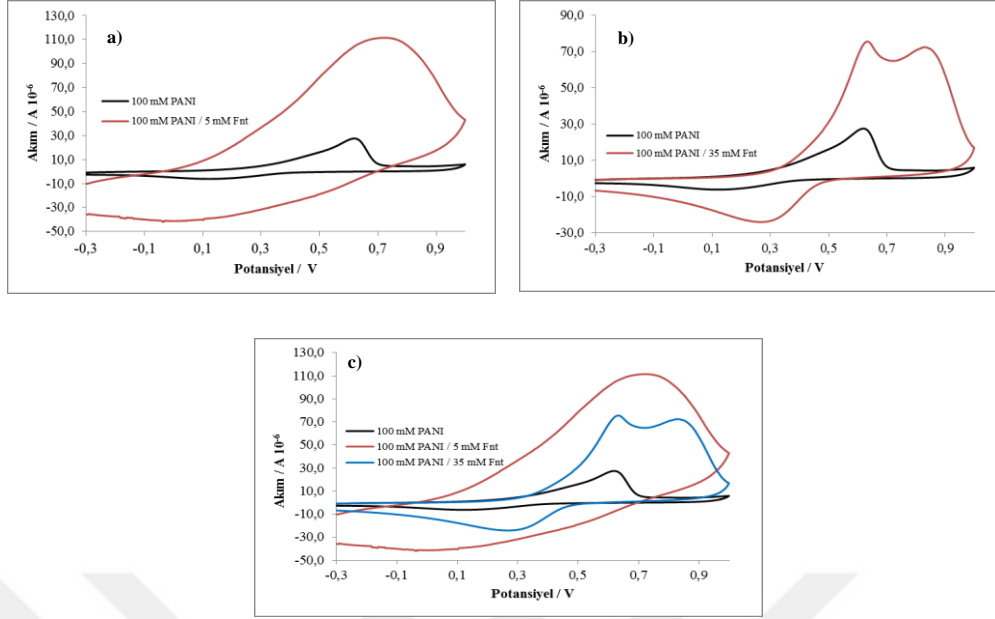


**Şekil 48.** a) 50 mM b) 100 mM c) 150 mM anilin ve 5,0 mM Fnt / 100 mM TBAP içeren çözelti ortamında sentezlenmiş PANI ve PANI – Fnt filmlerinin d) sadece PANI – Fnt filmlerinin pH 4,0 ortamında voltamogramların karşılaştırılması (DKE,  $v=100$  mVs<sup>-1</sup>).



**Şekil 49.** a) 50 b) 100 mM c) 150 mM anilin ve 35,0 mM Fnt / 100 mM TBAP içeren çözelti ortamında sentezlenmiş PANI ve PANI – Fnt filmlerinin d) sadece PANI - Fnt filmlerinin pH 4,0 ortamında voltamogramların karşılaştırılması (DKE,  $v=100 \text{ mVs}^{-1}$ ).

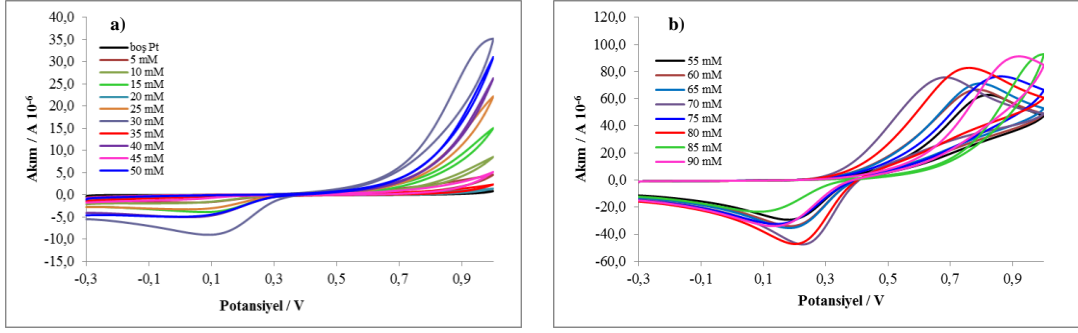
100 mM anilin / 33 mM  $\text{HClO}_4$  ve 100 mM TBAP içeren çözelti ortamında sentezlenen PANI filmi yüzeyine, potansiyodinamik (-0,10 V ile -1,20 V) yöntemle 5,0 ve 35 mM Fnt / 33 mM  $\text{HClO}_4$  /100 mM TBAP içeren çözeltide kullanılarak PANI filmi yüzeyine tabaka olarak Fnt biriktirilmesi ile elde edilen PANI / Fnt filmlerinin, PANI filmleri ile karşılaştırılması (Şekil 50a,b), farklı derişimlerde Fnt'in (5,0 ve 35 mM) tabaka olarak PANI yüzeyine biriktirilerek elde edilen PANI / Fnt filmlerinin karşılaştırılması (Şekil 50c) de gösterilmiştir.



**Şekil 50.** 100 mM anilin / 33 mM HClO<sub>4</sub> ve 100 mM TBAP içeren çözelti ortamında sentezlenen PANI filmi üzerine, a) 5,0 mM b) 35 mM Fnt içeren çözelti kullanılarak potansiyodinamik (-0,10 V ile -1,20 V) yöntemle PANI filmi üzerinde tabaka olarak biriktirilerek elde edilen PANI - Fnt filmlerinin PANI filmleri ile karşılaştırılması c) tabakalı olarak biriktirilmiş filmlerin karşılaştırılması (DKE,  $v=100 \text{ mVs}^{-1}$ )

### 3.3.3. Fe<sup>2+</sup>'nin Pt Disk Elektrot Yüzeyindeki Voltametrik Davranışları

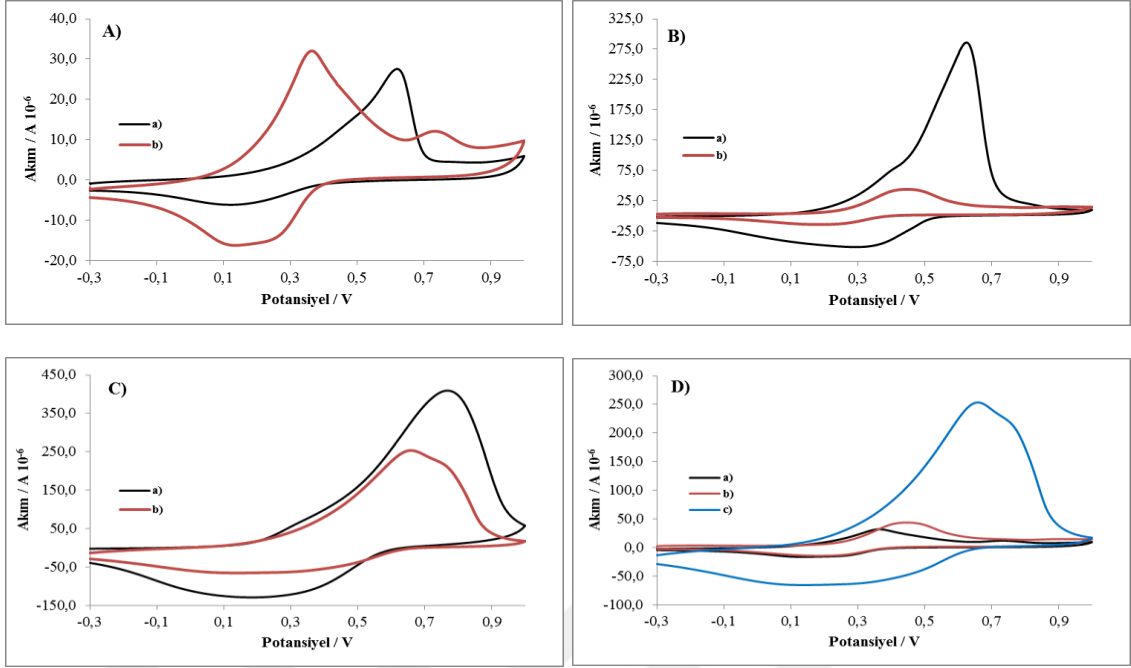
Farklı konsantrasyonlarda 5,0 mM – 50 mM ve 55 mM - 90 mM Fe<sup>2+</sup> iyonu içeren çözeltinin voltammetrik davranışı pH 4.0 ortamında kaplanmamış Pt disk elektrot kullanılarak alındı (Şekil 3.24a,b). Voltamogramlarda görüldüğü gibi, düşük Fe<sup>2+</sup> iyonu derişimlerinde 0,678 V'tan başlayarak yaklaşık 0,98 V kadar Fe<sup>2+</sup> iyonunun Fe<sup>3+</sup> iyonuna yükseltgenmesine ait geniş bir pik gözlenirken (Şekil 51a) Fe<sup>2+</sup> iyonu derişimi 50 mM ve daha üzerine olduğunda yükseltgenme pikinin yaklaşık olarak 0.45 ile 0.80 V aralığında gözlendi (Şekil 51b).



**Şekil 51.** pH 4,0 ortamında a) 5,0 – 50 mM b) 55 – 90 mM Fe<sup>2+</sup> içeren çözeltilerin kaplanmamış Pt elektrot yüzeyindeki voltametrik davranışları (DKE,  $v=100 \text{ mVs}^{-1}$ ).

PANI ve farklı derişimlerde Fnt içeren çözeltiler kullanılarak PANI – Fnt kaplı filmler; pH 4,0 ortamında 5,0 mM Fe<sup>2+</sup> iyonu içeren çözeltilere daldırılıp alınan voltamogramlar (Şekil 52A-C) karşılaştırıldı. Sentezlenmiş filmlerin Fe<sup>2+</sup> içeren çözeltiden direkt alınan voltamogramları incelendiğinde; Fe<sup>2+</sup> iyonları PANI filminin yükseltgenme ve indirgenme pik akım ve pik potansiyel değerlerinin değişmesi, Fe<sup>2+</sup> iyonları ile etkileştiğini göstermektedir. 5,0 ve 35 mM Fnt içeren çözeltide biriktirilmiş PANI - Fnt filmlerinin, voltametrik davranışı PANI filminin davranışı ile karşılaştırıldığında; PANI – Fnt filmlerinin davranışı değiştiği, Fe<sup>2+</sup> çözeltilerindeki voltamogramları karşılaştırıldığında pik akım değerlerinde ciddi düşüş, PANI filminin yapısındaki Fnt'lünün Fe<sup>2+</sup> iyonları ile kompleks oluşturarak PANI filminin iletkenliğini ya da elektroaktivitesini düşürdüğü sonucu çıkarılabilir. Filmlerin Fe<sup>2+</sup> içeren çözeltiden direkt alınan voltamogramları karşılaştırıldığında (Şekil 52 D); 35 mM Fnt içeren çözeltide biriktirilen PANI – Fnt filminin Fe<sup>2+</sup> iyonlarını daha fazla tuttuğu Fe<sup>2+</sup>'nin Fe<sup>3+</sup>'ya yükseltgenme pik potansiyelinin 0.50 V'dan daha anodik potansiyele (0.70 V'a) kayması ve pik akım değerinin artması, filmin yüzeyinde oluşan Fnt - Fe<sup>2+</sup> kompleksindeki Fe<sup>2+</sup>'nin Fe<sup>3+</sup>'e yükseltgenmesinden kaynaklandığı düşünülmektedir.

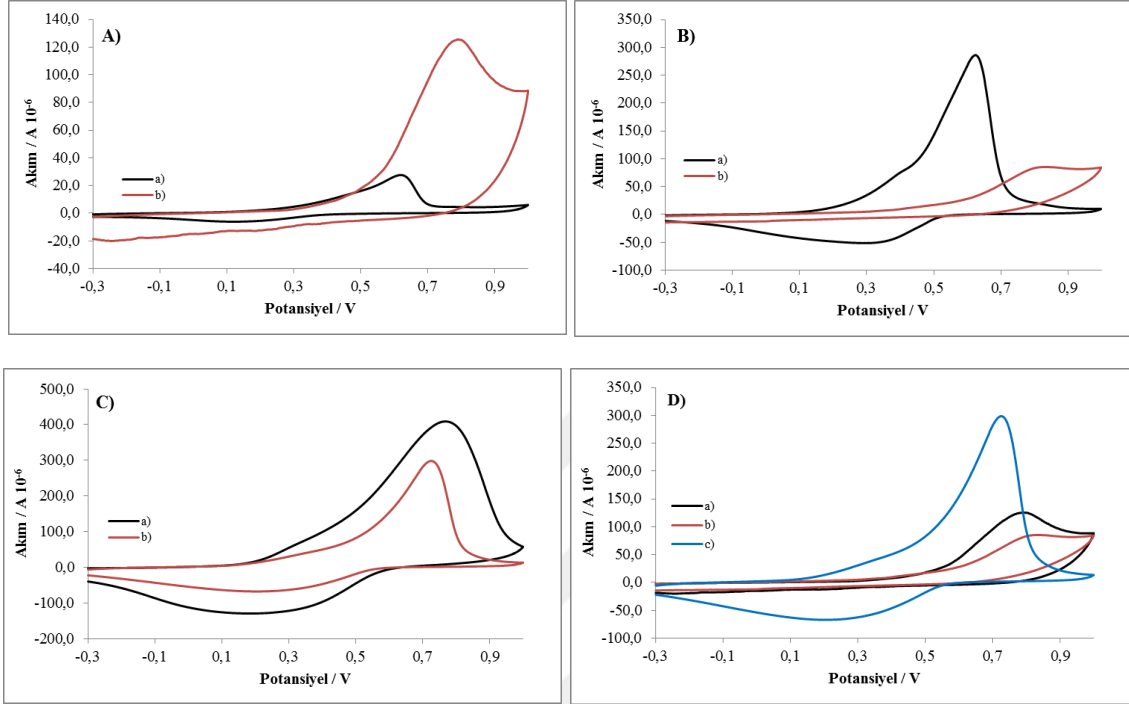




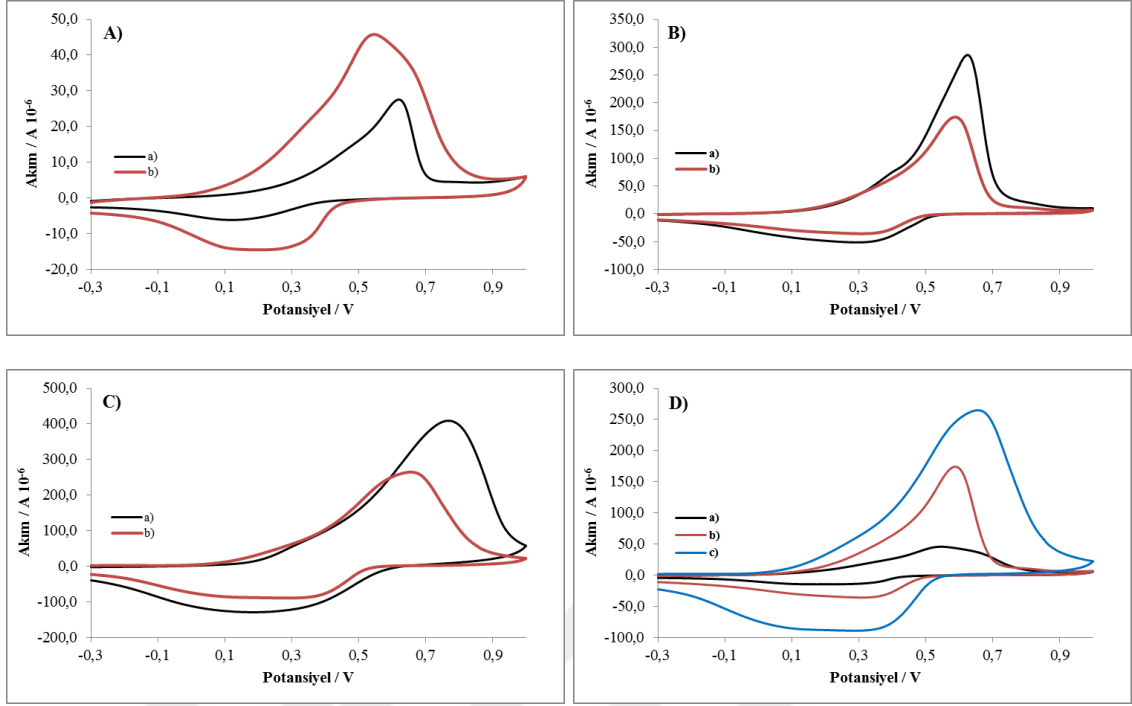
**Şekil 52.** pH 4,0 ortamında A) PANI B) PANI – Fnt (5,0 mM) C) PANI– Fnt (35 mM) a) PANI ve PANI – Fnt filmlerinin ve b) 5,0 mM  $Fe^{2+}$  içeren çözeltiden direkt alınan voltamogramların karşılaştırılması D) PANI, PANI – Fnt filmlerinin 5,0 mM  $Fe^{2+}$  içeren çözeltiden direkt alınan voltamogramların karşılaştırılması (DKE,  $v=100 \text{ mVs}^{-1}$ ).

PANI ve farklı derişimlerde Fnt içeren çözeltiler kullanılarak PANI – Fnt kaplı filmler; pH 4.0 ortamında 10,0 mM ve 100 mM  $Fe^{2+}$  iyonu içeren çözelti içerisinde 20 dakika önderiştirme işleminden sonra pH 4.0 da alınan voltamogramları karşılaştırıldı (Şekil.53,54A-C). Önderiştirme işleminden sonra PANI filminin yükseltgenme ve indirgenme pik potansiyelinin yaklaşık 0.78 V'a kayması, PANI filmi üzerinden  $Fe^{2+}$ 'nin  $Fe^{3+}$ 'e yükseltgendiğini göstermektedir. 5,0 ve 35 mM Fnt içeren çözeltide biriktirilmiş PANI – Fnt filmlerinin, voltametrik davranışı PANI filminin davranışı ile karşılaştırıldığında; PANI – Fnt filmlerinin davranışı PANI filminin davranışından farklı olduğu;  $Fe^{2+}$  çözeltilerindeki voltamogramları karşılaştırıldığında ise; pik akım değerlerinde ciddi düşüş, PANI filminin yapısındaki Fnt'lünün  $Fe^{2+}$  iyonları ile kompleks oluşturduğu yaklaşık 0,78 V 'da Fnt -  $Fe^{2+}$  kompleksindeki  $Fe^{2+}$ 'nin  $Fe^{3+}$ 'e yükseltgenme pik potansiyelinin gözlenmesi nedeniyle, PANI - Fnt filminin iletkenliğini ya da elektroaktivitesini düşürdüğü sonucu çıkarılabilir. Filmlerin 10,0 mM ve 100 mM  $Fe^{2+}$  içeren çözeltide önderiştirme aşamasından sonra pH 4.0 ortamında alınan voltamogramları karşılaştırıldığında (Şekil 53,54 d)); 35 mM Fnt içeren çözeltide biriktirilen PANI – Fnt filminin  $Fe^{2+}$  iyonlarını daha fazla tuttuğu  $Fe^{2+}$ 'nin  $Fe^{3+}$ 'ya

yükseltgenme pik potansiyellerinin daha katodik potansiyellere kayması ve pik akım değerlerinin artması, filmin yüzeyinde oluşan Fnt -  $Fe^{2+}$  kompleksindeki  $Fe^{2+}$ 'nin  $Fe^{3+}$ 'e yükseltgenmesinden kaynaklandığı düşünülmektedir.

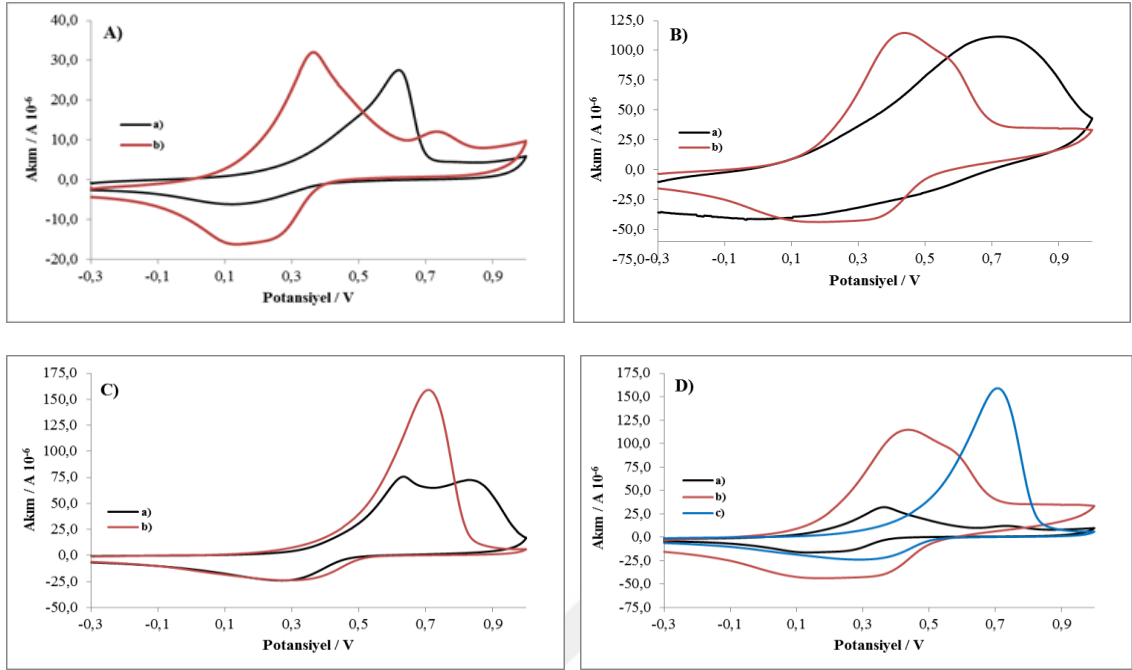


**Şekil 53.** pH 4,0 ortamında A) PANI B) PANI – Fnt (5,0 mM) C) PANI – Fnt (35 mM) a) PANI ve PANI – Fnt filmlerinin ve b) 10,0 mM  $Fe^{2+}$  içeren çözeltide önderiştirme aşamasından sonra alınan voltamogramların karşılaştırılması D) PANI, PANI – Fnt filmlerinin 10,0 mM  $Fe^{2+}$  içeren çözeltide önderiştirme aşamasından sonra alınan voltamogramların karşılaştırılması (DKE,  $v=100$   $mVs^{-1}$ )

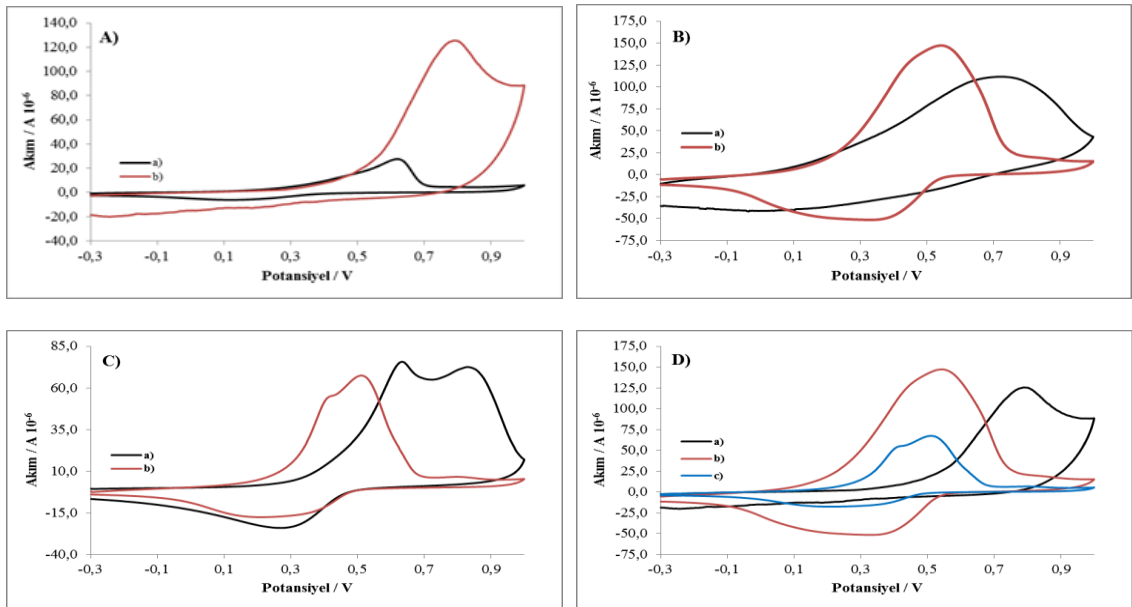


**Şekil 54.** pH 4,0 ortamında A) PANI B) PANI – Fnt (5,0 mM) C) PANI – Fnt (35 mM) a) PANI ve PANI – Fnt filmlerinin ve b) 100 mM  $Fe^{2+}$  içeren çözeltide önderiştirme aşamasından sonra alınan voltamogramların karşılaştırılması D) PANI, PANI – Fnt filmlerinin 100 mM  $Fe^{2+}$  içeren çözeltide önderiştirme aşamasından sonra alınan voltamogramların karşılaştırılması (DKE,  $v=100 \text{ mVs}^{-1}$ )

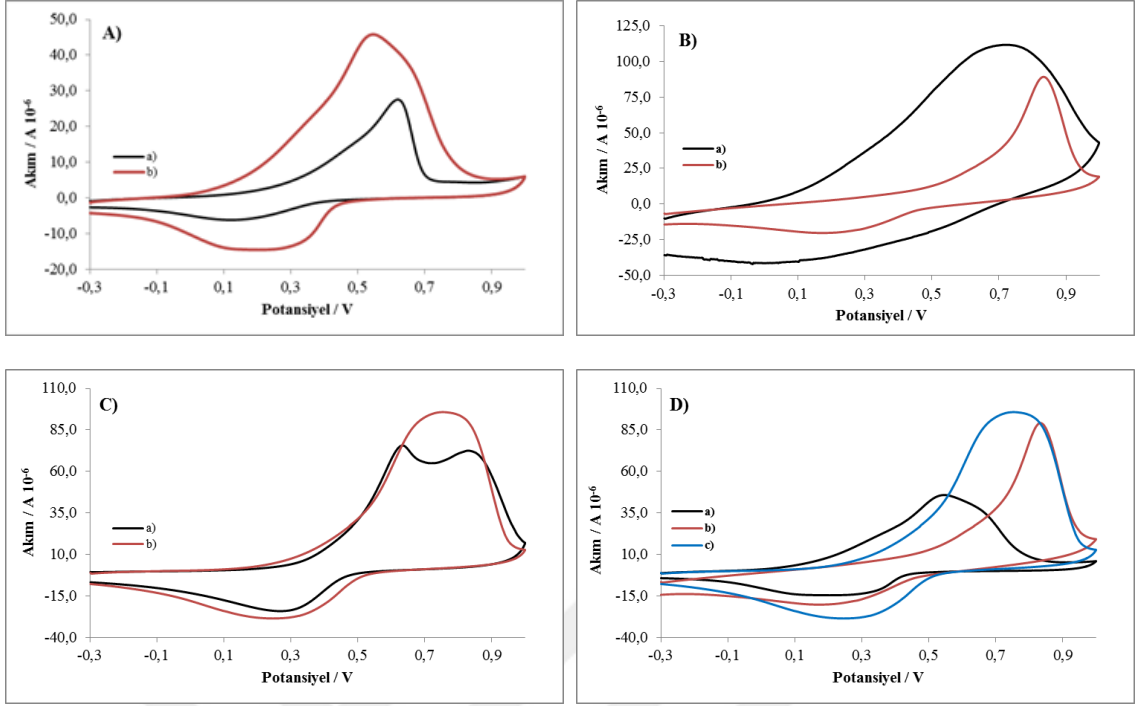
PANI kaplı film üzerine ve farklı derişimlerde Fnt içeren çözeltiler kullanılarak tabaka olarak Fnt biriktirilerek elde edilen PANI – Fnt kaplı filmler; pH 4.0 ortamında 5,0 mM  $Fe^{2+}$  iyonu içeren çözeltilere daldırılıp alınan voltamogramlar (Şekil 55A-C), 10,0 ve 100 mM  $Fe^{2+}$  iyonu içeren çözelti ortamında önderiştirme aşamasından sonra alınan voltamogramların karşılaştırılması (Şekil 56, 57A-C) gösterildi. Tabaka halinde biriktirilen PANI - Fnt filmleri, anilin ve Fnt içeren çözelti ortamında biriktirilen PANI – Fnt filmlerinin  $Fe^{2+}$  iyonu içeren çözelti ortamlarında direkt alınan ve önderiştirme sonucunda alınan voltamogramları karşılaştırıldığında benzer sonuçlar elde edildi.



**Şekil 55.** pH 4.0 ortamında A) PANI ve tabakalar halinde B) PANI – Fnt (5,0 mM) C) PANI – Fnt (35 mM) a) PANI ve PANI – Fnt filmlerinin ve b) 5,0 mM Fe<sup>2+</sup> içeren çözeltide direkt alınan voltamogramların karşılaştırılması D) PANI, PANI – Fnt filmlerinin 5,0 mM Fe<sup>2+</sup> içeren çözeltide direkt alınan voltamogramların karşılaştırılması (DKE,  $v=100 \text{ mVs}^{-1}$ )



**Şekil 56.** pH 4,0 ortamında A) PANI ve tabakalar halinde B) PANI – Fnt (5,0 mM) C) PANI – Fnt (35 mM) a) PANI ve PANI – Fnt filmlerinin ve b) 10,0 mM Fe<sup>2+</sup> içeren çözeltide önderiştirme aşamasından sonra alınan voltamogramların karşılaştırılması D) PANI, PANI – Fnt filmlerinin 10,0 mM Fe<sup>2+</sup> içeren çözeltide önderiştirme aşamasından sonra alınan voltamogramların karşılaştırılması (DKE,  $v=100 \text{ mVs}^{-1}$ ).



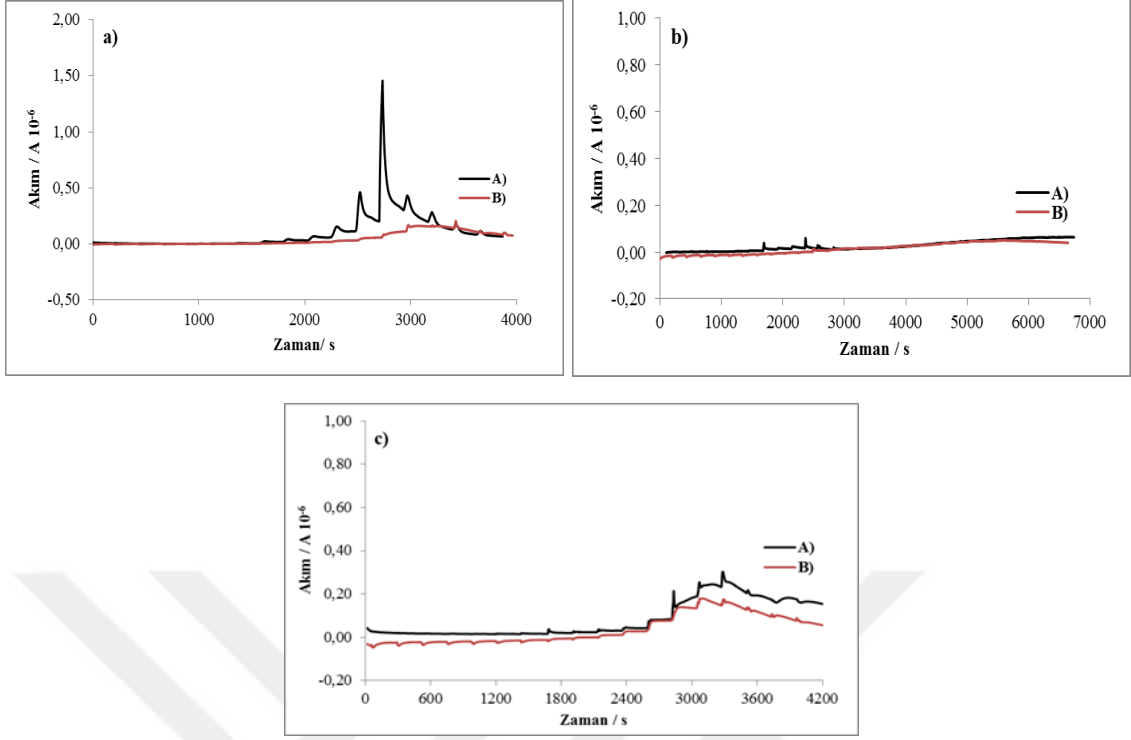
**Şekil 57.** pH 4,0 ortamında A) PANI ve tabakalar halinde B) PANI – Fnt (5,0 mM) C) PANI – Fnt (35 mM) a) PANI ve PANI – Fnt filmlerinin ve b) 100 mM Fe<sup>2+</sup> içeren çözeltide önderiştirme aşamasından sonra alınan voltamogramların karşılaştırılması D) PANI, PANI – Fnt filmlerinin 100 mM Fe<sup>2+</sup> içeren çözeltide önderiştirme aşamasından sonra alınan voltamogramların karşılaştırılması (DKE,  $v=100 \text{ mVs}^{-1}$ )

### 3.4. Fe<sup>2+</sup> İyonunun Amperometrik Tayini

Fe<sup>2+</sup> tayini için Amperometrik I-t yöntemi kullanılmıştır. Modifiye elektrot, anilin ve Fnt içeren çözelti ortamında biriktirilen PANI – Fnt ve tabaka halinde biriktirilen PANI –Fnt filmlerinin elektroaktivitelerinin en iyi olduğu Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> / NaHSO<sub>4</sub> çözeltisinde ( pH 4) kararlı hale gelinceye kadar uygulanan farklı potansiyelde elektrolizi gerçekleştirildi. Filmler kararlı hale ulaştıktan sonra pH 4,0 ortamında çözülerek hazırlanan stok Fe<sup>2+</sup> içeren çözeltden 9,77×10<sup>-4</sup> mM olacak şekilde ilk ekleme gerçekleştirildi ve 30 saniye süre ile çözelti ortamına homojen dağılması için karıştırıldı. Ekleme başlangıç süresi temel alınarak 230. saniyenin sonundaki akım değeri kaydedildi. Fe<sup>2+</sup> derişimi arttırılarak modifiye yüzey üzerinden Fe<sup>2+</sup>'nin Fe<sup>3+</sup>'e yükseltgenme akım değerleri ölçüldü ve bu değerler kullanılarak kalibrasyon grafikleri oluşturuldu.

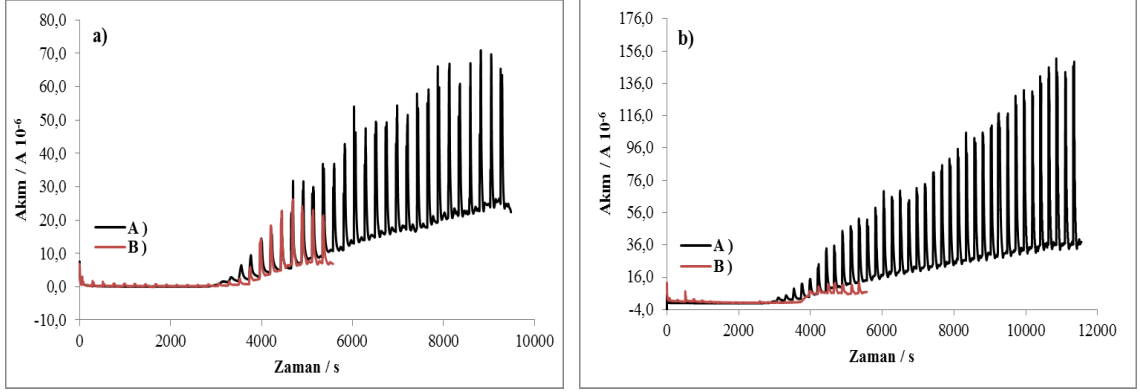
#### 3.4.1. PANI – Fnt Modifiye Elektrot Üzerinden Fe<sup>2+</sup> Tayini

100 mM Anilin / 5,00 ve 35,0 mM Fnt / 33,0 mM HClO<sub>4</sub> / 100 mM TBAP içeren CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> polimerizasyon çözeltisinden potansiyodinamik metot ( -0.40 V ile 1.80 V) kullanılarak PANI – Fnt filmi Pt disk elektrot yüzeyine biriktirildi. Elde edilen PANI - Fnt filmleri üzerinden Fe<sup>2+</sup> tayini için pH 4,0 ortamında 0,40 - 0,50 V potansiyel uygulanarak amperometrik I-t eğrileri kaydedildi. Polimerizasyon çözeltisinde 5,0 ve 35 mM Fnt kullanılarak elde edilen PANI – Fnt filmi ile Fe<sup>2+</sup>'nin amperometrik I-t tayinleri karşılaştırıldığında; 5,0 mM Fnt kullanıldığında daha yüksek akım değerleri elde edildi. 0.40 - 0,50 V uygulandığında elde edilen amperometrik I-t eğrilerinin karşılaştırılması Şekil 58a-c'de gösterilmiştir.



**Şekil 58.** A) 5 mM B) 35 mM Fnt içeren PANI - Fnt filmleri üzerinden  $Fe^{2+}$ 'nin tayini için DKE' a karşı elde edilen amperometrik I-t eğrileri a) 0,40 V b) 0,45 V c) 0,50 V.

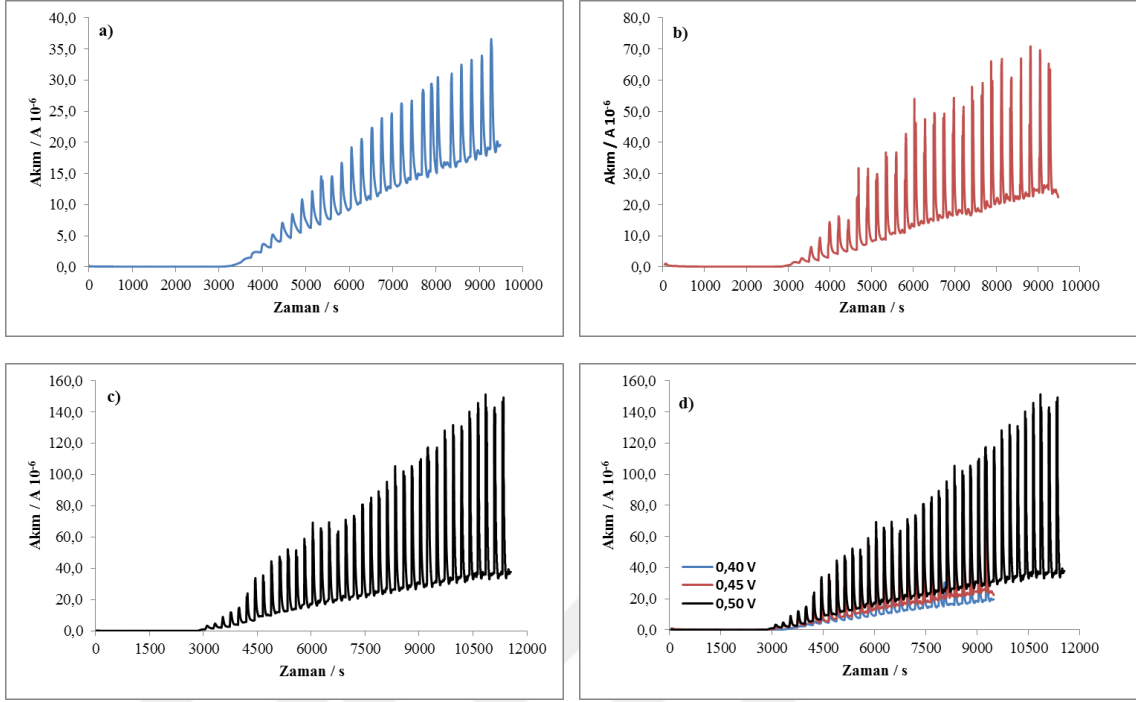
PANI – Fnt filmi kullanılarak  $Fe^{2+}$  tayini için pH 4,0 ortamında 0,45 ve 0,50 V potansiyel aralığında amperometrik I-t eğrileri kaydedildi. 5,0 ve 35 mM Fnt çözeltileri kullanılarak elde edilen tabakalı PANI – Fnt filmi üzerinden  $Fe^{2+}$ 'nin amperometrik I-t tayinleri karşılaştırıldığında; 5,0 mM Fnt çözeltisi kullanılarak PANI filmi yüzeyinde elde edilen Fnt tabakası olduğunda daha yüksek akım değerleri elde edildi. 0.40 - 0,50 V uygulandığında elde edilen amperometrik I-t eğrilerinin karşılaştırılması Şekil 59a-b'de gösterilmiştir.



**Şekil 59.** A) 5 mM B) 35 mM Fnt içeren tabakalı PANI - Fnt filmleri üzerinden  $Fe^{2+}$ 'nin tayini için DKE' ye karşı elde edilen amperometrik I-t eğrileri a) 0.45 V b) 0.50 V.

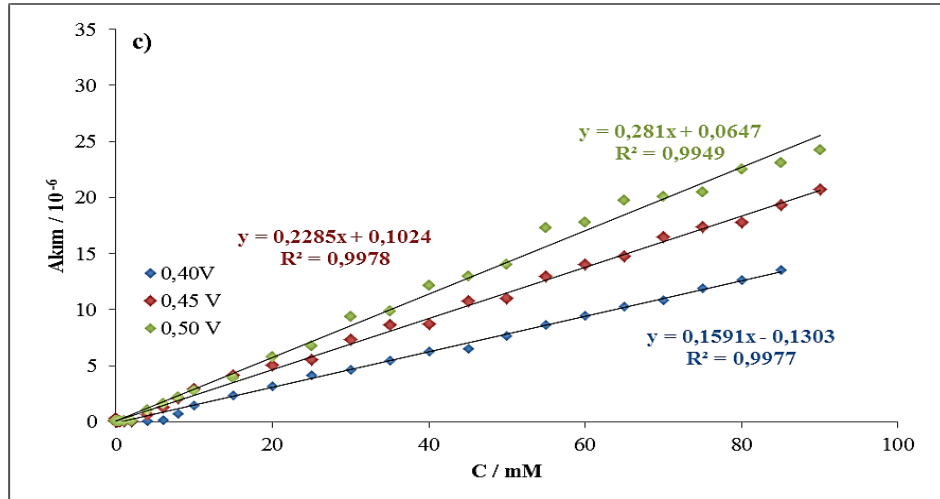
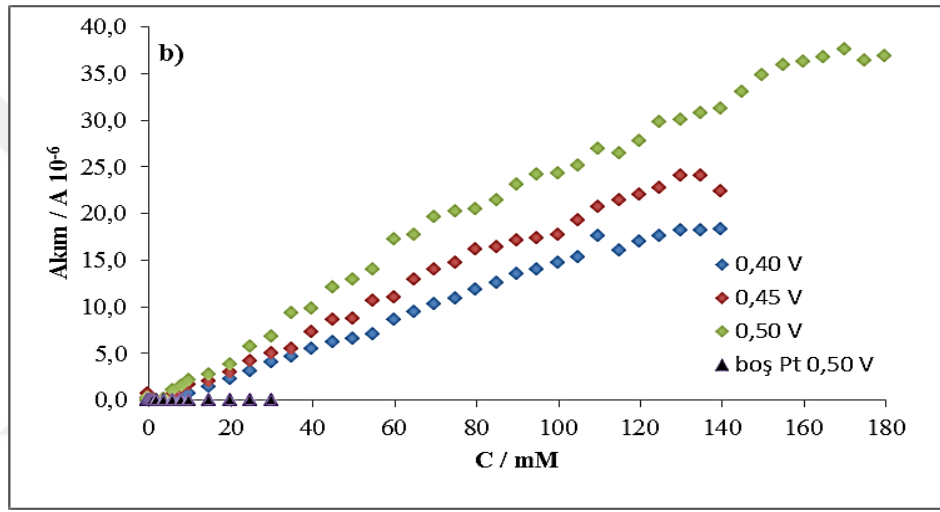
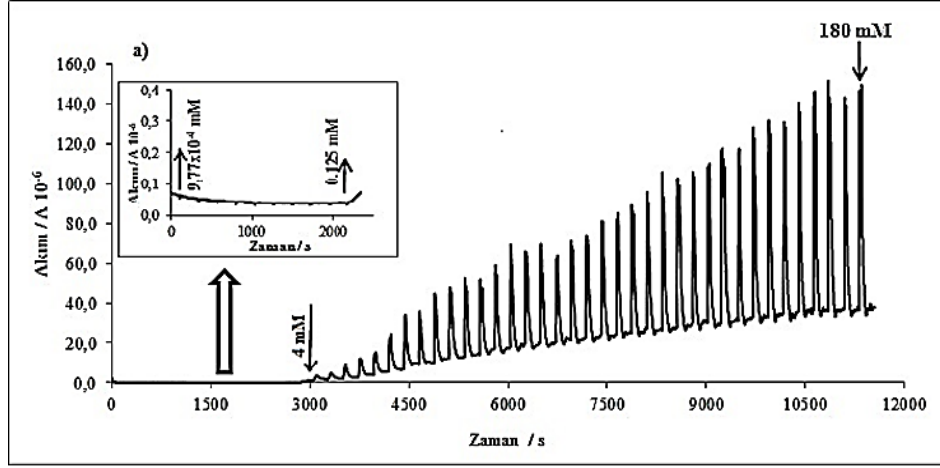
5.0 mM Fnt içeren çözelti ortamında tabakalı olarak biriktirilen PANI –Fnt filmi kullanıldığında,  $Fe^{2+}$  için daha iyi analitik veriler elde edildiğinden bu ortamda hazırlanan tabakalı PANI –Fnt filmi üzerinden amperometrik I-t eğrileri elde edildi. Tabakalı olarak biriktirilen PANI – Fnt filmleri yüzeyinden  $Fe^{2+}$  tayini için pH 4,0 ortamında 0,45 - 0,50 V potansiyel aralığında amperometrik I-t eğrileri Şekil 60a-c'de ve amperometrik I-t eğrilerinin karşılaştırılması şekil 60d'de gösterildi.





**Şekil 60.** Tabakalar halinde; PANI- Fnt filminin kullanılarak Amperometrik I-t metodu ile Fe<sup>2+</sup> tayini için a) 0,40 V b) 0,45 V c) 0,50 V da elde edilen amperometrik I-t eğrileri d) bu eğrilerin karşılaştırılması (vs DKE).

Amperometrik I-t eğrilerden de görüldüğü gibi, tabakalı olarak biriktirilen filmler yüzeyinden Fe<sup>2+</sup>'nin Fe<sup>3+</sup>'e yükseltgenme pik akım değerlerinin oldukça daha yüksek olduğu gözlemlendi. Tabakalı olarak biriktirilen filmler kendi aralarında karşılaştırıldığında; 0.50 V uygulanarak elde edilen amperometrik I-t eğrileri için en iyi analitik sonuçlar elde edildi. 0.50 V uygulandığında elde edilen amperometrik I-t eğrisinde görüldüğü gibi Fe<sup>2+</sup> çözeltisinden 9,77×10<sup>-4</sup> mM ilk ilaveden sonra akımda akımda hafif düşüşlerin gözlemlendiği, 0,125 mM ile 90,0 mM Fe<sup>2+</sup> ilavesi arasında akımlarda doğrusal artışlar olduğu ve ilave edilen derişimlerde doğrusallıktan sapmalar gözlemlendi. Amperometrik I-t eğrilerinden elde edilen akım değerlerinin Fe<sup>2+</sup> derişimine karşı grafikleri (Şekil 61a); doğrusal çalışma aralıkları (Şekil 61b) gösterildi. Elde edilen sonuçlar kaplanmamış Pt elektrot ile karşılaştırıldı.



**Şekil 61.** PANI – Fnt filmi üzerinden  $9,77 \times 10^{-4}$  mM – 90 mM aralığında  $\text{Fe}^{2+}$  içeren çözeltilerden 0.50 V’da a) elde edilen amperometrik I-t eğrisi b) 0.40 V ile 0.50 V aralığında amperometrik I-t eğrilerinden elde edilen akım değerlerinin  $\text{Fe}^{2+}$  konsantrasyonuna göre değişimi c) doğrusal çalışma aralıklarında oluşturulan kalibrasyon grafikleri (DKE karşı).

Gözlenebilme sınırının belirlenmesinde, IUPAC yöntemine göre (Long ve Winefordner, 1983) gözlenebilme sınırı tanık deneylerin sinyal ortalamasının standart sapmasının üç katının eğime bölünmesiyle bulundu. Ancak, tanık deneylerde sinyal gözlenemediği için Fe<sup>2+</sup> tayininde kalibrasyon grafiklerinin hazırlanmasında kullanılan çözeltilerden sinyal alınabilen en seyreltik çözeltilerle ard arda beş kez akım artışı okunmuştur. Bu değerlerin ortalaması alınmış ve standart sapma (s) hesaplanmıştır. Burada 3s/m formülünden gözlenebilme sınırı, 10s/m formülünden ise alt tayin sınırı bulunmuştur. Tabakalı olarak biriktirilen PANI – Fnt ile modifiye edilmiş elektrot ve kaplanmamış Pt elektrot üzerinden Fe<sup>2+</sup> tayini için doğrusal aralıkta elde edilen kalibrasyon grafiklerinden; alt tayin sınırı (LOQ), gözlenebilme sınırı (LOD), doğrusal çalışma aralığı, doğrunun denklemi, regresyon katsayısı (R<sup>2</sup>) değerleri Tablo 5’te gösterildi.

**Tablo 5.** Diklorometan ortamında hazırlanan PANI - FNT filmi üzerinden Fe<sup>2+</sup> tayini için analitik veriler.

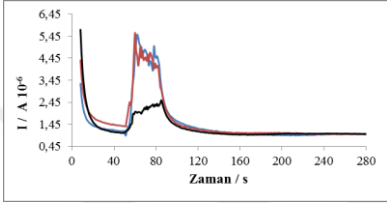
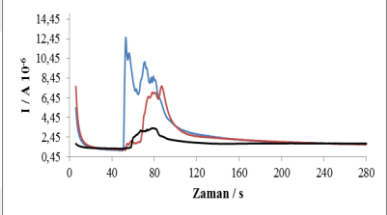
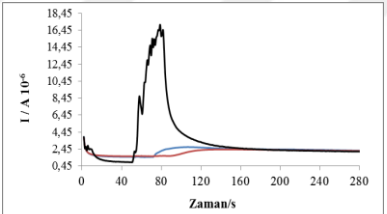
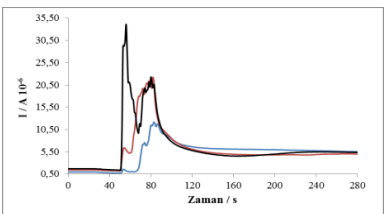
Uygulanan Potansiyel (V)	Elektrot	Gözlenebilme Sınırı (LOD), mM	Alt Tayin Sınırı (LOQ), mM	Doğrusal Çalışma Aralığı (mM)	Doğrunun Denklemi	R <sup>2</sup>
0,40	Pt / PANI – Fnt	1,094x10 <sup>-2</sup>	3,647x10 <sup>-2</sup>	3,647x10 <sup>-2</sup> - 85	y=0,1489x + 0,0615	0,9979
0,45	Pt / PANI – Fnt	9,933x10 <sup>-3</sup>	3,311x10 <sup>-2</sup>	3,311x10 <sup>-2</sup> - 90	y=0,2164x + 0,3176	0,9978
0,50	Pt / PANI - Fnt	4,316x10 <sup>-3</sup>	1,439x10 <sup>-2</sup>	1,439x10 <sup>-2</sup> - 90	y=0,2408x + 0,8441	0,9949

### 3.5. PANI - FNT Filminin Tekrarlanabilirliğinin Test Edilmesi

CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> ortamında elektrokimyasal olarak sentezlenmiş PANI - Fnt filmi üzerinden Fe<sup>2+</sup> tayini için kaydedilen amperometrik I-t eğrilerinden okunan akım değerlerinin tekrarlanabilirliği her bir ölçüm için farklı filmler kullanılarak test edildi. PANI - Fnt filmi pH 4,0 tampon çözeltisinde kararlı hale ulaşması için yaklaşık 600 saniye 0,45 V da elektroliz yapıldı ve farklı konsantrasyon aralıklarında her Fe<sup>2+</sup> derişimi için en az üç film kullanılarak 230 s sonunda kararlı hal akım değerleri okundu. Her bir Fe<sup>2+</sup> derişimi için elde edilen amperometrik I-t eğrileri, akım değerlerinin standart sapmaları ve % bağıl standart sapmaları Tablo 6’da verildi. PANI – Fnt filmi üzerinden Fe<sup>2+</sup> tayini için kesinliğin değerlendirilmesi amacıyla yukarıda elde edilen akım değerleri kullanılarak birleşik standart sapma değeri S<sub>birleşik</sub>:0,2230 olarak bulundu.

Sonuçlar istatistiksel olarak değerlendirildiğinde; farklı derişimlerde okunan akım değerlerinin kendi içlerinde birbirine yakın olduğu, standart sapma, %95 seviyesinde güven aralık değerlerinin iyi, bağıl standart sapma değerlerinin % 5'e yakın ve altında çıkması filmlerin tekrarlanabilirliklerinin iyi olduğunu gösterdi.

**Tablo 6.** PANI – Fnt modifiye elektrot üzerinden  $Fe^{2+}$  için tekrarlanabilirlik deneylerinde elde edilen sonuçların güvenirliliği açısından değerlendirilmesi.

$C_{Fe^{2+}}$ /mM	Amperometrik I-t Eğrisi	I / $\mu$ A	S / $\mu$ A	% BSS	$\bar{x}$	$\frac{\sigma}{\sqrt{N}}$	*
1,00		1,010	$7,81 \times 10^{-3}$	0,78	$1,006 \pm 0,01434^{**}$		
		0,997					
		1,011					
5,00		1,810	$3,54 \times 10^{-2}$	1,98	$1,79 \pm 0,06493^{**}$		
		1,745					
		1,802					
10,00		2,265	$5,87 \times 10^{-2}$	2,64	$2,22 \pm 0,1078^{**}$		
		2,232					
		2,151					
20,00		5,516	$2,96 \times 10^{-1}$	5,60	$5,27 \pm 0,5434^{**}$		
		4,941					
		5,350					

\*% 95 güven seviyesinde hesaplanmıştır. \*\*Güven aralığı hesaplanırken grup içi standart sapma kullanılmıştır. \*\*\*Güven aralığı hesaplanırken birleşik standart sapma (0,2230) kullanılmıştır.

PANI - Fnt modifiye elektrot kullanılarak Fe iyonu tayininde elde edilen analitik veriler, literatürde benzer çalışmalarla karşılaştırıldığında; gözlenebilir sınırnın bir çok çalışmada bulunan değerlerle yarıştığı, özellikle doğrusal çalışma aralığının literatürden daha geniş aralıkta olduğu görülmektedir (Tablo 7).

**Tablo 7.** Literatürde Fe iyonları tayini için yöntem, kullanılan modifiye elektrot ve analitik veriler.

Yöntem	Kullanılan modifiye elektrot	Tayin Edilen Madde	Alt Tayin Sınırı (mM)	Doğrusal Çalışma aralığı (mM)	Referans
Amperometrik	MWCNT-PANI	Demir	$3,0 \times 10^{-3}$	0 - 10	D. I. Anguiano vd. 2011
Sıyırma Voltametrisi	Nano-TiC/ Nafion	Demir	$7,2 \times 10^{-6}$	$7,0 \times 10^{-5} - 7,0 \times 10^{-2}$	Mingyue Lin vd. 2015
Sıyırma Voltametrisi	Nafion/karbon-nanotüpler ile modifiye edilmiş camı karbon elektrot	Demir	$7,1 \times 10^{-4}$	--	Josiel J. Silva vd. 2014
Potansiyometrik	TCP ile modifiye edilmiş perde baskılı elektrot	Bakır	$5,1 \times 10^{-5}$	$1,0 \times 10^{-4} - 25$	Tamer Awad Alia vd. 2013
Diferansiyel Puls Voltametrisi	rGO/ MB/ AuNPs	Demir	$1,57 \times 10^{-4}$	0,3 - 100	Mingyue Lin vd. 2014
Dönüşümlü voltametri	IL-rGO/AuNDs/Nafion	Demir	$1,5 \times 10^{-5}$	0,3 x10 <sup>-3</sup> - 0,10	Fei Li vd. 2015
Katodik Sıyırma Voltametrisi	Tin-bismuth elektrot (SnBiE) / 1-(2-piridylazo)-2-naphthol (PAN)	Demir	$3,5 \times 10^{-5}$	$1,0 \times 10^{-6} - 9,0 \times 10^{-5}$	Mingyue Lin vd. 2015
Kare Dalga Voltametrisi	Au-MSA SAM	Demir	$0,2 \times 10^{-6}$	$1,0 \times 10^{-7} - 6,0 \times 10^{-6}$	Reza Karimi Shervedani vd. 2007
Voltametik	RD	Demir	$3,0 \times 10^{-8}$	$1,5 \times 10^{-2} - 3,5 \times 10^{-1}$	Ajar Kamal vd. 2014
Amperometrik	PPy - (PEDOT-S)	Demir	$3,3 \times 10^{-3}$	$2,5 \times 10^{-3} - 5,0$	Marek Sobkowiak vd. 2014
Amperometrik	Polianilin (PANI) - 1,10 fenantrolin modifiye Pt elektrot	Demir	$0,8 \times 10^{-3}$	$1,439 \times 10^{-2} - 90$	Bu çalışma, 2016

#### 4. ÖNERİLER

- İletken polimerlerin yüzeyine veya yumakları arasına metallerle kompleks oluşturabilen ligandlar yerleştirilerek, farklı metallerin tayin edilebileceği yeni modifiye yüzeylerin geliştirilmesine yönelik literatürde mevcut olan çalışmalara ek olarak katkı sağlayabilecektir.
- Elektrot yüzeylerine biriktirilen filmlerin SEM görüntülerinin gözenekli yapıda olmaları, yüzey alanını arttırdığından, ileriki çalışmalarda farklı elektrokimyasal uygulamalar için kullanılabilir.
- Sentezlenen yeni modifiye yüzeye  $Fe^{2+}$  tutuklanması ile elde edilen elektroda katalitik özellik kazandırılmasından dolayı farklı elektroanalitik uygulamalara yol açabilecektir.
- PANI - Fnt-  $Fe^{2+}$  yüzeye tutturulabilecek enzimler sayesinde biyoaktif maddeler için biyosensör geliştirilebilir.
- PANI - Fnt-  $Fe^{2+}$  modifiye yüzey üzerinden fenolik bileşiklerin elektroanalizi için kullanılabilir.
- Geliştirilen bu modifiye yüzey örnek alınarak farklı ligandların iletken polimerlerin yapısına hapsedilmesi veya tabaka olarak biriktirilmesi için yol gösterici olacaktır. Böylece sensör/biyosensör ve perde baskılı elektrot (Screen Printed Electrode) geliştirmeye yönelik çalışma yollarını açabilecektir.

## KAYNAKLAR

- Ahuja T., Mir T.A. and Kumar D.R., 2007.** Biomolecular immobilization on conducting polymers for biosensing applications. *Biomaterials*, 28, 791-805.
- Ahuja, T., Mir, I.A., Kumar, D. and Rajesh, 2008.** Potentiometric urea biosensor based on BSA embedded surface modified polypyrrole film. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 134, 140-145. DOI: 10.1016/j.snb.2008.04.020.
- Akhtar, M., Weakliem, H.A., Paiste, M., and Gaughan, K., 1988.** Polyaniline thin film electrochromic devices. *Synthetic Metals*, 26, 203-208.
- Anandhakumar, S., 2013.** Detection of lead(II) using a glassy carbon electrode modified with Nafion, carbon nanotubes and benzo-18-crown-6, *Jayaraman Microchimica* 11, 1065-1071. DOI:10.1007/s00604-013-1022-7.
- Anguiano D. I., Garc'ia M. G., Ru'iz C., Torres J., Alonso-Lemus I., Alvarez-Contreras L., Verde-G'omez Y., and Bustos E., 2011.** Electrochemical Detection of Iron in a Lixiviant Solution of Polluted Soil Using a Modified Glassy Carbon Electrode *International Journal of Electrochemistry* Volume 2012 (2012), Article ID 739408, 6 pages 2011
- Armes, S.P., and Miler, J.F., 1988.** Optimum reaction conditions for the polymerization of aniline in aqueous solution by ammonium persulfate. *Synthetic Metals*, 22, 385-393.
- Armes, S.P., and Aldissi, M., 1989.** Novel colloidal dispersions of polyaniline. *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications*, 2, 88-89. DOI:10.1039/C39890000088.
- Bagher-Gholivand M., Babakhanian A., Mohammadi M., Moradi P., Kiaie S.H., 2014.** Novel optical bulk membrane sensor and its application for determination of iron in plant and cereal samples, 45, 144-150.
- Bakhshi, A.K. and Bhalla, G., 2004.** Electrically Conducting Polymers: Materials of the Twentyfirst Century. *Journal of Scientific and Industrial Research*, 63, 715-728.
- Baycan, F., Koyuncu S., Özdemir E. ve Kaya İ., 2007.** Ana zincirinde karbazol ve tiyofen grubu içeren yeni tür yarı-iletken polimerlerin sentezi, karakterizasyonu ve bazı özelliklerinin incelenmesi. *Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü, Çanakkale*, 159, 1034-1042.
- Bereket, G., Hür E. and Şahin Y., 2005.** Electrodeposition of polyaniline, poly(2-iodoaniline), and poly (aniline-co-2-iodoaniline) on steel surfaces and corrosion protection of steel. *Applied Surface Science*, 252, 1233-1244. DOI: 10.1016/j.apsusc.2005.02.087.

- Burroughes, J.H., Bradley, D.D.C., Brown A.R., Marks, R., N., Mackay, K., Friend, R.H., Burn, P.L. and Holmes, A.B., 1990.** Light-emitting diodes based on conjugated polymers. *Nature*, 347, 539-541. DOI: 10.1038/347539a0.
- Bük, U., 2014.** Ferrosen Türleri İçeren Poli (3-Metiltiyofen) Elektrotların Elektrokimyasal Olarak Hazırlanması, Karakterizasyonu ve Fenolik Bileşiklerin Tayininde Kullanılması. Yüksek Lisans Tezi. Recep Tayyip Erdoğan Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Rize, 139 sayfa.
- Carlin, C.M., Kepley, L.J., and Bard, A.J., 1985.** Polymer Films on Electrodes. *Journal of electrochemical society*, 132, 353-359.
- Castillo, M., Domingues, R., Alpendurada, M.F. and Barcelo, D., 1997.** Persistence of selected pesticides and their phenolic transformation products in natural water using off-line liquid solid extraction followed by liquid chromatographic techniques. *Analytica Chimica Acta*, 353, 133-142.
- Chandrasekhar, P., 1999.** Conducting Polymers. Fundamentals and Applications- a Practical Approach Springer Science Business Media, 740 s.
- Chiang, C.K., Fincher, C.R., Park, Y.W., Heeger, A.J., Shirakawa, H., Louis, E.J., Gau, S.C. and Mac Diarmid, A.G., 1977.** Electrical conductivity in doped polyacetylene. *Physical Review Letters*, 39, 1098.
- Cowie, J.M.G., 1991.** Polymers: Chemistry and Physics of Modern Materials. Second
- Çelikkan, H., 2001.** Polipirol ile modifiye edilmiş karbon elektrot kullanılarak ASV yöntemiyle Pb ve Cu tayini. Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, Türkiye, 88.
- Çiftçi, H., 2009.** 2-Aminotiazolün Polimerleştirilmesi ve Poli (2-Aminotiazol)'ün Modifiye Elektrot Olarak Kullanılabilirliğinin İncelenmesi. Doktora Tezi. Kırıkkale Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kırıkkale, 140 sayfa.
- Genies, E.M. and Bidan G. 1983.** Spectroelectrochemical Study of Polypyrrole Films. *Journal of Electroanal Chemistry*, 149, 101-113.
- Genies, E.M., and Tsintavis, C., 1985.** Redox mechanism and electrochemical behaviour of polyaniline deposits, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 195, 109-128.
- Gurunathan, K., Amalnerkar D.P. and Trivedi D.C., 2003.** Synthesis and characterization of conducting polymer composite ( Pan/ TiO<sub>2</sub>) for cathode material in rechargeable battery. *Materials Letters*, 57, 1642-1648.
- Hernandez, R., Diaz, A.F., Waltman, R. and Bargon, J., 1984.** Surface characteristics of thin films prepared by plasma and electrochemical polymerizations. *Physical Chemistry*, 88 (15), 3333-3337.
- Hoegl, H., 1965.** On photoelectric effects in polymers and their sensitization by dopants. *Physical Chemistry*, 69, 755.



- Huang, W.S., Humphrey, B.D. and MacDiarmid, A.G., 1986.** Polyaniline, a novel conducting polymer, morphology and chemistry of its oxidation and reduction in aqueous electrolytes. *Chemical Society*, 261, 351-362.
- Huang, S., Lu, S., Huang, C., Sheng, J., Su, W., Zhang, L., Xiao, L., 2015.** Sensitive and selective stripping voltammetric determination of copper(II) using a glassy carbon electrode modified with amino-reduced graphene oxide and  $\beta$ -cyclodextrin. 15, 2529-2539. DOI 10.1007/s00604-015-1627-0.
- Kamal A., Sharma N., Bhalla V., Kumar M., Mahajan R.K., 2014.** Electrochemical sensing of iron (III) by using rhodamine dimer as an electroactive material. 422–427. DOI:10.1016/j.talanta.2014.04.034
- Kavanoz, M., 2009.** Polivinilferrosen / Polianilin Kompozit Elektrodun Elektrokimyasal Olarak Hazırlanması, Karakterizasyonu ve Fenolik Bileşiklerin Tayininde Kullanılması. Doktora Tezi. Hacettepe Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 214 sayfa.
- Kavanoz, M., Şen, M. and Pekmez, N.Ö., 2011.** Electrochemical Preparation of Poly(Vinylferrocenium)- Perchlorate-Polyaniline Composite-Modified Platinum Electrode in Methylene Chloride. *Collection of Czechoslovak Chemical Communications*, 76(12), 1855-1877.
- Kitani, A., Izumi, J., Yano, J., Hiromoto, Y. and Sasaki, K., 1984.** Basic behaviors and properties of the electrodeposited polyaniline. *Bulletin of Chemical Society of Japan*, 57, 2254.
- Li F., Pan D., Lin M., Han H., Hu X., Kang Q., 2015.** Titanium carbide nanoparticles/ion-exchange polymer-based sensor for catalytic stripping determination of trace iron in coastal waters 548–554.
- Liang D. Y., 2014 .**Anodic stripping voltammetric determination of traces of Pb(II) and Cd(II) using a glassy carbon electrode modified with bismuth nanoparticles. Wang Affiliated with Centre for Environmental Risk Assessment and Remediation, University of South Australia, Zuliang Chen, Mallavarapu Megharaj, Ravi Naidu. 1199-1206. DOI 10.1007/s00604-014-1235-4
- Lin M., Han H., Pan D., Zhang H., Su Z., 2015 a.** Synthesis of graphene/methylene blue/ gold nanoparticles composites based on simultaneous green reduction, in situ growth and self-catalysis ,805-813.
- Lin M., Pan D., Hu X., Han H., Li F., 2015 b.** Titanium carbide nanoparticles/ion-exchange polymer-based sensor for catalytic stripping determination of trace iron in coastal waters, 164–170.
- Lin M., Pan D., Hu X., Li F., Han H., 2015 c.** A tin–bismuth alloy electrode for the cathodic stripping voltammetric determination of iron in coastal waters 5169-5174

- Long, G. and Winefordner J.D., 1983.** Limit of Detection A Closer Look at the IUPAC Definition. *Analytical Chemistry*, 55, 712-724. DOI:10.1021/ac00258a724.
- Lu, Z., Yang, S., Yang, Q., Luo, S., 2013.** A glassy carbon electrode modified with graphene, gold nanoparticles and chitosan for ultrasensitive determination of lead(II). *Chengbin LiuAffiliated , Yanhong Tang 7*, 555-562. DOI:10.1007/s00604-013-0959
- Macdiarmid, A.G., Mu, S.L., Somasiri, N. L.D. and Wu, W., 1985.** Electrochemical Characteristics of “Polyaniline” Cathodes and Anodes in Aqueous Electrolytes, *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, 121, 187-190.
- Macdiarmid, A.G., Chiang, C.K., Halpern, M., Huang, W.S., Mu, S.L., Somasiri, N.L.D., Wu, W. and Yaniger, S.I., 1985.** Polyaniline: Interconversion of Metallic and Insulating Forms. *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, 121,173.
- MacDiarmid, A.G., Chiang, J.C., Richter, A.F. and Epstein, A.J. 1987.** Polyaniline: A new concept in conducting polymers. *Synthetic Metals*, 18; 285-290.
- Mardegan A., Dal Borgoc. S., Scopece P., Moretto. L. M., Hočevarc S.B., Ugoa. P., 2012.** Bismuth modified gold nanoelectrode ensemble for stripping voltammetric determination of lead. 28–31. DOI:10.1016/j.elecom.2012.08.012
- Michael , S.F., and Bhavana A.D., 2007.** Self-Doped ConductingPolymersi, 11.
- Nalwa, H.S., 1997.** Handbook of Organic Conductive Molecules and Polymers: Vol 2 Conductive polymers: Synthesis and electrical properties. John Wiley and Sons Ltd., 504-506.
- Noufi, R., Nozik, A.J., White, J. and Warren, L. F., 1982.** Enhanced Stability of Photoelectrodes with Electrogenerated Polyaniline Films. *Journal of Electrochemical Society*, 129, 2261-2265.
- Osaka, T., Naoi, K. and Ogano, S., 1988.** Effect of polymerization anion on electrochemical properties of polypyrrole and on Li/LiClO<sub>4</sub>/Polypyrrole battery performance. *Journal Electrochemical. Society: Electrochemical, Science and Technology*, 135, 5, 1071-1077.
- Oyama, N., Ohsaka, T. and Shimizu, T., 1985.** Electrochemically polymerized N,N dimethyl aniline film with ion-exchange properties as an electrode modifier. *Analytical chemistry*, 57, 8, 1526-1532.
- Özcan, L., 2008.** Polipirol İletken Polimerinin Biyosensör Olarak Kullanımı. Doktora Tezi, Anadolu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir, 114 sayfa.
- Öztekin, Y., 2008.** Camsı karbon elektrot yüzeyine çeşitli fenantrolin türevlerinin modifikasyonu, yüzey karakterizasyonu, elektrokimyasal ve spektroskopik özelliklerinin incelenmesi. Doktora Tezi, Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü; Konya; 164 sayfa.

- Peerce, P.J. and Bard A.J.,1980.** Polymer films on electrodes: Part II. Film structure and mechanism of electron transfer with electrodeposited poly(vinylferrocene). Journal of Electroanalytical Chemistry, 112, 97-115. [Doi:10.1016/S0022-0728\(80\)80011-8](https://doi.org/10.1016/S0022-0728(80)80011-8).
- Pickup, N.L., Shapiro J.S. and Wong D.K.Y.,1998.** Extraction of silver by polypyrrole films upon a base–acid treatment. *Analytica Chimica Acta*, 364, 41-51.
- Sahoo. S., Satpati. A. K., Reddy A. V. R., 2015.** Electrodeposited Bi-Au nanocomposite modified carbon paste electrode for the simultaneous determination of copper and mercury. *RSC Advances* 5, 25794-25800. DOI: 10.1039/C5RA02977E.
- Sayyah, S.M., El-Rahim S.S.and El-P DEEB M.M., 2003.** Electropolymerization of Pyrrole and Characterization of Obtain Polymer Films. *Journal of Applied Polymer Science*, 90, 1783-1792.
- Schilt A. A., and Taylor R.C., 1958.** Infrared spectra of 1,10-phenanthroline metal complexes in the rock salt region below 2000 cm<sup>-1</sup>. Department of Chemistry, The University of Michigan, Ann Arbor, Michioan. 211,221.
- Seanor, D.A.,1982.** Electrical Properties of Polymers. Academic Press Inc, New York, USA, 1-58. DOI:10.1016/ B978-0-12-633680-1.50006-7.
- Seo, S.Y., Sharma, V.K. and Sharma, N., 2003.** Mushroom tyrosinase: recent prospects, *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 51, 2837-2853.
- Shervedani R.K., Hatefi-Mehrjardi A., Asadi-Farsani A., 2007.** Sensitive determination of iron(III) by gold electrode modified with 2-mercaptosuccinic acid self-assembled monolayer 164–171. DOI:/10.1016/j.aca.2007.08.037
- Shirakawa, H., Louis, E.J., MacDiarmid, A.G., Chiang, C.K. and Heeger, A.J., 1977.** Synthesis of Electrically Conducting Organic Polymers: Halogen Derivatives of Polyacetylene, (Ch). *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications*, (16), 578-580. DOI: 10.1039/C39770000578.
- Silva J. J., Paim L. L., and Stradiotto N. R., 2014.** Simultaneous Determination of Iron and Copper in Ethanol Fuel Using Nafion/Carbon Nanotubes Electrode 1794–1800
- Smith R. C., 1961.** Infrared spectra of substituted 1,10-phenanthrolines. *Iowa Strte University of Science and Technology*, 15, 37-274.
- Sobkowiak M., Gabrielsson R., Inganäs O., Milczarek G., 2014.** Amperometric detection of iron (III) on electroconductive hydrogel based on polypyrrole and alkoxy-sulfonated poly(3,4-ethylenedioxythiophene) (PEDOT-S), 170–175. DOI: 10.1016/j.synthmet.2014.04.028
- Sukumar, M., 1994.** Recent trends in conducting polymers: problems and promises. *Indian Journal of Chemistry*, 33A:, 524-539.

- Sun, X., Cai, C., Liu, T., Zhang, G., Cai, D., Xiong, S., Wu, Z., 2015.** Preparation of an amino functionalized Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> network composite and application in electrochemical detection of Cu<sup>2+</sup>. *Anal. Methods*, 8, 303-310 DOI: 10.1039/C5AY02568K
- Syed, A.A. and Dinesan, M.K., 1991.** Review: Polyaniline-A novel polymeric material. *Talanta*, 38, 8, 815-837.
- Talaie, A., 1997.** Conducting polymer based pH detector: A new Outlook top H sensing technology, *Polymer*, 38, 5, 1145-1150.
- Tang, J., and Osteryoung, R.A., 1991.** Formation and Electrochemistry of Polyaniline in Ambient Temperature Molten Salts. *Synthetic Metals*, 45, 1-13.
- Thyssen, A., Hochfeld, A., Kessel, R., Meyer, A. and Schultze, J.W., 1989.** Anodic polymerisation of aniline and methylsubstituted derivatives: ortho and para coupling, 29, 357-362.
- Tüken, T., 2006.** Polypyrrole films on stainless steel. *Surface and Coatings Technology*, 200, 4713-719.
- Uvdal, K., Logdlund, N., Dannelun, P., Bertilsson, L., Stafstrom, S., W.R., Salaneck, MacDiarmid, A.G., Ray, A. and Scherr, E.M., 1989.** Vapor deposited polyaniline, *Synthetic Metals*, 29, 451-459.
- Wallace, G.G., Spinks, G.M., Kane-Maguire, L.A.P. and Teasdale, P.R. 2009.** Conductive electroactive polymers. CRC Press Taylor&Francis Group, 3.nd edition, pp. 5, 22, 61, 67, 139, 198, 220, Baco Raton.
- Wang, Y., 1996.** Kirk-Othmer encyclopedia of chemical technology, 4th edition, Ed., Kroschwitz, 18, New York, Wiley, 837sayfa.
- Xu, J.J. and Chen H.Y., 2000.** Amperometric glucose sensor based on glucose oxidase immobilized in electrochemically generated poly(ethacridine). *Analytical Chimica Acta* 423, 101-106. DOI: 10.1016/S0003-2670(00)01098-9.
- Yang, D., Liang Wang, L., Chen, Z., Megharaj, M., Naidu, R., 2014.** Anodic stripping voltammetric determination of traces of Pb(II) and Cd(II) using a glassy carbon electrode modified with bismuth nanoparticles. *Microchimica Acta* August 2014, Volume 181, Issue 11, pp 1199-1206. DOI: 10.1007/s00604-014-1235-4
- Yavaş, N., 2007.** Poliindol/Polietilen İletken Kompozitlerin Sentezi Ve Karakterizasyonu. Yüksek Lisans Tezi. Gazi üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 139 sayfa.
- Zanganeh, A.R. and Amini M.K., 2007.** A potentiometric and voltammetric sensor based on polypyrrole film with electrochemically induced recognition sites for detection of silver ion. *Electrochimica Acta*, 52, 3822-3830. DOI: 10.1016/j.electacta.2006.10.055.

## ÖZGEÇMİŞ

Büşra BOŞNA, 27/ 12/ 1991 tarihinde Çayeli’nde doğdu. İlköğretimini 2005 yılında Rize/ Çayeli 9 Mart İlköğretim Okulu’nda ve Ortaöğretimini 2009 yılında Pazar/ Rize Necat SAĞBAŞ Anadolu Lisesi’nde tamamladı. 2009 tarihinde başladığı lisans eğitimini 20/ 06/ 2014 tarihinde Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümü’nde tamamladı. 2014 yılında Recep Tayyip Erdoğan Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Bölümü’nde başladığı yüksek lisans öğrenimini halen devam ettirmektedir.

