



T.C.
SELÇUK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**2,5 Dİ[N-(FERROSENİLMETİL)AMİNO]
ANİLİNİN POLİMERİ, POLİMER
KOMPOZİTLERİNİN ÜRETİMİ ve
SPEKTROELEKTROKİMYASAL
KAREKTERİZASYONLARI**

Süheyla KOCAMAN

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Ocak-2012
KONYA
Her Hakkı Saklıdır

TEZ KABUL VE ONAYI

Süheyla KOCAMAN tarafından hazırlanan “2,5 di[N-(ferrosenilmetil)amino]anilin Polimeri, Polimer Kompozitlerinin Üretimi ve Spektroelektrokimyasal Karakterizasyonları” adlı tez çalışması 05/01/2012 tarihinde aşağıdaki jüri üyeleri tarafından oy birliği / oy çokluğu ile Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı’nda YÜKSEK LİSANS TEZİ olarak kabul edilmiştir.

Jüri Üyeleri

Başkan

Prof. Dr. Emine KILIÇ

Danışman

Prof. Dr. Handan GÜLCE

Üye

Yrd. Doç. Dr. A. Abdullah CEYHAN

İmza

Yukarıdaki sonucu onaylarım.

Prof. Dr. Bayram SADE
FBE Müdürü

Bu tez çalışması BAP tarafından 11101011 nolu proje ile desteklenmiştir.

TEZ BİLDİRİMİ

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

DECLARATION PAGE

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

Süheyla KOCAMAN

Tarih: 09.01.2012

ÖZET

YÜKSEK LİSANS

2,5-Dİ[N-(FERROSENİLMETİL)AMİNO]ANİLİNİN POLİMERİ, POLİMER KOMPOZİTLERİNİN ÜRETİMİ ve SPEKTROELEKTROKİMYASAL KAREKTERİZASYONLARI

Süheyla KOCAMAN

Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Prof.Dr. Handan GÜLCE

2012, 109 Sayfa

Jüri

Prof.Dr. Handan GÜLCE

Prof.Dr. Emine KILIÇ

Yrd.Doç.Dr. A. Abdullah CEYHAN

Bu çalışmada, yeni bir monomer olan 2,5-di[N-(ferrosenilmetil)amino]anilin (DFMAA), 2-nitro-p-fenilendiamin ile ferrosenkarboksilaldehitin reaksiyonu ile sentezlenmiştir. Monomerin kimyasal karakterizasyonu Nükleer Manyetik Rezonans Spektroskopisi ve Fourier Transform Infrared Spektroskopisi yöntemleri ile gerçekleştirilmiştir.

DFMAA'nın elektrokimyasal davranışı dönüşümlü voltametri yöntemi ile incelenmiştir. DFMAA sürekli gerilim taraması ve sabit potansiyel elektrolizi yöntemleri kullanılarak Pt ve ITO elektrotlar üzerinde elektrokimyasal olarak polimerleştirilmiştir. Polimerin altın, bakır ve gümüş kompozit filmleri elektrokimyasal proses kullanılarak asetonitril çözeltilisinde sentezlenmiştir. Hazırlanan polimer filmler elektrokimyasal ve spektroeletrokimyasal yöntemler ile karakterize edilmiştir.

Uygulanan gerilimin değiştirilmesi ile polimer filmlerin elektronik geçişlerinin incelenmesi için spektroeletrokimyasal deneyler yapılmıştır. Polimerlerin farklı redoks hallerine karşılık gelen farklı gerilimlerin uygulanması ile polimer filmlerin absorpsiyon spektrumları kaydedilmiştir. Polimer filmlerin morfolojik yapıları Taramalı Elektron Mikroskopisi yöntemi ile incelenmiştir.

Anahtar Kelimeler: Elektrokimyasal polimerizasyon, elektrokromik polimerler, iletken polimerler, 2,5-di[N-(ferrosenilmetil)amino]anilin, spektroeletrokimya.

ABSTRACT

MS THESIS

PREPARATION and SPECTROELECTROCHEMICAL CHARACTERIZATION of POLYMER and POLYMER COMPOSITES of 2,5- DI[N-(FERROCENYLMETHYL)AMINO]ANILINE

Süheyla KOCAMAN

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

Advisor: Prof.Dr. Handan GÜLCE

2012, 109 Pages

Jury

Prof.Dr. Handan GÜLCE

Prof.Dr. Emine KILIÇ

Asst.Prof.Dr.A. Abdullah CEYHAN

In this study, a new monomer 2,5-di[N-(ferrocenylmethyl)amino]aniline (DFMAA) was synthesized by reaction 2-Nitro-p-phenylenediamine with ferrocenecarboxylaldehyde. The chemical structure of the monomer was characterized by Fourier Transform Infrared Spectroscopy and Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy methods.

Electrochemical behavior of DFMAA was investigated by cyclic voltammetry. DFMAA has been polymerized on platinum and ITO electrodes by potential cycling and constant potential electrolysis methods. Au, Ag and Cu composite films of the polymer were synthesized electrochemically in an acetonitrile solution. Thus, the polymer films prepared have been characterized by electrochemical and spectroelectrochemical techniques.

Spectroelectrochemistry experiments were performed to investigate the changes of the electronic transitions of the polymer films, with increase of applied potential. The absorption spectra of the polymer films were recorded by application of different potentials corresponding to different redox states of the polymers. The morphologies of the polymer films were investigated by using Scanning Electron Microscopy method.

Keywords: Electrochemical polymerization, electrochromic polymers, conducting polymers, 2,5-di[N-(ferrocenylmethyl)amino]aniline, spectroelectrochemical.

ÖNSÖZ

Tez çalışmam süresince, değerli yardım ve katkılarıyla beni yönlendiren, araştırmalarımın sorunsuz bir şekilde ilerlemesi için hiçbir fedakarlıktan kaçınmayan tez danışmanım, sayın hocam, Prof. Dr. Handan GÜLCE'ye sonsuz saygı ve şükranlarımı,

Monomer sentezi, FT-IR ölçümleri ve değerlendirilmesi esnasında yardımlarını bizden esirgemeyen Sayın Prof. Dr. Ahmet GÜLCE'ye,

Hayatımın her anında yanımda olan, varlıklarını benden hiçbir zaman esirgemeyen anneme, babama, her zaman yanımda olan kız kardeşime ve artık aramızda olmasada her zaman yanımda hissettiğim canım abime,

Tez çalışmam boyunca manevi yardımlarını benden hiç esirgemeyen, varlığıyla bana destek olan çok sevdiğim eşim Y. Emre'ye,

Çalışmalarımın en içinden çıkılmaz zamanlarında verdikleri gerek teknik gerekse manevi yoğun destekten ötürü oda arkadaşım Arş. Grv. Eda AKGÜL'e ve laboratuvarındaki yardım ve desteklerinden ötürü araştırma laboratuvarımızdaki çalışma arkadaşlarıma,

Araştırmamı destekleyen Tübitak (TBAG 108T389 nolu proje) ve Selçuk Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri (BAP 11101011 nolu proje) kurumlarına, Teşekkürlerimi sunarım.

Süheyla KOCAMAN

KONYA-2012

İÇİNDEKİLER

ÖZET	iv
ABSTRACT	v
ÖNSÖZ	vi
SİMGELER VE KISALTMALAR	ix
1. GİRİŞ	1
1.1. Polimerler.....	6
1.2. İletken Polimerler	6
1.3. İletken Polimerlerde İletkenliğin Açıklanması	9
1.3.1. Band kuramı.....	9
1.3.2. Doplama (Katkılama)	11
1.3.3. Soliton, polaron ve bipolaron.....	12
1.3.4. Atlama (Hopping) olayı	14
1.4. İletken Polimerlerin Sentezi.....	15
1.4.1. Kimyasal polimerizasyon	15
1.4.2. Elektrokimyasal polimerizasyon.....	15
1.4.3. Kimyasal ve elektrokimyasal yöntemlerin birlikte kullanıldığı iletken polimer sentezi	20
1.5. İletken Polimerlerin Uygulamaları	21
1.6. Elektrokromizm	22
1.7. Elektrokromik Materyaller	23
1.7.1. Geçiş metal oksitleri	23
1.7.2. Elektrokromik malzeme olarak iletken polimerler	24
1.8. Spektroelektrokimya	25
1.9. Optik Zıtlık ve Değişim (Açma-Kapama) Zamanı	26
2. KAYNAK ARAŞTIRMASI	27
3. MATERYAL VE YÖNTEM	34
3.1. Deneyleerde Kullanılan Kimyasal Maddeler, Aletler ve Cihazlar	34
3.1.1. Kimyasal maddeler	34
3.1.2. Destek elektrolit	34
3.1.3. Elektrotlar	35
3.1.4. Kullanılan cihazlar	35
3.2. Kullanılan Yöntemler	37
3.2.1. Dönüşümlü voltametri	37
3.2.2. Kronoamperometri.....	42
3.2.3. Gerilim kontrollü elektroliz	43
3.2.4. Elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS)	46
3.2.5. Kolorometri.....	48
3.2.6. Dört nokta iletkenlik ölçümü	49
3.3. Deneysel Çalışmalar	50
3.3.1. DFMAA'in sentez çalışmaları	50

3.3.2. DFMAA'in elektrokimyasal davranışı	54
3.3.3. Spektroelektrokimyasal çalışmalar	54
3.3.4. Poli-DFMAA'in aç-kapa özellikleri	55
3.3.5. Poli-DFMAA'in kolorimetre çalışmaları.....	55
3.3.6. Poli-DFMAA'in empedans çalışmaları	56
3.4. Deneysel Bulgular.....	56
3.4.1. DFMAA'in elektropolimerizasyonu.....	56
3.4.2. DFMAA ve Poli-DFMAA'in spektroelektrokimyasal çalışmaları.....	72
3.4.3. Poli-DFMAA'in elektrokimyasal empedans spektroskopisi yöntemi ile incelenmesi	81
3.4.4. Poli-DFMAA'in iletkenlik ölçümleri	84
3.4.5. Poli-DFMAA ile oluşturulan kompozitlerin elektrokimyasal ve spektroelektrokimyasal çalışmaları.....	85
4. ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA	97
5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER	101
KAYNAKLAR	103
ÖZGEÇMİŞ	109

SİMGELER VE KISALTMALAR

Simgeler

A	: Elektrot alanı (cm ²)
C	: Çözeltinin yığın derişimi (mol/L)
C _b	: İç çözeltideki elektroaktif türlerin konsantrasyonu (mol/cm ³)
D	: Difüzyon katsayısı (cm ² /s)
d	: Numunenin kalınlığı (cm)
F	: Faraday sabiti (96487 kulomb/ekivalent)
I	: Sürülen akım (Amper)
n	: Elektrot tepkimesinde aktarılan elektron mol sayısı
v	:Tarama hızı (V/s)
V	: Ölçülen potansiyel farkı (Volt)
Z	: Empedans
Z'	: Reel (gerçek) empedans
Z''	:Kompleks (hayali) empedans
σ	: Öz İletkenlik (S/cm)
δ	: Difüzyon tabakası kalınlığı (cm ²)
Γ	: Yüzeye bağlanmış elektroaktif merkezlerin konsantrasyonu

Kısaltmalar

CIE	: Commission Internationale de l'Eclairage (Lab renk uzayı)
E _g	: Electronic Band Gap (Elektronik Bant Aralığı)
EIS	: Elektrokimyasal Empedans Spektroskop
DFMAA	: 2,5-di[N-(ferrosenilmetil)amino]anilin
FT-IR	: Fourier Transform Infrared Spectroscopy
H-NMR	: Nükleer Manyetik Rezonans
ITO	: İndiyum Tin Oksid
İTK	: İnce Tabaka Kromatografisi
Lab	: Luminance (parlaklık), hue (büyüklük), saturation (yoğunluk)
PA	: Poliasetilen
PANI	: Polianilin
R _p	: Polarizasyon direnci
R _s	: Çözelti direnci

SEM : Scanning Electron Microscope (Taramalı Elektron Mikroskop)
TBAP : Tetrabütülamonyumperklorat
THF : Tetrahidrofur

1. GİRİŞ

Çeşitli fiziksel etkiler altında optik özellikleri değişen malzemelere “kromojenik malzemeler” denir. Malzemenin optik özelliğini değiştirmek için sıcaklık kullanılıyorsa bu malzemeye “termokromik”, ışık kullanılıyorsa “fotokromik”, elektrik kullanılıyorsa “elektrokromik” malzeme denilir. Sıvı kristal malzemeler de kromojenik malzemelere dahil edilebilir (Baucke ve ark., 1988).

Elektrokromik malzemeler, kromojenik malzemeler içerisinde özel bir yere sahiptir. Bazı geçiş metallere oksitlerine bir elektrik alan yardımıyla H^+ veya Li^+ gibi iyonlar sokulursa, bu metal oksitler tersinebilir ve şiddeti kontrol edilebilir bir renklenme özelliği gösterirler. Malzemelerin optik özelliklerinin bu şekilde değişimine “elektrokromizm” denir. Elektrokromizm, en basit şekilde, “uygulanan gerilim yardımı ile malzemenin geçirgenliğinin değiştirilmesi” olarak düşünülebilir. Elektrokromik malzemeleri özel yapan şey, malzemeye uygulanan gerilimi kontrol ederek malzemenin optik özelliklerini kontrol edebilmek, üstelik bunu çok kısa zamanlarda yapabilmektir. Örneğin, bir elektrokromik camın rengini 1 saniyeden daha kısa bir sürede koyu hale getirip yine 1 saniyeden kısa bir sürede tekrar şeffaf hale getirmek mümkündür (Bloor ve ark., 1983).

Geleneksel olarak, materyaller farklı görünür renk değişimleri gösterdikleri zaman elektrokromik oldukları kabul edilir. Elektrokromik cihazlar teknolojiye çeşitli potansiyel uygulamalara sahiptirler. Elektrokromik materyaller; akıllı pencereler, dikiz aynaları, optik gösterciler, kamuflaj materyalleri, uzay araçlarının termal kontrolü ve bina pencereleri için güneş ışığı kontrol amaçlı kaplamalar için çalışılmıştır (Kim ve ark., 2006).

Elektrokromik camlar, ışık şiddetinin kontrolünü sağladıkları için arabalarda kullanılabilirler ve güvenli bir sürüş ortamı yaratırlar. Elektrokromik camların otomotiv sektöründe (dikiz aynası, yan aynalar, ön ve yan camlar, tavandaki cam) kullanımı yaygınlaşmaktadır. Elektrokromik camlar, uçaklarda ve helikopterlerde de kullanılmakta, güneşin rahatsız edici olduğu durumlarda pilot ve yolculara rahat bir görüş sağlamaktadır. Günümüzde kullanılmakta olan elektron tüplü ekranlar, hem saniyede onlarca defa ekrandaki görüntüyü tekrarlayarak aşırı derecede güç harcamakta ve ısınmakta, hem de insan gözü için zararlı ışınlar yaymaktadır. Oysa elektrokromik ekrandaki bir görüntü, saatlerce kendini koruyabilmekte, yenilenmeye ihtiyaç duymamaktadır. Bu nedenle de enerji tasarrufu sağlamaktadır. Ayrıca insan gözü için

zararlı ışın yayması söz konusu bile değildir. Bu tür ekranlar dizüstü bilgisayarlarda, reklam panolarında, cep telefonu ekranlarında kullanılabilirler. Elektrokromik camlar, binalarda ısı ve ışık kontrolü amacıyla da kullanılabilirler. Elektrokromik camların verimi ile ilgili yapılan çalışmalar, binalarda elektrokromik cam kullanımının, normal cama göre enerji kullanımını %40 oranında azalttığını göstermiştir (Sarı, 1998).



Şekil 1.1. Elektrokromik cam uygulaması

Şu an için üretim maliyetlerinin yüksek olması nedeniyle sınırlı oranda kullanımı olan elektrokromik camların, üretim maliyetlerinin düşürülmesi ile çok daha geniş kullanım alanı bulması mümkündür. Böylece, zaten sınırlı miktarda olan enerjinin verimli kullanılmasını sağlayacakları gibi ulusal ekonomiye de katkı sağlayacaklardır. Büyük oranda enerji tasarrufu sağlaması, geçen ışık şiddetinin isteğe göre değiştirilebiliyor olması, kullanımının oldukça kolay olması, kullanımı sırasında çok az enerji harcaması, çok farklı alanlara uygulanabilir olması gibi olumlu özellikleri nedeniyle elektrokromik camların kullanımına ihtiyaç vardır. Bu nedenlerden dolayı elektrokromik camlar hakkında birçok çalışma yapılmış, bu amaçla farklı malzemeler ve kaplama yöntemi kullanılmıştır (Kim ve ark., 2006).

Birçok geçiş metal oksitleri elektrokromik özellik gösterirler. Son yıllarda, iletken polimerler de elektrokromik cihazlar için dikkatleri çekmiştir, çünkü bu polimerler inorganik elektrokromik materyallerden daha iyi işlenebilirlik gösterirler. Bundan başka iletken polimerlerin ilginç özelliklerinden biri de farklı iki optik özellikteki hale tersinir geçişe izin vermesidir. Bu tür özelliklere sahip ve yaygın olarak kullanılan polimerler politiyofen, polipirol ve polianilindir. Elektrot yüzeyine çeşitli yöntemlerle kaplanan bu polimerlerin doplanmış halleri oldukça iletkendir, fakat

doplanmamış nötral halleri yalıtkandır. Bu polimerlerin yükseltgenmiş ve indirgenmiş halleri farklı renkler gösterirler ve elektroaktif iletken polimerler ince film halinde potansiyel olarak elektrokromiktirler. İletken polimerlerin renkleri seçilen uygun aromatik substituentler ile düzenlenebilir (Saçak, 2002).

π -Konjuge polimerlerden biri olan polianilin (PANI) yüksek iletkenliğe sahip olması, redoks tersinirliğinin iyi olması ve gerilim uygulaması ile renk değişiminin kısa sürede gerçekleşmesinden dolayı en fazla çalışılan iletken polimerlerden biridir. Fakat kırılkan olması, çözünürlüğünün olmaması, iletkenliğinin ve elektrokimyasal aktivitesinin ortam pH'ına bağlı olması gibi dezavantajlarından dolayı pratik uygulamaların bazılarında çalışmaları sınırlamaktadır bu problemin çözümü için anilinin türevleri kullanılmıştır. PANI; doldurulabilir piller, kataliz, korozyondan korunma, elektrokromik cihazlar, sensörler, mikroelektronik cihazlar gibi çeşitli alanlarda uygulamaları olan ilginç bir materyaldir. Bu nedenle özel uygulamalar için en uygun karakteristikleri taşıyan PANI üretebilmek oldukça ilgi çekmektedir. Bu uygulamaların çoğu polimerlerin elektrokimyasal doping-undoping olması yoluyla iletken ve yalıtkan halleri arasında tersinir dönüşümünü temel alır. Polimerlerin kısmen yükseltgenmesiyle hareketli yük taşıyıcılar polimer iç kısımlarında oluşturulur. Bu nedenle redoks işleminin hızı ile elektron ve iyon iletimi araştırmaların odağı olmuştur. PANI farklı indirgenmiş-yükseltgenmiş hallerinin çeşitli renkler [sarı (lökoeemeraldin), yeşil (emeraldin tuz), mavi (emeraldin baz) ve siyah (pernigralin)] göstermesinden dolayı polielektrokromiktir. Ancak, en kararlı PANI elektrokromik cihazlar belirli bir potansiyel aralığında kullanılır ve sadece sarı ve yeşil halleri elde edilebilir. İletken polimerlerin renkleri uygun bir aromatik substituent seçimiyle düzenlenebilir. Bir substitüent ya da diğer monomerik birimin katılmasıyla çeşitli renkleri gösterebilecek bir elektrokromik cihaz yapılabilir. Son yıllarda; anilinin, farklı anilin türevleri ile kopolimerizasyonu ile ilgili çalışmalar yapılmaktadır. *para*-, *meta*-, *orto*-fenilendiaminler gibi aromatik diaminlerle anilinin ilginç kopolimerler oluşturduğu bilinmektedir. Fenilendiaminin oksidatif polimerizasyonu ile elde edilen polifenilendiaminler değişik bir makromoleküler yapı ve özellikler göstermektedir ve son zamanlarda yoğun olarak çalışılmaktadır (Shan ve ark., 2002). Fenilendiaminin üç izomeri de *orto*-, *meta*- ve *para*- pozisyonlarında ek bir amino gruplarına sahiptirler ve anilin ailesinin bir türevi olarak ifade edilebilirler. Bu izomerler benzer yapısal özelliklere sahip olmasına rağmen, farklı elektropolimerizasyon davranışları göstermektedir. *orto*-Fenilendiamin, lineer poliaminoanilin ya da fenazin birimleri

içeren merdiven tipi polimer oluşturarak elektropolimerize olur. Oluşan *orto*-fenilendiamin polimerinin elektriksel iletkenliği, elektrokimyasal özellikleri polianilinden farklıdır. Literatürden bilinmektedir ki anilinin farklı türevlerinin katılması PANI'nin sentezini ve oluşan polimerin karakteristiklerini etkilemektedir. PANI'den başka anilin türevlerini temel alan polimerler, çözünürlüğün artırılması ve fiziksel özelliklerin modifiye edilmesi araştırmalarında sıklıkla incelenmektedir. Anilin ve türevlerinden oluşturulan iletken ve redoks aktif polimerler oldukça ilgi çekmektedir. Literatürde verilen bir çalışmada ferrosen perklorat ile doplanmış polianilin elektrokimyasal olarak sentezlenmiştir. Bu çalışmada ferrosen perkloratın anilinin polimerizasyon hızını, elektroaktivitesini ve katalitik etkilerini arttırdığı bulunmuştur (Golikand ve ark., 2005).

Bağlı ferrosen grupları taşıyan çeşitli heterosiklik bileşikler iletken elektroaktif polimerler oluşturmak için kullanılmıştır. Bu tip materyaller çeşitli uygulamalar için avantajlar sağlamıştır. Substitüe anyonik ferrosenlerle doplanmış iletken elektrokimyasal polimerlerde, dönüşüm sırasında dopantlar difüzyon yoluyla kaybedilebilirken, bu materyallerde ferrosen gruplarının yapıya kovalent bağ ile bağlanması, sürekli potansiyel taramasından sonra dahi ferrosen gruplarının kaybedilmediği polimerlerin kullanılabilmesine imkân sağlamıştır.

Bu çalışmada sentezlenen monomerde ferrosen grupları yapıya kovalent bağlıdır. Böylece, hazırlanan ferrosen kısımları içeren anilin temelli polimerde sürekli potansiyel taraması ya da yükseltgenme-indirgenme işlemleri ile ferrosen gruplarının yapıda kararlı olarak kalmaları sağlanmıştır.

Sentezlediğimiz polimer, polianilin ana gövdesi ile iyi bir iletkenliğe sahiptir ve yapısında iyi bir redoks aracı olduğu bilinen ferrosen gruplarını bulundurmaktadır. Bu yapılanma ile polimerin iletkenlik ve elektrokromik özelliklerinin değiştiği gözlemlenmiştir. Ferrosenin yükseltgenmiş ve indirgenmiş hallerinin optik spektrumlarının farklı olması, tersinir redoks davranışı göstermesi, anilinin elektropolimerizasyon hızını artırması, uzun süre kararlı kalabilmesi gibi özellikleri gözönünde bulundurulduğunda, polimerik yapıdaki ferrosen gruplarının; farklı renkler elde edilmesi, kararlılık, cevap süresi, renklenme verimi gibi elektrokromik özelliklerin iyileştirilmesinde etkili olduğu görülmüştür.

Çalışmamızda, ferrosen kısımları içeren anilin temelli iletken polimerin elektrokimyasal olarak sentezlenmesi ve bu polimerin elektrokimyasal, spektroskopik

ve elektrokromik özelliklerinin incelenmesi amaçlanmıştır. Sentezlenen polimer poli-{2,5-di[N-(ferrosenilmetil)amino]anilin} (Poli-DFMAA)'dir.

Bu amaçla, yeni bir monomer olan 2,5-di[N-(ferrosenilmetil)amino]anilin (DFMAA), 2-nitro-p-fenilendiamin ile ferrosenkarboksilaldehitin reaksiyonu ile sentezlenmiştir. Elde edilen monomerin yapısal karakterizasyonları; H-NMR, FT-IR ve UV-Vis Spektroskop yöntemleri kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

Polimerin sentezi elektropolimerizasyon tekniği ile gerçekleştirilmiştir. Elektropolimerizasyonu gerçekleştirmek için sabit potansiyel elektrolizi, sabit akım elektrolizi ve sürekli gerilim taraması yöntemleri denenmiş ve elde edilen polimerin elektrokimyasal, iletkenlik ve elektrokromik özellikleri incelenerek en uygun polimerizasyon yöntemi belirlenmiştir. Elde edilen polimerlerin elektrokimyasal karakterizasyonu dönüşümlü voltametri, kolometri, kronoamperometri gibi elektrokimyasal teknikler kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Ayrıca, sentezlenen polimerin iletkenlik ve elektrokromik özelliklerinin değiştirilmesi için polimer kompozitleri de oluşturulmuştur. Bu amaçla DFMAA monomerinin elektropolimerizasyonu $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$, AgNO_3 ya da KAuCl_4 gibi metal tuzlarının varlığında elektrokimyasal yöntemle gerçekleştirilmiştir. Bu şekilde elde edilen polimerin ve kompozitlerin elektrokimyasal karakterizasyonu dönüşümlü voltametri, kulometri, kronoamperometri gibi elektrokimyasal teknikler kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Elektrokimyasal karakterizasyon için çalışma elektrodu olarak Pt ya da ITO elektrotlar kullanılmış ve deneyler üç elektrotlu elektrokimyasal hücrede gerçekleştirilmiştir. Elektropolimerizasyon için optimum koşullar belirlendikten sonra, spektroeletrokimyasal çalışmalarda polimer film ITO elektrot üzerinde oluşturulmuş ve elektrokimyasal teknikler uygun olarak in situ spektroskopik ölçümlerle birleştirilerek kullanılmıştır.

Elde edilen polimerin elektriksel iletkenliği dört uçlu iletkenlik ölçme tekniği ile belirlenmiştir.

Poli-DFMAA ve metallerle elde edilen kompozit filmlerin morfolojik yapılarının belirlenmesi için SEM kullanılmıştır.

1.1. Polimerler

Polimerler, monomer adı verilen çok sayıdaki molekülün birbirlerine kimyasal bağlarla bağlanması sonucu oluşan makro moleküllerdir, başka bir ifadeyle yüksek molekül ağırlıklı bileşiklerdir. Önceleri geleneksel olarak polimerler yalıtkan olarak düşünülürdü ve en ufak iletkenlik durumu bile polimerler için istenilmeyen bir durumdu. Ancak daha sonra polimerlere elektriksel iletkenlik sağlayan çalışmalar sonucunda metal ve yarı iletken gibi elektriği ileten polimerler de sentezlenmiştir (Bloor ve ark., 1983).

Polimer malzemeler yapıları gereği sahip oldukları özellikler nedeniyle ileri mühendislik malzemelerinin üretiminde, plastik ve kauçuk sanayisinde, uzay ve havacılık sanayisinde, savunma ve silah sanayisinde, kozmetik sanayisinde, tıpta ve eczacılıkta, otomotiv sanayisinde, makine sanayisinde, tekstil sanayisinde, yapıştırıcı üretiminde, oyuncak ve hediyelik eşya üretiminde kısacası akla gelen hemen her alanda yaygın kullanım alanına sahiptir (Saçak, 2002).

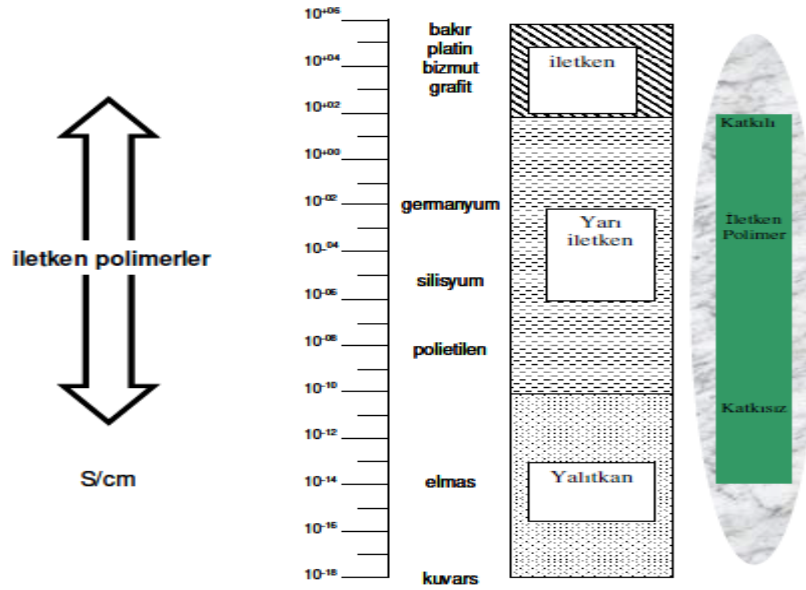
1.2. İletken Polimerler

İletkenlik, elektronların serbestçe hareket etme özelliği olarak açıklanır. Ancak elektronlar belli enerji düzeylerinde hareket ederler ve bir enerji düzeyinde bulunabilmeleri için belli bir enerjiye sahip olmaları gerekir. Her enerji düzeyinin ise kendine özgü elektron alabilme yeteneği bellidir. Yalıtkanlarda bu enerji düzeyleri tam boş veya tam dolu olduğundan iletkenlik sağlanamazken, metallerde bu seviyeler tam boş veya tam dolu olmadığı için iletkenlik söz konusudur (Wu ve ark., 1996).

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

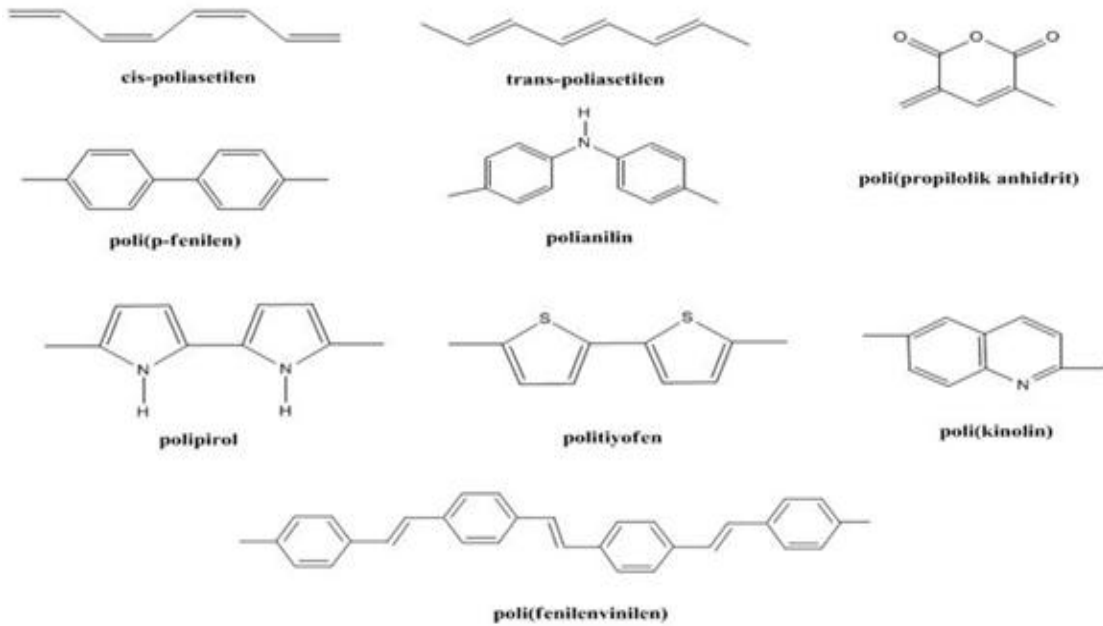
İki tip iletken polimerden söz edilebilir. Birinci grup karbon siyahı ya da metal parçacıkları gibi iletken dolgularla birlikte tutturulmuş polimeri kullanan kompozit yapılarıdır (Heinze ve ark., 1991). İletken dolguyla oluşturulmuş iletken polimer sistemlerin sorunlarından biri mekanik özellikleri kötüleştiren dolguların büyük yüzde ile kullanılmasını gerektirmesidir. İkinci grup; polimerin kendisi iletken olan, iskeletinde yük aktarabilen düzene sahip yapılarıdır (Heinze ve ark., 1991). Bir polimer için elektriksel iletken olmanın anahtar gereği delokalize moleküler dalga fonksiyonunun oluşumuna izin veren moleküler orbitallerin üst üste gelmesidir. Bunun yanında moleküler orbitaller polimer iskeletinden elektronların serbest hareketini sağlayabilmesi için kısmi dolu olmalıdır (Bloor ve ark., 1983). Bu polimerlerin hepsi ana zincir boyunca konjuge çift bağa sahiptir ve bu kimyasal özellik iletkenliği mümkün kılar. Kararlı halde konjuge polimerler 1,5 eV ve 3 eV arasındaki bant aralığıyla yarı iletkenlerdir. Konjuge π sistem elektronlarına yükseltgenme-indirgenme ile kısmi dolu bantlara etkiyerek elektron eksiltir ya da eklenir ve neticede metal benzeri bir iletkenliğe ulaşılır (Anderson, 1992).

İletken polimer terimi ortaya çıkmadan bir asırdan fazla bir süre önce 1862 yılında elektrokimyasal yöntemle anilinin sülfürik asit çözeltisinde yükseltgendiğini, mavi-siyah renkli bir katının Pt elektrotlarda biriktiği ve suda çözünmediği belirtilmiştir. 1876 yılında anilinin elektrokimyasal yapısı incelenmiş ve anilinin şarj ve deşarj olabileceği gösterilmiştir. Poliasetilen uzun yıllardır bilinen ve iletken olmayan toz halinde bir polimerdir. Bu bileşik 1967'e kadar bilimsel bir merak olarak kalmıştır. Tokyo Teknoloji Enstitüsü öğrencisi olan Hideki Shirakawa, bir hata sonucu gümüş renkli bir film olarak poliasetileni sentezlemiştir. 1977 yılında Shirakawa, MacDiarmid, Chiang ve Heeger daha sonraki çalışmalarında Ziegler-Natta katalizörü kullanarak metalik görüntüde ancak yeterince iletken olmayan gümüş renginde poliasetilen filmlerinin; klor, brom ve iyot buharlarıyla reaksiyonu sonucu mekanik özelliklerinin iyileştiğini ve ilk hallerinden 10^9 kat daha fazla iletken olabildiklerini görmüşlerdir (Shirakawa ve ark., 1977). Bu metodla dop edilmiş poliasetilenin iletkenliğini 10^5 S/cm'ye kadar çıkarmışlardır. Bu değer en iyi yalıtkan materyallerden biri olan teflonun iletkenliğinden (10^{-18} S/cm) çok yüksektir ve metallerin iletkenlik değerine yakındır. Bu gelişmeler sonucunda 'İletken Polimerler' terimi ortaya atılmıştır (Heinze, 1991). Shirakawa, MacDiarmid, Chiang ve Heeger iletken polimerler konusunda yaptıkları çalışmalardan dolayı 2000 yılı Nobel Kimya Ödülünü kazanmışlardır. Şekil 1.2'de bazı iletken polimerlerin iletkenlik değerleri verilmiştir.



Şekil 1.2. Bazı iletken polimerlerin metal, yarı iletken ve yalıtkanlarla karşılaştırılması (Karban, 2005)

Pirol, tiyofen, benzen ve anilin gibi monomerlerin elektrot üzerinde yükseltgenmesiyle oluşan polimerler (polipirol, politiyofen, polifenilen, polianilin) iletkenlik özelliklerinden dolayı sentetik metal ya da organik metal olarak adlandırılmaktadır. Bugüne kadar onlarca monomer ve ayrıca bu monomerlerin türevleriyle birlikte 100'e yakın iletken polimer sentezlenmiştir. Şekil 1.3'de bazı iletken polimerlerin yapısı gösterilmiştir.

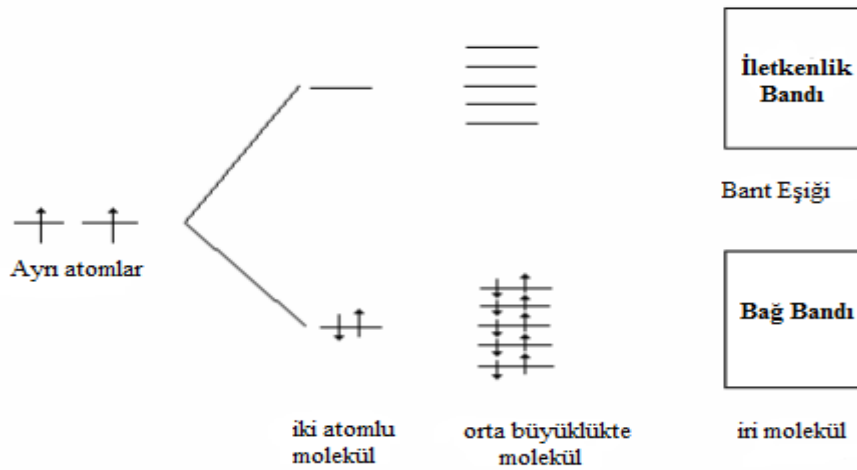


Şekil 1.3. Bazı iletken polimerlerin kimyasal yapıları

1.3. İletken Polimerlerde İletkenliğin Açıklanması

1.3.1. Band kuramı

Birer elektronu bulunan benzer iki atomun bir araya gelerek oluşturduğu iki atomlu bir bileşiğin (H_2), bağ yapmadan önceki ve bağ yaptıktan sonraki elektron enerji düzeyleri Şekil 1.4’de görülmektedir.



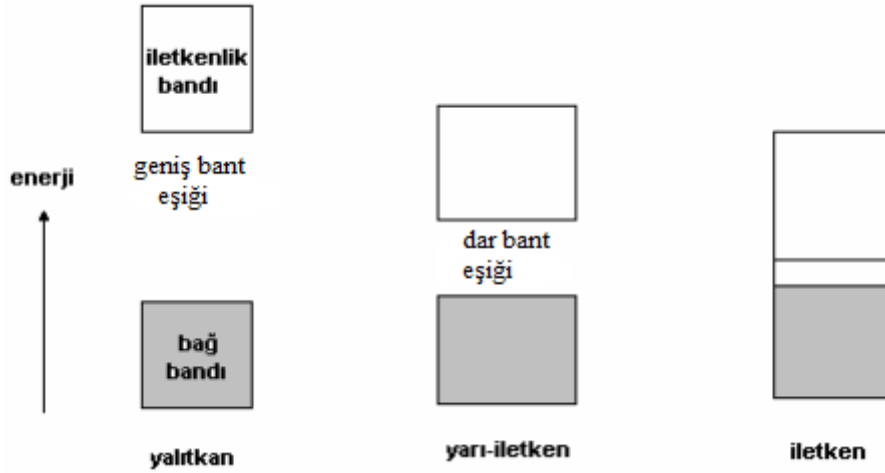
Şekil 1.4. Farklı büyüklükteki moleküllerin oluşumunda elektronların buldukları enerji düzeyleri

Bağ oluşumu sırasında iki yeni enerji düzeyi ortaya çıkar. Bunlar, iki elektronun bulunduğu bağ enerji düzeyi (bağ orbitali) ve boş olan antibağ enerji düzeyidir (antibağ orbitali). Bağ enerji düzeyindeki elektronlar, ısı veya ışık etkisiyle yeterli enerji alarak daha yüksek enerjili antibağ enerji düzeyine çıkabilirler. Daha karmaşık moleküller (birden fazla elektronu olan moleküller) arasında bağ oluşumu aynı şekilde açıklanabilir. Moleküle her yeni atom katılmasında, molekülün elektronik yapısına yeni bir bağ ve antibağ enerji düzeyi eklenir. Bu durum, yine Şekil 1.4’de orta büyüklükteki bir molekül için gösterilmiştir.

Molekül büyüklüğü arttıkça bağ orbitallerinin sayısı artar ve orbital enerji düzeyleri arasındaki fark azalır. Bir noktada birbirinden net ayrılmış enerji düzeyleri yerine sürekli görünümdeki bir enerji bandı oluşur. Bu banda, bağ bandı veya değerlik bandı denilir. Bağ bandı içerisinde bulunan elektronlar kolayca yerlerini değiştirerek bant içerisinde hareket edebilirler (Kittel, 1986).

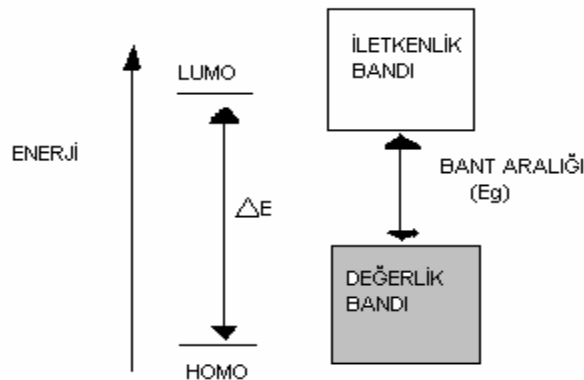
Bağ bandı oluşumuna benzer şekilde sayıları sonsuza yaklaşan antibağ orbitalleri de başka bir enerji bandı (iletkenlik bandı) oluşturur. Yüksek mol kütleli

polimerlerde yüzlerce, binlerce atom bulunacağı için molekül orbitallerinin sayısı oldukça fazladır. Bağ bandı ve iletkenlik bandı arasındaki aralığa bant eşiği (veya bant aralığı), bu aralığın geçilmesi için gerekli enerjiye ise bant eşik enerjisi adı verilir. Maddelerin yalıtkan, yarı-iletken, iletken şeklinde elektriksel iletkenlikleri açısından gruplandırılmasında bant eşik enerjisinin büyüklüğü önemlidir (Şekil 1.5).



Şekil 1.5. Yalıtkan, yarı-iletken ve iletken maddelerde bant aralığı

π bandı (elektron yoğunluğu fazla durum, bağ bandı) ile π^* bandı (elektron yoğunluğu az hal, iletkenlik bandı) arasındaki enerji farkı bant aralık enerjisi olarak adlandırılır ve 'Eg' olarak sembolize edilir. Katılar için bant yapısı hesaplamalarından bant aralığı enerjisinin elde edilmesi; moleküllerde en yüksek dolu moleküler orbital (HOMO)-en düşük boş moleküler orbital (LUMO) enerji farkıyla benzerdir (Şekil 1.6) (Roulson, 1999).

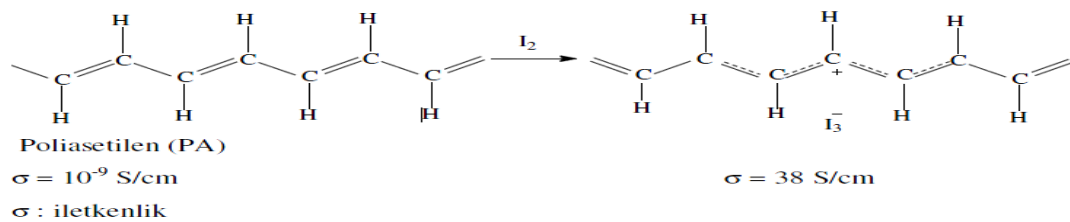


Şekil 1.6. Sınırlı ve sınırsız sistemlerin HOMO-LUMO aralıkları arasındaki bağlantı

Bant aralığı küçükse elektronlar; bir elektrik alan, ışın veya termal enerji oluşturmak üzere boş enerji düzeylerine doğru hareket ederler. Bant aralığı çok büyükse birçok elektron bant aralığının üzerinde uyarılabilir ve herhangi bir parçacığın ortalama termal enerjisi oda sıcaklığında 0.025 eV olduğundan iletkenlik bandında olabilir. Kristalin elmas yapısındaki karbon bir yalıtkandır. Buna rağmen silikonda bant yalnızca 1.1 eV olması nedeniyle birçok elektron iletkenlik bandındadır. Bir yalıtkanda iletkenlik bandında ve diğer en düşük düzeydeki bantta hiç elektron yer almaz, değerlik bandı ise tamamen doludur. Bir metalde iletkenlik bandı tüm sıcaklıklarda kısmen doludur ve serbest elektronlar nedeniyle o civarda iletkenlik vardır. Bant aralığındaki düşme iletkenlik bandının esas yük taşıyıcı sayısını artırabilir. Dar bant aralıklı polimerler çok önemlidir. Çünkü; bu polimerler esas iletken polimer adayları olabilir. Esas iletken polimerler π -konjuge polimerlerdir ve elektrik olarak nötral konjuge sistemlerle karakterize edilirler. Esas iletkenler için gerekli olan bant aralığı 0.5 eV altında olmalıdır. Bant aralığındaki azalmanın sonucu olan absorpsiyon bandında ve emisyon spektrumundaki değişim konjuge polimerleri göstermektedir ve görünür spektrumda görülebilir, IR sensor dedektörü olarak kullanılabilir. Bundan başka esas metalik organik polimerler için bir ipucu verebilirler. Yarı iletkenlerde bant aralığı 0,5-3,0 eV civarında iken bant genişliği ise genelde 2,0 eV mertebesinde (Saçak, 2002).

1.3.2. Doplama (Katılama)

Polimerin elektronik yapısı ya yalıtkan ya da yarı iletken özellik gösterir. Polimerlerde iletkenlik genelde çok düşüktür, ancak bazı polimerler konjugasyondan dolayı daha yüksek iletkenliğe sahiptir. Katılama işlemi de, iletken polimerler hazırlamak için konjuge π bağlarına sahip olan bir polimeri uygun bir reaktif ile indirgemek veya yükseltmek ile gerçekleştirilir (Trung ve ark., 2005). Shirakawa ve arkadaşları (1977) poliasetilenin iletkenliğini katılama ile belli ölçüde artırmıştır (Şekil 1.7).



Şekil 1.7. Poliasetilenin iyot anyonuyla katılama reaksiyonu

Katkılama yoluyla iletkenlik şöyle özetlenebilir: Polimerlerde değerlik kabuğundaki elektronlar ya yükseltgen bir reaktif ile koparılabilir ve değerlik kabuğu pozitif hale gelir veya indirgen bir reaktif ile boş iletkenlik bandına bir elektron verilebilir. Bu işlemler, yükseltgenmeye karşılık olmak üzere p-türü katkılama, indirgenmeye karşılık olmak üzere n-türü katkılama olarak isimlendirilir. Bu işlemler sırasında katkılama moleküllerinin hiç birisi polimer atomları ile yer değiştirmez, bu moleküller yalnızca elektronların enerji kabuklarından geçişlerine yardımcı olurlar. Katkılama maddeleri ya güçlü indirgen veya güçlü yükseltgen maddelerdir. Bunlar kolaylıkla iyonlar oluşturabilen inorganik tuzlar veya bileşikler, nötral moleküller, organik ve polimerik maddeler olabilir (Randriamahazaka ve ark., 2005). Katkılama maddelerinin yapısı iletken polimerlerin kararlılığında önemli rol oynar. Örnek olarak; poliasetilen perklorik asitle katkılandığı zaman su ve oksijene karşı dayanıklıdır. Benzer şekilde sodyum florürle katkılanmış poliasetilen oksijene karşı daha dayanıklıdır. Poli(3-metiltiyofen)'in $SO_3CF_3^-$ ile katkılama yapıldığı zaman atmosferik şartlarda kararlılığı daha da artar. İletken polimerlerin kararlılığı benzokinon, azobisizobütironitril gibi antioksidantlarla veya iyon asılama ile artırılabilir.

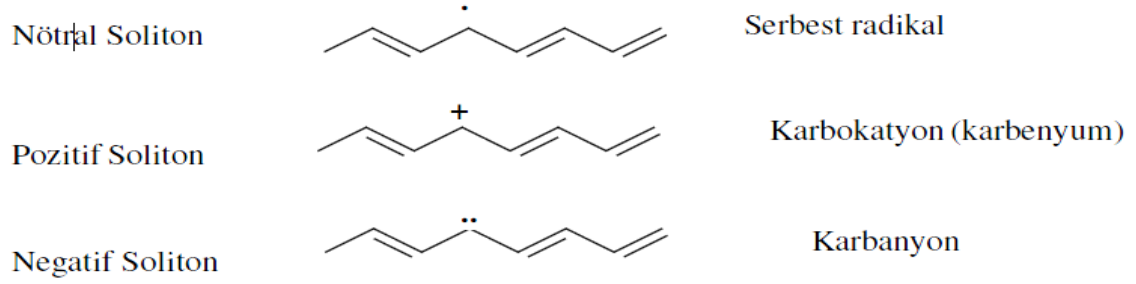
1.3.3. Soliton, polaron ve bipolaron

Polimerin iskelet yapısına doping yapmak üzere verilen elektrik yükü, polimerin elektronik durumunda küçük ama önemli bir değişme sağlar. Bu değişme ile üç yük boşlukları (odacıkları)'ndan birisi ortaya çıkar. Bunlar tek değerlikli (polaron), iki değerlikli (bipolaron) ve soliton şeklinde olmaktadır (Cataldo, 2002). Tablo 1.1.'de soliton, polaron ve bipolaronların yük ve spin özellikleri verilmiştir.

Çizelge 1.1. Soliton, polaron ve bipolaronların yük ve spin özellikleri

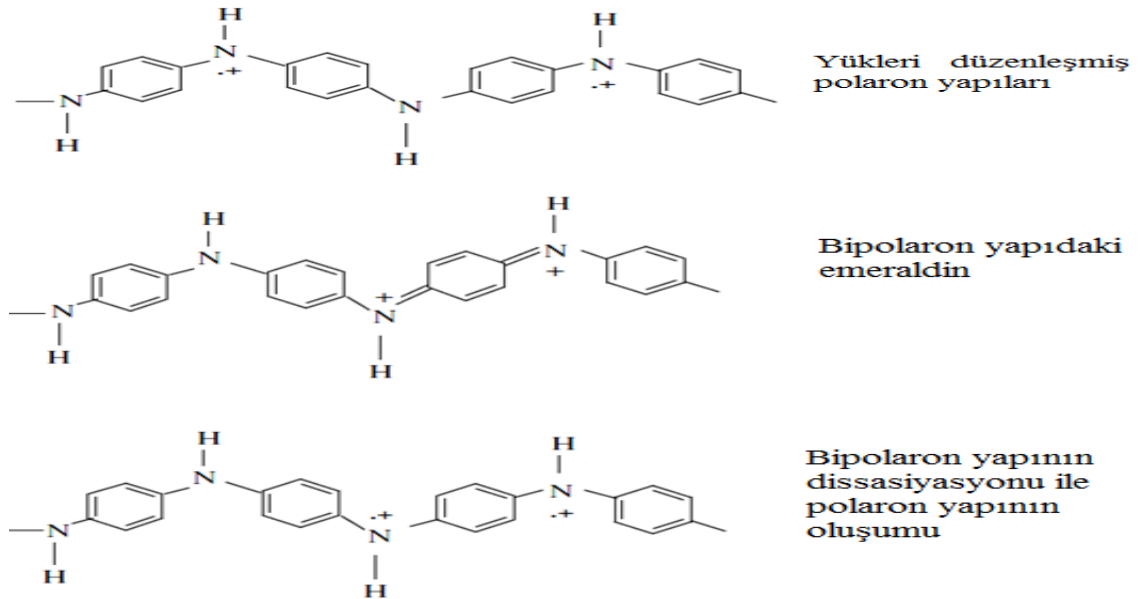
Soliton	Spin	Yük
Soliton	nötral 1/2	0
Soliton	yüklü 0	+e veya -e
Polaron	yüklü 1/2	+e veya -e
Bipolaron	yüklü 0	+2e veya -2 e

Poliasetilenin kontrollü doping işlemi ile yapıdan bir elektron koparılır ve nötral (serbest radikal) ve yüklü bir soliton oluşturulur. Oluşan soliton yapılar içinde, farklı monomer birimleri üzerindeki yük dağılımı karbenyum (karbokasyon) kararlı kılar. Şekil 1.8’ de gösterildiği gibi negatif bir solitonda, polimeri verici bir molekül ile veya n doping maddesi ile muamele edilerek orta seviyedeki enerji boşluklarına bir elektron ilavesi ile oluşur (Sarı,1998).



Şekil 1.8. Poliasetilenin nötral, pozitif ve negatif soliton yapıları

Yüksek doping oranlarında soliton bölgeleri üst üste binme ve yeni orta enerji bantları oluşturma eğilimindedir. Bu yeni enerji bantları, değerlik ve iletkenlik bantları ile birleşerek yük odacıkları oluştururlar ve oldukça fazla bir elektron akışına izin verirler. Polianilin'in bipolaron yapısı (emeraldin), bipolaron dissasiyasyonu ile polaron oluşumu aşağıda gösterilmiştir.



Şekil 1.9. Polianilin'in bipolaron yapısının dissasiyasyonu ile polaron oluşumu

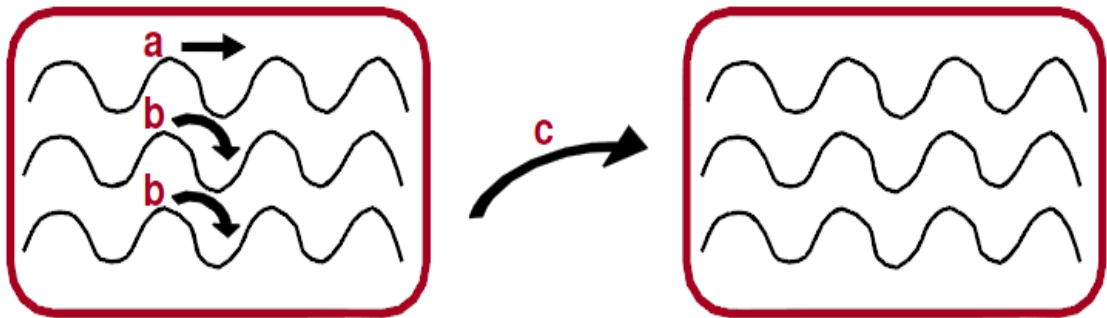
Bant modeline göre iletkenlik, bir yük taşıyıcının çok sayıda yük odacığı boyunca yol alması veya herhangi bir yük odacığı üzerinde kalma süresinin az olması ile açıklanmaktadır (Roulson, 1999). Bununla birlikte bir yük taşıyıcı engellenebilir ve yeni bir denge durumu oluşturmak ve polarize olmak için belirli bir noktaya doğru ilerleyebilir. Bu deforme olmuş yapı ile yük taşıyıcıya polaron veya radikal katyon denir. Solitonların aksine polaronlar ilk enerji engeli yenilmedikçe hareket edemezler. Bu sebeple atlama (hopping) hareketi yapabilirler. Böylece izole edilmiş bir yük taşıyıcı bir polaron oluşturur. Bu yüklerin bir çiftine bipolaron denir. Bipolaronlar iki radikalın birleşerek yani bir pi bağı oluşturması ile meydana gelirler. Bipolaronlar, polaronlara göre daha kararlı bağlar oluştururlar. Bipolaronlardaki yüklerin mobilitesinin yüksek olduğu kabul edilir. Bu yüzden bipolaronlar iletkenliğe asıl yardımcı unsurlardır. Konjuge iletken polimerlerin çoğunda iletkenlik, bu polimerlerin polaron ve bipolaron yapıları sayesinde oluşur (Rajapakse ve ark., 2006).

1.3.4. Atlama (Hopping) olayı

Son yıllarda iletken polimerlerde iletkenliğin yalnızca uzun konjuge zincirler sayesinde oluşmadığı, aynı zamanda polimer zincirinde elektronik yükün hareketini açıklayan başka bir faktörün rol oynadığı belirlenmiştir. Buna atlama (hopping) denilmektedir, Şekil 1.10'da gösterildiği gibi gerçekleşir (Wang ve ark., 1992).

Polimer zincirinde elektronik yükün hareketi üç şekilde olmaktadır;

- Bir kristal yapıda zincir üzerinde,
- Bir kristal yapıda zincirden zincire,
- Amorf bir bölgede zincirden zincire.



Şekil 1.10. a) Zincir üzerinde yükün taşınması, b) Zincirler arasında yükün taşınması c) Partiküller arasında yükün taşınması

1.4. İletken Polimerlerin Sentezi

İletken polimerleri sentezlemek için kullanılan yöntemler;

1. Kimyasal polimerizasyon
2. Elektrokimyasal polimerizasyon
3. Piroliz
4. Fotokimyasal polimerizasyon
5. Metatez polimerizasyonu
6. Emülsiyon polimerizasyonu
7. Katı-hal polimerizasyonu
8. Plazma polimerizasyonu

Bu yöntemlerden en çok kullanılanları kimyasal polimerleşme, elektrokimyasal polimerleşme, kimyasal ve elektrokimyasal polimerleşme yöntemleridir.

1.4.1. Kimyasal polimerizasyon

Kimyasal yöntemle iletken polimer sentezinde, monomer uygun bir çözücüde çözülerek, katalizör eşliğinde, bir yükseltgenme ve indirgenme aracı (genellikle bir asit, baz veya tuz) kullanılarak iletken polimer sentezlenir. Konjuge polimerlerin tümü kimyasal yöntemle sentezlenebilmektedir. Bu yöntemin avantajı; istenilen miktarda ve ucuz bir maliyetle ürün elde edebilmek iken dezavantajları ise yükseltgenme basamağını kontrol edememek ve saf ürün elde edememektir. Bu yöntemde dikkat edilmesi gereken hususlar; polimerleşme esnasında polimerin konjuge bağlarının muhafaza edilmesi, uygun doping maddesi veya katalizör kullanılmasıdır (Kang ve ark., 1991).

1.4.2. Elektrokimyasal polimerizasyon

Elektrot yüzeyinde oluşan radikalleri belirlemek üzere çeşitli maddelerin elektroliz ortamına konulması yaygın olarak uygulanan analitik bir yöntemdir. Ancak bu maddelerin bazılarının elektroliz esnasında polimerleşmelerinin bulunması bilim adamlarının ilgi odağı olmuş ve elektroliz esnasında polimerleşme tepkimelerini başlatmada yeni bir yöntem olarak kullanılmaya başlanmıştır (Li ve ark., 2005).

Bu yöntemde monomerin indirgenmesi veya yükseltgenmesi ile oluşan anyon, katyon veya radikal oluşumuna göre anyonik, katyonik veya radikalik bir polimerleşme sağlanmış olur.

Elektrokimyasal yöntemle polimer elde etmenin diğer yöntemlerden üstün yönleri vardır. Bunları şöylece sıralayabiliriz:

- Polimerleşmenin oda sıcaklığında yapılabilmesi,
- Polimerin; monomer, katalizör ve çözücünden ayrılması gibi hiçbir işlem gerektirmemesi,
- Polimerin; elektrot yüzeyinde film olarak oluşması,
- Potansiyelin ya da zamanın değiştirilmesiyle film kalınlığının kontrol edilebilmesi,
- Homojen filmler elde edilmesi,
- Başlangıç ve bitiş basamaklarının kontrol edilmesi,
- Seçici potansiyel kontrolü ile istenilen özellikte kopolimerlerin üretilebilmesi,
- Elektron potansiyeli, monomeri kimyasal başlatıcılara göre daha kuvvetli etkileyebildiği için kimyasal yöntemlerle aktivasyonu mümkün olmayan monomerleri (ketonlar, aldehitler, tiyoketonlar vb.) uygun elektrot potansiyeli ile kolayca aktifleştirilebilmesi,
- Hiçbir çözücüde çözünmeyen iletken polimerlerin, elektrot yüzeyinde film oluşumu sırasında IR, UV, Raman, ESR gibi spektroskopik yöntemlerle karakterize edilebilmesine imkan vermesidir,
- Yöntemle tek basamakta polimer elde edileceği gibi yüzeyde toplanan polimer destek materyaline ihtiyaç olmaksızın film halinde yüzeyden alınabilmektedir.

Elektrokimyasal polimerizasyon, bir elektrot yüzeyinde yürüyen reaksiyonlarda oluşan ürünlerin başlattığı polimerizasyon olarak tanımlanmaktadır. Bu yöntemde elektrot zincir büyümesini katalitik olarak başlatır. Elektrokimyasal polimerizasyonda kullanılan başlatıcı, polimerizasyon ortamındaki monomerin veya elektroliz çözeltilisinin yükseltgenmiş veya indirgenmiş şekli olabilir. Elektrokimyasal polimerizasyonda monomer, uygun bir çözücü ve destek elektrolit ile birlikte elektroliz hücresine konularak elektroliz edildiğinde elektrot yüzeyinde veya çözeltide polimer oluşmaktadır. Elektrokimyasal polimerizasyon işlemlerinde kullanılan elektroliz hücresi genellikle çalışma, karşıt ve referans elektrottan oluşan üç elektrotlu bir sistemdir (Naarman, 1987).

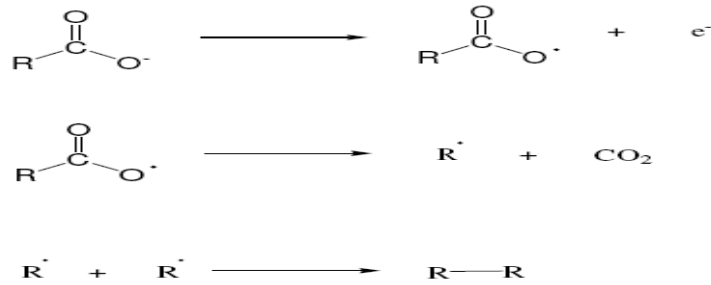
Elektrokimyasal polimerizasyon yönteminde elektroliz işlemi iki şekilde gerçekleştirilebilir; Sabit potansiyel elektrolizi ve sabit akım elektrolizi.

1.4.2.1. Elektrokimyasal reaksiyon mekanizmaları

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

1.4.2.1.1. Serbest radikal başlama

Bu reaksiyonda, karboksilat anyonlarının elektrolizi ile hücrenin anot kısmında radikaller meydana gelir. Meydana gelen açiloksi radikali karbondioksit kaybederek alkil radikalini verir. Bu alkil radikallerde dimerik ürünler oluşturur (Şekil 1.11).



Şekil 1.11. Karboksilat anyonlarının elektrolizi ile dimerik ürünlerin oluşumu

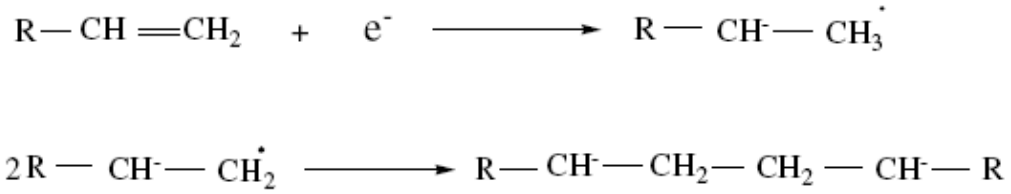
1.4.2.1.2. Anyonik başlama

Bu mekanizmada katyonik başlamadaki gibi iki şekilde gerçekleşmektedir.

- Doğrudan Anyonik Başlama
- Dolaylı Anyonik Başlama

1.4.2.1.3. Doğrudan anyonik başlama

Elektroinert özellikteki elektrolit içeren polimerizasyon reaksiyonu tetraalkil amonyum tuzlarının reaksiyonu gibi kendiliğinden başlar. Monomerin indirgenme potansiyeli, elektroinert elektrolitlerden daha az katodik ise, monomer kolayca indirgenir. Doğrudan gerçekleşen polimerizasyon mekanizması şekil 1.12'de gösterilmiştir (Demir, 2008).

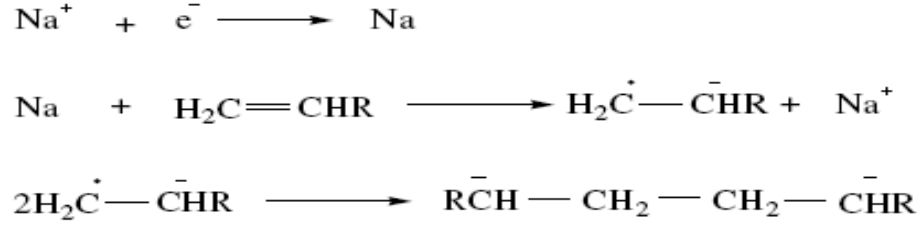


Şekil 1.12. Doğrudan gerçekleşen polimerizasyon mekanizması

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

1.4.2.1.4. Dolaylı anyonik başlama

Sodyum tuzlarının elektrolit olarak kullanılan polimerizasyon reaksiyonunda monomer kolayca indirgenir. Bu reaksiyonun başlaması aşağıdaki mekanizmaya göre gerçekleşir (Şekil 1.13).



Şekil 1.13. Dolaylı gerçekleşen polimerizasyon mekanizması

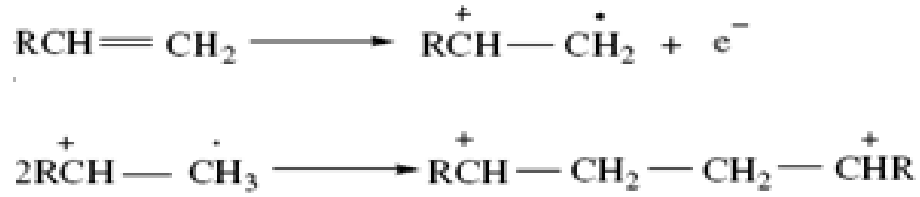
Bu mekanizmanın ilk basamağında kullanılan sodyum metali polimerizasyonu başlatır ve polimerizasyon sırasında oluşan radikal anyonlar ve dianyonların büyümesi ile polimer oluşur (Arı, 2008).

1.4.2.1.5. Katyonik başlama

Bu mekanizma iki farklı şekilde gerçekleştirilebilir.

- Doğrudan katyonik başlama
- Dolaylı katyonik başlama

1.4.2.1.6. Doğrudan katyonik başlama

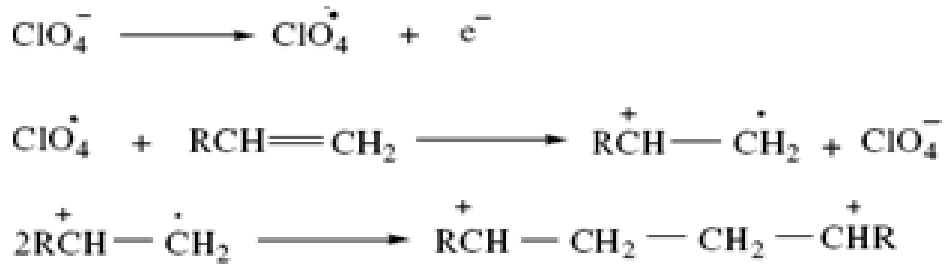


Şekil 1.14. Doğrudan katyonik başlama reaksiyonu

Bu polimerizasyonda elektrolitin yükseltgenme potansiyeli monomerin yükseltgenme potansiyelinden büyük olmalıdır. Monomer elektron vererek önce radikal katyona (1), ardından ikinci elektronunu vererek dikatyon (2) durumuna geçerek polimerizasyonu başlatırlar. Bu prostele elektron transferi monomerin en dışında bulunan molekül orbitalinde doğrudan gerçekleşir (Demir, 2008).

1.4.2.1.7. Dolaylı katyonik başlama

Dolaylı katyonik başlama mekanizmasında monomerler yükseltgenme potansiyeli elektrolitinkinden yüksek olmalıdır. Bu şekilde önce radikal katyon oluşumu gerçekleşecek ardından dikatyonların büyümesi ile zincir büyüyecektir (Şekil 1.15).



Şekil 1.15. Dolaylı katyonik başlama reaksiyonu

Çoğunlukla tasarlanan mekanizmalar anilinin katyon radikaline yükseltgenmesi ile başlar. Katyon radikal oluşum basamağı reaksiyonun yavaş basamağıdır. Polimerin büyümesi; büyüyen polimerin yükseltgenmesi, anilin kapling ve deprotonasyonun tekrarlanan çevrimi ile sürer (Kumar ve ark., 1998).

1.4.3. Kimyasal ve elektrokimyasal yöntemlerin birlikte kullanıldığı iletken polimer sentezi

Bu yöntem aslında elektrokimyasal yöntemden pek farklı değildir. Ancak değişik amaçlar için kullanılan monomerler önce bir kimyasal işleme tabii tutularak dimer, trimer haline veya iki monomerin birbirine bağlanmasından oluşan yeni bir monomere dönüştürülür. Sonra elektrokimyasal işlem uygulanır. Monomere ön kimyasal işlemin uygulanması genelde ard arda kopolimerler eldesinde veya yüksek oksitlenme potansiyeline sahip olduğu zaman yapılır. Örneğin yapılan bir çalışmada önce kimyasal bir yöntem ile furan ve tiyofen halkaları içeren monomer sentezlenip sonra elektrokimyasal polimerleşme uygulanarak ard arda kopolimer elde edilmiştir. Tiyofen 2,07 V'da, furan ise 1,76 V'da polimerleştiği halde tiyofen ve furan halkası içeren birim 1,60 V'da polimerleştirilmiştir (Galal ve ark., 1989).

1.4.4. Diğer polimerleşme yöntemleri

İletken polimer sentezlemek için değişik yöntemler de kullanılmaktadır. Bunlardan birisi de gaz fazı yöntemi olup, genellikle monomer, yalıtkan bir polimer matriksi ve bir yükseltgen madde karışımına belli bir sıcaklıkta maruz bırakılarak buhar fazında polimerleştirilip çöktürülmekte ve bu şekilde iletken polimer veya kompozitler Hazırlanmaktadır (Ojio ve ark., 1986).

Fotokimyasal polimerleşme, güneş ışığı varlığında veya UV lambası gibi ortamlarda gerçekleşmektedir. Bu yöntemde polimerleşme fotobaşlatıcılarla başlatılır. Örneğin pirolün fotokimyasal polimerleşmesi için Rutenyum (II) kompleksleri fotobaşlatıcı olarak kullanılmaktadır. Fotoışınlama ile Rutenyum (II), Rutenyum (III)'e yükseltgenmekte ve polimerleşme bir elektron aktarım ile başlamaktadır.

Benzotiyofenin fotokimyasal polimerleşmesi CCl_4 ve tetrabütülamonyum bromür kullanılarak asetonitrilde yapılmıştır. Metatez (çifte bozunma) polimerleşmesi yönteminde monomerdeki tüm çift bağların polimerde kalma özelliği ile diğer polimerleşme yöntemlerinden farklıdır. Kullanılan katalizörler Ziegler-Natta polimerleşmesinde kullanılanlara benzer hatta aynı olabilir yani geçiş metali organometalik olarak alkillenmiş bileşiklerdir. Piroliz yöntemin uzun aromatik yapılar oluşturmak için heteropolimerin ısıtılarak heteroatomun uzaklaştırılmasıyla iletken polimerin sentezlenme işlemidir. Polimer hidroliz ürünü, piroliz şartlarını içeren kararlı

polimerin doğasına ve şekline bağlı olarak bir film veya toz halinde olabilir. Plazma polimerleşmesi oldukça ince düzgün tabakaların (50–100 Å) hazırlanması için kullanılan bir tekniktir. Oda sıcaklığında, yüksek manyetik alanda ve istenilen kalınlıkta saf polimer sentezi için kullanılıp, düşük sıcaklıkta gerçekleştiği için soğuk plazma polimerleşmesi de denilir. Yapılan bir çalışmada plazma polimerleşmesi tekniği ile tiyofenin cam, alüminyum ve NaCl kristalleri gibi çeşitli yüzeylerde filmleri hazırlanmıştır (Bhat ve ark., 1998).

Başka bir yöntem, iki fazlı bir sistemin ara yüzeyinde iletken polimer sentezlenmesidir. Bu yöntemde; bir tuzun sulu çözeltisi ve bir asit çözeltisinin karışımından oluşan polar bir faz ile monomer ve benzen, toluen gibi çözücülerin karıştırılmasıyla oluşan apolar bir faz arasındaki ara yüzeyde iletken polimer sentezlenmektedir (Genies ve ark., 1990).

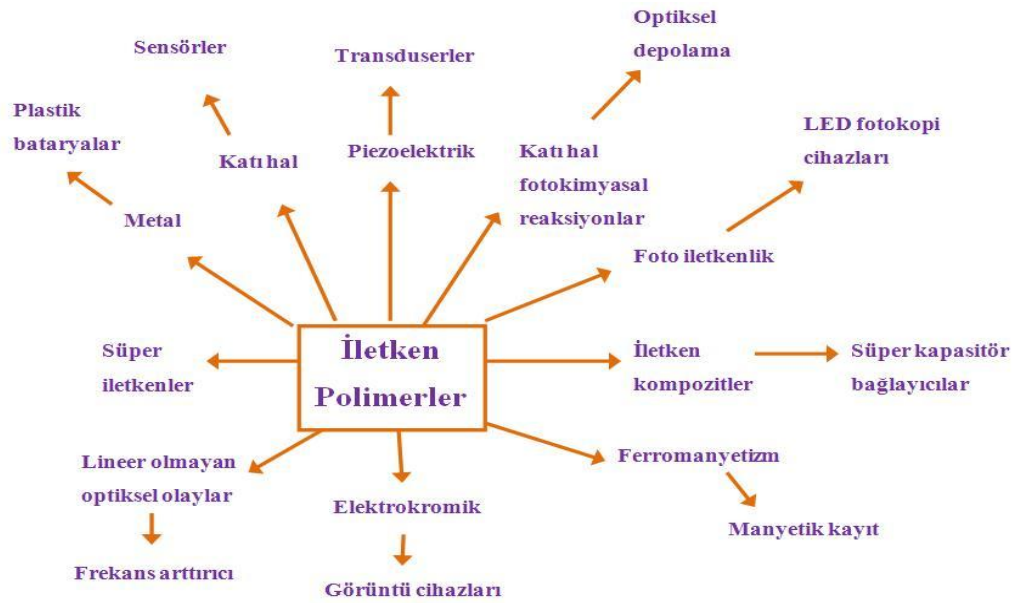
Emülsiyon polimerleşmesi yönteminde ise monomer apolar veya zayıf bir polar çözücü ile asidik bir tuz, emülsiyon oluşturan dodesilbensülfonik asit (DBSA) gibi bir yüzey aktif bir madde ile es zamanlı karıştırılmakta, belirli sıcaklık ve süre sonunda viskoz bir emülsiyon oluşmaktadır. Bu emülsiyon da çöktürülerek saflaştırılmakta ve iletken polimer elde edilmektedir (Österhalm ve ark., 1994).

1.5. İletken Polimerlerin Uygulamaları

İletken polimerler üzerine yapılan çalışmaların amacı elektriksel iletkenliği metallerinkine yakın, üstün mekaniksel ve termal özelliklere sahip, hafif, ucuz, kolay şekillenebilen malzemeler oluşturabilmektir. Bu yaklaşımla sentezlenen iletken polimerler teknolojide birçok uygulama alanı bulmuştur. Çeyrek yüzyıl süresince sentezlenmiş iletken polimerler arasında PANI ve onun türevleri de büyük ilgi görmektedirler. PANI biosensör uygulamalarında özel bir öneme sahiptir. Çünkü hem hazırlanması kolaydır hem de uzun süre kararlıdır. Ayrıca bu iletken polimerlerin havada da oldukça kararlı olduğu bilinmektedir. PANI biosensörlerde biokompozitler için immobilizasyon platformu ve elektron transfer ortamı olarak davranmaktadır. Başka bir önemli rolü ise polianilin elektroaktifliğinden kaynaklanmaktadır. İletken polimer filmler sensörlerin kirlenmezlik özelliğinin artırılması geliştirilmesi içinde kullanılmaktadır. Bu kirlenmeler hem elektroaktif girişimlerden hem de protein türlerinden kaynaklanabilir (Grennan ve ark., 2006).

İletken polimerlerin başlıca kullanım alanlarını şöyle sıralayabiliriz (Şekil 1.16);

- Şarj olabilen pil yapımında
- Diyot, transistör, kapasitör yapımında
- Sensör ve biyosensör yapımında
- Elektronik aletlerde
- Fotoelektrokimyasal hücrelerde
- Elektrokromik aletlerde
- İyon seçici elektrot yapımında
- Korozyon inhibitörü olarak
- Elektroeolojik çalışmalarda



Şekil 1.16. İletken polimerlerin teknolojik uygulamaları (Kumar ve ark., 1998)

1.6. Elektrokromizm

Kromizm, sonek olarak rengin tersinir değişimi ve molekül yapısının değişimi ile diğer fiziksel özelliklerin tersinir değişimi anlamına gelmektedir. Kromizm uyarıcının bazı formlarının sebep olduğu bir metotla maddenin renginde tersinir bir değişiklik gösterir. İnorganik ve organik bileşikler, iletken polimerler ve birçok farklı mekanizmadan kaynaklanan özellikler içeren birçok madde kromiktir (Kim ve ark., 2006). Çizelge 1.2’de ortak kromizm çeşitleri ve etkileşim faktörleri gösterilmiştir.

Çizelge 1.2. Kromizm şekli ve çevresel etkileşim faktörü

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

Elektrokromik kelimesi elektro(elektrik) ve kromik(reng)'in bileşimidir. Farklı renkler arasında elektrokimyasal olarak değişen farklı görünür bölge elektronik absorpsiyon bantlarının üretiminden kaynaklanır. Organik ve inorganik kapsamlı farklı çeşit materyaller, elektrokromizm gösterir (Golikand ve ark., 2005).

Elektrokromizm; bir materyal elektrokimyasal olarak yükseltgendiği ya da indirgendiğinde optiksel özelliklerde meydana gelen tersinebilir değişikliklere denir. Bir malzeme yükseltgenip indirgendiğinde farklı renkler gösterebiliyorsa elektrokromik olduğu söylenebilir. Renk değişimi transparan durum ile renkli durum arasında veya iki farklı renkli durum arasında gerçekleşir hatta malzeme ikiden fazla redoks bölgesine sahipse birkaç renk birden gösterebilir (Ojio ve ark., 1986).

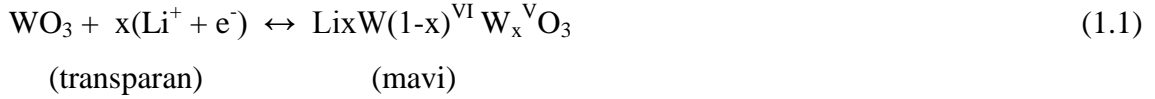
1.7. Elektrokromik Materyaller

1.7.1. Geçiş metal oksitleri

İridyum, rhodium, tungsten, Mangan gibi geçiş metal oksitlerinin ince film tabakalarının elektrokromik özelliklere sahip olduğu bilinmektedir. Bu tip materyaller inorganik elektrokromik maddeler olarak sınıflandırılırlar.

Tungsten (III) oksit (WO_3) en çok kullanılan elektrokromik materyeldir. Tungsten (III) oksit (WO_3) üzerindeki çalışmalar 1815 yılından bu yana devam etmektedir. Rengi sarıdan yeşile dönmektedir. Tungsten oksit kübik yapıya benzer sekiz yüzlü bir yapıya sahiptir. İçi boş olan bu kübik yapı konak iyonların ara bölgelere

yerleşmelerine olanak sağlar. Tüm tungsten W^{+VI} değerliğe kadar yükseltgendiğinde ince film şeffaftır. Elektrokimyasal olarak W^{+V} indigendiğinde ise ince film mavidir. Bu işlem için kabul edilen mekanizmada, Li^+ , H^+ gibi metal katyonları kullanılır (Kulesza ve ark., 2001). Bu elektrokimyasal reaksiyon Li^+ katyonları kullanılarak gerçekleştirildiğinde genel eşitlik aşağıdaki gibidir.



Tungsten (III) oksit (WO_3) küçük pencereler için kullanılabilir. Bu pencerelerin kullanım süreleri istenilen düzeyde (10 yıldan fazla) olmasına rağmen üretim maliyetinin çok yüksek olması kullanımını kısıtlamaktadır. Geçiş metal oksitlerinin en büyük dezavantajlarından bir tanesi de çok yüksek maliyetinin yanı sıra en yüksek zıtlıklarda uzun cevap zamanı aralığına sahip olmalarıdır (Wang ve ark., 1982).

1.7.2. Elektrokromik malzeme olarak iletken polimerler

Son yıllarda iletken polimerlerin elektrokromik malzeme olarak kullanımı önem kazanmaktadır. Hafif olmaları, mekaniksel esnekliğe sahip olmaları, düşük potansiyallerde hızlı renk değiştirebilmeleri ve üretim maliyetlerinin düşük olması iletken polimerlerin en büyük avantajıdır. İletken polimerlerin modifiye edilmesi ile çok çeşitli renk geçişleri elde edilir. Modifikasyon monomere fonksiyonel gruplar eklenmesiyle, kopolimerizasyon ile ya da karışım oluşturularak yapılabilir. Çizelge 1.3'de inorganik ve polimerik elektrokromik maddeler birbirleri ile mukayese edilmiştir.

Renk değişikliklerinde, polimerin doplanması ile polimerin elektronik bant yapısında meydana gelen modifikasyonlar çok etkilidir. Polimer zincirinde doplanma ile zincir üzerinde lokal yüklü bölgeler oluşur. Polimerin yeni elektronik boşluk bant aralığı oluşur. Bu değişimler aynı zamanda polimerin renginde farklılıklara sebep olur. Spektroelektrokimyasal metot, konjuge polimerin tersinir olarak doplanmış ve doplanmamış hallerinde kendiliğinden verdiği optik cevapları inceler (Bloor ve ark., 1983).

Çizelge 1.3. İnorganik materyaller ve iletken polimerlerin karşılaştırılması

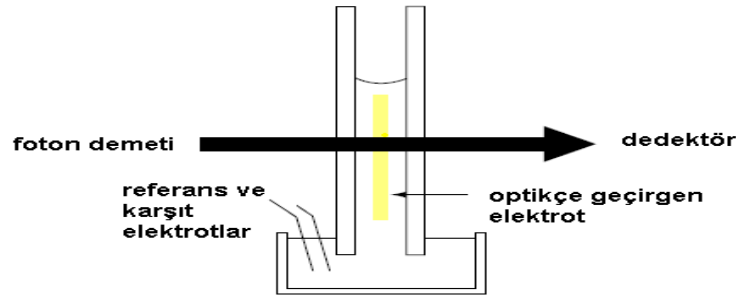
Özellik	İnorganik Materyaller	İletken Polimerler
Hazırlanma yöntemi	Vakum evaporasyon, spreyliz gibi karmaşık yöntemler kullanılır	Basit kimyasallarla elektrokimyasal olarak hazırlanır ve daldırarak kaplama, döner kaplama ile film oluşturulur.
İşlenebilirlik	Zayıf	Kolayca işlenebilir
İşlenme maliyeti	Yüksek	İnorganik materyallere göre düşük
Renk elde edilebilirliği	Sınırlı sayıda renk elde edilebilir	Monomer, doplanma yüzdesine, uygulanan potansiyel vb gibi değişkenlere bağlı olarak çok sayıda renk elde edilebilir
Zıtlık	Orta	Yüksek
Kullanım Süresi	10^3 - 10^5 döngü	10^4 - 10^6 döngü

1.8. Spektroelektrokimya

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

Yüzeyinden ve içerisinde olduğu çözüldüden ışığın geçmesine imkân tanıyan optikçe geçirgen elektrotlar geçiş spektrokimyasal deneylerin gerçekleşmesi için anahtar niteliğindedir. Optikçe geçirgen elektrotların bir çeşidi iyi elektriksel iletkenlikle iyi optiksel geçişi (%50'nin üzerinde) birleştiren, küçük boşluklar (10-30

μm) içeren metal (altın, gümüş, nikel vb) mikro gözeneklerden oluşur. Çalışma elektrodu genellikle ince tabaka hücreden oluşan iki mikroskopik lam arasında sandiviç edilir (Şekil 1.17). Elektroaktif türleri içeren çözelti odacıkta referans ve karşıt elektrotları tutan geniş bir konteyner ile temas halindedir. Optikçe geçirgen elektrot, ışın direkt olarak geçirgen elektrot ve çözeltiden geçsin diye spektrofotometreye yerleştirilir. Hücrenin çalışma hacmi sadece 30-50 μL 'dir ve elektroliz sadece 30-60 saniyede tamamlanır. Optikçe geçirgen elektrot kuvars ya da cam substrat gibi transparan bir materyalde biriktirilmiş metal (altın, platin vb) ya da yarı iletken (kalay oksit vb) ince (100-5000 Å) filminden oluşabilir. Film inceliği genellikle elektriksel iletkenlik ve optiksel geçiş arasındaki uyum ile seçilir (Wang ve ark., 2006).



Şekil 1.17. İnce tabaka spektroelektrokimyasal hücre (Wang ve ark., 2006)

1.9. Optik Zıtlık ve Değişim (Açma-Kapama) Zamanı

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

Cevap zamanı aralığı, iletken polimerleri indirmeleri ve yükseltgenmeleri esnasında oluşan optik değişimleri gözlemlemek için gerekli olan zaman aralığı olarak tanımlanır (Wang, 2006). Polimerin morfolojisi, iyonların polimerin elektroaktif kısımlarına ulaşabilirliği ve elektrotların iyonik iletkenliği gibi birçok etken cevap zaman aralığını etkiler. Her bir uygulama için istenilen cevap aralığı süresi farklıdır. Buna örnek olarak TV ve benzeri görüntüleme cihazları için cevap aralığı milisaniyeler ile sınırlı iken bir ofisin camlarının ısı kontrollü polimer film ile kaplanmasında kullanılan filmin cevap süresi bir kaç dakikaya kadar uzayabilir.

2. KAYNAK ARAŞTIRMASI

Polikromik cihazların bazılarında elektrokromik materyaller, polimeri oluşturan monomer yapısında elektroaktif fonksiyonel gruplara sahiptirler. Eğer elektrokromik materyaller elektrokromik faz içinde hareket etmek için gerçekten serbest değillerse, bu elektroaktif fonksiyonel gruplar düşük derişimlerde dahi hızlı redoks geçişlerini ya da elektron transferinin farklı bir mekanizmasını sağlarlar. Ferrosen, polikromik cihazlarda bu amaçla kullanılan elektrokromik materyallerden biridir. Çeşitli araştırmacılar ITO elektrotlar üzerine kaplanmış kovalent bağlı ferrosen grupları içeren politiyofen filmlerinin spektroskopik özelliklerinin, orijinal polimerin spektroskopik özelliklerinden farklı olduğunu göstermişlerdir. Bu çalışma kapsamında elektrokimyasal yolla elde edilerek elektrokromik özellikleri belirlenmiş olan polimerler pendant ferrosen grupları içermektedir. Polimerler p-doplanmış/doplanmamış durumda yeşil ve transparan durumlar arasında kısa cevap zamanı göstererek (switching-time) renk değiştirdiğini belirtmişlerdir. Bu elde edilen polimerler bundan önceki çalışmalarla kıyaslandığında ana yapıya bağlı ferrosen grupları polimerin elektrokromik karakterizasyonunu olumlu yönde etkilediği belirtilmiştir (Özdemir ve ark., 2011).

Yusoff ve arkadaşı, elektropolimerizasyon metodunu kullanarak anilin ve silan reaktifini ($C_6H_5NHC_3H_6Si(OMe)_3$) ITO elektrod üzerine ince bir film halinde modifiye etmişlerdir. Bu şekilde polimerle, kaplanan yüzeyin; pürüzsüzlük, yoğunluk, güçlü bir şekilde yüzeye yapışma, yüksek elektropolimerizasyon aktivitesi ve daha kararlı bir hale geldiğini belirtmişlerdir (Yusoff ve ark., 2011).

Zheng ve çalışma arkadaşlarının yaptıkları bir çalışmada; polianilin çevresel kararlılığı, endüstriyel uygulamalarının çokluğu gibi özelliklerinden dolayı en fazla çalışılan polimerlerden olup, çok yaygın çözücülerdeki çözünürlüğünün az olması dezavantajını ortadan kaldırmak için bir $-SO_3H$ grubunun anilinin yapısına girmesi ile polianilin çözünürlüğünü, iletkenliğini artıracaklarını belirtmişlerdir. Bu amaçla yeni bir monomer olan anilin türevi N-(4-sülfonikbütiril)anilin sentezlenmiş ve bu monomerin elektrokimyasal polimerizasyonu sonucunda yeni iletken bir polimer olan poli(N-(4-sülfonikbütiril)anilin) elde edilmiştir. Bu polimer susuz ortamda yüksek iletkenlik, kararlılık göstermiştir (Zhang ve ark., 2006).

Zengin ve arkadaşının yaptığı bir diğer çalışmada, polianilin/aktif karbon kompozitinin sentezini ve karakterizasyonunu gerçekleştirmişlerdir. Bu şekilde elde

edilen polimerin karakterizasyonu gerçekleştirildiğinde polimerin elektriksel iletkenliğinin sadece polianiline göre oldukça yüksek olduğu belirtilmiştir (Zengin ve ark., 2010).

Wang ve arkadaşlarının yaptıkları çalışmada ferrosen grupları içeren bir dizi imin bileşiği sentezlemişler ve bu imin bileşiklerini NaBH_4 ve $\text{Na}(\text{CN})\text{BH}_3$ gibi indirgenlerle başarılı bir şekilde indirgeyerek amin bileşiklerini elde etmişlerdir (Wang ve ark. 2006).

Xiang ve arkadaşlarının yaptıkları çalışmada; polianilinin yüksek iletkenliği, redoks tersinirliğinin iyi olması ve uygulanan potansiyelle renk değişimini çabuk gerçekleşmesi gibi özelliklerinden dolayı en fazla çalışılan iletken polimerlerden biri olduğu, fakat çözünürlüğünün olmaması, kırılgenliğinin kolay olması, iletkenliğinin ve elektrokimyasal aktivitesinin ortam pH'ına bağlı olmasından, asit katalizörlü oksidatif bozunmasından dolayı pratik uygulamalarda sınırlamalar getirdiği, son yıllarda anilin farklı anilin türevleri ile kopolimerizasyonu ile bu zorlukların üstesinden gelmek için birçok çalışma yapıldığı belirtilmiştir. Bu çalışma grubu elektrokimyasal kuartz mikrobals tekniği ile çeşitli derişimlerdeki ortofenilendiamin (OPD) varlığında sülfürik asit çözeltisinde anilinin elektropolimerizasyonunu incelemişlerdir. Yüksek anilin-OPD molar oranında polimerizasyonun daha iyi gerçekleştiği, molar oran azaltıldığında elektropolimerizasyonun yavaşladığı gözlenmiştir. Bu olayın OPD varlığında kompakt kopolimer filmlerden kaynaklandığı açıklanmıştır. Hazırlanan kopolimerin bozunmaya karşı dayanıklılığı polianilin eklenerek artırılmıştır. *para-*, *meta-*, *orto*-fenilendiamin gibi aromatik diaminlerle anilinin değişik kopolimerleri olduğu bildirilmiştir (Xiang ve ark. 2006).

Yano ve arkadaşları tarafından yapılan bir çalışmada; iletken polimerlerden olan polianilin ve poli-*orto*-fenilendiamin içeren film hazırlanarak elektrokromik özelliklerini incelemişler ve alev kırmızısı (-0,4 V), yeşil (+0,4 V) menekşe (+1,2 V) renkleri elde etmişlerdir (Yano ve ark. 1999). Diğer bir çalışmada ise aromatik amin türevlerinden (DDP-A, DDB-P) türetilen konjuge olmayan iki çeşit elektrokromik polimerin elektrokimyasal ve optik özellikleri incelenmiştir. DDP-A, N,N'-dimetil-N,N'-difenil-1,4-fenilendiamin (DDP) ve asetaldehitin (A) polimerizasyonu ve DDB-P ise N,N'-dimetil-N,N'-difenilbenzidinin (DDB) ve propionaldehitin (P) polimerizasyonu ile elde etmişlerdir. Enerji kazanımı açısından bakıldığında DDP-P, NIR bölgesinde ışığı absorplamasından dolayı ilgi çekicidir. Akıllı camların uygulamaları olarak, DDP-A ve

heptil viyolejen ile üretilen katı hal elektrokromik hücrelerin optik özellikleri incelenmiştir. 1,0 V potansiyel uygulandığında hücrenin mavi renk aldığı ve 0 V'da ise saydam hale döndüğünü gözlenmiştir (Nishikitani ve ark. 2001).

Park ve çalışma grubu yaptıkları bir çalışmada, karbazol ve anilin fonksiyonel gruplarını içeren N-karbazolilalkil(etil, propil, bütül, hekzil)anilinleri sentezlemişlerdir. Poli[N-(N-karbazolilalkil)anilin]'i, asetonitril çözeltilisinde elektrokimyasal polimerizasyonla platin elektrot kullanarak sentezlemişlerdir. Poli[N-(N-karbazolilhekzil)anilin] (PNCHA) elektropolimerizasyon sırasında 0,65 V ve 0,75 V civarında iki yükseltgenme piki vermiştir. Poli[N-(N-karbazolilalkil)anilin]'in renginin indirgenmiş halde açık yeşil, yükseltgenmiş halde koyu yeşil olduğunu bulmuşlardır (Park ve ark. 2001).

Katı hal elektrokromik cihazlarda polianilin düşük redoks kararlılığına sahip olmasından dolayı camların ticari hale gelmesi sınırlanmaktadır. Kim ve çalışma grubu polianilin N-butül sülfonatu (PANBVS) sentezlemişler ve organik çözücü sistemlerinde yüksek kararlılık gösterdiğini bulmuşlardır. Anodik renklenene poli(anilin N-bütilsülfonat) iyon iletken polimer elektrolit ve katodik renklenene tungsten trioksit kullanılarak katı elektrokromik camlar yapılmıştır. Hazırlanan camların ömrü 2×10^3 döngü olarak bulunmuştur (Kim ve ark. 2001).

Ram ve çalışma grubunun yaptıkları bir çalışmada ise, iletken polianilin (PANI) ile poli(anilin-o-toludin) (PAOT) ve poli(anilin-ko-o-anisidin) (PAOA) kopolimer filmlerini elektrokimyasal olarak sentezlemişlerdir. PANI, PAOT ve PAOA'nın optik ve yapısal özellikleri UV-VIS absorpsiyon ve X-ray difraksiyon teknikleri ile çalışılmıştır. PAOA'nın PANI ve PAOT sistemlerine göre daha iyi elektrokromik cevaplar verdiği bulunmuştur (Ram ve ark. 1997).

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

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

Yang ve çalışma grubunun yaptıkları bir çalışmada ise, 3-trimetoksisilanilpropil-N-anilin (TMSPA) ile 2,5-dimetoksianilin(DMA), TMSPA'nın farklı besleme hızları için elektrokimyasal kopolimerizasyonu dönüşümlü voltametri tekniği kullanılarak yapılmıştır. TMSPA-DMA kopolimerinin birikme hızı PTMSPA'dan daha yüksek, PDMA'dan ise daha düşüktür. (TMSPA-ko-DMA) filmi iletken film olarak indiyum kalay oksit (ITO) elektrotta elektrokimyasal polimerizasyonla biriktirilmiş ve elektrokromik cihazda elektrot olarak kullanılmıştır. Poli(3,4-etilendioksitiyofen):poli(4-sitirensülfonat) (PEDOT:PPS) ITO elektrot üzerine spin-kaplama yapılarak diğer bir elektrot olarak hazırlanmıştır. Karboksil-bütadien-akrilonitril (CTBN) LiClO₄ ile karıştırılarak hazırlanan elektrot katı polimer elektrot olarak kullanılmıştır.

Her bir elektrodun ve cihazın optik zıtlığı (% ΔT) UV-Vis. spektroeletrokimyasal çalışmalar yapılarak tanımlanmıştır. Bu cihaz için renk değişimi +1,5 V ve -1,5 V arasında potansiyel değişimi yapılarak ΔT 'in kararlılığı geliştirilmiştir. Cihaz -1,5 V'da açık sarı ve +1,5 V'da mavi renk gösterdiği bulunmuştur (Yang ve ark. 2006).

Huang ve çalışma grubu tarafından yapılan bir çalışmada, poli(2,5-dimetoksianilin)'in (PDMA) elektrokromik özellikleri dönüşümlü spektrovoltametri ve spektrokronoamperometri yöntemleri kullanılarak incelenmiştir. Dönüşümlü voltametri sonuçları, PDMA'nın lökomoraldinden emeraldin haline dönüşümünün PANI ile karşılaştırıldığında daha kolay olduğunu göstermiştir. İndirgenmiş PMDA'nın yükseltgenmesi +0,27 V'da gözlenmesine rağmen PANI için yükseltgenme potansiyeli +0,7 V'da gözlenmektedir. PDMA'nın UV-VIS spektrumunda $\lambda_{max}=375$ nm (I), 460 nm (II) ve 770 nm (III)'de üç optik geçiş gözlenmiştir. Bunlardan $\lambda_{max}=460$ nm'de gözlenen geçişin PDMA'nın lökomoraldinden emeraldin şekline geçerken ara geçiş haline ait olduğu, dönüşümlü spektrovoltametri deneylerinde gözlenmiştir. PDMA'nın

optik kontrast, kulombik ve elektrokromik verimi gibi elektrokromik özellikleride çalışılmıştır (Huang ve ark. 2002).

Jung ve çalışma grubu tarafından yapılan bir çalışmada, poli(anilin-N-bütilsülfonat) (PANBUS) polianyonu, zıt yüklü katyon vinilbenzildimetildodesilamonyum klorür (VDAC) üzerine tabaka-tabaka kendiliğinden oluşum ile indiyum kalay oksit (ITO) üzerinde ince filmler oluşturmuşlardır. ITO üzerine kaplanan PANBUS filmi ile bağlantısı yapılan bir iyon iletken filmin elektrokromik özellikleri incelenmişlerdir. Spektroelektrokimyasal çalışmalar 10 tabakadan daha düşük olduğu sistemlerde tersinir bağlı olduğu bulunmuştur. Kısa alkil zincir uzunluğuna sahip VBDA'dan hazırlanan elektrokromik filmlerde yüksek renk kontrastı gözlemlenmiştir (Jung ve ark 2004).

Ram ve çalışma grubu tarafından yapılan bir çalışmada, PANI, poli(o-toluidin) (POT), poli(o-anisidin) (POAS) ve poli(o-etoksianilin)'in (PEOA) Langmuir izotermeleri pH 1'deki sulu çözeltilerde incelenmiştir. PANI'deki süstitüye grupların etkisi Langmuir filmlerinin oluşumu için önemli rol oynamaktadır. Tekrarlanan her bir molekül başına düşen alan, polianilin süstitüye gruplarının artışı ile artmaktadır. PANI, POT, POAS ve PEOA ultra-ince filmleri Langmuir-Schoefer (LS) tekniği ile yapılmıştır. Biriktirilen polianilin LS filmlerinin atomik kuvvet mikroskobu (AFM) ile görüntüleri kaydedilmiştir. Polianilin LS filmlerinin elektrokimyasal özellikleri dönüşümlü voltametri ve akım geçiş ölçümleri ile elde edilmiştir. Elektrokromik tepki süresi ve LS filmlerinin difüzyon katsayıları elektrokimyasal araştırmalar ile bulunmuştur (Ram ve ark. 1999).

Yapılan bir diğer çalışma da ise anilinin elektrokimyasal polimerizasyon hızını artırmada ferrosensülfonik asidin önemli bir rol oynadığı bulunmuştur. Ferrosensülfonik asitte hazırlanan polianilin (PANiFe) elektrokimyasal aktivitesinin, aynı şartlarda ferrosensülfonik asitsiz ortamda hazırlanan PANI'e göre daha yüksek olduğu bulunmuştur. PANiFe ve PANI'nin her ikisine de ait voltamogramlar göstermektedir ki düşük elektrokimyasal aktiviteleri polimerlerin düşük elektron transfer kabiliyetlerinden kaynaklanmaktadır. pH 5'de 60°C'nin altındaki sıcaklıklarda -0,2 V ve 0,6 V potansiyel aralığında PANiFe için iki katodik, iki de anodik pik, PANI için ise bir katodik ve bir de anodik pik gözlenmektedir. PANiFe'in voltamogramının incelenmesiyle ferrosensülfonik asite ait karakteristik bir pik gözlenmemiştir. Bunun sebebi PANI içinde çok az miktarda ferrosensülfonik asit bulunmasıdır, PANiFe'in elektrokimyasal

davranışı polianiline aittir, ancak polianilinin içindeki ferrosensülfonik asidin elektron transfer kabiliyetini artırdığı bulunmuştur (Shan ve ark. 2002).

Kabo ve çalışma grubu iki farklı tür elektrokromik cam geliştirmişlerdir. Bunlardan birisini viyolojen-ferrosen elektrokromik materyali, diğerini ise karbon temelli elektrot kullanarak hazırlamışlardır. Doğal ortamda yapılan testlerde; bu camların elektrokromik performanslarını iki yıl süreyle koruduğunu gözlemlemişler, otomotiv ve mimari alanlarda uygulama alanı bulabileceğini ifade etmişlerdir (Kubo ve ark. 2002)

Kulesza ve çalışma grubu tarafından yapılan bir çalışmada ise, prusya mavisi benzeri nikel hekzasianoferrat redoks merkezleri ve PANI matriks içeren hibrid organik/ inorganik filmlerin, asidik potasyum tuzunun kullanıldığı elektrolitlerinde, tersinir elektrokromik davranış gösterdiğini bulunmuştur. Renklenmedeki değişimi zaman türevli lineer tarama voltabsorptometrisi ile gözlemişlerdir. Kompozit film; anilin monomeri, Ni^{2+} , $Fe(CN)_6^{3-}$ ve K^+ ve H^+ iyonlarını içeren elektrolitden ibaret olan modifikasyon karışımıyla, potansiyel taraması yapılarak levha elektrot yüzeyine elektrokimyasal olarak biriktirilmiştir. Kompozit materyalin elektrokromik özelliklerinin, PANI gözlenen renk değişimlerini artırdığı bulunmuştur. Nikel hekzasianoferrat'dan kaynaklanan renklenmenin sistemin elektrokromik özelliklerini etkilediğini belirtmişlerdir (Kulesza ve ark. 2001)

Gan tarafından yapılan bir çalışmada ise, naftalimit halkasının 4-pozisyonuna bağlı 4-amino-1,8-naftalimiti içeren ferrosen türevi sentezlenmiştir. Elektrokimyasal veriler ve yük ayrımının serbest enerjisi (ΔG_{cs}), ferrosenil birimlerinden naftalimit kısmına foto-uyarılmış elektron transferinin (PET), bu ferrosen türevleri için termodinamik olarak uygun olduğunu göstermiştir. Bu tür çiftlerin dual-mod kimyasal/elektrokromik moleküler switçlerde kullanılabileceğini bulmuşlardır (Gan, 2002).

Asaftei ve çalışma grubu tarafından yapılan bir çalışmada ise, monosüstitüe ferrosenler ve disüstitüe ferrosenler hazırlanmıştır. Ferrosenler metal oksit elektrotlar üzerinde tabaka tabaka biriktirilmiştir. Filmlerin ITO elektrotta 12 kademe sonucu $1,1 \times 10^{-8}$ ferrosen merkezi/cm², ATO elektrotta ise 3 kademe 2,2x10⁻⁷ ferrosen merkezi/cm² olarak gözlenmiştir. Polivinilferrosen elektrotların hızlı elektrokimyasal cevap, yüksek kapasite ve kararlılık gösterdiği, bu özelliklerinden dolayı poliferrosen

modifiye ATO elektrotların elektrokromik cihazlarda saydam karşıt elektrot olmaya aday olduğu belirtilmiştir (Asaftei ve ark. 2004).

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

3. MATERYAL VE YÖNTEM

3.1. DeneYlerde Kullanılan Kimyasal Maddeler, Aletler ve Cihazlar

3.1.1. Kimyasal maddeler

Çizelge 3.1. DeneYlerde kullanılan kimyasal maddeler

Kullanılan Kimyasal Maddeler	Temin Edildiği Firma	Saflık Dereceleri/%
2-nitro-p-fenilendiamin	Alfa Aesar	%98
Ferrosenkarboksaldehit	Molekula	%99,1
Toluen	Emsure	%99
Etil Asetat	Merck	%99,5
Tetrabütilyum hidrosit (TBAOH)	Fluka	%40
Asetonitril	Merck	%99
Perklorik asit	Aldrich	%99,8
Tetrahidrofur (THF)	Emplura	%99
Metanol (CH ₃ OH)	Merck	%99
Azot gazı	Bursan A.Ş.	%99,99

3.1.2. Destek elektrolit

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

3.1.3. Elektrotlar

Elektrokimyasal deneylerde, çalışma elektrodu olarak Pt disk ($A=7.85 \times 10^{-3} \text{ cm}^2$), referans elektrodu olarak Ag/AgCl ve karşıt elektrot olarak Pt tel elektrod kullanıldı. Çalışma elektrodu olarak kullanılan Pt disk elektrot her çalışmadan önce BASi elektrot temizleme kiti kullanılarak prosedüre uygun olarak temizlenip kullanılacak çözücüyle de yıkanıp kurutulduktan sonra kullanılmıştır. FTIR ve UV spektroskopisi ile incelenecek örneklerin hazırlanmasında ise çalışma elektrodu olarak $7 \times 50 \times 0,5 \text{ mm SiO}_2$ pasifleştirilmiş çift yüzeyi kaplı CD-501N-CUV nolu ITO ($R_S=8-12 \Omega$) elektrod kullanıldı. Bu elektrot kullanmadan önce ultrasonik banyoda önce metanolde sonra çalışılacak çözücüsü içerisinde dispers edildi ve daha sonra çalışılacak çözücüye daldırılıp kurutulduktan sonra kullanıldı.

3.1.4. Kullanılan cihazlar

3.1.4.1. Fourier transform infrared (FTIR) spektrometresi

ITO elektrotta elde edilen polimerlerin ve kompozitlerin yapısal analizi için FT-IR spektrumları Perkin Elmer model spectrum 100 spektrometre ile alındı.

3.1.4.2. Taramalı elektron mikroskobu (SEM)

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

3.1.4.3. UV- Görünür bölge spektrofotometre

Spektroelektrokimyasal çalışmalar için kullanılan spektrometre Ocean Optics HR 4000 spektrometredir ve monomer için yapılan çalışmalar ince tabaka kuvarz hücrede (1 mm geçiş yollu), polimerin çalışmaları ise 1cm geçiş yollu kuvarz hücrede gerçekleştirilmiştir (Şekil 3.1).



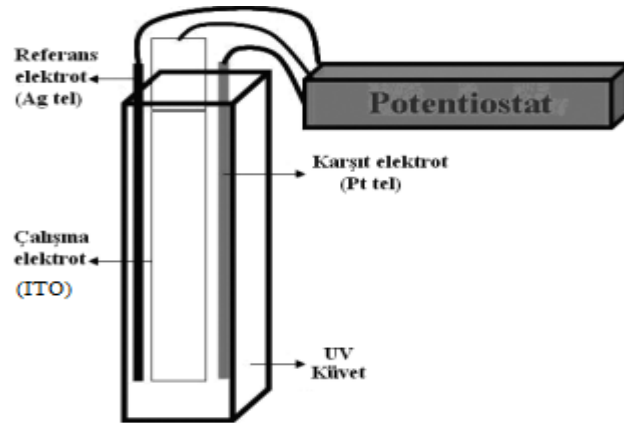
Şekil 3.1. Spektroelektrokimyasal çalışmalarda kullanılan hücreler

3.1.4.4. Kolorimetri ölçümleri

Kolorimetri ölçümleri için kullanılan spektrometre Ocean Optics HR 4000 spektrometredir.

3.1.4.5. Potansiyostat

Deneylerde kullanılan potansiyostatlar Ivium Compactstat ve CH instruments'dir. Elektrokimyasal deneylerin tümü ve polimerizasyon oksijenden arıtılmış azot gazı ortamında referans elektrot, karşıt elektrot ve çalışma elektrodu içeren üç elektrodlu bir sistemde gerçekleştirildi. Şekil 3.2 ve şekil 3.3'de deney düzeneği elektrokimyasal hücreler verilmiştir.



Şekil 3.2. Elektrokimyasal hücre ve deney düzeneği



Şekil 3.3. Elektrokimyasal çalışmalarda kullanılan BASi C-3 Cell Stand

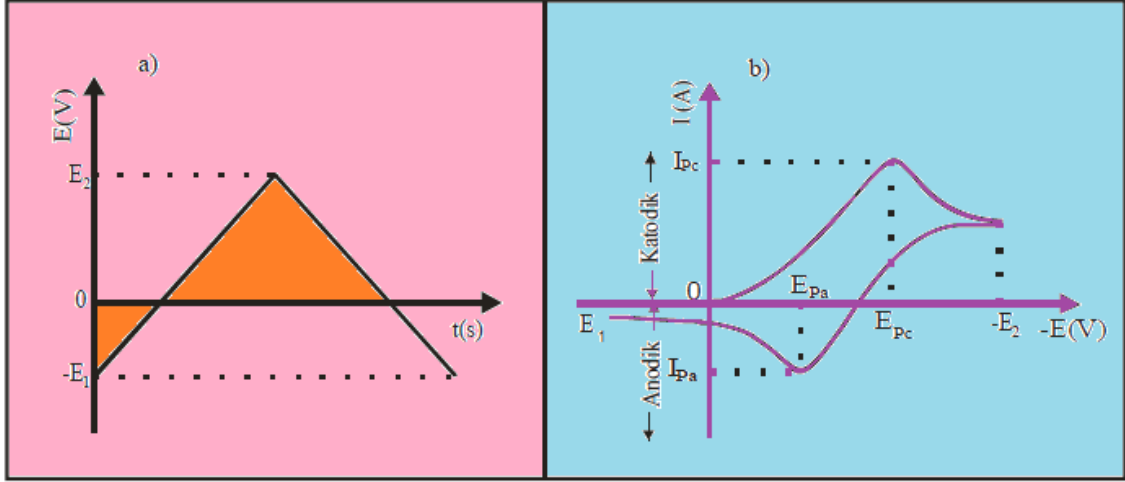
3.2. Kullanılan Yöntemler

3.2.1. Dönüşümlü voltametri

Dönüşümlü voltametri, elektrokimyasal reaksiyonlarda nitel bilgi elde etmek için en sık kullanılan yöntemdir. Döngülü voltametrimin gücü, redoks reaksiyonlarının termodinamiği, heterojen elektron transfer reaksiyonlarının kinetiği ve kimyasal birleşme reaksiyonları ya da adsorpsiyon hakkında hızlı ve yeterli bilgi vermesinden ileri gelir. Döngülü voltamogram sıklıkla elektroanalitik çalışmalarda kullanılan ilk yöntemdir. Etkin bir şekilde, elektroaktif türlerin redoks potansiyellerini belirlerken, uygun bir şekilde ortamın redoks potansiyeline etkisini değerlendirir. Bu yöntemde çalışma elektrotu (Pt, Au, grafit vb), karşılaştırma elektrotu ve referans elektrot (doymuş kalomel elektrot veya Ag/Ag^+)' dan oluşan üç elektrotlu bir dönüşümlü voltametri hücresi kullanılmaktadır (Baycan, 2006).

Dönüşümlü voltametri de belli bir potansiyel aralığında doğrusal olarak tarama yapılır, sonra tarama yönü ters çevrilir ve potansiyel orijinal değerine getirilir. Her iki yöndeki tarama hızı aynıdır. Bu uyarı çevrimi bir kez yapılabildiği gibi (tek döngülü voltametri), birçok kez de uygulanabilir (çok döngülü voltametri). Ters yöndeki potansiyellere döndürme potansiyelleri denir. Döndürme potansiyellerin aralığı, bir veya daha fazla analitin difüzyon kontrollü bir yükseltgenme veya indirgenmenin meydana geldiği potansiyeldir. Başlangıç taramasının yönü negatif veya pozitif olabilir. Bu da numunenin bileşimine bağlıdır. Daha negatif potansiyeller yönünde bir tarama

ileri tarama, zıt yöndeki tarama da ters tarama olarak adlandırılır. Şekil 3.4'de dönüşümlü voltametri de elektroda uygulanan gerilim programı ile elde edilen tipik bir dönüşümlü voltamogram görülmektedir (Skoog ve ark., 1997).



Şekil 3.4. (a) Dönüşümlü voltametri de potansiyel taramasının zamanla değişimi, (b) bu gerilim taramasına karşı gözlenen akım

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

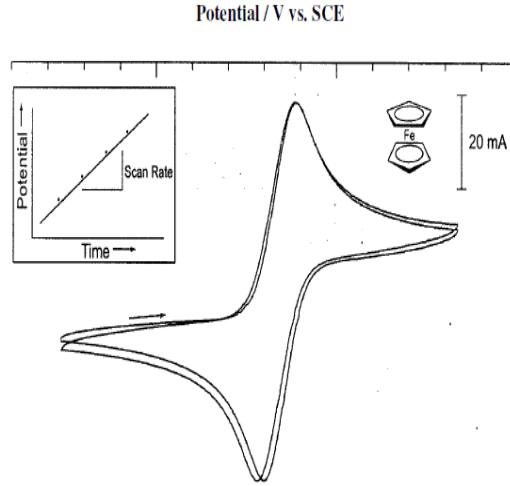
Dönüşümlü voltametri de ileri yöndeki pik akımı için taramalı voltametri de uygulanan tüm eşitlikler geçerlidir. Tersinir bir sistem için geri yöndeki pik gerilimi;

$$E_p = E_{1/2} + 0.0285/n \quad (3.1)$$

$$E_{pa} - E_{pc} = 0.059/n \quad (3.2)$$

volt olmalıdır.

Tam tersinir sistemler için pik gerilimlerinin orta noktası formal gerilim değerine (E°) eşittir (Gerçek, 2006). Şekil 3.5'de ferrosenin dönüşümlü voltamogramına ait grafik verilmiştir.



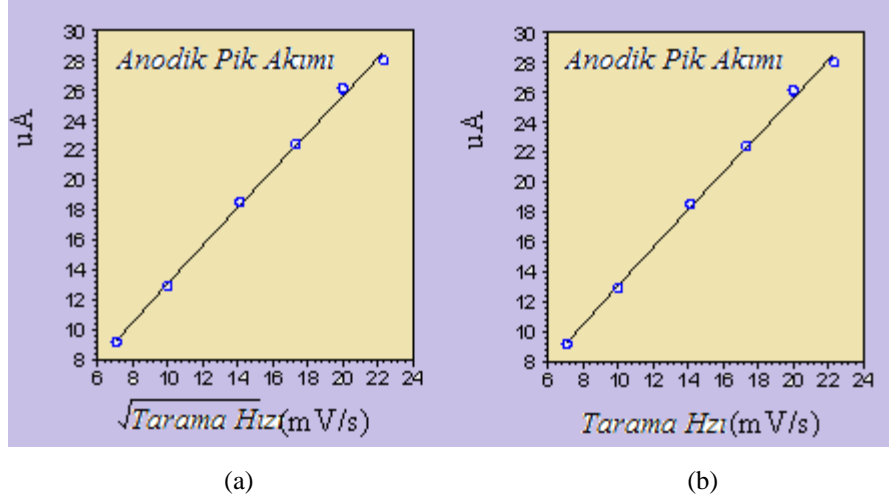
Şekil 3.5. Ferrosenin dönüşümlü voltamogramı

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

$$I_p = (2.69 \times 10^5)^{3/2} n^3 A D^{1/2} C^b v^{1/2} \quad (3.3)$$

Burada;

- n : reaksiyondaki elektron sayısı
- A : elektrotun yüzey alanı (cm²)
- D : difüzyon katsayısı (cm²/s)
- C^b : iç çözeltideki elektroaktif türlerin konsantrasyonu (mol/cm³)
- v : tarama hızı (V/s)



Şekil 3.6. Pik akımına karşı (a) gerilim tarama hızının karekökü grafiği (b) gerilim tarama hızı grafiği

Tersinir ve difüzyon kontrollü sistemlerde pik akımı, tarama hızının karekökü ile doğrusal orantılıdır. Bu tür prosesler için reaktantların ve oluşan ürünlerin çözücü ortamında tamamen çözüldüğü kabul edilir ve yüzey prosesleri (reaktantların ve ürünlerin adsorpsiyonu) ihmal edilebilir. Bununla beraber bu kural elektroaktif polimerler için değişiklik gösterebilir. Çünkü elektroaktif polimer elektrot yüzeyine yapışır. Bu yüzden bu tür prosesler difüzyon kontrollü değildirler ve pik akımı Randles-Sevcik eşitliği ile hesaplanamaz. Onun yerine yüzeye bağlanmış türler için pik akımı aşağıdaki eşitlik ile verilir.

$$\dot{I}_p = n^2 F^2 \Gamma v / 4RT \quad (3.4)$$

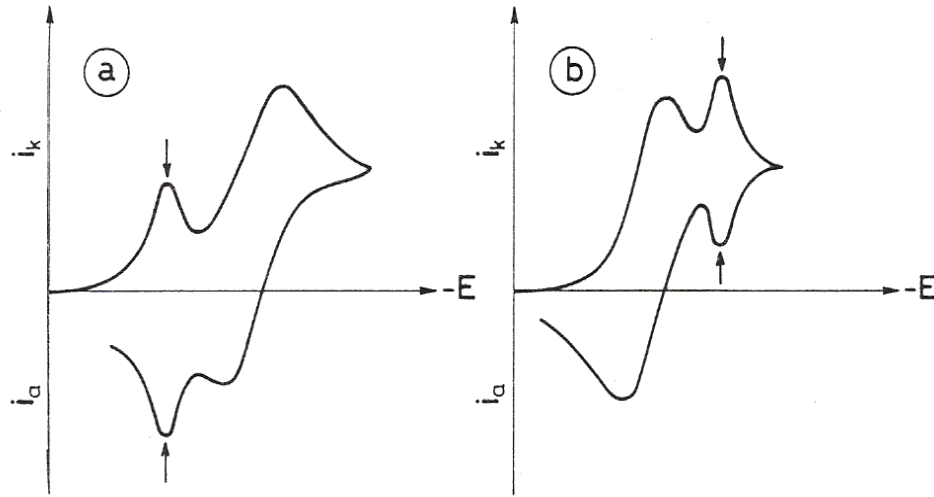
Burada;

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

Γ : yüzeye bağlanmış elektroaktif merkezlerin konsantrasyonu

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

Çözeltideki veya elektrod yüzeyindeki iletken polimer filmlerin redoks reaksiyonları çok nadiren tersinirdirler. Çünkü indirgenme ve yükseltgenme esnasında polimer yapısında meydana gelen değişikliklerden dolayı, Nernst eşitiğinin kinetik sınırlamalarına uyum sağlanamaz (Bezgin ve ark., 2008).



Şekil 3.7. (a) Elektrot tepkimesi ürününün ve (b) elektrot tepkimesine giren maddenin yüzeye kuvvetli olarak tutunduğu zaman gözlenen dönüşümlü voltamogramlar (yüzeye tutunan maddelere ait pikler oklarla gösterilmiştir) (Bezgin ve ark., 2008)

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

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

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

3.2.2. Kronoamperometri

Bu yöntemde, başlangıç potansiyeli, E_0 , ile E_1 potansiyel aralığında akımın zamanla değişimi ölçülür.

Kimyasal kinetik incelemelerde kullanılan bir tekniktir. Elde edilen akım-zaman grafiğinin oluşmasında şu sistemler etkilidir;

- a. Kütle-transfer kontrollü sistem
- b. Kinetik kontrollü sistem
- c. Karma kontrollü sistem

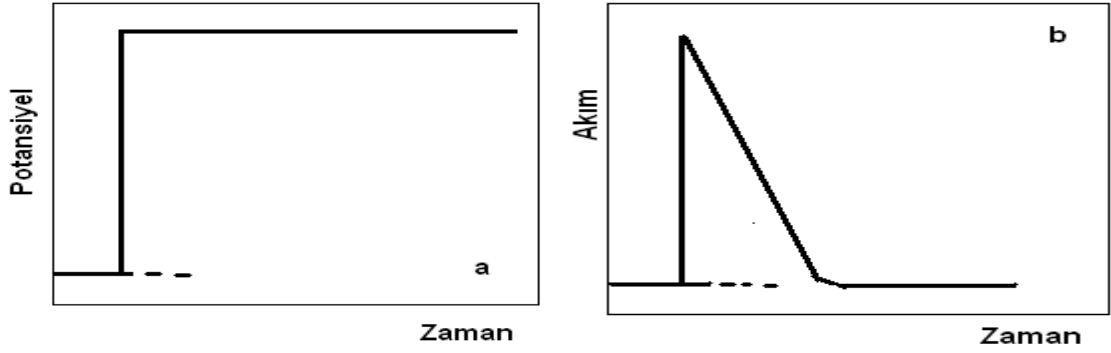
Kronoamperometri, çalışma elektrotunun potansiyelinin faraday reaksiyonu meydana gelmeyen bir değerden, yüzey konsantrasyonunun sıfır olduğu değere kadar basamaklı olarak artırılmasını gerektirir. Sabit bir çalışma elektrotu ile karıştırılmayan çözelti kullanılır. Meydana gelen akım- zaman değişimi izlenir.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

$$i(t) = \frac{nFACD^{1/2}}{\pi^{1/2}t^{1/2}} = kt^{-1/2} \quad (3.5)$$

$it^{1/2}$ sabiti genellikle “Cottrell davranışı” olarak adlandırılır.

Kronoamperometri sıklıkla elektro aktif türlerin ya da çalışma elektrotunun yüzeyinin difüzyon katsayısı hesabında kullanılır. Kronoamperometri elektrotların oluşum sürecinde, mekanizma çalışmaları için kullanılabilir (Bard ve ark., 1980).

Kronoamperometri deneylerinde çalışma elektroduna uygulanan etki, sabit bir gerilim basamağı uyarmasıdır (Şekil 3.8a). Başlangıçta çalışma elektrodunun gerilimi pozitifdir, $t=0$ anında çalışma elektrodunun gerilimi elektrot yüzeyinde tepkiyen derişimini bir anda sıfıra götürecek ölçüde negatif olan bir E_{son} değerine atlatılmaktadır. Sistemin bu uyarıya cevabı zamana bağlı olarak değişen bir akımdır (Şekil 3.8b).



Şekil 3.8. (a) Kronoamperometrik uyarı ve (b) kronoamperometrik cevap (Bard ve ark., 1980)

3.2.3. Gerilim kontrollü elektroliz

Gerilim kontrollü olarak yapılan elektroliz işlemi; çalışma, karşılaştırma ve karşıt elektrotları içeren üç elektrotlu bir hücrede gerçekleştirilir. Elektroyükseltgenme durumunda çalışma elektrodu anot, karşıt elektrot katottur. Anot ve katot arasındaki gerilim farkı (E), elektroliz süresince bir potansiyostat yardımıyla sabit tutulur (Bard ve ark., 1980). Potansiyostatın çıkış gerilimi şu eşitlikle verilir:

$$E = E_{\text{anot}} - E_{\text{katot}} + I.R \quad (3.6)$$

Burada E_{anot} ve E_{katot} , anot ve katodun karşılaştırma elektroduna karşı gerilimleri, I elektroliz akımı ve R ise anot-katot arasındaki çözelti direncidir. Karıştırılan bir çözeltide sınır akımı (3.7) eşitliği ile verilir.

$$\dot{I}_s = n.F.D.A.C/\delta \quad (3.7)$$

Burada;

n : Elektrot tepkimesinde aktarılan elektron mol sayısı

F : Faraday sabiti (96487 kulomb/ekivalent)

D : Difüzyon katsayısı (cm^2/sn)

A : Elektrot alanı (cm^2)

C : Çözeltinin yığın derişimi (mol/L)

δ : Difüzyon tabakası kalınlığı (m^2)'dir.

Elektroliz, bir kararlı hal olmadan t anındaki akım değeri eşitlik (3.8)'deki gibidir:

$$\dot{I}_{s,t} = n.F.D.A.C / \delta \quad (3.8)$$

Burada C_t , t anındaki çözeltinin yığın derişimidir. Eşitlik (3.7), (3.8) eşitliğinin $t=0$ anındaki özel bir şekil olup, \dot{I}_s elektrolizdeki başlangıç akımı, C ise elektroaktif ürün başlangıç derişimidir. Faraday yasasına göre t anındaki akım, eşitlik (3.9) ile verilir:

$$\dot{I}_{s,t} = n. F. (dN/dt) \quad (3.9)$$

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

$$N = V C_t \text{ dir.} \quad (3.10)$$

$$\dot{I}_{s,t} = n. F. V. D.C_t/dt \quad (3.11)$$

(3.10) ve (3.11) eşitliklerinden,

$$-n. F. V = dC_t/dt = n.F.D.A.C_t/\delta \quad (3.12)$$

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

$$DC_t/C_t = (DA/V.\delta) . dt \quad (3.13)$$

Her iki tarafın integrali alınırsa (3.14) eşitliği elde edilir:

$$\ln C_t = -(D.A/ V.\delta). t \quad (t:\text{sabit}) \quad (3.14)$$

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

$$C_t = C_{\exp}[- (D.A/V.\delta).t] \quad (3.15)$$

Elektroliz sırasında herhangi bir anda akım, \dot{I}_t , çözeltinin o andaki yığın derişimiyle orantılı olduğundan (3.13) eşitliği geçerlidir.

$$\log \dot{I}_t = - (0.43. D.A/V.\delta).t + \log \dot{I}_s \quad (3.16)$$

\dot{I}_s , eşitlik (3.7) ile verilen başlangıç akımıdır. Öte yandan (3.14) eşitliği aşağıdaki şekilde yeniden yazılabilir:

$$L \log C_t = -\beta.t + \log C, \quad \beta = 0.43. D.A / V.\delta \quad (3.17)$$

β , elektrokimyasal hız sabiti olarak tanımlanır. Faraday yasasına göre elektroliz edilen maddenin her bir eşdeğer gram için 96487 kulomb harcanır. Harcanan elektrik yükü Q (3.15) eşitliği ile verilir:

$$Q = \dot{I}. dt \quad (3.18)$$

Burada t , elektroliz akımının artık akım düzeyine inmesine kadar geçen süredir. Elektroliz işleminde yük miktarı (3.15) eşitliği ile verilir.

Eşitlik (3.16)'ya göre akım zamanla üstel olarak azalmalıdır. Bu azalma ancak;

- a) Çözeltideki bağlaşıklık kimyasal tepkimelerin olmadığı,
- b) Elektron akımından önce yürüyebilecek bir kimyasal tepkimenin hızının, elektrokimyasal β 'dan çok büyük olduğu,
- c) Olabilecek herhangi bir katalitik tepkimenin hızının, β 'dan çok küçük olduğu durumlarda geçerlidir.

Bu durumların her birinde konveksiyonla kütle aktarımı tepkime hızını belirleyici bir etkidir ve bu tür kütle aktarımı varsa, çözelti elektroliz sırasında iyice karıştırılıyorsa (3.16) eşitliği için geçerlidir. Elektrokimyasal mekanizmada yavaş kimyasal tepkimeler varsa akım-zaman eğrisi üstel davranıştan farklılık gösterebilir (Bard ve ark., 1980).

3.2.4. Elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS)

Dışardan bir elektrik alan uygulandığı zaman enerji depolama yeteneğine sahip materyallere “dielektrik” materyaller denir. Dielektrikler, bir başka ifade ile yalıtkanlar, elektriksel iletkenliği sağlayacak kadar serbest taşıyıcıya sahip değildir. Dielektriklerde tüm yükler belirli atom veya moleküllere bağlıdır ve hareketleri molekül içinde sınırlıdır. Dielektrik bir madde, elektrik alan içerisine konulduğunda olabilecek tek hareket, pozitif ve negatif yüklerin oluşan elektrostatik kuvvet altında zıt yönlerdeki küçük yer değiştirmeleridir. Bunun sonucunda dipol momentleri oluşur. İçinde böyle küçük yer değiştirmelerin olduğu dielektriklere kutuplanmış dielektrikler denir. Elektrik alan etkisi ortadan kaldırıldığında bu yükler eski yerlerine dönerler ve net dipol moment tekrar sıfır olur. Pozitif ve negatif yüklerin elektrostatik kuvvet altında yer değiştirmesinden başka sürekli bir dipol momente sahip molekülleri de yönlendirir (Walter, 1986). Bu tür moleküller, kendilerini alan doğrultusunda yönlendirmeye çalışan bir kuvvet çifti etkisi altında kalırlar. Sonuçta, net bir yönelmenin olduğu denge kutuplanması elde edilir. Bazı dielektrik maddeler ise elektrik alan içine konmadan içerisinde bu yük ayrışımı vardır. Bu maddeler net bir dipol momente sahiptir. Dielektrik maddelerin elektriksel özellikleri genellikle dielektrik sabitleri

cinsinden ifade edilir. Çoğu maddelerde bu değer, elektrik alan şiddetinden bağımsızdır, ancak değişken elektrik alan etkisinde frekansa bağlıdır.

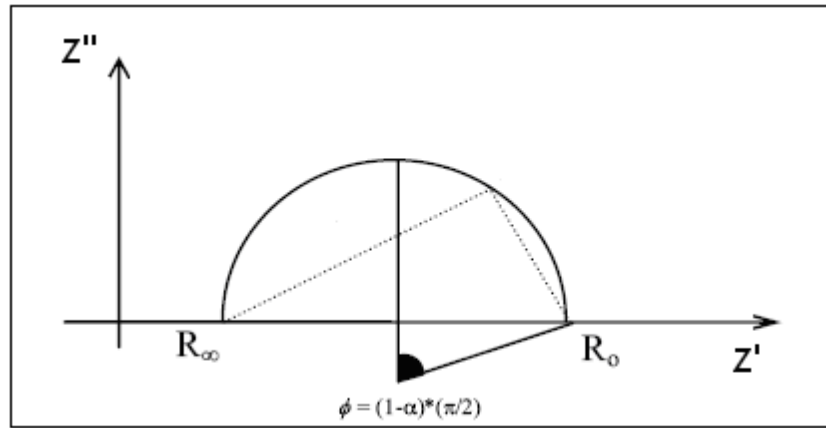
Bir elektrik alanı etkisi altında bir sistemin elektrik yüklerinin geçişini sağlama özelliğine “elektiriksel iletkenlik”, elektiriksel iletkenliğe sahip her faza ise “iletkenlik” denir. Elektrik akımının geçişine karşı koymanın ölçüsüne direnç denir. Elektrik enerjisi direnç üzerinde ısıya dönüşerek kaybolur. Direnç “R” ile gösterilir birimi “Ω” (ohm) dur. İletkenlik, direncin tersidir. İletkenlik, “G” ile gösterilir birimi “S” dir. Katılarda içerisinden akım geçirilerek direnç, bir avometre yardımıyla ölçülebilir (Barsoukov ve ark., 2005).

$$G = 1 / R \quad (3.19)$$

formülü ile gösterilir.

IES (elektrokimyasal empedans spektroskopisi) deneyi faz açılı voltaj etrafında küçük sinüzoidal voltaj uygulamayı veya dalgalı akımı içerir. Bu veriler kullanılarak gerçek veya sanal empedanslar hesaplanır ve Nyquist empedans spektroskopisi diye adlandırılan farklı frekanslar için birbirlerine karşı grafikler çizilir. Buna rağmen grafiklerin diğer çeşitleri empedans şiddetinin ve faz açısının frekansa karşı çizildiği bode grafikleri gibi, gerçek ve sanal impedansların karesinin birbirine karşı grafiklerinin çizildiği cole-cole grafikleri de literatürde kullanılır. Nyquist grafikleri empedans verilerini analiz etmede en yaygın yoldur. Buna karşılık Nyquist grafiklerinde impedansın frekans bağımlılığı gizli kalır. Bu sebepten dolayı empedansın frekans bağımlılığı üzerine daha açıklayıcı bilgiler ortaya koyan bode grafikleri sıklıkla kullanılır. Bu teknikle cole-cole (Z_1-Z_{11}), bode ($\log z - \log \text{frekans}$) ve (teta-log frekans) eğrileri elde edilir (Barsoukov ve ark., 2005).

Elektrokimyasal empedans spektroskopisinde kompleks empedans ZI , cole-cole diyagramında gösterilebilir. Kompleks bir empedans için cole-cole diyagramı, merkezi reel eksenin altında olmak üzere φ ($\alpha * \pi / 2$ radyan) açısıyla kaydırılmış Şekil 3.9’da gösterilen yarım dairedir.



Şekil 3.9. Cole-cole diyagramı

Empedans spektroskopisinden elde edilen direnç verileriyle iletkenlik değerlerinin hesaplanmasında aşağıdaki eşitliklerden faydalanılır (Bard ve ark., 2000).

$$\sigma = L / R * A \quad (3.20)$$

Burada;

σ : iletkenlik (S/cm)

L : film kalınlığı (cm)

R : Gövde direnci (Ω)

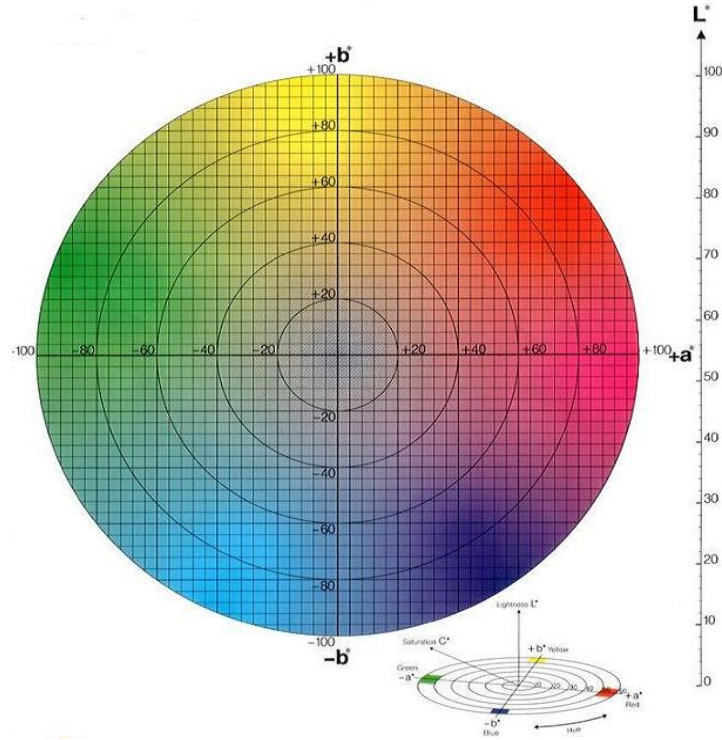
A : film ile temas eden elektrot yüzeyi alanı (cm²)

3.2.5. Kolorometri

Elektrokromik malzemeler farklı renklere ve renk tonlarına sahiptir. Renkler sadece sözlerle tam olarak açıklanamaz. Bunun yerine renkleri objektif ve doğru şekilde değerlendirmek için renkleri sayısal değerlerle nitelendiren bir renk sistemi kullanılmaktadır. Bu amaç için kolorimetre denilen bir cihaz kullanılmaktadır. Bu cihaz ile renklere, üç boyutlu uzayda çeşitli koordinatlar verilerek tanımlanır. Her renk ölçülen değerlere göre CIE 1931 Lab renk uzayında (Şekil 3.10) konumlandırılır.

CIE LAB renk uzayında x, y ve z eksenleri sırasıyla büyüklük (a), yoğunluk (b) ve parlaklık (L) olarak tanımlanır. Bu üç değer kolorimetri analizleri ile elde edilir. Yxy sistemide ayrıca renkleri tanımlamak için kullanılır. Bu sistemde CIE LAB sistemiyle

benzerdir. Bu sistemde parlaklık Y, renkteki kırmızılık x, yeşil renk miktarı ise y ile gösterir (Witker ve ark., 2005).



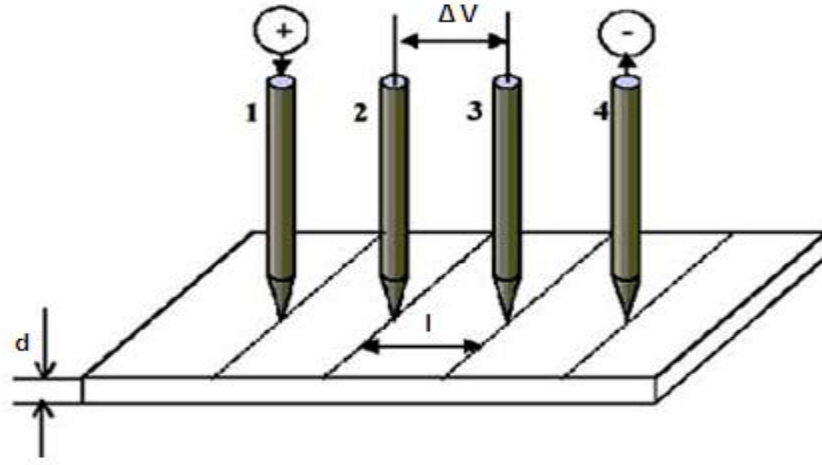
Şekil 3.10. CIE LAB renk uzayı

3.2.6. Dört nokta iletkenlik ölçümü

Dört noktalı iletkenlik ölçüm tekniği ile genellikle 1 μ A ile 1mA arasındaki iletkenlikler ölçülebilir. Bu cihazda iletkenlik ölçümü yalıtkan yüzey üzerine yerleştirilen polimere bir düzlem üzerinde eşit aralıklarla sıralanmış elektrotlar dört farklı noktadan temas ettirilir. En dıştaki iki elektrot arasından sabit akım geçirilir iken iç kısımdaki iki elektrot ile potansiyel ölçümü yapılır. Uygulanan sabit akım ve ölçülen potansiyel değerleri kullanılarak Ohm yasasına göre direnç hesaplanır. Cihazın en basit şekilde gösterimi şekil 3.11’de verilmiştir. Bilinen sabit akım (I) birinci elektrotan polimere uygulanır ve dördüncü elektroda ise uygulanan akım toplanır. Akım uygulanması esnasında 3 ve 4 numaralı elektrotlar arasındaki potansiyel fark ölçülür. İletkenlik ölçümü aşağıdaki eşitlik kullanılarak hesaplanır (Paoli ve ark., 2001).

$$\sigma = \ln 2 / (\pi R d) \quad (3.21)$$

Burada R numunenin direnci, d numunenin kalınlığını temsil eder.



Şekil 3.11. Dört noktalı elektrot ile iletkenlik ölçümü

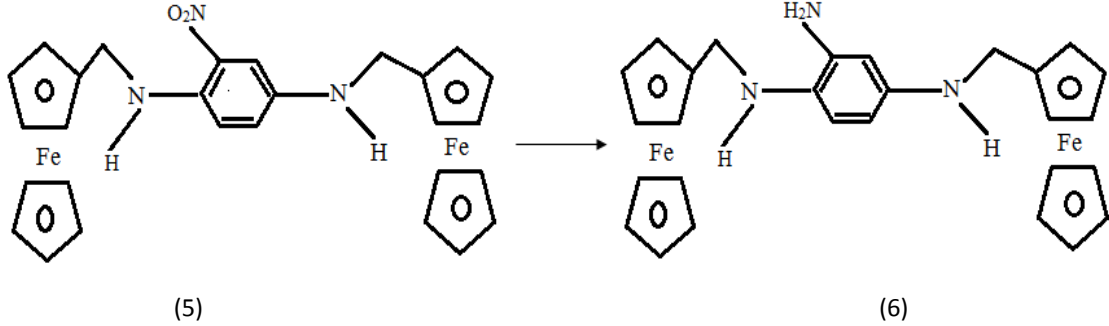
3.3. Deneysel Çalışmalar

3.3.1. DFMAA'in sentez çalışmaları

3.3.1.1. 1,4-di(N-ferrosenilimino)-2-nitrobenzenin sentezi

250 mL'lik iki boyunlu bir balon içerisine ferrosenkarboksaldehit (2) (1,5 g, 6,92 mmol), 2-Nitro 1-4 fenilen diamin (1) (4,3 g, 28,3 mmol), 100 mL kuru THF konuldu. Reaksiyon içeriği bir manyetik karıştırıcı ile oda sıcaklığında karıştırıldı ve bu arada reaksiyon ince tabaka kromatografisi (İTK) yöntemiyle takip edildi. Başlangıç maddelerinden farklı bir ürünün varlığı, ya da ferrosenkarboksaldehitin tamamının reaksiyona girdiği İTK ile belirlendi. N-(3-nitrofenil)iminometilferrosen saflaştırılmadan THF'deki çözeltisi olarak sentezin bir sonraki aşamasında kullanıldı. 1,4-N-(ferrosenilimino)-2-nitrobenzen'in (3) sentez basamağı Şekil 3.12'de gösterilmiştir.

3.3.1.3. 2,5-di(N-ferrosenilmetilamino)anilinın sentezi



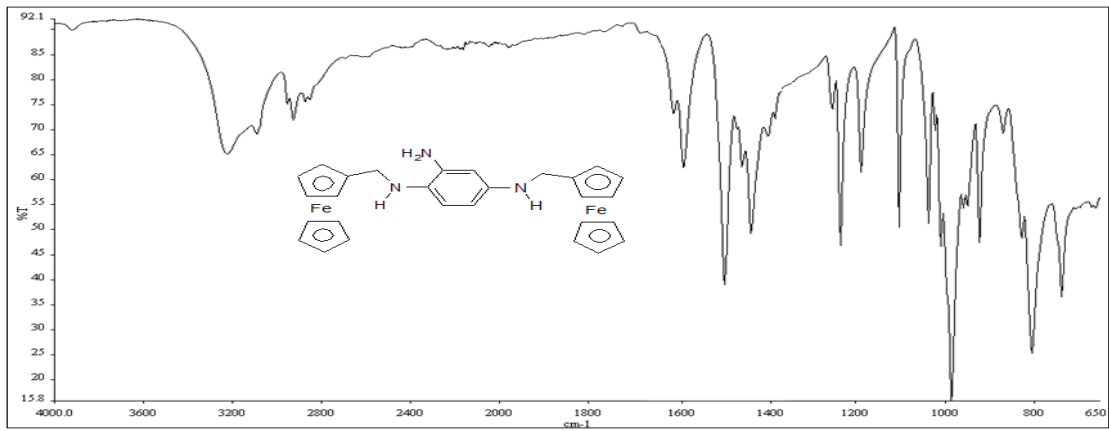
Şekil 3.14. DFMAA'nın sentezi

1,4-di(N-ferrosenilimino)-2-nitrobenzenin(3) indirgenmesinden elde edilen N,N-di(N-ferrosenilmetil)-2-nitrobenzen (5) 50 mL THF'de çözüldü ve içerisine 0,1 g Pd/C ilave edildi. Şekil 3.15'de gösterilen hidrojenleme düzeneği içerisine konuldu. N-(2-nitrofenil)iminometilferrosenin, N-ferrosenilmetil-2-nitroaniline indirgenmesi için yapılan işlemler uygulandı. 8 saat hidrojen atmosferinde, hidrojenasyona tabi tutulan karışımdan, katalizör süzülerek ayrıldı. İTK yöntemi ile kontrol edildiğinde N,N-di(N-ferrosenilmetil)-2-nitrobenzenin tamamen reaksiyona girdiği ve yeni bir ürünün oluştuğu gözlemlendi (Şekil 3.14). Reaksiyon sonucu elde edilen süzüntüye preparatif İTK uygulandı ve DFMAA tek ürün olarak elde edildi.



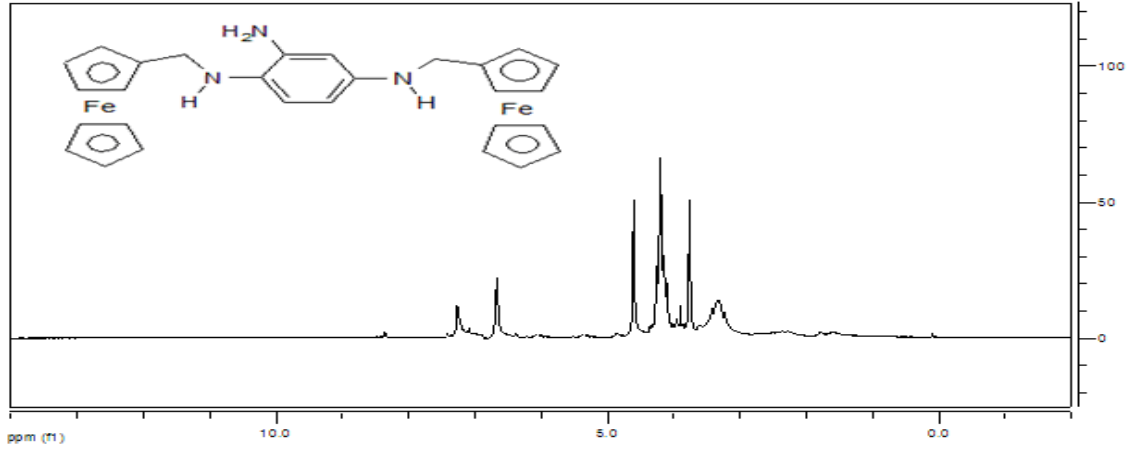
Şekil 3.15. Hidrojenasyon düzeneği

Ayrılıp saflaştırılan ürünün FT-IR spektrumu (Şekil 3.16) incelendiğinde hedef ürün olan DFMAA'nın oluşmuş olduğu kanaatine varıldı. Spektrumda 3450-3180 cm^{-1} aralığında gözlenen bantlar primer ve sekonder amin varlıklarını gösterir. Ayrıca monomer yapısında var olan ve yaklaşık 1370 cm^{-1} ve 1550 cm^{-1} 'de gözlenen nitro grubuna ait N-O bantlarının kaybolması da dönüşümün varlığının diğer bir kanıtıdır. Daha sonra anlatılacağı gibi sentezlenen bileşiğin alınan dönüşümlü voltamogramında gözlenen ferrosen yapısına ait pikler de yapıya ferrosen gruplarının bağlandığını göstermektedir.



Şekil 3.16. DFMAA'nın FT-IR spektrumu

DFMAA'nın H-NMR spektrumu (Şekil 3.17) incelendiğinde, spektrumların yapılarla uyumlu olduğu görülmektedir. H-NMR spektrumlarında yaklaşık 7,2-6,7 ppm aralığında gözlenen pikler yapıda var olan sübstitüe benzen halkasına bağlı H'lere ait piklerdir. DFMAA trisübstitüe yapıdadır ve bu bölgede çıkan pikler bu yapıyı karakterize etmektedirler. 4,5-3,5 ppm aralığında gözlenen pikler ise ferrosen halkasına bağlı H'ler, ferrosen halkası ile sekonder amin grubu arasındaki metilen grubundaki H'ler ve amin grubu üzerindeki H'lerden kaynaklanmaktadır.



Şekil 3.17. DFMAA'nın $^1\text{H-NMR}$ spektrumu

3.3.2. DFMAA'nın elektrokimyasal davranışı

Elektrokimyasal çalışmalar oda sıcaklığında, azot atmosferinde çalışma elektrotu olarak Pt disk elektrot, karşıt elektrot olarak platin tel elektrot ve referans elektrot olarak Ag/Ag^+ kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Çalışma elektrotu olarak kullanılan Pt elektrot her kullanımdan önce BASi elektrot temizleme kiti kullanılarak prosedüre uygun olarak temizlenip kullanılacak çözücüyle de yıkanıp kurutulduktan sonra kullanılmıştır. DFMAA'nın elektrokimyasal davranışı Pt disk elektrotta 0,1 M TBAP içeren asetonitril ortamında incelenmiştir. DFMAA'nın elektropolimerizasyonu potansiyodinamik ve potansiyostatik yöntemlerle gerçekleştirilmiştir.

3.3.3. Spektroelektrokimyasal çalışmalar

Spektroelektrokimya aynı zamanda yürütülen elektrokimyasal ve spektroskopik tekniklerin bir kombinasyonudur. Yaygın elektrokimyasal yöntemlere benzer bir şekilde hem elektrokimyasal cevap hem de elektrokimyasal reaksiyonun tüm hallerinin optik özellikleri hakkında bilgi edinilebilmektedir. DFMAA'nın ve Poli-DFMAA'nın ve kompozitlerin spektroelektrokimyasal çalışmaları oksijenden arıtılmış azot gazı ortamında; ince tabaka kuvarz hücre (1 mm geçiş yollu) ile 1 cm geçiş yollu kuvarz hücrede gerçekleştirilmiştir. Çalışma elektrodu olarak çift tarafı kaplı ITO (indium tin oksid) elektrot, referans elektrot olarak Ag/Ag^+ elektrot ve karşıt elektrot olarak da Pt tel elektrot kullanılmıştır. ITO elektrot üzerine kaplanan homopolimer ve kompozit filmlerine farklı redoks hallerine karşılık gelen gerilim değerlerinin

uygulanması ile optik özelliklerindeki değişimler incelenmiştir. Kullanılan spektrometre Ocean Optics HR 4000 spektrometredir.

3.3.4. Poli-DFMAA'in aç-kapa özellikleri

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

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

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

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

3.3.5. Poli-DFMAA'in kolorimetre çalışmaları

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

3.3.6. Poli-DFMAA'in empedans çalışmaları

Bu çalışmada farklı gerilim tarama aralığındaki (+2,00 ile -1,50V, +1,40 ile -1,50 V, +1,00 ile -1,5 V) üç farklı kaplamanın empedansı 5 mM ferrosen ve 0,1 M TBAP içeren asetonitril çözeltisinde (0,2 V ve -0,2 V potansiyelde, 100000-0,001 Hz frekans aralığında) gerçekleştirildi. Kaplı yüzeylerin EIS tekniği ile spektroskopik karakterizasyonları yapılmış ve yalın Pt yüzeyin karakterizasyon sonuçları ile karşılaştırılmıştır. Elde edilen sonuçlar Nyquist eğrisi olarak verilmiştir.

3.4. Deneysel Bulgular

3.4.1. DFMAA'in elektropolimerizasyonu

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

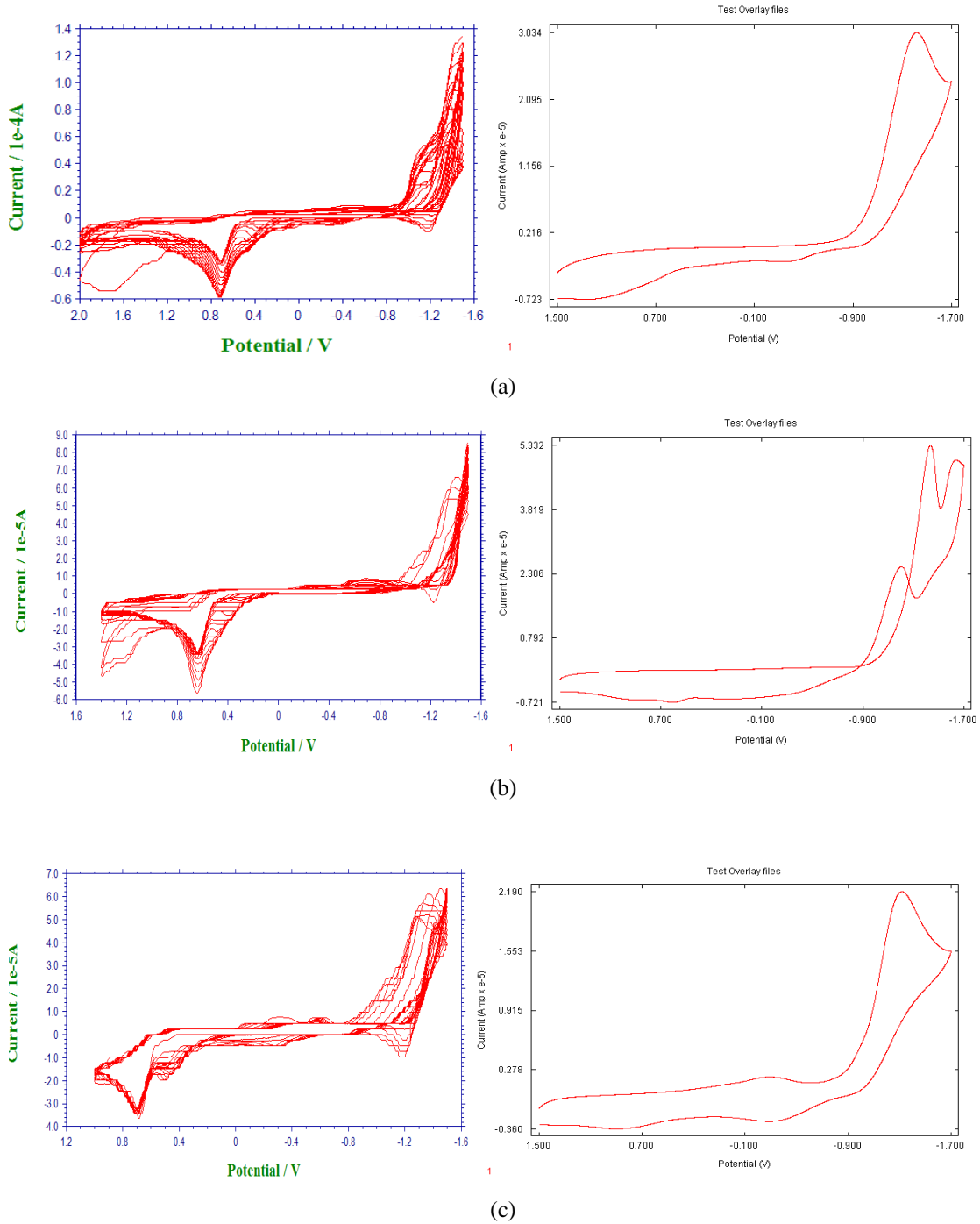
3.4.1.1. DFMAA'in sürekli gerilim taraması ile elektropolimerizasyonu

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

3.4.1.1.1. DFMAA'in elektropolimerizasyonuna gerilim tarama aralığının etkisi

DFMAA'in sürekli gerilim taraması ile elektropolimerizasyonuna pozitif gerilim tarama sınırının etkisini araştırmak için elektropolimerizasyon sırasında kullanılan gerilim tarama hızı 100 mV/s, döngü sayısı 20 ve negatif gerilim tarama sınırı -1,5 V'da sabit tutularak pozitif gerilim tarama sınırı DFMAA'in dönüşümlü voltamogramında gözlenen her bir yükseltgenme pik gerilimi ötesinden olacak şekilde değiştirilmiştir. Bu amaçla +2,00 V ile -1,50 V; +1,40 V ile -1,50 V; +1,00 V ile -1,50 V arasında değişen gerilim aralıklarında çok döngülü dönüşümlü voltamogramlar

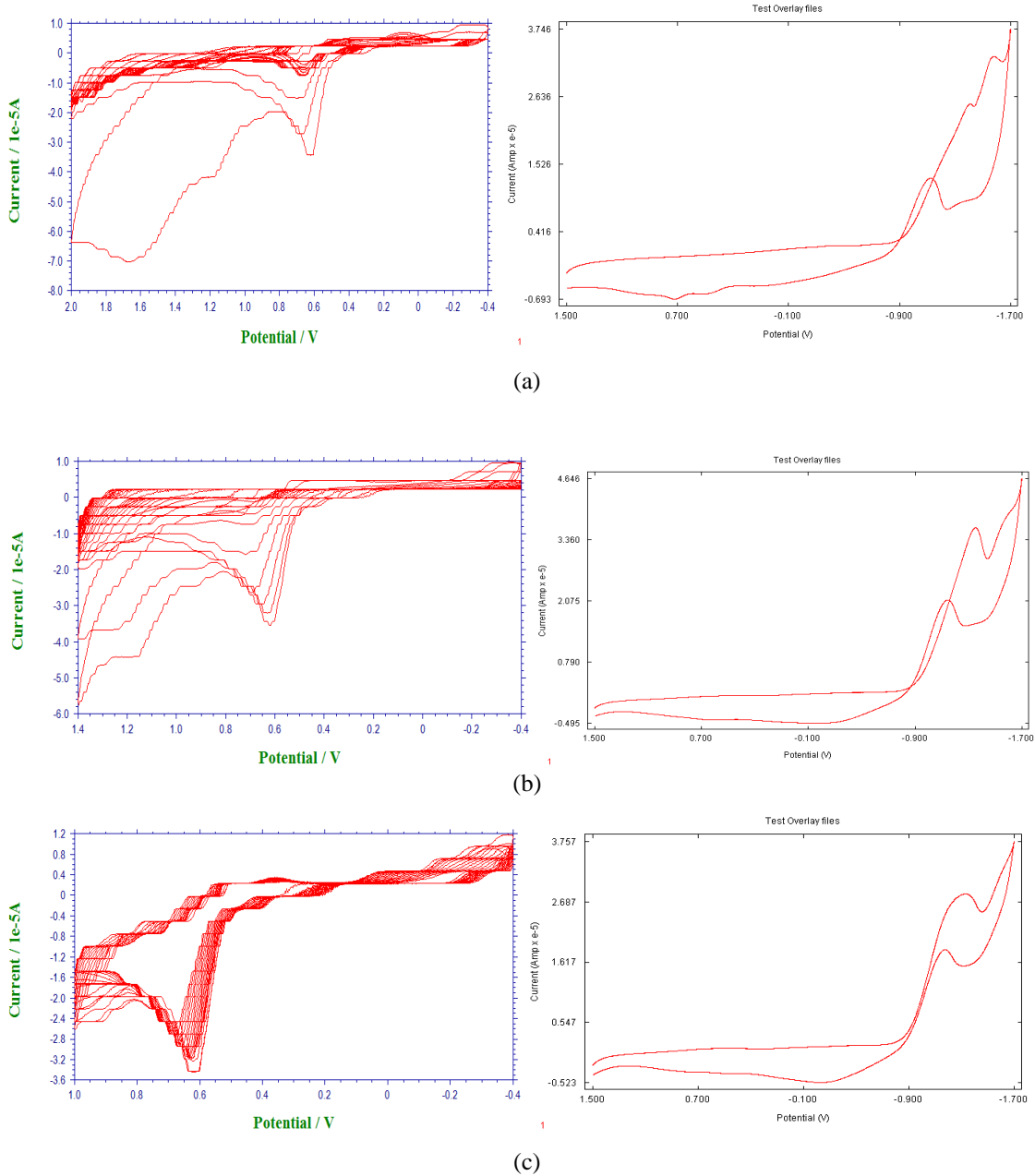
alınarak elektropolimerizasyonlar gerçekleştirilmiştir. Bu aralıklarda kaydedilen çok döngümlü dönüşümlü voltamogramlar ve her bir elektropolimerizasyon sonucu elde edilen kaplanmış elektrodun boş çözelti voltamogramları Şekil 3.18'de verilmiştir. -1,50 V ile +1,0 V potansiyel aralığında DFMAA'nın yükseltgenmesine ait anodik pik akım şiddeti -0,036 mA ve pik potansiyeli 0,7 V olarak ölçülmüştür, indirgenmesine ait katodik pik potansiyeli; -1,20 V, pik akımı ise; 0,061 mA olarak hesaplanmıştır. Şekil 3.18c incelendiğinde DFMAA'nın indirgenmesine ait yükseltgenmesine ait anodik pik akım şiddeti pozitif doğru, indirgenmesine ait katodik pik akım şiddeti ise daha negatif değerler doğru kaymıştır. -1,50 V ile +1,4 V potansiyel aralığında polimere ait indirgenme pik akım şiddetinde (0,05 mA) azalış gözlenmiştir. -1,50 V ile + 2,0 V potansiyel aralığında elde edilen polimerin anodik pik akımında artış gözlenirken (-0,06 mA), indirgenme piki yaklaşık -1,20 V'da gözlenmiştir. Ayrıca bu aralıkta DFMAA'ye ait bir yükseltgenme piki yaklaşık +0,70 V civarında gözlenmiştir. Buda bize bu aralıkta polimerin katodik ve anodik pik akım şiddetlerinin düzenli bir şekilde arttığını dolayısıyla elektropolimerizasyonun gerçekleştiğinin bir kanıtıdır. Benzer sonuç her bir elektropolimerizasyon sonucunda kaplanmış elektrodun boş çözelti voltamogramlarından da görülmektedir. Şekil 3.18a cevap voltamogramı incelendiğinde; indirgenme pik akım şiddetinin (0,03 mA) diğer aralıklarda kaplanmış elektrotların akım şiddetlerinden daha yüksek olduğu gözlenmiştir buda bu aralıkta elde edilen filmin elektroaktivitesinin daha iyi olduğunun bir kanıtıdır.



Şekil 3.18. 0,1 M TBAP içeren asetonitrildeki 2,0 mM DFMAA çözeltisinin Pt elektrotta (a) +2 V ile -1,50 V; (b) +1,40 V ile -1,50 V; (c) +1,00 V ile -1,50 V gerilim aralığındaki çok döngülü voltamogramları ve çok döngülü gerilim taraması ile elde edilen Poli-DFMAA kaplı elektrotların 0,1 M TBAP içeren asetonitrildeki iki farklı potansiyel aralığındaki boş çözelti voltamogramları, $v : 100 \text{ mV/s}$

Negatif gerilim tarama sınırı $-0,40 \text{ V}$ 'da sabit tutularak pozitif gerilim tarama sınırı DFMAA'in dönüşümlü voltamogramında gözlenen her bir yükseltgenme pik gerilimi ötesinden olacak şekilde değiştirilmiştir. Bu amaçla $+2,00 \text{ V}$ ile $-0,40 \text{ V}$; $+1,40 \text{ V}$ ile $-0,40 \text{ V}$; $+1,00 \text{ V}$ ile $-0,40 \text{ V}$ arasında değişen gerilim aralıklarında çok döngülü dönüşümlü voltamogramlar alınarak elektropolimerizasyonlar gerçekleştirilmiştir. Bu

aralıklarda kaydedilen çok döngülü dönüşümlü voltamogramlar ve her bir elektropolimerizasyon sonucu elde edilen kaplanmış elektrodun boş çözelti voltamogramları Şekil 3.19’da verilmiştir. Bu şekilde kaplanmış elektrotların kaplama voltamogramları incelendiğinde polimerin indirgenmesine ait piklerin kaybolduğunu ve polimerin yükseltgenmesine ait anodik pik akımlarında gerçekleşen büyümelerinde azaldığı gözlenmiştir.

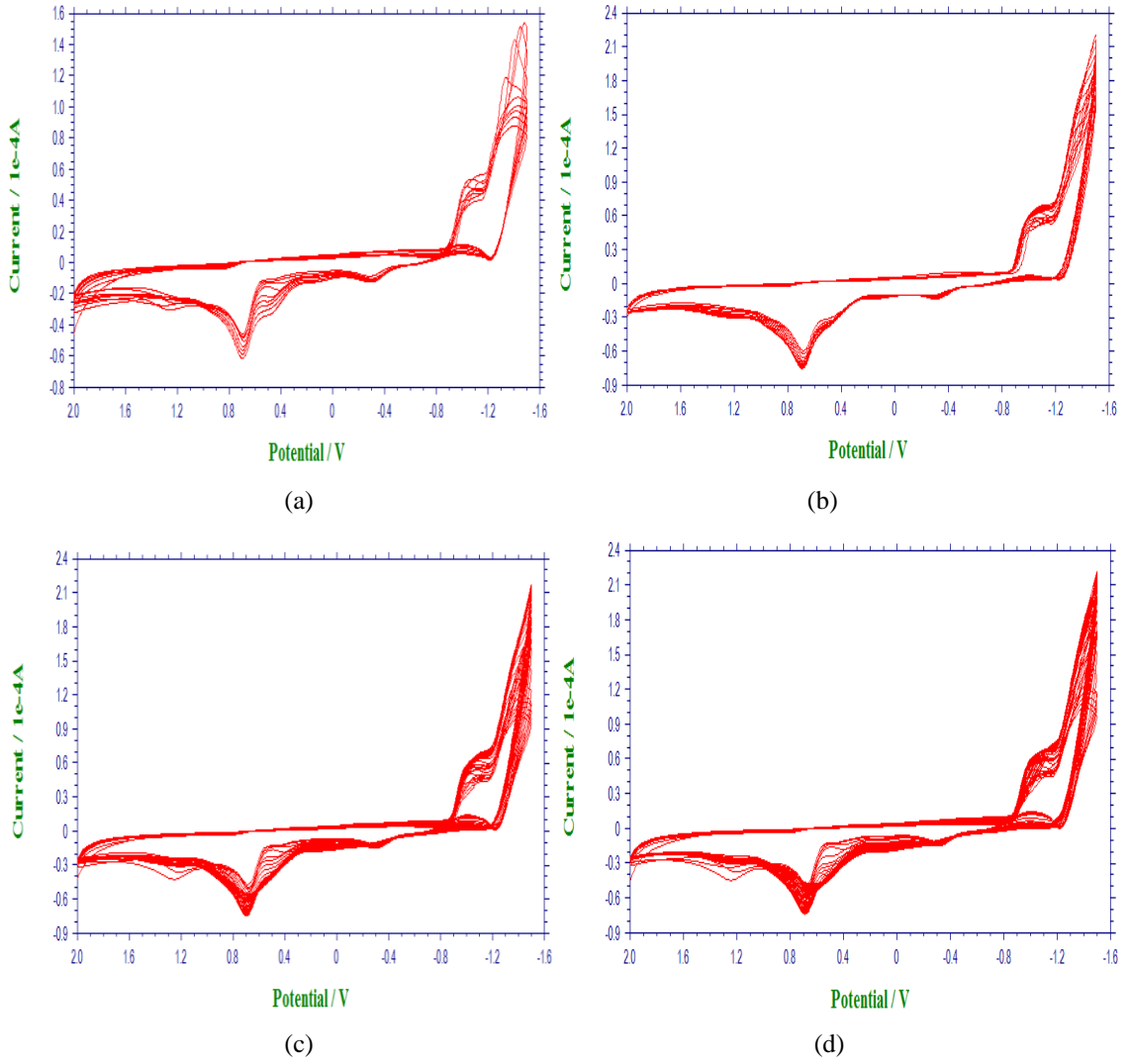


Şekil 3.19. 0,1 M TBAP içeren asetonitrildeki 2,0 mM DFMAA çözeltisinin Pt elektrotta (a) +2 V ile -0,40 V; (b) +1,40 V ile -0,40 V; (c) +1,00 V ile -0,40 V gerilim aralığındaki çok döngülü voltamogramları ve çok döngülü gerilim taraması ile elde edilen Poli-DFMAA kaplı elektrotların 0,1 M TBAP içeren asetonitrildeki iki farklı potansiyel aralığındaki boş çözelti voltamogramları, $v : 100 \text{ mV/s}$

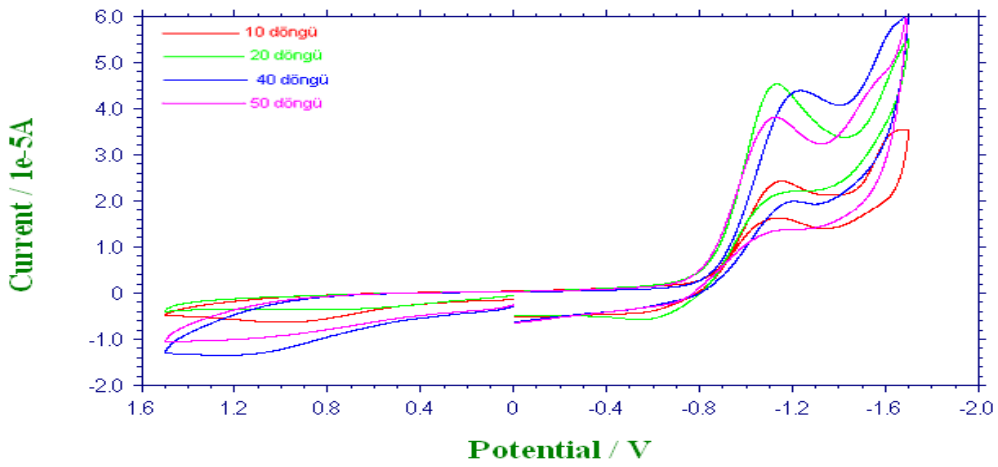
Farklı gerilim aralıklarında gerçekleştirilen elektropolimerizasyonlar sırasında kaydedilen çok döngümlü dönüşümlü voltamogramların incelenmesi ile +2,00 V ile -1,50 V gerilim aralığındaki potansiyodinamik polimerizasyon sırasında film büyümesinin en fazla olduğu için bu aralıkta çalışmaya karar verilmiştir.

3.4.1.1.2. DFMAA'in elektropolimerizasyonuna döngü sayısının etkisi

2,0 mM DFMAA'in 0,10 M TBAP/Asetonitril çözelti ortamında ve Pt disk elektrot üzerinde sürekli gerilim taraması ile elektropolimerizasyonuna döngü sayısının etkisi araştırmak için 100 mV/s gerilim tarama hızında Pt disk elektrotta -1,50 V ile +2,00 V potansiyel aralığında farklı döngü sayılarıyla (10, 20, 40, 50) elektropolimerizasyon gerçekleştirilmiştir (Şekil 3.20) ve bu şekilde kaplanan elektrotların 0,1 M TBAP/Asetonitril çözeltisindeki boş çözelti voltamogramları kaydedilmiştir (Şekil 3.21). Şekil 3.20'de görüldüğü gibi döngü sayısının artması ile DFMAA'e ait anodik pik akımlarında 20 döngüye kadar artış gözlenmiştir. Maksimum pik akımı 20 döngüde gözlenmiştir. 20 döngüden sonra döngü sayısının artırılması ile pik akımları azalışa geçmektedir. Boş çözelti voltamogramları incelendiğinde ise; polimerin indirgenmesine ait katodik pik akım şiddetinin en yüksek 20 döngü sayısı ile elde edilen filme ait olduğu gözlemlenmiştir buda bu döngü sayısı ile elde edilen filmin en iyi elektroaktivite gösterdiğinin bir kanıtıdır



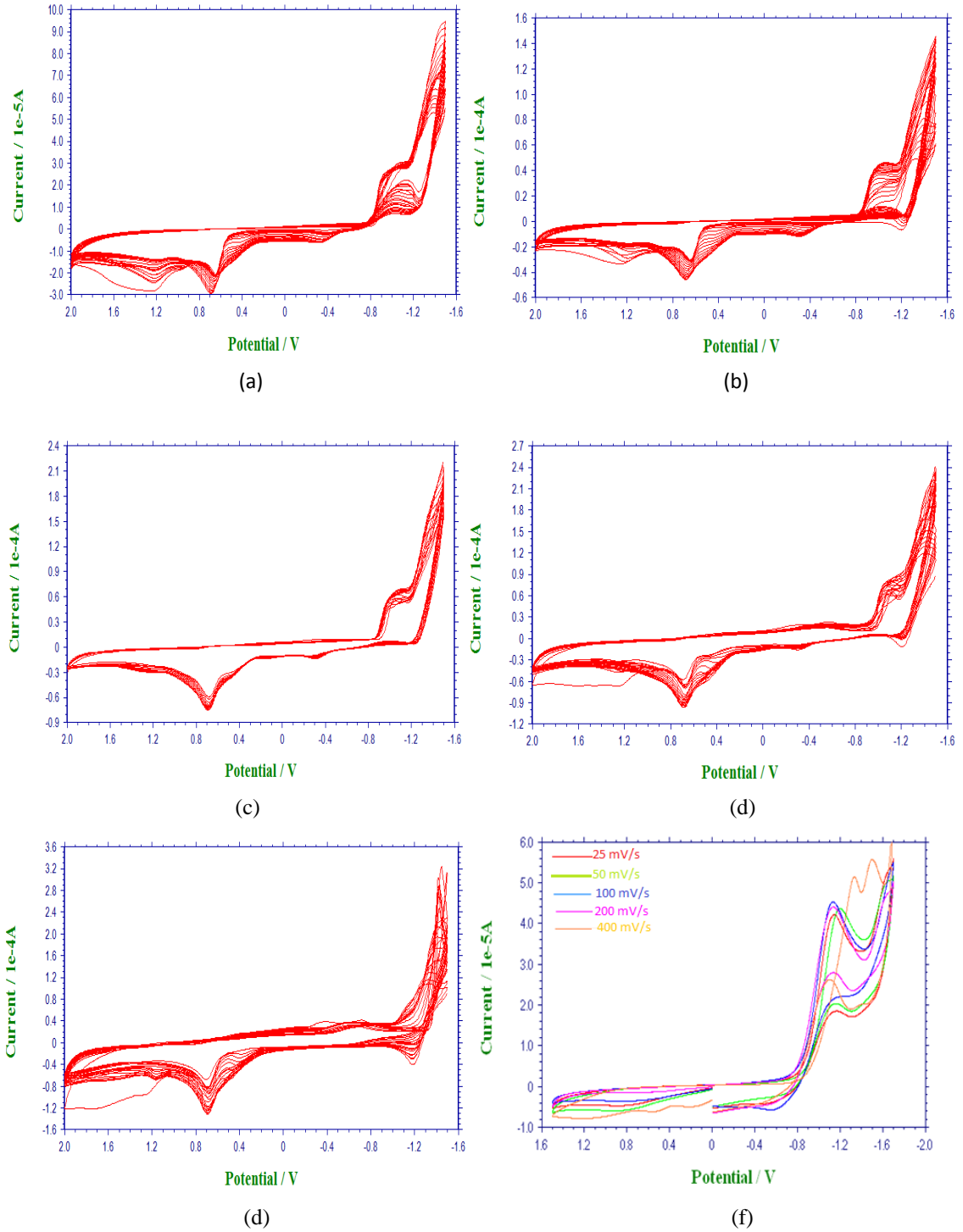
Şekil 3.20. 0,1 M TBAP/Asetonitril çözeltisindeki 1,0 mM DFMAA çözeltisinin -1,50 V ve +2,00 V gerilim aralığında 100 mV/s gerilim tarama hızında (a): 10; (b): 20; (c): 40; (d): 50; döngü ile dönüşümlü voltamogramları



Şekil 3.21. -1,50 V ile +2,00 V gerilim aralığındaki elektropolimerizasyon için farklı döngü sayıları ile kaplanmış Pt disk elektrotların 0,1 M TBAP içeren asetonitrildeki boş çözelti voltamogramlarının karşılaştırılması.

3.4.1.1.3. DFMAA'in potansiyodinamik elektropolimerizasyonuna gerilim tarama hızının etkisi

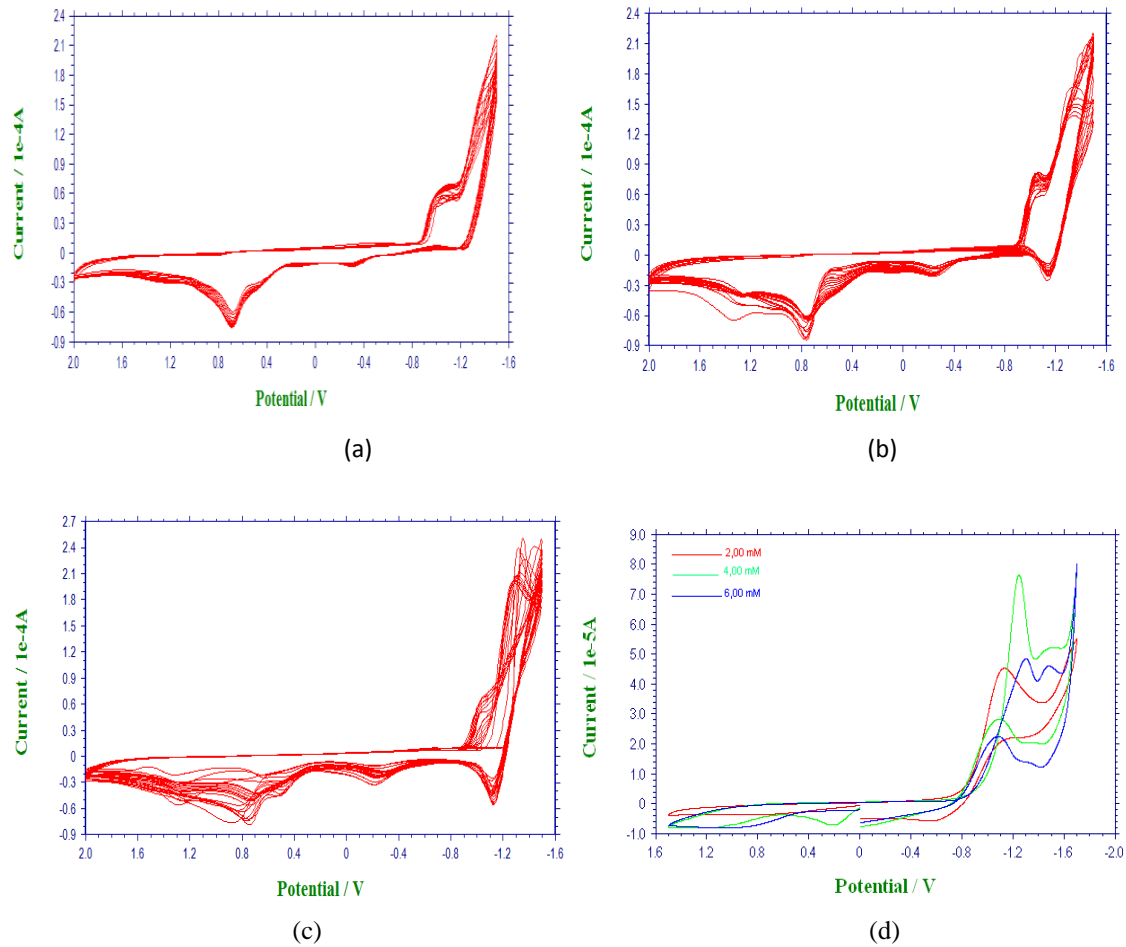
DFMAA'in sürekli gerilim taraması ile elektropolimerizasyonuna gerilim tarama hızının etkisini araştırmak için elektropolimerizasyon sırasında kullanılan gerilim tarama aralığı +2,00 V ile -1,50 V, döngü sayısı 20 olarak sabit tutulmuş ve gerilim tarama hızları değiştirilmiştir. Farklı gerilim tarama hızlarındaki elektropolimerizasyonlara ait çok döngümlü dönüşümlü voltamogramlar Şekil 3.22'de verilmiştir. Bu çalışmada, kaplanmış elektrotların renkleri incelendiğinde en koyu renkli (en kalın film) kaplamanın 25 mV/s gerilim tarama hızı ile elde edildiği, gerilim tarama hızının artması ile kaplanmış elektrot renginin giderek açıldığı (daha ince film) gözlenmiştir. Farklı gerilim tarama hızlarındaki elektropolimerizasyon ile kaplanan Pt elektrotların boş çözelti voltamogramları da Şekil 3.22'de verilmiştir. Bu voltamogramdan görüldüğü gibi gerilim tarama hızı çok düşük olduğunda oluşan filmin elektroaktivitesi daha düşüktür. Maksimum boş çözelti pik akımı 100 mV/s gerilim tarama hızındaki elektropolimerizasyon ile kaplanan Pt elektrotta elde edilmiştir. Elektropolimerizasyon sırasındaki gerilim tarama hızını daha fazla arttırılması ile polimerizasyon hızı düşmekte buna bağlı olarak kaplanmış elektrodun elektroaktivitesi de azalmaktadır.



Şekil 3.22. 0,1 M TBAP içeren asetonitrildeki 2,0 mM DFMAA çözeltisinin +2,00 V ile -1,50 V gerilim aralığında Pt elektrotta (a) 25 mV/s; (b) 50 mV/s; (c) 100 mV/s; (d) 200 mV/s; (e) 400 mV/s; gerilim tarama hızındaki çok döngülü dönüşümlü voltamogramlar; (f) elde edilen Poli-DFMAA kaplı elektrotların 0,1 M TBAP içeren asetonitrildeki boş çözelti voltamogramları, v : 100 mV/s.

3.4.1.1.4. DFMAA'nın potansiyodinamik elektropolimerizasyonuna monomer derişiminin etkisi

DFMAA'nın sürekli gerilim taraması ile elektropolimerizasyonuna monomer derişiminin etkisini araştırmak için elektropolimerizasyon sırasında kullanılan gerilim tarama aralığı +2,0 V ile -1,50 V, döngü sayısı 20, gerilim tarama hızı 100 mV/s olarak sabit tutulmuş ve monomer derişimleri arttırılmıştır. Farklı derişimlerdeki (2 mM, 4mM, 6 mM) DFMAA'nın 0,1 M TBAP içeren asetonitrildeki çok döngüli dönüşümlü voltamogramları ve boş çözeltildeki cevap voltamogramları Şekil 4.23'de verilmiştir. Çalışma sırasında elektrot yüzeyindeki film incelenmiş ve monomer derişimi arttıkça elektrot yüzeyindeki film renginin (bakır) giderek koyulaştığı görülmüştür. DFMAA'e ait kaplama voltamogramları incelendiğinde monomer derişiminin artmasıyla katodik ve anodik pik akımlarında artışlar düzensizleşmiştir (Şekil 4.23).



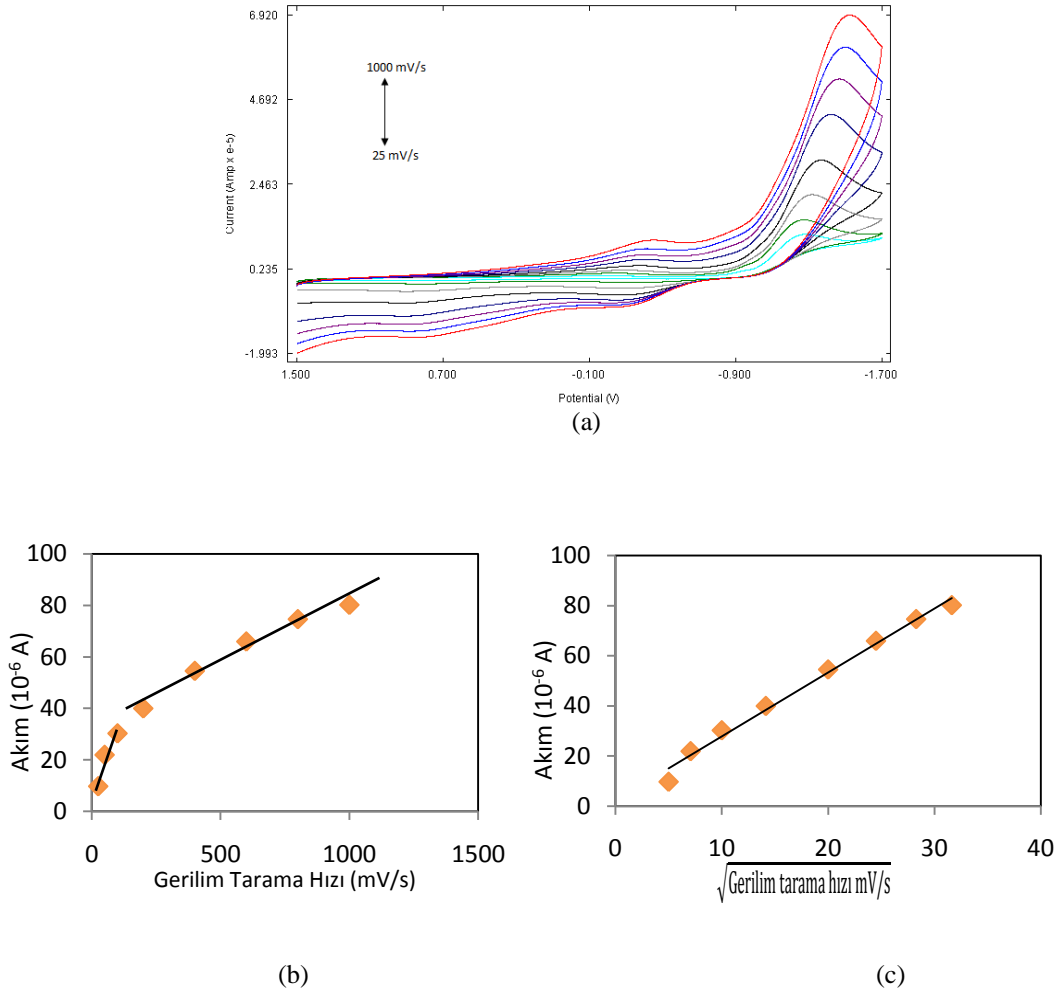
Şekil 3.23. 0,1 M TBAP içeren asetonitrildeki (a) 2,0 mM; (b) 4,0 mM; (c) 6,0 mM DFMAA çözeltilisinde elde edilen çok döngüli dönüşümlü voltamogramlar, döngü sayısı: 20 (d) Elde edilen kaplamaların cevap voltamogramları

Boş çözelti voltamogramları incelendiğinde 4,0 mM DFMAA'e ait katodik pik akım şiddeti en yüksek değerdedir ancak voltamogram incelenirse konjugasyonu düşük, yük aktarımına izin vermeyen bir direnç olduğu gözlemlendiği için 2,0 mM DFMAA ile çalışmaya karar verilmiştir.

3.4.1.1.5. Poli-DFMAA'in pik akımına gerilim tarama hızının etkisi

Çalışmanın bu kısmında DFMAA'in 0,10 M TBAP içeren asetonitril çözeltisinde -1,5 V ile +2,0 V potansiyel aralığında potansiyodinamik elektropolimerizasyon ile Pt elektrot kaplanmış ve kaplı elektrot asetonitrilde yıkandıktan sonra 0,10 M TBAP içeren asetonitril çözeltisinde dönüşümlü voltametik davranışı incelenmiş ve boş çözelti voltamogramları kaydedilmiştir (Şekil 3.24). DFMAA'in sürekli gerilim taraması ile elektropolimerizasyonunda pik akım şiddetinin tarama hızı ile ilgili incelemeleri, prosesin difüzyon kontrollü olarak mı yoksa elektrot üzerine adsorpsiyon kontrollü olarak mı gerçekleştiğini görmek adına önemlidir.

Polimerin pik akımı düşük gerilim tarama hızlarında gerilim tarama hızı ile doğru orantılıdır. Bu durum gözlenen pikin yüzey piki olduğunu göstermektedir. Ancak yüksek gerilim tarama hızlarında bu doğrusallık bozulmaktadır. Bunun nedeni polimerin indirgenmesi sırasında film içerisine pozitif yüklü tetrabutil amonyum iyonunun difüzyon hızının sınırlayıcı olmasıdır. Bunun nedeni oluşan filmin kolaylıkla difüzyona izin vermeyen kompakt bir yapıda olması ve yüzeyde oluşan filmim oldukça kalın olmasıdır.

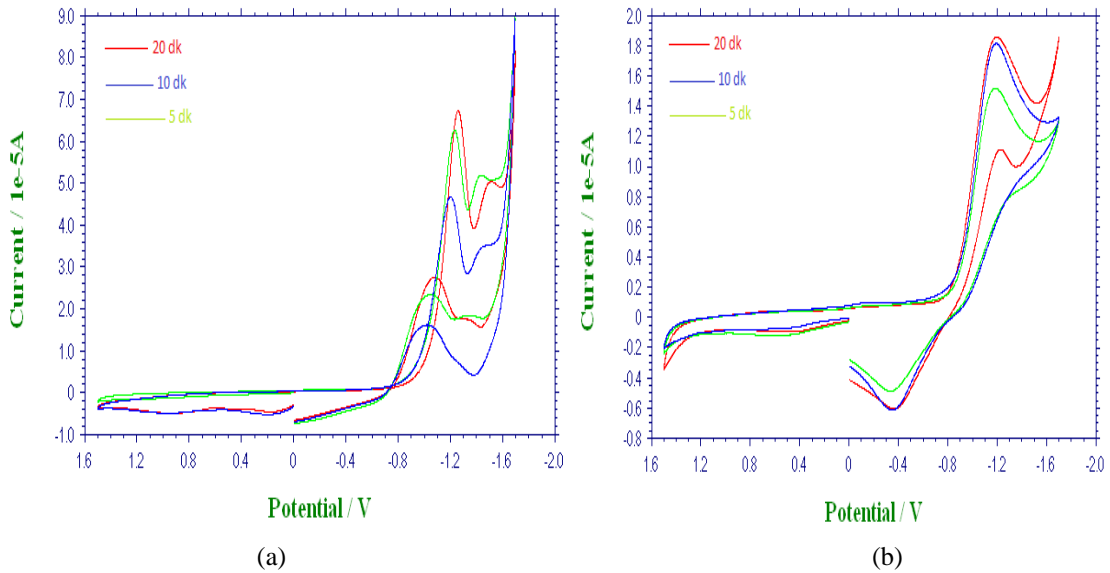


Şekil 3.24. 2,0 mM DFMAA'ın 0,1 M TBAP içeren asetonitril çözeltisindeki çok döngülü voltamogramı, v : 100 mV/s ; segment sürekli gerilim taraması ile Pt elektroda kaplanan polimerin, (a) tarama hızı voltamogramlarının karşılaştırılması ile elde edilen voltamogram (b) Gerilim tarama hızına karşı akım grafiği, (c) Gerilim tarama hızının kareköküne karşı akım grafiği

3.4.1.2. DFMAA'ın potansiyostatik elektropolimerizasyonu

Potansiyostatik polimerizasyon yönteminde elektrot yüzeyinde oluşan polimer film kalınlığını belirleyen parametrelerden biri elektropolimerizasyon süresidir. DFMAA'ın potansiyostatik elektropolimerizasyonu 0,10 M TBAP içeren asetonitrilde 2,0 mM'lık DFMAA ile hazırlanan çözeltide Pt disk elektrotta gerçekleştirilmiştir. Gerilim kontrollü elektroliz DFMAA'ın yükseltgenme gerilimi ötesindeki bir gerilim değeri olan 1,0 V'da ve 1,65 V'da gerçekleştirilmiştir. Bu yöntemle kaplanan elektrodun 0,10 M asetonitrildeki boş çözelti voltamogramları kaydedilmiştir (Şekil 3.25). DFMAA'ın potansiyostatik polimerizasyonuna elektroliz süresinin etkisini incelemek için, farklı sürelerde potansiyostatik polimerizasyonlar gerçekleştirilmiş ve bu şekilde kaplanan elektrotların boş çözelti voltamogramları kaydedilmiştir. Kaplı

elektrodun boş çözelti voltamogramları incelendiğinde süre artışı ile birlikte DFMAA'nın indirgenmesine ait katodik pik akım şiddetinde artış gözlenmiştir. Şekil 3.25'deki iki voltamograma bakıldığında 1,0 V gerilim kontrollü elektroliz ile yapılan kaplamanın boş çözelti voltamogramında, anilin halkasının tam olarak yükseltgenmesine izin verilmediği için konjugasyonu düşük ve yük aktarımına izin vermeye bir film oluştuğu görülmektedir. En yüksek katodik ve anodik pik akım şiddeti 10 dk'da 1,65 V gerilim kontrollü elektroliz ile gözlenmesi sebebiyle DFMAA'nın gerilim kontrollü elektroliz ile elektropolimerizasyonunda en uygun elektroliz süresinin 10 dk olduğuna karar verilmiştir. Kaplama sonrası tüm süre çalışmalarında da elektrot yüzeyi incelendiğinde çok ince bir film gözlenmiştir. Gerilim kontrollü elektroliz ile elektrot yüzeyinde bir kaplamanın olduğu boş çözelti voltamogramlarının incelenmesiyle anlaşılmıştır.



Şekil 3.25. 0,1 M TBAP içeren asetonitrildeki 2,0 mM derişimlerdeki DFMAA'nın (a) 1000 mV'da (b) 1650 mV'da gerilim kontrollü elektroliz ile elektropolimerizasyonu ile elde edilen polimer filmlerin boş çözelti voltamogramları, v : 100 mV/s

3.4.1.3. Polimer filmin IR-spektroskopisi yöntemi ile incelenmesi

Bu çalışmada iki farklı yöntemle ITO elektrot üzerinde filmler elde edilmiştir. Bu yöntemlerden ilkinde 2,0 mM DFMAA'nın 0,10 M TBAP/Asetonitril çözeltisinde 100 mV/s tarama hızıyla -1,50 V ile +2,00 V potansiyel aralığında ITO elektrotta 20 döngü sürekli gerilim taraması ile Poli-DFMAA filmi elde edildi. İkinci yöntemde ise 0,10 M TBAP içeren asetonitrildeki 2,0 mM DFMAA çözeltisinin ITO elektrotta +0,65 V'ta 10 dakika süreyle gerilim kontrollü elektrolizi ile elde edildi.

Şekil 3.26a, şekil 3.26b’de dönüşümlü voltametri ve gerilim kontrollü elektroliz yöntemleri ile ITO elektrotta elde edilen Poli-DFMAA filmlerinin IR spektrumları verilmiştir.

DFMAA’in FT-IR spektrumlarında açıkça ve keskin biçimde gözlenen pikler (Şekil 3.16), polimer filminin FT-IR spektrumundan görüldüğü üzere keskinliğini kaybedip oldukça yayvanlaşmıştır (Şekil 3.26a). Elektrot yüzeyinde biriken maddenin FT-IR spektrumunda bu şekilde yayvan bantların gözlenmesi, polimerleşmenin gerçekleştiğinin bir göstergesidir. Spektrumda $3600-2850\text{ cm}^{-1}$ aralığında gözlenen geniş bant sekonder aminin varlığını ve H-bağı yaptığını gösterir. Kuvvetli H-bağları nedeniyle, bu bölgede N-H gerilme, aromatik C-H gerilme ve alifatik C-H gerilme bantları geniş bir bant şeklinde ortaya çıkmıştır. Benzer yayvanlaşma ve bütünleşiklik aromatik C-C gerilme (yaklaşık $1700-1400\text{ cm}^{-1}$), N-H bükülme (yaklaşık 1600 cm^{-1}) ve C-N gerilme (yaklaşık 1250 cm^{-1}) bantlarının çıktığı bölgede de gözlenmektedir. 1100 cm^{-1} civarında ise perklorat anyonuna ait bant yayvanlaşarak iç içe geçmiş görünümündedir.

Şekil 3.26b’de gerilim kontrollü elektroliz ile ITO elektrotta kaplanan PDFMAA filminin IR spektrumu verilmiştir. Spektrum incelendiğinde, aromatik C-C gerilme (yaklaşık $1350-1650\text{ cm}^{-1}$), N-H bükülme (yaklaşık 1580 cm^{-1}) ve C-N gerilme (yaklaşık 1050 cm^{-1}) bantlarının çıktığı bölgede de gözlenmektedir. Dalga sayıları polimere göre daha düşük değerlere kaymıştır. Her iki yöntemle de elde edilen filmlere ait FT-IR spektrumlarının birbirinden çok farklı olmadığı sadece dalga sayılarında kayma olduğu görülmektedir (Şekil 3.26a-şekil 3.26b). Buda elde edilen filmlerin bağ enerjilerinin, konjugasyonlarının dolayısıyla iletkenliklerinin farklı olması ile açıklanabilir.



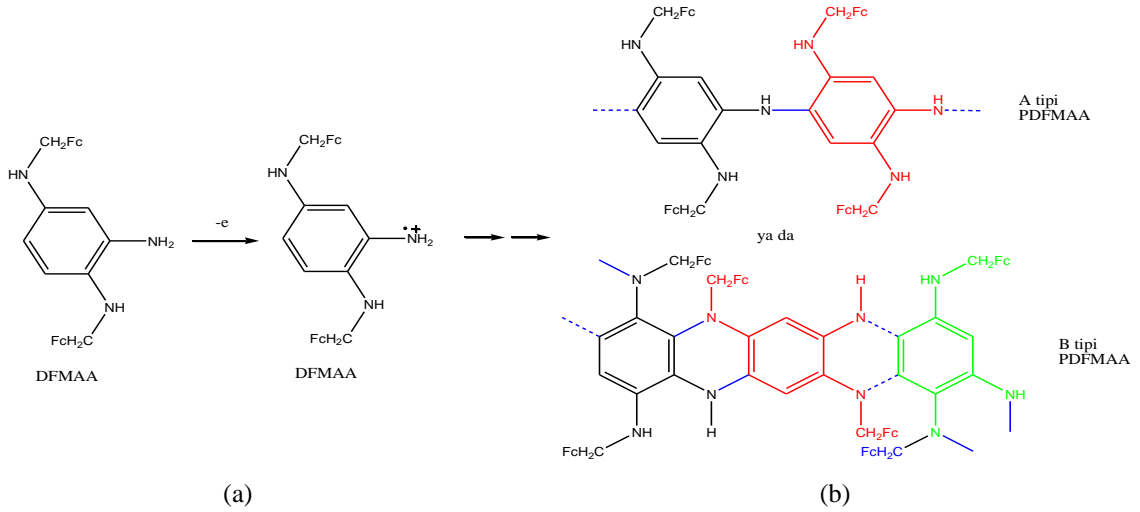
(a)



(b)

Şekil 3.26. 2,0 mM DFMAA'nın 0,10 M TBAP/Asetonitril çözeltisinde 100 mV/s tarama hızıyla -1,50 V ile +2,00 V potansiyel aralığında ITO elektrotta (a) 20 döngü sürekli gerilim taraması ile elde edilen Poli-DFMAA filmi (b) 0,10 M TBAP içeren asetonitrildeki 1,0 mM DFMAA çözeltisinin ITO elektrotta +1,65 V'ta 10 dakika süreyle gerilim kontrollü elektrolizi ile elde edilen Poli-DFMAA filmi

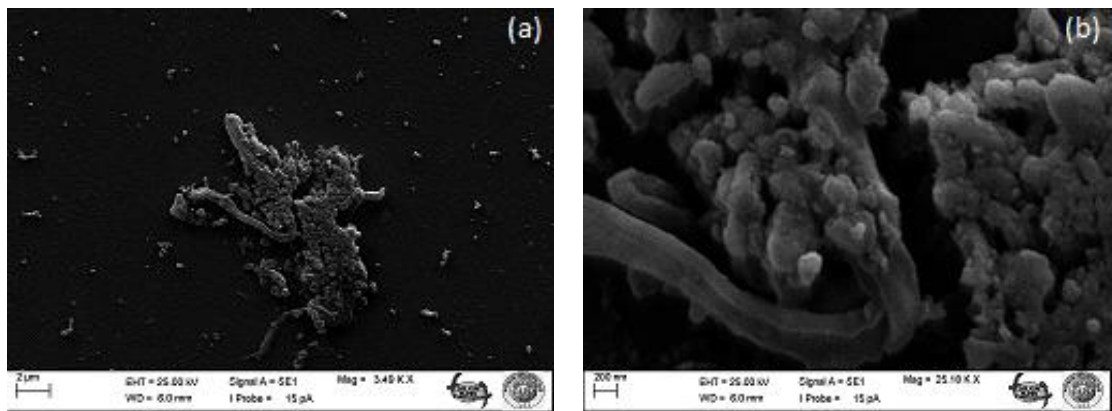
Önerilen mekanizma elektrokimyasal olarak sentezlenen Poli-DFMAA'nın IR spektrumu ile uyumludur (Şekil 3.27). DFMAA'nın elektrokimyasal polimerizasyonu, asetonitril ve TBAP ortamında sürekli gerilim taraması ile gerçekleştirilmiştir. Uygun potansiyel aralığında DFMAA'deki primer amin grubu yükseltgenerek radikal katyonlar oluşur (Şekil 3.27a). Oluşan radikal katyon yapısından proton kaybederek bir dimer oluşturur (Şekil 3.27b). Polimerizasyon radikal katyonların oluşması ile devam eder. Polimer zincirinin büyümesi oluşan radikallerin birbirlerine veya oluşmuş olan oligomere bağlanması ile devam eder. Çözeltideki derişimi çözünürlük sınırını aşan polimer elektrot yüzeyinde birikir.



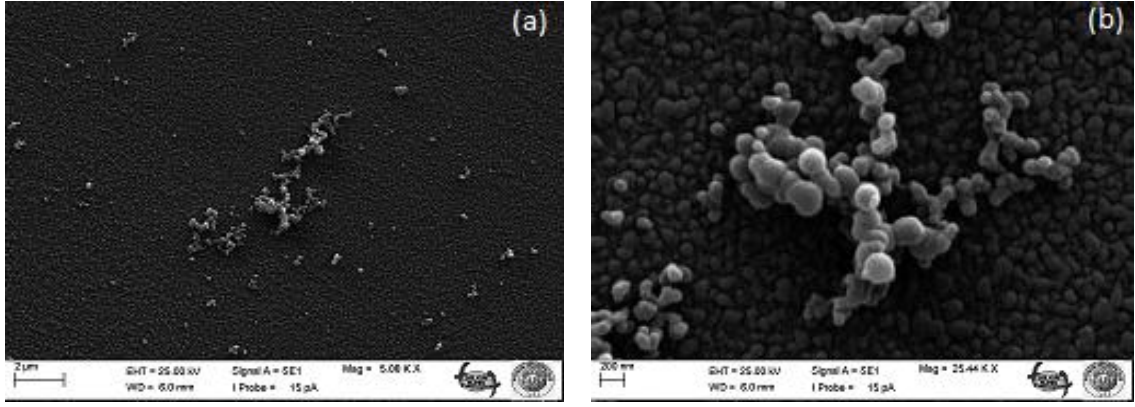
Şekil 3.27. DFMAA'den Poli-DFMAA'nin oluşum reaksiyonu

3.4.1.3. Polimer filmin morfolojik yapısının incelenmesi

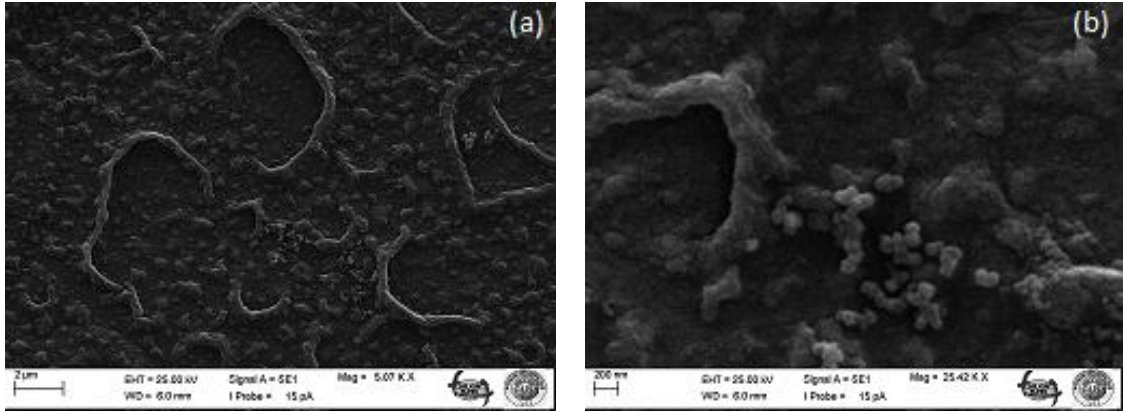
ITO elektrotta, 0,10 M asetonitril'deki 2,0 mM DFMAA'nin 100 mV/s tarama hızında 20 döngü ile değişen potansiyel aralıklarında sürekli gerilim taraması ile elde edilen filmlerin farklı ölçeklerde SEM mikrografları kaydedilmiştir. Her bir gerilim aralığındaki polimerizasyonlarda elde edilen polimer filmlerin SEM görüntüleri şekil 3.28-şekil 3.31 arasında verilmiştir. Sürekli gerilim taraması yöntemi ile oluşturulan polimer filmlerin SEM mikrografları karşılaştırıldığında farklı potansiyel aralıklarında elde edilen filmlerin birbirinden farklı olduğu açıkça görülmektedir. +2,0 V ile -1,50 V potansiyel aralığında ITO elektrodta kaplanarak elde edilen polimer filmin difüzyona daha elverişli porlu bir yapıda olduğu görülmektedir (Şekil 3.31).



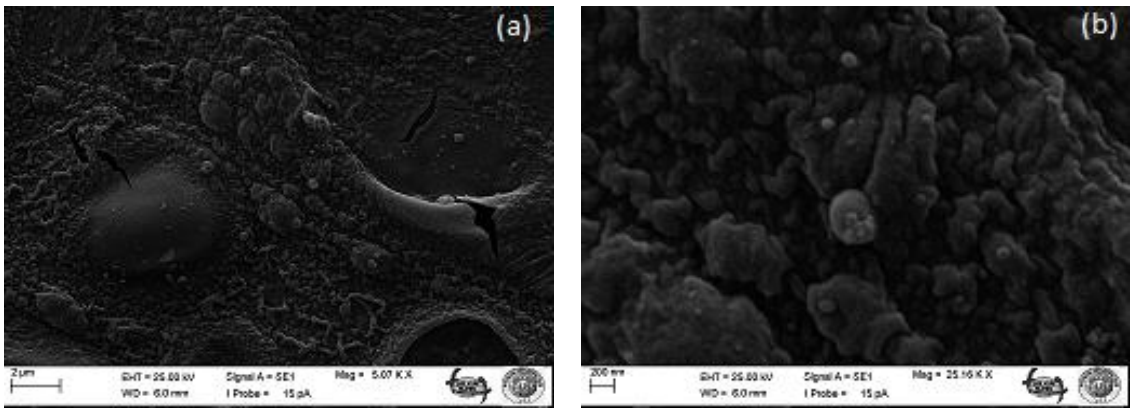
Şekil 3.28. 2,0 mM DFMAA'nin 0,10 M asetonitril'deki çözeltisinde 100 mV/s tarama hızıyla 25 döngü ile 0,0 V ile +2,00 V potansiyel aralığında ITO elektrotta sürekli gerilim taraması ile elde edilen filmin (a) 5000; (b) 25000 kat büyütülerek alınan SEM görüntüleri.



Şekil 3.29. 2,0 mM DFMAA'ın 0,10 M asetonitril'deki çözeltisinde 100 mV/s tarama hızıyla 25 döngü ile +2,00 V ile -1,00 V potansiyel aralığında ITO elektrotta sürekli gerilim taraması ile elde edilen filmin (a) 5000; (b) 25000 kat büyütülerek alınan SEM görüntüleri.



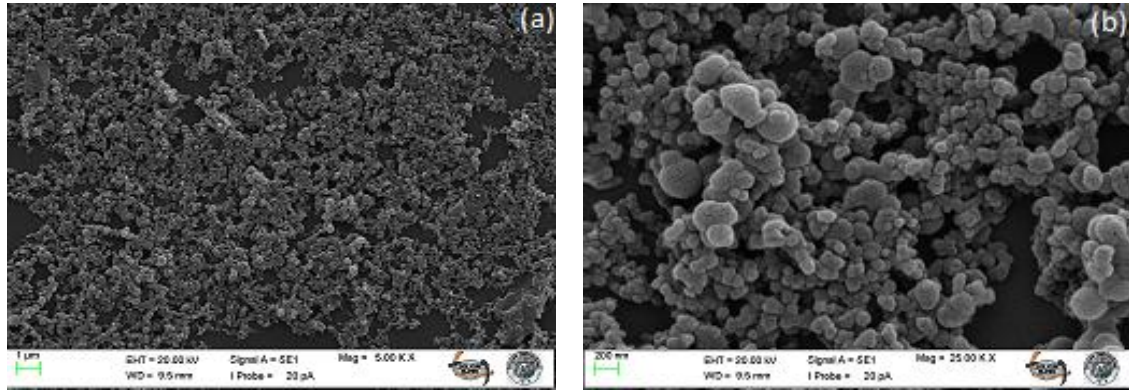
Şekil 3.30. 2,0 mM DFMAA'ın 0,10 M asetonitril'deki çözeltisinde 100 mV/s tarama hızıyla 12 döngü ile +2,00 V ile -1,50 V potansiyel aralığında ITO elektrotta sürekli gerilim taraması ile elde edilen filmin (a) 5000; (b) 25000 kat büyütülerek alınan SEM görüntüleri.



Şekil 3.31. 2,0 mM DFMAA'ın 0,10 M asetonitril'deki çözeltisinde 100 mV/s tarama hızıyla 20 döngü ile +2,00 V ile -1,50 V potansiyel aralığında ITO elektrotta sürekli gerilim taraması ile elde edilen filmin (a) 5000; (b)25000 kat büyütülerek alınan SEM görüntüleri.

ITO elektrotta, 0,10 M TBAP/Asetonitril çözeltisindeki 2,0 mM DFMAA'ın 100 mV/s tarama hızında +1,65 V potansiyelde 10 dakika süreyle gerilim kontrollü

elektrolizi ile elde edilen filmin farklı ölçeklerde (5000 ve 25000) SEM mikrografları kaydedilmiştir (Şekil 3.32). Sem görüntüleri incelendiğinde difüzyona izin veren farklı yapıda bir polimer oluştuğu görülmektedir. Gerilim kontrollü elektrolizle elde edilen polimerin iletkenlik değerleri bu kanıyı doğrular niteliktedir.



Şekil 3.32. 2,0 mM DFMAA'ın 0,10 M asetonitril'deki çözeltisinde 100 mV/s tarama hızında +1,65 V potansiyelde 10 dk süreyle gerilim kontrollü elektrolizi ile elde edilen filmin (a) 5000; (b) 25000 kat büyütülerek alınan SEM görüntüleri.

3.4.2. DFMAA ve Poli-DFMAA'in spektroeletrokimyasal çalışmaları

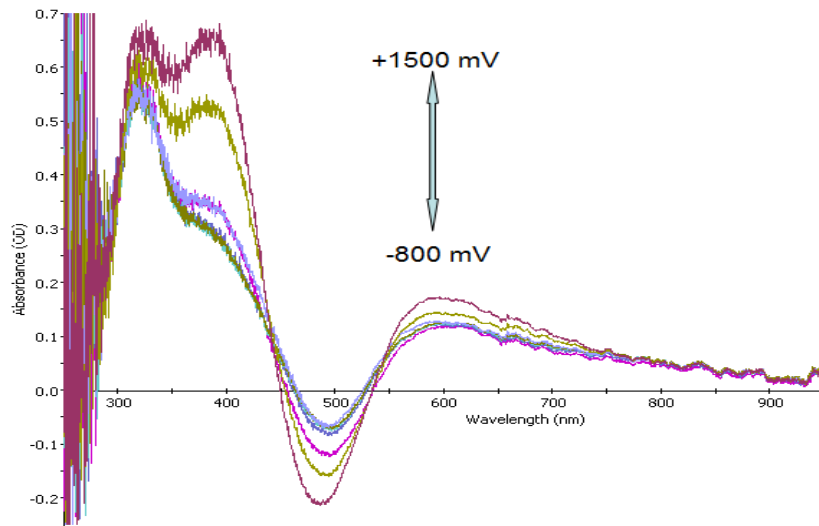
Spektroeletrokimya; elektrokimyasal ve spektroskopik yöntemlerin aynı zamanda birlikte kullanılmasını sağlayan bir tekniktir. Spektroskopik ölçümler genellikle elektroliz sırasında elektrodun daldırıldığı çözeltide yapılır. Bu çalışmada da uygulanan gerilimin artırılması ile polimer filmlerin elektronik geçişlerinin incelenmesi için spektroeletrokimyasal deneyler yapılmıştır. Polimerlerin farklı redoks hallerine karşılık gelen farklı gerilimlerin uygulanması ile polimer filmlerin absorpsiyon spektrumlarındaki değişimlerin incelenmesi amaçlanmıştır. Bu amaçla polimer film ile kaplanmış ITO elektroda spektroeletrokimyasal hücrede farklı gerilim değerleri uygulanarak filmin UV-görünür bölge absorpsiyon spektrumları kaydedilmiş; polimerlerin ve kompozitlerin farklı redoks hallerine karşılık gelen optik değişimleri incelenmiştir.

3.4.2.1. DFMAA'in spektroeletrokimyasal çalışmaları

Polimerin spektroeletrokimyasal incelemelerinden önce monomerin spektroeletrokimyasal incelemesi yapılmıştır. Bu işlem sırasında,

spektroelektrokimyasal hücrede referans elektrot olarak Ag/Ag⁺ elektrodu, karşıt elektrot olarak Pt tel elektrot ve çalışma elektrodu olarak Pt tül elektrot kullanılmıştır. Pt tül elektroda -0,80 V'dan başlayarak +1,50 V'a kadar artan gerilim değerleri uygulanmış ve UV-görünür bölge absorpsiyon spektrumları kaydedilmiştir. Monomerin farklı gerilim değerlerinin uygulanması ile elde edilen UV-görünür bölge absorpsiyon spektrumları incelendiğinde, uygulanan gerilim değerlerinin artması ile absorpsiyon şiddetinin arttığı belirlenmiştir (Şekil 3.33).

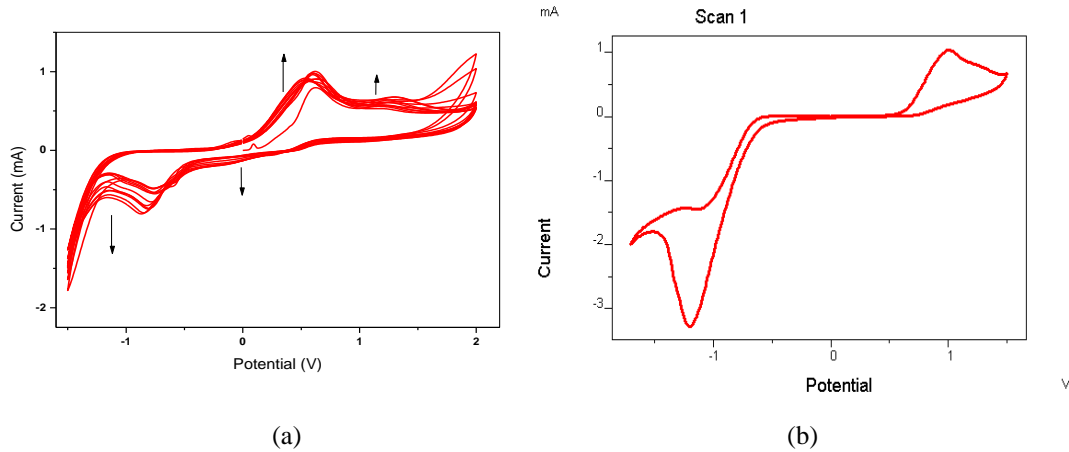
Uygulanan gerilim değerleri tekrar kademeli olarak düşürüldüğünde absorpsiyon şiddetleri kademeli olarak azalmıştır. Bu gözlemler sentezlenen monomerin elektrokromik olduğunu göstermektedir.



Şekil 3.33. 1,00 mM DFMAA'nın spektroelektrokimyasal hücrede Pt tül elektrotta 0,1 M TBAP içeren asetonitrilde -0,80 V ile +1,50 V arasında değişen gerilimlerin uygulanmasıyla elde edilen UV-görünür bölge absorpsiyon spektrumları

3.4.2.2. Poli-DFMAA'nın spektroelektrokimyasal çalışmaları

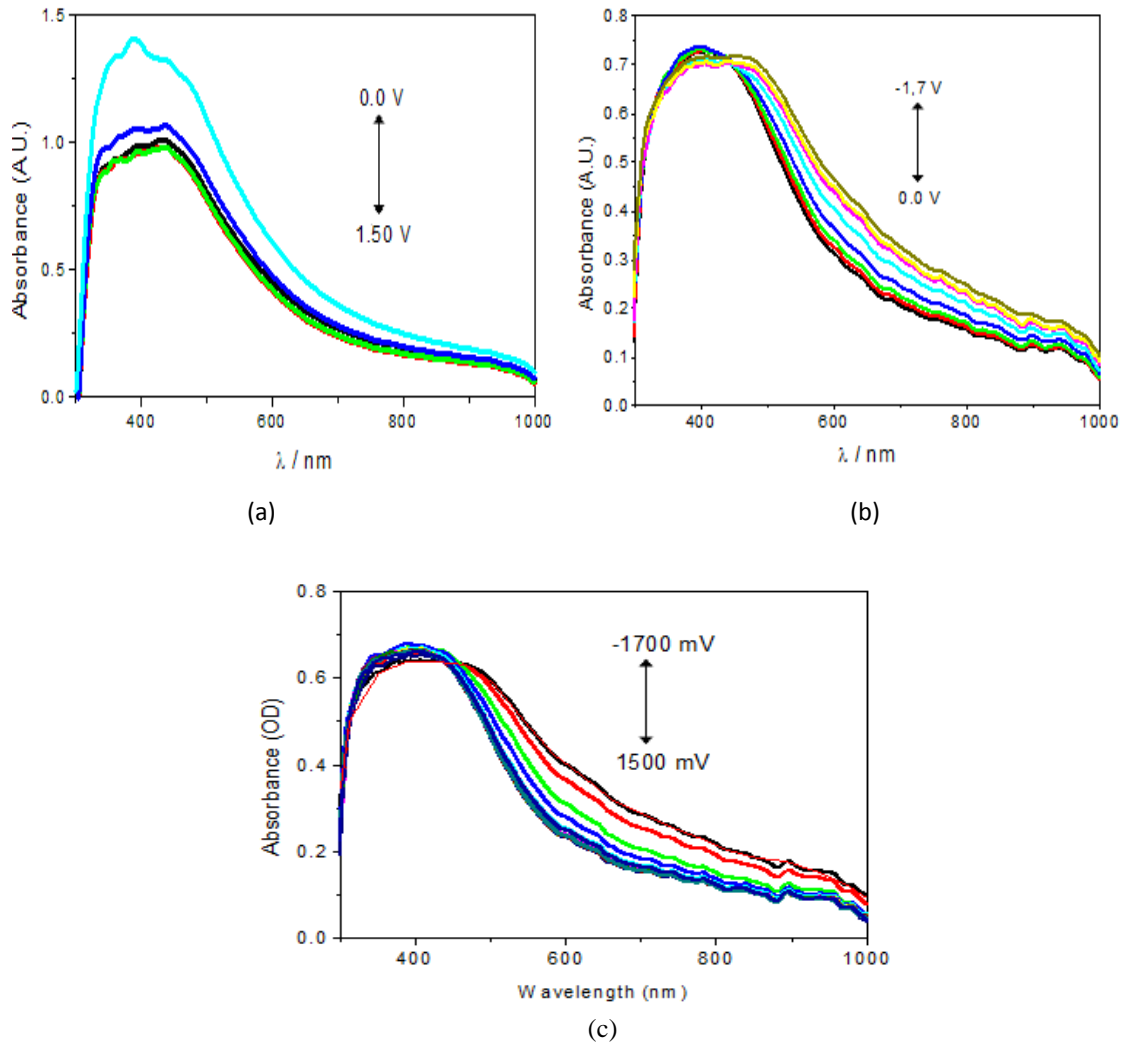
Çalışmanın bu kısmında 2,0 mM DFMAA'nın 0,10 M TBAP/Asetonitril çözeltisinde -1,50 V ile +2,00 V gerilim tarama aralığında 20 döngü ile 100 mV/s tarama hızında ITO elektrotta çok döngülü dönüşümlü voltamogramı ve kaplı filmin 0,10 M TBAP/Asetonitril çözeltisindeki boş çözelti voltamogramı kaydedilmiştir (Şekil 3.34). Poli-DFMAA kaplı elektrodun boş çözelti voltamogramı incelendiğinde Poli-DFMAA'e ait indirgenme pikinin yaklaşık -1,25 V potansiyelde gözlenirken; yükseltgenme piki +1,0 V potansiyelinde gözlemlenmiştir.



Şekil 3.34. (a) 2,0 mM DFMAA'nın 0,10 M TBAP/Asetonitril çözeltisinde -1,50 V ile +2,00 V gerilim tarama aralığında ITO elektrotta çok döngümlü dönüşümlü voltamogramı. Döngü sayısı: 20, v : 100mV/s; (b): Poli-DFMAA kaplı elektrotun 0,10 M TBAP/Asetonitril çözeltisindeki boş çözelti voltamogramı. v : 100 mV/s

ITO elektrot üzerinde elektropolimerizasyon ile oluşturulan polimerin voltaj değişimlerinin etkisi ile optik özelliklerindeki değişimleri izlemek amacıyla spektroeletrokimyasal çalışmalar yapılmıştır. Bu amaçla polimer film ile kaplanmış ITO elektroda spektroeletrokimyasal hücrede farklı gerilim değerleri uygulanarak filmin UV-görünür bölge absorpsiyon spektrumları kaydedilmiştir. Bu çalışma sırasında polimer film (Poli-DFMAA) ile kaplanmış ITO elektroda -1,70 V'dan başlayarak 0,2 V ara ile +1,50 V'a, 0,00 V'dan başlayarak 0,2 V ara ile +1,50 V'a, -1,70 V'dan başlayarak 0,2 V ara ile 0,00 V'a kadar artan farklı gerilim değerleri uygulanmıştır. Hazırlanan filmlerin UV-görünür bölge absorpsiyon spektrumları incelendiğinde elektroda +1,50 V, +1,00 V ve +0,80 V gerilim değerlerinin uygulanması ile elde edilen spektrumların çakıştıkları; +0,80 V'dan -1,70 V'a kadar gerilim değerlerinin uygulanması ile elde edilen spektrumlarda absorpsiyon şiddetinin kademeli olarak arttığı, -1,50 V ve daha büyük gerilim değerlerinin uygulanması ile elde edilen spektrumların da hemen hemen çakıştıkları gözlenmiştir (Şekil 3.35).




π bandı (elektron yoğunluğu fazla durum, bağ bandı) ile π^* bandı (elektron yoğunluğu az hal, iletkenlik bandı) arasındaki enerji farkı bant aralık enerjisi olarak adlandırılır ve ' E_g ' olarak sembolize edilir. Spektrumlardan λ_{max} 398 nm'de elektronik band aralığı (E_g) 1,92 eV olarak hesaplanmıştır. Bu değer polimerin iletkenlik seviyesinin iyi olduğunu bir kanıttır.



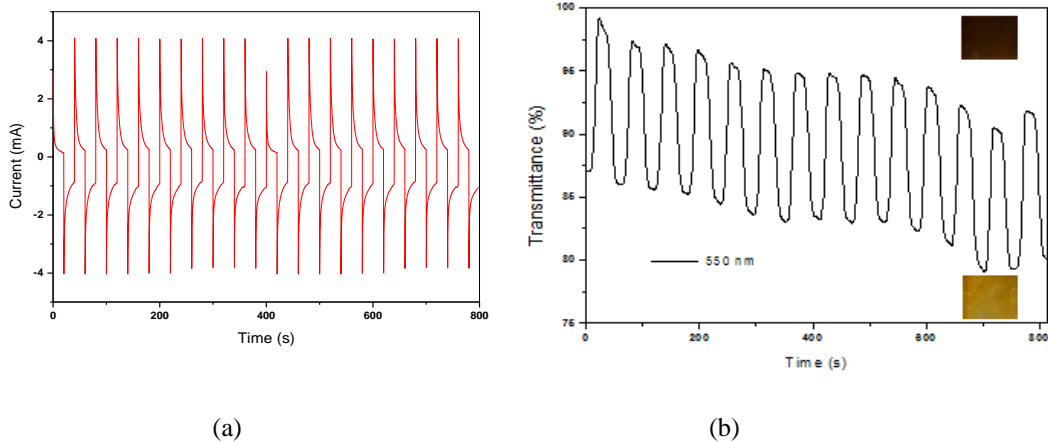
Şekil 3.35. 0,1 M TBAP içeren asetonitrildeki 2,00 mM DFMAA'nin potansiyodinamik elektropolimerizasyonu ile elde edilen kaplamaya (a) 0.0 V ile +1.50 V, (b) 0 V ile -1.70 V, (c) -1,70 V ile +2,00 V arasında değişen gerilimlerin uygulanması ile elde edilen UV-görünür bölge absorpsiyon spektrumları

Rengi sayısal olarak tespit edebilen kolorimetre analizleri, elektrokromik uygulamalar için değerli bir metod olarak düşünülmektedir. CIE (Commission Internationale de l'Eclairage) sisteminde sırasıyla L, a ve b ile sembolize edilen parlaklık, büyüklük ve yoğunluk; rengi nitelendirmek için tespit edilmektedir. Filmin renkli ve şeffah hallerindeki L, a ve b değerleri ölçülmüştür ve Poli-DFMAA'nin farklı tarama gerilimlerinde gözlenen renkleri verilmiştir (Çizelge 3.2). Poli-DFMAA'nin tamamen indirgenmiş haldeki rengi koyu kahve rengidir ($L=204,2$, $a=73,3$ ve $b=-715,7$). $-0,3$ V'da polimerin rengi kahve rengine ($L=174,9$, $a=77,6$ ve $b=-632,8$) dönmektedir. Poli-DFMAA'nin tamamen yükseltgenmiş haldeki rengi ise açık sarıdır ($L=181,9$, $a=75,6$ ve $b=-652$).

Çizelge 3.2 Poli-DFMAA'nin elektrokromik özellikleri

		
(+1,50 V)	(-0,30 V)	(-1,70 V)
Açık sarı	Kahve rengi	Koyu kahve rengi
L=181,9	L=174,9	L=204,2
a=75,6	a=77,6	a=73,3
b=-652,1	b=-632,8	b=-715,7

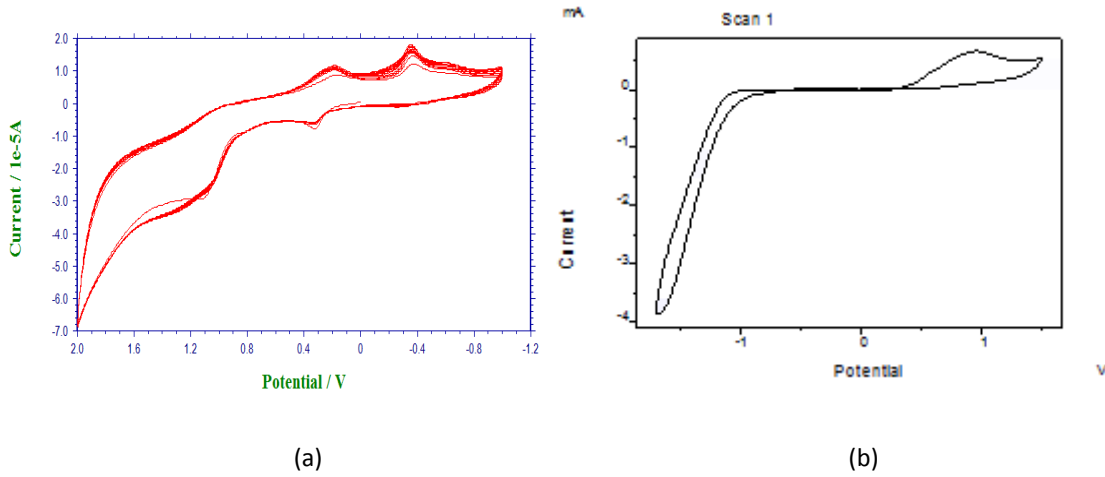
Tekrarlanan döngüler boyunca film kararlılığını gözlemlemek ve iki renkli hal arasındaki değişimi gerçekleştirmek için gerekli süre; çift potansiyel basamaklı kronoabsorptometri ile ölçülmektedir. Maksimum zıtlık dalga boyunda % geçirgenliği (T) ölçmek için UV-VIS spektrofotometre kullanılmıştır. Optik zıtlık (ΔT) polimerin yükseltgenmiş ve indirgenmiş hallerinin % geçirgenliklerinin farkı olarak ($T_{yük}-T_{ind}$) izlenmiştir. Şekil 3.36'da Poli-DFMAA filminin akım zaman ölçümlerinin sonuçlarını ve bu ölçüm ile eş zamanlı olarak yapılan geçirgenlik ölçümlerinin sonuçlarını göstermektedir.



Şekil 3.36. +1,50 V ile -1,70 V potansiyel aralığında eş zamanlı olarak yapılan Poli-DFMAA'nin, (a) 20 sn sürede akım-zaman ölçümü ve (b) 550 nm dalga boyunda % geçirgenlik değişimi

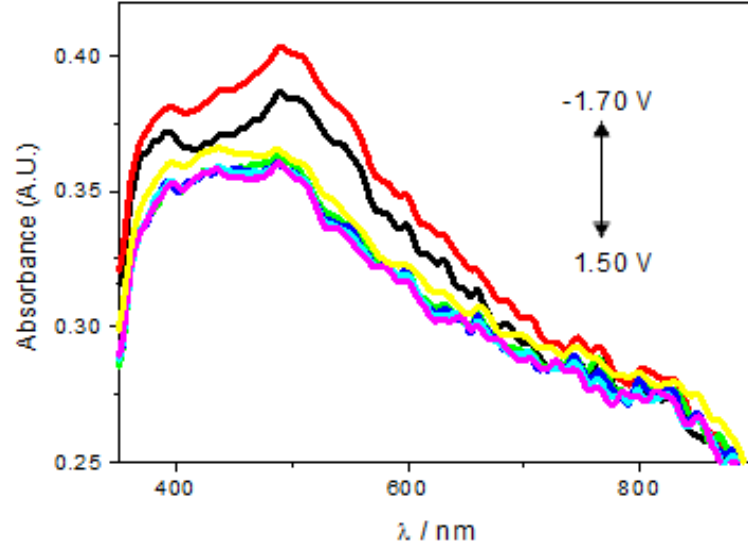
Şekilde +1,50 V ile -1,70 V potansiyel aralığında 550 nm’de (maksimum zıtlık dalga boyu) geçirgenlik değişimi verilmiştir. Optik zıtlık Poli-DFMAA polimeri için %13 olarak bulunmuştur. Akım-zaman eğrileri elde edilen polimerin uygulanan gerilime ne kadar zamanda cevap verdiğini göstermesi açısından önemlidir. Böylece filmin bir renkten diğer bir renge ne kadar zaman içerisinde geçeceği anlaşılabilir. Görüldüğü gibi gerilim yön değiştirdiğinde filmin buna cevap vererek renk değiştirme süresi birkaç saniye mertebesinde dir. Film açık sarı renkten (+1,50 V) koyu kahverengine (-1,70 V) 6-7 saniyede ve koyukahve renginden tekrar açık sarı renge yaklaşık 8-9 saniye de dönmektedir.

2,0 mM DFMAA’ın 0,10 M TBAP/Asetonitril çözeltisinde -1,0 V ile +2,0 V gerilim tarama aralığında 12 döngü ile 100mV/s tarama hızında ITO elektrotta çok döngülü dönüşümlü voltamogramı ve kaplı filmin 0,10 M TBAP/Asetonitril çözeltisindeki boş çözelti voltamogramı kaydedilmiştir (Şekil 3.37).



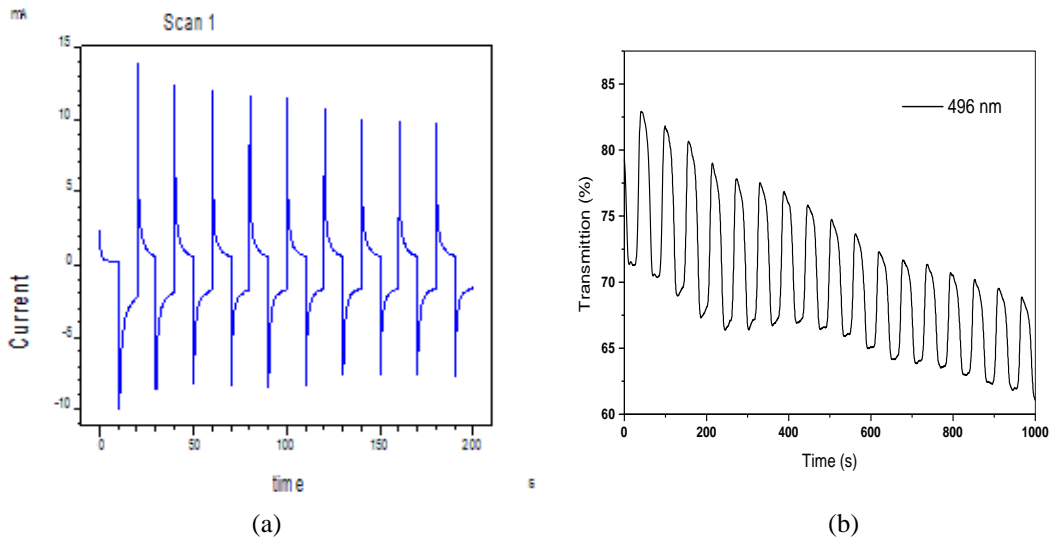
Şekil 3.37. (a) 2,0 mM DFMAA’ın 0,10 M TBAP/Asetonitril çözeltisinde -1,0 V ile +2,0 V gerilim tarama aralığında ITO elektrotta çok döngülü dönüşümlü voltamogramı. Döngü sayısı: 12, v : 100mV/s; (b) Poli-DFMAA kaplı elektrotun 0,10 M TBAP/Asetonitril çözeltisindeki boş çözelti voltamogramı. v : 100 mV/s

Polimer film ile kaplanmış ITO elektroda spektroeletrokimyasal hücrede farklı gerilim değerleri uygulanarak filmin UV-görünür bölge absorpsiyon spektrumları kaydedilmiştir. Bu çalışma sırasında Poli-DFMAA ile kaplanmış ITO elektrota; -1,70 V’tan +1,50 V aralığında gerilim değerleri uygulanarak spektrumlardaki değişimler incelenmiştir (Şekil 3.38).



Şekil 3.38. 0,1 M TBAP içeren asetonitrildeki 2,00 mM DFMAA çözeltisinin ITO elektrotta -1,00 V ile +2,00 V arasında 10 döngü potansiyodinamik polimerizasyonu ile elde edilen filmin -1,70 V ile +1,50 V arasında değişen gerilimlerin uygulanması ile elde edilen UV-görünür bölge absorpsiyon spektrumu




Optik zıtlık (ΔT) polimerin yükseltgenmiş ve indirgenmiş hallerinin % geçirgenliklerinin farkı olarak 496 nm'de %7 bulunmuştur. Bu sonuç önceki yapılan kaplamaya göre daha düşüktür. Şekil 3.39'da Poli-DFMAA filminin akım zaman ölçümlerinin sonuçlarını ve bu ölçüm ile eş zamanlı olarak yapılan geçirgenlik ölçümlerinin sonuçlarını göstermektedir. Görüldüğü gibi gerilim yön değiştirdiğinde filmin buna cevap vererek renk değiştirme süresi birkaç saniye mertebesinde dir.



Şekil 3.39. -1,0 V ile +2,0 V aralığında kaplanan polimer filmine -1,70 V ile +1,50 V potansiyel aralıklarında eş zamanlı olarak yapılan Poli-DFMAA'nin, (a) 20 sn sürede akım-zaman ölçümü ve (b) 496 nm dalga boyunda % geçirgenlik değişimi.

Filmin renkli ve şeffaf hallerindeki L, a ve b değerleri ölçülmüştür. Çizelge 3.3 de Poli-DFMAA'in farklı tarama gerilimlerinde gözlenen renkleri verilmiştir. Poli-DFMAA'in tamamen indirgenmiş haldeki rengi sarıdır. (L=-25,0 , a=+261,2 ve b=-234,1). 0,0 V'ta polimerin rengi açılmaktadır (L=-37,1, a=-282,1 ve b=-211,3) dönmektedir. Poli-DFMAA'in tamamen yükseltgenmiş haldeki rengi ise daha da açılarak çok açık bir sarı renge dönüşmüştür. (L=-70,7 , a=+351,9 ve b=-22,9).

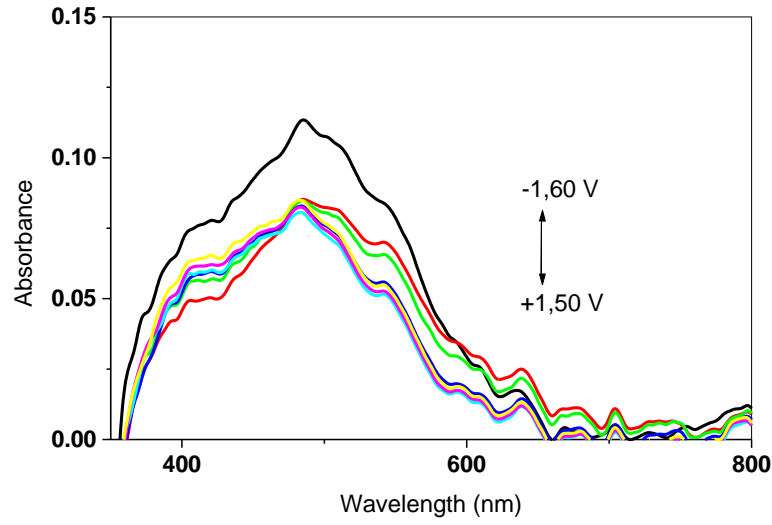
Çizelge 3.3. Poli-DFMAA'in farklı gerilimlerde gözlenen renkleri

		
(-1,60 V)	(0 V)	(+1,50 V)
L= -25,0 a= +261,2 b= -234,1	L= -37,1 a= +282,1 b= -211,3	L= -70,7 a= +351,9 b= -22,9

+1,65 V 'ta 10 dk gerilim kontrollü elektroliz yöntemi ile kaplanmış ITO elektrota spektroeletrokimyasal hücrede farklı gerilim değerleri uygulanarak filmin UV-görünür bölge absorpsiyon spektrumları kaydedilmiştir. Bu çalışma sırasında Poli-DFMAA ile kaplanmış ITO elektrota; -1,60 V'tan +1,50 V'a 0,5 V ara ile artan gerilim değerleri uygulanmıştır.

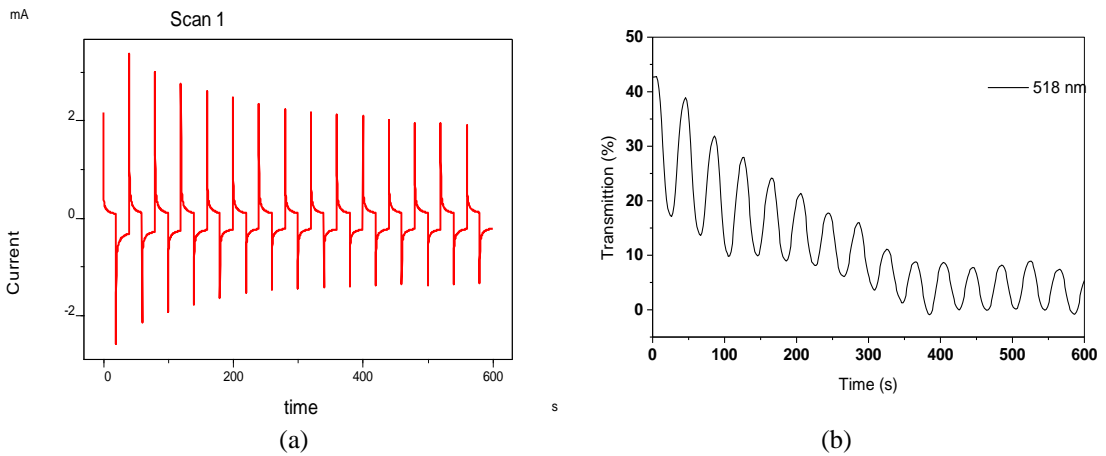
Elektrota -1,60 V tan +1,50 V'a gerilim değerlerinin uygulanması ile elde edilen spektrumlarda düzenli azalışların olduğu gözlenmiştir. Elektrota tekrar +1,50 V'ta -1,60 V'a gerilim değerlerinin uygulanması ile elde edilen spektrumlarda absorpsiyon şiddetlerinde düzenli artışların olduğu gözlenmiştir. Elektrota -1,60 V tan +1,50 V'a gerilim değerlerinin uygulanması ile elde edilen UV- görünür bölge absorpsiyon spektrumları Şekil 3.40'de gösterilmiştir.

Spektrumlardan λ_{max} 486 nm'de Eg 1,97 eV olarak hesaplanmıştır. Bu değer gerilim kontrollü elektroliz ile elde edilen polimerin iletkenliğinin oldukça iyi olduğunu göstermektedir.



Şekil 3.40. 0,1 M TBAP içeren asetonitrildeki 4,00 mM DFMAA çözeltisinin ITO elektrotta +1,65 V'da 10 dk gerilim kontrollü elektrolizi ile elde edilen filmin -1,60 V ile +1,50 V arasında değişen gerilimlerin uygulanması ile elde edilen UV-görünür bölge absorpsiyon spektrumu.




Optik zıtlık (ΔT) polimerin yükseltgenmiş ve indirgenmiş hallerinin % geçirgenliklerinin farkı olarak 518 nm'de %7 bulunmuştur. Bu sonuç potansiyodinamik polimerizasyonla elde edilen kaplamanın optik zıtlığına göre daha düşüktür. Şekil 3.41'de Poli-DFMAA filminin akım zaman ölçümlerinin sonuçlarını ve bu ölçüm ile eş zamanlı olarak yapılan geçirgenlik ölçümlerinin sonuçlarını göstermektedir. Görüldüğü gibi gerilim yön değiştirdiğinde filmin buna cevap vererek renk değiştirme süresi birkaç saniye mertebesinde dir.



Şekil 3.41. +1,65 V 10 dk gerilim kontrollü elektroliz ile kaplanan polimer filmine -1,70 V ile +1,50 V potansiyel aralıklarında eş zamanlı olarak yapılan Poli-DFMAA'nın, (a) 20 sn sürede akım-zaman ölçümü ve (b) 518 nm dalga boyunda % geçirgenlik değişimi

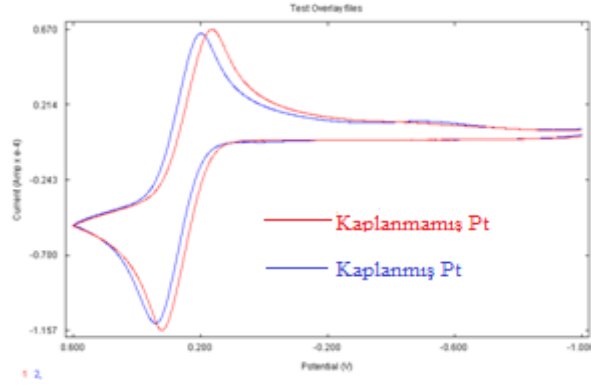
Filmin renkli ve şeffaf hallerindeki L, a ve b değerleri ölçülmüştür. Çizelge 3.4 de Poli-DFMAA'in farklı tarama gerilimlerinde gözlenen renkleri verilmiştir. Poli-DFMAA'in tamamen indirgenmiş haldeki rengi koyu kahverengidir. ($L=-689,7$, $a=-217,2$ ve $b=+28652,9$). 0,0 V'ta polimerin rengi açılmaktadır ($L=-665,2$, $a=-131,9$ ve $b=+27062,2$). Poli-DFMAA'in tamamen yükseltgenmiş haldeki rengi ise açık bakırdır. ($L=-703,2$, $a=-68,2$ ve $b=+28293,2$).

Çizelge 3.4. Poli-DFMAA'in farklı gerilimlerde gözlenen renkleri

		
(-1,60 V) L=-689,7 a= -217,2 b= +28652,9	(0 V) L= -665,2 a= -131,9 b=+27062,2	(+1,50 V) L= -703,2 a= -68,2 b= +28293,2

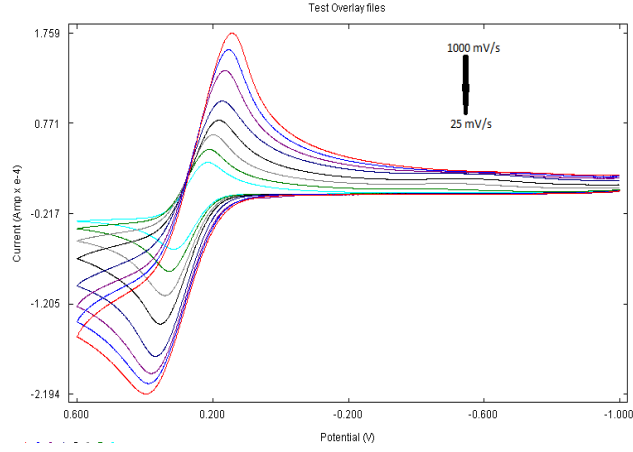
3.4.3. Poli-DFMAA'in elektrokimyasal empedans spektroskopisi yöntemi ile incelenmesi

Poli-DFMAA'in empedans çalışmaları için ferrosen redoks prob kullanılmıştır. Pt elektrot yüzeyi DFMAA'in potansiyodinamik elektropolimerizasyonu ile modifiye edildikten sonra yüzey testleri 0,1 M TBAP içeren asetonitrildeki 5,0 mM ferrosen redoks prob çözeltisi kullanılarak yapılmıştır. Ferrosen redoks prob kullanılarak, +2,0 V ile -1,50 V gerilim aralığında 20 döngü potansiyostatik polimerizasyonu ile kaplanmış Pt elektrotta elde edilen voltamogram ile kaplanmamış Pt elektrotta alınan voltamogramlar karşılaştırıldığında, modifiye yüzeyin elektron aktarımını engellemediği görülmektedir (Şekil 3.42). Bu gözlem oluşan polimerin elektroaktif ve iletken olduğunu göstermektedir.

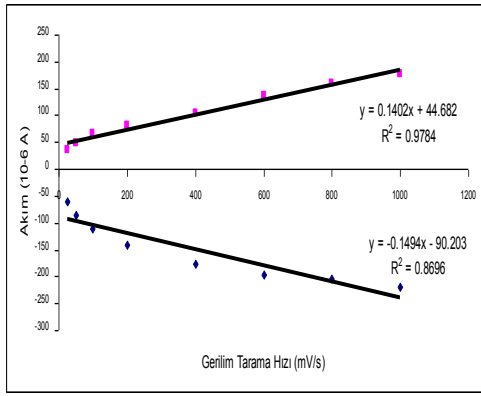


Şekil 3.42. 2,0 mM DFMAA çözeltisinde, +2,0 V ile -1,50 V gerilim aralığındaki 20 döngü elektropolimerizasyonu ile kaplanmış Pt disk elektrodun ve kaplanmamış Pt elektrodun 0,1 M TBAP asetonitrildeki 5,0 mM ferrosen içeren çözeltideki voltamogramlarının karşılaştırılması

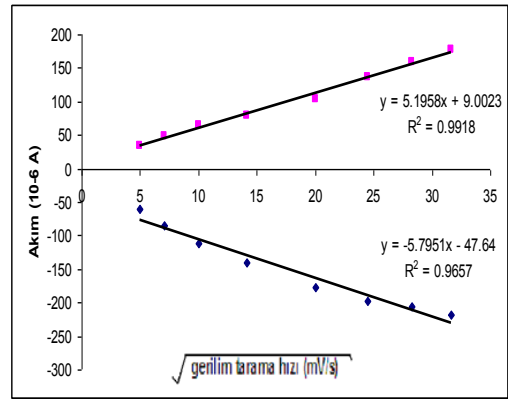
2,0 mM DFMAA çözeltisinde, +2,0 V ile -1,50 V gerilim aralığındaki 20 döngü elektropolimerizasyonu ile kaplanmış Pt disk elektrodun 0,1 M TBAP asetonitrildeki 5,0 mM ferrosen içeren çözeltideki elektroaktivitesine gerilim tarama hızlarının etkisi incelenmiştir. Uygulanan gerilim tarama hızı arttıkça katodik ve anodik pik akım şiddetlerinin de arttığı gözlenmiştir (Şekil 3.43a). Gerilim tarama hızına ve gerilim tarama hızının kareköküne karşı katodik ve anodik pik akım şiddetlerinin grafikleri çizilmiştir (Şekil 3.43b-3.43c) ve gerilim tarama hızının kareköküne karşı pik akım şiddetlerinin artışının doğrusal olduğu gözlenmiştir. Bu doğrusal bağıntı, redoks prosesinin difüzyon kontrollü olduğunu göstermektedir.



(a)



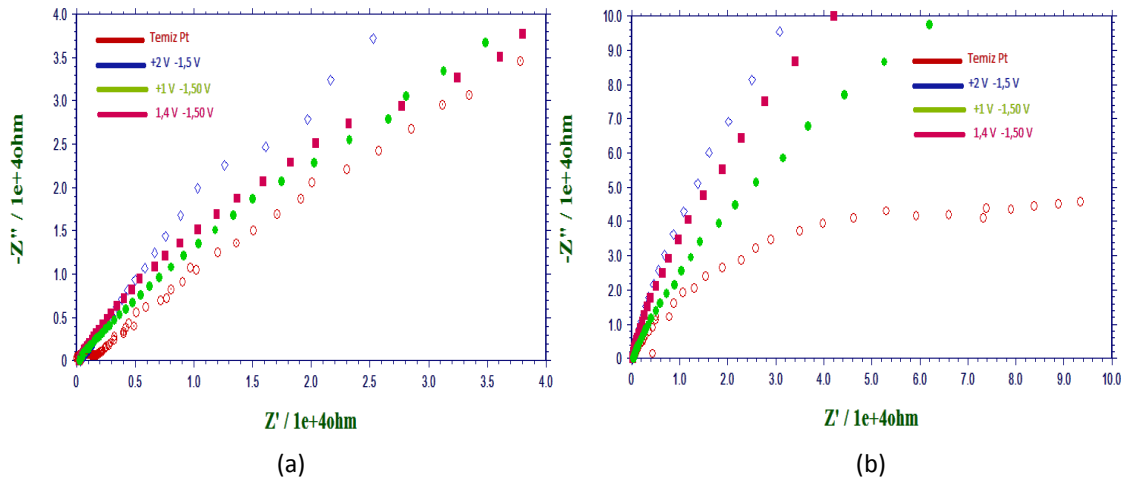
(b)



(c)

Şekil 3.43. (a) 2,0 mM DFMAA çözeltisinde, +2,0 V ile -1,50 V gerilim aralığındaki 20 döngü elektropolimerizasyonu ile kaplanmış Pt disk elektrodun 0,1 M TBAP asetonitrildeki 5,0 mM ferrosen içeren çözeltide farklı gerilim tarama hızlarındaki voltamogramları, (b) Gerilim tarama hızına karşı akım grafiği, (c) Gerilim tarama hızının kareköküne karşı akım grafiği

Elde edilen cole-cole diyagramları Şekil 3.44'de verilmiştir. Kaplanmamış Pt yüzey ile polimer film kaplanmış yüzeylerin empedans davranışı birbirine yakındır. Empedans testleri, farklı gerilim tarama aralıklarında potansiyodinamik olarak Poli-DFMAA ile modifiye edilen tüm Pt elektrot yüzeylerinin elektroaktif, elektron aktarımına izin veren iletken bir yüzey olduğunu göstermiştir.



Şekil 3.44. Temiz Pt disk elektrot ve 5 mM DFMAA içeren 0,1 M TBAP içeren asetonitril ortamında farklı potansiyel aralıklarında 20 döngü, $v:100$ mV/s kaplı Pt elektrodun 5 mM vinilferrosen ve 0,1 M TBAP içeren asetonitril çözeltisinde A.C. empedans tekniği ile elde edilen diyagramlar, uygulanan çalışma potansiyelleri (a) 0,2V (b) -0,2 V

3.4.4. Poli-DFMAA'in iletkenlik ölçümleri

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

Elde edilen iletkenlik değerlerine baktığımızda farklı potansiyel aralıklarında kaplanmış filmin iletkenliği 10^{-2} mertebesinde dir. Buda polimer filmimizin iletkenliğinin iyi olduğunu göstermektedir. Yine benzer şekilde diğer potansiyel aralıklarında elde edilen polimer filmlerinin iletkenlikleri de oldukça iyidir. +1,65 V 'ta gerilim kontrollü elektroliz ile elde edilen polimer filmin elektrokromik özellikleri çok iyi olmamasına karşın iletkenlik değeri oldukça iyidir. Bu iletkenlik değerleri Çizelge 3.5 'de gösterilmiştir.

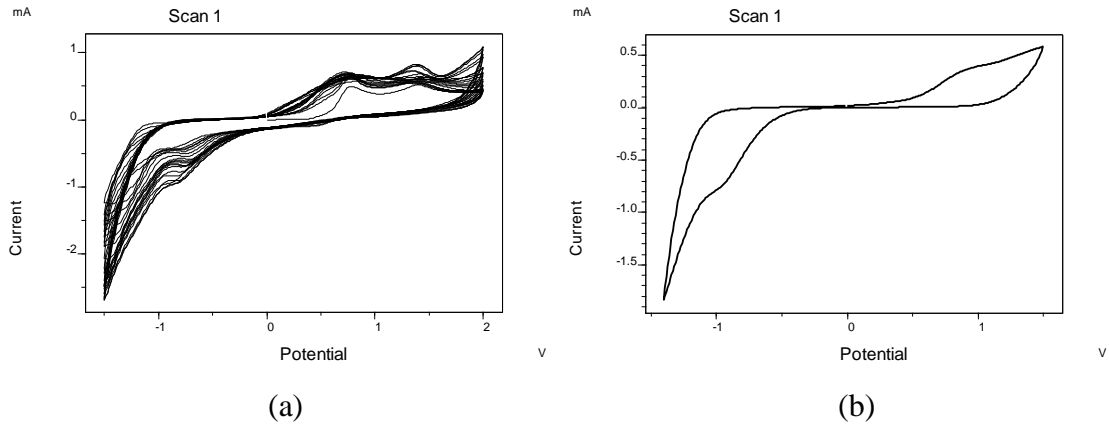
Çizelge 3.5. 3 farklı gerilim aralığında elde edilen Poli-DFMAA polimerlerinin ve +1,65V'ta gerilim kontrollü elektroliz yöntemiyle elde edilen Poli-DFMAA polimerinin iletkenlik değerleri

Potansiyel Aralık	İletkenlik Değerleri (s/cm)
+2 0 V	$3,5 \times 10^{-2}$
+2 -1 V	$2,8 \times 10^{-2}$
+2 -1,5 V	$2,14 \times 10^{-2}$
+1,65 V Gerilim Kontrollü Elektroliz	$1,65 \times 10^{-2}$

3.4.5. Poli-DFMAA ile oluşturulan kompozitlerin elektrokimyasal ve spektroeletrokimyasal çalışmaları

3.4.5.1. Poli-(DFMAA)/Au kompozitinin elektrokimyasal ve spektroeletrokimyasal çalışmaları

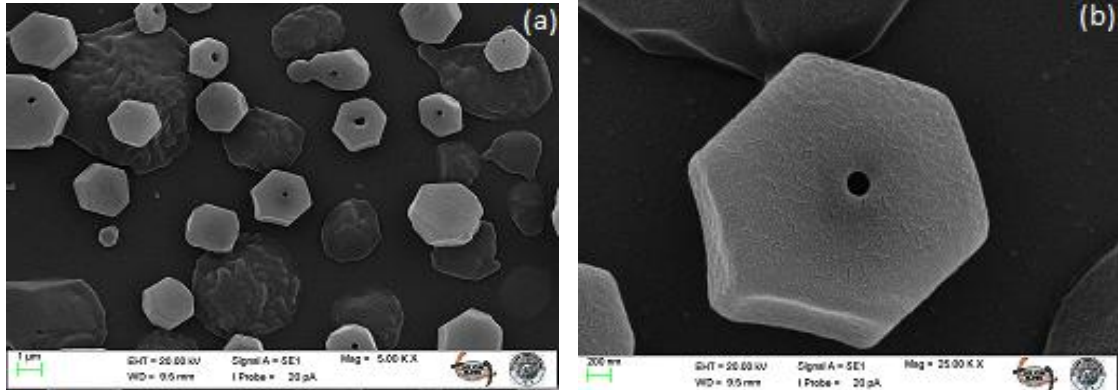
Çalışmanın bu kısmında 1,0 mM DFMAA ve 0,01 mM KAuCl_4 içeren 0,10 M TBAP/Asetonitril çözeltisinde -1,50 V ile +2,00 V gerilim tarama aralığında 20 döngü ile 100 mV/s tarama hızında ITO elektrotta çok döngülü dönüşümlü voltamogramı ve kaplı filmin 0,10 M TBAP/Asetonitril çözeltisindeki boş çözelti voltamogramı kaydedilmiştir (Şekil 3.45). TBAP/Asetonitril ortamında DFMAA' e ait indirgenme piki -0,85 V potansiyelde gözlenirken; yükseltgenme piki 0,50 V ve 1,30 V potansiyelinde gözlenmiştir.



Şekil 3.45. (a): 1,0 mM DFMAA ve 0,01 mM KAuCl_4 'ın 0,10 M TBAP/Asetonitril çözeltisinde -1,5 V ile +2,0 V gerilim tarama aralığında ITO elektrotta çok döngülü dönüşümlü voltamogramı. Döngü sayısı: 20, v: 100mV/s; (b): Poli-DFMAA kaplı elektrotun 0,10 M TBAP/Asetonitril çözeltisindeki boş çözelti voltamogramı. v: 100 mV/s

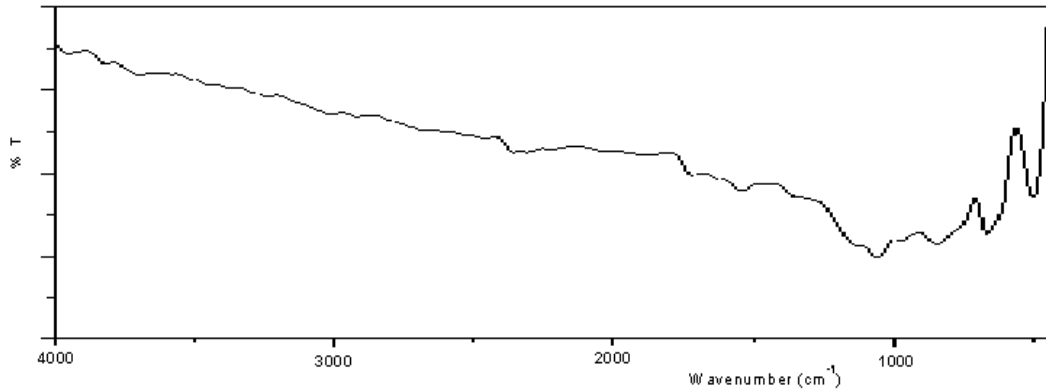
ITO elektrot üzerinde PDFMAA/Au filminin morfolojik yapısının incelenmesi için SEM yöntemi kullanılmıştır. Şekilde verilen SEM görüntüleri Poli-DFMAA'in yapısından oldukça farklı olduğu dolayısıyla Au'nun yapıya girerek bir kompozit oluştuğu ve farklı bir polimer oluştuğu görülmektedir. 1,0 mM DFMAA ve 0,01 mM KAuCl_4 içeren 0,10 M TBAP/Asetonitril çözeltisinde -1,50 V ile +2,00 V gerilim tarama aralığında 20 döngü sürekli gerilim taraması ile elde edilen filmin farklı ölçeklerde (5000, 25000) yüzey görüntüleri alınmıştır (Şekil 3.46). SEM mikrografları

incelendiğinde altın metalinin yapıya girerek poli-DFMAA'in yapısından farklı bir yapıda polimer oluştuğu açıkça görülmektedir.



Şekil 3.46. 1,0 mM DFMAA ve 0,01 mM KAuCl_4 içeren 0,10 M TBAP/Asetonitril çözeltisinde -1,50 V ile +2,00 V gerilim tarama aralığında 20 döngü sürekli gerilim taraması ile elde edilen filmin (a): 5000; (b): 25000; kat büyütülerek alınan SEM görüntüleri

Şekil 3.47'de ITO elektrotta elde edilen Poli-DFMAA/Au filminin IR spektrumu verilmiştir. Spektrum incelendiğinde aromatik C-C gerilme (yaklaşık 1500-1600 cm^{-1}), N-H bükülme (yaklaşık 1780 cm^{-1}), C-N gerilme (yaklaşık 1450 cm^{-1}) ve C-H bükülme (1100 cm^{-1}) bantları gözlenmektedir. Dalga sayıları Poli-DFMAA'e göre daha yüksek değerler kayması filmde konjugasyonun azaldığını, bağ enerjilerinin arttığını gösterir. Buda polimer ve polimer kompozitlerin iletkenlik ölçümleriyle uyumludur.

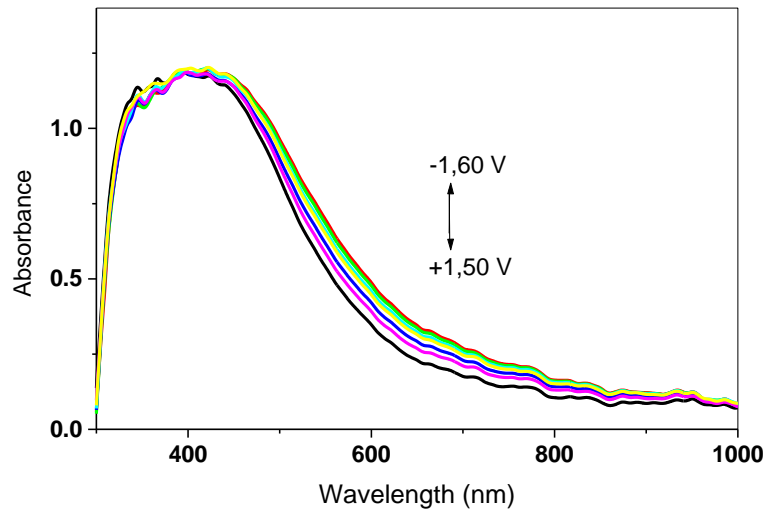


Şekil 3.47. 2,0 mM DFMAA ve 0,01 mM Au içeren 0,10 M TBAP/Asetonitril çözeltisinde 100 mV/s tarama hızıyla -1,50 V ile +2,00 V potansiyel aralığında ITO elektrotta 20 döngü sürekli gerilim taraması ile elde edilen Poli-DFMAA/Au filmi

Poli-DFMAA/Au ile kaplanmış ITO elektrodada spektroelettrokimyasal hücrede farklı gerilim değerleri uygulanarak filmin UV-görünür bölge absorpsiyon spektrumları

kaydedilmiştir. Bu çalışma sırasında polimer film Poli-DFMAA/Au ile kaplanmış ITO elektrota; -1,60 V'tan +1,50 V aralığında gerilim değerleri uygulanarak spektrumlardaki değişimler incelenmiştir. Hazırlanan filmlerin UV-görünür bölge absorpsiyon spektrumları incelendiğinde bütün filmlerde elektroda -1,60 V'dan +1,50 V'a kadar gerilim değerlerinin uygulanmasıyla absorpsiyon şiddetinin kademeli olarak azaldığını gözlenmiştir (Şekil 3.48).

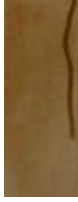


Spektrumlardan λ_{max} 410 nm'de E_g değeri 1,96 eV olarak hesaplanmıştır. Bu değer elde edilen polimerin iletkenlik değerinin oldukça iyi olduğunu göstermektedir.



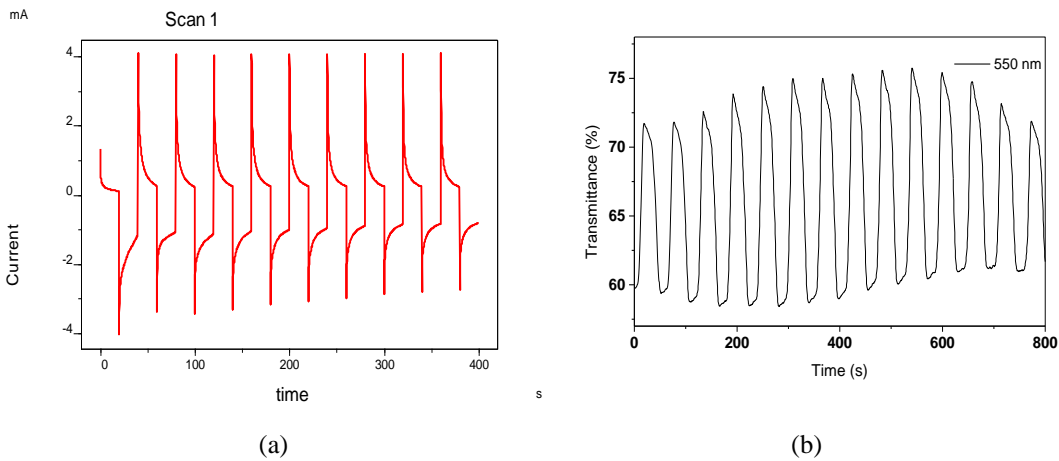
Şekil 3.48. 0,1 M TBAP içeren asetonitrildeki 1,00 mM DFMAA-0,01 mM Au çözeltisinin ITO elektrotta -1,50 V ile +2,00 V arasında 20 döngü potansiyodinamik polimerizasyonu ile elde edilen filmin -1,70 V ile +1,50 V arasında değişen gerilimlerin uygulanması ile elde edilen UV-görünür bölge absorpsiyon spektrumu.

Filmin renkli ve şeffaf hallerindeki L, a ve b değerleri ölçülmüştür (Çizelge 4.4.2.3.1). Çizelge 3.6'da P-DFMAA/Au kompozitinin farklı tarama gerilimlerinde gözlenen renkleri verilmiştir. P-DFMAA/Au'nun tamamen indirgenmiş haldeki rengi bakır rengidir ($L = -2541,8$, $a = -13882,6$ ve $b = 196466,5$). -0,5 V'da polimerin rengi koyu sarı rengine ($L = 2504,5$, $a = -13100,3$ ve $b = 190290,3$) dönmektedir. P-DFMAA/Au'nun tamamen yükseltgenmiş haldeki rengi ise açık sarıdır ($L = -2488,7$, $a = -12922,9$ ve $b = +188533,0$).

Çizelge 3.6. Poli-DFMAA/Au kompozitinin farklı gerilimlerde gözlenen renkleri

		
(-1,60 V)	(-0,50 V)	(+1,50 V)
L=-2541,8 a= -13882,6 b= 196466,5	L= 2504,5 a= -13100,3 b=190290,3	L= -2488,7 a= -12922,9 b= +188533

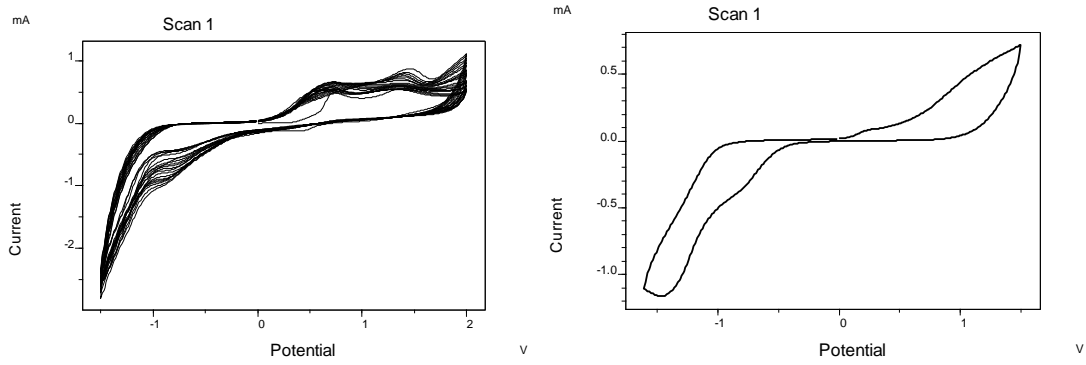
Optik zıtlık (ΔT) polimerin yükseltgenmiş ve indirgenmiş hallerinin % geçirgenliklerinin farkı olarak 550 nm'de %9 bulunmuştur. Bu sonuç sadece P-DFMAA'in potansiyodinamik polimerizasyonla elde edilen kaplamasının optik zıtlığına göre bir miktar daha düşüktür. Şekil 3.50'de Poli-DFMAA/Au filminin akım zaman ölçümlerinin sonuçlarını ve bu ölçüm ile eş zamanlı olarak yapılan geçirgenlik ölçümlerinin sonuçlarını göstermektedir. Görüldüğü gibi gerilim yön değiştirdiğinde filmin buna cevap vererek renk değiştirme süresi 6-7 saniye mertebesinde.



Şekil 3.49. -1,5 V ile +2,0 V aralığında kaplanan polimer filmine -1,60 V ile +1,50 V potansiyel aralıklarında eş zamanlı olarak yapılan Poli-DFMAA/Au'nun, (a) 20 sn sürede akım-zaman ölçümü ve (b) 550 nm dalga boyunda % geçirgenlik değişimi.

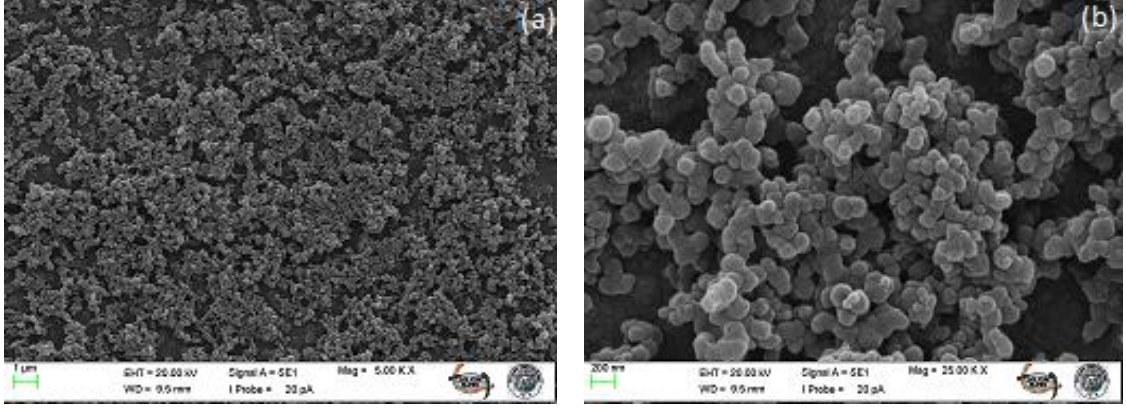
3.4.5.2. Poli-(DFMAA)/Ag kompozitinin elektrokimyasal ve spektroeletrokimyasal çalışmaları

Çalışmanın bu kısmında 1,0 mM DFMAA ve 0,01 mM AgNO_3 içeren 0,10 M TBAP/Asetonitril çözeltisinde -1,50 V ile +2,00 V gerilim tarama aralığında 20 döngü ile 100mV/s tarama hızında ITO elektrotta çok döngülü dönüşümlü voltamogramı ve kaplı filmin 0,10 M TBAP/Asetonitril çözeltisindeki boş çözelti voltamogramı kaydedilmiştir (Şekil 3.51). TBAP/Asetonitril ortamında DFMAA'in indirgenmesine ait pik -0,85 V potansiyelde gözlenirken; yükseltgenmesine ait pikler 0,60 V ve 1,30 V potansiyelinde gözlenmiştir.



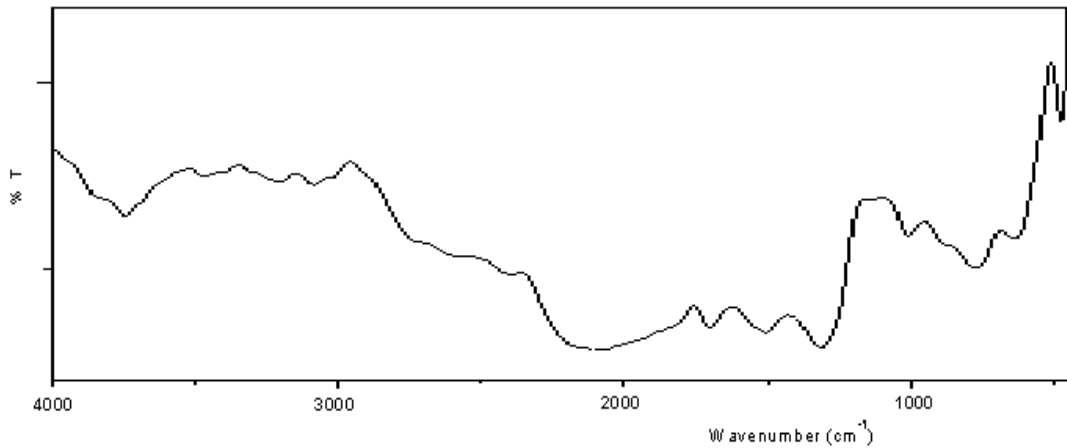
Şekil 3.50. (a) 1,0 mM DFMAA ve 0,01 mM AgNO_3 'ın 0,10 M TBAP/Asetonitril çözeltisinde -1,5 V ile +2,0 V gerilim tarama aralığında ITO elektrotta çok döngülü dönüşümlü voltamogramı. Döngü sayısı: 20, v: 100mV/s; (b) Poli-DFMAA kaplı elektrotun 0,10 M TBAP/Asetonitril çözeltisindeki boş çözelti voltamogramı. v: 100 mV/s

ITO elektrot üzerinde Poli-DFMAA/Ag filminin morfolojik yapısının incelenmesi için SEM yöntemi kullanılmıştır. 1,0 mM DFMAA ve 0,01 mM AgNO_3 içeren 0,10 M TBAP/Asetonitril çözeltisinde -1,50 V ile +2,00 V gerilim tarama aralığında 20 döngü sürekli gerilim taraması ile elde edilen filmin farklı ölçeklerde (5000, 25000) yüzey görüntüleri alınmıştır (Şekil 3.51). Poli-DFMAA/Ag filminin yüzey morfolojisi incelendiğinde madde transferine imkân sağlayan porlu, diğer kompozit ve polimerin yapısından farklı bir yapının oluştuğu gözlenmektedir.



Şekil 3.51. 1,0 mM DFMAA ve 0,01 mM AgNO₃ içeren 0,10 M TBAP/Asetonitril çözeltisinde -1,50 V ile +2,00 V gerilim tarama aralığında 20 döngü sürekli gerilim taraması ile elde edilen filmin (a) 5000; (b) 25000; kat büyütülerek alınan SEM görüntüleri

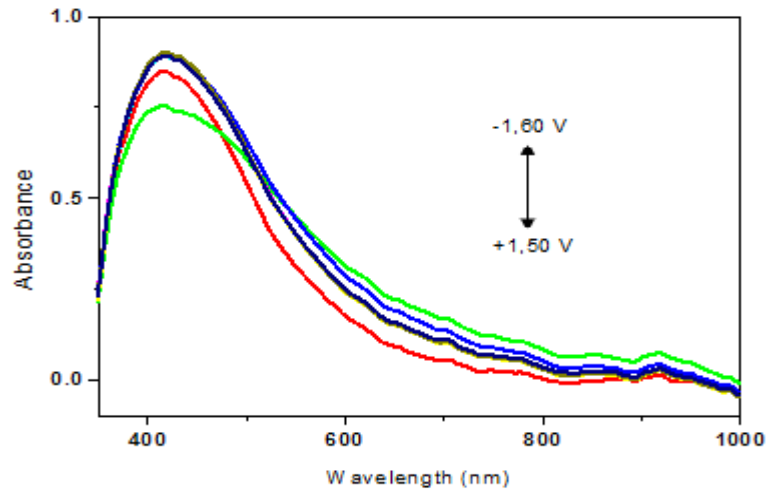
Şekil 3.51’de ITO elektrotta elde edilen PDFMAA/Ag filminin IR spektrumu verilmiştir. Spektrumda 3600-3150 cm⁻¹ aralığında gözlenen geniş bant sekonder aminin varlığını gösterir (N-H gerilme yaklaşık 3250 cm⁻¹). Benzer yayvanlaşma ve bütünleşiklik aromatik C-C gerilme (yaklaşık 1520-1650 cm⁻¹), N-H bükülme (yaklaşık 1800 cm⁻¹), C-N gerilme (yaklaşık 1350 cm⁻¹) ve C-H bükülme (1150-1250 cm⁻¹) bantlarının çıktığı bölgede de gözlenmektedir. Dalga sayılarının Poli-DFMAA’e göre daha yüksek değerler kayması filmde konjugasyonun azaldığını, bağ enerjilerinin arttığını gösterir. Buda polimer ve polimer kompozitlerin iletkenlik ölçümleriyle uyumludur.



Şekil 3.52. 2,0 mM DFMAA ve 0,01 mM Ag içeren 0,10 M TBAP/Asetonitril çözeltisinde 100 mV/s tarama hızıyla -1,50 V ile +2,00 V potansiyel aralığında ITO elektrotta 20 döngü sürekli gerilim taraması ile elde edilen Poli-DFMAA/Ag filmi

P-DFMAA/Ag ile kaplanmış ITO elektroda spektroeletrokimyasal hücrede farklı gerilim değerleri uygulanarak filmin UV-görünür bölge absorpsiyon spektrumları kaydedilmiştir. Bu çalışma sırasında polimer film Poli-DFMAA/Ag ile kaplanmış ITO elektrota; -1,60 V'tan +1,50 V aralığında gerilim değerleri uygulanarak spektrumlardaki değişimler incelenmiştir. Hazırlanan filmlerin UV-görünür bölge absorpsiyon spektrumları incelendiğinde bütün filmlerde elektroda -1,60 V'dan +1,50 V'a kadar gerilim değerlerinin uygulanmasıyla absorpsiyon şiddetinin kademeli olarak azaldığını gözlenmiştir (Şekil 3.53).




Spektrumlardan λ_{max} 415 nm'de Eg değeri 2,03 eV olarak bulunmuştur. Bu değer elde edilen polimerin iletkenlik değerinin oldukça iyi olduğunu göstermektedir.



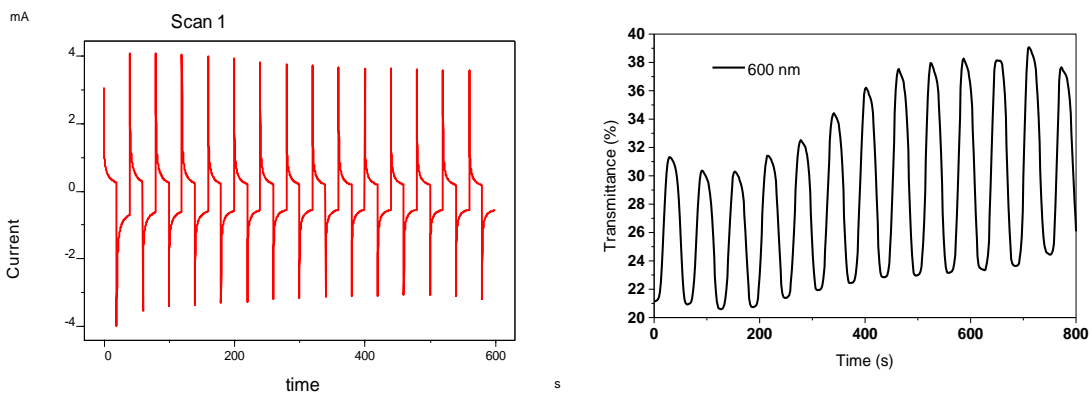
Şekil 3.53. 0,1 M TBAP içeren asetonitrildeki 1,00 mM DFMAA-0,01 mM $AgNO_3$ çözeltisinin ITO elektrotta -1,50 V ile +2,00 V arasında 20 döngü potansiyodinamik polimerizasyonu ile elde edilen filmin -1,60 V ile +1,50 V arasında değişen gerilimlerin uygulanması ile elde edilen UV-görünür bölge absorpsiyon spektrumu.

Filmin renkli ve şeffaf hallerindeki L, a ve b değerleri ölçülmüştür (Çizelge 3.7). Çizelge 3.7'de P-DFMAA/Ag kompozitinin farklı tarama gerilimlerinde gözlenen renkleri verilmiştir. P-DFMAA/Ag'ün tamamen indirgenmiş haldeki rengi bakır rengidir (L= +296,7 , a= +45,9 ve b= 111338,6). -0,5 V'da polimerin rengi kahve rengine (L=337,4 , a=-48,8 ve b=+100559,9) dönmektedir. P-DFMAA/Ag'ün tamamen yükseltgenmiş haldeki rengi ise sarıdır (L=+339,5, a= -56,3 ve b=+100531,3).

Çizelge 3.7. Poli-DFMAA/Ag kompozitinin farklı gerilimlerde gözlenen renkleri

		
(-1,60 V) L=+296,7 a=+45,9 b= 111338,6	(-0,50 V) L= 337,4 a= -48,8 b=+100559,9	(+1,50 V) L= +339,5 a= -56,3 b= +100531,3

Optik zıtlık (ΔT) polimerin yükseltgenmiş ve indirgenmiş hallerinin % geçirgenliklerinin farkı olarak 600 nm’de %15 bulunmuştur. Bu sonuç sadece Poli-DFMAA’in potansiyodinamik polimerizasyonla elde edilen kaplamasının optik zıtlığından daha yüksektir. Şekil 3.54’de Poli-DFMAA/Ag filminin akım zaman ölçümlerinin sonuçlarını ve bu ölçüm ile eş zamanlı olarak yapılan geçirgenlik ölçümlerinin sonuçlarını göstermektedir. Gerilim yön değiştirdiğinde filmin buna cevap vererek renk değiştirme süresi 3-4 saniye mertebesinde dir.

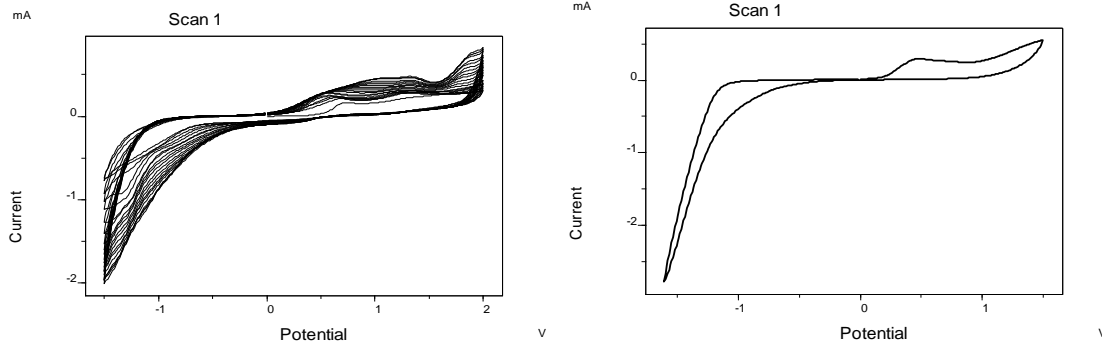


Şekil 3.54. -1,5 V ile +2,0 V aralığında kaplanan polimer filmine -1,60 V ile +1,50 V potansiyel aralıklarında eş zamanlı olarak yapılan Poli-DFMAA/Ag’ün, (a) 20 sn sürede akım-zaman ölçümü ve (b) 600 nm dalga boyunda % geçirgenlik değişimi.

3.4.5.3. Poli-(DFMAA)/Cu kompozitinin elektrokimyasal ve spektroeletrokimyasal çalışmaları

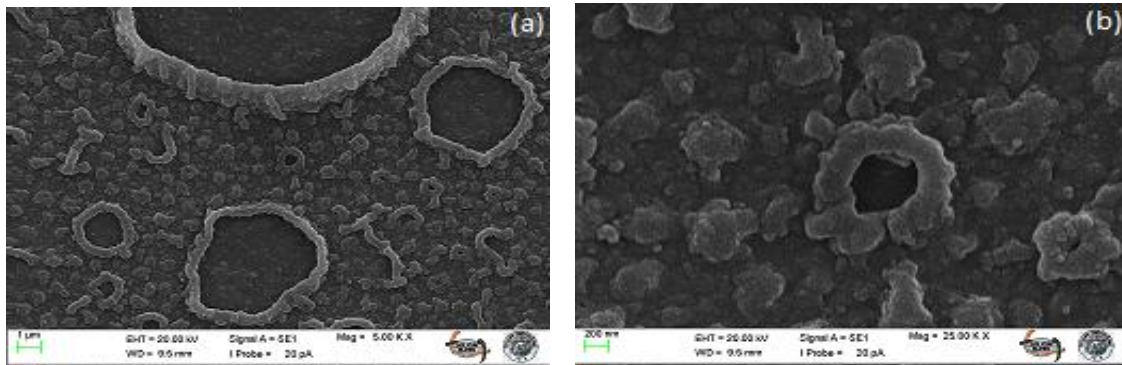
Çalışmanın bu kısmında 1,0 mM DFMAA ve 0,01 mM $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ içeren 0,10 M TBAP/Asetonitril çözeltisinde -1,50 V ile +2,00 V gerilim tarama aralığında 20 döngü

ile 100 mV/s tarama hızında ITO elektrotta çok dögümlü dönüşümlü voltamogramı ve kaplı filmin 0,10 M TBAP/Asetonitril çözeltisindeki boş çözelti voltamogramı kaydedilmiştir (Şekil 3.55). Kaplama voltamogramı incelendiğinde yapıya Cu metalinin girmesiyle DFMAA'ye ait yaklaşık -0,8 V'da gözlenen indirgenme piki kaybolmuştur. Yükssetgenmesine ait pik gerilimi ise yer değiştirerek yaklaşık +1,0 V civarlarında gözlenmiştir.



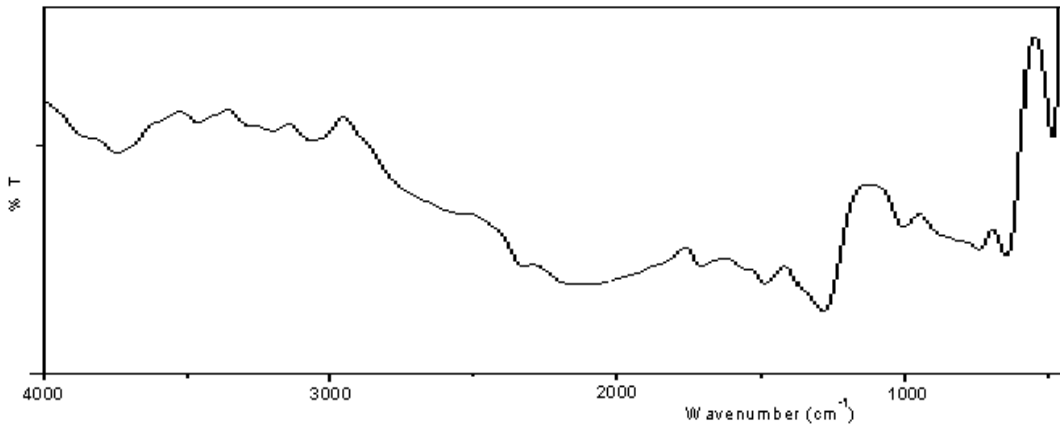
Şekil 3.55. (a) 1,0 mM DFMAA ve 0,01 mM $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 'ın 0,10 M TBAP/Asetonitril çözeltisinde -1,5 V ile +2,0 V gerilim tarama aralığında ITO elektrotta çok dögümlü dönüşümlü voltamogramı. Dögü sayısı: 20, v: 100mV/s; (b) Poli-DFMAA kaplı elektrotun 0,10 M TBAP/Asetonitril çözeltisindeki boş çözelti voltamogramı. v: 100 mV/s

ITO elektrot üzerinde PDFMAA/Cu filminin morfolojik yapısının incelenmesi için SEM yöntemi kullanılmıştır. 1,0 mM DFMAA ve 0,01 mM $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$, içeren 0,10 M TBAP/Asetonitril çözeltisinde -1,50 V ile +2,00 V gerilim tarama aralığında 20 dögü sürekli gerilim taraması ile elde edilen filmin farklı ölçeklerde (5000, 25000) yüzey görüntüleri alınmıştır (Şekil 3.56). PDFMAA/Cu filminin morfolojik yapısı incelendiğinde Cu metalinin yüzeyde biriktiği ve polimerin yapısından farklı bir yapının oluştuğu görülmektedir.



Şekil 3.56. 1,0 mM DFMAA ve 0,01 mM $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$, içeren 0,10 M TBAP/Asetonitril çözeltisinde -1,50 V ile +2,00 V gerilim tarama aralığında 20 dögü sürekli gerilim taraması ile elde edilen filmin (a) 5000; (b) 25000; kat büyütülerek alınan SEM görüntüleri

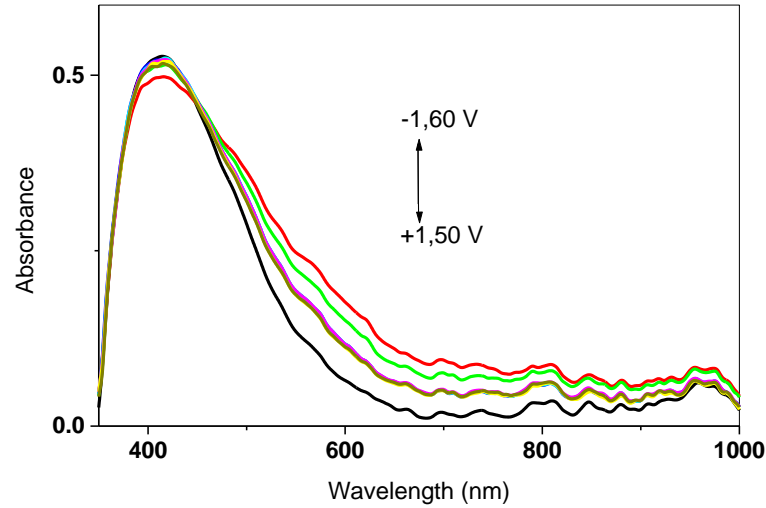
Şekil 3.57’de ITO elektrotta elde edilen Poli-DFMAA/Cu filminin IR spektrumu verilmiştir. Spektrum incelendiğinde aromatik C-C gerilme (yaklaşık 1500-1650 cm^{-1}), N-H bükülme (yaklaşık 1780 cm^{-1}), C-N gerilme (yaklaşık 1400 cm^{-1}) ve C-H bükülme (1100-1200 cm^{-1}) bantları gözlenmektedir. Dalga sayıları Poli-DFMAA’ye göre daha yüksek değerler kayması filmde konjugasyonun azaldığını, bağ enerjilerinin arttığını gösterir. Buda polimer ve polimer kompozitlerin iletkenlik ölçümleriyle uyumludur.



Şekil 3.57. 2,0 mM DFMAA ve 0,01 mM $\text{Cu}(\text{NO}_3)$ içeren 0,10 M TBAP/Asetonitril çözeltisinde 100 mV/s tarama hızıyla -1,50 V ile +2,00 V potansiyel aralığında ITO elektrotta 20 döngü sürekli gerilim taraması ile elde edilen Poli-DFMAA/Cu filmi

Poli-DFMAA/Cu ile kaplanmış ITO elektroda spektroeletrokimyasal hücrede farklı gerilim değerleri uygulanarak filmin UV-görünür bölge absorpsiyon spektrumları kaydedilmiştir. Bu çalışma sırasında polimer film Poli-DFMAA/Cu ile kaplanmış ITO elektrotta; -1,60 V’tan +1,50 V aralığında gerilim değerleri uygulanarak spektrumlardaki değişimler incelenmiştir. Hazırlanan filmlerin UV-görünür bölge absorpsiyon spektrumları incelendiğinde bütün filmlerde elektroda +1,50 V’dan -1,60 V’a kadar gerilim değerlerinin uygulanmasıyla absorpsiyon şiddetinde 0,7 V’a kadar önemli bir değişme olmamıştır, +0,7 V’dan itibaren -1,60 V’a kadar absorpsiyon şiddetinin kademeli olarak arttığı gözlenmiştir (Şekil 3.58).

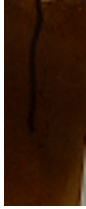


Spektrumlardan λ_{max} 407 nm’de elektronik band aralığı (E_g) 2,12 eV olarak hesaplanmıştır. Bu değer elde edilen polimerin iletkenlik değerinin oldukça iyi olduğunu göstermektedir.



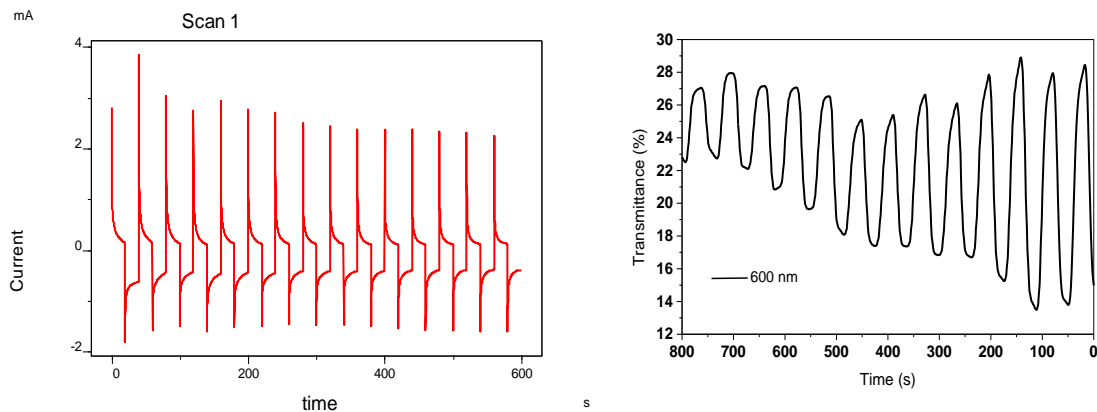
Şekil 3.58. 0,1 M TBAP içeren asetonitrildeki 1,00 mM DFMAA-0,01 mM Cu çözeltisinin ITO elektrotta -1,50 V ile +2,00 V arasında 20 döngü potansiyodinamik polimerizasyonu ile elde edilen filmin -1,60 V ile +1,50 V arasında değişen gerilimlerin uygulanması ile elde edilen UV-görünür bölge absorpsiyon spektrumu

Filmin renkli ve şeffah hallerindeki L, a ve b değerleri ölçülmüştür (Çizelge 3.8). Çizelge 3.8’de P-DFMAA/Cu kompozitinin farklı tarama gerilimlerinde gözlenen renkleri verilmiştir. P-DFMAA/Cu’ın tamamen indirgenmiş haldeki rengi bakır-kahve rengidir (L= -1475,5 , a= -47543,1 ve b= +344217,0). -0,5 V’da polimerin rengi açık kahve rengine (L=-1478,8 , a=-48376,7 ve b=+349232,4) dönmektedir. P-DFMAA/Cu’ın tamamen yükseltgenmiş haldeki rengi ise açık sarıdır (L=-1468,1, a=-47803,6 ve b=+345382,0).

Çizelge 3.8. Poli-DFMAA/Cu kompozitinin farklı gerilimlerde gözlenen renkleri

		
(-1,60 V)	(-0,50 V)	(+1,50 V)
L=-1475,5 a=-47543,1 b= +344217,0	L= -1478,8 a= -48376,7 b=+349232,4	L= -1468,1 a= -47803,6 b= +345382,0

Optik zıtlık (ΔT) polimerin yükseltgenmiş ve indirgenmiş hallerinin % geçirgenliklerinin farkı olarak 600 nm’de % 14 bulunmuştur. Şekil 3.59’da Poli-DFMAA/Cu filminin akım zaman ölçümlerinin sonuçlarını ve bu ölçüm ile eş zamanlı olarak yapılan geçirgenlik ölçümlerinin sonuçlarını göstermektedir. Gerilim yön değiştirdiğinde filmin buna cevap vererek renk değiştirme süresi 8-9 saniye mertebesinde dir.



Şekil 3.59. -1,5 V ile +2,0 V aralığında kaplanan polimer filmine -1,60 V ile +1,50 V potansiyel aralıklarında eş zamanlı olarak yapılan Poli-DFMAA/Cu’nun, (a) 20 sn sürede akım-zaman ölçümü ve (b) 600 nm dalga boyunda % geçirgenlik değişimi.

3.4.5.4. PDFMAA/Au, PDFMAA/Ag ve PDFMAA/Cu kompozitlerinin iletkenlik ölçümleri

Çalışma elektrotu üzerinde film halinde elde edilen polimer kompozit örneklerinin iletkenlikleri dört nokta yöntemi ile ölçüldü.

Polimer-metal kompozit filmlerin iletkenlik değerleri 10^{-3} (S/cm) mertebesinde dir. Bu değer sadece polimere ait filmin iletkenlik değerinden daha düşük olmasına rağmen literatüre göre iyi bir değerdir. Kompozit filmlerin ölçülen iletkenlik değerleri Çizelge 3.9’da gösterilmiştir.

Çizelge 3.9. Poli-DFMAA/metal kompozitlerin (PDFMAA/Au, PDFMAA/Ag ve PDFMAA/Cu) iletkenlik değerleri

Kompozit Yapılan Metal	Potansiyel Aralık	İletkenlik Değerleri (S/cm)
0,01 mM Au	+2 -1,50 V	$1,35 \times 10^{-3}$
0,01 mM Ag	+2 -1,50 V	$1,22 \times 10^{-3}$
0,01 mM Cu	+2 -1,50 V	$1,98 \times 10^{-3}$

4. ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA

Bu çalışmada yeni bir monomer olan DFMAA sentezlendi. Sentezlenen monomer FT-IR ve H-NMR gibi teknikler kullanılarak karakterize edildi. DFMAA'nın elektropolimerizasyonu gerçekleştirildi. Elde edilen polimer filmleri Pt disk ve ITO elektrot üzerine potansiyodinamik ve potansiyostatik olarak sentezlenmek için optimum koşullar belirlendi. Elektrot yüzeyinde film oluşturulması ve oluşturulan filmlerin özelliklerinin incelenmesi gerçekleştirildi.

Dönüşümlü voltametri, monomerin elektrokimyasal davranışı hakkında kalitatif bilgi elde etmek için kullanılmıştır. DFMAA'nın elektropolimerizasyonunu gerçekleştirmek için sabit potansiyel elektrolizi ve sürekli gerilim taraması yöntemleri kullanılmıştır ve her iki yöntem için optimum koşullar belirlenmiştir. Monomer çözeltisinde sabit potansiyel elektrolizi ve sürekli gerilim taraması ile kaplanan Pt elektrotun boş çözelti voltamogramlarının incelenmesiyle her iki yöntemle de elektropolimerizasyonun gerçekleştiği kanıtlanmıştır. Elektropolimerizasyon ile Poli-DFMAA kaplı elektrotun boş çözelti dönüşümlü voltamogramlarında DFMAA'ye ait indirgenme ve yükseltgenme pikleri gözlenmiştir. Bu durum elektropolimerizasyonun gerçekleştiğini ve elektrot yüzeyinin kaplandığını göstermektedir.

Homopolimerin elektropolimerizasyonu için optimum koşullar belirlendikten sonra PDFMAA/Au, PDFMAA/Ag ve PDFMAA/Cu kompozit filmleri sürekli gerilim taraması yöntemi kullanılarak elde edilmiştir. Elde edilen kompozit filmlerin dönüşümlü voltamogramları incelenmiş ve her birinin de farklı elektrokimyasal davranış sergilediği gözlenmiştir. Ayrıca, her bir kompozit için IR spektrumları ve SEM görüntüleri de incelenmiştir. Polimer kompozitlerin IR spektrumları incelenişinde karakteristik dalga sayılarının Poli-DFMAA'ye göre daha yüksek değerlere kayması filmde konjugasyonun azaldığını, bağ enerjilerinin arttığını gösterir. Buda polimer ve polimer kompozitlerin iletkenlik ölçümleriyle uyumludur. Kompozitlerin SEM görüntüleri incelendiğinde ise morfolojik yapıların birbirinden çok farklı olduğu görülmektedir. Bu gözlemler kompozit oluşumu sırasında kimyasal bağ oluşumunun söz konusu olmadığını, iç tabaka ile dış tabakanın birbirine difüzenmesiyle kompozit oluşumunun gerçekleştiğini göstermektedir. Filmlerin optik özelliklerinin farklı olmasının nedeni de morfolojik yapısının değişmesi ve buna bağlı olarak iyon taşınım özelliklerinin değişmesidir. Bu gözlemler uygulanan farklı alternatif kompozit

oluşturma teknikleri için farklı yapıda ve farklı özelliklerde kompozitler elde edildiğini kanıtlamıştır.

Elde edilen polimer filmler ve kompozitler elektrokimyasal ve spektroeletrokimyasal yöntemler ile karakterize edilmiştir. Spektroeletrokimyasal çalışmalarda homopolimer ve kompozit filmler ITO elektrot üzerinde oluşturulmuş ve elektrokimyasal teknikler uygun olarak in situ spektroskopik ölçümlerle birleştirilerek kullanılmıştır. Polimerlerin ve kompozitlerin farklı redoks hallerine karşılık gelen farklı gerilimlerin uygulanması ile polimer filmlerin absorpsiyon spektrumlarındaki değişimler incelenmiştir.

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

Poli-DFMAA'nın elektrokromik özelliği incelenmiş ve farklı tarama gerilimlerinde farklı renkler gözlenmiştir. Poli-DFMAA'nın tamamen indirgenmiş haldeki rengi koyu kahverengidir. 0,0 V'ta polimerin rengi açılmaktadır. Poli-DFMAA'nın tamamen yükseltgenmiş haldeki rengi ise sarıdır. Elde edilen renkler L, a ve b değerlerinde gözlenen değişim ile desteklenmiştir. Film kahverenginden (-1,50 V) sarı renge 5-6 saniyede ve sarı renkten (+1,50 V) tekrar kahverenge yaklaşık 8-9 saniye de dönmektedir. Poli-DFMAA filminin 550 nm dalga boyunda optik zıtlığı %13 olarak ölçülmüştür.

+1,65 V'ta gerilim kontrollü elektroliz yöntemi ile kaplanan polimer filminin farklı potansiyel aralığında 518 nm'de (maksimum zıtlık dalga boyu) geçirgenlik değişimi incelenmiştir. Optik zıtlık DFMAA polimeri için 518 nm dalga boyunda %7 olarak bulunmuştur. Sürekli gerilim taramasıyla elde edilen polimer filmlerin renkleri gerilim kontrollü elektrolizle elde edilen polimer filmlerin renklerine göre çok daha koyu renkte ve değişimler daha belirgindir. Sonuç olarak, sabit potansiyel elektrolizi ile elde edilen polimerin optik zıtlığı düşük olduğu için elektrokromik uygulamalar için pek uygun olmadığı, fakat sürekli gerilim taraması ile elde edilen polimerin görünür bölgede absorpsiyon yaptığı ve absorpsiyonun polimerlerin farklı redoks hallerine karşılık gelen farklı gerilimlerin uygulanması ile değiştiği belirlenmiştir. Bu sonuç sürekli gerilim

taraması ile elde edilen polimerin elektrokromik uygulamalar için kullanılabileceğini göstermektedir.

ITO elektrot üzerinde oluşturulan Poli-DFMAA/Au, Poli-DFMAA/Ag ve Poli-DFMAA/Cu kompozit filmlerinin UV-görünür bölge absorpsiyon spektrumu incelendiğinde Poli-DFMAA/Au filminin 550 nm dalga boylarında absorpsiyon band şiddetlerinde bir değişim gözlenmiş ve bu dalga boylarında kompozitin optik zıtlığı %9 olarak ölçülmüştür. Elde edilen kompozitin elektrokromik özelliği incelendiğinde tamamen indirgenmiş haldeki renginin bakır renk olduğu; -0,5 V'da polimerin koyu sarı döndüğü ve tamamen yükseltgenmiş haldeki renginin ise açık sarı renk olduğu görülmüştür. Poli-DFMAA/Ag filminin ise 600 nm dalga boyunda absorpsiyon band şiddetinde bir değişim gözlenmiş ve bu dalga boyunda kompozitin optik zıtlığı %15 olarak ölçülmüştür. Elde edilen kompozitin elektrokromik özelliği incelendiğinde tamamen indirgenmiş haldeki (-1,5 V) renginin bakır renk olduğu; -0,5 V'da polimerin rengi kahve rengine döndüğü ve tamamen yükseltgenmiş haldeki (+1,50 V) renginin ise sarı renk olduğu görülmüştür. Elde edilen renkler L, a ve b değerlerinde gözlenen değişim ile desteklenmiştir. Ayrıca kompozitin iki redoks hali arasındaki değişim (aç kapa) süresi saniyeler (3-4 s) mertebesinde dir. Poli-DFMAA/Cu filminin 600 nm dalga boylarında absorpsiyon band şiddetlerinde bir değişim gözlenmiş ve bu dalga boylarında kompozitin optik zıtlığı sırasıyla %3 olarak ölçülmüştür. Poli-DFMAA/Cu filminin elektrokromik uygulamalar için uygun olmadığı görülmüştür. Elde edilen tüm kompozitlerin elektrokromik özelliği kıyaslandığında; Poli-DFMAA/Ag kompozitinin farklı redoks halleri arasındaki değişim süresinin kısa olması, optik zıtlığının diğer kompozitlere oranla yüksek olması (%15) ve karalılığı gibi birtakım üstün yanları gözlenmiştir.

Elde edilen iletkenlik değerlerine baktığımızda -1,50 V ile +2,00 V potansiyel aralığında kaplanmış filmin iletkenliği 10^{-2} mertebesindedir. +1,65 V gerilim kontrollü elektroliz yöntemiyle elde edilen kaplı filmin iletkenliğide 10^{-2} mertebesindedir. Bu da polimer filmimizin iletkenliğinin iyi olduğunu göstermektedir. Yine benzer şekilde diğer potansiyel aralıklarında elde edilen polimer filmlerimizin iletkenlikleri de oldukça iyidir. Bunların yanında $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$, AgNO_3 ve KAuCl_4 ile Poli-DFMAA'den elde edilen kompozit filmlerin iletkenlikleri ise 10^{-3} mertebesindedir. Buda oluşturulan kompozit filmlerin de iletkenliklerinin iyi olduğunu ancak polimer filmlerin iletkenlik değerlerinden daha düşük olduğunu göstermektedir.



















Polimer ve kompozitlerin Eg değerleri incelendiğinde iletkenlik değerleriyle uyumludur. Potansiyodinamik polimerizasyonla elde edilen Poli-DFMAA'in UV-spektrumlarından λ_{max} 398 nm'de elektronik band aralığı (Eg) 1,92 eV, gerilim kontrollü elektroliz ile elde edilen filmin Eg değeride 486 nm'de 1,97 eV olarak hesaplanmıştır. Kompozitlerin Eg değerlerine bakıldığında Poli-DFMAA/Au filminin Eg değeri; 410 nm'de 1,96 eV, Poli-DFMAA/Ag filminin Eg değeri; 415 nm'de 2,03 eV ve Poli-DFMAA/Cu filminin Eg değeri; 407 nm'de 2,12 eV'tur. Bu Eg değerleri polimer ve kompozitlerin iletkenlik değerlerinin yarı iletkenler seviyesinde olduğu hatta iletkenlerinkine yakın olduğunu ispatlamaktadır. İletkenlik ölçümleri ve Eg değerleri polimer ve kompozitlerin iletkenliklerinin oldukça iyi olduğunun bir kanıtıdır.

5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Bu çalışmada, pendant ferrosen kısımları içeren polianilin elektrokimyasal olarak sentezlenmesi ve bu polimerin elektrokimyasal, spektroskopik ve elektrokromik özelliklerinin incelenmesi gerçekleştirilmiştir.

İlk aşamada, ferrosen kısımları içeren anilin monomeri; DFMAA, sentezlenmiştir. Bu monomer sürekli gerilim taraması ve sabit potansiyel elektrolizi yöntemleri kullanılarak elektrokimyasal olarak polimerleştirilmiştir. Bu çalışmada sentezlediğimiz polimer, polianilin ana gövdesi ile iyi bir iletkenliğe sahiptir ve yapısında iyi bir redoks aracı olduğu bilinen ferrosen gruplarını bulundurmaktadır. Bu yapılanma polimerin iletkenlik ve elektrokromik özelliklerini değiştirmiştir. Ferrosenin yükseltgenmiş ve indirgenmiş hallerinin optik spektrumlarının farklı olması, tersinir redoks davranışı göstermesi, anilin elektropolimerizasyon hızını artırması, uzun süre kararlı kalabilmesi gibi özellikleri gözönünde bulundurulduğunda, polimerik yapıdaki ferrosen gruplarının; farklı renkler elde edilmesi, kararlılık, cevap süresi, renklenme verimi gibi elektrokromik özelliklerin iyileştirilmesinde oldukça etkili olduğu kanaatine varılmıştır. Ayrıca, sentezlenen polimerin iletkenlik ve elektrokromik özelliklerinin değiştirilmesi için $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$, AgNO_3 ya da KAuCl_4 gibi metal tuzlarının varlığında elektrokimyasal yöntemle polimer kompozitleri de oluşturulmuştur. Böylece polimerizasyon ortamında bulunan metal tuzlarının oluşan polimer yapının özelliklerini değiştirdiği ve bazı metallerin polimere göre daha yüksek geçirgenlik (% T), daha kısa cevap zamanı gösterdiği bulunmuştur. Çalışmanın tümüne ait deneysel veriler karşılaştırmalı olarak tablo 5.1’de verilmiştir.

Çizelge 5.1. Çalışmanın tümünden elde edilen deneysel veriler

Polimerler	İletkenlik (S/cm ⁻¹)	Eg (eV)	Nötral Hal Rengi	Yükseltgenmiş Hal Rengi	İndirgenmiş Hal Rengi	Optik Zıtlık(%)
+2 V -1,5 V Poli-DFMAA	2,14×10 ⁻²	1,92	 Kahve rengi	 Sarı	 Bakır-kahve	13
+2 V -1,0 V Poli-DFMAA	2,8×10 ⁻²	1,94	 Açık sarı	 Sarı	 K.sarı	7
+1,65V elektroliz Poli-DFMAA	1,65×10 ⁻²	1,97	 Sarı	 Bakır rengi	 Koyu Kahve	7
+2 V -1,5 V Poli-DFMAA/Au	1,35×10 ⁻³	1,96	 K. sarı	 A. sarı	 Bakır rengi	9
+2 V -1,5 V Poli-DFMAA/Ag	1,22×10 ⁻³	2,03	 Bakır	 Sarı	 Bakır-kızıl	15
+2 V -1,5 V Poli-DFMAA/Cu	1,98×10 ⁻³	2,12	 Bakır rengi	 A. sarı	 Kahverengi	14

Bu çalışmada polianilin yapısına ferrosen gruplarının katılması ile optik özelliklerin önemli ölçüde değiştiği kanıtlanmıştır. Aynı yaklaşım ile polianilin polimeri yerine başka iletken polimerlerde kullanılabilir. Kullanılacak olan bu polimerlere yine; ferrosenin üstün özellikleri göz önüne alınarak; ferrosen grupları eklenerek polimerin spektroskopik ve elektrokromik özellikleri iyileştirilebilir. Ayrıca sentezlenecek yeni polimerin renklenme verimi, cevap süresi, kararlılık, çözünübilirlik gibi özelliklerin değiştirilmesi ve iyileştirilmesi için altın, gümüş, platin, bakır gibi çeşitli metallerle kompozitlerinin sentezlenmesi de farklı bir yaklaşım olarak değerlendirilebilir.

KAYNAKLAR

- Anderson, A.M., 1992, Electrochromic Materials : Optical, electrophysical and structural properties, phd thesis, Chalmers University of Technology and University of Göteborg, *Göteborg*, Sweden, 37-58.
- Arı, N., 2008, Elektrokimyasal polarizasyon yoluyla yumuşak çelik yüzeyinde biriktirilen polianilin korozyon özelliklerinin farklı kaplama parametrelerine göre incelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, *Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Ankara, 22-37.
- Asaftei, S., Walder, L., 2004, Covalent layer-by-layer type modification of electrodes using ferrocene derivatives and crosslinkers, *Electrochimica Acta*, 49, 4679-4685.
- Bard, A., Faulkner, L., 1980, Electrochemical methods fundamentals and applications, *Virginia Üniversitesi*, 100-230.
- Bard, A.J., Faulkner, L.R., 2000, Electrochemical methods; fundamentals and applications, Wiley Interscience Publications, 55-70.
- Barsoukov, E., Macdonald, J.R., 2005, Impedance spectroscopy; theory, experiment, and applications, 40-65.
- Baucke, FGK., Röth, G., 1988, Electrochemical mechanism of the oxygen bubble formation at the interface between oxidic melts and zirconium refractories, *Glastechn*, 161, 109-118.
- Baycan, F., 2006, Zopiklon'un voltametrik metotlar ile elektrokimyasal davranışının incelenmesi ve ilaçlarda kantitatif tayini, Yüksek Lisans Tezi, *Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Çanakkale, 16-21.
- Bezgin B., Cihaner, A., Önal, A.M., 2008, Electrochemical polymerization of 9-fluorene-carboxylic acid and its electrochromic device application, *Thin Solid Films*, 516, 7329-7334.
- Bhat, N. V., Wavhal, D. S., 1998, Preparation and Characterization of Plasma-Polymerized Thiophene Films, *Journal of Applied Polymer Science*, 70, 203-209.
- Bloor, D., Movaghar, B., 1983, Conducting polymers, *IEEE Proceedings*, 130, 225-232.
- Cataldo P., Maltese, P., 2002, Synthesis of alkyl and N-alkyl-substituted polyanilines study on their spectral properties and thermal stability, *European Polymer Journal*, 38, 1791-1803.

- Dai, H.P., Wu Q.H., Sun, S.G., Shiu, K.K., 1998, Electrochemical quartz crystal microbalance studies on the electropolymerization processes of ortho-phenylenediamine in sulfuric acid solutions, *Iranian Polymer Journal*, 456, 47-59.
- Demir, N., 2008, Pirolün elektropolimerizasyon kinetiği ve polipirol / polianilin kompozit materyallerinin karakterizasyonu, *Fen Bilimleri Enstitüsü*, Zonguldak Karaelmas Üniversitesi Zonguldak, 22-24.
- Galal, A., Lewis, E. T., Ataman, O. Y., Zimmer, H. Jr. And Mark, H. B., 1989, Electrochemical synthesis of conducting polymers from oligomers containing thiophene and furan rings, *Polymer Chemistry*, 27, 1891-1896.
- Gan, J., 2002, Synthesis and luminescence properties of novel ferrocene-naphthalimides dyads, *Journal of Organometallic Chemistry*, 645, 168-175.
- Genies, E. M., Boyle, A., Lopkowski, M. and Tsintavis, C., 1990, Polyaniline: a historical survey, *Synthetic Metals*, 36, 139-182.
- Gerçek, B., 2006, Bazı polianilin türevlerinin elektrokimyasal özelliklerinin araştırılması, Yüksek Lisans Tezi, *Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Ankara, 3-12.
- Golikand, A.N., Golabi, S.M., Maragheh, M.G., Irannejad, L., 2005, Electrocatalytic oxidation of methanol on (Pb) lead modified by Pt, Pt-Ru and Pt-Sn microparticles dispersed into poly(o-phenylenediamine) film, *Journal of Power Sources*, 145, 116-123.
- Grennan, K., Killard, A., Hanson, C., Cafallo, A. and Smyth, R., 2006, Optimization and characterisation of biosensors based on polyaniline, *Talanta*, 68, 1591- 1600
- Heinze, H., Merz A and Schafer, J., 1991, Electronically conducting polymers, *Topics in Current Chemistry*, 152, 1-90
- Huang, L.M., Wen, T.C., Gopalan, A., 2002, In situ UV-visible spectroelectrochemical studies on electrochromic behaviour of poly (2,5-dimethoxy aniline), *Synthetic Metals*, 130, 155-163.
- Jung, S., Kim, H., Han, M., Kang, Y., Kim, E., 2004, Layer-by-layer assembly of poly (aniline-N-butylsulfonate)s and their electrochromic properties in an all solid state window, *Materials Science and Engineering C*, 24, 57-60.
- Kang E.T., Neoh K.G., Ong Y.K., Tan K.L., Tan B.T.G., 1991, X-Ray photoelectrochemical studies of polypyrrole synthesized with oxidative Fe(III) salts, *Macromolecules*, 24, 2822-2828.
- Karban, Ö., 2005. Anilin'in Farklı Elektrolit ve Çözücü Sistemleri İçerisindeki Elektrokimyasal Polimerizasyonu. Yüksek Lisans tezi (yayımlanmamış), *ZKÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı*, Zonguldak, 86 s.

- Kim, E., Lee, K.Y., Lee, M.H., Shin, J.S., Rhee, S.B., 1997, All solid-state electrochromic window based on poly (aniline N-butylsulfonate)s, *Synthetic Metals*, 85, 1367-1368.
- Kim, S. G., Kim, J. W., Cho, M. S., Choi, H. J., Jhon, M. S., 2001, Viscoelastic characterisation of Semiconducting Dodecylbenzenesulfonic Acid Doped Polyaniline Electro-rheological Suspensions, *Journal of Applied Polymer Science*, 79, 108-114.
- Kim, Y., Kim, E., 2006, Electrochromic properties of nanochromic windows assembled by the layer-by-layer self-assembly technique, *Current Applied Physics*, 681, e202-e205.
- Kittel, 1986, Polarons, Introduction of solid state physics,, *Montreal*, Canada, 193-214.
- Kubo, T., Shinada, T., Kobayashi, Y., Imafuku, H., Tya, T., Akita, S., Nishikitani, Y., Watanabe, H., 2002, Current state of the art for NOC-AGC electrochromic windows for architectural and automotive applications, *Solid State Ionics*, 165, 209-216.
- Kulesza, P.J., Miecznikowski, K., Chojak, M., Malik, M.A., Zamponi, S., Marassi, R., 2001, Electrochromic features of hybrid films composed of polyaniline and metal hexacyanoferrate, *Electrochimica Acta*, 46, 4371-4378.
- Kumar D., Sharma R.C., 1998. Advances in conductive polymers, *European Polymer Journal*, 34, 1053-1060.
- Li, X.G., Duan, W., Huang, M.R., Rodriguez, N.J., 2005, Electropolymerization of meta-phenylenediamine and ortho-phenetidine, *Soluble Terpolymers*, 62, 261-270.
- Munoz, E., Colina, A., Heras, A., Ruiz, V., Palmero, S., Palacios J.L., 2006, Electropolymerization and characterization of polyaniline films using a spectroelectrochemical flow cell, *Analytica Chimica Acta*, 573-574, 20-25.
- Naarman, H., 1987, Organic Conductive Molecules and Polymers, *Nalwa HS*, 70-95.
- Nishikitani, Y., Kobayashi, M., Uchida, S., Kubo, T., 2001, Electrochemical properties of non-conjugated electrochromic polymers derived from aromatic amine derivatives, *Electrochimica Acta*, 46, 2035-2040.
- Ojio, T. and Miyata S., 1986, Highly transparent and conducting polypyrrole-poly(vinyl alcohol) composite films prepared by gas state polymerization, *Polymer Journal*, 18, 95-98.

- Ozdemir, Ş., Balan, A., Baran, D., Doğan, O., Toppare, L., 2011, Green to highly transmissive switching multicolored electrochromes: Ferrocene pendant group effect on electrochromic properties, *Reactive & Functional Polymers*, 71, 168–174.
- Österhalm, J.E., Cao, Y., Klavetter, F. and Smith, P., 1994, Emulsion polymerization of aniline, *Polymer*, 35, 2902-2906.
- Paoli, M.A.D., Nogueira, A.F., Machado, D.A., Longo, C., 2001, All-polymeric electrochromic and photoelectrochemical devices: new advances, *Electrochimica Acta*, 46, 4243-4249.
- Park, J.W., Lee, J.H., Park, J.H., Park, H.C., Ko, J.M., 2001, Electropolymerization and electrochemical properties of poly (N-(N-carbazolyalkyl)aniline), *Current Applied Physics*, 1, 129-132.
- Rajapakse, R.M.G., Krishantha, D.M.M., Tennakoon, D.T.B., Dias, H.R., 2006, Mixedconducting polyaniline-fuller's earth nanocomposites prepared by stepwise intercalation, *Electrochimica Acta*, 51, 2483-2490.
- Randriamahazaka, H., Noel, V., Guillerez, S., Chevrot, C., 2005, Interpenetrating Organic conducting polymer composites based on polyaniline and poly(3,4-ethylenedioxythiophene) from sequential electropolymerization, *Journal of Electroanalytical chemistry*, 585, 157-166.
- Ram, M.K., Maccioni, E., Nicolini, C., 1997, The electrochromic response of polyaniline and its copolymeric systems, *Thin Solid Films*, 303, 27-33.
- Ram, M.K., Adami, M., Sartore, M., Salerno, M., Paddeu, S., Nicolini, C., 1999, Comparative studies on langmuir-schaefer films of polyanilines, *Synthetic Metals*, 100, 249-259.
- Roulson, D.J., 1999, An introduction to the physics of semiconductor devices, *Oxford University Press*, 28-39.
- Saçak, M., 2002. Polimer Kimyası.2.Basım, Gazi Kitapevi Yayınları, Fersa Matbaacılık, Ankara, 525.
- Sarı, B., 1998, Anilin ve Türevlerinin Elektrokimyasal Polimerleşmesi, Bazı Kompozitlerinin Sentezi ve Özelliklerinin İncelenmesi, Doktora tezi, *Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Ankara, 3-48.
- Shan, D., Mu, S., 2002, Electrochemical characteristics of polyaniline synthesized in the presence of ferrocenesulfonic acid, *Synthetic Metals*, 126, 225-232.
- Shirakawa, H., Louis, E. J., MacDiarmid, A. G., Chiang, C. K., Heeger, A. J., 1977. Synthesis of electrically conducting organic polymers: halogen derivatives of polyacetylene, *Chemical Communications*, 578.

- Skoog, D. A., Holler, F. J., Nieman, T. A., 1997, Principles of instrumental analysis. ed. harbor drive, Orlando, Florida, 80-95.
- Trung T., Trung T.H., Ha C.S., 2005, Preparation and cyclic voltammetry studies on nickel-nanoclusters containing polyaniline composites having layer-by-layer structures, *Electrochimica Acta*, 51, 984-990.
- Wang , Z.H., Scherr, E.M., MacDiarmid, A.G., Epstein, A.J., 1992, Transport and epr studies of polyaniline:a quasi-one-dimensional metallic states, *Phys.Rev.B.*, 45, 4190-4202.
- Wang, H.X., Wu, H.F., Zhou, H.C., Geng, F.Y., Gao; R.Q., Yang, X.L., Wan, L., Zhang, W.Q., Jin, R., 2006, Synthesis, characterization of [(N-methyl-N-benzyl)amino}methyl]ferrocenes and their cyclopalladated complexes: Crystal structure of σ -Pd[(η^5 -C₅H₃CH₂N(CH₃)CH₂C₆H₄NO₂-4)]Cl(PPh₃), *Inorganica Chimica Acta*, 359, 4114-4120.
- Witker, D., Reynolds, J.R., 2005, *Macromolecules*, 383, 76-36.
- Wu, L.L, Luo, J., Lin Z.H., 1996, Spectroelectrochemical studies of poly-o-phenylenediamine Part 1. In situ resonance raman spectroscopy, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2, 53-58.
- Xiang, C., Xie, Q., Hu, J., Yao, S., 2006, Studies on electrochemical copolymerization of aniline with o-phenylenediamine and degradation of the resultant copolymers via electrochemical quartz crystal microbalance and scanning electrochemical microscope, *Synthetic Metals*, 156, 444-453.
- Yang, C.H., Liu, S.J., Chang, C.C., Lin, L.Y., 2006, Electrochromic devices based on copolymers of 3-trimethoxysilylpropyl-N-aniline-2,5-Dimethoxyaniline, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 590, 161-172.
- Yano, J., Nagaoka T., 1997, Association constant of conductive poly(o-phenylenediamine) with halogenide ions, 84, 271-272.
- Yazıcı, P., 2007, Karbazol/metil etil keton formaldehit reçinesi (cz/mekf-r) komonomerinin sentezi ve polimerizasyonu, Yüksek Lisans Tezi, *İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, İstanbul, 21-34.
- Yusoff, A., Shuib, S., 2011, Metal-base transistor based on simple polyaniline electropolymerization, *Electrochimica Acta*, 58, 417– 421.
- Zengin, H., Kalaycı, G., 2010, Synthesis and characterization of polyaniline/activated carbon composites and preparation of conductive films, *Materials Chemistry and Physics*, 120, 46–53.

- Zhang, C., Wang, G., Ouyang, 2011, M., Multielectrochromic property of N-phenylnaphthalen-2-amine and N-(4-(1H-pyrrol-1-yl)phenyl)-N-phenylnaphthalen-2-amine, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 660, 45–49.
- Zhi, Z.W., Wen, K.X., Feng, J.S., Gao, S.J., Sheng, Y.D., Bin, F., 2006, Electrochemical characteristics and catalytic activity of polyaniline doped with ferrocene perchlorate, *Journal of Applied Polymer Science*, 102, 5633-5639.

ÖZGEÇMİŞ

KİŞİSEL BİLGİLER

Adı Soyadı : Süheyla KOCAMAN
Uyruğu : T.C
Doğum Yeri ve Tarihi : KONYA/ 20-06-1987
Telefon : 05445430331
Faks : -
e-mail : suheylaars@hotmail.com- suheyla@selcuk.edu.tr

EĞİTİM

Derece	Adı, İlçe, İl	Bitirme Yılı
Lise	: Ö. Enderun Fen Lisesi, Selçuklu, Konya	2004
Üniversite	: Selçuk Üniversitesi Kimya Mühendisliği Böl. Selçuklu, Konya	2009
Yüksek Lisans	: Selçuk Üniversitesi Kimya Mühendisliği Böl. Selçuklu, Konya	2012
Doktora	: -	-

İŞ DENEYİMLERİ

Yıl	Kurum	Görevi
2010	Selçuk Üniversitesi Kimya Mühendisliği Böl.	Arş. Gör.

UZMANLIK ALANI: Elektrokimya

YABANCI DİLLER: İngilizce

YAYINLAR: