

**POLİ(VİNİLFERROSEN) / POLİ(3,4-ETİLENDİOKSİTİYOFEN)
KOMPOZİT KAPLI ELEKTRODUN ELEKTROKİMYASAL OLARAK
HAZIRLANMASI VE KARAKTERİZASYONU**

**ELECTROCHEMICAL PREPARATION AND CHARACTERIZATION
OF POLY(VINYLFERROCENE) / POLY(3,4-
ETHYLENEDIOXYTHIOPENE) COMPOSITE COATED ELECTRODE**

MİNE ŞEN

Hacettepe Üniversitesi

Lisansüstü Eğitim – Öğretim ve Sınav Yönetmeliğinin

Kimya Anabilim Dalı İçin Öngördüğü

YÜKSEK LİSANS TEZİ

olarak hazırlanmıştır.

2010

Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürlüğü'ne,

Bu çalışma jürimiz tarafından **KİMYA ANABİLİM DALI** 'nda **YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

Başkan :Prof.Dr.Bekir Salih

Üye (Danışman) : Prof.Dr.Nuran Özçiçek Pekmez

Üye : Prof.Dr.Muzaffer Can

Üye : Prof.Dr.İsmail Hakkı Boyacı

Üye :Yrd.Doç.Dr.Hatice Kaplan Can

ONAY

Bu tez/...../..... tarihinde Enstitü Yönetim Kurulunca kabul edilmiştir.

Prof.Dr.Adil DENİZLİ
Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

Canım Aileme,

POLİ(VİNİLFERROSEN) / POLİ(3,4-ETİLENDİOKSİTİYOFEN) KOMPOZİT KAPLI ELEKTRODUN ELEKTROKİMYASAL OLARAK HAZIRLANMASI VE KARAKTERİZASYONU

Mine Şen

ÖZ

Bu çalışmada metilenklorür ortamında poli(vinilferrosenyum)perklorat ($PVF^+ClO_4^-$) redoks polimeri ile poli(3,4-etilendioksitiyofen) (PEDOT) iletken polimeri kullanılarak ($PVF^+ClO_4^-/PEDOT$) kompozit film Pt elektrot üzerine elektrokimyasal olarak sentezlenmiştir. $PVF^+ClO_4^-$ in elektron transfer medyatörü özelliği ile PEDOT iletken polimerinin bozunmaya karşı dayanıklı ve katkılındığında oldukça iletken oluşu, bu iki polimerin bir araya getirilerek kompozit film hazırlanmasına neden olmuştur. Bu amaçla $PVF^+ClO_4^- / PEDOT$ kompozit filmi 0.100 M TBAP / 1.00 mg mL⁻¹ PVF/ 10 mM EDOT içeren metilen klorür çözeltisinde 100 mV/s tarama hızı ile 0.2 V ile 1.8 V (vs. Ag/AgCl) aralığında potansiyel taraması yapılarak biriktirilmiştir. Kompozit film, dönüşümlü voltametri, EIS, UV- vis, FT-IR, SEM ve iletkenlik ölçümleri kullanılarak karakterize edilmiştir. Homopolimerler ve kompozit film kaplı elektrotlar ile indirgenmiş filmlerin UV-vis spektrumları karşılaştırıldığında, $PVF^+ClO_4^-$ ve PEDOT polimerlerinin elektrot yüzeyine aynı anda biriktirilmesi sayesinde, kompozit film içindeki $PVF^+ClO_4^-$ polimerinin, PEDOT polimeri içinde hapsediği belirlenmiştir. EIS sonuçlarına göre, kompozit filmde $PVF^+ClO_4^-$ in bulunması filmin elektron transfer kapasitesini iyileştirmiştir. Kompozit filmin uygulanabilirliği için, önemli bir antioksidan olan askorbik asit amperometrik I-t yöntemiyle tayin edilmiştir ve pH 7 fosfat tampon ortamında gözlenebilir sınıırı 66.7 µM, doğrusal çalışma aralığı 0.22- 216 mM olarak bulunmuştur.

Anahtar Kelimeler: İletken polimer, Redoks polimeri, Kompozit, Poli(vinilferrosen), Poli(3,4-etilendioksitiyofen), Askorbik asit.

Danışman: Prof. Dr. Nuran Özççek Pekmez, Hacettepe Üniversitesi Kimya Bölümü, Analitik kimya Anabilim Dalı.

ELECTROCHEMICAL PREPARATION AND CHARACTERIZATION OF POLY(VINYLFERROCENE)/POLY(3,4-ETHYLENEDIOXYTHIOPHENE) COMPOSITE COATED ELECTRODE

Mine Şen

ABSTRACT

In this work poly(vinylferrocenium)perchlorate/Poly(3,4-ethylenedioxythiophene) (PVF⁺ClO₄⁻/PEDOT) composite film was synthesized electrochemically on Pt electrode in methylene chloride medium. Due to behaviors as an electron transfer mediator of PVF⁺ClO₄⁻ with high conductivity and stability of PEDOT combined to prepare composite film. In that purpose, composite film was deposited from the solution mixture of both PVF and 3,4-ethylenedioxythiophene (EDOT) i.e. 0.100 M TBAP / 1.00 mg mL⁻¹ PVF/ 10 mM EDOT, by scanning the potential between 0.2 V and 1.8 V at 100 mV s⁻¹ scan rate. Composite film was characterized by cyclic voltammetry, EIS, UV- vis, FT-IR, SEM and conductivity measurements. When coated homopolymers and composite films were compared with reduced films of those UV- vis spectrum, PVF⁺ClO₄⁻ and PEDOT polymers were codeposited, PVF⁺ClO₄⁻ was not stripping from the composite film due to encapsulation. When It was observed from EIS results that PVF polymer improved the electron transfer efficiency in composite film. Applicability of the composite film was investigated by an important antioxidant molecule, ascorbic acid, using amperometric I-t method. Limit of detection and linear range were found 66,7µM and 0.22 – 216 mM in pH 7 phosphate buffer solution, respectively.

Keywords: Conducting polymer, Redox polymer, Composite, Poly(vinylferrocene), Poly(3,4-ethylenedioxythiophene), Ascorbic acid.

Advisor: Prof. Dr. Nuran Özçiçek Pekmez, Hacettepe University, Department of Chemistry.

TEŞEKKÜR

Her konuda ilgi ve desteğini gördüğüm, yakınlığı ve içtenliği ile her zaman yanımda olan, bilgi ve deneyimlerini benimle paylaşan, çok değerli danışmanım Prof. Dr. Nuran Özçiçek PEKMEZ'e sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Değerli hocam Prof. Dr.Kadir PEKMEZ' e hiçbir zaman yardımını esirgemediği için teşekkür ederim.

Yardımlarından dolayı Araş.Gör.Bülent ZEYBEK' e teşekkür ederim.

Her zaman sabırlı ve yardımsever olan Hıdır Şen ADLI' ya teşekkür ederim.

Manevi desteğini hiçbir zaman esirgemeyen Abdullah TEKER' e teşekkür ederim.

Beni bu günlere getiren, özverili anne ve babama teşekkür ederim.

Tez hazırlık aşamasındaki yardımından dolayı Şafak ÖZSARAÇ'a ve kardeşim Aziz'e teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER DİZİNİ

Sayfa

ÖZ	i
ABSTRACT.....	ii
TEŞEKKÜR.....	iii
İÇİNDEKİLER DİZİNİ.....	iv
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	vi
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	xi
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ.....	xii
1. GİRİŞ.....	1
2. GENEL BİLGİLER.....	2
2.1. Polimer Modifiye Elektrotlar.....	2
2.1.1. İletken Polimer.....	3
2.1.1.1. Poli(3,4-etilendioksitiyofen).....	8
2.1.2. Redoks Polimerler.....	10
2.1. 2.1.Poli(vinilferrosen).....	12
2.2. Askorbik asit ve tayini.....	15
3. MATERYAL VE METOT.....	19
3.1. Kullanılan Deneysel Yöntemler	19
3.1.1. Dönüşümlü Voltametri ve Kronoamperometri	19
3.1.2. Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi.....	21
3.1.3. Dörtlü Uç (Four probe) Tekniği.....	23
3.2. Deneysel kısım	24
3.2.1. Vinilferrosenin Kimyasal Polimerizasyonu.....	24
3.2.2. Kimyasallar ve çözeltiler.....	24
3.2.3. Elektrokimyasal Hücre.....	25
3.2.4. UV-Vis ve FT-IR spektrumları, SEM ve iletkenlik ölçümü için polimer örneklerin hazırlanması	27
4. DENEYSEL BULGULAR VE TARTIŞMA.....	28
4.1. Metilen klorür ortamında $PVF^+ClO_4^-$ ve PEDOT homopolimerleri ile kompozitinin potansiyodinamik olarak sentezi.....	28
4.1.1. $PVF^+ClO_4^-$ ve PEDOT homopolimerlerinin sentezi.....	28

4.1.2. PVF ⁺ ClO ₄ ⁻ /PEDOT kompozitinin sentezi.....	33
4.2. PVF ⁺ ClO ₄ ⁻ /PEDOT kompozit ve homopolimer filmlerinin karakterizasyon.....	36
4.2.1. Spektroskopik karakterizasyon	42
4.2.2. Kuru iletkenlik.....	42
4.2.3. EIS ölçümleri.....	42
4.2.4. SEM görüntüleri ve EDS spektrumları.....	45
4.3. Asorbik Asit Tayini.....	49
4.3.1. Kaplanmış ve kaplanmamış elektrotlar üzerinden pH 7 fosfat tamponunda askorbik asitin elektrokimyasal davranışı.....	49
4.3.2. Optimum pH in belirlenmesi.....	53
4.3.3. Kompozit film ile askorbik asit tayini için optimum koşulların belirlenmesi.....	54
4.3.4. Kaplı ve kaplanmamış elektrotlar ile AA için alınan cevapların karşılaştırılması.....	59
5. SONUÇLAR.....	65
KAYNAKLAR DİZİNİ.....	67
ÖZGEÇMİŞ.....	73

ŞEKİLLER DİZİNİ

Sayfa

Şekil 2.1. Polimer modifiye elektrotlara bazı örnekler (Zoski, 2007).....	2
Şekil 2.2 Bazı konjuge polimerlerin kimyasal yapıları (Freund and Deore, 2007).....	3
Şekil 2.3. Bazı metal ve katkılanmış konjuge polimerlerin iletkenlik değerleri (Freund and Deore, 2007).....	4
Şekil 2.4. Yalıtkan, yarı-iletken ve iletken maddelerde band eşiği.....	4
Şekil 2.5 Polipirol için polaron bipolaron band modeli (a) Nötral (b) polaron (c) bipolaron ve (d) yükseltgenme derecesi artırılmış bipolaron (Plieth, 2008).....	5
Şekil 2.6. Nötral Polimer (NP), polaron(Po), bipolaron (BiPo) (Plieth,2008).....	6
Şekil 2.7 İletken polimerlerin elektrokimyasal oluşma mekanizması (Skotheim ve Raynolds, 2007).....	7
Şekil 2.8. Pedot polimerinin kimyasal yapısı.....	8
Şekil 2.9. Bazı redoks polimerlerin kimyasal yapıları (Zoski, 2007).....	11
Şekil 2.10. Redoks polimer film kaplı elektrotta yük transfer mekanizması. İçi dolu daireler indirgenmiş, içi boş çemberler ise yükseltgenmiş formdur. Oklar ise her iki formdan elektron transferini göstermektedir (Zoski, 2007).....	11
Şekil 2.11. Katkılanmış PVF (Shirota et al., 1984).....	13
Şekil 2.12. Askorbik asitin nötral veya asidik çözeltilerde yükseltgenme mekanizması (Malinauskas et al., 2004).....	16
Şekil 3.1. Dönüşümlü voltametrde tipik bir voltamogram gösterimi.....	20
Şekil 3.2. a) Kronoamperometrik uyarı b) Kronoamperometrik cevap (Bard ve Faulkner ,1980).....	21
Şekil 3.3. İletkenlik ölçümünde dört ucun şematik görünüşü.....	24
Şekil 3.4. Üç elektrotlu elektrokimyasal hücre (Zoski, 2007).....	25
Şekil 3.5. Çeşitli çalışma elektrotları, çözücüler ve elektrolitler için potansiyel sınırları (Zoski, 2007).....	26
Şekil 4.1. 0.100 M TBAP / 1.00 mg mL ⁻¹ PVF içeren metilen klorür çözeltisinde 0.2 V ile a) 1.2 V b) 1.4 V c) 1.6 V d) 1.8 V arasında 10 döngü tarama yapılarak biriktirilen filmlerin voltamogramları, $v = 100 \text{ mV s}^{-1}$	29

Şekil 4.2. Şekil 4.1. de gösterilen filmlerin 0.100 M NaClO ₄ çözeltisinde (boş çözelti) alınan dönüşümlü voltamogramları , v= 100 mV s ⁻¹	29
Şekil 4.3. 0.100 M TBAP / 10.0 mM EDOT içeren metilen klorür çözeltisinde 0.2 V ile a) 1.2 V b) 1.4 V c) 1.6 V d) 1.8 V arasında 10 döngü tarama yapılarak biriktirilen filmlerin voltamogramları, v= 100 mV s ⁻¹	31
Şekil 4.4. Şekil 4.3. de gösterilen filmlerin boş çözeltide alınan dönüşümlü voltamogramları, v= 100 mV s ⁻¹	31
Şekil 4.5. EDOT monomerinin elektropolimerizasyonu (Kirchmeyer and Reuter, 2005).....	32
Şekil 4.6. PEDOT polimerinin ClO ₄ ⁻ anyonu ile katkılanması.....	32
Şekil 4.7. 0.100 M TBAP / 1.00 mg mL ⁻¹ PVF/ 10.0 mM EDOT içeren metilen klorür çözeltisinde 0.2 ile a) 1.2 V b) 1.4 V c) 1.6 V d) 1.8 V arasında 10 döngü tarama yapılarak biriktirilen filmlerin voltamogramları, v= 100 mV s ⁻¹	34
Şekil 4.8. Şekil 4.7. de gösterilen filmlerin boş çözeltide alınan dönüşümlü voltamogramları, v= 100 mV s ⁻¹	34
Şekil 4.9. 0.2 V ile 1.8 V arasında biriktirilen a) PVF ⁺ ClO ₄ ⁻ b) PEDOT c) PVF ⁺ ClO ₄ ⁻ /PEDOT kompozit filmlerinin A) 0.2 V ile 1.2 V B) 0.0 V ile 1.2 V potansiyelleri arasındaki boş çözelti (0.1 M NaClO ₄) voltamogramlarının karşılaştırılması, v= 100 mV s ⁻¹	35
Şekil 4.10. 0.2 V ile 1.8 V arasında biriktirilen a) PEDOT b) PVF ⁺ ClO ₄ ⁻ /PEDOT kompozit filmlerinin 0.2 V ile A) 1.2 V B) 1.8 V arasındaki 0.1 M TBAP içeren metilen klorür çözeltisinde alınan voltamogramlarının karşılaştırılması, v= 100 mV s ⁻¹	36
Şekil 4.11. 0.2 V ile 1.8 V arasında biriktirilen a) PEDOT b) PVF ⁺ ClO ₄ ⁻ /PEDOT kompozit filmlerinin 0.2 V ile A) 1.2 V B) 1.8 V arasındaki 0.1 M NaClO ₄ çözeltisinde (boş çözelti) alınan çok döngülü voltamogramlarının karşılaştırılması, v= 100 mV s ⁻¹	36
Şekil 4.12. PVF ⁺ ClO ₄ ⁻ , PEDOT homopolimerler ile PVF ⁺ ClO ₄ ⁻ /PEDOT kompozit filmlerinin FT-IR spektrumları.....	37
Şekil 4.13. ITO elektrot üzerine biriktirilmiş PVF ve PVF ⁺ ClO ₄ ⁻ filmlerinin UV-Vis spektrumları.....	39
Şekil 4.14. ITO elektrot üzerine biriktirilmiş PEDOT filminden ve bu filmin 0.1 M TBAP içeren metilen klorür çözeltisinde -0.2 V da 30 dak indirgendikten sonra alınan UV-Vis spektrumları.....	39
Şekil 4.15. ITO elektrot üzerine biriktirilmiş PVF ⁺ ClO ₄ ⁻ /PEDOT kompozit filminden ve bu filmin 0.1 M TBAP içeren metilen klorür çözeltisinde -0.2 V da 30 dak indirgendikten sonra alınan UV-Vis spektrumları.....	40

Şekil 4.16. Yeni hazırlanmış PEDOT, $PVF^+ClO_4^-$ homopolimerleri ve $PVF^+ClO_4^-$ /PEDOT kompozit filmlerinin UV-vis spektrumlarının karşılaştırılması.....	41
Şekil 4.17. PEDOT, $PVF^+ClO_4^-$ homopolimerleri ve $PVF^+ClO_4^-$ /PEDOT kompozit filmler, 0.1 M TBAP içeren metilen klorür çözeltisinde -0.2 V da 30 dak indirgendikten sonra alınan UV-Vis spektrumlarının karşılaştırılması.....	41
Şekil 4.18. PEDOT ve $PVF^+ClO_4^-$ /PEDOT kaplı elektrotların açık devre potansiyellerinde pH 7.0 fostat tampon çözeltisinde alınan a) Nyquist eğrileri b) faz açısı-log(frekans) eğrileri ve eşdeğer devre modelinden türetilen teorik eğrileri c) impedans davranışına uygun olan eşdeğer devre modeli.....	44
Şekil 4.19. Metilen klorür ortamında biriktirilen a) $PVF^+ClO_4^-$ b) PEDOT c) $PVF^+ClO_4^-$ / PEDOT filmlerinin 5000 kat büyütülerek elde edilen SEM görüntüleri.....	46
Şekil 4.20. Metilen klorür ortamında biriktirilen a) $PVF^+ClO_4^-$ b) PEDOT c) $PVF^+ClO_4^-$ / PEDOT filmlerinin 50000 kat büyütülerek elde edilen SEM görüntüleri.....	47
Şekil 4.21. a) $PVF^+ClO_4^-$ b) PEDOT c) $PVF^+ClO_4^-$ / PEDOT filmlerinin EDS görüntüleri.....	48
Şekil 4.22. 0.2 V ile 1.8 V arasında biriktirilen a) $PVF^+ClO_4^-$ b) PEDOT c) $PVF^+ClO_4^-$ /PEDOT kompozit filmlerinin A) 0.2 V ile 1.2 V B) 0.0 V ile 1.2 V potansiyelleri arasındaki pH 7 fosfat tampon çözeltisinde alınan dönüşümlü voltammogramları, $v= 100 \text{ mV s}^{-1}$	49
Şekil 4.23. Kaplanmamış Pt elektrot ile a) AA içermeyen b) 10 mM AA içeren pH 7 fosfat tampon çözeltisinde alınan dönüşümlü voltammogramlar, $v= 100 \text{ mV s}^{-1}$	50
Şekil 4.24. A) $PVF^+ClO_4^-$ B) PEDOT C) $PVF^+ClO_4^-$ /PEDOT flmlerinin a) AA içermeyen b) 10.0 mM AA içeren pH 7 fosfat tampon çözeltisinde alınan dönüşümlü voltammogramları, $v= 100 \text{ mV s}^{-1}$	51
Şekil 4.25. ITO elektrot üzerine biriktirilmiş $PVF^+ClO_4^-$ filmin ve bu film AA çözeltisinde 30 dak beklettikten sonra elde edilen filmin UV-Vis spektrumları. Karşılaştırmak amacıyla PVF nin UV-Vis spektrumuda eklenmiştir.....	52
Şekil 4.26. ITO elektrot üzerine biriktirilmiş PEDOT filmin ve bu film AA çözeltisinde 30 dak beklettikten sonra elde edilen filmin UV-Vis spektrumları.....	52
Şekil 4.27. $PVF^+ClO_4^-$ / PEDOT kaplanmış Pt elektrot üzerinden pH 7 fosfat tamponuna 10'ar mM AA eklendikten sonra amperometrik I-t yöntemi kullanılarak kaydedilen eğri.....	53
Şekil 4.28. 0.2 V - 1.8 V arasında 20 döngü potansiyel taraması ile biriktirilen a) $PVF^+ClO_4^-$ b) PEDOT c) $PVF^+ClO_4^-$ / PEDOT kaplanmış Pt elektrot üzerinden 10.0 mM AA eklendikten sonra 0.35 V da amperometrik I-t yöntemi kullanılarak kaydedilen akım yoğunluğu değerlerinin fosfat tamponu pH ına göre değişimi....	54

Şekil 4.29. 0.100 M TBAP / 1.00 mg mL ⁻¹ PVF/ 10 mM EDOT içeren çözeltide 0.2 V - 1.6 V arasında 10 döngü potansiyel taraması ile biriktirilen filmlerin 20 mM AA içeren pH 7 fosfat tamponunda okunan akım yoğunluklarının uygulanan potansiyele göre değişimi.....	55
Şekil 4.30. 0.100 M TBAP / 1.00 mg mL ⁻¹ PVF/ 10 mM EDOT içeren polimerizasyon çözeltisinde 0.2 V ile a) 1.6 V b) 1.8 V arasında 10 döngü potansiyel taraması ile biriktirilen kompozit filmler üzerinden 0.35 V da pH 7 fosfat tamponunda AA için kalibrasyon grafikleri.....	55
Şekil 4.31. 0.100 M TBAP / 1.00 mg mL ⁻¹ PVF/ 10 mM EDOT içeren polimerizasyon çözeltisinden 0.2 V ile 1.8 V arasında 10 döngü potansiyel taraması ile biriktirilen kompozit filmin pH 7 fosfat tamponunda AA için elde edilen amperometrik I-t eğrisi.....	56
Şekil 4.32. 0.100 M TBAP / 1.00 mg mL ⁻¹ PVF / 15 mM EDOT içeren çözeltide 0.2 V - 1.8 V arasında 10 döngü potansiyel taraması ile biriktirilen filmlerin 20 mM AA içeren pH 7 fosfat tamponunda okunan akım yoğunluklarının uygulanan potansiyele karşı değişimi.....	57
Şekil 4.33. 0.100 M TBAP / 1.00 mg mL ⁻¹ PVF ile 10 mM EDOT ve 15 mM EDOT içeren metilen klorür çözeltisinde 0.2 V ile 1.8 V arasında 10 döngü potansiyel taraması ile biriktirilen film ile sırasıyla 0.35 V da, 0.50 V da elde edilen kalibrasyon grafikleri.....	58
Şekil 4.34. 0.100 M TBAP / 1.00 mg mL ⁻¹ PVF/ 10 mM EDOT içeren metilen klorür çözeltisinde 0.2 V ile 1.8 V arasında a) 10 döngü b) 20 döngü c) 30 döngü uygulanarak hazırlanan filmler ile 0.35 V da AA için elde edilen amperometrik I-t eğrileri.....	59
Şekil 4.35. 0.100 M TBAP / 1.00 mg mL ⁻¹ PVF/ 10 mM EDOT içeren metilen klorür çözeltisinde 0.2 V ile 1.8 V arasında a) 10 döngü b) 20 döngü c) 30 döngü uygulanarak hazırlanan filmler ile 0.35 V da AA için elde edilen kalibrasyon grafikleri.....	60
Şekil 4.36. a) kaplanmamış Pt, b) PVF ⁺ ClO ₄ ⁻ c) PEDOT d) PVF ⁺ ClO ₄ ⁻ /PEDOT kaplı elektrotlar üzerinden 0.35 V da AA için elde edilen amperometrik I-t eğrileri.....	60
Şekil 4.37. a) kaplanmamış Pt, b) PVF ⁺ ClO ₄ ⁻ c) PEDOT d) PVF ⁺ ClO ₄ ⁻ /PEDOT kaplı elektrotlar üzerinden 0.35 V da AA için elde edilen kalibrasyon grafikleri.....	62
Şekil 4.38. PVF ⁺ ClO ₄ ⁻ /PEDOT kaplı elektrodun AA için cevabının a) standart sapma hata çubuklarıyla b) bu cevaplardan bir tanesinin amperometrik I-t eğrisiyle gösterimi.....	62

Şekil4.39. PVF⁺ClO₄⁻/PEDOT kaplı elektrodun AA için cevabının en küçük kareler yöntemine göre validasyon parametrelerinin hesaplanması için kullanılan kalibrasyon eğrisi63

ÇİZELGELER DİZİNİ

Sayfa

Çizelge 2.1. Bazı katkılanmış iletken polimerlerin band aralıkları	5
Çizelge 4.1. PEDOT ve $PVF^+ClO_4^-$ /PEDOT kaplı elektrotların açık devre potansiyellerinde pH 7.0 fosfat tampon çözeltisinde alınan Nyquist eğrilerinden elde edilen impedans parametreleri.....	43
Çizelge 4.2. AA tayini için kaplanmamış ve $PVF^+ClO_4^-$, PEDOT ve $PVF^+ClO_4^-$ /PEDOT kaplı Pt elektrot ile elde edilen analitik parametreler.....	61
Çizelge 4.3. $PVF^+ClO_4^-$ /PEDOT kompozit film kaplı elektrodun validasyon parametreleri.....	63
Çizelge 4.4. Polimer kaplı elektrotlarla askorbik asit tayini çalışmaları.....	64

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

A	Akım(amper)
AIBN	Azobisisobütironitril
BSS	Bağıl standart sapma
C	Kapasitör
CPE	Faz Elementi
D	Difüzyon katsayısı(cm^2/s)
Kk	Konjuge köprü
DKE	Doygun kalomel elektrot
EIS	Elektrokimyasal Empedans Ölçümleri
EDS	Enerji dağılımlı spektroskopisi
HClO_4	Perklorikasit
K	Randles-Sevcik sabiti ($2,69 \times 10^5$)
n	Elektrot tepkimesinde aktarılan elektron mol sayısı
$\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Sodyum bifosfat dihidrat
$\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Sodyum dihidrojen fosfat dihidrat
PA	Poliasetilen
PANI	Polianilin
PE	Polietilen
PPP	Poliparafenilen
PPY	Polipirol
PTh	Politiyofen
PVF	Poli(vinilferrosen)
$\text{PVF}^+\text{ClO}_4^-$	Poli (vinilferrosenyum) perklorat
R	Direnç
R^2	Regresyon katsayısı
S	Simens
TBAP	Tetrabutilamonyumperklorat
UV-vis	Ultraviyole ve görünür bölge absorpsiyon spektroskopisi
V	Gerilim tarama hızı (volt/s)
W	Warburg
Z	İmpedans
σ	Sigma

1. GİRİŞ

Polimerler, elektriksel olarak yalıtkandır ve bu özelliklerinden dolayı elektriksel yalıtkanlığın arandığı alanlarda önemli kullanım yerleri bulmuşlardır. Ancak bazı organik konjuge polimerlerin katkılındıklarında neredeyse metaller kadar iletken olabildiği görülmüştür. İletken polimer olarak adlandırılan bu malzemeler elektroaktif özelliğe sahiptirler ve teknolojinin geniş bir alanında (piller, korozyona karşı kaplamalar, elektronik devre elemanlarının yapımında vb.) başarıyla kullanılmaktadır. İletken polimerlerin en yaygın kullanım alanlarından biri de sensör elektrotların hazırlanmasıdır. Bunlar seçici ve duyarlı olabildiklerinden birçok inorganik, organik ve biyolojik molekülün tayininde kullanılabilirler (Adhikari et al., 2004). Bu nedenle iletken polimerlerin çözültideki türlerin elektroanalizi konusunda yapılan araştırmalar giderek artmaktadır.

Poli(vinilferrosen) (PVF) bir redoks polimeridir ve yükseltgenip indirgenebilen aktif merkezlere sahiptir. Kimyasal polimerizasyonla hazırlanabilen bu polimer, bir elektrotta yükseltgendiğinde pozitif yükler oluşturulur ve karşı anyon olarak elektrolitin anyonu ile birlikte elektrot yüzeyine çöktürülür. Böylece elektrot ile çözültü ara yüzeyinde elektron transferini kolaylaştırıcı bir mediatör oluşur. Bu durum, enzime gerek kalmadan elektrokimyasal reaksiyonlarının seçiciliğinin artırılmasında, etkileşimleri istenilen yönde kontrol etme olanağı sağlayabilir (Murray et al., 1992).

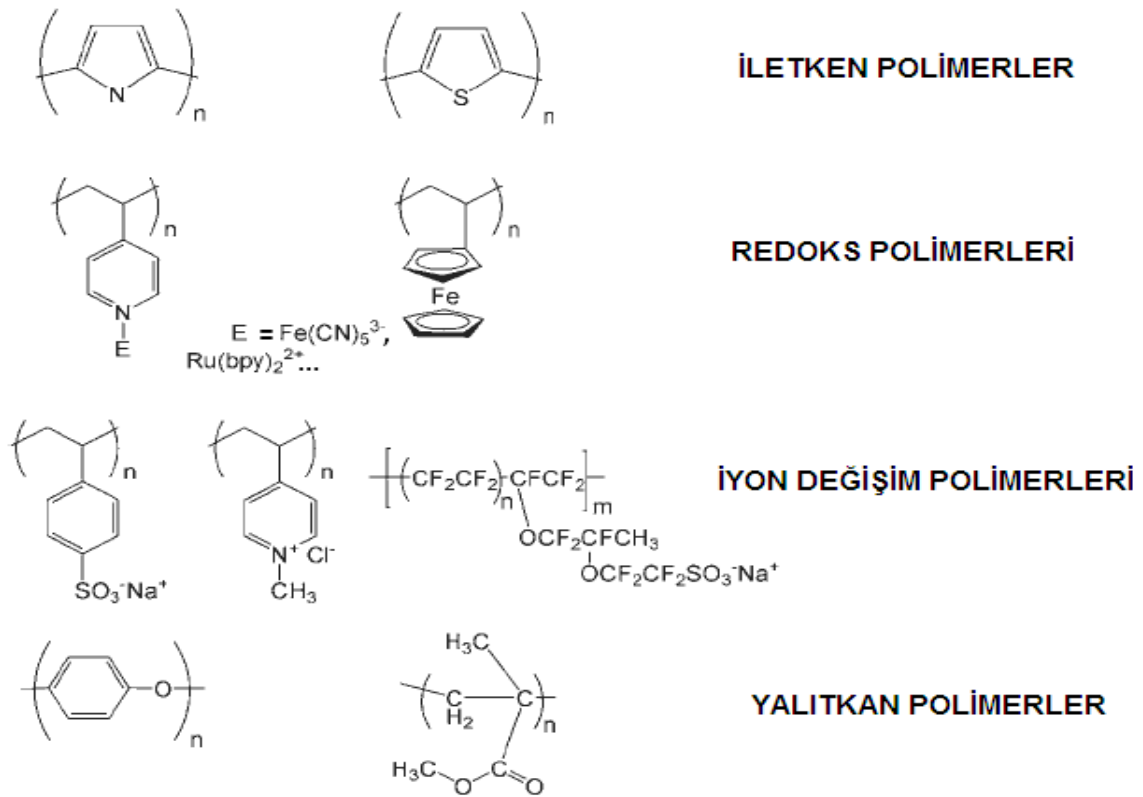
Askorbik asit, suda çözünebilir bir vitamin olup yaşam için vazgeçilmez temel bileşenlerdendir. Askorbik asit, farmasotik preparatlarda ve gıda endüstrisinde antioksidan olarak kullanılmaktadır. Bu nedenle askorbik asitin tayini oldukça önemlidir.

Bu çalışmada, iletkenliği yüksek, oksidasyona karşı dayanıklı bir polimer olan Poli(3,4-etilendioksitiyofen) (PEDOT) iletken polimeri ile önemli bir elektrokatalitik etki sağlayabilen $PVF^+ClO_4^-$ redoks polimerinin özelliklerini birleştirmek için Pt elektrot yüzeyinde $PVF^+ClO_4^-/PEDOT$ kompozit filmi hazırlanmıştır. Bu filmin etkinliği, askorbik asite cevabı ile amperometrik I-t, UV-vis yöntemleri kullanılarak incelenmiştir.

2. GENEL BİLGİ

2.1. Polimer Modifiye Elektrotlar

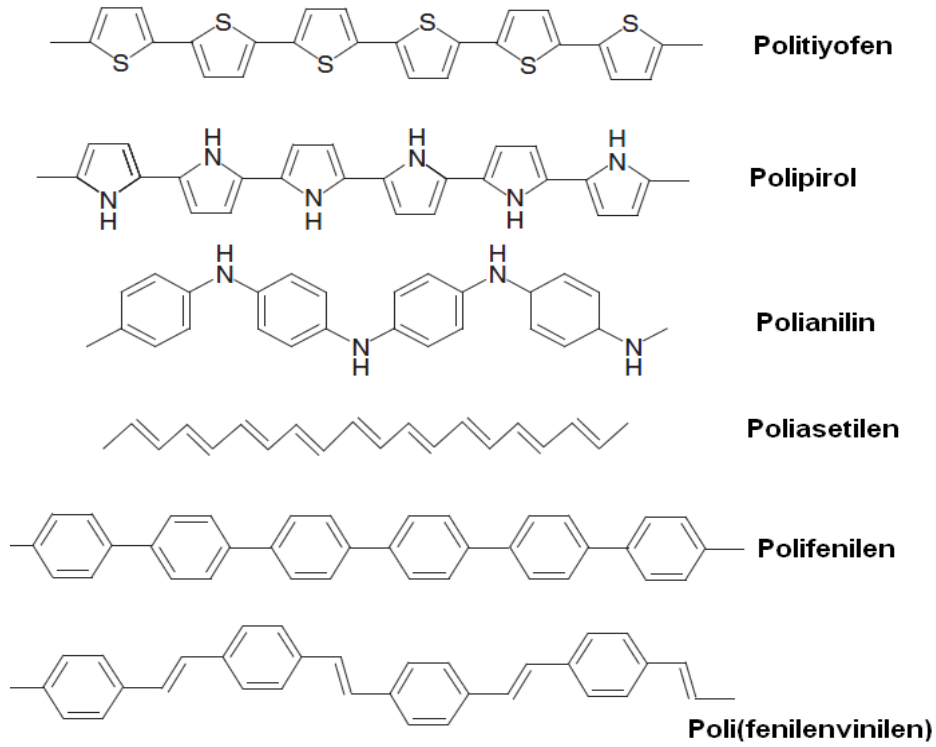
Polimer modifiye elektrotlar elektroanalitik amaçlı birçok inorganik, organik ve biyolojik molekülün tayininde kullanılabilirler. Ayrıca polimer modifiye elektrotlar, elektron transfer yada yük transfer mekanizmalarını içeren çalışmalarda kullanılabilir (Faulkner et al.,1984, Chidsey et al.,1986). Bu polimerler sensör dizaynlarında kullanılabilirdiğinden bu konudaki temel çalışmaların artmasına neden olmaktadır (Adhikari et al.,2004 ; Ciszewski et al 2003). Polimerik filmin bağlı olarak kalın olması elektrot yüzeyinde çok sayıda aktif merkezin olmasına izin verir. Bu tip modifiye elektrotlar polimerin çeşidine göre redoks, iyon değişim, iletken ve yalıtkan olarak dört grupta incelenebilir (Murray et al., 1984). Şekil 2.1 de bu polimerlere örnekler verilmiştir. İlk üç gruptaki polimerler elektron transfer olaylarında yer alırken, elektron transfer mekanizmalarının farklı oluşu ile birbirlerinden ayrılırlar (Murray et al., 1992). Yalıtkan polimerler ise seçici fiziksel sınırlar oluşturmak için ya da yüzey pasivasyonu için kullanılırlar (Yuqing et al.,2004).



Şekil 2.1. Polimer modifiye elektrotlara bazı örnekler (Zoski, 2007).

2.1.1. İletken polimerler

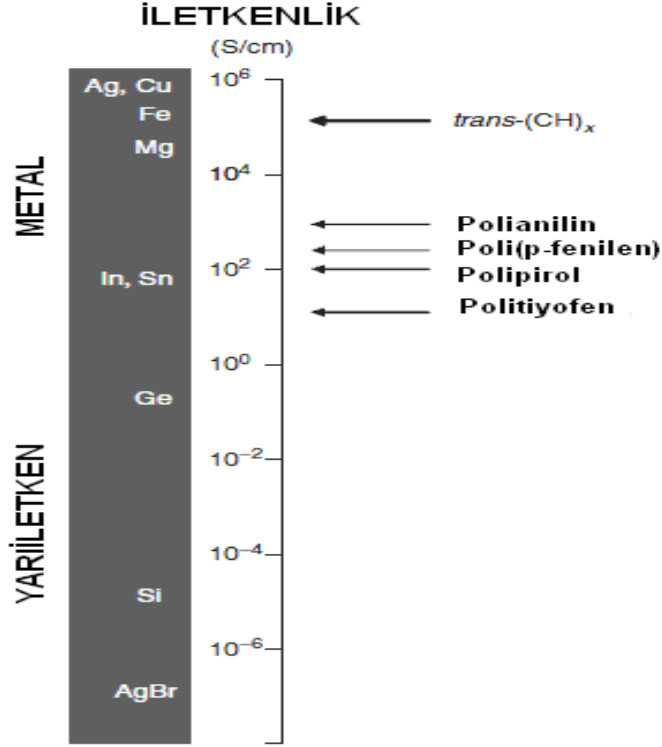
1970 lerde poliasetilenin yükseltgenerek katkılanması ve bunun sonucunda neredeyse metaller kadar iletken olabilmesi, yeni bir sınıf iletken malzemenin ortaya çıkmasına neden oldu. 1977 de Shirakawa, MacDiarmid, ve Heeger tarafından polimerik organik iletkenlerin farkına varılması onları 2000 yılında Nobel ödülüne taşımıştır (MacDiarmid et al.,2001). Bu alandaki çalışmaların son yıllarda hızla artması, bu polimerlerin son 10 yılda endüstriyel ürünlerde de kullanılmaya başlanmasına neden olmuştur. Bu konuda ilk çalışmalar Poliasetilen ile ilgilidir. Ancak bu polimer havada kolaylıkla bozunabildiğinden endüstriyel uygulamaları için kullanılamamıştır. Bu nedenle alternatif olarak daha kararlı, işlenebilir ve yüksek iletkenliğe sahip polimerler ile ilgili araştırmalar önem kazanmıştır. Özellikle, polipirol, polianilin, politiyofen gibi iletken polimerler üzerine çalışmalar yoğunlaşmıştır. Şekil 2.2 de bazı iletken polimerin yapıları verilmiştir.



Şekil 2.2 Bazı konjuge polimerlerin kimyasal yapıları (Freund and Deore, 2007).

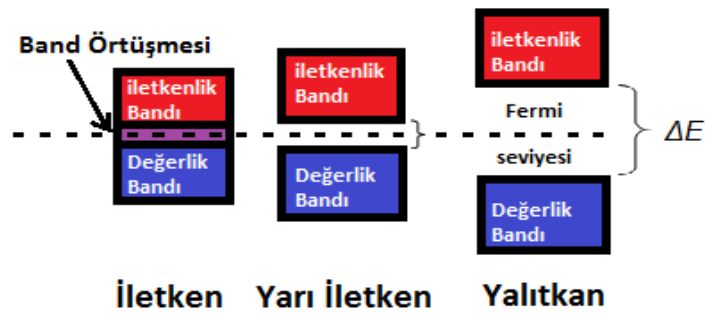
Bu polimerlerin metale benzer davranış göstermelerinin nedeni onların konjuge çift bağ içeren kimyasal yapılarıdır. Bu polimerler yükseltgenirse, katkılarırlar ve elektriksel olarak iletken olurlar. Nötral durumda ise inorganik yarı iletken gibi davranırlar. Şekil 2.3 de katkılanmış konjuge polimerlerin ve bazı metallerin iletkenlik değerleri karşılaştırılmıştır. Birçok polimerin iletkenlik değerleri yarı

iletkenler mertebesindedir (10^{-14} - $10^2 \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$). Bazı polimerlerin iletkenlik değerleri katkılandıktan sonra yaklaşık $1-10^5 \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$ e kadar arttırılabilir. Katkılama kimyasal reaktifler ya da elektrokimyasal reaksiyonlarla gerçekleştirilebilir (Vidal et al,2003) .



Şekil 2.3. Bazı metal ve katkılanmış konjuge polimerlerin iletkenlik değerleri (Freund and Deore, 2007).

Yalıtkan, yarı-iletken ve iletkenlerdeki değerlik ve iletkenlik bandları, band aralıkları ile birlikte enerjilerine göre Şekil 2.4 de gösterilmiştir (Michael S. Freund and Bhavana A. Deore, 2007). Bazı iletken polimerlerin band aralıkları Çizelge 2.1 de verilmiştir (Plieth, 2008)

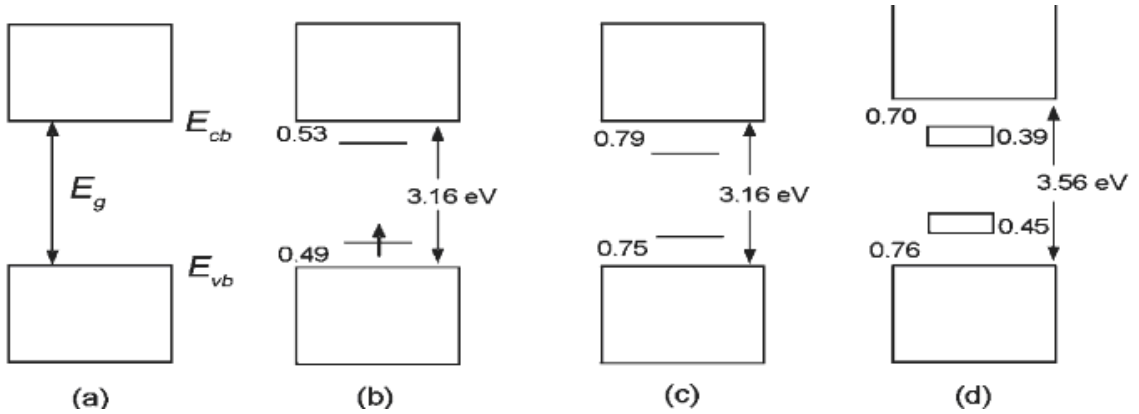


Şekil 2.4. Yalıtkan, yarı-iletken ve iletken maddelerde band eşliği.

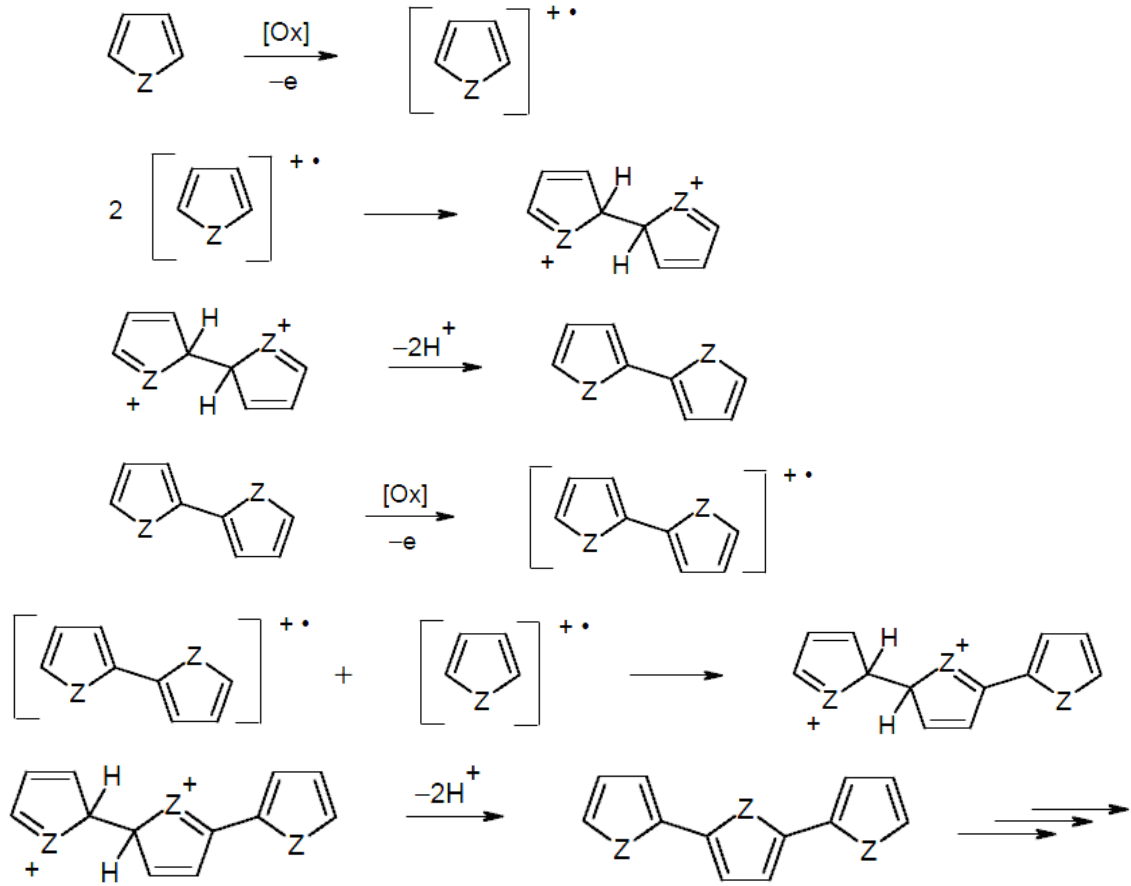
Çizelge 2.1. Bazı katkılanmış iletken polimerlerin band aralıkları (Plieth, 2008).

POLİMER	BAND ARALIĞI E_g (eV)
Polianilin	2.3
Polipirol	2.2
Politiyofen	1.8-2.0
Poli(3-metil)-tiyofen	1.9
PEDOT	1.5
Poly-parafenilen	2.2

Bu polimerler delokalize elektronik bandlar içermesi nedeniyle özel yapısal karaktere sahiptirler (Nalwa et al., 1997). Katkılama, konjuge polimerde pozitif ya da negatif yüklerin (hole ya da elektron fazlalıkları gibi yük taşıyıcıların) oluşturulması işlemidir. İletkenlik, band aralığında bulunan boş veya yarı dolu elektronik enerji seviyelerinde, boşlukların veya elektronların hareketi ile sağlanır. İletken polimerlerde elektriksel uyarma ile polimer zincirleri üzerinde bazı hata merkezleri oluşur ve zincir boyunca veya zincirden zincire yük taşıyıcıların transferi gerçekleşir. Farklı spin-yük konfigürasyonuna sahip bu hatalar soliton, polaron (e fazlalıkları) ve bipolaron (hole) olarak adlandırılır.



Şekil 2.5 Polipirol için polaron bipolaron band modeli (a) Nötral (b) polaron (c) bipolaron ve (d) yükseltgenme derecesi artırılmış bipolaron (Plieth, 2008)

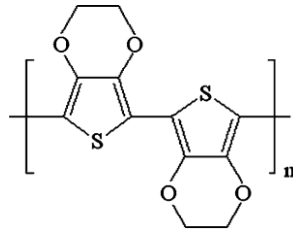


Şekil 2.7. İletken polimerlerin elektrokimyasal oluşma mekanizması (Skotheim ve Raynolds, 2007).

İletken polimerler, teknolojinin çeşitli alanlarında örneğin piller, korozyona karşı kaplamalar, elektronik devre elemanlarının yapımında vb. başarıyla uygulanan elektroaktif malzemelerdir. Bu uygulama alanlarından iletken polimerlerin çözeltideki türlerin elektroanalizi ile ilgili çalışmalar umut vericidir. İletken polimerlerin en yaygın kullanım alanı sensör elektrotların hazırlanmasıdır. Bunlar seçici ve duyarlı olabildiklerinden birçok inorganik, organik ve biyolojik molekülün tayininde kullanılabilirler (Adhikari et al., 2004). Bu alanda elektrokimyasal polimerizasyonun bazı üstünlükleri vardır. Çeşitli elektrot geometrilerine sahip elektrotlar üzerine yaklaşık $1\mu\text{m}$ veya daha kalın filmler kolaylıkla hazırlanabilir (Vidal et al., 2003). Biriktirilen film kalınlığı kontrol edilebildiğinden tekrarlanabilir sonuçlar elde edilebilir. Polimerin sentezi esnasında analiz için gerekli olan aktif biyolojik moleküller polimerin boşluklarına hapsedilerek bir üstünlük sağlanabilir. Elektrot yüzeyine biriktirilmiş polimerde katkılama işlemi, potansiyel optimizasyonu yapılarak ya da elektrolit değiştirilerek kolaylıkla kontrol edilebilir (Vidal et al., 2003).

2.1.1.1.Poli(3,4-etilendioksitiyofen)

Politiyofen iletken polimeri ile ilgili ilk çalışmalar mono- ve dialkoksi sbstitye tiyofen türevlerinin sentezi ile başlamıştır (Daoust ve Leclerc, 1991; Feldhues et al.,1986; Feldhues et al.,1989). Ancak mono- ve dialkoksitiyofenler yükseltgenip katkılандıklarında düşük iletkenlik göstermektedir. Bu alandaki dönüm noktası 3,4-etilendioksitiyofenin (EDOT) ve onun türevlerinin kimyasal (Heinze et al., 1988) ve elektrokimyasal sentezleri ile olmuştur (Jonas et al., 1990) Mono- ve dialkoksitiyofen polimerlerinin tersine, PEDOT oldukça kararlı ve katyonik olarak katkılanmış olan polimerin iletkenliği çok yüksektir. Bunun nedeni diğer iletken polimerler ile karşılaştırıldığında PEDOT un band aralığı 1.5 eV olup oldukça düşük bir değere sahip olmasıdır. Ayrıca PEDOT polimeri kimyasal yapısı nedeniyle son derece kararlıdır (şekil 2.8). PEDOT filmi 400 redoks döngüsü sonrası sadece yük taşıma kapasitesinin (elektrokimyasal aktivitesinin) % 30 unu kaybettiği, 16 saat redoks döngüsü sonrası da iletkenliğinin sadece % 11 ini kaybettiği görülmüştür (Yamato et al., 1995). Polistiren sülfonik asit içeren sulu ortamda sentezlenen PEDOT filminin kuru iletkenliği 10 S cm^{-1} iken (Bayer, 1993; Agfa, 1993; Jonas et al., 1995), ince ve yükseltgenmiş olarak sentezlenmiş geçirgen PEDOT un kuru iletkenliği 300 S cm^{-1} ye kadar ulaşabilmektedir (Winter et al.,1995; Dietrich et al., 1994).



şekil 2.8. Pedot polimerinin kimyasal yapısı.

PEDOT polimerinin bozunmaya karşı dirençli olması ve iletkenlik değerinin yüksek olması nedeniyle ticarileşmesi çok kısa sürede gerçekleşmiştir. Baytron 1P ticari ismi ile anılan polistiren sülfonik asit ile katkılanmış PEDOT polimeri, (PEDOT: PSS) geniş bir uygulama alanı bulmuştur. Bu rn antistatik kaplamalarda, elektronik cihazlarda, organik ışık emisyonu yapan diyotlarda (OLED), fotografik filmlerdey organik alan etkili transistörlerde (FET) ve ekranlarda kullanımına sıkça raslanmaktadır (Latessa et al., 2009 ; Kwon et al., 2009) .

Diğer iletken polimerlerle kıyaslandığında PEDOT ile ilgili az sayıda biyosensör çalışmasına rastlamaktayız. PEDOT un yükseltgendiğinde oldukça kararlı, yüksek iletkenliğe sahip olması ve sulu çözeltilerle uyumlu olarak çalışabilmesi biyosensör çalışmalarında da giderek artan bir ilgi toplamasına neden olmaktadır (Groenendaal et al., 2000; Timpanaro et al., 2004; Hong et al., 2001). Literatürde PEDOT modifiye elektrot kullanılarak yapılan sensör çalışmaları özetlenmiştir. Xiano ve arkadaşları adenozin 5'-trifosfat (ATP) ile katkılanmış PEDOT u nöral ölçümlerde kullanmıştır (Xiano et al., 2008). Green ve arkadaşları, nöral girişim yapan türlere karşı kararlılığı, iletkenliği ve toksik türleri azaltması nedeniyle en iyi metaryalin PEDOT ve türevleri olduğunu ifade etmiştir (Green et al., 2009). Weng ve arkadaşları, moleküler baskılama yöntemiyle titanyum dioksit (TiO₂)(PEDOT) modifiye elektrot kullanılarak nikotinin amperometrik tayinini gerçekleştirmişlerdir (Weng et al., 2007). Yine moleküler baskılama yöntemiyle hazırlanan PEDOT, morfin sensörü olarak hazırlanmıştır. Deneysel sonuçlara göre doğrusal çalışma aralığı 0.01 mM ile 0.2 mM arasında bulunmuştur. Kumar ve arkadaşları PEDOT kaplı mikroçip elektrodu, askorbik asit varlığında ürik asit tayininde kullanılmıştır. Doğrusal çalışma aralığını 1-20 µM olarak bulunmuşlardır (Kumar et al., 2005).

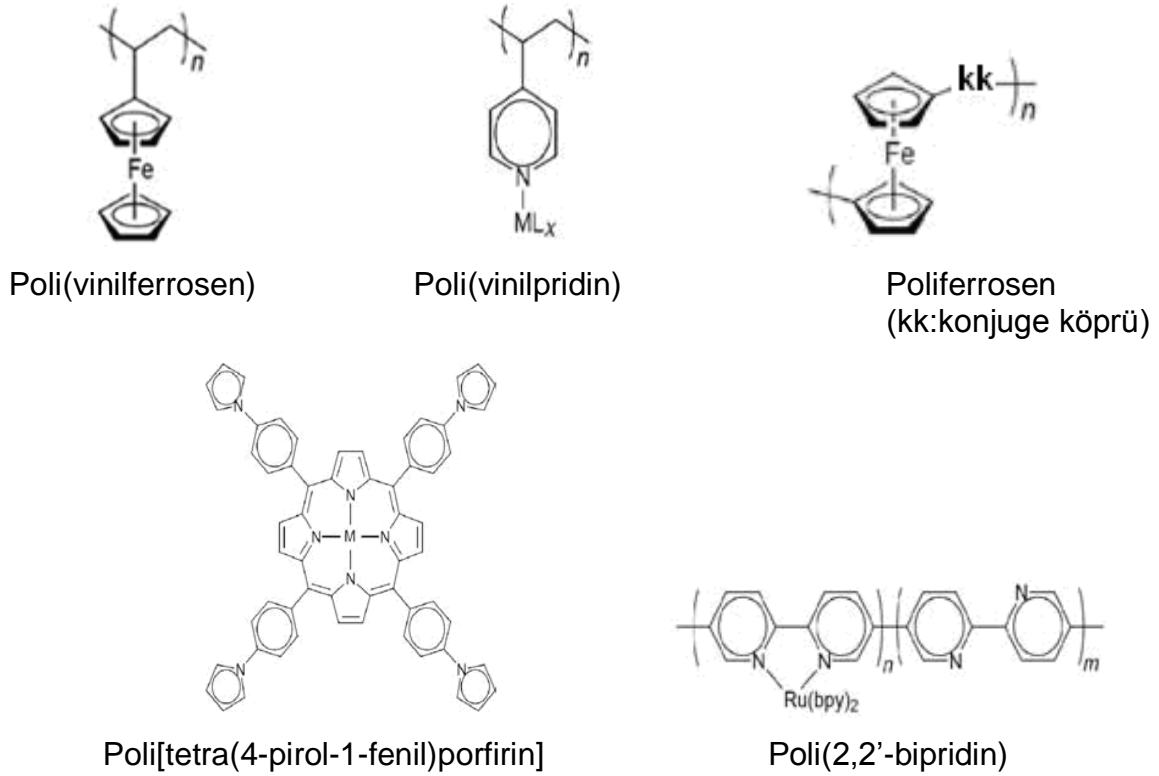
Jing ve arkadaşları, screen printed electrode üzerine poly(3,4-ethylenedioxythiophene)/Prusya mavisi(PB) ve karbon nano tüp (MWCNT) elektrokimyasal olarak biriktirmişlerdir (Jing et al., 2009). Hazırlanan bu elektrot üzerinden H₂O₂ ye karşı cevapları alınarak glikoz tayini gerçekleştirilmiş ve doğrusal çalışma aralığını 1–10mM olarak tespit edilmişlerdir. Jongseo ve arkadaşları, Pt elektrot yüzeyine PEDOT polimerini elektrokimyasal olarak biriktirmişler ve glikoz oksidaz enziminin immobilizasyonu ile amperometrik olarak glikoza cevabı, H₂O₂ ilavesiyle çalışmışlardır (Jongseo et al., 2008). Kalibrasyon doğrusundan elde edilen çalışma aralığı 0 ile 8 mM olarak belirlenmiştir.

Cu, Pd metal nano partikülleri ile PEDOT un kompozit filmlerini hazırlanmış (Ilieva et al., 2006) ve nötral çözeltilerde nitrat iyonu tayini yapmıştır. Michalska ve arkadaşları, PEDOT, poli(4-stirensülfonat) (PSS) kompozitini Cl⁻ anyonu ile katkılayarak iyon tanıyıcı membran olarak potansiyometrik ve amperometrik sensör uygulamaları ile ilgili çalışmışlardır (Michalska et al., 2003).

Laubender ve arkadaşları Pt elektrot üzerine PEDOT/karbon nanotüp ve yüzey aktif maddeden oluşan kompozit film biriktirmişler ve diferansiyel dalga voltametri ile dopamin tayini gerçekleştirmişlerdir (Laubender et al., 2009). Bu çalışmada gözlenebilme sınırı 200 nM olarak bulunmuştur. Dopamin tayini için hazırlanan bir film de inorganik redoks materyali ile organik iletken polimer kompozitidir (Stelia et al., 2010). Prusya mavisi ile PEDOT elektrokimyasal olarak altın disk elektrot yüzeyinde biriktirilmiştir. Burada prusya mavisi elektron transfer kapasitesini arttırmak amacıyla kullanılmıştır. pH 7.2 fosfat tamponunda prusya mavisi dopamine karşı elektrokatalitik davranış göstermiştir. Dönüşümlü voltametri yöntemi kullanılarak 1mM askorbik asit varlığında dopamin için gözlenebilme sınırının 4.3 μM , doğrusal çalışma aralığının 10 μM ile 50 μM arasında olduğu bulunmuştur. Bir başka çalışmada, 0.01 M EDOT ve 0.1 M TBAP içeren asetonitril çözeltisinde PEDOT un elektropolimerizasyonu gerçekleştirilmiş üzerine Pd nanopartükülleri biriktirilmiş ve askorbik asit varlığında ürik asit ve dopamin tayini yapılmıştır (Harish et al., 2008). Diferansiyel puls voltametri kullanılarak, dopamin ve askorbik asit için piklerin ayırıcılığı 0.19 V iken, ürik asit ve askorbik asit için ayırıcılık 0.32 V bulunmuştur. Kumar ve arkadaşları, EDOT içeren asetonitril çözeltisinde camı karbon elektrot yüzeyine PEDOT un elektropolimerizasyonu ile modifiye elektrot hazırlamışlar ve bu elektrot ile pH 7.4 fosfat tampon çözeltisinde kare dalga voltametri yöntemi kullanılarak askorbik asit ve dopamin tayini gerçekleştirmişlerdir (Kumar et al., 2006). Bir başka çalışmada da camı karbon elektrot yüzeyine PEDOT biriktirilerek hazırlanan modifiye elektrot kullanılarak, pH 7 fosfat tamponunda askorbik asit ve dopamine karşı cevap dönüşümlü voltametri yöntemi ile incelenmiştir (Vasanth et al., 2006). Kalibrasyon doğrularından elde edilen eğimler askorbik asit için 0.012 $\mu\text{A}/\mu\text{M}$, dopamin için 0.022 $\mu\text{A}/\mu\text{M}$ olarak bulunmuştur.

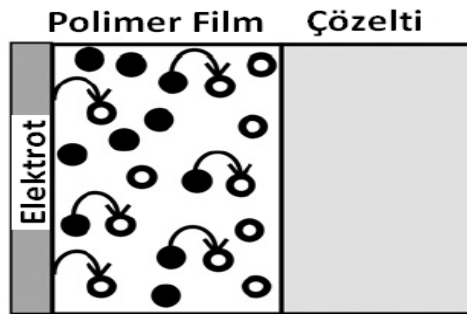
2.1.2. Redoks Polimerleri

Tipik redoks polimerleri, elektroaktif olan veya olmayan polimer zincirine kovalent bağlı redoks aktif geçiş metalleri içeren, yükseltgenbilme ve/veya indirgenbilme özelliğine sahip lokalize bölgelerden oluşur. Şekil 2.9 da bazı redoks polimerlerine örnekler verilmiştir.



Şekil 2.9. Bazı redoks polimerlerin kimyasal yapıları (Zoski, 2007).

Redoks aktif bölgeler, elektronları polimer film boyunca bir kısmından diğer kısmına taşıma özelliğine sahiptir (Chidsey et al., 1986). Elektriksel iletkenlik polimerin yapısındaki yükseltgenmiş ve indirgenmiş gruplar arasında elektron atlaması (hopping) yolu ile sağlanır (Şekil 2.10). Redoks polimerlerinde redoks çifti, çözelti-polimer film ara yüzeyinde elektron transferini gerçekleştirirler (Chidsey et al.,1986). Filmdeki karşı iyonların transferi elektonötralityi koruyacak şekilde olmalıdır. Redoks merkezleri arasındaki elektron hopping hızını sınırlayan basamak iyon transferidir. Sonuç olarak polimer filmde sadece birbirine yakın boşluklarda (space) yani hızlı reaksiyon veren redoks kısımlarında önemli derecede genişlemiş elektron atlaması gerçekleşir.



Şekil 2.10. Redoks polimer film kaplı elektrotta yük transfer mekanizması. İçi dolu daireler indirgenmiş, içi boş çemberler ise yükseltgenmiş formdur. Oklar ise her iki formdan elektron transferini göstermektedir (Zoski, 2007).

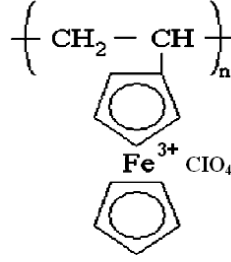
Redoks polimerinin sentezi genellikle elektrot yüzeyine biriktirme işleminden önce gerçekleştirilir (Bard et al., 2001). Polimer, en az bir redoks aktif merkezi olan monomerden kondenzasyon polimerizasyonu ya da katılma polimerizasyonu ile sentezlenir. Polimer substrat yüzeyine elektrokimyasal çöktürme, daldırıp kurutma ya da damlatma-döndürerek buharlaştırma yöntemleri ile biriktirilebilir. Elektrokimyasal çöktürme yönteminde polimer çözeltisine daldırılan elektroda uygun bir gerilim uygulanarak yapılan elektrolizle polimerin yükseltgenmiş formu elektrot yüzeyinde biriktirilir. Daldırıp kurutma yönteminde elektrot polimer çözeltisinde bir süre bekletildikten sonra kurutulur, damlatma-döndürerek buharlaştırma yönteminde ise elektrot yüzeyine polimer çözeltisi damlatılıp elektrodun döndürülmesi yoluyla çözücü buharlaştırılır. Redoks polimerleri ayrıca substrat yüzeyine kovalent olarak da bağlanabilir (Murray et al.,1984).

Redoks polimer kaplı elektrotlar genellikle elektron transfer mekanizması içeren çalışmalarda özellikle elektrokimyasal sensör çalışmalarında kullanılmıştır (Adhikari et al.,2004). Üzerinde çalışmaların yoğunlaştığı elektrokatalizörler, elektrot ile substrat arasında gerçekleşen elektron transferini kolaylaştırıcı bir mediatör görevi görür (Murray et al., 1992). Büyük bir ekonomik öneme sahip olan elektrokatalizörler, genel olarak elektrokimyasal reaksiyonların seçiciliğini arttırmalı veya en azından elektrot ile substrat arasında katalizör yokken gerçekleşen etkileşimleri istenilen yönde kontrol etme olanağı sunmalıdır.

2.1.2.1. Poli(vinilferrosen)

Ferrosen tersinir bir elektron aktarımıyla kolaylıkla ferrosenyum katyonuna yükseltgenebilen bir moleküldür. Ferrosen içeren doymamış bileşiklerden vinilferrosenin serbest radikal başlatıcılarla polimerleştiği bulunmuştur (Aso et al., 1969). Kimyasal polimerizasyonla elde edilmiş polivinilferrosenin (PVF) elektrot yüzeyine kaplanmasında metilen klorürdeki PVF çözeltisinden; elektrot yüzeyine elektrokimyasal çöktürme, daldırıp kurutma ya da damlatma-döndürerek buharlaştırma yöntemleri kullanılabilir. PVF bir redoks polimeridir, yani polimerin kendisi de elektroaktiftir, tersinir bir yükseltgenme indirgenme tepkimesi verir (Umana et al., 1980). Elektriksel iletkenlik polimerin yapısındaki yükseltgenmiş ve indirgenmiş gruplar arasında elektron atlaması yolu ile sağlanır (Gökdoğan, 2004).

Elektrokimyasal olarak katkılanmış PVF polimer filmi, metilen klorürde çözülmüş PVF'nin genellikle sabit gerilimdeki anodik elektrolizi ile hazırlanır. Elektrot yüzeyine biriktirilen polimer, ClO_4^- karşıt anyonu ile ferrosen ve ferrosenyum gruplarını içeren kısmen yükseltgenmiş bir yapıya sahiptir (Shirota et al., 1984).



Şekil 2.11. Katkılanmış PVF (Shirota et al., 1984).

Elektrokimyasal olarak biriktirilmiş PVF'nin elektronik yansıma spektrumunda, 460 ve 625 nm de ferrosen ve ferrosenyuma ait absorpsiyon pikleri gözlenmiştir. Bu polimerin oda sıcaklığındaki yaklaşık iletkenliği $1 \times 10^{-5} \text{ cm}^{-1}$ olarak ölçülmüştür (Yavuz, 2005).

PVF modifiye elektrotlar ile ilgili yapılan çalışmalar aşağıda özetlenmiştir.

Pt elektrot yüzeyine elektrokimyasal olarak biriktirilen $\text{PVF}^+\text{ClO}_4^-$ filmlerinin kararlı, hızlı ve tersinir redoks davranışları gösterdiği belirlenmiştir (Peerce et al., 1980; Bard et al., 1997). Ferrosen ve ferrosenyum içeren kısmen yükseltgenmiş polimer filmi sabit ve tekrarlanabilir gerilim göstermiştir. Ayrıca bu elektrotların referans elektrot olarak kullanılabilceği belirlenmiştir. 0.1 M TBAP içeren asetonitrilde 3.1 mM tiyoantrasenin bu referans elektroda karşı Pt elektrottaki yükseltgenmesi, 21 saat boyunca sürekli gerilim taraması yapılarak sağlanmıştır. Bu süre içinde ± 2 mV ortalama bir sapma ile sabit pik gerilimi ölçülmüştür. Ancak benzonitril, metanol, dimetilformamid ve suyun çözücü olarak kullanıldığı deneylerde elektrodun daha az kararlı olduğu gözlenmiştir (Gökdoğan, 2004).

Farklı destek elektrolitlerde PVF' in yükseltgenmiş ve indirgenmiş haline bağlı olarak polimer yapısındaki iyon ve çözücü içeriğini incelemek için kuartz kristal mikrobals (QCM) tekniği kullanılmıştır (Hillman et al., 1991; 1992). ClO_4^- ve PF_6^- içeren elektrolitlerde, filmin yükseltgenmesi sırasında filmin çözücü içeriğinde çok az değişim olduğu gözlenmiştir (Gökdoğan, 2004). Sulu NaClO_4 çözeltilerinde elektronötraliyenin kısa zaman aralıklarında karşıt iyonun hareketi ile sağlandığı belirtilmiştir. Nötral türlerin polimer yapısına girmesinin anyonlardan daha zor olduğu belirlenmiştir. Inzelt ve Bacskai, gerilim taraması sırasında PVF filmlerinde çözücü molekülünün ve elektrolit anyonunun katılmaları EQCM yöntemiyle incelenmişlerdir. PVF filmlerinin redoks davranışlarının, destek elektrolit türü ve derişimine bağlı olduğu bulunmuştur (Inzelt ve Bacskai, 1992).

$\text{PVF}^+\text{ClO}_4^-$ redoks polimerinin Pt elektrot yüzeyine kaplanarak galaktoz tayininin gerçekleştirildiği çalışmada galaktoz oksidaz enzimi tutuklanmış, +0,7 V' da (SCE) akım cevabına bakılmıştır (Gölce et al., 2002). Cevap zamanının 30-40 saniye, doğrusal çalışma aralığının 40 mM olduğu bulunmuştur. Aynı redoks polimeri kullanılarak yapılan bir başka çalışmada ise laktoz tayini için $\text{PVF}^+\text{ClO}_4^-$ filmi kaplanmış Pt elektrot üzerine, β galaktosidaz ve Gikozoksidaz enzimlerinin birlikte tutuklanması sağlanmıştır (Gölce et al., 2002). Bu enzim elektrodunun cevabı +0,7 V' da (SCE), enzimatik reaksiyonlar sonucunda üretilen H_2O_2 in elektroyükseltgenmesine göre bulunmuştur. Elektrot akım cevabı 0,5 mM dan daha düşük laktoz derişiminin tayinine imkan vermiştir. pH 7.8 de elektrot cevabının maksimum düzeyde olduğu, askorbik asit varlığından etkilenmediği belirtilmiştir.

Pt elektrot üzerine elektrokimyasal olarak biriktirilmış $\text{PVF}^+\text{ClO}_4^-$ filmine kolesterol oksidaz immobilize edilmiş (Özer at al., 2007) ve amperometrik enzim elektrodu hazırlanmıştır. Amperometrik ölçümler 0.7 V da pH 7.5 fosfat tamponunda gerekleştirilmış ve doğrusal çalışma aralığı 0.1- 0.5 mM, gözlenebilme sınırı $140 \mu\text{A M}^{-1} \text{cm}^{-2}$ olarak bulunmuştur.

Metilenklorür ortamında polianilin (PANI) ile $\text{PVF}^+\text{ClO}_4^-$ içeren kompozit filmi Pt elektrot üzerine elektrokimyasal olarak sentezlenmiştir (Kavanoz, 2009). Kompozit film 0.2 V ile 1.8 V arasında potansiyodinamik olarak sentezlendiğinde hem

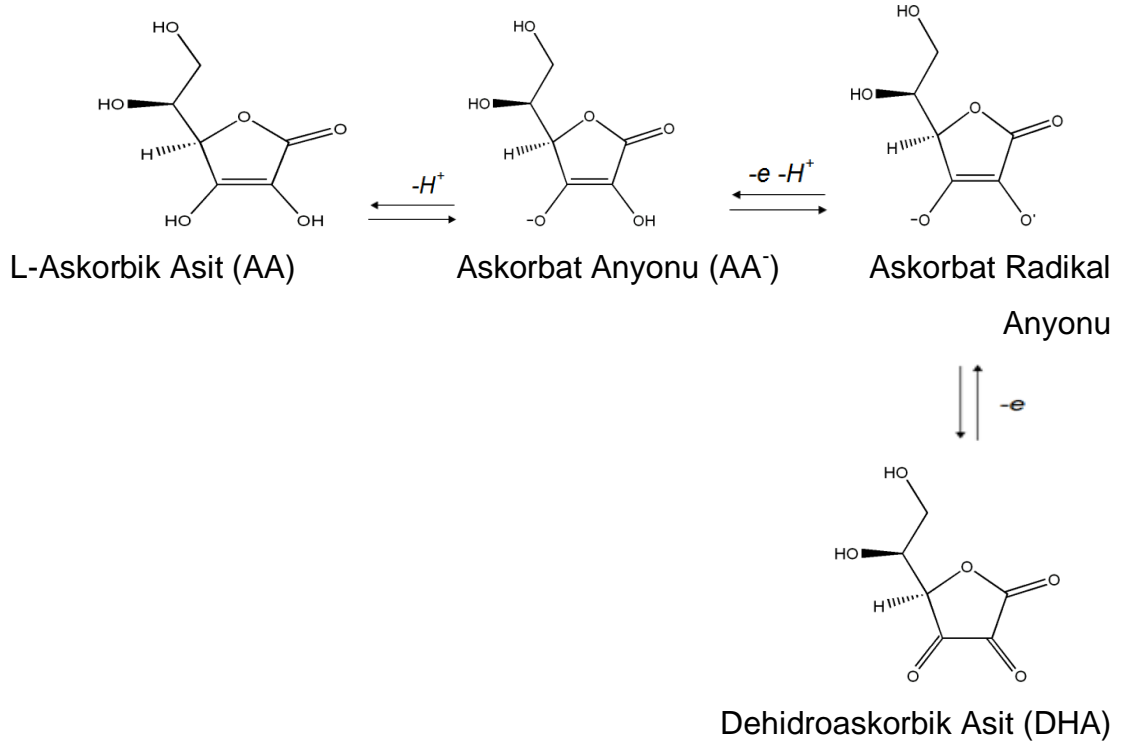
PVF⁺ClO₄⁻ in film yapısından çözünerek ayrılmadığı hem de PANI'in elektroaktif olarak biriktirebildiği sonucuna varılmıştır. Kompozit film ile homopolimerleri karşılaştırıldığında, kompozit film ile daha negatif gerilimlerde (katekol ve hidrokinon için sırasıyla 0.50 V, 0.45 V), gözlenebilme sınırının daha düşük (4.05×10^{-4} mM, 4.94×10^{-5} mM), dağrusal çalışma aralıklarının daha geniş (1.35×10^{-3} – 50.0 mM, 1.60×10^{-4} - 115 mM) olduğu bulunmuştur.

PVF⁺ClO₄⁻ ve pirol içeren metilen klorür ortamında 0.0 - +1.1 V arasında dönüşümlü voltametrik tarama ile oluşturulan bir modifiye elektrot kullanarak askorbik asit için amperometrik ölçümler yapılmıştır (Canlı, 2005). Tarama sırasında elektrot yüzeyinde pirol polimerleşirken, poli(vinilferrosenyum) polimer tabakası oluşturulmuş. pH 5 fosfat tamponunda askorbik asit için doğrusal çalışma aralığı 2.4×10^{-5} – 2.5×10^{-2} M, gözlenebilme sınırı 2.4×10^{-5} M olarak bulunmuştur.

2.3. Askorbik Asit

Askorbik asitin L-askorbik asit ve D- askorbik asit olmak üzere iki şekli vardır. D-askorbik asit inaktiftir ve vücudumuz için yararlı olmayan şeklidir. L izomeri ise biyolojik olarak aktif formudur. C vitamini denildiği zaman aktif olan L-askorbik asit anlaşılır. L-Askorbik asit; gıda, hayvan yemi, içeceklerde, ilaç formülasyonlarında ve kozmetik uygulamalarında geniş bir alanda kullanılmaktadır. Gıdalarda ve bitkilerde antioksidan olarak bulunan suda çözünen bir moleküldür (Malinauskas et al.,2002). Askorbik asitin yukarıdaki belirtilen öneminden dolayı çözeltilerdeki tayini oldukça önemlidir. Askorbik asit tayini genellikle enzimatik metodlara dayanır. Bunun dışında iyot ya da 2,6-diklorofenolidofenol gibi yükseltgenlerle titrasyon (Arya et al., 1998), HPLC ile florimetrik analiz (Arya et al., 2000), UV-vis yöntemleri kullanılmaktadır (Malinauskas et al.,1999). Ayrıca elektrokimyasal teknikler de bu amaçla kullanılmaktadır. Bu elektrokimyasal metotlar askorbik asitin yükseltgenmesine dayanır ve şu şekilde olur: Askorbik asit (AA) yükseltgenerek ilk elektronunu verir ve dehidroaskorbik asit anyon radikali oluşur ve elektrot yüzeyine adsorplanır. Bundan sonraki yükseltgenme, adsorplanmış türün hidrolizi ile desorpsiyona (yavaş basamak) uğrayarak dihidrat tür olan

dehidroaskorik asit (DHA) e dönüşümüdür. Nötral çözeltilerde formal redoks potansiyeli $E^0 = + 0.058 \text{ V (SCE)}$ dir.



Şekil 2.12. Askorbik asitin nötral veya asidik çözeltilerde yükseltgenme mekanizması (Malinauskas et al., 2004).

Sulu çözeltilerde askorbik asit (pKa değerleri 4.17 ve 11.57) iki basamakta protonlarını kaybeder. Nötral çözeltilerde askorbik asit askorbat anyonu olarak bulunur. Bu anyon nötral çözeltilerde, inert elektrotlarda (platin ya da camı karbon elektrot) 0.30 V da (SCE) yükseltgenir. Gerçek analit çözeltilerinde, birçok yükseltgenebilen tür bulunduğundan, AA yüksek pozitif potansiyellerde yükseltgenebilmektedir. Bu yüzden anodik akım, bu türlerin tümünün elektrokimyasal olarak yükseltgenmesi ile ilgilidir. Ayrıca bu türlerin varlığı AA için anodik akımın daha fazla çıkmasına neden olabilir. Bu yüzden girişim yapan türlerin anodik akımlarını elimine edecek ortamlar sağlanarak (elektrokatalitik olarak aktif yüzeyler gibi) askorbat iyonunun elektrokimyasal yükseltgenme potansiyelinin uygun seviyeye düşmesi ve teorik limite yaklaşması sağlanabilir. Elektrokatalitik etki gösteren yüzeyler, elektroaktif polimerlerle kaplanmış Pt, Au ve en çok kullanılanı camı karbon elektrotlardır.

Bu konu ile ilgili temel soru, iletken polimerlerle kaplı yüzeylerden çözeltide yükseltgenebilen diğer türler de varken elektrokimyasal cevabın sadece askorbik

asite ait olmasıdır(Malinauskas, 1999). Burada teorik olarak, en az iki reaksiyon mümkündür.

(1) iletken polimer/çözelti ara yüzeyinde

(2) katı elektrot ile çözelti sınırında.

Çözeltideki türlerin, iletken polimer ile modifiye elektrot üzerinden elektrokimyasal dönüşümü karmaşıktır ve reaksiyon en az üç prosesten etkilenir:

(1) Çözeltideki türlerin iletken polimer tabakasının içine difüzyonel akışı

(2) Elektrot materyali (iletken polimer tabakası) ile difüzlener türlerin kimyasal redoks reaksiyonu

(3) iletken polimer tabakasındaki yük transferi.

İlk iki proses herhangi bir elektrokatalitik reaksiyon için karakteristik iken, üçüncüsü iletken polimer kaplı elektrotlar için spesifiktir, çünkü birçok iletken polimer, metal ve grafit kadar yüksek iletkenliğe sahip değildir. Eğer kimyasal redoks reaksiyonun (2) ve yük transferinin (3) toplam hızı, çözeltideki türlerin elektroda doğru olan kütle transferinin (1) hızından fazla olursa, elektrokimyasal dönüşüm iletken polimer çözelti ara yüzeyinde gerçekleşir. Bu durum difüzyon kontrollü elektrokatalitik prosesi ifade eder. Böylece askorbik asitin anodik yükseltgenmesi hız kazanır ve sonuç olarak anodik akım artışı, bağıl olarak daha düşük potansiyelde beklenir. Etkili amperometrik askorbik asit sensörleri bu koşulda çalışabilir. Bunun tersi durumda kimyasal redoks reaksiyonun (2) ve yük transferinin (3) toplam hızı, çözeltideki türlerin elektroda doğru olan kütle transferinin (1) hızından daha düşük olursa analatin elektrokimyasal dönüşümü elektrot materyali üzerinden gerçekleşir. Bu durumda polimer tabakası analatin elektrot yüzeyine nüfuz etmesine engel olur. Bazı durumlarda iletken polimerlerin niteliğide (boyutları) önemlidir. Gözenek boyutları küçük olan polimerler, küçük analit moleküllerinin elektrot yüzeyine ulaşmasına izin verirken, büyük olan interferans moleküllerin difüzlenermesine izin vermezler.

Amperometrik askorbik asit tayinininde iletken polimerlerin kullanımı ile ilgili çok sayıda çalışma bulunmaktadır.

Polianilin (PANI) ile modifiye edilmiş camı karbon elektrot kullanılarak AA 0.1 V da (SCE) tayin edilmiş. Doğrusal çalışma aralığı 0.4 μ M ile 2 mM olarak bulunmuştur (O'Connell et al 2001). PANI nin türevleri de AA tayini için

kullanılmıştır. Difenilamin, camı karbon elektrot yüzeyinde elektrokimyasal olarak biriktirilmiş ve gözlenebilir sınırı 0.2 ppm olarak bulunmuştur (Bagheri et al., 1997). Bir başka çalışmada anilin ve 3,4-dihidrobenzoik asitin altın mikrodisk elektrotta elektropolimerizasyonu gerçekleştirilmiş ve bu elektrot üzerinden AA 0.2 V da yükseltgenmiştir. Bu elektrot askorbata karşı oldukça duyarlı, uzun ömürlü, 2 s den az cevap süresine sahiptir. Doğrusal çalışma aralığı 0.1-10 mM dır (Sun et al.1998).

Polipirol ile ilgili yapılan bir çalışmada, dodesilsülfat ile katkılanmış polipirol kaplı elektrot kullanıldığında AA in yükseltgenmesi 0.3 V da görüldü. Dönen disk elektrot ile çalışıldığında yükseltgenmenin polimer film tabakası kalınlığından bağımsız olduğu, çözeltide elektron değişimin polimer çözelti ara yüzeyinde gerçekleştiği belirtildi. Ticari AA örneklerde %3 ile 5 arasında standart sapma ile ölçüm yapıldı(Gao et al., 1994).

Polianilin ve polipirolün yanı sıra, askorbik asitin yükseltgenmesi çeşitli polimerlerin modifiye edildiği elektrotlarla da incelenmiştir. Bu polimerler, politiyofen gibi askorbatın doğrudan elektroyükseltgenmesini kataliz eden ve elektron transfer mediatörleridir. İndiyum tin oksit geçirgen elektrot üzerine biriktirilmiş, polibitiyofen polimeri ile etkileştirildiğinde askorbat iyonu filmin indirgenmesini sağlamıştır. Çözeltideki değişim ise UV-vis spektrometrisi ile meyve sularındaki C vitamini tayini sırasında incelenmiştir. Her analiz sonrası, elektrot yüzeyindeki filmin bir kısmı indirgenmiş polimere dönüşmektedir (Chan et al, 1994) . Poli(3-metil tiyofen) elektrokimyasal olarak biriktirildiği elektrotta, katekol, AA ve katekol, p-aminofenol ve AA içeren karışımlarda, farklı diferansiyel puls ve kare dalga tekniği kullanılarak AA tayini yapılmıştır(Atta et al., 1991). Tiyofen ve tiyofen-3-asetik asitin sabit potansiyelde mikro akış hücre elektrotta elektropolimerizasyonu yapılmıştır ve bu elektrot AA tayini için amperometrik akış hücre dedektörü olarak kullanılmıştır (Chan et al., 1995). Diğer bir araştırmada AA in elektrokatalitik yükseltgenmesi poli(3-metil tiyofen) modifiye elektrot ile çalışılmış ve polimer çözelti ara yüzeyinde difüzyon kontrollü davranışın olduğu önerilmiştir. Bu modifiye elektroda molibden iyonu adsorplandığında elektrokatalitik aktivitesinin azaldığı bulunmuştur. Bunun nedeni molibden iyonunun polimer zincirindeki kükürt hetero

atomuna bağlanmasıyla açıklanmıştır. Buna göre elektrokatalitik etkinin küküt atomu ile ilgili olduğunu önermişlerdir (Atta et al., 1996). Poli[4,4'-bis(butilsülfonil)-2-2'-bitiyofen] ile askorbat değişimi ile pik akımı arasında iyi lineer korelasyon ve geniş doğrusal aralık elde edilmiştir (Lupu et al., 2002). Poli(3-metiltiyofen) ve polipirol çift tabakası, sırasıyla karbon fiber mikrosilindirler üzerine monomerlerinin elektropolimerizasyonu ile birleştirildi. Askorbat ve dopamine karşı elektrokatalitik davranış gösteren filmin yükseltilme pik potansiyeli 0.175 V dur. Diferansiyel puls voltametri ile askorbik asit ve dopamin için çalışma aralığı 3 ile 50 μM arasında bulundu (Xu et al., 1994).

Modifiye elektrot hazırlamada yaygın olarak iletken polimerler ve redoks polimerleri kullanılmaktadır. İletken polimerlerin katkılındıklarında metaller kadar iletken olabilmeleri ve redoks polimerlerinin etkili elektron transfer medyatörü olması bu polimerleri modifiye elektrot hazırlanmasında kullanılmasına neden olmuştur. Farklı özelliklere sahip polimerler kullanılarak kompozit malzemeler hazırlandığında her iki polimerin de istenilen özellikleri birleştirilebilir. İletken polimerler ile redoks polimerlerin özelliklerini birleştirerek kompozit filmler de elde edilebilir. Bu çalışmada, $\text{PVF}^+\text{ClO}_4^-$ in elektron transfer medyatörü özelliği ile PEDOT iletken polimerinin bozunmaya karşı dayanıklı ve katkılındığında oldukça iletken oluşu, bu iki polimerin bir araya getirilerek kompozit film hazırlanması ve bu kompozit filmin karakterize edilmesi amaçlanmıştır. Hazırlanan filmin etkinliği, bir biyolojik molekül ile etkileşimi kullanılarak incelenmiştir. Bu amaçla önemli bir antioksidan olan L-askorbik asit, tayin edilecek molekül olarak seçilmiştir.

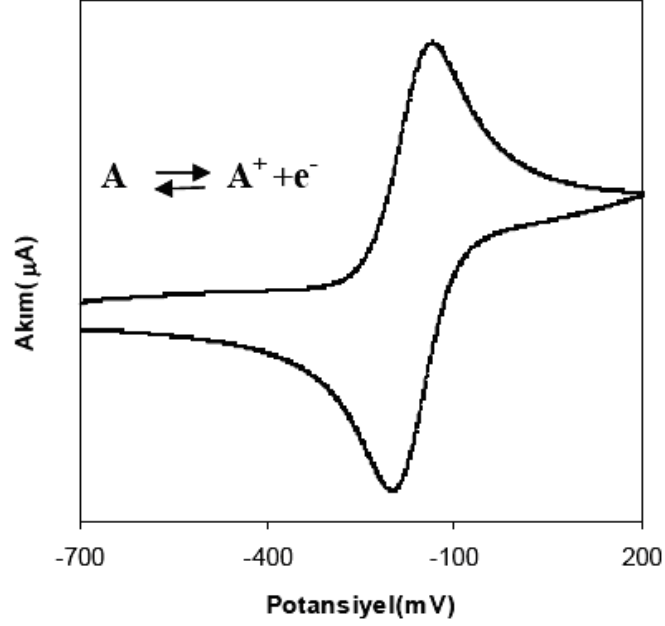
3. MATERYAL VE METOT

3.1. Kullanılan Deneysel Yöntemler

3.1.1. Dönüşümlü Voltametri ve Kronoamperometri

Akım, gerilim ve derişim ilişkilerinin çalışma elektrotu olarak kullanılan küçük alanlı bir elektrotla incelendiği elektroanalitik yöntemlere voltametri denir. Voltametride, çalışma elektrotunun potansiyeli bir potansiyometre yardımıyla referans elektrotu karşı değiştirilir ve hücreden (üç elektrotlu sistemlerde çalışma elektrotu ile karşı elektrot arasından, iki elektrotlu sistemlerde çalışma elektrodu ile referans elektrot arasından) geçen akım galvanometreyle ölçülür. Ölçülen akımın uygulanan

potansiyeye karşı grafiği çizilir. Bu akım potansiyel eğrilerine voltamogram adı verilir (Şekil 3.1).



Şekil 3.1. Dönüşümlü voltametriye tipik bir voltamogram gösterimi.

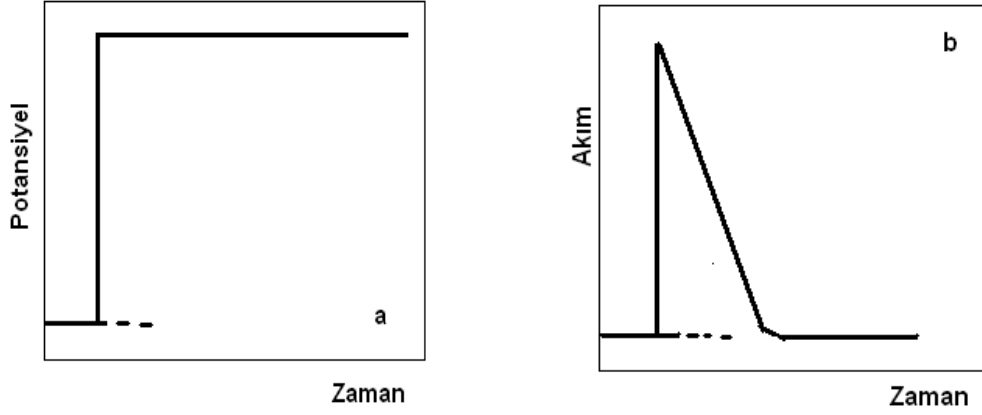
Eğer sisteme uygulanan gerilim taraması ileri yönde belli bir gerilim değerine ulaştıktan sonra yine doğrusal olarak azalacak biçimde ters çevrilirse, bu yöntemin adı dönüşümlü voltametri olur. Dönüşümlü voltametriye ileri ve geri yöndeki gerilim tarama hızları aynı tutulabildiği gibi, istendiğinde farklı tarama hızları da kullanılabilir. Ayrıca ileri ve geri yöndeki tarama bir kez yapılabildiği gibi, birçok kez de tekrarlanabilir. Dönüşümlü voltametriye ileri yöndeki gerilim taraması sırasında gözlenen pik için akım değeri, I_p , Randles-Sevcik eşitliği ile verilmektedir (Kissinger and Heineman 1983).

$$I_p = 2.687 \times 10^5 n^{3/2} A D^{1/2} C v^{1/2}$$

I_p , pik akımı (amper); n , transfer edilen elektronların sayısı; A , yüzey alanı (cm^2); D , difüzyon katsayısı (cm^2/s); c , konsantrasyon (mol/cm^3); v , tarama hızı (V/s) olarak gösterilmiştir.

Kronoamperometri yönteminde, uygulanan sabit gerilimde akımın zamanla değişimi ölçülür. Durgun bir çözeltide çalışma elektrodu ile karşılaştırma elektrodu arasında, incelenen sistemin voltamogramında plato bölgesinde sabit bir gerilim

değeri uygulanırsa (Şekil 3.2.a) basit bir elektrot tepkimesi için zamanın karekökü ile azalan bir akım oluşur (Şekil 3.2.b).



Şekil 3.2. a) Kronoamperometrik uyarı b) Kronoamperometrik cevap (Bard ve Faulkner ,1980).

Bu yöntemde akım zaman ilişkisi Cottrell eşitliği olarak bilinen,

$$I_p = \frac{nFAc D^{0.5}}{\pi^{0.5} t^{0.5}}$$

eşitliği ile verilir. Buna göre ölçülen akım değeri $t^{-0.5}$ e karşı grafiğe geçirilirse başlangıç noktasından geçen bir doğru elde edilir. Ancak çift tabaka kapasitörün yüklenmesi için bir miktar akımın gerekli olması nedeniyle bu doğru gerçekte y eksenini belli bir değerde keser (Özer,1999).

3.1.2. Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi

Elektrokimyasal empedans spektroskopisi, elektrot ara yüzeylerinde çifte tabaka kapasitansı, çözelti direnci, yük aktarım direnci, elektrot malzemesinin polarizasyon direnci, polarize edilebilirliği hakkında bilgiler verebilen önemli bir teknik haline gelmiştir. Empedans ölçümleri kaplama esnasında oluşan ara yüzeyin hem direnci hemde kapasitif davranışı hakkında bilgi edinmemizi sağlar. Elektrokimyasal empedans analizlerinde, üç elektrotlu bir elektrokimyasal hücrede, çalışma elektrodu ile referans elektrotlar arasına genellikle 10^{-1} Hz ile 10^5 Hz arasında frekanslarda AC gerilimler uygulanır. Bu gerilimin genliği 5 ile 50 mV aralığında veya daha büyük olabilir. Buna karşılık sistemin empedansı ölçülür (Bard 2001). Empedans (Z) ohm yasasından ($E = I.R$) türetilen bir kavramdır ve onun genelleştirilmiş bir formudur. Basit olarak bir direnç ve bir kapasitörün

üzerinden geçen alternatif akımın gerilim ve frekansı ile ilişkilidir. Bu şekilde ilk eşitlik $E = -jXcI$ şeklini alır burada Xc değişen AC frekansına bağlı olarak direncin (R) boyutunu belirleyen bir fonksiyondur. Eğer seri bağlı bir direnç (R) ve kapasitörün (C) üzerinden uygulanan E gerilimi ile belirli frekansda alternatif akım geçirilirse, kapasitör ve dirençten oluşan devredeki toplam gerilim düşmesi

$$E = E_R + E_C \quad E = i (R - jX_c) \quad E = i Z$$

Bu şekilde akım ve gerilim arasındaki vektörel ilişki, $Z = R - jXc$ empedans olarak isimlendirilir.

Genel empedans (Z) nin iki bileşeni vardır bunlar Z_{RE} (gerçek veya rezistif bileşen) ve Z_{Im} (hayali veya kapasitif bileşen) dir.

$$Z(\omega) = Z_{RE} - jZ_{Im} \quad (\omega : \text{AC frekansı})$$

Bazen $|Z|$ veya Z genel empedans şu şekilde iki alt bileşene bağlı olarak verilir

$$|Z|^2 = R^2 = (Z_{Re})^2 + (Z_{Im})^2$$

Faz açısı ϕ , $\tan \phi = Z_{Im} / Z_{RE}$ eşitliğinden hesaplanabilir. Bu kapasitif (Z_{RE}) ve resistif (Z_{Im}) bileşenler arasındaki faz açısı (ϕ) sadece dirençten oluşan sistemlerde 0° , sadece kapasitörden oluşan sistemlerde 90° olur. Direnç ve kapasitörün birlikte farklı büyüklükte bulunduğu sistemlerde ise faz açısı bu iki değer arasındaki değerleri alır. Empedansın değişik şekilleri ilgilenilen kısma bağlı olarak farklı yollarla grafiksel olarak gösterilebilir. Bunlar:

Nyquist Grafiği: $Z_{Im} \text{ --- } Z_{RE}$ ($Z'' - Z'$ şeklinde de gösterilebilir)

Bode Grafikleri: $\log |Z| \text{ --- } (\phi)$ (faz açısı) ile $\log |Z| \text{ --- } (\log \omega)$ (frekans)

Empedansın en çok bilinen bu sunumları dışında farklı değişkenlerin kombinasyonları da kullanılmaktadır. Empedans grafiklerindeki verilerle uyumlu olarak ölçüm yapılan sistemlerin eşdeğer devreleri değişik metotlar kullanılarak çizilebilir (Pekmez, 2008).

Bir sistem için alınan Nyquist eğrileri uygun eşdeğer devre modeli ile simule edildikten sonra empedans parametreleri bulunur. Bu eşdeğer devre modellerinde yer alan $R_s, R_{ct1}, R_{ct2}, CPE_1, CPE_2$, ve w sırasıyla çözelti direncini, yüksek frekans bölgesinde polimer ile elektrolit arasındaki iyon transfer direncini (pore resistance),

düşük frekans bölgesinde polimer ile elektrot ara yüzeyinde elektron transfer direncini (film direnci) ve bu frekans bölgelerine karşılık gelen sabit faz elementlerini ve düşük frekans bölgelerinde görülen warburg empedansını temsil etmektedir (Pekmez, 2008). İdeal kapasitörü yansıtan çift tabaka kapasitansı (C_{dl}) yerine homojen olmayan sistemlerde kullanılan sabit faz elementi CPE yer alır. CPE ilk kez 1984 yılında Brug tarafından kullanılmıştır (Brug et al., 1984). CPE nin homojen olmayan yüzeylerde, elektrot yüzeyi boyunca akım yoğunluğundaki farklılıklardan kaynaklandığına inanılır. CPE hem çift tabaka hem de iletken polimerin kapasitansını kapsamaktadır.

$$CPE = [Q (i.\omega)^\alpha]^{-1}$$

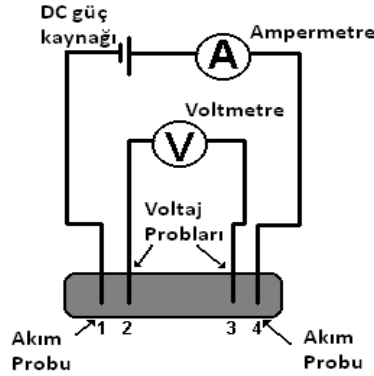
Burada $i = (-1)^{1/2}$, bağımsız sabit Q, açısal frekans $\omega = 2\pi f$ ve 0 ve 1 arasında değişen korelasyon katsayısı da α dır. Eğer $\alpha = 1$ ise eşitlik bir kapasitörünkü ile eşdeğerdir.

3.1.3. Dörtlü Uç (Four probe) Tekniği

Polimerin iletkenliği hem doğru akım (DC) hem de alternatif akım (AC) kullanılarak iki nokta veya dört nokta tekniği ile ölçülebilmektedir. DC iletkenlik ölçümlerinde, polimerin içinden geçen net yük ölçülürken, AC iletkenlik ölçümlerinde elektriksel iletkenlik değişen elektrik alanının frekansının bir fonksiyonu olarak ölçülmektedir. Dört nokta tekniğinde; sıkıştırılarak pellet haline getirilen veya belirli kalınlık ve alanlarda hazırlanan polimerlere dört adet eşit uzaklıkta bulunan ucun iki dış uçları arasındaki örneğe DC veya AC uygulanır. Uygulanan akım, iki nokta arasındaki örnek direnci ile orantılı olarak gerilim düşmesine neden olur ve içteki iki uç arasından gerilim farkı okunur (Şekil 3.4). DA dörtlü uç ölçüm tekniğinde ölçüm sinyalinin dış etkenlerden etkilenmemesi için kontak bağlantı dirençlerinin minimum düzeyde tutulması gerekir. AC dörtlü uç ölçüm tekniğinde ise referans sinyali ile ölçüm sinyali arasındaki fark alınarak örnekteki gerilim düşmesi (ΔV) ölçüldüğünden gürültü, ısıl değişimler ve kontak direnci gibi dış etkenler ihmal edilebilir düzeydedir. Bu nedenle ölçüm sinyali tüm dış etkenlerden arındırıldığından daha düşük voltaj değerlerini ölçmek mümkün olmaktadır. Uygulanan akım ve okunan gerilim farkı değerleri kullanılarak iletkenlik şu eşitlikten bulunabilir.

$$\sigma = \frac{\ln 2}{\pi} \cdot \frac{I}{V \cdot d} = 0.22 \frac{I}{V \cdot d}$$

V: gerilim farkı (Volt), I: örneğe uygulanan akım (amper) , d: örneğin kalınlığı (cm) dir. Buradan iletkenlik $\text{ohm}^{-1} \text{cm}^{-1}$ olarak bulunur. Ohm^{-1} , Siemens (S) olarak gösterilir ve iletkenlik birimi S cm^{-1} olarak kullanılır (Kavanoz, 2009).



Şekil 3.3. İletkenlik ölçümünde dört ucun şematik görünüşü.

3.2. Deneysel Kısım

3.2.1. Vinilferrosenin Kimyasal Polimerizasyonu

Polivinilferrosenin (PVF) polimerizasyonu için Carius tüpü kullanıldı. 4,24 g vinilferrosen, 5.00 mL benzen ve katalizör olarak kullanılan 0.0328 g Azobisisobütironitril (AIBN) azot atmosferi altında Carius tüpüne eklendi. Elde edilen çözelti bir kaç kez sıvı azot altında dondurulup eritilerek, vakum yoluyla çözülmüş olarak bulunan gazlar ve çözücünün fazlası ortamdan uzaklaştırıldı. Daha sonra tüp vakumda kapatılarak 70°C 'da 24 saat süre ile polimerizasyon gerçekleştirildi. Elde edilen PVF destile benzende çözüldü, daha sonra metil alkol bulunan behere aktarılarak PVF çöktürüldü. Birkaç kez benzende çözme ve metil alkolde çöktürme işlemleri tekrarlandı. Elde edilen çökelek süzülerek ayrıldı ve vakum etüvünde 24 saat 60°C 'da kurutuldu (Smith et al., 1976).

3.2.2. Kimyasallar ve Çözeltiler

Çalışmada kullanılan kimyasal maddeler ve temin edildikleri firmalar sırasıyla, Tetrabutylamonyumhidroksit (Sigma-Aldrich / Germany), Vinilferrosen (Sigma-Aldrich / Germany), Metilen klorür (Sigma-Aldrich (HPLC grade) / Germany),

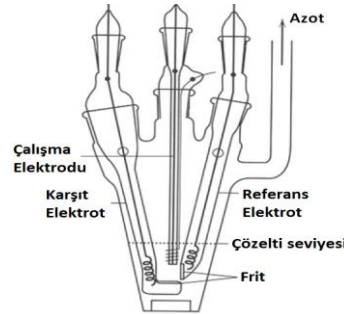
Azobisisobutyronitrile (Merck / Germany), Metanol (Riedel de Haën/ Germany), Benzen (Riedel de Haën / Germany), 3-4-Etilendioksitiyofen (Sigma-Aldrich /Germany), L-askorbik asit (Merck / Germany), $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Merck / Germany), $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Merck / Germany), NaClO_4 (Sigma-Aldrich (%98)/ Germany), HClO_4 (Analar/ England), Azot Gazı (BOS) (%99.9) dir.

Pt elektrot üzerine polimerlerin elektrokimyasal olarak biriktirilmesi için metilen klorür çözücüsü, askorbik asit tayini çalışmalarında ise saf su kullanıldı.

pH 3 ve 9 arasında değişen fosfat tampon çözeltisi uygun miktarlarda $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ve $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ katıları saf suda çözülerek hazırlandı. 500 mM askorbik asit stok çözeltisi hazırlamak için uygun miktarlarda alınan askorbik asit katısı saf suda çözüldü ve azot atmosferinde saklandı. Askorbik asit çözeltisi günlük olarak hazırlandı.

3.2.3. Elektrokimyasal Hücre

Elektrokimyasal çalışmalar rodajlı beş girişi bulunan bir cam hücrede yapıldı (Şekil 3.3). Bu girişlerin üç tanesine elektrotlar takıldı. Kalan iki giriş ise gaz giriş ve çıkış musluğu için kullanıldı. Elektrokimyasal deneylerin tümü azot (BOS) atmosferinde yapıldı.



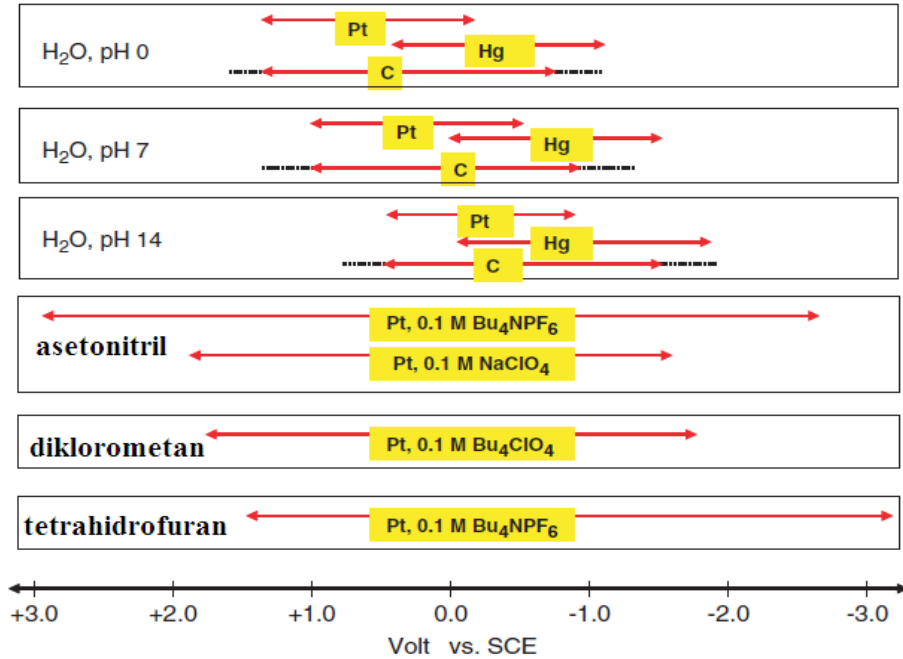
Şekil 3.4. Üç elektrotlu elektrokimyasal hücre (Zoski, 2007).

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

Sulu ortamda ise destek elektrolit olarak NaClO_4 ve pH 3-9 aralığında değişen fosfat tamponu kullanıldı.

Elektrokimyasal deneylerde, çalışma elektrodu olarak Pt disk ($A = 0.0314 \text{ cm}^2$), karşılaştırma elektrodu olarak Ag/AgCl (doygun) ve karşıt elektrot olarak Pt tel kullanıldı. Karşılaştırma elektrodu olarak kullanılan Ag/AgCl (doygun) elektrodu, bir gümüş tel elektrodun 0.1 M HCl çözeltisinde 2 mA cm^{-2} akım yoğunluğunda 3-4 saat süre ile yapılan anodik elektrolizi sonunda hazırlandı. AgCl ile kaplı Ag tel, içinde AgCl katısı bulunan 0.1 M TBAP'ın metilen klorürdeki çözeltisinin yer aldığı ayrı bir bölme içine yerleştirilerek hazırlandı. Karşıt elektrot olarak kullanılan Pt tel direkt hücreye daldırıldı. Çalışma elektrodu olarak kullanılan Pt disk elektrot her çalışmadan önce su ile bulamaç haline getirilen alümina ile düzgün bir yüzey üzerinde parlatıldı, ultrasonik banyoda destile su ile temizlendi ve daha sonra çalışılacak çözücü ile yıkanıp kullanıldı. FTIR, UV spektroskopisi ve iletkenlik ölçümü ile incelenecek örneklerin hazırlanmasında ise çalışma elektrodu olarak Pt levha (2.0 cm^2) kullanıldı. Bu elektrot kullanmadan önce bek alevinde birkaç dakika yakılarak temizlendi ve daha sonra çalışılacak çözücüye daldırılıp kurutulduktan sonra kullanıldı.

Bu çalışmada TBAP destek elektrolit içeren metilen klorür çözeltisinde Pt elektrot kullanılarak çalışılabilecek potansiyel sınırlar -1.9 V ve $+1.9 \text{ V}$ aralığındadır. Şekil 3.3 çeşitli elektrot, destek elektrolit ve çözücü ortamında çalışılabilecek potansiyel sınırları göstermektedir.



Şekil 3.5. Çeşitli çalışma elektrotları, çözücüler ve elektrolitler için potansiyel sınırları (Zoski, 2007).

3.2.4. UV-Vis ve FT-IR spektrumları, SEM ve iletkenlik ölçümü için polimer

örneklerin hazırlanması ve kullanılan aletler

Polimerizasyon çözeltileri kullanılarak optimum koşullarda potansiyodinamik olarak Pt levha üzerine biriktirilen homopolimerler (PVF⁺ClO₄⁻, PEDOT) ve kompozit (PVF⁺ClO₄⁻/PEDOT) filmler, film gözeneklerinde bulunan ya da adsoplanan monomeri, oligomerik türleri, çözünebilen düşük molekül ağırlıklı polimeri ve elektroliti uzaklaştırmak için metilen klorür çözeltisinde bekletildi ve vakumda kurutuldu. Daha sonra SEM ölçümleri ve FT-IR spektrumları için Pt elektrot üzerine biriktirilen filmler ile, UV-vis spektrumları için ITO elektrot yüzeyine biriktirilen filmler ile çalışıldı, Kuru iletkenlik ölçümleri için Pt elektrot üzerine biriktirilen filmler elektrot yüzeyinden kazınarak film halinde kalkan örnek üzerinden ölçüm alındı.

Elektrokimyasal deneyler için CHI Instrument elektrokimyasal ölçüm sistemlerinden model 400 ve 660B kullanıldı. Elde edilen polimerlerin yapısal analizi, Thermo Scientific Nicolet iS10 ile FT-IR spektrumları, Perkin Elmer Lambda 750 Spektrometresi ile UV-Vis spektrumları, alınarak yapıldı. Taramalı elektron mikroskobu (SEM) görüntüleri Carl Zeiss EVO-50 scanning Electron Microscopy ve Enerji dağıtımı X-ray spektrumları (EDS) için RÖNTEC AG, Germany Quantax kullanılarak yapıldı. Polimerlerin kuru iletkenliklerinin ölçümü için dört uç (four probe) ölçüm tekniği kullanıldı.

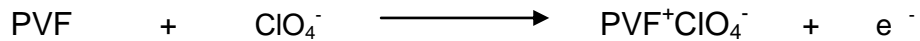
4. DENEYSEL BULGULAR VE TARTIŞMA

4.1. Metilen klorür ortamında PVF⁺ClO₄⁻ ve PEDOT homopolimerleri ile kompozitinin potansiyodinamik olarak sentezi

Bu çalışmada metilen klorür ortamında polivinilferrosenyum perklorat / poli(3,4-etilendioksitiyofen) PVF⁺ClO₄⁻/PEDOT kompozit filmi ile kaplı Pt elektrot hazırlanması amaçlandı. Kompozit film içindeki polivinilferrosenyum perklorat (PVF⁺ClO₄⁻) elektron transfer mediyatörü olarak kullanıldı. Kimyasal olarak sentezlenmiş polivinilferrosen (PVF) polimeri suda ve asetonitrilde çözünmediğinden hem PVF⁺ClO₄⁻ ve PEDOT homopolimerleri hem de bu polimerleri içeren kompozit filminin PVF⁺ClO₄⁻/PEDOT hazırlanabilmesi için çözücü olarak metilen klorür çözücüsü seçildi.

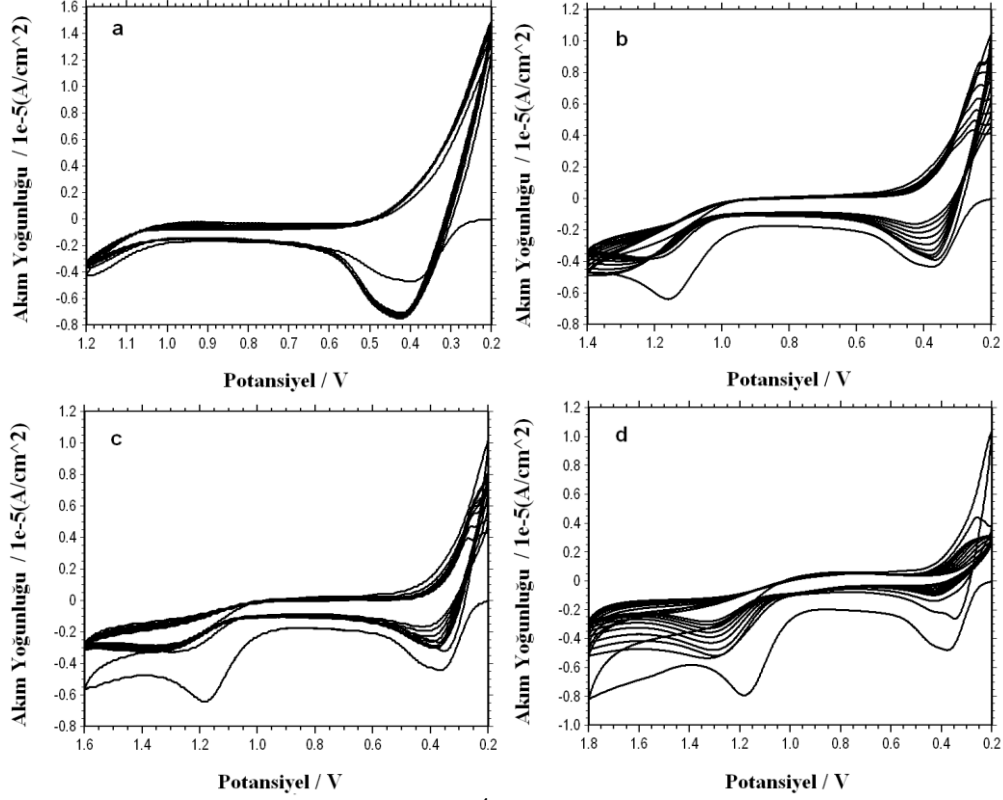
4.1.1. PVF⁺ClO₄⁻ ve PEDOT homopolimerlerinin sentezi

Pt elektrot üzerine PVF⁺ClO₄⁻ sentezlemek için 0.100 M TBAP / 1.00 mg mL⁻¹ PVF içeren metilen klorür çözeltisinde 0.2 V dan başlayarak sırasıyla 1.2 V, 1.4 V, 1.6 V ve 1.8 V aralığında potansiyel taraması yapıldı (Şekil 4.1). Buna göre PVF yaklaşık 0.35 V da (vs. Ag/AgCl) PVF⁺ a yükseltgenir ve elektrot yüzeyine destek elektrolitin anyonu ClO₄⁻ ile birlikte PVF⁺ClO₄⁻ olarak çöker (Shirota et al., 1984). PVF polimeri sarı renkli iken, 10 döngü sonra elektrot yüzeyine biriken PVF⁺ClO₄⁻ filmi yeşil renklidir.

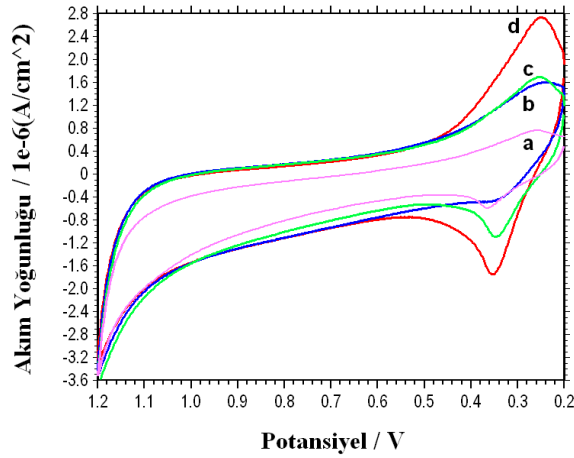


Bu filmlerin karakterizasyonu için 0.100 M NaClO₄ sulu çözeltisinde (boş çözelti) dönüşümlü voltamogramları alındı (Şekil 4.2). PVF nin PVF⁺ClO₄⁻ a yükseltgenmesi ve geri döngüde indirgenmesi yaklaşık olarak sırasıyla 0.4 V da ve 0.2 V da gerçekleşmektedir. Yaklaşık 0.3 V dan daha negatif gerilimlerde PVF⁺ClO₄⁻ in PVF polimerine indirgenmesi sonucunda elektrot yüzeyine biriktirilmiş olan film, yeniden metilen klorürde çözünür hale gelir. Bu nedenle film biriktirilirken 0.2 V dan daha negatif gerilimlerde çalışılmamıştır(Kavanoz ,2009). Filmlerin boş çözelti voltamogramları incelendiğinde PVF nin yükseltgenme ve geri döngüde indirgenme potansiyelleri yaklaşık olarak sırasıyla 0.35 V ve 0.25 V dur. Film kaplanması esnasında uygulanan üst gerilim 1.2 V dan 1.8 V a arttırıldıkça,

boş çözültide elde edilen yükseltgenme ve indirgenme piklerine ait akım şiddetleri giderek artmaktadır (Şekil 4.2), bir başka deyişle elektrot yüzeyine biriktirilen film miktarı giderek artmaktadır.



Şekil 4.1. 0.100 M TBAP / 1.00 mg mL⁻¹ PVF içeren metilen klorür çözültisinde 0.2 V ile a) 1.2 V b) 1.4 V c) 1.6 V d) 1.8 V arasında 10 döngü tarama yapılarak biriktirilen filmlerin voltamogramları, $v = 100 \text{ mV s}^{-1}$.

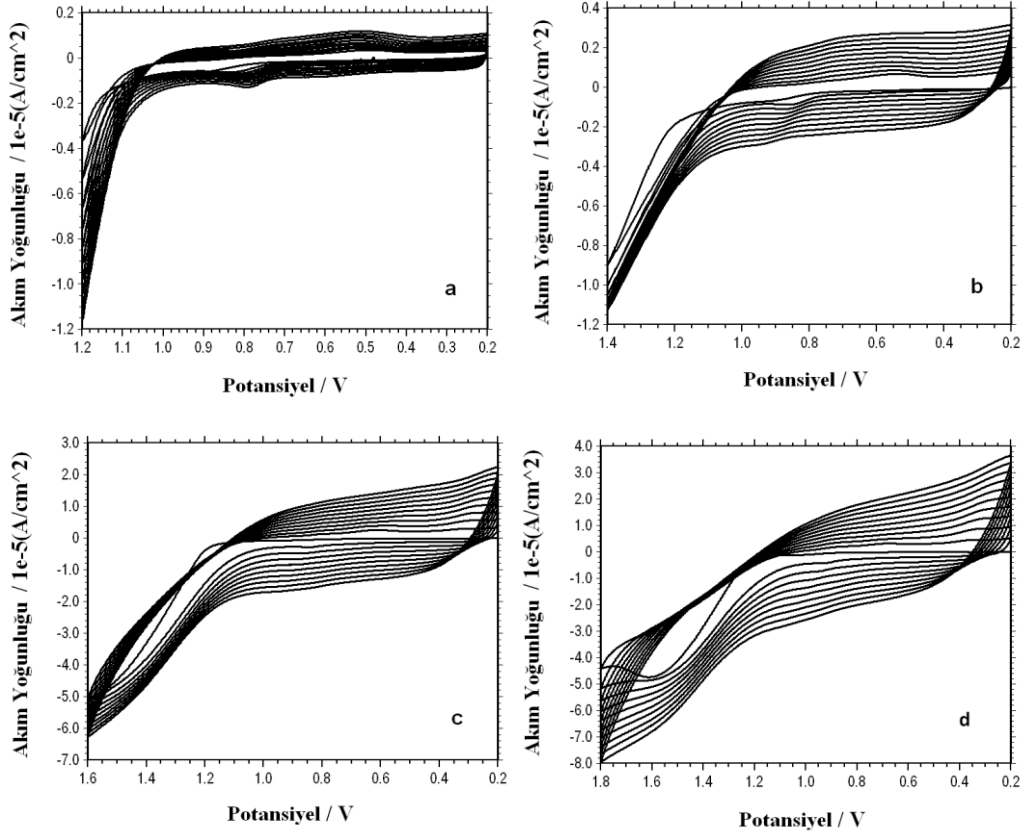


Şekil 4.2. Şekil 4.1. de gösterilen filmlerin 0.100 M NaClO₄ çözültisinde (boş çözülti) alınan dönüşümlü voltamogramları, $v = 100 \text{ mV s}^{-1}$.

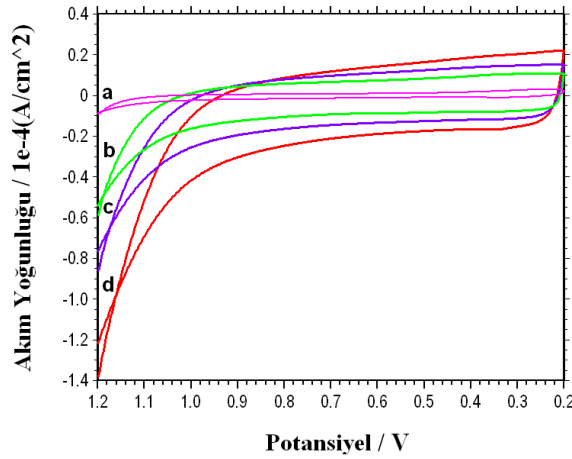
PEDOT un susuz ortamdaki sentezi için genellikle asetonytril kullanılmıştır. Metilen klorür ortamında PEDOT un elektropolimerizasyonu ile ilgili çok az çalışma vardır ve bu araştırmalarda tetrabutylamonyum perklorat tuzu kullanılmamıştır (Hilman et al., 2007, Spires et al., 2010). Bu nedenle öncelikle metilen klorür çözücüsünde Pt elektrot üzerine 3,4-etilendioksitiyofen (EDOT) un potansiyodinamik olarak elektropolimerizasyonu için optimum potansiyel aralığı belirlendi. Alt potansiyel olarak $PVF^+ClO_4^-$ in çözünmeden elektrot yüzeyinde biriktirilebildiği 0.2 V seçildi. Uygulanacak olan üst potansiyelin belirlenmesi için 0.100 M TBAP / 10.0 mM EDOT içeren metilen klorür çözeltisinde 0.2 V ile sırasıyla 1.2 V, 1.4 V, 1.6 V, 1.8 V arasında potansiyel taraması yapıldı (Şekil 4.3). Şekil 4.3 de görüldüğü gibi metilen klorür ortamında EDOT 1.2 V dan daha pozitif potansiyellerde yükseltgenmektedir. Geri döngüde yaklaşık 0.2 V ile 1.0 V gibi geniş bir potansiyel aralığında bir indirgenme piki ve daha sonra ikinci döngüde aynı potansiyel aralığında bir yükseltgenme piki gözlemlendi.

Şekil 4.5 de görüldüğü gibi EDOT yükseltgendikten sonra oluşan monomerin katyon radikalleri birleşerek dimeri ve daha sonra dimerin yükseltgenmesi ile oluşan dimer katyon radikalleri ile monomerin katyon radikallerinin birleşmesi ile trimer, aynı mekanizma ile tetramer, oligomer ve polimer oluşmaktadır (Chandrasekhar, 1999). Elektrot yüzeyinde gerçekleşen bu tepkimeler sonucunda $(E(C_2E)_nC$ mekanizması) oluşan oligomerlerin ve polimerin indirgenmesi 0.2 V ile 1.0 V gibi geniş bir potansiyel aralığında ve aynı türlerin yükseltgenmesi de yine aynı potansiyel aralığında gerçekleşmektedir. Döngü sayısının artmasıyla orantılı olarak, biriktirilen film miktarının arttığı polimere ait indirgenme ve yükseltgenme pik akımlarının artmasından anlaşılmaktadır.

Elektropolimerizasyon için uygulanan üst potansiyel değeri arttıkça elektrot yüzeyinde oluşan monomer ve oligomerlerin katyon radikal derişimleri arttığından pik akımları ve dolayısıyla biriktirilen film miktarı da giderek artmaktadır. 0.2 V ile 1.2 V arasında biriktirilen ince film mavi renkli olup uygulanan pozitif potansiyel arttıkça renk koyulaştı ve 0.2 V ile 1.8 V arasında lacivert-siyah renkli bir film elde edildi.



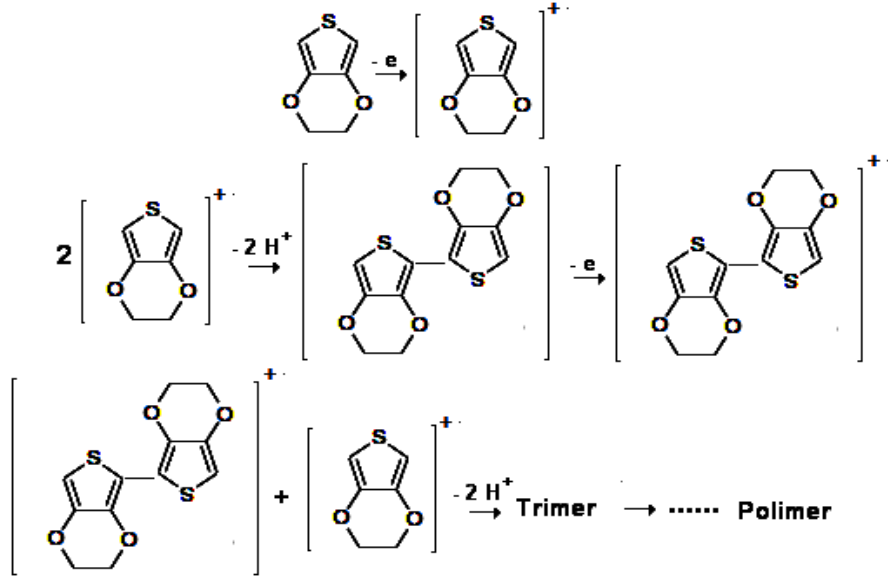
Şekil 4.3. 0.100 M TBAP / 10.0 mM EDOT içeren metilen klorür çözeltisinde 0.2 V ile a) 1.2 V b) 1.4 V c) 1.6 V d) 1.8 V arasında 10 döngü tarama yapılarak biriktirilen filmlerin voltamogramları, $v = 100 \text{ mV s}^{-1}$.



Şekil 4.4. Şekil 4.3. de gösterilen filmlerin boş çözeltide alınan dönüşümlü voltamogramları, $v = 100 \text{ mV s}^{-1}$.

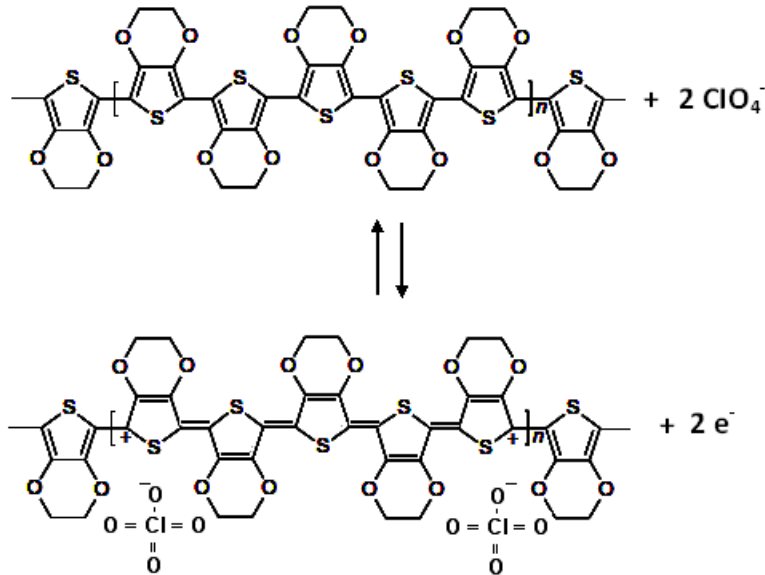
Şekil 4.4. Pt elektrot üzerine biriktirilen bu filmlerin boş çözelti voltamogramlarını göstermektedir. Yaklaşık 0.2 V ile 1.0 V aralığında gözlenen geniş pikler elektrot yüzeyine biriktirilen polimerlerin yükseltgenme ve geri indirgenmelerine aittir: Polimerizasyon çözeltilerinde elde edilen sonuçlara paralel olarak elektropolimerizasyon için uygulanan üst potansiyel değeri arttıkça boş çözeltide

gözlenen yükseltgenme ve indirgenme pik akımları, bir başka ifade ile biriktirilen film miktarı artmıştır.



Şekil 4.5. EDOT monomerinin elektropolimerizasyonu (Kirchmeyer and Reuter, 2005).

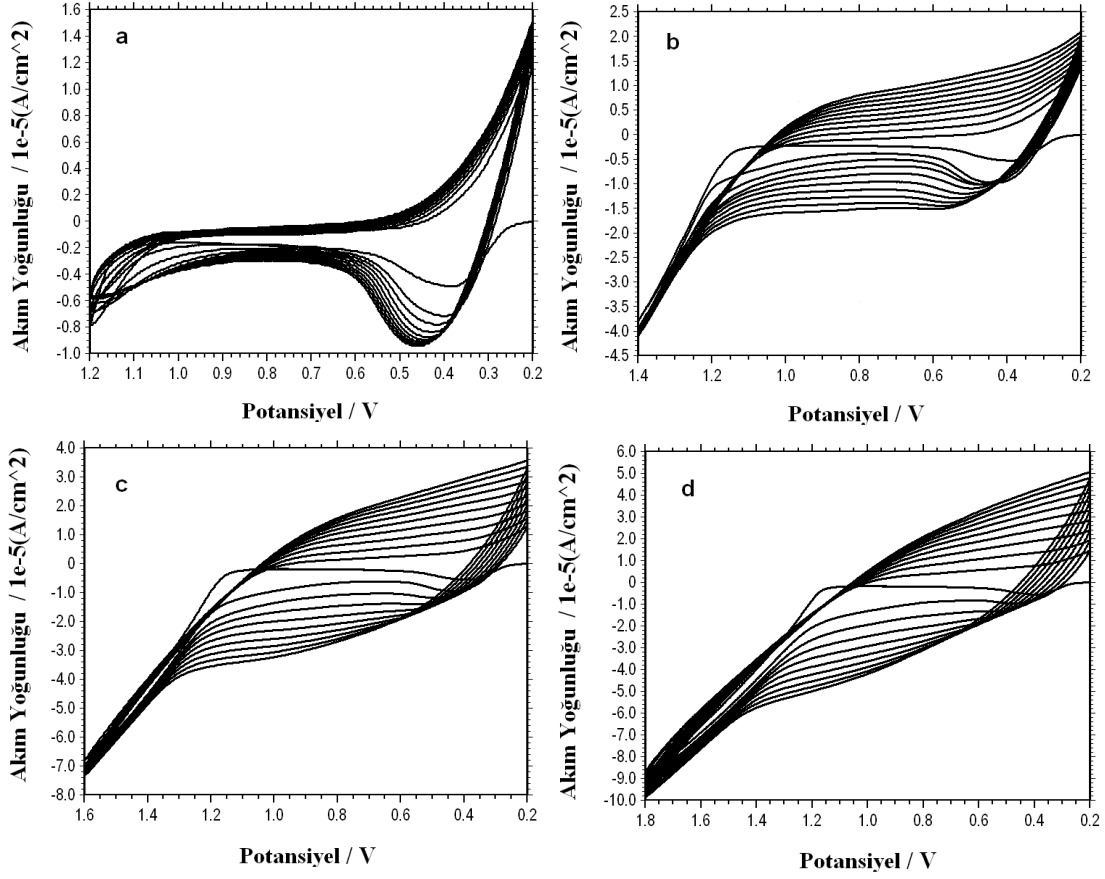
PEDOT polimerinin yükseltgenmesi esnasında yapısına ClO_4^- anyonu girerek katkılanır (Şekil 4.6).



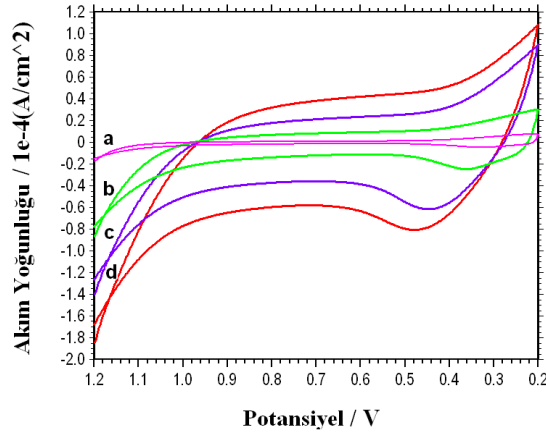
Şekil 4.6. PEDOT polimerinin ClO_4^- anyonu ile katkılanması.

4.1.2. PVF⁺ClO₄⁻ /PEDOT kompozitinin sentezi

Pt elektrot üzerine PVF⁺ClO₄⁻/PEDOT kompozit filmini potansiyodinamik olarak sentezlemek için PVF polimerini ve EDOT monomerini içeren metilen klorür çözeltisi kullanıldı. 0.100 M TBAP/1.00 mg mL⁻¹ PVF/10.0 mM EDOT içeren metilen klorür (polimerizasyon) çözeltisinde 0.2 V ile sırasıyla 1.2 V, 1.4 V, 1.6 V ve 1.8 V arasında potansiyel taraması yapıldı (Şekil 4.7). 0.2 V dan başlayıp daha pozitif potansiyellere tarama yapıldığında, yaklaşık olarak 0.4 V da PVF nin ve 1.15 V dan daha pozitif gerilimlerde EDOT un yükseltgenme pikleri gözlemlendi. Polimerizasyon için uygulanan üst potansiyel 1.2 V olduğunda, EDOT monomerinin yükseltgenmesine sınırlı olarak izin verildiğinden, voltamogram PVF⁺ClO₄⁻ in biriktirilmesi için elde edilen voltamograma benzemektedir (Şekil 4.7a ve Şekil 4.1a). Uygulanan üst potansiyel sınırı 1.4 V olduğunda, PVF⁺ClO₄⁻ polimeri ile birlikte daha fazla miktarda PEDOT polimerinin biriktirebildiği, tarama esnasında alınan voltamogramda polimere ait yükseltgenme ve indirgenme piklerinin çok geniş potansiyel aralığında olmasından anlaşılmaktadır (Şekil 4.7b). Bu voltamogram EDOT un elektropolimerizasyonu esnasında alınan voltamograma (Şekil 4.3b) benzemektedir. Kompozit film sentezi için uygulanan üst potansiyel sınırı arttıkça yükseltgenme ve indirgenme pik akımları giderek artmıştır. Şekil 4.8 de bu filmlerin boş çözelti voltamogramları karşılaştırıldı. Buna göre PEDOT polimeri için elde edilen sonuçlara paralel olarak, kompozit filmlerin boş çözelti voltamogramlarında da film biriktirmek için uygulanan üst potansiyel sınırı arttıkça biriktirilen film miktarının arttığı görüldü.



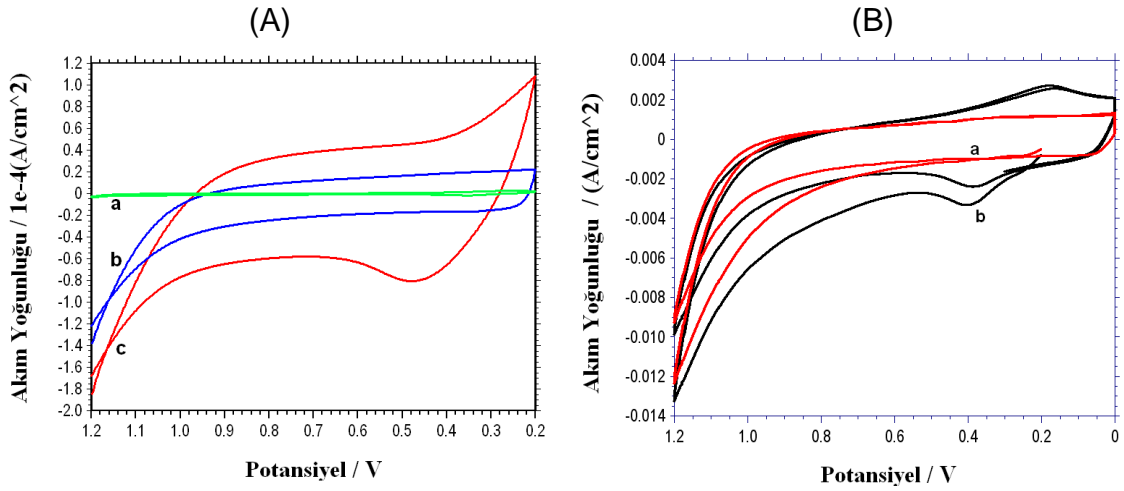
Şekil 4.7. 0.100 M TBAP / 1.00 mg mL⁻¹ PVF/ 10.0 mM EDOT içeren metilen klorür çözeltisinde 0.2 ile a) 1.2 V b) 1.4 V c) 1.6 V d) 1.8 V arasında 10 döngü tarama yapılarak biriktirilen filmlerin voltamogramları, $v = 100 \text{ mV s}^{-1}$.



Şekil 4.8. Şekil 4.7. de gösterilen filmlerin boş çözeltide alınan dönüşümlü voltamogramları, $v = 100 \text{ mV s}^{-1}$.

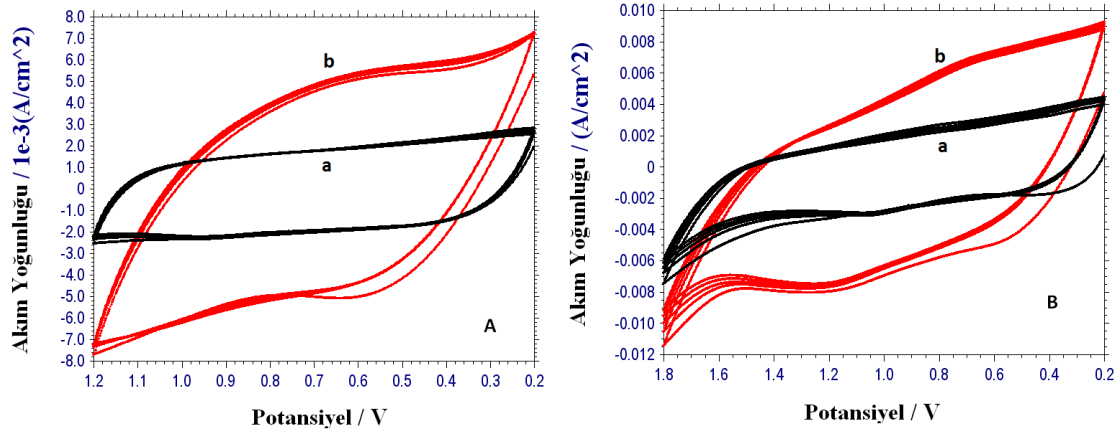
Sentezlenen kompozit filmin ve aynı koşullarda hazırlanan homopolimerlerinin boş çözelti voltammogramları karşılaştırıldığında kompozit filme ait pik akımı homopolimerlerin pik akımlarına göre daha fazladır (Şekil 4.2, 4.4 ve 4.7). Örnek olarak bunlardan 0.2 V ile 1.8 V arasında tarama yapılarak hazırlanan kompozit

filmin ve homopolimer filmlerinin voltamogramları Şekil 4.9 A da verildi. Buna göre elektrot yüzeyine biriktirilen filmler karşılaştırıldığında kompozit film miktarı diğerlerine göre daha fazladır. Ayrıca kompozit filme ait yükseltgenme ve indirgenme pikleri PEDOT polimerinde olduğu gibi çok geniş potansiyel aralığında olmasının yanında, yaklaşık 0.45 V da yükseltgenme ve 0.2 V da indirgenme pik akımlarının daha fazla olması bu filmin PEDOT ile birlikte $PVF^+ClO_4^-$ polimerinin de biriktirebildiğini göstermektedir. Kompozit film içindeki $PVF^+ClO_4^-$ polimerlerine ait indirgenme pikinin daha net olarak gözlenebilmesi için kompozit filmin ve PEDOT filmlerinin boş çözelti voltammogramları 0.0 V ile 1.2 V potansiyelleri arasında da alındı (Şekil 4.9 B)

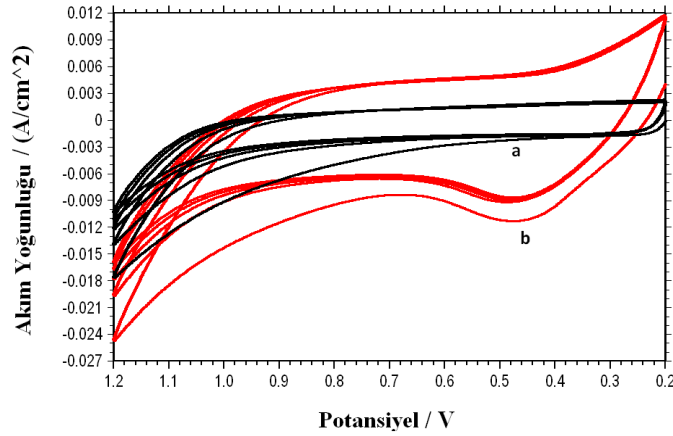


Şekil 4.9. 0.2 V ile 1.8 V arasında biriktirilen a) $PVF^+ClO_4^-$ b) PEDOT c) $PVF^+ClO_4^-$ /PEDOT kompozit filmlerinin A) 0.2 V ile 1.2 V B) 0.0 V ile 1.2 V potansiyelleri arasındaki boş çözelti (0.1 M $NaClO_4$) voltamogramlarının karşılaştırılması, $v = 100 \text{ mV s}^{-1}$.

0.2 V ile 1.8 V arasında biriktirilen kompozit filmin ve aynı koşullarda hazırlanan PEDOT homopolimerinin karakterizasyonu için susuz ortamda (0.1 M TBAP içeren metilen klorür çözeltisinde) alınan çok döngülü voltamogramları alındı ve Şekil 4.10 da karşılaştırıldı. Buna göre polianilin, politiyofen gibi diğer iletken polimerlerin tersine döngü sayısı arttıkça 1.8 V gibi pozitif potansiyele kadar yükseltgense dahi PEDOT polimeri elektroaktivitesini kaybetmedi (Pekmez et al., 1994, Can et al., 2000). PEDOT ve kompozit filmlerinin 0,1 M $NaClO_4$ içeren sulu çözeltide (boş çözelti) alınan çok döngülü voltamogramları karşılaştırıldığında da benzer davranış gözlemlendi (Şekil 4.11). Bu sonuçlar metilen klorür ortamında sentezlenen PEDOT polimerinin kararlı olmasıyla ilişkilendirilebilir.



Şekil 4.10. 0.2 V ile 1.8 V arasında biriktirilen a) PEDOT b) $PVF^+ClO_4^-/PEDOT$ kompozit filmlerinin 0.2 V ile A) 1.2 V B) 1.8 V arasındaki 0.1 M TBAP içeren metilen klorür çözeltisinde alınan voltamogramlarının karşılaştırılması, $v= 100 \text{ mV s}^{-1}$.



Şekil 4.11. 0.2 V ile 1.8 V arasında biriktirilen a) PEDOT b) $PVF^+ClO_4^-/PEDOT$ kompozit filmlerinin 0.2 V ile A) 1.2 V B) 1.8 V arasındaki 0.1 M $NaClO_4$ çözeltisinde (boş çözelti) alınan çok döngülü voltamogramlarının karşılaştırılması, $v= 100 \text{ mV s}^{-1}$.

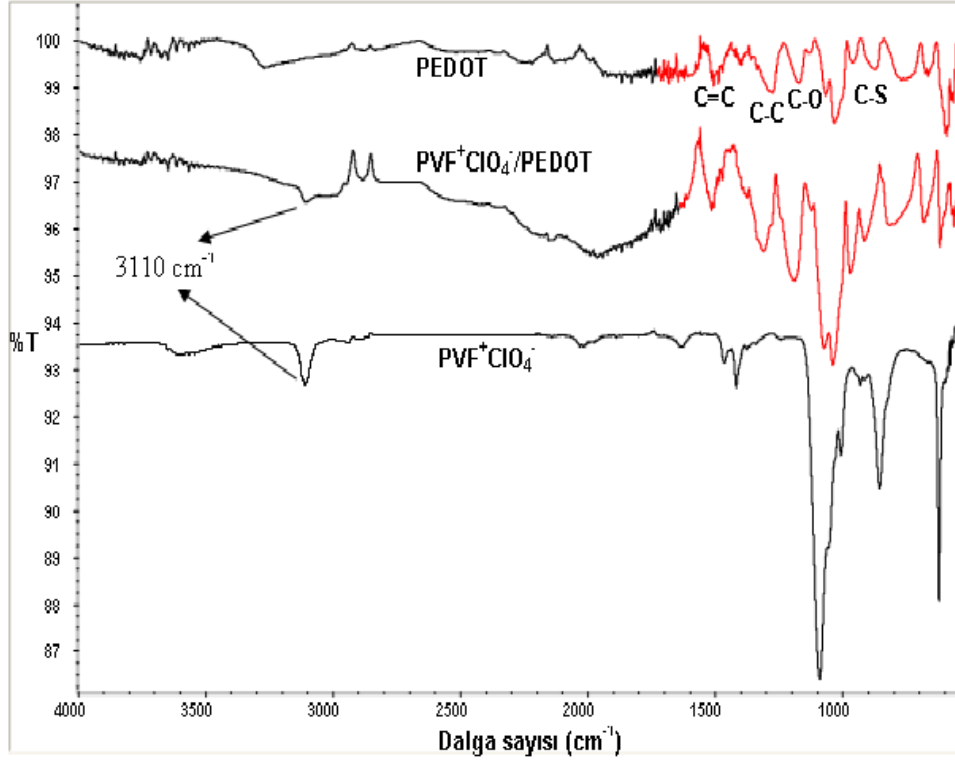
4.2. $PVF^+ClO_4^-/PEDOT$ kompozit ve homopolimer filmlerinin karakterizasyonu

4.2.1. Spektroskopik karakterizasyon

Kompozit filmin spektroskopik karakterizasyonu için öncelikle $PVF^+ClO_4^-$ ve PEDOT homopolimerlerinin FTIR spektrumları alındı ve kompozit filmin spektrumu ile karşılaştırıldı (Şekil 4.12). Bu amaçla polimerler 0.2 V ile 1.8 V aralığında tarama yapılarak Pt levha elektrot üzerine biriktirildi ve polimer üzerinde adsorplanan elektrolit, monomer, çözünebilir oligomerleri uzaklaştırabilmek için metilen klorür çözücüsünde 20 dakika bekletilip kurutulduktan sonra FTIR spektrumları alındı. $PVF^+ClO_4^-$ in spektrumu incelendiğinde; 623 cm^{-1} de C-Cl, 1091

cm^{-1} de ClO_4^- , 856 cm^{-1} de $\text{CH}=\text{CH}$ (trans) yapıdaki C-H eğilme bandını, parmak izi bölgesinde ($400\text{-}1600 \text{ cm}^{-1}$) tek bağ gerilme ve eğilme titreşimlerini, 1418 cm^{-1} 1464 cm^{-1} , de 1635 cm^{-1} aromatik yapıdaki C=C iskelet gerilmesini, 2866 cm^{-1} , 2942 cm^{-1} de alifatik C-H gerilmesini, 1725 cm^{-1} aromatik yapıdaki C-H düzlem dışı eğilmeyi, 3110 cm^{-1} de aromatik pentadienil halkasındaki C-H gerilmesini göstermektedir (Erdik, 1993).

PEDOT un FT-IR spektrumu incelendiğinde 1507 cm^{-1} , 1392 cm^{-1} de tiyofen halkasındaki C=C ve C-C gerilmelerine, 959 cm^{-1} , 872 cm^{-1} , 667 cm^{-1} de C-S titreşimlerine, 1168 cm^{-1} , 1066 cm^{-1} , 1038 cm^{-1} de etilendioksi gurubundaki C-O gerilmelerine ve 1722 cm^{-1} deki geniş absorpsiyon bandı ise genellikle PEDOT un katkılanmasıyla ilişkilendirilmektedir (Choi et al., 2004 ; Selvaganesh et al., 2007).



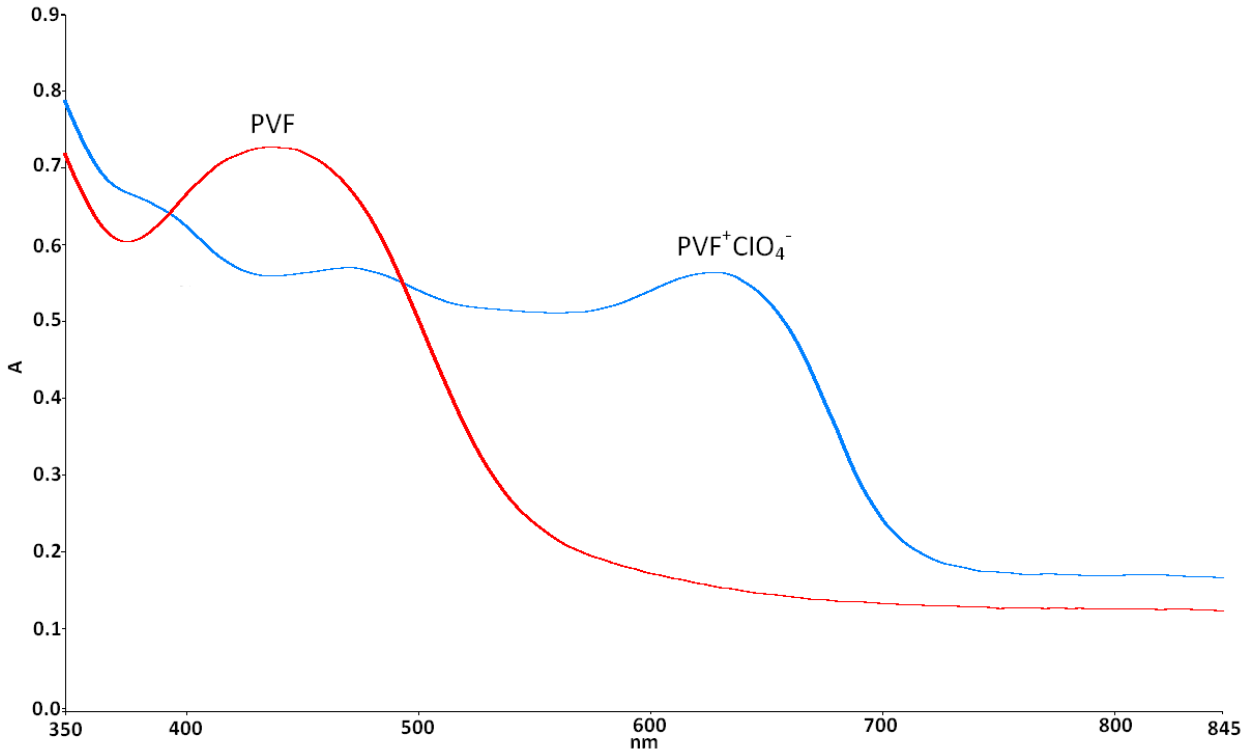
Şekil 4.12. $\text{PVF}^+\text{ClO}_4^-$, PEDOT homopolimerler ile $\text{PVF}^+\text{ClO}_4^-/\text{PEDOT}$ kompozit filmlerinin FT-IR spektrumları.

$\text{PVF}^+\text{ClO}_4^-/\text{PEDOT}$ kompozit filminin FT-IR spektrumu incelendiğinde ise 1600 cm^{-1} ile 590 cm^{-1} aralığındaki adsorpsiyon bandları PEDOT unkine benzer olmakla beraber dalga sayısında kaymalar gözlemlendi. Tiyofen halkasındaki C=C ve C-C gerilmeleri 1510 cm^{-1} , 1385 cm^{-1} e, C-S titreşimleri 972 cm^{-1} , 921 cm^{-1} , 687 cm^{-1} e, etilendioksi gurubundaki C-O gerilmeleri 1191 cm^{-1} , 1080 cm^{-1} , 1040 cm^{-1} e

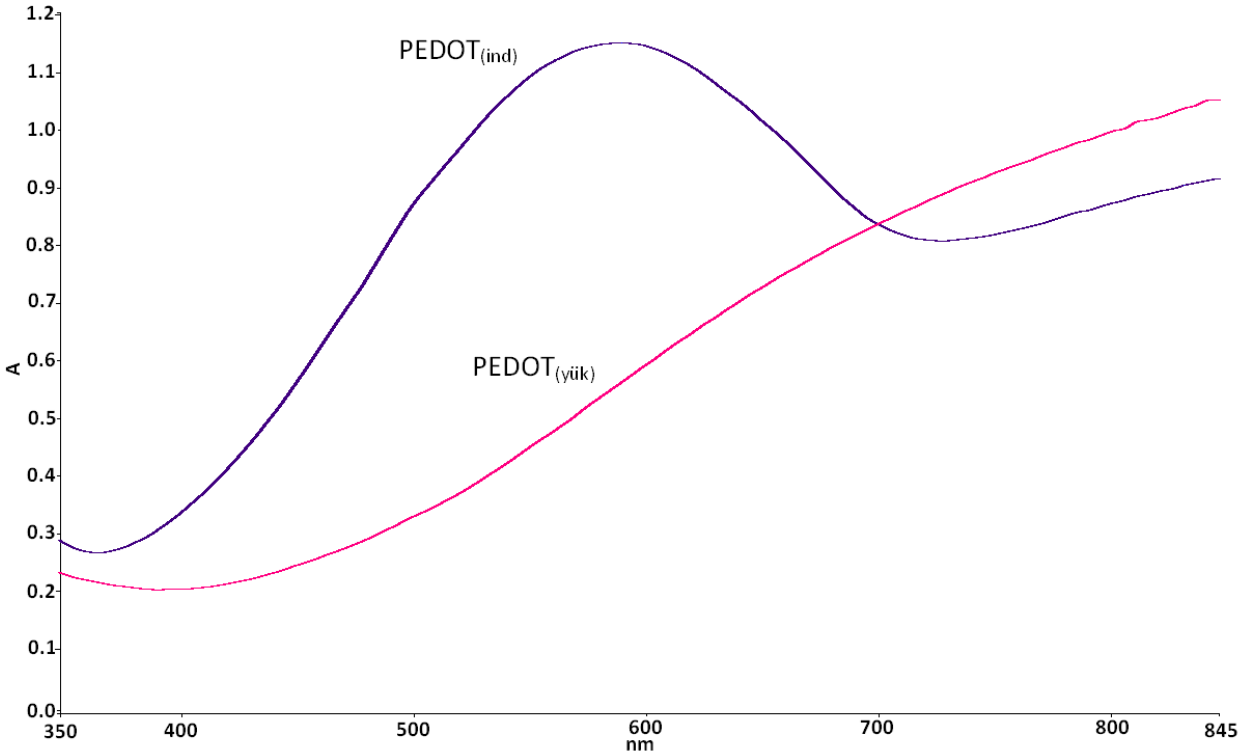
kaymıştır. 3110 cm^{-1} de PVF nin aromatik pentadienil halkasındaki C-H gerilmesine ait olan pikin gözlenmesi ise kompozit filmde $\text{PVF}^+\text{ClO}_4^-$ in varlığını göstermektedir. $\text{PVF}^+\text{ClO}_4^-$ da 1091 cm^{-1} , PEDOT da 1038 cm^{-1} ile 1065 cm^{-1} de ve kompozit filmde 1040 cm^{-1} ile 1073 cm^{-1} deki titreşim bandları polimer zincirlerindeki pozitif yükler, dolayısıyla polimerlerin nötralizasyonunu sağlamak için bulunan karşı anyonun (ClO_4^-) varlığı ile ilişkilidir (Sarıçiftçi et al., 1990). Sonuç olarak FTIR spektrumuna göre kompozit olarak hazırlanan film $\text{PVF}^+\text{ClO}_4^-$ ve PEDOT polimerlerini içermektedir.

Spektroskopik karakterizasyon için metilen klorür ortamında ITO elektrot üzerine hazırlanan PEDOT, PVF, $\text{PVF}^+\text{ClO}_4^-$ homopolimerleri ve $\text{PVF}^+\text{ClO}_4^-/\text{PEDOT}$ kompozit filmlerinin UV- vis spektrumları alındı (Şekil 4.13-17). Burada indirgenmiş olan PVF polimeri, ITO elektrot üzerine damlatma kurutma yöntemi ile hazırlandı. PVF polimerinde 440 nm deki pik pentadienil halkasındaki $\pi - \pi^*$ geçişine aittir (Şekil 4.13) (Yavuz, 2005). Elektrokimyasal olarak biriktirilen $\text{PVF}^+\text{ClO}_4^-$ polimerinin spektrumunda ise 440 nm deki pikin 470 nm ye kaydığı görüldü. Bu pike ek olarak PVF^+ a ait 625 nm de geniş bir absorpsiyon bandı gözlemlendi.

Optimum koşullarda elektrokimyasal olarak ITO elektrot üzerine hazırlanan PEDOT un spektrumunda 420 nm den başlayan geniş absorpsiyon bandı gözlemlendi (Şekil 4.14). PEDOT polimeri 0.1 M TBAP içeren metilen klorür çözeltisinde -0.5 V da indirgendiğinde 590 nm deki absorpsiyon pikinin şiddeti artarken daha büyük dalga boylarındaki (830 nm) pikin şiddeti azalmıştır. Buna göre 590 nm de gözlenen pik indirgenmiş polimerde bulunan aromatik halkadaki $\pi - \pi^*$ geçişine aittir (Tolstopyatova et al., 2007). Daha büyük dalga boylarında gözlenen geniş absorpsiyon bandı ise polimer zincirinde katılanmayla birlikte ortaya çıkan polaron veya bipolaron yapılarının varlığını gösterir (Yuvaraj et al., 2009). Her iki spektrum karşılaştırıldığında, yeni hazırlanmış PEDOT polimerinin daha çok yükseltgenmiş yapıda biriktirildiği anlaşılmaktadır.

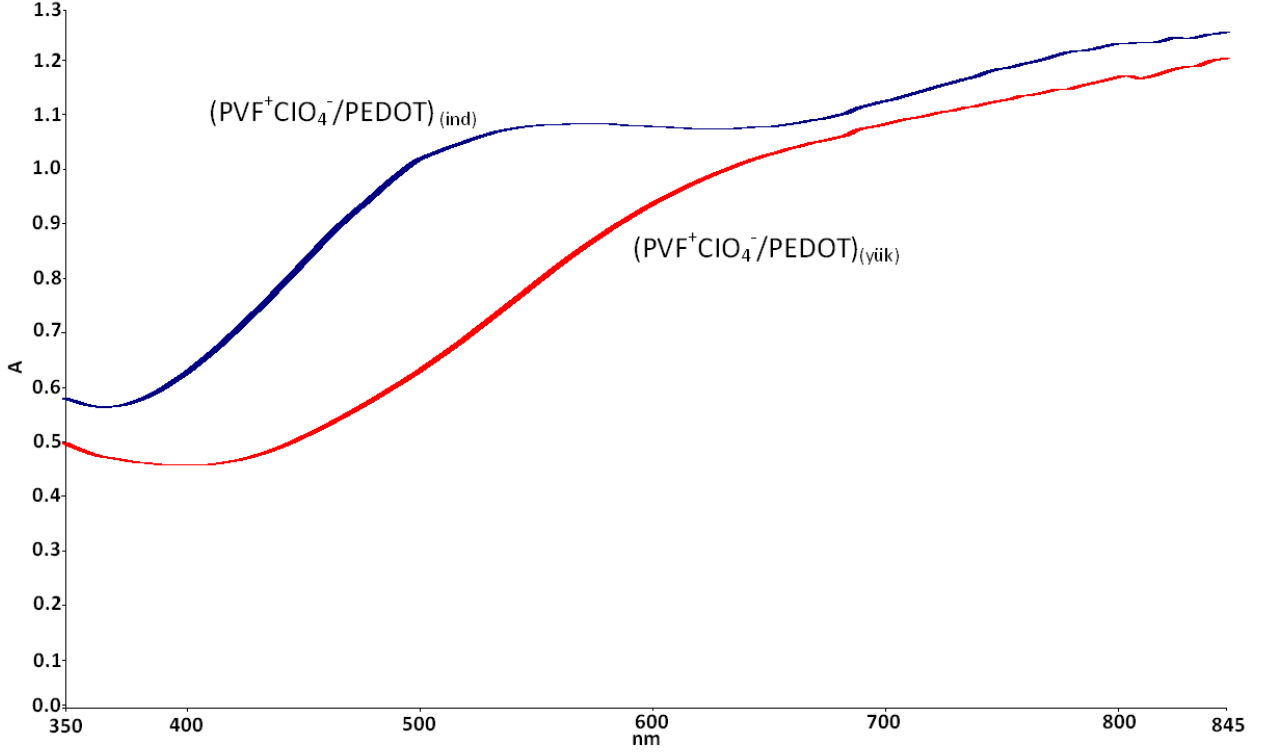


Şekil 4.13. ITO elektrot üzerine biriktirilmiş PVF ve PVF⁺ClO₄⁻ filmlerinin UV-Vis spektrumları.



Şekil 4.14. ITO elektrot üzerine biriktirilmiş PEDOT filminden ve bu filmin 0.1 M TBAP içeren metilen klorür çözeltisinde -0.2 V da 30 dak indirgendikten sonra alınan UV-Vis spektrumları.

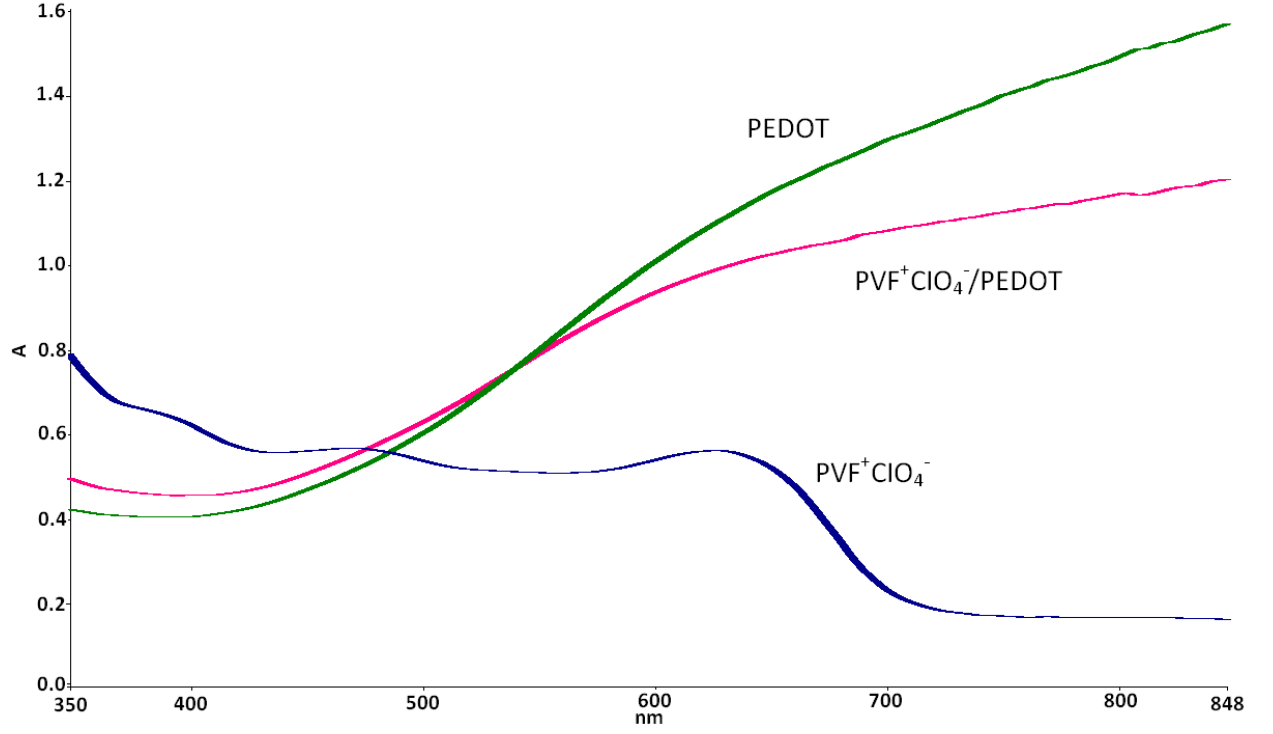
ITO elektrot üzerine hazırlanan $PVF^+ClO_4^-/PEDOT$ kompozit filminin ve bu filmin 0.1 M TBAP içeren metilen klorür çözeltisinde -0.2 V da 30 dak indirgindikten sonra alınan UV-Vis spektrumları Şekil 4.15 de verildi. Kompozit film indirgendiğinde 550 nm de homopolimerlerinin piklerine göre daha geniş bir dalga boyu aralığında band ($\pi - \pi^*$ geçişi) gözlemlendi.



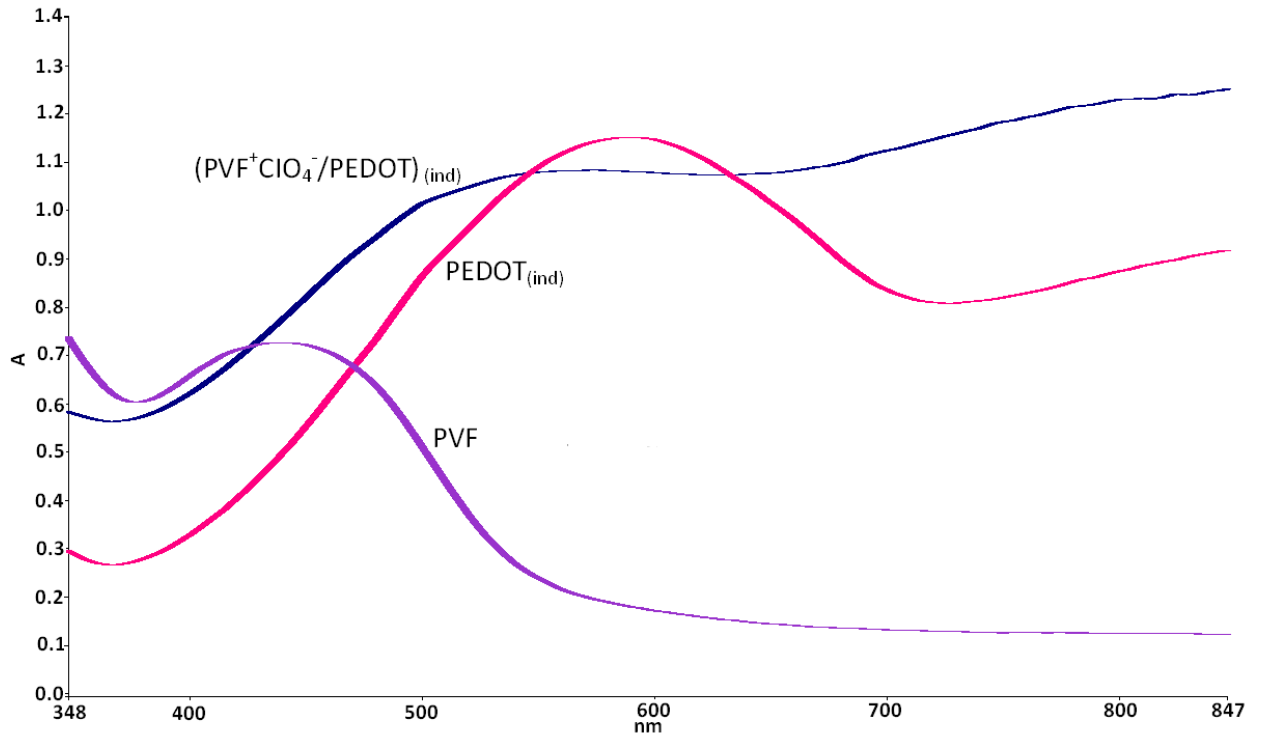
Şekil 4.15. ITO elektrot üzerine biriktirilmiş $PVF^+ClO_4^-/PEDOT$ kompozit filminden ve bu filmin 0.1 M TBAP içeren metilen klorür çözeltisinde -0.2 V da 30 dak indirgindikten sonra alınan UV-Vis spektrumları.

Metilen klorür ortamında hazırlanan PEDOT, $PVF^+ClO_4^-$ homopolimerleri ve $PVF^+ClO_4^-/PEDOT$ kompozit filmlerinin UV-vis spektrumları arasındaki farkları ayırt edebilmek için yeni hazırlanmış ve filmler indirgindikten sonra alınan spektrumlar Şekil 4.16 ve 4.17 de karşılaştırıldı. Yeni hazırlanmış (indirgenmemiş) filmlerin spektrumları karşılaştırıldığında (Şekil 4.16), $PVF^+ClO_4^-/PEDOT$ kompozit filminin UV-vis spektrumu PEDOT un spektrumuna benzemekle birlikte polaron ve bipolaronların varlığını gösteren daha büyük dalga boylarında görülen (830 nm) pikin şiddeti azalmıştır. PEDOT ile aynı koşullarda hazırlandığı halde bu pikin şiddetinin azalması, kompozit olarak biriktirilen polimerde PEDOT ile birlikte $PVF^+ClO_4^-$ polimerinin birikmesi yüzünden olabilir. Bu sonuç, indirgenmiş polimerlerin spektrumları karşılaştırıldığında daha net olarak ortaya çıkmaktadır (Şekil 4.16). PVF ve PEDOT polimerlerinin $\pi - \pi^*$ geçişi sırasıyla 440 nm ve 590

nm de iken, kompozit filmin bu piki her iki homopolimer pikinin arasındaki dalga boyunda yer almıştır.



Şekil 4.16. Yeni hazırlanmış PEDOT, PVF⁺ClO₄⁻ homopolimerleri ve PVF⁺ClO₄⁻/PEDOT kompozit filmlerinin UV-vis spektrumlarının karşılaştırılması.



Şekil 4.17. PEDOT, PVF⁺ClO₄⁻ homopolimerleri ve PVF⁺ClO₄⁻/PEDOT kompozit filmler, 0.1 M TBAP içeren metilen klorür çözeltisinde -0.2 V da 30 dak indirgendikten sonra alınan UV-Vis spektrumlarının karşılaştırılması.

4.2.2. Kuru iletkenlik

Pt elektrot üzerine hazırlanan $PVF^+ClO_4^-$ /PEDOT kompozit ve PEDOT filmleri, polimer üzerinde adsorplanan elektrolit, monomer, çözünebilen oligomerleri uzaklaştırabilmek için metilen klorür çözücüsünde 20 dakika bekletilip kurutulduktan sonra film halinde kaldırıldı ve bunların kuru iletkenlikleri dörtlü uç yöntemi ile ölçüldü. Buna göre PEDOT, $PVF^+ClO_4^-$ ve kompozit filmin kuru iletkenlikleri sırasıyla $20,1 \text{ S cm}^{-1}$; $6.00 \times 10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$ (Kavonoz ,2009) ve 1.27 S cm^{-1} olarak bulundu. Bu değerler karşılaştırıldığında, elde edilen kompozit filmlerin kuru iletkenlik değerleri her iki homopolimerin iletkenlik değerlerinin arasındadır. Buradan kompozit filminin içinde PEDOT ile birlikte $PVF^+ClO_4^-$ polimerinin de bulunduğu sonucuna varılabilir. Elektrokatalizde elektron transfer kapasitesiyle birlikte filmin iletkenliğinin de önemli bir faktör olduğu düşünülürse, kompozit film kullanımının amaca uygun olduğu kabul edilebilir.

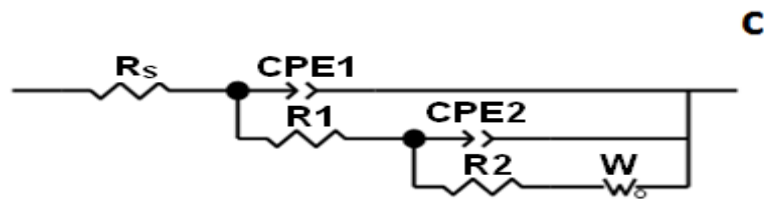
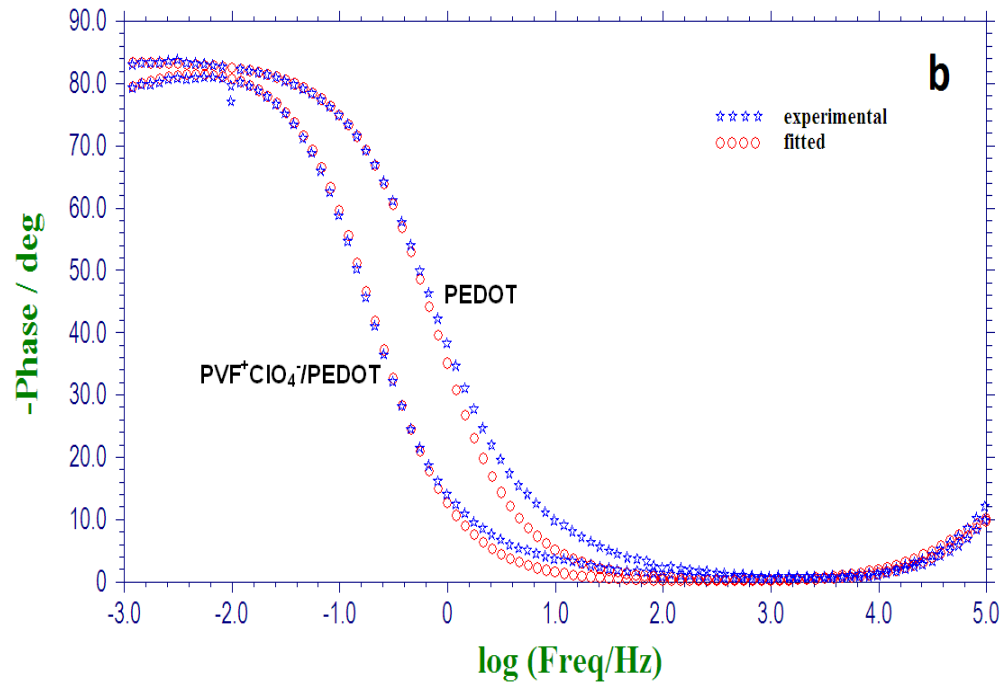
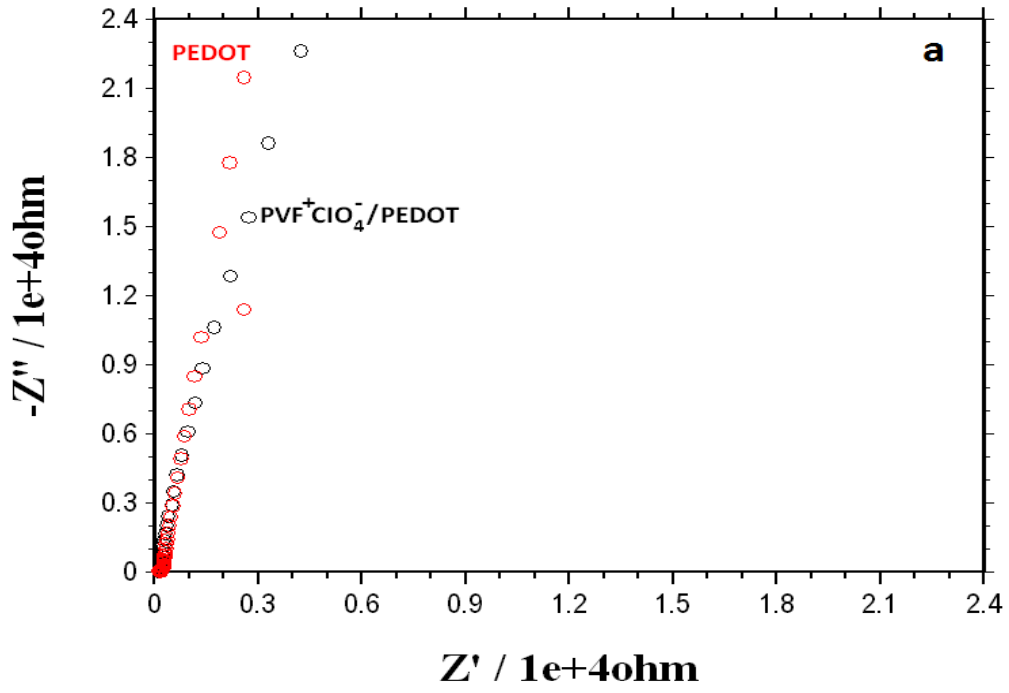
4.2.3. EIS ölçümleri

Metilen klorür ortamında sentezlenen PEDOT homopolimeri ve $PVF^+ClO_4^-$ /PEDOT kompozit film kaplı Pt elektrotların fosfat tamponunda (pH 7) $10^5 - 10^3$ Hz frekans aralığında 7 mV genlik uygulanarak Nyquist diyagramları alındı ve Şekil 4.18 de gösterildi. Deney esnasında $PVF^+ClO_4^-$ in elektrot yüzeyinden dökülmesi nedeniyle bu polimer için Nyquist eğrisi alınamadı. PEDOT homopolimeri ve $PVF^+ClO_4^-$ /PEDOT kompozit film kaplı Pt elektrotların Nyquist eğrileri uygun eşdeğer devre modeli (Şekil 4.18c) ile simule edildikten sonra bulunan empedans parametreleri Tablo 4.1 de verildi. Şekil 4.18 deneysel eğriler ile uygun eşdeğer devre modeline göre türetilen teorik eğrilerin karşılaştırılmış hallerini de içermektedir. $R_s, R_{ct1}, R_{ct2}, CPE_1, CPE_2$, ve w sırasıyla çözelti direncini, yüksek frekans bölgesinde polimer ile elektrolit arasındaki iyon transfer direncini (pore resistance), düşük frekans bölgesinde polimer ile elektrot ara yüzeyinde elektron transfer direncini (film direnci) ve bu frekans bölgelerine karşılık gelen sabit faz elementlerini ve düşük frekans bölgelerinde görülen warburg empedansını temsil etmektedir (Pekmez, 2008). İdeal kapasitörü yansıtan çift tabaka kapasitansı (C_{dl}) yerine homojen olmayan sistemlerde kullanılan sabit faz elementi CPE yer alır.

PEDOT ve $PVF^+ClO_4^-$ /PEDOT kompozit kaplı elektrotların empedans parametreleri karşılaştırıldığında (Tablo 1), kompozit filmin R_{ct2} değeri daha küçük, n , CPE_2 , ile W değerlerinin daha büyük olduğu tespit edilmiştir. Kompozit filmin direncin düşmesi, kapasitif davranışın artması, filmde bulunan elektron mediatörünün ($PVF^+ClO_4^-$) varlığı nedeniyle olmalıdır. Bu da kompozit filmde, redoks reaksiyonları esnasında varolan elektron transfer direncinin azalması anlamına gelmektedir. Sonuç olarak $PVF^+ClO_4^-$ in elektron transfer mediatörü olarak PEDOT ile birlikte bulunması, redoks reaksiyonlarındaki elektron transferi direncini düşürmekte ve kapasitif davranışın artmasına neden olmaktadır.

Çizelge 4.1. PEDOT ve $PVF^+ClO_4^-$ /PEDOT kaplı elektrotların açık devre potansiyellerinde pH 7.0 fosfat tampon çözeltisinde alınan Nyquist eğrilerinden elde edilen empedans parametreleri.

	<u>PEDOT</u>	<u>$PVF^+ClO_4^-$ / PEDOT</u>
R_s / ohm	150	144
CPE_1 / $\mu F\ cm^{-2}$	4.88×10^{-8}	1.34×10^{-8}
n_1	0.900	0.990
R_{ct1} / ohm	90.0	80.1
CPE_2 / $\mu F\ cm^{-2}$	9.86×10^{-4}	3.43×10^{-3}
n_2	0.928	0.945
R_{ct2} / ohm	1.81×10^9	1.50×10^5
W / $ohm^{-1}\ Hz^{-0.5}\ cm^{-2}$	1.62×10^4	7.21×10^4



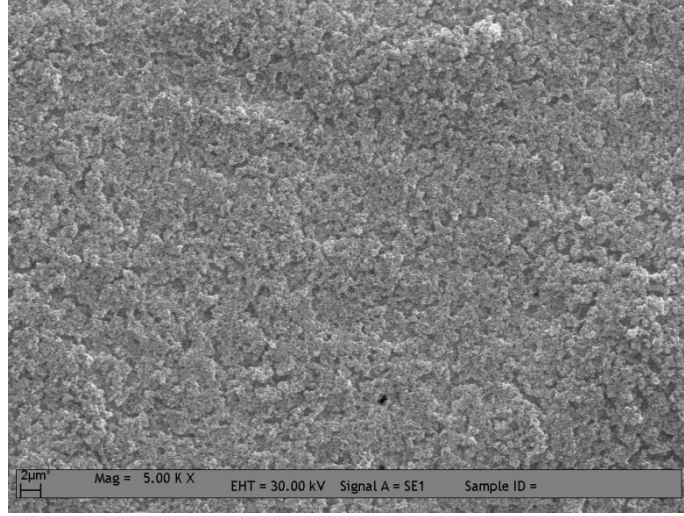
Şekil 4.18. PEDOT ve $\text{PVF}^+\text{ClO}_4^-/\text{PEDOT}$ kaplı elektrotların açık devre potansiyellerinde pH 7.0 fostat tampon çözeltisinde alınan a) Nyquist eğrileri b) faz açısı-log(frekans) eğrileri ve eşdeğer devre modelinden türetilen teorik eğrileri c) impedans davranışına uygun olan eşdeğer devre modeli.

4.2.4. SEM görüntüleri ve EDS spektrumları

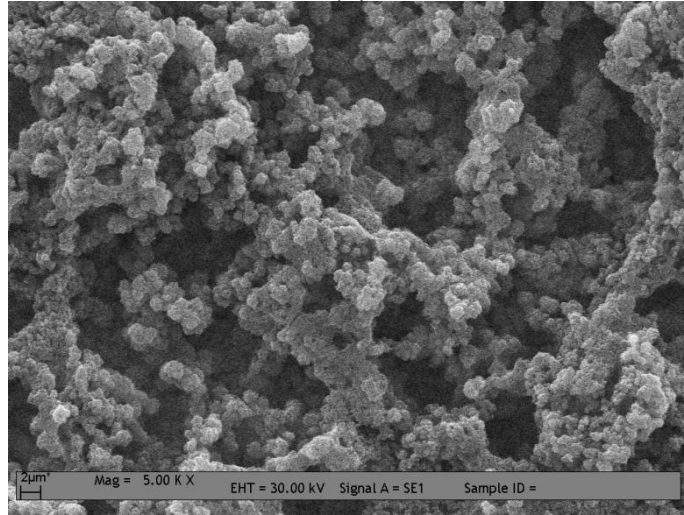
Polimerizasyon çözeltilerinde 0.2 V ile 1.8 V arasında potansiyel taraması ile Pt levha elektrot üzerine biriktirilen $PVF^+ClO_4^-$, PEDOT ve $PVF^+ClO_4^-/PEDOT$ kompozit filmlerin, fiziksel yapıları SEM çalışmaları ile incelendi. Metilen klorür ortamında hazırlanan bu filmlerin farklı ölçeklerde alınan SEM fotoğrafları Şekil 4.19 - 20 verilmiştir. $PVF^+ClO_4^-$ filminin yüzey görüntüleri incelendiğinde, homojen düzenli nanoküreler (5-20 nm çapında), PEDOT un yüzey görüntüleri incelendiğinde, biribiri içine girmiş nanofibrillerden (30-70 nm) oluşan yoğun gözenekli bir ağ yapısına sahip olduğu gözlemlendi. Bu yapı sulu ortamda elde edilenlerden farklı olup sadece susuz ortamlarda elde edilen görüntüler ile benzerlik göstermektedir (Harish et al., 2008 ; Mathiyarasu et al., 2009). $PVF^+ClO_4^-/ PEDOT$ kompozit filminin görüntüleri ise genel olarak her iki homopolimerin yapısından farklı ve homojen olarak biriktiği söylenebilir. Oldukça gözenekli olan PEDOT polimerinin ağ yapısı içine nano boyutta birikmiş yapıların $PVF^+ClO_4^-$ polimeri olduğu düşünülmektedir. PEDOT filminin 5000 ölçekli SEM görüntüleri (Şekil 4.19) karşılaştırıldığında kompozit filmin yapısında daha büyük boşlukların olduğu görülmektedir.

Bu filmlerin SEM görüntüleri alındıktan sonra kimyasal bileşimini belirlemek amacıyla EDS spektrumları da kaydedildi (Şekil 4.21). $PVF^+ClO_4^-$ in spektrumunda 0.24 keV da C, 2.62 keV da Cl, 6.25 keV da Fe pikleri; PEDOT un spektrumunda 0.24 keV da C, 2.62 da Cl, 2.30 da S pikleri gözlemlendi. $PVF^+ClO_4^-/PEDOT$ kompozitinin spektrumunda ise 0.24 keV da C, 2.62 keV da Cl, 6.25 keV da Fe ve 2.30 da S pikleri gözlemlendi. Kompozitin spektrumunda Fe ve S piklerinin bulunması, yapısında her iki polimeri içerdiğinin bir göstergesidir. Ayrıca hem kompozit filmin hem de homopolimerlerinin spektrumunda Cl pikinin varlığı da yapıda karşı anyon olarak ClO_4^- anyonunun bulunduğunu göstermektedir.

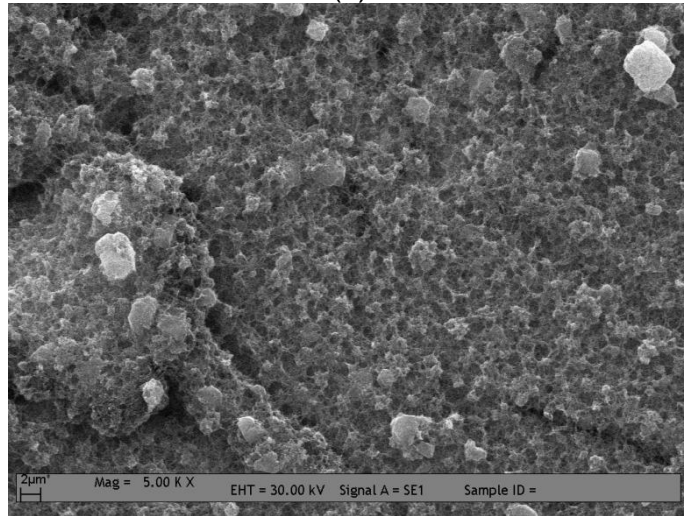
(a)



(b)

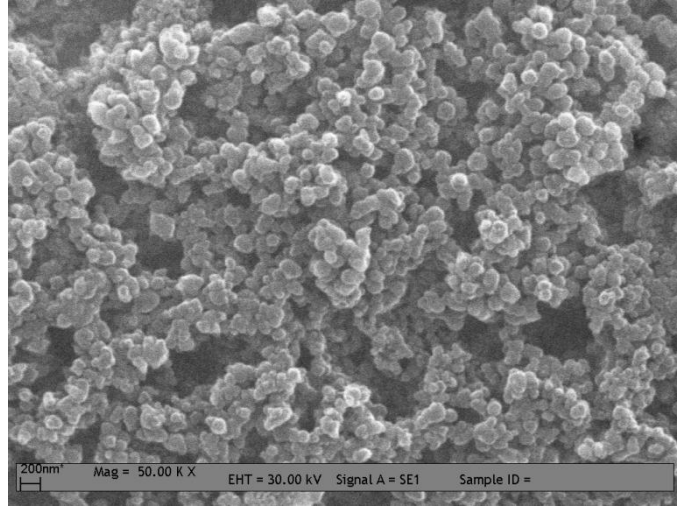


(c)

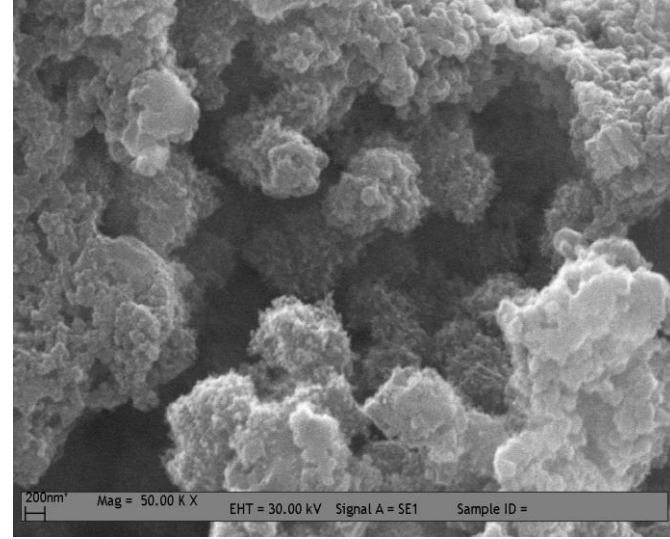


Şekil 4.19. Metilen klorür ortamında biriktirilen a) $PVF^+ClO_4^-$ b) PEDOT c) $PVF^+ClO_4^- / PEDOT$ filmlerinin 5000 kat büyütülerek elde edilen SEM görüntüleri.

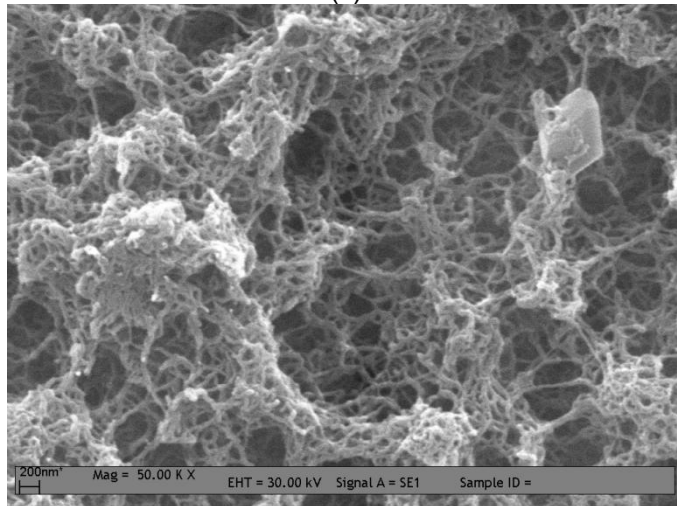
(a)



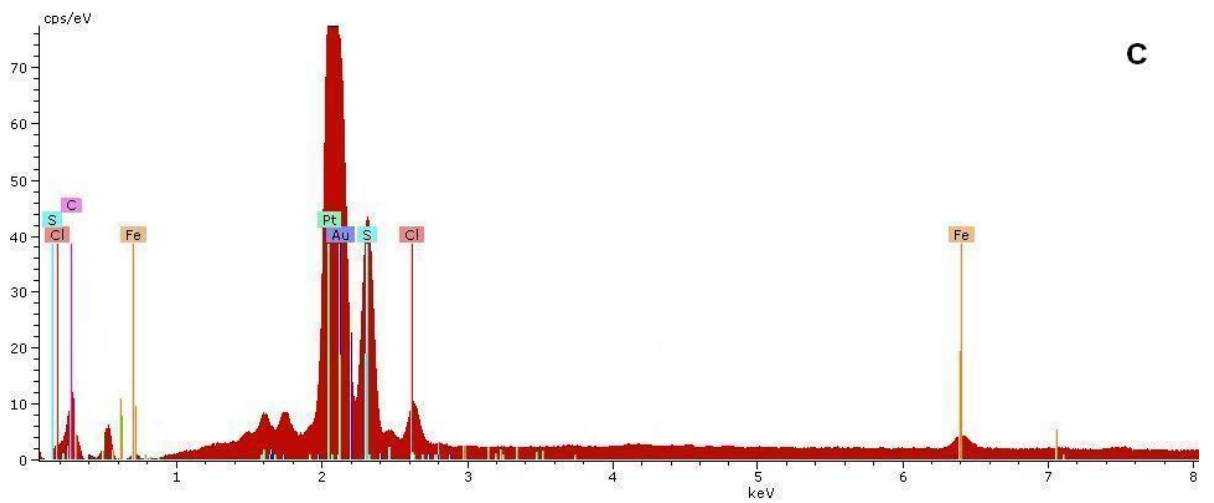
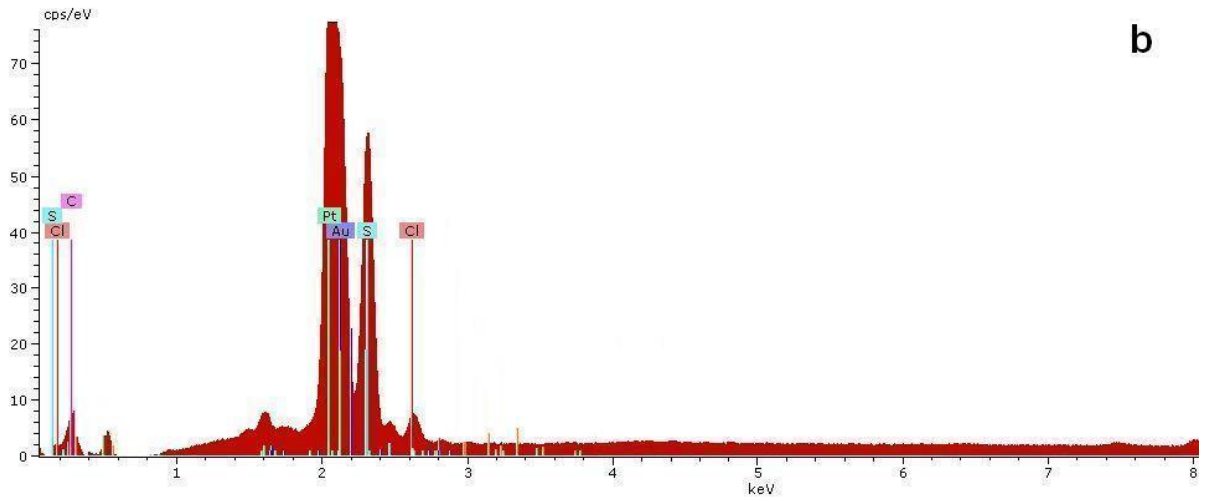
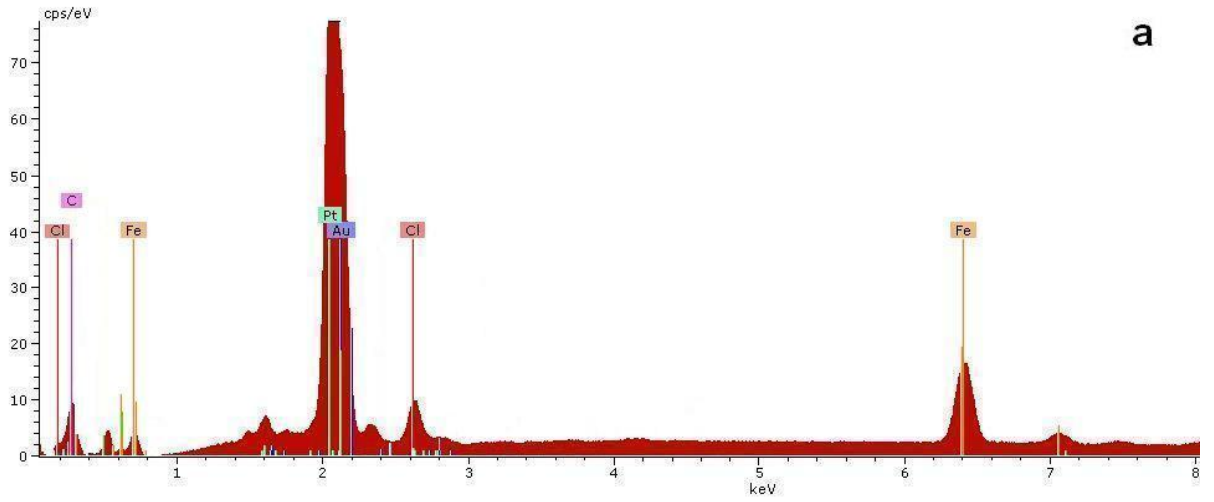
(b)



(c)



Şekil 4.20. Metilen klorür ortamında biriktirilen a) $PVF^+ClO_4^-$ b) PEDOT c) $PVF^+ClO_4^- / PEDOT$ filmlerinin 50000 kat büyütülerek elde edilen SEM görüntüleri.

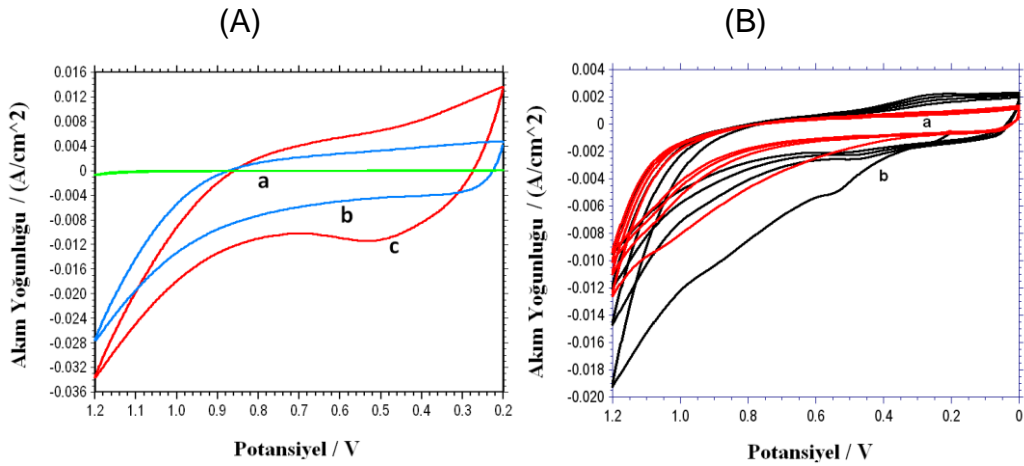


Şekil 4.21. a) PVF⁺ClO₄⁻ b) PEDOT c) PVF⁺ClO₄⁻ / PEDOT filmlerinin EDS görüntüleri.

4.3. Askorbik Asit Tayini

4.3.1. Kaplanmış ve kaplanmamış elektrotlar üzerinden pH 7 fosfat tamponunda askorbik asitin elektrokimyasal davranışı

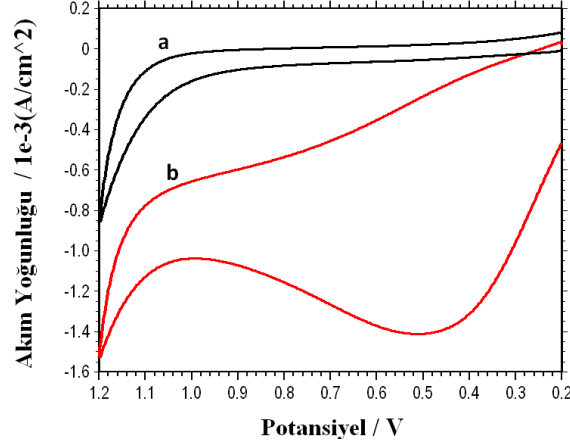
Pt elektrot üzerine biriktirilen $PVF^+ClO_4^-$ / PEDOT kompozit filminin elektrokatalitik olarak etkinliğinin belirlenmesi için pH 7 fosfat tampon ortamında askorbik asit (AA) tayini yapıldı. Öncelikle askorbik asit bulunmayan, pH 7 tampon çözeltisinde $PVF^+ClO_4^-$ ve PEDOT homopolimeri ile $PVF^+ClO_4^-$ / PEDOT kompozit filmlerin elektrokimyasal davranışları incelendi (Şekil 4.22 A). Buna göre kompozit filme ait yükseltgenme ve indirgenme pikleri karşılaştırıldığında bu film, her iki homopolimer filminden farklıdır. Ayrıca bu ortamda da elektrot yüzeyine elektroaktif olarak biriktirilen kompozit film miktarı homopolimer miktarlarına göre daha fazladır. Kompozit film içindeki $PVF^+ClO_4^-$ polimerlerine ait indirgenme pikinin daha net olarak gözlenebilmesi için kompozit filmin ve PEDOT filmlerinin boş çözelti voltammogramları 0.0 V ile 1.2 V potansiyelleri arasında da alındı (Şekil 4.24 B)



Şekil 4.22. 0.2 V ile 1.8 V arasında biriktirilen a) $PVF^+ClO_4^-$ b) PEDOT c) $PVF^+ClO_4^-$ / PEDOT kompozit filmlerinin A) 0.2 V ile 1.2 V B) 0.0 V ile 1.2 V potansiyelleri arasındaki pH 7 fosfat tampon çözeltisinde alınan dönüşümlü voltammogramları, $v = 100 \text{ mV s}^{-1}$.

Kaplanmamış Pt elektrot üzerinden pH 7 fosfat tampon çözeltisinde 10.0 mM askorbik asit voltamogramı alındığında 0.5 V da geniş bir tersinmez yükseltgenme piki gözlemlendi (Şekil 4. 25). Sulu çözeltilerde askorbik asitin ($H_2C_6H_6O_6$) pK_{a1} ve pK_{a2} değerleri 4.17 ve 11.57 dir (Malinauskas et al., 2004). pH 7 fosfat tamponu ortamında askorbik asit türlerinden derişimi en fazla olan tür askorbat anyonudur ($HC_6H_6O_6^-$) (AA^-). Buna göre Şekil 4.23 deki yükseltgenme piki askorbat anyonunun 2e vererek elektrokimyasal olarak yükseltgenmesine aittir

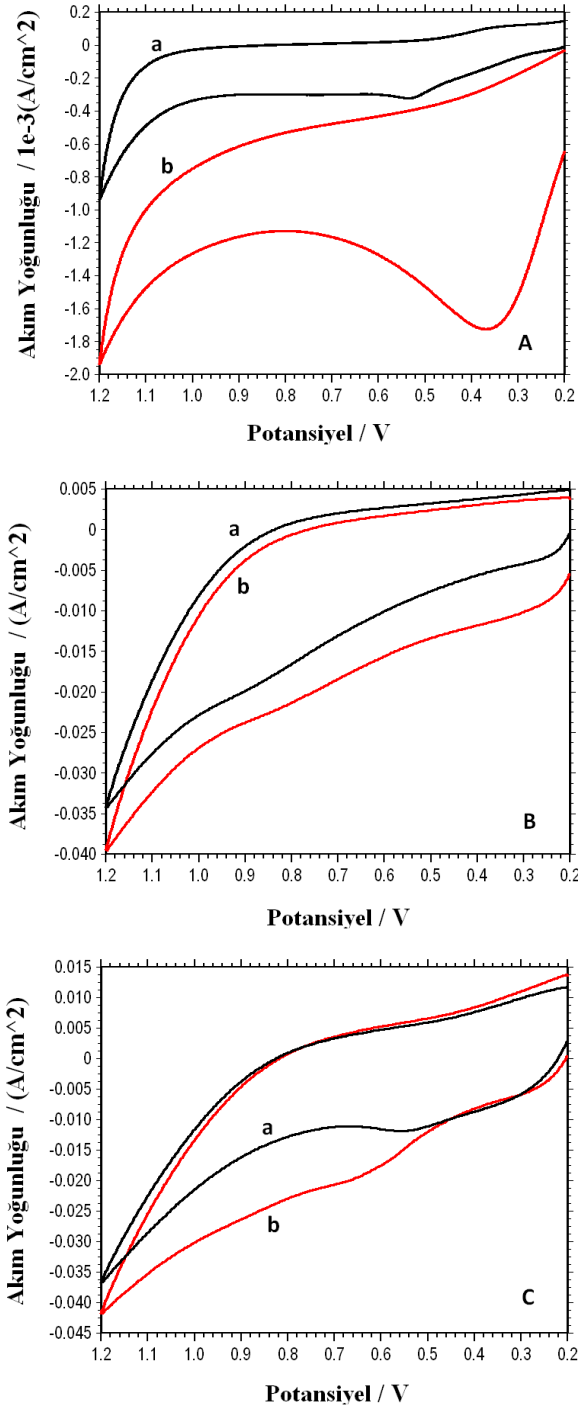
(Sayfa 16). Askorbat anyonu yükseltgenme esnasında proton da kaybederek dehidroaskorbik asite (DHA) dönüşür.



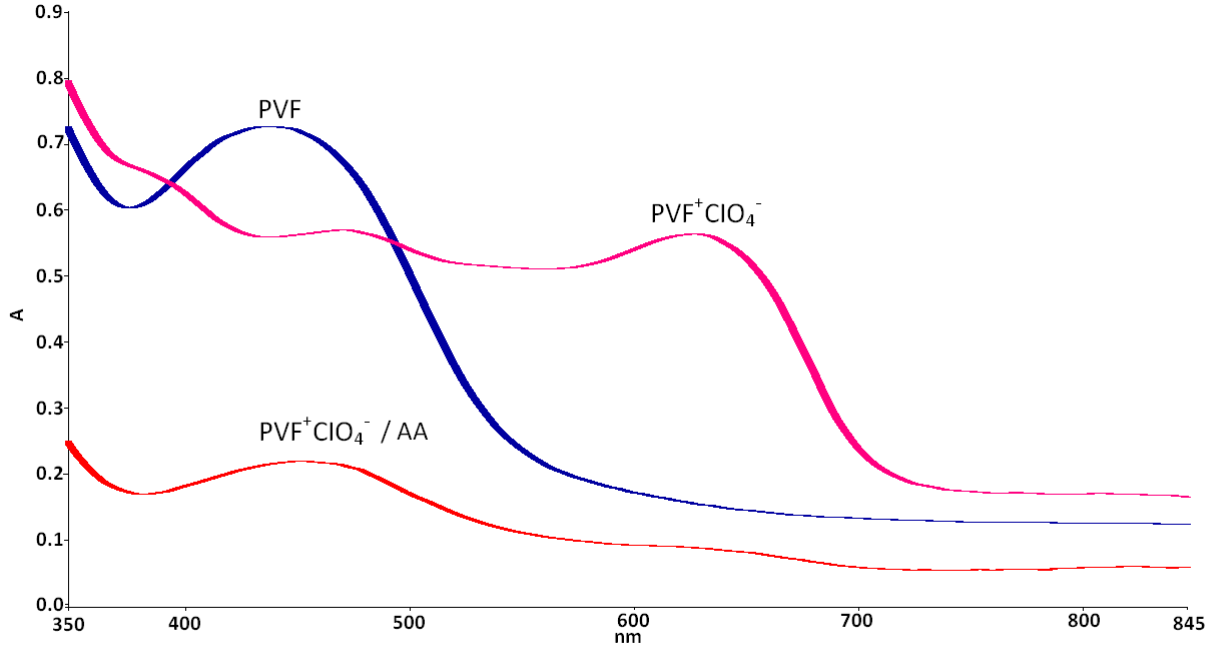
Şekil 4.23. Kaplanmamış Pt elektrot ile a) AA içermeyen b) 10 mM AA içeren pH 7 fosfat tampon çözeltisinde alınan dönüşümlü voltammogramlar, $v = 100 \text{ mV s}^{-1}$.

Kompozit ve homopolimer kaplı Pt elektrotlar ile 10.0 mM AA⁻ nun voltamogramı alındığında filmlerin voltamogramından (Şekil 4.24) farklı olarak bir pik saptanmadı, ancak yükseltgenme pik akım yoğunluklarının arttığı ve PVF⁺ClO₄⁻ ile PVF⁺ClO₄⁻/PEDOT filmlerinde yükseltgenme pik potansiyellerinin kaydığı gözlemlendi.

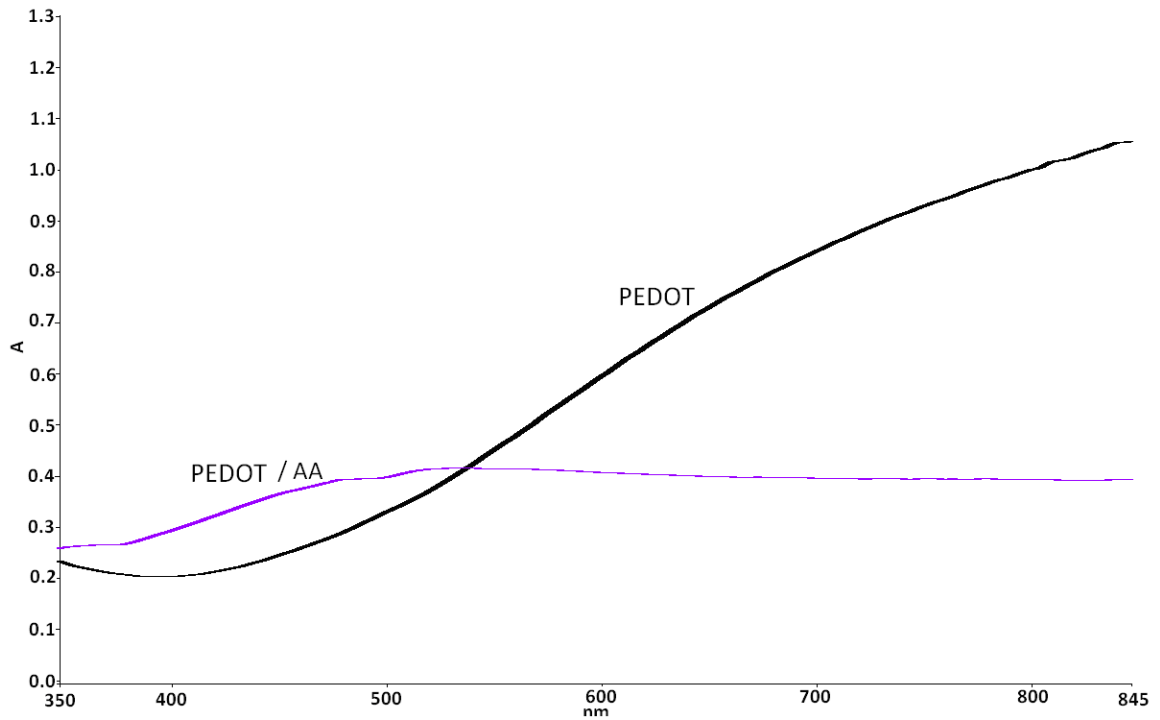
PVF⁺ClO₄⁻ ve PEDOT homopolimerleri ile AA arasındaki etkileşim UV-vis spektroskopisi ile incelendi. Bu amaçla ITO elektrot üzerine potansiyodinamik olarak biriktirilen homopolimerler, AA çözeltisine daldırılarak bekletildi. Yeşil renkli PVF⁺ClO₄⁻ , AA çözeltisinde bekletildikten sonra sarı renge dönüştü ve bir kısmı elektrot yüzeyinden dökülerek ayrıldı. Elektrot yüzeyinde kalan sarı renkli polimerin UV-vis spektrumu alındığında (Şekil 4.25), $\pi - \pi^*$ geçişine ait pik (454 nm) şiddetinin arttığı ve katkılanmış PVF⁺ a ait pik (650 nm) şiddetinin azaldığı belirlendi yani PVF polimerinin spektrumu ile benzer bir spektrum elde edildi. Mavi renkli PEDOT polimeri ise AA çözeltisinde bekletildikten sonra koyu mavi renge dönüştü. Bekletmeden önce ve sonraki spektrumlar karşılaştırıldığında indirgenmiş polimerde aromatik halkaya ait $\pi - \pi^*$ geçişine ait pik şiddetinin arttığı ve daha büyük dalga boylarında gözlenen polaron ve bipolaronların absorbansına ait pik şiddetinin azaldığı belirlendi. Sonuç olarak PEDOT polimerinin de indirgenmediği söylenebilir (Şekil 4.26).



Şekil 4.24. A) $PVF^+ClO_4^-$ B) PEDOT C) $PVF^+ClO_4^-/PEDOT$ filmlerinin a) AA içermeyen b) 10.0 mM AA içeren pH 7 fosfat tampon çözeltisinde alınan dönüşümlü voltammogramları, $v= 100 \text{ mV s}^{-1}$.

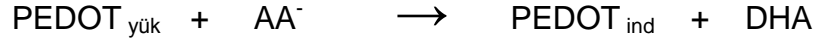


Şekil 4.25. ITO elektrot üzerine biriktirilmiş PVF⁺ClO₄⁻ filmin ve bu film AA çözeltisinde 30 dak beklettikten sonra elde edilen filmin UV-Vis spektrumları. Karşılaştırmak amacıyla PVF nin UV-Vis spektrumuda eklenmiştir.



Şekil 4.26. ITO elektrot üzerine biriktirilmiş PEDOT filmin ve bu film AA çözeltisinde 30 dak beklettikten sonra elde edilen filmin UV-Vis spektrumları.

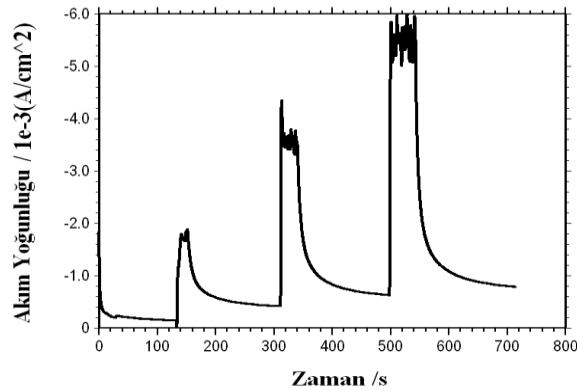
AA varlığında hem $PVF^+ClO_4^-$ hem de PEDOT polimerlerinin yükseltgenme pik akımlarının artması (dönüşümlü voltamogramlarına göre ve polimerlerin indirgenmesi (UV-vis sonuçlarına göre) aşağıdaki tepkimelerin gerçekleştiğini göstermektedir.



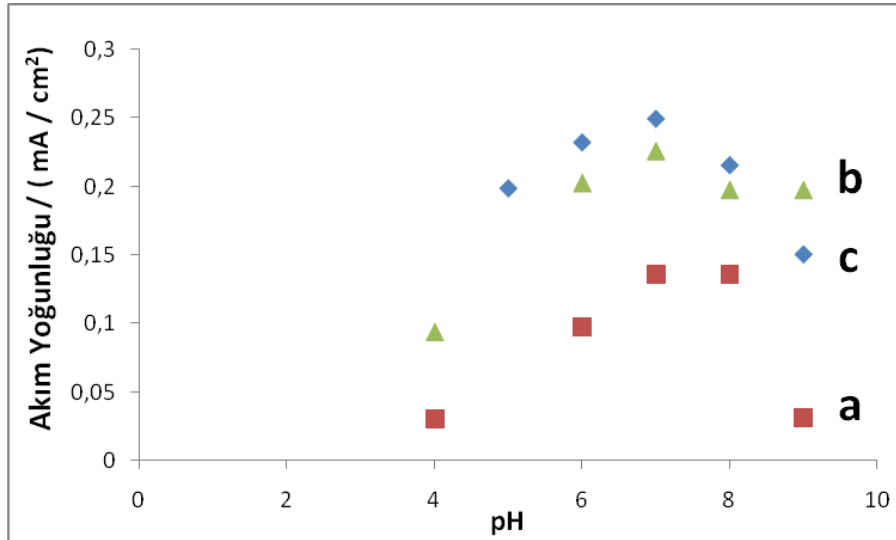
Kompozit filmde ise askorbik asitin elektrokatalitik olarak yükseltgenmesine hem $PVF^+ClO_4^-$ hem de PEDOT polimerleri katkıda bulunur.

4.3.2. Optimum pH in belirlenmesi

Pt disk elektrot üzerine biriktirilen $PVF^+ClO_4^-$ ve PEDOT homopolimerleri ile $PVF^+ClO_4^-$ / PEDOT kompozit filmlerin 10 mM AA e cevabı amperometrik I-t yöntemi kullanılarak pH 3 - 9 aralığında incelendi. Kompozit film ve homopolimerler ile kaplanmış elektrotlar üzerinden farklı pH değerlerine sahip fosfat tamponunda 0.35 V da 1600 s elektroliz yapıldı. Akım kararlı hale ulaştıktan sonra AA stok çözeltisinden 10.0 mM eklenerek karıştırıcı ile çözelti homojen hale getirildi. 50 s sonra karıştırıcı kapatıldı ve eklemenin başlangıç süresi temel alınarak 250. saniyenin sonunda akım yoğunluğu değerleri kaydedildi. Şekil 4.27 de kompozit film için bu cevaplardan bir tanesi verildi. Okunan akım yoğunluğu değerleri çözeltinin pH na göre grafiğe geçirildi (Şekil 4.28). Buna göre $PVF^+ClO_4^-$, PEDOT homopolimer filmler ve $PVF^+ClO_4^-$ /PEDOT kompozit film kaplanmış elektrotlarda AA tayini için optimum pH değerinin 7 olduğu belirlendi.



Şekil 4.27. $PVF^+ClO_4^-$ / PEDOT kaplanmış Pt elektrot üzerinden pH 7 fosfat tamponuna 10'ar mM AA eklendikten sonra amperometrik I-t yöntemi kullanılarak kaydedilen eğri.



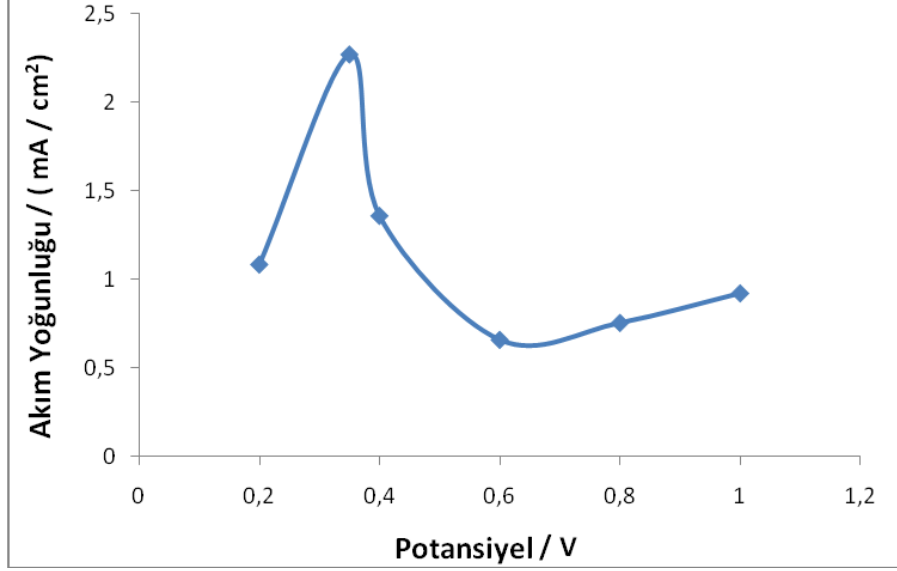
Şekil 4.28. 0.2 V - 1.8 V arasında 20 döngü potansiyel taraması ile biriktirilen a) PVF⁺ClO₄⁻ b) PEDOT c) PVF⁺ClO₄⁻/ PEDOT kaplanmış Pt elektrot üzerinden 10.0 mM AA eklendikten sonra 0.35 V da amperometrik I-t yöntemi kullanılarak kaydedilen akım yoğunluğu değerlerinin fosfat tamponu pH ına göre değişimi.

4.3.3. Kompozit film ile askorbik asit tayini için optimum koşulların belirlenmesi

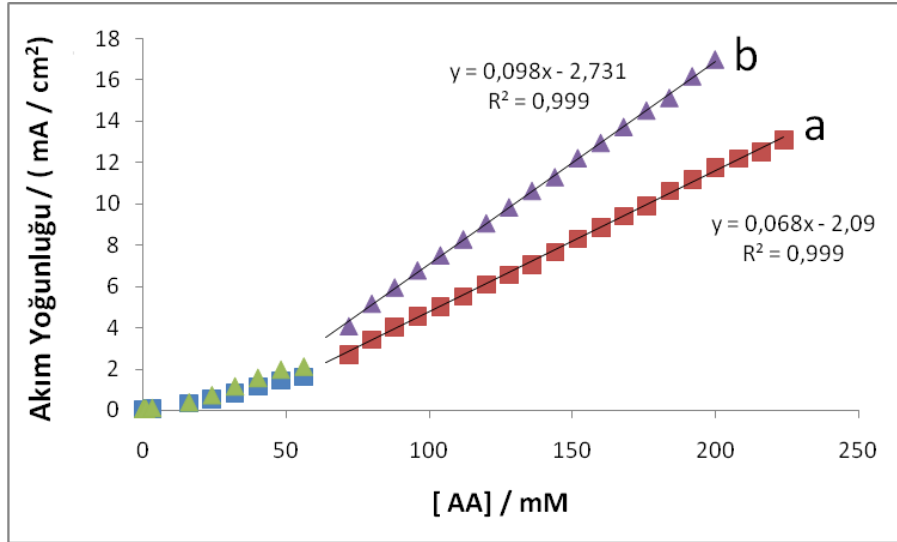
0.100 M TBAP/1.00 mg mL⁻¹ PVF/10 mM EDOT içeren metilen klorür çözeltisinde 0.2 V ile 1.6 V aralığında potansiyel taraması yapılarak Pt disk elektrot üzerine PVF⁺ClO₄⁻/ PEDOT kompozit filmi biriktirildi. Bu elektrot üzerinden pH 7 fosfat tamponunda 0.2 V - 1.0 V aralığında değişen farklı potansiyeller uygulanarak 1600 s elektroliz yapıldı. Akım kararlı hale ulaştıktan sonra AA stok çözeltisinden 20 mM eklenerek akım yoğunluğu değerleri kaydedildi. Bu değerler uygulanan potansiyel değerlerine karşı grafiğe geçirildi (Şekil 4.29) Buna göre maksimum pik akım yoğunluğuna karşılık gelen potansiyelin 0.35 V olduğu belirlendi.

Polimerizasyon çözeltisinde kompozit filmin biriktirilmesi esnasında uygulanan üst potansiyel sınırının etkisi araştırıldı. 0.100 M TBAP/1.00 mg mL⁻¹ PVF/10 mM EDOT içeren metilen klorür çözeltisinde 0.2 V ile sırasıyla 1.6 ve 1.8 V aralığında potansiyel taraması ile kaplanmış Pt elektrot kullanılarak ilave edilen her bir AA derişimi için akım yoğunlukları ölçüldü. AA eklemelerine akım yoğunluğu değerleri azalmaya başlayıncaya kadar devam edildi. Eklenen askorbik asit derişimine karşı amperometrik I-t eğrilerinden elde edilen akım yoğunluğu değerleri grafiğe geçirilerek kalibrasyon grafiği oluşturuldu (Şekil 4.30). Bu sonuçlara göre 0.2 ile

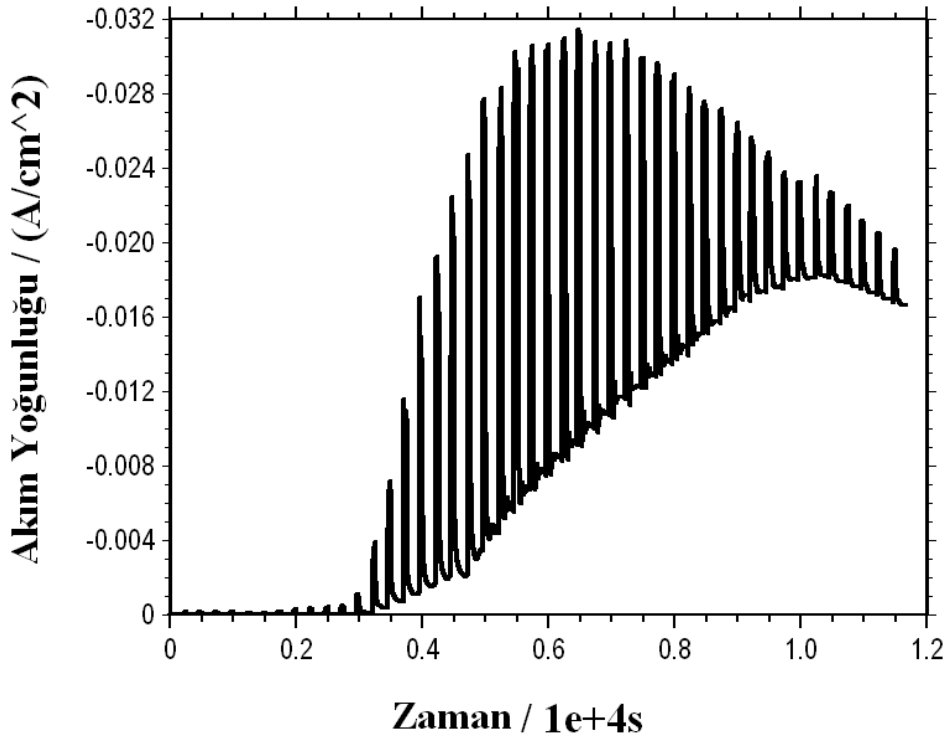
1.8 V arasında potansiyel taramalı olarak biriktirilen kompozit film ile daha büyük akım yoğunluklarına ulaşılmıştır. Bu film üzerinden elde edilen eğri Şekil 4.31 de verildi.



Şekil 4.29. 0.100 M TBAP / 1.00 mg mL⁻¹ PVF/ 10 mM EDOT içeren çözeltide 0.2 V - 1.6 V arasında 10 döngü potansiyel taraması ile biriktirilen filmlerin 20 mM AA içeren pH 7 fosfat tamponunda okunan akım yoğunluklarının uygulanan potansiyele göre değişimi.

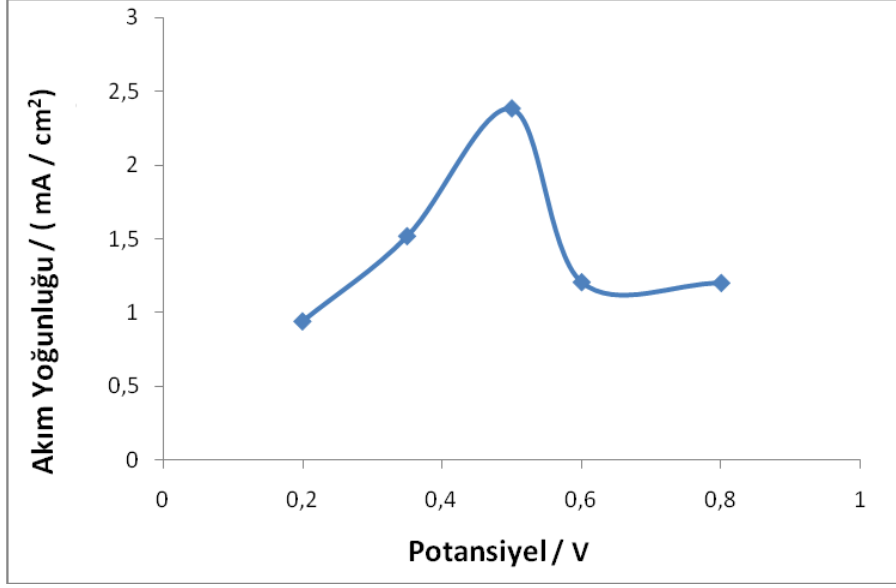


Şekil 4.30. 0.100 M TBAP / 1.00 mg mL⁻¹ PVF/ 10 mM EDOT içeren polimerizasyon çözeltisinde 0.2 V ile a) 1.6 V b) 1.8 V arasında 10 döngü potansiyel taraması ile biriktirilen kompozit filmler üzerinden 0.35 V da pH 7 fosfat tamponunda AA için kalibrasyon grafikleri.



Şekil 4.31. 0.100 M TBAP / 1.00 mg mL⁻¹ PVF/ 10 mM EDOT içeren polimerizasyon çözeltisinden 0.2 V ile 1.8 V arasında 10 döngü potansiyel taraması ile biriktirilen kompozit filmin pH 7 fosfat tamponunda AA için elde edilen amperometrik I-t eğrisi.

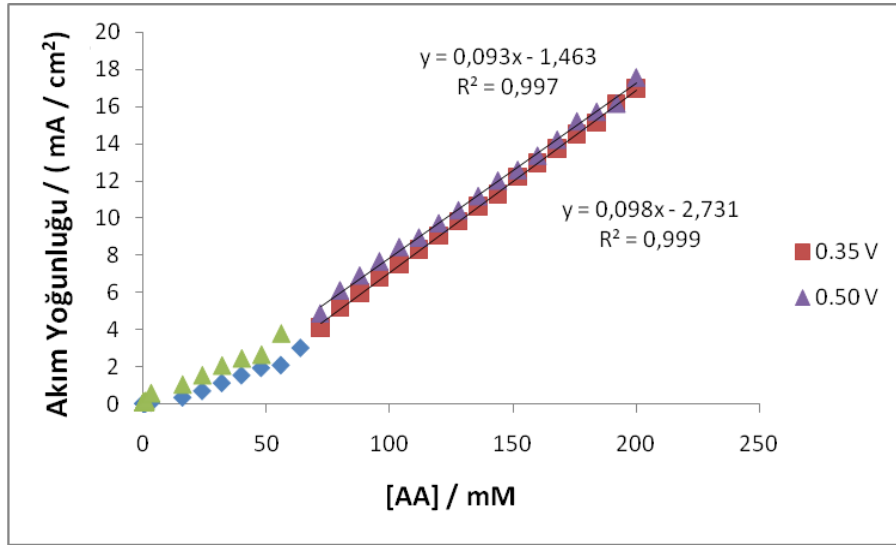
Kompozit film içindeki PEDOT miktarı artırılarak AA karşı cevabı araştırıldı. Bu amaçla kompozit film hazırlamak için kullanılan polimerizasyon çözeltisindeki EDOT derişimi artırıldı. 0.100 M TBAP/1.00 mg mL⁻¹ PVF/15 mM EDOT içeren metilen klorür çözeltisinde 0.2 V ile 1.8 V aralığında potansiyel taraması yapılarak Pt disk elektrot üzerine PVF⁺ClO₄⁻/ PEDOT kompozit film biriktirildi. Bu elektrot üzerinden pH 7 fosfat tamponunda 0.2 V - 1.0 V aralığında değişen faklı potansiyeller uygulanarak 20 mM AA ilavesi ile okunan akım yoğunluğu değerleri ölçüldü ve uygulanan potansiyel değerlerine göre grafiğe geçirildi (Şekil 4.32). Buna göre maksimum pik akım yoğunluğuna karşılık gelen potansiyelin 0.50 V olduğu belirlendi. Sonuç olarak PEDOT miktarı daha fazla olan kompozit film kullanıldığında analiz için uygulanması gereken potansiyelin 0.35 V dan 0.50 V a kaydığı saptandı. Buradan EIS sonuçları da göz önünde bulundurularak, 10 mM EDOT içeren polimerizasyon çözeltisinde PVF⁺ClO₄⁻ miktarı daha fazla olan kompozit film biriktirilmesi nedeniyle bu film içinde ki PVF⁺ClO₄⁻ın elektron aktarımına katkı sağladığı sonucuna varılabilir.



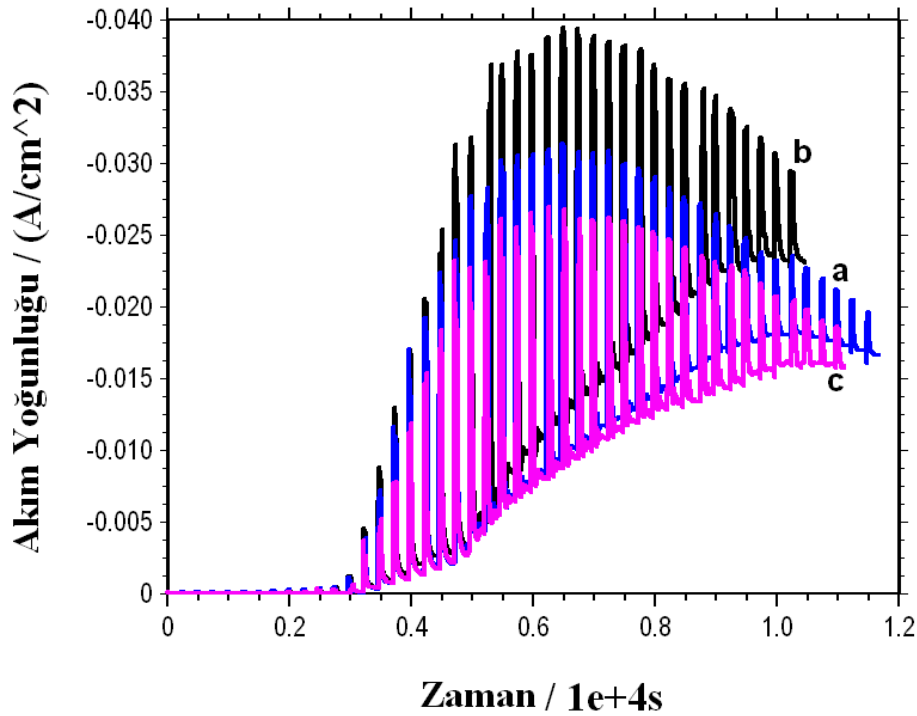
Şekil 4.32. 0.100 M TBAP / 1.00 mg mL⁻¹ PVF / 15 mM EDOT içeren çözeltide 0.2 V - 1.8 V arasında 10 döngü potansiyel taraması ile biriktirilen filmlerin 20 mM AA içeren pH 7 fosfat tamponunda okunan akım yoğunluklarının uygulanan potansiyele karşı değişimi.

Kompozit film içindeki PEDOT miktarları farklı olan ve 0.2 V ile 1.8 V aralığında kaplanmış Pt elektrotlar kullanılarak elde edilen kalibrasyon grafiklerinden duyarlılığı daha büyük olan eğriler karşılaştırıldı (Şekil 4.33). Bunlar 10 mM EDOT içeren polimerizasyon çözeltisinde kaplanmış elektrot ile 0.35 V da, 15 mM EDOT içeren polimerizasyon çözeltisinde kaplanmış elektrot ile 0.50 V da elde edilen kalibrasyon grafikleridir. Buna göre bu iki kalibrasyon grafiğinin duyarlıkları arasında önemli bir fark görülmedi. Buradan daha negatif potansiyelde (0.35 V) analizin gerçekleştirilebileceği koşul olan 10 mM EDOT içeren polimerizasyon çözeltisinde kaplanmış Pt elektrot kullanımının daha uygun olduğu sonucuna varıldı.

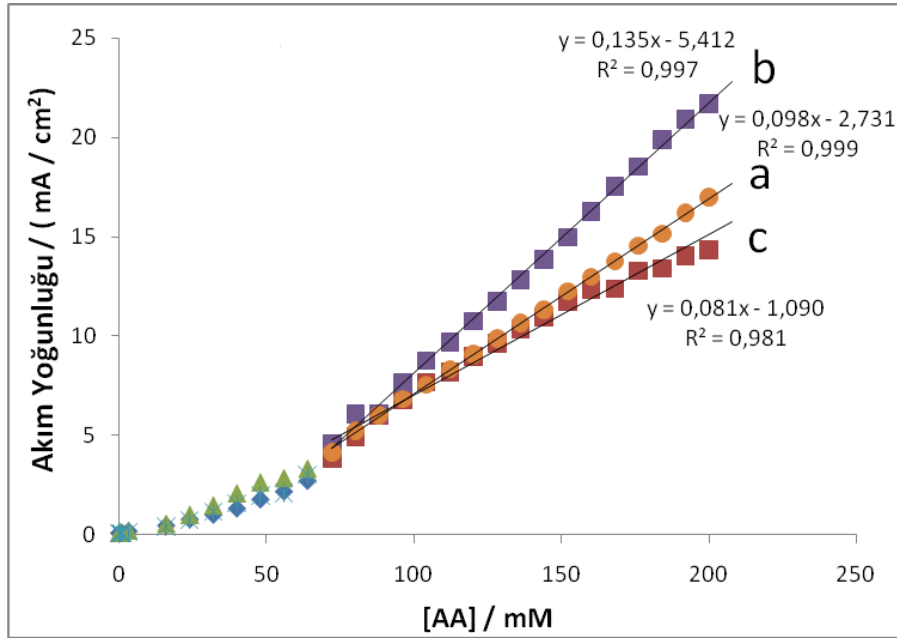
Ayrıca optimum polimer film kalınlığının belirlenmesi için 0.2 V ile 1.8 V aralığında 10, 20 ve 30 döngü uygulanarak 0.100 M TBAP/1.00 mg mL⁻¹ PVF/10 mM EDOT içeren metilen klorür çözeltisinde PVF⁺ClO₄⁻/ PEDOT kompozit filmleri biriktirildi. Bu filmler ile elde edilen amperometrik I-t eğrileri Şekil 4.34 de ve oluşturulan kalibrasyon grafikleri Şekil 4.35 de karşılaştırıldı. Buna göre AA tayini için maksimum duyarlığa, 20 döngü uygulanarak hazırlanan kompozit film ile ulaşıldığı belirlendi.



Şekil 4.33. 0.100 M TBAP / 1.00 mg mL⁻¹ PVF ile 10 mM EDOT ve 15 mM EDOT içeren metilen klorür çözeltisinde 0.2 V ile 1.8 V arasında 10 döngü potansiyel taraması ile biriktirilen film ile sırasıyla 0.35 V da, 0.50 V da elde edilen kalibrasyon grafikleri.



Şekil 4.34. 0.100 M TBAP / 1.00 mg mL⁻¹ PVF/ 10 mM EDOT içeren metilen klorür çözeltisinde 0.2 V ile 1.8 V arasında a) 10 döngü b) 20 döngü c) 30 döngü uygulanarak hazırlanan filmler ile 0.35 V da AA için elde edilen amperometrik I-t eğrileri.



Şekil 4.35. 0.100 M TBAP / 1.00 mg mL⁻¹ PVF/ 10 mM EDOT içeren metilen klorür çözeltisinde 0.2 V ile 1.8 V arasında a) 10 döngü b) 20 döngü c) 30 döngü uygulanarak hazırlanan filmler ile 0.35 V da AA için elde edilen kalibrasyon grafikleri.

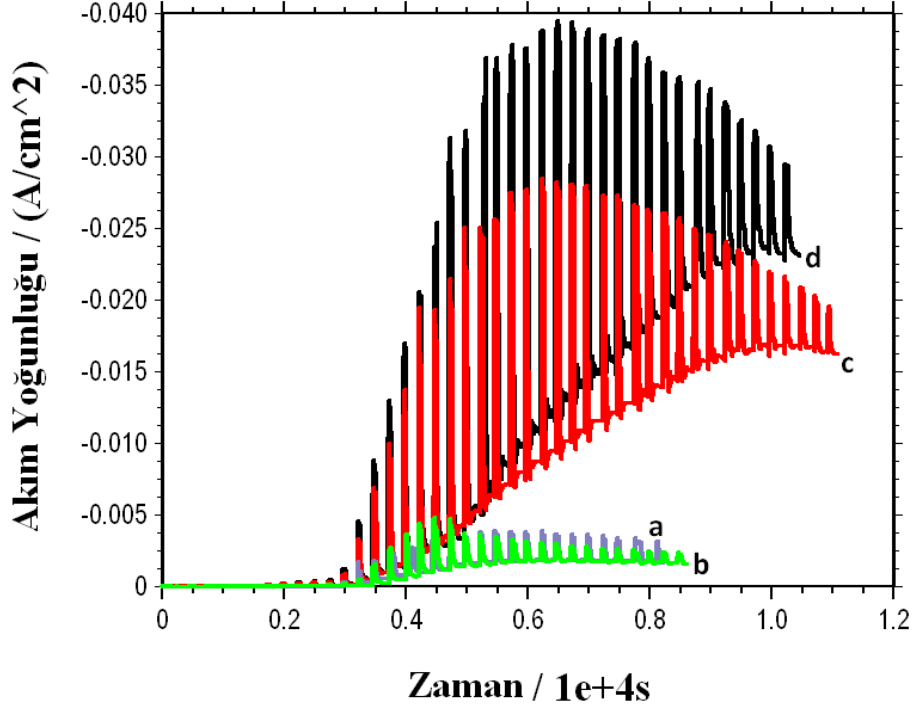
Sonuç olarak, kompozit film üzerinden AA tayini için belirlenen optimum koşullar şunlardır.

- Polimerizasyon çözeltisi: 0.100 M TBAP / 1.00 mg mL⁻¹ PVF/ 10 mM EDOT içeren metilen klorür çözeltisi
- Kompozit filmin hazırlanması: 0.20 V ile 1.80 V arasında 20 döngü
- Analizin için uygulanan potansiyel: 0.35 V

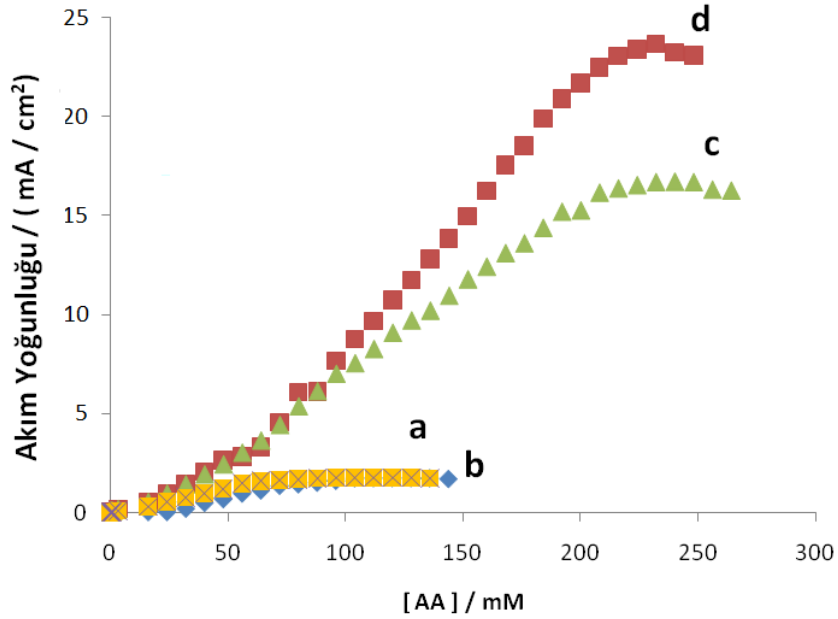
4.3.4. Kaplı ve kaplanmamış elektrotlar ile AA için alınan cevapların karşılaştırılması

Kompozit film kaplı Pt elektrot (Şekil 4.35 b) ile aynı koşullarda hazırlanan PVF⁺ClO₄⁻ ve PEDOT homopolimerleri kaplı Pt elektrotlar üzerinden AA için alınan cevaplar (Şekil 4.36) ve kalibrasyon grafikleri karşılaştırıldı (Şekil 4.37). Bunlardan PVF⁺ClO₄⁻ ile kaplanmış elektrotta, amperometrik I-t eğrilerinin alınması esnasında filmin elektrot yüzeyinden yer yer döküldüğü gözlemlendi. Elde edilen kalibrasyon grafiklerinin analitik verileri de Çizelge 4.2 de özetlendi.

Kalibrasyon grafikleri incelendiğinde PEDOT ve kompozit film kaplı elektrotlar üzerinden alınmış verilerde eğimleri farklı olan iki doğru elde edilmektedir. Bu özellik PEDOT polimerinden kaynaklanmaktadır. Buna göre PEDOT polimeri üzerinden AA'nın yükseltgenmesi iki farklı mekanizma ile yürüyor olabilir.



Şekil 4.36. a) Kaplanmamış Pt, b) $PVF^+ClO_4^-$ c) PEDOT d) $PVF^+ClO_4^-/PEDOT$ kaplı elektrotlar üzerinden 0.35 V da AA için elde edilen amperometrik I-t eğrileri.



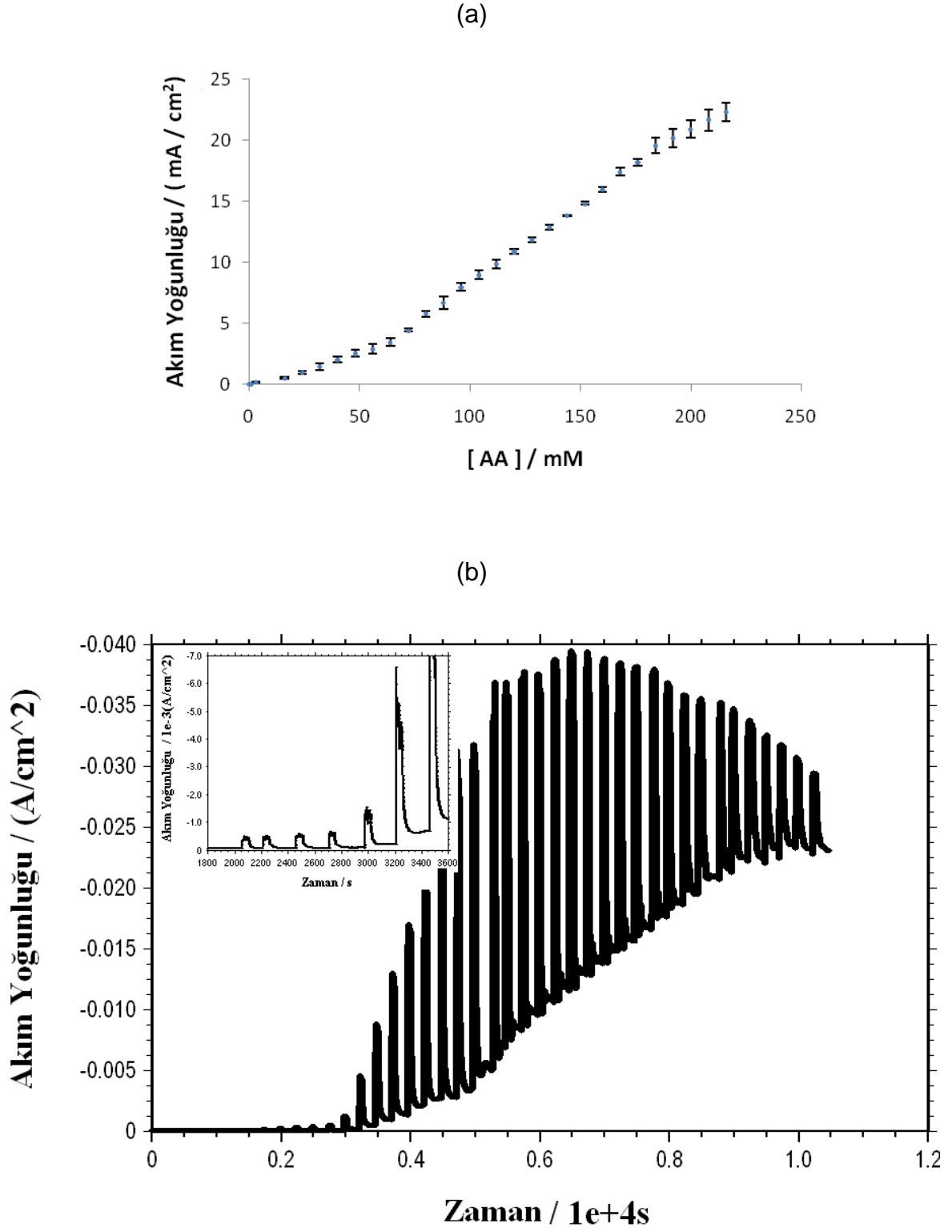
Şekil 4.37. a) Kaplanmamış Pt, b) $PVF^+ClO_4^-$ c) PEDOT d) $PVF^+ClO_4^-/PEDOT$ kaplı elektrotlar üzerinden 0.35 V da AA için elde edilen kalibrasyon grafikleri.

Çizelge 4.2. AA tayini için kaplanmamış ve $PVF^+ClO_4^-$, PEDOT ve $PVF^+ClO_4^-/PEDOT$ kaplı Pt elektrot ile elde edilen analitik parametreler.

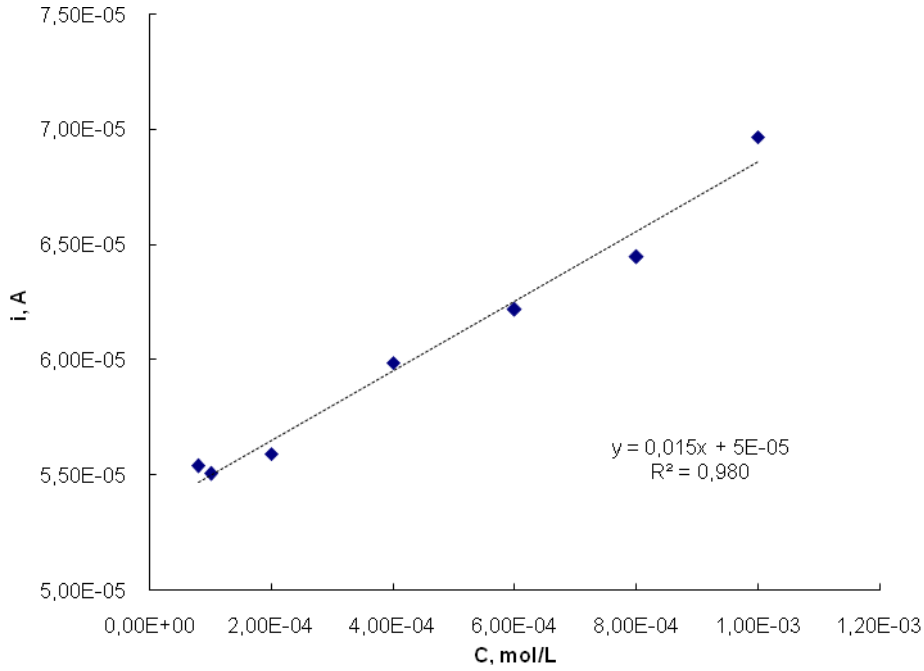
	Pt	$PVF^+ClO_4^-$	PEDOT	$PVF^+ClO_4^-/PEDOT$
Eğim ($\mu A / mM$)	8.64	7.10	I. doğru: 13.574 II. doğru: 83.803	I. doğru: 15.10 II. doğru: 133.4
Regresyon Katsayısı R^2	0.9964	0.9830	I. doğru: 0.9530 II. doğru: 0.9963	I. doğru: 0.9806 II. doğru: 0.9974
Doğrusal çalışma aralığı (mM)	4.20 -64.0	32.0 -72.0	I. doğru: 3.90- 64.0 II. doğru: 72.0 -216.0	I. doğru: 0.22-64.0 II. doğru: 72 -216.0

Çizelge 4.1 deki sonuçlar karşılaştırıldığında hem PEDOT filmi kaplanmış elektrot hem de $PVF^+ClO_4^-/PEDOT$ kompozit filmi kaplanmış elektrot ile askorbik asit tayini yapıldığında kaplanmamış Pt elektroda göre duyarlılığı daha iyi, alt tayin sınırı daha düşük, doğrusal çalışma aralığı daha geniş kalibrasyon grafikleri elde edildi. Kaplanmış elektrotlar birbiriyle karşılaştırıldığında ise kompozit film ile duyarlılığı daha iyi kalibrasyon eğrilerinin elde edildiği belirlendi. Bu, kompozit filmin biriktirilmesi esnasında $PVF^+ClO_4^-$ polimerinin PEDOT polimeri içine hapsolmesinin bir sonucu olmalıdır. Bu sayede kompozit film içindeki $PVF^+ClO_4^-$ AA ile etkileştikten sonra oluşan PVF polimeri elektrot yüzeyinden ayrılamadığı ve sonuç olarak en iyi cevabın alındığı söylenebilir.

Askorbik asit tayini için üç farklı $PVF^+ClO_4^-/PEDOT$ kompozit film kaplı elektrot kullanılarak kalibrasyon verileri hata çubuklarıyla birlikte Şekil 4.39a de gösterildi. Bu verilerin elde edildiği amperometrik I-t eğrilerinden bir tanesi Şekil 4.39b de verildi. Her üç kalibrasyonun düşük derişimlerdeki verileri, en küçük kareler yöntemi (Skoog et al., 2004) kullanılarak kalibrasyon grafiği (Şekil 4.40) oluşturuldu ve hesaplanan validasyon parametreleri de Çizelge 4.2 de verildi. Burada gözlenebilirme sınırı, kalibrasyon grafiğindeki başlangıç ordinatının standart sapmasının 3 katı eğime bölünerek hesaplandı. Tayin sınırı ise başlangıç ordinatının standart sapmasının 10 katı eğime bölünerek hesaplandı (Ellison et al., 2009).



Şekil 4.38. PVF⁺ClO₄⁻/PEDOT kaplı elektrodun AA için cevabının a) standart sapma hata çubuklarıyla b) bu cevaplardan bir tanesinin amperometrik I-t eğrisiyle gösterimi.



Şekil4.39. PVF⁺ClO₄⁻/PEDOT kaplı elektrodun AA için cevabının en küçük kareler yöntemine göre validasyon parametrelerinin hesaplanması için kullanılan kalibrasyon eğrisi.

Çizelge 4.3. PVF⁺ClO₄⁻/PEDOT kompozit film kaplı elektrodun validasyon parametreleri.

Eğim,A/M	0,0151
Başlangıç Ordinatu,A,b	5,35x10 ⁻⁵
Regresyon Standart Sapması,A,sr	8,35x10 ⁻⁷
Eğimin Standart Sapması,A/M,sm	9,50x10 ⁻⁴
Baş Ordinatu Standart Sapması,A,sb	3,36x10 ⁻⁷
Tayin Sınırı / LOQ,M	2,22x10 ⁻⁴
Gözlenebilme Sınırı / LOD,M	6,67x10 ⁻⁵
Doğrusal Çalışma Aralığı/LRR,M	2,22x10 ⁻⁴ – 2,16x10 ⁻¹

Literatürde askorbik asit tayini için, elektrokimyasal olarak hazırlanan elektrotlarla elde edilen sonuçlardan bazıları aşağıdaki Çizelge 4.4. özetlenmiştir. Buna göre LOD değeri yaklaşık olarak 0.2- 1.0 μM aralığında ve LRR nin üst tayin sınırı yaklaşık olarak 0.5 mM-16 mM aralığında değişmektedir. Bu çalışmada ise $\text{PVF}^+\text{ClO}_4^-/\text{PEDOT}$ kompozit film kaplı elektrot ile askorbik asit tayini için LOD değeri literatürdeki değerler kadar düşük olmamakla birlikte, üst tayin sınırında 216 mM gibi oldukça yüksek derişime ulaşılmıştır.

Çizelge 4.4. Polimer kaplı elektrotlarla askorbik asit tayini çalışmalarına örnekler (Malinauskas et al.,2004).

Polimer Film	Elektrot	Validasyon Parametreleri
PANI	GC	LOD 1.0 μM LRR 1.0 μM –0.7mM
Anilin / <i>o</i> -aminobenzoik asit kopolimeri	Au	LRR 12 μM –2.4mM
Anilin / <i>m</i> -aminobenzoik asit kopolimeri	Pt	LRR < 6mM
Poli(difenilamin)	GC	LOD 0.2 ppm
PPY(hekzasiyanoferrat ile katkılanmış)	GC	LRR 0.5–16mM
Poli(3-metiltiyofen) /PPY çift tabakası	Karbon fiber mikrosilindir	LOD 50 μM
PPY(tetradesilsülfat ile katkılanmış)	Au	LRR 1 μM –0.5mM

5. SONUÇLAR

► Metilenklorür ortamında PEDOT un TBAP destek elektroliti ile elektrokimyasal sentezi, PEDOT/PVF⁺ClO₄⁻ kompozit filmlerinin sentezi ilk kez gerçekleştirildi ve bu filmlerin karakterizasyonu dönüşümlü voltametri, EIS, FT-IR, UV-vis, kuru iletkenlik, SEM, EDS gibi yöntemler kullanılarak yapıldı. Kompozit film içindeki PVF⁺ClO₄⁻elektron transfer mediyatörü olarak kullanıldı.

► PVF⁺ClO₄⁻ / PEDOT kompozit film kaplı elektrot hazırlamak için belirlenen optimum koşullar, 0.100 M TBAP / 1.00 mg mL⁻¹ PVF/ 10.0 mM EDOT içeren metilen klorür çözeltisinde 0.2 ile 1.8 V potansiyelleri arasında 20 döngü tarama yapılarak biriktirilmesidir. Karakterizasyon çalışmalarına göre bu koşullarda sentezlenen kompozit film - 0.2 V da indirgense dahi PVF⁺ClO₄⁻ nin yapıdan ayrılmadığı PEDOT içerisinde hapsediği sonucuna varıldı. UV-vis spektrumlarına göre indirgenmiş halde kompozit filmin absorbans piki (aromatik halkadaki $\pi - \pi^*$ geçişine), indirgenmiş PEDOT ve PVF homopolimerinin dalgaboyu arasında olması PVF⁺ClO₄⁻ in kompozit filminden ayrılmadığını göstermektedir.

► PVF⁺ClO₄⁻, PEDOT homopolimerleri ve PVF⁺ClO₄⁻/PEDOT kompozit filmi ile kaplı elektrotlar üzerinden AA için alınan cevaplar, pH 3 ile 9 arasında olan NaHPO₄/Na₂PO₄ tampon ortamında incelendiğinde, AA tayini için optimum pH in 7 olduğu belirlendi.

► Optimum koşullarda hazırlanan homopolimer ve kompozit filmler üzerinden AA tayini amperometrik I-t yöntemi ile yapıldı. Farklı gerilimler uygulanarak yapılan tayinlerde kompozit film için en uygun gerilimin 0.35 V olduğu bulundu. PVF⁺ClO₄⁻ ile kaplanmış elektrot amperometrik I-t eğrilerinin alınması esnasında filmin yüzeyden yer yer dökülmesi nedeniyle kayda değer sonuçlar alınamadı. Buna karşılık PEDOT homopolimeri ve PVF⁺ClO₄⁻ / PEDOT kompozit filmi kullanılarak daha iyi cevaplar alındı. Kaplanmış elektrotlar birbiriyle karşılaştırıldığında ise kompozit film ile duyarlılığı daha iyi kalibrasyon eğrilerinin elde edildiği belirlendi. Bu, kompozit filmin biriktirilmesi esnasında PVF⁺ClO₄⁻ polimerinin PEDOT polimeri içine hapsedilmesinin bir sonucu olmalıdır.

► Bu çalışmada, $PVF^+ClO_4^-/PEDOT$ kompozit film kaplı elektrot ile askorbik asit tayini için LOD değeri literatürdeki değerler kadar düşük olmamakla birlikte, üst tayin sınırında 216 mM gibi oldukça yüksek derişime ulaşılmıştır. Literatürde LOD değeri yaklaşık olarak 0.2- 1.0 μM aralığında ve LRR nin üst tayin sınırı yaklaşık olarak 0.5 mM-16 mM aralığında değişmektedir.

KAYNAKLAR DİZİNİ

- Adhikari, B., Majumdar, S., 2004, Prog. Polym. Sci. 29, 699–766.
- Andrieux, C.P., P. Audebert, P. Hapiot, and J.M. Saveant. 1991. J Phys Chem 95:10158.
- Agfa Gevaert, Eur. Patent 564 911, 1993.
- Arya, S.P., Mahajan, M., Jain, P., 1998, Anal. Sci. 14, 889.
- Arya, S.P., Mahajan, M., Jain, P., 2000, Anal. Chim. Acta, 1.
- Aso, B. C., Kunitake, T., and Nakashima, T., 1969. Cationic Polymerization and Copolymerization of Vinilferrocene, Die Makromolekulare Chemie,124,232-240.
- Atta, N.F., Galal, A., Karagozler, A.E., Russell, G.C., Zimmer, H., Mark, H.B., 1991, Biosens. Bioelectron. 6, 333.
- Atta, N.F., Marawi, I., Petticrew, K.L., Zimmer, H., Mark, H.B., Galal, A., 1996, J. Electroanal. Chem. 408, 47.
- Bagheri, A., Emami, F., Nateghi, M.R., 1997, Anal. Lett. 30 ,2023.
- Bard, A.J. and Faulkner, L.R., 1980, Electrochemical Methods ,Fundamentals and Applications. John Wiley & Sons, Inc. 5,136-212.
- Bard, A. J., Faulkner, L. R., 2001, Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications, 2nd ed., John Wiley & Sons, Inc.: New York, 5.
- Bayer AG, Eur. Patent 339 340, 1988.
- Bayer AG, Eur. Patent 440 957, 1991.
- Brug,G.J., van Eeden, A.L.G., Sluyters-Rehbach,M. and Sluyters, J.,1984,J.Electroanal.Chem. 176,275.
- Can M., Pekmez K., Pekmez N. and Yildiz A., 2000, Electropreparation and electrochemical stability of Polythiophenes in Acetonitrile containing anhydrous HBF₄. J. of Applied Polymer Science, 77 (2): 312-322.
- Canlı ,F., 2005, 'Yüksek Lisans Tezi',Hacettepe Üniversitesi Kimya Bölümü
- Chan, H.S.O., Ng, S.C., Seow, S.H., 1994, Synth. Metals, 177.
- Chan, H.S.O., Toh, C.S., Gan, L.M., 1995, J. Mater. Chem. 5, 631.
- Chandrasekhar, P., 1999, Conducting Polymers, Fundamentals and Applications: A Practical Approach.

- Ciszewski, A., Milczarek, G., 2003, *Talanta* 61, 11–26.
- Choi, J. W., Han, M. G., Kim, S. Y., Oh, S. G., & Im, S. S., 2004, *Synth. Met.*, 141, 293.
- Chidsey, C. E. D., Murray, R. W., 1986, *Science* 231, 25–31.
- Daoust, G., and Leclerc, M., 1991, *Macromolecules*, 24, 2, 455.
- Dietrich, M., Heinze, J., Heywang, G., Jonas, F., 1994, *J. Electroanal. Chem.* 369, 87.
- Ellison, S. L. R., Barwick, V. J., Farrant, T. J. D., 2009, *Practical Statistics for the Analytical Scientist A Bench Guide*, 2nd Edition, 153-156.
- Erdik E., 1993, *Organik Kimyada Spektroskopik Yöntemler*, Gazi büro Kitabevi, ISBN 975-7313-04-1, Ankara, 97-143.
- Faulkner, L. R., 1984, *Chem. Eng. News* 62, 28–45.
- Feldhues, M., Mecklenburg, T., Wegener, P., and Kaämpf, G., 1986, EP 257 573 (Hoechst AG), Prior: 08-26
- Feldhues, M., Kaämpf, G., Litterer, H., Mecklenburg, T. and Wegener, P., 1989, *Synth. Met.*, 28, 1–2, C487.
- Freund, M. S. and Deore, B. A. 2007, *Self-Doped Conducting Polymers*.
- Gao, Z.Q., Chen, B., Zi, M.X., J. 1994, *Electroanal. Chem.* 365, 197.
- Genies, E.M., Bidan, G., Diaz, A.F., 1983, *J. Electroanal. Chem.*, 149, 101.
- Green, R.A., Lovell N.H., Poole-Warren, L.A., 2009, Cell attachment functionality of bioactive conducting polymers for neural interfaces. *Biomaterials* 30, 3637–3644.
- Gökdoğan, Ö., 2004, 'Yüksek Lisans Tezi' Süleyman Demirel Üniversitesi Kimya Bölümü.
- Green, R.A., Lovell, N.H., Poole-Warren, L.A., 2009, Cell attachment functionality of bioactive conducting polymers for neural interfaces. *Biomaterials* 30:3637–3644.
- Groenendaal, L.B., Jonas, F., Freitag, D., Pielartzik, H., Reynolds, J.R., 2000, Poly(3,4-ethylenedioxythiophene) and its derivatives: past, present, and future. *Adv Mater* 12(7):481–494
- Gülce, H. Ataman, I. Gülce, A. Yıldız, A., 2002, A new amperometric enzyme electrode for galactose determination. *Enzyme and Microbial Technology*, 30, 41-44.
- Harish, S., Mathiyarasu, J., Phani, N.L.K., Yegnaraman, V., 2008, *J. Appl. Electrochem.*, 38, 1538-1588.

- Heywang, G., Jonas, F., 1992, *Adv. Mater.*, 4, 116.
- Hillman, A. R. and Loveday, D. C., 1991, A general approach to the interpretation of electrochemical quartz crystal microbalance data part II. Chronoamperometry: Temporal resolution of mobile species transport in polyvinylferrocene films, *J. Electroanal. Chem.*, 300, 67.
- Hillman, A. R. and Hughes, N. A. and Bruckenstein, S., 1992, Solvation phenomena in polyvinylferrocene films: effect of history and redox state, *J. Electrochem. Soc.*, 139, 74.
- Hillman, A. R., Daisley, S. J., Bruckenstein, S., 2007, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 9, 2379-2388.
- Hong, J. I., Yeo, I. H., Paik, W. K., 2001, Conducting polymer with metal. Oxide for electrochemical capacitor. *J. Electrochem. Soc.* 148: A156
- Inzelt, G., and Bacskai, J., 1992. Electrochemical quartz crystal microbalance study of the swelling of poly(vinylferrocene) films, *Electrochimica Acta*, 37, 647.
- Jing-Yang, C., Chung-Mu, Y., Miao-Ju, Y., Lin-Chi, C., 2009, *Biosensors and Bioelectronics* 24, 2015–2020
- Jonas, F., Heywang, G., Schmidtberg, W., Heinze, J., and Dietrich, M., EP 339 340 (Bayer AG), Prior: 1988-04-22.
- Jonas, F., Krafft, W., Muys, B., 1995, *Macromol. Symp.* 100, 169.
- Jonas, F. and Kraft, W. EP 440 957 (Bayer AG), Prior: 1990-02-08.
- Jonas, F., Schrader, L., 1991, *Synth. Met.* 41- 43, 831.
- Jongseo, P., Hong, K. K., Yongkeun S., 2008, *Sensors and Actuators B* 133, 244–25.
- Kirchmeyer, S., and Reuter, K., 2005, *Journal of Materials Chemistry*
- Kavanoz, M., Gülce, H., Yildiz, A., 2004, *Turk. J. Chem.* 28, 287–297.
- Kumar, S. S., Mathiyarasu, J., Phani, K. L., Jain, Y. K., Yegnaramana, V., 2005, Determination of uric acid in the presence of ascorbic acid using poly(3,4-ethylenedioxythiophene)-modified electrodes, *Electroanalysis* 17, 24, 2281–2286.
- Kumar, S. S., Mathiyarasu, J., Phani, K. L. N., Yegnaraman, V., 2006, Simultaneous determination of dopamine and ascorbic acid on 644 N. Rozlosnik poly (3,4 ethylenedioxythiophene) modified glassy carbon electrode. *J. Solid State Electrochem* 10, 905–913.
- Kwon, I. W., Son, H. J., Kim, W. Y., Lee, Y. S., Lee, H. C., 2009, Thermistor behavior of PEDOT:PSS thin film. *Synth. Met* 159: 1174–1177.

- Lacroix, J.C., Maurel, F. and Lacaze, P.C., 2001, *J. Am. Chem. Soc.*, 123, 1989–1996.
- Laubender, E., Garay, F., Heinze, J., Urban, G., 2009, *Transducers*, 140-143.
- Latessa, G., Brunetti, F., Reale, A., Saggio, G., Di Carlo A, 2009, Piezoresistive behaviour of flexible PEDOT:PSS based sensors. *Sens Actuators B* 139:304–309.
- Lupu, S., Mucci, A., Pigani, L., Seeber, R., Zanardi, C., 2002, *Electroanalysis* 14, 519.
- Malinauskas, A., 1999, *Synth. Metals* 107, 75.
- Malinauskas, A., Garjonyte, R., Mažeikiene, R., Jureviciute, I., 2004, Electrochemical response of ascorbic acid at conducting and electrogenerated polymer modified electrodes for electroanalytical applications: a review, *Talanta* 64, 121-129.
- Malinauskas, A., 2002, Bioelectrochemistry at surface modified carbon electrodes, in: *Encyclopedia of Surface and Colloid Science*, Marcel Dekker, New York, 753–773.
- Mathiyarasu, J., Nyholm, L., 2009, *Electroanalysis*, 22, N0.4, 449-454.
- Michalska, A., Galuszkiewicz, A., Ogonowska, M., Ocyba, M., Maksymiuk, K., 2004, *J. Solid State Electrochem*, 8, 381-389.
- Murray, R. W., 1984, “Chemically Modified Electrodes”, in *Electroanalytical Chemistry*, A. J. Bard, Ed., Marcel Dekker, Inc.: New York, , Vol. 13, 191–368.
- Murray, R. W., 1992, “Molecular Design of Electrodes Surfaces”, in *Techniques of Chemistry*, J. William H. Saunders, A. Weissberger, Eds., John Wiley and Sons, Inc.: New York, Vol. 22.
- Murray, R. W., “Molecular Design of Electrodes Surfaces”, in *Techniques of Chemistry*, 1992, J. William H. Saunders, A. Weissberger, Eds., John Wiley and Sons, Inc.: New York, Vol. 22.
- MacDiarmid, A.G., Heeger, A.J., Shirakawa, H., 2001, *Angew. Chem.*, 113, 2643.
- Nalwa, H. S., 1997. *Handbook of Organic Conductive Molecules and Polymers*, John Wiley & Sons, Inc.: New York.
- Onoda, M., Tada, K., Nakayama, H., 1999, *J. Appl. Phys.* 38, 3736.
- O’Connell, P.J., Gormally, C., Pravda, M., Guilbault, G.G. 2001, *Anal. Chim. Acta* 43, 239.
- Özer, C.B., Özyörük, H., Çelebi, S.S., Yıldız, A., 2006, *Enzyme and Microbial Technology*, 40, 262-265.
- Park, J.-K., Tran, P. H., Chao, J. K. T, Ghodadra, R., Rangarajan, R., Thakor, N. V., 1998, *Biosens. Bioelectron.* 13, 1187–1195.

Peerce, P. J. and Bard, A. J., 1980, Polymer films on electrodes part II. Film structure and mechanism of electron transfer with electrodeposited poly(vinylferrocene), *J. Electroanal. Chem.*, 112, 97-115.

Pekmez, N., Pekmez, K., and Yıldız, A., 1994, Electrochemical behavior of polyaniline films in acetonitrile, *Journal of Electroanalytical Chemistry* 370, 223-229.

Pekmez, N., Yağan, İ.A., Cınkılı, K., Karadaş, N., Abacı, E., 2008, Çelik Üzerine Anilin-Tiyofen Kopolimerinin ve kompozitlerinin Elektropolimerleşmesi, Karakterizasyonu ve Korozyon performansı, Tübitak Proje No: 105T377.

Plieth, W., 2008, *Electrochemistry for Materials Science*, 323-359.

Kissinger, P. T., Heineman, Wm. R., 1983, *J. Chem. Ed.*, 90, 702-722.

Sarıçiftçi, N.S., Kurmay, H., Neugebauer, H., and Neckel, A., 1990, Structural and electronic transitions in polyaniline: A Fourier transform infrared spectroscopic study, *J. Chem. Phys.* 92, 4530.

Selvaganesh, S.V., Mathiyarasu, J., Phani, K.L.N., Yegnaraman, V., 2007, *Nanoscale Res Let.* 2, 546-549.

Shirota, Y., Kakuta, T. And Mikawa, H., 1984. Electrochemical oxidation poly(vinylferrocene) with cocurrent precipitation on the electrode; precipitation of an electrically conducting polymer, *Macromol. Chem.*, 5, 337.

Shirakawa, H., Louis, E. J., MacDiarmid, A. G., Chiang, C. K. and Heeger, A. 1977, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 578.

Skoog, D. A., West, D. M., Holler, R. J., Crouch, 2004, S. K., *Analytical Chemistry*, 205-206.

Skotheim, A. T., and Reynolds, J. R. 2007, *Handbook of Conducting Polymers, Conjugated Polymers*, Third Edition, 18, 1-40.

Smith, T.W., Kuder, J.E. and Wychick D., 1976, Voltammetric behavior of poly(vinylferrocene) *J. Polym. Sci.*, 14, 2433.

Spires, J.B., Peng, H., Williams, D.E., Christian, S., Travas-Sejdic, J., 2010, *Electrochimica Acta* 55, 3061-3067.

Sun, J.J., Zhou, D.M., Fang, H.Q., Chen, H.Y., 1998, *Talanta* 45, 851.

Timpanaro, S., Kemerink, M., Touwslager, F.J., De Kok MM, Schrader, S., 2004, Morphology and conductivity of PEDOT/PSS films studied by scanning-tunneling microscopy. *Chem Phys Lett* 394:339-343

Tolstopyatova, E.G., Pogulaichenko, N.A., Eliseva, S.N., Kondratiev, V.V., 2009, *Russian Journal of Electrochemistry*, Vol. 45. No.3, 252-262.

- Umana, M., Rolinson, D. R., Nowak, R., Daum, P., Murray, R. W., 1980. X-Ray photoelectron spectroscopy of metal, metal oxide and carbon electrode surfaces chemically modified with ferrocene and ferricenium, *Surface science*, 101, 295.
- Vasanth, V.S., Chen, S.M., 2006, Electrocatalysis and simultaneous detection of dopamine and ascorbic acid using poly(3,4-ethylenedioxy) thiophene film modified electrodes. *J Electroanal Chem* 592,77–87.
- Vidal, J.-C., Garcia-Ruiz, E., Castillo, J.-R., 2003, *Microchim. Acta*, 143, 93–111.
- Weng, C-H, Yeh, W.M., Ho, K-C, Lee, G-B, 2007, A microfluidic system utilizing molecularly imprinted polymer films for amperometric detection of morphine. *Sensor Actuators B* 121,576–582.
- Wnek, G. E., 1986, *Handbook of Conducting Polymers*, Ed. T. A. Skotheim, Vol. 1, 205–212.
- William, J., Saunders, H., Weissberger, A., 1992, Eds., John Wiley and Sons, Inc.: New York, Vol. 22. *American Journal of Clinical Nutrition*, Vol 34, 24-33.
- Winter, I., Reece, C., Hormes, J., Heywang, G., 1995, *Chem. Phys.*, 194, 207.
- Xiao, Y.H., Li, C.M., Toh, M-L., Xu, R., 2008, Adenosine 5'-triphosphate incorporated poly(3,4-ethylenedioxythiophene) modified electrode: a bioactive platform with electroactivity, stability and biocompatibility. *J Appl. Electrochem.* 38,1735–1741.
- Xu, H.T., Kitamura, F., Ohsaka, T., Tokuda, K., 1994, *Anal. Sci.* 10.
- Yavuz, A.G., 2005, 'Yüksek Lisans Tezi' Süleyman Demirel Üniversitesi Kimya Bölümü.
- Yamato H, Ohwa M, Wernet W, 1995, Stability of polypyrrole and poly(3,4-ethylenedioxythiophene) for biosensor application. *J. Electroanal. Chem.* 397(1–2):163–170
- Yuqing, M., Jianrong, C., Xiaohua, W., 2004, *Trends Biotechnol.* 22, 227–231.
- Yuvaraj, H., Jeong, T.Y., Lee, W., Lim, K.T., 2009, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, Vol. 514, 36/[366] –[374].
- Zoski, C. G., 2007, *Handbook of Electrochemistry*, 295-323.

ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı : Mine ŞEN

Doğum Yeri : Ankara

Doğum Yılı : 27.02.1984

Medeni Hali : Bekar

Eğitim ve Akademik Durumu:

Lise : 1998 - 2002 Gölbaşı Anadolu Lisesi / Ankara

Lisans : 2003 - 2008 Hacettepe Üniversitesi Kimya Bölümü

Yabancı Dil : İngilizce

İş Tecrübesi : Araştırma Görevlisi

Ekim 2009 - Mart 2010 Sinop Üniversitesi Kimya Bölümü

Mart 2010 - ... Hacettepe Üniversitesi Kimya Bölümü