

**T.C.  
HİTİT ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**POLİANİLİNİN BUHAR FAZI POLİMERİZASYONU  
YÖNTEMİYLE SENTEZLENMESİ, ELDE EDİLEN  
POLİMERİN MORFOLOJİSİNE, MALZEME YÜZEYİ,  
SICAKLIK VE ELEKTRİK AKIMININ ETKİSİNİN  
İNCELENMESİ**

**Cansu ORHAN**

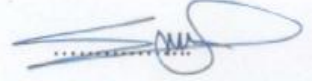
**YÜKSEK LİSANS TEZİ  
KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI**

**DANIŞMAN  
Prof. Dr. Uğur Adnan SEVİL**

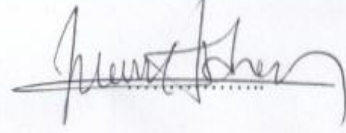
**HAZİRAN 2016  
ÇORUM**

Cansu ORHAN tarafından hazırlanan "Polianilin buhar fazı polimerizasyon yöntemiyle sentezlenmesi, elde edilen polimerin morfolojisine, malzeme yüzeyi, sıcaklık ve elektrik akımının etkisinin incelenmesi" adlı tez çalışması 01.06/2016 tarihinde aşağıdaki jüri üyeleri tarafından oy birliği /oy çokluğu ile Hitit Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı'nda Yüksek Lisans /~~Doktora~~ tezi olarak kabul edilmiştir


Prof. Dr. Satılmış BASAN (Başkan)



Prof. Dr. Uğur Adnan SEVİL (Tez danışmanı)



Prof. Dr. Dilek ŞOLPAN ÖZBAY



Hitit Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun 03.06.2016 tarih ve 2016/110... sayılı kararı ile Cansu ORHAN'ın Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı'nda Yüksek Lisans /~~Doktora~~ derecesi alması onanmıştır.



Prof. Dr. Ali KILIÇASLAN  
Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

\* Jüri Başkanının adı yazılmalıdır.

\*\* Tez danışmanın adı yazılmalıdır

## TEZ BEYANI

Tez içindeki bütün bilgilerin etik davranış ve akademik kurallar çerçevesinde elde edilerek sunulduğunu, ayrıca tez yazım kurallarına uygun olarak hazırlanan bu çalışmada bana ait olmayan her türlü ifade ve bilginin kaynağına eksiksiz atıf yapıldığını beyan ederim.



Cansu ORHAN

**POLİANİLİNİN BUHAR FAZI POLİMERİZASYONU YÖNTEMİYLE  
SENTEZLENMESİ, ELDE EDİLEN POLİMERİN MORFOLOJİSİNE,  
MALZEME YÜZEYİ, SICAKLIK VE ELEKTRİK AKIMININ ETKİSİNİN  
İNCELENMESİ**

Cansu ORHAN

HİTİT ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

Haziran 2016

**ÖZET**

Bu çalışmada, anilin monomerinin metallerin yüzeyine biriktirildikten sonra buhar fazında polianiline dönüştürülmesi sağlanmıştır. Buhar fazı polimerizasyon (BFP) işlemini, hem monomer buhar fazında hem de başlatıcı buhar fazında bulunmakta ve polimerizasyon reaksiyonu buhar fazında gerçekleşmektedir. Bu yöntemin avantajı, çeşitli modifikasyonlara elverişli olup, reaksiyon istenildiği anda istenilen basamakta müdahale edilerek durdurulabilmekte ve istenildiğinde tekrar aynı noktadan başlatılabilmekte olması nedeniyle özgün bir polimerizasyon yöntemidir.

Bu yöntemde metallerin yüzeyinde gerçekleşirken aynı anda farklı sıcaklık ve voltajlar uygulanarak, sıcaklığın ve metalden geçen voltajın polimer morfolojisine etkileri belirlenmiştir. Hazırlanan polianilin karakterizasyonu için iletkenlik ölçümleri, taramalı elektron mikroskobu (SEM), fourier dönüşümlü infrared spektrofotometre (FTIR), X-Işını fotoelektron spektroskopisi (XPS) analiz teknikleri kullanılmıştır.

**Kelimeler:** Buhar Fazı Polimerizasyonu, Polianilin, Metal Kaplaması

**SYNTHESIS OF VAPOR PHASE POLYMERIZATION METHOD  
POLYANILINE, OBTAINED BY POLYMER MATERIAL THE  
MORPHOLOGY, OF SURFACE, THE INVESTIGATION OF THE EFFECTS  
OF TEMPERATURE AND ELECTRIC CURRENT**

Cansu ORHAN

HITIT UNIVERSITY  
GRADUATE SCHOOL OF NATURAL AND APPLIED SCIENCES

June 2016

**ABSTRACT**

In this study, after depositing the metals on the surface of the aniline monomer is provided to be converted to the vapor phase of polyaniline. Vapor phase polymerization (BFP) process, being found in both the initiator and the monomer vapor phase and the vapor phase polymerization reaction is performed in the vapor phase. The advantage of this method is susceptible to numerous modifications, the reaction can be stopped at any moment by interfering in the desired places and desired method is unique because the polymerization can be started again from the same point.

In this method, applying different temperatures and voltages are simultaneously realized as metal surfaces, the effects of temperature and the voltage of the metal, polymer morphology is determined. conductivity measurements for the characterization of the prepared polyaniline, scanning electron microscopy (SEM), fourier transform infrared spectrometer (FT-IR), X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) analysis techniques were used.

**Keywords:** Vapor Phase Polymerization, Polyaniline, Metal coating

## TEŞEKKÜR

Çalışmalarım boyunca maddi manevi yardım ve katkılarıyla beni yönlendiren, tecrübe ve bilgilerinden faydalandığım danışman hocam Prof. Dr. Uğur Adnan SEVİL'e teşekkürlerimi sunarım.

Hitit Üniversitesi Kimya Bölümü Başkanı Naki ÇOLAK'a FT-IR spektroskopisi cihazının kullanılmasına izin verdiği için teşekkür ederim.

Hayatım boyunca maddi manevi destekleriyle her zaman yanımda olan çok değerli annem Gülay ORHAN'a babam Süleyman ORHAN'a abim Mehmet Can ORHAN'a içtenlikle teşekkür ediyorum ve bu yüksek lisans tezini çok sevgili aileme ithaf ediyorum.

**Bu tez çalışmasına, MUH19004.14.004 numaralı proje kapsamında vermiş oldukları destekten dolayı, Hitit Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinatörlüęü'ne teşekkür ederiz.**

**İÇİNDEKİLER****Sayfa**

ÖZET.....	i
ABSTRACT.....	ii
TEŞEKKÜR.....	iii
İÇİNDEKİLER .....	v
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	viii
RESİMLER DİZİNİ.....	x
SİMGELER VE KISALTMALAR.....	xi
1. GİRİŞ .....	1
2. KURAMSAL TEMELLER VE KAYNAK ARAŞTIRMASI.....	2
2.1. İletken Polimerler .....	2
2.1.1. İletken polimerlerin yapısı .....	3
2.2. İletken Polimerlerin İletkenlik Mekanizması .....	5
2.2.1. Band teorisi .....	8
2.2.2.1. İletken polimerlerde yapısal kusurlar .....	17
2.2.2.2. Atlama (hopping) olayı .....	18
2.3. Polianilin .....	19
2.3.1. Polianilin polimerleşme mekanizması .....	22
2.3.2. PANİ' nin türevleri ve sentezi.....	24
2.3.2.1. PANİ' nin kimyasal yolla sentezi .....	24
2.3.2.2. PANİ' nin elektrokimyasal yolla sentezi .....	26
2.3.2.3. PANİ'nin buhar fazı polimerizasyonu ile sentezi .....	29
2.3.3. PANİ' nin iletkenlik mekanizması.....	31



2.3.4. PANİ' nin uygulama alanları .....	33
2.3.5. Önceki çalışmalar.....	34
3. MATERYAL VE YÖNTEM.....	37
3.1. Kimyasal Maddeler .....	37
3.2. Cihazlar .....	37
3.3. Yöntem .....	37
3.3.1. Örnek hazırlama .....	39
4. ARAŞTIRMA SONUÇLARI VE TARTIŞMA .....	41
4.1. İletkenlik ölçümlerinin yapılması.....	41
4.2. FT-IR Spektrumlarının Değerlendirilmesi .....	41
4.3. Taramalı Elektron Mikroskobu Görüntülerinin Değerlendirilmesi.....	50
4.4. XPS Spektrumlarının Değerlendirilmesi.....	51
5. SONUÇ VE ÖNERİLER .....	54
KAYNAKLAR .....	55
ÖZGEÇMİŞ .....	59

**ÇİZELGE DİZİNİ**

<b>Çizelge</b>	<b>Sayfa</b>
Çizelge 2.1. Bazı iletken polimerler ve kimyasal formülleri.....	3
Çizelge 2.2. Doplanmış bazı konjuge polimerlerin yapıları ve iletkenlikleri.....	17



## ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil	Sayfa
Şekil 2.1. Konjuge çift bağ.....	4
Şekil 2.2. PA'nın zinciri boyunca elektron hareketi.....	4
Şekil 2.3. Heteroatomik bileşiklerin elektrot yüzeyinde elektroaktif iletken polimer filmini oluşturma mekanizması.....	6
Şekil 2.4. Yalıtkan, yarı iletken, iletkenin enerji bantları.....	8
Şekil 2.5. Farklı büyüklükteki moleküllerin oluşumunda elektronların buldukları enerji seviyeleri.....	9
Şekil 2.6. İletken polimer ve diğer iletken maddelerin iletkenlik türleri ve iletkenlik sınırlarının karşılaştırılması.....	10
Şekil 2.7. Hareketli bir silisyum atomunda bir elektron boşluğunun oluşumu.....	12
Şekil 2.8. N tipi yarı iletken maddenin oluşumu.....	13
Şekil 2.9. P tipi yarı iletken maddenin oluşumu.....	14
Şekil 2.10. Polaron ve bipolaron oluşumu.....	18
Şekil 2.11. PANİ'nin genel kimyasal yapısı.....	20
Şekil 2.12. PANİ'nin farklı redoks formları.....	21
Şekil 2.13. PANİ'nin amin-tuz formu.....	22
Şekil 2.14. Anilinin radikal katyon oluşumu ve kararlı rezonans sınır formları.....	22
Şekil 2.15. PANİ'nin polimerleşme mekanizması.....	23
Şekil 2.16. Anilin kimyasal ve elektrokimyasal polimerizasyonu için önerilen mekanizma.....	28
Şekil 2.17. PANİ'nin emaraldin tuzunun rezonans yapı formülleri.....	32
Şekil 4.1. Bakır plaka üzerine polimerleştirme işlemi sırasında 10 V etkisiyle elde edilen PANİ'nin FT-IR spektrumu.....	42

<b>Şekil</b>	<b>Sayfa</b>
Şekil 4.2. Bakır plaka üzerine polimerleştirme işlemi sırasında 1 V etkisiyle elde edilen PANİ'nin FT-IR spektrumu.....	42
Şekil 4.3. Bakır plaka üzerine polimerleştirme işlemi sırasında 0,1 V etkisiyle elde edilen PANİ'nin FT-IR spektrumu.....	43
Şekil 4.4. Bakır plaka üzerine polimerleştirme işlemi sırasında sıcaklığın 25°C'de elde edilen PANİ'nin FT-IR spektrumu.....	44
Şekil 4.5. Bakır plaka üzerine polimerleştirme işlemi sırasında sıcaklığın 50°C'de elde edilen PANİ'nin FT-IR spektrumu.....	44
Şekil 4.6. Bakır plaka üzerine polimerleştirme işlemi sırasında sıcaklığın 100°C'de elde edilen PANİ'nin FT-IR spektrumu.....	45
Şekil 4.7. Bakır plaka üzerine anilin-Cl polimerleştirme işlemi sırasında 10 V etkisiyle elde edilen PANİ'nin FT-IR spektrumu.....	46
Şekil 4.8. Bakır plaka üzerine anilin-Cl polimerleştirme işlemi sırasında 1 V etkisiyle elde edilen PANİ'nin FT-IR spektrumu.....	47
Şekil 4.9. Bakır plaka üzerine anilin-Cl polimerleştirme işlemi sırasında 0,1 V etkisiyle elde edilen PANİ'nin FT-IR spektrumu.....	47
Şekil 4.10. Bakır plaka üzerine 25°C de, anilin-Cl polimerleştirme işlemi sırasında elde edilen PANİ'nin FT-IR spektrumu.....	48
Şekil 4.11. Bakır plaka üzerine 50°C de, anilin-Cl polimerleştirme işlemi sırasında elde edilen PANİ'nin FT-IR spektrumu.....	48
Şekil 4.12. Bakır plaka üzerine 100°C de, anilin-Cl polimerleştirme işlemi sırasında elde edilen PANİ'nin FT-IR spektrumu .....	49
Şekil 4.13. Bakır metali üzerinde elde edile PANİ'ye ait XPS Survey spektrumu....	52
Şekil 4.14. Bakır metali üzerinde elde edile PANİ'ye ait N1s spektrumu.....	53
Şekil 4.15. Bakır metali üzerinde elde edile PANİ'ye ait Cl <sub>2</sub> p spektrumu.....	53

**RESİMLER DİZİNİ**

<b>Resim</b>	<b>Sayfa</b>
Resim 3.1. Anilin buharının BFP ile polimerleştirilmesinin deneysel yapılışı.....	39
Resim 3.2. Anilin-Cl BFP ile polimerleştirilmesinin deneysel yapılışı.....	40
Resim 4.1. Metal üzerine anilin buharı ve anilin-Cl nin BFP ile elde edilen örneklerin iletkenlikleri ölçümlerinin yapılması.....	41
Resim 4.2. a. Bakır plaka b. Alüminyum plaka polimerleştirme işlemi sırasında 10 V etkisiyle elde edilen polianilin SEM görüntüleri.....	50
Resim 4.3. Alüminyum plaka üzerine a. 25 °C b. 50 °C c. 100 ° C etkisiyle elde edilen polianilin SEM görüntüleri.....	51
Resim 4.4. Anilin -APS kristali SEM görüntüsü.....	51

## SİMGELER VE KISALTMALAR

Bu çalışmada kullanılmış bazı simgeler ve kısaltmalar, açıklamaları ile birlikte aşağıda sunulmuştur.

<b>Kısaltmalar</b>	<b>Açıklama</b>
CH <sub>3</sub> COCH <sub>3</sub>	Aseton
CH <sub>3</sub> COOH	Asetik asit
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	Etil alkol
HClO <sub>4</sub>	Perklorik asit
HCl	Hidroklorik asit
HNO <sub>3</sub>	Nitrik asit,
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Sülfürik asit
KMnO <sub>4</sub>	Potasyum permanganat
CrO <sub>3</sub>	Krom trioksit
KIO <sub>3</sub>	Potasyum iyodat
APS	Amonyum Persülfat
An	Anilin
ANCl	Anilinklorür
PA	Poliasetilen
PANİ	Polianilin
PPy	Polipirol
PPP	Poliparafenilen
PVC	Polivinil klorür
PADPA	p-aminodefenilamin

DBSA	Dodesilbenzen-sulfonik asit
PMA <sub>n</sub>	Poli(o-metil-anilin)
PDPA	Poli(difenilamin)
EB	Emeraldin baz
LEB	Lökomeraldin
PN	Pernigranilin
EM	Emeraldin tuz
SEM	Taramalı elektron mikroskobu
FTIR	Fourier transform infrared spektroskopisi
XPS	X-Işını fotoelektron spektroskopisi
BFP	Buhar fazı polimerizasyonu

## 1. GİRİŞ

Monomer denen küçük moleküllü yapıların polimerizasyon tepkimesi sonucu yan yana gelerek oluşturdukları büyük mol kütleli, uzun zincirli yapılara polimer denir. Monomer ise, polimer moleküllerini oluşturmak üzere birbirleri ile kimyasal bağlarla bağlanan küçük moleküllere denir.

İletken polimerlerden en çok bilinen ve çalışılanlar, poliasetilen, poli(p-fenilen), polipirol, politiyofen, polianilin, polisülfümitrat, polivinilferrosan polimerlerdir. İletken polimerler arasında polianilin (PANİ), kolay işlenebilirliği, yüksek dayanıklılığı, düşük maliyetli bir malzeme oluşu ve yüksek iletkenlik kontrolüne sahip oluşu gibi özellikleriyle, elektrokimyasal uygulamaların pek çoğunda kullanılmakta olan en gözde yarı iletken polimerlerden biridir (Sevil, 1998).

İletken polimerler son yıllarda bilimsel çalışmalarda, şarj olabilen pil yapımında, sensör yapımlarında, diyot, transistör ve mikroelektronik aletlerde, modifiye elektrot yapımlarında, elektronik gösterge panolarında ve biyokimyasal analizlerde oldukça yaygın olarak kullanılmaktadır (Randriamahazaka ve ark., 2005).

Bu çalışmanın amacı, önerilen yeni bir polimerleşme yöntemi ile iletken PANİ polimerini üretmektir. Ayrıca, farklı metal yüzeyler kullanarak ve değişik deney parametreleri uygulayarak (akım-voltaj ve sıcaklık) oluşan ürünün morfolojisinde meydana gelebilecek değişiklikleri deneysel tekniklerle gözlemektir. Bu amaçla Cu, Al, kurşun, pirinç, altın ve gümüş gibi metaller kullanılmış ve hareketli buhar fazı polimerleşmesi adı ile adlandırdığımız yöntemle metaller üzerinde polimerleşme gerçekleştirilmiştir. Elde edilen malzeme FTIR, SEM, XPS ve iletkenlik ölçüm sistemleri ile incelenmiş ve sonuçlar yorumlanmıştır.



## 2. KURAMSAL TEMELLER VE KAYNAK ARAŞTIRMASI

### 2.1. İletken Polimerler

Son yıllarda, polimerlerin kullanım alanlarının artması, polimer bilim ve teknolojisindeki çalışmalara hız kazandırmış ve bilim adamları yeni polimerlerin sentezlenmesi ve bunların özelliklerinin iyileştirilmesi için çalışmalar yapmaya başlamışlardır. Bunların içinde iletken polimerlerin iletkenliklerini, sentez koşulları, sentez yöntemlerini değiştirerek kontrol altına almak en önde gelen çalışmalardandır (Chiang ve MacDiarmid, 1986; Randriamahazaka ve ark., 2005).

İletken polimerlerde elektriği dağıtabilen ya da iletebilen özel polimerler olarak genel bir tanım yapılmıştır. Bu tanımda gerçekte tamamıyla farklı iki çeşit polimerleri içerir. Birinci tür polimerler karbon siyahı, metal tabakaları ve metal fiberleri gibi iletken dolgu maddeleriyle birleştirilmiş polimerleri içerirler ve bunlar ticari olarak kullanılan polimerlerin çoğunu oluştururlar. İkinci türde kendiliğinden iletken polimerler olup, kimyasal yapıları nedeniyle kendi molekül zincirleri boyunca elektriği dağıtabilen ya da iletebilen polimerlerdir.

İletken polimerlerin iletkenliklerini, mekanik ve fiziksel özelliklerini iyileştirmek için farklı yöntemler uygulanmaktadır. Bu yöntemlerden birincisi iletken polimerlerin kopolimerlerini hazırlayarak özelliklerinin iyileştirildiği kimyasal yöntemdir. İkinci yöntemdeyse plastikleştirici rolü oynayan uygun bir dopant ile iletken polimerlerin karışımıyla hazırlayarak özelliklerinin iyileştirildiği fiziksel yöntemlerdir (Singh, 2005).

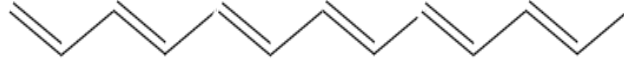
Polimer malzemelerin ilk akla gelen özelliklerinden biri esnek olmaları, bir diğeri ise yalıtkan olmalarıydı. Ancak son zamanlarda yapılan çalışmalara baktığımızda, iletken özellikler gösteren polimerlerin de olduğunu ve kullanım alanlarının çok daha farklı boyutlara kaydığını görmekteyiz.

**Çizelge 2.1.** Bazı iletken polimerler ve kimyasal formülleri

Polimer	Yapısı
Polianilin	
Polipirol	
Poliasetilen	
Poli(p-feniler)	
Politiyofen	

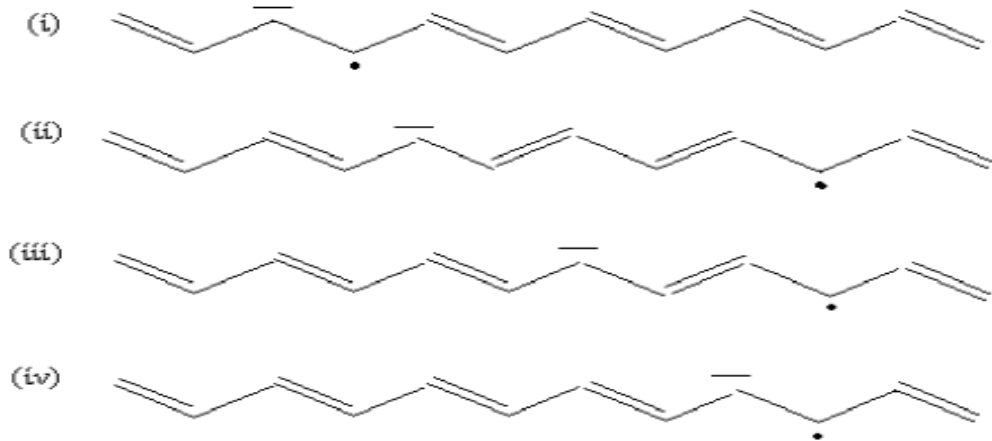
### 2.1.1. İletken polimerlerin yapısı

Polimer örgüsü içerisindeki elektronların yeterli düzeyde elektriksel iletkenliği sağlayan polimere iletken polimerler denir. Polimerlerde iletkenliğin sağlanabilmesi için polimerin ana zincirinde konjuge çift bağların bulunması gerekmektedir. Bu bağlar sayesinde elektronların zincir boyunca taşınması sağlanmaktadır. Sadece konjugasyon ile yüksek derecede iletkenlik elde etmek mümkün değildir. İletkenliğin artırılması için polimer örgüsüne elektron vererek elektron yoğunluğu artırılır (Saçak, 2002).



**Şekil 2.1.** Konjuge çift bağ

İletken polimerin temel özeliği polimerin ana zincirinin tamamında konjuge çift bağların olmasıdır. Konjugasyonun dizilişinde, karbon atomları arasında tek ve çift bağ içeren bağlar vardır. Bu bağların hepsinde kuvvetli bir kimyasal bağ olan “sigma” bağı ve her çift bağda daha zayıf olmuş bir “pi” bağı vardır. Bunların olmasında konjugasyon polimerini iletken yapmak için yeterli olmaz bunun için dopant maddeleri girilerek iletkenliği artırmak gerekir.



**Şekil 2.2.** PA'nın zinciri boyunca elektron hareketi

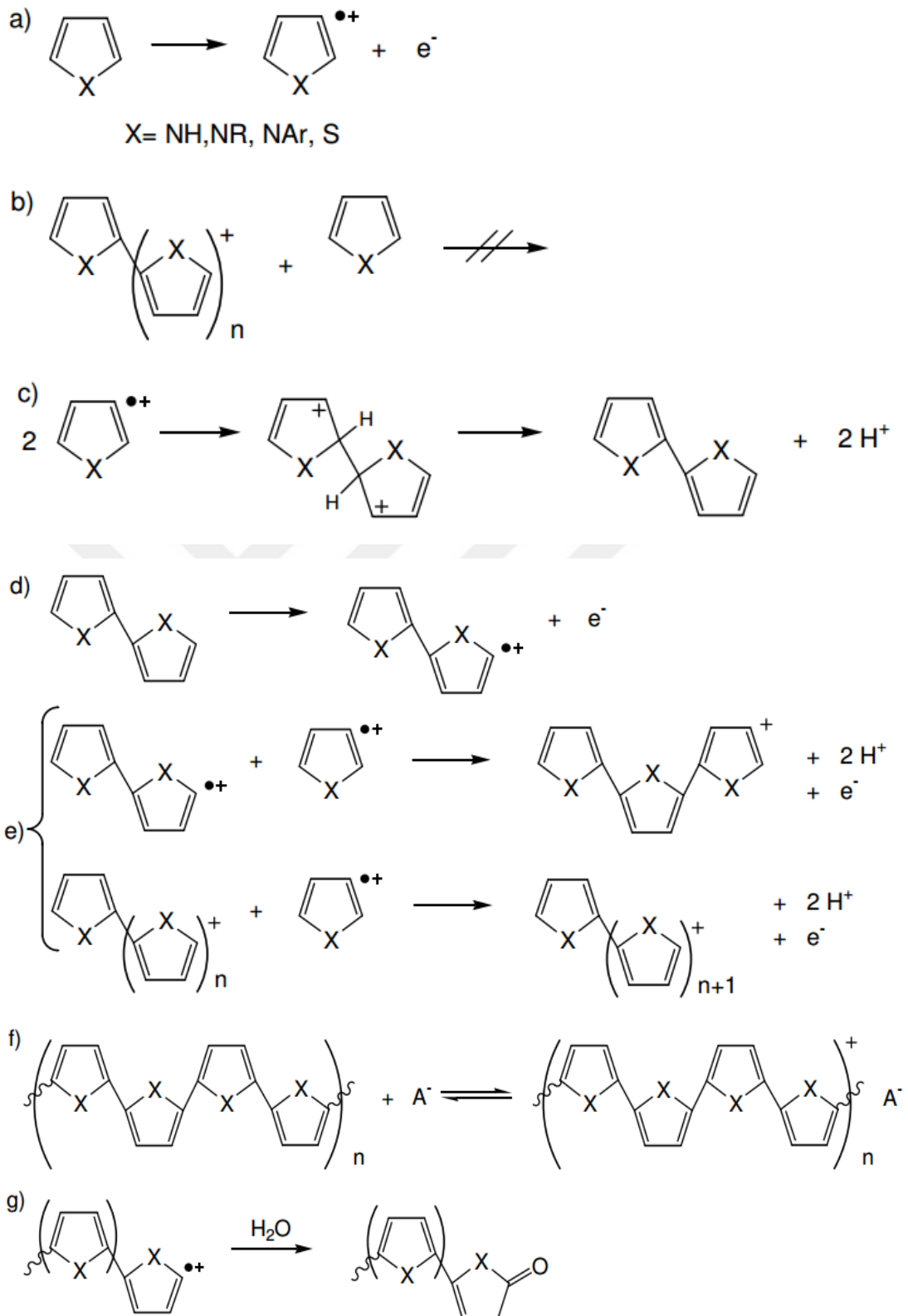
Doymuş hidrokarbonlar  $sp^3$  hibridi içeren tetragonal yapıdadır ve karbonun elektronlarının tamamı dört hibrit orbitaline yerleşmiş durumdadır. C-C tek bağında elektronları uyararak için fazlaca yüksek enerji gerektirir. Bundan kaynaklı geniş yasak band aralığına sahip olan bu bileşikler yalıtıcıdır.  $sp^2$  ve  $sp$  hibridi içeren ikili ve üçlü bağlı bileşiklerde hibrit orbitalleri yanında hibritleşmeye katılmayan elektronları içeren p orbitalleri de vardır. Bu orbitallerin örtüşmeyle  $\pi$  bağındaki  $\pi$  elektronları, metalik iletkenliğe sebep olurlar.

## 2.2. İletken Polimerlerin İletkenlik Mekanizması

İletken polimerlerin sentez basamakları, diğer polimerlerin sentez basamakları şeklinde gerçekleşmektedir. Başlama, büyüme ve sonlanma basamaklarından meydana gelmektedir. Bir elektron transferiyle başlatılmış bir zincirde, bir çok monomer moleküllerinin tepkimesiyle polimerleşme işlemi başlatılmaktadır. Polimerleştirildiğinde iletkenlik gösteren pirol monomeri ele alınacak olursa; yükseltgenme, monomer-radikal çiftleşmesi ve deprotonlanma reaksiyonlarının sonucu polipirol oluşmaktadır.

- a) Başlangıç basamağında monomerin yükseltgenmesiyle radikal katyon oluşmuştur.
- b) Tepkime sırasında monomerler sürekli yükseltgenmelidirler.
- c) Çalışılan yükseltgenme potansiyelinde, anot üzerindeki monomer ve oligomerlerin radikal katyonu derişimi yüksekse, nötral türlerinki düşükse, radikal katyonlarının dimerleşmesi işlemi baskın olacaktır. Bu iki radikal katyonunun birleşmesinde protonunu kaybettiğinde, aromatik dimeri üretecek olan dihidromer dikatyonunu oluşturur.
- d,e) Tepkimedede dimer yükseltgenir, tekrar çiftlenir ve deprotonlanır.
- f) Polimerin yükseltgenmesi ve zıt anyonların yapıya katılması (doping) polimer-anyon kompozit filmini oluşturur.

Daha sonra, sonlanma basamağında zincir halindeki iki radikalik merkezin çiftlenmesiyle oluşur. Bunun sonucunda her zincir için iki tane elektrona gereksinim duyulur ve sonlanma basamağında disproporsinasyon oluşuyorsa her bir zincir için bir tane elektron gereksinimine ihtiyaç duyulacaktır. Çoğu zaman her iki işlem aynı anda oluşmaktadır.



**Şekil 2.3.** Heteroatomik bileşiklerin elektrot yüzeyinde elektroaktif iletken polimer filmini oluşturma mekanizması

Polimerlerin iletkenlik özelliği gösterebilmesi için yapısında konjuge çift bağ içeren zincir bulundurması gerektiği Glarum (1963), tarafından belirtilmiştir. Berets (1968) ise, konjuge polimerlerde elektriksel iletkenliği yapısındaki konjuge  $\pi$  bağlarıyla sağlandığı tarafından savunulmuştur. Bundan dolayı son ürün maddesi olarak kullanılacak polimer zincirinde korunabilen aromatik ya da konjuge C=C bağı bulunan yapıların olması gerekmektedir.

Elektrik yüklerinin polimer üzerinden nasıl iletildiğiyle ilgili mekanizmasında dopant, polimerden elektron kopararak pozitif bir yük ve radikal bir karbon atomu oluşturur. Radikalin yanındaki çift bağların radikale doğru açılmasıyla radikal zincirin sol tarafından, sağ tarafına doğru hareket eder. Çift bağların sola doğru açılmasıyla, zincir üzerinde iki adet pozitif yük kalır. Eğer dopant miktarını artırırsak, pozitif yükün diğer dopantların elektrostatik çekimleri sayesinde bir taraftan diğer bir tarafa kolayca iletildiğini görürüz. Zincir üzerinde elektrik yükleri taşınmış olur. Dopantın konsantrasyonu arttıkça iletkenlik artmasıyla polimerin iletkenliğinin artırılmasında, dop etme miktarı çok önemli bir rol oynar.

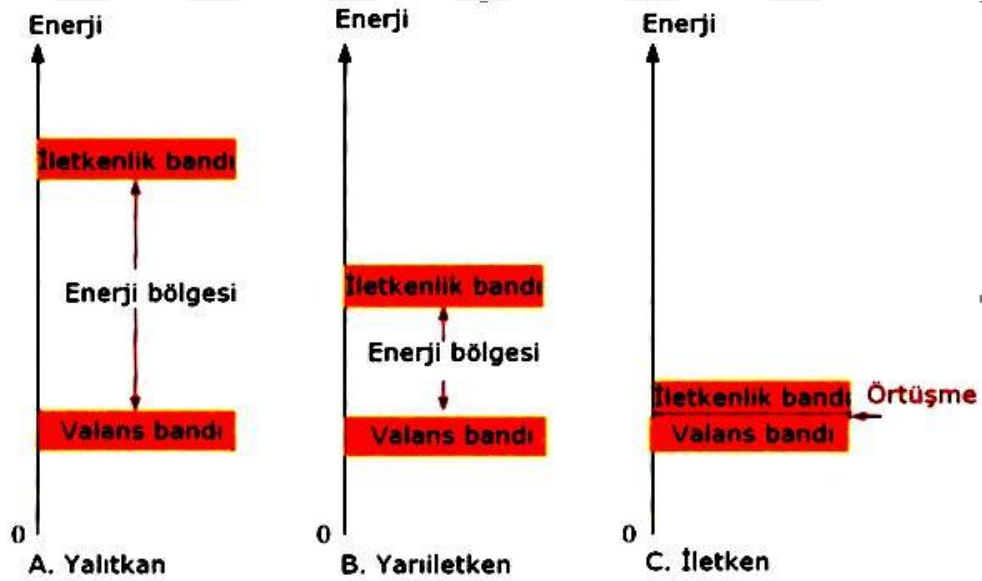
Polimerde, iletkenliğin sağlanmasında; yük taşıyıcılarının derişimleri ve hareket etme yetenekleri üstündür. Bunun için dopantlar kullanılır. Eğer, dopant kullanılmazsa, sadece termal uyarılmayla, yeni yük taşıyıcıları oluşmaktadır. Ancak bu kez, bu yük taşıyıcılarının derişimi çok düşük olmaktadır. Polimerlerin iletkenliği yalıtkanlardaki gibi yakın olmaktadır. Bundan dolayı konjuge polimerlerin iletkenliği  $10^{-10}$  S/cm'den,  $10^7$  S/cm'ye kadar geniş bir aralıkta değişebilmektedir.

Elektronun yükseltgenmesiyle valans bandının en yüksek kısmından koparak yer değiştirdiğinde (örneğin polipirol) hole ve ya radikal katyon oluşur. Oluşan radikal katyon tamamen delokalize değildir. Radikal katyon, polaron olarak adlandırılan bazı polimer kısımlarında kısmen delokalize olur. Polaron 1/2 spine sahiptir. Dikasyon ve ya bipolaron, polimerin belirli kısımlarında iki yükü birleştirir. Düşük yükseltgenme düzeylerinde polaronlar, yüksek yükseltgenme düzeylerinde bipolaronlar oluşur.

Polaronlar ve bipolaronlarda; hareketli ve elektrik alanı olan iletken sistemlerde çift ve ya tek bağların yeniden düzene girmesiyle, polimer zinciri boyunca hareket edebilir. İletken polimerlerde yük taşınmasında başlıca mekanizma polaronlar ve bipolaronlardır (Smyrl ve Lien, 1993).

### 2.2.1. Band teorisi

İletken polimerlerde elektronik iletkenlik kuramsal yaklaşımlardan biri olan band teorisi ile açıklanmaktadır. Elektriksel iletkenliğin olabilmesi için elektronların serbestçe hareket etmesi gerekir. Buna göre belli enerji düzeylerinde hareket eden elektronların belli bir enerji düzeyinde bulunabilmeleri için belli bir enerjiye sahip olmaları gerekir. Her enerji düzeyinin kendine özgü elektron alabilme yeteneği vardır. Elektriksel iletkenliğin olabilmesi için dolu ve boş bandların birbirine bitişik olması gerekir (Şekil 2.4).

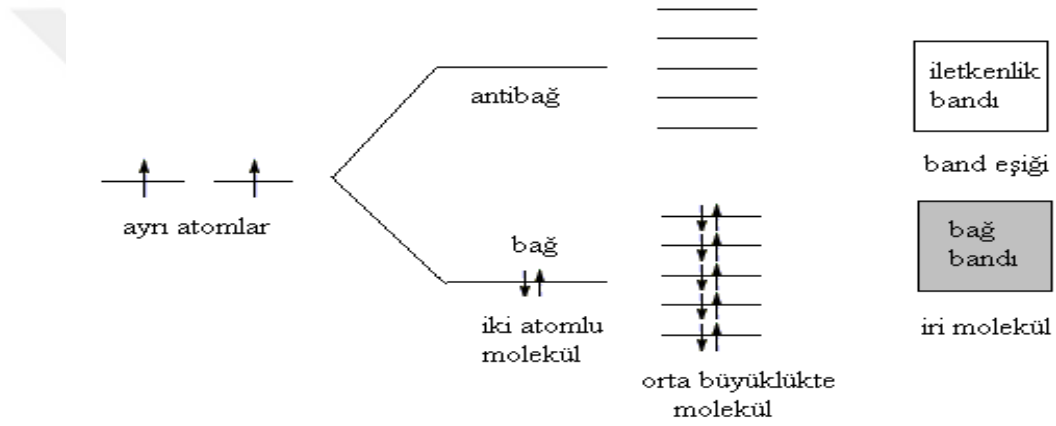


Şekil 2.4. Yalıtkan, yarı iletken, iletkenin enerji bantları

Katı yapılar içinde atomlar veya moleküller, kısa mesafede periyodik olarak yerleştiklerinde kristalleri oluştururlar. Kristaller içinde atomların bulunabileceği izinli ve izinsiz (yasak) enerji bantları bulunur. İzinli enerji bantları ikiye ayrılır.

Bunlardan valans (değerlik) elektronlarının yer aldığı enerji bandına valans bandı, valans bandının üstünde yer alan ve tümü ile boş olan enerji bandına ise iletkenlik bandı denir (Şekil 2.4).

Yasak bant aralığı, enerji uzayında bir malzemenin değerlik bandı ile iletkenlik bandı arasındaki boşluktur. Herhangi bir malzemenin elektriksel özellikleri açısından malzemenin karakteristiği yasak bant aralığı belirler. Yasak bant aralığından geçmek için gerekli enerjiye band eşik enerjisi denir.



**Şekil 2.5.** Farklı büyüklükteki moleküllerin oluşumunda elektronların buldukları enerji seviyeleri

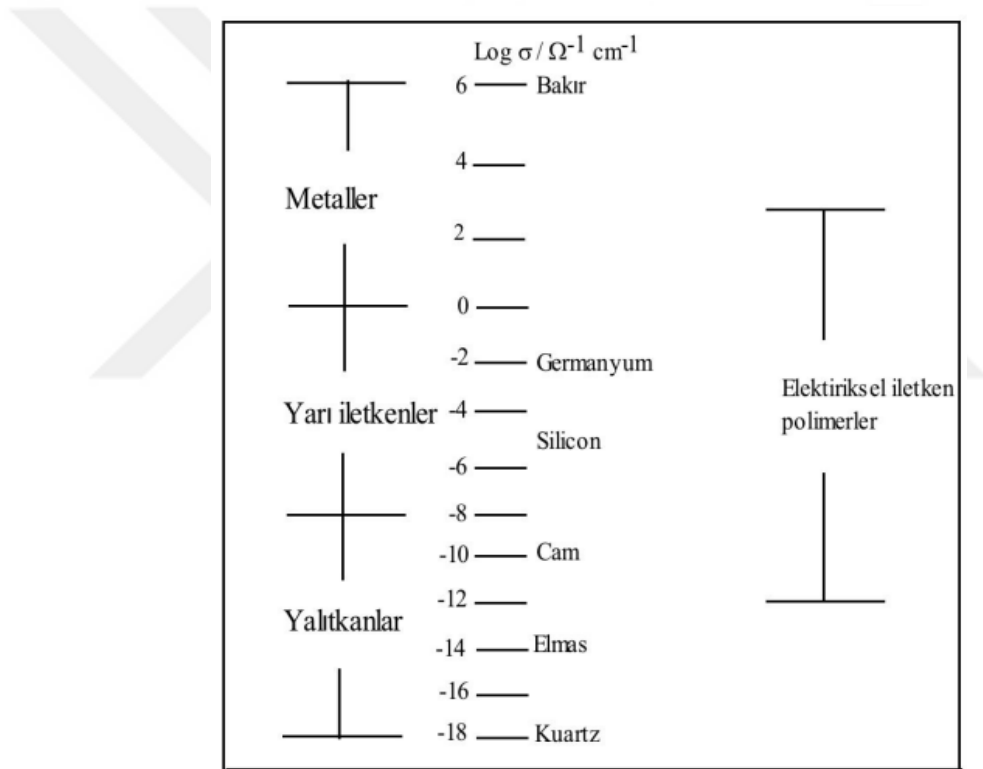
Moleküler orbitaller, atomik orbital sayısına eşit olmak zorundadır (örneğin 8 tane atomik orbital 8 tane moleküler orbital oluşturur) ve bağ yapıcı ve bağ bozucu moleküler orbitaller olmak üzere ikiye ayrılırlar. Bağ yapıcı moleküler orbitaller kararlıdır ve düşük enerjilidirler (gerçekten atomların bağ oluşturarak moleküler yada kristallerin oluşmasını sağlarlar) bağ bozucu moleküler orbitalleri ise, yüksek enerjili olup eğer yeterince uyarılmış elektronlara sahip olurlar ise oluşan bağların bozulmasına neden olurlar (Brown, 1967).

İki atomik orbitalin birleşmesi sonucunda 2 tane moleküler orbital oluşmakta, n tane atomik orbital birleştiğinde ise n tane moleküler orbital oluşmaktadır. N tane moleküler orbitalde bulunan bağ yapıcı ve bağ bozucu moleküler orbitalleri bir araya



geldiğinde (bir kristal yada polimer yapıda) bu orbitallerin düzenlenmesi ile bir enerji bandı oluşmaktadır. Enerji bandı içinde bulunan bağ yapıcı ve bağ bozucu moleküler orbitaller sırasıyla; değerlik bandı ve iletkenlik bandı olarak işlev görmektedirler.

Yarı iletkenlerde sıcaklık etkisiyle iletkenliği doğrudan etkileyen bir parametredir. İletken malzemelerin elektriksel iletkenliği yalıtkan ve yarı iletkenlerin sıcaklık ile artar. Metallerde ise iletkenlik sıcaklıkla ters orantılıdır. Artan sıcaklıkla metallerin iletkenlikleri düşer (Riande ve Diaz-Callega, 2004). İletken polimerlerde ise metallerden farklı olarak iletkenlik sıcaklık ile üstel olarak artar.



**Şekil 2.6.** İletken polimer ve diğer iletken maddelerin iletkenlik türleri ve iletkenlik sınırlarının karşılaştırılması

Polimerlerin iletkenlik özellikleri ve erişilen maksimum değerler göz önüne alındığında, Şekil 6'da görüldüğü gibi camla metaller arasında özellikler ve değerler göstermektedir.

## **Yalıtkanlar**

Yalıtkan (dielektrik) maddeler, elektrik akımına direnç gösteren ve akımı iletmeyen maddelerdir. Yalıtkan maddelerin atomlarında valans elektronları atoma sıkı bir şekilde bağlıdır. Yalıtkan malzemeleri iletken hale getirebilecek bir 'kırılma gerilimi' vardır. Yalıtkan bir malzemeye bir potansiyel fark uygulandığında kırılma gerilim değeri aşılsa, yalıtkan maddenin elektronları uyarılmaya başlar. Belirli bir hız kazanan elektronlar, komşu elektronları uyarır ve zincirleme bir reaksiyon oluşur. Bu durumda diğer atomlar iyonize hale gelir ve malzeme delinir elektron aktarımı olur bu şekilde iletken hale geçer.

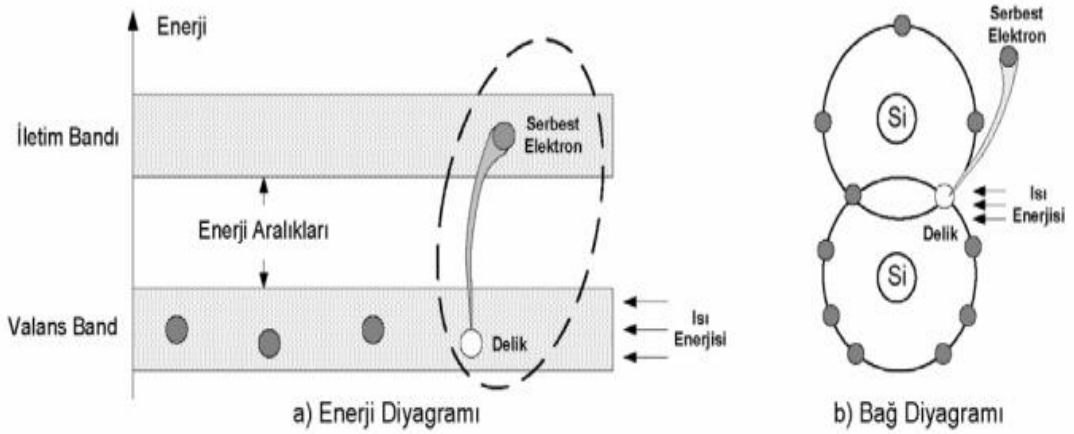
## **Yarı iletkenler**

Yarı iletkenlerde band eşik enerjisi, yalıtkanlardan daha küçüktür ve iletkenlikleri  $10^{-6}$ - $10^2$  S/cm aralığında değişir. Bu düzeydeki elektriksel iletkenlik düşük görünse de yeterli elektriksel akım sağlayacak büyüklüktedir. Ana zincir üzerinde ard arda tek ve çift bağ içeren konjuge polimerler yarı iletkenlik gösterebilirler. Yarı iletken polimerlerde valans bandı ve iletkenlik bandı arasındaki enerji seviyesi yeterince düşük olduğunda, ısı veya ışık etkisiyle serbest elektronlar iletkenlik bandının en düşük enerji düzeyine geçebilirler. Bu elektronlar iletkenlik bandı içerisinde hareket ederek yük taşıyıcı işlevi yapar ve zincir boyunca ilerleyerek artı yüklü yöne doğru yönelir. Bu sırada bağ bandı içerisinde kalan artı yük boşluğu polimer zinciri üzerinde elektrona ters yönde hareket eder.

Serbest elektron oluşturma yollarından ikincisi, dıştan yapılan bir etkiyle polimerden elektron almak ve polimere elektron vermektir. İndirgen ya da yükseltgen kimyasallar veya elektrokimyasal yöntem bu amaçla kullanılabilir. Bir polimere uygun yöntemlerle elektron verilmesine doplama denir. Doplama amacıyla kullanılan kimyasal maddelere dopant adı verilir. Polimer sentezinde kullanılan dopantın türü polimerin iletkenlik düzeyini etkiler. Dop işlemi ile yük taşıyıcıların sayısı artırılır.

Polimere elektron verilmiş ise bu elektronlar band eşliğinde yeni bir enerji düzeyine yerleşebilir ve band eşik enerjisini düşürür.

Uygulanan bu dış etki veya etkiler ortadan kaldırıldığında ise yarı iletken yalıtkan duruma geri dönerler. Bu özellik elektronik alanında yoğun olarak kullanılmalarını sağlamıştır. Elektronik elemanlarda en yaygın olarak kullanılan yarı iletkenler, silisyum (Si), germanyum (Ge), selenyum (Ce) gibi elementler olabildiği gibi bakır oksit, galyum, arsenik, indiyum, fosfor, kurşun sülfür gibi bileşikler de olabilir.

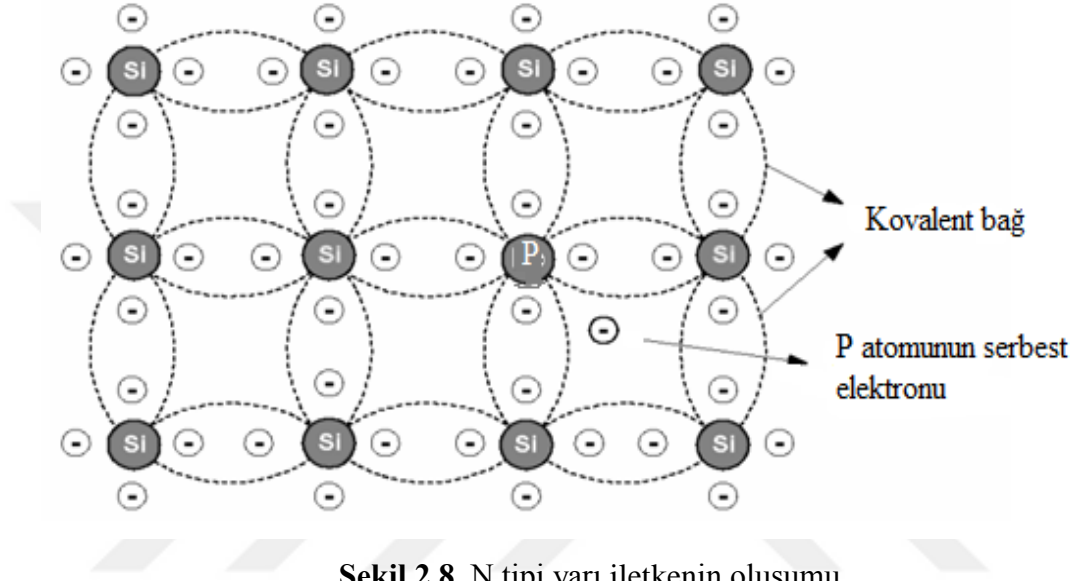


**Şekil 2.7.** Hareketli bir silisyum atomunda bir elektron boşluğunun oluşumu  
a. Enerji diyagramı, b. Bağ diyagramı

### N Tipi yarı iletken

Son yörüngesinde 4 elektron bulduran silisyum ya da germanyumun içine, yörüngesinde 5 elektron bulduran arsenik (As), fosfor (P), bizmut (Bi) veya antimon (Sb) maddesi karıştırılırsa, arseniğin 4 elektronu komşu elektronlarla kovalent bağ yapar. Bir elektron ise boşta kalır. Şekil 2.8'de görüldüğü gibi serbest hale geçen beşinci arsenik elektronu, kristal yapıdaki madde içinde dolaşır. İşte elektron yönünden zengin olan bu karışıma N tipi yarı iletken denir. Kristal yapı içine katılan 5 elektronlu madde bir elektronunu yitirdiği için elektriksiz olarak pozitif (+) yüklü iyon duruma geçer. Bu elektriksiz durum basit olarak gösterilirken, çekirdek (+) yüklü, serbest halde dolaşan elektronlar ise (-) yüklü olarak ifade edilir.

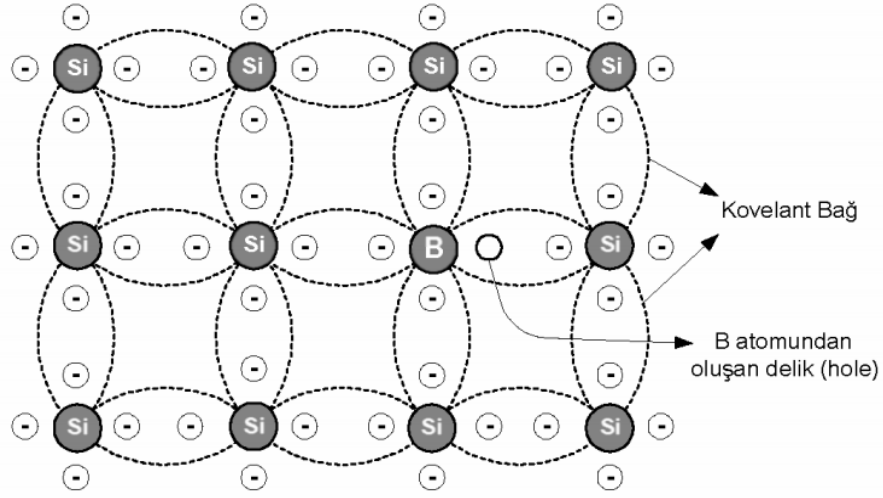
N tipi yarı iletkenin oluşumunda kullanılan maddeler elektron çoğalmasına neden olduklarından, bunlara verici (donör) adı verilir. N tipi yarı iletken haline gelmiş olan maddenin serbest hale geçmiş elektronları çok olduğu için, bunlara çoğunluk taşıyıcıları denir. Yani, N tipi maddede elektrik akımının taşınması işinde "çoğunluk" olan elektronlar görev yapar.



Şekil 2.8. N tipi yarı iletkenin oluşumu

### P Tipi yarı iletken

Saf silisyum atomu içerisinde, 3 valans elektrona sahip (3-değerli) atomların belli oranlarda eklenmesiyle yeni bir kristal yapı oluşur ve yapıda 3 valans elektronluk boşluk sayısı artırılır. Alüminyum (Al), Bor (B) ve Galyum (Ga) elementleri bu atoma örnek verilebilir. Şekil 2.9'da gösterilen saf silisyum içerisinde belli oranda bor eklenirse; bor elementinin 3 valans elektronu, silisyumun 3 valans elektronuyla ortak kovalent bağ oluşturur. Ancak silisyumun 1 valans elektronu ortak valans bağı oluşturamaz. Bu durumda 1 elektron eksikliği meydana gelir. Buna "boşluk" veya "delik" denir. Bu yöntemle elde edilen yeni malzemeye P tipi yarı iletken malzeme denir. Çünkü boşluklar pozitif yüklüdür. Dolayısıyla P tipi malzemede çoğunluk akım taşıyıcıları boşluklardır. Elektronlar ise p tipi malzemede azınlık akım taşıyıcılarıdır.



Şekil 2.9. P-tipi yarı iletkenin oluşumu

### İntrinsik yarı iletken

Yarı-iletken polimerlerde valans bandı ile iletkenlik bandı arasındaki enerji düzeyleri gerektiği kadar düştüğünde, ısı veya ışık etkisiyle serbest elektronlar iletkenlik bandının en düşük enerji seviyesine geçebilirler. İntrinsik yarı iletkenlerde iletkenlik bandındaki elektronların sayısı, valans bandındaki delik sayısına eşittir. Bu elektronlar iletkenlik bandı içerisinde hareket ederek yük taşıyıcı görevini üstlenir ve zincir boyunca ilerleyerek pozitif yüke doğru yönelir. Bu sırada bağ bandında kalan pozitif yük deliği, polimer zinciri üzerinde elektrona ters yönde hareket eder. Elektrik bu şekilde ileten maddelere intrinsik yarı iletken denir ve iletkenlikleri sıcaklık ya da ışık yoğunluğunun artışıyla yükselir.

### Ekstrinsik yarı iletkenlik

Dolu valans bandından elektron çıkarılması ya da boş iletkenlik bandına elektron getirilmesi sonucunda, yabancı element atomlarıyla gerçekleştirilen hatalarla hata yarı iletken sağlanır. Bu durumda, termal uyarımla yabancı madde seviyeleri elektron almaktadırlar. Böylece alıcı atomunda negatif yüklü, vericide ise pozitif yüklü delik olur. Bu boşluk dış alanın etkisi altında net bir akıma neden olur. Akım pozitif taşıyıcı tarafından taşındığından, bu tip iletkenliğe *p-tipi yarı iletkenliği* denir.

Eğer yabancı madde elektron verirse, kendisi pozitif yüklü olurken, alıcı atomu negatif yüklü olacaktır. Böylece *n-tipi yarı iletkenlik* görülecektir.

Polimerik sistemlerde iletkenlik polimer zincirinde yükseltgenme ya da indirgenmeyle değiştirilir. Yükseltgen ve indirgenler polimerik sistemde yer alırlar ve ortamda bulunan karşı iyonlar dopant olarak adlandırılırlar. Yükseltgenmeyle polimer zinciri üzerinde pozitif yükler oluştuğu için p-tipi dop olma gerçekleşir, eğer polimer zinciri indirgenirse, negatif yüklü zincirden dolayı n-tipi dop olma görülebilir.

## İletkenler

Metaller, yüksek elektrik iletkenliği özelliğiyle bilinirler. Çoğu metal tek atoma sahiptir, komşuluğundaki bir başka metal atomuyla kovalent bağ yapmaz. Bu nedenle metallerin bağ bandı kısmen dolu, iletkenlik bandı ise boştur. Ayrıca, elektron hareketi için engel oluşturan bir band eşiği de söz konusu değildir. Elektron iletimini kısmen dolu valans ya da iletkenlik bandı üzerinden veya band eşiği geçişiyle kolayca sağlarlar (Saçak, 2004; Dağ, 2010).

Sodyum atomlarını örnek olarak verirsek; 3s yörüngesinde tek elektron bulunur ve valans bandı dolu değildir. Metalik sodyumda molekül orbitali söz konusu olmadığı için, 3s yörüngesindeki tek elektron, aynı valans bandı içindeki daha yüksek enerjili boş yerlere kolayca hareket ederek elektrik iletimini sağlar (Mustafaev, 2001; Skotheim ve Reynolds, 2006; Skotheim ve Reynolds, 2007; Köse, 2010).

### 2.2.2. İletken polimer oluşturmada doping işlemi

Polimerin yükseltgenme ve ya indirgenmesiyle uygun bir molekül ve ya atomla aktifleştirerek iletken hale getirilmesi işlemine dop etme denir. Kullanılan molekül ve ya atoma ise dopant adı verilir. Shirakawa ve arkadaşları, dop edilmemiş yarı iletken olan poliasetileni dop ederek iletkenliğini  $10^7$  ve  $10^8$  kat arttırarak metalik iletkenlerin düzeyine çıkarmışlardır. Bir polimerin iletkenliğinin büyüklüğü,

örgüsündeki yük taşıyıcıların sayısı (n) ve bunların hareket yetenekleriyle (u) yakından ilişkilidir. Bu ilişki e elektronunun yükünü göstermek üzere aşağıdaki formülle gösterilir.

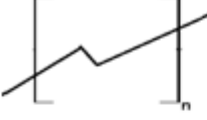
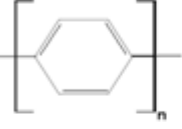
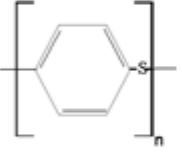
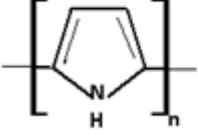
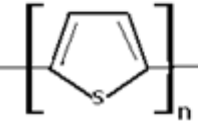
$$Q = n u e$$

Düşük iletkenliğe sahip polimerleri elektriksel olarak iletken yapabilmek için hareketli yük taşıyıcılarının (dopant) eklenmesi gerekir. Böylece konjuge çift bağ içeren polimerler elektron alan ve elektron veren gruplarla yükseltgeme ve indirgeme işlemleri gerçekleştirilmektedir.

Örneğin; elektron çekici bir grubun polimerlerden bir elektron uzaklaştırması ile polimer yükseltgenir ve zincir üzerinde bir radikal katyon oluşur. Eğer radikal katyon yüksek dopant derişimlerinde anyonların yük perdelemesiyle veya ısı enerjisi yardımıyla anyon ile bağlanma enerjisini yenebilirse polimer zincirinde hareket ederek iletkenliğe katkıda bulunur. Bu işlem 'doping' olarak adlandırılmaktadır (Kutaniş, 2002).

Çizelge 2.2'de çeşitli yöntemlerle doplanmış bazı iletken polimerlerin iletkenlik değerleri verilmiştir.

**Çizelge 2.2.** Doplanmış bazı konjuge polimerlerin yapıları ve iletkenlikleri

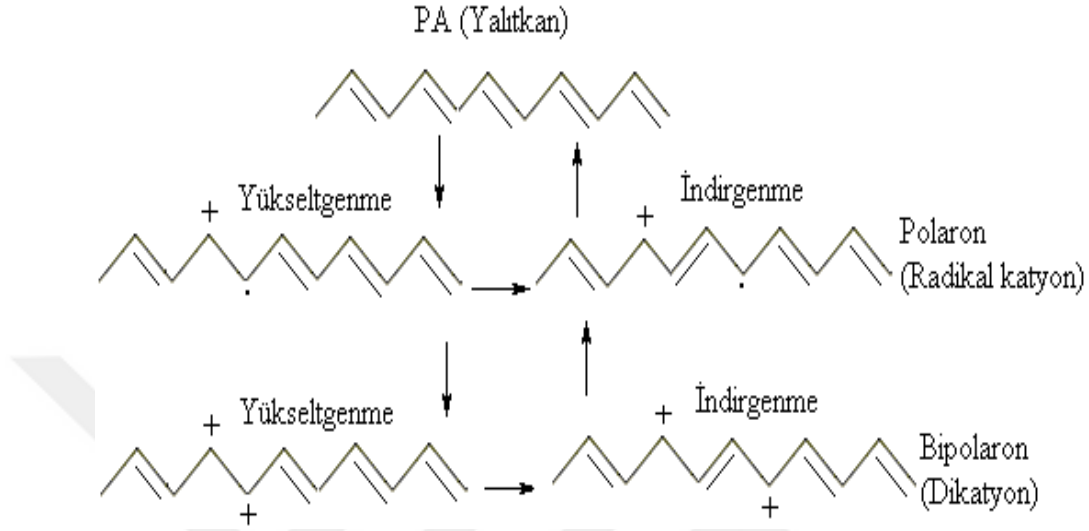
Polimer	Yapısı	Doping Metodu	İletkenliği ( $S\text{cm}^{-1}$ )
Poliasetilen		Kimyasal Elektrokimyasal ( $\text{AsF}_5, \text{I}_2, \text{Li, K}$ )	500-1.5×10 <sup>5</sup>
Polifenilen		Kimyasal ( $\text{AsF}_5, \text{Li, K}$ )	1
Poli(Fenilensulfür)		Kimyasal( $\text{AsF}_5$ )	600
Polipirol		Elektrokimyasal	100
Politiyofen		Elektrokimyasal	50

### 2.2.2.1. İletken polimerlerde yapısal kusurlar

Katkılama işlemiyle polimerlerde polaron, bipolaron ve soliton olarak adlandırılan yapısal kusurlar Şekil 2.10'da görüldüğü gibi meydana gelmektedir. Polaron yapısı, katkılama yoluyla polimerden bir elektron alınması sonucu oluşur (Saçak, 2002). Polaronun ikinci bir elektronun koparılmasıyla ise bipolaronlar meydana gelir. Katkı maddesinin miktarının artırılmasıyla polaron ve bipolaronların hızla hareket etmeleri sağlanmış olur. Katkılama ile serbest radikalli ve zincir boyunca kararlı formları olan ve soliton denilen hata merkezleri de oluşabilmektedir. Farklı polimer zincirleri arasındaki elektron iletimi, polimer zincirinde yer alan solitonun



kendisine yakın zincirdeki yüklü polaronla etkileşip, elektronun etkileştiği zincirdeki kusurlu yere atlaması sonucu sağlanmaktadır (Özaslan, 2004; Uzun, 2006).



Şekil 2.10. Polaron ve bipolaron oluşumu

#### 2.2.2.2. Atlama (hopping) olayı

Son yıllarda, iletken polimerlerde iletkenliğin yalnızca uzun konjuge zincirler sayesinde oluşmadığı, fakat polimer zincirinde elektronik yükün hareketini açıklayan başka bir faktörün rol oynadığı belirlenmiştir. Buna atlama (hopping) denilmektedir.

Polimer zincirinde elektronik yükün hareketi 3 şekilde oluşmaktadır.

- Zincir boyunca yük transferi
- Zincirler arası yük transferi
- Bloklar arası yük transferi

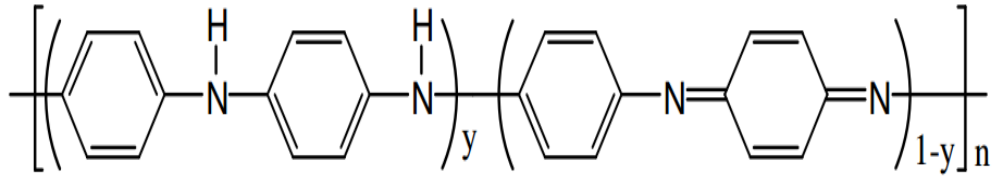
Bu hareketlere bağlı olarak iletkenlik zincir içi ya da zincirler arası etkileşim durumuna göre tespit edilir. Dop edilmiş PANİ'de iletkenliğin atlama mekanizmasıyla gerçekleştiğine inanılmaktadır. PANİ sistemindeki düzensizlik, zincirler arası geçişe olanak sağlar. Buradan yola çıkılarak ve konjuge sistemlerden

biraz taviz verilerek yukarıda bahsedilen hopping olgusunun arttırılmasına çalışılmaktadır. Bu ise, son yıllarda aşı ve karışım türü polimerlerin ele alınmasına yol açmıştır.

### 2.3. Polianilin

Bundan 150 yıl önce ilk kez Runge tarafından elde edilmiş olan PANİ, daha sonra Fritzsche tarafından “anilin siyahı” olarak isimlendirilmiş ve analiz edilmeye çalışılmıştır. PANİ ile ilgili yol gösterici ilk çalışma, Jazefowicz ve arkadaşları tarafından yapılmış, daha sonra da değişik elektrokimya çalışma grupları tarafından bu konuyla ilgili bir çok problem çözülebilmiştir ( Mac Diarmid ve ark., 1985; Genies ve ark., 1985 ). Bu yüzyılın başında yapılan çalışmalar sonucunda iki çeşit anilin siyahı olduğu bulunmuştur: asidik çözeltiye renk veren ve yeşil renk vermeyen şeklindedir. Yeşil renk veren anilin siyahının, değişik yükseltgenme basamaklarında bulunduğu farz edilen anilinin doğrusal bir oktameri, emeraldin baz (EB) olduğu tanımlanmıştır. Daha sonraları bunun, indirgenğinde lökomeraldin (LEB), yükseltgenğinde pernigranilin (PN) ve protonladığında emeraldin tuzunu (EM) oluşturan bir polimer olduğu bulunmuştur. Yükseltgen maddenin aşırısında, anilinin asidik çözeltide yükseltgenmesiyle de yeşil renk vermeyen anilin elde edilebilir (Beadle, 1998). Jozefowicz'nin 1960 ve 1970'li yıllardaki çalışmalarıyla bu maddenin daha da çok anlaşılması sağlanmıştır (Kang ve ark., 1997). Bir yandan anilinin ucuz ve elde edilen PANİ ürününün çok karlı bir malzeme olması, diğer yandan iletken polimerlerin çok sayıda uygulama alanı bulması bu polimerin önemini arttırmıştır. Bu nedenle PANİ ile ilgili çalışmalar daha da yoğunlaşarak devam etmektedir.

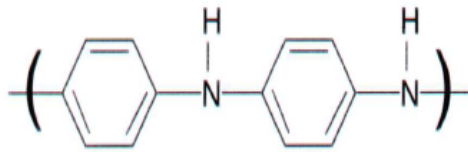
Son zamanlarda genelde kullanılan “polianilin” terimi, farklı benzenoid/quinoid halkaları oranı içeren, 1000 veya daha fazla halka-N tekrar eden birimlerinden oluşan bir polimer sınıfını kapsar. Şekil 2.11'de PANİ'nin genel kimyasal yapısı gösterilmiştir.



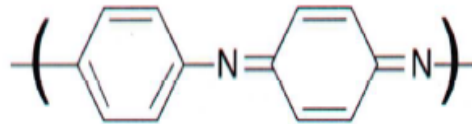
**Şekil 2.11.** PANİ'nin genel kimyasal yapısı

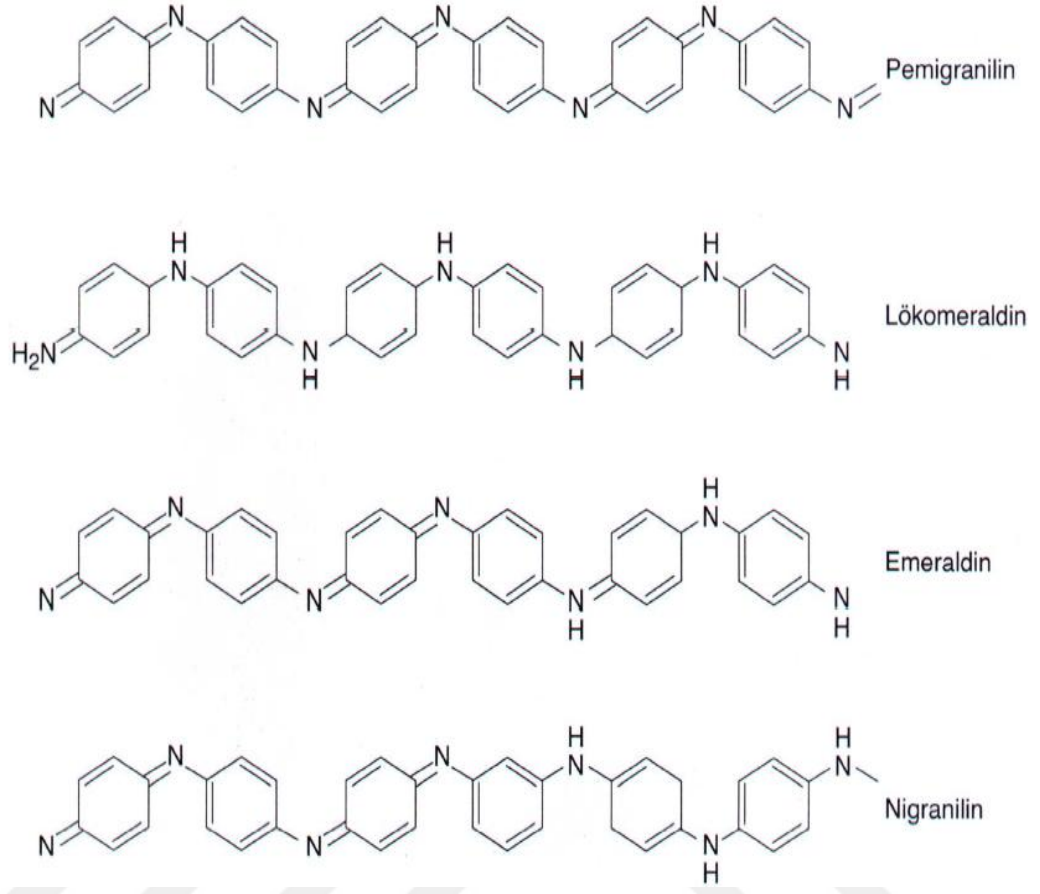
Burada  $y$  indirgenmiş kimyasal yapı birimin ortalama oranını ve  $1-y$  ise yükseltgenmiş kimyasal yapı birimin ortalama oranını göstermektedir. İlke olarak,  $y$  devamlı 1 den, (tamamıyla indirgenmiş yapıdan) sıfıra (tamamıyla yükseltgenmiş yapıya) doğru değişebilir.

Bu yapı formülünde; Tekrar indirgenmiş birim



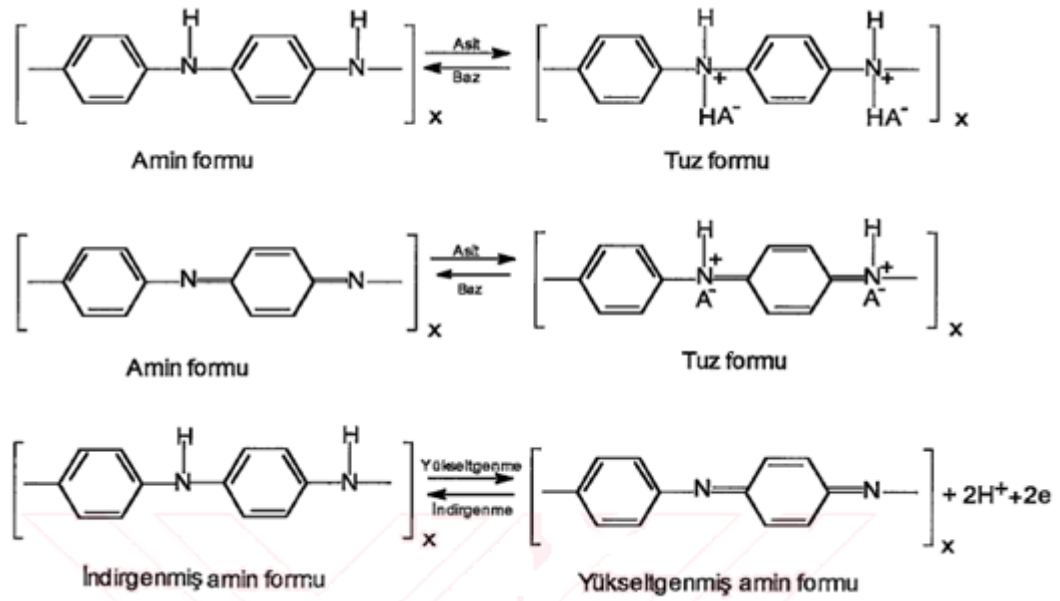
Tekrar yükseltgenmiş birimler





Şekil 2.12. PANİ'nin farklı redoks formları

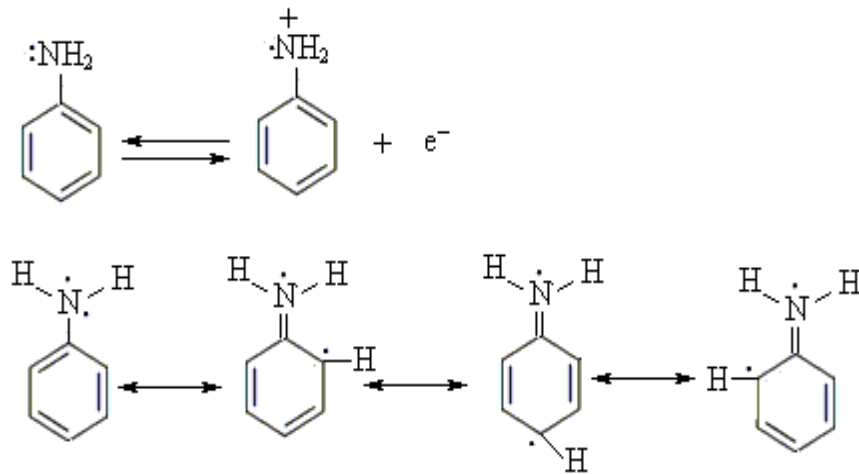
PANİ'nin yapısında benzenoid halkaların tekrarlandığı tümüyle indirgenmiş lökömeraldin ürü, benzenoid halkalar ile birlikte içerdiği kinoid halka sayısına göre farklı derecede yükseltgemiş emeraldin ve pernigralin türleri vardır. PANİ'nin yapısında, polimer çözeltisinin pH'ına bağlı olarak bir birimde ardışık azot atomlarından biri yada ikisi protonlanabilir. Baz formu, amin; protonlanmış formu ise tuz formu olarak adlandırılır.



Şekil 2.13. PANİ'nin amin-tuz formu

### 2.3.1. Polianilinin polimerleşme mekanizması

Anilinin polimerizasyon mekanizmasının karmaşık olması nedeniyle değişik yöntemlerle farklı yapıda ve özelliklere sahip PANİ elde edilmektedir. Polimerleşme, anilinin yükseltgenmesiyle oluşan anilin katyon radikalinin ikinci bir katyon radikali ile dimerleşmesi ve aynı zamanda molekül başına bir proton kaybetmesi ile başlar.

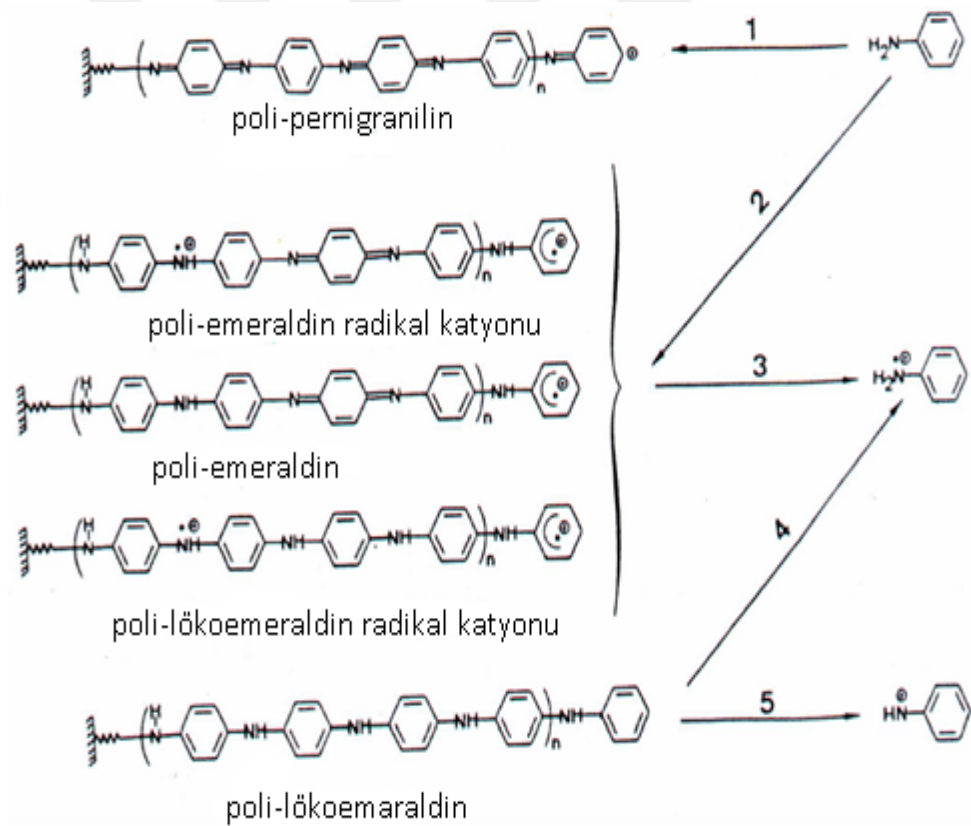


Şekil 2.14. Anilinin radikal katyon oluşumu ve kararlı rezonans sınır formları

Monomerin yükseltgendiği gerilimlerde dimer veya daha yüksek molekül ağırlıklı oligomerler de yükseltgenir ve daha sonraki basamaklara anilin katyon radikali PANİ zincirine eklenir.

Anilin polimerizasyon mekanizması ile ilgili araştırma yapan Mohilner tarafından yapılmıştır. Bu çalışmada anilin yükseltgenme ürününün para konumundan bağlanma sonucu dimer p-aminodifenilamin (PADPA) oluşmaktadır. Daha sonra hızlı basamaklarda tetramer, oktomer oluşmakta ve emeraldinin yapısı ortaya çıkmaktadır. Polimerizasyon hızının anilin derişimine üstel olarak bağlı olduğu önermiştir.

Şekil 2.15’de polimerleşme mekanizmasında asidik ortamda anilinın elektrokimyasal yolla yükseltgenmesini incelenmiştir.



Şekil 2.15. PANİ'nin polimerleşme mekanizması

PANİ'nin katılma mekanizmasında, anilin monomerinin reaktiflik derecesine göre ve farklı reaksiyon basamaklarına göre gösterilmeye çalışılmıştır. Katılma reaksiyon mekanizmaları, anilin monomer birimlerinin okside olmuş iki formunda birinin ya da nötral formunun büyüyen polimer zincirine katılmasını içermektedir. Bu mekanizmalar, uygulana elektropolimerizasyon potansiyeline göre şu şekilde sınıflandırılabilir.

- 1 ve 2 'de anilin monomerinin nükleofilik katılma tepkimesi
- 3'de radikalik katılma tepkimesi
- 4 ve 5 'de anilin monomerinin iki yükseltgenmiş yapısında elektrofilik katılma tepkimesi

Polimerle monomerin yük yoğunluğuna bakıldığında ,delokalizasyonun polimerde çok fazla olmasından dolayı mekanizmalardan 1 ve 2. reaktivitesi, 3, 4. ve 5. mekanizmalardan daha düşüktür.

Genies (1990) yaptığı çalışmalarda 3. mekanizmada büyüme reaksiyonu para pozisyondaki kenetlenmelerle ve 5.mekanizmada da orta pozisyonunda kenetlenmelerle gerçekleştiği belirterek oluşan polimerde zincir yapısının son derece düzenli olduğu tespit edilmiştir.

### **2.3.2. PANİ' nin türevleri ve sentezi**

PANİ sentezi için, kimyasal polimerizasyon ve elektrokimyasal polimerizasyon olarak 2 yöntem kullanılır. Bu yöntemler dışında sentezi farklı yöntemler de vardır. PANİ'nin sentezinde yeni yöntem olarak buhar fazı polimerizasyonu uygulamıştır.

#### **2.3.2.1. PANİ' nin kimyasal yolla sentezi**

Kimyasal polimerizasyon yönteminde, monomer uygun çözücüde çözülerek katalizör eşliğinde, bir yükseltgeme veya indirgeme aracı kullanılarak polimerleştirilir. PANİ'nin sentezi, başlatıcı ile sulu asit içeren (  $H_2SO_4$ ,  $HNO_3$ ,  $HCl$  ve  $HClO_4$ )

çözeltide anilinün yükseltgenmesi ile gerçekleşir. Başlatıcı olarak  $\text{KMnO}_4$ ,  $\text{FeCl}_3$ ,  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ ,  $\text{KIO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$  gibi maddeler kullanılmaktadır. Anilin asidik şartlar altında ( $\text{pH}=1-3$ ) farklı tuzlar kullanılarak, kimyasal yöntemle polimerleştirilebilirler (Krishna ve ark., 2005).

Podrigues ve De-Paoli (1991), yapmış oldukları çalışmada yükseltgeyici madde derişimi ve türü ile PANİ'nin iletkenliğinin değişimini incelemişlerdir.

Kimyasal polimerizasyon yöntemiyle sentezlenmesinde, anilinün yükseltgenmesi sırasında başlangıçta çözülebilir oligomerlerin oluşması nedeniyle çözelti renkleri ve daha sonra siyah renkli bir çökelek oluşur. Asidik ortamda anilin yükseltgenmesiyle toz halde elde edilen PANİ süzülerek ortamdan ayrılır ve önce asidik çözelti ile yıkanır. Daha sonra sokslet cihazında asetonitril gibi organik çözücüler kullanılarak oligomerler karışımdan uzaklaştırılır. Elde edilen ürün vakumda iki gün kurutulduktan sonra kullanılır.

MacDiarmid (1985), PANİ sentezinde, anilinün stokiyometrik miktarıyla eşdeğer miktarda yükseltgen kullanırken, Genies ise ,az miktarda yükseltgenle çalışmıştır. Syed ve Dinesan (1988), bu yöntemin dezavantajının, ortamın yüksek iyonik şiddeti ile yükseltgen maddenin aşırısının deney sonuçlarını olumsuz yönde etkilediğini belirtmektedir (Syed ve Dinesan, 1991).

Amonyum persülfat gibi basit tuzlarla, metal iyonlarının (Ce, Fe, Mn, Co) tuzlarından daha iyi kalitede polimer elde edilmektedir. Yükseltgen tuzun görevi, ortamda bulunan ürünlerle güçlü bir koordinasyon bağı oluşturmadan, molekülünden bir proton koparmaktır (Li ve ark., 2006). Ortamın pH'nın düşüklüğü PANİ oluşumu lehinedir.

Österholm (1994) yılında yaptığı çalışmada dodesilbensülfonik asit (DBSA) gibi bir protonik asit ortamında emülsiyon polimerizasyonu ile yüksek mol kütesine ve çözünürlüğüne sahip PANİ sentezlenmiştir.



PANİ sentezinde gaz fazı plazma yöntemiyle anilinin yükseltgen ve çözücü kullanmadan polimerleştirilebilmesidir. Elde edilen polimer temiz, katkılanmamış halde bulunur ve bundan kaynaklı iletken değildir (Shen, 1976).

Matveeva tarafından da kimyasal ve elektro kimyasal yöntemle sentezlenen PANİ'nin yapısında olan lökoemeraldin ve pernigralinin doplanmamış olmasından dolayı yalıtkan olduğu belirtilmiştir (Trychova ve ark., 2006). Polianilinin en büyük dezavantajı, organik çözücülerdeki çözünürlüğünün az olması nedeniyle uygulama alanlarının sınırlı olmasıdır (Ballav ve Biswas, 2006; Khanna ve ark., 2006). PANİ'nin çözünürlüğünü arttırmak için kullanılan bir yöntem, anilin çekirdeğindeki bir veya daha fazla hidrojenin, bir alkil, alkoksi veya bir amino grubu ile süstitüsyonunu gerçekleştirmektir.

### **2.3.2.2. PANİ' nin elektrokimyasal yolla sentezi**

Anilinin elektrokimyasal sentezinde 3 metod kullanılır. Bunlar,

- 1)Sabit akım
- 2)Sabit voltaj
- 3)Voltaj taramalı devir oranlı veya daldırma yöntemleridir.

PANİ' yi elektrokimyasal yöntemle sentezlemek için çalışma, karşı ve referans elektrod olmak üzere üç elektrodlu sistemlerden yararlanılmış; anilinin anodik yükseltgenmesi ile Pt, Au, Cu, Pd, karbon ve grafit gibi maddelerden yapılmış olan inert elektrodlar üzerinde polimeri elde edilmiştir (Tsakova ve ark., 2001; Trung ve ark., 2005). Anilinin elektrokimyasal polimerleşmesi daha düzenli ve ince bir film halinde polimer elde etmek için tercih edilen bir metottur (Travas ve ark., 2006). Anilinin iletken polimeri güçlü asidik ortamlarda elde edilmektedir. Çünkü anilinin monomeri yalnız asidik şartlarda çözünür ve PANİ'nin iletken şekli sadece asidik şartlar altında oluşmaktadır (Pan ve ark., 2005). Anilinin elektrokimyasal polimerleşme mekanizmasında ilk basamak radikal katyon oluşumudur ve pH'dan bağımsız olarak gerçekleşir (Genies ve ark., 1990).

Dönüşümlü potansiyel tarama yöntemiyle, iyi morfolojiye sahip, elektrot yüzeyine sıkı tutunan ve polimerin elektrokimyasal ve optik özelliklerine dayalı uygulamalarında performansı yüksek PANİ ürünler sentezlenebilmektedir. Potansiyostatik yöntemle dönüşümlü potansiyel yöntemi arasında ki temel farklılık oluşan ürünlerdeki safsızlık miktarlarının farklı olmasından kaynaklanmaktadır (Cui, 1993).

PANİ'nin elektrokimyasal yolla sentezlenmesinde şimdiye kadar sulu ortamlar kullanılmıştır. Örneğin,  $H_2SO_4$ , HCl,  $HClO_4$ ,  $HF_4$ , sulu asit içeren ortamda ve sulu sülfamik asit, sülfosalisilik asit, p-toluen sülfonik asit (Dhawan, 1991; Dhawan, 1992; Trivedi, 1993) gibi sulu organik asitli ortamlarda da anilinin anodik polimerizasyonu ile de PANİ sentezlenmiştir.

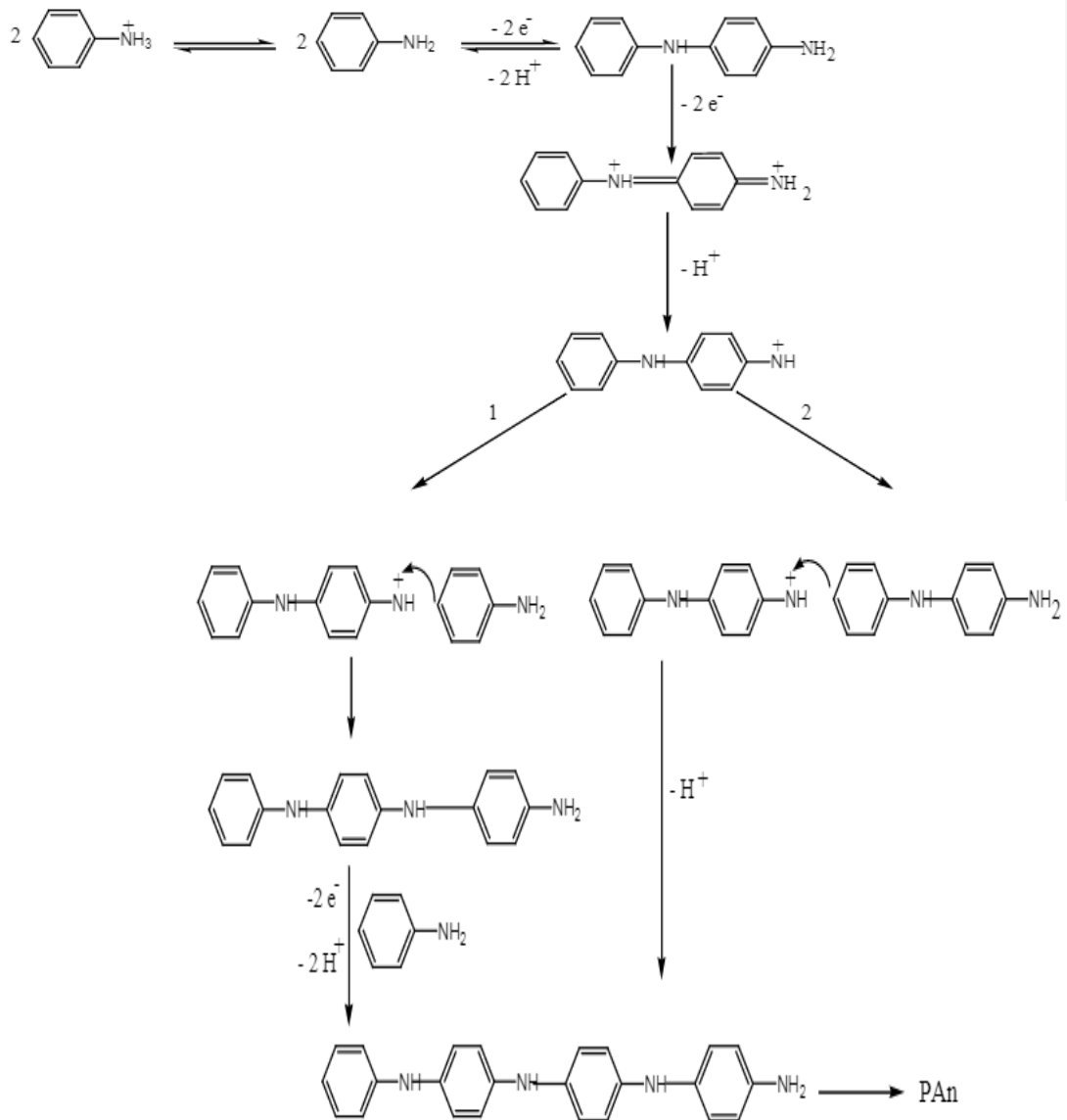
Elektrokimyasal polimerizasyon yöntemiyle sentezlenen PANİ'nin molar kütlesi üzerine etki eden faktörler tetkik edilmiştir. Buna göre potansiyel 0,75 V'un üstünde tutulduğu zaman molar kütlenin azaldığı belirtilmiştir. HCl asitli ortamda anilinin elektropolimerizasyonu sırasında ortama az miktarda PADPA eklenmesiyle polimerizasyon hızının çok arttığı buna karşın daha düşük potansiyellerde PANİ'nin sentezlenebildiği vurgulanmıştır. Böyle bir işlem sonucunda 1,2-difenilhidrazin, benzidin gibi yan ürünler içermeyen saf PANİ'nin sentezlenebildiği gösterilmiştir (Wei, 1990).

Susuz çözücülerde yapılan çalışmalarda PANİ'nin elektrot aktivitesini kaybederek bozulduğu belirtilmiştir (Syed, 1991). Hidroflorik susuz çözeltisinde, p-aminodifenilaminin (PADPA) anodik polimerizasyonu ile PANİ sentezlenir ve sistemde PANİ'nin zincir uzunluğunun kısa olması, çapraz bağ içermesi sebebiyle iletkenlik düşmektedir (Genesis, 1989).

Yapılan bir çalışmada sulu  $HF_4$  çözeltisinde polimerizasyon mekanizmasında anilinin anodik yükseltgenmesiyle radikal katyon verir ve oluşan radikal katyon ikinci bir radikal katyon ile baş kuyruk şeklinde birleşerek PADPA oluşturur.

Dimerleşme sırasında mol başına bir proton kaybolur. Bu reaksiyonlar, monomerin radikal katyonuyla polimer zinciri oluşuncaya kadar devam eder (Bhadani, 1993).

Ara ürün olarak anilinin yükseltgenmesi sırasında olan PADPA oluşması fourier dönüşümlü infrared spektroskopisiyle öğrenilmiştir. PADPA'nın yükseltgenmesiyle kation oluşmakta ve daha sonra tetramer, oktamer oluşmaktadır. Bu şekilde emeraldinin temel yapısı oluşmuş olur (Genesis, 1990).



**Şekil 2.16.** Anilin kimyasal ve elektrokimyasal polimerizasyonu için önerilen mekanizma

Kimyasal ve elektrokimyasal polimerizasyon yöntemlerinde polimerleşme tepkimesi radikal katılma tepkimesidir ancak kısmen de olsa kondenzasyon tepkimeleri de meydana gelmektedir. Bir katılma tepkimesi olan anilin polimerleşme mekanizması Şekil 2.16'da verilmiştir.

Elektrokimyasal polimerizasyonda anilin farklı polimerleşme mekanizmaları önerilmiştir (Genesis, 1989). Bu mekanizmalarda, potansiyele bağlı olduğundan farklı ürünler oluşabilmektedir.

### **2.3.2.3. PANİ'nin buhar fazı polimerizasyonu ile sentezi**

İletken polimerlerin polimerizasyonu için kimyasal polimerizasyon, elektrokimyasal polimerizasyon ve buhar fazı polimerizasyonu olmak üzere üç polimerizasyon metodu vardır. Bunlardan buhar fazı polimerizasyonu (BFP), oksitleyici/başlatıcı kaplanmış bir yüzeyde monomer buharının polimerleştirilmesidir.

BFP hem kimyasal buhar fazı polimerizasyonu hem de elektrokimyasal buhar fazı polimerizasyonu şeklinde olabilir. Kimyasal BFP, çözücü kullanılmadan farklı yüzeylerde homojen ve yüksek iletkenliğe sahip ince polimer tabakaları elde edilen bir süreçtir (Lawal, 2013).

Stussi ve arkadaşları, BFP'nin bir yalıtkan yüzey üzerinde istenilen yapıda (form), kalınlıkta ve tek düzelikte (üniform), iletken polimerlerin tabakalar halinde yapılandırılmasına imkan veren yenilikçi bir yöntem olarak tarif eder.

BFP'da, monomerin çözeltide değil de buhar fazında oluşu ve parçacık topaklanmasına neden olan, taşıyıcı ortam gibi davranan hiçbir sıvının olmayışı, diğer polimerleşme yöntemlerine olan üstünlüğüdür. Bununla birlikte, çoğu iletken polimerin elektronik aygıtlarda akım yolu olarak kullanımını sınırlayan neden iletkenliklerinin yeterli olmayışıdır.

Bu türden sorunların çözülmesi için BFP üzerine yapılan çalışmalar yoğunlaşmaktadır. Buhar fazı polimerleşmesi yoluyla üretilen tabakalar, polimerleşme esnasından taşıyıcı ortam gibi davranan herhangi bir sıvının olmayışı nedeniyle partikül topaklanması önlediği için, yüksek iletkenliğe sahip olmaktadır. Yine bu yöntemle oldukça homojen tabakalar üretilmesini mümkündür. BFP yöntemi çok temiz ince film ve çok pürüzsüz homojen yüzeyler üretilmesinde yoldur (Lawal, 2013).

Spin coating, çözültiden hazırlama (solvent casting) ya da baskı gibi başka birçok teknikle ince film hazırlamak (depositing thin) ve hatta polimer kaplamak mümkündür. İletken polimerlerin pek çoğu için bu yöntemleri kullanmak, bilinen çözücülerde çözünürlüklerinin az olması nedeniyle, mümkün değildir (Shin, 1996).

Shin ve arkadaşları (1996), anilinin kimyasal polimerizasyonu sırasında, alkilbenzen sülfonik asit gibi uzun zincirli dopantlar kullanarak üretilen PANİ'nin bir çok çözücüde çözünürlüğünün arttığını rapor etmiştir.

Yine aynı grubun belirttiğine göre uzun alkil grupları içeren dopantlar kullanılarak üretilen PANİ de elektriksel iletkenlik ve çözünürlük artmaktadır. PANİ'nin çözünürlüğünün daha uzun zincirli dopantlara bağlı olarak artmasının bir başka nedeni de: uzun zincirli dopantların iyi birer yüzey aktif madde olarak davranması ve ayrıca polimer zincirleri arasında serbest hacimlerin artmasına neden olmalarıdır.

Mohammadi (1986) , iletken PPy'yi,  $FeCl_3$  ve  $H_2O_2$ 'i oksidant olarak kullanarak, BFP yöntemiyle düşük basınçta polimerleştiren ilk araştırmacıdır. Diğer araştırmacılarda normal basınç altında araştırmalar yapmışlardır.

Önerilen buhar fazı polimerizasyonu ile ilgili; anilin, tiyofen ve pirol buharları tek tek, ikili veya üçlü olarak karıştırıldıktan sonra, başlatıcı klor gazı buharına maruz bırakıldığında homopolimerler, kopolimerler ya da karışım polimerler -buhar fazında- kendiliğinden oluşmaktadır. Bu yöntemle son ürün olarak, yarı iletken veya iletken aygıt üretmek çok kolaydır. Bu yöntemde monomer ve başlatıcı buhar

miktarı, karışma hızı, sıcaklık vb değişkenler değiştirilerek ürün çeşitliliğini arttırmak mümkündür. Polimerizasyonun gerçekleştirildiğinde, istenilen basınçta (normal koşullarda, düşük basınç vakum ya da yüksek basınç sprej), istenilen yüzeyde ve sıcaklıkta gerçekleştirilebilmektedir.

Bu yöntemde; anilinin pirol ve tiyofen oda sıcaklığında ya da daha yüksek sıcaklıkta buhar fazına geçirilirken, aynı anda amonyum persülfat (APS) ile HCl'nin reaksiyonu sonucu meydana gelen buhar (baskın Cl<sub>2</sub> gazı buharı içermektedir) ortama basılmaktadır.

İki buharın karışması ile oligomer oluşumu ve polimerleşme başlamaktadır. Elde edilen nano boyutlardaki ürün, herhangi bir yüzeyde ve biçimde toplanabilmektedir. Süreç son derece sade, temiz ve hızlıdır. Elde edilen polimer bir son üründür (diyot, transistor, film, sensör, kapasitör vb gibi bir aygıttır). İletkenliği 1 S/cm<sup>-1</sup> civarındadır. İstenildiğinde çeşitli dopantlar ile dope edilerek kullanılabilir. Bu yöntem çok çeşitli elektronik ürün hazırlanmasına izin vermektedir.

BFP herhangi bir yüzeyde gerçekleştirilirse (cam, plastik, metal vb), yüzey nano-kalınlıkta PANİ tabakası ile kaplanmaktadır. Bu yöntemle hedef yüzey tabaka-tabaka kaplanabilmektedir.

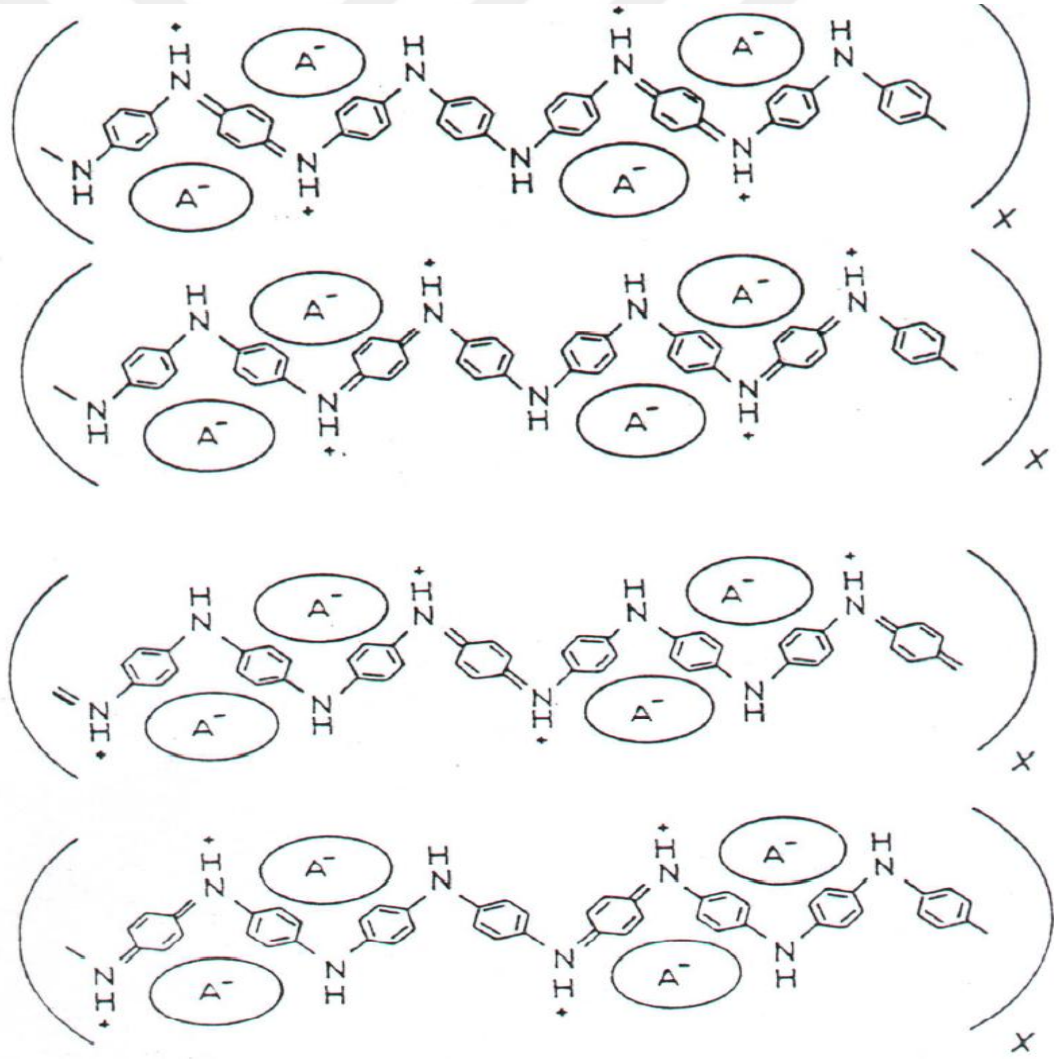
Anilin buharı APS buharı ile reaksiyona sokulduğunda, buhar fazında nano boyutlu iletken polianilin elde edilmiştir. Yüzeyde biriktirilen PANİ, yüksek iletkenliğe (10 S/cm<sup>-1</sup>), homojenliğe, şeffaflığa ve iyi çözünürlüğe (anilin monomerinde) sahiptir.

### **2.3.3. PANİ' nin iletkenlik mekanizması**

Son zamanlarda yapılan çalışmalar, PANİ'nin iletkenlik mekanizmasında polianilin-tuz (emeraldin-tuz) ve polianilin-baz (emeraldin-baz) şeklinde pH'a duyarlı iki farklı kimyasal yapıya sahip bir polimerdir. Emeraldin-tuz yapısı iletken özellik gösterendir.

Elektrokimyasal yöntemle hazırlanmış PANİ için önerilen iletkenlik mekanizmasında, polimerin protonlanması sırasında katyonların geliş güzel reaksiyonlarla yarı-kinon radikal katyonlara (polaron) dönüştüğü ve gerçekleşen bu reaksiyon sonucu oluşan bu polaron yapıların tüm zincir boyunca taşınması sonucu iletkenliğin sağlandığını belirtmiştir (Wenk, 1986).

PANİ-emeraldininin tuz yapısında yüksek iletkenliğe ve yüksek kararlılıkta olması için, PANİ zincirindeki  $\pi$  elektronların dekolizasyonundan 4 farklı rezonans formülüyle gösterilebilmesinden kaynaklanır (Huang, 1986). Şekil 2.17’de emeraldin tuzunun rezonans formülleri gösterilmiştir.



Şekil 2.17. PANİ'nin emeraldin tuzunun rezonans yapı formülleri

#### 2.3.4. PANİ' nin uygulama alanları

Polianilin optik, termal ve elektrokimyasal biyosensör uygulamalarında kullanılmaktadır. Klinik biyoloji ve gıda proses endüstrisinde gerekli olan laktat tayini, elektrokimyasal olarak tutuklanmış PANİ ile sağlanmıştır (Chaubey ve ark., 2000)

İletken polimerler arasında özellikle PANİ metalleri korozyona karşı korumada önemli rol oynar. Metalleri korozyona karşı korumada PANİ'nin kaplanabileceğini ilk olarak DeBerry ve Viehback (1984) bulmuşlardır. PANİ'nin asidik ve nötral çözeltilerde korozyona karşı koruyucu kaplama olarak kullanılabileceği bulunmuştur (Pawar ve ark., 2006).

İletken polimerler zehirli maddelerin analizi ve çevreden uzaklaştırılması için kullanılmaktadır. En zehirli maddelerden biri Cr(VI)'dır. Cr(VI) ve Cr(III) havaya, suya ve toprağa karışır. Cr(VI) çevrede çok hareketlidir, oldukça zehirli, kanserojen ve canlı organizmalarda mutajeniktir. Cr(III) ise daha az zehirli, kolayca izole edilebilen, organik ve inorganik ayıraçlarla çökebilen bir maddedir. Cr(VI)'nın çevresel örneklerden uzaklaştırılması için öncelikle Cr(VI)'nın Cr(III)'e indirgenmesi gerekir, daha sonra Cr(III) çökme yöntemiyle uzaklaştırılabilir. PANİ Cr(VI)'nın ve diğer zehirli metallerin indirgenmesi için kullanılır (Ansari 2006; Olad ve Nabavi 2007).

Ayırma teknolojisi çok önemli ve gelişen bir endüstri dalıdır. Membranlar ayırma uygulamalarının önemli bir yüzdesini oluştururlar. Kromatografi ya da distilasyon gibi diğer tekniklere göre membranla ayırma tekniği, az enerji gerektirmesi, sürekli akış işleminin gerçekleştirilebilir olması ve ekstrakte edici ya da adsorblayıcı maddelere ihtiyaç duyulmaması gibi sebeplerden dolayı daha çok tercih edilir duruma gelmiştir. Membran teknolojisi sıvı ya da gaz fazlarına da uyarlanabilir. Geleneksel membran materyalleri polimerlerin varlığında yapılmıştır ve spesifik ihtiyaçlara cevap vermesi sağlanmıştır (Price ve ark., 1999). İletken polimerler gözeneklidir. PANİ katkılama yapılması, katkılamanın kaldırılması ve bu işlemlerin



tekrarlanmasıyla gözenekli hale gelir. PANİ'deki küçük gözenekler gaz ayırımı için kullanılabilir. Uygun muamelelerle PANİ membranlar spesifik kullanımlar için hazırlanabilir. Çoğu değerli ve yaygın kullanılan metal, yıkama işlemleri sırasında ya da hidrometalurji veya kaplama gibi endüstride yaygın olarak kullanılan yöntemlerle suya geçebilmektedir. Atık su, çamur ya da diğer endüstriyel atıklar sadece değerli metalleri içlerinde barındırmakla kalmazlar aynı zamanda önemli oranda çevre kirliliği oluştururlar. Bu yüzden hem kirliliği önlemek hem de önemli metalleri sudan uzaklaştırmak için bazı teknikleri geliştirilmiştir. Metalleri atık sulardan uzaklaştırmak için kimyasal çökme, iyon değişimi ve kapsüllenme/selatlaşma gibi teknikler kullanılmaktadır. Donnan diyaliz, elektrodiyaliz ve difüzyon diyaliz gibi membran işlemleri alternatif metotlar olarak geliştirilmiştir, çünkü bu işlemler daha az zamanda daha az enerji kullanılarak gerçekleştirilebilir. PANİ'nin optik, fizikokimyasal ve elektrokimyasal özelliklerinin yanında mekanik özelliklerinin iyi olması onun membran materyali olarak kullanılmasını da sağlamıştır. PANİ'nin protonlanmış hali bir tuzdur, bu tuzda pozitif yük polimer zincirinde delokalize olmuş haldedir ve karşıt iyondan gelen negatif yüklerle etkileşim halindedir. Bu yüzden polimer bir iyon değişim materyali olarak kullanılabilir (Kır ve ark., 2006).

### 2.3.5. Önceki çalışmalar

Macdiarmid ve ark. (1985), PANİ'ni, sulu ortamda hem kimyasal hem de elektrokimyasal yolla sentezlemişlerdir. Ayrıca polimerin doping edilmiş ve edilmemiş halinin su ve hava ortamında kararlı olduğunu bildirmişlerdir.

Mac diarmid ve Epstein (1989), PANİ, asidik ortamda anilininin APS ile kimyasal yükseltgenmesi sonucu elde etmişlerdir.

Wnek (1986), polianilini kimyasal olarak sentezleyip, HCl gibi sıradan bir Brönsted asidi ile muamele ederek iletkenliğinin  $\sim 10 \text{ S cm}^{-1}$  olduğunu ileri sürmüştür. Bu

çalışmada, PANİ'nin iletkenlik mekanizmasının semikinon radikal katyon üzerinden yürüdüğü ileri sürülmüştür.

Focke ve ark. (1987), PANİ filmlerini, sulu asidik ortamda  $\text{FeSO}_4$  katalizörlüğünde anilinin elektrokimyasal veya kimyasal senteziyle elde etmişlerdir.

Hagiwara ve ark. (1988), amonyum persülfatın HCl'deki çözeltisi ile anilinin HCl'deki çözeltisinin tepkimeye sokulmasıyla hazırlanan iletken polianilin termal kararlılığını,  $150\text{ }^\circ\text{C}$ 'de ısıl yaşlandırma testi ile incelemişlerdir.

Pron ve ark. (1988), anilinin kimyasal polimerizasyonunu, HCl çözeltisinde;  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  ve  $\text{KIO}_3$  olmak üzere dört farklı yükseltgenme maddesi ile çalıştılar.

Cao ve ark. (1989), sulu PANİ'nin kimyasal polimerizasyonunu, pH, reaksiyona girenlerin derişimi, polimerleşme sıcaklığı ve süresi gibi sentez koşullarına bağlı olarak çalışmışlardır.

Cao (1990), PANİ'nin yükseltgenmiş hali olan emeraldin formunu ve tamamen yükseltgenmiş pernigranilin formunu, kimyasal olarak amonyum persülfat ile sentezlemişlerdir.

Chan ve ark. (1989), PANİ, bilinen kimyasal yöntemle Macdiarmid ve ark. (1985) sentezleyerek HCl, HF, HBr asitlerinin ikili karışımlarıyla doping yapmışlardır.

Park ve ark. (1989), PANİ, 1 M HCl çözeltisi ile APS ve anilinin kimyasal polimerizasyonu ile sentezlemişlerdir.

Ray ve ark (1989), 1 M HCl çözeltisinde APS ile anilini polimerleştirerek emeraldin hidroklorid tuzunu sentezlemişlerdir.

Jiang ve Epstein (1990), süstitüye PANİ, HCl, APS ve anilinin sulu çözeltisinde kimyasal yolla sentezlemişlerdir.

Neoh ve ark. (1990), PANİ'nin HCl, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, HBr, HNO<sub>3</sub> ve CH<sub>3</sub>COOH olmak üzere beş farklı protonik asitte kimyasal polimerizasyonunu çalışmışlardır.

Tan ve ark. (1991), anilin kimyasal polimerizasyonunu, farklı sentez koşulları altında yapmışlardır.

Wang ve ark. (1991), PANİ ve poli-o-metil-anilini(PMA<sub>n</sub>) sentezlemişlerdir.

Yılmaz (2007), PANİ farklı sıcaklıklarda: -25°C, 0°C, 25°C de, anilinle eşit mol sayıda APS ve 1M HCl kullanılarak oksidatif polimerizasyon yöntemiyle sentezlendi.

Bhadra ve ark. (2009), yüksek çözünürlüklü PANİ'nin buhar fazı polimerizasyonu ile sentezlenmesi ve kristal yapısının belirlenmesi üzerine çalışmışlardır. Daha yüksek çözünür bir nano yapı PANİ, amonyum persülfat sulu asitli solüsyonundan, anilin buharı geçtikten sonra BFP ile elde edilmiştir.

### 3. MATERYAL VE YÖNTEM

#### 3.1. Kimyasal Maddeler

Anilin ( $C_6H_5NH_2$ ) Carlo ERBA firmasından temin edilmiştir. Monomer kullanılmadan önce destile edilmiş ve taze olarak kullanılmıştır.

Amonyum persülfat ( $(NH_4)_2S_2O_8$ ) Sigma Aldirch firmasından temin edilmiştir.

Aseton ( $C_3H_6O$ ) Sigma Aldirch firmasından temin edilmiştir.

İzo- propil alkol Carlo Erba firmasından temin edilmiştir.

Hidroklorik asit (HCl) Merk firmasından temin edilmiştir.

#### 3.2. Cihazlar

Ultrasonik Temizleyici cihazı: DSA50-SK1.

Magnetik karıştırıcı: Nüve MK 318 Model Hızı: 100-1200 devir/dk .

Mekanik karıştırıcı: Lektromag M 12 Model Hızı: 1500 devir/dak. 50 Hz 220 V .

İletkenlik ölçüm cihazı: Keithley 196 Digital Multimeter (DMM) ve Keithley 220.

FTIR: Fourier transform infrared spectroscopy: Thermo Nicolet 6700 FT-IR Spektrometer.

SEM: Taramalı elektron spektroskopisi: Carl Zeiss AG - EVO 40 Series.

XPS: X ışınları foto spektrometresi.

#### 3.3. Yöntem

Bu çalışmada, metal yüzeylerinde buhar fazı polimerleşmesi (BFP) yöntemi kullanılarak PANİ kaplanması yapılmıştır. Metal yüzeyinde gerçekleştirilen polimerleşme esnasında, metale değişik akım veya voltajlar uygulanarak, oluşan polimerin morfolojisinde değişiklik yaratıp yaratmadığı izlenmiştir. Ayrıca yine değişik metaller kullanılarak, farklı sıcaklıklarda (25-50-100°C) BFP yöntemiyle polimerleşme gerçekleştirilmiş ve morfolojik değişimler incelenmiştir.

BFP, ucuz temiz ve kolay olması ve işlem sayısının az olması, gerek duyulan araç-gereç miktarının az olması nedeniyle tercih edilen bir yöntemdir. Literatürde bu

yöntem şu şekilde uygulanmaktadır. İstenilen yüzeye önce başlatıcı kaplanmaktadır ve daha sonra monomer buharına maruz bırakılmaktadır. Yani başlatıcı katı fazda ve sabit formdadır. Ayrıca başlatıcının buhar basıncı çok düşük olup, yeterince buhar oluşturabilmesini sağlamak için su ve HCl gereksinimi vardır.

Bizim önerdiğimiz yöntemde ise hem monomer ve hem de başlatıcı buhar fazındadır ve bu buhar fazında tatbikat edilmektedir. Başka bir deyişle literatürde uygulanan sabit buhar fazı polimerizasyonu iken; bizim yöntemimizde hem başlatıcı hemde monomer buhar halde ve tamamen hareketli buhar fazı polimerleşmesidir.

Bu yöntemde; anilin pirol ve tiyofen oda sıcaklığında ya da daha yüksek sıcaklıkta buhar fazına geçirilirken, aynı anda APS ile HCl' nin reaksiyonu sonucu meydana gelen buhar (baskın Cl<sub>2</sub> gazı içermektedir buharı) ortama basılmaktadır.

Biz başlangıçta Cu, Al, Ag, Au, Pb ve pirinç gibi metal yüzeylerinde anilin buharını depo edip, daha sonra aniline depozit edilmiş yüzeyi, başlatıcı buharına maruz bırakarak polimerleşmenin metal yüzeyinde tamamlanmasını sağlamaya çalıştık. Bu yöntem sadece bakır ve alüminyum yüzeyinde kısmen tatbik edildi, çok ince ve homojen bir polimer tabakası gözlemlendi. İletkenliği 1 S/cm<sup>-1</sup> civarında gözlemlendi. İkinci olarak ise anilin-Cl süblimleşme yolu ile metal yüzeylerine kaplandı ve hemen başlatıcı buharına maruz bırakıldı. BFP yöntemiyle metallerin yüzeyinde istenilen kalınlıkta PANİ oluşması gözlemlendi. Bu yöntemde anilin-Cl buharının yoğunlaşırken bir takım kristaller oluşturması söz konusu olmuştur. Metal yüzeyinde gözlenen anilin-Cl kristalleri, APS buharına maruz bırakıldığında, kristallerin PANİ'ye dönüştüğü gözlemlendi. Buhar fazı polimerleşmesi yöntemiyle, kristal formunda iletken PANİ elde edilmiş oldu. Elde edilen örneklerin iletkenlik, spektroskopik ve SEM incelemeleri yapılarak sonuçlar yorumlanmıştır.

### 3.3.1. Örnek hazırlama

Metaller 1x1 cm kesilerek yüzeyi zımparalanıp, ultrasonik cihazıyla ilk temizlik yapılır. Daha sonra saf su, aseton ve izopropil alkol ile temizlenir ve hava ile kurutulur. Metal yüzeyinde polimerleştirme iki şekilde gerçekleştirilmiştir.

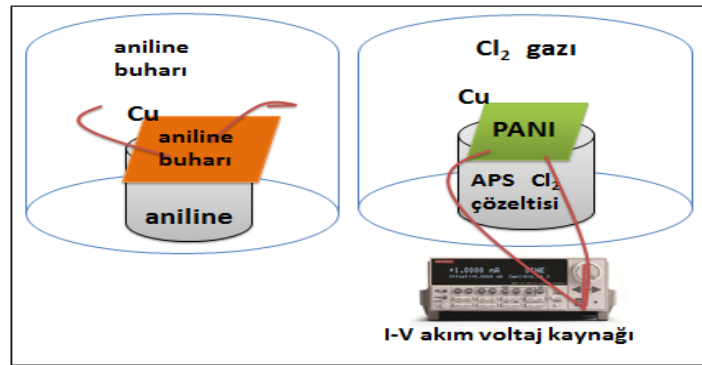
1-Anilin buharının BFP ile polimerleştirilmesi

2-Anilin-Cl BFP ile polimerleştirilmesi

#### 1-Anilin buharının BFP ile polimerleştirilmesi

Bakır ve alüminyum metal yüzeyleri değişik sıcaklıklar da (25, 50 ve 100 °C ) da anilin buharına maruz bırakılmış ve hemen ardından klor gazı buharı ile polimerleştirilmiştir (altın ve gümüş metalleri olumlu sonuç vermemiştir).

Ayrıca Cu ve Al metalleri yine aynı sıcaklıklarda anilin buharına maruz bırakılmış ve ardından, farklı voltajlarda (0,1, 1 ve 10V) gerilim uygulanırken klor gazı buharına maruz bırakılıp polimerizasyon başlatılmıştır.



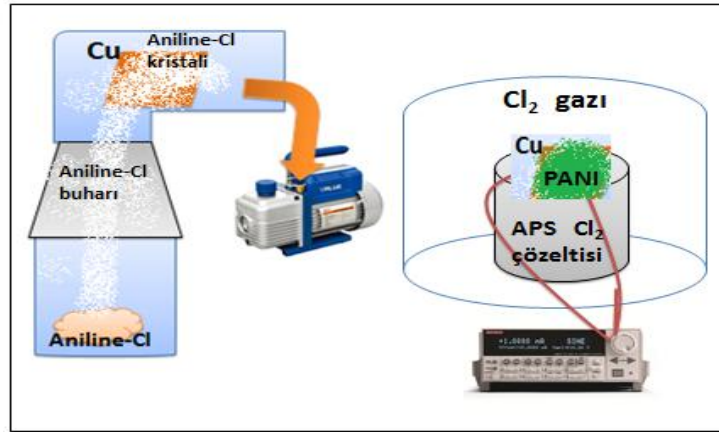
**Resim 3.1.** Anilin buharının BFP ile polimerleştirilmesinin deneysel yapılışı

## 2-Anilin-Cl BFP ile polimerleştirilmesi

1mL anilin üzerine damla damla 1mL HCl damlatılarak, anilin klorür kristalleri elde edilmiş ve vakum altında kurutulmuştur.

Üretilen anilin-Cl kristalleri, vakum altında Cu ve Al metalleri yüzeyine süblimleşme-yoğunlaştırma yöntemiyle yüksek saflıkta biriktirilmiştir. Metal yüzeyine biriktirilen katı ürün farklı gerilimler (0,1 , 1 ve 10 V) ve farklı sıcaklıklarda (25, 50 ve 100°C) APS buharı ile katı kristal formunda PANİ polimerine dönüştürülmüştür.

Başlatıcı terkihi: 5M HCl 100 mL çözeltisi hazırlanır ve 0,8 g APS eklenir. Kaplanan metali başlatıcı buharına tutularak polimerleştirilir. Yüzeyde yeşil renkli Pani-emeraldin polimeri oluşana kadar reaksiyon devam ettirilir. Ortalama 5-20 dk arasında gerçekleşir.



**Resim 3.2.** Anilin-Cl BFP ile polimerleştirilmesinin deneysel yapılışı

## 4. ARAŞTIRMA SONUÇLARI VE TARTIŞMA

Bu çalışmada, anilin ve anilin-Cl'ün buhar fazı polimerizasyonu ile bakır ve alüminyum metalleri üzerinde, farklı deney koşullarında sentezlenmelerine dair karakterizasyon çalışmaları gerçekleştirilmiştir.

### 4.1. İletkenlik ölçümlerinin yapılması

Bakır ve alüminyum metal üzerinde anilin buharı ve katı anilin-Cl' nin BFP ile elde edilen örneklerin iletkenlikleri dört nokta yöntemi ile ölçülmüş ve her iki örnek grubu için ortalama  $1 \text{ S/cm}^{-1}$  değerlerinde bulunmuştur. Özellikle anilin buharından elde edilen polimerin iletkenlik sonuçları oldukça iyidir.



**Resim 4.1.** Metal üzerine anilin buharı ve anilin-Cl nin BFP ile elde edilen örneklerin iletkenlikleri ölçümlerinin yapılması

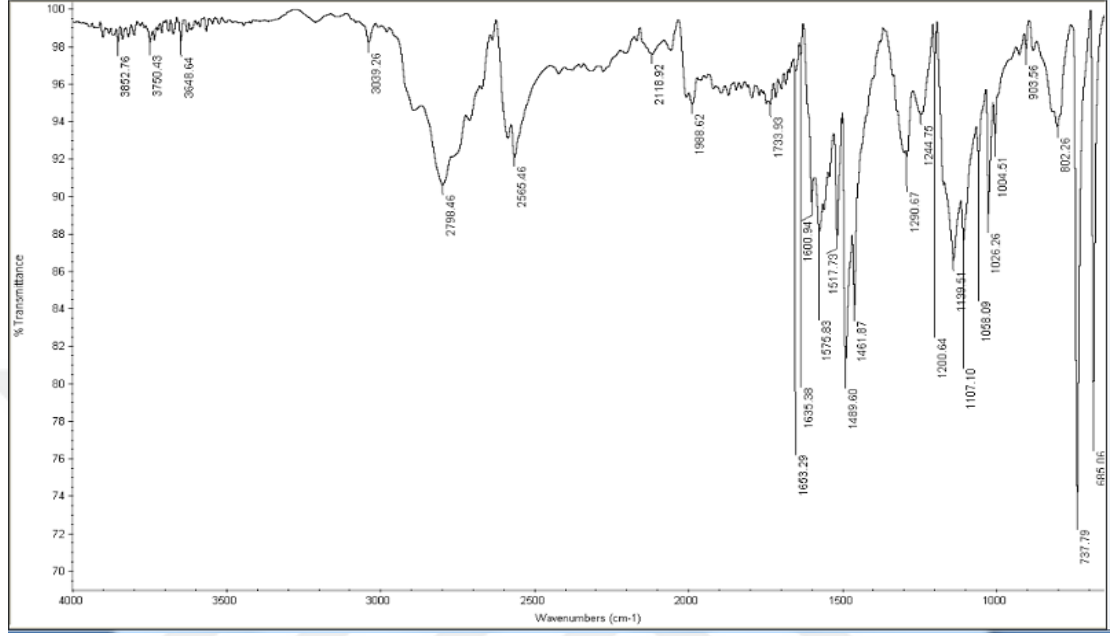
### 4.2. FT-IR Spektrumlarının Değerlendirilmesi

FT-IR spektrumları ATR modülü kullanılarak doğrudan toz ya da film olarak hazırlanan numunelerden çekilmiştir.

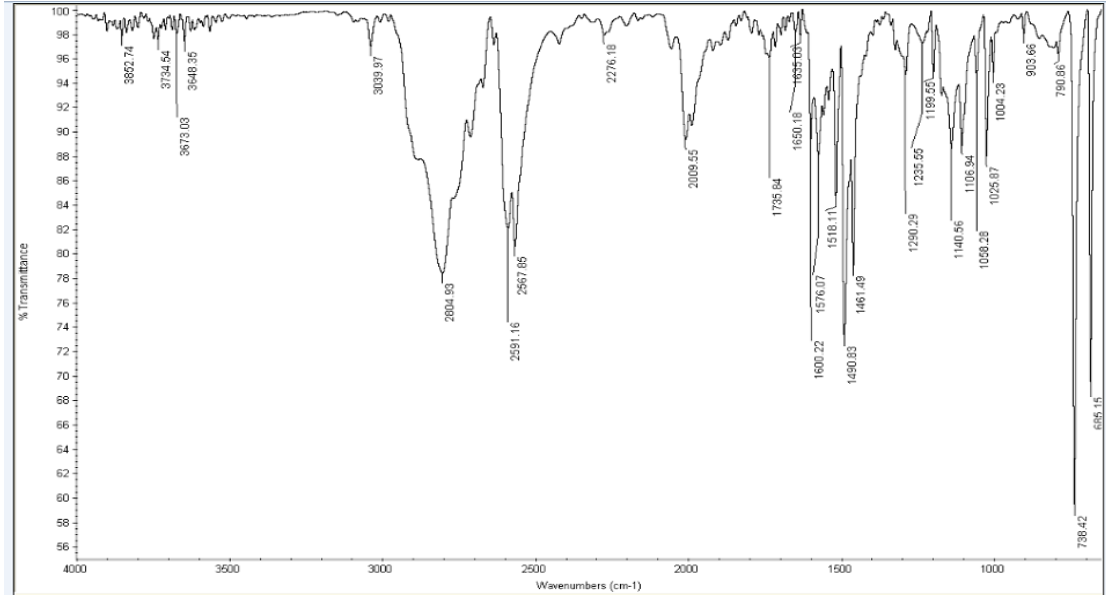
A-Cu plaka üzerine anilin buharının farklı voltaj ve sıcaklıklar uygulanarak gerçekleştirilen polimerizasyonu sonucu elde edilen PANİ-emeraldin ait FTIR spektrumları alınmıştır. FTIR spektrumları incelemeler sonucunda, iletken Pani-emeraldin polimerinin oluştuğu gözlenmiştir.



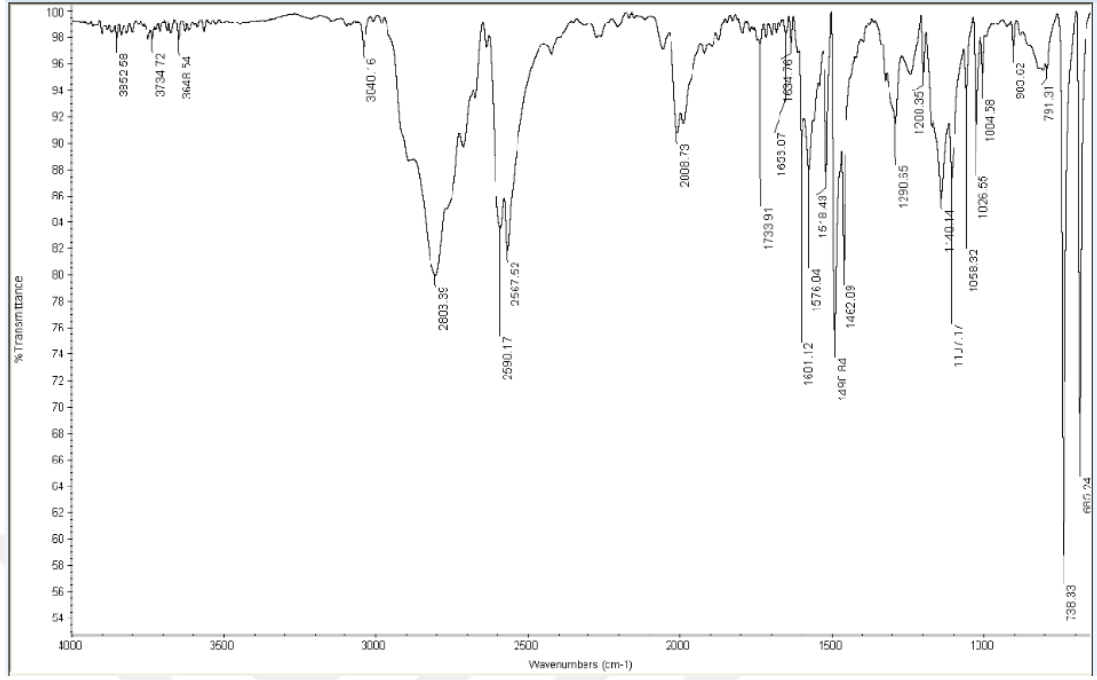
Alüminyum metali üzerinde BFP yöntemiyle elde edilen Polianilin polimerinin FTIR spektrumları incelendiğinde polimer oluşumunun gerçekleştiği belirlenmiştir.



**Şekil 4.1.** Bakır plaka üzerine polimerleştirme işlemi sırasında 10 V etkisiyle elde edilen PANİ'nin FT-IR spektrumu



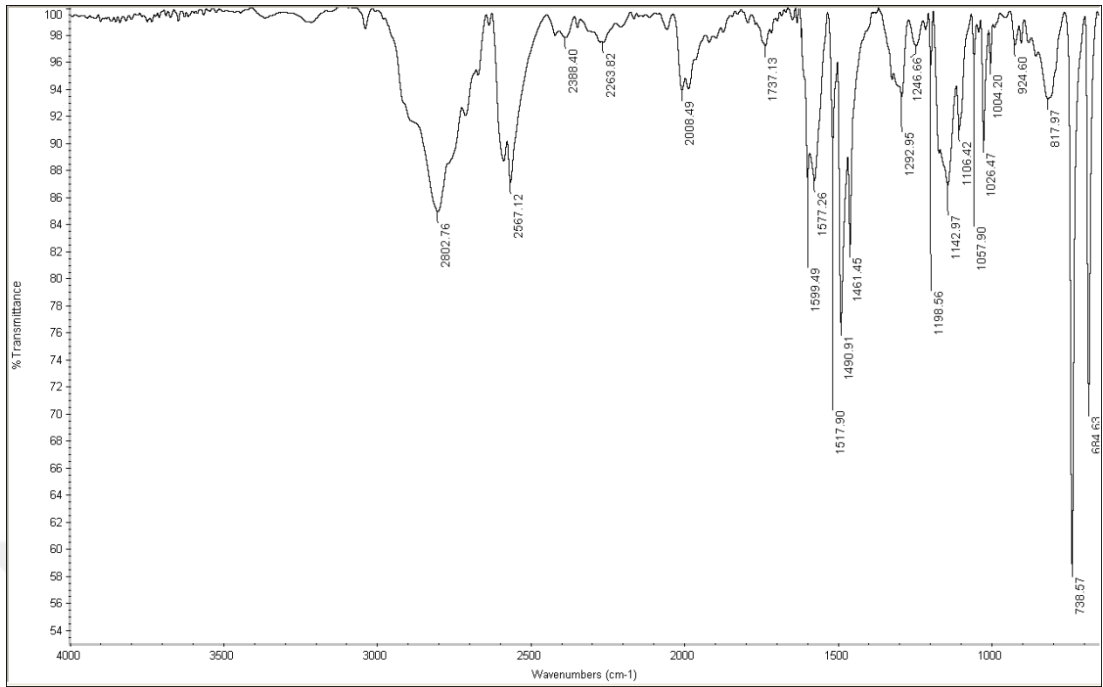
**Şekil 4.2.** Bakır plaka üzerine polimerleştirme işlemi sırasında 1 V etkisiyle elde edilen PANİ'nin FT-IR spektrumu



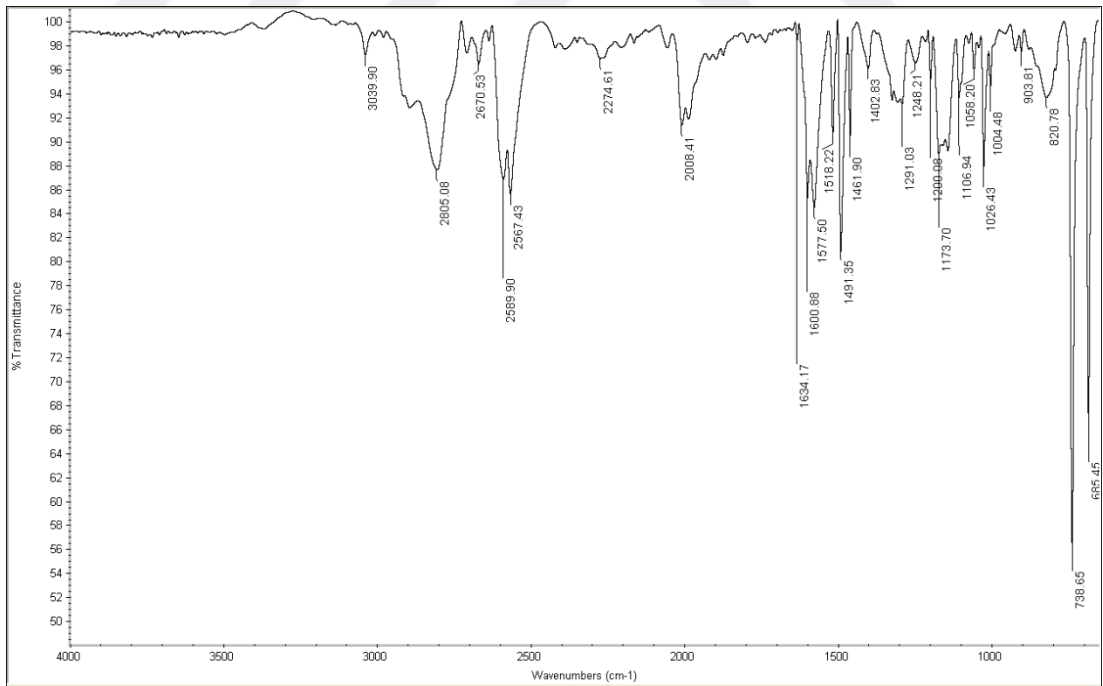
**Şekil 4.3.** Bakır plaka üzerine polimerleştirme işlemi sırasında 0,1 V etkisiyle elde edilen PANİ'nin FT-IR spektrumu

Yukarıdaki şekillerde görüldüğü gibi polianilin'in voltaj etkisiyle FTIR spektrumuna ait absorpsiyon pikleri şu şekildedir:

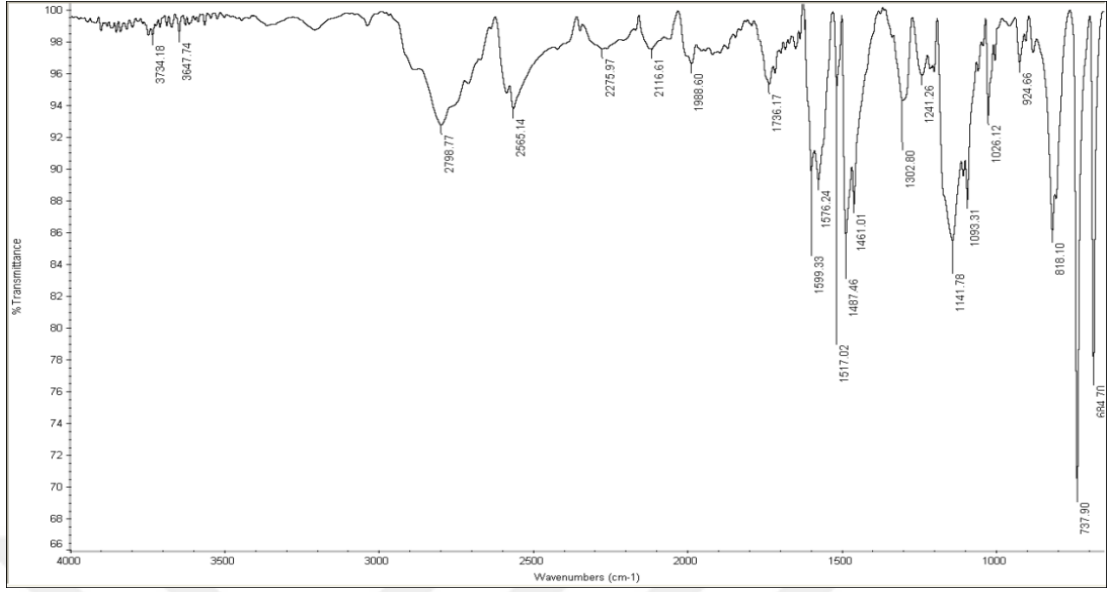
3000  $\text{cm}^{-1}$  üzerindeki absorpsiyon bantları polimer zincirindeki N-H grubuna aittir. 2804-2799  $\text{cm}^{-1}$   $\text{N}^+\text{H}_2$  grubuna ait gerilmeler, 1450-1600  $\text{cm}^{-1}$  aralığında gözlenen pikler, aromatik halkaya ait C=C bağına ait gerilmeleri göstermektedir. 1290  $\text{cm}^{-1}$  aromatik C-N bağına ait gerilmeleri görülmektedir. 1058  $\text{cm}^{-1}$  C-H grubuna ait gerilmeler, 800-900  $\text{cm}^{-1}$  aralığında gözlenen pikler p-süstitüe aromatik halkaya ait olup polimerleşmenin baş kuyruk şeklinde büyüyen zincirlerden oluştuğunu göstermektedir. 1290  $\text{cm}^{-1}$  pikinde PANİ'nin iletkenliğini özelliğinin görüldüğü piktir. Düşük voltajlarda moleküller grupsal büyük bant oluştururken yüksek voltajlarda daha bireysel davranışlar gözlenmektedir.



**Şekil 4.4.** Bakır plaka üzerine polimerleştirme işlemi sırasında sıcaklığın 25°C'de elde edilen PANİ'nin FT-IR spektrumu



**Şekil 4.5.** Bakır plaka üzerine polimerleştirme işlemi sırasında sıcaklığın 50°C'de elde edilen PANİ'nin FT-IR spektrumu



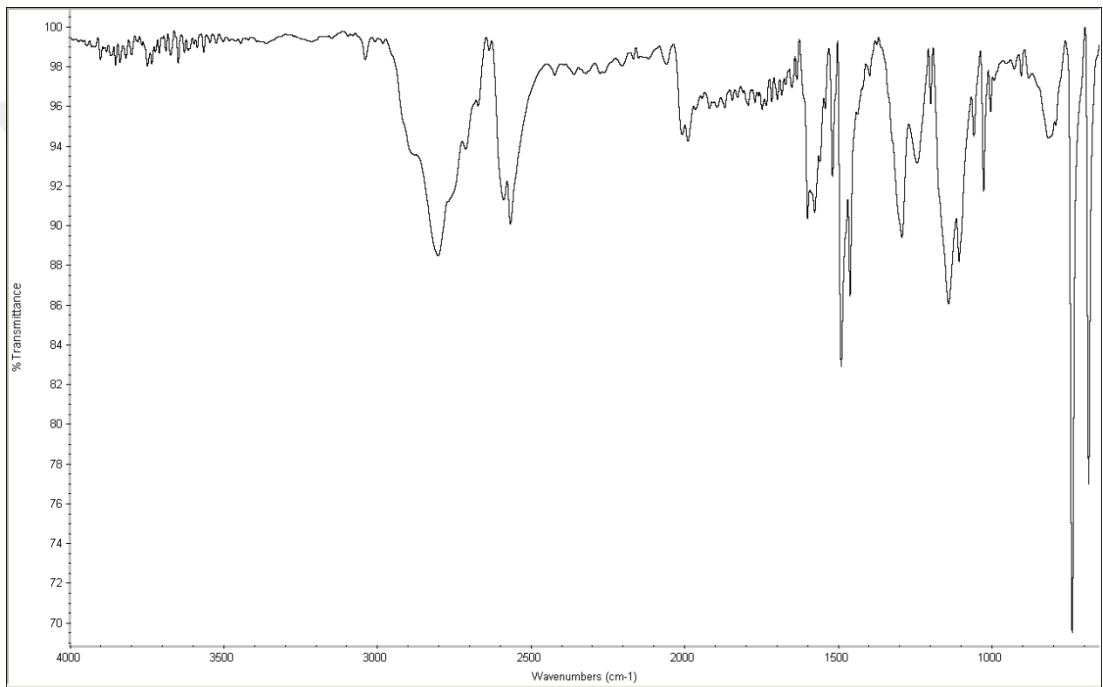
**Şekil 4.6.** Bakır plaka üzerine polimerleştirme işlemi sırasında sıcaklığın 100°C’de elde edilen PANİ’nin FT-IR spektrumu

Yukarıdaki şekillerde görüldüğü gibi polianilin’in sıcaklığın etkisiyle FTIR spektrumuna ait absorpsiyon pikleri şu şekildedir:

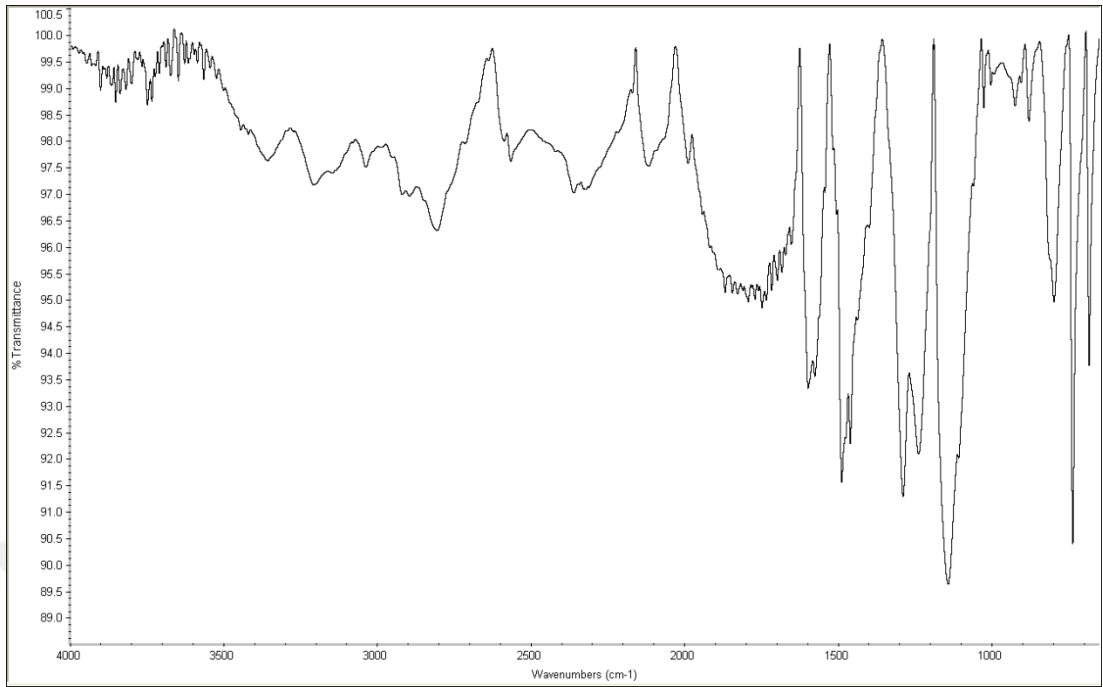
2805  $\text{cm}^{-1}$   $\text{N}^+\text{H}_2$  grubuna ait gerilmeler, 2276  $\text{cm}^{-1}$  C=O bağına ait gerilmeler, 1461-1600  $\text{cm}^{-1}$  bağına ait gerilmelerdeki pikler, aromatik halkaya ait C=C bağına ait gerilmeleri göstermektedir. 1290  $\text{cm}^{-1}$  bağına ait pikler aromatik C-N gerilmeleri, 1058  $\text{cm}^{-1}$  C-H grubuna ait piklerdir. 903-791  $\text{cm}^{-1}$  aralığında p-süstitüe aromatik halkaya ait piklerdir. Özellikle kinonoid grupları ve benzenoid gruplarına ait band şiddetlerindeki değişim kolaylıkla görülmektedir. Benzenoid birimlerde, elektronların delokalizasyonu sağlandığı için zincir üzerinde elektron akışı gerçekleşmektedir. Kinonoid birimlerde ise, halkadaki elektronların delokalizasyonu mümkün olmamakta, ancak yapıya dışardan bir elektron verici (Cl) ya da grubun ( $\text{SO}_4^-$ ) katılması ile halkada delokalizasyonun sağlanması mümkün olmaktadır.

**B-**Bakır plaka üzerinde katı anilin-Cl'ün farklı voltaj ve sıcaklıklar uygulanarak gerçekleştirilen polimerizasyonu sonucu elde edilen PANİ-emeraldin ait FTIR spektrumları alınmıştır. FTIR spektrumları incelemeler sonucunda, iletken Pani-emeraldine polimerinin oluştuğu gözlenmiştir.

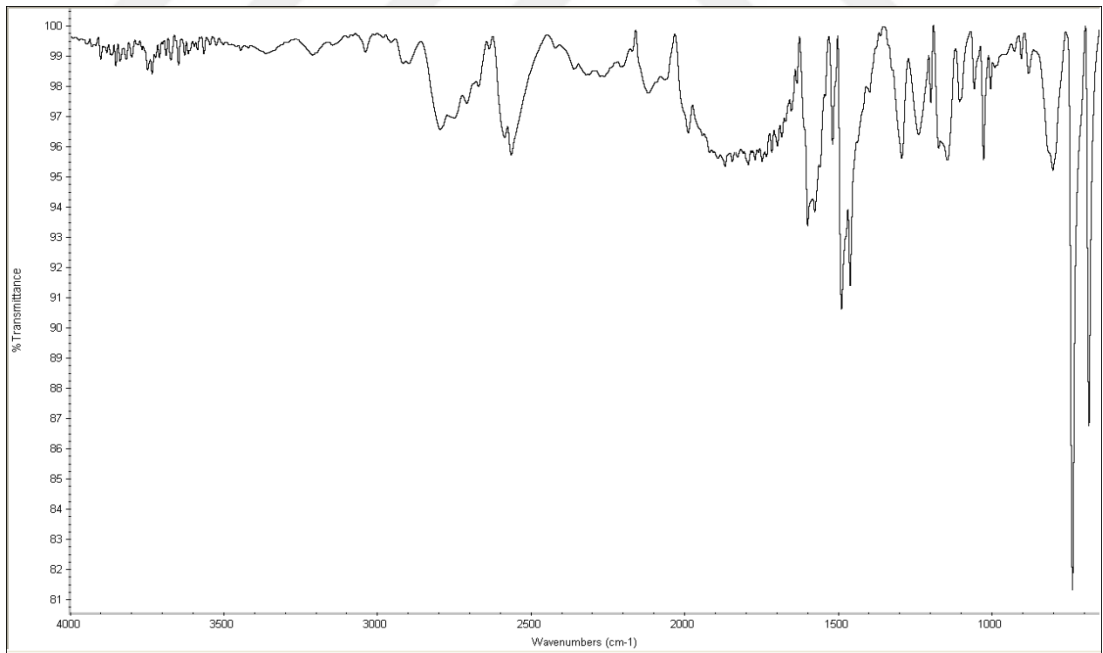
Alüminyum metali üzerinde BFP yöntemiyle elde edilen polianilin polimerinin FTIR spektrumları incelendiğinde polimer oluşumunun gerçekleştiği belirlenmiştir.



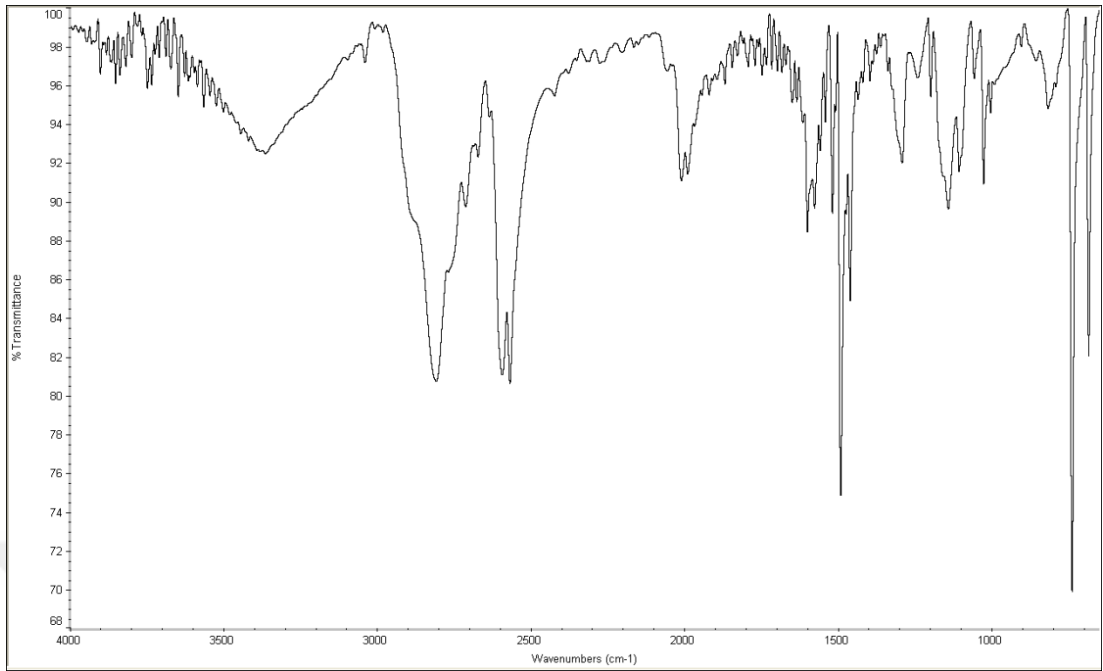
**Şekil 4.7.** Bakır plaka üzerine anilin-Cl polimerleştirme işlemi sırasında 10 V etkisiyle elde edilen PANİ'nin FT-IR spektrumu



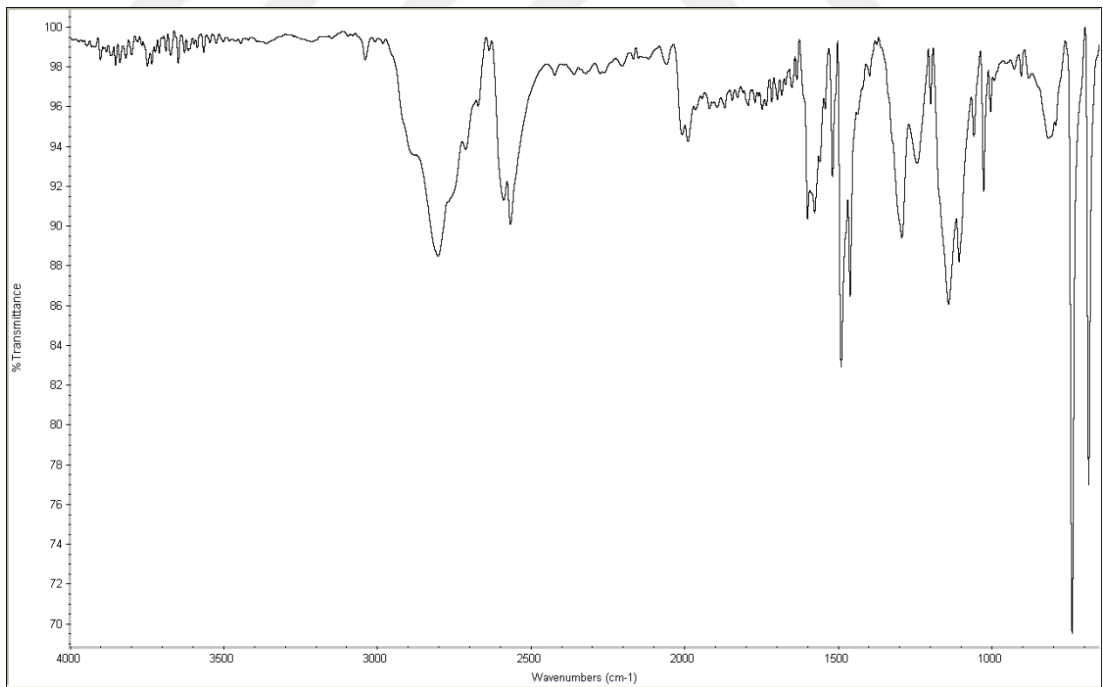
**Şekil 4.8.** Bakır plaka üzerine anilin-Cl polimerleştirme işlemi sırasında 1 V etkisiyle elde edilen PANİ'nin FT-IR spektrumu



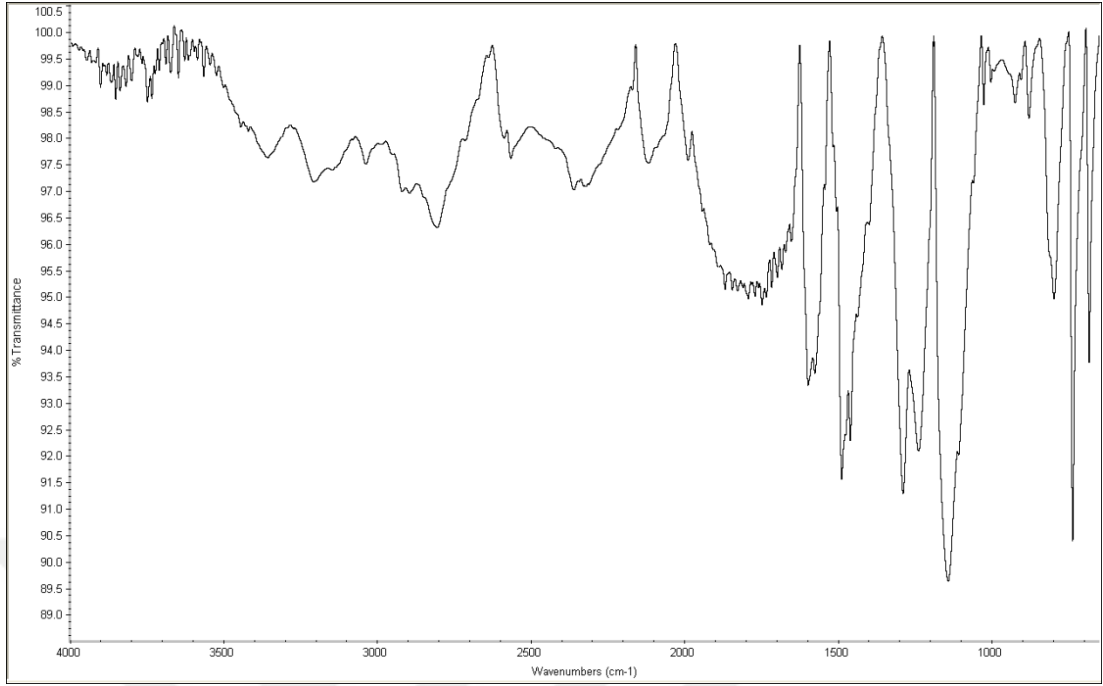
**Şekil 4.9.** Bakır plaka üzerine anilin-Cl polimerleştirme işlemi sırasında 0,1 V etkisiyle elde edilen PANİ'nin FT-IR spektrumu



**Şekil 4.10.** Bakır plaka üzerine 25°C de, anilin-Cl polimerleştirme işlemi sırasında elde edilen PANİ'nin FT-IR spektrumu



**Şekil 4.11.** Bakır plaka üzerine 50°C de, anilin-Cl polimerleştirme işlemi sırasında elde edilen PANİ'nin FT-IR spektrumu



**Şekil 4.12.** Bakır plaka üzerine 100°C de, anilin-Cl polimerleştirme işlemi sırasında elde edilen PANİ'nin FT-IR spektrumu

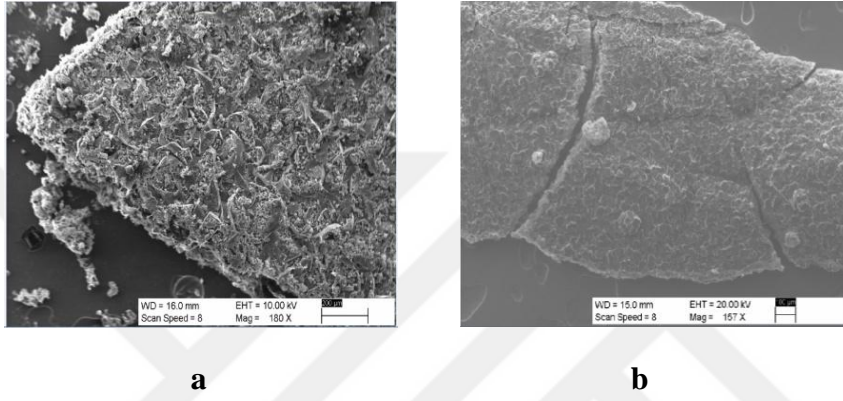
Genel olarak FTIR spektrumları incelendiğinde, hem anilin hemde anilin-Cl 'ün buhar fazı polimerleşme tekniği ile polimerizasyonundan elde edilen ürünün değişik deneysel koşullara bağlı olarak önemli derecede etkilendiği gözlenmektedir. Buhar fazının sıcaklığa bağlı olarak hareketli faz olması nedeniyle aktivitesinin yüksek oluşu yani reaksiyon verme hızı ve çeşitliliğinin yüksek oluşu nedeniyle sıcaklıkla ürün oluşumunda değişikliklerin olması normal karşılanmaktadır. Bu durum polimerin SEM görüntülerinden de anlaşılmaktadır. Ürünlerin iletkenlik değerleri ise ortalama 1 S/cm<sup>-1</sup> olarak ölçülmüştür.

Alüminyum plaka üzerinde farklı deneysel değişkenlerle, BFP tekniği ile üretilen ürünlerde de benzer sonuçlar gözlenmiştir.



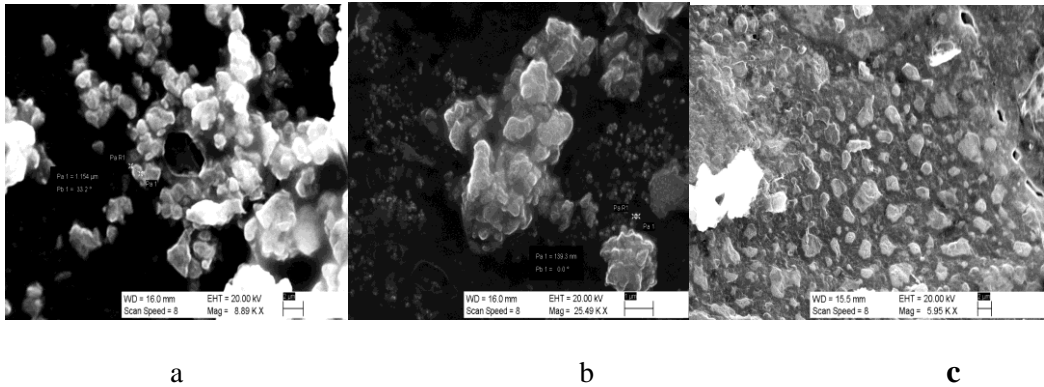
### 4.3. Taramalı Elektron Mikroskobu Görüntülerinin Değerlendirilmesi

Polianilinle kaplanmış plakaların elektrik akımı ve sıcaklıkla değişimin taramalı elektron mikroskobu (SEM) tarafından elde edilen mikrografikler şekillerde görüldüğü gibidir. Bu yöntem bize üretilen polimerin morfolojisi ile ilgili çok kıymetli bilgiler vermektedir.



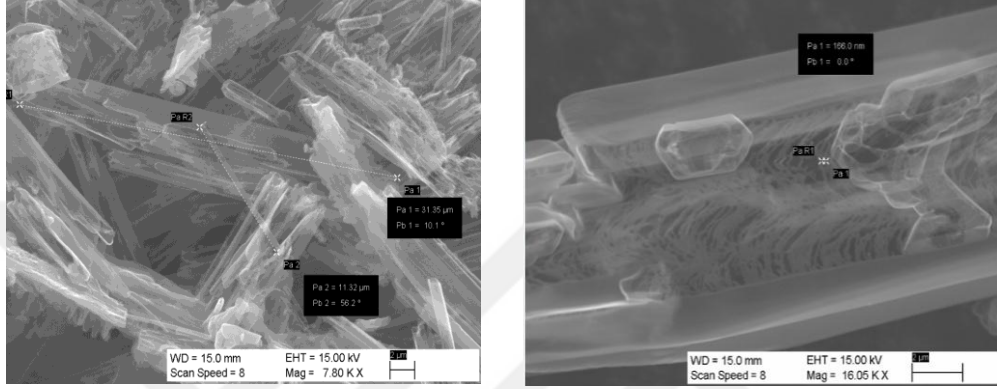
**Resim 4.2.** a. Bakır plaka b. Alüminyum plaka polimerleştirme işlemi sırasında 10 V etkisiyle elde edilen polianilin SEM görüntüleri

Resim 4.2’de bakır plaka yüzeyi tamamen homojen olarak kaplanmıştır. Alüminyum plakada elde edilen PANİ’de çatlaklar oluşmuştur. Bakır plaka alüminyuma göre daha düzenli yapı oluşmaktadır.



**Resim 4.3.** Alüminyum plaka üzerine a. 25 °C b. 50 °C c. 100 °C etkisiyle elde edilen polianilin SEM görüntüleri

Resim 4.3’de 25°C’ de anilin tam olarak homojen dağılmamış düzensiz yapıda nanokürecikler görülmektedir. 50°C’de ise irili ufaklı taneciklere ayrılmış, yapıların bir kısmında topaklanmalar meydana gelmiş homojen yapı gözlenmemiştir. 100°C’de fiziksel yapısı bozunmuştur. Bu sonuçlara göre, 25 ve 50 °C BFP tekniği ile üretilmiş ürünlerin büyüklük dağılımı daha homojendir.

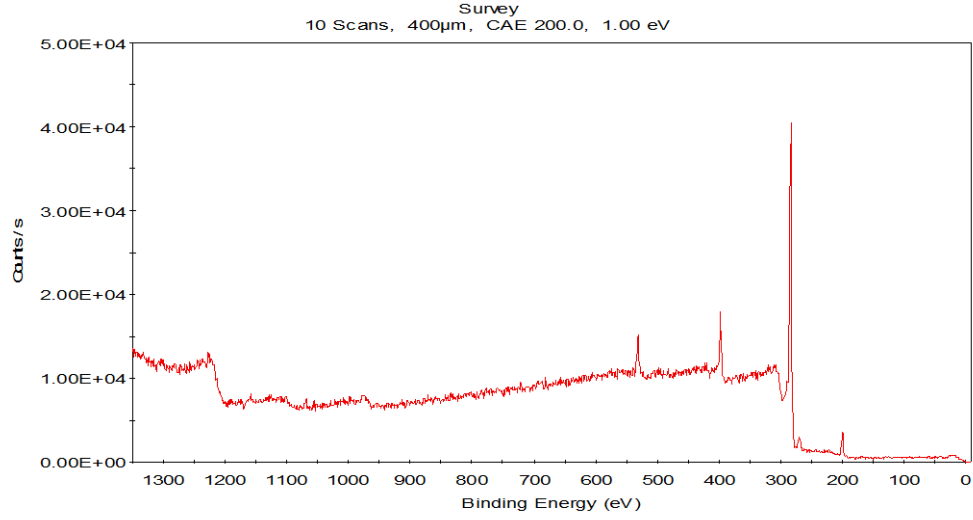


**Resim 4.4.** İletken anilin-Cl kristalinin SEM görüntüsü

Resim 4.4’de şekilde anilin-Cl ün süblüasyonu ile elde edilen çeşitli boyutlarda anilin-Cl kristalleri gözlenmektedir. İpliksi yapılar ve daha büyük kristal yapılar BFP ile polimerleştirilmiştir. Bir başka deyişle BFP tekniği ile kristal formunda olan yapılarda (katı monomerler) polimerleştirilebilmektedir.

#### 4.4. XPS Spektrumlarının Değerlendirilmesi

XPS analizleri ile, örneklerde meydana gelen değişimler doping süreçleri oldukça verimli bir şekilde izlenmektedir. Her bir element için karakteristik olan fotoelektron bağlanma enerjileri ve bunlara ait pik şiddetleri, örnek yüzeyinde bulunan elementlerin derişimleri ile ilgili önemli bilgiler vermektedir. PANİ’deki değişmeler, azotun farklı nötral ve pozitif türlerine ait N1s core level spektrumları ile kloro ait nötral ve negative türlerin Cl<sub>2p</sub> core-level spektrumları izlenebilmektedir. Nano yapılı PANİ-tuz’a ait survey taramasında, Oksijen (535 eV), Azot 400(eV), Carbon 285 (eV) ve Cl 3/2p 199 ve Cl- iyonu 198 (eV) da görülmektedir (Şekil 4.13).

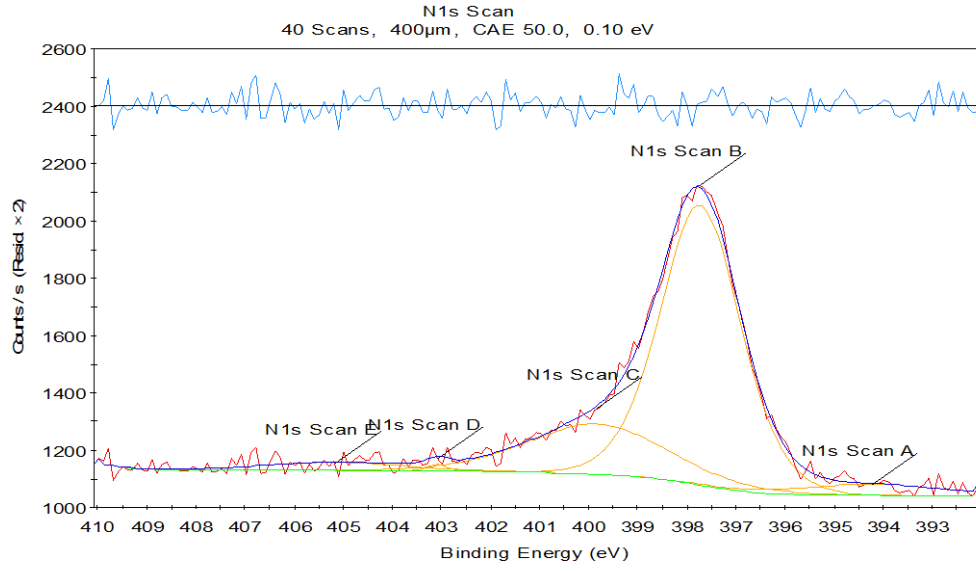


**Şekil 4.13.** Bakır metali üzerinde elde edilen PANİ'ye ait XPS Survey spektrumu

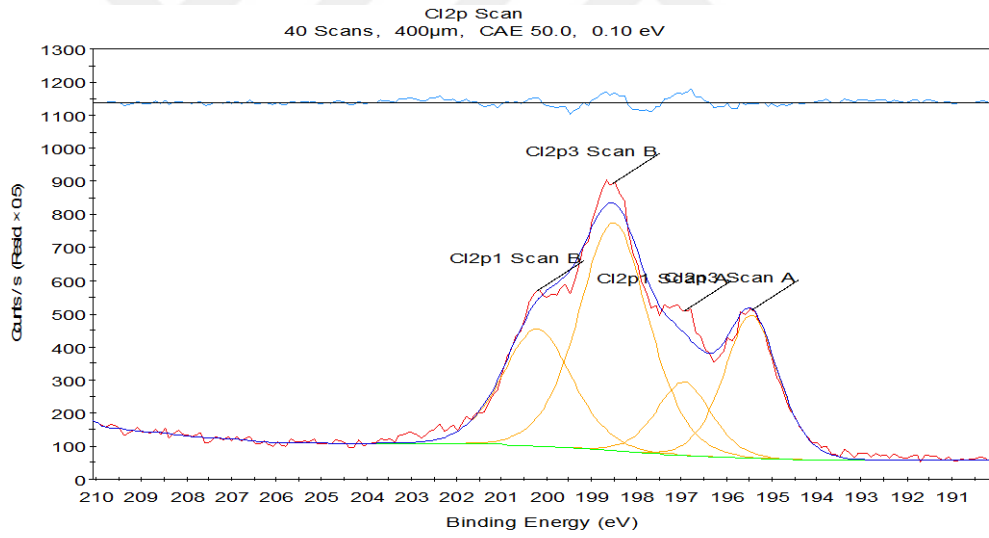
Yapılan survey taramalarda C ve N atomları PANİ ana zincirinde iki temel element olarak gözlenirken; 199 ve 198 (eV) da gözlenen sırasıyla C-Cl ve Cl<sup>-</sup> iyonudur. Bu kısımda, PANİ-tuz ait işlenmiş N1s ve Cl<sub>2p</sub> spektrumlarında meydana gelen değişimler incelenmektedir.

Bu yöntemle elde edilmiş PANİ-tuz'a ait N1s spektrumu 397.8, 398.8 ve 401.2 eV de 3 pik olarak çözümlenebilir. Bu pikler, quinon-diimine birimlerin, benzene-diamin birimlerin ve semi-quinon katyonik radikallerin azot atomlarına atfedilebilir. İlk iki pikin şiddeti ile kıyaslandığında, üçüncü pikin şiddeti oldukça düşük gözlenmektedir. PANİ-tuz'un N1s işlenmiş sonuçları incelendiğinde imin ve amin oranının yaklaşık 1/4 olduğu görülmektedir (Şekil 4.13).

Şekil 4.15' de ise Cl<sub>2p</sub> spektrumu görülmektedir. Doping reaksiyonuna bağlı olarak oluşan Cl<sup>-</sup> iyonlarına ait 198 eV yeni bir pik oluşmakta ve 199 eV bağlanma enerjisine sahip Cl 3/2p ile kıyaslandığında 1/3 oranında bir şiddete sahip olduğu görülmektedir.



Şekil 4.14. Bakır metali üzerinde elde edilen PANİ'ye ait N1s spektrumu



Şekil 4.15. Bakır metali üzerinde elde edilen PANİ'ye ait Cl<sub>2</sub>p spektrumu

Sonuç olarak XPS verilerinden yararlanarak PANİ polimerinin karakterizasyonunu ve özellikle Cl<sup>-</sup> iyonunun varlığını yani Cl<sup>-</sup> gazının doping özelliğini göstermiş olmaktadır.

## 5. SONUÇ VE ÖNERİLER

Yapılan çalışmada iletken polimer bir malzeme olan polianilin, buhar fazı yöntemi kullanılarak bakır ve alüminyum yüzeylerin başarılı bir şekilde kaplanmıştır. Bu çalışmanın en önemli noktası; kendi icadımız olan “hareketli buhar fazı polimerizasyonu yöntemini” çeşitli deneysel koşullarda başarı ile uygulamak olmuştur. Literatürde uygulanan istenilen yüzeye önce sabit buhar fazda başlatıcı kaplanmaktadır, daha sonra monomer buharına maruz bırakılmaktadır. Hareketli buhar fazında ise, diğer buhar fazı yöntemlerinin aksine, hem monomer(ler) buhar fazında hem de başlatıcı buhar fazında bulunmakta ve polimerizasyon reaksiyonu buhar fazında gerçekleşmektedir.

BFP yöntemine göre, ıslak ortamda yürütülen kimyasal oksidasyon ve elektrokimyasal oksidasyon yöntemlerine göre bu yöntem; hızlı, ucuz, kısa süreli, işlem sayısı az, reaksiyon süresince modifikasyona çok elverişli, reaksiyonu istenilen anda durdurma ve başlatma imkanı veren yeni ve özgün bir polimerizasyon yöntemidir. Bir diğer önemli husus; hareketli buhar fazı polimerizasyon tekniği ile PANİ polimerizasyonunu bir metal yüzeyinde uygularken, elektrik alanın polimerizasyona etkisinde incelendi. Yapılan çalışmada uygulanan voltaj ve sıcaklıklar morfolojik yapıları değişikliğe uğratmıştır. Uygulanan 10V-1V-0.1 V'a göre polimerleşme sırasında voltajın etkisiyle gözlenmektedir. Farklı sıcaklıklarda ise 25 °C, 50°C ve 100°C sıcaklıklar arttıkça yüzeyde bozunmalara neden oldu.

Hazırlanan polianilinin karakterizasyonu için iletkenlik ölçümleri, SEM, FTIR, XPS analiz teknikleri kullanılmıştır. İletkenlik değerleri ortalama 1 S/cm<sup>-1</sup> olarak ölçülmüştür. FT-IR analizinde anilinin polimerleşmesiyle iletkenlik bandındaki piklerde iletkenlik özelliği artmaktadır. SEM analizi sonucu nano yapılar oluşumu gözlenmiştir.

Elde edilen sonuçlardan yola çıkılarak incelenen polianilin ile ilgili olumlu sonuçlar elde edilmiş ve daha ileri düzeyde farklı çalışmalar yapılması amaçlanmıştır.

## KAYNAKLAR

- Ayad, M.M., Salahuddin N., Shenashin M.A., 2003. The optimum HCl concentration for the in situ polyaniline film formation. *Synthetic Metals*, 142, 101-106.
- Aydın, Z., 2007. İletken Poli (etilen teraftalat) / Polipirol Kompozit Liflerinin Kimyasal Polimerizasyonla Hazırlanması ve Karakterizasyonu. Yüksek Lisans Tezi, Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
- Aydın, Y., 2012. İletken Polimerlerin İçerisinde Enzim Tutuklamasıyla Yapılan Biyosensörler. Yüksek Lisans Tezi, Karamanoğlu Mehmetbey Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Karaman.
- Başbilen, B., 2006. Yüzeyi Polianilinle Kaplanmış Pirincin Klorürlü Ortamdaki Elektrokimyasal Davranışı. Yüksek Lisans Tezi, Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Adana.
- Bilgin, B., 1997. Polianilin Sentezi ve İletkenliğinin Arttırılması. Yüksek Lisans Tezi, Mustafa Kemal Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Hatay.
- Brooke, R., Fabretto, M., Talemi, P., Murphy, P., Evans, D., 2014. Evidence for 'bottom up' growth during vapor phase polymerization of conducting polymers. *Polymer*, 55, 3458-3460.
- Cao, Y., 1990. Spectroscopic studies of acceptor and donor doping of polyaniline in the emeraldine base and pernigraniline forms. *Synthetic Metals*, 35(3), 319-332.
- Cowie, J.M.G., 1991. *Polymers: Chemistry and Physics of Modern Materials*. Second Edition, Chapman and Hall, New York, USA, 410-420.
- Cui, C.Q., Ong, L.H., Tan, T.C., Lee, J.Y., 1993. Origin of the difference between potentiostatic and cyclic potential sweep depositions of polyaniline. *Jornal of Electroanalytical Chemistry*, 346, 477-482.
- Çoşkun, E., 2013. Polianilin ve Türevleri ile PVC Nanokompozitlerin Sentezlenmesi ve Gama Radyasyonunun Etkisinin İncelenmesi. Yüksek Lisans Tezi, Hitit Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Çorum.
- Genies, E.M., Lapkovski, M., 1988. Polianiline films electrochemical redox mechanisms. *Synthetic Metals*, 24, 64-68.
- Genies, E.M., Boyle, A., Lapkowski, M., Tsintavis, C., 1990. Polyaniline: A historical survey. *Synthetic Metals*, 36, 139-182.

- Gerçek, B., 2006. Bazı Polianilin Türevlerinin Elektroeolojik Özelliklerinin Araştırılması. Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
- Glarum, S.H., 1963. Conductive Polymers, *Journal of physics and chemistry of solids*, 24, 1577.
- Gospodinova, N., Mokreva, P., Terlemezyan, L., 1995. Oxidative polymerization of aniline: a new area in cationic polymerization. *Polymer*, 36, 18, 3585-3587.
- Huang, W.S., Humphray, B.D., Mac Diarmic, A.G., 1986. Polyaniline, a novel conducting polymer. *Journal of the Chemical Society Faraday Transactions*, 82, 2385-2400.
- Huang, J., Virji, S., Weiller, B.H., Kaner, B.R., 2003. Polyaniline nanofibers: facile synthesis and chemical sensors. *Journal American Chemical Society*, 125(2), 314-315.
- Hwang, G.W., Wu, K.Y., Hua, M.Y., Lee, H.T., Chen S.A., 1998. Structures and properties of the soluble polyanilines, n-alkylated emeraldine bases. *Synthetic Metals*, 92, 39-46.
- Köse, M., 2010. Teknik Tekstil Malzemeleri: Plazma Polimerizasyonu Tekniği ile İletken Lif Üretimi. Yüksek Lisans Tezi, Dokuz Eylül Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İzmir.
- Lapkowski, M., 1990. Electrochemical synthesis of linear polyaniline in aqueous solutions. *Synthetic Metals*, 35, 169-182.
- Lawal Abdulazeez, T., Wallace Gordon G., 2014. Vapour phase polymerization of conducting and non-conducting polymers. *Talanta*, 119, 133-134.
- Li, R., Chen, Z., Li, J., Zhang, C., Guo, Q., 2013. Effective synthesis to control the growth of polyaniline nanofibers by interfacial polymerization. *Synthetic Metals*, 171, 39– 44.
- Macdiarmid, A.G., Yang, L.S., Huang, V.S., Humprey B.D., 1987. Polyaniline: electrochemistry and application to rechargeable batteries. *Synthetic Metals*, 18, 393-398.
- Matveeva, E.S., 1996. Could the acid doping of polyaniline represent the charge transfer interaction. *Synthetic Metals*, 83, 89-96.
- Mazeikene, R., Malinauskas, A., 2000. Doping of polyaniline by some redox active organic anions. *European Polymer Journal*, 36, 1347-1353.

- Mohammadi, A., Lundström I., Salaneck, W.R., Inganas, O., 1986. Polypyrrole prepared by chemical vapour deposition using hydrogen peroxide and hydrochloric acid. *Synthetic Metals*, 21, 169–173.
- Mohilner, D.M., Adams, R.N., Argersinger, W.J., 1962. Investigation of the kinetics and mechanism of the anodic oxidation of aniline in aqueous sulfuric acid solution at a platinum electrode. *Journal American Chemical Society*, 84, 3618-3622.
- Mu, Shaolin., 2004. Electrochemical copolymerization of aniline and o-aminophenol. *Synthetic Metals*, 143, 259–268.
- Osterholm, J.E., Cao, Y., Klavetter, F., Smith, P., 1994. Emulsion polymerization of aniline. *Polymer*, 35, 2902-2906.
- Özbağ, S., 2010. İletken Polimerlerin Karakterizasyonu. Yüksek Lisans Tezi, Harran Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Şanlıurfa.
- Subramanian, P., Clark, N., Winther-Jensen, B., Farlane, D.M., Spiccia, L., 2009. Vapour-phase polymerization of pyrrole and 3,4-ethylenedioxythiophene using iron(III) 2,4,6-trimethylbenzenesulfonate. *Australian Journal of Chemistry*, 62, 133–139.
- Pan, W., Yang, S.L., Li, G., Jiang, J.M., 2005. Electrical and structural analysis of conductive polyaniline/polyacrylonitrile composites. *European Polymer Journal*, 41, 2127-2133.
- Rainde, E., Diaz-Calleja, R., 2004. *Electrical Properties Of Polymers*. Marcel Dekker, Newyork, 575-613.
- Saçak, M., 2004. *Polimer Kimyası*. Gazi Büro Kitabevi, Ankara, 423-441 s.
- Serra, G., Stella, R., De Rossi, D., 1998. Study of the influence of oxidising salt on conducting polymer sensor properties. *Materials Science and Engineering*, 5, 259–263.
- Sevil, U.A., Güven, O., Süzer, S., 1998. Spectroscopic investigation of onset and enhancement of electrical conductivity in PVC/PANI composites and blends by gamma ray or uv irradiation. *Journal of Physical Chemistry*, 102, 3902-3905.
- Sevil, U.A., 1998, Poli(anilin) Esaslı Poli (vinilklorür) Kompozitlerin ve Karışımların Radyasyon Duyarlılığı. Doktora Tezi, Hacettepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
- Sevil, U.A., Güven, O., Birer, Ö., Süzer, Ş., 1999. Doping of 2-CI-PANI/PVC films by exposure to UV,  $\Gamma$ -rays and e-beams. *Synthetic Metals*, 110, 175-179.



- Sevil, U.A., Güven, O., Kovacs, A., Slezsak, I., 2003. Gamma and electron dose response of the electrical conductivity of polyaniline based polymer composites. *Radiation Physics and Chemistry*, 67, 575-580.
- Shin, J.S., Song, M.K., Oh, S.Y., Rhee, H.W., Kim, J., 1996. Effect of alkylchain length of dopant on properties of polyanilin. *Polymer*, 20, 932–938.
- Sreedhar, B., Sairam, M., Chattopadhyay, D.K., Mitra, P.P., Mohan Rao D.V., 2006. Thermal and xps studies on polyaniline salts prepared byinverted emulsion polymerization. *Polymer Science*, 101, 499-508.
- Stussi, E., Stella, R., De Rossi, D., 1997. Chemoresistive conducting polymer based dour sensors: influence of thickness changes on their sensing properties. *Sensors and Actuators*, 43, 180–185.
- Syed, A.A., Dinesan, M.K., 1991. Polyaniline a novel polymeric material. *Talanta*, 38(8), 815-37.
- Şanlı, N., 2003. Periyodik Asit Yükseltgeni ile Anilin-İndol Kopolimerinin Sentezi ve Karakterizasyonu. Yüksek Lisans Tezi, Gaziosmanpaşa Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Tokat.
- Şenkul, S., 2010. Anilin ve 3-Metil Tiyofen Monomerlerinden İletken Polimer Sentezlenmesi, Spektroskopik Yöntemlerle ve İletkenlik Ölçüleriyle Karakterizasyonu. Yüksek Lisans Tezi, Gaziosmanpaşa Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Tokat.
- Toshima, N., Hara, S., 1995. Direct synthesis of conducting polymers from simple monomers. *Progress in Polymer Science*, 20, 135-141.
- Yılmaz, F., 2007. Polyaniline: Synthesis, Characterization, Solution Properties and Composites. Doktora Tezi, Orta Doğu Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.

## ÖZGEÇMİŞ

### Kişisel Bilgiler

Soyadı, Adı : ORHAN, Cansu  
Uyruğu : T.C.  
Doğum tarihi ve yeri : 01.08.1990 - Tarsus  
Medeni hali : Bekar  
Telefon : 0 (543) 954 26 64  
e-mail : cnsuorhn@gmail.com

### Eğitim

Derece	Eğitim Birimi	Mezuniyet tarihi
Lisans	Hitit Üniversitesi / Kimya Mühendisliği Bölümü	2013
Lise	Barboros Hayrettin Lisesi	2008

### İş Deneyimi

Yıl	Yer	Görev
2014 –2015	Çorum Şeker Fabrikası	Laboratuvar Analisti

### Yabancı Dil

İngilizce