

67244

POLİANİLİNİN SENTEZİ ve İLETKENLİĞİNİN  
ARTTIRILMASI

DOKÜMANI

BAHAR BİLGİN

M.K.Ü

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ  
KİMYA ANABİLİM DALI  
YÜKSEK LİSANS TEZİ

ANTAKYA  
EYLÜL 1997

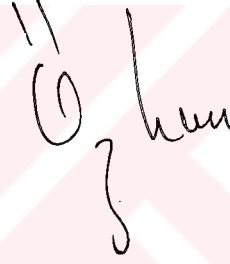
M.K.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürlüğüne,

Bu çalışma jürimiz tarafından Kimya Anabilim Dalı'nda YÜKSEK LİSANS tezi olarak kabul edilmiştir.

Başkan : Doç. Dr. Nureddin ÇOLAK



Üye : Yrd. Doç. Dr. Aydın ÖZKAN

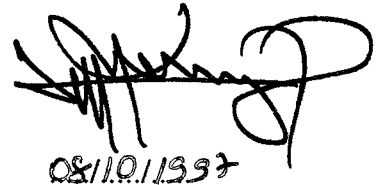


Üye : Yrd. Doç. Dr. Sermin ÖRNEKTEKİN



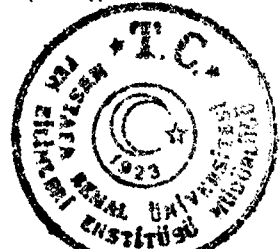
Kod No: 013

Yukarıdaki imzaların adı geçen Öğretim Üyelerine ait olduğunu onaylarım.



08/10/1397

Enstitü Müdürü  
Prof. Dr. Mustafa KAPLANKIRAN  
Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü





1.6.1. İletkenlik Ölçümleri .....	23
1.6.2. Polianilin İletkenliğini Etkileyen Faktörler .....	26
1.6.2.1. Sıcaklık .....	26
1.6.2.2. Protonlama .....	26
1.6.2.3. Nemlilik .....	27
1.6.2.4. Yükseltgenme Basamağı .....	27
1.6.3. İletkenlik Mekanizmaları .....	28
1.7. Elektrokimyasal Çalışmalar .....	28
1.8. Polianilin Çözünürlüğü ve Molekül Ağırlığının Saptanması .....	29
1.9. Polianilin Morfolojisi .....	30
1.10. Polianilin Kullanım Alanları .....	30
1.10.1. Şarj Olabilen Pillerde .....	30
1.10.2. Elektrokromik Cihazlarda .....	31
1.10.3. Fotoelektrokimyasal Hücrelerde .....	31
1.10.4. Elektronik Cihazlarda .....	32
1.10.5. Katalizör Olarak .....	32
1.10.6. İndikatör Olarak .....	33
1.10.7. İyon Değişim Kromatografisinde .....	33
<b>2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR .....</b>	<b>34</b>
<b>3. MATERYAL VE METOD .....</b>	<b>47</b>
3.1. Materyal .....	47
3.1.1. Kullanılan Kimyasal Maddeler .....	47
3.1.2. Kullanılan Cihazlar .....	47
3.2. Metod .....	48
3.2.1. Kullanılan Çözeltilerin Hazırlanması .....	48
3.2.2. Polianilin Sentezi .....	48
3.2.3. Yıkama İşlemi .....	49
3.2.4. Polianilin Dopingi .....	50

3.2.5. İletkenlik Ölçümleri .....	51
<b>4. ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA</b> .....	53
<b>5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER</b> .....	59
<b>ÖZET</b> .....	60
<b>SUMMARY</b> .....	61
<b>KAYNAKLAR</b> .....	62
<b>TEŞEKKÜR</b> .....	71
<b>ÖZGEÇMİŞ</b> .....	72



**ÇİZELGE LİSTESİ***Sayfa no*

<b>Çizelge 1.</b> Çeşitli reaksiyon koşulları farklı yükseltgenler kullanılarak polianilin kimyasal sentezi .....	15
<b>Çizelge 2.</b> Polianilin ısısal yaşlandırılmadan önceki ve sonraki elektriksel iletkenliği .....	36
<b>Çizelge 3.</b> Farklı yükseltgeme maddelerinin kullanımı ile hazırlanan polianilin spin yoğunluğu ve iletkenliği .....	37
<b>Çizelge 4.</b> Polianilin özellikleri üzerinde yükseltgen maddenin etkisi .....	38
<b>Çizelge 5.</b> Polianilin özelliklerinin anilin/yükseltgen mol oranına bağlılığı .....	39
<b>Çizelge 6.</b> Polianilin özellikleri üzerinde HCl konsantrasyonunun etkisi .....	40
<b>Çizelge 7.</b> Akseptör dopingli (p-tipi) emeraldin bazı (EB) ve pernigranilin (PN) filmlerinin elektriksel iletkenliği .....	41
<b>Çizelge 8.</b> Polianilin tuzlarının yüzey ve kütle stokiometrisi .....	42
<b>Çizelge 9.</b> Polianilin için sentez koşulları .....	45
<b>Çizelge 10.</b> Polianilin örneklerinin XPS sonuçları ve stokiometrisi .....	46
<b>Çizelge 11.</b> Sentez süreleri farklı polianilin .....	54
<b>Çizelge 12.</b> FeCl <sub>3</sub> ile dopingli, sentez süreleri farklı olan polianilin .....	55
<b>Çizelge 13.</b> Metal dopingli polianilin .....	56
<b>Çizelge 14.</b> Farklı maddelerle dopingli polianilin .....	57
<b>Çizelge 15.</b> Farklı derişimlerdeki HBr ile dopingli polianilin .....	57
<b>Çizelge 16.</b> Yıkılmış ve yıkılmamış, hidrobromik asit ve sitrik asit dopingli polianilin .....	58

**ŞEKİL LİSTESİ**

	<i>Sayfa no</i>
<i>Şekil 1.</i> Te ve Tg'nin özgül hacimle değişimi.....	7
<i>Şekil 2.</i> Leucoemeraldinin dört yükseltgen hali.....	10
<i>Şekil 3.</i> Polianilinin kimyasal yapısı.....	11
<i>Şekil 4.</i> Anilin radikal katyonunun oluşumu. Anilin radikal katyonunun rezonans formları.....	12
<i>Şekil 5.</i> İletken polianilinin oluşum mekanizması.....	19
<i>Şekil 6.</i> Yarı iletken tipleri.....	21
<i>Şekil 7.</i> Polianilinin elektroaktif moleküler yapıları .....	22
<i>Şekil 8.</i> Çeşitli polimer ve metallerin elektriksel iletkenlikleri .....	24
<i>Şekil 9.</i> İletkenlik ölçümü için Van Der Pauw modeli.....	25
<i>Şekil 10.</i> <b>MACDIARMID ve EPSTEIN (1989)</b> 'ın önerdiği amprik formül.....	35
<i>Şekil 11.</i> Sülfonik asit dopingli polianilin.....	43
<i>Şekil 12.</i> Polianilinin sentez düzeneği.....	49
<i>Şekil 13.</i> Polianilinin tekrarlanan birimleri.....	50
<i>Şekil 14.</i> İletkenlik ölçüm düzeneği.....	51

## **ÖZ**

İletken polianilin, şarj olabilen pillerde, elektrokromik cihazlarda, fotoelektrokimyasal hücrelerde, elektronik cihazlarda, katalizör olarak, indikatör olarak ve iyon değişim kromatografisi alanlarında kullanılmaktadır. Bu nedenle, polianilin üzerinde yoğun çalışmalar yapılmıştır.

Polianilin, kimyasal sentezle elde edildi. İletkenliğini arttırmak için çeşitli dopantlar denendi ve iletkenlik ölçüldü.

Elde edilen sonuçlar değerlendirildi. En iyi dopantın HBr ve HF olduğu bulundu.

Anahtar Kelimeler : Polianilin, İletkenlik, Doping.



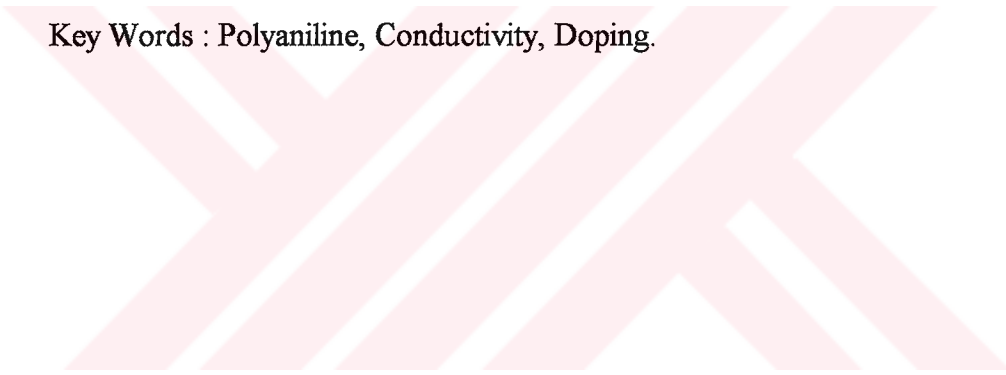
## ***ABSTRACT***

Conductive polyaniline was used in the field of rechargeable batteries, electrochromic devices, photoelectrochemical cells, electronic devices, catalysis, indicators, ion exchange chromatography. Therefore, intensive studies were carried out on the polymer.

Polyaniline was obtained by chemical synthesis. To increase the conductivity of the polymer the different dopants were examined and the conductivity was measured.

The data obtained were concluded. HBr and HF were found as the best dopants.

Key Words : Polyaniline, Conductivity, Doping.

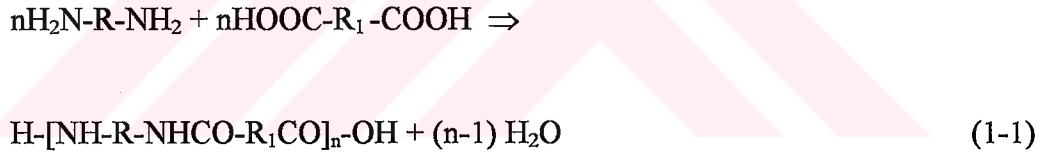


## 1. GİRİŞ

### 1.1. Polimerleşme Kimyası

*Polimerler*, çok sayıda küçük molekülün birbiri ile kovalent bağlarla bağlanmasından oluşan moleküllerdir. Bu küçük moleküllere *monomer* ve bu molekülleri birbirine bağlayan tepkimelere *polimerleşme tepkimeleri* denir. Polimerik maddelerin makromoleküllerden oluştuğu *STAUDINGER (1920)* tarafından ortaya atıldı (*ÇOLAK, 1984*). Bu kavramın ortaya atılması ile polimer kimyasında büyük gelişmeler oldu (*ÇOLAK, 1984*). Polimer kimyasının gelişmesi ile polimerler ilk kez *CAROTHERS (1929)* tarafından *kondensasyon* ve *katılma polimerleri* olarak sınıflandırılmıştır (*ÇOLAK, 1984*).

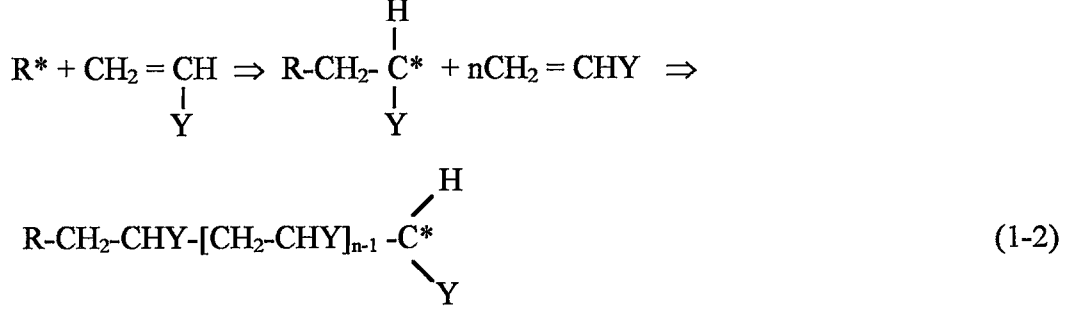
Kondensasyon polimerleri, su gibi küçük moleküllerin ayrılması ile çok fonksiyonlu grup içeren monomerlerden oluşurlar. Örneğin; poliamidler, diaminlerden ve diasitlerden su ayrılması ile aşağıdaki tepkimeye göre oluşurlar.



Burada R ve R<sub>1</sub>, alifatik ya da aromatik bir grup olabilir. Poliamid formülünde parantez içindeki birim, polimer zincirinde çok sayıda yinelenir ve *yinelenen birim* ya da *temel birim* adını alır (*ÇOLAK, 1984*).

*Katılma polimerleri*, zincir tepkimeleri ile monomerlerin doğrudan doğruya polimer moleküllerine eklenmesi ile meydana gelirler. Tepkimenin gerçekleşmesi sırasında su gibi küçük moleküller ayrılmaz.

Yinelenen birimin kaba formülü, monomerin kaba formülünün aynıdır. Vinil monomerlerden oluşan polimerler, katılma polimerlerine örnek olarak verilebilir (1-2). Bu tepkimenin oluşabilmesi için aktif bir merkeze (R\*) ihtiyaç vardır. Bu aktif merkez serbest bir radikal, katyon ya da anyon olabilir.



Burada Y hidrojen, alkil, aril, nitril, ester, asit, keton, eter, halojen gibi bir grup ya da atom olabilir. Bu tepkimenin durması, ya etkin merkezin yok olması ya da başka bir zincire aktarılması ile olur.

Polimer kimyasının gelişmesi ve polimerler üzerinde yapılan çalışmalar, **CAROTHERS (1929)** tarafından yapılan sınıflandırmanın yetersiz olduğunu ortaya koydu (**ÇOLAK, 1984**). Örneğin hiçbir küçük molekül ayrılmaksızın diizosiyanatlar ve diollerden oluşan poliüretanların (1-3) bileşimi, monomerlerin aynı olduğundan, **CAROTHERS (1929)**'in özgün sınıflandırmasına göre katılma polimerleri olarak sınıflandırılması gerekirdi. Oysa poliüretanların meydana gelmesi ve tepkimelerin kinetik özellikleri göz önüne alınırsa, katılma polimerlerinden daha fazla kondensasyon polimerlerine benzerler.



**FLORY (1953)**, bazı katılma polimerlerinin ve poliüretanların sınıflandırılmasında görülen bu tür hataları ortadan kaldırmak için polimerleri, polimer zincirlerinde bulunan grupların yapısını göz önüne alarak sınıflandırdı (**ÇOLAK, 1984**).

Zincir iskeletinde tek bir fonksiyonel grup (ester, amid, eter gibi) içeren polimerler kondensasyon polimerleri olarak tanımlandı. Kondensasyon polimerlerinin yapısı aşağıda gösterildiği gibidir.



Burada R alifatik ya da aromatik bir grup; Z de -OCO-, -NHCO-, -S-, -OCONH-, -O-, -OCOO-, -SO<sub>2</sub> gibi fonksiyonel gruptur. Oysa katılma polimerleri böyle fonksiyonel grup içermezler.

**COLAK (1984)**'ın bildirdiğine göre, polimerlerin yapısına ve bileşimine dayanarak yapılan sınıflandırmaya ek olarak **FLORY (1953)**, polimerlerin oluşumları arasındaki farklara dayanarak, polimerleri *basamaklı* ve *zincir polimerleri* olarak sınıflandırdı. Bu iki polimerleşmenin özellikleri birbirinden farklıdır.

Basamaklı polimerler (1-1) denkleminde açıklandığı gibi, monomerlerin fonksiyonel grupları arasında basamak-basamak şeklinde gelişen tepkime ile düşük hızla oluşurlar. Monomerlerden dimer, trimer, tetramer, pentamer.... ve sonunda çok sayıda monomeri içeren büyük bir polimer molekülü oluşuncaya kadar tepkime sürer.

Basamaklı polimerleşmede;

- a) Ortamda bulunan herhangi iki molekül türü tepkimeye girebilir.
- b) Monomer, tepkimenin başlamasından hemen sonra tükenir.
- c) Tepkime süresince polimerin molekül ağırlığı sürekli olarak artar.
- d) Büyük molekül ağırlıklı polimerler elde etmek için uzun tepkime süreleri ve yüksek dönüşüm ( monomerden polimere ) yüzdeleri gereklidir.
- e)Tepkimenin herhangi bir aşamasında sistemde her tür büyüklükteki moleküllerin karışımı bulunur.

Zincir polimerleşmesinde (1-2) ise durum tümü ile farklıdır.

- a) Monomerler, büyümekte olan zincire tek tek ve çok büyük bir hızla katılırlar.
- b) Monomer derişimi, tepkime süresince giderek azalır.

- c) Polimer zincirleri bir anda oluşurlar. Polimerin molekül ağırlığı tepkime süresince pek az değişir.
- d) Tepkime süresi uzatılırsa verim artar, fakat molekül ağırlığı önemli bir değişme göstermez.
- e) Tepkime karışımında yalnız monomer ve büyük molekül ağırlıklı polimer bulunur.

### 1.2. Polimerlerin Tanımlanması

Polimerlerin tanımlanması, çeşitli özelliklerinin bilinmesi ile olasıdır. Bu tez açısından, bu özelliklerden en önemlileri incelenmiştir.

#### 1.2.1. Molekül Ağırlığı

Polimerlerin molekül ağırlığının artması ile yararlı mekanik özellikler de arttığından, istenilen molekül ağırlıkta polimerler elde etmek uygulamada önemlidir. Basit bir madde için kullanılan molekül ağırlığı kavramı ile bir polimer için kullanılan molekül ağırlığı kavramı birbirinden tümü ile farklıdır. Bu polimerler, farklı büyüklükteki polimer moleküllerinin bir karışımıdır. Bu nedenle polimerler için ancak ortalama molekül ağırlıktan söz edilebilir. Bir polimer örneğinin ortalama molekül ağırlığını deneysel olarak ölçmek için farklı yöntemler vardır (**ÇOLAK, 1984**). Kullanılan en önemli molekül ağırlıklar aşağıda verilmiştir.

a) *Sayıcı-ortalama molekül ağırlık ( $M_n$ )*, donma noktası düşmesi (kriyoskopi), kaynama noktası yükselmesi (ebüliyoskopi), osmotik basınç ve buhar basıncı düşmesi gibi yöntemler ile saptanır ve aşağıdaki bağıntı ile verilir.

$$M_n = \frac{W}{\sum N_x} = \frac{\sum N_x M_x}{\sum N_x} = \sum X_x M_x \quad (1-5)$$

Burada  $M_x$ ,  $N_x$  ve  $X_x$  sırası ile x-merlerin molekül ağırlığı, molekül sayısı ve mol kesridir.

**b) Ağırlıkça-ortalama molekül ağırlık ( $M_w$ )**, ışık saçılması, ultrasantrifüj gibi dağılımda büyük moleküllerin taşıdığı ağırlığı yansıtan yöntemler ile elde edilir ve aşağıdaki bağıntı ile verilir.

$$M_w = \frac{\sum C_x M_x}{\sum C_x} = \frac{\sum C_x M_x}{C} = \frac{\sum N_x M_x^2}{\sum N_x M_x} = \sum W_x M_x \quad (1-6)$$

Burada  $C_x$  ve  $W_x$  sırası ile  $M_x$  ağırlıklı moleküllerin ağırlık derişimi ve ağırlık kesrini, C ise bütün polimer moleküllerinin ağırlık derişimini (birim hacimde gram olarak) gösterir. Eşitlik (1-6) aşağıdaki eşitliklerden türetilmiştir.

$$W_x = \frac{C_x}{C} \quad (1-7)$$

$$C_x = N_x M_x \quad (1-8)$$

$$C = \sum C_x = \sum N_x M_x \quad (1-9)$$

**c) Viskozite-ortalama molekül ağırlık ( $M_v$ )**, viskozite ölçümlerinden elde edilir ve aşağıdaki bağıntı ile tanımlanır.

$$M_v = [ \sum W_x M_x^a ]^{1/a} = \left[ \frac{\sum N_x M_x^{a+1}}{\sum N_x M_x} \right]^{1/a} \quad (1-10)$$

Burada a bir sabiti gösterir. Viskozite-ortalama ve ağırlık ortalama molekül ağırlık  $a = 1$  için eşittir. Genellikle  $a = 0.5-0.9$  arasında değerler aldığından  $M_v < M_w$  olur.

Bir polimer örneğini tanımlayabilmek için, birden fazla ortalama molekül ağırlığın bilinmesi gerekir. Geniş dağılım (polidispers) gösteren bir polimer için;

$$M_w > M_v > M_n$$

şeklinde. Polimerik maddeler için heterojenite indisi olarak tanımlanan  $M_w/M_n$  oranı daima birden büyüktür ve bu oranın bir değerinden uzaklığı, dağılımın genişliği hakkında bize fikir verir. Ancak bir polimeri tanımlayabilmek için ağırlığı ve heterojenite indisi yetmez. Molekül ağırlık dağılımını kesin olarak bilmek gereklidir. *CONTOW (1967)*, bu amaç ile çeşitli fraksiyonlandırma yöntemleri geliştirildiğini belirtmiştir (*ÇOLAK, 1984*). Jel geçirgenlik kromatografisi (GPC) bu yöntemlerin en önemlilerinden biridir.

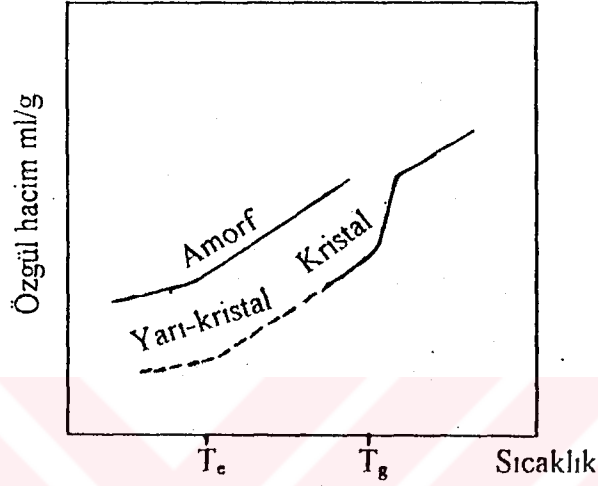
### 1.2.2. Fiziksel Özellikler

Katı polimerler, küçük molekül ağırlıklı polimerlerden genel fiziksel davranışları ile ayrılırlar. *ÇOLAK (1984)*'ın bildirdiğine göre *SHARPLES (1966)*, çoğu polimerlerin, katı kristal maddelerin ve yüksek viskozitedeki sıvıların özelliklerini birlikte gösterdiğini açıklamıştır. Kristal ve amorf terimleri genellikle, polimerlerin yapılarındaki düzeni belirtmek için kullanılır. Farklı polimerler farklı kristallenme derecesi gösterirler. Her ne kadar bazı polimerler bütünü ile amorf ve bazıları bütününe yakın oranda kristal ise de, çoğu polimerler kısmen ya da tamamen yarı-kristal özelliği gösterirler.

Bir polimerde kristallenebilirliğin tipi ve derecesi deneysel olarak, yoğunluk, X-ışınları, elektron difraksiyonu, infrared spektroskopisi (IR) ve nükleer magnetik rezonans (NMR) gibi yöntemler ile saptanır. Sonuçlar çoğu kez, bütünü ile amorf ve bütünü ile kristal örneklerin sonuçlarıyla karşılaştırılarak, basit bir şekilde ağırlıkça ya da hacimce kristallenebilirlik yüzdesi olarak verilir.

Polimerler başlıca iki geçiş sıcaklığı ile tanımlanır. Bunlar, kristal erime sıcaklığı ( $T_e$ ) ve camsı geçiş sıcaklığıdır ( $T_g$ ). Kristal erime sıcaklığı, polimer örneğinde bulunan kristal kısmının erime sıcaklığıdır. Camsı geçiş sıcaklığı ise, bir polimer örneğinde bulunan amorf kısmın, camların belirgin özelliği olan sert, katı ve kırılma özelliklerini aldığı sıcaklıktır. Tümü ile amorf polimerler yalnız bir  $T_g$  ve tümü ile kristal olan polimerler yalnız  $T_e$  gösterirler. Çoğu polimerler  $T_e$  erime sıcaklığında yalnız kısmen kristallenebilir. Bu yarı kristal polimerler, kristal erime sıcaklığı, özgül hacim ve ısı kapasitesi gibi özelliklerdeki değişimin ölçülmesi ile kolaylıkla saptanır. Tümü ile kristal,

tümü ile amorf ve yarı-kristal polimerler için  $T_c$  ve  $T_g$  sıcaklığının özgül hacim ile nasıl değiştiği Şekil 1'de gösterilmiştir.



Şekil 1.  $T_c$  ve  $T_g$ 'nin özgül hacim ile değişimi (BAYSAL, 1981).

### 1.3. Polianilin

#### 1.3.1. Polianilinin Tarihçesi

Polianilin ilk olarak 1835 yılında, anilinin yükseltgenmesi ile elde edilen, her ürün için kullanılan bir terim olan "anilin siyahı" olarak bilinirdi. Birkaç yıl sonra *FRITZCHE* (1840), bu aromatik aminin kimyasal olarak yükseltgenmesi ile elde edilen ürünlerin deneme niteliğinde olan analizini yapmıştır (SYED ve DINESAN, 1991). Bundan sonra *LETHEBY* (1862), sulu seyreltik asit çözeltisinde bir platin elektrot üzerinde anilinin anodik yükseltgenmesi sonucu koyu kahverengi bir çökelek olan son ürünü elde ettiğini açıklamıştır (SYED ve DINESAN, 1991). Sonraki araştırmacılar (ROSSENTIEHL, 1875; GOPPELSROEDER, 1876), benzer şekilde gözlemler yaparak, anilinin sulu hidroklorik asit çözeltisinde yükseltgenmesi sırasında da elde edildiği sonucunu doğruladılar (SYED ve DINESAN, 1991). *BUCHERER* (1907), günümüz anlayışına



aykırı ve çok kompleks olan fenazin tipi bir yapı önermiştir (*SYED ve DINESAN, 1991*). *GREEN ve ark. (1913)*, anilinin kimyasal olarak yükseltgenmesi ile elde edilen ürün için, p-pozisyonunda kinon-imin modelinin, doğrusal oktamerik bir yapı olduğunu ileri sürmüştür (*SYED ve DINESAN, 1991*). İleri sürülen oktamerik yapıdaki baz, yükseltgenmenin dört açık halini gösteren leucoemeraldin yapısıdır. Bunlar; protoemeraldin, emeraldin, nigranilin ve pernigranilindir (Şekil 2). *YASUI (1935)*, bir karbon elektrot üzerinde anilinin anodik yükseltgenmesi için bir reaksiyon düzeneği önermiştir (*SYED ve DINESAN (1991)*). *KHUMUTOV ve GORBACHEW (1950)*, kısa bir süre sonra bu yüzyılın ortalarına doğru *LETHEBY (1862)*'in yeşil çökeleği hakkındaki önceki gözlemlerini kanıtlayarak, *YASUI (1935)*'nin sonuçlarını yeniden gözden geçirmişlerdir (*SYED ve DINESAN, 1991*). Ek olarak, akım-zaman eğrileri temelinde, elektrot reaksiyonu için iki farklı mekanizma ileri sürdüler. Anilinin yükseltgenme kondensasyonu üzerindeki araştırmanın ilk yollarının takibinin anlaşılır olması, genellikle ilgi duyulan polianilinin yapısının ve anilin polimerizasyonunun çok iyi anlaşılmasına yardımcı oldu.

### 1.3.2. Polianilinin Yapısı ve Adlandırılması

Polianilin yeniden gündeme geldiği için, yapısı hakkında epey karışıklık olmuştur. O zamandan bu yana çalışmalar, çok eski görüşlere dayandırılan adlandırmanın bir modifikasyonu olmakla beraber, polianilin için önerilen bir yapının formüle edilmesi ile sonuçlanmıştır. Önceden söylendiği gibi; *GREEN ve WOODHEAD (1910)*, polianilin için çeşitli anlamsız adlar verildiğini açıklamışlardır (*SYED ve DINESAN, 1991*). Fakat onlar, o zaman polimerin yapısını bilmiyor, oktamerin bir molekül olduğunu sanıyorlardı. Daha sonraki yıllarda polianilinin yapısı aydınlatılmaya başlanınca, literatürde başka adlar önerildi.

Polianilin, deneysel koşullara bağlı olarak idealleştirilmiş tekrarlanan birimlerin istenen bir bağıl oranının bir bileşimi olarak tanımlanabilir. Polianilin, başlıca iki birim içerir. Birincisi; benzenoid halka içeren tamamen indirgenmiş tekrarlanan birimlerden

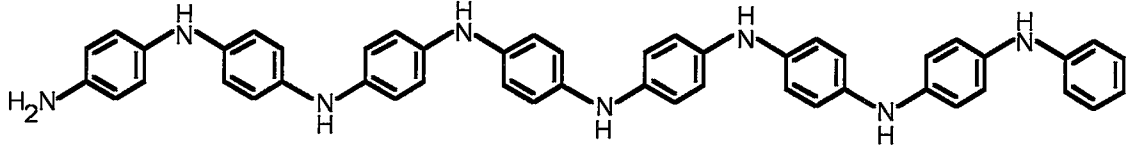
oluşan yapı (Şekil 2a) ve ikincisi; bir benzenoid halka ve bir kinonoid halka içeren tamamen yükseltgenmiş tekrarlanan birimlerden oluşan yapı (Şekil 2e). Şekilden de görüldüğü gibi; polianilin tamamen indirgenmiş, yarı indirgenmiş ya da tamamen yükseltgenmiş hali farklı şekilde adlandırılmaktadır. Bunlar sırasıyla leucoemeraldin, protoemeraldin, emeraldin, nigranilin ve pernigranilindir. Eski adlandırma hala kullanımdadır; tek fark şimdi, önceki adlandırmanın önüne “poli” önekinin konmasıdır. Örneğin, eski terim emeraldin yerine şimdi poli-emeraldin kullanılmaktadır. **GREEN ve ark. (1910)**, polianilin için önerilen yapının önceden gördüğümüz sekizli yapı ile uyum içinde olduğunu açıklamışlardır (**SYED ve DINESAN, 1991**). Polianilinde, polimer çözeltilisinin pH'sına bağlı olarak bir birimde ardışık azot atomlarından biri ya da ikisi protonlanabilir. **HUANG ve ark. (1986)**, baz formunu, amin; protonlanmış formu ise tuz formu olarak adlandırmıştır (Şekil 3a ve 3b). Şekil 3'te görüldüğü gibi, amin ve tuz formu, hem indirgenmiş hem de yükseltgenmiş halde bulunabilir. Şekilde görüldüğü gibi, bu dönüşüm sırasında hem elektron hem de proton aktarımı vardır (Şekil 3c).

İyi anlaşılması açısından, emeraldin ya da poli-emeraldin terimi, bundan böyle polianilin yükseltgenmiş formu için kullanılacaktır. Yani “poli-emeraldin” denildiği zaman polianilin yükseltgenmiş şekli; yalnız “polianilin” denildiği zaman polianilin kısmen yükseltgenmiş şekli anlaşılacaktır.

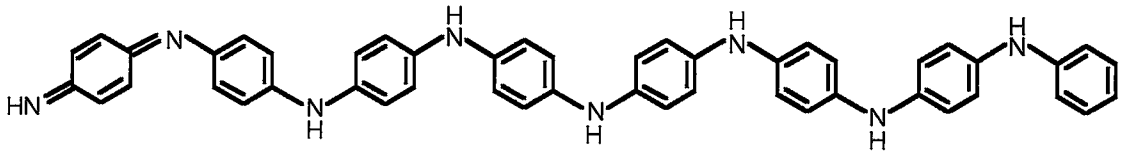
### **1.3.3. Polianilin Sentezi**

Polianilin, başlıca 2 yöntemle sentezlenir:

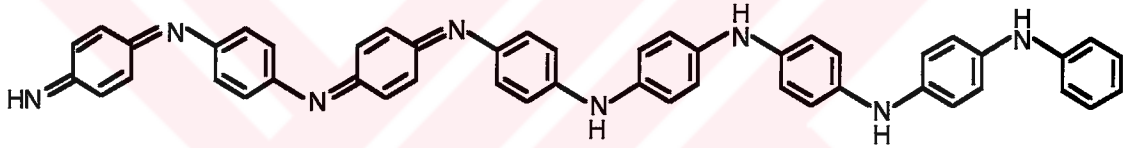
1. Kimyasal yükseltgenlerle anilin doğrudan yükseltgenmesi ile;
2. İnert bir elektrot üzerinde anilin anodik yükseltgenmesi ile.



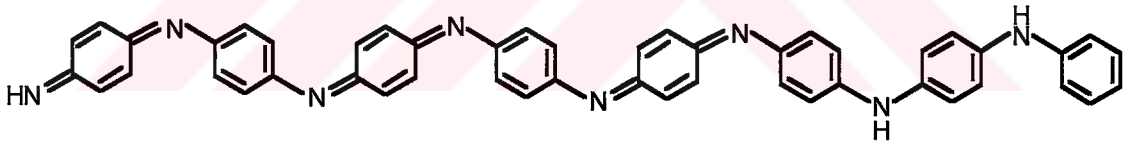
a) LEUCOEMERALDİN



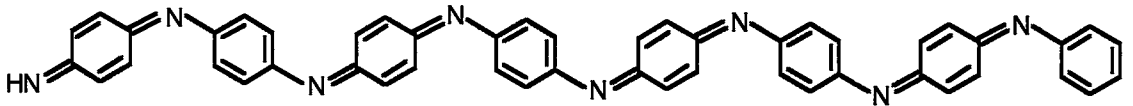
b) PROTOEMERALDİN



c) EMERALDİN

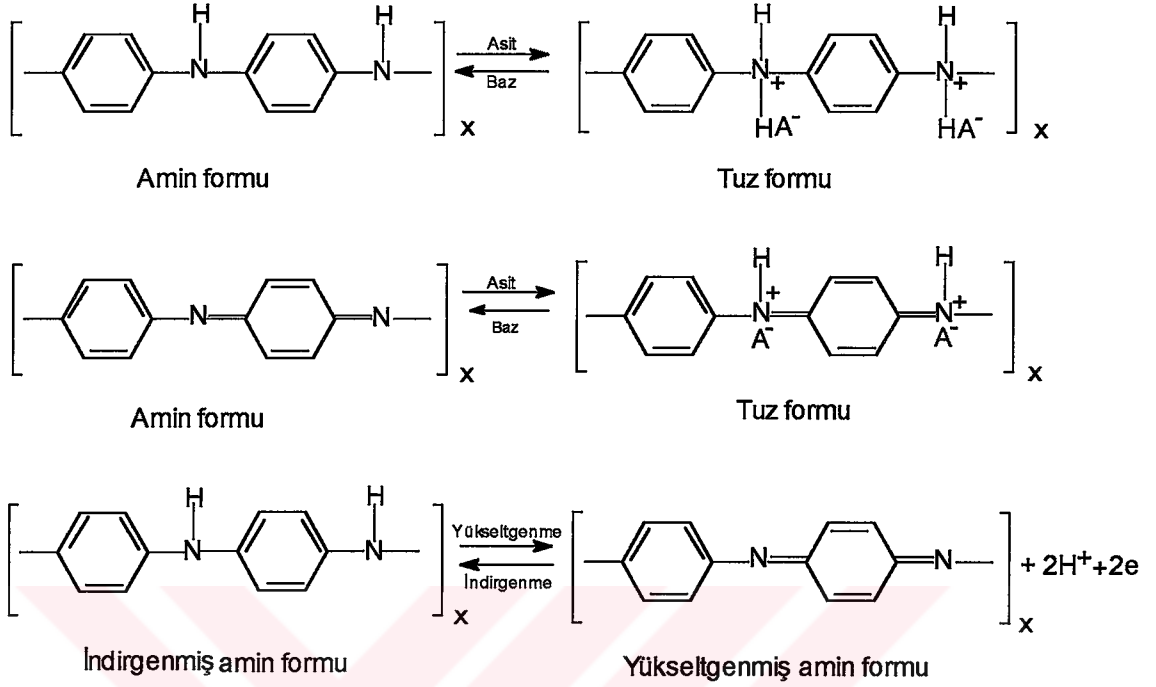


d) NİGRANİLİN



e) PERNİGRANİLİN

Şekil 2. Leucoemeraldinin dört yükseltgen hali (*GREEN ve ark. 1913*).

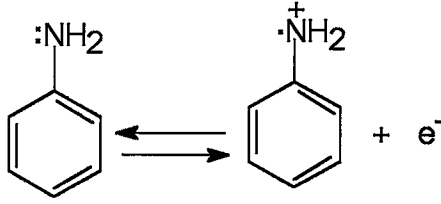


Şekil 3. Polianilin kimyasal yapıları (*GREEN ve ark. 1913*).

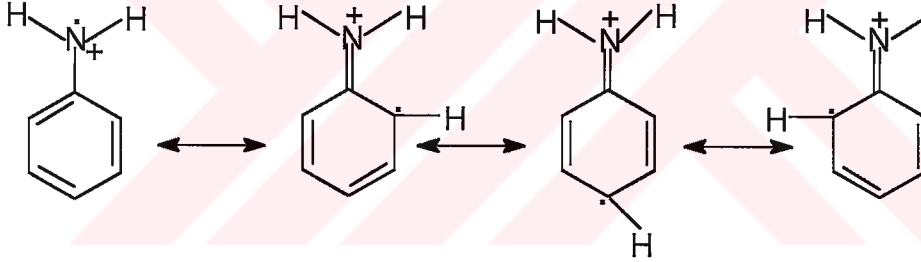
### 1.3.3.1. Kimyasal Sentez

Polianilin, başta amonyum persülfat [(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>] olmak üzere potasyum dikromat (K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>), seryum sülfat [Ce(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>], sodyum vanadat (NaVO<sub>3</sub>), potasyum ferrisiyanür {K<sub>3</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>]}, potasyum iyodat (KIO<sub>3</sub>) ve hidrojen peroksit (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) gibi yükseltgenlerin seyreltik asidik çözeltisi (hidroklorik asit (HCl), sülfürik asit (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>), sitrik asit (HNO<sub>3</sub>), perklorik asit (HClO<sub>4</sub>), gibi) ile anilinin seyreltik asidik çözeltisinin tepkimeye sokulmasıyla hazırlanır. Bu yöntemle anilin monomeri, konjüge çift bağ içeren polianiline kondensasyon yoluyla dönüşür. *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*). Sübstitüye anilinlerin sterik ve zayıf indüktif etkilerinden dolayı, o- ve m- sübstitüye anilinler, p- pozisyonundan kolaylıkla polimerleştirilebilirler. Şekil 4'te her ne kadar p- ve o- pozisyonunda radikal görünmesine rağmen, p-pozisyonunun daha kararlı olması

nedeniyle, genellikle p- pozisyonundan polimerleşme olur. Yükseltgenme yoluyla polianilin elde edilirken; çözelti aşama aşama renklenir ve siyah bir çökelek elde edilir. Çözeltinin renklenmesi belki de çözünür oligomerlerden dolayıdır. Renklenmenin şiddeti, yükseltgenin derişimi ve ortamın yapısına bağlıdır.



Anilin radikal katyonunun oluşumu



Anilin radikal katyonunun rezonans formları

Şekil 4. Anilin radikal katyonunun oluşumu. Anilin radikal katyonunun rezonans formları (MOHILNER ve ark. 1962).

Yöntem özetlenirse; polianilin, anilinin yükseltgenme kondensasyonu sırasında çözünmez bir çökelek olarak elde edilir. Elde edilen bu çökelek süzülür, daha sonra asidik bir çözelti ile yıkanır ve 48 saat kadar dinamik vakum altında kurutulur. Elde edilen koyu toz, genellikle düşük molekül ağırlıklı oligomerleri ayırmak için bir soxlet cihazında renksiz oluncaya kadar asetonitril ( $\text{CH}_3\text{CN}$ ) ile yıkanır ve vakum altında kurutulur.

Polianilinin kimyasal sentezi literatürde bildirilmektedir (**MACDIARMID, 1985a; WNEK, 1986; HAGIWARA ve ark. 1988; TAN ve ark. 1991**). Bu sentezde 4 önemli parametre, son ürünün yapısını ve tepkimenin akışını etkiler. Bunlar:

1. Ortamın yapısı
2. Yükseltgenin derişimi
3. Tepkime süresi
4. Ortamın sıcaklığı

#### **1.3.3.1.1. Ortamın Yapısı**

Polianilinin sentezinde, ortamın çok büyük önemi vardır. Ortamın;

- a) Düşük iyonik kuvvette olması,
- b) Az buharlaşması,
- c) Korozif olmaması

istenir. Halbuki polianilinin sentezinde anlatıldığı gibi, çok kuvvetli mineral asitler kullanılır. Örneğin;  $H_2SO_4$  kullanıldığında buharlaşması düşük olduğundan dolayı avantajlı; fakat yüksek korozif etkiye sahip olduğundan dolayı dezavantajlıdır.  $H_2SO_4$ 'in korozif etkisini azaltmak ve iyonik şiddeti arttırmak için ortama 0.5 M  $Na_2SO_4$  (Sodyum sülfat) ( $pH = 1$ ) eklenir. Fakat, oluşan polimer üzerinde bulunan  $SO_4^{2-}$  iyonlarını temizlemek gerekir. Bunun için polimer, 1 M seyreltik HCl ile yıkanır. Dolayısıyla  $SO_4^{2-}$  iyonları yerine daha az zararlı olan  $Cl^-$  iyonları geçer.

#### **1.3.3.1.2. Yükseltgenin Derişimi**

Anilinin polimerizasyonu, asidik ortamda 1.3.3.1.'de sözü edilen yükseltgenlerle yapılır. **SURVILLE (1967)**, amonyum persülfatın, çok yaygın olarak kullanılan bir yükseltgen olduğunu ve başlangıçtaki anilin/persülfat mol oranının ( $r$ ),  $r \leq 1.15$  olduğunda polianilinin yükseltgenme derecesi, iletkenliği, verimi ve elementel bileşiminin,  $r'$ 'den bağımsız olduğunu belirtmektedir (**SYED ve DINESAN, 1991**).

Bununla birlikte, polianilin ileri yükseltgenmesinde  $r \geq 1.15$  olduğunda polianilin hem verimi hem de iletkenliği düşer. Ayrıca polimerin morfolojisinde de değişiklikler gözlenir. Yükseltgenlerin derişiminin yüksek olması durumunda ( $r \geq 1.15$ ), örneğin seryum sülfat, potasyum dikromat, sodyum vanadat ve potasyum ferrisiyanür gibi yükseltgenler kullanıldığında muhtemelen kompleks ürün oluşmakta ve bu polimer, büyük oranda metal içermektedir. Bu, hem element analizinden hem de ürünün külünden tespit edilmiştir.

#### 1.3.3.1.3. Tepkime Süresi

*ARMES ve MILLER (1988)*,  $r \leq 1.15$  olması durumunda, ilk 2 saatte polianilin yüzdesinin zamanla arttığını ve 2 saat sonunda tepkime süresinin artmasının, polimerin elementel bileşimini, iletkenliğini ve verimini çok az miktarda değiştirdiğini belirtmektedir (*SYED ve DINESAN, 1991*).

#### 1.3.3.1.4. Ortamın Sıcaklığı

Anilinin yükseltgenme kimyasal prosesi, iki adımdan oluşur. Endotermik ve yavaş olan birinci adım, tepkime sıcaklığına, tepkimeye girenlerin derişimine ve pH'ya bağlıdır. Fakat çözüldüdeki çözülmüş olan oksijenden bağımsızdır. Ekzotermik ve hızlı olan ikinci adım, yükseltgenlerin derişimine ve sıcaklığa bağlıdır. Bundan başka 0-80 °C sıcaklık bölgesinde tepkime hızı, sıcaklığa bağlı olarak değişmektedir. Buna karşılık, bu bölgede toplam tepkime entalpisi aşağı yukarı sabit kalmaktadır ( $\Delta H = 372 \text{ kJ/mol}$ ).

*PRON ve ark. (1988)*, bu ana parametreler dışında, polianilin sentezinde birçok yükseltgenin  $\{(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8, \text{Ce}(\text{SO}_4), \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7, \text{NaVO}_3 \text{ ve } (\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6])\}$  polimerin yapısı ve verimi üzerinde Standart İndirgenme Potansiyeli (SİP) 'nin etkisini incelemiştir. Bu çalışmalar sonucunda SİP'nin yüksek olmasının hem verimi hem de polimerin yapısını olumlu yönde etkilediğini göstermiştir. *PRON ve ark. (1988)*,  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ 'ın :

a) Yüksek SİP'ne sahip olması,

- b) Metal içermemesi,  
 c) İndirgen maddelerle etkileşmemesi nedeniyle en yaygın ve en verimli olarak kullanılan yükseltgen olduğunu bildirmiştir. ( Çizelge-1 )

Çizelge 1. Çeşitli reaksiyon koşulları ve farklı yükseltgenler kullanılarak polianilin kimyasal sentezi (*PRON ve ark. 1988*).

Yükseltgen	Reaksiyon		Normalleştirilmiş		
	Zamanı (Saat)	Sıcaklık ° C	Reaksiyon ortamı	An/Yük oranı (k)	Verim (%)
KIO <sub>3</sub>	15	0	2 M HCl	0.61	100.0
KIO <sub>3</sub>	3	0	2 M HCl	0.61	48.5
(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>8</sub>	1.5	0	2 M HCl	0.61	82.4
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	15	25	4 M HCl	0.61	60.0
(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>8</sub>	1	25	1 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	1.00	99.0
Ce(SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	1	25	1 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	1.00	75.4
K <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	1	25	1 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	1.00	96.0
NaVO <sub>3</sub>	1	25	1 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	1.00	94.4
K <sub>3</sub> [Fe(CN) <sub>6</sub> ]	1	25	1 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	1.00	2.1

#### 1.3.3.1.5. Emeraldin Hidroklorür ve Emeraldin Bazının Kimyasal Sentezi

Bu yöntemde (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>'ın sulu çözeltisi, anilinin 1 M HCl çözeltisine yavaş yavaş eklenir (*CHIANG ve MACDIARMID, 1986*). Çözelti, 1 °C'ye kadar soğutularak ve tepkime karışımı karıştırılarak 1 saat tepkimeye sokulur. Oluşan çökelti, süzülür; birkaç kez 1 M HCl ile yıkanır ve 48 saat kadar dinamik vakum altında kurutulur. *HUANG ve ark. (1988)*, elde edilen bu ürünü *emeraldin hidroklorür* olarak adlandırmışlardır.



Nemli emeraldin hidroklorür çökeleği,  $\text{NH}_4\text{OH}$  çözeltisinde 15 saat bekletilir. Süzülen toz, yıkanır ve kurutulur. *CHIANG (1987)*, elde edilen bu ürünü *emeraldin bazı* olarak adlandırmıştır (*SYED ve DINESAN, 1991*).

### 1.3.3.2. Elektrokimyasal Polimerizasyon

Elektrokimyasal polimerizasyon (EKP) işleminde iki ilginç nokta mevcuttur. Birincisi; EKP tepkimeleri, sonlanma ve başlama adımlarını iyi kontrol edebilen yeni bir polimerleşme yöntemi sağlar. İkincisi; EKP, teknolojik bir potansiyele sahiptir. Bunun yanında, elektrokimyasal stokiyometri ile uyuşan iletken polimerlerin EKP tepkimelerinde önemli bir özellik bulunmuştur. Bunun nedeni, kimyasal tepkimelerde olası kirliliklerle ilgili olarak elektrokimyasal tepkimelerin çok daha temiz olmasıdır. Bunun ötesinde, elektronlar dışında elektrokimyasal polimerizasyonda hiçbir kirlilik yoktur.

Anilinin EKP'unda genellikle kullanılan elektrokimyasal yöntemler :

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

Birincisi; esas olarak, monomeri içeren bir elektrolit çözeltisine monte edilmiş daldırılmalı iki elektrottan oluşur. Bir platin yapraklı elektrot yüzeyinde bir polianilin filmi çökebilmesi için,  $\sim 1 \text{ mA/cm}^2$  lik bir akım yoğunluğunun geçmesi gerekir. Sabit potansiyel ile anilinin polimerizasyonunda, elektroda çok az yapışan bir toz elde edilir (*DIAZ ve LOGAN, 1980*). Öte yandan, *GENIES ve ark. (1985)*, belirli potansiyeller arasına yerleştirilen anilinin elektroyükseltgenmesi sonucu, elektroda sıkıca yapışan düz bir polimerik film elde edildiğini açıklamışlardır. Bu ince film, indirgen ve yükseltgen haller arasında iletkenliği sağlar. Elektriksel iletkenliği olan ve elektrot üzerinden kolaylıkla sıyrılabilen daha kalın filmler elde edilebilir. Eğer bu filmler yükseltgenmiş halde ise, bunlar polianilin filmini gösterir ve yük dengesi, elektrolit çözeltisinden zıt yüklü anyonlar ile bu katyonların birleşmesi ile sağlanır. Literatürde rapor edilen zıt yüklü

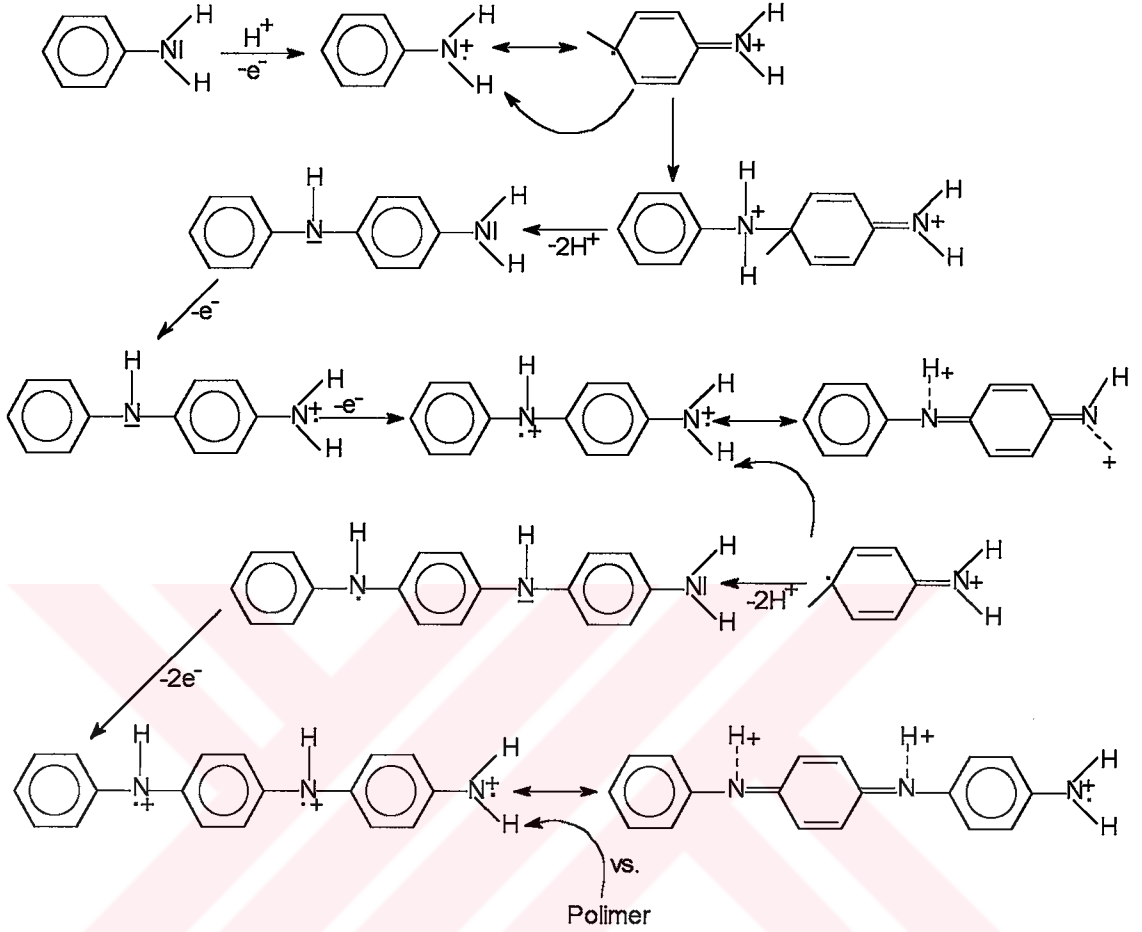
anyonlar;  $F^-$  (*GENIES ve ark. 1985*),  $Cl^-$  (*HUANG ve ark. 1988*),  $ClO_4^-$  (*KITANI ve ark. 1984*),  $SO_4^{2-}$  (*MERMILLIOD, 1987*) ve  $BF_4^-$  (*MACDIARMID ve ark. 1985a*)'tır.

Anilinin anodik yükseltgenmesi, genellikle inert bir elektrot üzerinde gerçekleşir. En alışılmış anot maddesi olarak platin ya da iletken cam yanında; Fe, Cu ve Au (*PAUL ve ark. 1985*) gibi çeşitli metaller de kullanılmaktadır. Grafit, camı karbon, paslanmaz çelik ve n- tipi silikon kullanılmıştır (*NOUFI ve ark. 1982*). Al ve Ag gibi metaller, anilin monomerinden çok daha kolay yükseltgendikleri için bunların kullanılması tercih edilmez. Yakın geçmişe kadar, polianilinin  $CH_3CN$  gibi aprotik olan bir çözücünden çöktürülebileceği ve elektroaktif polianilinin yalnız sulu asidik çözeltilerden elde edilebileceğine inanılırdı. Bununla beraber, elektroaktif polianilinin, lityum perklorat ( $LiClO_4$ ) elektroliti ve bir organik asit olan trifloroasetik asiti ( $CF_3COOH$ ) içeren ve aprotik çözen olan propilen karbonat çözeltisinden de sentezlenebileceği gösterildi (*OSAKA ve NAOI, 1988*).

Anilinin EKP'unun, bir radikal katyon ara ürünü olan bimoleküler tepkime olduğu açıklandı. *SYED ve DINESAN (1991)*'ın bildirdiğine göre *MOHILNER ve ark. (1962)*, tepkimedey,  $n = 2$  için  $\alpha_n$ , 1.2-1.3'e eşit olduğu durumda tepkime entalpisinin,  $\Delta H = 121$  kJ/mol olduğunu açıklamıştır. Burada  $\alpha$ , taşıma katsayısı ve n, elektrokimyasal polimerizasyon sırasında tüketilen elektronların sayısıdır. n için literatürde rapor edilen değerler; 2.60-2.70 (*GENIES ve ark. 1985*); 2.16 (*DIAZ ve LOGAN, 1980*) ve 2.25-2.29 (*KITANI ve ark. 1984*)'dur. Özetle; polianilinin sentezinde elektrokimyasal yöntemlerin, kimyasal yöntemlere göre daha belirgin avantajları vardır. Bunların en önemlisi, yöntemin güvenilirliğidir. Ayrıca, sonuçlar göstermiştir ki; stokiyometrik elektropolimerizasyon tepkimesi, elektroaktif özelliklere sahip ve iyi bir elektrot davranışı gösteren organik polimer filmlerinin hazırlanmasında genel bir yöntemdir. Bu özelliği sadece polianilin polimeri sağlar.

#### ***1.4. Polianilinin Oluşum Mekanizması***

Polianilinin sentezinde kullanılan birçok yöntem, değişik özellikte ve yapıda ürünler vermektedir. Genellikle polimerizasyon işleminde monomerin radikal bir katyonu, bir diğer radikal katyon ile iki proton ayrılması sonucu bir dimer oluşturmaktadır. Monomerin yükseltgenmesi için gerekli olan voltajda, ortamda bulunan dimer yada oligomerler de yükseltgenir ve bunlar, anilin zinciri oluşturmak üzere daha sonra monomerin radikal katyonuyla tepkimeye girerler. ***GENIES ve ark. (1985)*** ve ***SYED ve DINESAN (1991)***'ın bildirdiğine göre ***MOHILNER ve ark. (1962)***; ***BRETIENBACH ve HECKNER (1971)***; ***HAND ve NELSON (1974)***, anilinin elektropolimerizasyonu için mekanizma önermişlerdir. Önerilen mekanizmalardaki ortak nokta, anilinin yükseltgenmesinin ilk adım olduğu, yani radikal katyon oluşumudur. Bu radikal Şekil 4'te görüldüğü gibi, üç farklı rezonans formu verir. ***BRETIENBACH ve HECKNER (1971)***, tarafından asidik ve bazik ortamda anilinin anodik yükseltgenmesi için iki mekanizma rapor edilmiştir (***SYED ve DINESAN, 1991***). ***MOHILNER ve ark. (1962)***, asidik ortamda önerilen mekanizmanın, başlangıçtaki yük transfer adımı için kinetik parametrelerin ölçülmesine ve anot üzerinde oluşan çökeleğin infrared çalışmalarındaki özellikleriyle direkt olarak karşılaştırılmasına dayandığını açıklamışlardır (***SYED ve DINESAN, 1991***). Elde ettikleri deneysel bulgular ışığında, anilinin elektrokimyasal yükseltgenmesinde p-aminodifenilaminin bir ara ürün olarak oluştuğunu önermişlerdir. Onlar, p-aminodifenilaminin elektrokimyasal yükseltgenmesinin anilinden daha kolay olduğunu göstermişlerdir. Asetonitril-piridin gibi bazik bir ortamda anilinin polimerizasyon mekanizması, daha önce asidik ortamda önerilen mekanizmaya oldukça benzemektedir. Genelde polianilinin oluşumu için uzlaşmaya varılan mekanizma Şekil 5'te verilmektedir.



Şekil 5. İletken polianilinin oluşum mekanizması (*GENIES ve ark. 1985*).

## 1.5. Polianilinin Karakterizasyonu

### 1.5.1. Konjüge Polimerlerde Doping Üzerine Genel Düşünceler

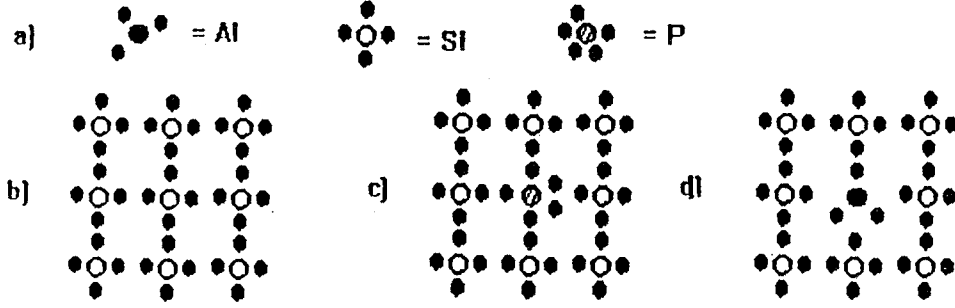
Konjüge bir polimerin iyonik maddelerle muamelesi sonucunda polimerin iletkenliği artar. Bu işleme “doping” denir. Doping maddeleri genelde çok düşük bir miktarda olmalıdır. Örneğin; ppm düzeyinde bile eklendiği zaman iletkenliği büyük oranda arttırmalıdır. Yüksek dopant derişimi ve  $\pi$  elektron konjügasyonu içeren organik maddelerden elde edilen polimerlere **iletken organik polimerler** denir. Dopantın yapısı, elde edilen iletken polimerin iletkenlik tipini belirler.

Bir kristalde dört değerli olan silisyum (Si) ile üç değerli olan alüminyum (Al) ya da beş değerli olan fosfor (P) gibi bir elementle yerdeğiştirdiği zaman, kristal örgüde bir “boşluk” ya da “elektron fazlalığı” oluşur. Birinci durumda p-tipi, ikinci durumda n-tipi iletkenlerdir. Örneğin; pozitif yük taşıyıcıları p-tipi iletkenliği, negatif yük taşıyıcıları n-tipi iletkenliği sağlar.

***n-tipi veya negatif-tip iletkenler;*** Grup-5A elementlerinden örneğin fosforlarla doping edilmişlerdir. Fosfor atomunun en dış kabuğunda beş elektron vardır. Silisyum örgüsü içerisinde fosfor atomlarının bulunması elektron artışına neden olur. Bundan dolayı bu tür yarı iletkenlere ***n-tipi yarıiletkenler*** denir (Şekil 6). Yapıya fosfor atomu ile ilave edilen bu ekstra elektron, elektriksel direnci düşürür (***BOZTEPE, 1994***).

***p-tipi veya pozitif-tip iletkenler;*** örgüsünde eser miktarda alüminyum (Al) gibi bir Grup-3A atomu bulundurmasından dolayı net bir pozitif yüke sahip olan yarıiletkenlerdir (Şekil 6). Her alüminyum atomu, örgüde bir elektron deliği (hole) ve pozitif bir yük yaratır (***BOZTEPE, 1994***).

Doping adı, araştırmaların gösterdiğine göre, aşağdaki nedenlerden dolayı bilim adamları arasında tartışmalara yol açmıştır. Bu nedenler : (1) Dopant, anorganik yarıiletkenlerdeki redoks işleminin aksine polimer zincirine bir elektronun eklenmesi ya da ayrılması sonucunda oluşan yük dengesini sağlar; (2) İletken polimerlerde zıt yüklü iyonların miktarı, polimerin %10-50’si olduğundan dopantlar, polimeri yarıiletken yapmak için anorganik bir maddeye ppm seviyesinde eklenir; (3) Anorganik yarıiletkenlerdeki dopantlar metaldir, oysa organik polimerlerdeki dopantlar genellikle metalik olmayan türlerdir. Bununla beraber, doping kelimesi hala kullanımdadır, çünkü belki de : (1) Doping, iletken polimerler ve anorganik yarıiletkenler arasındaki benzerlikleri göstermeye yardım eder; (2) Doping, her iki durumda da, iletken polimerlerin yapısını değiştirmeksizin, yükseltgenme basamağını değiştirebilir (İletken polimerlerde ise doping, sadece istiflenme düzenini değiştirir); ve (3) Anorganik yarıiletkenlerdeki istenen yük taşıma hızına ulaşmak için, iletken polimerlerde dopant derişimini arttırmak gerekir.

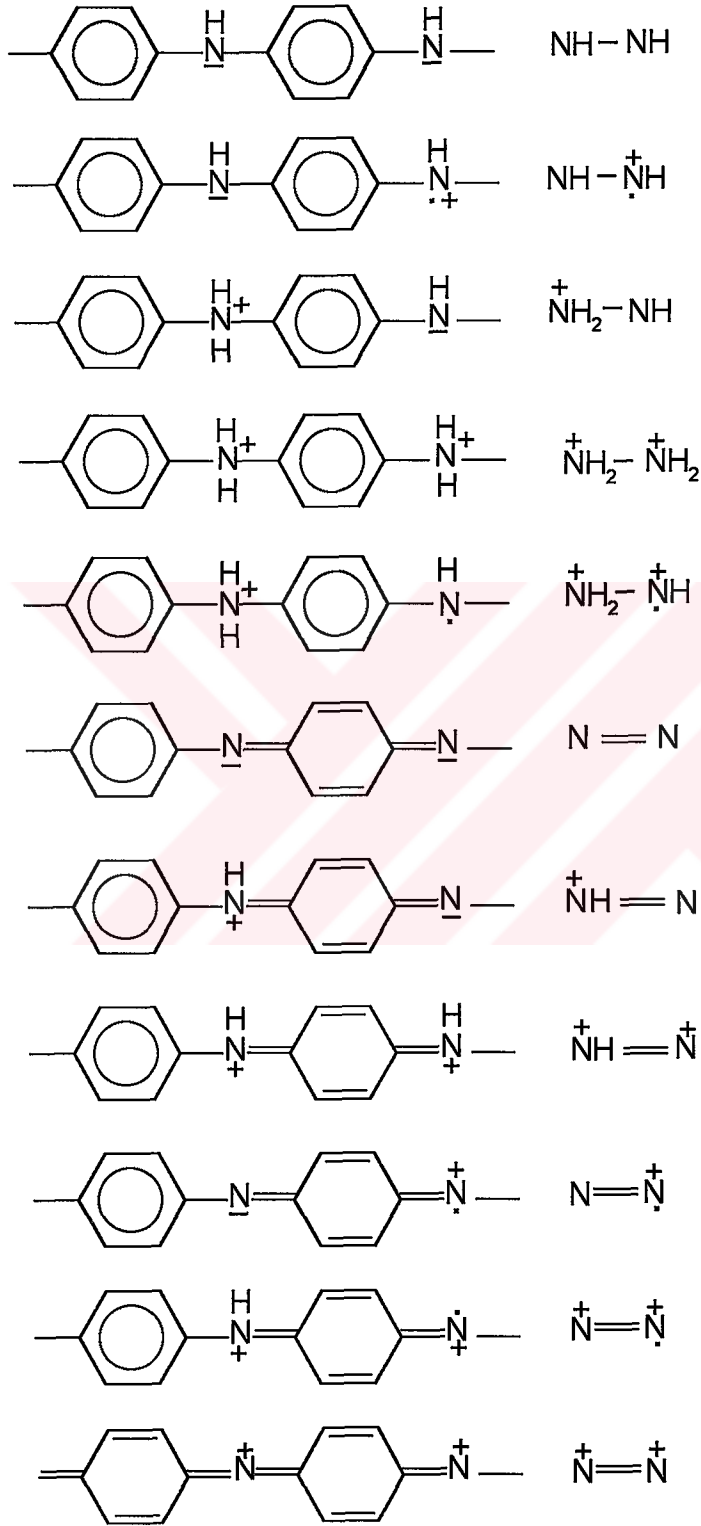


Şekil 6. Yarıiletken tipleri : (a) Al, Si ve P elementlerinin dış kabuk elektronları (b) Yarıiletken (c) n-tipi yarıiletken örgüsüne fosfor gibi bir Grup-5A atomu ve örgüye ekstra bir elektron eklenmesi (d) p-tipi yarıiletken yapısına Al gibi Grup-3A atomu girmesi ve örgüde bir elektron boşluğu meydana gelmesi (*BOZTEPE, 1994*).

### 1.5.2. Polianilin Dopingi

Polianilin'in yeniliği, bir organik polimer tuz oluşumunun yeni bir doping tipi sonucu, yoğun bir yük delokalizasyonuna ve simetrik konjüge yapıya sahip olmasıdır. Bu özellikten dolayı polianilin'in p-dopinginde oluşan yükseltgenme, diğer bütün iletken polimer sistemlerinden farklıdır. Polianilin, poliasetilen (PA) ve polipirol (PP) gibi iletken polimerlerden farklıdır. Bunun nedeni, polianilindeki elektronik halin tekrarlanan birim başına hem proton hem de elektron sayısını değiştirmekle kontrol edilebilir olmasıdır (Şekil 7).

Sulu ortamda  $\text{pH} > 4$  olması durumunda polianilin'in elektroaktivitesinin durduğu *SYED ve ark. (1988)* tarafından kanıtlanmıştır. Öte yandan *MERMILLIOD ve ark. (1987)*, polianilin'in elektrokimyasal davranışının, destek elektroliti olarak 1 M  $\text{LiClO}_4$ 'ın varlığında propilen karbonat gibi aprotik bir çözügen içerisinde incelemişlerdir. Bununla beraber, şayet sisteme 2,4,6-trimetil piridin gibi kuvvetli bir bazın az bir miktarı sisteme eklenirse, redoks işlemi kaybolmaktadır. (*GENIES ve TSINTAVIS, 1985*). Aprotik



Şekil 7. Polianilinin elektroaktif moleküler yapıları (SYED ve DINESAN, 1988).

çözeltilerde bile pH = 0 - 6 aralığında çalışıldığında, pH artarken elektriksel iletkenliğin hızla düştüğü saptanmıştır.

### **1.6. Polimerlerin İletkenliği**

Bir elektrik alanının etkisi altında bir sistemde elektrik yüklerinin hareket edebilme özelliğine *elektriksel iletkenlik*; bu özelliğe sahip olan her faza da *iletken* denir (**BERKEM, 1994**).

Polimerler aslında yalıtkan maddelerdir. Çünkü polimerler, genel olarak plastiklerin ana maddeleridir. Örneğin; polyester, polivinil klorür (PVC), poli(etilentereftalat) (PET), polietilen glikol (PEG), polistiren (PS), politetrafloroetilen, vb. gibi polimerler, plastik maddelere temel teşkil eder. Günümüzde plastikler, çok değişik amaçlarda kullanılmaktadır. Örneğin; giyim, ambalaj, elektrik, tekstil, otomotiv, dayanıklı tüketim malzemeleri olarak kullanılır.

Son yıllarda ise, bazı polimerler üzerinde çeşitli kimyasal değişiklikler yapılarak iletken hale geldikleri bulunmuştur. Örneğin; poliasetilen, polipirol, poli(p-fenilen), politiyofen, polianilin gibi konjüge çift bağ içeren polimerler yarıiletkenlerdir. Bu polimerlerin iletkenliğini arttırmak için çalışmalar sürdürülmektedir. Bugün polimerler açısından ulaşılan en yüksek iletkenlik, aşağı yukarı  $1200 \text{ S cm}^{-1}$  'dir (Şekil 8).

#### **1.6.1. İletkenlik Ölçümleri**

Bir polimerin elektriksel iletkenliği ( $\sigma$ ), bir elektriksel alanda (E) meydana gelen net yük hareketinin (J) (ya da akım yoğunluğu) oranı olarak tanımlanır.

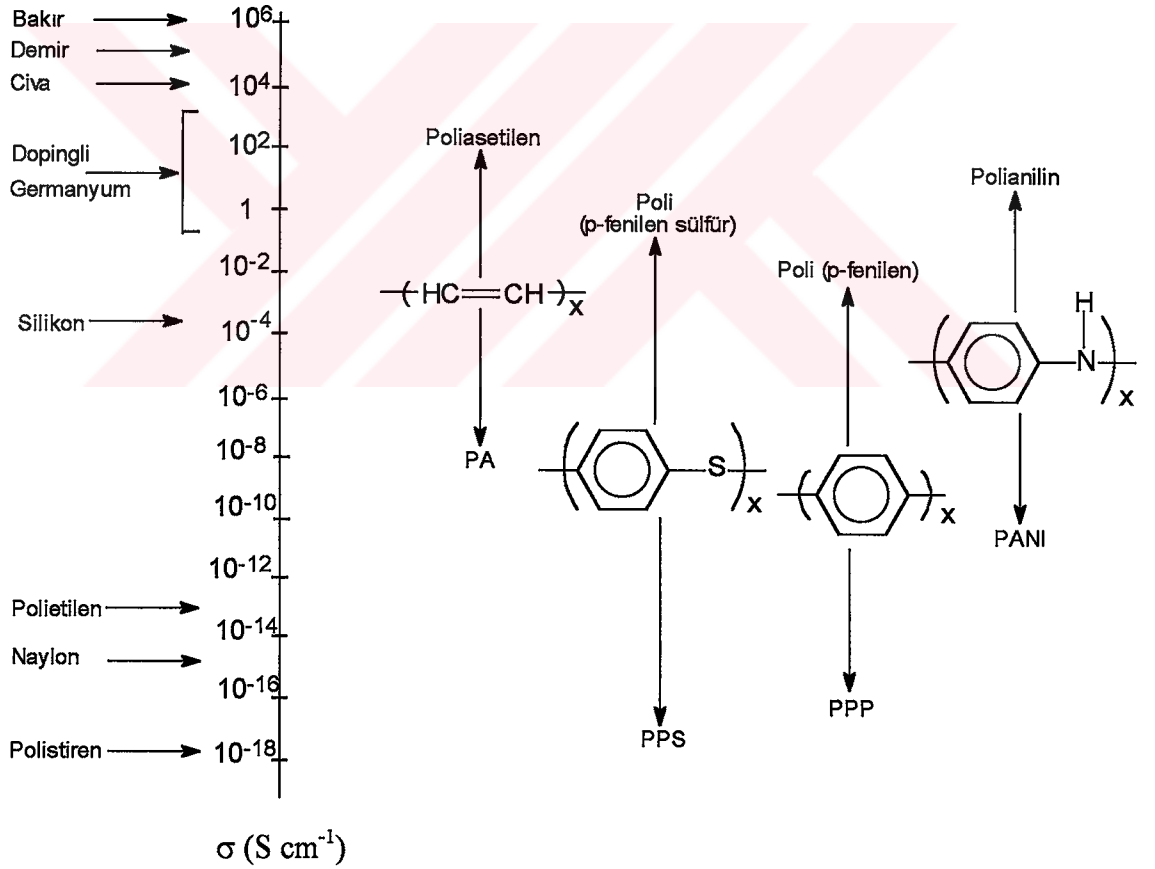
$$\sigma = J/E \quad (1-11)$$

Katı-hal iletkenlik ölçümleri yapılmasının esas nedeni, genellikle bilinen çözenlerde polianilinin az çözünür olmasıdır. Polianilinin doğru akım (DC) ve alternatif akım (AC) iletkenlik deneyleri literatürde rapor edilmiştir. DC iletkenlik çalışmalarında,



tüm polimerden geçen yalnız net yük ölçülür. Buna karşılık, AC iletkenlik deneyleri için elektriksel iletkenlik, alternatif bir elektriksel alanının frekansının bir fonksiyonu olarak ölçülür.

**SYED ve DINESAN (1991)**'in bildirdiğine göre kimyasal olarak sentezlenen polianilin DC iletkenlik ölçümleri, ilk olarak Fransız bilim adamları (**SURVILLE ve ark. 1968; JOZEFOWICZ ve ark. 1970; YU ve JOZEFOWICZ, 1966; DORIMEDOFF ve ark. 1971**) tarafından gerçekleştirildi. Önceden preslenmiş ince, 13 mm çapındaki pelet, civa iletkeni arasına yerleştirilerek iletkenliği ölçüldü. **SYED ve DINESAN (1991)**'in bildirdiğine göre polianilin filmleri ya da preslenmiş peletlerin katı-



Şekil 8. Çeşitli polimer ve metallerin elektriksel iletkenlikleri.

Özet olarak; yukarıda sözü edilen yöntemlerden biri ile ölçülen iletkenlik, esas itibarıyla dopingli polianilin için en düşük değeri göstermektedir.

### **1.6.2. Polianilinin İletkenliğini Etkileyen Faktörler**

Kimyasal ya da elektrokimyasal yolla sentezlenen polianilinin doğru akım iletkenliği (bundan böyle sadece iletkenlik olarak bahsedilecektir), birçok parametreye bağlıdır. Örneğin; sıcaklık (*TRAVERS ve TSINTAVIS, 1985; EPSTEIN ve ark. 1987*) protonlama (*MACDIARMID ve ark. 1985a; SALANECK ve ark. 1986*) nemlilik (*FOCKE ve WNEK, 1988; KITANI ve ark. 1987*) ve yükseltgenme basamağı (*FOCKE ve ark. 1987; JAVADI ve ark. 1988*). Polianilinin iletkenliği üzerinde temel etki, zıt yüklü iyonlardan gelmektedir. Bunun yanında, sentez sıcaklığı (*GHOLAMIAN ve CONTRACTOR, 1988*), basıncı ve polianilin tozunu presleme süresi de polianilinin iletkenliğini etkilemektedir.

#### **1.6.2.1. Sıcaklık**

Sıcaklığın metalik iletkenler ve yarıiletkenlerin iletkenliği üzerindeki etkisinin tamamen farklı olduğu bilinmektedir. Yarıiletken bir maddenin ısıtılması, iletkenlikte keskin bir artmaya neden olurken; metallerde sıcaklıktaki bir artış, aşamalı bir azalmaya neden olur. Polianilinle, geniş bir sıcaklık bölgesinde çalışılmıştır. Örneğin, 5-300 K (*TRAVERS ve ark. 1985*); 20-340 K (*JAVADI ve ark. 1989*) ve 80-300 K'de (*LUNDBERG ve ark. 1987*). Veriler, polimerin metalik karakterini gösterir. Bunun yanında, sıcaklığa bağımlılık ve geniş frekans aralığının (dc,  $10^1 - 10^5$  Hz,  $6.5 \times 10^9$  Hz) iletkenlik üzerindeki etkisi literatürde verilmiştir (*JAVADI ve ark. 1989*).

#### **1.6.2.2. Protonlama**

Polianilinin iletkenliği, protonlamanın bir fonksiyonudur. Protonlama, yalıtkan olan polimeri iletken hale getirmektir. Bu eşsiz özellik, sadece polianiline özgüdür; politiyofen, polipirel gibi diğer iletken polimerlerde gözlenmez. Polianilinin bu eşsiz

özelliği, üç nedene dayanır : Önce polianilin simetrik bir yük konjügasyonuna sahip değildir. Yani bant boşluğu, bant merkezinde oluşmaz ve böylece valens ve iletkenlik bantları tamamen asimetriktir. İkincisi; her iki karbon halkası ve azot atomlarının konjügasyonu aynı hat üzerinde bulunur. Örneğin bu konfigürasyon, heteroatomları  $\pi$ -bandı oluşumu için önemli katkıda bulunmayan polipiroiden farklıdır. Üçüncüsü; hem protonların hem de elektronların sayısı değiştirilerek polimerin elektronik yapısı değiştirilebilir. Örneğin; protonlama, iletkenliği  $10^{-10}$  S cm<sup>-1</sup> 'den 1-5 S cm<sup>-1</sup> 'e kadar arttırmaktadır. Bunun da nedeni, protonlama ile NH<sub>4</sub><sup>+</sup> tuzunun oluşması ve böylece proton (H<sup>+</sup>) aktarımının sağlanmasıdır.

#### **1.6.2.3. Nemlilik**

Nem, polianilinin iletkenliğini büyük oranda etkileyen önemli bir parametredir. Daha önceden belirlendiği üzere, polianilinin iyonik yapısı ile elektronik iletkenlik birbirini etkilemektedir. Bu bilgi, büyük bir ilgi uyandırmıştır. Son yıllardaki yoğun çalışmalar, polianilinin iletkenlik mekanizması ve davranışı üzerinde, polimerin nem içeriğinin ne derece etkili olduğunu açıklamıştır. Kısaca; polianilinin iletkenliği dinamik vakum altında yavaş bir şekilde azalırken; su buharına maruz kaldığında son derece hızlı bir şekilde artar (*ANGELOPOULOS ve ark. 1987*).

#### **1.6.2.4. Yükseltgenme Basamağı**

Polianilin, aşığıda sınıflandırılan birçok formda bulunur : Tamamen indirgenmiş ve nötrale polianilin (NH); protonlanmış polianilin (NH<sub>2</sub><sup>+</sup>); ilk yükseltgenme nötral ve/veya protonlanmış hali N= ve NH<sup>+</sup> ve tamamen yükseltgenmiş hal olan N<sup>+</sup>. Bu formlar birbiriyle termodinamik açıdan ilişki içindedir. Araştırmacılar, polianiline dayalı polimerlerin yük transferini ve iletkenliğini açıklamak için literatürde bazı diyagramlar önermişlerdir (*GENIES ve VIEIL, 1987*).

### 1.6.3. İletkenlik Mekanizmaları

Protonlamanın artması sonucu yalıtkanların yarı iletkenler düzeyine çıkması nedeniyle, polianilinin emeraldin formundaki yük transferi üzerindeki çalışmalar artmıştır. Polianilinin iletkenlik mekanizmaları üzerindeki çalışmalar daha çok, Fransız (*TRAVERS ve NECHTSCHHEIN 1987; NECHTSCHHEIN ve ark. 1986; NECHTSCHHEIN ve ark. 1987*) ve Amerikan grupların (*FOCKE ve WNEK, 1988; JAVADI ve ark. 1988*) etrafında odaklanmıştır. İki grubun birleştiği nokta, metalik iletken bir polimer olan emeraldin tuzunun çevrenin nemine duyarlı olduğudur.

Özet olarak; optik, magnetik ve iletkenlik çalışmalarının dışındaki çalışmalar, polianilin sisteminin polipirol ve poliasetilenden farklı bir sistem olduğunu gösterir. Günümüzdeki iletkenlik mekanizması ile ilgili teoriler ilginç, fakat kesin değildir. Bu yeni polimer iletim mekanizmaları hakkında geniş açıklamalara ihtiyaç vardır.

### 1.7. Elektrokimyasal Çalışmalar

Anilinin polimerizasyonu, elektrokimyasal ve kimyasal yöntemlerle yapılmaktadır. Elektrokimyasal polimerizasyonda polianilin, uygun bir ortam seçilerek, polianilinin elektrot üzerine çöktürülmesi ile elde edilir. Elektrokimyasal polimerizasyonda verim % 100'e ulaşmakta ; elde edilen ürün, kimyasal yolla elde edilen üründen daha saf ve daha kolay kontrol edilebilmektedir. İnert bir elektroda sıkıca bağlanma, ayrıntılı elektrokimyasal çalışmaların temelini oluşturur. Buna karşılık, kimyasal yollarla elde edilen polianilin koyu yeşil, mor veya siyah amorf bir toz olup, bu toz elektroda yapışmaz. Bu özellik, yoğun elektrokimyasal araştırmalar için sınırlama getirmiştir.

İnert bir elektrot üzerine çöktürülen polianilin, hem anodik hem de katodik bölgede iletkenidir. Polianilinin elektrokimyasal davranışı üzerindeki gözlemler, bir redoks mekanizması önermiştir (*GENIES ve ark. 1985; GENIES ve TSINTAVIS, 1985*). Polianilinin elektrokimyasal sentezini;

- a) Anodik potansiyel
- b) Anyonlar

c) pH ve çözücü etkilemektedir.

### **1.8. Polianilinin Çözünürlüğü ve Molekül Ağırlığının Saptanması**

Polianilinin çözünürlüğü, hem bilimsel hem ticari açıdan son derece önemlidir. Bilimsel açıdan çözünürlük, analitik çalışmalar için uygun bir ortam sağlar. Özellikle yalıtkan ve iletken hallerdeki yapıyı ve moleküler konfigürasyonun açıklanmasında ve molekül ağırlığının saptanmasında büyük yardımı olur. Ticari açıdan polianilin çözeltileri, plastik işleme teknolojisini kolaylaştırır.

1910 yılı öncesinde bile polianilinin çözünürlüğü hakkında birbiri ile uyum içinde olmayan raporlar vardır. *WILLSTATTER ve DORGI (1909)*, oligomerik (sekiz üyeli zincirler) anilinin büyük oranda çözünmediğini rapor etmişlerdir (*SYED ve DINESAN, 1991*). *GREEN ve WOODHEAD (1910)*, deneysel çalışmalarını sürdürerek bu maddelerin % 80'lik asetik asitte ( $\text{CH}_3\text{COOH}$ ), % 60'lık formik asitte ( $\text{HCOOH}$ ), piridinde ( $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ ) ve derişik  $\text{H}_2\text{SO}_4$ 'te çözüldüğünü iddia etmişlerdir (*SYED ve DINESAN, 1991*). Daha sonra elektrokimyasal yolla sentezlenen polianilin için çözücü listesine dimetilformamid (DMF) eklenmiştir. Polianilinin emeraldin baz formunun N-metilpirolidon (NMP) (*ANGELOPOULOS ve ark. 1987*), tetrahidrofuran (THF) (*WATANEBE ve ark. 1987*), benzen, dimetilsülfoksit (*INOUE ve ark. 1989; JIANG ve DONG, 1989*) kloroform ve metanolde (*LI ve ark. 1987*) kısmen çözüldüğü bildirilmiştir. Sonuç olarak, çözünmeyen kısmı ayırmak için büyük oranda pratik yapılmış ve çözünür fraksiyon (muhtemelen küçük molekül ağırlıklı) özellikle film hazırlamak için kullanılmıştır.

Polianilinin çözünebilmesi için graft polimerler (*LI ve ark. 1987*), kopolimerler (*LI ve ark. 1989*) ve polianilin türevlerinin (*WANG ve ark. 1986*) hazırlanması gerekir. Yazık ki ; bu tür polimerler, homopolimerlerle karşılaştırıldığında daha düşük iletkenlik göstermektedirler. Organik asitlerde iletken polimerlerin çözünürlüğünün hidrojen bağıyla ilişkili olduğu bildirilmektedir.

Polianilinin DMF'teki çözünebilir fraksiyonunun molekül ağırlığı, 1985 yılında araştırılmıştır (*GENIES ve ark. 1985*). *SYED ve DINESAN (1991)*'ın bildirdiğine göre *MOHILNER ve ark. (1962)*'nin verilerden çıkardıkları ilginç sonuç, daha önce de inanıldığı gibi polianilinin bir oktamer değil; bir makromolekül olduğudur. Bu sonuçlar, daha sonra farklı araştırmacılar tarafından onaylandı. Elektrokimyasal yolla sentezlenen polianilinin en azından 9.000 molekül ağırlığa sahip bir fraksiyonu olduğu iddia edildi (*WATANABE ve ark. 1987*). Diğer bir makalede GPC ile ölçülen molekül ağırlığın 4.300 olduğu bildirilmiştir (*JIANG ve DONG, 1988*). H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> çözeltisinde polianilinin viskozite ölçümleri ile sert zincirlerin 12.000 molekül ağırlıkta ve esnek zincirlerin 40.000 molekül ağırlıkta olduğu tahmin edilmiştir (*ANDREATA ve ark. 1988*). Polianilinin sıvı haldeki konformasyonu henüz bilinmediğinden, viskoziteye dayalı verilerin daha çok bir tahmin olduğu ortaya çıkmaktadır. Polianilinin çözünmesi ve molekül ağırlığının saptanması, ticari alanda ilgi uyandırmaktadır.

### **1.9. Polianilinin Morfolojisi**

Kimyasal ve elektrokimyasal yolla sentezlenen polianilinin morfolojisi hakkında yapılan çalışmalar, polianilinin özelliklerini incelemek için önemlidir. Şu ana kadar yapılan çalışmalar (*HUANG ve ark. 1986; WANG ve ark. 1986; HYODO ve NOZAKI, 1988; CHEN ve LEE, 1987; LU ve ark. 1989*), ilkel ve öndeneme niteliğindedir. Morfolojinin, sentezde uygulanan anyonlara, elektrotların yapısına, kimyasal ve/veya elektrokimyasal yöntemlerdeki farklılığa ne kadar bağlı olduğu incelenmelidir.

### **1.10. Polianilinin Kullanım Alanları**

#### **1.10.1. Şarj Olabilen Pillerde**

Son birkaç yıl içinde, polianilin-metal pilleri konusunda yoğun çalışmalar yapılmıştır. Bunun nedeni, diğer iletken polimerlerle karşılaştırıldığında polianilinin kimyasal ve elektrokimyasal yolla kolay hazırlanması, neme ve havanın yükseltmesine

karşı dayanıklı (dirençli) olmasıdır. Polianilin pillerinin diğer bir özelliği, sulu (*MENGOLI ve ark. 1987; MACDIARMID ve ark. 1985c*) ve kuru pillere (*GENIES ve ark. 1985; GENIES ve ark. 1987; TAGUCHI ve TANAKA, 1987*) göre daha uzun ömürlü olmasıdır.

### **1.10.2. Elektrokromik Cihazlarda**

Polianilin filmlerinin optik karakteristikleri, iletkenliğin değişimi ile beraber değişir (*KOBAYASHI ve ark. 1984; AKHTAR ve ark. 1988; HABIB, 1988; GOTTESFELD ve REDONDO, 1987*). Polianilin filmleri, indirgen halde optik geçirgenliği fazla olup iletkenliği düşük olduğu halde; yükseltgen halde renkli ve oldukça iletkenlidir. Aslında renklenme ve iletkenlik, filmlerin dopingi ile birlikte oluşmaktadır.

*KOBAYASHI ve ark. (1984)*, ilk kez polianilin filmlerinin elektrokromik reaksiyon mekanizmalarını ve bunların sıvı elektrolitlerle birlikte pratik olarak elektrokromik display cihazlara uygulanmasını rapor etmişlerdir. Doygun kalomel elektroda karşı  $-0.2$  V ile  $+0.6$  V potansiyel bölgesinde 1 M HCl içerisindeki polianilin filmlerinin rengi, indirgendiğinde açık sarıdan yükseltgendiğinde yeşile kadar tersinir olarak değişebilir. İlginç bir çalışmada, elektrokromik yükseltgenmiş polianilin filmi saf suyla temas ettiğinde, indirgenmiş hale göre daha hidrofik olmaktadır. Üstelik, filmin iletkenliği direkt olarak hidrofilikliğe bağlıdır; yüzeyin hidrofikliği ne kadar büyükse iletkenlik de o kadar artar (*HABIB, 1988*).

### **1.10.3. Fotoelektrokimyasal Hücrelerde**

*SYED ve DINESAN (1991)*'in bildirdiğine göre *CANDRA ve PANDEY (1982)*, güneş enerjisinin, kimyasal veya elektrik enerjisine fotoelektrokimyasal hücreler aracılığı ile dönüştürülmesinin son yıllarda oldukça ilgi uyandırdığını açıklamışlardır. Bunun nedeni, üretiminin basit ve maliyetinin düşük olmasıdır. Bununla birlikte, ışığa karşı dar bir duyarlılık bölgesine (band gap) sahip olan yarı iletkenler sınırlı bir kullanım alanına sahiptir. Şimdiye kadar polianilin filmlerinin fotoelektrokimyasal hücrelerde iki ayrı

uygulaması incelenmiştir (*NOUFI ve ark. 1982*). Birincisi; anorganik yarı iletkenlerin fotokorozyonuna karşı korunmasında ve ikincisi; polianilin filmlerinin birleşme noktalarında ışığa cevap vermesinde (*KANEKO ve NAKAMURA, 1985*). Birinci halde, polianilin ile kaplanmış yarıiletken elektrot (Si, Cd, GaAs, GaP), çıplak elektroda göre daha kararlı fotoakım sergilemektedir. İkinci halde ise, polianilinle kaplanmış bir platin elektroda ancak 500 W'lık görünür bir ışık (beyaz ışık) uygulandığında fotoakım meydana gelmektedir (*KANEKO ve NAKAMURA, 1985*).

#### **1.10.4. Elektronik Cihazlarda**

Elektrokimyasal potansiyeldeki bir değişim ile polianilin elektronik iletkenliğinde büyük bir değişikliğin olması, polianiline dayalı elektronik cihazların gelişmesi için bir temel oluşturmuştur. Pratikte, polianilin ile kaplanmış bir mikroelektrot, diod ve transistördeki gibi davranışlar göstermektedir (*PAUL ve ark. 1985*). Bu transistöre benzeyen polimere dayalı cihaz, polimerin indirgenmesi ya da yükseltgenmesi ile oluşan bir kimyasal ya da elektriksel bir sinyal ile açılıp kapanabilir. Örneğin;  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$  ve  $\text{Ru}(\text{NH}_3)_6^{3+}$  gibi redoks maddeleri, polianiline dayalı bir transistörün açılıp kapatılmasında kullanılabilir (*PAUL ve ark. 1985*).

#### **1.10.5. Katalizör Olarak**

Polianilin ve modifiye edilmiş polianilin, üstün katalitik aktivite göstermektedir. Formik asitin yükseltgenmesinde, platinlenmiş platin elektrodu ile polianilin kaplanmış elektrot kullanıldığında (*GHOLAMIAN ve ark. 1987*), ikincisinin düşük potansiyelde formik asidi daha hızlı yükselttiği bulunmuştur. Bu davranış, modifiye polianilin bir yakıt hücresi elektrodu olarak değerlendirilmesi için temel oluşturmaktadır (*GHOLAMIAN ve ark. 1987*). Modifiye polianilin filmleri ile oksijen ve protonların elektrolitik indirgenmesi literatürde rapor edilmiştir (*BIDAN ve ark. 1988*). İlginç bir çalışmada ise, polianilin filmi üzerine elektrokimyasal yolla platin çöktürülebileceği gösterilmiştir (*KOST ve ark. 1988*). Bu film, metanolün yükseltgenmesinde ve hidrojen



elde edilmesinde katalitik aktivite göstermiştir. Kısaca, polianilin katalitik ve elektrokatalitik aktivitesi, polianilin yeni teknolojik uygulamalarında ve daha ileriki araştırmalarda büyük önem taşımaktadır.

#### **1.10.6. İndikatör Olarak**

Değişik pH aralıklarında ister elektrotlar üzerindeki ister polianilin çözeltilerindeki polianilin filmlerinin renk değiştirmesi (*JIANG ve DONG, 1989a; JIANG ve DONG, 1989b*), polianilin bir indikatör olarak kullanılmasına neden olmuştur. Yakın geçmişte; (*JIANG ve DONG, 1989b*), seryum (IV) çözeltisi ile Demir (II)'nin titrasyonunda redoks renk indikatörü olarak bir polianilin-platin elektrodu geliştirmişlerdir. 0.05-0.5 M NaOH (sodyum hidroksit)'in H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, HCl, HClO<sub>4</sub> veya HNO<sub>3</sub> ile titrasyonunda çözünür polianilin indikatör olarak kullanılabileceğini göstermişlerdir (*SYED ve DINESAN, 1990*). Redoks indikatörü olarak polianilin kullanımı da araştırılmaktadır.

#### **1.10.7. İyon Değişim Kromatografisinde**

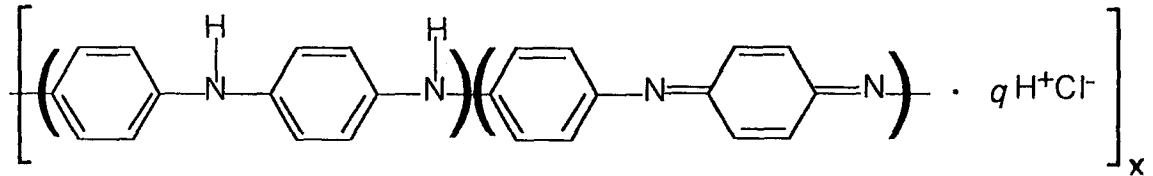
Polipirol ve politiyofen gibi diğer iletken polimerlerden farklı olan polianilin biricik özelliği, polimerdeki anyonları bir asit çözeltisi ile dengelenmeye zorlamasıdır. Bu özellik, polimerin anyon iyon değiştirici olarak kullanılmasına neden olmaktadır. (*SYED ve DINESAN (1990)*), halojen iyonları karışımının polianilin üzerinde ayrılabilirdiğini gösterdiler.

Bütün bu çalışmalar ışığında, yalıtkan ve iletken olarak geniş kullanım alanına sahip olan polianilin, daha önce çalışılmış kimyasal yöntemlerle sentezlendi. Daha sonra çeşitli halojenik asitler, organik asitler ve tuz yapıdaki doping maddeleri kullanılarak doping yapıldı ve elde edilen dopingli polianilin ürünlerinin iletkenlikleri ölçüldü. Bu çalışmada, farklı sentez süreleri, farklı asit derişimleri, farklı dopantlar ve aynı dopantın farklı derişimleri kullanılarak iletkenliğin en iyi olduğu koşulların belirlenmesi amaçlandı.

## 2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

**MACDIARMID ve ark. (1985b)**, polianilini, sulu ortamda hem kimyasal hem de elektrokimyasal yolla sentezlemişlerdir. Elde ettikleri bu form, yalıtkandır fakat, protonik asit dopingi yapıldığında iletken hale geldiği ve  $\sigma = 5 \text{ S cm}^{-1}$  olduğu bildirilmiştir. Polimerin doping sırasında yükseltgenmediğini ve iletken polimerin yeni bir p-dopingi verdiğini ortaya koymuşlardır. Ayrıca polimerin doping edilmiş ve edilmemiş halinin su ve hava ortamında kararlı olduğunu bildirmişlerdir.

**MACDIARMID ve EPSTEIN (1989)**, polianilini, asidik ortamda anilininin amonyum persülfat ile kimyasal yükseltgenmesi sonucu elde etmişlerdir ve aşağıda verilen amprik formülde  $q = 1.68$  iken bu yapı, kısmen kristal olup emeraldin tuzu olarak adlandırılmıştır. Bu yapıda emeraldin bazının, bir başka deyimle polimerdeki tüm azot atomlarının % 42'sinin protonlandığını bildirmişlerdir. Değişik asitleri dopant olarak kullanarak bu asit dopinginin iletkenliği nasıl değiştirdiğini incelemişlerdir. Değişik asitler kullandıklarında emeraldin tuzunun iletkenliğini,  $\sigma = 1-5 \text{ S cm}^{-1}$  olarak, 1 M HCl ile protonik asit dopingi yaptıklarında ise emeraldin hidroklorürü elde ederek iletkenliğini,  $\sigma = 18 \text{ S cm}^{-1}$  olarak ölçmüşlerdir. Bunun yanısıra, X-ışını difraksiyonu, dielektrik sabiti, IR ve elektron spin rezonansı (ESR) da çalışmışlardır.



Şekil 10. **MACDIARMID ve EPSTEIN (1989)**'in önerdiği amprik formül.

**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, polianilin'in iletkenlik mekanizmasının semikinon radikal katyon üzerinden yürüdüğü ileri sürülmüştür.

*FOCKE ve ark. (1987)*, polianilin filmlerini, sulu asidik ortamda  $\text{FeSO}_4$  katalizörlüğünde anilin'in elektrokimyasal veya kimyasal senteziyle elde etmişlerdir. Elde ettikleri yalıtkan baz formunu, sıradan bir Brönsted asidi ile muamele ederek iletken tuz formunu elde etmişlerdir. Toz halindeki bu ürünü pelet haline getirdikten sonra, probe olarak Pt teller kullanarak direncini ölçmüşlerdir. Filmin direncinin (iletkenliği), çözeltinin  $\text{p}^{\text{H}}$ 'sına, filmin yükseltgenme basamağına ve daha az bir oranda anyonun türüne bağlı olduğunu bulmuşlardır. Kimyasal yolla sentezlenen pelet formundaki polianilin'in direnci  $0.0018 \Omega \text{ m}$ ; eğer bu film 1 M HCl'e daldırılarak doping yapılırsa, direncinin  $0.0013 \Omega \text{ m}$ 'ye düştüğünü gözlemişlerdir. Bunun yanısıra, NMR ve siklik voltametri çalışmaları da yapmışlardır. Siklik voltametri ile redoks prosesinin potansiyelini saptamışlardır. Ayrıca, polianilin'in direncinin içerdiği nem miktarına bağlı olduğunu göstermişlerdir. Islak polimerin az miktarda protonlanmasıyla polimer direncinin  $10^6$  kat düştüğü saptanmıştır. Bu davranış, moleküller arası elektron transferindeki kadar iyi bir şekilde sulu ortamdaki yük transferinin proton değişim reaksiyonları ile gerçekleştiğini önermişlerdir.

*HAGIWARA ve ark. (1988)*, amonyum persülfatın HCl'teki çözeltisi ile anilin'in HCl'teki çözeltisinin tepkimeye sokulmasıyla hazırlanan iletken polianilin'in termal kararlılığını,  $150 \text{ }^\circ\text{C}$ 'de ısıl yaşlandırma testi ile incelemişlerdir. Elektriksel iletkenliğin kararlı numunenin şekline olduğu kadar çevre koşullarına da bağlı olduğunu bildirmişlerdir. Elektriksel iletkenlikteki bozunma, sırasıyla vakumda, açık havada pelet halinde ve açık havada toz halinde oluşuna yani maddenin şekline bağlı olarak kademe kademe artmaktadır. İletkenliği, vakumda, açık havada pelet halinde ve açık havada toz halinde, iki probe metodu ile  $10^{-5} \text{ S cm}^{-1}$ 'in altında; dört probe metodu ile  $10^{-5} \text{ S cm}^{-1}$ 'in üstünde ölçmüşlerdir. Çizelge 2'de iletkenlik sonuçları verilmiştir. Ayrıca, elementel analiz, IR, raman, X-ışını spektroskopisi ve elektron probe mikroanalizleri gibi analiz

teknikleri kullanarak polianilin'in açık havadaki bozunmasının, amino grubu üzerindeki HCl'in eliminasyonu ve aynı anda aromatik halkanın klorlanması gibi kimyasal değişikliklerden ileri geldiğini bulmuşlardır.

Çizelge 2. Polianilin'in ısısal yaşlandırılmadan önceki ve sonraki elektriksel iletkenliği  
(HAGIWARA ve ark. 1988).

Örnek formu	Isısal yaşlandırma koşulları <sup>a</sup>		İletkenlik (S cm <sup>-1</sup> )
	Atmosfer	Zaman(Saat)	
Toz	-	0	17
Disk	havada	100	4.8x10 <sup>-1</sup>
Disk	havada	2000	1.7x10 <sup>-2</sup>
Toz	havada	100	5.1x10 <sup>-9</sup>
Toz	havada	2000	< 10 <sup>-10</sup>
Toz	vakumda <sup>b</sup>	100	3.1x10 <sup>-2</sup>
Toz	vakumda <sup>b</sup>	2000	4.2x10 <sup>-2</sup>

<sup>a</sup> : 150 °C'de

<sup>b</sup> : < 1 Torr

**PRON ve ark. (1988)**, anilin'in kimyasal polimerizasyonunu, HCl çözeltisinde; (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> ve KIO<sub>3</sub> (potasyum iyodat) olmak üzere dört farklı yükseltgeme maddesi ile çalıştılar. Yükseltgeme maddesinin redoks potansiyelinin, sentezi etkileyen önemli bir parametre olmadığını göstermişlerdir. KIO<sub>3</sub>, K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> ve (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub> ile elde edilen ürünlerin kalitesi, benzer özelliktedir. Bununla birlikte KIO<sub>3</sub>, geniş polimerleşme koşullarında iyi bir ürün kalitesi verdiği için daha uygun görülmüştür. Polianilin'in iletkenliğini, four-probe metodu ile ölçmüşlerdir. Bunun yanı sıra, ESR ile spin derişimini saptamışlardır. Çizelge 3'de farklı yükseltgeme maddelerinin kullanılması ile hazırlanan polianilin'in spin yoğunluğunu ve iletkenliğini vermişlerdir.

Çizelge 3. Farklı yükseltgeme maddelerinin kullanımı ile hazırlanan polianilin spin yoğunluğu ve iletkenliği (*PRON ve ark. 1988*).

Yükseltgeme maddeleri	İletkenlik (S cm <sup>-1</sup> )	Halka başına spin sayısı (C,N)
(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>8</sub>	9.2	0.06
K <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	9.2	-
KIO <sub>3</sub>	10.3	0.07
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	0.3	0.02

*CAO ve ark. (1989)*, sulu çözeltide polianilin kimyasal polimerizasyonunu, p<sup>H</sup>, reaksiyona girenlerin derişimi, polimerleşme sıcaklığı ve süresi gibi sentez koşullarına bağlı olarak çalışmışlardır. Polimeri, farklı yükseltgeme maddeleri ve farklı protonik asitler kullanarak sentezlemişlerdir. Tepkimenin veriminin birçok değişime duyarlı olmadığı bulunmuştur. Buna karşılık polimerin derişik H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> çözeltisinde ölçülen inherent viskozitesinin, büyük oranda sentez koşullarına bağlı olduğu bulunmuştur. Polimer sentezinde kullanılan yükseltgeme maddelerini standartlaştırmak için, *PRON ve ark. (1988)* tarafından önerilen ve aşağıda verilen formüle uygun olarak değişik yükseltgeme maddeleri kullanmışlardır.

$$k = \frac{2,5 \cdot n_{an}}{n_{yük} \cdot n_e} \quad (2-1)$$

Bu formülde k, normalleştirilmiş anilin/yükseltgen maddenin mol oranı; n<sub>an</sub>, anilin mol sayısı; n<sub>yük</sub>, yükseltgen maddenin mol sayısı; n<sub>e</sub> ise yükseltgen maddenin verdiği elektron sayısıdır. 2,5 sayısı da, bir monomer başına alınması gereken elektron sayısı olarak hesaplanmıştır. Yükseltgen maddelerin polimerleşmeye olan etkisi Çizelge 4’de ayrıntılı olarak verilmiştir.

Çizelge 4. Polianilinin özellikleri üzerinde yükseltgen maddenin etkisi<sup>a</sup> (CAO ve ark. 1989).

Yükseltgen	An/Yük (r)	Zaman (saat)	Verim (%)	$\sigma$ (S cm <sup>-1</sup> )	$\eta_{in}$ (dl g <sup>-1</sup> )	$E_{ox}(H_2/2H^+)$
(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>8</sub>	2	4	37	1.2	1.17	2.00
K <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	6	18	42	0.7	1.05	1.33
KIO <sub>3</sub>	6	24	29	0.4	0.64	1.09
FeCl <sub>3</sub>	6	24	10.7	0.3	0.37	0.77
KMnO <sub>4</sub>	5	24	8.1	9x10 <sup>-4</sup>	0.30	1.49
KBrO <sub>3</sub>	6	24	0.9	3.5x10 <sup>-2</sup>	0.11	1.44
KIO <sub>3</sub>	6	24	1.8	5.6x10 <sup>-3</sup>	0.12	1.45

<sup>a</sup> : Polimerizasyon parametreleri: HCl derişimi 1.5 M; normalleştirilmiş anilin/yükseltgen madde oranı, k = 2.5; reaksiyon sıcaklığı 0 °C.

Çizelge 5'te ise, değişik k ve r (anilin/yükseltgen mol oranı) değerlerinde değişik yükseltgeme maddelerinden elde edilen polimerlerin değişik karakteristikleri verilmiştir. Ayrıca polimer karakteristiklerinin HCl derişimine olan bağımlılığı da ayrıntılı bir şekilde Çizelge 6'da incelenmiştir. Bunlardan başka; a) Farklı asitlerin b) Sentez sıcaklığının c) Doping derişimi ve süresinin d) Katkı maddelerinin e) Asit çözeltisinde polimerin tekrar protonlanmasının, vb. gibi parametrelerin polimerin karakteristikleri üzerindeki etkisini ayrıntılı bir şekilde incelemişlerdir.

Çizelge 5. Polianilin'in özelliklerinin anilin/yükseltgen mol oranına bağlılığı (*CAO ve ark. 1989*).

Yükseltgen	An/yük(r)	<i>k</i>	Verim (%)	$\sigma$ (S cm <sup>-1</sup> )	$\eta_{in}$ (dl g <sup>-1</sup> )
(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>8</sub> <sup>a</sup>	8	10	9.9	0.8 (9.8) <sup>c</sup>	0.80
	4	5	20.0	0.5 (12.6)	0.78
	2	2.5	38.0	2.7 (10.6)	0.90
	1.5	1.88	60.2	0.9 (12.1)	0.83
	1	1.25	75.1	0.6 (12.0)	0.67
(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>8</sub> <sup>b</sup>	8	10	9.0	0.4	0.94
	2	2.5	36.9	1.2	1.17
	1	1.25	75.8	1.2	0.75
K <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub> <sup>b</sup>	24	10	10.7	1.7	1.00
	12	5	20.8	0.5	1.08
	6	2.5	41.9	0.7	1.05
	4	1.66	46.0	0.5	0.89
	3	1.25	83.7	2.8	0.74

<sup>a</sup> : HCl derişimi 1.2 M; reaksiyon zamanı 24 saat; reaksiyon sıcaklığı 0 °C.

<sup>b</sup> : HCl derişimi 1.5 M; reaksiyon zamanı (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub> için 4 saat, K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> için 24 saat; reaksiyon sıcaklığı 0 °C.

<sup>c</sup> : 2 saat 1.0 M HCl ile etkileştikten sonra.

Çizelge 6. Polianilinin özellikleri üzerinde HCl konsantrasyonunun etkisi<sup>a</sup> (CAO ve ark. 1989).

Ekleme Metodu	HCl Konsantrasyonu		Verim (%)	$\eta_{in}$ (dl g <sup>-1</sup> )	$\sigma$ (S cm <sup>-1</sup> )
	(M)	pH			
B	0.86	4	37.6	0.41	1.4
	0.96	3	40.3	0.55	2.2
	1.0	1	43.0	0.71	1.2
	1.2	< 1	38.0	0.90	2.7
	1.5	< 1	3.9	0.84	2.9
	2	< 1	38.8	0.83	2.2
	3.0	< 1	38.5	0.80	2.5
	4.0	< 1	38.0	0.73	1.7
	A	0.75	< 1	38.3	0.87
1.5		< 1	36.9	1.17	1.2
3.0		< 1	36.5	0.86	8.9

<sup>a</sup> : Polimerizasyon parametreleri : tepkime sıcaklığı 0 °C; tepkime süresi A için 4 saat, B için 24 saat.

A : Anilin asidik ortamda, yükseltgen ise sulu ortamda hazırlanarak sentez yapıldı.

B : Hem yükseltgen hem de anilin asidik ortamda çözülüp sentez yapılmıştır.

CAO (1990), polianilinin yükseltgenmiş hali olan emeraldin formunu ve tamamen yükseltgenmiş pernigranilin formunu, kimyasal olarak amonyum persülfat ile



sentezlemişlerdir. Kloroform çözeltisinde susuz  $\text{FeCl}_3$  ve  $\text{I}_2$  veya  $\text{I}_2$  buharına maruz bırakarak ilk olarak  $\text{FeCl}_3$  ve  $\text{I}_2$  dopingi yapmışlardır. Elde ettikleri dopingli ve dopingsiz polianilin formlarının iletkenliklerini ölçmüşlerdir (Çizelge 7). Bu ölçümler sonucu, akseptör dopingli emeraldin bazının elektriksel iletkenliğinin, protonlanmış emeraldin tuzunun iletkenliğinden bir veya iki kat daha düşük olduğunu bildirmişlerdir. İyot dopingli numuneler, havaya maruz bırakıldığında iletkenliği  $2 \text{ S cm}^{-1}$ 'e artmıştır. Bu çalışmaların yanısıra, UV/VIS/IR çalışmaları da yapmışlardır.

Çizelge 7. Akseptör dopingli (p-tipi) emeraldin bazı (EB) ve pernigranilin (PN) filmlerinin elektriksel iletkenliği (CAO, 1990).

	Nötral	$\text{I}_2$ dopingi		$\text{FeCl}_3$ dopingi	
	$\sigma$ ( $\text{S cm}^{-1}$ )	$\sigma$ ( $\text{S cm}^{-1}$ )	$(\text{I}_3^-)_y^a$	$\sigma$ ( $\text{S cm}^{-1}$ )	$(\text{FeCl}_4^-)_y^a$
PEB	$8.1 \times 10^{-8}$	$2.0 \times 10^{-1}$	0.5	$1.3 \times 10^{-2}$	0.58
PPN	$1.3 \times 10^{-9}$	$2.5 \times 10^{-4}$	0.02		

<sup>a</sup> : Doping seviyesi, ağırlık artışından tahmin edilmiştir.

CHAN ve ark. (1989), polianilini, bilinen kimyasal yöntemle (MACDIARMID ve ark. (1985) sentezleyerek HCl, HF, HBr asitlerinin ikili karışımlarıyla doping yapmışlardır. Elde ettikleri ürünü, katı-hal teknikleri olan iletkenlik ölçümü, X-ışını fotoelektron spektroskopisi (XPS), termogravimetri (TG) ve elementel analiz teknikleri ile incelemişlerdir. Asit karışımı ile dopingin bir avantaj sağlamadığını ancak XPS tekniği ile azot üzerindeki yükün %'sinin doğru olarak tespit edilebileceğini, dolayısıyla doping miktarının tespit yöntemlerinde seri hatalar yapıldığını ileri sürmüşlerdir. TG sonuçlarından da yaklaşık  $150 \text{ }^\circ\text{C}$ 'de dopantın ayrıldığını ve bu nedenle iletkenliğin yok

olduğunu bildirmişlerdir. İletkenliği, four probe metodu ile ölçmüşlerdir. Elementel analiz, elektriksel iletkenlik ve XPS sonuçları, Çizelge 8'de görülmektedir.

Çizelge 8. Polianilin tuzlarının yüzey ve kütle stokiometrisi (*CHAN ve ark. 1989*).

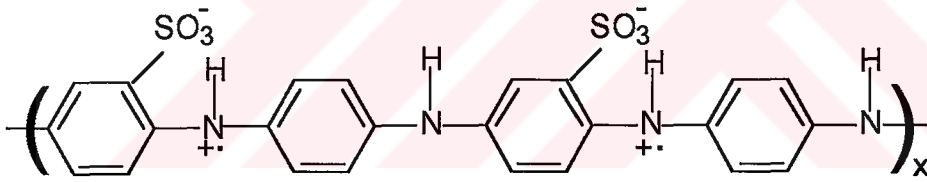
Örnek	Elementel analiz	XPS	İletkenlik (S cm <sup>-1</sup> )
PANI bazı	C <sub>6.2</sub> H <sub>5.0</sub> N <sub>1.0</sub>	C <sub>7.1</sub> N <sub>1.0</sub> O <sub>0.7</sub>	<10 <sup>-6</sup>
PANI-HBr-HCl	C <sub>6.2</sub> H <sub>5.2</sub> N <sub>1.0</sub>	C <sub>7.9</sub> N <sub>1.0</sub> Br <sub>0.76</sub> Cl <sub>0.00</sub> O <sub>0.98</sub>	4.9
PANI-HBr-HF	C <sub>6.1</sub> H <sub>5.0</sub> N <sub>1.0</sub> Br <sub>0.56</sub> F <sub>0.006</sub>	C <sub>8.0</sub> N <sub>1.0</sub> Br <sub>0.65</sub> F <sub>0.00</sub> O <sub>1.1</sub>	5.6
PANI-HCl-HF	C <sub>6.3</sub> H <sub>5.2</sub> N <sub>1.0</sub> Cl <sub>0.42</sub> F <sub>0.01</sub>	C <sub>6.8</sub> N <sub>1.0</sub> Cl <sub>0.38</sub> F <sub>0.00</sub> O <sub>0.76</sub>	12.9

*PARK ve ark. (1989)*, polianilini, 1 M HCl çözeltisi ile amonyum persülfat ve anilinin kimyasal polimerizasyonu ile sentezlemişlerdir. Ayrıca o-pozisyonunda CH<sub>3</sub>, OCH<sub>3</sub> ve Cl gibi süstitüent içeren anilin kullanarak süstitüye polianilini elde etmişlerdir. Bunun elektriksel iletkenliğini ve termo elektrik gücünü, sıcaklığın ve doping derişiminin bir fonksiyonu olarak ölçerek, p<sup>H</sup> ya karşı grafiğe geçirdiler. Buna göre, p<sup>H</sup> = 3-4 iken, yalıtkindan metale geçiş olduğunu ve p<sup>H</sup> = 0 iken maksimum iletkenlik elde edildiğini ( $\sigma = 0.15 \text{ S cm}^{-1}$ ) gözlediler. Polianilini iyot ile dopleyerek maksimum iletkenliğini,  $\sigma = 10^{-2} \text{ S cm}^{-1}$  olarak ölçtüler. Elde ettikleri süstitüye polianiline hem protonik asit dopingi (polimer zincirindeki elektron sayısı değişmeksizin, proton eklenmesi ile oluşan doping) hem de akseptör dopingi (polimer zincirindeki elektron sayısının azalması ile oluşan doping) yapmışlardır ve özelliklerini karşılaştırmışlardır. Süstitüente bağlı olarak iletkenliğin değiştiiğini ancak en yüksek değerin  $10^{-2} \text{ S cm}^{-1}$  olduğunu bildirdiler.

*RAY ve ark. (1989)*, 1 M HCl çözeltisinde amonyum persülfat ile anilini polimerleştirek emeraldin hidroklorid tuzunu sentezlemişlerdir. Bu tuzu emeraldin bazına dönüştürmek için 0.1 M NH<sub>4</sub>OH ile deprotonlamışlardır. Emeraldin yükseltgen halinin iletkenliğini  $\sim 10^{-10} \text{ S cm}^{-1}$ ; p<sup>H</sup> ~ 0'da sulu asitlerle doping yaptıklarında ise  $\sim 5 \text{ S}$

$\text{cm}^{-1}$  olarak ölçtüler. Elektron proton rezonansı (EPR) ve magnetik susceptibility çalışmalarında bu protonlanmış polimerde, öncelikle polisemikinin radikal kationların oluştuğu ve bunların polaron bantlarını arttırdığı; buna bağlı olarak da metalik hale geçiş olduğunu bildirdiler.

**JIANG ve EPSTEIN (1990)**, süstitüye polianilini, HCl, amonyum persülfat ve anilinin sulu çözeltisinde kimyasal yolla sentezlemişlerdir. İlk kez o- konumunda  $-\text{SO}_3\text{H}$  içeren anilini sentezlemişler ve  $-\text{SO}_3\text{H}$  grubunun polimeri kendi kendine dopinglediğini ileri sürmüşlerdir. Yapıdan görüldüğü gibi o- konumundaki  $-\text{SO}_3\text{H}$ 'daki hidrojen, azot atomuna yakınlığı nedeniyle bağlanmaktadır. Bu yapının, tuz formunu da elde ederek incelemişlerdir. Çalışmalarında, kendi kendine dopingli polianilinin iletkenliğinin  $p^{\text{H}}$ 'ya bağlı olduğunu ve  $p^{\text{H}} \leq 7$  olması durumunda iletkenliğinin  $0.1 \text{ S cm}^{-1}$  olduğunu bildirmişlerdir.



Şekil 11. Sülfonik asit dopingli polianilin.

**NEOH ve ark. (1990)**, polianilinin 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. Elde ettikleri polimerleri, iletkenlik ölçümleri, IR ve X-ışını fotoelektron spektroskopisi, TG ve elementel analiz ile karakterize etmişlerdir. Çalışmalarında bromun büyük bir kısmının ve klorun küçük bir kısmının kovalent bağla bağlandığı bulunmuştur. Protonlama derecesinin daha doğru bir göstergesi olarak da, polimerin toplam halojen içeriğinden çok halojen anyonunun bulunmasıyla elde edilebileceğini önermişlerdir. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> kullandıklarında, zıt yüklü anyon olarak SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> yerine HSO<sub>4</sub><sup>-</sup> bağlandığını bulmuşlardır.

Protonlanmış polianilinde  $H_2SO_4$ 'in protonlanma derecesinin, sentezden sonra su ile yıkanması durumunda düştüğü gözlenmiştir.  $H_2SO_4$ , HBr ve  $HNO_3$ , ile protonlanmış polianilin, HCl ile muamele edilirse, söz konusu asitlerin anyonlarının klor iyonu ile yerdeğiştirdiği ileri sürülmüştür. HBr ile protonlanmış polianilin numunesinin kloroformda ( $CHCl_3$ ) kısmen çözünürlük gösterdiği ve bu muameleden sonra çözünmeyen kısmın biraz daha iyi iletkenlik gösterdiği bildirilmiştir.

*TAN ve ark. (1991)*, anilinin kimyasal polimerizasyonunu, farklı sentez koşulları altında yapmışlardır. Elde ettikleri elektroaktif polimerlerin kimyasal yapılarını ve özelliklerini; elementel analiz, TG, IR ve X-ışını fotoelektron spektroskopileri ve elektriksel iletkenlik ölçümleri ile karşılaştırmalı olarak çalıştılar. Sentez koşullarının, örneğin; yükseltgeme maddeleri, polimerin hazırlanma ortamı, yıkama maddeleri ve kurutma koşulları ve elde edilen polimerin yükseltgenme basamağının, doping anyonunun kimyasal durumu ve protonlama derecesinde gerçek bir değişikliğe neden olabileceği bildirilmiştir. *TAN ve ark. (1991)*'nin sentez koşulları, XPS ve iletkenlik ölçüm sonuçları Çizelge 9. ve Çizelge 10.'da verilmiştir.,

*WANG ve ark. (1991)*, polianilin (PAn) ve poli-o-metil-anilini (PMAAn) sentezlemişlerdir. PMAAn dopingini "ışık yardımcı oksidatif doping" ile yapmışlar, PAn sentezini asidik ortamda amonyum persülfat ile anilinin polimerizasyonu ile yapmışlardır. Elektriksel iletkenliklerini  $\sim 10^0$  ve  $10^{-2}$  S  $cm^{-1}$  arasında ölçmüşlerdir. PAn ve PMAAn'ın indirgenmiş emeraldin tuzlarını hazırlayarak iletkenliklerini sırasıyla  $10^{-5}$  ve  $10^{-7}$  S  $cm^{-1}$  olarak ölçmüşlerdir. İndirgenmiş PAn ve PMAAn'i havaya maruz bıraktıklarında ise, iletkenliklerinin indirgenmiş PAn için  $3.5 \times 10^{-5}$  S  $cm^{-1}$  'den  $7.4 \times 10^{-1}$  S  $cm^{-1}$  'e; PMAAn için ise,  $5.8 \times 10^{-7}$  S  $cm^{-1}$  'den  $6.9 \times 10^{-3}$  S  $cm^{-1}$  'e yavaş yavaş arttığını görmüşlerdir.

Şu ana kadar özetlenen kimyasal yolla sentezlenmiş polianilin dışında, elektrokimyasal yolla da büyük oranda çalışmalar yapılmıştır. Polianilinin iletken hale getirilebilmesi ve proton dopingi ile iletken-yalıtkan haller arasındaki geçişin terinir olarak kontrol edilebilmesi ve daha önce özetlendiği gibi (1.10) sanayide birçok uygulama alanı olması nedeniyle polianilin çok yoğun bir şekilde çalışılmış ve son yıllarda, bu konuda

binlerce çalışma yapıp yayınlanmıştır. Burada, konunun spesifikliği ve sadece bu tez açısından önemli bulduğumuz kimyasal yolla sentezlenen polianilin ile ilgili makalelerin özetlerini verdik.

Çizelge 9. Polianilin için sentez koşulları (*TAN ve ark. 1991*).

Örnek	Yükseltgeme maddesi	Hazırlama ortamı	Yıkama maddesi	Kurutma koşulları	
1	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>8</sub>		H <sub>2</sub> O	105 ° C'de	
2			H <sub>2</sub> O	Dinamik vakumda	
3		1 M HCl	1 M HCl	↑	
4			H <sub>2</sub> O/MeOH		
5			H <sub>2</sub> O/asetonitril	↑	
6			H <sub>2</sub> O/dietileter		
7		2 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0.1 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Oda sıcaklığında	
8		2 M HCl	0.1 M HCl	dinamik vakumda	
9		3 M HCl	H <sub>2</sub> O	↓	
10		6 M HCl	H <sub>2</sub> O		
11		3 M HCl	3 M HCl		
12		K <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	1 M HCl		1 M HCl
13		KIO <sub>3</sub>	1 M HCl	1 M HCl	
14		Cu(ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	Cu(ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	Asetonitril	

Çizelge 10. Polianilin örneklerinin XPS sonuçları ve stokiometrilere (*TAN ve ark. 1991*).

Örnek	Yüzey Stokiometrisi			= N-	Oran		İletkenlik $\sigma$ (S cm <sup>-1</sup> )
	Cl/N	-Cl/N	Cl <sup>-</sup> /N		-NH-	N <sup>+</sup>	
1	0.21	0.04	0.17	0.07	0.60	0.33	9.5x10 <sup>-3</sup>
2	0.33	0.04	0.29	0.14	0.56	0.30	2.6
3	0.44	0.06	0.38	0.07	0.61	0.32	2.2
4	0.34	0.05	0.29	0.15	0.56	0.29	1.3
5	0.35	0.06	0.29	0.12	0.59	0.29	1.1
6	0.35	0.06	0.29	0.11	0.59	0.30	1.7
7	(S/N = 0.52)			0.03	0.52	0.45	3.0
8	0.41	0.13	0.28	0.14	0.60	0.26	0.1
9	0.52	0.20	0.32	0.09	0.62	0.29	0.02
10	0.92	0.80	0.12	0.09	0.76	0.15	1x10 <sup>-4</sup>
11	0.48	0.08	0.40	0.08	0.60	0.32	0.04
12	0.44	0.12	0.32	0.08	0.61	0.31	0.25
13	0.42	0.10	0.32	0.12	0.57	0.31	0.39
14	(Cl <sup>-</sup> /N = 0.06, (ClO <sub>4</sub> ) <sup>-</sup> /N = 0.54)			0.04	0.54	0.42	3.0

### 3. MATERYAL VE METOD

#### 3.1. Materyal

##### 3.1.1. Kullanılan Kimyasal Maddeler

Anilin ( $C_6H_5NH_2$ ) (Riedel, Kat. no : 1.00341)

Amonyum persülfat ( $(NH_4)_2S_2O_8$ ) (Carlo Erba, Kat. no : 420627)

Hidroklorik asit (HCl) (Merck, Kat. no : 1.00314)

Amonyak ( $NH_3$ ) (Carlo Erba, Kat. no : 419993)

Demir klorür heksahidrat ( $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ ) (Carlo Erba, Kat. no : 451627)

Bakır klorür dihidrat ( $CuCl_2 \cdot 2H_2O$ ) (Merck, Kat. no : 9001665)

Hidrojen bromür (HBr) (Merck, Kat. no : 6372038)

Hidrojen iyodür (HI) (Merck, Kat. no : 1.00341)

Hidrojen florür (HF) (Carlo Erba, Kat. no : 405742)

Sitrik asit ( $C_6H_8O_7 \cdot H_2O$ ) (Riedel, Kat. no : 27102)

Benzoik asit ( $C_7H_6O_2$ ) (Merck, Kat. no : 822257)

Okzalik asit dihidrat ( $C_2H_2O_4 \cdot 2H_2O$ ) (Merck, Kat. no : 9028251)

Tiyoglikolik asit ( $HSCH_2COOH$ ) (Merck, Kat. no : 8604389)

Askorbik asit ( $C_6H_8O_6$ ) (Riedel, Kat. no : 90037)

L(+)-Tartarik asit ( $C_4H_8O_6$ ) (Merck, Kat. no : 0141684)

Yukarıdaki kimyasal maddeler, ayrıca saflaştırma işlemi yapılmadan kullanılmıştır.

##### 3.1.2. Kullanılan Cihazlar

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

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

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

Programmable Current Source ile C++ programıyla tamamen bilgisayar kontrollü, digital olarak yapılmıştır.

### 3.2. Metod

#### 3.2.1. Kullanılan Çözeltilerin Hazırlanması

a) HCl : Şişe üzerinde bulunan asidin spesifikasyonları ( $d = 1.19 \text{ g/cm}^3$ , %37'lik) kullanılarak yaklaşık olarak 1 M ve 2 M HCl çözeltileri hazırlandı.

b) 0.5 M  $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$  : Şişe üzerinde bulunan spesifikasyonları ( $d = 1.02 \text{ g/cm}^3$ , % 99.5) kullanılarak 0.5 M olacak şekilde anilin alınarak (a)'da verilen asit çözeltilerinden yerine göre 1 M ya da 2 M asit çözeltisi içerisinde hazırlandı.

c) 0.5 M  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$  : 0.5 M olacak şekilde amonyum persülfat alınarak (a)'da verilen asit çözeltilerinden yerine göre 1 M ya da 2 M asit çözeltisi kullanıldı.

d) 2 M  $\text{NH}_3$  : Şişe üzerinde bulunan bazın spesifikasyonları ( $d = 0.904 \text{ g/cm}^3$ , % 25) kullanılarak yaklaşık olarak 2 M  $\text{NH}_3$  çözeltileri hazırlandı.

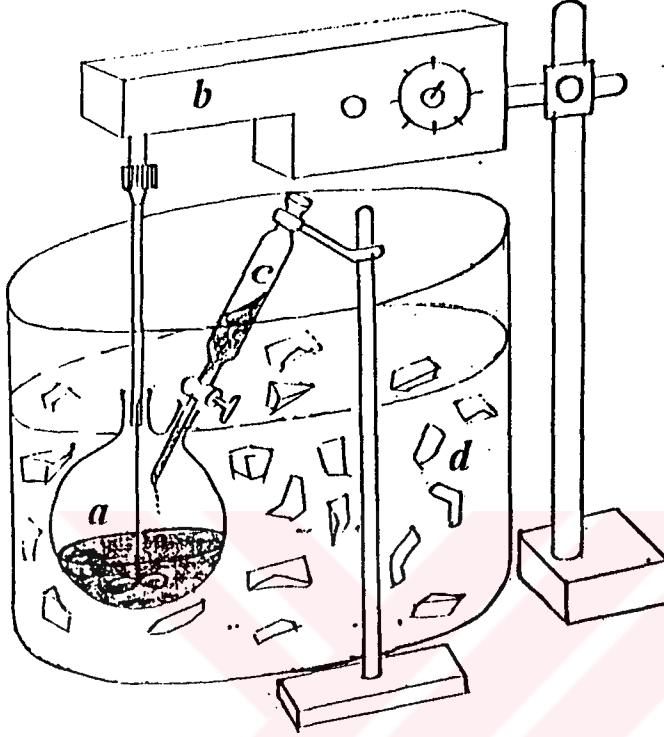
e) Doping maddeleri (Demir (III) klorür, hidroflorik asit, hidroklorik asit, hidroiyodik asit, sitrik asit, tiyoglikolik asit, tartarik asit, askorbik asit, bakır (II) klorür, okzalik asit, benzoik asit), 0.5 M olacak şekilde sulu çözeltileri hazırlandı.

f) Doping maddeleri olan HBr'in şişedeki spesifikasyonları ( $d = 1.50 \text{ g/cm}^3$ , % 47) kullanılarak derişimleri 0.5, 1, 2, 3, 4 ve 5 M olacak şekilde sulu çözeltileri hazırlandı.

#### 3.2.2. Polianilinin Sentezi

Polianilinin sentezi *MACDIARMID ve ark. (1985)*'nin önerdiği yöntem gereğince sentezlendi. Ancak 1.3.3.1.3.'te *PRON ve ark. (1988)* tarafından geliştirilmiş olan yöntemin verilerinden (Çizelge 1.) yararlanılarak yapılmıştır. Bu tezde sentezlenen polianilinde, yükseltgeme maddesi olarak  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$  ve asit olarak HCl kullanılmıştır. *PRON ve ark. (1988)* ve diğer araştırmacıların sonuçları değerlendirilerek, metal içermemesi, yüksek standart indirgenme potansiyeline sahip olması, indirgen maddelerle etkileşmemesi gibi üstünlükleri nedeniyle yükseltgeme maddesi olarak  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$  ve asit olarak da HCl'i seçtik. Çizelge 1'deki verileri dikkate alarak normalleştirilmiş anilin/persülfat mol oranı,  $k = 1.25$  (2-1 eşitliğinden) olacak şekilde sentez yapılmıştır.





- a* : Anilin çözeltisi  
*b* : Mekanik karıştırıcı  
*c* : Amonyum persülfat  
*d* : Buz banyosu

Şekil 12. Polianilin sentez düzeneği.

500 ml'lik iki boyunlu bir balona 0.5 M anilinin 1 M HCl'teki çözeltisi konuldu. Bu balon, buz banyosuna yerleştirildi. Sıcaklık dengesi sağlanıncaya kadar bekletildi. 0.5 M amonyum persülfatın 1 M HCl'deki çözeltisi bir damlatma hunisine konularak anilinin üzerine yavaş bir şekilde damla damla eklendi. Bu sırada karıştırıcı ile iki çözeltinin birbirine karışması sağlandı. Zaman ilerledikçe çözeltinin renginin koyulaştığı gözlemlendi. Süre, amonyum persülfat damlatılmaya başladığı anda tutularak istenen sürede polianilin (emeraldin hidroklorür) sentezlendi. Elde edilen ürün süzülerek açık havada kurutuldu.

### 3.2.3. Yıkama İşlemi

Polianilin yıkama işlemi, amaca göre farklı maddelerle yapıldı.

a) Deprotonlama yapmak üzere bazı polianilin numuneleri, önce su ile birkaç kez yıkandı. Ardından da 2 M  $\text{NH}_3$  çözeltisinde bir gece bekletildi (1 gram polianilin 250

ml'lik bir balona alınarak üzerine daha önce hazırlanmış 50 ml 2 M  $\text{NH}_3$  ilave edildi. Magnetik karıştırıcı ile oda sıcaklığında 24 saat karıştırılarak deprotonlama işlemi gerçekleştirildi). Süzüldükten sonra su ile birkaç kez tekrar yıkandı.

b) Bir kısım polianilin numuneleri, sırasıyla 1 M ya da 2 M HCl ve su ile birkaç kez yıkandıktan sonra 2 M  $\text{NH}_3$  çözeltisinde bir gece bekletildi. Süzüldü, sonra su ile birkaç kez yıkandı.

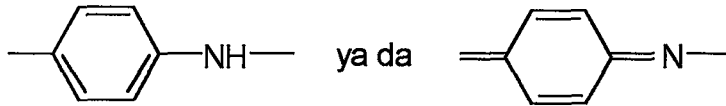
c) HCl dopingi yapmak üzere bazı polianilin numuneleri, sırasıyla su ile ve yerine göre 1 M ya da 2 M HCl ile birkaç kez yıkandı.

d) Bazı polianilin numuneleri, su ile yıkanmadan doğrudan 2 M  $\text{NH}_3$  ile muamele edildi.

e) Bazı polianilin numuneleri ise, hiçbir yıkama işlemine tabi tutulmadı.

#### 3.2.4. Polianilinin Dopingi

Polianilinin her tekrarlanan birimi başına (Şekil 13) bir mol doping maddesi olacak şekilde hesaplandı ve bunun en az 4-5 kat fazlası alınarak şekilde doping çözeltisi hazırlandı.

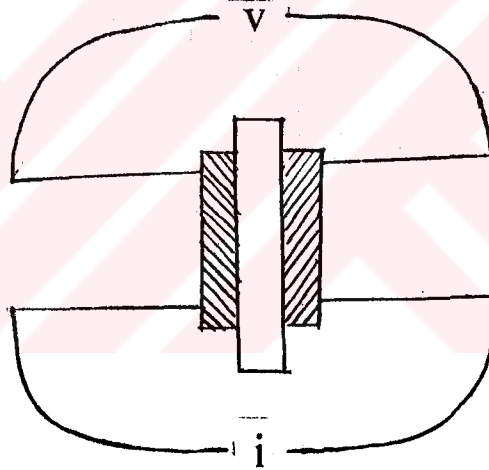


Şekil 13. Polianilinin tekrarlanan birimi.

Yıkanmamış ya da farklı yıkama maddeleri ile yıkanmış polianilin numuneleri açık havada kurutulduktan sonra, öğütülerek toz haline getirildi. 250 ml'lik bir balona 1 gram polianilin numunesi konuldu. Üzerine daha önce hazırlanmış istenilen derişimdeki 100 ml doping çözeltisi konuldu ve magnetik karıştırıcı ile oda sıcaklığında 24 saat karıştırılarak doping işlemi gerçekleştirildi. Dopingli polianilin ürünü, süzülüp açık havada kurutuldu.

### 3.2.5. İletkenlik Ölçümleri

a) İletkenlik ölçümü için, elde edilen polianilin ve dopingli polianilin ürünleri, preslenerek 13 mm çapında peletler haline getirildi. Pelet üzerinde yaklaşık olarak birbirine eşit uzaklıkta 4 nokta seçilerek, bu noktalara ince bakır tel gümüş boyası (silver paint) ile monte edildi. Tellerin ikisi sabit voltajlı DC GOODWILL model güç kaynağına bağlanarak, diğer uçtan HUNG CHANG model Digital Multimetre ile akım ölçüldü (Şekil 13). Voltaj, 0.01-10.0 V bölgesinde kademe kademe artırılarak her voltajda akım ölçüldü. Elde edilen değerler grafiğe geçirilerek grafiğin eğiminden  $R$  ve dolayısıyla  $1/R$  ( $i/v$ ) değerleri bulundu ve (1-12) formülünde yerine konularak iletkenlikleri ölçüldü.



Şekil 14. İletkenlik ölçüm düzeneği.

b) Ölçüm sonuçlarını teyid etmek amacıyla ODTÜ'deki KEITHLEY 617 Programmable Electrometre ile numunelerin iletkenlikleri ölçüldü. Ancak ODTÜ'den elde ettiğimiz sonuçlar, bizim sonuçlarımıza göre çok yüksek olması ve literatürde verilen değerlere uymaması, hatta aynı bir numunenin farklı zamanda ölçülmesi ile farklı sonuçlar elde edilmesi nedeniyle, bu sonuçlar kullanılmamıştır.

c) Çukurova Üniversitesindeki çalışmalarda ise, TETA model güç kaynağı ve KEITHLEY model ampermetre kullanılarak, iletkenlikleri ölçülmüş fakat elde ettiğimiz sonuçlar beklenenin çok altında olduğundan dolayı, bu sonuçlar da dikkate alınmamıştır.

d) İTÜ'deki çalışmalarda ise, KEITHLEY 196 Digital Multimeter (DMM) ve KEITHLEY 220 Programmable Current Source ile C++ programıyla tamamen bilgisayar kontrollu, digital olarak iletkenlikler ölçülmüştür. Elde edilen sonuçların literatürde verilen değerlere yakın olması (*CHEN ve ark. 1990; MACDIARMID ve ark. 1985b*) ve aynı numunenin farklı zamanlarda ölçülen iletkenlik değerlerinin birbirine yakın ya da deneysel hata sınırları içerisinde uyumlu olması nedeniyle, bu sonuçların en doğru olduğuna kanaat getirerek bu sonuçları çalışmamızın temel değerleri olarak kabul ettik.



#### 4. ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA

Polianilin'in son yıllarda iletken hale getirilebilmesi nedeniyle, bu polimer üzerinde çok yaygın araştırmalar yapılmaktadır (Bak. Önceki Çalışmalar). Polianilin, daha önce önerilen bir yöntemle sentezlendi (*PRON ve ark. 1988*).

Bu çalışmada değişik doping maddeleri kullanılarak polianilin'in iletkenliğinin artırılmasına yönelik bir seri deneyler yapıldı. Ancak, polianilin sentezlenirken gerek monomer gerekse yükseltgen, asit çözeltisinde (HCl) çözüldüğü için elde edilen ürünün kendiliğinden dopingli olduğu düşünüldü. Ürün, sentezlendikten sonra sadece süzülerek kurutulduğunda ıslaklık nedeniyle polianilinde arta kalan asidin nasıl bir etki yapacağını öğrenmek amacıyla yerine göre yalnız su, yerine göre su ve ardından 2 M NH<sub>3</sub> (1 mol anilin başına 1 mol HCl olduğu varsayıldı ve bunu gidermek için NH<sub>3</sub>'ün fazlası hesaplanarak 2 M NH<sub>3</sub> kullanıldı) çözeltileri ile yıkandı. Bu yıkamada, su ile yıkamanın amacı, yükseltgeni ve asitten arta kalan safsızlığı uzaklaştırmak; 2 M NH<sub>3</sub> ile yıkamanın amacı ise, polianilin'in ana zincirinde amin grubuna bağlı olan asidi uzaklaştırıp deprotonlama yapmaktır. Elde edilen emeraldin hidroklorür tuzu, 2 M NH<sub>3</sub> ile yıkama sonucu emeraldin bazına dönüşmektedir. Bu emeraldin bazının iletken olup olmadığı incelendi ve değişik sentezleme sürelerinde elde edilen ürün, su ve ardından 2 M NH<sub>3</sub> ile yıkandıktan sonra oda koşullarında kurutuldu ve iletkenlikleri ölçüldü (Çizelge 11).

Çizelge 11 incelendiğinde, örneklerin tümünün su ve ardından 2 M NH<sub>3</sub> ile yıkanması sonucunda iletkenliğinin sıfırlanmadığı ve her ne kadar elde edilen sonuçlar arasında bir düzenlilik yoksa da oldukça iyi düzeyde (literatürde polianilin'in iletkenliğinin genellikle 1-5 S cm<sup>-1</sup> arasında olduğu bildirilmektedir) iletkenlik gösterdiği görülmektedir.

Çizelge 11. Sentez Süreleri Farklı Polianilin.

Örnek No	Sentez Süresi (saat)	HCl Derişimi (M)*	Yıkama Maddeleri	Doping Maddeleri	İletkenlik (S cm <sup>-1</sup> )
1	1	1	H <sub>2</sub> O ve 2 M NH <sub>3</sub>	-	1.94
2	1.5	1	-	-	3.50
3	2	1	2 M NH <sub>3</sub>	-	1.01
4	2	1	H <sub>2</sub> O ve 2 M NH <sub>3</sub>	-	1.79
5	3	1	H <sub>2</sub> O ve 2 M NH <sub>3</sub>	-	2.15
6	4	1	H <sub>2</sub> O ve 2 M NH <sub>3</sub>	-	1.07
7	4	2	H <sub>2</sub> O ve 2 M NH <sub>3</sub>	-	4.37
8	4	2	2 M HCl ve H <sub>2</sub> O	-	2.03
9	4	2	2 M HCl, H <sub>2</sub> O, 2 M NH <sub>3</sub> , H <sub>2</sub> O	-	5.25
10	10	2	2 M HCl ve H <sub>2</sub> O	-	2.70

\* : “HCl Derişimi (M)” başlığı altında verilen değerler, polianilin sentezlenirken monomeri ve yükseltgeni çözmek için kullanılan asit çözeltisini simgelemektedir.

Çizelge 11’de 7 ve 9 nolu örneklerin herikisinin 2 M HCl ile 4 saatte sentezlendiği dikkate alındığında, bu iki örneğin 1 M HCl çözeltisinde sentezlenenlere göre iletkenliğinin daha iyi olduğu görülmektedir. Bu sonuçlar, literatürde verilen değerler ile uyum içindedir (*PRON ve ark. 1988*).

Aynı çizelgede 10 nolu örnek ile 2 nolu örnek kıyaslandığında, 2 nolu örneğin daha iyi iletkenlik gösterdiği, bu da sentez süresinin uzamasının iletkenlik üzerinde olumsuz etki yarattığını göstermektedir. Literatürde de buna benzer yorumlar olduğu bilinmektedir (*CAO ve ark. 1989*).

Polianilinin özellikle asitlerle dopinglendiği bilinmektedir. FeCl<sub>3</sub>’ün bir Lewis asidi olması nedeniyle, literatürde de doping maddesi olarak kullanıldığı bilinmektedir (*RAY ve ark. 1989*). Asidik ortamda sentezlenmiş olan polianilin direkt olarak FeCl<sub>3</sub> ile doping edildiğinde, FeCl<sub>3</sub>’ün polianilinin yapısındaki asit yerine geçmeyeceği düşüncesiyle polianilin önce 2 M NH<sub>3</sub> ile yıkanarak baz formuna dönüştürüldü. Ardından FeCl<sub>3</sub> ile

doping edildi (Bak. 3.2.3). Elde edilen sonuçlar, toplu halde Çizelge 12’de görülmektedir.

Çizelge 12. FeCl<sub>3</sub> ile Dopingli, Sentez Süreleri Farklı Olan Polianilin.

Örnek No	Sentez Süresi (saat)	HCl Derişimi (M)	Yıkama Maddeleri	Doping Maddeleri (0.5 M)	İletkenlik (S cm <sup>-1</sup> )
11	1	1	H <sub>2</sub> O ve 2 M NH <sub>3</sub>	FeCl <sub>3</sub>	0.33
12	1.5	1	H <sub>2</sub> O ve 2 M NH <sub>3</sub>	FeCl <sub>3</sub>	0.68
13	2	1	H <sub>2</sub> O ve 2 M NH <sub>3</sub>	FeCl <sub>3</sub>	0.23
14	3	1	H <sub>2</sub> O ve 2 M NH <sub>3</sub>	FeCl <sub>3</sub>	1.00
15	4	1	H <sub>2</sub> O ve 2 M NH <sub>3</sub>	FeCl <sub>3</sub>	1.31

Çizelge 12’ de polianilinın sentezleme süresi dışındaki tüm parametreler sabit tutulmuştur. Lewis asidi olan FeCl<sub>3</sub>’ün çok kötü bir dopant olmadığı ancak bu çizelgedeki iletkenlik sonuçları, Çizelge 11’deki iletkenlik sonuçları ile karşılaştırıldığında, iletkenliğin daha düşük olduğu görülmektedir. Bu çizelgede, düzenli olmamakla birlikte 11, 12, 13 ve 14 nolu örnekler dikkate alındığında, ilk 2 saatlik süre içinde sentez süresi artarken iletkenliğin de bir miktar arttığını, daha uzun sentez sürelerinde ise iletkenliğin çok az da olsa düştüğünü görmekteyiz. Bu da literatür sonuçlarına uygundur (*CAO ve ark. 1989*).

Metal karakterli FeCl<sub>3</sub> ve CuCl<sub>2</sub>’ün doping etkisini görmek amacıyla diğer parametreler sabit tutularak, polianilin hiçbir yıkamaya tabi tutulmadan doping edildi. Bu doping sonucunda iletkenliğin Çizelge 12’deki sonuçlara göre daha düşük olduğu görülmektedir. Buradan da, FeCl<sub>3</sub> ve CuCl<sub>2</sub> gibi metal tuzları iyi birer dopant olmamakla birlikte Çizelge 12 ile Çizelge 13 karşılaştırıldığında, yıkama maddelerinin iletkenliği fazla değiştirmediği görülmektedir.

Çizelge 13. Metal Dopingli Polianilin.

Örnek No	Sentez Süresi (saat)	HCl Derişimi (M)	Yıkama Maddeleri	Doping Maddeleri (0.5 M)	İletkenlik ( $S\ cm^{-1}$ )
16	1.5	1	-	-	3.50
17	1.5	1	-	FeCl <sub>3</sub>	0.68
18	1.5	1	-	CuCl <sub>2</sub>	0.06

Polimerde var olan HCl'in (sentez HCl'li ortamda yapıldığından) doping asidiyle yerdeğıştirmesi asit gücüne bağı olduğundan, polianilin önce baz formuna dönüştürüldü, daha sonra doping yapıldı. Çizelge 14'te çok değışik halojenik ve organik asitleri doping maddesi olarak kullandık. Standartı sağılamak üzere polianilin, önce sentezlendiğı derişimdeki asitle, daha sonra bol suyla yıkandı. Ardından baz formuna dönüştürmek için 2 M NH<sub>3</sub> ile yıkanıp tekrar bol suyla yıkandı ve kurutuldu.

Çizelge 14 incelendiğinde en iyi dopantın 0.5 M HBr olduğu açıkça görülmektedir. Halojen asitleri dikkate alındığında HBr'ten sonra HF'in de iyi bir dopant olduğu görülmektedir.

Literatürde zıt yüklü iyonun büyüklüğünün artmasının iletkenliğı arttırdığı bildirilmektedir (*MICHAELSON ve ark. 1993*). Ancak Çizelge 14'teki 20, 21, 22 ve 23 nolu halojen asitleri ile dopingli polianilin örneklerinin iletkenlikleri karşılaştırıldığında, literatürde bildirildiğı gibi zıt yüklü iyonun büyüklüğü ile iletkenliğin doğru orantılı olmadığı görülmektedir.

Çizelge 14'te görüldüğü gibi en iyi dopant HBr'tir. Bu nedenle HBr'in derişiminin iletkenliğe olan etkisini görmek amacıyla bir seri deney yapıldı. Elde edilen sonuçlar Çizelge 15'te gösterildi.



Çizelge 14. Farklı Maddelerle Dopingli Polianilin.

Örnek No	Sentez Süresi (saat)	HCl Derişimi (M)	Yıkama Maddeleri	Doping Maddeleri (0.5 M)	İletkenlik ( $S\text{ cm}^{-1}$ )
19	4	2	2 M HCl, H <sub>2</sub> O, 2 M NH <sub>3</sub> , H <sub>2</sub> O	Hidroflorik Asit	7.02
20	4	2	2 M HCl, H <sub>2</sub> O, 2 M NH <sub>3</sub> , H <sub>2</sub> O	Hidroklorik Asit	1.14
21	4	2	2 M HCl, H <sub>2</sub> O, 2 M NH <sub>3</sub> , H <sub>2</sub> O	Hidrobromik Asit	27.04
22	4	2	2 M HCl, H <sub>2</sub> O, 2 M NH <sub>3</sub> , H <sub>2</sub> O	Hidroiyodik Asit	0.26
23	4	2	2 M HCl, H <sub>2</sub> O, 2 M NH <sub>3</sub> , H <sub>2</sub> O	Okzalik Asit	$5.76 \times 10^{-6}$
24	4	2	2 M HCl, H <sub>2</sub> O, 2 M NH <sub>3</sub> , H <sub>2</sub> O	Tartarik Asit	3.23
25	4	2	2 M HCl, H <sub>2</sub> O, 2 M NH <sub>3</sub> , H <sub>2</sub> O	Sitrik Asit	4.49
26	4	2	2 M HCl, H <sub>2</sub> O, 2 M NH <sub>3</sub> , H <sub>2</sub> O	Tiyoglikolik Asit	0.05
27	4	2	2 M HCl, H <sub>2</sub> O, 2 M NH <sub>3</sub> , H <sub>2</sub> O	Benzoik Asit	0.11
28	4	2	2 M HCl, H <sub>2</sub> O, 2 M NH <sub>3</sub> , H <sub>2</sub> O	Askorbik Asit	0.24

Çizelge 15. Farklı Derişimlerdeki HBr ile dopingli Polianilin.

Örnek No	Sentez Süresi (saat)	HCl Derişimi (M)	Yıkama Maddeleri	Doping Maddeleri	İletkenlik ( $S\text{ cm}^{-1}$ )
29	4	2	2 M HCl, H <sub>2</sub> O, 2 M NH <sub>3</sub> , H <sub>2</sub> O	0.5 M HBr	27.04
30	4	2	2 M HCl, H <sub>2</sub> O, 2 M NH <sub>3</sub> , H <sub>2</sub> O	1 M HBr	4.80
31	4	2	2 M HCl, H <sub>2</sub> O, 2 M NH <sub>3</sub> , H <sub>2</sub> O	2 M HBr	3.69
32	4	2	2 M HCl, H <sub>2</sub> O, 2 M NH <sub>3</sub> , H <sub>2</sub> O	3 M HBr	0.69
33	4	2	2 M HCl, H <sub>2</sub> O, 2 M NH <sub>3</sub> , H <sub>2</sub> O	4 M HBr	3.12
34	4	2	2 M HCl, H <sub>2</sub> O, 2 M NH <sub>3</sub> , H <sub>2</sub> O	5 M HBr	3.07
35	4	2	2 M HCl, H <sub>2</sub> O, 2 M NH <sub>3</sub> , H <sub>2</sub> O	Der. HBr	3.85

Çizelge 15 incelendiğinde, HBr için derişim arttıkça düzenli olmasa da iletkenliğin düştüğü görülmektedir. Bu anlamda düşük derişimli dopantlar kullanılmasının daha anlamlı olduğu görülmektedir.

Çizelge 14'te farklı yıkama maddeleri ile yıkanmış, hidrobromik asit, hidroflorik asit ve sitrik asit ile dopinglenmiş polianilinin en yüksek iletkenlikleri gösterdiği görüldü. "Acaba bu dopantlarla muamele etmeden önce polianilini hiç yıkamasaydık polianilinin iletkenliğinde bir değişiklik olurmuydu" sorusuna bir yanıt bulmak amacıyla bir seri deney daha yapıldı. Elde edilen sonuçlar, karşılaştırmalı olarak Çizelge 16'da verildi.

Çizelge 16. Yıkanmış ve Yıkanmamış, Hidrobromik Asit ve Sitrik Asit Dopingli Polianilin.

Örnek No	Sentez Süresi (saat)	HCl Derişimi (M)	Yıkama Maddeleri	Doping Maddeleri (0.5 M)	İletkenlik ( $S\text{ cm}^{-1}$ )
36	4	2	-	Hidrobromik Asit	9.89
37	4	2	-	Sitrik Asit	10.18
38	4	2	2 M HCl, H <sub>2</sub> O, 2 M NH <sub>3</sub> , H <sub>2</sub> O	Hidrobromik Asit	27.04
39	4	2	2 M HCl, H <sub>2</sub> O, 2 M NH <sub>3</sub> , H <sub>2</sub> O	Sitrik Asit	4.49

HBr için daha önce vurguladığımız (polianilinin önce baz formuna dönüştürülmesi ve ardından asitle doping edilmesi gerektiği) düşüncenin doğru olduğunu görmekteyiz. Çizelge 16 incelendiğinde HBr için yıkama işlemi, iletkenliği 2.5 kat artırırken; sitrik asit için yıkama işlemi, iletkenliği 2 kat düşürmektedir. O halde, yıkama işleminin iletkenliği her zaman arttırmadığı gibi, bazı durumlarda iletkenliği düşürdüğü görülmektedir. Neden?

## 5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Polianilin, literatürde açıklandığı üzere iletkenlik gösterebilmektedir. Polianilinin bir diğer özelliği, protonlama yoluyla iletkenliğinin kontrol edilebilir olmasıdır. Elimizde var olan halojenik asitler, organik asitler,  $\text{FeCl}_3$  ve  $\text{CuCl}_2$  gibi maddeler, dopant olarak kullanıldı ve elde edilen sonuçlar değerlendirildi. Bu sonuçlar ışığında, yıkama maddelerinin iletkenliği çok fazla düşürmediği gözlemlendi. Kullanılan dopantlar arasında  $\text{FeCl}_3$  ve  $\text{CuCl}_2$ 'ün ham polianiline göre iletkenliği düşürdüğü görüldü. Halojen asitleri arasında en iyi dopantın HBr ve ardından da HF olduğu görüldü. Organik asitler içerisinde ise, en iyisinin sitrik asit ve ardından da tartarik asit olduğu görüldü. Bu çalışmada 0.5 HBr ile  $27 \text{ S cm}^{-1}$  gibi oldukça yüksek bir iletkenlik sağlandı. Şu ana kadar en yüksek iletkenliğin  $18 \text{ S cm}^{-1}$  olduğu bildirilmektedir (*MACDIARMID ve EPSTEIN, 1989*). Bu bakımdan çalışmanın başarılı olduğu görülmektedir.

## ÖZET

Polianilin diğer polimerler gibi yalıtkan bir madde olarak kullanılmaktaydı. Ancak son yıllardaki yoğun araştırmalar, polianilin'in çeşitli kimyasal işlemlerle iletken hale getirilebileceğini göstermiştir. Bu çalışmanın amacı, iletken olarak bilinen polianilin'in değişik dopantlar kullanarak daha iyi hale getirilmesidir.

Polianilin, değişik yükseltgenler  $\{(NH_4)_2S_2O_8, K_2Cr_2O_7, KIO_3, NaVO_3, Cr(SO_4)_2, K_3[Fe(CN)_6], H_2O_2\}$  kullanılarak asit çözeltisinde (HCl,  $H_2SO_4$ ,  $HNO_3$ ,  $HClO_4$ , gibi) hem kimyasal ve hem de elektrokimyasal yöntemle sentezlenebilir. Bu çalışmada, yükseltgen madde olarak, metal içermemesi, yüksek standart indirgeme potansiyeline sahip olması ve indirgen maddelerle etkileşmemesi nedeniyle  $(NH_4)_2S_2O_8$  kullanıldı. Asit olarak  $H_2SO_4$  kullanıldığında polianilin'in ana zinciri üzerinde oluşan  $SO_4^{2-}$  iyonları istenmediği için HCl çözeltisi kullanıldı. Bu çalışmada HCl çözeltisinin 1 M ve 2 M'lık çözeltileri kullanılmıştır. 2 M HCl kullanıldığında ise maksimum iletkenlik sağlanmıştır ki, bu da literatürler ile uyusmaktadır. Literatürde verim ve iletkenliğin en yüksek düzeyde olduğu anilin/persülfat mol oranı,  $r = 1$  ve normalleştirilmiş anilin/persülfat mol oranı,  $k = 1.25$  değerleri kullanılarak polianilin sentezlendi.

Sentezlenen polianilin, safsızlıkları gidermek amacıyla su ile, emeraldin hidroklorür tuzunu emeraldin baz formuna dönüştürmek amacıyla 2 M  $NH_3$  ile yıkandı. Daha sonra asidik ve tuz yapıdaki dopantların iletkenliğe nasıl etki ettiğini görmek amacıyla çeşitli dopantlarla (Hidrobromik asit, hidroflorik asit, hidroklorik asit, hidroiyodik asit, sitrik asit, okzalik asit, benzoik asit, tartarik asit, askorbik asit, tiyoglikolik asit, demir(III)klorür, bakır(II)klorür) doping edildi. Elde edilen dopingli polianilinlerin iletkenliğin en iyi olduğu koşulları saptamak amacıyla farklı asit derişimi, farklı sentez süresi, farklı dopant ve aynı tür dopantın farklı derişimlerde hazırlanan çözeltileri kullanılarak, elde edilen polianilin'in iletkenlikleri ölçüldü.

Halojen asitlerinden HBr ve HF sırasıyla  $27 S cm^{-1}$  ve  $7 S cm^{-1}$  kadar iletkenlik gösterdi. Organik asitlerden ise sitrik asit ve tartarik asit sırasıyla  $4,5 S cm^{-1}$  ve  $3 S cm^{-1}$  kadar iletkenlik gösterdi. Elde edilen veriler ışığında en iyi dopantın HBr olduğu saptandı.

## ***SUMMARY***

Polyaniline was used as insulator like other polymers. Thereafter, the recent intensive investigations showed that polyaniline can be converted to the conducting polymer by different chemical process. The aim of this study is to improve the conductivity of conductive polyaniline by using different dopants.

Polyaniline can be synthesized in both electrochemical and chemical methods in the acidic medium (HCl, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, HNO<sub>3</sub>, HClO<sub>4</sub>) using different oxidants such as {(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>, K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, KIO<sub>3</sub>, NaVO<sub>3</sub>, Cr(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>, K<sub>3</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>], H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>}. In this work, (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub> was used as the oxidant for the polymerization of aniline because of high standard reduction potential (SRP), non-metallic oxidizing species and non-interference of the reduction product. HCl solution was used as acidic media instead of H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> because SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> ions were left on the polymer chain and that is not desirable. 1 M and 2 M HCl solutions was used in the study. In the literature it was shown that in the 2 M HCl medium the maximum conductivity was obtained. On the other hand, for the maximum yield and conductivity the mol ratio of aniline/persulphate,  $r = 1$  and normalized aniline/persulphate,  $k = 1.25$  was used as in the literature.

The synthesized polyaniline was washed with water to remove the impurity and than with 2 M NH<sub>3</sub> to convert the emeraldine hydrochloride salt form to emeraldine base form. Than polyaniline was treated with different acidic (Hydrobromic acid, hydrofluoric acid, hydroiodic acid, hydrochloric acid, citric acid, oxalic acid, benzoic acid, tartaric acid, ascorbic acid, thioglicolic acid) salt dopants (Iron (III) chloride, copper (II) chloride) to increase the conductivity. To know the optimum conditions for the conductivity, different acidic media, duration of reaction, different dopant and different dopant concentration were used. The conductivity of obtained polyaniline was measured.

HBr and HF of halogenic acids were shown high conductivity, 27 S cm<sup>-1</sup> and 7 S cm<sup>-1</sup> respectively. From the organic acids citric and tartaric acids were the best and these showed conductivity 4.5 S cm<sup>-1</sup> and 3 S cm<sup>-1</sup> respectively.

## **KAYNAKLAR**

**AKHTAR, M., WEAKLIEM, H. A., PAISTE, P. M., GAUGHAN, K., 1988,** Polyaniline Thin Film Electrochromic Devices, *Synthetic Metals*, 26 (3) : 203-208

**ANDRETTA, A., CAO, Y., CHIANG, J. C., HEEGER, A. J., SMITH, P., 1988,** Electrically-Conductive Fibers of Polyaniline Spun from Solutions in Concentrated Sulfuric-Acid, *ibid.*, 26 (4) :383-389

**ANGELOPOULOS, M., EPSTEIN, A. J., MACDIARMID, A. G., RAY, A., 1987,** Polyaniline-Processability from Aqueous-Solutions and Effect of Water-Vapor a Conductivity, *Synthetic Metals*, 21 (1) : 21-30

**BAYSAL, B., 1981, Polimer Kimyası (Polimerizasyon Reaksiyonları),** Ankara, Vol. 1, 365s.

**BERKEM, A. R., BAYKUT, S., BERKEM, M. L., 1994, Fizikokimya,** İstanbul, Vol. 2, 1191s.

**BIDAN, G., GENIES, E. M., LAPKOWSKI, M., 1988,** Modification of Polyaniline Films with Heteropolyanions-Electrocatalytic Reduction of Oxygen and Protons, *Journal of the Chemical Society-Chemical Communications*, (8) : 533-535

**BOZTEPE, H., (1994), Anorganik Kimya (Prezansipler ve Uygulamalar),** Adana, 612 s.

**CAO, Y., ANDRETTA, A., HEEGER, A. J., SMITH, P., 1989,** Influence of Chemical Polymerization Conditions on the Properties of Polyaniline, *Synthetic Metals*, 30 (12) : 2305-2311

**CAO, 1990**, Spectroscopic Studies of Acceptor and Donor Doping of Polyaniline in the Emeraldine Base and Pernigraniline Forms, *Synthetic Metals*, 35 (3) : 319-332

**CHAN, H.S.O., HO, P.K.H., KHOR, E., TAN, M. M., 1989**, Preparation of Polyanilines Doped in Mixed Protonic Acids-Their Characterization by X-Ray Photoelectron Spectroscopy and Thermogravimetry, *Synthetic Metals*, 31 (1) : 95-108

**CHEN, S. A., LEE, T. S., 1987**, Fibrillar Morphology of the Electrochemically Polymerized Polyaniline in Tetrafluoroboric Acid Aqueous-Solution, *Journal of Polymer Science Part C-Polymer Letters*, 25 (11) : 455-460

**CHEN, Y. R., FANG, D. P., HUA, X. X., 1990**, Polyaniline Polyurethane-LiClO<sub>4</sub> Conducting Polymer Composite, *British Polymer Journal*, 23 (1-2) : 151-155

**CHIANG, J. C., MACDIARMID, A. G., 1986**, Polyaniline-Protonic Acid Doping of the Emeraldine Form to the Metallic Regime, *Synthetic Metals*, 13 (1-3) : 193-205

**ÇOLAK, N., 1984**, *Pruitt-Baggett Katalizörü ile Propilen Oksitin Stereospesifik Polimerleşmesi*, D. Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü. Kimya Anabilim Dalı. Doktora Tezi. Diyarbakır. 128s.

**DIAZ, A. F., LOGAN, J. A., 1980**, Electroactive Polyaniline Films, *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*, 111 (1) : 111-114

**EPSTEIN, A. J., BIGELOW, R. W., GINDER, J. M., HUANG, W. S., MACDIARMID, A. G., RICHTER, A. F., TANNER, D. B., WOO, H. S., ZUO, F., 1987**, Insulator to Metal Transition in Polyaniline, *Synthetic Metals*, 18 (1-3) : 303-309

**FOCKE, W. W., WEI, Y., WNEK, G. E., 1987**, Influence of Oxidation State, pH, and Counterion on the Conductivity of Polyaniline, *J. Phys. Chem.*, 91 (22) : 5813-5818

**FOCKE, W. W., WNEK, G. E., 1988**, Conduction Mechanism in Polyaniline (Emeraldine Salt), *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*, 256 (2) : 343-352

**GENIES, E. M., TSINTAVIS, C., 1985**, Redox Mechanism and Electrochemical Behavior of Polyaniline Deposits, *J. Electroanal. Chem.*, 195 (1) : 109-128

**GENIES, E. M., SYED, A. A., TSINTAVIS, C., 1985**, Electrochemical Study of Polyaniline in Aqueous and Organic Medium-Redox and Kinetic-Properties, *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, 121 (1-4) : 181-186

**GENIES, E. M., LAPKOWSKI, M., SANTIER, C., VIEIL, E., 1987**, Polyaniline, Spectroelectrochemistry, Display and Battery, *Synthetic Metals*, 18 (1-3) : 631-636

**GENIES, E. M., VIEIL, E., 1987**, Theoretical Charge and Conductivity State-Diagrams for Polyaniline Versus Potential and  $p^H$ , *Synthetic Metals*, 20 (1) : 97-108

**GHOLAMIAN, M., CONTRACTOR, A. Q., SUNDARAM, J., 1987**, Oxidation of Formic-Acid of Polyaniline-Coated and Modified-Polyaniline-Coated Electrodes, *Langmuir*, 3 (5) : 741-744

**GOTTESFELD, S., REDONDO, A., 1987**, On the Mechanism of Electrochemical Switching in Films of Polyaniline, *Journal of the Electrochemical Society*, 134 (1) : 271-272



**HABIB, M. A., 1988**, Electrogravimetric Characterization of Electrochromic Polyaniline Film Surface, *Langmuir*, 4 (6) : 1302-1304

**HAGIWARA, T., YAMAURA, M., IWATA, K., 1988**, Thermal-Stability of Polyaniline, *Synthetic Metals*, 25 (3) : 243-252

**HUANG, W. S., HUMPREY, B. D., MACDIARMID, A. G., 1986**, Polyaniline, a Novel Conducting Polymer-Morphology and Chemistry of Its-Oxidation and Reduction in Aqueous-Electrolytes, *Journal of the Chemical Society-Faraday Transactions I*, 82 (P8) : 2385

**HYODO, K., NOZAKI, M., 1988**, High Ion-Selective Electrochemical Synthesis of Polyaniline, *Electrochimica Acta*, 33 (1) : 165-166

**INOUE, M., NAVARRO, R. E., INOUE, M. B., 1989**, New Soluble Polyaniline-Synthesis, Electrical-Properties and Solution Electronic-Spectrum, *Synthetic Metals*, 30 (2) : 199-207

**JAVADI, H. H. S., ANGELOPOULOS, M., MACDIARMID, A. G., 1988**, Conduction Mechanism of Polyaniline-Effect of Moisture, *ibid.*, 26 (1) : 1-8

**JAVADI, H. H. S., ZUO, F., CROMACK, K. R., ANGELOPOULOS, M., MACDIARMID, A. G., EPSTEIN, A. J., 1989**, Charge Transport in the Emeraldine Form of Polyaniline, *Synthetic Metals*, 29 (1) : E409-E416

**JIANG, R. Z., DONG, S.J., 1988**, Electrochemical-Behavior of Soluble Polyaniline and Its Chromatic-Reaction in Solutions, *Synthetic Metals*, (24) : 255-256

—, **1989a**, Spectroscopy and Electrochemistry of Polyaniline in Non-Aqueous Solution, *Journal of the Chemical Society-Faraday Transactions I*, 85 (JUL) : 1575-1584

—, **1989b**, Chromatic Reaction of Polyaniline Film and Its Characterization, *Journal of the Chemical Society-Faraday Transactions I*, 85 (JUL) : 1585-1597

**KANEKO, M., NAKAMURA, H., 1985**, Photoresponse of a Liquid Junction Polyaniline Film, *Journal of the Chemical Society-Chemical Communications*, (6) : 346-347

**KITANI, A., IZUMI, J., YANO, J., HIROMOTO, Y., SASAKI, K., 1984**, Basic Behaviors and Properties of the Electrodeposited Polyaniline, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 57 (8) : 2254-2257

**KITANI, A., KAYA, M., SASAKI, K., YANO, J., YOSHIKAWA, K., 1987**, Polyaniline-Formation Reaction and Structure, *Synthetic Metals*, 18 (1-3) : 346

**KOBAYASHI, T., TAMURA, H., YONEYAMA, H., 1984**, Polyaniline Film-Coated Electrodes As Electrochromic Display Devices, *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*, 161 (2) : 419-423

**KOST, K. M., BARTAK, D. E., KAZEE, B., KUWANA, J., 1988**, Electrodeposition of Platinum. Microparticles into Polyaniline Films with Electrocatalytic Applications, *Analytical Chemistry*, 80 (21) : 2379 - 2384

**LI, S. Z., CAO, Y., XUE, Z. J., 1987**, Soluble Polyaniline, *Synthetic Metal*, s20 (2) : 141-149

**LI, S., DONG, H., CAO, Y., 1989**, Synthesis and Characterization of Soluble Polyaniline, *Synthetic Metals*, 29 (1) : E329-E336

**LU, Y., LI, J., WU, W. Q., 1989**, Morphological Investigation of Polyaniline, *Synthetic Metals*, 30 (1) : 87-95

**LUNDBERG, B., LUNDSTROM, I., SALANECK, W., R., 1987**, Pressure, Temperature and Field-Dependence of Doping Condition in Polyaniline, *Synthetic Metals*, 21 (2) : 143-147

**MACDIARMID, A. G., MU, S. L., HALPERN, M., CHIANG, J. C., SOMASIRI, N. L. D., WU, W. Q., YANIGER, S. I., HUANG, W. S., 1985a**, Polyaniline-Inter Conversion of Metallic and Insulating Forms, *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, 121 (1-4) : 173-180

**MACDIARMID, A. G., SOMASIRI, N. L. D., CHIANG, J.C., HUANG, W., HUMPREY, B. D., 1985b**, Polyaniline-Protonic Acid Doping to the Metallic Regime, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 125 (1-4) : 309-318

**MACDIARMID, A. G., SOMASIRI, N. L. D., WU, W. Q., MU, S. L., 1985c**, Electrochemical Characteristics of Polyaniline Cathodes and Anodes in Aqueous-Electrolytes, *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, 121 (1-4) : 187-190

**MACDIARMID, A. G., EPSTEIN, A. J., 1989**, Polyaniline-A Novel Class of Conducting Polymers, *Faraday Discussion of the Chemical Society*, (88) : 317-332

**MENGOLI, G., MUSLANI, M. M., PLETCHER, D., VALCHER, S., 1987**, Studies of Zn/ZnCl<sub>2</sub> Zn/ZnBr<sub>2</sub> Polyaniline Batteries .1., *Journal of Applied Electrochemistry*, 17 (3) : 515-524

**MERMILLIOD, N., HOCLET, M., SYED, A. A., TANGUY, J., 1987**, Electrochemical Characterization of Chemically Synthesized Polyanilines, *Synthetic Metals*, 18 (1-3) : 359-364

**MICHAELSON, J. C., MCEVOY, A. J., SHIMIDZU, T., 1993**, Characterization of Low Temperature Soluble Polyaniline, *Chimia*, 47 (12) : 490-493

**NECHTSCHHEIN, M., SANTIER, C., 1986**, NMR Observation of Proton-Exchange in the Conducting Polymer Polyaniline, *Journal de Physique*, 47 (6) : 935-937

**NECHTSCHHEIN, M., ALIX, A., CHROBOCZECK, J., RIPERT, M., SANTIER, C., TRAVERS, J. P., 1987**, Water Effects in Polyaniline-NMR and Transport- Properties, *Synthetic Metals*, 18 (1-3) : 311-316

**NEOH, K. G., TAN, K. L., TAN, T. C., KANG, E. T., 1990**, Effects of Protonic Acids on Polyaniline Structure and Characteristics, *J. Macromol. Sci. Chem.*, A27 (3) : 347-360

**NOUFI, R., NOZIK, A. J., WARREN, L. F., WHITE, J., 1982**, Enhanced Stability of Photo-Electrodes with Electrogenenerated Polyaniline Films, *Journal of the Electrochemical Society*, 129 (10) : 2261-2265

**OSAKA, T., NAOI, K., 1988**, Electroactive Polyaniline Deposit from a Nonaqueous Solutions, *Journal of the Electrochemical Society*, 135 (2) : 539-540

**PARK, Y. W., MOON, J. S., 1989**, Electrical Properties of Polyaniline and Substituted Polyaniline Derivatives, *Synthetic Metals*, 29 (1) : E389-E394

**PAUL, E. W., RICCO, A. J., WRIGHTON, M. S., 1985**, Resistance of Polyaniline Films As a Function of Electrochemical Potential and the Fabrication of Polyaniline-Based Microelectronic Devices, *Journal of Physical Chemistry*, 89 (8) : 1441-1447

**PRON, A., GENOUD, F., MENARDO, C., NECHTSCHHEIN, M., 1988**, The Effect of Oxidation Conditions on the Chemical Polymerization of Polyaniline, *Synthetic Metals*, 24 (3) : 193-201

**RAY, A., ASTURIAS, G. E., KERSHNER, D. L., RICHTER, A. F., MACDIARMID, A. G., 1989**, Polyaniline-Doping, Structure and Derivatives, *Synthetic Metals*, 29 (19) : E141-E150

**SALANECK, W. R., HUANG, W. S., LUNDSTROM, I., MACDIARMID, A. G., 1986**, A 2-Dimensional Surface State Diagram for Polyaniline, *Synthetic Metals*, 13 (4) : 291-298

**SYED, A. A., DINESAN, M. K., SOMASEKHARAN, K. N., 1988**, Structure of Conducting Polyaniline, *Indian Journal of Chemistry*, 27 (4) : 279-280

**SYED, A. A., DINESAN, M. K., 1990**, Polyaniline-Reaction Stoichiometry and Use As an Ion-Exchange Polymer and Acid-Base Indicator, *Synthetic Metals*, 36 (2) : 209-215

**SYED, A. A., DINESAN, M. K., 1991**, Polyaniline- A Novel Polymeric Material- Review, *Talanta*, 38 (8) : 815-837

**TAGUCHI, S., TANAKA, T., 1987**, Fibrous Polyaniline As Positive Active Material in Lithium Secondary Batteries, *Journal of Power Sources*, 20 (3-4) : 249-252

**TAN, K. L., TAN, B. T. G., KHOR, S. H., NEOH, K. G., KANG, E. T., 1991**, The Effects of Synthesis Conditions on the Characteristics and Chemical Structures of Polyaniline, *J. Phys. Chem. Solids.*, 52 (5) : 673-680

**TRIVERS, J. P., TSINTAVIS, C., SYED, A. A., DEVREUX, F., GENOUD, F., GENIES, E. M., CHROBOCZEK, J., NECHTSCHHEIN, M., 1985**, Transport and Magnetic-Resonance Studies of Polyaniline, *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, 121 (1-4) : 195-199

**TRIVERS, J. P., NECHTSCHHEIN, M., 1987**, Water Effects in Polyaniline-A New Conduction Process, *Synthetic Metals*, 21 (2) : 135-141

**WANG, B. C., TANG, J. S., WANG, F. S., 1986**, The Effect of Anions of Supporting Electrolyte on the Electrochemical Polymerization of Aniline and the Properties of Polyaniline, *Synthetic Metals*, 13 (4) : 329-334

**WANG, L. X., JING, X. B., WANG, F., 1991**, Light-Assisted Oxidative Doping of Polyanilines, *Synthetic Metals*, 41 (1-2) : 685-690

**WATANABE, A., IWASAKI, Y., MORI, K., NAKAMURA, Y., 1987**, Molecular-Weight of Electropolymerized Polyaniline, *J. Chem. soc., Chem. Commun.*, (1) : 3-4

**WNEK, G. E., 1986**, A Proposal for the Mechanism of Conduction in Polyaniline, *Synthetic Metals*, 15 (2-3) : 213-218

## **TEŞEKKÜR**

Yüksek lisans konumun belirlenmesinde ve çalışmalarım sırasında manevi destek ve yardımlarını esirgemeyen, bilgi ve deneyimlerinden yararlandığım, bu çalışmada büyük emek ve özveride bulunan Sayın Hocam Doç. Dr. Nureddin ÇOLAK'a (Mustafa Kemal Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü) en içten duygularıyla teşekkür ederim.

Çalışmalarım esnasında bilgilerinden yararlandığım Yrd. Doç. Dr. Aydın ÖZKAN'a (Mustafa Kemal Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü), tez yazımında hiçbir zaman yardımlarını esirgemeyen ve bana manevi desteklerini esirgemeyen sevgili arkadaşlarım Arş. Gör. Turgut TERZİ (Mustafa Kemal Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü) ve Arş. Gör. Ebru AYDIN'a (Mustafa Kemal Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü) teşekkür ederim. Hem deneysel çalışmalarımda hem de tez yazımında hiçbir zaman yardımını ve desteğini esirgemeyen sevgili arkadaşım Ali SÖKMEN'e (Mustafa Kemal Üniversitesi, Reyhanlı MYO, Antakya) sonsuz teşekkür ederim. Deneysel çalışmalarımda ilgi ve yardımlarını gördüğüm Sayın Cabir EROĞLU (EROĞLU Sanayi, Antakya), iletkenlik ölçümlerinde büyük emeği olan Sayın Arş. Gör. Esra ÖZKAN'a (İ.T.Ü. Fen-Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü), Sayın Erdal KUŞVURAN'a (Ç.Ü. Fen-Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü) ve Sayın Öğr. Gör. Doğan YENİOCAK'a (Mustafa Kemal Üniversitesi, Antakya M.Y.O.) teşekkür ederim. Ayrıca Mustafa Kemal Üniversitesi'nde görevli, isimlerini saymadığım emeği geçen tüm arkadaşlarıma teşekkür ederim.

Çalışmalarım süresince maddi ve manevi desteklerini hiçbir zaman esirgemeyen aileme sonsuz teşekkürlerimi sunuyorum.

## ***ÖZGEÇMİŞ***

1973 yılında Pütürge ilçesinde doğdum. İlk ve orta öğrenimimi aynı ilçede; lise öğrenimimi Bilecik ilinde tamamladım. 1990-91 öğretim yılında kaydolduğum İnönü Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümünden 1994 yılında bölüm birincisi olarak mezun oldum. 1995 yılında Mustafa Kemal Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümünde Araştırma Görevlisi olarak göreve başladım. Aynı yıl aynı bölümde yüksek lisans programına girdim. Bekarım.

