



**ELEKTROKİMYASAL YÖNTEMLE SENTEZLENEN  
POLİANİLİN-p-TOLUEN SÜLFONAT İLETKEN  
POLİMERİNİN ELEKTROMANYETİK İŞİN ABSORPSİYON  
DAVRANIŞLARININ İNCELENMESİ**

**INVESTIGATION OF ELECTROMAGNETIC RADIATION  
ABSORPTION BEHAVIOUR OF POLYANILINE-p-  
TOLUENE SULPHONATE CONDUCTING POLYMER BY  
SYNTHESIZED ELECTROCHEMICAL METHOD**

**SELÇUK MAMAŞ**

**PROF. DR. KADİR PEKMEZ**

**Tez Danışmanı**

Hacettepe Üniversitesi

Lisansüstü Eğitim – Öğretim ve Sınav Yönetmeliğinin

Kimya Anabilim Dalı İçin Öngördüğü

YÜKSEK LİSANS TEZİ olarak hazırlanmıştır.

2019

**SELÇUK MAMAŞ**'ın hazırladığı “**Elektrokimyasal Yöntemle Sentezlenen Polianilin-p-Toluen Sülfonat İletken Polimerinin Elektromanyetik Işın Absorpsiyon Davranışlarının İncelenmesi**” adlı bu çalışma aşağıdaki jüri tarafından **KİMYA ANABİLİM DALI**'nda **YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

Prof. Dr. Serdar ABACI

Başkan



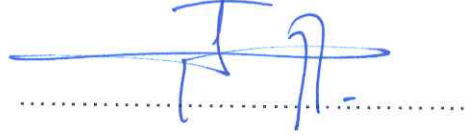
Prof. Dr. Kadir PEKMEZ

Danışman




Prof. Dr. Uğur TAMER

Üye



Prof. Dr. Adnan KENAR

Üye



Doç. Dr. Çiğdem ARPA ÇALIŞIR

Üye



Bu tez Hacettepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü tarafından **YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak .../.../... onaylanmıştır.

Prof. Dr. Menemşe GÜMÜŞDERELİOĞLU

Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

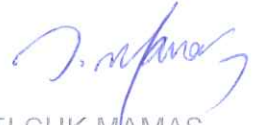
## ETİK

Hacettepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, tez yazım kurallarına uygun olarak hazırladığım bu tez çalışmada;

- tez içindeki bütün bilgi ve belgeleri akademik kurallar çerçevesinde elde ettiğimi,
- görsel, işitsel ve yazılı tüm bilgi ve sonuçları bilimsel ahlak kurallarına uygun olarak sunduğumu,
- başkalarının eserlerinden yararlanılması, durumunda ilgili eserlere bilimsel normlara uygun olarak atıfta bulunduğumu,
- atıfta bulunduğum eserlerin tümünü kaynak olarak gösterdiğimi,
- kullanılan verilerde herhangi bir tahrifat yapmadığımı,
- ve bu tezin herhangi bir bölümünü bu üniversite veya başka bir üniversitede başka bir tez çalışması olarak sunmadığımı

beyan ederim.

21.10/2019



SELÇUK MAMAŞ

## YAYIMLAMA VE FİKRİ MÜLKİYET HAKLARI BEYANI

Enstitü tarafından onaylanan lisansüstü tezimin tamamını veya herhangi bir kısmını, basılı (kağıt) ve elektronik formatta arşivleme ve aşağıda verilen koşullarla kullanıma açma iznini Hacettepe Üniversitesine verdiğimi bildiririm. Bu izinle Üniversiteye verilen kullanım hakları dışındaki tüm fikri mülkiyet haklarım bende kalacak, tezimin tamamının ya da bir bölümünün gelecekteki çalışmalarda (makale, kitap, lisans ve patent vb.) kullanım hakları bana ait olacaktır.

Tezin kendi orijinal çalışmam olduğunu, başkalarının haklarını ihlal etmediğimi ve tezimin tek yetkili sahibi olduğumu beyan ve taahhüt ederim. Tezimde yer alan ve telif hakkı bulunan ve sahiplerinden yazılı izin alınarak kullanması zorunlu metinlerin yazılı izin alarak kullandığımı ve istenildiğinde suretlerini Üniversiteye teslim etmeyi taahhüt ederim.

Yükseköğretim Kurulu tarafından yayınlanan “**Lisansüstü Tezlerin Elektronik Ortamda Toplanması, Düzenlenmesi ve Erişime Açılmasına İlişkin Yönerge**” kapsamında tezim aşağıda belirtilen koşullar haricinde YÖK Ulusal Tez Merkezi / H. Ü. Kütüphaneleri Açık Erişim Sisteminde erişime açılır.

- Enstitü / Fakülte yönetim kurulu kararı ile tezimin erişime açılması mezuniyet tarihimden itibaren 2 yıl ertelenmiştir.
- Enstitü / Fakülte yönetim kurulu kararı gerekçeli kararı ile tezimin erişime açılması mezuniyet tarihimden itibaren ... ay ertelenmiştir.
- Tezim ile ilgili gizlilik kararı verilmiştir.

21.../05/2019

  
SELÇUK MAMAŞ

## ÖZET

# ELEKTROKİMYASAL YÖNTEMLE SENTEZLENEN POLİANİLİN-p-TOLUEN SÜLFONAT İLETKEN POLİMERİNİN ELEKTROMANYETİK IŞIN ABSORPSİYON DAVRANIŞLARININ İNCELENMESİ

**Selçuk MAMAŞ**

**Yüksek Lisans, Kimya Bölümü**

**Tez Danışmanı: Prof. Dr. Kadir PEKMEZ**

**Mayıs 2019, 105 sayfa**

İletken polimerler arasında Polianilin (PANI) oldukça dikkat çeken bir polimerdir. Yüksek iletkenliği, kararlılığı, sentez kolaylığı gibi avantajlarından dolayı uzun yıllardan beri araştırma konusu olmuştur.

Bu tez çalışmasında; anilinin asetonitril çözücüsü içerisinde elektrokimyasal yolla ve potansiyodinamik yöntemle elektropolimerizasyonu gerçekleştirilerek Polianilin p-toluen sülfonat (PANI-PTS) filmleri elde edilmiştir. Bu amaçla p-toluen sülfonik asit (PTSA) ve p-toluen sülfonat (PTS) çözeltileri ile tetra n-butil amonyum p-toluen sülfonat (TBA-PTS) destek elektrolit çözeltileri kullanılmıştır. Elektrot yüzeyine biriktirilen PANI'nin karakterizasyon işlemleri UV-vis-NIR spektroskopisi, FT-IR ve Raman Spektroskopisi ile Taramalı Elektron Mikroskopisi (SEM) yöntemleri kullanılarak yapılmıştır. Bu kapsamda; UV-vis-NIR ve IR bölgedeki potansiyele bağlı davranışları ilk defa incelenmiş, NIR bölgede gözlenen şiddetli absorpsiyon

bantları zincirler arası yük transfer geçişleri ile açıklanmıştır. PANI'in elektronik ve manyetik üstün özelliklerinin; UV-vis-NIR ve IR bölgesindeki elektromanyetik radyasyon (EMR) ile etkileşimi üzerinde büyük ölçüde etkili olduğu görülmüştür. SEM fotoğraflarında; elde edilen polimer filmlerinin lifli yapıda ve nanofiber formunda olduğu gözlenmiştir. Altın (Au) dört uçlu (four probe) elektrot yüzeyine yine elektrokimyasal yöntemle biriktirilen PANI-PTS filminin iletkenlik değerleri ölçülmüş ve bu kapsamda literatürdeki en yüksek iletkenlik değerine ( $5.6 \times 10^3$  S/cm) ulaşılmıştır. Ayrıca iletkenlik değerlerinin pH ve gerilime bağlı olarak tersinir davranış gösterdiği gözlenmiştir. Platin (Pt) disk ve İndiyum Kalay Oksit (ITO-PET) üzerine biriktirilen PANI filmlerinin elektrokromik davranışları ayrıntılı olarak incelenmiş ve farklı PANI formlarına ait renklerin in-situ ortamda çok net bir şekilde elde edilebildiği ve gerilime bağlı tersinir olarak kontrol edilebildiği belirlenmiştir.

**Anahtar Kelimeler:** İletken polimerler, Polianilin (PANI), elektropolimerizasyon, elektrokromizm, spektroeletrokimya.

## **ABSTRACT**

# **INVESTIGATION OF ELECTROMAGNETIC RADIATION ABSORPTION BEHAVIOUR OF POLYANILINE-p-TOLUENE SULPHONATE CONDUCTING POLYMER BY SYNTHESIZED ELECTROCHEMICAL METHOD**

**Selçuk MAMAŞ**

**Master Degree, Department of Chemistry**

**Supervisor: Prof. Dr. Kadir PEKMEZ**

**May 2019, 105 pages**

Polyaniline (PANI) is a polymer that attracts great attention among conducting polymers. It has been the subject of research for many years because of its high conductivity, stability and ease of synthesis.

In this thesis; Polyaniline p-toluene sulphonate (PANI-PTS) films were obtained by the electropolymerization of aniline in acetonitrile solvent using electrochemical method. For this purpose, solutions of p-toluene sulfonic acid (PTSA) and p-toluene sulphonate (PTS) and tetra n-butyl ammonium p-toluene sulphonate (TBA-PTS) supporting electrolyte solutions were used. Characterization processes of PANI deposited on the electrode surface were performed using UV-vis-NIR Spectroscopy, FT-IR and Raman Spectroscopy and Scanning Electron Microscopy (SEM) methods. In this context; UV-vis-NIR and IR-related behaviors were investigated for the first time, and the strong absorption bands observed in



the NIR region were explained by the charge transfer between the chains. The electronic and magnetic superior features of PANI has been shown to be highly effective on the interaction with the electromagnetic radiation (EMR) in the UV-vis-NIR and IR region. In SEM images; it was observed that the polymer films obtained were in the form of nanofibers. Conductivity values of PANI film which is deposited by electrochemical method were measured on Gold (Au) four-probe electrode surface and the highest conductivity value was reached in the literature. In addition, conductivity values were observed to show reversible behavior due to pH and voltage. The electrochromic behaviors of PANI films deposited on the platinum (Pt) disc and Indium Tin Oxide (ITO-PET) were investigated in detail and it was determined that the colors of different PANI forms can be obtained very clearly in the in-situ environment and can be reversibly controlled due to voltage.

**Keywords:** Conducting polymers, Polyaniline (PANI), electropolymerization, electrochromism, spectroelectrochemistry.

## TEŞEKKÜR

Çalışmalarımın her aşamasında beni yönlendiren, birikimlerini benimle paylaşan ve her türlü desteği göstererek her zaman yanımda olduğunu hissettiren pek değerli hocam **Prof. Dr. Kadir PEKMEZ'e**

Deney aşamasında ve tez yazımı esnasında yapmış oldukları önemli katkılarından dolayı **Arş. Gör. Dr. Zeliha ERTEKİN'e** ve **Öğr. Gör. Erhan KARACA'ya**,

Benden sevgi ve desteklerini hiçbir zaman esirgemeyen ve her zaman yanımda olarak bugüne gelmemde büyük emekleri olan kıymetli **aileme**,

Çalışma sürecimin her anında yanımda olarak gösterdiği sonsuz sevgi ve desteğinden dolayı sevgili eşim **Amine Büşra MAMAŞ** ve varlığıyla bana huzur veren oğlum **Yiğit Alp MAMAŞ'a**,

Sonsuz teşekkürlerimi sunarım...

**Selçuk MAMAŞ**

**Mayıs 2019, Ankara**

# İÇİNDEKİLER

ÖZET .....	i
ABSTRACT .....	iii
TEŞEKKÜR .....	v
İÇİNDEKİLER .....	vi
ÇİZELGELER .....	viii
ŞEKİLLER .....	ix
SİMGELER VE KISALTMALAR .....	xvi
1. GİRİŞ .....	1
2. GENEL BİLGİLER .....	3
2.1. İletken Polimerler .....	3
2.2. İletken Polimerlerin Uygulama Alanları .....	5
2.3. Polianilin .....	7
2.3.1. Polianilin Yapısı .....	7
2.3.2. Polianilin Elektronik, İyonik İletkenliği ve Manyetik Özellikleri .....	10
2.3.3. Polianilin Sentez Yöntemleri .....	15
2.3.4. Polianilin Oluşum Mekanizması .....	16
2.4. Asetonitril Çözücüsü ve p-toluen sülfonik asit .....	18
3. MATERYAL VE METOT .....	20
3.1. Deneysel Yöntemler .....	20
3.1.1. Dönüşümlü Voltametri (CV) .....	20
3.1.2. Potansiyel Kontrollü Kulometri (Potansiyostatik Kulometri) .....	21
3.1.3. UV-vis-NIR Spektroskopisi .....	21
3.1.4. Taramalı Elektron Mikroskopu (SEM) .....	22
3.1.5. Fourier Dönüşümü Kızılötesi Spektroskopisi (FTIR) Spektroskopisi .....	23
3.1.6. Raman Spektroskopisi .....	23
3.2. Deneysel Kısım .....	24
3.2.1. Kullanılan Cihazlar .....	24
3.2.2. Elektrokimyasal Hücre ve Elektrotlar .....	25
3.2.3. Elektrokimyasal Hücrenin Hazırlanması .....	26

3.2.4.	Kimyasallar-Çözücü ve Destek Elektrolit .....	27
3.2.5.	Spektroelektrokimyasal Ölçüm Sistemi.....	27
4.	DENEYSEL BULGULAR VE TARTIŞMA.....	28
4.1.	Anilinin p-Toluen Sulfonik Asit Varlığında Elektrokimyasal Davranışları ve Elektropolimerizasyonu .....	28
4.2.	Polianilin p-Toluen sulfonat İletken Polimerinin Elektrokromik Davranışları .....	44
4.3.	Polianilin p-Toluen Sulfonat İletken Polimerinin UV-Görünür-NIR Bölge Spektroelektrokimyasal Davranışları.....	49
4.4.	Polianilin p-Toluen Sulfonat İletken Polimerinin FTIR ve Raman Spektroskopik Ölçümleri .....	64
4.5.	Polianilin p-Toluen sulfonat iletken polimerinin Doğru akım iletkenlik Davranışları.....	68
4.6.	Polianilin p-Toluen sulfonat iletken polimerinin SEM-EDX Analizleri .....	72
5.	SONUÇLAR VE YORUM .....	76
	KAYNAKLAR.....	79
	ÖZGEÇMİŞ .....	82

## ÇİZELGELER

- Çizelge 2.1. Farklı asitlerin 0.2 M Anilin içeren 1.2 M sulu çözeltilerinde, 20<sup>0</sup> C sıcaklıkta, 0.25 M Amonyum Peroksidisülfat yükseltgeni kullanılarak kimyasal ve belirtilen çözücülerle elektrokimyasal yolla elde edilen Polianilin tuzlarının Elektriksel İletkenlik Değerleri..... 11
- Çizelge 2.2. Seçilmiş bazı inorganik ve organik asitlerin asetonitril çözücüsü içerisinde deneysel olarak ölçülmüş pKa değerleri ( $pK_{asetonitril} > 33$ )..... 19
- Çizelge 4.1. Polianilin p-Toluen sulfonat iletken polimerinin gerilime bağlı Dört Uçlu in-situ İletkenlik Ölçüm Değerleri ..... 69

## ŞEKİLLER

Şekil 2.1.	İletken polimer örnekleri.....	3
Şekil 2.2.	İletken polimerlerin iletkenlik aralığı. ....	4
Şekil 2.3.	İletken polimerlerin teknoloji uygulama alanları. ....	6
Şekil 2.4.	Polianilinin yapısında bulunan türlerin kimyasal formülleri. ....	7
Şekil 2.5.	Polianilinin yapısında bulunan formlar. ....	8
Şekil 2.6.	Polianilin formları arasında meydana gelen elektron ve proton transferleri. ....	9
Şekil 2.7.	Polianilinin farklı yükseltgenme türleri; $y=1$ lökoemeraldin, $y=0,5$ emeraldin, $y=0$ pernigralin. ....	10
Şekil 2.8.	PANI türlerinde polaron oluşumu. ....	12
Şekil 2.9.	Polianilinin elektrokimyasal sentez mekanizması. ....	17
Şekil 3.1.	(A) Dönüşümlü voltametri uyarma sinyali, (B) Tipik Dönüşümlü Voltamogram.....	20
Şekil 3.2.	Elektrokimyasal Hücre. ....	26
Şekil 3.3.	UV Görünür Bölge Spektroelektrokimyasal Çalışma Hücresi. ....	27
Şekil 4.1.	a) 0.1 M Tetra n-bütil amonyum p-toluen sülfonat (TBA-PTS), Asetonitril çözeltisinde b) 0.1 M p-toluen sülfonik asit (PTSA) + 0.1 M Tetra n-bütil amonyum p-toluen sülfonat (TBAPTS) Asetonitril çözeltisinde, Pt Disk elektrodunda -1.5 V ile 1.9 V arasında alınan boş çözelti (blank) dönüşümlü voltamogramları. ( $v=100\text{mV/s}$ ).....	28
Şekil 4.2.	a) 0.1 M p-toluen sülfonik asit + 0.1 M TBA p-toluen sülfonat, Asetonitril çözeltisinde, b) 0.05 M Anilin + 0.1 M p-toluen sülfonik asit + 0.1 M TBA p-toluen sülfonat, Asetonitril çözeltisinde Pt Disk elektrodunda -1.5 V ile 2.0 V arasında alınan dönüşümlü voltamogramları. ( $v=100\text{mV/s}$ ).....	29
Şekil 4.3.	a) 0.1 M p-toluen sülfonik asit + 0.1 M TBA p-toluen sülfonat, Asetonitril çözeltisinde, b) 0.05 M Anilin + 0.1 M p-toluen sülfonik asit + 0.1 M TBA p-toluen sülfonat, Asetonitril çözeltisinde Pt Disk elektrodunda -0.4 V ile 2.0 V arasında alınan çok döngülü (1.-5.) dönüşümlü voltamogramları. ( $v=100\text{mV/s}$ ).....	30

- Şekil 4.4. a) 0.1 M p-toluen sülfonik asit + 0.1 M TBA p-toluen sülfonat, Asetonitril çözeltisinde, b) 0.05 M Anilin + 0.1 M p-toluen sülfonik asit + 0.1 M TBA p-toluen sülfonat, Asetonitril çözeltisinde Pt Disk elektrodunda -0.4 V ile 1.5 V arasında alınan çok döngülü (6.-15.) dönüşümlü voltamogramları. ( $v=100\text{mV/s}$ )..... 31
- Şekil 4.5. a) 0.1 M p-toluen sülfonik asit + 0.1 M TBA p-toluen sülfonat, Asetonitril çözeltisinde, b) 0.05 M Anilin + 0.1 M p-toluen sülfonik asit + 0.1 M TBA p-toluen sülfonat, Asetonitril çözeltisinde Pt Disk elektrodunda -0.4 V ile 1.2 V arasında alınan çok döngülü (16.-20.) dönüşümlü voltamogramları. ( $v=100\text{mV/s}$ )..... 32
- Şekil 4.6. a) 0.1 M p-toluen sülfonik asit + 0.1 M TBA p-toluen sülfonat, Asetonitril çözeltisinde, b) 0.05 M Anilin + 0.1 M p-toluen sülfonik asit + 0.1 M TBA p-toluen sülfonat, Asetonitril çözeltisinde +1.2 V'da 60 s elektroliz sonrası Pt Disk elektrodunda -0.4 V ile 1.2 V arasında alınan çok döngülü (1.-12.) dönüşümlü voltamogramları. ( $v=100\text{mV/s}$ ) ..... 33
- Şekil 4.7. a) 0.1 M p-toluen sülfonik asit + 0.1 M TBA p-toluen sülfonat, Asetonitril çözeltisinde, b) 0.05 M Anilin + 0.1 M p-toluen sülfonik asit + 0.1 M TBA p-toluen sülfonat, Asetonitril çözeltisinde Pt Disk elektrodunda -0.4 V ile 1.2 V arasında alınan çok döngülü (12.-21.) dönüşümlü voltamogramları. ( $v=100\text{mV/s}$ )..... 34
- Şekil 4.8. a) 0.1 M p-toluen sülfonik asit + 0.1 M TBA p-toluen sülfonat, Asetonitril çözeltisinde, b) 0.05 M Anilin + 0.1 M p-toluen sülfonik asit + 0.1 M TBA p-toluen sülfonat, Asetonitril çözeltisinde Pt Disk elektrodunda -0.8 V ile 1.2 V arasında alınan çok döngülü (21.-30.) dönüşümlü voltamogramları. ( $v=100\text{mV/s}$ )..... 35
- Şekil 4.9. a) 0.1 M p-toluen sülfonik asit + 0.1 M TBA p-toluen sülfonat, Asetonitril çözeltisinde, b) 0.05 M Anilin + 0.1 M p-toluen sülfonik asit + 0.1 M TBA p-toluen sülfonat, Asetonitril çözeltisinde Pt Disk elektrodunda -0.8 V ile 1.5 V arasında alınan çok döngülü (31.-41.) dönüşümlü voltamogramları. ( $v=100\text{mV/s}$ )..... 35
- Şekil 4.10. a) 0.1 M p-toluen sülfonik asit + 0.1 M TBA p-toluen sülfonat, Asetonitril çözeltisinde, b) 0.05 M Anilin + 0.1 M p-toluen sülfonik asit + 0.1 M TBA p-toluen sülfonat, Asetonitril çözeltisinde Pt Disk

	elektrodunda -0.8 V ile 1.0 V arasında alınan çok döngülü (41.-51.) dönüşümlü voltamogramları. ( $v=100\text{mV/s}$ ).....	36
Şekil 4.11.	a) 0.1 M p-toluen sülfonik asit + 0.1 M TBA p-toluen sülfonat, Asetonitril çözeltisinde, b) 0.05 M Anilin + 0.1 M p-toluen sülfonik asit + 0.1 M TBA p-toluen sülfonat, Asetonitril çözeltisinde Pt Disk elektrodunda -0.8 V ile 1.0 V arasında alınan çok döngülü (51.-91.) dönüşümlü voltamogramları. ( $v=100\text{mV/s}$ ).....	37
Şekil 4.12.	a) 0.1 M p-toluen sülfonik asit + 0.1 M TBA p-toluen sülfonat, Asetonitril çözeltisinde, b) 0.05 M Anilin + 0.1 M p-toluen sülfonik asit + 0.1 M TBA p-toluen sülfonat, Asetonitril çözeltisinde Pt disk elektrodunda -0.8 V ile 1.0 V arasında alınan çok döngülü (1.-21.) dönüşümlü voltamogramları. ( $v=100\text{mV/s}$ ).....	38
Şekil 4.13.	0.05 M Anilin + 0.1 M p-toluen sülfonik asit + 0.1 M TBA p-toluen sülfonat, Asetonitril çözeltisinde Pt disk elektrot yüzeyinde -0.4 V başlangıç gerilimi ile farklı son gerilim değerlerinden (0.55 V ile 0.80 V arasında değişen) dönülerek gerçekleştirilen gerilim taraması yöntemiyle 20 döngü sonrasında elde edilen PANI dönüşümlü voltamogramları. ( $v=100\text{mV/s}$ ).....	39
Şekil 4.14.	a) 0.05 M Anilin + 0.1 M p-toluen sülfonik asit + 0.1 M TBA p-toluen sülfonat, Asetonitril çözeltisinde Pt disk elektrot yüzeyinde -0.6 V ile +0.8 V aralığında gerilim taramasıyla 20 döngü sonrasında elde edilen PANI filminin kaplama çözeltisi içerisindeki son döngü dönüşümlü voltamogramı, b) 0.1 M Tetra n-bütil amonyum p-toluen sülfonat (TBA-PTS) boş (blank), Asetonitril çözeltisinin dönüşümlü voltamogramı, c) a'da verilen 20 döngü sonrası kaplanmış PANI filminin 0.1 M Tetra n-bütil amonyum p-toluen sülfonat (TBA-PTS) boş (blank), Asetonitril çözeltisi içindeki dönüşümlü voltamogramı ( $v=100\text{mV/s}$ ).....	40
Şekil 4.15.	a) 0.05 M Anilin + 0.1 M p-toluen sülfonik asit + 0.1 M TBA p-toluen sülfonat, Asetonitril çözeltisinde Pt disk elektrot yüzeyinde -0.6 V ile +0.8 V aralığında gerilim taramasıyla 20 döngü sonrasında elde edilen PANI filminin kaplama çözeltisi içerisindeki son döngü dönüşümlü voltamogramı, b) 0.1 M p-toluen sülfonik asit (PTSA) + 0.1 M Tetra n-bütil amonyum p-toluen sülfonat (TBA-PTS), Asetonitril	



- çözeltisinin dönüşümlü voltamogramı, c) a'da verilen 20 döngü sonrası kaplanmış PANI filminin 0.1 M p-toluen sülfonik asit (PTSA) + 0.1 M Tetra n-bütül amonyum p-toluen sülfonat (TBA-PTS), Asetonitril çözeltisi içindeki farklı gerilim (c,d ve e) aralıklarında alınan boş çözelti dönüşümlü voltamogramı ( $v=100\text{mV/s}$ )..... 41
- Şekil 4.16. 0.25 M Anilin ve 0.30 M p-toluen sülfonik asit/ 0.1 M TBA p-toluen sülfonat, asetonitril çözeltisinde, ITO-PET elektrotunda -1.0 V ile 1.1 V arasında alınan çok döngülü (1.-10.) dönüşümlü voltamogramları. ( $v=100\text{mV/s}$ )..... 42
- Şekil 4.17. 0.25 M Anilin ve 0.30 M p-toluen sülfonik asit/ 0.1 M TBA p-toluen sülfonat, asetonitril çözeltisinde, ITO Cam elektrotunda -0.8 V ile 1.0 V arasında alınan çok döngülü (1.-10.) dönüşümlü voltamogramları. ( $v=100\text{mV/s}$ )..... 43
- Şekil 4.18. 0.25 M Anilin ve 0.30 M p-toluen sülfonik asit/ 0.1 M TBA p-toluen sülfonat çözeltisinde, Altın (Au) elektrotunda -0.8 V ile 1.1 V arasında alınan çok döngülü dönüşümlü voltamogramları. ( $v=100\text{mV/s}$ )..... 43
- Şekil 4.19. 0.05 M Anilin + 0.1 M p-toluen sülfonik asit + 0.1 M TBA p-toluen sülfonat, Asetonitril çözeltisinde (Şekil 4.12.b çözeltisi) biriktirilen PANI-PTS filmlerinin uygulanan elektrot gerilimlerine bağlı renk değişimleri. Pt elektrotta dönüşüm voltametrik deneysel tarama üzerinde işaretlenen gerilimlerdeki mikroskop fotoğrafları bağlantılı olarak verilmiştir. .... 45
- Şekil 4.20. 0.05 M Anilin + 0.1 M p-toluen sülfonik asit + 0.1 M TBA p-toluen sülfonat, asetonitril çözeltisinde optik geçirgen ITO-PET elektrot üzerinde gerilim taramasıyla biriktirilen PANI-PTS filminin elektrokimyasal biriktirme esnasında -1.0 V ile 1.1 V gerilimler arası alınmış fotoğrafları..... 47
- Şekil 4.21. PANI'in kromik davranışı makro Pt ve C grafit (grafit/kompozit) elektrotlardaki flaşlı/flaşsız fotoğrafları ve davranışları gösterilmiştir. 48
- Şekil 4.22. Gerilim taraması yöntemiyle elektropolimerizasyon ile elde edilmiş PANI-PTS a) Emeraldin (katyon radikali formu), b) lökoemeraldin ve c) emeraldin baz filmlerinin DMSO içerisindeki çözeltisinin UV-vis-NIR spektrumu. (5 mg PANI-PTS polimeri/mL DMSO) (270nm-1200nm) 50

- Şekil 4.23. Gerilim taraması yöntemiyle elektropolimerizasyon ile elde edilmiş PANI-PTS Emeraldin (katyon radikali formu) filminin DMSO içerisindeki çözeltisinin UV-vis-NIR spektrumu. (5 mg PANI-PTS polimeri/mL DMSO) (270nm-2400nm) ..... 51
- Şekil 4.24. Gerilim taraması yöntemiyle elektropolimerizasyon ile elde edilmiş PANI-PTS a) lökoemeraldin, b) Emeraldin (katyon radikali formu) ve c) emeraldin baz filmlerinin DMSO içerisindeki çözeltisinin UV-vis-NIR spektrumu. (5 mg PANI-PTS polimeri/mL DMSO) (270nm-2400nm) 52
- Şekil 4.25. Gerilim taraması yöntemiyle elektropolimerizasyon ile elde edilmiş PANI-PTS lökoemeraldin filmlerinin DMSO içerisindeki çözeltisinin UV-vis-NIR bölgede a) zamana karşılık atmosferik koşullarda (oksijen etkisi) değişimi, b) gaz fazında amonyak ve amonyak çözeltisi eklenmesiyle (baz etkisi) gözlenen absorpsiyondaki değişimi. (5 mg PANI-PTS polimeri/mL DMSO) (270nm-1200nm)..... 53
- Şekil 4.26. Gerilim taraması yöntemiyle elektropolimerizasyon ile elde edilmiş PANI-PTS lökoemeraldin filmlerinin DMSO içerisindeki çözeltisinin UV-vis-NIR bölgede a) zamana karşılık atmosferik koşullarda (oksijen etkisi) değişimi, b) gaz fazında amonyak ve amonyak çözeltisi eklenmesiyle (baz etkisi) gözlenen absorpsiyondaki değişimi. (5 mg PANI-PTS polimeri/mL DMSO) (270nm-2400nm)..... 54
- Şekil 4.27. Optik geçirgen ITO-PET elektrot üzerinde gerilim taraması yöntemiyle elektropolimerizasyonu ile elde edilmiş PANI-PTS a) yükseltgenmiş emeraldin/peknigralin (katyon radikali formu), b) kısmen yükseltgenmiş lökoemeraldin ve c) emeraldin baz (NH<sub>3</sub> ile etkileştirilmiş) 10 µm kalınlığında filmlerinin asetonitril TBA-PTS, PTSA çözeltisi içerisinde (in-situ spektroeletrokimyasal hücrede) alınan UV-vis-NIR spektrumu. (320nm-1200nm) ..... 55
- Şekil 4.28. Optik geçirgen ITO-PET elektrot üzerinde gerilim taraması yöntemiyle elektropolimerizasyon ile elde edilmiş PANI-PTS a) kısmen yükseltgenmiş lökoemeraldin, b) yükseltgenmiş emeraldin/peknigralin (katyon radikali formu) ve c) emeraldin baz (NH<sub>3</sub> ile etkileştirilmiş) 10 µm kalınlığında filmlerinin asetonitril TBA-PTS, PTSA çözeltisi içerisinde (in-situ spektroeletrokimyasal hücrede) uygulanan farklı

- gerilimlere bağlı olarak alınan UV-vis-NIR spektrumu.(320nm-1200nm)..... 56
- Şekil 4.29. Optik geçirgen ITO-PET elektrot üzerinde gerilim taraması yöntemiyle elektropolimerizasyon ile elde edilmiş PANI-PTS a) kısmen yükseltgenmiş lökoemeraldin, b) yükseltgenmiş emeraldin/peknigralin (katyon radikali formu) ve c) emeraldin baz (NH<sub>3</sub> ile etkileştirilmiş) 10 µm kalınlığında filmlerinin asetonitril TBA-PTS, PTSA çözeltisi içerisinde (in-situ spektroeletrokimyasal hücrede) uygulanan farklı gerilimlere bağlı olarak alınan UV-vis-NIR spektrumu. (320nm-1600nm)..... 57
- Şekil 4.30. Optik geçirgen ITO-PET elektrot üzerinde gerilim taraması yöntemiyle elektropolimerizasyon ile elde edilmiş PANI-PTS a) kısmen yükseltgenmiş lökoemeraldin, yükseltgenmiş emeraldin/peknigralin (katyon radikali formu) ve b) emeraldin baz (NH<sub>3</sub> ile etkileştirilmiş) 10 µm kalınlığında filmlerinin asetonitril TBA-PTS, PTSA çözeltisi içerisinde (in-situ spektroeletrokimyasal hücrede) uygulanan farklı gerilimlere bağlı olarak alınan UV-vis-NIR spektrumu. (320nm-2400nm)..... 58
- Şekil 4.31. Optik geçirgen ITO-PET elektrot üzerinde gerilim taraması yöntemiyle elektropolimerizasyon ile elde edilmiş PANI-PTS yükseltgenmiş emeraldin/peknigralin (katyon radikali formu) 10 µm kalınlığında filmlerinin asetonitril TBA-PTS, PTSA çözeltisi içerisinde (in-situ spektroeletrokimyasal hücrede) uygulanan farklı gerilimlere bağlı olarak alınan UV-vis-NIR spektrumu (320nm-1000nm). Elektrotların gerilime bağlı olarak alınan mikroskop fotoğrafları karşılaştırma için verilmiştir. .... 59
- Şekil 4.32. Optik geçirgen ITO-PET elektrot üzerinde gerilim taraması yöntemiyle elektropolimerizasyon ile elde edilmiş PANI-PTS yükseltgenmiş emeraldin/peknigralin (katyon radikali formu) a) 250-1750 nm, b) 1250-1500 nm asetonitril TBA-PTS, PTSA çözeltisi içerisinde ( in-situ spektroeletrokimyasal hücrede) uygulanan farklı gerilimlere bağlı olarak alınan UV-vis-NIR spektrumu. .... 60
- Şekil 4.33. Optik geçirgen ITO-PET elektrot üzerinde gerilim taraması yöntemiyle elektropolimerizasyon ile elde edilmiş PANI-PTS yükseltgenmiş

	emeraldin/peknigralin (katyon radikali formu) 250-2400 nm, asetonitril TBA-PTS, PTSA çözteltisi içerisinde (in-situ spektroeletrokimyasal hücrede) uygulanan farklı gerilimlere bağlı olarak alınan UV-vis-NIR spektrumu. ....	61
Şekil 4.34.	Optik geçirgen ITO-PET elektrot üzerinde gerilim taraması yöntemiyle elektropolimerizasyon ile elde edilmiş PANI-PTS yükseltgenmiş emeraldin/peknigralin (katyon radikali formu) TBA-PTS, PTSA çözteltisi içerisinde (in-situ spektroeletrokimyasal hücrede) -0.8 V ile +0.9 V arası uygulanan farklı gerilimlere bağlı olarak alınan UV-vis-NIR spektrumu. (250-1750 nm).....	62
Şekil 4.35.	Pt elektrot üzerinde gerilim taramasıyla elde edilmiş farklı formlardaki PANI-PTS filmlerinin a) 0-100 % Geçirgenlik b) 70-100 % Geçirgenlik aralığında alınan ATR-FTIR spektrumları.....	64
Şekil 4.36.	ITO-PET elektrot üzerinde gerilim taraması ile birlikte biriktirilen PANI-PTS Peknigralin formunun ham Raman spektrumu.....	66
Şekil 4.37.	ITO-PET elektrot üzerinde gerilim taraması ile birlikte biriktirilen katkılanmış lökoemeraldin, emeraldin PANI-PTS ve Peknigralin PANI-PTS formunun Raman spektrumu .....	67
Şekil 4.38.	50 µm kalınlığında PANI-PTS kaplanmış Au in-situ dört uçlu (four probe) iletkenlik ölçüm ve elektrokimyasal çalışma elektrotu. (uçlar arası boşluk 230 µm).....	69
Şekil 4.39.	Polianilin p-Toluen sulfonat iletken polimerinin gerilime ve pH'a bağlı olarak ölçülen dört uçlu in-situ iletkenliklerinin (S/cm) dönüşümlü voltamogram ile ilişkisi.....	70
Şekil 4.40.	0.35 M Anilin, 0.5 M PTSA, 0.1 M TBA-PTS içeren asetonitril çözteltisinde, -0.8 V ile + 1.0 V gerilim aralığında potansiyodinamik yöntemle ITO-Cam elektrot yüzeyinde elde edilmiş PANI-PTS filminin SEM görüntüleri. ....	72
Şekil 4.41.	0.35 M Anilin, 0.5 M PTSA, 0.1 M TBA-PTS içeren asetonitril çözteltisinde, -0.8 V ile + 1.0 V gerilim aralığında potansiyodinamik yöntemle ITO-Cam elektrot yüzeyinde elde edilmiş PANI-PTS filminin a) SEM fotoğrafı ve elementel b) C, c) N, d) S, e) O, f) In EDX haritaları. ....	75

## SİMGELER VE KISALTMALAR

### Simgeler

A	Akım (Amper)
mV	milivolt
E	Potansiyel
s	saniye
V	Potansiyel
S	Siemens
mM	milimolar (mmol/L)
mA	miliamper
cm	santimetre
$\epsilon$	dielektrik sabiti
$\lambda$	Dalgaboyu (lamda)
eV	elektron volt
Mhz	Megahertz
Ghz	Gigahertz
dB	Desibel
nm	nanometre
$\mu\text{m}$	mikrometre

## Kısaltmalar

PANI	Polianilin
PTSA	p-toluen sülfonik asit
PTS	p-toluen sülfonat
PANI-PTS	Polianilin p-toluen sülfonat
L	Lökoemeraldin
E	Emeraldin
P	Pernigralin
CV	Dönüşümlü Voltametri
SEM	Taramalı Elektron Mikroskopisi
Pt	Platin
Au	Altın
AN	Asetonitril
ITO	İndiyum Kalay Oksit
PET	Polietilenterafitalat
TBA-PTS	Tetra-n-bütilamonyum p-toluen sülfonat
TBA-OH	Tetra-n-butilamonyum hidroksit
DMSO	Dimetilsülfoksit
EMR	Elektromanyetik Işın (Radyasyon)

# 1. GİRİŞ

1970'li yılların sonlarına doğru poliasetilenin iletkenliğinin beklenmedik keşfi ile başlayan ve sonrasında 2000 yılı Kimya Nobel Ödülü ile devam eden iletken polimerleri alanındaki araştırma ve uygulamalar günümüzde hala gelişme göstermektedir [1]. İletken polimerlerin keşfi metalik ve yarı iletkenlere alternatif oluşturması açısından önemli bir başarı olarak kabul edilmiş ve dolayısıyla yüksek iletkenliğinin yanı sıra mekanik, manyetik, optik, ısı ve etkili mikrodalga emici özellikleri bakımından da üstün olan iletken polimerlere yönelik çalışmalar birçok araştırma grubu tarafından yürütülmüştür [2,3]. Bu kapsamda poliasetilen, polianilin, poliprol, politiyofen, poli (p-fenilen), poli (fenilen vinilen) gibi poliaromatik iletken polimerler yoğun olarak incelenmiştir.

İletken polimerler bahse konu özelliklerinden dolayı birçok uygulama alanı bulmuştur. Diyot ve transistörlerin imalatında, korozyon önleyicilerde, elektronik devrelerin elektromanyetik olarak perdelemesinde, fotoğrafik emülsiyonlarda (antistatik kaplama malzemesi), biyosensörlerde ve protez teknolojilerinde (yapay kaslar) vb. iletken polimerlerin kullanımına rastlanmaktadır. Aynı zamanda çok sayıda iletken polimer, çevresel kontrol ve endüstriyel kullanımda önemli potansiyele sahiptir [4]. Bahse konu iletken polimerler arasında Polianilin (PANI); benzersiz iletim mekanizması ile oksijen ve su varlığında iyi çevresel kararlılığı gibi özelliklerinden dolayı büyük ilgi görmektedir [3].

İletken polimerler içerisinde polianilin en kapsamlı şekilde çalışılan polimerler arasındadır. Çünkü diğer polimerlere kıyasla yüksek elektriksel iletkenlik, yükseltgenme-indirgenme kabiliyeti, çevresel/kimyasal kararlılık ve kolay elde edilebilirlik gibi benzersiz özelliklere sahiptir [5,6]. Dolayısıyla endüstriyel ve ticari uygulamalarda kullanım alanı bulmuştur. Bataryalar, biyoyakıt hücreleri, termoelektrik ve enerji depolama cihazlarında, kimyasal sensörlerde kullanılmakla beraber, PANI ve kompozitleri elektromanyetik girişimi önleyici materyallerin geliştirilmesinde de kullanılmaktadır [7,8]. Polianilin kimyasal ve elektrokimyasal yöntemlerle sentezlenebilir; fakat elektrokimyasal yolla sentezlenmesi daha kolay ve avantajlıdır. Çünkü elektrokimyasal yöntemle elde edilen polimerde, kimyasal yöntemde kullanılan yükseltgen maddelerin oluşturduğu kirlilik bulunmamaktadır

[9,10]. Üstelik diğer iletken polimerler için de geçerli olmakla birlikte kimyasal yöntemle elde edilen PANI düşük iletkenlik özelliği göstermektedir [11]. Aynı zamanda katkılama yöntemiyle elde edilen polianilin'in çözünürlük [12], iletkenlik vb birtakım özellikleri geliştirilebilmektedir. Örneğin; polianilin'in iletkenlik özelliğinin kamfur sülfonik asit (CSA), p-toluen sülfonik asit (PTSA), dodesil benzen sülfonik asit, dikloroasetik asit gibi fonksiyonel protonik asitlerle katkılanarak geliştirilebilir olduğu görülmüştür [13,14].

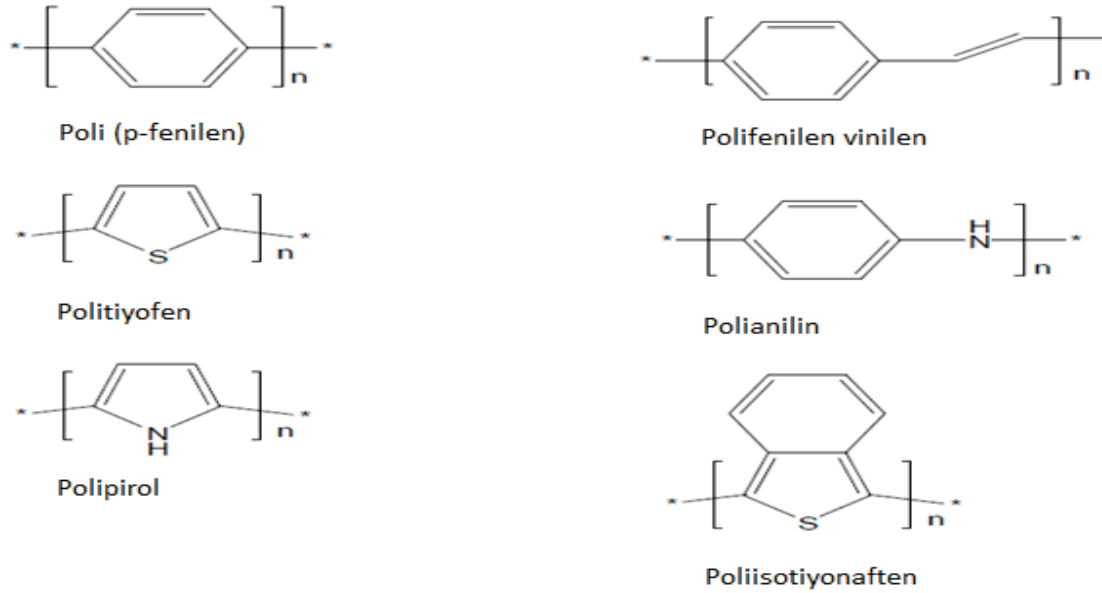
Bu çalışmanın amacı; anilin'in p-toluen sülfonik asit ile oluşturulan asidik ortamda ve oda sıcaklığında elektrokimyasal yolla elektropolimerizasyonunu sağlamaktır. Elektrokimyasal yöntemle sentezlenerek elektrot yüzeyinde biriktirilen polimer filmlerinin karakterizasyon işlemlerini UV-Vis Spektroskopisi, FT-IR Spektroskopisi, Raman Spektroskopisi ve Taramalı Elektron Spektroskopisi (SEM) ile gerçekleştirmektedir. Çalışmalar esnasında elektrot üzerinde biriktirilen polianilin'in iletkenlik ve elektromanyetik ışın absorpsiyon davranış özellikleri de incelenmiştir.



## 2. GENEL BİLGİLER

### 2.1. İletken Polimerler

Polimerler geleneksel olarak iyi birer yalıtkan malzeme olarak görülmüş ve bu yalıtım özelliklerine dayalı uygulama alanları bulmuşlardır. Ancak, otuz yıl öncesine kadar yapılan birçok araştırma, bazı polimer sınıflarının yarı iletken özellikler sergilediklerini göstermiştir. İlk çalışmalar, polipirollerin iletkenlik belirtileri gösterdiğini ortaya koymuş olup bu çalışmaları 1977 yılında raslantı sonucu oluşturulan katkılı poliasetilenin ilk sentezini bildiren Shirakawa ve arkadaşlarının çalışmaları izlemiştir. Poliasetilenin iletkenlik özelliklerine yönelik keşifleri sonucunda 2000 yılında Kimya'da Nobel Ödülü'ne layık görülen Shirakawa, MacDiarmid ve Heeger iletken polimerlerin bilim alanında çok fazla ilgi görmesini sağlamıştır.



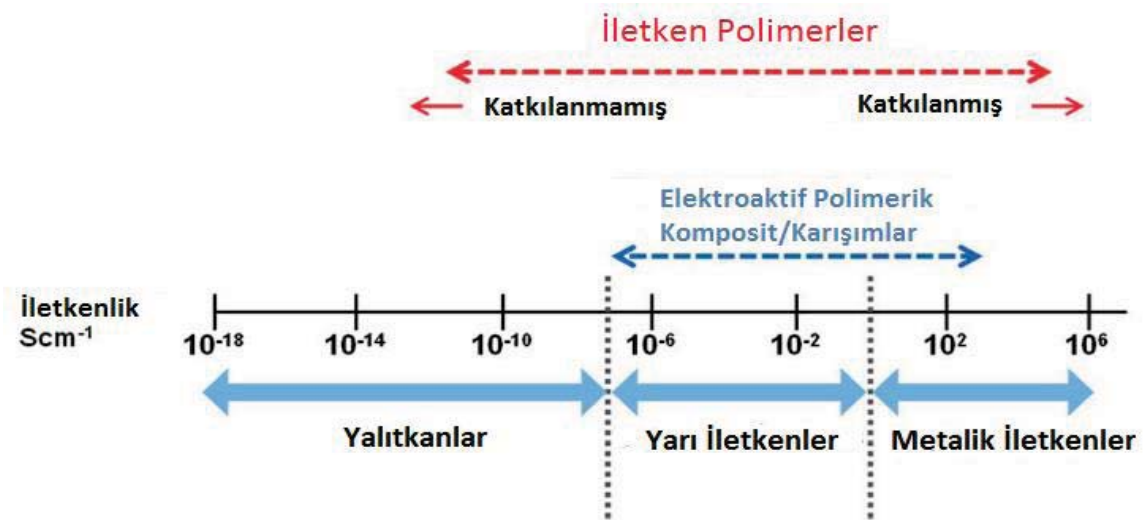
Şekil 2.1. İletken polimer örnekleri.

İletken polimerler, bir yarı iletken veya bir iletken olarak davranış gösteren organik yapıdaki polimerlerdir. Bu polimerler konjuge, yani, polimer zinciri boyunca elektron hareketine olanak sağlayan yapıya sahiptirler ki bu yüzden benzersiz optik ve elektriksel özellik gösterirler. Şekil 2.1'de bilinen önemli iletken polimerlere örnek verilmiştir. Diğer organik bileşiklere kıyasla gösterdikleri iyi

elektriksel iletkenlik, kararlılık, kolay ve düşük maliyetle elde edilebilirlik, redoks özellikleri nedeniyle büyük ilgi çekmiş, bunun yanı sıra mekanik, manyetik ve mikrodalga emici özellikleri neticesinde birçok uygulama alanı bulmuşlardır [2,9].

Doymuş hidrokarbonlarda  $sp^3$  hibriti içeren tetragonal yapıları C atomlarına ait tüm elektronlar dört hibrit orbitaline yerleşmiştir ve bu elektronların uyarılması yüksek enerji gerektiren bir durumdur (7-10 eV). Bu durum bu bileşiklerin yalıtkan özellik göstermesine neden olur. İkili ve üçlü bağ içeren bileşiklerde ise  $sp^2$  ve  $sp$  hibrit orbitalleri ile  $\pi$  bağlarını oluşturan ve hibritleşmeye katılmayan p orbitalleri de bulunmakta, konjugasyonun artışı ile birlikte delokalize  $\pi$  elektronları elektriksel iletkenliğe neden olmaktadır [15].

Yasak enerji aralıkları (1.5 eV) nedeniyle yarı iletken özelliği gösteren konjuge polimerlerin iletkenlikleri yükseltgenme ya da indirgenme yoluyla kimyasal veya elektrokimyasal yöntemlerle değiştirilebilmektedir. Yapılan bu işleme katkılama (doping) ismi verilmektedir. Yarı iletkenlerin mertebesinde iletkenlik gösteren katkılanmış poliasetilen,  $AsF_5$  ile katkılandığında iletkenlik değeri  $10^7$ - $10^8$  kat artırılmış ve metalik iletkenlik düzeyine çıkmıştır.  $AsF_5$  ve  $I_2$  gibi maddelerle, yine birtakım konjuge polimerlerin iletkenliklerinin, kimyasal veya elektrokimyasal yollarla katkılandığı görülmüştür [15]. Şekil 2.2'de iletken polimerlerin iletkenlikleri metaller, yarı iletkenler, yalıtkanlar ile karşılaştırılarak verilmiştir [16].



Şekil 2.2. İletken polimerlerin iletkenlik aralığı.

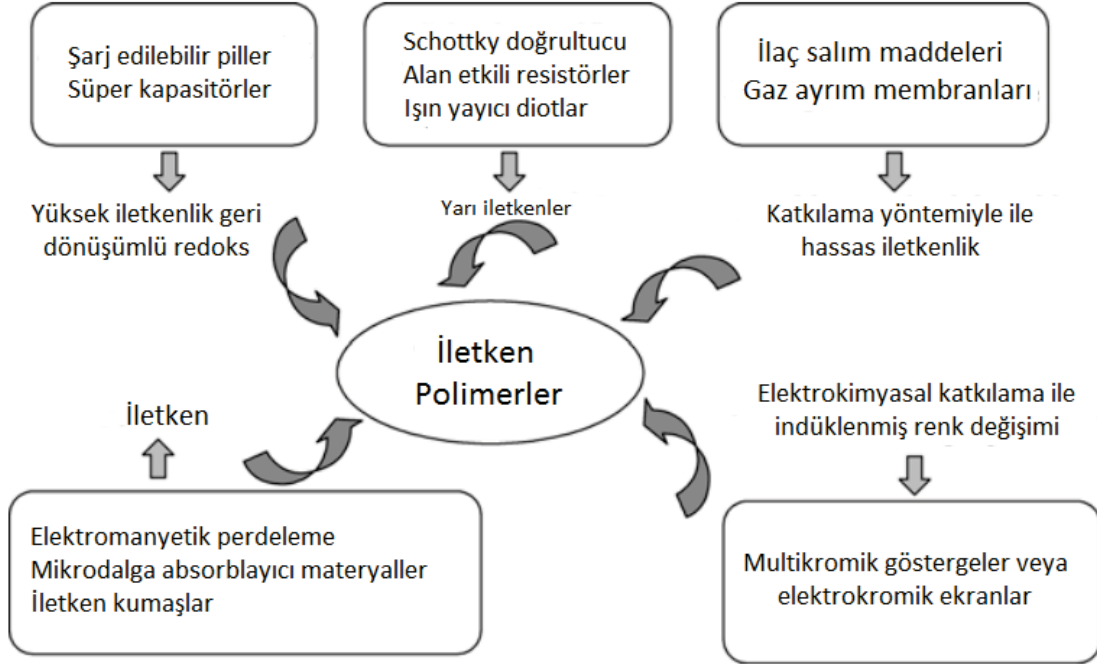
## 2.2. İletken Polimerlerin Uygulama Alanları

İletken polimerler önemli bir organik fonksiyonel malzeme sınıfını oluştururlar. Eşsiz fiziksel ve elektriksel özellikleri ve ucuz olması, sentezlenmesi ve biyomolekül immobilizasyonu için uygun matrisler olması nedeniyle süper kapasitörler, piller, elektrokromik cihazlar, güneş pilleri, sensörler, transistörler, elektromanyetik koruma ve biyomedikal uygulamalarda geniş bir kullanım alanı bulmuşlardır [2,17]. Şekil 2.3'te genel olarak iletken polimerlerin özelliklerine karşılık kullanıldıkları uygulama alanları verilmiştir [18]. Elektronik iletkenlikleri sayesinde şarj edilebilir pillerde katot olarak kullanılmaktadır. Bir poliasetilen-lityum pil üzerindeki araştırma bulguları 1981'de yayınlanmıştır. İletken polimer piller uzun ömürlüdür, şarj edilebilir ve 50 mA/cm<sup>2</sup>'ye kadar akım yoğunluğu ve 10 Watt-h/kg'lık bir enerji yoğunluğu üretebilmektedir. Katkılanmış Polipirol, yüksek iletkenliğe sahiptir. Deneysel sonuçlar polipirol filmlerinin radyasyon alanında (1 MHz ± 1 GHz) çok çeşitli frekanslarda 40 dB'lik bir zayıflama ile perdeleme etkisi gösterdiğini kanıtlamıştır [3].

Polianilin, politiyofen ve polipirol, elektro-optik görüntü cihazlarının imalatı için çok faydalı malzemelerdir. Politiyofenler, voltaj uygulandığında kırmızıdan maviye renk değişimi gösterirler. Değişen renk birkaç saat sürer, bu nedenle optik bellek elemanı olarak kullanılabilirler [3].

Tıp, eczacılık ve tarım alanları dahil olmak üzere birçok bilim alanında, kimyasal bileşiklerin kontrollü olarak verilmesi/salınması gerekmektedir. Kontrollü salınım bu gibi alanlarda aşılması gereken önemli bir zorluktur. Ancak iletken polimerlerin substrat malzemesi olarak kullanımı kimyasal bileşiklerin kontrollü salınımında önemli rol oynamaktadır. Katkılama (doping) yoluyla bu tür polimerlere bağlanan moleküller, bir indirgeme (negatif) elektrik potansiyelinin uygulanmasıyla kontrol edilebilir şekilde dışarı atılabilmektedir. Gözenekli hale getirilebilmeleri ve yük taşıyıcılarını delokalize edebilmeleri nedeniyle, bağlı moleküllerin difüzyonuna yardımcı olmakta ve bu da iletken polimerleri ilaç salım sistemleri için oldukça uygun hale getirmektedir. Yapılan bazı çalışmalarda iletken polimerlerin,

2-etilheksil fosfat, dopamin, naproksen, heparin, deksametazon gibi birçok terapötik ilaçların salımını başarıyla gerçekleştirdiği görülmüştür [11].



Şekil 2.3. İletken polimerlerin teknoloji uygulama alanları.

Birtakım iletken polimerler yükseltgenme basamaklarına göre hacim değişikliği gösterebilirler ve bu onların biyoaktif malzeme ve yapay kaslarda kullanılmasına olanak sağlamaktadır. Doğal kaslara benzer şekilde, bu polimerler bir elektrokimyasal reaksiyona dayanan kontrollü bir mekanik kuvvet uygulayabilir ve fizyolojik sıvılarda çalışabilmektedirler. Bu özelliklerinden dolayı örneğin, kan damarı sızdırmazlık maddelerinde ve mikrotutucularda kullanılmaktadırlar [11].

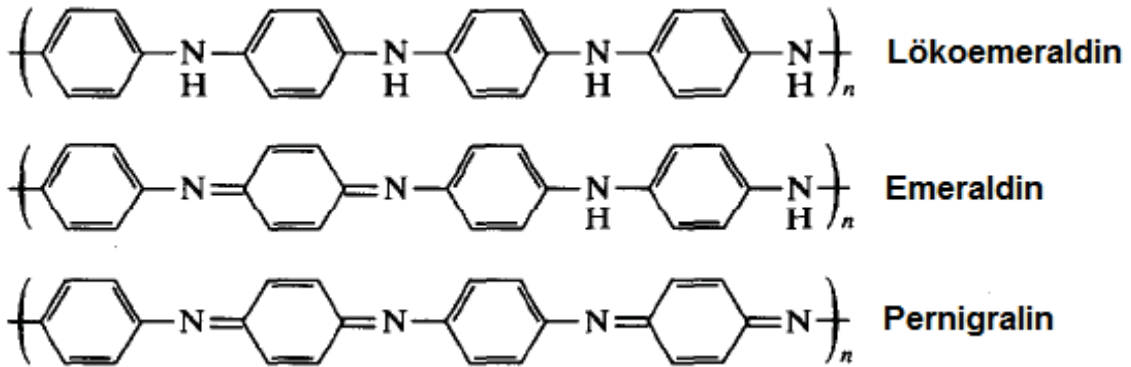
İletken polimerlerin, elektromanyetik perdeleme uygulamaları için önemli materyaller olduğu bulunmuştur. Özellikle polianilin ve kompozitlerin iletken polimerlerinin iyi özellikleri, etkili elektromanyetik perdeleme materyallerin geliştirilmesi için faydalı olabilmektedir. Bu tür malzemeler, ağır ve aşındırıcı olan geleneksel metal bazlı koruyucu malzemelere göre avantajlıdır. Polianilin'in zayıf mekanik özellikleri, uygulamalarını bir dereceye kadar sınırlandırmaktadır. Ancak yüksek performans elektromanyetik perdeleme mürekkeplerin geliştirilmesiyle, polianilin ve kompozitlerine dayanan perdeleme malzemeleri elde edilebilmektedir [7]. Yapılan bir çalışmada polianilin'in polistiren ile oluşturulmuş iletken

kompozitlerinin, 101 GHz frekans aralığında elektromanyetik perdelemeye karşı 58 dB'lik bir koruma etkinliğini göstermiştir [8].

### 2.3. Polianilin

İletken polimerler arasında polianilin çok dikkat çekmiş ve doğal haliyle veya işlevselleştirilmiş formunda yoğun bir araştırma çalışması yapılmıştır. Bu durum, esas olarak, polianilin ve kompozitlerinin sentezinin kolay olmasından kaynaklanmaktadır. Polianilin(PANI) ilk olarak 1834 yılında Runge tarafından keşfedilmiş ve buna “anilin siyahı” adı verilmiştir. Bunu takiben, Letheby 1862'de bu materyali analiz etmek için araştırmalar yürütmüştür. Green and Woodhead (1912), polianilinin ilginç karakteristiğini keşfetmiştir. Ayrıca, PANI'in belirli deney koşulları altında hem iletken hem de yalıtkan özellik gösterebilme yeteneğine sahip olduğu keşfedilmiş, diğer iletken polimerlere kıyasla kararlılığı, esnekliği, hafif ağırlığı, yüksek iletkenlik gösterebilmesi, kimyasal ve elektrokimyasal yöntemle sentez kolaylığı ve iyi işlenebilirliği gibi çeşitli özellikleri nedeniyle araştırmaların ilgisini çeken bir materyal olmuştur [9,19].

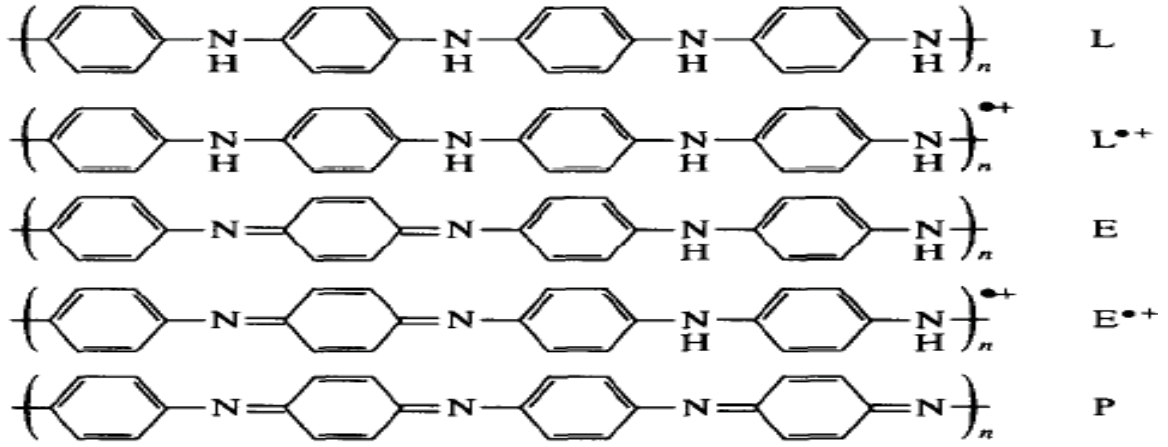
#### 2.3.1. Polianilinin Yapısı



Şekil 2.4. Polianilinin yapısında bulunan türlerin kimyasal formülleri.

Polianilin esas olarak üç farklı yükseltgenme/indirgenme formunda bulunur: lökoemeraldin, emeraldin ve pernigranilin [15]. Eski çalışmalarda polimerik

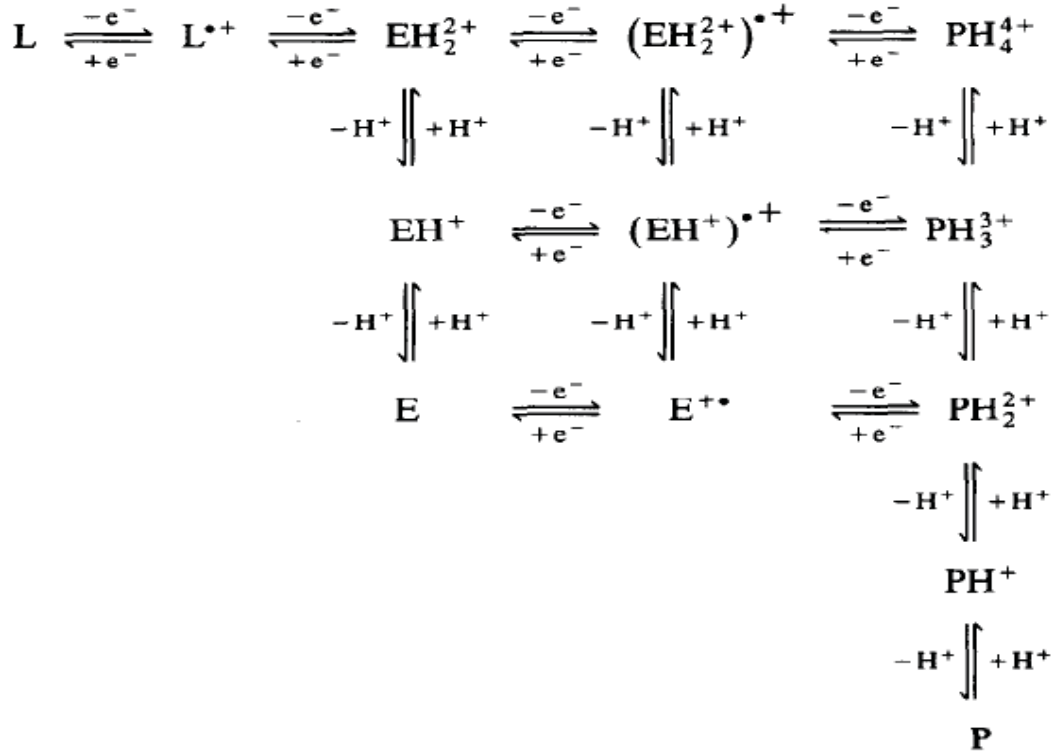
yapısının farkına varılmadığı için Şekil 2.4'te görülen yapılardaki değişik türlere sistematik olmayan isimler verilmiştir [15].



Şekil 2.5. Polianilin'in yapısında bulunan formlar.

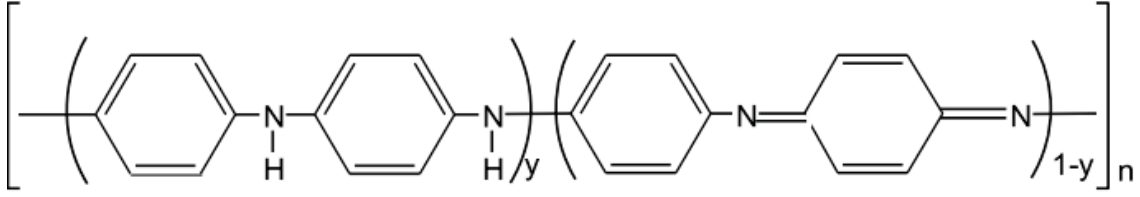
Elektrokimyasal olarak hazırlanmış bir polianilin; sadece benzenoid halkaları bulunan lökoemeraldin (L) formu; benzenoid ve kinonoid halkalarından oluşan emeraldin (E) formu ile yalnız tekrarlanan kinonoid halkalarından oluşan pernigralin (P) formundan meydana gelmiş bir yapıya sahiptir. Bu formlar halkalar arasındaki azot merkezleri üzerinden protonlanabilir ( $LH_n$ ,  $EH_n$ ,  $PH_n$   $n=0-4$ ) ve halkalar üzerinde elektron eksiklikleri ( $LH_n^{•+}$ ,  $EH_n^{•+}$   $n=0-3$ ) oluşur. Yapılan çalışmalarda benzenoid halkalarının kinonoid halkalarına oranının ortamın özelliklerine ve elektrot için uygulanan potansiyele göre değiştiği sonucuna varılmıştır. Polianilin yapısında oluşan formlar Şekil 2.5'da gösterilmiştir. Polianilin'in elektrokimyasal biriktirilmesi esnasında oluşan polimerde aynı zamanda yükseltgenme de meydana gelmektedir. Potansiyel taramalı elektroliz ile daha homojen polimer filmi oluşturulabilir. Polimer oluşumu sırasında potansiyel ters yönde uygulandığında kısmi indirgenme meydana gelir. Bu nedenle oluşan polimer filminin yapısında Şekil 2.5'da görülen yükseltgenmiş ve indirgenmiş formlar ile bunların katyon radikallerinin karışımı görülebilmektedir. Ayrıca bu formlar ortamdaki proton miktarına bağlı olarak bir dereceye kadar protonlanmakta ve yeterli miktarda proton mevcut ise indirgenmiş ve protonlanmış polianilin türleri yapı içerisinde bol miktarda bulunmaktadır. Bazı ortamda polimerin ana yapısını

protonlanmamış ve yükseltgenmiş formlar oluşturmaktadır. Asidik, bazik ve nötr ortamda oluşan yapısal formlar arasında gerçekleşebilecek tüm elektron ve/veya proton transferleri Şekil 2.6'da gösterilmiştir [15,20].



Şekil 2.6. Polianilin formları arasında meydana gelen elektron ve proton transferleri.

Benzenoid ve yükseltgenmiş kinonoid birimlerinden oluşan polianilinin ortalama yükseltgenme durumu,  $1-y$  olarak gösterilir, böylece  $y$ 'nin değeri, Şekil 2.7'de gösterildiği gibi üç ayrı polianilinin yükseltgenme durumunu belirler.  $1-y = 0$  olduğu durumda indirgenmiş lökoemeraldin olarak,  $1-y = 0.5$  olduğunda kısmen yükseltgenmiş emeraldin bazı formunda ve  $1-y = 1$  olduğunda ise tamamen yükseltgenmiş pernigranilin formundadır. Emeraldin baz, oda sıcaklığında yüksek stabilitesi nedeniyle en yararlı ve en çok araştırılan polianilin formu olarak kabul edilir. İki benzenoid birimden ve bir kinonoid biriminden oluşan emeraldin baz yarı iletken olarak bilinmektedir ve iletkenliği diğer formlarından büyük ölçüde farklılık gösterir.



Şekil 2.7. Polianilin farklı yükseltgenme türleri;  $y=1$  lökoemeraldin,  $y=0,5$  emeraldin,  $y=0$  pernigralin.

Katkılama yoluyla PANI iletkenliğinin  $10^{-10}$  S/cm ile 100 S/cm arasında değiştirilebilir. Ayrıca, emeraldin baz formu asidik ortamda protonlanma sonucu katkılanarak bir emeraldine tuzu oluşturulabilir. Diğer taraftan, lökoemeraldin kolayca yükseltgenirken pernigralin formunda kolayca bozunabilir [9,21].

### 2.3.2. Polianilin Elektronik, İyonik İletkenliği ve Manyetik Özellikleri

Polianilin örneklerinin elektriksel iletkenliği ilgilenilen en önemli özelliklerinden birisidir ve yükseltgenme veya protonlanma derecesine, morfolojisine ve sentez yöntemlerine bağlı olarak  $10^{-10}$  ile  $10^2$  S/cm arasında değişir. Son iki parametrede, özellikle sentez sırasındaki pH ve karşı iyonların türü önemli bir rol oynar. Çeşitli asitlerin kullanıldığı çözeltilerde hazırlanan polianilin iletkenlikleri Çizelge 2.1.'de görüldüğü gibi büyük ölçüde farklılık göstermektedir [22].

Polianilin genellikle yarı iletken davranış sergiler, ancak bazı durumlarda iletkenliği metalik iletkenliğe kadar yükselir. Yarı iletken formdan kritik metalik iletkenliğe geçişler katkılama (doping) yoluyla sağlanabilir. Yarı iletken veya metalik rejime geçiş, dış manyetik alan veya basınç tarafından tetiklenebilir. Polianilin zincirinde katkılama nedeniyle oluşan polaronik (katyon radikalik) yük taşıyıcılarının oluşması ve konjuge moleküler yapısı, zincir boyunca etkili yük transferini mümkün kılar. Polianilin bazda olduğu gibi, katkılanmamış konjuge polimerinin elektronik yapısı tek boyutlu bir sistemde büyük band aralığına sahip bir yalıtkandır. Protonlanma sonucu asitli ortamda tuz yapısına dönüştürüldüğünde polaron formunda yüklü (katyon radikalik) merkezler ortaya çıkar (Şekil 2.8). Bu yük taşıyıcıları, inorganik yarı iletkenlere benzer şekilde katkılama (doping) olarak adlandırılır. Bu nedenle



iletkenlik büyük ölçüde protonlanma derecesine bağlıdır ve emeraldin baz için  $10^{-10}$  S/cm'den, tamamen protonlanmış emeraldin tuzu için 10 S/cm mertebelerine ulaşabilir [22].

Çizelge 2.1. Farklı asitlerin 0.2 M Anilin içeren 1.2 M sulu çözeltilerinde, 20<sup>0</sup> C sıcaklıkta, 0.25 M Amonyum Peroksidisülfat yükseltgeni kullanılarak kimyasal ve/veya elektrokimyasal yolla elde edilen Polianilin tuzlarının Elektriksel İletkenlik Değerleri.

Asit	Elektriksel İletkenlik, (S/cm)	Referans
Hidroklorik	11.9	[22]
Sülfürik	10.1	[22]
Metansülfonik	9.7	[22]
Fosforik	4.8	[22]
Hidrobromik	4.7	[22]
Kamforsülfonik	3.1	[22]
Pikrik	2.3	[22]
Sitrik	1.0	[22]
Süksinik	0.28	[22]
Formik	0.21	[22]
Asetik	$4.2 \times 10^{-2}$	[22]
HClO <sub>4</sub> /asetonitril *	10	[23]
HSO <sub>3</sub> F/asetonitril *	50.3	[24]
Kamforsülfonik asit+PANI Baz **	200-400	[25]
2-akrilamido-2-metilpropansülfonik asit **	670	[26]

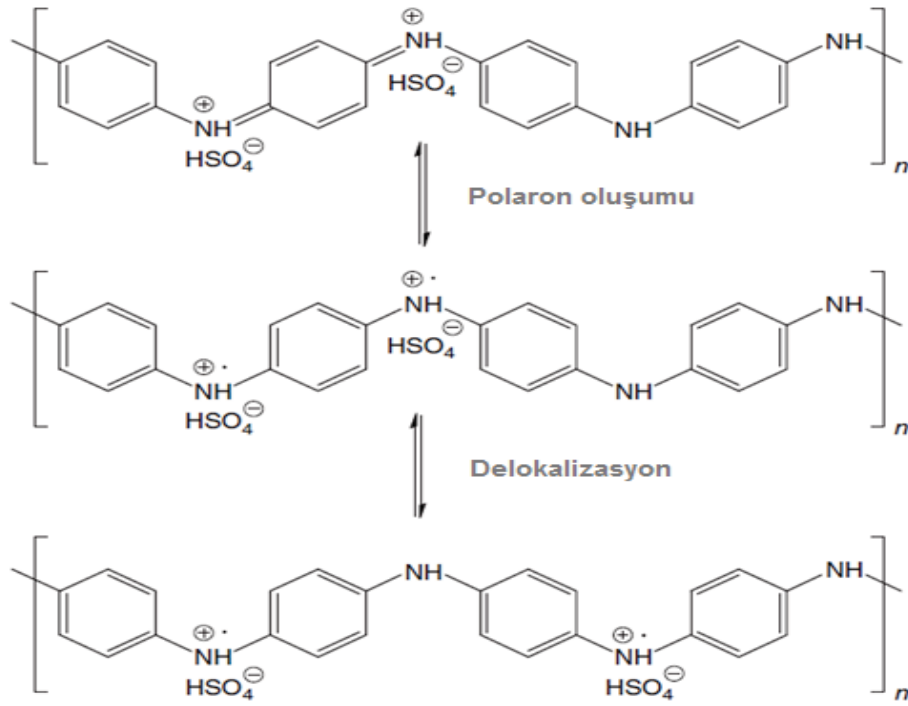
\* Bu değerler asetonitril organik çözücüsünde ilgili asitler kullanılarak gerilim taramasıyla tek basamakta elektrokimyasal yolla elde edilen PANI iletken polimer filmlerin doğrudan ölçülen iletkenlik değerleridir.

\*\* Bu örnekler için kimyasal sentezle elde edilmiş PANI tuz örneklerinin amonyak ile nötralleştirilmesinden sonra elde edilen PANI baz toz örneklerinin kamforsülfonik asitle veya 2-akrilamido-2-metilpropansülfonik asitle homojen bir şekilde karıştırılarak metakrezol içerisinde çözüldükten sonra elde edilen dökülmüş ve çekilmiş (casted and stretched) filmlerin iletkenlikleri verilmiştir.

Anilinin asetonitril gibi susuz çözücülerde Perklorik asit ve Florosülfonik asit kullanılarak gerçekleştirilen elektropolimerizasyonu sonucu elde edilen PANI

örneklerinde 10-50 S/cm civarında iletkenlik değerleri ölçülmüştür. Özellikle Florosülfonik asit içerisinde anilinin sülfolandığı ve kendinden katkılı (self-doped) yüksek iletkenliğe sahip PANI örneklerinin elde edildiği ve iletkenliklerinin sülfolama derecesiyle iyi bir şekilde kontrol edilebildiği gösterilmiştir [23,24].

Emeraldin bazın, o-krezol çözücüsü içerisinde kamforsülfonik asit veya 2-akrilamido-2-metil-1-propansülfonik asit ile karıştırılarak hazırlanmış ve dökülüp çekilmiş protonlanmış polianilin örneklerinde sırasıyla 400 S/cm veya 670 S/cm elektriksel iletkenlik değerleri elde edilmiştir [25,26]. Bu şekilde polimer zincirlerinin yeniden düzenlenmesiyle dökülmüş protonlanmış ince PANI filmlerinde iletkenliğin artırılabilirdiği gösterilmiştir.



Şekil 2.8. PANI türlerinde polaron oluşumu.

Polianilin ve diğer iletken polimerler genellikle amorf yapıda yarı iletkenler olarak sınıflandırılır ve bu nedenle yük taşıma mekanizması, değişken mesafeli atlama (VRH) modeli gibi inorganik amorf yarı iletkenler için geliştirilen modelleri ile açıklanır. Farklı PANI türlerinin homojen olmayan dağılımının yük taşıma mekanizmasını belirlediği durumlarda ise yalıtkan bir matris içine gömülü metalik

parçacık modeli kullanılır. PANI'de iletkenliği düşük veya yalıtkan lökoemeraldin, emeraldin baz, iletken emeraldin polaronik formu ile yükseltgenmiş pernigralin formları polimer yığını içerisinde farklı noktalarda bir arada bulunabilir. Bu durum PANI yığını içerisinde kısmen yalıtkan matris içerisinde ince dağıtılmış iletken PANI türlerinin bulunduğu şeklinde tanımlanır [22].

Protonlanma ile oluşturulan polaronik yapıların varlığı, zincir boyunca elektron atlama mekanizması aracılığıyla yük taşınmasını mümkün kılar. Polianilin yapısında bulunan farklı formlar, protonlanma derecesinin heterojenliği, iyi ve kötü düzenlenmiş fazların varlığı gibi nedenlerle homojen olmayan bir dağılıma sahiptir. Bu nedenle yük transfer mekanizması, homojenliğe dayanan modeller tarafından doğru şekilde tanımlanamazlar. Polianilin genellikle taşıyıcı yüklerin polimer zinciri boyunca hareket ettiği tek boyutlu bir iletken olarak kabul edilir. Bununla birlikte bu yük taşınımı bazen zincir içi yapısal kusurlar tarafından kısmen engellenir ve yük transferini sınırlar. Bu durumda zincirler arası yük transferi zorunlu hale gelir ve bu da polimer yığınındaki makroskopik iletkenliği etkiler. Yukarıda anlatılan nedenlerle farklı polimerik türler (yalıtkan lökoemeraldin, iletken emeraldin katyon radikali ve pernigralin vb.) tarafından oluşturulan metalik adacıklar arasında tünelleme yoluyla yük transferi için sınırlayıcı bir faktördür. Sadece ince yalıtım katmanları (lökoemeraldin, pernigralin) ile ayrılmış birbirine yakın iletken büyük adacıklar (emeraldin tuz, emeraldin katyon radikali) için yük taşıyıcıları etkilidir ve sıcaklığa bağlı olarak değişir. Çeşitli durumlar için benzer sıcaklık bağımlılığı nedeniyle, teorik modelin belirlenmesi kolay değildir [22].

Protonlanmış emeraldin formunun, elektronik iletkenliği yanında iyonik iletkenliğinin de göz önüne alınması gerekir. Bu yapıda iki anilin birimi başına bir asit molekülü bulunur. Bu durum polianilin aynı zamanda iyonik iletkenliğe de sahip olmasını ve polipirol, politiyofen gibi en çok bilinen iletken polimerler arasında ayrıcalık kazanmasını sağlar. Asitler, imino grubuyla etkileşime girmeleri ve yüksek düzeyde konjugasyon sağlamaları sebebiyle, iletken polianilin formunun ayrılmaz bir parçasıdır. Asidin anyonuyla bir polaron etkileşimi pozitif yükü dengeler. Aynı zamanda, asidin protonu nispeten serbest hale gelir. "Serbest" protonların varlığı malzemenin proton iletkenliğini sağlar. Bir polimerde proton

taşıması bir atlama mekanizmasına sahiptir. Proton, aktivasyon sıçramasıyla bir polaron dan diğ erine ge çer. Bu taşıma mekanizması, çö zeltideki protonun geleneksel difü zyonunun aksine, daha yüksek taşıyıcı hareketliliğ i ve yüksek seviyede proton iletkenliğ i sa ğ lar. Asitlerin doygunluğ u ve polimerin ıslanabilirlik derecesi arttı kça, malzemenin hem elektronik hem de proton iletkenliğ i artar. Polianilin, protonlanmış emeraldin formunda  $10^{-2}$  S/cm'e kadar en yüksek proton iletkenlik seviyesine ulaşı lmaktadır. Bunula birlikte bir ç ok durumda iyonik iletkenlik de ğ erlerinin elektronik iletkenlik de ğ erlerinden olduk ç a d ü ş ük oldu ğ u a ç ık ç a görü lmektedir. Sonuç olarak, protonlanmış emeraldin halindeki PANI karma bir iletken dir ve elektronlar ile protonlar aynı anda yük taşıyıcılarıdır. PANI'in iletkenliğ i kural olarak kuru halde belirlenir. Ortam neminin, kuru duruma kıyasla iletkenliğ i arttırması, iyonik iletkenliğ in katkısının önemli olabileceğ ini göstermektedir. Bununla birlikte, biyomedikal, korozyon koruması veya bataryalar gibi bir ç ok uygulamada, bu polimer doğ rudan sulu ortama batırılarak da kullanılabilir. Bu ko ş ullar altında, sulu ortamda proton hareketliliğ inin artması ve metalik adalar arasında daha iyi temas olması nedeniyle, PANI'in görünür iletkenliğ inin daha yüksek de ğ erlerde olabileceğ i önerilmi ş tir [22].

PANI yük taşıyıcıları pozitif polaronlardır veya kimyasal terminolojiye göre ifade edilirse katyon radikal merkezleridir. Eşleşmemiş spinlere sahip elektron içerirler ve bu yüzden PANI paramanyetik bir malzeme olarak gösterilebilir. Protonlanmış emeraldin içindeki eşleştirilmemiş spinlerin sayısı  $10^{20}$ – $10^{21}$  spin  $g^{-1}$ 'e ulaşır. Emeraldin baz ve lökoemeraldin formunda, büyüklükleri  $10^4$ - $10^5$  kat azalsa da PANI her zaman paramanyetik merkezler içerir ve yüksek seviyede spin-spin etkileşimlerine sahiptir [22].

PANI'in yukarıda geniş ölçüde özetlenen elektronik ve manyetik üstün özelliklerinin UV-vis-NIR, IR ve mikrodalga bölgesindeki elektromanyetik radyasyon (EMR) ile etkileşimi üzerinde büyük ölçüde etkili oldu ğ u söylenebilir.

### 2.3.3. Polianilin Sentez Yöntemleri

Polianilin birçok yöntemle sentezlenebilmekte olup iki temel yöntem öne çıkmaktadır: Kimyasal ve Elektrokimyasal Yöntemler. Anilinin kimyasal yükseltgenler vasıtasıyla çözelti içerisinde ve bir inert elektrot üzerinde elektrokimyasal olarak yükseltgenmesi ile polianilin elde edilebilmektedir [15].

#### 2.3.3.1. Kimyasal Yöntem ile Sentezi

Kimyasal polimerizasyonda, monomerlerin reaksiyonu başlatmak için yükseltgenmesi gerekmektedir.  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$  ( $E_0=1.94$  V) ve  $\text{FeCl}_3$  ( $E_0=0.77$  V) en çok kullanılan yükseltgeyici ajanlardır. Bununla birlikte hidrojen peroksit [ $(\text{H}_2\text{O}_2)$ ;  $E_0= 1.78$  V], seryum (IV) sülfat [ $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$ ;  $E_0=1.72$  V] ve potasyum dikromat [ $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ;  $E_0=1.23\text{V}$ ] gibi daha az kullanılan başka yükseltgenler de bulunmaktadır ( $E_0=1.78$  V). Kimyasal polimerizasyon için asidik pH koşulları ( $\text{pH}<3$ ) gereklidir. Bu durum elektrokimyasal polimerizasyonda da geçerlidir. Düşük asidik pH istenmeyen dallanmış ürün oluşumunu en aza indirmektedir [27].

#### 2.3.3.2. Elektrokimyasal Yöntem ile Sentezi

Elektrokimyasal sentezde polimerin yükseltgenme derecesi çok daha iyi kontrol edilebilir. Kimyasal senteze kıyasla elektrokimyasal polimerizasyonun birtakım avantajları bulunmaktadır. Elektrokimyasal sentez ile elde edilen ürünler daha temiz olmakla birlikte ürünün çözücüden ve monomerden ayrılması gibi ilave bir işlem gerektirmemektedir. Ayrıca polimer filmi biriktirilirken aynı anda iletkenlik ve spektroskopik ölçümlerinin yapılabilmesi de önemli bir diğer avantajdır [15].

İletken polimerlerin elektrokimyasal sentezleri fiyat, kolay kullanım, çevresel kaygılar ve çeşitli katkı maddelerinin kullanılabilmesi için sıvı elektrolitlerde gerçekleştirilir. Bununla birlikte, asetonitril, diklorometan, nitrobenzen, propilen karbonat gibi çeşitli organik çözücüler de araştırılmıştır [1,15,20,23,24].

Elektrokimyasal polimerizasyon ile polianilin sabit bir voltajın (potansiyostatik), değişken akım ve voltajın (potansiyodinamik) ve sabit bir akımın (galvanostatik) sulu bir anilin çözeltilisine uygulanması sonucu üç ayrı teknik ile elde edilebilir. Anilinin birinci yöntemle polimerizasyonu sonucu elektrot üzerinde toz halinde polimer elde edilir. Galvanostatik (sabit akım) yöntemi monomer içeren bir elektrolit çözeltilisine daldırılmış bir iki elektrot tertibatından oluşur. Bir platin folyo elektrodunun yüzeyi üzerinde PANI filmini oluşturmak için belirli bir akım geçirilir. Öte yandan, önceden belirlenmiş potansiyeller arasında sürekli bir döngü ile anilinin elektrokimyasal yolla yükseltgenmesi gerçekleştirilebilir. Bu durumda, elektrot yüzeyine sıkıca yapışan bir polimerik film üretilir. Bu ince polianilin filmi daha sonra iletkenliği kontrol etmek için indirgenebilir veya yükseltgenebilir. Anilinin anodik yükseltgenmesi genellikle bir inert elektrot üzerinde gerçekleştirilir. Her zamanki anot malzemesi platin veya iletken cam, Fe, Cu, Au gibi metallerin yanı sıra grafit, camsı karbon ve paslanmaz çelik olabilir [28]. Polimerizasyon için asit gibi bir elektrolit de gereklidir ki bu monomerin suda çözülmesine yardımcı olmakla birlikte ve dallanmış istenmeyen ürünlerin oluşumunu da engellemektedir [1,9].

Polianilin yapısında yukarıda belirtildiği üzere; benzenoid halkalarının sıralandığı tümüyle indirgenmiş lökoemeraldin türü, benzenoid halkalar ile birlikte içerdığı kinonoid halka sayısına göre yükseltgenmiş emeraldin ve pernigralin türleri veya bunların karışımı bulunmaktadır [15]. Polianilinin bu üç formu da iletken değildir. Tek iletken formu emeraldin bazının katkılanması veya protonlanması ile elde edilen emeraldin tuzudur [1].

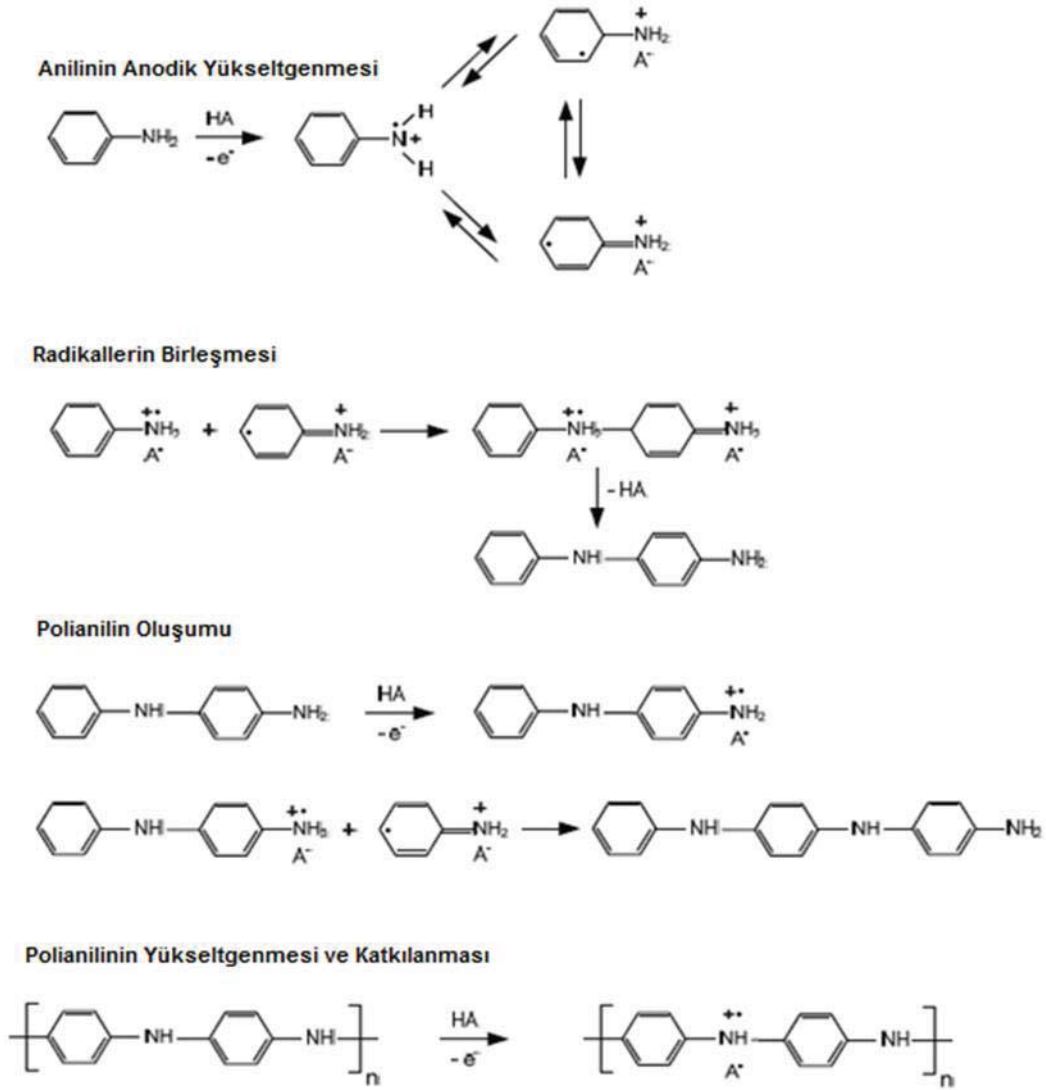
Polianilin sentezi, bilinen bu yöntemleri dışında ayrıca enzim katalizli polimerizasyon ve fotokimyasal olarak başlatılmış polimerizasyon gibi yaygın olmayan yöntemlerle de yapılabilmektedir [27].

#### **2.3.4. Polianilinin Oluşum Mekanizması**

Anilinin asidik elektrolit içerisinde elektrokimyasal polimerizasyonu sonucu yeşil iletken emeraldin tuzu oluşur. Emeraldin tuzu, koyu mavi pernigranilin tuzuna

kolayca yükseltgenebilir veya alkali ile reaksiyonu sonucunda mor pernigranilin bazına dönüştürülebilir. Emeraldin tuzu saydam lökokemraldin bazına da indirgenebilir veya alkali ile reaksiyonu sonucu mavi emeraldin bazına dönüştürülebilir. Emeraldin tuzunun indirgenmesi veya yükseltgenmesi iletkenlik azalması ile sonuçlanır [1].

Polianilin elektrokimyasal sentezi her zaman pH değerinin düşük olduğu güçlü asidik çözeltilerde gerçekleştirilir ki bu durum kimyasal sentez için de geçerlidir. Polianilinın genel kabul görmüş elektrokimyasal sentez mekanizması Şekil 2.9.'da detaylı bir şekilde gösterilmiştir [1,21].



Şekil 2.9. Polianilinın elektrokimyasal sentez mekanizması.

Polimerizasyon işleminin birinci basamağı, anotta monomerlerin yükseltgenmesi ile radikal katyon oluşumudur ve hız belirleyici adımdır. Anilin monomerin yükseltgenmesi, yaklaşık 0.9 V potansiyelinde meydana gelir. Radikal katyonun oluşumunu takiben iki protonun eliminasyonu ile N- ve p- pozisyonlarında radikallerin bağlanması meydana gelir. Oluşan dimerler ve oligomerler, anilin ile birlikte daha fazla yükseltgenmeye tabi tutulmaktadır. Dimerlerin ve oligomerlerin yükseltgenme potansiyeli anilin yükseltgenme potansiyelinden daha düşüktür. Oligomerlerden ve anilin radikal katyonlarından oluşan radikal katyonlar bağlanarak zincir yayılmasına yol açar. Polianilin elektrolitteki anyonlar tarafından katkılanır [1].

Polianilin'in elektrokimyasal sentezinin otokatalitik bir süreç olduğu ileri sürülmüştür, yani elektrot üzerinde polimer oluştuğunda polimerleşme hızı artar ve anot üzerinde daha fazla polianilin oluşur. Akımın 0.8 V'den yüksek potansiyel değerlerinde arttığı ve anodik pik potansiyellerinin azaldığı kanıtlanmıştır [1].

#### 2.4. Asetonitril Çözücüsü ve p-toluen sülfonik asit

Asetonitril (CH<sub>3</sub>CN) çözücüsü, asit-baz reaksiyonları dahil iyonik reaksiyonlar için kullanışlı bir çözücüdür. Bağlı olarak yüksek bir dielektrik sabite (ε= 36.0) sahiptir ve bu nedenle iyon çiftlerinin iyonlarına ayrışmasını oldukça kolaylaştırır. Aynı zamanda düşük bazikliğe ve bağlı olarak aşırı düşük asitliğe sahiptir. Otoayırışma sabiti  $pK_{\text{asetonitril}} \geq 33$ 'tür ve su ile karşılaştırıldığında oldukça küçüktür. Teorik hesaplamalarda asetonitril içinde asitlerin  $\Delta G_{\text{ayrışma}}$  değerlerinin hesabında temel alınan reaksiyon aşağıdaki gibidir.



Bu temel bilgiler dikkate alınarak asetonitril çözücüsü içerisinde bazı inorganik ve organik asitlerin asitlik sabitleri ( $pK_a$ ) Çizelge 2.2'de özetlenmiştir [29]. Çizelgede görüldüğü gibi p-toluen sülfonik asit asetonitril içerisinde büyük ölçüde iyonlarına ayrışır ve hidroklorik asit, nitrik asit gibi mineral asitlerden daha kuvvetlidir [29].



Anilinin elektropolimerizasyonunun gerçekleştirileceği çözeltilerin yukarıda verilen bilgilerin ışığında asidik olması gerektiği ortadadır. Bu nedenle anilinin elektropolimerizasyonunun gerçekleştirildiği elektrokimyasal deneylerde asetonitril çözücüsü içerisinde destek elektrolit olarak p-toluen sülfonik asit ve tetra n-bütil amonyum p-toluen sülfonat kullanılmıştır.

Çizelge 2.2. Seçilmiş bazı inorganik ve organik asitlerin asetonitril çözücüsü içerisinde deneysel olarak ölçülmüş pKa değerleri ( $pK_{asetonitril} \geq 33$ ).

Bileşik	$pK_a^{Exp}$	Bileşik	$pK_a^{Exp}$
Perklorik asit (HClO <sub>4</sub> )	1.57	Nitrik asit (HNO <sub>3</sub> )	8.80
Triflorometansülfonik asit	2.60	Hidroklorik asit (HCl)	8.90
Florosülfonik asit (HSO <sub>3</sub> F)	3.38	Metansülfonik asit (CH <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> H)	9.97
Hidrobromik asit (HBr)	5.50	Trikloroasetik asit	10.75
2,5-Diklorobenzensülfonik asit	6.20	Pikrik asit	11.00
4-NO <sub>2</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> SO <sub>3</sub> H	6.60	Trifloroasetik asit	12.65
3-NO <sub>2</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> SO <sub>3</sub> H	6.65	Okzalik asit	14.50
4-Cl- C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> SO <sub>3</sub> H	7.16	Kloroasetik asit	18.80
Sülfürik asit (H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> )	7.20	Asetik asit	23.51
Naft-sülfonik asit (1-C <sub>10</sub> H <sub>7</sub> SO <sub>3</sub> H)	7.89	Fenol	29.14
<b>p-toluensülfonik asit</b>	<b>8.01</b>		

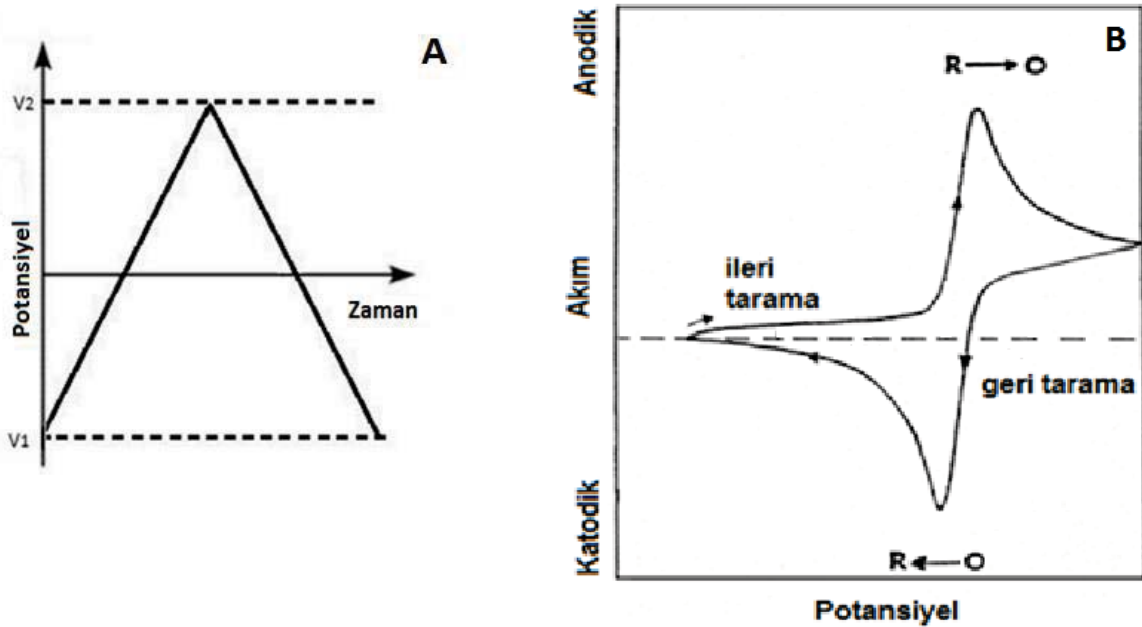
Ayrıca anilinin elektropolimerizasyonunda asetonitril çözücüsünün kullanılması ile sulu çözeltilerde 0.8 V'un ötesinde hem polimerizasyon hem de katkılama sırasında elde edilen polimerde gözlenen bozunmanın önüne geçilmesi amaçlanmıştır.

### 3. MATERYAL VE METOT

#### 3.1. Deneysel Yöntemler

##### 3.1.1. Dönüşümlü Voltametri (CV)

Dönüşümlü Voltametri elektrokimyasal reaksiyonların nitel analizinde oldukça yaygın olarak kullanılan bir yöntemdir. Bu teknik, redoks proseslerin termodinamiği, heterojen elektron transfer reaksiyonlarının kinetiği gibi konuların yanı sıra birleşik kimyasal reaksiyonlar veya absorpsiyon prosesleri hakkında da önemli bilgiler verebilmesi nedeniyle genellikle elektroanalitik çalışmalarda kullanılan ilk deneydir. Dönüşümlü voltametri yönteminde, üçgen bir potansiyel dalga formu kullanarak sabit bir çalışma elektrotunun potansiyelini (karıştırılmamış bir çözültide) doğrusal olarak taramaktadır. İstenilen bilgilere bağlı olarak, tekli veya çoklu dönüşümler kullanılabilir. Potansiyel tarama sırasında, potansiyostat uygulanan potansiyelden kaynaklanan akımı ölçer. Elde edilen akım-potansiyel grafiği “dönüşümlü voltamogram” olarak adlandırılır [30].



Şekil 3.1. (A) Dönüşümlü voltametri uyarma sinyali, (B) Tipik Dönüşümlü Voltamogram.

Tersinir bir sistem göz önüne alındığında; Şekil B tek bir potansiyel döngü için geçerlidir. O yükseltgenmiş formu, R ise aynı türün indirgenmiş şeklidir.

Başlangıçta, sadece R formunun mevcut olduğu varsayılmaktadır. Reaksiyonun olmadığı potansiyel bir değerden başlayarak, döngünün ilk yarısı için pozitif tarama potansiyeli seçilir. Uygulanan potansiyel redoks işlemi için karakteristik standart indirgenme potansiyeline ( $E^\circ$ ) yaklaştığında, anodik akım artmaya başlar. Yükseltgenme işleminin gerçekleştiği potansiyel bölgeyi geçtikten sonra, potansiyel uygulama yönü tersine çevrilir. Tersine tarama sırasında, O molekülleri tekrar R'ye indirgenir ve katodik bir pik gözlenir [31].

### **3.1.2. Potansiyel Kontrollü Kulometri (Potansiyostatik Kulometri)**

Potansiyel Kontrollü Kulometri yönteminde çalışma elektrotunun potansiyeli elektrot/çözelti ara yüzünde yalnızca analitin indirgenmesi veya yükseltgenmesine imkan verecek şekilde sabit bir seviyede tutulur ve analiti reaksiyon ürününe dönüştürecek yük elektroliz esnasında elde edilen akım-zaman eğrisi de kullanılarak tespit edilir. Başka bir deyişle Potansiyel Kontrollü Kulometri, elektrolizde tüketilen toplam yük, elektroliz edilen maddenin miktarını belirlemek için kullanılan bir yöntemdir ve maddenin analizine yönelik birçok uygulaması bulunmaktadır. Elektrogravimetrik tayinlerin temeli olan birçok elektro-biriktirme tepkimesi aynı zamanda kulometri ile de gerçekleştirilebilir. Kulometrik ölçümler ayrıca, çözünen ürünlerin veya gazların oluştuğu elektrot reaksiyonlarına da dayanabilir. Elektrot reaksiyonlarının mekanizmalarını incelemek ve elektrot alanı ile difüzyon katsayısı bilgilerine gerek duymadan bir elektrot reaksiyonu için  $n$  (mol başına aktarılan elektron sayısı) değerini belirlemek amacıyla da kullanılabilen faydalı bir yöntemdir [32,33].

### **3.1.3. UV-vis-NIR Spektroskopisi**

UV-vis-NIR spektroskopisi, bir ışın demetinin, numuneden geçtikten veya yansdıktan sonra meydana gelen azalmanın ölçümüdür. Bu ölçümler tek bir dalga boyunda olabildiği gibi geniş spektral aralıklarla da yapılabilmektedir. Işın demetinde oluşan zayıflama ise absorpsiyon, saçılma, yansıma gibi olaylardan kaynaklanabilir.

Spektrofotometrenin dört temel bileşeni bulunmaktadır: Dalga boyu aralığında radyasyon sağlayan bir *kaynak*; sınırlı dalga boyu sağlayan bir *dalga boyu seçicisi*; dalga boyu seçicisinden çıkan radyasyonu elektrik sinyaline dönüştüren bir *dedektör* ve son olarak elektrik sinyalini işleyen *sinyal işlemcisi*. Numune için genel olarak 10,0 mm yol uzunluğu olan örnekleme küvetleri kullanılır. Bunlar kuvars, UV ileten cam, borosilikat cam ve çeşitli plastiklerdir.

Bir molekülün spektrumu enerji seviyesine bağlıdır. Dolayısıyla UV-Vis absorpsiyon spektrumu bazen moleküler bileşikler tanımlamak için yararlı olabilir. Örneğin lantanit iyonları ve bazı geçiş metalleri moleküler kompleksler keskin UV-Vis bantlarına sahiptir ve kolayca tanımlanabilmektedir. Işığın bir örnek tarafından emilimi, numuneden geçtiği mesafe ve numunenin konsantrasyonu ile doğrudan orantılıdır. Bu nedenle bu yöntem kantitatif analizlerde de kullanılmaktadır. Doğru kantitatif, ölçümün yalnızca analit tarafından yapılan absorpsiyon sonucunda oluşan zayıflamayı kaydetmesini gerektirir ve bu nedenle spektroskopik prosedür diğer etmenlerden gelen ışık kaybını telafi etmelidir. Genellikle birçok optik malzeme için zayıflamanın nedeni önemli olmayabilir ve toplam sonuçtaki geçirgenlik veya yansıtma, bir malzemenin belirli bir uygulamaya için uygunluğunu belirlemek için yeterlidir. Genel olarak UV spektral aralığı 190-350 nm arası, görünür bölge aralığı 350-800 nm, NIR bölge spektral aralığı ise 800-2500 nm arasındadır [34].

#### **3.1.4. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM)**

Taramalı elektron mikroskobu (SEM), katı cisimlerin mikroyapısal özelliklerinin incelenmesi ve analizi için kullanılabilen çok yönlü araçlardan biridir. SEM yönteminin kullanılmasının en birinci faydası, büyük katı nesnelere analizinde ticari cihazların kullanılması ile 10 nm seviyesinde elde edilebilen yüksek çözünürlüktür. Yaklaşık 2.5 nm seviyesinde çözünürlüklere sahip olan gelişmiş cihazlar da bulunmaktadır. SEM görüntülerinin bir başka önemli özelliği, büyük odak derinliği sonucu olarak numunenin üç boyutlu görünüşünün elde edilebilmesidir. SEM'in daha fazla odak derinliğine sahip olması, numune hakkında çok daha fazla bilgi sağlamaktadır. Aynı zamanda SEM nesnelere çok düşük

büyütme oranında da inceleyebilir. Bu özellik, adli tıp çalışmalarında ve diğer alanlarda yararlıdır. SEM cihazlarında ek olarak alınabilen çeşitli sinyaller, örneğin, X-ışınları, Auger elektronları, numune yüzeyindeki kompozisyon hakkında yararlı bilgiler sağlayabilir. Elektron-numune etkileşimleri ile numunenin kristalografik, manyetik ve elektriksel özellikleri de incelenebilir. SEM'in temel bileşenleri lens sistemi, elektron tabancası, elektron toplayıcı, görsel ve kayıt katot ışını tüpleri (CRT'ler) ve bunlarla ilişkili elektroniklerdir [35].

### **3.1.5. Fourier Dönüşümü Infrared (FTIR) Spektroskopisi**

Infrared spektroskopisi, en basit tanımla maddenin kızılötesi ışınla etkileşimini incelemektedir. FTIR ise Infrared Spektroskopisinin önemli bir türüdür. Infrared spektrumların analizi ile bir örnekte hangi moleküllerin hangi konsantrasyonlarda bulunduğu söylenebilir. Dünyada çeşitli kızılötesi spektrometreler olmakla birlikte en yaygın kullanılanlar FTIR'lardır.

IR spektroskopinin birçok avantajı vardır. En önemlisi IR spektrumlarının bilgi bakımından zengin olmasıdır. Pik konumları, bir numunedeki moleküllerin yapıları hakkında bilgi verirken pik yoğunluğu molekül konsantrasyonlarını belirler. Pik genişlikleri ise numunenin pH'ı ve içerdiği hidrojen bağlarına karşı duyarlıdır. Bununla birlikte spektrumun alınması hızlı ve kolaydır. Bazı numunelerin spektrumunun alınması beş dakikadan daha kısa bir zaman alır. Ayrıca ucuz olmasının yanı sıra hassas ölçümler de yapılabilmektedir. FTIR spektroskopisinde miligram ve mikrogram miktarındaki numunelerin ölçümü alınabilmektedir [36].

### **3.1.6. Raman Spektroskopisi**

Bir molekülün bir ışınla etkileşimi iki tip ışık saçılımı ile sonuçlanır: elastik ve elastik olmayan. Elastik saçılmada geri yansıyan fotonun frekansı, dalgaboyu ve enerjisinde herhangi bir değişim olmaz. Elastik olmayan saçılma ise, moleküler titreşimlerin uyarılması veya devre dışı bırakılması nedeniyle fotonun bir miktar enerji kaybedebileceği veya kazanabileceği ve frekansında kayma meydana

geldiği sağılmadır. Elastik olmayan sağılmalar Stokes ve Anti-Stokes Raman Sağılması olarak da adlandırılır. Raman spektroskopisinde, numunenin monokromatik lazer demeti ile etkileşmesi sonucunda meydana gelen elastik olmayan sağılmalar Raman spektrumu oluşturmak için kullanılır. Bir Raman spektrometresi ışık kaynağı, monokromatör, numune tutucu ve detektör olmak üzere dört bileşenden meydana gelmektedir [37].

Titreşim spektroskopisi bir maddenin parmak izi bölgesine ait bilgiler sağlayabildiği için çok etkili bir metottur. Buna bağlı olarak Raman Spektroskopisi hemen hemen her matrisin titreşim spektrumu ve fiziksel/kimyasal özellikleri hakkındaki bilgiyi en hızlı ve tahribatsız bir şekilde sağlayan analitik yöntemlerden biridir. Numune hazırlamaya ihtiyaç duymadan analize olanak sağlaması ve kolay yorumlanabilir olması gibi özellikleri nedeniyle zamandan tasarruf sağlayan ve uygun maliyetli bir tekniktir [37].

Bu yöntemle hem nitel hem de nicel analiz yapmak mümkündür. Numuneden sağılan ışının frekansı ölçülerek nitel analiz, yoğunluğu ölçülerek ise nicel analiz yapılabilmektedir [38].

Raman spektroskopisi gittikçe çeşitli bilimsel disiplinler tarafından daha önemli hale gelmektedir. Son teknolojik gelişmeler ile birlikte özellikle adli bilim, biyoloji, malzeme bilimi, eczacılık ve nanoteknoloji gibi alanlarda yaygın olarak kullanılmaktadır. Liflerin, patlayıcıların, ilaçların, boyaların, inorganik dolgu maddelerinin analizi Raman teknikleri kullanılarak kolaylıkla yapılabilmektedir [37,38].

## **3.2. Deneysel Kısım**

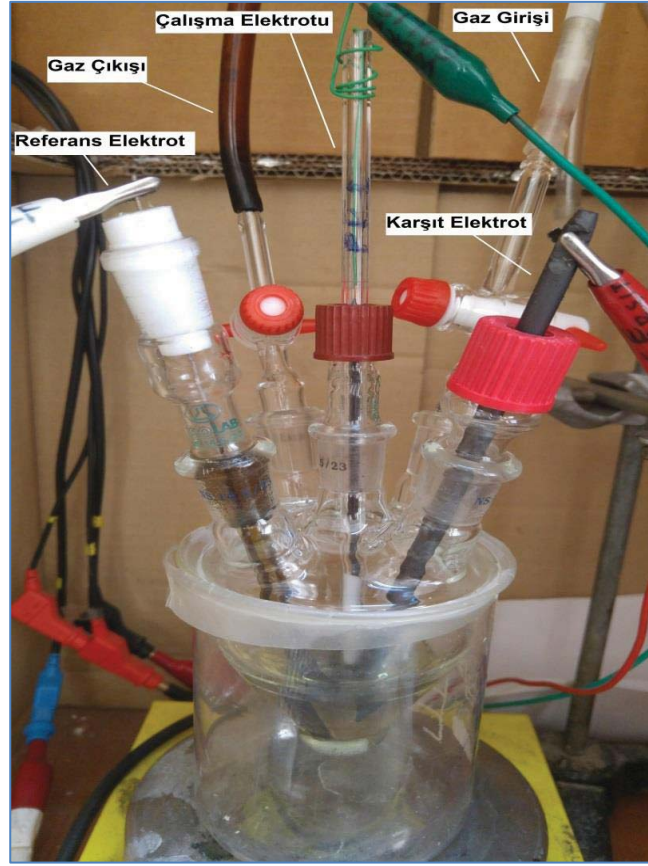
### **3.2.1. Kullanılan Cihazlar**

Bu çalışmada, asetonitril içerisinde hazırlanan anilin p-toluen sülfonik asit çözeltisinin elektrokimyasal davranışlarının incelenmesi ve dönüşümlü voltametri verileri doğrultusunda elektropolimerizasyonunda Autolab PGSTAT100N cihazı

kullanılmıştır. Dönüşümlü voltametri yöntemiyle, elde edilen veriler kullanılarak hazırlanan çözeltinin elektrokimyasal davranışları incelenmiş ve uygun çalışma potansiyelleri tespit edilmiştir. İndiyum Kalay Oksit- Polietilenterafitalat (ITO-PET, 60Ω/sq Delta Teknoloji) üzerine elektrokimyasal yöntemle biriktirilen polianilin karakterizasyonu FTIR (Nicolet iS5 Thermo) ve Raman Spektrofotometrisi (i-Raman 785, BwTek Inc.) ile yapılmıştır. Ayrıca üretilen polimerin geçirgenlik özellikleri ise UV-vis-NIR (Perkin Elmer, Lambda 750) spektrofotometresi yardımıyla belirlenmiştir. Taramalı Elektron Mikroskobu (FEI NOVANOSEM 650) yöntemiyle ise filmlerin gözenek yapısı hakkında bilgi edinilmiştir. Yine elektrokimyasal yöntemle biriktirilen polianilin filmlerinin iletkenlik ölçümleri ise Four Probe Elektrode sistemi (ENTEK) kullanılarak yapılmıştır.

### **3.2.2. Elektrokimyasal Hücre ve Elektrotlar**

Elektrokimyasal deneyler Şekil 3.2'de gösterilen beş girişli, rodajlı hücrede Azot gazı varlığında gerçekleştirilmiştir. Beş girişten üçü karşıt, çalışma ve referans elektrotları, diğer iki giriş ise Azot gazı giriş ve çıkışıdır. Çalışma elektrodu olarak Platin Disk, Altın Disk ve indiyum kalay oksit Polietilenterafitalat ve cam (ITO-PET ve ITO-CAM) elektrot malzemeleri kullanılmıştır. Karşıt elektrot olarak Platin spiral ve Grafit, referans elektrot olarak ise Asetonitril içerisinde Ag/AgCl (doymun) elektrotları kullanılmıştır.



Şekil 3.2. Elektrokimyasal Hücre.

### 3.2.3. Elektrokimyasal Hücrenin Hazırlanması

Deneylere başlamadan önce elektrokimyasal hücre asidik dikromatlı yıkama çözeltisinde bekletildikten sonra 2-3 defa saf su ile çalkalanmıştır. Ardından yine saf su içerisinde bir süre bekletildikten sonra etüvde kurutulmuştur. Son olarak, elektrokimyasal hücre vakum altında azot geçirilerek kurutulduktan sonra kullanılmaya başlanmıştır.

Polimerin sentezinde başlangıç maddesi olarak Anilin kullanılmıştır. Önce 0.1 M tetra-n-bütülamonyum hidroksit (TBA-OH) ile p-toluen sülfonik asit monohidratın miktarı 20 mL Asetonitril çözeltisi için hesaplanmış ve hücreye konmuştur. En son olarak cam pipet yardımıyla asetonitril çözücüsü ilave edilmiş ve elektrokimyasal hücrenin rodajlı beş girişi kapatılarak yeterli süre manyetik karıştırıcıda bırakılmıştır. Elektrokimyasal çalışmalara başlamadan hemen önce destek



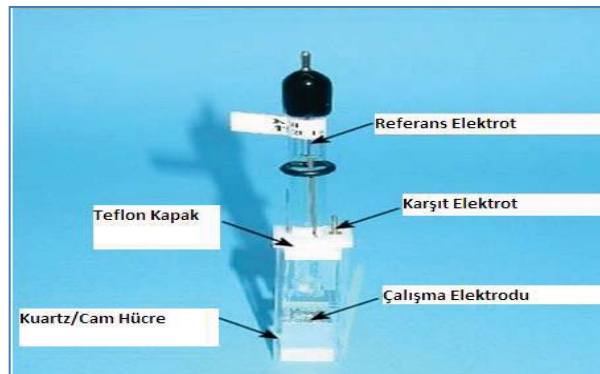
elektrolit olarak p-toluen sülfonik asit/TBA p-toluen sülfonat çözeltisi ilave edilerek elektrotlar yerleştirilmiştir. Elektrokimyasal çalışmalarda inert ortam sağlamak veya ortamdaki oksijeni uzaklaştırmak amacıyla %99.99 saflıkta azot gazı hücreye bağlanmış ve 15 dk süreyle azot gazı geçirilerek elektrokimyasal hücre hazır hale getirilmiştir.

### 3.2.4. Kimyasallar-Çözücü ve Destek Elektrolit

Bu çalışmada da susuz ortam çözücüsü olarak %99.9 HPLC saflıkta asetonitril (Sigma-Aldrich) kullanılmıştır. Polimer başlangıç maddesi olarak Anilin (Riedel-de Haen), ortam pH'sı için p-toluen sülfonik asit, destek elektrolit olarak ise tetra-n-bütülamonyum p-toluen sülfonat çözeltileri kullanılmıştır. İnter atmosfer sağlamak amacıyla azot gazı kullanılmıştır.

### 3.2.5. Spektroelektrokimyasal Ölçüm Sistemi

Deneylerde kullanılan elektrokimyasal hücrenin bir örneği UV-vis-NIR (Perkin Elmer, Lambda 750) cihazı kütetinde de oluşturulmuştur (Şekil 3.3). Çalışma elektrodu olarak İndiyum kalay oksit-Polietilenterafitalat (ITO-PET) kullanılmıştır. Kuvet içerisinde oluşturulan elektrokimyasal hücre Potentiyostat cihazına bağlanmış ve istenilen aralıklarda sabit potansiyel uygulanarak her potansiyel değer için UV-vis-NIR (Perkin Elmer, Lambda 750) cihazı ile ölçümler yapılmıştır.

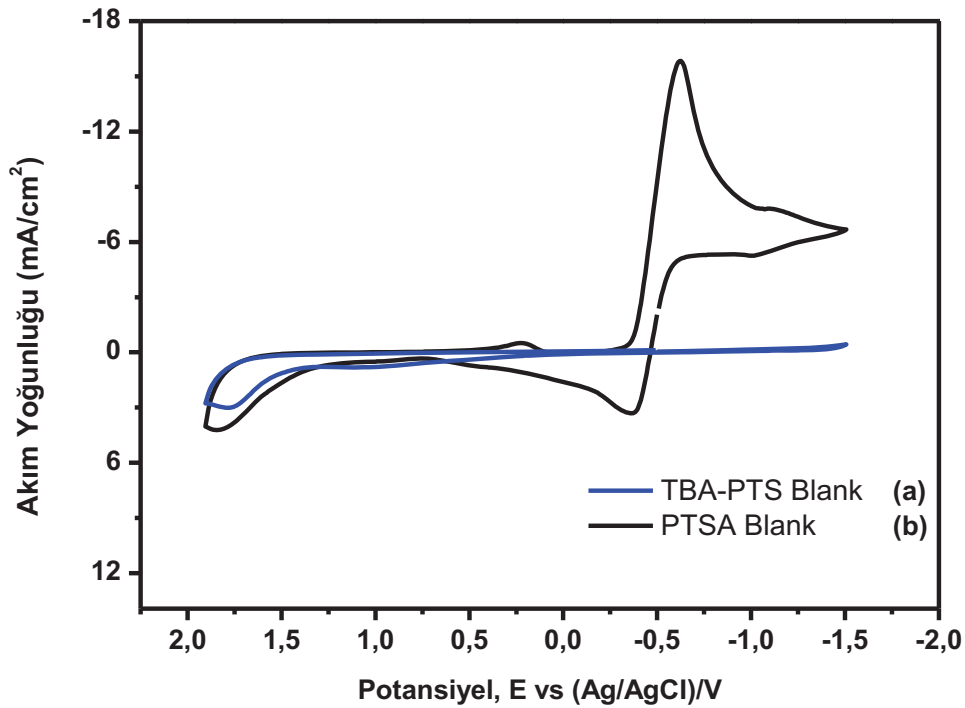


Şekil 3.3. UV Görünür Bölge Spektroelektrokimyasal Çalışma Hücresi.

#### 4. DENEYSEL BULGULAR VE TARTIŞMA

Bu çalışmada, anilinin elektrokimyasal davranışlarının incelenmesi ve elektropolimerizasyonu amacıyla asetonitril (AN) içerisinde p-toluen sülfonik asit (PTSA) ve p-toluen sülfonat (PTS) içeren çözeltiler kullanılmıştır. PTSA asetonitril içerisinde büyük ölçüde iyonlarına ayrışır ve asetonitril içinde hidroklorik asit ve nitrik asit gibi mineral asitlerden daha kuvvetli asittir. Bu durum Çizelge 2.2'de (Bölüm 2.4) karşılaştırmalı olarak gösterilmiştir. Bu amaçla asetonitril içerisinde eşdeğer miktarda p-toluen sülfonik asit ve tetra-n-butilamonyum hidroksit bileşiklerinin nötralleşme tepkimesiyle elde edilen tetra-n-butil amonyum p-toluen sülfonat (TBA-PTS) destek elektrolit çözeltisi hazırlanmıştır.

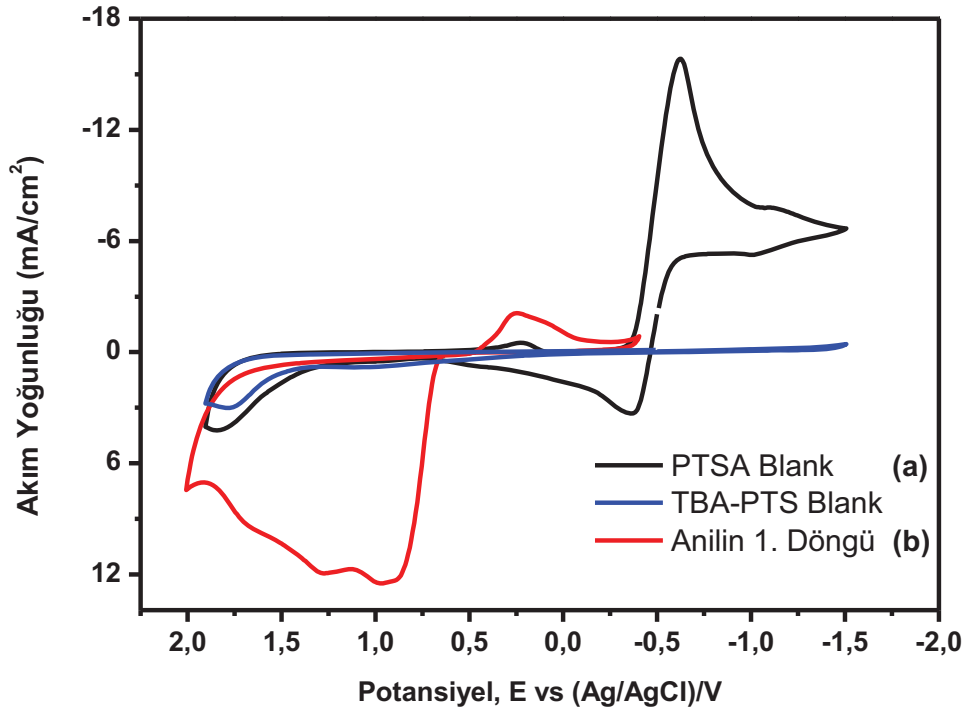
##### 4.1. Anilinin p-Toluen Sülfonik Asit Varlığında Elektrokimyasal Davranışları ve Elektropolimerizasyonu



Şekil 4.1. a) 0.1 M Tetra-n-bütül amonyum p-toluen sülfonat (TBA-PTS), Asetonitril çözeltisinde b) 0.1 M p-toluen sülfonik asit (PTSA) + 0.1 M Tetra-n-bütül amonyum p-toluen sülfonat (TBA-PTS) Asetonitril çözeltisinde, Pt Disk elektrodunda -1.5 V ile 1.9 V arasında alınan boş çözelti (blank) dönüşümlü voltamogramları. ( $v=100\text{mV/s}$ )

İlk basamakta dönüşümlü voltametri tekniği kullanılarak anilinin elektropolimerizasyonu için uygun potansiyel çalışma aralıkları belirlenmeye çalışılmıştır. Bütün elektrokimyasal deneyler %5 su içeren Asetonitril (AN) çözeltilerinde gerçekleştirilmiştir.

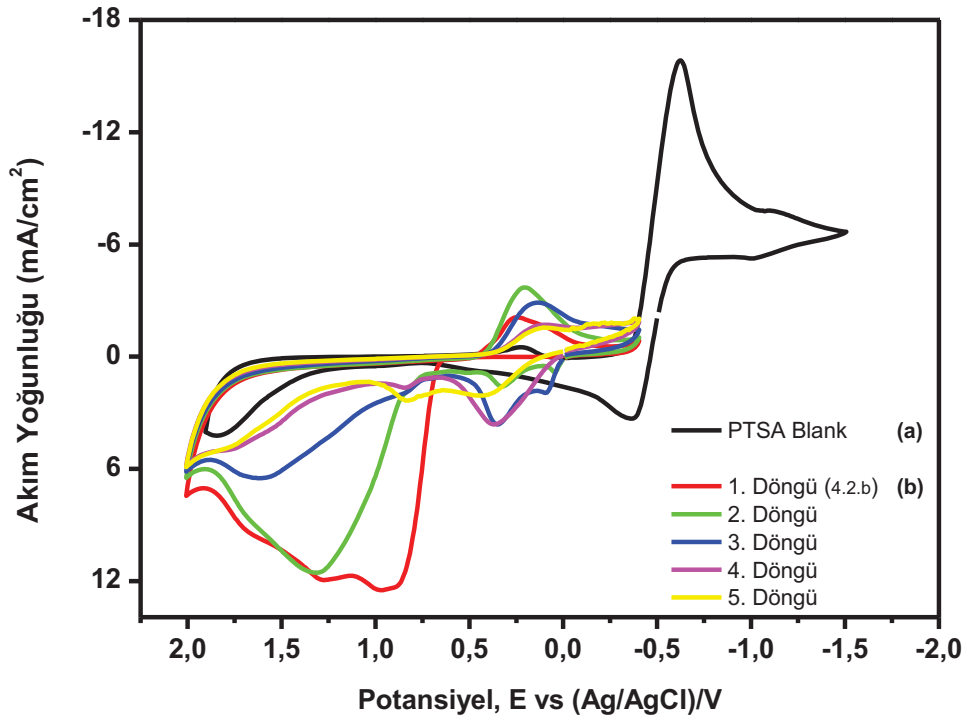
Şekil 4.1a'da asetonitril çözücüsü içerisinde eşdeğer miktarda p-toluen sülfonik asit ve TBA-OH eklenerek hazırlanan 0.1 M TBA-p-toluen sülfonat boş çözelti (blank) destek elektrolit çözeltisinin dönüşümlü voltamogramı verilmiştir. Anilinin elektropolimerizasyonunun gerçekleştirileceği bu destek elektrolit çözücü sisteminde -1.5 V ile +1.9 V aralığında herhangi bir indirgenme ve yükseltgenme piki gözlenmemektedir. Bu destek elektrolit çözeltisine fazladan p-toluen sülfonik asit (PTSA) eklendiğinde -0.62 V gerilimde PTSA'nın indirgenmesi yoluyla hidrojen gazı oluşumuna ait şiddetli bir indirgenme piki gözlenmektedir (Şekil 4.1b).



Şekil 4.2. a) 0.1 M p-toluen sülfonik asit + 0.1 M TBA p-toluen sülfonat, Asetonitril çözeltisinde, b) 0.05 M Anilin + 0.1 M p-toluen sülfonik asit + 0.1 M TBA-PTS, Asetonitril çözeltisinde Pt Disk elektrodunda -1.5 V ile 2.0 V arasında alınan dönüşümlü voltamogramları. ( $v=100\text{mV/s}$ )

Şekil 4.2.b.'de 0.05 M anilin içeren 0.1 M p-toluen sülfonik asit + 0.1 M TBA p-toluen sülfonat çözeltisinin dönüşümlü voltamogramında ilk döngüde anilinin

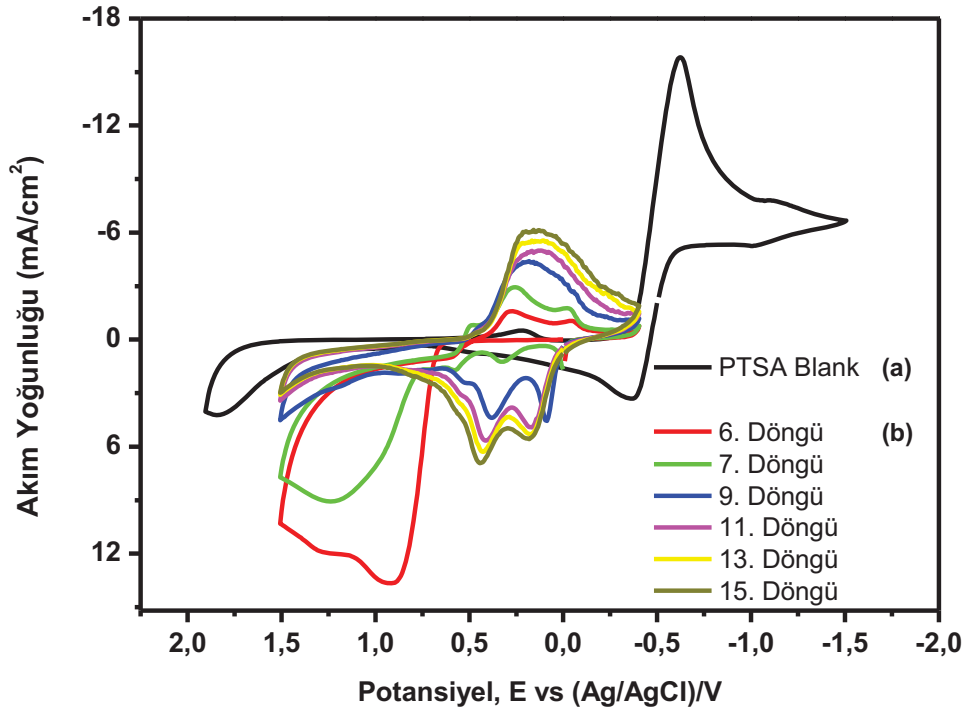
yükseltgenmesine ait +1.0 V'da geniş yükseltgenme piki gözlenmektedir. Anodik gerilimlerde anilin yükseltgenerek anilin katyon radikallerine dönüşmekte, sonraki basamaklarda ise p-aminodifenilamin ve oligomerleri üzerinden polimerleşmektedir. Bu konuda giriş kısmında (bölüm 2.3.4.) ayrıntılı mekanizmalar verilmiştir. Elektroyükseltgenme sırasında bir dizi elektron ve proton transferi sonucunda anilin katyon radikali p-aminodifenilamin ve p-aminodifenilamin katyon radikalleri gibi ara ürünler üzerinden oligomere dönüşmektedir. Şekil 4.2.b.'deki dönüşümlü voltamogramda geri döngüde +0.2 V civarında gözlenen geri indirgenme piki ilk basamakta oluşan p-aminodifenilamin katyon radikalleri ve oligomerlerin katyon radikallerinin indirgenmesine aittir.



Şekil 4.3. a) 0.1 M p-toluen sülfonik asit + 0.1 M TBA p-toluen sülfonat, Asetonitril çözeltisinde, b) 0.05 M Anilin + 0.1 M p-toluen sülfonik asit + 0.1 M TBA-PTS, Asetonitril çözeltisinde Pt Disk elektrodunda -0.4 V ile 2.0 V arasında alınan çok döngü (1.-5.) dönüşümlü voltamogramları. ( $v=100\text{mV/s}$ )

Şekil 4.3.b'de görüldüğü gibi 0.05 M anilin içeren 0.1 M p-toluen sülfonik asit + 0.1 M TBA p-toluen sülfonat çözeltisinin çok döngü (1.-5.) dönüşümlü voltamogramında ilk döngüdeki anilin yükseltgenmesini izleyen sonraki döngülerde anilin yükseltgenmesine ait +1.0 V'da geniş pikin gittikçe daha anodik gerilimlere kaydığı ve yükseltgenme akımının giderek azaldığı gözlenmektedir. Ayrıca geri döngü ve sonraki döngülerde elektrot yüzeyinde oluşan polianiline (PANI) ait indirgenme ve

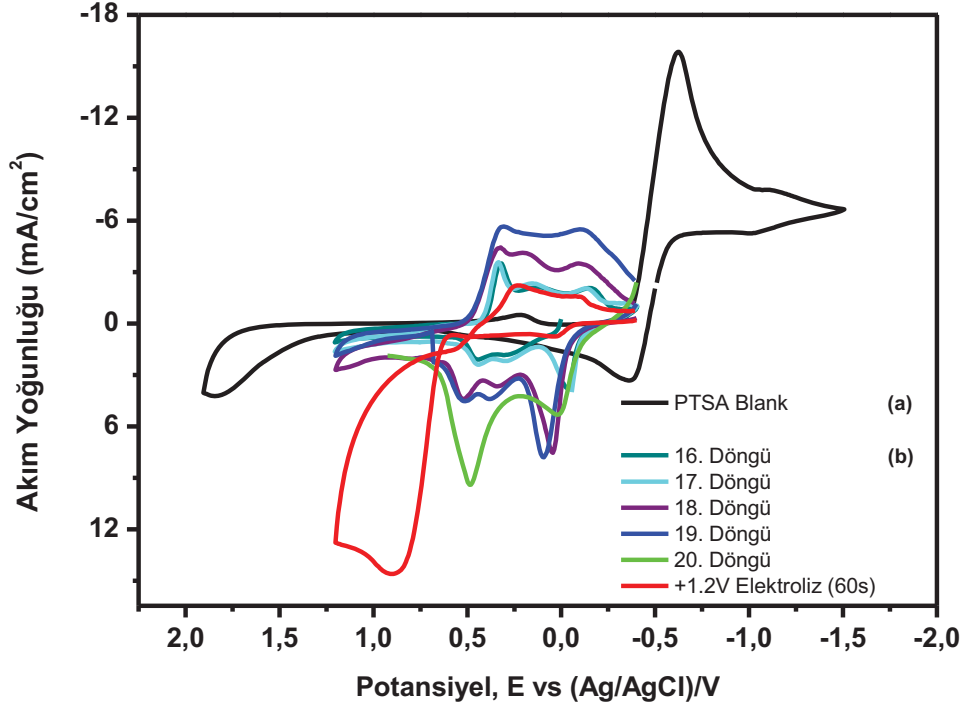
yükseltgenme pikleri  $-0.2$  V ile  $+0.7$  V gerilimler arasında belirgin bir şekilde ortaya çıkmaktadır. Bununla birlikte döngü sayısı arttıkça PANI'e ait indirgenme ve yükseltgenme piklerinin düzenli olarak artmadığı aksine 5. döngüde tekrar azaldığı görülmektedir. Bu durum,  $-0.4$  V ile  $+2.0$  V arasında potansiyodinamik (gerilim taraması) yöntemle oluşturulan PANI'in ilk çekirdeklenme ve oluşum sonrasında yüksek pozitif gerilimlerde aşırı yükseltgenme (overoxidation) sonucu bozunduğunu ve elektroaktivitesini kaybettiğini düşündürmektedir.



Şekil 4.4. a)  $0.1$  M p-toluen sülfonik asit +  $0.1$  M TBA p-toluen sülfonat, Asetonitril çözeltisinde, b)  $0.05$  M Anilin +  $0.1$  M p-toluen sülfonik asit +  $0.1$  M TBA p-toluen sülfonat, Asetonitril çözeltisinde Pt Disk elektrodunda  $-0.4$  V ile  $1.5$  V arasında alınan çok döngülü (6.-15. döngü) dönüşümlü voltamogramları. ( $v=100$  mV/s)

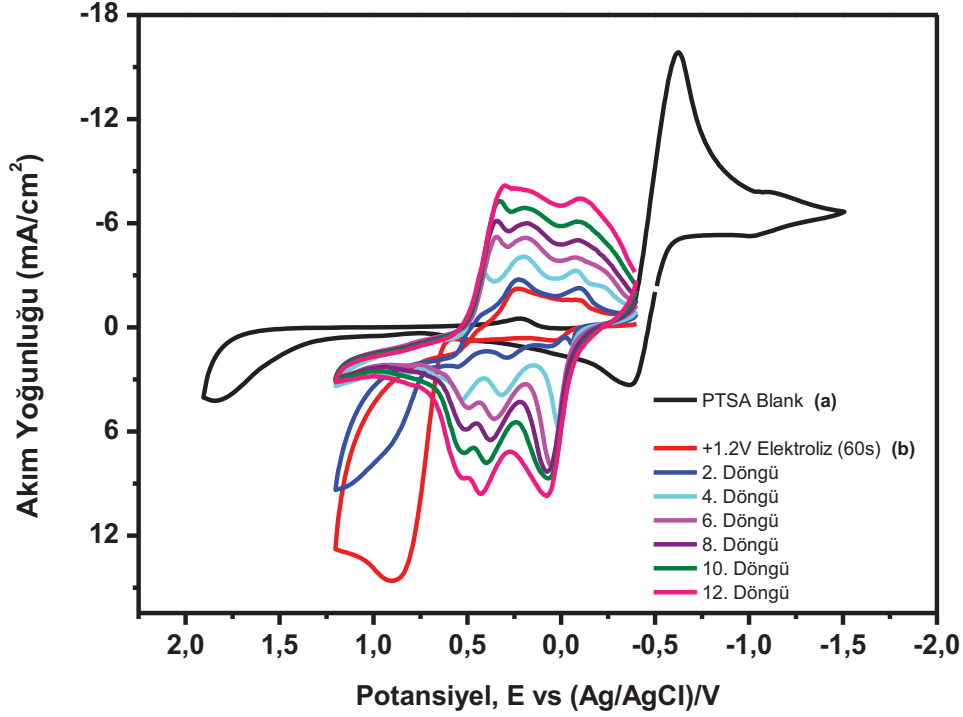
Şekil 4.3'te çok döngülü dönüşümlü voltamogramda verilen 5. döngüden sonra Pt elektrotta oluşturulan ve kısmen aşırı yükseltgenmiş ince PANI filminin üzerine  $-0.4$  V ile  $+1.5$  V arasında potansiyodinamik yöntemle elektropolimerizasyon işlemine devam edilmiş ve Şekil 4.4.'te görülen 6.-15. döngü arasında alınan dönüşümlü voltamogramlar elde edilmiştir. Şekil 4.4'teki verilere göre elde edilen PANI filminin  $+1.5$  V kadar yapılan gerilim taraması sırasında aşırı

yükseltgenmeye uğramadığı, elektroaktivitesini kaybetmediği, -0.2 V ile +0.7 V arasındaki PANI'ye ait indirgenme-yükseltgenme pik akımlarının arttığı ve PANI filminin giderek kalınlaştığı gözlenmektedir. Sonuç olarak; p-toluen sülfonik asit ve TBA p-toluen sülfonat içeren çözeltilerde +1.5 V'tan daha yüksek gerilimlerde PANI elektroyükseltgenme sonucu elde edilebilse de aşırı yükseltgenme nedeniyle elektroaktivitesi kaybolmakta ve bozunmaktadır.



Şekil 4.5. a) 0.1 M p-toluen sülfonik asit + 0.1 M TBA p-toluen sülfonat, Asetonitril çözeltilisinde, b) 0.05 M Anilin + 0.1 M p-toluen sülfonik asit + 0.1 M TBA p-toluen sülfonat, Asetonitril çözeltilisinde Pt Disk elektrodunda -0.4 V ile 1.2 V arasında alınan çok döngülü (16.-20.) dönüşümlü voltamogramları. ( $v=100\text{mV/s}$ )

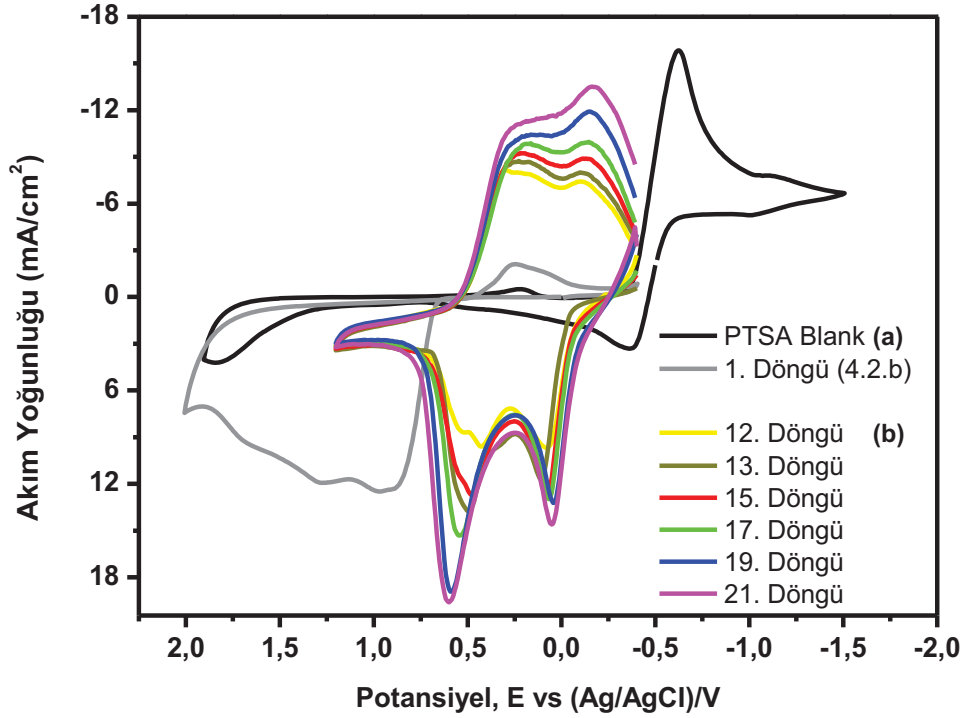
Şekil 4.4'te verilen 15. döngüden sonra Pt elektrotta oluşturulan PANI filminin üzerine -0.4 V ile +1.2 V arasında potansiyodinamik yöntemle elektropolimerizasyon işlemine devam edilmiş ve Şekil 4.5.'te verilen 16. döngü ile 20. döngü arasında alınan dönüşümlü voltamogramlar elde edilmiştir. 20. döngü sonunda elektrodun gerilimi 60 s süre ile +1.2 V'da sabit tutulmuş ve sonrasında dönüşüm voltamogramı yeniden alınmıştır. Bu dönüşümlü voltamogramında görüldüğü gibi elde edilen PANI filminin tümüyle yükseltgemiş pernigralin formuna dönüştürüldüğü belirlenmiştir.



Şekil 4.6. a) 0.1 M p-toluen sülfonik asit + 0.1 M TBA p-toluen sülfonat, Asetonitril çözeltisinde, b) 0.05 M Anilin + 0.1 M p-toluen sülfonik asit + 0.1 M TBA p-toluen sülfonat, Asetonitril çözeltisinde +1.2 V'da 60 s elektroliz sonrası Pt Disk elektrodunda -0.4 V ile 1.2 V arasında alınan çok döngü (1.-12.) dönüşümlü voltamogramları. ( $v=100\text{mV/s}$ )

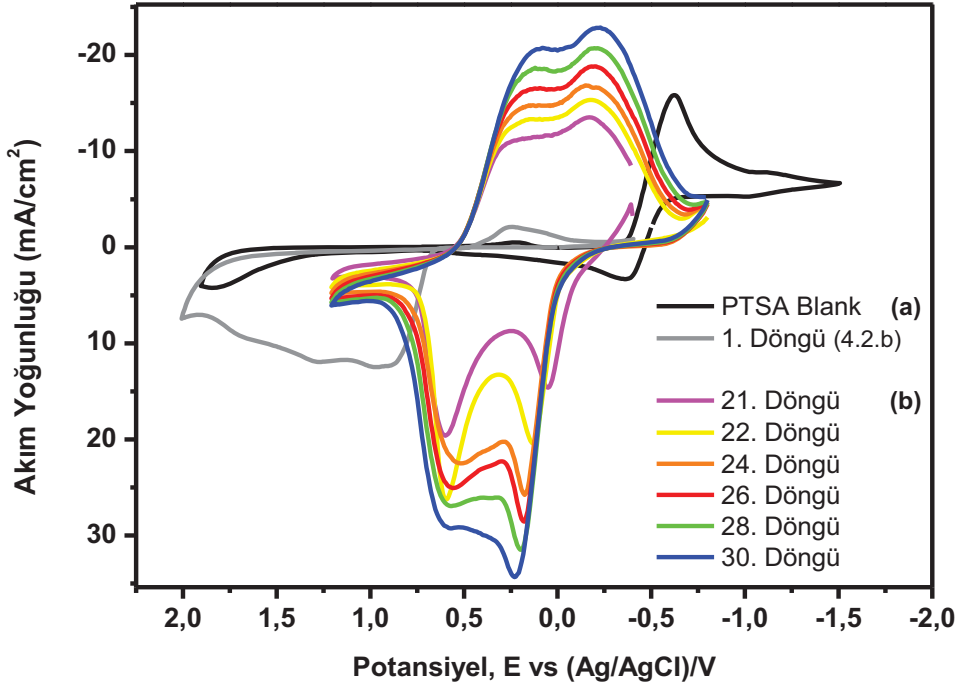
Şekil 4.6.b'de görüldüğü gibi PANI kaplanmış Pt disk elektrodunda +1.2 V'da 60s elektroliz sonrası gerilim taraması sırasında 2. döngüden sonra PANI, emeraldin ve lökoemeraldin içeren indirgenmiş formuna tekrar dönüşmektedir. PANI filminin yapısındaki lökoemeraldin, emeraldin ve pernigralin oranları değiştikçe; +0.5 V ile -0.3 V arasında pozitif potansiyellerden negatif potansiyellere doğru sırasıyla protonlanmış pernigralin, pernigralin, protonlanmış emeraldin ve emeraldin türlerinin indirgenmesine ait farklı gerilimlerde geniş indirgenme piki, geri döngüde ise negatif potansiyellerden pozitif potansiyellere doğru sırasıyla -0.1 V'dan +0.7 V'a kadar lökoemeraldin, protonlanmış lökoemeraldin, protonlanmış emeraldin, emeraldin türlerinin yükseltgenmesine ait geniş yükseltgenme piki gözlenmektedir. PANI'e ait bu geniş indirgenme-yükseltgenme piklerinin farklı türlere ait birden fazla indirgenme-yükseltgenme piklerinin örtüşmesiyle ortaya çıktığı belirgin bir şekilde görülmektedir. Bu deneysel veriler konuyla ilgili PANI'in indirgenme-yükseltgenme tepkimelerinin verildiği bölüm 2.3.1.'de sunulan bilgilerle uyumludur. Potansiyodinamik yöntemle PANI oluşturulurken döngü sayısı arttıkça PANI

kalınlığı artmakta ve filmin yapısı lökoemeraldin, emeraldin ve pernigralin bileşimi açısından gittikçe değişmektedir. Şekil 4.7.b'de görüldüğü gibi döngü sayısı arttıkça +0.3 V'taki indirgenme pik akımına göre -0.18 V'taki indirgenme pik akımı daha hızlı artmaktadır. Buna ek olarak geri döngüdeki 0.0 V'daki yükseltgenme pik akımına göre 0.5 V'daki yükseltgenme piki daha hızlı artmaktadır. Buna göre film kalınlığı arttıkça lökoemeraldin oranlarının azaldığı buna karşılık emeraldin ve pernigralin oranlarının arttığı anlaşılmaktadır.

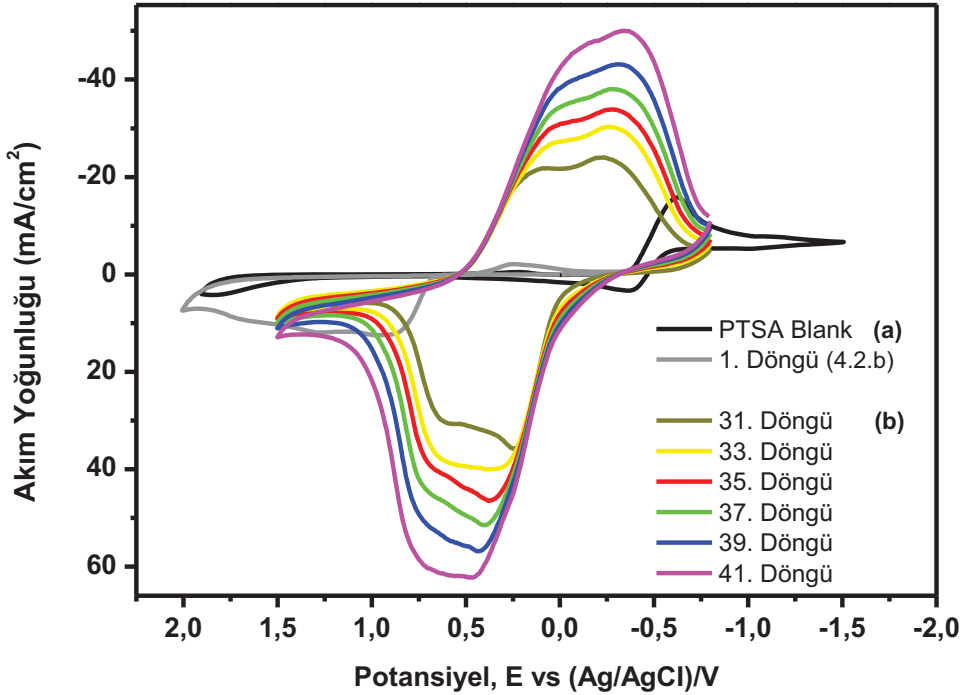


Şekil 4.7. a) 0.1 M p-toluen sülfonik asit + 0.1 M TBA p-toluen sülfonat, Asetonitril çözeltisinde, b) 0.05 M Anilin + 0.1 M p-toluen sülfonik asit + 0.1 M TBA p-toluen sülfonat, Asetonitril çözeltisinde Pt Disk elektrodunda -0.4 V ile 1.2 V arasında alınan çok döngü (12.-21.) dönüşümlü voltamogramları. ( $v=100\text{mV/s}$ )





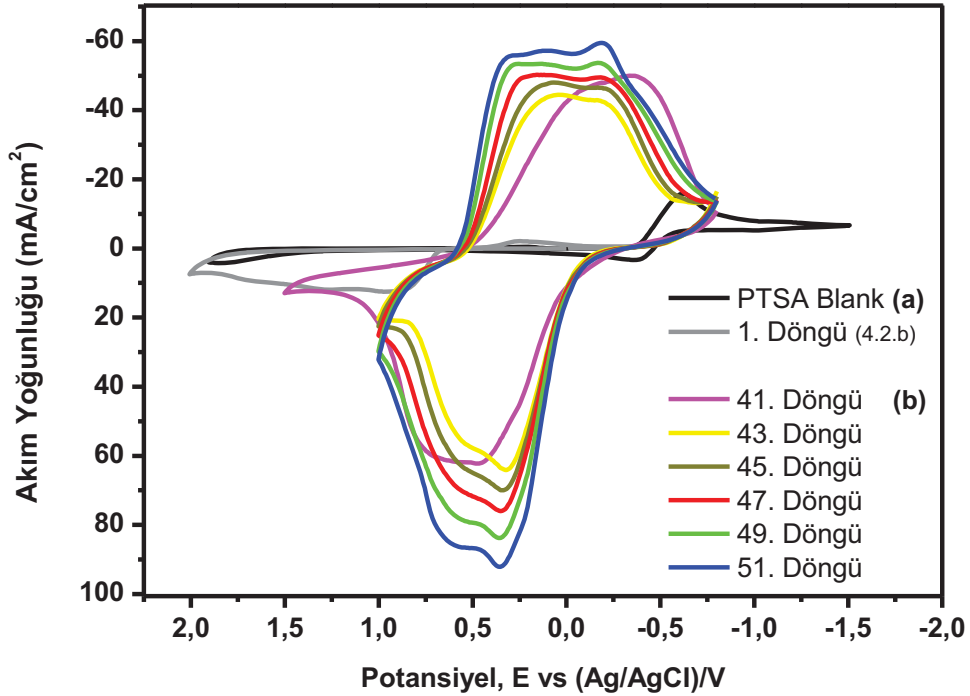
Şekil 4.8. a) 0.1 M p-toluen sülfonik asit + 0.1 M TBA p-toluen sülfonat, Asetonitril çözeltisinde, b) 0.05 M Anilin + 0.1 M p-toluen sülfonik asit + 0.1 M TBA-PTS, Asetonitril çözeltisinde Pt Disk elektrodunda -0.8 V ile 1.2 V arasında alınan çok döngü (21.-30.) dönüşümlü voltamogramları. ( $v=100\text{mV/s}$ )



Şekil 4.9. a) 0.1 M p-toluen sülfonik asit + 0.1 M TBA p-toluen sülfonat, Asetonitril çözeltisinde, b) 0.05 M Anilin + 0.1 M p-toluen sülfonik asit + 0.1 M TBA-PTS, Asetonitril çözeltisinde Pt Disk elektrodunda -0.8 V ile 1.5 V arasında alınan çok döngü (31.-41.) dönüşümlü voltamogramları. ( $v=100\text{mV/s}$ )

Şekil 4.8.b'de görüldüğü gibi; önceki döngülerde (Şekil 4.7.b.) elde edilen PANI filminin gerilim taraması ile biriktirilmesinde katodik gerilim sınırı  $-0.8$  V'a çekilmiş ve izleyen döngülerde PANI filmi yapısında lökoemeraldin-emeraldin oranının giderek tekrar arttığı ve elde edilen PANI filminin indirgenmiş forma kaydığı gözlenmiştir.

Şekil 4.9.b'de ise katodik gerilim sınırı  $-0.8$  V'da tutulurken anodik gerilim sınırı  $+1.5$  V'a çekilmiş ve sonucunda PANI filminin gittikçe daha fazla emeraldin ve pernigralin formuna dönüştüğü gözlenmiştir. Şekil 4.2-4.9 arasındaki bütün dönüşümlü voltamogramlar karşılaştırma yapılabilmesi amacıyla  $0.1$  M p-toluen sülfonik asit +  $0.1$  M TBA p-toluen sülfonat içeren çözeltinin (PTSA Blank) voltamogramı ile birlikte verilmiştir. Bu şekilde potansiyodinamik yöntemle (gerilim taraması) elde edilen PANI filmlerinin kalınlıklarının karşılaştırılmasına imkân verilmiştir. Bu bağlamda önceki tüm şekillerde verilen dönüşüm voltamogramlarında gözlemlendiği gibi; PANI filminin büyüme artışının özellikle pozitif potansiyellere gidildikçe pernigralin formunun katalitik etkisi sebebiyle giderek daha da hızlandığı görülmektedir.

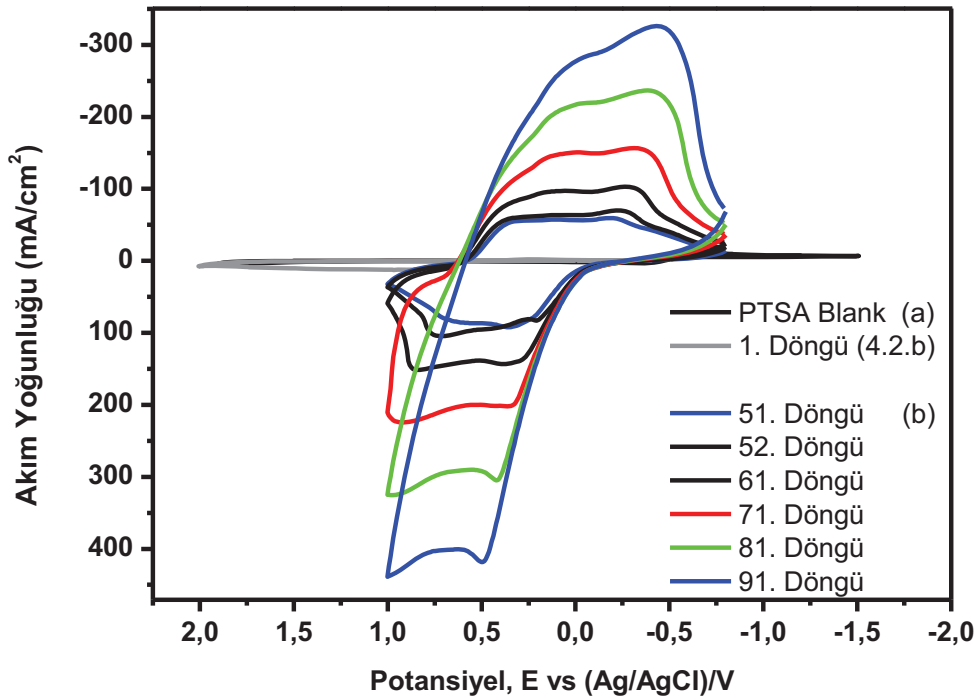


Şekil 4.10. a)  $0.1$  M p-toluen sülfonik asit +  $0.1$  M TBA p-toluen sülfonat, Asetonitril çözeltisinde, b)  $0.05$  M Anilin +  $0.1$  M p-toluen sülfonik asit +  $0.1$  M TBA p-toluen sülfonat, Asetonitril çözeltisinde Pt Disk elektrodunda  $-0.8$  V ile  $1.0$  V arasında alınan çok döngü (41.-51.) dönüşümlü voltamogramları. ( $v=100$  mV/s)

Bununla birlikte elde edilen PANI filminin indirgenme ve yükseltgenme pikleri gerilim farkı gittikçe artmakta, film yükseltgenmiş forma dönüşmekte ve direnci artmaktadır.

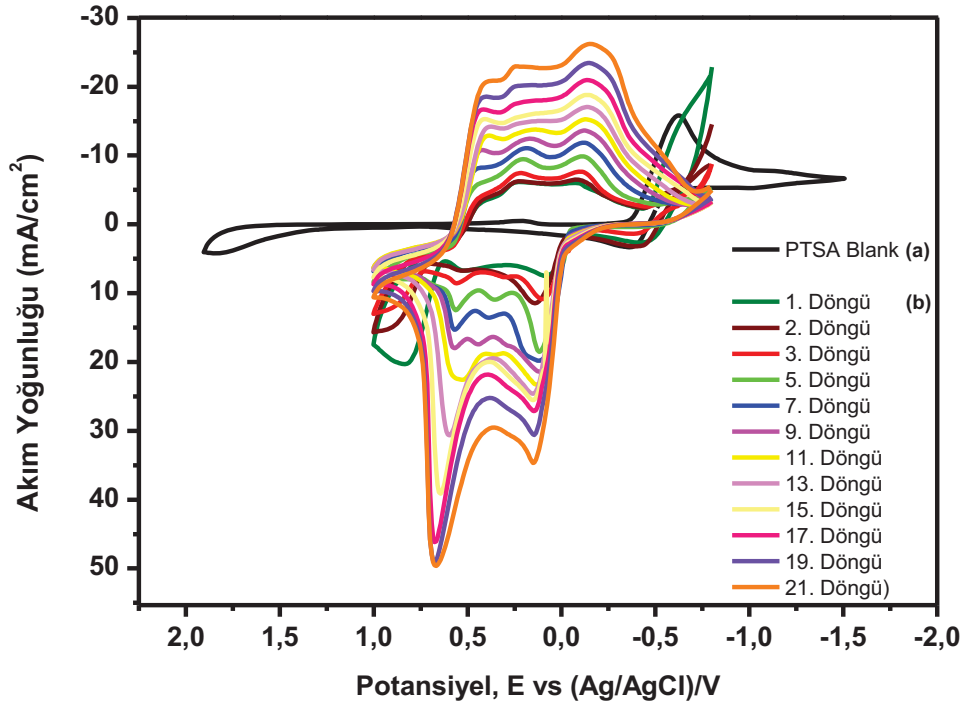
Şekil 4.10.'da gerilim taramasıyla PANI biriktirmeye devam edilmiş, bununla birlikte Şekil 4.9.'daki 41.döngüden sonra pozitif gerilim sınırı +1.0 V'a çekilmiştir. Sonuçta 43.döngüden itibaren biriktirilen PANI filminin yeniden indirgenmiş forma dönüşerek kalınlığının arttığı gözlenmiştir.

Şekil 4.11.'de PANI'in biriktirilmesine döngü sayısı arttıkça devam edilmiş, elde edilen PANI'in elektrot yüzeyinde sadece Pt disk yüzeyinde değil tüm cam yüzeyi de kaplayarak yığın halinde biriktirildiği görülmüştür. Bu sonuç PANI'in 0.05 M Anilin + 0.1 M p-toluen sülfonik asit + 0.1 M TBA p-toluen sülfonat çözeltisinde bütün yığının elektroaktif ve yüksek iletkenliğe sahip halde biriktirebildiğini göstermiştir. Film kalınlığının ve yüzey alanının çok arttığı yüksek döngü sayılarında akım yoğunluğu değerleri bağıl olarak büyük sapmalar göstermektedir.

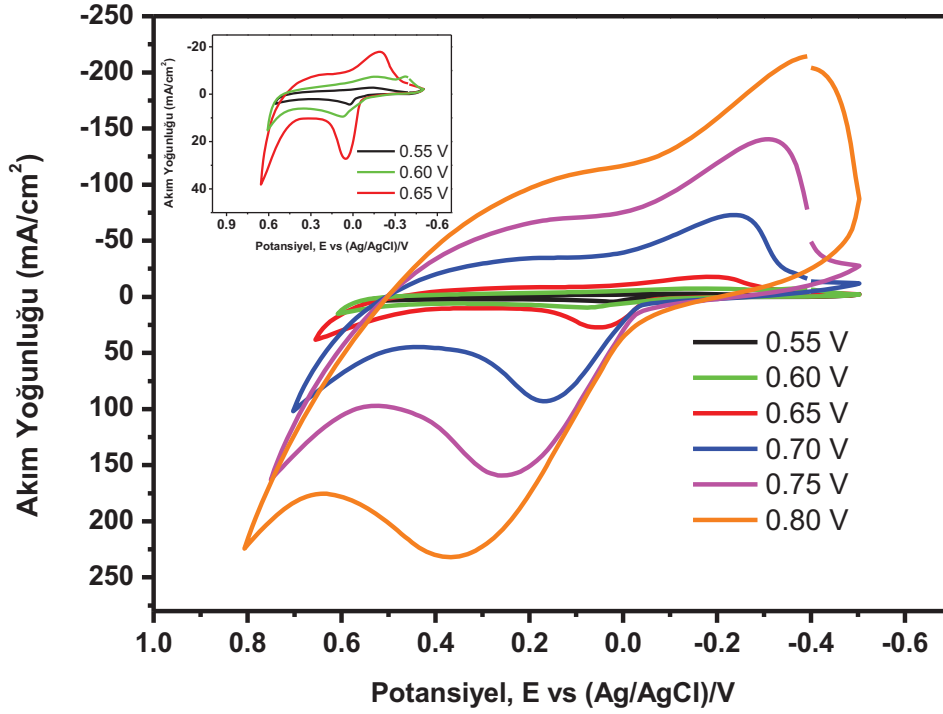


Şekil 4.11. a) 0.1 M p-toluen sülfonik asit + 0.1 M TBA p-toluen sülfonat, Asetonitril çözeltisinde, b) 0.05 M Anilin + 0.1 M p-toluen sülfonik asit + 0.1 M TBA p-toluen sülfonat, Asetonitril çözeltisinde Pt Disk elektrodunda -0.8 V ile 1.0 V arasında alınan çok döngülü (51.-91.) dönüşümlü voltamogramları. ( $v=100\text{mV/s}$ )

Şekil 4.12.b'de Pt disk elektrotta  $-0.8$  V ile  $+1.0$  V arasında gerilim taramasıyla PANI filminin biriktirilmesi gösterilmektedir. İlk döngüde  $-0.6$  V'da gözlenen geniş tersinmez indirgenme piki anilinyum katyonunun (protonlanmış anilin) indirgenerek  $H_2$  gazı oluşturmaya karşılık gelmektedir. Anodik bölgede  $+0.9$  V'da gözlenen yükseltgenme piki ise dengedeki anilinin yükseltgenmesine aittir. 2. döngüden itibaren PANI filminin oluşumu ile birlikte anilinin bu yükseltgenme pik akımı giderek azalmakta ve kaybolmaktadır. Aynı zamanda Pt elektroda  $-0.6$  V'da PANI filminin kaplanması ile birlikte kaplanmamış çıplak Pt elektrot üzerinde belirgin bir şekilde gözlenen anilinyum katyonunun indirgenmesi giderek kaybolmaktadır. Sonraki döngülerde PANI filminin kalınlığının artışı gösteren  $-0.5$  V ile  $+0.7$  V arasındaki indirgenme ve yükseltgenmesine ait pik akımları giderek hızlı bir şekilde artmaktadır.

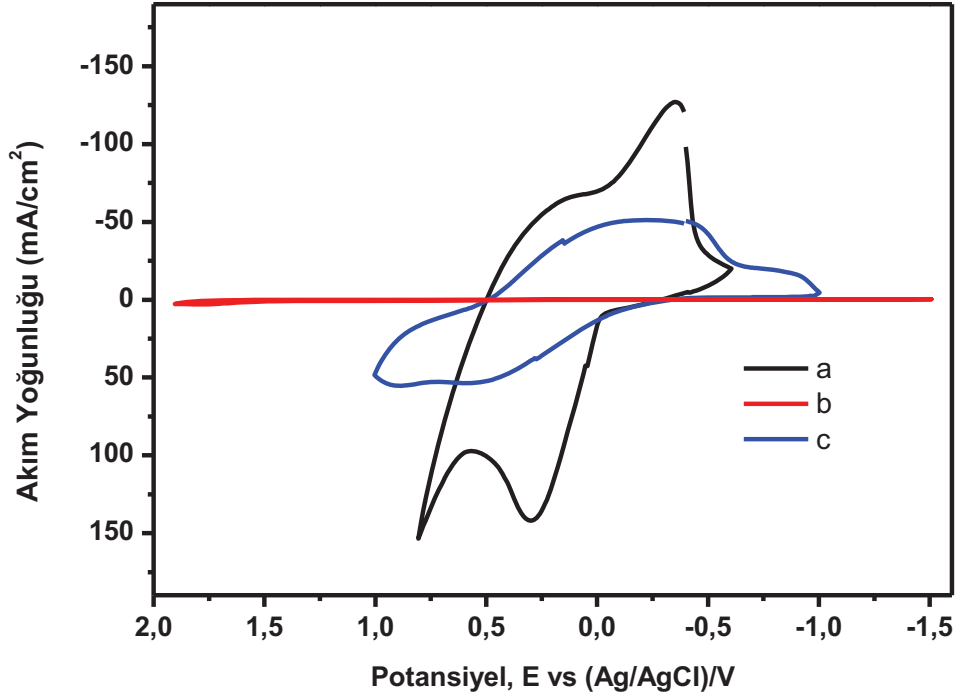


Şekil 4.12. a)  $0.1$  M p-toluen sülfonik asit +  $0.1$  M TBA p-toluen sülfonat, Asetonitril çözeltisinde, b)  $0.05$  M Anilin +  $0.1$  M p-toluen sülfonik asit +  $0.1$  M TBA-PTS, Asetonitril çözeltisinde Pt disk elektrodunda  $-0.8$  V ile  $1.0$  V arasında alınan çok döngü (1.-21.) dönüşümlü voltamogramları. ( $v=100$  mV/s)



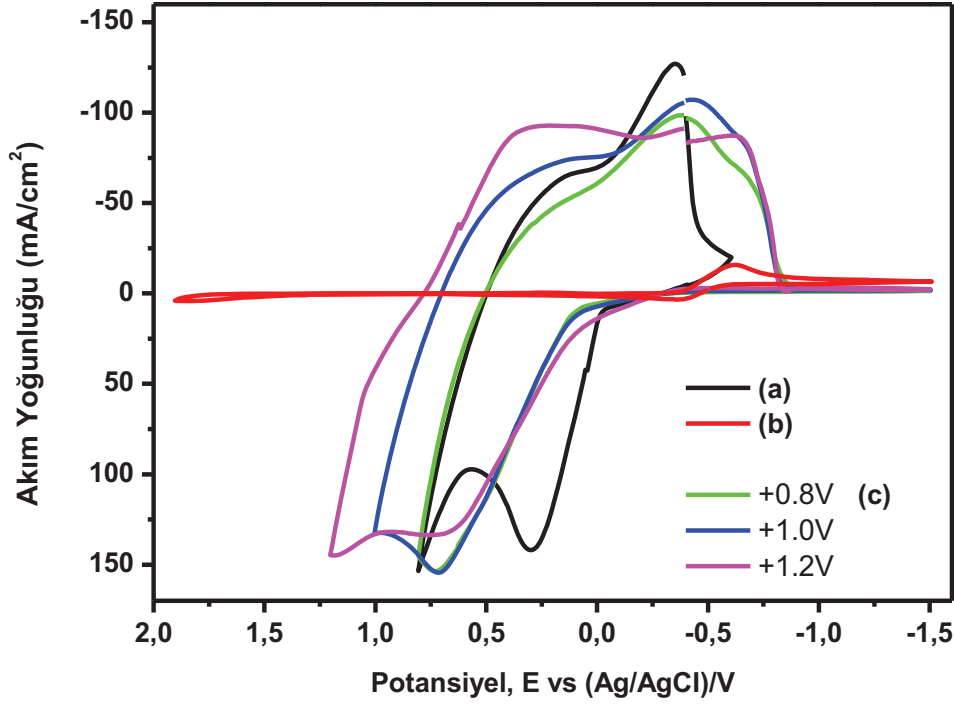
Şekil 4.13. 0.05 M Anilin + 0.1 M p-toluen sülfonik asit + 0.1 M TBA p-toluen sülfonat, Asetonitril çözeltisinde Pt disk elektrot yüzeyinde -0.4 V başlangıç gerilimi ile farklı son gerilim değerlerinden (0.55 V ile 0.80 V arasında değişen) dönülerek gerçekleştirilen gerilim taraması yöntemiyle 20 döngü sonrasında elde edilen PANI dönüşümlü voltamogramları. ( $v=100\text{mV/s}$ )

Potansiyodinamik yöntemle PANI'in elektropolimerizasyonu üzerine anodik sınır geriliminin etkisini inceleyebilmek amacıyla Pt disk elektrot yüzeyinde -0.4 V başlangıç gerilimi ile farklı son gerilim değerlerinden (0.55 V ile 0.80 V arasında değişen) dönülerek gerçekleştirilen gerilim taraması ile PANI biriktirilmiştir. Şekil 4.13'te görüldüğü gibi +0.55 V'dan başlayıp +0.8 V'a kadar artan gerilimlerde 20 döngü sonrasında elde edilen PANI miktarlarında ciddi bir artış gözlenmektedir. Özellikle +0.65 V ve daha yüksek gerilimlerde biriktirilen PANI miktarı hızlı bir şekilde artmaktadır. Bu davranış oluşan pernigralin formunun anilinin elektropolimerizasyonunu hızlandırdığı ve katalizlediği düşüncesini doğrulamaktadır [15].



Şekil 4.14. a) 0.05 M Anilin + 0.1 M p-toluen sülfonik asit + 0.1 M TBA p-toluen sülfonat, Asetonitril çözeltisinde Pt disk elektrot yüzeyinde -0.6 V ile +0.8 V aralığında gerilim taramasıyla 20 döngü sonrasında elde edilen PANI filminin kaplama çözeltisi içerisindeki son döngü dönüşümlü voltamogramı, b) 0.1 M Tetra n-bütil amonyum p-toluen sülfonat (TBA-PTS) boş (blank), Asetonitril çözeltisinin dönüşümlü voltamogramı, c) a'da verilen 20 döngü sonrası kaplanmış PANI filminin 0.1 M Tetra-n-bütil amonyum p-toluen sülfonat (TBA-PTS) boş (blank), Asetonitril çözeltisi içindeki dönüşümlü voltamogramı ( $v=100\text{mV/s}$ ).

Elektropolimerizasyon yoluyla elde edilen PANI filmlerinin tetra n-bütil amonyum p-toluen sülfonat (TBA-PTS) boş, Asetonitril destek elektrolit çözeltisindeki dönüşümlü voltametrik davranışı Şekil 4.14.c'de karşılaştırmalı olarak gösterilmiştir. -1.0 V ve +1.0 V arasındaki yükseltgenme-indirgenme akımı tümüyle PANI filmine aittir. Bununla birlikte filmin elektroaktivitesinin nötral elektrolit çözeltisinde kısmen kaybettiği gözlenmektedir. Bu davranış PANI filminin yükseltgenme sırasında proton kaybettiğini, buna karşılık indirgenme sırasında bu çözeltide yeterli proton bulamadığını göstermektedir. Bu sonuç da bölüm 2.3.1. ve 2.3.3.'de verilen mekanizmalarla uyumludur.

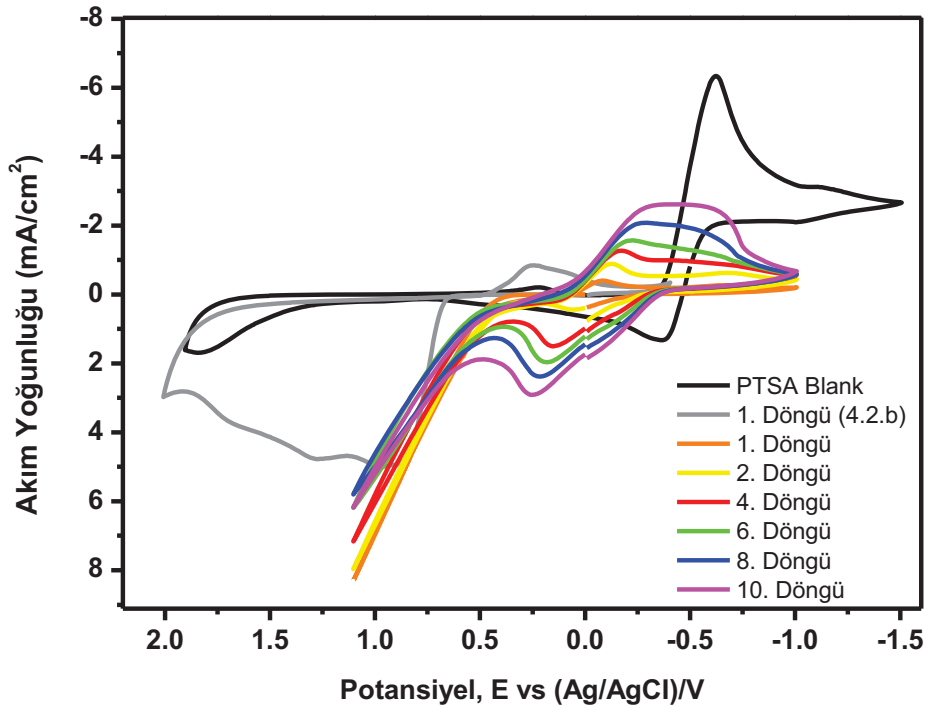


Şekil 4.15. a) 0.05 M Anilin + 0.1 M p-toluen sülfonik asit + 0.1 M TBA-PTS, Asetonitril çözeltisinde Pt disk elektrot yüzeyinde -0.6 V ile +0.8 V aralığında gerilim taramasıyla 20 döngü sonrasında elde edilen PANI filminin kaplama çözeltisi içerisindeki son döngü dönüşümlü voltamogramı, b) 0.1 M p-toluen sülfonik asit (PTSA) + 0.1 M TBA-PTS, Asetonitril çözeltisinin dönüşümlü voltamogramı, c) a'da verilen 20 döngü sonrası kaplanmış PANI filminin 0.1 M p-toluen sülfonik asit (PTSA) + 0.1 M TBA-PTS, Asetonitril çözeltisi içindeki farklı gerilim (+0.8V,+1.0V ve +1.2V) aralıklarında alınan boş çözelti dönüşümlü voltamogramı (v=100mV/s).

Benzer şekilde elektropolimerizasyon yoluyla elde edilen PANI filmlerinin fazladan p-toluen sülfonik asit (PTSA) ve tetra n-bütül amonyum p-toluen sülfonat (TBA-PTS) içeren, asetonitril destek elektrolit çözeltisindeki farklı gerilim aralıklarındaki dönüşümlü voltametrik davranışı Şekil 4.15.c'de karşılaştırmalı olarak gösterilmiştir. Şekil 4.15.c'de gözlenen -1.5 V ve +0.8 V arasındaki yükseltgenme-indirgenme akımı tümüyle PANI filmine aittir. Bu dönüşümlü voltamogramda PTSA varlığında PANI'in elektroaktivitesini yeniden kazandığı ve yapının büyük ölçüde emeraldin ve lökoemeraldin formunda dönüşüme uğradığı gözlenmektedir. Gerilim tarama aralığı pozitif yönde artırıldığında ve +1.0 V ile +1.2 V gerilim değerlerine ulaşıldığında PANI'in elektroaktivitesinin büyük ölçüde korunduğu, buna karşılık emeraldin ve pernigralin formuna dönüşüm olduğu gözlenmektedir. Bu davranış PANI filminin yükseltgenme sırasında proton kaybettiğini; fakat PTSA'in fazlasının

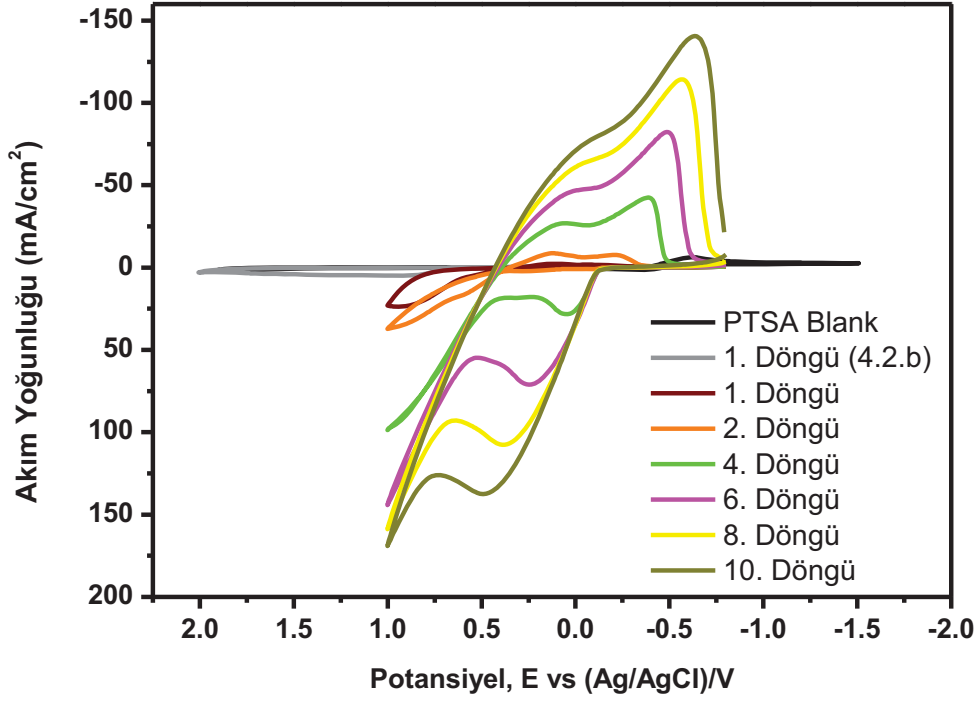
bulunduğu ortamda elektroaktivitesinin kaybolmadığını göstermektedir. Bu sonuç da aynı şekilde bölüm 2.3.1. ve 2.3.3.'de verilen mekanizmalarla uyumludur.

Elektrokimyasal yolla elde edilen PANI filmlerinin elektrokromik ve spektroelektrokimyasal davranışlarının incelenmesi için optik geçirgen elektrotlar kullanılmıştır. Bu çalışmada optik geçirgen elektrot olarak elektriksel iletken İndiyum Kalay Oksit kaplı cam ve polietilenterafitalat (PET) plakaları kullanılmıştır. Ayrıca iletkenlik ölçümlerinde altın (Au) kaplı dört uçlu iletkenli ölçüm elektrotları kullanıldığından PANI'in elektrokimyasal biriktirilmesi için ITO-Cam, ITO-PET, Au disk elektrotlar aşağıdaki deneylerde kullanılmıştır. Şekil 4.16, 4.17 ve 4.18'de sırasıyla ITO-PET, ITO-Cam ve Au disk elektrotta potansiyodinamik yolla elde edilen PANI oluşumu ile ilgili dönüşümlü voltamogramları gösterilmiştir. Sonuç olarak; PANI filmleri her üç elektrotta da benzer şekilde elde edilebilmektedir. Bu veriler temel alınarak bundan sonraki deneysel kısımda elektrokromik, spektroelektrokimyasal ve elektriksel iletkenlik çalışmaları gerçekleştirilmiştir.

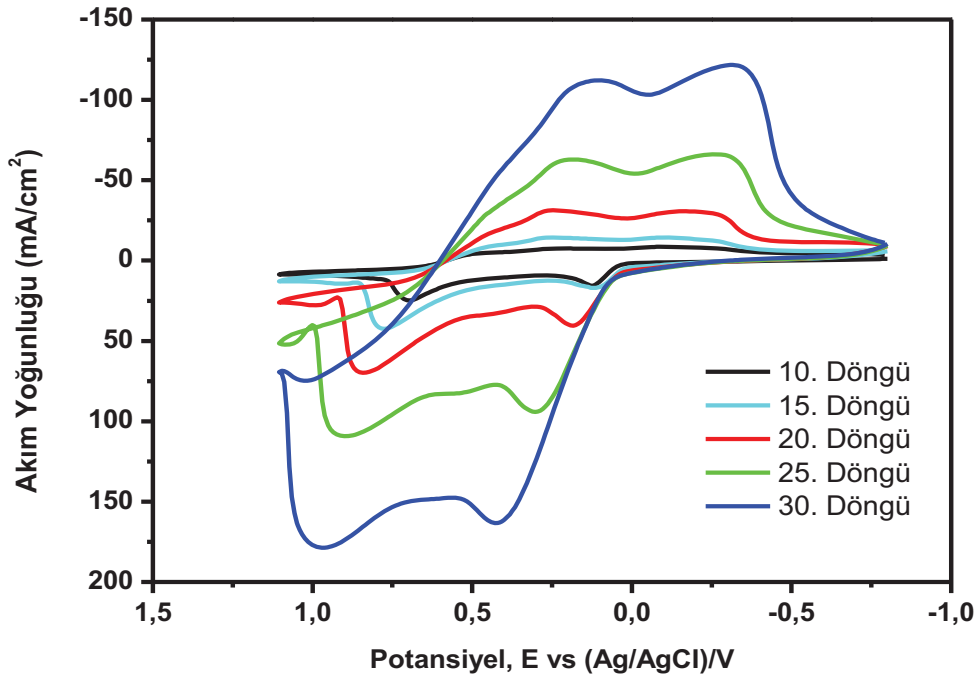


Şekil 4.16. 0.25 M Anilin ve 0.30 M p-toluen sülfonik asit/ 0.1 M TBA-PTS, asetonitril çözeltisinde, ITO-PET elektrotunda -1.0 V ile 1.1 V arasında alınan çok döngü (1.-10.) dönüşümlü voltamogramları. ( $v=100\text{mV/s}$ )





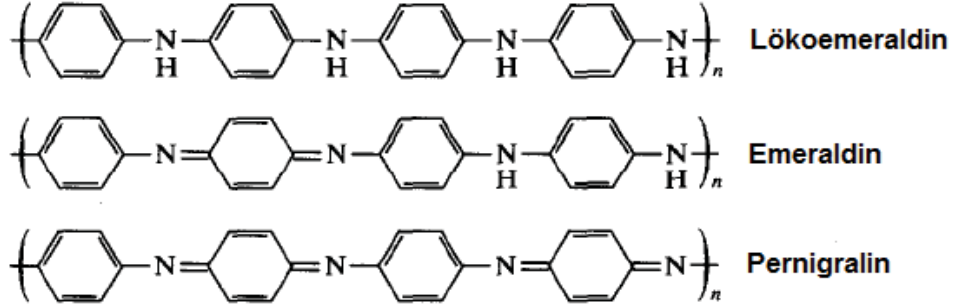
Şekil 4.17. 0.25 M Anilin ve 0.30 M p-toluen sülfonik asit/ 0.1 M TBA-PTS, asetonitril çözeltisinde, ITO Cam elektrotunda -0.8 V ile 1.0 V arasında alınan çok döngü (1.-10.) dönüşümlü voltamogramları. ( $v=100\text{mV/s}$ )



Şekil 4.18. 0.25 M Anilin ve 0.30 M p-toluen sülfonik asit/ 0.1 M TBA-PTS çözeltisinde, Altın (Au) elektrotunda -0.8 V ile 1.1 V arasında alınan çok döngü (10.-30.) dönüşümlü voltamogramları. ( $v=100\text{mV/s}$ )

## 4.2. Polianilin p-Toluen sulfonat İletken Polimerinin Elektrokromik Davranışları

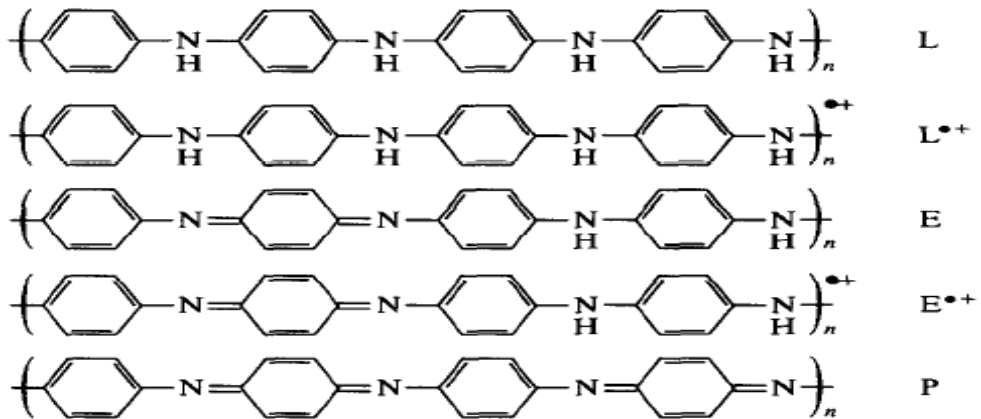
PANI, yükseltgenme basamağının değişimine göre üç farklı temel yapıdan oluşmaktadır. Bunlar lökoemeraldin, emeraldin ve pernigralin yapılarıdır.



Emeraldin tuzu yapısındaki katkılanmış PANI doğrudan anilinin yükseltgenmesiyle kimyasal veya elektrokimyasal yolla elde edilebilmektedir.

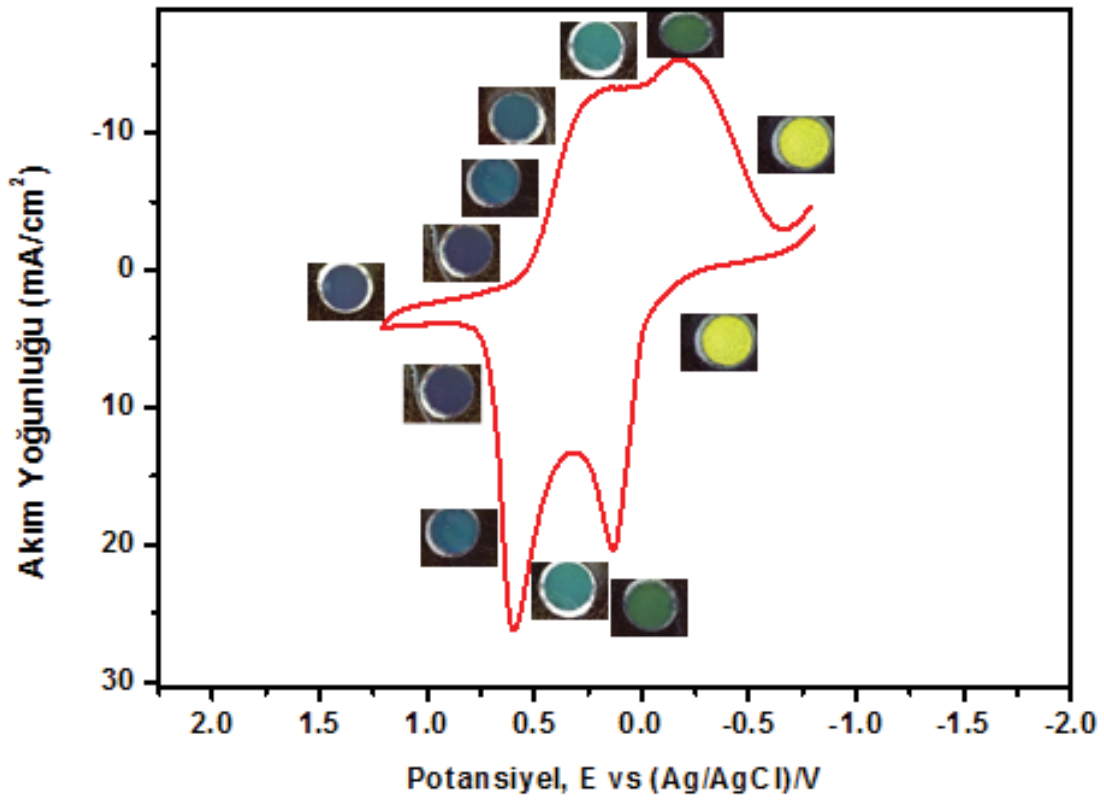
Lökoeemeraldin yapısında azot (N) atomlarının tamamı ikincil amin şeklinde bulunur. Buna karşılık emeraldin yapısındaki N atomlarının yarısı ikincil amin diğer yarısı ise protonlanmış imin yapısındadır. Pernigralin yapısında ise PANI tümüyle yükseltgenmiş halde ve tüm N atomları imin formundadır.

Aslında PANI yapısında yükseltgenme indirgenme sırasında elektron ve proton transferi sonucunda bir dizi katyon radikalik merkezler oluşmakta ve PANI filmleri katkılanmaktadır. Bu esnada oluşan başlıca türler yukarıda kısaca gösterilmiştir. Bununla birlikte PANI filminin indirgenme ve yükseltgenme sırasında elektron ve



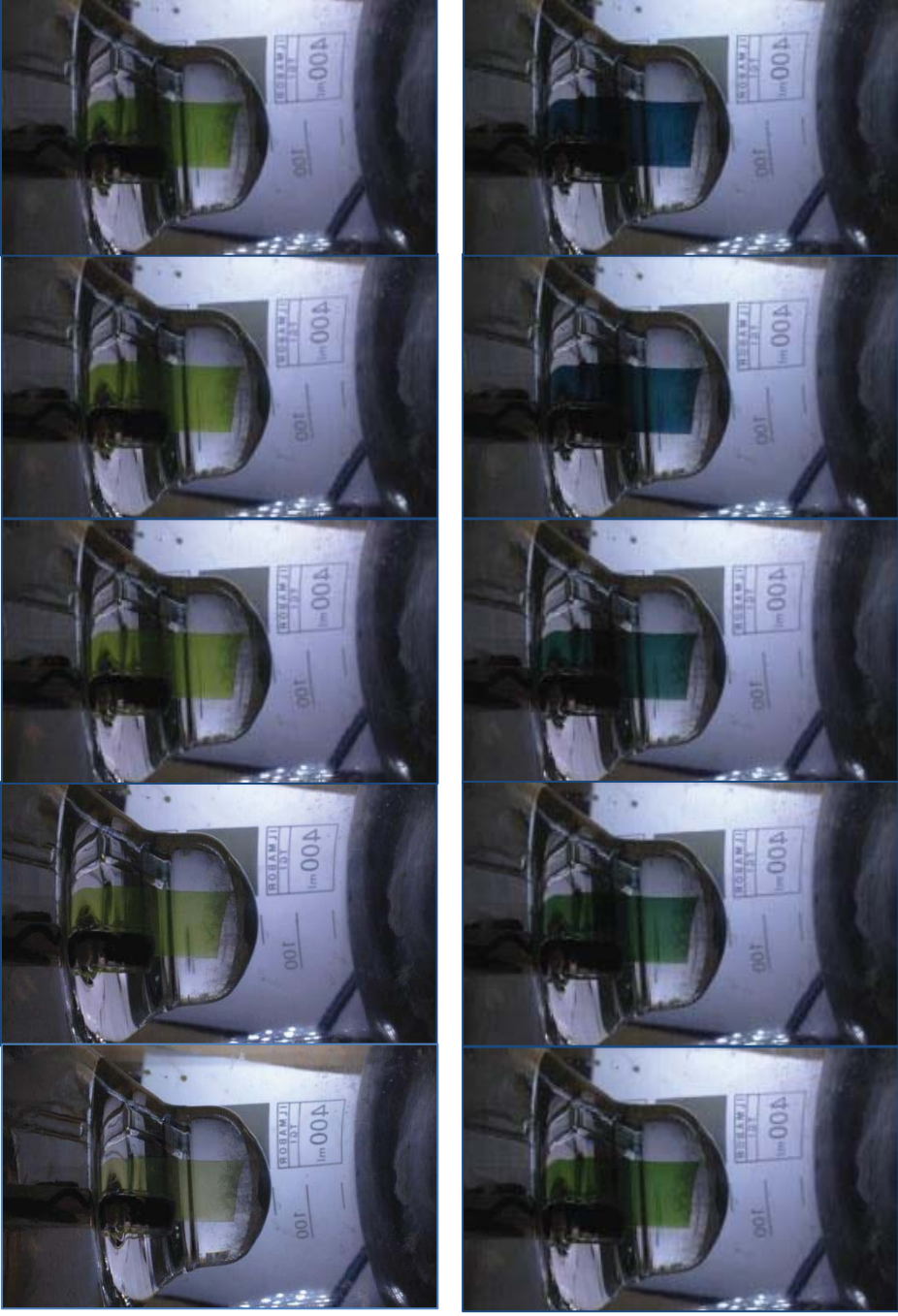
proton transferi ile gerçekleşebilecek bütün olası tepkimeler yukarıda şematik olarak gösterilmiştir.

PANI'nin katkılanmış emeraldin (zümrüt yeşili) tuz formu isimlendirmeden de anlaşılacağı üzere ince filmlerinde emeraldin yeşili rengindedir. Bunun yanında emeraldin yükseltgendiğinde mavi renkli pernigralin formuna dönüşmektedir. Ayrıca elektrokimyasal yolla veya indirgen kullanılarak asidik ortamda elde edilen lökoemeraldin sarı renktedir. Bu çalışmada bölüm 4.1'de elektrokimyasal yolla elde edilen PANI filmlerinin elektrokromik davranışları ayrıntılı olarak incelenmiştir.



Şekil 4.19. 0.05 M Anilin + 0.1 M p-toluen sülfonik asit + 0.1 M TBA p-toluen sülfonat, Asetonitril çözeltisinde (Şekil 4.12.b çözeltisi) biriktirilen PANI-PTS filmlerinin uygulanan elektrot gerilimlerine bağlı renk değişimleri. Pt elektrotta dönüşüm voltametrik deneysel tarama üzerinde işaretlenen gerilimlerdeki mikroskop fotoğrafları bağlantılı olarak verilmiştir.

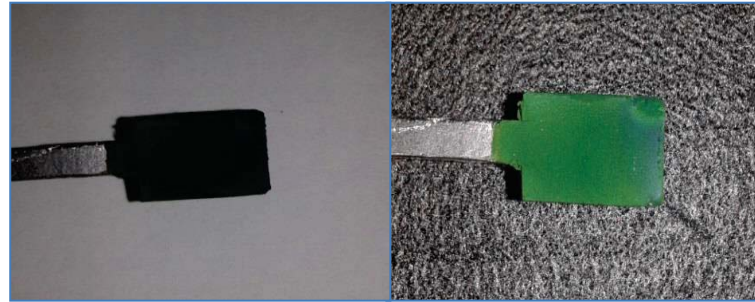
Şekil 4.19'da potansiyel taraması yöntemiyle Pt disk elektrot üzerine biriktirilen PANI-PTS filminin elektrot geriliminin değişimine bağlı olarak farklı gerilim değerlerinde (-0.4 V, 0.0 V, 0.3 V, 0.35 V, 0.6 V, 0.75 V, 0.9 V) çekilen elektrot fotoğrafları verilmiştir. Buna göre, -0.4 V ile +1.2 V arası değişen gerilim taraması esnasında, elektrot yüzeyinde biriktirilen PANI filminin indirgenmiş ve yükseltgenmiş formları arasında geçişlerin renk değişimi ile takip edilebildiği görülmektedir. -0.4 V'da PANI filminin lökoemeraldin formunda olduğu, -0.4 V'dan daha anodik gerilimlere gidildiğinde ise lökoemeraldin formunun emeraldin formuna, renginin ise zümrüt yeşiline döndüğü gözlemlenmektedir. +0.5 V ötesinde +0.75 V değerinde emeraldin ve pernigralin karışımından oluşan mavi-yeşil renk karışımı gözlenmekte, +0.75V ile +0.9 V arasında PANI filmi pernigralin formunda lacivert renge dönüşmektedir. Geri döngüde, +0.9 V'dan -0.8 V'a doğru katodik yönde gerilim taramasına devam edildiğinde film renginin tekrar mavi-yeşil emeraldin yeşili ve sarı renklere doğru kaymakta olduğu görülmektedir. PANI-PTS filminin bu çözültide renk değişimi tersinirdir ve bu deneysel sonuç PANI filminin ideal bir elektrokromik davranış gösterdiğini kanıtlamaktadır. Şekil 4.20'de görüldüğü üzere benzer deney, optik geçirgen ITO elektrot üzerinde de gerçekleştirilmiş ve PANI-PTS filminin elektrokromik davranışı in-situ yöntemle gösterilmiştir.



Şekil 4.20. 0.05 M Anilin + 0.1 M p-toluen sülfonik asit + 0.1 M TBA p-toluen sülfonat, asetonitril çözeltilisinde optik geçiren ITO-PET elektrot üzerinde gerilim taramasıyla biriktirilen PANI-PTS filminin elektrokimyasal biriktirme esnasında -1.0 V ile 1.1 V gerilimler arası alınmış fotoğrafları.



Pt Elektrot



Grafit Kompozit Elektrot

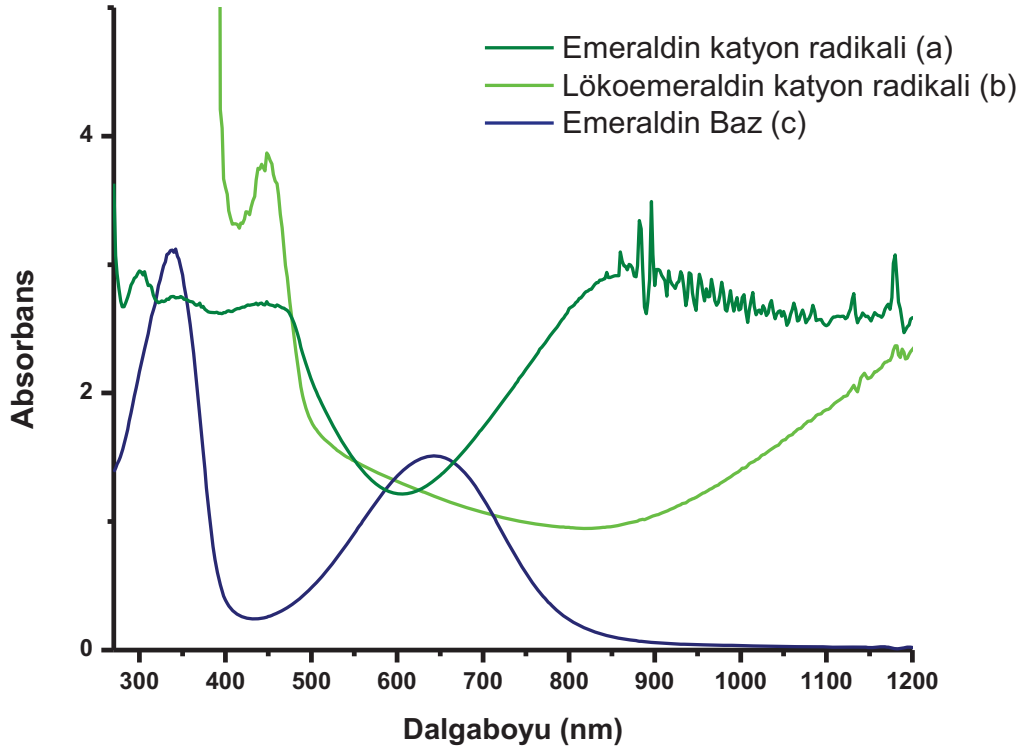
Şekil 4.21. PANI'in kromik davranışı makro Pt ve C grafit (grafit/kompozit) elektrotlardaki flaşlı/flaşsız fotoğrafları ve davranışları gösterilmiştir.

PANI bölüm 4.1'de gösterildiği gibi, Pt ve Grafit kompozit makro elektrot yüzeylerinde de gerilim taramasıyla elektrokimyasal yolla biriktirilmiştir. 2x1 cm boyutlarında makro elektrot üzerinde elde edilen yaklaşık 50 µm kalınlığındaki PANI-PTS filmlerinin normal gün ışığı ve fotoğraf makinesi flaş ışığı altında çekilmiş fotoğrafları Şekil 4.21'de karşılaştırmalı olarak gösterilmiştir. Fotoğraflardan da görüldüğü gibi gün ışığı altında rengi ayırt edilemeyen ve siyah

görünen PANI-PTS filmleri, yüksek şiddette flaş ışığı altında çekilen fotoğraflarda şiddetli floresans göstermektedir. Bu özellik sarı renkli lökoemeraldin, yeşil renkli emeraldin ve lacivert renkli pernigralin formundaki her üç PANI filmde de belirgin bir şekilde gözlenmektedir.

#### **4.3. Polianilin p-Toluen Sulfonat İletken Polimerinin UV-Görünür-NIR Bölge Spektroelektrokimyasal Davranışları**

PANI-PTS'ın yukarıda ayrıntılı bir şekilde anlatılan lökoemeraldin, emeraldin ve pernigralin gibi farklı türlere ait renkliliklerinin değişimi ve elektrokromik davranışı UV Görünür bölge spektrumlarına yansır. Şekil 4.22'de elektrokimyasal yolla elde edilen PANI-PTS lökoemeraldin, emeraldin ve emeraldin baz filmlerinin dimetilsülfoksit (DMSO) çözücüsü içerisinde elde edilen çözeltilerinin (5 mg PANI-PTS polimeri/mL DMSO) UV-vis-NIR spektrumları verilmiştir. Şekil 4.22.a'da verilen iletken poliemeraldin spektrumunda, 300-338 nm'de benzenoid yapıya ait  $\pi-\pi^*$  geçişine karşılık gelen şiddetli absorpsiyon bandı gözlenmektedir. Bunun yanında 420-450 nm arasında polaronik (katyon radikali) yapıdaki  $\pi$ -polaron geçişlerine ait absorpsiyon bandı belirgin bir şekilde gözlenir. İletken emeraldin yapısında yük transfer geçişlerine karşılık gelen ve 860 nm'de maksimum absorpsiyon gösteren 750-1000 nm arasında geniş absorpsiyon bandı polaron- $\pi^*$  geçişlerine ait olduğu önerilmektedir [22,39–42]. 860 nm ötesinde gözlenen şiddetli geçişler PANI emeraldin katyon radikali yapısındaki yüksek iletkenliği nedeniyle görülen yük transfer geçişleridir.



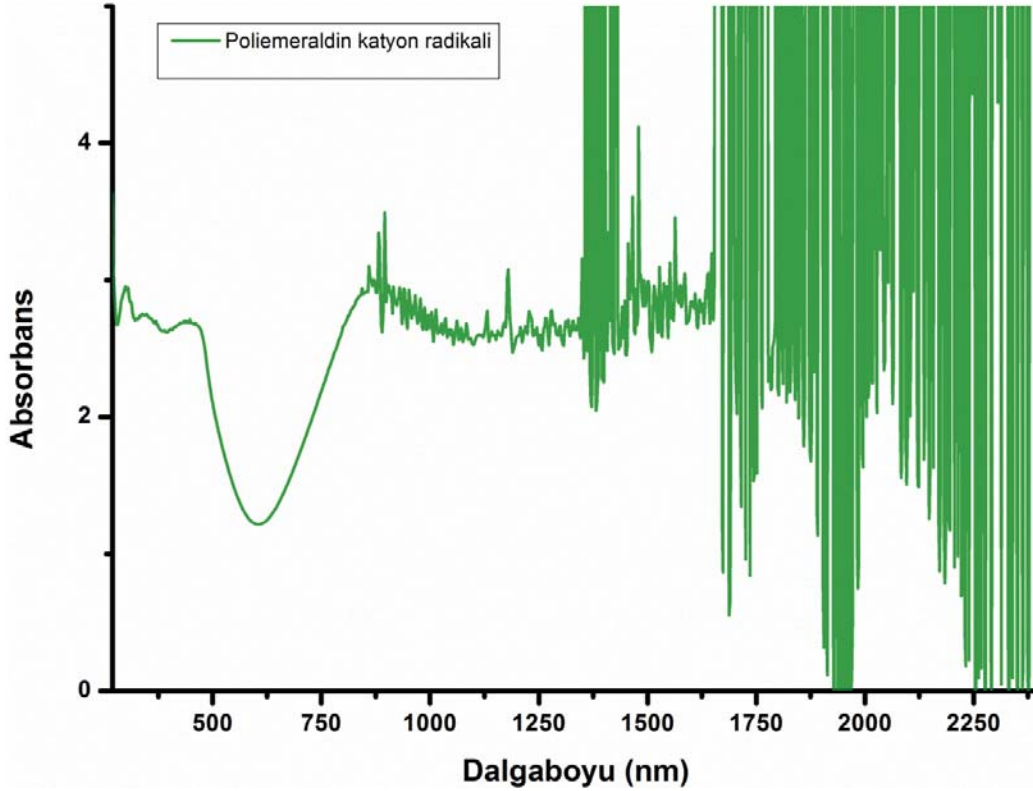
Şekil 4.22. Gerilim taraması yöntemiyle elektropolimerizasyon ile elde edilmiş PANI-PTS a) Emeraldin (kation radikali formu), b) lokoemeraldin ve c) emeraldin baz filmlerinin DMSO içerisindeki çözeltisinin UV-vis-NIR spektrumu. (5 mg PANI-PTS polimeri/mL DMSO) (270nm-1200nm)

Şekil 4.22.b'de elektrokimyasal yolla elde edilen PANI-PTS indirgenmesi yoluyla elde edilen kısmen yükseltgenmiş lokoemeraldinin (kation radikali formu) DMSO içerisindeki çözeltisinin UV-vis-NIR spektrumu verilmiştir. Bu spektrumda 300-340 nm'de benzenoid yapıda  $\pi$ -  $\pi^*$  geçişlerine ait absorpsiyon bantları ve 440 nm'de polaronik kation yapısındaki  $\pi$ -polaron geçişlerine ait absorpsiyon bandı aynı şekilde gözlenmektedir. Buna karşılık lokoemeraldin kation radikali UV-vis-NIR spektrumunda 800-1000 nm arasındaki absorpsiyon şiddetinde belirgin azalma gözlenmektedir. Bu sonuç bipolaronik yük taşıyıcıların bu formda derişiminin daha düşük olduğu anlamına gelmektedir.

Elektrokimyasal yolla elde edilen PANI emeraldin filminin seyreltik amonyak çözeltisine daldırılması sonucu proton kaybıyla birlikte emeraldin kation radikali formundaki PANI-PTS filmi, pernigralin disproporsinasyon tepkimesiyle (polimer



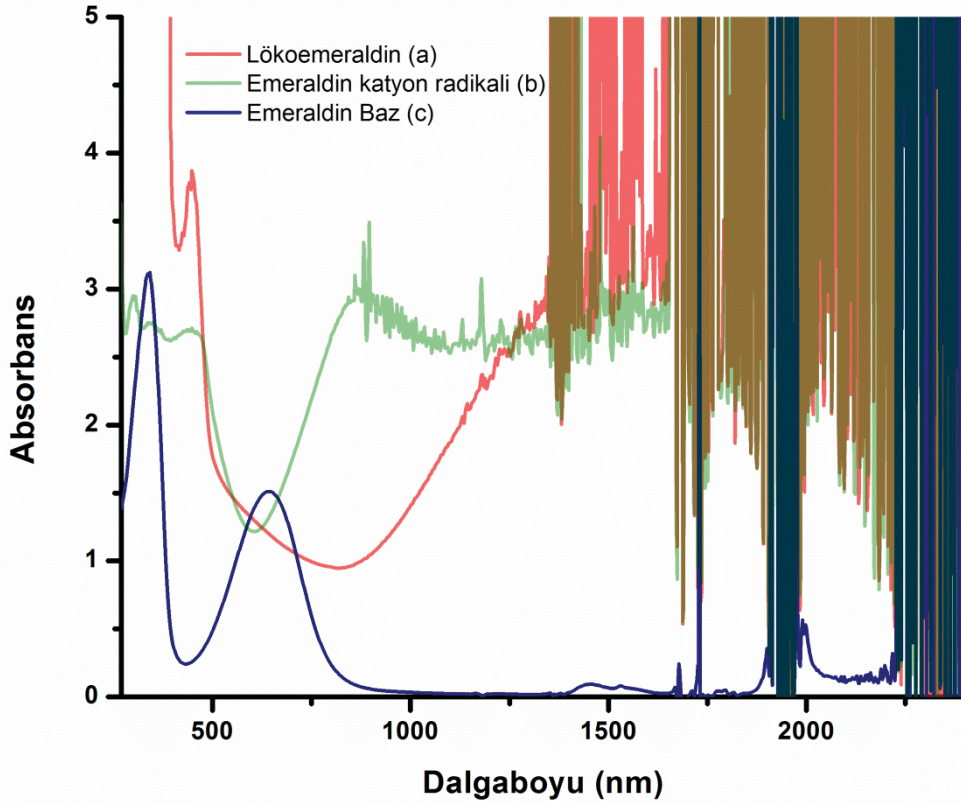
yapısında iç elektron transferi yoluyla) emeraldin baz yapısına dönüşmektedir. Şekil 4.22.c'de poli-emeraldin bazın UV-vis-NIR spektrumu gösterilmiştir. Bu spektrumda 338 nm'deki absorpsiyon bandı emeraldin bazı yapısında bulunan benzenoid halkanın  $\pi$ - $\pi^*$  geçişlerine atfedilir. 640 nm'deki geniş absorpsiyon bandı aynı yapıda bulunan kinondiimin (kinonoid yapı) yapısındaki  $\pi$ - $\pi^*$  geçişlerine aittir [22,39–42]. Emeraldin baz elektriksel iletkenliğe sahip değildir. Bu yüzden 800 nm üzerinde herhangi bir yük aktarım geçişi gözlenmemektedir.



Şekil 4.23. Gerilim taraması yöntemiyle elektropolimerizasyon ile elde edilmiş PANI-PTS Emeraldin (katyon radikali formu) filminin DMSO içerisindeki çözeltisinin UV-vis-NIR spektrumu. (5 mg PANI-PTS polimeri/mL DMSO) (270nm-2400nm)

Şekil 4.23'de görüldüğü gibi; iletken PANI emeraldin polimerinin DMSO çözeltisindeki spektrumunda, 330-338 nm'de (3,78 - 3,65 eV)  $\pi$ - $\pi^*$ , 420-450 nm'de (2,96 - 2,76 eV)  $\pi$ -polaron ve 750-1000 nm (1,65-1,24 eV) arasında geniş absorpsiyon bandı polaron- $\pi^*$  geçişleri görülürken, 1000 nm-2400 nm (1,24 - 0,52 eV) arasında yakın infrared bölgede şiddetli absorpsiyon bantları gözlenmektedir. 860 nm'de (1,44 eV) maksimum absorpsiyon gösteren 750-1000 nm (1,65-1,24 eV) arasındaki geniş absorpsiyon bandının polaron- $\pi^*$  geçişlerine ait olduğu

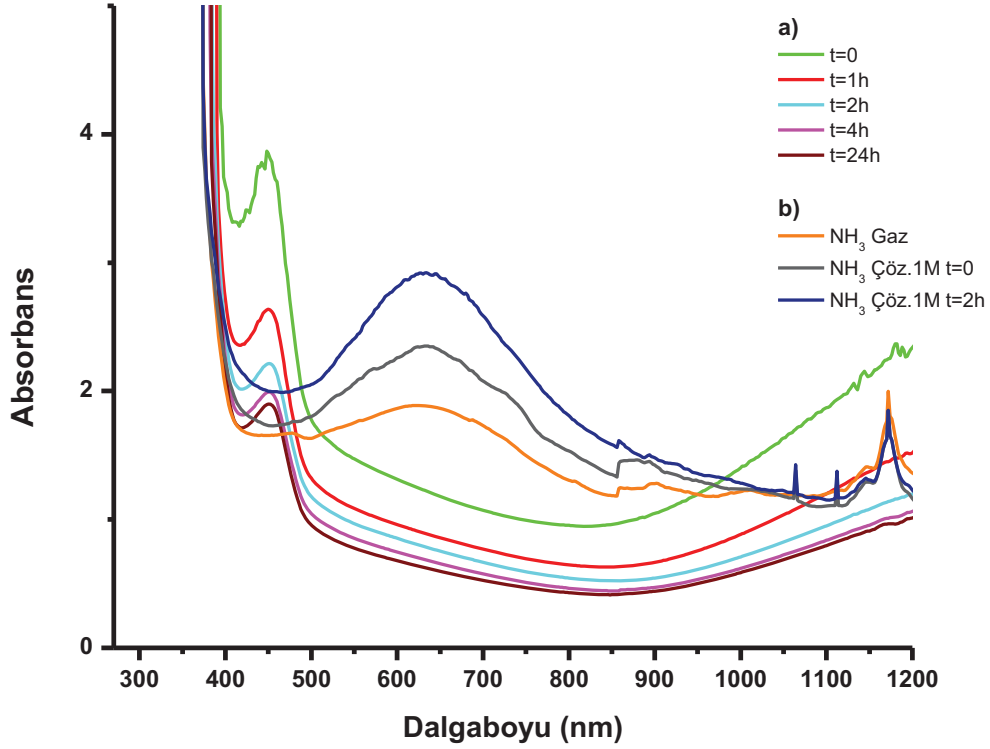
önerilmektedir [22,39–42]. İletken PANI emeraldin katyon radikali yapısında polaronik merkezlerin zincir boyunca elektronik iletkenliğine sebep olduğu bilinmektedir. 1000 nm - 2400 nm arasındaki infrared absorpsiyonunun, yüksek metalik iletkenliğe sahip PANI'nin sarmal düzenli zincir yapısından kaynaklanan iyi dağılmış delokalize elektronlardan kaynaklandığı önerilmiştir [43]. 860 nm ötesinde gözlenen bu geçişler yüksek metalik iletkenliğe sahip PANI filmlerinin yüksek iletkenliği nedeniyle meydana gelen zincirler arası yük transfer geçişleridir.



Şekil 4.24. Gerilim taraması yöntemiyle elektropolimerizasyon ile elde edilmiş PANI-PTS a) lökoeemeraldin, b) Emeraldin (katyon radikali formu) ve c) emeraldin baz filmlerinin DMSO içerisindeki çözeltisinin UV-vis-NIR spektrumu. (5 mg PANI-PTS polimeri/mL DMSO) (270nm-2400nm)

Şekil 4.24'te PANI-PTS'nun üç farklı formu olan lökoeemeraldin, emeraldin (katyon radikali) ve emeraldin bazın DMSO içerisindeki UV-vis-NIR spektrumu verilmiştir. 1000 nm üzerinde emeraldin baza (4.24.c) ait absorpsiyon hemen hemen tümüyle ortadan kalkarken, lökoeemeraldin yapısında (4.24.a) bulunan polaronik türler sebebiyle yine 1000 nm üzerinde şiddetli absorpsiyon göstermektedir. Emeraldin

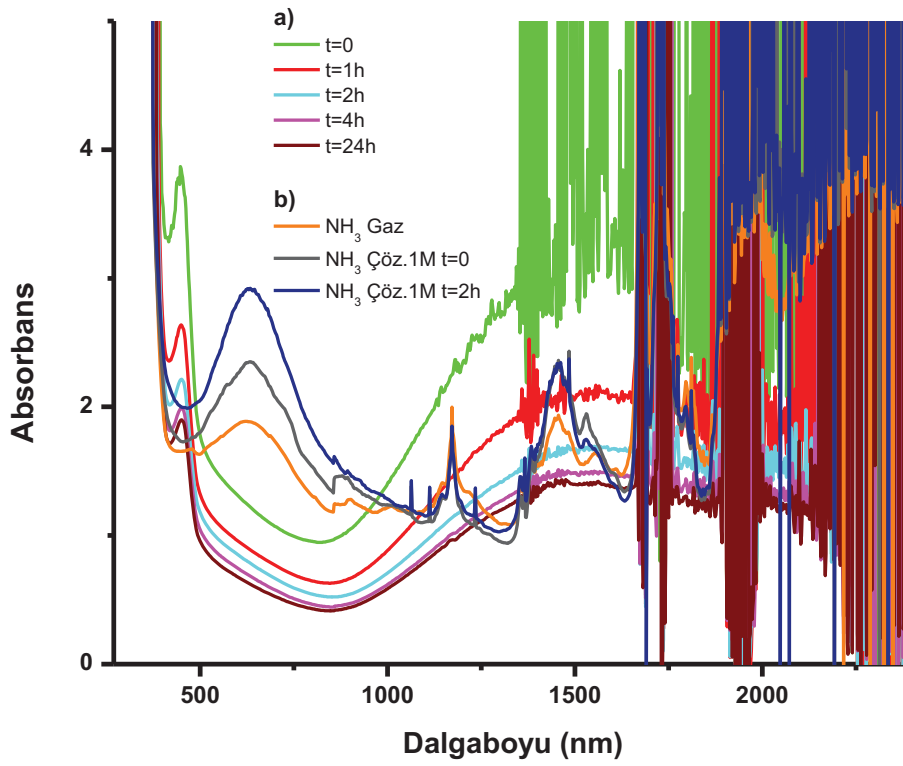
bazın iletkenliđi çok dūşūktūr ( $10^{-10}$  S/cm) ve hemen hemen yalıtkan olarak bilinmektedir. Buna karřılık iletken lōkoemeraldin (polaronik katkılanmış) ve emeraldin katyon radikali formlarının elektriksel iletkenliđe sahip olduđu bilinmektedir. Sonuç olarak Őekil 4.24'teki NIR bōlgedeki absorbandslar iletkenlik verileriyle tam olarak uyuřmaktadırdır.



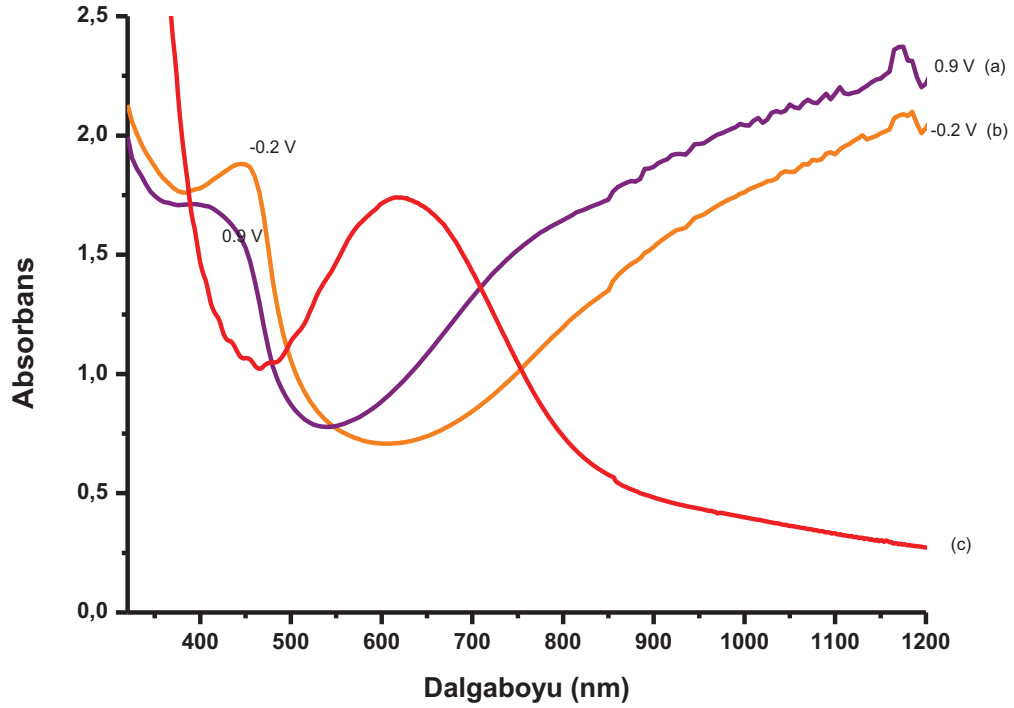
Şekil 4.25. Gerilim taraması yōntemiyle elektropolimerizasyon ile elde edilmiş PANI-PTS lōkoemeraldin filmlerinin DMSO içerisindeki ōzeltisinin UV-vis-NIR bōlgede a) zamana karşılık atmosferik koşullarda (oksijen etkisi) değişimi, b) gaz fazında amonyak ve amonyak ōzeltisi eklenmesiyle (baz etkisi) gōzlenen absorpsiyondaki değişimi. (5 mg PANI-PTS polimeri/mL DMSO) (270nm-1200nm)

Őekil 4.25.a ve b'de PANI-PTS kısmen polaronik katkılanmış lōkoemeraldin filmlerinin DMSO içerisindeki ōzeltisinin sırasıyla UV-vis-NIR spektrumunun zamana karřılık atmosferik kořullarda ve gaz fazında amonyak veya amonyak ōzeltisi eklenmesiyle gōzlenen deđiřimi verilmiřtir. Polaronik katkılanmış lōkoemeraldin oksijene karřı en duyarlı PANI formudur. Atmosferik kořullarda zamanla oksijen ile etkileřerek yūkseltgenir. Őekil 4.25.a'da gōrūldūđū gibi

polaronik katkılanmış lökoemeraldin zamanla oksijen ile yükseltgenerek iletkenliği kısmen azalsa da 24 saat sonra dahi hala iletken polaronik katyon radikalik merkezlerin yapıda kaldığı NIR spektrumundan anlaşılmaktadır. Buna karşılık Şekil 4.25.b'de polaronik katkılanmış lökoemeraldinin amonyak ile etkileştirilerek proton kaybetmesi sonucu iletkenliğinin hızla düştüğü ve kısmen emeraldin baz yapısına dönüştürüldüğü görülmektedir. Bununla birlikte amonyak eklenmesinden sonra bile emeraldin baz yapısında hala kısmen polaronik katkılanmış merkezler bulunduğu için 1000 nm – 2000 nm aralığında şiddetli absorbands gözlenmektedir. (Şekil 4.26.b)



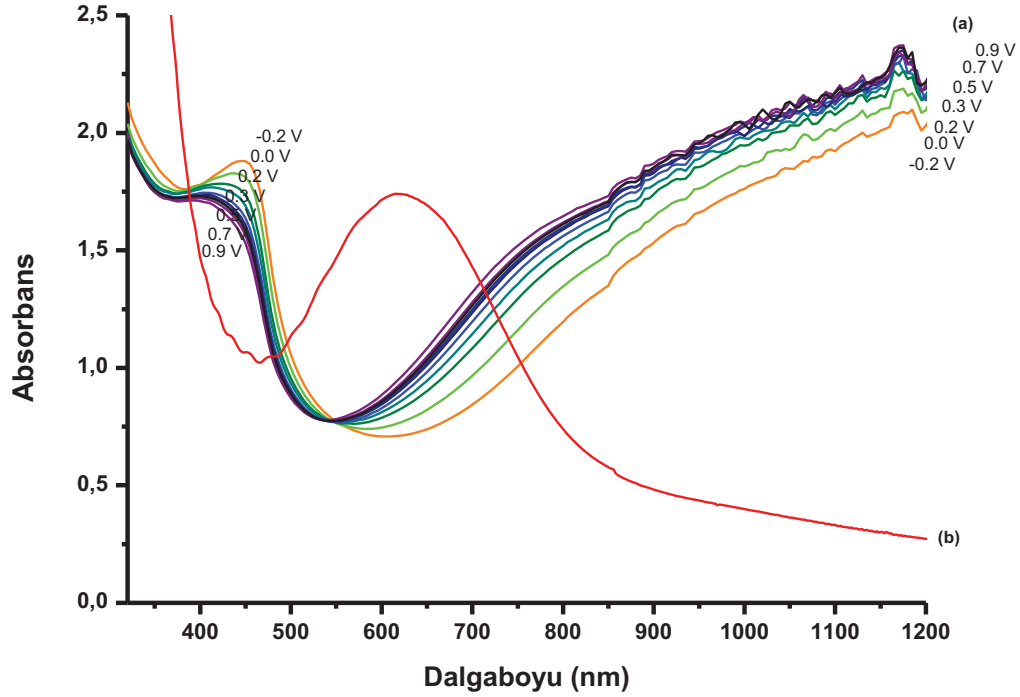
Şekil 4.26. Gerilim taraması yöntemiyle elektropolimerizasyon ile elde edilmiş PANI-PTS lökoemeraldin filmlerinin DMSO içerisindeki çözeltisinin UV-vis-NIR bölgede a) zamana karşılık atmosferik koşullarda (oksijen etkisi) değişimi, b) gaz fazında amonyak ve amonyak çözeltisi eklenmesiyle (baz etkisi) gözlenen absorpsiyondaki değişimi. (5 mg PANI-PTS polimeri/mL DMSO) (270nm-2400nm)



Şekil 4.27. Optik geçirgen ITO-PET elektrot üzerinde gerilim taraması yöntemiyle elektropolimerizasyonu ile elde edilmiş PANI-PTS a) yükseltgenmiş emeraldin/ pernigralin (kasyon radikali formu), b) kısmen yükseltgenmiş lökoemeraldin ve c) emeraldin baz ( $\text{NH}_3$  ile etkileştirilmiş)  $10 \mu\text{m}$  kalınlığında filmlerinin asetonitril TBA-PTS, PTSA çözeltisi içerisinde (in-situ spektroeletrokimyasal hücrede) alınan UV-vis-NIR spektrumu. (320nm-1200nm)

Şekil 4.27’de ITO-PET elektrot üzerine gerilim taraması yöntemiyle elektropolimerizasyonu ile elde edilmiş PANI-PTS filmlerinin kısmen yükseltgenmiş lökoemeraldin (-0.2V), yükseltgenmiş emeraldin/ pernigralin kasyon radikalik formu (0.9V) ile emeraldin baz formlarının (4.27.c) asetonitril TBA-PTS, PTSA çözeltisi içerisinde (in-situ spektroeletrokimyasal hücrede) alınan UV-vis-NIR spektrumu verilmiştir. Bu spektrumda, lökoemeraldin ve yükseltgenmiş emeraldin/ pernigralin kasyon radikalik formuna ait 440 nm’de polaronik kasyon yapısındaki  $\pi$ -polaron geçişlerine ait absorpsiyon bandı aynı şekilde gözlenirken,  $\text{NH}_3$  ile etkileştirilmiş emeraldin baz formunda proton kaybı sonucunda bu bölgedeki absorbansın nispeten düşük olduğu görülmektedir. Emeraldin baz formuna ait 625 nm’de görünen geniş absorbans pikinin kinonoid yapıdaki  $\pi$ - $\pi^*$  geçişlerine ait olduğu önerilmiştir. Kısmen yükseltgenmiş lökoemeraldin ve yükseltgenmiş

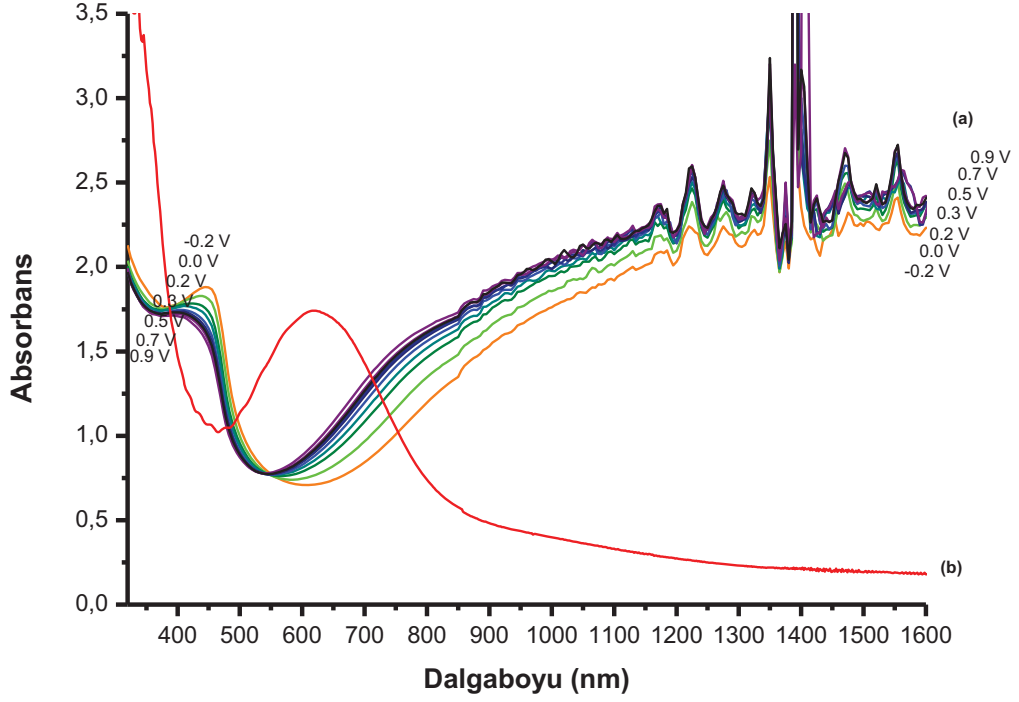
emeraldin/permnigralin formlarında 750 nm'den sonra artan absorbans değerleri polaronik yapılar nedeniyledir ve polaron- $\pi^*$  geçişlerine aittir. Bu bölgede emeraldin baz formunda ise  $\text{NH}_3$  ile tepkime sonucu proton kaybı yoluyla polaronik (katyon radikalik) kısımların yok edilmesine bağlı olarak absorbans değeri büyük ölçüde düşmüştür.



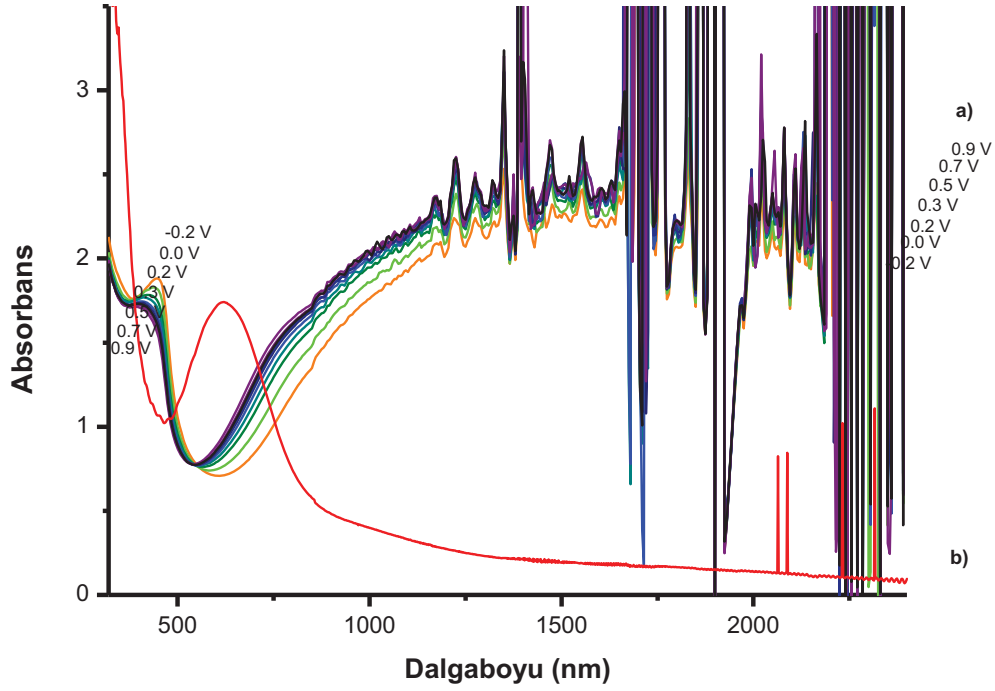
Şekil 4.28. Optik geçirgen ITO-PET elektrot üzerinde gerilim taraması yöntemiyle elektropolimerizasyon ile elde edilmiş PANI-PTS a) kısmen yükseltgenmiş lökoemeraldin, yükseltgenmiş emeraldin/permnigralin (katyon radikalik formu), b) emeraldin baz ( $\text{NH}_3$  ile etkileştirilmiş) 10  $\mu\text{m}$  kalınlığında filmlerinin asetonitril TBA-PTS, PTSA çözeltisi içerisinde (in-situ spektroeletrokimyasal hücrede) uygulanan farklı gerilimlere bağlı olarak alınan UV-vis-NIR spektrumu.(320nm-1200nm)

Şekil 4.28'de verilen; in-situ spektroeletrokimyasal hücrede, -0.2 V ile +0.9 V arasında farklı gerilim değerlerinde ITO-PET elektrot üzerinde biriktirilen PANI-PTS filmlerinin alınan UV-vis-NIR spektrumları incelendiğinde, yükseltgenmiş lökoemeraldin formundan yükseltgenmiş emeraldin/permnigralin formuna yaklaştıkça polaronik katyon yapısındaki  $\pi$ -polaron geçişlerinin azaldığı ve dolayısıyla 420 nm civarındaki absorbansın düştüğü, buna karşılık 600-1200 nm arasında polaronik yük transfer absorpsiyonunun şiddetlendiği görülmektedir.

1200-1600 nm arasında absorbans değerlerinin polaronik katkıyla birlikte yükseldiği Şekil 4.29'da görülmektedir. Bu durum, daha önce de bahsedildiği gibi elde edilen polimer yapısında, lökoemeraldin formundan yükseltgenmiş emeraldin/permiralin formuna geçtikçe delocalize polaronik katkılanmış merkezlerin artmasından kaynaklandığını düşündürmektedir.



Şekil 4.29. Optik geçirgen ITO-PET elektrot üzerinde gerilim taraması yöntemiyle elektropolimerizasyon ile elde edilmiş PANI-PTS a) kısmen yükseltgenmiş lökoemeraldin, yükseltgenmiş emeraldin/permiralin (kasyon radikali formu), b) emeraldin baz ( $\text{NH}_3$  ile etkileştirilmiş)  $10 \mu\text{m}$  kalınlığında filmlerinin asetonitril TBA-PTS, PTSA çözeltisi içerisinde (in-situ spektroeletrokimyasal hücrede) uygulanan farklı gerilimlere bağlı olarak alınan UV-vis-NIR spektrumu.(320nm-1600nm)

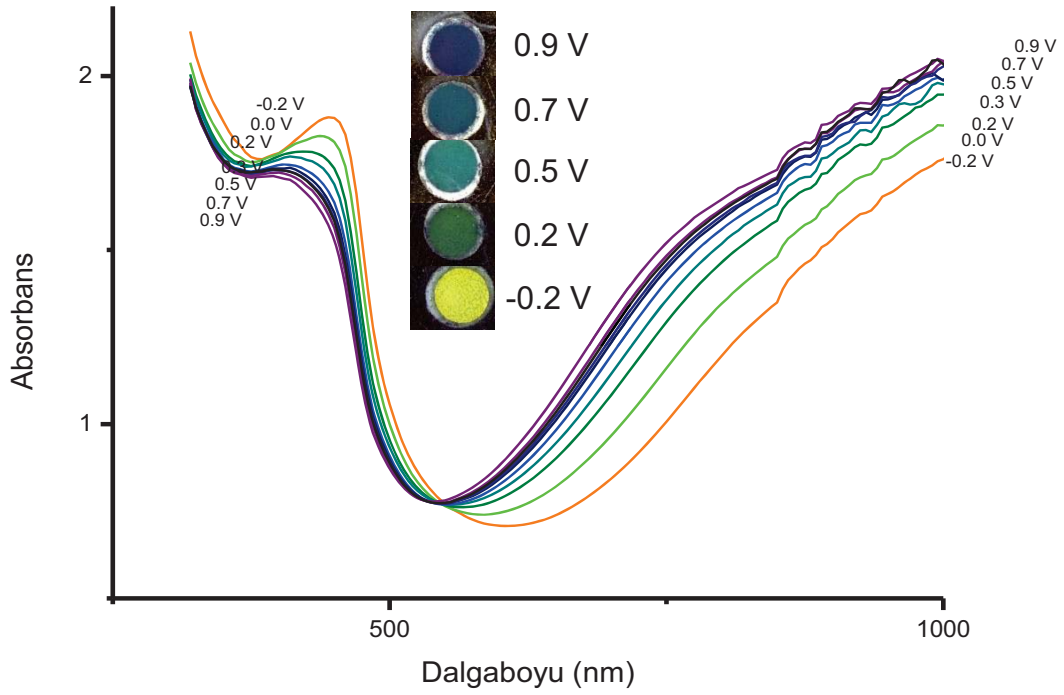


Şekil 4.30. Optik geçirgen ITO-PET elektrot üzerinde gerilim taraması yöntemiyle elektropolimerizasyon ile elde edilmiş PANI-PTS a) kısmen yükseltgenmiş lökoemeraldin, yükseltgenmiş emeraldin/permigralin (katyon radikali formu) ve b) emeraldin baz ( $\text{NH}_3$  ile etkileştirilmiş)  $10 \mu\text{m}$  kalınlığında filmlerinin asetonitril TBA-PTS, PTSA çözeltisi içerisinde (in-situ spektroeletrokimyasal hücrede) uygulanan farklı gerilimlere bağlı olarak alınan UV-vis-NIR spektrumu.(320nm-2400nm)

Şekil 4.30'da 1600 nm - 2400 nm arasında yakın infrared bölgede görülen çok şiddetli absorbans değerlerinin, iyi dağılmış delokalize elektronların neden olduğu yüksek metalik iletkenliğe sahip PANI'nin sarmal düzenli zincir yapısından kaynaklandığı önerilmiştir. Bu bölgede görülen absorbans değerlerinin zincirler arası yük geçişlerinden kaynaklandığı değerlendirilmektedir. Emeraldin baz formunda ise; bu bölgede her ne kadar absorbans değerleri düşmüş olsa da yapısında hala az da olsa polaronik katkılanmış merkezlerin var olduğu 2000 nm üzerinde görülen piklerden anlaşılmaktadır.

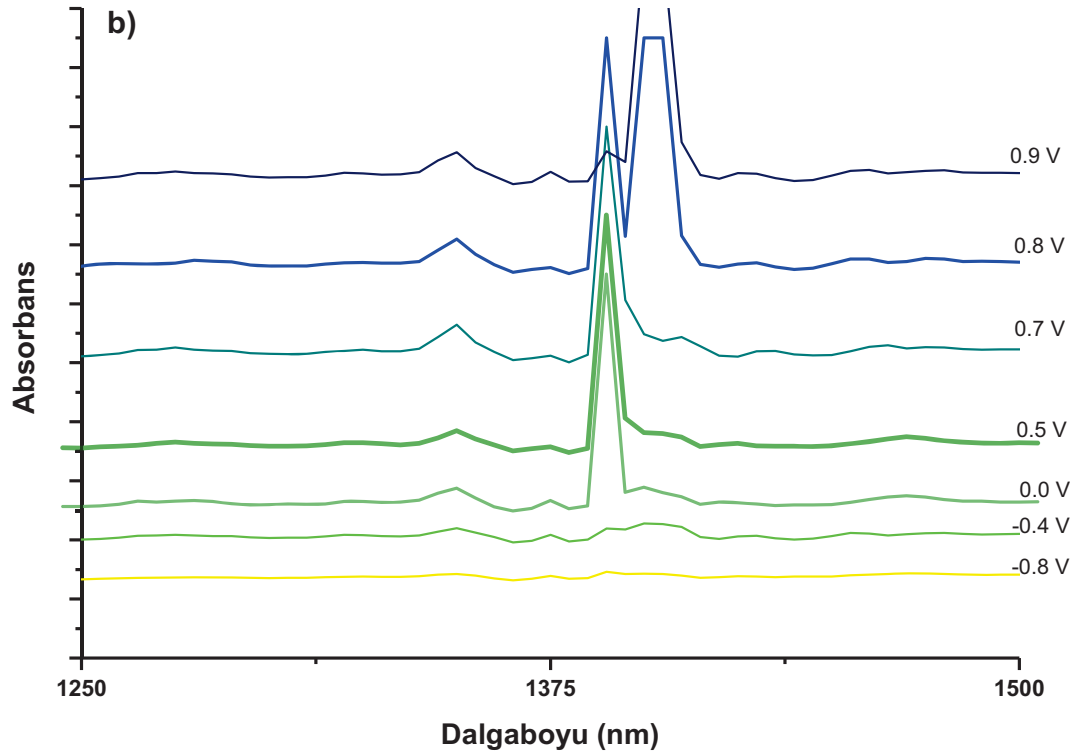
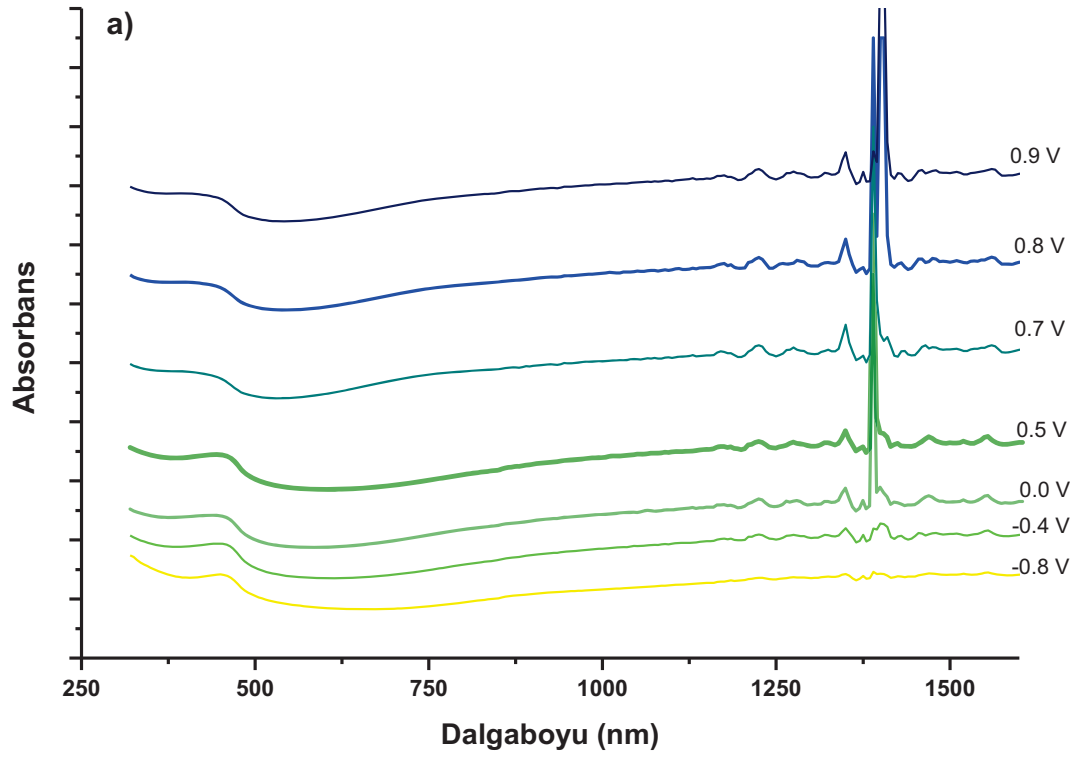
Şekil 4.31'de; optik geçirgen ITO-PET elektrot üzerinde elektropolimerizasyon ile elde edilmiş PANI-PTS yükseltgenmiş emeraldin/permigralinin (katyon radikali formu) uygulanan farklı gerilimlere bağlı olarak alınan UV-vis-NIR spektrumu ile Pt elektrodu üzerinde biriktirilen aynı polimer filmlerinin gerilime bağlı olarak alınan mikroskop fotoğrafları karşılaştırma için verilmiştir.





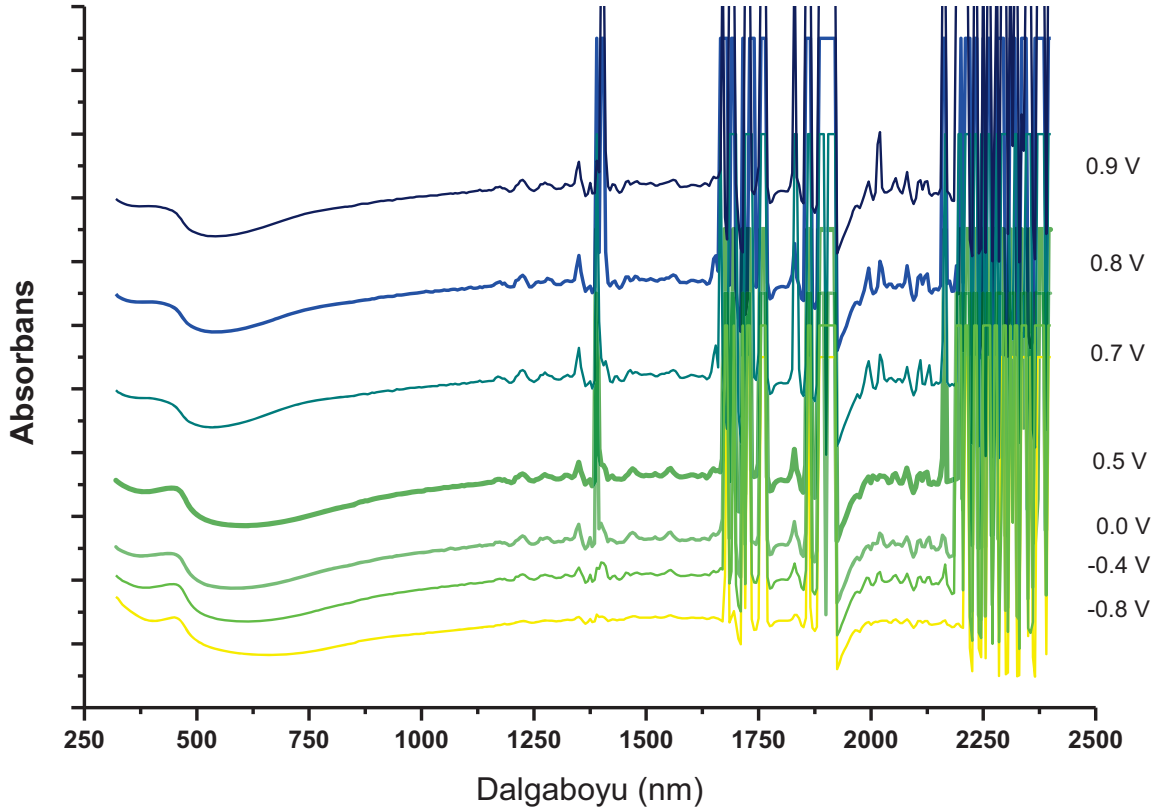
Şekil 4.31. Optik geçirgen ITO-PET elektrot üzerinde gerilim taraması yöntemiyle elektropolimerizasyon ile elde edilmiş PANI-PTS yükseltgenmiş emeraldin/peknigralin (kasyon radikali formu) 10 µm kalınlığında filmlerinin asetonitril TBA-PTS, PTSA çözeltisi içerisinde (in-situ spektroeletrokimyasal hücrede) uygulanan farklı gerilimlere bağlı olarak alınan UV-vis-NIR spektrumu (320nm-1000nm). Elektrotların gerilime bağlı olarak alınan mikroskop fotoğrafları karşılaştırma için verilmiştir.

-0.2 V ile +0.9 V arası gerilim değerlerinde alınan elektrot fotoğraflarında lökoemeraldin formundan peknigralin formuna doğru yükseltgenmenin olduğu her aşamada sırasıyla sarı-yeşil-mavi-lacivert renkli olduğu açıkça görülmektedir. Gerilime bağlı olarak polimer film yapısında meydana gelen form değişikliği görsel olarak da takip ve tespit edilebilmektedir.



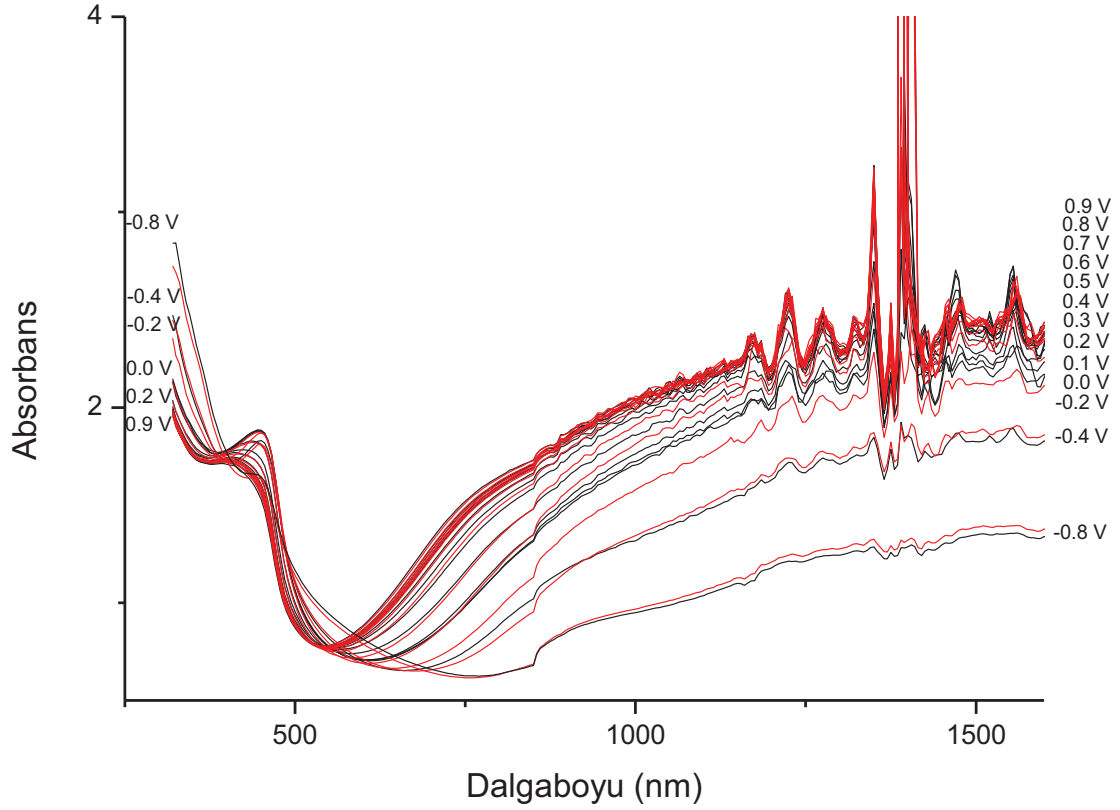
Şekil 4.32. Optik geçirgen ITO-PET elektrot üzerinde gerilim taraması yöntemiyle elektropolimerizasyon ile elde edilmiş PANI-PTS yükseltgenmiş emeraldin/permigralin (kasyon radikali formu) a) 250-1750 nm, b) 1250-1500 nm asetonitril TBA-PTS, PTSA çözeltisi içerisinde (in-situ spektroeletrokimyasal hücrede) uygulanan farklı gerilimlere bağlı olarak alınan UV-vis-NIR spektrumu.

-0.8 V ile +0.9 V arasında farklı gerilim değerlerinde elde edilen polimer filmlerine ait UV-vis-NIR spektrumu incelendiğinde (Şekil 4.32.a); negatif gerilimlerde 1223, 1275, 1350 ve 1390-1400 nm değerlerinde başlangıçta görünmeyen absorbans piklerinin, pozitif gerilimlerde yükseltgen forma kaydıkça belirginleştiği ve şiddetinin arttığı açıkça görülmektedir. Bu durumun yükseltgen formda elde edilen PANI-PTS filmleri yapısında bulunan delokalize polaronik katkılanmış merkez sayılarının giderek artmasından ve buna bağlı olarak PANI'in sarmal zincir yapısında meydana gelen zincirler arası yük transferinin daha kolay gerçekleşmesinden kaynaklandığı değerlendirilmektedir. Şekil 4.32.b'de spektrum 1250-1500 nm aralığında verilerek 1350 nm ile 1390-1400 nm'deki absorbans piklerinde meydana gelen değişim daha belirgin bir şekilde gösterilmek istenmiştir. Burada da görüldüğü üzere pozitif gerilimlerde 1350 nm'deki pik belirginleşirken, 1390-1400 nm'deki pik hem şiddetlenmekte hem de yüksek dalga boyuna kaymaktadır.



Şekil 4.33. Optik geçirgen ITO-PET elektrot üzerinde gerilim taraması yöntemiyle elektropolimerizasyon ile elde edilmiş PANI-PTS yükseltgenmiş emeraldin/permanganat (katyon radikali formu) 250-2400 nm, asetonitril TBA-PTS, PTSA çözeltisi içerisinde (in-situ spektroeletrokimyasal hücrede) uygulanan farklı gerilimlere bağlı olarak alınan UV-vis-NIR spektrumu.

Şekil 4.33'de spektrumun 1500 nm ile 2400 nm dalgaboyu aralığı da görülmektedir. Burada zincirler arası yük transferine ait çok şiddetli absorbands piklerinin polimerin hemen hemen her yapısında görüldüğü; ancak 1830, 1990 ve 2020 nm'deki piklerin pozitif gerilimlere doğru daha belirginleştiği, bunun da elde edilen PANI'in gittikçe metalik iletkenliğe sahip olmasından kaynaklandığı önerilmiştir.

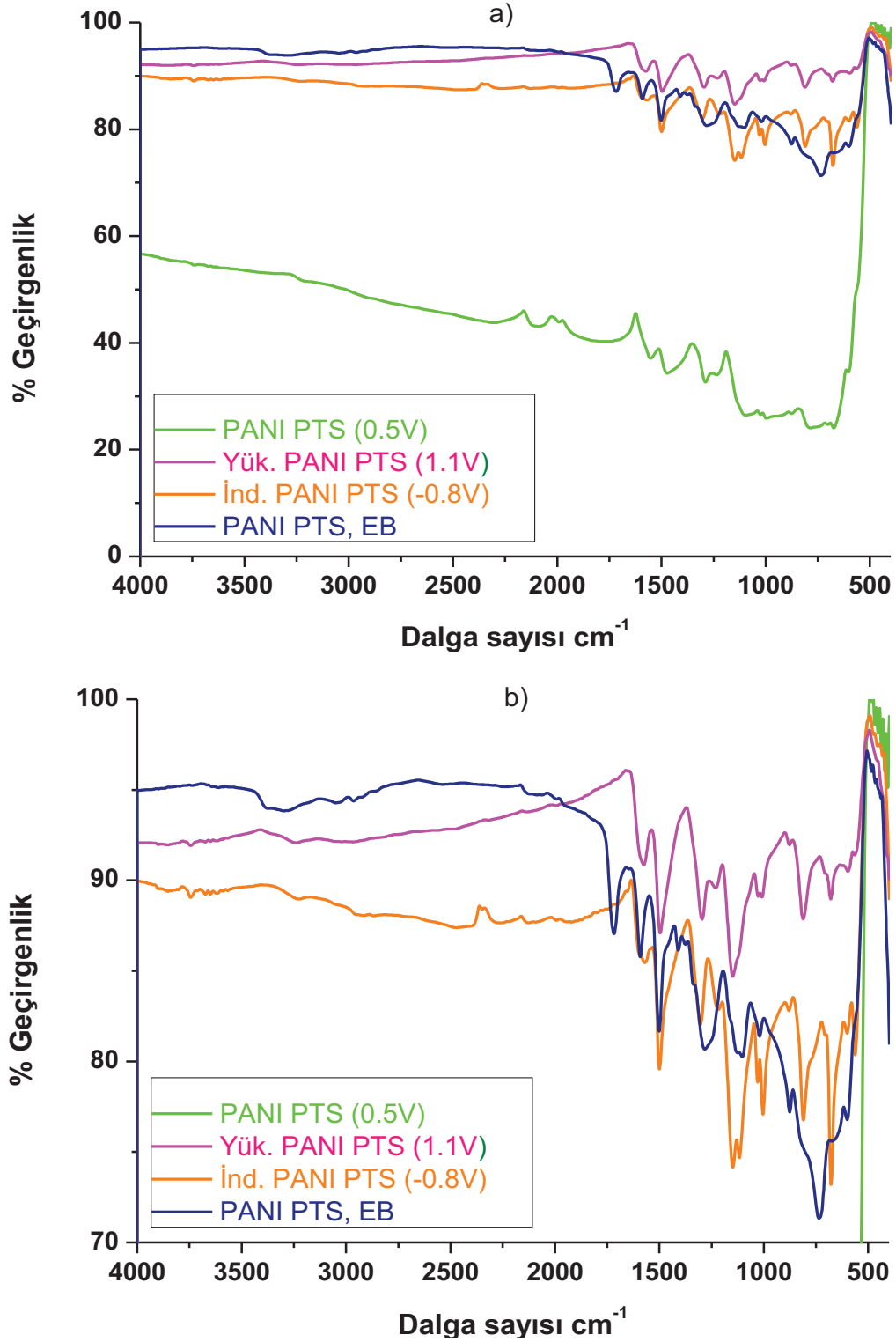


Şekil 4.34. Optik geçirgen ITO-PET elektrot üzerinde gerilim taraması yöntemiyle elektropolimerizasyon ile elde edilmiş PANI-PTS yükseltgenmiş emeraldin/permanganin (kasyon radikali formu) TBA-PTS, PTSA çözeltisi içerisinde (in-situ spektroelektrokimyasal hücrede) -0.8 V ile +0.9 V arası uygulanan farklı gerilimlere bağlı olarak alınan UV-vis-NIR spektrumu. (250-1750 nm)

Şekil 4.34'de optik geçirgen ITO-PET elektrot üzerinde gerilim taraması yöntemiyle elde edilmiş PANI-PTS yükseltgenmiş emeraldin/permanganin formunun (kasyon radikali formu) -0.8 V ile +0.9 V arası uygulanan farklı gerilimlere bağlı olarak alınan UV-vis-NIR spektrumları görülmektedir. -0.8 V'dan başlayıp +0.9 V gerilime giderken alınan spektrumlar (siyah renkli) ile +0.9 V'dan -0.8 V'a geri dönüşte

alınan spektrumların (kırmızı renkli) absorbans değerleri hemen hemen aynı değere sahiptir. Bu deneysel verilerden anlaşıldığı üzere, elektrokimyasal yolla ITO-PET elektrot üzerine biriktirilen PANI-PTS filmi oldukça kararlı yapıya sahiptir ve uygulanan farklı gerilim değerlerine karşı tersinir davranış göstermektedir. Sonuç olarak; elektrokimyasal yöntemle anilinin elektropolimerizasyonu sonucu elde edilen PANI'in yükseltgenme derecesinin çok iyi kontrol edilebildiği; elektrokromik özelliklere sahip kararlı ve tersinir bir iletken polimer olduğu gösterilmiştir.

#### 4.4. Polianilin p-Toluen Sulfonat İletken Polimerinin FTIR ve Raman Spektroskopik Ölçümleri

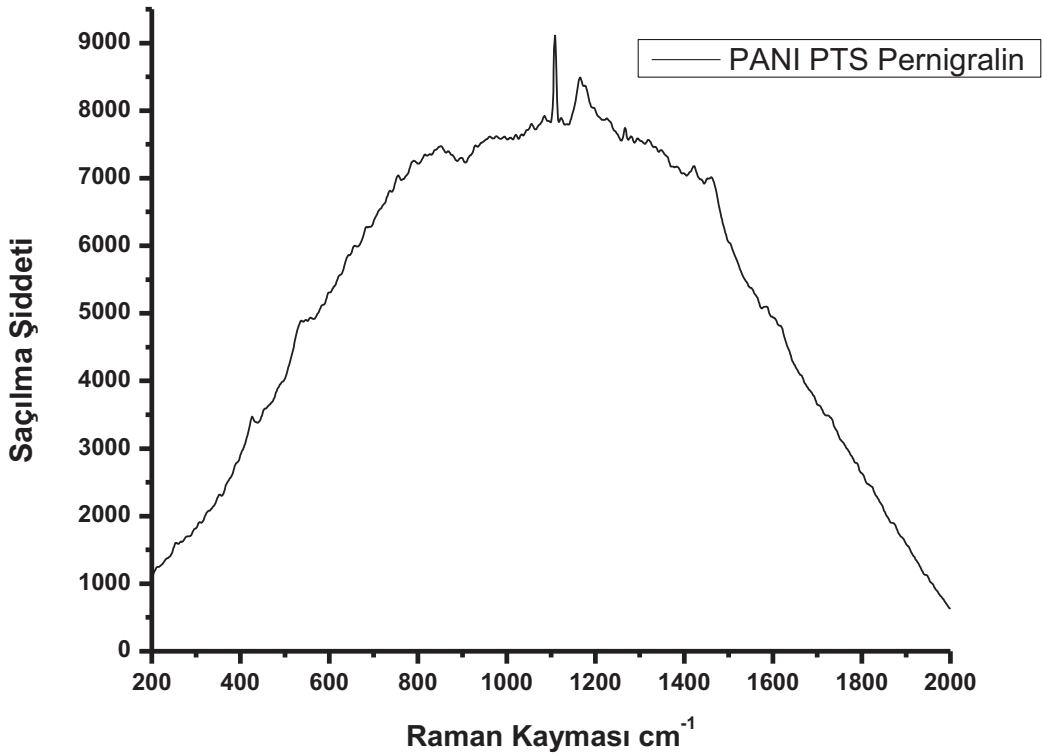


Şekil 4.35. Pt elektrot üzerinde gerilim taramasıyla elde edilmiş farklı formlardaki PANI-PTS filmlerinin a) 0-100 % Geçirgenlik b) 70-100 % Geçirgenlik aralığında alınan ATR-FTIR spektrumları.

PANI-PTS polaronik katkılanmış emeraldin (0.5V'da), indirgenmiş lökoemeraldin (-0.8V'da), yükseltgenmiş emeraldin/peknigralin (1.1V'da) formundaki PANI-PTS filmlerinin IR spektrumları Şekil 4.35'te gösterilmiştir. Spektrumlar karşılaştırıldığında iletken polaronik katkılanmış PANI formunun % Geçirgenliğinin çok düşük olduğu dolayısıyla bağıl olarak çok yüksek absorbansa sahip olduğu görülmektedir. Bu davranış, NIR bölgede anlatılan sarmal yapıda PANI zincirlerinde bulunan delokalize polaronik yük taşıyıcıların etkisinin orta IR bölgede de [4000 ile 400  $\text{cm}^{-1}$  dalga sayıları arasında (2.5  $\mu\text{m}$  - 20  $\mu\text{m}$ )] devam ettiğini ve PANI-PTS polimerik zincirleri arası elektron transferi nedeniyle bu bölgede yüksek metalik iletkenliğe sahip olduğunu göstermektedir. Bu bölgede enerji band aralıkları hesap edildiğinde değerlik bandı, polaronik bant ve iletkenlik bandı arasındaki enerji (0.50 eV - 0.06 eV) değerleri metalik iletkenlere yaklaşımaktadır. Sonuç olarak; sarmal yapıdaki PANI-PTS zincirlerinde bulunan delokalize polaronik yük taşıyıcılarının hızlı elektron transferleri nedeniyle, iletken PANI-PTS emeraldin (0.5V'da elde edilen) formunun IR spektrumunda çok şiddetli absorbans gözlenmekte, diğer indirgenmiş lökoemeraldin (-0.8V'da), yükseltgenmiş emeraldin/peknigralin (1.1V'da) formlarında IR absorpsiyon şiddeti bağıl olarak daha düşmektedir.

Şekil 4.35.b'de IR pik dalga sayılarının daha iyi gözlenebilmesi için Şekil 4.35.a'daki IR spektrumu 70-100 % Geçirgenlik aralığında daha hassas skalada tekrar verilmiştir. Bütün PANI-PTS örneklerinin IR spektrumlarında 3700-2800  $\text{cm}^{-1}$  aralığında farklı dalga sayılarında gözlenen sekonder amin ve protonlanmış imin yapısındaki N-H gerilmelerine ait zayıf fakat geniş absorpsiyon bantları PANI-PTS zincirlerinin hidrojen bağılı yapılanmasını göstermektedir. 1582-1495  $\text{cm}^{-1}$  arasında gözlenen absorpsiyon bantları benzonoid ve kinonoid halkalardaki aromatik C=C gerilme titreşimlerine, 1297-1286  $\text{cm}^{-1}$  arasında gözlenen absorpsiyon bandı ise kinonoid halkadaki C-N titreşimlerine aittir. 1247-1236  $\text{cm}^{-1}$  arasında gözlenen absorpsiyon pikleri polimerin protonlanması sonucu oluşan semikinonoid yapıdaki C-N<sup>+</sup> gerilmesine, 1111-1150  $\text{cm}^{-1}$  arasındaki bant ise aromatik C-H (aromatik düzlem içi) bükülme bantlarına aittir. 1-4 disübstitüye aromatik halkada düzlem dışı C-H bükülmelerine ait absorpsiyon bandı 804-880  $\text{cm}^{-1}$  arasında gözlenmektedir. Ayrıca 1720  $\text{cm}^{-1}$ 'de C=O gerilme titreşimlerine ait absorpsiyon piki (kinonoid

yapıdaki pernigralin zincirlerinin uç kısımlarında bozunma sonucu oluşan) uç gruplardaki benzokinon yapısı nedeniyle gözlenmektedir. Temel olarak bütün PANI türlerinde benzer gerilme ve bükülme titreşimlerine ait IR absorpsiyon pikleri gözlenmektedir. Absorpsiyon pik şiddetleri yapıdaki benzenoid ve kinonoid kısımlarının oranları veya polaronik katkılanma durumlarına göre değişmektedir. Bununla birlikte FTIR spektrumlarının sonuçları kantitatif bir sonuca ulaşmak için yeterli gözükmemektedir.

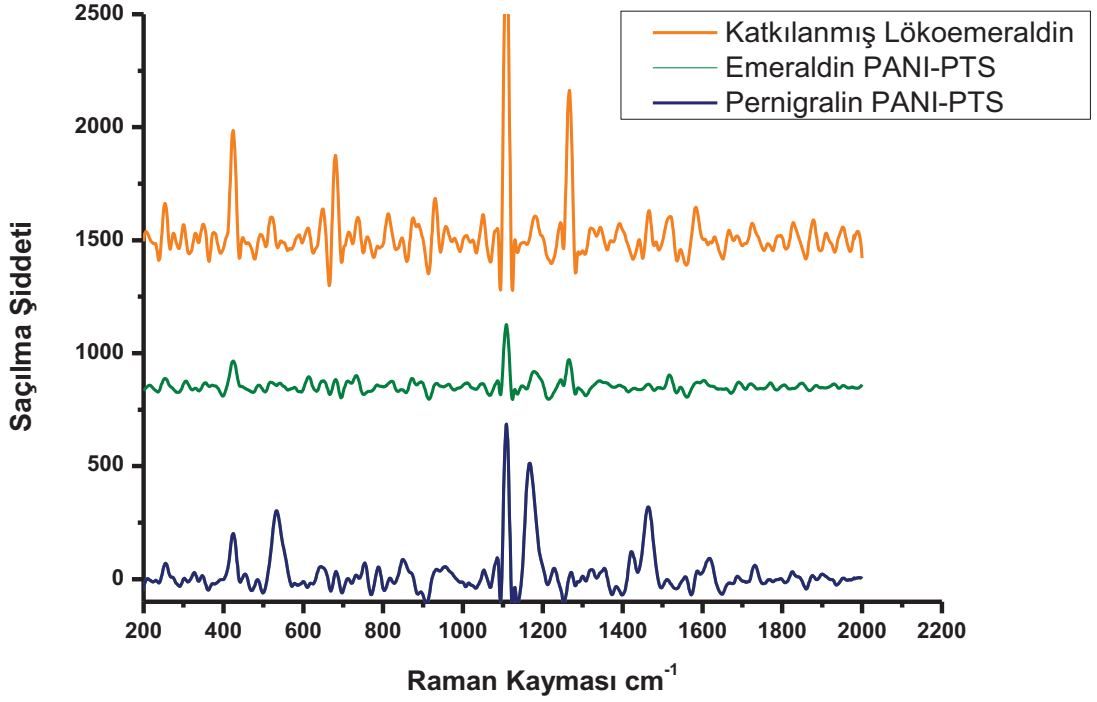


Şekil 4.36. ITO-PET elektrot üzerinde gerilim taraması ile birlikte biriktirilen PANI-PTS Pernigralin formunun ham Raman spektrumu.

Şekil 4.36'da gerilim taraması ile ITO-PET üzerinde biriktirilen pernigralin formundaki PANI-PTS filminin Raman spektrumu verilmiştir. PANI-PTS'in yüksek konjugasyona sahip aromatik yapısı sebebiyle 785 nm uyarılma dalgaboyu kullanılarak alınan Raman spektrumunda şiddetli floresansa ait geniş bant nedeniyle Raman kayma pikleri iyi ayrılmamaktadır. PANI-PTS'in Bölüm 4'te



verilen UV-vis-NIR spektrumlarında görüldüğü gibi yüksek şiddette absorpsiyon nedeniyle Raman spektrumlarının alınması zorlaşmaktadır.



Şekil 4.37. ITO-PET elektrot üzerinde gerilim taraması ile birlikte biriktirilen katkılanmış lökoeemeraldin, emeraldin PANI-PTS ve Pernigralin PANI-PTS formunun Raman spektrumu. ( $\lambda_{uyarma}$  dalgaboyu=785 nm)

Bu nedenle gerilim taramasıyla ITO-PET üzerine biriktirilen katkılanmış lökoeemeraldin, emeraldin, pernigralin formundaki PANI-PTS filmlerinin Raman spektrumları şekil 4.37’de verilmiştir. PANI-PTS filmlerinin Raman spektrumları uyarma dalga boyuna büyük ölçüde bağlıdır. UV-vis-NIR spektrumları incelendiğinde farklı türlerin 785 nm’deki absorpsiyonlarının birbirinden farklı olduğu görülmektedir. Şekil 4.22 ve 4.27’de verilen absorpsiyon spektrumlarına göre 785 nm’de en düşük absorpsiyona sahip emeraldin baz formunun Raman saçılma şiddetinin bağıl olarak daha yüksek olması beklenir. Genellikle yüksek absorpsiyona sahip bileşiklerde Raman saçılma şiddetlerinde azalma gözlenir. Şekil 4.37’de verilen üç raman spektrumundan en belirgin pikler sırasıyla pernigralin ve katkılanmış lökoeemeraldine aittir. Buna karşılık spektrumu ortada

verilen polaronik katkılanmış emeraldinin raman saçılma pikleri çok zayıf olarak gözlenmektedir. Bu durum, kullanılan 785 nm lazer uyarma dalgaboyunda katkılanmış emeraldinin bu dalga boyunda absorpsiyon şiddetinin yüksek olmasının (Şekil 4.22 ve 4.27'de) raman saçılma şiddetinde azalmaya neden olabileceğini düşündürmektedir.

Bu kapsamda elde edilen spektrumda, 1621 ve 1584  $\text{cm}^{-1}$ 'deki zayıf Raman bantları kinonoid halkada C-C gerilme titreşimleri ile ilgilidir. 1520  $\text{cm}^{-1}$ 'deki zayıf bantlar semikinonoid yapıda N-H deformasyonu, 1467  $\text{cm}^{-1}$ 'deki şiddetli bantlar ise kinonoid yapıda C=N gerilme titreşimleri ile ilgilidir. 1317-1351  $\text{cm}^{-1}$  arasındaki zayıf bantlar polaronik katkılanmış yapıdaki PANI'de C-N titreşimlerine aittir. 1265  $\text{cm}^{-1}$ 'deki şiddetli bant benzenoid halka deformasyon titreşimlerini gösterir ve indirgenmiş PANI yapısında şiddetlenmektedir. Pernigralin yapısında şiddetlenen 1167  $\text{cm}^{-1}$ 'deki raman saçılma piki kinonoid halkanın düzlem içi bükülme titreşimlerini gösterir. 1112  $\text{cm}^{-1}$  deki raman saçılma piki p-toluen sülfonik asite aittir ve literatürde C-S, C-C,  $\text{SO}_3$  kompleks gerilme titreşimine ait olduğu önerilmiştir [44]. 882 ve 815  $\text{cm}^{-1}$ 'de gözlenen zayıf raman saçılma pikleri aromatik halka C-H düzlem dışı bükülme titreşimlerine aittir. PANI spektrumunda 100  $\text{cm}^{-1}$  ile 600  $\text{cm}^{-1}$  arasındaki Raman bantları, kristalin düzenlenmeye ve ayrıca PANI zincirlerinin konformasyonel değişikliklerine karşı çok duyarlıdır. Yüksek derişimde HCl içeren çözeltilerde hazırlanan PANI nanofiberleri için, 393-421-451  $\text{cm}^{-1}$ 'de gözlenen titreşimlerin benzenoid ve kinonoid yapıda halka-N-halka ( $\text{C}_{\text{Halka}}\text{-N-C}_{\text{Halka}}$ ) kısımlarının burulma (torsiyon) açılarının değişimleri ile ilgili olduğu belirtilmiştir [45-47]. 422  $\text{cm}^{-1}$  ve 514  $\text{cm}^{-1}$ 'deki saçılma sarmal PANI zincirindeki burulma açılarının arttığını gösterir.

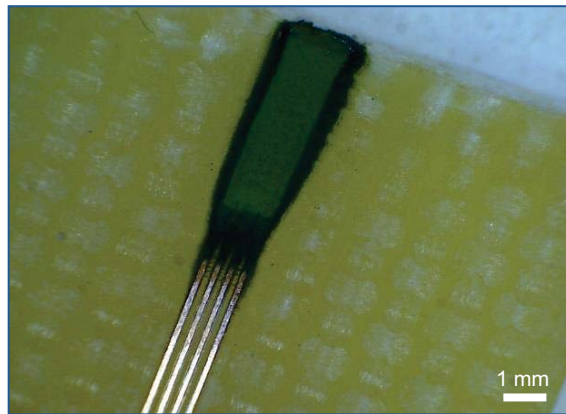
#### **4.5. Polianilin p-Toluen sulfonat İletken Polimerinin Doğru Akım İletkenlik Davranışları**

PANI-PTS filminin elektriksel iletkenliğinin ölçülmesi amacıyla kullanılan Au in-situ dört uçlu (four probe) iletkenlik ölçüm ve elektrokimyasal çalışma elektrotu, 0.25 M Anilin ve 0.30 M p-toluen sülfonik asit/ 0.1 M TBA-PTS çözeltisinde, -0.8 V ile +1.1V arasında gerilim taramasıyla kaplanmıştır. Au in-situ dört uçlu yüzeyine

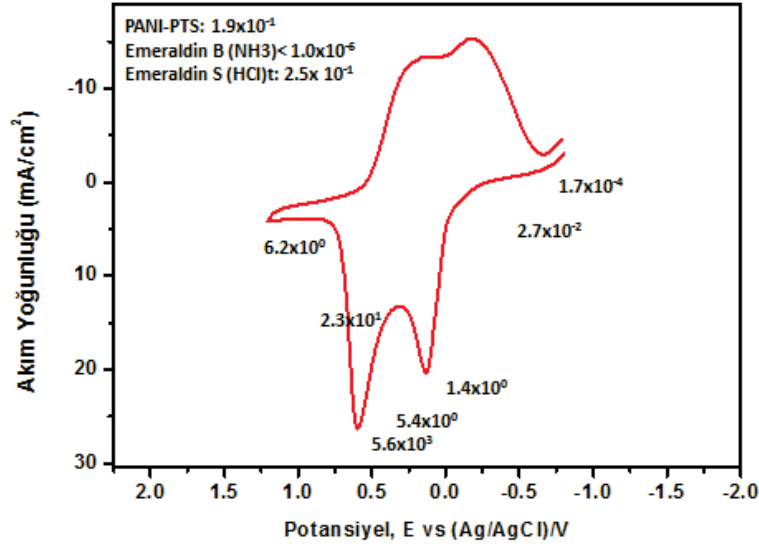
kaplanan ve Şekil 4.38'de mikroskop fotoğrafı gösterilen yeni hazırlanmış PANI-PTS filminin; farklı gerilimlerde, NH<sub>3</sub> ve HCl gazına maruz bırakıldıktan sonra da iletkenlikleri ölçülmüştür. Çizelge 4.1'de PANI-PTS filminin gerilime ve pH'a bağlı olarak ölçülen iletkenlik değerleri verilmiştir. Şekil 4.39'da da aynı filmin gerilime ve pH'a bağlı olarak ölçülen dört uçlu in-situ iletkenliklerinin (S/cm) dönüşümlü voltamogram ile ilişkisi gösterilmiştir.

Çizelge 4.1. Polianilin p-Toluen sulfonat iletken polimerinin gerilime bağlı Dört Uçlu in-situ İletkenlik Ölçüm Değerleri

Potansiyel Değeri (Volt,V)	İletkenlik Değeri (S/cm)
PANI-PTS	$1.9 \times 10^{-1}$
-0,8 V	$1.7 \times 10^{-4}$
-0,5 V	$2.7 \times 10^{-2}$
0,0 V	1.4
0,3 V	5.4
0,5 V	$5.6 \times 10^3$
0,8 V	23
1,1 V	6.2
Emeraldin Baz (NH <sub>3</sub> )g	$< 1.0 \times 10^{-6}$
Emeraldin Tuz (HCl)g Tekrar	$2.5 \times 10^{-1}$



Şekil 4.38. 50 µm kalınlığında PANI-PTS kaplanmış Au in-situ dört uçlu (four probe) iletkenlik ölçüm ve elektrokimyasal çalışma elektrotu. (uçlar arası boşluk 230 µm)



Şekil 4.39. Polianilin p-Toluen sulfonat iletken polimerinin gerilime ve pH'a bağlı olarak ölçülen dört uçlu in-situ iletkenliklerinin (S/cm) dönüşümlü voltamogram ile ilişkisi.

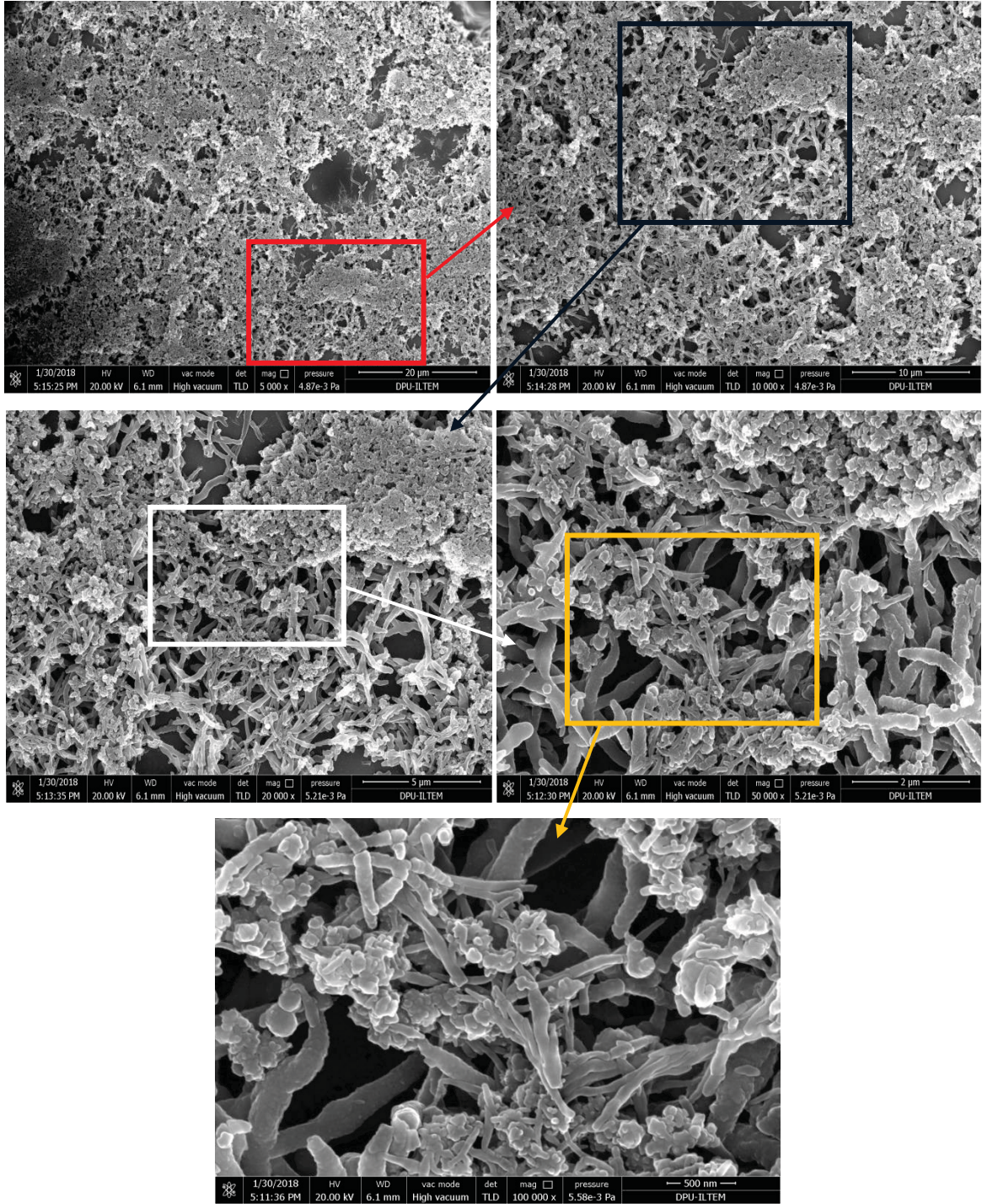
PANI-PTS filminin elektriksel iletkenliği gerilime ve pH'a bağlı olarak büyük ölçüde değişmektedir. İndirgenmiş lökoemeraldin formunda iletkenlik değeri  $1.7 \times 10^{-4}$  S/cm mertebesinde iken dört uç iletkenlik ölçüm elektrotu üzerinde yükseltildiğinde gerilim değerleri pozitif potansiyellere kaydıkça hızlı bir şekilde artmakta ve +0.5V gerilimde tümüyle katılanmış polaronik yapıda emeraldin formuna dönüştüğünden elektriksel iletkenliği  $5.6 \times 10^3$  S/cm'ye ulaşmaktadır. +0.8V gerilim değerine ulaşıldığında PANI-PTS filmi yapısında giderek pernigralin formu baskın hale geldiğinden iletkenlik 23 S/cm değerine düşmektedir. Son olarak, +1.1V'da ölçülen iletkenlik değeri 6.2 S/cm'e ulaşmaktadır. Bu durum iletkenlikten sorumlu yük taşıyıcıların PANI-PTS filminin polimerik zincirleri üzerindeki konsantrasyonunun +0.5V'da maksimumuna ulaştığını, bu gerilim değerlerinin üzerinde ise tekrar düştüğünü göstermektedir. PANI-PTS filminin bu davranışı tersinirdir, birkaç döngü yapıldığında aynı gerilim değerlerinde aynı mertebede iletkenlik değerleri elde edilebilmektedir. Bu ölçümlerde in-situ dört uçlu iletkenlik yöntemi kullanıldığı için ölçülen iletkenlik değerleri çok duyarlı olarak ölçülebilmektedir. Bu çalışmada ölçülen  $5.6 \times 10^3$  S/cm'lik iletkenlik değeri literatürdeki en yüksek değerdir. Ayrıca bölüm 2.3.2'de çözeltiden dökülmüş, çekilmiş (casted and stretched) PANI-kamforsülfonik asit (400 S/cm) ve PANI-2-akrilamido-2-metil-1-propansülfonik asit (670 S/cm) iletken polimerlerinin iletkenlikleri ile

karşılaştırıldığında tek basamakta elektrokimyasal yolla biriktirilmiş PANI-PTS filminin iletkenlik değerinin yüksekliği önemlidir.

Ayrıca yeni hazırlanmış PANI-PTS filminin iletkenlik değeri  $1.9 \times 10^{-1}$  S/cm iken  $\text{NH}_3$  gazına maruz bırakıldığında emeraldin baz formuna dönüşmekte ve yalıtkan ( $< 1 \times 10^{-6}$  S/cm) hale geçmekte, daha sonraki basamakta HCl gazına maruz bırakıldığında ise emeraldin tuz yapısına dönüştüğü için iletkenliği tekrar  $10^{-1}$  S/cm mertebesine yükselmektedir. Bu davranış da yukarıda anlatılan gerilime bağlı davranışta olduğu gibi tersinirdir ve bu değişim sürekli olarak tekrarlanmaktadır. Yukarıdaki bölümlerde ayrıntısı ile anlatılan PANI-PTS filminin iletkenlik davranışındaki bu değişim literatürdeki bilgilerle uyumludur. Bunun yanında, bu çalışmada elde edilen PANI-PTS filmi daha yüksek iletkenliğe sahiptir ve bu davranışı tersinir olarak değişmektedir.

Ayrıca elde edilen PANI-PTS filminin spektroeletrokimyasal davranışlarının anlatıldığı bölüm 4.'teki verilerin ışığında özellikle NIR bölgede etkisi daha açık bir şekilde görülen şiddetli absorpsiyon, sarmal yapıda polaronik katkılanmış PANI-PTS zincirlerinin üzerindeki lokalize ve delokalize serbest elektronların sonucudur. Yukarıda bölüm 4'te verilen UV-vis-NIR ve orta IR bölgedeki spektroskopik davranışlar iletkenlik ölçümleri sonuçlarıyla tamamen uyumludur.

#### 4.6. Polianilin p-Toluen sulfonat iletken polimerinin SEM-EDX Analizleri



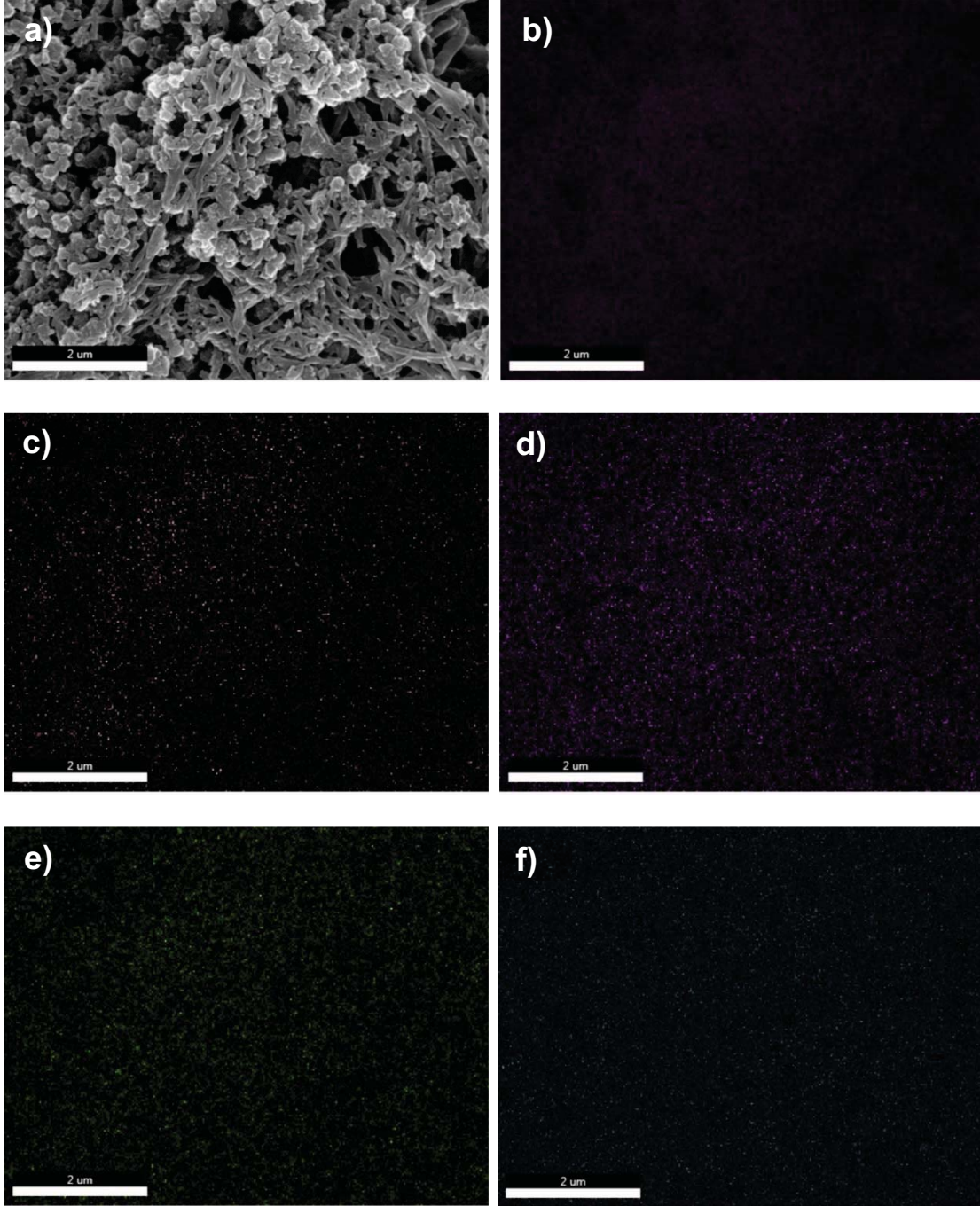
Şekil 4.40. 0.35 M Anilin, 0.5 M PTSA, 0.1 M TBA-PTS içeren asetonitril çözeltisinde, -0.8 V ile + 1.0 V gerilim aralığında potansiyodinamik yöntemle ITO-Cam elektrot yüzeyinde elde edilmiş PANI-PTS filminin SEM görüntüleri.

Anilinin elektropolimerizasyonu sonucu oluşan PANI'nin morfolojisi, elektropolimerizasyon yöntemine ve ortama büyük ölçüde bağlıdır. Elektropolimerizasyonu sırasında asidik çözeltilerde oluşan anilin tuzları sulu ortamda çözünürken yükseltgenme sırasında oluşan anilin oligomerlerin ve PANI suda çözünmez ve bu nedenle elektrot yüzeyinde birikir. Bununla birlikte bu birikim çözünmeyen polimerin düzensiz topaklaşması değildir. Nanopartiküllerin PANI katmanlarının karmaşık morfolojisi, makromoleküllerin organizasyonunun devam ettiğini gösterir. Elektropolimerizasyon sırasında PANI'nin ilk çekirdeklenmesinin fenazin yapısındaki oluşumlarla gerçekleştirildiği önerilmiştir [22]. Elektropolimerizasyon sırasında mevcut hidrojen bağları parçalanır ve tekrar polimerik yapılar içerisinde oluşur. Elektropolimerizasyon sırasında polimerik yığınlar oluşurken genellikle yeniden organize olan polimerik zincirler kristalin bölgeleri oluşturabilirler. PANI'nin en çok bilinen morfolojik yapıları globüler (karnabahar yapısı), nanolifler ve nanotüpler şeklindedir. Globüler toz halindeki PANI, genellikle anilinin kuvvetli asidik koşullar altında polimerizasyonu ile elde edilir. PANI zincirlerinin düzenli ve sık yapıda büyümesi nanolifleri veya nanotelleri oluşturur [48,49]. Nanotüpler, anilinin yükseltgenmesinin nötr veya zayıf asidik koşullarda başlatılması ile üretilebilir [50,51]. Anilinin ortamda tamamen çözünmediği ve misel damlacıklarının yüzeyinde yükseltgenmeye başladığında mikroküreler şeklinde PANI üretilir [52,53].

0.35 M Anilin, 0.5 M PTSA, 0.1 M TBA-PTS içeren asetonitril çözeltilinde, -0.8 V ile +1.0 V gerilim aralığında potansiyodinamik yöntemle ITO-Cam elektrot yüzeyinde elde edilen PANI'nin SEM görüntüleri Şekil 4.40'da verilmiştir. PTSA içeren asetonitril ortamında sudan farklı olarak belli bir molekül ağırlığındaki oligomerler çözünür haldedir ve elektropolimerizasyon sırasında polimer oluşumu bunların yardımıyla düşük gerilimlerde de sürekli olarak artırılmaktadır. Ayrıca susuz asetonitril çözücüsünde çözücü molekülleriyle hidrojen bağı etkileşmesi suya göre daha zayıf olduğu için PANI zincirleri arasında NH ve NH<sup>+</sup> grupları üzerinden hidrojen bağı etkileşmesi daha etkin hale gelir ve bunun sonucunda sarmal ve daha düzenli yapıda PANI birikimi söz konusu olmaktadır. Bu yüzden SEM fotoğraflarında görüldüğü gibi PANI, lifli yapıda ve nanofiber formunda oluşmaktadır. Lifli yapıda katkılanmış PANI oluşumu, sarmal yapıdaki polimer

zincirlerinin polaronik yük taşıyıcıları üzerinden zincirler arası yük iletimini iyileştirdiğinden iletkenliğini de iyileştirmektedir. Bu bağlamda, PTSA varlığında elde edilen PANI filminin morfolojik görünümünün bölüm 2.3.2 ve 4.5'te ayrıntılı olarak anlatılan iletkenlik verileriyle büyük ölçüde uyumlu olduğu söylenebilir. Ayrıca Şekil 4.41'de 0.35 M Anilin, 0.5 M PTSA, 0.1 M TBA-PTS içeren asetonitril çözeltisinde, -0.8 V ile +1.0 V gerilim aralığında potansiyodinamik yöntemle ITO-cam elektrot yüzeyinde elde edilmiş PANI-PTS filminin SEM fotoğrafı üzerinde gösterilen elementel C, N, S, O dağılımları PANI yapısını doğrulamaktadır. EDX haritalarındaki In ve O'nin bir kısmı ITO elektrottan kaynaklanmaktadır.





Şekil 4.41. 0.35 M Anilin, 0.5 M PTSA, 0.1 M TBA-PTS içeren asetonitril çözeltisinde, -0.8 V ile + 1.0 V gerilim aralığında potansiyodinamik yöntemle ITO-Cam elektrot yüzeyinde elde edilmiş PANI-PTS filminin a) SEM fotoğrafı ve elementel b) C, c) N, d) S, e) O, f) In EDX haritaları.

## 5. SONUÇLAR VE YORUM

Bu tez çalışmasında, ilk basamakta anilinin susuz ortamda asetonitril çözücüsü içerisinde elektrokimyasal sentez ile polimerizasyonunu sağlamak amacıyla dönüşümlü voltametri tekniği kullanılarak elektropolimerizasyonu için uygun potansiyel çalışma aralıkları belirlenmeye çalışılmıştır. Yapılan dönüşümlü voltametri çalışmalarında, Bölüm 4'te sunulan verilerden anlaşıldığı üzere, anilinin elektrokimyasal davranışlarının incelenmesi ve elektropolimerizasyonunu gerçekleştirmek amacıyla kullanılan asetonitril (AN) çözücüsü içerisinde p-toluen sülfonik asit (PTSA) ile p-toluen sülfonat (PTS) içeren çözelti ve destek elektrolitin anilinin elektropolimerizasyonu için oldukça uygun olduğu görülmektedir. Söz konusu veriler detaylı incelendiğinde, anilinin uygun potansiyel çalışma aralığının  $-0.8V$  ile  $+1.5V$  olduğu, bu aralık dışına çıkılıp  $+1.5V$ 'dan daha pozitif gerilim değerlerine gidildiğinde elektrot üzerinde biriktirilen PANI'nin elektroaktivitesini kaybettiği ve bozunmaya başladığı tespit edilmiştir.

Bunun üzerine belirlenen gerilim değerlerinde çalışılarak anilinin potansiyodinamik yöntemle elektropolimerizasyonu sağlanmış, döngü sayısı arttıkça PANI kalınlığının artmakta olduğu ve filmin yapısının lökoemeraldin, emeraldin ve pernigralin bileşimi açısından gittikçe değiştiği gözlenmiştir. Çalışılan ortamda elektrot yüzeyinde elde edilen PANI filmi sadece çözelti ara yüzeyinde değil bütün yığında elektroaktif davranış göstermektedir. Bu nedenle Pt mikro disk çalışma elektrotunda bile ilk döngülerden itibaren yüksek akım yoğunluklarına ulaşılmaktadır. Bu kapsamda elde edilen verilerin literatür ile uyumlu olduğu belirlenmiştir.

Bir sonraki aşamada potansiyodinamik yöntemle Pt disk ve ITO-PET elektrotları üzerine biriktirilen PANI'nin elektrokromik davranışları ayrıntılı olarak incelenmiştir. Başlangıçta Pt elektrot üzerine biriktirilen PANI-PTS filminin elektrot geriliminin değişimine bağlı olarak farklı gerilim değerlerinde ( $-0.4 V$  ile  $+1.2 V$  arası) çekilen elektrot fotoğraflarında indirgenmiş ve yükseltgenmiş formları arasında geçişlerde meydana gelen renk değişimi çok net olarak gözlenmiştir. Bu sonuç elektroaktivite değişiminin sadece ara yüzeyde değil bütün PANI film yığını içinde gerçekleştiğini doğrulamaktadır. PANI'nin lökoemeraldin formunda sarı, emeraldin formunda

zümrüt yeşili, emeraldin-bernigralin karışımında mavi-yeşil, bernigralin formunda ise lacivert renklerine sahip olduğu, renk değişiminin tersinir olduğu açıkça görülmektedir. Bu deneysel sonuç ile PANI-PTS filminin ideal bir elektrokromik davranış gösterdiğini kanıtlamıştır.

Benzer şekilde elektrokromik çalışmalar optik geçirgen ITO elektrot üzerinde gerçekleştirilmiş ve PANI-PTS filminin elektrokromik davranışı in-situ spektroeletrokimyasal yöntemle de gösterilmiştir. Elde edilen PANI-PTS filmlerinin karakterizasyonu için ilk etapta UV-vis-NIR Spektroskopi yöntemi kullanılmıştır. Yine spektroeletrokimyasal hücrede in-situ yöntemle alınan UV-vis-NIR verilerine bakıldığında; elektropolimerizasyon sonucunda elde edilen PANI-PTS filmlerinin lökoemeraldin, emeraldin ve bernigralin formların olduğu, bu formlara ait  $\pi$ - $\pi^*$ ,  $\pi$ -polaron, polaron- $\pi^*$  ve yük transfer geçiş absorpsiyonlarının görüldüğü ve verilerin literatür ile uyumlu olduğu tespit edilmiştir.

PANI-PTS filminin karakterizasyon işlemleri UV-vis-NIR yanında IR Spektroskopisi yöntemleriyle de gerçekleştirilmiştir. PANI türlerinde yapıdaki benzonoid ve kinonoid kısımlarının oranları veya polaronik katkılanma durumlarına göre IR absorpsiyon pikleri önerilen yapıyı doğrulamaktadır ve literatürle uyumludur. Raman Spektroskopisi ile IR spektrumlarından farklı olarak; C-C, C=N, C-N, C-S, SO<sub>3</sub> kompleks gerilme titreşimleri ile C<sub>Halka</sub>-N-C<sub>Halka</sub> kısımlarının burulma (torsiyon) açılarının değişimleri incelenmiş ve elde edilen Raman saçılma pikleri ile yapılar doğrulanmıştır.

Au in-situ dört uçlu (four probe) iletkenlik ölçüm ve elektrokimyasal çalışma elektrotu kullanılarak PANI-PTS filminin elektriksel iletkenliği farklı gerilimlerde ve NH<sub>3</sub> ile HCl gazına maruz bırakıldıktan sonra ölçülmüştür. Elde edilen veriler incelendiğinde, iletkenliğin uygulanan gerilime ve ortamın pH değerlerine göre farklılıklar gösterdiği ispatlanmıştır. Buna göre, iletkenlik değerlerinin -0.8V'dan +1.1V'a giderken artarak +0.5V'da maksimum değere ulaştığı -ki bu değer literatürdeki en yüksek değerdir- ( $5.6 \times 10^3$  S/cm), daha sonra +0.8V ve +1.1V değerlerinde azalarak sırasıyla 23 S/cm ve 6.2 S/cm'e düştüğü görülmüştür. Bu durum, iletkenlikten sorumlu yük taşıyıcıların (sarmal yapıda polaronik katkılanmış

PANI-PTS zincirlerinin üzerindeki lokalize ve delokalize serbest elektronların) PANI-PTS filminin polimerik zincirleri üzerindeki konsantrasyonunun +0.5V'da maksimuma ulaştığını, bu gerilim değerlerinin üzerinde ise tekrar düştüğünü göstermektedir. Ayrıca yeni hazırlanmış PANI-PTS filminin iletkenlik değerinin NH<sub>3</sub> gazına maruz bırakıldıktan sonra emeraldin baz formuna dönüşmesinden dolayı yalıtkan hale geçtiği, daha sonraki basamakta HCl gazına maruz bırakıldığında ise emeraldin tuz yapısına dönüştüğü için iletkenliğinin tekrar yükseldiği gözlenmiştir. Bu davranış gerilime bağlı davranışta olduğu gibi tersinirdir ve sürekli olarak bu değişim tekrarlanmaktadır. Bu aşamada, UV-vis-NIR ve orta IR bölgedeki spektroskopik davranışların iletkenlik ölçümleri sonuçlarıyla tamamen uyumlu olduğu rahatlıkla söylenebilir.

Bu çalışmada elektrokimyasal yolla doğrudan elde edilen PANI-PTS filmlerinin elektriksel iletkenliği kimyasal/elektrokimyasal yolla elde edilmiş emeraldin baz ve uygun asitler kullanılarak dökülmüş/çekilmiş PANI filmlerinden (200-600 S/cm) çok daha yüksektir ve literatürde elde edilen en yüksek elektriksel iletkenlik değeridir ( $5.6 \times 10^3$  S/cm).

Potansiyodinamik yöntemle ITO-Cam elektrot yüzeyinde elde edilen PANI filminin SEM fotoğrafları incelendiğinde; polimerin lifli yapıda ve nanofiber formunda elde edildiği görülmektedir. Bu durumun, anilinin elektropolimerizasyonunun susuz ortamda asetonitril çözücüsü içerisinde gerçekleştirilmesi (sulu ortamla karşılaştırıldığında) nedeniyle hidrojen bağlarının çözücü/PANI zincirleri arasından çok, PANI zincirlerinin kendi aralarında NH ve NH<sup>+</sup> grupları üzerinden etkileşmesini kolaylaştırmakta ve dolayısıyla sarmal ve daha düzenli yapıda PANI birikimi elde edilebilmektedir. Bu şekilde lifli ve sarmal yapıda polimer zincirlerinden oluşan katkılanmış PANI iletken polimerinde, polaronik yük taşıyıcıları üzerinden zincirler arası yük iletimini iyileştirildiğinden söz konusu durum iletkenliğini de büyük ölçüde artırmaktadır.

## KAYNAKLAR

- [1] M. Gvozdencovic, B. Jugovic, J. Stevanovic, B. Grgur, *Hem. Ind.* 68 (2014) 673–684.
- [2] C.I. Awuzie, *Mater. Today Proc.* 4 (2017) 5721–5726.
- [3] D. Kumar, R.C. Sharma, *Eur. Polym. J.* 34 (1998) 1053–1060.
- [4] I. Golovtsov, *Modification of Conductive Properties and Processability of Polyparaphenylene, Polypyrrole and Polyaniline*, 2005.
- [5] M. Rashid, A. Abdul Rahim, M. Jain Noordin, *Anti-Corrosion Methods Mater.* 58 (2011) 131–139.
- [6] M. V. Kulkarni, A.K. Viswanath, R.C. Aiyer, P.K. Khanna, *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.* 43 (2005) 2161–2169.
- [7] N. Joseph, J. Varghese, M.T. Sebastian, *J. Mater. Chem. C* 4 (2016) 999–1008.
- [8] S.K. Dhawan, N. Singh, D. Rodrigues, *Sci. Technol. Adv. Mater.* 4 (2003) 105–113.
- [9] K. M. Molapo, P.M. Ndagili, R.F. Ajayi, G. Mbambisa, S.M. Mailu, N. Njomo, M. Masikini, P. Baker, E.I. Iwuoha, *Int. J. Electrochem. Sci.* 7 (2012) 11859–11875.
- [10] G. Xu, W. Wang, X. Qu, Y. Yin, L. Chu, B. He, H. Wu, J. Fang, Y. Bao, L. Liang, *Eur. Polym. J.* 45 (2009) 2701–2707.
- [11] R. Balint, N.J. Cassidy, S.H. Cartmell, *Acta Biomater.* 10 (2014) 2341–2353.
- [12] Y. Şahin, K. Pekmez, A. Yıldız, *Synth. Met.* 129 (2002) 107–115.
- [13] P.D. Gaikwad, D.J. Shirale, V.K. Gade, P.A. Savale, K.P. Kakde, H.J. Kharat, M.D. Shirsat, *Bull. Mater. Sci.* 29 (2006) 417–420.
- [14] S.W. Phang, T. Hino, M.H. Abdullah, N. Kuramoto, *Mater. Chem. Phys.* 104 (2007) 327–335.
- [15] N. Pekmez, *İletken Polianilin Filminin Susuz Ortamda Elektrokimyasal Olarak Eldesi; Elektrokimyasal ve Spektroskopik Yöntemlerle İncelenmesi*, Hacettepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 1992.
- [16] G. Kaur, R. Adhikari, P. Cass, M. Bown, P. Gunatillake, *RSC Adv.* 5 (2015) 37553–37567.
- [17] M.H. Naveen, N.G. Gurudatt, Y.B. Shim, *Appl. Mater. Today* 9 (2017) 419–433.
- [18] M. Wan, *Conducting Polymers with Micro or Nanometer Structure*, 2008.
- [19] A.K. Sharma, Y. Sharma, *J. Electrochem. Sci. Eng.* 3 (2013) 47–56.
- [20] N. Pekmez, K. Pekmez, A. Yildiz, *J. Electroanal. Chem.* 370 (1994) 223–

- 229.
- [21] M.M. Gvozdenović, B.Z. Jugović, J.S. Stevanović, T.L. Trišović, B.N. Grgur, *Elektropolymerization*. 4 (2011) 77–96.
  - [22] J. Stejskal, M. Trchová, P. Bober, P. Humpolíček, V. Kašpárková, I. Sapurina, M.A. Shishov, M. Varga, *Encycl. Polym. Sci. Technol*, 4th Edition, 2015.
  - [23] N. Pekmez, A. Yildiz, *J. Electroanal. Chem.* 386 (1995) 121–126.
  - [24] Y. Şahin, K. Pekmez, A. Yıldız, *Synth. Met.* 131 (2002) 7–14.
  - [25] Y. Cao, P. Smith, A.J. Heeger, *Synth. Met.* 48 (1992) 91–97.
  - [26] P.N. Adams, P. Devasagayam, S.J. Pomfret, L. Abell, A.P. Monkman, *J. Phys. Condens. Matter* 10 (1998) 8293–8303.
  - [27] P.M. Molapo, Kerileng M. Ndangili, R.F. Ajayi, G. Mbambisa, S.M. Mailu, N. Njomo, M. Masikini, P. Baker, E.I. Iwuoha, *Int. J. Electrochem. Sci.* 7 (2012) 11859.
  - [28] S. Bhadra, D. Khastgir, N.K. Singha, J.H. Lee, *Prog. Polym. Sci.* 34 (2009) 783–810.
  - [29] F. Eckert, I. Leito, I. Kaljurand, A. Kütt, A. Klampt, M. Diedenhofen, *J. Comput. Chem.* 30 (2009) 799–810.
  - [30] J. Wang, *Analytical Electrochemistry*, Third Edit, New Jersey, 2006.
  - [31] J. Hoyos-Arbeláez, M. Vázquez, J. Contreras-Calderón, *Food Chem.* 221 (2017) 1371–1381.
  - [32] D.A. Skoog, D.M. West, F.J. Holler, S.R. Crouch, *Fundamentals of Analytical Chemistry*, Ninth Edit, 2013.
  - [33] A. J.Bard, L. R.Faulkner, *Electrochemical Methods Fundamentals and Applications*, Second Edi, 2001.
  - [34] J. Cazes, *Ewing's Analytical Instrumentation Handbook*, Third Edit, New York, 2005.
  - [35] J.I. Goldstein, H. Yakowitz, D.E. Newbury, E. Lifshin, J.W. Colby, J.R. Coleman, *Practical Scanning Electron Microscopy*, New York, 1977.
  - [36] Brian C. Smith, *Fundamentals of Transform Fourier Spectroscopy*, Second Edi, 2011.
  - [37] R.S. Das, Y.K. Agrawal, *Vib. Spectrosc.* 57 (2011) 163–176.
  - [38] G.S. Bumbrah, R.M. Sharma, *Egypt. J. Forensic Sci.* 6 (2016) 209–215.
  - [39] A. Gruger, A. El Khalki, P. Colombari, *J. Raman Spectrosc.* 34 (2003) 438–450.
  - [40] W.S. Huang, A.G. MacDiarmid, *Polymer (Guildf)*. 34 (1993) 1833–1845.
  - [41] A.P. Monkman, P. Adams, *Synth. Met.* 41 (1991) 861.
  - [42] J.E. De Albuquerque, L.H.C. Mattoso, R.M. Faria, J.G. Masters, A.G. MacDiarmid, *Synth. Met.* 146 (2004) 1–10.

- [43] Y. Xia, J.M. Wiesinger, A.G. MacDiarmid, A.J. Epstein, *Chem. Mater.* 7 (1995) 443–445.
- [44] J.M. Alía, H.G.M. Edwards, B.M. Kiernan, *Spectrochim. Acta - Part A Mol. Biomol. Spectrosc.* 60 (2004) 1533–1542.
- [45] P. Colomban, S. Folch, A. Gruger, *Macromolecules* 32 (1999) 3080–3092.
- [46] M. Cochet, G. Louarn, S. Quillard, J.P. Buisson, S. Lefrant, *J. Raman Spectrosc.* 31 (2000) 1041–1049.
- [47] S. Söderholm, Y.H. Roos, N. Meinander, K. Steinby, *J. Raman Spectrosc.* 31 (2000) 1029–1039.
- [48] I. Sapurina, J. Stejskal, *Polym. Int.* 57 (2008) 1295–1325.
- [49] J. Stejskal, I. Sapurina, M. Trchová, *Prog. Polym. Sci.* 35 (2010) 1420–1481.
- [50] E.N. Konyushenko, J. Stejskal, M. Trchová, J. Hradil, J. Kovářová, J. Prokeš, M. Cieslar, J.Y. Hwang, K.H. Chen, I. Sapurina, *Polymer (Guildf)*. 47 (2006) 5715–5723.
- [51] A.A. Rakić, M. Vukomanović, G. Ciric-Marjanovic, *Chem. Pap.* 68 (2014) 372–383.
- [52] J. Stejskal, I. Sapurina, M. Trchová, E.N. Konyushenko, *Macromolecules* 41 (2008) 3530–3536.
- [53] E.C. Venancio, P.C. Wang, A.G. MacDiarmid, *Synth. Met.* 156 (2006) 357–369.



HACETTEPE ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ  
YÜKSEK LİSANS TEZ ÇALIŞMASI ORJİNALLİK RAPORU

HACETTEPE ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLER ENSTİTÜSÜ  
KİMYA ANABİLİM DALI BAŞKANLIĞI'NA

Tarih: 23/05/2019

Tez Konusu: **Elektrokimyasal Yöntemle Sentezlenen Polianilin-p-Toluen Sülfonat İletken Polimerinin Elektromanyetik Işın Absorpsiyon Davranışlarının İncelenmesi**

Yukarıda konusu gösterilen tez çalışmamın a) Kapak sayfası, b) Giriş, c) Ana bölümler d) Sonuç kısımlarından oluşan toplam 105 sayfalık kısmına ilişkin, 23/05/2019 tarihinde tez danışmanım tarafından *Turnitin* adlı intihal tespit programından aşağıda belirtilen filtrelemeler uygulanarak alınmış olan orijinallik raporuna göre, tezimin benzerlik oranı % 7 'dir.

Uygulanan filtrelemeler:

- 1- Kaynakça hariç
- 2- Alıntılar hariç/dâhil
- 3- 5 kelimedenden daha az örtüşme içeren metin kısımları hariç

Hacettepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Tez Çalışması Orjinallik Raporu Alınması ve Kullanılması Uygulama Esasları'nı inceledim ve bu Uygulama Esasları'nda belirtilen azami benzerlik oranlarına göre tez çalışmamın herhangi bir intihal içermediğini; aksinin tespit edileceği muhtemel durumda doğabilecek her türlü hukuki sorumluluğu kabul ettiğimi ve yukarıda vermiş olduğum bilgilerin doğru olduğunu beyan ederim.

Gereğini saygılarımla arz ederim.

Tarih ve İmza

Adı Soyadı: SELÇUK MAMAŞ  
Öğrenci No: N12226294  
Anabilim Dalı: KİMYA  
Programı: ANALİTİK KİMYA  
Statüsü:  Y.Lisans  Doktora  Bütünleşik Dr.

23.05.2019  
*[Signature]*

**DANIŞMAN ONAYI**

UYGUNDUR.

*[Signature]*

(Prof.Dr. Kadir PEKMEZ)



## ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı : Selçuk MAMAŞ  
Doğum yeri : Kadıköy  
Doğum tarihi : 27.03.1985  
Medeni hali : Evli  
Yazışma adresi : Saraylar Cad. İzmir Sok. 14/5 Kartal/İSTANBUL  
Telefon : 546 466 77 54  
Elektronik posta adresi : [selcukmamas.85@gmail.com](mailto:selcukmamas.85@gmail.com)  
Yabancı dili : İngilizce

### EĞİTİM DURUMU

Lisans : Hacettepe Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümü  
Yüksek Lisans : Hacettepe Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümü  
Doktora :

### İş Tecrübesi

2009-2018 : Uçak Bakım Teknik Personel (Türk Hava Kuvvetleri)