

T.C.
RECEP TAYYİP ERDOĞAN ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**DİKLOROMETAN ÇÖZELTİ ORTAMINDA POLİANİLİN /
POLİKARBAZOL KOPOLİMERİNİN ELEKTROKİMYASAL
SENTEZİ VE ELEKTROANALİZ İÇİN KULLANILMASI**

GÖZDE KILIÇ

TEZ DANIŞMANI

YRD. DOÇ. DR. MUAMMER KAVANOZ

JÜRİ ÜYELERİ

PROF. DR. OKTAY TORUL

YRD. DOÇ. DR. İBRAHİM HÜDAİ TAŞDEMİR

YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI

RİZE - 2015

Her Hakkı Saklıdır

T.C.
RECEP TAYYIP ERDOĞAN ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**DİKLOROMETEAN ÇÖZELTİ ORTAMINDA POLİANİLİN/POLİKARBAZOL
KOPOLİMERİNİN ELEKTROKİMYASAL SENTEZİ VE ELEKTROANALİZ
İÇİN KULLANILMASI**

Yrd. Doç. Dr. Muammer KAVANOZ danışmanlığında, Gözde KILIÇ tarafından hazırlanan bu çalışma, Enstitü Yönetim Kurulu kararıyla oluşturulan jüri tarafından 10/04/2015 tarihinde Kimya Ana Bilim Dalı'nda **YÜKSEK LİSANS** tezi olarak kabul edilmiştir.

Jüri Üyeleri

Unvanı, Adı, Soyadı

İmzası

Başkan

: Prof. Dr. Oktay TORUL

Üye

: Yrd.Doç.Dr. Muammer KAVANOZ

Üye

: Yrd. Doç. Dr. İbrahim Hüdai TAŞDEMİR

Prof. Dr. Selami SAŞMAZ
Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü



ÖNSÖZ

Bu çalışmanın yapılmasını öneren ve çalışmalarında her türlü desteğini gördüğüm, bilgisini, tecrübesini ve güler yüzünü esirgemeyen çok değerli danışman hocam Sayın Yrd. Doç. Dr. Muammer KAVANOZ'a,

Çalışma boyunca bilgi ve deneyimleri ile yol gösteren, manevi desteklerinden ve içten tavırlarından dolayı çok değerli hocalarım Arş. Gör. Dr. Emine ÜLKER'e, Arş. Gör. Emine Kılıçkaya SELVİ' ye, Arş. Gör. Dr. Arife Pınar Ekici, UV-vis ölçümlerimi alan Doç. Dr. Serdar ÜLKER'e ve FT-IR ölçümlerini alan Arş. Gör. Dr. Kaan KARAOĞLU' na,

Tezin laboratuvar çalışmaları aşamasında yardımcı olan, çalışmaların eğlenceli, huzurlu bir ortamda geçmesine olanak sağlayan ve her türlü yardımlarını esirgemeyen çok değerli çalışma arkadaşlarım Kimyager Büşra BOŞNA, Kimyager Havva ER, Kimya Mühendisi Ali Kemal MEMİŞOĞLU, Yüksek Kimyager Fatih KOCAİMAMOĞLU, Kimyager Ece BİRİNCİ, Kimyager Pınar DERVİŞOĞLU ve Kimya Bölümü hocalarıma,

Bu çalışmayı; beni bu günlere yetiştiren, bana her konuda sabırla yardımcı olan, tüm zorluklara rağmen her zaman yanımda olan ve benden maddi, manevi hiçbir desteği esirgemeyen annem Ayşe KILIÇ, babam Ali KILIÇ ve kardeşim Gizem KILIÇ'a ithaf ederim.

GÖZDE KILIÇ

RİZE 2015

ÖZET

Diklorometan Çözelti Ortamında Polianilin / Polikarbazol Kopolimerinin Elektrokimyasal Sentezi Ve Elektroanaliz İçin Kullanılması

Bu çalışmada, metilenklorür (CH_2Cl_2) ortamında karbazol homopolimeri ve karbazol – anilin (PC-PANI) kopolimer filmlerin elektrokimyasal sentezleri Pt elektrot üzerine potansiyodinamik olarak ilk kez sentezlendi ve optimum koşullar belirlendi. Sentezlenen filmlerin karakterizasyonu dönüşümlü voltametri, FT-IR, Raman, UV-vis, SEM, EDS gibi yöntemler kullanılarak yapıldı.

Çalışmanın ikinci kısmında, filmlerin sulu ortamdaki elektrokimyasal davranışları, $\text{NaHSO}_4 / \text{Na}_2\text{SO}_4$ (SBS) içeren çözeltilerde (pH 2,0 – 6,5) dönüşümlü voltametri yöntemi ile incelendi ve optimum çalışma pH'sı 4.0 olarak belirlendi. Hidrokinonun (HQ) amperometrik I-t yöntemi ile (0,40 V ile 0,60 V arasında) elektroanalizi sentezlenen modifiye elektrot kullanılarak başarıyla gerçekleştirildi. Optimum koşullarda (pH 4,0 ve 0,55 V) en iyi analitik veriler (gözlenebilme sınırı (LOD), tayin sınırı (LOQ), doğrusal çalışma aralıkları ve regresyon katsayıları (R^2) sırasıyla $2,43 \times 10^{-4}$ mM, $8,08 \times 10^{-4}$ mM, $8,08 \times 10^{-4}$ – 85,0 mM ve 0,9982) PC- PANI filmi kullanılarak elde edildi. Sonuçlar kaplanmamış Pt elektrot ile karşılaştırıldı. En iyi analitik sonuçların elde edildiği optimum koşullarda, filmlerin tekrarlanabilirlikleri test edildi. HQ, fenol –HQ, katekol- HQ ve fenol- katekol - HQ ile kirletilmiş nehir suyu örnekleri kullanılarak hidroksi grubu içeren fenolik bileşiklerin varlığında HQ tayini gerçekleştirildi ve yüksek geri kazanım değerleri elde edildi. Ayrıca PC –PANI filminin tekrar kullanılabilirliği test edildi. İlk ölçülen akıma göre, ilk iki kullanımda akımda önemli bir değişim gözlenmedi fakat üçüncü kullanımdan sonra akımlarda düzenli bir azalış olduğu belirlendi ve 20. kullanımda akım yaklaşık olarak % 50 oranında azaldı. Literatürdeki benzer modifiye elektrotlar ile analitik sonuçlar karşılaştırıldı.

AnahtarKelimeler: Polikarbazol, polianilin, kopolimer, amperometri, hidrokinon.

ABSTRACT

Electrochemical Synthesis and Using For Electroanalysis of Polyaniline / Polycarbazol Copolymer in Dichloromethane Solution

In this study, electrochemical synthesis of the carbazole homopolymer and carbazole - aniline copolymer films were synthesized on the Pt electrode in CH₂Cl₂ by potentiodynamic method for the first time and optimum conditions were determined. The characterization of the synthesized films was carried out by using some methods, such as cyclic voltammetry, FT-IR, Raman, UV-vis, SEM and EDS.

In the second part of the study, electrochemical behavior of the films was examined using cyclic voltammetry in aqueous solution containing NaHSO₄ / Na₂SO₄ (pH 2,0- 6,5) and the optimum condition was determined as to be the pH 4,0. Electroanalysis of hydroquinone with amperometric I - t method (0,40 V to 0,60 V) was successfully performed using these modified electrodes. The best analytical data (limit of detection (LOD) , limit of quantification (LOQ), linear range and regression coefficients (R²) were calculated as to be 2,43x10⁻⁴ mM, 8,08x10⁻⁴ mM, 8,08x10⁻⁴ -85,0 mM and 0,9982 respectively) in optimum conditions (pH 4,0 and 0,55 V) was obtained by the use of PC- PANI film. The results were compared with uncoated Pt electrode. The reusability of films was tested in the optimum conditions in which the best analytical results were obtained. Determination of HQ in the presence of phenolic compounds containing hydroxyl group using polluted river water samples with HQ, phenol-HQ, catechol-HQ and fenol-catechol-HQ was carried out and high satisfactory recovery values were obtained. Also reusability of PC-PANI film was tested. According to the first measured current, after the first two usages of the modified electrode, change in currents was insignificant, but after the third use, a regular decrease in currents was determined and in the twentieth use the current was decreased approximately 50%. The analytical results were compared with similar modified electrodes in the literature.

Keywords: Polycarbazole, polyaniline, copolymers, amperometry, hydroquinone.

İÇİNDEKİLER

Sayfa No

ÖNSÖZ	I
ÖZET	II
ABSTRACT.....	III
İÇİNDEKİLER	IV
ŞEKİLLER DİZİNİ	VI
TABLOLAR DİZİNİ.....	IX
SEMBOLLER ve KISALTMALAR	X
1. GENEL BİLGİLER.....	1
1.1. Modifiye Elektrotlar	2
1.2. Elektrokimyasal Aktif Polimerlerin Sınıflandırılması.....	4
1.2.1. İletken Polimerler	5
1.2.1.1. İletken Polimerlerin Yapısı.....	8
1.2.1.2. İletken Polimer Hazırlanmasında Katkılama İşlemi.....	9
1.2.1.3. İletken Polimerlerde İletkenlik Teorisi.....	11
1.2.1.4. İletken Polimerlerin Sentez Yöntemleri	14
1.2.1.5. İletken Polimerlerin Kullanım Alanları ve Önemi	19
1.2.1.6. Bazı İletken Polimerler	25
1.2.1.7. İletken Kopolimerler.....	37
1.2.2. Fenolik Bileşikler	38
1.3. Literatür Özeti.....	39
2. YAPILAN ÇALIŞMALAR.....	49
2.1. Kullanılan Deneysel Yöntemler	49
2.1.1. Dönüşümlü Voltametri	49
2.1.2. Kronoamperometri.....	51
2.1.3. Gerilim Kontrollü Kulometri.....	52
2.1.4. Dört Uç (Four Probe)Tekniği	55
2.2. Kullanılan Deneysel Gereçler.....	56
2.2.1. Pt disk, Pt levha, Pt karşıt ve Referens Elektrot Hazırlanması.....	56
2.2.2. Kullanılan Elektroliz Hücresi	57
2.2.3. Kullanılan Cihazlar.....	58
2.2.4. Kullanılan Kimyasallar.....	58
2.2.5. Kullanılan Çözeltiler ve Hazırlanışı	58

2.2.6.	UV-vis ve FT-IR Spektrumları, RAMAN, SEM ve EDS Ölçümleri için Polimer Örneklerinin Hazırlanması.....	59
3.	BULGULAR ve TARTIŞMA	60
3.1.	Polikarbazol homopolimeri ve Polikarbazol-Polianilin Kopolimer Filmlerinin Potansiyodinamik Sentezi.....	60
3.2.	PC-PANI Filminin Karakterizasyonu.....	68
3.2.1.	UV-vis Spektrumları.....	68
3.2.2.	FT-IR ve RAMAN Spektrumları.....	70
3.2.3.	SEM görüntüleri ve EDS Spektrumları	73
3.3.	PC-PANI Kopolimer Filminin Sulu Ortamda Optimum pH Aralığının Belirlenmesi.....	78
3.4.	HQ'nun Kaplanmamış ve PC-PANI Kaplanmış Pt Elektrot Yüzeyindeki Davranışı.....	79
3.5.	PC-PANI Modifiye Elektrot ile Hidrokinonun Amperometrik Tayini	79
3.5.1.	Hidrokinon Tayini	80
3.6.	PC-PANI Filminin Tekrarlanabilirliğinin Test Edilmesi	85
3.7.	PC-PANI Filminin Tekrar Kullanılabilirliği	89
3.8.	PC-PANI Kopolimer Filminin Kullanım Sayısı.....	92
4.	SONUÇ VE ÖNERİLER.....	93
5.	KAYNAKLAR	98
	ÖZGEÇMİŞ	110

ŞEKİLLER DİZİNİ

Sayfa No

Şekil 1.1.	Film kaplı elektrotlarda olası tepkime mekanizmaları. A: elektroaktif maddeler, M^+ : Karşıt iyon, e^- : Elektron, P: Polimer.....	4
Şekil 1.2.	Bazı iletken polimerlerin yapısı.....	7
Şekil 1.3.	İletken polimerlerin iletkenliklerinin metal, yarı iletken ve yalıtkanlarla karşılaştırılması. PE: Polietilen, PS: Polistiren, PA: Poliasetilen, PPP: Poliparafenilen, PT: Politiyofen, PPy: Polipirol, PANI: Polianilin.	12
Şekil 1.4.	Yalıtkan, yarı-iletken ve iletken maddelerde band aralığı.	13
Şekil 1.5.	Poliasetilende katkılama ile oluşan hata merkezleri.....	14
Şekil 1.6.	Polipirolün kimyasal polimerleşme mekanizması.	16
Şekil 1.7.	Pirolün elektrokimyasal polimerleşme adımı (Özcan, 2008).	17
Şekil 1.8.	İletken Polimerlerin Kullanım Alanları.	19
Şekil 1.9.	İndamin yapısı.	25
Şekil 1.10.	Polianilin yapısında bulunan türlerin kimyasal formülleri.	27
Şekil 1.11.	Ortamın pH'sına göre oluşan farklı yükseltgenme ürünleri.	31
Şekil 1.12.	Anilin elektropolimerizasyonu için reaksiyon şeması.....	32
Şekil 1.13.	Karbazol'ün yapısı.....	33
Şekil 1.14.	Polikarbazolün oluşum basamağı (Macit, 1999).	35
Şekil 1.15.	Polikarbazolün katkılanma mekanizması (Macit vd., 2005).	36
Şekil 1.16.	Karbazolün elektrokimyasal polimerizasyonu için önerilen mekanizma (Saraç vd., 2000).....	41
Şekil 1.17.	Elektrokimyasal olarak çapraz bağlı PCEMMAs vasıtasıyla MIP sensörünün üretilmesinin şematik gösterimi.	42
Şekil 2.1.	a) Dönüşümlü voltametriye uygulanan gerilim programı b) Tersinir bir elektro yükseltgenme tepkimesi için elde edilen dönüşümlü voltamogram	49
Şekil 2.2.	a) Kronoamperometrik uyarı b) Kronoamperometrik cevap.	52
Şekil 2.3.	Gerilim kontrollü kulometri yönteminde akım-zaman eğrisi.....	54
Şekil 2.4.	İletkenlik ölçümünde dört uçun şematik gösterimi.	55
Şekil 2.5.	Elektrokimyasal Hücre (a) yandan görünüşü (b) üstten görünüşü.	57
Şekil 3.1.	a) 1,0mM karbazol, 33mM HClO ₄ ve 100mM TBAP içeren diklorometan çözeltisinde -0,40 V ile 1,80 V aralığında Pt disk elektrot yüzeyinde PC filminin büyümesine ait voltammogram b) PC filminin 100 mM TBAP içeren diklorometan ortamındaki boş çözelti voltamogramı (v:100 mV / s, Ag / AgCl karşı).....	61

- Şekil 3.2.** 50 mM anilin, 33 mM HClO₄, 100 mM TBAP ve 1,0 mM karbazol, 33 mM HClO₄, 50 mM anilin 100 mM TBAP içeren diklorometan çözeltilerinde potansiyodinamik (-0,40 V ile 1,80 V) olarak Pt disk elektrot yüzeyinde sırasıyla biriktirilen **a)** PANI **b)** PC – PANI filmlerinin büyümesine ait voltammogramlar **c)** Bu filmlerin 100 mM TBAP içeren diklorometan ortamındaki boş çözelti voltamogramları (v:100 mV / s, Ag / AgCl karşı). 63
- Şekil 3.3.** 100 mM anilin, 33 mM HClO₄, 100 mM TBAP ve 1,0 mM karbazol, 33 mM HClO₄, 100 mM anilin 100 mM TBAP içeren diklorometan çözeltilerinde potansiyodinamik (-0,40 V ile 1,80 V) olarak Pt disk elektrot yüzeyinde sırasıyla biriktirilen **a)** PANI **b)** PC – PANI filmlerinin büyümesine ait voltammogramlar **c)** Bu filmlerin 100 mM TBAP içeren diklorometan ortamındaki boş çözelti voltamogramları (v:100 mV / s, Ag / AgCl karşı). 64
- Şekil 3.4.** 150 mM anilin, 33 mM HClO₄, 100 mM TBAP ve 1,0 mM karbazol, 33 mM HClO₄, 150 mM anilin 100 mM TBAP içeren diklorometan çözeltilerinde potansiyodinamik (-0,40 V ile 1,80 V) olarak Pt disk elektrot yüzeyinde sırasıyla biriktirilen **a)** PANI **b)** PC – PANI filmlerinin büyümesine ait voltammogramlar **c)** Bu filmlerin 100 mM TBAP içeren diklorometan ortamındaki boş çözelti voltamogramları (v:100 mV / s, Ag / AgCl karşı). 65
- Şekil 3.5.** 200 mM anilin, 33 mM HClO₄, 100 mM TBAP ve 1,0 mM karbazol, 33 mM HClO₄, 200 mM anilin 100 mM TBAP içeren diklorometan çözeltilerinde potansiyodinamik (-0,40 V ile 1,80 V) olarak Pt disk elektrot yüzeyinde sırasıyla biriktirilen **a)** PANI **b)** PC–PANI filmlerinin büyümesine ait voltammogramlar **c)** Bu filmlerin 100 mM TBAP içeren diklorometan ortamındaki boş çözelti voltamogramları (v:100 mV / s, Ag / AgCl karşı). 66
- Şekil 3.6.** **a)** 50-200 mM anilin / 1,0 mM karbazol /33 mM HClO₄/100 mM TBAP destek elektroliti içeren diklorometan çözeltilerinde elektrokimyasal yöntemle potansiyodinamik olarak Pt disk elektrot yüzeyine biriktirilmiş PC- PANI filmlerinin **b)** PC, PANI ve PC–PANI filmlerinin 100 mM TBAP içeren diklorometan ortamındaki boş çözelti voltamogramları (v:100 mV / s, Ag / AgCl karşı)..... 67
- Şekil 3.7.** PC, PANI ve PC – PANI filmlerin DMSO'daki çözeltilerinin UV-vis absorpsiyon spektrumları 69
- Şekil 3.8.** **a)** PC, PANI (50 mM) ve PC – PANI (50 mM) **b)** PC, PANI (50 mM) ve PC–PANI (50 – 150 mM) filmlerinin FT-IR spektrumlarının karşılaştırılması..... 72
- Şekil 3.9.** PC, PANI ve PC- PANI filmlerinin Raman spektrumları..... 73
- Şekil 3.10.** 100 mM TBAP / 1,0 mM karbazol içeren diklorometan çözeltisinde -0,40 V ile 1,80 V arasında Pt levha elektrot yüzeyine kaplanan PC filminin **a)** 500 **b)** 1000 **c)** 5000 **d)** 10000 **e)** 15000 **f)** 20000 kat büyütülerek alınan SEM görüntüleri **g)** Filmin kalınlığı..... 74

- Şekil 3.11.** 100 mM TBAP / 50,0 mM anilin içeren diklorometan çözeltisinde -0,40 V ile 1,80 V arasında Pt levha elektrot yüzeyine kaplanan PANI filminin **a)** 500 **b)** 1000 **c)** 2500 **d)** 10000 **e)** 15000 **f)** 20000 **g)** 25000 kat büyütülerek alınan SEM görüntüleri. **h)** Filmin kalınlığı. 75
- Şekil 3.12.** 100 mM TBAP / 1,0 mM karbazol / 50,0 mM anilin içeren diklorometan çözeltisinde -0,40 V ile 1,80 V arasında Pt levha elektrot yüzeyine kaplanan PC - PANI filminin **a)** 500 **b)** 1000 **c)** 5000 **d)** 10000 **e)** 15000 **f)** 20000 kat büyütülerek alınan SEM görüntüleri **g)** Filmin kalınlığı. 76
- Şekil 3.13.** **a)** PC **b)** PANI **c)** PC – PANI filmlerinin haritalama metodu ile alınan EDS spektrumları. 77
- Şekil 3.14.** 100 mM TBAP / 1,0 mM karbazol / 50,0 mM anilin içeren asetonitril çözeltisinde potansiyodinamik olarak -0,40 V ile 1,80 V arasında biriktirilen PC –PANI filminin **a)** pH 2,0 **b)** pH 3,0 **c)** pH 4,0 **d)** pH 5,0 ve **e)** pH 6,5 çözeltilerdeki voltamogramları (DKE, $v=100 \text{ mVs}^{-1}$). 78
- Şekil 3.15.** $\text{NaHSO}_4 / \text{Na}_2\text{SO}_4$ (pH 4.0) ortamında **a)** boş Pt disk elektrot; **b)** PC –PANI filminin; 5,0 mM HQ içeren **c)** Pt disk elektrot **d)** PC –PANI filmi üzerinden dönüşümlü voltamogramları (DKE, $v= 100 \text{ mV s}^{-1}$). 79
- Şekil 3.16.** PC- PANI filminin kullanılarak Amperometrik I-t metodu ile HQ tayini için **a)** 0,40 V **b)** 0,45 V **c)** 0,50 V **d)** 0,55 V **e)** 0,60 V’da elde edilen amperometrik I-t eğrileri **f)** Bu eğrilerin karşılaştırılması. 81
- Şekil 3.17.** PC –PANI filmi üzerinden $9,77 \times 10^{-4} \text{ mM} - 110 \text{ mM}$ aralığında hidrokinon içeren çözeltiden 0,55 V aralığında **a)** Elde edilen amperometrik I-t eğrisi **b)** 0,40 V ile 0,60 V amperometrik I-t eğrilerinden elde edilen akım değerlerinin HQ derişimine göre değişimi **c)** Doğrusal çalışma aralıklarında oluşturulan kalibrasyon grafikleri (vs DKE). 82
- Şekil 3.18.** Diklorometan ortamında hazırlanmış PC -PANI filmi üzerinden $\text{NaHSO}_4 / \text{Na}_2\text{SO}_4$ çözelti ortamlarında (pH 2,0 – 5,0) $9,77 \times 10^{-4} \text{ mM} - 120 \text{ mM}$ aralığında hidrokinon içeren çözeltiden 0,55 V’da **a)** Elde edilen amperometrik I-t eğrileri **b)** Amperometrik I-t eğrilerinden elde edilen akım değerlerinin hidrokinon derişimine göre değişimi **c)** Doğrusal çalışma aralıklarında oluşturulan kalibrasyon grafikleri (vs DKE). 84
- Şekil 3.19.** Diklorometan ortamında hazırlanmış PC -PANI filmi üzerinden $\text{NaHSO}_4 / \text{Na}_2\text{SO}_4$ çözelti ortamlarında (pH 4,0) 0,55 V’da Değirmendere nehir suyu ilave edilerek elde edilen amperometrik I-t eğrileri (vs DKE). 87
- Şekil 3.20.** $\text{NaHSO}_4 / \text{Na}_2\text{SO}_4$ çözeltisinde (pH 4,0) **a)** PC –PANI **b)** 0,55 V’da yükseltgenmiş PC –PANI **c)** -0,40 V’da indirgenmiş PC –PANI filminin dönüşümlü voltamogramları, ($v:100 \text{ mV / s}$, DKE karşı). 89
- Şekil 3.21.** PC – PANI filmlerinin pH 4.0 ortamında; **A)** (a) HQ içermeyen (b) 5,0 mM HQ içeren, **B)** 0,55 V da 10 dakika elektrolizden sonra (a) HQ içermeyen (b) 5,0 mM HQ içeren, **C)** -0,40 V da 10 dakika elektrolizden sonra (a) HQ içermeyen (b) 5,0 mM HQ içeren çözeltilerde alınan dönüşümlü voltamogramları. 91
- Şekil 3.22.** Amperometrik I-t metodu ile 5,0 mM HQ içeren pH 4,0 çözeltisinde PC – PANI modifiye elektrodun kullanım sayısı. 92

TABLolar DİZİNİ

	Sayfa No
Tablo 1.1. Bazı polimerler ve keşfedildiği yıllar.....	2
Tablo 1.2. Katkılanmış bazı konjuge polimerlerin yapıları ve iletkenlikleri.	10
Tablo 2.1. Kullanılan maddeler, temin edildikleri firma, saflık dereceleri.	59
Tablo 3.1. Diklorometan ortamında hazırlanan PC –PANI filmi üzerinden hidrokinon tayini için analitik veriler.	83
Tablo 3.2. Diklorometan ortamında hazırlanan PC –PANI filmi üzerinden farklı SBS çözeltilerinde hidrokinon tayini için analitik veriler.	85
Tablo 3.3. PC–PANI modifiye elektrot üzerinden HQ için tekrarlanabilirlik deneylerinde elde edilen sonuçların güvenilirliği açısından değerlendirilmesi.....	86
Tablo 3.4. Trabzon Değirmendere Nehir Suyunda PC–PANI modifiye elektrot üzerinden HQ Tayini.	88
Tablo 3.5. Trabzon Değirmendere Nehir Suyunda PC–PANI modifiye elektrot üzerinden fenol varlığında HQ Tayini.	88
Tablo 3.6. Trabzon Değirmendere Nehir Suyunda PC–PANI modifiye elektrot üzerinden katekol varlığında HQ Tayini.	88
Tablo 3.7. Trabzon Değirmendere Nehir Suyunda PC–PANI modifiye elektrot üzerinden fenol ve katekol varlığında HQ Tayini.	88
Tablo 4.1. Literatürde fenolik bileşiklerin tayini için yöntem, kullanılan modifiye elektrot ve analitik veriler.	96

SEMBOLLER ve KISALTMALAR

A	: Elektrot alanı (cm ²),
BSS	: Bağıl Standart Sapma
C	: Çözeltinin Analitik Derişimi (mol/L),
C _{ind}	: İndirgenmiş Türün Derişimi
CNT	: Karbon Nanotüp
CPE	: Karbon Pasta Elektrot
CV	: Dönüşümlü Voltametri
C _{yük}	: Yükseltgenmiş Türün Derişimi,
D	: Difüzyon Katsayısı (cm ² /s),
DC	: Doğru Akım
DCT	: Difüzyonla Yük Transferi
De	: Elektron Difüzyonu
DKE	: Doygun Kalomel Elektrot
DMSO	: Dimetil Sülfoksit
E _{pa}	: Anodik Pik Potansiyeli
E _{pk}	: Katotik Pik Potansiyeli
EDS	: Enerji Dağılımlı X-Ray spektroskopisi
EPA	: Çevre Koruma Ajansı
ET	: Elektron Transferi
F	: Faraday Sabiti
FT-IR	: Fourier Dönüşümlü İnfrared Spektroskopisi
GCE	: Camsı Karbon Elektrot
HOMO	: En Yüksek Enerjili Dolu Molekül Orbitali
HQ	: Hidrokinon
I _a	: Anodik Pik Akımı
I _k	: Katotik Pik Akımı
ITO	: İndiyum Kalay Oksit
k	: Randles-Sevcik Sabiti
LED	: Işık Yayan Diyot
LOD	: Gözlenebilme Sınırı
LOQ	: Alt tayin sınırı

LUMO	: En Düşük Enerjili Boş Molekül Orbitali
n	: Elektrot tepkimesinde aktarılan elektron sayısı
PA	: Poliasaetilen
PANI	: Polianilin
PC	: Polikarbazol
PC-PANI	: Polikarbazol-polianilin kopolimeri
Ppy	: Polipirol
PVF	: Poli (Vinilferrosen)
PVF ⁺ ClO ₄ ⁻	: Poli (Vinilferrosenyum) Perklorat
R ²	: Regresyon Katsayısı
R _{SE}	: Kendiliğinden Değişme Hızı
s	: Standart Sapma
SEM	: Taramalı Elektron Mikroskobu
TBAP	: Tetrabutiamonyumperklorat
Q	: Aktarılan Elektrik Yüğü
UV-Vis	: Ultraviyole ve Görünür Bölge Absorpsiyon Spektroskopisi
v	: Potansiyel Tarama Hızı (Volt/s)
W	: Yükseltgenen veya İndirgenen Madde Ağırlığı
δ	: Difüzyon Tabakasının Kalınlığı

1. GENEL BİLGİLER

Polimer konusunda ilk çalışmalara 19. yy'ın ortalarına doğru rastlanır. 1839 yılında Goodyear, Mc Intosh ve Hancock doğal kauçuğu kükürtle vulkanize ederek Ebonit'i elde etmiştir. 1846 yılında Schönbein nitroselülozu, 1862 yılında Cross rayonu, 1865 yılında Schutzenberger selüloz asetatı keşfetmiş ve 1910 yılında endüstriyel üretimi başlamış, 1920'li yıllarda uçaklarda selüloz asetat kaplamalar kullanılmıştır. 1924 de selüloz asetat elyaf (suni ipek) üretilmiştir. Böyle maddelere bugün için yarı sentetik maddeler denilmektedir.

1907 yılında Bakeland fenol formaldehitten % 100 sentetik olan Bakalit'i elde etmiştir. Alman kimyacı Staudinger, 1926 yılında selüloz ve proteinlerin birer makromolekül olduğunu öne sürmüştür. Böylece Staudinger bugünkü polimer kimyasının temelini atmıştır. 1927'de selüloz asetat ve PVC üretimi ile 1929'da Amerika'da Carothers ve arkadaşları kondenzasyon polimerizasyonu ile poliadiyon ve polikondensasyon reaksiyonlarını başarak çeşitli polimerleri elde etmişlerdir. 1930 yılında Almanya'da, 1937 de Amerika'da polistiren elde edilmiştir. 1931'de polimetilmetakrilat, 1936'da polivinil asetat üretimi yapılmıştır. Plastik maddelerin günlük hayatımıza girişi 1950' li yıllardan sonra başlamıştır. Bazı polimerler ve keşfedildiği yıllar Tablo 1.1' de gösterilmektedir.

Tablo 1.1. Bazı polimerler ve keşfedildiği yıllar.

Polimer	Keşfedildiği Yıl
Selüloz Nitrat	1870
Fenol-formaldehit	1907
Selüloz asetat	1910
Üre-formaldehit	1929
Polimetilmetakrilat	1931
Polistiren	1937
Poliamidler	1938
Melamin-formaldehit	1939
Poliesterler	1942
Doymamış esterler	1942
Silikonlar	1942
Polietilen	1943
Epoksiler	1947
Poliüretan köpük	1954
Akrilik elyaf	1948
Polipropilen	1957
Polikarbonat	1957
Stiren-butadien blok kopolimerler	1965
Siyanoakrilat yapıştırıcılar	1965
Polinorbornen	1977
Sıvı kristal polimerler ve iletken polimerler	1980'ler

1.1. Modifiye Elektrotlar

Elektrik akımının iletiminde kullanılan çoğunlukla bir elektrolit içine daldırılmış bakır, çinko, altın, platin, camsı karbon elektrot gibi iletken maddelere elektrot denir. Elektrot yüzeyine, kimyasal maddelerin kendiliğinden ya da dışarıdan bir etkiyle tutturulmasıyla elde edilen elektrotlara ise modifiye elektrot denir.

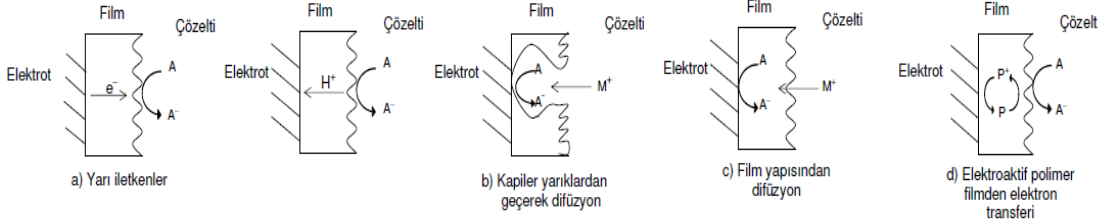
Modifiye elektrotların keşfi ve çeşitli kimyasal çalışmalarda kullanımı iletken polimerden daha eskidir. Modifiye elektrotlarda elektrot yüzeyine, kimyasal maddeler kendiliğinden ya da dışarıdan bir etkiyle tutunur. Bu tutunma sonucunda kimyasal maddeler elektrot üzerinde bir tabaka meydana getirebildikleri gibi önceden var olan başka bir tabaka üzerine de tutunabilirler. Böylece elektrot yüzeyi farklı bir çalışma aralığı sunduğu gibi seçimlilik ya da katalizörlük gibi vasıflar da kazanabilir. Elektrot

yüzeyine tutunan maddelerin, elektrotun iletkenliğini kaybettirmemesi gerektiğine dikkat edilmelidir. Bunun gereği olarak, ya modifiye edici madde iletken olmalıdır ya da elektrotun iletkenlik özelliklerini yitirmeyeceği derecede ve biçimde kaplanmalıdır. Bu amaçla pirol, tiyofen ve anilin gibi elektrokimyasal yöntemlerle elektrot yüzeyinde iletken polimer film oluşturabilen aromatik bileşikler modifiye elektrotların hazırlanmasında kullanılmaktadır (Pickup, 1998; Bereket, 2005; Ahuja, 2008).

Modifiye edici malzemeler organik veya inorganik olabilir. Organik madde olarak genelde polimerler kullanılmasına karşılık inorganik madde olarak da ligandlar, kompleksler ya da metal oksitleri kullanılır. Modifiye edici malzemeler korozyondan korunma ve elektroanalitik kimya gibi birçok alanda oldukça yaygın olarak kullanılmaktadır. Modifiye film elektrotlarından biri olan polimer filmi elektrotlarının ayırt edici özelliği, polimer filmlerinin elektrokimyasal reaktif merkezler içeriyor olmasıdır (Çelikkan, 2001).

Polimer kaplamaların elektrokimyasal tepkimelere etkisi incelenmiş ve elektroaktif maddelerin tepkimeleri için dört farklı mekanizma önerilmiştir (Şekil 1.1) (Peerce, 1980). Bunlar, a) elektroaktif maddenin film-çözelti ara yüzeyindeki tepkimesi, b) filmdeki ince kanallardan difüzlenen elektroaktif maddenin elektrot yüzeyindeki tepkimesi, c) elektroaktif maddenin çözeltidekinden farklı bir difüzyon hızıyla polimer filmde elektrot-film ara yüzeyine difüzyonu sonucu oluşan elektrokimyasal tepkime ve d) filmdeki elektroaktif grupların indirgenip ya da yükseltgenerek elektrokimyasal tepkimeye eşlik etmesidir. Bu tür elektron transferleri polimer elektroaktif olduğu zaman gerçekleşebilmektedir.

Polimer kaplı elektrotlar, polimer elektrotlar, elektrokimyasal tepkime hızının denetlenmesi gibi istenilen bazı özelliklerin eldesinde, elektron transfer tepkimelerinin hızlandırılmasında, seçimli biriktirme ve elektrot yüzeyine biyolojik reaktiflerin tutturulmasıyla elde edilen biyosensörlerle yapılan çalışmalarda ve eser miktardaki iyonların seçimli ve duyarlı olarak tayininde kullanılmaktadırlar (Xu, 2000; Zanganeh, 2007; Çiftçi, 2009).



Şekil 1.1. Film kaplı elektrotlarda olası tepkime mekanizmaları. A: elektroaktif maddeler, M^+ :Karşıt iyon, e^- :Elektron, P: Polimer.

1.2. Elektrokimyasal Aktif Polimerlerin Sınıflandırılması

İletken polimerler dört farklı ana gruba ayrılabilir. Şu anda ticari olarak kullanılan en önemli iletken polimerler kompozitlerdir. Bu malzemelerde iletkenlik yalıtkan polimerin metal veya karbon tozu gibi bir iletken malzeme ile katkılanarak sağlanabilir. Bu malzemeler çok değişik amaçlarla kullanılabilir. Bunlardan bazıları antistatik kaplamalar ve metallerin lehimlenmesidir. İkinci grup iletkenler elektriksel yükün iyonlar tarafından taşındığı organik polimerlerdir. Bu polimerlere iyonik iletken polimerler denir. Jel oluşturan bileşiklere uygun bir elektrolit eklenerek kısmen katılaşmış elektrolit çözeltiler örnek olarak verilebilir. Çözücü içermeyen polimerler, lityum iyonunun hareketli olduğu polietilen oksitlerdir. Bu tip polimerler özellikle pil endüstrisinde giderek büyük bir önem kazanmaktadır. Üçüncü grup polimerler redox polimerleridir. Bu malzemeler immobilize elektroaktif merkezler içerir ve bu merkezler elektron aktarımı için kullanılırlar. Polivinilferrosen bu tip polimerlere örnektir.

Dördüncü grup, elektriksel iletken polimerler veya konjuge polimerler olarak adlandırılır. Burada elektronlar redoks polimerlerinde olduğu gibi yük taşıyıcıdır. Fakat iletkenlik konjuge π sistemindeki hatalardan kaynaklanır. Yaygın kullanılanlara polianilin (PANI), politiyofen (PTh) ve polipirol (PPy) örnek olarak verilebilir. İletken bir polimerin temel özelliği polimerin ana zinciri boyunca konjuge çift bağların olmasıdır. Konjugasyonda, karbon atomları arasındaki bağlar birbiri ardı sıra değişen tek ve çift bağlar şeklinde dizilmişlerdir. Her bir bağ kuvvetli bir kimyasal bağ olan “sigma” (σ) bağı içerir. İlâveten, her çift bağda daha zayıf ve daha az lokalize olmuş bir “pi” π bağı vardır. Konjugasyon, polimer maddeyi iletken yapmak için yeterli değildir. Ancak bunlara dopant maddeler katıldığında, elektron fazlalığı veya “hole” ler oluşur ve sonuç olarak iletken malzemeler elde edilir. Bir elektron eksikliğinin olduğu durumu temsil eden hole, komşu bir konumdan atlayan bir elektronla doldurulduğunda

yeni bir hole oluşturulur ve bunun arka arkaya tekrarı ile yükün uzun bir mesafeye geçmesi sağlanır (Kavanoz, 2009).

1.2.1. İletken Polimerler

1800'lü yıllarda iyi bir yalıtkan olan doğal kauçuğa, iletken özellik gösteren karbon siyahı eklenmesiyle, iletkenliğinin önemli ölçüde arttığı gözlenmiştir. İletkenlikleri ve diğer bazı ilginç özellikleri keşfedilmeden önce birçok iletken polimerin yalıtkan oldukları sanılıyordu. Bazılarının iletken formları bilinmesine rağmen, iletkenlikleri çok fazla ilgi çekmediği için tam olarak karakterize edilmemişlerdi.

Anilinin kimyasal yükseltgenme polimerizasyonu, Letheby tarafından 1862'de gerçekleştirildi ve 1962'de Mohilner ve arkadaşları tarafından daha ayrıntılı olarak çalışıldı. Pirol siyahı olarak bilinen pirolün iletken formu 1916'nın başlarında kimyasal olarak polimerize edildi. 1957'den itibaren, aromatik monomerlerin elektrokimyasal yükseltgenme çalışmaları, "elektro-organik preparat" ve "elektro-yükseltgeme" gibi çeşitli tanımlar altında yayımlandı. 1967'de pirol, tiyofen, furan ve anilinin elektriksel iletken polimerleri karakterize edildi ve 1968'in başında dall'Ollio polipirolün elektropolimerizasyonunu tanımladı (Chandrasekhar 1999).

Shirakawa ve Heeger/MacDiarmid gruplarının yaptıkları bir çalışmada, 1973 yılında poliasetilen filminin bazı maddelerle katkılanarak (doping) metalik özellik gösterdiğinin belirlenmesiyle iletken malzeme olarak da kullanılabileceği düşünülmüştür. 1977 yılında Shirakawa poliasetilen filmlerinin; klor, brom ve iyot buharlarıyla reaksiyonu sonucu, bu filmlerin ilk hallerinden 10^9 kat daha fazla iletken olabildiklerini gördüler. Shirakawa'nın poliasetileni sentezleyerek katkılama yoluyla iletkenliğinin büyük ölçüde arttığını belirlemesi, iletken polimerlerle ilgili ilk önemli çalışmayı oluşturmuştur (Shirakawa vd.,1977). Bu çalışmalardan sonra iletken polimerlerle ilgili çalışmalar yoğun bir şekilde devam etmiştir. İletken polimerlerin, inorganik yarı iletken maddelere göre hafif, elektrokimyasal davranışlarının tersinir olması, bilim ve teknoloji alanındaki gelişmelere paralel olarak yeni malzemelere ihtiyaç duyulması bu polimerlerle ilgili çalışmaların artmasında itici bir kuvvet olmuştur. Elektriksel iletken polimerlerin keşfi ve gelişimi için yaptıkları çalışmalarla Shirakawa, Heeger ve MacDiarmid 2000 yılında kimya alanında Nobel ödülü aldılar

(Wallace vd. 2009). Polianilin, polipirol ve politiyofen iletken polimerleri literatürde en çok karşılaşılan iletken polimerlerdir (Chandrasekhar 1999).

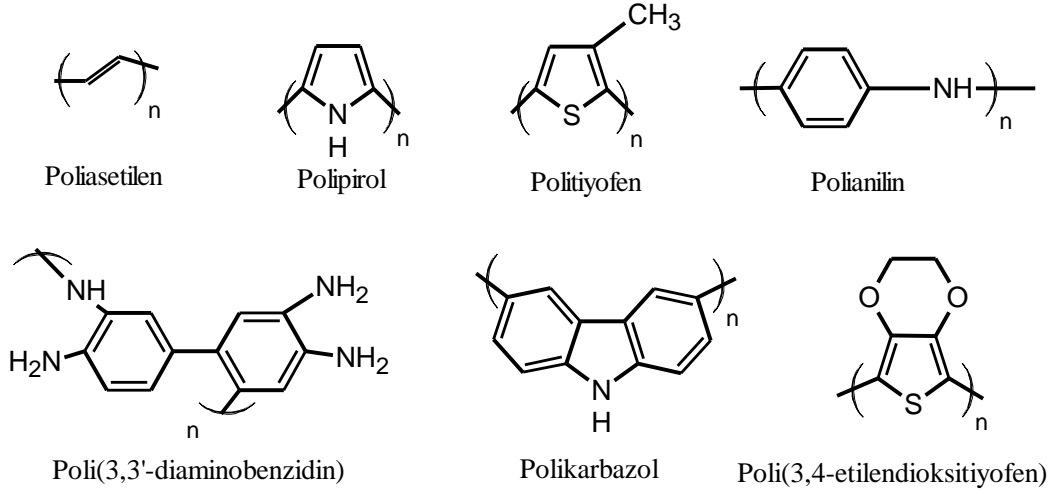
İletken polimerler son kırk yılda polimer biliminde en önemli araştırma alanlarından birisi olmuştur. İletken polimerler elektroaktif özelliğe sahip olmaları, çevreye karşı dayanıklı olmaları, kolayca hazırlanabilmeleri ve geniş uygulama alanları bulabilmeleri nedeni ile oldukça ilgi çeken malzemelerdir. Bu polimerler özellikle konjuge π bağı sistemine sahiptirler ve katılama (doping) işlemi ile oldukça yüksek iletkenlik değerlerine ulaşabilirler. Konjuge polimerlerin π sistemleri kimyasal veya elektrokimyasal yükseltgenme ve indirgenmeye karşı oldukça duyarlıdır. Bu şekilde bu polimerlerin optik ve elektriksel özellikleri değiştirilebilir. İletken polimerlerin iki ana uygulaması vardır. Birinci grupta bu polimerlerin iletkenliğinden faydalanılır. İkinci grupta ise elektroaktivitesinden faydalanılır. İletken polimerlerin; doldurulabilen piller, foto-elektrokimyasal hücreler, güneş pilleri, katı hal devreleri, elektro-optik devreler, sensörler, elektrokataliz ve kaplama malzemeleri gibi birçok uygulama alanı vardır. Bu nedenle iletken polimerlerle ilgili araştırmalar giderek artmaktadır.

Elektroaktif polimer kaplamaların, kolay yükseltgenen bazı metallerin korozyonunu önleyici madde olarak kullanılması, elektrokimyada kullanılan diğer ilgi çekici bir uygulama alanıdır. Yaygın kullanılan metallerin korozyona karşı korunması amacıyla uygulanan geleneksel yöntemler beraberinde ciddi çevresel problemler getirmektedir. Toksik özellik taşıyan kromatlama, fosfatlama, organik inhibitör kullanımı gibi işlemlerin kullanımına kısıtlamalar getirilmesi ya da yasaklanması düşünülmektedir. Bu nedenle, yeni, ucuz, uzun süre dayanan ve çevreye dost alternatif koruma sistemlerinin geliştirilmesi gerekmektedir. İletken polimerler sulu çözeltilerden kolayca sentezlenmeleri ve ucuz olmaları gibi nedenlerle ideal bir alternatif oluşturmaktadır. Ayrıca iletken polimerlerle kaplı metal yüzey, korozif ortama uzun süre maruz bırakıldığında, iletken polimerler, kendi redoks elektroaktiviteleri yüzünden korozif iyonun metal yüzeyine kolayca ulaşmasını engellemektedir. İletken polimerlerin teknik metaller üzerine koruyucu kaplamalar olarak kullanılması amacıyla 25 yıldan beri yoğun çalışmalar yapılmaktadır.

1979 yılında polipirol ve polifenilen gibi polimerlerin kimyasal olarak sentezlenmesinden sonra pirol, tiyofen ve anilin gibi monomerlerin elektrokimyasal olarak polimerleştirilmesiyle ilgili çalışmaları başlatmıştır. Bu monomerlerin elektrot üzerinde yükseltgenmesiyle oluşan polimerler (polipirol, politiyofen, polifenilen,

polianilin) iletkenlik özelliklerinden dolayı sentetik metal ya da organik metal olarak adlandırılabilir.

Bugüne kadar onlarca monomer ve ayrıca bu monomerlerin türevleriyle birlikte 100' e yakın iletken polimer sentezlenmiştir. Şekil 1.2' de bazı iletken polimerlerin yapısı gösterilmiştir. (Kavanoz, 2009)



Şekil 1.2. Bazı iletken polimerlerin yapısı.

İletken polimerler keşfedilmeden önce polimerlerin yalıtkan olduğu düşünülmesinin nedeni, polimer zincirindeki atomların kovalent bağlarla bağlı olmasıdır. Metaller, elektron bulutu ile çevrili, değerlik elektronları delokalize olabilen ve metalik bağlar yapabilen iletkenlerdir. Karbon atomları ile doyurulmuş kovalent bağlı moleküllerde değerlik elektronlarının delokalizasyonu bile söz konusu değildir. Dolayısıyla yük taşıyıcı türlerin hareketi de olanaksızdır. Bir karbon atomlu konjuge molekülde bağı elektronlarının etkileşimiyle elektron delokalizasyonu sağlanabilir ve uzun konjuge molekül iletken hale geçebilir (Sukumar, 1994).

İletkenlik özelliği elektronların serbestçe hareket etme özelliğidir. Atomik bağ sistemine sahip olan katılarda elektronlar belirli enerji bandlarında hareket ederler. Her enerji bandının kendisine özgü elektron alabilme yeteneği bellidir. Bu bandlar dolu ya da boş olabilir. Elektronların ise bir enerji bandında bulunabilmeleri için belli bir enerjiye sahip olmaları gerekir. Bandlar tam boş ve tam dolu olmadığı için iletkenlik gözlenir. Yalıtkanlarda ise bu bandlar tam dolu veya boş olduğundan iletkenlik söz konusu değildir.

Elektron içeren en yüksek enerji bandına değerlik (valans) bandı ve bunun üstündeki boş enerji bandına ise iletkenlik bandı denir. Yalıtkanlarda bu iki band geniş bir yasak enerji aralığı ile birbirinden ayrılmış durumdadır. Yarı iletkenlerde ise bu yasak bölge dar olup bir ışık ve ısı kaynağından alınan 1eV gibi bir enerji ile elektronlar bu yasak bölgeden geçebilir ve iletkenlik gösterebilirler. Metallerde ise bu iki bandın üst üste gelip elektronların kolayca hareket etmesiyle iletkenlik sağlanmış olur.

Günümüzde bazı iletken polimerlerin metallerle yalıtkanlar arası bir iletkenliğe sahip oldukları bilinmektedir. Fotoiletken polimerlerde iletkenlik fotokimyasal yöntemle gerçekleştirilmiştir. Normal hallerinde yalıtkan olan bazı polimerlerin yükseltgen veya indirgen bir madde ile muamele edilerek tuzları hazırlanır. Bu şekilde metallerle karşılaştırılabilecek düzeyde iletken polimerler elde edilir (Cowie, 1991). Polikonjuge polimerlerin çoğunda iletkenlik $1,0 \times 10^{-7} \text{ S cm}^{-1}$ ile $1,0 \times 10^2 \text{ Scm}^{-1}$ aralığında değişir (Seanor, 1982).

Yarı iletkenler ve konjuge polimerler için elektriksel iletkenlik, değiştirilebilen bir elektrik alanında, zamanın bir fonksiyonu olarak sıcaklıkla üstel olarak değişmektedir. Bu da Arrhenius tipinde bir eşitlikle verilir (Seanor, 1982).

$$\sigma = \sigma_0 e^{-E_a/kT} \quad (1.1)$$

Bu eşitlikte, σ : İletkenlik (S cm^{-1}), σ_0 : Sabit, E_a : Aktifleşme enerjisidir ve bu enerjideki değişiklikler polimerlerde sıklıkla camsı geçiş sıcaklıkları (T_g) civarında gözlenir. k : Boltzmann sabiti, T : Mutlak sıcaklıktır. Elektriksel iletkenlik (σ), aynı zamanda yük taşıyıcı türlerin sayısı (n_i), her bir taşıyıcının üzerindeki yük (ϵ_i) ve taşıyıcının mobilitesi (μ_i) ile de doğru orantılıdır. Bu ifade de aşağıdaki eşitlikte verilmiştir (Yavaş, 2007).

$$\sigma = \sum \mu_i n_i \epsilon_i \quad (1.2)$$

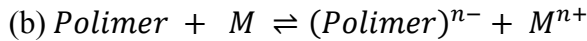
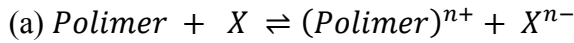
1.2.1.1. İletken Polimerlerin Yapısı

İletken polimerlerin temel özelliklerinden birisi polimer zinciri boyunca konjuge çift bağlara sahip olmasıdır. Konjugasyonda karbon atomları arasındaki bağlar birbiri ardınca tek ve çift bağlar şeklinde dizilmektedir. Polimer zinciri boyunca yük, konjuge

elektron çiftleri tarafından taşınmaktadır. Bu durum, polimerlerin iletken olmasını sağlamaktadır. Bundan dolayı monomerlerin polimer yapısında aromatik veya karbon-karbon çift bağa sahip olması gerekmektedir (Berets ve Smith, 1968). Fakat konjugasyon tek başına polimerlerin iletkenliğini açıklamada yeterli değildir.

Polimerlerin istenilen düzeyde iletkenliğe sahip olmaları katkılama (doping) işlemi ile sağlanabilir. Katkılama işleminde, polimerden elektron koparılarak veya polimere elektron verilerek eksi veya artı yüklerin oluşması sağlanır. İletken polimerin yükseltgenmesi yani yapıdan elektron uzaklaşması, polimerde birkaç monomer birimi üzerinde delokalize pozitif yüklerin oluşmasına neden olur. Oluşan bu yükleri nötralize etmek için, karşıt anyon, çözüldüden polimer üzerindeki delokalize yüklü bölgelere doğru hareket eder. İletken polimerin indirgenmesinde ise, elektron alan polimerde negatif yükler oluşur ve oluşan bu yükleri nötralize etmek için, katyon, çözüldüden polimere doğru hareket eder (Chandrasekhar, 1999). İletken polimerlerin yükseltgenmesi sonucu anyonların veya indirgenmesi sonucu katyonların polimer yapısına girmesi katkılama (doping), anyonlar ve katyonlar ise karşıt iyon (dopant) olarak adlandırılır.

Katkılama işlemi aşağıdaki şemada gösterildiği gibi özetlenebilir (Bakhshi ve Bhalla, 2004).

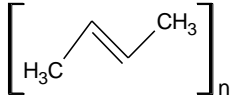
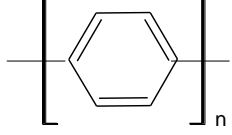
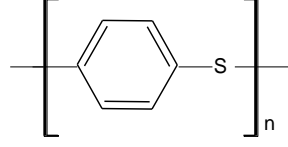
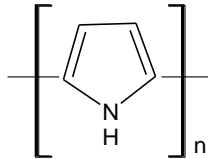
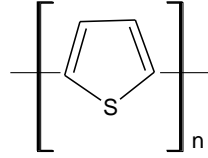
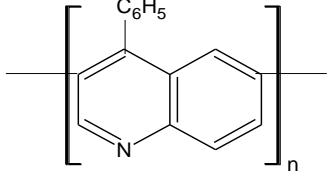


Burada (a) reaksiyonu polimerin yükseltgenmesine karşı olarak p tipi katkılama sürecini, (b) reaksiyonu ise indirgenmeye karşılık olarak n tipi katkılama sürecini göstermektedir. p tipi katkılamada X yerine I₂, Br₂, AsF₅; n tipi katkılamada M yerine ise Na, Li gibi maddeler kullanılabilir.

1.2.1.2. İletken Polimer Hazırlanmasında Katkılama İşlemi

İletken polimer hazırlamada katkılama, iletkenliği artırmak amacıyla konjuge π -bağlara sahip bir polimerin uygun bir reaktif ile indirgenmesi ya da yükseltgenmesi işlemidir. Tablo 1.2'de çeşitli kimyasal maddelerle katkılanmış bazı iletken polimerlerin iletkenlik değerleri verilmiştir (Cowie, J. M G, 1991; Yavaş, 2007).

Tablo 1.2. Katkılanmış bazı konjuge polimerlerin yapıları ve iletkenlikleri.

Polimer	Yapısı	Katkılama Yöntemi	İletkenlik(S cm ⁻¹)
Poliasetilen		Kimyasal Elektrokimyasal (AsF ₅ , I ₅ , Li, K)	500-1,5x10 ⁵
Poli (p-fenilen)		Kimyasal (AsF ₅ , Li, K)	500
Poli (p-fenilen sülfür)		Kimyasal (AsF ₅)	1
Polipirol		Elektrokimyasal	600
Politiyofen		Elektrokimyasal	100
Poli(fenil-kinolin)		Elektrokimyasal Kimyasal (Sodyum naftalür)	50

Katkılama işleminde kullanılan indirgen ya da yükseltgen reaktife dopant adı verilir. Polimerler radyasyon, iyon değişimi, elektrokimyasal, gaz fazında ve çözültide olmak üzere çeşitli yöntemlerle katkılanabilmektedir. Katkılama ile polimerlerin değerlik bandındaki elektronlar ya yükseltgen bir reaktif ile koparılıp değerlik bandı pozitif hale getirilmekte ya da indirgen bir reaktif ile boş iletkenlik bandına bir elektron verilmektedir. Bu işlemler, yükseltgenmeye karşılık olmak üzere p-türü katkılama ve indirgenmeye karşılık olmak üzere n-türü katkılama olarak isimlendirilir. Katkılama

işleminde dopant molekülleri ile polimerdeki atomlar arasında yer değişimi gerçekleşmez. Dopant molekülleri sadece polimerde bulunan pozitif veya negatif yükleri nötralize ederek, elektronların enerji bandlarından geçişlerini kolaylaştırır.

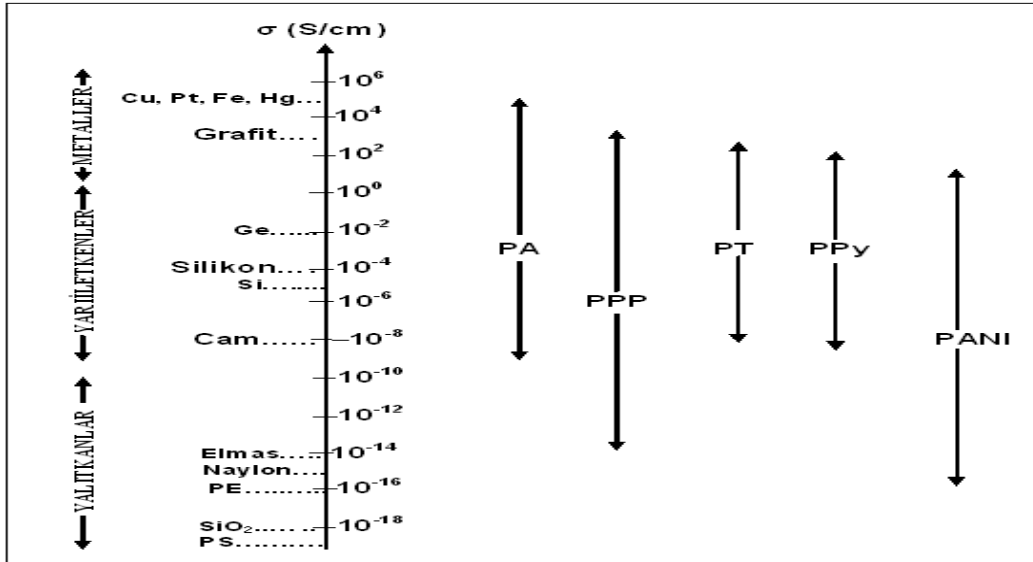
Fotokatılama yönteminde dopant kullanılmaz. Polimer, sahip olduğu band eşiği enerjisinden çok daha yüksek enerjili radyasyona tutularak elektronların band eşiğini geçmesi sağlanır. Kimyasal katılama işleminde ise AsF_5 , SbF_5 , $AlCl_3$, $FeCl_3$, $ZrCl_4$, Br_2 ve I_2 gibi birçok molekül dopant olarak kullanılmaktadır. AsF_5 ve I_2 ilk kullanılan yükseltgen dopantlardır. Ayrıca, HCl , HNO_3 ve H_2SO_4 gibi kuvvetli asitlerin de proton dopantları olarak kullanıldığı bildirilmiştir.

Elektrokimyasal katılama işleminde, polimerin yükseltgenmesi ya da indirgenmesi potansiyel ile sağlanır ve karşıt iyon, elektrik alanı ile elektrolit çözeltisinden elektrotlara çekilir. Elektrokimyasal katılama kimyasal katılamaya benzer bir şekilde ilerler. Ancak, elektrokimyasal katılamada polimerin yükseltgenme ya da indirgenmesi güç kaynağı ile sağlanırken gerekli karşıt iyon destek elektrolitten sağlanır. Polimerin yükseltgenmesi anotta gerçekleşir. Yükseltgenmiş polimeri daha fazla yükseltmek için uygulanan potansiyel yeterli olmadığında elektrokimyasal katılama durur. İletken polimerler katılama işlemi yapılmadan önce havada kolayca saklanabilir. Katılandıktan sonra birçok iletken polimerin saklanması zordur, havanın oksijeni ile kolayca bozunur (Kavanoz, 2009).

1.2.1.3. İletken Polimerlerde İletkenlik Teorisi

Polimerler genellikle yalıtkan veya çok düşük iletkenliğe sahiptirler. Şekil 1.3'de verilen polimerlerde olduğu gibi polimer zinciri boyunca konjugasyon varsa, bu konjugasyonun etkisi ile polimerler iletken özellik kazanmaktadırlar. Doymuş hidrokarbonlar sp^3 hibridi içeren tetragonal yapıdadır ve karbonun bütün elektronları dört hibrit orbitaline yerleşmiş durumdadır. Bu orbitallerin örtüşmesi ile oluşan C-C tek bağındaki elektronları uyarmak oldukça yüksek enerji gerektirir (7-10 eV). Bu nedenle geniş yasak band aralığına sahip olan bu bileşikler yalıtıkandırlar. sp ve sp^2 hibridi içeren (yapılarında ikili ve üçlü bağ bulunduran) bileşiklerde hibritleşmeye katılmayan ve elektron içeren p orbitalleri de vardır. Bu orbitallerin örtüşmesiyle oluşan π bağındaki π elektronları metalik iletkenliğe neden olurlar.

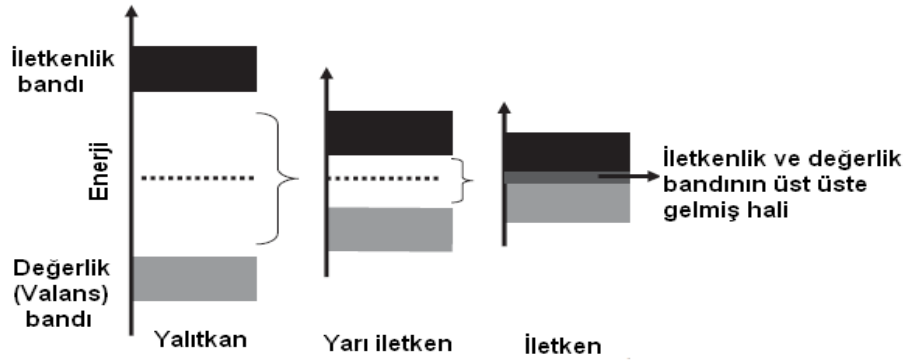
Konjuge polimerler yasak enerji aralıkları (1,5 eV) bakımından yarı iletken özellik gösterirler. Yarı iletken özellikteki bu konjuge polimerlerin iletkenlikleri kimyasal veya elektrokimyasal yolla değiştirilebilmektedir. Yükseltgenme ya da indirgenme yoluyla gerçekleştirilen bu işlemle, inorganik yarı iletkenlerdeki katkılama (doping) işlemine benzemesi nedeniyle aynı isim verilmektedir. Katkılanmamış (nötral) poliasetilenin iletkenlik değerleri, yarı iletkenlerin mertebesinde iken AsF_5 ile katkılandığında bu değer 10^7-10^8 kat artırılmış ve metalik iletkenlerin düzeyine çıkarılmıştır (Chiang vd., 1977). Bundan sonra bazı konjuge polimerlerin AsF_5 , I_2 gibi maddelerle kimyasal ya da elektrokimyasal yollarla katkılandıklarında iletkenliklerinin arttığı görülmüştür. Şekil 3'de bazı iletken polimerlerin iletkenlikleri metaller, yarı iletkenler, yalıtkanlar ve bazı yalıtkan polimerler ile karşılaştırılarak verilmiştir.



Şekil 1.3. İletken polimerlerin iletkenliklerinin metal, yarı iletken ve yalıtkanlarla karşılaştırılması. PE: Polietilen, PS: Polistiren, PA: Poliasetilen, PPP: Poliparafenilen, PT: Politiyofen, PPy: Polipirol, PANI: Polianilin.

İletkenliği sağlayan ve serbest hareket eden elektronlar enerjilerine göre belirli bir enerji düzeyinde hareket ederler. Molekülün yapısındaki atom sayısı arttıkça yapıya yeni bağ ve karşı bağ enerji düzeyleri eklenir. Sonsuz sayıda atomdan oluşan moleküllerde ise, bağ ve karşı bağ enerji düzeyleri kendi içlerinde ayırt edilemeyen, sürekli görünümde olan ve band adı verilen enerji düzeylerini oluştururlar. Bağ orbitallerinin oluşturduğu banda değerlik (valens) bandı, karşı bağ orbitallerinin oluşturduğu banda ise iletkenlik bandı adı verilmektedir. Bu iki band arasındaki aralığa

band aralığı (band eşiği) ve bu aralığı geçmek için gerekli olan enerjiye ise band eşik enerjisi denilmektedir. Yalıtkan, yarı-iletken ve iletkenlerdeki değerlik ve iletkenlik bandları, band aralıkları ile birlikte enerjilerine göre Şekil 1.4’de gösterilmiştir (Michael ve Bhavana, 2007). İletken polimerler, metaller ve yalıtkanlar arasında bir iletkenlik değerine sahip olabilen malzemeler olup iletkenlikleri katkılamayla metallerin iletkenliklerine yakın değerlere çıkarılabilmektedir.

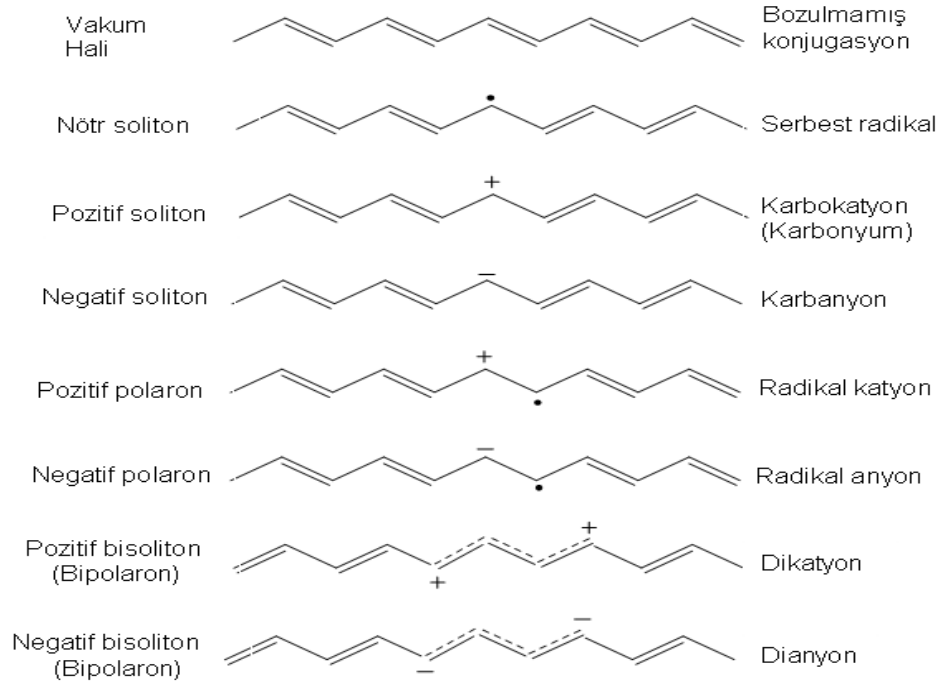


Şekil 1.4. Yalıtkan, yarı-iletken ve iletken maddelerde band aralığı.

Bir yarı iletkende elektronun değerlik bandından iletkenlik bandına çıkmasıyla sistemde bir değişiklik gözlenmez. Ancak, iletken polimerlerde elektriksel uyarma ile zincir boyunca veya zincirden zincire yük transferi gerçekleşirken polimer zincirleri üzerinde bazı hata merkezleri oluşur. Farklı spin-yük konfigürasyonuna sahip bu hatalar soliton ya da polaron olarak adlandırılır. Şekil 1.5’de katkılama ile oluşabilecek hata türleri, poliasetilenin yapısı üzerinde iletkenlik teorilerinde kullanılan katı hal fiziği terimleri ile kimyasal isimlendirmeler birlikte verilerek gösterilmiştir (Roth ve Bleier, 1987).

Poliasetilenin katkılaması sonucu oluşan solitonun enerji düzeyi yasak enerji aralığının ortasında yer alır. Poliasetilen ve diğer konjuge polimerlerde katkılama ile polaronik hatalar da oluşur ve polaronun elektronik enerji düzeyleri, yasak enerji aralığında simetrik olarak iletkenlik ve değerlik bandına yakın konumlarda yer alır. Katkı maddesinin fazla eklenmesi halinde veya elektrokimyasal olarak katkılama miktarının dolayısı ile polaronların derişimi daha da artırılırsa, polaronlar kendi aralarında etkileşerek bipolaronları oluştururlar. Soliton türü hataların sadece zincir boyunca aktarımının mümkün olmasına karşılık bipolaronik hataların bir zincir üzerinden diğerine atlayabilecekleri de belirtilmiştir (Kavanoz, 2009). Sonuç olarak

katkılama ile polimerlerde, yasak enerji aralığındaki enerji düzeylerine yerleşen soliton, polaron ve bipolaron gibi yapılar polimere iletkenlik kazandırmaktadır.



Şekil 1.5. Poliasetilende katkılama ile oluşan hata merkezleri.

Poliasetilen ve diğer konjuge polimerlerin optik absorpsiyon çalışmaları sonucunda, bu polimerlerin değerlik bandını iletkenlik bandından ayıran yasak enerji aralığının, yarı iletkenlerde olduğu gibi, 1,4 ile 1,3 eV arasında olduğu anlaşılmıştır. Polimerlerde elektronik uyarma, örgünün relaksasyonuna neden olur. Polimerlerde iki tür yapısal relaksasyon olduğu kabul edilir. Birincisi polimer zinciri boyunca oluşan tek düze relaksasyon, ikincisi ise lokal olarak yapısal deformasyona neden olan relaksasyondur. Bunların sonucunda polimer zinciri üzerinde soliton, polaron, bipolaron hataları oluşur. Bunlar farklı spin-yük konfigürasyonuna sahiptir (Kavanoz, 2009).

1.2.1.4. İletken Polimerlerin Sentez Yöntemleri

İletken polimerler, yaygın olarak elektrokimyasal ve kimyasal polimerizasyon yöntemi kullanılarak sentezlenirler. Bunun yanı sıra;

- ❖ Elektrokimyasal ve kimyasal yöntem birlikte kullanılması,
- ❖ Polimer –metal kompleksleri'nin hazırlanması,
- ❖ Metatez polimerleşme yöntemi,

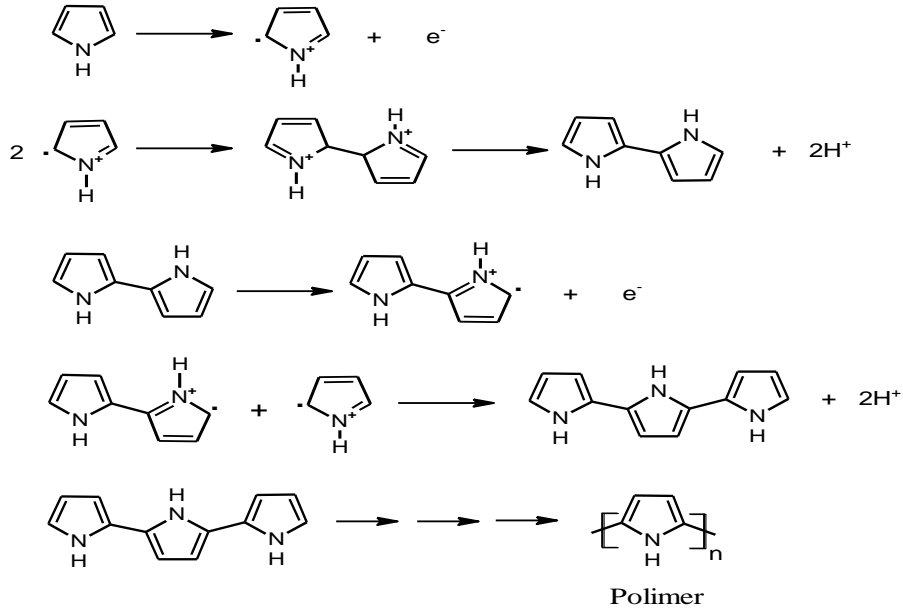
- ❖ Piroliz yoluyla polimerleşme,
- ❖ Fotokimyasal polimerleşme yöntemi,
- ❖ Emülsiyon polimerizasyonu,
- ❖ Gaz fazı yöntemi,
- ❖ Ara -yüzey polimerizasyonu,
- ❖ Zeiegler-Natta katalizörlü polimerizasyonu,

gibi yöntemler de iletken polimer sentez yöntemleri olarak kullanılmaktadır.

a)Kimyasal Polimerizasyon

Bu yöntemde, monomer ve yükseltgen madde birlikte uygun bir çözücü ortamında çözülüp belirli sıcaklık değerlerinde polimerleşme gerçekleştirilir. Kimyasal polimerizasyonun ilk basamağı elektropolimerizasyonda olduğu gibi radikal katyon oluşumudur. Bu basamaktan sonra radikal – radikal bağlanması yerine radikal monomer bağlanması gerçekleşir (Şekil 1.6). Kimyasal polimerizasyonun ikinci önemli farkı başlangıçta çözünebilir ve işlenebilir polimerin sentezlenmesi ve daha sonra bunun kimyasal olarak katkılanarak iletkenlik kazandırılmasıdır. Kimyasal polimerizasyonda, amonyum peroksidisülfat, demir (III) iyonları, permanganat, bikromat veya hidrojen peroksit gibi güçlü yükseltgenler kullanılır. Bu yükseltgenler, çözültideki monomerleri yükseltger ve katyon radikalleri oluşur.

PPy'nin kimyasal polimerizasyon ile sentezinde ilk adım radikal katyon oluşturmak için yapılan yükseltgenmedir. Bunu izleyen bağlanma reaksiyonları sırasında H^+ ayrılması da gerçekleşir. Oluşan oligomerik yapıdaki aromatik sistemden yeniden elektron ayrılarak aktif hale gelen yapı ile polimer zincirleri oluşur. Reaksiyon şöyle gösterilebilir:



Şekil 1.6. Polipirrolün kimyasal polimerleşme mekanizması.

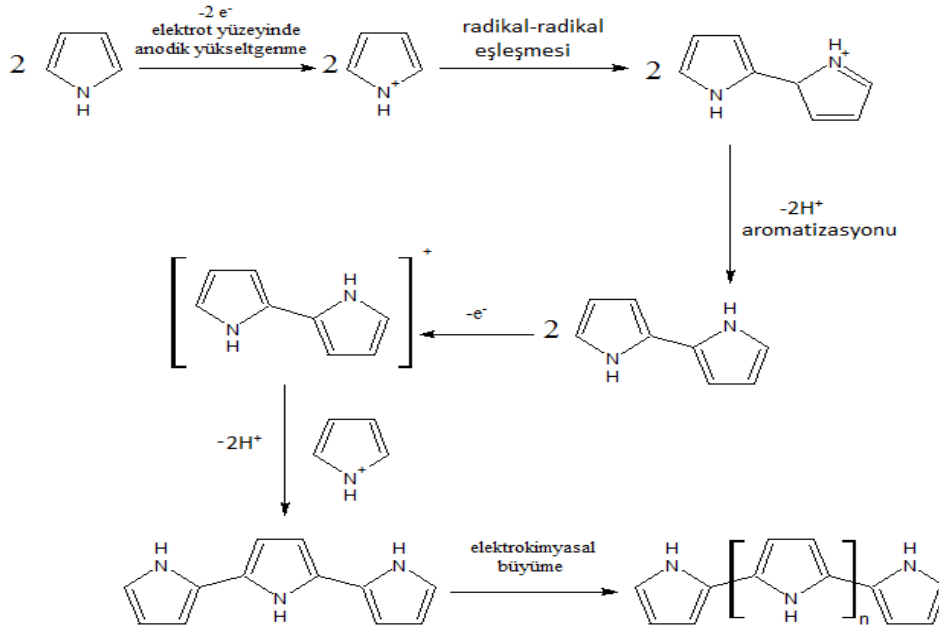
Kimyasal yöntemle iletken polimer sentezinde monomer uygun bir çözücünde çözülüp, bir yükseltgen, indirgen madde veya katalizör kullanılarak genellikle -20 ile 80°C sıcaklık aralığında polimerleştirilir (Chandrasekhar, 1999). Yükseltgen veya indirgen madde genellikle bir asit, baz veya tuzdur. Örneğin anilin kimyasal polimerizasyonunda anilin monomeri içeren sulu p-toluen sülfonik asit çözeltisine (dopant madde) amonyum peroksidisülfat yükseltgeyici maddesi eklenerek oda sıcaklığında gerçekleştirilebilir. Daha sonra bu polimer, iletkenlik kazandırılması için I₂, AsF₅, Br₂ gibi değişik dopant buharlarına maruz bırakılır veya ClO₄⁻, BF₄⁻, Li⁺ ve Na⁺ gibi katkılarla elektrokimyasal katkılama yapılır. Birçok iletken polimerler kimyasal polimerleşmenin ardından elektrokimyasal yöntemle katkılanabilmektedir.

Kimyasal polimerizasyonun bazı avantajları ve dezavantajları vardır. Zincir uzunluğunun kolaylıkla kontrol edilebilmesi; istenilen nitelikte, miktarda ve ucuz maliyetle ürün elde edilebilmesi avantajları arasında sayılabilir. Bunu yanı sıra yükseltgenme basamağı kontrol edilemeyebilir; elektrokimyasal polimerizasyon ile karşılaştırıldığında, ürün daha fazla safsızlık içerir ve sentez süresinin uzun olması gibi bazı dezavantajları vardır.

b)Elektrokimyasal Polimerizasyon

Elektrokimyasal polimerizasyon, iletken polimerler sentezinde ve modifiye elektrot geliştirilmesinde yaygın olarak kullanılan bir metottür. Elektropolimerizasyon, monomerin indirgenme ve yükseltgenme sırasında polimer oluşumunu ifade eder. Bunun için polimerleştirilecek monomer uygun bir çözücü içerisinde çözülür ve bu çözeltiye aynı anda dopant olarak da kullanılacak olan destek elektrolit ilave edilir. Daha sonra uygun bir potansiyel uygulayarak polimerleşme başlatılır. Elektropolimerleşme mekanizması genel olarak şu basamaklardan oluşur.

- 1) Elektrokimyasal yükseltgenme ile monomerin radikal katyonunun oluşturulması.
- 2) Büyüme, (a) radikal – radikal birleşmesi, (b) radikal – radikal ara ürününden iki proton kaybı ile dimer oluşumu, (c) dimerin elektrokimyasal yükseltgenmesi ile oligomerik radikalın oluşumu, (d) oligomerik radikallerin monomer radikalleri ile birleşmesi ve 2b ve 2c benzeri adımlarının tekrarı ile polimerin büyümesi (Şekil 1.7).



Şekil 1.7. Pirolün elektrokimyasal polimerleşme adımı (Özcan, 2008).

Örneğin polipirolin elektropolimerleşmesinde; ilk olarak elektrot yüzeyinde pirol katyon radikali oluşur. Bunu proton çıkışıyla dimerizasyon takip eder. Dimer monomerden biraz daha kolay yükseltgenir ve bu yüzden sonraki eşleşme reaksiyonlarına izin vermek için yeniden yükseltgenir. Polimerin yükseltgenme potansiyeli monomerinkinden daha düşüktür. Polimer elektrokimyasal olarak iletken bir

hale iyonlaşır ve neticede destek elektrolitin karşı iyonu ile eşleşerek elektriksel nötrallik sağlanır. Elektrokimyasal polimerleşme işlemi sırasında elektrolitik çözüldüde anyonlar gibi negatif yüklü moleküller de bulunabilir. Pozitif yüklü polimer iskeletine pek çok biyolojik tür katkılanabilir veya polimer içinde tutuklanabilir. Elektrokimyasal polimerleşme sırasında katkılanma işleminin eşzamanlı olarak gerçekleşmesi de mümkündür (Özcan, 2008).

Elektropolimerizasyonda uygulanan potansiyel değeri, ilgili monomerin yükseltgenme potansiyeline bağlı olarak farklılık gösterir. Yapıdaki elektron verici gruplar, uygulanan potansiyel değerini daha düşük seviyelere çekerek, monomerin yükseltgenmesini kolaylaştırır. Aynı şekilde elektron alıcı grupların varlığı ters etki yapmaktadır (Vorotyntsev vd., 2010). Elektropolimerizasyonda önemli olan bir diğer faktör kullanılan çözücüdür. Çözücü sadece elde edilen iletken polimerin iletkenliğini, morfolojisini, elektrokimyasal niteliğini değil aynı zamanda kimyasal özelliklerini de etkiler. Elektropolimerizasyon süreci, uygulanan potansiyelin ve kullanılan çözücünün yanı sıra, elektrolit, sıcaklık ve pH gibi birçok etkene bağlı olarak değişir. Elektropolimerizasyon, bir elektrot üzerinde gerçekleştirilebilir. Bunun için çoğunlukla; Platin, camsı karbon (GC), indiyum kalay oksit (ITO), altın ve paslanmaz çelik gibi çalışma elektrotları kullanılır. Bu elektrotların seçimi iletken polimerlerin kullanım alanına göre farklılık göstermektedir.

Elektrokimyasal polimerizasyonun kimyasal polimerizasyona göre bazı üstünlükleri vardır. Bunlar; hızlı olması, biriktirme sırasında geçen yük miktarı hesabı ile film kalınlığının kontrol edilebilmesi, kaplama kolaylığı, polimerin direkt elektrot yüzeyinde elde edilebilmesi, saf polimer elde edildiğinden dolayı tekrar bir saflaştırma işlemine gerek duyulmaması, polimerizasyonun oda sıcaklığında yapılabilmesi ayrıca hiç bir çözücüde çözünmeyen iletken polimerlerin, elektrot yüzeyinde film oluşumu sırasında IR, UV-vis ve Raman gibi spektroskopik yöntemlerle karakterize edilebilmesine olanak vermesidir. Dezavantajı ise aşırı yükseltgenme, bozunmaya sebep olmaktadır.

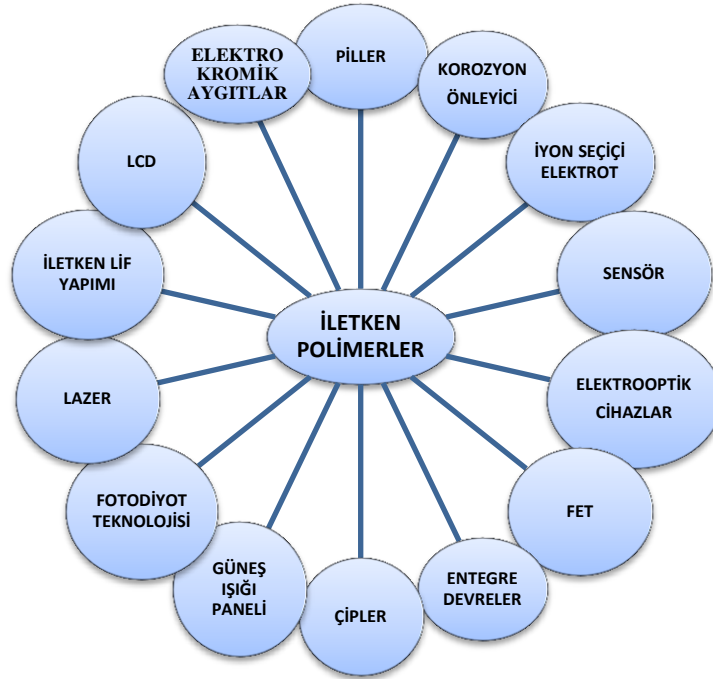
c)Elektrokimyasal ve Kimyasal Yöntem Birlikte Kullanılarak İletken Polimer Sentezi

Bu yöntemin aslında elektrokimyasal yöntemden pek farkı yoktur. Ancak kullanılan monomer önce bir kimyasal işleme tabii tutularak dimer, trimer haline veya iki monomerin birbirine bağlanmasından oluşan yeni bir monomere dönüştürülür. Sonra

elektrokimyasal işlem uygulanır. Monomere ön kimyasal işlem, eğer monomer yüksek oksitlenme potansiyeline sahipse ya da ardışık kopolimer elde etmek için yapılır. Örneğin yapılan bir çalışmada önce kimyasal bir yöntem ile hazırlanan oligopirol ve tiyofen-pirol-tiyofen oligomerlerinin, elektropolimerizasyon prosesinin anahtar basamakları olan elektrokimyasal özelliklerini hızlı elektrokimya, flaş fotolizi ve puls radyolizi teknikleri ile incelemişlerdir. Bu çalışmaların sonucu olarak, polimer formasyonundaki reaksiyonlar, x-dimerizasyonu, karbon-karbon polimer formasyonu ve çiftlenme pozisyonlarının doğası üzerine tartışılmıştır (Bük, 2014).

1.2.1.5. İletken Polimerlerin Kullanım Alanları ve Önemi

İletken polimerler, piller, elektrokromik cihazlar, fonksiyonel elektrotlar, kimyasal ve biyokimyasal sensörler, elektrokataliz, membran ayırıcı olarak ve kromatografide kullanılmaktadır (Şekil 1.8).



Şekil 1.8. İletken Polimerlerin Kullanım Alanları.

Polipirol, polianilin, politiyofen gibi polimerler bu alanlarda çok yönlü olarak kullanılmaktadır. Sensör ve kromik aygıtlarda, iyon ve çözücülerin birleşmesiyle iletken polimerlerin özelliklerinde farklılıklar olduğundan, iletken polimerlere dayalı özel sensörler geliştirmek mümkündür.

Elektrokromik aygıtlarda, piller ve elektrokromik hücreler ticari açıdan büyük öneme sahiptir. İletken polimerlerin elektrokromik özellikteki materyaller için uygun olduğu çeşitli çalışmalarla belirlenmiştir. Özellikle politiyofen, polipirol, polikarbazol ve polianilin gibi polimerler bu açıdan önemlidir. Yüksek elektriksel iletkenlik yanında mükemmel fiziksel ve kimyasal özelliklere sahip iletken polimerlerin eldesi, bu polimerlerin kullanım alanları ve mekanik özellikleriyle ilgili çalışmalar yapılmaktadır (Sayyah vd., 2003).

Bazı iletken polimerler pil malzemeleri, elektrooptik cihazlar gibi ticari uygulamalarda kullanılmak üzere geliştirilmektedir. Bu önemli özelliğe sahip polimerler, sensör olarak kullanılmaktadır. Enerji depolama uygulamaları, tersinir depolama görünümünde şarj edilebilir batarya ve katot malzeme olarak kullanımı da önemlidir. Gurunathan ve ekibinin yaptığı bir çalışmada, kompozit malzemeleri bu özelliğinden yararlanılarak şarj edilebilir pilde anot olarak, katı polimer karboksi metil selüloz gibi maddeleri de katot malzemesi olarak kullanmıştır (Gurunathan vd., 2003).

İletken polimerlerin kullanılabilecekleri diğer alanlar arasında yarı iletken çipler, entegre devreler, diot, güneş ışığı paneli gibi malzemelerin yapımı da bulunmaktadır. İletken polimerler biyolojik türler için uygun bir immobilizasyon ortamı olarak kullanılır. Bu malzemelerin redoks özelliklerinden dolayı son yıllarda kullanımı oldukça yaygınlaşmıştır. Özellikle polipirol nispeten daha kararlı olması, kolay hazırlanması ve iyi iletkenliğinden dolayı sensör çalışmalarında en umut verici iletken polimerdir (Ahuja vd., 2007).

Elektrokimyasal olarak sentezlenen iletken polimerler kaplama olarak otomotiv endüstrisinde (Tüken vd., 2006), elektrokromik cam yapımında, şarj edilebilen pillerde ve yarı iletken cihazlarda, iyon seçici elektrot yapımında, gaz, kimyasal ve biosensörlerde, ışığı dışarı yayan cihaz yapımında, metal ve yarı iletkenlerde korozyon önleyici olarak kullanılmaktadır (Genies ve Bidan,1984)

İletken polimerler ayrıca, alan etkili transistörlerde (FET), fotodiyot teknolojisinde, lazer teknolojisinde, LCD göstergeler gibi birçok alanda kullanılmaktadır ve gün geçtikçe değişik kullanım alanları ortaya çıkmaktadır. Polifluoren, polipirol, politiyofen, polikarbazol türevleri elektrolüminesans konjuge polimer sınıfına giren önemli polimerlerden bazılarıdır (Baycan vd., 2007).

- **Sensör Kullanımında İletken Polimerler**

Algılayıcılar (Sensors-Transducers) fiziksel ortam ile endüstriyel amaçlı elektrik/elektronik cihazları birbirine bağlayan bir köprü görevi görürler. Günümüzde üretilmiş yüzlerce tip algılayıcıdan söz edilebilir. Mikro elektronik teknolojisindeki inanılmaz hızlı gelişmeler bu konuda her gün yeni bir buluş ya da yeni bir uygulama tipi geliştirilmesine olanak sağlamaktadır. Teknik terminolojide Sensör ve Transducer terimleri birbirlerinin yerine sık sık kullanılan terimlerdir. Transducer genel olarak enerji dönüştürücü olarak tanımlanır. Sensor ise çeşitli enerji biçimlerini elektriksel enerjiye dönüştüren cihazlardır. Günümüze kadar farklı tiplerde ve büyüklüklerdeki sensörler, tetikleyici rolüyle elektronik sistemlerin bir parçası olarak kullanılmaktaydı. Mikro elektro-mekanik sistem (MEMS) ve telsiz iletişimi alanlarındaki teknolojik gelişmeler sonucu sensörler için farklı uygulama alanları doğdu. Sensör ağlar, askeri imkan ve kabiliyetlerin artırılması ve muharebe alanında üstünlük sağlaması için halen üzerinde çalışmalar sürdürmektedir. Geniş uygulama alanı olması sebebiyle sivil projelerde de kullanılmaktadır. İnsan ve çevrenin korunması günümüzde her şeyden önemli olduğu için, sıcaklık, basınç, nem ve kimyasal maddeler gibi fiziksel ve kimyasal değişiklikleri önlemek için yeni ve gelişmiş sensörlere ihtiyaç duyulmaktadır. Bu sebeple, sensör olarak iletken polimerlerin kullanımı son yıllarda büyük ilgi toplamaktadır. Bunlar pH sensörleri, gaz sensörleri ve biyosensörler olmak üzere üç grupta toplanmıştır.

- **pH Sensörleri**

Bazı iletken polimerlerin asidik ve bazik ortamlardaki akım, direnç gibi iletken özellikleri takip edilmiş, ayrıca bazı iletken polimerler çözeltilerinin iletkenliğine pH etkisi, üç elektrotlu bir sistemde incelenmiş ve bu sistemin bir pH sensörü olarak kullanılabilceği gösterilmiştir. Örneğin, PANI'nin iletkenliği düşük pH'larda ve +0,50 V ile +0,90 V aralığında yüksektir. İletkenlik, pH artışı ile verilen potansiyelde hızlıca düşmektedir (Talaie, 1997).

- **Gaz Sensörleri**

Bazı iletken filmlerin organik madde buharına maruz bırakılması ile iletkenliklerinde azalmalar görülmüştür. Örneğin, süzgeç kağıdına emdirilen polipirol oda sıcaklığında amonyak gazına karşı duyarlıdır. Gazlar kuvvetli indirgen ve yükseltgen özellik gösterebildiklerinden polimer filmlerin iletkenliklerini etkilerler. İletken polimerlerin bu özelliklerinden yararlanılarak çeşitli gaz sensörleri yapılmıştır.

Polibisfenol-A-karbonat PC/PANI filminin (Doğan vd., 1993) ve poli(metil metakrilat)/PANI filminin (Karakışla ve Saçak, 2002) iletkenliğinin çeşitli NH₃ buharı karşısındaki değişimi incelenmiştir. NH₃ buharının iletken filmlerin direncini arttırdığı, HCl buharının ise direnci azalttığı görülmüştür. PANI, PPy dışında politiyofen filmlerin iletkenliği de incelenmiştir. NO gazına maruz bırakılan politiyofen filmlerin iletkenliğinin arttığı, CO ve NO₂ gazlarına maruz bırakıldığında ise iletkenliğinde az bir azalma tespit edilmiştir (Sukeerthi ve Contractor, 1994).

- **Biyosensörler**

İletken polimerlerin iletkenliklerinin biyolojik zltilinin pH' sı ile değişmesinden yararlanarak bu polimerlerin biyolojik kökenli moleküller için sensör amaçlı kullanılabilceğini ortaya çıkarmıştır. Biyosensörler (biyoalgılayıcılar), bünyesinde biyolojik bir duyargacı bulunan ve bir fizikokimyasal çevirici ile birleştirilmiş analitik cihazlar olarak tanımlanmaktadır. Bir biyosensörün amacı, bir veya bir grup analitin (analiz edilecek madde) miktarı ile orantılı olarak sürekli sayısal elektrik sinyali üretmektir. Biyosensör sistemi üç temel bileşenden oluşmaktadır. Bunlar, seçici tanıma mekanizmasına sahip "biyomolekül, biyoajan" bu biyoajanın incelenen madde ile etkileşimi sonucu oluşan fiziko kimyasal sinyalleri elektronik sinyaller dönüştürülebilen "evirici" ve "elektronik" bölümlerdir. Bu bileşenlerden en önemlisi, tayin edilecek maddeye karşı son derece seçimli fakat tersinir bir şekilde etkileşime giren, duyarlı biyolojik ajandır. Genel olarak biyoajanlar, biyoaffinite ajanları ve biyokatalitik ajanlar olarak iki alt gruba ayrılırlar. şu anda ticar olarak piyasada olan kimyasal ve biyolojik analiz aletleri gözden geçirildiğinde, kimyasal dedektörlerin biyolojik olanlardan daha fazla gelişmiş oldukları görülecektir. Kimyasal dedektörler neredeyse saniyeler ve dakikalar içinde kimyasal maddeler hakkında bilgi verirlerken, biyolojik dedektörler için bu süre genellikle daha uzundur; çünkü daha kompleks ve yavaş çalışan mekanizmaları vardır. Problemlerden biri de, büyük ve ağır olmalarıdır. Bu sorunların çözülmesi gerekmektedir; çünkü artık, kimyasal silahların tesbitinde olduğu gibi, biyo-silahların tesbiti için de küçük boyuttaki robotlar ya da uçaklar kullanılmak istenmektedir.

- **Şarj Olabilen Pil Yapımında**

En önemli iletken polimerler arasında yer alan PANI'nin diğer polimerlere göre hızlı ve kolay hazırlanabilmesi, neme ve yükseltgenmeye karşı kararlı oluşu gibi sahip olduğu avantajlarından dolayı kuru ve nemli pil yapımında kullanılır (MacDiarmid vd., 1987)

LiClO₄/ propilen karbonat elektroliti içindeki PANI pozitif elektrodunun şarj, deşarj olayı süresince kütle değişimi elektrogravimetrik teknikle gözlenmiştir. Elektrolit içindeki PANI 'nin kütlesinin şarj sırasında doğrusal olarak arttığı ve deşarj sırasında da azaldığı belirtilmiştir. Polipirol (PPy) iletken polimeri kullanılarak hazırlanan bir pil performansının incelendiği çalışmada (Osaka vd., 1988), önce PPy elektrokimyasal yöntemle Pt üzerinde sentezlenerek Pt/PPy elektrodu katot olarak hazırlanmıştır. Bu işlem sonunda Li/Ni'un anot, LiClO₄, LiBF₄ vb. lityum tuzlarının destek elektrolit, propilen karbonatın da çözücü olarak kullanıldığı bir pil ortamı hazırlanarak pilin şarjdeşarj olayları sabit akımda incelenmiş, potansiyel +0,2 V'a ulaştığında hücrenin tamamen deşarj olduğu gözlenmiştir. Li/ LiClO₄/ PPy pilinin şarj-deşarj özelliklerinin PPy filmi hazırlanırken kullanılan anyonların türlerine bağlılığı gösterilmiştir.

- **İyon Seçici Elektrot Olarak**

İletken polimerler, çeşitli organik, inorganik ve biyolojik molekül ve iyonlara karşı seçimli geçirgen olmaları dolayısıyla inert elektrotlar üzerine film halinde kaplanarak, çok sayıda modifiye elektrot yapımında kullanılmaktadırlar. Modifiye elektrot özelliklerinin incelendiği çalışmalardan birinde, CF₃COONa, Na₂SO₄ gibi destek elektrolit içeren asidik ve bazik ortamlarda, anilin ve türevlerinin elektrokimyasal olarak polimerleştirilmesi ile sentezlenen PANI filminin çözelti pH'sından bağımsız iyon seçici elektrot karakter taşıdığı gösterilmiştir (Oyama vd., 1985)

- **Elektronik Aletlerde**

Dopant ile etkileştirilen iletken polimerlerin optik spektrumlarının değişim gösterdiği gözlenmiştir. Bu özelliğinden dolayı gösterge (display) aletlerinde elektronik materyal olarak kullanılmaktadır. Son yıllarda iletken polimerlerin diyot, transistör, rezistör ve kapasitör gibi elektronik alet ve cihazların yapımında kullanıldıklarından ticari uygulama alanları bulunduğu bilinmektedir. Bu cihazlarda, kullanılan polimerin indirgenme ve yükseltgenmesine bağlı olarak oluşan kimyasal sinyaller elektrik sinyaline çevrilerek okunabilmektedir. İletken polimerler elektronik iletkenliklerinin bir

sonucu olarak düşük frekanslardaki enerjiyi absorplayabilirler. Bu nedenle düşük frekanslı elektromanyetik radyasyonu absorplayarak elektromanyetik girişime karşı koruyucu bir kılıf görevi yapmaktadır. Elektriksel devrelerde diğer metaller veya bakır teller yerine hafif oldukları için poliasetilen lifleri kullanmak mümkün olmaktadır. Ayrıca, bataryalarda ve yakıt hücrelerinde de hafif elektrotlar olarak poliasetilenin kullanılması uygundur.

- **Fotokimyasal Hücrelerde**

Fotokimyasal hücreler tarafından güneş enerjisinin kimyasal ya da elektrik enerjisine dönüştürülmesi ilgi çeken uygulama alanlarından birisi olmuştur. Bu alanda yapılan bir çalışmada, ince Pt film tabakası ile modifiye edilmiş olan silisyum foto anodun yüzeyi PPy ile kaplanmıştır. Bu işlemin elektrodu daha dayanıklı ve kararlı hale getirdiği gösterilmiştir. PPy kaplanmış bu elektrodun Pt kaplı silisyum elektroda göre daha yüksek fotovoltaj özelliğine sahip olduğu belirtilmiştir (Akhtar vd., 1988).

- **Korozyon Önleyici**

Korozyon metallerde görülen ve önlenmesi oldukça zor olan doğal bir olaydır. Fakat bazı çözümlerle belirli oranlarda yavaşlatılabilir. Korozyon; malzeme yüzeyinden başlayan ve malzeme derinliklerine doğru kimyasal ve elektrokimyasal bir reaksiyonla tesir oluşturarak bir malzemenin değişikliğe uğraması ya da aşınması olayıdır. Kontak potansiyeli farklı olan iki metal arasında nemli bir ortam olduğu zaman meydana gelen elektroliz olayından doğan çok süratli bir aşınma (korozyon) tipi, elektrokimyasal korozyondur. Demir-Bakır, Alüminyum-Bakır, Alüminyum-Paslanmaz Çelik, korozyonunu önlemek çok zordur. Bu nedenle korozyondan korunmak veya korozyonu önlemek için; uygun metal seçimi, uygun konstrüksiyon ve daha sonra yüzey kaplaması, boyama, kurutma uygulamaları, katodik ve anodik koruma yöntemleri vb. birtakım yöntemler uygulanmaktadır. İletken polimerlerin korozyona karşı korumada kullanılabileceğine yönelik çalışmalarda, pirol ve türevleri ile anilin ve türevlerinin monomerlerinden hazırlanan polimerlerin çelik ve alüminyum gibi soy olmayan metallerin yüzeyine elektrokimyasal olarak kaplandığında bu metalleri korozyondan koruduğu gözlenmiştir.

- **İletken Lifler Yapımında Kullanımı**

İletken lifler, NASA tarafından astronomik ekipmanların elektromagnetik dalgalardan zarar görmesini engellemek amacıyla geliştirilmiştir. İletken lifler, endüstriyel aletlerin elektronik aletlerin aksaklıklarını önlemekle beraber, insanları

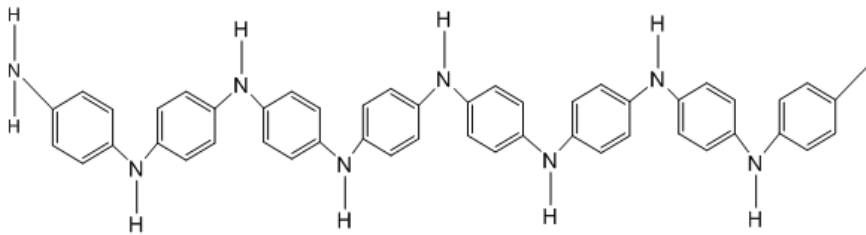
zararlı radyasyon ışınlarından korumak amacıyla da kullanılmaktadır. Çok küçük milimetrik kalınlıktaki keyboardlar minik iletken liflerden örülmüş dokumalardan yapılmıştır. Tuşlara basılması ile birlikte dokuma yüzeyine uygulanan baskı, elektronik ilettilere çevrilir. Bu ilettiler yazılım tarafından e-mail mesajlarının harfleri ve kelimeleri haline gelen dijital komutlara çevrilir. Cep telefonlarının yaymış olduğu zararlı elektromagnetik dalgalardan insanların özellikle çocukların ve kalp rahatsızlığı olanların etkilenmemesi için telefonların elektromagnetik dalgaları yaydıkları bölgelerde iletken lifler kullanılmıştır.

1.2.1.6. Bazı İletken Polimerler

a) Polianilin (PANI)

Endüstriyel açıdan önemli bir bileşik olan anilin 300'den fazla kimyasal ürün ile ara ürünün girdiştir. Bir aromatik amin olan anilin ve bazı polimerler, lastik kimyasallarının ve tarımsal ilaçların elde edilmesinde kullanılmaktadır. Özellikle boyar maddeler ile ilaç hammaddeleri anilinden çıkılarak sentezlenmektedir.

Polianilin, Runge tarafından 1862 yılında anilinin asidik ortamda yükseltgenmesi ile elde edilmiş ve Fritzsche tarafından anilin siyahı olarak adlandırılmıştır. Bu tarihten sonra organik kimyacılar anilin siyahı adı verilen bu polimerin yapısını aydınlatmaya çalışmışlar ve Willstatter ve Moore 8 halkadan oluşan aşağıdaki indamin yapısını önermişlerdir (Şekil 1.9) (Nalwa, 1997).



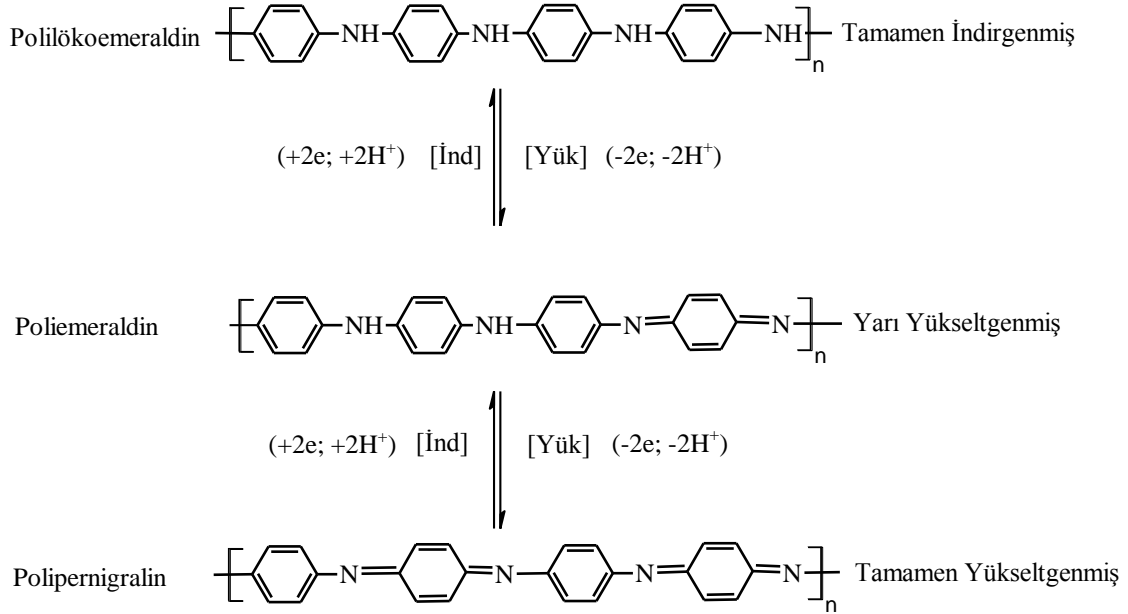
Şekil 1.9. İndamin yapısı.

Önerilen bu yapıdan sonra anilin siyahı olarak adlandırılan polianilinin yapısını aydınlatmak için pek çok araştırmacı çalışmıştır. 1911 yılında Mecoy ve Moore tarafından anilin siyahının elektriksel iletken olduğu bulunana dek, elektriksel ve manyetik özellikleri ile ilgili hiçbir çalışma yapılmadı. 1968 yılında Surville ve arkadaşları polianilin yapısında bulunan protonun yer değişimi yaptığı ve redoks

özelliğe sahip olduğu belirlendi. 1977 yılında iyot ile dope edilmiş polianilin sentezlendi ve metallere yakın bir iletkenlik değerine sahip olduğu belirlendi (Nalwa, 1997). 1980'lerden önceki araştırmacılar anilini yükseltgeyerek polianilin elde edilmiş ancak birçoğu yorumlanamamıştır. Polianilin ile ilgili ilk yol gösterici çalışma Jazefowicz ve arkadaşları tarafından yapılmış ve daha sonra değişik elektrokimya çalışma grupları tarafından birçok problemi aydınlatılmıştır (Carlin vd., 1985; Mac Diarmid vd.,1985; Genies vd., 1985). 1986 yılından sonra yayın ve patent sayısında büyük bir artış olmuş ve iletken polimer teknoloji alanında ümit vaat eden materyaller arasındaki yerini almıştır. İletken polimerler arasında polianilin önemli bir yeri vardır. Bunun sebebi anilinin ucuz ve elde edilen polianilin ürününün kolay sentezlenebiliyor olması, çevresel kararlılığının yüksek olması, protonik asitlerle kolayca katkılanabilmesi ve çok sayıda uygulama alanı (doldurulabilir piller, yakıt hücreleri, elektrokimyasal kapasitörlerde, elektronik aletlerde, gaz sensörlerinde, elektrokromik cihazlarda, biyosensörlerde, fotoelektrokimyasal hücrelerde, iyon seçici elektrot yapımında ve korrozyon inhibitörü gibi teknoloji alanlarıdır) bulması olarak sıralanabilir. Bu nedenle polianilin ile ilgili çalışmalar gün geçtikçe artmaktadır.

Polianilin ile ilgili çalışmalarda önerilen yapıları isimlendirmede, eski isimlendirmeler küçük değişiklikler yapılarak benimsenmiştir. Polianilin polimerik yapısının farkına varılmadığı eski çalışmalarda, yapıdaki değişik türlere sistematik olmayan lökoemeraldin (tamamen indirgenmiş veya sadece benzoid amin yapıları), emeraldin (nötral veya kısmen yükseltgenmiş, ve kısmen indirgenmiş) ve pernigralin (tamamen yükseltgenmiş veya quinoid imin yapılar) gibi isimler verilmiştir. Bugün kullanılan isimlendirmede ise yapıdaki farklı türlerin isimlerine sadece poli eki eklenerek polilökoemeraldin, poliemeraldin ve polipernigralin denmektedir. Bununla birlikte hala eski isimlendirmeleri kullanan araştırmacılar da vardır. Polianilin yapısında benzenoid halkaların tekrarlandığı tümüyle indirgenmiş lökoemeraldin türü, benzenoid halkalar ile birlikte içerdiği kinoid halka sayısına göre farklı derecede yükseltgenmiş emeraldin ve pernigralin türleri tek başlarına veya daha çok bu türlerin karışımları, sentezleme şartlarına ve bulunduğu ortama bağlı olarak değişen oranlarda bu türlerin bir veya birkaç tanesini bulundurmaktadır (Syed ve Dinesan, 1991). Lökomeeraldinin hava ile teması sonucu çok kolay yükseltgenmesi, pernigranilin de kolay bozunması sebeplerinden dolayı PANI' nin emeraldin formu diğer formlarına göre

daha çok karardır. PANI formları arasındaki elektrokimyasal geçişlerin şematik gösterimi aşağıda verilmiştir (Şekil 1.10).



Şekil 1.10. Polianilin'in yapısında bulunan türlerin kimyasal formülleri.

Polianilin kimyasal ve elektrokimyasal olmak üzere iki temel yöntem ile sentezlenebilir. Anilinin kimyasal yükseltgenler yardımıyla çözültide yükseltgenmesi ve elektrokimyasal olarak bir inert elektrot üzerinde yükseltgenmesi ile polianilin elde edilir.

Polianilin amonyum persülfat gibi bir yükseltgen ile sulu asit içeren (HCl , H_2SO_4 , HNO_3 , $HClO_4$) çözültide anilinin yükseltgenmesi ile kimyasal olarak elde edilebilir. Anilinin kimyasal olarak polimerizasyonunda o ve m sübtitüye anilin türevlerinin almadığı, p- pozisyonundan radikal birleşmesi ile polimerin oluştuğu belirlenmiştir (Syed and Dinesan, 1991). Kimyasal olarak sentezin kolay olmasına karşılık bu yöntemde en önemli sorun polianilin'in, yükseltgenin aşırısı ve çözültinin yüksek iyonik şiddetinden doğrudan etkilenmesidir. Polianilin sentezini etkileyen diğer önemli parametreler çözültinin pH'sı, tepkime süresi ve sıcaklıktır. Kimyasal sentezde arzu edilen sonuçları elde etmek için düşük iyonik şiddete sahip, ayırma problemi ortaya çıkarmayan ve korozif olmayan bir ortam gereklidir. Butün bu özelliklerin hepsini tam olarak taşıyan bir ortam mevcut değildir. Sülfürük asitli ortamda polianilin tuzlarının kurutulması sırasında tanecikler üzerinde ince bir asit filmi kalmaktadır. Sülfürük asitli

ortam ile başka bir sorun, polianilin önemli bir teknolojik uygulaması olan doldurulabilir pillerde ortaya çıkmaktadır. Hem kimyasal hem de elektrokimyasal olarak sülfürik asitli ortamda elde edilen polianilin, özellikle propilen karbonat-LiClO₄ ortamı gibi susuz çözücülerde pil malzemesi olarak kullanılırsa, polimer üzerinde kalan SO₄²⁻ iyonu nedeniyle Li₂SO₄ çökerek pilin kullanılmasını güçleştirmektedir. Hidroklorik asit ise uçuculuğu nedeniyle oldukça korroziftir. Çok uçucu olması nedeniyle korozif ve zehirli bir ortam olan NH₄F/HF ötektik karışımında ise polianilin filminin oldukça iyi verimle elde edildiği ileri sürülmüştür (Syed and Dinesan, 1991).

Polianilin kimyasal sentezinde yükseltgen olarak amonyumpersülfat, potasyumdikromat, seryum (IV) sülfat, sodyumvanadat, potasyumferrisiyanür, potasyumiyodat ve hidrojenperoksit kullanılmaktadır. Kimyasal sentezde en çok kullanılan amonyumpersülfatın derişimi elde edilen polimerin iletkenliğini büyük ölçüde etkilediği ve optimum anilin / amonyumpersülfat mol oranı 1,15 olduğu bulunmuştur. Bu oran 1,15'den büyük olduğunda polimerin iletkenliğinin ve veriminin düşük olması söz konusudur (Armes ve Miller, 1988). Seryum (IV) sülfat, potasyumdikromat, sodyumvanadat, potasyumferrisiyanür gibi yükseltgenlerle elde edilen polimerik ürünün yapısına metalin girdiği elementel analiz verileriyle gösterilmiştir. Hidrojenperoksit ve potasyumiyodat gibi yükseltgenler kullanıldığında ise oldukça iyi kalitede örneklerin elde edildiği ve özellikle koloidal polianilin örnekleri hazırlamak için potasyumiyodatın iyi bir yükseltgen olduğu belirtilmiştir (Armes ve Aldissi, 1989).

Anilinin yükseltgenmesi sırasında başlangıçta çözünebilir oligomerlerin oluşması nedeniyle çözelti renklenir ve daha sonra siyah renkli bir çökelek oluşur. Kimyasal sentez yoluyla asidik ortamda anilinin yükseltgenmesi ile toz halde elde edilen polianilin süzülerek ortamdan ayrılır ve önce asidik çözelti ile yıkanır. Daha sonra soksilet cihazında asetonitril gibi organik çözücüler kullanılarak oligomerler karışımdan uzaklaştırılır. Elde edilen ürün vakumda iki gün kurulduktan sonra amaca uygun olarak kullanılır.

Elektrokimyasal yöntemlerin, kimyasal yöntemlere göre bazı üstünlükleri vardır. Bunlar elektropolimerizasyonda başlangıç ve sonlanma basamakları ile polimerin yükseltgenme derecesi çok iyi kontrol edilebilmesi, elde edilen ürünün daha temiz olması ve ürünün monomerden, yükseltgen maddeden çözücüden ayrılması için hiçbir işlem gerektirmemesidir. Elektrokimyasal kaplama sayesinde PANI'nin yapışma,

moleküler ağırlık, redoks düzeyi gibi birçok kimyasal ve fiziksel özelliği kontrol edilebilir. Diğer bir üstünlük ise iletkenlik ölçümü, UV-görünür, IR, Raman, ESR gibi spektroskopik ölçümlerin, polianilin biriktirilirken aynı anda yapılabilmesidir.

Anilinin elektrokimyasal olarak yükseltgenmesi sonucu anot olarak kullanılan inert elektrotlar üzerine siyah renkli polianilin filmi birikir. Anilinin elektropolimerizasyonunda genellikle Pt elektrot kullanılmakla birlikte demir, bakır, altın ve paslanmaz çelik gibi metal elektrotlar ile inert metal filmi ile kaplanmış cam (Syed ve Dinesan, 1991), grafit, camsı karbon (Hand and Nelson, 1974), n-tipi silisyum (Noifi vd., 1982) gibi malzemeler kullanılabilir. PANI nin soymetaller üzerine kaplanması oldukça kolaydır. Bununla birlikte yumuşak çelik, çinko ve aliminyum gibi korozyona duyarlı metaller üzerine kaplama problemlidir. Aliminyum alaşımları üzerine PANI kaplanmasındaki problem metal yüzeyi üzerinde oluşan oksit tabakasının yalıtkan bir film oluşturmasındandır. Bu problemi çözmek için metal yüzeylere ön işlemler uygulanması veya metalik yüzeyin modifiye edilmesi aktif metaller üzerine PANI kaplanmasında oldukça önemli bir basamaktır.

Elektrokimyasal olarak anilinin polimerizasyonu sabit akımlı elektroliz, sabit gerilimli elektroliz veya gerilim taramalı elektroliz gibi değişik yöntemlerle gerçekleştirilebilir. Sabit gerilim elektrolizinde daha çok toz halinde polianilin elde edilirken, belirlenen gerilim aralıklarında yapılan taramalı elektrolizde elde edilen film elektrot yüzeyine daha iyi tutunduğu ve daha homojen ürünlerin oluştuğu gösterilmiştir (Thyssen vd., 1989). Sonuç olarak son yıllardaki çalışmalarda sabit gerilim elektrolizi uygulaması yerini gerilim taraması elektrolizine bırakmıştır. Sulu ortamda yapılan çalışmalarda genellikle -0,2 V ile başlayan ve +0,70 V ile + 1,20 V arasında sona eren gerilim taraması uygulanmaktadır.

Anilinin elektropolimerizasyonu genellikle sulu sülfürik asitli çözeltilerde gerçekleştirilmiştir. Bunun yanında sulu perklorik asit ve hidroklorik asit de yaygın olarak kullanılmıştır. Genies ve çalışma grubu $\text{NH}_4\text{F}/\text{HF}$ ötektik karışımı olan özel bir çözücü-destek elektrolit sisteminde, anilini elektrokimyasal olarak polimerleştirmeyi başarmışlardır (Genies vd., 1985). Elektroaktif polianilinin sentezi ile ilgili bir çalışma LiClO_4 destek elektroliti ve bir organik asit olan CF_3COOH içeren propilen karbonat gibi aprotik bir çözücüde gerçekleştirilmiştir (Osaka vd., 1988). Anilinin elektropolimerizasyonu, oda sıcaklığında sıvı olan özel bir eritiş tuz karışımında da gerçekleştirilmiştir (Tang ve Osteryoung, 1991). Susuz AlCl_3 ve 1-metil-3-

etilimidazolyumklorür karışımından oluşan bu erimiş tuz çözeltisinde, anilinin yükseltgenme mekanizmasının farklı olduğu belirtilmiştir. Bu ortamda hazırlanmış polianilin filmlerinin elektroaktivitesi, öteki ortamlardan farklı olarak kaybolmamaktadır. Bu çalışmacılar bu bulgudan çıkarak polimerizasyon mekanizmasında protonun rol almadığını ileri sürmüşlerdir.

Elektrokimyasal olarak biriktirilen polianilin filminin boş elektrolit çözeltilerinden alınan dönüşümlü voltamogramlarında, yükseltgenme-indirgenme pikleri gözlenmektedir. Bu çözeltide yükseltgenen polianilin filmi katyonik yapıda olup yapısında karşı iyon olarak anyon bulundurur ve bu yük dengeliği elektrolit çözeltisindeki anyonlar tarafından sağlanır. Literatürde farklı çözeltide çalışmalar sonucunda polianilinin yapısına giren değişik anyonlar (F^- , Cl^- , ClO_4^- , HSO_4^- , BF_4^- , SDS gibi polimerler) belirlenmiştir (Genies ve Tsintavis, 1985; Huang vd., 1986; Kitani, 1984; Mac Diarmid, 1985).

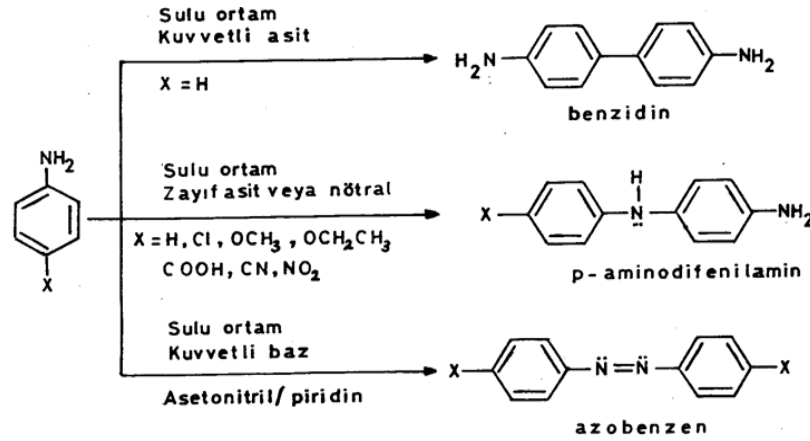
Bu genel yöntemler dışında polianilin sentezi için başka bazı yöntemler de vardır. Hernandez ve çalışma grubu bazı polimerlerin sentezinde kullanılan gaz fazı plazma metodunu polianilin için de uygulamışlardır (Hernandez vd., 1984). Bu prosesin üstünlüğü anilinin, yükseltgen ve çözücü olmaksızın polimerleştirilebilmesidir. Elde edilen ürün oldukça temiz ve katkılanmamış halde bulunur, dolayısıyla iletken değildir. Bu yöntemin önemli bir sorunu plazma enerjisinin iyi ayarlanamaması halinde polimerin parçalanmasıdır. Bazı araştırmacılar nötral emeraldini $350^{\circ}C$ 'de quarz üzerinde ısıtılarak buharlaştırmış ve daha kısa zincir uzunluğuna sahip ince bir polianilin filmi biriktirmeyi başarmışlardır (Uvdal vd., 1989).

Anilin elektrokimyasal polimerizasyonu, katyon radikallerinin tepkimeye girdiği bir bimoleküler tepkimedir. Kuramsal olarak anilinin polimerizasyonu için mol başına iki elektron gereklidir ki bu sayı lökoemeraldin oluşumuna, bundan fazlası ise oluşan polimerin daha da yükseltgenmesine (emeraldin ve/veya pernigralin oluşumu) karşılık gelmektedir. Bu nedenle literatürde farklı ortamlarda farklı derecede yükseltgenmiş polianilin örnekleri elde edildiğinden, her bir çalışmada mol başına aktarılan elektron sayısı için değişik değerler bulunmuştur. Örneğin Genies ve Tsintavis bu değeri 2,60 – 2,70 olarak verirken, kitani ve çalışma grubu 2,25 olarak bulmuştur (Genies ve Tsintavis, 1985; Kitani vd., 1984).

Daha sonraki yıllarda değişik araştırmacılar pH'a bağlı olarak sulu asitli ve asetonitril ortamlarında, anilinin elektrokimyasal olarak yükseltgenmesini

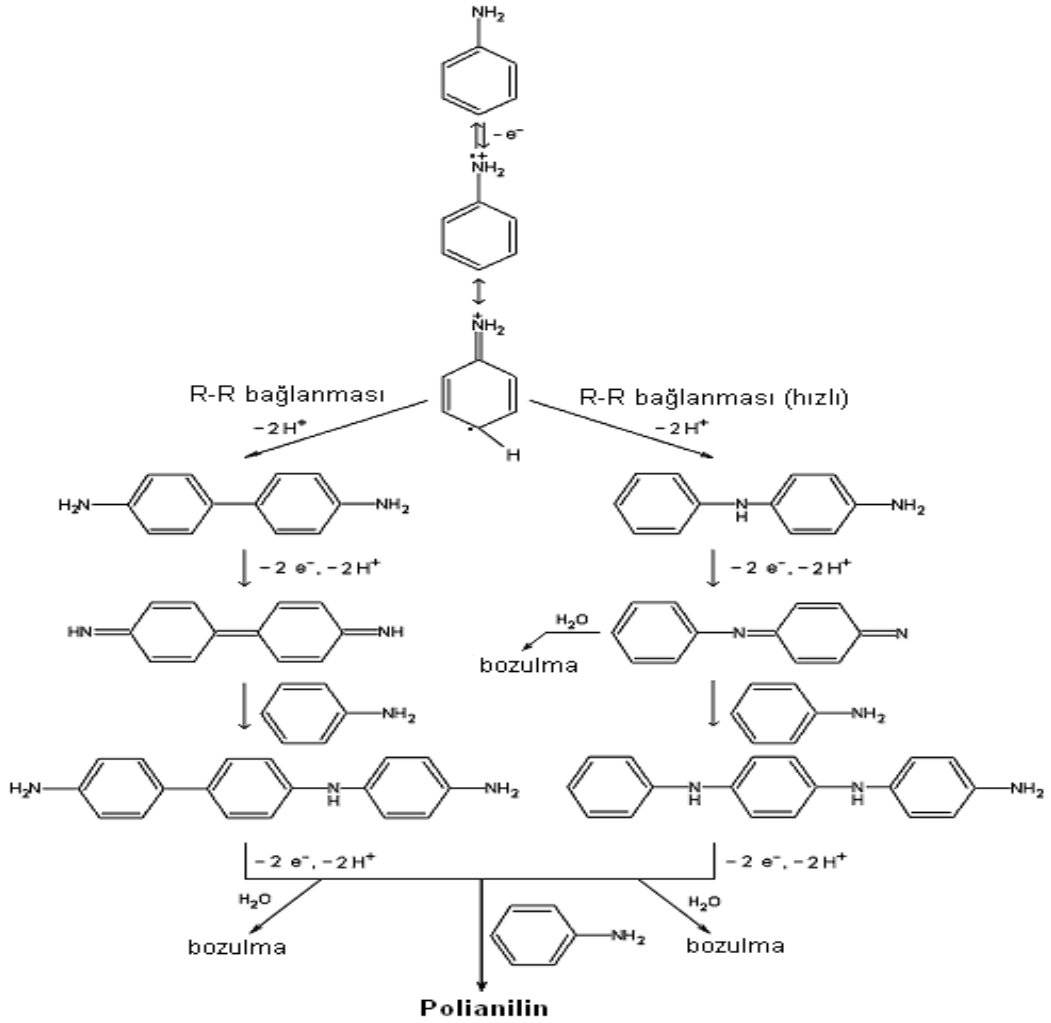
incelemişlerdir. Bacon ve Adams sulu sülfürik asitli ortamda (pH 2,0) p-aminodifenilamin ürünüyle birlikte daha az olmak üzere benzidin oluştuğunu ve asidin arttırılması ile benzidin oluşumunun arttığı belirlenmiştir. Bir başka grup anilin ve bazı türevlerini sulu bazik çözeltide ya da piridin varlığında yükseltmişler ve p-aminodifenilaminle birlikte azobenzen ürününün de oluştuğunu gözlemişlerdir.

Anilinin yükseltgenme ürünü ortamın pH'ına göre değişmektedir (Şekil 1.11). Buna göre kuvvetli asidik ortamda p-konumundan birleşme ile (tail-to-tail) benzidin; bazik ortamda ise azotlar üzerinden birbirine bağlanma sonucu (head-to-head) önce hidrazobenzen daha sonra azobenzen ürünlerinin, p-aminodifenilamin ürünüyle birlikte oluşması söz konusudur. Yüksek iletkenlik değerine sahip polianilin elde edebilmek için hafif asidik ortam kullanılmaktadır. Bu ortamda oluşan dimer, p- konumu ile azotun birleşmesi ile (head-to-tail) başlıca p-aminodifenilamindir (Genies ve Tsintavis, 1985).



Şekil 1.11. Ortamın pH'sına göre oluşan farklı yükseltgenme ürünleri.

Anilinin polimerizasyon mekanizması ile ilgili çalışmayı ilk kez yapan Molihner, H₂SO₄ asitli ortamda anilinin yükseltgenmesinin bir ECE (elektrochemical, chemical, electrochemical) tepkimesi olduğunu göstermiştir. Asidik ortamda anilinin yükseltgenmesi ile oluşan anilin katyon radikalinin, ikinci bir katyon radikali ile (head-to-tail) dimerleşmesi (p-aminodifenilamin) ve aynı zamanda mol başına bir proton kaybetmesi ile başlar. Monomerin yükseltgendiği gerilimlerde dimer yada daha yüksek molekül ağırlıklı oligomerler de yükseltgenir ve daha sonraki basamaklarda anilin katyon radikali, polianilin zincirine eklenir ve sonuçta emeraldin tuzu oluşur. Ayrıca polimerizasyon hızının anilin derişimine üstel olarak bağlı olduğunu da önermişlerdir (Şekil 1.12). Bu mekanizma daha önceki yıllarda önerilmiş ve son yıllarda çok az değişikliklerle benzer mekanizmalar ortaya atılmıştır.

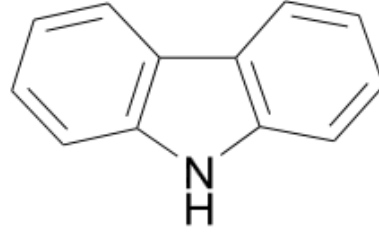


Şekil 1.12. Anilinin elektropolimerizasyonu için reaksiyon şeması.

b) Polikarbazol

Karbazolün ana kaynağı kömür katranı ve petroldür. Karbazol etil alkolden, soğuk asetik asitten, asetonan, toluen ve benzenden kar tanesi şeklinde kristallenebilen beyaz renkli bir maddedir. Antrasin gibi safsızlıkları ham karbazoldan uzaklaştırmak mümkündür ancak bu pek de kolay bir işlem değildir. Bu yüzden saf karbazol elde etmenin en iyi yolu onu sentetik olarak hazırlamaktır. Sentetik karbazol Graebe-Ullmann ve Borsche yöntemleriyle hazırlanır.

Karbazol yapısında 12 karbon, 9 hidrojen ve bir azot atomundan oluşmaktadır. Heterosiklik bir yapıya sahiptir. Yapısında, pirol halkasının her iki yanına benzen halkaları bağlıdır. Yapısında konjuge çift bağların bulunması karbazolün üzerindeki ilgiyi arttırmıştır. Karbazolün yapı formülü Şekil 1.13’de verilmiştir.



Şekil 1.13. Karbazol'ün yapısı.

Endüstriyel amaçlı kullanılan ilk yarı iletken olma özelliği gösteren molekül karbazoldür (Schattuck, 1969) . Saf karbazol düşük düzeyde floresans ışığı yaymaktadır (Campbell, 1947). Karbazol içeren polimerler, araştırmacıların iki sebepten dolayı ilgisini çekmektedir; bunlardan ilki, 1950'lere kadar ilginin çoğu poli(N-vinilkarbazol)'un fotoiletken özelliğinin keşfi üzerineydi (Hoegl, 1965). 1957' de H. Hoegl, poli(N-vinilkarbazol)'un belirli elektron akseptörlerle uyarıldığında, fotoiletkenliğin yeterince yüksek seviyelere çıktığını ortaya koymuştur. Böylece pratik uygulamalarda poli(N-vinilkarbazol)'ün elektrofotografi alanında kullanılabilirliğini göstermiştir. Bu araştırmaların sonucunda, International Business Machines (IBM) ilk kez 1970' te bir organik fotoiletken olarak poli(N-vinilkarbazol)'ün 2,4,7-trinitroflorenon (TNF) ile oluşturduğu bir yük transfer kompleksinin kullanıldığı Copier I fotokopi makinesini piyasaya sürmüştür. Bu makinede kullanılan fotoiletken, 13 mm kalınlığında tek katmanlı Polivinilkarbazol (PVK) ve TNF içeren tetrahidrofuran çözeltisidir. Bu çözelti alüminyum üzerine uygulanarak makine hazır hale getirilmiştir (Schaffert, 1971). O zamanlardan beri çok sayıda karbazol içeren polimerler, bilimsel literatürde geniş yer almış ve bir çok ürünü patentlenmiştir.

Karbazol içeren polimerlere sürmekte olan ilginin ikinci sebebi de, çoğunlukla polimer LED' lerin ve organik fotorefraktif materyallerin keşfi üzerinedir (Burroughes vd., 1990; Meerholz vd., 1994). Son araştırmalarda organik elektrolüminesans aletlerde ve fotorefraktif materyallerde karbazol içeren polimerlerin rolü önemlidir. Elektrofotografik fotoreseptörler, LED'ler ve fotorefraktif materyaller dışında fotovoltajik aletler için de karbazol içeren polimerlerle çalışılmaktadır (Wang,1996; Wang vd., 2000). Tüm bu alanlarda karbazol içeren polimerlerin kullanılması onların fotoiletkenlik özelliklerine veya pozitif yük taşıma kabiliyetlerine dayandırılmaktadır. Karbazol tabanlı bileşikler aşağıdaki nedenlerden dolayı fotoiletken veya yük transfer materyalleri olarak ilgi çekmektedirler:

- Karbazol grupları, nispeten kararlı radikal katyonları kolayca oluştururlar.
- Bazı karbazol içeren bileşikler yüksek yük taşıma mobilitesi gösterirler.
- Farklı sübstitüentler karbazol halkalarına kolayca eklenebilirler.
- Karbazol içeren polimerler yüksek ısı ve foto kimyasal kararlılık gösterirler.
- Karbazol, kömür ziftinin damıtılmasıyla kolayca elde edilen ucuz bir hammaddedir.

Karbazol monomerinin elektropolimerizasyon sırasında elektroaktif bir monomer olması, ondan türeyen polimerlerin fotoaktif özelliklerinin iyi olması (serbest elektronlarının çok olması yüzünden) ve UV bölgede ışığı absorblama kapasitesinin yüksek olması onu önemli monomerlerden biri yapmaktadır (Morishima, 1992; Uzkar, 2010).

Karbazolün elektrokimyasal polimerizasyonu ile polikarbazol filmler elde edilir. Polikarbazol koyu yeşil renkli iletken bir polimerdir ve p-tipi yarı iletkenliğe sahiptir (Kalaoğlu vd., 2007). İletken polimerler içinde polikarbazolün istenilen elektroaktiviteye, kararlı termal özelliklere ve fotofiziksel özelliklere sahip olduğu gözlenmiştir. Polikarbazolün uygun yüzeyler üzerine kolaylıkla biriktirilebilmesi ve iyi elektrokimyasal özelliklere sahip olduğu gözlenmiştir. Bu özelliklerinden dolayı elektronik malzeme olarak da kullanılır (Verghese vd., 1995).

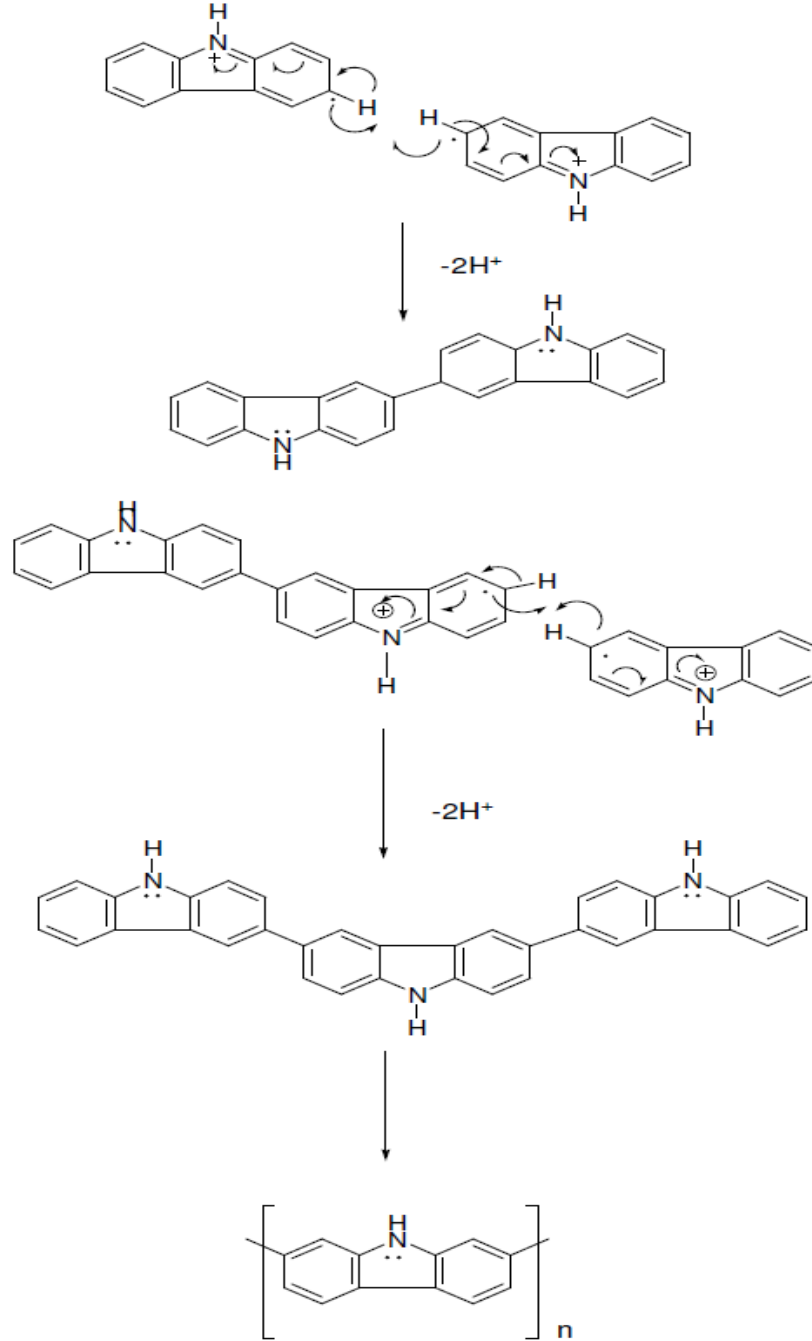
Polikarbazolün modifikasyonları ve kopolimerizasyonu sayesinde elde edilen türevleri redoks katalizörü, sensör ve biyosensör olarak kullanılmaktadır (Choudhury vd., 2005).

Polikarbazol çok iyi elektrokimyasal ve fotoiletken karaktere sahiptir (Macit vd., 2005). Suda ve asidik çözeltide çözünmez (Morin vd., 2005). Bunun yanında polikarbazol ile özellikle organik çözücülerde de çalışılmıştır (İnzelt, 2003).

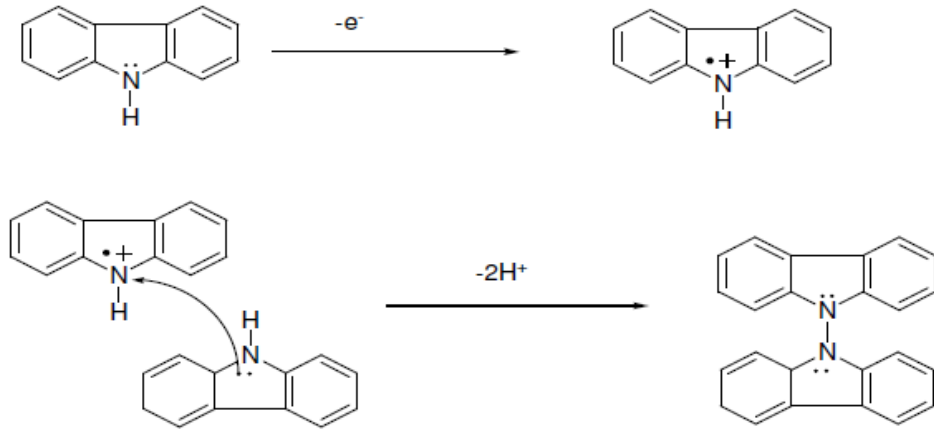
Elektrokromik devre yapımında, iletken polimerlerin iletkenliklerinin ve renklerinin uygulanan potansiyelle değişmesi prensibinden yararlanır. Buna bağlı olarak, indirgenmiş polikarbazol filmlerin sarı renkli ve düşük iletkenlik gösterdikleri ($> 10^{-9}$ S/cm) oysa yükseltgenmiş polikarbazol filmlerin yeşil renkli oldukları ve iletkenliklerinin de yüksek olduğu ($> 10^{-3}$ S/cm) görülmüştür (Verghese vd., 1996). Bunun yanı sıra, bataryalarda katot materyali olarak kullanılmaktadır (Saraswathi vd., 1999).

Karbazol için önerilen polimerizasyon mekanizmaları ve katılama işlemi için farklı mekanizmalar önerilmiştir (Şekil 1.14, Şekil 1.15). Polikarbazolün oluşum

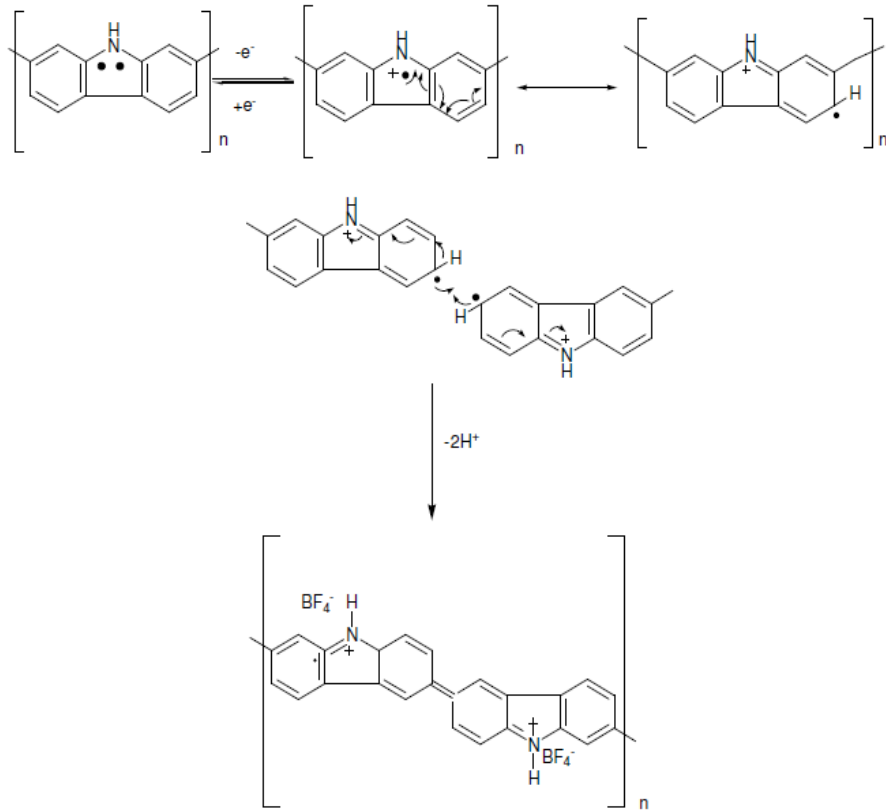
mekanizmasında, iki radikal katyon bir araya gelerek dimer oluşturmaktadır. Dimerleşme, radikal uçların bir araya gelmesi ve iki hidrojen atomu açığa çıkmasıyla gerçekleşmektedir. Reaksiyon karbazolün 3 ve/veya 6 pozisyonlarından ilerlemektedir (Özkara, 2004; Kayasal 2010; Macit vd., 2005; Macit, 1999).



Şekil 1.14. Polikarbazolün oluşum basamağı (Macit, 1999).



Şekil 1.14 (devam). Polikarbazolün oluşum basamağı devamı (Macit, 1999).



iletken polikarbazol

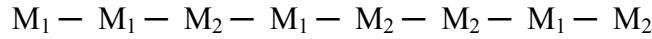
Şekil 1.15. Polikarbazolün katkılanma mekanizması (Macit vd., 2005).

1.2.1.7. İletken Kopolimerler

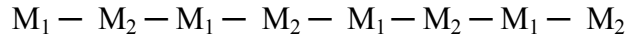
İki veya daha fazla monomerin bir polimerizasyon zincirinde birlikte bulunması ile oluşan kopolimerler gittikçe ilgi çeken malzemelerdir. Kopolimerler, farklı monomerin ayrı ayrı elektropolimerleşmesi ile hazırlanabilir. Fakat yaygın metot, monomerin birlikte bulunduğu karışımda birlikte elektrokimyasal olarak polimerleştirmedir. Kopolimerin özellikleri, monomerlerin molar oranlarına bağlıdır ve tarama hızı, pH gibi diğer deneysel koşullarla değiştirilebilir (Inzelt, 2012).

Kopolimer yapısı, kendini oluşturan homopolimer yapılarının bazı özelliklerini geliştirebilir veya polimere yeni özellik kazandırabilir. Kimyasal yapıları farklı M_1 ve M_2 gibi iki monomer zincir dizilimine bağlı olarak dört tür kopolimerler yapısı oluşturabilirler. Bunlar; rastgele (random), ardışık (alternatif), blok ve aş (graft) kopolimerler olarak adlandırılır (Hagiopol, 1999). Kopolimerin kimyasal yapısında büyük çeşitlilik vardır. Bu nedenle, kopolimer makromolekül boyunca tekrarlanan yapısal birimi tanımlamak oldukça zordur.

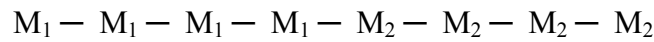
- Rastgele kopolimer; M_1 ve M_2 monomer çeşitlerinin gelişigüzel dağıldığı kopolimer çeşididir.



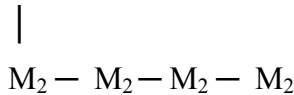
- Ardışık kopolimerler; monomerlerin birbiri ardınca dizilmesiyle oluşan makromoleküllerdir.



- Blok kopolimerler; bir polimer zinciri (blok) ardına başka bir polimer zincirinin bağlanması ile oluşurlar.



- Aş kopolimerler ise bir polimer zinciri üzerinden dallanmış başka bir polimer zinciri ile oluşurlar.



Kopolimerin kendini oluşturan homopolimerlerden farklılık göstermeleri, iletken özellik göstermeleri, elektron transfer gruplarının olması kopolimerlerin son zamanlarda elektroanaliz amaçlı kullanımını artırmıştır. Pan vd. (2006), anilin ve o-aminofenol

kopolimeri kullanılarak üreaz biyosensörü hazırlamışlardır. Başka bir çalışmada Zhang ve Lian (2007), anilin ve o-aminofenol monomerlerinin elektrokimyasal kopolimerizasyonu ile camı karbon elektrot üzerine Poli (anilin co-o-aminofenol) kopolimerini sentezlemişler ve sentezlenen bu kopolimer, askorbik asidin elektroanalizinde kullanılmıştır.

Wu ve arkadaşları (2008), camı karbon elektrot üzerine sulfanilik asit ve N-asetilanilin monomerlerini içeren kopolimer sentezlemişler ve bu kopolimer membran üzerine β -siklodekstrin modifiye etmişlerdir. Hazırlanan bu modifiye elektrot, ürik asit tayininde kullanılmıştır.

Tabrizi ve Ebrahimi, sülfürik asit ortamında difenilamin ve p-fenilendiamin monomerlerini kullanarak kopolimerlerini sentezlemişlerdir. Elde edilen kopolimer ile idrarda iyodat tayini gerçekleştirmişlerdir (Tabrizi ve Ebrahimi, 2014; Ülker, 2014).

1.2.2. Fenolik Bileşikler

Zayıf birer asit olan fenoller, aromatik halkaya bağlı OH grubu içeren organik bileşiklerdir. OH sayısına göre mono-sübsütiye fenoller: fenol, krezol, ksilenol, naftol vb.; disübsütiye fenoller: katekol, rezorsinol, hidrokinon, pirokateşin vb. ve tri-sübsütiye fenoller: pirogallol, floroglusin vb. olarak adlandırılırlar.

Dünyada ve ülkemizde 80'li yıllardan sonra hızlı bir endüstriyel değişim meydana gelmiştir. Bu değişimle birlikte öncelik üretime verilmiş, ancak çevreye verilen atıkların çevre ve canlı hayatı üzerine etkileri pek fazla düşünülmemiştir. Çevreye atılan endüstriyel atıkların artmasıyla birlikte birçok atık türde doyumluğa ulaşılmış ve zararları görülmeye başlanmıştır. Bu atıkların en önemlilerinden biriside fenol ve türevleridir. Fenolün dünyadaki ve ülkemizdeki kullanım alanlarından en önemlisi fenolik reçine üretimidir. Fenolik reçineler, kağıt endüstrisi, kauçuk işletme endüstrisi ile yalıtım ve yüksek sürtünmeye dayanıklı malzeme üretiminde kullanılmaktadır. Bunun dışında fenol, ilaç endüstrisinde, temizlik ürünlerinin imalatında kullanılmaktadır. Fenolün bütün türevleri mikrop öldürücü olup, bu özellik, halkada alkil grubu olduğu zaman daha da artar. Fenol bileşikleri ve homologlarının çoğu zehirli maddelerdir. Fenol içeren su klorlandığında zehirli poliklorlu fenoller oluşur. US-EPA (Environmental Protection Agency) insan sağlığını tehdit eden 11 fenolik bileşiğin zehirlilik derecelerine göre maksimum kabul edilebilir konsantrasyon aralığını 60-400

$\mu\text{g/L}$ olarak açıklamıştır. EPA (Environmental Protection Agency) yüzey sularının 1 ppb'den az fenol içerebileceğini belirtmektedir (Sokol vd., 1988). WHO (World Health Organization) içme sularında insan sağlığını etkileyen zararlı fenolik bileşikler için maksimum kabul edilebilir derişimlerini 2,4,6-triklorofenol için 200 $\mu\text{g/L}$, pentaklorofenol için 9 $\mu\text{g/L}$, 2 klorofenol için 10 $\mu\text{g/L}$ ve 2,4 klorofenol için 40 $\mu\text{g/L}$ olarak açıklamıştır (Environmental Protection Agency, 1984; Davia ve Gnudi, 1999).

Fenol ve fenolik bileşiklerin tayin yöntemleri, gaz kromatografisi, sıvı kromatografisi, kapiler elektroforez ve spektrofotometrik yöntemler olarak sıralanabilir (Castillo vd., 1997; Gatti vd., 2001; Chriswell vd., 1975; Naczki vd., 2004). Fakat bunların zaman alması, kompleks uygulamaya sahip olmaları, örnekler için ön hazırlık yapılması ve in-situ izlemek için uygun olmamaları farklı alternatifleri ön plana çıkarmaktadır. Bunların en önemlileri elektrokimyasal yöntemlerdir. Son yıllarda fenolik bileşiklerin basit ve etkili tayininin yapılabilmesi için amperometrik biyosensör uygulamaları seçici, düşük maliyet ve kolay uygulanmasından dolayı ön plana çıkmaktadır. Bu çalışmaların büyük bir kısmında, amperometrik fenol biyosensörü elektrot yüzeyine tirozinaz enziminin immobilizasyonu temeline dayanmaktadır (Kim vd., 2003; Onnerfjord vd., 1995; Svitel vd., 1998; Deng vd., 1995; Yu vd., 2003; Abdullah vd., 2006; Rajesh vd., 2004; Seo vd., 2003). Tirozinaz enzimi oksijen varlığında monofenollerin hidroksilasyonu ile o-difenollere katalizler ve aktif katekolaz da, o-difenollerin o-kinonlara yükseltgenmesini katalizler (Zhang vd., 2005; Li vd., 2005). o-kinonlar elektrot yüzeyinde herhangi bir mediatör olmaksızın katekole elektrokimyasal indirgenebilir. Böylece fenol türlerinin tayinleri katekol ürünlerinin izlenmesi üzerinden olur.

1.3. Literatür Özeti

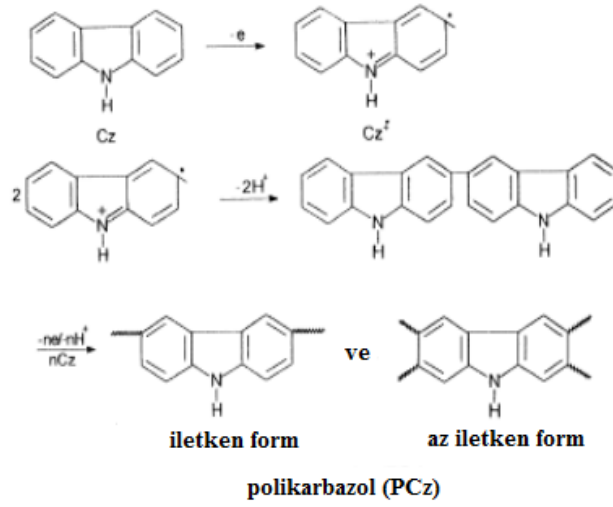
Gupta ve arkadaşları (2010), polikarbazol'ün elektrokimyasal sentezi sırasında elektrolitlerin etkisini araştırmışlardır. Tetrabutylamonyum perklorat (TBAP) ve tetrabutylamonyumtetrafloroborat (TBABF₄) destek elektrolitler asetonitrilde çözülmüş ve polikarbazol'ün sentezi için kullanılmıştır. Elektrot etkisine bağlı olarak polimerleşme verimi, yapısı, elektroaktivitesi, kristalize özelliği ve termal kararlılığına dayalı elektrolit etkisi; XRD, dönüşümlü voltametri, diferansiyel taramalı kalorimetri ve elektrokimyasal empedans spektroskopisi gibi teknikler kullanılarak araştırılmış ve

sonuçlar karşılaştırıldığında; polikarbazol'un TBAP ile katkılандıđında iletkenliğinin daha iyi olduğu belirlenmiştir. XRD yöntemi ile iki farklı elektrotrolit katkılanarak hazırlanan polimerlerin kristal yapılarının farklı olduğunu gözlenmiştir.

Macit ve arkadaşları (2005), karbazolün asetonitril ortamında elektropolimerizasyonu potansiyostatik metot ile gerçekleştirmişlerdir. Karbazolün anodik pik potansiyeli (+1.40 V için) dönüşümlü voltametri yöntemi ile belirlenmiştir. Zaman, monomer konsantrasyonu ve polimerizasyon potansiyeli gibi faktörlere bağlı olarak polimerleşme veriminde artışı görülmüştür. Bir Pt anot elektrot üzerinde elde edilmiş iletken polikarbazol; FT- IR, TGA ve iletkenlik ölçümleri ile karakterize edilmiştir. Dört-uç iletkenlik metodu ile sentezlenmiş polikarbazolün iletkenlik değereri 10^{-3} - 10^{-4} S/cm ölçülmüştür.

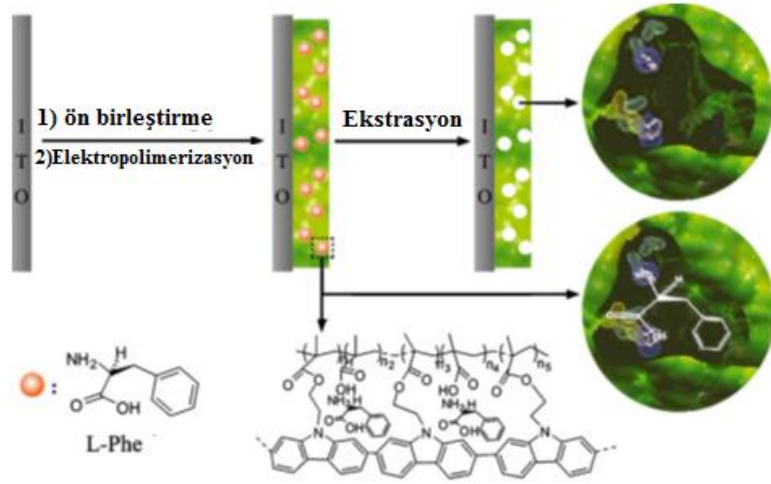
Koyuncu ve arkadaşları (2009), tiyofen ve karbazol içeren yeni imin polimerleri, hem FeCl₃ varlığında kimyasal yükseltgenme hem de elektrokimyasal yükseltgenme yöntemleri ile sentezlemişler ve UV-vis, FT - IR, ¹H ve ¹³C NMR teknikleri yapısal karakterizasyon için kullanmışlardır. Sayı-ortalama molekül ağırlığı (Mn), ağırlık ortalamalı molekül ağırlığı (Mw) ve polidisperseite indeksi (PDI) değerleri boyut ayırıcı kromatografisi (SEC) ile tespit edilmiştir. Değişen potansiyelerde iletken polimerlerin optik özelliklerine karşı spektroeletrokimyasal ölçümler gerçekleştirilmiştir. Filmin sarı renginin uygulanan potansiyel ile yeşil renge dnüştüğu gözlenmiş. İletkenlik değerleri dört uç yöntemi ile ölçülmüştür. İyot ile katkılandıktan sonra iletkenlik değerlerinin arttığı belirlenmiştir.

Saraç ve arkadaşları (2000), karbazol akrilamid kopolimerinin elektrosentezi tetraetilamonyum perklorat - destek elektrolit ve asetonitril çözeltisinde platin ve indiyum kalay oksit (İTO) elektrotlar üzerine akrilamid varlığında N-karbazolün elektrokimyasal polimerizasyonunu çalışmışlardır. Polimerin mekanik ve elektrokimyasal özellikleri üzerine çözücü ve destek elektrolitin türü, elektrot potansiyeli ve monomer konsantrasyonu gibi polimerizasyon koşullarının etkisi incelenmiştir. Kopolimerin karakterizasyonu dönüşümlü voltametri, UV-vis, FT-IR, iletkenlik ve SEM gibi yöntemler kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Yapılan çalışmada araştırmacılar deneysel sonuçlara göre karbazolün bilinen yükseltgenme reaksiyonuna ilaveten, aşağıdaki deneysel mekanizmayı önerilmiştir (şekil 1.16). Bu mekanizmaya göre; elektrokimyasal polimerizasyon karbazol zincirinin en reaktif olan 3 veya 6 pozisyonundan gerçekleşmektedir.



Şekil 1.16. Karbazolün elektrokimyasal polimerizasyonu için önerilen mekanizma (Saraç vd., 2000).

Chena ve arkadaşları (2012), L- fenilalanin için poli [2-(N-karbazol)etil metakrilat ile metakrilik asitin elektrokimyasal olarak çapraz bağlanmasıyla yeni bir kiral moleküler baskılanmış polimer poly[2-(N-karbazol) etil - metakrilat-ko-metakrilik asit] (PCE-MMAs) sensörünü geliştirmişlerdir. Tanıma bölgeleri olan yalıtkan metakrilik asit, elektrotla tabaka arasında sinyal aktarım ara birimi olarak kullanılan iletken polikarbazole kovalent olarak bağlanmıştır (Şekil 1.17). Polimerizasyon monomerlerinin 2-(N-karbazol) etil metakrilat: metakrilik asidin mol oranları ve elektropolimerizasyon tarama döngüleri, MIP sensörü hazırlanırken optimum koşullar; CE : MAA = 3:2 ve 20 tarama döngüsü olarak belirlenmiştir. MIP filmlerinin özellikleri AFM, XPS ve su temas açısı (water contact angle) yöntemleriyle karakterize edilmiştir. MIP sensörünün enantio grup seçiciliğini hesaplamak için açık akım potansiyel - zaman tekniği kullanılmıştır. Sensör, l-fenilalanin, d-fenilalanin üzerinden seçicilik katsayısı $KLD = 5,75 \times 10^{-4}$ ve alt tayin sınırı (LOD) = 1,37 μM olarak bulunmuş ve iyi bir enantiyoseçici olduğu belirlenmiştir.



Şekil 1.17. Elektrokimyasal olarak çapraz bağlı PCEMMAs vasıtasıyla MIP sensörünün üretilmesinin şematik gösterimi.

Saraç (2002), yüksek yapışkan karbon fiberin (TENAX HTA 5000) üzerine elektroaşılama ile Poly(3-metiltiyofen-ko-karbazol)'ü susuz ortamda sabit akım elektroliz altında elektropolimerizasyon yöntemi ile oluşturmuştur. Poly(3-metiltiyofen-ko-karbazol)'ün elektroaşılama ile karbon fiberin yüzey morfolojisi SEM metodu ile, serbest polimerlerin kimyasal kompozisyonu FT-IR-ATR ile karakterize edilmiş ve optimum koşullar belirlenmiştir.

Sezer ve arkadaşları (1999), karbazol, n-etilkarbazol ve n-vinil karbazolün her biri serrik amonyum nitratla (CAN) kimyasal ve elektrokimyasal olarak polimerleştirmişlerdir. Sonuç ürünleri (homopolimerler, kopolimerler ve kompozitler) FT-IR ve UV, dört uç iletkenlik ölçümü, SEM, elemental analiz ve X-ray yöntemleri ile karakterize edilmiştir. Kimyasal olarak sentezlenmiş homopolimerlerin ve kompozitlerin spesifik elektrik iletkenlikleri CAN'nın konsantrasyon oranlarına bağlı olarak her birinin iletkenlik değerleri karşılaştırıldığında arttığını belirlemişlerdir.

Yavuz ve arkadaşları (2000), akrilamit ve karbazol monomer karışımlarını içeren protik ve aprotik ortamlarda elektrokimyasal yükseltgenme yoluyla elde edilen kopolimer filmlerin optik, termal ve elektrokimyasal özelliklerini incelemişlerdir. Çözeltide protonların kullanılabilirliğini sadece kopolimerin büyüme hızı değil aynı zamanda kopolimer filmin elektrokimyasal davranışını da değiştirdiğini belirlemişlerdir.

Saraç ve arkadaşları (2004), N-metil pirolün(NMePy) ve karbazolün(Cz) elektropolimerizasyonu asetonitril ortamında gerçekleştirmişlerdir. NMePy ve Cz ün oksidatif kimyasal rasgele kopolimerizasyonu karşılaştırmak için seryum (IV)

amonyum nitrat (CAN) ile sentezlenmiştir. Elde edilen kopolimerlerinin özellikleri pirol halkasındaki azot reaktif metil grubu tarafından substitue olduğu yerde oligomerik pirol halkasının karbazol halkası ile etkileşiminin anlaşılması için spektroskopik, dönüşümlü voltametri ve dört uç iletkenlik metodu ile incelenmiştir.

Saraç ve arkadaşları (2006), polikarbazol farklı elektrolit ve çözücü ortamında karbonfiber mikro elektrotlar üzerine elektrokimyasal olarak sentezlemişlerdir. Mikro boyutlu karbon fiber elektrotlar üzerine oluşturulmuş ince polikarbazol filmlerinin karakterizasyonu elektrokimyasal yöntemler (dönüşümlü voltametik yöntemler), katı hal iletkenlik ölçümleri(dört uçlu prob), UV-vis, ex-situ spektroeletrokimya, FT-IR-ATR ve SEM metotları ile gerçekleştirilmiştir. Ürüne bağlı olarak en iyi elektrolit ve çözücü, elektroaşılama için yük ve iletkenlik asetonitrilde NaClO₄ kullanıldığında elde edilmiştir.

Gupta ve arkadaşları (2014), karbazol ve indol kopolimerizasyonu potansiyostatik polimerizasyon metodu kullanılarak başarıyla gerçekleştirmişler ve kopolimer oluşumuna monomer konsantrasyonu oranı etkisi incelemiştir. Yüksek elektroaktiviteli optimum kopolimer sentezi için karbazol - indol oranının 1:2 olarak bulunmuştur. Kopolimerlerin yapısal, optik, termal ve morfolojik analizleri UV-vis, FT - IR, DSC, SEM ile gerçekleştirilmiştir. Elektrokimyasal ve termal çalışmalar kopolimerin homopolimerlere göre termal kararlılık ve daha iyi redoks aktivite gösterdiği belirlenmiştir

Kayasan (2010), pirol / karbazol / tetrabütülamonyum tetrafloroborat içeren asetonitril ortamında potansiyostatik metot kullanılarak polipirol - polikarbazol kompozitini sentezlemiştir. Monomerlerin derişimi, elektroliz potansiyeli, elektroliz süresi, elektrolitlerin derişimi gibi parametreler değiştirilerek farklı kompozitler elde edilmiştir. Elde edilen kompozit örneklerinin öz iletkenlik değerlerinin 1×10^{-2} - 2×10^3 S/cm arasında olduğu, katkılama olmadığı durumda ise iletkenliğin $4,2 \times 10^{-2}$ S/cm 'ye düştüğü gözlenmiştir. Polikompozitler FT-IR, SEM, TGA ve CV metotları ile karakterize edilmiştir. Aynı elektrolit varlığında polikompozitlerin kimyasal yapılarının değişmediği FT - IR spektrumları ile gözlenmiştir.

Literatürde, fenolik bileşiklerin tayini ile ilgili yapılan çalışmalar gruplandırarak aşağıda özetlenmiş ve bunların sonuçları literatür bilgileri ile birlikte Ek Tablo 11'de verilmiştir:

Daha önce yapılan çalışmada polianilin'in iletkenlik özelliği ile polivinilferrosenin elektron aktarım katalizör özelliğini birleştirmek amacı ile metilen klorür ortamda elektrokimyasal yöntemle Pt elektrot üzerine PANI'nin elektrokimyasal sentezi, PVF⁺ClO₄⁻'in perklorik asit varlığında potansiyodinamik sentezi, PANI / PVF⁺ClO₄⁻ kompozit filmlerinin hem çift tabakalı (bilayer) olarak hemde aynı anda kompozitlerinin sentezi metilen klorür ortamında gerçekleştirilmiştir. Metilen klorür ortamında sentezlenen polianilin, literatürde hem sulu hem de susuz ortamda sentezlenen polianilin filmlerinden farklı elektrokimyasal özellikler gösterdiği ve Pt elektrot yüzeyine yeşil renkli (emeraldin ağırlıklı) polianilin filmi elde edildiği belirlenmiş ve hidrokinonun elektroanalizi için kullanılmıştır (Kavanoz, 2009; Kavanoz vd., 2011; Kavanoz ve Pekmez, 2012).

Wang ve arkadaşları (2007), hidrokinon tayini için camısı karbon elektrodu bakır kompleksi [LCu]₂BP(ClO₄)₄(L=bis(aminoethyl)(2-hydroxyethyl)amine and BP = 4,4'-bipyridine) kullanarak modifiye elektrot hazırlamışlar ve tayin sınırını 2.00x10⁻⁷ mol/L ve doğrusal çalışma aralığı 1,00x10⁻⁶ – 3,00x10⁻³ mol/L olarak bulmuşlardır.

Zhu ve arkadaşları (2006), ferrosen ile modifiye edilmiş grafit epoksi reçinesi kullanılarak dönüşümlü voltammetri yöntemi ile hidrokinon tayini yapmışlar ve alt tayin sınırı ve doğrusal çalışma aralığını sırasıyla 0,100 µmol/L ve 1,00-800 µmol/L olarak bulmuşlardır. Bu çalışmada ferrosen elektrokatalitik etki için kullanılmıştır.

Kong ve arkadaşlarının hidrokinonun voltametrik olarak tayini ile ilgili yaptığı bir çalışmada (2007), 1,00 mg MWNT (Multi Wall Carbon Nanotubes) 1,00 mL destile su içinde dağıtılıp 1,00 µL si camısı karbon yüzeyine damlatılıp çözücüsü buharlaştırıldığında bir MWNT filmi oluşturulmuşlardır. Çalışmanın ikinci aşamasında 0.100 M N-acetylaniline içeren 1.00 M HClO₄ çözeltisinde -0,2 V ile +0,90 V arasında 100 mV/s tarama hızında elektro biriktirme ile Poly(N-acetylaniline) filminin oluşumu gerçekleştirilmiştir. Son aşamada ise DMSO da çözülen 0,100 M LiClO₄ ve 0,05 M βCD sabit gerilimde (1,20 V, 10 dakika) elektro yükseltgenme ile β-b-Cyclodextrin Poly(N-Acetylaniline) / Carbon Nanotube kompozit film kaplanarak modifiye elektrot hazırlanmıştır. Alt tayin sınırı ve doğrusal çalışma aralığı sırasıyla 8,00x10⁻⁷ M ve 1,00x10⁻⁶ – 5,00x10⁻³ M (1,00– 5000 µM) olarak bulunmuştur.

Y. Zhang ve arkadaşlarının çalışmasında (2007), nanopartikülle modifiye edilmiş Fe₃S₄-SiO₂ (manyetic core-shell) yüzeyi üzerine laktaz immobilizasyonu temelli

hidrokinon biyosensörünü geliştirip, organik gübre ekstraktları içindeki hidrokinon tayini için kullanmışlardır. Alt tayin sınırı ve doğrusal çalışma aralığı sırasıyla $1,50 \times 10^{-8}$ M ve $1,00 \times 10^{-7}$ - $1,38 \times 10^{-4}$ M olarak bulunmuştur.

Zhu ve arkadaşları (2006), ferrik hidroksit ile modifiye edilmiş silikon yağı - karbon pasta elektrot kullanarak diferansiyel puls voltammetrisi yöntemi ile atık sulardaki hidrokinonun basit ve hızlı bir şekilde tayinini çalışmışlardır. Alt tayin sınırı ve doğrusal çalışma aralığı sırasıyla $0,313 \mu\text{M} / \text{L}$ ve $0,625$ - $500 \mu\text{M} / \text{L}$ ($R^2 = 0,9997$) olarak bulunmuştur.

Fang ve arkadaşları (2007), $\text{La}(\text{OH})_3$ nanopartikülleri ile modifiye edilmiş camsı karbon elektrot kullanarak hidrokinon tayinini gerçekleştirmişlerdir. Bu çalışmada $\text{La}(\text{OH})_3$ partikülleri sol-gel metodu ile $40,0 \text{ g/L}$ $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ çözeltisi kullanılarak hazırlanmıştır. Bu çözelti içine dağıtıcı olarak $0,100 \text{ g}$ polyglyco (20000) yerleştirilmiş, daha sonra $0,50 \text{ mol/L}$ amonyaklı su eklenerek çözeltinin pH'sı $7,8$ e ayarlanmış ve 80 - $90 \text{ }^\circ\text{C}$ de iki saat karıştırılarak çözeltide kolloidal çöktürme sağlanmıştır. Bu çökelek 12 saat bekletildikten sonra süzülüp yıkanmıştır. Hazırlanan $\text{La}(\text{OH})_3$ nanopartiküllerinin suspansiyonu içine camsı karbon elektrot daldırılıp 24 saat bekletildikten sonra yıkanarak modifiye elektrot hazırlanmıştır. Bu elektrot kullanılarak hidrokinonun tayini yapıldığında alt tayin sınırı ve doğrusal çalışma aralığı sırasıyla $6,00 \times 10^{-8}$ M ve $2,70 \times 10^{-7}$ - $6,50 \times 10^{-4}$ M olarak bulunmuştur.

M. Li ve arkadaşları (2008), elektrokimyasal yöntem ile bovine serum albumini camsı karbon elektrot yüzeyine kovalent olarak tutturmuşlar ve bu modifiye elektrot ile hidrokinonun tayini gerçekleştirmişlerdir. Alt tayin sınırını ve doğrusal çalışma aralığını sırasıyla $8,60 \times 10^{-9}$ M ve $2,50 \times 10^{-8}$ - $1,33 \times 10^{-6}$ M olarak bulmuşlardır.

P. Cervinive arkadaşları (2006), grafit-polyurethane kompozit elektrot kullanarak kare dalga voltammetresi ile hidrokinon tayini çalışmışlardır. Bu çalışmada tayin sınırı $0,28 \mu\text{mol/L}$ olarak bulunmuştur.

Huafen ve arkadaşları (2006), hidrokinon tayini için akış-enjeksiyon kemiluminesans metotunu kullanılarak atık sulardaki hidrokinonun tayinini çalışmışlardır. Hidrokinonun analizi luminol- KIO_4 sistemi vasıtasıyla üretilen kemiluminesans nedeniyle gerçekleştirmişlerdir. Alt tayin sınırı ve doğrusal çalışma aralığı sırasıyla $8,2 \times 10^{-10}$ M ve $8,0 \times 10^{-9}$ - $1,0 \times 10^{-6}$ M olarak bulunmuştur.

I. Rosane, W.Z. de Oliveira ve arkadaşları (2006), yeni bir dinükleer bakır(II) kompleks [Cu₂(HL) (OAc)](ClO₂)₂ içeren doğal bir ligand (katekol oksidaz katalizi olarak N,N',N'- [tris- (2pyridilmethyl)-N - (2 - hidroksi - 3,5 -di-tert-butylbenzil) -1,3 propanediamine-2-ol ile karakterizasyonu yapıldıktan sonra kare dalga voltametri kullanılarak kozmetiklerdeki hidrokinon tayini için biyomimetik sensör geliştirmişlerdir. Hidrokinon için alt tayin sınırı ve doğrusal çalışma aralığı sırasıyla; 3,00x10⁻⁷ molL⁻¹ ve 6,00x10⁻⁵ – 2,50x10⁻³ molL⁻¹ olarak bulunmuştur.

Wang ve arkadaşları (2007), penisilaminin camısı karbon elektroda kovalent modifikasyonu ile katekol ve hidrokinonun elektrokimyasal olarak eş zamanlı tayini için basit ve yüksek duyarlıkta modifiye elektrot geliştirmişlerdir. 1,00x10⁻⁶ mol/L katekol varlığında hidrokinon için tayin sınırı; 0,1 mmol / L, doğrusal çalışma aralığı 15,0-115 µmol/L (R²= 0,9953), 6,00x10⁻⁷ mol/L: hidrokinon varlığında katekol için tayin sınırı 0,1 mmol/L, doğrusal çalışma aralığı 25,0-175 µmol/L (R²= 0,9971) olarak bulunmuştur.

Wang ve arkadaşları (2007), aspartik asitin camısı karbon elektrotta kovalent bağı ile modifiye edilmesini sağlamışlar ve elektrokimyasal olarak katekol ile hidrokinonun eşzamanlı tayininde kullanmışlardır. 0,1 mM katekol varlığında hidrokinon için alt tayin sınırı ve doğrusal çalışma aralığı sırasıyla 9,00x10⁻⁷ mol/L, 5,00-60,0 µM; 0,100 mM hidrokinon varlığında katekol için tayin sınırı ve doğrusal çalışma aralığı sırasıyla 5,00x10⁻⁷ mol/l, 1,00-60,0 µM olarak bulunmuştur.

Wang ve arkadaşları (2007), 0,010 M glutamik asiti içeren pH 7,0 fosfat tamponundan azot gazı geçirildikten sonra 100 mV/s tarama hızı ile -1,5 V ile 2,5 V arasında 4 döngüde camısı karbon elektrot yüzeyinde mavi renkli polimer oluşturmuşlardır. Bu polimer asetat tamponu kullanılarak pH 4,5 ortamında -0,2 V ile 0,8 V arasında elektroaktif hale getirilip yıkanmıştır. Bu modifiye elektrot ile katekol ve hidrokinonun yükseltgenme piklerini ayrı ayrı gözlemişler ve diferansiyel puls voltametri ile tayin gerçekleştirmişlerdir. 0,100 mM katekol varlığında hidrokinon için alt tayin sınırı ve doğrusal çalışma aralığı sırasıyla; 1,00x10⁻⁶ M, 5,00x10⁻⁶ – 8,00x10⁻⁵ M (R²= 0,9971); 0,100 mM hidrokinon varlığında katekol için alt tayin sınırı ve doğrusal çalışma aralığı sırasıyla; 8,00x10⁻⁷ M, 1,00x10⁻⁶ – 8,00x10⁻⁵ M (R²= 0,998) olarak bulunmuştur.

Ghanem ve arkadaşları (2007), mesoporous platin elektrot kullanılarak hidrokinon ve katekolün eşzamanlı tayini gerçekleştirmişlerdir. Katekol ve hidrokinon için doğrusal çalışma aralıkları sırasıyla $20,0 \mu\text{M} - 1,0 \times 10^3 \mu\text{M}$ ve $50,0 \mu\text{M} - 2,0 \times 10^3 \mu\text{M}$ arasında bulunmuştur.

Honglan ve arkadaşları (2005), katekol ve hidrokinonun eşzamanlı basit ve yüksek duyarlılıkta tayini çok tabakalı karbon nanotüp ile modifiye edilmiş camı karbon elektrot kullanılarak gerçekleştirdiler. $1,00 \times 10^{-4}$ M katekol varlığında hidrokinon için alt tayin sınırı $7,5 \times 10^{-7}$ M ve doğrusal çalışma aralığı $1,00 \times 10^{-6} - 1,00 \times 10^{-4}$ M olarak bulunmuştur. $1,0 \times 10^{-4}$ M hidrokinon varlığında katekol için alt tayin sınırı $2,00 \times 10^{-7}$ M ve doğrusal çalışma aralığı $6,00 \times 10^{-7} - 1,00 \times 10^{-4}$ M olarak bulunmuştur.

Wang ve arkadaşları (2006), 0,100 M fosfat tamponu (pH 7) ortamına 0,010 M fenilalanin çözeltisi ilave etmişlerdir. Azot atmosferinde -1,5 V ile 2,5 V arasında 100 mV/s tarama hızında 8 döngüde camı karbon elektrot yüzeyine film biriktirilmiştir. Daha sonra pH 5,0 (asetat tampon çözeltisi) -0,2 V ile 0,8 V arasında 100 mV/s tarama hızında dönüşümlü voltametri yöntemi ile bu filmi elektroaktif hale getirilmiş ve saf su ile yıkanmıştır. Hazırlanan modifiye elektrot ile pH 5,0 asetat tamponunda katekol ve hidrokinon için birbiriyle örtüşmeyen iki pik gözlenmiştir. Aynı derişimde katekol ve hidrokinon eklendiğinde katekol ve hidrokinon için alt tayin sınırı sırasıyla $1,00 \times 10^{-6}$ M, $7,00 \times 10^{-7}$ M ve her ikisi için ve doğrusal çalışma aralığı 10,0 - 140 μM olarak bulunmuştur.

Kozmetiklerdeki hidrokinon tayini için literatürde çeşitli çalışmalara rastlanılmaktadır. Xu vd. (2013), karbon pasta elektrot (CPE) üzerine Poly(3,4-etilendioksi tiyofen) (PEDOT) ile katkılanmış karbon nano tüp (CNT) modifiye ederek PEDOT/CNT/CPE modifiye elektrot hazırlamışlardır. Hazırlanan bu modifiye elektrot kullanılarak kozmetikteki hidrokinonun seçici tayini için diferansiyel puls voltametri yöntemi kullanılmıştır. Yapılan bu çalışmada hidrokinon tayini için doğrusal çalışma aralığı $1,10 \times 10^{-3} - 0,125$ mM ve gözlenebilme sınırı $3,0 \times 10^{-4}$ mM olarak bulunduğu belirtilmiştir. Ayrıca bu modifiye elektrodun hidrokinon tayininde iyi bir elektrokatalitik özellik gösterdiği ve kaplanmamış elektrottan daha düşük yükseltgenme potansiyelinde hidrokinon tayini gerçekleştirilebildiği belirtilmiştir. Başka bir çalışmada Cruz Vieira ve Filho (2000), kozmetik kremlerinde hidrokinon tayini için yer elması dokusu (peroksidadaz kaynağı olarak) modifiye edilmiş parafin/grafit modifiye elektrodu

geliştirmişlerdir. Yapılan çalışmada doğrusal çalışma aralığı ve gözlenebilme sınırı sırasıyla $7,5 \times 10^{-2} - 1,60$ mM ve $8,1 \times 10^{-3}$ mM olarak bulunmuştur.

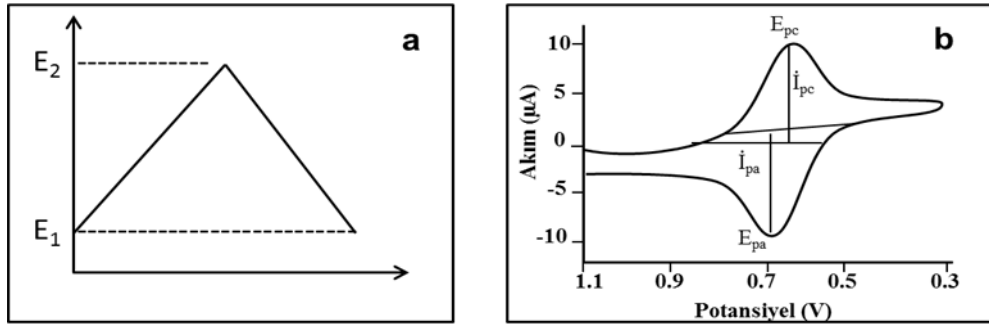
Literatürde hidrokinon ve katekol tayini için ayrı ayrı yapılan çalışmalar olduğu gibi eş zamanlı hidrokinon ve katekol tayinine de rastlanılmaktadır. Liu vd. (2011), camsı karbon elektrot üzerine iyonik sıvı olan 1-bütül-3-metil imidazolyum hekzaflorofosfat (BMIMPF₆) ve grafen levha (GS) içeren yeni bir kompozit film (GS/BMIMPF₆) geliştirmişlerdir. Bu modifiye elektrot (GS/BMIMPF₆/GCE) ile asetat tamponu ortamında eşzamanlı hidrokinon ve katekol tayini gerçekleştirmişlerdir. Hidrokinon ve katekol tayini doğrusal çalışma aralığı sırasıyla $5,0 \times 10^{-4} - 5,0 \times 10^{-2}$ mM; $5,0 \times 10^{-4} - 5,0 \times 10^{-2}$ mM ve gözlenebilme sınırı sırasıyla $1,0 \times 10^{-5}$ mM ve $2,0 \times 10^{-5}$ mM olarak bulunmuştur. Başka bir çalışmada Yuan vd. (2013), Ni-Fe hidroksitleri kullanılarak grafitik mezo gözenekli karbon (GMC) sentezlemişlerdir. Sentezlenen GMC, camsı karbon üzerinde modifiye edilerek oluşturulan GMC/GCE elektrodu eş zamanlı hidrokinon ve katekol tayini için kullanılmıştır. Gözlenebilme sınırı sırasıyla $3,7 \times 10^{-4}$ mM ve $3,1 \times 10^{-4}$ mM olarak bulunmuştur.

2. YAPILAN ÇALIŞMALAR

2.1. Kullanılan Deneysel Yöntemler

2.1.1. Dönüştümlü Voltametri

Dönüştümlü voltametri yöntemi elektrokimyasal yöntemler içinde en yaygın kullanılan yöntemdir. Bu yöntemin esası, elektroaktif madde içeren durgun bir çözeltilde çalışma elektrodu ve karşılaştırma elektrodu arasında zamanla doğrusal olarak değişen bir potansiyel uygulanması ve çalışma elektrodu ile karşıt elektrot arasında oluşan akımın ölçülmesine dayanmaktadır. Potansiyel programı E_1 başlangıç potansiyelinden başlar ve zamanla doğrusal olarak değişen ileri yöndeki potansiyel taraması E_2 potansiyel değerine ulaştıktan sonra tarama yönü ters çevrilerek ilk tarama potansiyel değerine (E_1) ulaşıldığında sonlanır. Uygulanan potansiyelin zamanla değişim grafiği Şekil 2.1 a'da gösterilmiştir.



Şekil 2.1. a) Dönüştümlü voltametriye uygulanan gerilim programı b) Tersinir bir elektro yükseltgenme tepkimesi için elde edilen dönüştümlü voltamogram

Çalışma ve karşılaştırma elektrotları arasında uygulanan potansiyel, elektroaktif maddenin yükseltgenme potansiyel değerine ulaşınca madde yükseltgenmeye başlar. Elektrot çevresindeki madde çok hızlı tüketilir ve bu durum akımın hızlı bir şekilde artmasına neden olur. Bu sırada çalışma elektrodu etrafında bir difüzyon tabakası oluşur ve çözeltilen elektrot yüzeyine doğru difüzyonla madde aktarımı başlar. Difüzyonla kütle aktarım hızı, elektron aktarım hızından çok daha küçük olduğunda, voltamogramın tepe noktasından sonra akımda üstel bir düşüş gözlenir ve bir pik elde edilir. Potansiyel taraması ters yöne çevrildiğinde ise ileri yöndeki potansiyel taraması sırasında oluşan ürün kararlı ise yeniden indirgenmesi nedeniyle bir geri pik gözlenir (Şekil 2.1 b). Dönüştümlü voltametriye elde edilen pik akımının büyüklüğü elektroaktif

maddenin derişimine, sıcaklığa, tarama hızına, aktarılan elektron sayısına, elektrot yüzey alanına ve difüzyon katsayısına bağı olarak değişir.

Dönüşümlü voltametrde çalışma elektrodunda gerçekleşen elektrokimyasal reaksiyonlar sonucunda oluşan akım, potansiyelin bir fonksiyonu olarak kaydedilir. Potansiyel tarama hızı sabit tutulabildiğı gibi farklı tarama hızları da kullanılabilir. İleri ve geri yöndeki taramalara durmadan devam edilirse çok döngülü dönüşümlü voltamogramlar elde edilir. Dönüşümlü voltamogramlar incelendiğinde;

- Bir sistemin hangi potansiyelde ve kaç adımda indirgenip yükseltgenebileceğı;
- Elektrokimyasal olarak tersinir olup olmadığı;
- Elektrot tepkimesini izleyen kimyasal tepkime olup olmadığı;
- İndirgenme ve yükseltgenme ürünlerinin kararlı olup olmadığı;
- Elektrot tepkimesinde yer alan türlerin elektrot yüzeyine tutulup tutulmadığını anlamak mümkündür.

Elde edilen dönüşümlü voltomogramlar elektron ve kütle aktarım hızlarına, elektrot yüzeyinde ve çözeltide oluşan kimyasal tepkimelere bağı olarak değişik şekiller alırlar. Tersinir bir sistem için pik akımı, i_p , (2.1) eşitliğı ile verilir (Bard ve Faulkner, 1944). Bu eşitliğe Randles-Sevcik eşitliğı adı verilir.

$$i_p = kn^{3/2}AD^{1/2}Cv^{1/2} \quad (2.1)$$

Bu eşitlikte;

i_p : Pik akımı, (amper)

n: Elektrot tepkimesinde aktarılan mol elektron sayısı

A: Çalışma elektrodunun alanı (cm^2)

D: Difüzyon katsayısı (cm^2/s)

C: Elektroaktif maddenin derişimi (mol/cm^3)

v: Potansiyel tarama hızı (volt/s)

k: Randles-Sevcik sabiti (2.69×10^5)'dir.

Yalnız elektroaktif türün bulunduğu, ayrıca elektron aktarımı dışında herhangi bir kimyasal reaksiyon bulunmadığı ve elektrot yüzeyinde adsorpsiyon olayının meydana gelmediğı tersinir sistemlerde anodik ve katodik pik akımları birbirine eşittir. Elektrot tepkimesinin tersinirliğı koşullardaki değişimlere karşın elektron alışverişinin her iki

yönde hızla ilerleyebilmesinin bir ölçüsüdür. Bu sistemlerde elektron aktarımı difüzyona göre daha hızlı yürür, dolayısıyla yüzey değişimleri Nernst eşitliğine uyar. Tepkimenin tersinirliğinin belirlenmesinde, tarama hızı değiştirilerek pik akımının ve potansiyelinin değişimi izlenir. Ayrıca bu piklerin potansiyelleri (E_{pa} ve E_{pk}) arasında $0,059/n$ (V)'luk bir potansiyel farkı vardır. Tersinir sistemlerde pik potansiyeli tarama hızına bağlı değildir. Artan tarama hızına göre pik akımı artar fakat pik potansiyeli değişmez.

Tersinmez sistemlerde, elektron aktarım hızı kütle aktarım hızına göre yavaş olduğundan yüzey derişimi Nernst yasasına uymaz. Böyle sistemlerde elektrot tepkimesi tersinirlikten uzaklaştıkça anodik ve katodik pik potansiyelleri birbirlerinden uzaklaşır ve tam tersinmez sistemlerde ters taramadaki pik kaybolur. Yarı tersinmez sistemlerde potansiyel pikleri tarama hızından etkilenir ve yüksek tarama hızlarında bu pikler birbirlerinden uzaklaşır.

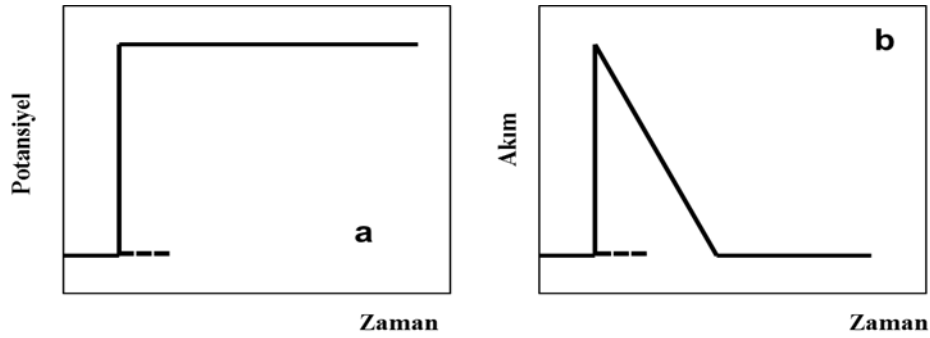
2.1.2. Kronoamperometri

Kronoamperometri tekniğinde, durgun çözeltide çalışma elektroduna sabit potansiyel uygulanır ve sistemin dengesi bozulur (Şekil 2.2 a). Sistemde buna tepki olarak, elektrodun daldırıldığı çözeltide bulunan tayin edilecek maddenin elektrot yüzeyinde indirgenmesi veya yükseltgenmesi sonucu bir akım oluşur. Kronoamperometride, zamanın bir fonksiyonu olarak akımın ölçüldüğü, akım-zaman grafikleri elde edilir. Başlangıçta çalışma elektrodunun potansiyeli pozitifdir, $t=0$ anında çalışma elektrodunun potansiyeli elektrot yüzeyinde tepkiyen derişimini bir anda sıfıra götürecek ölçüde negatif olan bir E_{son} değerine atlatılmaktadır. Sistemin bu uyarıya cevabı zamana bağlı olarak değişen bir akımdır (Şekil 2.2 b). Oluşan akım Cottrell eşitliği ile verilir (2.2).

$$i = \frac{nFAD^{1/2}C_0}{\pi^{1/2}t^{1/2}} \quad (2.2)$$

Cottrell eşitliğine göre, i : akım (A), n : mol başına aktarılan elektron sayısı F : Faraday sabiti (96487 kulon / ekivalent), A : Elektrot yüzey alanı (cm^2), D : difüzyon katsayısı (cm^2/s), C_0 : derişim (mol/cm^3) ve t : zaman (s)'dir.

Cottrell eşitliğinden de görüldüğü gibi akım, geçen sürenin karekökü ile ters orantılıdır (Bard ve Faulkner, 1944). Cottrell eşitliğine göre akım, $t^{1/2}$ 'ye göre grafiğe geçirildiği zaman orijinden geçen bir doğru elde edilir. Çünkü bu eşitlikte bulunan n ve D bir elektrot reaksiyonu için spesifik ve sabit sayılardır. Bu grafik yardımıyla bir elektrot reaksiyonunun difüzyon kontrollü olup olmadığı test edilebildiği gibi elektroaktif maddenin difüzyon katsayısı ve aktarılan elektron sayısı da bulunabilir.



Şekil 2.2. a) Kronoamperometrik uyarı b) Kronoamperometrik cevap.

2.1.3. Gerilim Kontrollü Kulometri

Bir elektrokimyasal sistemin incelenmesinde voltametrik yöntemler ve gerilim kontrollü kulometri birbirini tamamlar niteliktedir. Voltametrik yöntemler mekanizma hakkında bilgi vermesi açısından, gerilim kontrollü kulometri yöntemi ise voltametrik verilerin doğruluğunu kanıtlaması ve mekanizmanın belirlenmesi açısından önemlidir. Elektroliz işleminin seçilen uygun bir potansiyelde yapılması, her bir tepkimeyi inceleme olanağı verdiği için elektrokimyasal mekanizmaların belirlenmesinde çok yararlıdır. Böylece bir elektroliz hücresindeki diğer maddeleri etkilemeden istenilen bir madde yükseltgenebilir ya da indirgenebilir. Ayrıca birkaç adımda oluşan bir elektrot tepkimesi istenilen adımda incelenebilir. Gerilim kontrollü kulometri yöntemi, seçiciliğin yüksek olması nedeniyle organik elektrokimyada en çok kullanılan yöntemlerden biridir.

Gerilim kontrollü olarak yapılan elektroliz işlemi de diğer voltametrik yöntemlerdeki gibi çalışma, karşılaştırma ve karşıt elektrotları içeren üç elektrotlu bir hücrede gerçekleştirilir. Elektroyükseltgenme durumunda çalışma elektrodu anot, karşıt elektrot katottur. Anot ve katot arasındaki potansiyel farkı, E , elektroliz süresince bir potansiyostat yardımıyla sabit tutulur. Potansiyostatın çıkış gerilimi şu eşitlikle verilir:

$$E = E_{\text{katot}} - E_{\text{anot}} - iR - \pi \quad (2.3)$$

Burada E_{anot} ve E_{katot} , anot ve katodun karşılaştırma elektroduna karşı potansiyelleri, i elektroliz akımı, R anot ve katot arasındaki çözeltinin direnci ve π aşırı gerilimdir. Karıştırılan bir çözeltideki sınırlı akımı (2.4) eşitliği ile verilir,

$$i_s = \frac{nFDAC}{\delta} \quad (2.4)$$

Burada; n : Elektrot tepkimesinde aktarılan elektron mol sayısı, F : Faraday sabiti, D : Difüzyon katsayısı (cm^2/s), A : Elektrot alanı (cm^2), C : çözeltinin yığın derişimi (mol/L), δ : Difüzyon tabakasının kalınlığı (cm)'dir.

Elektroliz, bir yataşkın durum olmadığından, t anındaki akım değeri (2.5) eşitliğindeki gibidir.

$$i_{s,t} = \frac{NFDAC_t}{\delta} \quad (2.5)$$

Burada, C_t , t anındaki çözeltinin yığın derişimidir. Eşitlik (2.4), (2.5) eşitliğinin $t=0$ anındaki özel bir şekli olup, i_s elektrolizdeki başlangıç akımı, C ise elektroaktif türün başlangıç derişimidir. Faraday yasasına göre t anındaki akım (2.6) eşitliği ile verilir.

$$i_{s,t} = nF \frac{dN}{dt} \quad (2.6)$$

Burada dN/dt , dt gibi çok kısa bir sürede elektroliz edilen elektroaktif maddenin dN mol sayısını gösterir.

V , litre olarak elektroliz çözeltisinin hacmi ve C_t ise litrede mol olarak elektroaktif maddenin derişimi olduğundan $N=VC_t$ 'dir (Bard ve Faulkner, 1944).

$$I_{s,t} = nFV \frac{dC_t}{dt} \quad (2.7)$$

Gerilim kontrollü kulometri yöntemi elektrolizle harcanan elektrik yükünün kulon olarak ölçülmesi ilkesine dayanır. Ölçülen elektrik yükü Faraday sabiti yardımıyla elektroaktif maddenin molü başına harcanan elektron mol sayısına çevrilebilir. Faraday

yasasına göre elektroliz edilen maddenin her bir eşdeğer gramı için 96487 kulon harcanır. Harcanan elektrik yükü Q (2.8) eşitliği ile verilir.

$$Q = \int_0^t i \, dt \quad (2.8)$$

Burada t, elektroliz akımının artık akım düzeyine inmesine kadar geçen süredir. Elektroliz işleminde harcanan yük miktarı (2.9) eşitliği ile verilir.

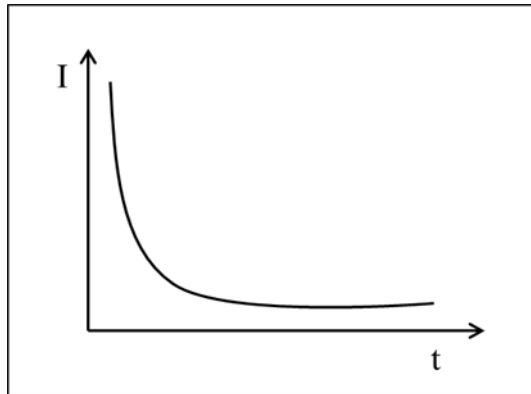
$$Q = \frac{nFW}{M} \quad (2.9)$$

Burada; W: Yükseltgenen veya indirgenen madde kütlesi, M: Elektroaktif maddenin formül kütlesidir.

Yukardaki eşitliklere göre Şekil 2.3'te gösterildiği gibi akım zamanla üstel olarak azalmalıdır. Bu azalma ancak;

- a) Çözeltideki ilgili kimyasal tepkimelerin olmadığı,
- b) Elektron aktarımından önce yürüyebilecek bir kimyasal tepkimenin hızının, elektrokimyasal hız sabiti β 'dan çok büyük olduğu,
- c) Oluşabilecek herhangi bir katalitik tepkimenin hızının, β 'dan çok küçük olduğu durumlarda geçerlidir.

Bu durumların herbirinde konveksiyonla kütle aktarımı tepkime hızını belirleyici bir etkidir ve bu tür bir kütle aktarımı varsa, yani çözelti elektroliz sırasında iyice karıştırılıyorsa geçerlidir. Elektrokimyasal mekanizmada yavaş kimyasal tepkimeler varsa akım-zaman eğrisi üstel davranıştan farklılık gösterebilir.



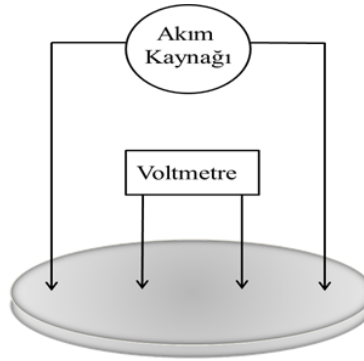
Şekil 2.3. Gerilim kontrollü kulometri yönteminde akım-zaman eğrisi.

2.1.4. Dört Uç (Four Probe) Tekniği

Polimerin elektriksel iletkenliği (σ); akım yoğunluğunun (J), elektrik alanına (E) oranı olarak tanımlanmaktadır (Eşitlik 2.10).

$$\sigma = J/E \quad (2.10)$$

İletken polimerler yaygın çözücülerde zayıf çözünebilirliğine sahip olduğu için iletkenlik ölçümleri katı halde yapılmaktadır. İletkenlik ölçümleri için çeşitli yöntemler kullanılmaktadır. Polimerin iletkenliği hem doğru akım (DC) hem de alternatif akım (AC) kullanılarak iki nokta (two probe) veya dört nokta (four probe) tekniği ile ölçülebilmektedir. DC iletkenlik ölçümlerinde, polimerin içinden geçen net yük ölçülürken, AC iletkenlik ölçümlerinde elektriksel iletkenlik değişen elektrik alanının frekansının bir fonksiyonu olarak ölçülmektedir. Van der Pauw tarafından geliştirilen dört nokta tekniğinde; sıkıştırılarak pellet haline getirilen veya belirli kalınlık ve alanlarda hazırlanan polimerlere eşit uzaklıkta bulunan dört ucun iki dış uçları arasındaki örneğe DC veya AC uygulanır. Uygulanan akım, iki nokta arasındaki örnek direnci ile orantılı olarak potansiyel düşmesine neden olur ve içteki iki uç arasından potansiyel farkı okunur (Şekil 2.4). DA dörtlü uç ölçüm tekniğinde ölçüm sinyalinin dış etkenlerden etkilenmemesi için kontak bağlantı dirençlerinin minimum düzeyde tutulması gerekir. AC dörtlü uç ölçüm tekniğinde ise referans sinyali ile ölçüm sinyali arasındaki fark alınarak örnekteki potansiyel düşmesi (ΔV) ölçüldüğünden gürültü, ısıl değişimler ve kontak direnci gibi dış etkenler ihmal edilebilir düzeydedir. Bu nedenle ölçüm sinyali tüm dış etkenlerden arındırıldığından daha düşük voltaj değerlerini ölçmek mümkün olmaktadır.



Şekil 2.4. İletkenlik ölçümünde dört uçun şematik gösterimi.

Uygulanan akım ve okunan gerilim farkı değerleri kullanılarak iletkenlik Eşitlik 2.11 kullanılarak bulunabilir. Buradan iletkenlik $\text{ohm}^{-1}\text{cm}^{-1}$ olarak bulunur. Ohm^{-1} , Siemens (S) olarak gösterilir ve iletkenlik birimi S/cm olarak kullanılır.

$$\sigma = \frac{\ln 2}{\pi} \frac{i}{V.d} = 0.22 \frac{i}{V.d} \quad (2.11)$$

Burada;

V: gerilim farkı (Volt),

İ: örneğe uygulanan akım (amper) ,

d: örneğin kalınlığı (cm)

2.2. Kullanılan Deneysel Gereçler

2.2.1. Pt disk, Pt levha, Pt karşıt ve Referens Elektrot Hazırlanması

Pt disk elektrot: Çapı 1.00 mm olan Pt telden yaklaşık 2 cm kesilip çapı 1.00 mm olan bakır tel ucuna gümüş lehim ile tutturuldu ve çapı 1.50 mm olan kapiler cam boru içine geçirildi ve çözücülere dirençli olan özel bir epoksi kullanılarak kapiler boru içindeki boşluklar dolduruldu. Epoksinin kurumması için bir gün bekletildi. Sonra Pt olan kısmın açığa çıkartılması için epoksinin fazlalığı zımpara ile temizlendi. Çalışma elektrodu olarak Pt disk elektrot her çalışmadan önce su ile bulamaç haline getirilen Cr_2O_3 ile düzgün bir yüzey üzerinde parlatıldı, ultrasonik banyoda destile su ile temizlendi ve daha sonra çalışılacak çözücü ile yıkanıp kullanıldı.

Pt levha: 0,50 mm kalınlığındaki Pt levha düzgün bir şekilde kesildi. Pt levhanın uç kısmına yaklaşık 5 cm uzunluğunda 1 mm çapında Pt tel puntolandı. Pt tel kısmı yine 1 mm çapında bakır tele puntolandı. Bakır kısmı tamamen cam boru içinde kalacak şekilde tutulup Pt tel olan yerden cam boru ısıtılarak kapatıldı. FT-IR, UV spektroskopisi ve iletkenlik ölçümü ile incelenecek örneklerin hazırlanmasında ise çalışma elektrodu olarak Pt levha ($2,0 \text{ cm}^2$) kullanıldı. Bu elektrot kullanmadan önce bek alevinde birkaç dakika yakılarak temizlendi ve daha sonra çalışılacak çözücüye daldırılıp kurutulduktan sonra kullanıldı.

Pt karşıt elektrot: Teflon kullanılarak elektrokimyasal çalışma hücresine uyumlu teflondan yapılmış rodaj 1,50 mm çapında delindi. 1,00 mm çapında Pt tel uç kısmına yine 1 mm çapında bakır tele puntolandı ve delinmiş teflondan geçirildi. Bakır kısmı

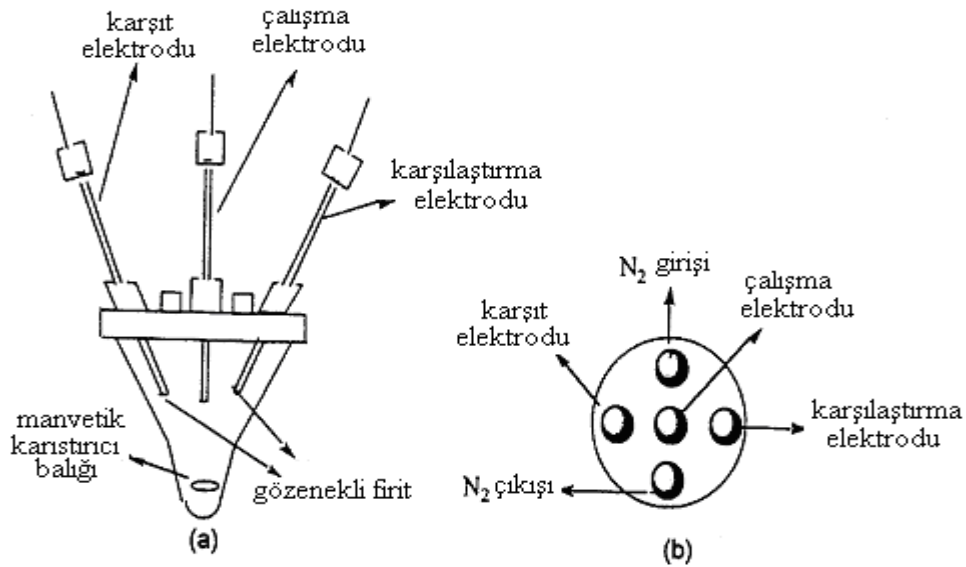
tamamen teflon rodaj içinde kalacak şekilde tutulup Pt tel olan yerden epoksi ile kapatıldı. Bu elektrot kullanmadan önce bek alevinde birkaç dakika yakılarak temizlendi ve daha sonra çalışılacak çözücüye daldırılıp kurutulduktan sonra kullanıldı.

Gümüş / gümüş klorür (Ag/AgCl) referans elektrodun hazırlanması: Referans elektrot olarak kullanılan Ag/AgCl elektrodu, bir gümüş tel elektrodun 0,10 M HCl çözeltisinde 2 mA cm^{-2} akım yoğunluğunda 3-4 saat süre ile 0,10 V ile 0,70 V arasında yapılan anodik elektrolizi sonunda hazırlandı. Bu elektrot, içinde TBAP'ın metilen klorürdeki 0,10 M çözeltisi ve AgCl katısı bulunan ayrı bir bölme içine yerleştirildi.

Tetrabutylamonyumperklorat (TBAP) Destek Elektrolit Sentezi: TBAP, perklorik asitin (Analar) tetra-n-butylamonyum hidroksit (Aldrich) (% 40 lık sulu çözeltisi) ile tepkimesi sonucu elde edildi. Destek elektrolit tuzu 1:9 oranında su-etil alkol karışımında kristallendirilerek yüksek vakum altında 120°C 'de 12 saat kurutulup azot atmosferinde saklandı.

2.2.2. Kullanılan Elektroliz Hücresi

Elektrokimyasal çalışmalar, rodajlı beş girişi bulunan bir cam hücrede yapıldı (Şekil 2.5). Bu girişlerin üç tanesi çalışma, karşıt ve karşılaştırma elektrotlar için, kalan iki giriş ise gaz giriş borusu ve gaz çıkış musluğu için kullanıldı. Elektrokimyasal deneylerin tümü ve polimerizasyon oksijenden arıtılmış azot gazı (Linde) ortamında yapıldı.



Şekil 2.5. Elektrokimyasal Hücre (a) yandan görünüşü (b) üstten görünüşü.

2.2.3. Kullanılan Cihazlar

Elektrokimyasal deneylerde GAMRY Reference 3000 Potentiostat / Galvanostat / ZRA kullanıldı. Elde edilen polimerlerin yapısal analizi için FT-IR spektrumları Perkin Elmer Spectrum 100, UV-Vis spektrumları Perkin Elmer Lambda 35 spektrometreleri kullanıldı. Taramalı elektron mikroskobu (SEM) görüntüleri için Rigaku Jeol jsm-6610; Enerji dağıtım X-ray spektrumları (EDS) için de Oxford Instruments 51-Add0013'den yararlanıldı. Raman spektrumlarında Delta NU Raman spektrofotometresi kullanıldı.

2.2.4. Kullanılan Kimyasallar

Çalışmada kullanılan kimyasal maddeler, temin edildikleri firmalar ve saflık dereceleri Tablo 2.1'de verilmiştir.

2.2.5. Kullanılan Çözeltiler ve Hazırlanışı

Ultra saf su ile 200 mM Na₂SO₄ çözeltisi hazırlandı ve derişik sülfürik asit kullanılarak pH metre yardımıyla pH'sı 2.0, 3.0, 4.0, 5.0 ve 6,5 olan Na₂SO₄ - NaHSO₄ karışımını içeren çözeltiler hazırlandı. Katekol, hidrokinon ve fenol bileşikleri, derişimleri 500 mM olacak şekilde NaHSO₄ / Na₂SO₄ çözeltisinde hazırlandı.

Tablo 2.1. Kullanılan maddeler, temin edildikleri firma, saflık dereceleri.

Maddeler	Firma	Saflık (%)
Sodyum sülfat (Na ₂ SO ₄)	Merck	99,0
Sodyum hidrojen sülfat (NaHSO ₄)	Sigma- Aldrich	99,0
Tetrabutylamonyumhidroksit (TBAOH)[(CH ₃ (CH ₂) ₃) ₄ NOH	Aldrich	40
Karbazol	Aldrich	95,0
Anilin	Riedel de Haën	99,5
Perklorik asit	Riedel de Haën	70
Katekol	Sigma- Aldrich	99,0
Hidrokinon	Fluka	99,0
Fenol	Merck	99
Diklorometan	Merck	99,9
Dimetilsülfoksit (DMSO)	Merck	99,0
H ₂ SO ₄	Merck	95-97
Azot Gazı	Linde	99,9

2.2.6. UV-vis ve FT-IR Spektrumları, RAMAN, SEM ve EDS Ölçümleri için Polimer Örneklerinin Hazırlanması

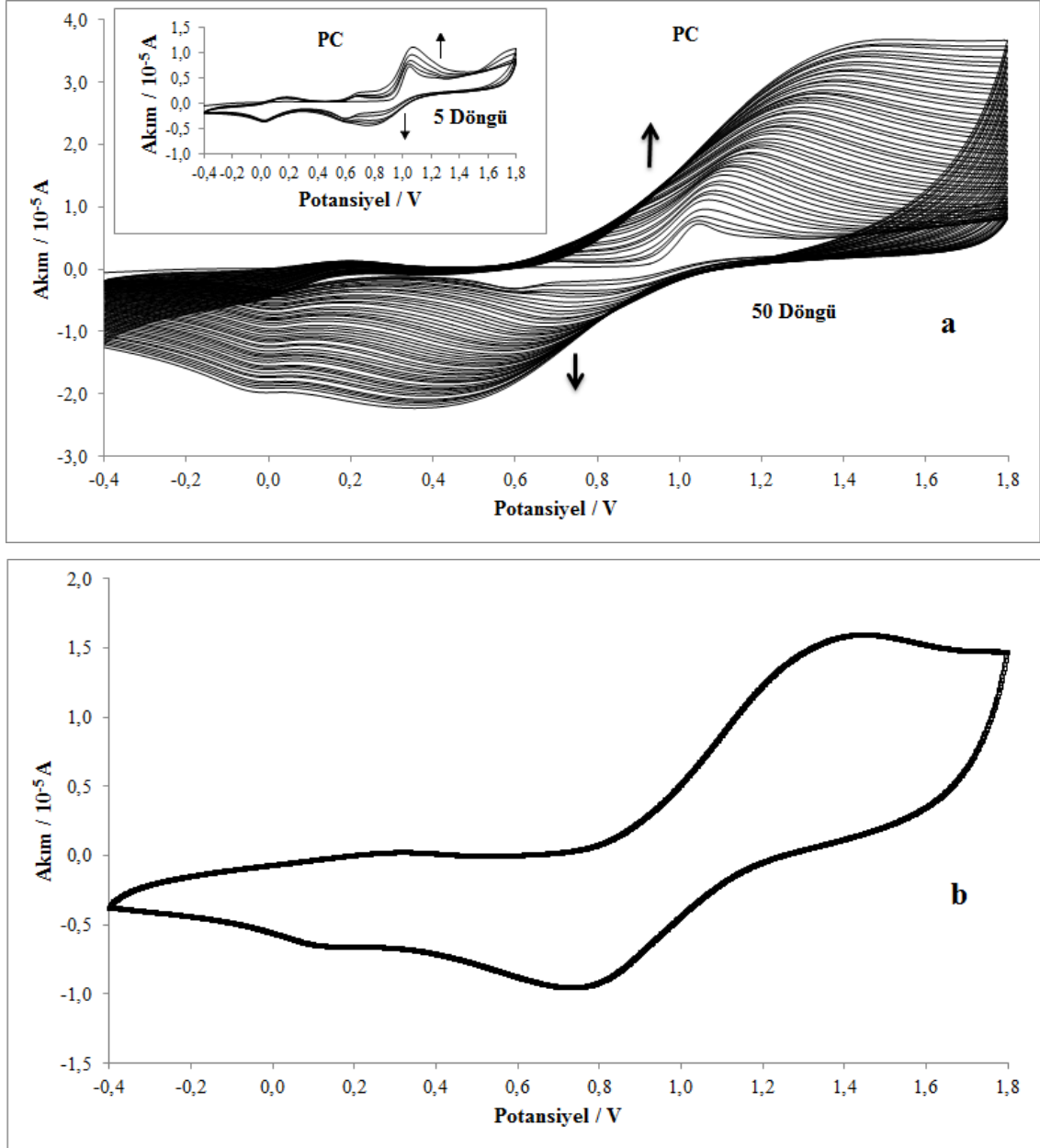
Polimerizasyon çözeltileri kullanılarak optimum koşullarda elektrokimyasal olarak Pt levha üzerine biriktirilen homopolimer, kopolimer filmler gözeneklerinde bulunan yada adsoplanan monomeri, oligomerik türleri, çözünebilen düşük molekül ağırlıklı polimeri ve elektroliti uzaklaştırmak için metilenklorür çözeltisinde bekletildi ve vakumda kurutuldu. Daha sonra her bir ölçüm için aşağıdaki işlemler yapıldı.

- SEM, EDS ve RAMAN ölçümleri direkt olarak Pt levha üzerinden alındı,
- FT-IR spektrumları için filmler Pt levha elektrot yüzeyinden kazındı ve KBr ile pellet haline getirildi,
- UV-vis spektrumu için Pt levha elektrot yüzeyinde biriktirilmiş filmler DMSO'da çözüldü.

3. BULGULAR ve TARTIŞMA

3.1. Polikarbazol homopolimeri ve Polikarbazol-Polianilin Kopolimer Filmlerinin Potansiyodinamik Sentezi

Karbazolün elektrokimyasal polimerleşmesine yönelik yapılan çalışmalarda çözücü / destek elektrolit sistemi olarak metilenklorür / HClO₄ (33 mM) / TBAP (100 mM) karışımı kullanılmıştır. Bu ortamda 1,0 mM karbazol içeren polimerizasyon çözeltisinin -0,40 V ile 1,8 V arasında 100mV/s tarama hızında, 50 döngüde Pt disk elektrot yüzeyine yeşil renkli polikarbazol (PC) filminin biriktirilmesine ait voltamogramı Şekil 3.1'de verilmiştir. Şekilde görüldüğü üzere ilk döngüde karbazol monomerinin yaklaşık 1,045 V'da yükseltgenmesine, geri döngüde ise yaklaşık 0,896 V, 0,596 V ve 0,0258 V'da indirgenmesine ait pikler gözlenmiştir. İkinci döngüde yaklaşık 0,182 V ve 0,673 V'da, ilave iki yükseltgenme piki daha gözlenmiştir. Döngü sayısı artırıldığında; karbazol monomerinin yükseltgenmesine ait 1,045 V 'daki pikin ve 0,596 V'daki indirgenme pikinin elektrot yüzeyinde oluşan dimer, tetramer, oligomer ve polimer yapılarının yükseltgenmesine bağlı olarak daha anodik potansiyellere kaydığı gözlenmiştir. Biriktirilen PC filminin 100 mM TBAP ortamında boş çözelti (100 mM TBAP içeren metilen klorür çözeltisi) voltamogramı Şekil 3.1 b'de gösterilmiştir. Biriktirilen PC filminin boş çözelti voltamogramı incelendiğinde; yaklaşık 0,308 ve 1,385 V da iki yükseltgenmesine ait ve geri döngüde yaklaşık 0,125 V, 0,740 V ve 1,573 V' da üç indirgenme piki gözlenmiştir.



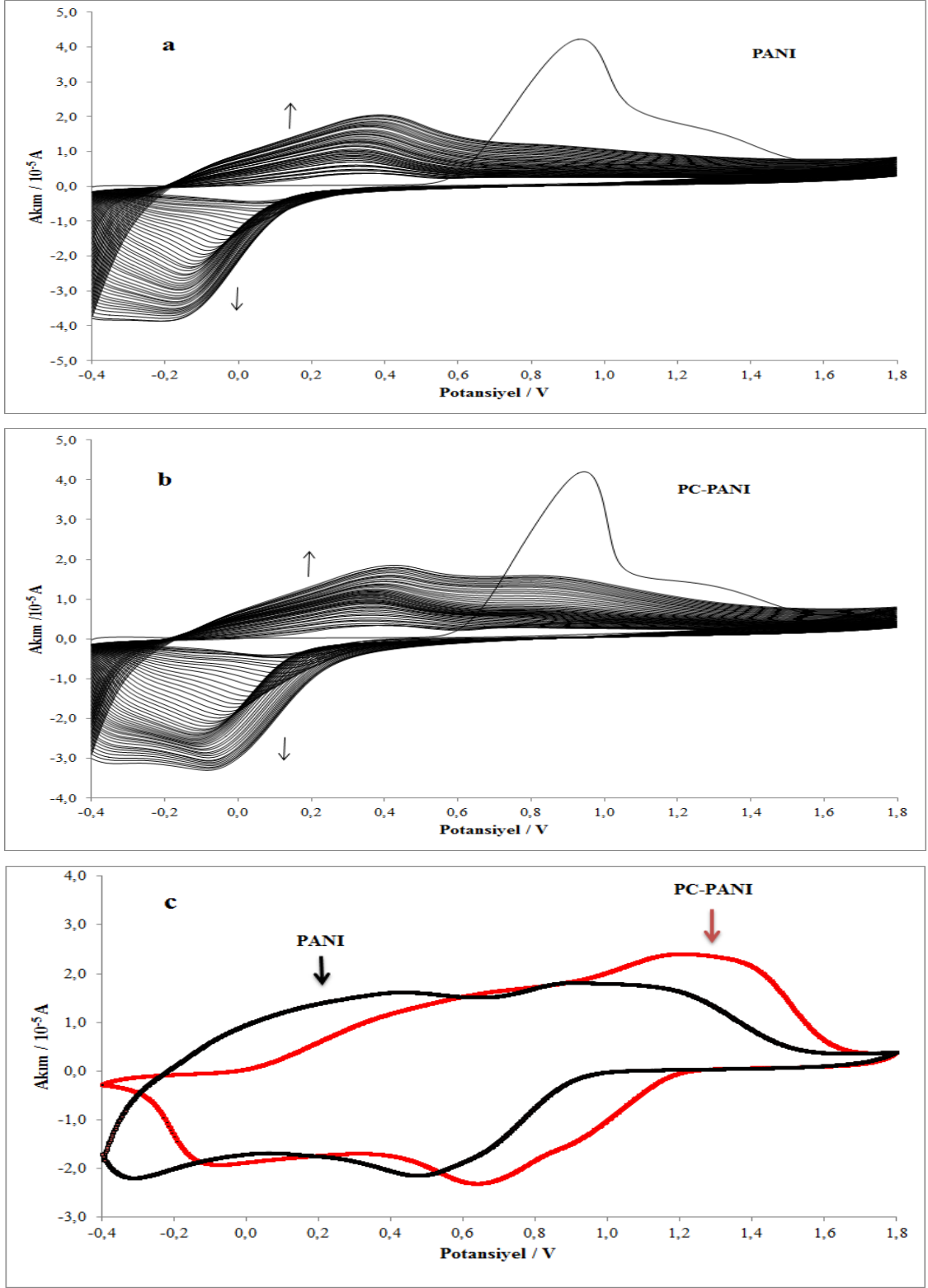
Şekil 3.1. a) 1,0mM karbazol, 33mM HClO₄ ve 100mM TBAP içeren diklorometan çözeltisinde -0,40 V ile 1,80 V aralığında Pt disk elektrot yüzeyinde PC filminin büyümesine ait voltammogram **b)** PC filminin 100 mM TBAP içeren diklorometan ortamındaki boş çözelti voltamogramı (v:100 mV / s, Ag / AgCl karşı).

50 - 200 mM anilin, 33 mM HClO₄, 100 mM TBAP ve 1,0 mM karbazol, 33 mM HClO₄, 50 - 200 mM anilin, 100 mM TBAP içeren diklorometan çözeltisinde potansiyodinamik olarak -0,40 V ile 1,80 V aralığında 50 döngüde Pt disk elektrot yüzeyine sırasıyla yeşil renkli PANI filmlerinin (Şekil 3.2-5 a) ve siyah - yeşil renkli polikarbazol-Polianilin (PC-PANI) (Şekil 3.2-5 b) filmlerinin büyümesine ait

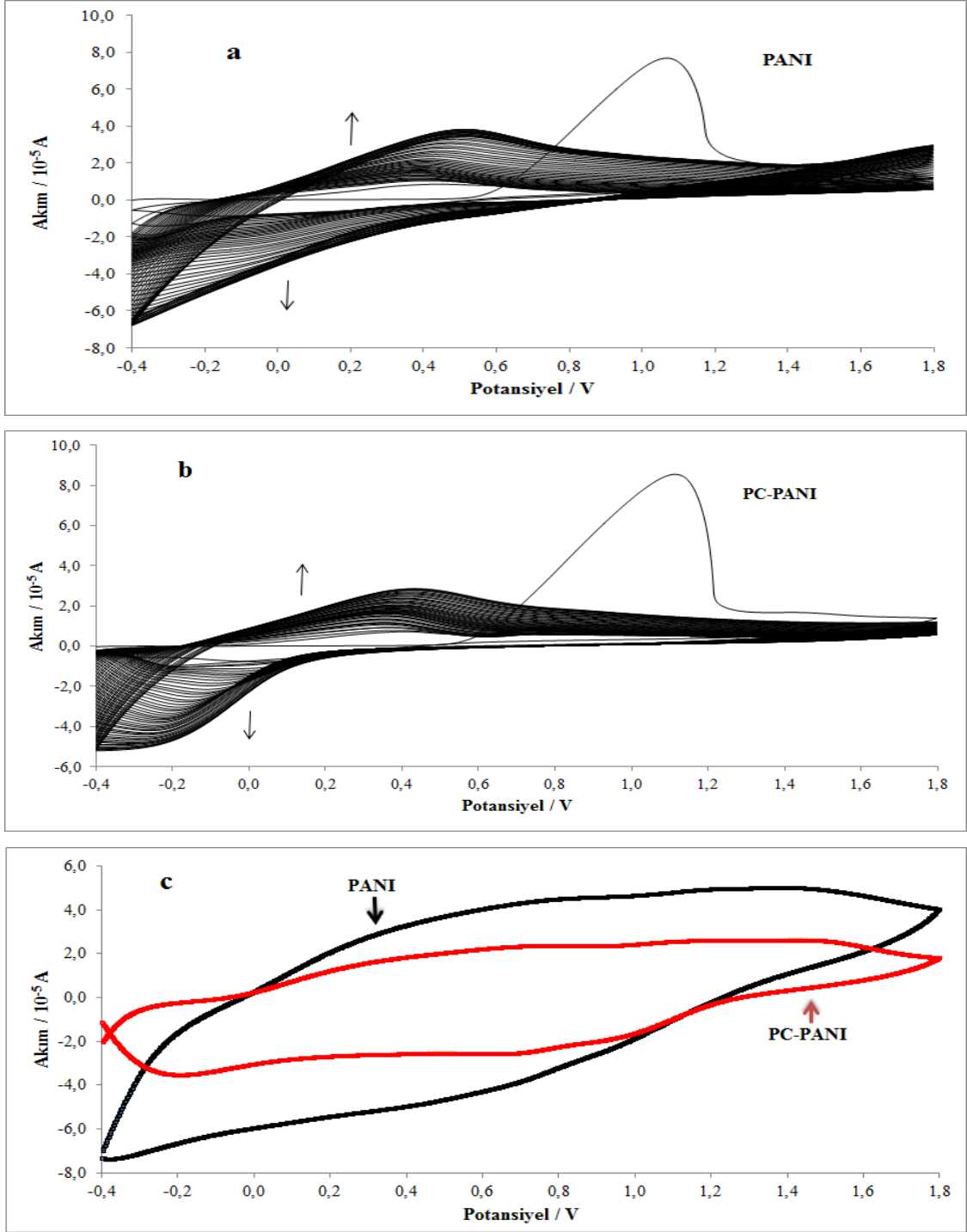
voltamogramlar verilmiştir. Elde edilen filmlerin 100 mM diklorometan ortamındaki (boş çözelti) voltamogramları Şekil 3.2-5 c’de gösterilmiştir.

50-200 mM anilin içeren polimerizasyon çözeltisinde PANI filminin büyümesine ait voltamogramda, ilk döngüde anilin monomerinin yükseltgenmesine ait yaklaşık 0,933 V da bir yükseltgenme piki ve geri döngüde yaklaşık 0,0506 V ‘da bir indirgenme piki gözlemlendi. İkinci döngüde ise yaklaşık 0,350V ve 1,043 V da iki adet yükseltgenme piki, geri döngüde 0,0556 V da bir indirgenme piki gözlemlendi. Döngü sayısı arttırıldığında 0,350 V da ve 1,043 V daki yükseltgenme piklerinin daha anodik ve 0,0556 V daki indirgenme pikinin daha katodik potansiyellere kaydığı ve pik akım değerlerinin arttığı gözlemlendi.

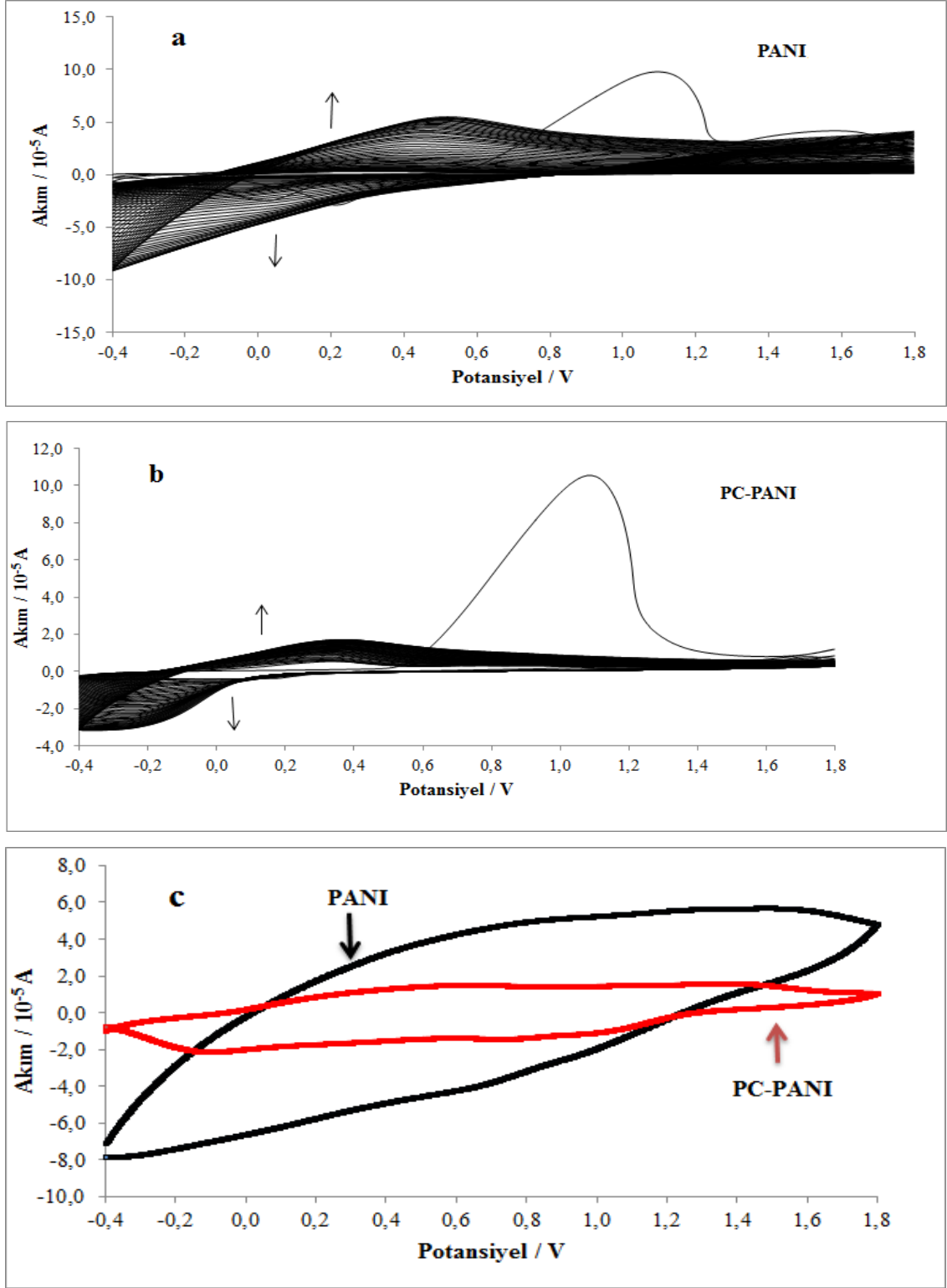
1mM karbazol ve 50-200 mM anilin içeren polimerizasyon çözeltileri kullanıldığında elde edilen PC-PANI kopolimer filmlerinin büyüme voltamogramları karşılaştırıldığında; PC-PANI polimerinin büyümesine ait yükseltgenme ve indirgenme pikleri sırasıyla daha katodik ve daha anodik değerlere kayarak elektrot yüzeyinde kopolimer filmin biriktiği belirlendi.



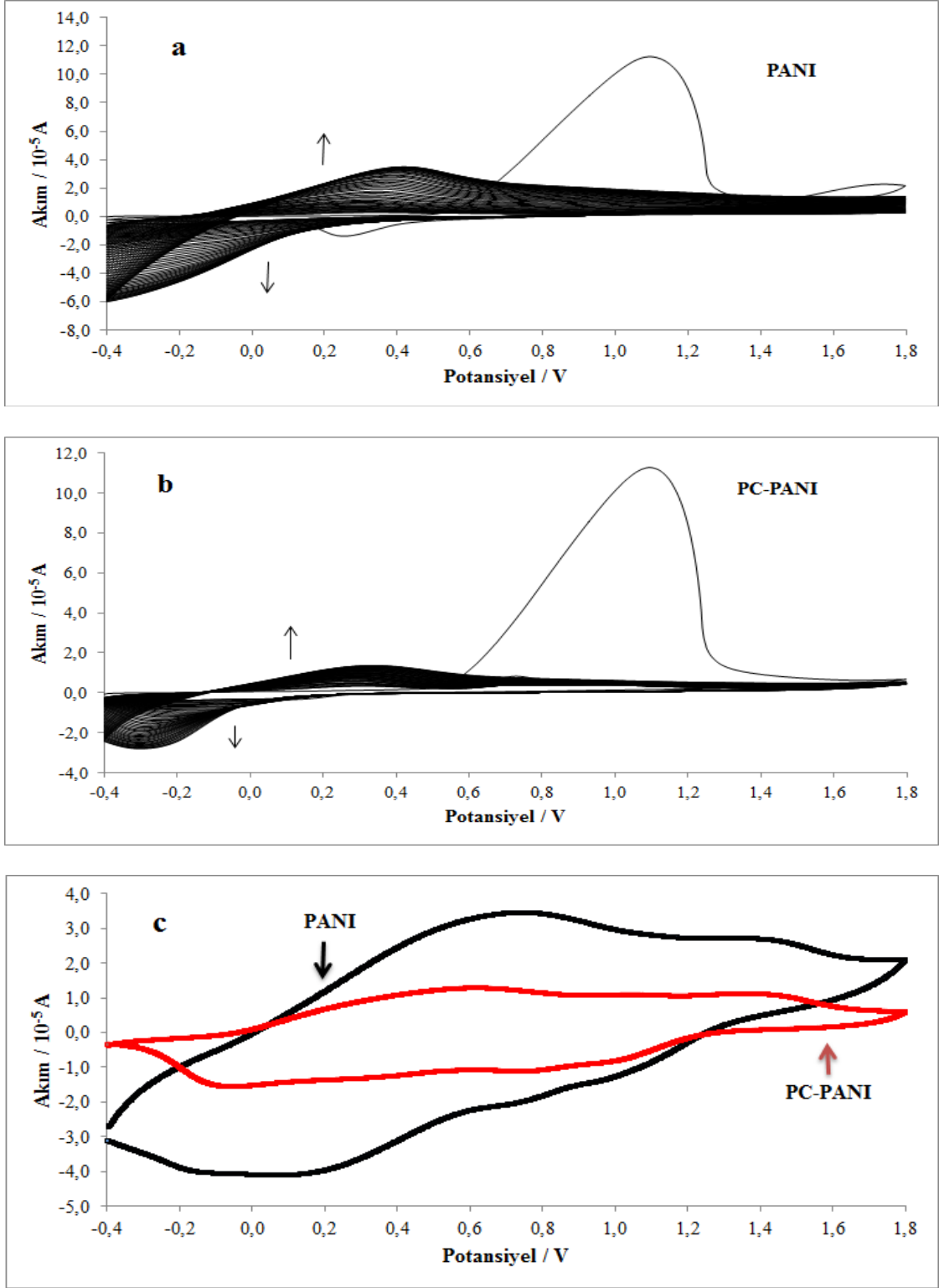
Şekil 3.2. 50 mM anilin, 33 mM HClO₄, 100 mM TBAP ve 1,0 mM karbazol, 33 mM HClO₄, 50 mM anilin 100 mM TBAP içeren diklorometan çözeltilerinde potansiyodinamik (-0,40 V ile 1,80 V) olarak Pt disk elektrot yüzeyinde sırasıyla biriktirilen **a)** PANI **b)** PC – PANI filmlerinin büyümesine ait voltammogramlar **c)** Bu filmlerin 100 mM TBAP içeren diklorometan ortamındaki boş çözelti voltammogramları (v:100 mV / s, Ag / AgCl karşı).



Şekil 3.3. 100 mM anilin, 33 mM HClO₄, 100 mM TBAP ve 1,0 mM karbazol, 33 mM HClO₄, 100 mM anilin 100 mM TBAP içeren diklorometan çözeltilerinde potansiyodinamik (-0,40 V ile 1,80 V) olarak Pt disk elektrot yüzeyinde sırasıyla biriktirilen **a)** PANI **b)** PC – PANI filmlerinin büyümesine ait voltammogramlar **c)** Bu filmlerin 100 mM TBAP içeren diklorometan ortamındaki boş çözelti voltammogramları (v:100 mV / s, Ag / AgCl karşı).

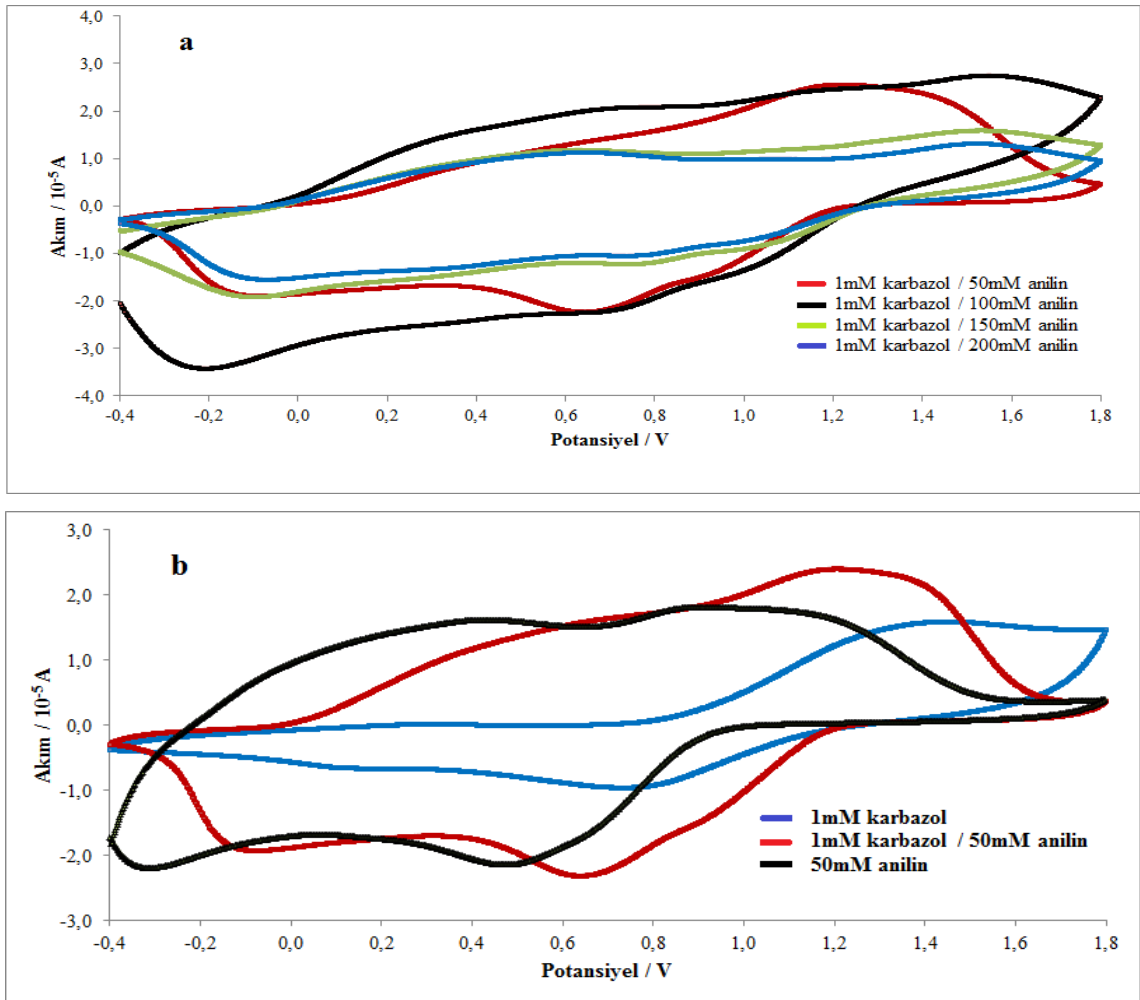


Şekil 3.4. 150 mM anilin, 33 mM HClO₄, 100 mM TBAP ve 1,0 mM karbazol, 33 mM HClO₄, 150 mM anilin 100 mM TBAP içeren diklorometan çözeltilerinde potansiyodinamik (-0,40 V ile 1,80 V) olarak Pt disk elektrot yüzeyinde sırasıyla biriktirilen **a)** PANI **b)** PC – PANI filmlerinin büyümesine ait voltammogramlar **c)** Bu filmlerin 100 mM TBAP içeren diklorometan ortamındaki boş çözelti voltammogramları (v:100 mV / s, Ag / AgCl karşı).



Şekil 3.5. 200 mM anilin, 33 mM HClO₄, 100 mM TBAP ve 1,0 mM karbazol, 33 mM HClO₄, 200 mM anilin 100 mM TBAP içeren diklorometan çözeltilerinde potansiyodinamik (-0,40 V ile 1,80 V) olarak Pt disk elektrot yüzeyinde sırasıyla biriktirilen **a)** PANI **b)** PC-PANI filmlerinin büyümesine ait voltammogramlar **c)** Bu filmlerin 100 mM TBAP içeren diklorometan ortamındaki boş çözeltili voltammogramları (v:100 mV / s, Ag / AgCl karşı).

50 - 200 mM anilin / 1,0 mM karbazol /33 mM HClO₄ /100 mM TBAP destek elektroliti içeren diklorometan çözeltilerinde elektrokimyasal yöntemle potasyodinamik olarak Pt disk elektrot yüzeyine biriktirilmiş PC - PANI filmlerinin 100 mM TBAP içeren diklorometan ortamındaki boş çözelti voltamogramları karşılaştırıldığında; polimerizasyon çözeltisinde 50 ve 100 mM anilin derişimi kullanılarak elde edilmiş PC – PANI filmlerinin elektroaktivitelerinin birbirine yakın olduğu gözlendi (Şekil 3.6 a). Polimerizasyon çözeltisinde 50 mM anilin kullanılarak elde edilmiş PANI, PC-PANI elektrokimyasal davranışları, PC filminin davranışı ile aynı voltamogramda karşılaştırmaları Şekil 3.6 b’ de gösterilmiştir.

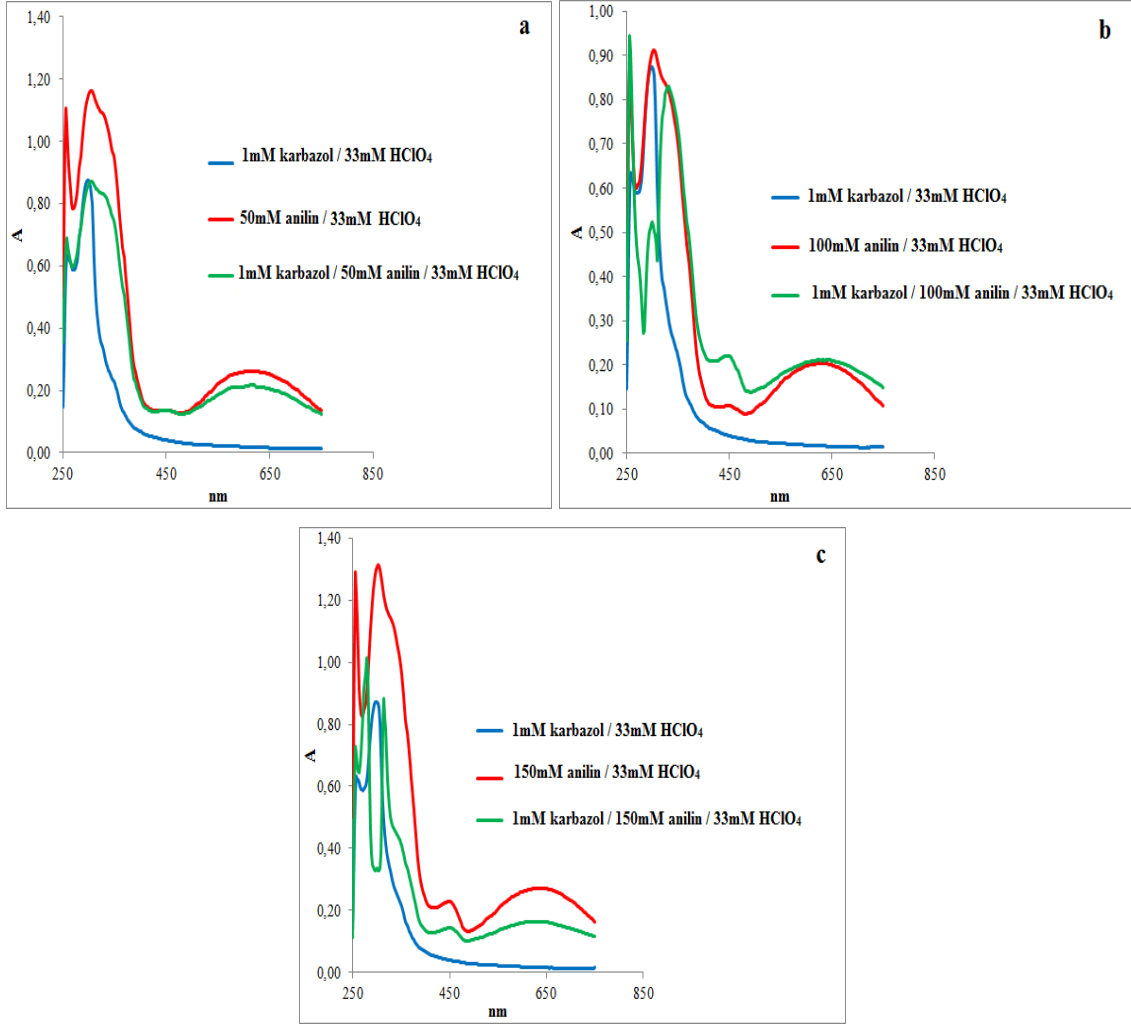


Şekil 3.6. a) 50-200 mM anilin / 1,0 mM karbazol /33 mM HClO₄ /100 mM TBAP destek elektroliti içeren diklorometan çözeltilerinde elektrokimyasal yöntemle potasyodinamik olarak Pt disk elektrot yüzeyine biriktirilmiş PC- PANI filmlerinin **b)** PC, PANI ve PC–PANI filmlerinin 100 mM TBAP içeren diklorometan ortamındaki boş çözelti voltamogramları (v:100 mV / s, Ag / AgCl karşı).

3.2. PC-PANI Filminin Karakterizasyonu

3.2.1. UV-vis Spektrumları

100 mM TBAP / 1,0 mM karbazol / 33 mM HClO₄; 100 mM TBAP / 50,0 mM anilin / 33 mM HClO₄; 100 mM TBAP / 1.0 mM karbazol / 50,0 mM anilin / 33 mM HClO₄ içeren diklorometan polimerizasyon çözeltileri kullanılarak Pt levha üzerine potansiyodinamik olarak biriktirilen PC, PANI ve PC-PANI filmlerin, gözeneklerinde bulunan ya da adsoplanan monomeri, oligomerik türleri, çözünebilen düşük molekül ağırlıklı polimeri ve destek elektroliti uzaklaştırmak için diklorometan çözeltisinde yaklaşık 30 dakika bekletildi, vakumda kurutuldu ve 3,0 mL dimetil sülfoksit (DMSO)'te daldırılarak çözülmesi sağlandı ve UV-vis absorpsiyon spektrumları alındı (Şekil 3.7).



Şekil 3.7. PC, PANI ve PC – PANI filmlerin DMSO'daki çözeltilerinin UV-vis absorpsiyon spektrumları .

Bu spektrumlar incelendiğinde potansiyodinamik olarak biriktirilen PC, PANI ve PC - PANI spektrumlarının farklı olduğu gözlenmektedir. Anilin ve karbazolde 260, 290 nm de gözlenen $\pi - \pi^*$ geçişine ait keskin absorpsiyon bandları ve 340 nm de gözlenen $n - \pi^*$ geçişine ait absorpsiyon bandı kopolimer yapısında da olduğu değerlendirilmiştir (Joshia vd., 2014; Gupta vd., 2014; Abe vd., 2007; Tra-Van vd., 2002). 450 nm ve 640 nm de gözlenen geniş absorpsiyon bandları sırasıyla polianilinin kısmen yükseltgenmesi ile oluşan poliemeraldin yapısında bulunan polaron seviyelerinin, daha fazla yükseltgendiğinde oluşan kinoid halkalı polianilinin (polipernigralinin) yapısında bulunan bipolaron seviyelerinin varlığını göstermektedir. 300 nm de gözlenen geniş absorpsiyon bandı polianilinde bulunan benzenoid halkadaki $\pi - \pi^*$ geçişine ait olduğu değerlendirilmektedir (Svelko vd., 2005).

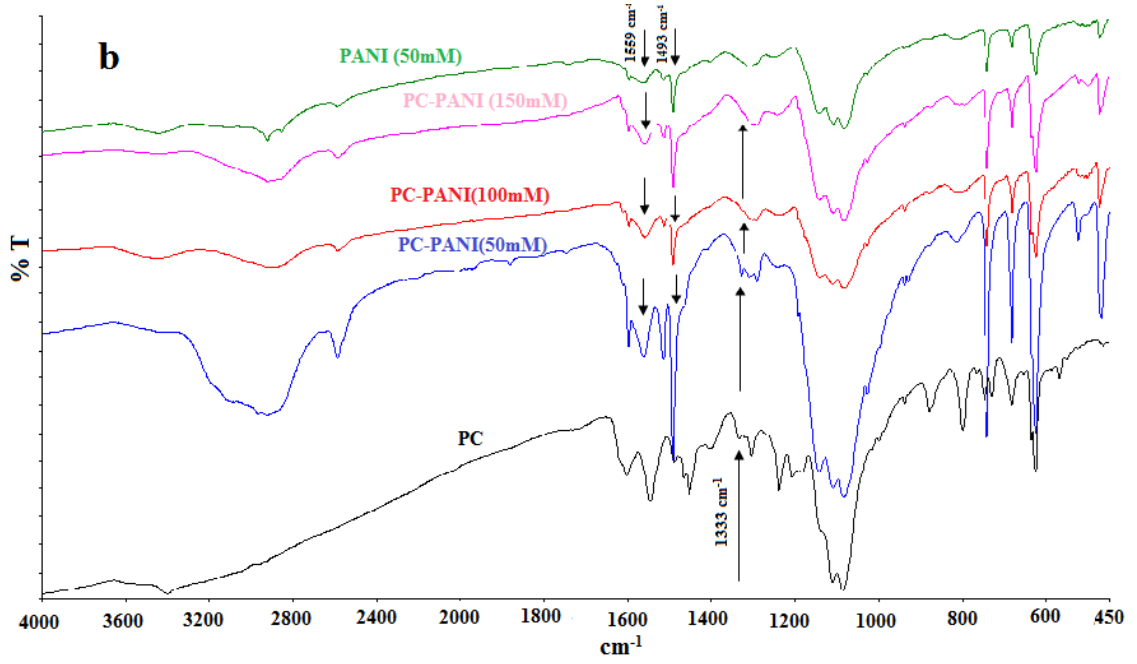
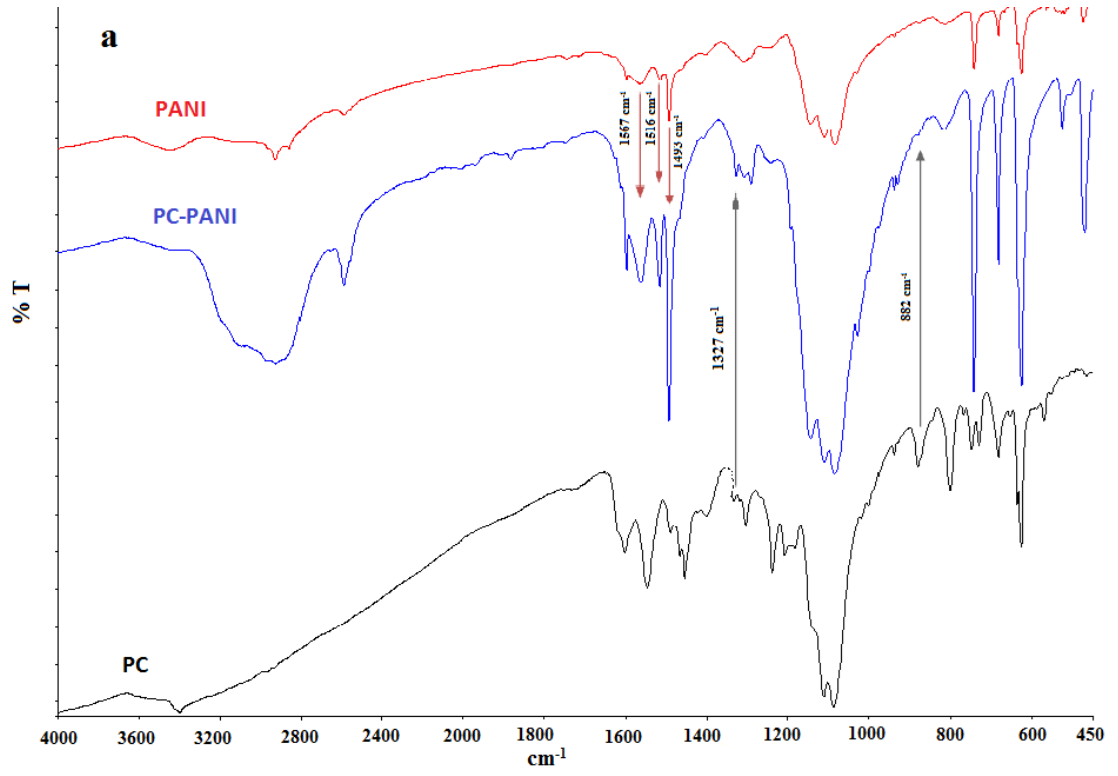
3.2.2. FT-IR ve RAMAN Spektrumları

100 mM TBAP / 1,0 mM karbazol / 33 mM HClO₄; 100 mM TBAP / 50,0 mM anilin / 33 mM HClO₄; 100 mM TBAP / 1,0 mM karbazol / 50,0 – 150 mM aniline / 33 mM HClO₄ içeren diklorometan polimerizasyon çözeltileri kullanılarak Pt levha üzerine potansiyodinamik olarak biriktirilen PC, PANI ve PC - PANI filmlerin, gözeneklerinde bulunan ya da adsoplanan monomeri, oligomerik türleri, çözünebilen düşük molekül ağırlıklı polimeri ve destek elektroliti uzaklaştırmak için diklorometan çözeltisinde yaklaşık 30 dakika bekletildi ve vakumda kurutuldu. Filmler Pt levha elektrot yüzeyinden kazındı ve KBr ile pellet haline getirilip FT-IR spetrumları alındı(Şekil 3.8). PANI filminin FT-IR spektrumu incelendiğinde; 682 cm⁻¹, 743 cm⁻¹, 813 cm⁻¹ deki pikler aromatik yapıdaki C-H düzlem dışı eğilmeyi, 1108 cm⁻¹ ve 1141 cm⁻¹ deki pikler kinoid ve benzenoid yapıdaki C-H düzlem içi eğilmeyi, 1247 cm⁻¹ ve 1308 cm⁻¹ titreşim bandları aromatik yapı içinde bulunan C-NH deki C-N bağının varlığını, 1493 cm⁻¹ kinoid (-C=NH)⁺ yapıdaki N-H eğilmesini, 1516 cm⁻¹ aromatik yapıdaki -C=C- iskelet gerilmesini, 1566 cm⁻¹ kinoid (-C=NH)⁺ yapıdaki N-H düzlem içi eğilmeyi, 1593 cm⁻¹, 1629 cm⁻¹ aromatik -C=C- gerilmesini, 2589 cm⁻¹ -C=NH⁺daki N-H gerilmesini, 2923 cm⁻¹ C-H gerilmesini ve 3435 cm⁻¹ de NH₂ (H- bağı içermeyen) N-H asimetrik gerilmeyi göstermektedir. 1084 cm⁻¹ deki titreşim bandı ise polianilin zincirlerindeki pozitif yüklerin varlığını göstermekte ve dolayısıyla polimerin nötralizasyonunu sağlamak için bulunan karşı anyonun (ClO₄⁻) varlığı ile ilişkilidir. 625 cm⁻¹ deki pik ClO₄⁻ daki C-Cl gerilmesine aittir (Sarıçiftçi vd., 1990; Kavanoz , 2009).

PC filminin FT - IR spektrumu incelendiğinde; 626 cm⁻¹ deki pik ClO₄⁻ daki O-Cl gerilmesi, 730, 749, 801 ve 882 cm⁻¹ deki piklerin sırasıyla 1,2 disüstitüe benzene, 1,2,4 süstitüe benzene halkalarına (fenil halkalarının gerilmesi) ve p-disüstitüe benzen gerilmelerine, 1111 ve 1087 cm⁻¹ deki titreşim bandları ise PC zincirlerindeki pozitif yüklerin varlığı ile ilgili olduğu düşünülmekte ve dolayısıyla polimerin nötralizasyonunu sağlamak için bulunan karşı anyonun (ClO₄⁻) bulunabileceğini düşündürmektedir. 1238-1207 cm⁻¹ C-C deformasyonu ile ilgili iken (iki monomer arasındaki yeni bir C-C bağının oluşumu ile ilgili); 1304- 1454 cm⁻¹ deki -NH ve -CN ile ilgilidir. 1603 ve 1462 cm⁻¹ deki C=C ve C-C çekme ve gerilme pikleri, 1547 cm⁻¹ deki C=N oksidiazole halkası, 3394 cm⁻¹ deki N-H titreşim pikini göstermektedir (Riaz vd., 2014; Saraç vd., 2006; Koyuncu vd., 2009; Meng vd., 1999; Zhou vd., 2011; Taudi

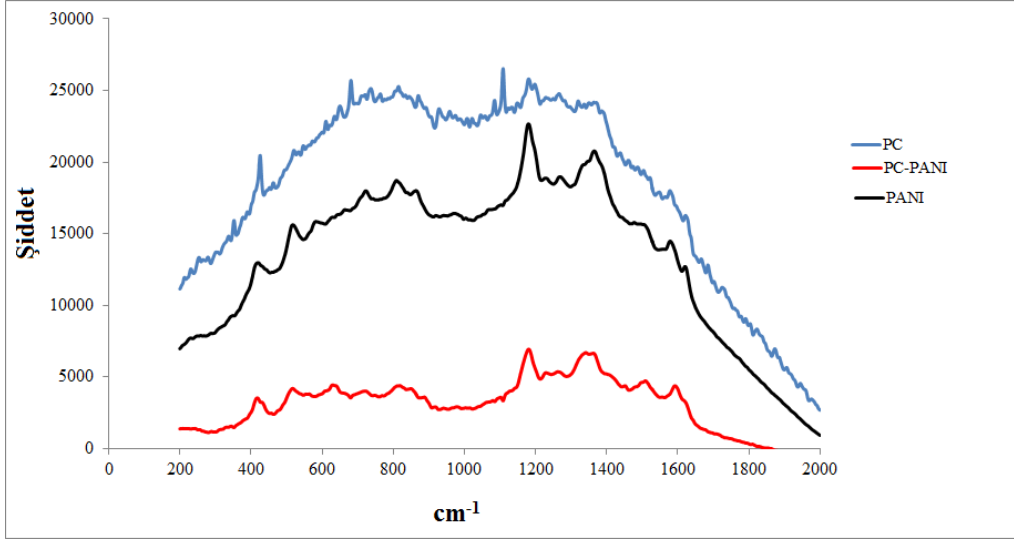
vd., 1997; Jamal vd., 2003; Saraç vd., 2002; Meng vd., 1998; Saraç vd., 1999; Gupta vd., 2010; Wei vd., 2006; Yavuz vd., 2000; Hu vd., 2013)

PC- PANI kompozit filminin spektrumlar incelendiğinde; PANI ve karbazole ait 625, 682, 743, 1086, 1109, 1143, 1309, 2923 ve 3414 cm^{-1} deki pikler gözlenmiştir. Ayrıca kopolimer yapısında PANI varlığını 1493 cm^{-1} deki kinoid ($-\text{C}=\text{NH}^+$) yapıdaki N-H eğilmesi, 1516 cm^{-1} deki aromatik yapıya ait $-\text{C}=\text{C}-$ iskelet gerilmesini, 1566 cm^{-1} deki kinoid ($-\text{C}=\text{NH}^+$) yapıdaki N-H düzlem içi eğilmeyi, 2589 cm^{-1} $-\text{C}=\text{NH}^+$ daki N-H gerilmesini açık olarak göstermektedir. Kopolimer yapısındaki 1304- 1454 cm^{-1} $-\text{NH}$ ve $-\text{CN}$, 882 cm^{-1} deki pik p-disüstitüe benzen gerilmelerinin PC kopolimerinden kaynaklandığı düşünülmektedir.



Şekil 3.8. a) PC, PANI (50 mM) ve PC – PANI (50 mM) **b)** PC, PANI (50 mM) ve PC– PANI (50 – 150 mM) filmlerinin FT-IR spektrumlarının karşılaştırılması.

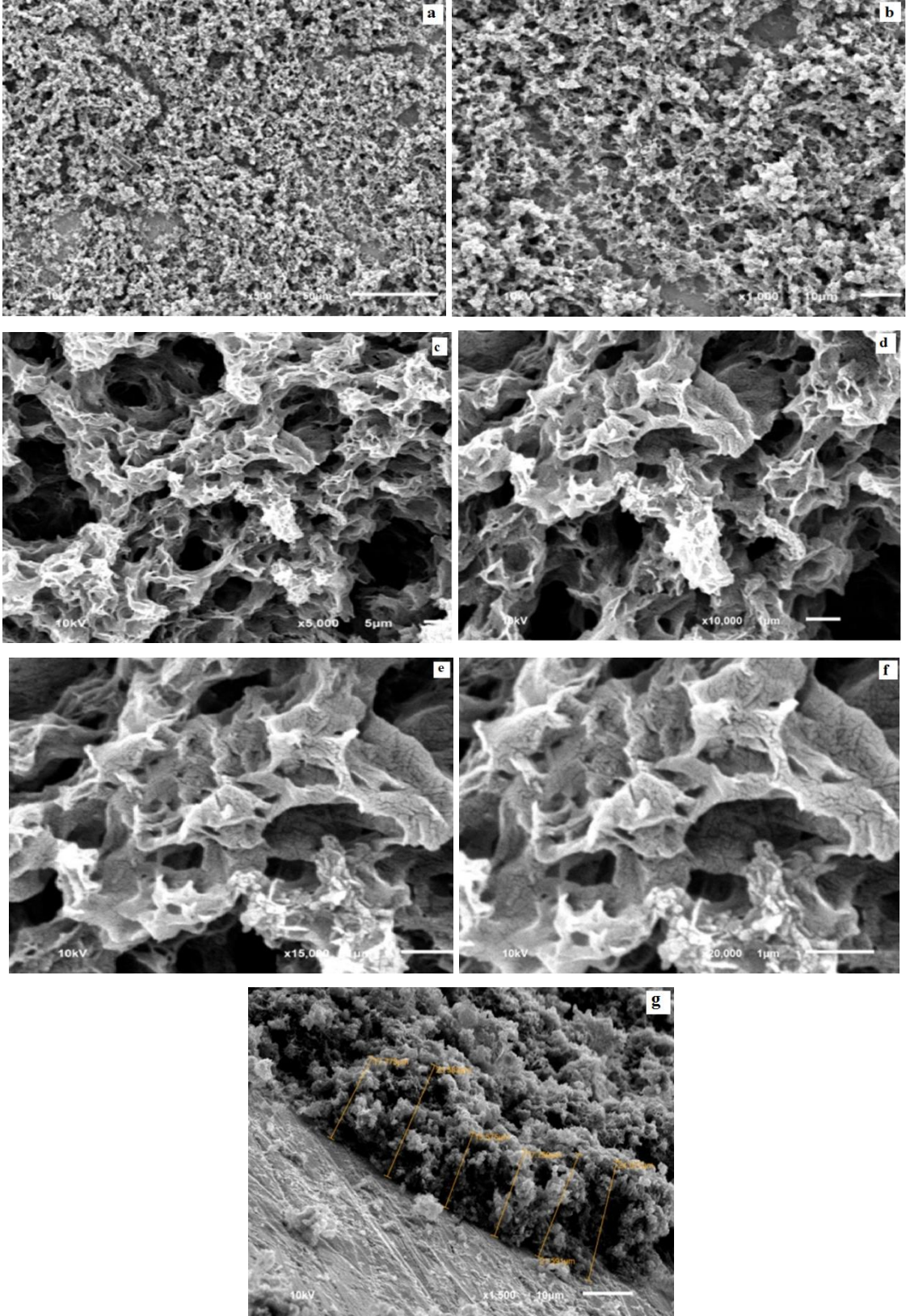
PC, PANI ve PC- PANI filmlerinin Raman spektrumları direkt Pt levha üzerinden alındı. FT-IR ve Raman spektrumları karşılaştırıldığında; FT-IR spektrumundaki PC - PANI filmine ait 625, 682, 743, 1086, 1109, 1143, 1309, 1493, 2923 ve 3414 cm^{-1} 'deki absorpsiyon pikleri Raman spektrumunda da gözlenmektedir (Şekil 3.9) (Erdik, 1993).



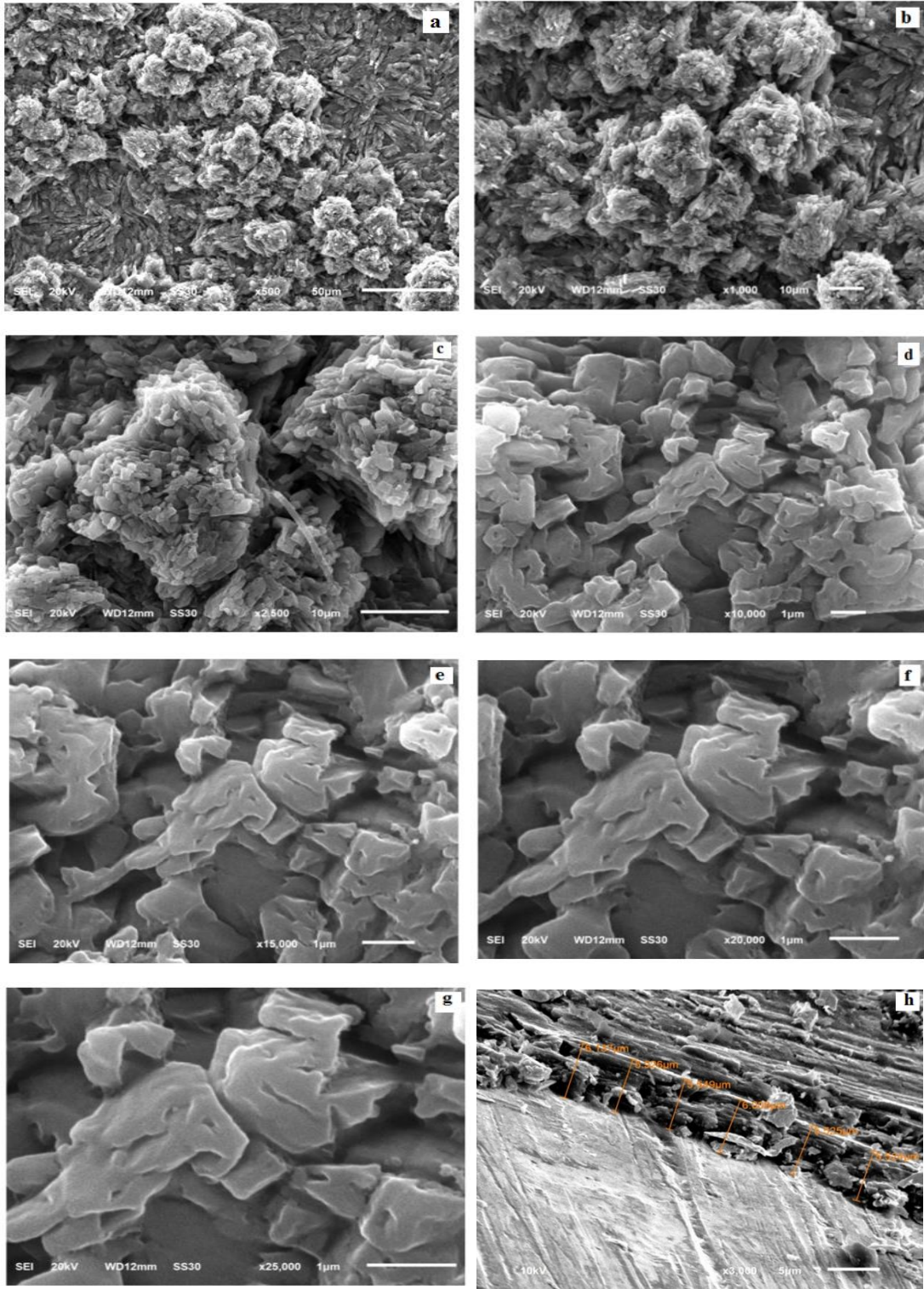
Şekil 3.9. PC, PANI ve PC- PANI filmlerinin Raman spektrumları.

3.2.3. SEM görüntüleri ve EDS Spektrumları

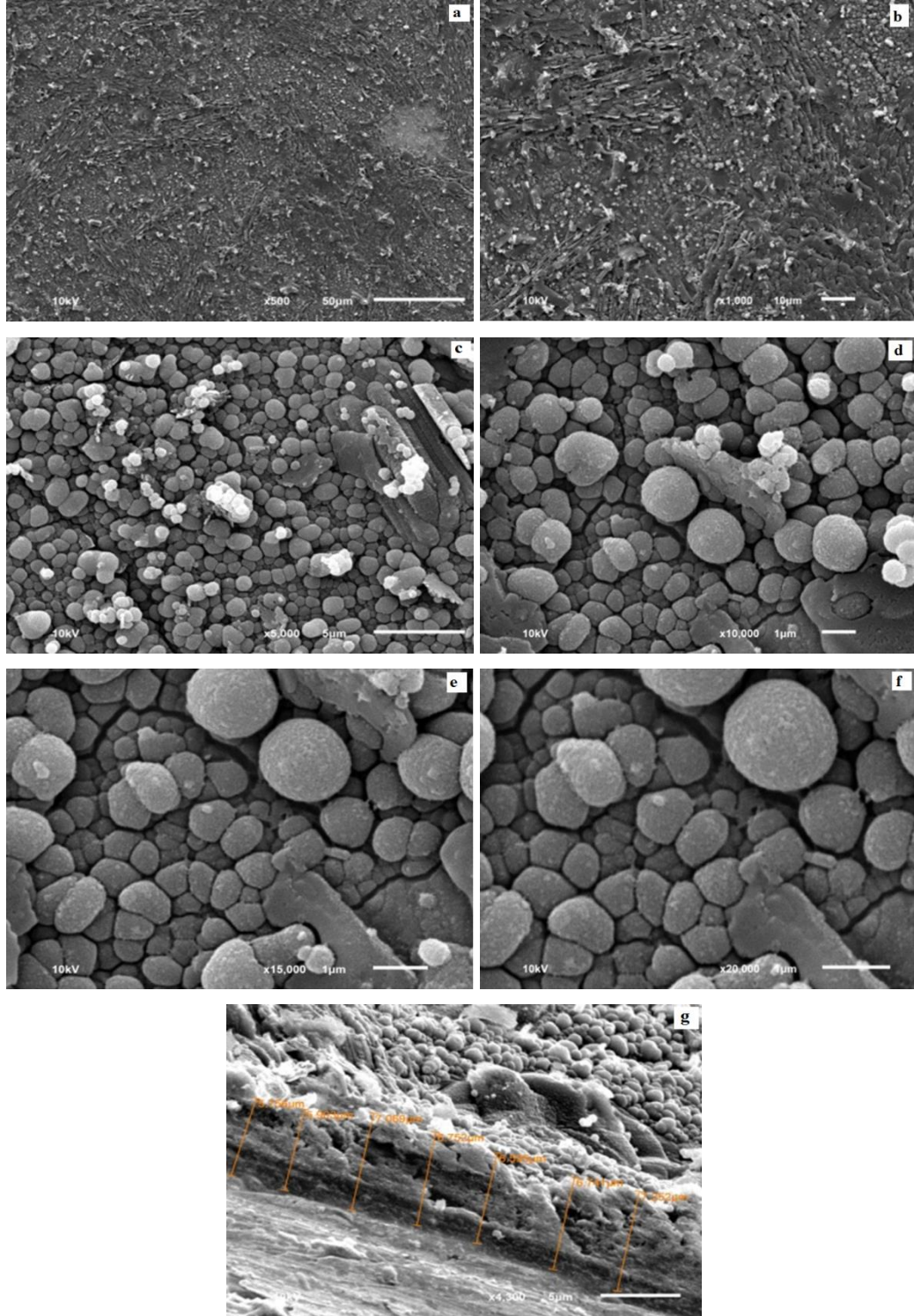
100 mM TBAP / 33 mM HClO_4 / 1,0 mM karbozol, 100 mM TBAP / 33 mM HClO_4 / 50,0 mM anilin ve 100 M TBAP / 33 mM HClO_4 / 1,0 mM karbozol / 50 mM anilin içeren diklorometan çözeltisinde potansiyodinamik (-0,40 V ile 1,80 V) olarak Pt levha elektrot yüzeyine biriktirilen PC (Şekil 3.10), PANI (Şekil 3.11) ve PC- PANI (Şekil 3.12) filmlerinin farklı ölçeklerde (500, 1000, 2500, 5000, 10000, 15000, 20000) yüzey görüntüleri alındı. PC, PANI ve PC - PANI filmlerinin yüzey görüntüleri incelendiği zaman; PC'ün küresel tanecikler (globular grains) olarak tanımlanan yapıya benzediği ve yüksek gözenekli yapıya sahip olduğu belirlendi (Zhuang vd., 2009), PANI'nin kristal formda yüzeye biriktiği (Kavanoz, 2009; Kavanoz ve Pekmez, 2012; Kavanoz vd., 2011), PC – PANI kopolimerinin granül kümeler (clusters of granules) yapısına benzediği belirlendi (Hu vd., 2013). Pt levha elektrot yüzeyinden PC, PANI ve PC –PANI filmlerinin kalınlıkları SEM görüntüsü kullanılarak ölçüldüğünde yaklaşık olarak sırasıyla 15-24 μm , 5-6 μm ;5-7 μm aralığında bulundu.



Şekil 3.10. 100 mM TBAP / 1,0 mM karbazol içeren diklorometan çözeltisinde -0,40 V ile 1,80 V arasında Pt levha elektrot yüzeyine kaplanan PC filminin a) 500 b) 1000 c) 5000 d) 10000 e) 15000 f) 20000 kat büyütülerek alınan SEM görüntüleri g) Filmin kalınlığı.

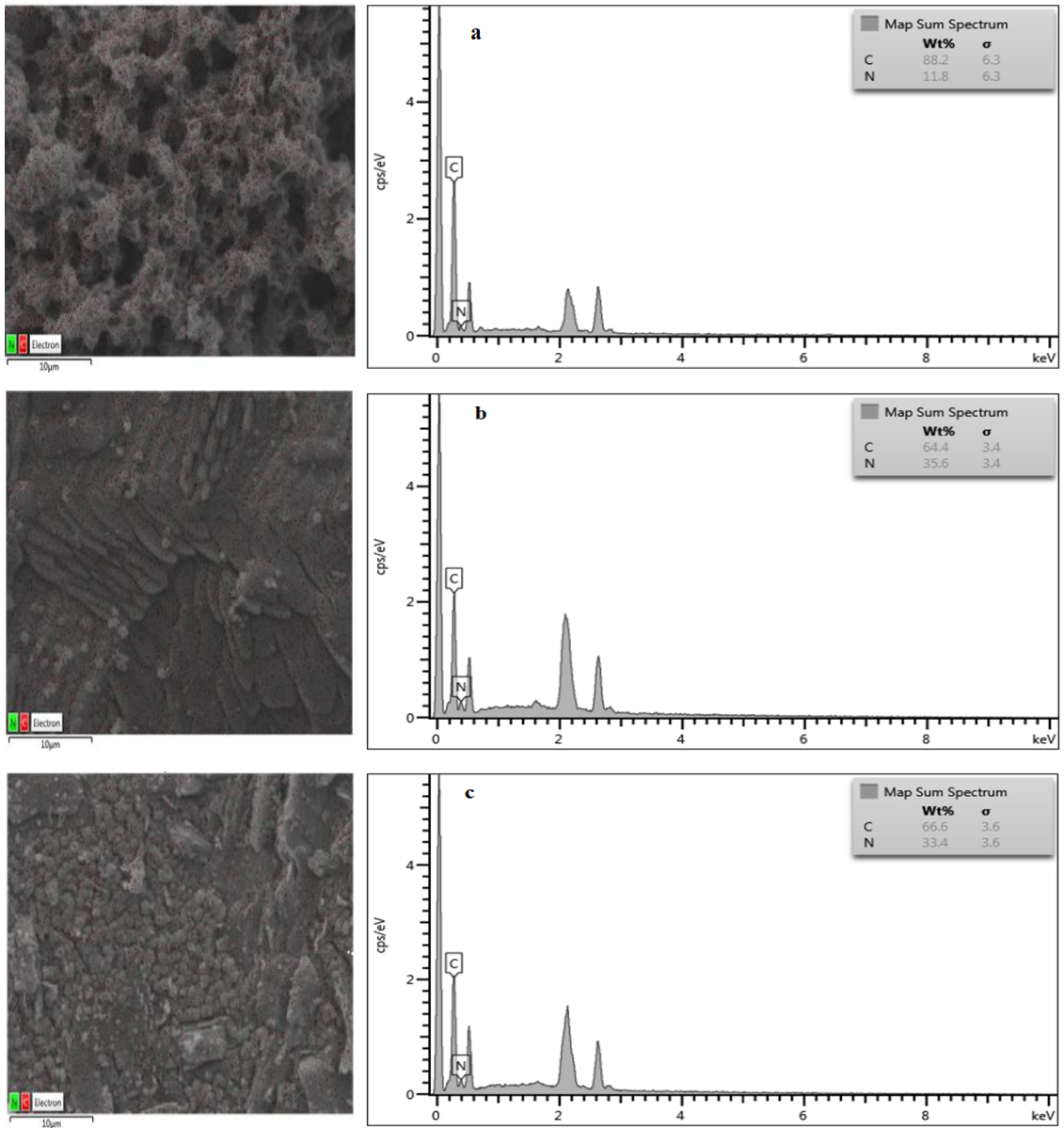


Şekil 3.11. 100 mM TBAP / 50,0 mM anilin içeren diklorometan çözeltisinde -0,40 V ile 1,80 V arasında Pt levha elektrot yüzeyine kaplanan PANI filminin a) 500 b) 1000 c) 2500 d) 10000 e) 15000 f) 20000 g) 25000 kat büyütülerek alınan SEM görüntüleri. h) Filmin kalınlığı.



Şekil 3.12. 100 mM TBAP / 1,0 mM karbazol / 50,0 mM anilin içeren diklorometan çözeltisinde -0,40 V ile 1,80 V arasında Pt levha elektrot yüzeyine kaplanan PC - PANI filminin **a)** 500 **b)** 1000 **c)** 5000 **d)** 10000 **e)** 15000 **f)** 20000 kat büyütülerek alınan SEM görüntüleri **g)** Filmin kalınlığı.

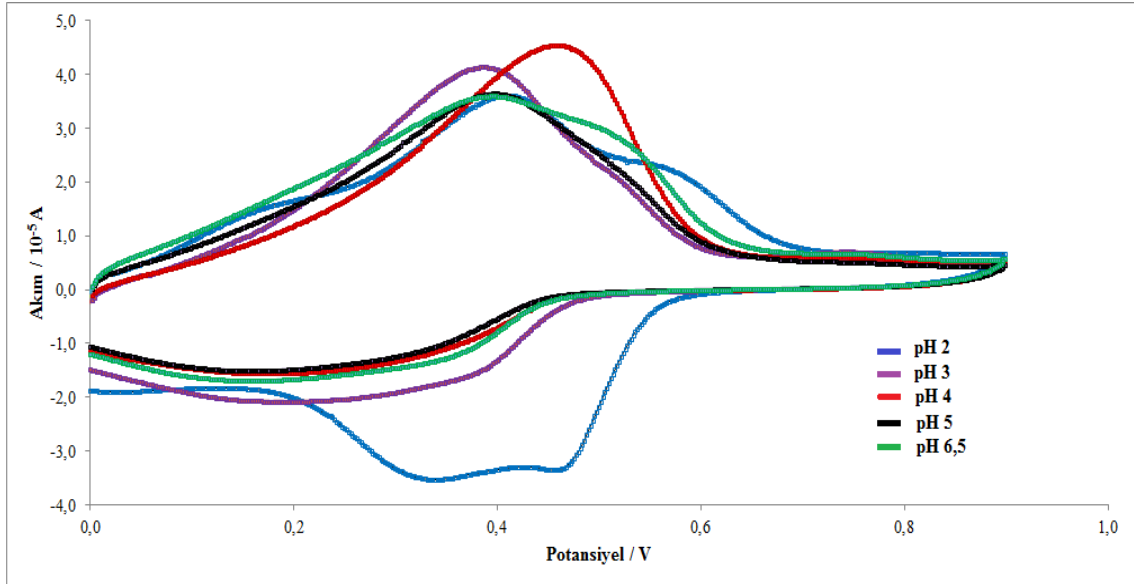
Bu filmlerinin SEM görüntüleri alındıktan sonra kimyasal kompozisyonunu belirlemek için EDS spektrumları da kaydedilmiştir (Şekil 3.13). Bu spektrumda 0,24 keV da C, 0,35 keV da N, 0,52 keV da O ve 2,61 keV da Cl pikleri gözlemlendi. Cl pikinin varlığı yapıda karşı anyon olarak ClO_4^- bulunduğunu göstermektedir. Her iki monomer C ve N elementlerini içerdiğinden, haritalama yöntemi ile alınan EDS spektrumları kullanılarak her bir filmdeki C ve N yüzdeleri karşılaştırıldığında; kopolimer filmdeki % karbon ve azot miktarlarının az da olsa değişimi, sentezlenen kopolimerin her iki homopolimeri de içerdiği düşünülebilir.



Şekil 3.13. a) PC b) PANI c) PC – PANI filmlerinin haritalama metodu ile alınan EDS spektrumları.

3.3. PC-PANI Kopolimer Filminin Sulu Ortamda Optimum pH Aralığının Belirlenmesi

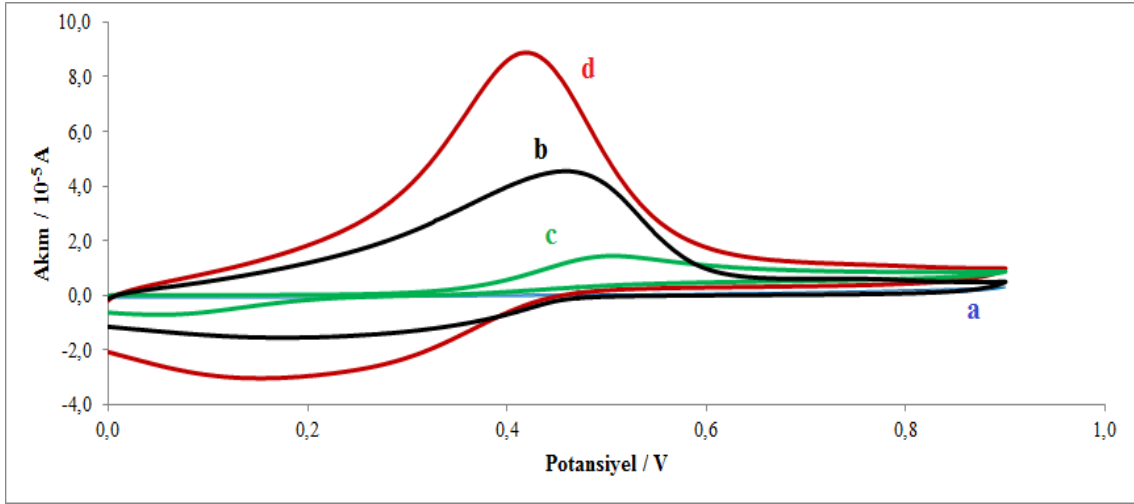
PC - PANI filminin sulu ortam davranışını belirlemek için 100 mM TBAP / 1,0 mM karbazol, 50,0 mM anilin içeren diklorometan polimerizasyon çözeltileri kullanılarak Pt disk elektrot üzerine potansiyodinamik yöntemle -0,40 V ile 1,80 V arasında (50 döngü) PC –PANI kompozit filmi biriktirildi. Biriktirilen filmlerin elektrokimyasal davranışına pH etkisi (pH 2,0 ile 6,50 arasındaki) Na_2SO_4 / NaHSO_4 çözeltilerinde 0,0 V ile 0,90V potansiyel aralığında incelenmiştir (Şekil 3.14). Voltamogramda görüldüğü gibi filmin yükseltgenme pik akımları karşılaştırıldığında pik akımlarının birbirine yakın olduğu gözlemlendi. Bu nedenle çalışma ara bir pH değeri olan pH 4,0 olarak seçildi.



Şekil 3.14. 100 mM TBAP / 1,0 mM karbazol / 50,0 mM anilin içeren asetonitril çözeltilerinde potansiyodinamik olarak -0,40 V ile 1,80 V arasında biriktirilen PC –PANI filminin a) pH 2,0 b) pH 3,0 c) pH 4,0 d) pH 5,0 ve e) pH 6,5 çözeltilerdeki voltamogramları (DKE, $v=100 \text{ mVs}^{-1}$).

3.4. HQ'nun Kaplanmamış ve PC-PANI Kaplanmış Pt Elektrot Yüzeyindeki Davranışı

Şekil 3.15'de kaplanmamış ve PC –PANI kaplı Pt disk elektrodun 5,0 mM hidrokinon içeren NaHSO₄ / Na₂SO₄ (pH 4,0) çözelti ortamında daldırır daldırmaz alınan dönüşümlü voltamogramları verilmiştir. Buna göre 0,0 V'tan başlayarak pozitif potansiyellere doğru tarama yapıldığında HQ'nun kaplanmamış Pt elektrot yüzeyinde yaklaşık 0,5 V'da yükseltgendiği, Pt yüzeyinin PC-PANI filmi ile modifiye edilmesi durumunda ise ilgili potansiyelin yaklaşık 0,40 V' a kadar kaydığı görülmüştür. Ayrıca pik akım değerinin artması hidrokinon ile kompölimer filmin etkileştiğini göstermiştir.



Şekil 3.15. NaHSO₄ / Na₂SO₄ (pH 4.0) ortamında **a)** boş Pt disk elektrot; **b)** PC –PANI filminin; 5,0 mM HQ içeren **c)** Pt disk elektrot **d)** PC –PANI filmi üzerinden dönüşümlü voltamogramları (DKE, $v= 100 \text{ mV s}^{-1}$).

3.5. PC-PANI Modifiye Elektrot ile Hidrokinonun Amperometrik Tayini

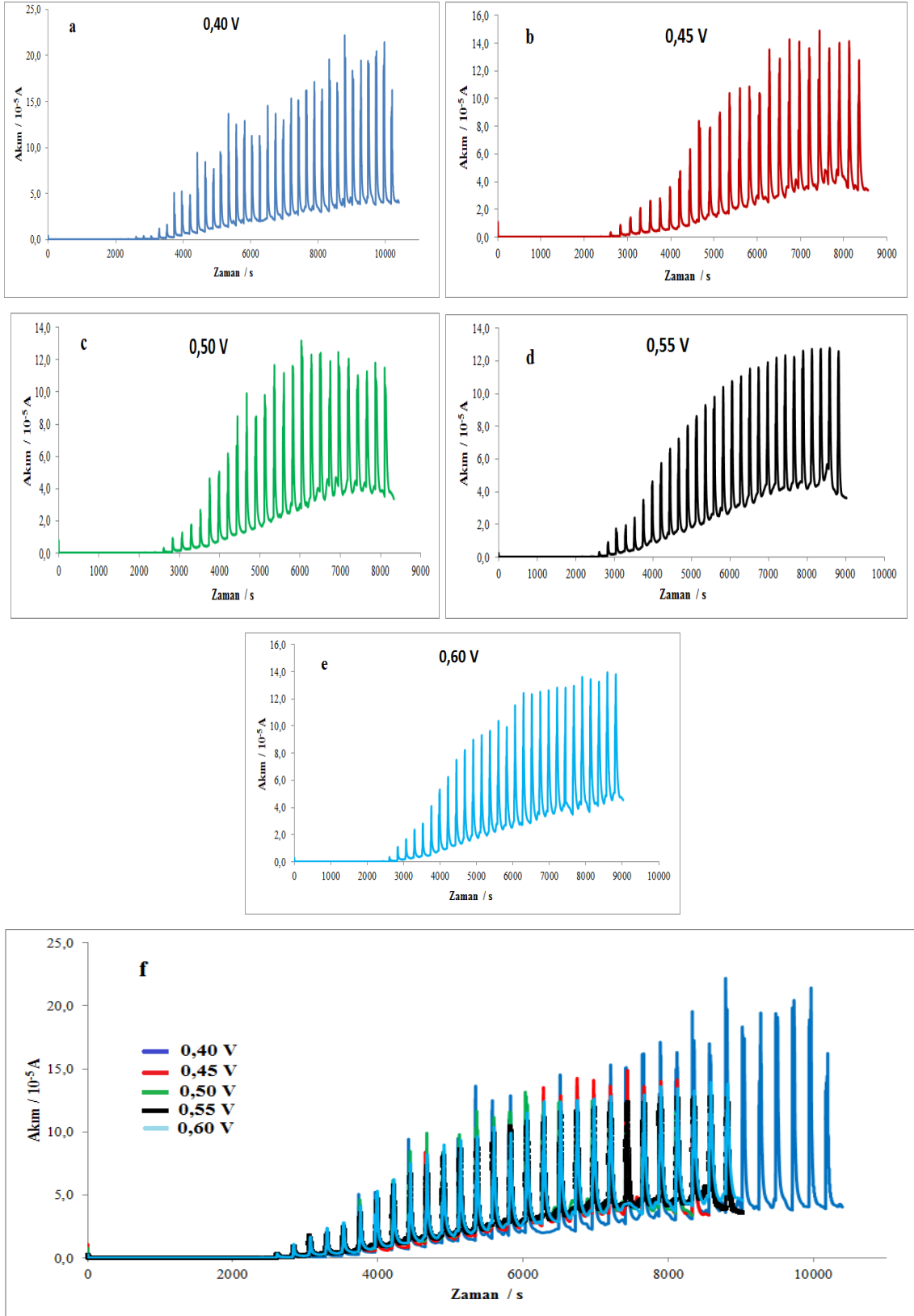
Hidrokinon bileşiğinin tayini için amperometrik I-t yöntemi kullanılmıştır. Modifiye elektrot, 100 mM TBAP / 1,0 mM karbazol / 50,0 mM anilin içeren diklorometan çözeltisinde potansiyodinamik (-0,40 V ile 1,80 V) olarak Pt disk elektrot yüzeyinde PC–PANI kompozit filmi biriktirilmiştir. Hazırlanan filmin elektroaktivitelerinin en iyi olduğu Na₂SO₄/ NaHSO₄ çözeltisinde (pH 4,0) kararlı hale gelinceye kadar uygulanan potansiyelde elektroliz yapılmıştır. Film kararlı hale ulaştıktan sonra pH 4,0 ortamında çözülerek hazırlanan (azot atmosferinde) stok HQ bileşiği içeren çözeltiden $9,77 \times 10^{-4}$ mM olacak şekilde ilk eklemekten sonra 30 saniye süre ile karıştırılmış ve eklemenin başlangıç süresi temel alınarak 200. saniyenin

sonundaki akım değeri kaydedilmiştir. HQ derişimi artırılarak akım değeri benzer şekilde ölçülmüş ve bu değerler kullanılarak kalibrasyon grafikleri oluşturulmuştur.

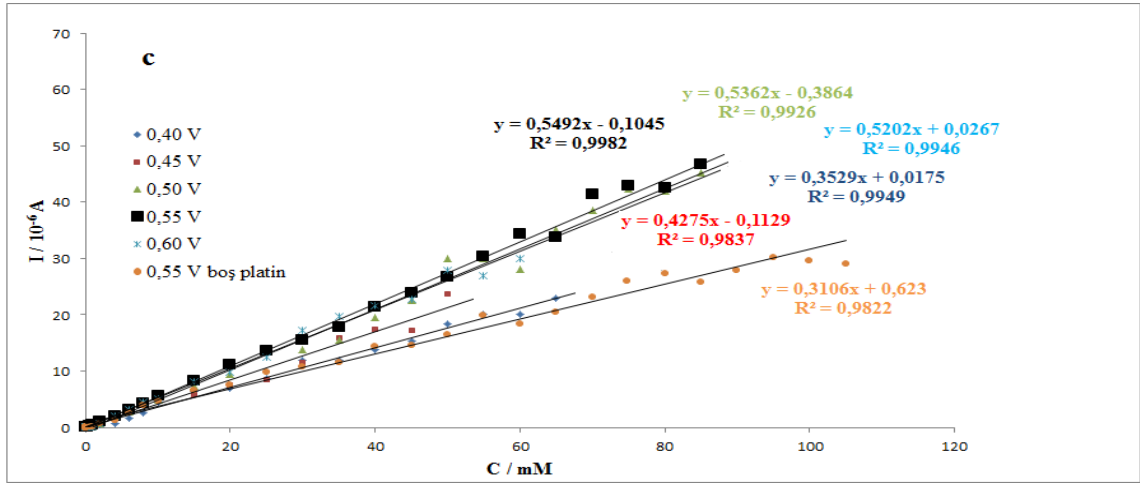
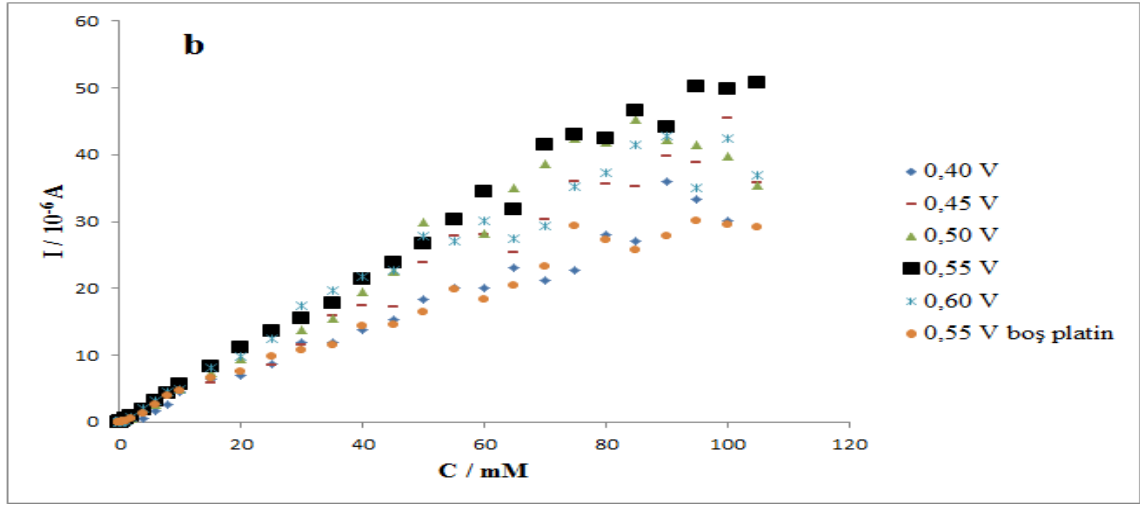
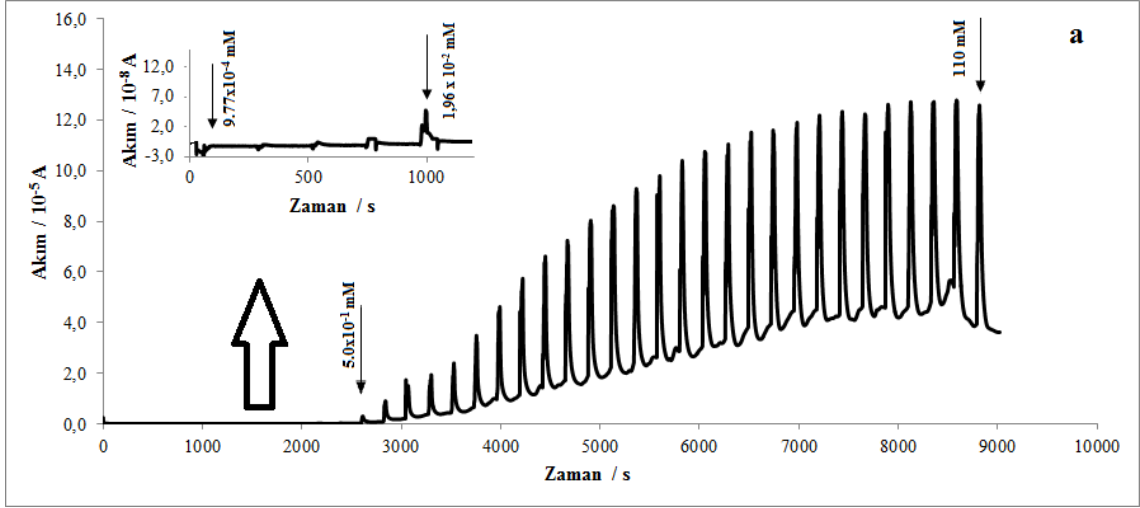
3.5.1. Hidrokinon Tayini

PC - PANI kompozit filmi üzerinden HQ tayini için amperometrik I-t eğrileri 0,40 ile 0,60 V potansiyel değerlerinde NaHSO₄ / Na₂SO₄ çözeltisinde (pH 4,0) kaydedilmiştir (Şekil 3.16). Amperometrik eğrilerden de görüldüğü gibi en yüksek akım değeri 0,55 V uygulandığında elde edilmiştir. Bu potansiyelde, başlangıçta $9,77 \times 10^{-4}$ mM HQ ilavesi ile akımda artış gözlenirken, $1,56 \times 10^{-2}$ mM ile 85,0 mM arası HQ ilavesinden sonra akımlarda doğrusal artışlar gözlenmiş ve daha sonra ilave edilen derişimlerden sonra akım değeri sabit kalmıştır (Şekil 3.17 a). Amperometrik I-t eğrilerinden elde edilen akım değerlerinin HQ derişimine karşı grafikleri (Şekil 3.17 b); doğrusal çalışma aralıkları (Şekil 3.17 c) gösterilmiştir. Şekil 3.17 c’de PC - PANI ile modifiye edilmiş elektrot ve kaplanmamış Pt elektrot üzerinden hidrokinon tayini için doğrusal aralıkta elde edilen kalibrasyon grafiklerinden; alt tayin sınırı (LOQ), gözlenebilme sınırı (LOD), doğrusal çalışma aralığı, doğrunun denklemi, regrasyon katsayısı (R^2) değerleri Tablo 3.1’de gösterilmiştir.

Gözlenebilme sınırının belirlenmesinde, IUPAC yöntemine göre (Long ve Winefordner, 1983) gözlenebilme sınırı tanık deneylerin sinyal ortalamasının standart sapmasının üç katının eğime bölünmesiyle bulunmuştur. Ancak, tanık deneylerde sinyal gözlenemediği için fenolik bileşiklerin tayininde kalibrasyon grafiklerinin hazırlanmasında kullanılan çözeltilerden sinyal alınabilen en seyreltik çözeltilerle ard arda beş kez akım artışı okunmuştur. Bu değerlerin ortalaması alınmış ve standart sapma (s) hesaplanmıştır. Burada $3s/m$ formülünden gözlenebilme sınırı, $10s/m$ formülünden ise alt tayin sınırı bulunmuştur.



Şekil 3.16. PC- PANI filminin kullanılarak Amperometrik I-t metodu ile HQ tayini için a) 0,40 V b) 0,45 V c) 0,50 V d) 0,55 V e) 0,60 V’da elde edilen amperometrik I-t eğrileri f) Bu eğrilerin karşılaştırılması.

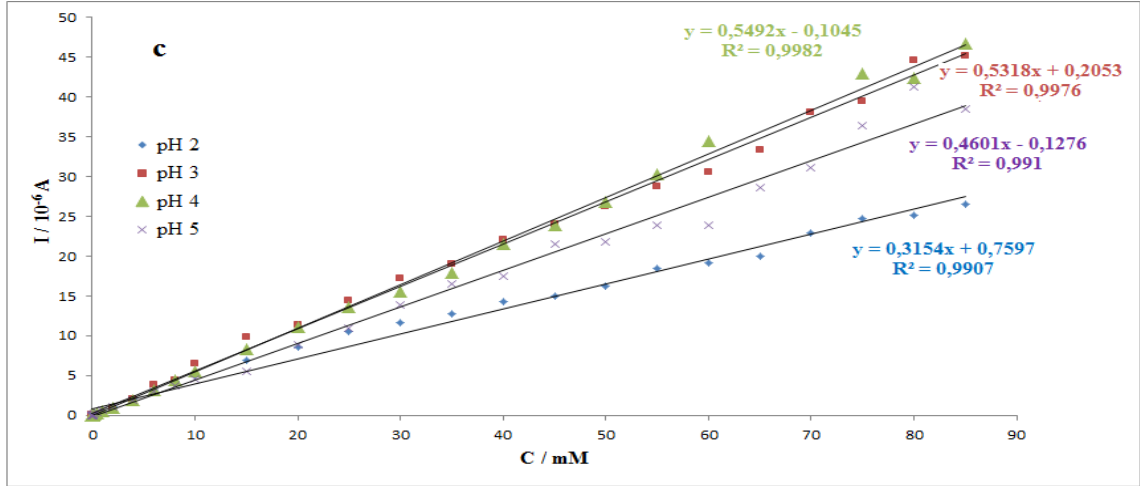
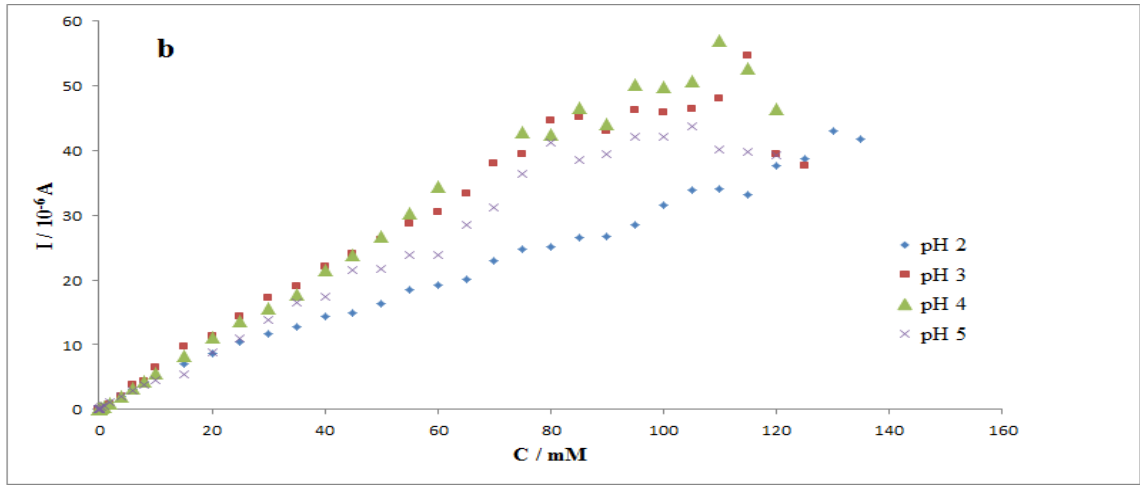
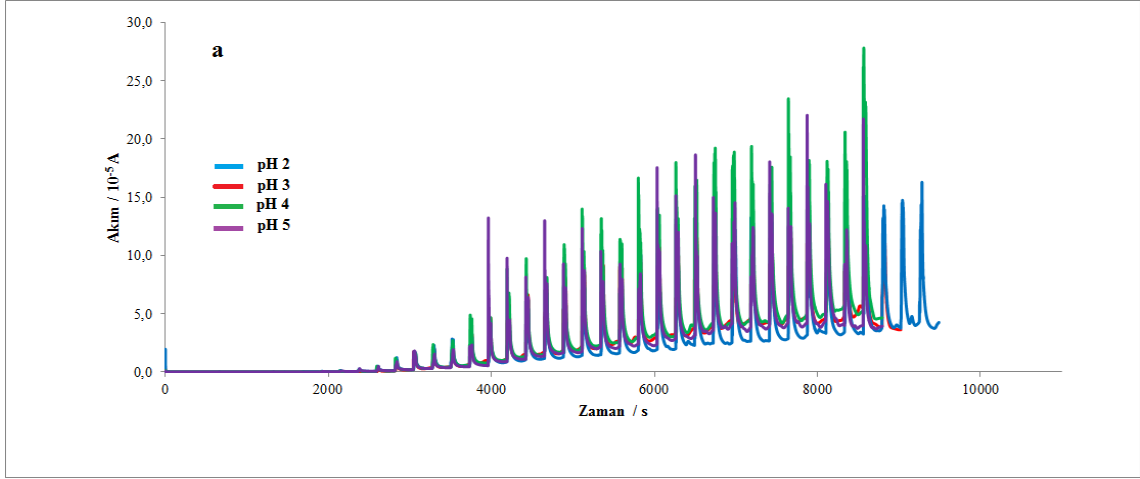


Şekil 3.17. PC –PANI filmi üzerinden $9,77 \times 10^{-4}$ mM – 110 mM aralığında hidrokinon içeren çözeltilerden 0,55 V aralığında a) Elde edilen amperometrik I-t eğrisi b) 0,40 V ile 0,60 V amperometrik I-t eğrilerinden elde edilen akım değerlerinin HQ derişimine göre değişimi c) Doğrusal çalışma aralıklarında oluşturulan kalibrasyon grafikleri (vs DKE).

Tablo 3.1. Diklorometan ortamında hazırlanan PC –PANI filmi üzerinden hidrokinon tayini için analitik veriler.

Uygulanan Potansiyel (V)	Elektrot	Gözlenebilme Sınırı (LOD), mM	Alt Tayin Sınırı (LOQ), mM	Doğrusal Çalışma Aralığı (mM)	Doğrunun Denklemi	R ²
0,40	PC- PANI	1,456x10 ⁻⁵	4,856x10 ⁻⁵	4,856x10 ⁻⁵ -65	y=0,3529x+0,0175	0,9949
	Pt	3,202 x10 ⁻⁵	10,68 x10 ⁻⁴	10,68 x10 ⁻⁴ -10	y=0,177x-0,007	0,9986
0,45	PC- PANI	1,76x10 ⁻⁴	5,87x10 ⁻⁴	5,87x10 ⁻⁴ -50	y=0,4275x-0,1129	0,9837
	Pt	6,142x10 ⁻⁴	20,47x10 ⁻⁴	20,47x10 ⁻⁴ -35	y=0,2173x+0,0015	0,9977
0,50	PC- PANI	1,149x10 ⁻⁴	3,83x10 ⁻⁴	3,83x10 ⁻⁴ - 85	y=0,5362x-0,3864	0,9926
	Pt	2,015x10 ⁻³	6,717x10 ⁻³	6,717x10 ⁻³ -45	y=0,3379x+0,0107	0,9967
0,55	PC- PANI	2,43x10 ⁻⁴	8,08x10 ⁻⁴	8,08x10 ⁻⁴ - 85	y=0,5492x-0,1045	0,9982
	Pt	2,508 x10 ⁻⁴	8,36 x10 ⁻⁴	4,864x10 ⁻⁴ -50	y=0,3323x+0,3043	0,9856
0,60	PC- PANI	1,75 x10 ⁻⁴	5,84 x10 ⁻⁴	5,84 x10 ⁻⁴ -60	y=0,5202x+0,0267	0,9946
	Pt	4,942 x10 ⁻³	16,47 x10 ⁻³	16,47x10 ⁻³ -45	y=0,4292x+0,0416	0,9911

Optimum çalışma potansiyelinde (0,55 V)'da hidrokinonun amperometrik I-t yöntemi ile tayini için PC -PANI filmi üzerinden farklı NaHSO₄ / Na₂SO₄ çözelti ortamlarında (pH 2,0 – 5,0) amperometrik I-t eğrileri Şekil 3.18 a'da, amperometrik I-t eğrilerinden elde edilen hidrokinon derişimine göre akım değerleri şekil 3.18 b'de ve doğrusal çalışma aralıkları da Şekil 3.18 c'de verilmiştir. Şekil 3.18'da PC - PANI ile modifiye edilmiş elektrot ve kaplanmamış Pt elektrot üzerinden hidrokinon tayini için doğrusal aralıkta elde edilen kalibrasyon grafiklerinden; alt tayin sınırı (LOQ), gözlenebilme sınırı (LOD), doğrusal çalışma aralığı, doğrunun denklemi, regresyon katsayısı (R²) değerleri Tablo 3.2' de gösterilmiştir.



Şekil 3.18. Diklorometan ortamında hazırlanmış PC -PANI filmi üzerinden $\text{NaHSO}_4 / \text{Na}_2\text{SO}_4$ çözelti ortamlarında (pH 2,0 – 5,0) $9,77 \times 10^{-4}$ mM – 120 mM aralığında hidrokinon içeren çözümden 0,55 V’da a) Elde edilen amperometrik I-t eğrileri b) Amperometrik I-t eğrilerinden elde edilen akım değerlerinin hidrokinon derişimine göre değişimi c) Doğrusal çalışma aralıklarında oluşturulan kalibrasyon grafikleri (vs DKE).

Tablo 3.2. Diklorometan ortamında hazırlanan PC –PANI filmi üzerinden farklı SBS çözeltilerinde hidrokinon tayini için analitik veriler.

pH	Elektrot	Gözlenebilme Sınırı (LOD), mM	Tayin Sınırı (LOQ), mM	Doğrusal Çalışma Aralığı (mM)	Doğrunun Denklemi	R ²
2,0	PC- PANI	5,67x10 ⁻⁴	18,90x10 ⁻⁴	18,90x10 ⁻⁴ – 85	y=0,3154x+0.7597	0,9907
3,0	PC - PANI	2,85x10 ⁻⁴	9,48x10 ⁻⁴	9,48x10 ⁻⁴ –85	y=0,5318x+0,2053	0,9976
4,0	PC - PANI	2,43x10 ⁻⁴	8,08x10 ⁻⁴	8,08x10 ⁻⁴ – 85	y=0,5492x-0,1045	0,9982
5,0	PC – PANI	4,85x10 ⁻⁴	16,18x10 ⁻⁴	16,18x10 ⁻⁴ – 85	y=0,4601x-0,1276	0,9910

3.6. PC-PANI Filminin Tekrarlanabilirliğinin Test Edilmesi

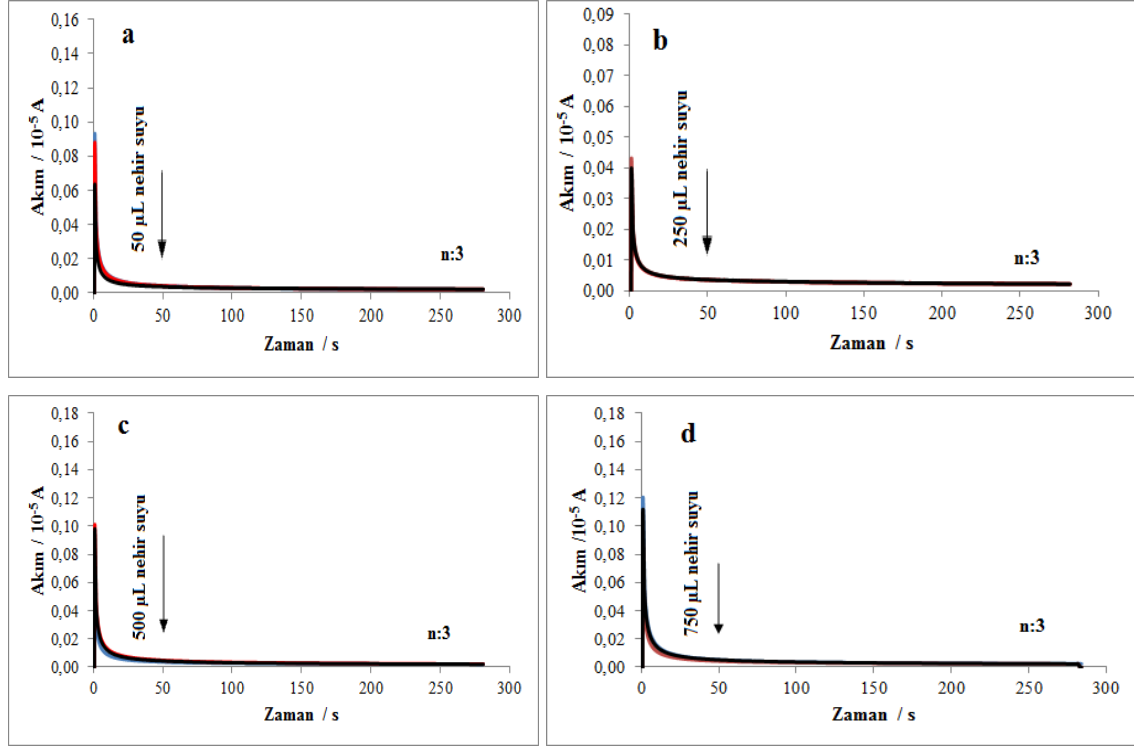
Diklorometan ortamında elektrokimyasal olarak sentezlenmiş PC - PANI filmi üzerinden hidrokinon tayini için kaydedilen amperometrik I-t eğrilerinden okunan akım değerlerinin tekrarlanabilirliği her bir ölçüm için farklı filmler kullanılarak test edildi. PC - PANI filmi pH 4,0 tampon çözeltisinde kararlı hale ulaşması için yaklaşık 600 saniye 0,55 V da elektroliz yapıldı ve 1.00, 5.00, 10,00 mM ve 20.00 mM aralıklarında her derişimi için en az üç film kullanılarak 280 s sonunda kararlı hal akım değerleri okundu. Her bir hidrokinon derişimi için elde edilen amperometrik I-t eğrileri, akım değerlerinin standart sapmaları ve % bağıl standart sapmaları Tablo 3.3’de verildi. PC - PANI filmi üzerinden hidrokinon tayini için kesinliğin değerlendirilmesi amacıyla yukarıda elde edilen akım değerleri kullanılarak birleşik standart sapma değeri $S_{\text{birleşik}}$: 0,306 μA olarak bulundu.

Tablo 3.3.PC–PANI modifiye elektrot üzerinden HQ için tekrarlanabilirlik deneylerinde elde edilen sonuçların güvenilirliği açısından değerlendirilmesi.

$C_{HQ/mM}$	Amperometrik I-t Eğrisi	I / μA	S / μA	% BSS	$\bar{x} \pm \frac{ts}{\sqrt{N}} / \mu A$ *
1,00		0,574	0,0068	1,174	$0,5796 \pm 0,016^{**}$ $0,5796 \pm 0,759^{***}$
		0,579			
		0,586			
5,00		2,854	0,0172	0,607	$2,8346 \pm 0,042^{**}$ $2,8346 \pm 0,759^{***}$
		2,821			
		2,829			
10,00		5,228	0,3213	5,655	$5,682 \pm 0,510^{**}$ $5,682 \pm 0,486^{***}$
		5,683			
		5,885			
		5,932			
15,00		10,85	0,4823	4,568	$10,557 \pm 1,197^{**}$ $10,557 \pm 0,759^{***}$
		10,82			
		10,00			
20,00		13,76	0,2029	1,470	$13,8 \pm 0,503^{**}$ $13,8 \pm 0,759^{***}$
		14,02			
		13,62			

*% 95 güven seviyesinde hesaplanmıştır. **Güven aralığı hesaplanırken grup içi standart sapma kullanılmıştır. ***Güven aralığı hesaplanırken birleşik standart sapma (0,306) kullanılmıştır.

Trabzon sınırları içerisindeki Değirmendere nehir suyu, optimum çalışma pH (4,0) değerine HCl asit ilavesi ile ayarlandı. Suni olarak kirletilmemiş bu nehir suyundan hesaplanan hacimler (50, 250, 500, 750 μ L) eklenerek amperometrik I-t eğrileri alındığında akım artışı gözlenmediği belirlendi(Şekil 3.19).



Şekil 3.19. Diklorometan ortamında hazırlanmış PC -PANI filmi üzerinden $\text{NaHSO}_4 / \text{Na}_2\text{SO}_4$ çözelti ortamlarında (pH 4,0) 0,55 V'da Değirmendere nehir suyu ilave edilerek elde edilen amperometrik I-t eğrileri (vs DKE).

Nehir suyu kullanılarak sırasıyla 500 mM hidrokinon; 500 mM hidrokinon + 5,0 mM fenol; 500 mM hidrokinon + 5,0 mM katekol; 500 mM hidrokinon + 5,0 mM fenol + 5,0 katekol türlerini içeren suni olarak kirletilmiş 4 nehir suyu örneği oluşturuldu. PC - PANI filmi pH 4.0 tampon çözeltisinde kararlı hale ulaşması için yaklaşık 600 saniye 0.55 V da elektroliz yapıldı. Nehir suyunun PC- PANI filmi ile girişim etkisi belirlendikten sonra, suni olarak kirletilmiş HQ içeren nehir suyundan 1.00, 5.0, 10.0 ve 15 mM hidrokinon için en az üç farklı film kullanılarak 280 s sonraki kararlı hal akım değerleri okundu. Okunan akım değerlerinin ortalaması Tablo 3.3'daki 1.0, 5.00, 10.0 ve 15.0 mM standart hidrokinon için okunan akım değerleri ile karşılaştırılarak % geri kazanım değeri hesaplandı (Tablo 3.4, Tablo 3.5, Tablo 3.6, Tablo 3.7). Hesaplanan geri kazanım değerleri incelendiğinde; çevre kirliliği için önemli bir bileşik olarak bilinen

hidrokinonun, metilen klorür ortamında hazırlanan PC -PANI modifiye elektrot ile nehir suyundaki tayininde, nehir suyunun girişim etkisinin çok az olduğu söylenebilir.

Tablo 3.4. Trabzon Değirmendere Nehir Suyunda PC–PANI modifiye elektrot üzerinden HQ Tayini.

Örnekler	Eklenen ($C_{HQ/mM}$)	Bulunan ($C_{HQ/mM}$)	Geri Kazanım (%)
1	1,00	1,007	100,70
2	5,00	4,974	99,48
3	10,00	9,724	97,24
4	15,00	14,200	94,67

Tablo 3.5. Trabzon Değirmendere Nehir Suyunda PC–PANI modifiye elektrot üzerinden fenol varlığında HQ Tayini.

Örnekler	Eklenen($C_{HQ/mM}$)	Bulunan($C_{HQ/mM}$)	Geri Kazanım (%)
1	5,00	5,255	105,10
2	10,00	10,272	102,72

Tablo 3.6. Trabzon Değirmendere Nehir Suyunda PC–PANI modifiye elektrot üzerinden katekol varlığında HQ Tayini.

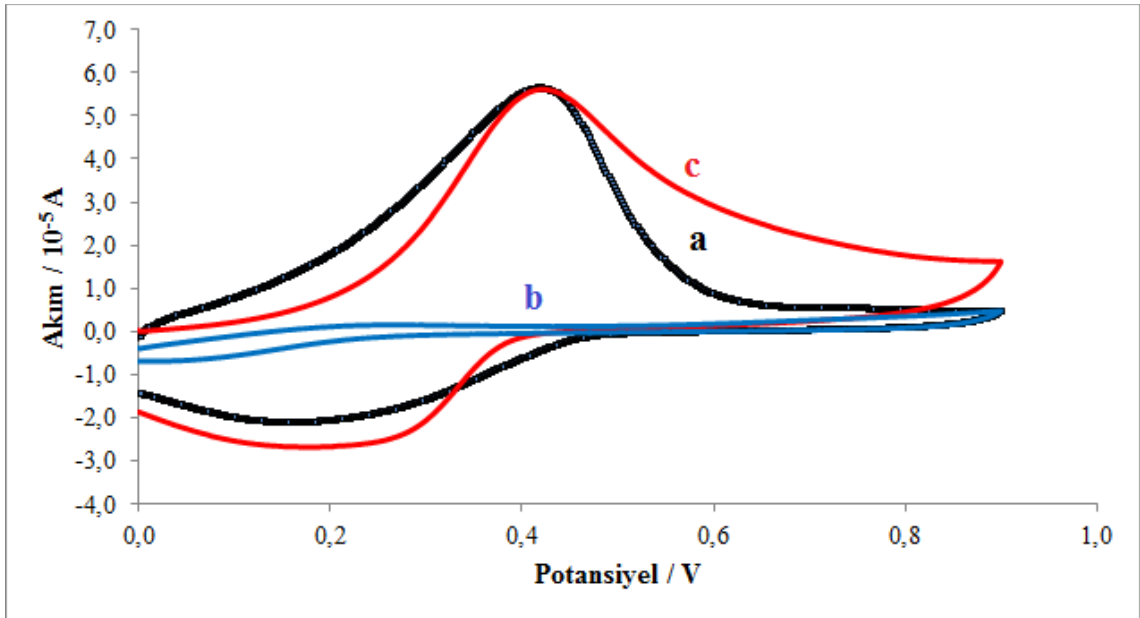
Örnekler	Eklenen ($C_{HQ/mM}$)	Bulunan ($C_{HQ/mM}$)	Geri Kazanım (%)
1	5,00	4,755	95,10
2	10,00	9,865	98,65

Tablo 3.7. Trabzon Değirmendere Nehir Suyunda PC–PANI modifiye elektrot üzerinden fenol ve katekol varlığında HQ Tayini.

Örnekler	Eklenen ($C_{HQ/mM}$)	Bulunan ($C_{HQ/mM}$)	Geri Kazanım (%)
1	5,00	5,138	102,76
2	10,00	9,600	96,00

3.7. PC-PANI Filminin Tekrar Kullanılabilirliği

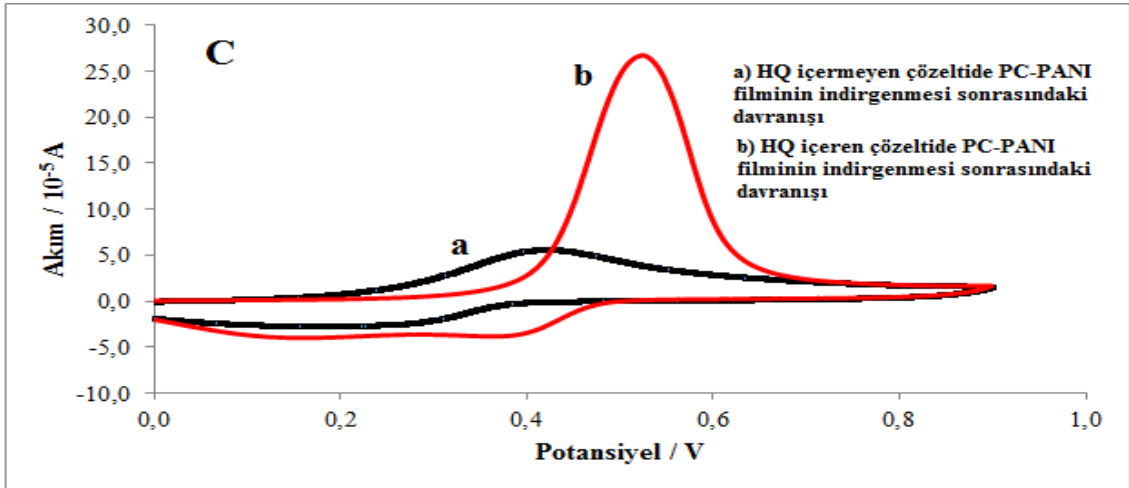
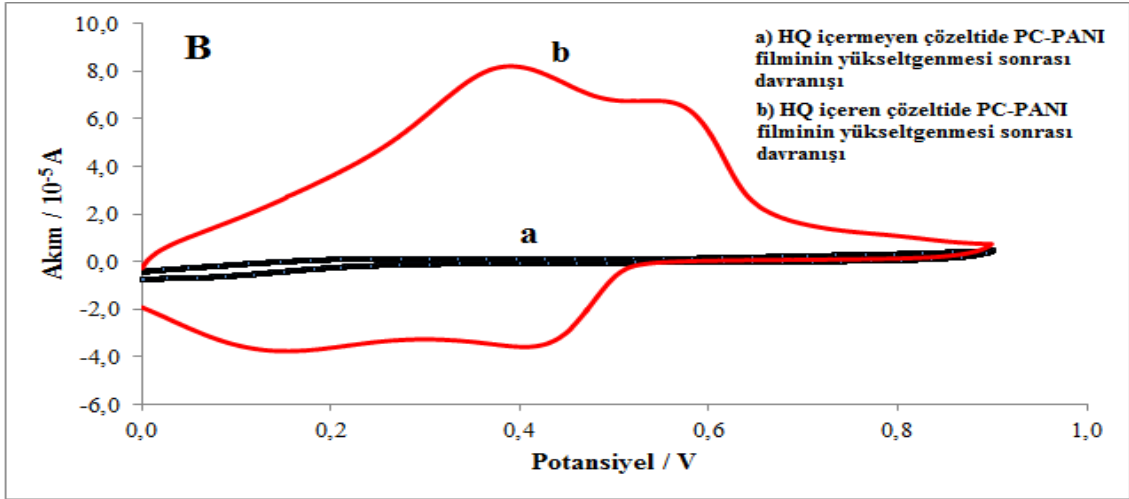
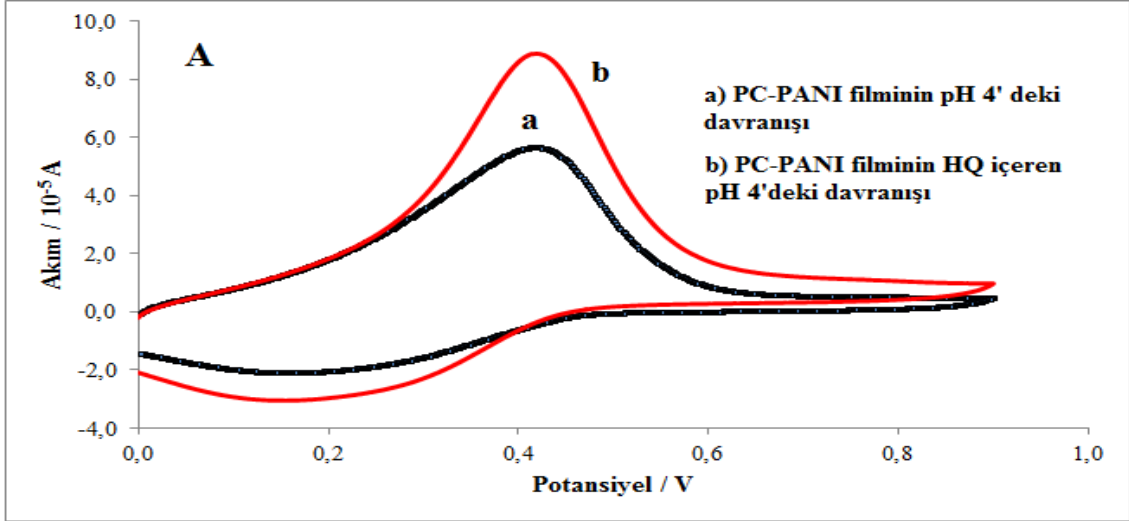
Optimum şartlarda biriktirilmiş PC - PANI film, amperometrik I-t metodu ile pH 4,0 ortamında 10 dakika 0,55 V uygulanarak yükseltgendi. Aynı ortamda 0,0 V ile 0,90 V aralığında dönüşümlü voltamogramı alındı. Daha sonra film yine aynı ortamda -0,40 V'da 10 dakika süre ile indirgenen filmin dönüşümlü voltamogramı kaydedildi. pH 4,0 ortamında; PC - PANI filminin (Şekil 3.20 a), yükseltgenmiş ve indirgenmiş PC -PANI filmlerinin voltamogramları karşılaştırıldı (Şekil 3.20 b-c). 0.55 V uygulanarak elektroaktivitesi kaybolmuş kopolimer film (Şekil 3.20 b), -0.40 V'da indirgenmesi ile tekrar elektroaktivite kazandığı görülmektedir (Şekil 3.20 c). Filmin bu özelliğinden yararlanılarak tekrar kullanılabilceği düşünülmüştür.



Şekil 3.20. NaHSO₄ / Na₂SO₄ çözeltisinde (pH 4,0) **a)** PC –PANI **b)** 0,55 V'da yükseltgenmiş PC –PANI **c)** -0,40 V'da indirgenmiş PC –PANI filminin dönüşümlü voltamogramları, (v:100 mV / s, DKE karşı).

PC- PANI filminin farklı potansiyelllerde HQ ile etkileşimi incelendi. Öncelikle 5,0 mM HQ içeren pH 4,0 ortamında PC – PANI filminin dönüşümlü voltamogramı alındı ve PC – PANI filminin pH 4,0'daki voltamogramı ile karşılaştırıldı (Şekil 3.21 A). pH 4,0 ortamında 5,0 mM HQ içeren çözeltide PC- PANI filminin 0,55 V da 10 dakika elektrolizinden sonra pH 4,0 çözeltisine daldırılarak temizlenen elektrodun pH 4,0'daki voltamogramı ve aynı ortamda HQ içermeyen 0,55 V da 10 dakika elektroliz yapılan PC –PANI filmlerinin boş çözelti voltamogramları karşılaştırıldı (Şekil 3.21 B).

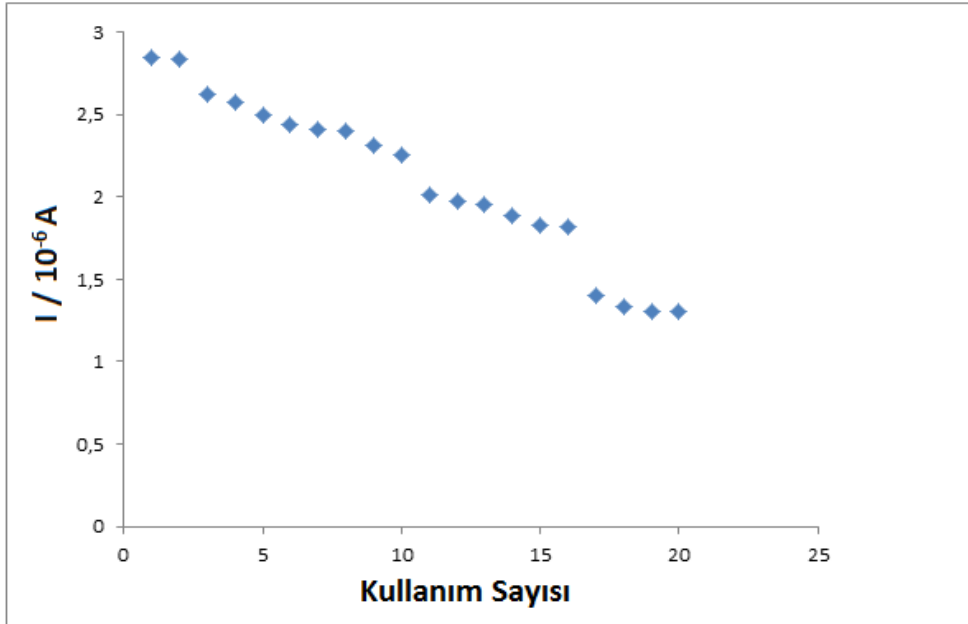
pH 4,0 ortamında 5,0 mM HQ içeren çözeltilde PC- PANI filminin -0,40 V da 10 dakika elektrolizinden sonra temiz pH 4,0 çözeltilisine daldırılarak temizlenen elektrodun pH 4,0'daki voltamogramı ve aynı ortamda HQ içermeyen -0,40V'da 10 dakika elektroliz yapılan PC –PANI filmlerinin boş çözelti voltamogramları karşılaştırıldı (Şekil 3.21 C). Şekil 3.21'de A,B,C karşılaştırıldığında; Şekil 3.21 C'de görüldüğü gibi, -0,40 V uygulanarak indirgenen PC- PANI filmin HQ ile etkileşiminin daha iyi olduğu, elde edilen yüksek pik akım değerleri karşılaştırıldığında açıkça görülmektedir.



Şekil 3.21. PC – PANI filmlerinin pH 4.0 ortamında; **A)** (a) HQ içermeyen (b) 5,0 mM HQ içeren, **B)** 0,55 V da 10 dakika elektrolizden sonra (a) HQ içermeyen (b) 5,0 mM HQ içeren, **C)** -0,40 V da 10 dakika elektrolizden sonra (a) HQ içermeyen (b) 5,0 mM HQ içeren çözeltilerde alınan dönüşümlü voltamogramları.

3.8. PC-PANI Kopolimer Filminin Kullanım Sayısı

Optimum koşullarda biriktirilmiş PC- PANI kopolimer filmi HQ tayini için kullanıldı. Bunun için PC –PANI filmi elektroaktivitelerinin en iyi olduğu $\text{Na}_2\text{SO}_4 / \text{NaHSO}_4$ çözeltisinde (pH 4,0) kararlı hale gelinceye kadar uygulanan potansiyelde elektroliz yapıldı. Film kararlı hale ulaştıktan sonra pH 4,0 ortamında çözülerek hazırlanan (azot atmosferinde) stok HQ bileşiği içeren çözeltiden 5,0 mM olacak şekilde ekmeden sonra 30 saniye süre ile karıştırıldı ve eklemenin başlangıç süresi temel alınarak 279. saniyenin sonundaki akım değeri kaydedildi. Film boş pH çözelti ortamında (pH 4,0) (filmin yüzeyine tutuklanmış HQ'nu uzaklaştırmak için) -0,40 V da 300 s elektroliz yapıldı. Böylece şekil 3.20' de gösterildiği gibi filmin yeniden elektroaktivitesinin kazandırılması sağlandı. Bu film 5,0 mM HQ tayini için tekrarlanan kullanımı sonucu akımda belli oranlarda azalış gözlemlendi (Şekil 3.22). İlk iki kullanımda akımda önemli bir değişim gözlenmezken, 3. kullanımdan sonra akımlarda düzenli bir azalış olduğu belirlendi. Filmin 20. kullanımında akımın yaklaşık olarak % 50 oranında azaldığı belirlendi.



Şekil 3.22. Amperometrik I-t metodu ile 5,0 mM HQ içeren pH 4,0 çözeltisinde PC – PANI modifiye elektrodun kullanım sayısı.

4. SONUÇ VE ÖNERİLER

- Metilenklorür ortamında PC homopolimeri ve PC -PANI kopolimer filmlerinin potansiyodinamik yöntemle (-0,40 V ile 1,80 V) elektrokimyasal sentezleri Pt disk elektrot üzerine ilk kez gerçekleştirildi.
- Sentezlenen kopolimerler filminin karakterizasyonu dönüşümlü voltametri, FT-IR, Raman, UV-vis, SEM, EDS gibi yöntemler kullanılarak yapıldı.
- Biriktirilen filmlerinin pH 2,0 – 6,5 olan SBS çözeltisi ortamında dönüşümlü voltametrik davranışları incelendi ve pH 4,0'de elektroaktivitenin daha iyi olduğu belirlendi.
- Amperometrik I-t yöntemi ile hidrokinon tayini Pt disk elektrot ve PC-PANI üzerinden gerçekleştirildi (0,55 V). Elde edilen analitik veriler karşılaştırıldığında PC-PANI filmi üzerinde daha iyi analitik veriler elde edildi. Gözlenebilme sınırı, alt tayin sınırı, doğrusal çalışma aralığı, regresyon katsayısı, eğim sırasıyla $2,43 \times 10^{-4}$ mM, $8,08 \times 10^{-4}$ mM, $8,08 \times 10^{-4}$ - 85 mM, 0,9982 , 0,5492 μ A/mM olarak bulundu.
- Sentezlenen modifiye elektrotların tekrarlanabilirlikleri en az üç farklı film kullanılarak test edildi. Sonuçlar istatistiksel olarak değerlendirildiğinde; farklı derişimlerde okunan akım değerlerinin kendi içlerinde birbirine yakın olduğu, standart sapma, %95 seviyesinde güven aralık değerlerinin iyi, bağıl standart sapma değerlerinin ise % 5'in altında çıkması filmlerin tekrarlanabilirliklerinin iyi olduğunu göstermektedir.
- 1.00, 5.00, 10.0 ve 15.0 mM HQ ile kirletilmiş nehir suyunda, PC-PANI kopolimer filmi üzerinden HQ'nun elektroanalizi gerçekleştirildi. Elde edilen akım değerleri, 1.00, 5.00, 10.0 ve 15.0 mM standart hidrokinon için okunan akım değerleri ile karşılaştırılarak % geri kazanım değerleri hesaplandı. Sırasıyla hidrokinon için 100.76 , 99.48 , 97.26 , 94.67 olarak bulundu.
- Fenol –HQ kirletilmiş nehir suyu örnekleri kullanılarak HQ tayini gerçekleştirildi ve 5.0 mM ve 10.0 mM standart HQ için okunan akım değerleri ile karşılaştırıldı. % geri kazanım değerleri sırasıyla 100,80 ve 102,72 olarak hesaplandı.

- Katekol - HQ ile kirletilmiş nehir suyu örnekleri kullanılarak HQ tayini gerçekleştirildi ve 5.0 mM ve 10.0 mM standart HQ için okunan akım değerleri ile karşılaştırıldı. % geri kazanım değerleri sırasıyla 97,23 ve 101,32 elde edildi.
- Fenol- katekol - HQ ile kirletilmiş nehir suyu örnekleri kullanılarak HQ tayini gerçekleştirildi ve 5,0 mM ve 10,0 mM standart HQ için okunan akım değerleri ile karşılaştırıldı. % geri kazanım değerleri sırasıyla 99,11 ve 96,01 olarak bulundu.
- Sentezlenen modifiye elektrot, amperometrik I-t metodu ile 0,55 V'da pH 4,0 SBS ortamında yükseltgendi ve aynı ortamda boş çözelti voltamogramı alındığında elektroaktivitesinin azaldığı belirlendi. Aynı elektrot -0,40 V'da indirgenip yine aynı ortamda boş çözelti voltamogramı alındığında tekrar elektroaktivitesini kazandığı gözlemlendi. Bu durum dikkate alınarak filmin tekrar kullanılabilirliği sağlandı.
- PC- PANI kopolimer filmi HQ tayini için kullanıldı. PC – PANI filmi pH 4.0 ortamında kararlı hale gelinceye kadar uygulanan potansiyelde elektroliz ile kararlı hale ulaştırılan elektrot kullanılarak 5,0 mM HQ için akım değeri kaydedildi. Aynı filmin boş pH çözelti ortamında -0,40 V da elektroliz ile elektroaktivitesinin kazandırılması sağlandı. Bu film, 5,0 mM HQ tayini için tekrarlanan 20 kullanım sonucu akımda belli oranlarda azalış gözlemlendi. Hazırlanan modifiye elektrot ikinci, üçüncü, beşinci ve onuncu kullanımlarında akım miktarlarında sırasıyla yaklaşık %0.40, %8 ve % 12 ve % 20 'lik azalış gözlemlendi.
- PC- PANI kopolimer modifiye elektrot kullanılarak HQ tayininde elde edilen analitik veriler, literatürde benzer çalışmalarla karşılaştırıldığında; gözlenebilme sınırının bir çok çalışmada bulunan değerlerden daha iyi, özellikle doğrusal çalışma aralığının literatürden daha geniş aralıkta olduğu görülmektedir (Tablo 4.1).
- Sentezlenen modifiye elektrot ile fenolik bileşiklerin elektroanalizinin hızlı, güvenilir ve maliyeti düşük olması bakımından literatüre önemli katkı sağlayacağı düşünülmektedir.
- Bu modifiye elektrotların SEM görüntüleri göz önüne alındığında; gözenekli yapıda olmaları nedeniyle, yüzey aktif maddelerin, enzimlerin vb. türlerin

immobilizasyonu ile sensör veya biyosensör uygulamaları için kullanılması öngörülebilmektedir.

- Sentezlenen PC- PANI filminin elektrokromik özellik taşıması bakımından farklı alanlarda uygulama alanı bulabileceği söylenebilir.

Tablo 4.1. Literatürde fenolik bileşiklerin tayini için yöntem, kullanılan modifiye elektrot ve analitik veriler.

Yöntem	Kullanılan modifiye elektrot	Tayin Edilen Madde	Alt Tayin Sınırı (mM)	Doğrusal Çalışma aralığı (mM)	R ²	Referans
Dönüştürümlü voltammetri	[LCu] ₂ BP(ClO ₄) ₄	Hidrokinon	0,2x 10 ⁻³	1x 10 ⁻³ -3	0,9901	Wang Ming-yan vd. 2007
DPV	Ferik hidroksit modifiye silikon yağ-karbon pasta elektrot	Hidrokinon	0,3125x10 ⁻³	0,625x10 ⁻³ -0.5	0,9997	Zhu. Yong-Chun vd. 2006
Dönüştürümlü voltammetri (HQ sensör)	β-cyclodextrin/ poly(N-acetylaniline)/carbon nanotube composite (b-CD/PAA/MWNTs) modified glassy carbon electrode	Hidrokinon	0,8x10 ⁻³	1x10 ⁻³ -5	0,9999	Kong vd. 2007
Dönüştürümlü voltammetri ve DPV	Mesoporous platin elektrot	Katekol	1,20x10 ⁻³	20x10 ⁻³ -1	0,997	Mohamed A.Ghanem vd. 2007
		Hidrokinon	0,54x10 ⁻³	50x10 ⁻³ -2	0,998	
Sensör	Nanopartikül modifiye manyetic core-shell (Fe ₃ S ₄ -SiO ₂)	Hidrokinon	0,015x10 ⁻³	0,1 x10 ⁻³ -0,137	0,9933	Yi Zhang vd. 2007
Dönüştürümlü voltammetri	Penicillamine (Pen) kovalent modifikasyonu ile camsı karbon	Hidrokinon	1,0 x10 ⁻³	0,015-0,115	0,9953	Liang Wang vd. 2007
Dönüştürümlü voltammetri	Camsı karbon elektrot da aspartik asitin (Asp) kovalent bağlanma ile modifiye edildi	Hidrokinon	0,9 x10 ⁻³	0,005-0,060	0,9961	Liang WANG vd. 2007
		Katekol	0,5 x10 ⁻³	0,001-0,060	0,9971	
DPV	Ferik hidroksit modifiye silikon yağ – karbon pasta elektrot	Hidrokinon	0,3125 x10 ⁻³	0,625 x10 ⁻³ -500 x10 ⁻³	0,9997	Zhu Yong-Chun vd. 2006
Dönüştürümlü voltammetri	La(OH) ₃ nanopartiküller ile modifiye edilmiş camsı karbon elektrot	Hidrokinon	0,06 x10 ⁻³	0,27 x10 ⁻³ -6.5	0,9992	Bin Fang et al.. 2007
Dönüştürümlü voltammetri	Bovine serum albumin (BSA) elektrokimyasal metot ile camsı karbon elektrot yüzeyine kovalent tutturuldu,	Hidrokinon	0,0086 x10 ⁻³	0,025 x10 ⁻³ -1,325 x10 ⁻³	0,996	Mingfang Li vd. 2008
DPV	pGlu	Hidrokinon	1,0 x10 ⁻³	5 x10 ⁻³ - 80 x10 ⁻³	0,9971	Liang Wang vd. 2007
Kare dalga voltammetrisi	chitosan bipolymer içine gilo (solanum gilo) crude extract in immobilizasyonu	Hidrokinon	2 x10 ⁻³	0,250 - 5,500	0,9996	Ines Rosane W. vd. 2006

Tablo 4.1 (Devam) Literatürde fenolik bileşiklerin tayini için yöntem, kullanılan modifiye elektrot ve analitik veriler.

Dönüştürümlü voltammetri	multiwall carbon nanotube (MWNT)	Katekol	$0,2 \times 10^{-3}$	$0,6 \times 10^{-3} - 0,1$	0,991	Qi. Honglan vd. 2005
		Hidrokinon	0,75	$1 \times 10^{-3} - 0,1$		
Dönüştürümlü voltammetri	Phe modifiye elektrot	Katekol	1×10^{-3}	0,010 - 0,140		Liang Wang vd. 2006
		Hidrokinon	$0,7 \times 10^{-3}$	0,010 - 0,140		
Kare dalga voltammetrisi	Grafit-polyurethane kompozit elektrot	Hidrokinon	$0,28 \times 10^{-3}$			Cervini, P. vd., 2006
Chemiluminescence	luminol-KIO ₄ sistremi	Hidrokinon	$0,82 \times 10^{-6}$	$0,008 \times 10^{-3} - 0,001$		Li, Huaifen. vd., 2006
97 Diferansiyel Puls Voltametri	PEDOT/CNT/CPE	Hidrokinon	$3,0 \times 10^{-4}$	$1,10 \times 10^{-3} - 0,125$		Xu vd., 2013
		Katekol	$2,0 \times 10^{-5}$	$5,0 \times 10^{-4} - 5,0 \times 10^{-2}$		Liu vd., 2011
Diferansiyel Puls Voltametri	GS/BMIMPF ₆ /GCE	Hidrokinon	$1,0 \times 10^{-5}$	$5,0 \times 10^{-4} - 5,0 \times 10^{-2}$		
		Katekol	$3,1 \times 10^{-4}$	$2,0 \times 10^{-5} - 0,07$		Yuan vd., 2013
Diferansiyel Puls Voltametri	GMC/GCE	Hidrokinon	$3,7 \times 10^{-4}$	$2,0 \times 10^{-5} - 0,05$		
Amperometrik	Polikarbazol-polianilin modifiye Pt elektrot	Hidrokinon	$2,43 \times 10^{-4}$	$8,08 \times 10^{-4} - 85$	0,9982	Bu çalışma, 2015

5. KAYNAKLAR

- Abdullah, J., Ahmada, M., Heng, L.Y., Karuppiah, N. and Sidek, H., 2006.** Chitosan-based tyrosinase optical phenol biosensor employing hybrid nafion/sol-gel ,silicate for MBTH immobilization. *Talanta*, 70, 527-532.
- Ahuja T., Mir T.A. and Kumar D.R., 2007.** Biomoleculorimmobilization on conducting polymerss for biosensing applications. *Biomaterials*, 28, 791-805.
- Ahuja, T., Mir, I.A., Kumar, D. and Rajesh, 2008.** Potentiometric urea biosensor based on BSA embedded surface modified polypyrrole film. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 134, 140-145. DOI: 10.1016/j.snb.2008.04.020.
- Akhtar, M., Weakliem, H.A., Paiste, M., and Gaughan, K., 1988.** Polianiline thin film electrochromic devices. *Synthetic Metals*, 26, 203-208.
- Armes, S.P., and Miler, J.F., 1988.** Optimum reaction conditions for the polymerization of aniline in aqueous solution by ammonium persulfate. *Synthetic Metals*, 22, 385-393.
- Armes, S.P., and Aldissi, M., 1989.** Novel colloidal dispersions of polyaniline. *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications*, 2, 88-89. DOI:10.1039/C39890000088.
- Bakhshi, A.K. and Bhalla, G., 2004.** Electrically Conducting Polymers: Materials of the Twentyfirst Century. *Journal of Scientific and Industrial Research*, 63, 715-728.
- Baycan, F., Koyuncu S., Özdemir E. ve Kaya İ., 2007.** Ana zincirinde karbazol ve tiyofen grubu içeren yeni tür yarı-iletken polimerlerin sentezi, karakterizasyonu ve bazı özelliklerinin incelenmesi. Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü, Çanakkale, 159, 1034-1042.
- Bereket, G., Hür E. and Şahin Y., 2005.** Electrodeposition of polyaniline, poly(2-iodoaniline), and poly (aniline-co-2-iodoaniline) on steel surfaces and corrosion protection of steel. *Applied Surface Science*, 252, 1233-1244. DOI: 10.1016/j.apsusc.2005.02.087.
- Burroughes, J.H., Bradley, D.D.C., Brown A.R., Marks, R., N., Mackay, K., Friend, R.H., Burn, P.L. and Holmes, A.B., 1990.** Light-emitting diodes based on conjugated polymers. *Nature*, 347, 539-541. DOI: 10.1038/347539a0.
- Bük, U., 2014.** Ferrosen Türleri İçeren Poli (3-Metiltiyofen) Elektrotların Elektrokimyasal Olarak Hazırlanması, Karakterizasyonu ve Fenolik Bileşiklerin Tayininde Kullanılması. Yüksek Lisans Tezi. Recep Tayyip Erdoğan Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Rize, 139 sayfa.
- Campbell, N. and Barclay, B.M., 1947.** Recent advances in the cheistry of carbazole. *Chemical Reviews*, 40, 359-380. DOI: 10.1021/cr60127a001.

- Carlin, C.M., Kepley, L.J., and Bard, A.J., 1985.** Polymer Films on Electrodes. *Journal of Electrochemical Society*, 132, 353-359.
- Castillo, M., Domingues, R., Alpendurada, M.F. and Barcelo, D., 1997.** Persistence of selected pesticides and their phenolic transformation products in natural water using off-line liquid solid extraction followed by liquid chromatographic techniques. *Analytica Chimica Acta*, 353, 133-142.
- Cervini, P. and Cavalheiro, E.T.G., 2006.** Determination of hydroquinone in a square wave voltammetry procedure using a graphite-polyurethane composite electrode. *Electrochimica Acta*, 51, 59-62.
- Chena, Y., Chena L., Bia R., Xua L. and Liub Y., 2012.** A potentiometric chiral sensor for L-Phenylalanine based on crosslinked polymethylacrylic acid – polycarbazole hybrid molecularly imprinted polymer. *Analytica Chimica Acta*, 754, 83– 90.
- Chandrasekhar, P., 1999.** *Conducting Polymers. Fundamentals and Applications- a Practical Approach* Springer Science Business Media, 740 s.
- Chiang, C.K., Fincher, C.R., Park, Y.W., Heeger, A.J., Shirakawa, H., Louis, E.J., Gau, S.C. and Mac Diarmid, A.G., 1977.** Electrical conductivity in doped polyacetylene. *Physical Review Letters*, 39, 1098.
- Choudhury, S., Soxena V, Gupta S.K and Yokhlmi J.V (2005)** A Study on Langmuir-Blogged Films of Conducting Polycarbazole. *Thin Solid Films*, 493, 267-272.
- Chriswell, C.D., Chang, R.C. and Frltz, J.S., 1975.** Chromatographic determination of phenols in water, *Analytical Chemistry*, 47, 1325-1329.
- Cowie, J.M.G., 1991.** *Polymers: Chemistry and Physics of Modern Materials*. Second Edition, Chapman and Hall, New York, USA, 410-420 .
- Cruz Vieira, I. and Fatibello-Filho, O., 2000.** Biosensor Based on Paraffin/Graphite Modified with Sweet Potato Tissue for the Determination of Hydroquinone in Cosmetic Cream in Organic Phase. *Talanta*, 52(4), 681-689. DOI: 10.1016/S0039-9140(00)00420-3.
- Çelikkan, H., 2001.** Polipirol ile modifiye edilmiş karbon elektrot kullanılarak ASV yöntemiyle Pb ve Cu tayini. Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, Türkiye, 88.
- Çiftçi, H., 2009.** 2-Aminotiazolün Polimerleştirilmesi ve Poli (2-Aminotiazol)'ün Modifiye Elektrot Olarak Kullanılabilirliğinin İncelenmesi. Doktora Tezi. Kırıkkale Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kırıkkale, 140 sayfa.
- Davia, M.L., and Gnudi, F., 1999.** Phenolic Compounds in Surface Water. *Water Research*, 33, 3213-3219.

- Deng, Q. and Dong, S., 1995.** Construction of a tyrosinase-based biosensor in pure organic phase. *Analytical Chemistry*, 67, 1357-1360.
- Doğan, S., Akbulut, U., Yalçın, T. and Süzer, Ş. 1993.** Conducting polymers of aniline II. A composite as a gas sensor. *Synthetic Metals*, 60, 27-30.
- Environmental Protection Agency, 1984.** Methods 604. Phenols in Federal Register, Part VIII, 40 cfr, 136 s.
- Fang, B., Sun, J., Wang, G., Yu, Y. and Jiao, S. 2007.** Preparation and application of La(OH)₃ nanoparticles self-assembled film modified electrode. *Analytical Letters*, 40, 705-714.
- Gatti, R., Gioia, M.G., Di Pietra, A.M. and Cavrini, V., 2001.** Analysis of phenols in pharmaceuticals by liquid chromatography after pre-column labelling and on-line post-column photochemical derivatization. *Analytica Chimica Acta*, 447, 89-99.
- Genies, E.M. and Bidan G. 1983.** Spectroelectrochemical Study of Polypyrrole Films. *Journal of Electroanal Chemistry*, 149, 101-113.
- Genies, E.M., and Tsintavis, C., 1985.** Redox mechanism and electrochemical behaviour of polyaniline deposits, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 195, 109-128.
- Ghanem, M.A., 2007.** Electrocatalytic activity and simultaneous determination of catechol and hydroquinone at mesoporous platinum electrode. *Electrochemistry Communications*, 9, 2501-2506.
- Gurunathan, K., Amalnerkar D.P. and Trivedi D.C., 2003.** Synthesis and characterization of conducting polymer composite (Pan/ TiO₂) for cathode material in rechargeable battery. *Materials Letters* 57, 1642-1648.
- Gupta, B., Singh A. K. and Prakash R., 2010.** Electrolyte effects on various properties of polycarbazole, *Thin Solid Films*, 519, 1016-1019.
- Gupta, B. and Prakash R., 2010.** Interfacial polymerization of carbazole: Morphology controlled synthesis. *Synthetic Metals* 160, 523-528.
- Gupta, B., Singh, A.K., Melvin A. and Prakash R., 2014.** Influence of monomer concentration on polycarbazole-polyindole, (PCzePIn) copolymer properties. Application in Schottky diode, *Solid State Sciences*, 35, 56-61.
- Hagiopol, C., 1999.** Copolymerization- toward a Systematic Approach. Kluwer Academic/Plenum Publishers, 237 s.
- Hernandez, R., Diaz, A.F., Waltman, R. and Bargon, J., 1984.** Surface characteristics of thin films prepared by plasma and electrochemical polymerizations. *Physical Chemistry*, 88 (15), 3333-3337.
- Hoegl, H., 1965.** On photoelectric effects in polymers and their sensitization by dopants. *Physical Chemistry*, 69, 755.

- Honglan, Q. and Chengxiao, Z. 2005.** Simultaneous determination of hydroquinone and catechol at a glassy carbon electrode modified with multiwall carbon nanotubes. *Electroanalysis*, 17 (10), 832-838.
- Hu, B., Zhang Y., Lv.X., Ouyang M., Fu Z. and Zhang C., 2013.** Electrochemical and electrochromic properties of two novel polymers containing carbazole and phenyl-methanone units. *Journal of Electroanalytical Chemistry* 689, 291–296.
- Huaifen, L. and Chenggen, X., 2006.** Determination of hydroquinone in waste water by chemiluminescent method. *Fenxi Yiqi*, 1, 34-36.
- Huang, W.S., Humphrey, B.D. and MacDiarmed, A.G., 1986.** Polyaniline, a novel conducting polymer, morphology and chemistry of its oxidation and reduction in aqueous electrolytes. *Chemical Society*, 261, 351-362.
- Inzelt, G., 2003.** Formation and redox behaviour of polycarbazole prepared by electropolymerization of solid carbazole crystals immobilized on an electrode surface. *Solid State Electrochem*, 7, 503.
- Inzelt, G., 2012.** *Conducting Polymers- a New Era in Electrochemistry*. Springer, 314 sayfa.
- Jamal, M., Saraç A.S. and Magner E., 2003.** Conductive copolymer-modified carbon fibre microelectrodes: electrode characterisation and electrochemical detection of *p*-aminophenol. *Sensors and Actuators B*, 97, 59–66.
- Joshia, N., Saxenaa V., Singha A., Koirya S.P., Debnatha A.K., Chehimib M.M., Aswala D.K. and Guptaa S.K., 2014.** Flexible H₂S sensor based on gold modified polycarbazole films. *Sensors and Actuators B*, 200, 227–234.
- Kalaoglu, F., Karataş H., Ünlü B., Soybilge P. and Demir E., 2007.** Elektriksel iletken Malzemeler. İstanbul Teknik Üniversitesi, Tekstil Teknolojileri ve Tasarımı Fakültesi, İstanbul.
- Karakışla, M. and Saçak M. 2002.** The chemical synthesis of conductive polyaniline by using benzoyl peroxide. *Journal of Macromolecular Science*, 11, 1349-1359.
- Kavanoz, M., 2009.** Polivinilferrosen / Polianilin Kompozit Elektrodun Elektrokimyasal Olarak Hazırlanması, Karakterizasyonu ve Fenolik Bileşiklerin Tayininde Kullanılması. Doktora Tezi. Hacettepe Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 214 sayfa.
- Kavanoz, M., Şen, M. and Pekmez, N.Ö., 2011.** Electrochemical Preparation of Poly(Vinylferrocenium)- Perchlorate-Polyaniline Composite-Modified Platinum Electrode in Methylene Chloride. *Collection of Czechoslovak Chemical Communications*, 76(12), 1855-1877.

- Kavanoz, M. and Pekmez, N.Ö., 2012.** Poly(Vinylferrocenium) Perchlorate–Polyaniline Composite Film-Coated Electrode for Amperometric Determination of Hydroquinone. *Journal of Solid State Electrochemistry*, 16(3), 1175-1186. DOI: 10.1007/s10008-011-1505-6.
- Kayasan, E., 2010.** Polipirol/Polikarbazol Kompozit Materyalinin Elektrokimyasal Olarak Eldesi ve Karakterizasyonu. Yüksek Lisans Tezi. Zonguldak Karaelmas Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Zonguldak, 132 sayfa.
- Kim, M.A. and Lee, W.Y., 2003.** Amperometric phenol biosensor based on sol–gel silicate/Nafion composite film. *Analytica Chimica Acta*, 479, 143-150.
- Kitani, A., Izumi, J., Yano, J., Hiromoto, Y. and Sasaki, K., 1984.** Basic behaviors and properties of the electrodeposited polyaniline. *Bulletin of Chemical Society of Japan*, 57, 2254.
- Kohut-Svelko, N., Reynaud, S. and Francois, J., 2005.** Synthesis and characterization of polyaniline prepared in the presence of nonionic surfactants in an aqueous dispersion. *Synthetic Metals*, 150, 107-114.
- Kong, B., Yin, T., Liu, X. and Wei, W. 2007.** Voltammetric determination of hydroquinone using b-cyclodextrin poly(n-acetylaniline)/carbon nanotube composite modified glassy carbon electrode. *Analytical Letters*, 40, 2141-2150.
- Koyuncu, S., Kaya, İ., Baycan Koyuncu, F. and Özdemir E., 2009.** Electrochemical, optical and electrochromic properties of imine polymers containing thiophene and carbazole units. *Synthetic Metals*, 159, 1034–1042.
- Li , N., Xue, M.H., Yao, H. and Zhu, J.J., 2005.** Reagentless biosensor for phenolic compounds based on tyrosinase entrapped within gelatine film. *Analytical Bioanalytical Chemistry*, 383,1127-1132.
- Li, M., Zhao, G., Geng, R., Liu, M. and Li, D. 2008.** Enhanced electron transfer by bovine serum albumin covalently attached to glassy carbon electrode and its application to determination of hydroquinone. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, 88, 571-582.
- Liu, Z., Wang, Z., Cao, Y., Jing, Y. and Liu, Y., 2011.** High Sensitive Simultaneous Determination of Hydroquinone and Catechol Based on Graphene/Bmimpf6 Nanocomposite Modified Electrode. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 157(2), 540-546. DOI: 10.1016/j.snb.2011.05.019.
- Long, G. and Winefordner J.D., 1983.** Limit of Detection A Closer Look at the IUPAC Definition. *Analytical Chemistry*, 55, 712-724. DOI:10.1021/ac00258a724.
- Macdiarmid, A.G., Mu, S.L., Somasiri, N. L.D. and Wu, W., 1985.** Electrochemical Characteristics of “Polyaniline” Cathodes and Anodes in Aqueous Electrolytes, *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, 121, 187-190.

- Macdiarmid, A.G., Chiang, C.K., Halpern, M., Huang, W.S., Mu, S.L., Somasiri, N.L.D., Wu, W. and Yaniger, S.I., 1985.** Polyaniline: Interconversion of Metallic and Insulating Forms. *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, 121,173.
- MacDiarmid, A.G., Chiang, J.C., Richter, A.F. and Epstein, A.J. 1987.** Polyaniline: A new concept in conducting polymers. *Synthetic Metals*, 18; 285-290.
- Macit, H., 1999.** İletken Polikarbazolün Elektrokimyasal Sentezi ve Karakterizasyonu. Yüksek Lisans Tezi. Zonguldak Karaelmas Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Zonguldak,82 sayfa.
- Macit, H., Sen S. and Saçak M., 2005.** Electrochemical synthesis and characterization of polycarbazole. *Journal of Applied Polymer Science*, 96, 894-898.
- Meerholz, K., Volodin, L.B., Sandalphon, K.B. and Peyghambarian, N., 1994.** 23.A photorefractive polymer with high optical gain and diffraction efficiency near 100%, *Nature*, 71, (1994), 497.
- Meng, H., Chen Z., Yu W., Pei J., Liu X., Lai Y. and Huang W.,1998.** Synthesis and electrochemical characterization of a new polymer constituted of alternating carbazole and oxadiazole moieties.*Synthetic Metals* ,100, 297–301.
- Michael , S.F., and Bhavana A.D., 2007.** Self-Doped ConductingPolymersi, 11.
- Morin, J., Leclerc M., Ades D. and Wegner G., 2005.** Polycarbazoles: 25 years of progress. *Macromol Rapid Commun*, 26,761.
- Morishima, Y., 1992.** Photoinduced electron transfer in amphiphilic polyelectrolyte systems, *Advances in Polymer Science*, 104, 51.
- Nacz, M. and Shahidi, F., 2004.** Extraction and analysis of phenolics in food. *Journal of Chromatography*, 1054, 95-111.
- Nalwa, H.S., 1997.** Handbook of Organic Conductive Molecules and Polymers: Vol 2 Conductive polymers: Synthesis and electrical properties. John Wiley and Sons Ltd., 504-506.
- Noufi, R., Nozik, A.J., White, J. and Warren, L. F., 1982.** Enhanced Stability of Photoelectrodes with Electrogenerated Polyaniline Films. *Journal of Electrochemical Society*, 129, 2261-2265.
- Onnerfjord, P., Emne'us, J., Marko-Varga, G. and Gorton, L., 1995.** Tyrosinase graphiteepoxy based composite electrodes for detection of phenols. *Biosens Bioelectronics*, 10, 607-619.
- Osaka, T., Ogano, S., and Naoi, K., 1988.** Electroactive Polyaniline Deposit from a Nonaqueous Solution. *Journal of the Electrochemical Society*, 135, 539-540.

- Osaka, T., Naoi, K. and Ogano, S., 1988.** Effect of polymerization anion on electrochemical properties of polypyrrole and on Li/LiClO₄/Polypyrrole battery performance. *Journal Electrochemical. Society: Electrochemical, Science and Technology*, 135, 5, 1071-1077.
- Oyama, N., Ohsaka, T. and Shimizu, T., 1985.** Electrochemically polymerized N,N dimethyl aniline film with ion-exchange properties as an electrode modifier. *Analytical chemistry*, 57, 8, 1526-1532.
- Özkara, S., 2004.** İndolün karbon fiber ve platin elektrot yüzeylerinde tiyofen ile rastgele alternatif kopolimerizasyonu. Doktora Tezi, İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, 123 s.
- Özcan, L., 2008.** Polipirol İletken Polimerinin Biyosensör Olarak Kullanımı. Doktora Tezi, Anadolu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir, 114 sayfa.
- Pan, X., Zhou, S., Chen, C. and Kan, J., 2006.** Preparation and Properties of an Uricase Biosensor Based on Copolymer of O-Aminophenol-Aniline. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 113(1), 329-334. DOI: 10.1016/j.snb.2005.03.086.
- Peerce, P.J. and Bard A.J.,1980.** Polymer films on electrodes: Part II. Film structure and mechanism of electron transfer with electrodeposited poly(vinylferrocene). *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 112, 97-115. Doi:10.1016/S0022-0728(80)80011-8.
- Pickup, N.L., Shapiro J.S. and Wong D.K.Y.,1998.** Extraction of silver by polypyrrole films upon a base-acid treatment. *Analytica Chimica Acta*, 364, 41-51.
- Rajesh, W. and Takashima, K.K., 2004.** Amperometric phenol biosensor based on covalent immobilization of tyrosinase onto an electrochemically prepared novel copolymer poly (N-3-aminopropyl pyrrole-co-pyrrole) film. *Sensor Actuators B: Chemical*, 102, 271-277.
- Riaz, U., Ashraf S.M., Kumar S. and Ahmad I., 2014.** Controlling the growth of polycarbazole within the silicate galleries using peroxides via microwave-assisted green synthesis. *Chemical Engineering Journal* 241, 259-267.
- Rosane, I.W., Oliveira, Z. and Vieira, I.C. 2006.** Immobilization procedures for the development of a biosensor for determination of hydroquinone using chitosan and gilo (*Solanum gilo*). *Enzyme and Microbial Technology*, 3, 449-456.
- Saraç, A.S., Yavuz Ö. and Sezer E.,1999.** Electrosynthesis and study of carbazole-acrylamide copolymer electrodes. *Polymer*, 41,839-847.
- Saraç, A.S., Yavuz Ö. and Sezer E.,2000.** Electrosynthesis and study of carbazole-acrylamide copolymer electrodes. *Polymer*, 41, 839-8477.

- Saraç, A.S. and Springer J.,2002.** Electrografting of 3-methyl thiophene and carbazole random copolymer onto carbon fiber: characterization by FTIR-ATR, SEM, EDX. *Surface and Coatings Technology*, 160, 227–238.
- Saraç, A.S., Ateş M. and Parlak E.,2004.** Electrochemical Copolymerization Of N-Methyl Pyrrole With Carbazole. *International Journal of Polymeric Materials*, 53, 785–798. DOI: 10.1080/00914030490498270.
- Saraç, A.S., Ateş M. and Altürk Parlak E., 2006.** Electrolyte and solvent effects of electrocoated polycarbazole thin films on carbon fiber microelectrodes. *Journal of Applied Electrochemistry*. 36: 889–898. DOI 10.1007/s10800-006-9145-8.
- Sarıçiftçi, N.S., Kurmay, H., Neugebauer, H., and Neckel, A., 1990.** Structural and electronic transitions in polyaniline: A Fourier transform infrared spectroscopic study. *Journal Chemistry Physics*, 92, 4530.
- Saraswathi, R., Gerard M and Malhotra B.D., 1999.** Characteristics of Aqueous Polycarbazole Batteries. *Journal of Applied Polymer Science*, 74, 145-150.
- Sayyah, S.M., El-Rahim S.S.and El-P DEEB M.M., 2003.** Electropolymerization of Pyrrole and Characterization of Obtain Polymer Films. *Journal of Applied Polymer Science*, 90, 1783-1792.
- Seanor, D.A.,1982.** *Electrical Properties of Polymers*. Academic Press Inc, New York, USA, 1-58. DOI:10.1016/ B978-0-12-633680-1.50006-7.
- Seo, S.Y., Sharma, V.K. and Sharma, N., 2003.** Mushroom tyrosinase: recent prospects, *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 51, 2837-2853.
- Sezer, E., Ustamehmetoğlu B. and Sarac A.S., 1999.** Chemical and electrochemical polymerisation of pyrrole in the presence of *N*-substituted carbazoles. *Synthetic Metals*, 107, 7–17.
- Schaffert, R.M., 1971.** A new high-sensitivity organic photoconductor for electrophotography. *IBM Journal of Research and Development*, 15, (1971), 75.
- Schattuck, M.D. and Vahtra, U., 1969.** US Patent, 3484327.
- Shirakawa, H., Louis, E.J., MacDiarmid, A.G., Chiang, C.K. and Heeger, A.J., 1977.** Synthesis of Electrically Conducting Organic Polymers: Halogen Derivatives of Polyacetylene, (Ch). *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications*, (16), 578-580. DOI: 10.1039/C39770000578.
- Sokol, W., 1988.** Uptake rate of phenol by *Pseudomonas putida* grown in unsteady state. *Biotech Bioengineering Journal*, 32, 1097-1103.
- Sukeerthi, S. and Contractor, A.Q., 1994.** Applications of conducting polymers as sensors. *Indian Journal of Chemistry*, 33 (A), 565-571.
- Sukumar, M., 1994.** Recent trends in conducting polymers: problems and promises. *Indian Journal of Chemistry*, 33A: 524-539.

- Svitel, J. and Miertus, S., 1998.** Development of tyrosinase-based biosensors and its application for monitoring of bioremediation of phenol and phenolic compounds. *Environmental Science and Technology*, 32, 828-832.
- Syed, A.A. and Dinesan, M.K., 1991.** Review: Polyaniline-A novel polymeric material. *Talanta*, 38, 8, 815-837.
- Tabrizi, A.M. and Ebrahimi, L., 2014.** The Electrochemical Copolymerization of Diphenylamine and P-Phenylenediamine and Its Use as a Modified Electrode for Amperometric Determination of Iodate. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 724, 8-14. DOI: 10.1016/j.jelechem.2014.04.003.
- Talaie, A., 1997.** Conducting polymer based pH detector: A new Outlook top H sensing technology, *Polymer*, 38, 5, 1145-1150.
- Taoudi, H., Bernede J.C., Bonnet A., Morsli M. and Godoy A.,1997.** Comparison of polycarbazole obtained by oxidation of carbazole either in solution or in thin film form. *Thin Solid Films*, 304, 48-55.
- Tang, J., and Osteryoung, R.A., 1991.** Formation and Electrochemistry of Polyaniline in Ambient Temperature Molten Salts. *Synthetic Metals*, 45, 1-13.
- Thyssen, A., Hochfeld, A., Kessel, R., Meyer, A. and Schultze, J.W., 1989.** Anodic polymerisation of aniline and methylsubstituted derivatives: ortho and para coupling, 29, 357-362.
- Tüken, T., 2006.** Polypyrrole films on stainless steel. *Surface and Coatings Technology*, 200, 4713-719.
- Tran-Van, F., Henri T. and Chevrot C., 2002.** Synthesis and electrochemical properties of mixed ionic and electronic modified polycarbazole. *Electrochimica Acta*, 47, 2927- 2936.
- Uvdal, K., Logdlund, N., Dannelun, P., Bertilsson, L., Stafstrom, S., W.R., Salaneck, MacDiarmid, A.G., Ray, A. and Scherr, E.M., 1989.** Vapor deposited polyaniline, *Synthetic Metals*, 29, 451-459.
- Uzkara, E., 2010.** Çeşitli Karbazol Bileşiklerinin Tetrasiyanoetilen ile Komplekslerinin Hazırlanması ve Termodinamik Özelliklerinin İncelenmesi. Yüksek Lisans Tezi. Balıkesir Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Balıkesir, Türkiye, 82 sayfa.
- Ülker, E., 2014.** 3,3'-Diaminobenzidinin Kopolimer ve Kompozitlerinin Elektrokimyasal Olarak Hazırlanması, Karakterizasyonu Ve Fenolik Bileşiklerin Tayininde Kullanılması. Doktora Tezi. Recep Tayyip Erdoğan Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, RİZE, 192 sayfa.
- Vergheese, M.M., Sundaresan N.S., Basu T. and Malhotra B.D., 1995.** Electroactivity and proton doping of polycarbazole. *Journal of Materials Science Letter*, 14, 401-404.

- Verghese, M., Ram M., Vardhan H., Ashraf S. and Malhotra B., 1996.** Polycarbazole-filmcoated electrodes as electrochromic devices. *Advanced Materials Optics Electronics*, 6, 399.
- Vorotyntsev, M.A., Zinovyeva, V.A. and Konev, D.V., 2010.** Electropolymerization Concepts, Materials and Applications. 27-38 s.
- Wallace, G.G., Spinks, G.M., Kane-Maguire, L.A.P. and Teasdale, P.R. 2009.** Conductive electroactive polymers. CRC Press Taylor&Francis Group, 3.nd edition, pp. 5, 22, 61, 67, 139, 198, 220, Baco Raton.
- Wang, Y., 1996.** Kirk-Othmer encyclopedia of chemical technology, 4th edition, Ed., Kroschwitz, 18, New York, Wiley, 837sayfa.
- Wang, G., Qian, S., Xu, J., Wang, W., Liu, X., Lu, X. and Li, F.,2000.** Enhanced photovoltaic response of PVK/C60 composite films. *Physica, Part B*, 279, 116-119. DOI: 10.1016/S0921-4526(99)00684-5.
- Wang, L., Huang, P., Bai, J., Wang, H., Zhang, L. and Zhao, Y. 2006.** Simultaneous Electrochemical Determination of Phenol Isomers in Binary Mixtures at a Poly (phenylalanine) Modified Glassy Carbon Electrode. *International Journal of Electrochemical Science*, 1, 403-413.
- Wang, L., Huang, P.F, Wang, H.J., Bai, J.Y., Zhang, L.Y. and Zhao, Y.Q. 2007.** Covalent modification of glassy carbon electrode with aspartic acid for simultaneous determination of hydroquinone and catechol. *Annali di Chimica*, 97.
- Wang, L., Huang, P.F., Bai, J.Y., Wang, H., Zhang, L.Y. and Zhao, Y.Q. 2007.** Direct Simultaneous Electrochemical Determination of Hydroquinone and Catechol at a Poly(glutamic acid) Modified Glassy Carbon Electrode. *International Journal of Electrochemical Science*. 2, 123-132.
- Wang, L., Huang, P.F., Bai, J.Y., Wang, H.J., Zhang, L.Y., and Zhao, Y.Q. 2007.** Covalent modification of a glassy carbon electrode with penicillamine for simultaneous determination of hydroquinone and catechol. *Microchim Acta*, 158, 151-157.
- Wang, M., Xu, X., Gao, J. and Cheng, Q. 2007.** Electrocatalytic oxidation and determination of hydroquinone by glassy carbon electrode modified by bipyridine-bridged dicopper(II) complex. *Fenxi Ceshi Xuebao Bianjibu*, 26 (3), 373-376.
- Wei, Z., Xu J., Nie G., Du Y. and Jiangxi S.P., 2006.** Low-potential electrochemical polymerization of carbazole and its alkyl derivatives. *Journal of Electroanalytical Chemistry* 589, 112–119.

- Wu, S., Wang, T., Gao, Z., Xu, H., Zhou, B. and Wang, C., 2008.** Selective Detection of Uric Acid in the Presence of Ascorbic Acid at Physiological Ph by Using a B-Cyclodextrin Modified Copolymer of Sulfanilic Acid and N-Acetylaniline. *Biosensors and Bioelectronics*, 23(12), 1776-1780. DOI: 10.1016/j.bios.2008.02.012.
- Xu, J.J. and Chen H.Y., 2000.** Amperometric glucose sensor based on glucose oxidase immobilized in electrochemically generated poly(ethacridine). *Analytical Chimica Acta* 423, 101-106. DOI: 10.1016/S0003-2670(00)01098-9.
- Xu, G., Li, B. and Luo, X., 2013.** Carbon Nanotube Doped Poly(3,4-Ethylenedioxythiophene) for the Electrocatalytic Oxidation and Detection of Hydroquinone. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 176, 69-74. DOI: 10.1016/j.snb.2012.09.001.
- Yapi Abe, S., Bernede J.C., Ugalde L., Tregouet Y. and del Valle M.A., 2007.** Electrochemical Deposition of Polycarbazole Thin Films onto Tin Oxide Coated Glass: Physicochemical and Optoelectronic Characterizations. *Journal of Applied Polymer Science*, 106, 1568–1575.
- Yavaş, N., 2007.** Poliindol/Polietilen İletken Kompozitlerin Sentezi Ve Karakterizasyonu. Yüksek Lisans Tezi. Gazi üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara,139 sayfa.
- Yavuz, O., Berlouis L.E.A., Hitchman M.L. and Sarac A.S., 2000.** The optical, thermal and electrochemical properties of co-electropolymerised films of acrylamide and carbazole. *Synthetic Metals* 110, 165–174.
- Yuan, X., Yuan, D., Zeng, F., Zou, W., Tzorbatozoglou, F., Tsiakaras, P. and Wang, Y., 2013.** Preparation of Graphitic Mesoporous Carbon for the Simultaneous Detection of Hydroquinone and Catechol. *Applied Catalysis B: Environmental*, 129, 367-374. DOI: 10.1016/j.apcatb.2012.09.017.
- Yu, J., Lin, S. and Ju, H., 2003.** Mediator-free phenol sensor based on titania sol–gel encapsulation matrix for immobilization of tyrosinase by a vapor deposition method. *Biosensors Bioelectronics*, 19, 509-514.
- Zanganeh, A.R. and Amini M.K., 2007.** A potentiometric and voltammetric sensor based on polypyrrole film with electrochemically induced recognition sites for detection of silver ion. *Electrochimica Acta*, 52, 3822-3830. DOI: 10.1016/j.electacta.2006.10.055.
- Zhang, S., Zhao, H. and John, R., 2005.** Oxygen dependence in a dual-phase electrochemical biosensing system. *Electroanalysis*, 17, 239-245.
- Zhang, Y., Zeng, G.M., Tang, L., Huang, D.L., Jiang, X.Y. and Chen, Y.N. 2007.** A hydroquinone biosensor using modified core shell magneticnanoparticles supported on carbon paste electrode. *Biosensors and Bioelectronics*, 22, 2121-2126.

- Zhang, L. and Lian, J., 2007.** Electrochemical Synthesis of Copolymer of Aniline and O-Aminophenol and Its Use to the Electrocatalytic Oxidation of Ascorbic Acid. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 611(1–2), 51-59. DOI: 10.1016/j.jelechem.2007.08.002.
- Zhu, Y., Wang, H., Bai, H.Y. and Lang, J.Q. 2006.** Direct determination of hydroquinone in wastewater by differential pulse voltammetry on ferric hydroxide modified silicone oil-carbon paste electrode, *Guangpu Shiyanshi*, 23 (6), 1154-1158.
- Zhu, Y., Wang, J. and Ji, H. 2006.** Determination of hydroquinone by cyclic voltammetry with ferrocene modified graphite-epoxy resin solid electrode. *Fenxi Ceshi Xuebao Bianjibu*, 25 (5), 45-47.
- Zhuang, D. and Chen P.,2009.** Electrochemical formation of polycarbazole films in air- and water-stable room-temperature ionic liquids. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 626, 197–200.
- Zhou, W., Xu J., Du Y. and Jiangxi P.Y.,2011.** Polycarbazole as an efficient promoter for electrocatalytic oxidation of formic acid on Pt and Pt-Ru nanoparticles. *International Journal of Hydrogen Energy*, 36, 1903 – 1912.

ÖZGEÇMİŞ

Gözde KILIÇ, 27 Eylül 1989 tarihinde İstanbul'da doğdu. İlköğretimini 2004 yılında İstanbul/Kadıköy'de Gazi Mustafa Kemal Paşa Etüt ve Beslenme İlköğretim okulunda ve Ortaöğrenimini 2006 yılında İstanbul'da Kadıköy Lisesinde tamamladı. 2007 tarihinde başladığı Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümünü 2012 tarihinde tamamladı. 2012 yılında Recep Tayyip Erdoğan Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim dalında başladığı yüksek lisans öğrenimini halen devam ettirmektedir.