



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

**FENİLAZO TÜREVİ BENZO[c]SİNNOLİN
TEMELLİ YENİ BİR POLİMERİN ÜRETİMİ
VE KARAKTERİZASYONU**

Bircan HASPULAT

YÜKSEK LİSANS

KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

**Haziran/2013
KONYA
Her Hakkı Saklıdır**

TEZ KABUL VE ONAYI

Bircan HASPULAT tarafından hazırlanan “Fenilazo Türevi Benzo[c]sinnolin Temelli Yeni Bir Polimerin Üretimi ve Karakterizasyonu” adlı tez çalışması 18/06/2013 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oy birliği ile Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı’nda YÜKSEK LİSANS TEZİ olarak kabul edilmiştir.

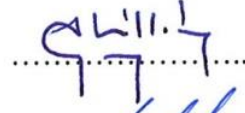
Jüri Üyeleri

Başkan-Danışman
Prof. Dr. Ahmet GÜLCE

Üye
Yrd. Doç. Dr. A. Abdullah CEYHAN

Üye
Yrd. Doç. Dr. Volkan ESKİZEYBEK

İmza



Yukarıdaki sonucu onaylarım.

Prof. Dr. Aşır GENÇ
FBE Müdürü

Bu tez çalışması BAP tarafından 11201117 nolu proje ve TÜBİTAK tarafından 110T817 nolu proje ile desteklenmiştir.

TEZ BİLDİRİMİ

Bu tezdeki bütün bilgilerin etik davranış ve akademik kurallar çerçevesinde elde edildiğini ve tez yazım kurallarına uygun olarak hazırlanan bu çalışmada bana ait olmayan her türlü ifade ve bilginin kaynağına eksiksiz atıf yapıldığını bildiririm.

DECLARATION PAGE

I hereby declare that all information in this document has been obtained and presented in accordance with academic rules and ethical conduct. I also declare that, as required by these rules and conduct, I have fully cited and referenced all material and results that are not original to this work.



Bircan HASPULAT

18.06.2013

ÖZET

YÜKSEK LİSANS TEZİ

FENİLAZO TÜREVİ BENZO[c]SİNNOLİN TEMELLİ YENİ BİR POLİMERİN ÜRETİLMESİ VE KARAKTERİZASYONU

HASPULAT, Bircan

Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Ahmet GÜLCE

2013, 66 Sayfa

Jüri

Prof. Dr. Ahmet GÜLCE

Yrd. Doç. Dr. A. Abdullah CEYHAN

Yrd. Doç. Dr. Volkan ESKİZEYBEK

Bu tez çalışmasında, 7-fenilazo-3,8-diaminobenzo[c]sinnolin-5-oksit monomerinin ilk defa elektrokimyasal polimerizasyon yöntemiyle indiyum kalay oksit kaplanmış cam yüzeyinde elektro-polimerleştirilmesi ve elektrokromik özelliklerinin incelenmesi gerçekleştirilmiştir. Polimerizasyon döngüsel voltametri yöntemiyle gerçekleştirilmiştir ve polimerizasyona gerilim tarama aralığının, tarama hızının, monomer derişiminin ve döngü sayısının etkisi incelenerek poli(7-fenilazo-3,8-diaminobenzo[c]sinnolin-5-oksit) sentezlenmiştir. Sentezlenen polimerin karakterizasyonu elektrokimyasal yöntemlerle, Fourier dönüşümlü infrared spektrofotometresi ve taramalı elektron mikroskopu teknikleri kullanılarak tamamlanmıştır. 7-fenilazo-3,8-diaminobenzo[c]sinnolin-5-oksit' in elektrokimyasal polimerizasyonu tetra bütıl amonyum perklorat-asetonitril destek elektrolit-çözücü sisteminde sürekli gerilim taraması yöntemiyle gerçekleştirilmiştir. Üretilen polimer filmin elektriksel iletkenliği ise dört nokta iletkenlik ölçüm sistemiyle ölçülmüştür.

Döngüsel voltametri ve UV-vis bölge spektrofotometresi yöntemleri ile monomerin ve polimerin elektrokimyasal davranışı ve redoks tepkimeleri incelenmiştir. Ayrıca, bu iki yöntem birarada kullanılarak sürekli gerilim taraması yöntemiyle üretilen polimer filmin elektrokromik özellikleri, spektroeletrokimya ve kolorimetri çalışmaları ile incelenmiştir. Bütün çalışmalar sonucunda poli(7-fenilazo-3,8-diaminobenzo[c]sinnolin-5-oksit)' in elektrokromik özelliklere sahip olduğu kanıtlanmıştır.

Anahtar Kelimeler : Elektrokimyasal polimerizasyon; İletken Polimerler, Elektrokromizm; Benzo[c]sinnolin

ABSTRACT

MS THESIS

PRODUCTION AND CHARACTERİZATION OF A NOVEL PHENYLAZO DERİVATE BENZO[c]CINNOLINE-5-OXIDE BASED POLYMER

HASPULAT, Bircan

**The Graduate School of Natural and Applied Science of Selçuk University The Degree
of Master of Science in Chemical Engineering**

Advisor: Prof. Dr. Ahmet GÜLCE

2013, 66 Page

Jury

Prof. Dr. Ahmet GÜLCE

Asst. Prof. Dr. A. Abdullah CEYHAN

Asst. Prof. Dr. Volkan ESKİZEYBEK

In this work, 7-phenylazo-3,8-diaminobenzo[c]cinnoline-5-oxide polymer monomer was synthesized on indium tin oxide coating glass surface by using electrochemical polymerization and investigated its electrochromic properties firstly. Polymerization was completed by using cyclic voltammetry method and the effect of potential scan range, monomer concentration, scan rate, number of cycles. The characterization of poly(7-phenylazo-3,8-diaminobenzo[c]cinnoline-5-oxide) was completed by using electrochemical techniques, Fourier transform infrared spectroscopy and scanning electron microscope techniques. Electrochemical polymerization of 7-phenylazo-3,8-diaminobenzo[c]cinnoline-5-oxide in the presence of tetra-n-butyl amonyum perklorat-acetonitril solvent-electrolyte couple was achieved via potentiodynamic method. Electric conductivity of polymer film was measured by using four point probe. Cyclic voltammetry and Ultraviolet-vis spectroscopy were used to investigate electrochemical behavior of the monomer and polymer of redox reactions. After electrochemical polymerizations, the electrochromic properties of the conducting polymers were investigated via spectroelectrochemistry, kinetic and colorimetry studies. Results showed that the poly(7-phenylazo-3,8-diaminobenzo[c]cinnoline-5-oxide) has electrochromic properties.

Keywords : Electrochemical polymerization; Conductive Polymers; Electrochromism; Benzo[c]cinnoline

TEŞEKKÜRLER

Yüksek lisans eğitimim boyunca benden maddi ve manevi desteklerini esirgemeyen, bana her zaman güvenen ve inanan, sınırsız bilgi birikimlerinden her zaman yararlandığım, öğrencileri olmaktan gurur duyduğum hocalarım Prof. Dr. Ahmet Gülce'ye ve Prof. Dr. Handan Gülce'ye,

Tüm çalışmalarım boyunca beni her zaman destekleyen, asla vazgeçmeme izin vermeyen, sıkıntılarımı paylaşan ve azaltmaya çalışan Yrd. Doç. Dr. Volkan Eskizeybek'e, Arş. Grv. Eda AKGÜL'e ve arkadaşlarıma,

Hayatım boyunca attığım her adımda beni sonsuz destekleyen, her daim bana inanan ve güvenen, nice fedakarlıklarla beni bu günlere getiren geniş ve güzel aileme,

Ayrıca katkılarından dolayı TÜBİTAK'a (TBAG 110T817 nolu proje) ve SELÇUK ÜNİVERSİTESİ BİLİMSEL ARAŞTIRMA PROJELERİ KOORDİNATÖRLÜĞÜ'ne (11201117 nolu proje),

En içten teşekkürlerimi sunarım.

Bircan HASPULAT

ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 2.1: İletken polimerlerin sınıflandırılması.....	4
Şekil 2.2: Farklı büyüklüklerdeki moleküllerin oluşumunda elektronların bulundukları enerji düzeyleri.....	6
Şekil 2.3: Bir yalıtkan, bir yarı iletken ve bir metal arasındaki farkı açıklayan basit bant resmi.....	7
Şekil 2.4: (a) Poliasetilen yapısı, (b) cis poliasetilen için dejenere durum, (c) İki dejenere seviye arasında sınırda bir soliton.....	7
Şekil 2.5: Trans-poliasetilende polaron geçiş.....	8
Şekil 2.6: Hopping kuralına göre polimerlerin iletkenlik örgüsü, A: zincir boyunca yük taşınımı B: zincirler arası yük taşınımı C: bloklar arası yük taşınımı.....	9
Şekil 2.7: (a) Moleküldeki temel hal enerji seviyesindeki elektronun ışık absorpsiyonu sonucunda uyarılmış hal geçişi, (b) bu geçiş sırasında meydana gelen absorpsiyon bandı.....	12
Şekil 2.8: Benzo[c]sinnolin ve benzo[c]sinnolin-N-oksit yapıları.....	15
Şekil 2.9: 7-fenilazo-3,8-diaminobenzo[c]sinnolin-5-oksit monomerinin yapısı.....	16
Şekil 4.1: Deneylerde kullanılan ultrasonikasyon ve saf su cihazı.....	21
Şekil 4.2: (a) Deneylerde kullanılan potansiyostat, (b) üç elektrodlu elektrokimyasal hücre sistemi.....	22
Şekil 4.3: (a) Spektroelektrokimyasal çalışmalarda kullanılan spektrofotometre, (b) kullanılan hücre.....	22
Şekil 4.4: Kullanılan FTIR spektrofotometresi.....	23
Şekil 4.5: (a):Dönüşümlü voltametri de elektroda uygulanan üçgen dalga gerilim programı (b) elde edilen akım-potansiyel cevabı.....	27
Şekil 4.6: Tersinir sistem için gerilim tarama hızına ve gerilim tarama hızının kareköküne karşı akım grafiği.....	28
Şekil 4.7: Elektroaktif bir monomerin dönüşümlü voltomogramı.....	29
Şekil 4.8: (a) Kronoamperometrik uyarı, (b) Kronoamperometrik cevap.....	31
Şekil 4.9: Spektroelektrokimya çalışmaların yürütüldüğü cihaz düzeneği.....	31
Şekil 4.10: CIE LAB renk uzayı.....	32
Şekil 4.11: Dört noktalı elektrot ile iletkenlik ölçümü.....	33
Şekil 5.1: FADABSO monomerinin sentezi.....	36

Şekil 5.2: 1 mM FADABSO monomerinin 0.1 M TBAP/ACN destek elektrolit çözücü sistemindeki genel dönüşümlü voltomogramı.....	38
Şekil 5.3: Poli-FADABSO'ya ait a.1) 0 ile +0.9 V b.1) 0 ile +1.25 V c.1) 0 ile +2,00 V d.1) -0.6 ile +0.9V e.1) -1.5 ile +0.9V f.1) -1,8 ile +0.9V gerilim tarama aralıklarındaki dönüşümlü voltamogramları ve a.2, b.2, c.2, d.2, e.2, f.2 oluşan polimerlerin monomersiz boş çözelti ortamındaki davranışları(100 mV/s).....	40
Şekil 5.4: 0.1 M TBAP içeren asetonitrilde farklı gerilim tarama hızlarındaki poli-FADABSO'ya ait dönüşümlü voltamogramların karşılaştırılması.....	41
Şekil 5.5: 0.1 M TBAP içeren asetonitrilde farklı derişimlerde elde edilen poli-FADABSO'ya ait dönüşümlü voltamogramların karşılaştırılması (200 mV/s).....	42
Şekil 5.6: 0.1 M TBAP içeren asetonitrilde farklı döngü sayılarında elde edilen poli-FADABSO'ya ait dönüşümlü voltamogramların karşılaştırılması (200 mV/s).....	43
Şekil 5.7: 0.1 M TBAP içeren asetonitrilde farklı gerilim tarama hızlarında elde edilen poli-FADABSO'ya ait dönüşümlü voltamogramların karşılaştırılması.....	44
Şekil 5.8: Poli-FADABSO'nun düşük tarama hızlarındaki cevap voltomogramları (TBAP-ACN).....	45
Şekil 5.9: Poli-FADABSO filmine ait düşük tarama hızlarındaki pik akımlarının (a) gerilim tarama hızına, (b) gerilim tarama hızının kareköküne karşı değişimi.....	45
Şekil 5.10: Poli-FADABSO'nun yüksek tarama hızlarındaki cevap voltomogramları (TBAP-ACN).....	46
Şekil 5.11: Poli-FADABSO filmine ait yüksek tarama hızlarındaki pik akımlarının (a) gerilim tarama hızına, (b) gerilim tarama hızının kareköküne karşı değişimi.....	46
Şekil 5.12: Poli-FADABSO'ya ait FTIR spektrumu.....	47
Şekil 5.13: FADABSO ve poli-FADABSO'ya ait FTIR spektrumları.....	48
Şekil 5.14: ITO elektrot yüzeyindeki poli-FADABSO filminin a) 10000, b) 50000, c) 100000 kat büyütülerek kaydedilen SEM fotoğrafları (görüntü alınan alanlar çerçeveye belirtilmiştir.).....	49
Şekil 5.15: Monomer ve polimere ait UV-vis absorbsiyon spektrumları.....	50

Şekil 5.16:	Poli-FADABSO' ya ait dönüşümlü voltomogram (0.1 M TBAP/ACN)...	50
Şekil 5.17:	1 mM FADABSO ve 0.1 M TBAP içeren asetonitril çözeltisinde 100 mV/s gerilim tarama hızında -0,5 V ile +1.5 V arasında voltajlar uygulanarak elde edilen UV-vis bölge absorpsiyon spektrumu.....	52
Şekil 5.18:	-0,5 V ile +1.5 V potansiyel aralığında eş zamanlı olarak elde edilen Poli-FADABSO'nun, (a) 20 sn süre ile 30 defa ölçülen akım-zaman eğrisi, (b) 690 nm dalga boyundaki % geçirgenlik değişimi.....	52
Şekil 5.19:	-1.25 V ile +1.5 V potansiyel aralığında eş zamanlı olarak elde edilen poli-FADABSO'nun spektroeletrokimyasal davranışı ve renk değişimi.....	53
Şekil 5.20:	-1.25 V ile +1, 5 V potansiyel aralığında eş zamanlı olarak elde edilen Poli-FADABSO'nun spektroeletrokimyasal davranışı ve renk değişimi.....	54
Şekil 5.21:	Poli-FADABSO'nun uygulana potansiyele cevap verme süresi.....	55

İÇİNDEKİLER

ÖZET	i
ABSTRACT.....	ii
TEŞEKKÜRLER.....	iii
ŞEKİLLER LİSTESİ	iv
İÇİNDEKİLER	vii
1. GİRİŞ	i
2. GENEL BİLGİLER.....	3
2.1. İletken Polimerler.....	3
2.2. İletken Polimerlerde İletkenliğin Açıklanması	5
2.2.1. Bant Teorisi.....	5
2.2.2. Soliton, Poloron, Bipoloron	7
2.2.3. Doplama.....	8
2.2.4. Hopping Prosesi	9
2.3. İletken Polimerlerin Sentezi.....	10
2.4. İletken Polimerlerin Karakterizasyonu	11
2.5. İletken Polimerlerin Uygulama Alanları.....	11
2.6. İletken Polimerlerin Optik Absorbsiyon ve Elektrokimyasal Özellikleri.....	11
2.7. Elektrokromizim	13
2.8. Benzo[c]sinnolinler.....	14
3. KAYNAK ARAŞTIRMASI	17
4. MATERYAL VE YÖNTEM.....	21
4.1. Kimyasal maddeler	21
4.2. Deneysel Malzemeler	21
4.3. Kullanılan Cihazlar	22
4.3.1. Potantiyostat.....	22
4.3.2. UV-Görünür Bölge (UV-vis)Spektrofotometresi	22
4.3.3. Kolorimetri Ölçümleri	23
4.3.4. Fourier Transform Infrared (FTIR) Spektroskopisi.....	23
4.3.5. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM).....	23
4.3.6. İletkenlik Ölçümleri	23
4.4. Kullanılan Yöntemler	24
4.4.1. FTIR Spektroskopisi	24
4.4.2. SEM	25

4.4.3. Dönüşümlü Voltametri	26
4.4.4. Gerilim Kontrollü Elektroliz.....	30
4.4.5. Kronoamperometri.....	30
4.4.6. Spektroelektrokimya	31
4.4.7. Kolorimetri.....	32
4.4.8. Dört Nokta İletkenlik Ölçüm Tekniği.....	33
4.5. Polimerin Elektrokimyasal Davranışı	33
4.6. Polimerin Elektrokromik Özellikleri	35
4.6.1. Spektroelektrokimyasal çalışmalar	35
4.6.2. Polimerin aç-kapa (switching) özellikleri.....	35
5. DENEYSEL BULGULAR	36
5.1. FADABSO Monomerinin Sentezi	36
5.2. FADABSO Monomerinin Elektropolimerizasyonu	37
5.2.1. Gerilim tarama aralığının etkisi	38
5.2.2. Gerilim tarama hızının etkisi	40
5.2.3. Monomer derişiminin etkisi.....	41
5.2.4. Döngü sayısının etkisi.....	42
5.2.5. Poli-FADABSO'nun pik akımına gerilim tarama hızının etkisi	43
5.3. Polimer ve Polimer kompozitlerin FTIR spektrumları	46
5.4. Polimer Filmin SEM fotoğrafları.....	48
5.5. Monomer ve Polimerin Optik Karakterizasyonu	49
5.6. Polimerin Elektrokimyasal Karakterizasyonu	50
5.7. Spektroelektrokimyasal Çalışmalar	51
5.7.1. FADABSO ve poli-FADABSO'nun elektrokromik özelliklerinin incelenmesi	51
5.8. Polimer Filmin Elektriksel İletkenliği	55
6. SONUÇLAR.....	56
7. KAYNAKLAR DİZİNİ	58
ÖZGEÇMİŞ	64

1. GİRİŞ

Yeni ve yüksek kalitede malzemelerin geliştirilmesi ve teknolojinin her geçen gün biraz daha ilerlemesinden kaynaklı olarak bu konuda yapılan çalışmalar çoğalmaktadır. Yüksek teknolojik malzemelerde, optik, manyetik, iletkenlik, fotokimyasal, katalitik gibi özelliklerin bir arada bulunması istenir. Genelde, bir alt tabaka üzerine çeşitli yöntemlerle kaplanan ince filmler, alt tabakanın tek başına sağlayamadığı birçok özelliklere sahip olduklarından dolayı optik ve elektronik alanda ileri teknoloji malzemeleri olarak kullanılmaktadırlar. Ayrıca, çoklu renklerde, yüksek kontrasta sahip, ucuz ve basit göstergelere olan ilgi giderek artmaktadır. Bu ihtiyaçlar elektrokromik malzemelerin araştırılması ile ilgili çalışmaların giderek artmasına neden olmaktadır (Yang ve ark., 2012).

Elektrokromizm, en basit şekilde, dışarıdan uygulanan bir elektrik potansiyeli yardımıyla bileşiklerin absorpsiyon spektrumlarında yani renklerinde tersinir olarak meydana gelen değişiklik olarak tanımlanır. Elektrokromik malzemelerin en önemli özelliği ise, malzemeye uygulanan gerilimin kontrol edilmesiyle malzemenin optik özelliklerini kontrol edebilebilmesi, üstelik de bunun çok kısa zamanlarda yapabilmesidir. Aynı zamanda elektrokromik cihazlarda yüksek kararlılık, hızlı yanıt zamanı, verimli renk değişimi, optik hafıza, optik karışıklık, homojen renk dağılımı gibi özelliklerin bulunması ticari uygulamaları için önemlidir (Xu ve ark., 2012a).

Son yıllarda, iletken polimerler elektrokromik cihazlar için de oldukça ilgi çekici hale gelmiştir. Bunun nedeni fonksiyonelleştirilmiş monomerlerin kullanılması ve kopolimerizasyon yoluyla daha işlenebilir olan, renk çeşitliliği avantajı sağlayan, çözünürlük özellikleri değişen yeni elektrokromik malzemelerin üretilmesidir. Polimerlerin konjügasyon uzunluğunu, iletkenliğini, bazı çözücülerde çözünürlüğünü, işlenebilirliğini artırmak için, fonksiyonelleştirilmiş yeni monomerler yardımıyla yeni konjuge polimerlerin sentezlenmesi ve bu yolla bu materyallerin optik ve elektronik karakteristiklerinin uygun bir şekilde birleştirilmesi son yıllarda oldukça ilgi çeken araştırma konularından biridir. Bu polimerler, ekonomik olmaları ve ince tabakalar halinde elde edilebilmeleri gibi potansiyel avantajlara sahip olduklarından her geçen gün kullanım alanları biraz daha genişlemektedir. Bunlara, korozyon önleyici malzeme, kompakt kapasitörü, antistatik kaplama malzemesi, bilgisayarların elektromanyetik perdelenmesi ve çeşitli miktarlarda renkli ışıkların geçişine izin veren süslü camlardaki kullanımları örnek verilebilir.

Benzo[c]sinolin türevi maddeler azo boyar madde grubu bileşikleridir. Azo boyar maddeler, çoğunlukla daha kararlı hali olan trans formunda bulunurlar. Azo grubu içeren temel kromojen azobenzendir. Farklı süstitüe aromatik halkalar azo grubuna bağlandığı için bu bileşik fenilazobenzen olarak adlandırılmaktadır. Bulunan değerler, fenilazo grubunun hem indüktif hem de rezonans etkisiyle elektron çeken bir süstitüent olarak davrandığını göstermektedir (Gordon ve Gregory, 1983). Azo boyar maddeler, tekstil, gıda, ilaç, kozmetik, plastik, fotoğraf filmi v.b. gibi daha birçok maddenin renklenmesinde kullanılmaktadırlar (Tan, 2001).

Azo grubu boyar maddeler, ligand özelliği de gösterdiğinden, bunların metal kompleksleri de elde edilebilir. Elde edilen bu komplekslerin boyarmadde özelliği gösterdiği bilinmektedir. Metal kompleks boyarmaddeler, koordinasyon bileşiği olup protein ve poliamit elyafın boyanmasında kullanılmaktadır. Bu yüzden azo boyar maddelerin metal komplekslerinin özelliklerinin incelenmesi giderek önem kazanmaktadır (Saylam, 2006).

Benzo[c]sinolinler ve türevleri yapsında -N=N- grubu bulundurulur. Benzo[c]sinolin yapsındaki 5 ve 6 konumunda -N=N- grubu güçlü bir elektron çekici olarak davranır ve halkanın elektroaktivitesini büyük ölçüde etkiler (Chen ve ark., 2011a).

Bu çalışmada ise ilk defa 7-fenilazo-3,8-diaminobenzo[c]sinolin-5-oksit monomerinin elektropolimerizasyonu gerçekleştirilmiştir. Sentezlenen polimerin optik ve elektrokimyasal karakterizasyonu gerçekleştirilmiştir. Ardından elektrokromik özellikleri incelenmiştir. Yapısal ve morfolojik özellikleri infrared spektrofotometresi ve taramalı elektron mikroskobu ile incelenmiştir. Ayrıca elde edilen polimer filmin iletkenliği dört nokta iletkenlik ölçüm cihazı ile kaydedilmiştir.

2. GENEL BİLGİLER

2.1. İletken Polimerler

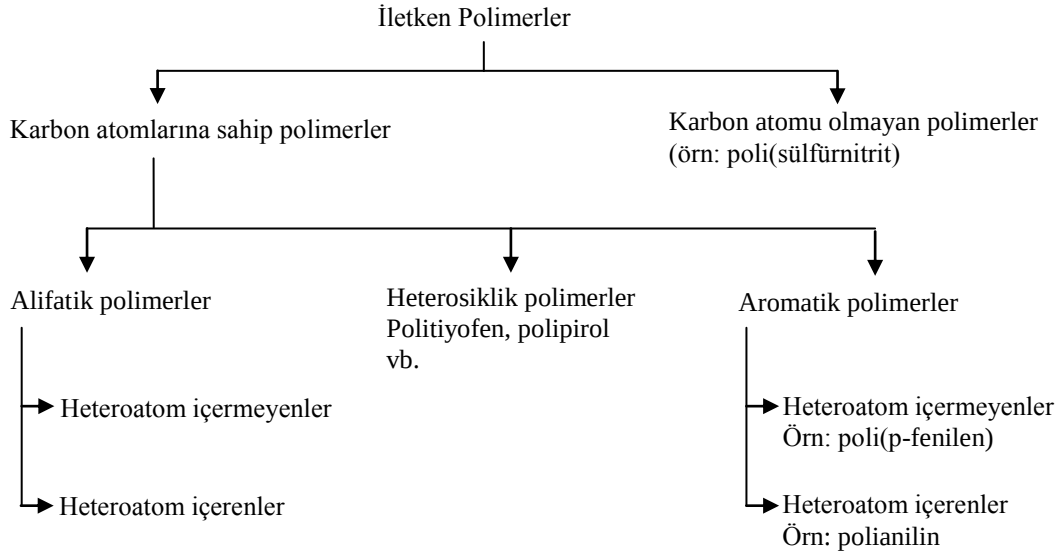
Kendi yapısı içindeki elektronlarla elektriksel iletkenlik sağlayan, uygun elektron vericiler ve alıcılarla yük transferinin sağlandığı konjuge sistemler, iletken polimer olarak adlandırılırlar. İletken polimerler, metal ya da yarı iletkenlerin elektrik, elektronik, manyetik ve optik özelliklerini bünyesinde barındırdığı için genelde sentetik metal olarak adlandırılır (Gazotti ve ark., 2001).

Bilim ve teknolojinin ilerlemesiyle yalıtkan özellikleriyle bilinen polimerlerin aynı zamanda çok iyi bir iletken olduğu da keşfedilmiştir ve konjuge yapıdaki organik maddelerden değişik koşullarda iletken polimerler üretilmiştir. Üretimlerinin kolay olmasının yanında, ekonomik ve teknolojik önemleri, kimyasal ve termal açıdan kararlı olmaları, elektriksel ve fiziksel özelliklerinden dolayı bilim adamlarının iletken polimerlerler üzerindeki araştırmaları gün geçtikçe artmaktadır (Bagheri ve ark., 2013).

19. yy'da ilk defa elektrokimyasal olarak bir iletken polimer sentezlenmiştir. 'Anilin siyahı' olarak adlandırılan bu siyah renkli polimer, anilin anodik oksidasyonu ile elektrot yüzeyine biriktirilmiştir (Letheby, 1862). Natta ve arkadaşları yaptıkları çalışmada sentezlenen bu siyah polimerin suda ve birçok organik çözeltide çözünmediğini göstermişlerdir (Natta ve ark., 1958).

İletken polimerler üzerinde yapılan ilk çalışmalardan biri Alan MacDiarmid, Hideki Shirakawa ve Alan Heeger adında üç bilim insanın, saf poliasetilenin iyot ile doplanmasıyla polimerin iletkenliğinin ilk haline göre 10^{11} kat arttığını kanıtladıkları çalışmadır (Shirakawa ve ark., 1977). Bu üç bilim insanı polimerin iletkenliğindeki bu artışın, polimerin yapısındaki karbon atomları arasındaki tek ve çift bağların yer değiştirmesinden kaynaklandığı tezini ortaya atmışlardır. Yapmış oldukları deneylerden aldıkları sonuçlar onların ortaya attığı bu tezi desteklemiştir. Shirakawa ve arkadaşları iletken polimerlerle ilgili yapmış oldukları bu büyük keşif ve daha sonraki çalışmaları ile 2000 yılında Kimya Dalında Nobel Ödülünü almaya hak kazandılar. Poliasetilenin keşfi yeni ve etkin polimer özelliklerinde yol açabilen yapılar için araştırmaların önünü açmıştır.

Zincirinde sadece doymamış karbon atomları içeren ya da elektronca zengin heteroatomlara sahip konjuge polimerler son otuz yılda sentezlenmiştir. İletken polimerlerin zincir oluşumu esaslı basit bir sınıflandırması Şekil 2.1'de görülmektedir.

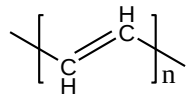
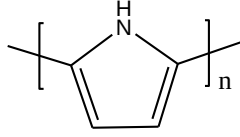
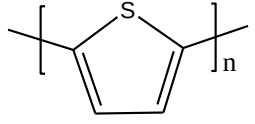
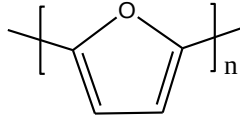
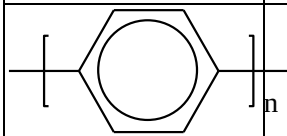
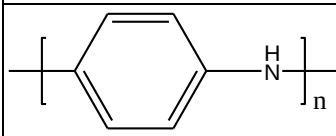


Şekil 2.1: İletken polimerlerin sınıflandırılması (Diaz ve ark., 1979)

İletken polimerler kolay sentezlenmeleri, çevresel kararlılıklarının yüksek olması, elektriksel iletkenliklerinin uzun süreli olmasından dolayı son zamanlarda umut vaad eden materyaller arasında yer almaktadır. Ancak iletken polimerlerin pratik uygulamalar için işlenmesi ve uygulaması adına bazı sınırlamalar bulunmaktadır. Polimer zincirindeki π -elektron sistemi çapraz bağlanmaya yol açabilir. Polimer zincirindeki çapraz bağlanma ise çözünürlüğü azaltabilir ya da tamamen engelleyebilir. Ayrıca bu iletken filmlerin elektrik iletkenliği çözücü ortamına bağlıdır. İletken polimerleri teknolojinin çok çeşitli alanlarında kullanmadan önce bu sınırlamaların üstesinden gelmek gerekir (Varış, 2006)

Polipirol ve polifenilen gibi polimerlerin kimyasal olarak sentezlenmesinden sonra pirol, tiyofen, benzen ve anilin gibi monomerlerin elektrokimyasal olarak polimerleştirilmesiyle ilgili çalışmalar başlamıştır. Bugüne kadar onlarca monomer ve ayrıca bu monomerlerin türevleriyle birlikte yüzlerce iletken polimer sentezlenmiştir. Çizelge 2.1’de bazı iletken polimerlerin yapısı ve iletkenlikleri gösterilmiştir.

Çizelge 2.1: Bazı iletken polimerler ve iletkenlik değerleri(Gazotti ve ark., 2001)

Polimer	İletkenlik S/cm	Polimer	İletkenlik S/cm
	10^5		600
Poliasetilen		Polipirol	
	200		20-50
Politiyofen		Polifuran	
	500		10
Poli(p-fenilen)		Polianilin	

2.2. İletken Polimerlerde İletkenliğin Açıklanması

Polianilin, poliasetilen, polipirol gibi elektrik iletkenliğine sahip polimerlerin iletkenlik mekanizması hünüz tam olarak aydınlatılamamakla birlikte, bu polimerlerin elektriksel iletkenliğinin açıklanmasına yönelik kuramsal yaklaşımlardan en iyisi bant teorisidir.

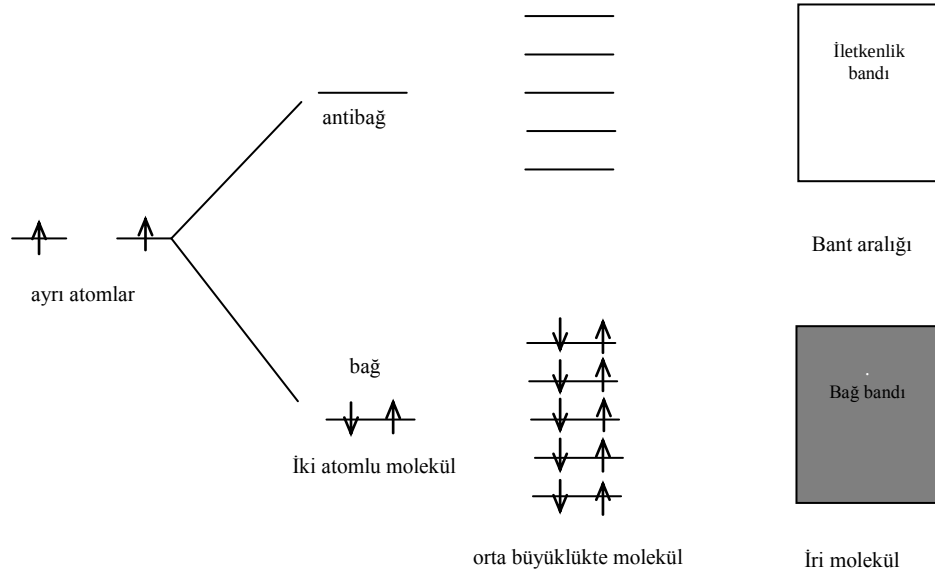
2.2.1. Bant Teorisi

Bant teorisi, maddelerin elektronik yapısını ve farklı enerji orbitallerine sahip maddelerin iletkenlik mekanizmasını açıklamaktadır. Maddeler, orbitalleri arasındaki bu enerji farkına göre iletken, yarı iletken ve yalıtkan olarak sınıflandırılırlar.

Bağ oluşumu sırasında iki yeni enerji düzeyi ortaya çıkar. Bunlar, iki elektronun bulunduğu bağ enerji düzeyi (bağ orbitali) ve boş olan antibağ enerji düzeyidir (antibağ orbitali). Bağ enerji düzeyindeki elektronlar, ısı veya ışık etkisiyle yeterli enerji alarak daha yüksek enerjili antibağ enerji düzeyine çıkarılabilirler.

Birden fazla elektronu olan moleküller arasında bağ oluşumu aynı şekilde açıklanabilir. Moleküle her yeni atom katılmasında, molekülün elektronik yapısına yeni

bir bağ ve antibağ enerji düzeyi eklenir. Bu durum, yine Şekil 2.2’de orta büyüklükte bir molekül için gösterilmiştir.

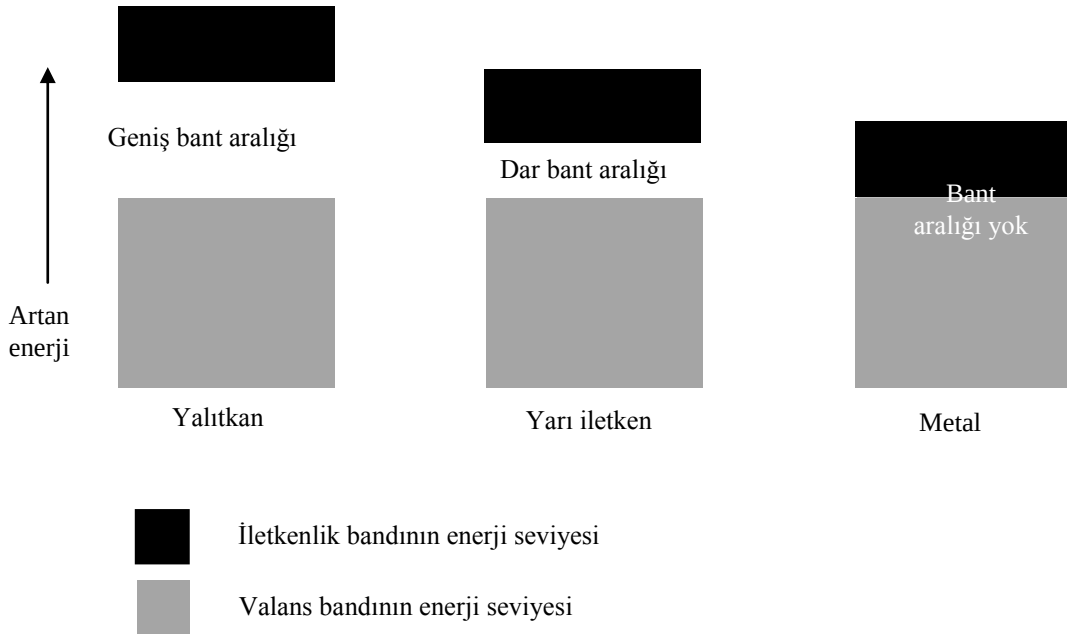


Şekil 2.2: Farklı büyüklüklerdeki moleküllerin oluşumunda elektronların bulundukları enerji düzeyleri

Molekül büyüklüğü arttıkça bağ orbitallerinin sayısı artar ve orbital enerji düzeyleri arasındaki fark azalır. Bir noktada birbirinden net ayrılmış enerji düzeyleri yerine sürekli görünümdeki bir enerji bandı oluşur. Bu banda, bağ bandı veya değerlik bandı denilir. Bağ bandı içerisinde bulunan elektronlar kolayca yerlerini değiştirerek band içerisinde hareket edebilirler.

Bağ bandı oluşumuna benzer şekilde sayıları sonsuza yaklaşan antibağ orbitalleri de başka bir bandı oluşturur ve buna iletkenlik bandı denir. Yüksek mol kütleli polimerlerde yüzlerce, binlerce atom bulunacağı için molekül orbitallerinin sayısı oldukça fazladır.

Bağ bandı ve iletkenlik bandı arasındaki aralığa band eşiği veya band aralığı, bu aralığın geçilmesi için gerekli enerjiye ise band eşik enerjisi adı verilir. Maddelerin yalıtkan, yarı iletken ve iletken şeklinde elektriksel iletkenlikleri açısından gruplandırılmasında band eşik enerjisinin büyüklüğü önemlidir (Şekil 2.3) (Saçak, 2002).

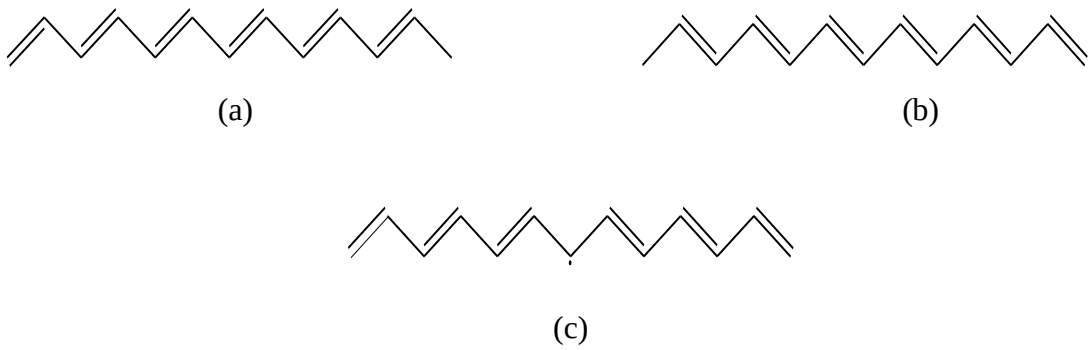


Şekil 2.3: Bir yalıtkan, bir yarı iletken ve bir metal arasındaki farkı açıklayan basit bant resmi

2.2.2. Soliton, Poloron, Bipoloron

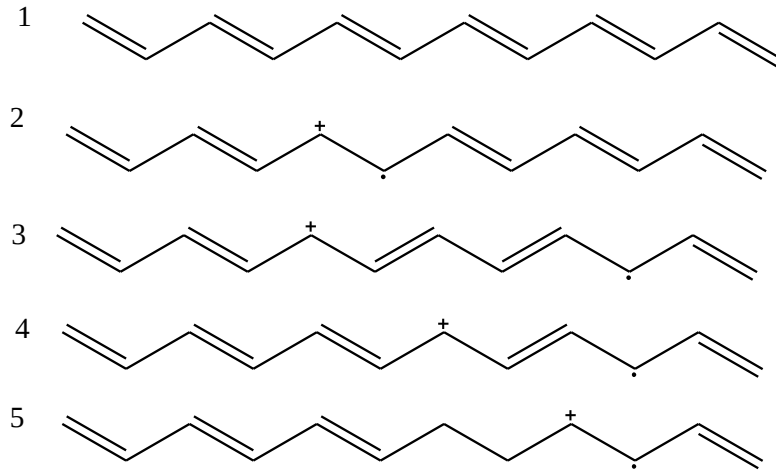
Bant teorisi tek başına, iletken polimerlerin elektriksel iletkenlik davranışını açıklamak için yeterli değildir. İletkenlik mekanizmasının daha iyi anlaşılabilmesi için soliton, polaron ve bipolaron kavramlarının da bilinmesi gerekmektedir.

Dejenere polimerlerin diğer polimerlerden bir eksiği vardır. Bu eksiklik iskeletteki çiftleşmemiş hareketli elektronlardır. Buna rağmen toplam yük değişmez. Solitona ait bu durum ortada yeni bir enerji seviyesi oluşturur. Nötral bir solitonun orta enerji durumu tekli olarak oluşur (Şekil 2.4).



Şekil 2.4: (a) Poliasetilen yapısı, (b) cis poliasetilen için dejenere durum, (c) iki dejenere seviye arasında sınırda bir soliton.

Orta aralık genellikle boş olabilir veya pozitif ya da negatif yüklü soliton ürünü olarak çift oluşturabilir. Herhangi numaralı bir zincirde solitonlar yalnızca çiftlerde oluşabilir. Buna rağmen pozitif yüklü bir soliton nötral bir solitonla birleşebilir ve polaron olarak adlandırılan radikal katyonu oluşturur. Bir polaron molekülden aşağıya doğru taşınabilir (Şekil 2.5).



Şekil 2.5: Trans-poliasetilende polaron göç

2.2.3. Doplama

Bir yarı iletkende dolu bir değerlik bandı, boş bir iletkenlik bandı ve bunların arasında küçük bir enerji aralığı vardır. Harici yarı iletkenler olarak adlandırılan birçok yarı iletkende bant aralığı mesafesi dikkatlice safsızlıklar eklenerek kontrol edilir ve bu proses doplama olarak adlandırılır (Dağışan, 2006).

Bir polimerin iletkenliği, yükseltgen/indirgen bileşenler ya da alıcı/verici radikallerle doplanması ile metallerin iletkenlik seviyesine kadar çıkartılabilir. Shirakawa ve arkadaşları metalik sistemlerle poliasetilenin doplanmasının iletkenliğini 913 kat arttırdığını keşfetmişlerdir. Doplama gaz ya da çözelti fazında konjuge polimerin yük transfer aracına (dopant) doğrudan maruz bırakma ile yada elektrokimyasal yükseltgenme indirgenme ile gerçekleştirilir. Polimerler birkaç teknikle doplanabilir:

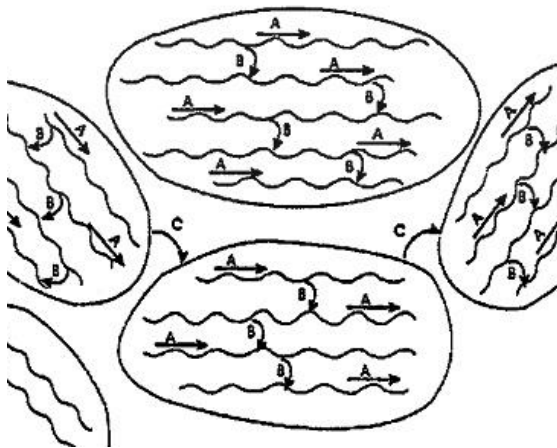
- ◆ Gaz halinde doplama
- ◆ Çözeltide doplama
- ◆ Elektrokimyasal doplama

- ◆ Kendiliğinden olan doplama
- ◆ Radyasyonla oluşan doplama
- ◆ İyon değişimi ile doplama

Bunların ilk üçü düşük maliyeti ve kolaylığı nedeniyle daha sık kullanılmaktadır. Gaz halinde doplama prosesinde polimer vakum altında dopant buharlarına maruz bırakılır. Çözeltide doplama bütün doplama ürünlerinin çözündüğü çözücünün kullanımıyla yapılmaktadır. Polimerin doplanması polimer zincirinde soliton, polaron ya da bipolaron oluşumuna neden olur (Kumar ve Sharma, 1998).

2.2.4. Hopping Prosesi

Zincirler arası yük transferi ve bir molekülden diğerine yük taşıyıcılarının hareketi hopping ile açıklanmaktadır. Hopping kuramında polimerlerin iletkenliğini belirleyen bir kriter olan yüklerin zincirler arasındaki hareketi göz önünde bulundurulur. İndirgenme ve yükseltgenme ile polimer zinciri üzerinde meydana gelen iyonik halde yüklerin bir molekülden diğerine geçişini bu mekanizma açıklamaktadır. Hopping mekanizması bir diğer zincirdeki nötral solitondan bir elektronun alınmasını gerektirmektedir. Hopping kuralına göre Şekil 2.6'da görüldüğü gibi yük taşıyıcılarının hareketliliği zincir boyunca, moleküller arası transfer, zincirler arası transfer ve bloklar arası transfer olmak üzere üç şekilde gerçekleşir.



Şekil 2.6: Hopping kuralına göre polimerlerin iletkenlik örgüsü A: zincir boyunca yük taşınımı B: zincirler arası yük taşınımı C: bloklar arası yük taşınımı

2.3. İletken Polimerlerin Sentezi

İletken polimerlerin eldesinde önemli olan elektron konjugasyonunun geliştirilmesidir. Kimyasal polimerizasyon, elektrokimyasal polimerizasyon, fotokimyasal polimerizasyon, metatez polimerizasyon, yoğun emülsiyon polimerizasyonu, katılma polimerizasyonu, katı hal polimerizasyonu, plazma polimerizasyonu, çözünebilir başlatıcılı polimer hazırlanması tekniklerinin biri ile iletken polimerler sentezlenebilir.

Elektrokimyasal polimerizasyon, iletken yüzeyler üzerine düzgün polimer kaplanmasında kullanılan en etkili yollardan bir tanesidir. Elektrokimyasal polimerizasyon, foksiyonel grupların kimyasal olarak polimer gövdesine bağlanmasıyla spesifik özelliklere kavuşan konjuge polimerlerin optik ve elektrokimyasal özelliklerin incelenmesinde büyük kolaylıklar sağlar. Bu prosedürde oksidasyon potansiyeli çok iyi tanımlanmalı ve kontrol edilmelidir. Çünkü aynı monomer sisteminde, elektrotlara uygulanan potansiyel, sıcaklık ve eletrotlar gibi bazı elektrokimyasal parametreleri değiştirildiğinde çok farklı polimerler sentezlenebilir. Bu yöntemin avantajları aşağıda sıralanmıştır (Roncali, 1992).

- ◆ Küçük miktarlarda monomere ihtiyaç duyulması (genellikle 10–50 mg),
- ◆ Sentez ve karakterizasyonun kısa sürede yapılabilmesi,
- ◆ Yerinde ve eş zamanlı analiz,
- ◆ Film kalınlığı, iletkenlik ve polimer morfolojisinin tarama hızı, uygulama potansiyeli ve polimerizasyon süresi değiştirilerek kontrol edilebilmesi,
- ◆ Yan reaksiyonların, uygulanan potansiyelin kontrol edilmesiyle tamamen durdurulması veya azaltılması,
- ◆ Basit bir teknik olması,
- ◆ Doplanan polimerin elektrot yüzeyinde film oluşturması.

Kimyasal başlatıcılara göre elektrot potansiyelinin monomeri daha çok etkilemesi nedeniyle, kimyasal sentezde aktivasyonu mümkün olmayan keton, aldehit gibi monomerlerin elektrot potansiyeli ile kolayca aktifleştirilebilmesi, çözünmeyen iletken polimerlerin, UV, IR, Raman gibi yöntemlerle karakterizasyonuna imkân sağlaması nedeniyle de, tercih edilen elektrokimyasal polimerizasyondur.

2.4. İletken Polimerlerin Karakterizasyonu

İletken polimerlerindeki yüksek konjuge yapılar polimerin çözücülerdeki iletkenliğini sınırlar ve bu yüzden iletken polimerlerin karakterizasyonu diğer polimerlere göre daha zordur. İletken polimerlerin redoks özelliklerinin anlaşılmasında dönüşümlü voltametri yöntemi en önemli yöntemlerden biridir. Yapısal doğrulama, molekül hareketleri ve çözünmüş polimerin yapısı nükleer manyetik rezonans yöntemi kullanılarak kontrol edilir. Molekül kütlesi, jel kromatografi kullanılarak hesaplanır. Diferansiyel taramalı kalorimetri ve termogravimetri ile camlaşma, erime geçişleri ve bozunma sıcaklığı hesaplanabilir. Fourier dönüşümlü infrared spektrofotometri yöntemiyle, polimer zincirinde doplama, iyonların ve fonksiyonel grupların belirlenmesinde kullanılır. Taramalı elektron mikroskopu ile polimerin morfolojik özellikleri belirlenir.

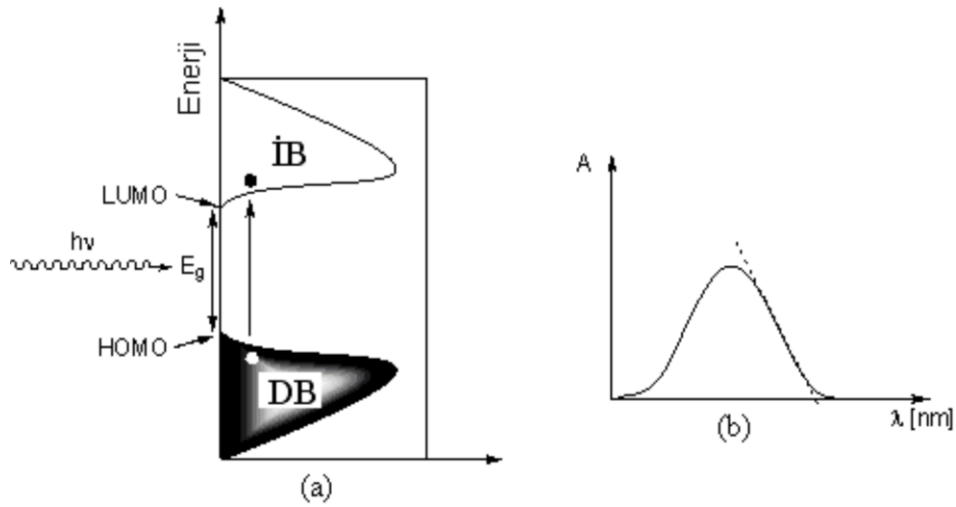
2.5. İletken Polimerlerin Uygulama Alanları

İletken polimerler, yalıtkan polimerlerle birlikte kullanılmaya başlandıktan sonra teknolojide kendine pek çok uygulama alanı bulmuştur. Günümüzde iletken polimerler, fotokataliz (Eskizeybek ve ark., 2012; Radoicic ve ark., 2013) , pH sensörleri (Sotomayor ve ark., 1997), gaz sensörleri (Pirsa ve Alizadeh, 2010; Jouva ve ark., 1995) , biyosensörler (Malhotra ve ark., 2006), elektrokromizim (Kondo ve ark., 2011; Xu ve ark., 2011b; Kim ve ark., 2010; Xiao-qian ve ark., 2012; Niu ve ark., 2013), fotokimyasal hücreler (Favaro ve ark., 2006), iyon seçici membran yapımı (Sata, 1992; Dai ve ark., 2009) gibi birçok uygulamada kullanılmaktadır.

2.6. İletken Polimerlerin Optik Absorbsiyon ve Elektrokimyasal Özellikleri

Doğadaki bulunan tüm moleküller, kızıl ötesi bölgeden (IR), mor ötesi bölgeye (UV) kadar olan ışığın belli bir bölgesiyle etkileşim halindedirler (Rohatgi, 1978). Band boşluğu değerleri 0.5 eV'dan 4 eV'a kadar değişen yarı iletken konjuge polimerler çoğunluğu görünür bölge ışığından etkilenir. Işık yeterli bir enerji ile molekül tarafından absorblandığında, bir elektron temel hal enerji bandından (HOMO) uyarılmış hal enerji bandına (LUMO) geçer (Şekil 2.7).

Bir elektronu HOMO düzeyinden LUMO düzeyine uyarmak için gerekli olan en düşük enerji (en yüksek dalga boyuna sahip ışın) band boşluğu değerine (E_g) eşittir. İletken polimerde bant boşluğunun artışı ya da azalışı, sırasıyla absorbsiyon spektrumunda mavi bölgeye ya da kırmızı bölgeye kaymalara neden olur. Uyarılmış hale geçen elektron ise temel hale geçerken ışımalı ya da ışımasız olarak geri döner. Optik band boşluğu, polimerin UV-absorbsiyon spektrumunda en düşük enerjili geçişe çizilen teğet ile belirlenir ve bu teğet ve apsisin kesişimi molekülün optik band boşluğu (E_g) değerini verir.



Şekil 2.7: (a) Moleküldeki temel hal enerji seviyesindeki elektronun ışık absorbsiyonu sonucunda uyarılmış hal geçişi, (b) bu geçiş sırasında meydana gelen absorbsiyon bandı (Baycan Koyuncu, 2011).

Burada bulunan sonuç dalgaboyunun bir fonksiyonu olduğundan nanometre (nm) cinsinden ölçülür. Bu ölçülen dalgaboyunun nanometre değerini enerjiye dönüştürmek için Planck eşitliği kullanılabilir.

$$E = h\nu = \frac{hc}{\lambda} \quad (2.1)$$

Bu eşitlikte,

E:enerji (J),

h: Planck sabiti (6.626×10^{-34} Js),

c: ışık hızı (3×10^8 ms⁻¹),

λ :dalga boyunu (m) ifade eder.

Bilindiği gibi 1eV, 1.602×10^{-19} J' dür. Yukarıdaki denklem bu değerler yerlerine konularak çözüldüğü zaman bize band boşluğunun eV cinsinden enerji değerini vermektedir.

Bu yöntemle band boşluğu hesaplanabilmekte, ancak HOMO ve LUMO enerji seviye değerleri hesaplanamamaktadır. Elektrokimyasal band boşluğu dönüşümlü voltametri yöntemiyle hesaplanabilir. Dönüşümlü voltametri yöntemiyle molekülün ne kadar enerjiyle yükseltgenip indirgenebileceği belirlenebilir. İletken bir polimer elektronu HOMO pozisyonunda vereceğinden dolayı dönüşümlü voltamogramda yükseltgenme potansiyelinin enerji olarak değerinden HOMO seviyesinin enerjisi, indirgenme potansiyelinden ise LUMO seviyesinin enerjisi hesaplanabilir.

HOMO ve LUMO değerleri aşağıdaki denklemden yararlanılarak hesaplanabilir (Baycan Koyuncu, 2011).

$$E_{LUMO} = -e(E_{on}(ind) - E_{1/2}(Fc) + 4.8) \quad (2.2)$$

$$E_{HOMO} = -e(E_{on}(yük) - E_{1/2}(Fc) + 4.8) \quad (2.3)$$

Burada; $E_{on}(ind.)$ döngüsel voltamogramda moleküle ait indirgenme pikinin başlangıç noktasının potansiyel değeri, $E_{on}(yük.)$ ise döngüsel voltamogramda moleküle ait yükseltgenme pikinin başlangıç noktasının potansiyel değerini verir. Fc ise standart olarak kullanılan ferrosen bileşiğine ait simgedir.

2.7. Elektrokromizm

Elektrokromizm, elektrokromik materyalin absorbanans spektrumundaki tersinir ve belirgin değişikliklerin meydana getirdiği bir olaydır (Chen ve ark, 2011b). Bir elektrokromik materyalin renklenmesi onun redoks sürecine bağlıdır.

Elektrokromik materyaller kendi içinde dört büyük sınıfa ayrılırlar:

- ◆ Geçiş Metal Oksitleri
- ◆ Metal Kompleksler
- ◆ Organik Materyaller
- ◆ İletken Polimerler

Birinci sınıfta WO_3 (Chananonnawathorn ve ark., 2012), V_2O_5 (Yano ve ark., 2001), TiO_2 (Al-Kahlout ve ark., 2006) gibi geçiş metal oksitleri bulunur. İkinci sınıfta

metal kompleksler olarak adlandırılan $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CH})_6]_3$ (prusya mavisi) (Chen ve ark., 2011b ve $\text{CoFe}(\text{CN})_6$ (Pahal ve ark., 2010) elektrokromik materyaller bulunur. Üçüncü elektrokromik malzeme sınıfı ise violojen (Ko ve ark., 2003) gibi organik maddelerdir. Elektrokromik materyallerin son sınıfı ise iletken polimerlerdir. Polianilin(Yano ve ark.,1999), poly(3,4-ethylenedioxythiophene) (PEDOT) (Deepa ve ark., 2008; Chen ve ark., 2011b) bu sınıftaki elektrokromik materyallere örnek olarak verilebilir. Çizelge 2.7.1’de inorganik maddeler ve iletken polimerlerin elektrokromik özellikleri birbirleriyle karşılaştırılmıştır.

Çizelge 2.2: İnorganik materyallerle iletken polimerlerin elektrokromik özelliklerinin karşılaştırılması

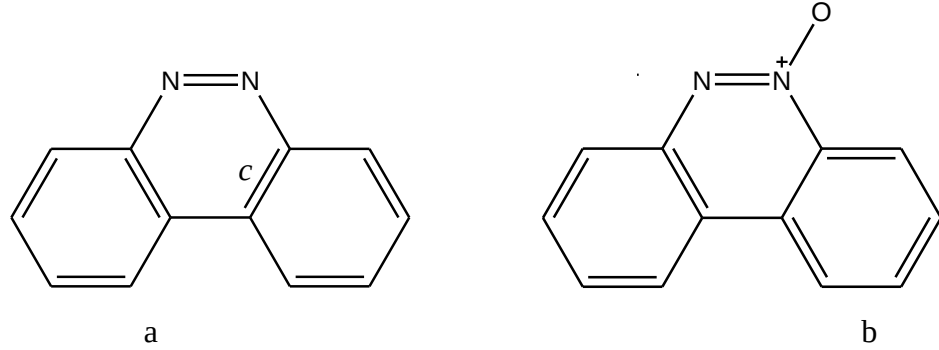
	İnorganik Materyaller	İletken Polimerler
Hazırlama yöntemi	Vakum evaporasyon, spreylendirme, piroliz gibi karmaşık yöntemler	Basit kimyasallarla elektrokimyasal polimerizasyon metodu kullanılarak film oluşturulabilir.
İşlenebilirlik	Zayıf	Yüksek
İşlenme maliyeti	Yüksek	İnorganik materyallere göre daha düşük
Renk eldesi	Sınırlı sayıda	Monomer, doplanma yüzdesi, potansiyel gibi değişkenlere bağlı olarak çok sayıda
Zıtlık	Orta	Yüksek
Kullanım süresi	10^3 - 10^5 döngü	10^4 - 10^6 döngü

Polimerin doplanması sonucunda polimerin bant yapısında meydana gelen değişimler polimerin renk değiştirmesinde çok etkilidir. Doplama ile polimer zinciri üzerinde yüklü bölgeler oluşur. Bu bölgelerden dolayı polimerin yeni bant boşluğu oluşur. Oluşan bu değişimlerin hepsi polimerin renginin değişmesine sebep olur.

2.8. Benzo[c]sinnolinler

1896 yılında Tauber tarafından fenazon olarak adlandırılan benzo[c]sinnolin, 2,2'-dihidribifenilin sulu HCl’li ortamda 150°C ’a ve bu maddenin biasetil türevinin 240°C ’a ısıtılmasıyla elde edilmiştir. 1950 yılından sonra benzo[c]sinnolinler olarak adlandırılmaya başlanmıştır (Öztürk, 2008). 2-Amino-2'-nitrobifenil, derişik bazlar (NaOH, NaOMe veya benziltrimetilamonyumhidroksit) ile etkileştirilerek benzo[c]sinnolinin-N-oksitine dönüştürülmüştür ve türevleri hazırlanmıştır (Corbett ve

Holt, 1961; Barton ve Thomas, 1964). Şekil 2.8’de benzo[c]sinnolin ve benzo[c]sinnolin-N-oksit yapıları görülmektedir.



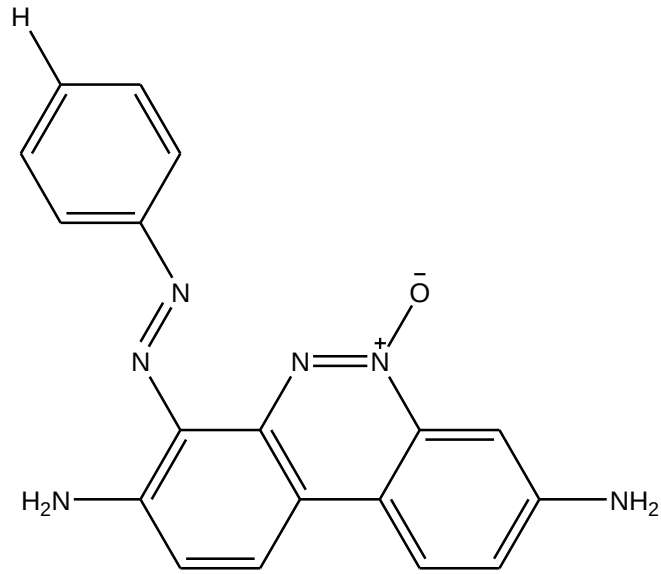
Şekil.2.8: Benzo[c]sinnolin ve benzo[c]sinnolin-N-oksit yapıları

3,8-diaminobenzo[c]sinnolin ve türevleri

- ◆ fotoiletken yapımında(Hirosa ve ark., 1986),
- ◆ fotoğrafçılıkta gümüş boya ağartıcı katalizör olarak (Jan, 1980),
- ◆ renkli poliamit elyaf elde edilmesinde (Wolf ve ark., 1975) ve
- ◆ yüksek termal kararlılığa sahip polimer elde edilmesinde (Etienne ve ark., 1969) kullanılmıştır.

Benzo[c]sinnolinlerin mutojenik aktiviteye sahip olduğu bilinmektedir (Üzdürmez, 2006). Ayrıca bazı benzo[c]sinnolin türevleri antikanserojen (Younong ve ark., 2003) antimikrobiyal (Minagava ve ark., 1993) ve herbisit (Enstwistle ve ark., 1981) aktiviteye sahiptirler.

3,8-diaminobenzo[c]sinnolin-5-oksit’in fenilazo türevi 7-fenilazo-3,8-diamino benzo[c]sinnolin-5-oksit (FADABSO) (Şekil 2.9) monomerinin elektrokimyasal olarak polimerizasyonu ilk kez bu tez çalışmasında gerçekleştirilecektir.



Şekil 2.9: 7-fenilazo-3,8-diaminobenzo[c]sinnolin-5-oksit monomerinin yapısı

FADABSO monomeri yapısında aromatik amin grubu ve azo ($-N=N-$) kromofor grubunu bir arada içermektedir. Bu iki yapının monomer yapısında birlikte bulunmasıyla, sentezlenen polimerin iletkenlik ve elektrokromik özelliklerinin iyileşmesi beklenmektedir.

3. KAYNAK ARAŞTIRMASI

Yano ve Yamasaki'nin yaptıkları bir çalışmada bir aramid olan poli(phenylene terephthalamide) (PPTA)'in PANI ile polimer kompoziti oluşturulmuş ve oluşan polimer kompozite farklı potansiyeller uygulandığında 3 farklı renk; sarı (-0.4 V), yeşil (+0.4 V), mor (+1.2 V) elde etmişlerdir. Ayrıca PPTA, PANI ve POPD ile birlikte bir polimer kompoziti daha oluşturdıklarında ise kırmızı (-0.4V), yeşil (+0.4 V) ve mor (+1.2 V) renkleri elde etmişlerdir (Yano ve ark. , 1999).

2009 yılında yapılan bir çalışmada nanoyapıda olan NiO/poli(3,4-etilendioksitiyofen)(PEDOT) polimer kompozit filmi elektrokimyasal yöntemle sentezlenmiştir. Elde edilen kompozit filmin kararlılığının çok yüksek olduğu ve mor ve açık mavi arasında tersinir olarak renk değiştirdiği gözlemlenmiştir. Ayrıca polimer kompozit film 600 nm'de %31'lik bir geçirgenliğe ve hızlı cevap süresine sahip olduğunu göstermişlerdir (Xia ve ark.,2009).

Toppare ve çalışma grubu, yapısında benzotriazol bulunan elektroaktif monomer sentezi yapmışlardır. Elektrokimyasal yöntemle polimerizasyonunu gerçekleştirmişlerdir. Nötral basamakta kırmızı olan polimerin rengi yükseltgenme ile önce yeşile, sonra maviye dönüşmüş ve üç temel renk gözlenebilmiştir. Aynı zamanda uzun alkil zincirlerine sahip olan polimer, çözünür bir şekilde sentezlenmiş ve güneş pilleri ve OLED'ler için de kullanılabileceği, konusundaki verilerle desteklenmiştir (Balan ve ark., 2009).

Tao ve çalışma grubu, bir çalışmalarında antrasen ve EDOT temelli bir kopolimeri trifloratboran dietil eterat içerisinde ITO elektrod yüzeyine elektrokimyasal yöntemle sentezlemişlerdir. 1/4 antrasen/EDOT mol oranında sentezlenen kopolimer 503 nm'de %82 geçirgenlik göstermiş ve farklı potansiyeller uygulandığında gri, açık sarı, yeşil, açık mavi ve mavi renkleri elde edilmiştir. Elde edilen kopolimerin bütün bu özelliklerinin yanında hızlı cevap süresi ve yüksek kararlılığından ötürü elektrokromik cihazlarda geniş bir kullanım alanı bulacağı kaydedilmiştir (Tao ve ark., 2012).

Yang ve arkadaşları tarafından yapılan bir çalışmada, 3-trimetoksisilanilpropil-N-anilin (TMSPA) ile 2,5-dimetoksianilin(DMA), TMSPA'nın farklı besleme hızları için elektrokimyasal kopolimerizasyonu dönüşümlü voltametri tekniği kullanılarak gerçekleştirilmiştir. TMSPA-DMA kopolimerinin birikme hızı PTMSPA'dan daha yüksek, PDMA'dan ise daha düşük olduğunu gözlemlenmiştir. (TMSPA-ko-DMA) filmi iletken film olarak indiyum kalay oksit (ITO) elektrotta elektrokimyasal

polimerizasyonla biriktirilmiş ve elektrokromik cihazın optik kontrastı (ΔT , %) UV-VIS spektroeletrokimyasal çalışmalar yapılarak tanımlanmıştır. Bu cihaz için renk değişimi +1.5 V ve -1.5 V arasında potansiyel değişimi yapılarak ΔT 'in kararlılığı geliştirilmiştir. Cihaz -1.5 V'da açık sarı ve +1.5 V'da mavi renk gösterdiği bulunmuştur (Kondo ve ark., 2011).

o-Fenilendiamin ve o-tolidin (OT)'in elektroaktif kopolimerleri sulu sülfürik asitte elektrokimyasal olarak sentezlenmiştir. Altın elektrot üzerine biriktirilen kopolimerin hem elektrokimyasal sentezi hem de karakterizasyonu için dönüşümlü voltametri kullanılmıştır. Alınan voltamogramların OPD'in farklı derişimlerinde farklı davranışlar gösterdiğini ortaya koymuştur. Elektrokimyasal aktivitesi üzerine pH'ın ve tarama hızının etkisi çalışılmıştır. Kopolimerin pH 9 iken elektrokimyasal olarak aktif olduğu ve iletkenliğinin POT'nin iletkenliğinden 2-2.7 kat daha düşük olduğu görülmüştür (Salma ve Rudolf, 2006).

Poli(2,5-dimetoksianilin)'in (PDMA) elektrokromik özellikleri dönüşümlü voltametri ve kronoamperometri yöntemleri kullanılarak incelenmiştir. Dönüşümlü voltametri sonuçları, PDMA'nın lökomeraldinden emeraldin haline dönüşümünün polianilin (PANI) ile karşılaştırıldığında daha kolay olduğunu göstermiştir. İndirgenmiş PMDA'nın yükseltgenmesi +0.27 V'da gözlenmesine rağmen PANI için yükseltgenme potansiyeli +0.7 V'da gözlenmektedir. PDMA'nın UV-VIS spektrumunda $\lambda_{\max}=375$ nm, 460 nm ve 770 nm'de üç optik geçiş gözlenmiştir. Bunlardan $\lambda_{\max}=460$ nm'de gözlenen geçişin PDMA'nın lökomeraldinden emeraldin şekline geçerken ara geçiş haline ait olduğu, dönüşümlü spektrovoltametri deneylerinde gözlenmiştir. PDMA'nın optik kontrast, akım ve elektrokromik verimi gibi elektrokromik özellikleride çalışılmıştır (Huang ve ark., 2002).

Shan ve Mu tarafından yapılan bir çalışma da ise anilinin elektrokimyasal polimerizasyon hızını artırmada ferrosensülfonik asidin önemli bir rol oynadığı bulunmuştur. Ferrosensülfonik asitte hazırlanan polianilinin (PanFe) elektrokimyasal aktivitesinin, aynı şartlarda ferrosensülfonik asitsiz ortamda hazırlanan polianiline (Pan) göre daha yüksek olduğu bulunmuştur. PanFe ve Pan'ın her ikisine de ait voltamogramlar göstermektedir ki düşük elektrokimyasal aktiviteleri polimerlerin düşük elektron transfer kabiliyetlerinden kaynaklanmaktadır. pH 5'de 60°C'ın altındaki sıcaklıklarda -0.2 V ve 0.6 V potansiyel aralığında PanFe için iki katodik iki de anodik pik, Pan için ise bir katodik ve bir de anodik pik göstermektedir. PanFe' in voltamogramının incelenmesiyle ferrosülfonik asite ait karakteristik bir pik

gözlenmemiştir. Bunun sebebi polianilinin içinde çok az miktarda ferrosensülfonik asit bulunmasıdır, PanFe'nin elektrokimyasal davranışı polianiline aittir ancak polianilinin içindeki ferrosensülfonik asidin elektron transfer kabiliyetini artırdığı bulunmuştur (Shan ve Mu, 2002).

Yijie ve arkadaşları tarafından 2013 yılında yapılan bir çalışmada EDOT/naftalin kopolimeri trifloroboran dietil etarat ortamında elektrokimyasal olarak polimerleştirilmiştir. EDOT/naftalin kopolimeri çözelti ortamındaki besleme oranının ve uygulanan elektrik potansiyelinin değişmesiyle çok renkli elektrokromik bir film elde edilmiştir. 8/1 oranında hazırlanan EDOT/naftalin kopolimerinin nötral durumda, maksimum absorpsiyon piki 531 nm'de gözlemlenmiştir. Renklenme ve açılma zamanları için bu dalgaboyunda sırasıyla 1.2 ve 3.6 s elektrik akımı uygulanarak elektrokromik özellikleri incelenmiştir. 500 adımdan sonra optik zıtlığının yalnızca %2'sini kaybeden filmin çok iyi bir optik kararlılığa sahip olduğu gözlenmiştir.

Benzo[c]sinnolinlerle ilgili yapılan literatür çalışması sonunda, benzo[c]sinnolinler ve türevlerinin elektrokromik özellikleri hakkında yapılan bir çalışmaya rastlanılmamıştır. Yapılan literatür çalışması sonunda benzo[c]sinnolinlerin genellikle patentli çalışmalar olduğu görülmüştür.

1952 yılında Ross ve arkadaşları yapmış oldukları çalışmada %80 etanol ortamında 0.1 M tetrabutylamonyum hidroksit destek elektroliti kullanarak 2,2'-dinitrobifenilin polarografik olarak indirgenme ürünlerini ve indirgenme mekanizmalarını incelemişlerdir. Çalışmalar pH=1.9; pH=5.2 ve pH=13.0'de yapılmıştır. 2,2'-dinitrobifenilin önce $4H^+ + 4e^-$ mekanizmasıyla 2,2'-dinitrobifenile, $2H^+ + 2e^-$ mekanizmasıyla benzo[c]sinnolinoksite, $2H^+ + 2e^-$ mekanizmasıyla benzo[c]sinnoline, $2H^+ + 2e^-$ mekanizmasıyla dihidrobenzo[c]sinnoline indirgenmelerin gerçekleştiğini gösterilmiştir. Benzo[c]sinnolinin pH=1.9; pH=5.2 ve pH=13.0'de sırasıyla $E^{1/2} = -0.41$ V, $E^{1/2} = 0.67$ V ve $E^{1/2} = -18$ V yarıdalga potansiyel değerlerinde 2 elektron alarak dihidrobenzo[c]sinnoline indirgendiğini ifade etmişlerdir. Her üç pH değerinde de iki elektronlu tek bir indirgenme piki gözlenmiştir. Çalışmada ilkoviç eşitliğinden yararlanarak difüzyon katsayısı hesaplanmış ve 25°C'da 4.26×10^{-6} cm²/s olarak bulunmuştur.

1992 yılında Garrido ve arkadaşları yapmış oldukları çalışmada, benzo[c]sinnolin ve dihidrobenzo[c]sinnolininin civa elektrot yüzeyine kuvvetli bir şekilde adsorbe olduğunu dönüşümlü voltametri çalışmaları sonucunda göstermişlerdir. Adsorpsiyonun Langmuir izotermine göre, meydana geldiğini belirtmişlerdir. %5'lik

etanol su ortamında pH 11’de -0.8 V civarında anodik ve katodik pikler gözlemişler ve indirgenmenin iki elektronlu tersinir bir indirgenme olduğunu belirtmişlerdir.

Benzo[c]sinnolin (BCC) camısı karbon elektrot yüzeyine elektrokimyasal olarak susuz ortamda sentezlenmiştir ve modifiye edilmiş yüzeyin karakterizasyonu dönüşümlü voltametri tekniği kullanılarak yapılmıştır. 2BCC’nin elektrokatalitik etkisi O_2 ’nin indirgenmesiyle incelenmiştir. Aynı zamanda İşbir ve arkadaşları yine bu çalışmada 2-benzo[c]sinnoline-6-oksit (2BCCNO) monomerini de camısı karbon elektrot yüzeyinde sentezleyerek onunda O_2 ’i indirgemesi incelemişler ve 2BCC ve 2BCCNO’nun O_2 ’nin elektrokimyasal olarak indirgenme verimlerini karşılaştırmışlardır. Çalışmalarının sonunda 2BCC ve 2BCCNO ile modifiye edilmiş camısı karbon yüzeylerinin O_2 ’i elektrokimyasal olarak indirgeme aktivitesi incelendiğinde 2BCC ile modifiye edilmiş camısı karbon elektrodun daha aktif olduğu sonucuna varmışlardır (İşbir ve ark., 2011).

Benzo[c]sinnolinlerin başka bir uygulama alanı olan metal yüzeyi modifikasyonu amacıyla yapılan bir diğer çalışmada asetonitril-0.1 M tetrabütilamonyum floroborat (TBATFB) çözücü-destek elektrod sisteminde 1 mM 2-benzo[c]cinnolinediazonium tetrafloroborat tuzu (BCC-DAS) çözülmüş ve 200 mV/s tarama hızında +0.4 V ve -0.8 V arasında, Pt elektrot yüzeyi dönüşümlü voltametri yöntemiyle modifiye edilmiştir (İşbir ve ark., 2009).

Azo boyalardan olan 2-[(8-Hidroksi quinolin-5-yl)azo]benzo[c]sinnolinin (HQAB) elektrokimyasal özellikleri incelenmiştir. Bu çalışmada HQAB sentezlenmiş ve daha sonra karakterizasyon çalışmaları gerçekleştirilmiştir. HQAB’nın elektrokimyasal indirgenmesi dönüşümlü voltametri, kronoamperometri ve sabit potansiyel elektroliz yöntemleriyle damlayan civa elektroduyla pH 3.5-9.4 aralığında incelenmiştir. Asidik ortamda 4 katodik pike ve 2 anodik sahip olduğu belirtilmiştir (Öztürk, 2010).

4. MATERYAL VE YÖNTEM

4.1. Kimyasal maddeler

Asetonitril (analitik saflıkta, Merck) herhangi bir saflaştırma işlemi yapılmadan kullanılmıştır. Tetra-n-bütil amonyum perklorat (TBAP) perklorik asit (Merck) ve tetrabütilamonyum hidroksit(Fluka) çözeltilerinin reaksiyonu sonucu elde edilmiş olup 1:9 oranında su-etil alkol karışımında kristallendirip yüksek vakum altında 120°C’da 12 saat kurutulmuştur. Deneysel çalışmalar esnasında kullanılan N₂ gazı HABAŞ A.Ş.den temin edilmiştir.

4.2. Deneysel Malzemeler

Elektrokimyasal çalışmalarda çalışma elektrodu olarak 7x50x0.5 mm boyutlarına sahip iki yüzeyi indiyum tin oksit kaplanmış cam (ITO) (Rs=1-15) elektrot kullanılmıştır. Referans elektrot olarak Ag/Ag⁺ elektrot, karşıt elektrot olarak Pt tel elektrot kullanılmıştır. ITO elektrotlar kullanılmadan önce BRANSON 1510 ultrasonik banyoda, saf su, aseton ve daha sonra asetonitrile daldırılarak sonikasyon yöntemiyle temizlenmiştir. Saf su Direct Q Milipore cihazından sağlanmıştır (Şekil 4.1).

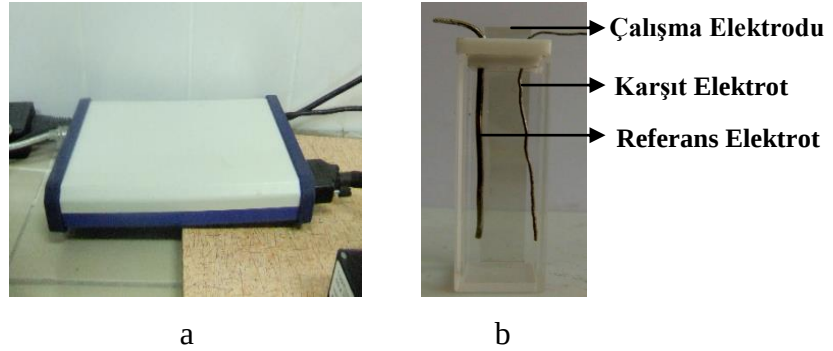


Şekil 4.1: Deneylerde kullanılan ultrasonikasyon ve saf su cihazı

4.3. Kullanılan Cihazlar

4.3.1. Potansiyostat

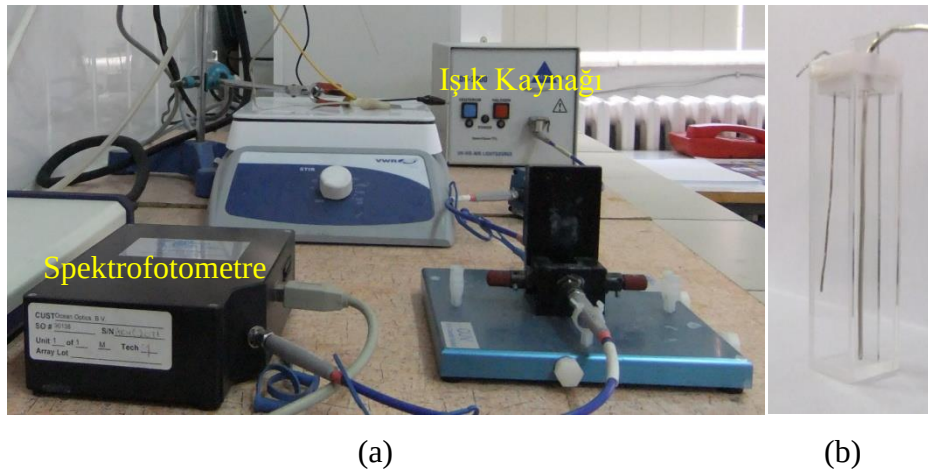
Elektropolimerizasyon sırasında ve oluşan polimerin karakterizasyonunda Ivium Compactstat potansiyostat (Şekil 4.2a) kullanılmıştır. Elektrokimyasal çalışmalar kuvarz küvet içerisinde, oksijenden arındırılmış azot gazı ortamında referans, karşıt ve çalışma elektrodu içeren üç elektrodlu bir sistemde (Şekil 4.2b) gerçekleştirilmiştir.



Şekil 4.2: (a) Deneylerde kullanılan potansiyostat, (b) üç elektrodlu elektrokimyasal hücre sistemi

4.3.2. UV-Görünür Bölge (UV-vis) Spektrofotometresi

ITO elektrod yüzeyine elektrokimyasal polimerizasyonla kaplanan polimerin optik özelliklerini incelemek amacıyla spektroeletrokimyasal çalışmalar yapılmıştır. Bu çalışmalar Ocean Optics HR 4000 spektrofotometresinde (Şekil 4.3a) 1 mm geçiş yoluna sahip kuvarz hücrede gerçekleştirilmiştir (Şekil 4.3b).



Şekil 4.3: (a) Spektroeletrokimyasal çalışmalarda kullanılan spektrofotometre, (b) kullanılan hücre

4.3.3. Kolorimetri Ölçümleri

Üretilen elektrokromik filmin kolorimetri ölçümleri Ocean Optics HR 4000 spektrofotometresinde gerçekleştirilmiştir.

4.3.4. Fourier Transform Infrared (FTIR) Spektroskopisi

ITO elektrot yüzeyine elektrokimyasal polimerizasyon metoduyla kaplanan polimerin yapısal analizleri için FTIR spektrumaları Perkin Elmer model spektrofotometre ile kaydedildi. Reaksiyonlar sonunda ürünlerde beklenen değişimler (bağ oluşumu ve bağ kaybolması) bu yöntemle takip edilmiştir.



Şekil.4.4: Kullanılan FTIR spektrofotometresi

4.3.5. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM)

ITO elektrod yüzeyine elektrokimyasal polimerizasyonla kaplanan polimerin yüzey morfolojileri FEI Quanta250 FEG Model taramalı elektron mikroskobunda alındı.

4.3.6. İletkenlik Ölçümleri

ITO elektrot yüzeyine kaplanan polimerin iletkenliği ENTEK Dört Nokta Ölçüm Sistemiyle ölçülmüştür.

4.4. Kullanılan Yöntemler

4.4.1. FTIR Spektroskopisi

Çeşitli organik moleküller için FTIR ile fonksiyonel grup analizi gerçekleştirilir.

Bir molekülün infrared ışımasını absorplayabilmesi için dipol momentinde net bir değişim olması gerekmektedir. Molekülün üzerine gönderilen infrared ışığının frekansı, molekülün titreşim frekansına eşit olduğu zaman ancak bir absorpsiyon söz konusu olabilir. O₂, N₂ ve Cl₂ gibi homonükleer moleküllerde titreşim ve dönme hareketleri sırasında net bir dipol moment değişimi olmadığı için bu moleküller infrared ışımasını absorplayamazlar.

Infrared spektroskopisi basit ve güvenilir bir ölçüm tekniği olduğundan hem araştırmada hem de sanayide sıklıkla kullanılmaktadır. IR spektroskopisinde, amaç herhangi bir bileşiğin yapısı hakkında bilgi sahibi olmak veya yapısındaki değişiklikleri incelemektir. Bileşiğin alınan IR spektrumu ile yapıdaki bağların durumu, bağlanma yerleri, yapının aromatik veya alifatik olduğuna dair bir bilgi edinebiliriz. Bu yöntem tek başına çok aydınlatıcı olmamaktadır. Diğer spektroskopik yöntemlerde destekleyici olarak kullanılmalıdır.

Eğer örnek katı ise spektroskopik potasyum bromür (KBr) ile belli oranda karıştırılarak homojenize edilir. KBr'ün infrared bölgesinde absorpsiyonu olmadığı için kullanılması uygundur. Kullanılan KBr nem içermemelidir. Çünkü içerdiği nem IR spektrumunda hatalı bantların gözlenmesine neden olur.

Çözeltilerin spektrumunun alınması sırasında dikkat edilmesi gereken en önemli faktör, seçilen çözücünün IR bölgesinin her yerinde ışığı geçirebilmesidir. Bu nedenle en fazla tercih edilen çözücüler karbontetraklorür, kloroform, karbondisülfür, sikloheksan, benzen, tetrakloroetilendir. Ayrıca kullanılan çözücünün infrared hücresinin yapıldığı maddeyi çözmemesine de dikkat edilmelidir. Hücreler genelde tuzdan (NaCl) yapılmış tabletler olduğundan sıvı örnek kesinlikle su içermemelidir. Aksi durumda örnek hücresi fiziki hasar görecektir.

Gazlar için ise havası boşaltılmış hücreler kullanılır. IR spektroskopisinde katı, sıvı, gaz ve çözelti halindeki örneklerin spektrumları alınabilir. Spektrum almadan önce “background” ölçüm almak önemlidir. Örnek eğer katı, sıvı veya gazsa havaya, çözelti ise çözücüye karşı “background” ölçümü alınır.

IR spektroskopisinde, amaç herhangi bir bileşiğin yapısı hakkında bilgi sahibi olmak veya yapısındaki değişiklikleri incelemektir. Bileşiğin alınan IR spektrumu ile yapıdaki bağların durumu, bağlanma yerleri, yapının aromatik veya alifatik olduğuna dair bir bilgi edinebiliriz. Bu yöntem tek başına çok aydınlatıcı olmamaktadır. Diğer spektroskopik yöntemlerde destekleyici olarak kullanılmalıdır. IR atlası olarak adlandırılan ve saf bileşiklerin spektrumlarının yer aldığı bir atlas bulunmaktadır. Alınan spektrumlar bu atlastaki spektrumlarla da karşılaştırılabilir. Ayrıca cihazlarla birlikte IR kütüphaneleri temin edilebilmekte ve alınan spektrumlar bu kütüphanelerle kıyaslanabilmektedir. Bu şekilde hakkında yapısal bilgi sahibi olunmayan maddelerin yapısal çözümlemesi daha kolay yapılabilmektedir.

FTIR yönteminin polimerlere uygulanmasıyla daha hassas ve sağlıklı analizler yapılabilmektedir. Bir titreşimin infrared absorpsiyona ve raman saçılmasına yol açması farklı olaylara dayandığından raman çalışmaları çoğu kez infrared çalışmaları tamamlayıcı olarak kullanılır. Bu yöntemde benzer ışık kaynaklarının kullanılmasıyla deneysel zorluklar kısmen azaltılır (Beşergil, 2003)

4.4.2. SEM

Temel olarak SEM, Tungsten, Lantan hekzaborit katottan veya alan emisyonlu gun'dan (FEG) ortaya çıkan elektronların kullanımı incelenecek malzeme yüzeyine gönderilmesi sonucu oluşan etkileşmelerden yararlanılması esasına dayanır. SEM'ler genel olarak bu elektron enerjisi 200-300 eV'dan 100 keV'a kadar değişebilir. Bu amaçla, yoğunlaştırıcı elektromanyetik merceklerle toplanan, objektif merceklerle odaklanan elektron demeti, yine elektromanyetik saptırıcı bobinlerle örnek yüzeyinde tarama işlemini gerçekleştirir. Bir taramalı elektron mikroskopunda görüntü oluşumu temel olarak; elektron demetinin incelenen örneğin yüzeyi ile yaptığı fiziksel etkileşmelerin (elastik, elastik olmayan çarpışmalar ve diğerleri) sonucunda ortaya çıkan sinyallerin toplanması ve incelenmesi prensibine dayanır.

Bunlardan ilki, gelen elektron demetindeki elektronların, malzemedeki atomlarla yapmış olduğu elastik olmayan çarpışma sonucu (yani, örnek yüzeyindeki atomlardaki elektronlara enerjilerini transfer ederek) ortaya çıkan ikincil elektronlardır. Bu elektronlar örnek yüzeyinin yaklaşık 10 nm'lik bir derinliğinden ortaya çıkarlar ve bunların tipik enerjileri en fazla 50 eV civarındadır. İkincil elektronlar foto çoğaltıcı tüp

yardımla toplanıp, örneğin tarama sinyali konumuyla ilişkilendirilerek yüzey görüntüsü elde edilir.

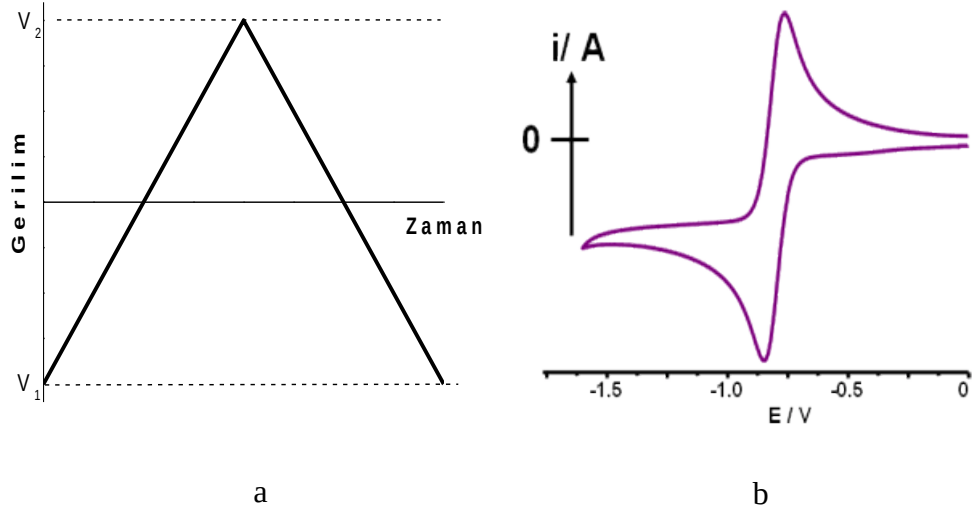
Elektron demeti ile incelenen örnek yüzeyindeki malzeme arasındaki etkileşimde ortaya çıkan diğer bir elektron grubu ise geri saçılma elektronları adı verilen elektronlardır (bu elektronlar, yüzeye gelen elektron demeti ile yaklaşık 180° açı yapacak biçimde saçılırlar). Geri saçılma elektronları, yüzeyin derin bölgelerinden (yaklaşık 300 nm'ye kadar) gelen daha yüksek enerjili elektronlardır. Bu enerjideki elektronlar bir foto çoğaltıcı tüp tarafından tespit edilemeyecek kadar yüksek enerjiye sahip olduklarından, genellikle quadrant foto dedektörlerle (yani katı hal dedektörleri) yardımla tespit edilir. Bilindiği üzere bu tür dedektörler üzerine gelen elektronların indüklediği elektrik akımın şiddetine göre çıkış sinyali verirler (kısaca hatırlatmak gerekirse, incelenen örnekteki yüksek atom numarasına sahip bir atomdan saçılan elektronun enerjisi küçük atom numaralı bir atomdan saçılana göre daha yüksektir). Sonuç olarak ikincil elektronlar incelenen örneğin kompozisyonu hakkında bilgi verir.

Gelen elektron demetinin incelenen örnek yüzeyi ile yapmış olduğu diğer bir etkileşim ise (yaklaşık 1000 nm derinlik civarında), karakteristik X ışınlarının çıktığı durumdur (enerjileri kV mertebesinde). Buna göre örneğe çarpan elektron, örnekteki atomun iç yörüngesinden bir elektron kopmasına neden olunca, enerji dengelenmesi gereği bir üst yörüngedeki elektron bu seviyeye geçer ve geçerken de ortama bir X ışını yayar ve buna da karakteristik X ışını adı verilir. Bu X ışını mesela 10 mm^2 çapındaki bir Si (Li) dedektörle algılanır, ortaya çıkan sinyal yükselticiye, oradan çok kanallı analizöre ve daha sonra da SEM sistemin bilgisayarına gönderilir. Sonuçta ortaya çıkan karakteristik X ışını (ki bu ışının enerjisi her atoma özeldir), SEM' de incelenen malzemenin element bakımından muhtevasının nitel ve nicel olarak tespit edilmesine yardımcı olur.

4.4.3. Dönüşümlü Voltametri

Dönüşümlü voltametri yöntemi kullanılarak elektrokimyasal bir sistemin özellikleri hakkında bilgiler edinilir ve ayrıca da proseslerin karmaşık taraflarının, elektron transfer reaksiyonlarının ve kinetik özelliklerinin anlaşılmasını sağlar. Bu metot değişen ve özel deneysel şartlarda (tarama hızı, çözelti bileşimi, pH, sıcaklık vb) elektrot yüzeyinde oluşturulan filminlerin elektrokimyasal davranışlarının incelenmesinde sıklıkla kullanılır. Bu metotta karıştırılmayan çözeltide, üçgen

potansiyel dalga şekli kullanarak (Şekil 4.5) sabit çalışma unun potansiyeli lineer olarak taraması ile oluşur. Potansiyel tarama süresince potantiyostat, uygulanan potansiyel sonucu oluşan akımı ölçer. Oluşan akım-potansiyel grafiği voltamogram olarak adlandırılır.



Şekil 4.5: (a) Dönüşümlü voltametri de elektroda uygulanan üçgen dalga gerilim programı, (b) elde edilen akım-potansiyel cevabı

Dönüşümlü voltamogramların incelenmesiyle;

- ◆ Bir sistemin hangi gerilimlerde ve kaç adımda indirgenip yükseltgendiğini,
- ◆ Elektrokimyasal açıdan tersinir olup olmadığını,
- ◆ Elektrot tepkimesinin bir çözelti tepkimesi ile elele gidip gitmediğini,
- ◆ Redoks tepkimesi ürünlerinin kararlı olup olmadığını,
- ◆ Yüzeye tutunma olup olmadığını anlamak mümkündür.

Tipik bir deneyde, potansiyel taramasına düşük değerinden başlanır. Anodik potansiyel taraması monomer yükseltgeninceye kadar devam eder ve polimer oluşur. Daha sonra başlangıç değerine doğru katodik geri tarama yapılır. Katodik geri tarama esnasında polimer indirgenerek elektrot yüzeyinde biriktirilir (Hibbert, 1993).

Tersinir bir proseste indirgenmiş ve yükseltgenmiş türler bir denge içerisinde. İdeal tersinir bir redoks reaksiyonunda, indirgenmiş ve yükseltgenmiş türlerin konsantrasyonları Nernst eşitliğine uyar. Bir redoks reaksiyonu Nernst eşitliğine göre ne kadar çok sapma gösterirse, tersinir reaksiyon özelliklerinden de o kadar çok sapmalar gözlenir. Nernst eşitliğine göre anodik pik potansiyeli ($E_{p,a}$) ve katodik pik potansiyeli ($E_{p,k}$) arasındaki fark aşağıdaki gibi ifade edilir.

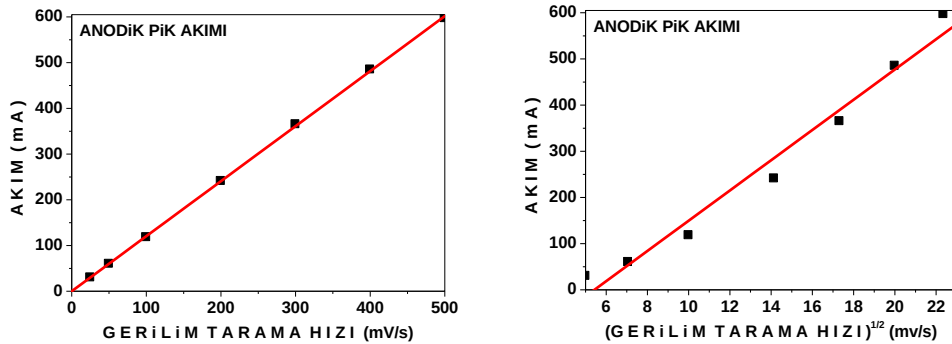
$$E_{p,a} - E_{p,k} = 2.203 \frac{RT}{nF} = \frac{0.056}{n} \quad (4.1)$$

Tersinir bir system için pik akımı, aşağıdaki gibi Randles-Sevcik eşitliğiyle tanımlanır (Bard, 1980).

$$i_p = 2.69 \times 10^5 n^{3/2} A D^{1/2} C^b v^{1/2} \quad (4.2)$$

Burada;

- n : Reaksiyondaki elektron sayısı
- A : Elektrotun yüzey alanı (cm²)
- D : Difüzyon katsayısı (cm²/s)
- C^b : İç çözeltideki elektroaktif türlerin konsantrasyonu (mol/cm³)
- v : Tarama hızı (V/s)



Şekil 4.6: Tersinir sistem için gerilim tarama hızına ve gerilim tarama hızının kareköküne karşı akım grafiği

Şekil 4.6'de görüldüğü gibi tersinir ve difüzyon kontrollü sistemlerde pik akımı, tarama hızının karekökü doğrusal orantılıdır. Bu tür prosesler için reaktantların ve oluşan ürünlerin çözücü ortamında tamamen çözündüğü kabul edilir ve yüzey prosesleri (reaktantların ve ürünlerin adsorpsiyonu) ihmal edilebilir. Bununla beraber bu kural elektroaktif polimerler için değişiklik gösterebilir. Çünkü elektroaktif polimer elektrot yüzeyine yapışır. Bu yüzden bu tür prosesler difüzyon kontrollü değildirler ve pik akımı Randles-Sevcik eşitliği ile hesaplanamaz. Onun yerine yüzeye bağlanmış türler için pik akımı aşağıdaki eşitlik ile verilir.

$$i_p = \frac{n^2 F^2 r v}{4RT} \quad (4.3)$$

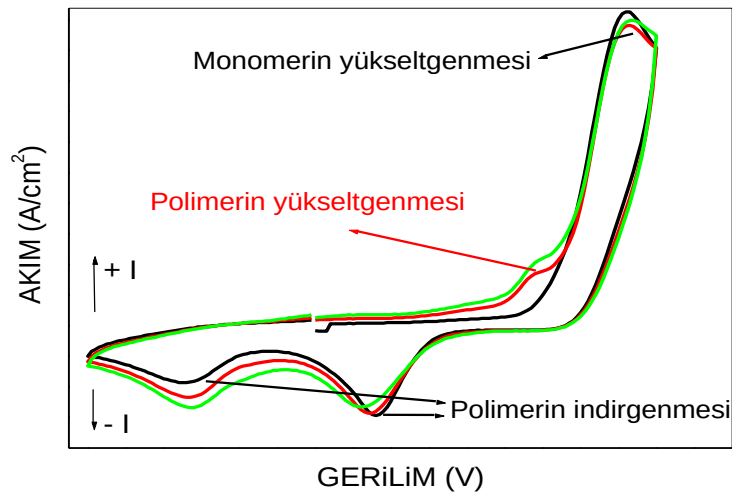
Burada;

F : Faraday sabiti(96485 C/mol)

r : Yüzeye bağlanmış elektroaktif merkezlerin konsantrasyonu

Bu yüzden bir madde yüzeye bağlı ise anodik ve katodik pik akımları, tarama hızı ile doğrusal olarak derecelendirilir. Çözeltideki veya elektrot yüzeyindeki iletken polimer filmlerin redoks reaksiyonları çok nadiren tersinirdirler. Çünkü indirgenme ve yükseltgenme esnasında polimer yapısında meydana gelen değişikliklerden dolayı, Nernst eşitiğinin kinetik sınırlamalarına uyum sağlanamaz.

Döngülü voltametri metodu iletken bir polimerin elektrokimyasal olarak büyütülmesinde de kullanılır. Elektroaktif bir monomerin polimerizasyonu tersinmez bir tepkimedir. Monomer tersinmez olarak yükseltgenir. Sistemde elektroaktif iki tür bulunmaktadır. Bunlardan ilki monomer, diğeri ise elektrot yüzeyinde birikmiş olan polimerdir. Anodik akımın artmaya başladığı potansiyel değerinde, monomerler radikal katyonlarına yükseltgenmeye başlar. Monomerin yükseltgenmesini, kimyasal eşleşme takip eder ve ilk önce dimerin, daha sonra oligomerlerin oluşumu ile sonuçlanır. Halka birim sayısının artışı ile akım şiddetinde bir artma olur. Elektroaktif bir monomerin dönüşümlü voltamogramı şekil 4.7’de verilmiştir.



Şekil 4.7: Elektroaktif bir monomerin dönüşümlü voltamogramı

4.4.4. Gerilim Kontrollü Elektroliz

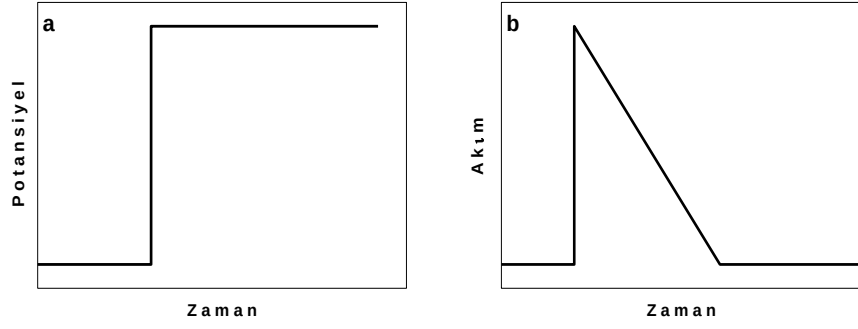
Gerilim kontrollü olarak yapılan elektroliz işlemi, çalışma, referans ve karşıt elektrotları içeren üç elektrotlu bir hücrede gerçekleştirilir. Elektroyükseltgenme durumunda çalışma elektrodu anot, karşıt elektrot katottur. Anot ve katot arasındaki gerilim farkı E , elektroliz süresince bir potansiyostat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

$$E = E_{anot} - E_{katot} + iR \quad (4.4)$$

Burada E_{anot} ve E_{katot} , anot ve katodun karşılaştırma elektroduna karşı gerilimleri, i elektroliz akımı ve R ise anot-katot arasındaki çözelti direncidir.

4.4.5. Kronoamperometri

Amperometrik elektrotlar sabit voltaj altında çalışan hücreden ibarettir. Elektroda sabit potansiyel uygulanarak sistemin termodinamik dengesi bozulur. Sistemde buna tepki olarak elektrodun daldırıldığı çözeltide bulunan tayin edilecek maddenin elektrot yüzeyinde indirgenmesi veya yükseltgenmesi sonucu bir akım oluşur. Amperometrinin esası oluşan bu akımın ölçülmesine dayanır. Durgun çözeltide çalışma elektrodu ile referans elektrot arasına incelenen sistemin voltamogramında plato bölgesinde sabit gerilim değeri uygulanırsa basit elektrot tepkimesi için zamanın karakökü ile azalan bir akım oluşur. Uygulanan sabit bir gerilimde akımın zamanla değişiminin ölçüldüğü bu yöntem kronoamperometri adını alır. Kronoamperometri deneylerinde çalışma elektroduna uygulanan etki, sabit bir gerilim basamağı uyarmasıdır (Şekil 4.8a). Başlangıçta çalışma elektrodunun gerilimi pozitifdir, $t=0$ anında çalışma elektrodunun gerilimi 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 4.8b).



Şekil 4.8: (a) Kromoamperometrik uyarı, (b) Kromoamperometrik cevap (Bard ve ark., 1980)

4.4.6. Spektroeletrokimya

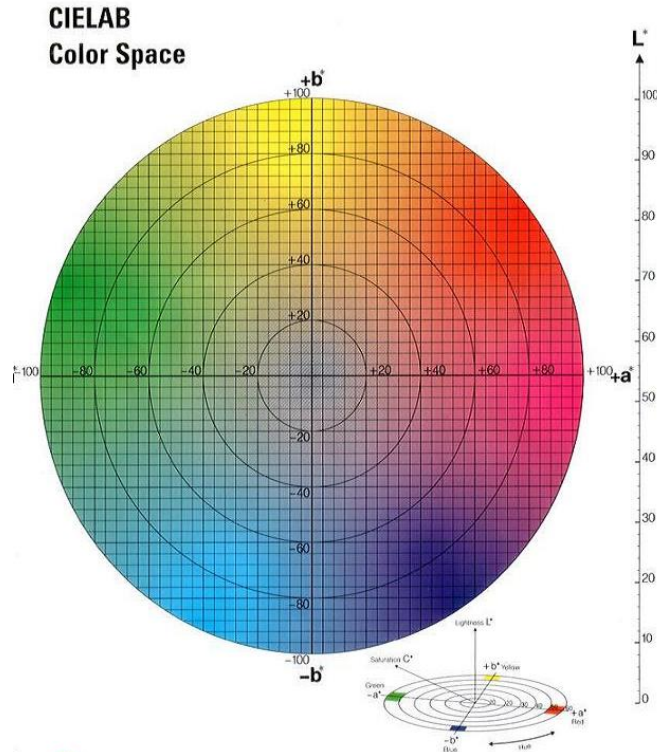
Optik ve elektrokimyasal metotların birleştirilmesi, spektroeletrokimya, inorganik, organik ve biyolojik redoks sistemlerinin büyük çoğunluğunu araştırmak için 1980'lerin başlarından beri çalışılmaktadır. Başarılı olarak optiksel görüntülemenin moleküler spesifikliği ile elektrokimyasal bozunmaların kombinasyonu akım cevabından elde edilebilen sınırlı yapısal bilgiyi sunar. Bu, reaksiyon mekanizmalarının açıklanması için ve kinetik ve termodinamik parametrelerinin tanımlanması için oldukça kullanışlıdır. Şekil 4.9'da deneylerde spektroeletrokimyasal çalışmalar için eş zamanlı kullandığımız potansiyostat ve spektrofotometre görülmektedir.



Şekil 4.9: Spektroeletrokimya çalışmalarının yürütüldüğü cihaz düzeneği

4.4.7. Kolorimetri

Elektrokromik malzemeler farklı renklere ve renk tonlarına sahiptir. Renkler sadece sözlerle tam olarak açıklanamaz. Bunun yerine renkleri objektif ve doğru şekilde değerlendirmek için renkleri sayısal değerlerle nitelendiren bir renk sistemi kullanılmaktadır. Bu amaç için kolorimetre denilen bir cihaz kullanılmaktadır. Bu cihaz ile renklere, üç boyutlu uzayda çeşitli koordinatlar verilerek tanımlanır. Her renk ölçülen değerlere göre CIE 1931 Lab renk uzayında (Şekil 4.10) konumlandırılır.



Şekil 4.10: CIE LAB renk uzayı

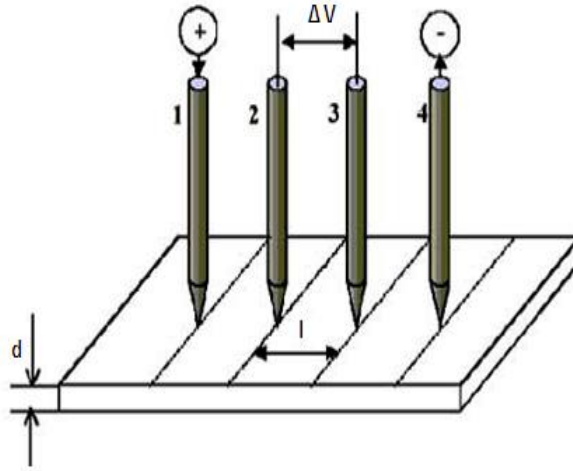
CIE LAB renk uzayında x, y ve z eksenleri sırasıyla büyüklük (a), yoğunluk (b) ve parlaklık (L) olarak tanımlanır. Bu üç değer kolorimetri analizleri ile elde edilir. Yxy sistemide ayrıca renkleri tanımlamak için kullanılır. Bu sistemde systemde CIE LAB sistemiyle benzerdir. Bu sistemde parlaklık Y, renkteki kırmızılık x, yeşil renk miktarı ise y ile gösterir.

4.4.8. Dört Nokta İletkenlik Ölçüm Tekniği

Dört noktalı elektrot tekniği ile iletkenlik ölçüm tekniği ile genellikle 1 μ A ile 1 mA arasındaki iletkenlikler ölçülebilir. Bu cihazda iletkenlik ölçümü yalıtkan yüzey üzerine yerleştirilen polimere bir düzlem üzerinde eşit aralıklarla sıralanmış elektrotlar dört farklı noktadan temas ettirilir. En dıştaki iki elektrot arasından sabit akım geçirilir iken iç kısımdaki iki elektrot ile potansiyel ölçümü yapılır. Uygulanan sabit akım ve ölçülen potansiyel değerleri kullanılarak Ohm yasasına göre direnç hesaplanır. Cihazın en basit şekilde gösterimi Şekil 4.11’de verilmiştir. Bilinen sabit akım (I) birinci elektrottan polimere uygulanır ve dördüncü elektroda ise uygulanan akım toplanır. Akım uygulanması esnasında 3 ve 4 numaralı elektrotlar arasındaki potansiyel fark ölçülür. İletkenlik ölçümü aşağıdaki eşitlik kullanılarak hesaplanır.

$$\sigma = \ln 2 / (\pi R d) \quad (4.5)$$

Burada R numunenin direnci, d numunenin kalınlığını temsil eder.



Şekil 4.11: Dört noktalı elektrot ile iletkenlik ölçümü

4.5. Polimerin Elektrokimyasal Davranışı

FADABSO’nun elektrokimyasal davranışları oda sıcaklığında, azot atmosferinde, çalışma elektrodu olarak ITO, karşıt elektrot olarak platin tel ve referans elektrod olarak gümüş tel kullanarak incelenmiştir. Çalışma elektrodu olarak kullanılan

ITO, her kullanımda önce prosedürüne uydun olarak temizlendikten sonra kullanılmıştır.

FADABSO'nun elektropolimerizasyonu asetonitril (ACN) ortamında 0.1 M TBAP destek elektroliti kullanılarak sürekli gerilim taraması yapılarak gerçekleştirilmiştir.

FADABSO'nun elektrokimyasal polimerizasyonuna,

- ◆ Gerilim tarama aralığının,
 - ◆ Gerilim tarama hızının,
 - ◆ Monomer derişiminin,
 - ◆ Döngü sayısının,
- etkisi incelenmiştir.

4.6. Polimerin Elektrokromik Özellikleri

4.6.1. Spektroelektrokimyasal çalışmalar

Poli-FADABSO'nun spektroelektrokimyasal özellikleri uygulanan gerilimin değişmesi ile elektronik geçişlerindeki değişiklikler kronoabsortimetri yöntemi olarak bilenen, kronoamperometri ve optik spektroskopisi yöntemleri birleştirilerek 0.1 M TBAP-ACN destek elektrolit çözücü ortamında incelenmiştir.

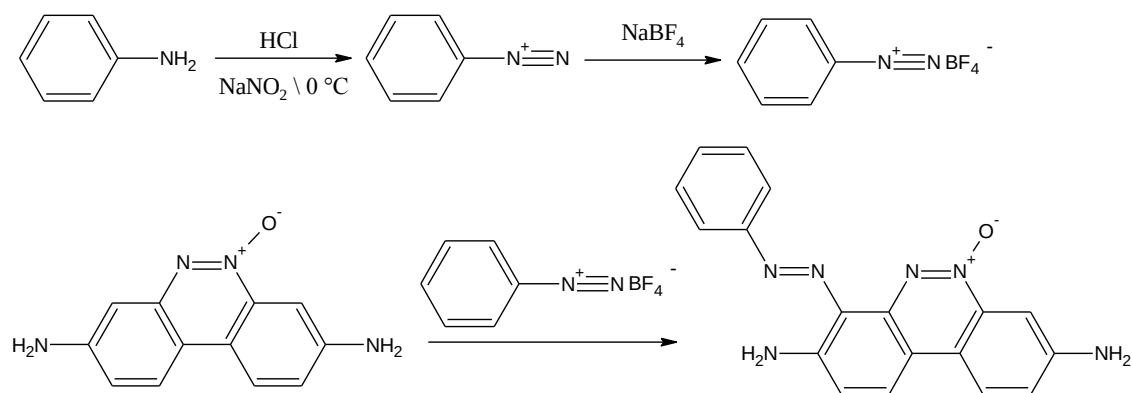
4.6.2. Polimerin aç-kapa (switching) özellikleri

Polimerin renk değişimi göstermesi ve bu değişimin hızlı olması elektrokromizm uygulamaları için önemli bir husustur. Çift potansiyel basamaklı kronoamperometri metodu polimerin optik zıtlığını ve aç-kapa zamanını incelemek için kullanılır. Çift potansiyel basamaklı kronoamperometri deneyinde, başlangıç ve ikinci potansiyel olmak üzere iki potansiyel ve bu iki potansiyelde kalma süresi belirlenir. Polimer ITO elektroda kaplandıktan sonra bir taraftan çift potansiyel basamaklı kronoamperometri metodu ile akım zaman ölçümü gerçekleştirilirken diğer taraftan eş zamanlı olarak polimerin maksimum dalga boyunda iki redoks hali arasındaki yüzde geçirgenlik (%T) değişimi ölçülmektedir.

5. DENEYSEL BULGULAR

5.1. FADABSO Monomerinin Sentezi

Bu tez çalışmada elektropolimerizasyonu gerçekleştirilen, elektrokimyasal davranışı ve spektrofotometrik özellikleri incelenen FADABSO monomeri TÜBİTAK 110T817 araştırma projesi kapsamında, Ankara Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümünde sentezlenmiştir. FADABSO'nun kimyasal olarak sentezi Şekil 5.1'de gösterilmiştir.



Şekil 5.1: FADABSO monomerinin sentezi

Anilin (4.65 g, 4.5 mL 50 mmol), 25 mL HCl çözeltisine (v/v =1:1) ilave edildi ve tuz-buz banyosunda $0-5^\circ\text{C}$ 'a soğutuldu. Karıştırılarak NaNO_2 'in (3.65 g, 53 mmol) 8 mL sudaki çözeltisi ilave edildi ve buz banyosunda 30 dakika karıştırıldı. NaBF_4 'ın (7.6 g, 70 mmol) 15 mL sudaki çözeltisi soğutuldu ve karıştırılarak hazırlanan diazonium çözeltisine sıcaklık 5°C 'yi geçmeyecek şekilde katıldı ve 10 dakika daha karıştırıldı. Çöken benzendiazonyum tetrafloroborat tuzu sinterlemiş cam süzgeçten süzüldü, sarı katı su ve eterle yıkandı. Verim 5.3 g %53. Benzendiazonyum tetrafloroboratın (0.48 g, 2.5 mmol) 2 mL DMF'deki çözeltisi, 3,8-diaminobenzo[c]sinnolin-5-oksitin (0.23 g, 1 mmol) 8 mL AcOH' deki çözeltisine karıştırılarak katıldı ve oda sıcaklığında 24 saat karıştırıldı; karışım 200 mL suya döküldü. Oluşan çökelek süzülerek ayrıldı, su ile yıkandı, havada kurutuldu ve asetondan kristallendirildi, e.n. 175°C (bozunma). Verim 0.17 g, %53.

FTIR (cm^{-1}): 3326, 3224, 3142 ve 3060 (N-H gerilmesi), 1346 ve 1193 (C-N gerilmesi), 1410 (N=N gerilmesi), 1475 ve 1326 (N-O gerilmesi)

^1H NMR (300 MHz, DMSO- d_6): δ 8,75 (t, 2H, 3-NH₂), 8,38 ve 8,35 (i, 2H, H-1 ve H-10), 7,95 (i, 2H, J= 7,5 Hz, H-2'), 7,62 (i, 1H, J=2,2 Hz, H-7), 7,55 (ü, 2H, H-3'), 7,45 (ü, 1H, H-4'), 7,35 (ii, 1H, J=9,2 ve J=2.2 Hz, H-9), 7,30 (i, 1H, J=9,5 Hz, H-2), 6,2 (t, 2H, 8-NH₂). Kütle (EI-MS): m/z 329 (M-H), 253 (M-77).

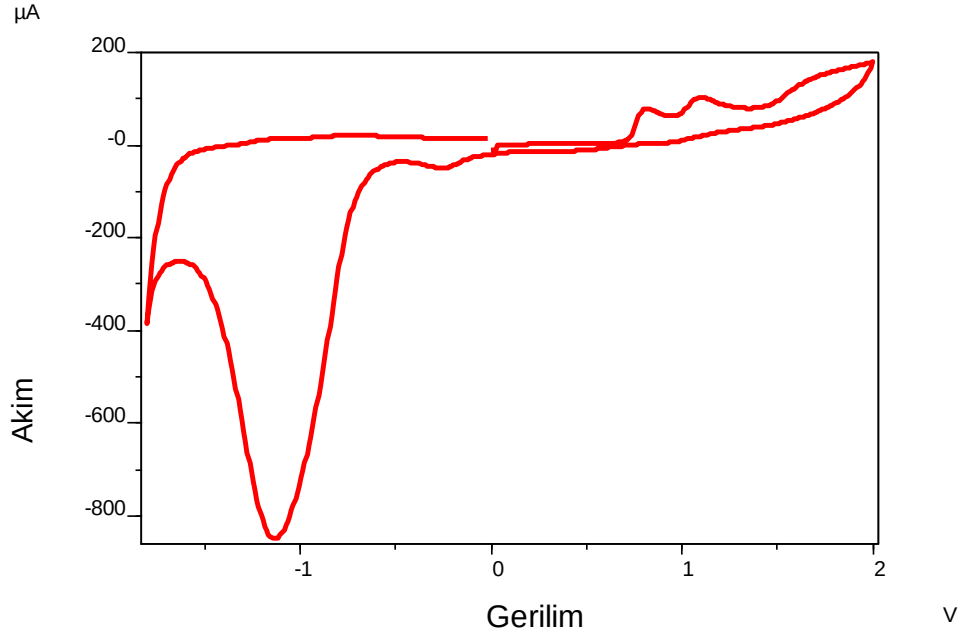
5.2. FADABSO Monomerinin Elektropolimerizasyonu

Elektrot yüzeyinde polimer filmlerin oluşturulması çeşitli polimerizasyon yöntemleri kullanılarak yapılmaktadır. Bunlar arasında kimyasal ve elektrokimyasal yöntemler daha çok kullanılmaktadır. Elektropolimerizasyonun reaksiyonların oda sıcaklığında gerçekleştirilmesi, film kalınlığının kontrolü ve homojen film eldesi gibi birçok avantajı vardır. Elektropolimerizasyonu gerçekleştirebilmek için genelde sürekli potansiyel taraması ve sabit potansiyel elektrolizi yöntemleri kullanılmaktadır. Bu çalışmada monomerin elektrokimyasal polimerizasyonu sürekli potansiyel taraması ile gerçekleştirilmiştir.

Elektrokimyasal aktivitesi en iyi olan polimer filmin elde edilebilmesi amacıyla

- ◆ Gerilim tarama aralığı,
- ◆ Gerilim tarama hızı,
- ◆ Monomer derişimi,
- ◆ Döngü sayısı gibi deneysel parametreler incelenmiştir.

FADABSO monomerinin elektrokimyasal polimerizasyonu 0.1 M TBAP- ACN destek elektrolit çözücü ortamında gerçekleştirilmiştir. Deneysel çalışmalar sırasında ITO elektrod çalışma elektrodu olarak, Pt tel karşıt elektrot olarak ve Ag tel referans olarak kullanılmıştır. Şekil 5.2'de 0.1 M TBAP içeren ACN'de 1 mM FADABSO'nun genel dönüşümlü voltomogramı verilmiştir.

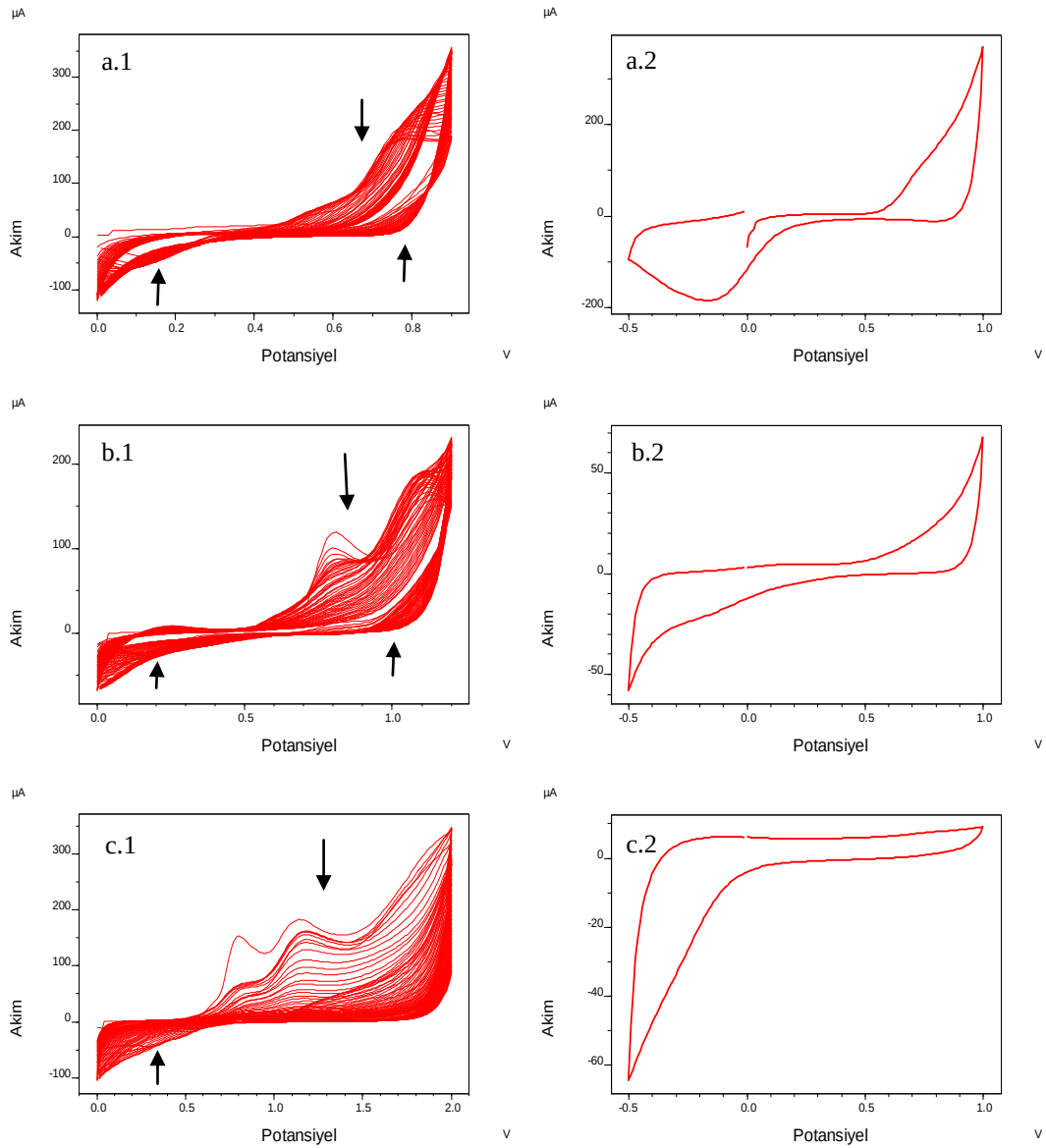


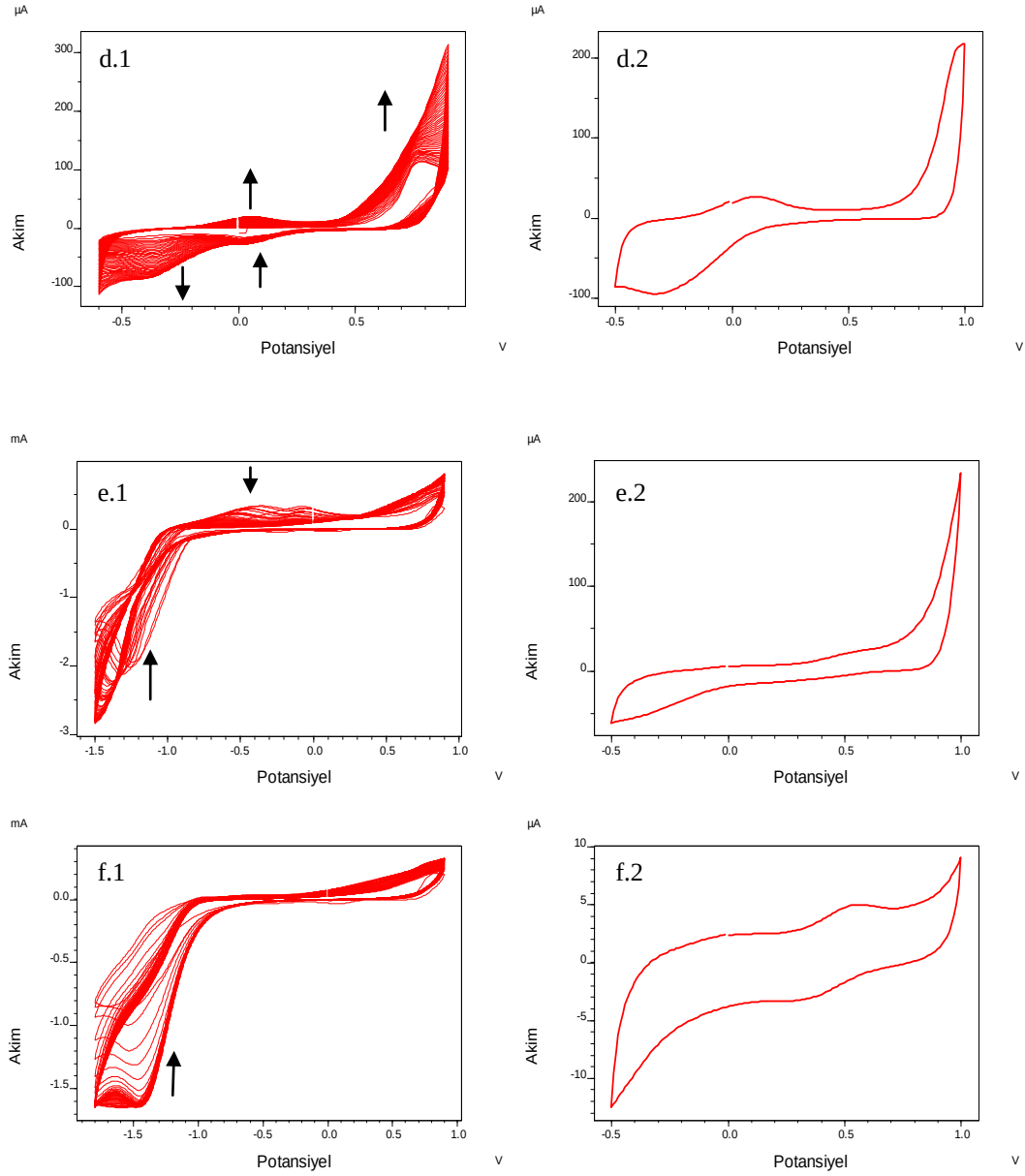
Şekil 5.2: 1 mM FADABSO monomerinin 0.1 M TBAP/ACN destek elektrolit çözücü sistemindeki genel dönüşümlü voltamogramı

5.2.1. Gerilim tarama aralığının etkisi

FADABSO monomerinin sürekli gerilim taraması ile elektropolimerizasyonunda öncelikle uygun gerilim tarama aralığı araştırılmalıdır. Polimerizasyonun en iyi şekilde gerçekleşeceği gerilim aralığını yani pozitif ve negatif gerilim sınırını bulmak için monomerin genel voltametrik davranışı incelenmiştir (Şekil 5.2). İlk olarak gerilim 0 V'da sabit tutulup pozitif gerilim sınırı monomerin birinci (+0.9 V) ikinci (+1.25 V) ve üçüncü (+2 V) yükseltgenme piki ötesinden olacak şekilde değiştirilmiştir. 1 mM FADABSO monomerinin, ITO elektrod yüzeyine 50 döngü olacak şekilde, 100 mV/s tarama hızında ve 0.1 M TBAP içeren ACN destek elektrolit-çözücü ortamında 0 ile +0.9 V; 0 ile +1.25 V ve 0 ile +2 V gerilim tarama aralıklarında polimerizasyonu gerçekleştirilmiştir. Her bir çalışmadan sonra çalışma elektrodu monomer ve elektrolit fazlasından kurtarılacak için asetonitril ile yıkandıktan sonra incelenmiş ve yüzeyinde kahverengi bir kaplamanın oluştuğu gözlenmiştir. Bu polimerleşmelere ait çok döngülü dönüşümlü voltamogramlar ve her bir elektropolimerizasyon sonucu elde edilen kaplanmış elektrodun 0.1 M TBAP içeren ACN'deki boş çözelti voltamogramları Şekil 5.3 a, b ve c'de verilmiştir. Voltamogramlar incelendiğinde 0 ile +0.9 V gerilim aralığında yani birinci yükseltgenme piki ötesinden dönülerek elde edilen dönüşümlü voltamogramda ilk döngüde monomerin yükseltgenme piki devam eden döngüler ile

azalmış ve polimerin indirgenme ve yükseltgenmesine ait piklerin sürekli gerilim taraması ile akımlarında ok yönünde azalma meydana geldiği gözlemlenmiştir. 0 ile +1.25 V ve 0 ile +2V gerilim aralıklarında elde edilen polimer filme göre 0 ile +0.9 V gerilim aralığında elde edilen polimer filmin daha elektroaktif olduğu gözlenmiştir. Negatif gerilim sınırını bulmak için ise pozitif gerilim sınırı +0.9V olarak sabit tutulmuş ve negatif gerilim değerleri değiştirilmiştir. -0.6 V ile +0.9 V; -1.5 V ile +0.9 V ve -1.8 V ile +0.9 V gerilim tarama aralıklarında polimerleşmeler gerçekleştirilmiştir. Şekil 5.3 d, e ve f'de verilen voltamogramlar incelendiğinde -0.6 ile +0.9 V gerilim tarama aralığında en fazla film büyümesinin olduğu, dolayısıyla en iyi polimerleşmenin bu gerilim tarama aralığında gerçekleştiğine karar verilmiştir.



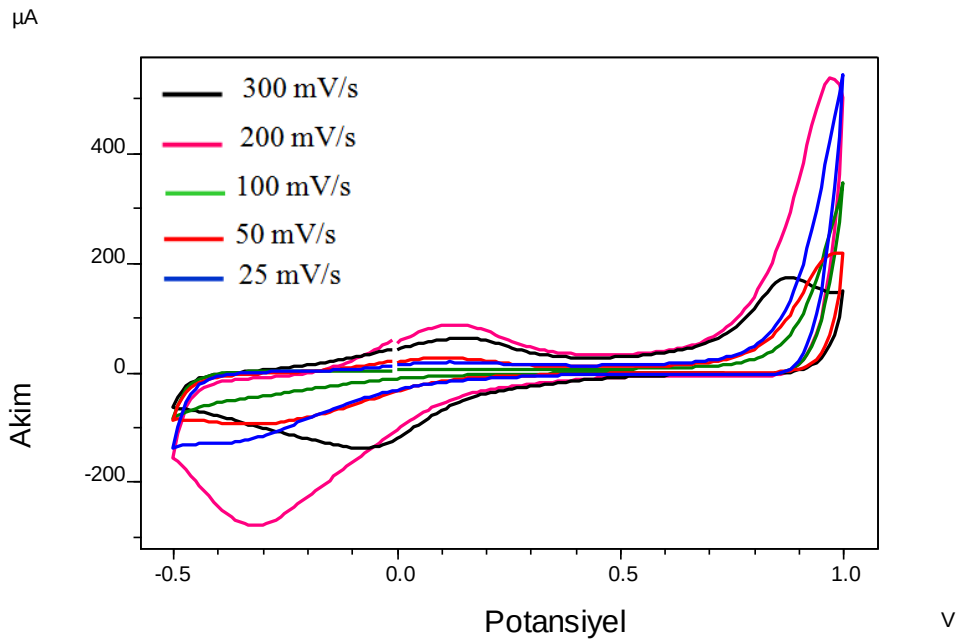


Şekil 5.3: Poli-FADABSO'ya ait a.1) 0 ile +0.9 V b.1) 0 ile +1.25 V c.1) 0 ile +2,00 V d.1) -0.6 ile +0.9V e.1) -1.5 ile +0.9 V f.1) -1.8 ile +0.9 V gerilim tarama aralıklarındaki dönüşümlü voltamogramları ve a.2,b.2, c.2, d.2, e.2, f.2) oluşan polimerlerin monomersiz boş çözelti ortamındaki davranışları(100 mV/s)

5.2.2. Gerilim tarama hızının etkisi

FADABSO'nun sürekli gerilim taraması ile elektropolimerizasyonunda gerilim tarama hızının etkisi önemlidir. Bu çalışmada 1 mM FADABSO monomeri ve 0.1 M TBAP içeren ACN ortamında -0.6 V ile +0.9 V gerilim tarama aralığında 25 mV/s, 50 mV/s, 100 mV/s ,200 mV/s ve 300 mV/s gerilim tarama hızlarında 50 döngülük

polimerizasyonlar gerçekleştirilmiştir. Elektrot yüzeyinde elde edilen polimer filmlerin monomer içermeyen 0.1 M TBAP-ACN destek elektrolit-çözücü sistemindeki voltamogramları karşılaştırılarak Şekil 5.4’de verilmiştir. Bu voltamogramlardan görüldüğü üzere gerilim tarama hızı çok düşük olduğunda oluşan filmin elektroaktivitesi daha düşüktür. Elektropolimerizasyon sırasındaki gerilim tarama hızının artmasıyla kaplanmış elektrodun boş çözeltideki elektroaktivitesi de artmaktadır. Maksimum boş çözelti pik akımı 200 mV/s gerilim tarama hızındaki elektropolimerizasyon ile kaplanan ITO elektrotta elde edilmiştir.

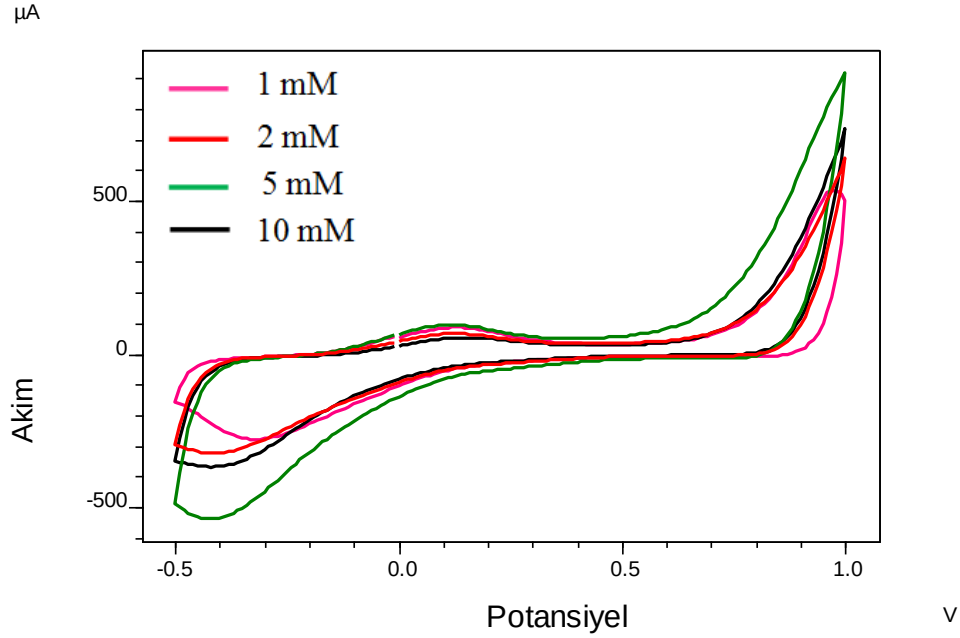


Şekil 5.4: 0.1 M TBAP içeren asetonitrilde farklı gerilim tarama hızlarındaki poli-FADABSO’ya ait dönüşümlü voltamogramların karşılaştırılması.

5.2.3. Monomer derişiminin etkisi

FADABSO’nun sürekli gerilim taraması ile elektropolimerizasyonuna monomer derişiminin etkisini araştırmak için 0.1 M TBAP içeren asetonitril ortamında -0.6 V ile +0.9 V gerilim tarama aralığında, 200 mV/s gerilim tarama hızında 50 döngülük polimerizasyonlar gerçekleştirilmiştir. Monomer derişimi olarak 1 mM, 2 mM, 5.0 mM ve 10.0 mM derişimleri çalışılmıştır. Düşük monomer derişiminde polimer filmin büyümesinin daha az olduğu monomer derişiminin artması ile elektropolimerizasyon miktarının arttığı ve polimer filmin elektrot yüzeyinde daha koyu kahverengi ve kalın bir film oluşturduğu gözlemlenmiştir. Ancak monomer derişimin daha arttırılmasıyla

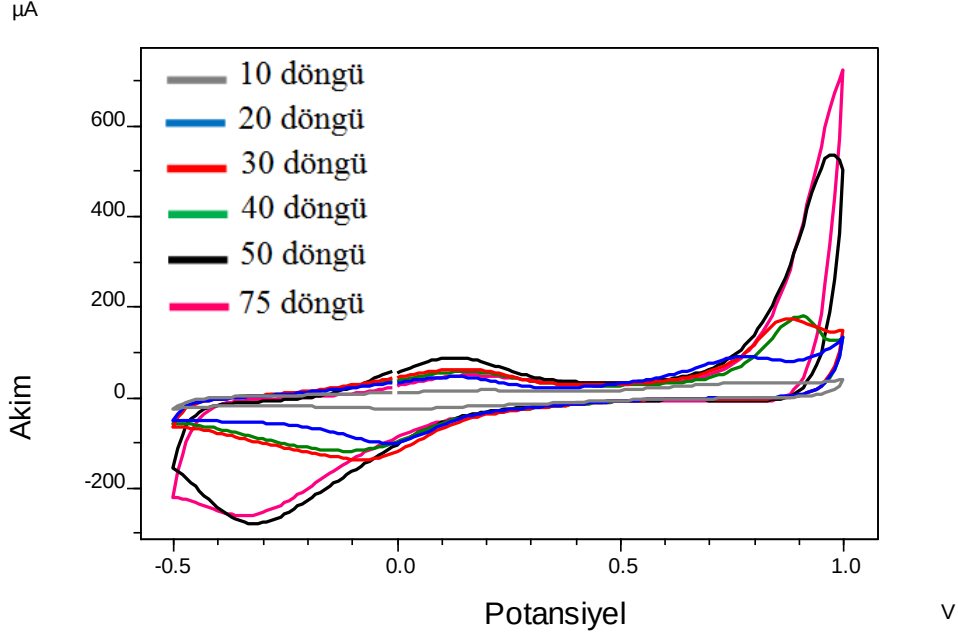
polimerin büyümesinin azaldığı gözlemlenmiştir. Farklı derişimlerde elde edilen poli-FADABSO kaplı elektrotların monomer içermeyen 0.1 M TBAP-ACN destek elektrolit-çözücü sistemindeki boş çözelti voltamogramları karşılaştırılarak Şekil 5.5’de verilmiştir.



Şekil 5.5: 0.1 M TBAP içeren asetonitrilde farklı derişimlerde elde edilen poli-FADABSO’ye ait dönüşümlü voltamogramların karşılaştırılması (200 mV/s).

5.2.4. Döngü sayısının etkisi

0.1 M TBAP-ACN destek elektrolit-çözücü ortamında, 200 mV/s gerilim tarama hızında, -0.6 V ile +0.9 V gerilim tarama aralığında 1 mM FADABSO’nun sürekli gerilim taraması ile elektropolimerizasyonuna döngü sayısının etkisi araştırmak için, farklı döngü sayılarında elektropolimerizasyonlar gerçekleştirilmiştir. Farklı döngü sayılarında elde edilen poli-FADABSO filmlerin monomer içermeyen 0.1 M TBAP/ACN destek elektrolit-çözücü ortamındaki dönüşümlü voltamogramları karşılaştırılarak şekil 5.6’da verilmiştir.

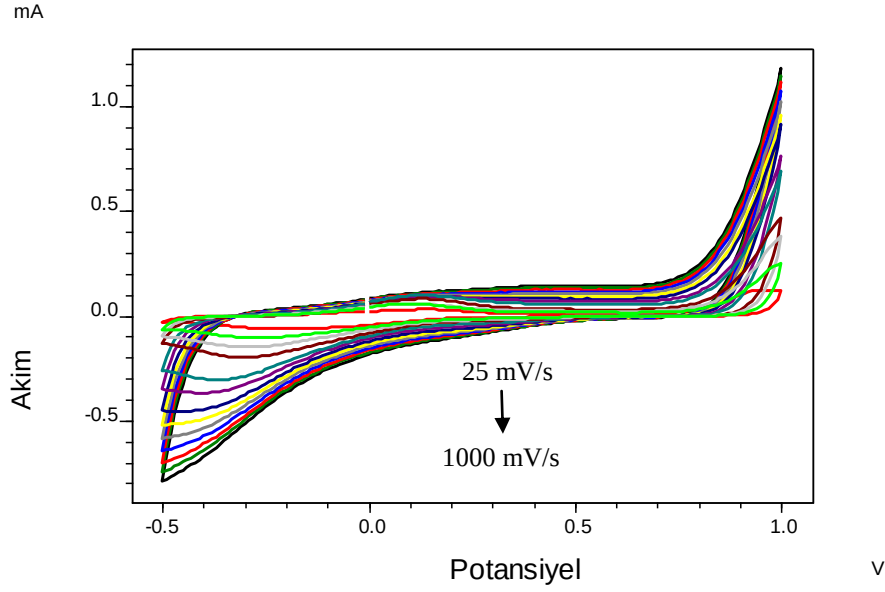


Şekil 5.6: 0.1 M TBAP içeren asetonitrilde farklı döngü sayılarında elde edilen poli-FADABSO'ya ait dönüşümlü voltamogramların karşılaştırılması (200 mV/s).

Boş çözelti voltamogramları incelendiğinde döngü sayısının artmasıyla pik akımlarında artış olduğu, katodik ve anodik pik gerilimlerinin giderek negatif bölgeye kaydığı belirlenmiştir. Bu durum bize döngü sayısının artması ile yüzeydeki kaplama miktarının arttığı göstermektedir. Ancak 75 döngü sayısında gerçekleşen polimerleşmenin yaklaşık 50. döngülerden sonra yükseltgenme ve indirgenme pik akımlarında azalma gözlemlenmiş dolayısıyla yüzeyde biriken polimer miktarı arttıkça yüzeyin elektroaktivitesinin düştüğü sonucuna varılmıştır. Sonuçlar karşılaştırıldığında polimerleşmenin 50 döngü sayısında gerçekleştirilmesine karar verilmiştir.

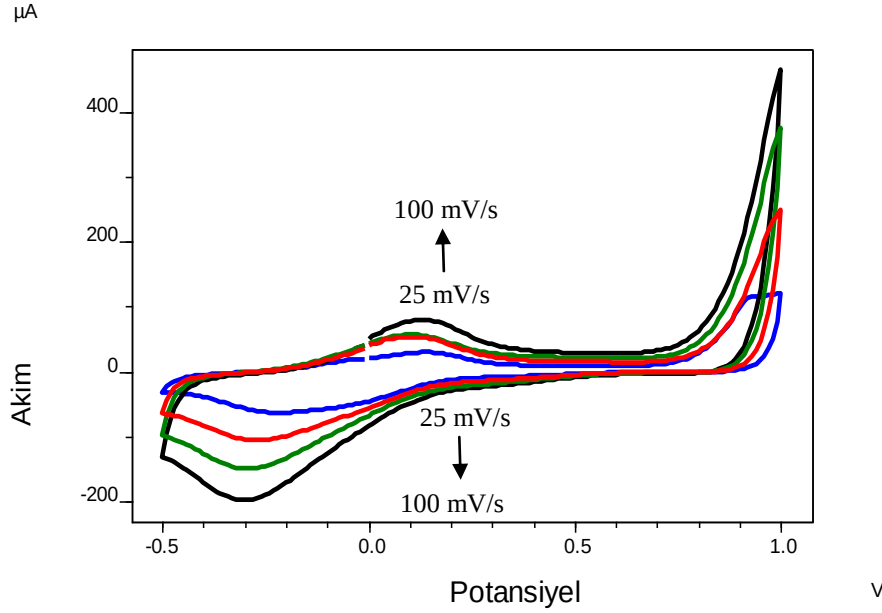
5.2.5. Poli-FADABSO'nun pik akımına gerilim tarama hızının etkisi

FADABSO'nun sürekli gerilim taraması ile elektropolimerizasyonunda pik akım şiddetinin tarama hızı ile değişim prosesinin difüzyon kontrollü ya da elektrot üzerine adsorpsiyon kontrollü olarak mı gerçekleştiğini görmek önemlidir. Şekil 5.7'de poli-FADABSO filmine uygulanan gerilim tarama hızı (25, 50, 75, 100, 200, 300, 400, 500, 600, 700, 800, 900, 1000 mV/s) arttıkça katodik ve anodik pik akım şiddetlerinin de arttığı gözlemlenmiştir.



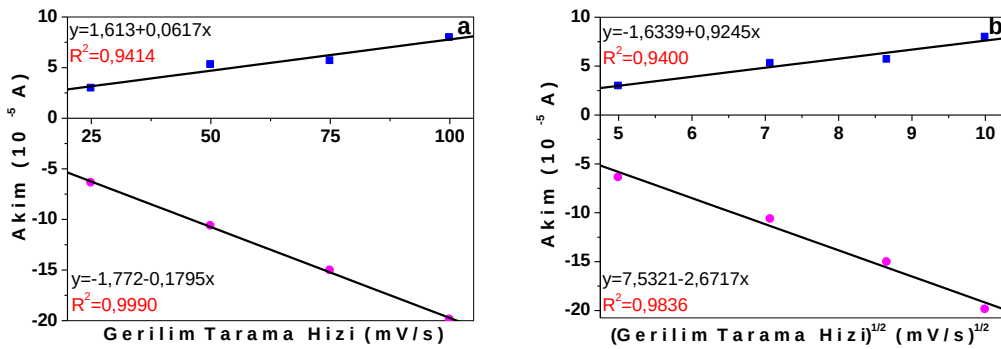
Şekil 5.7: 0.1 M TBAP içeren asetonitrilde farklı gerilim tarama hızlarında elde edilen poli-FADABSO'ya ait dönüşümlü voltamogramların çakıştırılması.

Ancak polimerin düşük tarama hızlarında (25, 50 ,75 ve 100 mV/s) ve yüksek tarama hızlarında (200, 300, 400, 500, 600, 700, 800, 900 ve 1000 mV/s) farklı redoks proseslerine sahip olduğu görülmüştür. Bu yüzden bu redoks prosesi iki durum için ayrı ayrı değerlendirilmiştir. Şekil 5.8'de düşük tarama hızlarındaki potansiyel-akım grafikleri görülmektedir. Polimere uygulanan gerilim tarama hızı arttıkça pik akımlarının arttığı görülmektedir.



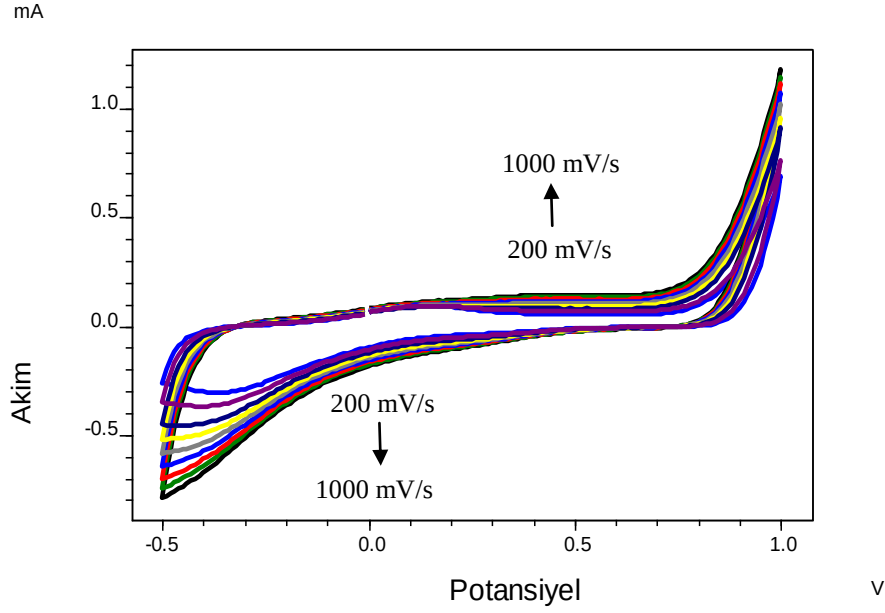
Şekil 5.8: Poli-FADABSO'nun düşük tarama hızlarındaki cevap voltomogramları (TBAP-ACN)

Etken redoks prosesini belirleyebilmek için katodik ve anodik pik akım şiddetlerine karşılık gerilim tarama hızı ve gerilim tarama hızının karekökü grafikleri çizilmiştir (Şekil 5.9). Grafikler incelendiğinde gerilim tarama hızı artışı ile pik akım şiddetinde doğrusal bir artış gözlenmiştir. Bu doğrusal bağıntı, redoks prosesinin ITO elektrot üzerine adsorpsiyonu ile kontrollü olduğunu; oluşan pikin bir yüzey piki olduğunu göstermektedir.



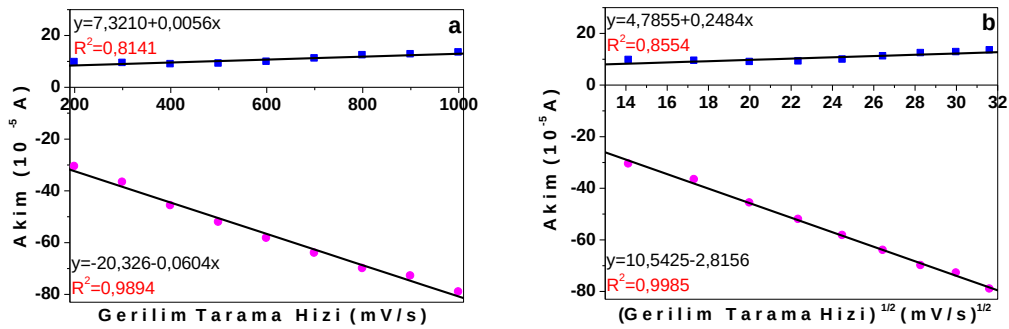
Şekil 5.9: Poli-FADABSO filmine ait düşük tarama hızlarındaki pik akımlarının (a) gerilim tarama hızına, (b) gerilim tarama hızının kareköküne karşı değişimi.

Aynı şekilde yüksek tarama hızları içinde etken redoks prosesi incelenmiştir. Şekil 5.10'da yüksek tarama hızlarındaki potansiyel-akım grafikleri görülmektedir. Polimere uygulanan gerilim tarama hızı arttıkça pik akımlarının arttığı görülmektedir.



Şekil 5.10: Poli-FADABSO'nun yüksek tarama hızlarındaki cevap voltomogramları (TBAP/ACN)

Etken redoks prosesini belirleyebilmek için katodik ve anodik pik akım şiddetlerine karşılık gerilim tarama hızı ve gerilim tarama hızının karakökü grafikleri yüksek tarama hızları için de çizilmiştir (Şekil 5.11). Grafikler incelendiğinde gerilim tarama hızının karakökünün artışı ile pik akım şiddetinde doğrusal bir artış gözlenmiştir. Bu doğrusal bağıntı, redoks prosesinin ITO elektrot üzerine difüzyon kontrollü oluştuğunu göstermektedir.

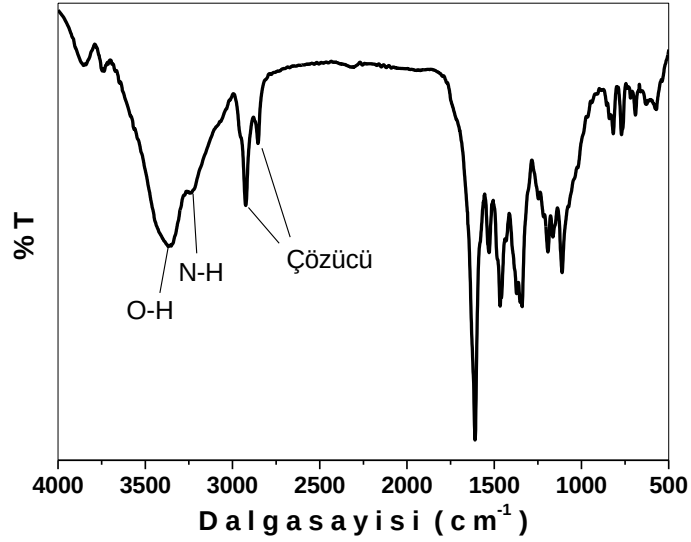


Şekil 5.11: poli-FADABSO filmine ait yüksek tarama hızlarındaki pik akımlarının (a) gerilim tarama hızına, (b) gerilim tarama hızının kareköküne karşı değişimi.

5.3. Polimer ve Polimer kompozitlerin FTIR spektrumları

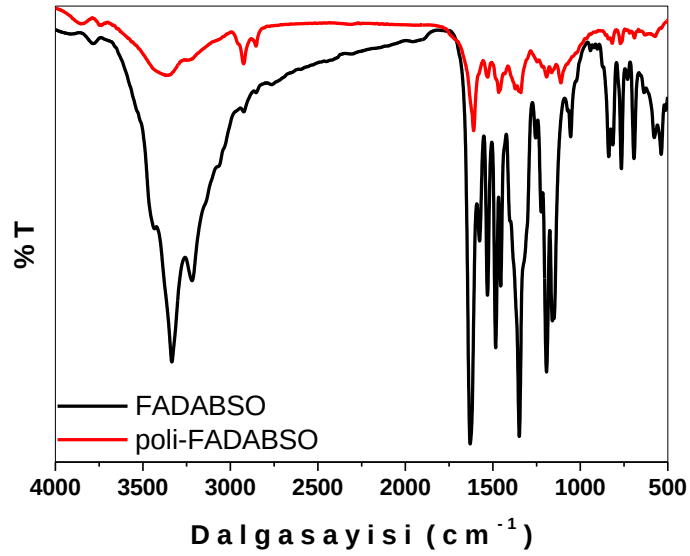
FADABSO monomeri ITO elektrot yüzeyine belirlenen optimum koşullarda elektrokimyasal polimerizasyon metoduyla polimerleştirilmiştir. Sentezlenen poli-

FADABSO dimetilformamit (DMF) çözücüsüne daldırılarak çözülmüş ve KBr ile karıştırılmıştır. Daha sonra DMF buharlaştırılarak ortamdaki uzaklaştırılmış ve kurutulmuştur. Kurutma işlemi tamamlandıktan sonra poli-FADABSO'nun KBr ile pellet hazırlanmış ve FTIR analizleri gerçekleştirilmiştir. Şekil 5.12'de poli-FADABSO'ya ait FTIR spektrumu görülmektedir.



Şekil 5.12: poli-FADABSO'ya ait FTIR spektrumları

Şekil 5.12 incelendiğinde 3362 cm^{-1} 'de gözlemlenen band çözülme işleminden sonra kurutmanın tam olarak gerçekleştirilememesinden kaynaklanan suyun yapısında bulunan O-H gerilmesine aittir. 3225 cm^{-1} 'de ise polimerin yapısında bulunan N-H gerilmesine aittir. 2925 ve 2850 cm^{-1} 'de polimerimizi çözdüğümüz ortama ait band gözlemlenmiştir. Şekil 5.13'de FADABSO ve poli-FADABSO'ya ait FTIR spektrumları karşılaştırılmıştır.

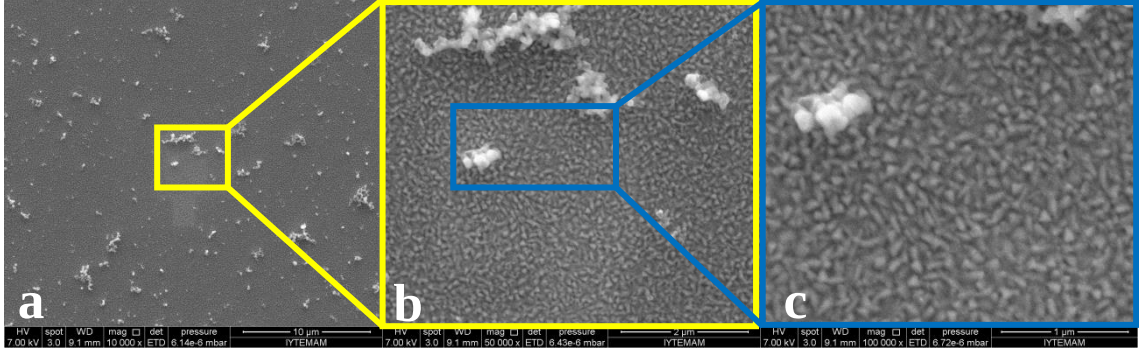


Şekil 5.13: FADABSO ve poli-FADABSO'ya ait FTIR spektrumları

Monomere ve polimere ait FTIR spektrumları karşılaştırıldığında monomerde görülen bandlar, polimerde birleşerek yayvanlaşmıştır. Bu da bizim için polimerizasyonun gerçekleştiğinin bir diğer kanıtıdır.

5.4. Polimer Filmin SEM fotoğrafları

FADABSO sürekli gerilim taraması yöntemiyle ITO elektrot yüzeyine polimerleştirilmiş ve sentezlenen polimer filmin morfolojik yapısının incelenmesi amacıyla SEM yöntemi kullanılmıştır. TBAP/ACN destek elektrolit-çözücü sisteminde 200 mV/s tarama hızında 50 döngü sürekli gerilim taraması ile ITO yüzeyine kaplanan polimer filmin farklı ölçeklerde (10000, 50000 ve 100000) yüzey görüntüleri alınmıştır. Şekil 5.14'de ITO elektrot yüzeyindeki poli-FADABSO'nun yüzey görüntüleri verilmiştir.

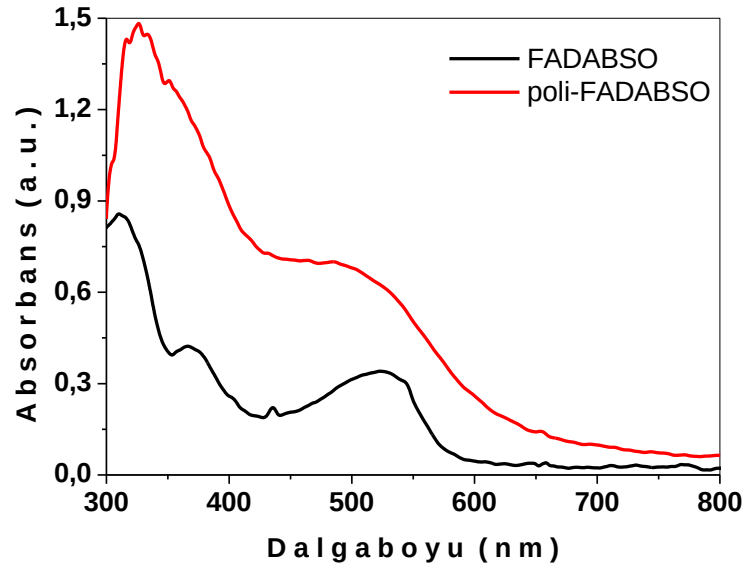


Şekil 5.14: ITO elektrot yüzeyindeki poli-FADABSO filminin a) 10000, b) 50000, c) 100000 kat büyütülerek kaydedilen SEM fotoğrafları (görüntü alınan alanlar çerçeveyle belirtilmiştir.)

SEM görüntülerinden yola çıkılarak ITO elektrot yüzeyinde polimer filmin homojen bir şekilde oluştuğu görülmüştür.

5.5. Monomer ve Polimerin Optik Karakterizasyonu

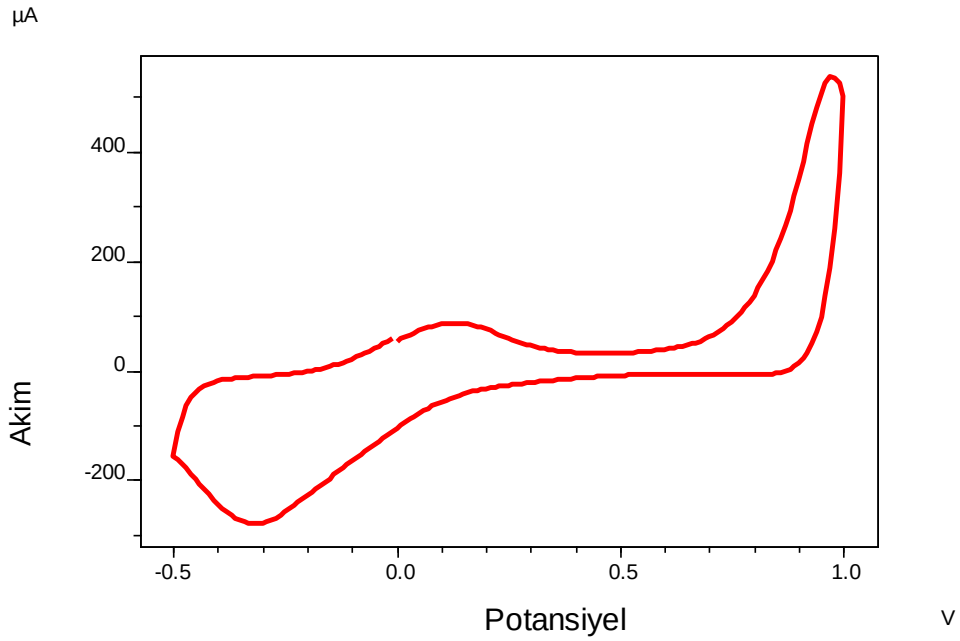
FADABSO monomeri ve elektrokimyasal polimerizasyon ürünü poli-FADABSO'ya ait UV-Vis spektrumları ACN içinde alınmıştır (Şekil 5.15). FADABSO monomerine ait spektruma bakıldığında, 311, 368 ve 526 nm'de üç ana absorpsiyon bandı görülmektedir. ITO elektrot yüzeyine kaplanmış poli-FADABSO'ya ait spektruma bakıldığında ise 325 ve 494 nm'de iki ana absorpsiyon bandı görülmektedir. Monomere ait 311 ve 368 nm'deki bandların polimerizasyon sonunda birleşerek polimere ait 325 nm'deki absorpsiyon bandını oluşturmuştur. Absorpsiyon şiddeti monomere göre artmıştır. Ayrıca elde edilen bandların monomere ait bantlara göre daha yayvan olduğu görülmüştür. Bu yayvanlaşmanın nedeni ise katı halde π - π^* etkileşiminin daha güçlü olmasından kaynaklanmaktadır. FADABSO ve poli-FADABSO'nun absorpsiyon bantlarından hesaplanan optik bant boşluğu değerleri sırasıyla 2.17 ve 1.99 eV'dur.



Şekil 5.15: Monomer ve polimere ait UV-vis absorpsiyon spektrumları

5.6. Polimerin Elektrokimyasal Karakterizasyonu

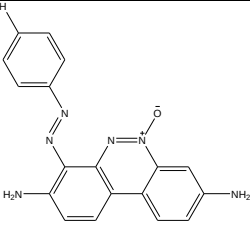
Poli-FADABSO'nun TBAP/ACN destek elektrolit-çözücü sistemindeki voltomogramları Şekil 5.16'da görülmektedir. Voltomogram incelendiğinde poli-FADABSO'ya ait +0,94 V ve +0,12 V'da iki adet tersinmez yükseltgenme piki ve -0,3 V'da ise bir adet tersinmez indirgenme piki görülmektedir.



Şekil 5.16: Poli-FADABSO'ya ait dönüşümlü voltomogram (TBAP/ACN)

Elektrokimyasal ve optik ölçümler sonunda elde edilen bilgilerle, optik ve elektrokimyasal bant boşlukları hesaplanmıştır (Çizelge 5.1). Polimerizasyon sonucunda optik bant boşluğunun artması polikonjuge bağ yapısından kaynaklanabilir. (Baycan Koyuncu, 2011)

Çizelge 5.1: poli-FADABSO'nun elektrokimyasal ve optik bant boşluğu değerleri

	İndirgenme pik potansiyeli (V)	Yükseltgenme pik potansiyeli (V)	HOMO (eV)	LUMO (eV)	Elektrokimyasal bant boşluğu (eV)	Optik bant boşluğu (eV)
 Poli-FADABSO	-0.3	0.94	-5.565	-4.38	1.276	1.99

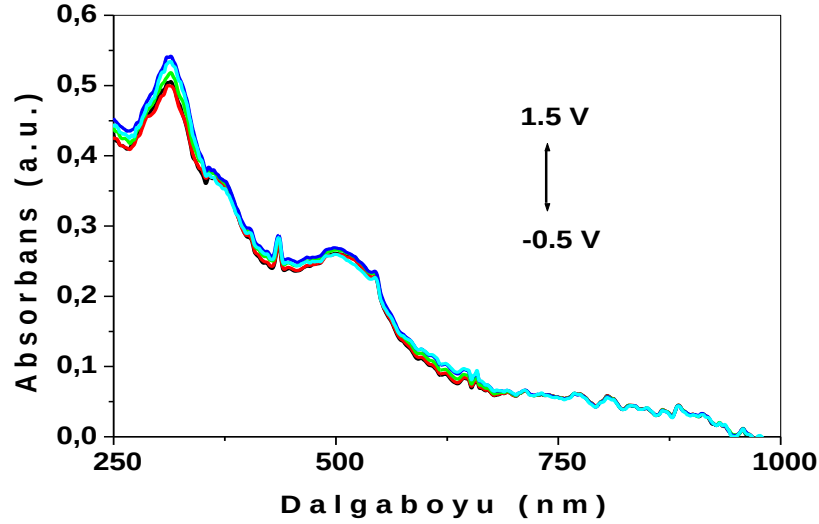
5.7. Spektroelektrokimyasal Çalışmalar

Spektroelektrokimya, elektrokimyasal ve spektroskopik yöntemlerin eş zamanlı kullanıldığı bir tekniktir. Spektroskopik ölçümler genellikle elektroliz sırasında elektrodun daldırıldığı çözeltide yapılır. Çalışmanın bu kısmında uygulanan gerilimin artırılması ile polimer filmlerin elektronik geçişlerinin incelenmesi için spektroelektrokimyasal deneyler yapılmıştır. FADABSO monomerinin elektrokimyasal olarak polimerleştirilmesi ile elde edilen poli-FADABSO filminin farklı redoks hallerine karşılık gelen farklı gerilimlerin uygulanması ile polimer filmlerin absorpsiyon spektrumlarındaki değişimler incelenmiştir.

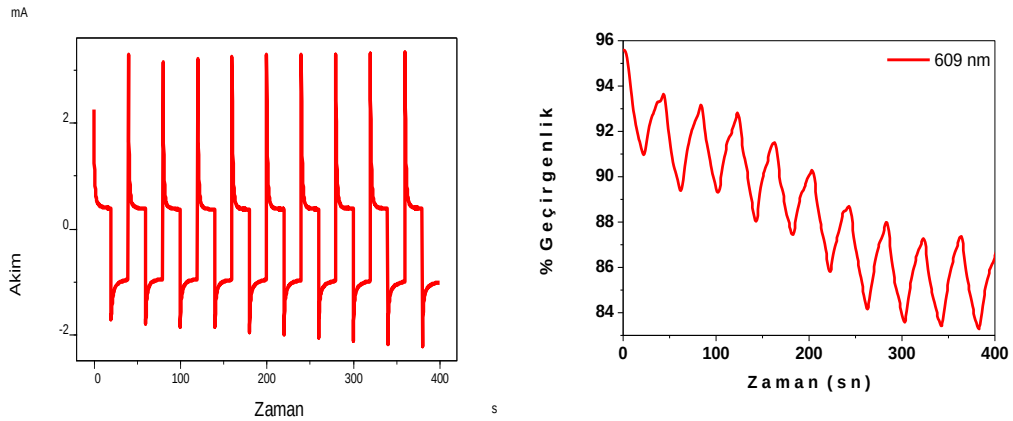
5.7.1. FADABSO ve poli-FADABSO'nun elektrokromik özelliklerinin incelenmesi

Poli-FADABSO'nun spektroelektrokimyasal incelemelerinden önce monomerinin spektroelektrokimyasal incelenmesi yapılmıştır. Bu işlem sırasında, spektroelektrokimyasal hücrede referans elektrot olarak Ag/Ag^+ elektrodu, karşıt elektrot olarak Pt tel elektrot ve çalışma elektrodu olarak Pt tül elektrot kullanılmıştır. Pt tül elektroda +1.5 V'dan başlayarak -0.5 V'a kadar azalan gerilim değerleri uygulanmış

ve UV-vis bölge absorpsiyon spektrumları kaydedilmiştir (Şekil 5.17). Monomerin farklı gerilim değerlerinin uygulanması ile elde edilen UV-vis bölge absorpsiyon spektrumları incelendiğinde -0.5 V'da absorpsiyon şiddetinin en düşük olduğu, uygulanan gerilim değerlerinin artması ile absorpsiyon şiddetinde çok küçük de olsa artış olduğu belirlenmiştir (Şekil 5.18).



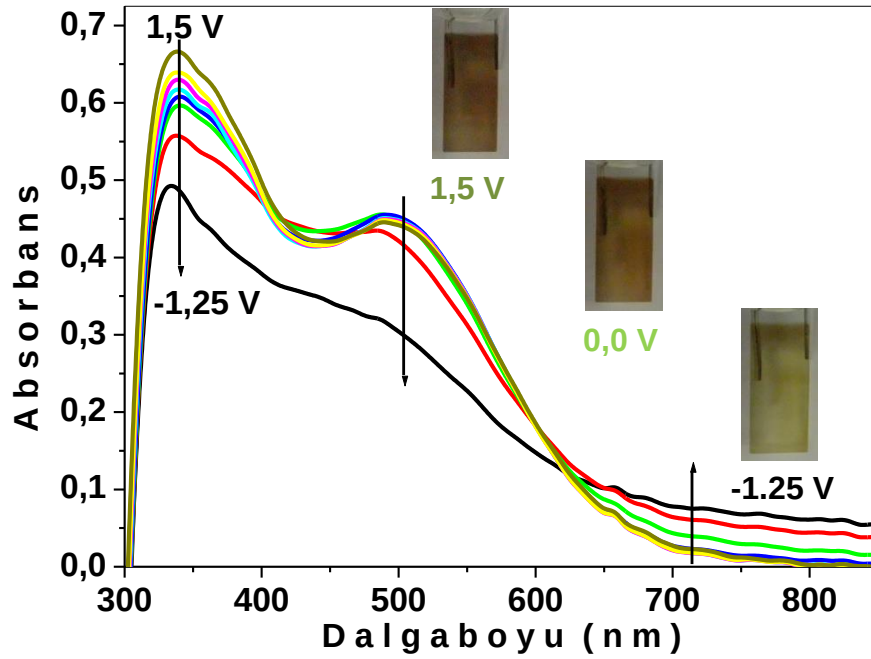
Şekil 5.17: 1 mM FADABSO ve 0.1 M TBAP içeren asetonitril çözeltisinde 100 mV/s gerilim tarama hızında -0.5 V ile +1.5 V arasında voltajlar uygulanarak elde edilen UV-vis bölge absorpsiyon spektrumu.



Şekil 5.18: -0.5 V ile +1.5 V potansiyel aralığında eş zamanlı olarak elde edilen Poli-FADABSO'nun, (a) 20 sn süre ile 30 defa ölçülen akım-zaman eğrisi, (b) 690 nm dalga boyundaki % geçirgenlik değişimi.

Polimer filmin spektroeletrokimyasal olarak incelemesi için, potansiyodinamik polimerizasyon ile şeffaf ITO elektrot yüzeyinde polimer filmin kaplanması sağlanmıştır. 1 mM FADABSO ve 0.1 M TBAP içeren ACN'de -0.6 V ile +0.9V gerilim tarama aralığında 50 döngü ve 200 mV/s tarama hızında ITO elektrotta polimere ait kahverengi bir film elde edilmiştir. ITO elektrot üzerinde elektropolimerizasyon ile

oluşturulan polimerin voltaj değişimlerinin etkisi ile optik özelliklerindeki değişimleri izlemek amacıyla spektroeletrokimyasal çalışmalar yapılmıştır. Bu amaçla polimer film ile kaplanmış ITO elektroda spektroeletrokimyasal hücrede farklı gerilim değerleri uygulanarak filmin UV-vis bölge absorpsiyon spektrumları kaydedilmiştir. 339 ve 500 nm'deki absorpsiyon bandının şiddeti azalırken, tersinir olarak 800 nm civarındaki absorpsiyon bandının şiddeti artmaktadır. Uygulanan potansiyel ile absorpsiyon bandalarında meydana gelen değişimden dolayı polimerin rengi kahverengiden sarıya doğru değişmiştir (Şekil 5.19).

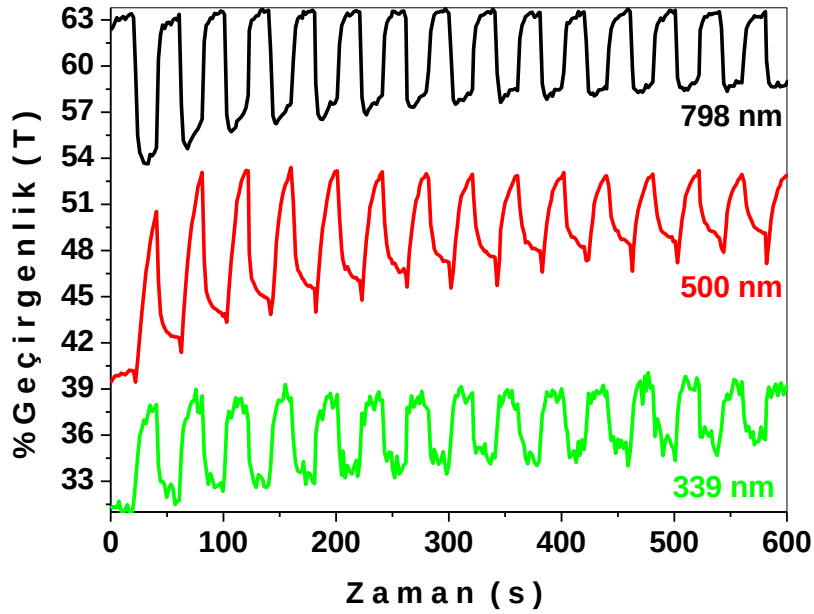


1.5 V	1 V	0,5 V	0,0 V	-0,5 V	-1 V	-1.25 V
L:81,1	L:81,2	L:81,3	L:81,2	L:81,1	L:81,1	L:81,1
a:21,2	a:21,6	a:21,9	a:22,1	a:22,1	a:16,9	a:15,4
b:13,1	b:13,1	b:13,1	b:12,9	b:13,5	b:15,2	b:16,1

Şekil 5.19: -1.25 V ile +1.5 V potansiyel aralığında eş zamanlı olarak elde edilen poli-FADABSO'nun spektroeletrokimyasal davranışı ve renk değişimi

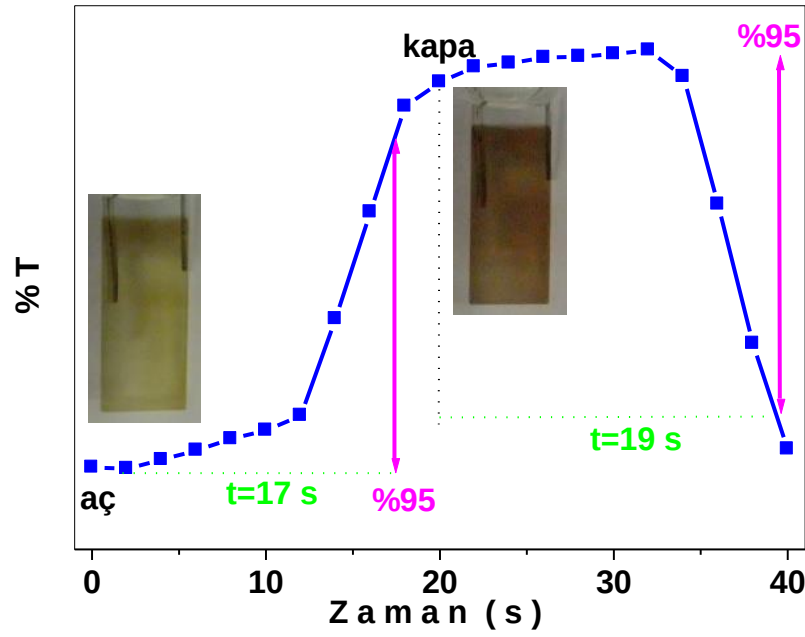
Şekil 5.20'de poli-FADABSO'nun yüzde optik geçirgenlik değişimleri verilmiştir. Bu çalışma sırasında poli-FADABSO filminin renk değiştirme kabiliyeti

339, 500 ve 798 nm'deki absorpsiyon bandının geçirgenliğindeki değişimin analizi ile izlenmiştir. ITO elektroda -1.25 V ile +1.5 V arasında ve bu gerilim değerlerinde 20 s kalma süresi uygulanmıştır. Yukarıda belirtilen dalga boylarında sırasıyla %5, %5 ve %6 renk değişimi elde edilmiştir.



Şekil 5.20: -1.25 V ile +1.5 V potansiyel aralığında eş zamanlı olarak elde edilen Poli-FADABSO 'nun 339, 500 ve 798 nm dalga boylarındaki % geçirgenlik değişimi.

Poli-FADABSO filminin uygulanan gerilime ne kadar zamanda cevap verdiğini ve filmin bir renkten diğer bir renge ne kadar zaman içerisinde geçeceğini görmek önemlidir. Polimer filmin uygulanan potansiyele cevap verme süresi Şekil 5.21 üzerinden hesaplanmıştır.



Şekil 5.21: poli-FADABSO'nun uygulana potansiyele cevap verme süresi

Uygulanan gerilim ile geçirgenlikte meydana gelen %95'lik değişim için geçen süre polimer filmin cevap süresini vermektedir. Şekil 5.6.4'de görüldüğü üzere 798 nm'de elde edilen geçirgenlik ölçümünde -1.25 V gerilim uygulandığında filmin renk değişimi için gereken cevap süresi 17 sn gerilim yön değiştirdiğinde filmin buna cevap verme süresi 19 sn olarak bulunmuştur.

5.8. Polimer Filmin Elektriksel İletkenliği

ITO yüzey üzerinde film halinde dönüşümlü voltametri yöntemiyle kaplanan poli-FADABSO'nun elektriksel iletkenliği dört nokta iletkenlik ölçüm cihazı ile oda sıcaklığında ölçülmüştür. Polimer filmin farklı noktalarından alınan iletkenlik değerlerinin ortalaması alınmıştır. Polimerin iletkenliği 1.8×10^{-2} S/cm olarak ölçülmüştür. 10^{-2} S/cm mertebesindeki iletkenlik değerinin iletken polimerler için yüksek bir iletkenlik değeri olduğunu ve sentezlediğimiz poli-FADABSO'nun iyi bir iletken polimer olduğunu söyleyebiliriz.

6. SONUÇLAR

Bu tez çalışmasında 7-fenilazo-3,8-diaminobenzo[c]sinolin-5-oksit monomerinin elektrokimyasal polimerizasyon metoduyla polimerizasyonu ve elde edilen polimerin elektrokromik özelliklerinin incelenmesi ilk defa gerçekleştirilmiştir. Öncelikle FADABSO monomerini ITO elektrot yüzeyine sentezlemek için gerekli optimum koşullar belirlenmiştir. Daha sonra elde edilen bu polimer filmin elektrokromik özellikleri incelenmiştir.

FADABSO'nun elektrokimyasal polimerizasyonu TBAP-ACN destek elektrolit-çözücü ortamında sürekli gerilim taraması yöntemiyle, optimum koşulları belirlemek amacıyla bir seri deney yapıldıktan sonra gerçekleştirilmiştir. Monomersiz çözücü ortamında elde edilen poli-FADABSO'ya ait indirgenme ve yükseltgenme pikleriyle polimerizasyonun gerçekleştiği kanıtlanmıştır. Polimere ait indirgenme ve yükseltgenme piklerinin elde edilmesiyle ITO yüzeyinde elektroaktif bir yüzey oluşturulduğu gözlemlenmiştir.

Sentezlenen polimerin yapısal ve morfolojik karakterizasyonun gerçekleştirilmesi amacıyla FTIR ve SEM yöntemi kullanılmıştır. FTIR spektrumları incelendiğinde monomerin absorpsiyon bantlarında meydana gelen değişimin (bantların kaybolması ve/veya birleşmesi yayvanlaşması) polimerizasyonun gerçekleştiğine dair bir diğer önemli kanıttır. SEM yöntemiyle ise ITO yüzeye polimerin homojen bir şekilde kaplandığı görülüp morfolojisi hakkında bilgi edinilmiştir.

Polimerizasyon gerçekleştirildikten sonra elde edilen poli(4phDASO)'nun iletken polimerler için önemli bir parametre olan optik ve elektrokimyasal bant boşluğu hesaplanmıştır. Bu hesaplamalar sonucunda optik ve elektrokimyasal bant boşluğu sırasıyla 1.99 ve 1.276 eV olarak hesaplanmıştır. Optik ve elektrokimyasal karakterizasyonu tamamlanan polimerin spektroeletrokimyasal karakterizasyonu çalışılmıştır. +1.5 V ile -1.25 V gerilim aralığında değişen gerilimler uygulanmış ve absorpsiyon spektrumları kaydedilmiştir. Spektrumlar incelendiğinde gerilimin değişmesiyle birlikte spektrumlarda da değişiklik gözlenmiştir. Poli-FADABSO +1.5 V gerilim uygulandığında kahverenge sahipken, gerilimin -1.25 V'a gitmesiyle renginde bir açılma meydana gelmekte ve gerilim -1.25 V iken ITO elektrot yüzeyindeki polimer filmin rengi sarıdır. Ayrıca renkteki bu değişim L, a ve b değerlerinde ve absorpsiyon spektrumlarında meydana gelen değişimlerle desteklenmektedir. Poli-FADABSO filminin 798 nm dalga boyunda optik zıtlığı %6 olarak ölçülmüştür. Sonuç olarak

sürekli gerilim taraması ile elde edilen polimerin görünür bölgede absorpsiyon yaptığı ve absorpsiyonun polimerin farklı redoks hallerine karşılık gelen farklı gerilimlerin uygulanması ile değiştiği belirlenmiştir. Bu sonuç sürekli gerilim taraması ile elde edilen polimerin elektrokromik uygulamalar için kullanılabileceğini göstermektedir.

Ayrıca ITO elektrot yüzeyine sentezlenen poli-FADABSO'nun iletkenlik değerinin 10^{-2} S/cm mertebesinde olduğu yani iletkenlik değerinin çok iyi olduğu görülmüştür.

İletken polimerlerin elektrokromik uygulamaları teknolojinin her geçen biraz daha ilerlemesiyle birlikte kendisine geniş bir uygulama alanı bulmaktadır. Bu amaçla elde ettiğimiz iletken elektrokromik polimer filmin teknolojide kendisine uygulama alanı bulacağını ve daha başka çalışmalara temel olacağını umut etmekteyiz.

7. KAYNAKLAR DİZİNİ

- Al-Kahlout A., Pawlicka A. and Aegerter M., 2006, Brown coloring electrochromic devices based on NiO–TiO₂ layers, *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 90, 3583–3601.
- Bagheri H., Ayazi Z. and Naderi M., 2013, Conductive polymer-based microextraction methods: A review, *Analytica Chimica Acta* 767, 1–13.
- Balan, A., Baran, D., Gunbaş, G., Durmuş, A., Özyurt F., and Toppare, L., 2009, One polymer for all: benzotriazole containing donor–acceptor type polymer as a multi-purpose materialw, *Chemical Communication*, 6768–6770.
- Bard J. A., Faulkner R. L., 1980, *Electrochemical Methods Fundamentals and Applications*, Wiley, Canada, 377-380.
- Barton, J.W. and Thomas, J.F. 1964. Benzo[c]sinnolines. Part II. Synthesis and Reactions of Some Benzo[c]sinnolin Oxide. *Journal of Chemical Society*, 1264-1267.
- Baycan Koyuncu, F., 2011, Donor akseptör tipi karbazol içeren iletken polimerlerin sentezi ve elektrokromik özelliklerinin incelenmesi, Doktora Tezi, Çanakkale 18 Mart Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Çanakkale, 15-18, 71.
- Beşergil, B., 2003, *Polimer Kimyası, Gazi Kitabevi*, Ankara
- Chananonwathorn C., Pudwat S., Horprathum M., Eiamchai P., Limnontakul P., Salawan C. and Aiempanaki K., 2012, Electrochromic Property Dependent on Oxygen Gas Flow Rate and Films Thickness of Sputtered WO₃ Films, *Procedia Engineering*, 32, 752-758.
- Chen, J., Wu, H., Chiang, C., Peng, L., Chen T., Xing, L and Liu, S., 2011a, Investigations on the chemical properties of new conjugated polymers containing benzo[c]cinnoline and oxadiazole moieties, *Polymer*, 52, 6011-6019.
- Chen K., Hsu C., Hu C. and Ho K., 2011b, A complementary electrochromic device based on Prussian blue and poly(ProDOT-Et₂) with high contrast and high coloration efficiency, *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 95, 2238–2245.
- Corbett, J.F. and Holt, P.F. 1961. Polycyclic Cinnoline Derivatives. Part VIII. Cinnolines and their N-Oxides and o,o'-Diaminobiaryls. *Journal of Chemical Society*, 3695-3699.
- Dağışan, H., 2006, Bazı polimerlerin iletkenlik ve titreşim spektroskopik özelliklerinin kuramsal incelenmesi, Yüksek lisans Tezi, Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kayseri, 10-11.

- Dai C., Chang C., Kao A., Tsai W., Chen W., Liu W., Shih W. and Ma C., 2009, Polymer actuator based on PVA/PAMPS ionic membrane: Optimization of ionic transport properties, *Sensors and Actuators A*, 155, 152–162.
- Deepa M., Awadhia A., Bhandari S. and Agrawal S.L., 2008, Electrochromic performance of a poly(3,4-ethylenedioxythiophene)-Prussian blue device encompassing a free standing proton electrolyte film, *Electrochimica Acta* 53, 7266–7275.
- Diaz, A. F., Kanazawa, K.K. and Gardini, G.P., 1979, Electrochemical polymerization of pyrrole, *Journal of Chemical Society:Chemical Communications*, 14, 635 – 636.
- Enstwistle, I.D., Gilkerson, T. and Barton, 1981, J.W. UK 2059263.
- Eskizeybek, V., Sarı, F., Gülce, H., Gülce, A. and Avcı, A., 2012, Preparation of the new polyaniline/ZnO nanocomposite and its photocatalytic activity for degradation of methylene blue and malachite green dyes under UV and natural sun lights irradiations, *Applied Catalysis B: Environmental*, 119-120, 197-206.
- Etienne, A., Le Berre, A. and Brun, J.J. 1969. 3,8-Diaminobenzo[c]cinnolin and its reaction products with isocyanates. FR. P. 1576505.
- Favaro, G., Ortica, F., Elisei, F. and Becker, R.S., 2006, Photophysics and photochemistry of the 2,4,6-triphenyl-2-benzyl-2H-thiopyran versus 2H-pyran derivatives, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 177, 34–42.
- Garrido, J.A., Rodriquez, R.M., Bastida, R.M. and Brillas, E., 1992, Study by cyclic voltametry of a reversible surface charge transfer reaction when the reactant diffuses of the electrode. *J. Electroanal. Chem*, 324, 19-32.
- Gazotti, W.A., Nogueria, A. F. and Girotto, E. M., 2001, Optical devices based on conductive polymers, *Sao Paulo*, 54-59
- Gordon, P.F. and Gregory, P.F. 1983. *Organic Chemistry in Colour*. Springer Verlag, New York, 95-162.
- Hibbert, D.B., *Introduction to Electrochemistry*, 1993, Macmillan Press, London.
- Hirose, H., Watanabe, K. and Kinoshita, A., 1986, Electrophotographic photoconductor with scharge-generating azo compounds.” (Konishiroku Photo Industry Co., Ltd., Japan). *Jpn. Kokai Tokkyo Koho*, JP 61259257 A2 19861117.
- Huang, L.M., Wen, T.C. and Gopalan, A., 2002, In situ UV-visible spectroelectrochemic studies on electrochromic behaviour of poly (2,5-dimethoxy aniline), *Synthetic Metals*, 130, 155-163.
- İşbir, A.,Üstündağ, Z., Solak, A.O., Kılıç, E. and Avseven, A., 2009, Electrochemical and spectroscopic characterization of a Benzo[c]cinnoline electrografted platinum surface, *Thin Solid Films* 517, 2871–2877.

- İşbir, A., Üstündağ, Z., Kılıç, E., Güzel, R., Uçkan, Ö. and Solak, A.O., 2011, 2-benzo[c]cinnoline and 2-benzo[c]cinnoline 6-oxide modified glassy carbon electrodes: Electrocatalytic reduction of dioxygen in aqueous media, *Instrumentation Science and Technology*, 39, 149–160.
- Jan, G., 1980, Color photographic images by the silver-dye bleach process. (Ciba-Geigy A.-G., Switz.). Ger. Offen., DE 2939259 19800417.
- Jouve, C., Jullien, D. and Remaki, B., 1995, Conductive polyethylene as sensitive layer for gas detection, *Sensors and Actuators B*, 28, 75-80.
- Kim Y. H., Hwang J., Son J. I. and Shim Y., 2010, Synthesis, electrochemical, and spectroelectrochemical properties of conductive poly-[2,5-di-(2-thienyl)-1H-pyrrole-1-(p-benzoic acid)], *Synthetic Metals* 160, 413–418.
- Ko H. C., Yom J., Moon B., and Lee H., 2003, Electrochemistry and electrochromism of a poly(cyclopentadithiophene) derivative with a viologen pendant, *Electrochimica Acta*, 48, 4127–4135.
- Kondo, Y., Tanabe, H., Kudo, H., Nakano K. and Otake T., 2011, Electrochromic type e-paper using poly(1H-thieno[3,4-d]imidazol-2(3H)-one) derivatives by a novel printing fabrication process, *Materials*, 4, 2171-2182.
- Kumar, D. and Sharma, R.C., 1998, Review Article Advances in Conductive Polymers, *European Polymer Journal*, 34(8), 1053-1060.
- Letheby, H., 1862, On the production of the blue substances by the electrolysis of sulphate of aniline, *Journal of the Chemical Society*, 15, 161-163.
- Malhotra, B. D., Chaubey, A., and Singh, S.P., 2006, Prospects of conducting polymers in biosensors, *Analytica Chimica Acta*, 578, 59–74.
- Minagawa, N., Kaneko, K., Sakajo, S. and Yoshimoto A., 1993, Effects of nitrogen bases on cyanide-resistant respiration of mitochondria isolated from *Hansenula anomala*, *Biosci., Biotechnol., Biochem.*, 57, 1557.
- Natta, G., Mazzanti, G. and Corradini P., 1958. Atti. Acad. Naz. Lincei, Cl. Sci. Fis. Mat. Rend, 25, 3-8.
- Niu H., Cai J., Zhao P., Wang C., Bai X. and Wang W., 2013, Simple approach to regulate the spectra of novel kinds of polyazomethines containing bulky triphenylamine: Electrochemistry, electrochromism and photophysical responsive to environment, *Dyes and Pigments*, 96, 158-169.
- Öztürk F.Ö., 2008, Bazı Benzo[c]sinnolin türevlerinin spektroskopik ve elektrokimyasal özelliklerinin incelenmesi, Doktora Tezi, Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 63-89.

- Öztürk F., Durmuş Z., Ölmez Uçkan Ö., Kılıç E., Kılıç E., 2010, Synthesis and electroreduction of 2-[(8-hydroxyquiline-5-yl)azo]benzo[c]cinnoline in DMSO-H₂O (1:1) medium, Collection Czech Chemistry Communication, 75(11)1201–1216.
- Pahal S., Deepa M., Bhandari S., Sood K.N. and Srivastava A.K., 2010, Electrochromism and redox switching of cobalt hexacyanoferrate–polyaniline hybrid films in a hydrophobic ionic liquid, Solar Energy Materials & Solar Cells 94, 1064–1075.
- Pirsa, S., and Alizadeh, N., 2010, Design and fabrication of gas sensor based on nanostructure conductive polypyrrole for determination of volatile organic solvents, Sensors and Actuators B, 147, 461–466.
- Radoicic, M., Saponjic, Z., Jankovic, I.A., Ciric -Marjanovic, G., Ahrenkiel, S.P. and M.I. Comor, 2013, Improvements to the photocatalytic efficiency of polyaniline modified TiO₂ nanoparticles, Applied Catalysis B: Environmental 136–137, 133–139.
- Roncali, J., 1992, Conjugated poly(thiophenes): synthesis, functionalization, and applications, Chemical Reviews, 92(4)711-738.
- Rohatgi M., 1978. Fundamentals of Photochemistry, Willey, New York, 362 p.
- Ross, S. D., Kahan, G.J. and Leach, W.A., 1952, The chemical catalytic and polarographic reduction of 2, 2'-dinitrophenyl and its reduction product. Journal of American Chemical Society, 74, 4122-4126.
- Saçak, M., 2004. Polimer Kimyası, Gazi Kitabevi, Ankara, Türkiye 35-42.
- Salma, B. and Rudolf, H., 2006, Electrochemical copolymerization of o-toluidine and o-phenylenediamine, Journal of Electroanalytical Chemistry, 592, 1-13.
- Sata T., 1992, Properties of ion exchange membranes anisotropically combined with conducting polymers. III. Formation of lithium cell composed of lithium and anion exchange membranes with polypyrrole layer, Journal of Membrane Science, 12, 43-52.
- Saylam, A. 2006. 8-hidroksikinolinin diazolanın çeşitli karbosiklik ve heterosiklik aminlerle tepkimesinden azo bileşiklerinin sentezi ve bazı özelliklerinin incelenmesi. Yüksek lisans tezi, Ankara Üniversitesi, 12-16.
- Shan, D., Mu, S., 2002, Electrochemical characteristics of polyaniline synthesized in the presence of ferrocenesulfonic acid, Synthetic Metals, 126, 225-232.
- Shirakawa, H., Louis, E.J., MacDiarmid, A.G., Chiang, C.K. and Heeger, A.J., 1977, Synthesis of electrically conducting organic polymers; halogen derivatives o-polyacetylene, Chemical Communications, 16, 578-580.

- Sotomayor, M. D. P.T., De Paoli M.-A. and de Oliveira W. A., 1997, Fiber-optic pH sensor based on poly(o-methoxyaniline), *Analytica Chimica Acta*, 353, 275-280.
- Tan, N.C.G., 2001. Integrated and sequenzial anaerobic/aerobic biodegradation of azo dyes. Doctoral Thesis. Wageningen Universty. Wageningen, The Netherlands, 104.
- Tao, Y., Zhang, Z., Xu, X., Zhou, Y., Cheng, H. and Zheng, W., 2012, Facile and economical synthesis of high-contrast multielectrochromic copolymers based on anthracene and 3,4-ethylenedioxythiophene via electrocopolymerization in boron trifluoride diethyl etherate, *Electrochimica Acta* 77 , 157– 162.
- Üzdürmez, A.F, 2006, 3,8-diaminobenzo[c]sinnolin diazonyum bileşiklerinin fenolik bileşiklerle kenetlenme reaksiyonları, Yüksek Lisans Tezi, Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 14-17.
- Varış, S., 2006, Synthesis and electrochromic properties of conducting polymers of 1-(4-nitrophenyl)-2,5-di(2-thienyl)-1H-pyrrole and their use in electrochromic devices, The Degree of Master of Science, The Graduate School of Natural and Applied Sciences of METU, Ankara, 40,
- Wolf, G.D., Miessen, R. and Nischk, G., GD 24044406, 1975
- Xia, X.H., Tu, J.P., Zhang, J., Huang, X.H., Wang, X.L., Zhang, W.K. and Huang, H., 2009, Multicolor and fast electrochromism of nanoporous NiO/poly(3,4-ethylenedioxythiophene) composite thin film, *Electrochemistry Communications* 11,702–705.
- Xiao-qian X., Wen-wei Z., Yi-jie T., Hai-feng C. and Zhao-yang Z.,2012, Tricolor electrochromism of copolymer based on selenophene and 3,4-ethylenedioxythiophene, *Synthetic Metals*, 162, 2428– 2432.
- Xu C., Zhao J., Wang M., Wang Z., Cui C., Kong Y. And Zhang X., 2012a, Electrosynthesis and characterization of a neutrally colorless electrochromic material from poly(1,3-bis(9H-carbazol-9-yl)benzene) and its application in electrochromic devices, *Electrochimica Acta*, 75, 28-34.
- Xu N., Shen X., Cui S. and Yi X., 2011b, A facile process for preparation of polyaniline/polyacrylic acid composite electrochromism films, *High Performance Polymers*, 23(7), 489–493
- Yano J. and Yamasaki S., 1999, Three-color electrochromism of an aramid film containing polyaniline and poly(o -phenylenediamine), *Synthetic Metals*, 102,1157.
- Yano J., Hirayama T., Yamasaki S., Yamazaki S. and Kanno Y., 2001, Stable free-standing aramid resin film containing vanadium pentaoxide and nex colour electrochromisim of the film by electrodepositon of gold, *Electrochemistry Communications*, 3, 263-266.

- Yang L., Ge D., Zhao J., Ding Y., Kong X. and Li Y., 2012, Improved electrochromic performance of ordered macroporous tungstenoxide films for IR electrochromic device, *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 100, 251–257.
- Yijie, T., Haifeng, C., Zhaoyang, Z., Xiaoqian, X. and Yongjiang, Z., 2013, Multielectrochromic copolymers of 3,4-ethylenedioxythiophene and naphthalene prepared via electropolymerization in boron trifluoride diethyl etherate, *Journal of Electroanalytical Chemistry* 689, 142–148.
- Younong, Y., Sudhir K. S., Angela L., Tsai-Kun L., Leroy F. L. and Edmond J. L., 2003, Substituted dibenzo[*c,h*]cinnolines: topoisomerase I-targeting anticancer agents, *Bioorganic & Medicinal Chemistry*, 7, 1475-1491.

ÖZGEÇMİŞ

KİŞİSEL BİLGİLER

Adı Soyadı : Bircan Haspulat
Uyruğu : T.C.
Doğum Yeri ve Tarihi : Bafra/17.06.1987
Telefon : 0506 575 11 08
e-mail : bircanhaspulat@hotmail.com

EĞİTİM

Derece	Adı, İlçe, İl	Bitirme Yılı
Lise	: Y.D.A. Bafra Lisesi, Bafra, Samsun	2005
Üniversite	: Selçuk Üniversitesi, Selçuklu, Konya	2010
Yüksek Lisans	: Selçuk Üniversitesi, Selçuklu, Konya	Devam ediyor

UZMANLIK ALANI

Kimya Mühendisliği

YABANCI DİLLER

İngilizce

PROJE ve STAJLAR

- 1- 07.2008 / 08.2008 PETKİM Petrokimya A.Ş..
 - Kalite Kontrol Laboratuvarı – Laboratuvar Stajı
- 2- 13.07.2009 / 218.2009 Saraçoğlu Boya Kimya A.Ş. (Cabella Boya)
 - Üretim - İşletme Stajı
- 3- 05.2011-05.2013- TÜBİTAK/ TBAG 110T817 nolu araştırma projesinde bursiyer
- 4- 02.2013-devam ediyor-SÜBAP 13401014 yardımcı araştırmacı

KATILDIĞI EĞİTİM ve SEMİNERLER

- 11/2008 KOBİ’lerde Ar-Ge Projesi Hazırlama ve Yönetme Eğitim Sertifikası
- 02/2008-06/2008 Selçuk Üniversitesi Teknik Olmayan Seçmeli Ders: Kalite Yönetimi Sistemleri
- 05/2010 İş Sağlığı ve Güvenliği Haftası Katılım Sertifikası
- 12/2010 Milli Eğitim Bakanlığı’nın vermiş olduğu Bilgisayar İşletmenliği Sertifikası

YAYINLAR

SCI, SSCI, AHCI indekslerine giren dergilerde yayınlanan makaleler

1. Bircan HASPULAT, Ahmet GÜLCE, Handan GÜLCE, Efficient photocatalytic decolorization of some textile dyes using Fe ions doped polyaniline film on ITO coated glass substrate, Journal of Hazardous Materials, <http://dx.doi.org/10.1016/j.jhazmat.2013.06.011>.

ULUSAL ve ULUSLARARASI BİLDİRİLER

1. Bircan HASPULAT, Handan GÜLCE, Öznur ÖLMEZ, EMİNE KILIÇ, The Spectroelectrochemical Investigation of Some Azo Dyes Containing Bisazobenzo[c]cinnoline, 9. *International Electrochemistry Meeting*, 25-29 September 2011, Çeşme, TURKEY, 281
2. Handan GÜLCE, EMİNE KILIÇ, Öznur ÖLMEZ, Bircan HASPULAT, Electropolymerization of 5-[Benzo[c]cinnolin-2-ylidazonyl]-2-hydroxybenzoic acid and Spectroelectrochemical Investigation of Formed Film, 9. *International Electrochemistry Meeting*, 25-29 September 2011, Çeşme, TURKEY, 210
3. Bircan HASPULAT, Fahriye SARI, Ahmet Ferat Üzdürmez, Handan GÜLCE, Ahmet GÜLCE, Emine KILIÇ, A Novel Conductive and Electrochromic Polymer: Poly (3,8-Diaminobenzo[c]cinnoline-5-oxide), 7. *International Conference on Nanostructured Polymers and Nanocomposites*, 24-27 April 2012, Prague, Czech Republic, 62-63
4. Bircan HASPULAT, Ahmet Ferat Üzdürmez, Fahriye SARI, Handan GÜLCE, Emine KILIÇ, Ahmet GÜLCE, Poli(3,8-diaminobenzo[c]sinolin-5-oksit)/Au Polimer Kompozitinin Elektrokimyasal Üretimi ve Elektrokromik Özelliklerinin İncelenmesi, 10. *Ulusal Kimya Mühendisliği Kongresi*, 03-06 Eylül 2012, İstanbul, Türkiye, 201-202
5. Kevser DİNCER, Bircan HASPULAT, Handan GÜLCE, Ahmet AVCI, Ahmet AKDEMİR, Performance Improvement of the Nano-particle based Nano-Composite Proton Exchange Membranes (PEMs) and their Modeling with a Rule-Based Mamdani-

Type Fuzzy (RBMFTF) Technique, When China Meets:Energy Matters, Poster Competition, 6 December 2012, İstanbul, Türkiye

6. Bircan HASPULAT, Özge ÇINAR, Handan GÜLCE, Ahmet GÜLCE, Polipirol/Fe Kompozitinin Sentezi ve Malahit Yeşili Boyasının Bozunmasında Fotokatalizör Olarak Kullanımı, 3. Uluslararası Bursa Su Kongresi, 22-24 Mart 2013, Bursa, Türkiye

7. Nadiye DUYAR, Bircan HASPULAT, Handan GÜLCE, Ahmet GÜLCE, ZnO Nanopartiküllerinin Üretimi ve Fotokatalitik Aktivitesinin İncelenmesi, 3. Uluslararası Bursa Su Kongresi, 22-24 Mart 2013, Bursa, Türkiye