T.C.
SELÇUK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

DİAMİNOBENZO[C]SİNNOLİN TEMELLİ POLİMER VE METAL KATKILANMIŞ POLİMER KOMPOZİTLERİNİN SPEKTROSKOPİK VE ELEKTROKROMİK KARAKTERİZASYONLARI

EDA AKGÜL

DOKTORA TEZİ

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Eylül-2014
KONYA
Her Hakkı Saklıdır

ÖZET

DOKTORA TEZİ

DİAMİNOBENZO[C]SİNNOLİN TEMELLİ POLİMER VE METAL KATKILANMIŞ POLİMER KOMPOZİTLERİNİN SPEKTROSKOPİK VE ELEKTROKROMİK KARAKTERİZASYONLARI

Eda AKGÜL

Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Handan KAMIŞ

2014, 168 Sayfa

Jüri
Prof. Dr. Handan KAMIŞ
Prof. Dr. Salih YILDIZ
Prof. Dr. Emine KILIÇ
Doç. Dr. Özcan KÖYSÜREN
Doç. Dr. Mustafa KARAMAN

Bu tez çalışmasında, yapısında temel olarak benzo[c]sinnolin bulunduran 3,8-diaminobenzo[c]sinnolin (DABS), 3,8-diamino-4,7-bis(fenilazo)benzo[c]sinnolin (DABFABS), 3,8-diamino-7-bis(4-sülfofenilazo)benzo[c]sinnolin (DASFABS), 3,8-diamino-4,7-bis(4-dekilfenilazo) benzo[c]sinnolin (DABDFABS) monomerlerinin elektrokimyasal olarak polimerleştirilmesi sağlanmış ve elde edilen iletken polimerlerin spektroskopik ve elektrokromik özellikleri incelenmiştir. Ayrıca her bir polimerin ayrı ayrı Au, Pd ve Ag ile polimer/metal kompozit filmleri elektrokimyasal olarak üretilerek polimerik yapı içerisine biriktirilen metal parçacıkların polimerlerin elektrokimyasal ve elektrokromik davranışına katkısı araştırılmıştır.

Polimerler ve polimer/metal kompozitler potansiyodinamik yöntem ile üretilmişlerdir. Monomer ve polimerlerin yapısal karakterizasyonları Fourier Dönüşümlü Infrared Spektroskopisi (FTIR) ile gerçekleştirilmiştir. Polimerler ve polimer/metal kompozitlerin yüzey morfolojileri taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile, optik ve elektrokromik davranışları ultraviyole-görünür (UV-Vis) bölge absorpsiyon spektroskopisi ile karakterize edilmiştir. Polimerlerin ve polimer/metal kompozitlerin 10^{-1} S/cm mertebesinde yüksek iletkenlik değerlerine sahip oldukları belirlenmiştir. Poli-DABS, poli-DABFABS, poli-DASFABS ve poli-DABDFABS polimerlerinin optik bant boşluğu değerleri sırasıyla 2,01 eV, 1,95 eV, 1,89 eV ve 1,84 eV olarak bulunmuştur.

Anahtar Kelimeler: Benzo[c]sinnolinler, elektrokromizm, elektropolimerizasyon, iletken polimerler.

ABSTRACT

Ph.D THESIS

SPECTROSCOPIC AND ELECTROCHROMIC CHARACTERIZATIONS OF DIAMINOBENZO[*c*]CINNOLINES BASED POLYMER AND DOPED POLYMER METAL COMPOSITES

Eda AKGÜL

THE GRADUATE SCHOOL OF NATURAL AND APPLIED SCIENCE OF SELÇUK UNIVERSITY
DOCTOR OF PHILOSOPHY
IN CHEMICAL ENGINEERING

Advisor: Prof. Dr. Handan KAMIŞ

2014, 168 Pages

Jury
Prof. Dr. Handan KAMIŞ
Prof. Dr. Salih YILDIZ
Prof. Dr. Emine KILIÇ
Doç. Dr. Özcan KÖYSÜREN
Doç. Dr. Mustafa KARAMAN

In this thesis, 3,8-diaminobenzo[*c*]cinnoline (DABC), 3,8-diamino-4,7-bis(phenylazo)benzo[c]cinnoline (DABPABC), 3,8-diamino-7-bis(4-sulphophenylazo)benzo[c]cinnoline (DASPABC), 3,8-diamino-4,7-bis(4-decylphenylazo)benzo[c]cinnoline (DABDPABC) monomers basically containing benzo[*c*]cinnoline moiety in their structures were electrochemically polymerized and spectroscopic and electrochromic properties of obtained conducting polymers were investigated. In addition to this, polymer/metal composite films were produced electrochemically from each polymer with Au, Pd and Ag separately and the contribution of metal particles to the electrochemical and electrochromic behaviour of polymers was investigated.

Polymers and polymer/metal composites were producted with potantiodinamic technique. Structural characterizations of monomers and polymers were carried out by using FTIR spectroscopy. Surface morphologies of monomers and polymers were identified by using SEM technique and their behaviours of optic and electrochromic were characterized with UV-visible absorpsiyon spectroscopy. It was determined that polymers and polymer/metal composites had 10^{-1} S/cm degree highly conductivity values. Optic band gap values for poly-DABC, poly-DABPABC, poly-DASPABC and poly-DABDPABC were found as 2,01 eV, 1,95 eV, 1,89 eV and 1,84 eV, respectively.

Keywords: Benzo[c]cinnolines, electrochromism, electropolymerization, conducting polymers.

ÖNSÖZ

Bu çalışmayı doktora tezi olarak plânlayan, yürütülmesi ve tamamlanması süresince, her zaman engin fikirleri ile yetişmeme ve gelişmeme katkıda bulunan, maddi ve manevi desteklerini esirgemeyerek bana her konuda yardımcı olan, fikirlerine sonsuz saygı duyduğum çok değerli danışman hocam Prof. Dr. Handan KAMIŞ'a en içten teşekkürlerimi sunarım.

Ayrıca lisansüstü eğitimim boyunca bana büyük emeği geçen ve tezimde önemli katkıları bulunan sayın hocam Prof. Dr. Ahmet GÜLCE'ye çok teşekkür ederim.

Bu çalışmadaki bileşiklerin sentezini gerçekleştirerek tezimin oluşumunda önemli bir rol oynayan saygıdeğer hocam Ankara Üniversitesi, Fen Fakültesi, Kimya Bölümü, Öğretim Üyesi Prof. Dr. Emine KILIÇ'a ve Ahmet Ferat ÜZDÜRMEZ'e teşekkürü bir borç bilirim.

Manevi destekleri ile beni yüreklendiren sevgili çalışma arkadaşlarım Bircan HASPULAT, Şerife PARLAYICI ve Havva KAHRAMAN'a da çok teşekkür ederim.

Hayatımı anlamlı kılan, her zaman büyük bir fedakârlıkla beni destekleyen, varlıklarından güç aldığım, en önemli destekçilerim canım annem Fatma TAĞA ve canım babam Latif TAĞA'ya ayrıca maddi ve manevi destekleri ile beni cesaretlendiren ikinci annem ve babam olan çok değerli Nimet AKGÜL ve Metin AKGÜL'e içtenlikle teşekkür ederim. Ayrıca destekleri ile her zaman yanımda oldukları için biricik kardeşim Gamze KEPENEK'e, Mehmet KEPENEK'e ve bana teyze olma mutluluğu yaşatan canım yeğenim Beril KEPENEK'e çok teşekkür ederim.

Son olarak, çalışmalarım boyunca saygı ve sevgisiyle hep yanımda olan, bana güç veren ve her zaman desteğini hissettiren sevgili eşim Ahmet Alptekin AKGÜL'e ve dünyaya geldiğinde bana tarifsiz bir mutluluk yaşatan, hayata bambaşka bir gözle bakmamızı sağlayan biricik oğlumuz Taha AKGÜL'e sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Bu çalışmayı 11101020 nolu proje ile destekleyen Selçuk Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinatörlüğüne ve 110T817 nolu proje destekleyen TÜBİTAK'a teşekkür ederim.

Eda AKGÜL

KONYA-2014

İÇİNDEKİLER

ÖZET ..... **iv**

ABSTRACT ..... **v**

ÖNSÖZ ..... **vi**

ŞEKİLLER DİZİNİ ..... **xi**

TABLOLAR DİZİNİ ..... **xvi**

SİMGELER VE KISALTMALAR ..... **xvii**

1. GİRİŞ **1**

1.1. İletken Polimerler 3
1.2. İletken polimerlerin optik ve elektrokimyasal özellikleri 12
1.3. Elektrokromizm 15
1.4. Benzo[c]sinnolin'ler 17

2. KAYNAK ARAŞTIRMASI **19**

3. MATERYAL VE YÖNTEM **28**

3.1. Deneysel Malzemeler 28
3.3. Kullanılan Cihazlar 29
3.3.1.Potansiyostat 29
3.3.2.UV-görünür bölge (UV-vis) spektrofotometresi 29
3.3.3. Kolorimetri ölçümleri 30
3.3.4. Fourier transform infrared (FTIR) spektroskopisi 30
3.3.5. Taramalı elektron mikroskobu (SEM) 31
3.3.6. İletkenlik ölçümleri 31
3.4. Kullanılan Yöntemler 31
3.4.1. FTIR spektroskopisi 31
3.4.2. Taramalı Elektron Mikroskopu (SEM) 33
3.4.3. Dönüşümlü voltametri 34
3.4.4. Gerilim kontrollü elektroliz 37
3.4.5. Kronoamperometri 37
3.4.6. Spektroelektrokimya 38
3.4.7. Kolorimetri 39
3.4.8. Dört noktalı elektrot tekniği ile iletkenlik ölçümleri 40
3.5. Deneysel Kısım 40
3.5.1. Monomerlerin kimyasal sentezi 40
3.5.2. Polimerlerin elektrokimyasal sentezi 42
3.5.2.1. 3,8-Diaminobenzo[c]sinnolin (DABS) monomerinin potansiyodinamik elektropolimerizasyonu 42
3.5.2.1.a) DABS'in potansiyodinamik elektropolimerizasyonuna potansiyel tarama aralığının etkisi 43

3.5.2.1.b) DABS'in potansiyodinamik elektropolimerizasyonuna potansiyel tarama hızının etkisi 47
3.5.2.1.c) DABS'in potansiyodinamik elektropolimerizasyonuna monomer derişiminin etkisi 48
3.5.2.1.d) DABS'in potansiyodinamik elektropolimerizasyonuna döngü sayısının etkisi 49
3.5.2.2. 3,8-diamino-4,7-bisfenilazobenzo[c]sinnolin (DABFABS) monomerinin potansiyodinamik elektropolimerizasyonu 51
3.5.2.2.a) DABFABS'in potansiyodinamik elektropolimerizasyonuna potansiyel tarama aralığının etkisi 52
3.5.2.2.b) DABFABS'in potansiyodinamik elektropolimerizasyonuna potansiyel tarama hızının etkisi 57
3.5.2.2.c) DABFABS'in potansiyodinamik elektropolimerizasyonuna monomer derişiminin etkisi 58
3.5.2.2.d) DABFABS'in potansiyodinamik elektropolimerizasyonuna döngü sayısının etkisi 59
3.5.2.3. 3,8-diamino-7-bis(4-sülfofenilazo)benzo[c]sinnolin (DASFABS) monomerinin potansiyodinamik elektropolimerizasyonu 61
3.5.2.3.a) DASFABS'in potansiyodinamik elektropolimerizasyonuna potansiyel tarama aralığının etkisi 62
3.5.2.3.b) DASFABS'in potansiyodinamik elektropolimerizasyonuna potansiyel tarama hızının etkisi 66
3.5.2.3.c) DASFABS'in potansiyodinamik elektropolimerizasyonuna monomer derişiminin etkisi 67
3.5.2.3.d) Poli-DASFABS'in potansiyodinamik elektropolimerizasyonuna döngü sayısının etkisi 68
3.5.2.4. 3,8-diamino-4,7-bis(4-dekilfenilazo)benzo[c]sinnolin (DABDFABS) monomerinin potansiyodinamik elektropolimerizasyonu 70
3.5.2.4.a) DABDFABS'in potansiyodinamik elektropolimerizasyonuna potansiyel tarama aralığının etkisi 71
3.5.2.4.b) DABDFABS'in potansiyodinamik elektropolimerizasyonuna potansiyel tarama hızının etkisi 74
3.5.2.4.c) DABDFABS'in potansiyodinamik elektropolimerizasyonuna monomer derişiminin etkisi 75
3.5.2.4.d) DABDFABS'in potansiyodinamik elektropolimerizasyonuna döngü sayısının etkisi 76
3.5.3. Polimer/metal kompozitler 77
3.5.3.1. Kullanılan metal tuzlarının elektrokimyasal davranışlarının incelenmesi 78
3.5.3.1.a) $KAuCl_4$ bileşiğinin elektrokimyasal davranışı 78
3.5.3.1. b) $PdCl_2$ bileşiğinin elektrokimyasal davranışı 80
3.5.3.1. c) $AgNO_3$ bileşiğinin elektrokimyasal davranışı 81

3.5.3.2. Polimer/metal kompozitlerin elektrokimyasal üretimi.....83
3.5.3.2. a) Poli-DABS/Au, poli-DABS/Pd ve poli-DABS/Ag kompozitlerinin elektrokimyasal üretimi 83
3.5.3.2. b) Poli-DABFABS/Au, poli-DABFABS/Pd ve poli-DABFABS/Ag kompozitlerinin elektrokimyasal üretimi 86
3.5.3.2. c) Poli-DASFABS/Au, poli-DASFABS/Pd ve poli-DASFABS/Ag kompozitlerinin elektrokimyasal üretimi 89
3.5.3.2. d) Poli-DABDFABS/Au, poli-DABDFABS/Pd ve poli-DABDFABS/Ag kompozitlerinin elektrokimyasal üretimi 92

4. ARAŞTIRMA SONUÇLARI VE TARTIŞMA 96

4.1. Polimerlerin Elektrokimyasal Karakterizasyonu.....96
4.1.1. Poli-DABS'in elektrokimyasal üretimi 96
4.1.2. Poli-DABFABS'in elektrokimyasal üretimi.....101
4.1.3. Poli-DASFABS'in elektrokimyasal üretimi 106
4.1.4. Poli-DABDFABS'in elektrokimyasal üretimi 111
4.2. Polimerlerin ve Polimer/Metal Kompozitlerin Elektrokromik Karakterizasyonu 116
4.2.1 Poli-DABS polimerinin ve poli-DABS/Au, poli-DABS/Pd ve poli-DABS/Ag kompozit filmlerin elektrokromik karakterizasyonu 116
4.2.2. Poli-DABFABS polimerinin ve poli-DABFABS/Au, poli-DABFABS/Pd ve poli-DABFABS/Ag kompozit filmlerin elektrokromik karakterizasyonu 119
4.2.3. Poli-DASFABS polimerinin ve poli-DASFABS/Au, poli-DASFABS/Pd ve poli-DASFABS/Ag kompozit filmlerin elektrokromik karakterizasyonu.....124
4.2.4 Poli-DABDFABS polimerinin ve poli-DABDFABS/Au, poli-DABDFABS/Pd ve poli-DABDFABS/Ag kompozit filmlerin elektrokromik karakterizasyonu.....128
4.3. Monomerlerin ve Polimerlerin Optik Karakterizasyonu 132
4.3.1. DABS ve poli-DABS'in optik karakterizasyonu 132
4.3.2. DABFABS ve poli-DABFABS'in optik karakterizasyonu 133
4.3.3. DASFABS ve poli-DASFABS'in optik karakterizasyonu 134
4.3.4. DABDFABS ve poli-DABDFABS'in optik karakterizasyonu.....135
4.4. Polimerlerin ve polimer/metal kompozitlerin FT-IR Spektroskopisi ile Karakterizasyonu.....137
4.4.1. Poli-DABS filmin ve poli-DABS/Au, poli-DABS/Pd ve poli-DABS/Ag kompozit filmlerin FT-IR spektroskopisi ile incelenmesi 137
4.4.2. Poli-DABFABS filmin ve poli-DABFABS/Au, poli-DABFABS/Pd ve poli-DABFABS/Ag kompozit filmlerin FT-IR spektroskopisi ile incelenmesi.....139
4.4.3 Poli-DASFABS filmin ve poli-DASFABS/Au, poli-DASFABS/Pd ve poli-DASFABS/Ag kompozit filmlerin FT-IR spektroskopisi ile incelenmesi 142
4.4.4. Poli-DABDFABS filmin ve poli-DABDFABS/Au, poli-DABDFABS/Pd ve poli-DABDFABS/Ag kompozit filmlerin FT-IR spektroskopisi ile incelenmesi.144
4.5. Polimer Filmlerin ve Polimer/metal Kompozit Filmlerin Morfolojik Yapılarının SEM Yöntemi ile İncelenmesi 146
4.5.1. Poli-DABS polimeri ile poli-DABS/Au, poli-DABS/Pd ve poli-DABS/Ag polimer kompozit filmlerin SEM Yöntemi ile İncelenmesi 146
4.5.2. Poli-DABFABS polimeri ile poli-DABFABS/Au, poli-DABFABS/Pd ve poli-DABFABS/Ag polimer kompozit filmlerin SEM Yöntemi ile İncelenmesi.147

4.5.3. Poli-DASFABS polimeri ile poli-DASFABS/Au, poli-DASFABS/Pd ve poli-DASFABS/Ag polimer kompozit filmlerin SEM Yöntemi ile İncelenmesi . 149
4.5.4. Poli-DABDFABS polimeri ile poli-DABDFABS/Au, poli-DABDFABS/Pd ve poli-DABDFABS/Ag polimer kompozit filmlerin SEM Yöntemi ile İncelenmesi 150
4.6. Polimerlerin İletkenlik Değerlerinin İncelenmesi 152
4.7. Polimerleşme Reaksiyonları ve Polimerizasyon Mekanizmaları 153

5. SONUÇLAR 155

KAYNAKLAR 162

ÖZGEÇMİŞ 169

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1.1. Bilinen bazı iletken polimerlerin kimyasal yapıları: poliasetilen, polipirol, politiyofen, poli(3,4-etilendioksitiyofen) (PEDOT), poli(p-fenilen), poli(p-fenilen vinilen), polianilin, polifluoren, polikarbazol....4
Şekil 1.2. Doplanmamış iletken polimer (A), doplanmış iletken polimer (B) (Dekker, 1997)....6
Şekil 1.3. Poliasetilen zincirinde polaron ve bipolaron oluşumu (Kanatzidis, 1990). 8
Şekil 1.4.Radikal-katyon oluşumunun gösterimi; X = N-H, S, O (Diaz vd., 1981) 9
Şekil 1.5. Radikal-katyon/monomer ve radikal-katyon/radikal katyon çiftlerinin oluşumu; X = N-H, S, O (Diaz vd., 1981)....10
Şekil 1. 6. ECE Mekanizması (Roncali, 1992). 10
Şekil 1.7. Elektroaktif bir monomerin dönüşümlü voltamogramı (Sönmez vd., 2003)..12
Şekil 1.8. Moleküldeki temel hal enerji seviyesindeki elektronun ışık absorbsiyonu sonucunda uyarılmış hal geçişi (b) bu geçiş sırasında meydana gelen absorbsiyon bandı (Koyuncu, 2008). 13
Şekil 1.9. Molekülde meydana gelen yükseltgenme ve indirgenmelerin şematik gösterimi (Koyuncu, 2008)....14
Şekil 1.10. Molekülde meydana gelen yükseltgenme ve indirgenme potansiyellerinin enerjitik olarak karşılıkları (Koyuncu, 2008) 15
Şekil 1.11. Diazin türevleri ve sinnolin (Hailder ve Holzer, 2004). 17
Şekil 1.12. Benzosinnolin türevleri ve benzo[c]sinnolin molekülünün numaralandırılması (Hailder ve Holzer, 2004). 18

Şekil 3.1. Deneylerde kullanılan ultrasonikasyon ve ultra saf su cihazı 28
Şekil 3.2. (a) Deneylerde kullanılan potantiyostat, (b) üç elektrotlu elektrokimyasal hücre sistemi 29
Şekil 3.3. (a) Spektroelektrokimyasal çalışmalarda kullanılan spektrofotometre, (b) kullanılan hücre....30
Şekil 3.4. FTIR spektrofotometresi....30
Şekil 3.5. (a) Dönüşümlü voltametri de elektroda uygulanan üçgen dalga gerilim programı (b) elde edilen akım-potansiyel cevabı (Bard ve Faulkner, 2001).....35
Şekil 3.6.Tersinir sistem için gerilim tarama hızınına ve gerilim tarama hızının kareköküne karşı akım grafiği 36
Şekil 3.7. (a) Kronoamperometrik uyarı, (b) Kronoamperometrik cevap (Bard ve Faulkner, 1980)....38
Şekil 3.8.İnce tabaka spektroelektrokimyasal hücre (Wong, 2006)....39
Şekil 3.9. CIE LAB renk uzayı 39
Şekil 3.10. Dört noktalı iletkenlik ölçüm sistemi....40
Şekil 3.11. 0,1 M TBAP içeren asetonitril çözeltisinde 1,0 mM DABS monomerine ait dönüşümlü voltamogram (v:100 mV/s)....43
Şekil 3.12. DABS'in polimerizasyonuna ait a) -0,8 ile +1,2 V b) -0,8 ile +1,5 V c) -1,0 ile 1,2 V d) -1,9 ile 1,2 V potansiyel tarama aralıklarındaki dönüşümlü voltamogramlar ve üretilen polimerin monomer içermeyen destek elektrolit çözeltisindeki dönüşümlü voltamogramları (v: 100 mV/s)....46
Şekil 3.13. 0,1 M TBAP içeren asetonitrilde farklı potansiyel tarama hızlarında üretilen poli-DABS'e ait dönüşümlü voltamogramların karşılaştırılması. 48
Şekil 3.14. 0,1 M TBAP içeren asetonitrilde farklı monomer derişimlerinde üretilen poli-DABS'e ait dönüşümlü voltamogramların karşılaştırılması (100 mV/s)....49

Şekil 3.15. 0,1 M TBAP içeren asetonitrilde farklı döngü sayılarında üretilen poli-DABS'e ait dönüşümlü voltamogramların karşılaştırılması (100 mV/s). 50
Şekil 3.16. 0,1 M TBAP içeren asetonitril çözeltisinde 1,0 mM DABFABS monomerinin dönüşümlü voltamogramı (v:100 mV/s). 52
Şekil 3.17. DABFABS'in polimerizasyonuna ait a) 0 V ile +1,20 V b) 0 V ile +1,6 V c) -0,8 V ile 1,2 V d) -0,8 V ile +1,6 V e) -2,0 V ile 1,2 V f) -2,0 V ile +1,6 V potansiyel tarama aralıklarındaki dönüşümlü voltamogramlar ve üretilen polimerin monomer içermeyen destek elektrolit çözeltisindeki dönüşümlü voltamogramları (v: 100 mV/s). 56
Şekil 3.18. 0,1 M TBAP içeren asetonitrilde farklı potansiyel tarama hızlarında üretilen poli-DABFABS'ne ait cevap voltamogramlarının karşılaştırılması. 58
Şekil 3.19. 0,1 M TBAP içeren asetonitrilde farklı monomer derişimlerinde üretilen poli-DABFABS'ne ait cevap voltamogramlarının karşılaştırılması (100 mV/s)..... 59
Şekil 3.20. 0,1 M TBAP içeren asetonitrilde farklı döngü sayılarında üretilen poli-DABFABS'ne ait cevap voltamogramlarının karşılaştırılması (100 mV/s). 60
Şekil 3.21. 0,1 M $LiClO_4$ çözeltisinde 1,0 mM DASFABS monomerinin dönüşümlü voltamogramı (v:100 mV/s). 62
Şekil 3.22. DASFABS'in polimerizasyonuna ait a) -0,4 V ile +1,0 V b) -0,4 V ile +1,2 V c) -0,4 V ile +1,6 V d) -1,0 V ile +1,0 V e) -1,0 V ile +1,2 V f) -1,0 V ile +1,6 V potansiyel aralıklarındaki dönüşümlü voltamogramlar ve üretilen polimerin monomer içermeyen 0,1 M $LiClO_4$ çözeltisindeki dönüşümlü voltamogramları (v:100 mV/s). ...66
Şekil 3.23. 0,1 M $LiClO_4$ çözeltisinde farklı potansiyel tarama hızlarında üretilen poli-DASFABS ait dönüşümlü voltamogramların karşılaştırılması. 67
Şekil 3.24. Farklı monomer derişimlerinde üretilen poli-DASFABS'in 0,1 M $LiClO_4$ çözeltisindeki dönüşümlü voltamogramların karşılaştırılması 68
Şekil 3.25. 0,1 M $LiClO_4$ çözeltisinde farklı döngü sayılarında üretilen poli-DASFABS'ne ait dönüşümlü voltamogramların karşılaştırılması (100 mV/s). 69
Şekil 3.26. 0,1 M TBAP içeren asetonitril çözeltisinde 1,0 mM DABDFABS monomerinin dönüşümlü voltamogramı (v:100 mV/s). 70
Şekil 3.27. DABDFABS'in polimerizasyonuna ait a) -0,3 V ile +1,2 V b) -0,3 V ile +1,7 V c) -0,8 V ile +1,2 V d) -0,8 V ile +1,7 V potansiyel tarama aralıklarındaki dönüşümlü voltamogramlar ve üretilen polimerin monomer içermeyen destek elektrolit çözeltisindeki dönüşümlü voltamogramları (v: 100 mV/s). 73
Şekil 3.28. 0,1 M TBAP içeren asetonitrilde farklı potansiyel tarama hızlarında üretilen poli-DABDFABS'e ait dönüşümlü voltamogramların karşılaştırılması. 75
Şekil 3.29. 0,1 M TBAP içeren asetonitrilde farklı monomer derişimlerinde üretilen poli-DABDFABS'e ait dönüşümlü voltamogramların karşılaştırılması (100 mV/s)..... 76
Şekil 3.30. 0,1 M TBAP içeren asetonitrilde farklı döngü sayılarında üretilen poli-DABDFABS'e ait dönüşümlü voltamogramların karşılaştırılması (100 mV/s). 77
Şekil 3.31. (a) 0,1 M TBAP ve (b) 0,1 M $LiClO_4$ çözeltilerinde ITO/cam elektrotta 0,02 mM ve 0,04 mM $KAuCl_4$ bileşiğine ait dönüşümlü voltamogramlar (v:100 mV/s) 79
Şekil 3.32. (a) 0,1 M TBAP ve (b) 0,1 M $LiClO_4$ çözeltilerinde ITO/cam elektrotta 0,02 mM ve 0,04 mM $PdCl_2$ bileşiğine ait dönüşümlü voltamogramlar (v:100 mV/s). 81
Şekil 3.33. a) 0,1 M TBAP ve (b) 0,1 M $LiClO_4$ çözeltilerinde ITO/cam elektrotta 0,01 mM $AgNO_3$ ve 0,02 mM $AgNO_3$ bileşiğine ait dönüşümlü voltamogramlar (v:100 mV/s). 82
Şekil 3.34. (a) Poli-DABS/Au, (b) poli-DABS/Pd ve (c) poli-DABS/Ag kompozit filmlerin üretimine ait dönüşümlü voltamogramlar ( ) ilk döngü, ( ) son döngü (v:100 mV/s). 85
Şekil 3.35. Poli-DABS filmi ile poli-DABS/Au, poli-DABS/Pd ve poli-DABS/Ag kompozit filmlerine ait cevap voltamogramlarının karşılaştırılması (v:100 mV/s)..... 86

Şekil 3.36. (a) Poli-DABFABS/Au, (b) poli-DABFABS/Pd ve (c) poli-DABFABS/Ag kompozit filmlerin üretimine ait dönüşümlü voltamogramlar voltamogramlar ( ) ilk döngü, ( ) son döngü (v:100 mV/s). 88
Şekil 3.37. Poli-DABFABS filmi ile poli-DABFABS/Au, poli-DABFABS/Pd ve poli-DABFABS/Ag kompozit filmlerine ait cevap voltamogramlarının karşılaştırılması (v:100 mV/s). 89
Şekil 3.38. (a) Poli-DASFABS/Au, (b) poli-DASFABS/Pd ve (c) poli-DASFABS/Ag kompozit filmlerin üretimine ait dönüşümlü voltamogramlar ( ) ilk döngü, ( ) son döngü (v:100 mV/s)....91
Şekil 3.39. Poli-DASFABS polimeri ile poli-DASFABS/Au, poli-DASFABS/Pd ve poli-DASFABS/Ag polimer kompozit filmlerine ait cevap voltamogramlarının karşılaştırılması (v:100 mV/s)....92
Şekil 3.40. (a) Poli-DABDFABS/Au, (b) poli-DABDFABS/Pd ve (c) poli-DABDFABS/Ag kompozit filmlerin üretimine ait dönüşümlü voltamogramlar ( ) ilk döngü, ( ) son döngü (v:100 mV/s). 94
Şekil 3.41. Poli-DABDFABS polimeri ile Poli-DABDFABS/Au, poli-DABDFABS/Pd ve poli-DABDFABS/Ag polimer kompozit filmlerine ait cevap voltamogramlarının karşılaştırılması (v:100 mV/s)....95

Şekil 4.1. DABS monomerinin polimerizasyonuna ait çok döngülü dönüşümlü voltamogram ( ) ilk döngü ( ) son döngü (v: 100 mV/s)....97
Şekil 4.2. Poli-DABS filmin monomer içermeyen 0,1 M TBAP/asetonitril çözeltisinde farklı potansiyel aralıklarında elde edilen cevap voltamogramlarının karşılaştırılması (v: 100 mV/s) 98
Şekil 4.3. Poli-DABS filminin 0,1 M TBAP/asetonitril çözeltisinde farklı potansiyel tarama hızlarında elde edilen dönüşümlü voltamogramların karşılaştırılması 99
Şekil 4.4. Poli-DABS filmine ait yükseltgenme ve indirgenme pik akım yoğunluklarının potansiyel tarama hızı ve potansiyel tarama hızının kareköküne karşı değişimi. 100
Şekil 4.5. 0,1 M TBAP/asetonitril çözeltisindeki 5,0 mM ferrosen çözeltisinin Poli-DABS ile kaplı ve kaplanmamış Pt disk elektrotda kaydedilen dönüşümlü voltamogramları (100 mV/s) 101
Şekil 4.6. DABFABS monomerinin polimerizasyonuna ait çok döngülü dönüşümlü voltamogram ( ) ilk döngü ( ) son döngü (v: 100 mV/s)....102
Şekil 4.7. Poli-DABFABS filmin monomer içermeyen 0,1 M TBAP/asetonitril çözeltisinde farklı potansiyel aralıklarında elde edilen cevap voltamogramlarının karşılaştırılması (v: 100 mV/s)....103
Şekil 4.8. Poli-DABFABS filminin 0,1 M TBAP içeren asetonitrilde farklı potansiyel tarama hızlarında elde edilen dönüşümlü voltamogramların karşılaştırılması 104
Şekil 4.9. Poli-DABFABS filmine ait pik akımlarının potansiyel tarama hızına karşı değişimi. 105
Şekil 4.10. 0,1 M TBAP/asetonitril çözeltisindeki 5,0 mM ferrosen çözeltisinin poli-DABFABS ile kaplı ve kaplanmamış Pt disk elektrotta kaydedilen dönüşümlü voltamogramları (100 mV/s)....106
Şekil 4.11. DASFABS monomerinin polimerizasyonuna ait çok döngülü dönüşümlü voltamogram ( ) ilk döngü ( ) son döngü (v: 100 mV/s)....107
Şekil 4.12. Poli-DASFABS filmin monomer içermeyen 0,1 M $LiClO_4$ çözeltisinde farklı potansiyel aralıklarında elde edilen cevap voltamogramlarının karşılaştırılması (v: 100 mV/s) 108
Şekil 4.13. Poli-DASFABS filminin 0,1 M $LiClO_4$ içeren asetonitrilde farklı potansiyel tarama hızlarında elde edilen dönüşümlü voltamogramların karşılaştırılması. 109

Şekil 4.14. Poli-DASFABS filmine ait yükseltgenme ve indirgenme pik akım yoğunluklarının (a) ve (c) potansiyel tarama hızının (b) ve (d) potansiyel tarama hızının karaköküne karşı değişimi 110
Şekil 4.15. Poli-DASFABS kaplı ve kaplanmamış Pt disk elektrotta ortamda derişimi 5,0 mM ferri-ferro siyanür olan 0,1 M $LiClO_4$ çözeltisinde elde edilen dönüşümlü voltamogramlar (100 mV/s).....111
Şekil 4.16. DABDFABS monomerinin polimerizasyonuna ait çok döngülü dönüşümlü voltamogram ( ) ilk döngü ( ) son döngü (v: 100 mV/s).....112
Şekil 4.17. Poli-DABDFABS filmin monomer içermeyen 0,1 M TBAP/asetonitril çözeltisinde farklı potansiyel aralıklarında elde edilen cevap voltamogramlarının karşılaştırılması (v: 100 mV/s).....113
Şekil 4.18. Poli-DABDFABS filminin 0,1 M TBAP içeren asetonitrilde farklı potansiyel tarama hızlarında elde edilen dönüşümlü voltamogramların karşılaştırılması. 114
Şekil 4.19. Poli-DABDFABS filmine ait yükseltgenme ve indirgenme pik akım yoğunluklarının (a) ve (c) potansiyel tarama hızının (b) ve (d) potansiyel tarama hızının karaköküne karşı değişimi 115
Şekil 4.20. Poli-DABDFABS kaplı ve kaplanmamış Pt disk elektrodun 5,0 mM ferrosen içeren 0,1 M TBAP/asetonitril çözeltisindeki dönüşümlü voltamogramların karşılaştırılması (100 mV/s).....116
Şekil 4.21. (a) Poli-DABS filme ve (b) poli-DABS/Au, (c) poli-DABS/Pd ve (d) poli-DABS/Ag filmlere farklı voltajlar uygulanarak elde edilen UV-görünür bölge absorpsiyon spektrumu. 117
Şekil 4.22. Poli-DABS filme poli-DABS/Au, poli-DABS/Pd ve poli-DABS/Ag filmlere ait kronoamperomogramlar ve eş zamanlı olarak elde edilen farklı dalga boylarındaki % geçirgenlik değişimleri. 118
Şekil 4.23. 0,1 M TBAP/asetonitril çözeltisinde polimer kaplı ITO/cam elektroda -0,5 V ile +1,0 V aralığında uygulanan potansiyel ile geçirgenlikteki dinamik değişim.....119
Şekil 4.24. (a) Poli-DABFABS filmine -0,5 V ile +1,0 V aralığında farklı voltajlar uygulanarak elde edilen UV- görünür bölge absorpsiyon spektrumu (b) polimer filme ait kronoamperomogram ve eş zamanlı olarak elde edilen % geçirgenlik değişimi.....120
Şekil 4.25. (a) Poli-DABFABS filme ve (b) poli-DABFABS/Au, (c) poli-DABFABS/Pd ve (d) poli-DABFABS/Ag filmlere farklı voltajlar uygulanarak elde edilen UV-görünür bölge absorpsiyon spektrumu. 122
Şekil 4.26. (a) Poli-DABFABS filme (b) poli-DABFABS/Au, (c) poli-DABFABS/Pd ve (d) poli-DABFABS/Ag filmlere ait kronoamperomogramlar ve eş zamanlı olarak elde edilen farklı dalga boylarındaki % geçirgenlik değişimleri. 123
Şekil 4.27. 0,1 M TBAP/asetonitril çözeltisinde polimer kaplı ITO/cam elektroda -0,5 V ile +1,0 V aralığında uygulanan potansiyel ile geçirgenlikteki dinamik değişim.....124
Şekil 4.28. (a) Poli-DASFABS filme ve (b) poli-DASFABS/Au (c) poli-DASFABS/Pd (d) poli-DASFABS/Ag kompozit filmlerine -1,1 V ile +1,0 V arasında değişen değerlerde voltajlar uygulanarak elde edilen UV-görünür bölge absorpsiyon spektrumları. 125
Şekil 4.29. (a) Poli-DASFABS filmin ve (b) poli-DASFABS/Au (c) poli-DASFABS/Pd (d) poli-DASFABS/Ag kompozit filmlerine ait kronoamperomogramlar ve eş zamanlı olarak farklı dalga boylarında elde edilen % geçirgenlik değişimleri. 126
Şekil 4.30. Poli-DASFABS filmine uygulanan potansiyel ile geçirgenlikteki dinamik değişim.....127
Şekil 4.31. (a) Poli-DABDFABS filmine -0,5 V ile +1,5 V aralığında farklı voltajlar uygulanarak elde edilen UV- görünür bölge absorpsiyon spektrumu (b) polimer filme ait kronoamperomogram ve eş zamanlı olarak elde edilen % geçirgenlik değişimi.....129

Şekil 4.32. (a) Poli-DABDFABS filme ve (b) poli-DABDFABS/Au, (c) poli-DABDFABS/Pd ve (d) poli-DABDFABS/Ag filmlere farklı voltajlar uygulanarak elde edilen uv-görünür bölge absorpsiyon spektrumu. 130
Şekil 4.33. (a) Poli-DABDFABS filme (b) poli-DABDFABS/Au, (c) poli-DABDFABS/Pd ve (d) poli-DABDFABS/Ag filmlere ait kronoamperomogramlar ve eş zamanlı olarak elde edilen farklı dalga boylarındaki % geçirgenlik değişimleri. 131
Şekil 4.34. Poli-DABDFABS filmine uygulanan potansiyel ile geçirgenlikteki dinamik değişim. 132
Şekil 4.35. DABS monomeri ile poli-DABS filmin asetonitril çözeltilerindeki UV-görünür bölge absorpsiyon spektrumlarının karşılaştırılması. 133
Şekil 4.36. DABFABS monomeri ile poli-DABFABS filmin asetonitril çözeltilerindeki UV-görünür bölge absorpsiyon spektrumlarının karşılaştırılması. 134
Şekil 4.37. DASFABS monomeri ile poli-DASFABS filmin asetonitril çözeltilerindeki UV-görünür bölge absorpsiyon spektrumlarının karşılaştırılması. 135
Şekil 4.38. DABDFABS monomeri ile poli-DABDFABS filmin asetonitril çözeltilerindeki UV-görünür bölge absorpsiyon spektrumlarının karşılaştırılması. 136
Şekil 4.39. DABS ve poli-DABS'ne ait FT-IR spektrumları. 138
Şekil 4.40. Poli-DABS ve poli-DABS/Au, poli-DABS/Pd, poli-DABS/Ag filmlerine ait FT-IR speküler reflektans spektrumları. 139
Şekil 4.41. DABFABS ve poli-DABFABS'ın FT-IR spektrumları 140
Şekil 4.42. Poli-DABFABS ve poli-DABFABS/Au, poli-DABFABS/Pd, poli-DABFABS/Ag filmlerine ait FT-IR speküler reflektans spektrumları. 141
Şekil 4.43. DASFABS ve poli-DASFABS'ın FT-IR spektrumları 142
Şekil 4.44.Poli-DASFABS ve poli-DASFABS/Au, poli-DASFABS/Pd, poli-DASFABS/Ag filmlerine ait FT-IR speküler reflektans spektrumları. 143
Şekil 4.45. DABDFABS ve poli-DABDFABS'ın FT-IR spektrumları 144
Şekil 4.46.Poli-DABDFABS ve poli-DABDFABS/Au, poli-DABDFABS/Pd, poli-DABDFABS/Ag filmlerine ait FT-IR speküler reflektans spektrumları. 145
Şekil 4.47. Poli-DABS polimerine ait a) 10000 b) 50000 c) 100 000 kat büyütülen SEM görüntüleri. 146
Şekil 4.48. Poli-DABS/Au kompozitine ait a) 10000 b) 50000 c) 100 000 kat büyütülen SEM görüntüleri. 146
Şekil 4.49. Poli-DABS/Pd kompozitine ait a) 10000 b) 50000 c) 100 000 kat büyütülen SEM görüntüleri. 147
Şekil 4.50. Poli-DABS/Ag kompozitine ait a) 10000 b) 50000 c) 100 000 kat büyütülen SEM görüntüleri 147
Şekil 4.51. Poli-DABFABS polimerine ait a) 10000 b) 50000 c) 100 000 kat büyütülen SEM görüntüleri 148
Şekil 4.52. Poli-DABFABS/Au kompozitine ait a) 20000 b) 50000 c) 100 000 kat büyütülen SEM görüntüleri. 148
Şekil 4.53. Poli-DABFABS/Pd kompozitine ait a) 10000 b) 50000 c) 100 000 kat büyütülen SEM görüntüleri. 148
Şekil 4.54. Poli-DABFABS/Ag kompozitine ait a) 10000 b) 50000 c) 100 000 kat büyütülen SEM görüntüleri. 148
Şekil 4.55. Poli-DASFABS polimerine ait a) 10000 b) 50000 c) 100 000 kat büyütülen SEM görüntüleri 149
Şekil 4.56. Poli-DASFABS/Au kompozitine ait a) 10000 b) 50000 c) 100 000 kat büyütülen SEM görüntüleri. 149
Şekil 4.57. Poli-DASFABS/Pd kompozitine ait a) 10000 b) 50000 c) 100 000 kat büyütülen SEM görüntüleri. 149

Şekil 4.58. Poli-DASFABS/Ag kompozitine ait a) 10000 b) 50000 c) 100 000 kat büyütülen SEM görüntüleri. 150
Şekil 4.59. Poli-DABDFABS polimerine ait a) 10000 b) 50000 c) 100 000 kat büyütülen SEM görüntüleri 150
Şekil 4.60. Poli-DABDFABS/Au kompozitine ait a) 10000 b) 50000 c) 100 000 kat büyütülen SEM görüntüleri. 151
Şekil 4.61. Poli-DABDFABS/Pd kompozitine ait a) 10000 b) 50000 c) 100 000 kat büyütülen SEM görüntüleri. 151
Şekil 4.62. Poli-DABDFABS/Ag kompozitine ait a) 10000 b) 50000 c) 100 000 kat büyütülen SEM görüntüleri. 151
Şekil 4.63. Monomerlerden radikal katyon oluşumu (R_1=R_2=H: DABS; R_1=R_2=fenildiazenil: DABFABS; R_1=4-sülfofenildiazenil, R_2=H: DASFABS; R_1=R_2=4-dekilfenildiazenil: DABDFABS).....153
Şekil 4.64. Radikal katyonların önemli rezonans yapıları (R_1=R_2=H: DABS; R_1=R_2=fenildiazenil: DABFABS; R_1=4-sülfofenildiazenil, R_2=H: DASFABS; R_1=R_2=4-dekilfenildiazenil: DABDFABS).....153
Şekil 4.65. Benzosinolinlerin polimerleşme reaksiyonu ve muhtemel polimer yapıları (R_1=R_2=H: Poli-DABS; R_1=R_2=fenildiazenil: Poli-DABFABS; R_1=4-sülfofenildiazenil, R_2=H: Poli-DASFABS; R_1=R_2=4-dekilfenildiazenil: Poli-DABDFABS).....154

TABLOLAR DİZİNİ

Tablo 3.1. İncelenen bileşiklerin kimyasal yapıları ve adları.....41

Tablo 5.1.Monomer ve polimerlerin başlangıç yükseltgenme potansiyel değerleri, HOMO ve LUMO enerji seviyeleri ve optik bant boşluğu değerleri.....157
Tablo 5 2. Poli-DABS filmi ve poli-DABS kompozitlerine ait renk görüntüleri.....158
Tablo 5.3. Poli-DABFABS filmi ve poli-DABFABS kompozitlerine ait renk görüntüleri 159
Tablo 5.4.Poli-DASFABS filmi ve poli-DASFABS kompozitlerine ait renk görüntüleri 160
Tablo 5.5. Poli-DABDFABS filmi ve poli-DABDFABS kompozitlerine ait renk görüntüleri.....161

SİMGELER VE KISALTMALAR

Simgeler

E	Enerji
V	Potansiyel
c	Işık hızı
h	Planck sabiti
I(A)	Akım
J	Joule
$LiClO_4$	Lityum perklorat
mV/s	Milivolt/saniye
S/cm	Siemens/santimetre
σ	Mott sıçrama modeline göre iletkenlik
λ	Dalga boyu
A	Elektrodun yüzey alanı, cm^2
i_p	Pik akımı, (A)
E_p	Pik potansiyeli, (Volt)
$E_{p/2}$	Yarı pik potansiyeli, (Volt)
$E_{1/2}$	Yarı dalga potansiyeli, (Volt)
E_g	Optik bant boşluğu

Kısaltmalar

FTIR	Fourier dönüşümlü infrared spektroskopisi
SEM	Taramalı elektron mikroskopisi
DABS	3,8-diaminobenzo[*c*]sinnolin
DABFABS	3,8-diamino-4,7-bis(fenilazo)benzo[c]sinnolin
DASFABS	3,8-diamino-7-bis(4-sülfofenilazo)benzo[c]sinnolin
DABDFABS	3,8-diamino-4,7-bis(4-dekilfenilazo)benzo[c]sinnolin
TBAP	Tetrabütilamonyumperklorat
PEDOT	Poli(3,4-etilendioksitiyofen)
PAc	Poliasetilen
PANI	Polianilin
PPy	Polipirol
PT	Politiyofen
Pfu	Polifuran
HOMO	En yüksek enerjili dolu orbital
LUMO	En düşük enerjili boş orbital
CV	Dönüşümlü voltametri
ITO	Indiyum kalay oksit
IR	Kızıl ötesi bölge
%T	Yüzde geçirgenlik değeri
UV	Mor ötesi bölge
UV-Vis	Ultraviyole-görünür bölge
Fc	Ferrosen
$E_{on(ind.)}$	Dönüşümlü voltamogramda moleküle ait indirgenme pikinin başlangıç noktasının potansiyel değeri
$E_{on(yük.)}$	Dönüşümlü voltamogramda moleküle ait yükseltgenme pikinin başlangıç noktasının potansiyel değeri.

1. GİRİŞ

Yaklaşık elli yıl önce yalıtkan olarak bilinen polimerlerin bir metal kadar iletken olabileceğine inanılamazdı ancak organik iletken polimerlerin eldesi bu kanıyı değiştirdi. Elektriksel olarak iletken polimerler ya da sentetik metaller olarak bilinen bu malzemeler, metallerin elektriksel özellikleri ile hafif olmaları, işlenebilirlikleri, ucuz olmaları ve korozyona direnç göstermeleri gibi polimerlerin üstün özelliklerini bünyelerinde birleştirerek organik elektronik endüstrisinde yeni bir çağ başlatmışlardır. 1977 yılında polimer kimyacı Hideki Shirakawa, inorganik kimyacı Alan MacDiarmid ve bir fizikçi olan Alan Heeger poliasetilenin bir halojen ile doplanması ile bu çığır açan keşfi gerçekleştirmiş oldular (Shirakawa ve ark., 1977). Bu bilim insanları iletken poliasetilenin keşfi ile 2000 yılında kimya nobel ödülü ile onurlandırıldılar. Böylece malzeme biliminde, elektronik cihaz uygulamaları ve ince film alanında alışılmışın dışında fiziksel özelliklere sahip filmlerin geliştirilmesi ve geliştirilen bu filmlerin fiziksel karakterizasyonlarının (elektriksel, optik, manyetik, vb) yapılarak potansiyel uygulama alanlarının oluşmasında büyük ilerlemeler kaydedilmiştir. İnce film yapıları genelde diyotlarda ve koruyucu tabakalarda, güneş kollektörleri ve güneş pillerinde, yansıtıcı tabakalarda, saydam iletken tabakalarda, girişim filtrelerinde, elektrokromik, fotokromik, termokromik devre elemanlarında kullanılmaktadır.

Optik olarak aktif olan ince film kaplamaları, dış koşullardaki değişim sonucu bazı özelliklerini değiştirebilirler. Organik ya da inorganik yapıdaki bu malzeme grubu kromojenik olarak adlandırılmaktadır. Bir filmin üzerine ışık düşmesiyle filmin renk değiştirmesi olayı fotokromizm, ısıya bağlı olarak filmlerin renklerindeki değişme termokromizm, uygulanan elektrik alanın etkisiyle renklerini değiştirmesi ise elektrokromizm olarak bilinir.

Elektrokromik malzemelerin endüstriyel uygulamalarda kullanılabilmesi için kararlılık, hızlı cevap verme süresi, optik yoğunluk, yüzde geçirgenlik, çok yüksek renklenme verimi ve kimyasal yapının kolayca modifiye edilebilmesi gibi özelliklere sahip olması gerekir. Bu tür elektrokromik malzemelerin günümüzde inorganik maddeler yerine iletken polimerlerden elde edilmesi öncelik kazanmış bir durumdadır. İstenilen fiziksel, mekanik ve elektrokromik özelliklere sahip iletken polimerlerin elde edilebilmesi için yeni monomerlerin tasarımı ve sentezi büyük önem taşımaktadır.

Tekstilde boyar maddelerin en önemli sınıfını azo boyar maddeleri oluşturmaktadır ve dünyadaki boyar madde üretiminin %50'sinden fazlasını kapsamaktadır. Azo boyar maddeler kolaylıkla elde edilebilir, ucuz başlangıç maddelerinden sentezlenebilirler. Tüm azo boyar maddeleri en az bir, daha sıklıkla iki tane azo grubuna bağlı aromatik halka içerirler. Azo grubu içeren temel kromojen azobenzendir. Farklı sübstitüe aromatik halkalar azo grubuna bağlandığı için bu bileşik fenilazobenzen olarak adlandırılmaktadır. Benzen halkasında bir sübstitüent olarak fenilazo grubunun etkisi, sübstitüe benzen türevleri için kullanılan Hammett bagıntısı yardımıyla belirlenmiştir. Bulunan bu degerler, fenilazo grubunun hem indüktif hem de rezonans etkisiyle elektron çeken bir sübstitüent olarak davrandığını göstermektedir (Gordon 1983). Azo boyar maddeler, tekstil, gıda, ilaç, kozmetik, plastik, fotograf filmi v.b. gibi daha birçok maddenin renklenmesinde kullanılmaktadırlar (Öztürk, 2008).

Benzo[*c*]sinolinler ve türevleri yapısında azot atomu bulunduran heterohalkalı bileşiklerdir. Benzo[*c*]sinolin yapısındaki 5 ve 6 konumunda -N=N- grubu güçlü bir elektron çekici olarak davranır ve halkanın elektroaktivitesini büyük ölçüde etkiler. Benzo[*c*]sinolin moleküllerinin HOMO ve LUMO enerji seviyelerinin diğer karbon içeren akranlarından daha düşük olduğu bilinmektedir (Chen ve ark., 2011).

İncelenen maddelerin yapısında bulunan benzo[c]sinnolin ve türevlerinin biyolojik etkinlik gösterdikleri, 5,6-dihidrobenzo[c]sinnolinin siklik biasetil türevlerinin antiromatizmal etki gösterdiği (Matter 1958), alkil, alkoksil ve halojen taşıyan benzo[c]sinnolin türevlerinin kuvaterner amonyum tuzlarının katyonik boyar madde özelliğine sahip oldukları bilinmektedir (Kalk and Schuendehuette 1972). Literatürde halen pek çok araştırmacının sulu-susuz sistemlerde, benzo[c]sinnolin, azobenzen ve 8-hidroksikinolin gruplarının birini veya birkaçını içeren bileşiklerin elektrokimyasal davranışlarına, metal komplekslerine ve spektrofotometrik özelliklerine ilişkin çalışmalarına rastlanmaktadır (Laviron ve Mugnier 1978, Graham ve Donald 1975, Durmus ve ark., 2000, Erikson ve Nyholm 2001, Dubenska ve ark., 2001, Uçar ve ark., 2002, Menek ve ark., 2004).

Bu tez çalışmasında azo bileşikleri sınıfında yer alan ve yapısında temel olarak benzo[c]sinnolin bulunduran dört faklı diaminobenzo[c]sinnolin monomerinin elektrokimyasal olarak polimerleştirilmesi gerçekleştirilmiş ve elde edilen iletken polimerlerin spektroskopik ve elektrokromik özellikleri incelenmiştir. Ayrıca çeşitli metal tuzu varlığında elektrokimyasal biriktirme yöntemi ile polimer/metal kompozit

filmler üretilmiş ve metal parçacıkların polimerlerin elektrokromik davranışına katkısı incelenmiştir. İncelenen monomerler

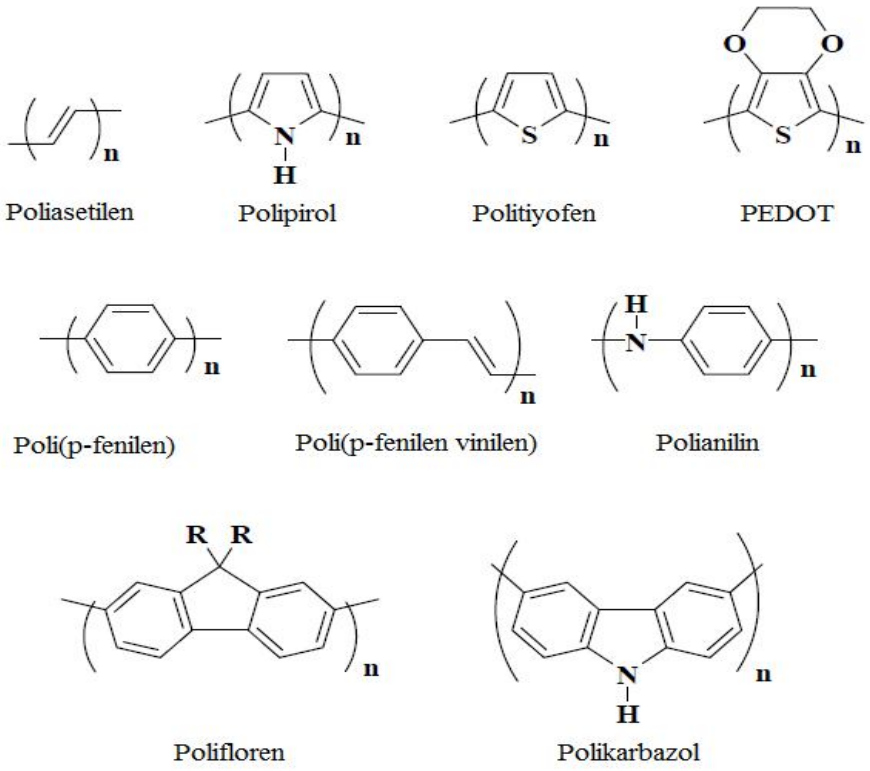
- 3,8-diaminobenzo[*c*]sinnolin (DABS),
- 3,8-diamino-4,7-bis(fenilazo)benzo[c]sinnolin (DABFABS),
- 3,8-diamino-7-bis(4-sülfofenilazo)benzo[c]sinnolin (DASFABS),
- 3,8-diamino-4,7-bis(4-dekilfenilazo)benzo[c]sinnolin (DABDFABS)

bileşikleridir. Bu bileşiklerin kimyasal sentezleri Ankara Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümü Öğretim üyesi Prof. Dr. Emine KILIÇ ve çalışma grubu tarafından gerçekleştirilmiştir. Boyar bileşik sınıfına giren bu maddelerden iletken polimer üretilmesi ilk kez bu tez çalışmasında gerçekleştirilmiş ve 10^{-1} S/cm mertebesinde yüksek iletkenlik değerine sahip filmler sentezlenmiştir. Monomerler ve polimerlerin karakterizasyonları FTIR spektroskopisi, UV-görünür bölge absorpsiyon spektroskopisi ve dönüşümlü voltametri yöntemleri ile gerçekleştirilmiş ve SEM görüntüleri ile polimerlerin morfolojik yapıları incelenmiştir. Ayrıca olası polimerizasyon mekanizmaları önerilmiştir.

1.1. İletken Polimerler

Polimerik malzemeler bir uçtan diğerine uzanan, çözelti içinde konformasyonu değişen ve zincir yapısı lineer ya da dallanmış yapılardaki malzemelerdir. Polimerik maddelerin fiziksel özellikleri de bu değişkenlere bağlıdır. Moleküler kütlelerine göre polimerler, viskoz sıvılardan kırılgan katılara kadar değişim gösterebilirler. Polimerler işlenebilirlikleri açısından metallerden çok daha üstündürler. Polimerlerin ideal moleküler yapısını bulabilmek ve sentezleyebilmek plastroniğin kaderi için muazzam öneme sahiptir. İletken polimerler; metallerin elektriksel iletkenliğini, polimerlerin kimyasal ve mekanik özelliklerini taşıyan, son yıllarda bu özelliklerinden dolayı oldukça fazla ilgi toplayan sentetik metallerin yeni bir sınıfıdır. İletken polimerler, polikonjuge, poliaromatik ve poliheterosiklik moleküllerden oluşan ve katkılanmış hallerinde yüksek elektriksel iletkenliğe sahip olan polimerlerdir ve çeşitli elektrokimyasal özelliklerinden dolayı çok değişik alanlarda kullanılabilmektedir. Günümüze kadar tanıştığımız bazı iletken polimerler poliasetilen (Shirakawa ve ark., 1977), polipirol (Diaz ve ark., 1980), poli(p-fenilen) (Ivory ve ark., 1979), poli (p-fenilen vinilen) (Wnek ve ark., 1979), poli(p-fenilensülfit) (Rabolt ve ark., 1980),

polianilin (Diaz ve Logan, 1980), politiyofen (Tourillon ve Garnier, 1981), polifuran (Tourillon ve Garnier, 1981) ve onların türevleridir (Şekil 1.1). Bu polimerler konjuge iskelet yapısı, düzlemsellik, büyük anizotropi oranı gibi temel yapısal özellikleri göstermektedir, ancak katkılama yüzdesi, polimer zincirlerinin uyumu, konjugasyon uzunluğu ve numune saflığı iletkenliği belirleyen önemli ölçütlerdir.



Şekil 1.1. Bilinen bazı iletken polimerlerin kimyasal yapıları: poliasetilen, polipirol, politiyofen, poli(3,4-etilendioksitiyofen) (PEDOT), poli(p-fenilen), poli(p-fenilen vinilen), polianilin, polifluoren, polikarbazol

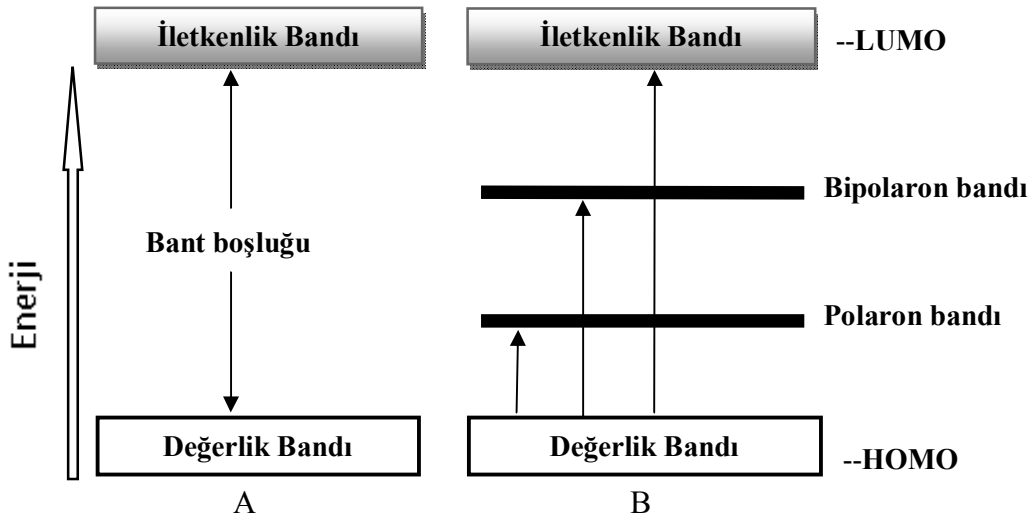
İletken polimerlerin kararlılıkları ve işlenmeleri konusunda kaydedilen ilerlemeler, akademik çevrelerin ve ticari firmaların bu konuya olan ilgilerini arttırmıştır. Bugün iletken polimerlerin değişik özelliklerinden yararlanılarak birçok ticari üründe kullanıldığı bilinmektedir. İletken polimerler elektrokromik camlar (Sönmez, 2005) ince-film transistörler (Carpi ve Rossi, 2006) sensörler (McQuade ve ark., 2000), polimer ışık yayan diyotlar (Teichler ve ark., 2013) fotovoltaikler (Brabec ve ark., 2001) ve elektrokromik cihazlar (Argun ve ark., 2004) gibi birçok uygulamada kullanılmaktadır. Son yıllarda, iletken polimerler elektrokromik cihazlar için de oldukça ilgi çekmektedir. Bunun nedeni iletken polimerlerin inorganik elektrokromik materyallerden daha işlenebilir olması ve yüksek derecede renk çeşitliliği avantajı

sağlamasıdır. Bu çeşitlilik, fonksiyonlandırılmış monomerlerin kullanılması ve kopolimerizasyon yoluyla çeşitli polimer sistemlerin modifikasyonu ile başarılabilir.

Maddeler özellikle de metaller nanoparçacık boyutlara indirgendiklerinde aynı maddenin yığın yapısına göre fiziksel, kimyasal ve biyolojik davranışları yanında elektronik, optik, manyetik özelliklerinin farklılık göstermesi, maddenin nano boyutlarda kuantum mekaniğinin geçerli olmasına bağlanmaktadır. Nano boyuttaki maddelerin bir diğer önemli özelliği de artan yüzey alanına sahip olmaları nedeniyle çevresindeki diğer atom ve moleküllerle olan etkileşimi artmaktadır. Bu özelliklerinden yararlanılarak son yıllarda farklı elektrot malzemeleri tekli veya çoklu metal nanoparçacıklar ile modifiye edilerek farklı türden yükseltgenme ya da indirgenmeye dayalı tepkimelerin katalizlenmesinde kullanılmaktadır. Bu nedenle gereksinim duyulan, metal nanoparçacıklar kimyasal veya elektrokimyasal yöntemlerle elde edilmektedir. Kimyasal indirgenmeye dayalı metal nanoparçacık eldesinde ortamda kalan indirgen maddenin de fazlası ve yükseltgenme ürününün de uzaklaştırılması gerekir. Bu açıdan bakıldığında elektrokimyasal yöntemle daha saf metal parçacıklar elde edilebilmektedir. Ancak bu yöntemle nanoparçacık eldesi için elektrot yüzeyinde iletken nitelikte destek malzeme gereksinimi vardır. Bu amaca yönelik olarak iletken polimerler kullanılabilmektedir. Bu homojen poroz, gözenekli ve belirli film kalınlığındaki destek malzemelerin yüzeyinde elektrokimyasal indirgenmeyle oluşturulan metal parçacıkların topaklanmasının önlendiği gibi tepkime süresi kontrol edilerek nanoparçacık istenilen boyutlarda kontrollü olarak elde edilebilmektedir (Çelikkan, 2007).

Bant teorisi, maddelerin elektronik yapısını ve farklı enerji orbitallerine sahip maddelerin iletkenlik mekanizmasını açıklamaktadır. Bu teoriye göre organik maddeler yüksek enerjili elektronlar ile iletkenlik bandı arasında geniş enerji aralığına sahip delokalize elektronlara sahiptirler ve bu nedenle yalıtkandırlar. Elektriksel iletkenliğin olabilmesi için elektronların serbestçe hareket etmesi gerekir. Bu da dolu ve boş bantların birbirine bitişik olması ile sağlanabilir. Eğer bir maddede enerji bantlarından biri elektronlarla tamamen dolu ve kendisinden sonra gelen boş enerji bandı ile arasındaki enerji farkı büyük ise, madde yalıtkandır. Metallerde ise bu enerji bandı olmadığı için elektronlar kolayca hareket edebilecek ve böylece iletkenlik sağlanmış olacaktır (Saçak, 2004). Maddeler, orbitalleri arasındaki bu enerji farkına göre iletken, yarı iletken ve yalıtkan olarak sınıflandırılırlar. Monomerlerin yapısındaki orbitaller, komşu monomerlerin yapısındaki orbitallerle üst üste çakışarak moleküler orbitalleri

oluştururlar. En yüksek enerjili bağ moleküler orbitali (HOMO) ve en düşük enerjili antibağ moleküler orbitali (LUMO), monomerlerin birleşmesiyle belirgin şekilde ayrılırlar. Daha fazla monomer biriminin birbirleriyle bağlanmasıyla yeni enerji bantları oluşur. Sonuç olarak polimerin elektronik yapısında, iletkenlik bandı (İB) ve değerlik bandı (DB) denilen iki farklı enerji bandı oluşur (Şekil 1.2.).



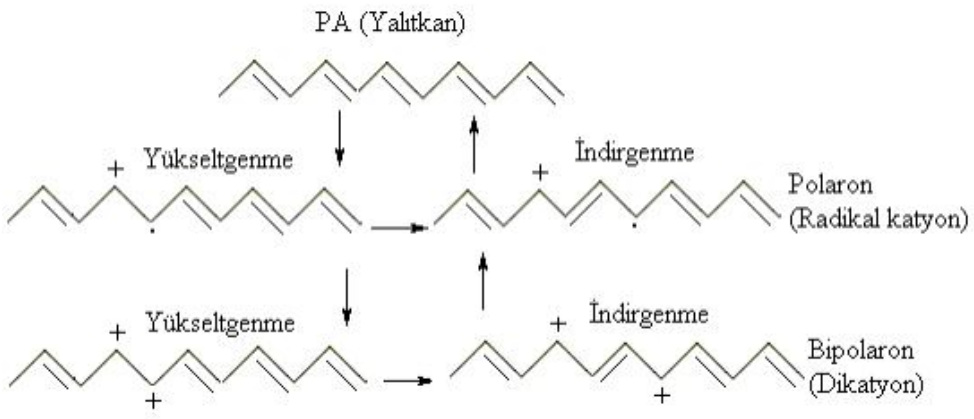
Şekil 1.2. Katkılanmamış iletken polimer (A), katkılanmış iletken polimer (B) (Dekker, 1997).

Bir maddenin elektriksel özellikleri, iletkenlik bandı (İB) ile değerlik bandı (DB) arasında kalan bölgeye göre tanımlanır. Bu bölgeye bant boşluğu denir ve E_g ile gösterilir (Reynolds ve ark, 1998). Yalıtkanlar için bant boşluğu 3,0 eV'tan büyüktür. Genel olarak yarı iletkenler için bant boşluğu 0,5 eV ile 3,0 eV arasındadır. İletkenler için ise bu aralık 0 eV ile 0,5 eV arasındadır. Yalıtkanlar çok büyük bant boşluklarına sahip oldukları için çok düşük iletkenlik değerlerine sahiptirler. Metaller ise çok dar bant boşluğuna sahip oldukları için elektronlar çok daha kolay hareket edebilirler. Bir metalin elektronları ne kadar kolay hareket ederse elektriksel iletkenlik de o kadar fazladır. Yarı iletkenlerin elektriksel iletkenliği ise her iki banttaki elektronların dağılımına ve bant boşluğuna bağlıdır (Bredas ve Street, 1985). İletkenlik bandının üst kısmının yakınında ve değerlik bandının alt kısmının yakınında elektron dağılımı fazla ise iletkenlik de fazladır. Lineer π konjuge sistemlerin bant boşluğunun büyüklüğü, zincir uzunluğu, bağ uzunluğu değişimi, düzlemsellik gibi çeşitli yapısal durumlar ve elektron alıcı verici bileşenlerin varlığı ve aromatik halkaların rezonans dengeleme enerjileri ile ilişkilidir (Roncali, 1992). Bant aralığı nötral konjuge polimerlerde π-π* geçiş başlangıç enerjisini kapsar. Polimerin bant aralığı UV-vis spektrumunda π-π*

geçiş absorpsiyonunun başlangıcından tahmin edilebilir. Elektronlar verilen bandı doldurmak için belirli bir enerjiye sahip olmalıdır. Değerlik banttan iletkenlik bandına elektronların taşınması ekstra enerji gerektirir. Bundan başka bantların elektriksel iletkenliğe sahip olması için kısmi dolu olması gerekir. Çünkü ne boş bantlar, ne de dolu bantlar elektriği taşıyabilirler. Yalıtkan ve yarı iletkenlerin bant aralığı tamamen dolu ya da tamamen boştur.

Polimerlerin iletkenlik mekanizması, polimerin indirgenmesi veya yükseltgenmesi ile polimerin yapısında radikaller, katyonlar ve anyonlar gibi bozunmaların oluşmasıyla başlar. Bu bozunmalar haraketli yük taşıyıcı da denilen, iletken polimerin iletkenlik mekanizmasının temellerini teşkil eden yapıları oluştururlar. Konjüge polimerin oksidasyonu ile pozitif yük taşıyıcılar (p-tipi) oluşur iken, indirgenme ile negatif yük taşıyıcılar (n-tipi) oluşur. Yük taşıyıcıların hareketliliği ve bant boşluğunun azalması, konjuge polimerlere yarı iletken gibi davranış gösterme kabiliyeti kazandırır (Dai, 1999).

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 (Kanatzidis, 1990). Polaronlar, polimerin yapısına elektron alıcı veya verici katkıların (I- vb gibi) eklenmesi (doplama) ile oluşan radikallerdir. Katkılama işleminde, iletkenlik bandının altına (değerlik bandının üstüne) elektron eklenmesi (n-katkılama) ile radikal anyon veya elektron alınması (p-katkılama) ile radikal katyon oluşur. Oluşan bu her iki radikale de polaron denir (Li ve ark., 1991; Pichler ve ark., 1993). Polaron ½ spine sahiptir ve ±1 e yük taşır. Polaron, düşük indirgenme veya oksidasyon potansiyelinde oluşur. Yüksek potansiyelde ise fazla sayıda polaron oluşur. Aynı polimer zincirinde bulunan iki polaronun çiftleşmemiş elektronları birleşerek bir π bağı oluştururlar. Böylece polimer zincirinde iki yüklü bipolaron oluşur (Şekil 1.3).



Şekil 1.3. Poliasetilen zincirinde polaron ve bipolaron oluşumu (Kanatzidis, 1990).

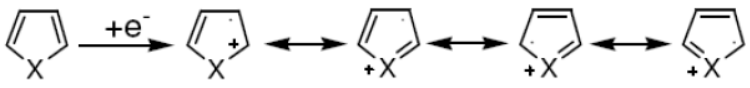
İletken polimerlerin iletkenlik mekanizmasının nasıl yürüdüğüne dair bir çok araştırma yapılmış ayrıca atlama (hopping) kavramı da öne sürülmüştür. Zincirler arası yük transferi ve bir molekülden diğerine yük taşıyıcılarının hareketi "hopping" ile açıklanmaktadır. Konjuge bir polimerin iletkenlik mekanizması temel olarak yük taşıyıcıların hareket kabiliyetine bağlıdır. Yük taşıyıcıların hareket edebilme kabiliyeti o polimerin elektriksel iletkenliğini belirler. İletken bir polimerde yük transferi üç şekilde gerçekleşmesi mümkündür. Yük taşıyıcılarının hareketliliği zincir boyunca; moleküller arası transfer, zincirler arası transfer ve bloklar arası transfer ile gerçekleşir (Kutanış, 2002).

İletken polimerleri sentezlemek için belli başlı dört metod kullanılmaktadır. Bunlar; elektrokimyasal polimerizasyon, kimyasal polimerizasyon, piroliz ve katalitik polimerizasyon (Ziegler-Natta katalizörlü) teknikleridir. Bu polimerizasyon metodlarının sıkça kullanılanları elektrokimyasal polimerizasyon ve kimyasal polimerizasyondur.

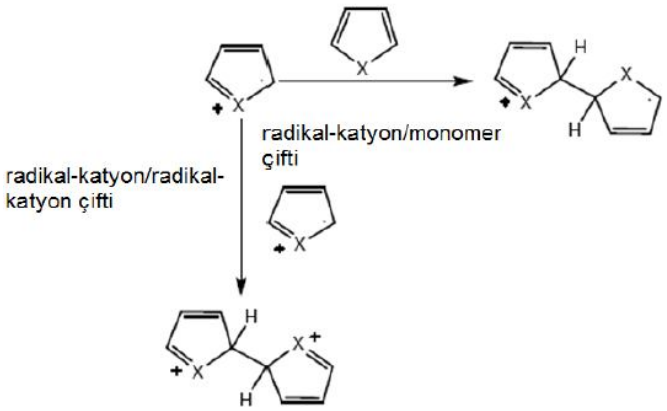
Elektrokimyasal polimerizasyon, çözücü, monomer derişimi, elektrolit tipi, sıcaklık, elektrodun yapıldığı malzeme ve uygulanan elektriksel şartlar gibi birçok deneysel değişken içermektedir. Çözücü, monomeri indirgenme ve yükseltgenme potansiyel aralıklarında kararlı olmalıdır. Çözücü iyonik iletkenliğe veya uygun destek elektrolitler ile gereken iletkenliğe sahip olmalıdır. Çözücü ve destek elektrolitinin nükleofilik derecesi çok önemlidir. Çünkü elektropolimerizasyon reaksiyonu ile elektrot yüzeyi etrafındaki çevrenin nükleofilikliği birbirleri ile bağlantılıdır. Çözücü ve destek elektrolit bu çevrenin önemli bir parçasıdır (Reynolds vd., 1989).

Elektrokimyasal polimerizasyon yöntemi diğer polimerizasyon yöntemleri ile karşılaştırıldığında bazı avantajlara sahiptir; örnek olarak reaksiyonlar oda sıcaklığında tamamlanabilmektedir. Potansiyel ya da akım uygulama zamanları değiştirilerek filmlerin kalınlığı kontrol edilebilmektedir. Homojen filmler elde etmek mümkün olmaktadır. Ayrıca polimerin doplanması istenilen iyon ile gerçekleştirilmektedir. Elektrokimyasal polimerizasyon yönteminde reaksiyonların başlama ve bitiş basamakları hassas bir şekilde kontrol edilebilmektedir. Buna bağlı olarak molar kütle dağılımı da kontrol altında tutulabilmektedir. Elektrokimyasal sentezin en önemli özellikleri saf ürün elde edilmesinin yanında her defasında aynı stokiyometriye ve aynı özelliklere sahip tek bir ürün elde edilebilmesidir. Bunun yanında, seçimli potansiyel kontrolü ile istenilen özellikli kopolimerlerin üretiminde önemli rol oynamaktadır. Polimerizasyon hızının incelenmesi sırasında ise hızlı olan elektrokimyasal yöntemlerin kullanılması avantaj sağlamaktadır. Kimyasal yöntemlerle aktivasyonu mümkün olmayan monomerler (ketonlar, aldehitler, tiyoketonlar vs.) elektrot potansiyeli ile kolayca aktifleştirilebilmektedirler. Elektrot potansiyeli monomeri kimyasal başlatıcılara göre daha kuvvetli etkileyebilmektedir.

Çeşitli kararlı rezonanstaki aromatik moleküllerin (pirol, tiyofen, anilin vb.) elektrokimyasal olarak yükseltgenmelerinin sonucu zincir şeklinde bir araya gelmeleri ile iletken polimerler oluşur. Polmerizasyon sırasında radikal-katyon/radikal-katyon çiftinin ya da bir radikal-katyon ile nötr monomerin reaksiyonun her ikisinin de gerçekleştiğine inanılır (Şekil 1.4. ve Şekil 1.5.) (Diaz, 1981). Bir elektron taşınmasından sonraki rezonans kararlılığı ve radikal-katyon/radikal-katyon çifti ile 5 üyeli heterohalkaların elektropolimerizasyon mekanizması aşağıda gösterilmektedir.

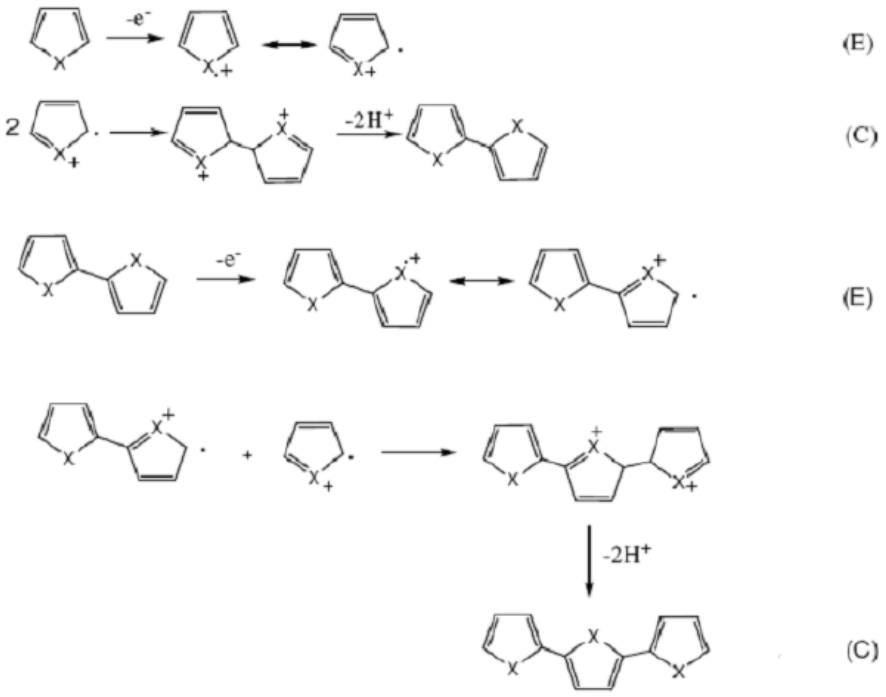


Şekil 1.4. Radikal-katyon oluşumunun gösterimi; X = N-H, S, O (Diaz vd., 1981)



Şekil 1.5. Radikal-katyon/monomer ve radikal-katyon/radikal katyon çiftlerinin oluşumu; X = N-H, S, O (Diaz vd., 1981)

İki proton salınması ve yeniden aromatizasyon şartı ile bir dimer oluşur. Dimer ve oluşan oligomerler çok kolay yükseltgenirler, daha sonra monomer ve oluşan radikal katyonu ileriki çiftleşme reaksiyonlarına maruz kalırlar, proton kaybedilir ve yeniden aromatizasyon olur. Elektro polimerizasyon; oligomerler elektrolit içinde çözünmez olana kadar ve elektrot yüzeyinde çökelti oluşturana kadar, ardışık elektrokimyasal ve kimyasal adımlarla ilerler bu sisteme ECE sistemi denir (E: elektrokimyasal, C: kimyasal) (Şekil 1.6.) (Roncali, 1992).

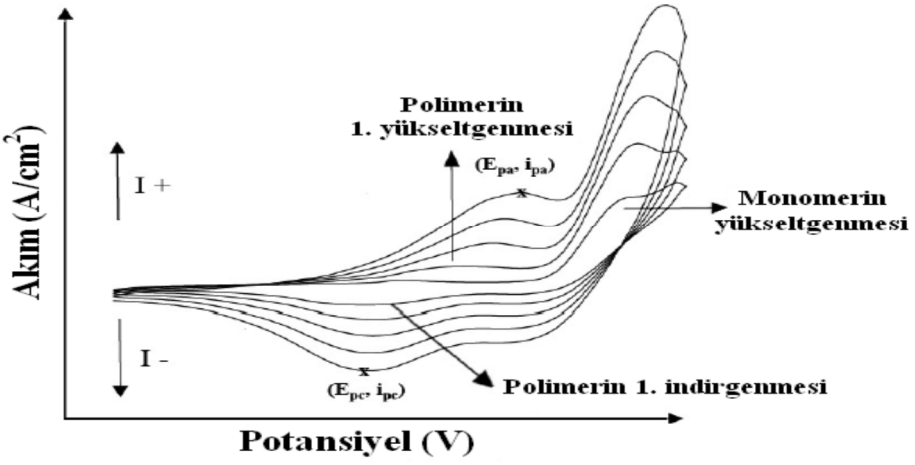


Şekil 1. 6. ECE Mekanizması (Roncali, 1992).

Dönüşümlü voltametri (CV), monomerlerin, polimerlerin ve elektroaktif türlerin elektrokimyasal davranışını incelemek için kullanılan en yararlı yöntemlerden biridir. Bu yöntemde çalışma elektrodu (Pt, Au, grafit vb), karşılaştırma elektrodu ve referans elektrot (doymuş kalomel elektrot veya Ag/Ag^{+})'dan oluşan üç elektrotlu bir CV hücresi kullanılmaktadır. CV işlemlerinde, çalışma elektrodunun potansiyeli zamana karşı taranırken, devreden geçen akım, potansiyele karşı kaydedilerek voltamogramlar elde edilmektedir. Geçen akım elektroaktif türlerin elektrot yüzeyine difüzyonuna, transfer edilen elektronların sayısına, elektrot alanına ve voltaj tarama hızına bağlıdır. Akımda gözlenen artışın tepe noktası, monomerin elektron aktarımı potansiyelini yani çalışma potansiyelini verir. CV tekniği ile hem indirgenme hem de yükseltgenme potansiyeli ölçülebilmektedir. Böylece, oluşan elektrot reaksiyonlarının tersinir olup olmadığı hakkında bilgi elde edilebilmektedir. Tersinir olarak yürüyen elektrot reaksiyonlarında ilk olarak anodik ve katodik pik potansiyelleri arasındaki farkın 57-60 mV arasında olması gerekir. İleri doğru ilk taramada pik potansiyeli ile yarı pik potansiyeli arasındaki fark 56 mV olmalıdır. Ayrıca katodik pik akımının anodik pik akımına oranı 1 olmalıdır ($İp_k/İp_a=1$). Tersinmez yürüyen tepkimelerin voltamogramlarında geri taramada katodik dalga yer almamaktadır. Tersinir tepkimelerde pik potansiyeli tarama hızından bağımsız iken, tersinmez tepkimelerde pik potansiyeli tarama hızına bağlıdır. Elektron transfer hızının ve kütle transfer hızının yavaş olduğu elektrot reaksiyonları tersinmez reaksiyonlar gibi davranmaktadır. Ayrıca elektron transferinin yavaş, kütle transfer hızının hızlı olduğu tepkimelerin voltamogramları da tersinmez tepkimelerinkine benzemektedir.

Elektroaktif polimer elektrokimyasında, yöntem biraz farklıdır. Elektroaktif monomerin polimerizasyonu tersinmez bir yöntemdir, monomer tersinmez olarak yükseltgenir ve elektroaktif polimer bir film şeklindedir. Bu yüzden, bu durumda sistemde iki elektroaktif tür vardır. Birincisi monomer, diğeri ise elektrotta depolanmış polimerdir. Tipik bir CV araştırması genellikle düşük potansiyellerde başlar ve anodik yönde redoks reaksiyonları meydana gelmez. Anodik akımın artmaya başladığı potansiyel civarında elektrot yeterli potansiyele ulaşır ve monomerler radikal katyonlarına yükseltgenmeye başlar. Anodik akım, elektrot yüzeyinde monomerin derişimi sıfıra yaklaşıncaya kadar hızlıca artar ve bir pikin oluşumuyla belirtilir. Akımın şiddeti bozulmaya başladığından dolayı elektrodun civarındaki çözeltide monomer derişimi sıfırdır. Monomer yükseltgenmesi kimyasal kenetlenme ile hemen takip edilir

ve ilk önce dimerin, daha sonra oligomerlerin oluşumu ile sonuçlanır. Bununla birlikte pirol gibi bazı monomerler yüksek elektroaktifliğe sahip olduğundan dimerlerin oluşumu ve oligomerlerin tümü hemen oluşur ve monomerin yükseltgenmesinde bir pik gözlenmez. İlk önce oligomerler kesin bir uzunluğa ulaşır. Onlar elektrot yüzeyinde zincirlerin uzunluğunun sürekli büyümesine katkı sağlar. Katodik akım boyunca polimer depolanması gözlemlenir.



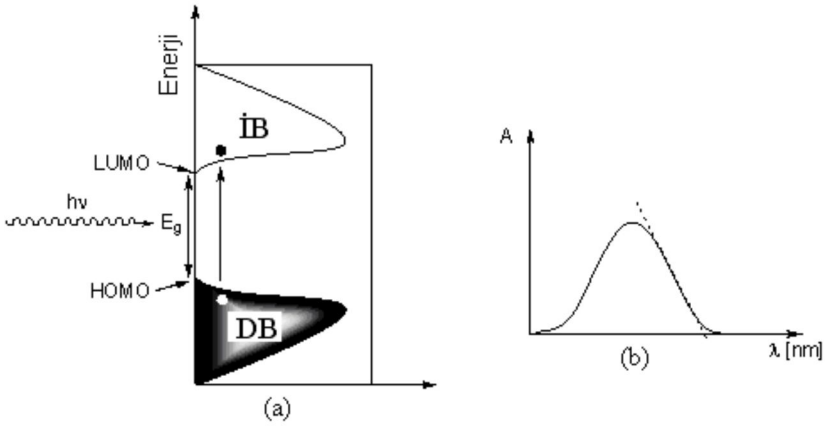
Şekil 1.7. Elektroaktif bir monomerin dönüşümlü voltamogramı (Sönmez vd., 2003)

Ard arda halka oluşumu sırasında polimerin yükseltgenmesinden dolayı yeni bir yükseltgenme piki gözlenir ve tekrar monomerin yükseltgenme piki ile takip edilir. Halka sayısının artışı ile akım şiddetinin artabileceği unutulmamalıdır. Bu, metal elektrotta elektroaktif polimerin kaplanması yüzünden çalışma elektrodunun aktif bölgesindeki artıştan dolayıdır. Elektroaktif bir monomerin dönüşümlü voltamogramı Şekil 1.7'de verilmiştir.

1.2. İletken polimerlerin optik ve elektrokimyasal özellikleri

Doğadaki tüm moleküller, kızıl ötesi bölgeden (IR), mor ötesi bölgeye (UV) kadar olan ışığın belli bir bölgesiyle etkileşim halindedirler (Rogathi, 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 1.8).

Organik elektronik sistemlerde kullanılması düşünülen moleküller için en önemli parametrelerden birisi bu moleküllerin HOMO-LUMO enerji düzeylerinin belirlenmesidir (Watkins, 1974). Bir elektronu HOMO düzeyinden LUMO düzeyine uyarmak için gerekli olan en düşük enerji (en yüksek dalga boyuna sahip ışın) optik band boşluğu değerine (E_g) eşittir.



Şekil 1.8. Moleküldeki temel hal enerji seviyesindeki elektronun ışık absorbsiyonu sonucunda uyarılmış hal geçişi (b) bu geçiş sırasında meydana gelen absorbsiyon bandı (Koyuncu, 2008).

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 1.8b).

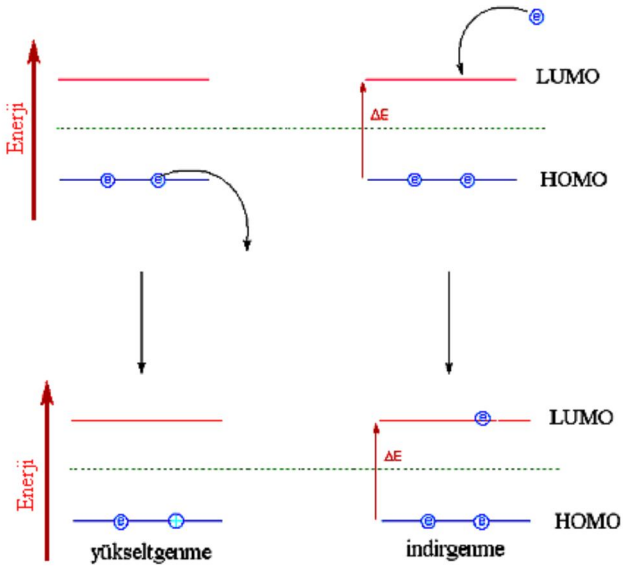
Burada bulunan sonuç dalga boyunun bir fonksiyonu olduğundan nanometre (nm) cinsinden ölçülür. Bu ölçülen dalga boyunun nanometre değerini enerjiye dönüştürmek için Planck eşitliği kullanılabilir.

$$E = h\upsilon = \frac{hc}{\lambda} \qquad (1.1.)$$

Bu eşitlikte, E:enerji (J), h: Planck sabiti (6.626×10^{-34} Js), c: ışık hızı (3×10^{8} ms^{-1}), ve λ: dalga boyunu (m) ifade eder. Bilindiği gibi 1 eV, 1.602×10^{-19} J'dür. Hesaplamalar bir çevrim eşitliği ile yapıldığında aşağıdaki denklem bize band boşluğunun eV cinsinden enerji değerini vermektedir.

$$E\ (eV) = \frac{1240.8}{\lambda\ (nm)} \qquad (1.2.)$$

Bu yöntemle band boşluğu değeri belirlenebilmektedir fakat HOMO ve LUMO'nun enerji düzeyleri olarak ayrı ayrı belirlenememektedir. İletken polimerlerin HOMO ve LUMO seviyesi, dolayısıyla buna bağlı olarak elektrokimyasal band boşluğu değerleri dönüşümlü voltametri tekniği ile belirlenebilir. Bilindiği gibi dönüşümlü voltametri tekniği ile molekülün ne kadar enerji ile yükseltgenip indirgenebildiği belirlenir. Bu teknikle HOMO ve LUMO seviyelerinin enerji düzeylerinin belirlenebilmesi için molekülde yükseltgenebilecek ve indirgenebilecek grupların bulunması gerekir. İletken polimer yükseltgenirken HOMO pozisyonundan elektron vereceğinden ötürü dönüşümlü voltamogramda gözlenen yükseltgenme potansiyelinin enerji olarak değerinden HOMO seviyesinin enerjisi hesaplanabilirken, indirgenirken LUMO pozisyonuna elektron alacağından ötürü dönüşümlü voltamogramda gözlenen indirgenme potansiyeli değerinden LUMO seviyesinin enerjisi hesaplanabilir (Şekil 1.9).



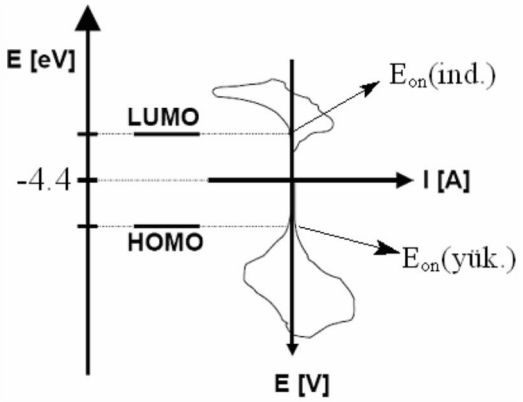
Şekil 1.9. Molekülde meydana gelen yükseltgenme ve indirgenmelerin şematik gösterimi (Koyuncu, 2008)

HOMO-LUMO değerlerinin hesaplanmasında Cowan ve Drisko tarafından önerilen denklem kullanılabilir (Cowan ve Drisko, 1970).

$$E_{LUMO} = -e(E_{on}(ind.) - E_{1/2}(Fc) + 4,8) \quad (1.3.)$$

$$E_{HOMO} = -e(E_{on}(yük.) - E_{1/2}(Fc) + 4,8) \quad (1.4.)$$

Burada; E_{on}(ind.) dönüşümlü voltamogramda moleküle ait indirgenme pikinin başlangıç noktasının potansiyel değeri, E_{on}(yük.) ise dönüşümlü voltamogramda moleküle ait yükseltgenme pikinin başlangıç noktasının potansiyel değerini verir. Bu değerlerin enerjitik olarak karşılıkları Şekil 1.10'da gösterilmektedir. Formüldeki Fc ise standart olarak kullanılan ferrosen bileşiğine ait simgedir.



Şekil 1.10. Molekülde meydana gelen yükseltgenme ve indirgenme potansiyellerinin enerjitik olarak karşılıkları (Koyuncu, 2008)

1.3. Elektrokromizm

Çeşitli fiziksel etkiler altında optik özellikleri değişen malzemelere "kromojenik malzemeler" denilir. Malzemenin optik özelliğini değiştirmek için sıcaklık kullanılıyorsa bu malzemeye "termokromik", ışık kullanılıyorsa "fotokromik", elektrik kullanılıyorsa "elektrokromik" malzeme denilir. Sıvı kristal malzemeler de kromojenik malzemelere dahil edilebilir. Kromojenik malzemelerin geçmişi 1704'te Diesbach'ın Prusya Mavisi'nin kimyasal renklenmesini bulmasına kadar uzanmaktadır. 1930'larda katı tungsten oksitte kimyasal renklenme gözlenmiştir. 20 yıl sonra Kraus, ince filmlerde renklenmeyi gözlemiştir (Lampert, 2004). Kromojenik malzemelerin geniş bir

sınıflandırılması Lampert ve Granqvist tarafından yapılmıştır (Lampert ve Granqvist, 1990).

Kromizm'in bir türü olan elektrokromizm, elektrokromik özellik ihtiva eden bir malzemenin bir elektrik potansiyeli çevrimi esnasında renk değiştirmesine denir. Bu renk değiştirme esnasında malzemede optik olarak ışık geçirgenliği (%T), yansıtması (R) ve emiliminde (α) değişiklikler gerçekleşir. Bu değişiklikler inorganik ve organik malzemeler için farklı mekanizmalara bağlı olarak gelişmektedir. İnorganik malzemelerde (oksitler) H^+, Li^+, Na^+, K^+ gibi bir iyonun malzemenin kristal yapısı içerisinde uygun bir boşluğa girerek burada katodik ya da anodik bir tepkime ile renklenmeyi oluşturur. En çok çalışılan elektrokromik oksitler arasında tungsten oksit (wolfram oksit,WO_3), niyobyum oksit (Nb_2O_5), vanadyum oksit (V_2O_5), zirkonyum oksit (ZrO) ve molibdenyum oksit(MoO_3) bulunmaktadır.

Genel olarak, bu malzemelerin geçirgen halden renkli ve geçirgenliği düşmüş hale dönüşümünü aşağıdaki formül ile göstermek mümkündür:

$$ReO_y + nM^+ + xe^- \leftrightarrow M_nReO_y$$

Elektrokromik malzemeler, kromojenik malzemeler içerisinde özel bir yere sahiptir. Elektrokromik malzemeleri özel yapan şey, malzemeye uygulanan gerilimi kontrol ederek malzemenin optik özelliklerini kontrol edebilmek, üstelik bunu çok kısa zamanlarda yapabilmektir. Örneğin, bir elektrokromik camın rengini bir saniyeden daha kısa bir sürede koyu hale getirip yine bir saniyeden kısa bir sürede tekrar şeffaf hale getirmek mümkündür.

Elektrokromizim HOMO ve LUMO enerji seviyeleri arasındaki farktan ortaya çıkar fakat bu fark görünür bölgede olmalıdır. Bu malzemelerin optiksel özellikleri katkılama veya ters katkılama ile kontrol edilebilir. Katkılama ile yasak bant aralığının içine yeni enerji seviyeleri sokularak yeni elektronik durumlar ortaya çıkarılır. Bu π-π* geçişlerinde azalmaya sebep olurken daha düşük enerji geçişlerinin oluşması renk değişimine sebebiyet verir.

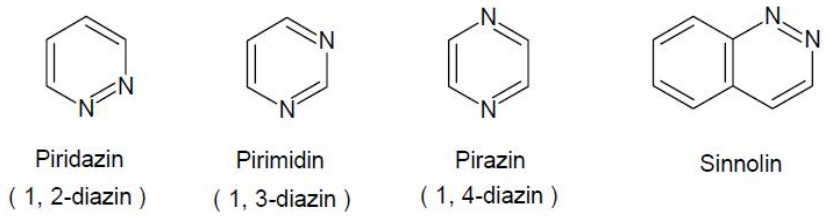
Elektrokromik özellik gösteren malzemeler olarak iletken polimerler; hızlı anahtarlama, yüksek renk verimi, kimyasal yapılarında yapılacak değişikliklerle bant yapılarının ayarlanabilir olması gibi birçok konuda inorganik malzemelere üstünlük sağlarlar.

Elektrokimyasal cevap çalışmaları polimerin tekrarlanan indirgenme ve yükseltgenmeleri esnasında polimerin elektrokromik özelliklerini inceler. Optik zıtlık bir polimerin indirgenme ve yükseltgenme halleri arasındaki yüzde geçirgenliğin farkıdır. Yüzde geçirgenlik (%T), optik zıtlığın en yüksek olduğu dalga boyunda hesaplanır.

Cevap zamanı aralığı, iletken polimerleri indirgenmeleri ve yükseltgenmeleri esnasında oluşan optik değişimleri gözlemlemek için gerekli olan zaman aralığı olarak tanımlanır. Her bir uygulama için istenilen cevap aralığı süresi farklıdır. Buna örnek olarak TV ve benzeri görüntüleme cihazları için cevap aralığı milisaniyeler ile sınırlı iken bir ofisin camlarının ısı kontrollü polimer film ile kaplanmasında kullanılan filmin cevap süresi bir kaç dakikaya kadar uzayabilir.

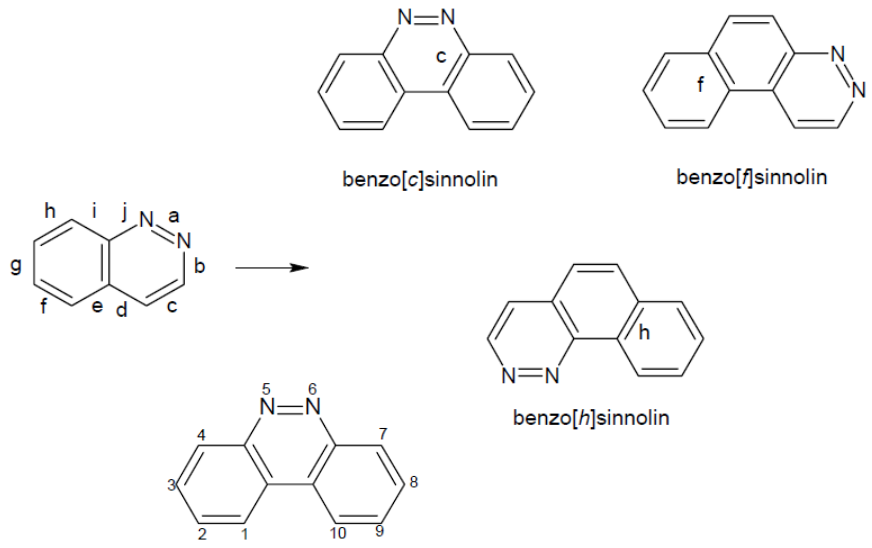
1.4. Benzo[c]sinnolin'ler

Sinnolin (Benzo[c]piridazin), benzen halkasının piridazin halkasına kaynaşmasıyla oluşan hetero halkalı bileşik olan diazin türevidir. Diğer az kullanılan isimleri 1,2- benzodiazin, 1,2-diazanaftalin, 3,4-benzopiridazindir. (Hailder ve Holzer, 2004). Sinnolin halkasına bir benzen halkasının kaynaşması sonucu oluşan üç halkalı sinolin türevleri benzosinnolin olarak adlandırılır (Şekil 1.11).



Şekil 1.11. Diazin türevleri ve sinnolin (Hailder ve Holzer, 2004).

Sinnolin halka sisteminin adlandırılması aşağıdaki genel kurallara göre yapılır. En çok heteroatomu bulunduran halka temel alınır. Kaynaşmış olan halkalar önce ayrı ayrı değerlendirilir. Temel halka bağları harfler verilerek numaralandırılır. Kaynaşma yeri temel halkanın en küçük harf yönünden başlayarak belirlenir. Kaynaşmış halkaların üzerindeki sübstitüentleri belirlemek için halkanın numaralandırılması aşağıdaki gibi yapılır (Şekil 1.12).



Şekil 1.12. Benzosinnolin türevleri ve benzo[c]sinnolin molekülünün numaralandırılması (Hailder ve Holzer, 2004).

Benzo[c]sinnolin ilk kez 1891 yılında Täuber tarafından 2,2'-dinitrobifenilin sodyum amalgamı ile indirgenmesiyle elde edilmiş ve difenilazon olarak adlandırılmıştır. 1896 yılında Täuber tarafından fenazon olarak adlandırılan benzo[c]sinnolin, 2,2'-dihidrazinobifenilin sulu HCl'li ortamda 150°C'a ve bu maddenin biasetil türevinin 240°C'a ısıtılmasıyla elde edilmiştir (TÄUBER, 1890). Benzo[c]sinnolin için 1950 yılından sonra bu ad kullanılmaya başlanmıştır. Benzo[c]sinnolin bugün IUPAC sistemine göre diazofenantren olarak adlandırılmaktadır.

Benzosinnolinlerle ilgili olarak yapılan literatür araştırmasında sınırlı sayıda makale bulunduğu görülmüştür. Diaminobenzo[c]sinolinlerin renkli poliamit üretiminde, bazı disazobenzo[c]sinolinlerin elyaf boyamada ve fotoiletken yapımında kullanılabileceğini belirten patentli çalışmalar mevcuttur. Benzo[c]sinolin mutajenik aktiviteye sahiptir ve bazı türevlerinin antiromatizmal, antimikrobiyal, antikanserojen ve herbisit etki göstermesini inceleyen çalışmalar yapılmıştır. Ayrıca son yıllarda yayınlanan birkaç çalışmada bazı benzo[c]sinnolin türevlerinin elektrokimyasal davranışı incelenmiş ve bu bileşiğin elektrot reaksiyonu için bir mekanizma önerilmiştir. 2-benzo[c]sinolin diazonyum tuzunun elektrokimyasal indirgenmesi ile camsı karbon elektroda kovalent olarak bağlanmış ve elde edilen modifiye yüzeyin katalitik etki gösterdiği belirlenmiştir. Diaminobenzo[c]sinnolin ile ilgili araştırmalar literatürde çok fazla olmayıp neredeyse tamamı patentlidir.

2. KAYNAK ARAŞTIRMASI

1970'li yıllarda A.J. Heeger, A. G. MacDiarmid, H. Shirakawa tarafından yapılan çalışmada ilk kez poliasetilenin iyot ile doplanması ile elektron iletebilen bir polimer sentezi gerçekleştirilmiş ve bu bilim insanları 2000 yılında Nobel Kimya ödülü ile onurlandırılmışlardır (Shirakawa ve ark., 1977).

1980'de polipirol (Diaz ve ark., 1980), 1981'de politiyofen (Tourillon ve Garnier, 1981), 1980'de polianilinin (Diaz ve Logan, 1980) iletkenlikleri araştırılmıştır. Doksanlı yıllar da ise polimer ışık yayan diyotu (Holmes ve ark., 1990; Holmes ve ark., 1998).) çift tabakalı (Antoniadis ve ark., 1992) ve tek tabakalı (Sarıçiftçi ve ark., 1993) fotodiyot üretimi gibi yeni nesil iletken polimer uygulamaları gerçekleştirilmiştir.

İletken polimerlerin iletkenliklerini, mekanik ve fiziksel özelliklerini iyileştirmek için farklı yöntemler uygulanmaktadır. Bu yöntemlerden birisi iletken polimerlerin kopolimerlerini (Hu ve ark., 2005) veya kompozitlerini (Bliznyuk ve ark., 2005) hazırlayarak özelliklerinin iyileştirildiği kimyasal yöntemlerdir. Başka bir yöntem ise plastikleştirici rolü oynayan uygun bir dopant ile iletken polimerlerin blendlerini (Randriamahazaka ve ark., 2005) hazırlayarak özelliklerinin iyileştirildiği fiziksel yöntemlerdir (Gupta ve Singh, 2005)

İletken polimerler arasında polianilin (PAn) kararlı elektriksel, optik, elektrokimyasal özelliklerinden dolayı en çok çalışılanlardan biridir. Polianilin elektrokromik davranış sergiler ve pH ve potansiyeldeki değişiklikler polimerin renk ve iletkenliğini değiştirir. Polianilin yükseltgenmiş halde yeşil, indirgenmiş halde sarı, çok asidik çözeltide viyole ve çok bazik ortamlarda sarı-kahve renktedir. Polianilin kompozit materyalleri eşsiz fotokromik özelliklere sahip olmasına rağmen yeniden üretilebilme ve tekrar kullanılabilme konularında problemlere sahiptir (Talaie ve ark., 2000).

Matveeva tarafından da kimyasal ve elektrokimyasal yöntemle sentezlenen PAn'in üç temel yapısı olan lökoemeraldin ve pernigralinin katkılanmamış, temel yapılarının yalıtkan olduğu belirtilmiştir (Trychova ve ark., 2006). Başka bir çalışmada analitik saflıkta sentezlenen ve yalıtkan özellik gösteren emeraldin temel yapısındaki PAn (σ=1,0x1^{-10} Scm^{-1}), sulu asitlerle muamele edilmiş ve iletken emeraldin tuzları sentezlenmiş, iletkenliğinin de 10 Scm^{-1}'e kadar arttığı görülmüştür (Epstein ve ark., 1987).

Polianilinin en büyük dezavantajı, organik çözücülerdeki çözünürlüğünün az olması (Ballav ve Biswas, 2006; Khanna ve ark., 2006) nedeniyle uygulama alanlarının sınırlı olmasıdır. Polianilinin çözünürlüğünü arttırmak için kullanılan bir yöntem, anilin çekirdeğindeki bir veya daha fazla hidrojenin, bir alkil, alkoksi veya bir amino grubu ile sübstitüsyonunu gerçekleştirmektir. Polialkilanilinlerin sentezi bu sübstitüentlerin elektron verici etkilerini artırdığından dolayı, yük taşıyıcıların kararlılıklarını da artırırlar (Cataldo ve Maltese, 2002). Manohar ve arkadaşları katkılanmış ve $1,0x1^{-4}$ S cm^{-1} iletkenliğe sahip olan siyah-yeşil renkli N-metilanilinin polimerleşmesini gerçekleştirdiler (Manohar ve ark., 1989). Daha sonra bu araştırmacılar anilinle beraber sübstitüe anilinlerin kütlece 1:1 kopolimerlerini sentezleyerek, iletkenliklerinin $1,0x1^{-2}$ S cm^{-1}'e yükseldiğini belirlemişlerdir.

Anilin ve türevleri dışında başka π-konjüge polimerler de elektrokromik malzeme olarak kullanılabilirlikleri nedeniyle yoğun bir şekilde çalışılmaktadır. Poliheteroaromatik aileye ait polipirol, politiyofen gibi polimerler benzer polimer iskelet yapısına sahiptirler ve bu polimerlerin de çözünmemeleri ve kolay işlenebilir olmamaları problemlerini ortadan kaldırmak için bu polimerlerin çeşitli sübstitüye türevleri incelenmiştir. Gürsel Sönmez ve çalışma grubu tarafından 2005 yılında yapılan çalışmada, sentezlenen monomerin yapısında uzun alkil zincirlerinin bulunmasından ötürü, elektropolimerizasyon sonucunda çözünebilir bir polimer elde edilmiştir (Sönmez, 2005).

Ticari elektrokromik cihaz uygulamaları için, indirgenmiş halinde üç ana renkten (kırmızı, yeşil ve mavi) birine sahip malzemelerin aynı zamanda yükseltgenmiş halinde yüksek geçirgenlige sahip olmaları gerekir. Elektrokromik polimerler tarihinde temel renk skalasının üçüncü ayağı olan yeşil renkli polimer keşfi elektrokromik ve görüntü cihazları uygulamalarının ticarileşmesindeki en önemli adımdır. Kırmızı (red), yeşil (green) ve mavi (blue) (RGB) renge sahip elektrokromik polimer eldesi ile elektrokromik malzemelerin yapımı kolaylaşmıştır. Nötral halde mavi ve kırmızı renkli polimerler daha önce bildirilmesine rağmen, 2004 yılına kadar yeşil renkli iletken polimer elde edilememiştir ancak ilk kez Sönmez ve çalışma grubu tarafından nötral halde yeşil renkli konjuge polimer sentezlenmiştir (Sönmez ve ark., 2004). Böylece elektrokromik polimerlerin temel renk skalasının üçüncü ayağı tamamlanmıştır. Ayrıca 2007 yılında Toppare ve çalışma grubu tarafından EDOT donor grup ve 2,3-difenilquinoxalin, difeniltiyeno(3,4,b)pirazin, 2,3-bis (4-tert-bütilfenil) quinoxalin akseptor gruplar olan donor-akseptör tipi polimerler sentezlenerek nötral halde yeşil,

yükseltgenmiş halde geçirgen polimerik malzemelerin sentezi başarılmıştır (Toppare ve ark., 2007; Toppare ve ark., 2008).

Cihaner ve çalışma grubu tarafından yapılan bir çalışmada, yeni bir monomer olan8-(2,3-dihidrotiyeno[3,4b][1,4]dioksin-5-yl)-11-(2,3-dihidrotiyeno[3,4-b][1,4]dioksin-7yl)asenafto[1,2-b]quinoxalin sentezlenmiş ve düşük gerilim değerlerinde çalışabilen yeni bir donör-akseptör-donör türü elektrokromik polimer elde edilmiştir. Bu yeni elektrokromik polimerin yüksek redoks kararlılığı, yüksek renklenme verimi ve düşük cevap zamanına sahip olduğu belirlenmiştir (Pamuk ve ark., 2010).

Yapılan bir diğer çalışmada tiyofen ve karbazol birimlerini içeren yeni monomerler sentezlenmiş ve elde edilen monomerlerin kimyasal ve elektrokimyasal polimerizasyonları gerçekleştirilmiştir. Oluşan polimerlerin iletkenliklerinin katkılama ile arttığı ve filme uygulanan gerilim değerlerinin değiştirilmesi ile rengin sarıdan yeşile döndüğü gözlenmiştir (Koyuncu ve ark., 2009a).

Koyuncu ve çalışma grubu yeni bir elektroaktif monomer olan 3,6-di-t-butil-[4-(2,5-di-2-tiyenil-1H-pirol-1-il)fenil]-9H-karbazol monomerini sentezlemişler ve bu monomeri kimyasal ve elektrokimyasal yöntemlerle polimerleştirmişlerdir. Polimer filminin iyi bir redoks kararlılığı gösterdiği ve farklı gerilimlerde, turuncu, yeşil ve mavi renkler aldığını belirlemişlerdir (Koyuncu ve ark., 2009b).

Fu ve ark., 4,4'-Di(N-karbazol)trifenilamin (DCBZ-TPA) bileşiğini sentezlemişler ve ITO cam yüzeyinde elektropolimerizasyon yöntemi ile polimer filmi elde etmişlerdir. Bu yeni filmin elektrokromik özelliklerini dönüşümlü voltametri ve kronoamperometri yöntemi ile araştırmışlardır. Filmin optik özelliklerini UV-görünür bölge ve FTIR spektroskopisi yöntemi ile incelemişlerdir. Elektrokromik filmin saniyeler içinde renk değiştirdiğini gözlemlemişlerdir (Fu ve ark., 2014).

Galal ve çalışma grubu önce kimyasal bir yöntem ile furan ve tiyofen halkaları içeren monomer sentezleyip sonra elektrokimyasal polimerleşme uygulayarak ard arda kopolimer elde etmişlerdir. Tiyofen 2,07 V'da, furan ise 1,76 V'da polimerleştiği halde tiyofen ve furan halkası içeren birim 1,60 V'da polimerleştirilmiştir (Galal ve ark., 1989).

Almeida ve ark., dansil substitüenti içeren floresan özellikli pirol türevi sentezleyerek ITO elektrot yüzeyinde elektrokimyasal olarak polimerleştirmişlerdir. Elektropolimerleştirmeyi %20 boron triflorür dietil eterat içeren asetonitril ortamında gerçekleştirmişlerdir. Poli[3-(N-pirol)propildansilglisinat] (PPyPDG) filminin elektrokromik davranış gösterdiğini bulmuşlardır. PPyPDG'nin nötral halde yeşilimsi

sarı renk ve yükseltgenmiş halinde grimsi yeşil renk gösterdiğini gözlemlemişler ayrıca yeşil ışığı iyi bir şekilde yaydığını göstermişlerdir. Bu nedenle PPyPDG filmlerinin göstergelerde ve optoelektronik cihazlarda uygulanabilme potansiyeli olduğunu önermişlerdir (Almeida ve ark., 2014).

İki aromatik birim arasında, -N=N-, -O-, ya da –NHCONH- köprü gruplarına sahip polibipiridin ya da polibifenilen tipi yapılara sahip π-konjüge polimerler sentezlenmiştir. Bu polimerlerin elektrokimyasal olarak aktif oldukları, köprü grupları olmayan polibipiridin ya da polibifenilen tipi π-konjüge polimerlerden daha iyi elektrokimyasal indirgenme (ya da n-doping) gösterdikleri belirlenmiştir (Choi vd., 2003).

Gülce ve ark., pendant ferrosen birimlerine sahip N-(ferrosenilmetil)-o-fenilendiamin monomerini sentezlemişler ve sentezlenen monomerin 0,1 M TBAP/asetonitril ortamında elektrokimyasal polimerizasyonu sonucunda elektroaktif ve iletken bir polimer elde etmişlerdir. Poli-N-(ferrosenilmetil)-o-fenilendiamin (poli-FMOPD) ITO cam elektrot ve Pt elektrotlarda hem potansiyostatik hemde potansiyodinamik olarak üretilmiştir. Poli-FMOPD filmi dönüşümlü voltametri, kronoamperometri, elektrokimyasal impedans spektroskopisi, kuru iletkenlik ölçümleri, uv-görünür bölge absorpsiyon spektroskopisi, FTIR ve SEM analizleri ile karakterize edilmiştir. Polimer filmlerin elektriksel iletkenlikleri elektropolimerizasyon potansiyel tarama aralığına bağlı olarak $1{,}0\times10^{-1}$ and 4×10^{-2} S cm^{-1} belirlenmiştir. Polimer film elektroaktivitesini indirgenmiş ve yükseltgenmiş hal arasında yüzlerce döngüden sonra dahi sürdürmektedir. Spektroelektrokimyasal analizler polimer filmin nötral, indirgenmiş/yükseltgenmiş yapılar arasında tersinir renk değişimleri oluşturduğunu göstermiştir. Polimer film için, maksimum optik zıtlık (ΔT%) (0,00 V)-(1,20 V) ve (−0,50 V)-(-1,7 V) potansiyel basamaklarında 480 nm'de % 18 ve % 37 olarak ölçülmüştür. Poli-FMOPD'nin optik band aralıkları nötral, indirgenmiş ve yükseltgenmiş hal için sırasıyla 1,89 eV, 1,85 eV and 1,88 eV olarak hesaplanmıştır (Gülce ve ark., 2013).

Literatürde metal biriktirilmiş iletken polimer çalışmaları çeşitli uygulamalarda oldukça kullanılmaktadır. Cheraghi ve çalışma grubu tarafından sulu destek elektrolit ortamında kurşun üzerine polianilinin kimyasal ve elektrokimyasal olarak biriktirilmesi gerçekleştirilmiştir. PbO_2 kimyasal olarak biriktirme için kullanılmıştır. Pb uygun şartlarda potansiyostatik olarak yükseltgenir ve PbO_2 üretilir. Üretilen PbO_2 anilini yükseltgeyici olarak kullanılarak kurşun üzerinde kimyasal olarak üretilmiş PANI filmi

biriktirilmiştir. Kimyasal olarak üretilen PANi pasif bir tabaka gibidir ve anodik polarizasyon esnasında bozunması önlenmelidir. Kimyasal olarak biriktirilen PANi uygun metodlar ile PANi filmlerinin elektrobiriktirilmesi için kullanılabilecektir. Bu prosedürde, 1 M H_2SO_4 destek elektrolit olarak kullanılacaktır. Yükseltgeyici olarak kullanılan PbO_2 bu derişimde en yüksek indirgenme kapasitesine sahip olduğu için üretilen PANi en iyi özelliğe sahip olacaktır ve SO_4^{-2} PANi'nin sentezlenmesinde en iyi karşıt iyondur. Kurşunun yükseltgenmesi PANi'nin elektrobiriktirilmesi esnasında oluşmamaktadır. Korozyona dayanabilen ucuz bir metal üzerine kaplanan PANi filmi modifiye elektrot olarak kullanılmıştır. Filmler platine biriktirilen PANi'nin davranışına benzer olarak asidik elektrolitlerde iyi elektroaktivite göstermektedir. Galvanostatik biriktirme ile en iyi sonuçlar elde edilerek PANi film kalınlığı kontrollü olarak kaplanmıştır (Cheraghi ve ark., 2009)

İndirgenmiş polianilin filmler içerisine bakırın elektrokimyasal olarak biriktirilmesi farklı polimer film kalınlıklarında çalışılmıştır. Metal biriktirmede aktif merkezlerin doygunluğu 0,5 μm PANi kalınlığı için $n_0=10^{-8}$ cm^{-2} bulunmuştur. Biriktirilen bakır kristallerinin yüzeye dağılımı iki durum için analiz edilmiştir. Nükleasyon dışındaki bölgelerin ince PANi filmler içerisine biriktirme prosesinde önemli bir rol oynadığı bulunmuştur. Diğer taraftan düzenli bir dağılım ve biriktirilen kristallerin sayıca fazla olması ile daha kalın PANi filmi elde edilmiştir (Tsakova ve ark., 2000).

Gümüş iyonları (Ag^+) polibenzidin film elektrot içerisine gümüş nitrat çözeltisinden önderiştirme ile hazırlanmıştır. Polibenzidin filmler asidik çözelti ortamında benzidinden dönüşümlü voltametri yöntemi ile sentezlenmiştir. Film içerisine Ag^+ iyonlarının önderiştirmesinin yüksek oranda pH'ya bağımlı olduğu bulunmuştur ve nötral ortam tercih edilmiştir. Bu nedenle polimer zincirindeki imin-amin grupları protonlanamamıştır. Bu şartlar altında Ag+ iyonları film içerisindeki aynı merkezlerde H^+ iyonları ile yarışamazlar. Polibenzidin film içerisine Ag^+ iyonlarının katılımını açıklamak için basit bir difüzyon modeli önerilmiştir. Çözelti ve film arasındaki Ag^+ iyonlarının dağılımı belirlenmiş ve analitik olara mümkün sonuç verilmiştir (D'Eramo ve ark., 2000).

Bakırın elektrokimyasal olarak biriktirilmesi metal biriktirilmeden önce farklı redoks hallerine sahip olan polianilin filmlerde çalışılmıştır. Karakteristik üç yükseltgenme piki bakır birikiminin bozunması esnasında bulunmuştur. Yük katkıları polimer filmlerin hem redoks durumu hem de kalınlığına oldukça bağlıdır.

Elektrokimyasal, SEM ve XPS çalışmaları üç tip bakır birikiminin faklı bozunma piklerini ortaya çıkarmıştır. En negatif pik elektrot yüzeyinde polimersiz merkezler üzerinde birikimin azalmasından ve makro bozunmalar ortaya çıkmasından dolayı oluşmuştur. Ortadaki pik polianilin filmin kısmi olarak yükseltgenmiş kısmına biriken bakır olduğuna atfedilmiştir. En pozitif bozunma piki polimer film içerisine katılan bakıra karşılık gelmektedir. Bakır katılımının üç tipine göre potansiyostatik akımlar polimer film kalınlığı ve biriktirme potansiyelinin fonksiyonu olarak çalışılmıştır (Tsakova ve ark., 2001).

Ag/MEH-PPV (poli(2-metoksi-5(2-etileksiloksi)-1,4-fenilenvinilen) kompozit filmleri MEH-PPV'nin kaplanmasını takiben Ag nanoparçacıklarının puls akım elektrobiriktirme yöntemi ile hazırlanmışlardır ve elektrokromik renklenme verimi araştırılmıştır. Ag nanoparçacıkların üniform dağılımı elektrobiriktirme ile elde edilmiştir ve Ag nanoparçacıklarının plazmon absorpsiyon bantları belirgin olarak gözlemlenmiştir. Ag/MEH-PPV'nin maksimum absorpsiyonu MEH-PPV'den çok daha yüksek bulunmuştur. Buna ek olarak elektrokromik absorpsiyon 500 nm'de 1,6 kat daha yüksek elde edilmiş ve MEH-PPV'e göre farklı renklenme açık olarak gözlemlenmiştir (Nah ve ark., 2007).

Polimerizasyon esnasında polimerin kendisinde bulunan pozitif katyon radikalleri itici bir durum oluşturacağından elektrobiriktirme ile iletken organik filmler içerisine serbest metal katyonların katılımı daha seyrek olacaktır. Bu çalışmada metal katyonların elektrobiriktirme yöntemi ile polimer matriks içerisine tutuklanması gösterilmiştir. Mo, Ni ve Fe substrat elektrotlara 3-metiltiyofenin elektropolimerizasyonu bildirilmiştir. SEM, EDXRF ve XPS polimer matriks içerisine ya da üzerine biriken metal katyonların miktarını göstermek için ve değerlik bandını belirlemek için kullanılmıştır. $LiClO_4$ elektrolitinde metal katyonların katılımının difüzyon hızı çalışılmıştır (Marawi ve ark., 1997).

Benzosinnolinlerle ilgili olarak yapılan literatür araştırmasında elektrokromik özellikleri ilgili yapılmış bir çalışmaya rastlanılmamıştır. Genel olarak yapılan çalışmalarda benzosinnolinlerin fotokimyasal ve elektrokimyasal özellikleri incelenmiştir.

Canon firması tarafından 1992'de yayımlanan patentli çalışmada 3,8-disazobenzo[*c*]sinnolin 5-oksit türevlerinin elektrofotografçılıkta ışığa duyarlaştırıcı olarak kullanabileceği belirtilmiştir (Oomura vd., 1992). 3,8-Dibrombenzo[c]sinnolinden organometalik yöntemle sentezlenen poli(benzo[*c*]sinnolin-

3,8-diil) polimerinin DMF'de çözünen fraksiyonunun elektrokimyasal özellikleri incelenmiştir; DMSO ve formik asitteki çözeltilerinin maksimum absorbansları sırayla 350 nm ve 370 nm bulunmuştur (Choi vd., 2003).

3,8-Bis-alkoksi-(hekzadekiloksi, dodekiloksi, oktiloksi) sübstitüe benzo[*c*]sinnolin moleküllerinin farklı çözücülerde ve hayli düzenli pirolitik grafit yüzeyinde kendiliğinden düzenli tek tabakalar oluşturduğu saptanmıştır**.** 2,4,7,9-Tetrakis(3,4-dioktiloksifenil) benzo[c]sinnolinin sıvı kristal özelliği olduğu rapor edilmiştir (Monika vd., 2007).

Benzo[c]sinnolin mutajenik aktiviteye sahiptir (Leary vd., 1983). 5,6-dihidrobenzo[c]sinnolinin halkasal biasetil türevlerinin antiromatizmal etki gösterdiği bilinmektedir. Bazı benzo[c]sinnolin türevlerinin antikanserojen, antimikrobiyal (Minagawa vd., 1993), ve herbisit (Enstwistle vd., 1981) aktivite gösterdiği bilinmektedir. La Voie ve çalışma grubu, çeşitli sübstitüye benzo[c,h]sinnolinler sentezlenmiş ve Topoizomeraz I hedefi ve göreli sitotoksik aktivite gösterdiği bulunmuştur (Yu vd., 2003).

Geske ve Padmanabham'ın dimetilformamit çözücü ortamında destek elektrolit olarak 0,1 M tetraetilamonyum perkloratın kullanıldığı çalışmada benzo[c]sinnoline ait iki elektronlu bir indirgenme piki gözlemişlerdir. Bu dalganın $E_{1/2}$ degerini -1,48 V olarak belirtmişlerdir (Geske ve Padmanabham, 1965).

Laviron, benzo[c]sinnolinin pH=8,70'de Britton Robinson tamponunda, 0,1 M NaCl destek elektroliti kullanarak sulu ortamda dönüşümlü voltametri çalışmaları yapmıştır. Voltametrik cevapta simetrik dalga gözledigi için adsorpsiyondan şüphelenmiş ve adsorpsiyon parametreleri geliştirmiştir. Benzo[c]sinnolinin, phenazin ve azobenzenlerin kuvvetli bir şekilde adsorbe olduklarını belirtmiş ve adsorpsiyonun Langmuir izotermine uyduğunu belirterek adsorpsiyon parametreleri geliştirmiştir. Çalışmasını 3×10^{-6} M derişimde gerçekleştirmiş ve e değerini 0,5, ks değerini 38,9 s^{-1} olarak hesaplamıştır (Laviron, 1979).

Laviron ve Roullier tarafından yapılan çalışmada, benzo[c]sinnolinin BR tamponunda pH=12,8'de 0,1 M KNO_3 destek elektroliti kullanarak ve $C=3,3\times10^{-5}$ M derişiminde LSV teknigi ile indirgenme mekanizmasını açıklamışlardır. Çalışmalarında benzo[c]sinnolin, dihidrobenzo[c]sinnolin sisteminin kuvvetli bir şekilde elektrot yüzeyine adsorbe olduğunu belirterek pH=12,8'de ks değerini 630 s^{-1} olarak hesaplamışlardır (Laviron ve Roullier, 1980).

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 11,0'da -0,8 V civarında anodik ve katodik pikler gözlemişler ve indirgenmenin iki elektronlu tersinir bir indirgenme olduğunu belirtmişlerdir. Aynı çalışmada derişimin 1×10^{-5} M olduğu durumlarda dihidrobenzo[c]sinnolinin elektrot yüzeyine kuvvetli bir şekilde adsorbe olduğu ve iki tabakalı bir adsorpsiyon yaptığı vurgulanmıştır (Garrido vd., 1992).

Durmuş ve arkadaşları tarafından benzo[c]sinnolin N-oksitlerin 1:5 oranında alkol-BR tamponu ortamında asılı civa elektrottaki elektrokimyasal davranışı incelenmiş, asidik ortamda iki elektronlu ve dört elektronlu iki ayrı indirgenme piki gözlenirken, bazik ortamda tek bir dalga gözlenmiştir. Dönüşümlü voltametri, kronoamperometri, kronokulometri, sabit potansiyelli kulometri gibi farklı voltametrik teknikler kullanılarak aktarılan elektron sayısı ve difüzyon katsayısı hesaplanmıştır. Çalışmada, molekülün damlayan civa yüzeyine adsorpsiyonu incelenmiş ve molekülün difüzyon katsayısını hesaplamak için kullanılmıştır. İlgili çalışmada moleküle ait elektrot inidirgenme reaksiyon mekanizması önerilmiştir (Durmuş vd., 2000).

Benzo[*c*]sinnolinlerin başka bir uygulama alanı olan metal yüzeyi modifikasyonu amacıyla yapılan bir diğer çalımada asetonitril-0.1 M tetrabütilamonyumfloroborat(TBATFB) çözücü-destek elektrolit sisteminde 1 mM 2-benzo[*c*]cinnolinediazoniumtetrafloroborat 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-Hidroksiquinolin-5-yl)azo]benzo[*c*]sinnolinin (HQAB) elektrokimyasal özellikleri incelenmiştir. Bu çalışmada HQAB sentezlenmiş ve daha sonra karakterizasyon çalışmaları gerçekleştirilmiştir. HQBA'nın elekrokimyasal indirgenmesi dönüşümlü voltametri, kronoamperometri ve sabit potansiyel elektroliz yöntemleriyle damlayan civa elektrotta pH 3.5-9.4 aralığında incelenmiştir. Asidik ortamda 4 katodik pike ve 2 anodik sahip olduğu belirtilmiştir (Öztürk, 2010).

Benzo[*c*]sinnolin (BCC) camsı 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 incelenmiştr. Aynı zamanda İşbir ve arkadaşları yine bu çalışmada 2-benzo[*c*]sinnoline-6-oksit (2BCCNO) monomerinide camsı karbon elektrot yüzeyinde sentezleyerek onunda O_2'i indirgemesini incelemişler ve 2BCC ve 2BCCNO'nun O_2'nin elektrokimyasal olarak indirgenme verimlerini karşılaştırmışlardır. Çalışmalarının sonunda 2BCC ve 2BCCNO ile modifiye edilmiş camsı karbon yüzeylerinin O_2'i elektrokimyasal olarak indirgeme aktivitesi incelendiğinde 2BCC ile modifiye edilmiş camsı karbon elektrodun daha aktif olduğu sonucuna varmışlardır (İşbir ve ark., 2011).

İşbir-Turan ve ark., yaptığı diğer bir çalışmada 3,8-benzo[*c*]sinnoline ve 3,8-benzo[*c*]sinnoline 5-oksit bisdiazonyum tuzları camsı karbon yüzeye elektrokimyasal olarak indirgenerek yeni kararlı ve sıkı bir modifiye yüzey oluşturulmuştur. Camsı karbon yüzeyde benzo[*c*]sinnoline'nin varlığı X-ray fotoelektron spektroskopisi, reflektans-adsorpsiyon infrared spektroskopisi, dönüşümlü voltametri, elipsometri ve elektrokimyasal impedans spektroskopisi ile karakterize edilmiştir. Bu yeni yüzeylerin analitik uygulamalarda kullanılabilirliği inorganik katyonlar ve bakır iyonlarının seçiciliği için araştırılmıştır (İşbir ve ark., 2012).

3. MATERYAL VE YÖNTEM

3.1. Deneysel Malzemeler

Elektrokimyasal çalışmalarda çözücü olarak kullanılan asetonitril (Merck) sırasıyla $KMnO_4$ ve CaH_2 üzerinde yapılan distilasyonlar ile iki aşamada saflaştırılmıştır. Destek elektrolit olarak kullanılan tetra-n-bütilamonyum perklorat (TBAP), perklorik asit (Merck) ve tetrabütilamonyum hidroksit çözeltisinin (Fluka) reaksiyonu sonucu elde edilmiş olup 1:9 oranında su-etil alkol karışımında kristallendirip, yüksek vakum altında 120ºC'da 12 saat kurutulmuştur. Ayrıca $LiClO_4$ (Merck), siklopentadienildemir (Merck), $K_3[Fe(CN)_6]$ (Merck) ve $K_4[Fe(CN)_6]3H_2O$ (Merck) bileşikleri kullanılmıştır.

Elektrokimyasal çalışmalarda çalışma elektrodu olarak iki yüzeyi ITO (indiumtin oxide) kaplı cam elektrot (7x50x0,5 mm Rs=1-15) ve 0,0314 cm^2 alanlı platin disk elektrot kullanılmıştır. Referans elektrot olarak Ag/Ag^+ elektrot, karşıt elektrot olarak Pt tel elektrot kullanılmıştır. ITO elektrotlar kullanılmadan önce BRANSON 1510 ultrasonik banyoda, ultra saf su, aseton ve daha sonra asetonitrile daldırılarak sonikasyon yöntemiyle temizlenmiştir. Ultra saf su Direct Q Milipore cihazından sağlanmıştır (Şekil 3.1).

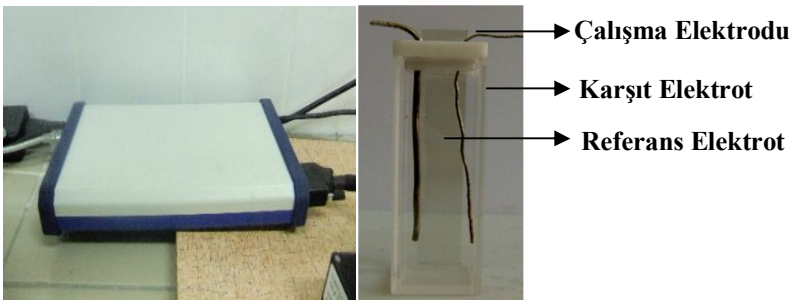


Şekil 3.1. Deneylerde kullanılan ultrasonikasyon ve ultra saf su cihazı

3.3. Kullanılan Cihazlar

3.3.1.Potansiyostat

Elektrokimyasal çalışmalar ve moleküllerin çözelti fazında uygulanan potansiyel karşısında molekülde meydana gelen yükseltgenme ve indirgenmelerin, hangi potansiyelde ve hangi mekanizma ile gerçekleştiğini belirlemede İvium Compactstat marka potansiyostat kullanılmıştır (Şekil 3.2a). Bu analizler sonucu elde edilen veriler kullanılarak sentezlenen bileşiklerin temel hal enerji seviyeleri (en yüksek enerjili dolu molekül orbitali-HOMO) hesaplanmış ve bu değerlerden polimerlerin optik bant boşluğu değerleri çıkarılarak uyarılmış hal enerji seviyeleri (en düşük enerjili boş molekül orbitali-LUMO) hesaplanmıştır. Elektrokimyasal çalışmalar kuvartz küvet içerisinde, oksijenden arındırılmış azot gazı ortamında referans, karşıt ve çalışma elektrodu içeren üç elektrotlu bir sistemde (Şekil 3.2b) gerçekleştirilmiştir.

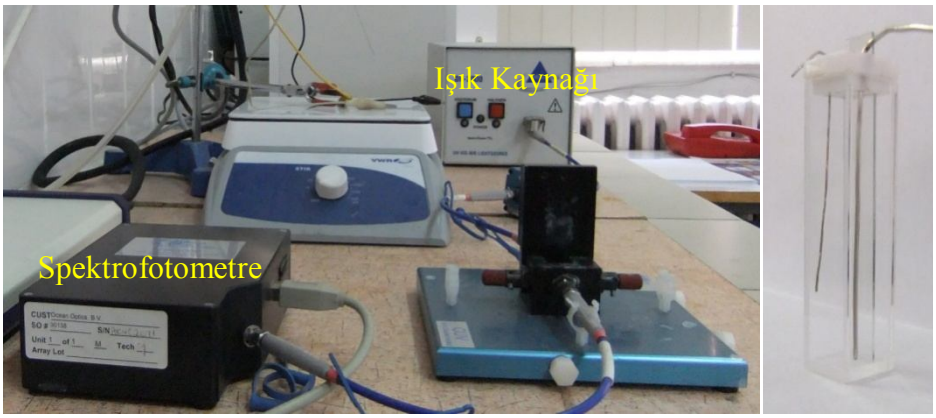


(a) (b)

Şekil 3.2. (a) Deneylerde kullanılan potantiyostat, (b) üç elektrotlu elektrokimyasal hücre sistemi

3.3.2.UV-görünür bölge (UV-vis) spektrofotometresi

ITO elektrot yüzeyine elektrokimyasal polimerizasyonla kaplanan polimerin optik özelliklerini incelemek amacıyla spektroelektrokimyasal çalışmalar yapılmıştır. Bu çalışmalar Ocean Optics HR 4000 spektrofotometresinde (Şekil 3.3a) 1 cm geçiş yoluna sahip kuvartz hücrede gerçekleştirilmiştir (Şekil 3.3b).



(a) (b)

Şekil 3.3. (a) Spektroelektrokimyasal çalışmalarda kullanılan spektrofotometre, (b) kullanılan hücre

3.3.3. Kolorimetri ölçümleri

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

3.3.4. Fourier transform infrared (FTIR) spektroskopisi

ITO elektrot yüzeyine elektrokimyasal polimerizasyon metoduyla kaplanan polimerin yapısal analizleri için FTIR spektrumaları Perkin Elmer model 100 spektrofotometre ile kaydedildi.



Şekil 3.4. FTIR spektrofotometresi

3.3.5. Taramalı elektron mikroskobu (SEM)

ITO elektrot yüzeyine elektrokimyasal polimerizasyonla kaplanan polimerin yüzey morfolojileri FEI Quanta 250 FEG Model taramalı elektron mikroskobunda alındı.

3.3.6. İletkenlik ölçümleri

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

3.4. Kullanılan Yöntemler

3.4.1. 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 ışımasının frekansı, molekülün titreşim frekansına eşit olduğu zaman ancak bir absorpsiyon söz konusu olabilir. O_2,N_2 ve Cl_2 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. 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.

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 spektrumda 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, siklohekzan, 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.

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)

FTIR-ATR (Attenuated Total Relectance): absorpsiyon bantlarının dalga boyunda azalma meydana getirilerek daha az emekle ve örnek kalınlığından bağımsız olarak soğurganlığı çok fazla olabilen farklı maddelerin spektrum analizlerine olanak sağlar. ATR tekniği polimer, köpük, tekstil, boya ve sır gibi kaplama maddelerin analizlerinde oldukça etkindir.

Tek Tabaka Sıyırma Açısı Speküler Reflektans (Monolayer Grazing Angle Specular Reflectance): Speküler reflektans, parlak veya yarı mat bir örnek yüzeyinden kaynaklanan yansıma kullanılarak yüzey analizinin gerçekleştirildiği, non-destrüktif bir analiz yöntemidir. Işık belli bir açıda numuye gelip ayna gibi düz bir yüzeyden yansıtılır. Tek tabaka sıyırma açısı speküler reflektans aparatı, hava/sıvı ara yüzeyindeki tek tabakaların FTIR karakterizasyonu ve yansıtıcı yüzeylerde sıyırma insidans açısı ölçümleri için kullanılmaktadır. Tek tabaka modunda sürfaktantlar, proteinler, polimerler ve membran yapısındaki fosfolipidler gibi tek tabaka sistemler

incelenebilirken, sıyırma insidans açısı ölçümleri ile silikon wafer yüzeyleri gibi yansıtıcı yüzeylerdeki ince film kaplamaları analiz edilebilmektedir.

3.4.2. Taramalı Elektron Mikroskopu (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 ve genel olarak bu elektron enerjisi 200-300 eV'dan 100 keV'a kadar değişebilir. Bu amaçla, yoğunlaştırıcı elektromanyetik mercekle toplanan, objektif mercekle odaklanan elektron demeti, yine elektromanyetik saptırıcı bobinlerle örnek yüzeyinde tarama işlemini gerçekleştirir. Bir taramalı elektron mikroskobunda 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 fotoçoğaltıcı tüp yardımıyla toplanıp, örneğin tarama sinyali konumuyla ilişkilendirilerek yüzey görüntüsü elde edilir.

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

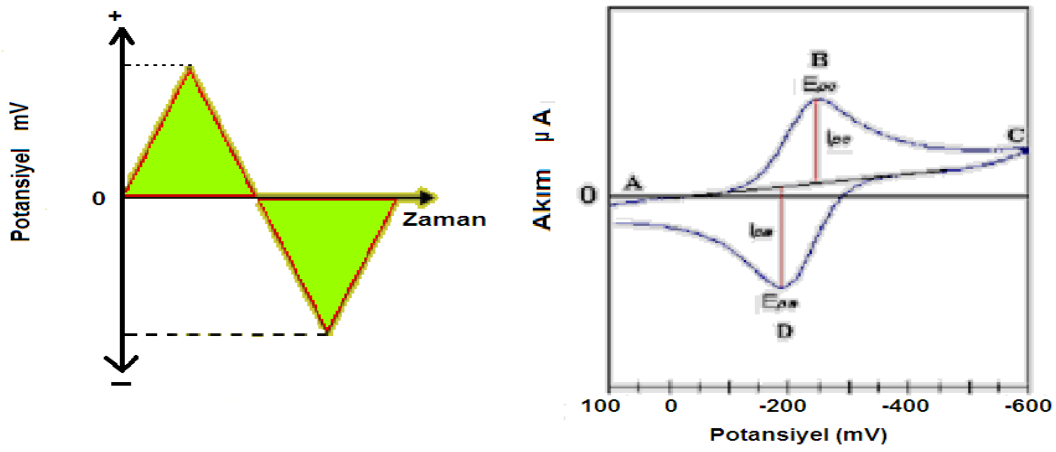
yüksektir). Sonuç olarak ikincil elektronlar incelenen örneğin kompozisyonu hakkında bilgi verir.

Gelen elektron demetinin incelenen örnek yüzeyi ile yapmış olduğu diğer bir etkileşme ise (yaklaşık 1000 nm derinlik civarında), karakteristik X ışınlarının çıktığı durumdur (enerjileri kV mertebesindedir). 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.

3.4.3. 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 filmlerin elektrokimyasal davranışlarının incelenmesinde sıklıkla kullanılır.

Bu metotta karıştırılmayan çözeltide, üçgen potansiyel dalga şekli kullanarak (Şekil 3.5.) sabit çalışma elektrodunun potansiyeli lineer olarak taraması ile oluşur. Potansiyel tarama süresince potansiyostat, uygulanan potansiyel sonucu oluşan akımı ölçer. Oluşan akım-potansiyel grafiği voltamogram olarak adlandırılır.



(a) (b)

Şekil 3.5. (a) Dönüşümlü voltametri de elektroda uygulanan üçgen dalga gerilim programı (b) elde edilen akım-potansiyel cevabı (Bard ve Faulkner, 2001).

Dönüşümlü voltamogramların incelenmesiyle;

- Bir sistemin hangi gerilimlerde ve kaç adımda indirgenip yükseltgendiğini
- Elektrokimyasal açıdan tersinir olup olmadığını,
- Elektrot tepkimesinin bir çözelti tepkimesi ile paralel 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 içerisindedir. İdeal tersinir bir redoks reaksiyonunda, indirgenmiş ve yükseltgenmiş türlerin derişimleri 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.

$$E_{p,a} - E_{p,k} = 2.203RT/nF = 0.056/n \qquad (3.1)$$

Tersinir bir sistem için pik akımı, aşağıdaki gibi Randless-Sevcik eşitliğiyle tanımlanır (Bard ve Faulkner, 2001).

$$İp=\left(2.69x10^{5}\right)n^{3/2}AD^{1/2}C^{b}v^{1/2} \qquad (3.2)$$

Burada;

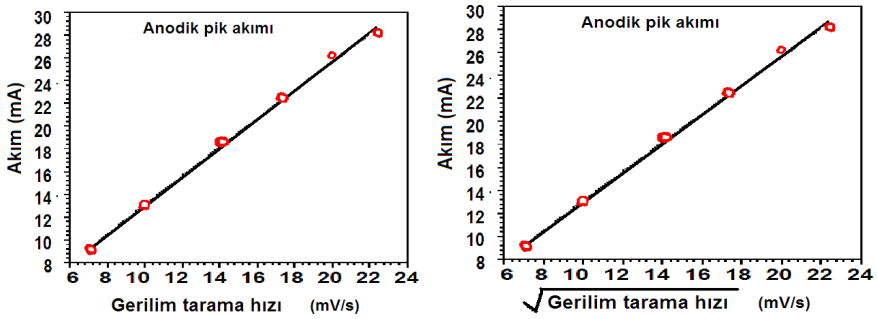
n: Reaksiyondaki elektron sayısı

A: Elektrodun yüzey alanı (cm^2)

D: Düfüzyon katsayısı (cm^2/s)

C^b: İç çözeltideki elektroaktif türlerin derişimi (mol/cm^3)

v : Tarama hızı (V/s)



Şekil 3.6. Tersinir sistem için gerilim tarama hızınına ve gerilim tarama hızının karekköküne karşı akım grafiği

Şekil 3.6.'da görüldüğü gibi tersinir ve düfüzyon kontrollü sistemlerde pik akımı, tarama hızının karekökü ile 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 eletrot yüzeyine yapışır. Bu yüzden bu tür prosesler düfüzyon kontrollü değildirler ve pik akımı Randles-Sevcik eşitliği ile hesaplanamaz. Onun yerine yüzeye bağlanmış türler için pik akımı aşağıdaki eşitlik ile verilir.

$$İ_p=n^2F^2\Gamma v/4RT \qquad (3.3)$$

Burada;

F: Faraday sabiti (96,485 C/mol)

Γ : Yüzeye bağlanmış elektroaktif merkezlerin derişimi

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 değişiklerden dolayı, Nernst eşitiğinin kinetik sınırlamalarına uyum sağlanamaz.

3.4.4. 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:

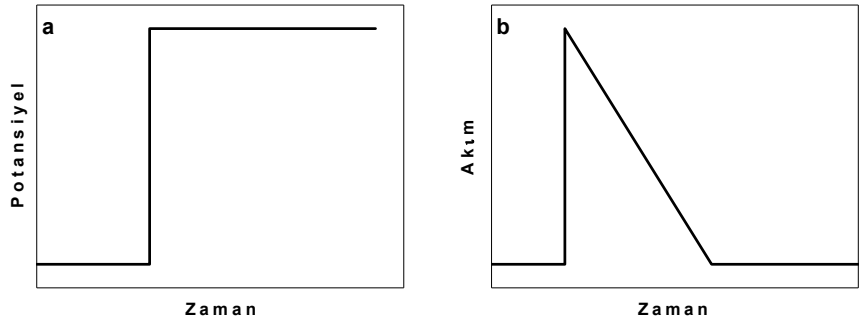
$$E = E_{anot} - E_{katot} + İR \qquad (3.4)$$

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

3.4.5. 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 3.7a). Başlangıçta çalışma elektrodunun gerilimi pozitiftir, 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 3.7b).



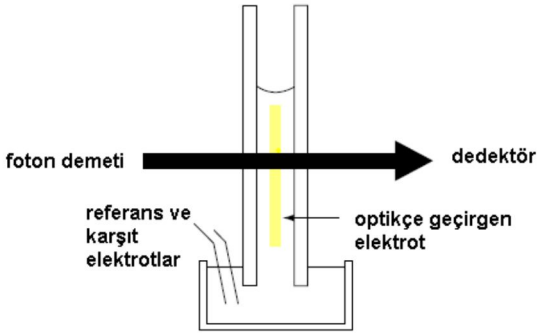
(a) **(b)**

Şekil 3.7. (a) Kronoamperometrik uyarı, (b) Kronoamperometrik cevap (Bard ve Faulkner, 1980)

3.4.6. Spektroelektrokimya

Optik ve elektrokimyasal metotların birleştirilmesi, spektroelektrokimya, inorganik, organik ve biyolojik redoks sitemlerinin 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. Yüzeyinden ve içerisinde olduğu çözeltiden ışığın geçmesine imkân tanıyan optikçe geçirgen elektrotlar geçiş spektroelektrokimyasal deneylerin gerçekleşmesi için anahtar niteliğindedir. Optikçe geçirgen elektrotların bir çeşidi iyi elektriksel iletkenlikle iyi optiksel geçişi (%50'nin üzerinde) birleştiren, küçük boşluklar (10-30μm) içeren metal (altın, gümüs, nikel vb) mikrogözeneklerden oluşur. Çalışma elektrodu genellikle ince tabaka hücreden oluşan iki mikroskobik lam arasında sandviç edilir (Şekil 3.8). Elektroaktif türleri içeren çözelti odacıkta referans ve karşıt elektrotları tutan geniş bir kap ile temas halindedir. Optikçe geçirgen elektrot ışın doğrudan olarak geçirgen elektrot ve çözeltiden geçsin diye spektrofotometreye yerleştirilir. Hücrenin çalışma hacmi sadece 30-50 μL'dir ve elektroliz sadece 30-60 saniyede tamamlanır. Optikçe geçirgen elektrot kuvartz ya da cam substrat gibi geçirgen bir materyalde biriktirilmiş metal (altın, platin vb) ya da yarıiletken (kalay oksit vb) ince

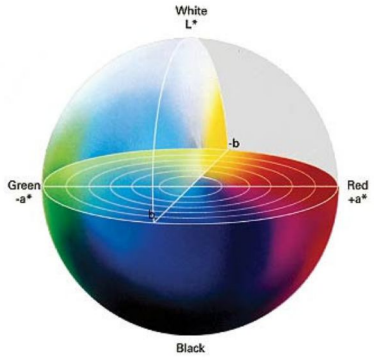
(100-5000 Å) filminden oluşabilir. Film inceliği genellikle elektriksel iletkenlik ve optiksel geçiş arasındaki uyum ile seçilir.



Şekil 3.8.İnce tabaka spektroelektrokimyasal hücre (Wong, 2006).

3.4.7. 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 3.9) konumlandırılır.



Şekil 3.9. 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

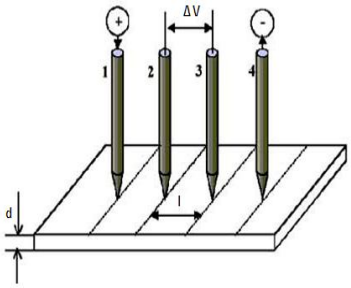
sistemiyle benzerdir. Bu sistemde parlaklık Y, renkteki kırmızılık x, yeşil renk miktarı ise y ile gösterir.

3.4.8. Dört noktalı elektrot tekniği ile iletkenlik ölçümleri

Dört noktalı elektrot tekniği ile iletkenlik ölçüm tekniği ile genellikle 1 μA 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 3.10'da verilmiştir. Bilinen sabit akım (I) birinci elektrotan polimere uygulanır ve dördüncü elektroda ise uygulanan akım toplanır. Akım uygulanması esnasında 2 ve 3 numaralı elektrotlar arasındaki potansiyel fark ölçülür. İletkenlik ölçümü aşağıdaki eşitlik kullanılarak hesaplanır hesaplanır (Ak, 2006).

$$\sigma = \ln 2 / (\pi R d) \qquad (3.5)$$

Burada R numunenin direnci, d numunenin kalınlığını temsil eder.



Şekil 3.10. Dört noktalı iletkenlik ölçüm sistemi

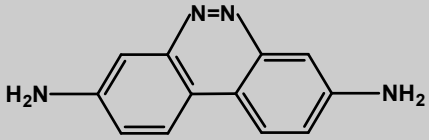
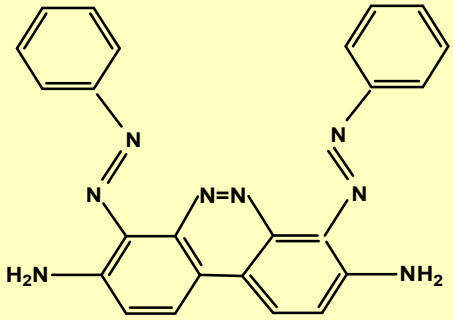
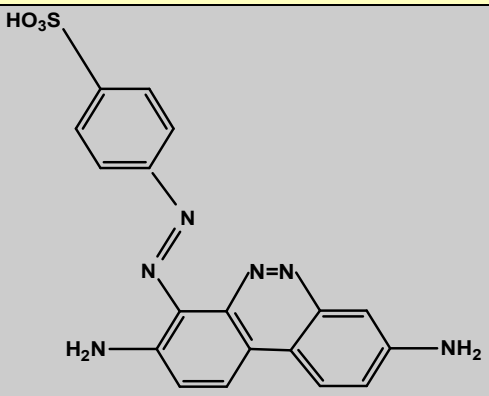
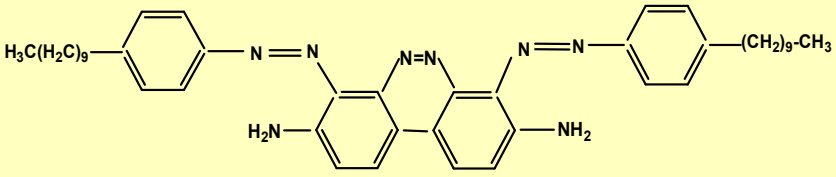
3.5. Deneysel Kısım

3.5.1. Monomerlerin kimyasal sentezi

Bu çalışmada incelenen bileşiklerin kimyasal sentezleri Ankara Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümü Öğretim üyesi Prof. Dr. Emine KILIÇ ve çalışma grubu

tarafından gerçekleştirilmiştir (Gülce ve Kılıç, 2013). Monomerlerin kimyasal yapıları ve adları Tablo 3.1.'de verilmiştir. Temel yapı olan DABS bileşiğinin çeşitli gruplar ile fonksiyonlandırılması ile elde edilen türevleri olan DABFABS, DASFABS ve DABDFABS bileşiklerinin farklı elektronik, spektroskopik ve elektrokromik özelliklere sahip olduğu gözlenmiştir. Bu monomerlerin azo (-N=N-) kromofor grubu ve aromatik amin gruplarını yapısında bulundurması iletken polimer ve elektrokromik film üretimini sağlamıştır.

Tablo 3.1. İncelenen bileşiklerin kimyasal yapıları ve adları

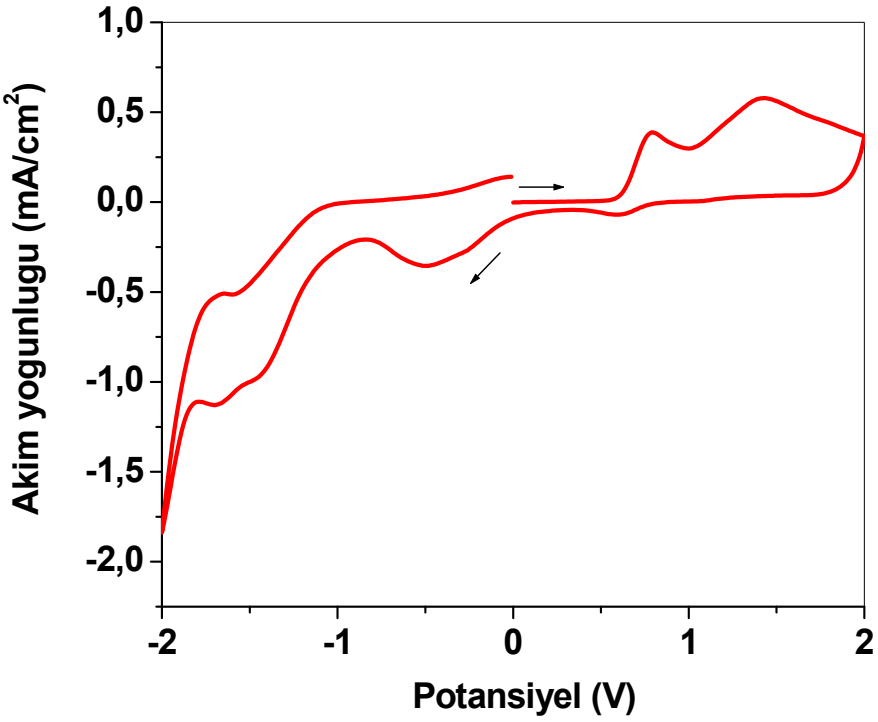
Monomerin adı	Kimyasal yapısı
3,8-diamino benzo[*c*]sinnolin (DABS),	
3,8-diamino-4,7-bis(fenilazo) benzo[c]sinnolin (DABFABS)	
3,8-diamino-7-bis (4-sülfofenilazo) benzo[c]sinnolin (DASFABS),	
3,8-diamino-4,7-bis(4-dekilfenilazo) benzo[c]sinnolin (DABDFABS)	

3.5.2. Polimerlerin elektrokimyasal sentezi

Bütün monomerlerin elektrokimyasal polimerizasyonu dönüşümlü voltametri yöntemi ile potansiyodinamik olarak gerçekleştirilmiştir. DABS, DABFABS ve DABDFABS bileşikleri organik çözücüde çözünmekte, yapısında bulunan sülfonik asit grubu nedeniyle DASFABS bileşiği suda çözünmektedir. Susuz destek elektrolit/çözücü ortamı olarak 0,1 M TBAP/asetonitril, sulu ortam için nötral 0,1 M $LiClO_4$ destek elektrolit çözelti ortamı kullanılmıştır. Çalışma elektrodu olarak Pt disk elektrot (0,0314 cm^2) veya ITO/cam (alan: 0,56 cm^2) elektrot, karşıt elektrot olarak Pt tel elektrot ve referans elektrot olarak Ag tel elektrodu hücreye yerleştirilmiş ve elektrokimyasal hücre hazırlanmıştır. Destek elektrolit çözeltileri monomer eklenmeden önce her türlü safsızlık giderilerek hazırlanmıştır ve N_2 gazı ile doygun koşullarda çalışılmıştır. Her monomerin ilk önce elektrokimyasal davranışı incelenmiş elektroaktivitesi en uygun film elde edebilmek için polimerizasyonu etkileyen potansiyel tarama aralığı, potansiyel tarama hızı, monomer derişimi ve döngü sayısı gibi parametreler araştırılarak optimum seçimi gerçekleştirilmiştir.

3.5.2.1. 3,8-Diaminobenzo[c]sinnolin (DABS) monomerinin potansiyodinamik elektropolimerizasyonu

DABS monomerinin potansiyodinamik elektropolimerizasyonunda öncelikle polimerizasyonun en iyi şekilde gerçekleşeceği potansiyel aralığını yani pozitif ve negatif potansiyel sınırını bulmak için monomerin elektrokimyasal davranışı incelenmiştir. Şekil 3.11'de verilen monomerin dönüşümlü voltametrik cevabı incelendiğinde ileri potansiyel taramasında monomere ait +0,79 V ve +1,41 V potansiyel değerlerinde iki tane yükseltgenme piki ve geri potansiyel taramasında ise yükseltgenmiş ürünlerin indirgenmesine ait -0,49 V ve yaklaşık -1,69 V'da yayvan indirgenme pikleri gözlenmiştir.



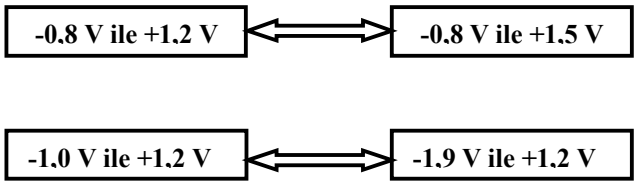
Şekil 3.11. 0,1 M TBAP içeren asetonitril çözeltisinde 1,0 mM DABS monomerine ait dönüşümlü voltamogram (v:100 mV/s).

3.5.2.1.a) DABS'in potansiyodinamik elektropolimerizasyonuna potansiyel tarama aralığının etkisi

Pozitif potansiyel sınırını bulmak için potansiyel -0,8 V'da sabit tutulup potansiyel sınırı monomerin birinci (+1,2 V) ve ikinci (+1,5 V) yükseltgenme piki ötesinden olacak şekilde değiştirilmiştir. Bu polimerleşmelere ait çok döngülü dönüşümlü voltamogramlar ve her bir elektropolimerizasyon sonucu elde edilen kaplanmış elektrodun 0,1 M TBAP içeren asetonitrildeki boş çözelti voltamogramları Şekil 3.12'de verilmiştir. Bu voltamogramlar incelendiğinde ilk döngüde monomerin yükseltgenme piki devam eden döngüler ile azalmış ve polimerin indirgenme ve yükseltgenmesine ait piklerin sürekli potansiyel taraması ile akımlarında artış meydana geldiği gözlemlenmiştir. Polimer filmlerin monomer içermeyen çözeltideki cevap voltamogramlarına bakıldığında en yüksek akım miktarının -0,8 V ile +1,2 V potansiyel aralığında elde edildiği gözlemlenmiştir. Bu nedenle pozitif potansiyel sınırı +1,2 V olarak belirlenmiştir. Negatif potansiyel sınırını bulmak için ise pozitif potansiyel sınırı

+1,2 V olarak sabit tutulmuş ve negatif potansiyel değerleri değiştirilmiştir. -1,0 V ile 1,2 V ve -1,9 V ile 1,2 V potansiyel tarama aralıklarında polimerizasyonlar gerçekleştirilmiştir.

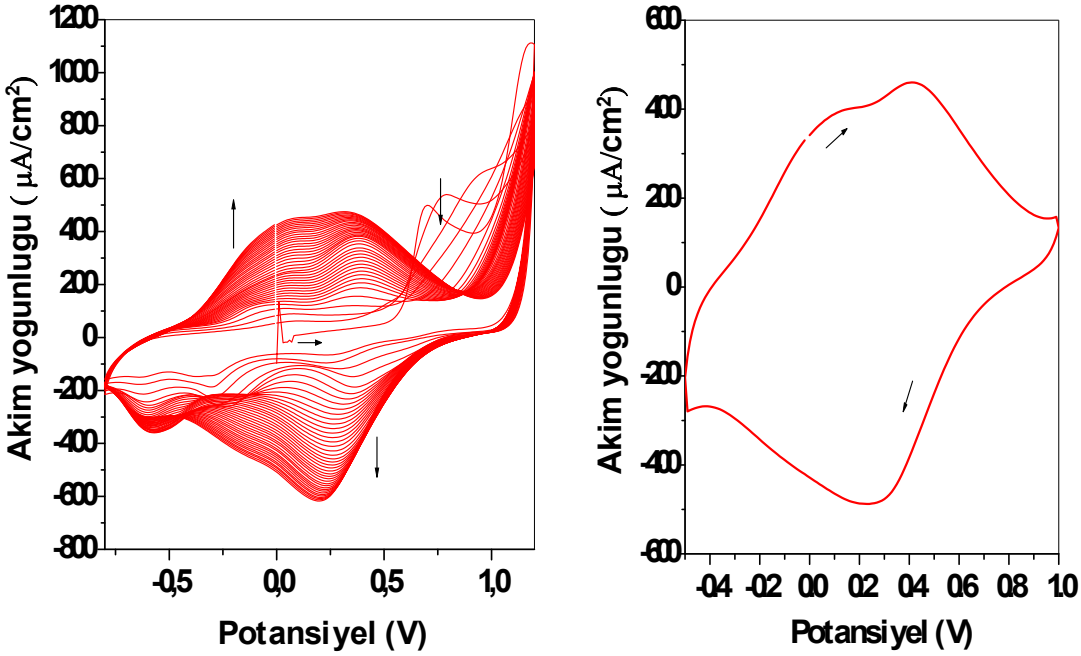
Yani;



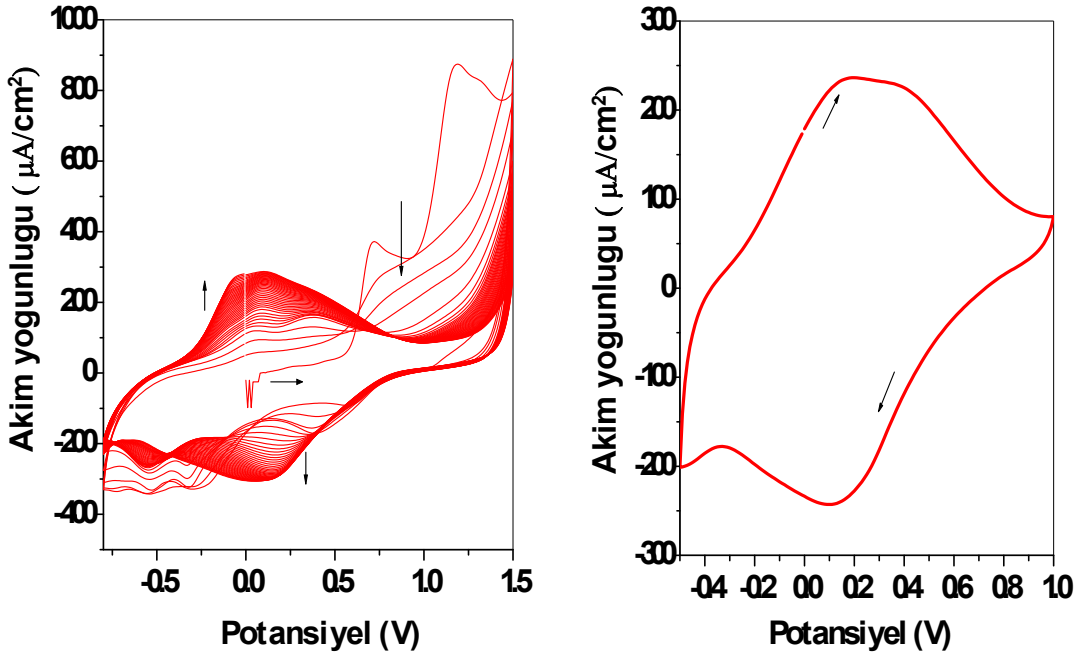
Yukarıda gösterilen şemadaki potansiyel aralıklarında yapılan çalışmalar

- DABS monomer derişimi: 1,0 mM
- Destek elektrolit derişimi ve çözücüsü: 0,1 M TBAP (tetrabütil amonyum perklorat)/asetonitril
- Döngü sayısı: 40 döngü
- Potansiyel tarama hızı:100 mV/s

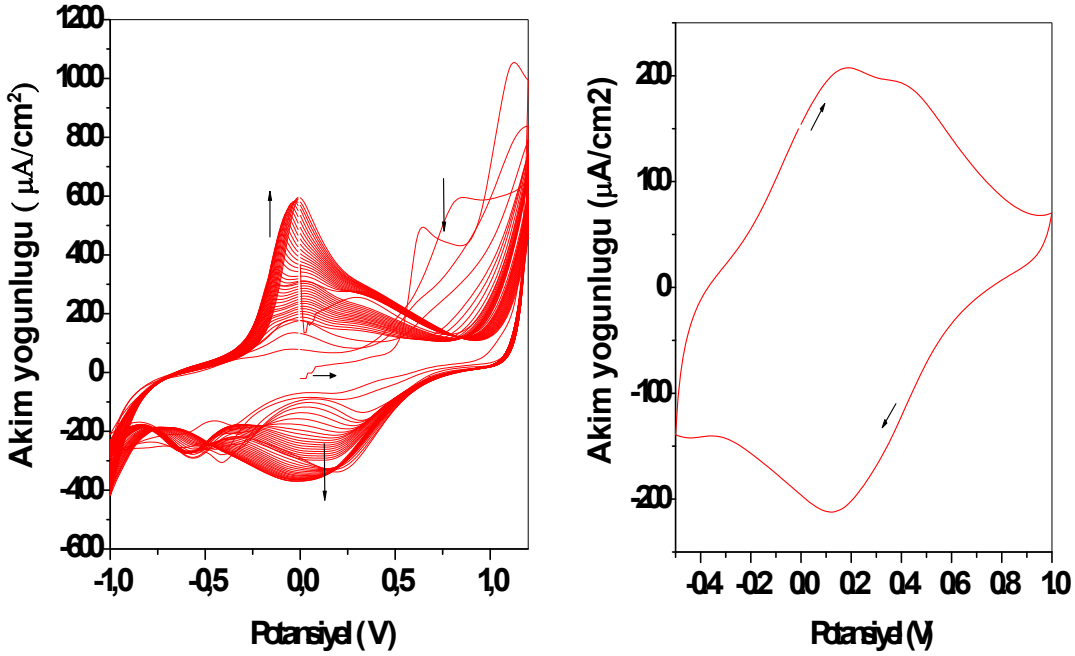
polimerizasyon koşullarında Pt disk elektrotta N_2 gazı ile doygun ortamda gerçekleştirilmiştir. Her bir çalışmadan sonra çalışma elektrodu monomer ve elektrolit fazlasından kurtarılmak için asetonitril ile yıkandıktan sonra monomer içermeyen destek elektrolit ortamında oluşan kaplamanın elektrokimyasal cevabı incelenmiştir. Şekil 3.12'de verilen voltamogramlar incelendiğinde -0,8 ile 1,2 V potansiyel tarama aralığında en fazla film büyümesinin oluştuğu gözlenmiştir, dolayısıyla en iyi polimerleşmenin bu potansiyel tarama aralığında gerçekleştiğine karar verilmiştir.


Akim yogunlugu (μA/cm²)
Potansiyel (V)
Akim yogunlugu (μA/cm²)
Potansiyel (V)

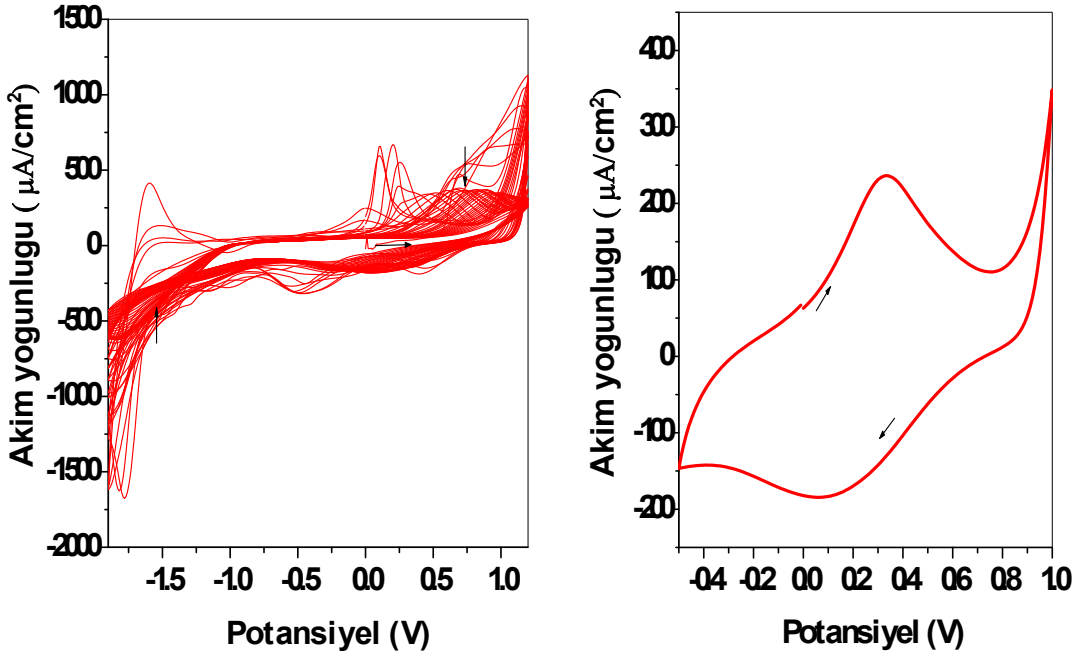
(a)


Akim yogunlugu (μA/cm²)
Potansiyel (V)
Akim yogunlugu (μA/cm²)
Potansiyel (V)

(b)



(c)



(d)

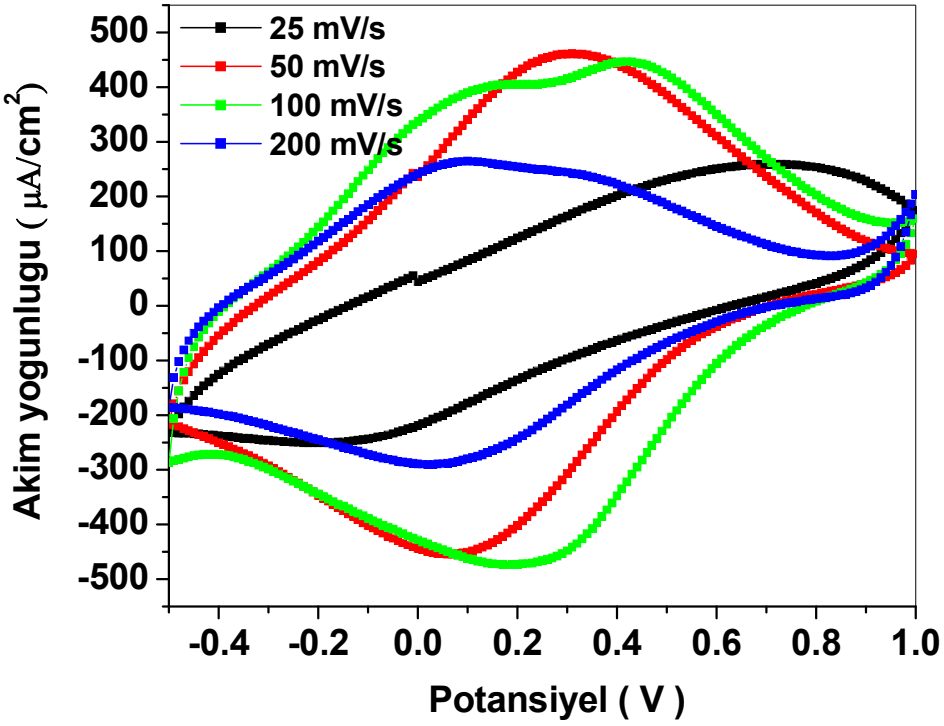
Şekil 3.12. DABS'in polimerizasyonuna ait a) -0,8 ile +1,2 V b) -0,8 ile +1,5 V c) -1,0 ile 1,2 V d) -1,9 ile 1,2 V potansiyel tarama aralıklarındaki dönüşümlü voltamogramlar ve üretilen polimerin monomer içermeyen destek elektrolit çözeltisindeki dönüşümlü voltamogramları (v: 100 mV/s).

3.5.2.1.b) DABS'in potansiyodinamik elektropolimerizasyonuna potansiyel tarama hızının etkisi

DABS'in potansiyodinamik elektropolimerizasyonunda potansiyel tarama hızının etkisi önemlidir. DABS'in elektrokimyasal polimerleşme reaksiyonuna potansiyel tarama hızının nasıl bir etki yaptığını görmek amacıyla farklı potansiyel tarama hızlarında (25 mV/s, 50 mV/s, 100 mV/s ve 200 mV/s) polimerizasyonlar gerçekleştirilmiştir. Ortam koşulları;

- DABS monomer derişimi: 1,0 mM
- Destek elektrolit derişimi ve çözücüsü: 0,1 M TBAP/asetonitril
- Döngü sayısı: 40 döngü
- Potansiyel aralık: -0,8 V ile +1,2 V

Elektrot yüzeyinde elde edilen polimer filmlerin monomer içermeyen 0,1 M TBAP/asetonitril destek elektrolit çözeltisindeki voltamogramları karşılaştırılarak Şekil 3.13'de verilmiştir. Bu voltamogramlardan görüldüğü üzere potansiyel tarama hızı çok düşük (25 mV/s) ve çok yüksek (200 mV/s) olduğunda oluşan filmin elektroaktivitesinin azaldığı gözlenmiştir. Maksimum boş çözelti pik akımı 100 mV/s potansiyel tarama hızındaki elektropolimerizasyon ile kaplanan Pt elektrotta elde edilmiştir.



Şekil 3.13. 0,1 M TBAP içeren asetonitrilde farklı potansiyel tarama hızlarında üretilen poli-DABS'e ait dönüşümlü voltamogramların karşılaştırılması.

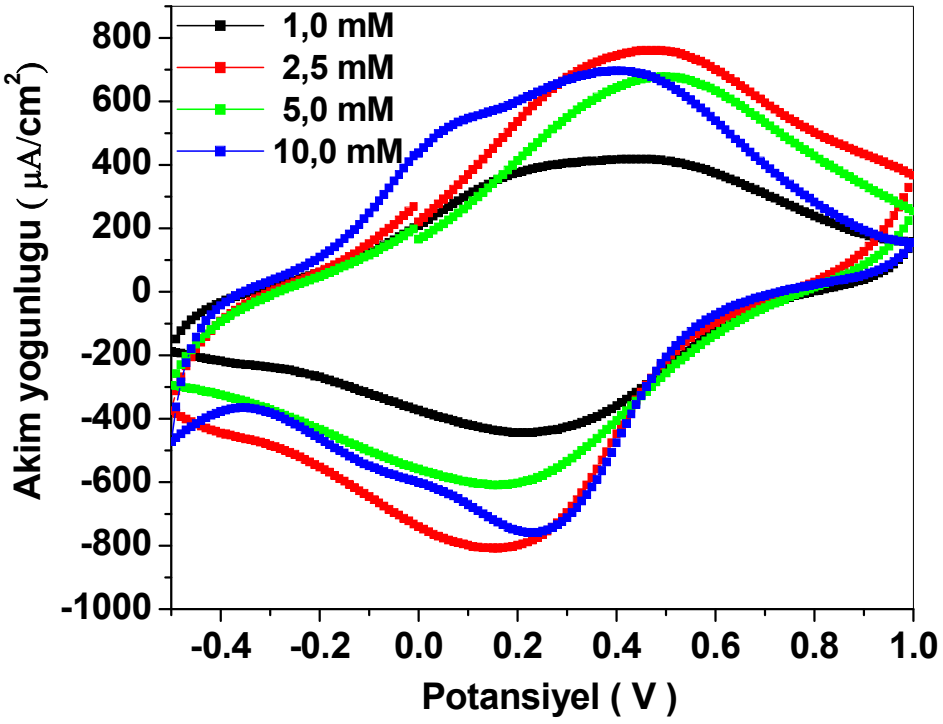
3.5.2.1.c) DABS'in potansiyodinamik elektropolimerizasyonuna monomer derişiminin etkisi

DABS'in potansiyodinamik elektropolimerizasyonuna monomer derişiminin etkisini araştırmak için farklı monomer derişimlerinde (1,0 mM, 2,5 mM, 5,0 mM ve 10,0 mM) polimerizasyonlar gerçekleştirilmiştir. Ortam koşulları;

- Destek elektrolit derişimi ve çözücüsü: 0,1 M TBAP/asetonitril
- Döngü sayısı: 40 döngü
- Potansiyel aralık: -0,8 V ile +1,2 V

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 oluştuğu gözlemlenmiştir. Farklı monomer derişimlerinde elde edilen poli-DABS kaplı

elektrotların monomer içermeyen 0,10 M TBAP/asetonitril destek elektrolit çözeltisindeki boş çözelti voltamogramları karşılaştırılarak Şekil 3.14'de verilmiştir.



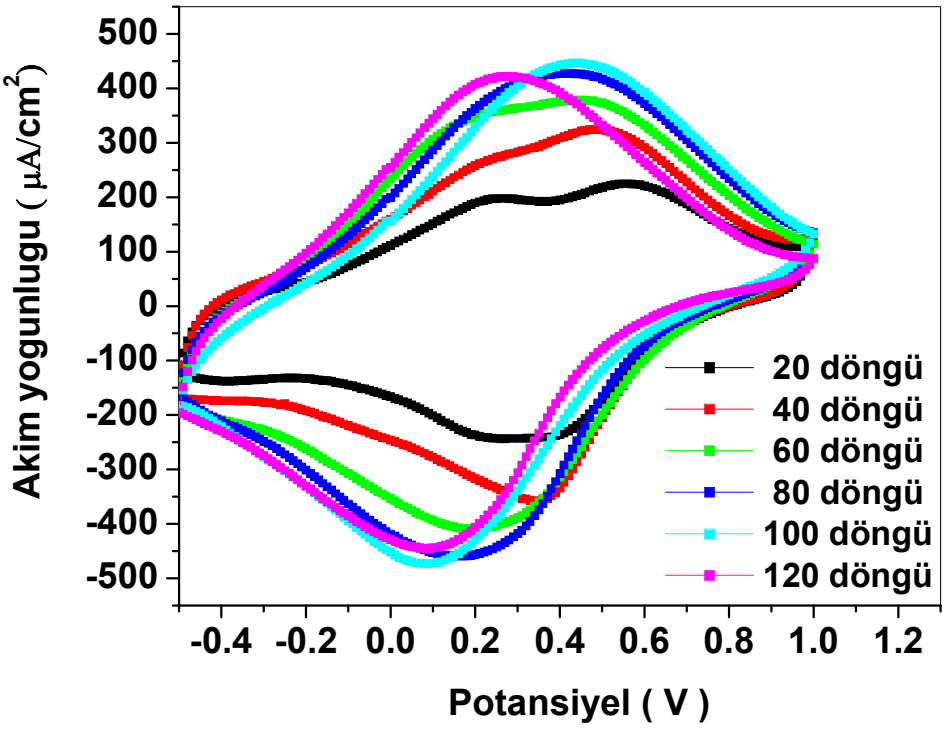
Şekil 3.14. 0,1 M TBAP içeren asetonitrilde farklı monomer derişimlerinde üretilen poli-DABS'e ait dönüşümlü voltamogramların karşılaştırılması (100 mV/s).

3.5.2.1.d) DABS'in potansiyodinamik elektropolimerizasyonuna döngü sayısının etkisi

DABS'in potansiyodinamik elektropolimerizasyonuna döngü sayısının etkisini araştırmak için, farklı döngü sayılarında (20, 40, 60, 80, 100 ve 120 döngü) elektropolimerizasyonlar gerçekleştirilmiştir.

- DABS monomer derişimi: 2,5 mM
- Destek elektrolit derişimi ve çözücüsü: 0,1 M TBAP/asetonitril
- Potansiyel tarama hızı :100 mV/s
- Potansiyel aralık: -0,8 V ile +1,2 V

Farklı döngü sayılarında elde edilen poli-DABS filmlerin monomer içermeyen 0,1 M TBAP/asetonitril çözeltisindeki dönüşümlü voltamogramları karşılaştırılarak Şekil 3.15'de verilmiştir.



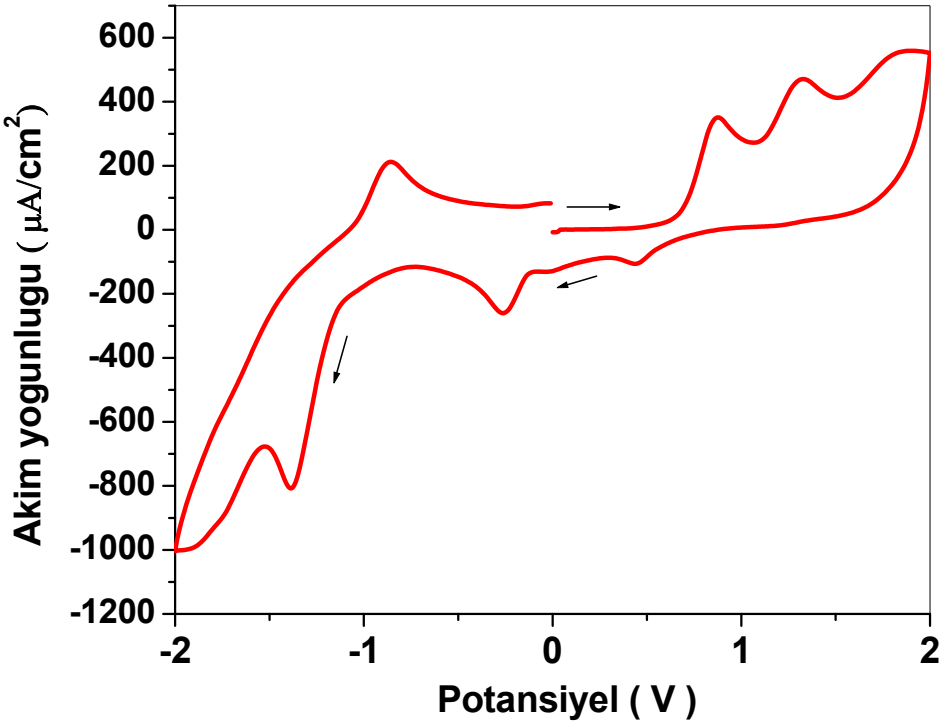
Şekil 3.15. 0,1 M TBAP içeren asetonitrilde farklı döngü sayılarında üretilen poli-DABS'e ait dönüşümlü voltamogramların karşılaştırılması (100 mV/s).

Bu voltamogramlar incelendiğinde döngü sayısının artmasıyla polimerin yükseltgenme ve indirgenme pik akımlarında 80 döngüye kadar artış olduğu dolayısıyla artan döngülerle yüzeyde oluşan polimer film miktarının da arttığı gözlemlenmiştir. Ancak 100 ve 120 döngü sayılarında gerçekleşen polimerleşmelerde yaklaşık 80. döngülerden sonra yükseltgenme ve indirgenme pik akımlarında azalma gözlemlenmiştir. Polimerin elektroaktivitesinin difüzyon kısıtlaması nedeniyle düştüğü sonucuna varılmıştır.

3.5.2.2. 3,8-diamino-4,7-bisfenilazobenzo[c]sinnolin (DABFABS) monomerinin potansiyodinamik elektropolimerizasyonu

0,1 M TBAP (tetrabütilamonyumperklorat) içeren asetonitril destek elektrolit ortamında 1 mM olacak şekilde 3,8-diamino-4,7-bisfenilazobenzo[c]sinnolin (DABFABS) monomeri çözülmüş, bütün çalışmalarda çalışma elektrodu olarak ITO (alan: 0,56 cm^2) elektrot, karşıt elektrot olarak Pt tel elektrot ve referans elektrodu olarak Ag tel elektrodu hücreye yerleştirilmiş ve elektrokimyasal hücre hazırlanmıştır. Her çalışmaya başlamadan önce hücre ortamı O_2 gazını uzaklaştırmak amacıyla N_2 gazı ile doygun hale getirilmiştir. Daha sonra monomerin elektrokimyasal olarak nasıl bir davranış sergilediğini görmek amacıyla dönüşümlü voltametri yöntemi ile monomerin dönüşümlü voltametrik cevabına bakılmıştır. Böylece monomerin yükseltgenmesine ve indirgenmesine ait potansiyel değerleri gözlemlenerek en uygun polimerizasyonun gerçekleştirileceği potansiyel tarama aralığı araştırılmıştır.

Monomerin +2,0 ile -2,0 V potansiyel tarama aralığında elektrokimyasal davranışı incelenmiştir. 1,0 mM monomer ve 0,1 M TBAP/asetonitril çözeltisinde monomere ait dönüşümlü voltamogram Şekil 3.16'da verilmiştir. Voltamogramdan görüldüğü üzere ileri potansiyel taramasında monomere ait +0,86 V, +1,32 V ve +1,86 V potansiyel değerlerinde üç yükseltgenme piki ve geri potansiyel taramasında ise 0,43 V, -0,26 V ve -1,39 V potansiyel değerlerinde üç indirgenme piki gözlenmiş ayrıca -0,85 V'da oluşan anyonik türün yükseltgenmesine ait bir yükseltgenme piki ortaya çıkmıştır.



Şekil 3.16. 0,1 M TBAP içeren asetonitril çözeltisinde 1,0 mM DABFABS monomerinin dönüşümlü voltamogramı (v:100 mV/s).

3.5.2.2.a) DABFABS'in potansiyodinamik elektropolimerizasyonuna potansiyel tarama aralığının etkisi

DABFABS monomerinin elektropolimerizasyonu için yükseltgenme pik potansiyeli ötesi değerleri monomerin birinci yükseltgenme (+1,2 V), ikinci yükseltgenme (+1,6 V) pik potansiyeli ötesinden olacak şekilde belirlenmiştir. Benzer şekilde monomerin birinci (0 V), ikinci (-0,8 V) ve üçüncü (-2,0 V) indirgenme pik potansiyel ötesi sınırlarıda belirlenmiştir. Yani;

0 V ile +1.2 V ⟺ **0 V ile +1.6 V**

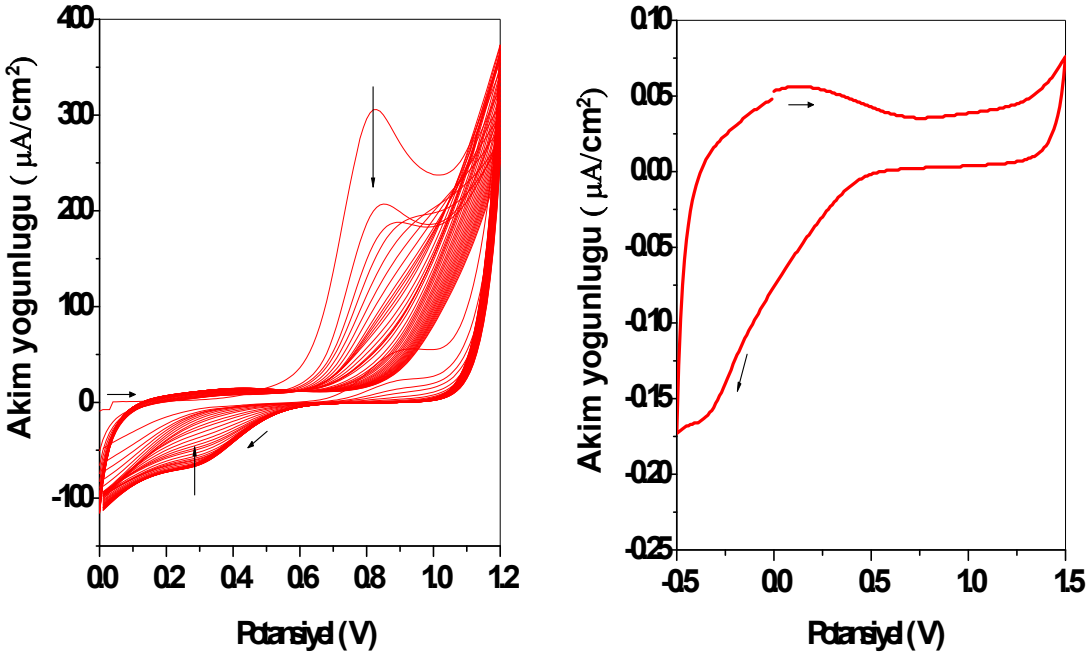
-0.8 V ile +1.2 V ⟺ **-0.8 V ile +1.6 V**

-2.0 V ile +1.2 V ⟺ **-2.0 V ile +1.6 V**

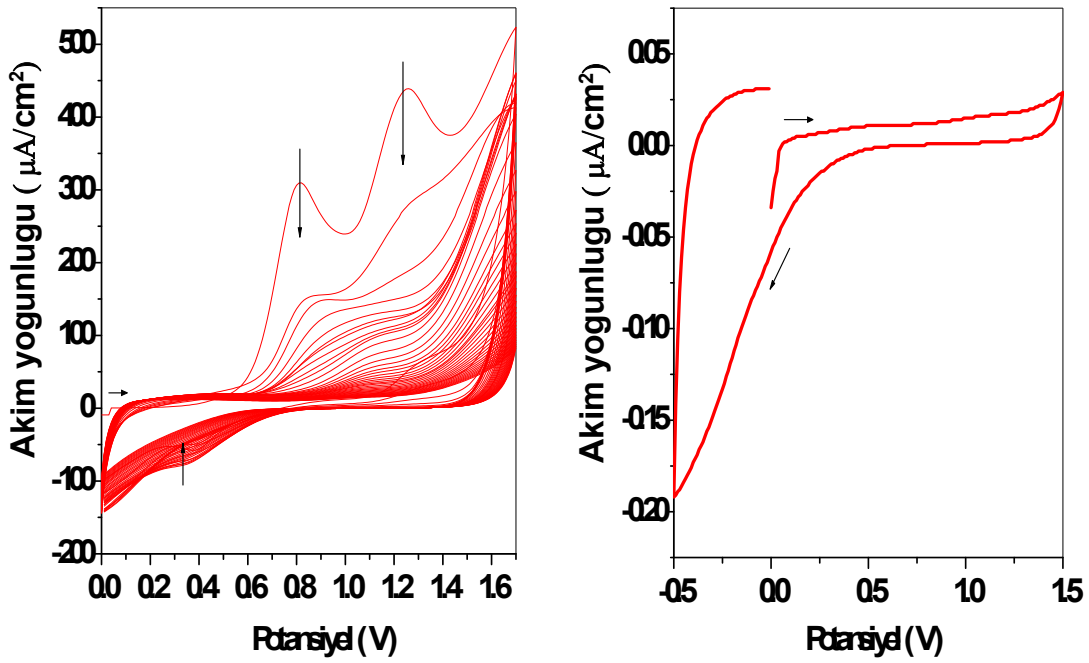
Yukarıda gösterilen şemadaki potansiyel aralıklarında yapılan çalışmalar

- DABFABS monomer derişimi: 1,0 mM
- Destek elektrolit derişimi ve çözücüsü: 0,1 M TBAP (tetrabütil amonyum perklorat)/asetonitril
- Döngü sayısı: 40 döngü
- Potansiyel tarama hızı :100 mV/s

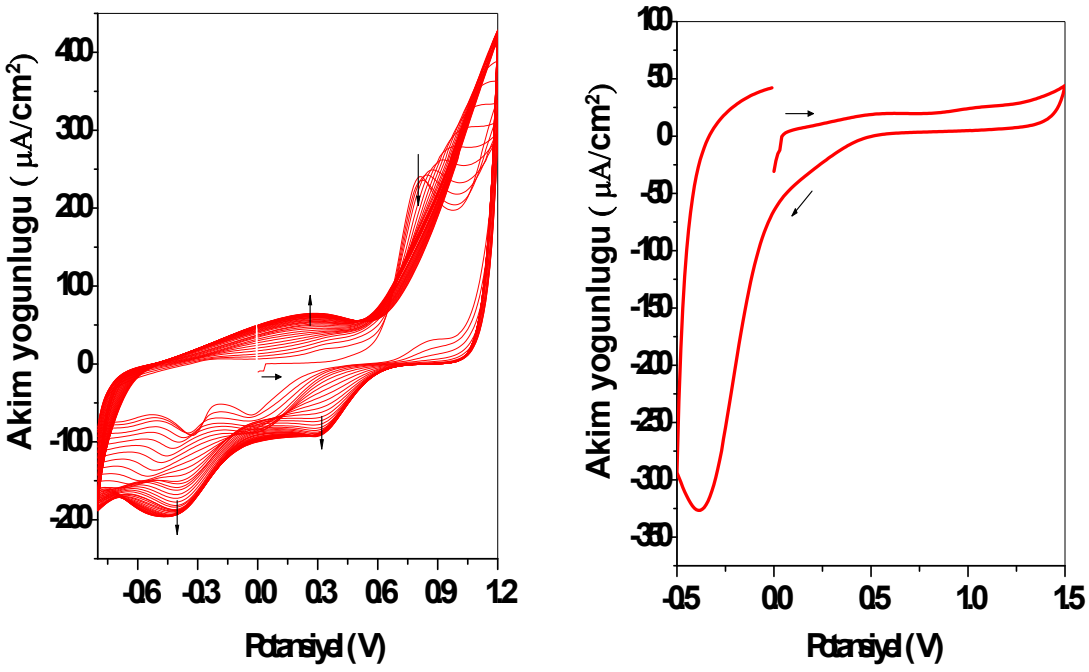
polimerizasyon koşullarında ITO/cam elektrotta N_2 gazı ile doygun ortamda gerçekleştirilmiştir. Her bir çalışmadan sonra çalışma elektrodu monomer ve elektrolit fazlasından kurtarılmak için asetonitril ile yıkandıktan sonra monomer içermeyen destek elektrolit ortamında oluşan kaplamanın elektrokimyasal cevabı incelenmiştir. Farklı potansiyel aralıklarında elde edilen çok döngülü dönüşümlü voltamogramlar ve kaplı elektrotların destek elektrolit çözeltisindeki cevap voltamogramları Şekil 3.17'de verilmiştir. Şekil 3.17c'de görüldüğü üzere -0,8 V ile +1,2 V potansiyel aralığında elde edilen dönüşümlü voltamogramda, ilk döngüde monomerin yükseltgenme piki devam eden döngüler ile azalmış ve polimerin indirgenme ve yükseltgenmesine ait piklerin sürekli potansiyel taraması ile akımlarında artış meydana geldiği gözlemlenmiştir. Bu nedenle 0,8 V ile 1,2 V potansiyel tarama aralığında en fazla film büyümesinin ve elektrot yüzeyinde turuncuya yakın tonlarda elektrokromik bir filmin oluştuğu gözlemlenmiş, dolayısıyla en iyi polimerleşmenin bu potansiyel tarama aralığında gerçekleştiğine karar verilmiştir. Diğer potansiyel aralıklarında elde edilen voltamogramlardan görüldüğü üzere sürekli potansiyel taraması ile akım miktarlarında azalmalar gözlenmiş ve elektrot yüzeyinde oluşan filmin elektroaktivitesi ve elektrokromik özelliğinin yetersiz olduğu görülmüştür.


Akim yogunlugu (μA/cm²)
Potansiyel (V)
Akim yogunlugu (μA/cm²)
Potansiyel (V)

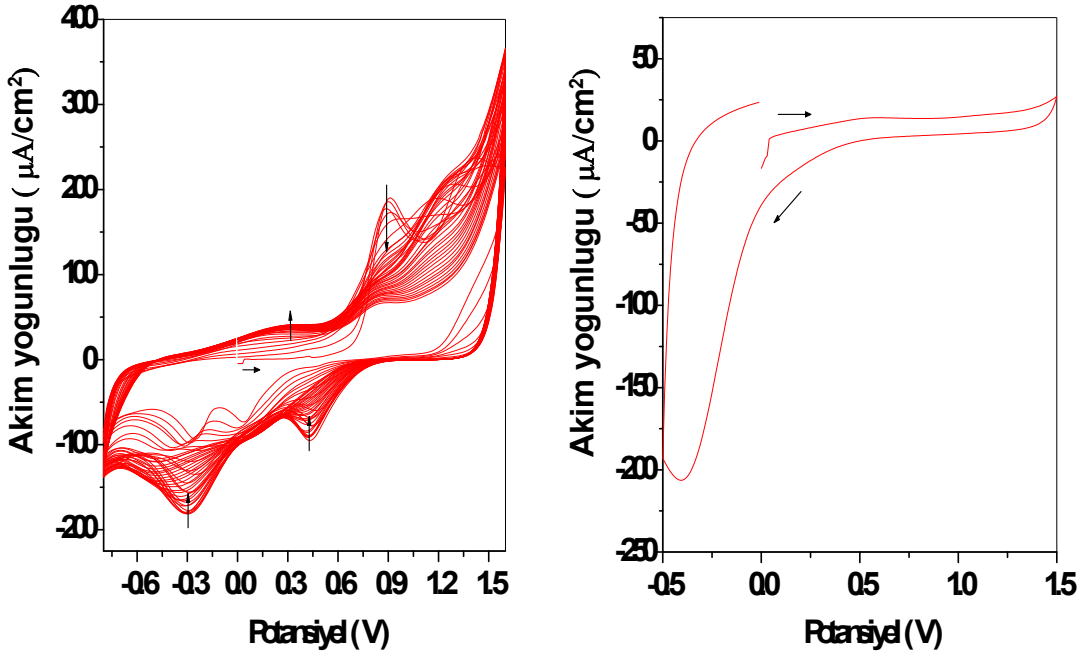
(a)


Akim yogunlugu (μA/cm²)
Potansiyel (V)
Akim yogunlugu (μA/cm²)
Potansiyel (V)

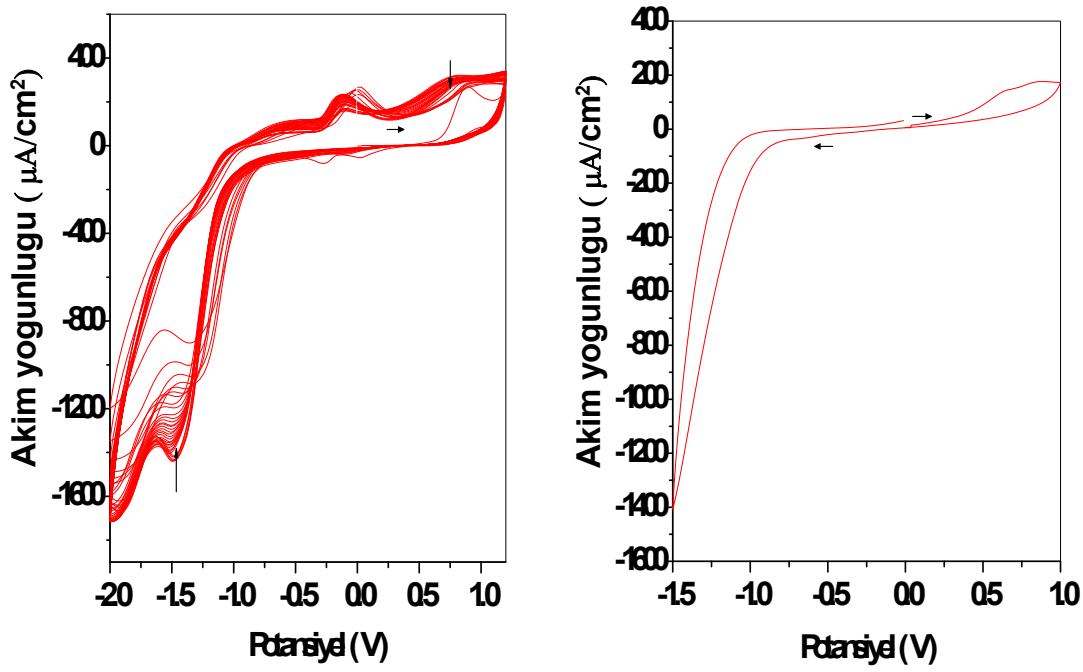
(b)


Akim yogunlugu (μA/cm²)
Potansiyel (V)
Akim yogunlugu (μA/cm²)
Potansiyel (V)

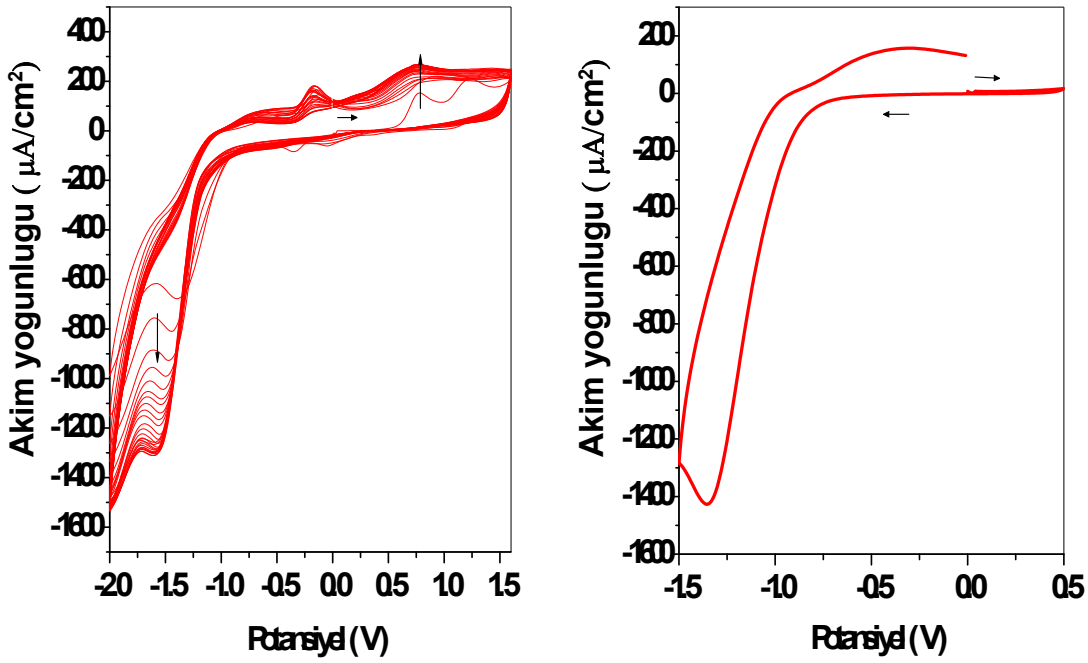
(c)


Akim yogunlugu (μA/cm²)
Potansiyel (V)
Akim yogunlugu (μA/cm²)
Potansiyel (V)

(d)



(e)



(f)

Şekil 3.17. DABFABS'in polimerizasyonuna ait a) 0 V ile +1,20 V b) 0 V ile +1,6 V c) -0,8 V ile 1,2 V d) -0,8 V ile +1,6 V e) -2,0 V ile 1,2 V f) -2,0 V ile +1,6 V potansiyel tarama aralıklarındaki dönüşümlü voltamogramlar ve üretilen polimerin monomer içermeyen destek elektrolit çözeltisindeki dönüşümlü voltamogramları (v: 100 mV/s).

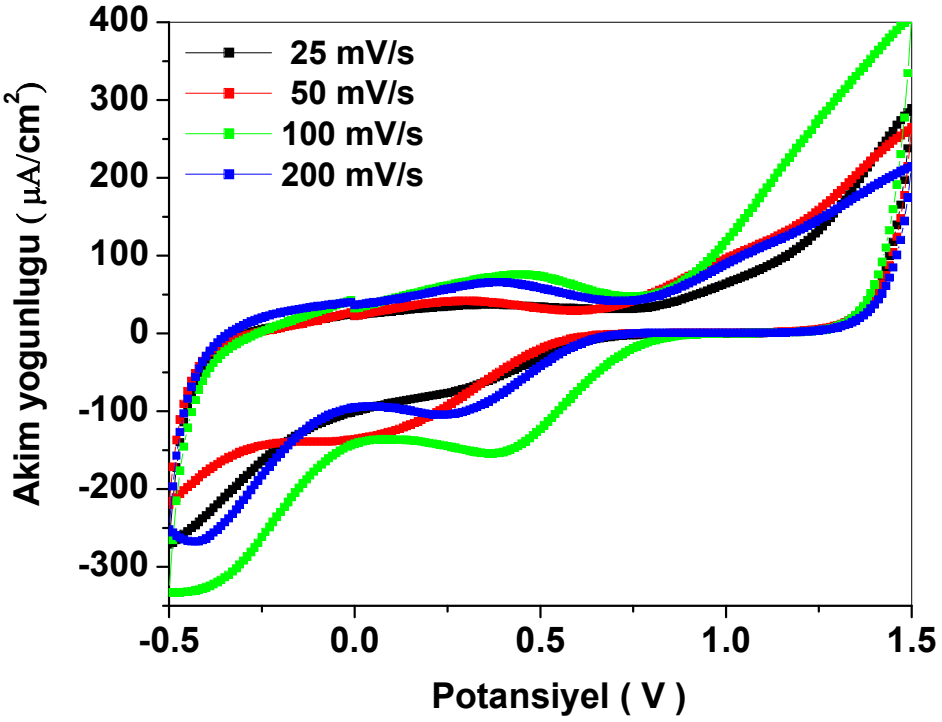
Homojen dağılımlı, kararlı ve elektroaktivitesi iyi olan bir film elde edebilmek için elektrokimyasal reaksiyonu etkileyen potansiyel tarama hızı, monomer derişimi ve döngü sayısı gibi bazı parametrelerin polimerleşmeye etkileri araştırılmıştır. Her bir parametre çalışıldıktan sonra en iyi bulunan sonuç bir sonraki çalışmada kullanılmıştır.

3.5.2.2.b) DABFABS'in potansiyodinamik elektropolimerizasyonuna potansiyel tarama hızının etkisi

DABFABS'in elektrokimyasal polimerleşme reaksiyonuna potansiyel tarama hızının nasıl bir etki yaptığını görmek amacıyla farklı potansiyel tarama hızlarında (25 mV/s, 50 mV/s, 100 mV/s ve 200 mV/s) polimerizasyonlar gerçekleştirilmiştir. Ortam koşulları;

- DABFABS monomer derişimi: 1,0 mM
- Destek elektrolit derişimi ve çözücüsü: 0,1 M TBAP/asetonitril
- Döngü sayısı: 40 döngü
- Potansiyel aralık: -0,8 V ile +1,2 V

Elektrot yüzeyinde elde edilen polimer filmlerin monomer içermeyen 0,1 M TBAP/asetonitril destek elektrolit çözeltisindeki voltamogramları karşılaştırılarak Şekil 3.18'de verilmiştir. Bu voltamogramlardan görüldüğü üzere potansiyel tarama hızı çok düşük olduğunda (25 mV/s) oluşan filmin elektroaktivitesi düşüktür. Potansiyel tarama hızı arttırıldığında ise akım miktarlarında artış meydana gelmiş ancak 200 mV/s potansiyel tarama hızında elde edilen filmin pik akım yoğunluklarının azaldığı gözlenmiştir. Maksimum boş çözelti pik akımı 100 mV/s potansiyel tarama hızındaki elektropolimerizasyonda elde edilmiştir.



Şekil 3.18. 0,1 M TBAP içeren asetonitrilde farklı potansiyel tarama hızlarında üretilen poli-DABFABS'ne ait cevap voltamogramlarının karşılaştırılması.

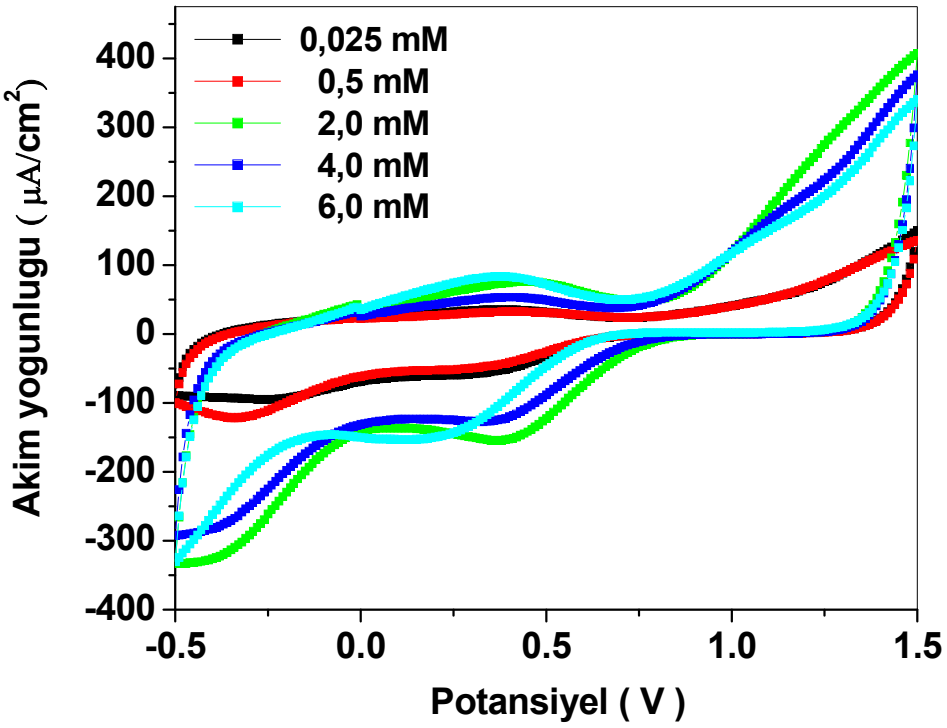
3.5.2.2.c) DABFABS'in potansiyodinamik elektropolimerizasyonuna monomer derişiminin etkisi

DABFABS'in potansiyodinamik elektropolimerizasyonuna monomer derişiminin etkisini araştırmak için farklı monomer derişimlerinde (0,25 mM, 0,5 mM, 2,0 mM, 4,0 mM ve 6,0 mM) polimerizasyonlar gerçekleştirilmiştir. Ortam koşulları;

- Destek elektrolit derişimi ve çözücüsü: 0,1 M TBAP/asetonitril
- Döngü sayısı: 40 döngü
- Potansiyel aralık: -0,8 V ile +1,2 V
- Potansiyel tarama hızı:100 mV/s

Düşük monomer derişiminde polimer filmin büyümesinin daha az olduğu gözlemlenmiş ve en iyi elektrokimyasal cevap 2,0 mM derişiminde elde edilmiştir. Farklı monomer derişimlerinde elde edilen poli-DABFABS kaplı elektrotların monomer

içermeyen 0,10 M TBAP/asetonitril destek elektrolit çözeltisindeki boş çözelti voltamogramları karşılaştırılarak Şekil 3.19'da verilmiştir.

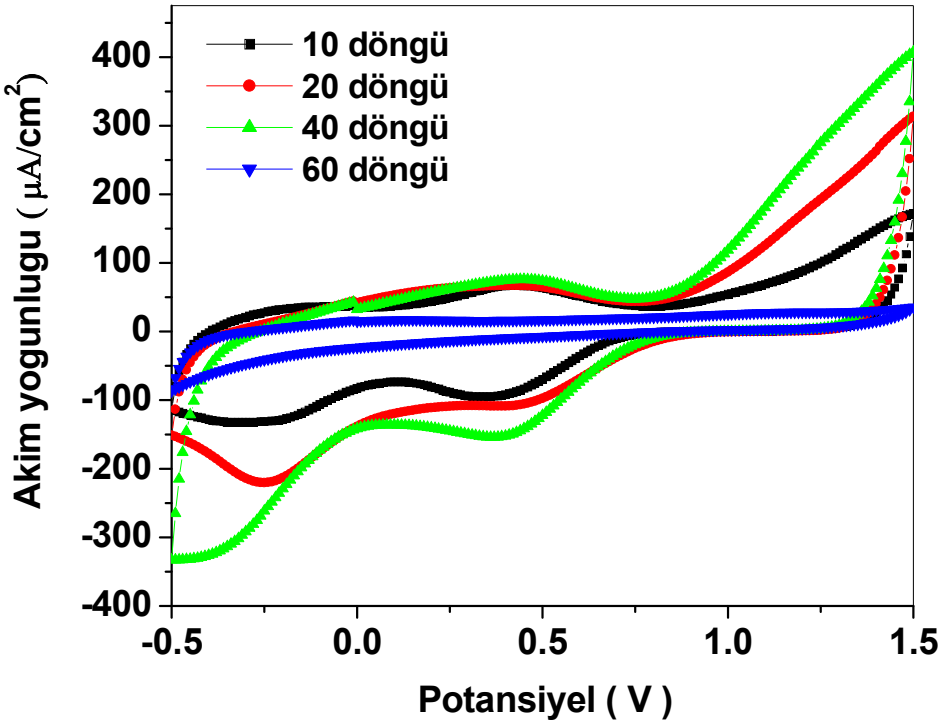


Şekil 3.19. 0,1 M TBAP içeren asetonitrilde farklı monomer derişimlerinde üretilen poli-DABFABS'ne ait cevap voltamogramlarının karşılaştırılması (100 mV/s).

3.5.2.2.d) DABFABS'in potansiyodinamik elektropolimerizasyonuna döngü sayısının etkisi

DABFABS'in potansiyodinamik elektropolimerizasyonuna döngü sayısının etkisi araştırmak için, farklı döngü sayılarında (10, 20, 40, 60 döngü) elektropolimerizasyonlar gerçekleştirilmiştir.

- DABFABS monomer derişimi: 2,0 mM
- Destek elektrolit derişimi ve çözücüsü: 0,1 M TBAP (tetrabütil amonyumperklorat)/asetonitril
- Potansiyel tarama hızı:100 mV/s
- Potansiyel aralık: -0,8 V ile +1,2 V



Şekil 3.20. 0,1 M TBAP içeren asetonitrilde farklı döngü sayılarında üretilen poli-DABFABS'ne ait cevap voltamogramlarının karşılaştırılması (100 mV/s).

Farklı döngü sayılarında elde edilen poli-DABFABS filmlerin monomer içermeyen 0,1 M TBAP/asetonitril çözeltisindeki dönüşümlü voltamogramları karşılaştırılarak Şekil 3.20'de verilmiştir. Bu voltamogramlar incelendiğinde döngü sayısının artmasıyla polimerin yükseltgenme ve indirgenme pik akım yoğunluklarında artış meydana geldiği gözlenmiş ancak 60 döngü yapılarak elde edilen filmin elektroaktivitesinde azalma olduğu görülmüştür. En iyi elektrokimyasal cevabın 40 döngüde elde edildiği sonucuna varılmıştır.

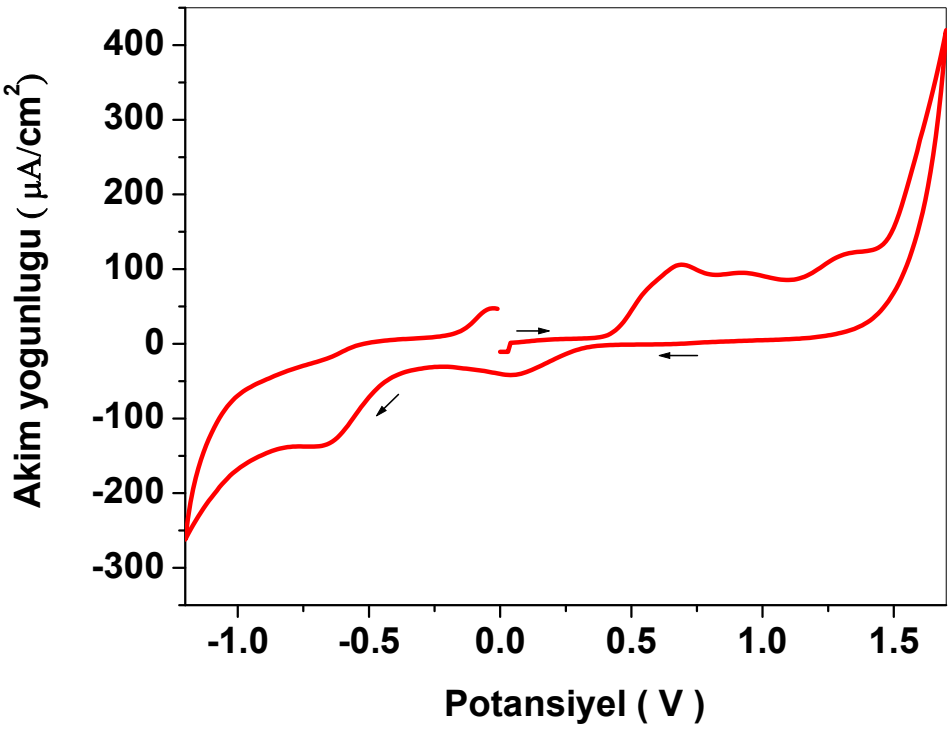
3.5.2.3. 3,8-diamino-7-bis(4-sülfofenilazo)benzo[c]sinnolin (DASFABS) monomerinin potansiyodinamik elektropolimerizasyonu

DASFABS monomerinin asetonitril, diklorometan organik çözücülerinde ve asidik çözeltilerde çözünmediği gözlemlenmiştir. Monomer dimetilformamid çözücüsünde çözünmüş ancak elektrot yüzeyinde oluşan filmin monomer içermeyen aynı ortamında elektrot yüzeyinden aktığı görülmüştür. Ayrıca sulu nötral ortamda çözünmesi denenmiş ve çözünme gerçekleştiği için destek elektrolit seçiminde nötral 0,1 M $LiClO_4$ çözeltisi kullanılmasına karar verilmiştir. Monomerin elektrokimyasal davranışı

- DASFABS monomer derişimi: 1,0 mM
- Destek elektrolit derişimi: 0,1 M $LiClO_4$
- Potansiyel tarama hızı :100 mV/s
- Potansiyel aralık: -1, V ile +1,7 V

şartlarında incelenmiş olup bütün çalışmalarda çalışma elektrodu olarak ITO (alan: 0,56 cm^2) elektrot, karşıt elektrot olarak Pt tel elektrot ve referans elektrodu olarak Ag tel elektrodu hücreye yerleştirilmiş ve elektrokimyasal hücre hazırlanmıştır. Her çalışmaya başlamadan önce hücre ortamındaki O_2 gazını uzaklaştırmak amacıyla, hücre ortamı N_2 gazı ile doygun hale getirilmiştir.

0,1 M $LiClO_4$ çözeltisinde 1,0 mM DASFABS monomerinin -1, V ile +1,7 V potansiyel tarama aralığında elektrokimyasal davranışı incelendiğinde +0,67 V, +0,93 V ve +1,32 V'da üç yükseltgenme piki ve 0,05 V ile -0,66 V'da iki indirgenme pikinin varlığı gözlenmiştir (Şekil 3.21).



Şekil 3.21. 0,1 M $LiClO_4$ çözeltisinde 1,0 mM DASFABS monomerinin dönüşümlü voltamogramı (v:100 mV/s).

3.5.2.3.a) DASFABS'in potansiyodinamik elektropolimerizasyonuna potansiyel tarama aralığının etkisi

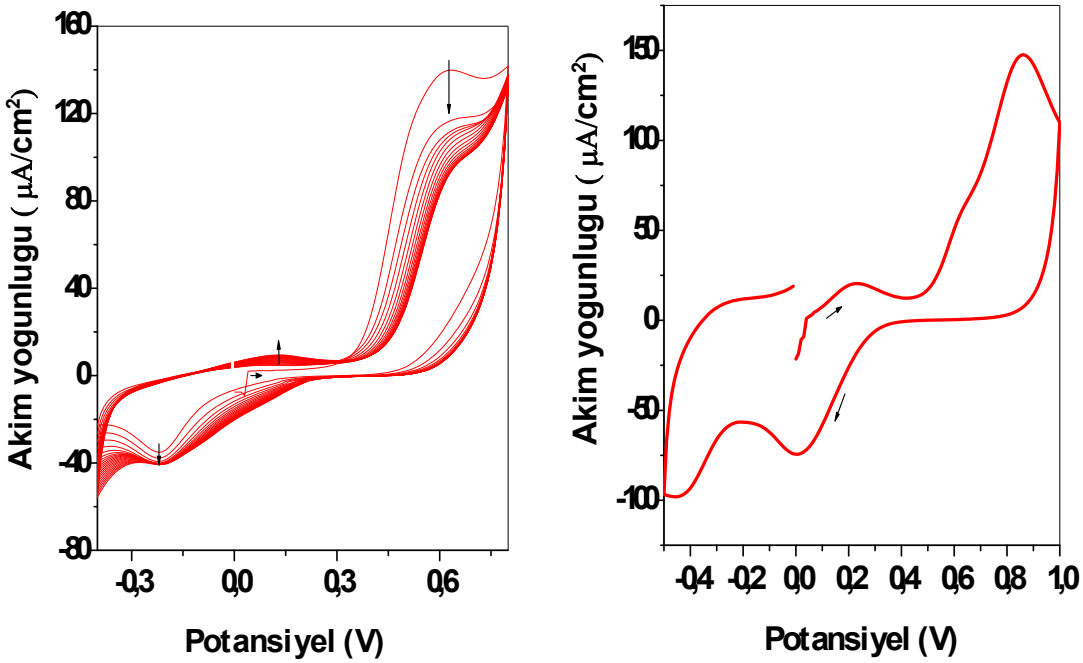
DASFABS monomerinin polimerizasyon potansiyel aralığını bulmak için monomerin birinci (-0,4 V) indirgenme pik potansiyeli ötesi sabit tutulup pozitif potansiyel sınırı monomerin birinci (+1,0 V) ikinci (+1,2 V) ve üçüncü (+1,60 V) yükseltgenme piki ötesinden olacak şekilde değiştirilmiştir. Benzer şekilde ikinci (-1,0 V) indirgenme pik potansiyeli ötesinden dönülerek de polimerleşmenin oluşacağı potansiyel aralıkları araştırılmıştır. Yani;

- **-0,4 V ile +1,0 V** ⟺ **-0,4 V ile +1,2 V** ⟺ **-0,4 V ile +1,6 V**
- **-1.0 V ile +1.0 V** ⟺ **-1.0 V ile +1.2 V** ⟺ **-1.0 V ile +1.6 V**

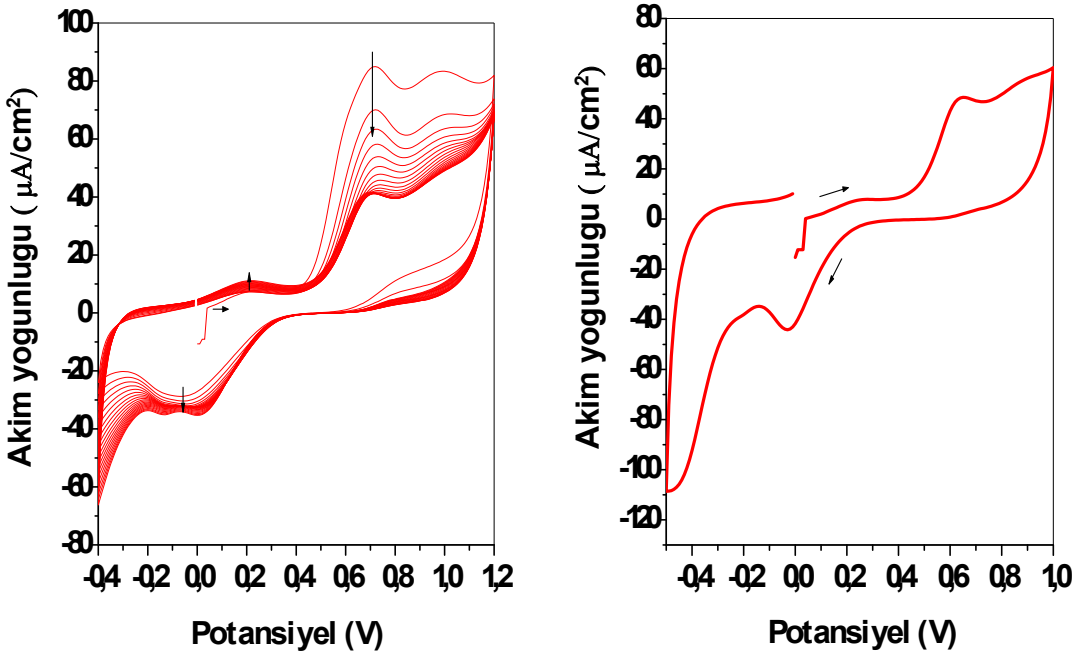
Yukarıda gösterilen şemadaki potansiyel aralıklarında yapılan çalışmalar

- DASFABS monomer derişimi: 1,0 mM
- Destek elektrolit derişimi: 0,1 M $LiClO_4$
- Döngü sayısı: 20 döngü
- Potansiyel tarama hızı :100 mV/s

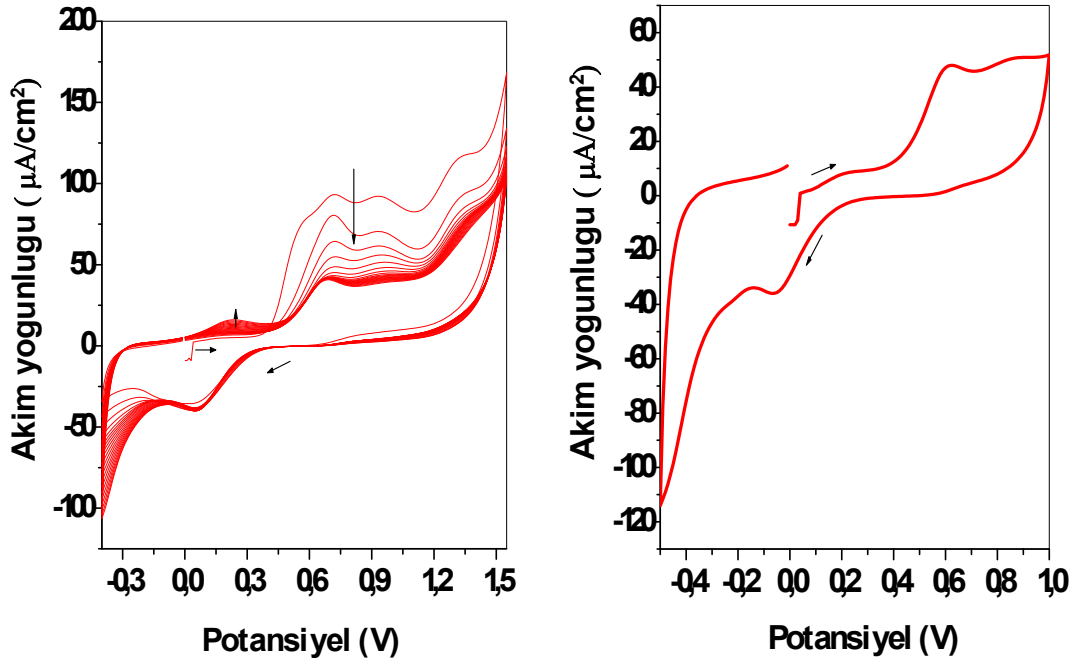
Farklı potansiyel aralıklarında elde edilen çok döngülü dönüşümlü voltamogramlar ve kaplı elektrotların destek elektrolit çözeltisindeki cevap voltamogramları Şekil 3.22'de verilmiştir. Şekil 3.22d'de görüldüğü üzere -1,0 V ile +1,0 V potansiyel aralığında yani birinci yükseltgenme ve indirgenme piki ötesinden dönülerek elde edilen dönüşümlü voltamogramda, ilk döngüde monomerin yükseltgenme piki devam eden döngüler ile azalmış ve polimerin indirgenme ve yükseltgenmesine ait piklerin sürekli potansiyel taraması ile akımlarında artış meydana geldiği gözlemlenmiştir. Bu nedenle -1,0 V ile +1,0 V potansiyel tarama aralığında en fazla film büyümesinin ve elektrot yüzeyinde açık pembe tonlarında elektrokromik bir filmin oluştuğu gözlemlenmiş, dolayısıyla en iyi polimerleşmenin bu potansiyel tarama aralığında gerçekleştiğine karar verilmiştir. Diğer potansiyel aralıklarında polimerizasyonların oluştuğu gözlenmiş ancak elektroaktivitelerinin daha düşük olduğu görülmüştür.



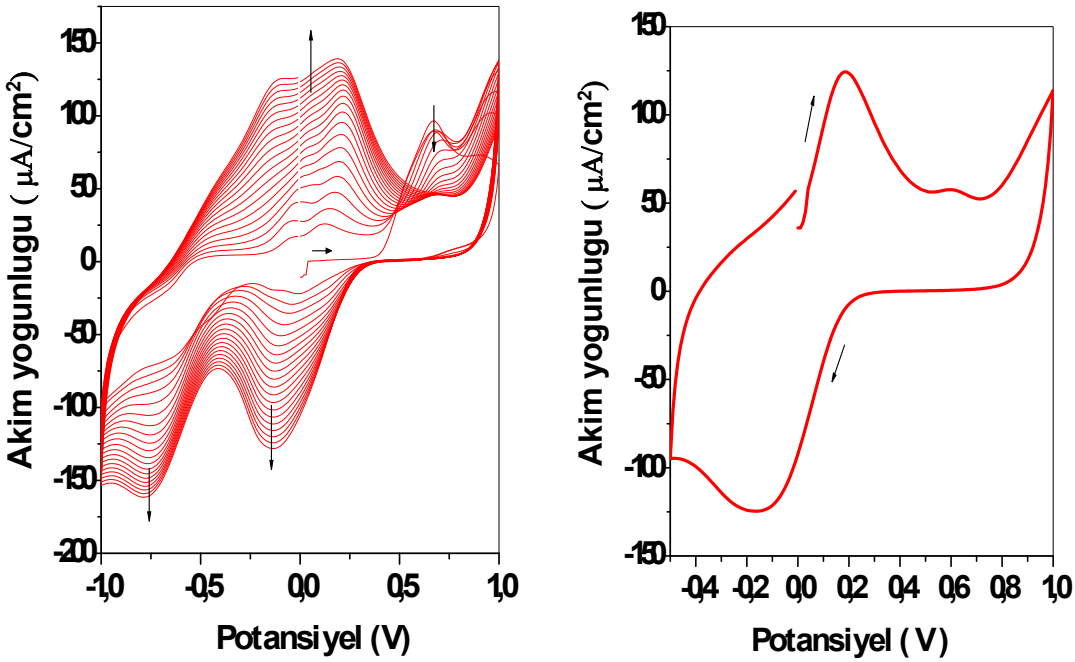
(a)


Akim yogunlugu (µA/cm²)
Potansiyel (V)
Akim yogunlugu (µA/cm²)
Potansiyel (V)

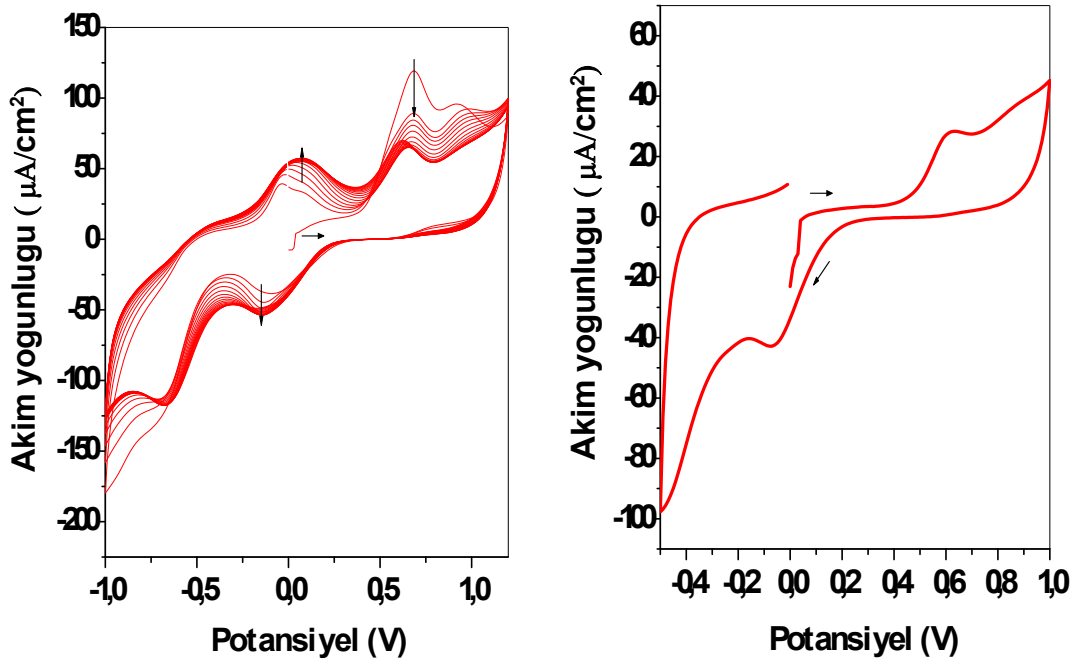
(b)


Akim yogunlugu (µA/cm²)
Potansiyel (V)
Akim yogunlugu (µA/cm²)
Potansiyel (V)

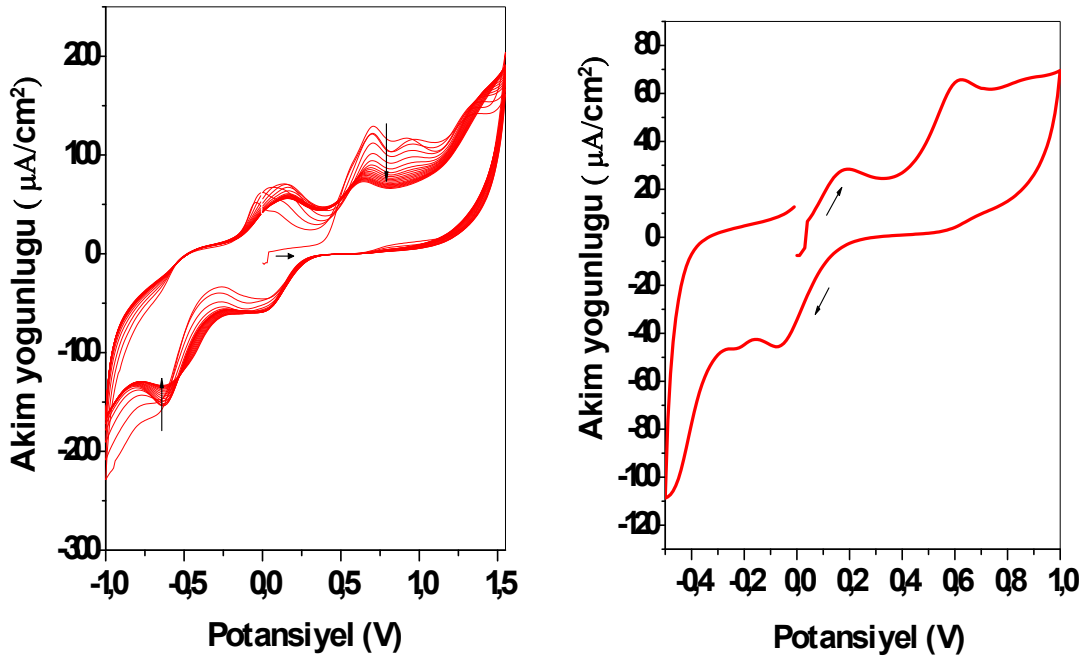
(c)


Akim yogunlugu (μA/cm²)
Potansiyel (V)
Akim yogunlugu (μA/cm²)
Potansiyel (V)

(d)


Akim yogunlugu (μA/cm²)
Potansiyel (V)
Akim yogunlugu (μA/cm²)
Potansiyel (V)

(e)



(f)

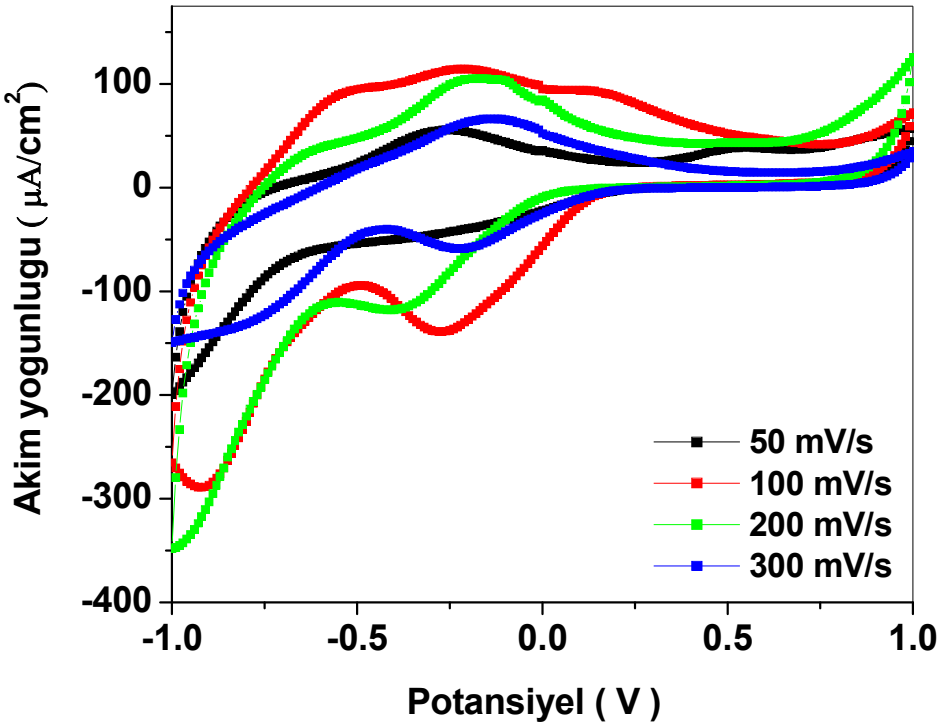
Şekil 3.22. DASFABS'in polimerizasyonuna ait a) -0,4 V ile +1,0 V b) -0,4 V ile +1,2 V c) -0,4 V ile +1,6 V d) -1,0 V ile +1,0 V e) -1,0 V ile +1,2 V f) -1,0 V ile +1,6 V potansiyel aralıklarındaki dönüşümlü voltamogramlar ve üretilen polimerin monomer içermeyen 0,1 M $LiClO_4$ çözeltisindeki dönüşümlü voltamogramları (v:100 mV/s).

3.5.2.3.b) DASFABS'in potansiyodinamik elektropolimerizasyonuna potansiyel tarama hızının etkisi

DASFABS'in elektrokimyasal polimerleşme reaksiyonuna potansiyel tarama hızının nasıl bir etki yaptığını görmek amacıyla farklı potansiyel tarama hızlarında (50 mV/s, 100 mV/s, 200 mV/s ve 300 mV/s) polimerizasyonlar gerçekleştirilmiştir. Ortam koşulları;

- DASFABS monomer derişimi: 1,0 mM
- Destek elektrolit derişimi: 0,1 M $LiClO_4$
- Döngü sayısı: 20 döngü
- Potansiyel aralık: -1,0 V ile +1,0 V

Elektrot yüzeyinde elde edilen polimer filmlerin monomer içermeyen 0,1 M $LiClO_4$ destek elektrolit çözeltisindeki voltamogramları karşılaştırılarak Şekil 3.23'de verilmiştir. Bu voltamogramlardan görüldüğü üzere maksimum boş çözelti pik akımı 100 mV/s potansiyel tarama hızındaki elektropolimerizasyonda elde edilmiştir.



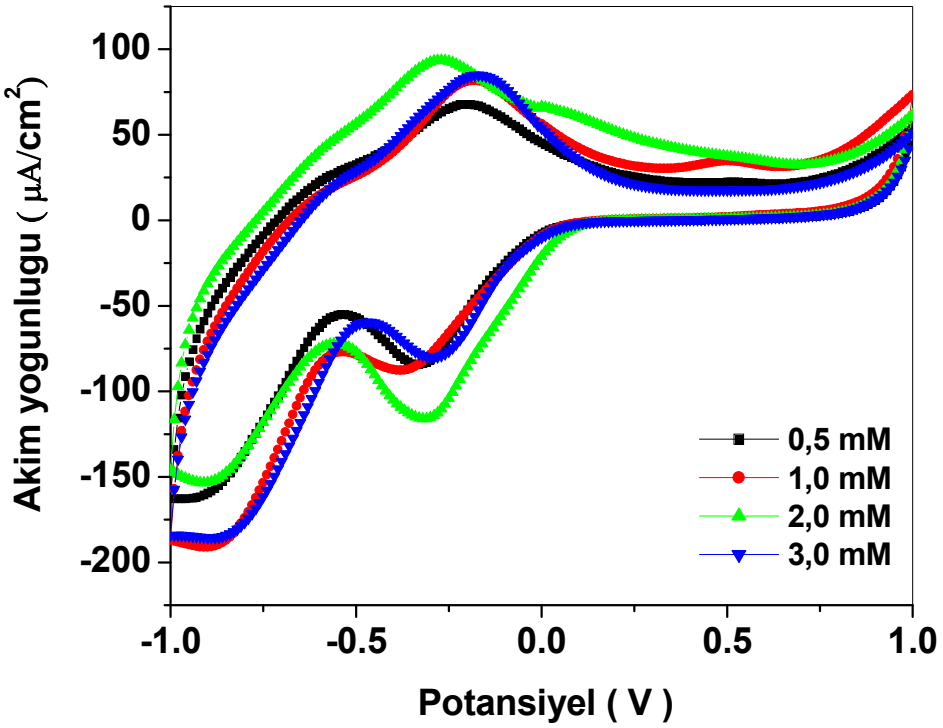
Şekil 3.23. 0,1 M $LiClO_4$ çözeltisinde farklı potansiyel tarama hızlarında üretilen poli-DASFABS ait dönüşümlü voltamogramların karşılaştırılması

3.5.2.3.c) DASFABS'in potansiyodinamik elektropolimerizasyonuna monomer derişiminin etkisi

DASFABS'in potansiyodinamik elektropolimerizasyonuna monomer derişiminin etkisini araştırmak için farklı monomer derişimlerinde (0,5 mM, 1,0 mM, 2,0 mM ve 3,0 mM) polimerizasyonlar gerçekleştirilmiştir. Ortam koşulları;

- Destek elektrolit derişimi: 0,1 M $LiClO_4$
- Döngü sayısı: 20 döngü
- Potansiyel aralık: -1,0 V ile +1,0 V
- Potansiyel tarama hızı:100 mV/s

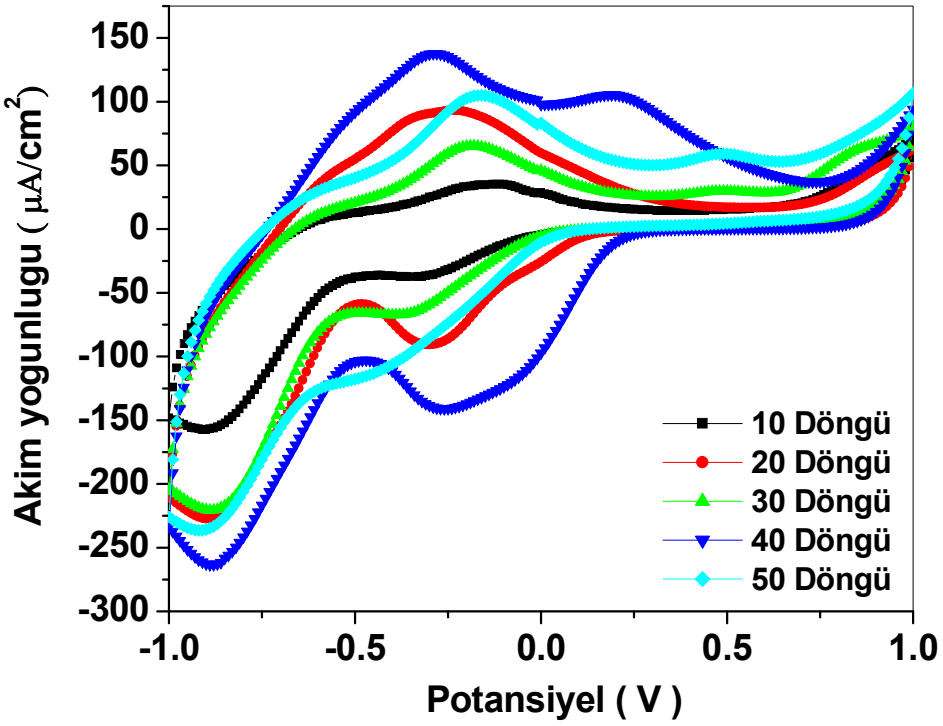
Yüksek monomer derişiminde polimer filmin büyümesinin daha az olduğu gözlemlenmiş ve en iyi elektrokimyasal cevap 2,0 mM derişiminde elde edilmiştir. Farklı monomer derişimlerinde elde edilen poli-DASFABS kaplı elektrotların monomer içermeyen 0,1 M $LiClO_4$ çözeltisindeki boş çözelti voltamogramları karşılaştırılarak Şekil 3.24'de verilmiştir.



Şekil 3.24. Farklı monomer derişimlerinde üretilen poli-DASFABS'in 0,1 M $LiClO_4$ çözeltisindeki dönüşümlü voltamogramların karşılaştırılması

3.5.2.3.d) Poli-DASFABS'in potansiyodinamik elektropolimerizasyonuna döngü sayısının etkisi

Poli-DASFABS'in potansiyodinamik elektropolimerizasyonuna döngü sayısının etkisi araştırmak için, farklı döngü sayılarında (10, 20, 40, 60 ve 80 döngü) elektropolimerizasyonlar gerçekleştirilmiştir.



Şekil 3.25. 0,1 M $LiClO_4$ çözeltisinde farklı döngü sayılarında üretilen poli-DASFABS'ne ait dönüşümlü voltamogramların karşılaştırılması (100 mV/s).

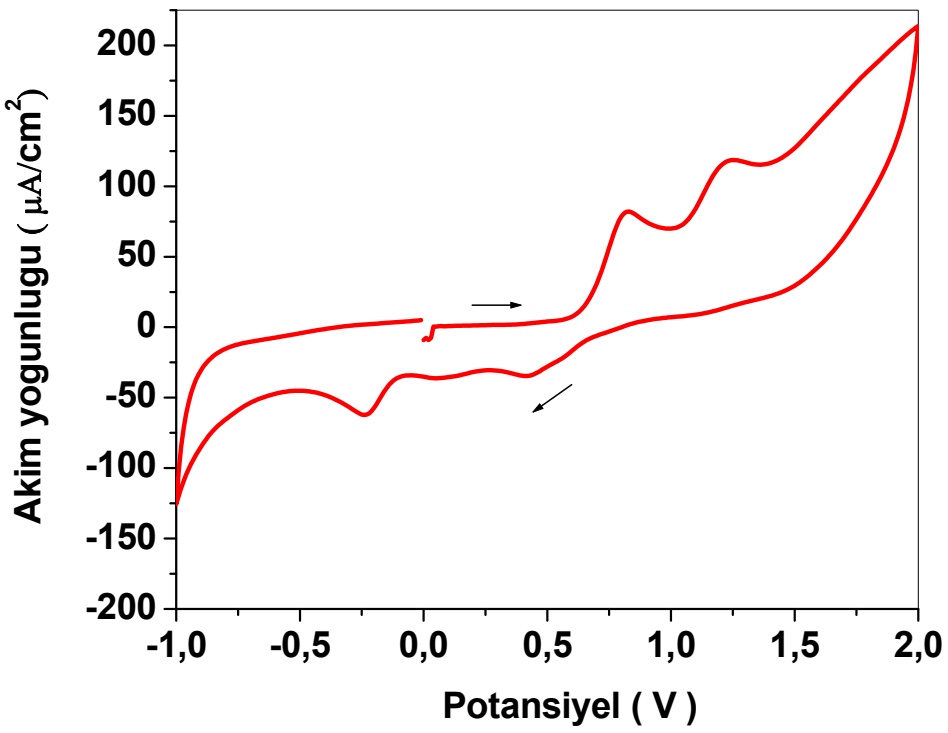
Ortam koşulları;

- DASFABS monomer derişimi: 1,0 mM
- Destek elektrolit derişimi: 0,1 M $LiClO_4$
- Potansiyel tarama hızı: 100 mV/s
- Potansiyel aralık: -1,0 V ile +1,0 V

Farklı döngü sayılarında elde edilen poli-DASFABS filmlerin monomer içermeyen 0,1 M $LiClO_4$ çözeltisinde dönüşümlü voltamogramları karşılaştırılarak Şekil 3.25'de verilmiştir. Bu voltamogramlar incelendiğinde döngü sayısının artmasıyla polimerin yükseltgenme ve indirgenme pik akımlarında bir artışın olduğu görülmüştür. En iyi elektrokimyasal cevabın 40 döngüde elde edildiği sonucuna varılmıştır.

3.5.2.4. 3,8-diamino-4,7-bis(4-dekilfenilazo)benzo[c]sinnolin (DABDFABS) monomerinin potansiyodinamik elektropolimerizasyonu

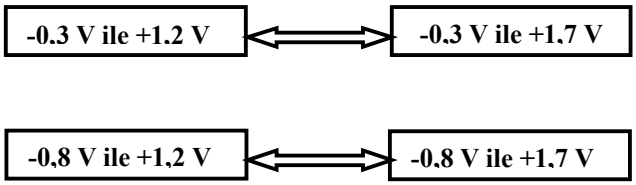
DABDFABS monomerinin +2,0 ile -1,0 V potansiyel aralığında elektrokimyasal davranışı incelenmiştir. Şekil 3.26'daki voltamogramda görüldüğü üzere +2,0 V pozitif potansiyele gidildiğinde +0,82 V ve +1,22 V değerlerinde iki yükseltgenme piki ve -1,0 V negatif potansiyele dönüldüğünde 0,41 V ve -0,24 V değerlerinde iki indirgenme piki ortaya çıktığı gözlemlenmiştir. Bu gözleme dayalı olarak polimerizasyonun gerçekleşeceği potansiyel aralığını bulmak için negatif potansiyel birinci indirgenme pik potansiyeli ötesi olan -0,3 V'da sabit tutulup pozitif potansiyel sınırı monomerin birinci (+1,2 V) ikinci (+1,7 V) yükseltgenme piki ötesinden olacak şekilde değiştirilmiştir. Benzer şekilde monomerin ikinci (-0,8 V) indirgenme pik potansiyeli ötesi sabit tutulup her iki yükseltgenme pik potansiyeli ötesinden dönülerek polimerleşmenin oluşacağı potansiyel aralıkları araştırılmıştır.



Şekil 3.26. 0,1 M TBAP içeren asetonitril çözeltisinde 1,0 mM DABDFABS monomerinin dönüşümlü voltamogramı (v:100 mV/s).

3.5.2.4.a) DABDFABS'in potansiyodinamik elektropolimerizasyonuna potansiyel tarama aralığının etkisi

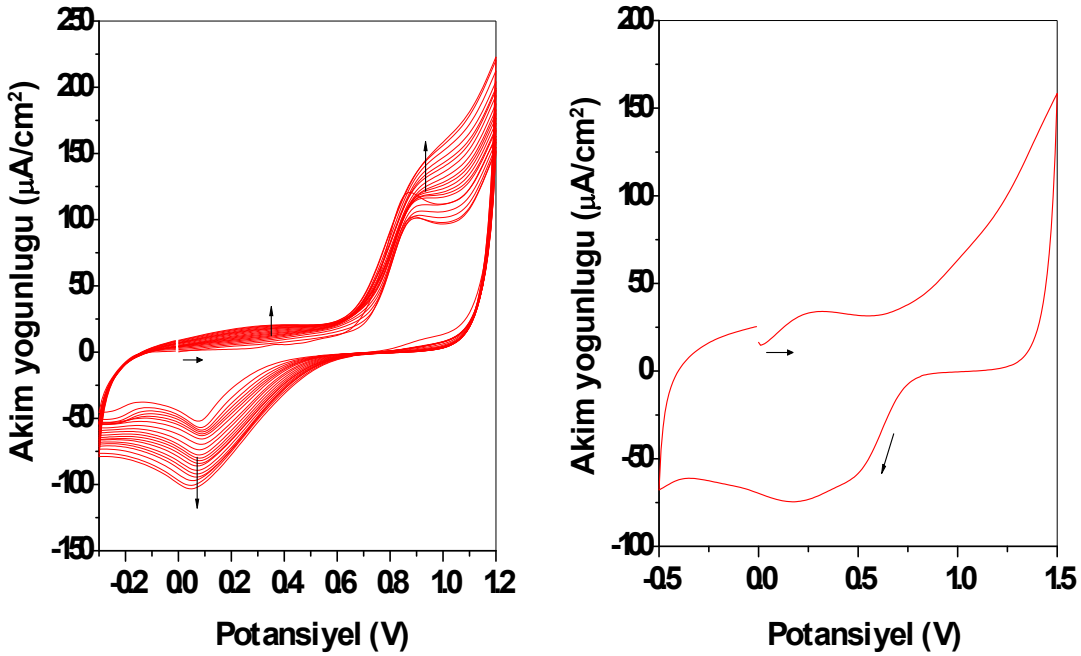
DABDFABS monomerinin potansiyodinamik elektropolimerizasyonunda uygun potansiyel tarama aralığı araştırılmıştır. Bu polimerleşmelere ait çok döngülü dönüşümlü voltamogramlar ve her bir elektropolimerizasyon sonucu elde edilen kaplanmış elektrodun 0,1 M TBAP içeren asetonitrildeki boş çözelti voltamogramları Şekil 3.27'de verilmiştir. Yani;



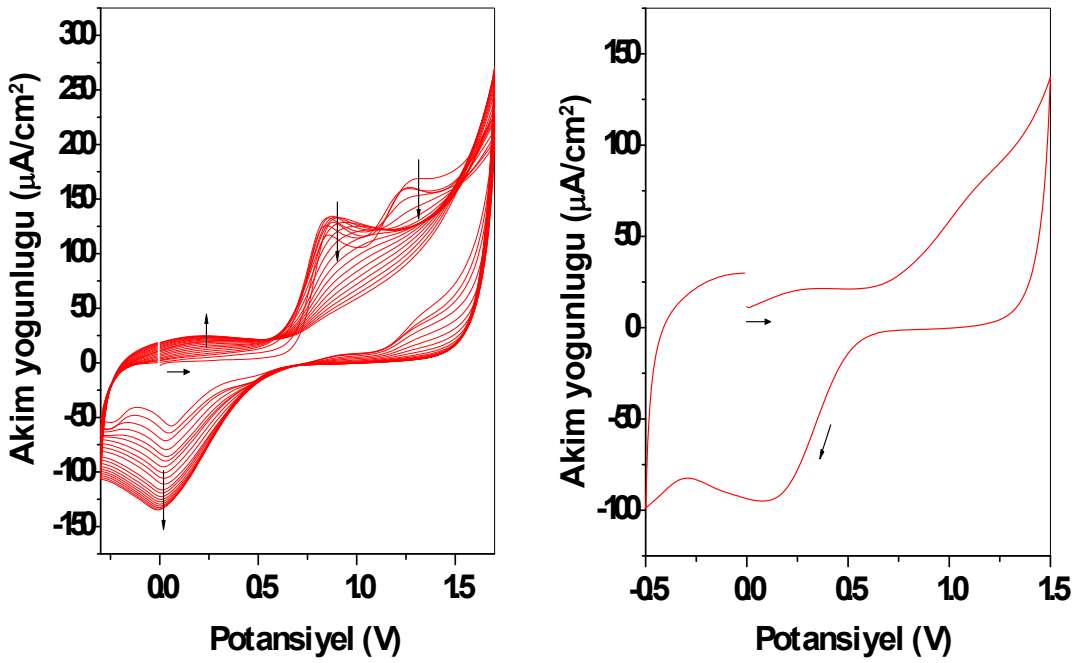
Yukarıda gösterilen şemadaki potansiyel aralıklarında yapılan çalışmalar

- DABS monomer derişimi: 1,0 mM
- Destek elektrolit derişimi ve çözücüsü: 0,1 M TBAP (tetrabütil amonyum perklorat)/asetonitril
- Döngü sayısı: 20 döngü
- Potansiyel tarama hızı:100 mV/s

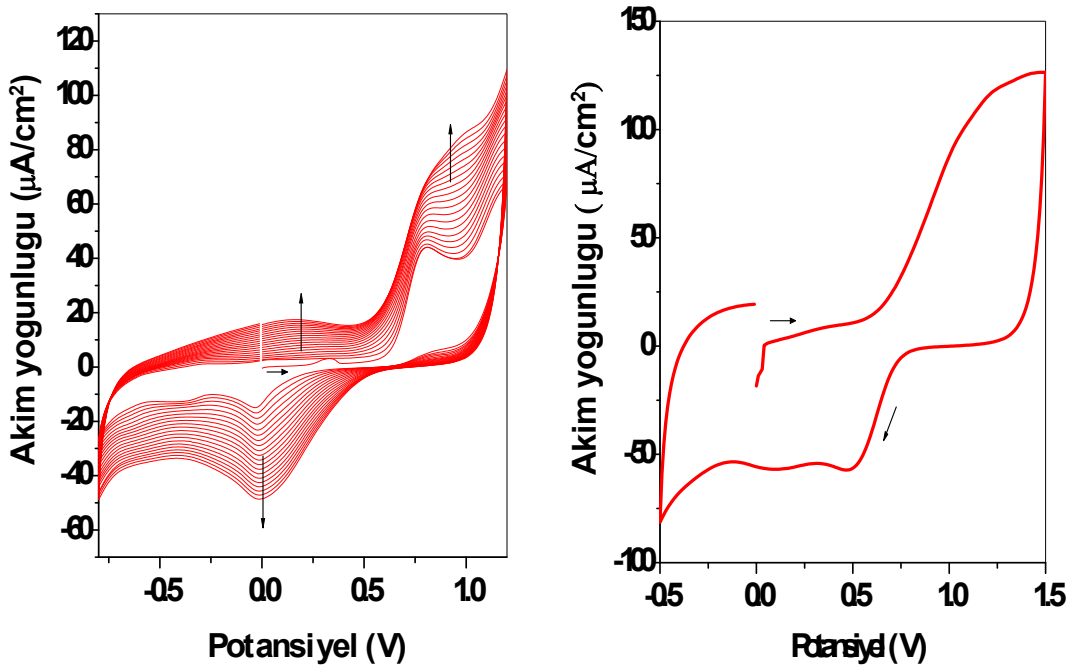
polimerizasyon koşullarında ITO/cam elektrotta N_2 gazı ile doygun ortamda gerçekleştirilmiştir. Şekil 3.27'de verilen voltamogramlar incelendiğinde bütün seçilen potansiyel aralıklarında polimerizasyonların meydana geldiği gözlemlenmiş, filmlerin monomer içermeyen 0,1 M TBAP/asetonitril çözeltisinde elektrokimyasal cevapları incelendiğinde ise uygun potansiyel penceresinin -0,8 ile 1,2 V potansiyel aralığı olduğuna karar verilmiştir. Bu nedenle diğer parametrelerin araştırılması bu aralıkta gerçekleştirilmiştir.


Akim yogunlugu (μA/cm²)
Potansiyel (V)
Akim yogunlugu (μA/cm²)
Potansiyel (V)

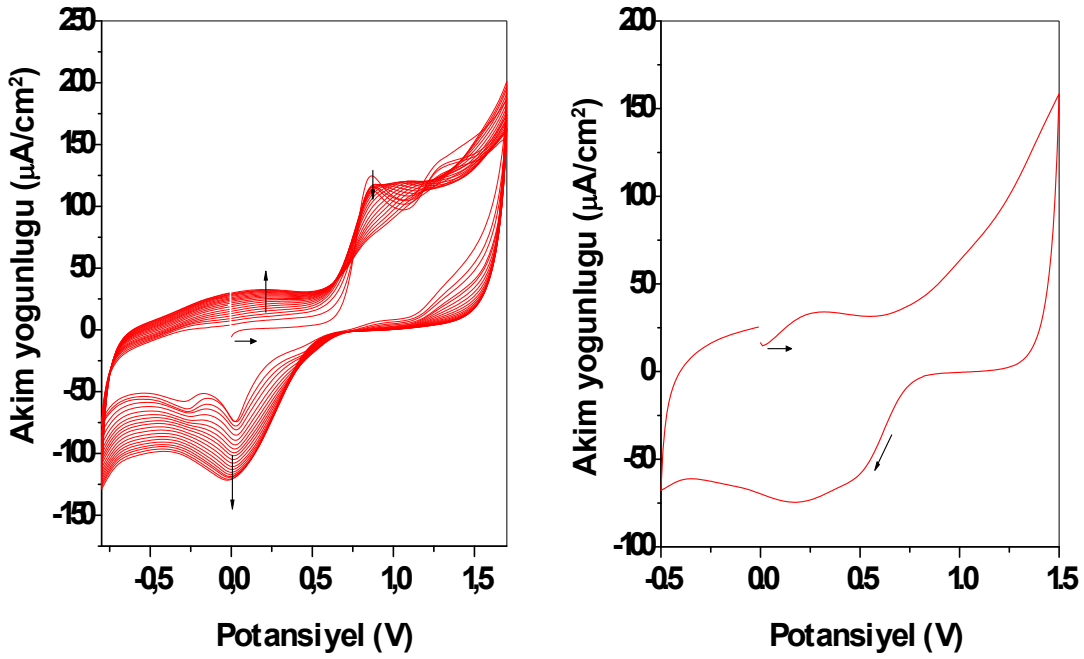
(a)


Akim yogunlugu (μA/cm²)
Potansiyel (V)
Akim yogunlugu (μA/cm²)
Potansiyel (V)

(b)



(c)



(d)

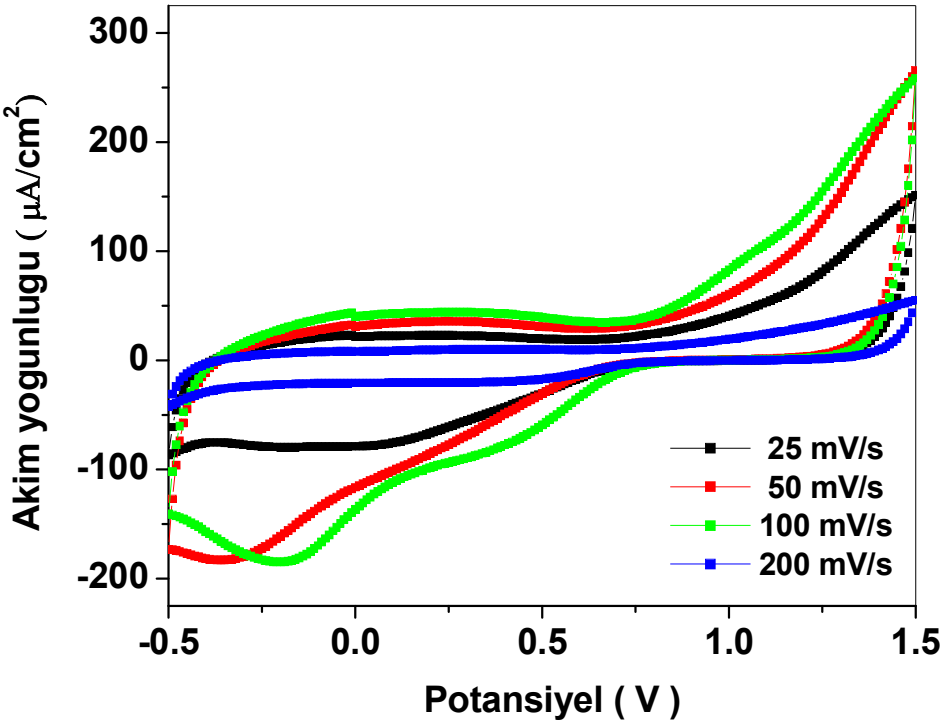
Şekil 3.27. DABDFABS'in polimerizasyonuna ait a) -0,3 V ile +1,2 V b) -0,3 V ile +1,7 V c) -0,8 V ile +1,2 V d) -0,8 V ile +1,7 V potansiyel tarama aralıklarındaki dönüşümlü voltamogramlar ve üretilen polimerin monomer içermeyen destek elektrolit çözeltisindeki dönüşümlü voltamogramları (v: 100 mV/s).

3.5.2.4.b) DABDFABS'in potansiyodinamik elektropolimerizasyonuna potansiyel tarama hızının etkisi

DABDFABS'in potansiyodinamik elektropolimerizasyonunda potansiyel tarama hızının etkisi görmek için 25 mV/s, 50 mV/s, 100 mV/s ve 200 mV/s potansiyel tarama hızlarında polimerizasyonlar gerçekleştirilmiştir. Ortam koşulları;

- DABDFABS monomer derişimi: 1,0 mM
- Destek elektrolit derişimi: 0,1 M TBAP/asetonitril
- Döngü sayısı: 20 döngü
- Potansiyel aralık: -0,8 V ile +1,2 V

Elektrot yüzeyinde elde edilen polimer filmlerin monomer içermeyen 0,1 M TBAP/asetonitril destek elektrolit çözeltisindeki voltamogramları karşılaştırılarak Şekil 3.28'de verilmiştir. Bu voltamogramlardan görüldüğü üzere elektropolimerizasyon sırasındaki potansiyel tarama hızı yüksek olduğunda (200 mV/s) polimerizasyon hızı düşmekte buna bağlı olarak kaplanmış elektrodun elektroaktivitesi de azalmaktadır. Maksimum boş çözelti pik akımı 100 mV/s potansiyel tarama hızındaki elektropolimerizasyon ile kaplanan ITO/cam elektrotta elde edilmiştir.



Şekil 3.28. 0,1 M TBAP içeren asetonitrilde farklı potansiyel tarama hızlarında üretilen poli-DABDFABS'e ait dönüşümlü voltamogramların karşılaştırılması.

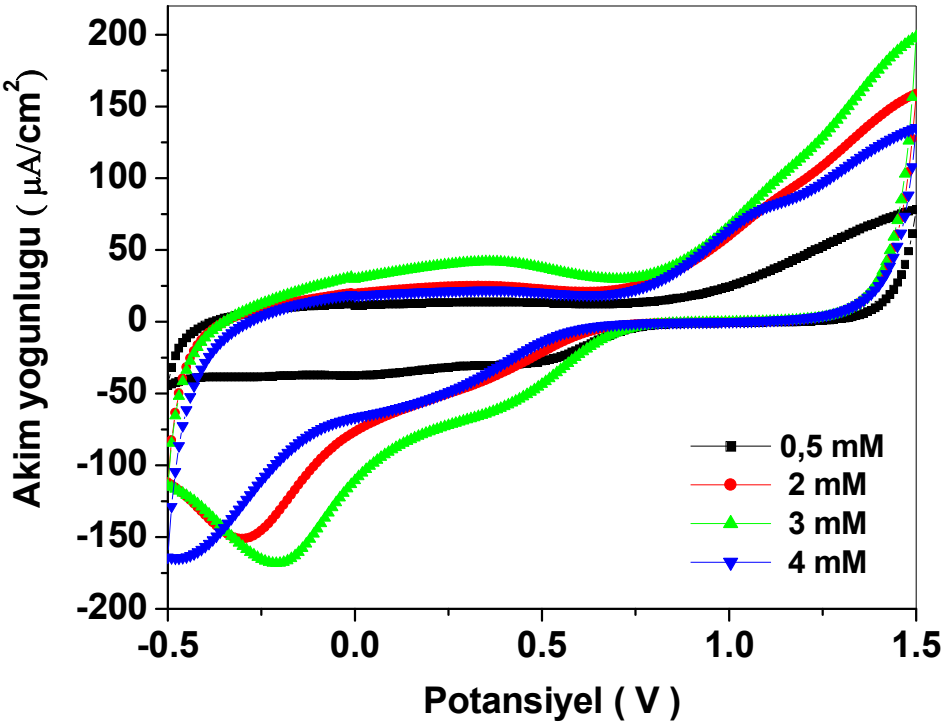
3.5.2.4.c) DABDFABS'in potansiyodinamik elektropolimerizasyonuna monomer derişiminin etkisi

DABDFABS'in potansiyodinamik elektropolimerizasyonuna monomer derişiminin etkisini araştırmak için monomer derişimi olarak 0,5 mM, 2,0 mM, 3,0 mM ve 4,0 mM derişimleri çalışılmıştır. Ortam koşulları;

- Destek elektrolit derişimi: 0,1 M TBAP/asetonitril
- Döngü sayısı: 20 döngü
- Potansiyel aralık: -0,8 V ile +1,2 V
- Potansiyel tarama hızı: 100 mV/s

Düşük monomer derişiminde polimer filmin büyümesinin daha az olduğu gözlenmiş, en uygun derişim miktarının 3 mM olduğu görülmüştür. Farklı monomer derişimlerinde elde edilen poli-DABDFABS kaplı elektrotların monomer içermeyen

0,10 M TBAP/asetonitril destek elektrolit çözeltisindeki boş çözelti voltamogramları karşılaştırılarak Şekil 3.29'da verilmiştir.



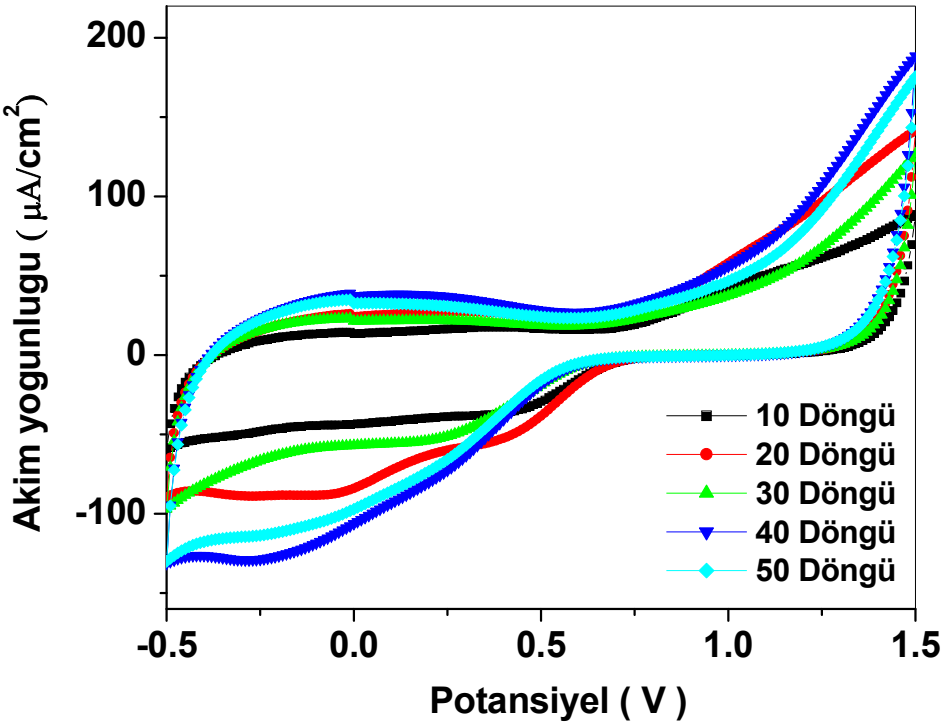
Şekil 3.29. 0,1 M TBAP içeren asetonitrilde farklı monomer derişimlerinde üretilen poli-DABDFABS'e ait dönüşümlü voltamogramların karşılaştırılması (100 mV/s).

3.5.2.4.d) DABDFABS'in potansiyodinamik elektropolimerizasyonuna döngü sayısının etkisi

Poli-DABDFABS'in potansiyodinamik elektropolimerizasyonuna döngü sayısının etkisi araştırmak için, farklı döngü sayılarında (10, 20, 30, 40 ve 50 döngü) elektropolimerizasyonlar gerçekleştirilmiştir. Ortam koşulları;

- DABDFABS monomer derişimi: 1,0 mM
- Destek elektrolit derişimi: 0,1 M TBAP/asetonitril
- Potansiyel tarama hızı: 100 mV/s
- Potansiyel aralık: -0,8 V ile +1,2 V

Farklı döngü sayılarında elde edilen Poli-DABDFABS filmlerin monomer içermeyen 0,1 M TBAP/asetonitril çözeltisindeki dönüşümlü voltamogramları karşılaştırıldığında 40 döngü potansiyel taramasında en iyi elektrokimyasal cevap gözlenmiştir (Şekil 3.30).



Şekil 3.30. 0,1 M TBAP içeren asetonitrilde farklı döngü sayılarında üretilen poli-DABDFABS'e ait dönüşümlü voltamogramların karşılaştırılması (100 mV/s).

3.5.3. Polimer/metal kompozitler

Son zamanlarda çok bileşenli elektrokimyasal sistemler arzu edilen özellikleri arttırmaları nedeniyle çok dikkat çekmektedir. Özellikle de metal parçacık biriktirilmiş elektroaktif polimerlerin hazırlanmaları ve uygulamaları geniş bir şekilde kullanılmaktadır. Literatürde birçok elektrobiriktirme temelli sentez metodları bilinmektedir. Kompozitlerin sentezinde bunlardan en popüler olanı monomerin ve metal tuzlarının tek bir çözeltide bulunduğu elektrokimyasal metodlardır. Bu sistemlerde her iki bileşeninden birbirinden bağımsız bir şekilde elektrobiriktirilmesi mümkündür. Potansiyodinamik ve potansiyostatik yöntemler ile elektrobiriktirmenin

zamanı, akım yoğunluğu ve elektrot potansiyeli kontrol edilerek kompozitlerin yapısı ve modifikasyonu sağlanmaktadır (Rapecki ve ark., 2013).

3.5.3.1. Kullanılan metal tuzlarının elektrokimyasal davranışlarının incelenmesi

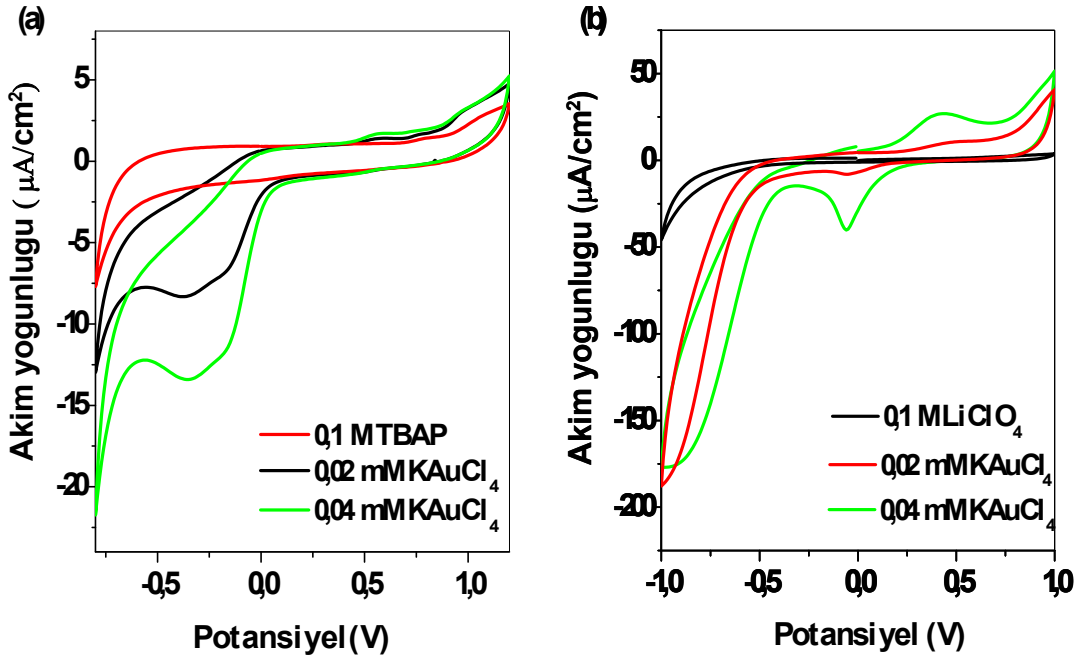
Bu çalışmada metallerin elektrokimyasal olarak biriktirilmesi dönüşümlü voltametri yöntemi ile elektroindirgenme yapılarak gerçekleştirilmiştir. Polimer/Au kompozitleri için $KAuCl_4$, polimer/Pd kompozitleri için $PdCl_2$ ve polimer/Ag kompozitleri için ise $AgNO_3$ bileşikleri kullanılmıştır. Au, Pd ve Ag atomlarını metalik olarak polimerik yapı içerisine biriktirebilmek için metal iyonlarının indirgenme potansiyelleri araştırılmıştır. 0,1 M TBAP/asetonitril çözeltisi N_2 gazı ile doygun hale getirilerek bu çözelti içerisine metal tuzları çözeltisinden ilave edilmiş +1,2 V ile -0,8 V potansiyel aralığında metal iyonlarının indirgenme potansiyelleri belirlenmiştir. Ayrıca DASFABS bileşiğinin nötral 0,1 M $LiClO_4$ ortamında polimerleştirilmesi nedeniyle suda çözülerek hazırlanan metal iyonu çözeltilerinin 0,1 M $LiClO_4$ ortamında +1,0 V ile -1,0 V potansiyel aralığında indirgenme potansiyelleri incelenmiştir. Böylece DABS, DABFABS, DASFABS ve DABDFABS monomerlerinin bulunduğu ortama metal tuzları çözeltisinden ilave yapılmış iyonik halde çözeltide bulunan metal iyonları polimerizasyon sırasında elektron alarak metal parçacıklar halinde polimerik yapı içerisine biriktirilmiştir. Her monomerin üç metal ile polimer/metal kompozit filmleri oluşturulmuştur;

- Poli-DABS/Au, poli-DABS/Pd, poli-DABS/Ag
- Poli-DABFABS/Au, poli-DABFABS/Pd, poli-DABFABS/Ag
- Poli-DASFABS/Au, poli-DASFABS/Pd, poli-DASFABS/Ag
- Poli-DABDFABS/Au, poli-DABDFABS/Pd, poli-DABDFABS/Ag

3.5.3.1.a) $KAuCl_4$ bileşiğinin elektrokimyasal davranışı

$KAuCl_4$ bileşiğinden katıdan hassas tartım metodu ile 1,88 mg tartım yapılmış 5 mL asetonitril çözücüsü veya suda çözülerek 1mM $KAuCl_4$ çözeltisi hazırlanmıştır. Bu çözeltiden 40 μL alınarak monomer içeren 0,1 M TBAP/asetonitril veya 0,1 M $LiClO_4$ çözeltisine ilave edilmiş ve 40 döngü sürekli gerilim taraması yapılarak eş zamanlı monomerin polimerizasyonu sağlanırken altın kompleksinden elektroindirgenme ile Au

parçacıklarının polimerik yapı içerisine biriktirilmesi sağlanmıştır. Şekil 3.31'de 0,1 M TBAP /asetonitril ve 0,1 M $LiClO_4$ çözeltisinde farklı derişimlerde $KAuCl_4$ bileşiğinin 100 mV/s tarama hızında ve kaplanmamış ITO cam elektrotta elde edilen dönüşümlü voltamogramları gösterilmektedir.



Şekil 3.31. (a) 0,1 M TBAP ve (b) 0,1 M $LiClO_4$ çözeltilerinde ITO/cam elektrotta 0,02 mM ve 0,04 mM $KAuCl_4$ bileşiğine ait dönüşümlü voltamogramlar (v:100 mV/s)

Çalışmanın başlangıcında DABS, DABFABS ve DABDFABS için polimerizasyon potansiyel aralığı olan (+1,2 ile -0,8 V) ve DASFABS için polimerizasyon potansiyel aralığı olan (+1,0 V ile -1,0V) potansiyel aralığında Au iyonlarının elektro indirgenmesinin mümkün olup olamayacağı araştırılmıştır. İlk önce 0,1 M TBAP /asetonitril veya 0,1 M $LiClO_4$ destek elektrolit çözeltilerinin aynı potansiyel penceresinde elektrokimyasal cevabı incelenmiş herhangi bir safsızlığın varlığına rastlanmamıştır. 0,1 M TBAP /asetonitril veya 0,1 M $LiClO_4$ çözeltisine ortamdaki derişimi 0,02 mM olacak şekilde $KAuCl_4$ ilave edilmiş elektrokimyasal davranışı dönüşümlü voltametri yöntemi ile incelenmiştir. Daha sonra ortamdaki derişimi 0,04 mM olacak şekilde tekrar $KAuCl_4$ ilave edilip dönüşümlü voltametrik davranışı incelendiğinde ilk döngüde var olan piklerin akım miktarlarında artış meydana gelmiştir (Şekil 3.31a ve 3.31b). Bu gözlem ile bu piklerin varlığının Au iyonlarının indirgenmesine ait olduğu desteklenmiştir. 0,1 M TBAP /asetonitril çözeltisinde

ITO/cam elektrotta +1,2 V ile -0,8 V potansiyel penceresinde potansiyel, -0,8 V'a tarandığında -0,16 V ve -0,36 V'da üst üste binmiş iki indirgenme prosesi gözlenmiş +1,2 V potansiyeline tarandığında akım miktarları çok düşük olan yükseltgenme prosesleri elde edilmiştir. Literatürde 0,1 M TBAP /asetonitril çözeltisinde $KAuCl_4$ bileşiğinin kompleks iyonlarına ayrıştığı ve $[AuCl_4]^-$ ün metalik Au ve Cl^- ve oluşturmak üzere üç elektronlu indirgenme mekanizması verdiği Eş 3.6, 3.7 ve 3.8'deki gibi önerilmiştir (Anderson ve ark., 1990).

$$[AuCl_4]^- \leftrightarrow [AuCl_2]^+ + 2Cl^- \quad (3.6)$$

$$[AuCl_2]^+ + 2e^- \leftrightarrow [AuCl_2]^- \quad (3.7)$$

$$[AuCl_2]^- + 1e^- \leftrightarrow Au + 2Cl^- \quad (3.8)$$

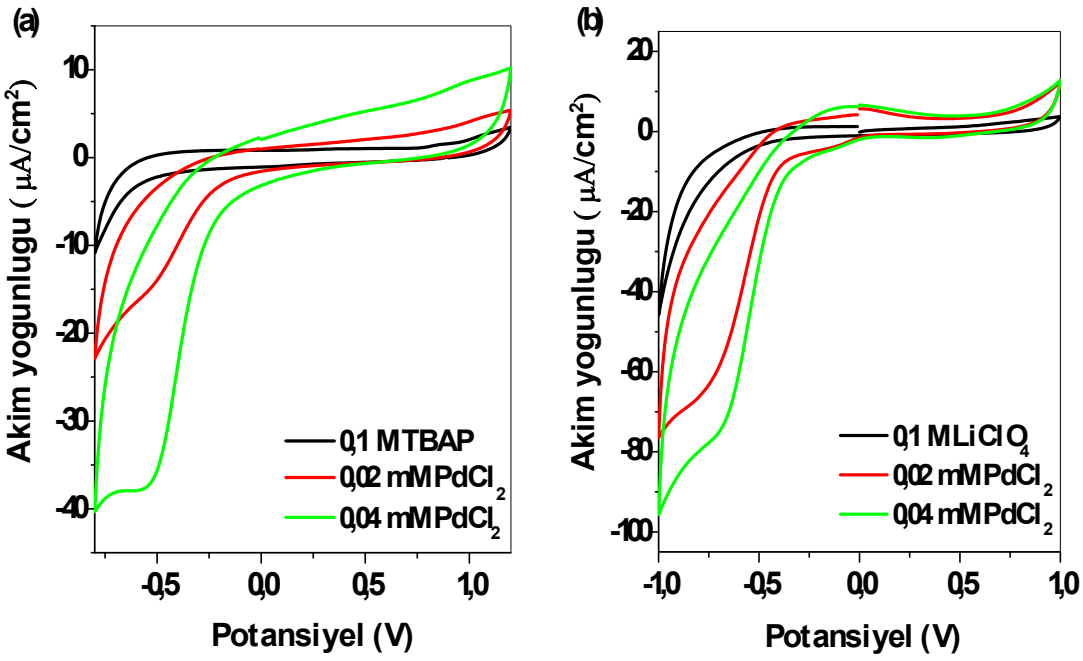
Ayrıca 0,1 M $LiClO_4$ çözeltisinde ITO/cam elektrotta $KAuCl_4$ bileşiğinin (+1,0 V ile -1,0V) potansiyel penceresinde elektrokimyasal davranışı incelendiğinde Au iyonlarının redoks davranışına yönelik -0,06 V'da bir indirgenme piki +0,41 V'da bir yükseltgenme piki gözlenmiştir. Çalışmamızda elde edilen sonuçlar literatürde önerilen çalışmalar ile uyumlu olup polimer kompozitlerin üretimi sağlanmıştır.

3.5.3.1. b) $PdCl_2$ bileşiğinin elektrokimyasal davranışı

$PdCl_2$ bileşiğinden katıdan hassas tartım metodu ile 1,7 mg tartım yapılmış 10 mL asetonitril veya suda çözülerek 1mM $PdCl_2$ çözeltisi hazırlanmıştır. Bir önceki bölümde anlatıldığı üzere benzer metodoloji takip edilmiş, 0,1 M TBAP /asetonitril ve 0,1 M $LiClO_4$ çözeltisinde $PdCl_2$ bileşiğinin 100 mV/s tarama hızında ve kaplanmamış ITO/cam elektrotta elektrokimyasal davranışı incelenmiştir (Şekil 3.32a ve 3.32b). (1,2 V ile -0,8 V) ve (+1,0 V ile -1,0V) potansiyel aralığında negatif potansiyele ulaşıldığında her iki ortamda da yaklaşık -0,6 V'da bir indirgenme piki gözlenmiş ve ortamdaki $PdCl_2$ derişimi arttıkça pik akım şiddetlerinde artış meydana gelmiştir. Bu artış çözeltide bulunan Pd^{+2} iyonlarının indirgenmesine ait düşünceyi doğrulamaktadır. Literatürde verilen çalışmalar incelendiğinde $PdCl_2$ bileşiğinin indirgenmesi ile metalik olarak Pd parçacıklarının oluşumu sağlanmaktadır (Rezaei ve ark., 2012).

$$PdCl_2 + 2e^- \leftrightarrow Pd + 2Cl^- \quad (3.9)$$

Ortamdaki derişimi 0,02 mM olan $PdCl_2$ ve monomer içeren 0,1 M TBAP/asetonitril veya 0,1 M $LiClO_4$ otamında 40 döngü sürekli gerilim taraması ile hem polimerizasyon hemde Pd^{+2} iyonlarının elektroindirgenmesi sağlanarak ITO/cam elektrot yüzeyinde polimer/metal kompozitlerin üretimi başarılmıştır.



Şekil 3.32. (a) 0,1 M TBAP ve (b) 0,1 M $LiClO_4$ çözeltilerinde ITO/cam elektrotta 0,02 mM ve 0,04 mM $PdCl_2$ bileşiğine ait dönüşümlü voltamogramlar (v:100 mV/s).

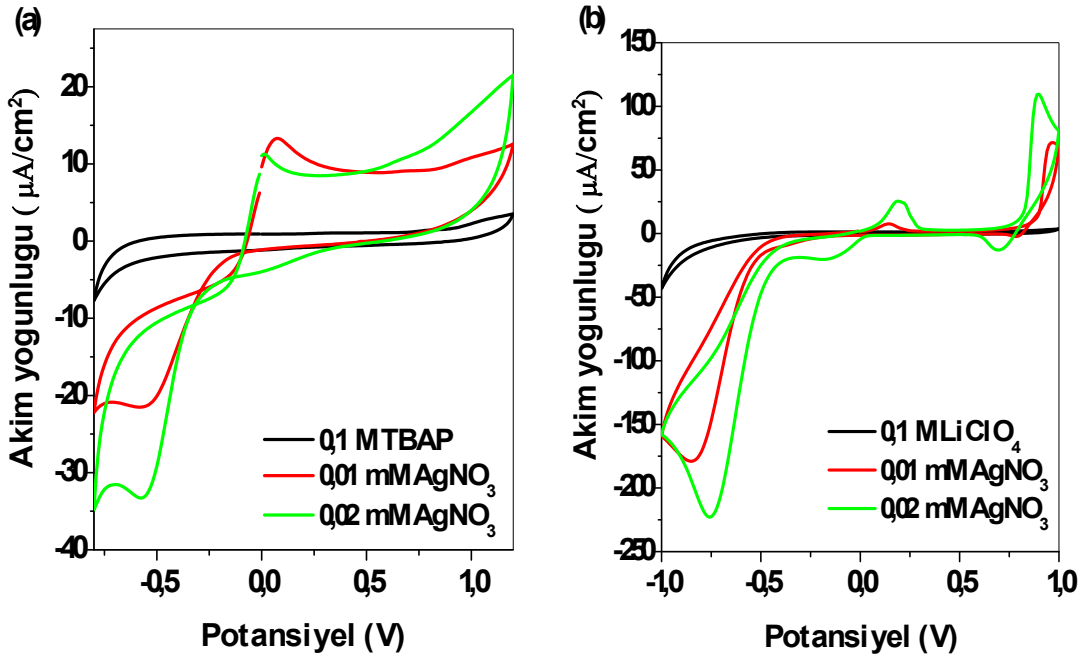
3.5.3.1. c) $AgNO_3$ bileşiğinin elektrokimyasal davranışı

$AgNO_3$ bileşiğinden katıdan hassas tartım metodu ile 0,84 mg tartım yapılmış 10 mL asetonitril veya suda çözülerek 0,5 mM $AgNO_3$ çözeltisi hazırlanmıştır. Şekil 3.33'de 0,1 M TBAP /asetonitril ve 0,1 M $LiClO_4$ çözeltisinde farklı derişimlerdeki $AgNO_3$ bileşiğine ait 100 mV/s tarama hızı ve kaplanmamış ITO/cam elektrotta elde edilen dönüşümlü voltamogramları verilmiştir. Diğer metallerin biriktirilmesi ile aynı metod izlenmiş ve polimerizasyonunda sağlandığı (+1,2 V ile -0,8 V) ve (+1,0 V ile -1,0 V) potansiyel tarama aralığında $AgNO_3$ bileşiğinin elektrokimyasal cevabı araştırılmıştır. (+1,2 V ile -0,8 V) potansiyel penceresinde yaklaşık -0,54 V'da bir indirgenme piki ve +0,08 V'da bir yükseltgenme piki gözlenmiş ayrıca ortamdaki

$AgNO_3$ derişimi arttıkça pik akım şiddetlerinde artış meydana gelmiştir. Bu gözlem literatürde de verildiği gümüşün elektroindirgenmesi ve yükseltgenmesinde tipik dönüşümlü voltametrik davranışı göstermektedir (Rapecki ve ark., 2013).

$$AgNO_3 + e^- \leftrightarrow Ag + (NO_3)^- \qquad (3.10)$$

Ag iyonlarının elektroindirgenme reaksiyonu 0,1 M $LiClO_4$ çözeltisinde (+1,0 V ile -1,0 V) potansiyel penceresinde incelendiğinde farklı redoks prosesine sahip olduğu saptanmıştır. İleri yönde yapılan potansiyel taramasında (+1,0 V'a kadar) +0,19 V ve +0,89 V'da iki tane yükseltgenme piki meydana gelmiş, geri yönde yapılan potansiyel taramasında ise -0,16 V ve -0,75 V'da iki indirgenme pikinin varlığı tespit edilmiştir.

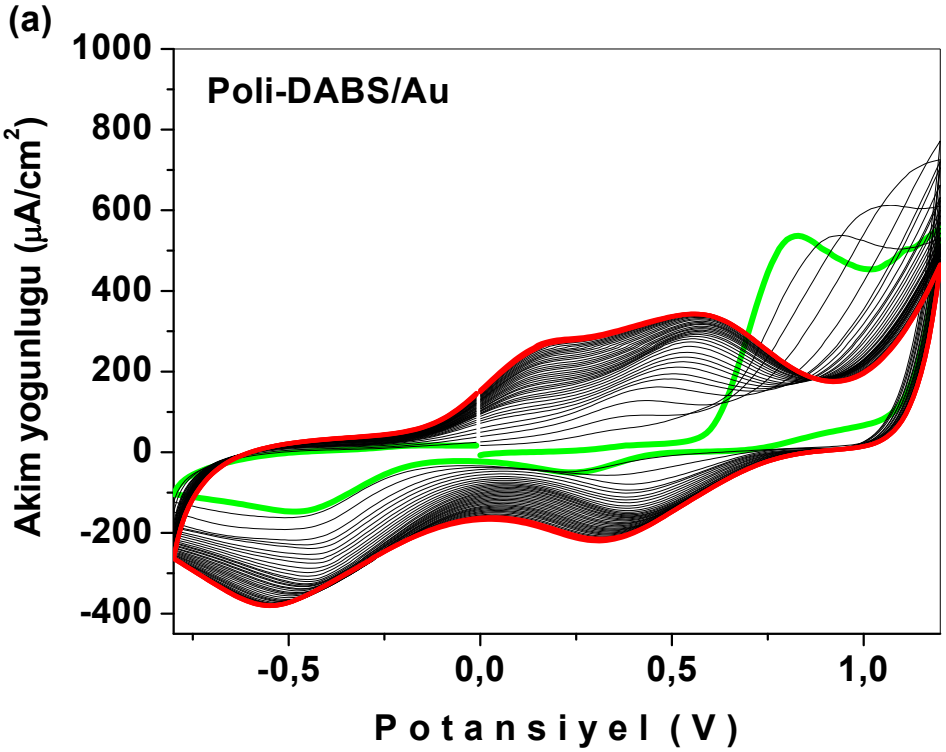


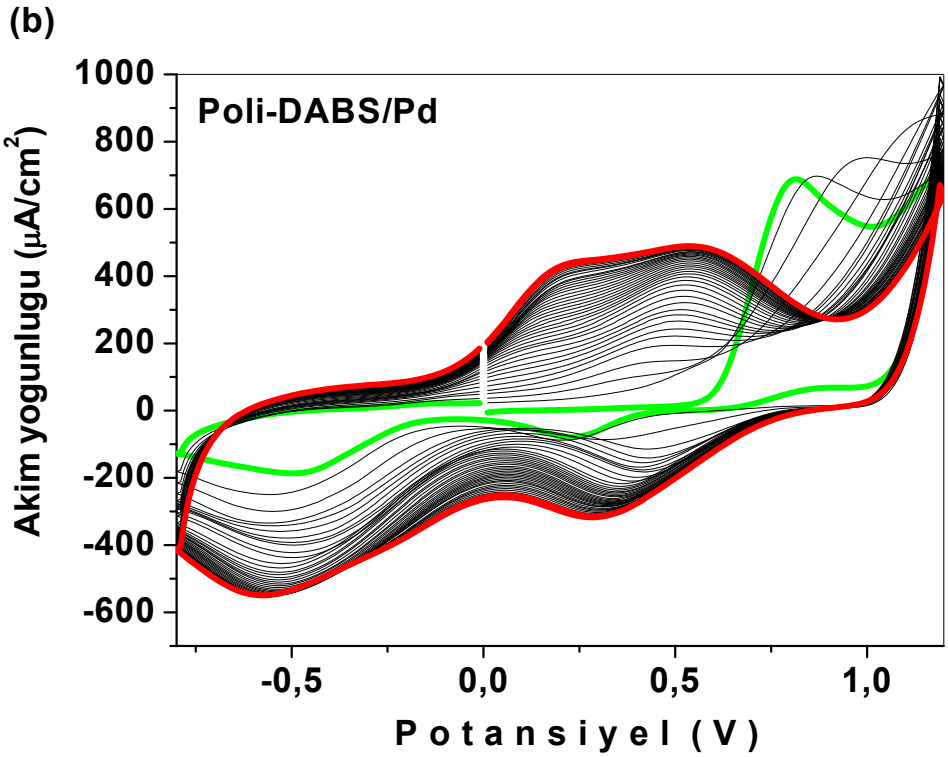
Şekil 3.33. a) 0,1 M TBAP ve (b) 0,1 M $LiClO_4$ çözeltilerinde ITO/cam elektrotta 0,01 mM $AgNO_3$ ve 0,02 mM $AgNO_3$ bileşiğine ait dönüşümlü voltamogramlar (v:100 mV/s).

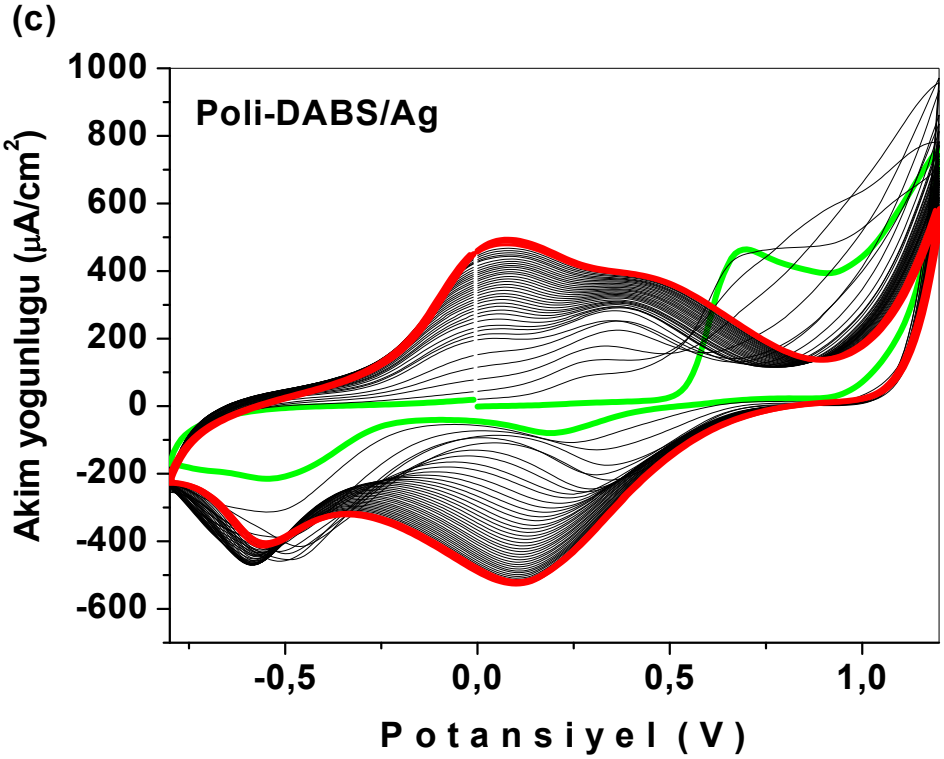
3.5.3.2. Polimer/metal kompozitlerin elektrokimyasal üretimi

3.5.3.2. a) Poli-DABS/Au, poli-DABS/Pd ve poli-DABS/Ag kompozitlerinin elektrokimyasal üretimi

2,5 mM DABS monomeri içeren 0,1 M TBAP /asetonitril çözeltilerine ortamdaki derişimi 0,02 mM $KAuCl_4$, 0,02 mM $PdCl_2$ ve 0,01 mM $AgNO_3$ olan metal tuzu çözeltilerinden ayrı ayrı ilave edilerek 100 mV/s tarama hızında 40 döngü potansiyodinamik polimerizasyonlar gerçekleştirilmiştir. Polimerizasyon voltamogramlarında metallerin indirgenmelerine ait pikler monomerlerin pik akım yoğunluklarına göre çok çok düşük olması nedeniyle polimerizasyon voltamogramlarında gözlenememiş ancak metal tuzu içermeyen polimerin redoks piklerinden farklı bir şekilde büyüme gözlenmiştir. Şekil 3.34'de poli-DABS/Au, poli-DABS/Pd ve poli-DABS/Ag kompozit filmlerine ait dönüşümlü voltamogramlar verilmiştir. Bu kompozit filmlerin sentezlenmesindeki amaç filmlerin elektrokromik özelliklerine nasıl bir katkı sağlayacağını araştırmaktır. Bu kısım polimer filmlerin elektrokromik özelliklerinin incelendiği bölümde verilmiştir.

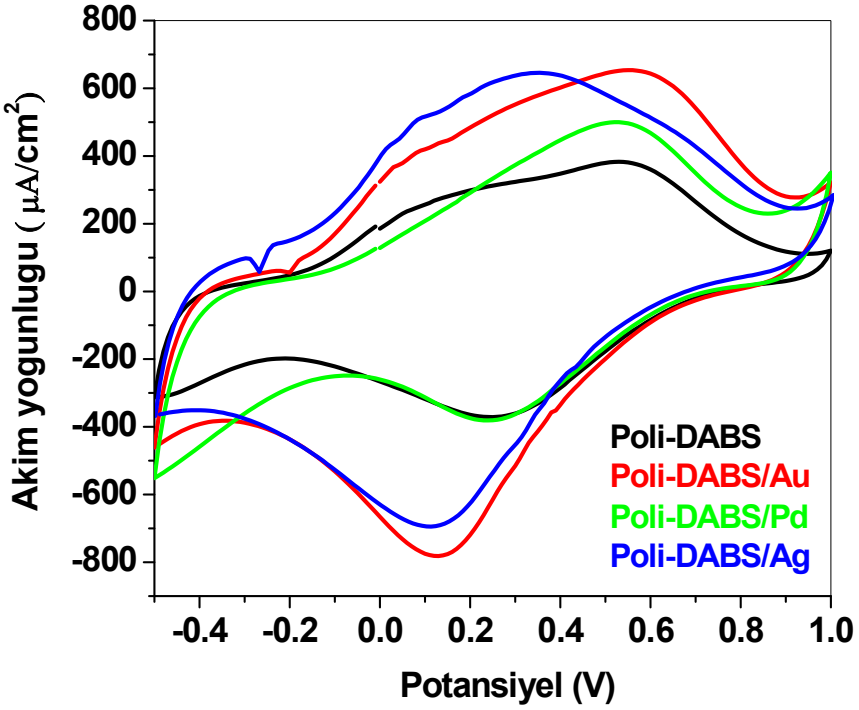

(a)
Poli-DABS/Au
Akim yogunlugu (μA/cm²)
1000
800
600
400
200
0
-200
-400
-0,5
0,0
0,5
1,0
Potansiyel (V)


(b)
Poli-DABS/Pd
Akim yogunlugu (μA/cm²)
1000
800
600
400
200
0
-200
-400
-600
-0,5
0,0
0,5
1,0
Potansiyel (V)



Şekil 3.34. (a) Poli-DABS/Au, (b) poli-DABS/Pd ve (c) poli-DABS/Ag kompozit filmlerin üretimine ait dönüşümlü voltamogramlar (▬) ilk döngü, (▬) son döngü (v:100 mV/s).

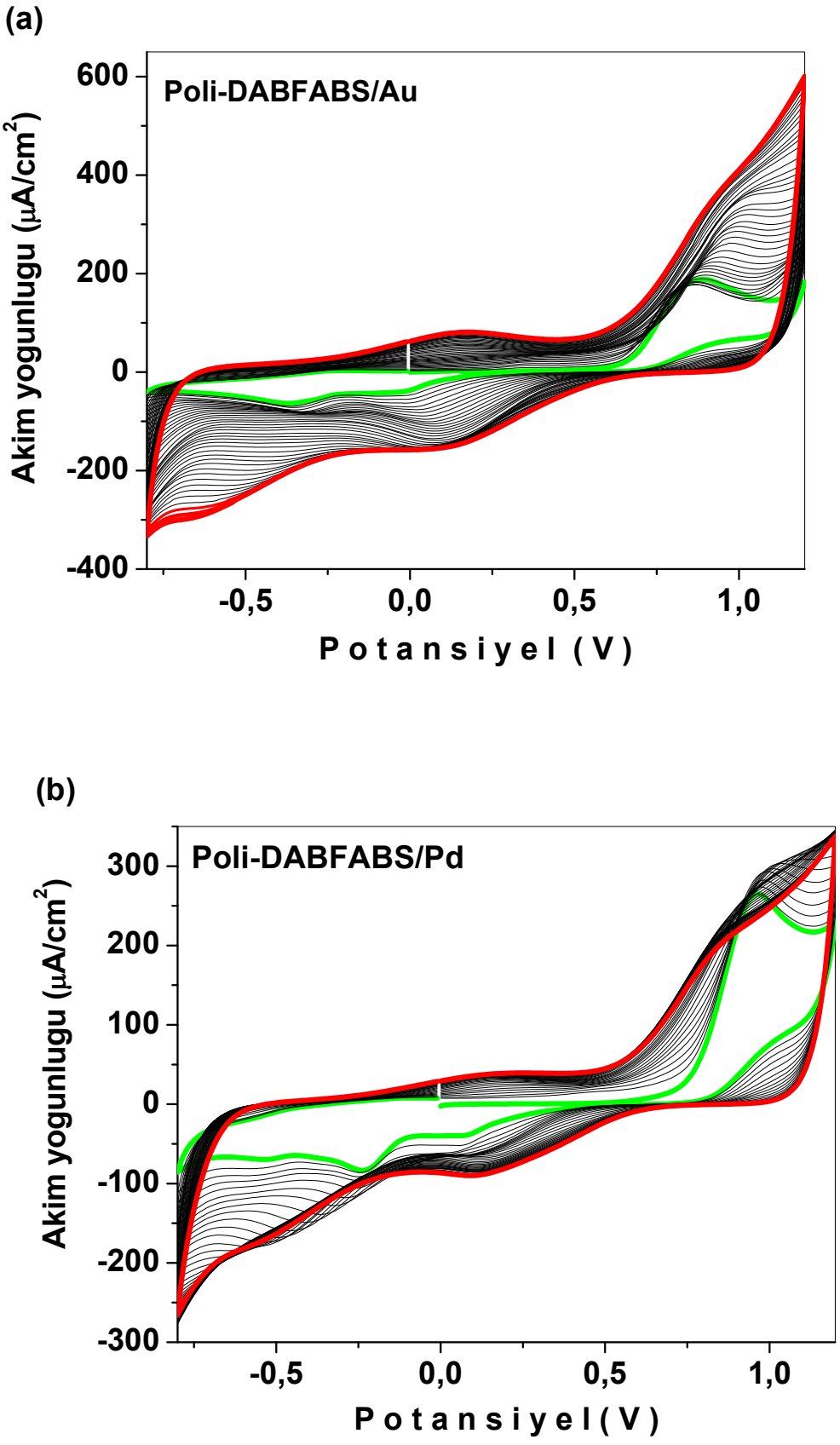
Şekil 3.35'de monomer içermeyen 0,1 M TBAP /asetonitril çözeltisinde poli-DABS filmin ve polimer/metal kompozit filmlerin elektrokimyasal cevapları karşılaştırılmıştır. Voltamogramdan görüldüğü üzere poli-DABS ile karşılaştırıldığında polimerik yapı içerisine biriktirilen metal parçacıkların elektroaktiviteyi arttırdığı görülmüştür.

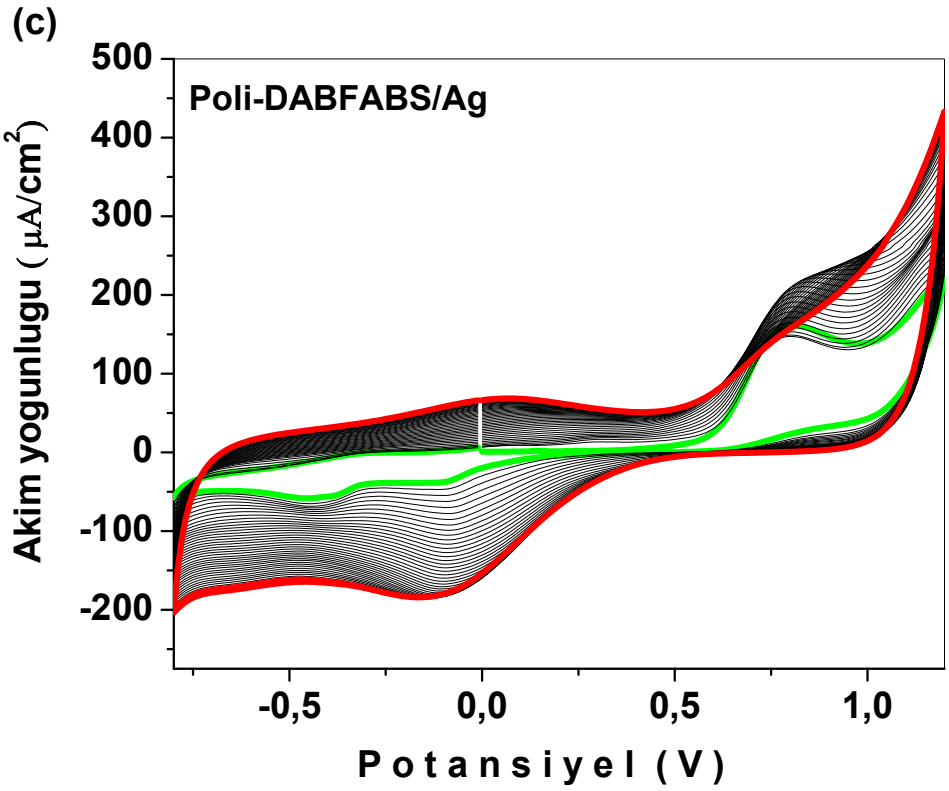


Şekil 3.35. Poli-DABS filmi ile poli-DABS/Au, poli-DABS/Pd ve poli-DABS/Ag kompozit filmlerine ait cevap voltamogramlarının karşılaştırılması (v:100 mV/s).

3.5.3.2. b) Poli-DABFABS/Au, poli-DABFABS/Pd ve poli-DABFABS/Ag kompozitlerinin elektrokimyasal üretimi

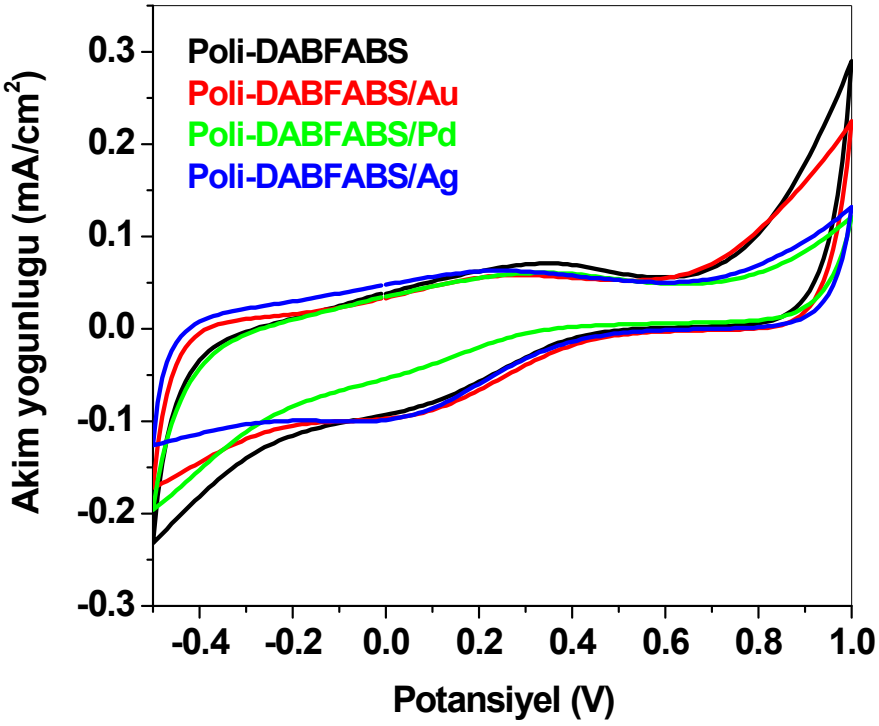
2,0 mM DABFABS monomeri içeren 0,1 M TBAP /asetonitril çözeltilerine ortamdaki derişimi 0,02 mM $KAuCl_4$, 0,02 mM $PdCl_2$ ve 0,01 mM $AgNO_3$ olan metal tuzu çözeltilerinden ayrı ayrı ilave edilerek 100 mV/s tarama hızında 40 döngü potansiyodinamik polimerizasyonlar gerçekleştirilmiştir.


(a)
Poli-DABFABS/Au
Akim yogunlugu (μA/cm²)
600
400
200
0
-200
-400
-0,5
0,0
0,5
1,0
P o t a n s i y e l (V)
(b)
Poli-DABFABS/Pd
Akim yogunlugu (μA/cm²)
300
200
100
0
-100
-200
-300
-0,5
0,0
0,5
1,0
P o t a n s i y e l (V)



Şekil 3.36. (a) Poli-DABFABS/Au, (b) poli-DABFABS/Pd ve (c) poli-DABFABS/Ag kompozit filmlerin üretimine ait dönüşümlü voltamogramlar voltamogramlar (▬) ilk döngü, (▬) son döngü (v:100 mV/s).

Şekil 3.36'da verilen poli-DABFABS/Au, poli-DABFABS/Pd ve poli-DABFABS/Ag kompozit filmlerine ait dönüşümlü voltamogramlar incelendiğinde her üç polimer/metal kompozit filmin birbirinden farklı polimerleşme reaksiyonları gösterdikleri görülmüştür.

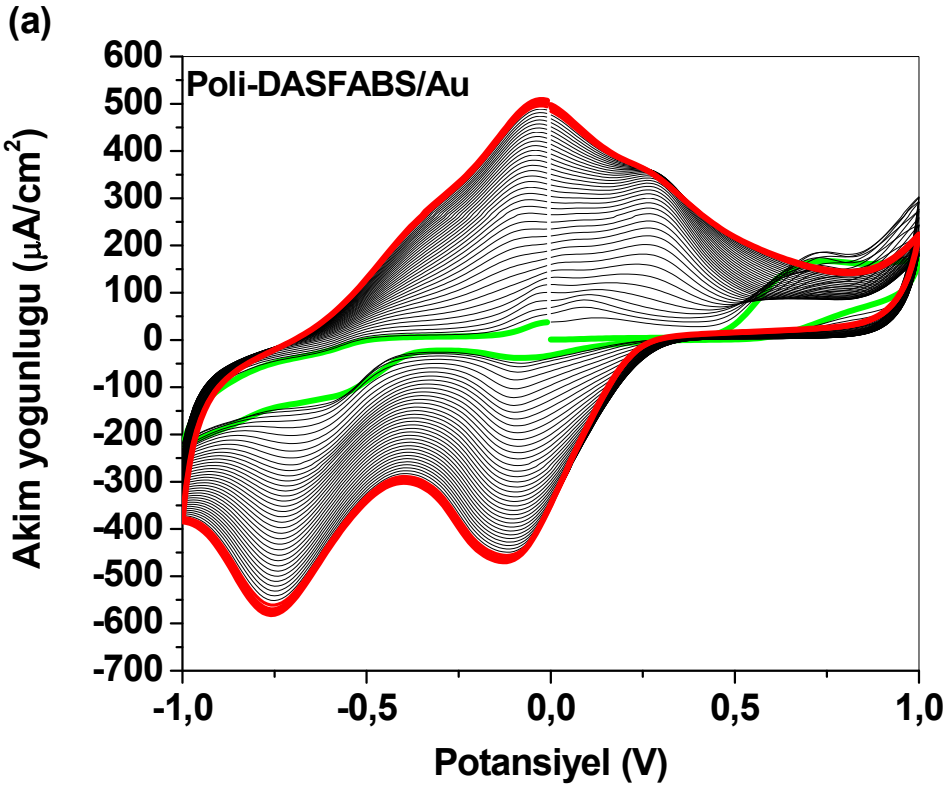


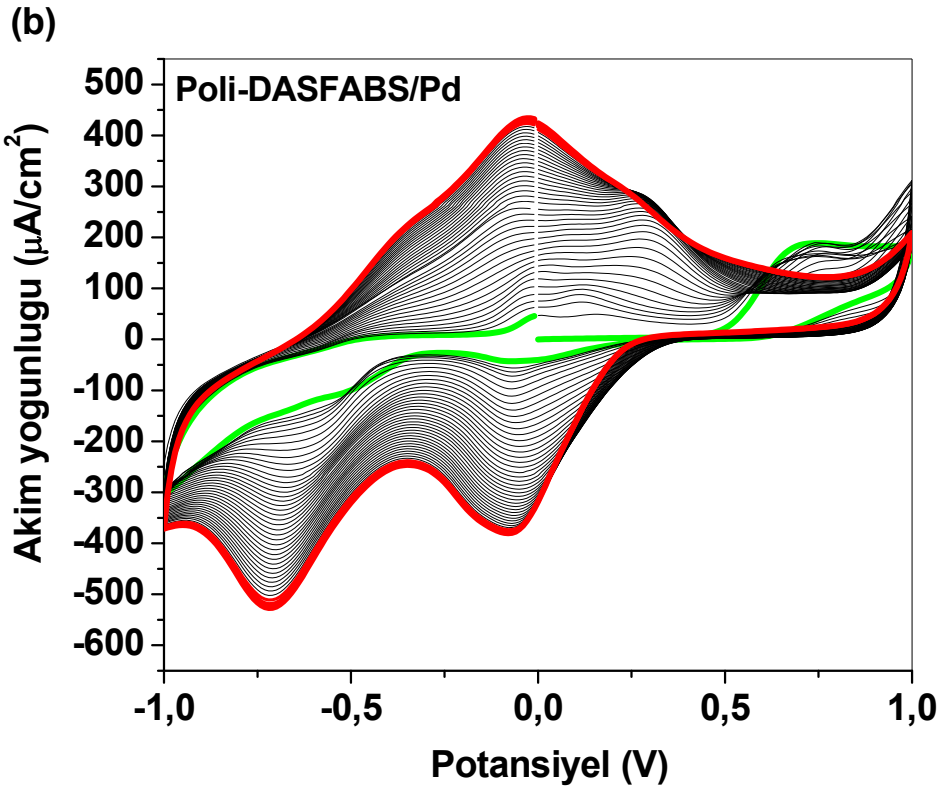
Şekil 3.37. Poli-DABFABS filmi ile poli-DABFABS/Au, poli-DABFABS/Pd ve poli-DABFABS/Ag kompozit filmlerine ait cevap voltamogramlarının karşılaştırılması (v:100 mV/s).

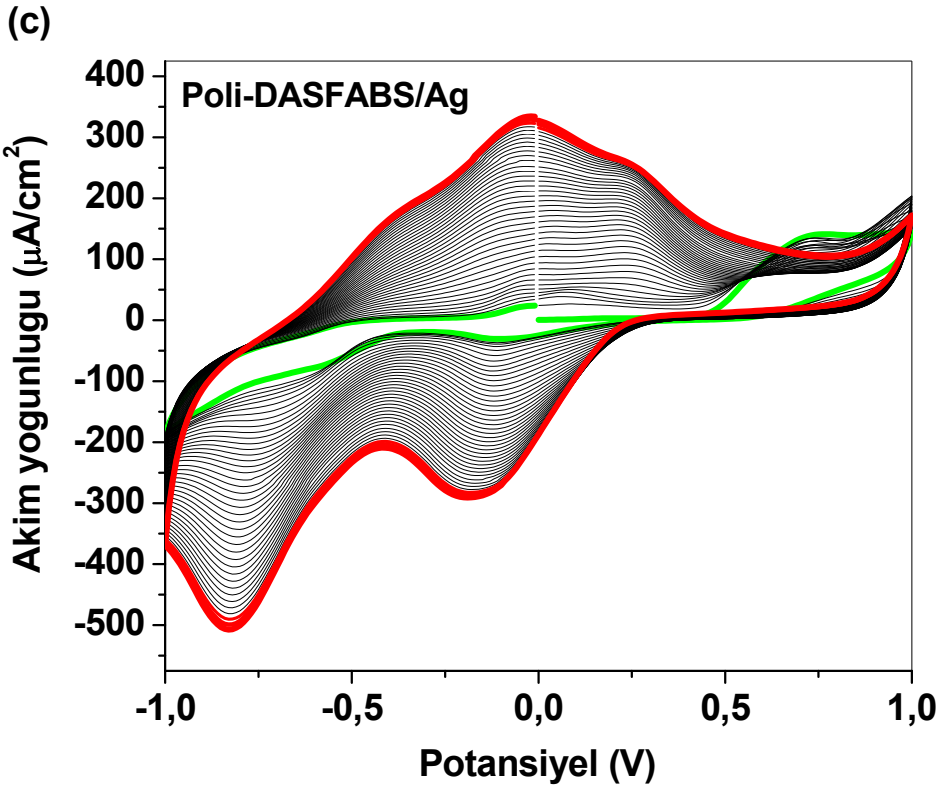
Şekil 3.37'de monomer içermeyen 0,1 M TBAP /asetonitril çözeltisinde poli-DABFABS filmin ve polimer/metal kompozit filmlerin elektrokimyasal cevapları karşılaştırılmıştır. Polimer film ile polimer/metal kompozit filmlerin redoks pik akım yoğunluklarının birbirine çok yakın olduğu görülmüştür.

3.5.3.2. c) Poli-DASFABS/Au, poli-DASFABS/Pd ve poli-DASFABS/Ag kompozitlerinin elektrokimyasal üretimi

2,0 mM DASFABS monomeri içeren 0,1 M $LiClO_4$ çözeltisine ortamdaki derişimi 0,02 mM $KAuCl_4$, 0,02 mM $PdCl_2$ ve 0,01 mM $AgNO_3$ olan metal tuzu çözeltilerinden ayrı ayrı ilave edilerek 100 mV/s tarama hızında 40 döngü potansiyodinamik polimerizasyonlar gerçekleştirilmiştir.

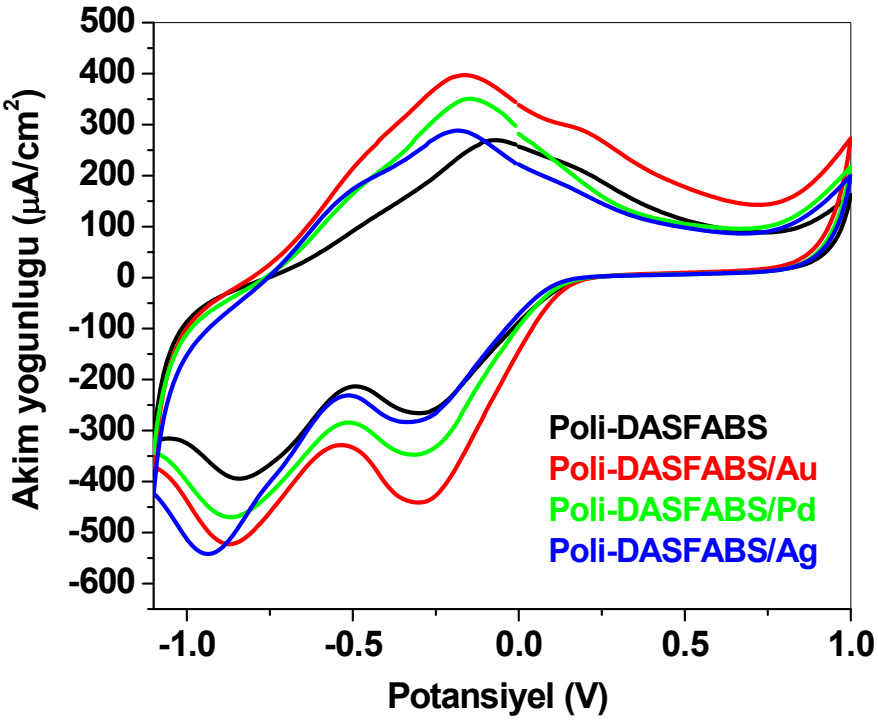

(a)
Poli-DASFABS/Au
Akim yogunlugu (μA/cm²)
Potansiyel (V)
600
500
400
300
200
100
0
-100
-200
-300
-400
-500
-600
-700
-1,0
-0,5
0,0
0,5
1,0


(b)
Poli-DASFABS/Pd
Akim yogunlugu (μA/cm²)
Potansiyel (V)
500
400
300
200
100
0
-100
-200
-300
-400
-500
-600
-1,0
-0,5
0,0
0,5
1,0



Şekil 3.38. (a) Poli-DASFABS/Au, (b) poli-DASFABS/Pd ve (c) poli-DASFABS/Ag kompozit filmlerin üretimine ait dönüşümlü voltamogramlar (▬) ilk döngü, (▬) son döngü (v:100 mV/s).

Metal iyonlarının indirgenmelerine ait pikler monomerin akım skalasından çok çok düşük olduğundan voltamogramda görülememekte ancak hem metal iyonlarının indirgenmesi hemde polimerleşmenin sağlanması mümkün olmuştur (Şekil 3.38).

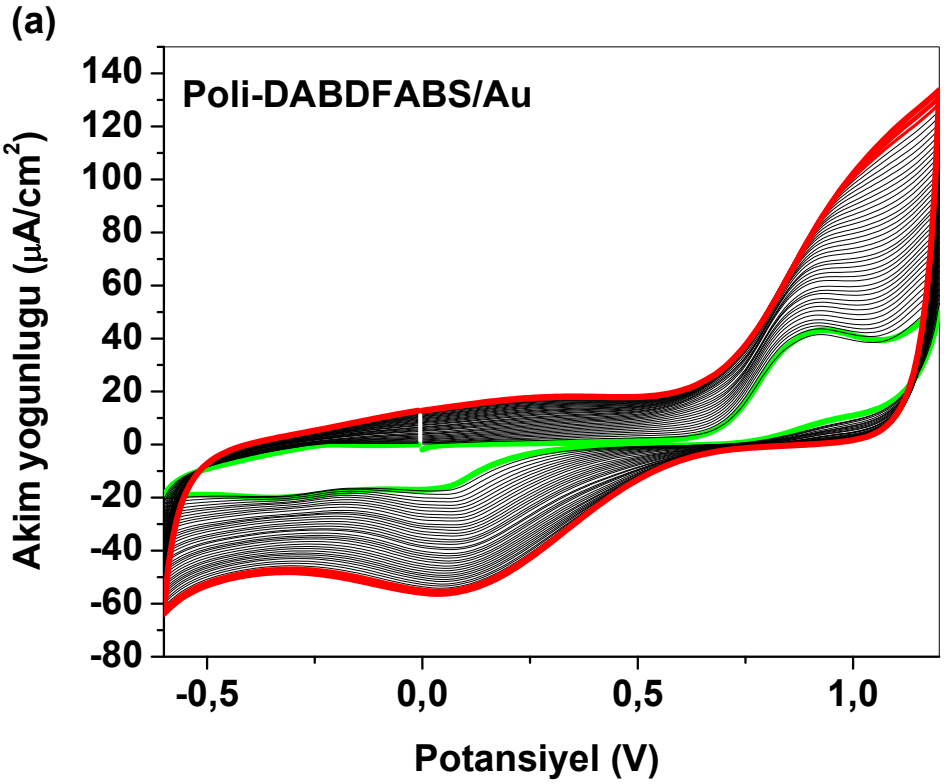


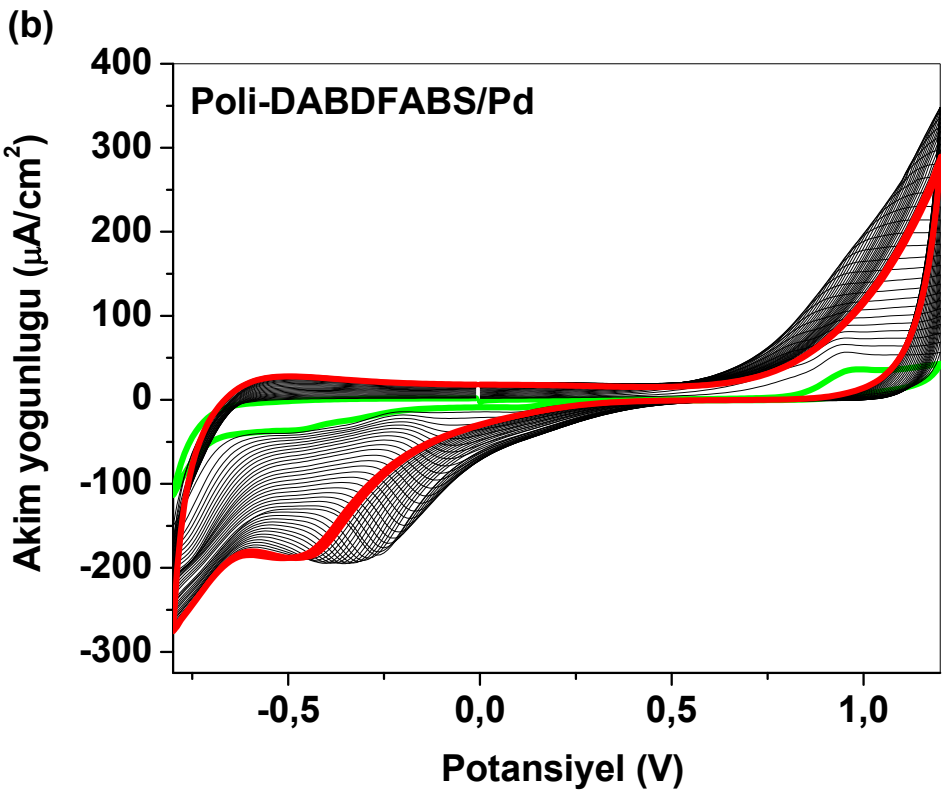
Şekil 3.39. Poli-DASFABS polimeri ile poli-DASFABS/Au, poli-DASFABS/Pd ve poli-DASFABS/Ag polimer kompozit filmlerine ait cevap voltamogramlarının karşılaştırılması (v:100 mV/s).

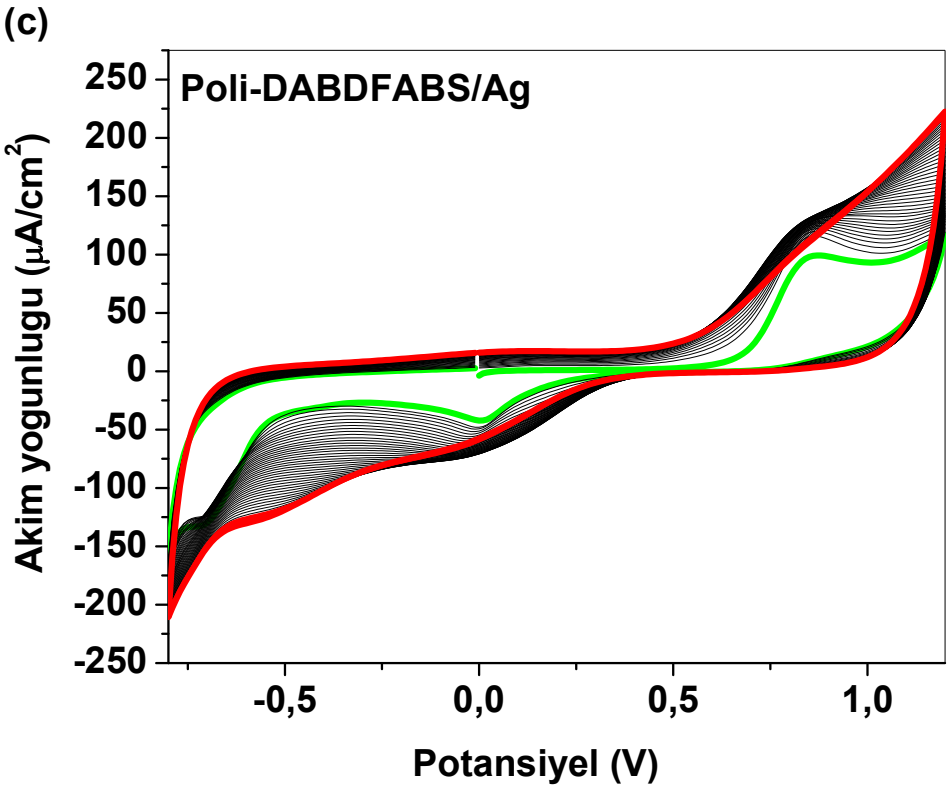
Şekil 3.39'da monomer içermeyen 0,1 M $LiClO_4$ çözeltisinde poli-DASFABS filmin ve polimer/metal kompozit filmlerin elektrokimyasal cevapları karşılaştırılmıştır. Polimer kompozitlerin pik akım yoğunluklarının poli-DASFABS filmine göre yüksek olduğu gözlenmiş, yapı içerisine biriktirilen metal parçacıkların elektroaktiviteyi arttırdığı belirlenmiştir.

3.5.3.2. d) Poli-DABDFABS/Au, poli-DABDFABS/Pd ve poli-DABDFABS/Ag kompozitlerinin elektrokimyasal üretimi

3,0 mM DABDFABS monomeri içeren 0,1 M TBAP /asetonitril çözeltilerine ortamdaki derişimi 0,02 mM $KAuCl_4$, 0,02 mM $PdCl_2$ ve 0,01 mM $AgNO_3$ olacak şekilde metal tuzu çözeltilerinden ayrı ayrı ilave edilerek 100 mV/s tarama hızında 40 döngü potansiyodinamik polimerizasyonlar gerçekleştirilmiştir.


(a)
Poli-DABDFABS/Au
Akim yogunlugu (μA/cm²)
Potansiyel (V)
140
120
100
80
60
40
20
0
-20
-40
-60
-80
-0,5
0,0
0,5
1,0

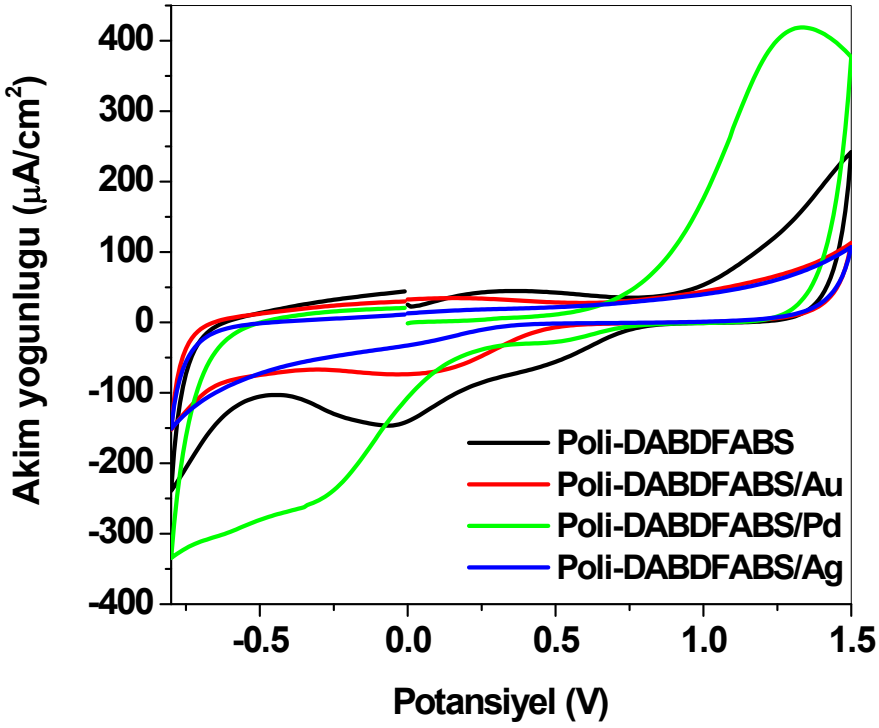

(b)
Poli-DABDFABS/Pd
Akim yogunlugu (μA/cm²)
Potansiyel (V)
400
300
200
100
0
-100
-200
-300
-0,5
0,0
0,5
1,0



Şekil 3.40. (a) Poli-DABDFABS/Au, (b) poli-DABDFABS/Pd ve (c) poli-DABDFABS/Ag kompozit filmlerin üretimine ait dönüşümlü voltamogramlar (▬) ilk döngü, (▬) son döngü (v:100 mV/s).

Şekil 3.40'da verilen poli-DABDFABS/Au, poli-DABDFABS/Pd ve poli-DABDFABS/Ag kompozit filmlerine ait dönüşümlü voltamogramlar incelendiğinde her üç polimer/metal kompozit filmin birbirinden farklı polimerleşme reaksiyonları gösterdikleri görülmüştür.

0,1 M TBAP /asetonitril çözeltisinde poli-DABDFABS filmin ve polimer/metal kompozit filmlerin elektrokimyasal cevapları incelenmiştir. En yüksek pik akım yoğunluğunun poli-DABDFABS/Pd filminde elde edildiği diğer metaller ile oluşturulan filmlerin elektrokimyasal cevaplarının poli-DABDFABS filmin akım miktarından daha düşük olduğu görülmüştür (Şekil 3.41).



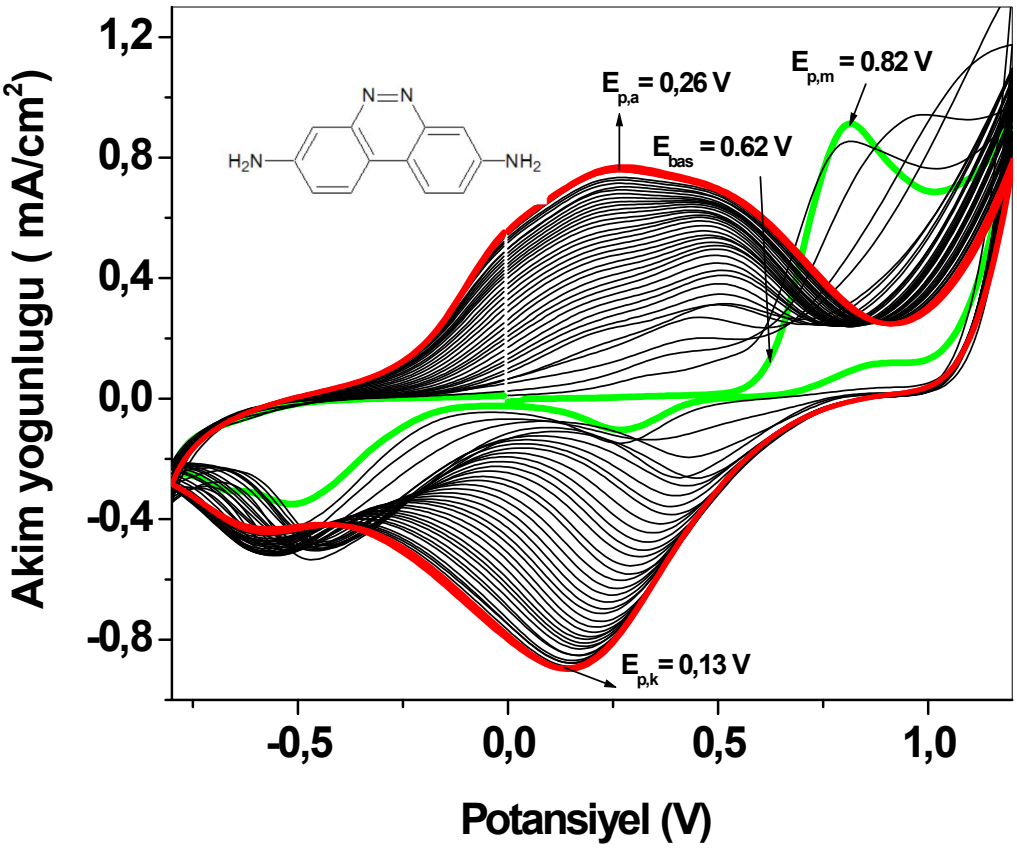
Şekil 3.41. Poli-DABDFABS polimeri ile Poli-DABDFABS/Au, poli-DABDFABS/Pd ve poli-DABDFABS/Ag polimer kompozit filmlerine ait cevap voltamogramlarının karşılaştırılması (v:100 mV/s).

4. ARAŞTIRMA SONUÇLARI VE TARTIŞMA

4.1. Polimerlerin Elektrokimyasal Karakterizasyonu

4.1.1. Poli-DABS'in elektrokimyasal üretimi

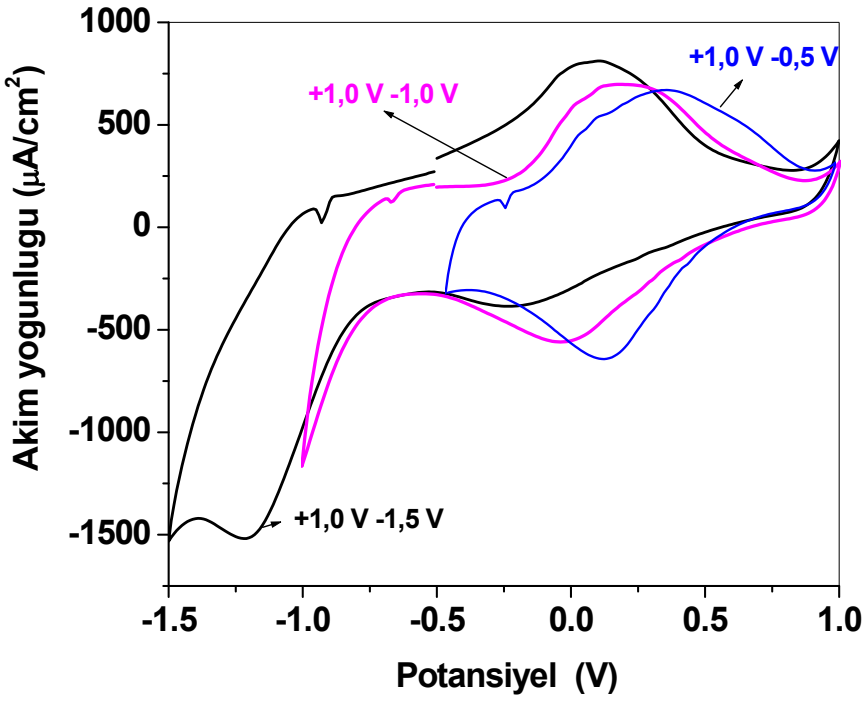
DABS monomerinin elektrokimyasal polimerizasyonu dönüşümlü voltametri yöntemi ile potansiyodinamik olarak gerçekleştirilmiştir. Şekil 4.1'de polimerizasyona ait çok döngülü dönüşümlü voltamogram verilmiştir. Bu voltamogramda ileri yönde yapılan potansiyel taraması sonucunda ilk yarı döngüde +0,82 V'da monomerin yükseltgenme piki görülmektedir. Potansiyel taraması ters çevrildiğinde 2. yarı döngüde monomerin yükseltgenmesi sonucunda oluşan ürünlere ait +0,25 V, -0,35 V ve -0,65 V potansiyel değerlerinde üç tane indirgenme piki meydana gelmiştir. Sürekli potansiyel taraması ile birlikte anodik ve katodik pik akım miktarları elektrot yüzeyinde filmin büyümesinden dolayı döngü sayısının artması ile düzenli bir şekilde artmıştır. Ayrıca anodik ve katodik piklerin yayvanlaşması ana zincirde DABS molekülünün arttığının, dolayısıyla polimer zincirinin tarama sonucu büyüdüğünün açıkça göstergesidir. Elektrot yüzeyinde biriken polimer filmin redoks potansiyelleri $E_{p,a}$= 0,26 V ve $E_{p,k}$=0,13 V değerlerine kayarak polimerin redoks piklerini oluşturmuştur. 0,2 V'da indirgenme piki her bir döngü esnasında oluşan radikal katyonun indirgenmesidir. Elektrot yüzeyindeki monomer derişimi sıfıra yaklaşırken, anodik akım hızlı bir şekilde artar ve sonra elektrot etrafındaki çözeltide monomer tükendiği için bozulur. Monomer yükseltgenmesi hızlı bir şekilde elektrot civarındaki oligomerler ile kimyasal çiftlenmeyi takip eder. Bu oligomerler belirli bir uzunluğa ulaştığında elektrot yüzeyinde birikir ve orada zincir büyümeye devam eder. Katodik yönde tarama yapılırken yükseltgenmiş polimerin indirgenmesi ile indirgenme piki ortaya çıkar. İkinci pozitif taramada monomerin yükseltgenme pikinden daha düşük potansiyellerde yükseltgenme piki ortaya çıkar. Bu nötral polimerin yeni yükseltgenmiş olmasından dolayıdır. Başka önemli bir durum ikinci ve daha sonraki taramalarda monomer yükseltgenme pik akımındaki artıştır. Pik akımı direkt olarak elektrot alanı ile orantılı olduğu için pik akımındaki bu artış yüzeye biriken polimerin daha gözenekli morfolojisinden dolayı elektrot yüzey alanındaki artışa atfedilmektedir (Ak, 2006).



Şekil 4.1. DABS monomerinin polimerizasyonuna ait çok döngülü dönüşümlü voltamogram (▬) ilk döngü (▬) son döngü (v: 100 mV/s)

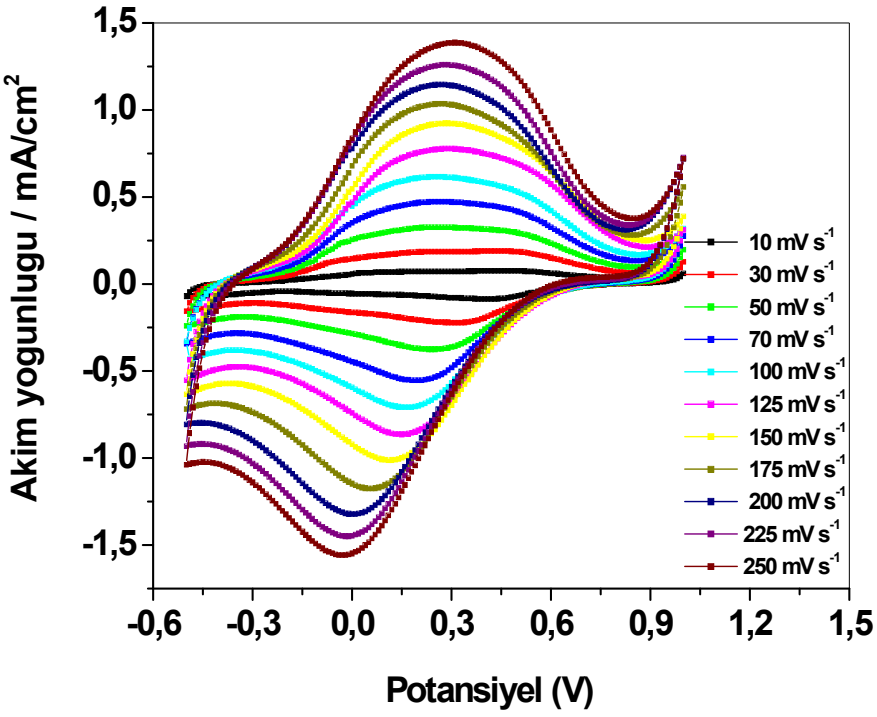
Elektropolimerizasyondan sonra oluşan poli-DABS filmin elektroaktivitesi monomer içermeyen 0,1 M TBAP/asetonitril destek elektrolit-çözücü çifti ortamında farklı potansiyel aralıklarında araştırılmıştır. Polimer filmin elektrokimyasal cevaplarının karşılaştırıldığı voltamogram Şekil 4.2'de verilmiştir. (+1,0 V ile -0,5 V) ve (+1,0 V ile -1,0 V) potansiyel aralıklarında ileri yönde yapılan potansiyel taramasında (+1 V'a kadar) nötral yapıda olan polimer filmin yükseltgenmesi ve geri yönde yapılan potansiyel taramasında (-0,5 V'a kadar) ise yükseltgenmiş yapının indirgenmesine ait bakışık redoks pikleri elde edilmiştir. Negatif potansiyel sınır -1,5 V potansiyele genişletildiğinde bu redoks piklerinin yayvanlaştığı ve -1,21 V'da bir indirgenme pikinin varlığı ortaya çıkmıştır. Polimer filmin elektrokimyasal ve elektrokromik aktivitesinin (+1,0 V ile -0,5 V) potansiyel aralığında daha kararlı olması

nedeniyle poli-DABS filmin karakterizasyonunda bu potansiyel penceresinin uygun olduğuna karar verilmiştir.



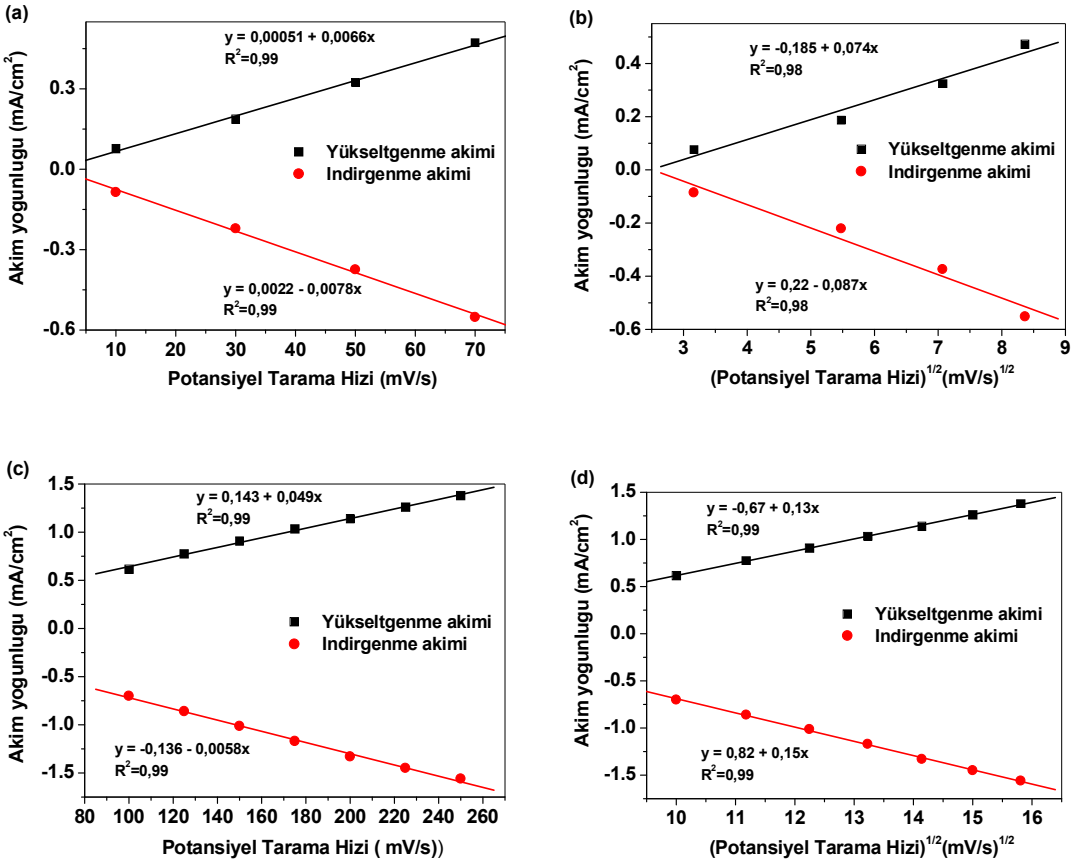
Şekil 4.2. Poli-DABS filmin monomer içermeyen 0,1 M TBAP/asetonitril çözeltisinde farklı potansiyel aralıklarında elde edilen cevap voltamogramlarının karşılaştırılması (v: 100 mV/s)

Difüzyon kontrollü sistemlerde pik akımı şiddeti potansiyel tarama hızının karekökü ile doğrusal orantılıdır. Bir madde yüzeye bağlı ise yükseltgenme ve indirgenme pik akımları, tarama hızı ile doğrusal olarak derecelendirilir (Bard ve Faulkner 2001). Şekil 4.3'de Poli-DABS filmine uygulanan potansiyel tarama hızı (10, 30, 50, 70, 125, 150, 175, 200, 225, 250 mV/s) arttıkça yükseltgenme ve indirgenme pik akım şiddetlerinin de arttığı gözlenmiştir. Elektrokimyasal reaksiyonda etkin olan redoks prosesini incelemek için düşük potansiyel tarama hızları (10, 30, 50, 70 mV/s) ve yüksek potansiyel tarama hızlarında (100, 125, 150, 175, 200, 225, 250 mV/s) yükseltgenme ve indirgenme pik akım şiddetlerine karşı potansiyel tarama hızı ve potansiyel tarama hızının karekökü grafikleri oluşturulmuştur.



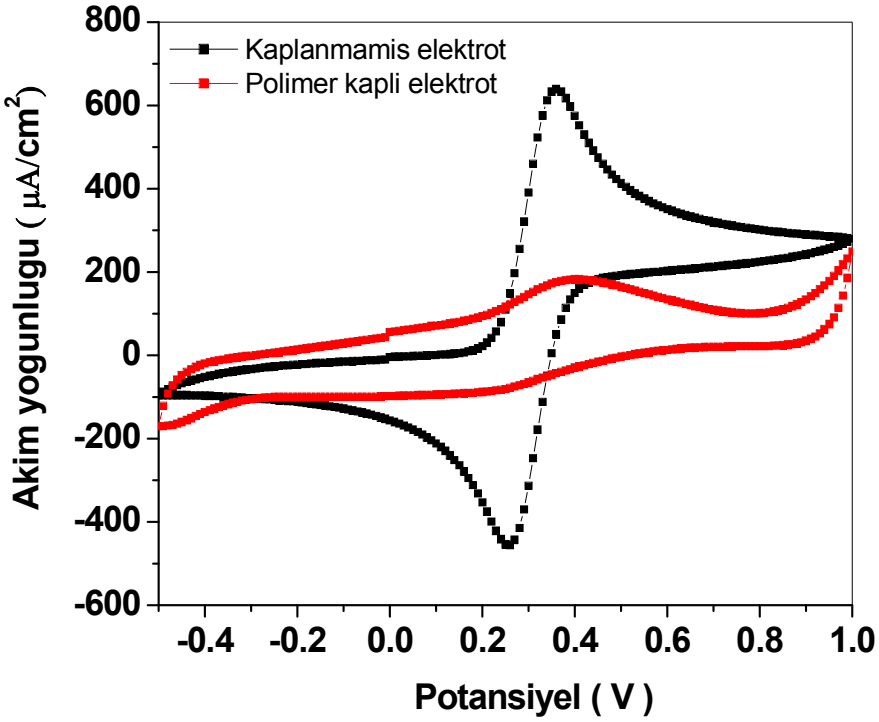
Şekil 4.3. Poli-DABS filminin 0,1 M TBAP/asetonitril çözeltisinde farklı potansiyel tarama hızlarında elde edilen dönüşümlü voltamogramların karşılaştırılması

Şekil 4.4a'da görüldüğü gibi yükseltgenme ve indirgenme pik akım şiddetleri 10-70 mV/s aralığındaki düşük gerilim tarama hızları ile doğrusal bir değişim göstermektedir. Bu doğrusal bağıntı, etkin redoks reaksiyonunun adsorpsiyon kontrollü elektrokimyasal bir proses olduğunu ve oluşan pikin bir yüzey piki olduğunu göstermektedir. 100-250 mV/s aralığındaki yüksek potansiyel tarama hızlarında, potansiyel tarama hızının karekköküne karşı yükseltgenme ve indirgenme pik şiddetlerinin doğrusal bir değişim göstermesi etkin redoks prosesinin elektrottan çözeltiye ya da destek elektrolit çözeltisinden elektroda karşıt iyon transferinin difüzyonu ile gerçekleştiğini desteklemektedir (Şekil 4.4d) (Mu ve ark., 2011).



Şekil 4.4. Poli-DABS filmine ait yükseltgenme ve indirgenme pik akım yoğunluklarının potansiyel tarama hızı ve potansiyel tarama hızının karekköküne karşı değişimi.

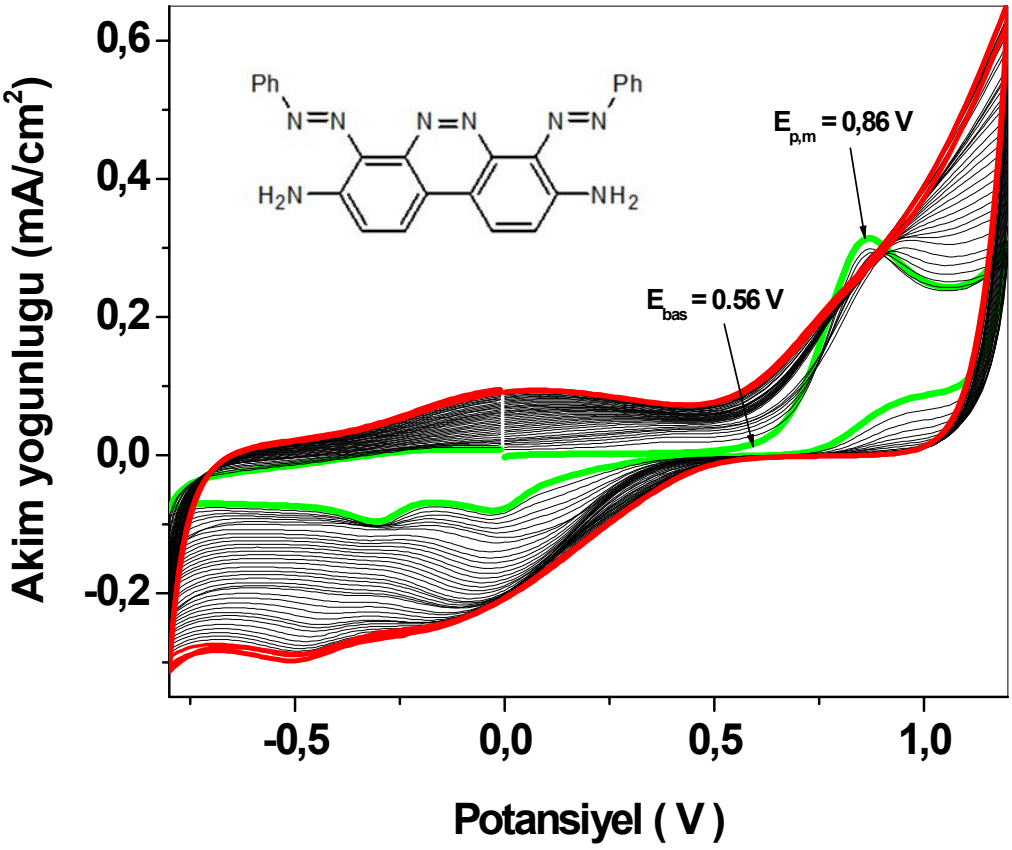
Poli-DABS'in elektrokimyasal yüzey testi için ferrosen derişimi 5 mM olacak şekilde 0,1 M TBAP/asetonitril çözeltisinde siklopentadienildemir (cyclopentadienyl ferrocene) bileşiği çözülerek ferrosen redoks çözeltisi hazırlanmıştır. Pt elektrot yüzeyi DABS'in potansiyodinamik elektropolimerizasyonu ile modifiye edildikten sonra yüzey testleri -0,5 ile +1,0 V potansiyel aralığında ve 100 mV/s potansiyel tarama hızında yapılmıştır. Aynı çözeltide -0,5 ile +1,0 V potansiyel aralığında ve 100 mV/s potansiyel tarama hızında kaplanmamış Pt elektrotta çalışma tekrarlanmıştır. Poli-DABS ile kaplanmış Pt elektrotta elde edilen voltamogram ile kaplanmamış Pt elektrotta elde edilen voltamogramlar karşılaştırıldığında (Şekil 4.5), polimer kaplı elektrot yüzeyine polimer filmin sıkı bir şekilde yapıştığı anlaşılmıştır.



Şekil 4.5. 5,0 mM ferrosen içeren 0,1 M TBAP/asetonitril çözeltisinde poli-DABS ile kaplı ve kaplanmamış Pt disk elektrotta kaydedilen dönüşümlü voltamogramların karşılaştırılması (100 mV/s)

4.1.2. Poli-DABFABS'in elektrokimyasal üretimi

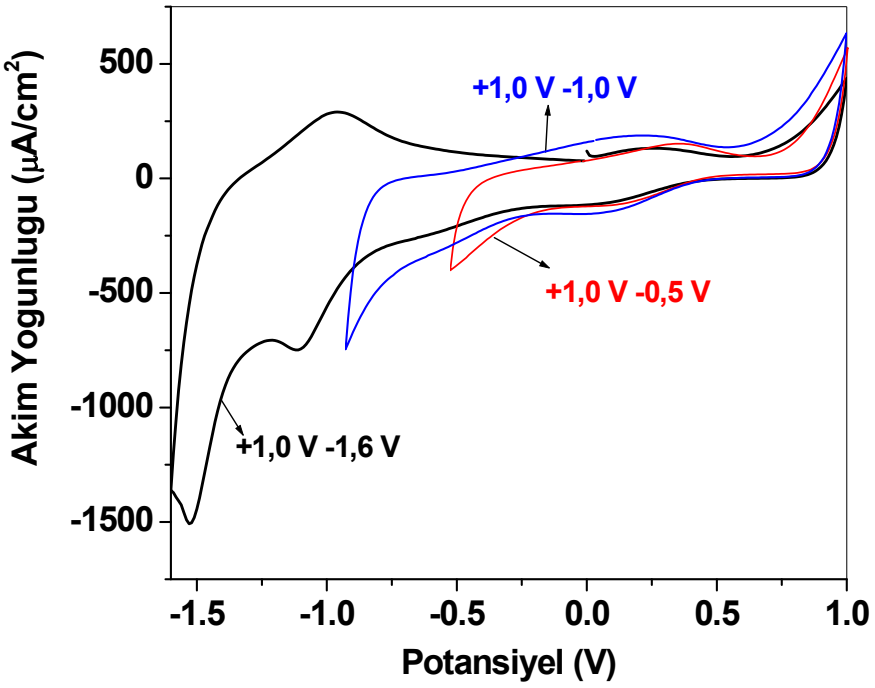
Sürekli potansiyel taraması ile polimerizasyonu gerçekleştirilen DABFABS monomerinin ileri yöndeki potansiyel taramasında yaklaşık 0,86 V'da yükseltgenme piki gözlenmiş devam eden geri yöndeki potansiyel taramasında 0 V ve -0,3 V'da iki tane indirgenme piki elde edilmiştir. Tekrar ikinci ileri yöndeki taramada monomerin yükseltgenme potansiyellerinden daha düşük potansiyellerde nötral hale geçen polimer biriminin -0,25 V'da yükseltgenmesi meydana gelmiştir. Devam eden ileri yöndeki taramalarda monomerin yükseltgenmesi daha pozitif potansiyellerde gerçekleşmiştir. Geri yönde yapılan ilk taramada ortaya çıkan indirgenme pikleri 0,3 V ve -0,4 V potansiyel değerlerine kaymış zincirin büyümesi bu potansiyel değerlerinde devam etmiştir. Poli-DABFABS filmin oluşumuna ait dönüşümlü voltamogram Şekil 4.6'da verilmiştir.



Şekil 4.6. DABFABS monomerinin polimerizasyonuna ait çok döngülü dönüşümlü voltamogram (▬) ilk döngü (▬) son döngü (v: 100 mV/s)

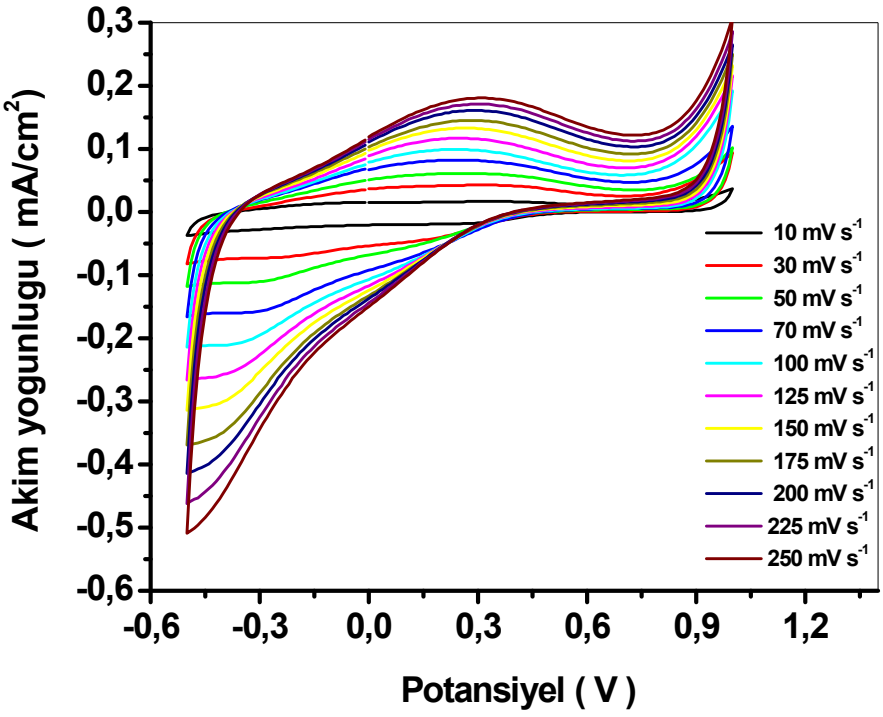
Poli-DABFABS filmin redoks reaksiyonu monomer içermeyen 0,1 M TBAP/asetonitril destek elektrolit-çözücü çifti ortamında farklı potansiyel aralıklarında araştırılmıştır. Şekil 4.7'de verilen voltamogram incelendiğinde (+1,0 V ile -0,5 V) potansiyel taramasında +1,0 V'a gidildiğinde nötral polimerin yükseltgenmesi gerçekleşmiş +0,36 V'da geniş ve yayvan bir pik ortaya çıkmıştır. Geri yönde yapılan potansiyel taramasında ise yükseltgenmiş yapının (radikal katyon) indirgenmesine karşılık gelen yaklaşık +0,1 V'da indirgenmesi meydana gelmiştir. Polimer filme (+1,0 V ile -1,6 V) potansiyel aralığında geri yönde -1,6 V'a kadar yapılan potansiyel taraması ile -1,1 V'da polimer filmin indirgenmesi (radikal anyon) gerçekleşmiş ve tekrar ileri yönde yapılan potansiyel taramasında -0,96 V'da bu oluşan anyonik türün yükseltgenmesi meydana gelmiştir. Ancak gözlenen bu piklerin 2. döngüde varlığını koruyamaması nedeniyle ve polimer filmin elektrokimyasal ve elektrokromik aktivitesinin (+1,0 V ile -0,5 V) potansiyel aralığında daha kararlı olması nedeniyle

poli-DABFABS filmin elektrokimyasal karakterizasyonunda (+1,0 V ile -0,5 V) potansiyel penceresinin uygun olduğuna karar verilmiştir.



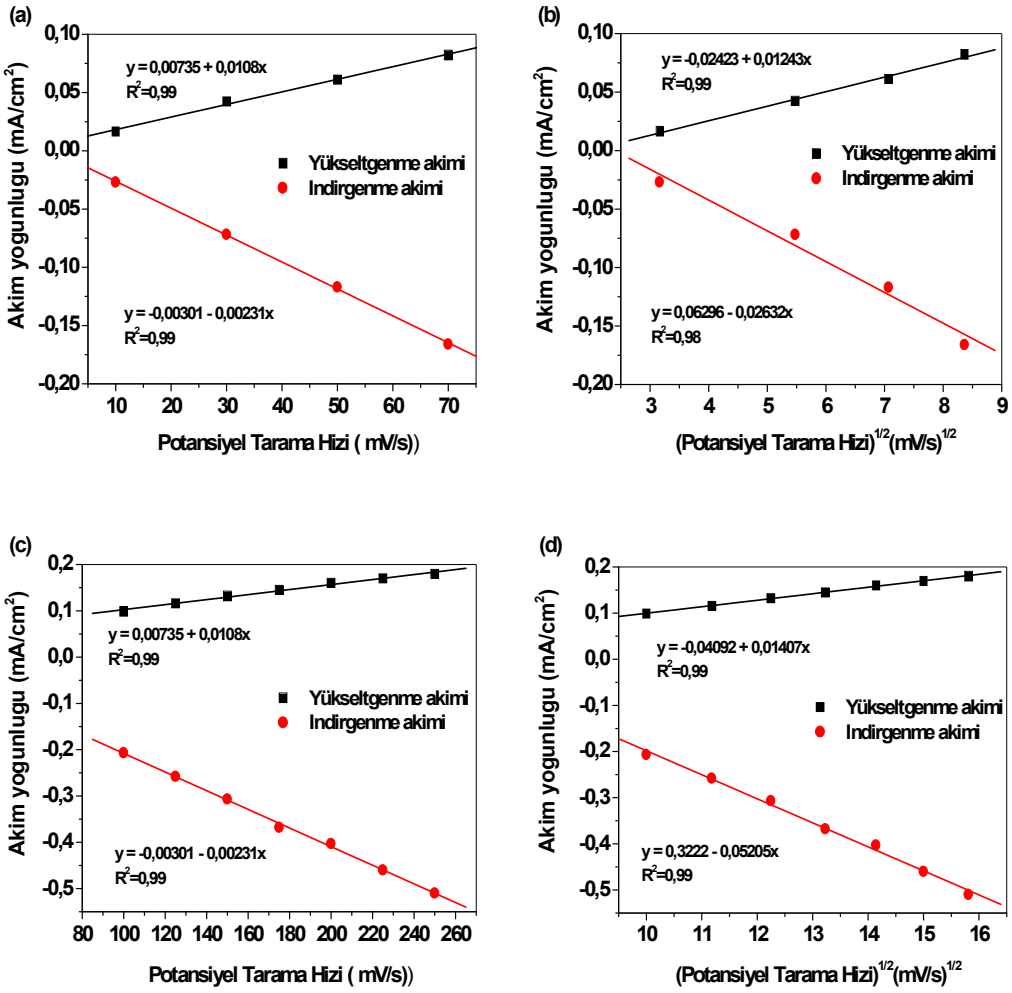
Şekil 4.7. Poli-DABFABS filmin monomer içermeyen 0,1 M TBAP/asetonitril çözeltisinde farklı potansiyel aralıklarında elde edilen cevap voltamogramlarının karşılaştırılması (v: 100 mV/s)

Elektrot yüzeyine kaplanan poli-DABFABS filminin redoks prosesinin nasıl yürüdüğünü araştırmak amacıyla yükseltgenme ve indirgenme pik akım yoğunluklarının potansiyel tarama hızı ile nasıl bir değişim gösterdiği araştırılmıştır. Poli-DABFABS filmine 10, 30, 50, 70, 125, 150, 175, 200, 225, 250 mV/s potansiyel tarama hızları uygulandığında yükseltgenme ve indirgenme pik akım yoğunluklarının arttığı ve indirgenme pik potansiyellerininde negatife kaydığı gözlenmiştir (Şekil 4.8).



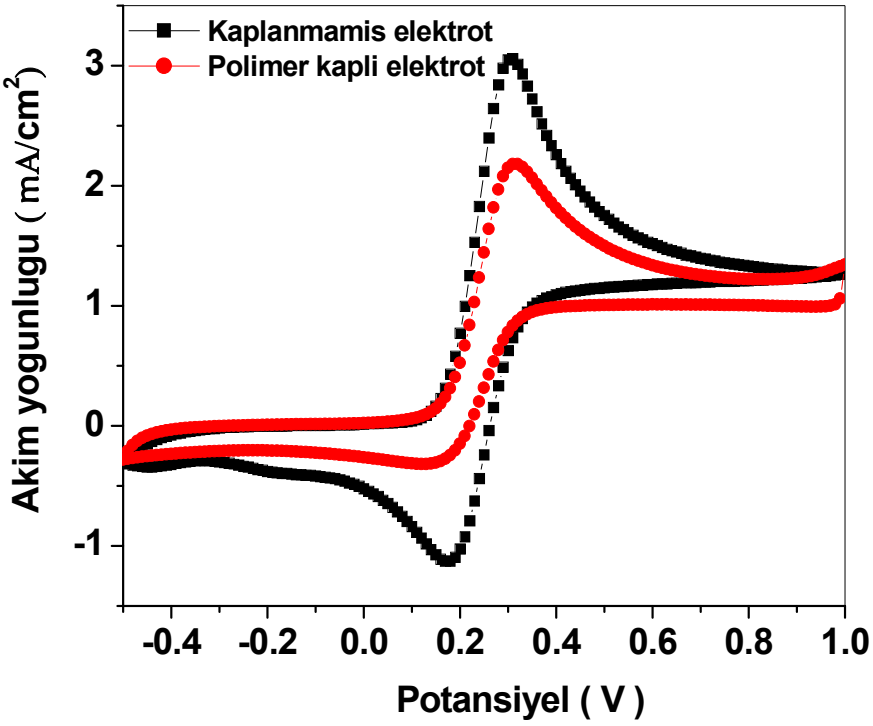
Şekil 4.8. Poli-DABFABS filminin 0,1 M TBAP içeren asetonitrilde farklı potansiyel tarama hızlarında elde edilen dönüşümlü voltamogramların karşılaştırılması

Şekil 4.9a'da görüldüğü gibi 10-70 mV/s aralığındaki düşük potansiyel tarama hızları ile pik akım şiddetleri doğrusal bir değişim göstermektedir. Bu doğrusal bağıntı, etkin redoks reaksiyonunun adsorpsiyon kontrollü elektrokimyasal bir proses olduğunu ve oluşan pikin bir yüzey piki olduğunu göstermektedir (Zhao ve ark., 2009). 100-250 mV/s aralığındaki yüksek potansiyel tarama hızlarında, potansiyel tarama hızının karekköüne karşı yükseltgenme ve indirgenme pik akım şiddetlerinin doğrusal bir değişim göstermesi etkin redoks prosesinin elektrottan çözeltiye ya da destek elektrolit çözeltisinden elektroda karşıt iyon transferinin difüzyonu ile gerçekleştiğini desteklemektedir (Şekil 4.9d) (Bard ve Faulkner 2001).



Şekil 4.9. Poli-DABFABS filmine ait pik akımlarının potansiyel tarama hızına karşı değişimi.

Poli-DABFABS'nin yüzey testi için destek elektrolit çözeltisinde siklopentadienildemir (cyclopentadienyl ferrocene) bileşiği çözülerek ferrosen redoks çözeltisi hazırlanmıştır. Şekil 4.10'da kaplı elektrodun ve kaplanmamış elektrodun elektrokimyasal cevapları karşılaştırılmıştır. Voltamogramdan görüldüğü üzere polimer kaplı elektrodun cevabı, yüzey üzerine sıkı bir şekilde yapışan bir filmin varlığını desteklemektedir.

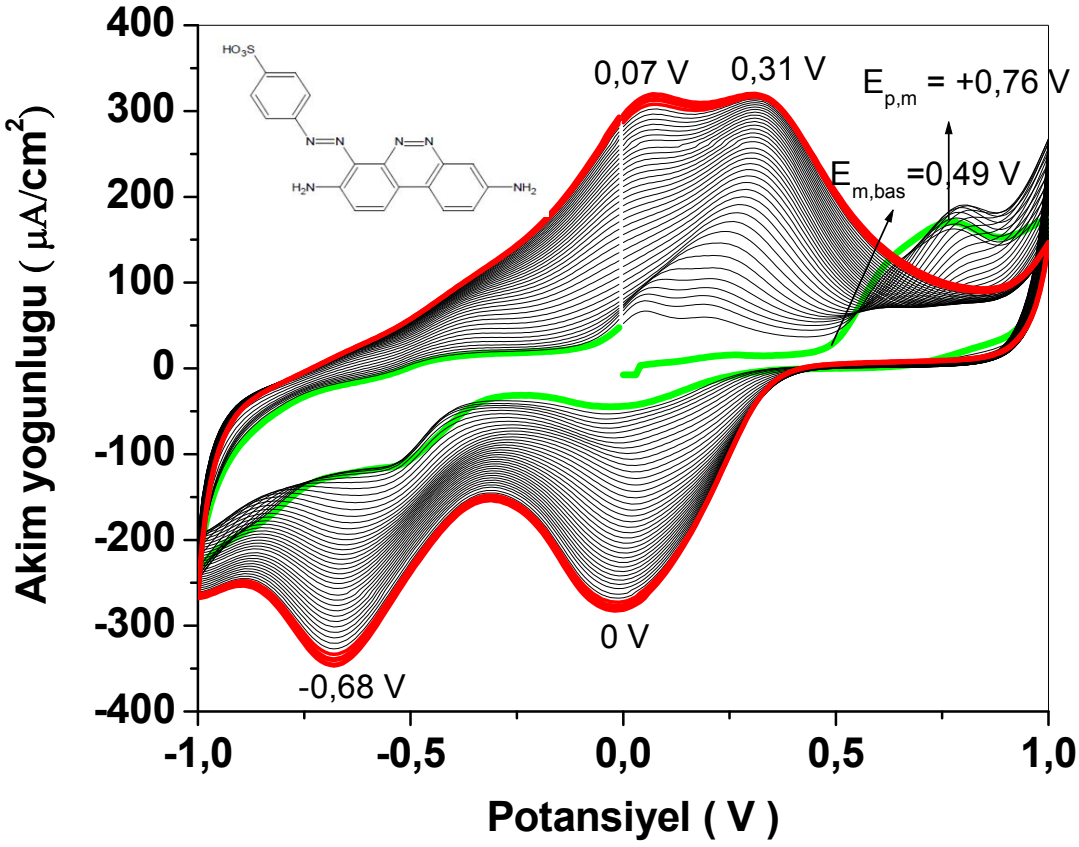


Şekil 4.10. 0,1 M TBAP/asetonitril çözeltisindeki 5,0 mM ferrosen çözeltisinin poli-DABFABS ile kaplı ve kaplanmamış Pt disk elektrotta kaydedilen dönüşümlü voltamogramları (100 mV/s).

4.1.3. Poli-DASFABS'in elektrokimyasal üretimi

DASFABS bileşiğinin sentezlenmesindeki amaç yapıya sülfonik asit grubu (–SO_3H) bağlayarak elektrofilik yapısı gereği sudaki çözünürlüğünün arttırılmasıdır. Bu amaçla yapılan çalışmalardan elde edilen bileşiğin suda tam olarak çözündüğü gözlemlenmiştir. Bu nedenle DASFABS'in elektrokimyasal polimerizasyonunda destek elektrolit seçiminde nötral 0,1 M $LiClO_4$ çözeltisi kullanılmasına karar verilmiştir. DASFABS'in dönüşümlü voltametri yöntemi ile potansiyodinamik olarak polimerleştirilmesi sağlanmıştır (Şekil 4.11). Monomerin ileri yönde yapılan ilk potansiyel taramasında yaklaşık 0,76 V'da yükseltgenmesi meydana gelmiştir. Potansiyel taraması ters çevrildiğinde yaklaşık 0 V'da ilk indirgenme piki ve -0,53 V'da ikinci indirgenme piki oluşmuştur. Tekrar ikinci ileri yöndeki taramada monomerin yükseltgenme potansiyellerinden daha düşük potansiyellerde nötral hale geçen polimer biriminin 0,05 V'da ilk yükseltgenme piki ve +0,2 V'da ikinci yükseltgenme piki meydana gelmiştir. Sürekli potansiyel taraması ile birlikte yükseltgenme pik potansiyel

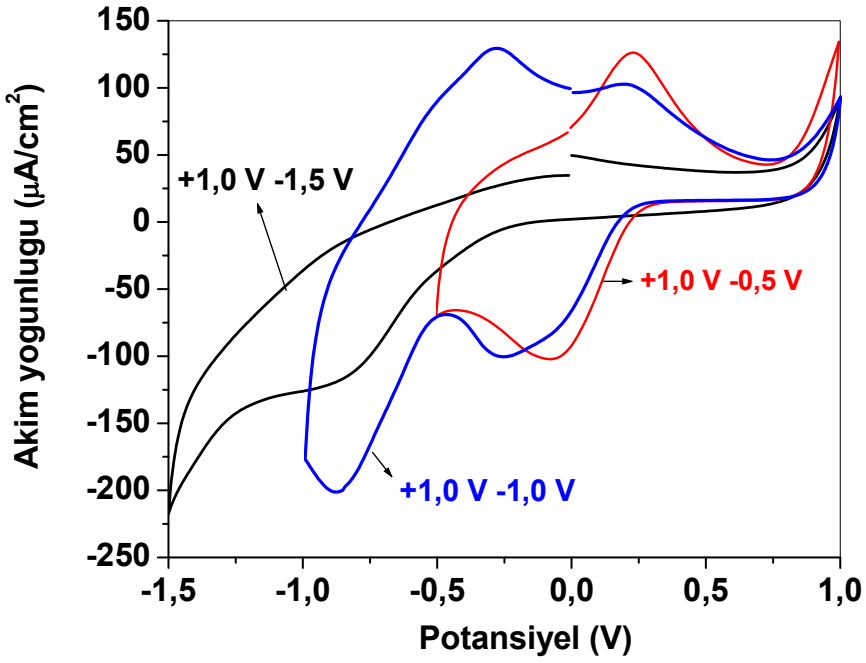
değerleri +0,07 V ve +0,31 V ve indirgenme pik potansiyel değerleri 0 V ve -0,68 V değerlerine kayarak zincirin büyümesi sonlanmıştır.



Şekil 4.11. DASFABS monomerinin polimerizasyonuna ait çok döngülü dönüşümlü voltamogram (▬) ilk döngü (▬) son döngü (v: 100 mV/s)

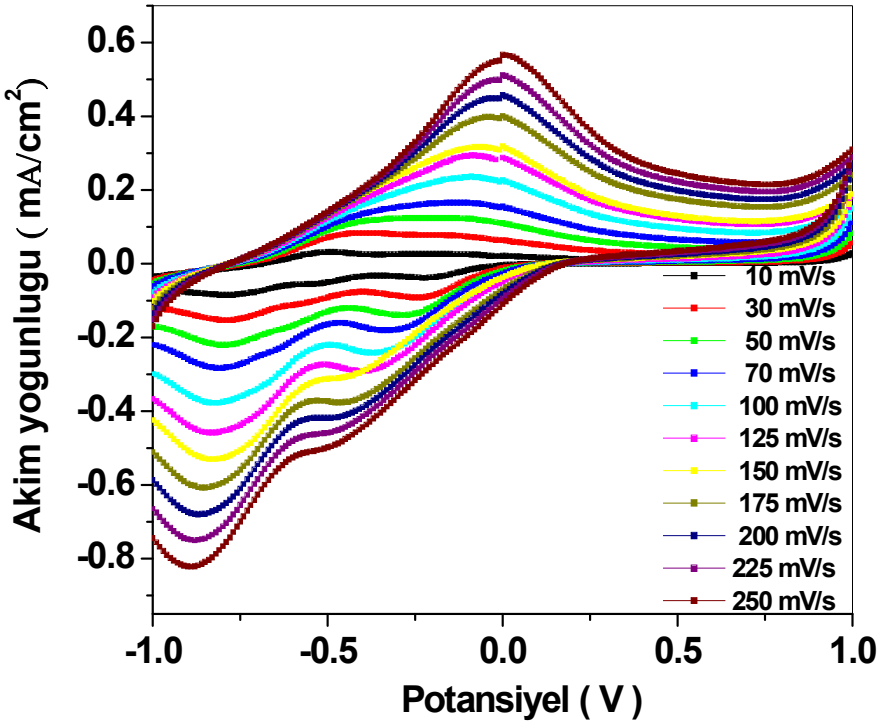
Poli-DASFABS filmin monomer içermeyen 0,1 M $LiClO_4$ çözeltisinde farklı potansiyel aralıklarında elektrokimyasal cevabı araştırılmıştır. Polimer filmin elektrokimyasal cevaplarının karşılaştırıldığı voltamogram Şekil 4.12'de verilmiştir. (+1,0 V ile -0,5 V) potansiyel aralığında bir yükseltgenme ve bir indirgenme pikinin varlığına rastlanmış, potansiyel sınır (+1,0 V ile -1,0 V) potansiyel aralığına genişletildiğinde polimer filmin redoks davranışı değişmiş ve bir yükseltgenme ve indirgenme pikinin daha ortaya çıktığı gözlenmiştir. (+1,0 V ile -1,5 V) potansiyel aralığında ise redoks pik akım yoğunluklarının azalması nedeniyle polimer filmin

elektrokimyasal ve elektrokromik karakterizasyonunda (+1,0 V ile -1,0 V) potansiyel penceresinin uygun olduğuna karar verilmiştir.



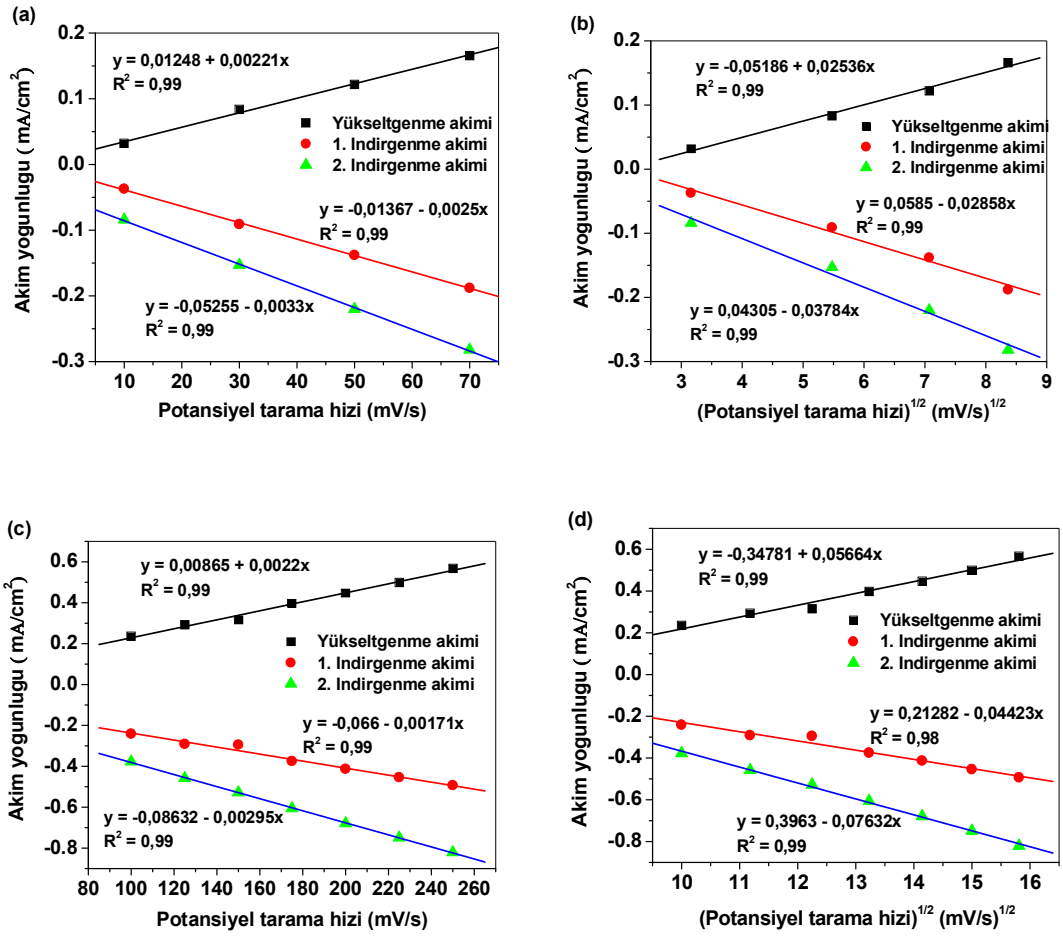
Şekil 4.12. Poli-DASFABS filmin monomer içermeyen 0,1 M $LiClO_4$ çözeltisinde farklı potansiyel aralıklarında elde edilen cevap voltamogramlarının karşılaştırılması (v: 100 mV/s)

Poli-DASFABS filminin redoks prosesini incelemek için yükseltgenme ve indirgenme pik akım yoğunluklarının değişimi 10, 30, 50, 70, 125, 150, 175, 200, 225, 250 mV/s potansiyel tarama hızlarında araştırılmıştır. Potansiyel tarama hızı arttıkça pik akım yoğunluklarının arttığı gözlenmiştir (Şekil 4.13).



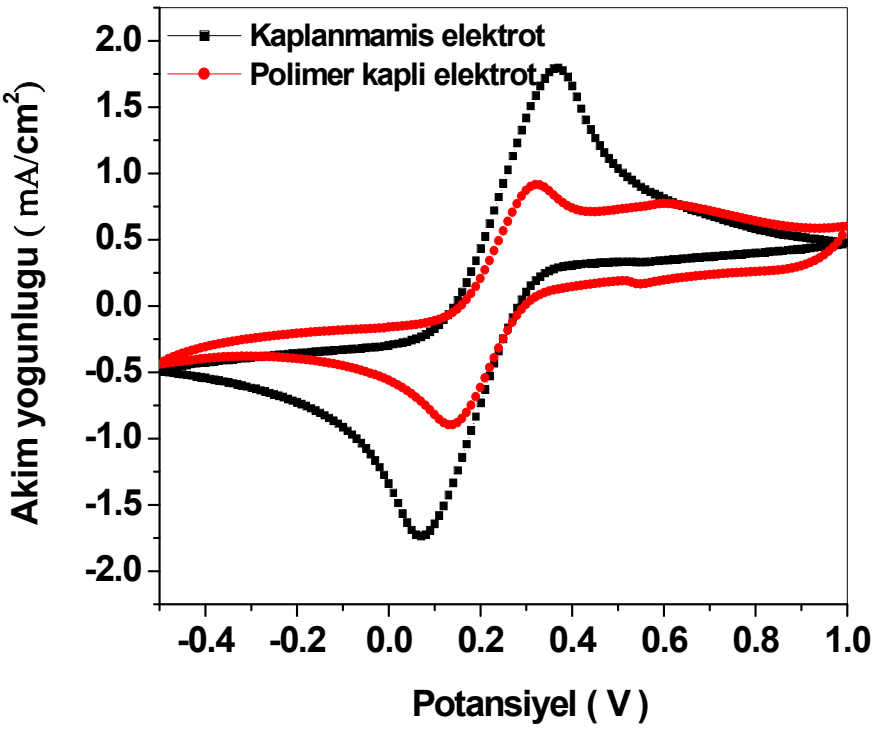
Şekil 4.13. Poli-DASFABS filminin 0,1 M $LiClO_4$ içeren asetonitrilde farklı potansiyel tarama hızlarında elde edilen dönüşümlü voltamogramların karşılaştırılması.

Şekil 4.14'de görüldüğü gibi poli-DASFABS filmin 10-70 mV/s aralığındaki düşük potansiyel tarama hızları ile pik akım yoğunluklarının doğrusal olarak değiştiği belirlenmiştir. Bu doğrusal bağıntı, etkin redoks reaksiyonunun adsorpsiyon kontrollü elektrokimyasal bir proses olduğunu ve oluşan pikin bir yüzey piki olduğunu göstermektedir (Zhao ve ark., 2009). 100-250 mV/s aralığındaki yüksek potansiyel tarama hızlarında, potansiyel tarama hızının karekköküne karşı yükseltgenme ve indirgenme pik akım şiddetlerinin doğrusal bir değişim göstermesi etkin redoks prosesinin elektrottan çözeltiye ya da destek elektrolit çözeltisinden elektroda karşıt iyon transferinin difüzyonu ile gerçekleştiğini desteklemektedir (Şekil 4.14d) (Bard and Faulkner 2001).



Şekil 4.14. Poli-DASFABS filmine ait yükseltgenme ve indirgenme pik akım yoğunluklarının (a) ve (c) potansiyel tarama hızının (b) ve (d) potansiyel tarama hızının karakköüne karşı değişimi

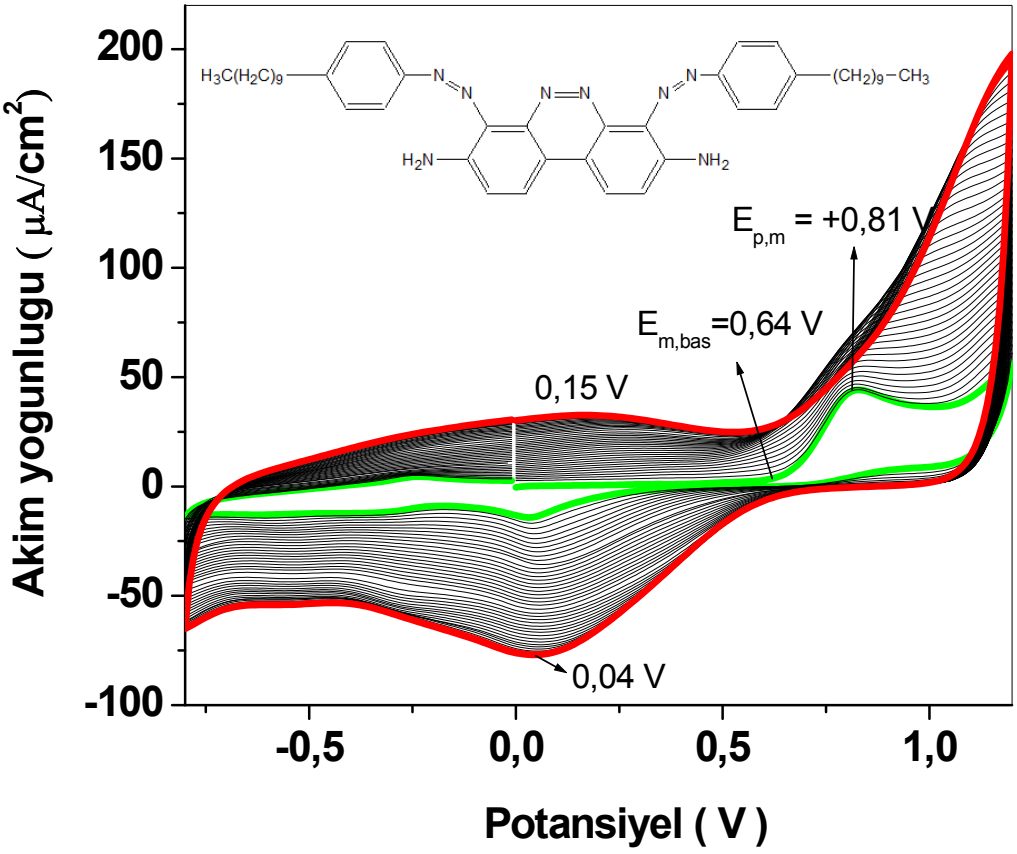
Poli-DASFABS'nin elektrokimyasal yüzey testi için 0,1 M $LiClO_4$ çözeltisinde ortamdaki derişimi 5,0 mM olan potasyumferrisiyanür ve potasyumferrosiyanür bileşikleri ($K_3[Fe(CN)_6]/K_4[Fe(CN)_6]3H_2O$) çözülerek redoks prob çözeltisi hazırlanmıştır. Polimerizasyon sounucunda elde edilen filmin elektrokimyasal aktivitesini test etmek amacıyla redoks prob çözeltsinde kaplı elektrodun ve kaplanmamış elektrodun elektrokimyasal cevapları karşılaştırılmıştır. Şekil 4.15'deki voltamogramdan görüldüğü üzere yüzeyin polimer film ile kaplandığı anlaşılmıştır.



Şekil 4.15. Poli-DASFABS kaplı ve kaplanmamış Pt disk elektrotta ortamda derişimi 5,0 mM ferri-ferro siyanür olan 0,1 M $LiClO_4$ çözeltisinde elde edilen dönüşümlü voltamogramlar (100 mV/s)

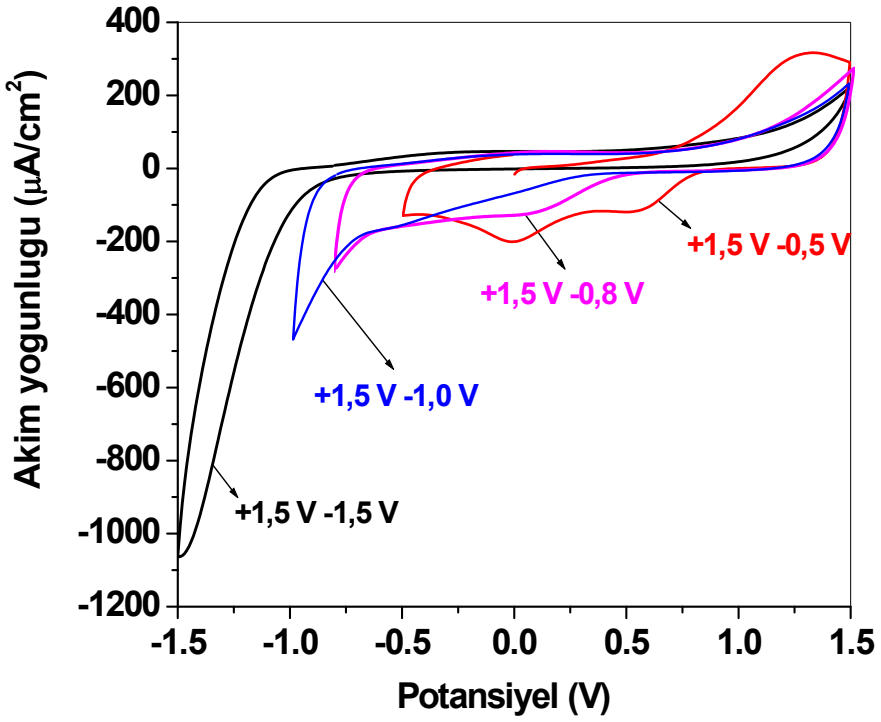
4.1.4. Poli-DABDFABS'in elektrokimyasal üretimi

DABDFABS'in potansiyodinamik elektropolimerizasyonunda 0,81 V'da monomerin yükseltgenmesini takiben oluşan radikal katyonun indirgenmesi (0,035 V) gerçekleşmektedir. Devam eden döngü ile monomerin yükseltgenmesinden daha düşük potansiyellerde nötral polimerin yükseltgenmesi meydana gelmektedir. Monomerin yükseltgenme pik akımındaki artış, yüzeye biriken polimerin daha gözenekli morfolojisinden dolayı elektrot yüzey alanındaki artışdan kaynaklanmaktadır. Anodik ve katodik pik akım miktarları elektrot yüzeyinde filmin büyümesinden dolayı döngü sayısının artması ile düzenli bir şekilde artmaktadır. Şekil 4.16'daki voltamogram $E_{p,a}$= 0,15 V ve $E_{p,k}$= 0,04 V potansiyellerde polimerin redoks piklerini göstermektedir.



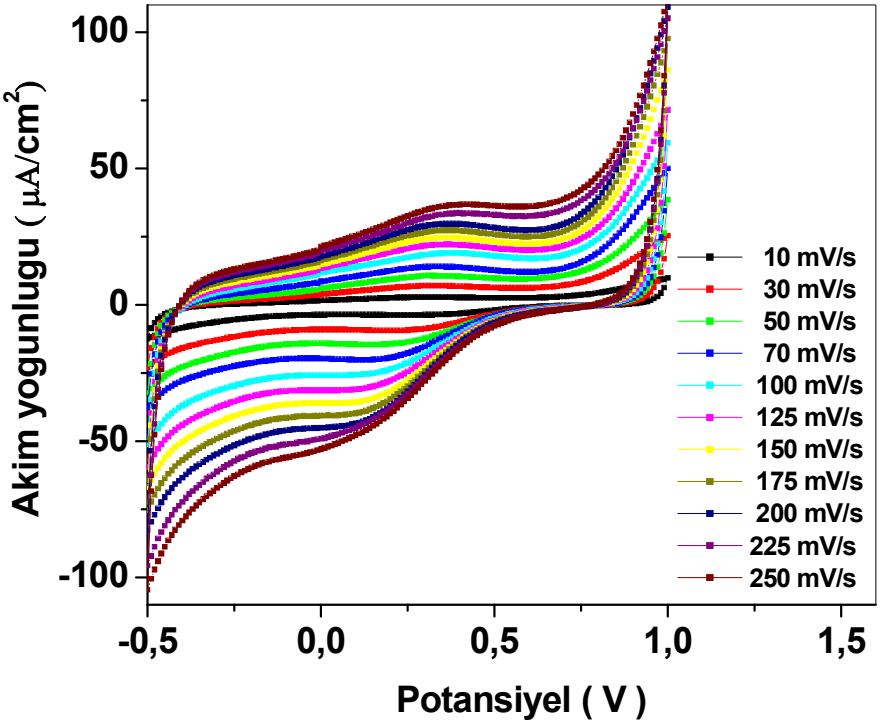
Şekil 4.16. DABDFABS monomerinin polimerizasyonuna ait çok döngülü dönüşümlü voltamogram (▬) ilk döngü (▬) son döngü (v: 100 mV/s)

Poli-DABDFABS filmin monomer içermeyen 0,1 M TBAP/asetonitril destek elektrolit-çözücü çifti ortamında farklı potansiyel aralıklarında elektrokimyasal cevaplarının karşılaştırıldığı voltamogram Şekil 4.17'de verilmiştir. (+1,5 V ile -0,5 V) potansiyel aralığında polimerin yükseltgenmesine ait +1,34 V'da bir yükseltgenme piki ve +0,5 V ve 0 V'da iki indirgenme pikinin varlığına rastlanmış, negatif potansiyel sınır genişletilerek diğer yapılan çalışmalarda ise redoks piklerinin kaybolduğu gözlenmiştir. Bu nedenle polimerin elektrokimyasal karakterizasyonunda (+1,5 V ile -0,5 V) potansiyel potansiyel penceresinin uygun olduğuna karar verilmiştir.



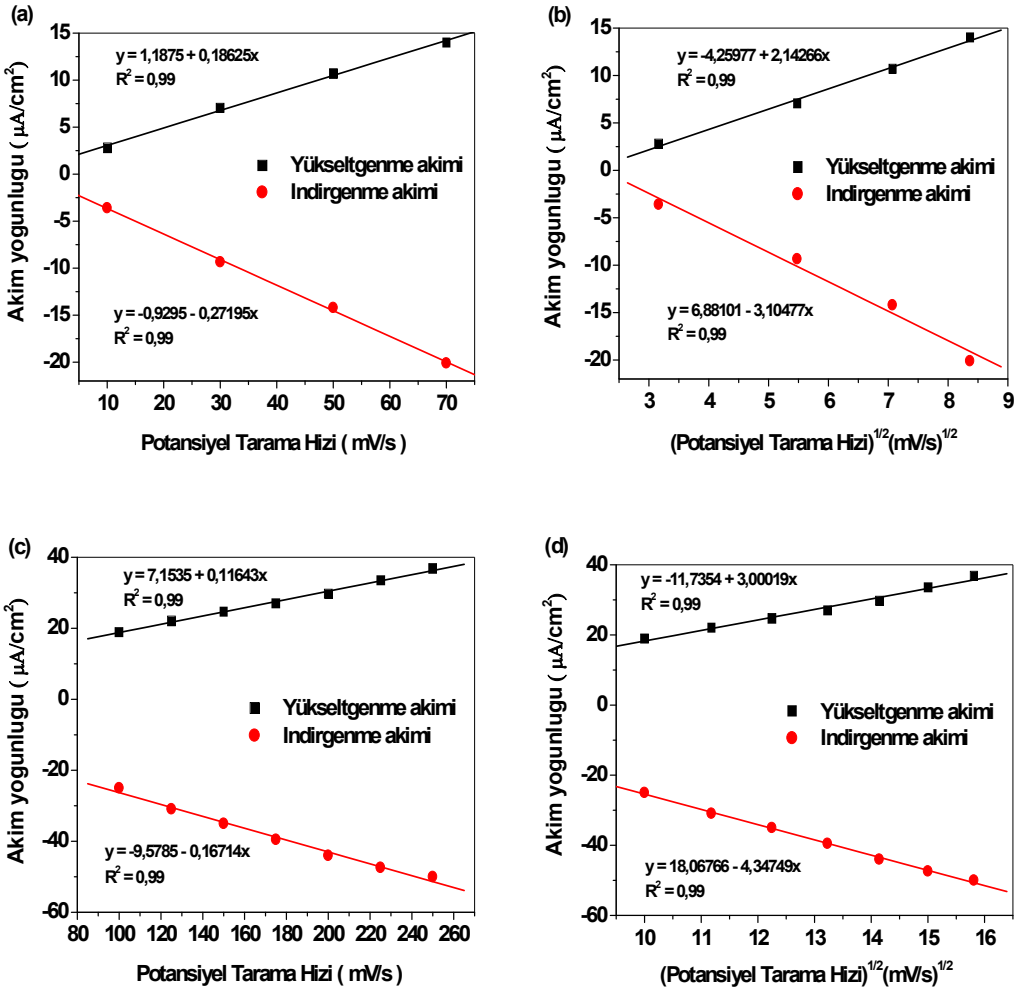
Şekil 4.17. Poli-DABDFABS filmin monomer içermeyen 0,1 M TBAP/asetonitril çözeltisinde farklı potansiyel aralıklarında elde edilen cevap voltamogramlarının karşılaştırılması (v: 100 mV/s)

Monomer içermeyen 0,1 M TBAP çözeltisinde poli-DABDFABS filmine farklı potansiyel tarama hızları uygulanarak yükseltgenme ve indirgenme pik akım yoğunluklarının değişimi incelenmiştir. Poli-DABDFABS filmine 10, 30, 50, 70, 125, 150, 175, 200, 225, 250 mV/s potansiyel tarama hızları uygulandığında yükseltgenme ve indirgenme pik akım şiddetlerinin arttığı gözlenmiştir (Şekil 4.18).



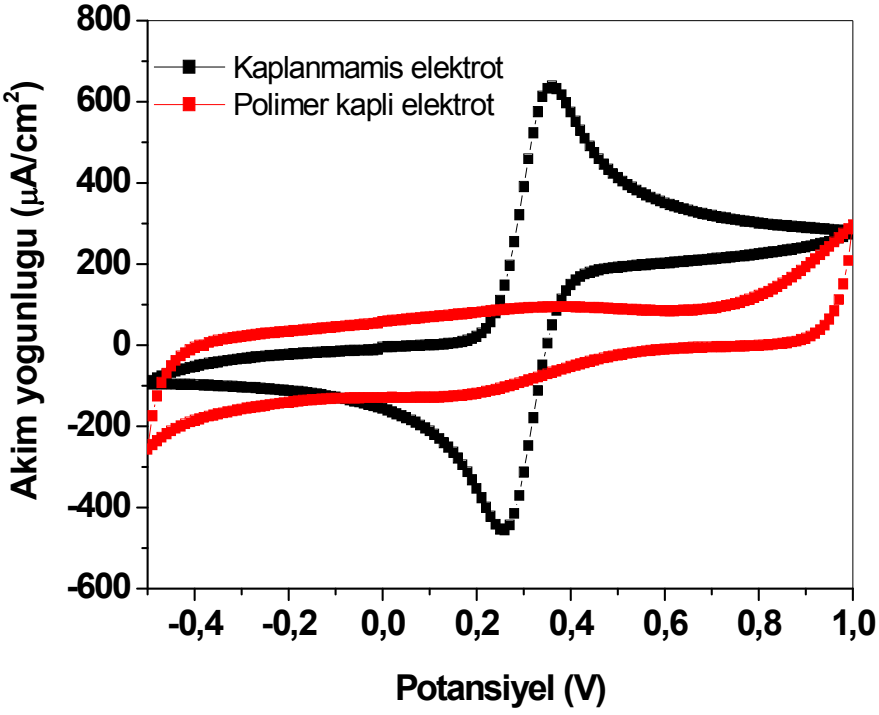
Şekil 4.18. Poli-DABDFABS filminin 0,1 M TBAP içeren asetonitrilde farklı potansiyel tarama hızlarında elde edilen dönüşümlü voltamogramların karşılaştırılması.

Şekil 4.19a'da görüldüğü gibi poli-DABDFABS filminin düşük potansiyel tarama hızı (10-70 mV/s) ve yüksek potansiyel tarama hızında (100-250 mV/s) ayrı ayrı yükseltgenme ve indirgenme pik akım şiddetlerinin potansiyel tarama hızı ve potansiyel tarama hızının karekköküne karşı nasıl bir değişim gösterdiği incelenmiş diğer polimer filmlerin davranışına benzer olarak düşük potansiyel tarama hızlarında etkin redoks prosesinin adsorpsiyon kontrollü, yüksek potansiyel tarama hızlarında difüzyon kontrollü gerçekleştiği bulunmuştur (Şekil 4.19d) (Bard and Faulkner 2001, Mu ve ark., 2011).



Şekil 4.19. Poli-DABDFABS filmine ait yükseltgenme ve indirgenme pik akım yoğunluklarının (a) ve (c) potansiyel tarama hızının (b) ve (d) potansiyel tarama hızının karakökünе karşı değişimi

Poli-DABDFABS'nin elektrokimyasal karakterizasyonu için 0,1 M TBAP/asetonitril çözeltisine ortamdaki derişimi 5,0 mM olacak şekilde siklopentadienildemir bileşiği ilave edilerek ferrosen redoks prob çözeltisi hazırlanmıştır. Şekil 4.20'deki voltamogramdan görüldüğü üzere yüzeyin polimer film ile kaplandığı anlaşılmıştır



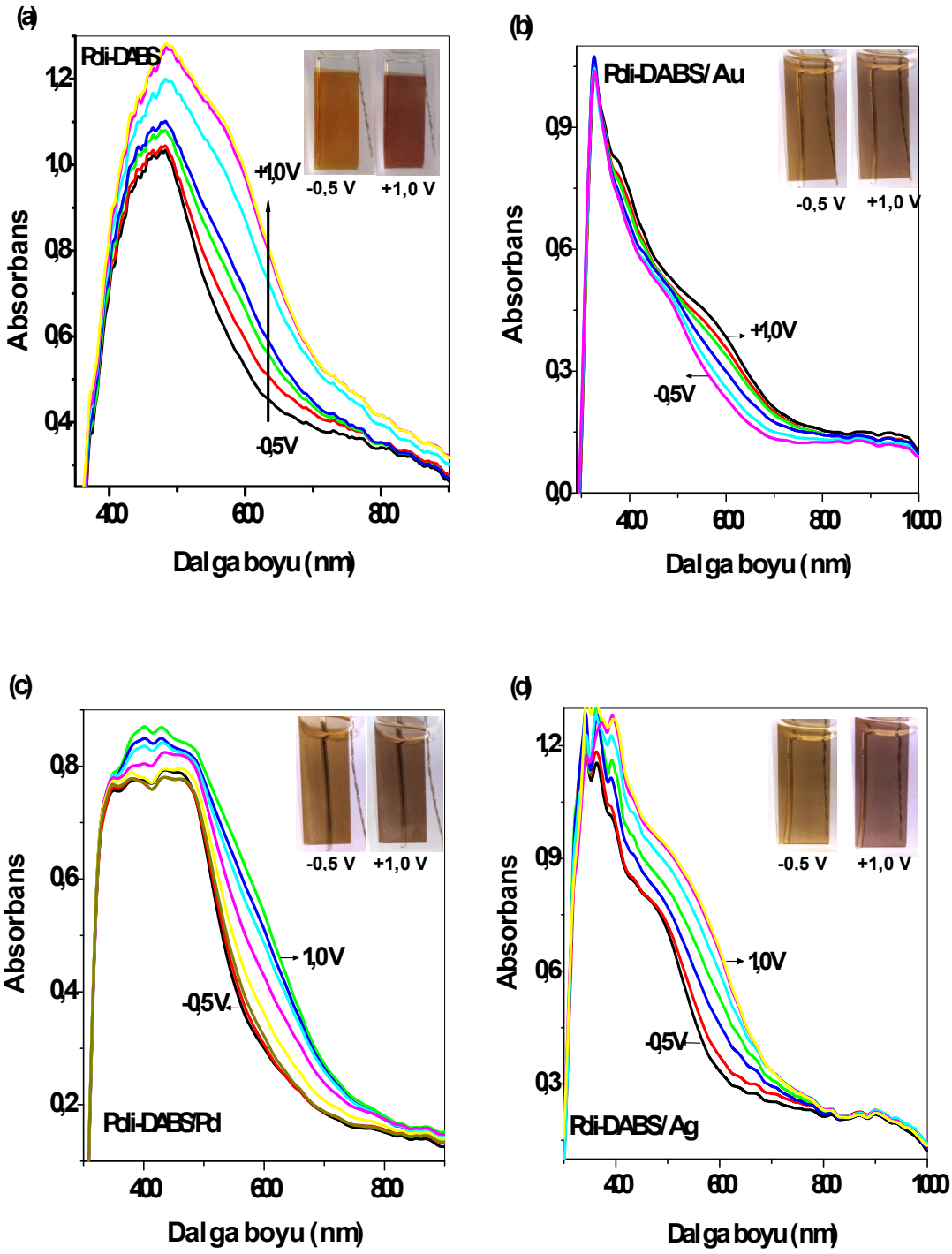
Şekil 4.20. Poli-DABDFABS kaplı ve kaplanmamış Pt disk elektrodun 5,0 mM ferrosen içeren 0,1 M TBAP/asetonitril çözeltisindeki dönüşümlü voltamogramların karşılaştırılması (100 mV/s).

4.2. Polimerlerin ve Polimer/Metal Kompozitlerin Elektrokromik Karakterizasyonu

4.2.1. Poli-DABS polimerinin ve poli-DABS/Au, poli-DABS/Pd ve poli-DABS/Ag kompozit filmlerin elektrokromik karakterizasyonu

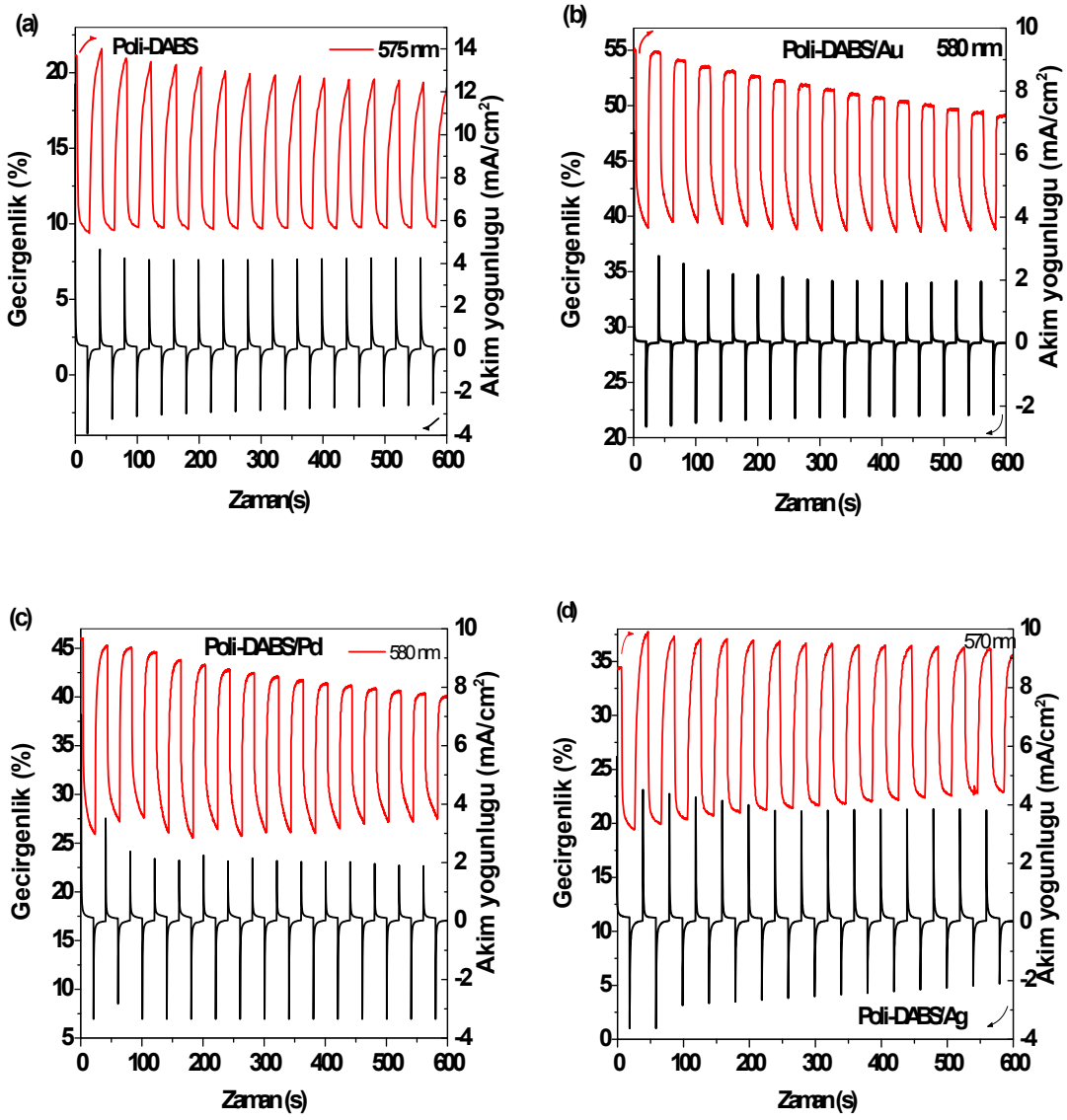
Çalışmamızın bu bölümünde uygun polimerizasyon koşullarında hazırlanmış poli-DABS polimeri ile poli-DABS/Au, poli-DABS/Pd ve poli-DABS/Ag kompozit filmlerin elektrokromik davranışları incelenmiş Şekil 4.21'de karşılaştırmalı olarak verilmiştir. Polimer ve polimer/metal kompozit filmlerine farklı potansiyel değerleri uygulanarak UV-görünür bölge absorpsiyon spektrumları kaydedilmiştir. Poli-DABS ve poli-DABS/Au, poli-DABS/Pd ve poli-DABS/Ag kompozit filmlerin π-π* geçişine karşılık gelen maksimum absorpsiyon dalga boyları sırasıyla 477 nm, 328 nm, yaklaşık 420 nm ve 360 nm'dir. Yapı içerisine biriktirilen metal parçacıkların polimerin optiksel davranışını etkilediği görülmüştür. Polimer film ile kompozit filmlerin nötral halden (-0,5 V) yükseltgenmiş (+1,0 V) duruma geçerken absorpsiyon şiddetlerinde artış ve

band genişlemesi meydana gelmiş, yeni bir band oluşumu gözlenmemiştir. Poli-DABS film +1,0 V'da koyu kahverengi, -0,5 V'da ise polimer filmin rengi açık kahverengi tonlarındadır.



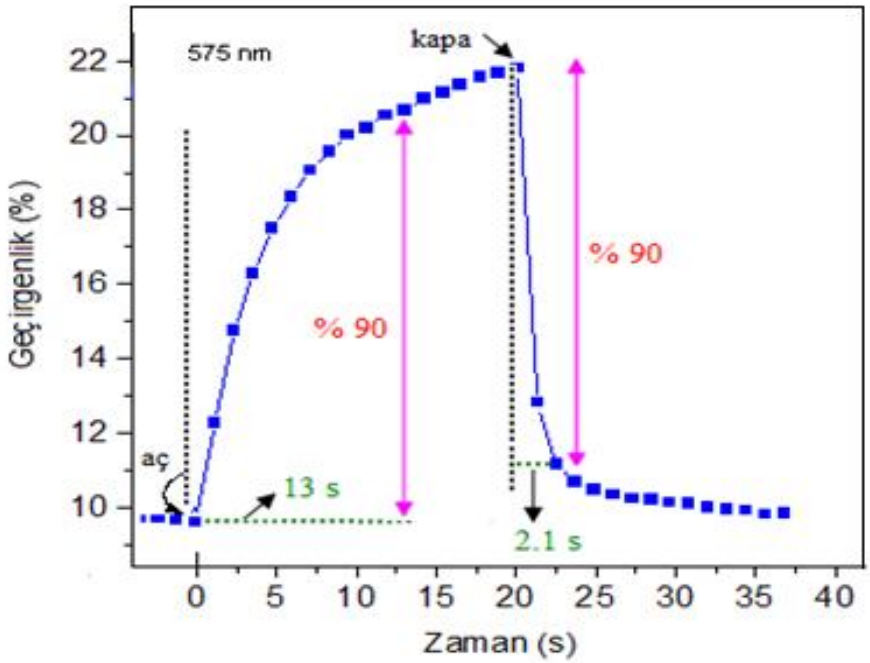
Şekil 4.21. (a) Poli-DABS filme ve (b) poli-DABS/Au, (c) poli-DABS/Pd ve (d) poli-DABS/Ag filmlere farklı voltajlar uygulanarak elde edilen UV-görünür bölge absorpsiyon spektrumu.

Poli-DABS polimeri ile poli-DABS/Au, poli-DABS/Pd ve poli-DABS/Ag kompozit filmlerin optik zıtlığı ve cevap süresini öğrenmek amacıyla çift potansiyel kronoamperometri tekniği ile eş zamanlı spektrumdaki değişimler izlenmiştir. Şekil 4.22'de -0,5 V ile +1,0 V potansiyel aralığında 20 s süre ile 30 kez voltaj uygulanarak elde edilen kronoamperomogramlar ve sabit dalga boylarında (maksimum zıtlık dalga boyu) elde edilen geçirgenlik değişimleri verilmiştir. Optik zıtlık poli-DABS polimeri için 575 nm'de yaklaşık %10, poli-DABS/Au, poli-DABS/Pd ve poli-DABS/Ag filmleri için 580 nm'de yaklaşık %15 olarak bulunmuştur. Polimer kompozitlerde elektrokatalitik aktiviteye bağlı olarak elektrokromik özelliğin arttığı gözlenmiştir.



Şekil 4.22. Poli-DABS filme poli-DABS/Au, poli-DABS/Pd ve poli-DABS/Ag filmlere ait kronoamperomogramlar ve eş zamanlı olarak elde edilen farklı dalga boylarındaki % geçirgenlik değişimleri.

Poli-DABS filminin aç-kapa (switching) özelliğini yani filmin bir renkten diğer bir renge ne kadar zaman içerisinde geçeceğini görmek önemlidir. Uygulanan potansiyel ile geçirgenlikte meydana gelen %90'lık değişim için geçen süre polimer filmin cevap süresini vermektedir. Şekil 4.23'de görüldüğü üzere 575 nm'de elde edilen geçirgenlik ölçümünde -0,5 V potansiyel uygulandığında filmin renk değişimi için gereken cevap süresi 13 s potansiyel yön değiştirdiğinde filmin buna cevap verme süresi 2,1 s olarak bulunmuştur.

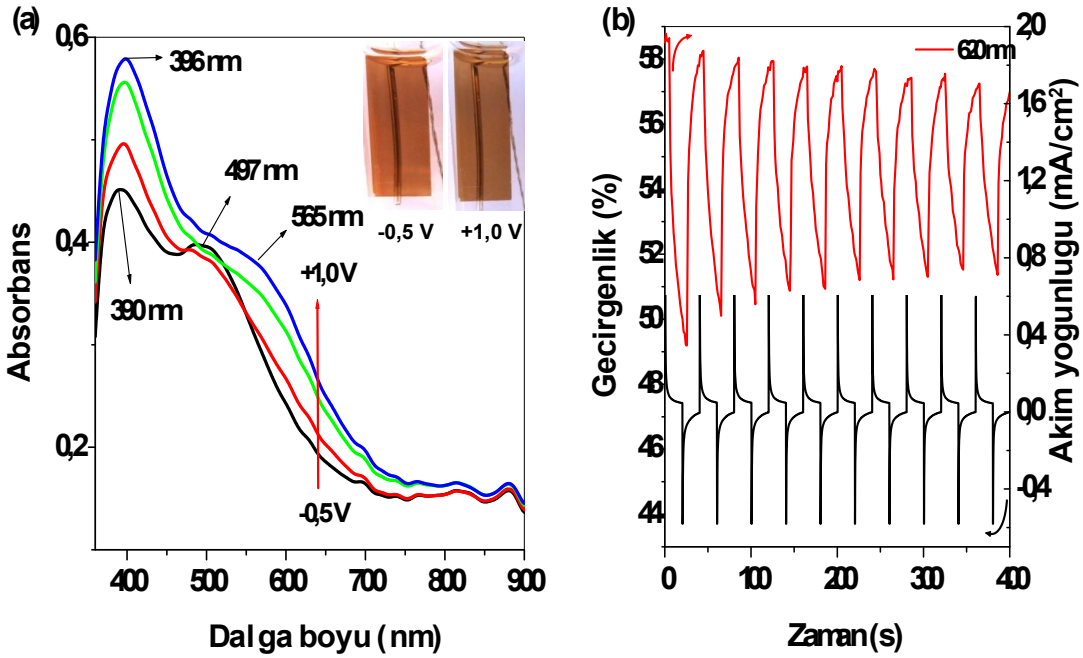


Şekil 4.23. 0,1 M TBAP/asetonitril çözeltisinde polimer kaplı ITO/cam elektroda -0,5 V ile +1,0 V aralığında uygulanan potansiyel ile geçirgenlikteki dinamik değişim

4.2.2. Poli-DABFABS polimerinin ve poli-DABFABS/Au, poli-DABFABS/Pd ve poli-DABFABS/Ag kompozit filmlerin elektrokromik karakterizasyonu

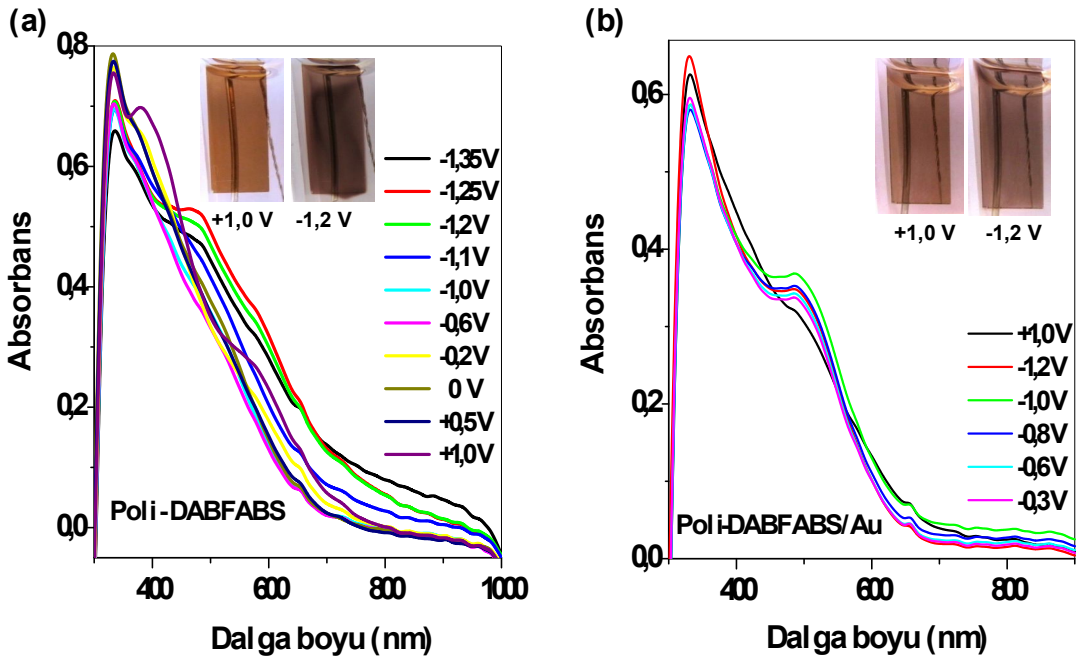
Poli-DABFABS filmi ve poli-DABFABS/Au, poli-DABFABS/Pd ve poli-DABFABS/Ag kompozit filmlerin voltaj etkisiyle optik özelliklerindeki değişimi incelemek amacıyla spektroelektrokimyasal çalışmalar gerçekleştirilmiştir. Poli-DABFABS filmin elektrokimyasal karakterizasyonu kısmında verilen cevap

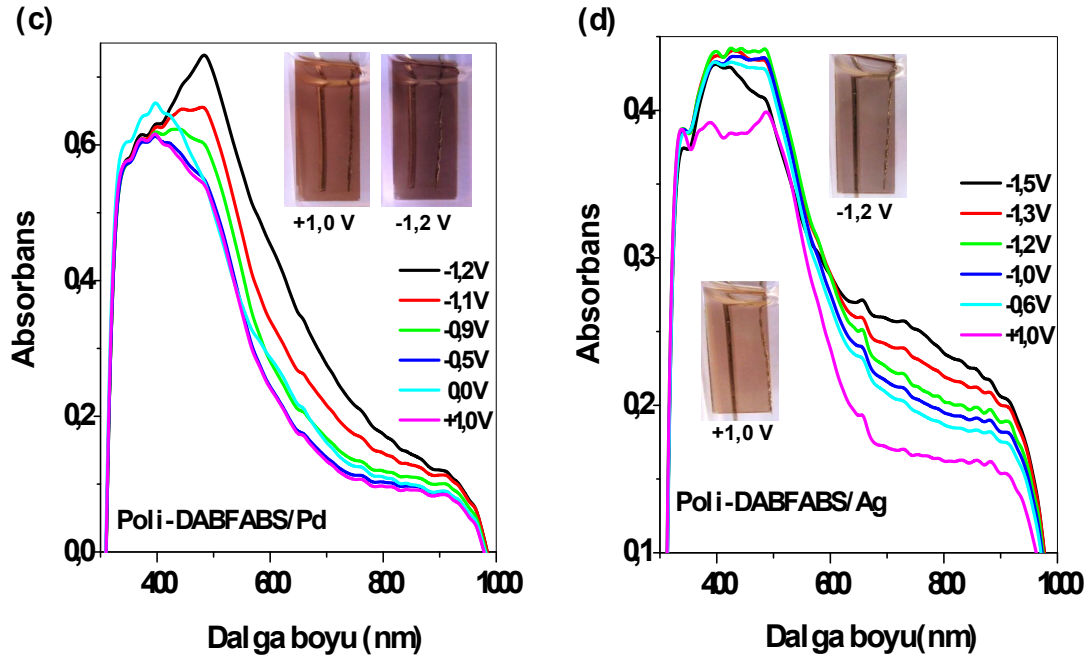
voltamogramları incelendiğinde polimer filmin farklı potansiyel aralıklarında farklı redoks özellikleri göstermesi nedeniyle hem (+1,0 V ile -0,5 V) potansiyel penceresi hem de (+1,0 V ile -1,2 V) potansiyel penceresinde voltajlar uygulanarak polimer film ve polimer/metal kompozit filmlerin optik davranışları incelenmiştir. Öncelikle polimer filmin (+1,0 V ile -0,5 V) potansiyel penceresinde elektrokromik davranışı incelenmiş ve nötral halde (-0,5 V) π-π* geçişine karşılık 390 nm ve 497 nm'de iki tane maksimum absorpsiyon bandı gözlemlenmiştir. Uygulanan voltaj etkisiyle 390 nm'deki absorpsiyon band şiddetinde artış band maksimumunda 6 nm kırmızıya kayma gözlenmiş ve 497 nm'deki absorpsiyon bandında azalma meydana gelmiş, buna karşılık polimerdeki polaron oluşumundan dolayı yaklaşık 600 nm dalga boyunda geniş yeni bir band gözlemlenmiştir (Şekil 4.24a). Nötral halde polimer filmin rengi turuncu tonlarında iken yükseltgenmiş halde kahve renkli bir film elde edilmiştir. Polimer filmin optik zıtlığı ve cevap süresini öğrenmek amacıyla çift potansiyel kronoamperometri tekniği ile eş zamanlı spektrumdaki değişimler izlenmiştir. Şekil 4.24b'de (-0,5 V ile +1,0 V) potansiyel aralığında 20 s süre ile 20 kez uygulanan voltaj ile 620 nm'de (maksimum zıtlık dalga boyu) elde edilen geçirgenlik değişimi verilmiştir. Optik zıtlık değeri 620 nm'de yaklaşık %6-8 olarak bulunmuştur.



Şekil 4.24. (a) Poli-DABFABS filmine -0,5 V ile +1,0 V aralığında farklı voltajlar uygulanarak elde edilen UV-görünür bölge absorpsiyon spektrumu (b) polimer filme ait kronoamperomogram ve eş zamanlı olarak elde edilen % geçirgenlik değişimi.

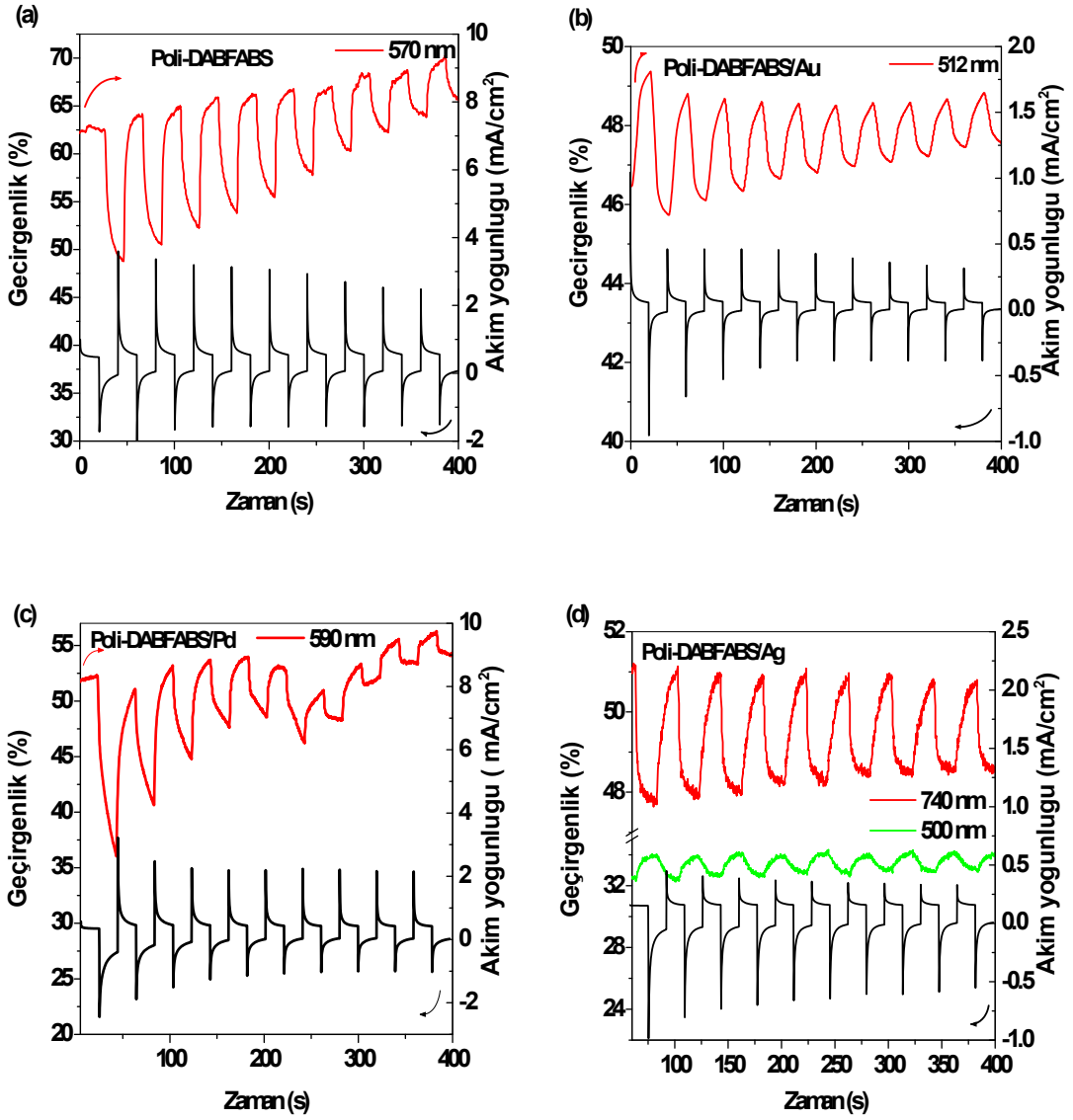
Poli-DABFABS filminin ve poli-DABFABS/Au, poli-DABFABS/Pd ve poli-DABFABS/Ag kompozit filmlerin hem (+1,0 V ile -0,5 V) potansiyel penceresi hem de (+1,0 V ile -1,2 V) potansiyel penceresinde farklı voltajlar uygulanarak elektrokromik özellikleri incelenmiş Şekil 4.25'de verilmiştir. Polimer ve polimer/metal kompozitlerin maksimum absorpsiyon dalga boylarında farklılıklar gözlenmiş uygulanan negatif voltaj miktarı arttıkça polimer zincirinde meydana gelen polaronik (radikal anyon) ve bipolaronik yapıya bağlı olarak daha uzun dalga boylarında yeni band oluşumu ve şiddetinin arttığı gözlenmiştir. Polimer filmin indirgenmiş halinin rengi, yükseltgenmiş haline benzer bir renk tonu olan gri-kahverengiye dönüşmüş ancak kararsız olması nedeniyle elektrot yüzeyinden aktığı görülmüştür.





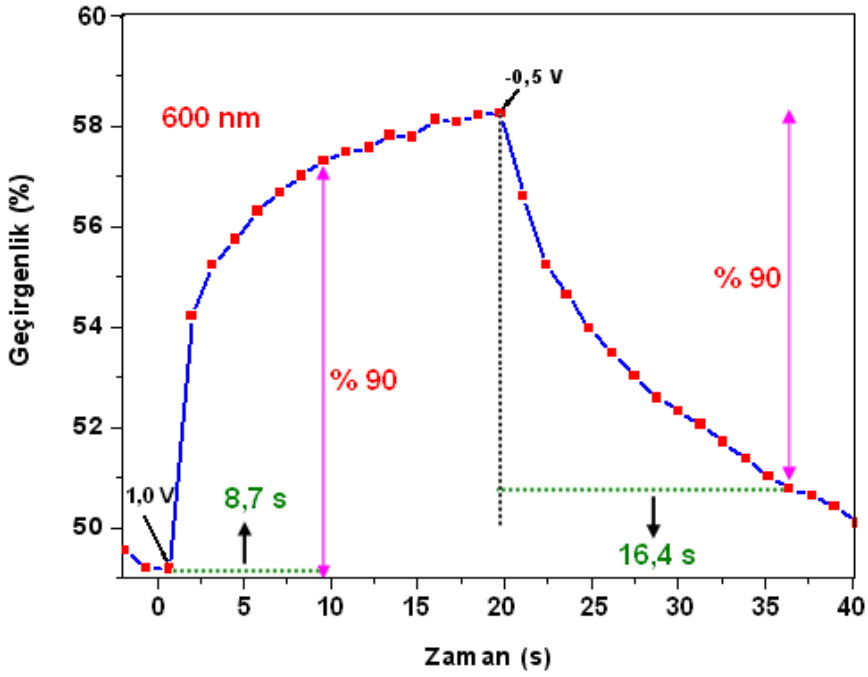
Şekil 4.25. (a) Poli-DABFABS filme ve (b) poli-DABFABS/Au, (c) poli-DABFABS/Pd ve (d) poli-DABFABS/Ag filmlere farklı voltajlar uygulanarak elde edilen UV-görünür bölge absorpsiyon spektrumu.

Poli-DABFABS filmi ve poli-DABFABS/Au, poli-DABFABS/Pd ve poli-DABFABS/Ag kompozit filmlerine çift potansiyel kronoamperometri tekniği ile (-1,2 V ile +1,0 V) potansiyel aralığında 20 s süre ile 20 kez voltaj uygulanmış eş zamanlı spektrumdaki değişimler izlenmiştir. Sabit dalga boylarında (maksimum zıtlık dalga boyu) elde edilen optik zıtlık değerleri poli-DABFABS polimeri için 570 nm'de yaklaşık %3-10, poli-DABFABS/Au filmi için 512 nm'de yaklaşık %2-4, poli-DABFABS/Pd filmi için 590 nm'de %2-10 ve poli-DABFABS/Ag filmi için 500 nm'de %2 ve 740 nm'de yaklaşık %4 olarak bulunmuştur. Hem polimer hemde kompozit filmlerin başlangıçta yüksek optik zıtlık değerleri gösterdiği ancak polimerin indirgenmiş formunun kararsız olması nedeniyle uygulanan voltaj ile filmin yeterli elektrokromik cevap sergileyemediği görülmüştür (Şekil 4.26) .



Şekil 4.26. (a) Poli-DABFABS filme (b) poli-DABFABS/Au, (c) poli-DABFABS/Pd ve (d) poli-DABFABS/Ag filmlere ait kronoamperomogramlar ve eş zamanlı olarak elde edilen farklı dalga boylarındaki % geçirgenlik değişimleri.

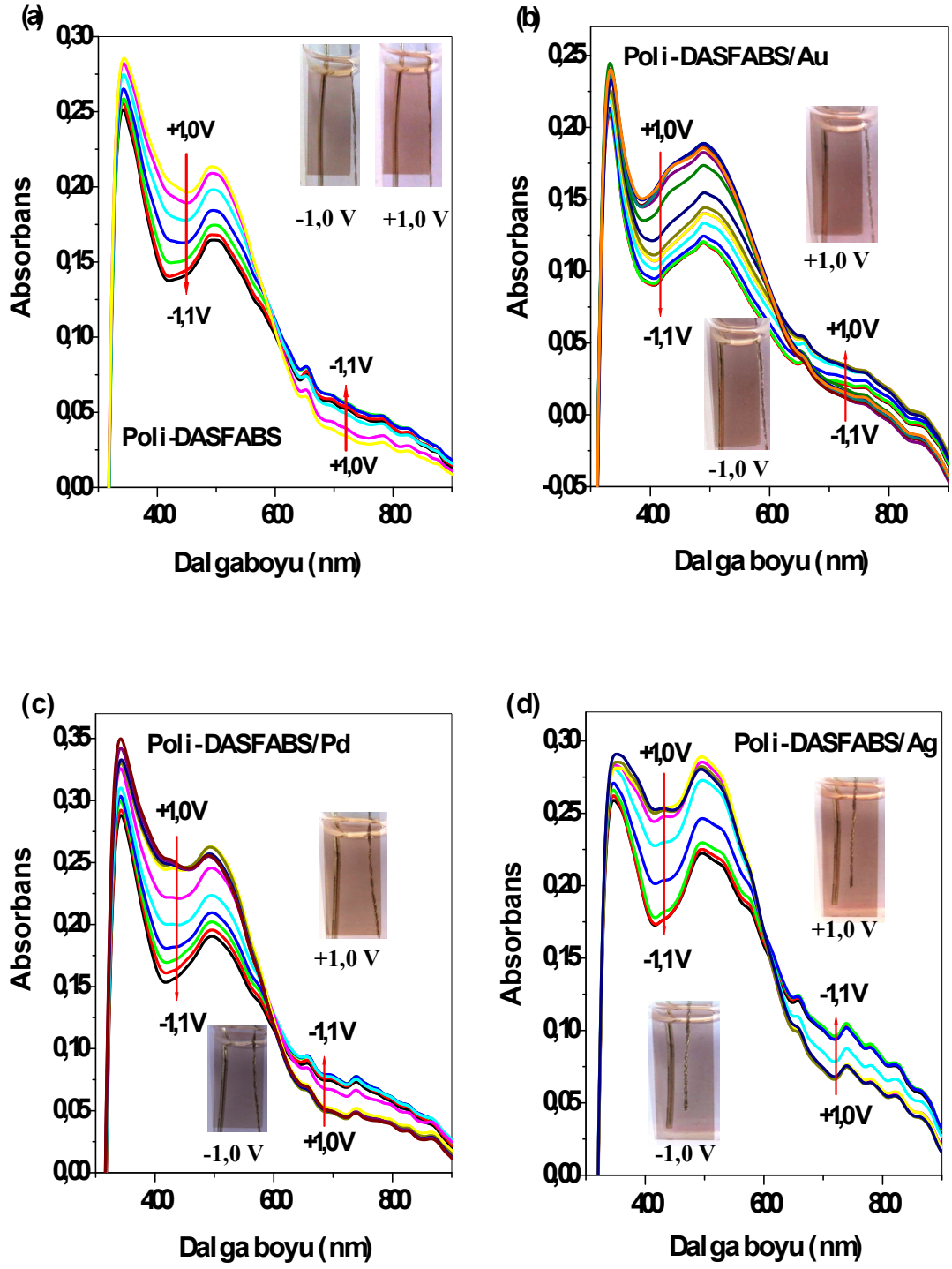
Uygulanan potansiyel ile geçirgenlikte meydana gelen %90'lık değişim için geçen süre polimer filmin cevap süresini vermektedir. Şekil 4.27'de görüldüğü üzere 600 nm'de elde edilen geçirgenlik ölçümünde -0,5 V potansiyel uygulandığında filmin renk değişimi için gereken cevap süresi 8,7 s potansiyel yön değiştirdiğinde filmin buna cevap verme süresi 16,4 s olarak bulunmuştur.



Şekil 4.27. 0,1 M TBAP/asetonitril çözeltisinde polimer kaplı ITO/cam elektroda -0,5 V ile +1,0 V aralığında uygulanan potansiyel ile geçirgenlikteki dinamik değişim

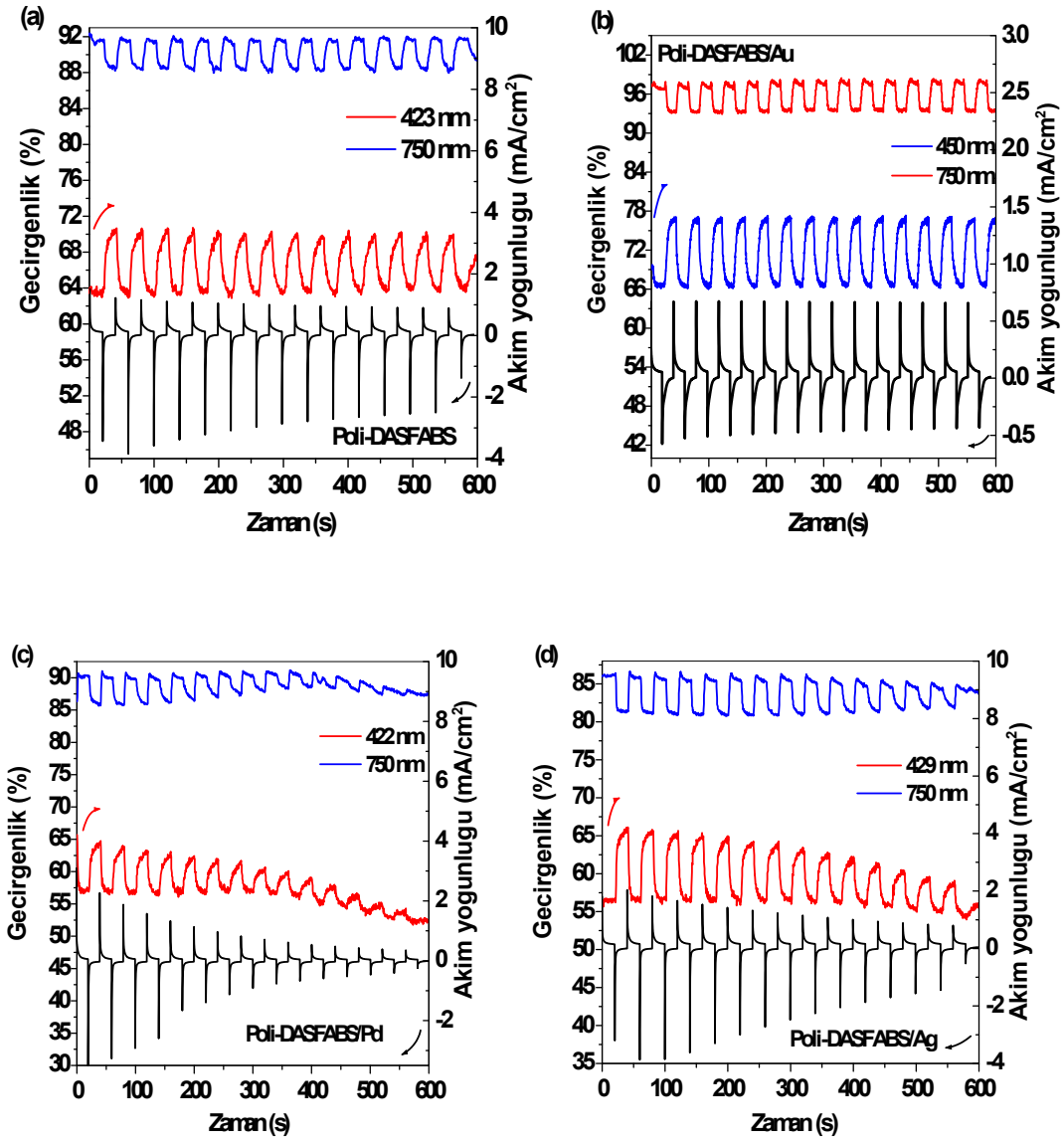
4.2.3. Poli-DASFABS polimerinin ve poli-DASFABS/Au, poli-DASFABS/Pd ve poli-DASFABS/Ag kompozit filmlerin elektrokromik karakterizasyonu

Poli-DASFABS filmi ve poli-DASFABS/Au, poli-DASFABS/Pd ve poli-DASFABS/Ag kompozit filmlerin voltaj değişimlerinin etkisi ile optik davranışları incelenmiş ve UV-görünür bölge absorpsiyon spektrumları kaydedilmiştir (Şekil 4.28). Polimer film ve polimer/metal kompozit filmlerin yükseltgenmiş durumda (+1,0 V) iken π-π* geçişinden dolayı 342 nm ve 496 nm dalga boylarında maksimum absorpsiyon yapmaktadır. Polimer filme uygulanan negatif voltajlar sonucunda bu dalga boylarında absorpsiyon şiddetinde azalma meydana gelmiş ve aynı zamanda spektrumda 600 nm ve daha uzun dalga boylarında yük taşıyıcı absorpsiyon bandlarının oluşumuna dayalı yeni geniş bir band meydana gelmiştir. Yük taşıyıcı bandların ortaya çıkması polaronik ve bipolaronik türlerin oluşumuna atfedilmektedir (Cheng ve ark., 2012).



Şekil 4.28. (a) Poli-DASFABS filme ve (b) poli-DASFABS/Au (c) poli-DASFABS/Pd (d) poli-DASFABS/Ag kompozit filmlerine -1,1 V ile +1,0 V arasında değişen değerlerde voltajlar uygulanarak elde edilen UV-görünür bölge absorpsiyon spektrumları.

Poli-DASFABS filmin ve poli-DASFABS/Au poli-DASFABS/Pd poli-DASFABS/Ag kompozit filmlerin optik zıtlığı ve cevap süresini öğrenmek amacıyla çift potansiyel kronoamperometri tekniği ile eş zamanlı olarak spektrumdaki değişimler izlenmiştir.

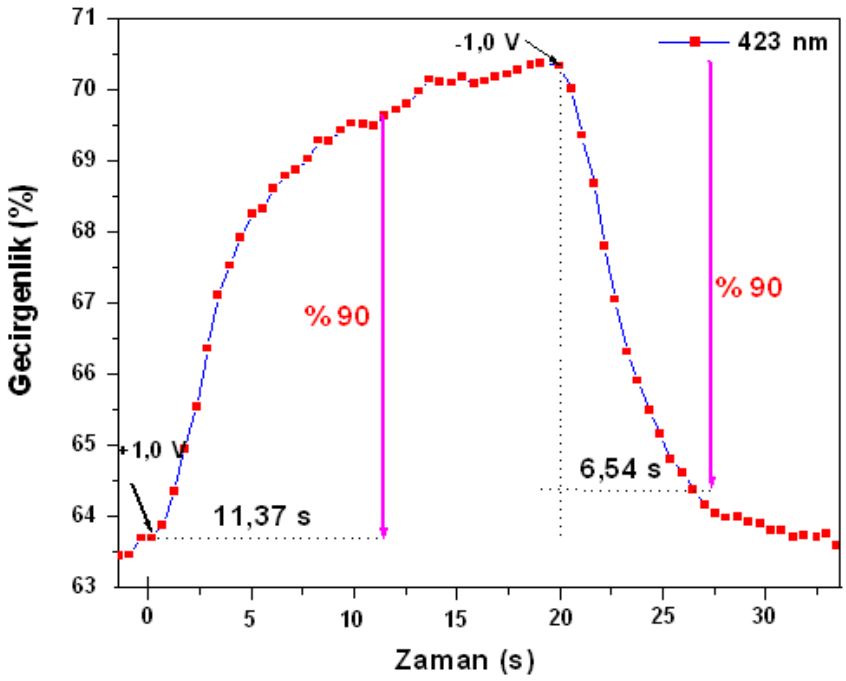


Şekil 4.29. (a) Poli-DASFABS filmin ve (b) poli-DASFABS/Au (c) poli-DASFABS/Pd (d) poli-DASFABS/Ag kompozit filmlerine ait kronoamperomogramlar ve eş zamanlı olarak farklı dalga boylarında elde edilen % geçirgenlik değişimleri.

Şekil 4.29'da filmlere ait sabit dalga boylarında (maksimum zıtlık dalga boyu) elde edilen geçirgenlik değişimleri ve 20 s süre ile 30 kez (-1,1 V ile +1,0 V) potansiyel aralığında ölçülen kronoamperomogramlar verilmiştir. Optik zıtlık poli-DASFABS

polimeri için 423 nm'de yaklaşık %5-6 ve 700 nm'de ise yaklaşık %3-4 olarak bulunmuştur (Şekil 4.29a). Poli-DASFABS/Au kompozit filmi için optik zıtlık yaklaşık 450 nm'de %12 ve 750 nm'de yaklaşık %5-6 olarak bulunmuştur. Bu sonuç yapıya biriktirilen Au parçacıklarının poli-DASFABS filmin elektrokromik özelliğini iyileştirdiğini göstermiştir (Şekil 4.29b). Şekil 4.29c'den görüldüğü üzere poli-DASFABS/Pd kompozit filmin 422 nm'deki optik zıtlığı yaklaşık %1-7, 750 nm'de ise %1-4 arasında değişim göstermiş uygulanan voltaj etisiyle filmin kararlı bir elektrokimyasal ve elektrokromik davranış sergileyemediği gözlenmiştir. Poli-DASFABS/Ag kompozit filmi ise 429 nm'de yaklaşık %5-10 ve 750 nm'de yaklaşık %2-4 arasında bir değişim göstermiştir (Şekil 4.29d).

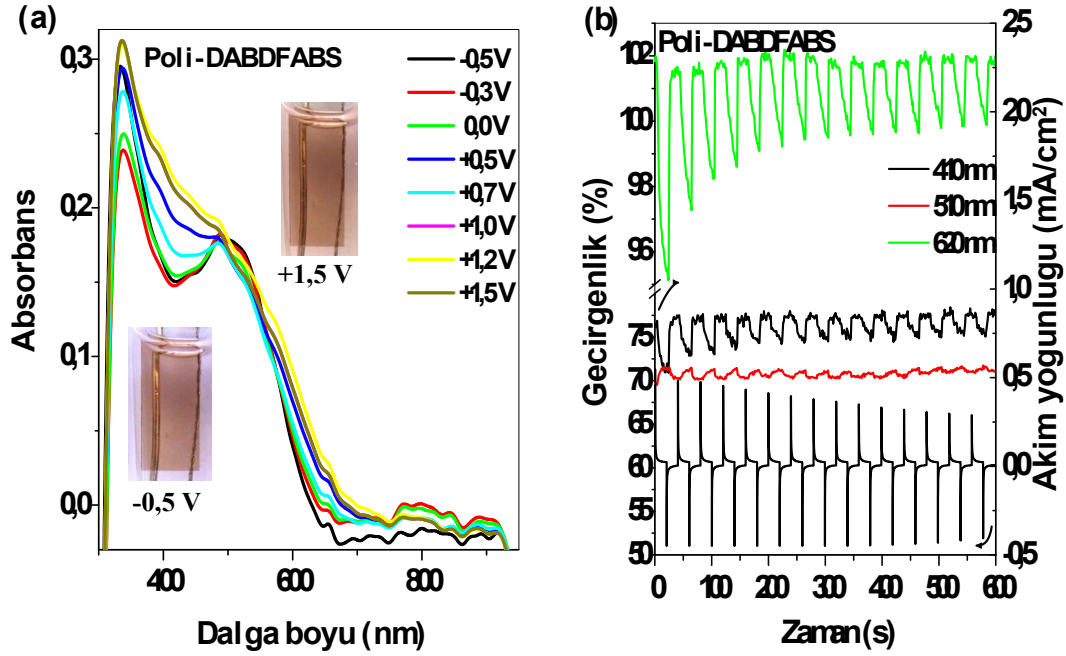
Poli-DASFABS filminin uygulanan potansiyel ile bir renkten diğer bir renge ne kadar zaman içerisinde geçeceğini görmek için, geçirgenlikte meydana gelen %90'lık değişim için geçen süre hesaplanmıştır. Şekil 4.30'da görüldüğü üzere 450 nm'de elde edilen geçirgenlik ölçümünde -1,0 V potansiyel uygulandığında filmin renk değişimi için gereken cevap süresi 14,4 s potansiyel yön değiştirdiğinde filmin buna cevap verme süresi 5,6 s olarak bulunmuştur.



Şekil 4.30. Poli-DASFABS filmine uygulanan potansiyel ile geçirgenlikteki dinamik değişim

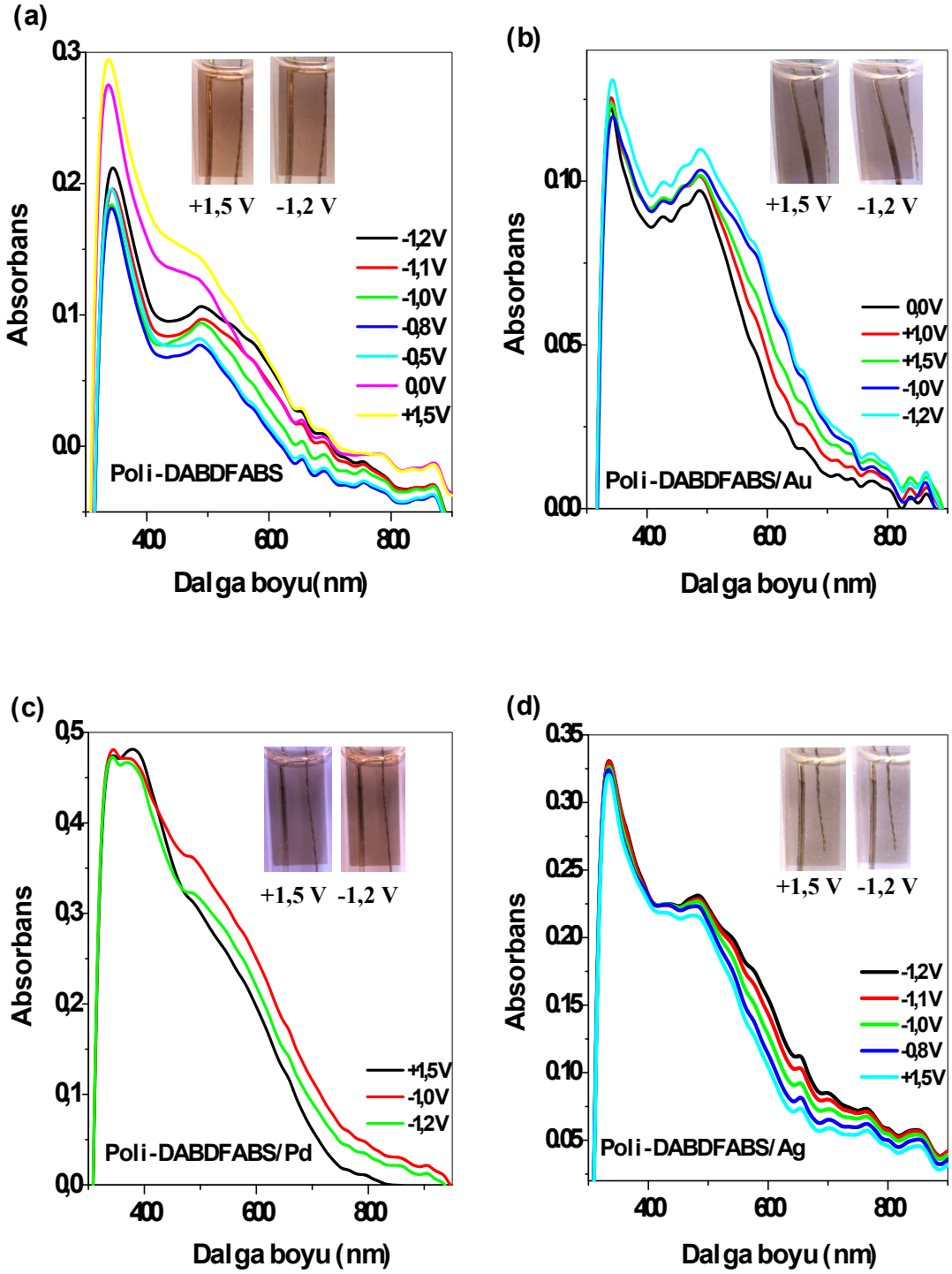
4.2.4 Poli-DABDFABS polimerinin ve poli-DABDFABS/Au, poli-DABDFABS/Pd ve poli-DABDFABS/Ag kompozit filmlerin elektrokromik karakterizasyonu

Poli-DABDFABS filmi ve poli-DABDFABS/Au, poli-DABDFABS/Pd ve poli-DABDFABS/Ag kompozit filmlerin voltaj etkisiyle optik özelliklerindeki değişim araştırılmıştır. Poli-DABDFABS filmin farklı potansiyel aralıklarında farklı redoks özellikleri göstermesi nedeniyle yükseltgenmiş ve nötral durum arasında (+1,5 V ile -0,5 V) ayrıca yükseltgenmiş ve indirgenmiş durum arasında (+1,5 V ile -1,2 V) voltajlar uygulanarak optik davranışı incelenmiştir. Öncelikle polimer filmin (+1,5 V ile -0,5 V) potansiyel penceresinde elektrokromik davranışı incelenmiş ve nötral halde (-0,5 V) π-π^* geçişine karşılık 336 nm ve 507 nm'de iki tane maksimum absorpsiyon bandı gözlemlenmiştir. Uygulanan pozitif voltaj etkisiyle 336 nm'deki absorpsiyon band şiddetinde artış ve 507 nm'deki absorpsiyon bandında azalma meydana gelmiş, buna karşılık polimerdeki polaron oluşumundan dolayı yaklaşık 560 nm ve daha uzun dalga boylarında yeni band oluşumu gözlenmiştir (Şekil 4.31a). Polimer filmin optik zıtlığı ve cevap süresini öğrenmek amacıyla çift potansiyel kronoamperometri tekniği ile eş zamanlı spektrumdaki değişimler izlenmiştir. Polimer filmin 410 nm, 520 nm ve 620 nm sabit dalga boylarında (maksimum zıtlık dalga boyu) optik zıtlık değerleri sırasıyla yaklaşık %4, %1 ve %4-5 olarak bulunmuş ve 20s süre (-0,5 V ile +1,5 V) aralığında 30 kez voltaj uygulanarak elde edilen kronoamperomogram Şekil 4.31b'de verilmiştir.



Şekil 4.31. (a) Poli-DABDFABS filmine -0,5 V ile +1,5 V aralığında farklı voltajlar uygulanarak elde edilen UV- görünür bölge absorpsiyon spektrumu (b) polimer filme ait kronoamperomogram ve eş zamanlı olarak elde edilen % geçirgenlik değişimi.

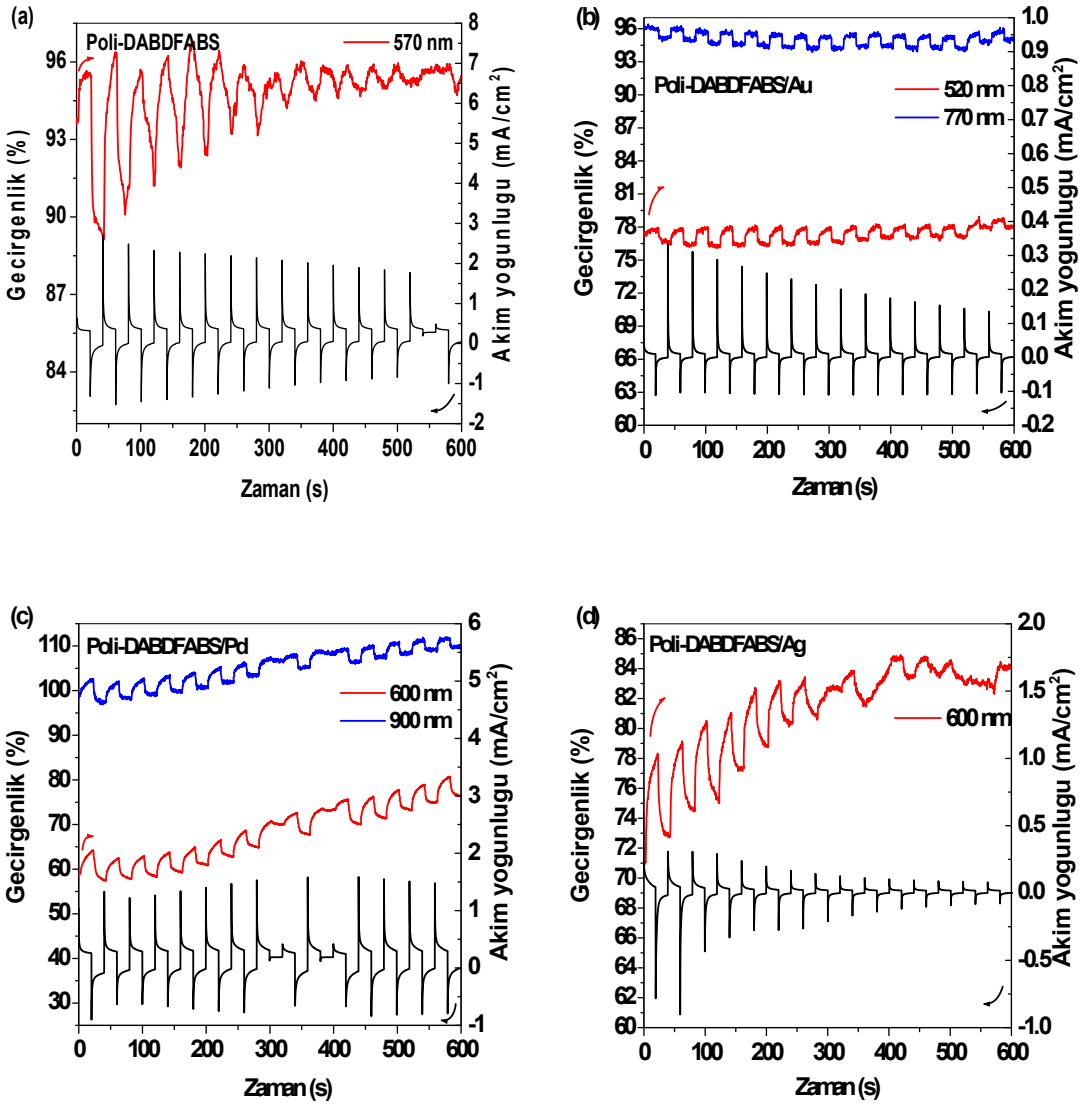
Şekil 4.32'de poli-DABDFABS filmi ve poli-DABDFABS/Au, poli-DABDFABS/Pd ve poli-DABDFABS/Ag kompozit filmlerin yükseltgenmiş ve nötral formu (-0,5 V ile +1,5 V) ile yükseltgenmiş ve indirgenmiş formları (-1,2 V ile +1,5 V) arasında elektrokromik özellikleri incelenmiştir. Polimer ve polimer/metal kompozit filmlere +1,5 V'dan -0,5 V'a kadar değişen değerlerde voltajlar uygulanmış ve absorpsiyon band şiddetlerinde azalma meydana gelmiştir. Ayrıca filmlere -0,5 V'dan -1,2 V'a kadar negatif voltajlar uygulanmış ve Şekil 4.32 içerisinde verilen spektrumlardan görüldüğü üzere absorpsiyon band şiddetlerinde artış meydana gelmiştir.



Şekil 4.32. (a) Poli-DABDFABS filme ve (b) poli-DABDFABS/Au, (c) poli-DABDFABS/Pd ve (d) poli-DABDFABS/Ag filmlere farklı voltajlar uygulanarak elde edilen uv-görünür bölge absorpsiyon spektrumu.

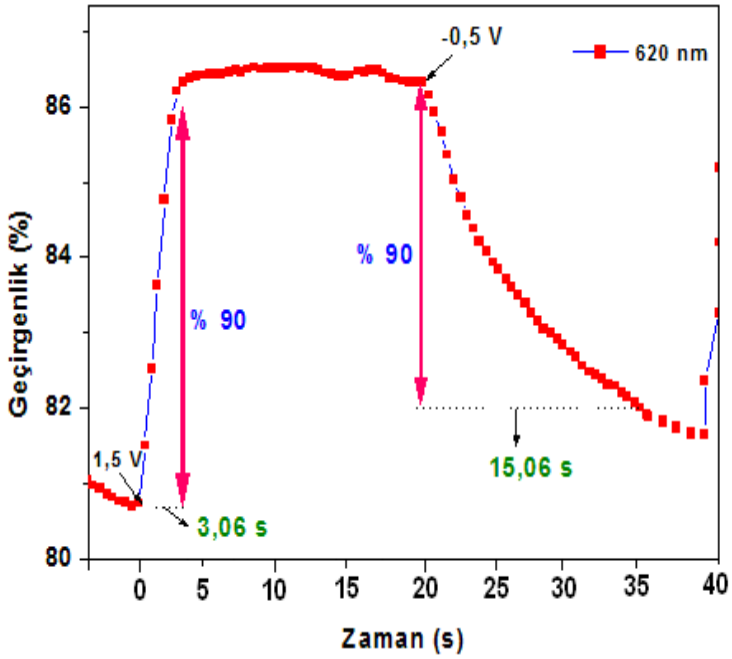
Poli-DABDFABS filmi ve poli-DABDFABS/Au, poli-DABDFABS/Pd ve poli-DABDFABS/Ag fimlerine (-1,2 V ile +1,5 V) potansiyel aralığında 20 s süre ile 30 kez

voltaj uygulanmış eş zamanlı sabit dalga boylarında (maksimum zıtlık dalga boyu) geçirgenlik değişimleri incelenmiştir. Elde edilen optik zıtlık değerleri poli-DABDFABS polimeri için 570 nm'de yaklaşık %1-6, poli-DABDFABS/Au filmi için 520 ve 770 nm'de yaklaşık %1-2 ve, poli-DABDFABS/Pd filmi için 600 ve 900 nm'de %2-4 ve poli-DABDFABS/Ag filmi için 600 nm'de %1-4 olarak bulunmuştur. Bu sonuçlar polimer filmlerin yükseltgenmiş ve indirgenmiş formları arasında kararsız elektrokimyasal ve elektrokromik özelliklere sahip olduklarını göstermiştir (Şekil 4.33).



Şekil 4.33. (a) Poli-DABDFABS filme (b) poli-DABDFABS/Au, (c) poli-DABDFABS/Pd ve (d) poli-DABDFABS/Ag filmlere ait kronoamperomogramlar ve eş zamanlı olarak elde edilen farklı dalga boylarındaki % geçirgenlik değişimleri.

Şekil 4.34'de görüldüğü üzere poli-DABDFABS filminin 620 nm'de elde edilen geçirgenlik ölçümünde 1,5 V potansiyel uygulandığında filmin renk değişimi için gereken cevap süresi 3,06 s potansiyel yön değiştirdiğinde filmin buna cevap verme süresi 15,06 s olarak bulunmuştur.



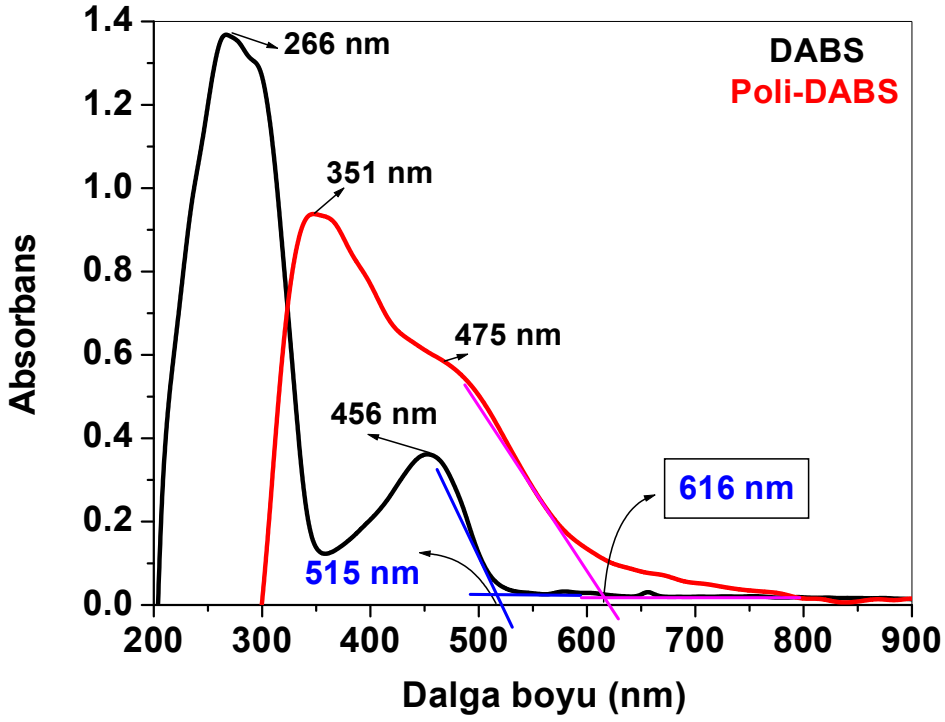
Şekil 4.34. Poli-DABDFABS filmine uygulanan potansiyel ile geçirgenlikteki dinamik değişim

4.3. Monomerlerin ve Polimerlerin Optik Karakterizasyonu

4.3.1. DABS ve poli-DABS'in optik karakterizasyonu

10^{-2} mM DABS monomerinin ve poli-DABS kaplı ITO/cam elektrodun asetonitril çözeltilerindeki UV-görünür bölge absorpsiyon spektrumları Şekil 4.35'de karşılaştırılarak verilmiştir. DABS monomerinin 266 nm ve 456 nm'de şiddetli iki maksimum absorpsiyon bandı verdiği, poli-DABS filmin ise 351 nm'de şiddetli, 475 nm omuz şeklinde iki maksimum absorpsiyon bandı verdiği gözlenmiştir. DABS monomerine ait 266 nm'deki bandın -N=N- köprü grubundaki π-π* elektronik geçişlerine ait olduğu düşünülmektedir. 456 nm'deki band ise heterosiklik benzo[c]sinnolin bileşiğindeki aromatik halka ile -N=N- köprü grubu arasındaki konjügasyondan ya da molekül içi yük transferinden dolayı oluşan π-π* geçişlerine atfedilmektedir (Sıdır ve ark.,). Hem monomer hemde polimerde gözlenen bu karakteristik bandların, polimerde polimerizasyondan dolayı artan konjügasyon ile daha

uzun dalga boyuna kaydığı gözlenmiştir. Bu sonuç iletken bir polimer üretildiğini desteklemektedir. Optik band boşluğu, polimerin uv-görünür bölge absorbsiyon spektrumunda en düşük enerjili geçişe çizilen teğet ile belirlenir ve bu teğet ve apsisin kesişimi molekülün optik band boşluğu (E_g) değerini verir. (Patil ve ark., 1988). DABS monomeri ve poli-DABS filmin en düşük enerjili absorpsiyon eşiği (λ_{edge}) değerleri sırasıyla 515 nm ve 616 nm olarak belirlenmiştir. Böylece DABS monomeri ve poli-DABS filmin optik bant boşluğu (E_g) değerleri sırasıyla 2,4 eV ve 2,01 eV olarak hesaplanmıştır.

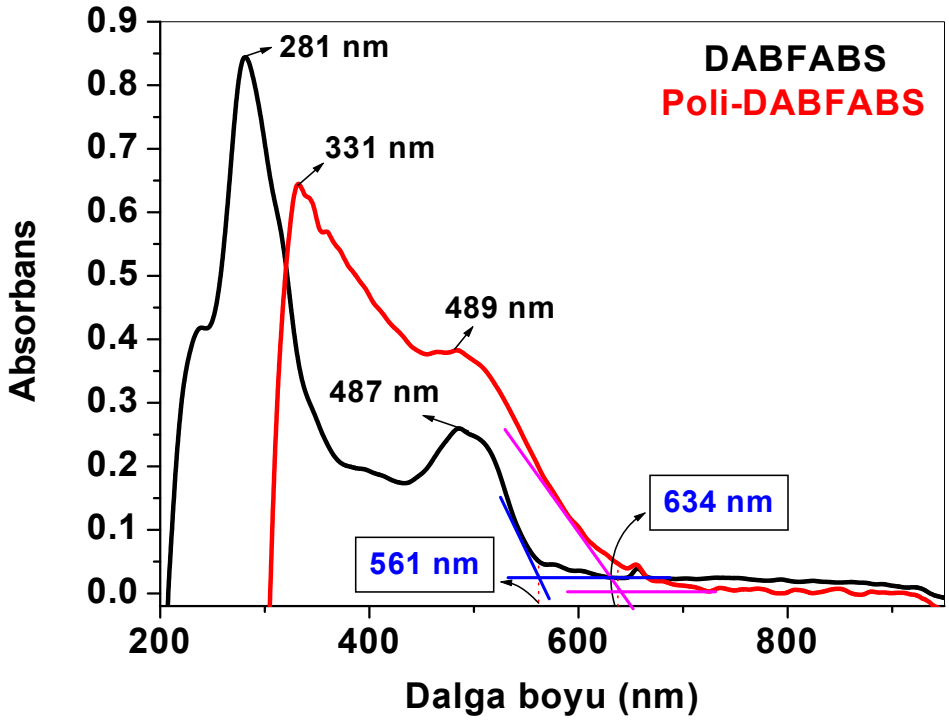


Şekil 4.35. DABS monomeri ile poli-DABS filmin asetonitril çözeltilerindeki UV-görünür bölge absorpsiyon spektrumlarının karşılaştırılması.

4.3.2. DABFABS ve poli-DABFABS'in optik karakterizasyonu

Şekil 4.36'da 10^{-2} mM DABFABS monomerinin ve poli-DABFABS kaplı ITO/cam elektrodun asetonitril çözeltilerindeki UV-görünür bölge absorpsiyon spektrumları karşılaştırılarak verilmiştir. DABFABS monomerinin 281 nm ve 487 nm'de, poli-DABFABS filmin ise 331 nm ve 489 nm'de iki belirgin maksimum absorpsiyon bandı verdiği gözlenmiştir. 281 nm'deki band -N=N- köprü grubundaki π-π* elektronik geçişlerine, 487 nm'de band ise molekül içi yük transferinden dolayı

oluşan π-π* elektronik geçişlerine atfedilmiştir. Monomer ile polimer filmin farklı dalga boylarında benzer absorpsiyon davranışı sergilemesi ve polimere ait bandların daha uzun dalga boylarına kayması polimer filmin sentezlendiğini desteklemektedir. Monomer ve polimerin E_g değerlerini bulabilmek için DABFABS monomeri ve poli-DABFABS filmin en düşük enerjili absorpsiyon eşiği (λ_{onset}) değerleri sırasıyla 561 nm ve 634 nm olarak belirlenmiştir. Böylece DABFABS monomeri ve poli-DABFABS filmin optik bant boşluğu (E_g) değerleri sırasıyla 2,2 eV ve 1,95 eV olarak hesaplanmıştır.

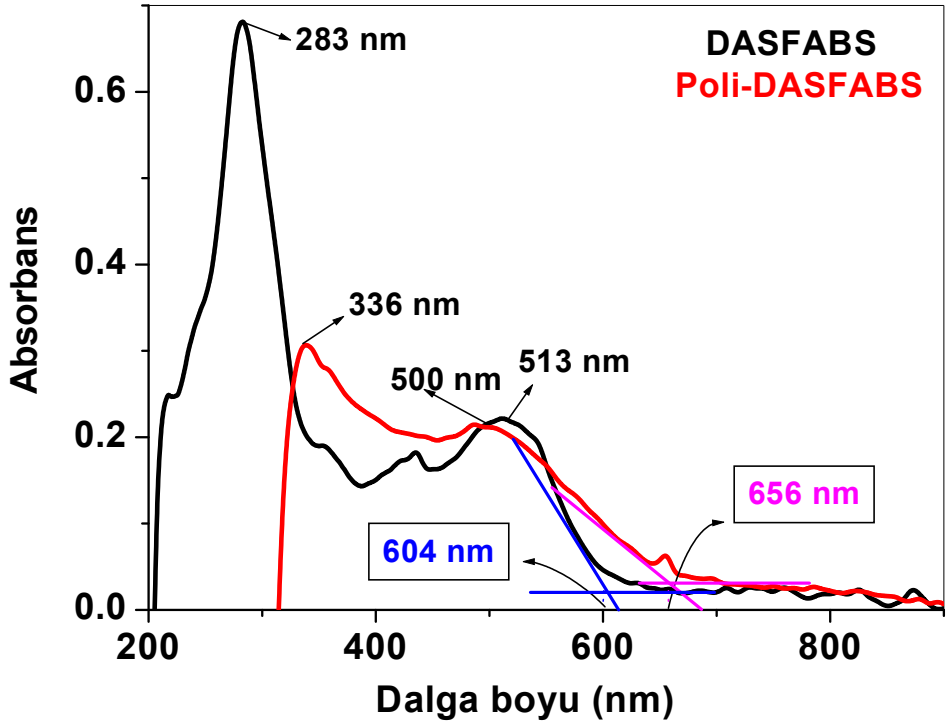


Şekil 4.36. DABFABS monomeri ile poli-DABFABS filmin asetonitril çözeltilerindeki UV-görünür bölge absorpsiyon spektrumlarının karşılaştırılması.

4.3.3. DASFABS ve poli-DASFABS'in optik karakterizasyonu

Şekil 4.37'de 10^{-2} mM DASFABS monomerinin ve poli-DASFABS kaplı ITO/cam elektrodun asetonitril çözeltilerindeki UV-görünür bölge absorpsiyon spektrumları karşılaştırılarak verilmiştir. DASFABS monomerine ait 283 nm'de şiddetli, 437 nm düşük ve 513 nm'de şiddetli üç belirgin maksimum absorpsiyon bandı gözlenmiştir. Poli-DASFABS filmin ise 336 nm ve 500 nm'de iki belirgin maksimum absorpsiyon bandı verdiği gözlenmiştir. DASFABS bileşiğinin optik davranışının

DABFABS bileşiği ile uyumlu olması 283 nm'deki absorpsiyon maksimumunun -N=N- köprü grublarındaki π-π* elektronik geçişlerine karşılık geldiğini desteklemiştir. 513 nm'de şiddetli maksimum absorpsiyon bandı ise bileşiğin yük-transfer karakteri ile bütün elektronik sistemini içeren π-π* geçişine atfedilmiştir (Rageh, 2004). Monomer ve polimerin E_g değerlerini bulabilmek için DASFABS monomeri ve poli-DASFABS filmin en düşük enerjili absorpsiyon eşiği (λ_{edge}) değerleri sırasıyla 604 nm ve 656 nm olarak belirlenmiştir. DASFABS monomeri ve poli-DASFABS filmin hesaplanan optik bant boşluğu (E_g) değerleri sırasıyla 2,05 eV ve 1,89 eV olarak hesaplanmıştır. Monomer ile polimer filmin farklı dalga boylarında benzer absorpsiyon davranışı sergilemesi ve polimere ait bandların daha uzun dalga boylarına kayması polimer filmin sentezlendiğini desteklemektedir.

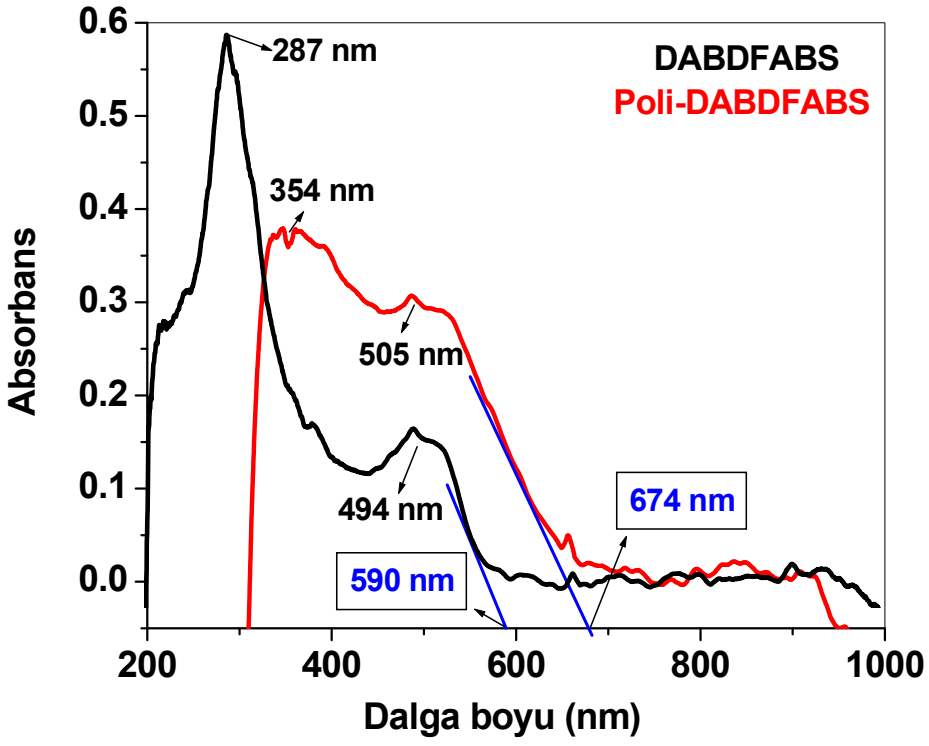


Şekil 4.37. DASFABS monomeri ile poli-DASFABS filmin asetonitril çözeltilerindeki UV-görünür bölge absorpsiyon spektrumlarının karşılaştırılması.

4.3.4. DABDFABS ve poli-DABDFABS'in optik karakterizasyonu

Şekil 4.38'de 10^{-2} mM DABDFABS monomerinin ve poli-DABDFABS kaplı ITO/cam elektrodun asetonitril çözeltilerindeki UV-görünür bölge absorpsiyon spektrumları karşılaştırılarak verilmiştir. DABDFABS monomerine ait 287 nm'de

şiddetli ve 494 nm'de iki belirgin maksimum absorpsiyon bandı gözlenmiştir. Poli-DASFABS filmin ise 354 nm ve 505 nm'de iki belirgin maksimum absorpsiyon bandı verdiği gözlenmiştir. DABDFABS bileşiğinin optik davranışı diğer bileşikler ile benzerlik göstermekte ancak maksimum absorpsiyon bantlarının bir miktar kırmızıya kayma göstermesi yapıda uzun zincirli dekil grubunun varlığını desteklemektedir. DABDFABS bileşiğindeki 287 nm'deki band -N=N- köprü grublarındaki π-π* elektronik geçişlerine, 494 nm'deki band molekül içi yük-transfer karakterine atfedilmiştir. Daha uzun dalga boyu daha fazla konjügasyon anlamına geldiği için polimerin 67 nm ve 11 nm kırmızıya kayma göstermesi monomere göre daha yüksek konjugasyon bağına sahip olduğunu göstermiştir. Monomer ve polimerin E_g değerleri DABDFABS monomeri ve poli-DABDFABS filmin en düşük enerjili absorpsiyon eşiği (λ_{edge}) değerleri sırasıyla 590 nm ve 674 nm olarak belirlenmiştir. DABDFABS monomeri ve poli-DABDFABS filmin hesaplanan optik bant boşluğu (E_g) değerleri sırasıyla 2,01 eV ve 1,84 eV olarak hesaplanmıştır.



Şekil 4.38. DABDFABS monomeri ile poli-DABDFABS filmin asetonitril çözeltilerindeki UV-görünür bölge absorpsiyon spektrumlarının karşılaştırılması.

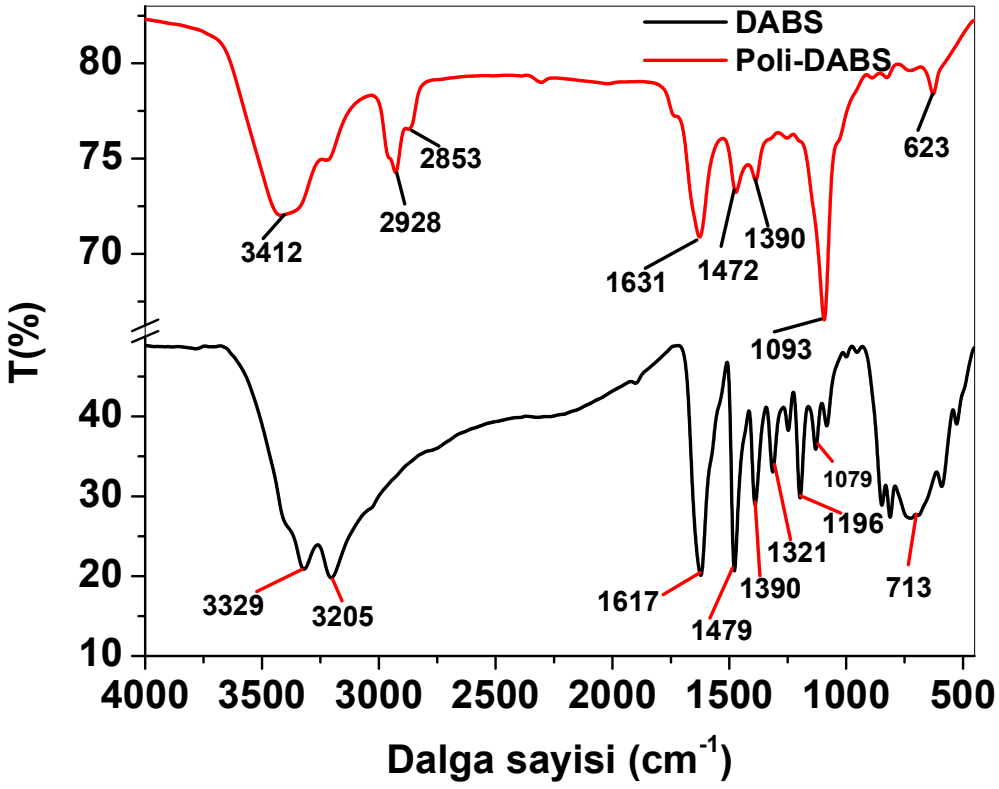
4.4. Polimerlerin ve polimer/metal kompozitlerin FT-IR Spektroskopisi ile Karakterizasyonu

Monomerlerin ve polimerlerin yapısal karakterizasyonları FT-IR spektroskopisi ile araştırılmıştır. Monomerlerin agat havanda IR sınıf KBr ile öğütülerek pelet diskleri hazırlanmıştır. Polimerler ITO/cam elektrot yüzeyinde elektrokimyasal yolla üretilmiş ve çok az miktardaki dimetilformamidde (DMF) çözülerek, çözelti IR sınıf KBr ile karıştırılmış ve DMF karışımdan uzaklaştırılarak, polimerlerin KBr'de katı çözeltisi oluşturulmuştur. Karışım agat havanda iyice ezilerek homojenize edilmiş ve pelletler hazırlanıp FT-IR spektrumları kaydedilmiştir. Polimer/metal kompozitlerin yapılarını aydınlatmak için FT-IR speküler reflektans spektroskopisi yöntemi kullanılmıştır. Hem polimerler hemde kompozitler ITO/cam elektrot yüzeyinde elektrokimyasal olarak üretilmiş ve 30° açı ile yüzey üzerinden ölçümler yapılmıştır.

4.4.1. Poli-DABS filmin ve poli-DABS/Au, poli-DABS/Pd ve poli-DABS/Ag kompozit filmlerin FT-IR spektroskopisi ile incelenmesi

DABS monomeri ve poli-DABS polimerine ait FT-IR spektrumları Şekil 4.39'da karşılaştırmalı olarak verilmiştir. Monomer ile karşılaştırıldığında polimere ait IR bantlarının yayvanlaşmış olduğu görülmektedir. Ayrıca yaklaşık 3412 cm^{-1}'de gözlenen bant, amino gruplarının primer yapıdan sekonder yapıya dönüştüğünü göstermektedir. Primer amin yapısında (monomer durumu) iki bant gözlenirken, sekonder amin yapısında (polimer durumu) tek bant gözlenir. Polimerleşme sırasında $–NH_2$ yapısı (primer yapı), –NH- (sekonder yapı) yapısına dönüşmektedir. Bu sonuç polimerizasyonun gerçekleştiğini göstermektedir. Polimerin FT-IR spektrumunda 2928, 2853 cm^{-1}'de gözlenen bantlar, polimerlerin ITO yüzeyden çözülerek uzaklaştırılmasında kullanılan DMF çözücüsüne aittir. DMF çözücüsü 24 saat vakum altında dahi yapıdan tam olarak uzaklaşmamaktadır, adeta polimerik yapıyla bütünleşik yapı (klatrat sistemi benzer) oluşturmaktadır. Monomerde 1617 cm^{-1}'deki bant aromatik halkadaki C=C gerilme ve N-H eğilme titreşimlerine, 1479 cm^{-1} N=N gerilme titreşimi, 1390 ve 1196 cm^{-1}'deki bandlar C=N gerilme titreşimine, 713 ve 693 cm^{-1}'deki bandlar ise aromatik C-H düzlem dışı eğilme titreşimlerine aittir. Polimerde 1631, 1472 ve 1390 cm^{-1}'de gözlenen bandlar aromatik halkadaki C=C gerilme titreşimlerine, N-H eğilme titreşimlerine, N=N gerilme titreşimlerine ve C=N gerilme titreşimlerine aittir.

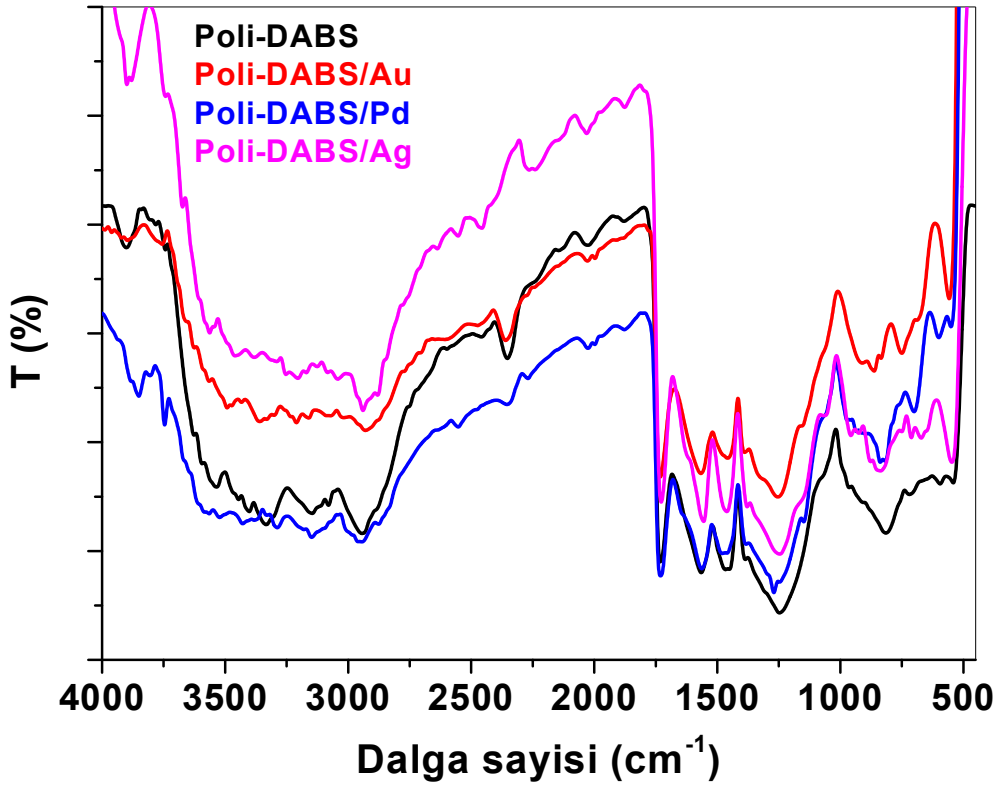
Polimerdeki 1093 cm^{-1}'deki band karakteristik ClO_4^- dopant anyonuna aittir (Lin ve Zhang 1995). 623 cm^{-1} deki band ise aromatik C-H düzlem dışı eğilme titreşimlerine aittir. Hem monomer hemde polimerde gözlenen bandlar yapılarıyla uyum halindedir.



Şekil 4.39. DABS ve poli-DABS'ne ait FT-IR spektrumları.

Elektrokimyasal olarak ITO/cam elektrot yüzeyinde üretilen poli-DABS ile polimer kompozitlerin yapıları FT-IR speküler reflektans spektroskopisi yöntemi ile incelenmiş ve Şekil 4.40'da karşılaştırılmıştır. Poli-DABS'in FT-IR speküler reflektans spektrumunda, FT-IR spektrumunda görülen karakteristik bandların gözlendiği ancak bandların daha yayvan ve daha büyük dalga sayılarına kaydığı gözlenmiştir. Hem poli-DABS hem de poli-DABS kompozitlerin reflektans spektrumları incelendiğinde yaklaşık aynı dalga sayılarına sahip benzer bandlara sahip oldukları görülmüş, polimer kompozitlerde yaklaşık 700 cm^{-1} ile 450 cm^{-1} spektral bölgede karakteristik farklı band oluşumları gözlenmiştir. Hem polimer hemde polimer kompozitlerde yaklaşık 3600 cm^{-1} ile 3000 cm^{-1} arasında görülen geniş bandların N-H gerilme titreşimlerine, 1732 cm^{-1}'deki bandların aromatik halkadaki C=C gerilme ve N-H eğilme titreşimlerine, 1567 cm^{-1} deki bandların N=N gerilme titreşimlerine, yaklaşık 1450 cm^{-1} 'deki bandların

C=N gerilme titreşiminlerine, yaklaşık 1241 cm^{-1} 'deki bandın ClO_4^- dopant anyonuna ait olduğu düşünülmektedir. Poli-DABS polimerine ait 813 cm^{-1} de görülen bandın, poli-DABS/Au kompozitinde yaklaşık 867 cm^{-1} , poli-DABS/Pd için 835 cm^{-1} ve poli-DABS/Ag için 840 cm^{-1} dalga sayılarına kaydığı gözlenmiş ayrıca poli-DABS/Au için 750 ve 562 cm^{-1} de , poli-DABS/Pd için 701, 600 ve 552 cm^{-1} de ve poli-DABS/Ag için 712, 669 ve 552 cm^{-1} de yeni band oluşumları gözlenmiştir.

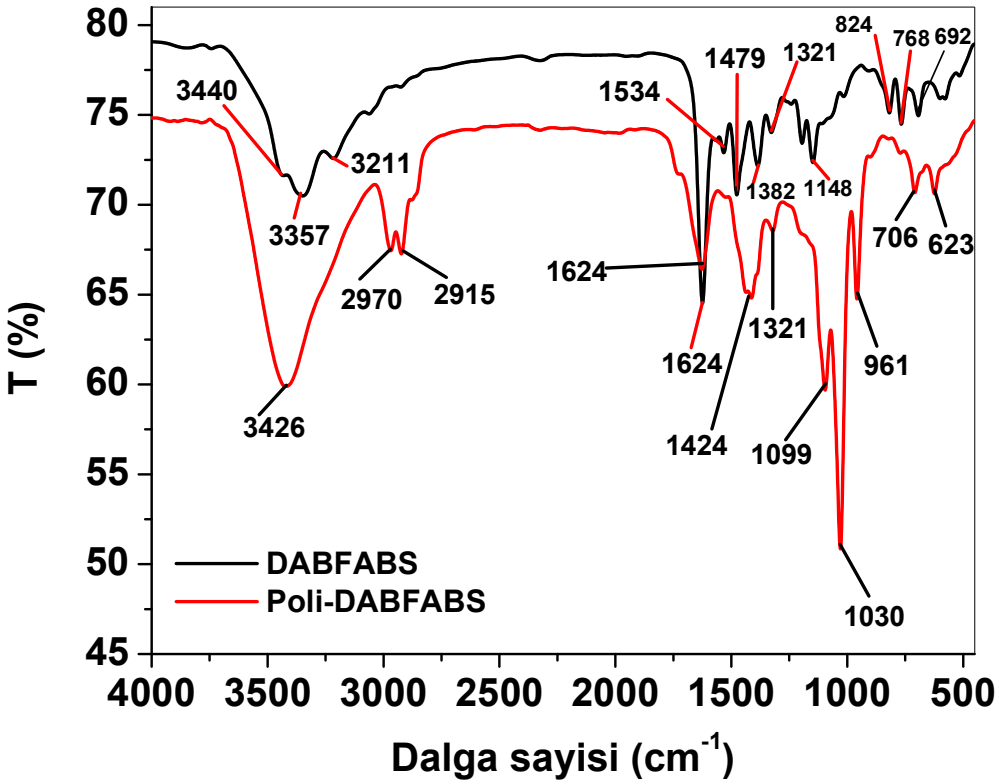


Şekil 4.40. Poli-DABS ve poli-DABS/Au, poli-DABS/Pd, poli-DABS/Ag filmlerine ait FT-IR speküler reflektans spektrumları.

4.4.2. Poli-DABFABS filmin ve poli-DABFABS/Au, poli-DABFABS/Pd ve poli-DABFABS/Ag kompozit filmlerin FT-IR spektroskopisi ile incelenmesi

Şekil 4.41'de DABFABS monomerine ve poli-DABFABS polimerine ait FT-IR spektrumları karşılaştırmalı verilmiştir. Monomerde 3357 ve 3211 cm^{-1}'de görülen ikili band N-H gerilme titreşmesine, 1624 cm^{-1}'deki bant aromatik halkadaki C=C gerilme ve N-H eğilme titreşimlerine, 1479 cm^{-1} N=N gerilme titreşimi, 1382 ve 1148 cm^{-1}'deki bandlar C=N gerilme titreşimine, 824, 768 ve 692 cm^{-1}'deki bandlar ise aromatik C-H

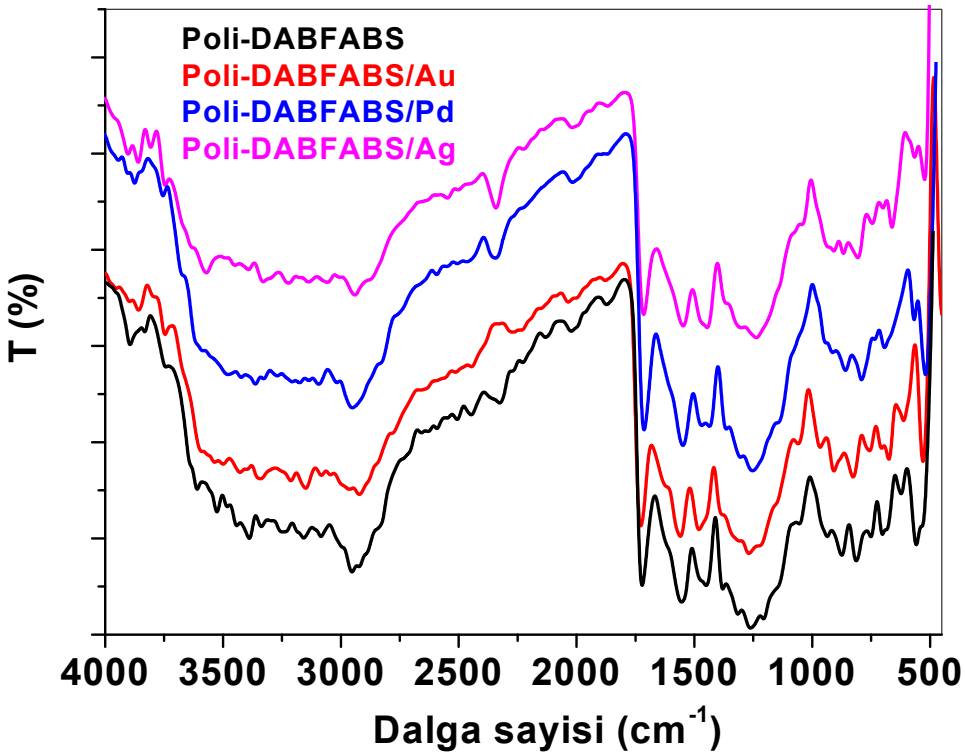
düzlem dışı eğilme titreşimlerine aittir. Polimerde 1631, 1472 ve 1390 cm^{-1}'de gözlenen bandlar aromatik halkadaki C=C gerilme titreşimlerine, N-H eğilme titreşimlerine, N=N gerilme titreşimlerine ve C=N gerilme titreşimlerine aittir. Şekil 4.41'de görüldüğü gibi polimerde IR bandları yayvanlaşmış ve yaklaşık 3426 cm^{-1}'de gözlenen band, amino gruplarının primer yapıdan sekonder yapıya dönüştüğünü göstermektedir. 2970 ve 2915 cm^{-1}'de gözlenen bandlar DMF çözücüsüne aittir. Polimerde 1624, 1424 ve 1321 cm^{-1}'de gözlenen bandlar aromatik halkadaki C=C gerilme titreşimlerine, N-H eğilme titreşimlerine, N=N gerilme titreşimlerine ve C=N gerilme titreşimlerine aittir. Polimerdeki 1099 cm^{-1}'deki band karakteristik ClO_4^- dopant anyonuna aittir (Lin ve Zhang 1995). 1030, 961, 706 ve 623 cm^{-1} deki bandlar ise aromatik C-H düzlem dışı eğilme titreşimlerine aittir Hem monomer hemde polimerde gözlenen bandlar yapılarıyla uyum halindedir.



Şekil 4.41. DABFABS ve poli-DABFABS'ın FT-IR spektrumları

Elektrokimyasal olarak ITO/cam elektrot yüzeyinde üretilen poli-DABFABS ile poli-DABFABS/Au, poli-DABFABS/Pd ve poli-DABFABS/Ag kompozit filmlerin yapıları FT-IR speküler reflektans spektroskopisi yöntemi ile incelenmiş ve Şekil

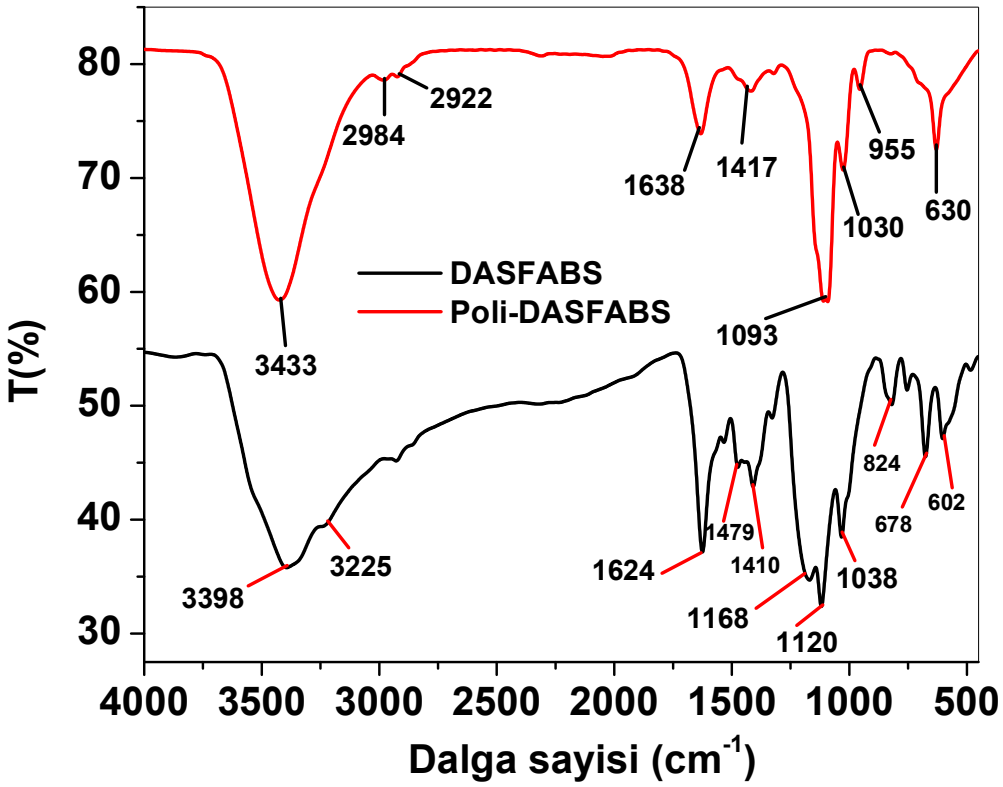
4.42'de karşılaştırmalı olarak verilmiştir. Poli-DABS'in davranışına benzer şekilde poli-DABFABS FT-IR speküler reflektans spektrumunda, FT-IR spektrumunda görülen karakteristik bandların gözlendiği ancak bandların daha yayvan ve daha büyük dalga sayılarına kaydığı gözlenmiştir. Hem polimer hemde polimer kompozitlerde yaklaşık 3600 cm^{-1} ile 2800 cm^{-1} arasında görülen geniş bandların N-H gerilme titreşimlerine, 1728 cm^{-1}'deki bandların aromatik halkadaki C=C gerilme ve N-H eğilme titreşimlerine, 1569 cm^{-1} deki bandların N=N gerilme titreşimlerine, yaklaşık 1465 cm^{-1} 'deki bandların C=N gerilme titreşiminlerine, yaklaşık 1260 cm^{-1} 'deki bandın ClO_4^- dopant anyonuna ait olduğu düşünülmektedir. Polimer kompozitlerde yaklaşık 968 cm^{-1} ile 450 cm^{-1} spektral bölgede karakteristik farklı band oluşumları gözlenmiştir.



Şekil 4.42. Poli-DABFABS ve poli-DABFABS/Au, poli-DABFABS/Pd, poli-DABFABS/Ag filmlerine ait FT-IR speküler reflektans spektrumları.

4.4.3. Poli-DASFABS filmin ve poli-DASFABS/Au, poli-DASFABS/Pd ve poli-DASFABS/Ag kompozit filmlerin FT-IR spektroskopisi ile incelenmesi

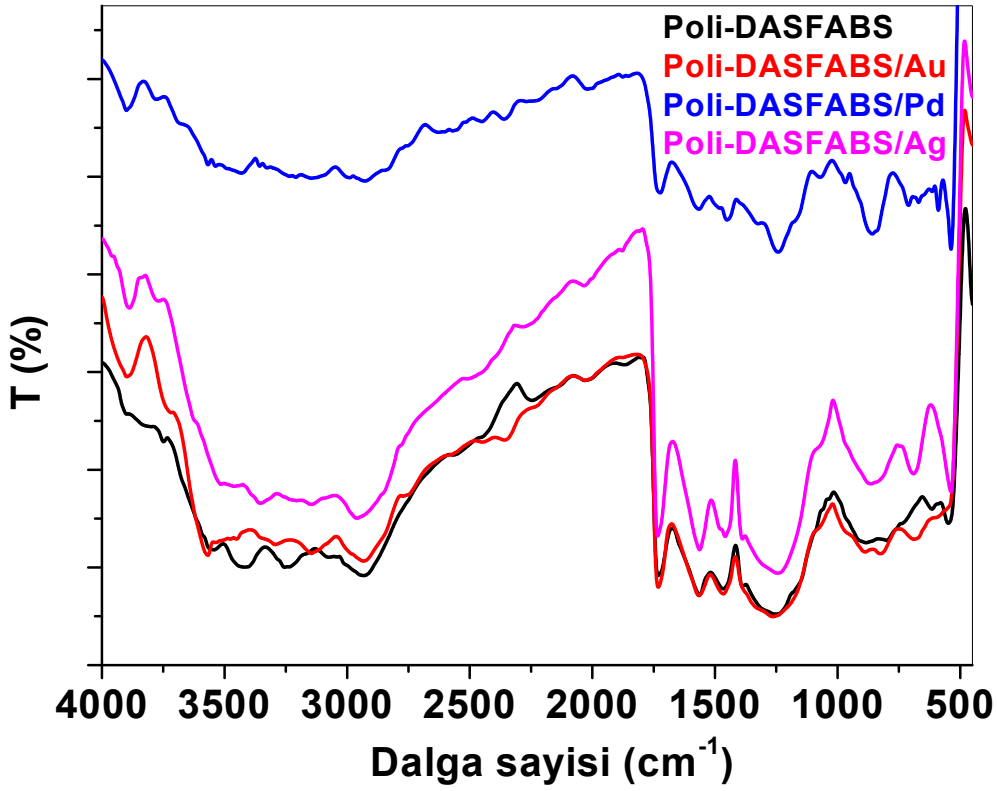
Şekil 4.43'de DASFABS ve poli-DASFABS'a ait FT-IR spektrumları karşılaştırmalı verilmiştir. Poli-DASFABS'a ait 3433 cm^{-1}'de gözlenen band, amino gruplarının primer yapıdan sekonder yapıya dönüştüğünü göstermektedir. Polimerde 2984 ve 2922 cm^{-1}'de gözlenen bandlar DMF çözücüsüne aittir. Ayrıca 1638 ve 1417 cm^{-1}'de gözlenen bandlar aromatik halkadaki C=C gerilme titreşimlerine, N-H eğilme titreşimlerine ve N=N gerilme titreşimlerine aittir. Polimerde 1093 cm^{-1}'deki band karakteristik ClO_4^- dopant anyonuna aittir. Monomerde gözlenen 1168, 1120 ve 1038 cm^{-1}'de, polimerde ise 1030 cm^{-1}'de gözlenen kuvvetli SO asimetrik ve simetrik gerilme titreşimleri ve 3500-3400 cm^{-1}'de N-H gerilme titreşimlerine ilaveten OH gerilme titreşimlerinin varlığı hedeflenen bileşiklerin sentezlendiğinin kanıtıdır.



Şekil 4.43. DASFABS ve poli-DASFABS'ın FT-IR spektrumları

Şekil 4.44'de poli-DASFABS ile poli-DASFABS/Au, poli-DASFABS/Pd ve poli-DASFABS/Ag kompozit filmlerin FT-IR speküler reflektans spektrumları

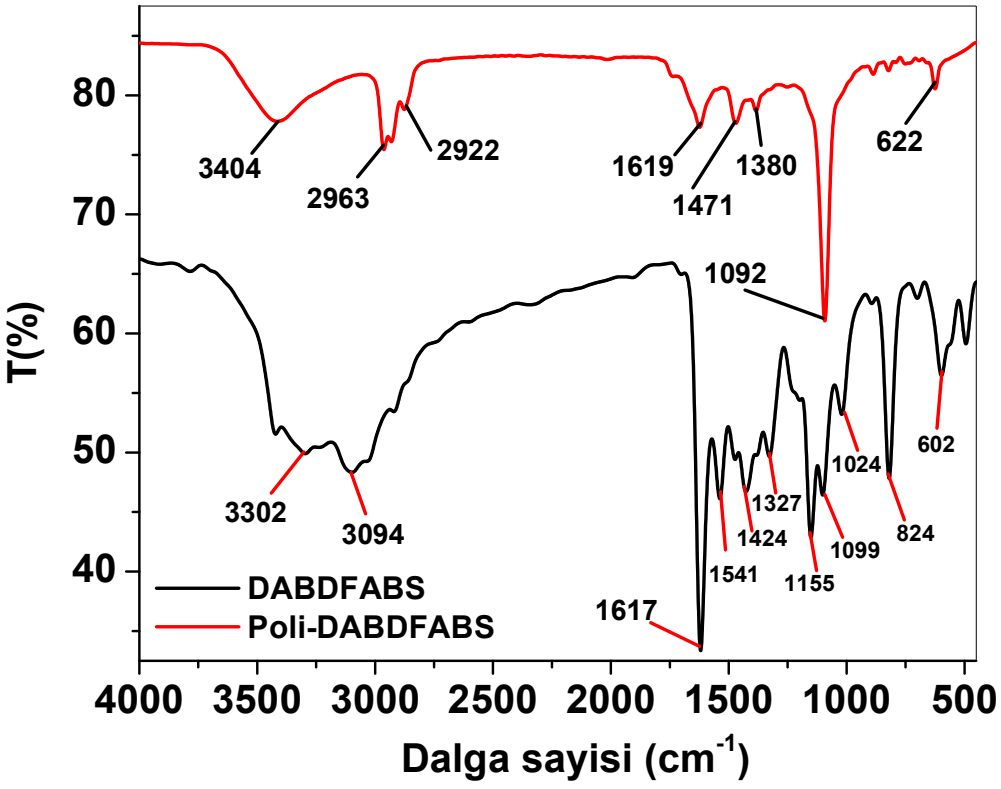
karşılaştırmalı olarak verilmiştir. Poli-DABFABS ile kompozit filmlerin yaklaşık aynı dalga sayılarına sahip benzer bandlar oluşturdukları görülmüştür. Hem polimer hemde polimer kompozitlerde yaklaşık 3600 cm^{-1} ile 2700 cm^{-1} arasında görülen geniş bandların N-H gerilme titreşimlerine, 1734 cm^{-1}'deki bandların aromatik halkadaki C=C gerilme ve N-H eğilme titreşimlerine, 1569 cm^{-1} deki bandların N=N gerilme titreşimlerine, yaklaşık 1459 cm^{-1} 'deki bandların C=N gerilme titreşiminlerine, yaklaşık 1271 cm^{-1} 'deki bandın ClO_4^- dopant anyonuna ait olduğu düşünülmektedir. Polimer kompozitlerde yaklaşık 1000 cm^{-1} ile 450 cm^{-1} spektral bölgede karakteristik farklı band oluşumları gözlenmiştir. Poli-DASFABS/Au için 885, 816 ve 678 cm^{-1} de , poli-DASFABS/Pd için 858, 692 ve 589 cm^{-1} de ve poli-DASFABS/Ag için 858 ve 678 cm^{-1} de poli-DASFABS polimerinden farklı band oluşumları gözlenmiştir.



Şekil 4.44.Poli-DASFABS ve poli-DASFABS/Au, poli-DASFABS/Pd, poli-DASFABS/Ag filmlerine ait FT-IR speküler reflektans spektrumları.

4.4.4. Poli-DABDFABS filmin ve poli-DABDFABS/Au, poli-DABDFABS/Pd ve poli-DABDFABS/Ag kompozit filmlerin FT-IR spektroskopisi ile incelenmesi

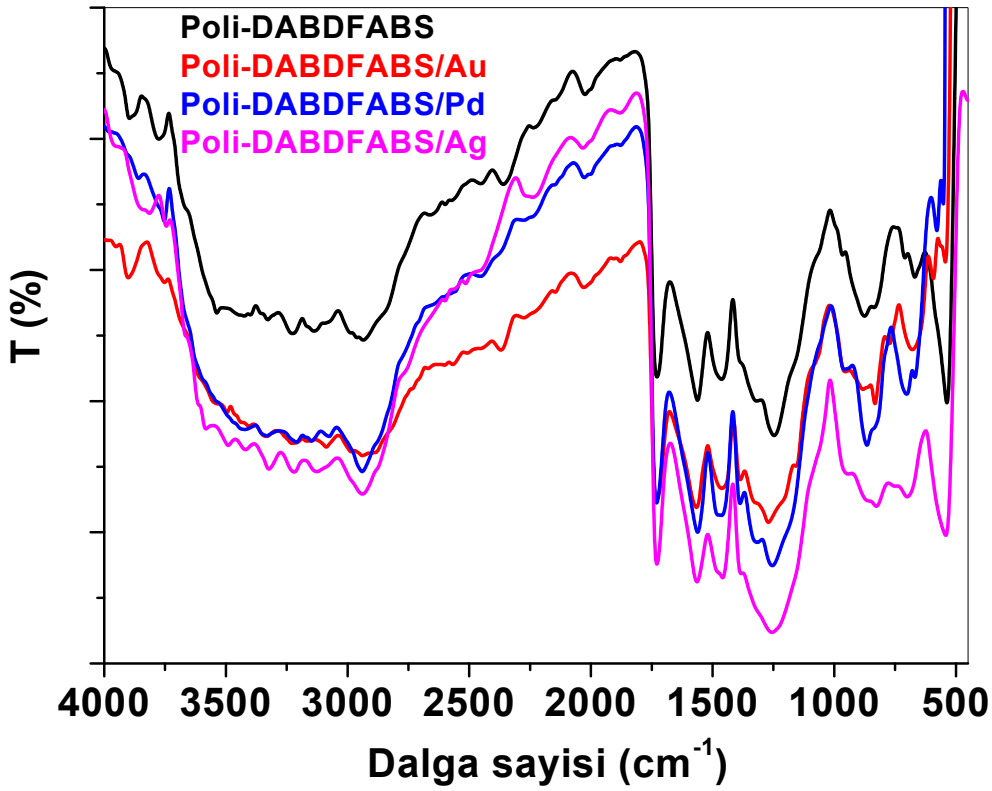
Şekil 4.45'de DABDFABS monomerine ve elektrokimyasal yöntemle üretilen poli-DABDFABS polimerine ait FT-IR spektrumları birlikte verilmiştir. Polimerde IR bantlarının yayvanlaşmış olması ve 3404 cm^{-1}'de gözlenen bandın, amino gruplarının primer yapıdan sekonder yapıya dönüştüğünü göstermesi polimerleşmenin gerçekleştiğini göstermektedir. Polimerde 2963 ve 2922 cm^{-1}'de gözlenen bandlar DMF çözücüsüne aittir. Polimere ait 1619 ve 1471 ve 1380 cm^{-1}'de gözlenen bandlar aromatik halkadaki C=C gerilme titreşimlerine, N-H eğilme titreşimlerine ve N=N gerilme titreşimlerine, 1092 cm^{-1}'deki band karakteristik ClO_4^- dopant anyonuna aittir. 622 cm^{-1} de band ise aromatik C-H düzlem dışı eğilme titreşimlerine aittir.



Şekil 4.45. DABDFABS ve poli-DABDFABS'ın FT-IR spektrumları

Şekil 4.46'da poli-DABDFABS ile poli-DABDFABS/Au, poli-DABDFABS/Pd ve poli-DABDFABS/Ag kompozit filmlerin FT-IR speküler reflektans spektrumları karşılaştırmalı olarak verilmiştir. Diğer polimerlerin davranışına benzer şekilde poli-

DABDFABS ile polimer kompozitlerde yaklaşık 3600 cm^{-1} ile 2700 cm^{-1} arasında görülen geniş bandların N-H gerilme titreşimlerine, 1728 cm^{-1}'deki bandların aromatik halkadaki C=C gerilme ve N-H eğilme titreşimlerine, 1562 cm^{-1} deki bandların N=N gerilme titreşimlerine, yaklaşık 1459 cm^{-1} 'deki bandların C=N gerilme titreşimlerine, yaklaşık 1248 cm^{-1} 'deki bandın ClO_4^- dopant anyonuna ait olduğu düşünülmektedir. Polimer kompozitlerde yaklaşık 1000 cm^{-1} ile 450 cm^{-1} spektral bölgede karakteristik farklı band oluşumları gözlenmiştir.



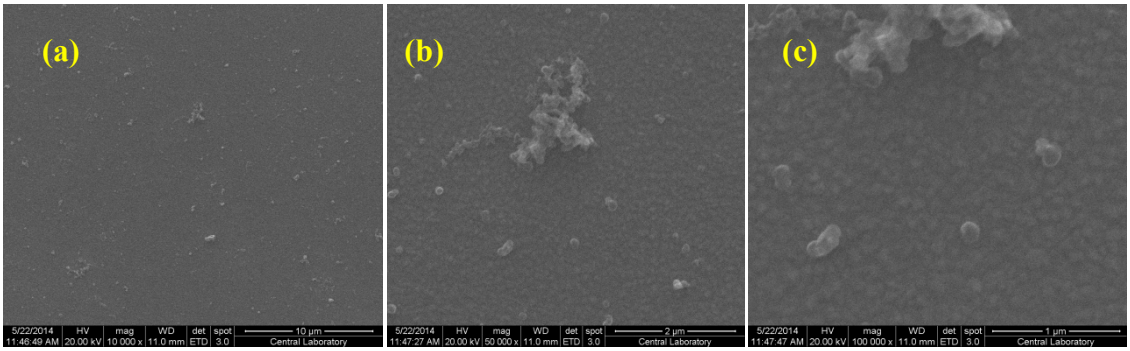
Şekil 4.46.Poli-DABDFABS ve poli-DABDFABS/Au, poli-DABDFABS/Pd, poli-DABDFABS/Ag filmlerine ait FT-IR speküler reflektans spektrumları.

4.5. Polimer Filmlerin ve Polimer/metal Kompozit Filmlerin Morfolojik Yapılarının SEM Yöntemi ile İncelenmesi

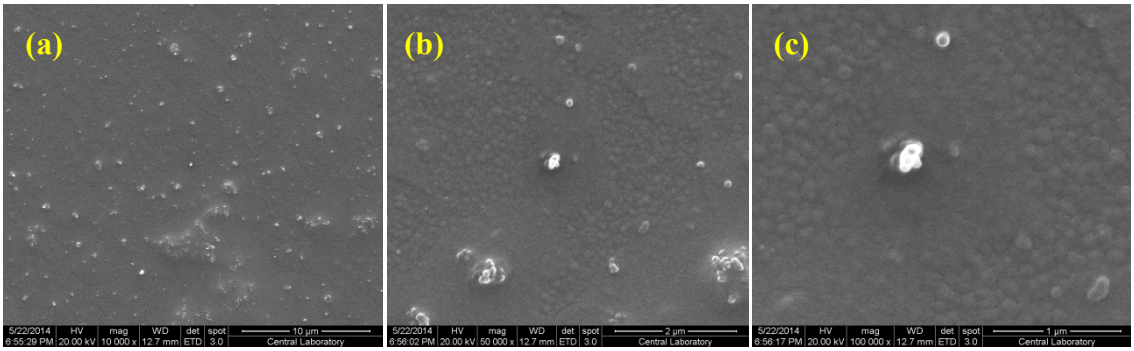
Elektrokimyasal olarak ITO/cam elektrot yüzeyinde üretilen tüm polimer ve polimer/metal kompozit filmlerin morfolojik yapılarının incelenmesi amacıyla SEM yöntemi kullanılmıştır.

4.5.1. Poli-DABS polimeri ile poli-DABS/Au, poli-DABS/Pd ve poli-DABS/Ag polimer kompozit filmlerin SEM Yöntemi ile İncelenmesi

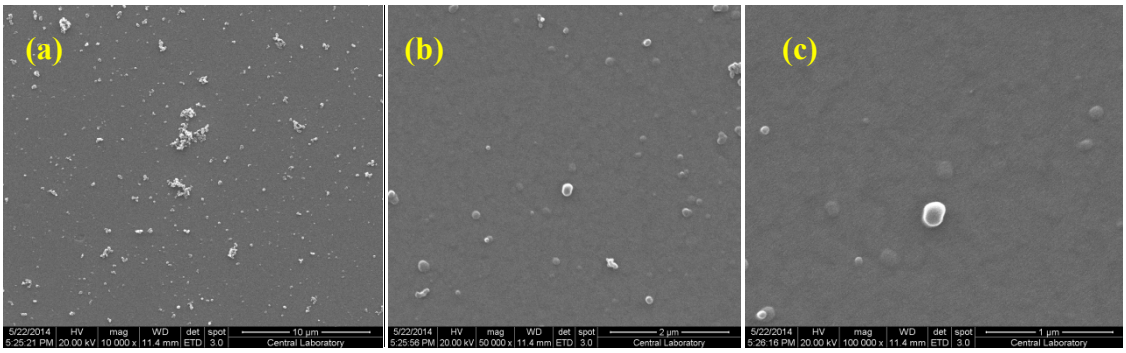
Poli-DABS polimer filmi ile poli-DABS/Au, poli-DABS/Pd ve poli-DABS/Ag polimer kompozit filmlerin yüzey görüntüleri Şekil 4.47-50'de verilmiştir. Poli-DABS polimerinin oldukça sıkı bir yapı halinde yüzey üzerinde varlığı gözlenmiştir. Poli-DABS/Au, poli-DABS/Pd ve poli-DABS/Ag polimer kompozit filmlerin SEM görüntülerinden ise polimerik yapı içerisine biriken metal parçacıkların varlığı kanıtlanmıştır.



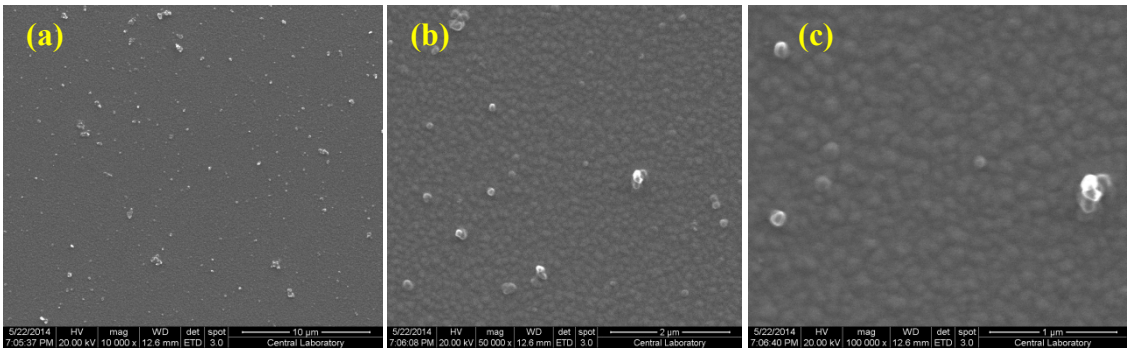
Şekil 4.47. Poli-DABS polimerine ait a) 10000 b) 50000 c) 100 000 kat büyütülen SEM görüntüleri



Şekil 4.48. Poli-DABS/Au kompozitine ait a) 10000 b) 50000 c) 100 000 kat büyütülen SEM görüntüleri.



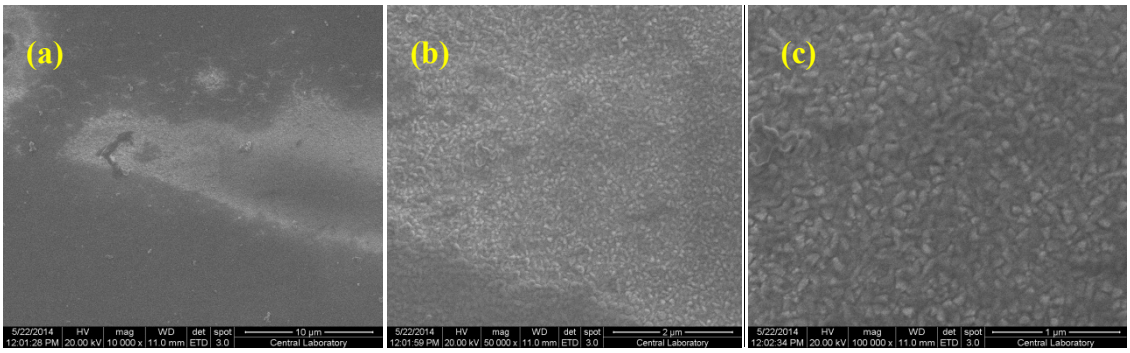
Şekil 4.49. Poli-DABS/Pd kompozitine ait a) 10000 b) 50000 c) 100 000 kat büyütülen SEM görüntüleri.



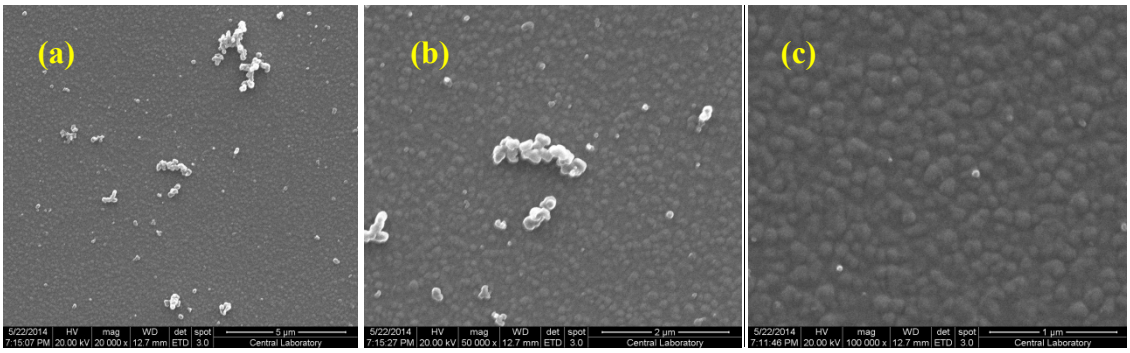
Şekil 4.50. Poli-DABS/Ag kompozitine ait a) 10000 b) 50000 c) 100 000 kat büyütülen SEM görüntüleri

4.5.2. Poli-DABFABS polimeri ile poli-DABFABS/Au, poli-DABFABS/Pd ve poli-DABFABS/Ag polimer kompozit filmlerin SEM Yöntemi ile İncelenmesi

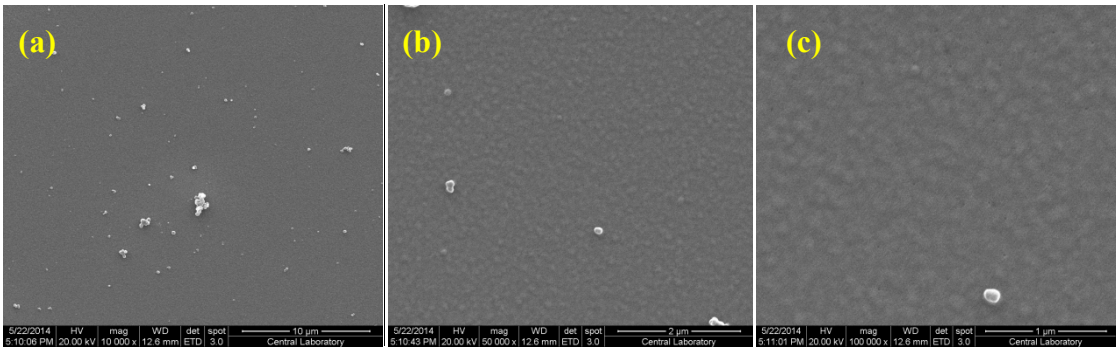
Poli-DABFABS polimeri ile poli-DABFABS/Au, poli-DABFABS/Pd ve poli-DABFABS/Ag polimer kompozit filmlerin yüzey görüntüleri Şekil 4.51-54'de verilmiştir. Poli-DABFABS polimerinin küre halinde yüzey üzerinde büyüdüğü görülmektedir. SEM görüntüleri diğer polimer kompozit filmler gibi poli-DABFABS/metal kompozitlerinin elektrokimyasal olarak sentezlendiği desteklemektedir.



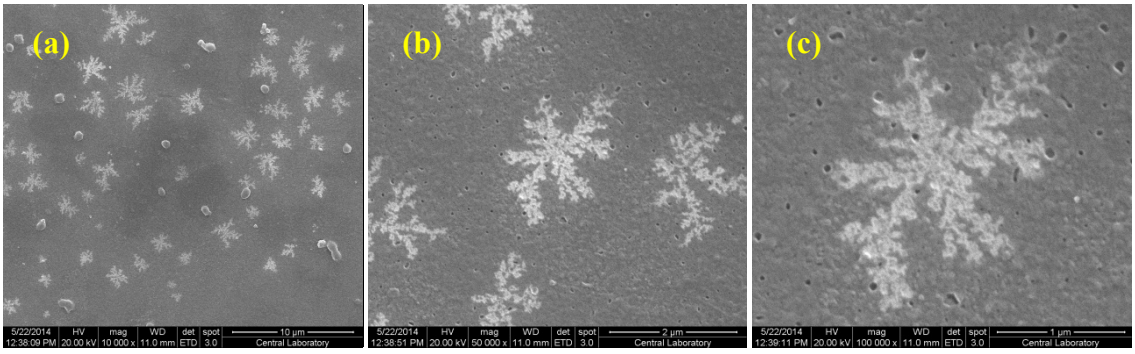
Şekil 4.51. Poli-DABFABS polimerine ait a) 10000 b) 50000 c) 100 000 kat büyütülen SEM görüntüleri



Şekil 4.52. Poli-DABFABS/Au kompozitine ait a) 20000 b) 50000 c) 100 000 kat büyütülen SEM görüntüleri.



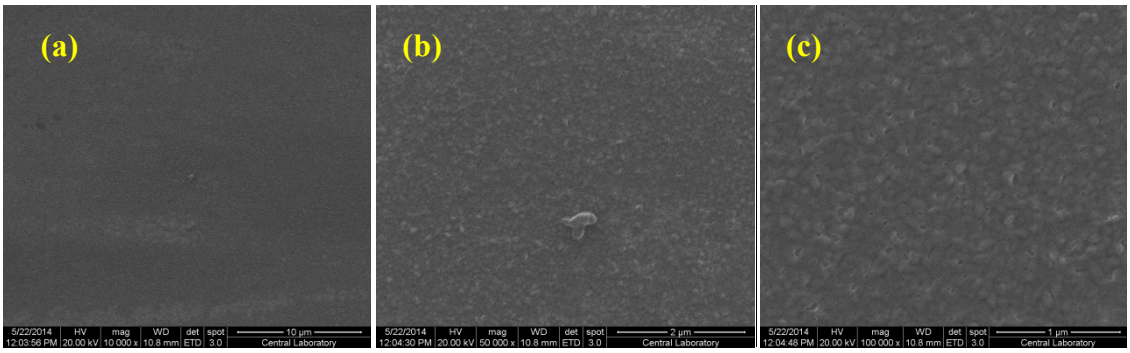
Şekil 4.53. Poli-DABFABS/Pd kompozitine ait a) 10000 b) 50000 c) 100 000 kat büyütülen SEM görüntüleri.



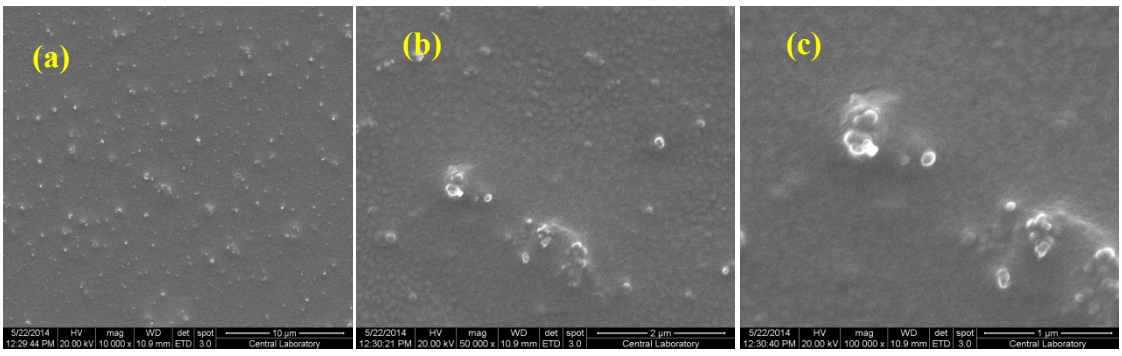
Şekil 4.54. Poli-DABFABS/Ag kompozitine ait a) 10000 b) 50000 c) 100 000 kat büyütülen SEM görüntüleri.

4.5.3. Poli-DASFABS polimeri ile poli-DASFABS/Au, poli-DASFABS/Pd ve poli-DASFABS/Ag polimer kompozit filmlerin SEM Yöntemi ile İncelenmesi

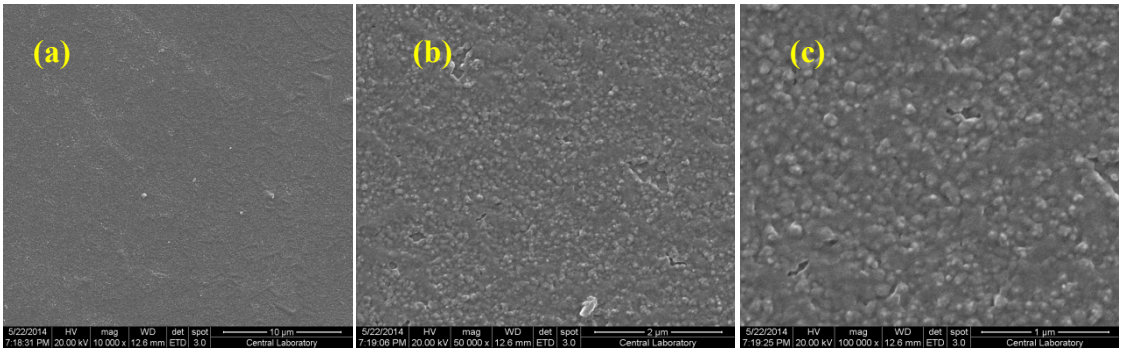
Poli-DASFABS polimeri ile poli-DASFABS/Au, poli-DASFABS/Pd ve poli-DASFABS/Ag polimer kompozit filmlerin Şekil 4.55-58'de verilen SEM görüntülerinden anlaşıldığı üzere polimer ile kompozitler arasındaki fark beklenen yapıların oluştuğunu göstermektedir.



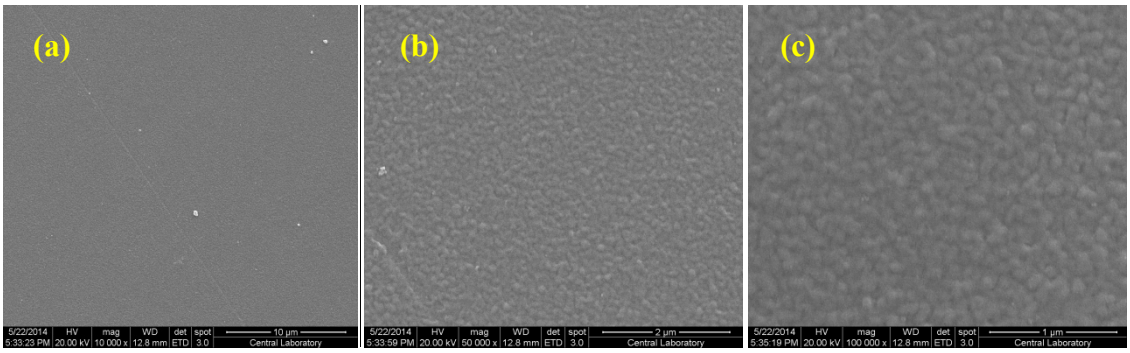
Şekil 4.55. Poli-DASFABS polimerine ait a) 10000 b) 50000 c) 100 000 kat büyütülen SEM görüntüleri



Şekil 4.56. Poli-DASFABS/Au kompozitine ait a) 10000 b) 50000 c) 100 000 kat büyütülen SEM görüntüleri.



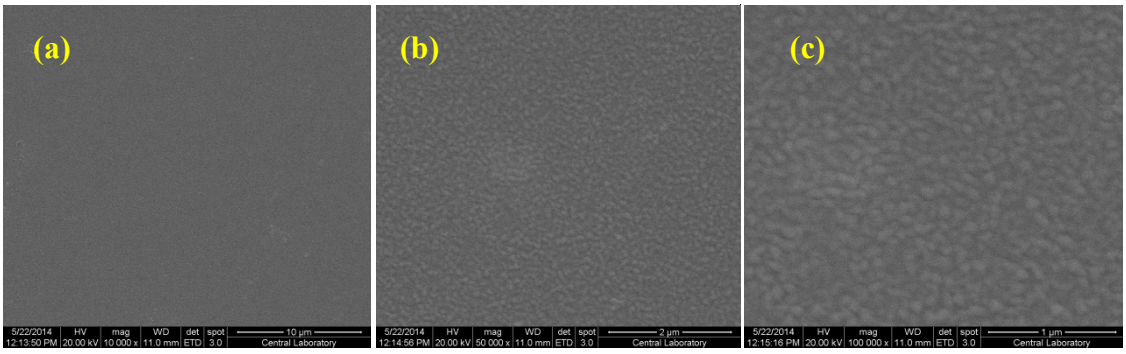
Şekil 4.57. Poli-DASFABS/Pd kompozitine ait a) 10000 b) 50000 c) 100 000 kat büyütülen SEM görüntüleri.



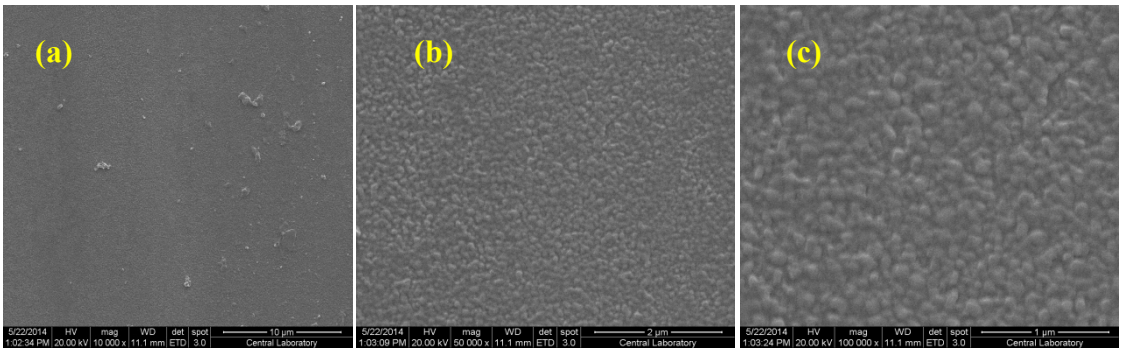
Şekil 4.58. Poli-DASFABS/Ag kompozitine ait a) 10000 b) 50000 c) 100 000 kat büyütülen SEM görüntüleri.

4.5.4. Poli-DABDFABS polimeri ile poli-DABDFABS/Au, poli-DABDFABS/Pd ve poli-DABDFABS/Ag polimer kompozit filmlerin SEM Yöntemi ile İncelenmesi

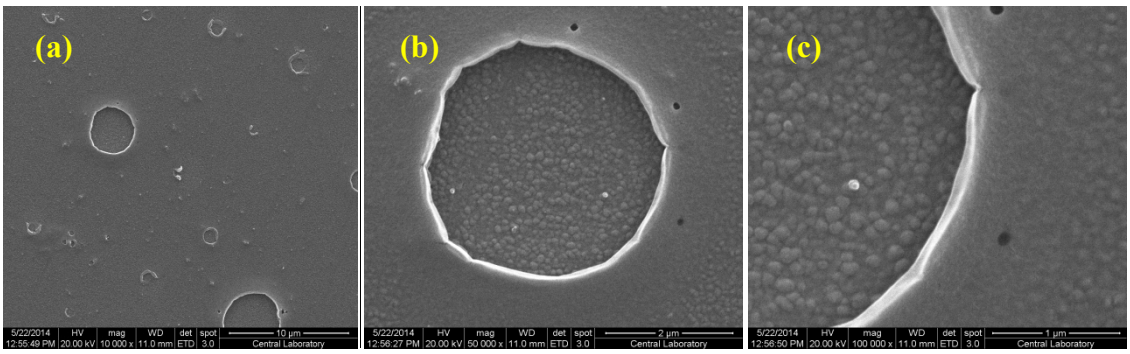
Poli-DABDFABS polimeri ile poli-DABDFABS/Au, poli-DABDFABS/Pd ve poli-DABDFABS/Ag polimer kompozit filmlerin Şekil 4.59-62'de verilen SEM görüntülerinden yüzey morfolojileri beklenen yapıların oluştuğunu göstermektedir.



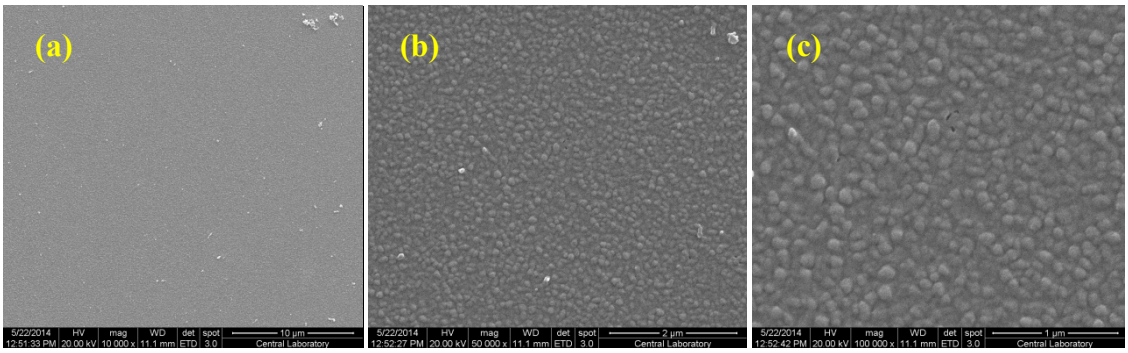
Şekil 4.59. Poli-DABDFABS polimerine ait a) 10000 b) 50000 c) 100 000 kat büyütülen SEM görüntüleri



Şekil 4.60. Poli-DABDFABS/Au kompozitine ait a) 10000 b) 50000 c) 100 000 kat büyütülen SEM görüntüleri.



Şekil 4.61. Poli-DABDFABS/Pd kompozitine ait a) 10000 b) 50000 c) 100 000 kat büyütülen SEM görüntüleri.



Şekil 4.62. Poli-DABDFABS/Ag kompozitine ait a) 10000 b) 50000 c) 100 000 kat büyütülen SEM görüntüleri.

4.6. Polimerlerin İletkenlik Değerlerinin İncelenmesi

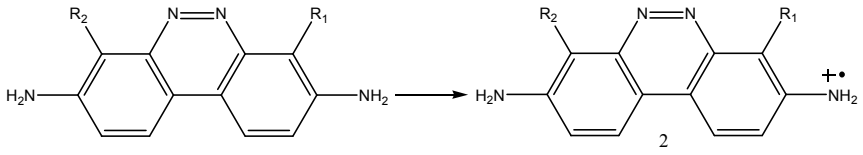
Üretilen tüm polimerler ve polimer/metal kompozitlerin iletkenlik değerleri dört noktalı iletkenlik ölçüm yöntemi ile belirlenmiştir. Polimerlerin iletkenlik değerleri Tablo 1'de verilmiştir. Tablodan görüldüğü gibi bu çalışmada üretilen polimerler ve polimer/metal kompozitlerin iletkenlik değerleri 10^{-1} S/cm değerlerindedir. Bu sonuçlar, oldukça yüksek iletkenlikte filmler elde edildiğini, polimerlerin yarı iletken olduklarını göstermektedir.

Tablo 4.1. Sentezlenen polimerler ve polimer/metal kompozitlerin iletkenlik değerleri

Polimer ve polimer kompozitler	**İletkenlik (S/cm)**
Poli-DABS	$2,09x10^{-1}$
Poli-DABS/Au	$1,09x10^{-1}$
Poli-DABS/Pd	$2,05x10^{-1}$
Poli-DABS/Ag	$2,18x10^{-1}$
Poli-DABFABS	$1,04x10^{-1}$
Poli-DABFABS/Au,	$1,17x10^{-1}$
Poli-DABFABS/Pd	$2,42x10^{-1}$
Poli-DABFABS/Ag	$1,57x10^{-1}$
Poli-DASFABS	$1,02x10^{-1}$
Poli-DASFABS/Au	$1,26x10^{1}$
Poli-DASFABS/Pd	$1,15x10^{-1}$
Poli-DASFABS/Ag	$1,32x10^{-1}$
Poli-DABDFABS	$3,04x10^{-1}$
Poli-DABDFABS/Au	$1,23x10^{-1}$
Poli-DABDFABS/Pd	$2,38x10^{1}$
Poli-DABDFABS/Ag	$1,05x10^{-1}$

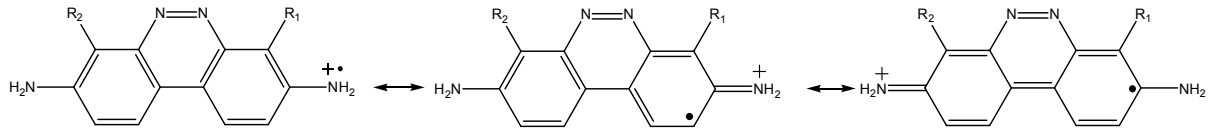
4.7. Polimerleşme Reaksiyonları ve Polimerizasyon Mekanizmaları

3,8-Diaminobenzo[c]sinnolinler yapı olarak p-fenilendiamine benzerler ve bu nedenle polimerleşme mekanizmaları da p-fenilendiamine benzemektedir. p-Fenilendiamin yükseltgenerek radikal katyon oluşturmakta ve kinoid-benzenoid yapıları içeren bir polimer meydana getirmektedir (Cataldo, 1996). Sentezi gerçekleştirilen benzo[c]sinnolinlerin (DABS, DABFABS, DASFABS, DABDFABS) yükseltgenerek radikal katyon oluşturması Şekil 4.63'de verilmiştir.



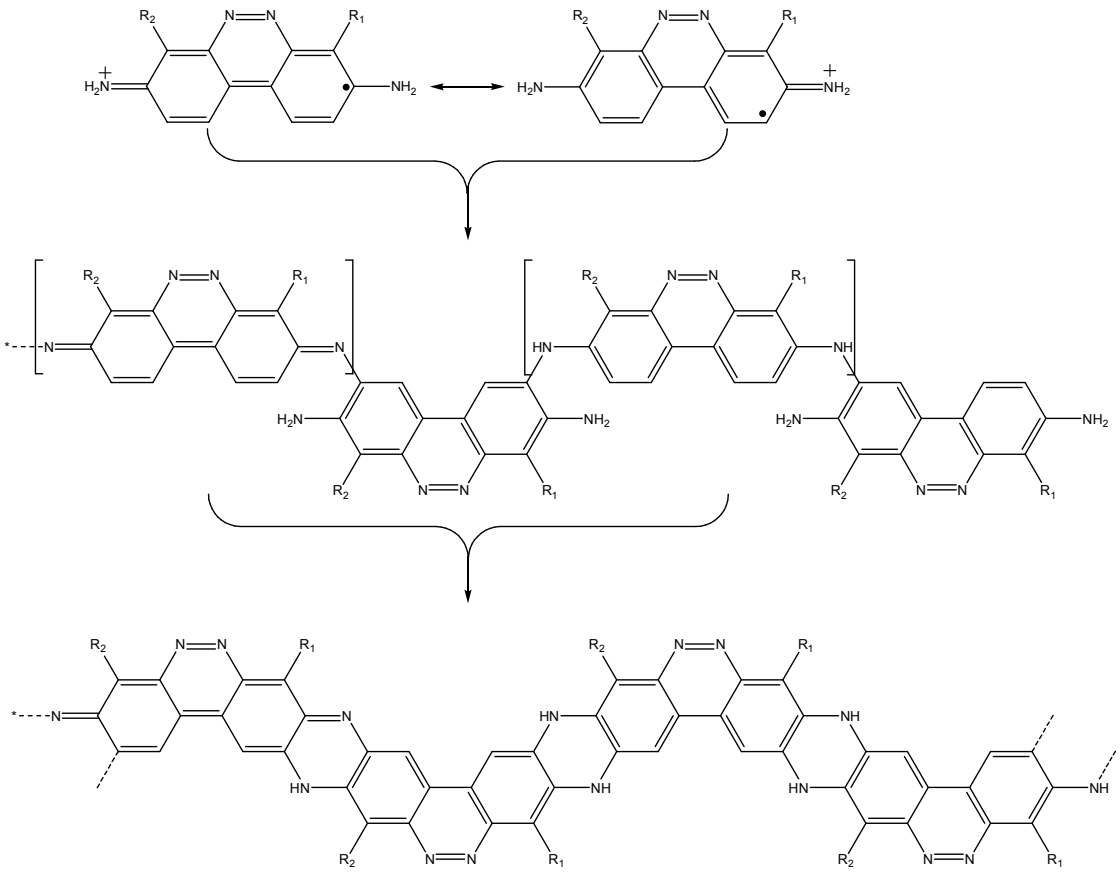
Şekil 4.63. Monomerlerden radikal katyon oluşumu (R_1=R_2=H: DABS; R_1=R_2=fenildiazenil: DABFABS; R_1=4-sülfofenildiazenil, R_2=H: DASFABS; R_1=R_2=4-dekilfenildiazenil: DABDFABS)

Oluşan radikal katyonların önemli rezonans yapıları ise Şekil 4.64'de verilmiştir. Bu rezonans yapılar polimer oluşumuna öncülük eden rezonans yapılarıdır.



Şekil 4.64. Radikal katyonların önemli rezonans yapıları (R_1=R_2=H: DABS; R_1=R_2=fenildiazenil: DABFABS; R_1=4-sülfofenildiazenil, R_2=H: DASFABS; R_1=R_2=4-dekilfenildiazenil: DABDFABS)

Benzo[c]sinnolinlerin (DABS, DABFABS, DASFABS, DABDFABS) polimerleşmeleri ve muhtemel yapıları da sırasıyla Şekil 4.65'de verilmiştir. Sentezlenen polimerlerin daha önceki bölümlerde verilen FT-IR spektrumları önerilen yapılarla uyumludur.



Şekil 4.65. Benzosinolinlerin polimerleşme reaksiyonu ve muhtemel polimer yapıları (R_1=R_2=H: Poli-DABS; R_1=R_2=fenildiazenil: Poli-DABFABS; R_1=4-sülfofenildiazenil, R_2=H: Poli-DASFABS; R_1=R_2=4-dekilfenildiazenil: Poli-DABDFABS)

5. SONUÇLAR

Bu tez çalışmasında -N=N- köprü grubuna sahip çeşitli benzo[c]sinnolin türevleri olan 3,8-diaminobenzo[*c*]sinnolin (DABS), 3,8-diamino-4,7-bis(fenilazo)benzo[c]sinnolin (DABFABS), 3,8-diamino-7-bis(4-sülfofenilazo) benzo[c]sinnolin (DASFABS), 3,8-diamino-4,7-bis(4-dekilfenilazo) benzo[c]sinnolin (DABDFABS) bileşiklerinin elektrokimyasal olarak polimerleştirilmesi ilk kez gerçekleştirilmiştir. Çalışmada elde edilen sonuçlar aşağıda maddeler halinde özetlenmiştir:

- DABS, DABFABS, DASFABS ve DABDFABS monomerlerinin elektrokimyasal ve spektroskopik özellikleri araştırılmış, bileşiklerin elektrokimyasal olarak polimerleştirilmeleri başarılmış ve elektrokromik özellik gösterdikleri belirlenmiştir.
- Bütün monomerlerin Au, Pd ve Ag ile polimer/metal kompozit filmleri elektrokimyasal olarak sentezlenmiş, metal parçacıkların polimerlerin elektrokromik davranışına etkisi araştırılmıştır. Literatürde metal biriktirilmiş iletken polimerlerin elektrokatalitik, optiksel ve fotokimyasal aktiviteyi arttırdığı bilinmektedir. Bu amaçla üretilen kompozitlerin polimerlerin elektrokromik özelliğini iyileştirdiği görülmüştür.
- DABS monomerine farklı sübstütientlerin bağlanmasıyla elde edilen DABFABS, DASFABS ve DABDFABS monomerlerinin elektropolimerleştirilmeleri sonucunda yeni ve farklı redoks özellikleri ile farklı renk tonlarına sahip elektrokromik iletken polimerler üretilmiştir.
- Monomerlerin elektropolimerizasyonları ve elektrokimyasal karakterizasyonları dönüşümlü voltametri yöntemi ile gerçekleştirilmiş olup, polimerleştirilmeleri sonucunda tersinir redoks piklerine sahip oldukları görülmüştür.
- Bütün polimerlerin elektrokimyasal karakterizasyonunda çok düşük potansiyel tarama hızında elektrot yüzeyinde oluşan film kalınlığı çok fazla olduğundan polimerin difüzyon sınırlamaları nedeniyle elektrokimyasal aktivitesinde düşme gözlenmiştir. Polimerizasyon sırasında potansiyel tarama hızı çok yüksek olduğunda ise polimerizasyon için uygulanan sürenin düşmesiyle yüzeydeki film kalınlığı azalmakta ve bu nedenle yükseltgenme-indirgenme pik akımları azalmaktadır.

- Polimerlerin optik ve elektrokromik karakterizasyonları UV-görünür bölge absorpsiyon spektroskopisi yöntemi, morfolojik yapıları SEM analizi ile incelenmiş, ayrıca iletkenlik değerleri belirlenmiştir. Üretilen polimerlerin oldukça yüksek iletkenlik değerlerine sahip olduğu belirlenmiştir. Ayrıca monomerler ve polimerlerin yapıları FT-IR yöntemi ile aydınlatılmıştır. Polimer kompozit filmler için yüzey üzerinden FT-IR speküler reflektans ölçümleri gerçekleştirilmiş yapıları aydınlatılmaya çalışılmıştır.
- Monomer ve polimerlerin absorpsiyon spektrumları karşılaştırılmış, polimerik yapıda konjugasyonun artışından dolayı polimerlere ait maksimum absorpsiyon dalga boylarında batokromik kaymalar gözlemlenmiştir. Ayrıca monomerler ve polimerlerin optik band boşluğu değerleri hesaplanmıştır. Polimerlerin optik band boşluğu değerlerinin monomerlerden daha küçük olduğu belirlenmiştir. Polimerlerin iletkenlik değerlerinin yüksek olmasının nedenide bu boşluğun (Eg) küçülmüş olduğunu desteklemektedir. Band boşluğunun küçülmesi, polimerizasyon sonucunda ana zincirde meydana gelen polikonjuge bağ düzenindeki etkileşimlerden kaynaklanmaktadır.
- Monomer ve polimerlerin yükseltgenmeye başladıkları potansiyel değerleri ($E_{baş}$), maksimum absorpsiyon dalga boyları, en düşük enerjili absorpsiyon eşiği (λ_{edge}) değerleri, optik bant boşlukları ve HOMO-LUMO enerji seviyeleri UV-vis absorpsiyon spektrometri ve dönüşümlü voltametri çalışmaları yardımıyla hesaplanmış Tablo 5.1'de özetlenmiştir.
- Üretilen polimerlerin anodik bölgede renk değiştirmesi, elektrokromik optik zıtlık ve cevap zamanlarının literatürde kabul edilebilir değerlerde olması, elde edilen filmlerin elektrokromik uygulamalar için iyi bir alternatif olabileceğini göstermiştir.
- Bu çalışmada incelenen bileşiklerden ilk kez iletken polimer üretilmiş olması ile literatüre, çok bilinen polianilin, politiyofen, polipirol ve polifuran gibi iletken polimer türevlerinden farklı yeni iletken polimerler kazandırılmıştır. Ayrıca benzo[c]sinnolin türevi bileşiklerin biyolojik aktivilerinin bulunması ve fotokimyasal özelliklere sahip olması, bu üretilen polimerler ile alternatif bir çok çalışmaya ışık tutacaktır.

Tablo 5.1.Monomer ve polimerlerin başlangıç yükseltgenme potansiyel değerleri, HOMO ve LUMO enerji seviyeleri ve optik bant boşluğu değerleri

Monomerler/ Polimerler	$E_{baş}$ (V)	λ_{mak}(nm)/λ_{edge} (nm)	E_g (eV)	HOMO (eV)	LUMO[a] (eV)
DABS	0,62	457/521	2,4	-5,07	-2,67
Poli-DABS	0,15	477/658	2,01	-4,63	-2,62
DABFABS	0,56	281-487/561	2,20	-5,01	-2,81
Poli-DABFABS	-0,18	331-489/718	1,95	-4,27	-2,32
DASFABS	0,49	283-437-513/604	2,05	-4,94	-2,89
Poli-DASFABS	-0,03	336-520/656	1,89	-4,42	-2,53
DABDFABS	0,64	287-494/590	2,01	-5,09	-3,08
Poli-DABDFABS	-0,35	354-505/674	1,84	-4,8	-2,96

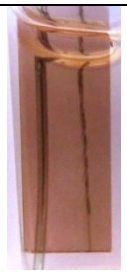
a HOMO seviyesinden optiksel bant boşluğunun çıkarılmasıyla elde edilmiştir.

- Ayrıca polimerlerin ve polimer/metal kompozitlerin yükseltgenmiş, indirgenmiş ve nötral yapılarına ait renk görüntüleri Tablo 5.2, 5.3, 5.4 ve 5.5'de verilmiştir.

Tablo 5 2. Poli-DABS filmi ve poli-DABS kompozitlerine ait renk görüntüleri

Renk	Polimer ve polimer/metal kompozit filmler			
	Poli-DABS	**Poli-DABS/Au**	**Poli-DABS/Pd**	**Poli-DABS/Ag**
Nötral Hal				
Yük.Hal				
İnd.Hal				

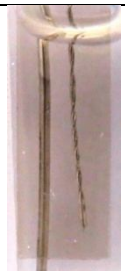
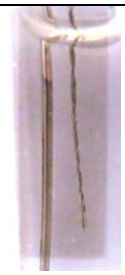
Tablo 5.3. Poli-DABFABS filmi ve poli-DABFABS kompozitlerine ait renk görüntüleri

Renk	Polimer ve polimer/metal kompozit filmler			
	Poli-DABFABS	**Poli-DABFABS/Au**	**Poli-DABFABS/Pd**	**Poli-DABFABS/Ag**
Nötral Hal				
Yük.Hal				
İnd.Hal				

Tablo 5.4. Poli-DASFABS filmi ve poli-DASFABS kompozitlerine ait renk görüntüleri

Renk	Polimer ve polimer/metal kompozit filmler			
	Poli-DASFABS	**Poli-DASFABS/Au**	**Poli-DASFABS/Pd**	**Poli-DASFABS/Ag**
Nötral Hal				
Yük.Hal				
İnd.Hal				

Tablo 5.5. Poli-DABDFABS filmi ve poli-DABDFABS kompozitlerine ait renk görüntüleri

Renk	Polimer ve polimer/metal kompozit filmler			
	Poli-DABDFABS	**Poli-DABDFABS/Au**	**Poli-DABDFABS/Pd**	**Poli-DABDFABS/Ag**
Nötral Hal				
Yük.Hal				
İnd.Hal				

KAYNAKLAR

Almeida, A. K., Dias, J. M. M., Silva, A. J. C., Santos, D. P., Navarro, M., Tonholo, J., Ribeiro, A. S. 2014, Conjugated and fluorescent polymer based on dansyl-substituted pyrrole prepared by electrochemical polymerization in acetonitrile containing boron trifluoride diethyl etherate. *Electrochimica Acta*, *122*, 50–56.

Anderson, J. E., Sawtelle, S. M., McAndrews, C. E., 1990, Electron-Transfer Properties of Potassium Tetrachloroaurate (III), Gold(I) Trialkylphosphine, and Gold(I) Trialkyl Phosphite Complexes in Nonaqueous Media, Inorg. Chem. 29, 2627-2633

Ak, M., 2006, Synthesis of Polythiophene and Polypyrrole Derivatives and Their Application in Electrochromic Devices, *Orta Doğu Teknik Üniversitesi Fen Bilimeri Enstitüsü,* Doktora Tezi.

Bredas, J.L., Street, G. B. 1985, Polarons, bipolarons, and solitons in conducting polymers, *Accounts of Chemical Research,* 18, 309–315.

Bard, A.J. and Faulkner, L.R. 2001, Electrochemical Methods, 2nd Ed, John Wiley and Sons, Inc. New York.

Bliznyuk V.N., Baig A., Singamaneni S., Pud A.A., Fatyeyeva Y.K., Shapoval G.S., 2005, Effects of surface and volume modification of poly(vinylidene fluoride) bu polyaniline on the structure and electrical properties of their composites, *Polymer,* 46, 11728-11736.

Ballav N., Biswas M., 2006, Conductive composites of polyaniline and polypyrrole with MoO_3, *Materials Letters,* 60, 514-517.

Cataldo F., Maltese P., 2002. Synthesis of alkyl and N-alkyl-substituted polyanilines A study on their spectral properties and thermal stability, *European Polymer Journal,* 38, 1791-1803.

Choi, B. K.; Yamamoto, T., 2003, Electrochemical properties of new n-type p-conjugated polybipyridines and polybiphenylenes with various bridging units", *Electrochemistry Communications* 5, 566–570.

Cheraghi, B., Fakhari, A.R., Borhani, S., Entezami, A.A., 2009, Chemical and electrochemical deposition of conducting polyaniline on lead, *Journal of Electroanalytical Chemistry* 626, 116–122.

Chen J.C., Wu H.C., Chiang C.J., Peng L.C., Chen T., Xing L., Liu S.W., 2011 Investigations on the electrochemical properties of new conjugated polymers containing benzo[c]cinnoline and oxadiazole moieties, *Polymer* 52, 6011-6019.

Çelikkan H., 2007, Metal ve metal alaşımlarına elektrokimyasal yöntemle bor ve bor bileşiklerinin biriktirilmesi, *Gazi Üniversitesi Fen Bilimeri Enstitüsü,* Doktora Tezi.

Diaz, A. F. and Castillo, J. I. A., 1980, Polymer electrode with variable conductivity polypyrrole, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 397.

Diaz, A. F., Logan, J. A. 1980, Electroactive polyaniline films. *J. Electroanal. Chem.* 111, 111.

Dai L. 1999, Conjugated and fullerene-containing polymers for electronic and photonic applications: advanced syntheses and microlithographic fabrications, *Polymer Reviews*, 39(2), 273–387.

Durmus, Z., Solak, A.O., Durmus, S. and Kılıç, E. 2000, Electrochemical behavior of benzo[c]cinnoline-N-oxide at mercury electrode, *Analytical Science,* 16, (1), 1-4.

D'Eramo, F., Silber, J.J., Are´valo, A.H., Sereno, L.E., 2000, Electrochemical detection of silver ions and the study of metal–polymer interactions on a polybenzidine film electrode, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 494, 60–68.

Dubenska, L., Levytska, N., Pooerechna, N. 2001, Polarographic investigation of reduction process of some azodyes and their complex with rare earths, *Talanta,* 54, 221-231.

Epstein A.J., Ginder J.M., Zuo F., Bigelow R.W., Woo H.S., Taner D.B., Richter A.F., Huang W.S., Mac Diarmid A.G., 1987, Insulator-to-metal transition in polyaniline, *Synthetic Metals, 18*, 303-309.

Erikson A. and Nyholm, L. 2001, Coulometric and spectroscopic investisgation of the oxidation and reduction of some azosalicylic acids at glassy carbon electrodes. *Electrochimica Acta,* 496, 1113-1129.

Fu, X., Jia, C., Wu, S., Weng, X., Xie, J., & Deng, L., 2014, Electrosynthesis and characterization of a novel electrochromic film based on poly (4,4′-di(N-carbazolyl)triphenylamine, *Synthetic Metals*, 188, 104–110.

Gao P., Gasztola D., Weaver M. J. 1989, Surface-enhanced raman spectroscopy as a probe of electroorganic reaction pathways. 2. ring-coupling mechanisms during aniline oxidation, *The Journal of Physical Chemistry*, 93, 3553-3760.

Geske, D.H. and Padmanabhan, G.R. 1965, An electron spin rezonance study of the anion radicals of 9,10-diazaphenanthrene 2,2'-bipyrimidine and biisobenzimidazolylidene. *J. Amer. Chem. Soc*, 87, 1951-1955.

Graham, E.L. and Donald, L.L. 1975, Benzo[c]cinnoline derivatives. VIII* properties of hydroxy-and methoxy-benzo[c]cinnolines. *Aust. J. Chem,* 38, 817-823.

Gordon, P.F. and Gregory, P.F., 1983, Organic Chemistry in Colour. Springer Verlag, *New York,* 95-162.

Galal A., Lewis E.T., Ataman O. Y., Zimmer H. Jr., Mark H. B. 1989, Electrochemical synthesis of conducting polymers from oligomers containing thiophene and

furan rings, Journal of Polymer Science: Part A, *Polymer Chemistry,* 27, 1891-1896.

Gupta R.K., Singh R.A., 2005, Preparation and characterization of polymer composites of polyaniline with poly(vinyl chloride) and polystyrene, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 351, 2022-2028.

Gülce, H., Yetkin, A., Akgül, E., Gülce A., 2013., A ferrocene functionalized polymer: Poly [N-(ferrocenylmethyl)-o-phenylenediamine] electrochemical production and spectroelectroelectrochemical investigation in acetonitrile medium, *Thin Solid Films*, 545, 81–88.

Gülce, H., Gülce A., Kılıç, Emine, 2013, Yeni Diaminobenzo[c]sinnolinlerin Sentezi, Elektropolimerizasyonu ve Oluşan Polimerlerin Elektrokromik Karakterizasyonları, *TÜBİTAK,* Proje No: 110T817.

Handbook of Conducting Polymers, 1997, 2nd ed. (Eds: Skotheim, T., Reynolds, J. R., Elsenbaumer, R. L.), Marcel Dekker, *New York*

Hu Z., Shang X., Yang Y., Kong C., Wu H., 2005. The electrochemical synthesis of polyaniline/polysulfone composite films and electrocatalytic activity for ascorbic acid oxidation, *Electrochimica Acta.*

Ivory, D. M., Miller, G. G., Sowa, J. M., Shacklette, L. W., Chance, R. R., Baughman, R. H. H., 1979, Highly conducting charge-transfer complexes of poly(pphenylene). *J. Chem. Phys.* 71, 1506.

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.

İsbir-Turan A. A., Kılıç E., Üstündağ Z., Ekşi H., Solak A.O., Zorer B., 2012, Syntheses and modifications of bisdiazonium salts of 3,8-benzo[c]cinnoline and 3,8-benzo[c]cinnoline 5-oxide onto glassy carbon electrode and the characterization of the modified surfaces, *J Solid State Electrochem,*16:235‑245

Jolly C. A., Wang F., Krichene S., and Reynolds J. R., 1989, Soluble and Electroactıve Transıtıon Metal Complex Polymers, *Synthetic Metals,* 29, 189-194

Kalk, W. and Schuendehvette, K.H. 1972. German Patent 2, 041.689. (CA77, P3639).

Kumar, D., Sharma, R. C., *Eur. Polym. J.,* (1998) 34: p. 1053.

Kanatzidis M.G. 1990, Polymeric electrical conductors, *Chemical Engineering News,* 36, 36-54.

Kutanis, S., 2002, Poli(etilentereftalat) Dokumalar Üzerine Anilinin Kimyasal Polimerizasyonu, Yüksek Lisans Tezi, *Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Ankara.

Khanna P.K., Kulkarni M.V., Singh N., Lonkar S.P., 2006, Synthesis of HCl doped polyaniline-CdS nanocomposite by use of organometallic cadmium precursor, *Materials Chemistry and Physics,* 95, 24-28.

Koyuncu S. 2008, Güneş pillerinde elektrolit olarak görev yapacak iletken polimerlerin sentezi, *Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi Fen Bilimeri Enstitüsü,* Doktora Tezi.

Koyuncu S., Zafer C., Sefer E., Koyuncu F. B., Demir S., Kaya I., Ozdemir E., Icli S. 2009, A new conducting polymer of 2,5-bis(2-thienyl)-1H-(pyrrole) (SNS) containing carbazole subunit: Electrochemical, optical and electrochromic properties, *Synthetic Metals,* 159, 2013-2021.

Laviron, E. and Mugnier, Y., 1978, A study of the isomerization of cis zzobenzeneanion radical in Dimethylformamide, *Journal of Electroanalytical Chemistry,* 93, (1), 69-73.

Li X., Jiao Y., Li S. 1991, The syntheses, properties and application of new conducting polymers, *European Polymer Journal,* 27, 1345-1351

Lin X., and Zhang H., 1996, In Situ External Reflection FTIR Spectroelectrochemical Investigation of Poly(O-Phenylenediamine) Film Coated On A Platinum Electrode, *Electrochimica Acta,* 41, 2019-2024,

Lampert, C.M., 2004. Chromogenic smart materials, *Materials Today*, 28-35.

Lampert, C.M. and Granqvist, C.G.,1990, Large Area Chromogenics: Materials and Devices for Transmittance Control, *SPIE Optical Engineering Press*, Bellingham.

Matter, M. 1957. U.S. Patent 2, 778, 829. (CA 51, 11397).

Manohar S.K., Mac Diarmid A.G., Cromack K.R., Ginder J.M., Epstein A.J., 1989. N-Substituted derivatives of polyaniline, *Synthetic Metals,* 29, 349-356.

Marawi, l., Khaskelis, A., Galai, A., Rubinson, J.F., Popal, R.P., Boerio, F. J., Mark Jr. H.B.,1997, Metal ion incorporation in the conducting polymer electrode matrix using an 'active' metal substrate, *Journal of Electroanalytical Chemistry,* 434, 61-68.

Menek, N. ve Karaman, Y., 2005, Polarographic and voltammetric investigation of 8-hydroxy-7-(4-sulfo-1-naphthylazo)-5-quinoline sulfonic acid. *Dyes and Pigments,* 67, (1), 9-14.

Monika J. Sienkowska, John M. Farrar, Fan Zhang, Sharat Kusuma, Paul A. Heiney and Piotr Kaszynski, 2007, Liquid crystalline behavior of tetraaryl derivatives of benzo[c]cinnoline, tetraazapyrene, phenanthrene, and pyrene: the effect of heteroatom and substitution pattern on phase stability, *J. Mater. Chem.,* 17, 1399–1411).

Nah, Y.C., Kim, S.S., Park, J.H., Park, H.J., Jo, J., Kim D.Y., 2007, Enhanced electrochromic absorption in Ag nanoparticle embedded conjugated polymer composite films, *Electrochemistry Communications,* 9, 1542–1546.

Oomura, S; Go, S; Tanaka, M, 1992**,** Electrophotographic sensitive body and electrophotographic device and facsimile having this electrophotographic sensitive body", JP4256960(A),.

Öztürk, F. Ö., 2008, Bazı benzo[c]sinnolin türevlerinin spektroskopik ve Elektrokimyasal özelliklerinin incelenmesi, Doktora tezi, *Ankara üniversitesi, Fen bilimleri enstitüsü,* Ankara

Patil, A. O., Heeger, A. J. and Wudl, F. 1988, Optical properties of conducting polymers, *Chem. Rev.,* 88, 183–200.

Pichler K., Halliday D. A., Bradley D. D. C., Burn P. L., Friend R. H., Holmes A. B. 1993, Optical spectroscopy of highly ordered poly(p-phenylene vinylene) *Journal of Physics*: *Condensed Matter,* 5, 7155-7172.

Pamuk M., Tirkeş S., Cihaner A., Algı F. 2010, A new low-voltage-driven polymeric electrochromic, *Polymer,* 51, 62-68.

Rabolt, J. F., Clarke, T. C., Kanazawa, K. K., Reynolds, J. R., Street, G. B. 1980, Organic metals: Polyparaphenylene sulfide hexafluoroarsenate. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 347.

Reynolds, J. R. and Irvin, J., 1998, Low-oxidation-potential conducting polymers: Alternating substituted para-phenylene and 3,4-ethylenedioxythiophene repeat units, *Polymer*, *39*(11), 2339–2347.

Roncali J. 1992, Conjugated poly(thiophenes): synthesis, functionalization, and applications, *Chemical Reviews*, 92(4), 711-738.

Rageh N.M., 2004, Electronic spectra, solvatochromic behavior and acid–base properties of some azo cinnoline compounds, *Spectrochimica Acta Part A* 60 103–109.

Randriamahazaka H., Noel V., Guillerez S., Chevrot C., 2005. Interpenetrating organic conducting polymer composites based on polyaniline and poly(3,4-ethylenedioxythiophene) from sequential electropolymerization, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 585, 157-166.

Rezaei, M., Tabaian, S.H., Haghshenas D.F., 2012, Nucleation and growth of Pd nanoparticles during electrocrystallization on pencil graphite *Electrochimica Acta 59* 360–366

Rapecki, T., Stojek Z., Donten M., 2013, Nucleation of metals on conductive polymers: Electrodeposition of silver on thin polypyrrole films, *Electrochimica Acta* 106 264–271

Shirakawa H, Louis E.J., MacDiarmid A.G., Chiang C.K. ve Heeger A.J., 1977, Synthesis of Electrically Conducting Organic Polymers - Halogen Derıvatives of Polyacetylene (CH)X. *Journal of the Chemical Society-Chemical Communications*, 16, 578-580.

Saçak, M., 2004, Polimer Kimyası. *Gazi Kitabevi,* 525 s, Ankara

Sönmez G., 2005, Polymeric Electrochromics. *Chemical Communications*, 42: 5251-5259.

Sönmez, G., Schwendeman I., Schottland P., Zong K., Reynolds J. R. 2003. "N-substituted Poly(3,4-propylenedioxypyrrole)s: high Ggap and low redox potential switching electroactive and electrochromic polymers", Macromolecules, 36, 639-647.

Sönmez G., Shen C. K. F, Rubin Y. ve Wudl F., 2004. A Red, Green, And Blue (RGB) Polymeric Electrochromic Device (PECD): The Dawning of The PECD Era. *Angewandte Chemie International Edition*, 43 (12) : 1498-1502.

Sıdır Y.G., Sıdır İ., Berber H., Taşal E., 2011, UV-spectral changes for some azo compounds in the presence of different solvents, *Journal of Molecular Liquids* 162, 148–154

Tourillon, G., Garnier, F. 1981, New electrochemically generated organic conducting polymers. *J. Electroanal. Chem.* 135, 173.

Talaie A., Lee J. Y., Lee Y. K., Jang J., Ramagnoli J. A., Taguchi T., Maeder E. 2000. "Dynamic sensing using intelligent composite: an investigation to development of new pH sensors and electrochromic devices", *Thin Solid Films,* 363, 163-166.

Tsakova, V., Borissov, D., 2000, Electrochemical deposition of copper in polyaniline films number density and spatial distribution of deposited metal clusters, *Electrochemistry Communications*, 2, 511–515.

Tsakova, V., Borissov, D., Ranguelov, B., Stromberg, Ch., Schultze, J.W., 2001, Electrochemical incorporation of copper in polyaniline layers, *Electrochimica Acta,* 46, 4213–4222.

Trychova M., Matejka P., Brodinova J., Kalendova A., Prokes J., Stejskal J., 2006. Structural and conductivity changes during the pyrolysis of polyaniline base, *Polymer Degradation and Stability*, 91, 114-121.

Toppare L., Durmus A., Gunbas G.E. ve Camurlu P., 2007. A Neutral State Green Polymer With a Superior Transmissive Light Blue Oxidized State. *Chemical Communications*, 31: 3246-3248.

Toppare L., Gunbas G.E. ve Durmus A., 2008. Could Green Be Greener? Novel Donor-Acceptor-Type Electrochromic Polymers: Towards Excellent Neutral Green Materials with Exceptional Transmissive Oxidized States For Completion Of RGB Color Space. *Advanced Materials,* 20 (4): 691-695.

Uçar, M., Solak, A. O. and Menek, N., 2002, Electrochemical Behavior of 2`-halogenated derivatives of N,N-dimethyl-4-aminobenzene at mercury electrode. *Analytical Science,* 18, 997-1002.

Wnek, G. E., Chien, J. C. W., Karasz, F. E., Lillja, C. P. 1979, Electrically conducting derivative of poly(*p*-phenylene vinylene). *Polymer.* 20, 1441.

ÖZGEÇMİŞ

KİŞİSEL BİLGİLER

Adı Soyadı : Eda AKGÜL

Uyruğu : T. C.

Doğum Yeri ve Tarihi : Yumurtalık 16/08/1983

Telefon : 03322232070

e-mail : tageda@hotmail.com

EĞİTİM

Derece	Adı, İlçe, İl	Bitirme Yılı
Lise	Adana Kız Lisesi, Seyhan, ADANA	2000
Üniversite	Atatürk Üniveristesi, Merkez, ERZURUM	2005
Yüksek Lisans	Selçuk Üniveristesi, Selçuklu, KONYA	2008
Doktora	Selçuk Üniveristesi, Selçuklu, KONYA	2014

İŞ DENEYİMLERİ

Yıl	Kurum	Görevi
2006-2014	Selçuk Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Kimya Mühendisliği Bölümü	Araştırma Görevlisi

YAYINLAR

Uluslararası hakemli dergilerde yayınlanan makaleler (SCI & SSCI & Arts and Humanities)

Eda Akgül, Ahmet Gülce, Handan Gülce, 2012, Electrocatalytic oxidation of methanol on poly(vinylferrocene) modified Pt electrode', *Journal of Electroanalytical Chemistry,* 668, 73-82 (Yüksek lisans tezinden yapılmıştır).

Handan Gülce, Ahmet Yetkin, **Eda Akgül,** Ahmet Gülce, 2013, A ferrocene functionalized polymer: Poly[N-(ferrocenylmethyl)-o-phenylenediamine].

Electrochemical production and spectroelectroelectrochemical investigation in acetonitrile medium, *Thin Solid Films,* 545, 81-88,

Ulusal hakemli dergilerde yayınlanan makaleler:

Eda AKGÜL, Funda AKTAŞ, Volkan ESKİZEYBEK, 2012, Poli-O-Fenilendiamin/CdO Nanokompozitlerinin Sentezi ve Karakterizasyonu, *Selçuk Üniversitesi Mühendislik-Bilim ve Teknoloji Dergisi*, 1, 11-20.

Volkan Eskizeybek, Handan Gülce, Ahmet Gülce, Ahmet Avcı, **Eda Akgül,** 2012, Preparation of polyaniline/ZnO nanocomposites by using arc-discharge synthesized ZnO nanoparticles and photocatalyic applications, *Selçuk Üniversitesi Mühendislik-Bilim ve Teknoloji Dergisi*, 4, 111-120.

Katıldığım ulusal ve uluslar arası sempozyumlar;

Uluslararası bilimsel toplantılarda sunulan ve bildiri kitabında (*Proceedings*) basılan bildiriler

E. Tağa, Ö. Gökdoğan, A. Gülce, H. Gülce, 2007, Investigation Of Methanol Electrooxidation On Polyvinylferrocene Coated Pt Electrode', *1st International Pakistan-Türkiye Chemistry Days*, Konya

E. Tağa, Ö. Gökdoğan, A. Gülce, H. Gülce, 2009, Electrocatalytic Oxidation of Some Low Molecular Weight Alcohols on Polyvinylferrocene Modified Pt Electrode, *8th International Electrochemistry Meeting*, Antalya, Turkey.

Ulusal bilimsel toplantılarda sunulan ve bildiri kitabında basılan bildiriler

E. TAĞA, Ö. GÖKDOĞAN, A. GÜLCE, H. GÜLCE, 2008, Polivinilferrosen Modifiye Edilmiş Pt Elektrotta Etanolün Elektrokimyasal Yükseltgenmesinin İncelenmesi, *8. Ulusal Kimya Mühendisliği Kongresi,* Malatya.

Murat Yılmaz, Ahmet Gülce, **Eda TAĞA,** Müesser Akyüz, Handan Gülce, 2010, Ferrosen Kısımları İçeren "Yeni Poli(m-fenilendiamin)'in Sentezi, Elektrokimyasal ve Elektrokromik Özelliklerinin İncelenmesi, *24. Ulusal Kimya Kongresi,* Zonguldak

Gülce, A., Yetkin, A., **Tağa, E.,** Arslan, S.,Gülce, H., 2010, " N-(Ferrosenilmetil)-fenilendiaminin Sentezi, Elektropolimerizasyonu ve Spektroelektrokimyasal Karakterizasyonu ", *24.Ulusal Kimya Kongresi,* Zonguldak.

Mehmet Kepenek, **Eda Akgül,** Handan Gülce, 2011, Bazik Ortamda PVF Modifiye Kalem Ucu Grafit Elektrotlarda Metanolün Elektrokatalitik Yükseltgenmesi”**,** *Uluslararası Katılımlı 25. Ulusal Kimya Kongresi*, Erzurum.

Eda Akgül, Ahmet Ferat Üzdürmez, Handan Gülce, Ahmet Gülce, Emine Kılıç, 2012, Yeni Bir İletken Polimer: Poli(3,8 Diaminobenzo[c]sinnolin) Elektrokimyasal Üretimi ve Elektrokromik Özelliklerinin İncelenmesi” *10. Ulusal Kimya Mühendisliği Kongresi*, İstanbul.

PROJELER:

Polivinilferrosen Modifiye Elektrotlarda Metanol Ve Etanolün Elektrokimyasal Yükseltgenmesinin İncelenmesi “ Selçuk Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projesi, Proje no 07101001, Eylül 2008.

Oksijenin Elektroindirgenmesi ve Alkollerin Elektroyükseltgenmesi İçin Polivinilferroseni Temel Alan Modifiye Elektrotların Geliştirilmesi, Yardımcı araştırmacı, TÜBİTAK Projesi, Proje No TBAG-104T420, 2008.