



T.C.

SELÇUK ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

2-AMİNOBENZO[c]SİNNOLİN İÇEREN POLİMER VE KOPOLİMERLERİN ÜRETİMİ VE KARAKTERİZASYONU

Sabriye ŞİMŞEK

YÜKSEK LİSANS

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Şubat-2014
KONYA
Her Hakkı Saklıdır

ÖZET

YÜKSEK LİSANS

2-AMİNOBENZO[c]SİNNOLİN İÇEREN POLİMER VE KOPOLİMERLERİN ÜRETİMİ VE KARAKTERİZASYONU

Sabriye ŞİMŞEK

Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Ahmet GÜLCE

2014, 59 Sayfa

Jüri
Prof. Dr. Ahmet GÜLCE
Doç. Dr. Özcan KÖYSÜREN
Yrd. Doç. Dr. Nejdet ŞEN

Bu tez çalışmasında 2-Aminobenzo[c]sinnolin monomerinin elektrokimyasal polimerizasyon yöntemiyle indiyum kalay oksit kaplanmış cam yüzeyine sentezlenmesi ve elektrokromik özelliklerinin incelenmesi ilk defa gerçekleştirildi. 2-Aminobenzo[c]sinnolin monomerinin elektrokimyasal polimerizasyonu tetra bütil amonyum perklorat destek eloktrolit ve asetonitril çözücü ortamında sürekli gerilim taraması yöntemiyle gerçekleştirildi. 2-Aminobenzo[c]sinnolinin anilin varlığında kopolimeri tetra bütil amonyum perklorat destek eloktrolit ve asetonitril çözücü ortamında sürekli gerilim taraması yöntemiyle sentezlendi. Polimerlerin Fourier Transform Infrared Spektrofotometresi (FTIR) kullanılarak kimyasal yapıları ve Taramalı Elektron Mikroskopu (SEM) kullanılarak yüzey yapıları karakterize edildi. Monomerin ve polimerlerin elektrokimyasal davranışları Dönüşümlü Voltametri (CV) ile belirlendi. Homopolimer ve kopolimerin iletkenlikleri dört nokta iletkenlik ölçüm sistemiyle gerçekleştirildi. İndiyum kalay oksit kaplanmış cam yüzeyine sentezlenen homopolimer ve kopolimerin elektrokromik özellikleri; spektroelektrokimya, kolorimetri ve kronoamperometri yöntemleri kullanılarak incelendi. Spektroelektrokimyasal deneyler, uygulanan gerilimin artışı ile polimer filmlerin elektronik geçişlerindeki değişimi incelemek için yapıldı. Ayrıca band aralık enerjisi, maksimum dalga boyu ve optik kontrastı gibi iletken polimerlerin anahtar özellikleri de incelendi. Yapılan çalışmalar sentezlenen polimerlerin elektrokromik özelliklere sahip olduğunu göstermektedir.

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

ABSTRACT

MASTER THESIS

PRODUCTION AND CHARACTERIZATION OF 2-AMINOBENZO[*c*]CINNOLINES CONTAINING POLYMER AND COPOLYMERS

Sabriye ŞİMŞEK

THE GRADUATE SCHOOL OF NATURAL AND APPLIED SCIENCE OF SELÇUK UNIVERSITY
THE DEGREE OF MASTER OF CHEMICAL ENGINEERING

Advisor: Prof. Dr. Ahmet GÜLCE

2014, 59 Pages

Jury
Prof. Dr. Ahmet GÜLCE
Doç. Dr. Özcan KÖYSÜREN
Yrd. Doç. Dr. Nejdet ŞEN

In this work , 2-Aminobenzo[c]sinnolin monomer was synthesized on indium tin oxide coated glass surface by using electrochemical polymerization and its electrochromic properties were investigated firstly. Electrochemical polymerization of 2-Aminobenzo[c]sinnolin in the presence of tetra-n-butyl ammonium perchlorate(electrolyte) acetonitrile(solvent) was achieved via potentiodynamic method. Copolymer of 2-Aminobenzo[c]sinnolin in the presence of aniline was synthesized via potentiodynamic method in tetra-n-butyl ammonium perchlorate-acetonitril electrolyte-solvent couple. Structural characterizations of polymers were carried out via Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR) and surface characterizations of polymers were carried out via Scanning Electron Microscope (SEM). Electrochemical behaviors of the monomer and polymers were determined by Cyclic Voltammetry (CV). Electrical conductivity of polymer films were measured by using four point probe. Electrochromic properties of polymers were investigated by using spectroelectrochemistry, chronoamperometry and colorimetry methods. Spectroelectrochemistry experiments were performed to investigate the changes of the electronic transitions of the polymer films, with increase of applied potential. Also key properties of conjugated polymers such as band gap, maximum wavelength and optical contrast were investigated. All studies showed that synthesized polymers had electrochromic properties

Keywords: Benzo[c]sinnolin, Conductive Polymers, Electrochemical polymerization, Electrochromism, Conducting copolymer.

TEŞEKKÜR

Tez çalışmam süresince, değerli yardım ve katkılarıyla beni yönlendiren, sıkıntılarımı paylaşarak beni cesaretlendiren, bilgi ve tecrübelerinden faydalandığım tez danışmanım Prof. Dr. Ahmet GÜLCE'ye ve değerli hocam Prof. Dr. Handan GÜLCE'ye,

Çalışmalarım süresince yardımlarını esirgemeyen, sıkıntılarımı her daim paylaşan ve iyi dileklerini her an yanımda hissettiğim Arş. Gör. Eda AKGÜL'e, ev arkadaşım ve dostum Bircan HASPULAT'a, aynı çalışma ortamını paylaştığım arkadaşlarıma ve destekleriyle yanımda olan arkadaşlarıma,

Maddi ve manevi sonsuz destekleriyle benim bu günlere gelmemi sağlayan teyzelerim Ünzile, Sevim ve Kezban başta olmak üzere tüm aileme,

Ayrıca katkılarından dolayı SELÇUK ÜNİVERSİTESİ BİLİMSEL ARAŞTIRMA PROJELERİ KOORDİNATÖRLÜĞÜNE,

Sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Sabriye ŞİMŞEK
KONYA-2014

İÇİNDEKİLER

ÖZET ..... **iv**

ABSTRACT ..... **v**

TEŞEKKÜR ..... **vi**

İÇİNDEKİLER ..... **vii**

ŞEKİLLER DİZİNİ ..... **ix**

ÇİZELGELER DİZİNİ ..... **xi**

SİMGELER VE KISALTMALAR ..... **xii**

1. GİRİŞ **1**

1.1. İletken Polimerler 3
1.2. İletken Polimerlerde İletkenliğin Açıklanması 6
1.2.1. Band teorisi 6
1.2.2. Katkılama ve katkı maddeleri 8
1.2.3. Soliton, polaron ve bipolaron 9
1.2.4. Zincirler arasında elektron iletimi (hopping süreci) 10
1.3. İletken Polimerlerin Sentezi 11
1.3.1. Piroliz 12
1.3.2. Katalitik polimerizasyon 12
1.3.3. Kimyasal polimerizasyon 12
1.3.4. Elektrokimyasal polimerizasyon 13
1.3.4.1. Elektropolimerizasyonu etkileyen faktörler 13
1.4. İletken Polimerlerin Sınıflandırılması 14
1.5. İletken Polimerlerin Uygulamaları 15
1.6. Elektrokromizm 18
1.7. Benzo[c]sinnolinler 19
1.8. Kaynak Araştırması 21

2. MATERYAL VE YÖNTEM **26**

2.1. Kimyasal Maddeler 26
2.2. Kullanılan Cihazlar 26
2.2.1. Potansiyostat 26
2.2.2. Elektroliz hücresi 26
2.2.3. UV-Görünür Bölge Spektrofotometresi 27
2.2.4. Kolorimetri Ölçümleri 27
2.2.5. Infrared spektrumları (FTIR) 27
2.2.6. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) 28
2.2.7. İletkenlik Ölçümleri 28
2.3. Kullanılan Yöntemler 28
2.3.1. Dönüşümlü Voltametri (CV) 28
2.3.2. Gerilim Kontrollü Elektroliz 32

2.3.3. Kronoamperometri 33
2.3.4. Kolorometri 34
2.3.5. Spektroelektrokimya 34
2.3.6. Dört nokta iletkenlik ölçüm tekniği 35
2.4. Homopolimer ve Kopolimerin Elektrokimyasal Davranışları 36
2.4.1. Homopolimerin elektropolimerizasyonu 36
2.4.2. Kopolimerin elektropolimerizasyonu 37
2.5. Homopolimer ve Kopolimerin Elektrokromik Özellikleri 37
2.5.1. Spektroelektrokimyasal Çalışmalar 37
2.5.2. Aç-Kapa (Switching) Özellikleri 37
2.5.3. Kolorimetre Çalışmaları 38

3. ARAŞTIRMA SONUÇLARI VE TARTIŞMA 39

3.1. FTIR Spektrumları 39
3.2. Elektropolimerizasyon 41
3.3. Polimerlerin Pik Akımına Gerilim Tarama Hızının Etkisi 43
3.4. Spektroelektrokimyasal Özelliklerinin İncelenmesi 44
3.4.1. Homopolimerin Elektrokromik Özelliklerinin İncelenmesi 44
3.4.2. Kopolimerin elektrokromik özelliklerinin incelenmesi 46
3.5. Polimer Filmin Elektriksel İletkenliği 48
3.6. Polimer Filmin SEM Fotoğrafları 49

4. SONUÇ 52

KAYNAKLAR 54

ÖZGEÇMİŞ 58

ŞEKİLLER DİZİNİ

Sayfa

Şekil 1.1: Bazı iletken polimerlerin metal, yarı iletken ve yalıtkanlarla karşılaştırılması (Karban, 2005)……..……..**5**
Şekil 1.2: Bazı iletken polimerlerin kimyasal yapıları (Freund 2007)…….……**6**
Şekil 1.3: Antibağ ve bağ enerji düzeyleri……**7**
Şekil 1.4: Band aralığının iletkenlik üzerine etkisi……...**7**
Şekil 1.5: Polimerlerde katkılama ile oluşan bandların gösterimi…….….**10**
Şekil 1.6: Hopping kuralına göre polimerlerin iletkenlik örgüsü A: zincir boyunca yük taşınımı; B: zincirler arası yük taşınımı; C: bloklar arası yük taşınımı (Kutanis 2002)……**11**
Şekil 1.7: İletken polimerlerin teknolojik uygulamaları……**15**
Şekil 1.8: Sinnolin ve benzo[c]sinnolin molekülü……..**19**
Şekil 1.9: 2-Aminobenzo[c]sinnolinin yapısı……**20**
Şekil 2.1: Elektroliz hücresi ve deney düzeneği……**27**
Şekil 2.2: a) Dönüsümlü voltametride elektroda uygulanan potansiyel diyagramı b) Elde edilen akım - gerilim eğrisi……..**29**
Şekil 2.3: Tersinir bir sistemin dönüşümlü voltamogramı……..**30**
Şekil 2.4: Pik akımına karşı gerilim tarama hızının karekökü grafiği……**31**
Şekil 2.4: a): Kronoamperometrik uyarı ve b): Kronoamperometrik cevap (Bard ve Faulkner, 1980)……**31**
Şekil 2.5: a): Kronoamperometrik uyarı ve b): Kronoamperometrik cevap (Bard ve Faulkner, 1980)……....**33**
Şekil 2.6: CIE LAB renk uzayı……...**34**
Şekil 2.7: Spektroelektrokimya çalışma düzeneği……..**35**
Şekil 2.8: Dört nokta iletkenlik ölçüm sisteminin şematik görünüşü…….….**36**
Şekil 3.1: 2-Aminobenzo[c]sinnolin monomerine ait FTIR spektrumu…….……**39**
Şekil 3.2: Homopolimere ait FTIR spektrumu……....**40**
Şekil 3.3: Kopolimere ait FTIR spektrumu……**40**
Şekil 3.4: 2-Aminobensinnoline ait dönüşümlü voltomogram……...**41**
Şekil 3.5: Anilin varlığında 2-Aminobensinnoline ait dönüşümlü voltomogramı……..**42**
Şekil 3.6: Aniline ait dönüşümlü voltomogram……..**42**

Şekil 3.7: 0,1 M TBAP içeren asetonitril ortamında farklı gerilim tarama hızlarında elde edilen homopolimere ait voltomogramların çakıştırılması…….…….**43**
Şekil 3.8: 0,1 M TBAP içeren asetonitril ortamında farklı gerilim tarama hızlarında elde edilen kopolimere ait voltomogramların çakıştırılması……..….**43**
Şekil 3.9: Gerilim tarama hızı – pik akım grafiği a) homopolimere ait b) kopolimere ait…….……**44**
Şekil 3.10: 0,10 M TBAP/ACN ortamında 100 mV/s gerilim tarama hızında 1.7 V ile -0.9 V potansiyel aralığında uygulanan gerilim değerleri sonucu elde edilen UV-görünür bölge absorpsiyon spektrumu……..……...….**45**
Şekil 3.11: 1.7 V ile -0.9 V potansiyel aralığında eş zamanlı olarak elde edilen homopolimerin spektroelektrokimyasal davranışı ve renk değişimi……...….**45**
Şekil 3.12: 0,10 M TBAP/ACN ortamında 100 mV/s gerilim tarama hızında 1 V ile -0.5 V potansiyel aralığında uygulanan gerilim değerleri sonucu elde edilen UV-görünür bölge absorpsiyon spektrumu……..**46**
Şekil 3.13: 1 V ile -0.5 V potansiyel aralığında eş zamanlı olarak elde edilen kopolimerin spektroelektrokimyasal davranışı ve renk değişimi……....**47**
Şekil 3.14: ITO elektrot yüzeyindeki homopolimer filminin a) 5000, b) 10000, c) 25000 kat büyütülerek kaydedilen SEM fotoğrafları…….……**48**
Şekil 3.15: ITO elektrot yüzeyindeki kopolimer filminin a) 5000, b) 10000, c) 25000 kat büyütülerek kaydedilen SEM fotoğrafları…….……**49**
Şekil 3.16: ITO elektrot yüzeyindeki polianilin filminin a) 5000, b) 10000, c) 25000 kat büyütülerek kaydedilen SEM fotoğrafları……..…**49**

ÇİZELGELER DİZİNİ

Sayfa

Çizelge 1.1: İletken polimerlerin sentezinde kullanılmış olan bazı katkı maddeleri (Chandrasekhar, 1999)……...……**9**

Çizelge 3.1: Sentezlenen polimerlerin iletkenlik değerleri.……**47**

SİMGELER VE KISALTMALAR

Simgeler

A	:Elektrodun yüzey alanı, cm^2
ac	:Alternatif akım
C	:Ana çözeltideki depolarizör derişimi, mol/L
D	:Difüzyon katsayısı, cm^2/s
Dc	:Doğru akım
$E_{1/2}$	:Yarı dalga potansiyeli, V
E_p	:Pik potansiyeli, V
E_p^a	:Anodik pik potansiyeli, V
E_p^k	:Katodik pik potansiyeli, V
F	:Faraday sabiti, 96500 C
i_p	:Pik akımı, A
i_p^a	:Anodik pik akımı, A
i_p^k	:Katodik pik akımı, A
n	:Aktarılan elektron sayısı, 1/mol
R	:Regresyon katsayısı
t	:Zaman, s
V	:Ölçülen potansiyel farkı (Volt)
V	:Tarama hızı
σ	:Öz İletkenlik (S/cm)

Kısaltmalar

ACN	:Asetonitril
CIE	:Commission Intetnatıonale de I'Eclairage
CV	:Dönüşümlü Voltametre
FT-IR	:Fourier Dönüşümlü İnfrared Spektroskopisi
ITO	:Indium Tin Oxide
SEM	:Taramalı Elektron Mikroskobu
TBAP	:Tetra-n-butil amonyum perklorat

1. GİRİŞ

Polimerler, genellikle elektriksel yalıtkanlığı iyi maddeler olarak bilinirler. Bu özelliklerinden dolayı elektriksel yalıtkanlığın arandığı, elektrik kablolarının kılıflanması gibi alanlarda önemli kullanım yerleri bulmuşlardır. Polimerlerin kolay işlenmeleri, esneklikleri, estetik görüntüleri, hafiflikleri ve kimyasal açıdan inert olmaları diğer bazı üstün özellikleridir.

Metaller ise, elektriksel iletkenliği yüksek, üstün mekaniksel özelliklere sahip bir başka madde grubunu oluşturur. Ancak metaller polimerlere göre ağırdırlar, pahalıdırlar ve polimerler gibi kolayca şekillendirilemezler. Ayrıca korozyon, metaller için önemli bir başka sorundur.

Polimerlerin sahip oldukları üstün özellikleri, metallerin elektriksel iletkenlikleri ve mekaniksel özellikleri ile birleştirerek yeni bir malzeme elde etmek her zaman ilgi çeken bir araştırma konusu olmuştur. İlk olarak 1970'li yılların başlarında lineer zincirli, sonlarında ise halkalı yapıya sahip polimerlerin elektriksel iletkenliklerinin bulunması sonucunda, polimerler 1980'lerden sonra akademik amaçlı çalışmalarda daha çok kullanılmıştır. Bu konuda yapılan ilk çalışmalarda polimer zincirine metal tozları katılması ve iletkenliğin bu metal faz üzerinden sağlanması amaçlanmıştır. Bu konuda yapılan başka bir çalışmada ise polimer içerisinde uygun bir tuz çözerek iyonik iletkenlik sağlanmıştır. Ancak, bu yöntemlerle polimerlere sadece belli düzeylerde iletkenlik kazandırılabilmiştir. Buna rağmen çalışmalarda hazırlanan sistemlerin iletkenlik değeri metallere göre çok düşük düzeyde kalmaktadır. Yapılan çalışmalarda polimerin kendisi yalıtkanlık özelliğini korumakta ve sadece iletkenliği sağlayan diğer bileşen için faz işlevi yapmaktadır. İlk defa bir polimerin kendisinin doğrudan elektriği elektronlar üzerinden iletebileceği, poliasetilen üzerine yapılan çalışmalarda anlaşılmıştır (Saçak, 2002).

Poliasetilen filmlerinin bazı maddelerle katkılanması sonucunda iletken özellik gösterdiğinin anlaşılması ile polimerlerin iletken malzeme olarak da kullanılabilecekleri ortaya çıkmıştır. 1977 yılında poliasetilen filmlerinin klor, brom ve iyot buharlarıyla reaksiyonu sonucu, bu filmlerin ilk hallerine göre 10^{14} kat daha fazla iletkenlik kazanabilecekleri belirlenmiştir (Uzun, 2006). Bu sayede poliasetilenin iletkenliği $1,43x10^{5}$ S/cm'ye çıkarılmıştır ve bulunan bu iletkenlik değeri bakırın iletkenliğine çok yakındır (Naarmann ve Theophilou, 1987). 1979 yılında polifenilen ve polipirol gibi iletken polimerlerin sentezlenmesi ile benzen ve anilin gibi monomerlerin

polimerleştirilmesine de başlanmıştır. Katkılama yolu ile elektriksel iletkenlikleri arttırılan polimerlerin kırılganlık, oksitlenme ve iletkenlikleri ile ilgili bazı noktalarının aydınlatılamaması nedeni ile tam olarak ticari üretimlerine geçilememiştir (Özaslan, 2004). Örneğin poliasetilen katkılanmış halde çok yüksek bir iletkenlik göstermesine rağmen oksijen ve neme karşı dayanıklı değildir. Bu nedenle bilimsel çalışmalar, daha çok oksitlenmeye karşı kararlı olan halkalı yapıya sahip polianilin, politiyofen ve polipirol gibi iletken polimerler üzerine yoğunlaşmıştır.

Polimerlerin en iyi özelliklerinden biri polimer yapısının modifikasyonu ile spektroelekrokimyasal özelliklerini uygun hale getirme yeteneğidir. Bant aralığının kontrolüyle polimerin doplanmış ve nötral hallerinde elde edilebilir renk halleri değişebilmektedir. Konjuge polimerin bant aralığını ayarlamak için bir çok yöntem vardır. Pratikte bant aralığı kontrolü birincil olarak ana zincirden ve fonksiyonel grup yapısal modifikasyonuyla elde edilmektedir. Kolay işlenebilirliği, hızlı cevap zamanı, yüksek optik kontrastı ve çok renkli elektrokromlar oluşturmak için popülarite kazanan konjuge polimerlerden biri polianilindir.

Bununla birlikte teknolojideki gelişmeler ve bilimin ilerlemesi, yeni yüksek kalitede malzemelerin geliştirilmesini giderek daha önemli hale gelmiştir. Son yıllarda elektriği ileten polimerler hem akademik hem de ticari uygulamaları nedeni ile büyük önem kazanmıştır. İletken polimerler kullanılarak üretilen elektrokromik cihazlar mekanik özellikleri ve işlenebilirlikleri açısından inorganik materyallere göre daha avantajlıdır. Elektrokromik cihazlarda yüksek kararlılık, hızlı yanıt zamanı, verimli renk değişimi, optik hafıza, optik karşıtlık, homojen renk dağılımı gibi özelliklerin bulunması ticari uygulamaları için önemlidir. Elektrokromik malzemelerde karşılaşılan en önemli problemler ise çözünürlüğünün olmaması, kırılgan olması, iletkenliğinin ve elektrokimyasal aktivitesinin ortam pH'ına bağlı olması ve cevap sürelerinin uzun olması gibi durumlardır. Elektrokromik malzemeler fonksiyonlandırılmış monomerlerin kullanılması ve kopolimerizasyon yoluyla daha işlenebilir olan, renk çeşitliliği avantajı sağlayan, çözünürlük özellikleri değişen yeni elektrokromik malzemelerin üretilebilmesi gibi çok yönlülüklerinden dolayı önemlidir. Polimerlerin konjügasyon uzunluğunu, iletkenliğini, bazı çözücülerde çözünürlüğünü, işlenebilirliğini artırmak için fonksiyonalize edilmiş yeni monomerler yardımıyla yeni konjuge polimerlerin sentezlenmesi ve bu yolla bu materyallerin optik ve elektronik karakteristiklerinin uygun bir şekilde birleştirilmesi son yıllarda önemini korumaktadır. Bu çalışmada, yeni bir monomer olan yapısında aromatik amin grubu ve azo (-N=N-) kromofor grubunu bir

arada içeren 2-Aminobenzo[*c*]sinnolinin ilk defa elektrokimyasal polimerizasyon yöntemi ile polimer ve kopolimerinin üretimi gerçekleştirildi. Ardından elde edilen polimer ve kopolimerin elektrokimyasal ve spektroelektrokimyasal özellikleri incelendi. Yapısal ve yüzey özellikleri infrared spektrofotometresi ve taramalı elektron mikroskobu ile incelendi. İletkenlik ölçümleri dört nokta iletkenlik ölçüm yöntemi ile yapıldı.

1.1. İletken Polimerler

Bilim ve teknolojinin gelişmesi ile bazı alanlarda kullanılan polimerlerin yalıtkan özelliklerinin yanı sıra, iletkenlik özelliklerinin de önemli duruma gelmesi sonucunda polimerlerin iletken olabilme özellikleri de araştırılmış ve 'Polimerler yalıtkan malzemelerdir.' fikri 70'li yıllarda son bulmaya başlamıştır. Yapılan araştırmalar sonucunda daha önce sentezlenmiş olan fakat iletkenlik özelliğinden bahsedilmeyen bazı polimerlerin şartlara bağlı olarak, elektrik akımını iletebildiği gözlenmiştir. Sonrasında iletken polimerler hakkında çalışma sayısı artmış ve sağlanan gelişmeler neticesinde 'organik metaller' adı altında bir çalışma sahası doğmuştur.

Organik metal olarak da adlandırılan iletken polimerler, yapılarında metalik özellikte element bulundurmadan metallerle yalıtkanlar arasında bir elektriksel iletkenlik gösteren organik bileşiklerdir. İletken polimerler işlenebilme özellikleri ile polimerlerin, elektronik ve optik özellikleri ile yarı iletkenlerin ve mekanik özellikleri ile metallerin özelliğini bünyelerinde toplamışlardır. İletken polimerler üzerindeki bu ilginin en önemli nedeni, kullanılan monomerin konjuge sistemler içerisinden kaynaklanan iletkenliğinin, uygulanan potansiyele bağlı olarak değişimidir. Kolay üretilebilir olmaları, ekonomik ve teknolojik önemleri, kimyasal ve termal kararlılıkları yanında, elektriksel ve fiziksel özellikleri, bilim adamlarının iletken polimerler üzerindeki araştırmalarına hız kazandırmıştır.

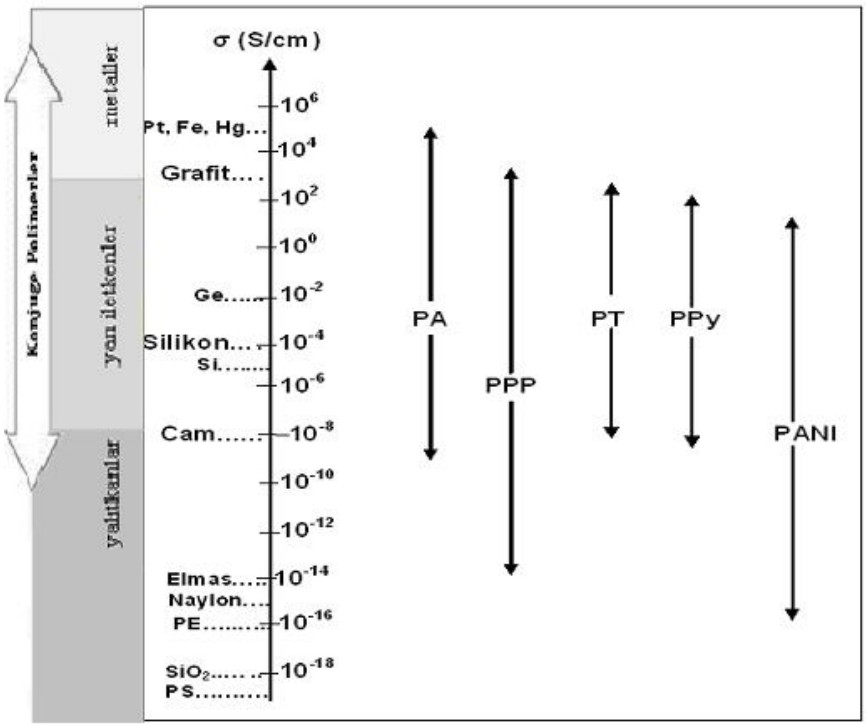
İletken polimerler üzerinde yapılan ilk önemli çalışma 1977'de poliasetilenin doplanmasıyla iletkenliğindeki 11 kat artısın fark edilmesidir (Shirakawa ve ark., 1977). Poliasetilen üzerinde yapılan bu deney sonucunda pek çok akademik ve endüstriyel araştırma laboratuarları iletken polimer alanında projeler başlatmıştır. Alan J. Heeger, Alan G. Mac Diarmid ve Hideki Shirakawa, yarıiletken polimerleri değişik yöntemlerle katkılayarak (doping) iletken özellik kazanabileceğini bulmuşlardır. Yapılan çalışmalarda karbon atomları zincirindeki tek ve çiftli bağların yükseltgenme veya

indirgenme ile değişikliğe uğratılmasıyla elektriği iletebileceğini saptamışlardır. Normalde bağlardaki elektronlar lokalize kalırlar ve elektrik akımını taşıyamazlar. Ancak iyot gibi güçlü elektron çekicilerle materyal doplandığı zaman polimer neredeyse yarı metal kadar iletkenlik kazanır (Uzun, 2006). 2000 yılında Heeger, Shirakawa ve MacDiarmid'e Nobel ödülü verilerek yarı iletken polimer alanına verilen önem vurgulanmıştır.

Poliasetilen doplanmış halinde çok yüksek iletkenlik göstermesine rağmen oksijen ve neme karşı kararsızdır ve çözünmezdir. Bu nedenlerle çözünebilir ve kararlı poliasetilenler sentezlemeye yönelik pek çok çalışma yapılmaktadır (Skotheim 1998 ve Chien 1984). Poliasetilenin keşfi yeni ve etkin polimer özelliklerine yol açabilen yapılar için araştırmalara yol açmıştır.

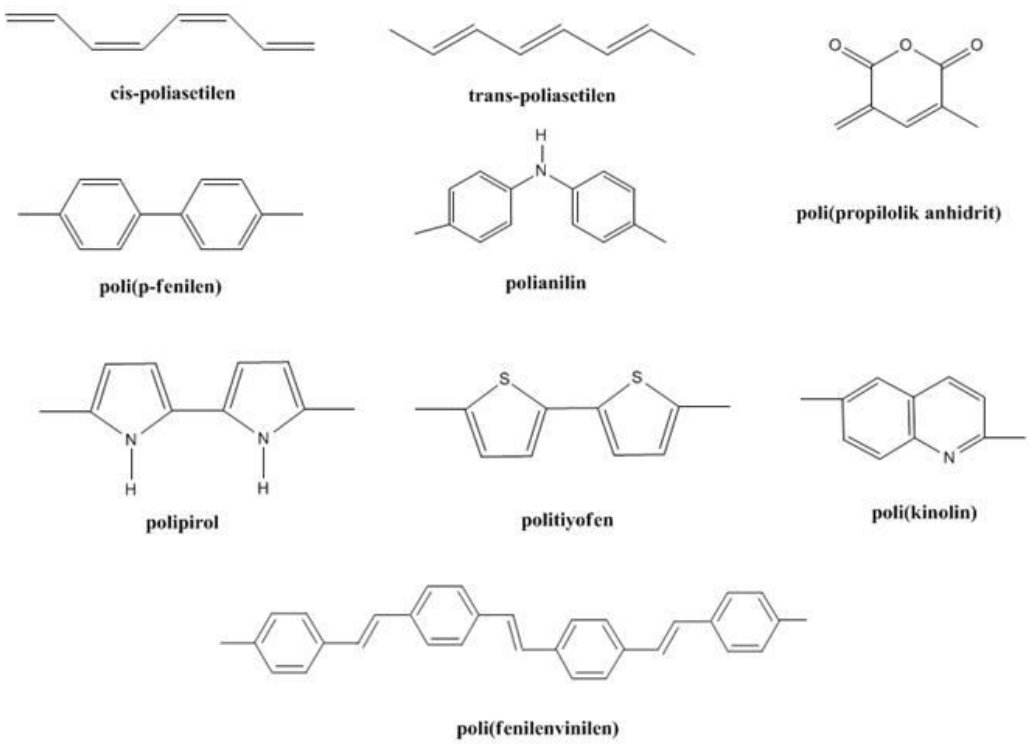
İki tip iletken polimerden söz edilebilir. Birinci grup karbon siyahı ya da metal parçacıkları gibi iletken dolgularla birlikte tutturulmuş polimeri kullanan kompozit yapılardır. İkinci grup; polimerin kendisi iletken olan, iskeletinde yük aktarabilen düzene sahip yapılardır (Heinze 1991). Bir polimer için elektriksel iletken olmanın anahtar gereği delokalize moleküler dalga fonksiyonunun oluşumuna izin veren moleküler orbitallerin üst üste gelmesidir. Bunun yanında moleküler orbitaller polimer iskeletinden elektronların serbest hareketini sağlayabilmesi için kısmi dolu olmalıdır (Bloor 1983).

İletken polimerlerin iletkenlik özelliğinin arttırılması, mekanik ve termal özelliklerinin geliştirilebilmesi adına günümüzde farklı monomerler kullanılarak kimyasal ve elektrokimyasal metodlarla polimerler üretilmektedir. Şekil 1.1'de bazı iletken polimerler ile metal, yarıiletken ve yalıtkanlarla iletkenlik karşılaştırmaları görülmektedir.



Şekil 1.1: Bazı iletken polimerlerin metal, yarı iletken ve yalıtkanlarla karşılaştırılması (Karban, 2005).

1979 yılında polipirol ve polifenilen gibi polimerlerin kimyasal olarak sentezlenmesinden sonra pirol, tiyofen, benzen ve anilin gibi monomerlerin elektrokimyasal olarak polimerleştirilmesiyle ilgili çalışmalar başlamıştır. Bu monomerlerin elektrot üzerinde yükseltgenmesiyle oluşan polimerler (polipirol, politiyofen, polifenilen, polianilin) iletkenlik özelliklerinden dolayı sentetik metal ya da organik metal olarak adlandırılabilmektedir. Bugüne kadar onlarca monomer ve ayrıca bu monomerlerin türevleriyle birlikte 100'e yakın iletken polimer sentezlenmiştir. Şekil 1.2'de bazı iletken polimerlerin yapısı gösterilmiştir.



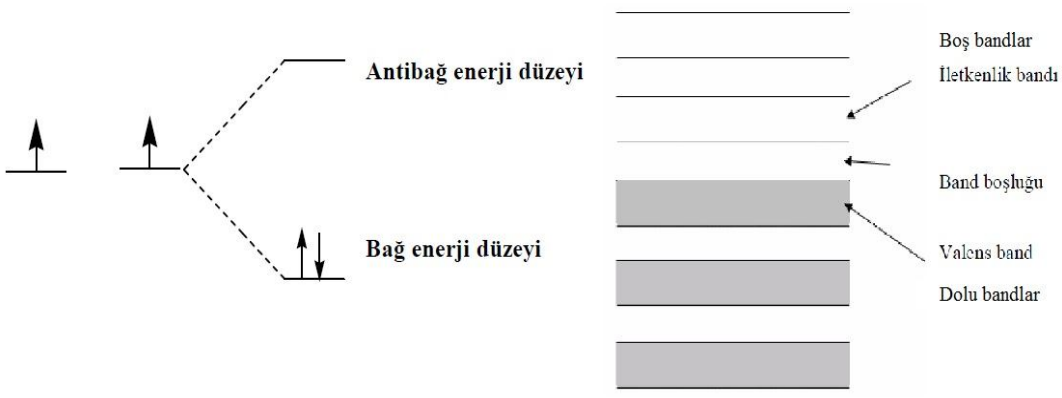
Şekil 1.2: Bazı iletken polimerlerin kimyasal yapıları (Freund 2007).

1.2. İletken Polimerlerde İletkenliğin Açıklanması

Maddelerin elektriksel özelliğini gösteren elektronik yapılarını en iyi anlatan teori band teorisidir. İletken, yarıiletken ve yalıtkanlarda olduğu gibi organik polimerlerde de iletkenlik band teorisi ile açıklanabilir.

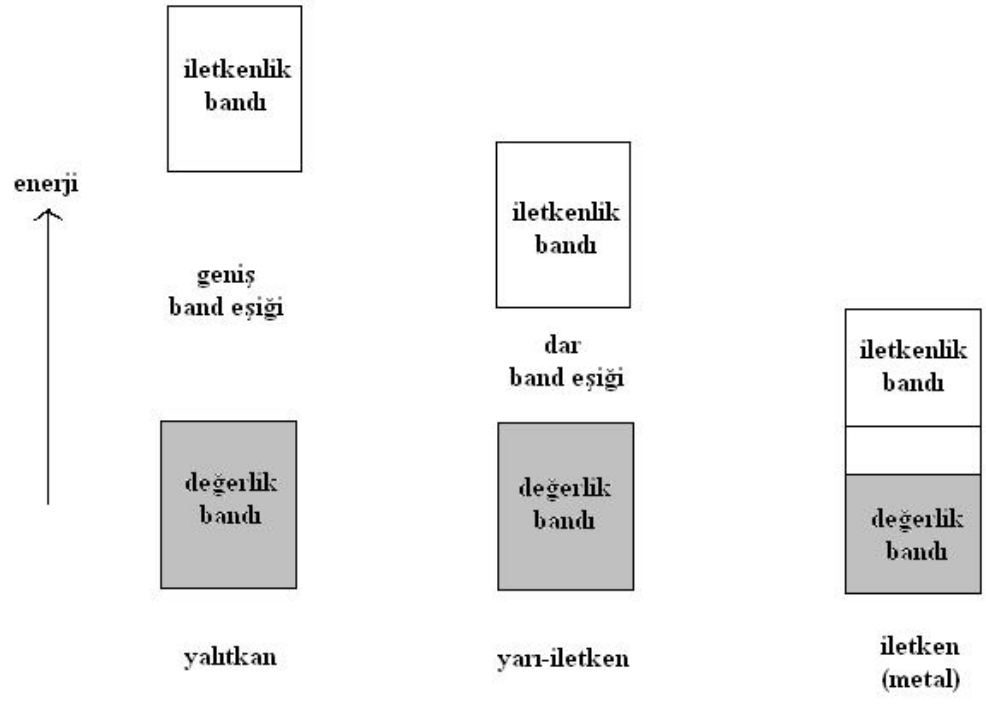
1.2.1. Band teorisi

İletken polimerlerin iletkenlik mekanizmasını açıklamak için band teorisinden yararlanılmaktadır. Bağ oluşumu sırasında atom orbitallerinin örtüşmesi ile iki yeni enerji düzeyi oluşmaktadır. Bunlar, Şekil 1.3'te görüldüğü gibi bağ enerji düzeyi ve anti bağ enerji düzeyleridir. Molekül büyüdükçe bağ ve anti bağ orbitallerinin sayısı artar ve enerji düzeyleri arasındaki fark azalır. Bir noktada birbirinden net ayrılmış enerji düzeyleri yerine sürekli görünümdeki enerji bandları oluşur. Bu bandlar valens ve iletkenlik bandlarıdır. Valens banttaki elektronlar ısı, ışık yada katkılama (doping) etkisiyle iletkenlik bandına çıkabilmektedirler (Saçak, 2002; Uzun, 2006).



Şekil 1.3: Antibağ ve bağ enerji düzeyleri.

Valens (bağ bandı) ve iletkenlik bandı arasındaki aralığa band eşiği (band aralığı) ve bu aralığın geçilmesi için gerekli enerjiye de band eşik enerjisi adı verilir. Şekil 1.4'te görüldüğü gibi band eşik enerjisinin büyüklüğüne göre, maddeler elektriksel iletkenlikleri açısından yalıtkan, yarı-iletken ve iletken şeklinde gruplandırılmaktadırlar (Saçak, 2002).



Şekil 1.4: Band aralığının iletkenlik üzerine etkisi.

1.2.2. Katkılama ve katkı maddeleri

Polimerin elektronik yapısı ya yalıtkan ya da yarı iletken özellik gösterir. Polimerlerde iletkenlik genelde çok düşüktür, ancak bazı polimerler konjugasyondan dolayı daha yüksek iletkenliğe sahiptir. Katkılama işlemi ile iletken polimerleri hazırlamak için konjuge π bağlarına sahip olan bir polimere uygun yöntemlerle elektron verilir veya elektron uzaklaştırılır.

Katkılama yoluyla iletkenlik şöyle özetlenebilir: Polimerlerde değerlik kabuğundaki elektronlar ya yükseltgen bir reaktif ile koparılabilir ve değerlik kabuğu pozitif hale gelir ya da indirgen bir reaktif ile boş iletkenlik bandına bir elektron verilebilir. Bu işlemler, yükseltgenmeye karşılık olmak üzere p-türü katkılama, indirgenmeye karşılık olmak üzere n-türü katkılama olarak isimlendirilir. Bu işlemler sırasında katkılama moleküllerinin hiç birisi polimer atomları ile yer değiştirmez, bu moleküller yalnızca elektronların enerji kabuklarından geçişlerine yardımcı olurlar. Katkılanma prosesi boyunca, katkı maddesi fiziksel olarak iletken polimere bağlanmaktadır.

Yükseltgenme ve indirgenme proseslerinin her ikisi de polimere iletkenlik özelliği vermektedir. Polimerin yükseltgenmesi ile olusan (+) yüklü merkezlerin ve polimerlerin indirgenmesi ile oluşan (-) yüklü merkezlerin bir anyon veya katyon tarafından kararlı kılınmasına katkılama (doplama) denir. Bu anyon ve katyona ise katkı maddesi (dopant) denir. Çok kullanılan katkı maddeleri Çizelge 1.1'de verilmiştir (Chandrasekhar, 1999).

Çizelge 1.1: İletken polimerlerin sentezinde kullanılmış olan bazı katkı maddeleri (Chandrasekhar, 1999).

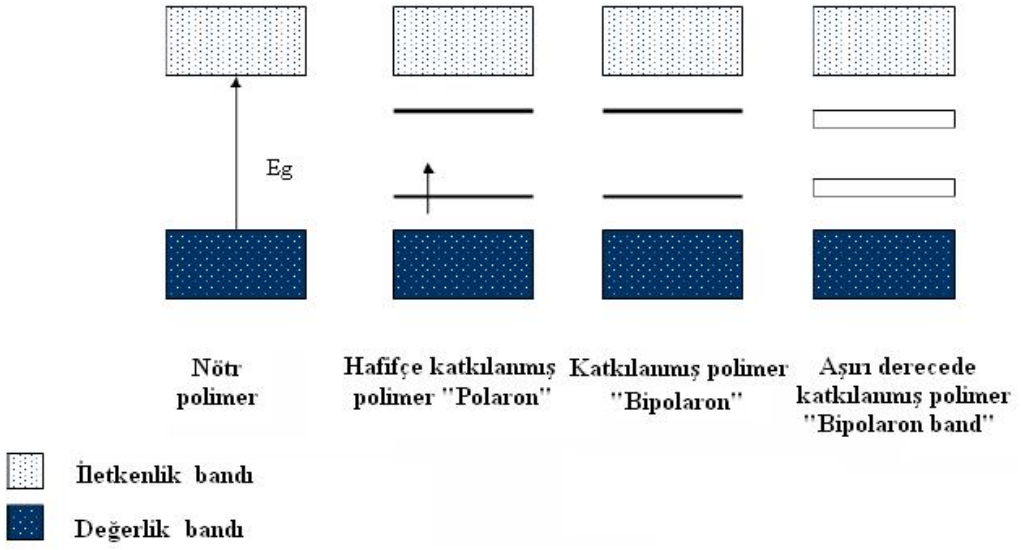
Katkı Maddesi	**Formülü**
Anyonik:	
Klorür	Cl^-
Perklorat	ClO_4^-
Tetrafloroborat	BF_4^-
Tos, p-toluen sulfonat	$CH_3\text{-}C_6H_5\text{-}SO_3^-$
Triflorometan sulfonat	$CF_3SO_3^-$
Hekzaflorofosfat	PF_6^-
PSS, Polistiren sulfonat	$[\text{-}CH_2CH(C_6H_4SO_3)\text{-}]n^{n-}$
Katyonik:	
Proton	H_3O^+
Sodyum	Na^+

1.2.3. Soliton, polaron ve bipolaron

Katkılayıcılar, iletkenlik üzerinde neden bu kadar önemli bir etkiye sahip olduğu, katkılayıcı içeren bir sistemde yük taşıyıcıların neler olduğu şu şekilde açıklanabilir. Kimyasal veya elektrokimyasal indirgenme sonucu oluşabilecek çiftleşmemiş elektronlar, iletme bandının en düşük seviyelerine geçerek akım taşıyıcı görevi yapmaktadırlar. Tersine yükseltgenme işleminde ise, değerlik bandının en dış seviyesindeki elektronlar uzaklaşarak pozitif yükler oluşturmakta ve geride kalan çiftleşmemiş elektronlar akım taşıyıcı görevi yapmaktadırlar.

Örneğin, polimere katkılama ile eklenen bir elektron iletme bandına geçemez fakat band boşluğu içinde bir ara elektronik seviyeye geçer (Şekil 1.5). Burada oluşan indirgenme ürünü bir radikal anyondur. Boşluk içindeki enerji seviyesi π- bağının iki elektronu ile ve/veya indirgenme ile eklenen bir elektron ile doldurulmuştur. Bu şekilde oluşan yapıya "polaron" adı verilir. Aynı yere ikinci bir elektronun eklenmesi ile oluşan dianyon ise "bipolaron" adını alır (Şekil 1.5). Bipolaronlar çiftleşmiş elektron içermektedirler. Fakat band içindeki enerji seviyeleri elektronların iletme bandına atlamasını kolaylaştırmaktadır. Polimerin yükseltgenmesinde ise değerlik bandından bir elektron uzaklaşarak bir radikal katyon yani bir pozitif polaron, daha ileri yükseltgenme

işlemi ile de pozitif bipolaronları oluşturmak üzere birbirlerini etkiler. Bu durumda iki radikalin birleşmesi ile yeni bir π-bağı oluşmaktadır. Oluşan π-bağı enerji bakımından iki radikal katyonun bağlarından daha kararlıdır. Bipolaronlardaki pozitif yüklerin akışkanlığının yüksek olması nedeniyle iletkenliğe asıl katkıda bulunanların bipolaronlar olduğu açıklanmıştır (Patil,1988).



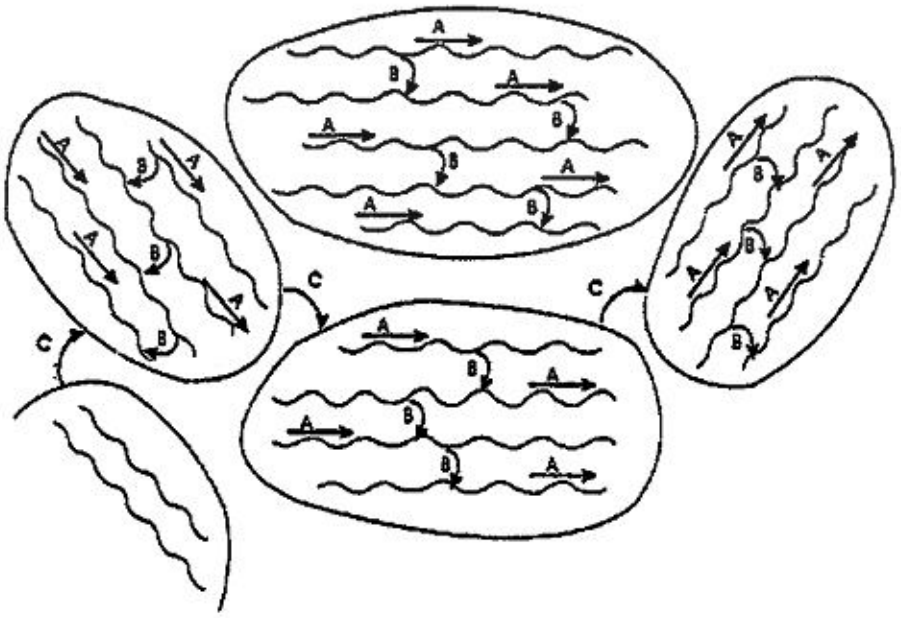
Şekil 1.5: Polimerlerde katkılama ile oluşan bandların gösterimi.

Solitonlar, iletkenlik olayında alternatif bir mekanizma sağlamaktadırlar. Solitonun enerji seviyesi band aralığının ortasında yer almaktadır. Örneğin, sistemde bir elektronun değerlik bandından iletme bandına sıçraması için 0,7 eV enerji gerekliyken bir soliton oluşturmak için yalnızca 0,4 eV enerji gereklidir.

1.2.4. Zincirler arasında elektron iletimi (hopping süreci)

Zincirler arası yük transferi ve bir molekülden diğerine yük tasıyıcılarının hareketi hopping ile açıklanmaktadır. Hopping kuramında polimerlerin iletkenliğini belirleyen bir kriter olan yüklerin zincirler arasındaki hareketi göz önünde bulundurulur. İndirgenme ve yükseltgenme ile polimer zinciri üzerinde meydana gelen iyonik halde yüklerin bir molekülden diğerine geçişini bu mekanizma açıklamaktadır. Hopping mekanizması bir diğer zincirdeki nötral solitondan bir elektronun alınmasını gerektirmektedir. Hopping kuralına göre Şekil 1.6'da görüldüğü gibi yük taşıyıcılarının

hareketliliği zincir boyunca, moleküller arası transfer, zincirler arası transfer ve bloklar arası transfer olmak üzere üç şekilde gerçekleşir.



Şekil 1.6: Hopping kuralına göre polimerlerin iletkenlik örgüsü A: zincir boyunca yük taşınımı; B: zincirler arası yük taşınımı; C: bloklar arası yük tasınımı (Kutanis 2002).

1.3. İletken Polimerlerin Sentezi

İletken polimerlerin polimerizasyonunda kimyasal ve elektrokimyasal yöntemler öncelikli olmak üzere pek çok yöntem kullanılmaktadır. İletken polimerlerin eldesinde önemli olan π elektron konjugasyonunun geliştirilmesidir. İletken polimerler aşağıdaki yöntemlerle sentezlenebilir. Bunlar;

1. Piroliz yöntemi
2. Katalitik polimerizasyon yöntemi
3. Kimyasal polimerizasyon yöntemi
4. Elektrokimyasal polimerizasyon yöntemi
5. Polimer-metal kompleksleri (Koordinasyon polimeri)
6. Fotokimyasal polimerleşme yöntemi
7. Metatez (çifte bozunma) polimerleşmesi yöntemi

1.3.1. Piroliz

İletken polimer sentezinde kullanılan en eski yöntemdir. Bu yöntemin temeli, oksijensiz ortamda ısı verilen polimerin yapısında bulunan heteroatomların (halojenler, oksijenler, azot v.b.) uzaklaştırılarak aromatik yapıların oluşturulmasıdır (Grossie ve Micheill 1958). Bu yöntemde konjugasyon uzaması ile yük taşıyıcı hareketliliğini ve oluşturulan serbest radikallerle yük taşıyıcılarının sayısı artırılır. Bu serbest radikaller, anyonik ya da katyonik yapıları oluşturmak için elektron alıcı ya da verici etki gösterebilirler. Oluşan polimer örneklerin yapısı, piroliz prosesinin gerçekleştiği ortamın şartlarına bağlıdır.

1.3.2. Katalitik polimerizasyon

Katalitik polimerizasyon 1950'lerde kendi adıyla anılan Ziegler-Natta katalizörlerinin polimer sentezinde kullanımıyla gelişmiştir. Ziegler-Natta katalizörleri genelde grup IVB-VIIIB geçiş metalleri bileşikleri "katalizör" ve IA-IIIA grubu metallerin organometalik bileşikleri "kokatalizör" olarak tanımlanmıştır. Bu katalizörler polimerizasyonu başlatarak monomer birimlerinin polimer zincirlerine aynı düzlemde katılmalarını sağlarlar.

1.3.3. Kimyasal polimerizasyon

İletken polimerlerin kimyasal sentezi, monomerin uygun bir çözücüde çözülerek katalizör eşliğinde bir yükseltgenme veya indirgenme aracı kullanılarak uygun sıcaklık ve basınç altında gerçekleşir. Bu yöntem, uygun maliyette olması ve istenilen miktarda polimer elde edilebilmesi nedeniyle endüstriyel alanda tercih edilir. Ancak polimerizasyon işleminde yükseltgenme basamağının kontrol edilememesi ve ürünün safsızlıklar içermesi gibi dezavantajları vardır. Kimyasal yöntemle polimer sentezinde uygun dopant maddesi ve katalizör kullanılması önemlidir. Çözücü olarak metanol doping maddesi olarak $FeCl_3$ kullanılarak pirolün kimyasal polimeri hazırlanmış ve yapılan ölçümler sonucu iletkenliğinin 190 S/cm'e ulaştığı görülmüştür (Machida, 1989).

1.3.4. Elektrokimyasal polimerizasyon

Birçok konjuge monomerler elektrokimyasal olarak yükseltgenebilirler. Heterosiklik monomerlerin elektrokimyasal olarak polimerizasyonlarının hazırlanması monomerlerin oksidasyon potansiyeline bağlıdır. Bu yöntemle, monomer uygun bir çözücü ve destek elektrolitle beraber polimerleşme hücresine konularak yapılan elektroliz sonucunda elektrot yüzeyinde film tabakası olarak ya da çözeltide polimer elde edilmektedir. Monomerin indirgenmesi veya yükseltgenmesi ile oluşan radikal anyon veya radikal katyon zinciri büyümekte ve bunlar iletken polimer zinciri oluşturmaktadır. Bu yöntemde monomerin yükseltgenme veya indirgenme potansiyelinde çözücü, destek elektrolit ve elektrotlarla reaksiyon vermemesine dikkat edilmelidir.

İletken polimerlerin sentezinde elektrokimyasal polimerizasyon kimyasal yönteme göre daha çok tercih edilir. Bunun nedeni sağladığı avantajlardır. Bunlar;

- film kalınlığı ve morfolojisinin daha iyi kontrolü,
- homojen polimerlerin oluşumu,
- polimerizasyonun oda sıcaklığında gerçekleştirilebilmesi,
- polimerik örneklerin elektrot yüzeyinde oluşması,
- doping prosesi ve polimerizasyonun aynı anda yürümesi,
- istenilen dopantın kullanılabilir oluşu,
- reaksiyonların başlama ve bitiş basamaklarının hassas bir şekilde kontrol edilebilmesi ve buna bağlı olarak molar kütle dağılımının da kontrol altında tutabilmesi,
- saf ürün elde edilmesinin yanında her defasında aynı stokiyometriye ve aynı özelliklere sahip tek bir ürün elde edilebilmesi,
- potansiyel kontrolü ile kopolimer oluşumuna izin vermesidir (Roncali,1992).

1.3.4.1. Elektropolimerizasyonu etkileyen faktörler

Destek elektrolitin etkisi; polimerizasyonun gerçekleştirileceği çözücü ortamı çok önemlidir. Monomerler çözücü ortamında çözünmeli ancak elektrot yüzeyinde oluşan polimerin çözünmemesi gerekmektedir. Bu nedenle çeşitli çözücü ortamları çalışılarak uygun derişimde sulu veya susuz destek elektrolit ortamları araştırılmalıdır.

Monomer derişiminin etkisi; elektrot yüzeyinde oluşturulan film kalınlığını etkileyen önemli bir parametre monomer derişimidir. Bu nedenle farklı derişimlerde hazırlanan monomer derişimlerinde elektropolimerizasyonlar gerçekleştirilerek uygun derişimler belirlenmelidir.

Döngü sayısının etkisi; polimer film kalınlığını etkileyen bir diğer parametre döngü sayısıdır. Dönüşümlü voltametri yöntemi ile elde edilen çok döngülü voltamogramlar en iyi film kalınlığının belirlenmesinde yardımcı olacaktır.

Gerilim tarama hızının etkisi; elektrokimyasal çalışmalarda elektrot yüzeyinde oluşan reaksiyon hızının kontrol edilmesi önemlidir. Bu nedenle düşük gerilim tarama hızlarından başlanarak elektropolimerizasyon için uygun değer araştırılmalıdır.

Çalışma elektrodunun etkisi; elektrokimyasal çalışmalar inert bir elektrot örneğin Pt elektrot ile yapılmalıdır. Elde edilen polimerlerin elektrokromik davranışlarını görmek amacıyla şeffaf iletken ITO (indiyum kalay oksit) elektrotlar kullanılmaktadır.

1.4. İletken Polimerlerin Sınıflandırılması

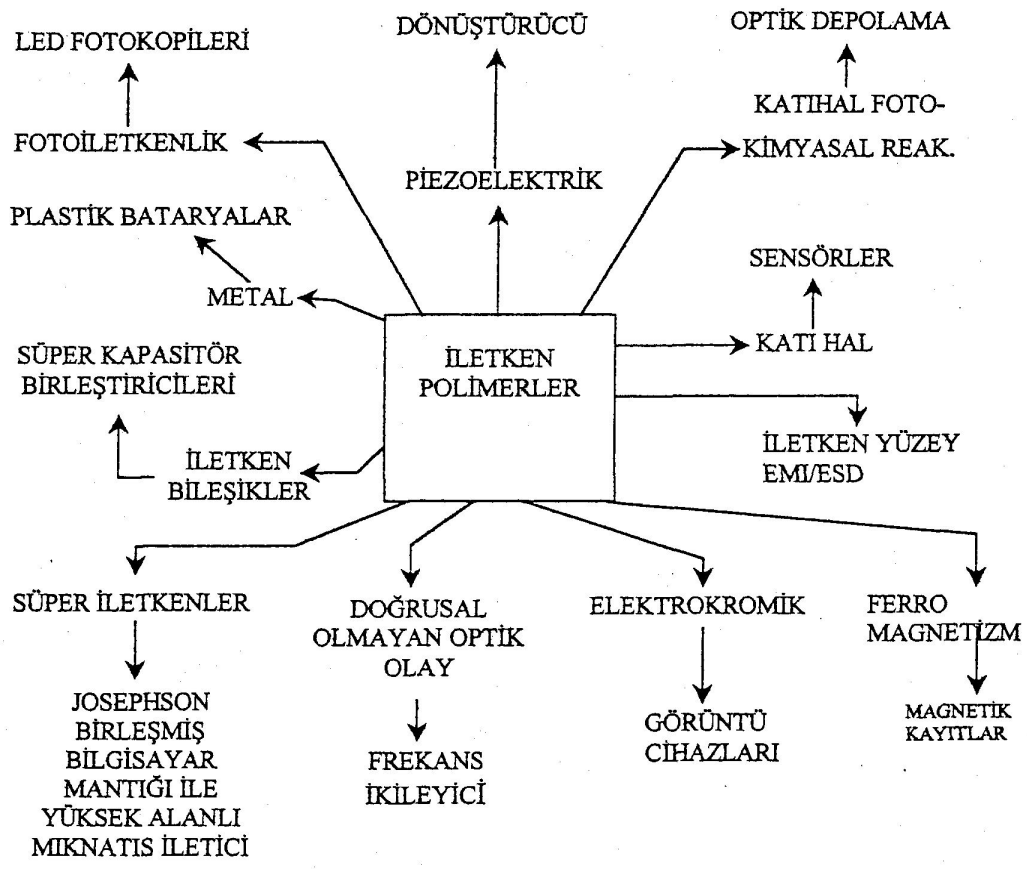
Zincir yapısına göre iletken polimerler homopolimerler, kopolimerler ve kompozitler olmak üzere üç sınıfa ayrılır;

- Homopolimerler: Tek tür merden oluşan polimere homopolimer denir. Polipirol, polifuran ve politiyofen homopolimerlere örnek olarak verilebilir.
- Kopolimerler: İki ayrı merden oluşan polimerlere kopolimer denir. İki ayrı tür monomer içeren çözeltiden polimerleştirme yöntemi uygulanarak elde edilen kopolimere rastgele kopolimer denir. Değişik reaktivite oranlarında kopolimer sentezlenerek mer oranının değişimiyle kopolimerlerin iletkenliği değiştirilebilir.
- Kompozitler: İletken polimerler oldukça yüksek bir iletkenlige sahip oldukları halde, mekanik ve işlenebilme özellikleri bakımından pek uygun değildir. İyi mekanik özelliklere sahip polimerler iletken polimerlerin birlikte kullanımı ile iyi özelliklere sahip işlenebilir kompozit malzemeler elde edilebilmektedir. Kompozit hazırlanırken iletken bir polimer filmi diğer bir iletken veya yalıtkan polimer üzerine kaplanır. Bu iki polimer tabakası üst üste değişik şekillerde yerleşebilir. Birincisinde yüzeyler arasında herhangi bir kimyasal bağ yoktur. Bu tür yerlesmeye ikili tabaka denir. İkincisinde

polimer tabakaları arasında kimyasal bağlanma olur. Buna da blok kopolimer denir. Üçüncü halde iç tabaka içine dış tabaka difüzlenerek kompozit oluşur.

1.5. İletken Polimerlerin Uygulamaları

İletken polimerlerin uygulama alanları üzerinde geniş çalışmalar yapılmaktadır. Yeni ve işlenebilen polimerlerin sentezindeki kimyasal ve fiziksel gelişmeler, bu polimerlerin yeni teknolojik uygulamaları için fırsatları arttırmıştır. Pirol, tiyofen, anilin ve türevlerinden elde edilen polimerler, polifenilen ve poli(p-heterosiklivinilenler)'in elektrik ve elektronik endüstrisinde metal ve yarı iletkenlerin yerine geçebilmektedir. Çünkü iletken polimerler olağanüstü özelliklere sahiptir. Ayrıca metallerin bir kısmı zehirli ve çevreye zararlıdır. Bu alana özgü teknolojik uygulamalar Şekil 1.7'de görülmektedir.



Şekil 1.7: İletken polimerlerin teknolojik uygulamaları.

İletken polimerler hem yükseltgenmiş veya indirgenmiş (iletken) durumlarında hem de nötral (yalıtkan) durumlarında kullanım alanları bulmuşlardır. Bunlar özetlenirse;

Korozyon önleyici olarak; bu polimerler iletken durumlarında korozyon önleyicidirler. Anti-korozyon kaplamalarda kullanılan krom ve kadminyum gibi metaller çevreye zararlıdırlar. Korozyon önleyici olarak iletken polimerlerin kullanılması Mac-Diarmind tarafından 1985'te ortaya atılmıştır ve iletken polimerlerin metal yüzeylerini korozyona karşı korumasında başlatılan çalışmalar aynı yılda yayınlanmıştır. Birçok korozyon önleme çalışmaları PANI (polianilin) üzerinde yoğunlaşmıştır. Bunun nedeni teknik uygulamalar açısından mekanik ve termal özelliğinin son derece iyi olmasıdır (Dimitriev, 2003; Motheo et al. 2004). Polianilin dışında diğer kojuge polimerlerin de araştırmaları yapılmaktadır.

Sensör ve elektromekanik aygıtlarda; iletken polimerlerden iyonlara duyarlı sensörler geliştirilebilir ve pazarlanabilirler. İletken polimerler yükseltgenme hallerine bağlı olarak hacim değiştirirler bu yüzden iletken polimerler elektrik enerjisini mekanik enerjiye çevirebilirler. Yükseltgenme değiminin verdiği şekil değiştirmeyle çalışan PA (poliasetilen) ve PPy (polipirol) tabanlı aktivatörler konusunda çalışmalar yapılmıştır. Yapılan bir çalışmada çeşitli organik maddelerin buharlarına maruz bırakılan iletken polimer filmlerinin iletkenliklerinde azalmalar görülmüştür. Tekrar hava ile temas ettirilen filmlerin iletkenliklerinin tekrar eski değerlerine ulaştığı görülmüştür. İletkenlikteki değişme de muhtemelen polimer filminin içerdiği nem miktarındaki değişmeden kaynaklanmaktadır. Nem ve gaz sensörleri bu şekilde tanımlanmıştır. Gazlar kuvvetli yükseltgen ve indirgen özellik gösterebildiklerinden, doğal olarak polimer filmlerinin iletkenliklerini etkiler. İletken polimerlerin bu özelliklerinden yararlanılarak çeşitli gaz sensörleri yapılmıştır (Virji, 2004).

Pillerde; piller iletken polimerlerin uygulama alanlarından ilk ticari olarak kullanılanıdır. İletken polimerlerin, elektrik iletkenliği şarj edilebilir pillere uygun katot olarak kullanılmasını sağlar. Bu maddelerin kolay üretilebilirliği, düşük fiyat ve hafif olması gibi birçok istenen avantajı vardır. İletken polimerler lityum bazlı yüksek güç yoğunluğuna sahip pillerde hala kullanılma potansiyeli vardır. Bu tür piller lityum ve polimer arasındaki yüksek gerilim farkını kullanarak yüksek güç yoğunluğunu elde ederler.

Elektrokromik aygıtlarda; iletken polimerlerin en yaygın kullanımı elektrokromik pencerelerdir. İletken polimerlerin istenilen özelliğe göre kolaylıkla

modifiye edilebilmeleri, maliyetlerinin düşüklüğü, çok farklı renklerin eldesine olanak sağlamaları, uygulamalarının çeşitliliği ve kolaylığı gibi avantajları nedeni ile polimerik elektrokromik komponentler önemli araştırma konusudur (Beaujuge, 2010). Elektrokromik pencerelerin üretilmesiyle bazı iletken polimerlerin elektrokromik özellikleri kolaylıkla açıklanabilir. Elektrokromizm bir malzemeye uygulanan gerilim ile gözlemlenebilen tersinir bir renk değişimi olarak adlandırılır. Elektrokromizm; iki farklı renk arasında, birden çok renk arasında ve bir renk ile şeffaf hal arasında oluşturulabilir. Son çalışmalarda ise ilgi birden fazla renk ile şeffaf hal arasında çalışabilen malzemelerin oluşturulması üzerine yoğunlaşmıştır. Ana renklerin tamamını ve şeffaf hali tek bir malzemede birleştirme konusundaki çalışmalar ise henüz başarıya ulaşamamıştır (Camurlu,2008; Tarkuc, 2010).

Kontrollü salınım uygulamaları; iletken polimerlerin diğer bir uygulama alanıdır. Bu özellikle biyolojik uygulamalarda kullanılır. Polipirol nörolojide, glutamit ve ferrosiyonid gibi çeşitli anyonların kontrollü salınımında biyosensör olarak kullanılmaktadır. Bazı iletken polimer çözeltilerinde pH' nın iletkenliğe etkisi, üç elektrotlu bir sistemde incelenmiş, bu sistemin de bir pH sensörü olarak kullanılabileceği gösterilmiştir (Talaie, 1997).

Radar (radyosal yönlendirme) uygulamalarında kullanılır. Elektromanyetik olarak seçilmiş bir hedeften geri saçılan elektromanyetik dalgaları kullanır ve bu dalgalardan elde edilen sinyali bir alıcı yardımıyla analiz ederek bir cismin yönü ve hızı hakkında bilgi edinilir. İletken polimerler, mikrodalgasal ışımanın yarısından çoğunu emerek bu sinyallerin geri dönmesini engeller. İletken polimerlerin, antenlerdeki radar emicileri, kamuflaj ve diğer tür kalkanlama olarak askeri uygulamaları da ilgi çekicidir.

Kızıl ötesi polarizleyicilerde; PANI temelli kızıl ötesi polarizleyiciler yapılmıştır ve bunların ticari olarak pazarlanan metal kablo polarizleyicileri kadar iyi olduğu kanıtlanmıştır.

Işık yayan diyotlar (LED); 1990 yılında Burroughes ve arkadaşları tarafından poli(para-fenilvinilen)'in nötral hali üzerindeki elektrolüminesans çalışmaları yayımlandıktan sonra bu alanda da kullanımlar araştırılmaktadır (Burroughes, 1990). LED'ler; poli(para-fenilvinilen) türevleri ve politiyofen türevleri kullanılarak yapılmaktadır.

1.6. Elektrokromizm

Elektrokromizm, bir materyale farklı potansiyeller uygulandığında elektron transferi veya redoks süreciyle meydana gelen tersinir optik değişimleridir. Bu optik değişiklikler bir renkten başka bir renge, açık renk tonundan daha koyu renk tonunda veya geçirgen bir halden farklı renkler arasında gözlemlenebilir. Farklı renkler arasında elektrokimyasal olarak değişebilen materyaller elektrokromik materyaller olarak adlandırılır. Elektrokromik materyalde renk değişimi olabilmesi için bir veya daha fazla redoks kademesine sahip olması gerekmektredir. Bu tür maddelere polielektrokromik malzemeler denmektedir (Rowley 2002). Elektrokromizm redoks halleri arasında değişen farklı görünür bölge elektronik absorpsiyon bantlarının üretiminden kaynaklanır (Garcia-Canadas, 2006).

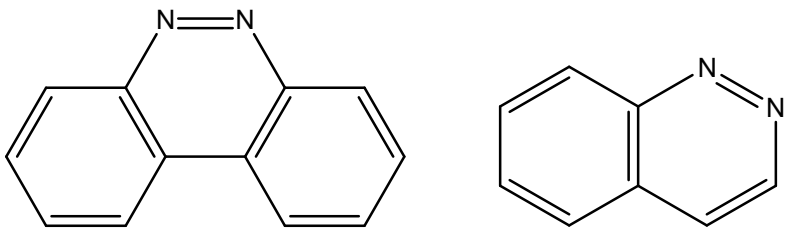
Metal kompleksleri, metal oksitler ve iletken polimerler elektrokromik malzeme olarak kullanabilirler. İletken polimerlerin, kolay işlenebilir olmaları, yüksek optik kontrasta sahip olmaları ve kısa değişim aralığına (switching time) sahip olmaları elektrokromik çalışmalarında daha çok tercih edilmelerine olanak sağlamaktadır (Argun ve ark., 2004).

İletken polimerler görünür, yakın kızıl ötesi, kızıl ötesi ve mikrodalga spektral bölgelerde güçlü elektrokromizm gösterirler (Chandrasekhar, 2005).

Elektrokromik materyal alanında konjuge polimerlerin muhteşem özelliklerinden biri polimer yapısının modifikasyonu ile elektrokromik özelliklerini uygun hale getirme yeteneğidir. Bant aralığının kontrolüyle polimerin doplanmış ve nötral hallerinde elde edilebilir renk halleri değişebilmektedir. Konjuge polimerin bant aralığını ayarlamak için bir çok yöntem vardır. Pratikte bant aralığı kontrolü birincil olarak ana zincirden ve fonksiyonel grup yapısal modifikasyonuyla elde edilmektedir. Komonomerlerin homopolimerizasyonu ya da farklı monomerlerin kopolimerizasyonu polimer zincirinin ana yapısının modifikasyonuna neden olmakta ve her monomer birimiyle sağlanan özelliklerin ilginç bileşimine izin vermektedir. Ek olarak konjuge polimerlerden materyalle esas renk gösterimine etkiyen karışımlar, ince tabakalar, kompozitler elde edilebilmektedir (Kassım 2006).

1.7. Benzo[c]sinnolinler

Sinnolin (Benzo[c]piridazin), benzen halkasının piridazin halkasına kaynaşmasıyla oluşan hetero halkalı bileşik olan diazin türevidir (Hailder, 2004). Sinnolin halkasına bir benzen halkasının kaynaşması sonucu oluşan üç halkalı sinolin türevleri benzosinnolin olarak adlandırılır (Şekil 1.8).



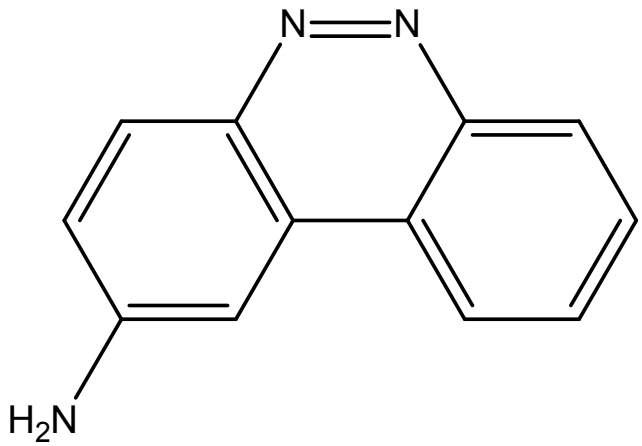
Şekil 1.8: Benzo[c]sinnolin ve sinnolin molekülü.

Benzo[c]sinnolin sentezi ilk olarak 1896 yılında Taeber tarafından gerçekleştirilmiş ve fenazon olarak adlandırılmıştır (Teauber 1891). Daha sonra benzo[c]sinnolin sentezi için yeni yöntemler geliştirilmiştir. Bileşik 1950 yılından sonra benzo[c]sinnolin olarak adlandırılmıştır (Öztürk, 2008).

Literatüre bakıldığında benzo[c]sinnolinlerle ilgili araştırmalar çok fazla olmayıp yapılan çalışmaların çoğu benzosinolin türevlerinin sentezlenmesi ve biyolojik aktivitelerinin araştırılmasına yönelik olan patentli çalışmalardır. Bir kısım benzo[c]sinnolin türevlerinin, renkli elyaf üretiminde (Wolf vd. 1975), fotoğraf geliştirme banyolarında katalizör olarak (Gerald 1980), tekstil boyamada (Kalk ve Schuendehuette 1972), fotoiletkenlerde (Hirose vd. 1986, Tadaaki vd. 2006) ve elektrofotoğrafçılıkta (Hirose vd. 1986, Niimi vd. 1990, Omura vd. 1992) kullanılabilir olduğuna dair patentli çalışmalar mevcuttur.

1988 yılında yayımlanan bir patentte benzo[*c*]sinnolinin elektrokimyasal polimerizasyonu ile elde edilen polimerin elektrokromik olduğunu bildirilmiştir (Suzuki, 1988). Alkil, alkoksi ve halojen sübstitüe tetranitro- ve trinitrobenzo[*c*]sinnolinler, fotoiletkenin akım verimi, kullanım süresi ve cevap süresi gibi özelliklerini iyileştirmede kullanılmıştır (Niimi, 1990). Canon firması tarafından 1992'de yayımlanan patentli çalışmada 3,8-disazobenzo[*c*]sinnolin-5-oksit türevlerinin elektrofotoğrafçılıkta ışığa duyarlaştırıcı olarak kullanabileceği belirtilmiştir (Oomura, 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,2003). Yamamoto ve çalışma grubu organometalik kenetlenme reaksiyonu ile polibenzosinnolin-3,8-diil polimerini de içeren çeşitli π-π konjüge polimerleri sentezlemişler ve bazı elektrokimyasal özelliklerini incelemişlerdir (Yamamoto, 2005).

Yapısında aromatik amin grubu ve azo (-N=N-) kromofor grubunu bir arada içeren 2-Aminobenzo[c]sinnolin (Şekil 1.9) monomerinin elektrokimyasal olarak polimerizasyonu ilk kez gerçekleştirildi ve elektrokromik özellikleri incelendi. Bu yapılanma ile polimerin elektrokromik ve iletkenlik özelliklerinin iyileştirilmesi beklenmektedir. Ayrıca aromatik halkaya bağlı $-NH_2$ grubu içerdiğinden, bu monomerin aniline benzer şekilde polimerizasyonlarının gerçekleştirilmesi de mümkündür.



Şekil 1.9: 2-Aminobenzo[c]sinnolinin yapısı

1.8. Kaynak Araştırması

Sübstitiye monomerlerin kullanılması, polimer film kalınlığının kontrol edilmesi ve nanoteller, nanotüpler ve nanoparçacıklar gibi nano yapıların kullanılması gibi alternatif yollar konjuge polimerlerin elektrokromik özelliklerinin iyileştirilmesi için denenmektedir. Sung ve çalışma grubu, polianilin-poli(4-stiren sülfonat) nanoparçacıklarını (PANI/PSS-NPs) sulu çözeltide kimyasal yükseltgeme polimerizasyonu ile hazırlanmış ve elektrokromik özelliklerini incelenmiştir. Bu çalışmada, spin kaplama yoluyla elde edilen nanoyapılı PANI/PSS filmlerinin büyük difüzyon katsayısı ve küçük yük aktarım direncine sahip olduğu ve elektrokromik performansının yüksek olduğu belirlenmiştir (Yoo, 2010).

1980 öncesi çok sayıda araştırmacı, anilini yükseltgeyerek polianilin elde etmişlerdir. Fakat bu çalışmaların birçoğu yorumlanamamış ve kesin olmayan sonuçlar verilmiştir. Polianilin ile ilgili yol gösterici ilk çalışma, Jazefowicz ve arkadaşları tarafından yapılmış, daha sonra da değişik elektrokimya çalışma grupları tarafından bu konuyla ilgili bir çok problem çözülebilmiştir (Mac Diarmid ve ark 1985; Genies ve ark., 1985).

Polianilin ile ilgili çalışmaların büyük bir kısmı sulu ortamda gerçekleştirilmiştir. Sulu ortamda +0,7 V'dan daha yüksek gerilimlerde bozunarak kinon türü ürünlere dönüşmesi nedeniyle son zamanlarda polianilin eldesi susuz ortamda gerçekleştirilmiştir (Pekmez, 1992).

İletken polimerler içerisinde redoks kimyası ve asit-baz özellikleri en karmaşık olan polianilindir. Polianilin ve polianilin-metanilik asit kopolimeri elektrokimyasal olarak hazırlanmış ve oluşan filmlerin Raman spektroelektrokimyasal davranışı farklı elektrot gerilimleri ve farklı çözelti pH'larında incelenmiştir. Ortam pH'ına bağlı olarak polimer filmin özelliklerinin değiştiği belirlenmiştir. Bu değişimin nedeninin polianilinin ortam pH'ına bağlı olarak lökoemeraldin, emeraldin ve pernigralin olarak adlandırılan farklı redoks formlarına sahip olmasından kaynaklandığı öne sürülmüştür. Bu gözlemler polimerin elektrokimyasal davranışlarının incelenmesiyle de desteklenmiştir (Mazeikiene, 2007).

Substitue anilinlerin polimerizasyonu yoluyla elektrot yüzeylerinin modifikasyonu son yıllarda giderek artan bir ilgi görmektedir. Polimer zincirine farklı substituentlerin katılması oluşan polimerin elektronik yapısını ve kararlılığını değiştirmektedir. 1-amino-5,6,7,8-tetrahidronaftalin (ATHN) monomerinin camsı

karbon elektrotdaki elektropolimerizasyonu, çok döngülü gerilim taraması ve gerilim kontrollü elektroliz yöntemleri kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Monomer konsantrasyonu, gerilim tarama hızı ve döngü sayısı gibi parametrelerin polimer film oluşumuna etkileri incelenmiştir. Elde edilen polimer filminin asidik ortamlarda elektroaktif olduğu, aktivitesinin pH'a bağlı olduğu ve iyi bir elektrokimyasal tersinirlik gösterdiği bulunmuştur (Yousef, 2010).

Xiang ve grubu tarafından yayımlanan bir makalede; polianilinin yüksek iletkenliği, redoks tersinirliğinin iyi olması ve uygulanan potansiyelle renk değişiminin çabuk gerçekleşmesi gibi özelliklerinden dolayı en fazla çalışılan iletken polimerlerden biri olduğu, fakat iletken halde çözünürlüğünün olmaması, kırılganlığının kolay olması, iletkenliğinin ve elektrokimyasal aktivitesinin ortam pH'ına bağlı olmasından, asit katalizörlü oksidatif bozunmasından dolayı pratik uygulamalarda sınırlamalar getirdiği, son yıllarda anilin farklı anilin türevleri ile kopolimerizasyonu ile bu zorlukların üstesinden gelmek için birçok çalışma yapıldığı belirtilmiştir. Bu çalışma grubu elektrokimyasal kuartz mikrobalans tekniği ile çeşitli derişimlerdeki ortofenilendiamin (OPD) varlığında sülfürik asit çözeltisinde anilinin elektropolimerizasyonunu incelemişlerdir. Yüksek anilin-OPD molar oranında polimerizasyonun daha iyi gerçekleştiği, molar oran azaltıldığında elektropolimerizasyonun yavaşladığı gözlenmiştir. Bu olayın OPD varlığında kompakt kopolimer filmlerden kaynaklandığı açıklanmıştır. Hazırlanan kopolimerin bozunmaya karşı dayanıklılığı polianilin eklenerek artırılmıştır. *para*-, *meta*-, *orto*-fenilendiamin gibi aromatik diaminlerle anilinin değişik kopolimerleri olduğu bildirilmiştir (Xiang, 2006).

2010 yılında Zhang ve arkadaşlar yaptıkları çalışmada, (S)-1,1'-binaftil-2,2'-di-il bis(N-(6-hekzanoik asit-1-il) pirol) ve 3,4-etilendioksitiyofen (EDOT) kökenli kopolimeri elektrokimyasal olarak sentezlemişler ve karakterize etmişlerdir. Sonuç polimerin elektrokimyasal metotları, FTIR, ^{1}H-NMR ve UV-Vis analizleri ile kopolimerin kendi homopolimerin bileşiminden veya karışımından daha çok tercih edildiğini kanıtlamışlardır. Spektroelektrokimyasal analizler ile kopolimer filmin elektrokromik özelliklerinin (S)-1,1'-binaftil-2,2'-di-il bis(N-(6-hekzanoik asit-1-il) pirol)' ün homopolimerinin filminden farklı olduğunu ortaya çıkarmışlar ve kopolimerin çeşitli potansiyeller altında altı farklı renk gösterdiğini belirlemişlerdir. Kopolimer filmin maksimum optiksel kontrastını (ΔT%) %31 ve renk değiştirme zamanını ise 1,2 s olarak hesaplamışlardır. Bu değerlerin (S)-1,1'-binaftil-2,2'-di-il bis(N-(6-hekzanoik asit-1-il) pirol)'ün homopolimeri poli((S)-1,1'-binaftil-2,2'-di-il bis(N-(6-hekzanoik asit-

1-il) pirol))'ün değerleri olan %7,8 ve 2 s'den daha yüksek ve daha hızlı olduğunu belirtmişlerdir. Ayrıca SEM görüntülerine göre kopolimer filmin yüzey görüntüsünün kendi polimerinin yüzey görüntüsünden daha az pürüzlü olduğunu belirtmişlerdir (Zhang, 2010).

Polianilin düşük redoks kararlılığa sahip olmasından dolayı katı hal elektrokromik cihazlarda camların ticari hale gelmesi sınırlanmaktadır. Kim ve çalışma grubu polianilin N-butil sülfonatı (PANBVS) sentezlemişler ve organik çözücü sistemlerinde yüksek kararlılık gösterdiğini bulmuşlardır. Anodik renklenen poli(anilin N-bütilsülfonat) iyon iletken polimer elektrolit ve katodik renklenen tungsten trioksit kullanılarak katı elektrokromik camlar yapılmıştır. Hazırlanan camların ömrü $2x10^3$ döngü olarak bulunmuştur (Kim, 1997).

Kumar ve arkadaşları, benzo[c]tiyofen, dibenzo-heterohalkalılar, ve tiyofen birimleri içeren karışık heterohalkalı sistemlerin sentezini tanımlamışlardır. Özellikle trifenilamin birimleri kadar dibenzo-heterohalkalılar ile benzo[c]tiyofen analoglarının birleşmelerinin sentezini makul sonuçlarda başarmışlardır. Bu benzo-halkalı tiyofenlerin doğada yüksek çözünür olmasının onları spin kaplama teknikleri vasıtasıyla transistör uygulamaları için uygun yapacaklarını belirtmişlerdir. Benzo[c]tiyofen ile birleşmiş dibenzo-heterohalkalıların en yüksek dolu enerji seviyesini (HOMO) yaklaşık 5,1-5,2 eV olarak bulmuşlar ve onların çift tabakalı organik ışık yayan diyotlarda boşluk transfer materyali uygulamaları için uygun aday olduklarını belirtmişlerdir (Kumar, 2009)

PA'nin bazının güçlü asitlerle reaksiyona girmesiyle iletkenlik 10^{-10} dan 10^0 S/cm'ye yükselir. Bununla birlikte organik asitlerin kullanılması iletken polimerin çözünürlüğünü ve işlenebilirliliğini kontrol etmeye, geliştirmeye olanak sağlamaktadır. PA'nin kimyasal değişimleri sülfolama ya da bromlama ile gerçekleştirilmektedir. Anilin genellikle metilanilinin, etilanilin, kloranilin, çeşitli bromanilinler, amino benzeoik asit, amino benzen sülfonik asit vb. gibi anilinlerle kopolimerize edilmektedir (Stejskal, 2004).

İletken polimerler üzerine yapılan çalışmaların çoğu tek tip monomerin kimyasal ya da elektrokimyasal polimerizasyonuna odaklanmıştır. Birkaç çalışma ise elektrokimyasal olarak birlikte polimerleşmiş polianilin ve polipirol içeren elektroaktif kopolimerlerin sentezine ithaf edilmiştir (Kang et al. 2001).

Anilin ve türevleri dışında başka π-konjüge polimerler de elektrokromik malzeme olarak kullanılabilirlikleri nedeniyle yoğun bir şekilde çalışılmaktadır.

Poliheteroaramatik 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. Paoli ve çalışma grubu tarafından yapılan bir çalışmada, 3-[□-(p-metoksifenoksi)alkil]tiyofen monomeri sentezlenmiş ve ITO elektrot üzerinde potansiyodinamik ve potansiyostatik yöntemlerle polimerleştirilmiştir. Oluşan polimerin elektrokromik özellikleri incelenmiş ve elektrokromik cihazlarda kullanılabileceği belirlenmiştir (Ribeiro, 2004)

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

Ross ve arkadaşları tarafından 1952 yılında yapılan bir çalışmada %80 etanol ortamında 0,1 M tetrabutilamonyum hidroksit destek elektroliti kullanarak 2,2'-dinitrobifenilin polarografik olarak indirgenme ürünlerini ve indirgenme mekanizmalarını incelemişlerdir. Çalışmalar pH=1,9; pH=5,2 ve pH=13,0'de yapılmıştır. 2,2'-dinitrobifenilin önce $4H^+ + 4e^-$ mekanizmasıyla 2,2'–dinitrobifenile, $2H^+ + 2e^-$ mekanizmasıyla benzo[c]sinnolinoksite, $2H^+ + 2e^-$ mekanizmasıyla benzo[c]sinnoline, $2H^+ + 2e^-$ mekanizmasıyla dihidrobenzo[c]sinnoline indirgenmelerin gerçekleştiğini gösterilmiştir. Benzo[c]sinnolinin pH=1,9; pH=5,2 ve pH=13,0'de sırasıyla $E^{1/2}$ = -0,41 V, $E^{1/2}$= 0,67 V ve $E^{1/2}$ = -1,08 V yarıdalga potansiyel değerlerinde 2 elektron alarak dihidrobenzo[c]sinnoline indirgendiğini ifade etmişlerdir. Her üç pH değerinde de iki elektronlu tek bir indirgenme piki gözlenmiştir. Çalışmada ilkoviç eşitliğinden yararlanarak difüzyon katsayısı hesaplanmış ve 25°C'de $4,26 \times 10^{-6}$ cm^2/s^{-1} olarak bulunmuştur.

1992 yılında Garrido ve arkadaşları yapmış oldukları çalışmada, benzo[c]sinnolin ve dihidrobenzo[c]sinnolininin cıva elektrot yüzeyine kuvvetli bir şekilde adsorbe olduğunu dönüşümlü voltametri çalışmaları sonucunda göstermişlerdir. Adsorpsiyonun Langmuir izotermine göre, meydana geldiğini belirtmişlerdir. %5'lik etanol su ortamında pH 11'de -0,8 V civarında anodik ve katodik pikler gözlemişler ve indirgenmenin iki elektronlu tersinir bir indirgenme olduğunu belirtmişlerdir.

Solak ve çalışma grubu 2-benzo[c]sinnolin diazonyum tuzunun elektrokimyasal indirgenmesi ile camsı karbon elektroda 2-benzo[c]sinnolin kovalent olarak bağlanmıştır. Modifiye yüzey, dönüşümlü voltametri, Raman spektroskopisi,

elektrokimyasal impedans ve elipsometri yöntemleri ile karekterize edilmiştir. Ayrıca dopamin ve askorbik asitin dönüşümlü voltametrik davranışları modifiye elektrotda incelenerek yüzey modifikasyonu kanıtlanmıştır Aynı çalışma grubu benzer yöntemle modifiye ettikleri camsı karbon elektrot, Pt ve Au elektrotlarda bazı organik dopantların elektrokimyasal davranışları incelenmiş ve modifiye yüzeyin katalitik etki gösterdiği belirlenmiştir.

2000 yılında Durmuş ve arkadasları tarafından alkol BR tamponu ortamında benzo[c]sinnolin N-oksitlerin 1:5 oranında asılı cıva elektrottaki elektrokimyasal davranısı incelenmis, 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 cıva yüzeyine adsorpsiyonu incelenmiş ve molekülün difüzyon katsayısını hesaplamak için kullanılmıştır. İlgili çalışmada moleküle ait elektrot indirgenme reaksiyon mekanizması önerilmiştir.

Menek ve arkadaşlarının 2004 yılında yaptıkları çalışmada, 3-allil-4-hidroksiazobenzen molekülünün polarografik ve voltametrik davranışları oda sıcaklığında çeşitli elektrokimyasal teknikleri kullanarak araştırılmıştır. Azo bileşiğine ait CV voltamogramları farklı pH değerlerinde, 10 mV/s - 1000 mV/s tarama hızı aralığında kaydedilmiştir. Katodik pik her tarama hızında ve tüm pH değerlerinde ortaya çıkmıştır. Oluşan indirgenme pikinin artan pH değerleri ile daha negatif potansiyellere kaydığı belirtilmiştir. Asidik ortamda dört elektronun transfer edildiği tek bir pik, bazik ortamda ise iki elektronun transfer edildiği tek bir pik gözlenmiştir. Azo grubunun indirgenmesinin asidik ortamda amin oluşumuna, bazik ortamda ve nötr ortamda ise hidrazo basamağına kadar ilerlediği belirtilmiştir.

2. MATERYAL VE YÖNTEM

2.1. Kimyasal Maddeler

Asetonitril ve ultrasonik temizlemede kullanılan aseton analitik saflıkta olup Merck firmasından temin edildi ve herhangi bir saflaştırma işlemi uygulanmadan kullanıldı. Tetra-n-bütil amonyum perklorat (TBAP), perklorik asit (Merck) ve tetra bütil amonyum hidroksit çözeltisinin Fluka reaksiyonu sonucu elde edilip 1:9 oranında su-etil alkol karışımında kristallendirilip yüksek vakum altında 120ºC'da 12 saat kurutularak kullanıldı. Deneysel çalışmalarda kullanılan N_2 gazı HABAŞ A.Ş.'den temin edildi.

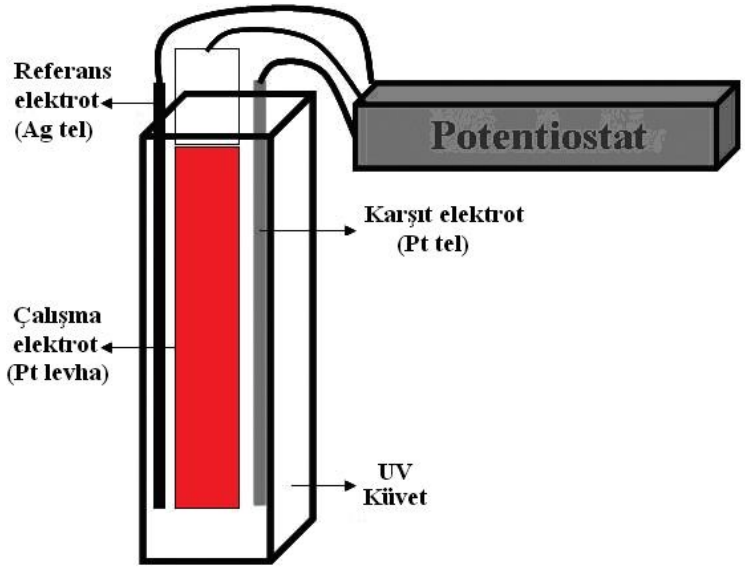
2.2. Kullanılan Cihazlar

2.2.1. Potansiyostat

Elektropolimerizasyon ve oluşan polimerin karekterizasyonunda Ivium Compactstat ve CH Instruments 600B cihazları kullanıldı. Elektrokimyasal çalışmalar kuvartz hücre içerisinde, oksijenden arındırılmış azot gazı ortamında referans, karşıt ve çalışma elektrodu içeren üç elektrodlu bir sistemde gerçekleştirildi.

2.2.2. Elektroliz hücresi

Elektrokimyasal çalışmalarda üç elektrotlu bir hücre kullanıldı. Kuvartz hücre içerisinde gerçeklestirilen çalışmalarda çalışma elektrodu olarak 7x50x0,5 mm SiO_2 pasifleştirilmiş iki yüzeyi kaplı ITO (Rs=1-15 Ω) elektrot kullanıldı. Referans elektrot olarak Ag tel elektrot, karşıt elektrot olarak Pt tel elektrot kullanıldı. ITO elektrotların temizliği ultrasonik banyoda sırasıyla saf su, aseton, asetonitril çözeltisine daldırılarak sonikasyon yöntemiyle yapıldı. Deneyde kullanılan elektroliz hücresi ve deney düzeneği şematik olarak Şekil 2.1'de gösterilmektedir.



Şekil 2.1: Elektroliz hücresi ve deney düzeneği

2.2.3. UV-Görünür Bölge Spektrofotometresi

Elektrokimyasal polimerizasyonla ITO elektrot üzerinde sentezlenen homopolimerin ve kopolimerin optik özelliklerini incelemek amacıyla yapılan spektroelektrokimyasal çalışmalar Ocean Optics HR 4000 spektrofotometresinde gerçekleştirildi.

2.2.4. Kolorimetri Ölçümleri

Kolorimetri ölçümleri Ocean Optics HR 4000 spektrofotometresinde gerçekleştirildi.

2.2.5. Infrared spektrumları (FTIR)

Monomer ve elektrokimyasal polimerizasyonla ITO elektrot üzerinde sentezlenen homopolimer ve kopolimerin FTIR spektrumları Perkin Elmer Spectrum 100 model spektrofotometre ile kaydedildi.

2.2.6. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM)

ITO elektrot üzerinde sentezlenen homopolimer ve kopolimerin yüzey incelemeleri FEI Quanta 250 FEG Model taramalı elektron mikroskobu ile gerçekleştirildi.

2.2.7. İletkenlik Ölçümleri

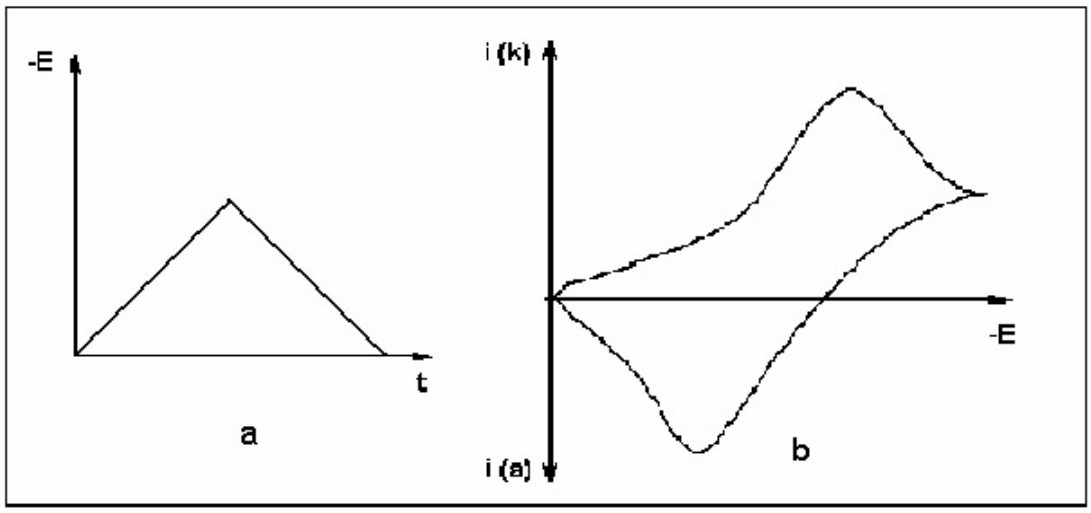
ITO elektrot yüzeyine sentezlenen homopolimer ve kopolimerlerin iletkenlikleri ENTEK Dört Nokta Ölçüm Sistemiyle ölçüldü.

2.3. Kullanılan Yöntemler

2.3.1. Dönüşümlü Voltametri (CV)

Dönüşümlü voltametri yöntemi ile elektrokimyasal bir sistemin özellikleri hakkında bilgi edinilmekte; proseslerin karmaşık taraflarının, elektron transfer reaksiyonlarının ve kinetik özelliklerinin anlaşılması sağlanmaktadır. Bu yöntem değişken ve özel deneysel şartlarda (tarama hızı, çözelti bileşimi, pH, sıcaklık vb) elektrot yüzeyinde oluşturulan filmlerin elektrokimyasal davranışlarının incelenmesinde sıklıkla kullanılmaktadır.

Elektroaktif maddeyi içeren durgun bir çözeltide bir mikroelektroda zamanla doğrusal olarak artan bir gerilim programı uygulandığında akım gerilim eğrisinin bir pik şeklinde çıktığı belirlenmiştir. Bu uygulamada gerilim taraması ileri yönde belli bir gerilim değerine ulaştıktan sonra yine doğrusal olarak azalacak biçim de terse çevrilir. Bu potansiyel aralığındaki taramalar neticesinde ulaşılan akım gerilim değerleri arasında grafik çizilir. Çizilen bu grafiklere ‘voltamogram’ adı verilmektedir. İleri ve geri yöndeki gerilim tarama hızları aynı tutulabildiği gibi, istendiğinde farklı tarama hızları da kullanılabilir. Ayrıca ileri ve geri yöndeki tarama bir kez yapılabildiği gibi (tek döngülü voltametri), birçok kez de uygulanabilir (çok döngülü voltametri). Şekil 2.2’de dönüşümlü voltametride elektroda uygulanan gerilim programı ile elde edilen tipik bir dönüşümlü voltamogram görülmektedir.



Şekil 2.2: a) Dönüşümlü voltametride elektroda uygulanan potansiyel diyagramı b) Elde edilen akım - gerilim eğrisi

Voltamogramlar alınırken çalışma elektrotuna uygulanan potansiyel ortamdaki elektroaktif maddelerin yükseltgenme ya da indirgenme potansiyeline geldiğinde elektrot yüzeyini çevreleyen difüzyon tabakasındaki maddenin çabuk kullanılması, akım artısına neden olurken çözelti ile elektrot yüzeyi arasında derişim farkı oluşur ve çözeltiden elektrot yüzeyine doğru kütle aktarımı baslar. Voltamogramlarda gözlenen piklerin nedeni de kütle aktarım hızı elektronların aktarım hızından az olduğundan bu noktadan itibaren akım değerindeki azalmadır.

Dönüşümlü voltametri yönteminde tersinir bir elektrot tepkimesi için anodik pik potansiyeli $E_p(a)$ ile katodik pik potansiyeli $E_p(k)$ arasında (0.059 /n) volt'luk bir potansiyel farkı olmalıdır. Bu piklerin ortalaması redoks tepkimesinin potansiyeline eşittir. Anodik pik akım katodik pik akımına oranı 1 olduğunda ileri yöndeki tarama sırasında oluşan ürün kararlıdır. Ürünün kararlı olmadığı durumda anodik pik akımının değeri katodik pik akımının değerine göre daha küçük ve ürün tamamen tükendiğinde pik tamamen yok olur. Bu metot ile ileri ve geri tarama piklerinden reaksiyon mekanizması, tarama hızının değiştirilmesi ile pik yüksekliklerinden yararlanarak adsorpsiyon, difüzyon ve elektron transfer reaksiyonuna eşlik eden kimyasal reaksiyon, ileri taramadan kinetik veriler hakkında bilgi edinmek mümkündür.

Tersinir bir sistem için pik akımı, aşağıdaki gibi Randless-Sevcik eşitliğiyle tanımlanır.

$$Ip= (2.69x10^5)n^{3/2} AD^{1/2} C^b V^{1/2} \quad (2.1)$$

Burada;

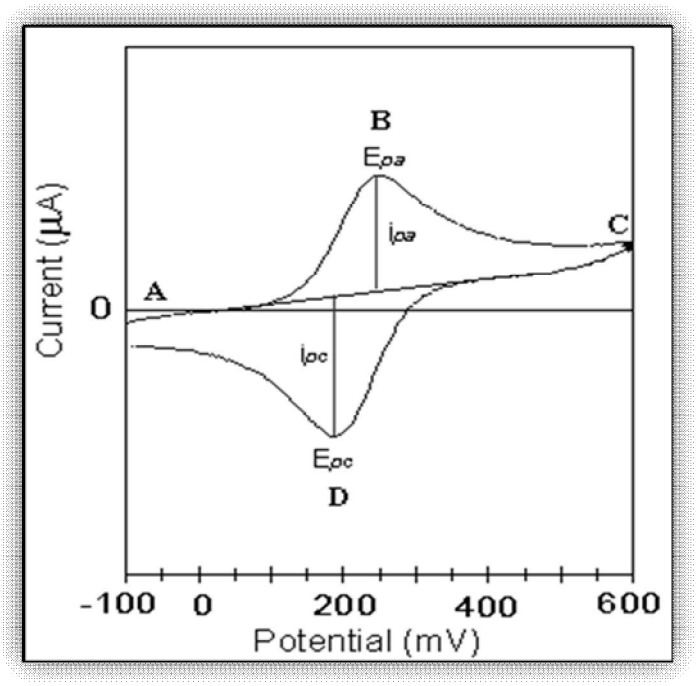
n : Reaksiyondaki elektron sayısı

A : Elektrotun yüzey alanı (cm^2)

D : Difüzyon katsayısı (cm^2/s)

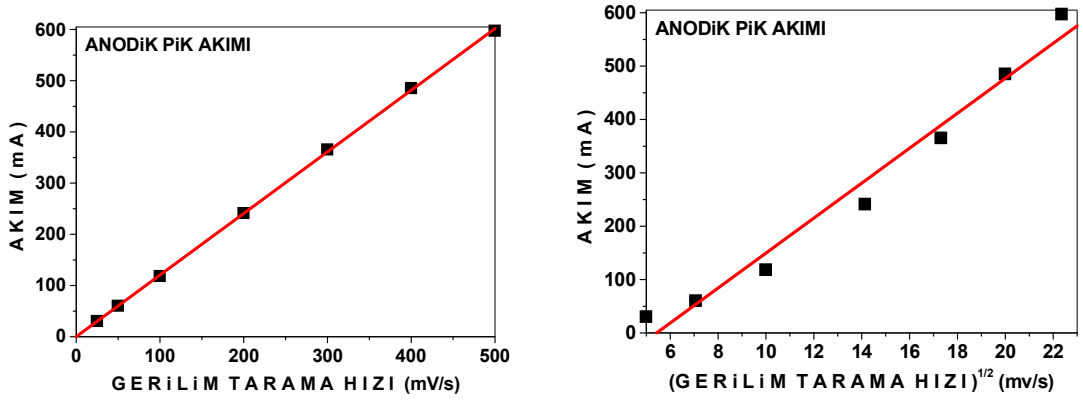
C^b : İç çözeltideki elektroaktif türlerin konsantrasyonu (mol/cm^3)

V : Tarama hızı (V/s)



Şekil 2.3: Tersinir bir sistemin dönüşümlü voltamogramı

Tersinir ve difüzyon kontrollü sistemlerde pik akımı, tarama hızının karekökü doğrusal orantılıdır. Bu tür prosesler için reaktantların ve oluşan ürünlerin çözücü ortamında tamamen çözündüğü kabul edilir ve yüzey prosesleri (reaktantların ve ürünlerin adsorpsiyonu) ihmal edilebilir.



Şekil 2.4: Pik akımına karşı gerilim tarama hızının karekökü grafiği

Bununla beraber bu kural elektroaktif polimerler için değişiklik gösterebilir. Çünkü elektroaktif polimer elektrot 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.

$$İp= n^2F^2Γ'v/4RT \qquad (2.2)$$

Burada;

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

Γ' : Yüzeye bağlanmış elektroaktif merkezlerin konsantrasyonu

Bu yüzden bir madde yüzeye bağlı ise anodik ve katodik pik akımları, tarama hızı ile doğrusal olarak derecelendirilir.

Dönüşümlü voltamogramların incelenmesi ile sistemin hangi gerilimlerde ve kaç adımda indirgenip yükseltgendiğini, elektrokimyasal açıdan tersinir olup olmadığını, elektrot tepkimesinin bir çözelti tepkimesi ile yürüyüp yürüyemeyeceğini, indirgenme ya da yükseltgenme ürünlerinin kararlı olup olmadığını, elektrot tepkimesinde rol alan maddelerin yüzeye tutunup tutunmadıklarını anlamak mümkündür.

Son yıllarda dönüşümlü voltametri gibi potansiyel tarama tekniklerinin uygulandığı sistemler genişlemiş ve çok çeşitli mekanizmalar için kinetik parametrelerin elde edilmesinde tekniklerin matematiksel ifadelerinin geliştirilmesinde başarı sağlanmıştır. Mekaniksel araştırmalara başlarken potansiyel tarama teknikleri özelliklede dönüşümlü voltametri çok yararlıdır. Proses gerçekleşirken anında

potansiyellerle ilgili olarak elektrokimyasal spektrumun elde edilmesi mümkün olur. Çünkü tarama hızının bağlı homojen reaksiyonlarla ilişkisi belirlenmiş ve adsorbsiyon gibi diğer komplikasyonlar tanımlanmış olur. Bu yüzden yeni bir sistemi çalışırken dönüşümlü voltametre öncelikle uygulanması gereken bir yöntemdir ve kinetik dataları elde etmek için uygulanacak diğer yöntemlere tercih edilmelidir.

Dönüşümlü voltametri yönteminde dikkat edilmesi gereken bir takım hususlar vardır:

- Çalışılan maddenin elektrot yüzeyinde kaplama yapmaması için tarama yapılırken her döngü sonucunda elektrot temizlenmelidir.
- Maddenin elektron transferinin net olarak gözlenebilmesi için tarama hızı iyi ayarlanmalıdır.
- Kullanılacak çözücü destek elektrolit sistemlerinin potansiyel aralıkları dikkate alınmalıdır. Çözücü ve destek elektrolitler, monomerin yükseltgenme veya indirgenme potansiyelinde reaksiyona katılmamalıdır. Bu yöntemde kullanılan destek elektrot seçimi önemlidir. Destek elektrot anyonlarının yükseltgenme potansiyelleri kullanılacak monomerin yükseltgenme potansiyellerinden daha yüksek değerde olmasına dikkat edilmelidir. Anyonların yükseltgenme potansiyeli, monomerin yükseltgenme potansiyeline eşit veya daha düşük olduğunda destek elektrot anyonları reaksiyona katılır. Bu da polimerizasyonun farklı bir mekanizmadan yürümesine neden olur.

2.3.2. Gerilim Kontrollü Elektroliz

Gerilim kontrollü olarak yapılan elektroliz işlemi, çalışma, karşılaştırma 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.

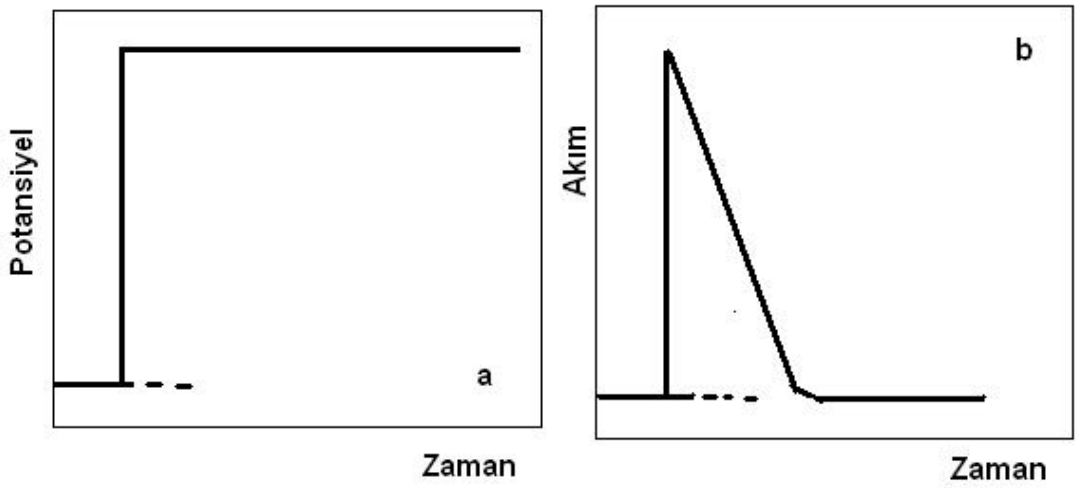
Potansiyostatın çıkış gerilimi şu eşitlikle verilir:

$$E = E_{anot} - E_{katot} + İ.R \qquad (2.3)$$

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

2.3.3. Kronoamperometri

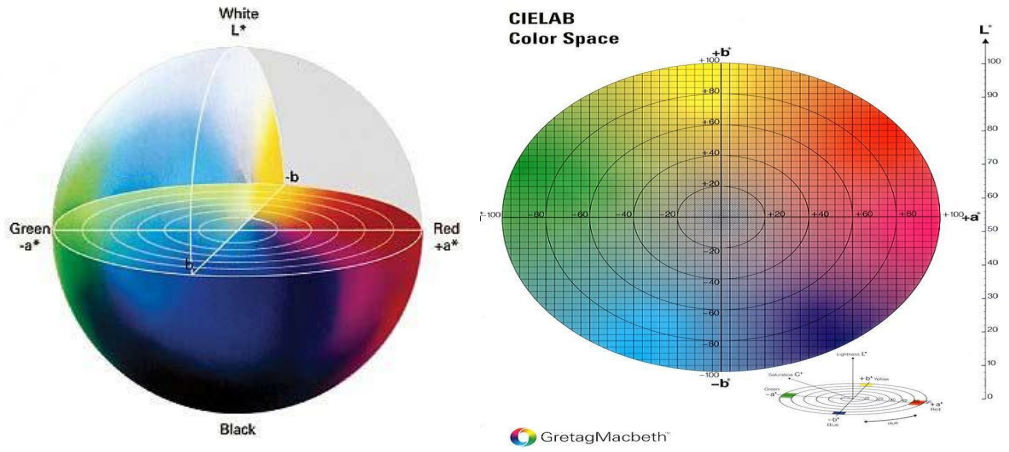
Amperometrik elektrotlar sabit voltaj altında çalışan hücreden ibarettir. Elektroda sabit potansiyel uygulanarak sistemin termodinamik dengesi bozulur. Sistemde buna tepki olarak elektrodun daldırıldığı çözeltide bulunan tayin edilecek maddenin elektrot yüzeyinde indirgenmesi veya yükseltgenmesi sonucu bir akım oluşur. Amperometrinin esası oluşan bu akımın ölçülmesine dayanır. Durgun çözeltide çalışma elektrodu ile karşılaştırma elektrodu 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 2.4a). Başlangıçta çalışma elektrodunun gerilimi pozitiftir, t=0 anında çalışma elektrodunun gerilimi elektrot yüzeyinde tepkiyen derişimini bir anda sıfıra götürecek ölçüde negatif olan bir Eson değerine atlatılmaktadır. Sistemin bu uyarıya cevabı zamana bağlı olarak değişen bir akımdır (Şekil 2.4b).



Şekil 2.5: a) Kronoamperometrik uyarı ve b) Kronoamperometrik cevap (Bard ve Faulkner, 1980)

2.3.4. Kolorimetri

Elektrokromik bileşiklerin renkleri kolorimetri tekniği ile belirlenmektedir. Bu yöntem, rengin sayısal olarak değerlendirilmesi ve katkılanan elektrokromik malzemedeki ya da cihazdaki renk değişiminin grafiksel olarak gösterilmesini sağlamaktadır. Bu tür bileşiklerin renkleri spektrofotometri ile de bulunabilir ancak son dönemlerde renklerin kolorimetri ile bulunması tercih edilmektedir. Bu amaçla kullanılmakta olan ilk skala, 1931 yılında The Commission Internationale de 1'Eclairge (CIE system) tarafından geliştirilmiştir. Kolorimetrik analizde; renklerin matematiksel olarak ifade edilmesi amacıyla "L, a, b" ve "CIE Yxy" terimlerinden faydalanılmaktadır. L: Parlaklık, a: Renk tonu, b: Doygunluk olarak ifade edilmektedir. Y koordinatı parlaklık, xy koordinatı ise renk tonu ve doygunluğa karşılık gelmektedir. Bu değerler uygun bir bilgisayar programında L, a, b değerlerine çevrilerek verilmektedir.

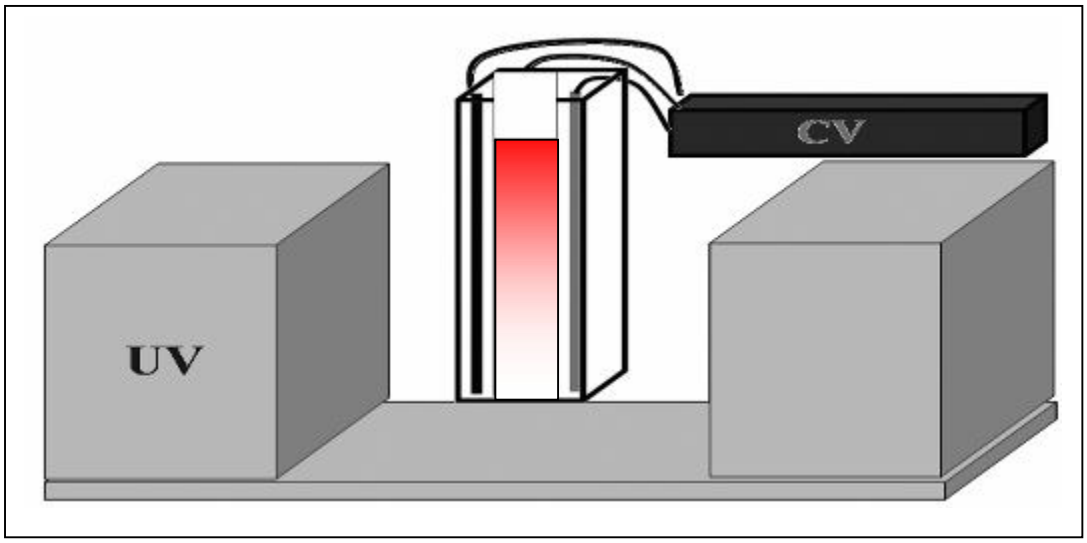


Şekil 2.6: CIE LAB renk uzayı

2.3.5. Spektroelektrokimya

Spektroelektrokimya, eş zamanlı olarak gerçekleştirilen elektrokimyasal ve spektroskopik tekniklerin bir karışımıdır. Bu yöntem, genel elektrokimyasal metotlarla karşılaştırıldığında, bileşiklerin elektrokimyasal davranışları ve optik özellikleri hakkında önemli bilgiler sağlar. Spektroelektrokimyasal çalışmalarda, polimer, çalışma

elektrodu olan ITO üzerine kaplanır. Sistemde referans elektrot olarak Ag tel, karşıt elektrot olarak Pt kullanılmıştır (Şekil 2.6).



Şekil 2.7: Spektroelektrokimya çalışma düzeneği.

2.3.6. Dört nokta iletkenlik ölçüm tekniği

İletken polimerlerin elektriksel özelliklerinin belirlenmesini sağlayan bir yöntemdir. İletken yüzey üzerine dört adet elektrot yerleştirilir. İki elektrot ile yüzeye belirli gerilimde akım uygulanırken, diğer iki elektrotla da akım şiddeti ölçülür ve direnç değerlerinden iletkenlik birimine geçilir.

Polimer örneklerin iletkenlik değerleri hesaplamalarında aşağıdaki eşitlik kullanılır (Syed and Dinesan 1991).

$$\sigma = \ln 2 \times i \ / (\pi \times d \times V) \qquad (2.4)$$

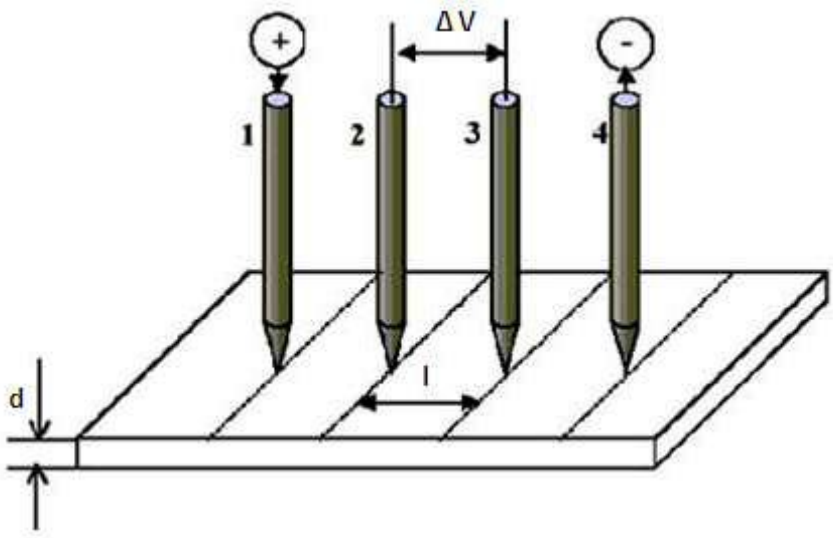
Burada;

σ: Öz iletkenlik (S/cm)

d : Numunenin kalınlığı (d < 1 mm)

i : Geçen akım (Amper)

V : Ölçülen potansiyel farkı (Volt) tur.



Şekil 2.8: Dört nokta iletkenlik ölçüm sisteminin şematik görünüşü

2.4. Homopolimer ve Kopolimerin Elektrokimyasal Davranışları

Homopolimerin ve kopolimerin elektrokimyasal çalışmaları oda sıcaklığında, çalışma elektrodu olarak ITO, karşıt elektrot olarak Pt tel elektrot ve referans elektrot olarak gümüş tel elektrodu kullanılarak 0,1 M TBAP destek elektrolit içeren asetonitril ortamında gerçekleştirildi. Çalışma elektrodu olarak kullanılan ITO elektrot her kullanımdan önce prosedüre uygun olarak temizlendi, kullanılacak çözücüyle yıkanıp kurutulduktan sonra kullanıldı. Elektrokimyasal çalışmalar monomer ilavesinden önce boş çözelti voltomogramı kaydedilip herhangi bir safsızlık içermediğinden emin olarak gerçekleştirildi.

2.4.1. Homopolimerin elektropolimerizasyonu

Elektropolimerizasyon 100 mV/s hızla, 1,7 V ve -1 V potansiyel aralığında, 5 mM derişimde 2-Aminobenzosinnolin içeren 0,1 M TBAP destek elektrolit içeren asetonitril ortamında 30 döngü sürekli gerilim taraması yapılarak gerçekleştirildi. ITO yüzeyinde oluşturulan homopolimer reaksiyona girmeyen monomer ve TBAP'ın uzaklaştırılması için ACN çözeltisiyle yıkandı.

2.4.2. Kopolimerin elektropolimerizasyonu

Elektropolimerizasyon 100 mV/s hızla, 1,7 V ve -1 V potansiyel aralığında, 5 mM anilin ve 5 mM 2-aminobenzosinolin içeren 0,1 M TBAP destek elektrolit içeren asetonitril ortamında 30 döngü sürekli gerilim taraması yapılarak gerçekleştirildi. ITO yüzeyinde oluşturulan kopolimer reaksiyona girmeyen monomer ve TBAP'ın uzaklaştırılması için ACN çözeltisiyle yıkandı.

Homopolimer ve kopolimerin indirgenme ve yükseltgenme potansiyellerinin incelenebilmesi açısından deneysel çalışmalar aynı şartlarda gerçekleştirildi.

2.5. Homopolimer ve Kopolimerin Elektrokromik Özellikleri

2.5.1. Spektroelektrokimyasal Çalışmalar

Spektroelektrokimya aynı zamanda yürütülen elektrokimyasal ve spektroskopik tekniklerin bir kombinasyonudur. Polimerlerin hem elektrokimyasal cevap hem de elektrokimyasal reaksiyonun tüm hallerinin optik özellikleri hakkında bilgi edinilebilmektedir. Polimerlerin spektroelektrokimyasal çalışmaları oksijenden arıtılmış azot gazı ortamında, ince tabaka kuvartz hücrede (1 mm geçiş yollu) gerçekleştirildi. 0,1 M TBAP-ACN destek ektrolit çözücü ortamında çalışma elektrodu olarak ITO elektrot, referans elektrot olarak gümüş tel elektrot ve karşıt elektrot olarak da Pt tel elektrot kullanıldı. ITO elektrot üzerine kaplanan polimerlerin farklı redoks hallerine karşılık gelen gerilim değerlerinin uygulanması ile optik özelliklerindeki değişimler incelendi.

2.5.2. Aç-Kapa (Switching) Özellikleri

Aç-Kapa (Switching) özellikleri çift potansiyel basamaklı kronoamperometri metodu ile polimerlerdeki zıtlığı ve cevap zamanını kapsamaktadır. 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. Çift potansiyel basamak deneyinde, başlangıç ve ikinci potansiyel olmak üzere iki

potansiyel ve bu iki potansiyel arasında gidip gelme süresi seçilmektedir. Polimerler ITO elektrot üzerine kaplandıktan sonra bir taraftan çift potansiyel basamak kronoamperometri metodu ile akım-zaman ölçümü gerçekleştirilirken diğer taraftan eş zamanlı olarak polimerin maksimum dalga boyunda iki redoks hali arasındaki % geçirgenlik değişimi ölçüldü.

2.5.3. Kolorimetre Çalışmaları

Kolorimetre, elektrokromik bir materyalin renk değişimlerini grafik şeklinde sunan ve tam bir şekilde nicel olarak rapor eden bir yöntemdir. Homopolimer ve kopolimer, ITO elektrot üzerine kaplandıktan sonra 0,10 M TBAP-ACN destek eleoktrolit çözücü ortamında L (parlaklık), a (büyüklük) ve b (yoğunluk) değerleri kaydedilerek kolorimetre çalışması gerçekleştirildi.

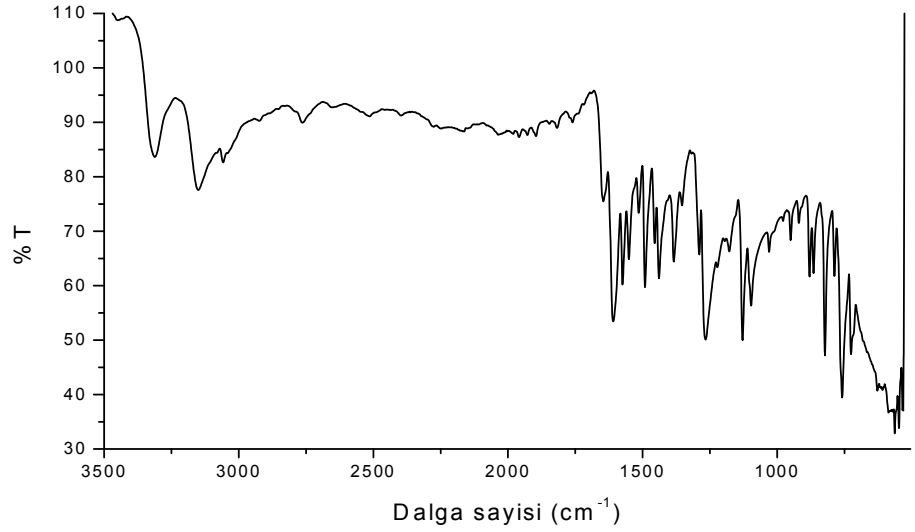
3. ARAŞTIRMA SONUÇLARI VE TARTIŞMA

3.1. FTIR Spektrumları

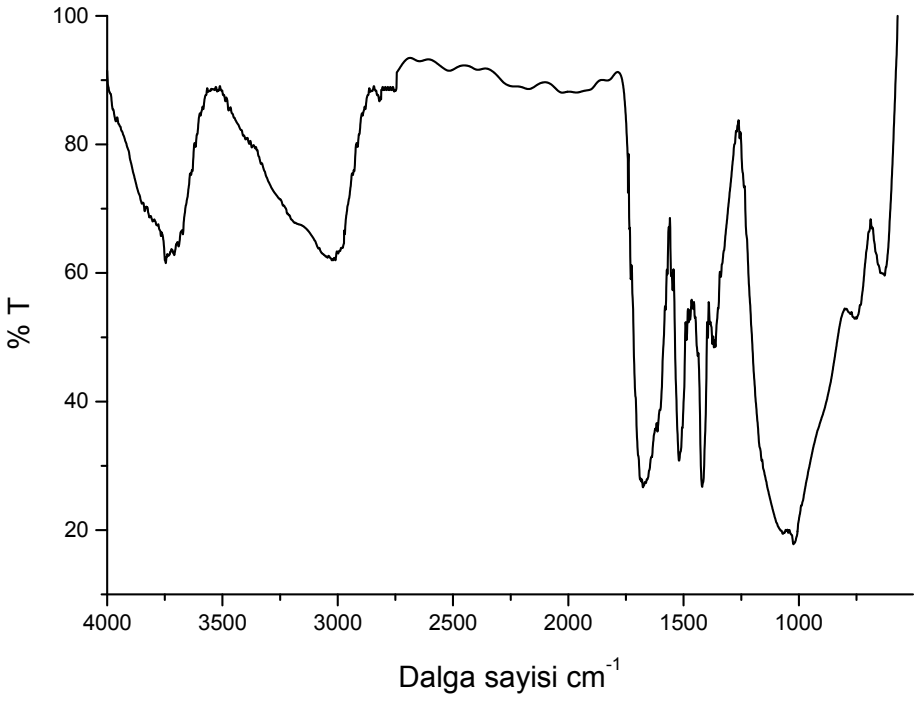
Şekil 3.1'de 2-Aminobenzo[c]sinnolin monomerinin FTIR spektrumuna ait absorbsiyon pikleri görülmektedir. 3150 ve 3054 cm^{-1}'de gözlenen bantlar N-H gerilimine aittir. 2764 cm^{-1}'de gözlenen absorpsiyon bandı yapıdaki C-H gerilimine aittir. 1612 cm^{-1}'de gözlemlenen absorpsiyon bandı yapıdaki C=C gerilimine aittir. 1200 – 1500 cm^{-1} arasında gözlemlenen absorpsiyon bantları ise C-H eğilme gerilimine aittir.

Şekil 3.2'de 2-Aminobenzo[c]sinnolin monomerinin optimum koşullarda oluşturulan polimerin FTIR spektrumuna ait absorbsiyon pikleri görülmektedir. Polimerin FTIR spektrumuna bakıldığında monomere ait karakteristik absorpsiyon bantları görülmektedir. 3025 cm^{-1}'de gözlemlenen geniş absorbsiyon piki polimerizasyonun gerçekleştiğini göstermektedir.

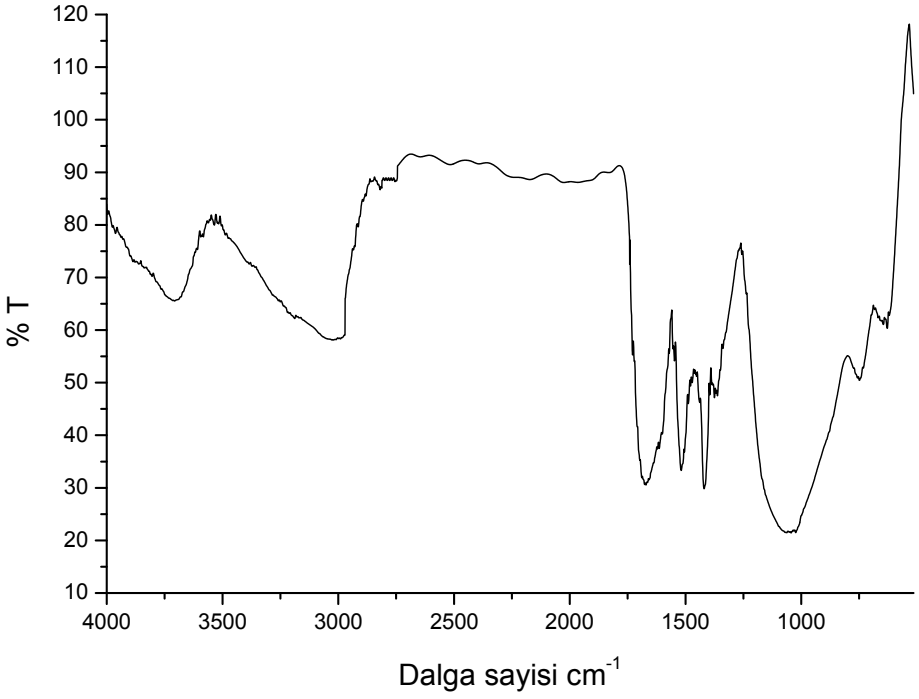
Şekil 3.3'te optimum koşullarda sentezlenen kopolimerin FTIR spektrumuna ait absorpsiyon pikleri görülmektedir. Kopolimere ait FTIR absorpsiyon pikleri incelendiğinde monomerlerin karekteristik pikleri gözlemlenmektedir. Pik şiddetlerindeki değişimden kopolimerizasyonun gerçekleştiği gözlemlenebilmektedir.



Şekil 3.1: 2-Aminobenzo[c]sinnolin monomerine ait FTIR spektrumu



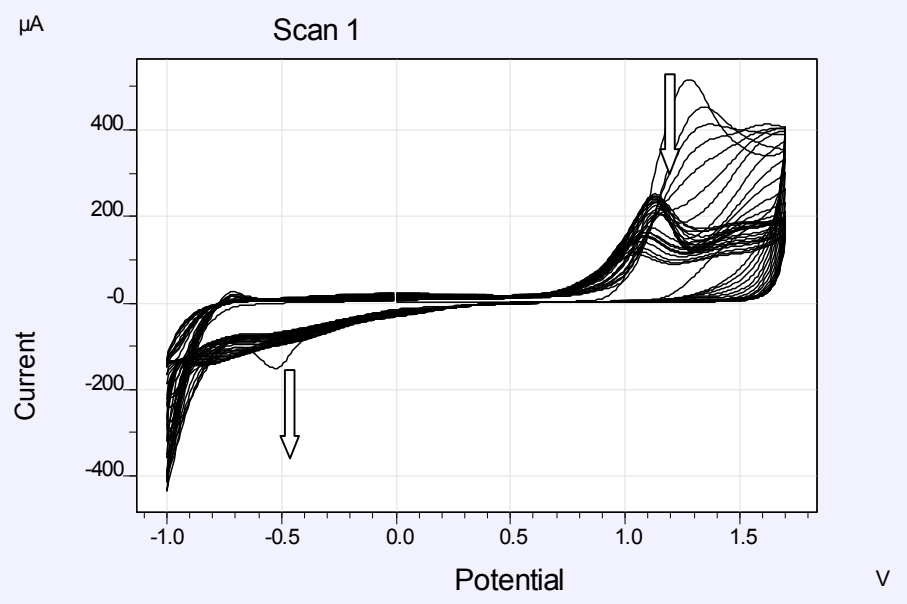
Şekil 3.2: Homopolimere ait FTIR spektrumu



Şekil 3.3: Kopolimere ait FTIR spektrumu

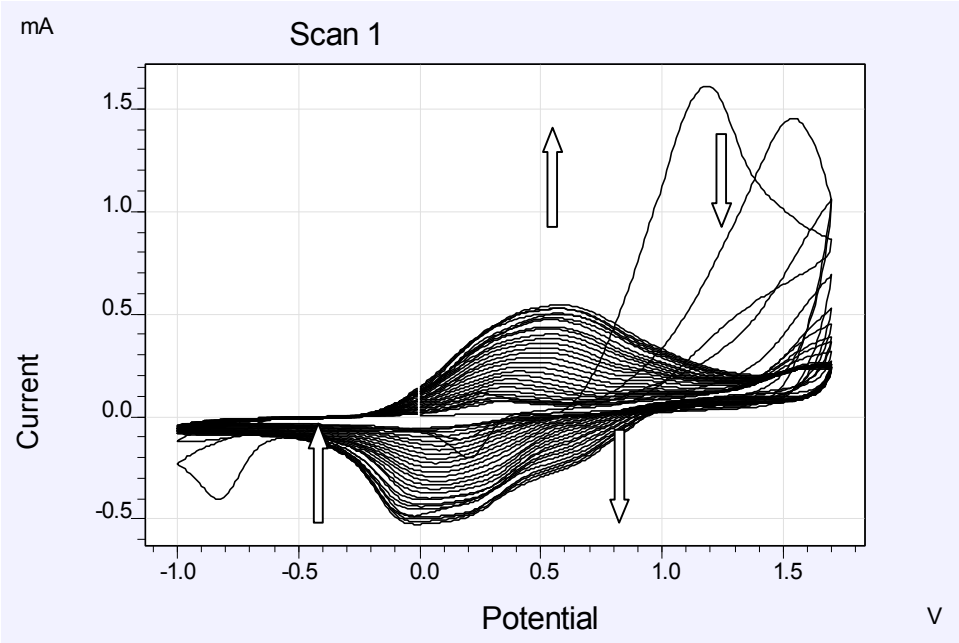
3.2. Elektropolimerizasyon

Elektrokimyasal polimerizasyon 100 mV/s hızla, 1,7 V ve -1 V potansiyel aralığında, 5 mM derişimde 2-Aminobenzosinnolin içeren 0,1 M TBAP destek elektrolit içeren asetonitril ortamında 30 döngü sürekli gerilim taraması ile ITO elektrot üzerinde gerçekleştirildi. Dönüşümlü voltomogram incelendiğinde tersinir olmayan yüksetgenme ve indirgenme piki +1,25 V ve -0,53 V değerinde gerçekleştiği görülmektedir (Şekil 3.4). Sürekli gerilim taraması ile voltomogramda +1,25 V'taki yükseltgenme pikinin ilk döngüden sonra devam eden döngüler ile azaldığı görülmektedir. -0,53 V değerinde polimer büyümesi görülmektedir.

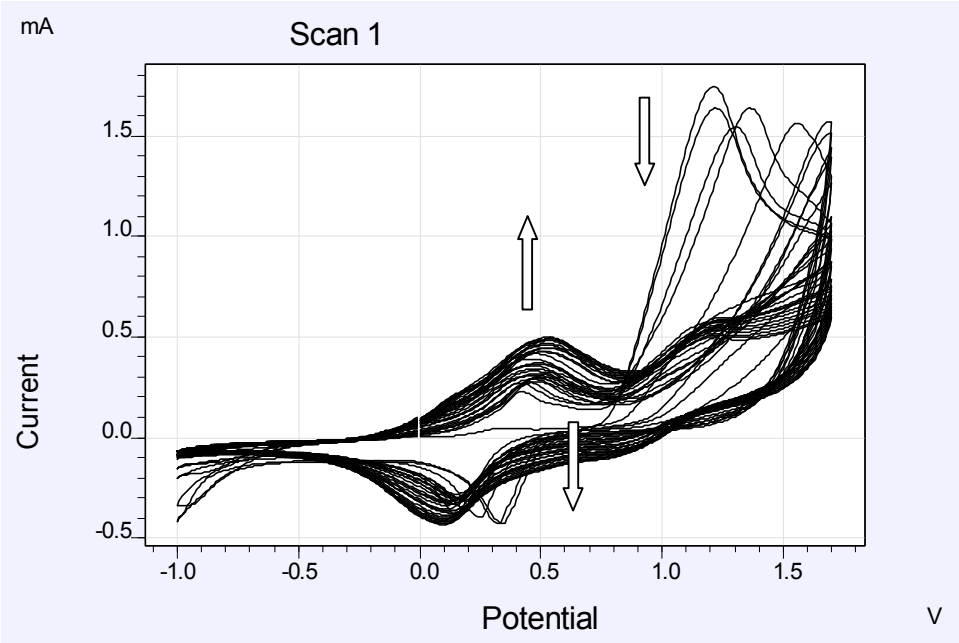


Şekil 3.4: 2-Aminobensinnoline ait dönüşümlü voltomogram

Elektrokimyasal kopolimerizasyon 5 mM Anilin ve 5 mM 2-Aminobenzosinolin varlığında 0,1 M TBAP destek elektrolit içeren asetonitril ortamında 100 mV/s hızla, 1,7 V ve -1 V potansiyel aralığında, 30 döngü sürekli gerilim tarama ile ITO elektrot üzerinde gerçekleştirildi. Anilin varlığında gerçekleştirilen 2-Aminobenzosinolinin dönüşümlü voltomogramının polianilinin ve poli2-Aminobenzosinolinin dönüşümlü voltomogramlarından farklı olduğu gözlemlendi. 0,5 V değerinde geniş bir yükseltgenme piki, 0 V değerinde geniş bir indirgenme piki ve -0,8 V değerinde belirgin bir indirgenme piki gözlemlendi (Şekil 3.5).



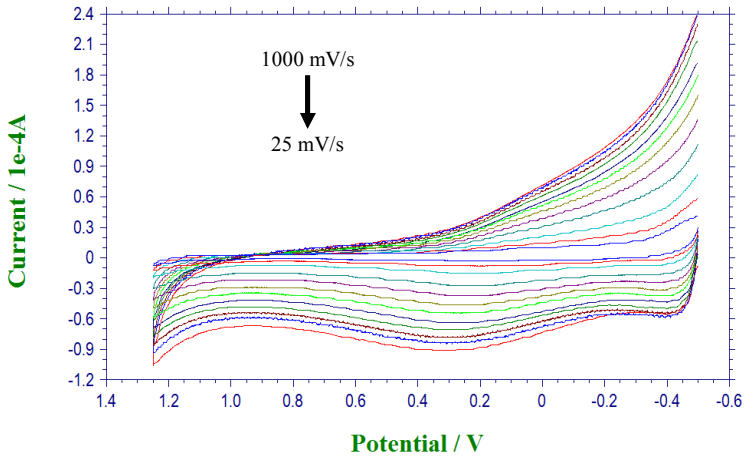
Şekil 3.5: Anilin varlığında 2-Aminobenzosinnoline ait dönüşümlü voltomogramı



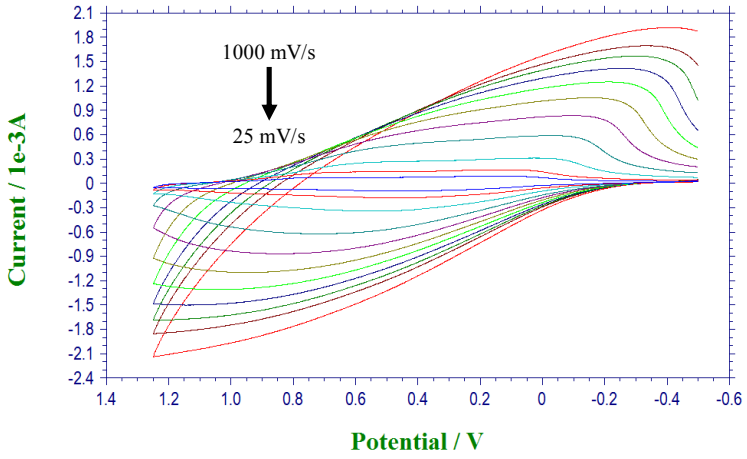
Şekil 3.6: Aniline ait dönüşümlü voltomogram

3.3. Polimerlerin Pik Akımına Gerilim Tarama Hızının Etkisi

Homopolimer ve kopolimerin dönüşümlü voltametri yöntemi ile sentezlenmesinde pik akım şiddetinin tarama hızı ile ilgili incelemeleri, polimerizasyonun difüzyon kontrollü olarak mı veya elektrot üzerine adsorpsiyon kontrollü olarak mı gerçekleştiğini görmek için gerçekleştirildi. Homopolimer ve kopolimer filmlerine uygulanan gerilim tarama hızı (25, 50, 100, 200, 300, 400, 500, 600, 700, 800, 900, 1000 mV/s) arttıkça katodik ve anodik pik akım şiddetlerinin de arttığı gözlendi (Şekil 3.7).

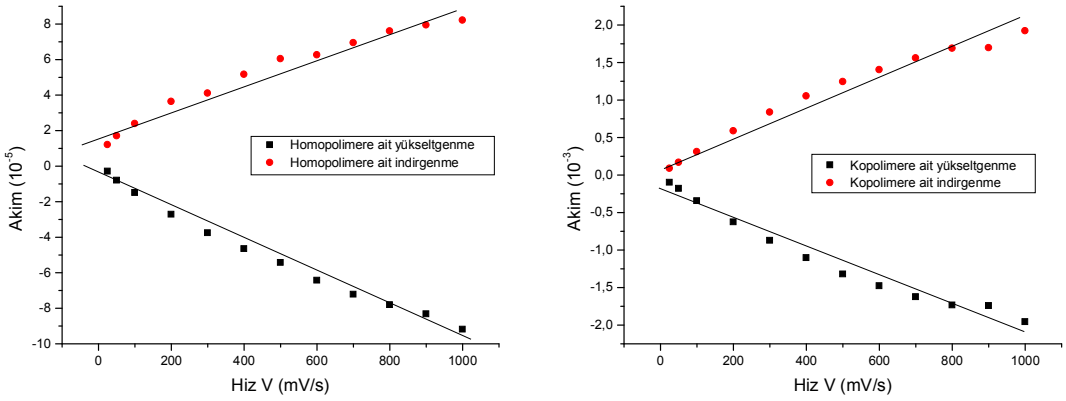


Şekil 3.7: 0,1 M TBAP içeren asetonitril ortamında farklı gerilim tarama hızlarında elde edilen homopolimere ait voltomogramların çakıştırılması



Şekil 3.8: 0,1 M TBAP içeren asetonitril ortamında farklı gerilim tarama hızlarında elde edilen kopolimere ait voltomogramların çakıştırılması

Katodik ve anodik pik akım şiddetlerine karşılık gerilim tarama hızı grafiği çizildi (Şekil 3.9) ve gerilim tarama hızı artışı ile pik akım şiddetinde doğrusal bir artış gözlemlendi. Bu doğrusal bağıntı, redoks prosesinin elektrot üzerine adsorpsiyonu ile kontrollü olduğunu; oluşan pikin bir yüzey piki olduğunu göstermektedir.



Şekil 3.9: Gerilim tarama hızı – pik akım grafiği a) homopolimere ait b) kopolimere ait

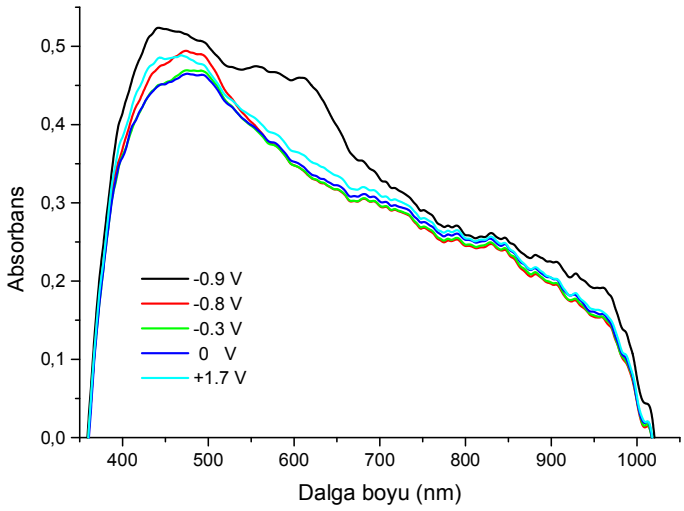
3.4. Spektroelektrokimyasal Özelliklerinin İncelenmesi

Spektroelektrokimya ITO elektrot yüzeyine sentezlenen polimerlerin optik özelliklerinin incelenmesindeki en iyi yöntemdir. Spektroelektrokimyasal çalışmalar oksijenden arıtılmış azot gazı ortamında, ince tabaka kuvartz hücrede (1 mm geçiş yollu) gerçekleştirildi. Çalışma elektrodu olarak ITO elektrot, referans elektrot olarak gümüş tel elektrot ve karşıt elektrot olarak da Pt tel elektrot kullanılmıştır. ITO elektrot üzerine kaplanan homopolimerin ve kopolimerin farklı redoks hallerine karşılık gelen gerilim değerlerinin uygulanması ile optik özelliklerindeki değişimler incelendi.

3.4.1. Homopolimerin Elektrokromik Özelliklerinin İncelenmesi

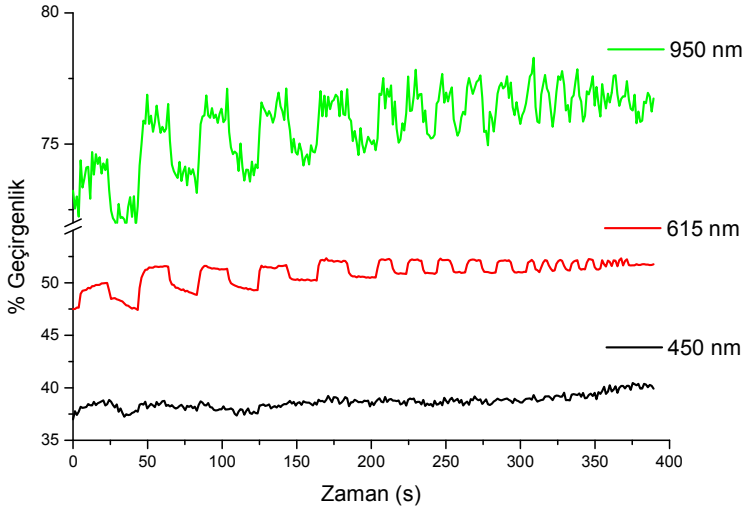
ITO elektrot üzerinde sentezlenen homopolimerin optik özelliklerindeki değişimleri izlemek amacıyla spektroelektrokimyasal hücrede bulunan polimer kaplı ITO elektroda farklı gerilim değerleri uygulanarak filmin UV-görünün bölge absorpsiyon spektrumları kaydedildi.

100 mV/s hızla, 1,7 V ve -1 V potansiyel aralığında, 5 mM derişimde 2-Aminobenzosinnolin içeren 0,1 M TBAP/ACN çözeltisinde, 30 döngü sürekli gerilim taraması ile ITO elektrot üzerine sentezlenen homopolimerin elektrokromik özellikleri 0,10 M TBAP/ACN çözelti ortamında incelendi. 1,7 V'tan başlayarak -0,9 V'a azalan gerilim değerleri uygulandı ve UV-görünür bölge absorbsiyon spektrumları kaydedildi. Spektrum incelendiğinde 1,7 V'ta absorbsiyon şiddetinin en düşük olduğu, uygulanan gerilim değerlerinin azalması sonucunda 450, 615 ve 950 nm'deki absorpsiyon bandının şiddetinin arttığı gözlemlendi (Şekil 3.10)



Şekil 3.10: 0,10 M TBAP/ACN ortamında 100 mV/s gerilim tarama hızında 1,7 V ile -0,9 V potansiyel aralığında uygulanan gerilim değerleri sonucu elde edilen UV-görünür bölge absorpsiyon spektrumu.

Bu çalışma sırasında homopolimerin renk değiştirme kabiliyeti 450, 615 ve 950 nm'deki absorpsiyon bandının geçirgenliğindeki değişimin analizi ile izlendi. ITO elektroda 1,7 V ile -0,9 V arasında ve bu gerilim değerlerinde ilk on basamakta 20 s, ikinci on basamakta 10 s, üçüncü on basamakta 5 s ve dördüncü on basamakta 2 s kalma süresi uygulanmıştır. Belirtilen dalga boylarında başlangıçta sırasıyla %2, %3 ve %5 renk değişimi gözlendi.

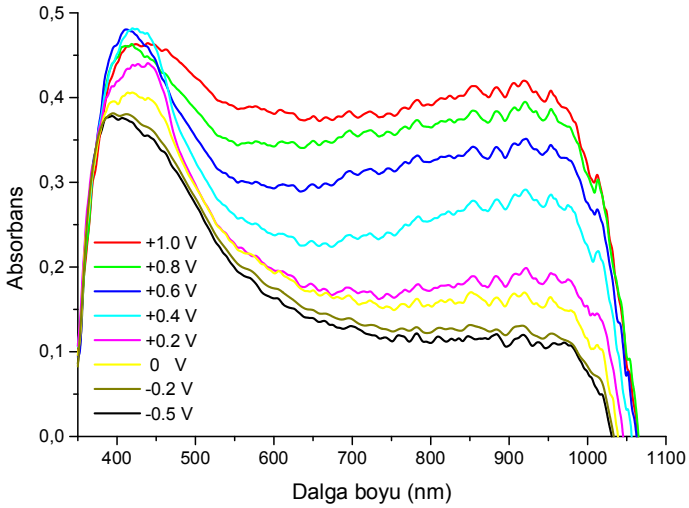


Şekil 3.11: 1,7 V ile -0,9 V potansiyel aralığında eş zamanlı olarak elde edilen homopolimerin spektroelektrokimyasal davranışı ve renk değişimi

3.4.2. Kopolimerin elektrokromik özelliklerinin incelenmesi

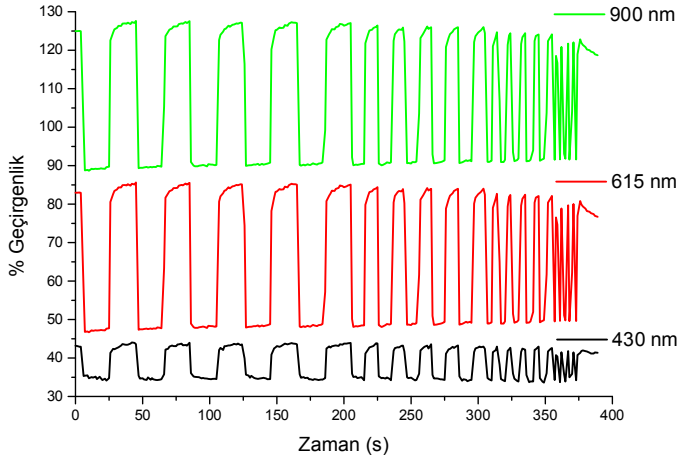
ITO elektrot üzerinde sentezlenen kopolimerin optik özelliklerindeki değişimleri izlemek amacıyla spektroelektrokimyasal hücrede bulunan polimer kaplı ITO elektroda farklı gerilim değerleri uygulanarak filmin UV-görünün bölge absorpsiyon spektrumları kaydedildi.

100 mV/s hızla, 1,7 V ve -1 V potansiyel aralığında, 5 mM Anilin ve 5 mM 2-Aminobenzosinolin içeren 0,1 M TBAP/ACN çözeltisinde, 30 döngü sürekli gerilim taraması ile ITO elektrot üzerine sentezlenen kopolimerin elektrokromik özellikleri 0,10 M TBAP/ACN çözelti ortamında incelendi. 1 V'tan başlayarak -0,5 V'a azalan gerilim değerleri uygulandı ve UV-görünür bölge absorbsiyon spektrumları kaydedildi. Spektrum incelendiğinde 1 V'ta absorbsiyon şiddetinin en yüksek olduğu, uygulanan gerilim değerlerinin azalması sonucunda absorpsiyon bandının şiddetinin azaldığı gözlendi.



Şekil 3.12: 0,10 M TBAP/ACN ortamında 100 mV/s gerilim tarama hızında 1 V ile -0,5 V potansiyel aralığında uygulanan gerilim değerleri sonucu elde edilen UV-görünür bölge absorpsiyon spektrumu.

Bu çalışma sırasında kopolimerin renk değiştirme kabiliyeti 400 nm ve 980 nm arasında absorpsiyon bandının geçirgenliğindeki değişimden gözlenebilmektedir. 430, 615 ve 900 nm dalga boyunda ITO elektroda 1 V ile -0,5 V arasında ve bu gerilim değerlerinde ilk on basamakta 20 s, ikinci on basamakta 10 s, üçüncü on basamakta 5 s ve dördüncü on basamakta 2 s kalma süresi uygulandı. Belirtilen dalga boylarında sırasıyla %10, %27 ve %40 renk değişimi gözlemlendi.



Şekil 3.13: 1 V ile -0,5 V potansiyel aralığında eş zamanlı olarak elde edilen kopolimerin spektroelektrokimyasal davranışı ve renk değişimi

3.5. Polimer Filmin Elektriksel İletkenliği

ITO elektrot yüzeyine film halinde kaplanan homopolimer ve kopolimerin elektriksel iletkenliği dört nokta iletkenlik ölçüm cihazı ile oda sıcaklığında ölçüldü**.** Sonuçlar farklı üç noktadan alınan ölçüm değerlerinin ortalaması alınarak hesaplandı. Homopolimerin iletkenliği $8{,}91\times10^{-2}$ S/cm ve kopolimerin iletkenliği $1{,}08\times10^{-1}$ S/cm olarak ölçüldü. İletken polimerlerin elektriksel iletkenliği 10^{-2} mertebesindedir ve bu mertebe yüksek bir iletkenlik değeridir. 10^{-2} mertebesine sahip olması sentezlenen polimerlerin iletken polimer olduğu göstermektedir.

Çizelge 3.1: Sentezlenen polimerlerin iletkenlik değerleri

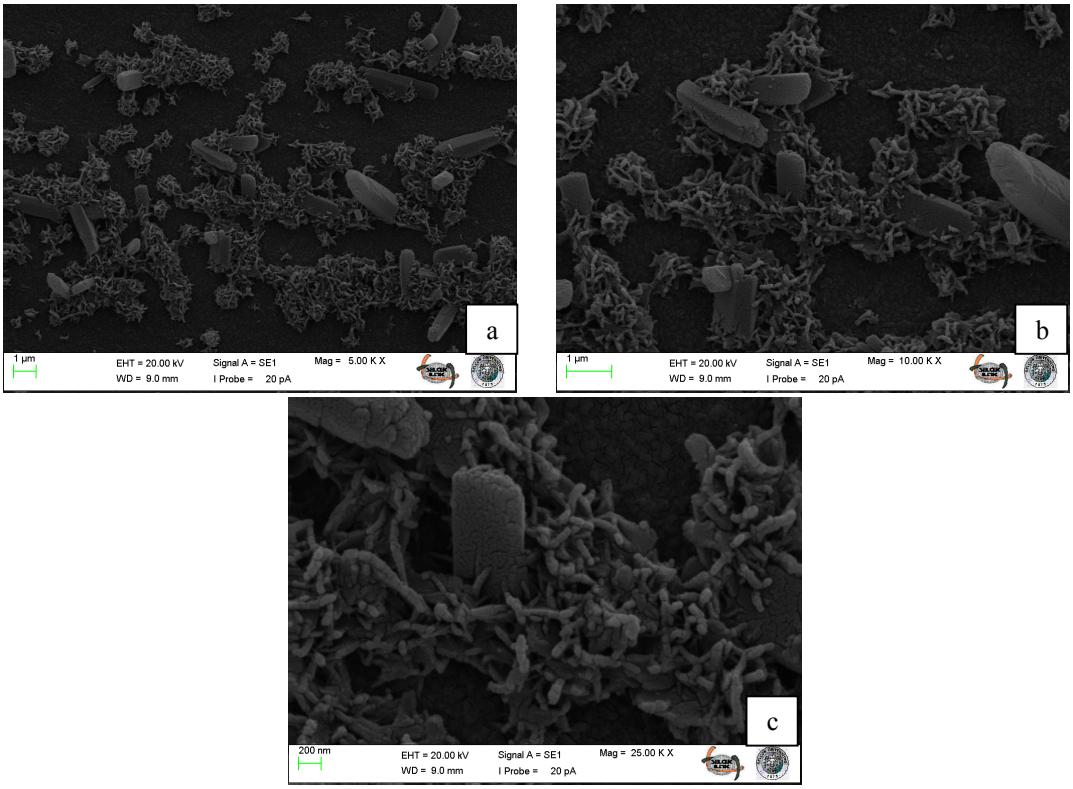
Polimerler	İletkenlik (S/cm)
Poli2-Aminobenzosinolin	$8{,}91 \times 10^{-2}$
Kopolimer	$1{,}08 \times 10^{-1}$
Polianilin	$1{,}28 \times 10^{-1}$

İletken polimerlerin iletkenlik değerleri aşağıdaki gibi sıralanmaktadır.

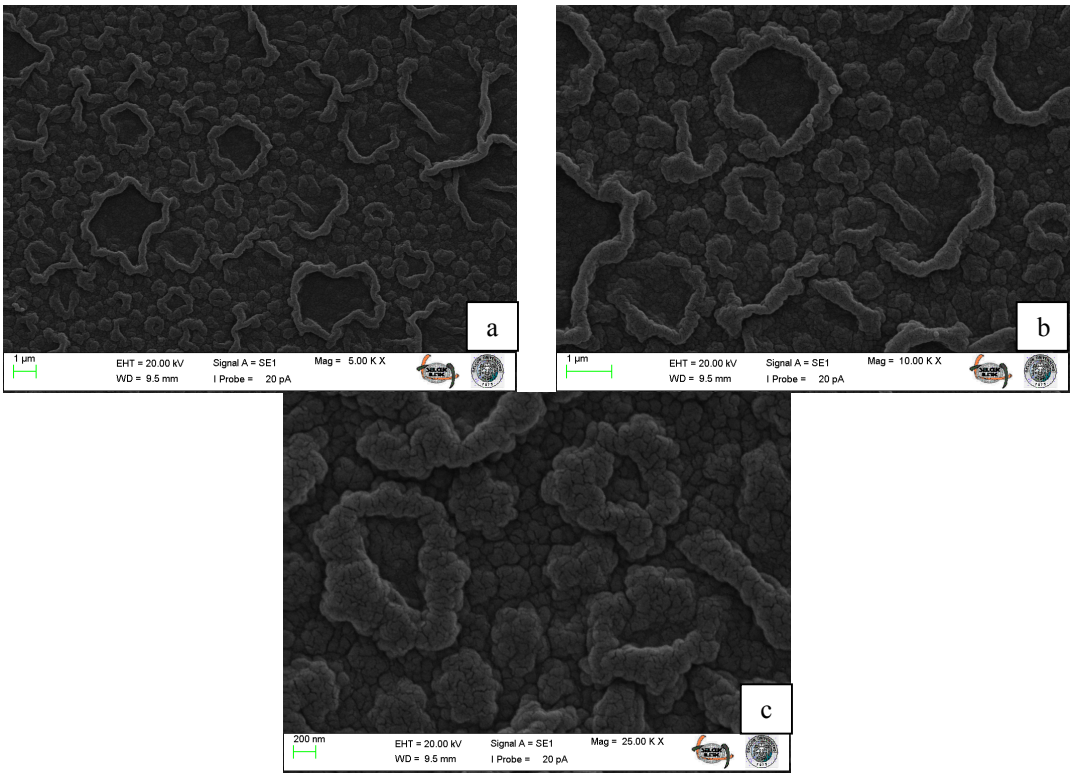
$$\sigma_{\text{Polianilin}} > \sigma_{\text{Kopolimer}} > \sigma_{\text{Poli2-aminobenzosinolin}}$$

3.6. Polimer Filmin SEM Fotoğrafları

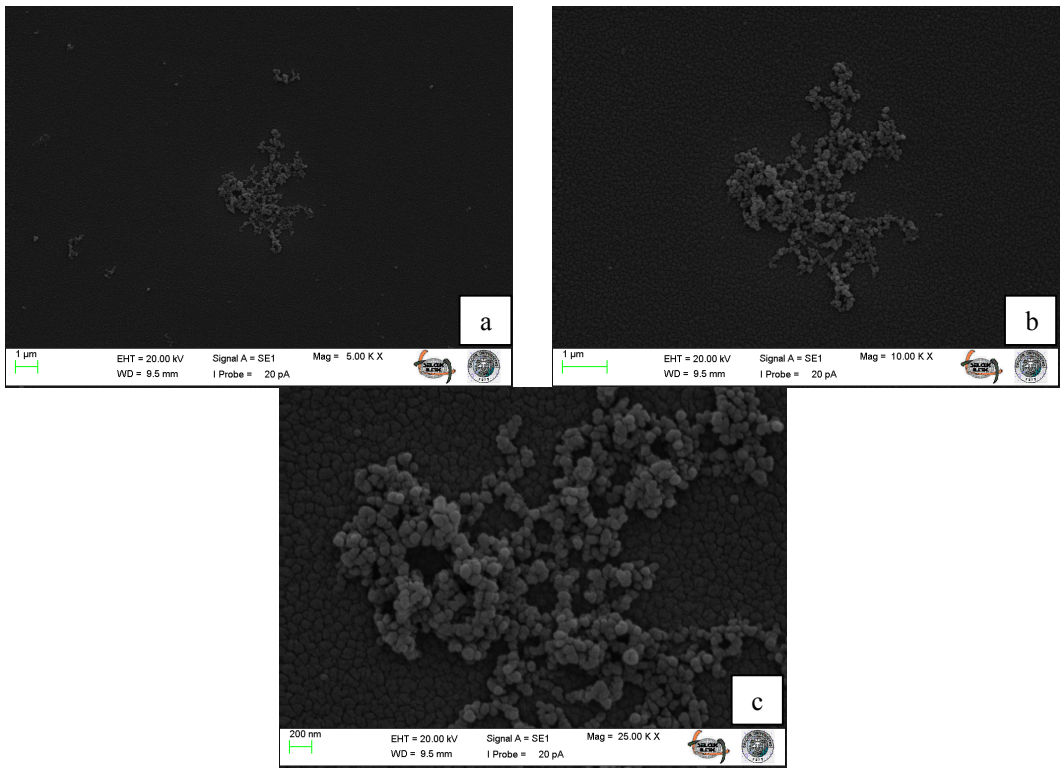
Sürekli gerilim taraması yöntemiyle ITO elektrot yüzeyine sentezlenen homopolimer ve kopolimer filmlerinin morfolojik yapısının incelenmesi amacıyla SEM yöntemi kullanıldı. ACN/TBAP destek-elektrolit çözücü sisteminde 100 mV/s tarama hızında 30 döngü sürekli gerilim taraması ile ITO yüzeyine kaplanan polimer filmlerinin farklı ölçeklerde (5000, 10000 ve 25000) yüzey görüntüleri alındı. Aşağıda ITO elektrot yüzeyindeki polimerlerin yüzey görüntüleri gösterilmektedir.



Şekil 3.14: ITO elektrot yüzeyindeki homopolimer filminin a) 5000, b) 10000, c) 25000 kat büyütülerek kaydedilen SEM fotoğrafları.



Şekil 3.15: ITO elektrot yüzeyindeki kopolimer filminin a) 5000, b) 10000, c) 25000 kat büyütülerek kaydedilen SEM fotoğrafları.



Şekil 3.16: ITO elektrot yüzeyindeki polianilin filminin a) 5000, b) 10000, c) 25000 kat büyütülerek kaydedilen SEM fotoğrafları

SEM fotoğraflarından yola çıkılarak üç farklı polimerizasyon gerçekleştiği sonucuna ve sentezlenen polimerlerin birbirlerinden farklı özellik gösterdikleri sonucuna ulaşılabilir.

4. SONUÇ

Bu tez çalışmasında 2-Aminobenzo[c]sinnolin monomerinin elektrokimyasal polimerizasyonla homopolimerinin sentezlenmesi ve elektrokromik özelliklerinin incelenmesi ilk defa gerçekleştirildi. 2-Aminobenzo[c]sinnolinin anilin varlığında elektrokimyasal polimerizasyonla kopolimeri de sentezlendi.

Sürekli gerilim tarama yöntemiyle homopolimerin ve kopolimerin elektrokimyasal davranışları incelendi. Kopolimerin elektrokimyasal davranışlarının homopolimerin ve polianilinin elektrokimyasal davranışlarından farklı olduğu gözlemlendi. Voltamogramlar incelendiğinde farklı potansiyellerde gözlemlenen indirgenme ve yükseltgenme pikleri kopolimerizasyonun gerçekleştiğini göstermektedir.

Homopolimerin ve kopolimerin yapısal analizleri FTIR spektrofotometresi ile, yüzey incelemeleri ise SEM yöntemi ile gerçekleştirildi. FT-IR spektrumları incelendiğinde monomerin absorbsiyon bantlarında meydana gelen değişimin (bantların kaybolması ve/veya birleşmesip yayvanlaşması) polimerizasyonun gerçekleştiğine dair bir diğer önemli kanıttır. SEM görüntüleri incelendiğinde ITO yüzeyine kaplanan polimerlerin homojen bir şekilde kaplandığı ve yüzey yapılarının birbirinden farklı özellikte olduğu gözlemlenmektedir.

ITO elektrot üzerine sentezlenen polimerlerin iletkenlik değerlerinin 10^{-2} civarında olması polimerlerin iyi bir iletken özellik gösterdiğini kanıtlamaktadır.

Spektroelektrokimyasal çalışmalarda homopolimer ve kopolimer ITO elektrot üzerinde oluşturuldu ve elektrokimyasal tekniklere uygun olarak in situ spektroskopik ölçümlerle birleştirilerek kullanıldı. Polimerlerin farklı redoks hallerine karşılık gelen farklı gerilimlerin uygulanması ile polimer filmin absorpsiyon spektrumlarındaki değişimler incelendi. Uygulanan gerilimin değiştirilmesi ile polimer filmin elektronik geçişlerinin incelenmesi için spektroelektrokimyasal deneyler yapıldı. Polimerlerin farklı redoks hallerine karşılık gelen farklı gerilimlerin uygulanması ile polimer filmlerin absorpsiyon spektrumlarındaki değişimler incelendi. Homopolimere uygulanan farklı gerilim değerleri sonucunda 450 nm ve 615 nm'deki absorpsiyon pikinde şiddetli artış gözlemlendi. Kopolimere uygulanan farklı gerilim değerleri sonucunda ise 400 nm ve 980 nm arasında absorpsiyon pikinde değişiklikler gözlemlendi.

Absorpsiyon şiddetinin değişiklik gösterdiği dalga boylarında polimere uygulanan kronoamperometri yöntemi ile polimerlerin optik zıtlık değerleri ölçüldü. Optik zıtlık değeri homopolimerde %2-5 arasında iken bu değer kopolimerde %10-40 değerlerine ulaştığı gözlemlendi. Sonuç olarak sürekli gerilim taraması ile elde edilen polimerin görünür bölgede absorpsiyon yaptığı ve absorpsiyonun polimerin farklı redoks hallerine karşılık gelen farklı gerilimlerin uygulanması ile değiştiği belirlenmiştir. Bu sonuç sürekli gerilim taraması ile elde edilen polimerin elektrokromik uygulamalar için kullanılabileceğini göstermektedir.

KAYNAKLAR

Argun A. A., Aubert P.H., Thompson B. C., Schwendeman I., Gaupp C. L., Hwang J., Pinto N. J., Tanner D.B., Macdiarmid A.G., Reynolds J.R., 2004. Multicolored electrochromism in polymers: Structures and Devices, Chem. Mater.,16, 4401-4412.

Beaujuge, P.M. and Reynolds, J.R., Color Control in π-conjugated Organic Polymers for Use in Electrochromic Devices, Chem. Rev., 110, 268–320, 2010.

Bloor D. Movaghar B., 1983. Conducting Polymers, IEEE Proceedings, 130, 225–232.

Burroughes, J.H., Bradley, D.D.C., Brown, A.R., Marks, R.N., MacKay, K., Friend, R.H., Burn, P.L. and Holmes, A.B., Light-Emitting diodes based on conjugated polymers, Nature, 347, 539-541, 1990.

Camurlu, P., Tarkuç, S., Sahmetlioglu, E., Akhmedov, I.M., Tanyeli, C. and Toppare, L., Multichromic conducting copolymer of 1-benzyl-2,5-di(thiophen-2-yl)-1H-pyrrole with EDOT, Sol. Energ. Mat. Sol. C., 92, 154-159, 2008.

Chandrasekhar P., Zay B.J., Mcqueeney T., Bırur G.C., Sıtaram V., Menon R., Coviello M., Elsenbaumer R.L., 2005. Physical, chemical, therotical aspects of conducting polymer electrochromics in visible, IR and microwave regions, Synthetic Metals, 155, 623-627.

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

Deore, M.S. Freund B.A. 2007 Self-Doped Conducting Polymers. John Wiley & Sons Ltd, England.

Dimitriev O P (2003) Doping of Polyaniline by Transition Metal Salts:Effect of Metal Cation on Film Morphology, Synthetic Metals, 142, 299-303

Durmuş, Z., Solak, A.O., Durmuş, S., Kiliç, E., Electrochemical behaviour of 3,8-difluorobenzo[c]cinnoline at mercury electrode, Talanta, 55, 357-362, (2001).

Garcia-Canadas J. Estudio de los procesos de intercalation en materiales electrocromicos (a-WO3, polimeros conductores y viologenos), (Tesis Doctoral), Universitat Jaume I Depament de Ciencies Experimentals Area de Fisica Aplicada, (2006).

Garrido, J.A., Rodriquez, R.M., Bastida, R.M. and Brillas, E., 1992, Study by cyclic voltametry of a reversible surface charge transfer reaction when the reactant diffuses of the electrode. J. Electroanal. Chem, 324, 19-32.

Genies, E. M., Syed, A. A., Tsmtavıs, C., 1985. Electrochemical study of polyaniline in aqueous and organic medium-redox and kinetic-properties, Molecular Crystals and Liquid Crystals., 121 (1-4) 181-186.

Grossie N, Micheill J C (1958) Electropolimerization and Phsicochemical Properties of Aniline. J. Polym.Sci.,vol.B7, pp.625-626

Hailder, N.and Holzer, W., 2004, "Cinnoline", Science of Synthesis, 16, 251-313

Handbook of Conducting Polymers, 2nd ed.; Skotheim, T.A., Elsenbaumer,R.L. and Reynolds, J.R., Eds.; Marcel Dekker: New York, 197-208, 1998.

Heinze J., Synthetic Metals. 1991, 43, 2805-2823.

Hirose, H., Watanabe, K. and Kinoshita, A. 1986. Electrophotographic photoconductor with charge generating azo compounds. (Konishiroku Photo Industry Co. Ltd. Japan) Jpn. Kokai Tokyo Koho, JP 61259257 A2 19861117.

İsbir ., Aybüke A., Üstündağ, Z., Solak, A. O., Kılıç, E., Avseven, A., Characterization of a 2-Benzo[c]cinnoline Modified Glassy Carbon Electrode by Raman Spectroscopy, Electrochemical Impedance Spectroscopy, and Ellipsometry, Electroanalysis, 20, 1665-1670, (2008).

İsbir, A. A., Solak, A. O., Üstündağ, Z., Bilge, S., Natsagdorj, A., Kiliç, E., Kiliç, Z., The electrochemical behavior of some podands at a benzo[cinnoline modified glassy carbon electrode, Analytica Chimica Acta, 547, 59-63, (2005).

İsbir,T., Aybüke A., Üstündağ, Z., Solak, A.O., Kılıç, E., Avseven, A., Electrochemical and spectroscopic characterization of a Benzo[c]cinnoline electrografted platinum surface, Thin Solid Films, 517, 2871-2877, (2009).

Jan, Gerald. "Color photographic images by the silver-dye bleach process." (Ciba- Geigy A.-G., Switz.). Ger. Offen. (1980), DE 2939259 19800417

J.C.W. Chien, Polyacetylene: Chemistry, Physics, and Materials Science, Academic, Orlando, 1984.

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

Kang E T Lim V W L, Neoh K G, Ma Z H. And Tan K L (2001) Determination of pyrroleaniline copolymer composition by X-ray photoelectron spectroscopy, Applied Surface Science 181, 317-326

Karban Ö., 2005. Anilinin Farklı Elektrolit ve Çözücü Sistemleri İçerisindeki Elektrokimyasal Polimerizasyonu. Yüksek Lisans tezi (yayımlanmamış), ZKÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, Zonguldak, 86 s

Kassım A., Mahmud E, Yee L.M., Hanıpah N., 2006. Electrochemical Preparation and Characterization of Polypyrrole-Polyethylene Glycol Conducting Polymer Composite Films, The Pacific Journal of Science and Technology, Volume 7, Number 2,103-107.

Kim, E., Lee, K.Y, Lee, M.H., Shin, J.S., Rhee, S.B., All solid-state electrochromic window based on poly (aniline N-butylsulfonate)s, Synthetic Metals, 85, 1367-1368, (1997).

Kumar, N.S., Clement, J.A. and Mohanakrishnan, A.K., Synthesis and characterization of benzo[c]thiophene analogs tethered with dibenzo-heterocycles as potential OLEDs, Tetrahedron, 65, 822–830, 2009.

Kutanis, S., 2002. Poli(etilen teraftalat) dokumalar üzerine anilinin kimyasal polimerizasyonu (Yüksek Lisans Tezi), Ankara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı, Ankara.

Macdiarmid, A. G., Somasın, N. L. D., Wu, Q., Mu, S. L., 1985. Electrochemical Characteristics of polyaniline cathodes and anodes in aqueous- electrolytes, Molecular Crystals and Liauid Crystals., 121 (1-4) 187-190.

Machida, S., Miyata, S. and Techagumpuch, A., Chemical synthesis of highly electrically conductive polypyrrole, Synthetic Met., 31, 311-318, 1989.

Mazeikiene, R., Tomkute, V., Koudis, Z., Niaura, G., Malinauskas, A., Raman spectroelectrochemical study of polyaniline and sulfonated polyaniline in solutions of different Ph, Vibrational Spectroscopy, 44, 201-208, (2007).

Motheo A J, Sbaite P, Huerta-Vilca D, Barbero C and Miras M C (2004) Effect of electrolyte on the chemical polymerization of aniline, European Polymer Journal 40 1445-1450

Naarmann, H., ve Theophılou, N., 1987. New process for the production of metal-like, stable polyacetylene. Synthetic Metals, 22, 1-8.

Niimi, T., Umeda, M. and Hashimoto, M. 1986. Electrophotographic photoreceptors with charge–generating layer containing benzo[c]cinnolines, 2,5-diphenyl-2,3,4- oxadiazoles and fluorenes(Ricoh Co. Ltd.). Jpn. Kokai Tokyo Koho JP 02,146,048. Chem. Abs.,113, 1990, P 241471m.

Omura, S., Go, S. and Tanaka, M. 1992. Electrophotographic photoreceptor and electrophotographic apparatus and facsmile using it. (Canon K. K.) Jpn. Kokai Tokyo Koho. JP 04,256,960 [92,256,960] Chem. Abs., 118, 1993, P 157817z.

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

Özaslan, H., 2004. Pirol Monomerinin Değişik Ortamlarda Kimyasal Olarak Polimerizasyonu (Yüksek Lisans Tezi), Gaziosmanpaşa Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı, Tokat.

Öztürk F.Ö., 2008, Bazı Benzo[c]sinnolin türevlerinin spektroskopik ve elektrokimyasal özelliklerinin incelenmesi, Doktoro Tezi, Ankara Üniversitesi Fen Blimleri Enstitüsü, Ankara, 63-89.

Patil, A.O., Heeger, A.J. and Wudl, F., Optical Properties of Conducting Polymers, Chem. Rev., 88, 183-200, 1988.

Pekmez, N., 1992 "Doktora Tezi" H. Ü. Fen Fak. Kimya böl., Beytepe/ANKARA (Yayınlanmamış).

Ribeiro, Adriana S., Gazotti Jr., Wilson A., Santos Filho, Pedro F. dos, De Paoli, Macro-A., New functionalized 3-(alkyl)thiophene derivatives and spectroelectrochemical characterization of its polymers, Synthetic Metals, 145, 43-49, (2004).

Roncali, J., Conjugated Poly(thiophenes): Synthesis, Functionalizatlon, and Applications, Chem. Rev., 92, 711-738, 1992.

Ross, S. D., Kahan, G.J. and Leach, W.A., 1952, The chemical catalytic and polarographic reduction of 2, 2"-dinitrophenyl and its reduction product. Journal of American Chemical Society, 74, 4122-4126.

Rowley, N. M., Mortimer, R.J., Sci. Prog., 2002. 85: p. 243.

Saçak, M., 2002. İletken polimerler. Polimer Kimyası, Ankara Üniversitesi, Gazi Kitabevi, Ankara.

Shirakawa, H., Louis, E. J., Mac Diarmid, A. Chiang., C. K., Heeger, A. J., 1977, J. Chem. Soc. Chem. Commun., 578.

Stejskal J, Trchova M, Ananieva I A , Janca J, Prokes J, Fedorova S and Sapurina I (2004) Poly (aniline-co-pyrrole):powders, films, and colloids.Thermophoretic mobility of colloidal particles, Synthetic Metals 146, 29-36

Suzuki, T; Kojima, A; Yoshikawa, M, "Novel electrolytic polymer and electrochromic display element obtained by using said polimer", JP63037119(A), 1988

Syed A A and Dinesan M K (1991) Review Polaniline-a novel polymeric material, Talanta, 38,8, pp. 815-837

Tadaaki, I., Kimio, A. and Shozo, T. 2006. Photoconductive polymer, electrophotographic photoreceptor and apparatus using it. Jpn. Kokai Tokyo Koho. JP 2006 133,674. Chem. Abs., 144, 25, P 477802m.

Talaie, A., Conducting polymer based pH detector: A new outlook to pH sensing technology, Polymer, 38, 1145-1150, 1997.

Tarkuc, S., Arslan Udum, Y. and Toppare, L., Molecular architecture: Another plausible pathway toward a low band gap polymer, J. Electroanal. Chem., 643, 89–93, 2010.

Uzun, S., 2006. Anilin, 3-Metiltiyofen Ve Pirol Monomerlerinin Asidik Ortamlardaki Davranışları Ve Kimyasal Polimerizasyonları (Yüksek Lisans Tezi), Gaziosmanpaşa Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı, Tokat.

Virji S., Huang J.X., Kaner R.B., Weiller B.H., 2004. Polyaniline nanofiber gas sensors: Examination of response mechanisms, Nano Letters 4 (3): 491-496.

Wolf, G.D., Miessen, R. and Nischk, G., GD 24044406, 1975

Xiang, C., Xie, Q., Hu, J., Yao, S., Studies on electrochemical copolymerization of aniline with o-phenylenediamine and degradation of the resultant coplymers via electrochemical quartz crystal microbalance and scanning electrochemical microscope, 156, 444-453, (2006).

Yoo, Sung Jong, Cho, JoonHyuk, Lim, Ju Wan, Park, Sun Ha, Jang, Jyongsik, Sung, Yung-Eun, High contrast ratio and fast switching polymeric electrochromic films based on water-dispersible polyaniline-poly(4-styrenesulfonate) nanoparticles, 12, 164-167, (2010).

Yousef, U.S., Ragab, A.Z.-E., Abdel-Azzem, M., A new modified electrode based on electrochemical oxidation of 1-amino-5,6,7,8-tetrahydronaphthalene in acetonitrile, Electrochimica Acta, 55, 1509-1518, (2010).

Zhang, C., Hua, C., Wang, G., Ouyang, M. and Ma, C., A novel multichromic copolymer via electrochemical copolymerization of (S)-1,1'-binaphthyl-2,2'-diyl bis(N-(6-hexanoic acid-1-yl) pyrrole) and 3,4-ethylenedioxythiophene, Electrochim. Acta, 55, 4103–4111, 2010.

ÖZGEÇMİŞ

KİŞİSEL BİLGİLER

Adı Soyadı : Sabriye ŞİMŞEK
Uyruğu : T.C.
Doğum Yeri ve Tarihi : Polatlı 21.08.1988
Telefon : 505 915 64 48
e-mail : sabriyesimsek@hotmail.com

EĞİTİM

Derece		**Adı, İlçe, İl**	**Bitirme Yılı**
Lise	:	Polatlı Anadolu Öğretmen Lisesi, Polatlı, Ankara	2006
Üniversite	:	Selçuk Üniversitesi, Selçuklu, Konya	2010
Yüksek Lisans	:	Selçuk Üniversitesi, Selçuklu, Konya	
Doktora	:		

İŞ VE STAJ DENEYİMLERİ

Yıl	**Kurum**	**Görevi**
2008	PETKİM A.Ş.	Ar-Ge Lab Stajyeri
2009	ORS A.Ş.	İşletme Stajyeri
2012	ÜLKER	Satış Temsilcisi
2013	ARAL HAVACILIK	Proses Mühendisi
2014	SOSYAL GÜVENLİK KURUMU	Büro Personeli

UZMANLIK ALANI

Kimya Mühendisliği

YABANCI DİLLER

İngilizce

BELİRTMEK İSTEĞİNİZ DİĞER ÖZELLİKLER

2010 Mezuniyet Töreni Organizasyon Komitesi Başkanı, Selçuk Üniveristesi, Kimya Mühendisliği, Konya,Türkiye, Bahar 2010.

Selçuk Üniversitesi Fotoğrafçılık Topluluğu Üyesi, Amatör Fotoğrafçı, Konya, Türkiye, 2007 -2010

SERTİFİKALAR

Milli Eğitim Bakanlığı, Konya Selçuklu Halk Eğitim Merkezi Bilgisayar İşletmenliği Belgesi, Aralık, 2010

Selçuk Üniversitesi Mühendislik Mimarlık Fakültesi, KOSGEB Selçuk TEKMER ve Konya Teknokent, Zirveler İçin Yetişin Eğitim Programı, Reel Sektörde Risk Yönetimi Eğitim Sertifikası, Ekim, 2008.

Selçuk Üniversitesi Mühendislik Mimarlık Fakültesi, KOSGEB Selçuk TEKMER ve Konya Teknokent, Zirveler İçin Yetişin Eğitim Programı, KOBİ'lerde Ar-Ge Projesi Hazırlama ve Yönetme Eğitim Sertifikası, Aralık, 2008.

Selçuk Üniversitesi Mühendislik Mimarlık Fakültesi, KOSGEB Selçuk TEKMER ve Konya Teknokent, Zirveler İçin Yetişin Eğitim Programı, Genel Girişimcilik Eğitim Sertifikası, Kasım, 2008.

Selçuk Üniversitesi Konya Genç TEMA Topluluğu Teşekkür Belgesi, Konya, 2008.

Selçuk Üniversitesi Etkili İş Arama ve CV Hazırlama Teknikleri Katılım Sertifikası, Konya, 2008.

İş Sağlığı ve Güvenliği Haftası Katılım Sertifikası, Konya, 2010.