



T.C.

SELÇUK ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

POLİ DİAMİNOBENZO[*c*]SİNNOLİN 5-OKSİT'İN ÜRETİMİ ve ELEKTROKROMİK ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

Müesser AKYÜZ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Şubat-2014
KONYA
Her Hakkı Saklıdır

ÖZET

YÜKSEK LİSANS TEZİ

POLİ DİAMİNOBENZO[*c*]SİNNOLİN 5-OKSİT'İN ÜRETİMİ ve ELEKTROKROMİK ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

Müesser AKYÜZ

Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Prof.Dr. Handan GÜLCE

2014, 67 Sayfa

Jüri

Prof.Dr. Handan GÜLCE
Prof.Dr. Yunus ÇENGELOĞLU
Doç.Dr. Özcan KÖYSÜREN

Bu tez çalışmasında 3,8-diaminobenzo[c]sinnolin-5-oksit(DABSO) monomerinin elektrokimyasal olarak polimerizasyonu ve elde edilen polimerin elektrokromik özellikleri incelenmiştir.

DABSO monomerinin elektropolimerizasyonu sürekli gerilim taraması yöntemi kullanılarak Pt ve ITO elektrot yüzeyinde gerçekleştirilmiştir. Elektrokimyasal polimerizasyonu etkileyen gerilim tarama aralığı, gerilim tarama hızı, monomer derişimi, döngü sayısı gibi parametreler optimum koşullar araştırılarak belirlenmiştir.

Hazırlanan polimer filmin optik ve elektrokromik özelliklerinin incelenmesi amacıyla optoelektrokimyasal çalışmalar yapılmıştır. Uygulanan gerilimin değiştirilmesi ile polimer filmin elektronik geçişlerindeki değişim, çift potansiyel kronoamperometri tekniği ve Uv-görünür bölge absorpsiyon spektrometresi ile araştırılmıştır. +1,0 V potansiyel uygulandığında polimer filmin rengi yeşile yakın bir tonda iken -0,5 V potansiyel uygulandığında turuncuya yakın bakır renkli bir tona değişmektedir. Polimerin optik zıtlığı ise 640 nm'de %20 olarak bulunmuştur.

Polimerin iletkenliği dört noktalı iletkenlik ölçüm cihazı ile ölçülmüş ve $2{,}65 \times 10^{-2}$ s/cm olarak elde edilmiştir. Polimer filmin morfolojik yapısı taramalı elektron mikroskopisi yöntemi ile incelenmiştir.

Anahtar Kelimeler: Elektrokimyasal polimerizasyon, elektrokromik polimerler, iletken polimerler, Polidiaminobenzo[C]sinnolin-5-oksit, spektroelektrokimya.

ABSTRACT

MS THESIS

PRODUCTION of POLY DIAMINOBENZO[C]CINNOLINE-5-OXIDE and INVESTIGATION of ELECTROCHROMIC PROPERTIES

Müesser AKYÜZ

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

Advisor: Prof.Dr. Handan GÜLCE

2014, 67 Pages

Jury
Prof.Dr. Handan GÜLCE
Prof.Dr. Yunus ÇENGELOĞLU
Doç.Dr. Özcan KÖYSÜREN

In this thesis study, electrochemical polymerization of 3,8-diaminobenzo[c]cinnoline-5-oksit(DABSO) monomer and the synthesited polymer's electrohromic properties are examined.

Electropolymerization of monomer DABSO was carried out on Pt and ITO electrode surface using the potentiodynamic method. Parameters which effect the electrochemical polymerization such as voltage scanning rate, the monomer concentration, the number of cycles was determined by investigating the optimum conditions.

For the purpose of analysing the polymer film's optic and electrochromic properties, some optoelectrochemical researches were done. The polymer film's electronic transition's due to time change in potantial alteration is researched by using the technic of double potential chronoamperometry and uv-visible absorption spectrophotometry. The color of the polymer film, while having a close to green tone at +1,0 V, changed to a close to orange copper tone when a potential of -0,5 V was applied. Polymer's optic contrast was found to be %20 in 640 nm.

Polymer's conductivity was measured by four points conductivity measuring device and found to be $2{,}65 \times 10^{-2}$ S/cm. The polymer film's morphologic structure is researched by using the scanning electron microscopy method.

Keywords: Electrochemical polymerization, electrochromic polymers, conducting polymers, polidiaminobenzo(C)cinnoline-5-oxite, spectroelectrochemical.

ÖNSÖZ

Tez çalışmam süresince, değerli yardım ve katkılarıyla beni yönlendiren, araştırmalarımın sorunsuz bir şekilde ilerlemesi için hiçbir fedakarlıktan kaçınmayan tez danışmanım, sayın hocam, Prof. Dr. Handan GÜLCE'ye sonsuz saygı ve şükranlarımı,

FT-IR ölçümleri ve değerlendirilmesi esnasında yardımlarını benden esirgemeyen sayın Prof. Dr. Ahmet GÜLCE'ye,

Hayatımın her anında yanımda olan, varlıklarını benden hiçbir zaman esirgemeyen anneme, babama, ablama,

Çalışmalarımın büyük çoğunluğunda bana verdiği gerek teknik gerekse manevi yoğun destekten ötürü Arş. Grv. Eda AKGÜL'e ve tezimi bitirme sürecimde bana destek olan herkese teşekkürlerimi sunarım.

Müesser AKYÜZ

KONYA-2014

İÇİNDEKİLER

ÖZET ..... **iv**

ABSTRACT ..... **v**

ÖNSÖZ ..... **vi**

İÇİNDEKİLER ..... **vii**

SİMGELER VE KISALTMALAR ..... **ix**

1. GİRİŞ **1**

1.1. Polimerlere Genel Bakış 3
1.2. İletken Polimerler 3
1.2.1. İletken Polimerlerin Sentezi 5
1.2.1.1. Kimyasal Polimerlerizasyon 5
1.2.1.2. Elektrokimyasal Polimerlerizasyon 6
1.2.1.2.1. Sabit Potansiyel Elektrolizi (Potansiyostatik) 7
1.2.1.2.2. Sabit Akım Elektrolizi (Galvanostatik) 7
1.2.1.3. Potansiyel Taraması (Potansiyodinamik) 8
1.2.1.4. Elektrokimyasal Polimerizasyonu Etkileyen Faktörler 10
1.2.2. İletken Polimerlerin Kullanım Alanları 12
1.3. İletken Elektrokromik Polimerler 16
1.4. Benzo[c]sinnolin 21

2. KAYNAK ARAŞTIRMASI **22**

3. MATERYAL VE YÖNTEM **31**

3.1. Deneylerde Kullanılan Kimyasal Maddeler, Aletler ve Cihazlar 31
3.1.1. Kimyasal Maddeler 31
3.1.2. Destek Elektrolit 32
3.1.3. Elektrotlar 32
3.1.4. Kullanılan Cihazlar 33
3.2. Kullanılan Yöntemler 34
3.2.1. Dönüşümlü Voltametri 34
3.2.2. Kronoamperometri. 35
3.2.3. Gerilim Kontrollü Elektroliz. 36
3.2.4. Kolorimetri 36
3.2.5. Dört nokta İletkenlik Ölçümü 37
3.3. Deneysel Çalışmalar 39
3.3.1. 3,8-Diaminobenzo[c]sinnolin-5-oksit(DABSO)monomerinin sentezi 39
3.3.2..3,8-Diaminobenzo[c]sinnolin-5-oksit(DABSO)monomerinin potansiyodinamik elektropolimerizasyonu 40
3.3.2.a. DABSO'in potansiyodinamik elektropolimerizasyonuna potansiyel tarama aralığının etkisi 40
3.3.2.b. DABSO'in potansiyodinamik elektropolimerizasyonuna potansiyel tarama hızının etkisi 43

3.3.2.c. DABSO'in potansiyodinamik elektropolimerizasyonuna monomer derişiminin etkisi.....44
3.3.2.d. DABSO'in potansiyodinamik elektropolimerizasyonuna döngü sayısının etkisi.....44
3.3.2.e. Poli-DABSO'in pik akımına potansiyel tarama hızının etkisi 46
3.3.3. Spektroelektrokimyasal Çalışmalar.....47
3.3.3.1. Poli-DABSO'in elektrokromik özelliklerinin incelenmesi.....48
3.3.4. Polimer Filminin Karakteristik Özelliklerinin İncelenmesi.....52
3.3.4.1. Polimer filmin IR-spektroskopisi yöntemi ile incelenmesi.....52
3.3.4.2. Polimer filmin morfolojik yapısının incelenmesi.....53
3.3.4.3. P-DABSO'in iletkenliğinin incelenmesi.....54

4. ARAŞTIRMA SONUÇLARI VE TARTIŞMA 55

5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER 57

KAYNAKLAR 59

ÖZGEÇMİŞ.....67

SİMGELER VE KISALTMALAR

Simgeler

A : Elektrot alanı (cm^2)

C : Çözeltinin yığın derişimi (mol/L)

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

D : Difüzyon katsayısı (cm^2/s)

d : Numunenin kalınlığı (cm)

F : Faraday sabiti (96487 kulomb/ekivalent)

I : Sürülen akım (Amper)

n : Elektrot tepkimesinde aktarılan elektron mol sayısı

ν :Tarama hızı (V/s)

V : Ölçülen potansiyel farkı (Volt)

σ : Öz İletkenlik (S/cm)

δ : Difüzyon tabakası kalınlığı (cm^2)

Γ : Yüzeye bağlanmış elektroaktif merkezlerin konsantrasyonu

Kısaltmalar

CIE : Commission Internationale de l'Eclairage (Lab renk uzayı)

Eg : Electronic Band Gap (Elektronik Bant Aralığı)

EIS : Elektrokimyasal Empedans Spektroskop

DABSO : Diaminobenzo(C)sinnoline-5-oksit

FT-IR : Fourier Transform Infrared Spectroscope

ITO : Indiyum Tin Oksid

İTK : İnce Tabaka Kromotografisi

Lab : Luminance (parlaklık), a (büyüklük), b(yoğunluk)

PA : Poliasetilen

PANI : Polianilin

Rp : Polarizasyon direnci

Rs : Çözelti direnci

SEM : Scanning Electron Microscope (Taramalı Elektron Mikroskop)

TBAP : Tetrabütilamonyumperklorat

THF : Tetrahidrofuran

1. GİRİŞ

Farklı fiziksel etkiler altında optik özellikleri değişen malzemelere "kromojenik malzemeler" denilir. Malzemenin optik özelliğini değiştirmek için ışık kullanılıyorsa bu malzemeye "fotokromik", sıcaklık kullanılıyorsa "termokromik", elektriksel bir sinyal kullanılıyorsa "elektrokromik" malzeme denir. Elektrokromik malzemeler, kromojenik malzemeler içinde özel bir yere sahiptir. Bir materyal elektrokimyasal olarak yükseltgendiği ya da indirgendiği zaman meydana gelen optik özelliklerdeki tersinir değişmeye elektrokromizm denir. Elektrokromizm, en basit şekilde; "uygulanan gerilim yardımı ile malzemenin geçirgenliğinin değiştirilmesi" olarak düşünülebilir. Elektrokromik malzemeyi özel yapan şey, malzemeye uygulanan gerilimi kontrol ederek malzemenin optik özelliklerini kontrol edebilmektir.

Elektrokromik materyaller araçların dikiz aynalarında, optik göstergelerde, süperkapasitörlerde, antistatik kaplama, güneş pilleri, esnek saydam iletkenler, biyosensör, kamuflaj materyallerinde, uzay araçlarının termal kontrolünde kullanılmaktadır.

Elektrokromik camlar, ışık şiddetinin kontrolünü sağladıkları için arabalarda (dikiz aynaları, yan aynalar, ön ve yan camlar, tavandaki cam) kullanılabilirler ve güvenli bir sürüş ortamı oluştururlar.

Elektrokromik camlar, binalarda ısı ve ışık kontrolü amacıyla da kullanılabilirler. Elektrokromik camların verimi ile ilgili yapılan çalışmalar, binalarda elektrokromik cam kullanımının, normal cama göre enerji kullanımını %40 oranında azalttığını göstermiştir (Johnson ve diğ, 1985).

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. İletken polimerler, blendlerinin hazırlanması, ince tabaka haline getirilebilmesi kompozit ve kopolimer oluşturması gibi çok yönlülüklerinden dolayı bu alanda büyük ilgi görmüşlerdir.

İletken polimerlerin ilginç özellikleri sadece kimya alanında değil fizik ve malzeme bilimi gibi diğer alanlarda da çalışan pek çok bilim adamınında dikkatini çekmiştir. İletken polimerlerin kullanım alanları elektrokromik cihazlar (Tarkuc ve diğ, 2007), güneş pilleri (Lanzi ve diğ, Kim ve diğ, 2010), nanoyapılar (Xia ve diğ, 2010), biyosensörler (Tuncagil ve diğ, 2009, Malhotra ve diğ, 2006), ilaç salınım sistemleri

(Svirskis ve diğ, 2010, Geetha ve diğ,2006), DNA sentezi (Ner ve diğ, 2010), enzim tutuklama (Sahmetlioglu ve diğ, 2006, Yildiz ve diğ, 2007), elektrobiriktirme (Dong ve ark, 2009), fotovoltaik cihazlar (Kim ve diğ, 2009), bilgisayar yazıcıları (Yoshioka ve diğ, 2006), ışık yayan diyotlar (Harkema ve diğ, 2010), korozyon çalışmaları (Özçiçek Pekmez, Armelin ve diğ, 2009) ve şarj edilebilir pillerdir (Weng, 2009).

İletken polimerlerin kullanıldığı alanlar arasında elektrokromik cihazların tasarlanması ve elektrokromik özelliklerin incelenme konusu ilk sıraları alır. Yüksek performanslı ve düşük maliyetli malzemelere olan ihtiyaç görüntü teknolojisinin gelişimi ile gün geçtikçe artmaktadır. Bu amaca yönelik olarak; tungsten oksit (WO_3) ve iridyum oksit (IrO_2) (Dautremont-Smith ve diğ, 1982) gibi inorganik malzemelerdeki elektrokromik özellik 30 yıl önce keşfedilmiş (Granqvist ve diğ, 2000) ve elektrokromik cihaz çalışmaları üzerinde birçok araştırma yapılmıştır. Ancak bu tür inorganik elektrokromik malzemelerin pahalı olmalarının yanı sıra her türlü rengin elde edilememesi gibi bazı sorunları vardır. Bu sorunların çözümü açısından bakıldığında, maliyetin düşürülmesi, elde edilen malzemenin birden fazla alanda kullanılabiliyor olması, malzemelerin kolay üretilebilmesi, uzun ömürlü olmaları ve farklı uygulama metotlarına olanak sağlayabilecek nitelikte olmaları açısından düşünüldüğünde organik polimerik malzemelerin görüntü cihazlarında kullanılması bu gereksinimleri karşılama bakımından büyük önem taşımaktadır. Bütün bu nedenler göz önüne alındığında polimerik malzemeler daha az kararlı olmakla beraber yapılarında gerçekleştirilebilecek değişiklikler nedeni ile renk çeşitliliğine sahiptirler. İletken polimerlerin elektrokromik cihazlarda aktif katman olarak kullanılması, hızlı değişim zamanları (Sapp, Kumar ve diğ, 1998), yüksek optik kontrast (Groenendaal ve diğ, 2003), işlenebilirlik (Sonmez ve diğ, 2005) ve bant aralığının kolaylıkla ayarlanabilmesi (Schwendeman ve diğ, 2002) gibi artıları sayesinde daha popüler olmuştur. Bilindiği üzere, görüntü teknolojisinde kırmızı, yeşil ve mavi olmak üzere üç temel renk vardır. Diğer bütün renkler bu renklerin farklı tonlarındaki karışımı ile elde edilir. Bu yüzden bu renklerden herhangi birine sahip olan bir malzemenin görüntü teknolojisinde kullanılabilmesi için, diğer renklerinde görünmesine olanak sağlaması açısından bir dış etkiyle örneğin bir potansiyel farkı uygulaması ile şeffaf da olabilmesi gerekmektedir (Bloor ve ark, 1983).

1.1. Polimerlere Genel Bakış

Polimer kelimesi, çok anlamına gelen poly- ve tanecik, küçük parça anlamına gelen –meros kelimelerinden türetilmiştir (Saçak 2002). Monomer molekülleri, polimerizasyon tepkimeleri üzerinden polimer molekülüne dönüşürler. Polimerler, monomer adını verdiğimiz küçük ve basit yapılara sahip moleküllerin, kovalent bağlar ile oluşturduğu makro yapılardır.

Aynı tür monomerlerin birleşmesi sonucu homopolimerler, farklı tür monomerlerin birleşmesi ile de kopolimerler oluşmaktadır. Ortalama bir polimer molekülünde bulunan monomer ünitesi sayısına polimerizasyon derecesi denir.

Bileşiklerin kaynağına göre polimerler, sentetik (yapay) ve doğal olmak üzere iki şekilde adlandırılır. Endüstride sentezlenen polipropilen, poliester, poliamid gibi organik polimerler yapaydır. Tabiatta bulunan, protein, pamuk, ipek, selüloz gibi polimerler ise doğaldır.

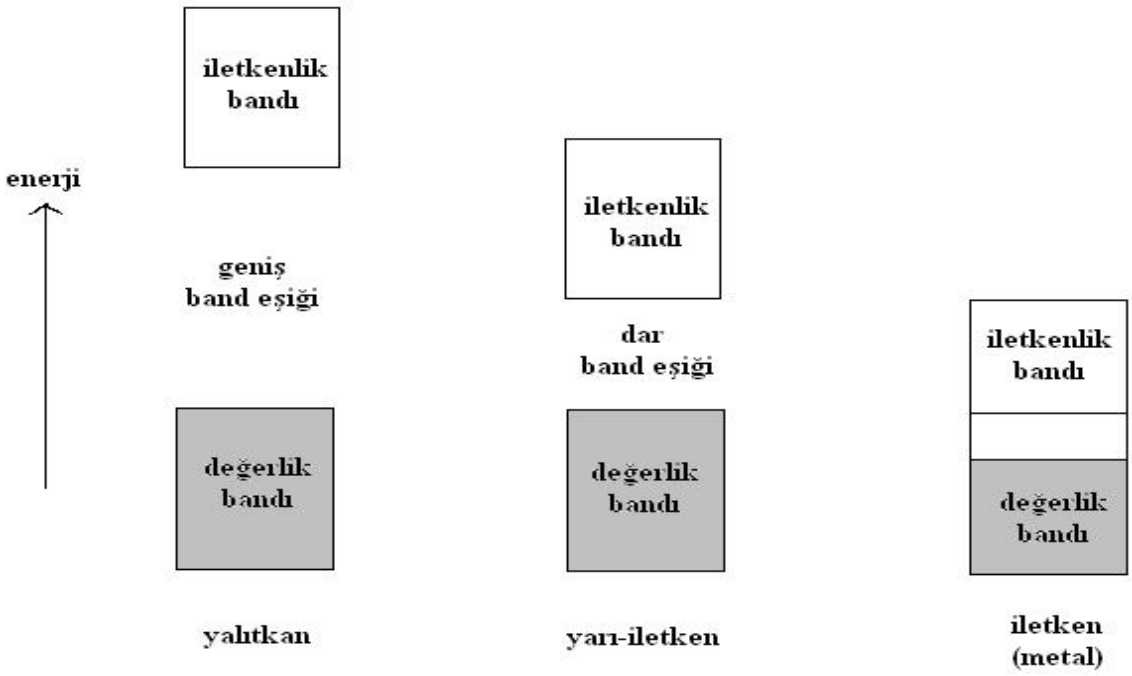
1.2. İletken Polimerler

Polimerler ilk kullanımlarından bu yana elektriksel yalıtkanlığı iyi maddeler olarak bilinirler. Bu özelliklerinden dolayı elektriksel yalıtkanlığın arandığı, kabloların kaplanması gibi alanlarda önemli kullanım yerleri bulmuşlardır. Kolay işlenmeleri, esneklikleri, estetik görüntüleri, hafiflikleri ve kimyasal açıdan inert olmaları bazı üstün özellikleridir.

İletken, yalıtkan, yarı-iletken ve polimerlerde elektronik iletkenliğinin mekanizması “band teorisi” ile açıklanmaktadır. Bir veya daha çok elektron tarafından işgal edilen en yüksek enerji düzeyi; valens (değerlik) düzeyi, komşu daha yüksek boş düzey ise; iletkenlik düzeyi olarak adlandırılır. Bu iki enerji düzeyi arasındaki geçişi sağlamak için gerekli enerjiye band eşik enerjisi adı verilmektedir. Eğer bir madde de enerji bandlarının biri elektronlarla tamamen dolu ve kendisinden sonra gelen boş enerji bandı ile arasındaki enerji farkı büyük ise elektronlar iletkenlik bandına geçebilmek için yeterli enerjiye sahip olamadıklarından madde yalıtkandır. Yarı-iletkenlerde ise band eşik enerjisi yalıtkanlardan daha küçük olduğundan, ısı veya ışık etkisiyle serbest elektronlar iletkenlik düzeyine geçebilirler ve band içerisinde hareket ederek iletkenliği sağlarlar. Metallerde ise değerlik düzeyi ile bunun üstündeki boş enerji düzeyi üst üste gelip elektronlar kolayca hareket edebileceğinden iletkenlik sağlanmış olur.

İletken polimerler; metallerin elektriksel iletkenliklerini polimerlerin kimyasal ve mekaniksel özellikleriyle birleştirerek, metallerle yarı iletkenler arasında iletkenliğe sahip olan polimerlerdir. Fotokimyasal yöntemle elde edilen polimerlere fotoiletken polimerler denir ve bu polimerlerde iletkenlik fotokimyasal yöntemle gerçekleşmektedir. Polikonjuge polimerler normal hallerinde yalıtkandırlar ve yükseltgen veya indirgen madde ile etkileştirilerek tuzları hazırlandığında, metallerle yarışacak düzeyde iletken polimerler elde edilir (Randriamahazaka ve diğ, 2005). Böyle özelliklere sahip konjuge polimerlerin kompozitlerinin de ilgi çekmesinin nedeni her bir bileşenin tek başına elde etmesi zor olan bu özellikleri kombine olarak elde edebilme potansiyelidir.

Yalıtkan, yarı-iletken ve iletken maddelerdeki band aralığı gösterimi Şekil 1.1'de verilmiştir (Gemeay ve diğ, 2005).



Şekil 1.1 Yalıtkan, yarı-iletken ve iletken maddelerdeki band aralığı(Gemeay ve diğ, 2005).

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 baglarına sahip olan bir polimere uygun yöntemlerle elektron verilir veya elektron uzaklaştırılır. Katkılama işlemi genellikle kantitatiftir. Taşıyıcı konsantrasyonu katkılayıcı konsantrasyonuyla doğru orantılıdır. İletken polimerlerin

katkılama işlemi, düzensiz yapıdaki karışık-dolaşık- zincir veya liflerin dağınık saçılmasını veya molar konsantrasyondaki katkılayıcıların kümeleşmesini içerir. Polimerde katkılama işlemi, polimer zincirinde konjugasyon bozukluklarının, yani soliton, polaron veya bipolaronların oluşumuna sebep olur. Katkılama yoluyla iletkenlik şöyle özetlenebilir: Polimerlerde değerlik kabuğundaki elektronlar ya yükseltgen bir reaktif ile koparılabilir ve değerlik kabuğu pozitif hale gelir veya 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. Konjuge ve yarı iletken makromolekül zincirlerine yük enjeksiyonu katkılama olarak adlandırılır. İletken polimerler alanında çok ilgi çeken bir konu olmuştur ve genişçe araştırılmıştır. Katkılama türleri kimyasal, fotokimyasal, ara yüzey veya elektrokimyasal olarak düşünülebilir ve çeşitli uygulamalarda kullanımı mümkündür (A. J. Heeger, 2001).

1.2.1. İletken Polimerlerin Sentezi

İletken polimerleri sentezlemek için kullanılan yöntemler;

1. Kimyasal polimerizasyon
2. Elektrokimyasal polimerizasyon
3. Piroliz
4. Fotokimyasal polimerizasyon
5. Metatez polimerizasyonu
6. Emülsiyon polimerizasyonu
7. Katı-hal polimerizasyonu
8. Plazma polimerizasyonu

1.2.1.1. Kimyasal Polimerizasyon

Kimyasal yöntemde, uygun bir çözücüde çözülen monomer bir yükseltgeme veya indirgeme aracı olarak kullanılan bir kimyasal madde ile etkileşerek polimerleşir. Bu yöntemde yükseltgenme basamağının kontrol edilememesi ve oluşan ürünün saf olmaması dezavantaj oluşturmaktadır. Kimyasal yöntemde, kullanılacak olan katkılama

maddesi ve katalizörün elde edilecek iletken polimerin elektriksel iletkenliği üzerinde önemli etkisi bulunmaktadır. Örneğin, poli(p-fenilen)' in sentezi çalışmasında doping maddesi olarak $CuCl_2$ ve katalizör olarak $AlCl_3$' ün kullanılması ile elde edilen polimer elektriksel iletkenlik göstermemiştir. Ancak katkılama maddesi olarak AsF_5 veya Li gibi maddelerin kullanılması ile 0,3-500 s/cm arasında değişen iletkenlik gözlenmiştir. Pirolün $FeCl_3$-metanol ortamında kimyasal polimerizasyonu ile yaklaşık 200 s/cm iletkenlik gösteren polipirol sentezlenmiştir(Machida, 1989). Poliasetilen filminin AsF_5 ile yarı-iletkene dönüştürdükten sonra asetilenin farklı türevlerini polimerizasyonu için birçok katkılayıcı yanında katalizörleri incelemiştir. İncelenen en önemli katalizörün Ziegler-Natta katalizörü olduğu belirtilmiştir. Diğer katalizörler ise çok az kullanılmıştır(Shirakawa, 1974). Genelde Ziegler-Natta katalizörleri, periyodik sistemde I. ve III. sıradaki metallerin organometalik bileşikleriyle IV. ve VIII. sıradaki geçiş metallerinin bileşiklerinin birlikte kullanıldığı katalizörlerdir. Bu katalizörlerde geçiş metali bileşiği katalizör ($TiCl_4$, VCl_4 gibi) olarak, organometalik bileşik dietil alüminyum klorür gibi ise kokatalizör olarak tanımlanmıştır. Bu tür koordinasyon katalizörleri polimerizasyonu başlatmak yanında koordinasyon yetenekleri sayesinde monomer birimlerinin polimer zincirlerine hep aynı düzende katılmalarını sağlarlar.

1.2.1.2 Elektrokimyasal Polimerizasyon

Elektrokimyasal polimerizasyon, bir elektrot yüzeyinde yürüyen reaksiyonlarda oluşan ürünlerin başlattığı polimerizasyon olarak tanımlanmaktadır. Bu yöntemde elektrot zincir büyümesini katalitik olarak başlatır. Elektrokimyasal polimerizasyonda kullanılan başlatıcı, polimerizasyon ortamındaki monomerin veya elektroliz çözeltisinin yükseltgenmiş veya indirgenmiş şekli olabilir. Elektrokimyasal polimerizasyonda monomer, uygun bir çözücü ve destek elektrolit ile birlikte elektroliz hücresine konularak elektroliz edildiğinde elektrot yüzeyinde veya çözeltide polimer oluşmaktadır. Elektrokimyasal polimerizasyon işlemlerinde kullanılan elektroliz hücresi genellikle çalışma, karşıt ve referans elektrottan oluşan üç elektrotlu bir sistemdir.

Elektrokimyasal yolla yapılan ilk sentez anilin içeren seyreltik sülfürik asit (H_2SO_4) çözeltisinde, anilinin anodik polimerizasyonu sonucu Pt elektrot üzerinde mavi-siyah renkli, suda çözülmeyen polianilin polimerinin eldesidir. Bu çalışmadan

sonra 1940' lı yılların sonunda yapılan bazı vinil monomerlerinin elektrokimyasal polimerizasyonunun incelenmesine kadar konu ile ilgili yayına rastlanmamıştır. Elektrokimyasal polimerizasyon yöntemi diğer polimerizasyon yöntemleri ile karşılaştırıldığında bazı avantajlara sahiptir; örnek olarak reaksiyonlar oda sıcaklığında tamamlanabilmektedir. Potansiyel ya da akım zamanla değiştirilerek filmlerin kalınlığı kontrol edilebilmektedir. Homojen filmler elde etmek mümkün olmaktadır. Ayrıca polimerin katkılanması istenilen iyon ile gerçekleştirilmektedir. Elektrokimyasal polimerizasyon yönteminde reaksiyonların başlama ve bitiş basamakları hassas bir şekilde kontrol edilebilmektedir. Buna bağlı olarak molar kütle dağılımı da kontrol altında tutulabilmektedir. Bunun yanında, elektrokimyasal polimerizasyon yöntemi seçici potansiyel kontrolü ile istenilen özellikte kopolimerlerin üretiminde önemli rol oynamaktadır. Polimerizasyon hızının incelenmesi sırasında ise hızlı olan elektrokimyasal yöntemlerin kullanılması avantaj sağlamaktadır. Kimyasal yöntemlerle aktivasyonu mümkün olmayan monomerler (ketonlar, aldehitler, tiyoketonlar vs.) elektrot potansiyeli ile kolayca aktifleştirilebilmektedirler. Elektrot potansiyeli monomeri kimyasal başlatıcılara göre daha kuvvetli etkileyebilmektedir. Elektrokimyasal polimerizasyon; elektroliz ya da potansiyel taraması yöntemleri kullanılarak yapılabilir. Elektroliz işlemi iki şekilde gerçekleştirilebilir. Sabit potansiyel elektrolizi ve sabit akım elektrolizi (Funt ve diğ, 1970).

1.2.1.2.1. Sabit Potansiyel Elektrolizi (Potansiyostatik)

Sabit potansiyel elektrolizinde öncelikle, monomerin dönüşümlü voltamogramı alınarak yükseltgenme ve indirgenme potansiyeli belirlenir ve elektropolimerizasyon bu potansiyelde yürütülür. Çözücü, destek elektrolit gibi polimerizasyon ortamında bulunan maddelerin çalışma elektrotuna uygulanan potansiyelde elektroaktif olmaması gerekir. Bu koşullar sağlandığında polimerizasyon doğrudan monomerin anot ya da katotta vereceği tepkimeler üzerinden kontrollü bir şekilde başlar.

1.2.1.2.2. Sabit Akım Elektrolizi (Galvanostatik)

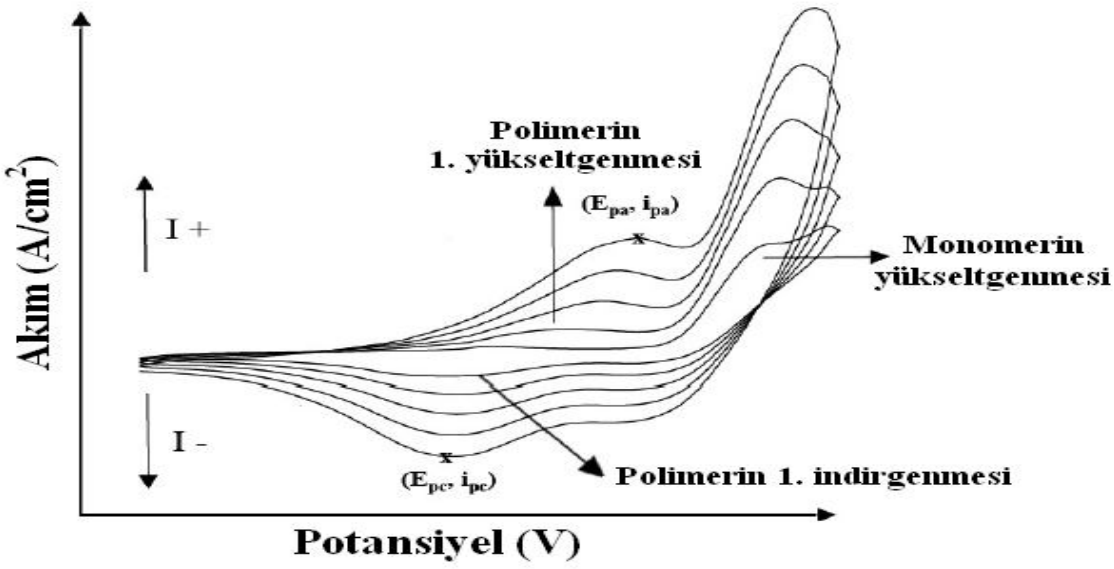
Bu metotta iki elektrotlu hücre kullanılır ve elektroliz boyunca akım sabit tutulur. Yalnızca anot ve katot arasına doğrudan akım uygulanır. Metot, uygulamada basit olmasına rağmen, bazı dezavantajlara sahiptir. Potansiyel değişken bir parametre

olduğundan dolayı ortamda monomer dışında bulunan çözücü ve elektrolit gibi maddelerin yükseltgenmesi sonucu istenmeyen ürünler oluşmaktadır. Ayrıca ortamda oluşan ürünün daha ileri yükseltgenmesi ve indirgenmesi de mümkündür. Böylece ortamda oluşan türlerin yapısı belirlenememektedir.

1.2.1.3. Potansiyel Taraması (Potansiyodinamik)

Potansiyel taraması ile polimerizasyon işleminde dönüşüölü voltametri yöntemi kullanılır. Dönüşümlü voltametri (CV) sistemi, potansiyostat, fonksiyon jeneratörü, XY kaydedicisi ve bir CV hücresinden oluşmaktadır. CV, monomerlerin ve polimerlerin, elektroaktif türlerin elektrokimyasal davranışını incelemek için kullanılan en yararlı yöntemlerden biridir. Bu yöntemde çalışma elektrotu (Pt, Au, grafit vb), karşılaştırma elektrotu ve referans elektrot (doymuş kalomel elektrot veya Ag/Ag^{+})'dan oluşan üç elektrotlu bir CV hücresi kullanılmaktadır. CV işlemlerinde, çalışma elektrotun potansiyeli zamana karşı taranırken, devreden geçen akım, potansiyele karşı XY kaydedicisiyle kaydedilerek voltamogramlar elde edilmektedir. Geçen akım elektroaktif türlerin elektrot yüzeyine difüzyonuna, transfer edilen elektronların sayısına, elektrot alanına ve voltaj tarama hızına bağlıdır. Akımda gözlenen artışın tepe noktası, monomerin elektron aktarımı potansiyelini yani çalışma potansiyelini verir. CV tekniği ile hem indirgenme hem de yükseltgenme potansiyeli ölçülebilmektedir. Böylece, oluşan elektrot reaksiyonlarının tersinir olup olmadığı hakkında bilgi elde edilebilmektedir. Tersinir olarak yürüyen elektrot reaksiyonlarında ilk olarak anodik ve katodik pik potansiyelleri arasındaki farkın 57-60 mV arasında olması gerekir. İleri doğru ilk taramada pik potansiyeli ile yarı pik potansiyeli arasındaki fark 56 mV olmalıdır. Ayrıca katodik pik akımının anodik pik akımına oranı 1 olmalıdır. ($Ip_k/Ip_a=1$) Tersinmez yürüyen tepkimelerin voltamogramlarında geri taramada katodik dalga yer almamaktadır. Tersinir tepkimelerde pik potansiyeli tarama hızından bağımsız iken, tersinmez tepkimelerde pik potansiyeli tarama hızına bağlıdır. Elektron transfer hızının ve kütle transfer hızının yavaş olduğu elektrot reaksiyonları tersinmez reaksiyonlar gibi davranmaktadır. Ayrıca elektron transferinin yavaş, kütle transfer hızının hızlı olduğu tepkimelerin voltamogramları da tersinmez tepkimelerinkine benzemektedir (Nicholson and Shain, 1964).

Elektroaktif polimer elektrokimyasında, yöntem biraz farklıdır. Elektroaktif monomerin polimerizasyonu tersinmez bir yöntemdir, monomer tersinmez olarak yükseltgenir ve elektroaktif polimer bir film şeklindedir. Bu yüzden, bu durumda sistemde iki elektroaktif tür vardır. Birincisi monomer, diğeri ise elektrotta depolanmış polimerdir. Tipik bir CV araştırması genellikle düşük potansiyellerde başlar, anodik akımın artmaya başladığı potansiyel civarında elektrot yeterli potansiyele ulaşır ve monomerler radikal katyonlarına yükseltgenmeye başlar. Anodik akım, elektrot yüzeyinde monomerin konsantrasyonu sıfıra yaklaşıncaya kadar hızlıca artar ve bir pikin oluşumuyla belirtilir. Akımın şiddeti bozulmaya başladığından dolayı elektrotun civarındaki çözeltide monomer konsantrasyonu sıfırdır. Monomer yükseltgenmesi kimyasal kenetlenme ile hemen takip edilir ve ilk önce dimerin, daha sonra oligomerlerin oluşumu ile sonuçlanır. Bununla birlikte pirol gibi bazı monomerler yüksek elektroaktifliğe sahip olduğundan dimerlerin oluşumu ve oligomerlerin tümü hemen oluşur ve monomerin yükseltgenmesinde bir pik gözlenmez. Bu sonuçlar elektrot yüzeyinde elektroaktif türün son derece yüksek bir konsantrasyonda bir pik açısından monomerin incelenmesini engeller. Gerçekte sadece katodik akımda dramatik bir artış gözlemlenmelidir. İlk önce oligomerler kesin bir uzunluğa ulaşır. Onlar elektrot yüzeyinde zincirlerin uzunluğunun sürekli büyümesine katkı sağlar. Katodik akım boyunca polimer depolanması gözlemlenir. Ard arda halka oluşumu sırasında polimerin yükseltgenmesinden dolayı yeni bir yükseltgenme piki gözlenir ve tekrar monomerin yükseltgenme piki ile takip edilir. Halka sayısının artışı ile akım şiddetinin artabileceği unutulmamalıdır. Bu metal elektrotta elektroaktif polimerin kaplanması yüzünden çalışma elektrotunun aktif bölgesindeki artıştan dolayıdır. Elektroaktif bir monomerin dönüşümlü voltamogramı Şekil 1.2’ de verilmiştir (Dong ve ark, 2009).



Şekil 1.2. Elektroaktif bir monomerin dönüşümlü voltamogramı (Dong ve ark, 2009).

1.2.1.4. Elektrokimyasal Polimerizasyonu Etkileyen Faktörler

Pirolün ilk elektropolimerizasyonundan beri bilim adamları iletken polimer filmlerin mekanik, morfolojik ve elektriksel özelliklerinde çözücü, sıcaklık ve pH gibi deneysel parametrelerin etkisini araştırmışlardır. Elektropolimerizasyon genellikle potansiyostatik (sabit potansiyel) ve galvanostatik (sabit akım) metotlarla gerçekleştirmişlerdir. Bu teknikler bu yüzden, genellikle makroskopik büyüme ve çekirdek mekanizmasını araştırmada kullanılmıştır (Diaz ve diğ, 1979).

Dönüşümlü voltametri (CV) gibi potansiyodinamik teknikler elektrot yüzeyinde uygulanan tekrarlanabilir üçgen şeklindeki potansiyel dalgaya karşılık gelir. Daha sonra CV başlıca polimerizasyon reaksiyonun ilk basamaklarıyla ilgili redoks süreçleri hakkında kaliteli bilgi elde etmede ve elektrobiriktirmeden sonra polimer filmin elektrokimyasal davranışını incelemede kullanılmıştır. Elektrokimyasal metotlar polimerin adhezyonunda, görünümünde ve morfolojisinde etkilerini göstermiştir. Özellikle potansiyodinamik metotun kullanımında, uygun destek elektrolit seçiminin etkisinin nasıl olacağını göstermiştir. Elektrokimyasal sentez boyunca kullanılan çözücünün tipi, sonuç polimerin hem fiziksel hem de elektriksel özelliklerinde güçlü bir etkiye sahip olacağını belirtmişlerdir. Elektrokimyasal polimerizasyonda kullanılan çözücü, elektrolit ortamında iyonik iletkenlik sağlamalı, yüksek dielektrik sabitine sahip olmalı ve uygulanan potansiyel boyunca ayrışmaya karşı yüksek dayanıklılık

göstereceğini vurgulamışlardır. Asetonitril, benzonitril, propilen karbonat, nitrobenzen aprotik çözücülerdir, yüksek dielektrik sabitine ve düşük nükleofiliteye sahip çözücüler olduğunu ifade etmişlerdir. Sentez boyunca kullanılan elektrotun hem polimerizasyon sürecini hemde sonuç polimerin özelliklerini etkileyeceğini belirtmişlerdir. İletken polimerlerin genellikle platin, altın, indiyum tin oksit kaplı cam, titanyum ve paslanmaz çelik gibi asil metaller üzerinde büyüdüğünü rapor etmişlerdir. Platin en geniş kullanılanlardan birisidir çünkü o tiyofeni etkileyici bir şekilde adsorplar ve aktif yerlerin büyük bir kısmını temin eder. Bu daha kompakt materyallerin ve ilk çekirdeklenme yerlerinin yüksek yoğunluğuna yol açar. Elektrokimyasal polimerizasyonda kullanılan destek elektrolitin çözeltide elektriksel iletkenlik sağlamakta ve bu arada monomer birimleriyle çiftleşen iyonların birisinin yardımıyla polimeri katkılamakta olduğunu vurgulamışlardır. İletken polimerler, ClO_4^-, PF_6^-, BF_4^- gibi güçlü asitlerden türeyen küçük anyonlar ve lityum veya tetraalkilamonyum katyonları ile ilişkili AsF_6^- varlığında sentezlenir, HSO_4^- ve SO_4^{2-} kötü iletken materyallere yol açar(Hotta ve diğ, 1983). İletken polimerlerin morfolojisi, elektrokimyasal davranışı, elektrolit çözeltideki katyon ve anyonun doğasına bağlıdır. Kullanılan karşıt iyon iletkenliği etkileyebilir. Örneğin Lityum Perklorat kullanıldığı zaman Li^+ iyonları polipirolün azot atomları ile bağ yapacağından ClO_4^- iyonlarının taşınımı artacaktır. Bundan dolayı polipirolün başlangıç iletkenliği artacaktır(Wen ve diğ, 2001). Genellikle polimer büyümesi metal biriktirmeye benzer bir çekirdek yöntemi yardımıyla meydana gelir. Anyonların polimerin yapısını ve elektrobiriktirme yöntemini etkilediğini çalışmalar göstermiştir, oysaki katyon doğası özellikle polimerin yüklenme-yüklenmeme yöntemini etkiler(Marque ve diğ, 1987). Aslında polimerin yüklenmemesi sadece anyon çıkarması ile değil aynı zamanda katyonların geçici bağlanması ile sağlanacağı görülmüştür(Roncali ve diğ, 1992). Elektrokimyasal katyon katkılama (n-tipi katkılama) çok genel değildir çünkü eser miktarda su veya oksijen varlığında polimerin kararlılığını azaltır. Politiyofenin elektrokimyasal n-katkılaması tetraalkilamonyum katyonlarının varlığında başarılmıştır. Etkisinin tamamen anlaşılmasına karşılık elektrolit konsantrasyonuda oldukça önemlidir. İletkenlik değeri yüksek olan polimerlerin yüksek konsantrasyonlarda elektrolit kullanıldığı zaman sentezlendiği bazı çalışmalarda açıklanmıştır(Li ve diğ, 1997). Hatta elektropolimerizasyonun sıcaklığı, filmlerin mekanik karakterleri ve redoks özellikleri, iletkenlikte olduğu kadar

polimerizasyonun kinetiğinde önemli bir etkiye sahiptir. Redoks özelliklerinde olmaması gereken bir azalma sıcaklık artışı gibi gözlenir. Genelde en yüksek iletkenlik en düşük sıcaklıkta elde edilir(Ogasawara ve diğ, 1986).

1.2.2. İletken Polimerlerin Kullanım Alanları

Yüksek çevresel kararlılıkları ve ilginç elektriksel özellikleri ile tiyofen, pirol, asetilen, anilin ve bunların türevlerinden elde edilen iletken polimerler metallerin yerini alarak elektrik ve elektronik endüstrisinde oldukça çeşitli kullanım alanları bulmaktadır.

İletken polimerlerin bazı uygulama alanları aşağıda verilmiştir:

- **Işık Yayan Diyotlar:** İlk organik ışık yayan diyotlar (OLEDs) antrasen kristalleri kullanılarak üretilmiş fakat zayıf performansından dolayı fazlaca dikkat çekmeyi başaramamıştır(Helfrich W. ve diğ, 1965). Işık yayan diyot konusu, pozitif potansiyel uygulandığında yeşil renk yayan 8-hidroksilkinolin aliminyumlu ışık yayan diyot (LEDs) üretildiği zaman dikkat çekmeyi başarmıştır(Tang ve diğ, 1987). Polimerik ışık yayan diyotlar (PLEDs), yapılan ince poli(p-fenilenvinilen) tabakalı elektrolüminesansın keşfinden beri çok ilgi çeken bir konu olmuştur(Burroughes ve diğ, 1990). Şu anda ilgi iletken polimerlerin lüminesans özelliklerini keşfetmeye ve onların düz panel göstericilerinde kullanımını mümkün kılmak için gerekli olan şeylere yönelmiştir. Onların, bununla birlikte güç tüketimi ve boyutları sınırlıdır. İletken polimerlerin diğer bir yandan laptop bilgisayarları, hücresel telefonlar, küçük el yapımı cihazlar, büyük panel göstericiler ve notebook bilgisayar ekranları gibi çok pilli işletim cihazlarında da potansiyel uygulamaları mevcuttur. Geleneksel lüminesans materyallerin üzerinde bu malzemelerin ana avantajları, kimyasal modifikasyonla ışık yayan dalga boyunun ayarlanması, düşük gerilim penceresine sahip olmaları, esneklikleri, kolayca işlenebilirliği, düşük maliyeti, büyük alanlara sahip cihazların yapımını mümkün kılması ve görünür bölgedeki tüm renkleri gösterebilmesidir. Bu yüzden bu benzersiz özellikler ışık yayan diyotlarda iletken polimerlerin kullanımını arttırdı.

- **Güneş Pilleri:** Güneş pillerinin basit mekanizması polimerik ışık yayan diyotların (PLEDs) mekanizmasına benzerdir. Işık cihazın üstüne düştüğü zaman, fotonlar polimerin band aralığına denk enerjiyi absorblar. Bu absorpsiyon büyük

materyallerde eksitonlar (elektron boşluğu) meydana getirir. Genel eğilim, serbest yüklerin eksitonların içerisine girererek cihazdan toplanmasıdır. Aksi taktirde ışınımlı veya ışınımsız fotolüminesans, elektron ve boşluk çiftinin gevşemesi veya yeniden birleşmesi ile sonuçlanır. Işıklandırma altında gerçek iç elektrik alanı, elektrotların çalışma işlevlerinin farkından dolayı fotoaktif tabakada meydana gelecektir. İki metal elektrotun Fermi seviyeleri, cihaz dış devrede bağlandığı zaman yük transferi boyunca dengededir. Bununla birlikte, bu basit yaklaşım yetersiz yük üretimi ile sonuçlanır. Uyarılmış fotonun yük transfer üretimi bu sınırlamanın üzerine, konjuge bir polimer/fulleren karışımı ile ince film bileşiğinin oluşturduğu alıcı/verici yaklaşımı için önerilmiştir(Brabec ve diğ, 2001).

- **Sensörler:** İletken polimerlerin kullanıldığı çeşitli sensörler hem kimyasal hem de biyolojik kullanım için üretilmektedir. Çözeltideki belirli gaz ya da iyonun tespiti için uygun türlerin tutuklanması ile iletken polimerler sensör olarak kullanılmaktadır(Hwang ve diğ, 1993). 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 ve diğ, 2004). 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 ve diğ, 1997). Polipirolklorür, polipirol-polivinilsülfonikasit, polianilinklorür gibi polimer tuzları ile polipirol-polivinilsülfonikasit- polianilinklorür kompozitinin çeşitli çözeltilerde ve farklı pH' lardaki iletkenlik özellikleri periyodik olarak ölçülmüştür. Böylece bazı iletken polimerlerin asidik ve bazik ortamlardaki akım, direnç vb. iletkenlik özellikleri incelenerek bu maddelerin pH sensörü olarak kullanılabilecekleri gösterilmiştir(Kaempgen ve diğ, 2006). Biyolojik sensörler, analitik, biyokimya ve mikroelektronik bilim dallarının birlikte uyumlu kullanılması ile oluşturulan cihazlardır. Bu cihazlar, bulanık biyolojik akışkanlar için kullanışlı olup, basit bir görünüşe

sahiptirler. Bir biyosensör, genel olarak, uygun bir enerji iletim cihazı ile yakın temasta olan bir biyolojik bileşenin kullanılması ile oluşur. Analiz çözeltisi ile biyolojik bileşenin biyokimyasal reaksiyonu sonucunda oluşan sinyaller, dedektörde elektrik sinyaline çevrilerek okunur. Biyolojik çözeltinin pH' sındaki değişime cevap olarak ölçülen iletken polimerin elektronik iletkenliğindeki değişiklik, biyolojik moleküller için sensör amaçlı kullanılabilir. İstenilen molekül tayini için polimer matriksi içine enzimin tutuklanması gereklidir(Sahmetlioglu ve diğ, 2006)(Yildiz ve diğ, 2007). Çözeltideki spesifik bir gaz veya iyonu tayin etmek için sensör olarak polipirolün uygulanması önemlidir. Polianilin ve türevleri alkol buharları için sensör olarak kullanılmaktadır(Xian ve diğ, 2006). Yeni iletken polimerler ilaç endüstrisinde ve tıp alanında sensör olarak kullanılmaktadır(Svirskis ve diğ, 2010).

- **Şarj Edilebilir Piller:** İletken polimerlerin elektrokimyasal metotla tersinir bir şekilde katkılanabilme yeteneği bu elektroaktif materyali şarj edilebilir pillerin yapımına aday hale getirmiştir. Islak ve kuru olarak tanımlanan şarj edilebilir piller iletken polimerlerden yapılmıştır. Aktif polimerik yapıdaki elektrot, pilin anodu veya katodu olabilir. Ancak genellikle anotta bulunur. Fakat şarj edilebilir pil yapımlarında sulu ortamdaki elektrolitlerin iyonik iletkenliğinin susuz elektrolitlere göre daha büyük oluşu gibi avantajları vardır. Genel olarak sulu elektrolitlerle yapılan çalısmalarda, susuz elektrolitlere göre daha küçük potansiyel ve daha düşük enerji yoğunluğu gerektirmektedir(Weng ve diğ, 2009)(Chang ve diğ, 2005).

- **Membranlar:** Membran teknolojisi geçtiğimiz yıllarda endüstride ve araştırma merkezlerinde çok dikkat çekmiştir. Biyoteknolojide veya atık su arıtımı alanlarında uygulanmak üzere kapsamlı ve ekonomik ayırma proseslerine artan bir ihtiyaç vardır. Elektrodiyaliz düşük işletim maliyeti gerektirmesinin yanı sıra, diğer işlemlerle kolayca kombine edilerek yapılan bir membran tabanlı ayırma prosesidir. İyon değişimli membranların yakınlarda bir gelişmeyle iyileştirilmiş termal, mekanik, kimyasal özellikleri ve daha düşük elektrik rezistansı, ilaç, gıda ve kimyasal proses endüstrilerinin spesifik uygulamalar için membran yapımındaki ilgiyi ortaya çıkarmıştır(Scherer ve diğ, 2001). Gazların ayrılması, kimyasal ayırma uygulamalarında çok geniş potansiyele sahip bir uygulamaalanıdır. Membranlar yoluyla gaz taşıma proseslerinde, elektronik olarak iletken polimerler, polimerin katkı seviyelerinin

değişmesine bağlı olarak yüksek seçicilik gösterir, çünkü membranın performansı onun mikro yapısına bağlıdır.

- **Fotoelektrokimyasal Hücreler:** Son yıllarda, güneş enerjisinin fotoelektrokimyasal hücreler tarafından kimyasal ya da elektrik enerjisine dönüştürülmesi ilgi çekici uygulama alanlarından birisi olmuştur. Çünkü bu tür hücrelerin üretilmesi basit ve maliyeti de düşük olmaktadır. Ancak, bu hücrelerde kullanılan yarı iletkenlerin band boşluklarının dar oluşu, bunların fotokimyasal bozunmalarına sebep olup uygulama alanlarına sınırlama getirmektedir. Bu hücrelerde kullanılan yarı iletken fotoanotların korunması amacıyla da, bu elektrotların üzeri polipirol, polianilin gibi iletken polimerlerle kaplanarak fotokimyasal bozunmaları en az seviyeye indirilmiş ve kararlılıkları arttırılmıştır. Bu tür bir çalışmada, ince platin film tabakası ile modifiye edilmiş olan silisyum fotoanodunun üzeri PPy ile kaplanmış ve bu işlemin elektrotu daha dayanıklı ve kararlı hale getirdiği gösterilmiştir. PPy kaplanmış olan bu elektrotun, platin kaplı silisyum elektrota göre daha yüksek fotovoltaj özelliğine sahip olduğu da belirtilmiştir(Skotheim ve diğ,1982).

- **İyon Seçici Elektrot Yapımı:** İletken polimerlerin, elektrokimyasal yöntemle çeşitli elektrotlar üzerinde sentezlenmelerinin yanında, inert elektrotlar üzerinde film halinde kaplanarak çeşitli organik, inorganik ve biyolojik molekül ve iyonlara karşı seçimli geçirgen olmaları, çok sayıda modifiye elektrot yapımlarına olanak vermiştir(Atılgan, Korkut Ozoner ve diğ, 2010).

- **Elektrokromik Cihazlar :** Elektrokromizm ilk önce inorganik malzemelerin kullanımıyla teknolojide yerini almış ancak inorganik malzemelerin maliyetlerinin yüksekliği ve renk çeşitliliklerinin azlığı nedenleri ile değişik alternatif arayışlar gündeme gelmiştir. Bu bağlamda iletken polimerler bilim adamlarının dikkatini çekmiş ve çalışmalar iletken polimerler üzerine odaklanmıştır.

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 konusu olmuştur. Elektrokromizm bir malzemeye uygulanan gerilim ile gözlemlenebilen tersinir bir renk değişimi olarak

adlandırılır. Elektrokromizm a) İki farklı renk arasında b) birden çok renk arasında c) 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. Bu konuda yapılmış birçok çalışma mevcuttur(Tarkuc ve diğ, 2007-2010).

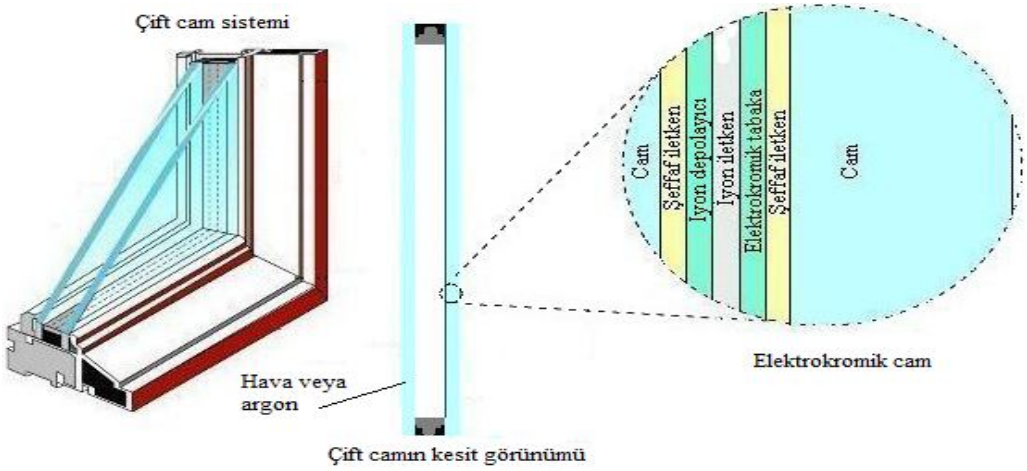
1.3. İletken Elektrokromik Polimerler

Elektrokimyasal yöntemle iletken polimer sentezi eskiden beri bilinen bir yöntem olup, değişik tekniklerle beraber günümüzde de sıkça uygulanmaktadır. Bu metotta, monomer uygun bir çözücü veya destek elektrolitle beraber polimerleşme hücresine konularak yapılan elektroliz sonucunda, elektrot yüzeyinde veya çözeltide polimer elde edilebilmektedir. Polimerleşme hücresi genellikle, çalışma, karşı ve referans elektrottan oluşan üç elektrotlu bir sistemdir. Hücre içine konulan sulu veya susuz ortamdaki monomer çözeltinin, dönüşümlü voltametri (CV) tekniği ile uygun bir voltamogramı alınarak sabit akım veya sabit potansiyelde polimerleşme gerçekleştirilmektedir. Burada dikkat edilmesi gereken nokta, monomerin yükseltgenme veya indirgenme potansiyelinde çözücü olarak, destek elektrolit ve elektronların reaksiyon vermemesidir. Monomerin indirgenmesi veya yükseltgenmesi ile oluşan radikal anyon veya radikal katyon zinciri büyümekte ve bunlar da iletken polimer zincirleri oluşturmaktadır. Elektrokimyasal polimerleşmede kontrollü potansiyel veya akım uygulaması (sabit potansiyel ve sabit akım elektroliz), başlangıcı ve bitiş basamaklarının kontrol edilebilmesi gibi üstünlükleri vardır. Bu yüzden kimyasal yönteme göre daha saf, yan ürünlerden ve kirlilikten arınmış ürünler elde etmek mümkündür (Batır, 2009).

Polimerde, iletkenliğin sağlanabilmesi için; yük taşıyıcılarının hem konsantrasyonları, hem de hareket etme kabiliyetleri yüksek olmalıdır. Bunu sağlayabilmek için; dopantlar kullanılmaktadır. Eğer, dopant kullanılmazsa, sadece termal uyarılmayla, yeni yük taşıyıcıları oluşmaktadır. Ancak bu sefer de, bu yük taşıyıcılarının konsantrasyonu çok düşük olmaktadır ve bu tür polimerlerin iletkenliği yalıtkanlardakine yakın olmaktadır. Bundan dolayı konjüge polimerlerin iletkenliği 10-10 S/m'den, 107 S/m'ye kadar geniş bir aralıkta değişebilmektedir.

İletken polimerlerin uygulama alanlarından biri; süperkapasitör ve elektrolitik tipi kapasitör yapımıdır. Ayrıca bazı iletken polimerlerin elektrokromik özellikleri, bu polimerlerin; yazın, güneş ışığı altında kararan "akıllı pencereler"de kullanımına imkân sağlamaktadır.

Elektrokromik camlar, geçirgenliklerinin uygulanan gerilime göre değiştirilebilir olması nedeniyle birçok alanda kullanılabilirler. Pencere camları, araba camları ve ekranlar bu uygulama alanlarından en önemlileridir. Normal bir elektrokromik camda geçirgenlik, genel olarak 0,2 ile 0,7 arasında değişmekle birlikte, özel olarak üretilen camlarda bu değerler 0,01 ile 0,9 arasındaolabilir (Lampert, 2004). Eğer elektrokromik cama uygulanan gerilim ters yönde uygulanırsa, cam tekrar eski geçirgenliğine sahip olur, yani renklenme ve şeffaflaşma reaksiyonları tersinirdir. Diğer taraftan, uygulanan gerilim değiştirilerek elde edilecek olan renklenme ayarlanabilir. Yani, kontrol edilebilir bir renklenme söz konusudur. Elektrokromik camı renklendirmek için kullanılan gerilim, genelde 2-3 Volt mertebesindedir. Bu yüzden gerek binaların dış cephelerinin kaplanması gerekse ekran amaçlı olarak kullanıldığında oldukça ekonomiktirler, fazla güç harcamazlar.



Şekil 1.3. Elektrokromik camların pencerelerde kullanımı(Lampert, 2004).

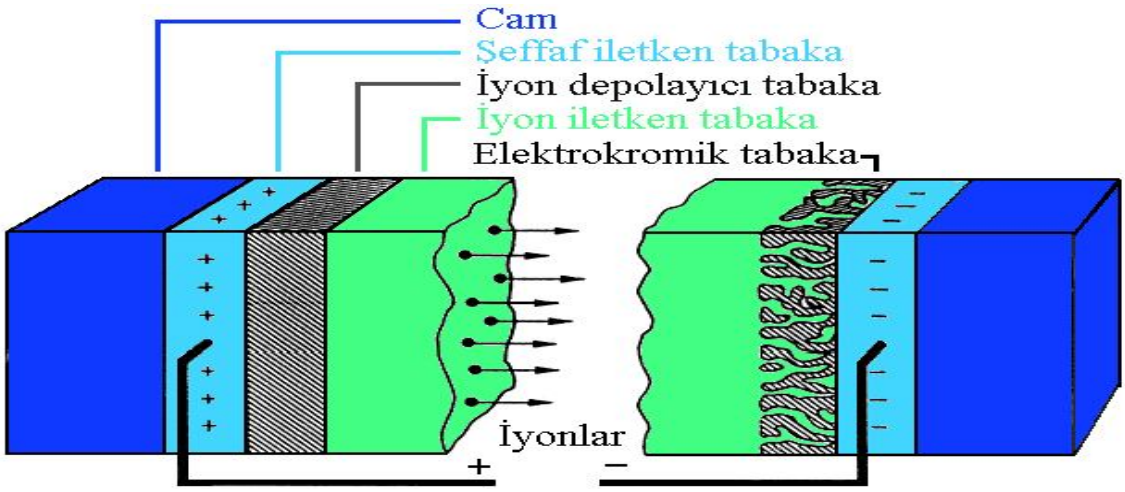
Elektrokromik camların pencerelerde kullanımı, Şekil 1.3'te gösterilmiştir. Görüldüğü gibi elektrokromik cam, çift cam sisteminin birbirine bakan yüzeyinden birini oluşturmaktadır. Her iki cam da elektrokromik cam olacak şekilde çift cam sistemleri de yapmak mümkündür. Ayrıca, şeffaf iletken tabaka üzerine enerji kaybını azaltıcı bir katman da kaplamak mümkündür.



Şekil 1.4 Farklı şiddetlerde renklendirilmiş elektrokromik camlar(Kim ve ark, 2006).

Şekil 1.4, elektrokromik cam kullanılan bir pencereyi göstermektedir. Şekilde, en üstteki 3 cam en koyu durumda, ortadaki 3 cam orta koyu ve en alttaki 3 cam ise en şeffaf durumdadır(Kim ve ark, 2006). Görüldüğü gibi, ışığın şiddeti kontrol edilebilmektedir. Elektrokromik camlar, diğer hiç bir malzemenin sahip olmadığı üstün özellikleri ile teknolojide oldukça farklı bir yer tutmaktadır. Bunlar; 2-3 Volt gibi bir gerilim uygulanması ile geçirgenliğinin değiştirilebilmesi, geçirgenliğinin uygulanan gerilimin şiddetine göre ayarlanabilmesi, sadece koyu ve açık rengin değil aradaki renk tonlarının da seçilebilmesi, sadece renk değişimi gerektiğinde yeniden gerilim uygulanmasının gerekmesi ve böylece büyük oranda enerji tasarrufu sağlaması rengini 12-48 saate kadar koruyabilmesi şeklinde sayılabilir. Sayılan bu parametrelerin gerçekleştirilmesinde kullanılan elektrokromik cihazın yapısı ve özellikleri aşağıda yer almaktadır.

Basit bir elektrokromik cihaz, Şekil 1.5'te görüldüğü gibi 7 katmandan oluşur (Granqvist, 1995). Elektrokromik cihazın verimini arttırmak, camdan kaynaklanan bazı olumsuz etkenlerden kurtulmak, dış etkenlere karşı sağlamlığını arttırmak veya cihazı neme karşı daha dayanıklı hale getirmek için başka katmanlar da eklenebilir.



Şekil 1.5. Elektrokromik cihazı oluşturan katmanlar(Granqvist, 1995).

Elektrokromik cihaz üretmek için önce camın üzerine şeffaf ve iletken bir tabaka, bu tabakanın üzerine de iyonların depolanacağı bir tabaka kaplanır. Başka bir camın üzerine ise yine şeffaf ve iletken bir tabaka, onun üzerine de elektrokromik tabaka kaplanır. Daha sonra bu iki kaplama bir araya getirilir ve bir iyon iletken tabaka yardımıyla birleştirilir. Böylece elektrokromik cihaz oluşturulur. Elektrokromik cihazın katmanlarının işlevleri aşağıda anlatılmıştır.

Elektrokromik cihazın her iki ucunda da şeffaf taşıyıcı bulunmaktadır. Şeffaf taşıyıcı olarak cam veya şeffaf plastik kullanılmaktadır. Cam, elektrokromik cihaza hem şeffaflık hem de darbe ve çizilme gibi dış ortam koşullarına karşı dayanıklılık sağlamaktadır. Elektrokromik cihazın esnek olmasının gerektiği durumlarda, cam yerine şeffaf plastikler kullanılmaktadır.

Elektrokromik cihazın her iki tarafındaki camların birbirlerine doğru bakan yüzleri iletken bir tabaka ile kaplıdır. Uygulamalarda en çok kalay katkılı indium tin oksit (ITO), kalay oksit (SnO_2) veya flor katkılı kalay oksit (SnO_2:F, FTO) kullanılır. Elektrokromik cihazın renk değiştirmesine neden olan gerilim, bu iki tabakaya uygulanmaktadır. Bu tabakaların direncinin az olması gerekmektedir ve uygulamalarda genelde birim alanının direnci 10-20 Ω olan iletken tabakalar kullanılır. Diğer taraftan bu tabaka, elektrokromik cihazın toplam geçirgenliğini etkilememelidir. Bu yüzden de bu tabaka sadece iletken değil, aynı zamanda şeffaf olmalıdır.

İyon depolayıcı tabaka, elektrokromik katmana gönderilecek olan iyonların depo edildiği tabakadır. Uygulanan gerilimin neden olduğu elektrik alan yüzünden iyonlar bu tabakadan çıkarak iyon iletken tabakayı geçerler ve elektrokromik tabakaya gelirler.

Elektrokromik tabakada renklenme reaksiyonu meydana gelir. Gerilim belirli bir yönde uygulandığı sürece iyonlar elektrokromik tabakada dururlar. Gerilim ters yönde uygulandığında iyonlar elektrik alan nedeniyle tekrar iyon depolayıcı tabakaya gelirler ve burada toplanırlar. İyon depolayıcı tabakayı daha aktif olarak kullanmak da mümkündür. İyon depolayıcı tabaka, aynı zamanda elektrokromik özellik gösteren bir tabaka olabilir. Böylece elektrokromik cihazda 2 tane elektrokromik tabaka olur. Bu tabakalardan biri iyon alınca renklenen, diğeri de iyon verince renklenen elektrokromik tabaka olmalıdır. Böylece, bir elektrokromik tabaka iyon aldığı için renklenirken diğer elektrokromik tabaka da iyon verdiği için renklenecek ve daha şiddetli bir renklenme elde edilecektir. Uygulamalarda genelde bu yöntem kullanılır.

Şeffaf iletken tabakalara uygulanan gerilim nedeniyle iyonlar, iyon depolayıcı tabakadan elektrokromik tabakaya doğru giderler. Bu iyonların iletimi, iyon iletken tabaka tarafından sağlanır. İyon iletken tabaka, elektrolit olabileceği gibi polimer de olabilir. Uygulamalarda en çok CPE(cross-linked polyether), gliserin, PEO (polyethylene oxide) gibi organik polimer elektrolitler, PVSA(poly vinyl sulphonic acid), PVA(poly vinyl alcohol), PMMA(poly methyl methacrylate), PSSA(poly styrene sulphonic acid) gibi organik polielektrolitler, β-Alumina, Cr_2O_3, HUP(hydrogen uranyl phospate), nasicon(sodium silicon conductor), Ta_2O_5 gibi inorganik elektrolitler kullanılmıştır (Monk ve diğ, 1995). İyon iletken tabaka, iyonların rahatça hareket etmesine izin verecek bir malzeme olmalıdır. İyonların hareket yeteneği (mobilite) ve ne kadar çabuk elektrokromik tabakaya girip çıkabildikleri, renklenme hızını belli eden en önemli faktörlerdendir.

Elektrokromik tabaka, renklenme reaksiyonunun meydana geldiği tabakadır Elektrokromik cihaz bir bütün olsa da aslında reaksiyon sadece bu tabakada meydana gelir. Karşıdan bakmakta olan kişi, tüm cam renkleniyor gibi görür. Elektrokromik tabaka, kaplamada kullanılan kimyasal malzemeye göre anodik veya katodik olarak renklenebilir. İyon verdiğinde renklenen malzemeler “anodik”, iyon aldığında renklenen malzemeler “katodik” olarak isimlendirilir (Granqvist, 1995).

1.4. Benzo[c]sinnolin

Konjuge polimerler, organik ışıklı diyotlara, fotovoltaik hücrelere, ince film transistörlere çok çeşitli uygulaması yapılabildiğinden yoğun araştırma aktivitelerinin ilgi odağı haline gelmiştir. İnorganik emsalleri ile kıyaslandığında, konjuge polimerler kolaylıkla işlenebilir ve çok düşük maliyetlerle üretilebilir.

Bunlara örnek olarak; Benzo[c]sinnolin ve türevleri verilebilir. Bu polimerler yüzeyseldir ve azot içerikli heterosikliklere ayrılır. Onlar da fizyolojik olarak aktif moleküller olarak rapor edilmiştir.

Benzo[c]sinnolin mutajenik aktiviteye sahiptir (Leary 1983). 5,6-dihidrobenzo[c]sinnolinin siklik biasetil türevlerinin antiromatizmal etki gösterdiği bilinmektedir (Matter 1958, Erlenmeyer 1958). Bazı benzo[c]sinnolin türevlerinin kansere karşı (Ashby 1980), antimikrobiyal (Minagava 1993), ve herbisit (Enstwistle 1981) aktivite gösterdiği bilinmektedir. 3,8-Diaminobenzo[c]sinnolinin kullanım alanları literatürde çok fazla olmayıp neredeyse tamamı patentlidir. Tekstil endüstrisinde elyaf üretiminin artması, yeni boyarmaddelerin sentezlerinin geliştirilmesini gerektirmektedir. Azo boyarmaddeleri iyi haslık özelliklere sahip olması ve üretiminin ucuz olması nedeniyle dikkat çekmektedir.

2. KAYNAK ARAŞTIRMASI

Benzo[*c*] sinnolin ilk kez 1891 yılında Täuber tarafından 2,2'-dinitrobifenilin sodyum amalgamı ile indirgenmesiyle elde edilmiş ve difenilazon olarak adlandırılmıştır. 1896 yılında Täuber tarafından fenazon olarak adlandırılan benzo[*c*]sinnolin, 2,2'-dihidrazinobifenilin sulu HCl'li ortamda 150 ^{o}C'ye ve bu maddenin biasetil türevinin 240 ^{o}C'ye ısıtılmasıyla elde edilmiştir. Benzo [*c*]sinnolin için 1950 yılından sonra bu ad kullanılmaya başlanmıştır. Benzo[*c*]sinnolin bugün IUPAC sistemine göre diazafenantren olarak adlandırılmaktadır. Aşağıda benzo[*c*]sinnolin ve azobenzen türevlerinin elektrokimyasal özelliklerinin belirlendiği çalışmalardan bazıları özetlenmiştir.

Ross ve arkadaşlarının 1952 yılında yapmış oldukları 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 *E1/2*=-0,41 V, *E1/2*= 0,67 V ve *E1/2*=-1,08 V yarıdalga potansiyel değerlerinde 2 elektron alarak dihidrobenzo[*c*]sinnoline indirgendiği ifade edilmiştir. Her üç pH değerinde de iki elektronlu tek bir indirgenme piki gözlenmiştir. Çalışmada ilkoviç eşitliğinden yararlanarak difüzyon katsayısı hesaplanmış ve 25 ^{0}C'de $4,26 \times 10^{-6}$ cm^2/s^{-1} olarak bulunmuştur.

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

Laviron 1979 yılında, benzo[*c*]sinnolinin pH=8,70'de Britton Robinson tamponunda, 0,1 M NaCl destek elektroliti kullanarak sulu ortamda CV çalışmaları yapılmıştır. CV'de simetrik dalga gözlediği için adsorpsiyondan şüphelenilmiş ve adsorpsiyon parametreleri geliştirilmiştir. Benzo[*c*]sinnolinin, fenazin ve azobenzenlerin kuvvetli bir şekilde adsorbe oldukları belirtilmiş, ve adsorpsiyonun

Langmuir İzotermine uyduğu belirtilerek adsorpsiyon parametreleri geliştirilmiştir. Çalışması 3×10^{-6} M derişimde gerçekleştirilmiş ve değerini 0,5 k_s değeri 38,9 s^{-1} olarak hesaplanmıştır.

Degrand ve arkadaşları 1980 yılında bazı halkalı bileşiklerin bir basamaklı sentezini DMF ortamında civa havuzunda ve indirgenebilen dielektrofiller varlığında elektrokimyasal olarak gerçekleştirmişlerdir. Doymamış bileşikler olarak aktif olefinler, aromatik schiff bazları, azo, nitrozo ve nitro bileşiklerini elektrofil olarak da tri veya tetrametilen bromür, suksinilklorür ve 4-bromobutilklorür kullanılmıştır. Siklohekzan, piperidin, pirolidin, hekzahidropiridazin, terahidropridazinon, tetrahidropiridazinedione, tetrahidroksazin, isoksazolidin ve spirolaktan türevlerinin elektrokimyasal olarak sentezi gerçekleştirilmiştir. Benzo[*c*]sinnolini DMF ortamında elektrokimyasal olarak indirgeyerek, elektrofil olarak 1,4 dibromobütanın bulunduğu ortamda ve 1,5 V'luk bir potansiyel uygulayarak % 78 verimle aşağıda verilen bileşik izole edilmiştir. Bunu da molekül içi alkilasyonun, moleküller arası alkilasyondan daha hızlı olmasına bağlanmıştır.

Herlem ve Amerongen tarafından 1980 yılında yapılan çalışmada -40 ^{0}C'de on tane bileşiğin sıvı amonyak çözeltisinde dönüşümlü voltametri tekniğini kullanarak platin disk elektrodundaki elektrokimyasal davranışları incelenmiştir. Elektrokimyasal davranışı incelenen maddelerden azobenzen, piridazin, sinnolin, benzo[*c*]sinnolin ve 4,4'-azobi-(piridin-N oksit) moleküllerinin ilk elektron aktarımının tersinir olduğu ve kararlı radikal anyon oluşturduğu, ikinci elektron aktarımında ise dianyon oluştuğu ileri sürülmüştür. Elektrokimyasal davranışı incelenen diğer bileşikler (azoksibenzen, 3-amino-1,2,4-triazin, piridin N-oksit, 8-azadenin ve 1H-tetrazol) için elektrokimyasal indirgenme mekanizmalarının daha karışık olduğu ifade edilmiştir.

Laviron ve Roullier tarafından 1980 yılında yapılan çalışmada, benzo[*c*]sinnolinin BR tamponunda pH=12,8'de 0,1 M KNO_3 destek elektroliti kullanarak ve $C=3,3\times10^{-5}$ M derişiminde LSV tekniği ile indirgenme mekanizması açıklanmıştır. Çalışmalarında benzo[c]sinnolin, dihidrobenzo[*c*]sinnolin sisteminin kuvvetli bir şekilde elektrot yüzeyine adsorbe olduğunu belirterek pH = 12,8'de k_s degeri 630 s^{-1} olarak hesaplanmıştır.

Millefiori'nin 1980 yılında yapmış olduğu çalışmada su, fenol, benzoik asit ve perklorik asit gibi çeşitli proton vericilerin varlığında asetonitril ortamında benzo[*c*]sinnolinin indirgenme mekanizması incelenmiştir. Çalışmada, çalışma elektrodu olarak cıva elektrot, referans elektrot olarak doymuş kalomel elektrot, destek

elektrolit olarak tetraetilamonyum perklorat kullanılmıştır. Bu çalışmada benzo[*c*]sinnolinin aprotik ortamda iki tane birer elektronlu iki tanede iki elektronlu indirgenme piki olduğunu ve son indirgenme ürününün 2,2' diaminobifenil olduğu gözlenen üç indirgenme pikine ait yarı dalga potansiyelleri sırasıyla $E_{1/2}$≈-1,554 V, $E_{1/2}$≈-1,863 V ve $E_{1/2}$≈-2,40 olarak belirtilmiştir. Çeşitli proton vericilerin ortama eklenmesiyle bu dalgalarda ya kaymalar ya da protonlanan yeni türlerin indirgenmesinden oluşan yeni indirgenme pikleri gözlenmiştir. Asetonitril ortamına su eklenmesi ile birinci indirgenme pikinin akımının ikinci indirgenme pikine göre arttığı ve daha pozitif potansiyellere kaydığı gözlenmiş ve % 99 AN (Asetonitril) ortamında bu iki indirgenme pikinin iki elektronlu tek bir pik olarak ortaya çıktığı belirtilmiştir. Ortama fenol eklendiğinde ön dalga adını verdikleri ve birinci dalgadan daha pozitif potansiyelde (-0,25 V) yeni bir dalga gözlenmiştir. Bu ön dalganın fenol ile benzo[*c*]sinnolin arasında olusan kompleksin, hidrojen bağı oluşumundan kaynaklandığı şeklinde açıklanmıştır. Ortama benzoik asit ilavesinden sonra iki tane ön dalga gözlenmiştir. Gözlenen ilave ön pik benzoik asidin fenolden daha kuvvetli proton verici olduğundan büyük olasılıkla protonlanmış benzo[*c*]sinnoline ait olabileceği şeklinde açıklanmıştır. Perklorik asit ilavesi ile ilk dalgadan daha pozitif potansiyel değerinde (-1,00 V) bir indirgenme piki gözlenmiştir. Bu pikin protonlanmış benzo[c]sinnoline ait olduğu ifade edilmiştir. Birinci dalganın mono anyon oluşumu için tersinir bir dalga olduğunu ikinci dalganın ise dianyona gidiş olduğu vurgulanmıştır. Proton vericilerin derişimine bağlı olarak iki tane bir elektronlu indirgenme pikinin asit derişim ve kuvveti arttıkça iki elektronlu tek bir pike dönüştüğü belirtilmiştir.

Armand ve arkadaşları, 1983 yılında asetonitril ortamında ve cıva havuzunda, metilkloroformat varlığında çeşitli doymamış bileşiklerin indirgemesiyle, mono ve dikarboksilli türevleri elde edilmiştir. Doymamış bileşikler olarak olefinler, ketonlar, aromatik schiff bazları ve nitro bileşikler kullanılmış ve indirgenen türe ve indirgenme ürününe bağlı olarak mekanizmalar önerilmiş ve kinetik parametreler hesaplanmıştır.

Mugnier ve Laviron 1988 yılında yaptıkları voltametrik çalışmada, çalışma elektrodu olarak platin disk elektrot, destek elektrolit olarak tetrabutilamonyum hekzaflorofosfat tuzu, potansiyel kontrollü bulk elektroliz çalışmalarında platin levha kullanılmıştır. Çözücü olarak tetrahidrofuran (THF) kullandıkları deneylerde benzo[*c*]sinnoline (ARNNAR) ait birer elektronlu iki dalga gözlenmiştir. Birinci indirgenme pikinin yarı dalga potansiyelini $E_{1/2}$≈-1,55 V, ikinci indirgenme pikinin yarı dalga potansiyeli $E_{1/2}$≈-2,16 V'da gözlenmiştir. Birinci katodik pikin indirgenme

potansiyelinde yaptıkları elektroliz deneylerinde, $ARNNAR^-$ anyon radikal olduğu gözlenmiş ve bu da ESR ile karakterize edilmiştir. İlk indirgenme piki sonucunda oluşan anyon radikalin ortamda bulunan safsızlık derecesindeki su ve destek elektrolitten alınan bir protonla bir radikale ve bu radikalin disproporsiyonlanma ile benzo[*c*]sinnolin ve dihidrobenzo[*c*]sinnoline dönüştüğü açıklanmaktadır. Benzo[*c*]sinnolinin iki elektron indirgenmesiyle oluşan $ARNNAR^{2-}$ dianyonunun güçlü bir baz oluşturduğunu ve safsızlık derecesindeki suyla veya destek elektrolitle protonasyon reaksiyonu meydana getirdiği belirtilmiştir.

Gupta ve Raina 1988 yılında benzo[*c*]sinnolinin cis-azobenzenlere yapısal olarak çok benzediğini ama elektrokimyasal olarak çok farklı indirgenme mekanizmalarına sahip oldukları belirtilmektedir. Araştırmacılar benzo[*c*]sinnolinin geniş bir pH aralığında indirgenmesinin çalışılamayacağını ve Stafford tamponunda $E_{1/2}$–pH arasında iyi bir korelasyon olmadığı belirtilmiştir. Gupta ve Raina benzo[*c*]sinnolinin damlayan cıva elektrotta, Stafford tamponunda (1:5 EtOH+Tampon) ve $(Me)_4NCl_4$ destek elektroliti kullanarak % 20 etanol ortamında, $C=1\times10^{-2}$ M derişimde polarografik indirgenme mekanizması açıklanmaya çalışılmıştır ve Cd(II) ve Zn(II) komplekslerinmi hazırlayarak komplekslerin oluşum sabitleri ve termodinamik verileri tayin edilmiştir. Gupta ve arkadaşlarının yapmış oldukları çalışmada Stafford tamponunda iki tane indirgenme piki gözlenmiştir. Bu indirgenme piklerinden birincisinin iki elektronlu ve tersinir, ikincisinin ise iki elektronlu ve tersinmez pikler oldukları belirtilmiştir. Dönüşümlü voltametri (CV) ve potansiyel kontrollü elektroliz (BE) tekniklerini kullanarak elektron sayıları hesaplanmıştır ve bir mekanizma önerilmiştir. Sabit potansiyelli elektrolizde -0,50 V potansiyel uygulayarak yaptıkları elektroliz sonunda 2 elektron, -1,50 V potansiyel uygulayarak yaptıkları elektroliz sonunda da 4 elektron gözlenmiştir. Ürünleri (TLC) kromatografik olarak tayin edilmiştir ve R_f değerlerini bularak bunların dihidro ve tetrahidro ürünleri olabilecekleri belirtilmiştir. Kromotografik analizleri amonyak ile doyurulmuş n-butanol içeren çözücü sisteminde gerçekleştirilrmiştir ve R_f değerleri sırasıyla 0,37 ve 0,33 olarak bulunmuştur. Benzo[*c*]sinnolinin hafif asidik ortamlarda $2H^+ + 2e^-$ mekanizmasına göre dihidro türevine indirgendiğini, dihidro türevinin de muhtemelen hızlı bir protonlanmayı takiben bir elektronla anyon radikale dönüştüğü belirtilmiştir. Oluşan kararsız anyonun ise yine protonlanma ve bir elektron aktarımıyla kinoid yapıya dönüştüğü vurgulanmıştır. Yine bu çalışmada, birinci pikin çok yakınında ekstra bir pik

olarak adlandırdıkları ve daha düşük tarama hızlarında gözlenen bir pikin varlığından bahsedilmiştir ancak bu pik hakkında ayrıntılı bir bilgi vermemişlerdir.

Garrido ve arkadaşları 1992 yılında yapmış oldukları çalışmada, benzo[*c*]sinnolin ve dihidrobenzo[*c*]sinnolininin cıva elektrot yüzeyine kuvvetli bir şekilde adsorbe olduğu dönüşümlü voltametri çalışmaları sonucunda gösterilmiştir. Adsorpsiyonun Langmuir izotermine göre, meydana geldiği belirtilmiştir. % 5'lik etanol su ortamında pH ≈11,0'da -0,8 V civarında anodik ve katodik pikler gözlenmiş ve indirgenmenin iki elektronlu tersinir bir indirgenme olduğu belirtilmiştir. Aynı çalışmada derişimin 1×10^{-5} M olduğu durumlarda dihidrobenzo[*c*]sinnolinin elektrot yüzeyine kuvvetli bir şekilde adsorbe olduğu ve iki tabakalı bir adsorpsiyon yaptığı vurgulanmıştır.

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

Zhao ve ark 2009 yılında bir çalışmada saydam, iletken ve üniform grafen filmler polianilinin elektrokromik cihazlarında elektrot olarak hazırlanmıştır ve kullanılmıştır. Polianilin filmleri grafit ve indium tin oxide (ITO) da benzer elektrokimyasal ve spektroelektrokimyasal özellikler gösterdiği saptanmıştır. Ancak grafen elektrotlar sulu asidik elektrolitlerde ITO'dan daha yüksek elektrokimyasal kararlılığa sahiptir. Elektrokromik cihazların grafen elektrotla olan performansları ITO elektrotla kıyaslanırsa daha küçük düşüşler gösterdiği saptanmıştır. 300 döngüden sonra grafen elektrotla çalışılan elektrokromik cihaz ITO ile çalışılan cihaza göre daha büyük optik kontrasta sahip olduğu saptanmıştır.

Çamurlu ve arkadaşlarının 2008 yılında yapmış oldukları çalışmada; 1-benzil-2,5-di(tiyofen-2-il)-1H-pirol ve 3,4-etilendioksitiyofen (EDOT)' un elektrokimyasal polimerizasyonu gerçekleştirilmiştir. Sentezledikleri polimer arzu edilen multikromik özelliklere sahip yeni malzemelerin gelişiminde kullanılmıştır. Sonuç polimerin kısa renk değiştirme zamanına, yüksek optiksel kontrasta sahip olduğu ve bordo şarabı

kırmızısı, sarı, yeşil ve mavi renkler arasında renk değişiklikleri gösterdiği vurgulanmıştır. Bir uygulama olarak indiyum tin oksit (İTO)/kopolimer/jel elektrolit/ PEDOT/ İTO konfigürasyonlu elektrokromik cihazlarda kullanılmıştır. Anodik ve katodik renklenen tabakalar olarak kopolimer ve PEDOT kullanılmıştır. Cihazda uygulanan potansiyel üzerine geniş bir renk değişimi, kısa renk değiştirme zamanı gibi sonuçlar elde edilmiş ve bu sonuçlarla elde edilen kopolimerin elektrokromik cihaz uygulamalarında başarıyla kullanıldığı kanıtlanmıştır.

2007 yılında Ak ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada; yeni tiyofen kökenli 5,12-dihidrotiyano[3',4':2,3][1,4]dioksokino[6,7-b]kinoksalin monomeri sentezlenmiştir. Monomerin kimyasal yapısını ^{1}H-NMR, FTIR ve kütle spektroskopisi teknikleri ile karakterize edilmiştir. 5,12-dihidrotiyano[3',4':2,3][1,4]dioksokino[6,7-b]kinoksalin' in elektrokimyasal polimerizasyonu ile elde edilen sonuç polimer poli (5,12-dihidrotiyano[3',4':2,3][1,4]dioksokino[6,7-b]kinoksalin)' in karakterizasyonu yapılmıştır. Polimer filmlerin spektroelektrokimyasal ve elektrokromik özellikleri de araştırılmıştır. Poli (5,12-dihidrotiyano[3',4':2,3][1,4]dioksokino[6,7-b]kinoksalin), politiyofene göre düşük yükseltgenme potansiyeli (0,9V) ve düşük bant aralığına (1,73 eV) sahip olduğu bulunmuştur. İlave olarak poli (5,12-dihidrotiyano[3',4':2,3][1,4]dioksokino[6,7-b]kinoksalin)ile poli(3,4 etilendioksitiyofen) (PEDOT)' tan dual tip polimer, elektrokromik cihaz yapılmıştır. Elektrokromik cihazın spektroelektrokimyası, elektrokromik değişimi, kararlılığı ve renk değiştirme zamanı çalışılmıştır. Polimerin iyi bir renk değiştirme zamanına, uygun geçirgenliğe ve optiksel hafızaya sahip olduğu rapor edilmiştir.

Tarkuç ve arkadaşları tarafından 2007 yılında yapılan çalışmada 1-benzil-2,5-di(tiyofen-2-il)-1H-pirol' ün çözünür iletken polimerinin elektrokromik özellikleri incelenmiştir ve yeni bir politiyofen türevi hem kimyasal hemde elektrokimyasal olarak sentezlenmiştir. Kimyasal yükseltgenme metodu ile sentezlenen polimeri organik çözücülerde çözülmüş ve karakterizasyon işlemi ^{1}H-NMR, ^{13}C-NMR spektroskopisi ile yapılmıştır. Kimyasal olarak sentezlenen polimerin sayıca ortalama molekül ağırlığı GPC ile Mn: $8x10^{3}$ olarak bulunmuştur. 1-benzil-2,5-di(tiyofen-2-il)-1H-pirol' ün elektrokimyasal yükseltgenme polimerizasyonu, asetonitrilde $NaClO_4$/$LiClO_4$ destek elektrolitleri varlığında potansiyodinamik metodla yapılmıştır. Elde edilen polimerin karakterizasyonu CV, FTIR, SEM ve UV-Vis spektroskopisi ile gerçekleştirilmiştir. Poli (1-benzil-2,5-di(tiyofen-2-il)-1H-pirol)' ün elektriksel iletkenliği dört nokta tekniği

ile ölçülmüştür. Polimerin spektroelektrokimyasal analizi sonucu elektronik band aralığının 1,9 eV olduğu bulunmuştur. Polimerin tamamen indirgenmiş halde hafif gri renkte ve tamamen yükseltgenmiş halde koyu gri renkte olduğu belirtilmiştir. Poli (1-benzil-2,5-di(tiyofen-2-il)-1H-pirol)' ün değişim kabiliyeti denetlenmiş ve % geçirgenliği %12 olarak bulunmuştur. Poli (1-benzil-2,5-di(tiyofen-2-il)-1H-pirol)/PEDOT' u kullanarak sandviç konfigürasyonunda dual tip tamamlayıcı renkli elektrokromik cihaz (ECD) tasarlanmıştır. ECD' nin spektroelektrokimyası, değişim kabiliyeti ve optiksel hafızası araştırılmıştır.

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 kopolimer elektrokimyasal olarak sentezlenmiş ve karakterize edilmiştir. Ortamda bulunan monomerlerin yükseltgenmeye başladığı potansiyellerinin göreceli olarak birbirine yakın olduğu gösterilmiştir, böylece elektrokimyasal kopolimerizasyonun kolayca gerçekleştiği kanıtlanmıştır. Sonuç polimerin elektrokimyasal metotları, FTIR, ^{1}H NMR ve UV-Vis analizleri ile kopolimerin kendi homopolimerin bileşiminden veya karışımından daha çok tercih edildiği kanıtlanmıştır. 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 olduğu ortaya çıkarılmış ve kopolimerin çeşitli potansiyeller altında altı farklı renk gösterdiği belirlenmiştir. Kopolimerin nötral basamağında $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişi 535 nm' de absorpsiyon piki gösterdiği tespit edilmiştir ve Eg (band aralığı) değeri 1.78 eV olarak hesaplanmıştır. Kopolimer filmin maksimum optiksel kontrastını (ΔT%) %31ve renk değiştirme zamanı ise 1,2 s olarak hesaplanmıştır. 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 olduğu belirtilmiştir. Yeni multikromik kopolimerin 345 ºC' de termal kararlılık ve 1,39 V' da elektrokimyasal kararlılık gösterdiği vurgulanmıştır. Ayrıca SEM görüntülerine göre kopolimer filmin yüzey görüntüsünün kendi polimerinin yüzey görüntüsünden daha az pürüzlü olduğu belirtilmiştir.

Chen ve arkadaşlarının 2010 yılında elektrokromizm üzerine yaptıkları çalışmada di(p-tolil)fenilamin ve okzadiazol yan gruplarının varlığında ve onlarsız 2,5-dioktiloksi-1,4-fenilenvinilen ve tertiyofen türevlerinin karışımlarından Witting–Horner reaksiyonu yardımıyla üç yeni konjuge polimeri (P1, P2 ve P3) sentezlenmiştir. Di(p-

tolil)fenilamin ve okzadiazol yan gruplarının optiksel, elektrokimyasal ve fotovoltaik özelliklerdeki etkisi araştırılmıştır. Di(p-tolil)fenilamin ve okzadiazol yan gruplarının P2 ve P3' ün zincirinin içerisine girdiklerinde Di(p-tolil)fenilamin ve okzadiazol yan gruplarının olmadığı P1' den daha geniş ve daha güçlü absorpsiyon gösterdiği belirlenmiştir. Fotovoltaik hücreleri, sırasıyla 1:4 oranında verici ve alıcı olarak sentezlenen polimerler ve [6,6]-fenil-C_{61}-bütirik asit metil ester kullanarak üretilmiştir. P2 kökenli cihazın sahte güneş ışığı AM 1.5 G (100 mW/cm^2) altında %1,75 maksimum güç dönüştürme yeteneği gösterdiği ortaya çıkarılmıştır.

Ma ve arkadaşlarının 2008 yılında yaptıkları çalışmada, polietilen teraftalat plastik kaplı indiyum tin oksit temelli esnek bir elektrokromik cihazın dizaynı, üretimi ve karakterizasyonu tartışılmıştır. Çalışmada elektrokromik malzeme filmi (3,4-(2,2-dimetilpropilendioksi)tiyofen) iken iyon depolama tabakası olarak davranan cihazın karşı tabakasının vanadyum oksit titanyum oksit (V_2O_5/TiO_2) karışımı film olduğu vurgulanmıştır. Elektrolit tipi çözeltiyi iyonik transfer tabakası olarak kullanılmıştır ve çalışma ile karşıt tabaka arasında sandviçlenmiştir. Cihazın, 580 nm dalga boyunda maksimum kontrast oranı ile koyu mavi renk ve şeffaf renk arasında ışık geçirgenliği gösterdiği tespit edilmiştir. Diğer önemli özellikleri olan renk değiştirme zamanı, raf ömrü ve renk yeterliliği geliştirilmiştir.

Ahmet Yetkin ve çalışma grubu 2010 yılında N-(Ferrosenilmetil)-fenilendiaminin sentezi, elektropolimerizasyonu ve spektroelektrokimyasal karakterizasyonu ile ilgili çalışmalar yapmışlardır. Sonuç olarak, hem sabit potansiyel elektrolizi ile hem de sürekli gerilim taraması ile elde edilen polimerin görünür bölgede absorpsiyon yaptığı ve absorpsiyonun polimerlerin farklı redoks hallerine karşılık gelen farklı gerilimlerin uygulanması ile değiştiği belirlenmiştir. Bu sonuç her iki elektropolimerizasyon yöntemi ile elde edilen polimerin elektrokromik uygulamalar için kullanılabileceği gösterilmiştir.

Asılı ferrosen birimlerine sahip olan bir elektro-aktif ve iletken polimer, sentezlenmiş monomerin elektrokimyasal polimerizasyonundan elde edilmiştir. N-(ferosenilmetil)-o-fenilendiamin 0.1 M tetrabutilamonyum perklorat / asetonitril ortamda. Poli-N-(ferrosenilmetil)-o-fenilendiamin (poli-FMOPD) hem indiyum kalay oksit kaplı cam elektroda ve hem de Pt elektroda potansiyodinamik ve potansiyostatik

olarak kaplandı. Poli-FMOPD filmi voltametri, kronoamperometri, elektrokimyasal empedans spektroskopi, kuru iletkenlik ölçümleri, ultraviyole-görünür absorpsiyon spektroskopisi, Fourier dönüşümü kızılötesi spektroskopi, taramalı elektron mikroskobu ile karakterize edildi. Elektropolimerizasyon sırasında, tarama aralığına bağlı olarak polimer filmlerin elektriksel iletkenliği 1.0×10^{-1} S cm^{-1} ve 4×10^{-2} S cm^{-1} olarak tespit edilmiştir. Polimer filmin elektroaktivitesi indirgenmiş ve okside olmuş durumlar arasında yüzlerce çevrim sonra saklanır. Spektroelektrokimya analizi polimer filmin, nötr ve indirgenmiş / okside formları arasında belirgin renk değişikliklerinin tersinir bir çevrim olduğunu ortaya koymaktadır. Polimer film için maksimum optik zıtlık(ΔT%) sırasıyla (0.00 V)-(1.20 V) ve (− 0.50 V)-(− 1.70 V) aralıklarında 480 nm de %18 ve % 37 olarak ölçüldü. π–π* geçişleri için başlangıç enerjisi gibi, optik enerji bant aralıkları 1.89 eV, 1.85 eV ve poli-FMOPD nötr, indirgenmiş ve oksitlenmiş durumlar için 1.88 eV olarak hesaplanmıştır.

3. MATERYAL VE YÖNTEM

3.1. Deneylerde Kullanılan Kimyasal Maddeler, Aletler ve Cihazlar

3.1.1. Kimyasal maddeler

Çizelge 3.1. Deneylerde kullanılan kimyasal maddeler

Kullanılan Kimyasal Maddeler	**Temin Edildiği Firma**	**Saflık Dereceleri/%**
3,8-diaminobenzo[c]sinnolin-5-oksit	Ankara Üniversitesi Prof.Dr. Emine Kılıç ve araştırma grubu tarafından sentezlenmiştir	Yüksek saflıkta
Sülfürik asit (H_2SO_4)	Merck	%98
Toluen	Emsure	%99
Etil Asetat	Merck	%99,5
Tetrabütilamonyum hidroksit (TBAOH)	Fluka	%40
Asetonitril	Merck	%99
Perklorik asit	Aldrich	%99,8
Metilen klorür (CH_2Cl_2)	Sig-aldrich	%99
Metanol (CH_3OH)	Merck	%99
Azot gazı	Bursan A.Ş.	%99,99

3.1.2. Destek Elektrolit

Bu çalışmada destek elektrolit olarak tetra-n-butil amonyum perklorat (TBAP) kullanıldı. TBAP, perklorik asitin (Aldrich) tetra-n-butilamonyum hidroksit (Fluka) (% 40'lık sulu çözeltisi) ile tepkimesi sonucu elde edildi. Destek elektrolit tuzu 1:9 oranında su-etil alkol karışımında kristallendirilerek yüksek vakum altında 120 ^{o}C'de 12 saat kurutulup azot atmosferinde saklandı.

3.1.3. Elektrotlar

Elektrokimyasal deneylerde, çalışma elektrodu olarak Pt disk (A=2,01x10^{-2} cm^2), referans elektrodu olarak Ag/AgCl ve karşıt elektrot olarak Pt tel elektrot kullanıldı. FTIR ve UV spektroskopisi ile incelenecek örneklerin hazırlanmasında ise çalışma elektrodu olarak 7x50x0,5 mm SiO_2 pasifleştirilmiş çift yüzeyi kaplı CD-501N-CUV nolu ITO (R_S=8-12Ω) elektrot kullanıldı.

Elektrokimyasal çalışmalarda kullanılan katı çalışma elektrotlarının yüzeylerinin son derece temiz olması gerekmektedir. Bu nedenle, her bir maddeyle ilgili yeni bir elektrokimyasal çalışmaya başlamadan önce kullanılacak elektrotlar, BASİ temizleme kitinden yararlanılarak temizlendi. Bu temizleme kitlerinde 1, 3 ve 15 μm boyutlarındaki alüminadan hazırlanmış yüzey temizleme süspansiyonları ve üzerinde dairesel hareketler çizilerek temizleme yapılmasını sağlayan yüzey temizleme petleri bulunmaktadır. Elektrotları temizlemeye başlamadan önce, uygun temizleme pedi seçilerek, kullanılacak kısmı az miktarda saf suyla ıslatıldı. Üzerine önce büyük boyutta alüminadan hazırlanan yüzey temizleme süspansiyonundan birkaç damla damlatılarak dairesel hareketlerle elektrot yüzeyi temizlendi. Daha sonra aynı işlemler, daha küçük boyutlardaki alüminadan hazırlanan yüzey temizleme süspansiyonlarıyla da tekrarlandı. Yüzeyi temizlenen elektrot son olarak önce asetona sonra destek elektrolit çözeltisine daldırılarak ultrasonik banyoda 5'er dakika tutuldu ve böylece kullanıma hazır hale getirildi.

3.1.4. Kullanılan Cihazlar

ITO elektrotta elde edilen polimerin yapısal analizinde FT-IR spekrumları için Perkin Elmer model spectrum 100 spektrometre kullanıldı.

ITO elektrot üzerine kaplanan polimerlerin yüzey mikrografları için değişik büyütmeler kullanılarak JEOL JSM-5600LV model taramalı elektron mikroskobu kullanıldı.

Spektroelektrokimyasal çalışmalar için kullanılan spektrometre Ocean Optics HR 4000 spektrometredir ve polimerizasyon için yapılan çalışmalar kuvartz hücrede (1 mm geçiş yollu), polimerin incelenmesi için yapılan çalışmalar ise 1cm geçiş yollu kuvartz hücrede gerçekleştirilmiştir (Şekil 3.1).



Şekil 3.1. Spektroelektrokimyasal çalışmalarda kullanılan hücreler

Kolorimetri ölçümleri için kullanılan spektrometre Ocean Optics HR 4000 spektrometredir.

Deneylerde kullanılan potansiyostatlar Ivium Compactstat ve CH instruments'dir. Elektrokimyasal deneylerin tümü ve polimerizasyon oksijenden arıtılmış azot gazı ortamında referans elektrot, karşıt elektrot ve çalışma elektrodu içeren üç elektrodlu bir sistemde gerçekleştirildi. Şekil 3.2 deney düzeneği elektrokimyasal hücreler verilmiştir.



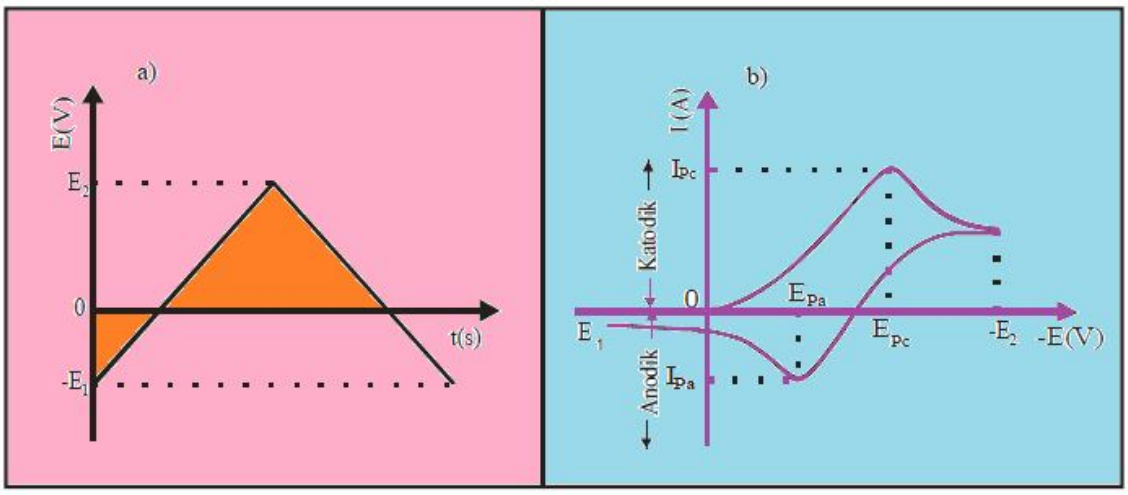
Şekil 3.2. Elektrokimyasal hücre ve deney düzeneği

3.2. Kullanılan Yöntemler

3.2.1. Dönüşümlü Voltametri

Dönüşümlü voltametri yöntemi kullanılarak elektrokimyasal bir sistemin özellikleri hakkında bilgi edinilebilmektedir. Ayrıca elektron transfer reaksiyonlarının ve kinetik özelliklerinin anlaşılmasını sağlamaktadır. Bu metot değişen ve özel deneysel şartlarda (tarama hızı, çözelti bileşimi, pH, sıcaklık vb) elektrot yüzeyinde oluşturulan filminlerin 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 görülmüştür. Bu uygulamada gerilim taraması ileri yönde belli bir gerilim değerine ulaştıktan sonra yine doğrusal olarak azalacak biçim de terse çevrilir. 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 3.3'de dönüşümlü voltametride elektroda uygulanan gerilim programı ile elde edilen tipik bir dönüşümlü voltamogram görülmektedir(Skoog ve ark., 1997).



Şekil 3.3. (a) Dönüşümlü voltametride potansiyel taramasının zamanla değişimi, (b) bu gerilim taramasına karşı gözlenen akım(Skoog ve ark., 1997).

Dönüşümlü voltametri metodu iletken bir polimerin elektrokimyasal olarak büyütülmesinde de kullanılır. İletken polimerin büyümesi esnasında gözlemlenen voltamogramlar genellikle tersinmezdir. Fakat ilerleyen döngü sayılarında, gözlemlenen voltamogramlar tersinir olabilir. İletken elektrot yüzeyi, monomerlerin oksidasyonu ile polimerle kaplanır. Bundan dolayı cevap akımları artabilir. Bu yöntem ile polimer zinciri büyürken, tarama limitleri uygun olarak seçilmezse oluşan polimer veya ortamdaki monomer kolayca aşırı yükseltgenir.

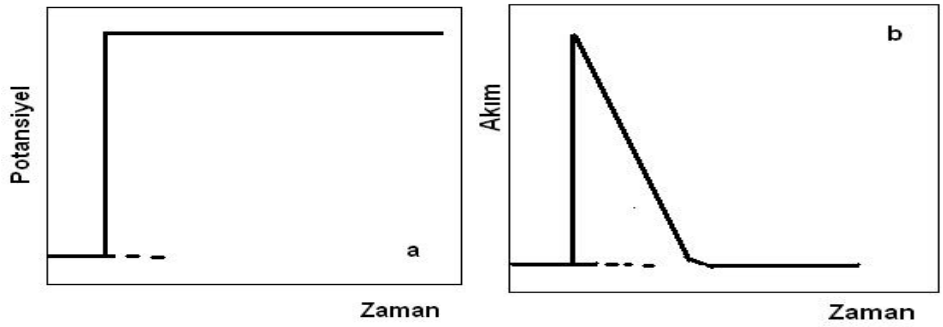
Döngülü voltamogramların incelenmesi ile elektroliz hücresi içinde bulunan elektroaktif türler hakkında geniş bilgi edinilebilmektedir. Bunlar:

- Sistemin hangi potansiyelde ve kaç adımda indirgenip yükseltgendiğini,
- Elektrokimyasal olarak tersinir olup olmadığını, elektrot tepkimesinin çözelti tepkimesi ile yürüyüp yürümediği,
- İndirgenme ya da yükseltgenme ürünlerinin kararlı olup olmadığı,
- Elektrot tepkimelerinde yer alan maddelerin yüzeye tutunup tutunmadığı,
- Tarama hızının değişimi ile pik yükseklikleri kullanılarak adsorpsiyon, difüzyon ve elektron aktarım reaksiyonuna eşlik eden kimyasal reaksiyon olayları hakkında bilgi edinilebilmektedir.

3.2.2. 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 3.4.a). Başlangıçta çalışma elektrodunun gerilimi pozitiftir, t=0 anında çalışma elektrodunun gerilimi elektrot yüzeyinde tepkiyen derişimini bir anda sıfıra götürecek ölçüde negatif olan bir E_{son} değerine atlatılmaktadır. Sistemin bu uyarıya cevabı zamana bağlı olarak değişen bir akımdır (Şekil 3.4.b)(Bard ve ark., 1980).



Şekil 3.4: a): Kronoamperometrik uyarı ve b): Kronoamperometrik cevap(Bard ve ark., 1980).

3.2.3. Gerilim kontrollü elektroliz

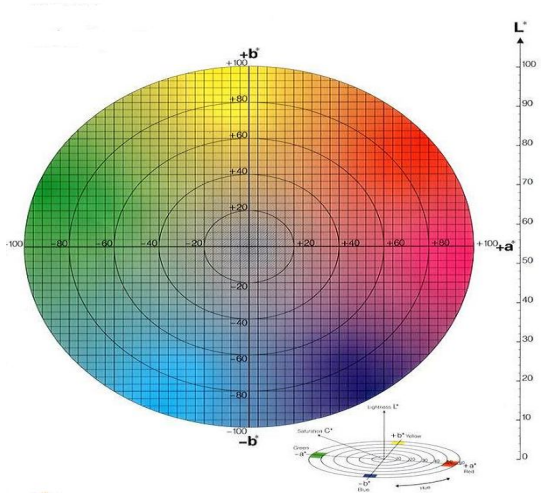
Gerilim kontrollü olarak yapılan elektroliz işlemi; çalışma, karşılaştırma ve karşıt elektrotları içeren üç elektrotlu bir hücrede gerçekleştirilir. Elektroyükseltgenme durumunda çalışma elektrodu anot, karşıt elektrot katottur. Anot ve katot arasındaki gerilim farkı (E), elektroliz süresince bir potansiyostat yardımıyla sabit tutulur (Bard ve ark., 1980).

3.2.4. Kolorimetri

Elektrokromik malzemeler farklı renklere ve renk tonlarına sahiptir. Renkler sadece sözlerle tam olarak açıklanamaz. Bunun yerine renkleri objektif ve doğru şekilde değerlendirmek için renkleri sayısal değerlerle nitelendiren bir renk sistemi kullanılmaktadır. Bu amaç için kolorimetre denilen bir cihaz kullanılmaktadır. Bu cihaz

ile renklere, üç boyutlu uzayda çeşitli koordinatlar verilerek tanımlanır. Her renk ölçülen değerlere göre CIE 1931 Lab renk uzayında (Şekil 3.5) konumlandırılır.

CIE LAB renk uzayında x, y ve z eksenleri sırasıyla büyüklük (a), yoğunluk (b) ve parlaklık (L) olarak tanımlanır. Bu üç değer kolorimetri analizleri ile elde edilir. Yxy sistemide ayrıca renkleri tanımlamak için kullanılır. Bu sistemde CIE LAB sistemiyle benzerdir. Bu sistemde parlaklık Y, renkteki kırmızılık x, yeşil renk miktarı ise y ile gösterir (Witker ve ark., 2005).



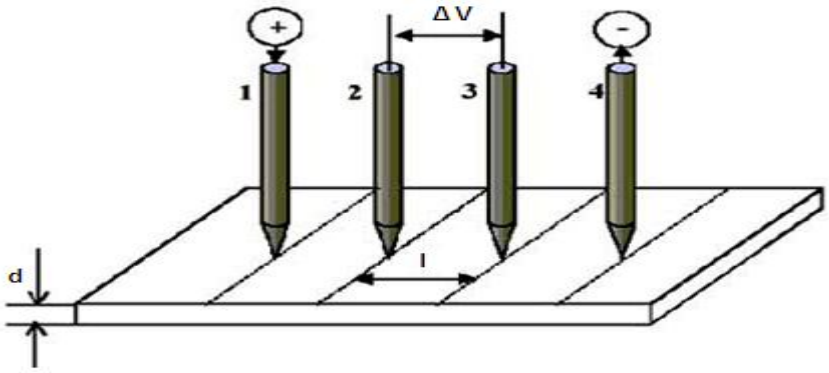
Şekil 3.5. CIE LAB renk uzayı(Witker ve ark., 2005).

3.2.5. Dört nokta iletkenlik ölçümü

Dört noktalı iletkenlik ölçüm tekniği ile genellikle 1μA ile 1mA arasındaki iletkenlikler ölçülebilir. Bu cihazda iletkenlik ölçümü yalıtkan yüzey üzerine yerleştirilen polimere bir düzlem üzerinde eşit aralıklarla sıralanmış elektrotlar dört farklı noktadan temas ettirilir. En dıştaki iki elektrot arasından sabit akım geçirilir iken iç kısımdaki iki elektrot ile potansiyel ölçümü yapılır. Uygulanan sabit akım ve ölçülen potansiyel değerleri kullanılarak Ohm yasasına göre direnç hesaplanır. Cihazın en basit şekilde gösterimi şekil 3.6'da verilmiştir. Bilinen sabit akım (I) birinci elektrota polimere uygulanır ve dördüncü elektroda ise uygulanan akım toplanır. Akım uygulanması esnasında 3 ve 4 numaralı elektrotlar arasındaki potansiyel fark ölçülür. İletkenlik ölçümü aşağıdaki eşitlik kullanılarak hesaplanır (Paoli ve ark., 2001).

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

Burada R numunenin direnci, d numunenin kalınlığını temsil eder.



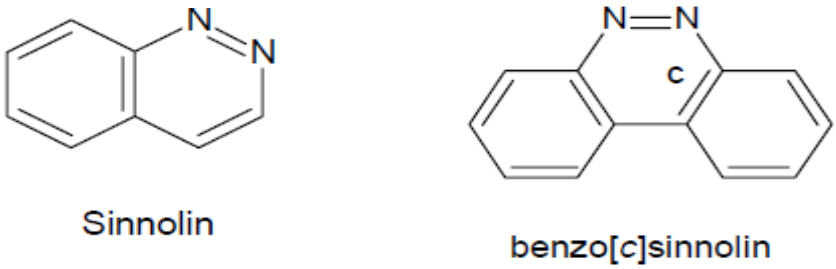
Şekil 3.6. Dört noktalı elektrot ile iletkenlik ölçümü(Paoli ve ark., 2001).

3.3. Deneysel Çalışmalar

3.3.1. 3,8-Diamino benzo[c]sinnolin-5-oksit (DABSO) Monomerinin Sentezi

Bu çalışmadaki monomer sentezi; Ankara Üniversitesi Prof.Dr. Emine Kılıç ve grup arkadaşları tarafından yapıldı. Sentezle ilgili önceki literatür çalışmalarından elde edilen kısa bilgiler yer almaktadır.

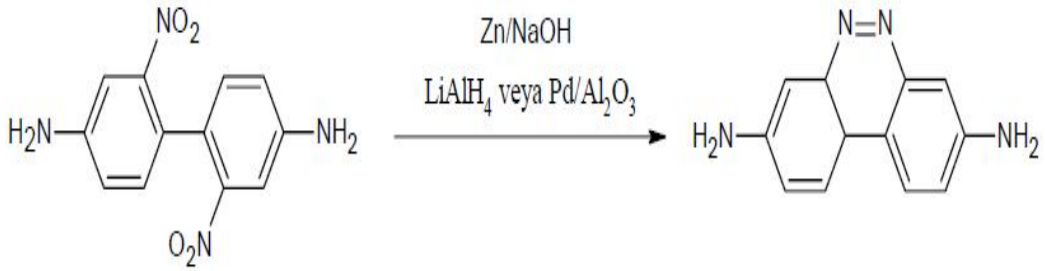
Sinnolin (Benzo[c]piridazin), benzen halkasının piridazin halkasına kaynaşmasıyla oluşan hetero halkalı bileşik olan diazin türevidir. Diğer az kullanılan isimleri 1,2- benzodiazin, 1,2-diazanaftalin, 3,4-benzopiridazindir. (Hailder 2004). Sinnolin halkasına bir benzen halkasının kaynaşması sonucu oluşan üç halkalı sinolin türevleri benzosinnolin olarak adlandırılır (Şekil 3.7).



Şekil 3.7. Sinnolin ve Benzo[c]sinnolin halkası(Teauber 1891).

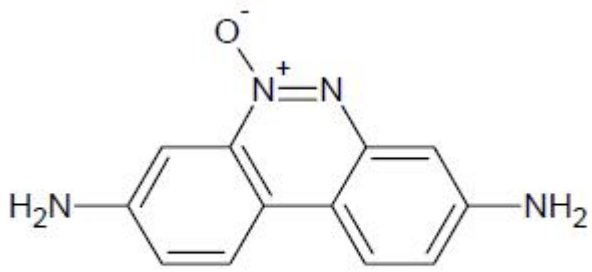
Benzo[c]sinnolin ilk kez Teauber tarafından 2,2'-dinitrobifenilin metanolde sodyum amalgamı ile indirgenmesinden elde edilmiştir. Daha sonra 2,2'-dihidrazinobifenilin sulu HCl çözeltisinin 150°C ye ısıtılması ya da 2,2'-dihidrazinobifenilin biasetil türevinin 240°C ye ısıtılmasıyla elde edilmiş ve fenazon olarak adlandırılmıştır (Teauber 1891). Bileşik, 1950 yılından sonra benzo[c]sinnolin olarak adlandırılmıştır.

3,8-Diaminobenzo[c]sinnolin, 2,2'-dinitrobenzidinin, Zn/NaOH (Teauber 1890), LiAlH4 (Braithwaite vd. 1958) ve bazik DMF'li ortamda Pd / Al2O3 (Etienne vd. 1969) ile indirgenmesinden elde edilmiştir (Şekil 3.8).



Şekil 3.8. 3,8-diaminobenzo[c]sinnolin sentezi(Etienne vd. 1969).

2,2'-Dinitrobenzidin (1,37 g; 5 mmol) sıcak etil alkolde (50mL) çözüldü, geri soğutucu altında kaynayan çözeltiye damlatma hunisi yardımıyla KOH (4 g, 0,071mol) 10ml etilalkoldeki çözeltisi ilave edildi. Karışıma $SnCl_2.2H_2O$ (4,5 g; 0,024 mol) ilave edilip, bir gece oda sıcaklığında karıştırıldı. Ham ürün süzülüp, DMF-Su(1:1) karışımından kristallendirildi. Verim 0,73 g (%62) En; 288-290°C(Ahmet Ferat Üzdürmez, 2006).



3,8-Diaminobenzo[c]sinnolin-5-oksit

Şekil 3.9. 3,8-diaminobenzo[c]sinnolin-5-oksit monomeri

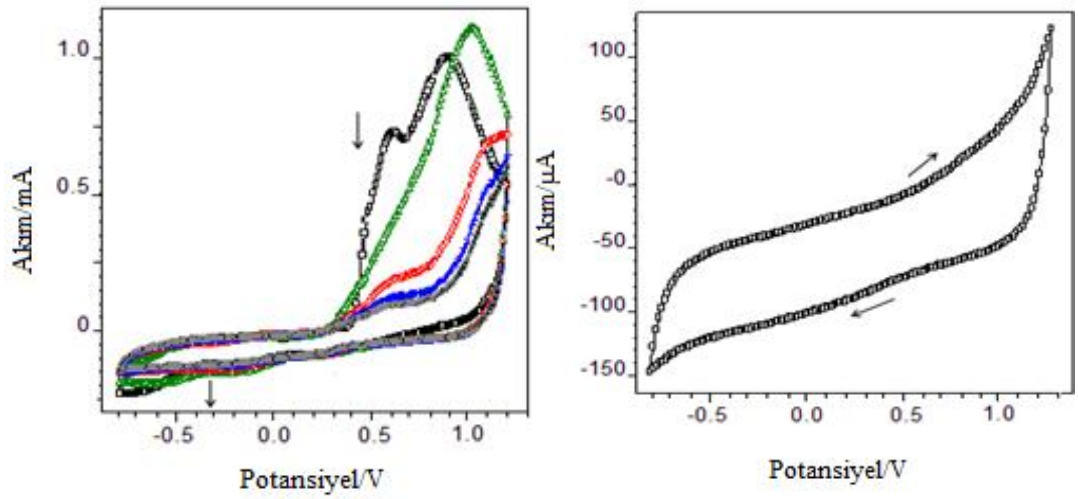
3.3.2. 3,8-Diamino benzo[c]sinnolin-5-oksit (DABSO) Monomerinin Potansiyodinamik Elektropolimerizasyonu

0,1 M TBAP içeren asetonitril ortamında 1,0 mM 3,8-diaminobenzo[c]sinnolin-5-oksit (DABSO) monomerinin Pt disk elektrotta elektrokimyasal davranışı incelenmiştir. Böylece monomerin yükseltgenmesine ve indirgenmesine ait potansiyel değerleri gözlemlenerek en uygun polimerizasyonun gerçekleştirileceği potansiyel tarama aralığı araştırılmıştır. Buna ek olarak elektrokimyasal aktivitesi en iyi olan polimer filmin elde edilebilmesi amacıyla döngü sayısı, potansiyel tarama hızı ve monomer derişimi gibi bazı deneysel parametrelerin polimerizasyona etkileri araştırılmıştır.

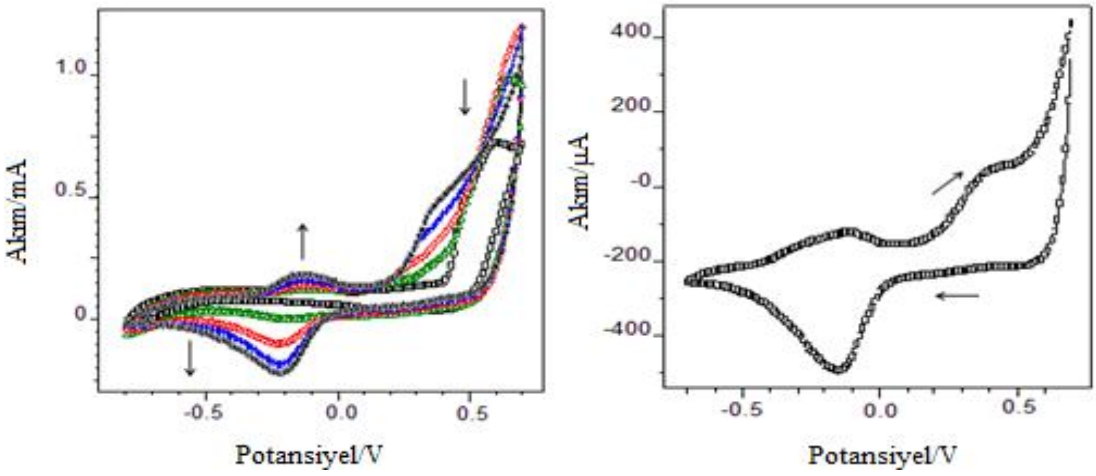
3.3.2.a. DABSO'in potansiyodinamik elektropolimerizasyonuna potansiyel tarama aralığının etkisi

DABSO'in sürekli potansiyel taraması ile elektropolimerizasyonuna potansiyel tarama sınırlarının etkilerini araştırmak için döngü sayısı 5, elektropolimerizasyon

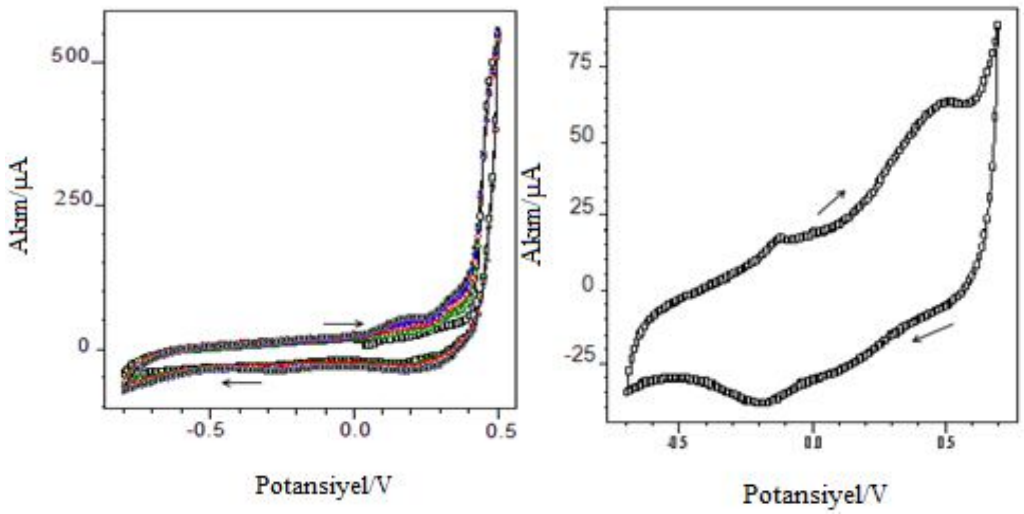
sırasında kullanılan potansiyel tarama hızı 100 mV/s ve negatif potansiyel sınırı monomerin indirgenme piki ötesinde (-0,80 V) olacak şekilde sabit tutulmuş ve elektropolimerizasyon sırasında uygulanan pozitif potansiyel sınırı monomerin birinci yükseltgenme pik potansiyeli ötesi +0,7 V ve ikinci yükseltgenme piki +1,2 V pik potansiyeli ötesinden dönülerek elektropolimerizasyonlar gerçekleştirilmiştir.



(a)



(b)



(c)

Şekil 3.10. Poli-DABSO'e ait a) +1.2 V ile -0.8 V b) +0.7 V ile -0.8V c) +0.5 V ile -0.8 V potansiyel tarama aralıklarındaki polimerizasyon ve oluşan polimerin elektrokimyasal cevaplarına ait dönüşümlü voltamogramlar (v:100 mV/s).

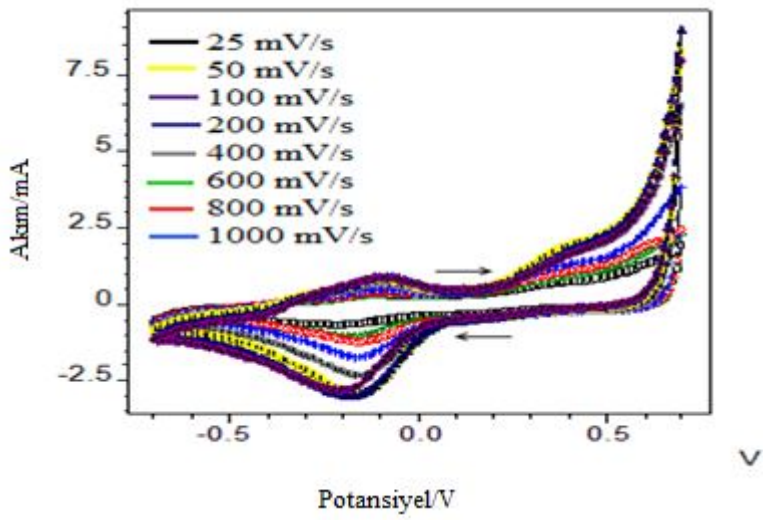
Şekil 3.10.a. da +1,2 V -0,8 V aralığında yapılan kaplamada uygulanan pozitif potansiyel arttırıldıkça pik akımlarının düştüğü gözlenmiştir, bunun sonucunda oluşan polimerin cevap çözeltisindeki akımlarının da düşük olduğu görülmüştür. Bunun yanında Şekil 3.10.c. de + 0,5 V -0,8 V, potansiyel aralıklarında gerçekleştirilen elektropolimerizasyonlar sırasında da + 0,5 V potansiyelden dönüldüğü zaman da polimerizasyonun tam gerçekleşemediği ve pik akımlarının düşük olduğu görülmüştür. Şekil 3.10.b.de kaydedilen çok döngülü dönüşümlü voltamogramlardan görüldüğü gibi birinci yükseltgenme pik potansiyeli ötesinden dönülerek +0,7 V -0,8 V aralığında gerçekleştirilen polimerizasyona dair pik akım miktarlarında artış meydana gelmiştir.

Potansiyelin ileri yönde taranması ile yani ilk yarı döngüde monomerin yükseltgenmesi gerçekleşir ve radikal katyonlar oluşur. Potansiyelin geri yönde taranması ile devam eden yarı döngüde radikal katyınlar indirgenerek kimyasal bir kenetlenme meydana gelir. Böylece uygulanan sürekli gerilim taraması sonucunda dimerlerin oluşumu daha sonra oligomeri nihayetinde polimerin oluşumu gerçekleşir. Elektrot yüzeyinde polimer bir film oluştuğunu monomer içermeyen 0,1M TBAP çözeltisinde elde edilen voltamogramlardan da görülmektedir(Şekil 3.10.b).

+0,7 V -0,8 V potansiyel aralığında gerçekleştirilen polimerizasyon sonucunda Pt elektrot yüzeyinde turuncuya yakın açık bakır renkli bir film oluştuğu gözlemlenmiştir.

3.3.2.b. DABSO'in potansiyodinamik elektropolimerizasyonuna potansiyel tarama hızının etkisi

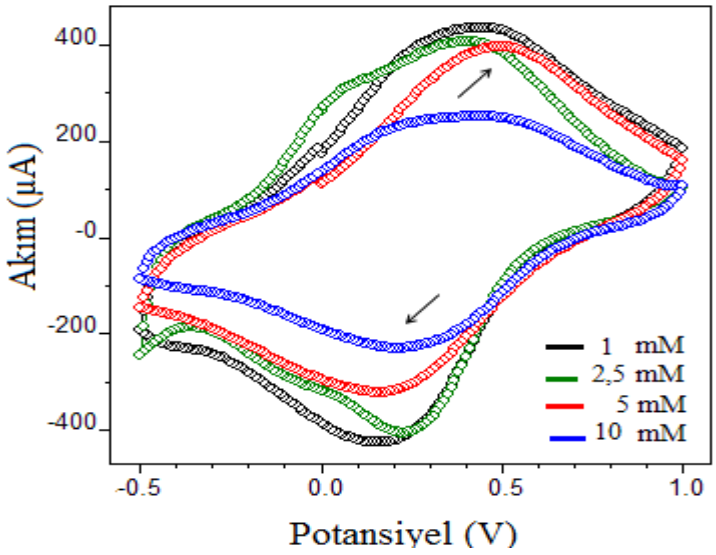
Sürekli potansiyel taraması ile elektropolimerizasyona potansiyel tarama hızının etkisini araştırmak için elektropolimerizasyon sırasında kullanılan potansiyel tarama aralığı +0,7 V ile -0,8 V, döngü sayısı 10 olarak sabit tutulmuş ve potansiyel tarama hızları değiştirilmiştir. Farklı potansiyel tarama hızlarındaki elektropolimerizasyonlar sırasında kullanılan potansiyel tarama hızlarının azalması ile pik akımlarındaki azalma hızı artmaktadır. Bu gözlem düşük potansiyel tarama hızlarında her bir döngüde gerçekleşen elektropolimerizasyon miktarının arttığını göstermektedir. Bu çalışmada, kaplanmış elektrotların renkleri incelendiğinde en koyu renkli (en kalın film) kaplamanın 100 mV/s potansiyel tarama hızı ile elde edildiği, potansiyel tarama hızının artması ile kaplanmış elektrot renginin giderek açıldığı (daha ince film) gözlenmiştir. Farklı potansiyel tarama hızlarındaki elektropolimerizasyon ile kaplanan Pt elektrotların boş çözelti voltamogramları şekil 3.11'de verilmiştir. Bu voltamogramlardan görüldüğü gibi potansiyel tarama hızı çok düşük olduğunda oluşan filmin elektroaktivitesi daha düşüktür. Maksimum boş çözelti pik akımı 100 mV/s potansiyel tarama hızındaki elektropolimerizasyon ile kaplanan Pt elektrotta elde edilmiştir. Elektropolimerizasyon sırasındaki potansiyel tarama hızını daha fazla arttırılması ile polimerizasyon hızı düşmekte buna bağlı olarak kaplanmış elektrodun elektroaktivitesi de azalmaktadır.



Şekil 3.11. 0,1 M TBAP içeren asetonitrilde farklı potansiyel tarama hızlarındaki poli-DABSO'e ait dönüşümlü voltamogramların karşılaştırılması.

3.3.2.c. DABSO'in potansiyodinamik elektropolimerizasyonuna monomer derişiminin etkisi

DABSO'in sürekli potansiyel taraması ile elektropolimerizasyonuna monomer derişiminin etkisini araştırmak için 0,1 M TBAP içeren asetonitril ortamında +0,70 V ile -0,80 V, potansiyel tarama aralığında, 100 mV/s potansiyel tarama hızında 10 döngü polimerizasyonlar gerçekleştirilmiştir. Monomer derişimi olarak 1,0 mM, 2,5 mM, 5,0 mM ve 10mM derişimleri çalışılmıştır. Artan monomer derişiminin polimer filmin büyümesine katkısının olmadığı gözlemlenerek 1 mM monomer derişimine karar verilerek bütün çalışmalarda bu derişim kullanılmıştır. Farklı derişimlerde elde edilen poli-DABSO kaplı elektrotların monomer içermeyen 0,10 M TBAP/asetonitril destek elektrolit çözeltisindeki boş çözelti voltamogramları karşılaştırılarak Şekil 3.12'de verilmiştir.

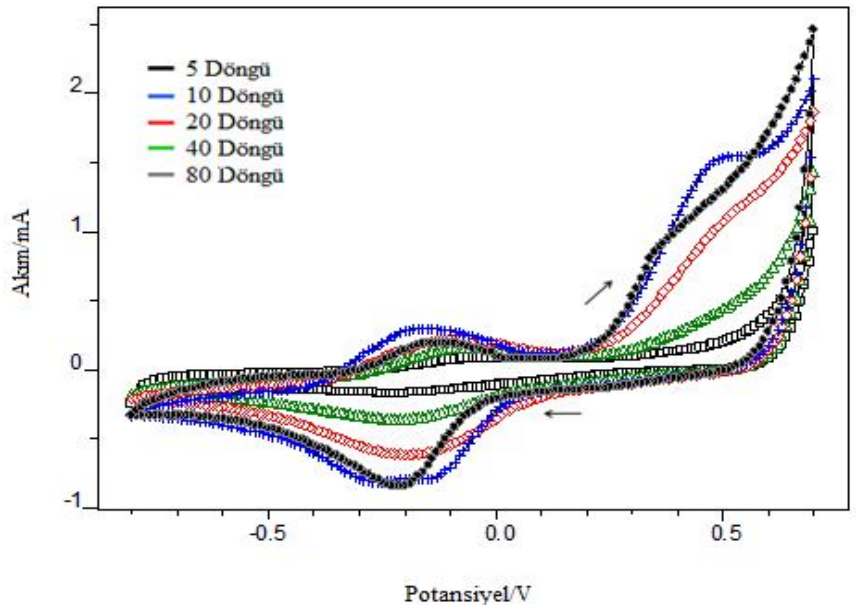


Şekil 3.12. 0,1 M TBAP içeren asetonitrilde farklı derişimlerde elde edilen poli-DABSO'e ait dönüşümlü voltamogramların karşılaştırılması (100 mV/s).

3.3.2.d. DABSO'in potansiyodinamik elektropolimerizasyonuna döngü sayısının etkisi

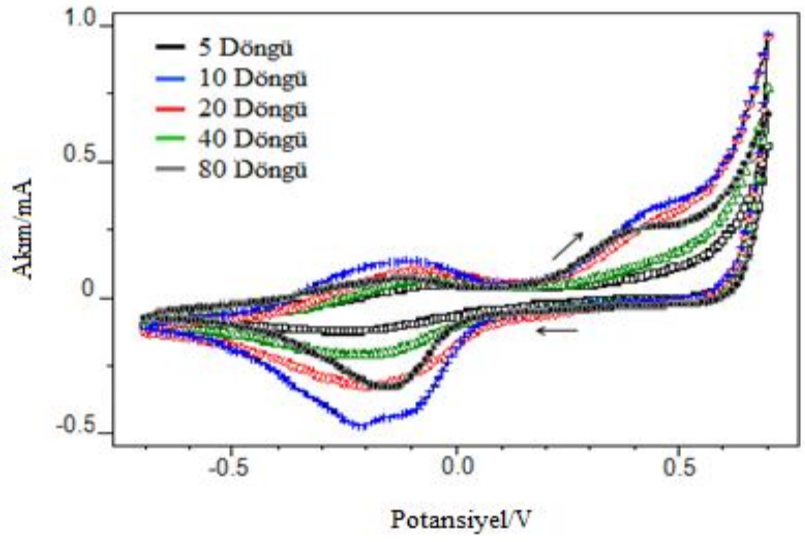
0,1 M TBAP içeren asetonitril ortamında DABSO'in sürekli potansiyel taraması ile elektropolimerizasyonuna döngü sayısının etkisini araştırmak için 100 mV/s potansiyel tarama hızında Pt disk elektrotta -0,80 V ile +0,70 V potansiyel tarama aralığında farklı döngü sayılarında elektropolimerizasyonlar gerçekleştirilmiştir.

Monomerin 5, 10, 20, 40 ve 80 döngülü elektropolimerizasyonlarına ait dönüşümlü voltamogramlar aşağıdaki şekilden de görüldüğü gibi 10 döngüye kadar pik akımları artmakta sonrasında isedöngü sayısının artması ile filme ait pik akımlarındaki azalma meydana gelmektedir.



Şekil 3.13. 0.7V -0.8V potansiyel aralığında farklı döngü sayılarında elde edilen poli-DABSO'e ait dönüşümlü voltamogramların karşılaştırılması (100 mV/s).

Boş çözelti voltamogramları incelendiğinde döngü sayısının artmasıyla yüzeydeki kaplama miktarının da arttığı, ancak 10 döngüden sonra polimer filminin boş çözelti voltamogramlarında gözlenen pik akımlarının azaldığı belirlenmiştir.

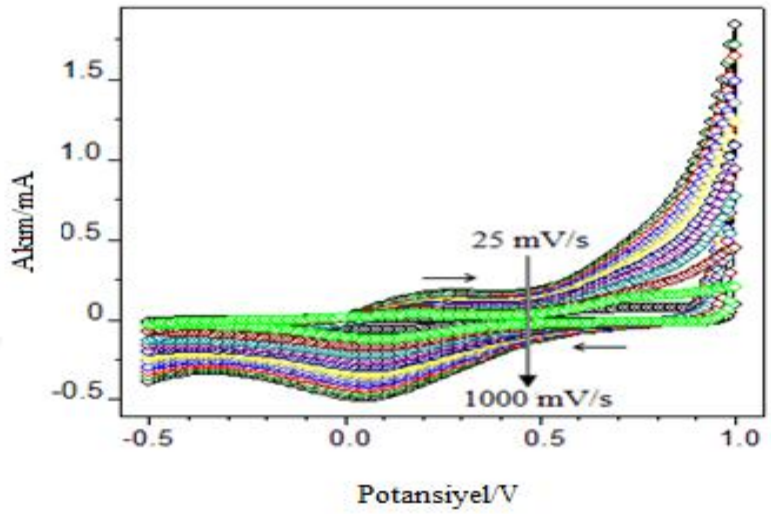


Şekil 3.14. 0,1 M TBAP içeren asetonitrilde farklı döngü sayılarında elde edilen poli-DABSO'e ait dönüşümlü voltamogramların karşılaştırılması (100 mV/s).

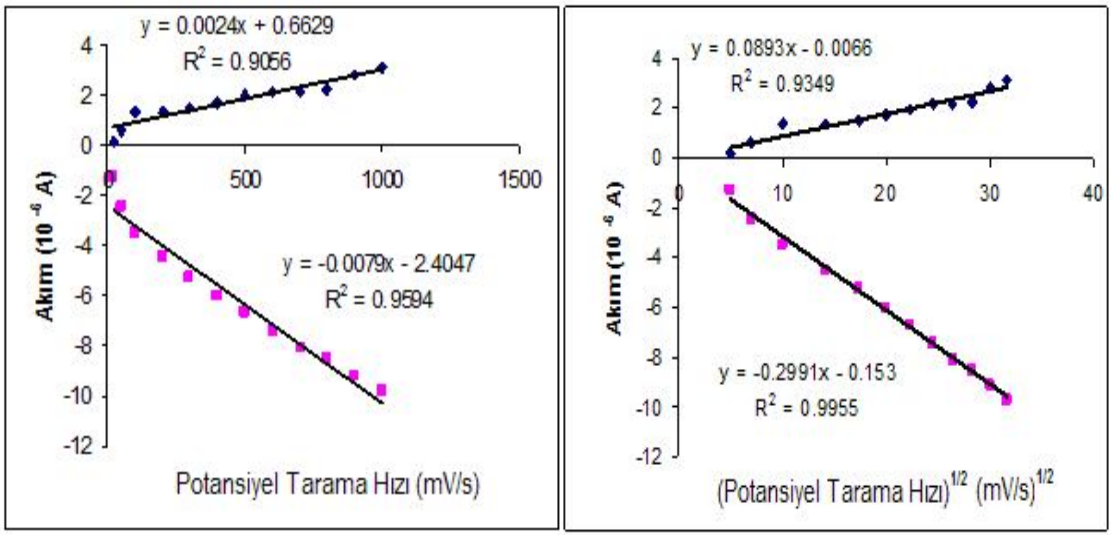
3.3.2.e. Poli-DABSO'in pik akımına potansiyel tarama hızının etkisi

DABSO'in sürekli potansiyel taraması ile elektropolimerizasyonuna potansiyel tarama hızının etkisini araştırmak için elektropolimerizasyon sırasında kullanılan potansiyel tarama aralığı +0,70 V ile -0,80 V, döngü sayısı 10'da sabit tutularak kaplama yapılmış ve bu kaplamanın asetonitrilli boş çözeltideki cevabına değişik tarama hızlarında bakılmıştır. Poli-DABSO'in elektrot yüzeyine difüzyon kontrollü ya da adsorpsiyon kontrollü olarak mı tutunduğunu görmek amacıyla poli-DABSO filmine uygulanan potansiyel tarama hızının katodik ve anodik pik akım şiddetleri ile değişimi araştırılmıştır.

25-100 mV/s aralığında anodik pik akımı ve katodik pik akımına gerilim tarama hızının etkisi araştırılmıştır. Hem anodik hem de katodik pik akımları 25 ile 100 mV/s aralığındaki daha düşük gerilim tarama hızları ile lineer olarak orantılıdır. Bu polimer redoks reaksiyonunun yüzey kontrollü elektrokimyasal bir proses olduğunu göstermektedir. Buna ilaveten 200 ile 1000 mV/s aralığındaki daha yüksek tarama hızlarının karekökü ile pik akımları arasında lineer bir ilişki gözlemlenmiştir. Gözlemlenen redoks pikleri yükseltgenme esnasında elektrottan çözeltiye ya da indirgenme esnasında destek elektrolit çözeltisinden elektrot yüzeyine difüzyonu kapsadığı için bu lineerlik yüksek tarama hızlarında elektrokimyasal reaksiyonun difüzyon kontrollü olduğunu göstermektedir.



Şekil 3.15. 0,1 M TBAP içeren asetonitrilde farklı potansiyel tarama hızlarında elde edilen poli-DABSO'e ait dönüşümlü voltamogramların çakıştırılması.



(a) **(b)**

Şekil 3.16. Poli-DABSO filmine ait pik akımlarının (a) potansiyel tarama hızının (b) potansiyel tarama hızının karekökü ne karşı değişimi.

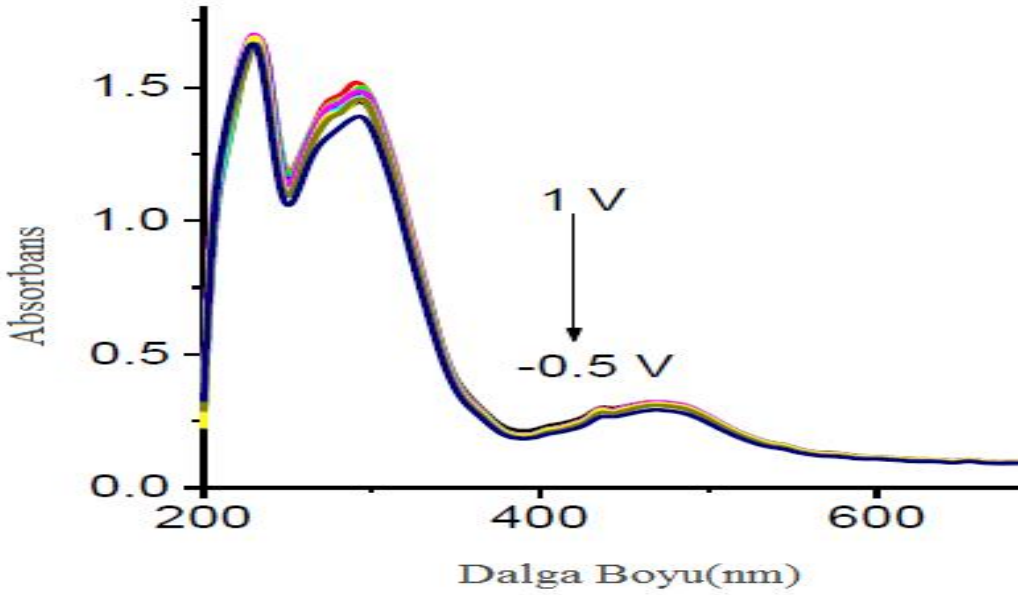
25-1000 mV/s aralığında anodik pik akımı ve katodik pik akımına gerilim tarama hızının etkisi araştırılmıştır. Tarama hızlarının karekökü ile pik akımları arasında lineer bir ilişki gözlemlenmiştir. Gözlemlenen redoks pikleri yükseltgenme esnasında elektrottan çözeltiye ya da indirgenme esnasında destek elektrolit çözeltisinden elektrot yüzeyine difüzyonu kapsadığı için bu lineerlik düşük gerilim tarama hızları ile redoks reaksiyonunun yüzey kontrollü elektrokimyasal bir proses olduğunu, yüksek tarama hızlarında ise elektrokimyasal reaksiyonun difüzyon kontrollü olduğunu göstermektedir.

3.3.3. Spektroelektrokimyasal Çalışmalar

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

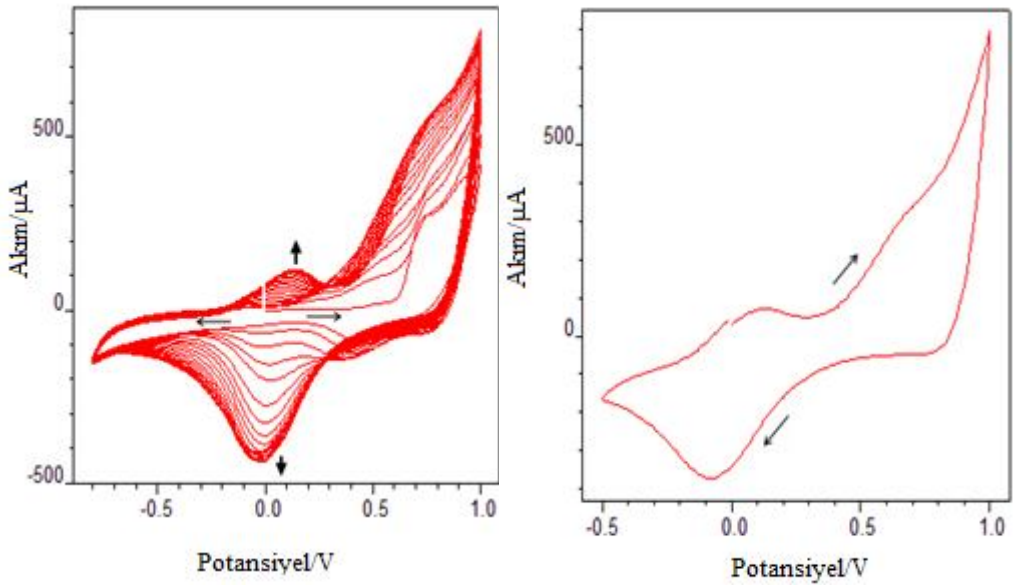
3.3.3.1. Poli-DABSO'in elektrokromik özelliklerinin incelenmesi

Çalışmanın bu kısmında öncelikle monomerin spektroelektrokimyasal özellikleri incelenmiştir. 1,0 mM DABSO monomerinin 0,10 mM TBAP/Asetonitril çözeltisinde spektroelektrokimyasal incelemesinde, Pt tül elektroda -0,5 V'tan başlayarak 1,0 V'a kadar artan potansiyel değerleri uygulanmış ve UV-görünür bölge absorpsiyon spektrumlarındaki değişim izlenmiştir. Elde edilen UV-görünür bölge absorpsiyon spektrumları incelendiğinde uygulanan potansiyel değerleri ile absorpsiyon şiddetindeki değişimlerin oldukça az olduğu gözlemlenmiştir.



Şekil 3.17. 1,0 mM DABSO ve 0,10 M TBAP içeren asetonitril çözeltisinde 100 mV/s potansiyel tarama hızında -0,5 V ile +1,0 V arasında voltajlar uygulanarak elde edilen UV-görünür bölge absorpsiyon spektrumu.

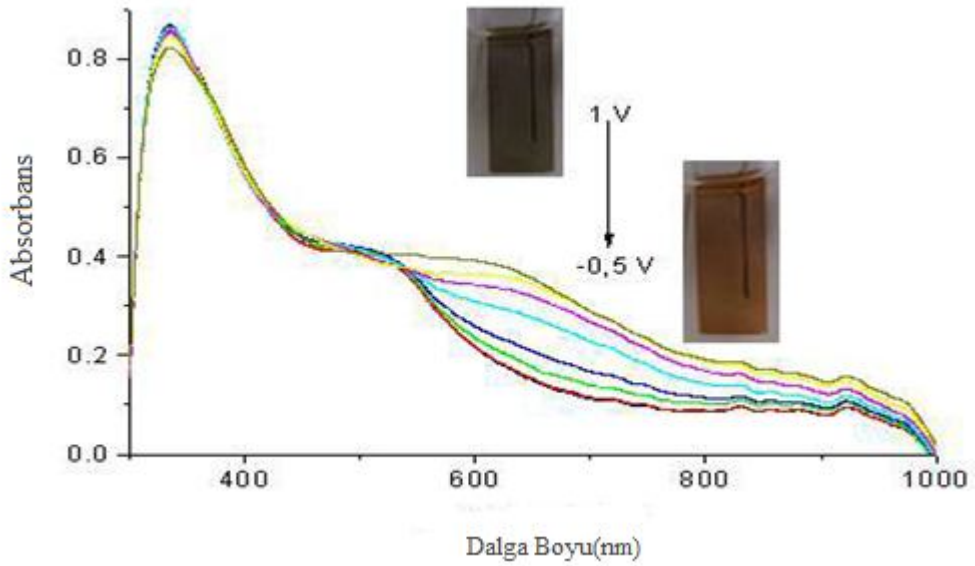
1,0 mM DABSO ve 0,10 M TBAP içeren asetonitril çözeltisinde +1,0 V ile -0,8 V potansiyel tarama aralığında 20 döngü ve 100 mV/s tarama hızında ITO elektrotta elektropolimerizasyon gerçekleştirilmiş ve açık kahverengi bir film elde edilmiştir. Elde edilen çok döngülü dönüşümlü voltamogramlar ve kaplı filmin monomer içermeyen destek elektrolit olarak 0,10 M TBAP kullanılan asetonitril çözeltisindeki voltamogramı Şekil 3.18'de verilmiştir.



(a) (b)

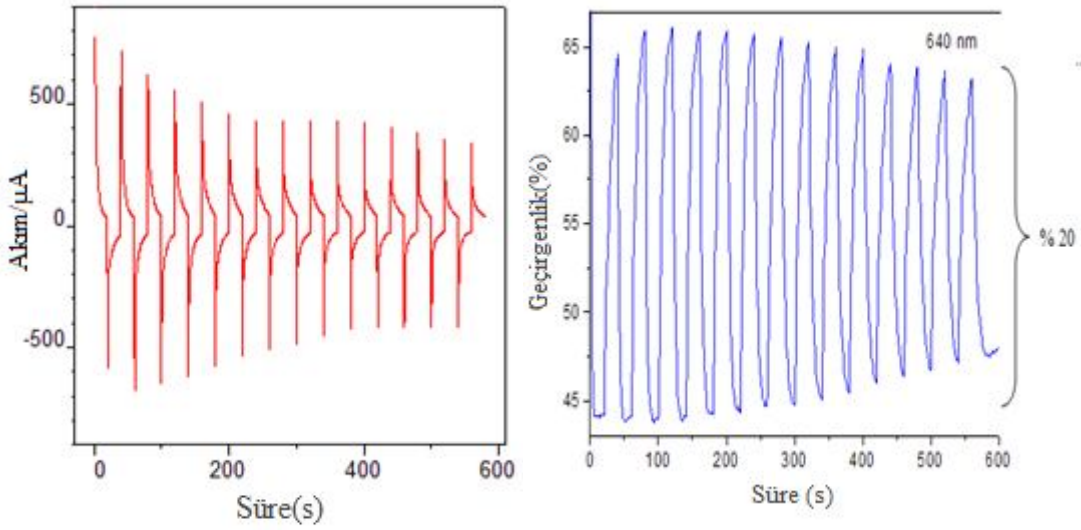
Şekil 3.18. (a) 1,0 mM DABSO'in +1,0 V ile -0,8 V potansiyel aralığında potansiyodinamik elektropolimerleşmesine ait voltamogram (b) polimer filmin monomer içermeyen voltamogramı

ITO elektrot üzerinde elektropolimerizasyon ile oluşturulan polimerin voltaj değişimlerinin etkisi ile optik özelliklerindeki değişimleri izlemek amacıyla ITO elektroda -0,5 V ile +1,0 V arasında potansiyel uygulanarak filmin UV-görünür bölge absorpsiyon spektrumlarındaki değişim incelenmiştir. Bu çalışma sırasında Poli-DABSO filminin renk değiştirme kabiliyeti 640 nm'deki absorpsiyon bandının geçirgenliğindeki değişimin analizi ile izlenmiştir. Şekil 3.19'da görüldüğü üzere +1,0 V potansiyel uyguladığında polimer filmin rengi yeşile yakın bir tonda iken -0,5 V'da ise turuncuya yakın açık bakır renkli bir tona değişmiştir.



Şekil 3.19. 1,0 mM DABSO'in 0,10 M TBAP içeren asetonitril çözeltisinde 100 mV/s potansiyel tarama hızında ile sürekli potansiyel taraması ile ITO elektroda kaplanan polimer filme -0,5 V ile +1,0 V arasında değişen değerlerde voltajlar uygulanarak elde edilen UV-görünür bölge absorpsiyon spektrumu.

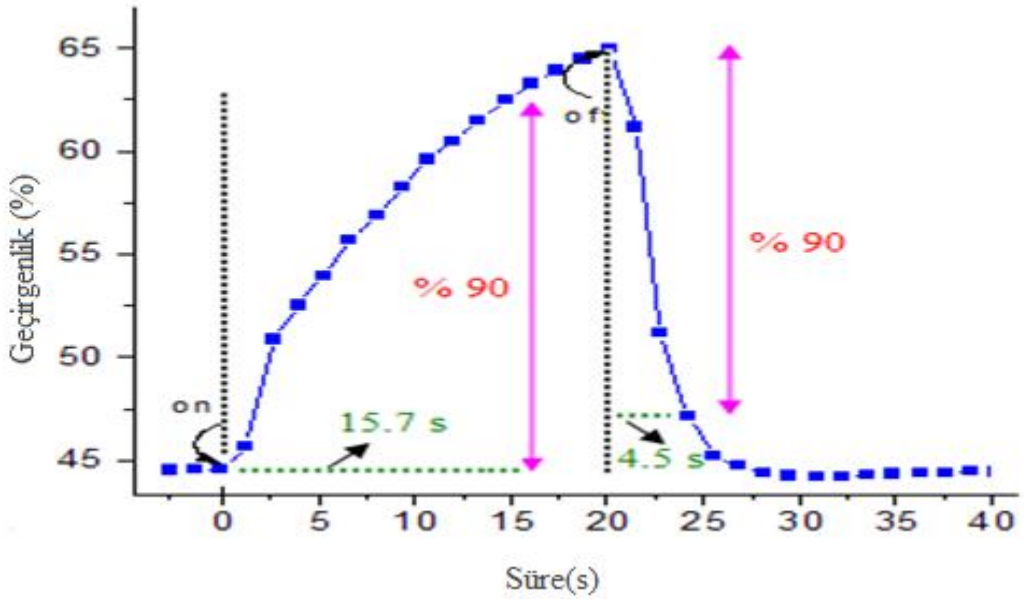
Polimer filmin optik zıtlığı ve cevap süresini öğrenmek amacıyla çift potansiyel kronoamperometri tekniği ile eş zamanlı spektrumdaki değişimler izlenmiştir. Şekil 3.19'da -0,5 V ile +1,0 V potansiyel aralığında 640 nm'de (maksimum zıtlık dalga boyu) elde edilen geçirgenlik değişimi verilmiştir. Optik zıtlık Poli-DABSO polimeri için 640 nm'de yaklaşık %20 olarak bulunmuştur.



(a) (b)

Şekil 3.20. -0,5 V ile +1,0 V potansiyel aralığında eş zamanlı olarak elde edilen Poli-DABSO 'in, (a) 20 s süre ile 30 defa ölçülen akım-zaman eğrisi, (b) 640 nm dalga boyundaki % geçirgenlik değişimi.

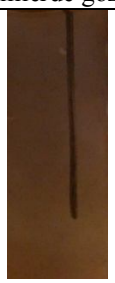
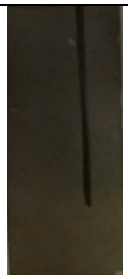
Poli-DABSO filminin 640 nm'de elde edilen geçirgenlik ölçümünde -0,5 V potansiyel uygulandığında filmin renk değişimi için gereken cevap süresi 15,7s potansiyel yön değiştirdiğinde filmin buna cevap verme süresi 4,5 s olarak bulunmuştur.



Şekil 3.21. 0,1 M TBAP/asetonitril çözeltisinde polimer kaplı ITO elektroda 20 s puls ile -0,5 V ile +1,0 V aralığında uygulanan potansiyel ile geçirgenlikteki dinamik değişim.

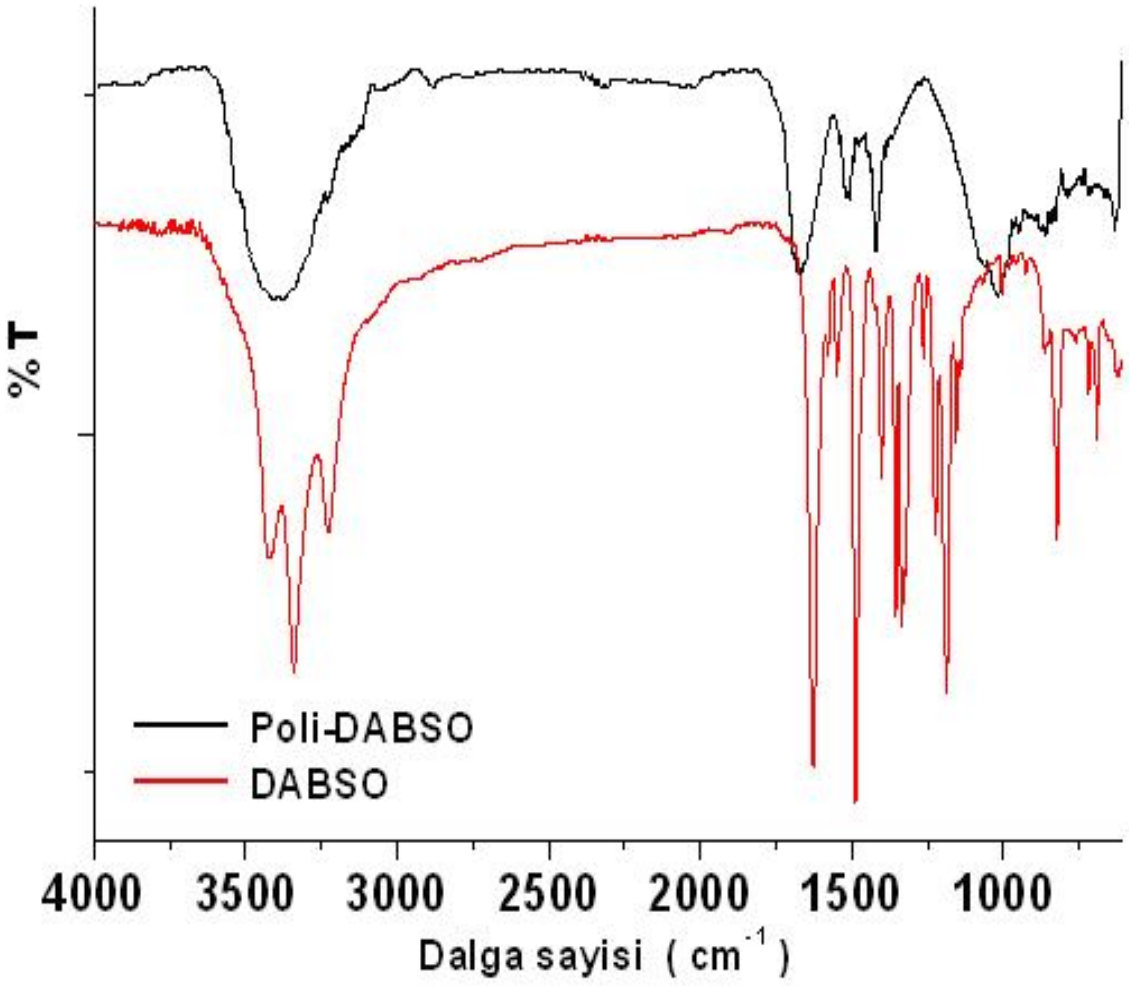
Poli-DABSO filminin kolorimetrik ölçümünde, filmin renk değişimini grafiksel olarak ve nicel biçimde gösteren L (parlaklık), a (büyüklük) ve b (yoğunluk) değerleri belirlenmiştir. Optimum koşullarda ITO elektroda kaplanan polimer filmin voltaj değişimleri ile L, a ve b değerlerindeki değişim incelenmiş ve Çizelge 3.2.'de verilmiştir.

Çizelge 3.2. Poli-DABSO farklı gerilimlerde gözlenen renkleri

			
(1 V) L=116,8 a=2,2 b= -9,8	(0,5v) L= 119,0 a= 0,6 b=-4,0	(-0,50 V) L= 119,7 a= -0,7 b=-5,4	(+1,50 V) L= 115,0 a= 9,8 b= 23,7

3.3.4. Polimer Filminin Karakteristik Özelliklerinin İncelenmesi

3.3.4.1. Polimer filmin IR-spektroskopisi yöntemi ile incelenmesi

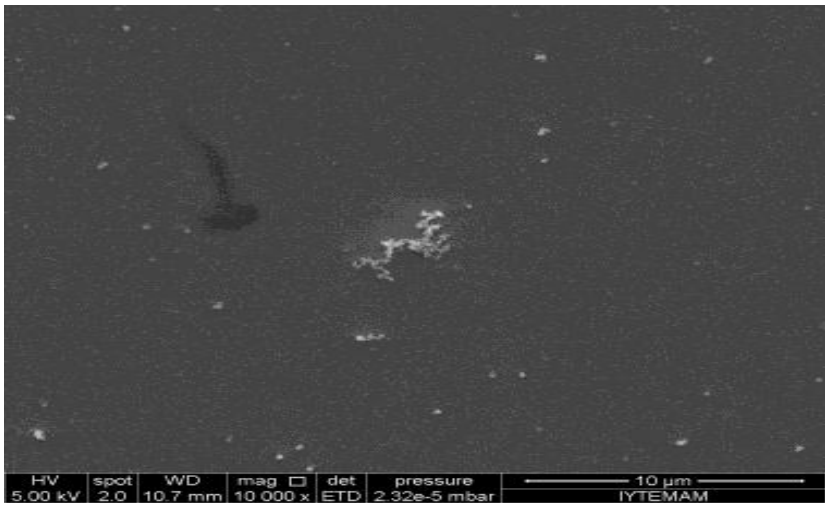


Şekil 3.22. DABSO ve Poli-DABSO'nun FTIR spektrumları

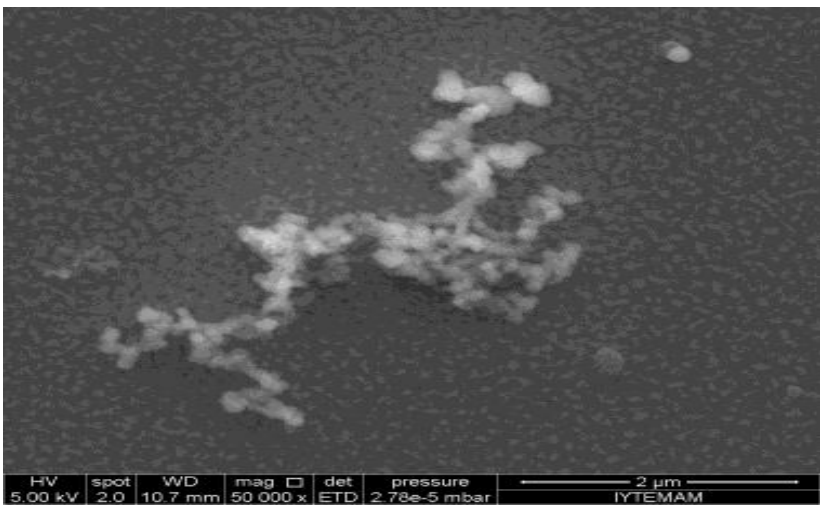
Şekil 3.22'den de görüldüğü gibi monomer yapıdaki DABSO'in pik uçları çok keskin iken polimerik yapıdaki DABSO'in IR bantları yayvanlaşmış olarak çıkmıştır. Yaklaşık 3360 cm^{-1}'de gözlenen bant, amino gruplarının primer yapıdan sekonder yapıya dönüştüğünü göstermektedir. 3406-3225 cm^{-1}'deki bantlar N-H gerilme titreşimine aittir. Her iki monomer ve polimerde gözlenen bantlar yapılarıyla uyum halindedir. Yaklaşık 1600-1400 cm^{-1}'de gözlenen bantlar aromatik halkadaki C=C gerilme titreşimlerine, N-H eğilme titreşimlerine ve N=N gerilme titreşimlerine, 1486 cm^{-1} deki pik $N=N^{+}\text{-}O^{-}$ titreşimine aittir.

3.3.4.2 Polimer filmin morfolojik yapısının incelenmesi

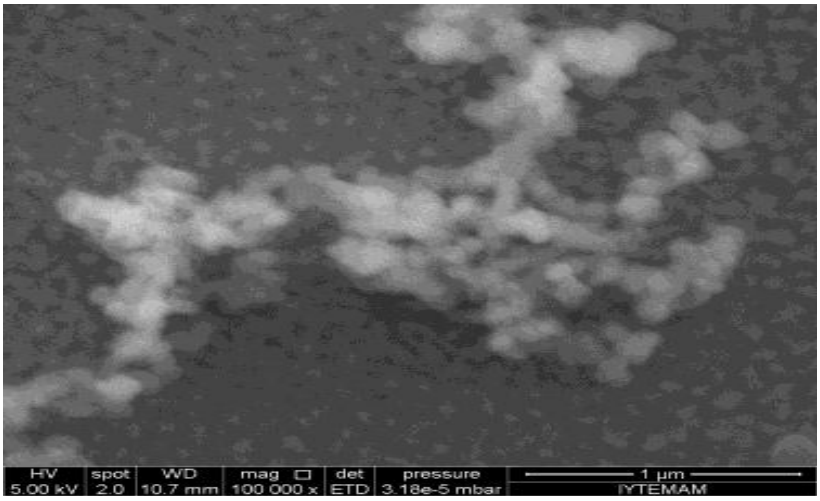
Poli-DABSO'in 10000, 50000 ve 100000 kat büyütülerek çekilmiş SEM görüntüleri Şekil 3.23'te verilmiştir. SEM fotoğraflarından elektrot yüzeyinde polimerik yapının varlığı görülmektedir, başarılı bir elektrokimyasal sentez gerçekleştirildiği ve nanoboyutta parçacıklardan oluşan homojen ve kompakt bir film yapısının oluştuğu görülmektedir.



(a)



(b)



(c)

Şekil 3.23. Poli-DABSO filminin SEM görüntüleri a) 10000, b) 50000, c) 100000 kat büyütme

3.3.4.3. P oli-DABSO'in iletkenliğinin incelenmesi

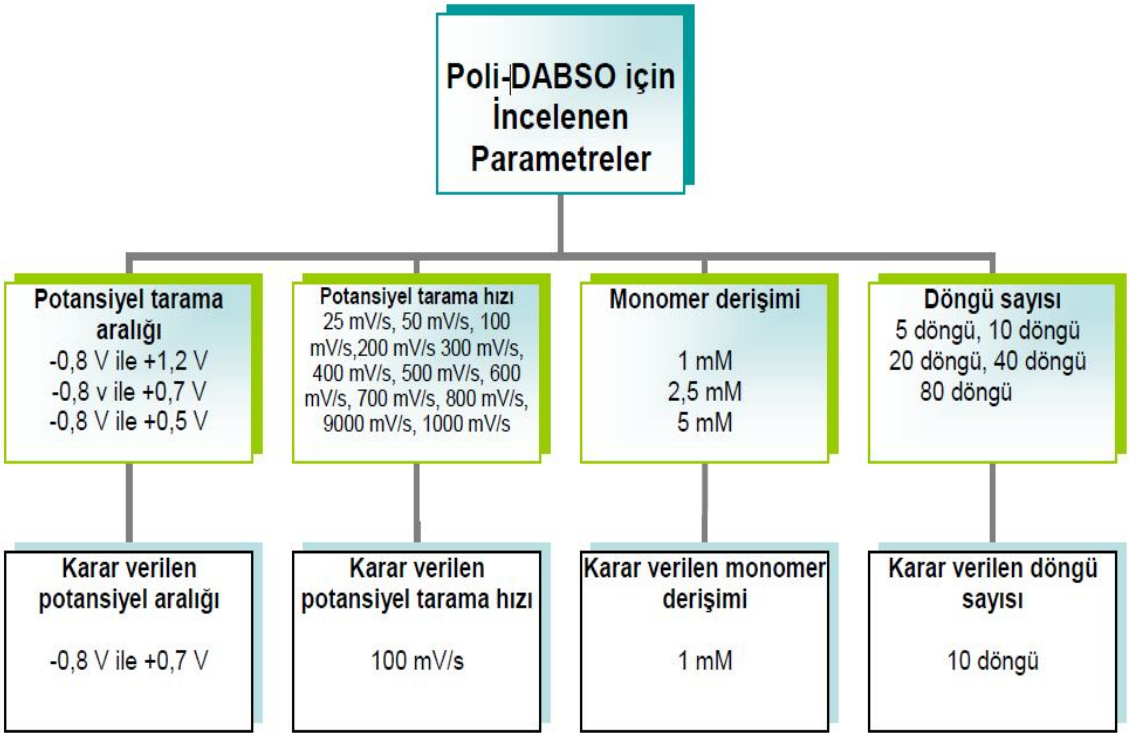
Polimer filmin iletkenliğinin incelenmesinde dört nokta iletkenlik ölçüm yöntemi kullanılmıştır. İletkenlik değeri $2{,}65\times10^{-2}$ (S/cm) olarak ölçülmüştür. Bu değerin 10^{-2} mertebesinde olması polimerin iletkenliğinin çok iyi olduğunu göstermiştir.

4. ARAŞTIRMA SONUÇLARI VE TARTIŞMA

Bu tez çalışmasında ilk defa elektropolimerizasyonu gerçekleştirilen DABSO monomerinin elektrokromik özellikleri araştırılmıştır.

DABSO monomerinin elektrokimyasal davranışı dönüşümlü voltametri yöntemi ile incelenmiştir. DABSO monomerinin elektropolimerizasyonu sürekli gerilim taraması yöntemi kullanılarak Pt ve ITO elektrot yüzeyinde gerçekleştirilmiştir. Homojen dağılımlı ve düzgün yapıda bir polimer film elde etmek için polimerizasyonu etkileyen gerilim tarama aralığı, gerilim tarama hızı, monomer derişimi, döngü sayısı gibi parametrelerin etkileri araştırılmıştır. Bu parametrelerin incelenmesi sonucunda en iyi polimerizasyonun gerçekleştiği parametreler belirlenmiştir. Böylece monomerin elektrokimyasal karakterizasyonu gerçekleştirilerek elektrokromik özelliklerinin incelenmesi için uygun yapıda bir polimer filmin elde edilmesi sağlanmıştır.

Poli-DABSO filmi için yapılan elektrokimyasal çalışmalar akış diyagramında görüldüğü üzere özetlenmiştir. İncelenen parametreler kendi içerisinde sistematik olarak incelenmiştir. Her bir parametre için elde edilen sonuca göre çalışmalara yön verilmiştir. Örneğin monomer derişimi çalışmasında düşük monomer derişimi (1 mM) çalışılmış ve derişim arttırılarak elde edilen sonuçlar kıyaslanmıştır. Diğer parametrelerde benzer yaklaşımla değerlendirilmiştir.



Şekil 3.24. Poli-DABSO filmini elde etmek için yapılan elektrokimyasal çalışmaların akış diyagramı.

Hazırlanan polimer filmin optik ve elektrokromik özelliklerinin incelenmesi amacıyla optoelektrokimyasal çalışmalar yapılmıştır. Uygulanan gerilimin değiştirilmesi ile polimer filmin elektronik geçişlerindeki değişim çift potansiyel kronoamperometri tekniği ve Uv-görünür bölge absorpsiyon spektrometresi ile araştırılmıştır. +1,0 V potansiyel uygulandığında polimer filmin rengi yeşile yakın bir tonda iken -0,5 V potansiyel uygulandığında turuncuya yakın bakır renkli bir tona değişmektedir. Polimerin optik zıtlığı ise 640 nm'de %20 olarak bulunmuştur.

Polimerin iletkenliği dört noktalı iletkenlik ölçüm cihazı ile ölçülmüş ve $2,65x10^{-2}$ s/cm olarak elde edilmiştir. Ayrıca morfolojik yapısı taramalı elektron mikroskopisi yöntemi ile incelenmiştir.

ITO elektrot üzerinde oluşturulan Poli-DABSO filminin UV-görünür bölge absorpsiyon spektrumu incelendiğinde elektroda 0,7 V ve -0,8 V gerilim değerlerinin uygulanması ile elde edilen spektrumların değiştikleri; 0,7 V'dan -0,8 V'a kadar gerilim değerlerinin uygulanması ile elde edilen spektrumlarda absorpsiyon şiddetinin kademeli olarak arttığı gözlenmiştir. Poli-DABSO'in elektrokromik özelliği incelenmiş ve farklı tarama gerilimlerinde farklı renkler gözlenmiştir. Poli-DABSO'in tamamen indirgenmiş haldeki rengi açık kahverengidir. 0,0 V'da polimerin rengi griye dönmektedir. Poli-DABSO'in tamamen yükseltgenmiş haldeki rengi ise gri-yeşildir. Elde edilen renkler L, a ve b değerlerinde gözlenen değişim ile desteklenmiştir. Film gri-yeşil renkten (0,7 V) turuncuya yakın bakır renkli bir tona 15,7 saniyede ve bu renk tonundan (-0,5 V) tekrar gri-yeşil renge yaklaşık 4,5 saniye de dönmektedir. P-DABSO'in tamamen indirgenmiş haldeki rengi bakır-kahve rengidir (L= 119,7, a= -0,7 ve b= -5,4), 0,5 V'da polimerin rengi açık kahve rengine (L=119,0, a=0,6 ve b=-4,0) dönmektedir. P-DABSO'in tamamen yükseltgenmiş haldeki rengi ise gri-yeşildir (L=115,0, a=9,8 ve b=23,7).

5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

DABSO monomerinin sabit akım potansiyel yöntemiyle polimerleştirilmesinde; +0,7 V -0,8 V aralığında gerçekleştirilen polimerizasyona dair pik akım miktarlarında artış meydana gelmiştir.

Potansiyelin ileri yönde taranması ile yani ilk yarı döngüde monomerin yükseltgenmesi gerçekleşir ve radikal katyonlar oluşur. Potansiyelin geri yönde taranması ile devam eden yarı döngüde radikal katyonlar indirgenerek kimyasal bir kenetlenme meydana gelir. Böylece uygulanan sürekli gerilim taraması sonucunda dimerlerin oluşumu daha sonra oligomeri nihayetinde polimerin oluşumu gerçekleşir. Elektrot yüzeyinde polimer bir film oluştuğunu monomer içermeyen 0,1M TBAP çözeltisinde elde edilen voltamogramlardan da görülmektedir.

+0,7 V -0,8 V potansiyel aralığında gerçekleştirilen polimerizasyon sonucunda Pt elektrot yüzeyinde turuncuya yakın açık bakır renkli bir film oluştuğu gözlemlenmiştir. Bunlar literatürde elde edilen ilk sonuçlardır.

25-1000 mV/s aralığında anodik pik akımı ve katodik pik akımına gerilim tarama hızının etkisi araştırılmıştır. Tarama hızlarının karekökü ile pik akımları arasında lineer bir ilişki gözlemlenmiştir. Gözlemlenen redoks pikleri yükseltgenme esnasında elektrottan çözeltiye ya da indirgenme esnasında destek elektrolit çözeltisinden elektrot yüzeyine difüzyonu kapsadığı için bu lineerlik düşük gerilim tarama hızları ile redoks reaksiyonunun yüzey kontrollü elektrokimyasal bir proses olduğunu, yüksek tarama hızlarında ise elektrokimyasal reaksiyonun difüzyon kontrollü olduğunu göstermektedir.

ITO elektrot üzerinde elektropolimerizasyon ile oluşturulan polimerin voltaj değişimlerinin etkisi ile optik özelliklerindeki değişimleri izlemek amacıyla ITO elektroda -0,5 V ile +1,0 V arasında potansiyel uygulanarak filmin UV-görünür bölge absorpsiyon spektrumlarındaki değişim incelenmiştir. Bu çalışma sırasında Poli-DABSO filminin renk değiştirme kabiliyeti 640 nm'deki absorpsiyon bandının geçirgenliğindeki değişimin analizi ile izlenmiştir. +1,0 V potansiyel uyguladığında polimer filmin rengi yeşile yakın bir tonda iken -0,5 V'da ise açık bakır renkli bir tona değişmiştir.

Polimer filmin iletkenliğinin incelenmesinde dört nokta iletkenlik ölçüm yöntemi kullanılmıştır. İletkenlik değeri $2{,}65\times10^{-2}$ (S/cm) olarak ölçülmüştür.

Elde edilen sonuçlara bakıldığında, Poli-3,8-Diaminobenzo[c]sinnolin-5-oksit (poli-DABSO) filminin 640 nm'de optik zıtlığı yaklaşık % 20, cevap süresi 15,7 s potansiyel yön değiştirdiğinde ise cevap süresi 4,5 s olarak bulunmuştur. Ayrıca poli-DABSO'e ait bulgular tamamen yeni olup elektrokromik özellikleri ilk kez araştırılmıştır(Literatürde yer alan diğer araştırmalar ise; Koyuncu S.ve diğ., 2011, Nie G. Ve diğ., 2006, Kaya İ. Ve diğ.,2004).

Sonuç olarak bu çalışmada, DABSO polimerinin farklı redoks halleri arasındaki değişim süresinin kısa olması, optik zıtlığının yüksek olması (%20) ve kararlılığı gibi birtakım üstün özelliklerinin olduğu görülmüştür. Böylece bu özellikleri ile elektrokromik cihazlarda uygulanabilecek yeni alternatif bir polimer üretilmiştir.

KAYNAKLAR

Ahmet Ferat Üzdürmez, 3,8-diaminobenzo[*c*]sinnolinin diazonyum bileşiklerinin fenolik bileşiklerler kenetlenme reaksiyonları, Yüksek Lisans Tezi, 2006.

Ali Parsa, Sulaiman Ab Ghani,. Electrocopolymerization of aniline and ortho-phenylenediamine via facile negative shift of polyaniline redox peaks, Pusat Pengajian Sains Kimia, Universiti Sains Malaysia, 11800 USM, Pulau Pinang, Malaysia. Heinze J. Electrochemistry of conducting polymers, Synthetic Metals, 41-43, 2805-2823, 2008.

Anderson, A.M., Electrochromic Materials : Optical, electrophysical and structural properties, phd thesis, Chalmers University of Technology and University of Göteborg, Göteborg, Sweden, 37-58, 1992.

Armelin, E., Meneguzzi, Á., Ferreira, C.A. and Alemán, C., Polyaniline, polypyrrole and poly(3,4-ethylenedioxythiophene) as additives of organic coatings to prevent corrosion, Surf. Coat. Tech., 203, 3763–3769, 2009.

Asaftei, S., Walder, L., Covalent layer-by-layer type modification of electrodes using ferrocene derivatives and crosslinkers, Electrochimica Acta, 49, 4679-4685, 2004.

Atılgan, N., Cihaner, A. and Önal, A.M., Electrochromic performance and ion sensitivity of a terthienyl based fluorescent polymer, React. Funct. Polym., 70, 244–250, 2010.

Bard, A., Faulkner, L., Electrochemical methods fundamentals and applications, Virginia Üniversitesi,100-230, 1980.

Bard, A.J., Faulkner, L.R., Electrochemical methods; fundamentals and applications, Wiley Interscience Publications, 55-70, 2000.

Barsoukov, E., Macdonald, J.R., Impedance spectroscopy; theory, experiment, and applications, 40-65, 2005.

Batır, G.G., 3-[(2,5-Dimetil-4-Brom)Fenil] Tiyofenin Elektrokimyasal Polimerizasyonu, Karakterizasyonu ve Glikoz Biyosensörü Olarak Geliştirilmesi. Yüksek Lisans Tezi, Süleyman Demirel Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Isparta, 2009.

Baycan, F., Zopiklon'un voltametrik metotlar ile elektrokimyasal davranışının incelenmesi ve ilaçlarda kantitatif tayini, Yüksek Lisans Tezi, Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Çanakkale, 16-21, 2006.

Bezgin B., Cihaner, A., Önal, A.M., 2008, Electrochemical polymerization of 9-fluorenecarboxylic acid and its electrochromic device application, Thin Solid Films, 516, 7329–7334.

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

Braithwaite, R.S.V., Holt, P.F. and Hughes, A.N. Polycyclic Cinnoline Derivatives. Part I. Reduction of 2,2'-Dinitrodiaryls and Related Compounds. J. Chem. Soc. 4073-4077, 1958.

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., Physical, chemical, therotical aspects of conducting polymer electrochromics in visible, IR and microwave regions, Synthetic Metals, 155, 623-627, 2005.

Chang, C.C., Her, L.J. and Hong, J.L., Copolymer from electropolymerization of thiophene and 3,4-ethylenedioxythiophene and its use as cathode for lithium ion battery, Electrochim. Acta, 50, 4461–4468, 2005.

Dai, H.P., Wu Q.H., Sun, S.G., Shiu, K.K., Electrochemical quartz crystal microbalance studies on the electropolymerization processes of ortho-phenylenediamine in sulfuric acid solutions, Iranian Polymer Journal, 456, 47-59, 1998.

Dautremont-Smith, W.C., Transition metal oxide electrochromic materials and displays: a review: Part 2: oxides with anodic coloration, Displays, 3, 67-80, 1982.

Dong, B., Xu, J., Zheng L. and Hou, J., Electrodeposition of conductive poly(3-methoxythiophene) in ionic liquid Microemulsions, J. Electroanal. Chem., 628, 60–66, 2009.

Etienne, A., Le Berre, A. and Brun, J.J. 3,8-Diaminobenzo[c]cinnolin and its Reaction products with isocyanates. FR. P. 1576505, 1969.

Funt, B.L. and Blain, T.J., Electroinitiated cationic polymerization of styrene, J. Polym. Sci. Part A-1: Polym. Chem., 8, 3339-3348, 1970.

Gajendran, P., Vijayanand, S. And Saraswathi, R., Investigation of oxygen reduction at platinum loaded poly(o-phenylenediamine) electrode in acid medıum, Journ of Electroanal. Chem., 601,132-138, 2007.

Gemeay, A.H., Mansour, I.A., El-Sharkawy, R.G. and Zaki, A.B., Preparation and characterization of polyaniline/manganese dioxide composites via oxidative

polymerization: Effect of acids, Eur. Polym. J., 41, 2575-2583, 2005.

Geetha, S., Rao, C.R.K., Vijayan, M. and Trivedi, D.C., Biosensing and drug delivery by polypyrrole, Anal. Chim. Acta, 568, 119–125, 2006.

Golikand, A.N., Golabi, S.M., Maragheh, M.G., Irannejad, L., Electrocatalytic oxidation of methanol on (Pb) lead modified by Pt, Pt-Ru and Pt-Sn microparticles dispersed into poly(o-phenylenediamine) film, Journal of Power Sources, 145, 116-123, 2005.

Granqvist, C.G., Avendano, E. and Azens, A., Electrochromic coatings and devices: survey of some recent advances, Thin Solid Films, 442, 201-211, 2003.

Granqvist, C.G., Electrochromic tungsten oxide films: Review of progress 1993-1998, Sol. Energ. Mat. Sol. C., 60, 201-262, 2000.

Groenendaal, L., Zotti, G., Aubert, P.H., Waybright, S.M. and Reynolds, J.R., Electrochemistry of Poly(3,4-alkylenedioxythiophene) Derivatives, Adv. Mater., 15, 855-879, 2003.

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

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

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

Harkema, S., Kicken, R.A.H.J., Langeveld-Voss, B.M.W., van Mensfoort, S.L.M., de Kok, M.M. and Coehoorn, R., Tuning the voltage dependence of the efficiency of blue organic light-emitting diodes based on fluorene–amine copolymers, Org. Electron., 11, 755-766, 2010.

Heeger, A.J., Semiconducting and Metallic Polymers: The Fourth Generation of Polymeric Materials, J. Phys. Chem. B, 105, 8475-8491, 2001.

Helfrich W. and Schneider, W.G., Recombination radiation in anthracene cyrstals, Phys. Rev. Lett., 14, 229-232, 1965.

Hwang, L.S., Ko, J.M., Rhee, H.W. and Kim C.Y., A Polymer humidity sensor, Synthetic Met., 57, 3671-3676, 1993.

Hotta, S., Hosaka, T. and Shimotsuma, W., Electrochemical preparation of a polythienylene film and a polypyrrole film containing AsF_6 groups, Synthetic Met., 6, 319-320, 1983.

Ito, T., Shirakawa, H. and Ikeda, S., Simultaneous polymerization and formation of polyacetylene film on the surface of concentrated soluble Ziegler-type catalyst

solution**,** J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed., 12, 11-20, 1974.

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

Kaempgen, M. and Roth, S., Transparent and flexible carbon nanotube/polyaniline pH sensors, J. Electroanal. Chem., 586, 72-76, 2006.

Kang E.T., Neoh K.G., Ong Y.K., Tan K.L., Tan B.T.G., X-Ray photoelectronspectroscopic studies of polypyrrole synthesized with oxidative Fe(III) salts, Macromolecules, 24, 2822-2828, 1991.

Kaya İ., Yıldırım M., Aydın A., "A new approach to the schiff base-subtituted oligophenols: The electrochromic application of 2-[3-thienylmethylene]aminophenol based co-polythiophenes" Organic Electronics 12 210-218, 2011.

Kim, Y., Kim, E., Electrochromic properties of nanochromic windows assembled by the layer-by-layer self-assembly technique, Current Applied Physics, 681, e202-e205, 2006.

Kim, Y.S., Oh, S.B., Park, J.H., Cho, M.S. and Lee, Y., Highly conductive PEDOT/silicate hybrid anode for ITO-free polymer solar cells, Sol. Energ. Mat. Sol. C., 94, 471–477, 2010.

Kim, S.Y., Lee, K. H., Chin, B. D. and Yu, J. W., Network structure organic photovoltaic devices prepared by electrochemical copolymerization, Sol. Energ. Mat. Sol. C., 93, 129–135, 2009.

Korkut Ozoner, S., Erhan, E., Yilmaz, F., Celik, A. and Keskinler, B., Newly synthesized poly(glycidylmethacrylate-co-3-thienylmethylmethacrylate)-based electrode designs for phenol biosensors, Talanta, 81, 82–87, 2010.

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

Kubo, T., Shinada, T., Kobayashi, Y., Imafuku, H., Tya, T., Akita, S., Nishikitani, Y., Watanabe, H., Current state of the art for NOC-AGC electrochromic windows for architectural and automotive applications, Solid State Ionics, 165, 209-216 2002.

Kumar, A., Welsh, D.M., Morvant, M.C., Piroux, F., Abboud, K.A. and Reynolds, J.R., Conducting Poly(3,4-alkylenedioxythiophene) Derivatives as Fast Electrochromics with High-Contrast Ratios, Chem. Mater., 10, 896-902, 1998.

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.

Kumar D., Sharma R.C., Advances in conductive polymers, European Polymer Journal, 34, 1053-1060, 1998.

Lanzi, M. and Paganin, L., New regioregular polythiophenes functionalized with sulfur-containing substituents for bulk heterojunction solar cells, React. Funct. Polym., 70, 346-360, 2010.

Li, Y. and Yang, J., Effect of Electrolyte Concentration on the Properties of the Electropolymerized Polypyrrole Films, J. Appl. Polym. Sci., 65, 2739-2744, 1997.

Liu, X., Wallmann, I., Boudinov, H., Kjelstrup-Hansen, J., Schiek, M., Lützen, A. and Rubahn, H.G., AC-biased organic light-emitting field-effect transistors from naphthyl end-capped oligothiophenes, Org. Electron., 11, 1096-1102, 2010.

Ma, C., Taya, M. and Xu, C., Flexible electrochromic device based on poly (3,4-(2,2-dimethylpropylenedioxy)thiophene), Electrochim. Acta, 54, 598–605, 2008.

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

Malhotra, B.D., Chaubey, A. and Singh, S.P., Prospects of conducting polymers in biosensors, Anal. Chim. Acta, 578, 59–74, 2006.

Marque, P., Roncali, J. and Garnier, F., Electrolyte effect on the electrochemical properties of poly(3-methylthiophene) thin films, J. Electroanal. Chem., 218, 107-118, 1987.

Ner, Y., Invernale, M.A., Grote, J.G., Stuart, J.A. and Sotzing, G.A., Facile chemical synthesis of DNA-doped PEDOT, Synthetic Met., 160, 351–353, 2010.

Nicholson, R.S. and Shain, I. Theory of stationary electrode polarography: Single scan and cyclic methods applied to reversible, irreversible, and kinetic systems. Anal. Chem., 36(4); 706-724, 1964.

Nie G., Zhou L., Guo Q., Zhang S., “A new electrochromic material from an indole derivative and its Application, 1986.

Nishikitani, Y., Kobayashi, M., Uchida, S., Kubo, T., Electrochemical properties of non-conjugated electrochromic polymers derived from aromatic amine derivatives, Electrochimica Acta, 46, 2035-2040, 2001.

Ogasawara, M., Funahashi, K., Demura, T., Hagiwara, T. and Iwata, K., Enhancement of electrical conductivity of polypyrrole by stretching, Synthetic Met., 14, 61-69, 1986.

Ojio, T. and Miyata S., Highly transparent and conducting polypyrrole- poly(vinyl alcohol) composite films prepared by gas state polymerization, Polymer Journal, 18, 95-98, 1986.

Ozcicek Pekmez, N., Abacı, E., Cınkıllı, K. and Yagan, A., Polybithiophene and its bilayers with polyaniline coatings on stainless steel by electropolymerization in aqueous medium, Prog. Org. Coat., 65, 462–468, 2009.

Paoli, M.A.D., Nogueira, A.F., Machado, D.A., Longo, C., All-polymeric electrochromic and photoelectrochemical devices: new advances, Electrochimica Acta, 46, 4243-4249, 2001.

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

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

Saçak, M., Polimer Kimyası.2.Basım, Gazi Kitapevi Yayımları, Fersa Matbaacılık, Ankara, 525, 2002.

Sahmetlioglu, E., Yuruk H., Toppare, L., Cianga, I. and Yagci, Y., Immobilization of invertase and glucose oxidase in conducting copolymers of thiophene functionalized poly(vinyl alcohol) with pyrrole, React. Funct. Polym., 66, 365–371, 2006.

Sapp, S.A., Sotzing, G.A. and Reynolds, J.R., High Contrast Ratio and Fast-Switching Dual Polymer Electrochromic Devices, Chem. Mater., 10, 2101-2108, 1998.

Sarı, B., Anilin ve Türevlerinin Elektrokimyasal Polimerlesmesi, Bazı Kompozitlerinin Sentezi ve Özelliklerinin İncelenmesi, Doktora tezi, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 3-48, 1998.

Scherer, R., Bernardes, A.M., Forte, M.M.C., Ferreira, J.Z. and Ferreira, C.A., Preparation and physical characterization of a sulfonated poly(styrene-codivinylbenzene) and polypyrrole composite membrane, Mater. Chem. Phys., 71, 131–136, 2001.

Schwendeman, I., Hickman, R., Sonmez, G., Schottland, P., Zong, K., Welsh, D. and Reynolds, J.R., Enhanced Contrast Dual Polymer Electrochromic Devices, Chem. Mater., 14, 3118-3122, 2002.

Shirakawa, H., Louis, E. J., MacDiarmid, A. G., Chiang, C. K., Heeger, A. J., Synthesis of electrically conducting organic polymers: halogen derivatives of polyacetylene, Chemical Communications , 578, 1977.

Sienkowska MJ, Farrar JM, Zhang F, Kusuma S, Heiney PA, Kaszynski P. J Mater Chem;17(14):1399e411, 2007.

Skoog, D. A., Holler, F. J., Nieman, T. A., Principles of ınstrumental analysis. ed.

harbor drive, Orlando, Florida, 80-95, 1997.

Skotheim, T., Petersson, L.G., Inganas, O. and Lundstrom, I., Photo-electrochemical behavior of N-Si electrodes protected with Pt-Polypyrrole, J. Electrochem. Soc., 129, 1737-1741, 1982.

Slooff LH, Veenstra SC, Kroon JM, Moet DJD, Sweelssen J, Koetse MM. Appl Phys Lett;90(14):143506, 2007.

Sonmez, G., Sonmez, H.B., Shen, C.K.F., Jost, R.W., Rubin, Y. and Wudl, F., A Processable Green Polymeric Electrochromic, Macromolecules, 38, 669-675, 2005.

Svirskis, D., Travas-Sejdic, J., Rodgers, A. and Garg, S., Electrochemically Controlled Drug Delivery Based on Intrinsically Conducting Polymers, J. Control. Release, (In press) 2010.

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

Tang, C.W. and Vanslyke, S.A., Organic Electroluminescent Diodes, Appl. Phys. Lett., 51, 913-915, 1987.

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.

Tarkuc, S., Sahmetlioglu, E., Tanyeli, C., Akhmedov, I.M. and Toppare L., Electrochromic properties of a soluble conducting polymer of 1-benzyl-2,5-di(thiophene-2-yl)-1H-pyrrole, Sensor. Actuat. B-Chem., 121, 622-628, 2007.

Tuncagil, S., Odaci, D., Varis, S., Timur, S. and Toppare, L., Electrochemical polymerization of 1-(4-nitrophenyl)-2,5-di(2-thienyl)-1 H-pyrrole as a novel immobilization platform for microbial sensing, Bioelectrochemistry, 76, 169–174, 2009.

Virji, S., Huang, J., Kaner, R.B. and Weiller, B.H., Polyaniline nanofiber gas sensors: Examination of response mechanisms, Nano Lett., 4, 491-496, 2004.

Wen, T.C., Hung, S.L. and Digar, M., Effect of polypyrrole on the morphology and ionic conductivity of TPU electrolyte containing $LiClO_4$, Synthetic Met., 118, 11-18, 2001.

Weng, G., Su, Y., Liu, Z., Zhang, J., Dong, W. and Xu, C., Electrochemical properties of novel organodisulfide poly 1,2-bis(thiophen-3-ylmethyl)disulfane as cathode material for secondary lithium batteries, Energy, 34, 1351–1354, 2009.

Wu, L.L, Luo, J., Lin Z.H., Spectroelectrochemical studies of poly-o-phenylenediamine Part 1. In situ resonance raman spectroscopy, Journal of Electroanalytical Chemistry, 2, 53-58, 1996.

Xia, L., Wei, Z. and Wan, M., Conducting polymer nanostructures and their application in biosensors, J. Colloid Interf. Sci., 341, 1–11, 2010.

Xian, Y., Hu, Y., Liu, F., Xian, Y., Wang, H. and Jin, L., Glucose biosensor Based on Au nanoparticles-conductive polyaniline nanocomposite, Biosens. Bioelectron., 21, 1996-2000, 2006.

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, Synthetic Metals, 156, 444-453, 2006.

Yano, J., Nagaoka T., Association constant of conductive poly(ophenylenediamine) with halogenide ions, 84, 271-272, 1997.

Yazıcı, P., Karbazol/metil etil keton formaldehit reçinesi (cz/mekf-r) komonomerinin sentezi ve polimerizasyonu, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 21-34 2007.

Yildiz, H.B., Sahmetlioglu, E., Boyukbayram A.E., Toppare, L. and Yagci, Y., Immobilization of tyrosinase and alcohol oxidase in conducting copolymers of thiophene functionalized poly(vinyl alcohol) with pyrrole, Int. J. Biol. Macromol., 41, 332–337, 2007.

Yoshioka, Y. and Jabbour, G.E., Desktop inkjet printer as a tool to print conducting polymers, Synthetic Met., 156, 779–783, 2006.

Zhan, L., Song, Z., Zhang, J., Tang, J., Zhan, H., Zhou, Y. and Zhan, C., PEDOT: Cathode active material with high specific capacity in novel electrolyte system, Electrochim. Acta, 53, 8319–8323, 2008.

Zhang, C., Wang, G., Ouyang, M., Multielectrochromic property of N-phenylnaphthalen-2-amine and N-(4-(1H-pyrrol-1-yl)phenyl)-N-phenylnaphthalen-2-amine, Journal of Electroanalytical Chemistry, 660, 45–49, 2011.

Zhang F, Bijleveld J, Perzon E, Tvingstedt K, Barrau S, Inganäs O, et al. J Mater Chem;18(45):5468e74, 2008.

Zhang F, Mammo W, Andersson LM, Admassie S, Andersson MR, Inganäs O. Adv Mater;18(16):2169e73, 2006.

ÖZGEÇMİŞ

KİŞİSEL BİLGİLER

Adı Soyadı : Müesser AKYÜZ
Uyruğu : T.C
Doğum Yeri ve Tarihi : SİLİFKE/ 03-10-1986
Telefon : 05558623595
Faks : -
e-mail : muesserakyuz@hotmail.com

EĞİTİM

Derece		Adı, İlçe, İl	Bitirme Yılı
Lise	:	**Silifke Lisesi,Silifke,Mersin**	**2003**
Üniversite	:	**Selçuk Üniversitesi Kimya Mühendisliği Böl. Selçuklu, Konya**	**2009**
Yüksek Lisans	:	**Selçuk Üniversitesi Kimya Mühendisliği Böl. Selçuklu, Konya**	**-**
Doktora	:	**-**	**-**

İŞ DENEYİMLERİ

Yıl	Kurum	Görevi
2010	**SAB Elektronik A.Ş.**	**Kimya Müh.**

UZMANLIK ALANI: Elektrokimya

YABANCI DİLLER: İngilizce

YAYINLAR: