



T.C.

SELÇUK ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

POLİ(2,6-DİAMİNOANTRAKİNON)'UN ELEKTROKİMYASAL ÜRETİMİ VE ELEKTROKROMİK ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

Funda AKTAŞ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Ay-2014

KONYA

Her Hakkı Saklıdır

TEZ BİLDİRİMİ

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

DECLARATION PAGE

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

Funda AKTAŞ

Tarih:

ÖZET

YÜKSEK LİSANS

POLİ(2,6-DİAMİNOANTRAKİNON)'UN ELEKTROKİMYASAL ÜRETİMİ VE ELEKTROKROMİK ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

Funda AKTAŞ

Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Handan KAMIŞ

2014, 92 Sayfa

Jüri
Prof. Dr. Handan KAMIŞ
Diğer Üyenin Unvanı Adı SOYADI
Diğer Üyenin Unvanı Adı SOYADI
Diğer Üyenin Unvanı Adı SOYADI

Bu tez çalışması; 2,6-diaminoantrakinon (2,6-DAA) monomerinin asetonitril, diklormetan çözücü ortamlarında elektropolimerleştirilmesi ve elde edilen polimerlerin elektrokimyasal, spektroskopik, elektrokromik özelliklerinin incelenmesini kapsamaktadır. Çalışmada, monomerin elektrokimyasal karakterizasyonu, monomer ve polimerlerin spektroskopik karakterizasyonu ve polimer filmlerin elektrokromik karakterizasyonu gerçekleştirilmiştir.

2,6-DAA monomerinin iki farklı çözücü ortamında elektrokimyasal polimerizasyonu dönüşümlü voltametri (CV) yöntemi ile sürekli gerilim taraması yapılarak gerçekleştirilmiştir. Elektrokromik özelliği iyi bir polimer film elde etmek için polimerizasyonu etkileyen gerilim tarama aralığı, gerilim tarama hızı, monomer derişimi, döngü sayısı gibi parametrelerin etkileri araştırılmıştır.

Hazırlanan polimer filmleri elektrokimyasal, spektroskopik ve spektroelektrokimyasal yöntemlerle karakterize edilmiştir. Polimer filmlerinin elektrokimyasal karakterizasyonu için dönüşümlü voltametri ve kronoamperometri yöntemleri kullanılmıştır. Polimerlerin elektriksel iletkenliği dört nokta iletkenlik ölçüm yöntemiyle ölçülmüştür. Polimer filmlerinin morfolojileri taramalı elektron mikroskopisi (SEM) ile incelenmiş, spektroskopik özellikleri UV-VIS absorpsiyon spektroskopisi, FT-IR spektroskopi analizleri ile belirlenmiştir.

Polimer filmlerinin optik ve elektrokromik özelliklerinin incelenmesi amacıyla optoelektrokimyasal çalışmalar yapılmıştır. Polimer filmlerinin rengi yükseltgenme sırasında açık sarıya yakın bir tonda, indirgenme sırasında ise siyaha yakın bir tona değişmektedir. Asetonitril ortamında sentezlenen polimerin optik zıtlığı 750 nm'de %20, diklormetan ortamında sentezlenen polimerin optik zıtlığı 730 nm'de %7 olarak bulunmuştur. Asetonitril ortamında sentezlenen polimerlerin iletkenliği $2{,}6\times10^{-2}$ S/cm , diklormetan ortamında sentezlenen polimerin iletkenliği $2{,}7\times10^{-2}$ S/cm olarak belirlenmiştir.

Anahtar Kelimeler: Antrakinon; Elektrokimyasal polimerizasyon; Elektrokromizm.

ABSTRACT

MS THESIS

ELECTROCHEMICAL PRODUCTION OF POLY 2,6-DİAMİNOANTRAQUINONE AND INVESTIGATION OF ELECTROCHROMIC PROPERTIES

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

Advisor: Prof. Dr. Handan KAMIŞ

2014, 92 Pages

Jury
Prof. Dr. Handan KAMIŞ
Diğer Üyenin Unvanı Adı SOYADI
Diğer Üyenin Unvanı Adı SOYADI
Diğer Üyenin Unvanı Adı SOYADI

In this study, electropolymerizing of 2,6-diaminoanthraquinone (2,6-DAA) monomer in solvent medium of acetonitrile, dichloromethane and examining electrochemical, spectroscopic, electrochromic properties of the synthesized polymers. In the study, the electrochemical characterization of the monomer, spectroscopic characterization of the monomer and polymers, electrochromic characterization of polymer films were carried out.

Electropolymerization of 2,6-DAA monomer in two different solvent medium was carried out through scanning continuous operating voltage by cyclic voltametry method (CV). To obtain good electrochromic properties on the polymer film, the effects of potential scan range, potential scan rate, concentration of monomer, number of cycles parameters are examined. After examining the parameters, the best parameters are determined that are occuring with polimerization.

Prepared polymer films was characterized by electrochemical, spectroscopic and spectroelectrochemical methods. For the polymer films' electrochemical caracterization cyclic voltammetry and chronoamperometry methods are used. The electrical conductivity of the polymer was measured by four-point conductivity measuring. The morphologies of the polymer films were studied by using scanning electron microscopy (SEM), spectroscopic properties of films was determined by using UV-VIS absorption spectroscopy, and FT-IR spectroscopy analysis.

On the purpose of analysing the polymer films' optic and electrochromic properties, some optoelectrochemical researches were done. Polymer film's color was near light yellow tone when the polymer was oxidized and polymer film's color was blackish tone when the polymer was reduced. Optic contrast were measured %20 at 750 nm for the polymer synthesized in acetonitrile medium and %7 at 730 nm for the polymer synthesized in dichloromethane medium. Conductivity of the synthesized polymer films synthesized in acetonitrile and dichloromethane medium were measured as $2{,}6\times10^{-2}$ S/cm and $2{,}7\times10^{-2}$ S/cm respectively.

Keywords: Anthraquinone; Electrochemical polymerization; Electrochromism.

ÖNSÖZ

Yüksek lisans çalışmalarımda araştırma olanağı sağlayan ve çalışmamın yürütülmesi sırasında her an desteğini gördüğüm, bilgi ve önerileri ile beni yönlendiren danışman hocam, Sayın Prof. Dr. Handan KAMIŞ'a, bilgi ve yardımlarını eksik etmeyen güler yüzüyle her zaman yanımda olan sevgili Arş. Gör. Eda AKGÜL hocama teşekkürlerimi sunarım.

Tez çalışmalarım sırasında ve tüm hayatım boyunca her an desteklerini ve teşviklerini gördüğüm, hoşgörülerini ve ilgilerini hiç eksik etmeyen sevgili aileme en derin duygularımla teşekkür ederim.

Ayrıca katkılarından dolayı Selçuk Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinatörlüğüne (Proje No: 13201001) teşekkürlerimi sunarım.

Funda AKTAŞ
KONYA-2014

İÇİNDEKİLER

ÖZET ..... **vii**

ABSTRACT ..... **viii**

ÖNSÖZ ..... **ix**

İÇİNDEKİLER ..... **x**

ŞEKİLLER DİZİNİ ..... **xiii**

ÇİZELGELER DİZİNİ ..... **xvi**

Simgeler ve Kısaltmalar ..... **xvii**

1. GİRİŞ **1**

2. GENEL BİLGİLER **2**

2.1. Polimerler 2
2.2. İletken Polimerler 3
2.2.1. İletken polimerlerin yapısı 4
2.2.2. İletken polimerlerde iletkenlik 5
2.2.2.a) İletken polimerlerde iyonik iletkenlik 5
2.2.2.b) İletken polimerlerde elektronik iletkenlik 7
2.2.3. İletken polimerlerde katkılama olayı (Doping) 7
2.2.4. İletken polimerlerde atlama olayı (Hoping) 10
2.3. İletken Polimerlerin Sentez Yöntemleri 10
2.3.1. Kimyasal yöntem 11
2.3.2. Fotokimyasal yöntem 12
2.3.3. Ara-yüzey polimerizasyonu 12
2.3.4. Emülsiyon polimerizasyonu 12
2.3.5. Kondenzasyon polimerizasyonu 13
2.3.6. Gaz fazı yöntemi 13
2.3.7. Piroliz 13
2.3.8. Katalitik yöntem 14
2.3.9. Elektrokimyasal yöntem 14
2.3.9.a) Sabit potansiyel elektrolizi (potansiyostatik) 16
2.3.9.b) Sabit akım elektrolizi (galvanostatik) 16
2.3.9.c) Potansiyodinamik yöntem 17
2.4. Elektrokimyasal Reaksiyon Mekanizmaları 17
2.4.1. Serbest radikalik başlama 17
2.4.2. Anyonik başlama 18
2.4.2.a) Doğrudan anyonik başlama 18
2.4.2.b) Dolaylı anyonik başlama 19
2.4.3. Katyonik başlama 19
2.4.3.a) Doğrudan katyonik başlama 19
2.4.3.b) Dolaylı katyonik başlama 20
2.5. İletken Polimerlerin Kullanım Alanları 20
2.5.1. Işık yayan diyotlar 21

2.5.2. Güneş pilleri 22
2.5.3. Elektrokromik cihazlar 22
2.5.4. Sensörler 23
2.5.5. Şarj olabilen piller 24
2.5.6. Membranlar 25
2.5.7. Fotokimyasal hücreler 25
2.5.8. İyon seçici elektrotlar 26
2.6. Elektrokromizm 26
2.7. Antarakinon Bileşikleri 28
2.7.1. Aminoantrakinonlar 30

3. KAYNAK ARAŞTIRMASI 33

4. MATERYAL VE YÖNTEM 39

4.1. Deneylerde Kullanılan Malzemeler 39
4.2. Kullanılan Cihazlar 40
4.3. Kullanılan Yöntemler 40
4.3.1. Fourier Dönüşümlü Infrared Spektroskopisi (FT-IR) 40
4.3.2. UV-Görünür Bölge Absorpsiyon Spektroskopisi 40
4.3.3. Dört Nokta İletkenlik Ölçümü (Four Probe) 41
4.3.4. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) 42
4.3.5. Dönüşümlü voltametre (CV) 42
4.3.6. Spektroelektrokimya 45
4.3.7. Kronoamperometri 46
4.3.8. Kolorimetri 47
4.4. Deneysel Kısım 48
4.4.1. 2,6-DAA'un elektrokimyasal davranışları 48
4.4.2.Poli(2,6-DAA)'un asetonitril ve diklormetan ortamlarında elektrokimyasal yöntem ile sentezi 48
4.4.3. Polimerlere ait spektroelektrokimyasal çalışmalar 48
4.4.4. Polimerlerin kolorimetre çalışmaları 49

5. ARAŞTIRMA SONUÇLARI VE TARTIŞMA 50

5.1. Poli(2,6-DAA)'un Asetonitril Ortamında Elektrokimyasal Sentezi 50
5.1.1. 2,6-DAA'un Potansiyodinamik Elektropolimerizasyonuna 50
5.1.1.a) 2,6-DAA'un potansiyodinamik elektropolimerizasyonuna potansiyel tarama aralığının etkisi 50
5.1.1.b) 2,6-DAA'un potansiyodinamik elektropolimerizasyonuna potansiyel tarama hızının etkisi 54
5.1.1.c) 2,6-DAA'un potansiyodinamik elektropolimerizasyonuna monomer derişiminin etkisi 55
5.1.1.d) 2,6-DAA'un potansiyodinamik elektropolimerizasyonuna döngü sayısının etkisi 56
5.1.1.e) Poli(2,6-DAA)'un pik akımına potansiyel tarama hızının etkisi 57
5.1.1.f) Polimerin elektrokimyasal karakterizasyonu 59
5.2. Poli(2,6-DAA)'un Diklormetan Ortamında Elektrokimyasal Sentezi 60
5.2.1. 2,6-DAA'un Potansiyodinamik Elektropolimerizasyonu 60

5.2.1.a) 2,6-DAA'un potansiyodinamik elektropolimerizasyonuna potansiyel tarama aralığının etkisi....61
5.2.1.b) 2,6-DAA'un potansiyodinamik elektropolimerizasyonuna potansiyel tarama hızının etkisi....65
5.2.1.c) 2,6-DAA'un potansiyodinamik elektropolimerizasyonuna monomer derişiminin etkisi....66
5.2.1.d) 2,6-DAA'un potansiyodinamik elektropolimerizasyonuna döngü sayısının etkisi....67
5.2.1.e) Poli(2,6-DAA)'un pik akımına potansiyel tarama hızının etkisi....68
5.2.1.f) Polimerin elektrokimyasal karakterizasyonu....70
5.3. Polimer Filmlerin Elektrokromik Karakterizasyonu....71
5.3.1. Asetonitril ortamında sentezlenen poli(2,6-DAA)'un elektrokromik karakterizasyonu....71
5.3.2. Diklormetan ortamında sentezlenen poli(2,6-DAA)'un elektrokromik karakterizasyonu....76
5.4. Polimer Filminin IR Spektroskopisi Yöntemi İle İncelenmesi....80
5.5. Polimer Filmlerinin Morfolojik Yapılarının İncelenmesi....83
5.6. Polimer Filmlerinin İletkenlik Değerlerinin İncelenmesi....84

6. SONUÇLAR VE ÖNERİLER....85

KAYNAKLAR....87

ÖZGEÇMİŞ....92

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1. Sulu çözeltideki NaCl tuzunun iyonik iletkenliğinin polimerde çözünmüş bir tuzun iyonik iletkenliği ile karşılaştırılması, a) Sulu NaCl çözeltisi, b) Polimerde çözünmüş tuz.....5
Şekil 2.2. Polimerlerde katkılama ile oluşan bantların gösterimi.....9
Şekil 2.3. a) Zincir üzerinde yükün taşınması, b) zincirler arasında yükün taşınması, c) moleküller arasında yükün taşınması.....10
Şekil 2.4. Serbest radikalik başlama reaksiyon mekanizması.....18
Şekil 2.5. Doğrudan anyonik başlama reaksiyon mekanizması.....19
Şekil 2.6. Dolaylı anyonik başlama reaksiyon mekanizması.....19
Şekil 2.7. Doğrudan katyonik başlama reaksiyon mekanizması.....20
Şekil 2.8. Dolaylı katyonik başlama reaksiyon mekanizması.....20
Şekil 2.9. p-doplanmış konjuge polimerin elektronik bant yapısının değişiminin şematik gösterimi.....27
Şekil 2.10. Antrakinon yapısı.....28
Şekil 2.11. 1,4-diaminoantrakinon yapısındaki rezonans etki.....31
Şekil 2.12. 2,6-diaminoantrakinon çapraz yapısı.....31
Şekil 4.1. Elektroliz hücresi ve deney düzeneği.....39
Şekil 4.2. Dört nokta tekniği ile iletkenlik ölçümünün şematik görünümü.....41
Şekil 4.3. Potansiyostat, fonksiyon jeneratörü, X-Y kaydedicisi ve hücreden oluşan CV sisteminin şekli.....42
Şekil 4.4. (a) Dönüşümlü voltametre de elektroda uygulanan gerilim programı (b) Elde edilen akım-gerilim eğrisi.....43
Şekil 4.5. Pik akımına karşı gerilim tarama hızının karekökü grafiği.....44
Şekil 4.6. a) Kronoamperometrik uyarı ve b) Kronoamperometrik cevap.....46
Şekil 4.7. CIE LAB renk uzayında x, y ve z eksenleri sırasıyla büyüklük (a), yoğunluk (b) ve parlaklık (L) olarak tanımlanır.....47
Şekil 5.1. Poli(2,6-DAA)'a ait a) 0 ile +1,2 V b) 0 ile +1,3 V c) 0 ile +1,8 V d) -0,5 ile 1,2 V e) -0,5 ile 1,3 V f) -0,8 ile 1,2 V g) asitsiz ortamda -0,5 V ile +1,2 V potansiyel tarama aralıklarındaki polimerizasyon ve oluşan polimerin -0,5 Vile +1,5 V potansiyel tarama aralığında elektrokimyasal cevaplarına ait dönüşümlü voltamogramlar(v: 100 mV/s).....54
Şekil 5.2. 3 mM 2,6-DAA derişiminde 0,005 M $HClO_4$/0,1 M TBAP/asetonitril'de farklı potansiyel tarama hızlarındaki poli(2,6-DAA)'a ait dönüşümlü voltamogramların karşılaştırılması.....55
Şekil 5.3. 0,005 M $HClO_4$/0,1 M TBAP/asetonitril'de farklı derişimlerde elde edilen poli(2,6-DAA)'a ait dönüşümlü voltamogramların karşılaştırılması (200 mV/s).....56
Şekil 5.4. 0,005 M $HClO_4$/0,1 M TBAP/asetonitril'de farklı döngü sayılarında elde edilen poli(2,6-DAA)'a ait dönüşümlü voltamogramların karşılaştırılması (200 mV/s).....57
Şekil 5.5. 0,005 M $HClO_4$/0,1 M TBAP/asetonitril'de farklı potansiyel tarama hızlarında elde edilen poli(2,6-DAA)'a ait dönüşümlü voltamogramların çakıştırılması.....58
Şekil 5.6. Poli(2,6-DAA) filmine ait pik akımlarının (a) 25 mV-100 mVpotansiyel tarama hızına ve potansiyel tarama hızının karekköküne karşı değişimi, (b) 200 mV 1000 mV potansiyel tarama hızına ve potansiyel tarama hızının karekköküne karşı değişimi.....59

Şekil 5.7. Poli(2,6-DAA) ile kaplı Pt disk elektrot ve kaplanmamış Pt elektrodun 5,0 mM ferrosen içeren 0,005 M $HClO_4$/0,1 M TBAP/asetonitril çözeltisindeki voltamogramlarının karşılaştırılması(200 mV/s). 60
Şekil 5.8. Poli(2,6-DAA)'a ait a) 0 ile +1,2 V b) 0 ile +1,3 V c) 0 ile +1,8 V d) 0 ile 2,0 V e) -0,5 ile 1,2 V f) -0,8 ile 1,2 V g) -0,5 ile 1,8 V h) -0,8 ile 1,8 V ı) -0,5 V ile +1,3 V potansiyel tarama aralıklarındaki polimerizasyon ve oluşan polimerlerin -0,5 V ile +1,5 V potansiyel tarama aralığında elektrokimyasal cevaplarına ait dönüşümlü voltamogramlar(v: 100 mV/s).....65
Şekil 5.9. 3 mM 2,6- DAA derişiminde 0,1 M TBAP/diklormetan'da farklı potansiyel tarama hızlarındaki poli(2,6-DAA)'a ait dönüşümlü voltamogramların karşılaştırılması. 66
Şekil 5.10. 0,1 M TBAP/diklormetan farklı derişimlerde elde edilen poli(2,6-DAA)'a ait dönüşümlü voltamogramların karşılaştırılması (100 mV/s). 67
Şekil 5.11. 0,1 M TBAP/diklormetan farklı döngü sayılarında elde edilen poli(2,6-DAA)'a ait dönüşümlü voltamogramların karşılaştırılması (100 mV/s).....68
Şekil 5.12. 0,1 M TBAP/diklormetan'de farklı potansiyel tarama hızlarında elde edilen poli(2,6-DAA)'a ait dönüşümlü voltamogramların çakıştırılması. 69
Şekil 5.13. Poli(2,6-DAA) filmine ait pik akımlarının (a) 25 mV-100 mV potansiyel tarama hızına ve potansiyel tarama hızının karekköküne karşı değişimi (b) 200 mV-1000 mV potansiyel tarama hızına ve potansiyel tarama hızının karekköküne karşı değişimi.....70
Şekil 5.14. Poli(2,6-DAA) ile kaplı Pt disk elektrot ve kaplanmamış Pt elektrodun 5,0 mM ferrosen içeren 0,1 M TBAP/diklormetan çözeltisindeki voltamogramlarının karşılaştırılması(100 mV/s).....71
Şekil 5.15. 3 mM 2,6-DAA 0,005 M $HClO_4$/0,1 M TBAP/asetonitril çözeltisinde 200mV/s tarama hızında -0.9 ve +1.5 arasında voltajlar uygulanarak elde edilen UV-görünür bölge absorpsiyon spektrumu. 72
Şekil 5.16. Poli82,6-DAA)'un 0,005 M $HClO_4$/0,1 M TBAP/asetonitril çözeltisinde 200mV/s tarama hızında -1.8 ve +1.6 arasında voltajlar uygulanarak elde edilen UV-görünür bölge absorpsiyon spektrumu. 73
Şekil 5.17. (a)-0,5 V ile +1,2 V potansiyel aralığında eş zamanlı olarak elde edilen Poli(2,6-DAA) 'un 400 ve 750 nm dalga boyundaki % geçirgenlik değişimi, (b) 20 sn süre ile 30 defa ölçülen akım-zaman grafiği 75
Şekil 5.18. 0,005 M $HClO_4$/0,1 M TBAP/asetonitril çözeltisinde polimer kaplı ITO elektroda 20 s puls ile -0,5 V ile +1,2 V aralığında uygulanan potansiyel ile geçirgenlikteki dinamik değişim 75
Şekil 5.19. 3 mM 2,6-DAA 0,1 M TBAP/diklormetan çözeltisinde 100mV/s tarama hızında -0.9 ve +1.5 arasında voltajlar uygulanarak elde edilen UV-görünür bölge absorpsiyon spektrumu. 76
Şekil 5.20. Poli(2,6-DAA)'un 0,1 M TBAP/diklormetan çözeltisinde 100mV/s tarama hızında -0.8 ve +1.8 arasında voltajlar uygulanarak elde edilen UV-görünür bölge absorpsiyon spektrumu. 77
Şekil 5.21. a) -0,8 V ile +1,8 V potansiyel aralığında eş zamanlı olarak elde edilen Poli(2,6-DAA)'un 415 ve 730 nm dalga boyundaki % geçirgenlik değişimi, b) 20 s süre ile 30 defa ölçülen akım-zaman grafiği.....79
Şekil 5.22. 0,1 M TBAP/diklormetan çözeltisinde polimer kaplı ITO elektroda 20 s puls ile -0,8 V ile +1,8 V aralığında uygulanan potansiyel ile geçirgenlikteki dinamik değişim.....80
Şekil 5.23. (a) 2,6-DAA ,(b) 3 mM 2,6-DAA'un 0,1 M TBAP/diklormetan çözeltisinde 100 mV/s tarama hızıyla -0,8 V ile +1,8 V potansiyel aralığında ITO/cam elektrotta

40 döngü sürekli gerilim taraması ile elde edilen poli(2,6-DAA) filmi, (c)3 mM 2,6-DAA'un 0,005 M $HClO_4$/0,1 M TBAP/asetonitril çözeltisinde 200 mV/s tarama hızıyla -0,5 V ile +1,2 V potansiyel aralığında ITO/cam elektrotta 40 döngü sürekli gerilim taraması ile elde edilen poli(2,6-DAA) filmi IR spektrumları.....82
Şekil 5.24. 3 mM 2,6-DAA'un 0,1 M TBAP/asetonitril çözeltisinde 200 mV/s tarama hızıyla 40 döngü ile -0,5 V ile +1,2 V potansiyel aralığında ITO/cam elektrotta sürekli gerilim taraması ile elde edilen filmin a)500, b)1000, c) 30000, d) 40000 kat büyütülmüş SEM görüntüleri.....83
Şekil 5.25. 3 mM 2,6-DAA'un 0,1 M TBAP/diklormatn çözeltisinde 100 mV/s tarama hızıyla 40 döngü ile -0,8 V ile +1,8 V potansiyel aralığında ITO/cam elektrotta sürekli gerilim taraması ile elde edilen filmin a)500, b)1000, c) 30000, d) 40000 kat büyütülmüş SEM görüntüleri.....84

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 2.1. Fonksiyonel grupların antrakinonun absorbsiyon bandına etkisi.....29
Çizelge 2.2. Bazı aminoantrakinonların renkleri.....30
Çizelge 2.3. Bazı aminoantrakinonların erime noktaları.....31
Çizelge 4.1. Deneylerde kullanılan malzemeler……..39
Çizelge 5.1. Poli(2,6-DAA)'un farklı gerilimlerde gözlenen renkleri.....74
Çizelge 5.2. Poli(2,6-DAA)'un farklı gerilimlerde gözlenen renkleri.....78
Çizelge 5.3. Poli(2,6-DAA) filmlerinin elektriksel iletkenlik değerleri 84

Simgeler

A	: Elektrotun yüzey alanı (cm^2)
σ	: Öz İletkenlik (S/cm)
Ip	: Pik akımı
n	: Reaksiyondaki elektron sayısı
D	: Düfüzyon katsayısı (cm^2/s)
Cb	: İç çözeltideki elektroaktif türlerin konsantrasyonu (mol/cm^3)
v	: Tarama hızı (V/s)
F	: Faraday sabiti (96,485 C/mol)
Γ	: Yüzeye bağlanmış elektroaktif merkezlerin konsantrasyonu

Kısaltmalar

CV	: Dönüşümlü Voltametri
2,6-DAA	: 2 ,6-diaminoantrakinon
FTIR	: Fourier Dönüşümlü Infrared Spektroskopisi
ITO	: İndiyum Kalay Oksit
Poli(2,6-DAA)	: Poli(2,6-diaminoantrakinon)
SEM	: Taramalı Elektron Mikroskobu
TBAP	: Tetrabütilamonyumperklorat

1. GİRİŞ

Enerji kaynaklarının sınırlı olması, bir taraftan alternatif, sınırsız, ucuz enerji kaynakları aramayı, diğer taraftan da mevcut enerji kaynaklarını mümkün olduğunca etkin kullanmayı zorunlu hale getirmiştir. Her iki zorunluluğun ortak çözümü, "doğal" enerji kaynaklarını "etkin" olarak kullanmaktır. Kromojenik malzemeler, enerji üretmezler ancak mevcut enerjinin etkin olarak kullanımını sağlayarak enerji tasarrufuna önemli derecede katkıda bulunurlar.

Çeşitli fiziksel etkiler altında optik özellikleri değişen malzemelere "kromojenik malzemeler" denilir. Malzemenin optik özelliğini değiştirmek için sıcaklık kullanılıyorsa bu malzemeye "termokromik", ışık kullanılıyorsa "fotokromik", elektrik kullanılıyorsa "elektrokromik" malzeme denilir.

Elektrokromizm, bir malzemenin elektrokimyasal olarak indirgendiğinde veya yükseltgendiğinde optiksel özelliğinin elektromanyetik spektrum içinde tersinebilir değişiklik göstermesi olayıdır. Elektrokromizm redoks halleri arasında değişen farklı görünür bölge elektronik absorpsiyon bantlarının üretiminden kaynaklanır (Canadas, 2006). Genel olarak malzeme renkli ve renksiz durum arasında renk değiştirir ya da ikiden daha fazla renk alabilmektedir. Elektrokromik malzemeleri özel yapan şey, malzemeye uygulanan gerilimi kontrol ederek malzemenin optik özelliklerini kontrol edebilmek, üstelik bunu çok kısa zamanlarda yapabilmektir. Örneğin, bir elektrokromik camın rengini 1 saniyeden daha kısa bir sürede koyu hale getirip yine 1 saniyeden kısa bir sürede tekrar şeffaf hale getirmek mümkündür (Lampert, 2004).

Elektrokromizm uygulamaları elektrokromik materyallerin elektrokromik cihazlarda yapılandırılmasıyla gerçekleştirilir. Elektrokromik cihazlar ışığın geçişi, absorpsiyonu ya da yansıması yolu ile elektromanyetik radyasyon düzenini değiştirmek amacıyla yapılandırılırlar. Bu, cihazda materyallere elektrik alanı uygulanmasıyla yapılır. Elektrokromik özellik gösteren malzemelerin, WO_3 (Tungusten oxit) gibi geçiş metalleri, fitalosiyaninler ve iletken polimerler gibi birçok örnekleri vardır.

Elektrokromik cihazlarda önemli olan yanıt süresi, kontrast oranı, renk verimi, elektrokromik hafıza ve uzun süreli kararlılıktır. Kontrast oranı iki farklı renk arasında görünür spektrumda geçirgenlik farklılığı olarak tanımlanır. Elektrokromik hafıza akım olmaksızın materyalin rengine dönmesi kabiliyetidir. Uzun süreli kararlılık ise malzemenin elektrokromik özelliklerini korumak için döngüsel yanıt süresidir.

Elektrokromik cihazların hem optik hem de elektriksel uygulamalarda geniş bir kullanım alanı vardır. Fazla enerji harcamamalarına rağmen büyük oranda enerji tasarrufu sağlayan cihazlardır. Dünya çapında kullanılmakta olan elektrokromik cam miktarı "milyar m^2" ile, elektrokromik cam için harcanan para miktarı "milyar dolar" ile ifade edilmektedir. Elektrokromik camlar, otomobillerde (ön ve yan camlarda, dikiz aynalarında), ekran uygulamalarında (bilgisayar ve televizyon ekranı, hesap makinesi ekranı, reklam panoları, yön levhaları), mimari alanda (binaların dış cepheleri, duvarlar) ve diğer bazı özel uygulamalarda (uçak ve helikopterlerin camlarında, motosiklet kasklarında, güneş gözlüklerinde) kullanılmaktadırlar (Shirakawa ve ark., 1998).

2. GENEL BİLGİLER

2.1. Polimerler

Polimerler, monomer adını verdiğimiz küçük ve basit yapılara sahip moleküllerin kovalent bağlar ile oluşturduğu makro yapılardır.

Polimerler homopolimer, kopolimer ve kompozitler olmak üzere üç farklı şekilde elde edilebilir. 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.

Günümüzde doğal organik ve anorganik maddelerin yerine polimerlerin kullanılması hızla yaygınlaşmaktadır. Polimerlerin;

- Düşük yoğunluklu olmaları,
- Hafif olmaları,
- Düşük maliyetle elde edilişleri,
- İşlenebilme kolaylığı,
- Korozyona karşı dirençli oluşları,
- İstenilen termal ve mekanik özelliklere sahip olarak sentezlenebilir oluşları, bu ürünlerin çok yönlü kullanılmasını sağlamaktadır.

Bu nedenle polimer konusunda çalışan bilim adamlarının ilgi alanı, yeni polimer madde sentezinin yanı sıra polimerlerin mekanik, termal dayanıklılığı, çözücülere karşı direncin arttırılması gibi fiziksel ve kimyasal özelliklerinin daha iyi hale getirilmesi yönünde ilerlemektedir.

Bilim ve teknolojinin gelişmesi ile polimerlerin kullanım alanlarının artması ve bu alanların bazılarında polimerlerin yalıtkan özelliklerinin yanı sıra iletken özelliklerinin de önemli hale gelmesi sonucunda polimerlerin iletken olabilme özellikleri de araştırılmış ve bunun sonucunda konjuge bağlarına sahip olan anilin ve pirol gibi sınırlı sayıda organik maddelerden değisik koşullarda iletken polimerler elde edilmiştir. İletken polimerlerin iletkenliklerini sentez koşullarını ve sentez yöntemlerini değiştirerek kontrol altına almak önem taşımaktadır (Beşergil, 2003).

2.2. İletken Polimerler

İletken polimerler hakkındaki ilk çalışmalar 1835 yılında anilinin yükseltgenmesi ile başlamıştır. Birkaç yıl sonra, aromatik aminlerin kimyasal yükseltgenmesi ile polimerler sentezlenmiştir.

Pirol, furan, anilin, tiyofen vb. gibi konjuge bağlarına sahip organik maddelerden kimyasal ve elektrokimyasal yöntemlerle de iletken polimerler sentezlenmeye başlamıştır. Anilin siyahı olarak da bilinen polianilin ilk olarak 1862 yılında Letheby tarafından sentezlenmiş olup, 1962 yılında Mohilner ve çalışma arkadaşlarının üzerinde yaptıkları çalışmalar ile de polianilin özellikleri incelenmiştir. İlk olarak 1883 yılında Meyer tarafından sentezlenen politiyofen, 1982 yılında elektrokimyasal yöntemle sentezlenmiştir.

Yüksek iletkenlik gösteren polipirol 1961 yılında H.Lund tarafından toz halde üretilmiş ve 1971 yılında Diaz ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmalar sonucunda Pt elektrot üzerinde esnek ve kararlı yapıda polipirol filmi elde edilmiştir (Diaz ve ark., 1981).

Günümüzdeki anlayışa uygun iletken polimerler 1970'lerin sonunda ortaya çıkmaya başlamıştır. 1970'li yıllardan sonraki araştırmalarda polimerlerin iletkenlikleri fark edilmiş ve iletken polimerlerle ilgili çalışmalar sistematik olarak artmıştır. Bir polimerin kendisinin doğrudan elektriği iletebileceği ilk kez poliasetilen üzerinde yapılan çalışmalarla anlaşılmıştır.

Shirakawa 1974 yılında Ziegler-Natta katalizörünü kullanarak metalik görüntüde ancak yeterince iletken olmayan gümüş renginde poliasetilen filmler elde etmiştir (Diamant ve ark., 2003).

İletken polimerler; metallerin elektriksel iletkenliklerini polimerlerin kimyasal ve mekaniksel özellikleriyle birleştirerek, metallerle yarı iletkenler arasında iletkenliğe sahip olan polimerlerdir.

‘‘İletken polimerler” terimi elektriği dağıtabilen veya iletebilen özel polimerler olarak geniş manasıyla tanımlanmıştır, fakat bu terim gerçekte farklı iki tür polimerleri içerir. Birinci tür polimerler karbon siyahı, metal tabakaları ve metal fiberleri gibi iletken dolgu maddeleri ile birleştirilmiş polimerleri içerirler ve bunlar ticari olarak kullanılan polimerlerin çoğunu oluştururlar. İkinci tür polimerler ise kendiliğinden iletken polimerler olup, kimyasal yapıları nedeniyle kendi molekülsel zincirleri boyunca elektriği dağıtabilen veya iletebilen polimerlerdir (Randriamahazaka ve ark., 2005).

2.2.1. İletken polimerlerin yapısı

İletken polimerler, ana iskelet zincirlerinde zayıf bağlı elektronlar içeren polimerler olarak tanımlanırlar. Polimerlerin elektronik iletkenlik gösterebilmesi için, polimer örgüsünde, elektronların zincir boyunca taşınmasını sağlayan uygun yerlerin bulunması gerekir. Bu koşulu ana zincirinde konjuge çift bağlar bulunan polimerler sağlar. İletken polimerleri, diğer polimerlerden ayıran temel özellik, sırayla değişen tek ve çift bağlardan oluşan bir zincir yapısına sahip olmalarıdır. Bu şekilde sırayla değişen bağ yapısına; “konjügasyon” denir. Bu nedenle iletken polimerlere ‘konjüge polimerler’ de denmektedir (Cowie 1991).

Her bir bağ kuvvetli kimyasal bir bağ olan “sigma” (σ) bağı içerir. İlaveten, her çift bağda daha zayıf (%30) ve daha az lokalize olmuş bir “pi” (π) bağı vardır. Bunlara rağmen, konjugasyon, polimer maddeyi iletken yapmak için yeterli değildir (Aydın, 2012). Polimerlere katkılama işlemi uygulanarak iletkenlikleri arttırılır. Katkılama işlemiyle polimer yapısına iletkenliği sağlayacak olan elektronlar verilir veya elektronlar alınarak polimer örgüsünde artı yüklü boşluklar veya negatif yükler oluşturulur. İletken polimerlerde iletkenliğin nasıl olabileceği bu boşluklar üzerinden açıklanabilir. Artı yüklü bir boşluğa başka bir yerden atlayan elektron, geldiği yerde de artı yüklü boşluk oluşturacaktır. Bu işlemler ard arda zincir boyunca veya zincirler arasında tekrarlanarak elektrik iletilir (Kayasan, 2010).

2.2.2. İletken polimerlerde iletkenlik

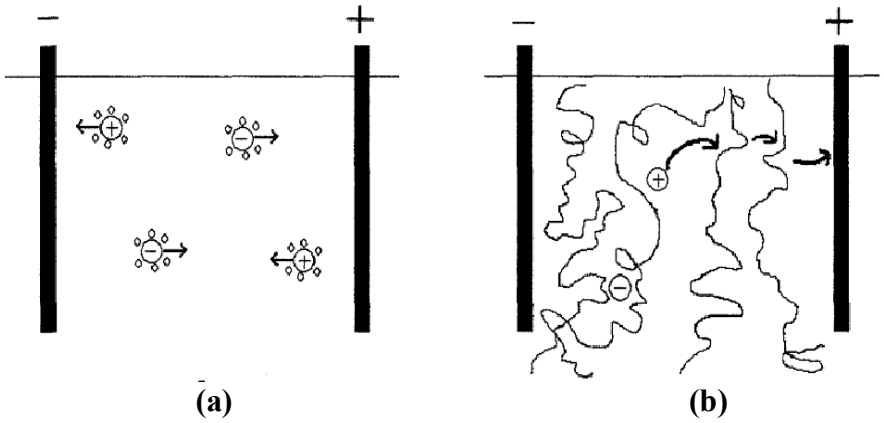
İletkenlik, elektronların serbestçe hareket etme özelliği olarak açıklanmaktadır. Ancak elektronlar belli enerji düzeylerinde hareket ederler ve bir enerji düzeyinde bulunabilmeleri için belli bir enerjiye sahip olmaları gerekir. Her enerji düzeyi ise kendine özgü elektron alabilme yeteneğine sahiptir. Yalıtkanlarda bu enerji düzeyleri tam boş veya tam dolu olduğundan iletkenlik sağlanamazken, metallerde bu seviyeler tam boş veya tam dolu olmadığı için iletkenlik söz konusudur (Randriamahazaka ve ark., 2005).

İletken polimerler hazırlanış ve elektriği iletme mekanizmalarına göre ikiye ayrılmaktadır:

1. İyonik iletkenliğe sahip polimerler
2. Elektronik iletkenliğe sahip polimerler.

2.2.2.a) İletken polimerlerde iyonik iletkenlik

Bazı polimer molekülleri tuzlar için katı çözücüdürler. Bu özellikten yararlanarak elektriği iyonik mekanizma üzerinden ileten polimerler hazırlanabilmektedir. Suda çözünen NaCl'nin elektriği iletme mekanizmasına dayanarak bu tür polimerlerdeki iletkenlik iyonik iletkenlik ile açıklanabilmektedir.



Şekil 2.1. Sulu çözeltideki NaCl tuzunun iyonik iletkenliğinin polimerde çözünmüş bir tuzun iyonik iletkenliği ile karşılaştırılması, a) Sulu NaCl çözeltisi, b) Polimerde çözünmüş tuz (Macit, 1999)

NaCl çözeltisinde Na^+ ve Cl^- iyonlarının elektrik potansiyeli altında zıt elektrotlara göçü ile elektrik iletilir (Şekil 2.1.a). Ortamdaki çözücü moleküllerin

çözünen iki iyonu solvatize etme yeteneğine bağlı olarak iyonların birbirinden ayrılması kolaylaşır. Genelde iyonik iletkenlik gösteren polimerlerin yapısında elektron verici bir grup bulunmaktadır. Polimerin yapısında yer alan bu gruplar tuzun katyonik bileşiği ile zayıf bağlar oluştururlar. Böylece polimer, tuzun her iki iyonunu veya birini solvatize eder ve iyonların ayrılmasını kolaylaştırır. İyonlar birbirinden yeterince uzaklaşmadığı sürece iyon çifti olarak kalmayı tercih edeceklerinden yük taşıyıcı olarak görev yapmayacaklardır.

Ancak solvatizasyon ile iyonlar yeterince birbirinden ayrılsalar da uygun elektroda göç etmek için yeterli hareketliliğe sahip değilseler, böyle bir sistem zayıf iletkendir. Bu nedenle polimerlerin yeterince esnek olması ve iyon göçüne izin verecek yeterli serbest hacme sahip olması gerekir kısaca, polimerin camsı geçiş sıcaklığı ve kristallik derecesi düşük olmalıdır.

Polimerlerde iyonik iletkenliğin mekanizması tam olarak aydınlatılmamış olmasına rağmen şu şekilde açıklama getirilebilir. Ortamda kullanılan elektrolitin anyon veya katyonlarının her ikisi veya biri polimer zinciri üzerindeki gruplara zayıfça bağlanırsa, bu gruplar polimerin ısı etkisi ile yapacağı eğilip bükülme hareketi ile zincirler arasında taşınacaklardır. Bu taşınma polimer üzerindeki bir grubun bir başka polimer zincirindeki benzer gruba iyon transferi şeklindedir. Eğer ortama elektriksel potansiyel uygulanırsa iyon difüzyonu tek yönde olacaktır. Örneğin, katyon, bir polimer molekülünden diğerine atlayarak katoda doğru göç edecektir (Şekil 2.1.b). Burada iyon difüzlenmesine olanak sağlayan serbest hacmin, iyon taşınmasındaki önemi ortaya çıkmaktadır. Bu mekanizma, amorf polimerin, elektriksel iletkenliğini açıklamada niçin daha uygun olduğunu ve sıcaklığın yükselmesiyle iletkenliğin niçin arttığını açıklamaktadır (Aydın, 2012).

Polimerlerin iyonik iletkenlik gösterebilmesi, polimer molekülünün yeterince esnek ve iyon göçüne izin verecek yeterli serbest hacme sahip olmasına bağlıdır. Yeterince serbest hacme sahip olmayan polimerlerde iyonların difüzlenerek elektrotlara göçünde zorluk oluşturur ve bundan dolayı da iletkenlik azalır. Polimerlerin camsı geçiş sıcaklıkları, kristallik derecelerinin düşük olması ve esnek karakterde olmaları iyonların göçüne izin verir.

Polimerin iletkenlik değerindeki düşme, elektrolit derişiminde görülen azalmadan kaynaklanır. İletkenlikteki azalış, elektrolit iyonlarının birbirinden daha iyi ayrılmış olmasının yanı sıra iletkenliğe katkıda bulunan iyon sayısındaki düşüştür. Elektrolit derişimi arttırıldığında, iletkenlik belli bir değerde artar ve sonra düşmeye

başlar. Bunun sebebi ise derişimin artmasıyla iyon çiftlerinin oluşması ve iyonların polimer zincirleri arasında çapraz bağ meydana getirmesidir (Cesur, 2008).

2.2.2.b) İletken polimerlerde elektronik iletkenlik

Elektronik iletkenlik, elektronların serbestçe hareket etme özelliği olarak açıklanır. Ancak elektronlar belli enerji düzeylerinde hareket ederler ve bir enerji düzeyinde bulunabilmeleri için belli bir enerjiye sahip olmaları gerekir. Her enerji düzeyinin ise kendine özgü elektron alabilme yeteneği bellidir. Yalıtkanlarda bu enerji düzeyleri tam boş veya tam dolu olduğundan iletkenlik sağlanamazken, metallerde bu seviyeler tam boş veya tam dolu olmadığı için iletkenlik söz konusudur.

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 'valans (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 bantlarının 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 (Randriamahazaka ve ark., 2005.).

2.2.3. İletken polimerlerde katkılama olayı (Doping)

Katkılama işlemi ile iletken polimerleri hazırlamak için konjuge π bağlarına sahip olan bir polimere uygun yöntemlerle elektron verilir veya elektron uzaklaştırılır. Bir polimere uygun yöntemlerle elektron verilmesine veya elektron uzaklaştırılmasına doplama veya dop etme denir (Heeger, 2001). Katkılama amacıyla kullanılan kimyasal maddelere dopant adı verilir. Dopantlar güçlü indirgen veya güçlü yükseltgen maddelerdir. Bunlar kolaylıkla iyonlar oluşturabilen inorganik tuzlar veya bileşikler, nötral moleküller, organik dopantlar ve polimerik dopantlar olabilirler

(Randriamahazaka ve ark, 2005). Dopantların yapısı iletken polimerlerin kararlılığında önemli rol oynar. Örneğin, poliasetilen perklorik asitle katkılandığı zaman su ve oksijene karşı dayanıklıdır. Benzer şekilde sodyum florürle katkılı poliasetilenin elektrokimyasal katkısı oksijene karşı onu daha dayanıklı yapar. İletken polimerlerin kararlılığı benzokinon, azobisizobütironitril gibi antioksidantlarla veya iyon aşılama ile arttırılabilmektedir (Cambra, 2003).

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. Polimerlerin iskelet yapısına katkılama için yerleştirilen elektrik yükü, polimerin elektronik durumunda küçük ama önemli bir değişme sağlar. Bu değişme ile üç olası yük boşluklarından biri ortaya çıkar. Bunlar polaran, bipolaron, soliton olarak adlandırılır.

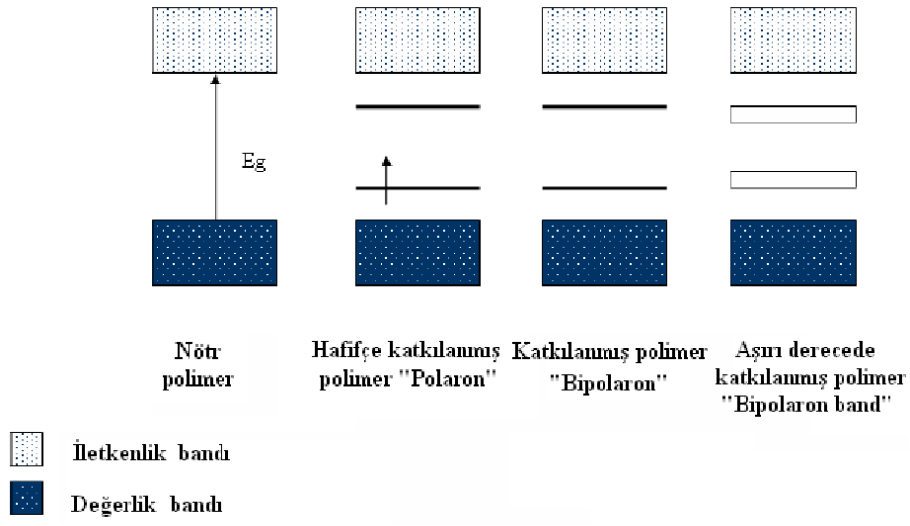
Katkılama yoluyla iletkenlik şöyle özetlenebilir: Polimerlerde değerlik kabuğundaki elektronlar ya yükseltgen bir reaktif ile koparılabilir ve değerlik kabuğu pozitif hale gelir veya indirgen bir reaktif ile boş iletkenlik bandına bir elektron verilebilir. Bu işlemler, yükseltgenmeye karşılık olmak üzere p-türü katkılama, indirgenmeye karşılık olmak üzere n-türü katkılama olarak isimlendirilir. Katkılama polimerin iletkenlik bandına elektron katkısında bulunursa verici (donör), valans bandından elektron alırsa alıcı (akseptör) olarak adlandırılır. Bu işlemler sırasında katkılama moleküllerinin hiç birisi polimer atomları ile yer değiştirmez, bu moleküller yalnızca elektronların enerji kabuklarından geçişlerine yardımcı olurlar (Heeger, 2001).
Polimerler aşağıdaki tekniklerle katkılanabilirler:

1. Gaz fazında katkılama,
2. Çözelti ortamında katkılama,
3. Elektrokimyasal katkılama,
4. Radyasyon kaynaklı katkılama,
5. İyon değişimi katkılama (Bernasik ve ark., 2005).

Bu tekniklerden ilk üçü daha az maliyetli olduğu için tercih edilmektedir. Gaz fazında katkılama işleminde, polimerler vakum altında dopantın buharına maruz bırakılır. Çözelti ortamında katkılama işlemi ise; katkılama maddesinin çözünebildiği bir çözücünün kullanılması ile gerçekleştirilebilir (Saçak, 2006).

Katkılayıcılar, iletkenlik üzerinde neden bu kadar önemli bir etkiye sahip olduğu, katkılayıcı içeren bir sistemde yük taşıyıcıların neler olduğu şu şekilde

açıklanabilir. Kimyasal veya elektrokimyasal indirgenme sonucu oluşabilecek çiftleşmemiş elektronlar, iletme bandının en düşük seviyelerine geçerek akım taşıyıcı görevi yapmaktadırlar. Tersine yükseltgenme işleminde ise, değerlik bandının en dış seviyesindeki elektronlar uzaklaşarak pozitif yükler oluşturmakta ve geride kalan çiftleşmemiş elektronlar akım taşıyıcı görevi yapmaktadırlar. Örneğin, polimere katkılama ile eklenen bir elektron iletme bandına geçemez fakat bant boşluğu içinde bir ara elektronik seviyeye geçer (Şekil 2.2.). Burada oluşan indirgenme ürünü bir radikal anyondur. Boşluk içindeki enerji seviyesi π - bağının iki elektronu ile ve /veya indirgenme ile eklenen bir elektron ile doldurulmuştur. Bu şekilde oluşan yapıya "polaron" adı verilir. Aynı yere ikinci bir elektronun eklenmesi ile oluşan dianyon ise "bipolaron" adını alır (Şekil 2.2.). Bipolaronlar çiftleşmiş elektron içermektedirler. Fakat bant içindeki enerji seviyeleri elektronların iletme bandına atlamasını kolaylaştırmaktadır. Polimerin yükseltgenmesinde ise değerlik bandından bir elektron uzaklaşarak bir radikal katyon yani bir pozitif polaron, daha ileri yükseltgenme işlemi ile de pozitif bipolaronları oluşturmak üzere birbirlerini etkiler. Bu durumda iki radikalin birleşmesi ile yeni bir π-bağı oluşmaktadır. Oluşan π-bağı enerji bakımından iki radikal katyonun bağlarından daha kararlıdır. Bipolaronlardaki pozitif yüklerin akışkanlığının yüksek olması nedeniyle iletkenliğe asıl katkıda bulunanların bipolaronlar olduğu açıklanmıştır.



Şekil 2.2. Polimerlerde katkılama ile oluşan bantların gösterimi (Patil, 1988)

Solitonlar, iletkenlik olayında alternatif bir mekanizma sağlamaktadırlar. Solitonun enerji seviyesi bant aralığının ortasında yer almaktadır. Örneğin, sistemde bir

elektronun değerlik bandından iletme bandına sıçraması için 0,7 eV enerji gerekliyken bir soliton oluşturmak için yalnızca 0,4 eV enerji gereklidir (Patil ve ark., 1988).

2.2.4. İletken polimerlerde atlama olayı (Hoping)

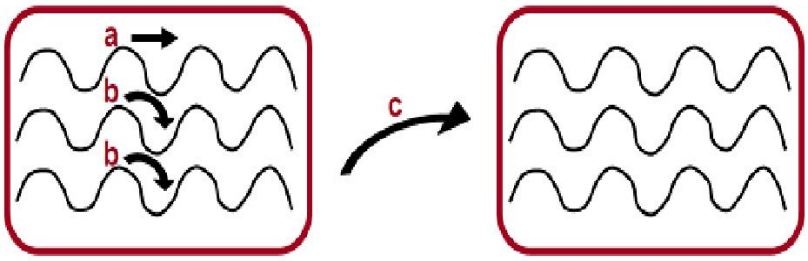
Bir polimerin yığın halinde elektriksel iletkenlik gösterebilmesi için zincirler arasında da iletimin sağlanması gerekir. Farklı polimer zincirleri arasındaki elektron aktarımı atlama mekanizmasıyla açıklanır. Bir nötral soliton kendisinin bulunduğu polimer zincirine yakın bir zincirdeki yüklü solitonla etkileşir ve solitonun elektronu, etkileştiği zincirdeki kusurlu yere atlar

Polimer zincirinde elektronik yükün hareketi üç şekilde olmaktadır:

a) Kristal bir yapıda zincir üzerinde

b) Kristal bir yapıda zincirden zincire

c) Amorf bir bölgede zincirden zincire



Şekil 2.3. a) Zincir üzerinde yükün taşınması, b) zincirler arasında yükün taşınması, c) moleküller arasında yükün taşınması (Kroschwitz, 1988)

2.3. İletken Polimerlerin Sentez Yöntemleri

İletken polimerlerin sentezinde, başlangıçta kullanılan monomerler sonuçta oluşan polimerin yapısında korunabilen tipik aromatik veya çoklu konjuge bağ yapısına sahiptirler. Örneğin asetilenin polimerizasyonu sonucu konjuge edilen birimleri içeren polietilen oluşmaktadır. Benzenin polimerizasyonunda ise birbirine kovalent bağlı aromatik zincirli poli(p-fenilen) oluşur. Bu şekilde elde edilen iletken polimerlerin yapısında π – konjugasyonunun uzatılması çok önemlidir.

İletken polimerler aşağıdaki yöntemlerle sentezlenebilirler:

- ✓ Kimyasal yöntem
- ✓ Fotokimyasal yöntem
- ✓ Ara yüzey polimerizasyonu
- ✓ Emülsiyon polimerizasyonu
- ✓ Kondenzasyon polimerizasyonu
- ✓ Gaz fazı yöntemi
- ✓ Piroliz
- ✓ Katalitik yöntem
- ✓ Elektrokimyasal yöntem.

2.3.1. Kimyasal yöntem

İletken polimerlerin kimyasal sentezi, monomerin uygun bir çözücüde çözülerek, katalizör eşliğinde, bir yükseltgenme veya indirgenme aracı kullanılarak uygun sıcaklık ve basınç altında gerçekleştirilmesidir. Bu yöntem, uygun maliyette olması ve istenilen miktarda polimer elde edilebilmesi nedeniyle endüstriyel alanda tercih edilmektedir. Ancak polimerizasyon işleminde yükseltgenme basamağının kontrol edilememesi ve ürünün safsızlıklar içermesi gibi dezavantajları vardır.

Kimyasal yöntemde, kullanılacak olan katkı maddesi ve katalizörün elde edilecek iletken polimerin elektriksel iletkenliği üzerinde önemli etkisi bulunmaktadır. Toshima tarafından yapılan poli(p-fenilen)'in sentezi çalışmasında katkı maddesi olarak $CuCl_2$ ve katalizör olarak $AlCl_3$'ün kullanılması ile elde edilen polimer elektriksel iletkenlik göstermemiştir. Ancak katkı maddesi olarak AsF_5 veya Li gibi maddelerin kullanılması ile 0,3 $S.cm^{-1}$ - 500 $S.cm^{-1}$ arasında değişen iletkenlik gözlenmiştir. Konjuge polimerlerin tümü kimyasal yöntemle sentezlenebilmektedir. Başka bir çalışmada, çözücü olarak metanol, katkı maddesi olarak 2,5 M $FeCl_3$ kullanılarak pirolün kimyasal yöntemle polimeri hazırlanmış ve iletkenliğinin 190 $S.cm^{-1}$'e ulaştığı belirlenmiştir (Bard ve ark., 1980).

2.3.2. Fotokimyasal yöntem

Fotokimyasal polimerleşme, güneş ışığı veya UV ışığı varlığında gerçekleşmektedir. Polimerleşme foto başlatıcılar kullanılarak başlatılır. Örneğin; pirolün polivinilklorürde katı faz fotopolimerizasyonu ile elektriksel olarak iletken polimer filmleri elde edilmiştir.

2.3.3. Ara-yüzey polimerizasyonu

Bu yöntemde, iki fazlı bir sistemin ara yüzeyinde iletken polimer sentezlenmektedir. Bir tuzun sulu çözeltisi ve bir asit çözeltisinin karışımından oluşan polar bir faz ile, monomer ve benzen, toluen gibi çözücülerin karıştırılmasıyla oluşan apolar bir faz arasındaki ara yüzeyde iletken polimer sentezlenmektedir.

2.3.4. Emülsiyon polimerizasyonu

Emülsiyon polimerizasyonunda birbiri ile karışmayan iki faz söz konusudur. Monomer fazı dağıtıcı faz içinde emülsiyon halinde dağıtılmıştır. Çeşitli emülsiyon yapıcı maddeler kullanılarak monomer fazı dağıtma fazı içinde emülsiyon halde kararlı olarak tutulur. Emülsiyon polimerizasyonunda, emülsiyon ortamı olarak genellikle su kullanılır. Monomer emülsiyon yapıcı bir madde yardımı ile bu ortamda dağıtılır. Polimerizasyon başlatıcısı suda çözünen bir maddedir ve serbest radikalleri üretir. Emülsiyon yapıcı aktif bir madde olup, hidrofil ve hidrofob gruplar içerir. Monomerin az bir kısmı misellerin içine girer, büyük bir kısmı ise monomer damlaları halinde dağılır. Polimerizasyon bir serbest radikalin misel içinde difüzlenmesi ile başlar ve misel aktiftenmiş olur. Damlacıklardan difüzyon yoluyla geçen monomer, polimer taneciklerini sürekli olarak besler. Polimer tanecikleri büyürken monomer damlacıkları küçülür. Polimerleşme %50-80 ilerlediğinde monomer damlacıkları tükenir. Geri kalan monomerlerin tümü polimer tanecikleri içinde bulunur. Genellikle %100 polimerleşmeye erişilir (Bard ve ark., 1980).

2.3.5. Kondenzasyon polimerizasyonu

Kondenzasyon polimerleri benzer veya farklı yapıdaki poli-fonksiyonel monomerlerin, genellikle küçük bir molekül çıkararak reaksiyona girmesiyle elde edilir. Burada en önemli koşul monomerlerin poli-fonksiyonel oluşudur. OH, COOH, NH_2, gibi fonksiyonel gruplardan en az iki tane taşıyan monomerler esterleşme, amidleşme, vb. gibi reaksiyonlarla, küçük moleküller çıkararak, kondenzasyon polimerlerini oluştururlar.

2.3.6. Gaz fazı yöntemi

Gaz fazı polimerizasyonunda, polimerizasyon reaksiyonları genellikle fotokimyasal olarak monomer buharında başlatılır. Yüksek mol kütleli polimer uçucu olmadığından büyümekte olan polimer tanecikleri bir sis oluşturur. Monomer molekülleri, gaz fazından büyümekte olan tanecik içine difüzlenir. Bu yöntemle, genellikle yalıtkan bir polimer matrisi ve bir yükseltgen madde karışımına belli bir sıcaklıkta maruz bırakılan monomer, buhar fazında polimerleştirilerek çöktürülmekte ve bu şekilde iletken polimer veya kompozitler hazırlanmaktadır.

2.3.7. Piroliz

Piroliz, iletken organik materyaller elde etmek için bilinen en eski yöntemdir. Bu yöntemde uzun bir aromatik yapı oluşturmak için ısıtma ile polimerden halojen, oksijen ve azot gibi hetero atomlar uzaklaştırılır. Pirolizin bu safhasında yapıda meydana gelen küçük değişmeler karbon atomları üzerinde zincir boyunca devam eder. Böylece taşıyıcı yük hareketliliği artar ve serbest radikalleri oluşturarak yük taşıyıcıların sayısını da arttırır. Isısal uyarma ile oluşan radikaller konjuge yapıda sürekli olarak bulunurlar. Serbest radikaller katyonlar oluşturmak için elektron verici veya anyonlar oluşturmak için elektron alıcı olarak etki edebilirler. Polimer hidroliz ürünü, piroliz şartlarını içeren kararlı polimerin doğasına ve şekline bağlı olarak bir film, toz veya lif şeklinde olabilmektedir (Bard ve ark, 1980).

2.3.8. Katalitik yöntem

Katalitik polimerizasyon 1950'lerde kendi adıyla anılan Ziegler-Natta katalizörlerinin polimer sentezinde kullanımıyla gelişmiştir. Genelde Ziegler-Natta katalizörleri, periyodik sistemde I. ve III. sıradaki metallerin organometalik bileşikleriyle IV. ve VIII. periyottaki geçiş metallerinin bileşiklerinin birlikte kullanıldığı katalizörlerdir. Bu katalizörlerde geçiş metali bileşiği katalizör ($TiCl_4$, VCl_4 gibi) olarak, organometal bileşik (dietil alüminyum klorür gibi) ise kokatalizör olarak tanımlanmıştır. Bu tür koordinasyon katalizörleri polimerizasyonu başlatmak yanında koordinasyon yetenekleri sayesinde monomer birimlerinin polimer zincirine hep aynı düzende katılmalarını sağlarlar (Bard ve ark., 1980)

2.3.9. Elektrokimyasal yöntem

Elektrokimyasal yöntem, iletken polimer sentezinde eskiden beri bilinen bir yöntem olup, değişik tekniklerle beraber günümüzde de sıkça uygulanmaktadır. Bu yöntemde; monomerin indirgenmesi veya yükseltgenmesi ile oluşan anyon, katyon veya radikal oluşumuna göre anyonik, katyonik veya radikalik bir polimerleşme sağlanmış olur. Polimerleşme çözeltide olabileceği gibi elektrot üzerinde de olabilir. Elektrot üzerinde polimerleşme olduğunda elde edilen polimer iletken değilse polimerleşme devam etmez ama iletken ise polimerleşme devam eder.

Elektrokimyasal yöntem; çözücü, monomer konsantrasyonu, elektrolit çeşidi, sıcaklık, pH, elektrot malzemesi ve uygulanan potansiyel gibi birçok deneysel değişken içerir (Sönmez ve ark., 2002). Bu yöntem; film kalınlığı, morfolojisi, iletkenliği ve seçilen iyonların daha kontrollü etkileştirilmesi, daha temiz ve homojen bir film elde edilebilmesi açısından daha avantajlıdır. Elektrokimyasal yöntemle elde edilen filmin kalınlığı birkaç A^o, μm ve mm arasında değiştirilebilir.

Elektrokimyasal polimerizasyonun kullanılmasının başka avantajları da vardır. Bunlar;

- ✓ Tepkime oda sıcaklığında gerçekleşmektedir.
- ✓ Potansiyel ve akım değiştirilerek film kalınlığı kontrol edilebilmektedir.
- ✓ Polimer filmleri elektrot yüzeyinde oluşmaktadır.
- ✓ Polimer katkılanması film oluşumuyla aynı zamanda gerçekleşmektedir.
- ✓ Kopolimer elde edilebilmektedir.

- ✓ Polimer çözeltisine çöktürücü ilavesi ile polimer çöktürülerek elde edilebilmektedir.

Elektrokimyasal yöntemle polimer elde etmenin diğer yöntemlere göre bazı avantajları vardır. Bunları şöyle sıralayabiliriz: Elektrokimyasal yöntemle tek basamakta polimer elde edilebildiği gibi yüzeyde toplanan polimer destek materyaline ihtiyaç olmaksızın film halinde yüzeyden alınabilmektedir. Ayrıca farklı elektrolitlerde hazırlanan filmler farklı özelliklere sahip olmaktadır. Örneğin farklı jel elektrolitler kullanılarak elektrokimyasal redoks süper kapasitörler üretilmiş ve bu kapasitörlerin kulombik etkinliklerinin yaklaşık %100 olduğu ve bu değerin sıvı elektrolit kullanılan kapasitörlere oranla çok iyi olduğu belirlenmiştir.

Elektrokimyasal polimerleşmede sabit potansiyel ve akım uygulaması, polimerleşmenin başlangıç ve bitiş basamaklarının kontrol edilmesi mümkündür. Bu nedenle kimyasal yönteme göre daha saf ürünler elde etmek mümkündür. Bu tür polimerleşmede dikkat edilmesi gereken unsurlar şunlardır:

❖ Elektrot, monomerin indirgenme veya yükseltgenme potansiyeline kadar, yani çalışma potansiyeli aralığında reaksiyon vermemeli ve bozunmamalıdır.

❖ Eğer ortam organikse, iletkenliği sağlamak için kullanılan destek elektrolit monomerin indirgenme veya yükseltgenme potansiyel aralığında reaksiyon vermemelidir.

❖ Kullanılan elektrolit (çözücü) yine bu aralıkta reaksiyon vermemeli ve bozulmamalıdır.

Elektrokimyasal polimerleşme sistemi elektroliz hücresi, elektrotlar, elektrolit, monomer ve çözücüden oluşur. Sistemde çalışma elektrodu, karşıt ve referans elektrot olmak üzere üç tür elektrot vardır. Elektrot akımı verilmeye başlandığında elektrotta tepkime başlar. Tepkime hızını ve elde edilen polimerin mol kütlesini etkilediği için, burada difüzyon çok önemlidir. Elektrokimyasal polimerleşmede karıştırma, polimer zincirlerinin yeteri kadar büyümeden elektrottan uzaklaşmasına, hatta polimerleşmenin tamamen durmasına neden olabilir. Bu teknikte öncelikle hücre içine konulan monomer çözeltisinin uygun bir voltamogramı alınır ve daha sonra sabit akım veya sabit potansiyelde polimerleşme gerçekleştirilir.

Sentez boyunca kullanılan elektrotlar hem polimerizasyon sürecini hem de sonuç polimerin özelliklerini etkilemektedir. Elektrokimyasal polimerleşmede çalışma elektrodu olarak; karbon, altın ve platin elektrotlar kullanılır. Referans elektrotlar olarak

ise; sulu ortam için doymuş kalomelelektrot (SCE), susuz ortam için de Ag/AgCl elektrot kullanılmaktadır. Elektrokimyasal polimerleşme için genellikle aprotik ve polimere uygun çözücüler kullanılır. Elektrokimyasal polimerizasyonda kullanılan çözücü, elektrolit ortamında iyonik iletkenlik sağlamalı, yüksek dielektrik sabitine sahip olmalı ve uygulanan potansiyel boyunca ayrışmaya karşı yüksek dayanıklılık göstermelidir. Bunun yanında iletkenliği artırmak için destek elektrolit ilave edilir ve polimerleşme bu ortamda sağlanır. Örneğin; asetonitril çözücüsüne uygun tuzlar tetraetilamonyum tetrafloroborat (Et_4NF_4B), tetrabutilamonyum tetrafloroborat (Bt_4NF_4B), sodyum tetrafloroborat ($NaBF_4$), sodyum perklorat ($NaClO_4$), lityum perklorat ($LiClO_4$), tetrabütil iyodür (Bt_4I)'dür.

Elektrokimyasal polimerizasyon reaksiyonları genellikle, sabit akım elektrolizi ve sabit potansiyel elektroliz teknikleri kullanılarak gerçekleştirilir (Bard ve ark., 1980).

2.3.9.a) 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.

2.3.9.b) 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.

2.3.9.c) Potansiyodinamik yöntem

Dönüşümlü voltametri (CV) yöntemi uygulanır. Elektriksel olarak aktif (elektrolit) bir madde bulunan bir çözeltideki elektroda doğrusal olarak belli bir gerilim değerine kadar artan, daha sonra ise doğrusal olarak azalacak biçimde ters çevrilen bir gerilim taraması uygulanır. Çalışma elektrodu ile karşıt elektrot arasına uygulanan ve değeri zamanla değiştirilen gerilime karşı, hücrede çalışma elektrodu ile karşıt elektrot arasındaki akım ölçülür. Dönüşümlü voltametri parametreleri; tarama hızı, çevrim sayısı, potansiyel aralıktır.

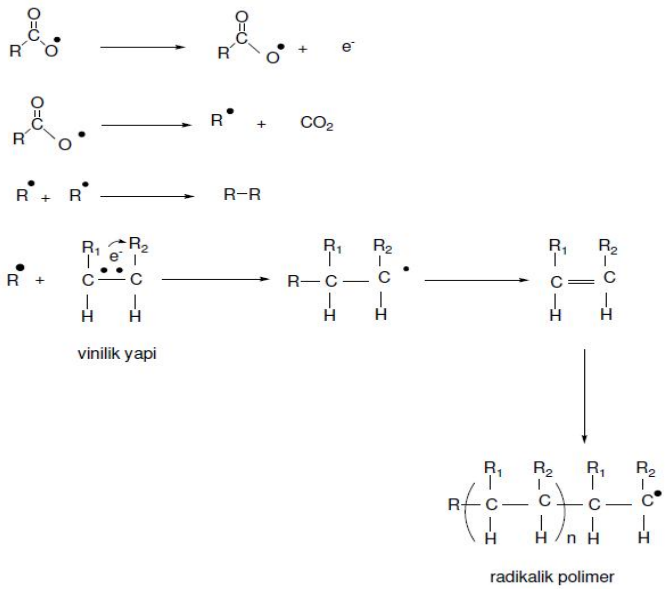
CV başlıca polimerizasyon reaksiyonun ilk basamaklarıyla ilgili redoks süreçleri hakkında kaliteli bilgi elde etmede ve elektro biriktirmeden sonra polimer filmin elektrokimyasal davranışını incelemede kullanılmaktadır (Bard ve ark., 1980).

2.4. Elektrokimyasal Reaksiyon Mekanizmaları

Elektrokimyasal polimerizasyon, serbest radikalik başlama, anyonik başlama ve katyonik başlama mekanizmaları üzerinden ilerlemektedir.

2.4.1. Serbest radikalik başlama

Radikalik polimerizasyona yatkın bir monomerin polimerizasyonu, bu monomerin varlığında polimerizasyon ortamında serbest radikaller oluşturarak başlatılır. Bu reaksiyonda, karboksilat anyonlarının elektrolizi ile hücrenin anot kısmında radikaller meydana gelir. Meydana gelen açiloksi radikali karbondioksit kaybederek alkil radikalini verir. Bu alkil radikallerde dimerik ürünler oluşturur. Polimerizasyonu başlatacak serbest radikaller, kimyasal maddeler kullanılarak veya bazı fiziksel etkenlerden yararlanılarak üretilir.



Şekil 2.4. Serbest radikalik başlama reaksiyon mekanizması (Bard ve ark., 1980)

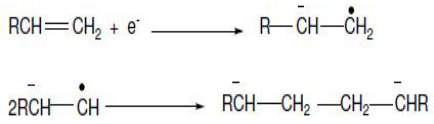
Alkil radikalleri olefinik bileşiklerin polimerizasyonunu başlatabilir. İlk olarak 1849 yılında gerçekleştirilmiş ve Kolbe reaksiyonu olarak adlandırılmıştır.

2.4.2. Anyonik başlama

Anyonik başlama, doğrudan ve dolaylı olmak üzere iki şekilde gerçekleşir. Anyonik polimerizasyonu başlamada değişik kimyasal maddeler veya iyonlaştırıcı ışınlar gibi etkenlerden yararlanılır. Anyonik polimerizasyon düşük sıcaklıklarda gerçekleştirilmektedir.

2.4.2.a) Doğrudan anyonik başlama

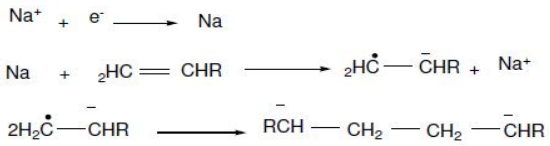
Burada radikalik anyon oluşumu için katottan monomerin en düşük seviyedeki boş molekül orbitaline doğru elektron transfer edilmektedir. Bu mekanizmada elektrolit kararlı ise polimerizasyon doğrudan başlar. Tetraalkil amonyum tuzları gibi elektroinert özellikteki elektrolit içeren polimerizasyon reaksiyonu doğrudan başlar. Monomerin indirgenme potansiyeli, elektroinert elektrolitlerden daha az katodik ise, monomer kolayca indirgenir. Doğrudan gerçekleşen polimerizasyon mekanizması aşağıda gösterilmiştir.



Şekil 2.5. Doğrudan anyonik başlama reaksiyon mekanizması (Bard ve ark., 1980)

2.4.2.b) Dolaylı anyonik başlama

Sodyum tuzlarının elektrolit olarak kullanılan polimerizasyon reaksiyonunda monomer kolayca indirgenir. Bu reaksiyonun başlaması aşağıdaki mekanizmaya göre gerçekleşir.



Şekil 2.6. Dolaylı anyonik başlama reaksiyon mekanizması (Bard ve ark., 1980)

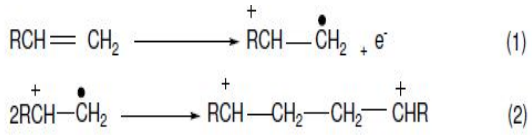
Bu mekanizmanın ilk basamağında kullanılan sodyum metali polimerizasyonu başlatır ve polimerizasyon sırasında oluşan radikal anyonlar ve dianyonların büyümesi ile polimer oluşur. Bu yöntemde kullanılan elektrolitin metal iyonları monomerden daha düşük katodik pik potansiyeline sahip olmalıdır. Yoksa, öncelikle monomerin radikalik anyon oluşumu ile polimerizasyon doğrudan anyonik başlama mekanizması ile gerçekleşmiş olacaktır.

2.4.3. Katyonik başlama

Katyonik başlama, doğrudan ve dolaylı olmak üzere iki şekilde gerçekleşir.

2.4.3.a) Doğrudan katyonik başlama

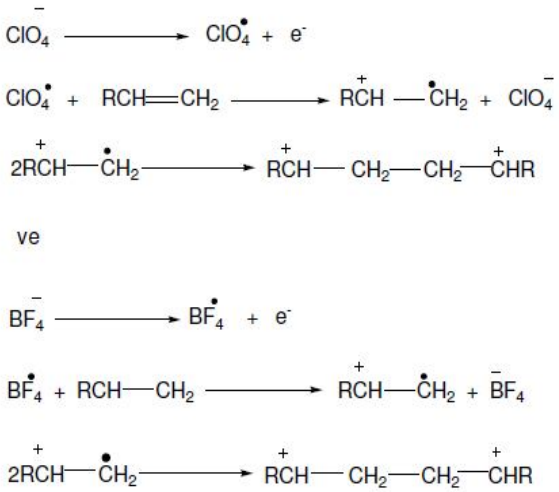
Bu polimerizasyonda elektrolitin ve çözücünün yükseltgenme potansiyeli monomerin yükseltgenme potansiyelinden büyük olmalıdır. Monomer elektron vererek önce radikal katyona (1), sonra ikinci elektronunu vererek dikatyon (2) durumuna geçerek polimerizasyonu başlatırlar. Oluşan radikal katyonlar veya dikatyonlar polimerizasyonu başlatarak zincir büyümesi sağlanır.



Şekil 2.7. Doğrudan katyonik başlama reaksiyon mekanizması (Bard ve ark, 1980)

2.4.3.b) Dolaylı katyonik başlama

Dolaylı katyonik başlama mekanizmasında çözücü ve monomerlerin yükseltgenme potansiyeli elektrolitinkinden yüksek olmalıdır. Bu şekilde önce radikal katyon oluşumu gerçekleşecek, daha sonra dikatyonların büyümesiyle zincir büyüyecektir.



Şekil 2.8. Dolaylı katyonik başlama reaksiyon mekanizması (Bard ve ark., 1980)

Dolaylı katyonik başlama yöntemiyle polimerizasyon işleminde, monomerin yükseltgenme pik potansiyel değerinin, elektrolitten daha yüksek olması gerekir. Bu koşullar altında radikal katyonlar ve dikatyonlar oluşarak makro yapılar oluşur. Aksi taktirde, öncelikle monomerin radikal katyon oluşumu sonucu, polimerizasyon dogrudan katyonik başlama mekanizması ile gerçekleşmiş olacaktır (Bard ve ark., 1980).

2.5. İletken Polimerlerin Kullanım Alanları

1980'lerde iletken polimerlerin kararlılıkları ve işlenmeleri konusunda kaydedilen ilerlemeler, akademik çevrelerin ve ticari firmaların bu konuya olan

ilgilerini arttırmıştır. İletken polimerler çeşitli elektrokimyasal özelliklerinden dolayı çok değişik alanlarda kullanılabilmektedirler. Ayrıca kimyasal ve elektrokimyasal yöntemlerle sentezlenebilmeleri, metallere yakın elektriksel iletkenlik göstermeleri ve kolay işlenilebilirliklerinden dolayı da çok geniş uygulama alanına sahiptirler. İletken polimerler, çok düşük akımlar üretmeleri ve çok uzun ömürlü olmaları nedeniyle kalp pillerinde elektrot olarak kullanılmaktadır. Radyo frekansı ya da kızılötesi dalgalar, gönderilen bütün radyasyonu emdikleri için bu polimerler radar dalgalarına karşı görünmez cihazların yapımında kullanılan materyallerdir.

İletken polimerlerin bazı uygulama alanları aşağıda verilmiştir:

- ✓ Işık yayan diyotlar
- ✓ Güneş pilleri
- ✓ Elektrokromik cihazlar
- ✓ Sensörlerde- pH, gaz, biyosensörler
- ✓ Şarj olabilen piller
- ✓ Membranlar
- ✓ Fotokimyasal hücreler
- ✓ İyon seçici elektrotlar.

2.5.1. Işık yayan diyotlar

İlk organik ışık yayan diyotlar (OLEDs) 1965 yılında antrasen kristalleri kullanılarak üretilmiş fakat zayıf performansından dolayı fazlaca dikkat çekmeyi başaramamıştır. Işık yayan diyot konusu 1987 yılında, pozitif potansiyel uygulandığında yeşil renk yayan 8-hidroksilkinolin aliminyumlu ışık yayan diyot (LEDs) üretildiği zaman dikkat çekmeyi başarmıştır (Tang ve ark., 1987). Polimerik ışık yayan diyotlar (PLEDs), 1990 yılında Burroughes ve arkadaşları tarafından yapılan ince poli(p-fenilenvinilen) tabakalı elektrolüminesansın keşfinden beri çok ilgi çeken bir konu olmuştur.

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 arttırmıştır (Burroughes ve ark., 1990).

2.5.2. Güneş pilleri

Güneş pillerinin basit mekanizması polimerik ışık yayan diyotların (PLEDs) mekanizmasına benzerdir. Işık cihazın üstüne düştüğü zaman, fotonlar polimerin band aralığına denk enerjiyi absorplarlar. Bu absorpsiyon büyük materyallerde eksitonlar (elektron boşluğu) meydana getirir. Genel eğilim, serbest yüklerin eksitonların içerisine girerek 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 ark., 2001).

2.5.3. 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 (Camurlu, 2008; Tarkuc, 2010).

2.5.4. Sensörler

İletken polimerlerin kullanıldığı çeşitli sensörler hem kimyasal hem de biyolojik kullanım için üretilmektedir. Sensör yapımında prensip, polimer filminin iletkenliğinin değişiminin ölçülmesidir. Çözeltideki belirli gaz ya da iyonun tespiti için uygun türlerin tutuklanması ile iletken polimerler sensör olarak kullanılmaktadırlar. 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 ark., 2004).

Bazı iletken polimer çözeltilerinde pH'nın iletkenliğe etkisi, üç elektrotlu bir sistemde incelenmiş, bu sistemin de bir pH sensörü olarak kullanılabileceği gösterilmiştir (Talaie, 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 ark., 2006).

Polipirol nörolojide, glutamit ve ferrosiyonid gibi çeşitli anyonların kontrollü salınımında biyosensör olarak kullanılmaktadır. 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, 2006; Yildiz, 2007). Çözeltideki spesifik bir gaz veya iyonu tayin etmek için sensör olarak polipirolün uygulanması önemlidir. Polianilin ve türevleri alkol buharları için sensör olarak kullanılmaktadır. Yeni iletken polimerler ilaç endüstrisinde ve tıp alanında sensör olarak kullanılmaktadır (Svirskis ve ark., 2010).

2.5.5. Şarj olabilen piller

En önemli iletken polimerler arasında yer alan PAn'ın diğer polimerlere göre hızlı ve kolay hazırlanabilmesi, neme ve yükseltgenmeye karşı kararlı oluşu gibi sahip olduğu avantajlarından dolayı kuru ve nemli pil yapımında kullanılabileceği önerilmiştir (MacDiarmid ve ark., 1987).

$LiClO_4$/propilen karbonat elektrotu içindeki PAn pozitif elektrodunun şarj, deşarj olayı süresince kütle değişimi elektrogravimetrik teknikle gözlenmiştir. Elektrolit içindeki PAn'ın kütlesinin şarj sırasında doğrusal olarak arttığı ve deşarj sırasında da azaldığı belirtilmiştir. Polipirol (PPy) iletken polimeri kullanılarak hazırlanan bir pil performansının incelendiği çalışmada, önce PPy elektrokimyasal yöntemle Pt üzerinde sentezlenerek Pt/PPy elektrodu katot olarak hazırlanmıştır. Bu işlem sonunda Li/Ni'un anot, $LiClO_4$, $LiBF_4$ vb. lityum tuzlarının destek elektrolit, propilen karbonatın da çözücü olarak kullanıldığı bir pil ortamı hazırlanarak pilin şarj deşarj olayları sabit akımda incelenmiş, potansiyel +0,2 V'a ulaştığında hücrenin tamamen deşarj olduğu gözlenmiştir. Li/$LiClO_4$/PPy pilinin şarj-deşarj özelliklerinin PPy filmi hazırlanırken kullanılan anyonların türlerine bağlılığı gösterilmiştir. Doldurulabilir piller için elektrot malzemesi olarak polipirol, politiyofen ve polianilin havada daha kararlı olduklarından poliasetilene tercih edilmektedirler. Polipirolden yapılmış doldurulabilen pil Almanya'da BASF firması tarafından imal edilmiştir (Osaka ve ark., 1988).

2.5.6. 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. Gazların ayrılması, kimyasal ayırma uygulamalarında çok geniş potansiyele sahip bir uygulama alanıdır. 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 (Scherer ve ark., 2001).

2.5.7. Fotokimyasal hücreler

Son yıllarda, güneş enerjisinin fotokimyasal 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 bant boşluklarının dar oluşu, bunların fotokimyasal bozunmalarına sebep olup uygulama alanlarına sınırlama getirmektedir. Bu hücrelerde kullanılan yarı iletken fotoanotların korunması amacıyla da, bu elektrotların üzeri PAn, PPy 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, bu işlemin elektrodu daha dayanıklı ve kararlı hale getirdiği gösterilmiştir. PPy kaplanmış olan bu elektrodun, platin kaplı silisyum elektroda göre daha yüksek fotovoltaj özelliğine sahip olduğu da belirtilmiştir (Skotheim ve ark., 1982).

2.5.8. İyon seçici elektrotlar

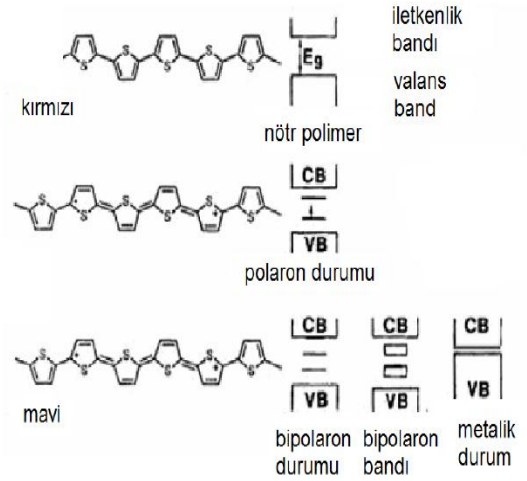
İletken polimerlerin, elektrokimyasal yöntemle çeşitli elektrotlar üzerinde sentezlenmelerinin yanında, inert elektrotlar üzerinde film halinde kaplanarak çeşitli organik, inorganik ve biyolojik molekül ve iyonlara karşı seçimli geçirgen olmaları, çok sayıda modifiye elektrot yapımlarına olanak vermiştir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

2.6. Elektrokromizm

Elektrokromizm; bir malzemenin optiksel özelliğinin elektromanyetik spektrum içinde uygulanan bir potansiyele bağlı olarak değişiklik göstermesi olayıdır. Elektrokromizm terimi ilk olarak 1961'de Platt tarafından kullanılmıştır. Platt, organik çözücüler kullanarak çözdüğü organik boya moleküllerinin bir elektrik alan altındaki optik soğurmalarının değişimini tarif etmek için bu terimi kullanmıştır (Platt,1961). Organik olmayan malzemelerde elektrokromizm, ilk defa tungsten oksitte gözlenmiştir (Deb, 1969). 1970'lerde elektrokromik cihazlar ekran amaçlı olarak üretilmişlerdir. 1980'lerde araba aynası üzerine çalışmalar yoğunlaşmıştır. 1990'larda ise bir çok firma her tür amaca uygun elektrokromik cam üretmeye başlamıştır (Lampert, 2004).

Elektrokromik özellik gösteren malzemelerin, WO_3 (Tungusten oxit) gibi geçiş metalleri, fitalosiyaninler ve iletken polimerler gibi birçok örnekleri vardır. İletken polimerler; hızlı anahtarlama, yüksek renk verimi, kimyasal yapılarında yapılacak değişikliklerle bant yapılarının ayarlanabilir olması gibi birçok konuda inorganik rakiplerine üstünlük sağlarlar.

Elektrokromizm en yüksek dolu moleküler orbital (HOMO) ve en düşük boş moleküler orbital (LUMO) enerji seviyeleri arasındaki farktan ortaya çıkar fakat bu fark görünür bölgede olmalıdır. Bu malzemelerin optiksel özellikleri doplama veya ters katkılama ile kontrol edilebilir. Doplama ile yasak bant aralığının içine yeni enerji seviyeleri sokularak yeni elektronik durumlar ortaya çıkarılır. Bu π-π^* geçişlerinde azalmaya sebep olurken daha düşük enerji geçişlerinin oluşması renk değişimine sebebiyet verir. Doping seviyesindeki artış ile; bipolaron bantlarda bipolaron seviyeler üst üste biner, bipolaron bantlar valans ve iletkenlik bantları gibi görülebilir. Bant yapısındaki ve renkteki değişim Şekil 2.9.' da gösterilmiştir.



Şekil 2.9. p-doplanmış konjuge polimerin elektronik band yapısının değişiminin şematik gösterimi (Cirpan ve ark., 2005)

π-π* geçişi doplanmış polimerde görülen temel elektronik geçiştir. Doplanmış durumda renk polimerin yasak band aralığı ile belirlenir. Polimerin doplanmış ve doplanmamış durumlarındaki renk kontrastı doplanmış polimerin enerji aralığının büyüklüğüne bağlıdır. Eg polimerin temel konjugasyon uzunluğu ile, farklı polimerizasyon teknikleri ile ve farklı deneysel koşullarla ilişkilidir (Cirpan ve ark., 2005).

Optiksel kontrast bir elektrokromik malzemeyi değerlendirmek için temel parametrelerden biridir, iki renklenmiş redoks durumu arasındaki yüzde geçirgenlik % (ΔT) farkı ile ifade edilir. En yüksek kontrastın olduğu özel dalga boyunda dedekte edilir. Anahtarlama hızı elektrokromik malzemenin iki farklı rengi arasındaki süredir. Anahtarlama hızı elektrolitin iyonik iletkenliğine, ince filmlere iyon difüzyonuna, uygulanan potansiyelin büyüklüğüne, film kalınlığına ve film morfolojisine bağlıdır.

Elektrokromik ekranlar genel olarak; elektrokromik bir malzeme kaplı bir elektrot, katı polimerik elektrot ve karşıt elektrot olarak tasarlanır (Gurunathan ve ark., 1999). Elektrokromik cihazlar en az bir şeffaf elektrot, elektrokimyasal olarak tersinir bir katot (yükseltgenince renklenir) ve anot (indirgenince renklenir) ve iyon iletken bir elektrolit (jel elektrot) den meydana gelir. Dışarıdan uygulanan bir potansiyelle elektrotlardan biri yükseltgenirken diğeri indirgenir, bu döngü bu şekilde devam eder. İletken elektrolit sadece anot ve katot arasındaki yük geçişlerini kontrol etmekle kalmayıp şeffaf olmalıdır. Elektrokromik cihazda yüksek performans almak için; yüksek elektrokromik verim, kısa tepki süresi, kararlı yapı, iyi optiksel kontrast ve renk düzeni gerekmektedir.

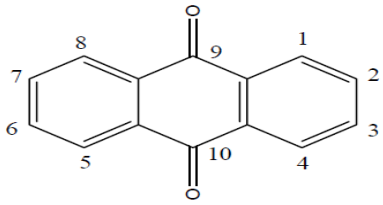
Elektrokromik malzemelerin renkleri bilimsel olarak kolorimetri ölçümleri ile belirlenir. Kolorimetre renk ölçümü olarak tanımlanır. Renk ölçümleri renklenen malzemelerin tanımlanmasına, düzenlenmesine ve kıyaslanmasına olanak sağlar. (Sahmetlioglu ve ark., 2006).

2.7. Antrakinon Bileşikleri

Antrakinonlar doğada bulunmasına rağmen 1835 yılında Laurent tarafından antrasenin nitrik asit ile yükseltgenmesi ile elde edilene kadar farklarına varılamamıştır. Antra kelimesi Yunanca' da kömür anlamına gelmektedir.

Kapalı formülü $C_{14}H_8O_2$ olan, antrasenin en önemli kinon türevidir. Antrakinonlar, moleküldeki sübstitüentin türü ve konumu rengi belirlemektedir. Bir kural olarak, basit antrakinonlarda sübstitüentin bazikliği arttıkça batokromik kayma artmaktadır.

Antrakinon 9,10-dihidro-9,10-diketoantrasen, 9,10-dihidro-9,10-dioksoantrasen ve 9,10-antrasendion olarak da bilinmektedir **(**Canbulat, 2006).



Şekil 2.10. Antrakinon yapısı

1, 4, 5 ve 8 konumları α, 2, 3, 6 ve 7 konumları ise β olarak tanımlanmaktadır.

Çok basit elektron donör grupların antrakinon bileşiğine bağlanması ile absorbsiyon görünür alana kayar. Elektron donör gruplarının kuvveti $OH<NH_2<NR_2<NHAr$ şeklinde değişirken absorbsiyon da uzun dalga boyuna kayar.

Çizelge 2.1. Fonksiyonel grupların antrakinonun absorbsiyon bandına etkisi (Başer ve ark., 1990)

Substitüent	λmax(nm)
1-hidroksi	405
1-amino	465
1-metilamino	508
1-hidroksi,4-amino	520
1,5-amino	480
1,4,5,8 tetraamino	610
1,4-diamino	620

Sübstitüentlerin yerleri yalnız absorbsiyon bandına değil diğer özelliklere de etki eder. Örneğin, karbonil grubu ile sübstitüent arasında H-bağı oluşumundan dolayı, absorbsiyon boyarmaddelerinde süblimasyona dayanıklılık, substrata karşı affinite, ışık haslığı küpe boyar maddelerinde ise küpeleme özellikleri belirlenir. Antrakinon türevlerinin β-yerinde hidroksil ve amino içererek H- bağı oluşturanları , α-yerinde sübstitüsyon yapanlardan daha dayanıklıdır; güç süblimleşirler. Diğer taraftan molekül içi H-bağları karbonil grubunun asitliğini azaltır. Bu genellikle yıkama ve ışık haslıkları bakımından bir avantajdır (Başer ve ark., 1990).

Antrakinon soluk sarı renkli, 286 °C' da eriyen ve atmosfer basıncında 379-381 °C' da kaynayan kristal yapılı bir katıdır. Alifatik alkoller ya da bilinen hidrokarbonlar içerisinde çözünürlüğü oldukça azdır. Antrakinon en iyi asetik asitten ya da yüksek kaynama noktasına sahip olan nitrobenzenden ve diklorobenzen veya triklorobenzenden kristallendirilir. Antrakinonun metanol içerisinde soğurma absorpsiyon yaptığı dalga boyları 250 nm (ε = 4,98), 270 nm (ε = 4,5), 325 nm (ε = 4,02) dir.

Antrakinonun çinko ve amonyak ile indirgenmesi sonucu iyi bir verimle ve yüksek saflıkta antrasen elde edilir. Antrakinonların özellikleri sıradan kinon veya gerçek ketonlarla çok az benzerlik gösterir. Ayrıca antrakinonlar ısı ve yükseltgeyici reaktiflere karşı oldukça dayanıklıdırlar.

Antrakinon yüksek kimyasal, foto ve elektrokimyasal kararlılığı nedeniyle çok ilgi çekicidir. Ayrıca bu serideki bileşiklerle bütün görünür bölge aralığında absorpsiyon yapan polimerler sentezlemek mümkündür. Şöyle ki sadece aminoantrakinonlar sarıdan maviye kadar olan tüm aralığı kapsamaktadır.

Çizelge 2.2. Bazı aminoantrakinonların renkleri

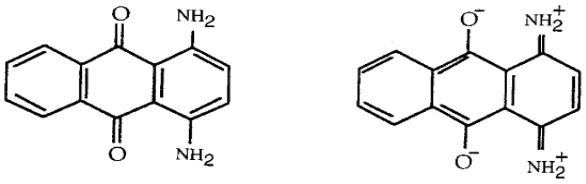
Bileşik	Renk
2-Aminoantrakinon	Sarı
2,6-Diaminoantrakinon	Sarı
1,5-Diaminoantrakinon	Turuncu
1,8-Diaminoantrakinon	Kırmızı
1,4-Diaminoantrakinon	Mor
1,4,5,8-Tetraaminoantrakinon	Mavi-yeşil

2.7.1. Aminoantrakinonlar

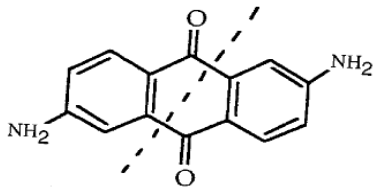
Aminoantrakinonlar yıllardır yaygın olarak boyaların hazırlanmasında kullanılmaktadır. Basit aminoantrakinonlar kolorimetrik anyon sensörlerini geliştirmek için de kullanılabilirler. Ayrıca, aminoantrakinon türevleri amid, üre gibi zengin elektron kısımları içerirler veya oksalamid grupları başarılı bir şekilde kolorimetrik sensörlerde kullanılmıştır. Son zamanlarda, aminoantrakinon türevlerinden oksalamid organogelator sentezi florid anyonuna karşı renk değişimi veya sol gel geçişi ile seçici cevap vermesi ile çalışmalarda yer almıştır. Bu sistemler ileri uygulamalar için örnek teşkil edebilirler. Bununla birlikte, aminoantrakinonların kristal yapısına ilgi sadece teknolojiden kaynaklanmamaktadır; katı hal ve kovalent olmaması da kristal yapıya neden olmuştur. Aminoantrakinonlar supramoleküler (büyük molekül) yapımında hidrojen bağı etkileşimlerinden yararlanılmaktadır. Güçlü hidrojen bağı donör, N-H grup, ve akseptör C-O grubudur. Buna ek olarak, π-π istiflenmesi ile düz aromatik yüzeyler arasındaki etkileşim supramoleküler yapıda bir araya getirilebilir (Milic ve ark., 2009).

Bazı antrakinon türevleri bir metal ile (örn; gümüş) kompleks-tuz oluşturulmasından sonra elektriksel ve optik anahtarlanma göstermektedir. Diaminoantrakinonlarda da bu durum gözlenmektedir. NH_2 grubunun bazı yabancı maddeler ile etkileşimi yeni elektriksel ve optik özelliklerde kompleks tuzlar verirler. NH_2 grubu bir elektron verici olduğu zaman bu gruplar ve bazı metaller ile etkileşimi diaminoantrakinonun özelliklerini değiştirebilmektedir. Jamali M. ve arkadaşlarının (1998) bu çalışmasında 1,4-diaminoantrakinon ve 2,6-diaminoantrakinon vakum altında filmleri oluşturularak yapıları toz ve film halinde karşılaştırılmıştır. Yapılan analizler sonucunda toz halinin molekül yapısının filmde de korunduğu belirtilmiştir. 2,6-

diaminoantrakinon filmi kristal yapı, 1,4-diaminoantrakinon filmi amorf yapıda olduğu belirlenmiştir. 1,4-diaminoantrakinon filmi gümüş ile kompleks tuz oluşturarak modifiye edilirken 2,6-diaminoantrakinon da bu yapı oluşmamıştır. 1,4-diaminoantrakinon da NH_2 grubunun bağlandığı yer açısından rezonans etki gösterdiği bu yüzden güçlü H bağlarına sahip olduğu belirtilmiştir. 2,6-diaminoantrakinon da ise NH_2 gruplarının çapraz bağlanması sonucu H bağlarının zayıf olduğu belirtilmektedir.



Şekil 2.11. 1,4-diaminoantrakinon yapısındaki rezonans etki



Şekil 2.12. 2,6-diaminoantrakinon çapraz yapısı (Jamali ve ark., 1998)

Sübstitüe olmayan aminoantrakinonlar turuncu renkli ve yüksek erime noktalı katılardır.

Çizelge 2.3. Bazı aminoantrakinonların erime noktaları

Amino grubunun konumu	Erime noktası (°C)
2-Aminoantrakinon	303-306
2,6-Diaminoantrakinon	310-320
1,5-Diaminoantrakinon	319
1,8-Diaminoantrakinon	265
1,4-Diaminoantrakinon	268
1,4,5,8-Tetraaminoantrakinon	332

Genel olarak çözünürlükleri azdır ve çözünme için nitrobenzen gibi yüksek kaynama noktalı çözücüler veya çeşitli halobenzenler ve bazı heterosiklik aminler gerektirir. Birincil aminoantrakinonlar genellikle zayıf bazik özellik gösterirler ve

bazlıkları alkilleme ile artar. α ve β aminoantrakinonların kuvvetli sülfirik asit ya da fosforik asit içinde çözünen sodyum nitritle reaksiyonları sonucu kararlı diazonyum bileşikleri ortaya çıkabilir.

Ticari olarak aminoantrakinonların elde edilişinde en çok kullanılan yöntem sülfonik asit gruplarının amino gruplarıyla yer değiştirmesidir. 1,5 ya da 2,6-diaminoantrakinonlarda disülfonik asit grubunun aynı şekilde yer değiştirmesiyle elde edilebilirler. Aminoantrakinonlar antrakinonkarboksilik asitlerin Hoffmann reaksiyonu ile amonyak varlığındaki reaksiyonu sonucunda da elde edilebilirler.

Aminoantrakinonlar önemli boyar maddelerin üretiminde yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. Bunlar ayrıca ışıkla bozunan polistrien reçineler için ışık duyarlaştırıcı olarak da kullanılırlar. Antrakinonun kendisi tüm asit ve bazlara karşı oldukça dirençlidir. Aminoantrakinon boyalarının asitlere karşı olan duyarlılıkları amino grubunun konum ve türüne bağlıdır. 1-konumunda birincil veya ikincil amino grubu bulunan boyalar asitlere karşı 2- izomerinden daha dayanıklıdır. Çünkü 1-konumunda bulunan amino grubu ile karbonil karbonları arasında hidrojen bağı meydana gelir. Bu da sübstitüentin bazikliğini azaltır. Aminoantrakinon boyar maddeleri sentetik ve doğal tekstil materyallerinin boyanmasında kullanılmaktadır. Antrakinon boyalar, yüksek kimyasal ve elektrokimyasal karalılıklarından ötürü çok ilgi çekici boyalardır. Azo bileşikleri gibi antrakinon boyalar da konuk- konukçu sıvı kristal göstergeler için dikroik boya olarak önerilmektedir. Antrakinonlar ve antrakinonların amino ve hidroksi türevleri ilaç ve boya endüstrisinde çok yaygın kullanım alanına sahiptir (Khan ve ark., 2002).

3. KAYNAK ARAŞTIRMASI

Shen, K. Y. ve ark.'nın (2011), çalışmasında polianilin (PANI) ile modifiye edilmiş karbon nanotüpler elektrokromik ince film olarak anodik renklendirme elektrodu ve poli(3,4 etilendioksitiyonofen) (PEDOT) ile modifiye edilmiş karbon nanotüpler katodik renklendirme elektrodu olarak kullanılmıştır. Elektrokimyasal olarak biriken PANI-karbon nanotüp film %41.4 geçirgenlik değişimi göstermiş ve renk verimi 700 nm'de 302 cm^2 C^{-1}'dir. PANI-karbon nanotüp film PEDOT-karbon nanotüp film ile tamamlayıcı bir elektrokromik cihazda birleştirilmiştir (ECD), %58.5 geçirgenlik değişimi ve renk verimi 630 nm'de 562 cm^2 C^{-1}'dir. Karbon nanotüp- modifiye edilmiş elektrokromik cihaz birleşimi 650 nm'de yüksek renk verimi 836 cm^2 C^{-1} göstermektedir ve geçirgenlik değişimini %35'de muhafaza eder, iki elektrotta da karbon nanotüp kullanılmayan PANI-PEDOT ECD birleşimi ile karşılaştırıldığında 570 nm'de geçirgenlik değişimi benzerdir (%35), renk verimi ise 285 cm^2 C^{-1}'dir.

Silva, A. J. C. ve ark (2012), (R)-(-)-3-(1-pirolil)propil-N-(3,5-dinitrobenzoil)-α-fenilglisinat (DNBP) ve 3,4-(etilendioksi)tiyofen (EDOT) içeren kopolimer filmler elektrokimyasal olarak ITO elektrotlar üzerine biriktirilmiştir ve elektrokromik özellikleri incelenmiştir. Kızılötesine yakın bölgede yüksek absorpsiyonun yanı sıra, bu filmler farklı üç renk ile multielektrokromiktir, indirgenmiş durumda kahverengi, nötr durumda yeşil, oksitli ortamda mavidir. Spektrokronoamperometri verileri hızlı dönüşüm süresini, yüksek kromatik kontrast, redoks döngüsünde yüksek kararlılık ortaya koymuştur. Filmler homopolimer PDNBP ile karşılaştırıldığında daha düşük bant aralığı ve daha iyi elektrokromik özellikler göstermişlerdir. Bu özellikler aktif katman optoelektronik cihazlar, akıllı kum ekran pencereler gibi malzemelere uygulanabilir.

Koyuncu, S. ve ark. (2011), yaptıkları çalışmada nitro alt birimini taşıyan poli-2,7-di-2-tienil-9H-karbazol türevi bir elektrokromik polimer bildirilmiştir. TCT-N monomerinin elektrokimyasal ve optik özellikleri 9-fenil-2,7-di-2-thenil-9H-karbazol (TCT) standart monomeri ile karşılaştırılmıştır. Dönüşümlü voltametri TCT-N ve TCT'nin mükemmel polimerizasyon aktivitesine sahip olduğunu; ayrıca bağlı tiyofen ünitesi ile ve onların düşük oksidayon potansiyelleri ile uzun konjugasyon yapıda olduğunu ortaya koymuştur. TCT-N'in oksidayon potansiyeli NO_2 kısmının elektron çekici etkisinden dolayı TCT'den daha yüksektir. Ayrıca, TCT-N polimerik filmi elektrokimyasal yöntem ile hazırlanmıştır çoklu elektrokromik davranış sergilemesi TCT standart molekülü ile karşılaştırılmıştır. Poli TCT-N filminin elektro aktif turuncu

rengi sırasıyla uygulanan pozitif potansiyellere göre yeşil, turkuaz ve koyu maviye dönüşmektedir. Sonuç olarak, polimerin elektrokromik uygulamalar için yüksek redoks kararlılığı, yüksek renk verimi ve uygun yanıt süresi sergilemektedir.

Nie, G. ve ark (2012), Poli(2,7-bis (2,3-dihidrotheno[3,4-b][1,4]dioksin-5-il)-9H-floren) (P(EDOT-FE)), CH_2Cl_2 çözücüsünde bis yerine floren (FE) ilave edilerek 3,4-etilendioksitiyofen (EDOT)'dan elde edilmiş yeni bir elektrokromik malzemedir, bu malzemelerin elektrokromik cihazlarda (ECD) uygulamaları tartışılmıştır. Harici EDOT üniteleri sadece donor gruplar işlev görmez ayrıca düşük oksidayon potansiyeline sahiptirler. Floresan spektrum çalışmaları yüksek floresans kuantum verileri ve fotokimyasal karalılık ile P(EDOT-FE) yeni bir yeşil ışık yayıcıdır. P(EDOT-FE) indirgenmiş durumda kahverengiye yakın, oksitli durumda mavi renktedir. P(EDOT-FE) ve PEDOT'tan yapılmış ECD'ler iyi optik kontrast (625 nm'de %36), yüksek renk verimi (781 cm^2 C^{-1}), hızlı yanıt süresi (625 nm'de 0,5 sn), iyi optik hafıza ve uzun süreli kararlılık göstermektedirler. ECD'de değişim koyu kırmızıdan (nötr), koyu mavi renge (oksitli) değişmesi güçlü devir ömrü ile gösterilmiştir. Bu sonuçlar elektrokromik cihazlarda PEDOT ailesi uygulamaları için iyi bir yöntem sağlamaktadır.

Kantam, R., ve ark (2011), bu çalışmada 2,6-diaminoantrakinonun 2,6-diaminoantrasene indirgenmesini çeşitli koşullarda incelemişlerdir. Çinko tozu kullanılarak yapılan doğrudan indirgenme istenen ürün karışımını vermiştir ve 9,10-dihidro-2,6-diaminoantrasen tüm koşullar altında incelenmiştir. Koruma amin ile başlamıştır ve ardından borhidrid indirgenmesi ve korumanın kalkması ile, %14-50 istenen ürün elde edilmiştir. Son olarak, kalay tozu antrakinonun 2,6 diaminoantrasene indirgenmesi için nicel oranda kullanılmıştır. Bu reaksiyon ile %55-65 2,6-diaminoantrasen elde edilmiştir.

Chaoa, D. ve ark. (2011), Yeni poli(akril eter), oligoanilin ilaveli ve azobenzen kısımları (Azo-PAE-p-OA) içeren, nükleofilik polikondensasyon ile sentezlenmiştir. Yapıları nükleer magnetik rezonans (NMR), Fourier-transform infrared spektrumu (FTIR), morfolojik verileri X ışını kırınımı (XRD), ısısal karlılığı termogravimetrik analiz (TGA) spektroskopisi ile incelenmiştir. Oligoanilin ve azobenzen gruplarının bir arada bulunması nedeniyle, Azo-PAE-p-OA tersinir elektroaktivite ve ışık saçılması ile beklenen bir fotorespons, kimyasal redoks ve elektrokimyasal modülasyon göstermektedir. İndiyum kalay oksit (ITO) üzerindeki Azo-PAE-p-OA filmin elektrokromik performansı spektrokronoamperometri ile araştırılmıştır ve yüksek

kontrast değeri, iyi renk verimi, orta yanıt süresi ve uygun kararlılığı ile elektrokromik özellikleri belirlenmiştir.

Is, O. D. ve ark. (2010), çalışmalarında, çifli imin bağı içeren pirol karbazolpirol monomeri dört adımda sentezlenmiştir ve sonra doğrudan ITO/cam yüzeyinde potansiyodinamik elektrokimyasal işlem ile polimerleştirilmiştir. Bu monomer ve polimerlerdeki optik bant aralığı döngüsel voltametri ve UV-VIS ile hesaplanmıştır. Yan zincirdeki farklı alkil ile polimerlerin iletkenliği dört noktalı ölçüm tekniği ile belirlenmiştir. Yan alkil zincir uzunluğu iyot katkısını ve polimerin iletkenliğini etkilemektedir. Spektroelektrokimyasal ölçümlerin sonucu olarak, uygulanan potansiyel ile turuncu renkteki film yeşil renge değişmiştir ve polimer elektrokimyasal uygulamalar için materyallere uygun bulunmuştur.

Yigitsoy, B. ve ark. (2010), 3,4 etilendioksitiyofen (EDOT)'un yeni sınıfları çiftli benzotriazol taşıyan benzil grubu içeren π-konjuge monomerler elektron çekici benzotriazol kısmında sentezlenmiştir. Elde edilen polimerin, 2-benzil-4,7-bis(2,3-dihidrotiyeno[3,4-b][1,4]dioksin-5-il)-2H-benzo[1,2,3]triazol (PBBTES) ve 1-benzil-4,7-bis(2,3-dihidrotiyeno[3,4-b][1,4]dioksin-5-il)-2H-benzo[d][1,2,3]triazol (PBBTEA), elektrokimyasal ve optoelektronik özelliklerindeki yapısal farklılıklar araştırılmıştır. Sonuçlar benzotriazole farklı konumlarda benzil sünstitüe eklemenin tamamen sonuçlanan elektrokimyasal ve optik özelliklerle polimerin elektronik yapısını değiştirdiğini göstermektedir. PBBTES'in oksidayon potansiyeli (0,13 V), PBBTEA oksidayon potansiyeli (0.98 V) ile karşılaştırıldığında düşüktür. Spektroelektrokimyasal analizler PBBTES'in nötr durumda 625 nm'de π-π* geçişinde mavi olduğunu, PBBTEA nötr durumda 477 nm'de π-π* geçişinde turuncu olduğunu ortaya koymaktadır. Bant aralığı sırasıyla PBBTES ve PBBTEA için 1,48 eV ve 1,57 eV olarak belirlenmiştir. PBBTES'nın nötr durumdaki mavi rengi oksidayon durumunda açık maviye, PBBTEA'nın nötr durumda turuncu rengi oksidasyon durumunda turuncuya dönüştüğü belirlenmiştir.

Hwang, J. ve ark. (2010), tarafından yapılan çalışmada, 2,5-di(2-tienil)-1H-pirol'in merkez halkasına 3-piridinil ve 1,10-fenantirolin kısımlarının birleşmiş olduğu iki türevi sentetik düzeyde yüksek verimi ve karakterizasyonu incelenmiştir. Elektriksel iletkenlikteki 1-(3-piridinil)-2,5-di (2-tienil)-1H-pirol poli(PTPy) ve 1-(1,10-fenantirolinil)-2,5- di(2-tienil)-1H-pirol poli(PhenTPy) filmler cam karbon elektrot üzarinde 0,1 M TBAP/diklormetan çözücüsünde elektropolimerizasyon ile sentezlenmiştir. Polimer filmler döngüsel voltametri, iletkenlik ölçümleri ve

spektroelektrokimyasal yöntemler ile kararkterize edilmiştir. PolyPTPy ve polyPhenTPy filmlerin redoks pikleri sırasıyla 0,96/0,66 ve 0,89/0,73 V olarak belirlenmiştir. polyPTPy ve polyPhenTPy maksimum iletkenlikleri 1,4 V'de 0,65 ve 0,92 S/cm'dir. Spektroelektrokimyasal analizler polyPTPy film nötr durumda 430 nm'de kahvemsi-sarı renkte oksidayon durumunda (1,4 V) koyu maviye değişmektedir. Benzer olarak polyPhenTPy film nötr durumda 451 nm'de yeşilimsi-sarı renkten oksidasyon durumunda (1,4 V) açık maviye değişmektedir. Polimer filmler 1 s de hızlı yanıt süresine sahiptirler. Bu filmlerin elektrokimyasal ve spektroelektrokimyasal karakterizasyonları yüksek elektroaktif ve güçlü elektrokromik koşullarda malzemelerde de ortaya çıktımıştır.

Yamada, K. ve ark. (2008), Au nano-fırça membranlar modifiye şablon yöntemi ile hazırlanmıştır. Poli(pirol) (PPy) filmler çalışma elektrodu tarafından ürün membranı ile elektropolimerizasyon yöntemi kullanılarak oluşturulmuştur. Au düzlemsel elektrotta ve nano-fırça elektrotta PPy filmin kontrastı sürekli döngüsel polarizasyon için yüksek elektrokimyasal kararlılık göstermektedir. Ölçümler yansımada basit iki elektrot cihaz kullanıldığında, iyi bir elektrokromik performans gösterdiğini, PPy filmin Au nano-fırça elektrotta yanıt süresi ve tekrarlanabilir kararlılığı göstermiş olduğunu kanıtlamaktadır.

Koyuncu, S. ve ark. (2009), 4,4-di(*N*-karbazil)bifenil (CBP) monomeri sentezlenmiş ve ITO cam yüzeyine elektrokimyasal oksidatif polimerizasyon ile kaplanmıştır. Döngülü voltametri iki farklı tek elektron göstermektedir ve aşamalı oksidayon işlemleri 1.29 ve 1.61 V oluşmuştur. Bu özellikler kullanılarak, monomer bu oksidasyon durumlarından ayrı olarak elektrokimyasal polimerize ile sonradan iki farklı oligomer film elde edilir. Bunların spektro-elektrokimyasal ve elektrokromik özellikleri incelenmiştir. Oligomerlerin yanıt yeteneği maksimum kontrast bir noktada yüzde geçirgenlik ölçme üzerine kinetik çalışmalarla değerlendirilmiştir, bu oligomerlerin elektrokromik cihazlar için uygun maddeler olduğu belirtilmiştir.

Sahin, E. Ve ark. (2008), tiyofen kaplı polistirenler (TCP1, TCP2) 2-tiyofen boronik asit ile stirenin Suzuki kondenzasyonunu atom transfer radikal polimerizasyonu ile sentezlenmiştir. Graft polimerler TC1 ve TCP2 ile tiyofenin elektriksel iletkenliği elektrokimyasal metotlar ile sağlanmıştır. Polimerlerin kararkterizasyonu dönüşümlü voltametri (CV), Fourier transform infrared (FTIR) spektroskopisi, differential scanning calorimetry (DSC), scanning electron microscopy (SEM) analizleri ile yapılmıştır. İletken polimerlerin elektrokromik özellikleri epektroelektrokimyasal, kinetik ve kalorimetrik çalışmalar ile incelenmiştir. P(TCP1-co-Th) ve P(TCP2-co-Th)'de bant

aralıkları sırasıyla 432 nm, 2.10 eV ve 453 nm, 2.13 eV olarak gözlemlenmiştir. Ayrıca, P(TCP1- ko-Th)/poli(3,4-etilendioksytiyofen) (PEDOT)'in iki tip tamamlayıcı renkli polimer olması elektrokromik cihazlarda uygulanabilirliğini sağlamıştır. Elektrokromik cihazlardaki yanıt yeteneği, optik hafızası ve kararlılığı UV-VIS ve CV ile incelenmiştir. P(TCP1-co-Th)/PEDOT renk değişimi mavi ve kahverengi arasındadır.

Gülce, H., ve ark. (2013), tarafından yapılan çalışmada, ferrosen birimlerine sahip elektroaktif ve iletken polimeri 0,1 M tetrabütilamonyumperklorat/asetonitril çözücü ortamında, N-(ferrosenilmetil)-o-fenilendiamin monomerinden elektrokimyasal polimerizasyon ile üretilmiştir. Poli-N-(ferrosenilmetil)-o-fenilendiamin ITO (indium tin okside) kaplı cam ve Pt elektrotta potansiyodinamik veya potansiyostatik yöntemle oluşturulmuştur. Oluşan polimer film döngüsel voltametri, kronoamperometri, elektrokimyasal empedans spektroskopisi, kuru iletkenlik ölçümü, ultraviyole-görünür absorpsiyon spektroskopisi, FTIR ve SEM ile karakterize edilmiştir. Polimer filmin elektriksel iletkenliği elektropolimerizasyon sırasında potansiyel tarama aralığına bağlı olarak 1.0×10^{-1} ve 4×10^{-2} S cm^{-1} olarak belirlenmiştir. Polimer filmin elektroaktivitesi yükseltgenme ve indirgenme durumları arasında yüzlerce çevrim sonrasında bile muhafaza edilmiştir. Spektroelektrokimyasal analiz polimer filmin belirgin renk değişimini nötr ve yükseltgenme/indirgenme durumları arasında geri döndürülebileceğini göstermiştir. Polimer filmin maksimum optik zıtlığı 0 V ile +1,2 V ve -0,5 V ile -1,7 V potansiyel aralıklarında 480 nm dalga boyunda %18 ve %37 olarak ölçülmüştür. Başlangıç enerjili gibi optik enerji bant aralıkları π–π^* geçişleri için Polimerin nötr, indirgenme ve yükseltgenme durumlarında 1.89 eV, 1.85 eV ve 1.88 eV olarak hesaplanmıştır.

Khan, M. S., ve ark. (2002), 1,2-diamino-9,10-antrakinon (12DAAQ), 1,4-diamino-9,10-antrakinon (14DAAQ), 1,5-diamino-9,10-antrakinon (15DAAQ), ve 2,6-diamino-9,10-antrakinon (26DAAQ)'un elektronik absorpsiyon spektrumlarını incelemişlerdir. Temel haldeki aminoantrakinonların moleküler geometrileri simetri kısıtlamaları olmadan semiempirical ZINDO/1 and AM1 yöntemi ile optimize edilmiştir. Bütün moleküler sistemlerinin temel halde düzlemsel oldukları bulunmuştur. Spektrumların yorumlanması için yöntem hesaplamaları yapılmıştır.

Wang, G. ve ark. (2010) çalışmasında, antrakinon grubu taşıyan iki yeni ditienilpirol Knorr–Paal yöntemi kondenzasyon yöntemi ile 1,4-di(tiofen-2-yl)butan-1,4-dion ve 1-/2-amino-antrakinon arasında hazırlanmıştır. Polimer filmler elektrokimyasal yöntem ile sentezlenmiştir. İki polimer filmin elektrokimyasal, elektro-

optik özellikleri ve elektrokromik davranışları termogravimetrik analiz, döngüsel voltametri ve UV-VIS ile absorpsiyon spektrumları incelenmiştir. Sonuçlar iki polimer filmin termal olarak yaklaşık 300 ^{0}C'ye kadar kararlı olduğunu göstermiştir. İki elektroaktif polimer film de kararlı ve iyi tanımlanmış tersinir redoks davranış göstermektedir. Doğal halde gri renkte iken indirgenmiş durumda sarı ve oksidasyon durumunda mavi renge geçiş göstermektedir.

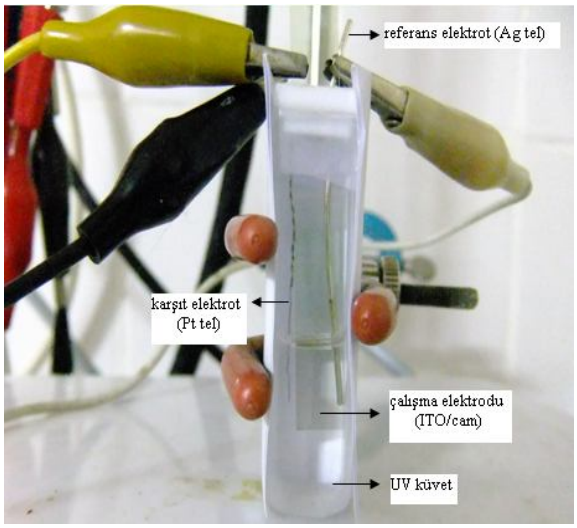
4. MATERYAL VE YÖNTEM

4.1. Deneylerde Kullanılan Malzemeler

Çizelge 4.1. Deneylerde kullanılan malzemeler

Kullanılan Malzemeler	Temin Edildiği Firma/Kullanım Amacı	Saflık Dereceleri
2,6-diaminoantrakinon	Aldrich/monomer	
Asetonitril	Merck/çözücü	%99
Diklormetan	Merck/çözücü	%99
İndium tin oxide kaplı cam elektrot	Çalışma elektrodu	
Gümüş elektrot	Referans elektrot	
Platin elektrot	Karşıt elektrot	
Tetra-n-bütil amonyum perklorat	Destek elektrolit	%40
Azot gazı	Bursan A.Ş.	%99
Dimetilformamid	Merck/çözücü	%99

Elektrokimyasal polimerizasyonda; üç elektrotlu bir hücre kullanıldı. Pt levha ve indiyum tin oksit kaplı cam (ITO) çalışma elektrodu olarak, Pt tel karşıt elektrot olarak ve Ag tel referans elektrodu olarak kullanıldı. Deneyde kullanılan elektroliz hücresi ve deney düzeneği şematik olarak Şekil 4.1.' de verilmiştir.



Şekil 4.1. Elektroliz hücresi ve deney düzeneği

4.2. Kullanılan Cihazlar

Fourier Transform İnfrared Spektrometre (FT-IR): Polimerlerin FT-IR spektrumları, Perkin Elmer Spektrum 100 model spektrometre kullanılarak alındı.

UV-Görünür Bölge Absorpsiyon Spektroskopisi: Polimerlerin spektroskopik özelliklerinin belirlenmesinde Ocean Optics HR 4000 Spektrometre kullanıldı.

Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM): Sentezlenen polimerlerin morfolojisini görüntülemek için ZİESS marka taramalı elektron mikroskobu kullanıldı.

Dört Nokta İletkenlik Ölçümü (Four Probe): Sentezlenen polimerlerin iletkenlik ölçümü ENTEK (FPP-460 model nolu) marka cihaz ile belirlenmiştir.

Potansiyostat-Galvanostat: Elektrokimyasal yöntem ile polimer sentezleri Ivium Compactstat marka cihaz ile gerçekleştirilmiştir.

4.3. Kullanılan Yöntemler

4.3.1. Fourier Dönüşümlü Infrared Spektroskopisi (FT-IR)

İnfrared spektroskopisi basit ve güvenilir bir ölçüm tekniği olduğundan hem araştırmada hem de sanayide sıklıkla kullanılmaktadır. IR spektroskopisinde, amaç herhangi bir bileşiğin yapısı hakkında bilgi sahibi olmak veya yapısındaki değişiklikleri incelemektir. Bileşiğin alınan IR spektrumu ile yapıdaki bağların durumu, bağlanma yerleri, yapının aromatik veya alifatik olduğuna dair bir bilgi edinebiliriz. . Bu şekilde hakkında yapısal bilgi sahibi olunmayan maddelerin yapısal çözümlemesi daha kolay yapılabilmektedir. Bu yöntem tek başına çok aydınlatıcı olmamaktadır. Diğer spektroskopik yöntemlerde destekleyici olarak kullanılmalıdır (Anonim, 2013).

4.3.2. UV-Görünür Bölge Absorpsiyon Spektroskopisi

UV-görünür bölge absorpsiyon spektroskopisi kullanılarak bilinmeyen maddeler tanımlanabilir ve bilinen maddelerin konsantrasyonları tayin edilebilir.

UV (morötesi) spektrumları 100 ile 400 nm aralığını kapsar. UV ışınımlarının soğurulması, elektronik geçişlere neden olur. Bu geçişlerde elektronlar kararlı halden (düşük enerjili orbitallerden) uyarılmış hale (yüksek enerjili orbitallere) atlarlar. Bu geçişler 40-300 kcal/mol enerji ister. Soğurulan enerji daha sonra ısı, ışın ya da kimyasal tepkimeler yoluyla geri verilir.

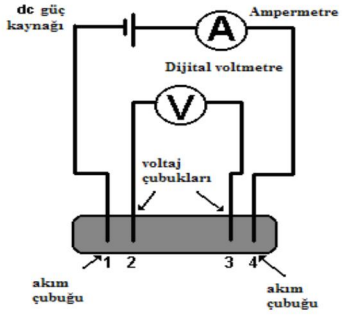
Soğurulan ışının dalga boyu, elektronik geçişlerin, kolaylığına bağlıdır. Elektron geçişi için çok enerji gerektiren moleküller daha kısa dalga boylarını soğurur. Daha az enerji gerektiren moleküller, daha uzun dalga boylarını soğurur. Bir UV spektrumu, geniş bir dalga boyu aralığında uzanan geniş absorpsiyon bantlarını içerir. Bu genişlemenin nedeni bir molekülün temel ve uyarılmış hal enerji düzeylerinin döneme ve titreşim alt düzeylerine ayrılmış olmasıdır. Elektronik geçişler temel halin herhangi bir alt düzeyinden uyarılmış halin herhangi bir alt düzeyine olabilir. Bu farklı geçişlerin enerjilerinin biraz farklı olması, soğurulan dalga boylarının da biraz farklı olmasına ve spektrumda gözlenen bandın genişlemesine yol açar (Fessenden ve ark., 1990).

4.3.3. Dört Nokta İletkenlik Ölçümü (Four Probe)

Bir polimerin elektriksel iletkenliği akım yoğunluğunun (J) elektrik alanına (E) oranı şeklinde tanımlanır.

$$\sigma = J/E$$

İletken polimerlerin yaygın çözücülerdeki zayıf çözünürlüğü katı halde iletkenlik ölçümlerinin alınması için önemli bir nedendir. Polimerlerin iletkenliği hem DC (doğru akım) hem de AC (alternatif akım) kullanılarak dört nokta veya iki nokta tekniği ile ölçülmektedir. DC (doğru akım) iletkenlik ölçümlerinde yalnız polimerin içinden geçen net yük ölçülür. Aksine AC (alternatif akım) iletkenlik ölçümlerinde, elektriksel iletkenlik değişen elektrik alanının frekansının bir fonksiyonu olarak ölçülür. Sıkıştırılarak hazırlanan pelletlerin veya polimer filmlerinin katı durumda iletkenliğini ölçen dört nokta tekniği (four-probe) Van der Pauw tarafından geliştirilmiştir. Dört nokta tekniğinde sıkıştırılarak pellet haline getirilen ve böylece belirli kalınlık ve alanlarda hazırlanan polimere dört adet elektrot yerleştirilir. Elektrotların ikisine belirli potansiyeller uygulanırken diğer ikisinden de akım ölçülür.



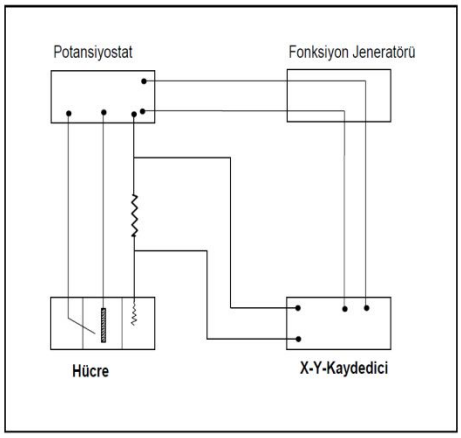
Şekil 4.2. Dört nokta tekniği ile iletkenlik ölçümünün şematik görünümü (Syed ve ark., 1991)

4.3.4. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM)

Taramalı Elektron Mikroskobunda (SEM) görüntü, yüksek voltaj ile hızlandırılmış elektronların numune üzerine odaklanması, bu elektron demetinin numune yüzeyinde taratılması sırasında elektron ve numune atomları arasında oluşan çeşitli girişimler sonucunda meydana gelen etkilerin uygun algılayıcılarda toplanması ve sinyal güçlendiricilerinden geçirildikten sonra bir katot ışınları tüpünün ekranına aktarılmasıyla elde edilir. Modern sistemlerde bu algılayıcılardan gelen sinyaller dijital sinyallere çevrilip bilgisayar monitörüne verilmektedir.

4.3.5. Dönüşümlü voltametri (CV)

Dönüşümlü voltametri tekniği; polimer, monomer ve polimerizasyon ortamında bulunan diğer elektroaktif türlerin elektrokimyasal davranışlarını belirleyen bir yöntemdir. Dönüşümlü voltametri (CV) sistemi, potansiyostat, fonksiyon jeneratörü, XY kaydedicisi ve bir CV hücresinden oluşmaktadır (Şekil 4.3).

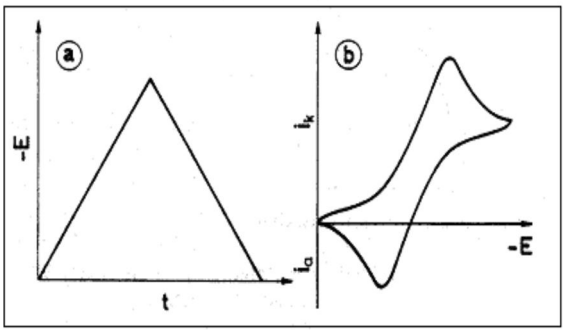


Şekil 4.3. Potansiyostat, fonksiyon jeneratörü, X-Y kaydedicisi ve hücreden oluşan CV sisteminin şekli

Bu yöntemde çalışma elektrodu (Pt, Au, grafit vb), karşılaştırma elektrodu ve referans elektrot (doymuş kalomel elektrot veya Ag/Ag^{+})' dan oluşan üç elektrotlu bir CV hücresi kullanılmaktadır. CV işlemlerinde, çalışma elektrotun potansiyeli zamana karşı taranırken, devreden geçen akım, potansiyele karşı kaydedilerek voltamogramlar elde edilmektedir. Geçen akım elektroaktif türlerin elektrot yüzeyine difüzyonuna, transfer edilen elektronların sayısına, elektrot alanına ve voltaj tarama hızına bağlıdır. Akımda gözlenen artışın tepe noktası, monomerin elektron aktarımı potansiyelini yani

çalışma potansiyelini verir. CV tekniği ile hem indirgenme hem de yükseltgenme potansiyeli ölçülebilmektedir.

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 biçimde 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 4.4.'te dönüşümlü voltametrede elektroda uygulanan gerilim programı ile elde edilen tipik bir dönüşümlü voltamogram görülmektedir.



Şekil 4.4. (a) Dönüşümlü voltametre de elektroda uygulanan gerilim programı (b) Elde edilen akım-gerilim eğrisi

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

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

adsorpsiyon, difüzyon ve elektron transfer reaksiyonuna eşlik eden kimyasal reaksiyon, ileri taramadan kinetik veriler hakkında bilgi edinmek mümkündür.

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

$$Ip= (2.69\times10^{5}\ ) n^{3/2}\ AD^{1/2}\ \ C^{b}\ v^{1/2}$$

Burada;

n : Reaksiyondaki elektron sayısı

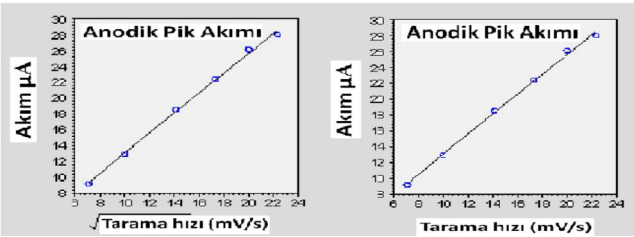
A : Elektrotun yüzey alanı (cm^2)

D : Düfüzyon katsayısı (cm^2/s)

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

v : Tarama hızı (V/s)

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



Şekil 4.5. Pik akımına karşı gerilim tarama hızının karekökü grafiği

Bununla beraber bu kural elektroaktif polimerler için değişiklik gösterebilir. Çünkü elektroaktif polimer elektrot yüzeyine yapışır. Bu yüzden bu tür prosesler düfüzyon kontrollü değildirler ve pik akımı Randles-Sevcik eşitliği ile hesaplanamaz. Onun yerine yüzeye bağlanmış türler için pik akımı aşağıdaki eşitlik ile verilir.

İp= $n^2\ F^2\ \Gamma v/4RT$

Burada;

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

Γ : Yüzeye bağlanmış elektroaktif merkezlerin konsantrasyonu

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

Dönüşümlü 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.

Maddenin elektron transferini net olarak gözlenebilmesi için tarama hızı iyi ayarlanmalı, ayrıca kullanılacak çözücü-destek elektrolit sistemlerinin potansiyel aralıkları dikkate alınmalıdır. Çözücü ve destek elektrolitler, monomerin yükseltgenme veya indirgenme potansiyelinde reaksiyona katılmamalıdır. Bu yöntem ile çalışıldığında kullanılan destek elektrot seçimi önemlidir. Destek elektrot anyonlarının yükseltgenme potansiyelleri kullanılacak monomerin yükseltgenme potansiyellerinden daha yüksek değerde olmasına dikkat edilmelidir. Anyonların yükseltgenme potansiyeli, monomerin yükseltgenme potansiyeline eşit veya daha düşük olduğunda destek elektrot anyonları reaksiyona katılır. Bu da polimerizasyonun farklı bir mekanizmadan yürümesine ve başka ürünlerin oluşmasına neden olur (Macit, 1999).

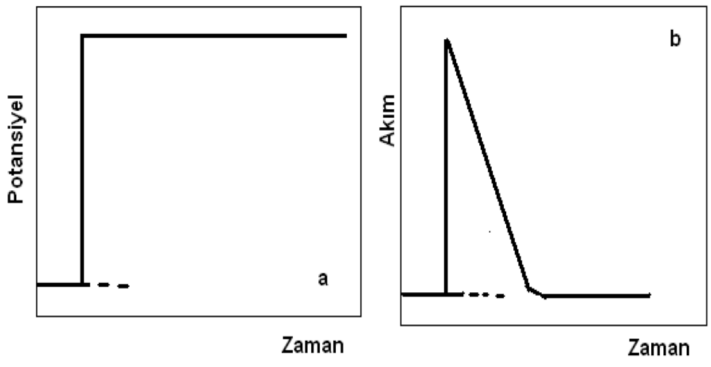
4.3.6. Spektroelektrokimya

Optik ve elektrokimyasal metotların birleştirilmesi, spektroelektrokimya, inorganik, organik ve biyolojik redoks sitemlerinin büyük çoğunluğunu araştırmak için 1980'lerin başlarından beri çalışılmaktadır. Başarılı olarak optiksel görüntülemenin moleküler spesifikliği ile elektrokimyasal bozunmaların kombinasyonu akım cevabından elde edilebilen sınırlı yapısal bilgiyi sunar. Bu, reaksiyon mekanizmalarının açıklaması için ve kinetik ve termodinamik parametrelerinin tanımlanması için oldukça kullanışlıdır.

Yüzeyinden ve içerisinde olduğu çözeltiden ışığın geçmesine imkân tanıyan optikçe geçirgen elektrotlar geçiş spektroelektrokimyasal deneylerin gerçekleşmesi için anahtar niteliğindedir. Optikçe transparan elektrotların bir çeşidi olan indium tin oxide kaplı cam elektrot çalışma elektrodu olarak kullanılmıştır. Elektroaktif türleri içeren çözelti kuvarz hücrede referans ve karşıt elektrotlarla birlikte temas halindedir. Optikçe geçirgen elektrot ışın direkt olarak transparan elektrot ve çözeltiden geçsin diye spektrofotometreye yerleştirilir. Hücrenin çalışma hacmi 4 mL'dir. Film inceliği genellikle elektriksel iletkenlik ve optiksel geçiş arasındaki uyum ile seçilir.

4.3.7. Kronoamperometri

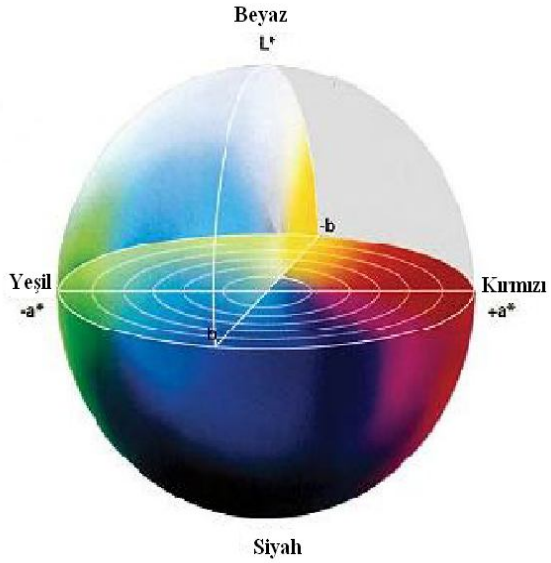
Amperometrik elektrotlar sabit voltaj altında çalışan hücreden ibarettir. Elektrota sabit potansiyel uygulanarak sistemin termodinamik dengesi bozulur. Sistemde buna tepki olarak elektrotun daldırıldığı çözeltide bulunan tayin edilecek maddenin elektrot yüzeyinde indirgenmesi veya yükseltgenmesi sonucu bir akım oluşur. Amperometrinin esası oluşan bu akımın ölçülmesine dayanır. Durgun çözeltide çalışma elektrotu ile karşılaştırma elektrotu arasına incelenen sistemin voltamogramında plato bölgesinde sabit gerilim değeri uygulanırsa basit elektrot tepkimesi için zamanın karekökü ile azalan bir akım oluşur. Uygulanan sabit bir gerilimde akımın zamanla değişiminin ölçüldüğü bu yöntem kronoamperometri adını alır. Kronoamperometri deneylerinde çalışma elektrotuna uygulanan etki, sabit bir gerilim basamağı uyarmasıdır (Şekil 4.6.a). Başlangıçta çalışma elektrodunun gerilimi pozitiftir, t=0 anında çalışma elektrotunun gerilimi elektrot yüzeyinde tepkiyen derişimini bir anda sıfıra götürecek ölçüde negatif olan bir Eson değerine atlatılmaktadır. Sistemin bu uyarıya cevabı zamana bağlı olarak değişen bir akımdır (Şekil 4.6.b).



Şekil 4.6. a) Kronoamperometrik uyarı ve b) Kronoamperometrik cevap (Bard ve ark., 1980)

4.3.8. 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 renkler kendilerine, üç boyutlu uzayda çeşitli koordinatlar verilerek tanımlanır. Her renk ölçülen değerlere göre CIE 1931 Lab renk uzayında (Şekil 4.7.) konumlandırılır.



Şekil 4.7. 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.

4.4. Deneysel Kısım

4.4.1. 2,6-DAA'un elektrokimyasal davranışları

Elektrokimyasal çalışmalar oda sıcaklığında, azot atmosferinde, destek elektrolit olarak TBAP çalışma elektrodu olarak ITO (indium tin oxide) kaplı cam elektrot, karşıt elektrot olarak platin tel elektrot (Pt) ve referans elektrot olarak (Ag/Ag^+), kullanılarak gerçekleştirilmiştir. 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. Bu çalışmada 2,6-DAA monomerinin potansiyodinamik yöntem ile asetonitril ve diklormetan çözücü ortamlarında elektrokimyasal polimerleştirilmeleri gerçekleştirilmiş ve elektrokromik özellikleri incelenmiştir.

4.4.2. Poli(2,6-DAA)'un asetonitril ve diklormetan ortamlarında elektrokimyasal yöntem ile sentezi

Elektrokimyasal çalışmalar oda sıcaklığında, azot atmosferinde çalışma elektrodu olarak ITO/cam elektrot, referans elektrot olarak Ag/Ag^+ ve karşıt elektrot olarak da Pt tel kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Poli(2,6-DAA) polimeri, 0,005 M $HClO_4$ (perklorik asit), 0,1 M TBAP/asetonitril; 0,1 M TBAP/diklormetan ve farklı derişimlerde 2,6-DAA monomeri içeren asetonitril ve diklormetan ortamlarında elektrokimyasal olarak sentezlenmiştir. Sentezlenen polimerlerin elektropolimerizasyonuna potansiyel tarama aralığının etkisi, potansiyel tarama hızının etkisi, döngü sayısının etkisi, monomer derişiminin etkisi araştırılmış ve oluşan polimerin elektrokromik özellikleri incelenmiştir.

4.4.3. Polimerlere ait spektroelektrokimyasal çalışmalar

Spektroelektrokimya, elektrokimyasal ve spektroskopik yöntemlerin eş zamanlı kullanıldığı bir tekniktir. Polimer film ile kaplı ITO/cam elektrot, Pt tel elektrot ve Ag/Ag^+ elektrottan oluşan üç elektrotlu elektrokimyasal bir hücre ve monomer

içermeyen 0,005 M $HClO_4$/0,1 M TBAP/asetonitril ve 0,1 M TBAP/diklormetan destek elektrolit çözücü ortamlarında spektroelektrokimyasal çalışmalar gerçekleştirilmiştir. Polimer filmlere uygulanan potansiyel değiştirilerek edinmiş oldukları renk özellikleri absorpsiyon spektrumlarındaki değişimler ile incelenmiştir.

4.4.4. Polimerlerin kolorimetre çalışmaları

Kolorimetre, elektrokromik bir materyalin renk değişimlerini grafik şeklinde sunan ve tam bir şekilde nicel olarak rapor eden bir yöntemdir. 2,6-DAA, ITO/cam elektrot üzerine kaplandıktan sonra monomersiz boş 0,005 M $HClO_4$/0,1 M TBAP/asetonitril ve 0,1 M TBAP/diklormetan çözeltisine yerleştirilmiş ve L (parlaklık), a (büyüklük) ve b (yoğunluk) değerleri ölçülmüştür.

5. ARAŞTIRMA SONUÇLARI VE TARTIŞMA

Bu çalışmada, 2,6-DAA monomeri iki farklı çözücü ortamında elektrokimyasal olarak polimerleştirilmiş ve elde edilen polimerlerin optik ve elektrokromik karakterizasyonları gerçekleştirilmiştir. Her iki çözücü ortamında da elektrokimyasal polimerizasyona etki eden potansiyel tarama aralığı, potansiyel tarama hızı, monomer derişimi, döngü sayısı gibi parametrelerin etkileri araştırılarak deneysel olarak elektrokromik özelliği iyi iletken polimer filmler oluşturulmuştur.

5.1. Poli(2,6-DAA)'un Asetonitril Ortamında Elektrokimyasal Sentezi

5.1.1. 2,6-DAA'un potansiyodinamik elektropolimerizasyonu

2,6-DAA monomerinin 0,005 M $HClO_4$/0,1 M TBAP/asetonitril destek elektrolit çözücü ortamında ITO/cam 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.

2,6-DAA'un elektropolimerizasyonunda elektrokimyasal aktivitesine ve üretilen polimer filmin kalınlığına çözücü ortamına eklenen asit etkisi araştırılmıştır. Asetonitril çözücüsüne 0,005 M $HClO_4$ eklenerek ve $HClO_4$ eklenmeden 2,6- DAA'un elektropolimerizasyonuna potansiyel tarama aralığının etkisi incelenmiştir (Şekil 5.1.g). Bu incelemeler sonucunda elektrokimyasal aktivitesinin daha iyi ve ITO/cam elektrot yüzeyinde daha kalın polimer elde edildiği için çalışma ortamı olarak asitli asetonitril tercih edilmiştir.

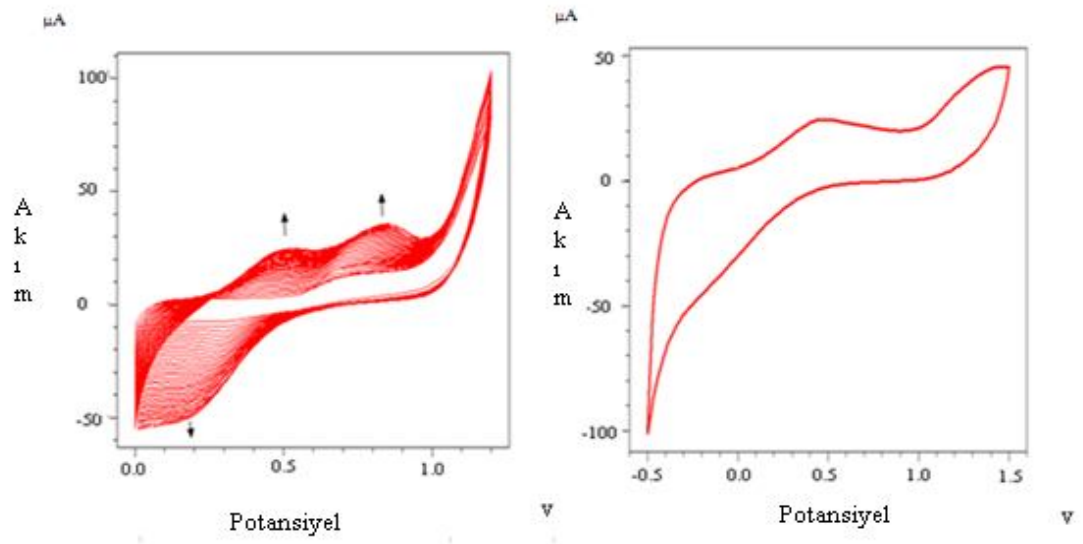
5.1.1.a) 2,6-DAA'un potansiyodinamik elektropolimerizasyonuna potansiyel tarama aralığının etkisi

2,6-DAA monomerinin sürekli potansiyel taraması ile elektropolimerizasyonunda öncelikle uygun potansiyel tarama aralığı araştırılmıştır. Polimerizasyonun en iyi şekilde gerçekleşeceği potansiyel aralığını yani pozitif ve

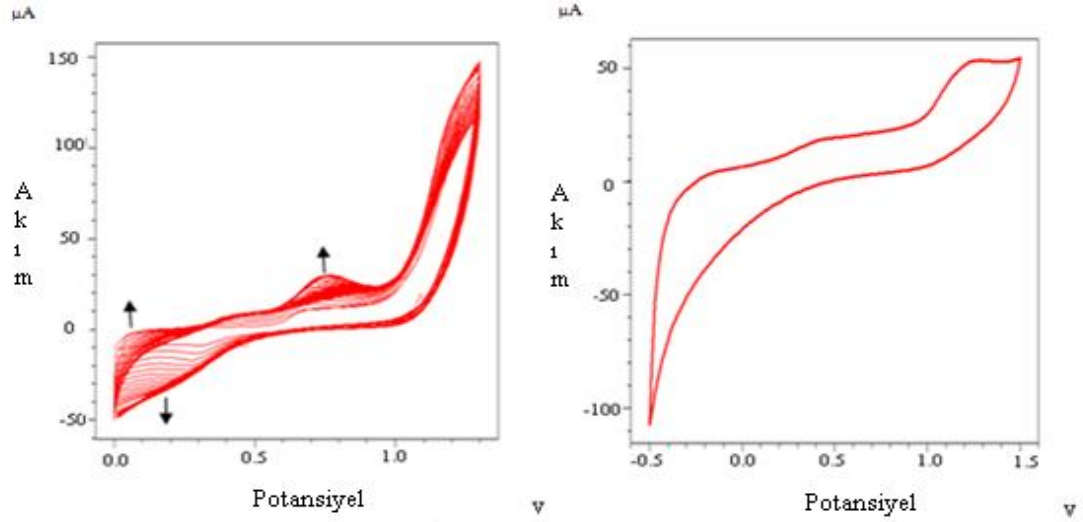
negatif potansiyel sınırını bulmak için monomerin genel voltamogramı incelenmiştir. İlk olarak pozitif potansiyel sınırı 0 V'da sabit tutulup pozitif potansiyel sınırı monomerin birinci (+1,2 V) ikinci (+1,3 V) ve üçüncü (+1,8 V) yükseltgenme piki ötesinden olacak şekilde değiştirilmiştir. 3 mM 2,6-DAA monomeri ve 0,005 M $HClO_4$/0,1 M TBAP/asetonitril ortamında 0 ile +1,2 V; 0 ile +1,3 V ve 0 ile +1,8 V potansiyel tarama aralıklarında 40 döngü ve 100 mV/s tarama hızı ile ITO/cam elektrot (A: 1 cm^2)'ta polimerizasyonlar gerçekleştirilmiştir.

Her bir çalışmadan sonra çalışma elektrodu monomer ve elektrolit fazlasından kurtarılmak için asetonitril ile yıkandıktan sonra incelenmiş ve yüzeyinde açık gri renkli bir kaplamanın oluştuğu gözlenmiştir. Bu polimerleşmelere ait çok döngülü dönüşümlü voltamogramlar ve her bir elektropolimerizasyon sonucu elde edilen kaplanmış elektrodun 0,005 M $HClO_4$/0,1 M TBAP/asetonitril'deki ve boş çözelti voltamogramları Şekil 1a, 1b ve 1c'de verilmiştir. Voltamogramlar incelendiğinde 0 ile +1,2 V potansiyel aralığında yani birinci yükseltgenme piki ötesinden dönülerek elde edilen dönüşümlü voltamogramda ilk döngüde monomerin yükseltgenme piki devam eden döngüler ile azalmış ve polimerin indirgenme ve yükseltgenmesine ait piklerin sürekli potansiyel taraması ile akımlarında ok yönünde artış meydana geldiği gözlemlenmiştir. 0 ile +1,3 V ve 0 ile +1,8 V potansiyel aralıklarında elde edilen polimer filme göre 0 ile +1,2 V potansiyel aralığında elde edilen polimer filmin daha elektroaktif olduğu gözlenmiştir.

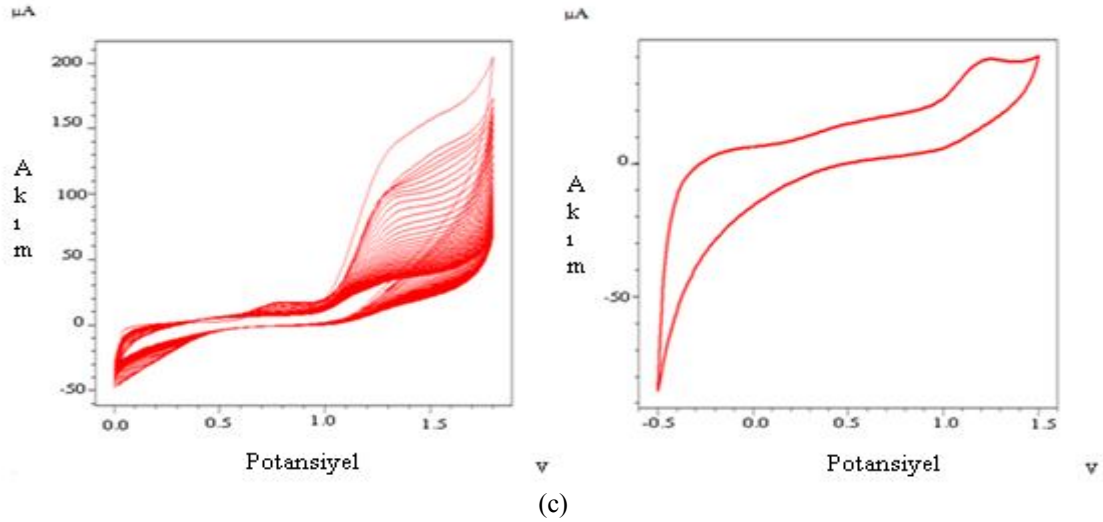
Negatif potansiyel sınırını bulmak için ise pozitif potansiyel sınırı +1,2 V olarak sabit tutulmuş ve negatif potansiyel değerleri değiştirilmiştir. -0,5 V ile 1,2 V; -0,8 V ile 1,2 V potansiyel tarama aralıklarında polimerleşmeler gerçekleştirilmiştir. Şekil 1d, 1e, 1f ve 1g'de verilen voltamogramlar incelendiğinde -0,5 ile 1,2 V potansiyel tarama aralığında en fazla film büyümesinin oluştuğu, dolayısıyla en iyi polimerleşmenin bu potansiyel tarama aralığında gerçekleştiğine karar verilmiştir.



(a)

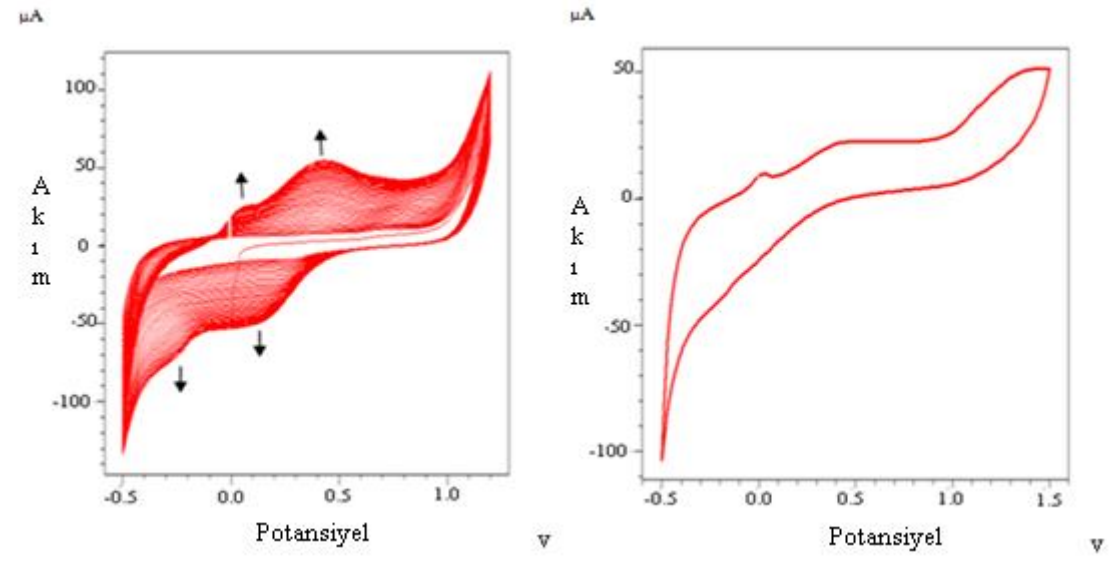


(b)

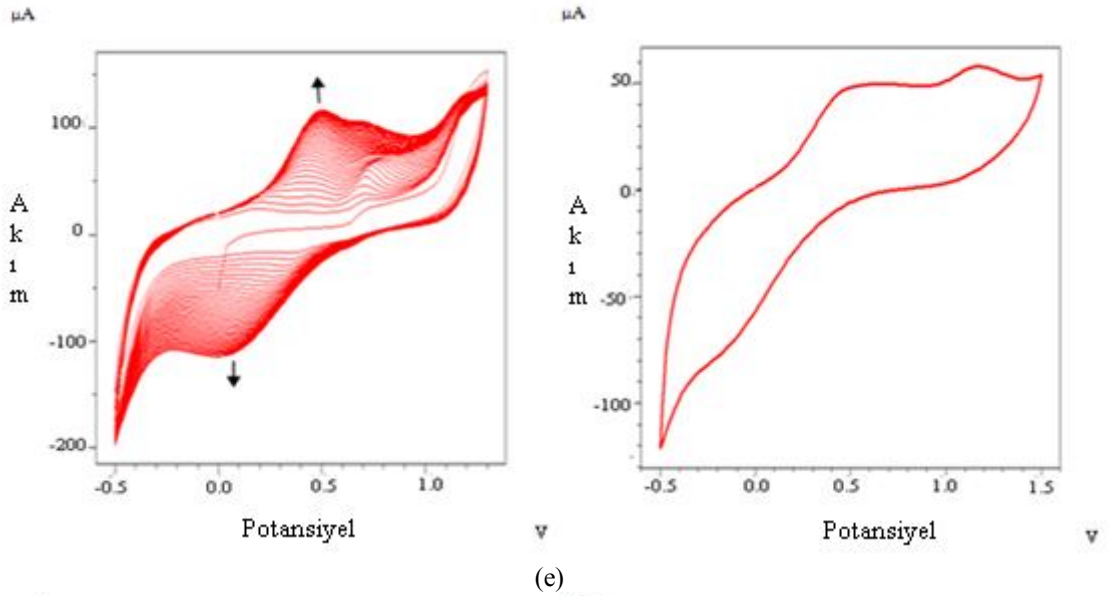


(c)

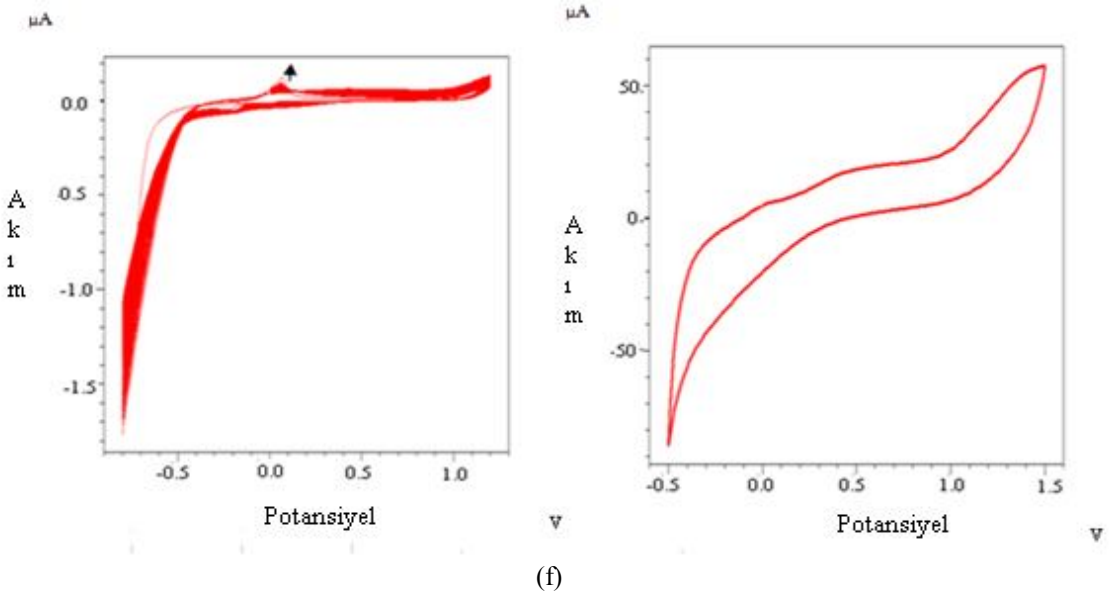
Şekil 5.1. Poli(2,6-DAA)'a ait a) 0 ile +1,2 V b) 0 ile +1,3 V c) 0 ile +1,8 V d) -0,5 ile 1,2 V e) -0,5 ile 1,3 V f) -0,8 ile 1,2 V g) asitsiz ortamda -0,5 V ile +1,2 V potansiyel tarama aralıklarındaki polimerizasyon ve oluşan polimerin -0,5 V ile 1,5 V potansiyel tarama aralığında elektrokimyasal cevaplarına ait dönüşümlü voltamogramlar (v: 100 mV/s)



(d)

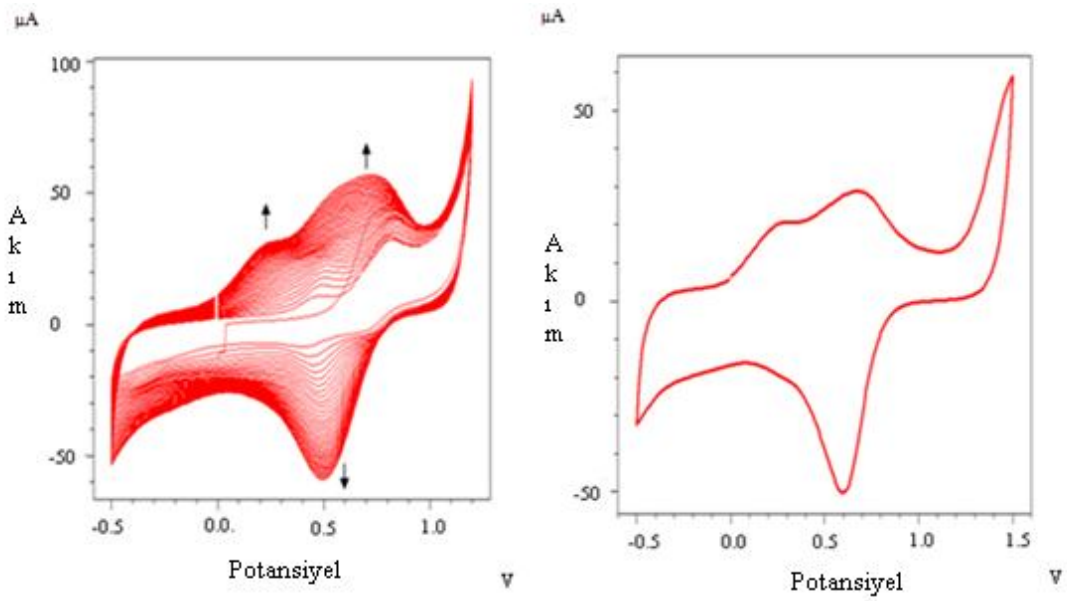


(e)



(f)

Şekil 5.1. devamı

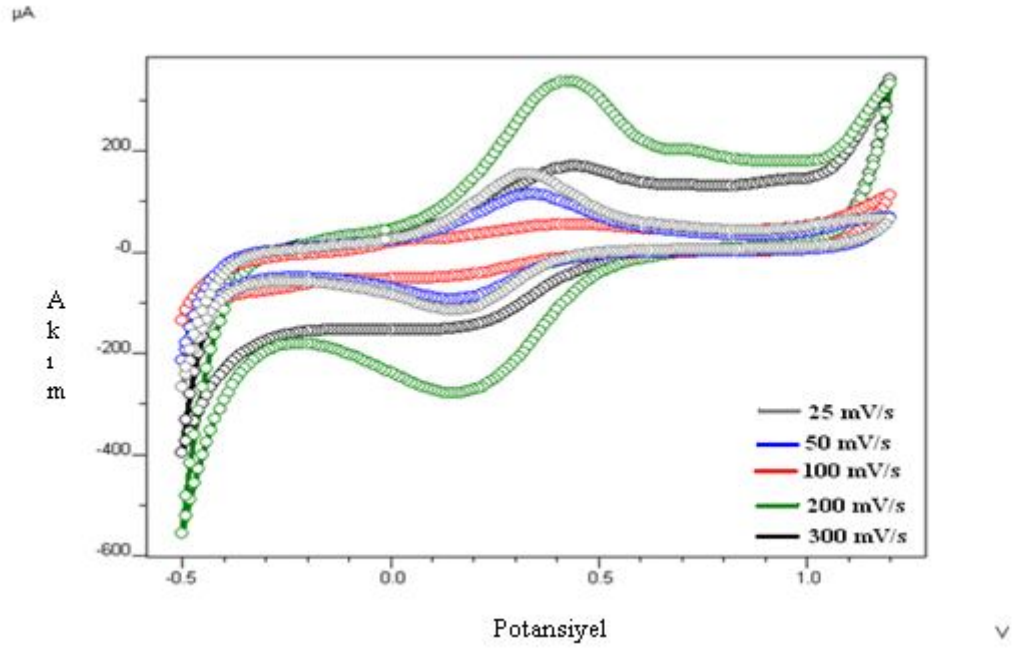


(g)

Şekil 5.1. devamı

5.1.1.b) 2,6-DAA'un potansiyodinamik elektropolimerizasyonuna potansiyel tarama hızının etkisi

2,6-DAA'un sürekli potansiyel taraması ile elektropolimerizasyonunda potansiyel tarama hızının etkisi önemlidir. Bu çalışmada 3 mM 2,6-DAA monomeri ve 0,005 M $HClO_4$/0,1 M TBAP/asetonitril ortamında -0,5 V ile +1,2 V potansiyel tarama aralığında 25 mV/s, 50 mV/s, 100 mV/s, 200 mV/s ve 300 mV/s potansiyel tarama hızlarında 40 döngü polimerizasyonlar gerçekleştirilmiştir. Elektrot yüzeyinde elde edilen polimer filmlerin monomer içermeyen 0,005 M $HClO_4$/0,1 M TBAP/asetonitril destek elektrolit çözeltisindeki voltamogramları karşılaştırılarak Şekil 5.2.'de verilmiştir. Bu voltamogramlardan görüldüğü üzere potansiyel tarama hızı çok düşük olduğunda oluşan filmin elektroaktivitesi daha düşüktür. Elektropolimerizasyon sırasındaki potansiyel tarama hızı arttırıldığında elde edilen polimer filmin elektrokimyasal aktivitesininde arttığı gözlemlenmiştir. Maksimum boş çözelti pik akımı 200 mV/s potansiyel tarama hızındaki elektropolimerizasyon ile kaplanan ITO/cam elektrotta elde edilmiş ve elektropolimerizasyonun 200 mV/s potansiyel tarama hızında gerçekleştirilmesine karar verilmiştir.

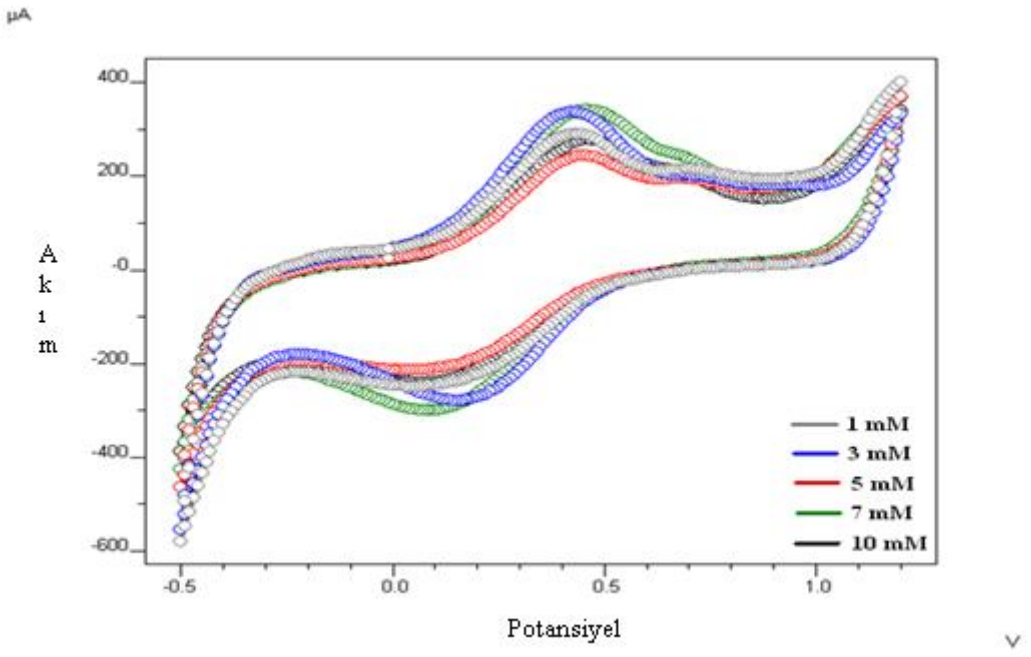


Şekil 5.2. 3 mM 2,6-DAA derişiminde 0,005 M $HClO_4$/0,1 M TBAP/asetonitril'de farklı potansiyel tarama hızlarındaki polimerizasyon ile üretilen poli(2,6-DAA)'a ait dönüşümlü voltamogramların karşılaştırılması.

5.1.1.c) 2,6-DAA'un potansiyodinamik elektropolimerizasyonuna monomer derişiminin etkisi

2,6-DAA'un sürekli potansiyel taraması ile elektropolimerizasyonuna monomer derişiminin etkisini araştırmak için 0,005 M $HClO_4$/0,1 M TBAP/asetonitril ortamında -0,5 V ile +1,2 V potansiyel tarama aralığında, 200 mV/s potansiyel tarama hızında 40 döngü polimerizasyonlar gerçekleştirilmiştir. Monomer derişimi olarak 1,0 mM, 3,0 mM, 5,0 mM, 7,0 mM ve 10,0 mM derişimleri çalışılmıştır. Farklı derişimlerde elde edilen poli(2,6-DAA) kaplı elektrotların monomer içermeyen 0,005 M $HClO_4$/0,1 M TBAP/asetonitril destek elektrolit çözeltisindeki boş çözelti voltamogramları karşılaştırılarak Şekil 5.3.'de verilmiştir.

Voltamogramlarda görüldüğü gibi düşük monomer derişiminde polimer filmin büyümesinin daha az olduğu monomer derişiminin artması ile elektropolimerizasyon miktarının arttığı gözlemlenmiştir. 3,0 mM ve 7 mM monomer derişimlerinde birbirine yakın maksimum pik akımları gözlenmiştir. 3 mM polimerizasyon için uygun derişim olarak seçilmiştir. Artan monomer derişimi ile elektrot yüzeyine kaplanan polimer filmin kalınlığının da arttığı gözlemlenmiştir.

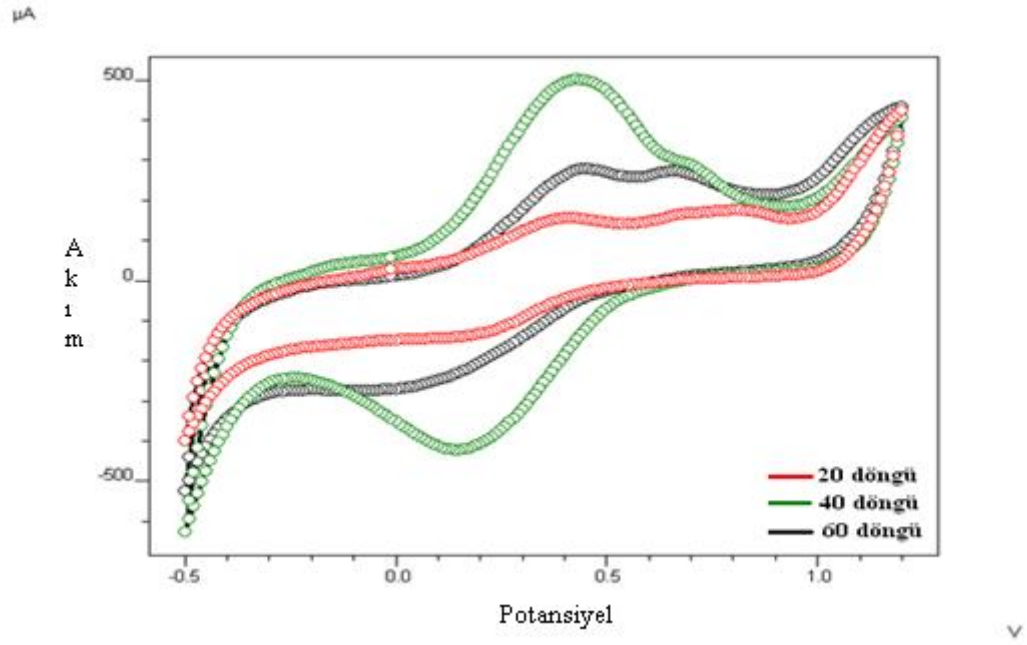


Şekil 5.3. 0,005 M $HClO_4$/0,1 M TBAP/asetonitril'de farklı derişimlerde elde edilen poli(2,6-DAA)'a ait dönüşümlü voltamogramların karşılaştırılması (200 mV/s)

5.1.1.d) 2,6-DAA'un potansiyodinamik elektropolimerizasyonuna döngü sayısının etkisi

0,005 M $HClO_4$/0,10 M TBAP/asetonitril destek elektrolit ortamında, 200 mV/s potansiyel tarama hızında, -0,5 V ile +1,2 V potansiyel tarama aralığında 3,0 mM 2,6-DAA'un sürekli potansiyel taraması ile elektropolimerizasyonuna döngü sayısının etkisi araştırmak için, farklı döngü sayılarında elektropolimerizasyonlar gerçekleştirilmiştir. Farklı döngü sayılarında elde edilen poli(2,6-DAA) filmlerin monomer içermeyen 0,005 M $HClO_4$/0,1 M TBAP/asetonitril çözeltisindeki dönüşümlü voltamogramları karşılaştırılarak Şekil 5.4.'te verilmiştir. Monomerin sürekli potansiyel taraması ile elektropolimerizasyonuna ait 20., 40. ve 60. döngüler için dönüşümlü voltamogramlar aşağıdaki şekilden de görüldüğü gibi döngü sayısının artması ile filme ait pik akımında azalma gözlenmiştir. Boş çözelti voltamogramları incelendiğinde döngü sayısının artmasıyla yüzeydeki kaplama miktarının da arttığı, ancak 40 döngüden sonra polimer filminin boş çözelti voltamogramlarında gözlenen pik akımlarının azaldığı belirlenmiştir. Artan polimer film kalınlığı difüzyon hızında azalmaya neden olduğu için pik akımlarında da azalma meydana gelmiştir. Bu yüzden yükseltgenme ve

indirgenmede maksimum pik akımı 40 döngüde gözlemlenmiş, elektropolimerizasyonun döngü sayısı 40 döngü olarak belirlenmiştir.



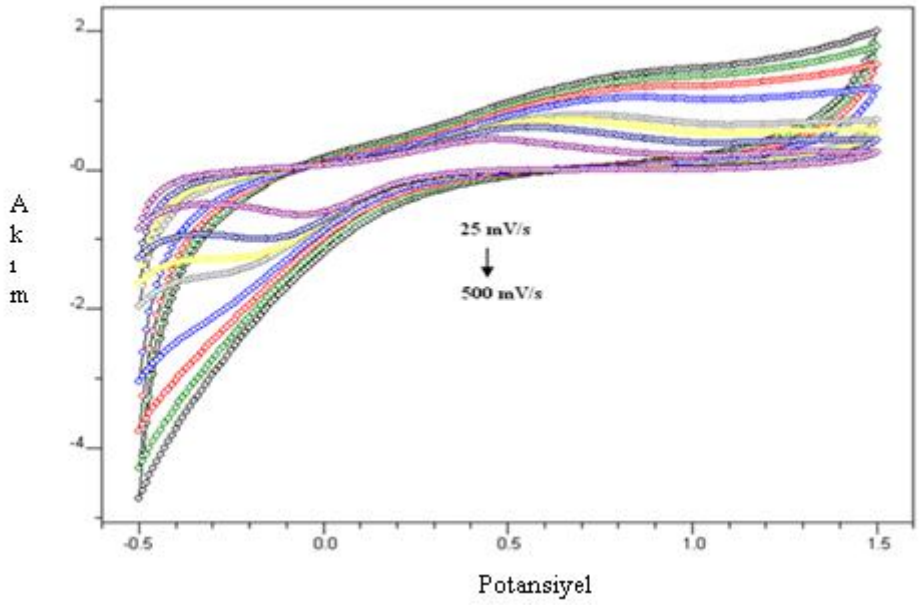
Şekil 5.4. 0,005 M $HClO_4$/0,1 M TBAP/asetonitril'de farklı döngü sayılarında elde edilen poli(2,6-DAA)'a ait dönüşümlü voltamogramların karşılaştırılması (200 mV/s)

5.1.1.e) Poli(2,6-DAA)'un pik akımına potansiyel tarama hızının etkisi

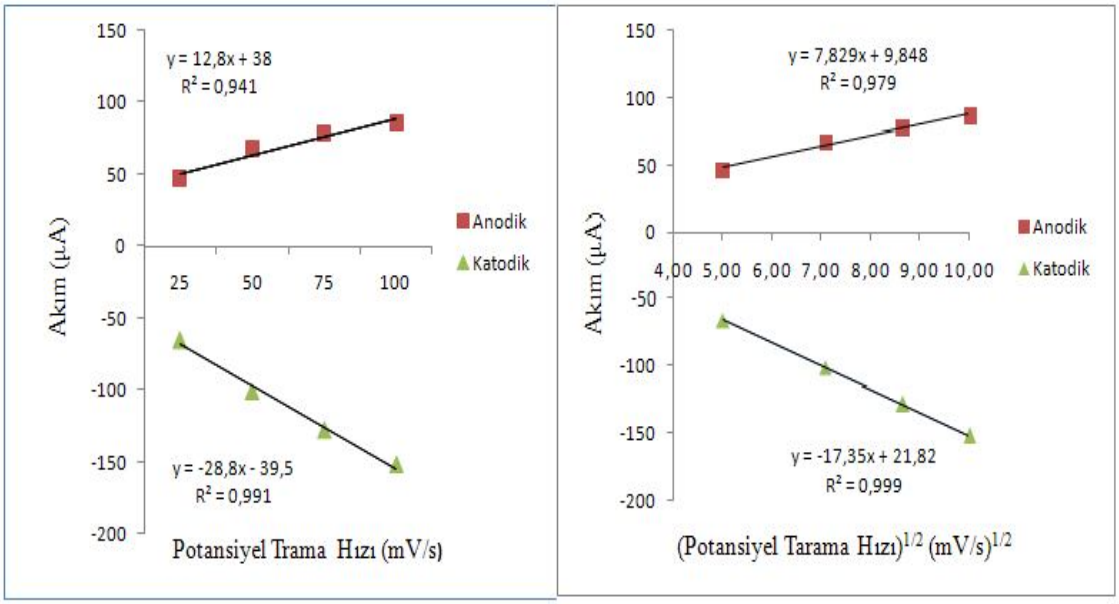
2,6-DAA'un sürekli potansiyel taraması ile elektropolimerizasyonuna potansiyel tarama hızının etkisini araştırmak için elektropolimerizasyon sırasında kullanılan potansiyel tarama aralığı +1,2 V ile -0,5 V, döngü sayısı 40'da sabit tutularak kaplama yapılmış ve bu kaplamanın monomer içermeyen asetonitrilli çözeltideki cevabına değişik potansiyel tarama hızlarında bakılmıştır (Şekil 5.5.). Poli(2,6-DAA)'un elektrokimyasal davranışının difüzyon kontrollü ya da adsorpsiyon kontrollü mü olduğunu görmek amacıyla poli(2,6-DAA) 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 (Şekil 5.6.a.). 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 (Şekil 5.6.b.). Gözlemlenen redoks pikleri yükseltgenme esnasında elektrottan çözeltiye ya da

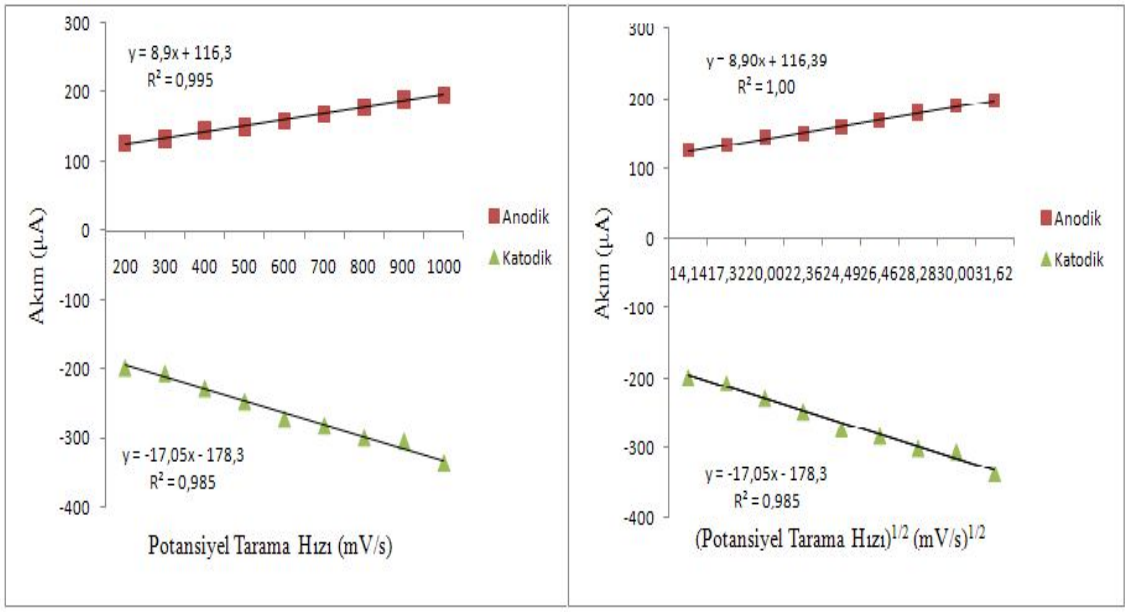
indirgenme esnasında destek elektrolit çözeltisinden elektrot yüzeyine difüzyonu kapsadığı için bu lineerlik yüksek tarama hızlarında elektrokimyasal reaksiyonun difüzyon kontrollü olduğunu göstermektedir.



Şekil 5.5. 0,005 M $HClO_4$/0,1 M TBAP/asetonitril 'de farklı potansiyel tarama hızlarında elde edilen poli(2,6-DAA)'a ait dönüşümlü voltamogramların çakıştırılması



(a)



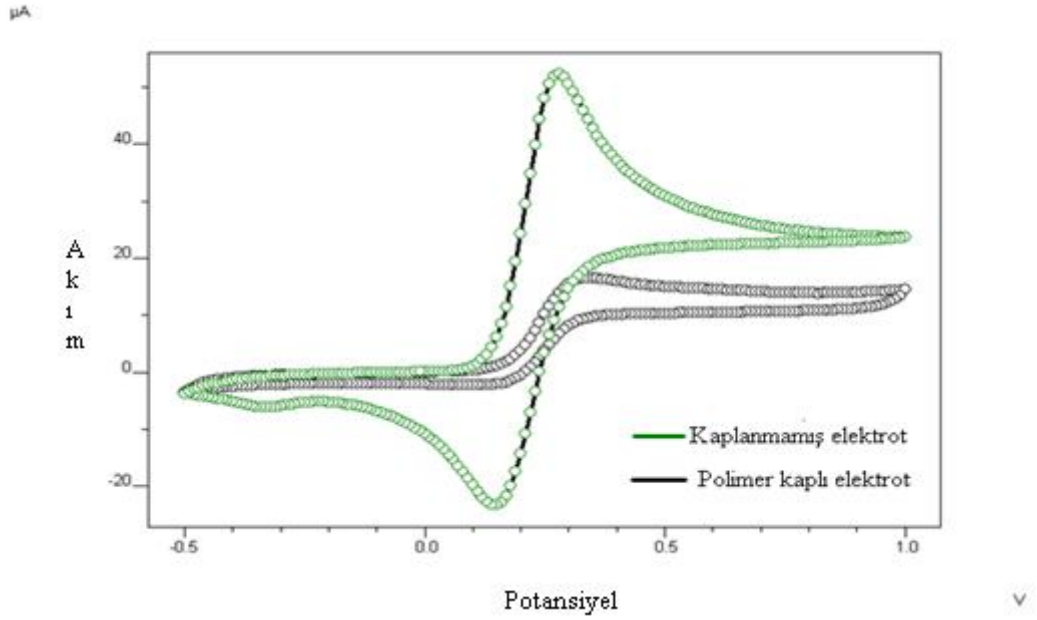
(b)

Şekil 5.6. Poli(2,6-DAA) filmine ait pik akımlarının (a) 25 mV-100 mVpotansiyel tarama hızına ve potansiyel tarama hızının karekköüne karşı değişimi, (b) 200 mV-1000 mV potansiyel tarama hızına ve potansiyel tarama hızının karekköüne karşı değişimi

5.1.1.f) Polimerin elektrokimyasal karakterizasyonu

Poli(2,6-DAA)'un elektrokimyasal karakterizasyonu için ferrosen redoks prob çözelti kullanılmıştır. Pt elektrot yüzeyi 2,6-DAA'un potansiyodinamik elektropolimerizasyonu ile modifiye edildikten sonra yüzey testleri 0,005 M $HClO_4$/0,1 M TBAP/asetonitril'deki 5,0 mM ferrosen redoks prob çözeltisi kullanılarak -0,5 ile

+1,0 V potansiyel aralığında ve 200 mV/s potansiyel tarama hızında yapılmıştır. Ferrosen redoks prob kullanılarak, poli(2,6-DAA) ile kaplanmış Pt elektrotta elde edilen voltamogram ile kaplanmamış Pt elektrotta elde edilen voltamogramlar çakıştırıldığında, modifiye yüzeyin elektron aktarımını nispeten engellediği gözlemlenmiştir.



Şekil 5.7. Poli(2,6-DAA) ile kaplı Pt disk elektrot ve kaplanmamış Pt elektrodun 5,0 mM ferrosen içeren 0,005 M $HClO_4$/0,1 M TBAP/asetonitril çözeltisindeki voltamogramlarının karşılaştırılması (200 mV/s)

5.2. Poli(2,6-DAA)'un Diklormetan Ortamında Elektrokimyasal Sentezi

5.2.1. 2,6-DAA'un Potansiyodinamik Elektropolimerizasyonu

2,6-DAA'un elektropolimerizasyonunda elektrokimyasal aktivitesine ve üretilen polimer filmin kalınlığına çözücü ortamına eklenen asit etkisi araştırılmıştır. Diklormetan çözücüsüne 0,005 M $HClO_4$ eklenerek ve $HClO_4$ eklenmeden 2,6-DAA'un elektropolimerizasyonuna potansiyel tarama aralığının etkisi incelenmiştir (Şekil 5.8.ı). Bu incelemeler sonucunda elektrokimyasal aktivitesinin ve ITO/cam elektrot yüzeyinde elde edilen polimer filmin kalınlığında farklılık gözlenmemiştir. Bu yüzden polimerizasyon ortamı olarak asitsiz diklormetan ortamı tercih edilmiştir.

2,6-DAA monomerinin diklormetan çözücü ortamında ITO/cam 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.

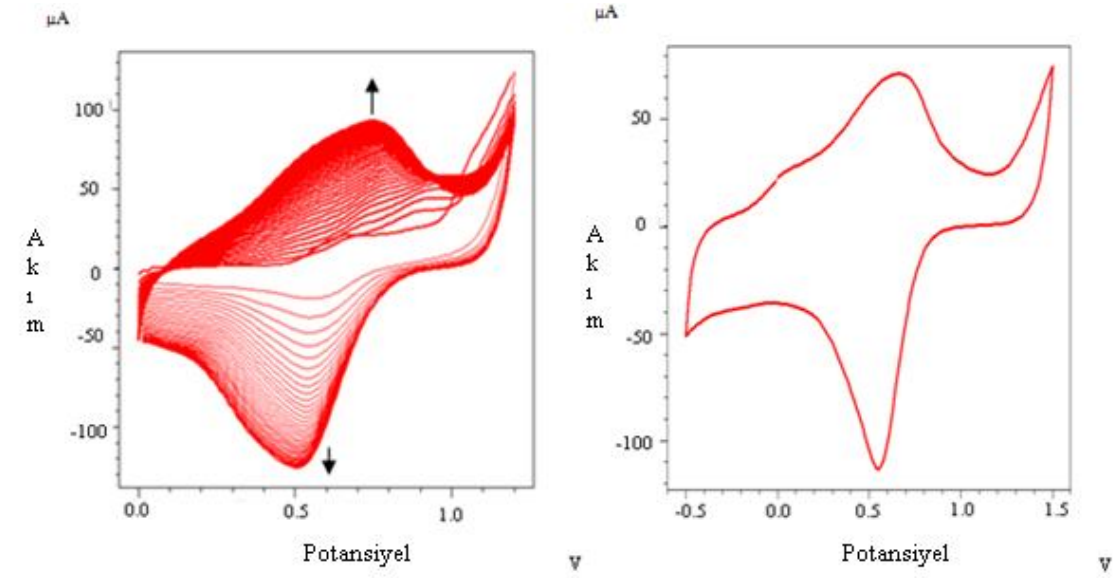
5.2.1.a) 2,6-DAA'un potansiyodinamik elektropolimerizasyonuna potansiyel tarama aralığının etkisi

2,6-DAA monomerinin sürekli potansiyel taraması ile elektropolimerizasyonunda öncelikle uygun potansiyel tarama aralığı araştırılmıştır. Polimerizasyonun en iyi şekilde gerçekleşeceği potansiyel aralığını yani pozitif ve negatif potansiyel sınırını bulmak için monomerin genel voltamogramı incelenmiştir. İlk olarak pozitif potansiyel sınırı 0 V'da sabit tutulup pozitif potansiyel sınırı monomerin birinci (+1,2 V), ikinci (+1,3 V), üçüncü (+1,8 V) ve dördüncü (+2,0 V) yükseltgenme piki ötesinden olacak şekilde değiştirilmiştir. 3 mM 2,6-diaminoantrakinon monomeri ve 0,1 M TBAP içeren diklormetan ortamında 0 ile +1,2 V; 0 ile +1,3 V; 0 ile +1,8 V ve 0 ile +2,0 V potansiyel tarama aralıklarında 40 döngü ve 100 mV/s tarama hızı ile ITO/cam elektrot (A: 1 cm^2)'ta polimerizasyonlar gerçekleştirilmiştir.

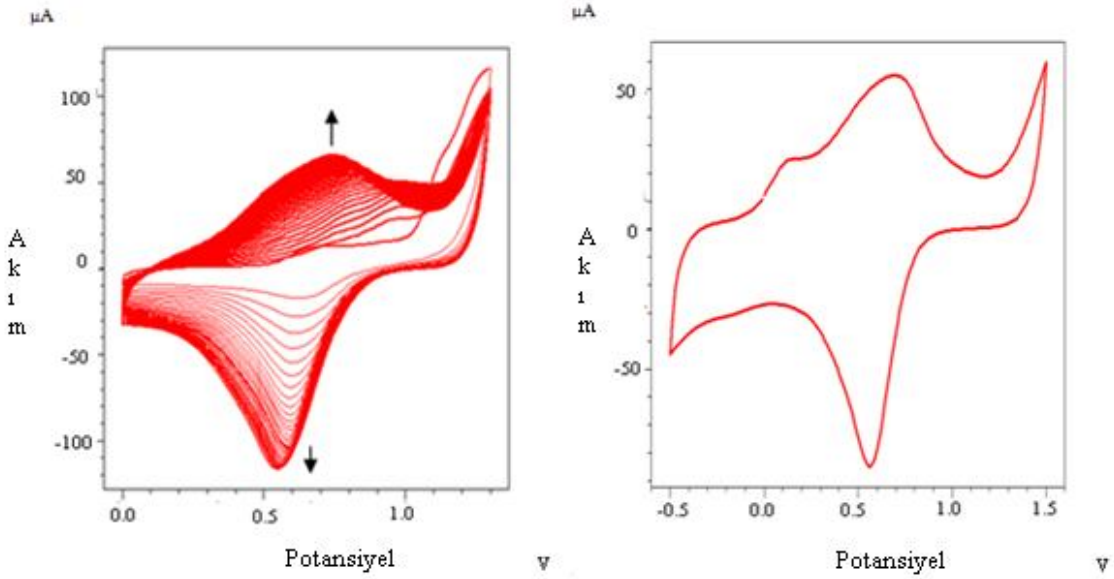
Her bir çalışmadan sonra çalışma elektrodu monomer ve elektrolit fazlasından kurtarılmak için diklormetan ile yıkandıktan sonra incelenmiş ve yüzeyinde açık gri renkli bir kaplamanın oluştuğu gözlenmiştir. Bu polimerleşmelere ait çok döngülü dönüşümlü voltamogramlar ve her bir elektropolimerizasyon sonucu elde edilen kaplanmış elektrodun 0,1 M TBAP içeren diklormetandaki boş çözelti voltamogramları Şekil 1a, 1b ve 1c'de verilmiştir. Voltamogramlar incelendiğinde 0 ile +1,8 V potansiyel aralığında elde edilen dönüşümlü voltamogramda ilk döngüde monomerin yükseltgenme piki devam eden döngüler ile azalmış ve polimerin indirgenme ve yükseltgenmesine ait piklerin sürekli potansiyel taraması ile akımlarında ok yönünde artış meydana geldiği gözlemlenmiştir. 0 ile +1,2 V, 0 ile +1,3 V ve 0 ile 2,0 V potansiyel aralıklarında elde edilen polimer filme göre 0 ile +1,8 V potansiyel aralığında elde edilen polimer filmin daha elektroaktif olduğu gözlenmiştir.

Negatif potansiyel sınırını bulmak için ise pozitif potansiyel sınırı birinci yükseltgenme pikinden +1,2 V ve ikinci monomerin yükseltgenme pikinden dönülerek +1,8 V olarak sabit tutulmuş ve negatif potansiyel değerleri değiştirilmiştir. -0,5 V ile

1,2 V; -0,8 V ile 1,2 V ve -0,5 V ile 1,8 V; -0,8 V ile 1,8 V potansiyel tarama aralıklarında polimerleşmeler gerçekleştirilmiştir. Şekil 1d, 1e, 1f ve 1g'de verilen voltamogramlar incelendiğinde -0,8 ile 1,8 V potansiyel tarama aralığında en fazla film büyümesinin oluştuğu ve monomer içermeyen destek elektrolit çözeltisindeki polimer filmin cevap voltamogramı incelendiğinde en iyi polimerleşmenin bu potansiyel tarama aralığında gerçekleştiğine karar verilmiştir.

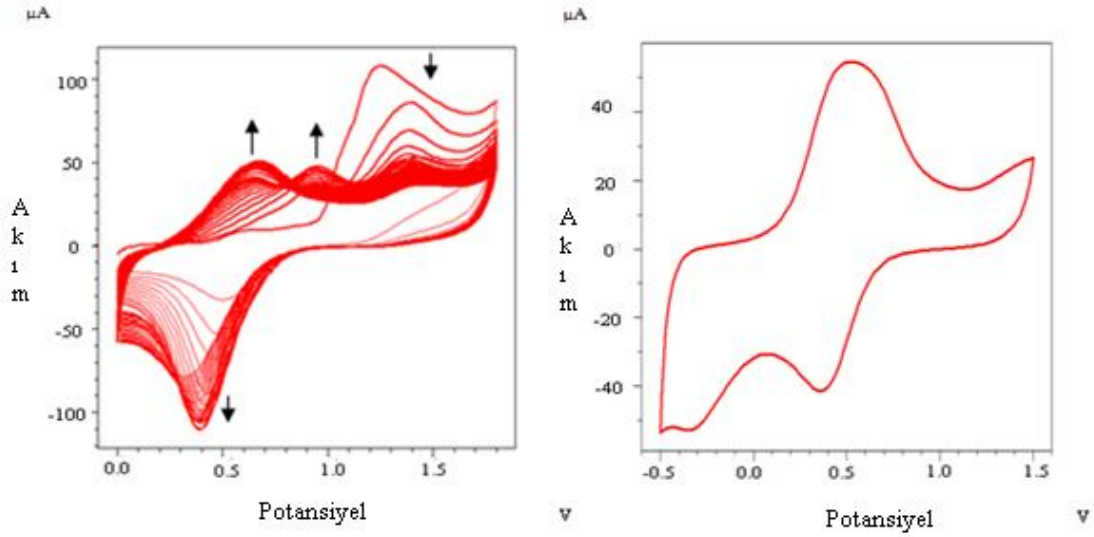


(a)

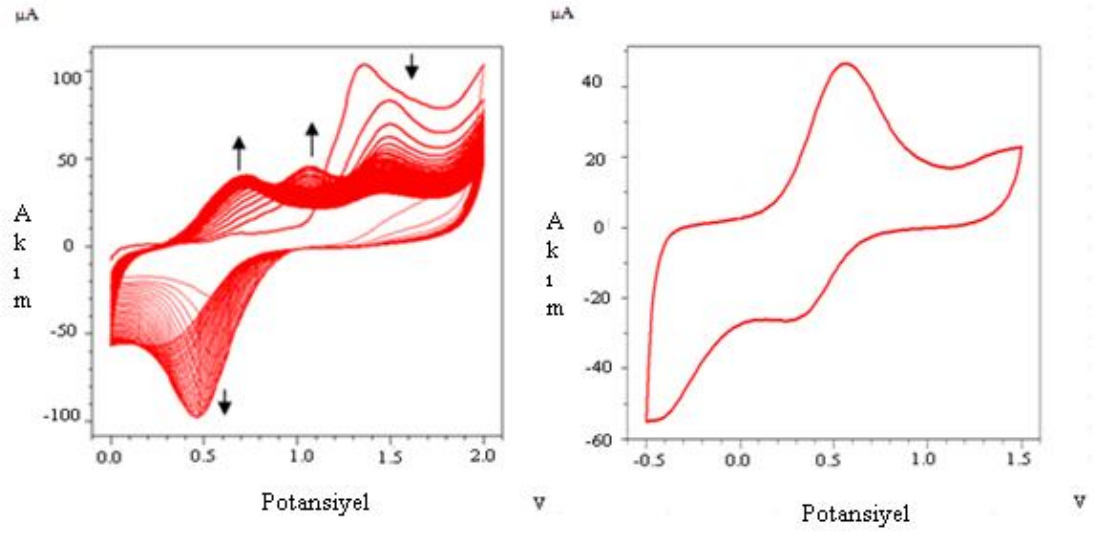


(b)

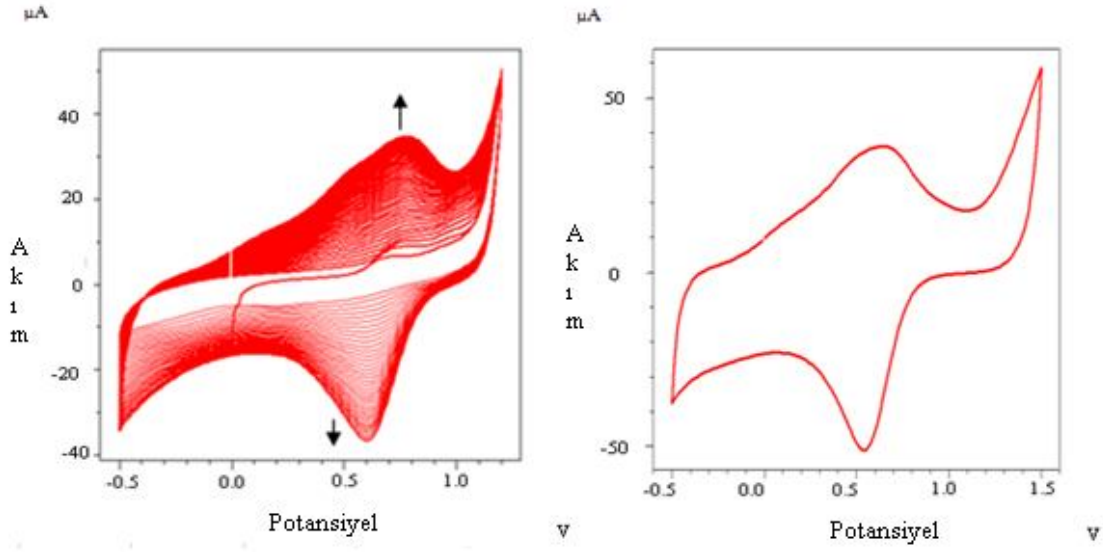
Şekil 5.8. Poli(2,6-DAA)'a ait a) 0 ile +1,2 V b) 0 ile +1,3 V c) 0 ile +1,8 V d) 0 ile 2,0 V e) -0,5 ile 1,2 V f) -0,8 ile 1,2 V g) -0,5 ile 1,8 V h) -0,8 ile 1,8 V ı)asitli -0.5 ile +1.3potansiyel tarama aralıklarındaki polimerizasyon ve oluşan polimerlerin -0,5 V ile +1,5 V potansiyel tarama aralığında elektrokimyasal cevaplarına ait dönüşümlü voltamogramlar (v: 100 mV/s)



(c)

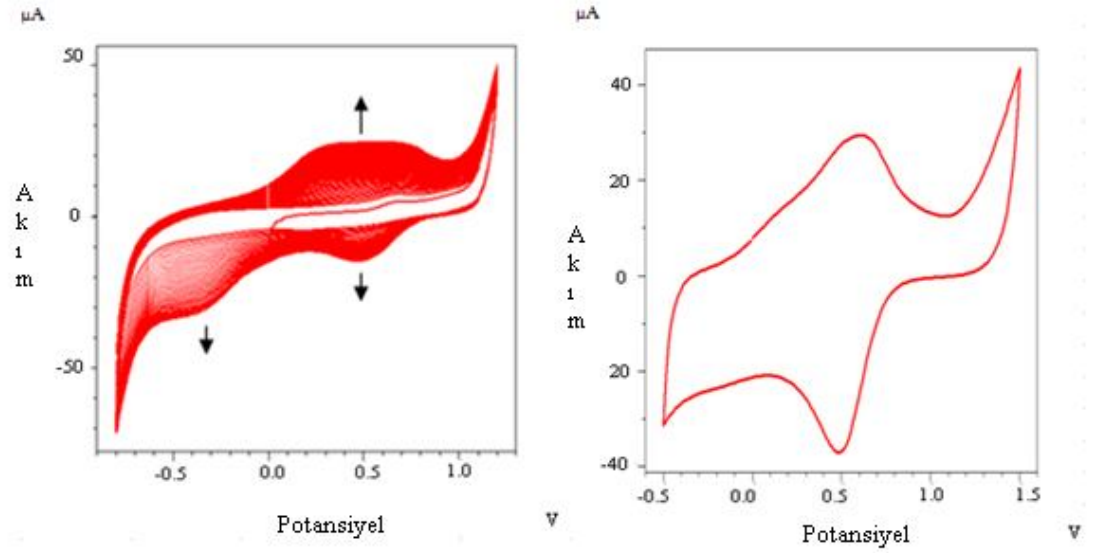


(d)

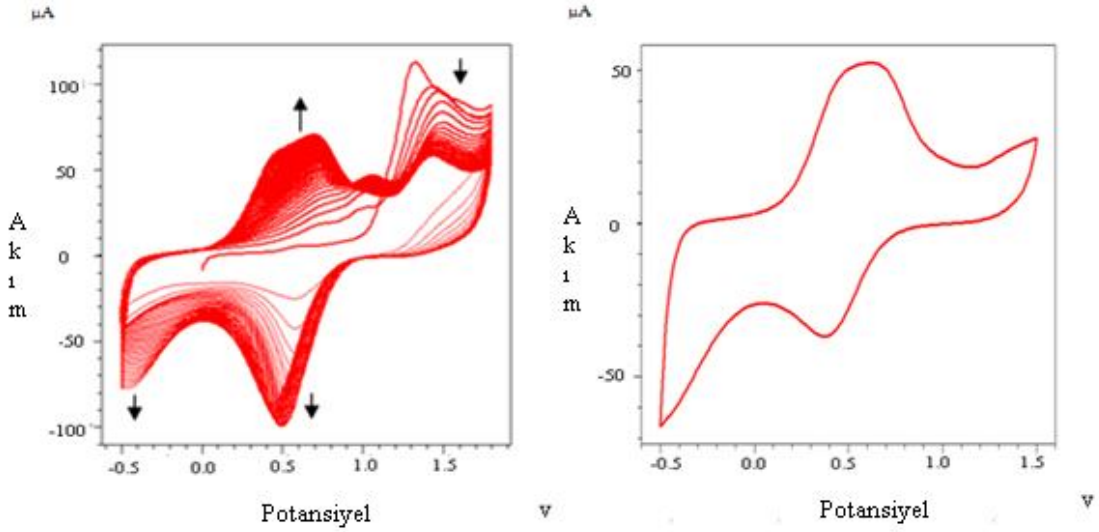


(e)

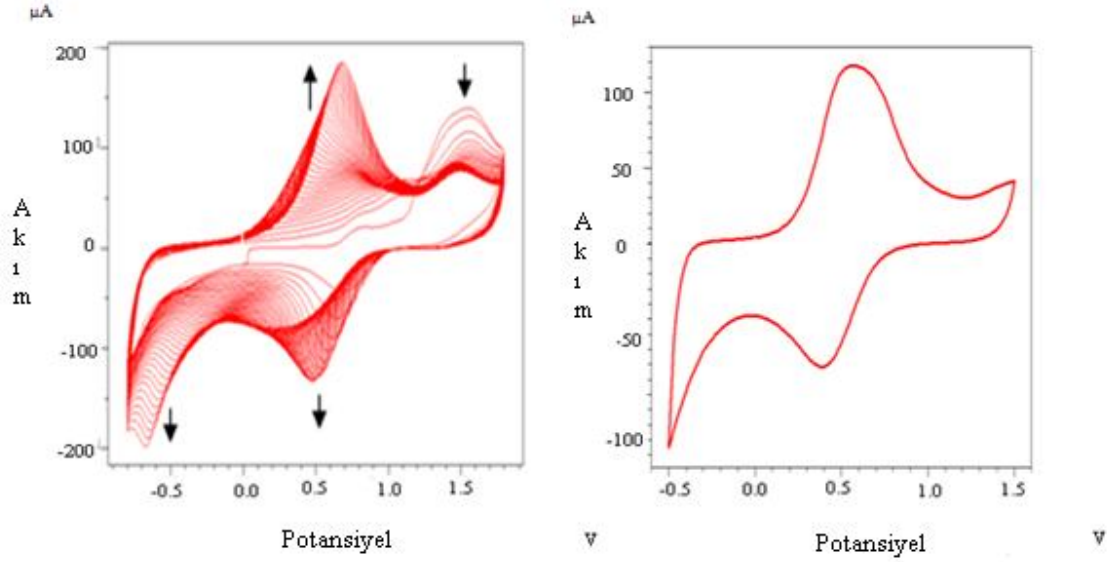
Şekil 5.8. devamı


µA
50
0
-50
Akım
-0.5
0.0
0.5
1.0
Potansiyel
V
µA
40
20
0
20
-40
Akım
-0.5
0.0
0.5
1.0
1.5
Potansiyel
V

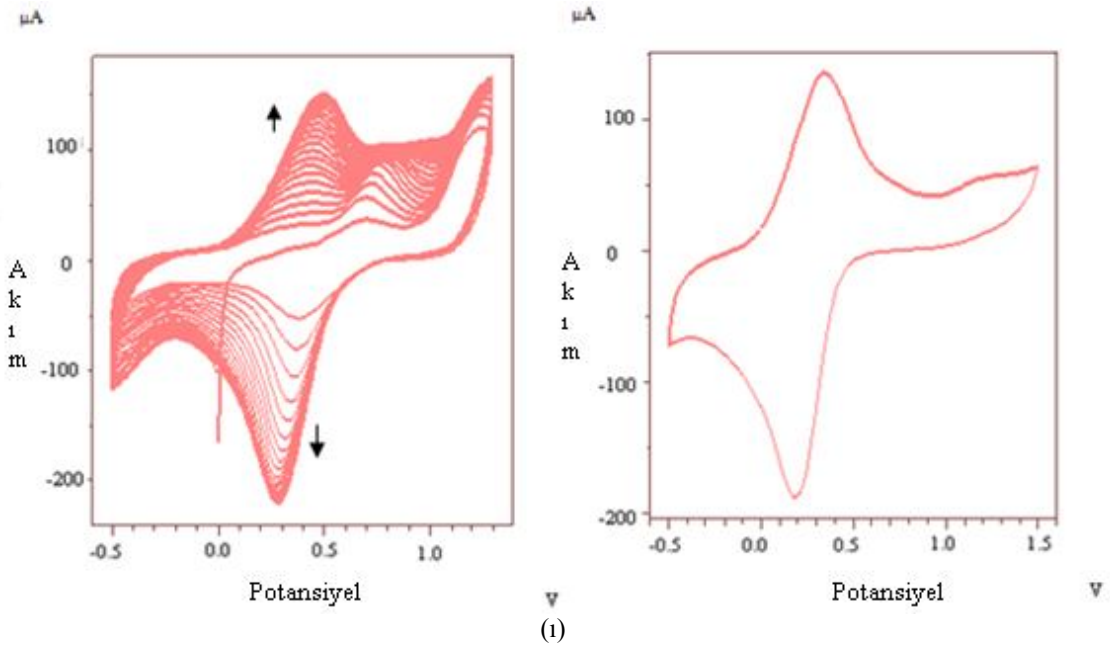
(f)


µA
100
50
0
-50
-100
Akım
-0.5
0.0
0.5
1.0
1.5
Potansiyel
V
µA
50
0
-50
Akım
-0.5
0.0
0.5
1.0
1.5
Potansiyel
V

(g)


µA
200
100
0
-100
-200
Akım
-0.5
0.0
0.5
1.0
1.5
Potansiyel
V
µA
100
50
0
-50
-100
Akım
-0.5
0.0
0.5
1.0
1.5
Potansiyel
V

(h)

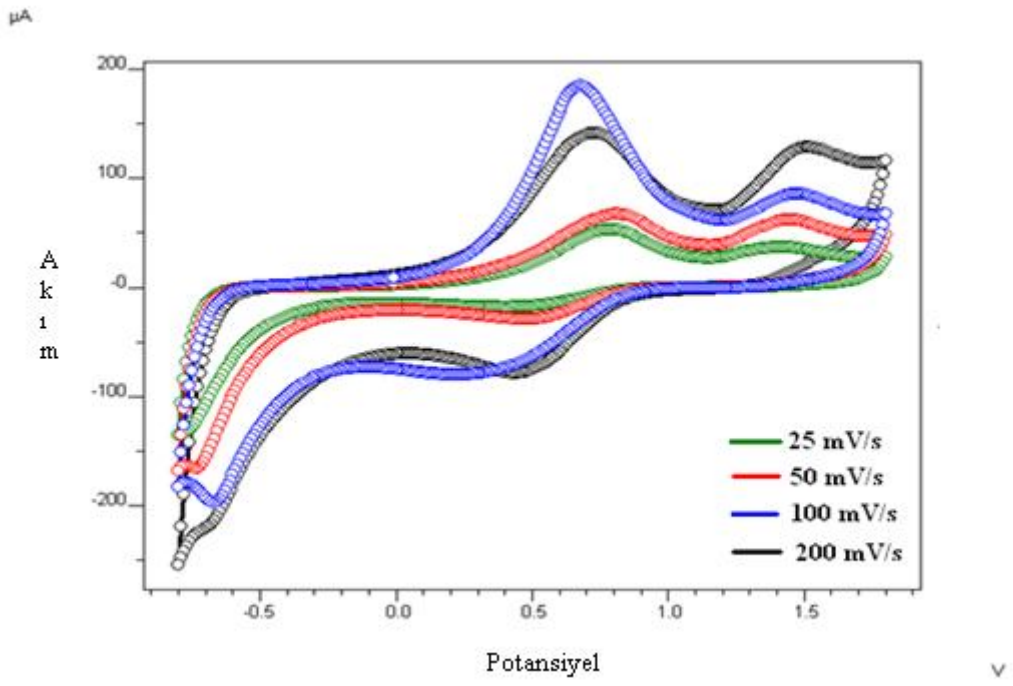


(ı)

Şekil 5.8. devamı

5.2.1.b) 2,6-DAA'un potansiyodinamik elektropolimerizasyonuna potansiyel tarama hızının etkisi

2,6-DAA'un sürekli potansiyel taraması ile elektropolimerizasyonunda potansiyel tarama hızının etkisi önemlidir. Bu çalışmada 3 mM 2,6-DAA monomeri ve 0,1 M TBAP içeren diklormetan ortamında -0,8 V ile +1,8 V potansiyel tarama aralığında 25 mV/s, 50 mV/s, 100 mV/s ve 200 mV/s potansiyel tarama hızlarında 40 döngü polimerizasyonlar gerçekleştirilmiştir. Elektrot yüzeyinde elde edilen polimer filmlerin monomer içermeyen 0,1 M TBAP/diklormetan destek elektrolit çözeltisindeki voltamogramları karşılaştırılarak Şekil 5.9.'da verilmiştir. Bu voltamogramlardan görüldüğü üzere potansiyel tarama hızı çok düşük olduğunda (25 mV/s) oluşan filmin elektroaktivitesi daha düşüktür. Elektropolimerizasyon sırasındaki potansiyel tarama hızı arttırıldığında elde edilen polimer filmin elektrokimyasal aktivitesininde arttığı gözlemlenmiştir. Maksimum boş çözelti pik akımı 100 mV/s potansiyel tarama hızındaki elektropolimerizasyon ile kaplanan ITO/cam elektrotta elde edilmiş ve elektropolimerizasyonun 100 mV/s potansiyel tarama hızında gerçekleştirilmesine karar verilmiştir.

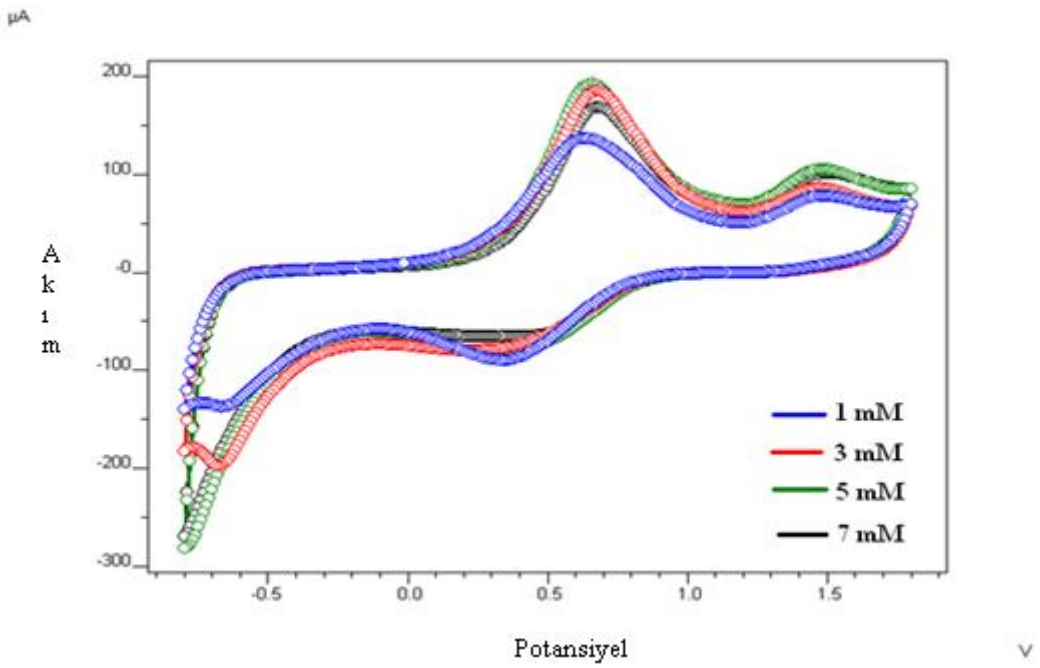


Şekil 5.9. 3 mM 2,6-DAA derişiminde 0,1 M TBAP/diklormetan'da farklı potansiyel tarama hızlarındaki polimerizasyon ile üretilen poli(2,6-DAA)'a ait dönüşümlü voltamogramların karşılaştırılması

5.2.1.c) 2,6-DAA'un potansiyodinamik elektropolimerizasyonuna monomer derişiminin etkisi

2,6-DAA'un sürekli potansiyel taraması ile elektropolimerizasyonuna monomer derişiminin etkisini araştırmak için 0,1 M TBAP içeren diklormetan ortamında -0,8 V ile +1,8 V potansiyel tarama aralığında, 100 mV/s potansiyel tarama hızında 40 döngü polimerizasyonlar gerçekleştirilmiştir. Monomer derişimi olarak 1,0 mM, 3,0 mM, 5,0 mM ve 7,0 mM derişimleri çalışılmıştır. Farklı derişimlerde elde edilen poli(2,6-diaminoantrakinon) kaplı elektrotların monomer içermeyen 0,10 M TBAP/diklormetan destek elektrolit çözeltisindeki boş çözelti voltamogramları karşılaştırılarak Şekil 5.10.'da verilmiştir.

Voltamogramlarda görüldüğü gibi düşük monomer derişiminde polimer filmin büyümesinin daha az olduğu monomer derişiminin artması ile elektropolimerizasyon miktarının arttığı gözlemlenmiştir. 3,0 mM ve 5 mM monomer derişimlerinde birbirine yakın maksimum pik akımları gözlenmiştir. 3 mM polimerizasyon için uygun derişim olarak seçilmiştir. Artan monomer derişimi ile elektrot yüzeyine kaplanan polimer filmin kalınlığının da arttığı gözlemlenmiştir.

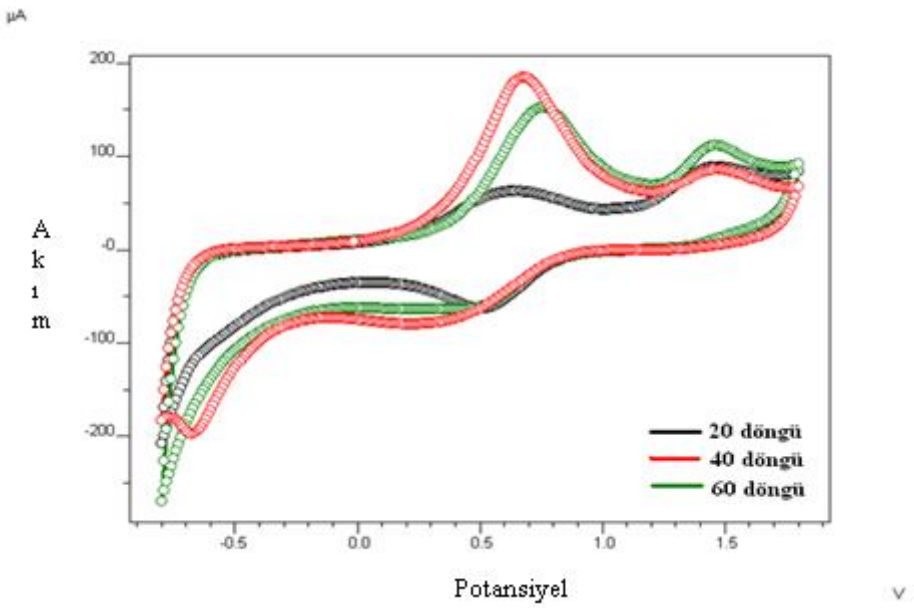


Şekil 5.10. 0,1 M TBAP/diklormetan farklı derişimlerde elde edilen poli(2,6-DAA)'a ait dönüşümlü voltamogramların karşılaştırılması (100 mV/s)

5.2.1.d) 2,6-DAA'un potansiyodinamik elektropolimerizasyonuna döngü sayısının etkisi

0,1 M TBAP/diklormetan destek elektrolit ortamında, 100 mV/s potansiyel tarama hızında, -0,8 V ile +1,8 V potansiyel tarama aralığında 3,0 mM 2,6-diaminoantrakinon'un sürekli potansiyel taraması ile elektropolimerizasyonuna döngü sayısının etkisi araştırmak için, farklı döngü sayılarında elektropolimerizasyonlar gerçekleştirilmiştir. Farklı döngü sayılarında elde edilen Poli(2,6-DAA) filmlerin monomer içermeyen 0,1 M TBAP/diklormetan çözeltisindeki dönüşümlü voltamogramları karşılaştırılarak Şekil 5.11.'de verilmiştir. Monomerin sürekli potansiyel taraması ile elektropolimerizasyonuna ait 20., 40. ve 60. döngüler için dönüşümlü voltamogramlar aşağıdaki şekilden de görüldüğü gibi döngü sayısının artması ile filme ait pik akımında azalma gözlenmiştir. Boş çözelti voltamogramları incelendiğinde döngü sayısının artmasıyla yüzeydeki kaplama miktarının da arttığı, ancak 40 döngüden sonra polimer filminin boş çözelti voltamogramlarında gözlenen pik akımlarının azaldığı belirlenmiştir. Artan polimer film kalınlığı difüzyon hızında azalmaya neden olduğu için pik akımlarında da azalma meydana gelmiştir. Bu yüzden

yükseltgenme ve indirgenmede maksimum pik akımı 40 döngüde gözlemlenmiş, elektropolimerizasyonun döngü sayısı 40 döngü olarak belirlenmiştir.



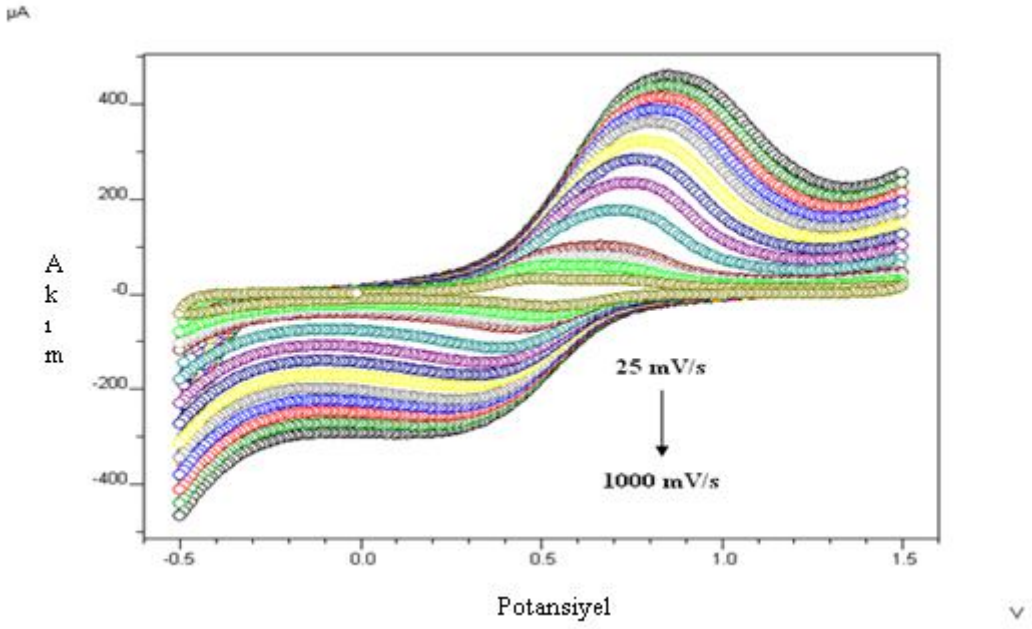
Şekil 5.11. 0,1 M TBAP/diklormetan farklı döngü sayılarında elde edilen poli(2,6-DAA)'a ait dönüşümlü voltamogramların karşılaştırılması (100 mV/s)

5.2.1.e) Poli(2,6-DAA)'un pik akımına potansiyel tarama hızının etkisi

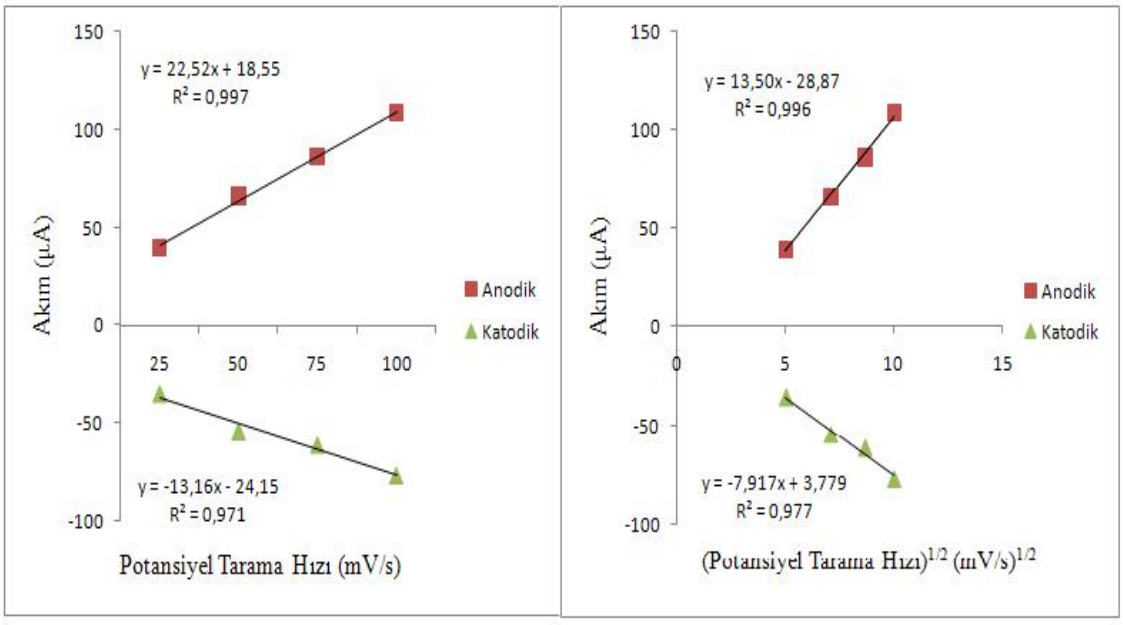
2,6-DAA'un sürekli potansiyel taraması ile elektropolimerizasyonuna potansiyel tarama hızının etkisini araştırmak için elektropolimerizasyon sırasında kullanılan potansiyel tarama aralığı +1,2 V ile -0,5 V, döngü sayısı 40'da sabit tutularak kaplama yapılmış ve bu kaplamanın diklormetanlı boş çözeltideki cevabına değişik tarama hızlarında bakılmıştır (Şekil 5.12.). Poli(2,6-DAA)'un elektrokimyasal davranışının difüzyon kontrollü ya da adsorpsiyon kontrollü mü olduğunu görmek amacıyla poli(2,6-DAA) 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 (Şekil 5.13.a.). 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 (Şekil 5.13.b.). 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.

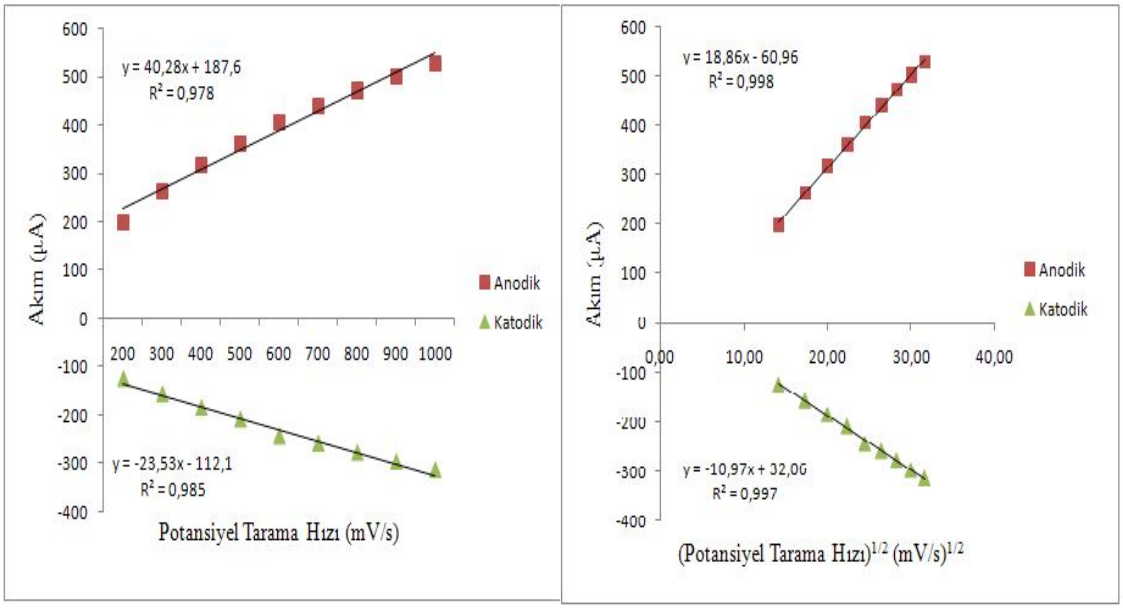


Şekil 5.12. 0,1 M TBAP/diklormetan'de farklı potansiyel tarama hızlarında elde edilen poli(2,6-DAA)'a ait dönüşümlü voltamogramların çakıştırılması.



(a)

Şekil 5.13. Poli(2,6-DAA) filmine ait pik akımlarının (a) 25 mV-100 mVpotansiyel tarama hızına ve potansiyel tarama hızının karekköküne karşı değişimi, (b) 200 mV-1000 mV potansiyel tarama hızına ve potansiyel tarama hızının karekköküne karşı değişimi.

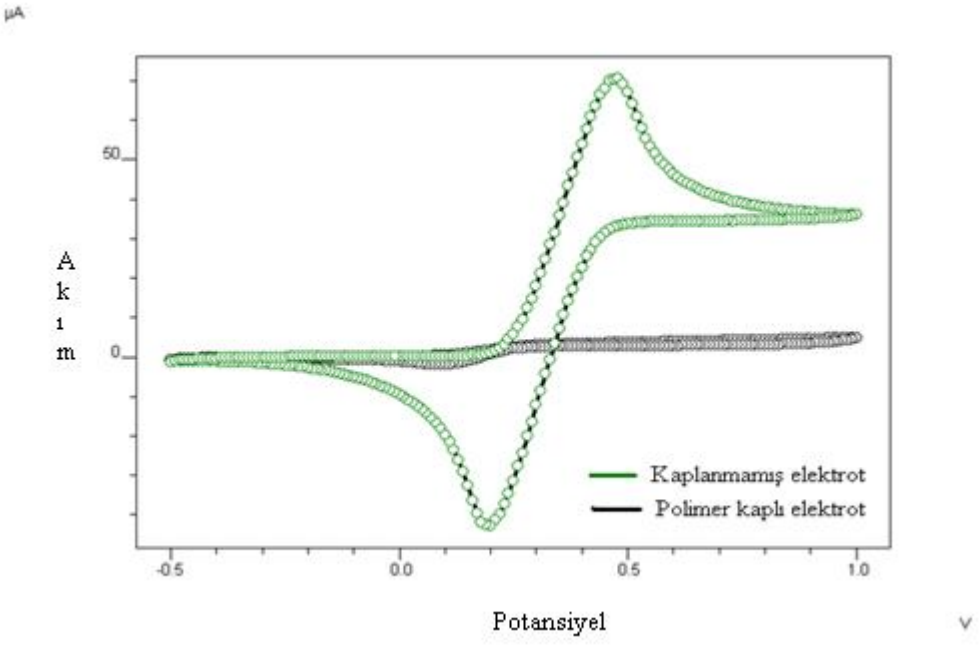


(b)

Şekil 5.13. devamı

5.2.1.f) Polimerin elektrokimyasal karakterizasyonu

Poli(2,6-DAA)'un elektrokimyasal karakterizasyonu için ferrosen redoks prob kullanılmıştır. Pt elektrot yüzeyi 2,6-DAA'un potansiyodinamik elektropolimerizasyonu ile modifiye edildikten sonra yüzey testleri 0,1 M TBAP içeren diklormetandaki 5,0 mM ferrosen redoks prob çözeltisi kullanılarak -0,5 ile +1,0 V potansiyel aralığında ve 100 mV/s potansiyel tarama hızında yapılmıştır. Ferrosen redoks prob kullanılarak, Poli(2,6-DAA) ile kaplanmış Pt elektrotta elde edilen voltamogram ile kaplanmamış Pt elektrotta elde edilen voltamogramlar çakıştırıldığında, modifiye yüzeyin elektron aktarımını nispeten engellediği gözlemlenmiştir.



Şekil 5.14. Poli(2,6-DAA) ile kaplı Pt disk elektrot ve kaplanmamış Pt elektrodun 5,0 mM ferrosen içeren 0,1 M TBAP/diklormetan çözeltisindeki voltamogramlarının karşılaştırılması(100 mV/s)

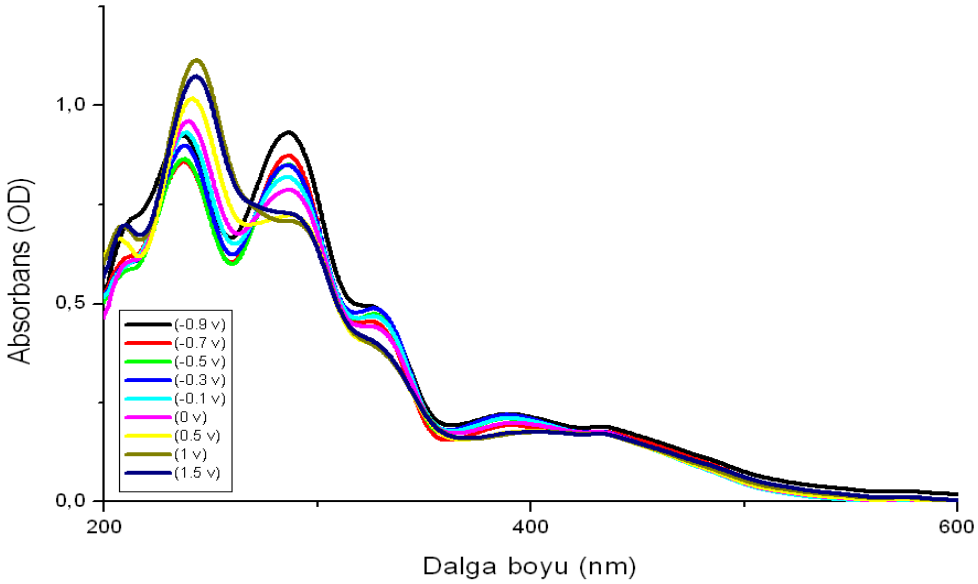
5.3. Polimer Filmlerin Elektrokromik Karakterizasyonu

Çalışmanın bu kısmında uygulanan potansiyelin arttırılması ile polimer filmlerin elektronik geçişlerinin incelenmesi için spektroelektrokimyasal deneyler yapılmıştır. 2,6-DAA monomerinin iki farklı çözücü ortamında elektrokimyasal olarak polimerleştirilmesi ile elde edilen poli(2,6-DAA) filmlerinin farklı redoks hallerine karşılık gelen farklı potansiyellerin uygulanması ile polimer filmlerin absorpsiyon spektrumlarındaki değişimler incelenmiştir.

5.3.1. Asetonitril ortamında sentezlenen poli(2,6-DAA)'un elektrokromik karakterizasyonu

Poli(2,6-DAA)'un spektroelektrokimyasal incelemelerinden önce monomerinin spektroelektrokimyasal incelemesi yapılmıştır. Bu işlem sırasında, spektroelektrokimyasal hücrede referans elektrot olarak Ag/Ag^+ elektrodu, karşıt elektrot olarak Pt tel elektrot ve çalışma elektrodu olarak Pt tül elektrot kullanılmıştır. Pt tül elektroda -0,9 V'dan başlayarak 1,5 V'a kadar artan potansiyel değerleri uygulanmış ve UV-görünür bölge absorpsiyon spektrumları kaydedilmiştir. Monomerin farklı potansiyel değerlerinin uygulanması ile elde edilen UV-görünür bölge absorpsiyon

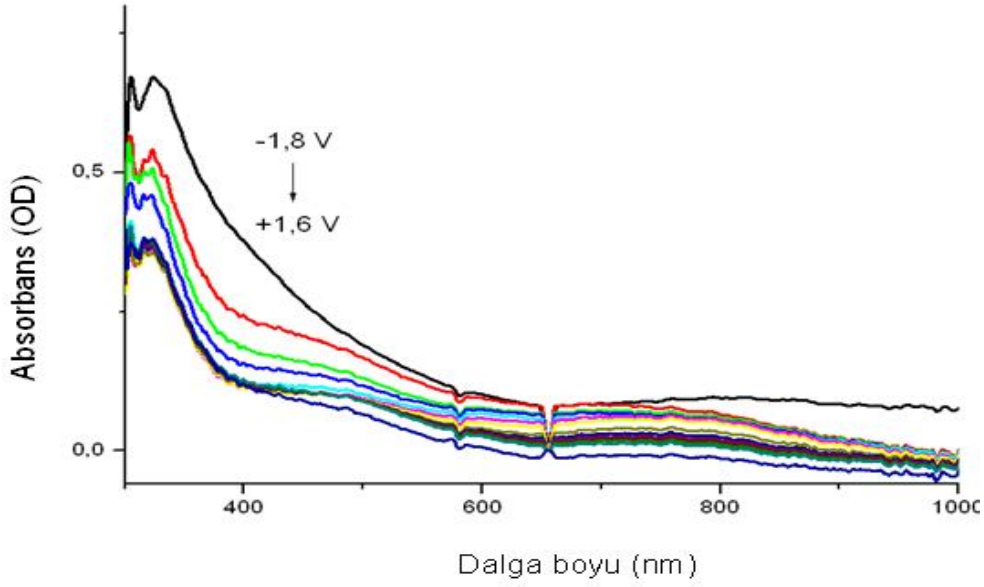
spektrumları incelendiğinde absorpsiyon şiddetinde değişimlerin olduğu gözlemlenmiştir.



Şekil 5.15. 3 mM 2,6-DAA 0,005 M $HClO_4$/0,1 M TBAP/asetonitril çözeltisinde 200mV/s tarama hızında -0.9 ve +1.5 arasında voltajlar uygulanarak elde edilen UV-görünür bölge absorpsiyon spektrumu

Polimer filmin spektroelektrokimyasal olarak incelemesi için, potansiyodinamik polimerizasyon ile şeffaf ITO (A: 1 cm2) elektrot yüzeyinde polimer filmin kaplanması sağlanmıştır. 3 mM 2,6-DAA ve 0,005 M $HClO_4$/0,1 M TBAP/asetonitril çözeltisinde -0,5 V ile +1,2 V potansiyel tarama aralığında 40 döngü ve 200 mV/s tarama hızında ITO elektrotta polimere ait şeffaf bir film elde edilmiştir.

ITO elektrot üzerinde elektropolimerizasyon ile oluşturulan polimerin voltaj değişimlerinin etkisi ile optik özelliklerindeki değişimleri izlemek amacıyla spektroelektrokimyasal çalışmalar yapılmıştır. Bu amaçla polimer film ile kaplanmış ITO elektroda spektroelektrokimyasal hücrede farklı potansiyel değerleri uygulanarak filmin UV-görünür bölge absorpsiyon spektrumları kaydedilmiştir.



Şekil 5.16. Poli(2,6-DAA)'un 0,005 M $HClO_4$/0,1 M TBAP/asetonitril çözeltisinde 200mV/s tarama hızında -1.8 ve +1.6 arasında voltajlar uygulanarak elde edilen UV-görünür bölge absorpsiyon spektrumu

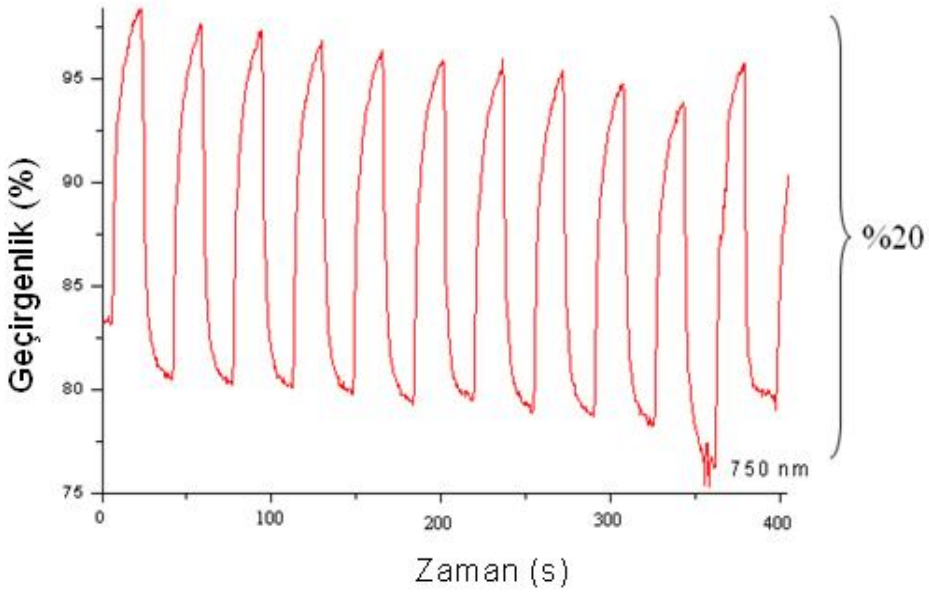
Çizelge 5.1.'de Poli(2,6-DAA)'un farklı tarama gerilimlerinde gözlenen renkleri verilmiştir. 0,0 V'da polimerin rengin daha koyu olduğu gözlemlenmektedir. Poli(2,6-DAA)'un tamamen yükseltgenmiş haldeki rengi ise açık sarıdır. (+1,0 V). Poli(2,6-DAA)'un indirgenmiş haldeki rengi ise daha da koyulaşarak siyah bir renge dönüşmüştür (-1,0 V).

Poli(2,6-DAA) 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 5.1.'de verilmiştir.

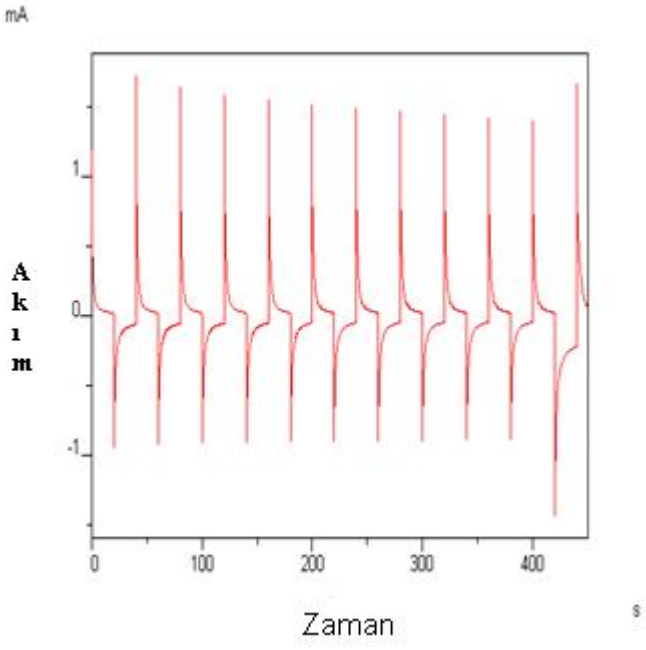
Çizelge 5.1: Poli(2,6-DAA)'un farklı gerilimlerde gözlenen renkleri

(+1,0 V) L:100,5 a: -0,1 b:0,9	(0 V) L:100,2 a: -0,3 b: 0,6	(-0,5 V) L: 100,2 a: 0,1 b: 2,1	(-0,6 V) L:99,8 a: -0,4 b:0,8	(-1,0 V) L:99,8 a: -0,2 b: 0,9
				

Polimer filmin optik zıtlığı ve cevap süresini öğrenmek amacıyla çift potansiyel kronoamperometri tekniği ile eş zamanlı spektrumdaki değişimler izlenmiştir. Şekil 5.16.'da -0,5 V ile +1,2 V potansiyel aralığında 750 nm'de (maksimum zıtlık dalga boyu) elde edilen geçirgenlik değişimi verilmiştir. Optik zıtlık poli(2,6-DAA) polimeri için 750 nm'de ise yaklaşık % 20 olarak bulunmuştur.



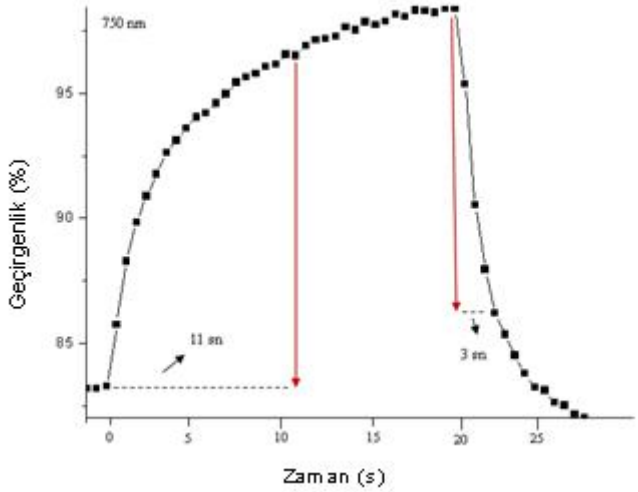
(a)



(b)

Şekil 5.17. (a)-0,5 V ile +1,2 V potansiyel aralığında eş zamanlı olarak elde edilen poli(2,6-DAA) 'un 750 nm dalga boyundaki % geçirgenlik değişimi, (b) 20 sn süre ile 30 defa ölçülen akım-zaman grafiği

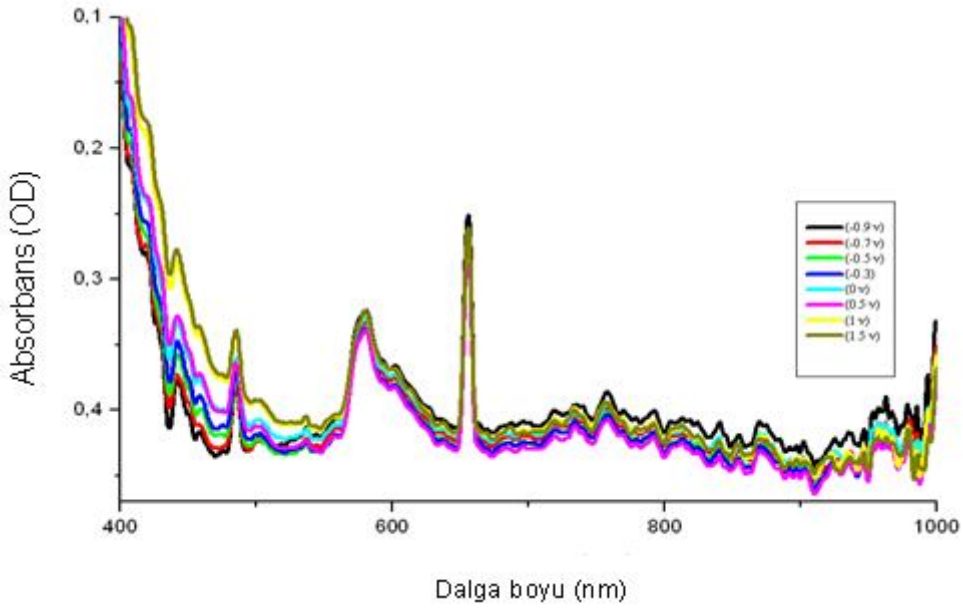
Poli(2,6-DAA) filminin uygulanan potansiyele ne kadar zamanda cevap verdiğini ve filmin bir renkten diğer bir renge ne kadar zaman içerisinde geçeceğini görmek önemlidir. Uygulanan potansiyel ile geçirgenlikte meydana gelen %90'lık değişim için geçen süre polimer filmin cevap süresini vermektedir. Şekil 5.18.'de görüldüğü üzere 750 nm'de elde edilen geçirgenlik ölçümünde -0,5 V potansiyel uygulandığında filmin renk değişimi için gereken cevap süresi 11 s potansiyel yön değiştirdiğinde filmin buna cevap verme süresi 3 s olarak bulunmuştur.



Şekil 5.18. 0,005 M $HClO_4$/0,1 M TBAP/asetonitril çözeltisinde polimer kaplı ITO elektroda 20 s puls ile -0,5 V ile +1,2 V aralığında uygulanan potansiyel ile geçirgenlikteki dinamik değişim.

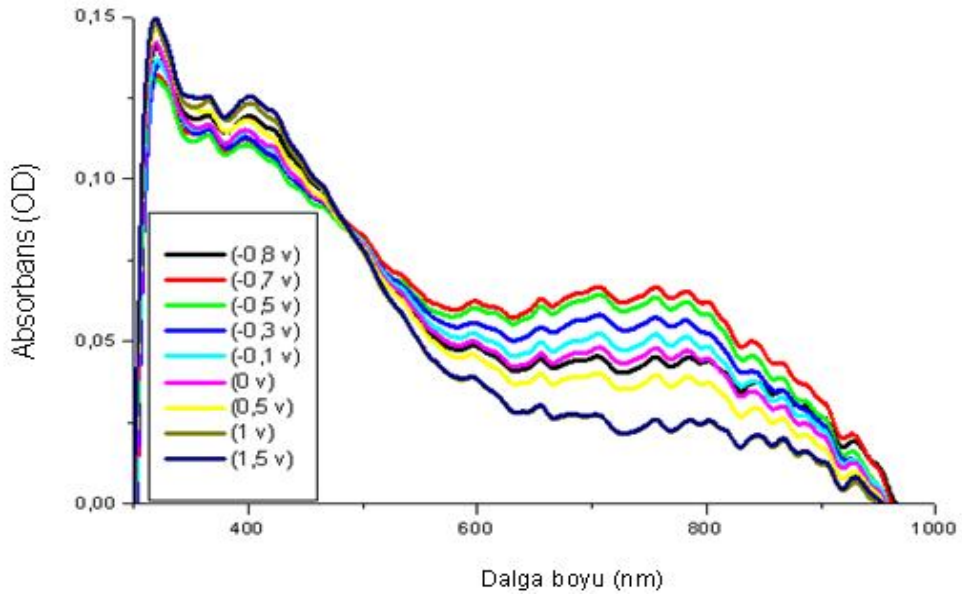
5.3.2. Diklormetan ortamında sentezlenen poli(2,6-DAA)'un elektrokromik karakterizasyonu

Poli(2,6-DAA)'un spektroelektrokimyasal incelemelerinden önce monomerinin spektroelektrokimyasal incelemesi yapılmıştır. Bu işlem sırasında, spektroelektrokimyasal hücrede referans elektrot olarak Ag/Ag+ elektrodu, karşıt elektrot olarak Pt tel elektrot ve çalışma elektrodu olarak Pt tül elektrot kullanılmıştır. Pt tül elektroda -0,9 V'dan başlayarak 1,5 V'a kadar artan potansiyel değerleri uygulanmış ve UV-görünür bölge absorpsiyon spektrumları kaydedilmiştir. Elde edilen UV-görünür bölge absorpsiyon spektrumları incelendiğinde uygulanan potansiyel değerleri ile absorpsiyon şiddetindeki değişimlerin oldukça az olduğu gözlemlenmiştir.



Şekil 5.19. 3 mM 2,6-DAA 0,1 M TBAP/diklormetan çözeltisinde 100mV/s tarama hızında -0.9 ve +1.5 arasında voltajlar uygulanarak elde edilen UV-görünür bölge absorpsiyon spektrumu.

ITO elektrot üzerinde elektropolimerizasyon ile oluşturulan polimerin voltaj değişimlerinin etkisi ile optik özelliklerindeki değişimleri izlemek amacıyla spektroelektrokimyasal çalışmalar yapılmıştır. Bu amaçla polimer film ile kaplanmış ITO elektroda spektroelektrokimyasal hücrede farklı potansiyel değerleri uygulanarak filmin UV-görünür bölge absorpsiyon spektrumları kaydedilmiştir.

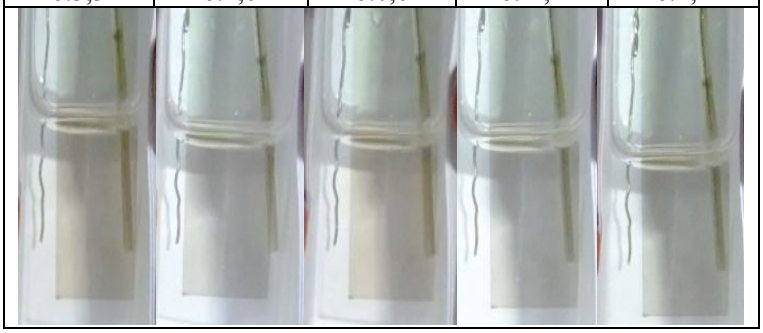


Şekil 5.20. Poli(2,6-DAA)'un 0,1 M TBAP/diklormetan çözeltisinde 100mV/s tarama hızında -0.8 ve +1.8 arasında voltajlar uygulanarak elde edilen UV-görünür bölge absorpsiyon spektrumu

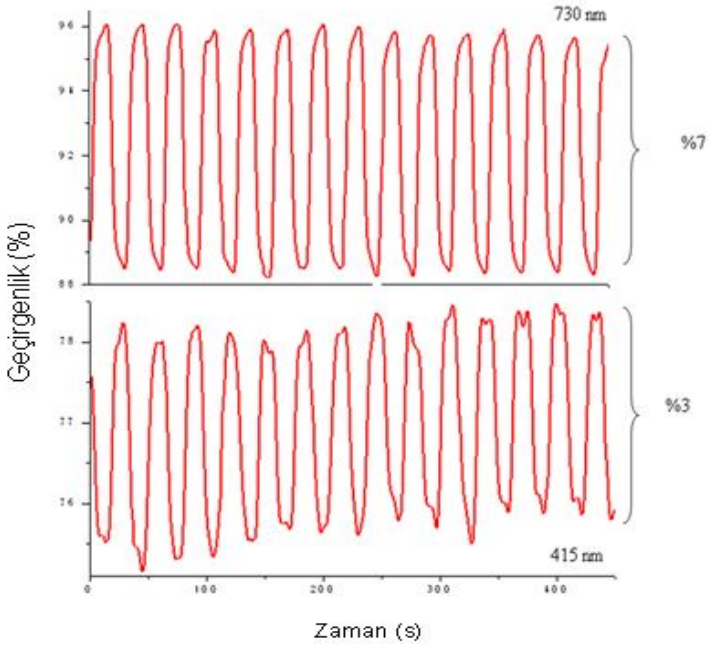
Çizelge 5.2. de Poli(2,6-DAA)'un farklı gerilimlerde gözlenen renkleri verilmiştir. 0,0 V'da polimerin şeffaf olduğu gözlemlenmektedir. Poli(2,6-DAA)'un tamamen yükseltgenmiş haldeki rengi ise açık sarıdır. (+1,5 V). PDAA'un indirgenmiş haldeki rengi ise biraz daha koyulaşmaktadır (-1,0 V).

Poli(2,6-DAA) 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 5.2.'de verilmiştir.

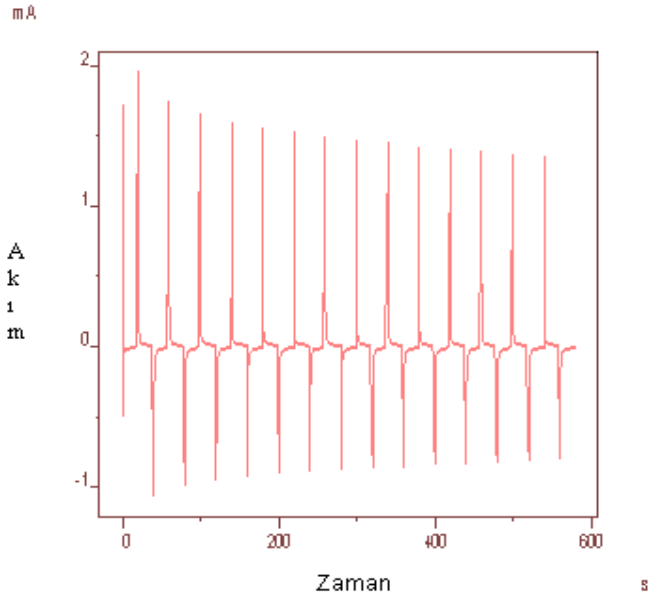
Çizelge 5.2. Poli(2,6-DAA)'un farklı gerilimlerde gözlenen renkleri

(+1,5 V) L: 100,4 a: 1,3 b:3,3	(+1,2 V) L: 101,0 a: 1,5 b:2,6	(0 V) L: 100,2 a: 0,7 b:0,6	(-0,5 V) L. 99,5 a: 0 b:-1,1	(-0,8 V) L:99,3 b:0,2 b:1,1
				

Polimer filmin optik zıtlığı ve cevap süresini öğrenmek amacıyla çift potansiyel kronoamperometri tekniği ile eş zamanlı spektrumdaki değişimler izlenmiştir. Şekil 5. 19.'da -0,8 V ile +1,8 V potansiyel aralığında 415 nm ve 730 nm'de (maksimum zıtlık dalga boyu) elde edilen geçirgenlik değişimleri verilmiştir. Optik zıtlık poli(2,6-DAA) polimeri için 415 nm'de yaklaşık %3 ve 730 nm'de ise yaklaşık % 7 olarak bulunmuştur.



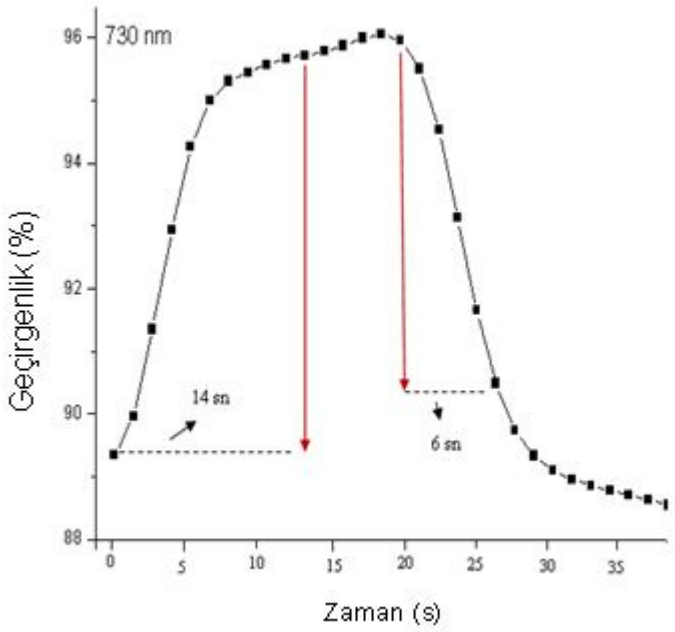
(a)



(b)

Şekil 5.21. a) -0,8 V ile +1,8 V potansiyel aralığında eş zamanlı olarak elde edilen Poli(2,6-DAA)'un 415 ve 730 nm dalga boyundaki % geçirgenlik değişimi, b) 20 sn süre ile 30 defa ölçülen akım-zaman grafiği

Poli(2,6-DAA) filminin uygulanan potansiyele ne kadar zamanda cevap verdiğini ve filmin bir renkten diğer bir renge ne kadar zaman içerisinde geçeceğini görmek önemlidir. Uygulanan potansiyel ile geçirgenlikte meydana gelen %90'lık değişim için geçen süre polimer filmin cevap süresini vermektedir. Şekil 5.23.'de görüldüğü üzere 730 nm'de elde edilen geçirgenlik ölçümünde -0,5 V potansiyel uygulandığında filmin renk değişimi için gereken cevap süresi 14 s potansiyel yön değiştirdiğinde filmin buna cevap verme süresi 6 s olarak bulunmuştur.

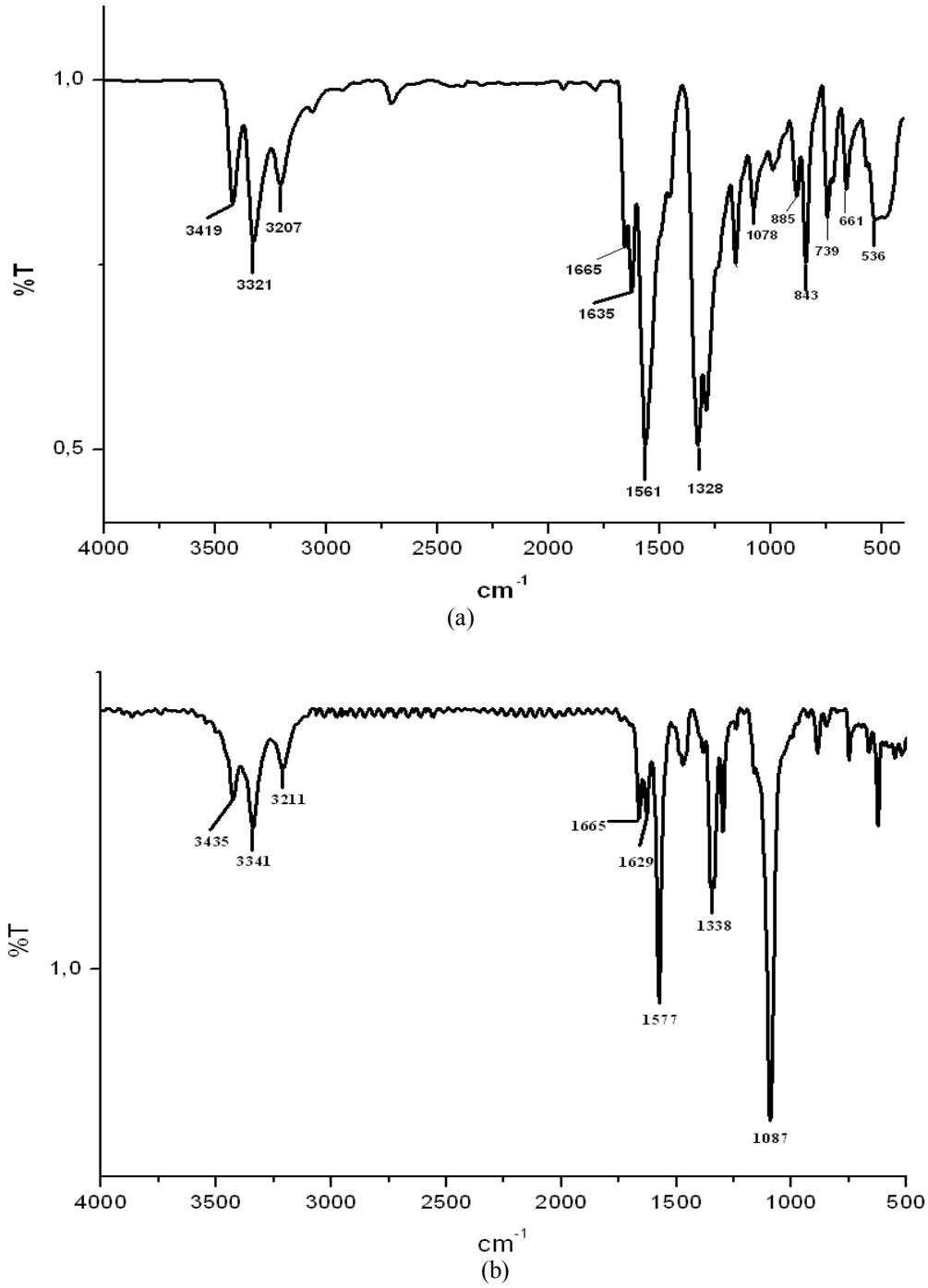


Şekil 5.22. 0,1 M TBAP/diklormetan çözeltisinde polimer kaplı ITO elektroda 20 s puls ile -0,8 V ile +1,8 V aralığında uygulanan potansiyel ile geçirgenlikteki dinamik değişim.

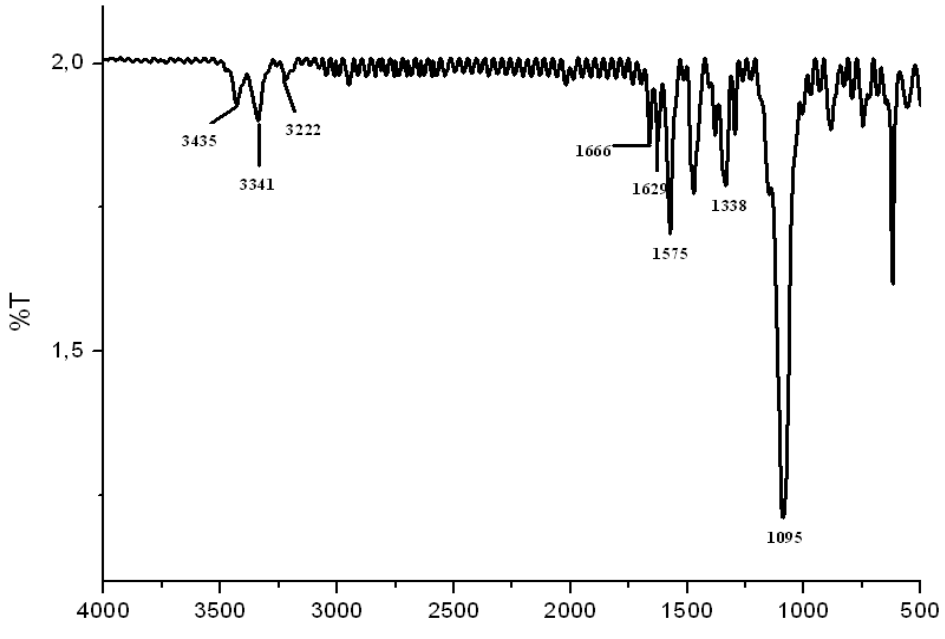
5.4. Polimer Filminin IR Spektroskopisi Yöntemi İle İncelenmesi

Bu çalışmada farklı çözücü ortamlarında ITO/cam elektrot üzerinde filmler elde edilmiştir. İlk olarak 3 mM 2,6-DAA monomeri 0,005 M $HClO_4$/0,1 M TBAP/asetonitril çözeltisinde 200 mV/s tarama hızıyla -0,5 V ile +1,2 V potansiyel aralığında ITO/cam elektrotta 40 döngü sürekli gerilim taraması ile poli(2,6-DAA) filmi elde edilmiştir. Daha sonra 3 mM 2,6-DAA monomeri 0,1 M TBAP/diklormetan çözeltisinde 100 mV/s tarama hızıyla -0,8 V ile +1,8 V potansiyel aralığında ITO/cam elektrotta 40 döngü sürekli gerilim taraması ile poli(2,6-DAA) filmi elde edilmiştir.

Şekil 5.22. a, b, ve c'de 2,6-DAA monomerinin, dönüşümlü voltametri yöntemi ile ITO/cam elektrotta elde edilen poli(2,6-DAA) filmlerinin IR spektrumları verilmiştir.



Şekil 5.23. (a) 2,6-DAA ,(b) 3 mM 2,6-DAA'un 0,1 M TBAP/diklormetan çözeltisinde 100 mV/s tarama hızıyla -0,8 V ile +1,8 V potansiyel aralığında ITO/cam elektrotta 40 döngü sürekli gerilim taraması ile elde edilen poli(2,6-DAA) filmi, (c) 3 mM 2,6-DAA'un 0,005 M $HClO_4$/0,1 M TBAP/asetonitril çözeltisinde 200 mV/s tarama hızıyla -0,5 V ile +1,2 V potansiyel aralığında ITO/cam elektrotta 40 döngü sürekli gerilim taraması ile elde edilen poli(2,6-DAA) filmi IR spektrumları



(c)

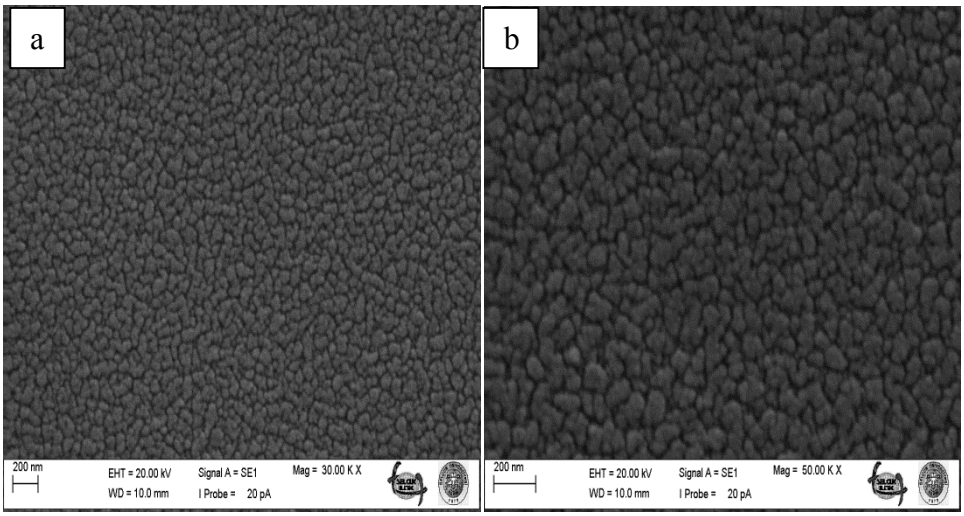
Şekil 5.23. devamı

2,6-DAA monomer ve sentezlenen poli(2,6-DAA) polimerlerine ait spektrumlarda 3400 ve 3200 cm^{-1} aralığında gözlenen bantlar primer aminin varlığını göstermektedir. 1665 cm^{-1} dalga sayısındaki bant benzokinon halkasındaki C=O gerilme titreşimine aittir ve rezonans etkiden dolayı şiddeti azalmaktadır. 1200, 1300 ve 1500 cm^{-1} aralığında gözlenen bantlar azanilbenzen halkasında bulunan C=C gerilme, N-H bükülme, C-C ve C=N gerilme titreşimlerine aittir. 739, 843, 885, 1078 ve 1155 cm-1 dalga sayısındaki bantlar C-H gerilimine aittir.

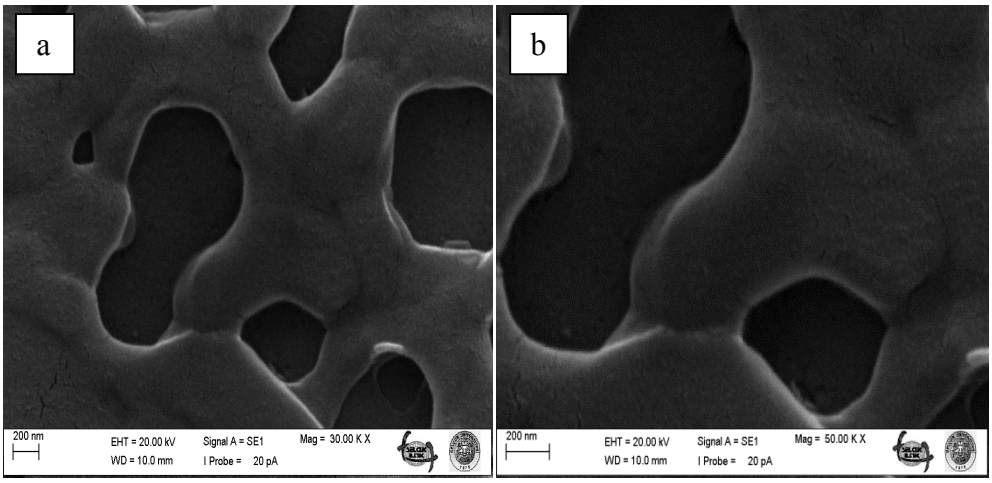
2,6-DAA monomerine ait 3419 ve 3321 cm^{-1} dalga boylarındaki bantlar diklormetan ve asetonitril ortamlarında sentezlenen poli(2,6-DAA) polimerlerinde sırasıyla 3435 ve 3341 cm-1 dalga boylarına kaymıştır. Monomere ait 3207 cm^{-1} dalga boyunda bulunan bant, diklormetan ortamında sentezlenen polimerde 3211 cm^{-1} ve asetonitril ortamında sentezlenen polimerde ise 3222 cm^{-1} dalga boyuna kaymıştır. Monomere ait 2706 cm^{-1} dalga boyunda gözlenen bant polimerlerde kaybolmuş, 2961 ve 2873 cm^{-1} dalga boylarında yeni bantlar oluşmuştur. Monomerde 1561, 1328 ve 1078 cm^{-1} dalga boylarında gözlenen bantlar, diklormetan ortamında sentezlenen polimerde sırasıyla; 1577, 1338 ve 1087 cm^{-1} dalga boylarına, asetonitril ortamında sentezlenen polimerde 1571, 1338 ve 1095 cm^{-1} dalga boylarına kaymıştır.

5.5. Polimer Filmlerinin Morfolojik Yapılarının İncelenmesi

ITO/cam elektrot üzerinde 2,6-DAA monomerinin sürekli gerilim taraması yöntemi ile oluşturulan polimer filmlerinin morfolojik yapılarının incelenmesi için taramalı elektron mikrokopisi (SEM) yöntemi kullanılmıştır. ITO/cam elektrotta, 0,005 M $HClO_4$/0,1 M TBAP/asetonitril ve 0,1 M TBAP/diklormetan çözeltilerindeki 3,0 mM 2,6-DAA'nin sırasıyla 200 mV/s ve 100 mV/s tarama hızlarında 40 döngü ile -0,5 V ile +1,2 V ve -0,8 ile +1,8 V potansiyel aralıklarında sürekli gerilim taraması ile elde edilen filmlerin farklı ölçeklerde (30000, 50000) SEM görüntüleri kaydedilmiştir (Şekil 5.24.-Şekil 5.25.). Polimerlerin SEM görüntüleri incelendiğinde homojen ve kompokt bir film yapısında oldukları, başarılı bir elektrokimyasal sentez gerçekleştirildiği görülmektedir.



Şekil 5.24. 3 mM 2,6-DAA'un 0,005 M $HClO_4$/0,1 M TBAP/asetonitril çözeltisinde 200 mV/s tarama hızıyla 40 döngü ile -0,5 V ile +1,2 V potansiyel aralığında ITO/cam elektrotta sürekli gerilim taraması ile elde edilen filmin a) 30000, b)50000 kat büyütülmüş SEM görüntüleri



Şekil 5.25. 3 mM 2,6-DAA'nin 0,1 M TBAP/diklormetan çözeltisinde 100 mV/s tarama hızıyla 40 döngü ile -0,8 V ile +1,8 V potansiyel aralığında ITO/cam elektrotta sürekli gerilim taraması ile elde edilen filmin a) 30000, b) 50000 kat büyütülmüş SEM görüntüleri

5.6. Polimer Filmlerinin İletkenlik Değerlerinin İncelenmesi

Elektrokimyasal polimerizasyon ile sentezlenen polimer malzemelerin iletkenlikleri dört nokta yöntemi ile ölçülmüştür. Bu amaçla kullanılan cihaz, Four Point Probe Measuring System Entek (FPP-460 model nolu) iletkenlik ölçüm cihazıdır.

İlk olarak ITO yüzeyinde elektrokimyasal yöntem ile film olarak sentezlenen polimerler dimetilformamid çözücüsünde çözüldü. Daha sonra çözücü uzaklaştırılarak polimer toz haline getirildi. Toz halinde olan malzemelerden peletler yapıldı ve kalınlıkları mikrometre yardımı ile ölçüldü. Peletlerin iletkenlikleri dört nokta iletkenlik ölçer ile oda sıcaklığında ölçüldü.

Elde edilen iletkenlik değerlerine baktığımızda polimer malzemelerin iletkenliği 10^{-2} mertebesindedir. Bu sonuçlar malzemelerin iletkenlik değerlerinin oldukça iyi olduğunu göstermektedir. Bu iletkenlik değerleri Çizelge 5.3.'de gösterilmiştir.

Çizelge 5.3. Poli(2,6-DAA) filmlerinin elektriksel iletkenlik değerleri

Polimerler	Elektriksel İletkenlik (S/cm)
Poli(2,6-DAA) (diklormetan)	$2,7\times10^{-2}$
Poli(2,6-DAA) (asetonitril)	$2,6\times10^{-2}$

6. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Bu çalışmada 2,6-DAA'un elektropolimerizasyonu ile ITO/cam yüzeyinde poli(2,6-DAA) filmleri iki farklı çözücü ortamında üretilmiştir. Poli(2,6-DAA) filmleri ITO/cam elektrot üzerine potansiyodinamik olarak sentezlemek için optimum koşullar belirlenmiştir.

2,6-DAA'un elektropolimerizasyonu gerçekleştirmek için sürekli gerilim taraması yöntemi kullanılmıştır ve polimerizasyon için optimum koşullar belirlenmiştir. Monomer çözeltisinde sürekli gerilim taraması ile kaplanan ITO/cam elektrotun boş çözelti voltamogramlarının incelenmesiyle her iki yöntemle de elektropolimerizasyonun gerçekleştiği kanıtlanmıştır. Elektropolimerizasyon ile poli(2,6-DAA) kaplı elektrotun boş çözelti dönüşümlü voltamogramlarında 2,6-DAA'a ait indirgenme ve yükseltgenme pikleri gözlenmiştir. Bu durum elektropolimerizasyonun gerçekleştiğini ve elektrot yüzeyinin kaplandığını göstermektedir.

Elde edilen polimer filmler elektrokimyasal ve spektroelektrokimyasal yöntemler ile karakterize edilmiştir. Spektroelektrokimyasal çalışmalarda polimer filmler ITO/cam elektrot üzerinde oluşturulmuş ve elektrokimyasal teknikler uygun olarak spektroskopik ölçümlerle birleştirilerek kullanılmıştır. Polimerlerin farklı redoks hallerine karşılık gelen farklı gerilimlerin uygulanması ile polimer filmlerin absorpsiyon spektrumlarındaki değişimler incelenmiştir Uygulanan gerilimin artırılması ile polimer filmin elektronik geçişlerinin incelenmesi için spektroelektrokimyasal deneyler yapılmıştır.

Hazırlanan filmlerin UVgörünür bölge absorpsiyon spektrumları incelendiğinde elektrota farklı gerilim değerlerinin uygulanması ile elde edilen spektrumlarda düzenli değişmelerin olduğu ve bu değişimlerin tersinir olduğu belirlenmiştir.

Asetonitril ortamında sentezlenen poli(2,6-DAA)'un yükseltgenmiş haldeki rengi açık sarı tonda, indirgenmiş haldeki rengi ise daha siyahımsı tonda olduğu belirlenmiştir. Elde edilen renkler L, a ve b değerlerinde gözlenen değişim ile desteklenmiştir. Polimerin 750 nm'de optik zıtlığı yaklaşık %20, renk değişimi için gereken cevap süresi 11 s potansiyel yön değiştirdiğinde filmin buna cevap verme süresi 3 s olarak bulunmuştur.

Diklormetan ortamında sentezlenen poli(2,6-DAA)'un yükseltgenmiş haldeki rengi şeffaf sarı tonda, indirgenmiş haldeki rengi ise daha siyahımsı tonda olduğu belirlenmiştir. Elde edilen renkler L, a ve b değerlerinde gözlenen değişim ile

desteklenmiştir. Polimerin 730 nm'de optik zıtlığı yaklaşık %7, renk değişimi için gereken cevap süresi 14 s potansiyel yön değiştirdiğinde filmin buna cevap verme süresi 6 s olarak bulunmuştur.

Elde edilen iletkenlik değerlerine baktığımızda asetonitril ortamında -0,5V ile +1,2V potansiyel aralığında ve diklormetan ortamında -0,8 V ile +1,8 V potansiyel aralığında kaplanmış filmlerin iletkenliği 10^{-2} mertebesindedir. Bu da polimer filmlerimizin iletkenliğinin iyi olduğunu göstermektedir.

2,6-DAA'un elektropolimerizasyonu ilk kez bu çalışmada gerçekleştirilmiş ve iletkenliği oldukça iyi olan elektrokromik polimer filmler elde edilmiştir. Her iki çözücü ortamında da elde edilen polimer filmlerin iletkenlik değerleri bir birine yakındır. Asetonitril ortamında üretilen polimer film elektrokromik uygulamalar için uygundur. Ancak diklormetan ortamında elde edilen polimer filmin optik zıtlık değeri elektrokromik uygulamalar için yeterli değildir.

Bu tez çalışması ile literatürdeki polianilin, polipirol, politiyofen gibi iletken polimerlerle yarışacak özelliklere sahip yeni bir polimer literatüre kazandırılmıştır.

KAYNAKLAR

Anonim, http://www.istanbul.edu.tr/merkezler/itl/AnalizlerFTIR.html [Ziyaret Tarihi: 23 Nisan 2013].

Atılgan, N., Cihaner, A. ve Önal, A.M., 2010, Electrochromic performance and ion sensitivity of a terthienyl based fluorescent polymer, *Reactive and Functional Polym*ers, 70, 244–250.

Aydın, Y., 2012, İletken polimerlerin içerisinde enzim tutuklamasıyla yapılan biyosensörler, Yüksek Lisans Tezi, *Karamanoğlu Mehmetbey Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü,* Karaman, 2-15.

Bard J. A., Faulkner R. L., 1980, Electrochemical methods fundamentals and applications, *Wiley*, Canada, 377-380.

Başer İ., İnanıcı M., 1990, Boyarmadde kimyası, *Marmara Üniversitesi Yayınları*, 1.Baskı, İstanbul, 264-265.

Bernasik, A., Haberko, J., Wlodarczyk-Miskievicz J., Raczkowska, J., Luzny, W., Budkowski, A., Kowalski, K., Rysz, J., 2005, Influence of humid atmosphere on phase separation in polyaniline-polystyren thin films, *Synthetic Metals*, 53, 516-522.

Beşergil, B., 2003, Polimer Kimyası, *Gazi Kitabevi,* Ankara.

Brabec, C.J., Sariciftci, N.S. ve Hummelen, J.C., 2001, Plastic solar cells, *Advanced Functional Materials*, 11, 15-26.

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

Cambra, A., Redondo, M.I., Gonzalez-Tejera, M.J., 2003, Influence of counter-ion concentration on properties of electrochemically generated poly-Nmethylpyrrole (PNMPy/ClO4), *Synthetic Metals*, 139, 21-27.

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

Canadas, J., G., 2006, Estudio de los procesos de intercalation en materiales electrocromicos (a-WO3, polimeros conductores y viologenos), Doktora Tezi, *Jaume I Castello de la Plana Üniversitesi*, İspanya.

Canbulat, M., 2006, Bazı antrakinon boyar maddelerinin sentezlenmesi, Yüksek Lisans Tezi, *Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Ankara, 1-6.

Cesur, E., 2008, Polipirolün asidik çözeltilerde elektrokimyasal olarak eldesi ve karakterizasyonu, Yüksek Lisans Tezi, *Karaelmas Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Zonguldak, 2-3.

Chaoa, D., Zheng, T., Liua, H., Yang, R., Jia, X., Wang, S., Berda, E. B., Wang, C., 2011, A novel poly(aryl ether) containing azobenzene chromophore and pendant oligoaniline: Synthesis and electrochromic properties, *Electrochimica Acta*, 60, 253-258.

Cirpan, A., Ding, L., Karasz, F., 2005, Efficient light emitting diodes from polyfluorene copolymer blends, *Synthetic Metals,* 150, 195-198.

Cowie, J.M.G., 1991, Polymers: Chemistry and physics of modern materials, *Chapman and Hall: New York*, USA, Second Edition.410-420.

Diaz, A. F., Castillo, J. I., Logan, J. A., Lee, W. Y., 1981, Electrochemistry of conducting polypyrrole films, *Journal of Electroanalytical Chemistry,* 129, 115-132.

Diamant, Y., Furmanovich, E., Landau, A., Lellouche, J. P., Zaban, A., 2003, Electrochemical polymerization and characterization of functional dicarbazole conducting polymer, *Electrochimia Act,* 48*,* 507-512.

Fessenden, R. J., J. S., Marshall, W.L., 1990, Organik Kimya, *Güneş Kitabevi,* Ankara

Genies, E. M., Boyle, A., Lopkowski, M. and Tsintavis, C., 1990, Polyaniline: A historical survay, *Synthetic Metals*, 36, 139-182.

Gurunathan, K., Murugan, A. V., Marimuthu, R., Mulik, U. P., Amalnerkar, D. P., 1999, Electrochemically synthesisez conducting polymeric materials for applications towards technology in electronics, optoelectronics and energy storage devices, *Materials Chemistry and Physics*, 61, 173.

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

Heeger, A.J., 2001, Semiconducting and metallic polymers: The fourth generation of polymeric materials, *Journal of Physical Chemistry B*, 105, 8475-8491.

Hwang, J., Son, J. I., Shim, Y. B., 2010, Electrochromic and electrochemical properties of 3-pyridinyland 1,10-phenanthroline bearing poly(2,5-di(2-thienyl)-1H-pyrrole) derivatives, *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 94, 1286-1292.

Is, O. D., Koyuncu, F. B., Koyuncu, S., Ozdemir, E., 2010, A new imine coupled pyrroleecarbazoleepyrrole polymer: Electro–optical properties and electrochromism, *Polymer*, 51, 1663-1669.

Jamali, M., Bernede, J. C., Rabiller, C., 1998, Effect of the substitution pattern of diaminoanthraquinone on some physical properties, *Journal of Solıd State Chemıstry,* 141, 309-316.

Kaempgen, M. ve Roth, S., 2006, Transparent and flexible carbon nanotube/polyaniline pH sensors, *Journal of Electroanalytical Chemistry,* 586, 72-76.

Kantam, R., Holland R., Khanna P. H., Revell K. D., 2011, An optimized method for the synthesis of 2,6-diaminoanthracene, *Tetrahedron Letters*, 52, 5083-5085.

Kayasan, E., 2010, Polipirol/polikarbazol kompozit materyalinin elektrokimyasal olarak eldesi ve karakterizasyonu, Yüksek Lisans Tezi, *Karaelmas Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Zonguldak, 1-3.

Khan, M. S., Khan, Z. H., (2002), Electronic absorption spectra of amino substituted anthraquinones and their interpretation using the ZINDO/S and AM1 methods, *Spectrochimica Acta,* 59, 1409-1426.

Koyuncu, S., Gultekin, B., Zafer, C., Bilgili, H., Can, M., Demic, S., Kaya, İ., Icli, S., 2009, Electrochemical and optical properties of biphenyl bridged-dicarbazole oligomer films: Electropolymerization and electrochromism, *Electrochimica Acta*, 54, 5694-5102.

Koyuncu, F. S., Koyuncu S., Ozdemir E., 2011, A new multi-electrochromic 2,7 linked polycarbazole derivative: Effect of the nitro subunit, *Organic Electronics*, 12, 1701-1710.

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

Kroschwitz, J.I., 1988, Electrical and electronic properties of polymers, *Wiley & Sons Inc.*, Canada, 72-73.

Lampert, C.M., 2004, Chromogenic smart materials, *Materials Today*, Mart, 7, 28-35.

MacDiarmid, A.G., Chiang, J.C., Richter, A.F. ve Epstein, A.J. 1987, Polyaniline: A new concept in conducting polymers, *Synthetic Metals*, 18; 285-290.

Macit, H., (1999), İletken polikarbozolün elektrokimyasal Sentezi ve karakterizasyonu, bilim uzmanlık tezi, Yüksek Lisans Tezi, *ZKÜ Fen Bilimleri Enstitüsü*, Kimya Anabilim Dalı, Zonguldak.

Milic, D., Dzolic, Z., Cametti, M., Prugovecki, B., Zinic, M., 2009, Supramolecular architectures of simple aminoanthraquinones: Revised structure of 1-aminoanthraquinone, *Journal of Molecular Structure,* 920, 178–182.

Nie, G., Yang, H., Chen, J., Bai Z., 2012, A novel high-quality electrochromic material from 3,4-ethylenedioxythiophene bis-substituted fluorene, *Organic Electronics*, 13, 2167-2176.

Osaka, T., Naoi, K. ve Ogano, S., 1988, Effect of polymerization anion on electrochemical properties of polypyrrole and on Li/LiClO4/Polypyrrole battery peformance, *J. Electrochem. Soc.:Electrochemical, Science and Technology,* 135(5); 1071- 1077.

Patil, A.O., Heeger, A.J., Wudl, F., 1988, Optical properties of conducting polymers, *Chemical Reviews*, 88, 183-200.

Platt, J.R., 1961, Electrochromism, a possible change of color producible in dyes by an electrical field, *The Journal of Chemical Physics*, 34 (3), 862-863.

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

Saçak, M., 2006, Polimer Kimyası, *Gazi Kitabevi*, Ankara, 525.

Sahin, E., Camurlu, P., Toppare , L., Mercore, V. M., Cianga, I., Yağcı Y., 2005, Conducting copolymers of thiophene functionalized polystyrenes with thiophene, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 579, 189-197.

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

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

Shen, K. Y., Hu, C. V., Chang, L. C., Ho, K. C., 2011, A complementary electrochromic device based on carbon nanotubes/conducting polymers, *Solar Energy Materials & Solar Cells, 98, 294-299.*

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

Silva, A. J. C., Ferreira, S. M. F., Santos, D. P., Navarro, M., Tonholo, J., Ribeiro, A. S., 2012, A multielectrochromic copolymer based on pyrrole and thiophene derivatives, *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 103, 108-113.

Sönmez, G., Saraç, A. S., 2002, Akrilamid Varlığında Pirol Oligomerlerin SpektroelektroKimyası, *İTÜ Dergisi*, sayı 1, 23-24.

Skotheim, T., Petersson, L.G., Inganas, O. ve Lundstrom, I., 1982, Photo-electrochemical behavior of N-Si electrodes protected with Pt-Polypyrrole, *Journal of the Electrochemical Society*, 129, 1737-1741.

Svirskis, D., Travas-Sejdic, J., Rodgers, A. ve Garg, S., 2010, Electrochemically controlled drug delivery based on intrinsically conducting polymers, *Journal of Controlled Release,* 146, 6-15.

Syed, A. A. and Dinesan, M. K., 1991, Review: Polyaniline-a novel Polymeric Material, *Talanta*, 38 (8), 815-837.

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

Tang, C.W. ve Vanslyke, S.A., 1987, Organic Electroluminescent Diodes, *Applied Physics Letters*, 51, 913-915.

Tarkuc, S., Arslan Udum, Y. and Toppare, L., 2010, Molecular architecture: Another plausible pathway toward a low band gap polymer, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 643, 89–93.

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

Wang, G., Fu, X., Huang, J., Wu, L., Du, Q., 2010, Synthesis and spectroelectrochemical properties of two new dithienylpyrroles bearing anthraquinone units and their polymer films, *Electrochimica Acta*, 55, 6933-6940.

Yamada, K., Seya, K., Kimura G., 2008, 'Electrochromism of poly(pyrrole) film on Au nano-brush electrode, *Synthetic Metals*, 159 (3-4), 188-193.

Yigitsoy, B., Karim, S. M. A., Balan, A., Baran, D., Toppare, L., 2010, Benzyl substituted benzotriazole containing conjugated polymers: Effect of position of the substituent on electrochromic properties, *Synthetic Metals*, 160, 2534-2539.

Yildiz, H.B., Sahmetlioglu, E., Boyukbayram A.E., Toppare, L. ve Yagci, Y., 2007, Immobilization of tyrosinase and alcohol oxidase in conducting copolymers of thiophene functionalized poly(vinyl alcohol) with pyrrole, *International Journal of Biological Macromolecules*, 41, 332–337.

ÖZGEÇMİŞ

KİŞİSEL BİLGİLER

Adı Soyadı : Funda AKTAŞ
Uyruğu : T.C.
Doğum Yeri ve Tarihi : Sarayönü 12.01.1988
Telefon : 05075085546
Faks :
e-mail : fundaaktas@yahoo.com

EĞİTİM

Derece	Adı, İlçe, İl	**Bitirme Yılı**
Lise :	Mehmet Akif Ersoy Lisesi, Selçuklu, Konya	2006
Üniversite :	Selçuk Üniversitesi, Selçuklu, Konya	2011
Yüksek Lisans :	Selçuk Üniversitesi, Selçuklu, Konya	
Doktora :		

İŞ DENEYİMLERİ

Yıl	**Kurum**	**Görevi**

UZMANLIK ALANI

YABANCI DİLLER

BELİRTMEK İSTEĞİNİZ DİĞER ÖZELLİKLER

YAYINLAR