



T.C.

SELÇUK ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

ELEKTROKROMİK UYGULAMALARDA KULLANILABİLECEK DİAMİNOBENZO[C]SİNNOLİN-5-OKSİT TEMELLİ YENİ POLİMER VE POLİMER KOMPOZİTLERİNİN ÜRETİMİ VE KARAKTERİZASYONU

Fahriye SARI

YÜKSEK LİSANS

Ocak/2013
KONYA
Her Hakkı Saklıdır

ÖZET

YÜKSEK LiSANS TEZi

ELEKTROKROMİK UYGULAMALARDA KULLANILABİLECEK DİAMİNOBENZO[C]SİNNOLİN-5-OKSİT TEMELLİ YENİ POLİMER VE POLİMER KOMPOZİTLERİNİN ÜRETİMİ VE KARAKTERİZASYONU

Fahriye SARI

Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Handan GÜLCE

2013, 110 Sayfa

Bu çalışmada Poli-3,8diaminobenzo[c]sinnolin-5-oksit polimeri(PDAOX) ve Poli-3,8diaminobenzo[c]sinnolin-5-oksit-Au(PDAOX/Au) polimer kompoziti potansiyodinamik polimerizsyon yöntemi ile elektrot yüzeyinde sentezlenmiştir. PDAOX ve PDAOX/Au kompozit örneklerinin karakterizasyonları sırasıyla elektrokimyasal teknikler, Fourier Transform Infrared Spektrofotometresi (FTIR) ve Taramalı Elektron Mikroskopu (SEM) teknikleri kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Monomerin elektrokimyasal polimerizasyonu tetra-n-butil amonyum perklorat (TBAP) destek elektroliti varlığında Metilenklorür, Dimetilsülfoksit, Nitrobenzen ve Dimetilformamid ortamlarında sürekli gerilim taraması yöntemi kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Filmlerin iletkenlikleri dört-nokta tekniği ile belirlenmiştir.

Dönüşümlü Voltametri (CV) ve UV-VIS Spektrofotometresi yöntemleri monomerin ve polimerin elektrokimyasal davranışını ve redox tepkimelerini incelemek için kullanılmıştır. Elektrokimyasal polimerizasyon sonucunda elde edilen iletken polimerlerin elektrokromik özellikleri spektroelektrokimya, kinetik ve kolorimetri çalışmaları ile incelenmiştir. Sonuçlar PDAOX polimeri ve PDAOX/Au polimer kompozitlerinin elektrokromik özelliğe sahip olduklarını göstermiştir.

Anahtar Kelimeler : Elektrokimyasal polimerizasyon; Spektroelektrokimya; Elektrokromizm; Diaminobenzo[c]sinnolin.

ABSTRACT

PRODUCTION AND CHARACTERİZATION OF A NEW DİAMİNOBENZO[C]CINNOLINES-5-OXIDE BASED POLYMER AND POLYMER COMPOSITES THAT USED IN ELEKTROCHROMIC APPLICATIONS

SARI,Fahriye

Selçuk University

Graduate School of Natural and Applied Sciences

Department of Chemical Engineering

Advisor: Prof. Dr. Handan GÜLCE
2013, 112 Page

In this work , Poli-3,8diaminobenzo[c]sinnolin-5-oksit polymer ve Poli-3,8diaminobenzo[c]sinnolin-5-oksit-Au polymer compozite films were synthesized on electrode surface by using potentiodynamic method. The characterization of PDAOX polymer and PDAOX/Au polymer compozite samples were also achieved by employing Electrochemical Techniques, Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR) and Scanning Electron Microscope (SEM) Techniques. Electrochemical polymerization in the presence of tetra-n-butil amonyum perklorat (TBAP) was achieved in Methylenechloride, Dimethylsulfoxide, Nitrobenzene and Dimethylformamide solvent-electrolyte couple via potentiodynamic method. Conductivities of the polymer films were measured by four probe technique.

Cyclic Voltammetry (CV) and Ultraviolet–Visible Spectroscopy were used to investigate electrochemical behavior of the monomer and polymers of redox reactions. After electrochemical polymerizations, the electrochromic properties of the conducting polymers were investigated via spectroelectrochemistry, kinetic and colorimetry studies. The electrochromic properties of the conducting polymers were investigated via spectroelectrochemistry, kinetic and colorimetry studies. Results showed that the PDAOX polymer and PDAOX/Au polymer composits have electrochromic properties.

Keywords : Electrochemical polymerization; Spectroelectrochemical properties; Elektrokromism; Diaminobenzo[c]sinnolin.

ÖNSÖZ

Bu çalışma Selçuk Üniversitesi Mühendislik Mimarlık Fakültesi Kimya Mühendisliği Bölümü Öğretim Üyelerinden Prof. Dr. Handan GÜLCE yönetiminde hazırlanarak, Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsüne Yüksek Lisans Tezi olarak sunulmuştur.

Bu yüksek lisans tez çalışmasının hazırlanması ve yürütülmesi süresince sınırsız bilgi birikiminden her zaman yararlandığım, deneysel çalışmalarım sırasında karşılaştığım sorunların kısa sürede çözülmesini sağlayan ve sağladığı imkanlardan dolayı danışman hocam Sayın Prof. Dr. Handan GÜLCE'ye sonsuz saygı ve şükranlarımı,
Öğrencilik hayatım boyunca ve FT-IR Spektrumlarının değerlendirilmesi esnasında yardımlarını benden esirgemeyen Sayın hocam, Prof. Dr. Ahmet GÜLCE'ye

Tüm çalışmalarım boyunca desteğini her an hissettiğim, içten yardımları ile daima yanımda olan hocalarım Arş. Grv. Eda AKGÜL'e ve Arş. Grv. Dr. Volkan ESKİZEYBEK'e

Sıkıntılarımı paylaşan, iyi dileklerini desteklerini her an yanımda hissettiğim çalışma arkadaşlarım Bircan HASPULAT ve Sabriye ŞİMŞEK'e

Maddi ve manevi destekleriyle beni bu günlere getiren ve hiç yalnız bırakmayan aileme

Çalışmalarım süresince bana güç veren, her türlü desteğini esirgemeyen ve her zaman yanımda olduğunu hissettiren sevgili eşim SAMET'e ve hayata bambaşka bir gözle bakmamızı sağlayan canımız biricik kızımız AYŞE NAZ'ıma.

Ayrıca katkılarından dolayı TÜBİTAK (TBAG 110T817 nolu proje) ve SELÇUK ÜNİVERSİTESİ (11201116 nolu BAP Projesi) BİLİMSEL ARAŞTIRMA PROJELERİ KOORDİNATÖRLÜĞÜNE,

En içten teşekkürlerimi sunarım.

Fahriye SARI

Konya-Ocak ,2013

İÇİNDEKİLER

TEZ BİLDİRİMİ……..i

ÖZET……...ii

ABSTRACT……iii

ÖNSÖZ……....iv

KISALTMALAR DİZİNİ……....viii

ŞEKİLLER LİSTESİ…….....xi

İÇİNDEKİLER v

1.GİRİŞ 1

2. GENEL BİLGİLER..... 4

2.1. İletken Polimerler 4

2.2.İletken Polimerlerde İletkenlik Mekanizması 8

2.2.1.Bant Teorisi..... 8
2.2.2.Doplama (Katkılama) 9
2.2.3. Atlama(Hopping) Olayı 11
2.3.İletken Polimerlerin Sentezi..... 12

2.4.İletken polimerlerin kullanım alanları ve uygulamaları 14

2.5. Elektrokimyasal polimerizasyonun mekanizması 18

2.6. Elektropolimerizasyonda monomer yapısı ve substituent etkisi..... 19

2.7. İletken Polimerlerin Optik Absorpsiyon ve Elektrokimyasal Özellikleri..... 20

2.8. Donör-Akseptör Tipi İletken Polimerler ve Uygulamaları 21

2.8.1. Elektrokromik Polimerler 22
2.9.Benzo[c]Sinnolin 23

3. MATERYAL ve METOD 26

3.1. Deneylerde Kullanılan Kimyasal Maddeler, Aletler ve Cihazlar 26

3.1.1 Kimyasal Maddeler..... 26
3.1.2 TBAP'ın Sentezi 26
3.1.3.Elektrotlar 27
3.1.4. Kullanılan Cihazlar 27
3.1.4.1. Fourier Dönüşümlü İnfrared Spektroskopisi (FT-IR)..... 28
3.1.4.2. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM)..... 28
3.2. Deneylerde Kullanılan Analiz Yöntemleri 28

3.2.1. Dönüşümlü Voltametri 28
3.2.2.Kronoamperometri 32
3.2.3. Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi 34
3.2.4.Kolorimetre 35
3.2.5.Mor Ötesi-Görünür Bölge Absorpsiyon Spektroskopisi (UV-vis) 36
3.2.6.Dört nokta iletkenlik ölçümü (Four Probe) 36
3.2.7.Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) 36
3.3. Elektrokimyasal Çalışmalar 37
3.4. Homopolimerlerin ve Kompozitlerin Aç-Kapa (Switching) Özellikleri 38
3.5. Homopolimerlerin ve Kompozitlerin Kolorimetri Çalışmaları 38
3.6. Homopolimerlerin ve Kompozitlerin Elektrokimyasal Empedans Çalışmaları .. 38

4. DENEYSEL BULGULAR 40

4.1.DAOX monomerinin sentezi: 40
4.2. DAOX ’in Elektropolimerizasyonu 40
4.2.1 DAOX’in Metilenklorür Ortamında Elektrokimyasal Çalışmaları 41
4.2.1.1. DAOX’in Metilenklorür Ortamında Elektropolimerizasyonuna Döngü Sayısının Etkisi 42
4.2.1.2. DAOX’in Metilenklorür Ortamında Elektropolimerizasyonuna Gerilim Tarama Aralığının Etkisi 43
4.2.1.3. DAOX’in Metileklorür Ortamında Elektropolimerizasyonuna Gerilim Tarama Hızının Etkisi 47
4.2.1.4.DAOX’in Metilenklorür Ortamında Elektropolimerizasyonuna Monomer Derişiminin Etkisi 48
4.2.2. DAOX’in Dimetilsülfoksit Ortamında Elektrokimyasal Çalışmaları 49
4.2.3. DAOX’in Nitrobenzen Ortamında Elektrokimyasal Çalışmaları 50
4.2.4.DAOX’in Dimetilformamid Ortamında Elektrokimyasal Çalışmaları 51
4.3.PDAOX’in Farklı Ortamlarda Pik Akımına Gerilim Tarama Hızının Etkisi 53
4.3.1. PDAOX’in Metilenklorür Ortamında Pik Akımına Gerilim Tarama Hızının Etkisi 53
4.3.2. PDAOX’in Dimetilsülfoksit Ortamında Pik Akımına Gerilim Tarama Hızının Etkisi 54
4.3.3.PDAOX’in Nitrobenzen Ortamında Pik Akımına Gerilim Tarama Hızının Etkisi 56
4.3.4. PDAOX’in Dimetilformamid Ortamında Pik Akımına Gerilim Tarama Hızının Etkisi 58
4.4. PDAOX/Au Kompozitinin Elektrokimyasal Davranışı 60
4.4.1. PDAOX/Au Kompozitinin Dimetilsülfoksit Ortamında Elektrokimyasal Çalışmaları 60
4.4.2. PDAOX/Au Kompozitinin Nitrobenzen Ortamında Elektrokimyasal Çalışmaları 61
4.4.3. PDAOX/Au Kompozitinin Dimetilformamid Ortamında Elektrokimyasal Çalışmaları 62
4.5.Spektroelektrokimyasal Çalışmalar 63
4.5.1.Homopolimerin Spektroelektrokimyasal Çalışmaları 64

4.5.1.1. PDAOX'in Metilenklorür Ortamındaki Spektroelektrokimyasal Davranışı 64
4.5.1.2. PDAOX'in Dimetilsülfoksit ortamındaki Spektroelektrokimyasal Çalışmaları 66
4.5.1.3. PDAOX'in Dimetilformamid ortamındaki Spektroelektrokimyasal Çalışmaları 69
4.5.1.4. PDAOX'in Nitrobenzen Ortamındaki Spektroelektrokimyasal Çalışmaları 70
4.5.2.Kompozitin Spektroelektrokimyasal Çalışmaları 73
4.5.2.1. PDAOX/Au Kompozitinin Dimetilsülfoksit Ortamındaki Spektroelektrokimyasal Çalışmaları 73
4.5.2.2. PDAOX/Au Kompozitinin Nitrobenzen Ortamındaki Spektroelektrokimyasal Çalışmaları 74
4.5.2.3. PDAOX/Au Kompozitinin Dimetilformamid Ortamındaki Spektroelektrokimyasal Çalışmaları 78
4.6.Homopolimer ve Kompozitlerin FTIR Spektroskopisi ile İncelenmesi 80
4.7.Homopolimer ve Kompozitlerin Morfolojik Yapısının İncelenmesi 83
4.8. Homopolimer ve Kompozitlerin Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi 88
Yöntemi ile İncelenmesi 88
4.9.İletkenlik Ölçümü Sonuçları 89

5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER 91

5.1.Sonuçlar 91
5.2.Öneriler 94

6. KAYNAKLAR DİZİNİ 95

ÖZGEÇMİŞ 108

1.GİRİŞ

Elektrokromizm, en basit şekilde, dışarıdan uygulanan bir elektrik potansiyeli yardımıyla bileşiklerin renklerinde, tersinir olarak meydana gelen değişiklik olarak tanımlanır**.** Malzemelerin optik özelliklerinin bu şekilde değişimine "elektrokromizm" denilir. 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.

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.

Polimerler elektriksel yalıtkanlığı iyi maddeler olarak bilinirler ve bu özelliklerinden dolayı elektriksel yalıtkanlığın arandığı alanlarda önemli kullanım yerleri bulmuşlardır. Ayrıca kolay işlenmeleri, esneklikleri, estetik görüntüleri, hafiflikleri ve kimyasal açıdan inert olmaları diğer önemli üstünlükleridir. Polimerlerin üstün mekanik özelliklerine, iletken özelliğinin de katılmasına yönelik yapılan çalışmalar ile, polimerlerin endüstrideki kullanım alanları genişlemiştir (Kobayashi ve ark., 1984). İletken polimerler, ekonomik olmaları ve ince tabaka halinde elde edilebilmeleri gibi potansiyel avantajlara sahip olduklarından her geçen gün kullanım alanları biraz daha genişlemektedir. Bunlara, korozyon önleyici malzeme, kompakt kapasitörü, antistatik kaplama malzemesi, bilgisayarların elektromanyetik perdelenmesi ve çeşitli miktarlarda renkli ışıkların geçişine izin veren süslü camlardaki kullanımları örnek verilebilir. Belki yakında, aydınlatma işleminin sağlanması amacıyla duvarlara yapıştırılmış elektrolüminesant plastik kağıtların kullanımı da mümkün olabilecektir.

İletken polimerler son zamanlarda büyük oranda elektrokimyanın çalışma alanını oluşturmaktadırlar. İletken polimerlerin kimyasal, biyosensör teknolojisi, enerji korunumu ve depolamasında ilaç ve enzim immobilizasyonlarında bir yeri vardır.

Azo boyar maddeler, çoğunlukla cis formundan daha kararlı olan trans formunda bulunurlar. Azo grubu içeren temel kromojen azobenzendir. Farklı sübstitüe aromatik halkalar azo grubuna bağlandığı için bu bileşik fenilazobenzen olarak adlandırılmaktadır. Bulunan değerler, fenilazo grubunun hem indüktif hem de rezonans etkisiyle elektron çeken bir sübstitüent olarak davrandığını göstermektedir (Gordon 1983). Azo boyar maddeler, tekstil, gıda, ilaç, kozmetik, plastik, fotoğraf filmi v.b. gibi daha birçok maddenin renklenmesinde kullanılmaktadırlar (Tan 2001).

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

Metallerin elektriksel iletkenlik ve mekaniksel özelliklerini, polimerlerin özellikleri ile birleştirerek bir tek malzemede toplayabilmek her zaman ilgi çeken bir araştırma noktası olmuştur.

Bu çalışmada aromatik amin grubu içeren 3,8-diaminobenzo[c]sinnolin-5-oksit monomerinin (sürekli gerilim taraması kullanılarak) elektrokimyasal olarak polimerleştirilmesi amaçlanmıştır. Polimerin iletkenlik ve elektrokromik özelliklerinin incelenmesi ilk kez bu çalışmada gerçekleştirilecektir. Elde edilen polimerin elektrokimyasal karakterizasyonu elektrokimyasal teknikler kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Elektropolimerizasyon sırasında kullanılan çözücü türünün polimerin yapısı ve özelliğine etkisini araştırmak için çeşitli çözücü-destek elektrolit sistemleri kullanılarak polimerizasyonlar gerçekleştirilerek en uygun elektropolimerizasyon koşulları belirlenmiştir. Yapılan empedans ölçümlerinde yapıya giren metalin polimere direnç kazandırdığı gözlenmiştir. Hazırlanan polimerin gerilim değişimlerinin etkisi ile optik özelliklerindeki değişimleri görmek amacıyla spektroelektrokimyasal çalışmalar yapılmıştır.

Benzo[*c*] sinnolin ilk kez 1890 yılnda Tauber tarafından 2,2'-dinitrobifenilin sodyum amalgamı ile indirgenmesiyle elde edilmiş ve difenilazon olarak adlandırılmıştır. 1890 yılında Tauber tarafından fenazon olarak adlandırılan

benzo[*c*]sinnolin, 2,2'- dihidrazinobifenilin sulu HCl'li ortamda 150 ^{o}C'ye ve bu maddenin biasetil türevinin 240 ^{o}C'ye ısıtılmasıyla elde edilmiştir. Benzo [*c*]sinnolin için 1950 yılından sonra bu ad kullanılmaya başlanmıştır. Benzo[*c*]sinnolin bugün IUPAC sistemine göre diazafenantren olarak adlandırılmaktadır.

İncelenen maddenin yapısında bulunan benzo[*c*]sinnolin ve türevlerinin biyolojik etkinlik gösterdikleri(Matter 1957), alkil, alkoksil ve halojen taşıyan benzo[*c*]sinnolin türevlerinin kuvaterner amonyum tuzlarının katyonik boyar madde özelliğine sahip oldukları bilinmektedir (Kalk and Schuendehuette 1972). Yapısında bu kadar önemli özelliklere sahip grupları içeren molekülün elektrokimyasal ve spektrofotometrik özelliklerinin incelenmesi önemlidir

2. GENEL BİLGİLER

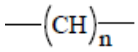
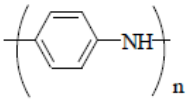
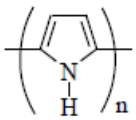
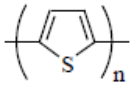
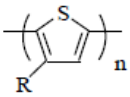
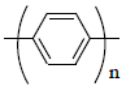
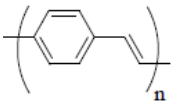
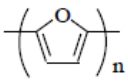
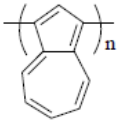
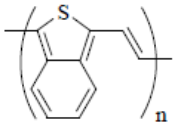
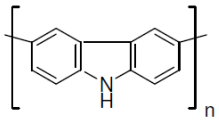
2.1. İletken Polimerler

Polimerler çok sayıda monomerin kovalent bağlarla birbirine bağlanarak oluşturduğu iri moleküllerdir (Saçak, 2006). Polimerler genel olarak yalıtkan maddeler olarak düşünülmüş ve elektriği iletmeleri istenmeyen bir durum olarak kabul edilmiştir (Stokheim, 1986). İletken polimerler 1970'lerde keşfedildikten sonra (Shirakawa ve ark., 1977; Chang ve ark., 2005). Elektriksel iletkenliğe sahip polimerlere karşı ilgi önemli ölçüde artmıştır. Bilim ve teknoloji alanındaki hızlı gelişmelere bağlı olarak yeni malzeme arayışları, iletken polimerlerle ilgili çalışmaların da hız kazanmasına neden olmuştur. Bu çalışmalarda; polimerik malzemeler veya bazı sentetik organik maddelere, inorganik metal veya yarı iletkenlerin özelliklerini kazandırmak amaçlı araştırmalar yapılmaktadır. Daha da ileriye giderek, metaller ve yarı iletkenlerde doğal olarak var olmayan bazı özellikler, iletken polimerlere sentetik yoldan kazandırılmaya çalışılmaktadır (Yıldız ve ark.., 1993). Çizelge 2.1.1'de bazı iletken polimerler ve bu polimerlerin kimyasal yapıları gösterilmiştir.

Polimer örgüsü içerisindeki elektronlarla yeterli düzeyde elektriksel iletkenliği sağlayan polimerlere iletken polimerler denilmektedir. Polimerlerde iletkenliğin sağlanabilmesi için polimerin ana zincirinde konjuge çift bağların bulunması gerekmektedir. Bu bağlar sayesinde elektronların zincir boyunca taşınması sağlanmaktadır. Sadece konjugasyon ile yüksek derecede iletkenlik elde etmek mümkün değildir. İletkenliğin arttırılması için polimer örgüsüne elektron vererek elektron yoğunluğu arttırılır veya elektron alarak polimer yapısında artı (+) yüklü boşluklar oluşturulur. Oluşan bu artı (+) yüklü boşluklara başka bir yerden atlayan elektronlar, geldiği yerde de artı yüklü boşluklar oluşturmaktadır ve bu işlemin polimer zinciri boyunca devam etmesiyle elektriksel iletkenlik sağlanmaktadır.

İletken polimerler uygun monomerler kullanılarak elektrokimyasal ve kimyasal yöntemlerle sentezlenebilir. Bilinen bütün iletken polimerler, homopolimer, kopolimer ve kompozit formlarında optimum şartlarda elde edilebilir (Sezer ve ark. , 2000).

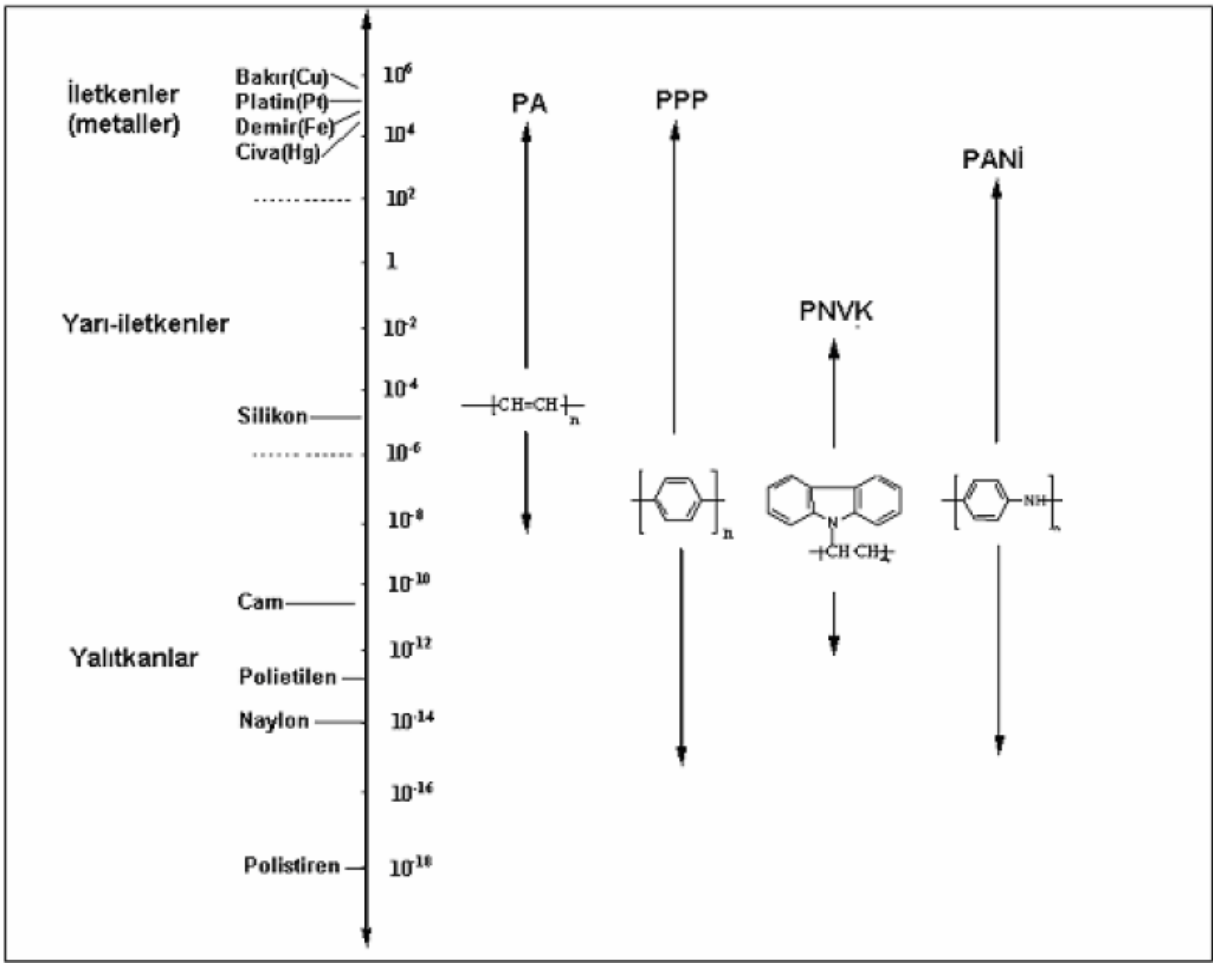
Çizelge 2.1.1. Bazı iletken polimerlerin kimyasal yapıları.

Polimerlerin Yapısı	Polimerlerin İsmi
	Poliasetilen
	Polianilin
	Polipirol
	Politiyofen
	Poli(3-alkiltiyofen)
	Polifenilen
	Polifenilenvinilen
	Polifuran
	Poliazulen
	Poliisotiyanaftin
	Polikarbazol

İletken polimerler, genellikle “sentetik metal” olarak bilinen konjuge sistemlerdir ve π-orbital sistemine sahiptirler(Gerard ve ark.,2002). Bu nedenle iletken polimerler, diğer polimerlerin sahip olmadığı elektrik, elektronik, manyetik ve optik özelliklere sahiptirler (Forster ve Vos, 1992). En basit yapı çizelge 2.1.1’de gösterilen, tek ve çiftli bağların ard arda gelmesi koşulunu sağlayan poliasetilendir.

İndirgenme ya da yükseltgenme reaksiyonları ile iletkenliği 10^{5} S/cm e kadar olan malzemeler elde edilebilir. İletken polimerlerin kullanım alanları havaya ve neme karşı hassasiyetleri nedeniyle sınırlanmıştır. İletken polimer malzeme sentezlemek için çok sayıda deneme yapılmıştır. İlki polianilinin sentezi olup, F. Goppelsroeder tarafından 1891 yılında gerçekleşmiştir. 1950’ lerin sonlarında, organik yarı iletkenler araştırmaların odak noktası olmuştur. Yarı iletken polimerler “kovalent organik polimerler”, “yük-transfer polimerleri”, “organometallik polimerler”, “hidrojen-bağlı polimerler”, ve “karışık polimerler” olarak adlandırılmıştır. 1964 yıllarının ortalarındaysa polimerden süper iletken sentezi teorik olarak irdelenmiş ve polien zinciri ile siyanür’e dayalı bir model öne sürülmüştür (Greene.R, 1975).

Şekil 2.1.1’de iletken polimerlerin iletkenliklerinin metal, yarı iletken ve yalıtkanlarla karşılaştırılması yapılmıştır ve iletken polimerlerin iletkenliğinin geniş bir aralığa yayıldığı görülmüştür. İletken polimerlerin, kolay işlenmeleri, esneklikleri, estetik görünümleri, hafiflikleri ve kimyasal açıdan inert olmaları onları üstün kılmaktadır. Metaller de elektriksel iletkenliği yüksek, üstün mekaniksel özelliklere sahiptirler. Ancak metaller, polimerlerden daha ağırdırlar, pahalıdırlar ve polimerler gibi kolayca şekillendirilemezler. Ayrıca kolay korozyona uğradıkları için kullanımları sınırlıdır (Saçak, 2006).



Şekil 2.1.1. Bazı iletken polimerlerin metal, yarı iletken ve yalıtkanlarla karşılaştırılması (Karban 2005).

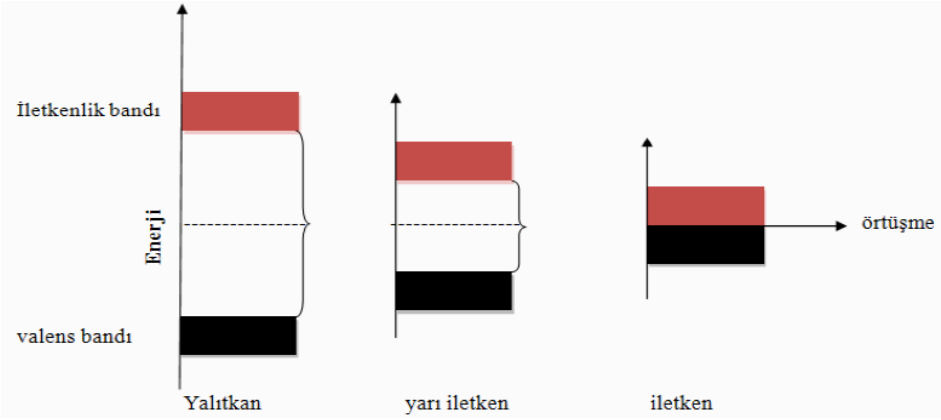
Metallerin elektriksel iletkenlikleri ve mekaniksel özelliklerini, polimerlerin özellikleriyle birleştirerek bir tek malzemede toplayabilmek her zaman ilgi çeken bir araştırma konusu olmuştur. Bu amaçla yapılan ilk yaklaşımlar polimerlerin uygun iletken maddelerle karışımlarının hazırlanmasına yöneliktir. Denenen yollardan birisi polimerlere metal tozları gibi parçacıkların katılması ve iletkenliğin polimer örgüsüne sokulan metal faz üzerinden sağlanması olmuştur. Polimer içerisinde uygun bir tuz çözüp iyonik iletkenlikten yararlanmak bir başka yaklaşımdır. Bu değinilen iki yaklaşımda da polimerin kendisi yalıtkanlık özelliğini koruyarak iletkenliği sağlayan diğer bir bileşen için taşıyıcı faz işlevi yapar. Bir polimerin kendisinin doğrudan elektriği elektronlar üzerinden iletilebileceği ilk kez Poliasetilen üzerinde yapılan çalışmalarla anlaşılmıştır (Saçak, 2006).

2.2.İletken Polimerlerde İletkenlik Mekanizması

İletkenlik mekanizması band teorisi, doping prosesi, solition, polaron, bipolaron ve hopping süreci ile açıklanabilir.

2.2.1.Bant Teorisi

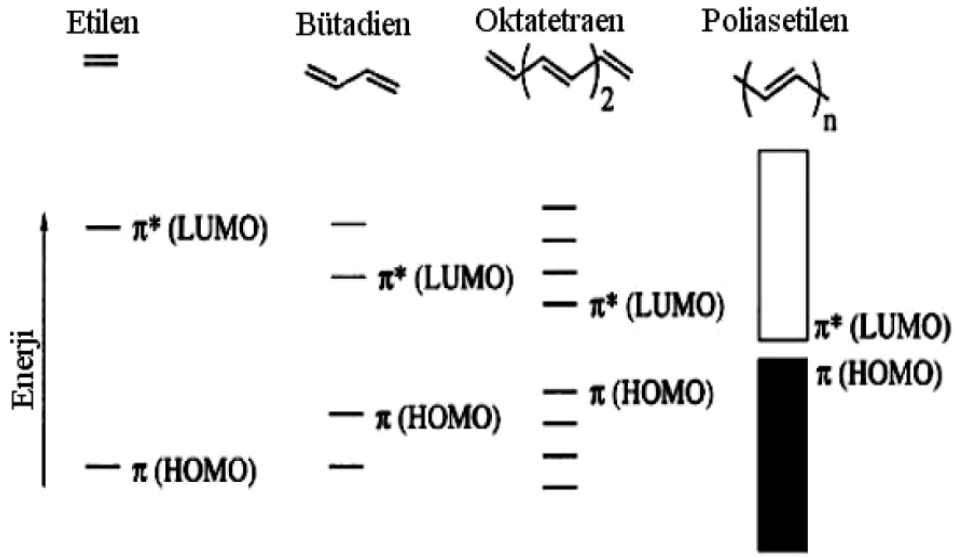
Elektriksel iletkenlik, ya elektrolitik ya da elektronik iletkenlik olmak üzere ikiye ayrılır. Elektrik akımının iyonlar yardımıyla iletilmesine elektrolitik iletkenlik; elektronlar yardımıyla iletilmesine ise elektronik iletkenlik denir. Metallerin iletkenliği elektronik iletkenliktir ve bu iletkenlik türü aşağıda verilen bant teorisi yardımıyla açıklanabilir. Bu teoride esas olan maddelerdeki dolu bant (valens elektronlarının bulunduğu bant) ile boş bant arasındaki enerji farkıdır. Bu enerjinin büyüklüğüne göre elektronlar dolu banttan boş banta geçebilmektedirler. Elektronların bu hareketi maddede iletkenliği meydana getirir. Elektronların dolu banttan boş banda geçebilme durumlarına göre maddeler yalıtkan, yarıiletken ve iletken özelliği gösterirler.



Şekil 2.2.1.1: Yalıtkan, yarıiletken ve iletkenin enerji aralığı gösterimi(Bredas J. L., 1985).

Bu teoride en düşük enerjili boş banda *iletkenlik bandı* (CB) ve en yüksek enerjili dolu banda da *değerlik bandı* (VB) denir. Bu bantlar arasındaki enerji farkı, *bant boşluğu* (E_g) olarak bilinir (Reynolds ve ark., 2008). Buna göre bir materyalin iletkenliği, kısmen dolu olan değerlik bandı ile iletkenlik bandı arasındaki boşluğun az veya sıfıra yakın olmasına bağlıdır. Yarı iletkenlerde iletkenlik bandı ile değerlik bandı arasındaki enerji boşluğu 1 eV – 4 eV arasındadır. Bu enerji, görünür bölgedeki

ışımanın enerjisine karşılık gelir (Bamfield P., 2001.) bu nedenle bu tür materyaller genellikle renklidir. Konjüge polimerlerin bant yapısı, π orbitallerinin zincir boyunca tekrarlanması ile oluşur. Bu teorinin, konjüge polimerlere uygulanışı, şekil 2.2.1.2' de gösterilmiştir.



Şekil 2.2.1.2: İletken polimerlerde konjügasyonun bant boşluğuna etkisi

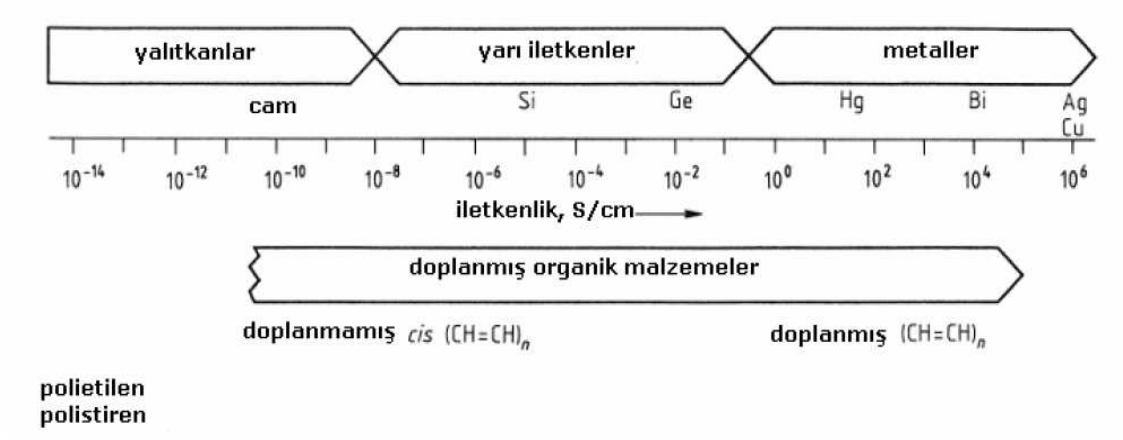
Bazı yalıtkan maddelerin iletkenlikleri üzerine sıcaklık veya voltajın etkisi band eşiği kavramıyla açıklanamaz. Bu nedenle maddelerin yalıtkan ve yarı-iletken şeklinde ayırımına band eşik enerjisinin büyüklüğü yeterli değildir. Yalıtkanlarda band aralığının yüksek olması, yalıtkanlar ve yarı iletkenler arasındaki farklardan yalnızca birisidir. (Saçak, 2006).

2.2.2.Doplama (Katkılama)

Bir polimere uygun yöntemlerle elektron verilmesine veya uzaklaştırılmasına *doplama* ya da *dop etme* denir. Değiştirme- taşıma komplekslerinin sodyum yada potasyum gibi elektron verici (*n* doplama, indirgenme) yada I_2, AsF_5, yada $FeCl_3$ gibi elektron alıcılar(*p* doplama, yükseltgenme) ile oluşmasıdır. Doplama amacıyla kullanılan kimyasal maddelere *dopant* adı verilir; Polimer sentezinde kullanılan dopantın türü polimerin iletkenlik düzeyini etkiler. Doplama yoluyla iletkenliğin sağlanabilmesi; polimerlerin değerlik elektron kabuğundaki elektronlar ya yükseltgen bir reaktifle

koparılabilir ve değerlik kabuğu pozitif hale gelir ya da indirgen bir reaktif ile boş iletkenlik bandına verilebilir. Bu işlemler, yükseltgenmeye karşılık gelen p-türü doplama, indirgenmeye karşılık gelen n-tipi doplama olarak adlandırılır.

Polimer doplanmış iletken halden doplanmamış yalıtkan hale karşıt iyonları içeriye ve dışarıya hareket ettirebilen elektriksel potansiyel uygulanmasıyla değiştirilebilir. Bu değiş tokuş, malzemelerin tekrar şarj edilebilen pillerde elektrotlarda yükün doldurulması ve boşaltılmasına karşılık gelir.



Şekil 2.2.2.1: Organik ve İnorganik Malzemelerin 300 K' deki İletkenliklerinin Karşılaştırılması ve Doplamanın Etkisi(Zhang ve ark. 2004).

Katkılama işlemi sırasında katkılanan moleküllerin hiçbirisi polimer atomları ile yer değiştirmez. Doping molekülleri yalnızca elektronların enerji kabuklarındaki geçişlerine yardımcı olur yani yük taşıyıcılarının konsantrasyonu artar(Şekil 2.2.2.1).

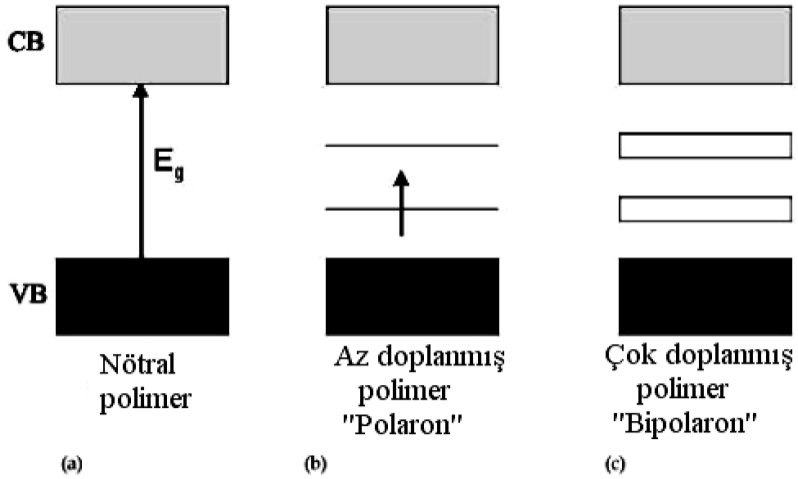
Polipirol, politiyofen, polianilin ve bunların türevleri olan bazı iletken polimerler kolayca doping/dedoping olma kabiliyetine sahiptir. Bunların içinden polipirol çevre şartlarına göre çok iyi kararlılık gösterebilir. Kimyasal ve elektrokimyasal oksidasyonla sulu ya da susuz çözeltide hazırlanabilir (Zhang ve ark., 2004).

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.

Konjuge zincirler ve zincirler içindeki yük transferi, konjugasyon hataları olarak adlandırılır. Bunlara solitonlar ve polaronlar adı verilir (Roth and Bleier, 1987). Bipolaronlar çiftleşmiş elektron içermektedir. Fakat bant içindeki enerji seviyeleri

elektronların iletkenlik bandına atlamasını kolaylaştırmaktadır. Polaronlar, bipolaronları oluşturmak üzere birbirlerini etkilerler. Bu durumda iki radikalin birleşmesi ile bipolaronlar oluşur.

Dopingleme düzeyinin ayarlanması ile polimerin doplanmamış (yalıtkan veya yarı iletken) hali ile tamamen doplanmış (yüksek iletken) hali arasındaki haller de kolaylıkla gözlenebilir (Şekil 2.2.2.2.).



Şekil 2.2.2.2. a) Doplanmamış b) Az Doplanmış c) Çok doplanmış iletken polimerlere ait bant modelleri (Roth and Bleier, 1987).

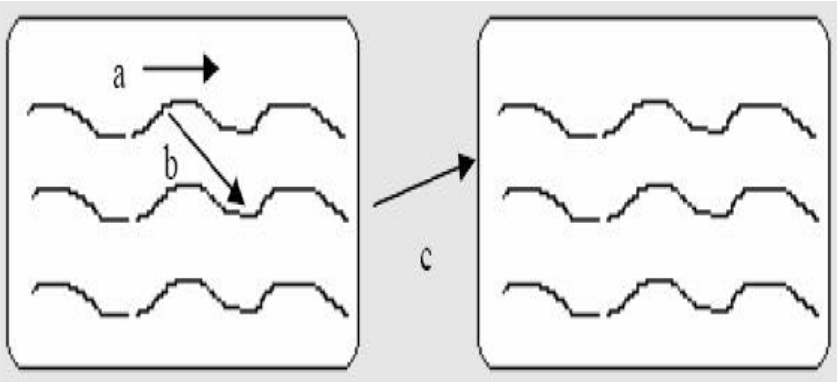
Elektrokimyasal dopingleme, doping yönteminin kontrol edilmesi için en uygun yoldur. Elektrokimyasal doping işleminde, elektrot, konjüge polimerden elektron alır veya polimere elektron verir ve aynı zamanda yük dengesi için, elektrolit içindeki karşıt iyonlar da polimer zincirine difuze olurlar (MacDiarmid ve Heeger,1979).

2.2.3. Atlama(Hopping) Olayı

Son yıllarda iletken polimerlerde iletkenliğin yalnızca uzun konjuge zincirler sayesinde oluşmadığını, fakat polimer zincirinde elektronik yükün hareketini açıklayan başka bir faktörün rol oynadığı görülmüştür. Buna *atlama (hoping)* olayı denilmektedir.

Polimer zincirde elektrik yükünün hareketi üç şekilde gerçekleşir.

1. Kristal bir yapıda zincir üzerinde,
2. Kristal bir yapıda zincirden zincire,
3. Amorf bir bölgede zincirden zincire.



a) Zincir üzerinde yükün taşınması, b) Zincir arasında yükün taşınması, c) Partiküller arasında yükün taşınması.

Şekil 2.2.3.1 Polimer zinciri üzerindeki elektrik yüklerinin hareketi(Karban 2005).

2.3.İletken Polimerlerin Sentezi

İletken polimerlerin sentezi için tek bir yöntem olmamakla birlikte, hepsinde en önemli nokta π-elektron konjügasyonunun arttırılmasıdır. İletken polimerlerin, iletkenlik, çözünürlük ve işlenebilir gibi mekanik, fiziksel ve kimyasal özelliklerinde değişiklikler yapmak için çeşitli yöntemler kullanılmaktadır. İletken polimerleri sentezlemek için kullanılan yöntemler;

- Kimyasal polimerizasyon
- Elektrokimyasal polimerizasyon
- Fotokimyasal polimerizasyon
- Emülsiyon polimerizasyon
- Metatez polimerizasyon
- Katıhal polimerizasyonu
- Plazma polimerizasyonu
- Piroliz
- Çözünür precursor polimerizasyonu

İletken polimerlerin sentezinde, başlangıçta kullanılan monomerler sonuçta oluşan polimerin yapısında korunabilen tipik aromatik veya çoklu konjuge bağ yapısına sahiptirler. Örneğin asetilenin polimerizasyonu sonucu konjuge etilen birimlerini 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 (Turaç, 2010).

Kimyasal polimerizasyon, monomerlerin katyon radikallerine yükseltgendikten sonra diğer bir katyon radikal ile dikatyon oluşturmaları ile gerçekleşir. İletken polimerler, kimyasal olarak iki yöntemle sentezlenebilirler. 1) demir(III)klorür ($FeCl_3$) veya diğer geçiş metalleriyle monomerin yükseltgenmesi, 2) 2,5-dihaloheterohalkalı bileşiklerin nikel katalizli Grignard bağlanması ile gerçekleşir (McCullough, 1998).

Elektrokimyasal yöntem basit olması ve elektrot yüzeyinde hızlı polimerizasyon gerçekleşmesi nedeniyle diğer yöntemlerden daha çok tercih edilir. Bunun yanında katkı iyonu olarak geniş bir anyon ve katyon seçeneği ortaya koymaktadır. Eğer polimerin bol miktarda elde edilmesi gerekiyorsa kimyasal polimerizasyon tercih edilen bir yöntemdir. Ancak polimerik ürünün; polimer film elektrot, ince tabakalı bir sensör ya da mikro teknolojiye yönelik bir kullanımı amaçlanıyorsa elektrokimyasal sentez tercih edilir. Çünkü yükseltgenme için uygulanan potansiyelin kontrol edilebilir olması, sentezin her aşamasının kontrol edilebilmesine olanak sağlar ve bu özellik sayesinde kaliteli bir film elde edilebilir. Ayrıca elektrokimyasal sentezde, yükseltgenme anot olarak seçilen bölgede gerçekleştiğinden, ürün de aynı bölgede birikir ve böylelikle ürünün istenilen noktada oluşması sağlanabilir (Chandrasekhar, 1999).

Elektrokimyasal polimerizasyon üçlü elektrot sistemi ve destek elektrolit içeren tek ya da çift bölmeli hücrelerde gerçekleştirilir (Kumar and Scharma, 1998). Elektrokimyasal polimerizasyonda monomer, uygun bir çözücü ve destek elektrolit ile birlikte elektroliz hücresine konarak elektroliz edildiğinde elektrot yüzeyinde polimer oluşmaktadır(Turaç, 2010). Uygun bir akım-gerilim kaynağı kullanılarak elektrokimyasal polimerizasyon işlemi potansiyostatik, galvanostatik ve potansiyodinamik olarak gerçekleştirilebilir. Kullanım alanına bağlı olarak bu 3 yöntemden biri tercih edilebilir. Genellikle potantiyostatik koşullar ince filmler elde edebilmek için, galvanostatik koşullar ise kalın filmler elde edebilmek için kullanılır (Kumar and Scharma, 1998). İletken polimerlerin sentezinde elektrokimyasal polimerizasyon kimyasal yönteme göre daha çok tercih edilir. Bunun en önemli nedenleri tepkime oda sıcaklığında gerçekleşir, uygulanan gerilim veya akım

değiştirilerek film kalınlığı kontrol edilebilir, polimer filmleri doğrudan elektrot yüzeyinde oluşturulur, homojen filmler elde edilir, istenen iyon ile polimer doplaması, film oluşumu ile eş zamanlı olarak gerçekleştirilebilir, kopolimer ve aşı kopolimerleri elde edilir, saflaştırma işlemlerine gerek yoktur.

Fotokimyasal polimerizasyon, güneş ışığı varlığında fotonların polimerizasyon reaksiyonunu başlatması ile gerçekleşir. Fotonlara duyarlı rutenyum (II) kompleksleri varlığında pirol polimerleştirilmiştir. Ru (I) ve Ru (II)'e bir elektron transferi ile yükseltgenme ve polimerizasyon başlar. Benzo(c)tiyofenin fotopolimerizasyonu CCl_4 ve tetrabutilamonyum bromit kullanılarak asetonitril çözeltisinde gerçekleştirilmiştir (Kumar and Scharma, 1998).

Plazma polimerizasyonu ise 50-100 Å kalınlığında çok ince tabakalar elde etmek için kullanılır. Elektrik deşarjı düşük sıcaklıkta "soğuk" plazma yaratmak için kullanılmaktadır. Metatez polimerizasyonda ise polimerde bulunan tüm çift bağlar kırılır. Metatez polimerizasyon üç sınıfa ayrılır. Bunlar; sikloolefin zincir açan metatez, osiklik ya da siklik metatez ve olefinlerin metatezidir. Piroliz ise polimerdeki heteroatomu elimine etmek için ısıtma işlemi yapılan ve aromatik yapılar elde edilen eski bir polimerizasyon tekniğidir. Polimerin hidrolizi sonucu elde edilen ürün piroliz koşullarına bağlı olarak film, toz ya da fiber olabilir.

İletken polimerler aynı zamanda zincir polimerizasyonu, kimyasal buhar biriktirmesi, katıhal polimerizasyonu ve çözünür precursor polimer hazırlama teknikleri ile de sentezlenebilir. Ancak bu tekniklerin çoğu zaman alıcıdır ve pahalı reaktifler gerektirir (Kumar and Scharma, 1998).

2.4.İletken polimerlerin kullanım alanları ve uygulamaları

İletken polimerlerin ilginç özellikleri sadece kimya alanında değil fizik ve malzeme bilimi gibi diğer alanlarda çalışan pek çok bilim adamının da dikkatini çekmiştir. İletken polimerler elektrokromik cihazlar (Tarkuç ve ark., 2007; Çamurlu ve ark., 2008; Ak ve ark., 2007; Zhang ve ark., 2010; Chen ve ark., 2010; Ma ve ark., 2008), güneş pilleri (Lanzi ve Paganin, 2010; Kim ve ark., 2010), nanoyapılar (Xia ve ark., 2010), biyosensörler (Tuncagil ve ark., 2009; Malhotra ve ark., 2006), ilaç salınım sistemleri (Svirskis ve ark, 2010; Geethan ve ark.., 2006), DNA sentezi (Ner ve ark, 2010), enzim tutuklama (Şahmetlioğlu ve ark., 2006; Yıldız ve ark., 2007),

elektrobiriktirme (Dong ve ark., 2009), fotovoltaik cihazlar (Kim ve ark., 2009), bilgisayar yazıcıları (Yoshioka ve Jabbour, 2006), ışık yayan diyotlar (Harkema ve ark., 2010; Kumar ve ark., 2009: Liu ve ark., 2010), korozyon (Hür ve Bereket, 2009; Hür ve ark., 2007; Özçiçek Pekmez ve ark, 2009) ve şarj edilebilir piller (Weng ve ark., 2009; Zhan ve ark.; Chang ve ark., 2005) gibi bir çok uygulama alanında kullanılmaktadırlar.

İletken polimerlerin kullanıldığı alanlar arasında elektrokromik cihazların tasarlanması ve elektrokromik özeliklerinin incelenmesi ilk sıraları alır. Yüksek performanslı ve düşük maliyetli malzemelere olan ihtiyaç görüntü teknolojisinin gelişimi ile gün geçtikçe artmaktadır. Bu amaca yönelik olarak; tungsten oksit (WO_3) ve iridyum oksit (IrO_2) (Doutremont-Smith, 1982) gibi inorganik malzemelerdeki elektrokromik özellik 30 yıl önce keşfedilmiş (Granqvist, 2000; Granqvis ve ark.;2003) ve elektrokromik cihaz çalışmaları üzerinde birçok araştırma yapılmıştır. Ancak bu tür inorganik elektrokromik malzemelerin pahalı olmalarının yanı sıra her türlü rengin elde edilememesi gibi dezavantajları vardır. Bu sorunların çözümü açısından bakıldığında, maliyetin düşürülmesi, elde edilen malzemenin birden fazla alanda kullanılabiliyor olması, malzemelerin kolay üretilebilmesi, uzun ömürlü olmaları ve farklı uygulama metotlarına olanak sağlayabilecek nitelikle olmaları açısından düşünüldüğünde iletken polimerlerin görüntü cihazlarında kullanılması bu gereksinimleri karşılama bakımından büyük önem taşımaktadır. Bütün bu nedenler göz önüne alındığında polimerik malzemeler daha az kararlı olmakla beraber yapılarında gerçekleştirilebilecek değişiklikler nedeni ile renk çeşitliliğine sahiptirler. İletken polimerlerin elektrokromik cihazlarda aktif katman olarak kullanılması, hızlı değişim zamanları (Sapp ve ark.; 1998; Kumar ve ark,; 1998), yüksek optik kontrast (Groenendaal ve ark,; 2003), işlenebilirlik (Sönmez ve ark,; 2005) ve band aralığının kolaylıkla ayarlanabilmesi (Schwendeman ve ark,; 2002) gibi avantajları sayesinde yaygınlaşmıştır.

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

Polimerik ışın yayan diyotlar (PLEDs), (Burroughes ve ark.,1990) tarafından yapılan ince poli(p-fenilenvinilen) tabakalı elektrolüminesansın keşfinden beri çok ilgi çeken bir konu olmuştur. İletken 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 laptoplar, küçük el yapımı cihazlar, büyük panel göstericiler ve el bilgisayarı 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.

Son birkaç yıldır iletken polimerler güneş enerjisi malzemesi olarak kulanım alanları bulmaya başlamıştır. Dördüncü kuşak güneş pilleri olarak da adlandırılan karma (komposit) güneş pilleri, polimerlerle nanoparçacıkların karıştırılmasıyla elde edilen tabakaların üst üste yığılmasıyla oluşturulmaktadır. Güneş pilleri, PLEDs gibi yarı iletken malzemelerden yapılmalarına rağmen çalışma prensipleri PLEDs'ın çalışma prensibinin tam tersidir. PLEDs elektrik akımını ışığa dönüştürürken, güneş pilleri üzerine düşen ışığı elektrik akımına çevirir (Zengin ve ark, 2007). İletken polimerlerin kullanıldığı çeşitli sensörler hem kimyasal hem de biyolojik kullanım için üretilmektedir. Çözeltideki gaz ya da iyonun tespiti için uygun türlerin tutuklanması ile iletken polimerler sensör olarak kullanılmaktadır (Hwang ve ark, 1993). Çeşitli organik maddelerin buharlarına maruz bırakılan iletken polimer filmlerinin iletkenliklerinde azalmalar görülmektedir. Tekrar hava ile temas ettirilen filmlerin iletkenliklerinin tekrar eski değerlerine ulaştıkları görülmüştür. İletkenlikteki değişme de muhtemelen polimer filminin içerdiği nem miktarındaki değişmeden kaynaklanmaktadır. Nem ve gaz sensörleri bu şekilde tanımlanır. 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). Ayrıca bazı iletken polimerlerin asidik ve bazik ortamlardaki akım, direnç vb. özellikleri incelenerek bu maddelerin pH sensörü olarak kullanılabilecekleri gösterilmiştir (Kaempgen and Roth, 2006).

Korozyon, metallerin veya metal alaşımlarının çevresiyle verdikleri kimyasal ve elektrokimyasal bir reaksiyonun sonucudur (Marek, 1987). Metalden yapılmış bütün malzemeler korozyondan etkilenebileceği gibi, önlem alınmadığında ekonomik açıdan olumsuz etkiler doğurur (Brumbaugh, 1999). İletken polimerler korozyonu önlemeye yönelik koruyucu tabakalar olarak metalik yüzeyleri kaplamada kullanılabilirler.

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 ve ark, 2010; Korkut Ozaner ve ark ,2010).

Elektrokimyasal enerji depolama sistemleri olan bataryalar teknik uygulamalarda önemli role sahiptir. Bilgisayarlar, iletişim cihazları, elektrikli araçlar, uzay araçları ve laboratuar ekipmanları gibi birçok uygulama alanına sahiptir. Ayrıca taşınabilir cihazlar, uzaktan kontrol ve solar güç uygulamalarında da çok büyük öneme sahiptir. Bu nedenle günümüzde yüksek enerji yoğunluğu ve güce sahip bataryalara ihtiyaç duyulmaktadır. Bu uygulama alanlarından biri de iletken organik polimerlerin şarj edilebilir bataryalarda elektrot olarak kullanılmasıdır (Köylü Tokgöz, 2008). İletken polimerlerin elektrokimyasal yöntemle tersinir bir şekilde katkılanabilme yeteneği bu elektroaktif materyali şarj edilebilir bataryaların yapımına kullanılabilir duruma getirmektedir (Turaç, 2010). Polimerlerin spesifik şarjlarının teorik değerleri metal oksit elektrotlarla karşılaştırılabilir fakat bu değerler bataryalarda kullanılan normal metal elektrotlarının bir çoğuna göre yüksek değildir. Bu nedenle klasik batarya tasarımlarında iletken polimer pozitif elektrot olarak lityum, sodyum, magnezyum, çinko gibi negatif elektrotlara karşı kullanılmaktadır (Köylü Tokgöz, 2008). Islak ve kuru olarak tanımlanan şarj edilebilir piller iletken polimerlerden yapılmıştır. Fakat şarj edilebilir pil yapımlarında sulu ortamdaki elektrolitlerin iyonik iletkenliğinin susuz elektrolitlere göre daha büyük oluğu gibi avantajları vardır. Genel olarak sulu elektrolitlerle yapılan çalışmalarda, susuz elektrolitlere göre daha küçük potansiyel ve daha düşük enerji yoğunluğu gerektirmektedir (Weng ve ark ,2009; Zhan ve ark., 2008; Chang ve ark., 2005)

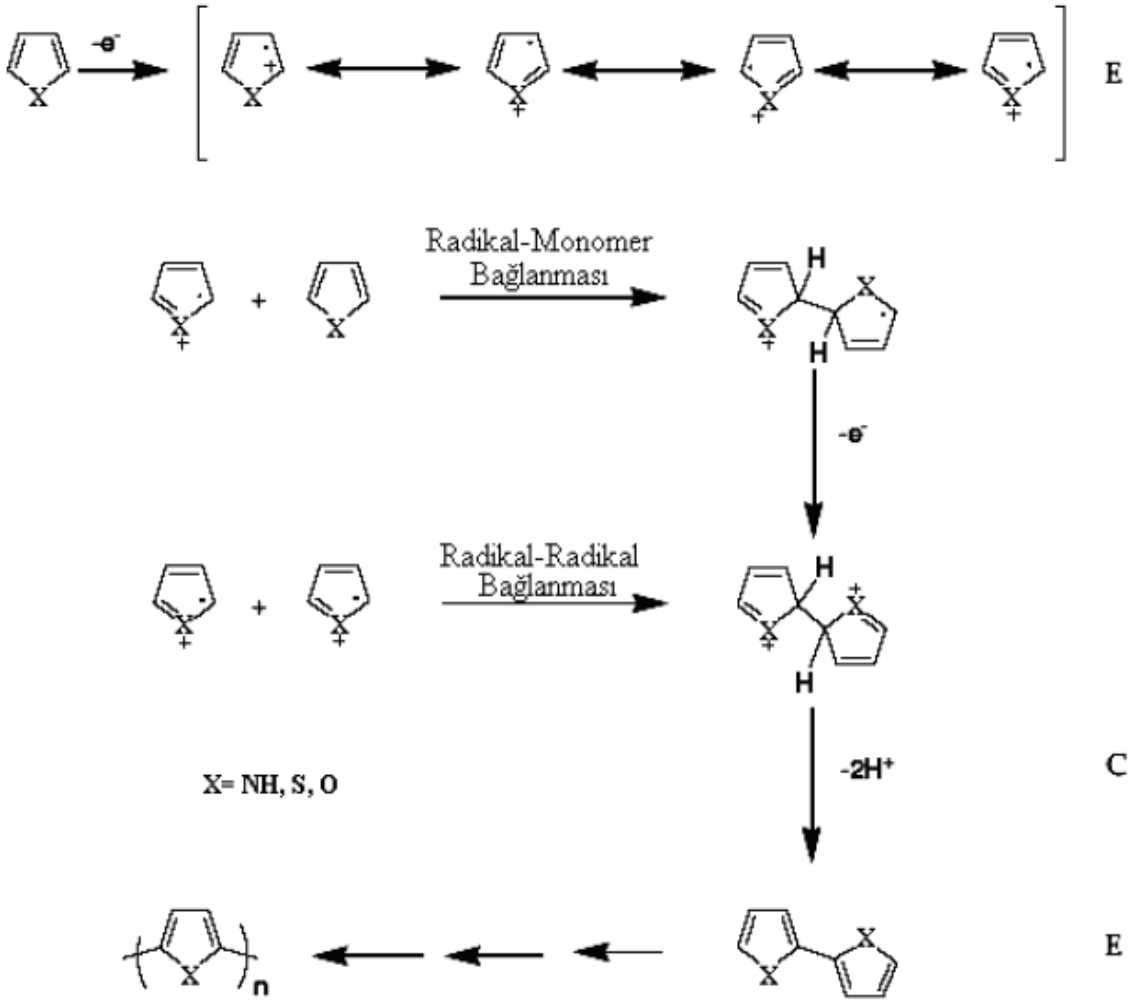
Organik elektrokromik materyaller arasında iletken polimerler, renk verimliliğinin çok iyi olması, hızlı renk değiştirme kapasitesi, aynı materyale ait pek çok rengin meydana gelmesi ve kimyasal yapının modifikasyonuyla bant boşluğu değerlerinin ayarlanabilmesi gibi birçok avantajından dolayı inorganik bileşiklere göre daha

üstündür. Polimerik elektrokromikler son 10 yıldır çok yoğun bir şekilde çalışılmasına rağmen, onların endüstrideki kullanımları çok fazla yaygınlaşmamıştır. Bu materyallerin ticari uygulamaları için yüksek kararlılık, hızlı bir şekilde yanıt verme, optik yoğunluk değişimleri, yüzde geçirgenlik ve lüminesans değişimleri, düşük güç gereksinimi, yüksek verimlilikte renk değişimi ve renk ayarı için kolay kimyasal yapı modifikasyonu gibi bazı önemli parametreler söz konusudur.

İletken polimerler üzerine çeşitli alanlarda yapılan çalışmalar devam etmektedir. Bu çalışmalardan bazıları: sensör yapımında; gaz sensörü, pH sensörü (Talaie, 1997), biyosensör ,elektronik devrelerde; p-n eklemleri, transistör ve bilgi depolamak için hafıza elemanı (DRAM), ışık yayan diyotlar (LED) (Liu ve ark., 1997), mikroişlemciler, Schottky diyodu, elektrik devrelerinde, yeniden doldurulabilir polimerik piller (Mac Diarmid ve ark., 1987) fotokorozyonların önlenmesinde, amperometrik tayinlerde, elektrokataliz olarak ve televizyonlarda ekran malzemesi olarak , iletken teller, antielektrostatik kaplamalar olarak sıralanabilir.

2.5. Elektrokimyasal polimerizasyonun mekanizması

Şekil 2.5.1’ de tiyofen, pirol, furan, selenofen gibi heterohalkaların anodik bağlanma yoluyla elektrokimyasal polimerizasyonuna ait reaksiyon mekanizması verilmiştir. İlk elektrokimyasal adımda (E), monomer yükseltgenerek radikal katyon haline dönüşür. Elektron-transfer reaksiyonunun, monomerin çözeltiden difüzyonuna göre daha hızlı olması nedeniyle, oluşan yüksek derişimdeki radikaller, sürekli olarak elektrot yüzeyi yakınında bulunurlar. İkinci adım, bağlanmanın iki farklı yolla ilerlemesi nedeni ile biraz karmaşıktır. Bağlanma, ya iki radikal katyonun birleşmesi ile ya da heterohalkalı monomere radikal katyonun eklenmesi ile ilerler. Aromatik yapının tekrar kazanılması kimyasal basamak ile gerçekleşir (C). Uygulanan potansiyel nedeni ile dimer, monomere göre daha kolay yükseltgenerek, radikalik hale gelir ve polimerizasyon bu şekilde devam eder. (Pagani ve ark., 1993; Audebert ve ark., 1995). Elektrokimyasal polimerizasyon, genel bir (ECE)n mekanizmasına göre ilerler.



Şekil 2.5.1. Heterohalkalı bileşiklerin elektropolimerizasyonuna ait reaksiyon mekanizması

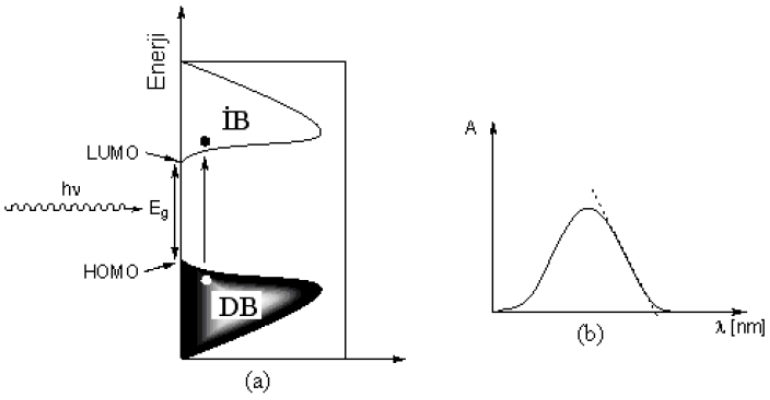
2.6. Elektropolimerizasyonda monomer yapısı ve substituent etkisi

Farklı uygulamalar için, heteroatom içeren iletken polimerlerin sentezinde, substitüsyon çok önemlidir. Polimerin yan zincirindeki substitüentin karakteri (elektron alan-akseptör veya elektron veren-donör) ve pozisyonu, polimerin çözünürlüğünü, bant boşluğunu, iyonik iletkenliğini, morfolojisini ve diğer bileşiklerle kompozit oluşturabilme özelliğini etkiler. Heteroatom içeren polimerlerin, yapısındaki elektronegatif S, N ve O gibi atomlar sebebiyle zincirler arası etkileşim çok fazladır ve bu nedenle çözünürlükleri düşüktür. Ancak bu tür monomerler 3 pozisyonlarından uzun alkil zincirleri ile substitüe edilirlerse, polimerizasyon sonunda, zincirler arası mesafe artacağından dolayı, çözünürlük artar.

Substitüent yükseltgenme potansiyelini etkilediği için, molekülün temel hal enerji seviyesini ya düşürür ya da arttırır ve buna bağlı olarak bant boşluğu değeri de değişir. Örneğin; politiyofenin bant boşluğu değeri 2.0 eV iken, tiyofenin 3,4 pozisyonlarından etoksi grupları ile substitüe edilmesi ile oluşan, poli(3,4-etilendioksitiyofen) (PEDOT)' in bant boşluğu değeri 1.6 eV' dur (Reynolds ve Irvin, 1998).

2.7. İletken Polimerlerin Optik Absorpsiyon ve Elektrokimyasal Özellikleri

Doğadaki tüm moleküller, kızıl ötesi bölgeden (IR), mor ötesi bölgeye (UV) kadar olan ışığın belli bir bölgesiyle etkileşim halindedirler (Rohatgi, 1978). Band boşluğu değerleri 0,5 eV dan 4 eV'a kadar değişen yarı iletken konjuge polimerlerin çoğunluğu görünür bölge ışığından etkilenir. Işık yeterli bir enerjiyle molekül tarafından absorplandığında [Şekil 2.7.1. (a)] görüldüğü gibi bir elektron temel hal enerji bandından (HOMO) uyarılmış hal enerji bandına (LUMO) geçer.

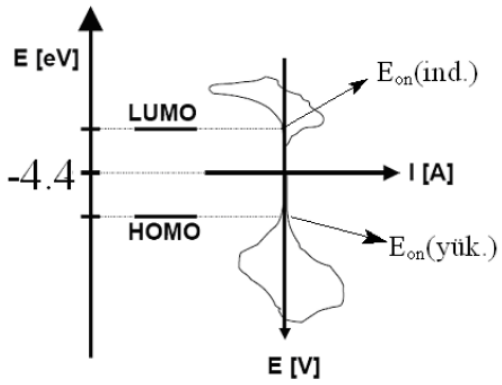


Şekil 2.7.1. (a) Moleküldeki temel hal enerji seviyesindeki elektronun ışık absorpsiyonu sonucunda uyarılmış hal geçişi (b) bu geçiş sırasında meydana gelen absorpsiyon bandı (Watkins).

Organik elektronik sistemlerde kullanılması düşünülen moleküller için en önemli parametrelerden birisi bu moleküllerin HOMO-LUMO enerji düzeylerinin belirlenmesidir (Watkins, 1974). Bir elektronu HOMO'dan LUMO seviyesine uyarmak için gerekli olan en düşük enerji (en yüksek dalga boyuna sahip ışın) optik band boşluğu değerine (*Eg'*)eşittir. İletken polimerde bant boşluğunun artışı ya da azalışı absorpsiyon

spektrumunda mavi bölgeye ya da kırmızı bölgeye kaymalara neden olur. Uyarılmış hale geçen elektron ise temel hale geçerken ışımalı ya da ışımasız olarak geri döner.

Şekil 2.7.2'de ise molekülde meydana gelen yükseltgenme ve indirgenme potansiyellerinin enerjitik olarak karşılıkları verilmiştir. Burada Eon(ind.) döngüsel voltamogramda moleküle ait indirgenme pikinin başlangıç noktasının potansiyel değeri, Eon(yük.) ise döngüsel voltamogramda moleküle ait yükseltgenme pikinin başlangıç noktasının potansiyel değerini verir.



Şekil 2.7.2. Molekülde meydana gelen yükseltgenme ve indirgenme potansiyellerinin enerjitik olarak karşılıkları. (van Mullekom, 2001).

2.8. Donör-Akseptör Tipi İletken Polimerler ve Uygulamaları

Düşük bant boşluğu donör-akseptör polimerleri, küçük bir potansiyel aralığında çok çeşitli elektronik hallere (-p tipi veya –n tipi) ulaşabilme yeteneklerinden dolayı önemlidirler. Güçlü bir donör molekülün HOMO enerji düzeyinin yüksek, bir akseptörün ise LUMO enerji düzeyinin düşük olması istenir. Güçlü bir donörün, güçlü bir akseptörle kombine edilmesi ile bant boşluğu daha az olan konjüge polimerler elde etmek mümkündür (van Mullekom, 2001). Bu tür polimerler, elektrokromikler, fotovoltaikler ve polimerik ışık yayan diyotlar (PLED) da kullanılırlar.

Özellikle elektrokromik materyallerde, polimer zinciri üzerinde elektro-donör ve elektro-akseptör grupların bulunması, farklı elektronik geçişleri sağlayacağından, uygulanan pozitif ve negatif potansiyel ile çok geniş bir renk skalasının polimer filmi üzerinde görülmesi mümkündür (Sönmez, 2005).

2.8.1. Elektrokromik Polimerler

Elektrokromizm, dışarıdan uygulanan bir elektrik potansiyeli yardımıyla bileşiklerin renklerinde, tersinir olarak meydana gelen değişiklik olarak tanımlanır**.** Elektrokromizm terimi ilk olarak 1961'de Platt tarafından kullanılmıştır (Platt, 1961). Platt, organik çözücüler kullanarak çözdüğü organik boya moleküllerinin bir elektrik alan altındaki optik soğurmalarının değişimini tarif etmek için bu terimi kullanmıştır. 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 birçok firma her tür amaca uygun elektrokromik cam üretmeye başlamıştır (Lampert, 2004).

Co, Cr, Fe, Ir, Mo, Mn, Nb, Ni, Rh, Ta, Ti, V ve W gibi bazı metallerin oksitlerine bir elektrik alan yardımıyla H^+ veya Li^+ iyonları katkılanırsa, bu metal oksitler tersinir bir renklenme gösterirler. Elektrokromik filmin hangi renk olacağı; kullanılan metal oksite, metal oksitin içine sokulan iyona ve filmin yapısına bağlıdır. Örneğin titanyum dioksite (TiO_2) H^+ sokulursa mavi renklenme, Li^+ sokulursa gri renklenme gözlenir. Diğer taraftan, amorf haldeki niobyum pentoksit kahverengi renklenme gösterirken kristal haldeki niobyum pentoksit mavi renklenme gösterir. Yani, filmin kristal yapısı da renklenmeyi etkiler (Reynolds,1998).

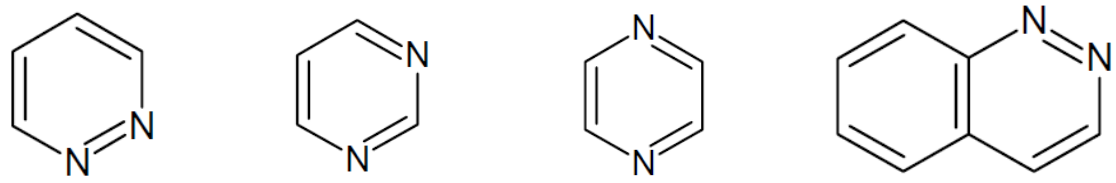
Elektrokromik polimerlerin optiksel özellikleri spektroelektrokimya ile incelenir. Bu elektrooptik değişmeler, görünür bölge spektrumunda, materyalin taranması sırasında uygulanan potansiyelin değişmesiyle, renklerin oluşması sonucu meydana gelir. Bunun için polimer, ITO yüzeyine elektrokimyasal polimerizasyon yöntemi ile kaplanır ve sonra polimer filminin absorpansı, uygulanan her voltaj değeri için dalga boyunun bir fonksiyonu olarak ölçülür.

Elektrokromik araçlarla ilgili ilk çalışmalar, tugstentrioksit (WO_3) ve iridyumdioksit (IrO_2) (Granqvist, 1999) gibi inorganik bileşiklerle başlamıştır. Daha sonra ise viyolojenler, metaloftalosiyaninler ve iletken polimerler gibi organik materyaller elektrokromik uygulamalarda daha önemli hale gelmiştir (Sönmez ve ark., 2005; Schwendeman ve ark., 2002). Organik materyallerin en büyük avantajlarından biri elektrik akımı verildiğinde farklı yükseltgenme ve indirgenme basamakları arasında bu materyallere ait farklı renklerin gözlenebilmesidir (Sichel ve ark., 1977; Argun ve ark. 2004). Organik elektrokromik materyaller arasında ise iletken polimerler, renk verimliliğinin çok iyi olması, hızlı renk değiştirme kapasitesi, aynı materyale ait pek

çok rengin meydana gelmesi ve kimyasal yapının modifikasyonuyla bant boşluğu değerlerinin ayarlanabilmesi gibi birçok avantajından dolayı inorganik bileşiklere göre daha üstündür. Polimerik elektrokromikler son 10 yıldır çok yoğun bir şekilde çalışılmasına rağmen, onların endüstrideki kullanımları çok fazla yaygınlaşmamıştır. Bu materyallerin ticari uygulamaları için yüksek kararlılık, hızlı bir şekilde yanıt verme, optik yoğunluk değişimleri, yüzde geçirgenlik ve lüminesans değişimleri, düşük güç gereksinimi, yüksek verimlilikte renk değişimi ve renk ayarı için kolay kimyasal yapı modifikasyonu gibi bazı önemli parametreler söz konusudur.

2.9.Benzo[c]Sinnolin

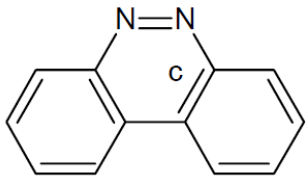
Sinnolin (Benzo[c]piridazin), benzen halkasının piridazin halkasına kaynaşmasıyla oluşan hetero halkalı bileşik olan diazin türevidir. Diğer az kullanılan isimleri 1,2- benzodiazin, 1,2-diazanaftalin, 3,4-benzopiridazindir(Şekil 2.9.1).



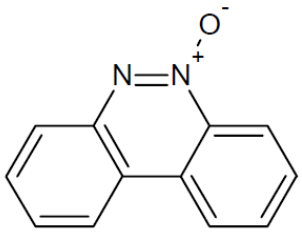
Piridazin (1, 2-diazin) | Pirimidin (1, 3-diazin) | Pirazin (1, 4-diazin) | Sinnolin

Şekil 2.9.1. Diazin türevleri ve sinnolin

Sinnolin halkasına bir benzen halkasının kaynaşması sonucu oluşan üç halkalı sinolin türevleri benzosinnolin olarak adlandırılır. Benzo[c]sinnolin ilk kez Teauber tarafından 2,2’ dinitrobifenilin metanolde sodyum amalgamı ile indirgenmesinden elde edilmiştir. 2-Amino-2’-nitrobifenil, derişik bazlar (NaOH, NaOMe veya benziltrimetilamonyumhidroksit) ile etkileştirilerek benzo[c]sinnolinin-N-oksite dönüştürülmüştür (Muth ve ark., 1960) ve türevleri hazırlanmıştır (Corbett 1961, Barton 1964).



Benzo[*c*]sinnolin



Benzo[c]sinnolin-N-oksit

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

1979 yılında Laviron, benzo[*c*]sinnolinin pH=8,70'de Britton Robinson tamponunda, 0,1 M NaCl destek elektroliti kullanarak sulu ortamda CV çalışmaları yapmıştır. CV'de simetrik dalga gözlediği için adsorpsiyondan süphelenmiş ve adsorpsiyon parametreleri incelemiştir.

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

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

ortamında pH11,0'da -0,8 V civarında anodik ve katodik pikler gözlemişler ve indirgenmenin iki elektronlu tersinir bir indirgenme olduğunu belirtmişlerdir.

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

3. MATERYAL ve METOD

3.1. Deneylerde Kullanılan Kimyasal Maddeler, Aletler ve Cihazlar

3.1.1 Kimyasal Maddeler

Çalışmalar sırasında kullanılan kimyasal maddeler, temin edildikleri firma ve saflık dereceleri belirtilerek, Çizelge 3.1.1.1'de verildi.

Çizelge 3.1.1.1. Kullanılan kimyasal maddeler, temin edildikleri firma ve saflık dereceleri

Kullanılan Kimyasal Maddeler	**Temin Edildiği Firma**	**Saflık**
Azot gazı	Bursan A.Ş.	% 99,99
Metilen klorür	Sig-aldrich	%99
Nitrobenzen	Merck	%99
Dimetilsülfoksit	Merck	%99
Dimetilformamid	Merck	%99
Vinil ferrosen	Aldrich	%97

3.1.2 TBAP'ın Sentezi

Bu çalışmada susuz ortamda elektrolitik iletkenliği sağlamak amacıyla tetra-n-butil amonyum perklorat (TBAP) farklı çözücü ortamlarında çözülerek kullanıldı. TBAP, perklorik asitin (Aldrich) tetra-n-butilamonyum hidroksit (Fluka) (% 40 lık sulu çözeltisi) ile tepkimesi sonucu elde edildi. Destek elektrolit tuzu 1:9 oranında su-etil

alkol karışımında kristallendirilerek yüksek vakum altında 120^{o}C'de 12 saat kurutulup azot atmosferinde saklandı.

3.1.3.Elektrotlar

Elektrokimyasal deneylerde, çalışma elektrodu olarak indium tin oksid (ITO) kaplı cam elektrot, referans elektrodu olarak Ag tel elektrot ve karşıt elektrot olarak Pt tel elektrot kullanıldı. Çalışma elektrodu olarak kullanılan 7x50x0,7 mm SiO_2 pasifleştirilmiş tek yüzeyi kaplı CG-411N-CUV nolu indium tin oksid (RS=4-8Ω) elektrodu kullanmadan önce ultrasonik banyoda önce metanolde sonra çalışılacak çözücüsü içerisinde sondikasyon yapıldı ve daha sonra çalışılacak çözücüye daldırılıp kurutulduktan sonra kullanıldı. Empedans ölçümlerinde ise çalışma elektrodu olarak Pt disk (A=7.85x10^{-3} cm^{2}) elektrodu kullanıldı.

3.1.4. Kullanılan Cihazlar



Şekil 3.1.4.1. Spektroelektrokimyasal çalışmalarda kullanılan hücre

Deneylerde kullanılan potansiyostat Ivium Compctstat'dır. Bu sistemde, deneye başlamadan önce hazırlanan çözeltilerden gaz geçirilmesi ve çözeltilerin karıştırılması otomatik olarak yapılabilmektedir. Uygun deney parametreleri girilip onaylandıktan sonra deney tamamlandığında deney verileri, grafik olarak elde edilebilmekte ve daha önce yapılanlarla üst üste çakıstırılarak karşılaştırılabilmektedir. Ayrıca, kullanılan yazılımlar, gerektiğinde deney verilerinin kopyalanarak başka bilgisayarlara aktarılıp Microsoft Excel, PowerPoint, Paint, Origin gibi programlardan yararlanma olanağı sağlamaktadır.

3.1.4.1. Fourier Dönüşümlü İnfrared Spektroskopisi (FT-IR)

Perkin Elmer Spectrum 100 FT-IR Spectrometresi ITO elektrotta elde edilen polimerlerin ve kompozitlerin yapısal analizi için kullanılmıştır. Reaksiyonlar sonunda ürünlerde beklenen değişimler (bağ oluşumu ve bağ kaybolması) bu yöntemle takip edilmiştir.

3.1.4.2. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM)

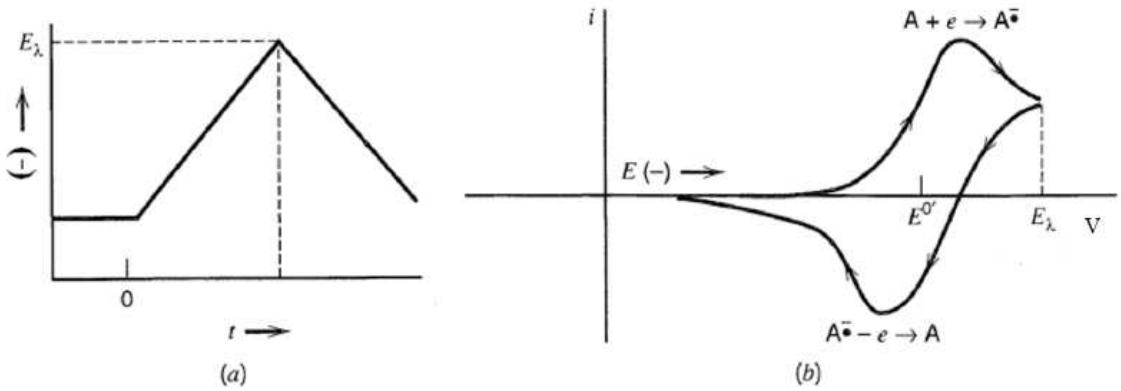
ITO elektrot üzerine kaplanan homopolimer ve kompozit filmlerin yüzey mikrografları değişik büyütmeler kullanılarak JEOL JSM-5600LV model taramalı elektron mikroskobunda alındı.

3.2. Deneylerde Kullanılan Analiz Yöntemleri

3.2.1. Dönüşümlü Voltametri

Organik kimyacıların biyosentetik reaksiyonların incelenmesinde ve elektrokimyasal olarak sentezlenen serbest radikaller ile ilgili çalışmalarda, anorganik kimyacıların ise çeşitli komplekslerde ve organometalik bileşiklerde, ligandın ya da metal iyonunun indirgenmesi veya yükseltgenmesini aydınlatmak için kullandığı ve son yirmi yıldır elektrokimyasal metotlar içerisinde en çok kullanılan yöntem dönüşümlü voltametri (CV) yöntemidir. Dönüşümlü voltametri aynı zamanda redoks sistemlerinin mekanizmalarının incelenmesinde kullanılan en iyi yöntemdir çünkü dönüşümlü voltametri hem indirgenme hem yükseltgenme olaylarının geniş bir potansiyel aralığında hızlı bir şekilde incelenmesine olanak verir. Bu yöntemde elde edilen akım-voltaj eğrileri ‘‘dönüşümlü voltamogram’’ olarak adlandırılır. Bu yöntemde redoks sisteminin araştırılacağı elektrot potansiyeli hızlı bir şekilde taranarak akımın potansiyele değişimini gösteren voltamogramlar elde edilir. Redoks çiftlerinin karakteri dönüşümlü voltamogramlardaki pik potansiyelleri, pik akımları ve bunların tarama hızıyla, elektroaktif türlerin konsantrasyonu ve çözücü sistemi ile değişmelerinden belirlenebilir. Bu voltamogramlar bir maddenin karakterize edilmesinde madde için parmak izi durumundadır yani madde için karakteristikdir (Kissinger, P. T. ve Heineman, W. R.1998; Giliadi, E. Vd. 1975; . Delahay, P. 1996).

Bu teknikte, uygulanan potansiyele karşı, akımın değişimi incelenir. Potansiyel taraması bir başlangıç potansiyeli ve bitiş potansiyeli arasında yapılır ve bitiş potansiyeline ulaşıldığında aynı tarama hızıyla ilk tarama yönüne göre ters yönde bir tarama yapılır (Şekil 3.2.1.1.).



Şekil 3.2.1.1. Dönüşümlü voltametride (a) potansiyel değişimi ve (b) bir elektrokimyasal aktif türe ait dönüşümlü voltamogram

Bir dönüşümlü voltamogramın önemli parametreleri; katodik pik gerilimi (*Epk*), anodik pik gerilimi (*Epa*), katodik pik akımı (*Ipk*) ve anodik pik akımı (*Ipa*)'dır. Tersinir bir elektrot reaksiyonu için *Epa* ve *Epk* arasında 0.059/n (V)'luk bir gerilim farkı vardır. Nicholson and Shain (1964) dönüşümlü voltamogramlar üzerinde tersinir ve tersinmez durumlarla birlikte kimyasal reaksiyonların etkilerini üç grupta incelemişlerdir.

1. Anodik akımın katodik akıma oranı (Ipa/Ipk),

2. Katodik akım fonksiyonu (Ipk / $V^{1/2}$),

3. Gerilim tarama hızının on kat değiştirilmesi ile yarı pik gerilimindeki değişim

ΔEpk/2 / ΔlogV dir

Bu üç fonksiyon tarama hızına karşı grafiğe geçirilirse elektrokimyasal reaksiyonların tersinir olup olmadığı ve herhangi bir çözelti reaksiyonu ile beraber yürüyüp yürümediği anlaşılabilir. Tersinir ve çözelti reaksiyonlarından etkilenmeyen bir elektrokimyasal reaksiyonda yukarıdaki üç grup tarama hızına bağımlı olmayıp. Ipa/Ipk oranı bütün tarama hızlarında bire eşittir.

Tersinir bir elektrot tepkimesinde *Ipa* ve *Ipk* mutlak değer olarak yaklaşık eşittir ama zıt işaretlidir. Elektrot tepkimesinin tersinirliği azaldıkça anodik ve katodik pikler birbirinden daha farklı gerilimlerde ve daha yayvan olarak gözlenir. Tam tersinmez bir elektrot tepkimesinde ise ürünün çok hızlı bir şekilde tüketilmesinden ötürü geri pik tamamen kaybolur (Wang, 2000; Erdem, 2000).

Voltametrik yarı pik potansiyeli ile pik potansiyeli arasında aşağıda gösterilen bağıntı vardır (Nicholson and Shain 1964).

$$E_p = E_{1/2} \mp 1{,}09 \frac{RT}{nF} \text{ V} \qquad 2.5$$

$T = 298K$ için

$$E_p = E_{1/2} \mp \frac{0{,}029}{n} \text{ V} \qquad 2.6$$

Eşitlik 2.5 ve Eşitlik 2.6'dan yararlanarak aşağıdaki eşitlikler yazılabilir:

$$E_p^a = E_{1/2} + \frac{0{,}029}{n} \text{ V} \qquad 2.7$$

$$E_p^k = E_{1/2} - \frac{0{,}029}{n} \text{ V} \qquad 2.8$$

Eşitlik 2.7 ve Eşitlik 2.8'e göre tersinir bir sistem için anodik ve katodik pik potansiyelleri arasındaki fark Eşitlik 2.9'daki gibi verilir:

$$\Delta E_p = E_p^a - E_p^k = \frac{0{,}058}{n} \text{ V} \qquad 2.9$$

Bu eşitliğe göre, *n* değeri arttıkça pik daralmakta, *n* değeri azaldıkça pik yayvanlaşmaktadır.

Ayrıca, yarı pik potansiyeli ($E_{p/2}$) ile yarı dalga potansiyeli ($E_{1/2}$) arasında da aşağıdaki eşitliklerde gösterildiği gibi bir ilişki kurulabilmektedir:

$$E_{p/2} = E_{1/2} \pm 1{,}109\frac{RT}{nF} \text{ V} \qquad 2.10$$

$T = 298K$ için

$$E_{p/2} = E_{1/2} \pm \frac{0{,}028}{n} \text{ V} \qquad 2.11$$

Elektron aktarımı tersinmez olan sistemler için aşağıdaki eşitlik geçerlidir:

$$i_p = 2{,}98\times10^5 (\alpha n_a)^{1/2} nAD^{1/2} v^{1/2} C \qquad 2.12$$

Eşitlik 2.12'de n_a, elektrot reaksiyonunda hızı belirleyen basamakta aktarılan elektron sayısı; a, yük aktarım katsayısı'dır. a; 0,3-1 arasında değerler alır.

Bir reaksiyonun tersinir olduğunun belirlenmesinde, aşağıdaki kriterlerin sağlanması elektrot reaksiyonunun tersinir olduğunu gösterir (Nicholson and Shain 1964, Bard and Faulkner 2001, Greef *et al.* 1990). Bu kriterler şunlardır:

- $E_p^k - E_p^a = 59/n$ mV veya $E_p - E_{p/2} = 57/n$ mV'tur
- E_p tarama hızı ile değişmez.
- $i_p^a / i_p^k = 1$'dir ve bu oran tarama hızıyla değişmez.
- $i_p/v_{1/2}$, tarama hızıyla değişmez.
- Dalga şekli tarama hızıyla değişmez

Bu yöntemde ileri ve geri yöndeki tarama hızları aynı tutulabildiği gibi farklı tarama hızları da kullanılabilir. İleri ve geri yöndeki tarama ard arda durmadan tekrarlandığında çok döngülü dönüşümlü voltamogramlar elde edilir. Dönüşümlü voltamogramların ayrıntılı incelenmesi ile bir sistemin hangi gerilimlerde ve kaç adımda indirgenip yükseltgenebileceğini, elektrokimyasal olarak tersinir olup olmadığını, elektrot reaksiyonunu izleyen bir çözelti reaksiyonunun olup olmadığını, oluşan ürünlerin kararlı olup olmadığını, elektrot reaksiyonuna giren maddelerin veya ürünlerin elektrot yüzeyine tutunup tutunmadıklarını kolayca anlamak mümkündür.

Dönüşümlü voltametri birçok alanda kullanılır. Bu tekniğin kullanım alanlarını;

- kantitatif analizler,
- yüzey modifikasyonu,
- elektrot reaksiyonlarının kinetiklerinin incelenmesi,
- çeşitli fizikokimyasal sabitlerin bulunması (D, n, i, K, E, α…),
- adsorpsiyon olaylarının incelenmesi,
- elektrot reaksiyonlarının mekanizmalarının incelenmesi ve
- kompleks yapıların belirlenmesi olarak sıralayabiliriz.

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

3.2.2.Kronoamperometri

Bu yöntemde, başlangıç potansiyeli, E_0 ile E_1 potansiyel aralığında akımın zamanla değişimi ölçülür. Kimyasal kinetik incelemelerde kullanılan bir tekniktir.
Elde edilen akım-zaman grafiğinin oluşmasında şu sistemler etkilidir;

a. Kütle-transfer kontrollü sistem
b. Kinetik kontrollü sistem

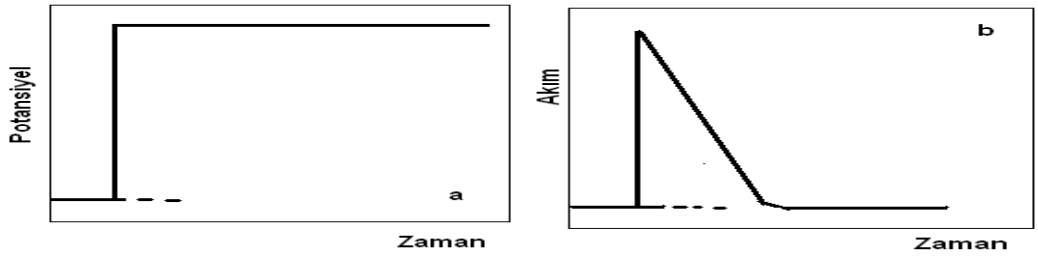
c. Karma kontrollü sistem

Kronoamperometri, çalışma elektrotunun potansiyelinin faraday reaksiyonu meydana gelmeyen bir değerden, yüzey konsantrasyonunun sıfır olduğu değere kadar basamaklı olarak artırılmasını gerektirir. Sabit bir çalışma elektrotu ile karıştırılmayan çözelti kullanılır. Meydana gelen akım- zaman değişimi izlenir. Zamanla azalan akımın değeri *Cottrell denklemi* ile verilir:

$$i_d = \frac{nFACD^{1/2}}{\pi^{1/2} t^{1/2}} \qquad 2.13$$

$it^{1/2}$ sabiti genellikle "Cottrell davranışı" olarak adlandırılır. Bu tür davranışlardan sapmalar uzun bir zaman diliminde doğal konveksiyonun etkisi yada mikroelektrot kullanımı ile yüksek çevre/ alan oranı sonuçu olarak ortaya çıkar. İkinci durumda, t > 0,1 s değerleri için zamandan bağımsız akım değerleri elde edilir . Benzer koşullar potansiyel atlamasına karşı akım cevabı zamana bağlı ve zamana bağlı olmayan terimler içeren küresel elektrotlara da uygulanır (denklem 2.14).

$$i(t) = \frac{nFAD_O C_O(b)}{(\pi D_O t)^{1/2}} + \frac{nFAD_O C_O}{r} \qquad 2.14$$



Şekil 3.2.2.1: a): Kronoamperometrik uyarı ve b): Kronoamperometrik cevap (Bard ve Faulkner, 1980).

Kronoamperometri genellikle elektroaktif türlerin difüzyon katsayılarının veya çalışma elektrodunun yüzey alanının hesaplanmasında kullanılır. Aynı zamanda, elektrot reaksiyonlarının mekanizmasının belirlenmesiyle ilgili çalısmalarda da kronoamperometri verilerinden yararlanılır (Wang 2000).

3.2.3. Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi

Empedans potansiyelin akımla değişim oranıdır ve resistans gibi elektriksel akıma karşı gösterilen direnç olarak da bilinir (Walter, G.W., 1986.) Çözelti direnci elektrokimyasal bir hücrenin elektrokimyasal empedans ölçümlerinde önemli bir faktördür. Üç elektrotlu bir sistemde çözelti direnci potansiyostatta yardımcı elektrot ile referans elektrot arasında ölçülür (Robert C. and Stephen T.).Bununla birlikte referans elektrotla çalışan elektrot arasında çözelti direnci de dikkate alınmalıdır. İyonik çözeltideki direnç iyon konsantrasyonuna, sıcaklığa ve alana bağlıdır. Sınırlandırılmış alan A, uzunluk l ile gösterilirse çözelti direnci, R ;

$$R = \rho * l / A$$

formülüyle gösterilir.

Çözeltinin iletkenliği, κ , çözeltinin direnç hesaplamalarında çok sık kullanılır.

Çözelti direnciyle arasındaki bağıntı ;

$$\kappa = 1 / RA$$

κ’ nın birimi siemens / metre’ dir.

Birçok elektrokimyasal hücre elektrolit içerisinde homojen bir akıma sahip değildir. Bu durum da çözelti direncinin hesaplamasında problem olur (E. Barsoukov, J.R. Macdonald, 2005). Hesaplamalarda genellikle iyonik iletkenlik kullanılmaz. Açık devre potansiyelinden farklı bir potansiyel uygulandığı zaman elektrot polarize olur. Elektrot polarize olduğu zaman da elektrot yüzeyinde elektrokimyasal reaksiyonlara karşı bir akım oluşur (A.J. Bard, L.R. Faulkner, 2000). Akımın miktarı reaksiyon kinetiği ve reaktanların elektrot yüzeyine doğru gelip gitmesi ile kontrol edilir. Açık devrede homojen korozyon meydana gelen hücrelerde açık devre potansiyeli faklı elektrokimyasal reaksiyonlar tarafından kontrol edilir. Bu reaksiyonlardan birisi katodik akım ve diğer anodik akımı üretir. Açık devre potansiyeli katodik ve anodik akımın eşit olduğu potansiyelde sonlanır (J. R. Scully, 1993).

İki iletken plaka iletken olmayan ortamla (dielektrik) birbirlerine bağlandığı zaman kapasitör oluşur. Kapasitansın değeri plakaların büyüklüğüne, plakalar arasındaki mesafeye ve dielektrik ortamın özelliklerine bağlıdır. Bunlar arasındaki bağıntı,

$C = \varepsilon_0 * \varepsilon_r * A / d$

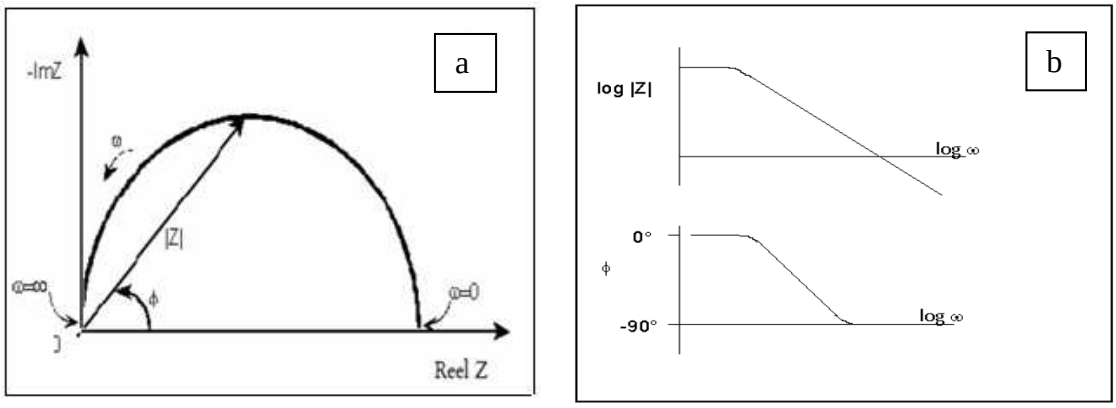
ε_0 , elektriksel geçirgenlik,

ε_r , bağıl elektriksel geçirgenlik,

A, bir plakanın alanı,

d, plakalar arasındaki mesafe olarak ifade edilir.

Elektriksel geçirgenlik fiziksel bir sabit olmasına karşın bağıl elektriksel geçirgenlik metale bağlıdır.



Şekil 3.2.3.1. a) Nyquist Diyagramı ve b)Bode diyagramı

Bode eğrisi de empedans (|Z|) ve çift tabaka kapasitansının (C_{dl}) bulunmasında kullanılan diğer bir grafiktir.

Elektrot ve çözelti arasında bir tabaka oluşur. Bu tabaka, çözeltiden gelen iyonlar tarafından oluşturulur. Bu iyonlar elektrot yüzeyinde tutunurlar. Yüzeyde oluşan bu film kapasitör özelliği gösterir. Bu da çift tabaka kapasitansı olarak bilinir. Çift tabaka kapasitansının değeri elektrot potansiyeli, sıcaklığa, iyon konsantrasyonu, iyon türleri, oksit tabakası gibi faktörlere bağlıdır (Mansfeld, F.,1990).

3.2.4.Kolorimetre

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

kullanılmaktadır. Bu amaç için kolorimetre denilen bir cihaz kullanılmaktadır. Bu cihaz ile renklere, üç boyutlu uzayda çeşitli koordinatlar verilerek tanımlanır. Her renk ölçülen değerlere göre CIE 1931 Lab renk uzayında konumlandırılır. CIE LAB renk uzayında x, y ve z eksenleri sırasıyla büyüklük (a), yoğunluk (b) ve parlaklık (L) olarak tanımlanır. Bu üç değer kolorimetri analizleri ile elde edilir. Yxy sistemide ayrıca renkleri tanımlamak için kullanılır. Bu sistemde systemde CIE LAB sistemiyle benzerdir. Bu sistemde parlaklık Y, renkteki kırmızılık x, yeşil renk miktarı ise y ile gösterir.

Çalışmamızda kolorimetre ölçümleri için kullanılan spektrometre Ocean Optics HR 4000 spektrometresidir.

3.2.5.Mor Ötesi-Görünür Bölge Absorpsiyon Spektroskopisi (UV-vis)

Ocean Optics HR 4000 spektrofotometresi, moleküllere ait çözelti fazındaki absorpsiyon geçişlerinin hangi dalga boyunda gerçekleştiği ve bu geçişlere bağlı olarak optik band boşluğunun (Eg) belirlenmesinde kullanılmıştır. Ölçümler 1 cm x 1 cm x 4 cm boyutunda kuartz küvetlerde alınmış, çözücü olarak DMSO, nitrobenzen, DMF veya Metilenklorür kullanılmıştır.

3.2.6.Dört nokta iletkenlik ölçümü (Four Probe)

Van der Pauw tarafından geliştirilen dört nokta tekniğine göre, sıkıştırılarak pellet haline getirilen örneğin üzerine dört adet elektrot yerleştirilir. İki elektrot ile pellet üzerine belirli gerilimde akım uygulanırken, diğer iki elektrotla da akım şiddeti ölçülür ve direnç değerinden iletkenlik birimine geçilir. Polimeri iletken hale dönüştürmek için polimerin kütlece %10- 50 aralığında dopant içermesi gerekir. Dopant miktarı daha da artırılırsa, yüksek iyonik kuvvetler oluşmakta ve iletken polimerlerin işlenebilme güçlükleri ortaya çıkmaktadır (Syen and Dinesan 1991).

3.2.7.Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM)

Bu yöntem çoğu zaman numune yüzeylerinin topografik görüntüsünün sağlanması amacı ile kullanılmaktadır. Fakat elektron sadece yüzeyin en üst kısmı ile sınırlı olmamalı ve numunenin derinlikleriyle de etkileşmelidir. Sonuç olarak SEM ile

numunenin farklı yüzey derinlikleri ile ilgili bilgi sağlamaktadır (Fahlman, 2007). Taramalı elektron mikroskobunun çözünürlüğü birkaç nm'ye kadar ulaşmakta ve 10x – 300000x arasında büyütmede çalışılabilmektedir. SEM, topografik bilgilerin yanında malzemenin yüzeyine yakın bölgelerindeki kompozisyonu hakkında da bilgi vermektedir.

SEM cihazının temel çalışma prensibinde elektron kaynağı vakum altında ızgaralı ince bir prob içine ve numune yüzeyine odaklanmalıdır. Elektron yüzey içine girince birçok etkileşimler meydana gelmekte ve malzemenin yüzeyinden elektron ya da foton emisyonu meydana gelmektedir. Yayılan elektronların kabul edilebilir bir oranı dedektör tarafından toplanır ve çıkış katot tüpünün parlaklığını ayarlamada kullanılır. Böylece çıkış katot tüpünde bir görüntü oluşur ve her nokta ekranda görüntülenir.

3.3. Elektrokimyasal Çalışmalar

DAOX'in susuz ortamlarda gerçekleştirilen dönüşümlü voltametri deneyleri için elektrokimyasal hücreye, deneyde kullanılacak çalışma elektrodu, referans elektrot ve karşıt elektrot yerleştirilerek üçlü elektrot sistemi oluşturuldu. Dönüşümlü voltametri deneylerinde, çalışmada kullanılan destek elektrolit-çözücü sistemi için potansiyel penceresini belirlemek amacıyla, hücreye destek elektrolit çözeltisi kondu. Çözeltiden 10 dakika azot gazı geçirilerek ortamdan oksijenin uzaklaşması sağlandıktan sonra farklı potansiyel aralıklarında dönüşümlü voltamogramları alındı. Akımın pratik olarak çok düşük olduğu ve değişmediği potansiyel aralığı, potansiyel penceresi olarak belirlendi. Bütün ortamlar için aynı işlemler gerçekleştirildi.

Farklı çözücülerde maddenin voltamogramına tarama hızının etkisini incelemek amacıyla, deney çözeltilerinin, farklı tarama hızlarında ve her tarama hızı çalışmasından önce çözeltiden belirli bir süre azot gazı geçirilerek voltamogramları alındı. Ayrıca, aynı çözeltiler kullanılarak çoklu voltamogramları da elde edildi.

Homopolimer (DAOX) ve kompozitin elektrokimyasal davranışları oda sıcaklığında, azot atmosferinde çalışma elektrodu olarak indium kalay oksid elektrot, karşıt elektrot olarak platin tel elektrot ve referans elektrot olarak Ag tel elektrot kullanılarak gerçekleştirilmiştir. DAOX'in ve kompozitin farklı çözelti ortamlarında elektrokimyasal davranışları incelendi. Çalışma elektrodu olarak kullanılan ITO elektrot kullanılacak çözücüyle yıkanıp kurutulduktan sonra kullanıldı.

DAOX'in potansiyodinamik elektropolimerizasyonu susuz ortamda farklı çözücü ortamlarında (Nitrobenzen, DMSO, Metilenklorür, DMF) seçilen tarama hızlarında sürekli gerilim taraması yapılarak gerçekleştirildi.

3.4. Homopolimerlerin ve Kompozitlerin Aç-Kapa (Switching) Özellikleri

Polimerin dikkat çekici bir renk değişimi göstermesi ve bu değişimin hızlı olması elektrokromizm uygulamaları için önemli bir husustur. Çift potansiyel basamaklı kronoamperometri metodu polimerlerdeki zıtlığı ve switching zamanını incelemek için kullanılmaktadır. Çift potansiyel basamaklı kronoamperometri deneyinde, başlangıç ve ikinci potansiyel olmak üzere iki potansiyel ve bu iki potansiyel arasında gidip gelme süresi seçilmektedir. Uygun elektrotlar yerleştirildikten ve sistemden oksijen uzaklaştırıldıktan sonra gerekli parametreler girildi. Polimer ITO elektrot üzerine kaplandıktan sonra bir taraftan çift potansiyel basamaklı kronoamperometri metodu ile akım-zaman ölçümü gerçekleştirilirken diğer taraftan eş zamanlı olarak polimerin maksimum dalga boyunda iki redoks hali arasındaki % geçirgenlik değişimi ölçülmektedir.

PDAOX ile PDAOX/Au kompozitlerinin farklı çözücü ortamlarındaki açma-kapama özellikleri farklı gerilim aralıklarında 20 saniyelik residans zamanında incelenmiştir.

3.5. Homopolimerlerin ve Kompozitlerin Kolorimetri Çalışmaları

Kolorimetre, elektrokromik bir materyalin renk değişimlerini grafik şeklinde sunan ve tam bir şekilde nicel olarak rapor eden bir yöntemdir. Homopolimer ve kompoziti ITO elektrod üzerine kaplandıktan sonra monomersiz boş Nitrobenzen/TBAP, DMSO/TBAP, Metilenklorür/TBAP ve DMF/TBAP çözelti ortamlarına ayrı ayrı yerleştirilmiş ve L (parlaklık), a (büyüklük) ve b (yoğunluk) değerleri ölçülmüştür.

3.6. Homopolimerlerin ve Kompozitlerin Elektrokimyasal Empedans Çalışmaları

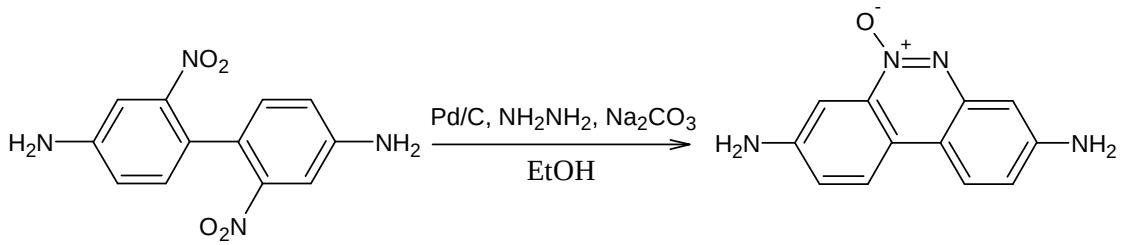
Pt elektrotta optimum koşullarda kaplanan homopolimer ve kompozitin empedansı Ferrosen'in Nitrobenzen/TBAP, DMSO/TBAP, Metilenklorür/TBAP ve

DMF/TBAP çözeltilerinde (0,4 V potansiyelde, 100000-0,001 Hz frekans aralığında) gerçekleştirildi. Kaplı yüzeylerin EIS tekniği ile spektroskopik karakterizasyonları yapılmış ve yalın Pt yüzeyin karakterizasyon sonuçları ile karşılaştırılmıştır. Elde edilen sonuçlar Nyquist eğrisi olarak verilmiştir.

4. DENEYSEL BULGULAR

4.1.DAOX monomerinin sentezi:

Bu çalışmada elektrokimyasal davranışı ve spektrofotometrik özellikleri incelenen 3,8diaminobenzo[c]sinnolin-5-oksit maddesi Ankara Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Anabilimdalı öğretim üyesi Prof. Dr. Emine KILIÇ tarafından sentezlendi (Kılıç 1988).



Şekil 4.1.1. DAOX monomerinin sentez planı.

2,2'-Dinitrobenzidin (2,80 g; 10,2 mmol), sıcak etil alkolde (50 mL) çözüldü; çözeltiye sodyum karbonat (0,50 g) ve Pd-C (0,20 g, Pd %10) ilave edildi. Sıcak karışıma hidrazin hidrat (5 mL, %100) damla damla ilave edildi ve 2 saat geri soğutucu altında kaynatıldı. Oluşan çökelek süzülerek ayrıldı, su ve alkol ile yıkandı, açık havada kurutuldu, dimetilformamit'den kristallendirildi. Verim 1,40 g (%61), en 284-285^{o}C **[2].** FTIR (cm^{-1}, KBr disk) : 3406, 3331 and 3225 (N-H ger.), 1624, 1487, 1350,1319, 1240, 1181, 861, 814, 670. ^{1}H NMR (400 MHz, DMSO-d_6): δ 8.24 (i, 1H, J = 8.8 Hz, H-1), 8.11 (i, 1H, J = 8.8 Hz, H-10), 7.53 (i, 1H, J = 2.4 Hz, H-4), 7.22 (ii, 1H, J = 8.8, J = 2.4 Hz, H-2), 7.00 (ii, 1H, J = 8.8, J = 2,4 Hz, H-9), 6.80 (i, 1H, J = 2.4 Hz, H-7), 6.01 (t, 2H, 3-NH_2), 5.70 (t, 2H, 8-NH_2). API-ESMS (100 eV): m/z 227 (M+H; 100%), 210 (M-16; 16%).

4.2. DAOX 'in Elektropolimerizasyonu

Elektropolimerizasyonun; reaksiyonların oda sıcaklığında gerçekleştirilmesi, film kalınlığının kontrolü ve homojen film eldesi gibi birçok avantajı vardır. Elektropolimerizasyonu gerçekleştirmek için genellikle sürekli gerilim taraması ve sabit

potansiyel elektrolizi yöntemleri kullanılabilmektedir. Sürekli gerilim taraması ile elde edilen poli diaminobenzosinnolin-5-oksit ‘PDAOX’ ile isimlendirildi.

Çalışmanın bu aşamasında ITO elektrot yüzeyinde biriktirilen PDAOX’in farklı çözücü ortamlarındaki elektrokimyasal davranışı incelendi. Kaplamalar, ayrı ayrı polimerizasyon çözeltileri kullanılarak potansiyodinamik olarak elde edildi. Elektrot yüzeyi PDAOX filmi ile farklı çözücü ortamlarında (DMSO, Nitrobenzen, DMF ve Metilenklorür) kaplandı ve elektropolimerizasyon gerçekleştirildi. Böylece DAOX’in elektropolimerizasyonuna çözücü ortamının etkisi araştırıldı. Kaplama sonrası elektrot yüzeyi incelendi ve elektrot yüzeyinde bakır renkli bir film gözlendi. Bu durum çok döngülü gerilim taraması ile elektropolimerizasyonun gerçekleştiğini, elektrot yüzeyinde bir polimer filmin oluştuğunu göstermektedir.

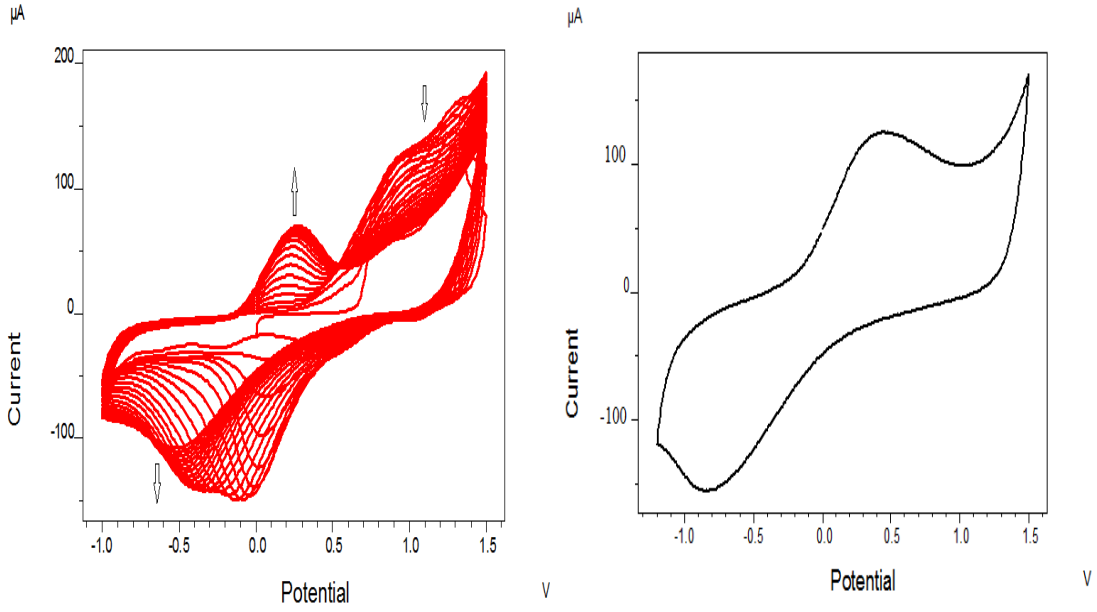
DAOX ’in potansiyometrik elektropolimerizasyonunda optimum koşulları belirlemek için sırasıyla döngü sayısının, gerilim tarama aralığının, gerilim tarama hızının, monomer derişiminin ve çözücü ortamının etkisi incelenmiştir. Farklı çözücü ortamları içinde optimum koşullar belirlendi.

4.2.1 DAOX’in Metilenklorür Ortamında Elektrokimyasal Çalışmaları

2 mM DAOX’in 0, 1 M TBAP içeren metilenkorür çözeltisinde 50 mV/s gerilim tarama hızında -1,0 V ile +1,5 V gerilim tarama aralığında sürekli gerilim taraması ile kaplanan ITO elektrod metilenklorürde yıkandıktan sonra dönüşümlü voltametrik davranışı incelenmiş ve boş çözelti voltamogramları Şekil 4.2.1.1’de verilmiştir. Metilenklorür çözeltisinde kaplanan elektrodun dönüşümlü voltametrik davranışı incelendiğinde -0,3 V’da indirgenme piki, 0,2 V’da yükseltgenme piki gözlenmiştir(Şekil 4.2.1.1). Monomerin elektokimyasal davranışı incelendiğinde +0,7 V’da ve +1,4 V’da iki tane anodik pik ve yaklaşık + 0,5 V’da bir tane katodik pik gözlemlenmiştir. Şekil 4.3.1’den de görüldüğü gibi monomerin yükseltgenme akımı azalırken, polimere ait 0,2 V ve -0,3 V’da yeni oluşan piklerin akımında artış gözlenmiştir, buda elektropolimerizasyonun göstergesidir. Pozitif gerilim tarama sınırı DAOX’in dönüşümlü voltamogramında gözlenen iki tane anodik pik gerilimi ötesinden olacak şekilde belirlenmiştir.

Kaplı elektrodun boş çözelti voltamogramı incelendiğinde DAOX’e ait indirgenme piki gözlenmiştir. Kaplama sonrasında ITO çalışma elektrodu monomer

çözeltisinden çıkarılıp ultra saf su ile yıkandığında elektrodun yüzeyinde bakır renkte bir film gözlenmiştir.



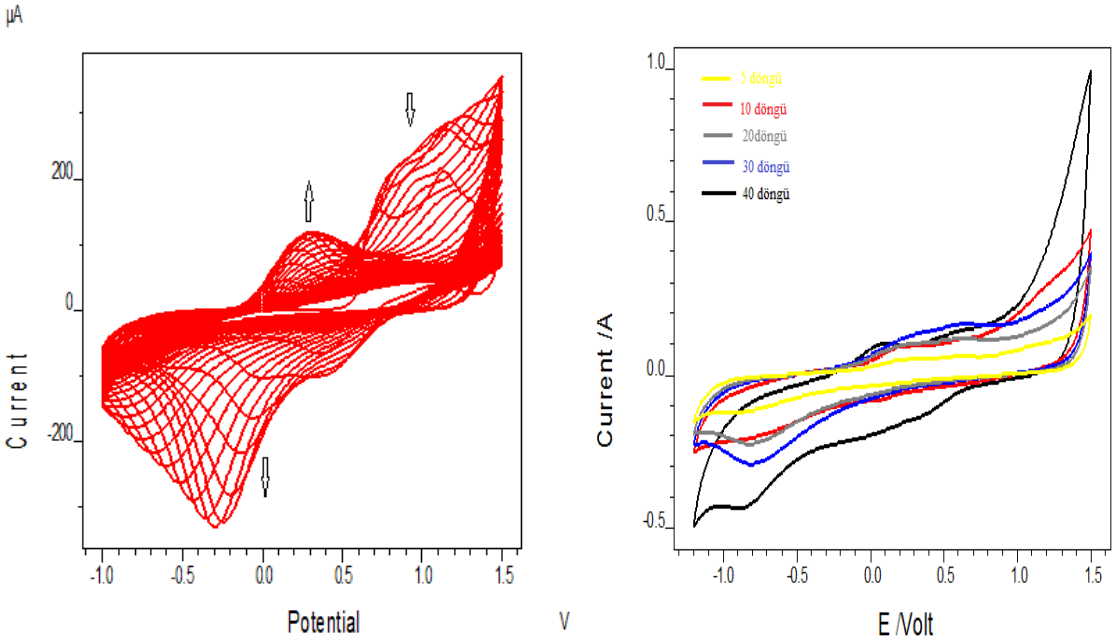
Şekil 4.2.1.1: 2,0 mM DAOX'in ITO elektrotta 0,10 M TBAP içeren metilenklorür ortamında 50 mV/s tarama hızıyla -1,0 V ile +1,5 V potansiyel aralığında 30 döngü sürekli gerilim taraması ile kaplanan filmin dönüşümlü voltamogramı ve 0,10 M TBAP içeren metilenklorür çözücüsündeki 100 mV/s tarama hızıyla -1,2 V ile +1,5 V potansiyel aralığında tek döngülü boş çözelti voltamogramı.

DAOX 'in potansiyometrik elektropolimerizasyonunda optimum koşulları belirlemek için sırasıyla döngü sayısının, gerilim tarama aralığının, gerilim tarama hızının, monomer derişiminin ve çözücü ortamının etkisi incelenmiştir. Farklı çözücü ortamları içinde optimum koşullar belirlendi. DAOX'in Metilenklorür ortamında sürekli gerilim taraması ile elektropolimerizasyonunun optimum koşullarının nasıl belirlendiği ayrıntılı bir şekilde açıklanmıştır. Diğer ortamlar içinde aynı işlemler yapılmıştır.

4.2.1.1. DAOX'in Metilenklorür Ortamında Elektropolimerizasyonuna Döngü Sayısının Etkisi

2 mM DAOX'in Metilenklorür ortamında ve ITO elektrot üzerinde sürekli gerilim taraması ile elektropolimerizasyonuna döngü sayısının etkisini araştırmak için 50 mV/s gerilim tarama hızında ITO elektrotta -1,0 V ile +1,5 V potansiyel aralığında farklı döngü sayılarında elektropolimerizasyon gerçekleştirilmiştir. DAOX'ın sürekli gerilim taraması ile elektropolimerizasyonuna ait 5, 10, 20, 30 ve 40 döngüler için dönüşümlü

voltamogramlar Şekil 4.2.1.1.1'de verilmiştir. Elektropolimerizasyon 5, 10, 20, 30 ve 40 döngü sürekli gerilim taraması ile gerçekleştirilmiş ve bu şekilde kaplanan elektrotların Metilenklorür' deki boş çözelti voltamogramları kaydedilmiştir (Şekil 4.2.1.1.1). Boş çözelti voltamogramları incelendiğinde döngü sayısının artmasıyla katodik pik akımında artış olduğu ve katodik pik gerilimlerinin giderek negatif bölgeye kaydığı belirlenmiştir. Bu durum bize döngü sayısının artması ile yüzeydeki kaplama miktarının arttığı göstermektedir. Ancak pik potansiyelinin giderek negatife kayması sebebiyle 30 döngü ile çalışmaya karar verilmiştir.



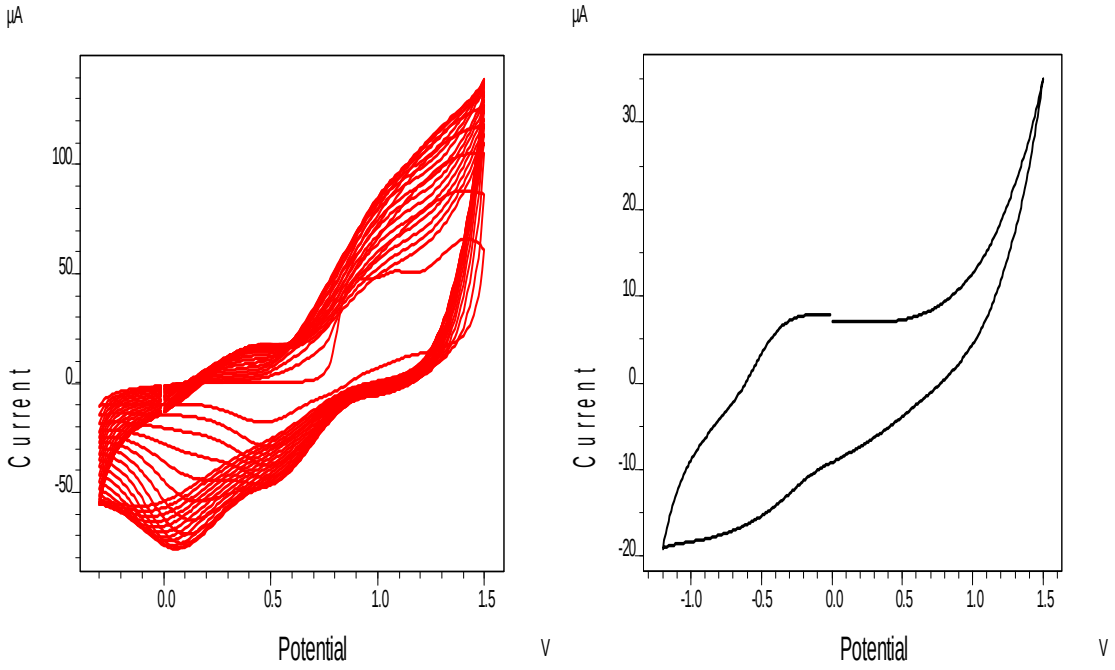
(a) (b)

Şekil 4.2.1.1.1: Metilenklorür/TBAP'daki 2,0 mM DAOX çözeltisinin -1,0 V ve +1,5 V gerilim aralığında 50 mV/s gerilim tarama hızında (a):30 döngü ile dönüşümlü voltamogramı; (b): Elde edilen Poli-DAOX kaplı elektrodların Metilenklorür/TBAP'daki boş çözelti voltamogramları.

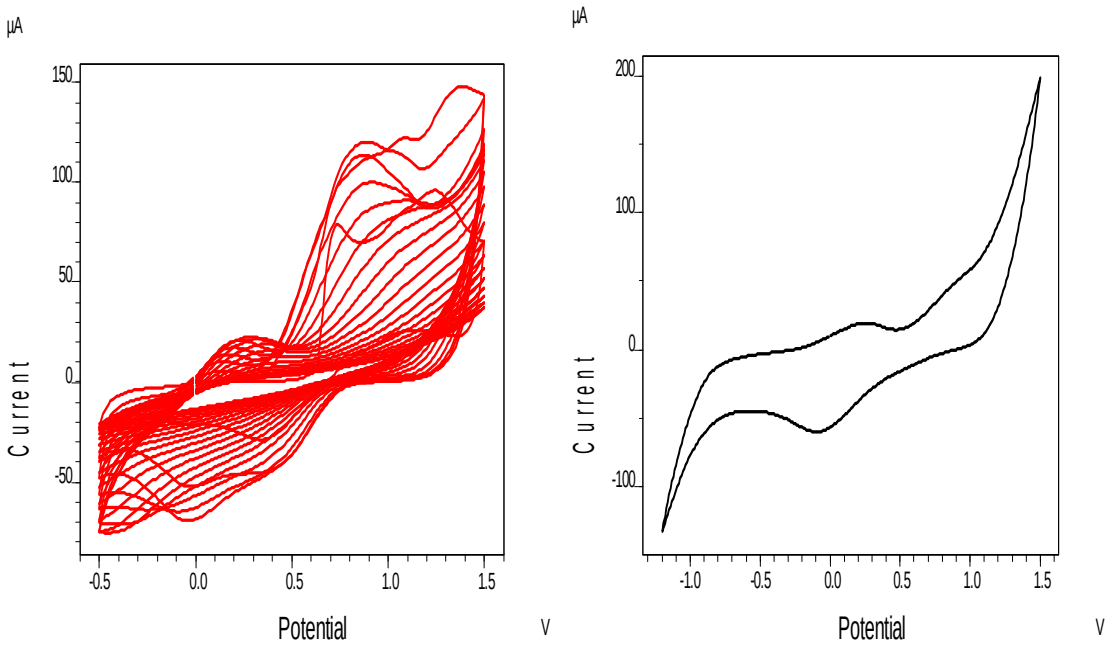
4.2.1.2. DAOX'in Metilenklorür Ortamında Elektropolimerizasyonuna Gerilim Tarama Aralığının Etkisi

DAOX'in sürekli gerilim taraması ile elektropolimerizasyonuna pozitif gerilim tarama sınırının etkisini araştırmak için elektropolimerizasyon sırasında kullanılan gerilim tarama hızı 50 mV/s, döngü sayısı 30 ve önce pozitif gerilim tarama sınırı +1,5 V'da sabit tutularak negatif gerilim tarama sınırı DAOX'in dönüşümlü voltamogramında gözlenen her bir yükseltgenme pik gerilimi ötesinden olacak şekilde

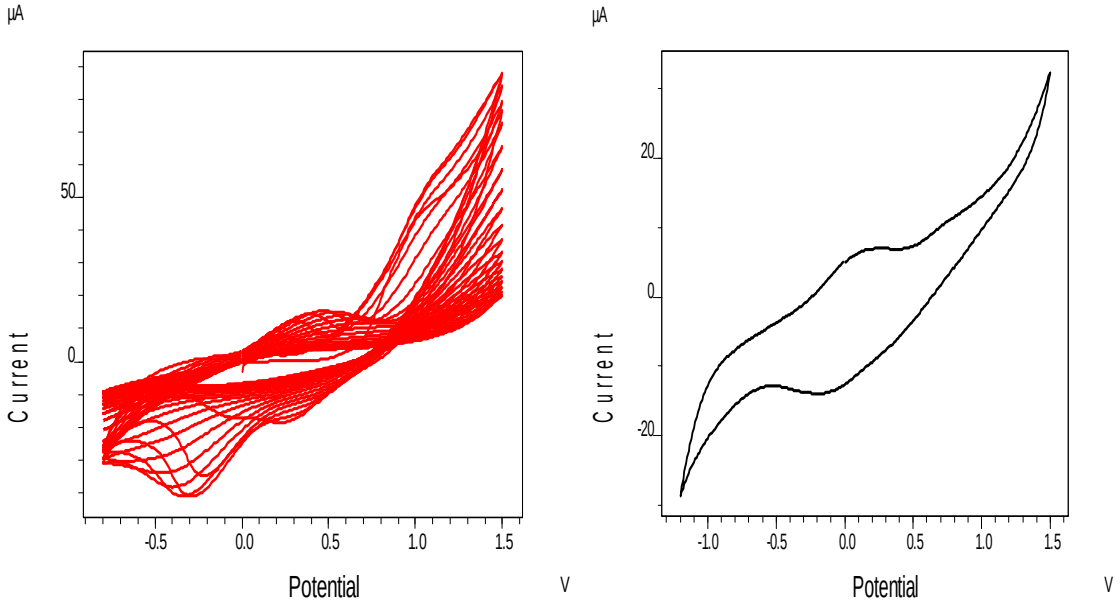
değiştirilmiştir. Bu amaçla +1,50 V ile -0,30 V; +1,5 V ile -0,50 V; +1,50 V ile -0,8 V; ve +1,50 V ile -1,0 V; +1,80 V ile -1,0 V arasında değişen gerilim aralıklarında çok döngülü dönüşümlü voltamogramlar alınarak elektropolimerizasyonlar gerçekleştirilmiştir. Bu aralıklarda kaydedilen çok döngülü dönüşümlü voltamogramlar ve her bir elektropolimerizasyon sonucu elde edilen kaplanmış elektrodun çok döngülü boş çözelti voltamogramları Şekil 4.2.1.2.1'de verilmiştir. -0,3 V ile +1,5 V potansiyel aralığında çok döngülü dönüşümlü voltamogram incelendiğinde ITO elektrot yüzeyinde çok ince bir film elde edilmiştir.



(a)

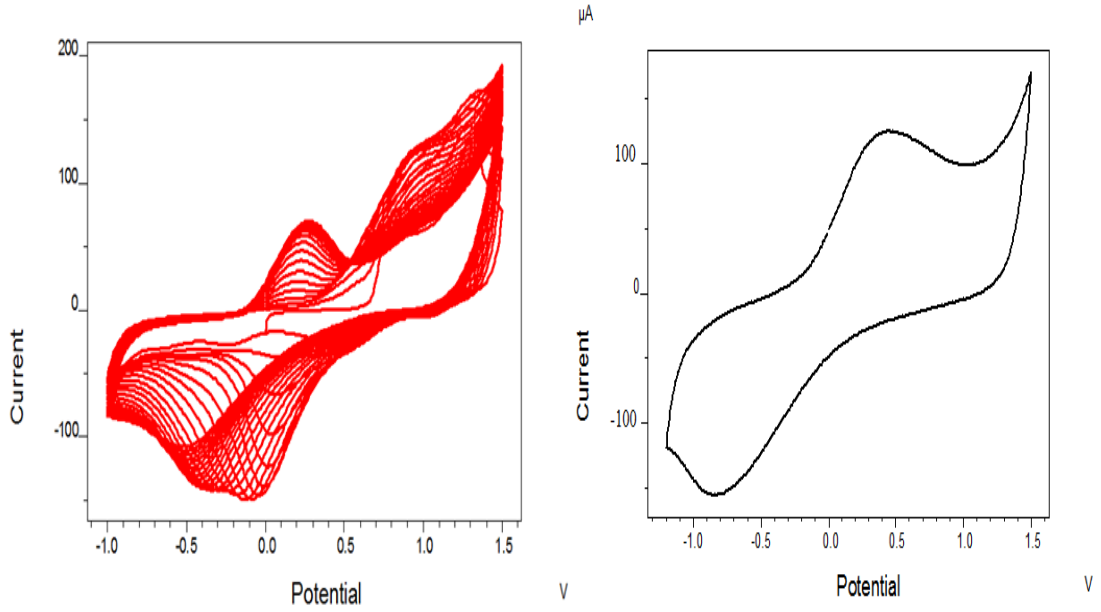


(b)

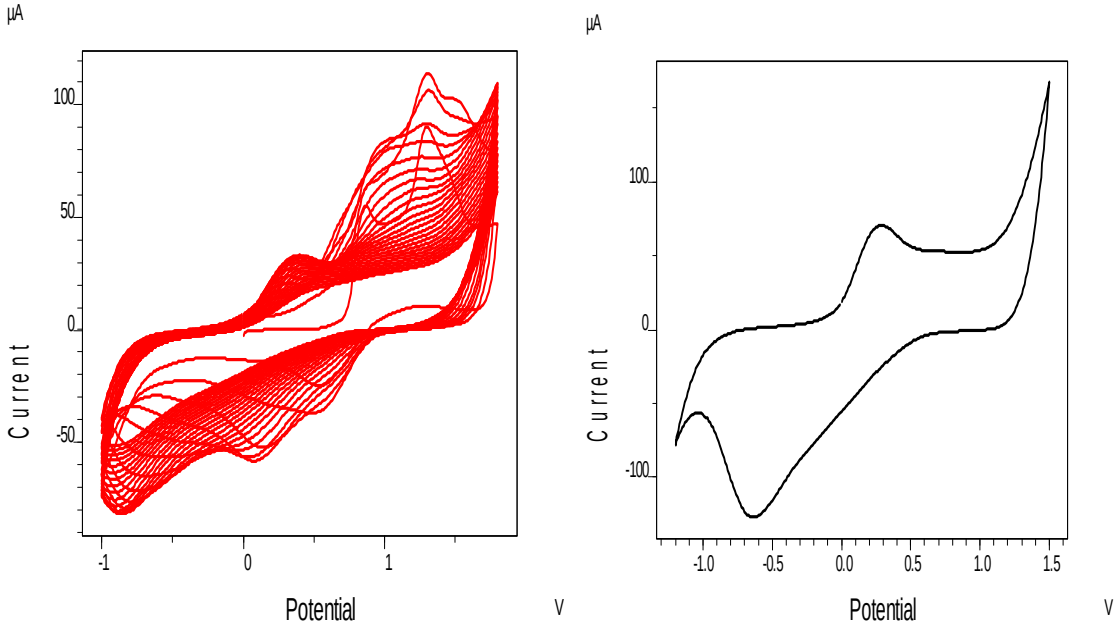


(c)

Şekil 4.2.1.2.1: 2,0 mM DAOX'in ITO elektrotta 0,10 M TBAP içeren Metilenklorür ortamında (a): +1,50 V ile -0,30 V; (b): +1,5 V ile -0,50 V; (c): +1,50 V ile -0,8 V.



(d)



(e)

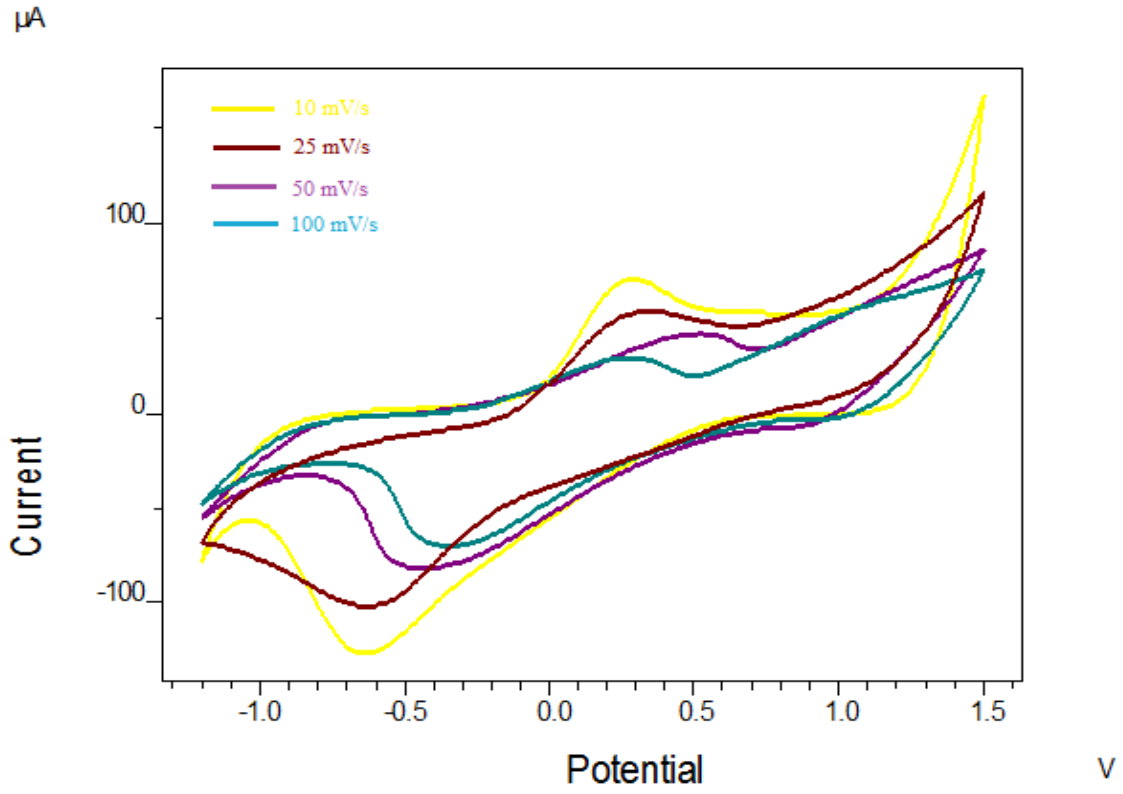
Şekil 4.2.1.2.1: Devamı 2,0 mM DAOX'in ITO elektrotta 0,10 M TBAP içeren Metilenklorür ortamında (d): +1,50 V ile -1,0 V; (e): +1,80 V ile -1,0 V gerilim aralığındaki çok döngülü voltamogramları ve çok döngülü gerilim taraması ile elde edilen Poli-DAOX kaplı elektrotların Metilenklorür'deki çok döngülü boş çözelti voltamogramları. v :50 mV/s

Farklı gerilim aralıklarında gerçekleştirilen elektropolimerizasyonlar sırasında kaydedilen çok döngülü dönüşümlü voltamogramlardan görüldüğü gibi negatif gerilim sınırı daha küçük değerlere kaydırıldığında, pik akımlarında -1,0 V potansiyele kadar

bir artış gözlenmiştir. Benzer sonuç her bir elektropolimerizasyon sonucunda kaplanmış elektrodun boş çözelti voltamogramlarından da görülmektedir (Şekil 4.2.1.2.1). Bu voltamogramlardan da, elektropolimerizasyon sırasındaki pozitif gerilim sınırı +1,50 V potansiyele kadar elektrot yüzeyinde oluşan film kalınlığının arttığı görülmektedir. Bu sebeple -1,0 V ile +1,5 V gerilim tarama aralığında çalışmaya karar verilmiştir.

4.2.1.3. DAOX'in Metileklorür Ortamında Elektropolimerizasyonuna Gerilim Tarama Hızının Etkisi

DAOX'in sürekli gerilim taraması ile elektropolimerizasyonuna gerilim tarama hızının etkisini araştırmak için elektropolimerizasyon sırasında kullanılan gerilim tarama aralığı +1,50 V ile -1,0 V, döngü sayısı 30 olarak sabit tutulmuş ve gerilim tarama hızları değiştirilmiştir. Elektropolimerizasyon sırasında kullanılan gerilim tarama hızının artışı ile pik akım şiddetinde düşüş gözlenmiştir. Bu gözlem düşük gerilim tarama hızlarında her bir döngüde gerçekleşen elektropolimerizasyon miktarının arttığını göstermektedir. Bu çalışmada, kaplanmış elektrotların renkleri incelendiğinde en koyu renkli (en kalın film) kaplamanın 50 mV/s gerilim tarama hızı ile elde edildiği, gerilim tarama hızının artması ile kaplanmış elektrot renginin giderek açıldığı (daha ince film) gözlenmiştir. Farklı gerilim tarama hızlarındaki elektropolimerizasyon ile kaplanan Pt elektrotların boş çözelti voltamogramları da Şekil 4.2.1.3.1'de verilmiştir. Maksimum boş çözelti pik akım şiddeti 10 mV/s gerilim tarama hızındaki elektropolimerizasyon ile kaplanan Pt elektrotta elde edilmiştir. Elektropolimerizasyon sırasındaki gerilim tarama hızının daha fazla arttırılması ile polimerizasyon hızı düşmekte buna bağlı olarak kaplanmış elektrodun elektroaktivitesi de azalmaktadır. Bu yüzden 50 mV/s gerilim tarama hızı ile çalışmaya karar verilmiştir.

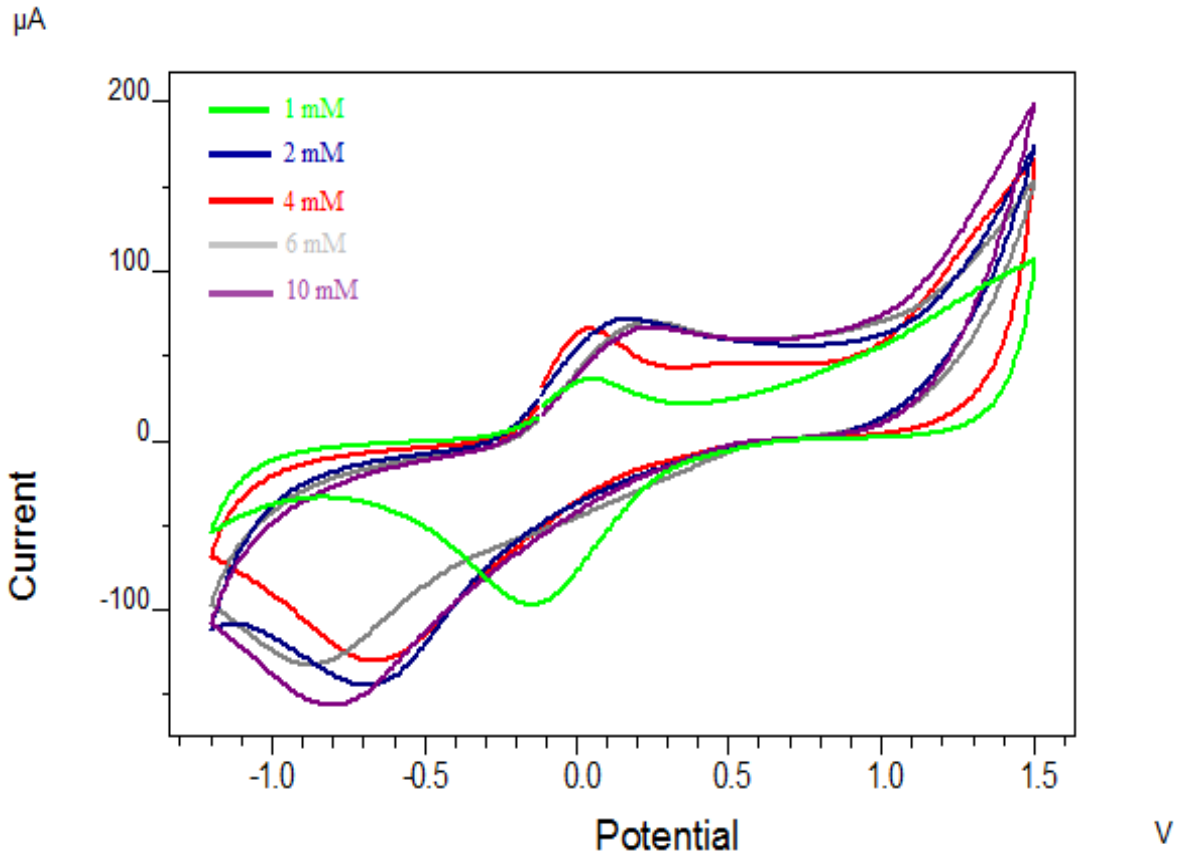


Şekil 4.2.1.3.1: 0,1 M TBAP içeren Metilenklorür'deki 2,0 mM DAOX çözeltisinin +1,50 V ile -1,0 V gerilim aralığında Pt elektrotta 30 döngü ile farklı tarama hızlarında(10,25,50 ve 100) elde edilen Poli-DAOX kaplı elektrotların Metilenklorür'deki boş çözelti voltamogramları.

4.2.1.4.DAOX'in Metilenklorür Ortamında Elektropolimerizasyonuna Monomer Derişiminin Etkisi

DAOX'in metilenklorür ortamında sürekli gerilim taraması ile elektropolimerizasyonuna monomer derişiminin etkisini araştırmak için elektropolimerizasyon sırasında kullanılan gerilim tarama aralığı +1,5 V ile -1,0 V, döngü sayısı 30 olarak sabit tutulmuş ve monomer derişimleri arttırılmıştır. Farklı derişimlerdeki DAOX'in 0,1M TBAP içeren metilenklorür ortamındaki çok döngülü dönüşümlü voltamogramları kaydedilmiştir. Bu voltamogramlarda elektropolimerizasyon sırasında kullanılan monomer derişiminin artması ile pik akımlarındaki azalma hızı artmaktadır. Bu gözlem monomer derişiminin artması ile her bir döngüde gerçekleşen elektropolimerizasyon miktarının arttığını göstermektedir. Çalışma sırasında elektrot yüzeyindeki film incelenmiş ve monomer derişimi arttıkça elektrot yüzeyindeki film renginin (bakır) giderek koyulaştığı görülmüştür.

Elektropolimerizasyonlar sonucunda elde edilen kaplanmış elektrodun boş çözelti voltamogramları Şekil 4.2.1.4.1'de verilmiştir. Karşılaştırmalı boş çözelti voltamogramı incelendiğinde 2 mM DAOX'e ait katodik pik akım şiddeti 4 mM ve 6mM'dan daha yüksek değerdedir. 10mM DAOX'e ait katodik pik akım şiddeti ise 2mM derişimden daha yüksektir ancak katodik pik potansiyelinde negatife kayma gözlendiği için 2 mM DAOX ile çalışmaya karar verilmiştir.



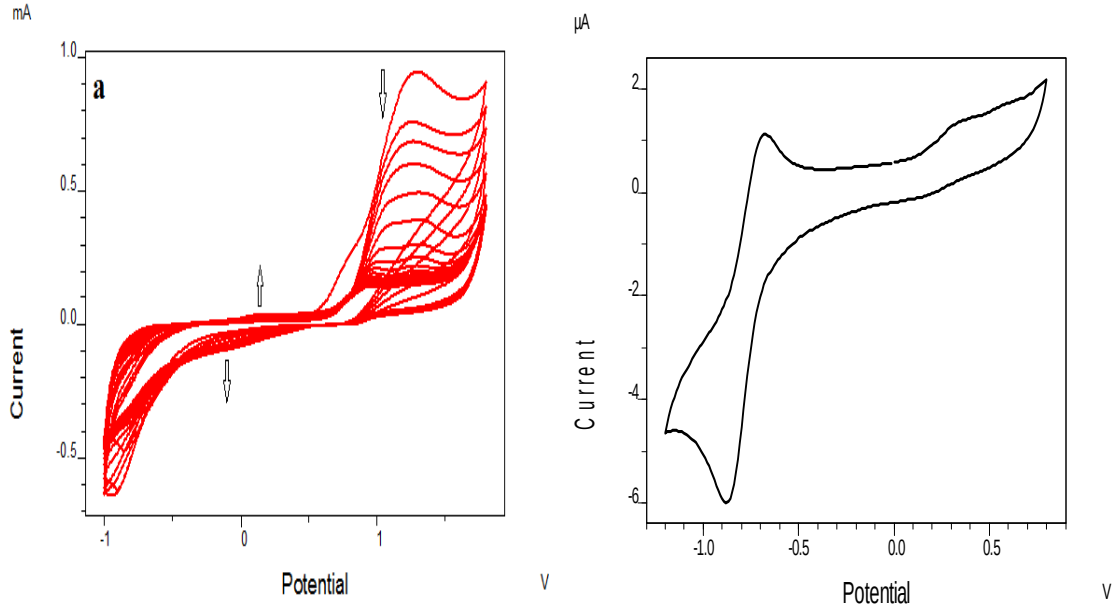
Şekil 4.2.1.4.1: 0,10 M TBAP içeren Metilenklorür çözeltisindeki (___): 1,0 mM; (___): 2,0 mM; (___): 4,0 mM, (___): 6,0 mM; (___): 10,0 mM derişimlerindeki DAOX'in +1,50 V ile -1,0 V gerilim aralığında ITO elektrotta 50 mV/s gerilim tarama hızında 30 döngü ile potansiyodinamik polimerizasyonu ile elde edilen polimer filmlerin 0,10 M TBAP/Metilenklorür çözeltisindeki boş çözelti voltamogramları. v:50 mV/s

4.2.2. DAOX'in Dimetilsülfoksit Ortamında Elektrokimyasal Çalışmaları

2 mM DAOX, 0,1 M TBAP içeren DMSO çözeltisinde 100 mV/s tarama hızında -1,0 V ile 1,8 V gerilim tarama aralığında sürekli gerilim taraması ile ITO elektrod üzerine kaplandı. DMSO/TBAP'da 2 mM'lık DAOX çözeltisinin dönüşümlü voltamogramı ve PDAOX kaplı elektrotun boş çözelti voltamogramı Şekil 4.2.2.1'de

verilmiştir. Kaplı elektrotun boş çözelti voltamogramı incelenmiş ve PDAOX ’in katodik pik potansiyeli - 0,8 V ve anodik pik potansiyeli -0,6 V olarak ölçülmüştür. Monomerin elektokimyasal davranışı incelendiğinde +1,3 V’da anodik pik ve yaklaşık - 0,9 V’da bir tane katodik pik gözlemlenmiştir. Şekil 4.2.2.1’den de görüldüğü gibi monomerin yükseltgenme akımı azalırken, polimere ait 0,2 V ve -0,2 V’da yeni oluşan piklerin akımında artış gözlenmiştir, buda elektropolimerizasyonun göstergesidir. Pozitif gerilim tarama sınırı DAOX’in dönüşümlü voltamogramında gözlenen anodik pik gerilimi ötesinden olacak şekilde belirlenmiştir.

Kaplama sonrası elektrot yüzeyi incelenmiş ve yüzeyde bakır renkte bir film gözlenmiştir. Bu durum çok döngülü gerilim taramaası ile elektropolimerizasyonun gerçekleştiğini, elektrot yüzeyinde bir polimer filmin oluştuğunu göstermektedir.

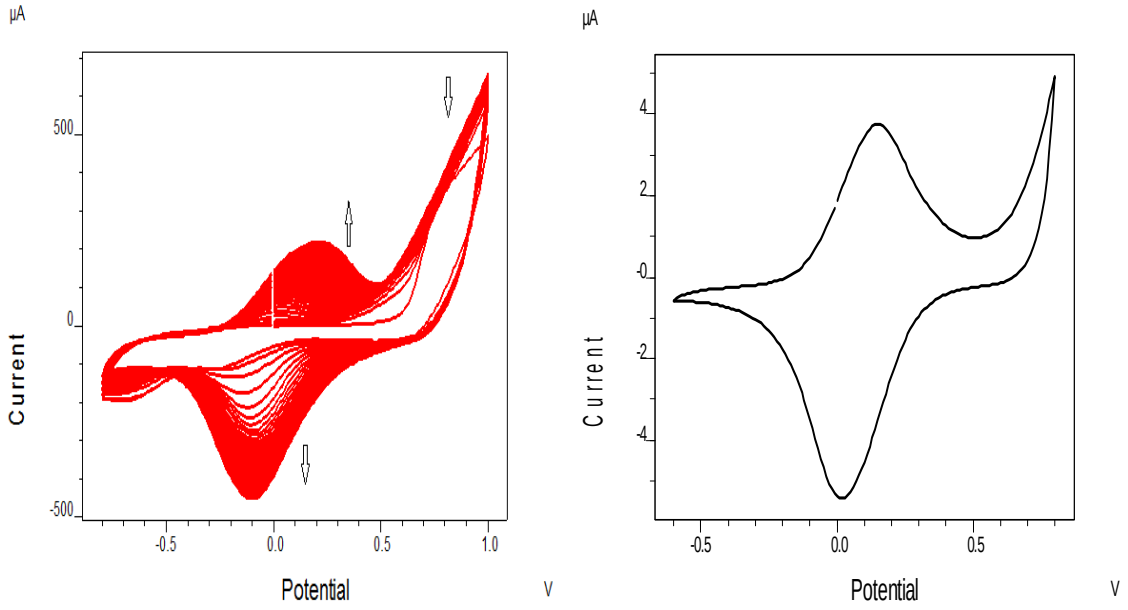


Şekil 4.2.2.1: 2,0 mM DAOX’in ITO elektrotta 0,10 M TBAP içeren dimetilsülfoksit ortamında 100 mV/s tarama hızıyla -1,0 V ile +1,8 V potansiyel aralığında 40 döngü sürekli gerilim taraması ile kaplanan filmin dönüşümlü voltamogramı ve 0,10 M TBAP içeren dimetilsülfoksit çözücüsündeki 100 mV/s tarama hızıyla -1,2 V ile +0,8 V potansiyel aralığında tek döngülü boş çözelti voltamogramı.

4.2.3. DAOX’in Nitrobenzen Ortamında Elektrokimyasal Çalışmaları

DAOX’in sürekli gerilim taraması yöntemi ile elektrokimyasal davranışı ITO elektrotta 0,1 M TBAP içeren Nitrobenzen ortamında incelenmiştir. 2 mM DAOX ITO elektrot üzerine 0,1 M TBAP içeren nitrobenzen çözeltisinde 100 mV/s gerilim tarama

hızında -0.80 V ile +1,0 V potansiyel aralığında kaplama yapılmış ve dönüşümlü voltomogramı kaydedilmiştir (Şekil 4.2.3.1). Nitrobenzen çözeltisinde kaplanan elektrodun boş çözelti voltamogramı incelendiğinde 0 V'da indirgenme piki, 0,2 V'da yükseltgenme piki gözlendi (Şekil 4.2.3.1). Monomerin elektokimyasal davranışı incelendiğinde +0,8 V'da anodik pik ve yaklaşık - 0,2 V'da bir tane katodik pik gözlemlenmiştir. Şekil 4.2.3.1'den de görüldüğü gibi monomerin yükseltgenme akımı azalırken, polimere ait 0,2 V ve -0,1 V'da yeni oluşan piklerin akımında artış gözlenmiştir, buda elektropolimerizasyonun göstergesidir. Pozitif gerilim tarama sınırı DAOX'in dönüşümlü voltamogramında gözlenen anodik pik gerilimi ötesinden olacak şekilde belirlenmiştir.



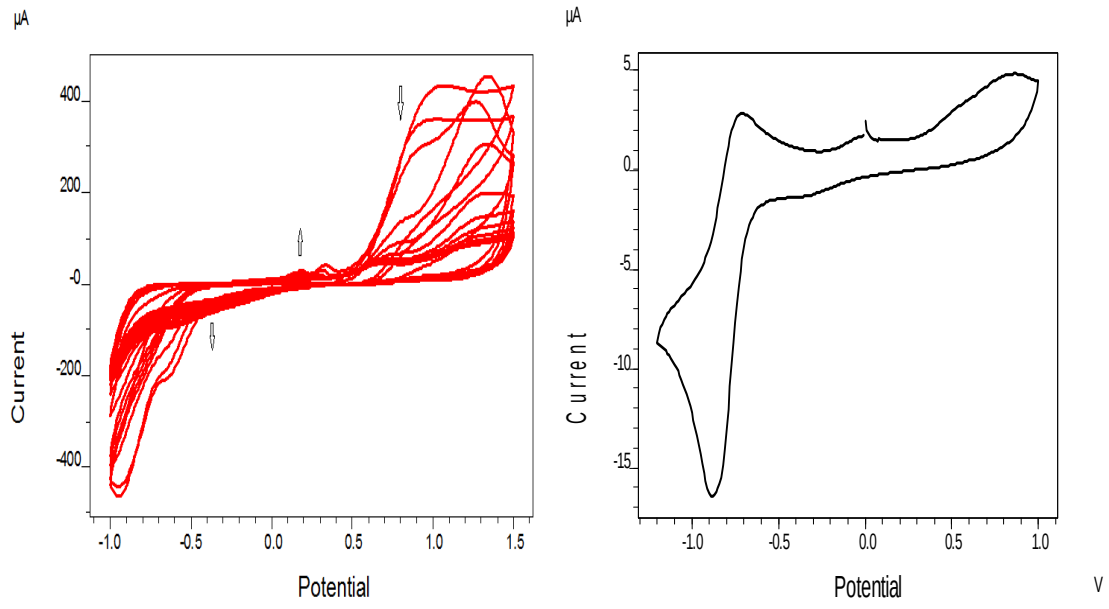
Şekil 4.2.3.1: 2,0 mM DAOX'in ITO elektrotta 0,10 M TBAP içeren Nitrobenzen ortamında 100 mV/s tarama hızıyla -0.80 V ile +1,0 V potansiyel aralığında 50 döngü sürekli gerilim taraması ile kaplanan filmin dönüşümlü voltamogramı ve 0,10 M TBAP içeren nitrobenzen çözücüsündeki 100 mV/s tarama hızıyla -0,6 V ile +0,8 V potansiyel aralığında tek döngülü boş çözelti voltamogramı.

4.2.4.DAOX'in Dimetilformamid Ortamında Elektrokimyasal Çalışmaları

2 mM DAOX, 0,1 M TBAP içeren Dimetilformamid çözeltisinde 100 mV/s tarama hızında -1,0 V ile 1,5 V gerilim tarama aralığında sürekli gerilim taraması ile ITO elektrod üzerine kaplandı. DMF/TBAP'da 2 mM'lık DAOX çözeltisinin

dönüşümlü voltamogramı ve PDAOX kaplı elektrotun boş çözelti voltamogramı Şekil 4.2.4.1'de verilmiştir. Kaplı elektrotun boş çözelti voltamogramı incelenmiş ve PDAOX'in katodik pik potansiyeli - 0,9 V ölçülmüştür. Monomerin Dimetilformamid ortamında elektokimyasal davranışı incelendiğinde +0,8 V ve 1,3 V'da iki tane anodik pik ve yaklaşık - 0,6 V'da bir tane katodik pik gözlemlenmiştir. Şekil 4.2.4.1'den de görüldüğü gibi monomerin yükseltgenme akımı azalırken, polimere ait 0,3 V ve -0,9 V'da yeni oluşan piklerin akımında artış gözlenmiştir, buda elektropolimerizasyonun göstergesidir. Pozitif gerilim tarama sınırı DAOX'in dönüşümlü voltamogramında gözlenen anodik pik gerilimi ötesinden olacak şekilde belirlenmiştir.

Kaplama sonrası elektrot yüzeyi incelenmiş ve yüzeyde bakır renkte bir film gözlenmiştir. Bu durum çok döngülü gerilim taraması ile elektropolimerizasyonun gerçekleştiğini, elektrot yüzeyinde bir polimer filmin oluştuğunu göstermektedir.

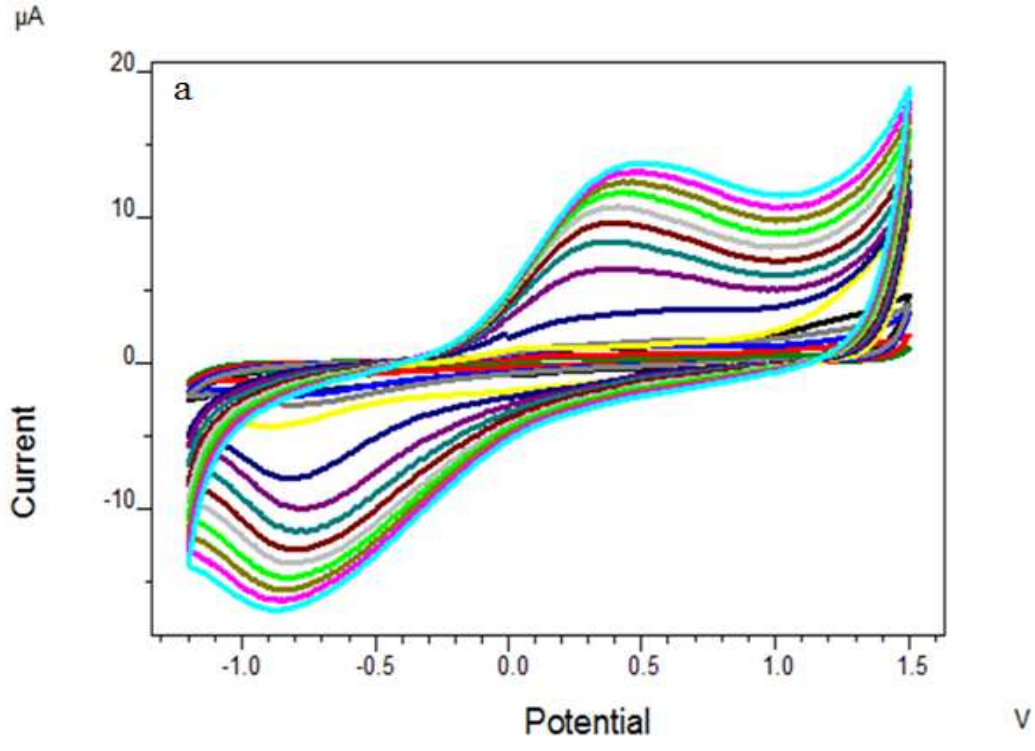


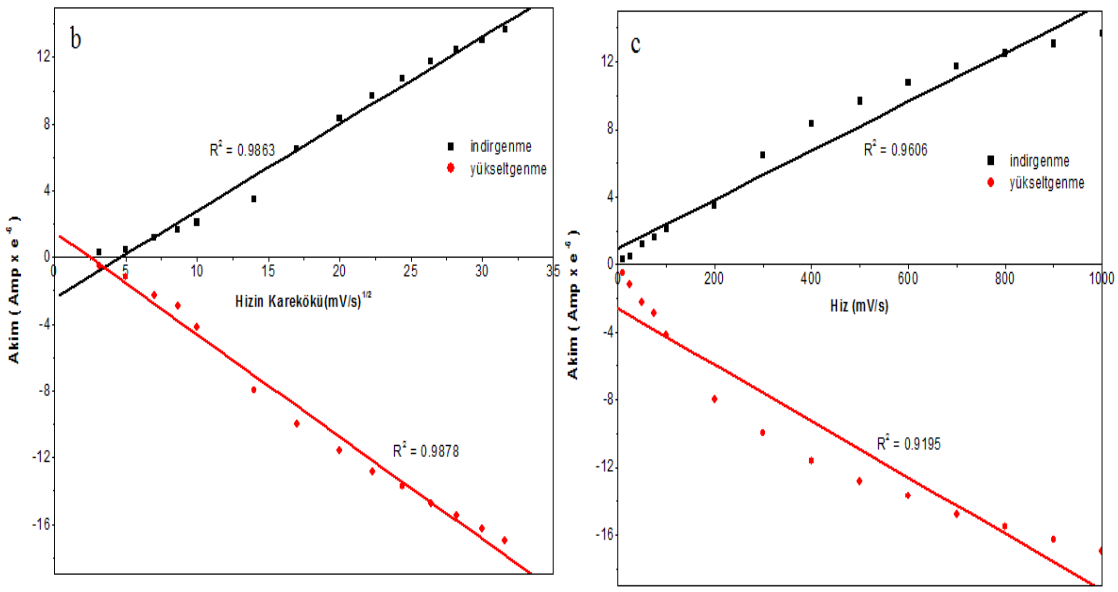
Şekil 4.2.4.1: 2,0 mM DAOX'in ITO elektrotta 0,10 M TBAP içeren dimetilformamid ortamında 100 mV/s tarama hızıyla -1,0 V ile +1,5 V potansiyel aralığında 40 döngü sürekli gerilim taraması ile kaplanan filmin dönüşümlü voltamogramı ve 0,10 M TBAP içeren dimetilformamid çözücüsündeki 100 mV/s tarama hızıyla -1,2 V ile +1,0 V potansiyel aralığında tek döngülü boş çözelti voltamogramı.

4.3.PDAOX'in Farklı Ortamlarda Pik Akımına Gerilim Tarama Hızının Etkisi

4.3.1. PDAOX'in Metilenklorür Ortamında Pik Akımına Gerilim Tarama Hızının Etkisi

Elde edilen PDAOX filminin sürekli gerilim taraması ile farklı tarama hızlarında Metilenklorür'de boş çözelti voltamogramı kaydedildi (Şekil 4.3.1.1-a). Uygulanan gerilim tarama hızı arttırıldıkça DAOX'e ait anodik ve katodik pik akım şiddetinin de arttığı gözlenmiştir. Prosesin difüzyon kontrollü olarak mı yoksa elektrod yüzeyine adsorpsiyon kontrolü olarak mı gerçekleştirildiğini görmek adına Metilenklorür ortamında PDAOX ait pik akım şiddetlerine karşılık hem tarama hızı grafiği hem de tarama hızının karekökü grafiği çizildi (Şekil 4.3.2-b,c). Şekilde gerilim tarama hızı artışı ile pik akım şiddetlerinde doğrusal bir artış gözlendi. Bu doğrusal bağıntı, redoks prosesinin Pt elektrot üzerine difüzyon ile kontrollü olduğunu göstermektedir.

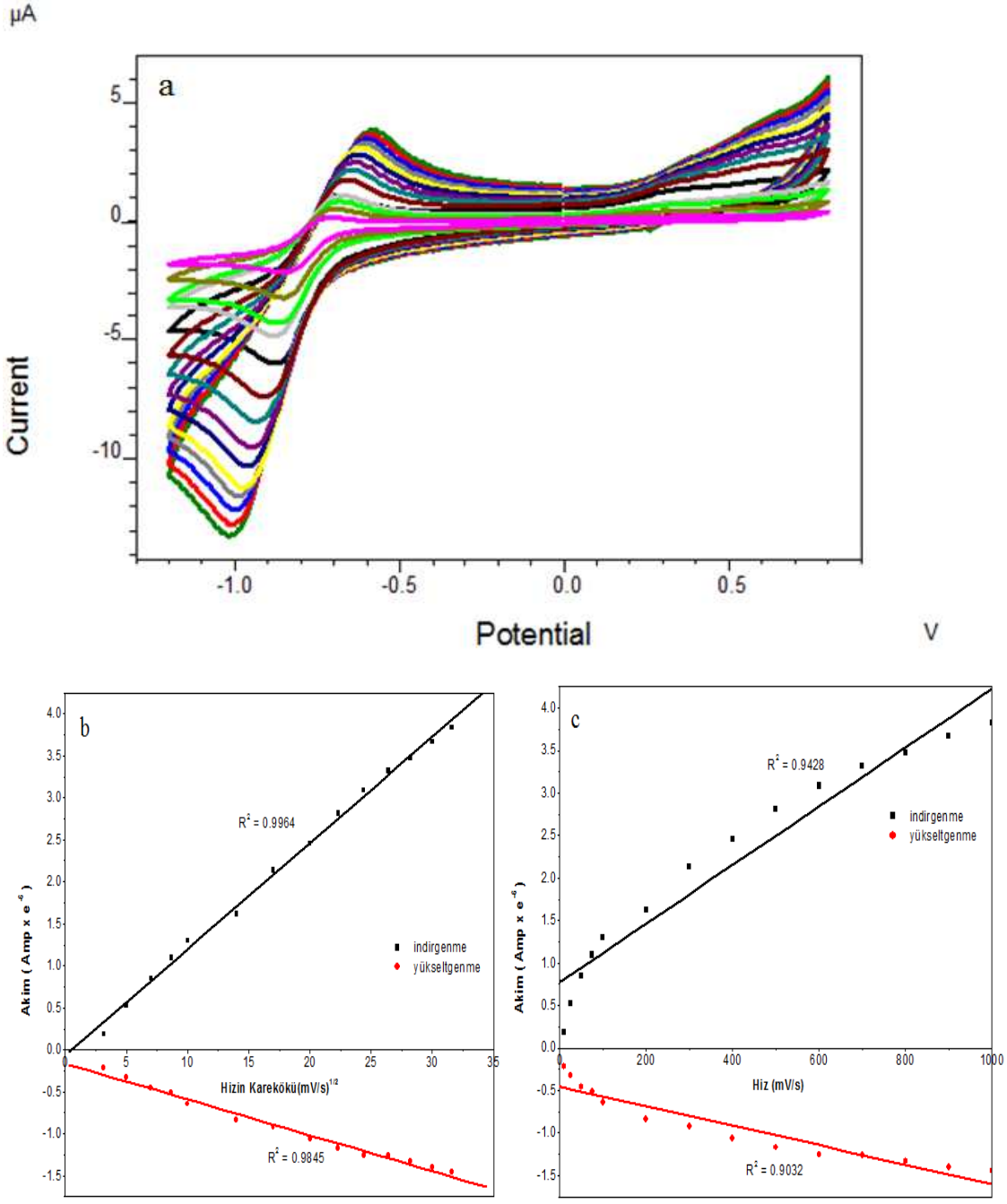




Şekil 4.3.1.1: (a): PDAOX'in Metilenklorür ortamında ITO elektrotta sürekli gerilim taraması ile kaplanan filmin (__): 10 mV/s; (____): 25 mV/s; (__): 50 mV/s; (__): 75 mV/s; (__): 100 mV/s; (__): 200 mV/s; (__): 300 mV/s; ; (__): 400 mV/s; (__): 500 mV/s; (__): 600 mV/s; (__): 700 mV/s; (____): 800 mV/s; (__): 900 mV/s; (__): 1000 mV/s; tarama hızlarında boş çözelti voltamogramları; PDAOX'e ait indirgenme ve yükseltgenme pik akımlarına gerilim tarama hızının etkisini gösteren (b): Hızın Karekökü-Akım Grafiği (c): Hız-Akım Grafiği.

4.3.2. PDAOX'in Dimetilsülfoksit Ortamında Pik Akımına Gerilim Tarama Hızının Etkisi

Elde edilen PDAOX filminin sürekli gerilim taraması ile farklı tarama hızlarında DMSO'da boş çözelti voltamogramı kaydedildi (Şekil 4.3.2.1-a). Şekilde gerilim tarama hızı arttıkça DAOX'e ait katodik pik akım şiddetlerinin arttığı gözlendi. Prosesin difüzyon kontrollü olarak mı yoksa elektrod yüzeyine adsorpsiyon kontrolü olarak mı gerçekleştirildiğini görmek adına DMSO ortamında PDAOX ait pik akım şiddetlerine karşılık hem tarama hızı grafiği hem de tarama hızının karekökü grafiği çizildi (Şekil4.3.2.1-b,c). Şekilde gerilim tarama hızı artışı ile pik akım şiddetlerinde doğrusal bir artış gözlendi. Bu doğrusal bağıntı, redoks prosesinin Pt elektrot üzerine difüzyon ile kontrollü olduğunu göstermektedir.

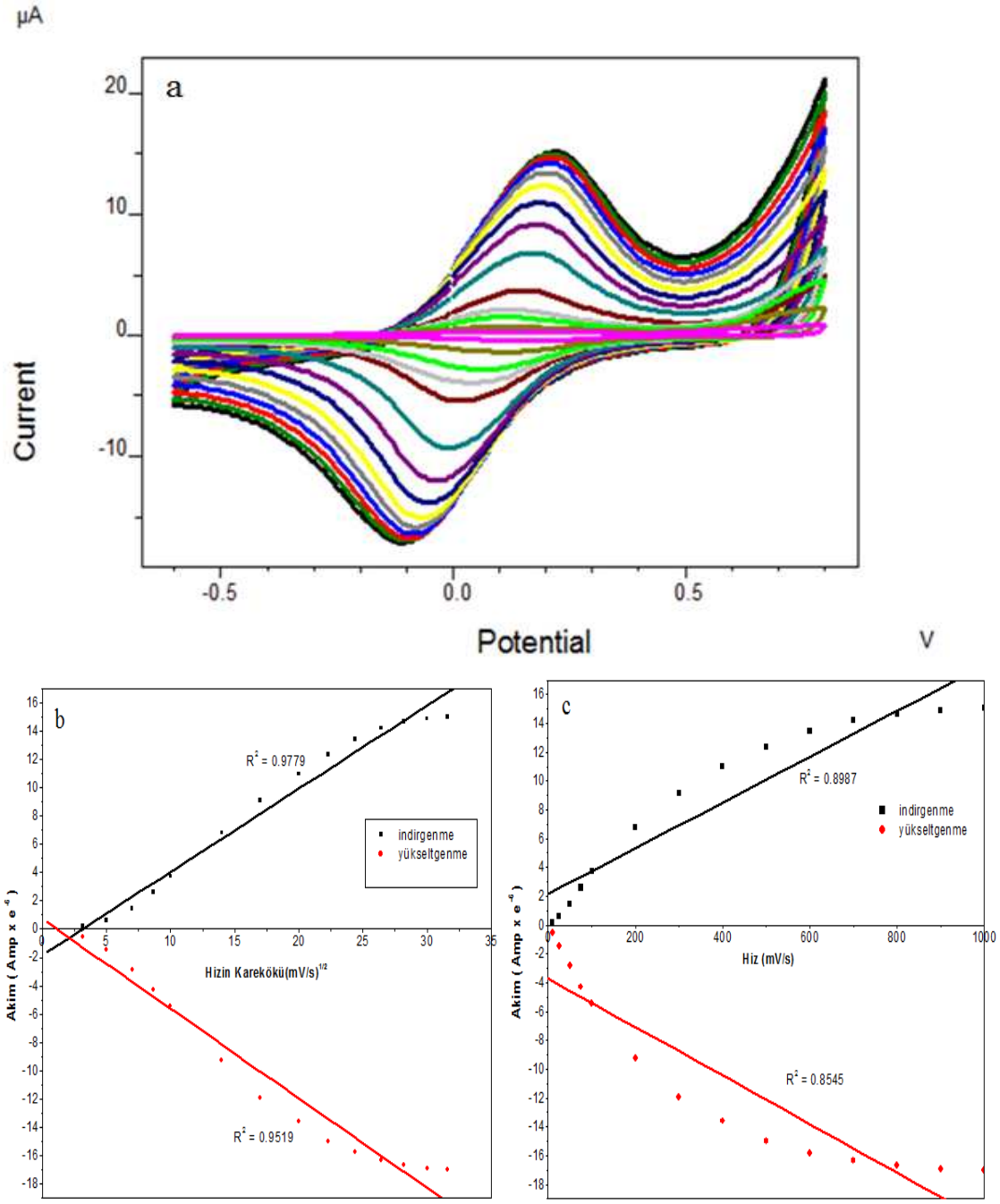


Şekil 4.3.2.1: (a): PDAOX'in DMSO ortamında ITO elektrotta sürekli gerilim taraması ile kaplanan filmin (__): 10 mV/s; (___): 25 mV/s; (__): 50 mV/s; (__): 75 mV/s; (__): 100 mV/s; (__): 200 mV/s; (__): 300 mV/s; ; (__): 400 mV/s; (__): 500 mV/s; (__): 600 mV/s; (__): 700 mV/s; (___): 800 mV/s; (__): 900 mV/s; (__): 1000 mV/s; tarama hızlarında boş çözelti voltamogramları; PDAOX'e ait indirgenme ve yükseltgenme pik akımlarına gerilim tarama hızının etkisini gösteren (b): Hızın Karekökü-Akım Grafiği (c): Hız-Akım Grafiği.

Şekilden görüldüğü gibi, akım fonksiyonu tarama hıznın karekökü ile azalmaktadır. DAOX' in pik potansiyelinin ve pik akımlarının tarama hızı ile değişimi şekil 4.2.2.'de verildi. Şekil 4.2.2'de görüldüğü gibi, yüksek tarama hızlarında pik potansiyellerinin daha negatif değerlere kayması sistemin yarı tersinir olduğunun bir göstergesidir.

4.3.3.PDAOX'in Nitrobenzen Ortamında Pik Akımına Gerilim Tarama Hızının Etkisi

DAOX'e ait indirgenme ve yükseltgenme pik akım şiddetinin tarama hızı ile ilgili incelemeleri, prosesin difüzyon kontrollü olarak mı yoksa elektrod yüzeyine adsorpsiyon kontrollü olarak mı gerçekleştiği hakkında bilgi vermektedir. Uygulanan gerilim tarama hızı arttırıldıkça DAOX'e ait anodik ve katodik pik akım şiddetinin de arttığı gözlenmiştir.(Şekil 4.3.3.1,-a) Anodik ve katodik pik akım şiddetine karşılık hem gerilim tarama hızı grafiği hem de tarama hızının karekökü grafiği çizilmiş (Şekil 4.3.3.1,b-c) ve gerilim tarama hızının karekökü ile anodik ve katodik pik akımları arasında doğrusal bir bağıntı olduğu gözlenmiştir. Bu doğrusal bağıntı, redoks prosesinin Pt elektrot üzerine difüzyon ile kontrollü olduğunu göstermektedir.

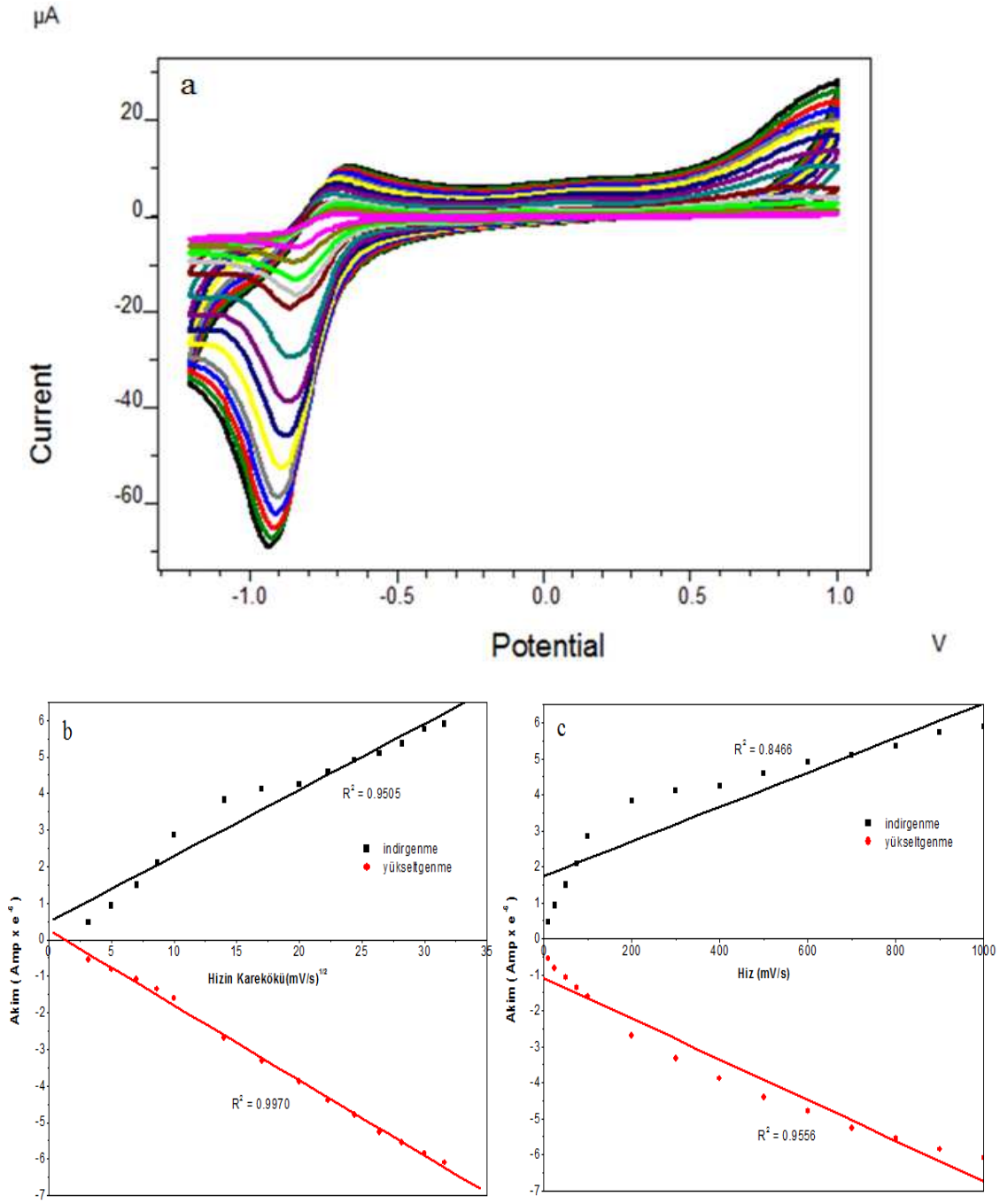


Şekil 4.3.3.1: (a): PDAOX'in Nitrobenzen ortamında ITO elektrotta sürekli gerilim taraması ile kaplanan filmin (__): 10 mV/s; (___): 25 mV/s; (__): 50 mV/s; (__): 75 mV/s; (__): 100 mV/s; (__): 200 mV/s; (__): 300 mV/s; ; (__): 400 mV/s; (__): 500 mV/s; (__): 600 mV/s; (__): 700 mV/s; (___): 800 mV/s; (__): 900 mV/s; (__): 1000 mV/s; tarama hızlarında boş çözelti voltamogramları; PDAOX'e ait indirgenme ve yükseltgenme pik akımlarına gerilim tarama hızının etkisini gösteren (b): Hızın Karekökü-Akım Grafiği (c): Hız-Akım Grafiği.

DAOX'in sürekli gerilim taraması ile elektrokimyasal davranışı ITO elektrotta nitrobenzen ortamında incelenmiştir. Dönüşümlü voltametri yöntemi ile kaplanan elektrod yüzeyinde çalışmalar sonrası açık kahverengi renkli bir film olduğu gözlenmiştir.

4.3.4. PDAOX'in Dimetilformamid Ortamında Pik Akımına Gerilim Tarama Hızının Etkisi

Elde edilen PDAOX filminin sürekli gerilim taraması ile farklı tarama hızlarında DMF'de boş çözelti voltamogramı kaydedildi (Şekil 4.3.4.1,-a). Şekilde gerilim tarama hızı arttıkça DAOX'e ait katodik pik akım şiddetlerinin arttığı gözlendi. Prosesin difüzyon kontrollü olarak mı yoksa elektrod yüzeyine adsorpsiyon kontrolü olarak mı gerçekleştirildiğini görmek adına DMF ortamında PDAOX ait pik akım şiddetlerine karşılık hem tarama hızı grafiği hem de tarama hızının karekökü grafiği çizildi (Şekil 4.3.4.1,-b,c). Şekilde gerilim tarama hızının karekökündeki artış ile pik akım şiddetlerinde doğrusal bir artış gözlendi. Bu doğrusal bağıntı, redoks prosesinin Pt elektrot üzerine difüzyon ile kontrollü olduğunu göstermektedir.



Şekil 4.3.4.1: (a): PDAOX'in DMF ortamında ITO elektrotta sürekli gerilim taraması ile kaplanan filmin (__): 10 mV/s; (__): 25 mV/s; (__): 50 mV/s; (__): 75 mV/s; (__): 100 mV/s; (__): 200 mV/s; (__): 300 mV/s; ; (__): 400 mV/s; (__): 500 mV/s; (__): 600 mV/s; (__): 700 mV/s; (__): 800 mV/s; (__): 900 mV/s; (__): 1000 mV/s; tarama hızlarında boş çözelti voltamogramları; PDAOX'e ait indirgenme ve yükseltgenme pik akımlarına gerilim tarama hızının etkisini gösteren (b): Hızın Karekökü-Akım Grafiği (c): Hız-Akım Grafiği.

DAOX'in sürekli gerilim taraması ile elektrokimyasal davranışı ITO elektrotta DMF ortamında incelenmiştir. Dönüşümlü voltametri yöntemi ile kaplanan elektrod yüzeyinde çalışmalar sonrası bakır renkli bir film olduğu gözlenmiştir.

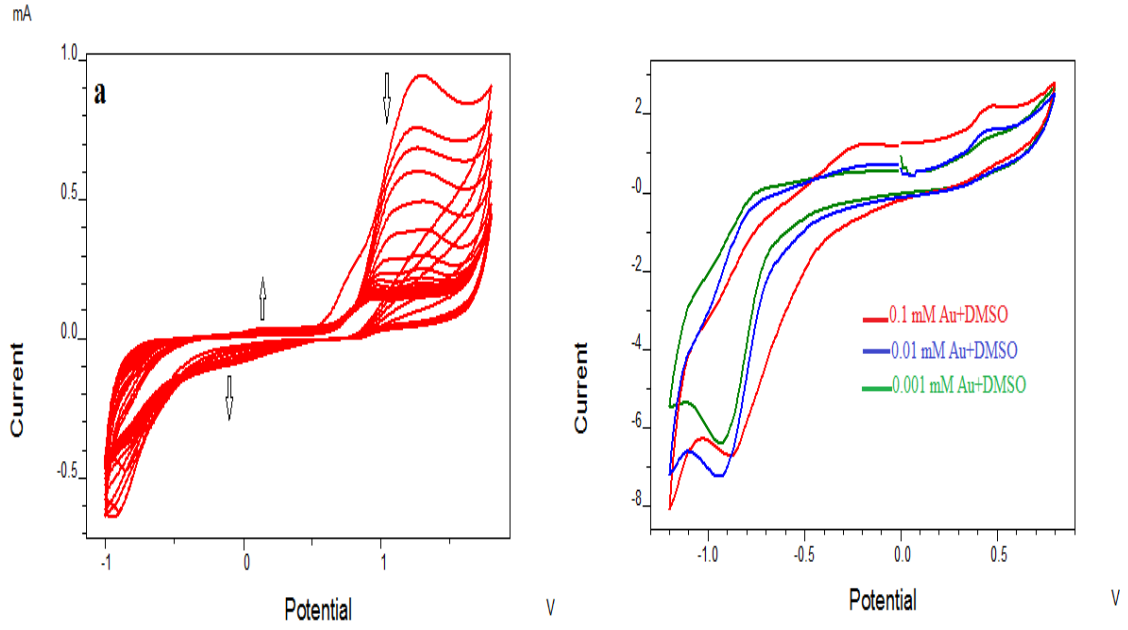
4.4. PDAOX/Au Kompozitinin Elektrokimyasal Davranışı

ITO elektrot yüzeyinde biriktirilen PDAOX/ Au kompozitinin farklı çözücü ortamlarındaki(Nitrobenzen, Dimetilsülfoksit, Dimetilformamid) elektrokimyasal davranışı incelenmiştir. PDAOX/Au kompozit kaplamaları farklı ortamlarda o ortamın optimum koşulları sabit tutularak Au iyonu derişimi değiştirilerek potansiyodinamik olarak elde edilmiştir. Polimerizasyon ortamında Au iyonlarının bulunması ile potansiyel taraması sırasında Au iyonlarınında indirgenip yükseltgenme ile polimer yapısı içerisinde biriktirilmesi böylece polimer kompozitlerin oluşturulması amaçlanmıştır.

Metilenklorür çözücü ortamında $KAuCl_4$ tuzu çözünmemiş ve homojen dağılım sağlanamamıştır. Bu nedenle metilenklorür ortamında kompozit çalışması yapılamamıştır.

4.4.1. PDAOX/Au Kompozitinin Dimetilsülfoksit Ortamında Elektrokimyasal Çalışmaları

2 mM DAOX, 0,10 M TBAP içeren dimetilsülfoksit ortamına sırasıyla 0,001mM , 0.01mM ve 0,1mM $KAuCl_4$ ilavesi yapılarak -1,0 V ile 1,8 V gerilim tarama aralığında 40 döngü ile 100mV/s tarama hızında ITO elektrot sürekli gerilim taraması ile kaplanmıştır.0,01 mM Au+DMSO/TBAP'da 2 mM'lık DAOX çözeltisinin dönüşümlü voltamogramı ve farklı derişimlerde $KAuCl_4$ ekli PDAOX kaplı elektrotun karşılaştırmalı boş çözelti voltamogramları Şekil 4.4.1.1.'de verilmiştir. Kaplı elektrotun boş çözelti voltamogramı incelenmiş ve PDAOX'in 0,1 mM $KAuCl_4$ ilavesinde katodik pik potansiyeli -0,8 V, anodik pik potansiyeli -0,3 V olarak ölçülmüştür. 0,01 mM $KAuCl_4$ ilaveli ortamda elektrotun boş çözelti voltamogramı incelendiğinde katodik pik potansiyeli -0,9 V, anodik pik potansiyeli -0,3 V olarak ölçülmüştür. 0,001 mM $KAuCl_4$ ilaveli ortamda elektrotun boş çözelti voltamogramı incelendiğinde ise katodik pik potansiyeli -0,9 V, anodik pik potansiyeli ise -0,3 V olarak ölçülmüştür. Kaplama sonrası elektrot yüzeyi incelenmiş ve yüzeyde bakır renkte bir film gözlenmiştir. Bu durum çok döngülü gerilim taraması ile elektropolimerizasyonun gerçekleştiğini, elektrot yüzeyinde bir polimer filmin oluştuğunu göstermektedir.

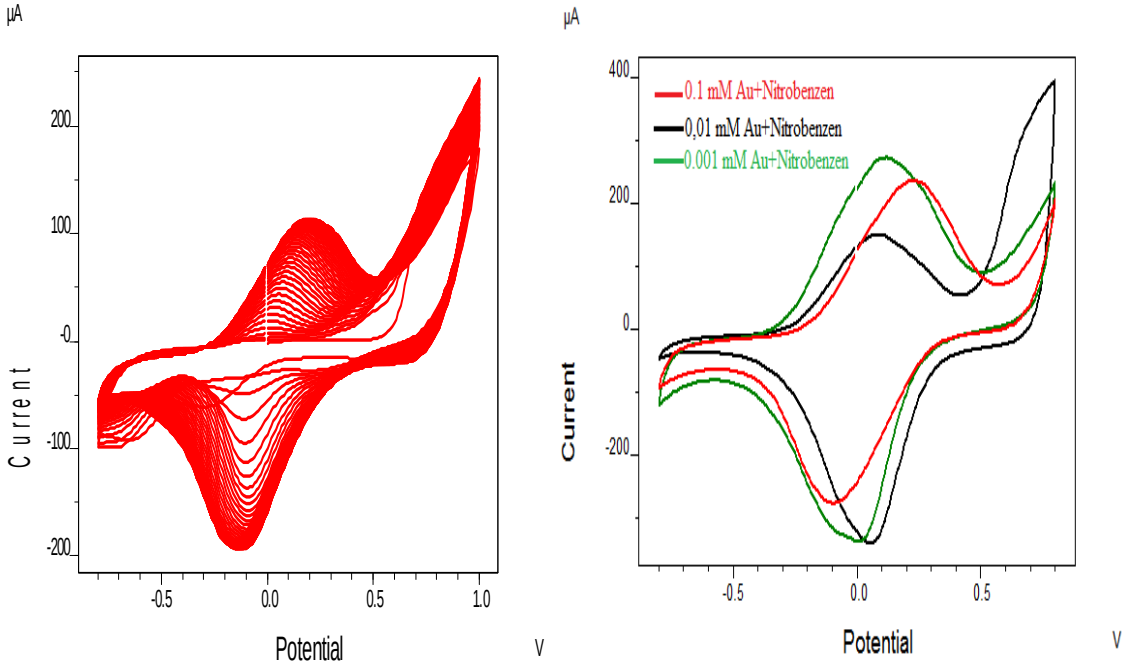


Şekil 4.4.1.1: 2,0 mM DAOX/Au kompozitinin ITO elektrotta 0,10 M TBAP içeren dimetilsülfoksit ortamında 100 mV/s tarama hızıyla -1,0 V ile +1,8 V potansiyel aralığında 40 döngü sürekli gerilim taraması ile kaplanan filmin çok döngülü dönüşümlü voltamogramı ve farklı derişimdeki $KAuCl_4$ kompozitlerinin 0,10 M TBAP içeren dimetilsülfoksit çözücüsündeki 100 mV/s tarama hızıyla -1,2 V ile +0,8 V potansiyel aralığında tek döngülü boş çözelti voltamogramlarının karşılaştırılması.

4.4.2. PDAOX/Au Kompozitinin Nitrobenzen Ortamında Elektrokimyasal Çalışmaları

2 mM DAOX, 0,10 M TBAP içeren nitrobenzen ortamına sırasıyla 0,001mM, 0.01mM ve 0,1mM $KAuCl_4$ ilavesi yapılarak -0,8 V ile 1,0 V gerilim tarama aralığında 40 döngü ile 100mV/s tarama hızında ITO elektrot sürekli gerilim taraması ile kaplanmıştır. 0,01 mM Au+Nitrobenzen/TBAP'da 2 mM'lık DAOX çözeltisinin çok döngülü dönüşümlü voltamogramı ve farklı derişimlerde $KAuCl_4$ ekli PDAOX kaplı elektrotun boş çözelti voltamogramı Şekil 4.4.2.1.'de verilmiştir. Kaplı elektrotun boş çözelti voltamogramı incelenmiş ve PDAOX'in 0,1 mM $KAuCl_4$ ilavesinde katodik pik potansiyeli -0,1 V, anodik pik potansiyeli -0,3 V olarak ölçülmüştür. 0,01 mM $KAuCl_4$ ilaveli ortamda elektrotun boş çözelti voltamogramı incelendiğinde katodik pik potansiyeli 0,1 V, anodik pik potansiyeli 0,1 V olarak ölçülmüştür. 0,001 mM $KAuCl_4$ ilaveli ortamda elektrotun boş çözelti voltamogramı incelendiğinde ise katodik pik potansiyeli 0 V, anodik pik potansiyeli ise 0,1 V olarak ölçülmüştür. Kaplama sonrası elektrot yüzeyi incelenmiş ve yüzeyde bakır renkte bir film gözlenmiştir. Bu durum çok

döngülü gerilim taraması ile elektropolimerizasyonun gerçekleştiğini, elektrot yüzeyinde bir polimer filmin oluştuğunu göstermektedir.

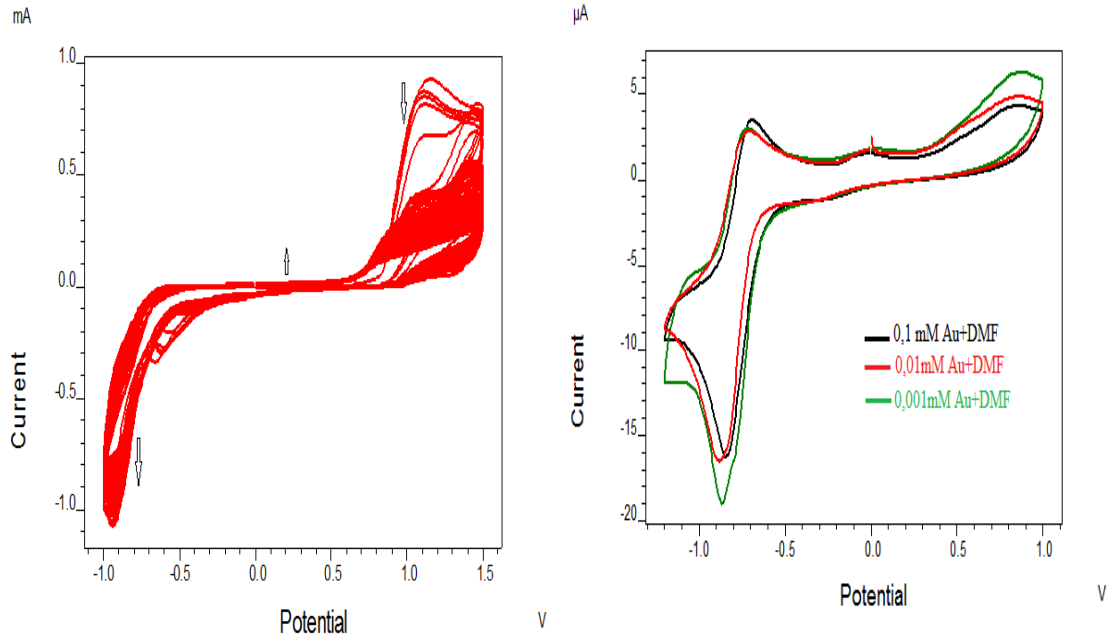


Şekil 4.4.2.1: 2,0 mM DAOX/Au kompozitinin ITO elektrotta 0,10 M TBAP içeren nitrobenzen ortamında 100 mV/s tarama hızıyla -0,8 V ile +1,0 V potansiyel aralığında 40 döngü sürekli gerilim taraması ile kaplanan filmin çok döngülü dönüşümlü voltamogramı ve farklı derişimdeki $KAuCl_4$ kompozitlerinin 0,10 M TBAP içeren nitrobenzen çözücüsündeki 100 mV/s tarama hızıyla -0,8 V ile +0,8 V potansiyel aralığında tek döngülü boş çözelti voltamogramlarının karşılaştırılması.

4.4.3. PDAOX/Au Kompozitinin Dimetilformamid Ortamında Elektrokimyasal Çalışmaları

2 mM DAOX, 0,10 M TBAP içeren DMF ortamına sırasıyla 0,001mM, 0.01mM ve 0,1mM $KAuCl_4$ ilavesi yapılarak -1,0 V ile 1,5 V gerilim tarama aralığında 40 döngü ile 100mV/s tarama hızında ITO elektrot sürekli gerilim taraması ile kaplanmıştır. 0,01 mM Au+DMF/TBAP'da 2 mM'lık DAOX çözeltisinin dönüşümlü voltamogramı ve farklı derişimlerde $KAuCl_4$ ekli PDAOX kaplı elektrotun karşılaştırmalı boş çözelti voltamogramları Şekil 4.4.3.1.'de verilmiştir. Kaplı elektrotun boş çözelti voltamogramı incelenmiş ve PDAOX'in 0,1 mM Au ilavesinde katodik pik potansiyeli -0,8 V, anodik pik potansiyeli -0,7 V olarak ölçülmüştür. 0,01 mM $KAuCl_4$ ilaveli ortamda elektrotun boş çözelti voltamogramı incelendiğinde katodik pik potansiyeli -0,9 V, anodik pik potansiyeli -0,8 V olarak ölçülmüştür. 0,001 mM $KAuCl_4$ ilaveli ortamda elektrotun boş çözelti voltamogramı incelendiğinde ise katodik pik potansiyeli -0,9 V, anodik pik potansiyeli ise -0,8 V olarak ölçülmüştür.

DMF/TBAP'da 2 mM'lık DAOX çözeltisinin dönüşümlü voltamogramı ve PDAOX kaplı elektrotun boş çözelti voltamogramı Şekil 4.4.3.1'de verilmiştir. Kaplama sonrası elektrot yüzeyi incelenmiş ve yüzeyde bakır renkte bir film gözlenmiştir. Bu durum çok döngülü gerilim taraması ile elektropolimerizasyonun gerçekleştiğini, elektrot yüzeyinde bir polimer filmin oluştuğunu göstermektedir.



Şekil 4.4.3.1: 2,0 mM DAOX/Au kompozitinin ITO elektrotta 0,10 M TBAP içeren dimetilformamid ortamında 100 mV/s tarama hızıyla -1,0 V ile +1,5 V potansiyel aralığında 40 döngü sürekli gerilim taraması ile kaplanan filmin çok döngülü dönüşümlü voltamogramı ve farklı derişimdeki Au kompozitlerinin 0,10 M TBAP içeren dimetilformamid çözücüsündeki 100 mV/s tarama hızıyla -1,2 V ile +1,0 V potansiyel aralığında tek döngülü boş çözelti voltamogramlarının karşılaştırılması.

4.5.Spektroelektrokimyasal Çalışmalar

Spektroelektrokimya aynı zamanda yürütülen elektrokimyasal ve spektroskopik tekniklerin bir kombinasyonudur. Yaygın elektrokimyasal yöntemlere benzer bir şekilde hem elektrokimyasal cevap hem de elektrokimyasal reaksiyonun tüm hallerinin optik özellikleri hakkında bilgi edinilebilmektedir. Homopolimerin ve kompozitin spektroelektrokimyasal çalışmaları oksijenden arıtılmış azot gazı ortamında, ince tabaka kuvartz hücrede (1 cm geçiş yollu) gerçekleştirilmiştir. Çalışma elektrodu olarak çift tarafı kaplı ITO elektrot, referans elektrot olarak Ag tel elektrot ve karşıt elektrot olarak da Pt tel elektrot kullanılmıştır. Kullanılan spektrometre Ocean Optics HR 4000 spektrometredir. ITO elektrot üzerine kaplanan homopolimer ve kompozit filmlerine farklı redoks hallerine karşılık gelen gerilim değerlerinin uygulanması ile optik özelliklerindeki değişimler incelenmiştir.

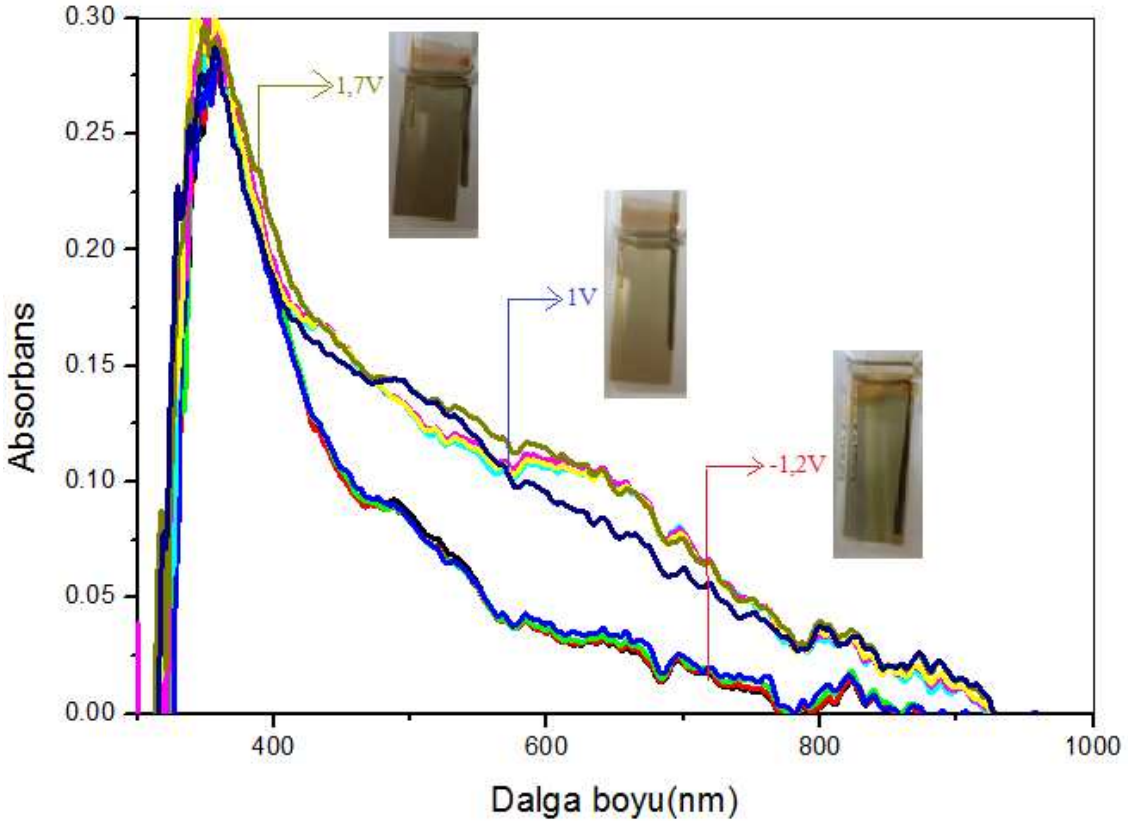
4.5.1.Homopolimerin Spektroelektrokimyasal Çalışmaları

Bu çalışmada PDAOX homopolimerinin spektroelektrokimyasal davranışı incelenmiştir. ITO elektrod üzerinde oluşturulan homopolimerin farklı redoks hallerine karşılık gelen farklı gerilimler uygulanarak absorpsiyon spektrumlarındaki değişimler incelenmiş ve UV-görünür bölge absorpsiyon spektrumları kaydedilmiştir. Ayrıca elde edilen homopolimerin akım zaman ölçümleri ve bu ölçüm ile eş zamanlı olarak geçirgenlik ölçümleri gerçekleştirilmiştir.

4.5.1.1. PDAOX'in Metilenklorür Ortamındaki Spektroelektrokimyasal Davranışı

Çalışmanın bu kısmında 2 mM DAOX'in 0,10 M TBAP içeren metilenklorür ortamında -1,0 V ile -1,5 V gerilim tarama aralığında 30 döngü ile 50mV/s tarama hızında ITO elektrotta çok döngülü dönüşümlü voltamogramı ve kaplı filmin metilenklorürdeki boş çözelti voltamogramı kaydedilmiştir.

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 gerilim değerleri uygulanarak filmin UV görünür bölge absorpsiyon spektrumları kaydedilmiştir. Bu çalışma sırasında polimer film (DAOX) ile kaplanmış ITO elektroda 1,8 V'dan başlayarak 0,2 V ara ile -1,5 V'a kadar artan gerilim değerleri uygulanmıştır. Hazırlanan filmlerin UV-görünür bölge absorpsiyon spektrumları incelendiğinde elektroda 1,8 V'dan 1,0 V'a kadar gerilim değerlerinin uygulanması ile elde edilen spektrumların çakıştıkları; 0,8 V'un uygulanmasıyla spektrumun düştüğü ; 0,6 V'dan -1,2 V'a kadar gerilim değerlerinin uygulanması ile elde edilen spektrumların da hemen hemen çakıştıkları gözlenmiştir (Şekil 4.5.1.1.1).

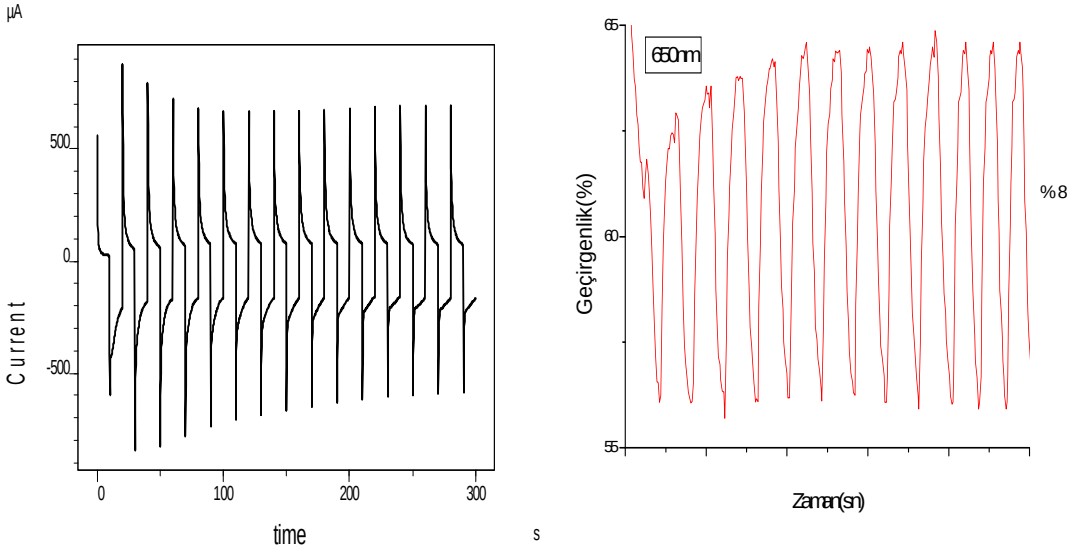


Şekil 4.5.1.1.1: PDAOX'in 0,1 M TBAP içeren Metilenklorür ortamında elde edilen filme 1,8 V'dan başlayarak 0,1 V ara ile -1,2 V'a kadar gerilim değerlerinin uygulanmasıyla elde edilen UV- görünür bölge absorpsiyon spektrumu ve farklı gerilimlerde gözlenen renkleri.

Rengi sayısal olarak tespit edebilen kolorimetre analizleri, elektrokromik uygulamalar için değerli bir metod olarak düşünülmektedir. CIE (Commission Internationale de l'Eclairage) sisteminde sırasıyla L, a ve b ile sembolize edilen parlaklık, büyüklük ve Yoğunluk; rengi nitelendirmek için tespit edilmektedir. Filmin renkli ve şeffaf hallerindeki L, a ve b değerleri ölçülmüştür. PDAOX'in tamamen indirgenmiş haldeki rengi yeşil renktir. (L=98,7, a = -0,7 ve b = -0,5). 0 V'da rengi çok değişmemiştir(L =99,9 , a = -0,6 ve b = 1,0) . PDAOX'in tamamen yükseltgenmiş haldeki rengi ise bakır rengidir (L =100,5 , a = -0,8 ve b = 1,0).

Tekrarlanan döngüler boyunca film kararlılığını gözlemlemek ve iki renkli hal arasındaki değişimi gerçekleştirmek için gerekli süre; çift potansiyel basamaklı kronoabsorptimetri ile ölçülmektedir. Maksimum zıtlık dalga boyunda % geçirgenliği (T) ölçmek için UV-VIS spektrofotometre kullanılmıştır. Optik zıtlık (ΔT) polimerin yükseltgenmiş ve indirgenmiş hallerinin % geçirgenliklerinin farkı olarak ($T_{yük}$-T_{ind}) izlenmiştir. Şekil 4.5.1.1.2 'de PDAOX filminin akım zaman ölçümlerinin sonuçlarını

ve bu ölçüm ile eş zamanlı olarak yapılan geçirgenlik ölçümlerinin sonuçlarını göstermektedir.



Şekil 4.5.1.1.2: PDAOX filminin Metilenklorür çözücü ortamındaki -1,2 V ile 1,7 V arasında (a): 10 sn süre ile elde edilen akım-zaman grafiği; (b) 650 nm dalga boyundaki % geçirgenlik değişimi

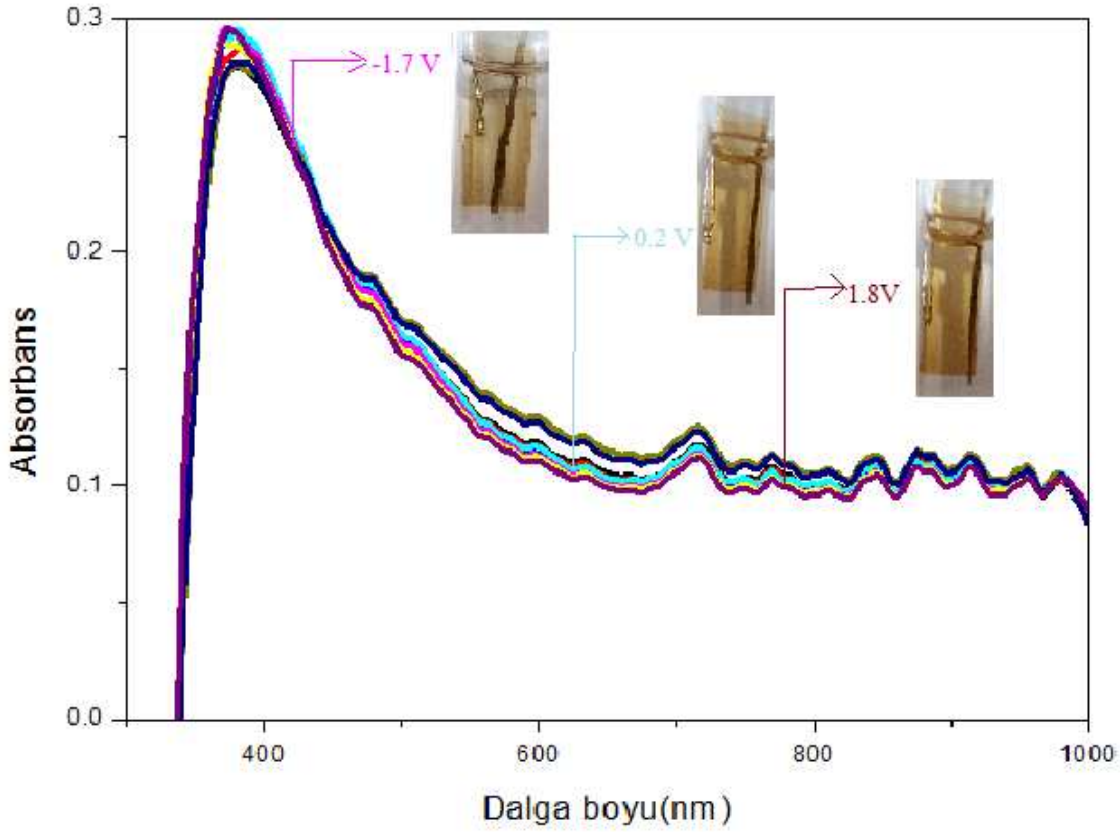
Şekil 4.5.1.1.2'de 1,7 V ile -1,2 V potansiyel aralığında 650 nm dalga boyunda (maksimum zıtlık dalga boyu) geçirgenlik değişimi verilmiştir. Optik zıtlık PDAOX için 10 sn süre ile 650 nm dalga boyunda %8 olarak bulunmuştur. Akım-zaman eğrileri elde edilen polimerin uygulanan gerilime ne kadar zamanda cevap verdiğini göstermesi açısından önemlidir. Böylece filmin bir renkten diğer bir renge ne kadar zaman içerisinde geçeceği anlaşılabilmektedir. Görüldüğü gibi gerilim yön değiştirdiğinde filmin buna cevap vererek renk değiştirme süresi birkaç saniye mertebesindedir.

4.5.1.2. PDAOX'in Dimetilsülfoksit ortamındaki Spektroelektrokimyasal Çalışmaları

Çalışmanın bu kısmında 2 mM DAOX'in 0,10 M TBAP içeren dimetilsülfoksit ortamında -1,0 V ile -1,8 V gerilim tarama aralığında 40 döngü ile 100mV/s tarama hızında ITO elektrotta çok döngülü dönüşümlü voltamogramı ve kaplı filmin DMSO'daki boş çözelti voltamogramı kaydedilmiştir .

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 gerilim değerleri uygulanarak filmin UV görünür bölge absorpsiyon spektrumları kaydedilmiştir. Bu çalışma sırasında polimer film (DAOX) ile kaplanmış ITO elektroda 1,8 V'dan başlayarak 0,1 V ara ile -1,7 V'a kadar artan gerilim değerleri uygulanmıştır. Hazırlanan filmlerin UV-görünür bölge absorpsiyon spektrumları incelendiğinde elektroda 1,8 V'dan -1 V'a kadar gerilim değerlerinin uygulanması ile elde edilen spektrumların çakıştıkları; -1,2 V gerilim değerinin uygulanmasında biraz artış olduğu -1,2 V'dan -1,7 V'a kadar gerilim değerlerinin uygulanması ile elde edilen spektrumların da hemen hemen çakıştıkları gözlenmiştir (Şekil 4.5.1.2.1).

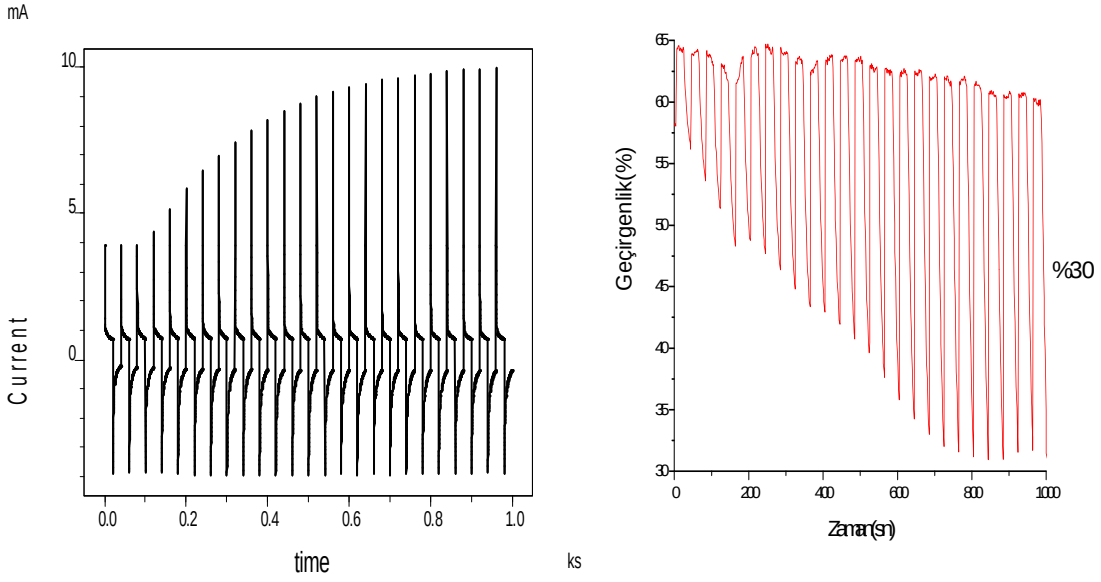


Şekil 4.5.1.2.1: PDAOX'in 0,1 M TBAP içeren DMSO ortamında elde edilen filme 1,8 V'dan başlayarak 0,2 V ara ile -1,7 V'a kadar gerilim değerlerinin uygulanmasıyla elde edilen UV- görünür bölge absorpsiyon spektrumu ve farklı gerilimlerde gözlenen renkleri.

Rengi sayısal olarak tespit edebilen kolorimetre analizleri, elektrokromik uygulamalar için değerli bir metod olarak düşünülmektedir. CIE (Commission Internationale de l'Eclairage) sisteminde sırasıyla L, a ve b ile sembolize edilen parlaklık, büyüklük ve yoğunluk; rengi nitelendirmek için tespit edilmektedir. Filmin renkli ve şeffaf hallerindeki L, a ve b değerleri ölçülmüştür. Şekil 4.5.1.2.1'de

PDAOX'in farklı tarama gerilimlerinde gözlenen renkleri verilmiştir. PDAOX'in tamamen indirgenmiş haldeki rengi bakır renktir (L=98,7, a = -0,7 ve b = -0,5). 0 V'da rengi çok değişmemiştir (L =99,9 , a = -0,6 ve b = 1,0) . PDAOX'in tamamen yükseltgenmiş haldeki rengi ise bakır rengidir (L =100,5 , a = -0,8 ve b = 1,0).

Tekrarlanan döngüler boyunca film kararlılığını gözlemlemek ve iki renkli hal arasındaki değişimi gerçekleştirmek için gerekli süre; çift potansiyel basamaklı kronoabsorptimetri ile ölçülmektedir. Maksimum zıtlık dalga boyunda % geçirgenliği (T) ölçmek için UV-VIS spektrofotometre kullanılmıştır. Optik zıtlık (ΔT) polimerin yükseltgenmiş ve indirgenmiş hallerinin % geçirgenliklerinin farkı olarak ($T_{yük}$-T_{ind}) izlenmiştir. Şekil 4.5.1.2.2 PDAOX filminin akım zaman ölçümlerinin sonuçlarını ve bu ölçüm ile eş zamanlı olarak yapılan geçirgenlik ölçümlerinin sonuçlarını göstermektedir.



(a) (b)

Şekil 4.5.1.2.2: PDAOX filminin DMSO çözücü ortamındaki -1,6 V ile 1,8 V arasında (a): 20 sn süre ile elde edilen akım-zaman grafiği (b) : 580 nm dalga boyundaki % geçirgenlik değişimi

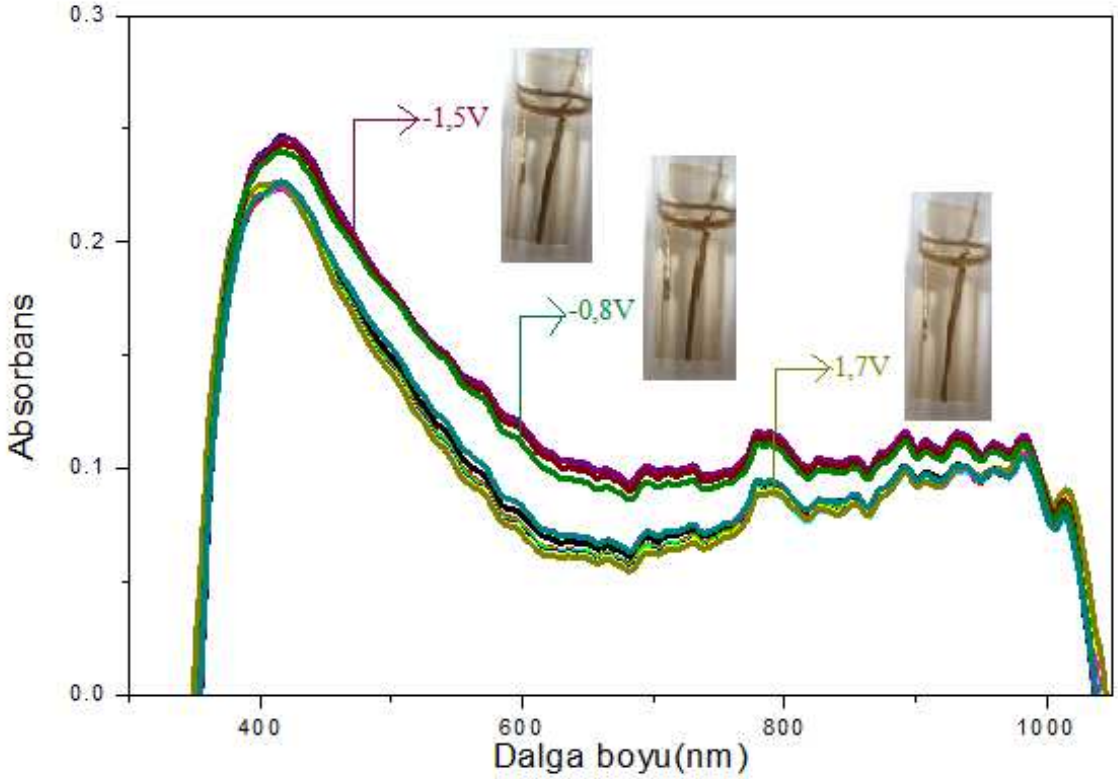
Şekil 4.5.1.2.2'de 1,8 V ile -1,6 V potansiyel aralığında 580 nm dalga boyunda (maksimum zıtlık dalga boyu) geçirgenlik değişimi verilmiştir. Optik zıtlık PDAOX için 20 sn süre ile 600 nm dalga boyunda %30 olarak bulunmuştur. Akım-zaman eğrileri elde edilen polimerin uygulanan gerilime ne kadar zamanda cevap verdiğini göstermesi açısından önemlidir. Böylece filmin bir renkten diğer bir renge ne kadar zaman içerisinde geçeceği anlaşılabilmektedir. Görüldüğü gibi gerilim yön

değiştirdiğinde filmin buna cevap vererek renk değiştirme süresi birkaç saniye mertebesindedir.

4.5.1.3. PDAOX'in Dimetilformamid ortamındaki Spektroelektrokimyasal Çalışmaları

Çalışmanın bu aşamasında 2 mM DAOX'in DMF/TBAP çözeltisinde 100 mV/s gerilim tarama hızında 40 döngü ile -1,0 V ile +1,5 V gerilim tarama aralığında ITO elektrod sürekli gerilim taraması ile kaplanmıştır. PDAOX kaplı elektrod DMF ile yıkandıktan sonra 0,1mM TBAP içeren DMF'de dönüşümlü voltametrik davranışı incelenmiş ve boş çözelti voltamogramı kaydedilmiştir .

ITO elektrot üzerinde oluşturulan PDAOX 'in voltaj değişiminin etkisi ile optik özelliğinin değişimini izlemek amacıyla spektroelektrokimyasal çalışmalar yapılmıştır. Bu amaçla polimer film ile kaplanmış ITO elektroda spektroelektrokimyasal hücrede farklı gerilim değerleri uygulanarak filmin UV-görünür bölge absorpsiyon spektrumları kaydedilmiştir. Bu çalışma sırasında polimer film ile kaplanmış ITO elektroda 1,8 V'dan başlayarak 0,2 V ara ile -1,5 V'a kadar artan gerilim değerleri uygulanmıştır. Hazırlanan filmlerin UV-görünür bölge absorpsiyon spektrumları incelendiğinde bütün filmlerde elektroda +1,8 V'dan -0,8 V'a kadar gerilim değerlerinin uygulanması ile elde edilen spektrumların çakıştıkları; -1,0 V'daki spektrumun artış gösterdiği ve -1,0 V'dan -1,3 V'a kadar gerilim değerlerinin uygulanmasıyla absorpsiyon şiddetinin biraz arttığı ve sonrasında spektrumların da hemen hemen çakıştıkları gözlenmiştir (Şekil 4.5.1.3.1).



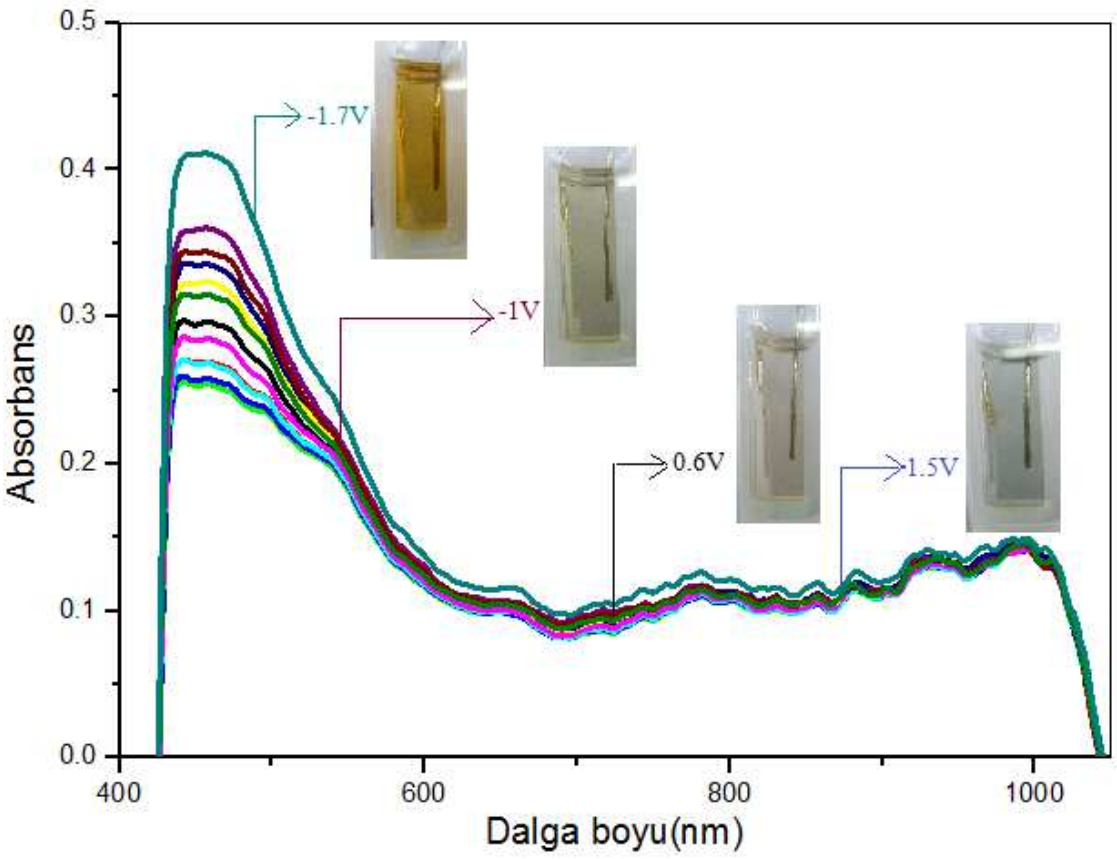
Şekil 4.5.1.3.1: PDAOX'in 0,1 M TBAP içeren DMF ortamında elde edilen filme 1,7 V'dan başlayarak 0,1 V ara ile -1,5 V'a kadar gerilim değerlerinin uygulanmasıyla elde edilen UV- görünür bölge absorpsiyon spektrumu.

Akım-zaman eğrileri elde edilen polimerin uygulanan gerilime ne kadar zamanda cevap verdiğini göstermesi bakımından önemlidir. Böylece filmin bir renkten diğer bir renge ne kadar zaman içerisinde geçeceği anlaşılabilmektedir. DMF ortamında elde edilen PDAOX filmine uygulanan gerilim değerleri arasında herhangi bir renk değişimi gözlenememiştir.

4.5.1.4. PDAOX'in Nitrobenzen Ortamındaki Spektroelektrokimyasal Çalışmaları

Çalışmanın bu aşamasında 2 mM DAOX'in Nitrobenzen/TBAP çözeltisinde 100 mV/s gerilim tarama hızında 40 döngü ile kaplanan ITO elektrod sürekli gerilim taraması ile kaplanmıştır. PDAOX kaplı ITO elektrod Nitrobenzen ile yıkandıktan sonra Nitrobenzen'de dönüşümlü voltametrik davranışı incelenmiş ve boş çözelti voltamogramı kaydedilmiştir.

ITO elektrot üzerinde oluşturulan PDAOX'in voltaj değişimlerinin etkisi ile optik özelliklerindeki değişimleri izlemek amacıyla spektroelektrokimyasal çalışmalar yapılmıştır. Bu amaçla polimer film ile kaplanmış ITO elektroda spektroelektrokimyasal hücrede farklı gerilim değerleri uygulanarak filmin UV-görünür bölge absorpsiyon spektrumları kaydedilmiştir (Şekil 4.5.1.4.1). Bu çalışma sırasında polimer film ile kaplanmış ITO elektroda 1,5 V'dan başlayarak 0,1 V ara ile -1,7 V'a kadar artan gerilim değerleri uygulanmıştır. Hazırlanan filmlerin UV-görünür bölge absorpsiyon spektrumları incelendiğinde bütün filmlerde elektroda 1,5 V'dan 1,2 V'a kadar gerilim değerlerinin uygulanması ile elde edilen spektrumların çakıştıkları; 1,0 V'dan -1,5 V'a kadar gerilim değerlerinin uygulanmasıyla absorpsiyon şiddetinin kademeli olarak arttığı ve -1,7 V gerilim değerinin uygulanmasında yine artış gözlenmiştir.

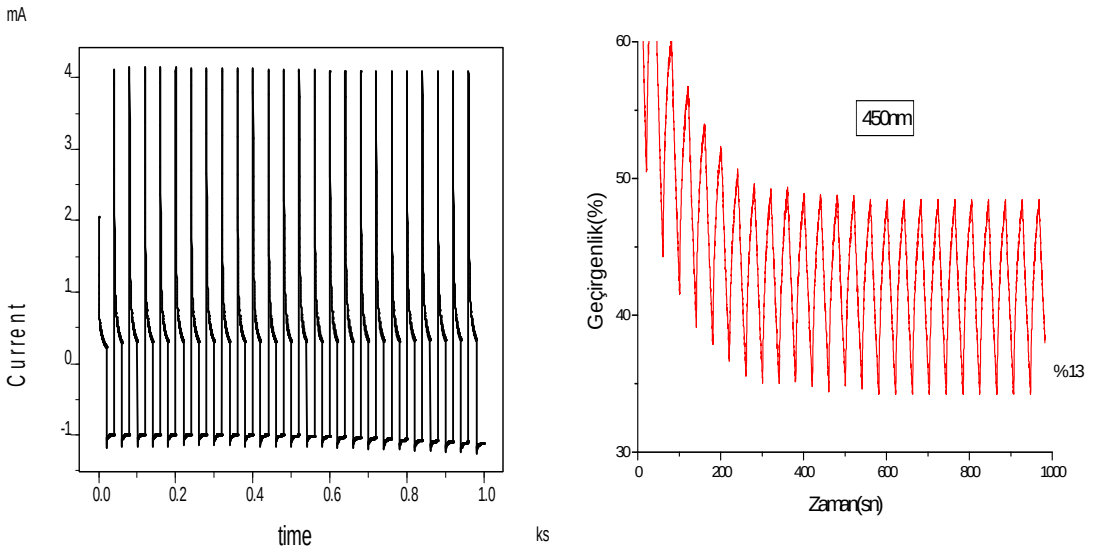


Şekil 4.5.1.4.1: PDAOX'in 0,1 M TBAP içeren Nitrobenzen ortamında elde edilen filme 1,5 V'dan başlayarak 0,2 V ara ile -1,7 V'a kadar gerilim değerlerinin uygulanmasıyla elde edilen UV- görünür bölge absorpsiyon spektrumu ve farklı gerilimlerde gözlenen renkleri.

Rengi sayısal olarak tespit edebilen kolorimetre analizleri, elektrokromik uygulamalar için değerli bir metod olarak düşünülmektedir. CIE (Commission

Internationale de l'Eclairage) sisteminde sırasıyla L, a ve b ile sembolize edilen parlaklık, büyüklük ve yoğunluk; rengi nitelendirmek için tespit edilmektedir. Filmin renkli ve şeffaf hallerindeki L, a ve b değerleri ölçülmüştür. Şekil 4.5.1.4.1'de PDAOX'in farklı tarama gerilimlerinde gözlenen renkleri verilmiştir

Tekrarlanan döngüler boyunca film kararlılığını gözlemlemek ve iki renkli hal arasındaki değişimi gerçekleştirmek için gerekli süre; çift potansiyel basamaklı kronoabsorptimetri ile ölçülmektedir. Maksimum zıtlık dalga boyunda % geçirgenliği (T) ölçmek için UV-VIS spektrofotometre kullanılmıştır. Optik zıtlık (ΔT) polimerin yükseltgenmiş ve indirgenmiş hallerinin % geçirgenliklerinin farkı olarak ($T_{yük}$-T_{ind}) izlenmiştir. Şekil 4.5.1.4.2 PDAOX filminin akım zaman ölçümlerinin sonuçlarını ve bu ölçüm ile eş zamanlı olarak yapılan geçirgenlik ölçümlerinin sonuçlarını göstermektedir.



(a) (b)

Şekil 4.5.1.4.2: PDAOX filminin Nitrobenzen çözücü ortamındaki -1,7 V ile 1,5 V arasında (a): 20 sn süre ile elde edilen akım-zaman grafiği; (b) 450 nm dalga boyundaki % geçirgenlik değişimi

Şekil 4.4.1.4.2'de 1,5 V ile -1,7 V potansiyel aralığında 450 nm dalga boyunda (maksimum zıtlık dalga boyu) geçirgenlik değişimi verilmiştir. Optik zıtlık PDAOX için 20 sn süre ile 450 nm dalga boyunda %13 olarak bulunmuştur. Akım-zaman eğrileri elde edilen polimerin uygulanan gerilime ne kadar zamanda cevap verdiğini göstermesi açısından önemlidir. Böylece filmin bir renkten diğer bir renge ne kadar zaman içerisinde geçeceği anlaşılabilmektedir. Görüldüğü gibi gerilim yön

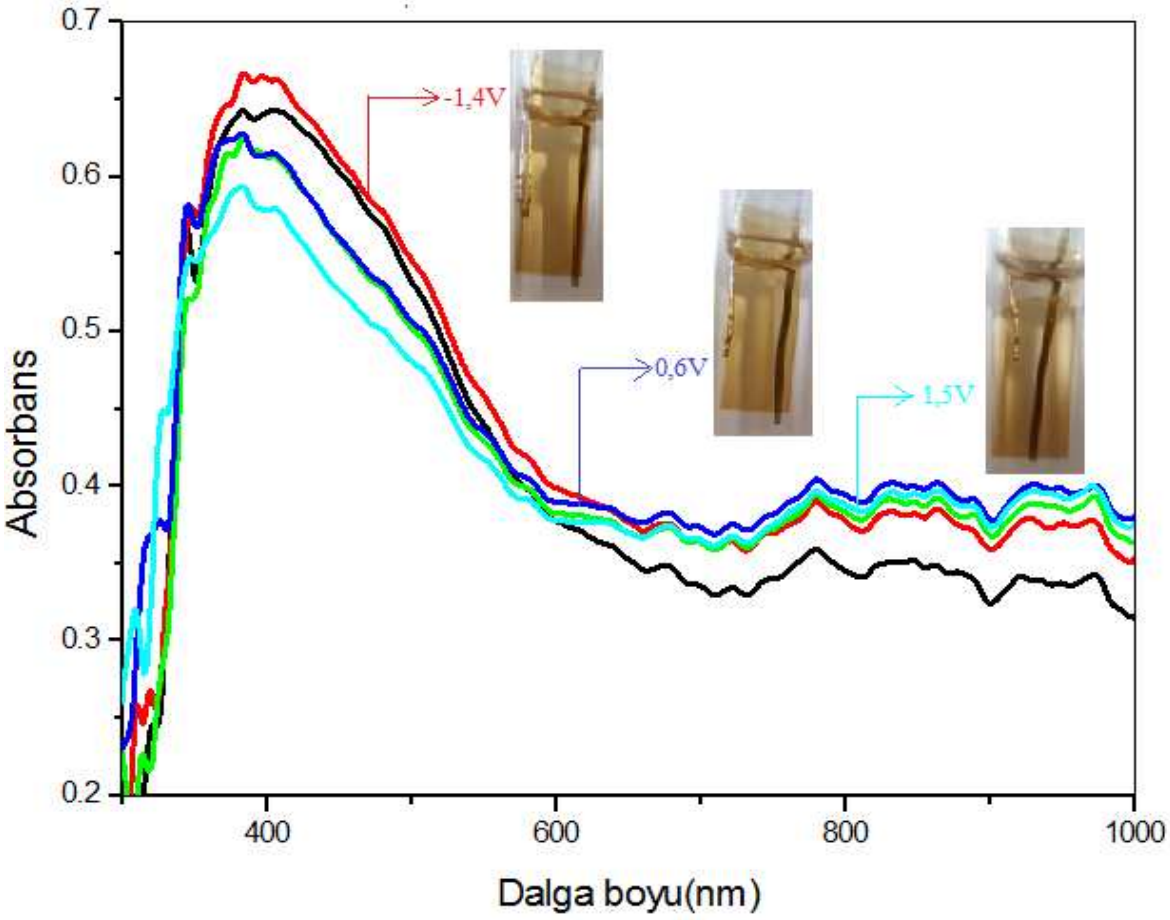
değiştirdiğinde filmin buna cevap vererek renk değiştirme süresi birkaç saniye mertebesindedir.

4.5.2.Kompozitin Spektroelektrokimyasal Çalışmaları

4.5.2.1. PDAOX/Au Kompozitinin Dimetilsülfoksit Ortamındaki Spektroelektrokimyasal Çalışmaları

Çalışmanın bu kısmında 2 mM DAOX, 0,10 M TBAP içeren dimetilsülfoksit ortamına sırasıyla 0,001mM, 0.01mM ve 0,1mM $KAuCl_4$ ilavesi yapılarak -1,0 V ile 1,8 V gerilim tarama aralığında 40 döngü ile 100mV/s tarama hızında ITO elektrot sürekli gerilim taraması ile kaplanmıştır. PDAOX/Au kaplı ITO elektrod dimetilsülfoksit ile yıkandıktan sonra dimetilsülfoksitde dönüşümlü voltametrik davranışı incelenmiş ve boş çözelti voltamogramı kaydedilmiştir.

ITO elektrot üzerinde oluşturulan PDAOX/Au kompozitinin voltaj değişimlerinin etkisi ile optik özelliklerindeki değişimleri izlemek amacıyla spektroelektrokimyasal çalışmalar yapılmıştır. Bu amaçla polimer film ile kaplanmış ITO elektroda spektroelektrokimyasal hücrede farklı gerilim değerleri uygulanarak filmin UV-görünür bölge absorpsiyon spektrumları kaydedilmiştir (Şekil 4.5.2.1.1). Bu çalışma sırasında polimer film ile kaplanmış ITO elektroda 1,5 V'dan başlayarak 0,1 V ara ile -1,4 V'a kadar artan gerilim değerleri uygulanmıştır. Hazırlanan filmlerin UV-görünür bölge absorpsiyon spektrumları incelendiğinde bütün filmlerde elektroda +1,0 V'dan -0,6 V'a kadar gerilim değerlerinin uygulanması ile elde edilen spektrumların çakıştıkları; -0,6 V'dan -1,4 V'a kadar gerilim değerlerinin uygulanmasıyla absorpsiyon şiddetinin kademeli olarak arttığı gözlenmiştir.



Şekil 4.5.2.1.1: PDAOX/Au kompozitinin 0,1 M TBAP içeren Dimetilsülfoksit ortamında elde edilen filme 1,5 V'dan başlayarak 0,1 V ara ile -1,4 V'a kadar gerilim değerlerinin uygulanmasıyla elde edilen UV- görünür bölge absorpsiyon spektrumu.

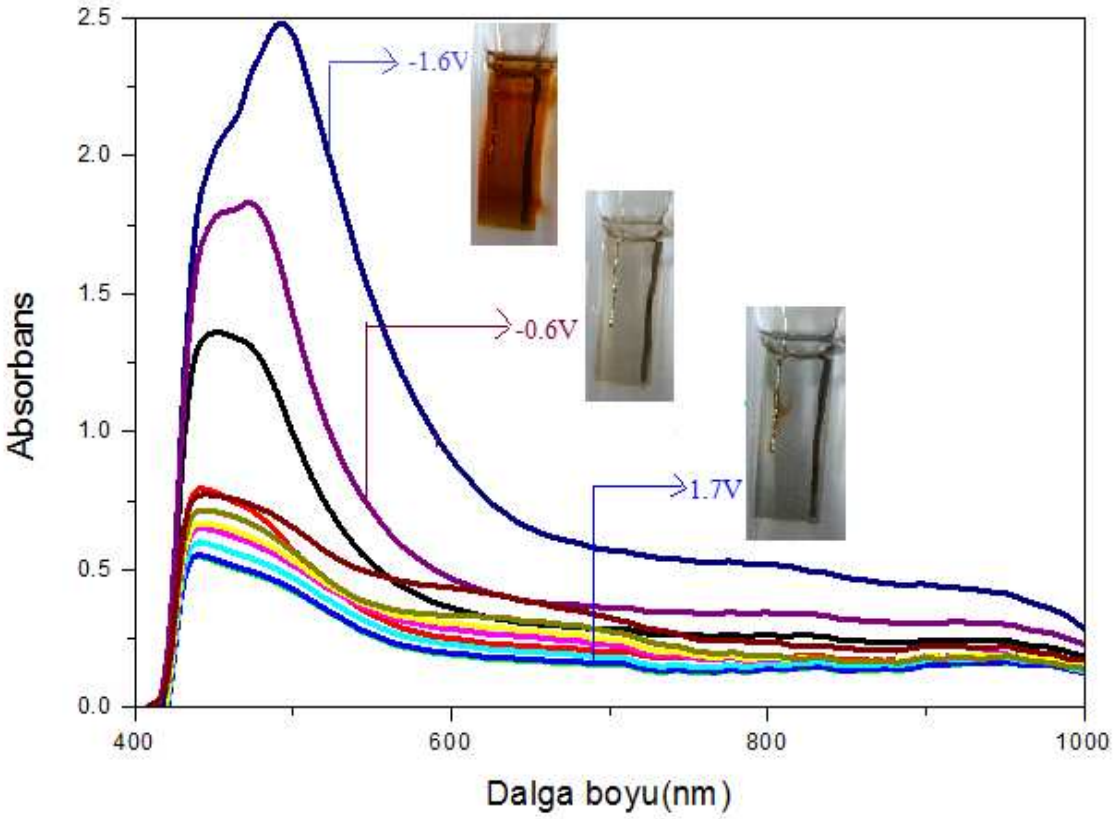
Akım-zaman eğrileri elde edilen polimerin uygulanan gerilime ne kadar zamanda cevap verdiğini göstermesi bakımından önemlidir. Böylece filmin bir renkten diğer bir renge ne kadar zaman içerisinde geçeceği anlaşılabilmektedir. DMSO ortamında PDAOX/Au filminde uygulanan gerilim değerleri arasında herhangi bir renk değişimi gözlenememiştir.

4.5.2.2. PDAOX/Au Kompozitinin Nitrobenzen Ortamındaki Spektroelektrokimyasal Çalışmaları

2 mM DAOX ortamına ilk olarak 0,001mM $KAuCl_4$ ilavesi daha sonra $KAuCl_4$ ilavesi artırılarak ortamda 0,01mM $KAuCl_4$ ve 0,1mM $KAuCl_4$ olacak şekilde kompozit filmler oluşturuldu. Nitrobenzen ortamında 2 mM DAOX ve 0,001mM $KAuCl_4$ ilavesi ile 100 mV/s gerilim tarama hızında -0.80 V ile +1,0 V potansiyel aralığında 50 döngü

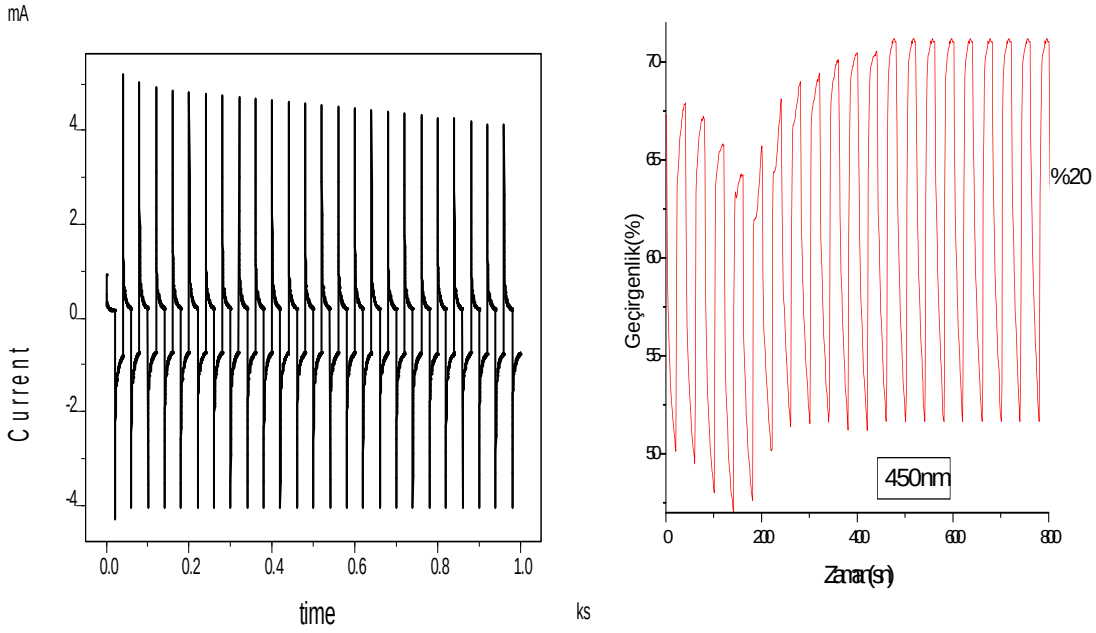
ile ITO elektrotta sürekli gerilim taraması ile kaplama yapılmıştır. PDAOX/Au kaplı ITO elektrod Nitrobenzen ile yıkandıktan sonra Nitrobenzen'de dönüşümlü voltametrik davranışı incelenmiş ve boş çözelti voltamogramı kaydedilmiştir.

Hazırlanan filmin UV-görünür bölge absorpsiyon spektrumu incelendiğinde, elektroda +1,5 V'dan -0,6 V'a kadar gerilim değerlerinin uygulanması ile spektrumlar kademeli olarak arttığı; -1,2 V gerilim değerinde elde edilen spektrumda absorpsiyon şiddetinin arttığı; -1,5 V ve -1,7 V gerilim değerlerinin uygulamasıyla absopsiyon şiddetlerinde belirgin bir şekilde artış gözlenmiştir. (Şekil 4.5.2.2.1).



Şekil 4.5.2.2.1:PDAOX/Au (0,01mM Au ilavesi) kompozitinin 0,1 M TBAP içeren Nitrobenzen ortamında elde edilen filme 1,7 V'dan başlayarak 0,2 V ara ile -1,6 V'a kadar gerilim değerlerinin uygulanmasıyla elde edilen UV- görünür bölge absorpsiyon spektrumu ve farklı gerilimlerde gözlenen renkleri.

Filmin renkli ve şeffaf hallerindeki L, a ve b değerleri ölçülmüştür. Şekil 4.5.2.2.1'de PDAOX'in farklı tarama gerilimlerinde gözlenen renkleri verilmiştir. PDAOX'in tamamen indirgenmiş haldeki rengi bakır renktir. (L=109,6, a = 1,3 ve b = 3,9). -0,6 V'da rengi açık pembe olmuştur.(L =100,2 , a = 0,9 ve b = -2,9) . PDAOX'in tamamen yükseltgenmiş haldeki rengi ise açık mavidir.(L =98,9 , a = -0,1 ve b = -1,6).



(a) (b)

Şekil 4.5.2.2.2: PDAOX/Au kompozit filminin Nitrobenzen çözücü ortamındaki -1,6 V ile 1,5 V arasında (a): 20 sn süre ile elde edilen akım-zaman grafiği; (b) 450 nm dalga boyundaki % geçirgenlik değişimi

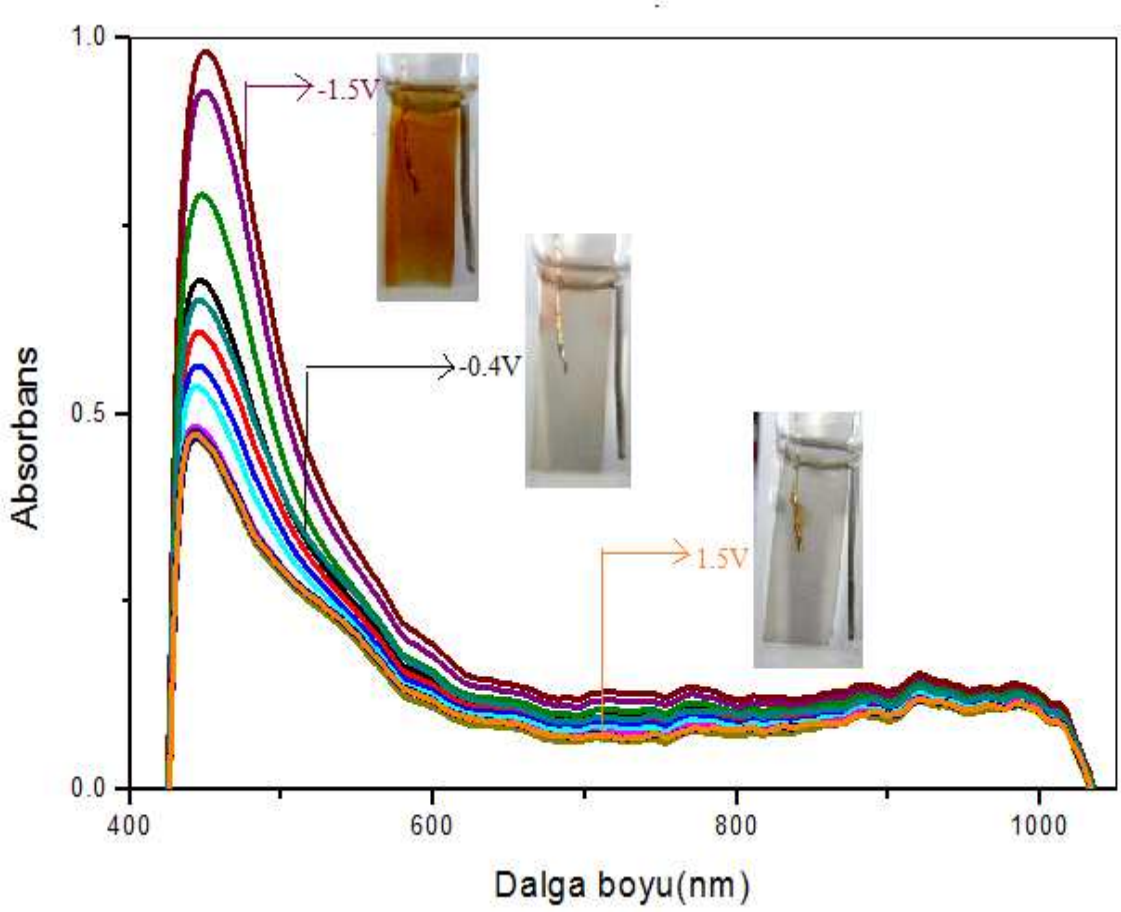
Şekil 4.5.2.2.2' de 1,5 V ile -1,6 V potansiyel aralığında 450 nm'de (maksimum zıtlık dalga boyu) geçirgenlik değişimi verilmiştir. Optik zıtlık, nitrobenzen ortamında PDAOX/Au kompoziti için 450 nm dalga boyunda %20 olarak ölçülmüştür.

Akım-zaman eğrileri elde edilen polimerin uygulanan gerilime ne kadar zamanda cevap verdiğini gösterirler. Böylece filmin bir renkten diğer bir renge ne kadar zaman içerisinde geçeceği anlaşılabilmektedir. Görüldüğü gibi gerilim yön değiştirdiğinde filmin buna cevap vererek renk değiştirme süresi birkaç saniye mertebesindedir. Film bakır renkten (0 V) açık mavi renge 4-5 saniyede ve açık mavi renkten tekrar bakır renge yaklaşık 8-9 saniye de dönmektedir.

Ortamdaki Au derişimini artırarak,0,01mM Au ilavesi ile 0,10 M TBAP içeren 2 mM DAOX nitrobenzen ortamında -0,8 V ile +1,0 V gerilim tarama aralığında 50 döngü ile 100mV/s tarama hızında ITO elektrot sürekli gerilim taraması ile kaplanmıştır. PDAOX/Au kaplı ITO elektrod nitrobenzen ile yıkandıktan sonra nitrobenzende dönüşümlü voltametrik davranışı incelenmiş ve boş çözelti voltamogramı kaydedilmiştir.

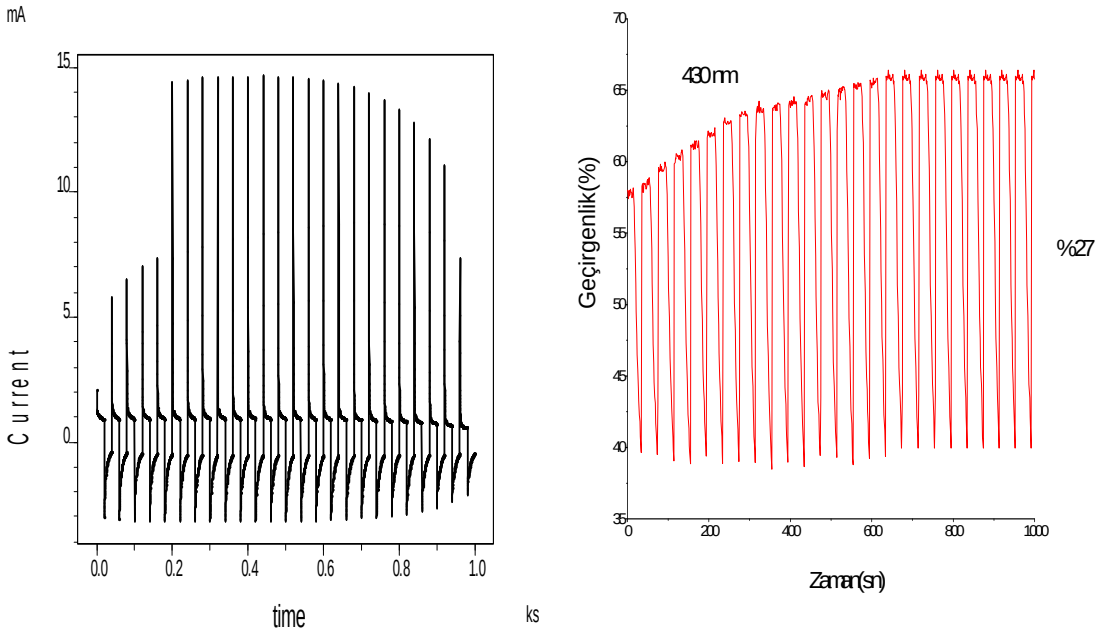
Hazırlanan filmin UV-görünür bölge absorpsiyon spektrumu incelendiğinde, elektroda +1,5 V'dan 0,2 V'a kadar gerilim değerlerinin uygulanması ile spektrumların çakıştığı; -0,1 V'dan -1,5V'a kadar gerilim değerlerinin uygulanmasıyla elde edilen

spektrumlarda absorpsiyon şiddetinin belirgin bir şekilde kademeli olarak arttığı gözlenmiştir (Şekil 4.5.2.2.3).



Şekil 4.5.2.2.3:PDAOX/Au (0,1mM Au ilavesi) kompozitinin 0,1 M TBAP içeren Nitrobenzen ortamında elde edilen filme 1,5 V'dan başlayarak 0,2 V ara ile -1,5 V'a kadar gerilim değerlerinin uygulanmasıyla elde edilen UV- görünür bölge absorpsiyon spektrumu ve farklı gerilimlerde gözlenen renkleri.

Filmin renkli ve şeffaf hallerindeki L, a ve b değerleri ölçülmüştür. Şekil 4.5.2.2.3'de PDAOX/Au'in farklı tarama gerilimlerinde gözlenen renkleri verilmiştir. PDAOX/Au'in tamamen indirgenmiş haldeki rengi bakır renktir. (L=110,3, a = -2,0 ve b = -19,5). -0,4 V'da rengi açık pembe olmuştur.(L =100,4 , a = -2,6 ve b = 19,7) . PDAOX'in tamamen yükseltgenmiş haldeki rengi ise açık mavidir.(L =98,4, a = -4,8 ve b = 22,1).



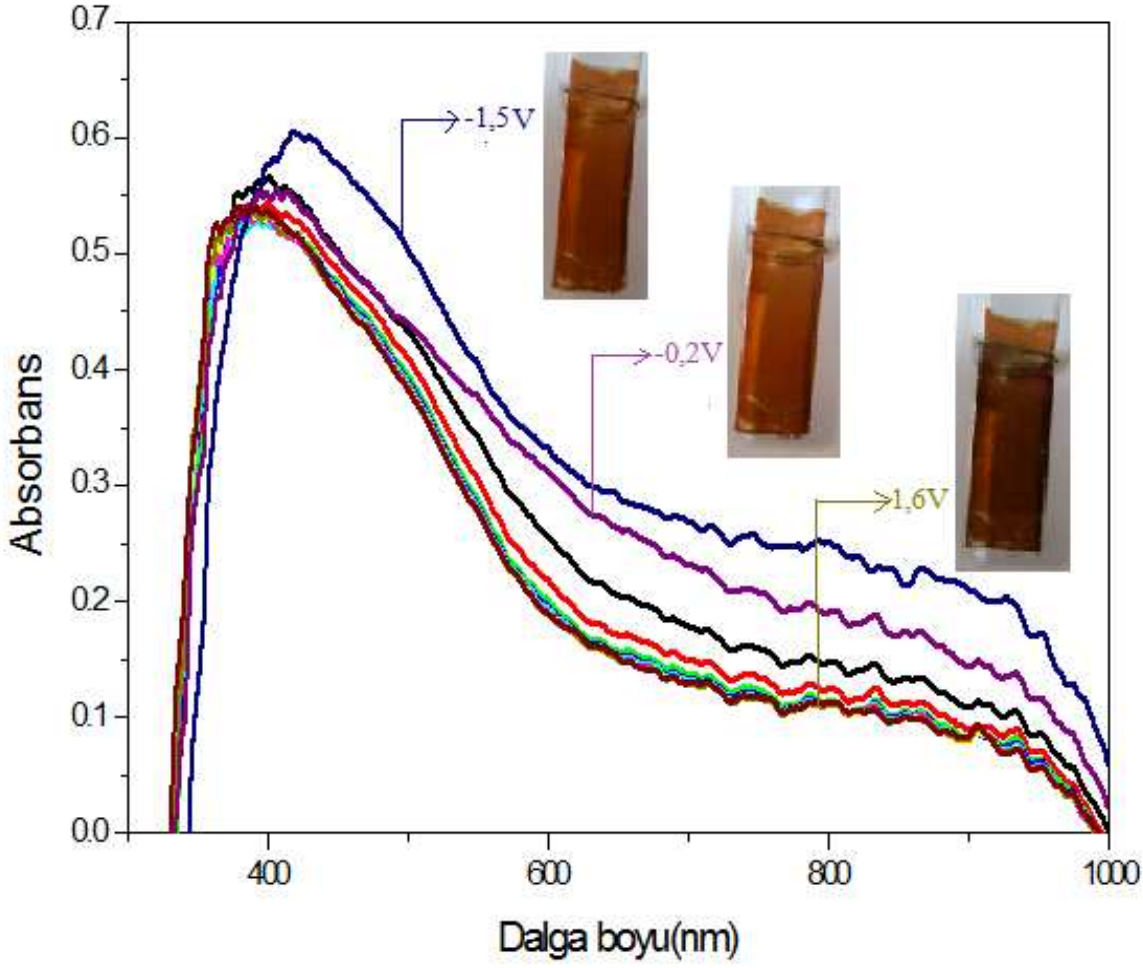
Şekil 4.5.2.2.4: PDAOX/Au kompozit filminin Nitrobenzen çözücü ortamındaki -1,5 V ile 1,5 V arasında (a): 20 sn süre ile elde edilen akım-zaman grafiği; (b) 430 nm dalga boyundaki % geçirgenlik değişimi

Şeki 4.5.2.2.4'de 1,5 V ile -1,5 V potansiyel aralığında 450 nm'de (maksimum zıtlık dalga boyu) geçirgenlik değişimi verilmiştir. Optik zıtlık, nitrobenzen ortamında PDAOX/Au kompoziti için 430 nm dalga boyunda %27 olarak ölçülmüştür. Akım-zaman eğrileri elde edilen polimerin uygulanan gerilime ne kadar zamanda cevap verdiğini gösterirler. Böylece filmin bir renkten diğer bir renge ne kadar zaman içerisinde geçeceği anlaşılabilmektedir. Görüldüğü gibi gerilim yön değiştirdiğinde filmin buna cevap vererek renk değiştirme süresi birkaç saniye mertebesindedir.

4.5.2.3. PDAOX/Au Kompozitinin Dimetilformamid Ortamındaki Spektroelektrokimyasal Çalışmaları

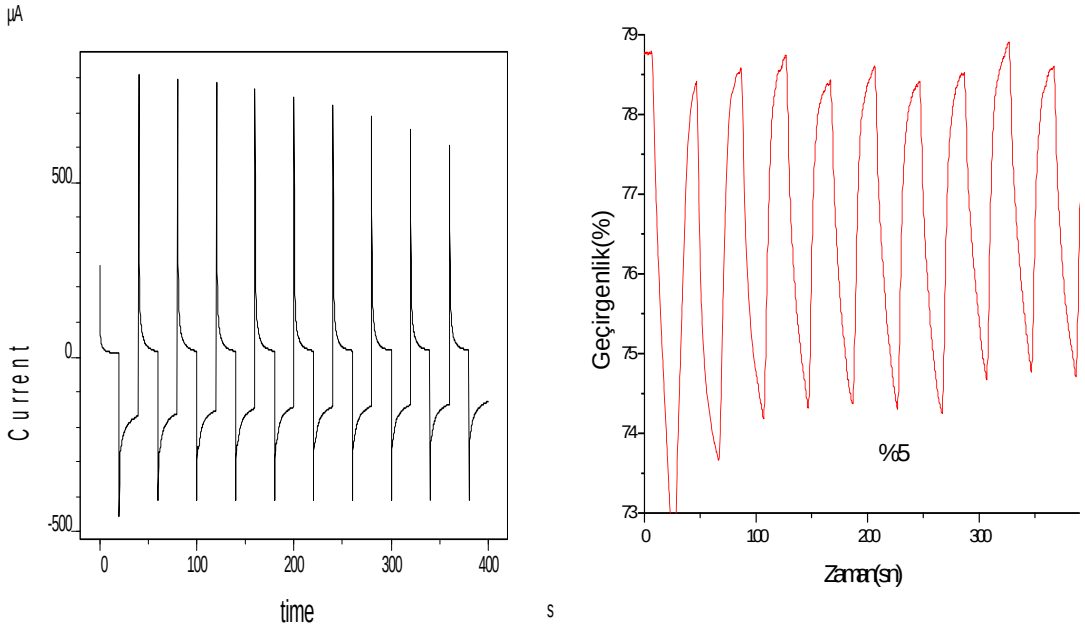
Çalışmanın bu aşamasında 2 mM DAOX ortamına 0,01mM Au ilavesi ile DMF/TBAP çözeltisinde 100 mV/s gerilim tarama hızında 40 döngü ile -1,0 V ile +1,5 V gerilim tarama aralığında ITO elektrod sürekli gerilim taraması ile kaplanmıştır. PDAOX kaplı elektrod DMF ile yıkandıktan sonra 0,1mM TBAP içeren DMF'de dönüşümlü voltametrik davranışı incelenmiş ve boş çözelti voltamogramı kaydedilmiştir.

ITO elektrot üzerinde oluşturulan PDAOX ‘in voltaj değişiminin etkisi ile optik özelliğinin değişimini izlemek amacıyla spektroelektrokimyasal çalışmalar yapılmıştır. Bu amaçla polimer film ile kaplanmış ITO elektroda spektroelektrokimyasal hücrede farklı gerilim değerleri uygulanarak filmin UV-görünür bölge absorpsiyon spektrumları kaydedilmiştir. Bu çalışma sırasında polimer film ile kaplanmış ITO elektroda 1,8 V’dan başlayarak 0,2 V ara ile -1,5 V’a kadar artan gerilim değerleri uygulanmıştır. Hazırlanan filmlerin UV-görünür bölge absorpsiyon spektrumları incelendiğinde bütün filmlerde elektroda +1,8 V’dan -0,6 V’a kadar gerilim değerlerinin uygulanması ile elde edilen spektrumların çakıştıkları; -0,8 V’daki spektrumun artş gösterdiği ve -1,0 V’dan -1,5 V’a kadar gerilim değerlerinin uygulanmasıyla absorpsiyon şiddetinin kademeli olarak arttığı gözlenmiştir (Şekil 4.5.2.3.1).



Şekil 4.5.2.3.1:PDAOX/Au (0,01mM $KAuCl_4$ ilavesi) kompozitinin 0,1 M TBAP içeren Dimetilformamid ortamında elde edilen filme 1,8 V’dan başlayarak 0,2 V ara ile -1,5 V’a kadar gerilim değerlerinin uygulanmasıyla elde edilen UV- görünür bölge absorpsiyon spektrumu.

Şekil 4.5.2.3.2 PDAOX/Au filminin DMF ortamında akım zaman ölçümlerinin sonuçlarını ve bu ölçüm ile eş zamanlı olarak yapılan geçirgenlik ölçümlerinin sonuçlarını göstermektedir.



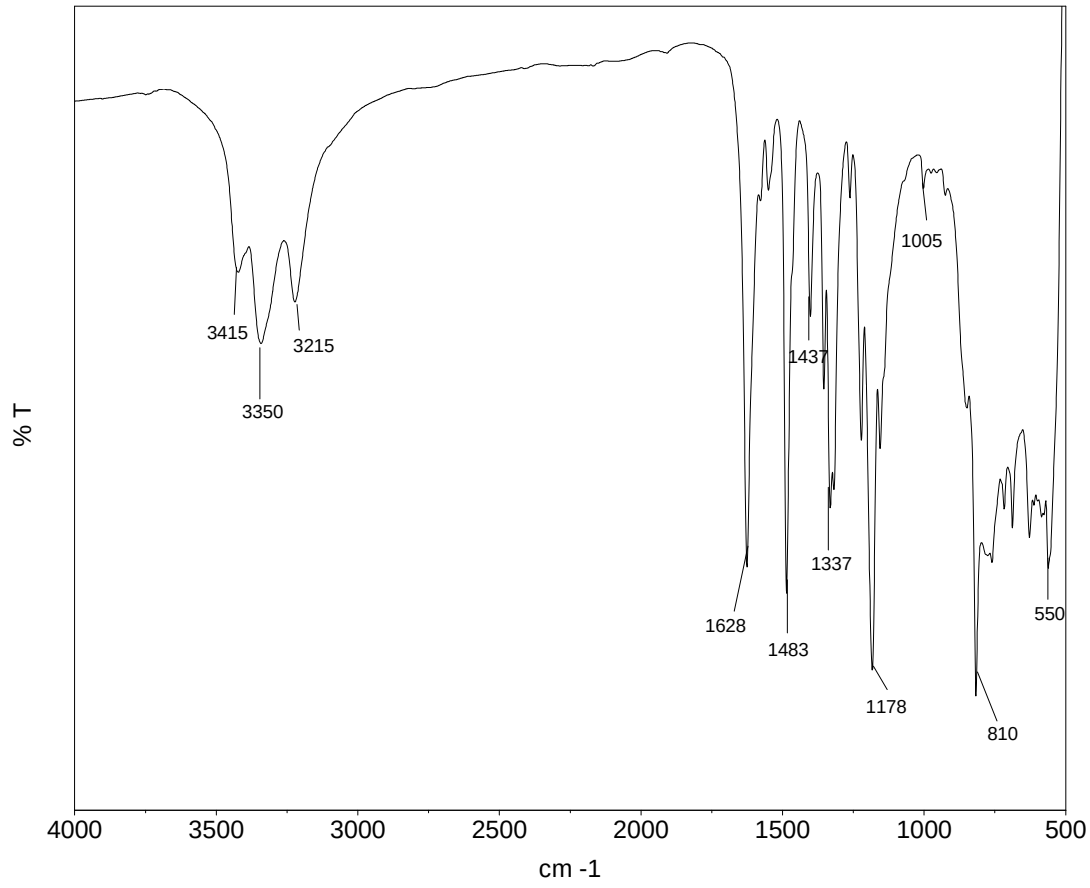
Şekil 4.5.2.3.2: PDAOX/Au kompozit filminin dimetilformamid çözücü ortamındaki -1,5 V ile 1,5 V arasında (a): 20 sn süre ile elde edilen akım-zaman grafiği; (b) 600 nm dalga boyundaki % geçirgenlik değişimi

Şekilde 4.5.2.3.2'de -1,5 V ile 1,4 V potansiyel aralığında 680 nm dalga boyundaki (maksimum zıtlık dalga boyu) geçirgenlik değişimi verilmiştir. Optik zıtlık DMF ortamında PDAOX/Au kompoziti için 680 nm dalga boyunda %5 olarak ölçülmüştür. Akım-zaman eğrileri elde edilen polimerin uygulanan gerilime ne kadar zamanda cevap verdiğini gösterirler. Böylece filmin bir renkten diğer bir renge ne kadar zaman içerisinde geçeceği anlaşılabilmektedir. Ancak PDAOX/Au filminde gözle görülür bir renk değişimi olmamıştır.

4.6.Homopolimer ve Kompozitlerin FTIR Spektroskopisi ile İncelenmesi

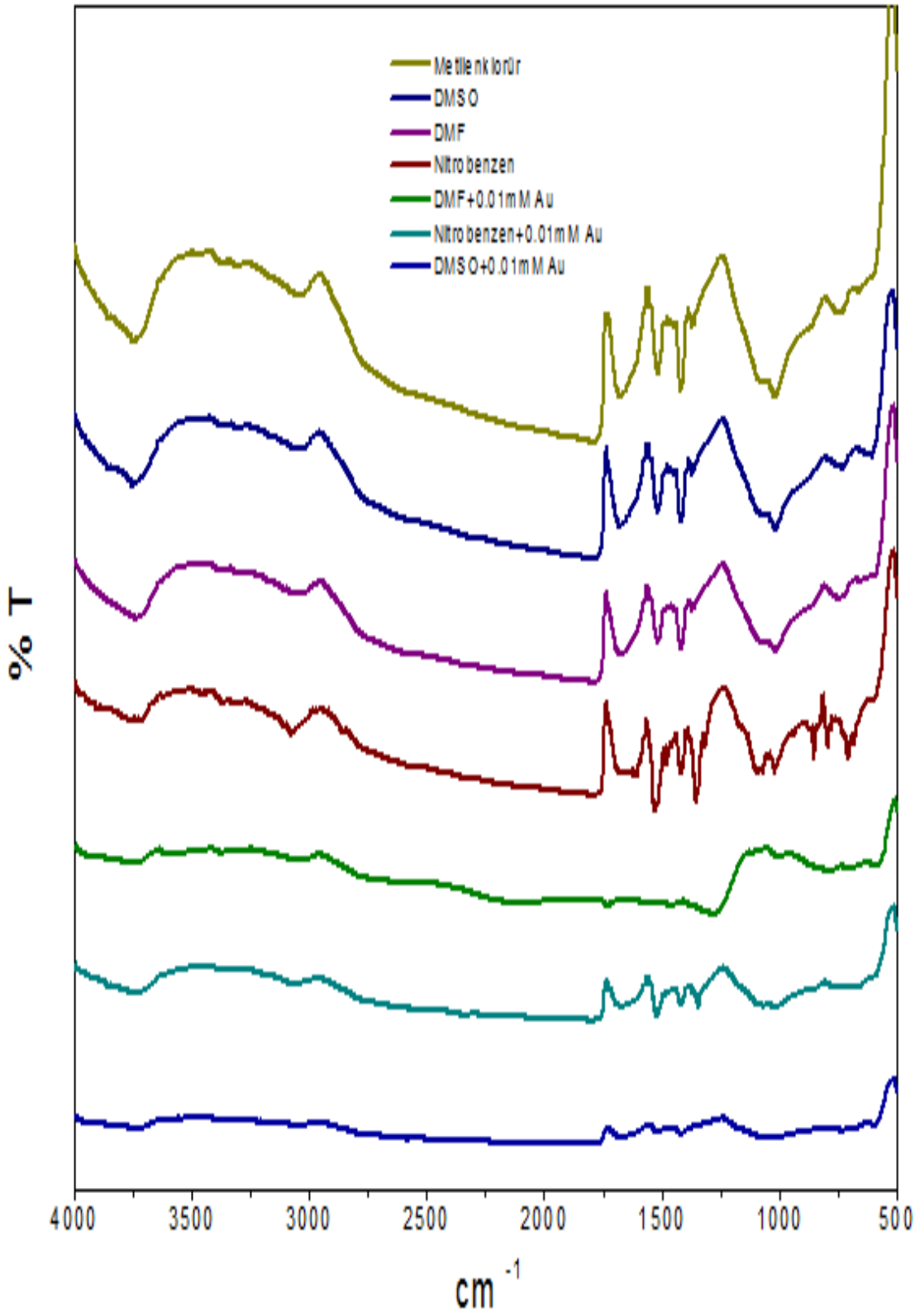
Şekil 4.6.1'de DAOX monomerinin ATR tekniği ile kaydedilmiş IR spektrumu verilmiştir. Monomer (3,8diaminobenzo[c]sinnolin-5-oksit) Ankara Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Anabilimdalı'nda sentezlenen haliyle kullanılmıştır. Monomerin IR spektrumu yapısıyla uyumludur. Ürünün KBr pellet şeklinde alınan FTIR spektrumunda 3415-3215 cm^{-1}'deki bantlar N-H gerilme titreşimine, 1628 cm^{-1} deki pik aromatik halka

C=C gerilme ve N-H eğilme titreşimine, 1483 cm^{-1} deki pik $N=N^{+}-O^{-}$ titreşimine aittir. DAOX'in metilenklorür ortamında sürekli gerilim taraması ile elde edilen polimerinin IR spektrumu incelendiğinde bantların yayvanlaştığı ve 810 cm^{-1}'de 1,2-disübstitüe aromatik halkaya ait düzlem dışı bükülme bantlarının ortadan kalktığı ve 1018 cm-1'de 1,2,4,5-tetrasübstitüe aromatik halkaya ait yeni bantların ortaya çıktığı görülmektedir. Bu durum polimerleşmenin gerçekleştiğini göstermektedir. Elde edilen polimerin IR spektrumu susuz ortamda elde edilen PDAOX'in IR spektrumu ile uyumludur.



Şekil 4.6.1:DAOX monomerinin IR spektrumu

ITO elektrotta Metilenklorür ortamında dönüşümlü voltametri tekniği ile kaplanan PDAOX filminin IR spektrumunda 3079 cm^{-1}'de gözlenen aromatik C-H gerilme bandı, 2930 cm^{-1}'de gözlenen alifatik C-H bandı, 1534-1345 cm^{-1}'de gözlenen aromatik carbon-karbon bağı gerilme bantları ve 847 cm^{-1}'de gözlenen aromatik düzlem dışı eğilme bantları DAOX'in kimyasal yapısıyla uyumludur.



Şekil 4.6.9:PDAOX ve PDAOX/Au kompozitinin 0,10 M TBAP içeren farklı çözücü ortamlarında sürekli gerilim taraması ile kaplanan ITO elektrodun IR spektrumlarının karşılaştırılması.

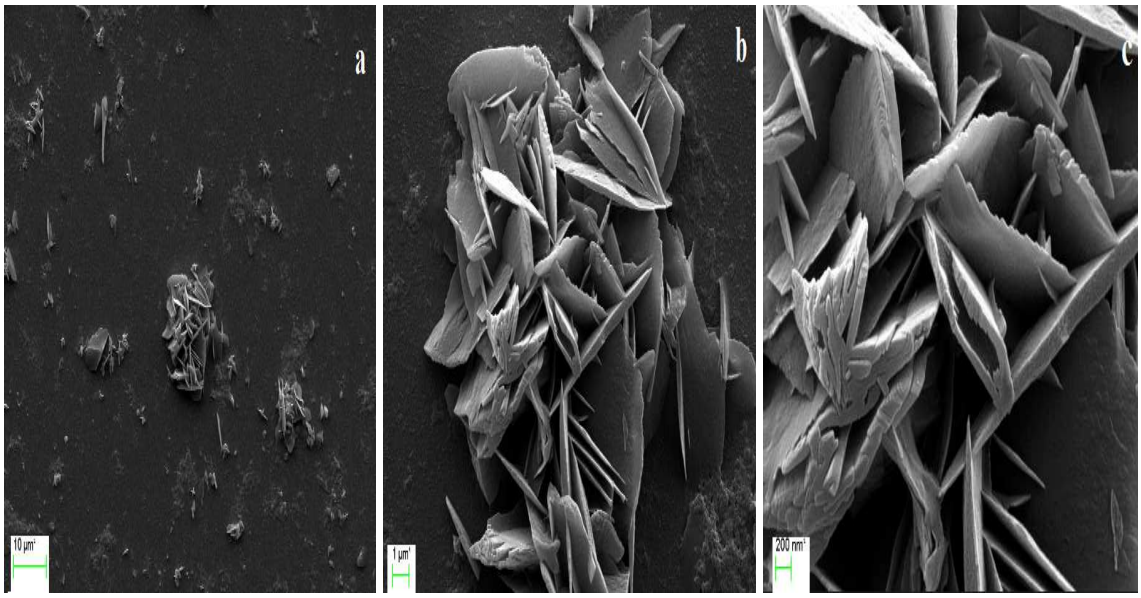
ITO elektrotta dönüşümlü voltametri tekniği ile Nitrobenzen ortamında kaplanan PDAOX filminin IR spektrumunda 3079 cm^{-1}'de gözlenen aromatik C-H gerilme bandı, 2930 cm^{-1}'de gözlenen alifatik C-H bandı, 1534-1345 cm^{-1}'de gözlenen aromatik carbon-karbon bağı gerilme bantları ve 847 cm^{-1}'de gözlenen aromatik düzlem dışı eğilme bantları DAOX'in kimyasal yapısıyla uyumludur.

ITO elektrotta dönüşümlü voltametri tekniği ile DMF ortamında kaplanan PDAOX filminin DMF ortamındaki IR spektrumunda 3079 cm^{-1}'de gözlenen aromatik C-H gerilme bandı, 2860 cm^{-1}'de gözlenen alifatik C-H bandı, 1534-1345 cm^{-1}'de gözlenen aromatik carbon-karbon bağı gerilme bantları ve 847 cm^{-1}'de gözlenen aromatik düzlem dışı eğilme bantları DAOX'in kimyasal yapısıyla uyumludur.

Homopolimerin ve kompozitlerin karşılaştırmalı IR spektrumu şekil 4.6.9'da verilmiştir. Polimer kompozitlerin IR spektrumları incelendiğinde genel olarak önemli bir değişimin olmadığı belirlenmiştir. DMF ortamında oluşturulan PDAOX/Au kompozitinin ve DMSO ortamında yapılan PDAOX/Au kompozit filminin IR spektrumları diğer filmlerin IR spektrumlarından farklılık göstermektedir. Bu ortamlarda IR spektrumlarında göze çarpan en belirgin fark 1515-1345 cm^{-1}'de gözlenen aromatik carbon-karbon bağı gerilme bantları ve 847 cm^{-1}'de gözlenen aromatik düzlem dışı eğilme bantlarının kaybolduğu gözlenmektedir.

4.7.Homopolimer ve Kompozitlerin Morfolojik Yapısının İncelenmesi

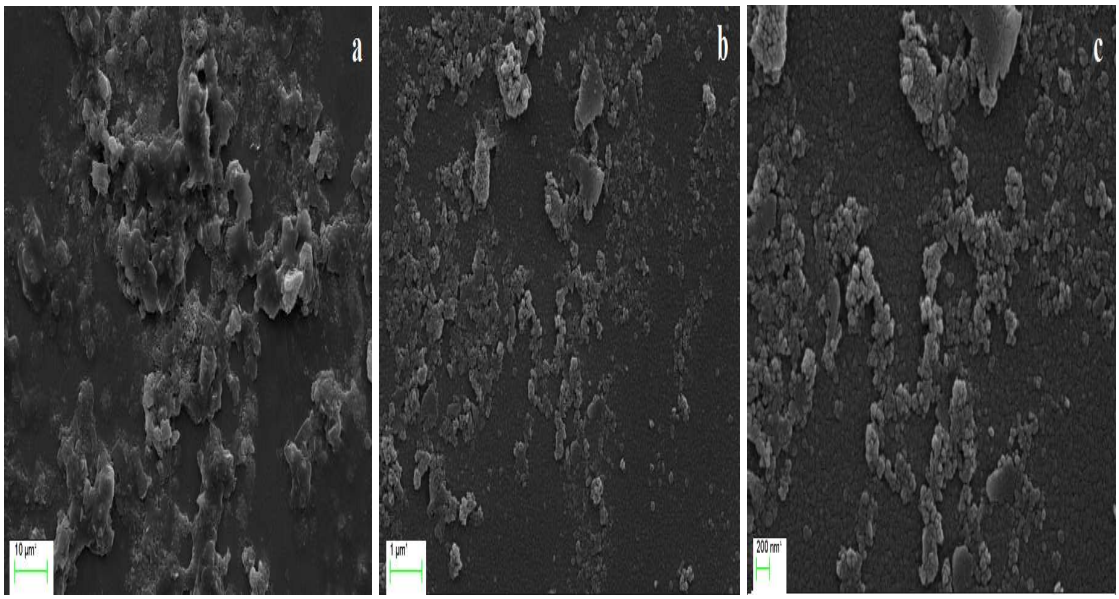
ITO elektrot üzerinde DAOX'in sürekli gerilim taraması ile oluşturulan polimer filmin morfolojik yapısının incelenmesi için taramalı elektron mikrokopisi (SEM) yöntemi kullanılmıştır. Metilenklorür/TBAP çözeltisinde 50 mV/s tarama hızıyla 30 döngü sürekli gerilim taraması ile ITO elektroda kaplanan filmin farklı ölçeklerde (1000, 10000 ve 100000) yüzey görüntüleri alınmıştır (Şekil 4.7.1). ITO elektrotta sürekli gerilim taraması ile elde edilen filmin görüntüleri.



Şekil 4.7.1: 2 mM PDAOX' in 0,10 M TBAP içeren METİLENKLORÜR çözücüsünde ITO elektrotta elde edilen filmin (a): 100; (b): 1000; (c): 10000 kat büyütülerek alınan SEM görüntüleri.

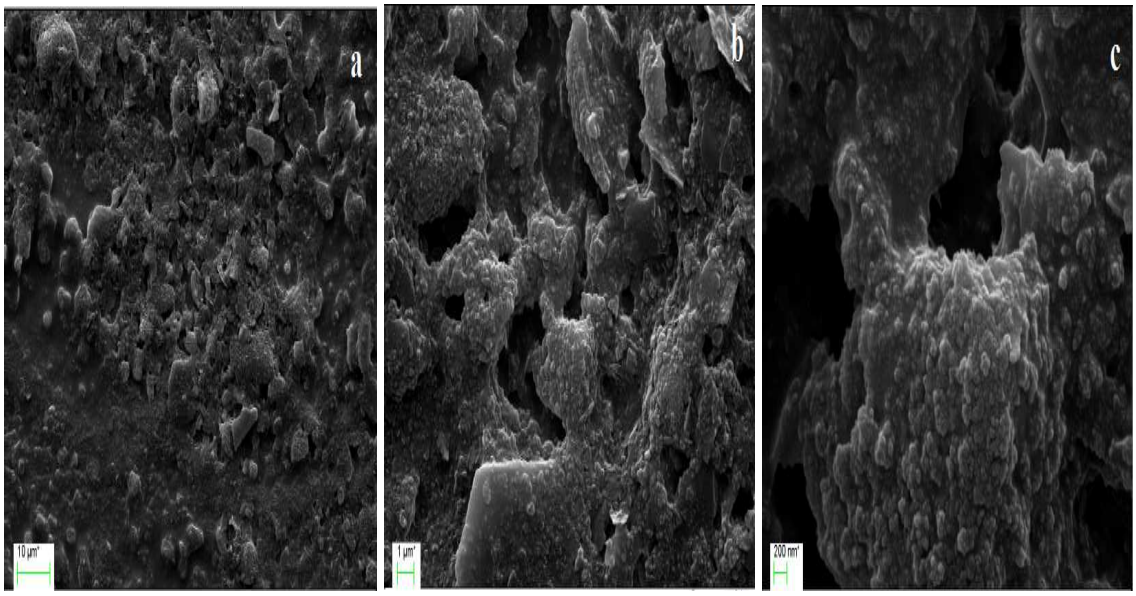
DAOX'in sürekli gerilim elektrolizi ile elektrokimyasal davranışı ITO elektrotta metilenklorür ortamında incelenmiştir. Dönüşümlü voltametri yöntemi ile kaplanan elektrod yüzeyinde çalışmalar sonrası bakır renkli bir film olduğu gözlenmiştir.

Dimetilesülfoksit/TBAP çözeltisinde 100 mV/s tarama hızıyla 40 döngü, -1,0 V ile +1,8 V potansiyel aralığında sürekli gerilim taraması ile elde edilen filmin farklı ölçeklerde (1000, 10000 ve 100000) yüzey görüntüleri alınmıştır (Şekil 4.7.2). ITO elektrotta sürekli gerilim taraması ile elde edilen filmin görüntüleri.



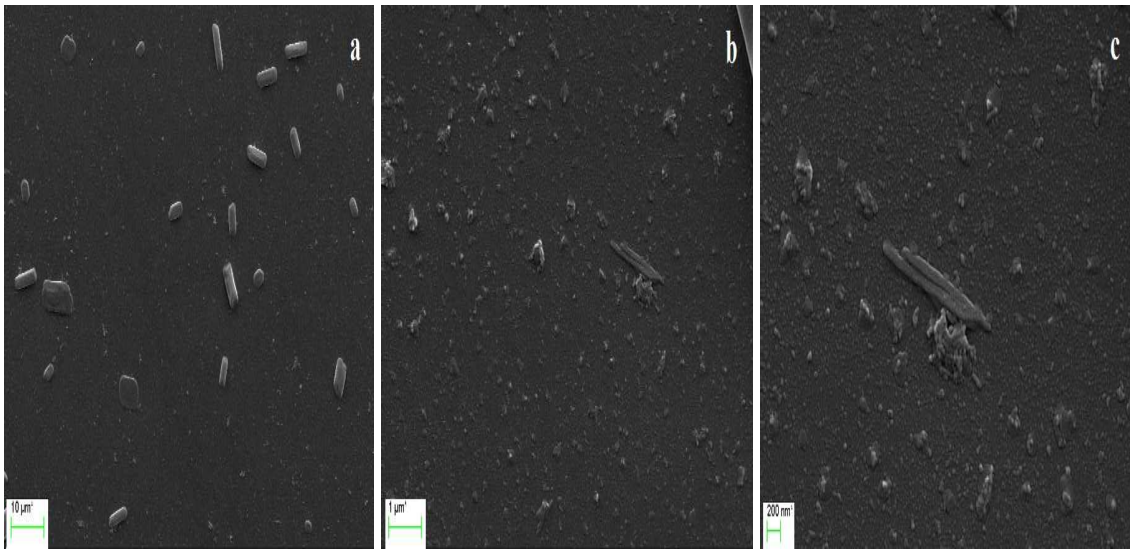
Şekil 4.7.2: PDAOX' in 0,10 M TBAP içeren DMSO çözücüsünde ITO elektrotta elde edilen filmin (a): 100; (b): 1000; (c): 10000 kat büyütülerek alınan SEM görüntüleri.

Nitrobenzen/TBAP çözeltisinde 100 mV/s tarama hızıyla -0,8 V ile +1,0 V potansiyel aralığında 40 döngü sürekli gerilim taraması ile ITO elektroda kaplanan filmin farklı ölçeklerde (1000, 10000 ve 100000) yüzey görüntüleri alınmıştır (Şekil 4.7.3). ITO elektrotta sürekli gerilim taraması ile elde edilen filmin görüntüleri.



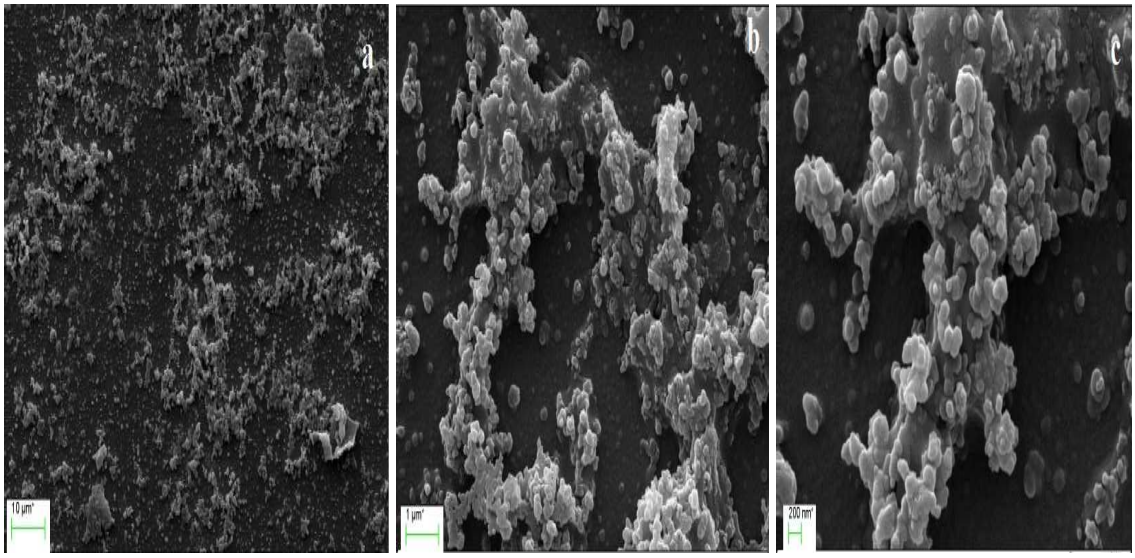
Şekil 4.7.3: PDAOX' in 0,10 M TBAP içeren NİTROBENZEN çözücüsünde ITO elektrotta elde edilen filmin (a): 100; (b): 1000; (c): 10000 kat büyütülerek alınan SEM görüntüleri.

DMF/TBAP çözeltisinde 100 mV/s tarama hızıyla -1,0 V ile 1,5 V gerilim tarama aralığında 40 döngü sürekli gerilim taraması ile ITO elektroda kaplanan filmin farklı ölçeklerde (1000, 10000 ve 100000) yüzey görüntüleri alınmıştır (Şekil 4.7.4). ITO elektrotta sürekli gerilim taraması ile elde edilen filmin görüntüleri.



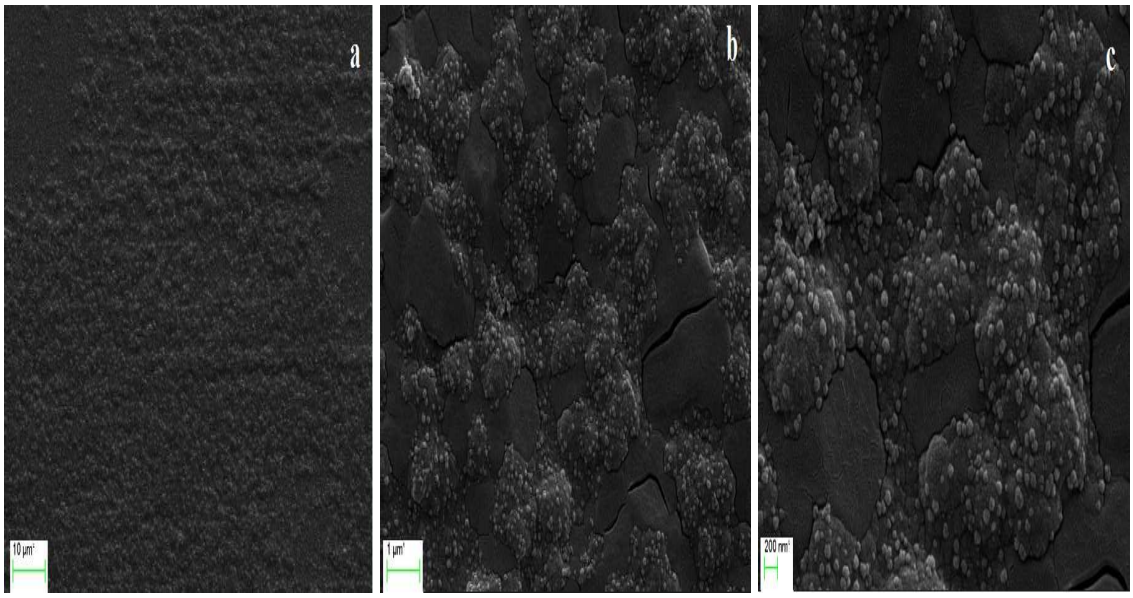
Şekil 4.7.4: PDAOX'in 0,10 M TBAP içeren DMF çözücüsünde ITO elektrotta elde edilen filmin (a): 1000; (b): 10000; (c): 100000 kat büyütülerek alınan SEM görüntüleri.

ITO elektrotta Nitrobenzen ortamında sürekli gerilim taraması ile elde edilen PDAOX/Au kompozit filminin görüntüleri şekil 4.7.5'de verilmiştir. Görüntüde de açık bir şekilde görüldüğü üzere altın parçacıkları yapıya katılmıştır.



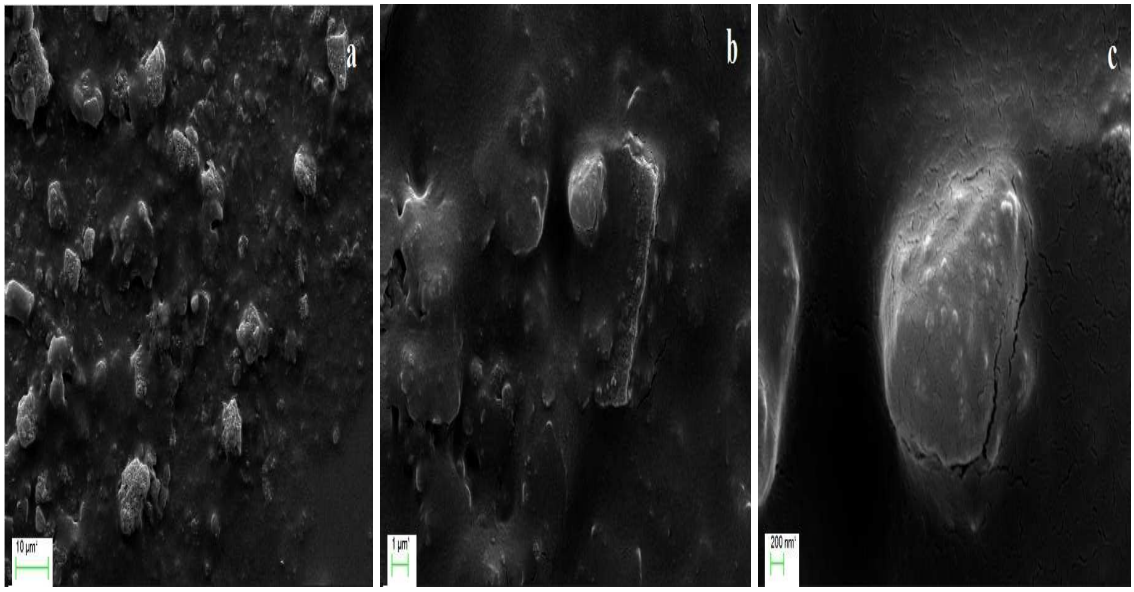
Şekil 4.7.5:PDAOX/Au kompozitinin 0,10 M TBAP içeren NİTROBENZEN çözücüsünde ITO elektrotta elde edilen filmin (a): 1000; (b): 10000; (c): 100000 kat büyütülerek alınan SEM görüntüleri.

0,10 M TBAP içeren DMF ortamında ITO elektrotta sürekli gerilim taraması ile elde edilen PDAOX/Au kompozit filminin görüntüleri şekil 4.7.6'de verilmiştir. Görüntülerde de açık bir şekilde görüldüğü üzere altın parçacıkları yapıya katılmış durumdadır.



Şekil 4.7.6:PDAOX/Au kompozitinin 0,10 M TBAP içeren DMF çözücüsünde 100 ITO elektrotta elde edilen filmin (a): 100; (b): 1000; (c): 10000 kat büyütülerek alınan SEM görüntüleri.

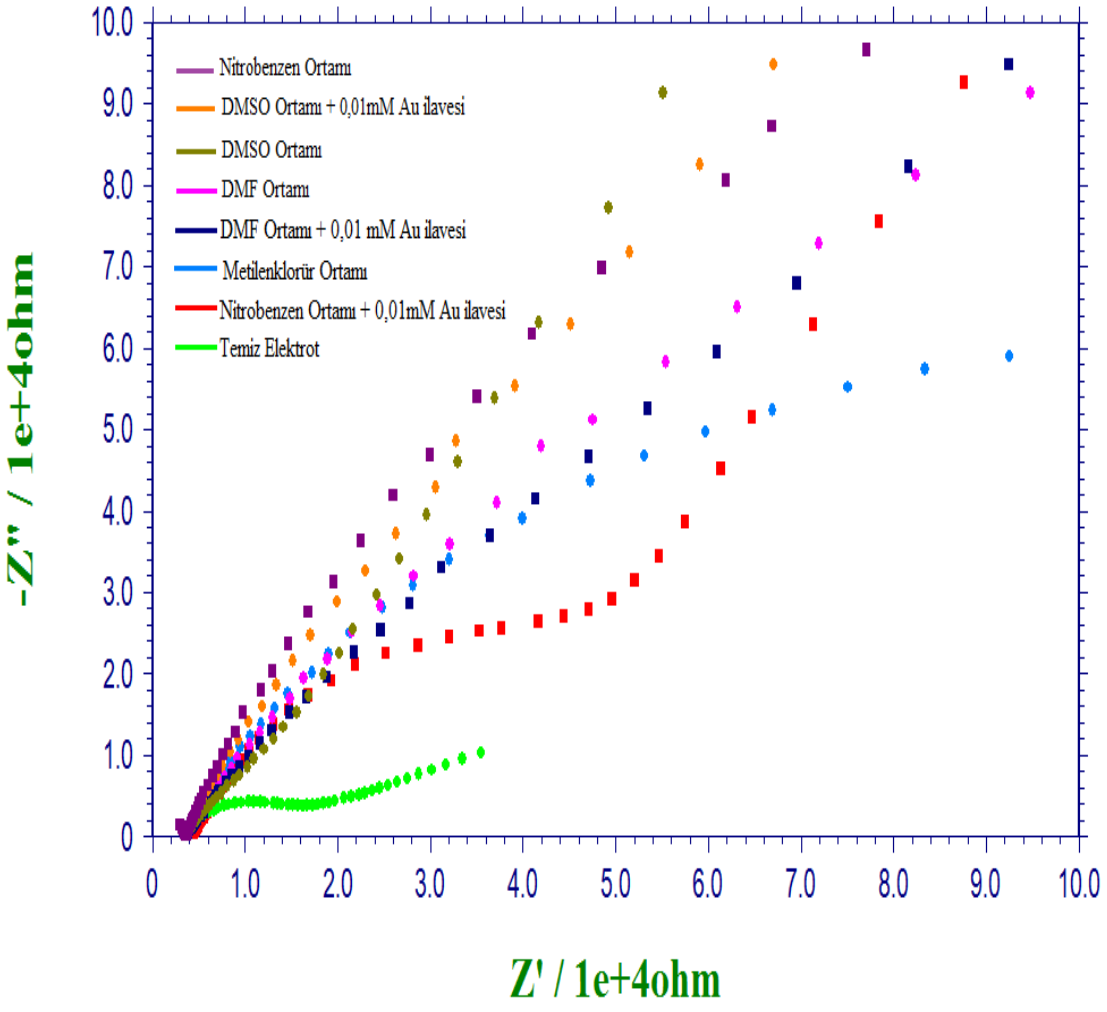
ITO elektrotta DMSO ortamında sürekli gerilim taraması ile elde edilen PDAOX/Au kompozit filminin görüntüleri şekil 4.7.7'de verilmiştir.



Şekil 4.7.7:PDAOX/Au kompozitinin 0,10 M TBAP içeren DMSO çözücüsünde ITO elektrotta elde edilen filmin (a): 100; (b): 1000; (c): 10000 kat büyütülerek alınan SEM görüntüleri.

4.8. Homopolimer ve Kompozitlerin Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi Yöntemi ile İncelenmesi

Pt elektrotta optimum koşullarda kaplanan homopolimer ve kompozitlerin empedansı 0,5 M Ferrosen içeren Nitrobenzen, DMSO, Metileklorür ve DMF çözeltilerinde ayrı ayrı (0,4 V potansiyelde, 100000-0,001 Hz frekans aralığında) gerçekleştirildi. Kaplı yüzeylerin EIS tekniği ile spektroskopik karakterizasyonları yapılmış ve yalın Pt yüzeyin karakterizasyon sonuçları ile karşılaştırılmıştır. Elde edilen sonuçlar Nyquist eğrisi olarak verilmiştir Şekil (4.8.1). Empedans spektrumlaından görüldüğü gibi PDAOX' in yük aktarım direnci kaplanmamış Pt elektroda göre daha büyüktür. Ayrıca, bu polimerin katıldığı tüm kompozitler için de aynı durum söz konusudur. PDAOX 'nin yük aktarım direnci ise kaplanmamış Pt elektroda göre daha iyidir.



Şekil 4.8.1: Optimum koşullarda farklı ortamlarda Pt elektrotta elde edilen PDAOX ve kompozit filmlerinin empedans spektroskopileri

4.9.İletkenlik Ölçümü Sonuçları

Çalışma elektrotu üzerinde film halinde elde edilen polimer örneklerinin iletkenlikleri dört nokta yöntemi ile ölçüldü. Bu amaçla kullanılan cihaz, Four Point Probe Measuring System Entek (FPP-460 model nolu) iletkenlik ölçüm cihazıdır.

Farklı ortamlarda potansiyodinamik yöntemle sentezlenen polimer kaplı filmlerin dört nokta iletkenlik ölçer ile iletkenlikleri oda sıcaklığında ölçülmüştür. Film halindeki polimer örneklerin kalınlıkları mikrometre yardımı ile ölçüldü ve polimer kaplı ITO elektrotun iletkenlik değerleri kaydedildi.

Elde edilen iletkenlik değerlerine baktığımızda DMF ve Metilenklorür ortamlarında kaplanmış filmler hariç diğer ortamların ve kompozit filmlerin iletkenliği 10^{-1} mertebesindedir. Buda polimer filmlerin iletkenliğinin çok iyi olduğunu göstermektedir. DMF ortamında kaplanan filmin iletkenliği 10^{-4} mertebesindedir. Bu iletkenlik değerleri Çizelge 4.9.1 ‘de gösterilmiştir.

Çizelge 4.9.1: Farklı çözücü ortamlarında, optimum gerilim aralıklarında elde edilen PDAOX polimerinin ve PDAOX/Au kompozit filmlerinin iletkenlik değerleri verilmiştir.

Polimerizasyon Gerçekleştirilen Ortam	**İletkenlik Değeri (s/cm)**
Nitrobenzen Ortamı	$1,57 \times 10^{-1}$
Nitrobenzen Ortamı + 0,01mM Au ilavesi	$1,64 \times 10^{-1}$
Nitrobenzen Ortamı + 0,001mM Au ilavesi	$1,18 \times 10^{-1}$
DMSO Ortamı	$1,58 \times 10^{-1}$
DMSO Ortamı + 0,01mM Au ilavesi	$1,16 \times 10^{-1}$
DMF Ortamı	$2,23 \times 10^{-4}$
DMF Ortamı + 0,01 mM Au ilavesi	2.57×10^{-1}
Metilenklorür Ortamı	$2,64 \times 10^{-6}$

5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

5.1.Sonuçlar

Bu çalışmada 3,8-diaminobenzo[c]sinnolin-5-oksitin elektropolimerizasyonunu farklı çözücü ortamlarında (Nitrobenzen, DMSO, Metilenklorür, DMF) gerçekleştirerek farklı özellikte yeni kompozit malzeme elde edilmeye çalışıldı. DAOX homopolimeri ve bu polimeri içeren kompozit filmler ITO elektrot üzerine potansiyodinamik olarak sentezlenmek için optimum koşullar belirlendi. Öncelikle yüksek teknolojide uygulama alanı bulabilecek, düşük maliyetle, elektrokromik özelliğe sahip olan PDAOX'in tek başına iken elektrot yüzeyinde film oluşturması ve oluşturulan filmlerin özelliklerinin incelenmesi gerçekleştirildi. Bu amaçla farklı çözücü-destek elektrolit ortamlarında polimerlerin elektrot yüzeylerinde kaplamaları sağlandı.

DAOX 'in elektropolimerizasyonunu gerçekleştirmek için sürekli gerilim taraması yöntemi kullanılmış ve bu yöntem için optimum koşullar belirlenmiştir. Monomer çözeltisinde sürekli gerilim taraması ile kaplanan ITO elektrodun boş çözelti voltamogramlarının incelenmesiyle bu yöntemle elektropolimerizasyonun gerçekleştiği kanıtlanmıştır.

Homopolimerin elektropolimerizasyonu için optimum koşullar belirlendikten sonra PDAOX/Au kompozit filmlerinin sentezi gerçekleştirildi. Ayrı ayrı polimerizasyon çözeltileri kullanılarak potansiyodinamik olarak DAOX ortamına belli miktarda $KAuCl_4$ ilavesi yapılarak kaplama elde edildi. Oluşan kompozit malzemelerin özellikleri incelendi. Bu şekilde üç farklı ortamda kompozit elde edildi. Elde edilen kompozit filmlerin dönüşümlü voltamogramları incelendi ve her birinin de farklı elektrokimyasal davranış sergilediği gözlendi. Ayrıca, her bir kompozit için IR spektrumları ve SEM görüntüleri de incelendi. Polimer kompozitlerin IR spektrumları incelendiğinde genel olarak önemli bir değişimin olmadığı belirlenmiştir. DMF ortamında oluşturulan PDAOX/Au kompozitinin ve DMSO ortamında yapılan PDAOX/Au kompozit filminin IR spektrumları diğer filmlerin IR spektrumlarından farklılık göstermektedir. Bu ortamlarda IR spektrumlarında göze çarpan en belirgin fark 1515-1345 cm^{-1}'de gözlenen aromatik carbon-karbon bağı gerilme bantları ve 847 cm^{-1}'de gözlenen aromatik düzlem dışı eğilme bantlarının kaybolduğu gözlenmektedir.

Farklı ortamlarda elektropolimerizasyon ile oluşturulan homopolimerin ve kompozitlerin SEM görüntüleri incelendiğinde ise morfolojik yapıların birbirinden

farklı olduğu görülmektedir. Bu gözlemler uygulanan farklı alternatif kompozit oluşturma teknikleri için farklı yapıda ve farklı özelliklerde kompozitler elde edildiğini kanıtlamıştır. PDAOX/Au kompozitinin Nitrobenzen ve DMF çözücü ortamlarındaki SEM görüntülerinde Au iyonunun ITO yüzeyinde biriktiği gözlenmiştir. Polimerin oluşturduğu kompozitler ise homopolimerlerden tamamen farklı bir yüzey yapısına sahiptir.

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

ITO elektrot üzerinde Nitrobenzen ortamında oluşturulan PDAOX filminin UV-görünür bölge absorpsiyon spektrumu incelendiğinde elektroda 1,7 V'dan 0,7 V'a kadar gerilim değerlerinin uygulanması ile elde edilen spektrumların çakıştıkları; 0,6 V'dan -1,6 V'a kadar gerilim değerlerinin uygulanması ile elde edilen spektrumlarda absorpsiyon şiddetinin kademeli olarak arttığı gözlenmiştir. PDAOX'in Nitrobenzen ortamındaki elektrokromik özelliği incelenmiş ve farklı tarama gerilimlerinde farklı renkler gözlenmiştir. PDAOX'in tamamen indirgenmiş haldeki rengi açık mavi renktir. 0 V'da polimerin rengi açık pembeye dönmektedir, -0,8 V'da ise açık yeşil renktedir. PDAOX'in tamamen yükseltgenmiş haldeki rengi ise bakır rengidir. Elde edilen renkler L, a ve b değerlerinde gözlenen değişim ile desteklenmiştir. Film bakır renkten (1,6 V) açık mavi renge 10 saniyede ve açık mavi renkten (-1,7 V) tekrar bakır renge yaklaşık 20 saniye de dönmektedir. PDAOX filminin 450 nm dalga boyunda optik zıtlığı %13 olarak ölçülmüştür. Sonuç olarak sürekli gerilim taraması ile elde edilen polimerin görünür bölgede absorpsiyon yaptığı ve absorpsiyonun polimerlerin farklı redoks hallerine karşılık gelen farklı gerilimlerin uygulanması ile değiştiği belirlenmiştir. Bu sonuç sürekli gerilim taraması ile elde edilen polimerin elektrokromik uygulamalar için kullanılabileceğini göstermektedir. ITO elektrot üzerinde Nitrobenzen ortamında oluşturulan PDAOX/Au kompozit filminin UV-görünür bölge absorpsiyon spektrumu incelendiğinde 450 ve 610 nm dalga boylarında absorpsiyon band şiddetlerinde bir değişim gözlenmiş ve bu dalga boylarında kompozitin optik zıtlığı sırasıyla %20 ve

%15 olarak ölçülmüştür. PDAOX/Au kompozit filminin elektrokromik uygulamalar için uygun olduğu görülmüştür. Elde edilen kompozitin elektrokromik özelliği incelendiğinde tamamen indirgenmiş haldeki (-1,7 V) renginin açık mavi renk olduğu; -0,4 V'da polimerin rengi griye döndüğü ve tamamen yükseltgenmiş haldeki (1,5 V) renginin ise bakır renk olduğu görülmüştür. Elde edilen renkler L, a ve b değerlerinde gözlenen değişim ile desteklenmiştir. Ayrıca kompozitin iki redoks hali arasındaki değişim (aç kapa) süresi saniyeler (9-10 sn) mertebesindedir. ITO elektrot üzerinde DMSO ortamında oluşturulan PDAOX filminin UV-görünür bölge absorpsiyon spektrumu incelendiğinde elektroda 1,8 V'dan -0,6 V'a kadar gerilim değerlerinin uygulanması ile elde edilen spektrumların çakıştıkları; -0,6 V'dan -1,2 V'a kadar gerilim değerlerinin uygulanması ile elde edilen spektrumlarda absorpsiyon şiddetinin kademeli olarak arttığı gözlenmiştir.-1,2 V'dan -1,6 V 'a kadar uygulanan gerilimde spektrumların tekrar çakıştıkları gözlendi. PDAOX'in DMSO ortamındaki elektrokromik özelliği incelenmiştir. PDAOX filminin 590 nm dalga boyunda optik zıtlığı %30 olarak ölçülmüştür. ITO elektrot üzerinde DMSO ortamında oluşturulan PDAOX/Au kompozit filminin UV-görünür bölge absorpsiyon spektrumu incelendiğinde 430 dalga boyunda absorpsiyon band şiddetinde bir değişim gözlenmiş ve bu dalga boyunda kompozitin optik zıtlığı %27 olarak ölçülmüştür. PDAOX/Au kompozit filminin elektrokromik uygulamalar için uygun olduğu görülmüştür. Ayrıca kompozitin iki redoks hali arasındaki değişim (aç kapa) süresi saniyeler (9-10 sn) mertebesindedir.

DMF ortamında polimer film ile kaplanmış ITO elektroda 1,8 V'dan başlayarak 0,2 V ara ile -1,5 V'a kadar artan gerilim değerleri uygulanmıştır. Hazırlanan filmlerin UV-görünür bölge absorpsiyon spektrumları incelendiğinde bütün filmlerde elektroda +1,8 V'dan -0,8 V'a kadar gerilim değerlerinin uygulanması ile elde edilen spektrumların çakıştıkları; -1,0 V'daki spektrumun artış gösterdiği ve -1,0 V'dan -1,3 V'a kadar gerilim değerlerinin uygulanmasıyla absorpsiyon şiddetinin biraz arttığı ve sonrasında spektrumların da hemen hemen çakıştıkları gözlenmiştir. DMF ortamında elde edilen PDAOX filmine uygulanan gerilim değerleri arasında herhangi bir renk değişimi gözlenememiştir. Buna karşılık ortama eklenen Au iyonunun etkisiyle PDAOX/Au kompozit filminin UV-görünür bölge absorpsiyon spektrumu incelendiğinde ise 680 nm dalga boyunda absorpsiyon band şiddetinde bir değişim gözlenmiş ve bu dalga boyunda kompozitin optik zıtlığı %5 olarak ölçülmüştür. Ancak PDAOX/Au filminde gözle görülür bir renk değişimi olmamıştır.

Elde edilen iletkenlik değerlerine baktığımızda nitrobenzen, nitrobenzen/Au, DMSO, DMSO/Au ve DMF/Au ortamlarında optimum koşullarda kaplanmış filmlerin iletkenliği 10^{-1} mertebesindedir. Buda polimer filmimizin iletkenliğinin çok iyi olduğunu göstermektedir. Benzer şekilde DMF ortamında kaplanmış filmin iletkenliği 10^{-4} ve metilenklorür ortamındaki ise 10^{-6} mertebesindedir.

5.2.Öneriler

Polimerik elektrokromikler son 10 yıldır çok yoğun bir şekilde çalışılmasına rağmen, onların endüstrideki kullanımları çok fazla yaygınlaşmamıştır. Bu materyallerin ticari uygulamaları için yüksek kararlılık, hızlı bir şekilde yanıt verme, optik yoğunluk değişimleri, yüzde geçirgenlik ve lüminesans değişimleri, düşük güç gereksinimi, yüksek verimlilikte renk değişimi ve renk ayarı için kolay kimyasal yapı modifikasyonu gibi bazı önemli parametreler söz konusudur. Elektrokromik sistemlerin, her gün bulunan yeni uygulamaları ile yakın zamanda günlük hayatımızda çok daha fazla rol alması kaçınılmazdır.

3,8diaminobenzo[c]sinnolin-5-oksitin elektrokimyasal polimerizasyonu ilk defa bu çalışmada gerçekleştirilmiştir. Elde edilen polimer iletken ve elketrokromik özellik gösteren bir polimerdir. Bu çalışma ile literatüre yeni bir iletken polimer kazandırılmıştır. Bu maddenin türevlerinin polimerizasyon yoluyla yeni maddeler oluşacak ve buda yeni çalışmaların başlangıcı olacaktır.

6. KAYNAKLAR DİZİNİ

Ak, M.S., Ak, M., Güllü, M. ve Toppare, L., 2007, Synthesis and electropolymerization of of 5,12-dihydrothieno[31,41:2,3][1,4]dioxocino[6,7-b]-quinoxaline and its electrochromic properties, *Eur. Polym. J.*, 43, 3452-3460.

A.J. Bard, L.R. Faulkner, 2000. Electrochemical Methods; *Fundamentals and Applications*, Wiley Interscience Publications .

Argun A.A., Aubert P.H., Thomson B.C., Schwendeman I., Gaupp C.L., Hwang J. Pinto N.J., Tanner D.B., MacDiarmit A.G. ve Reynolds J.R., 2004. Multicolored electrochromism polymers: Structures and devices. *Chemistry of Matterials*, 16:

Atılgan, N., Cihaner, A. Önal, A.M., 2010, Electrochromic performance and ion sensitivity of a terthienyl based fluorescent polymer, *React. Func. Polym*., 70, 244-250. 4401-4412.

Audebert R., LAlloret F.Hourdet D., 1995. Aqueous Solution Behavior of New Thermoassociative Polymers. *Colloid And Polymer Science*, 273 (12): 1163-1173.

Bard, A.J. Faulkner, L.R., 2001, Electrochemical Methods Fundamentals and Applications, Ch. 18, *2nd ed.*, *Wiley*, USA.

Barton, J.W. Cockett, M.A. 1962. Benzo[c]sinnolines. The Nitration of Benzo[c]sinnolin and its N-oxide. *J. Chem. Soc.* 2454-2460.

Barton, J.W. Thomas, J.F. 1964. Benzo[c]sinnolines. Part II. Synthesis and Reactions of Some Benzo[c]sinnolin Oxide. *J. Chem. Soc*. 1264-1267.

Basf, EP 0 206 133 Al, 1986 (H. Naarmann, W. Heckmann).BASF Plastics, Research and Development KVX 8611, Ludwigshafen, Oct. 1986.R. Bittihn, *Makromol. Chem. Symp.* 8 (1987) 51.

Bamfield P., 2001. Chromic Phenomena The Technological Applications of Colour Chemistry, The Royal Society of Chemistry, Cambridge, Pp 53.

Baughman, R. H., Shacklette, L. W., in Salaneck, W. R., Clark, D. T., Samuelsen, E. J., (eds): *Science and Applications of Conducting Polymers,* A. Hilger, New York 1990, p. 47.

Bredas J. L. Stree G. B. Polarons, Bipolarons, and Solitons in Conducting Polymers, Acc. Chem. Res. 18, 309-315, (1985).

Brumbaugh, D., 1999, Spotlight on Technology: Metal Passivation and Ennoblement Using Conductive Polymers, AMPTIAC, 3 (1), 1.

Billingham, N. C., P. D. Calvert, (1989). *Adv. Polym. Sci.* 90 4.

Burroughes, J.H., Bradley, D.D.C., Brown, A.R., Marks, R.N., MacKay, K., Friend, R.H., Burn P.L. and Holmes, A.B., 1990, Light-Emmiting diodes based on conjugated polymers, Nature, 347, 539-541Conducting poly(3,4-alkylenedioxythiophene) derivatives, *Adv. Mater*., 15, 855-879

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

Chandrasekhar, P., 1999, Conducting Polymers Fundamentals and Applications A Practical Approach, *Kluwer Academic Publishers*, Boston/Dordrecht/London.

Chen, H., Huang, H., Tian, Z., Shen, P., Zhao, B. and Tan, S., 2010, Synthesis and photovoltaic performances of 2,5-dioctyloxy-1,4- phenylenevinylene and terhiophene copolymers with di(p-toly)phenylamine and oxadiazole side groups, *Eur. Polym. J.*, 46, 673-680.

Corbett, J.F. and Holt, P.F. 1961. Polycyclic Cinnoline Derivatives. Part VIII. Cinnolines and their N-Oxides and o,o'-Diaminobiaryls. *J. Chem. Soc.* 3695-3699.

Corbett, J.F. and Holt, P.F. 1961. Polycyclic Cinnoline Derivatives. Part IX. The Bromination of Benzo[c]cinnoline and The Preparation and Ultraviolet Absorbtion Spectra of Reference Compounts. *J. Chem. Soc.* 5029-5037.

Çamurlu, P., Tarkuç, S., Sahmetlioğlu, E., Akhmedov, I.M., Tanyeli, C. ve Toppare, L., 2008, Deb, S.K., 1969. A novel electrophoretic system, *Applied Optics Suplementary,* 3, 192-195.

Delahay, P., New Instrumental Methods in Electrochemistry, Chap. 6, *Intersience Publisher Inc*., New York, 1996.

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

Doutremont-Smithe, W.C., 1982, Transition metal oxide electrochromic materials and displays: a rewiew: Part 2: oxiides with anodic coloration, Displays, 3, 67-80.

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

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

Ellis, J. R., "Commercial Applications of Intrinsically Conducting Polymers," in p. 489.

Erdem, K.A., 2000, İlaç ve DNA (biyo)sensörlerinin tasarımı ve uygulamaları, Doktora Tezi, *Ege Üniversitesi, Sağlık Bilimleri Enstitüsü,* İzmir.,

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

E. Barsoukov, J.R. Macdonald, 2005. Impedance Spectroscopy; Theory, Experiment, and Applications, 2nd eds., *Wiley Interscience Publications*.

Forster, R.J. and Vos, J.G., 1992, Comprhensive Analytical Chemistry, *Elsevier*, Amsterdam, 27.

F. Geenen, PhD thesis, TU-Delft, 1990. Characterization of Organic Coatings with Impedance Measurements; *A Study of Coating Structure, Adhesion and Underfilm Corrosion*.

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

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

Gerard M. Chaubey A. Malhotra B.D., 2002. Application of conducting polymers to biosensors, *Biosensors&Bioelectronics*,17, 345-359.

Giliadi, E., Kirova-Eisner, E. ve Penciner, J., Interfacial Electrochemistry/An Experimental Approach, Addison-Wesley Publishing Company Inc., *Massachusetts*, London, 1975.

Greene, R., Street, G. B., Süter, L. J., (1975). *Phys. Rev. Lett.* 34 577.

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

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

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

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

Granqvist C.G., 1999. Progress in electrochromics: tungsten oxide revisited. *Electrochimica Acta*, 44: 3003-3015.

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

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

H.G., 2010, Ac-biased organic light-emitting field-effect transistors from naphthyl and-caped oligothiophenes, *Org. Electron.*, 11, 1096-1102.

Hünig, S., et al., Naturforsch, Z.,. *A Phys. Phys. Chem. Kosmophys.* 44 A (1989) 825;*Synth. Met.* 27 (1988) B 181.

Hür, E. ve Bereket, G., 2009, The corrosion protection of mild steel by single layered polypyrrole and multilayer polypyrrole/poly(5-amino-1-napthol) coatings, *Progress in Organic Coatings*, 65, 116-124.

Hür, E., Bereket, G., Duran, B., Özdemir, D. ve ġahin, Y., 2007, Electropolymerization of m-aminophenol on mildi steel and its corrosion protection effect, *Progress in Organic Coatings*, 60, 153.

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

Inganas O., Bolognesi A., Schieroni A.G., Botta C., Marinelli M., Mendichi R., Rolandi R., Relini A. Ve Theandher M., 2003. High Photoluminescence Efficiency İn Substituted Polythiophene Aggregates. *Synthetic Metals*, 139 (2): 303-310.

J. R. Scully, D. C. Silverman, and M. W. Kendig, 1993. *Electrochemical Impedance;* Analysis and Interpretation.

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

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

Kanicki, J., Polymeric Semiconductor Contacts and Photovoltaic Applications, in [124] p. 543. Soga, K., Ikeda, S., Catalytic Properties of Conducting Polymers, in [22] p. 661.

Karban, Ö., 2005, Anilinin Farklı Elektrolit ve Çözücü Sistemleri Ġçerisindeki Elektrokimyasal Polimerizasyonu, Yüksek Lisans Tezi, Zonguldak *Karaelmas Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı*, Zonguldak.

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

Kim, B.C., Ko, J.M. and Wallace, G.G., 2008, A novel capacitor material based on Nafion-doped polypyrrole, *J. Power Sources*, 177, 665-668.

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

Kissinger, P. T. ve Heineman, W. R., Laboratory Techniques in Electroanalytical Chemistry, 2. Eds., *Markel Dekker Inc.*, New York, 1998.

Kobayashi, T., Yoneyama, H. and Tamura, H., 1984, Polyaniline film-coated electrodes as electrochromic display devices, *J. Electroanal. Chem.*, 161, 419.

Koca, A., Bazı Porfirazin Komplekslerinin Voltametrik İncelenmesi, Doktora Tezi, *Marmara Universitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü,* İstanbul, 2002.

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

Köylü Tokgöz, S., 2008, Enerji Depolamada Polimer Modifiye Karbon Fiber Mikro Elektrot Geliştirilmesi, Yüksek Lisans Tezi, *İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü,* İstanbul

Kumar, A., Welsh, D.M., Morvant, M.C., Piroux, F., Abboud, K.A. and Reynolds, J.R., 1998, Conducting poly(3,4-alkylenedioxythiophene) derivatives, *Adv. Mater.*, 15, 855-879.

Kumar, D.ve Sharma, R.C., 1998, Advances in conductive polymers, *Eur. Poly. J.*, 34, 1053-1060.

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

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

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

Liu, X., Walkmann, I., Boudinov, H., Kjelstrup-Hansen, J., Schiek, M., Lützen, A. and Rubahn, Zhan, L., Song, Z., Zhang, J., Tang, J., Zhan, H., Zhou, Y. and Zhan, C.,

2008, PEDOT: Cathode active material with high specific capacity in novel electrolyte system, *Electrochim. Acta*, 53, 8319-8323.

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

Mair, H. J., Roth, S., (eds.): *Elektrisch leitende Kunststoffe*, Hanser Verlag, München 1989, pp. 59, 89, 105, 137, 149, 237.

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

Matter, M. 1958. U.S. Patent 2, 778, 829. (CA 51, 11397).

MacDiarmid, A. G., Kaner, R. B.,1987. Electrochemistry of Polyacetylene, *Application to Rechargeable Batteries*, p. 689.

MacDiarmid A.G. ve Heeger A.J., 1979. Organic Metals and Semiconductors- the Chemistry of Polyacetilene, (CH)x, and Its Derivatives. *Synthetic Metals*, 1: 101-118.

Marek, M.I., 1987, Thermodynamics of Aqueous Corrosion, ASM Handbook, *Library of Congress*, USA, 13, 18.

Mansfeld, F.,1990. Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS) as a New Tool for Investigation Methods of Corrosion Protection, *Electrochimica Acta*, 35, 1533. Fahlman, B.D., 2007, *Materials Chemistry, Springer*, Netherland.

McCullough, R.D., 1998, Chemistry of Conducting Polythiophenes, *Adv. Mater.*, 10, 93-116.

Multichromic conducting copolymer of 1-benzyl-2,5-di(thiophene-2-yl)-1H-pyrole with EDOT, *Sol. Energ. Mat. Sol. C.*, 92, 154-159.

Menek, N., Basaran S. and Turgut, G., Odabasoglu. 2004. Polarographic and voltammetric investigation of 3-Allyl-4-hydroxyazobenzene. *Dyes and Pigments*, 61, 85-91.

M. Sluyters-Rehbach, J.H. Sluyters, Plenum Press, 1984.*Comprehensive Treatise of Electrochemistry;* 9, *Electrodics: Experimental Techniques*; E. Yeager, J.O'M. Bockris, B.E. Conway, S. Sarangapani, Chapter 4 AC Techniques".

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

Nicholson, R.S. and Shain, I., 1964, Theory of stationary electrode polarography single scan and cyclic methods applied to reversible, irreversible and kinetic systems, *Anal. Chem.,* 36, 706.

Özkaya, A. R., Elektrokimyasal Analiz Yontemleri, *Marmara Universitesi, İstanbul,* 1994.

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

Pagani G., Zotti1 G., Schiavon G. ve Berlin A., 1993. Thiophene Oligomers As Polythiophene Models 3. Conductive And Capacitive Behavior Of End-Capped Oligothienyls As Thin Films. A Contribution To The Conduction Mechanism And To The Faradaic–Capacitive Debate Of Conducting Polymers. *Advanced Materials,* 5 (7-8): 551-554.

Panea, I., Pelea, M. and Silberg, I.A. 2006. Azocoupling products. V1. Electronic spectroscopy study of two azocoupling products of 1-(4-hydroxy-6-methylpyrimidin- 2-yl)-3-methyl-pyrazolin-5-one. *Dyes and Pigments,* 68, 165-176.

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.

Reynolds J.R., Beaujuge P.M. ve Ellinger S., 2008. The Donor-Acceptor Approach Allows A Black-To-Transmissive Switching Polymeric Electrochrome. *Nature Materials*, 7 (10): 795 -799.

Robert Cottis and Stephen Turgoose, Electrochemical Impedance Noise, *NACE International*, 1440 South Creek Drive, Houston, TX 77084-4906.

Rohatgi M., 1978. *Fundametals of Photochemistry*, Willey, New York, 362 p.

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

Roth, S., Bleier, H., 1987. Solitons in polyacetylene, *Advances in Physics*, 36, 385.

Saçak, M., 2006, Polimer Kimyası, *Ankara Üniversitesi Fen Fakültesi, Gazi Kitabevi*, Türkiye.

Saraç, A.S, Doğru, E., AteĢ, M. ve Parlak, A.E., 2006, Electrochemical synthesis of methylpyrrole and methylcarbazole copolymer on carbon fiber microelectrodes and their characterization, *Turk. J. Chem*, 30, 401-418.

Saylam, A. 2006. 8-hidroksikinolinin diazolanan çesitli karbosiklik veheterosiklik aminlerle tepkimesinden azo bilesiklerinin sentezi ve bazı özelliklerinin incelenmesi. Yüksek lisans tezi, *Ankara Üniversitesi*, 12-16.

Schwendeman, I., Hickman, R., Sönmez, G., Schottland, P., Zong, K., Welsh, D. and Reynolds, J.R., 2002, Enhanced contrast dual polymer electrochromic devices, *Chem. Mater*,14, 3118-3122.

Sezer E., Yavuz O., Sarac A.S., 1999. *N*-Vinylcarbazole-Acrylamide Copolymer Electrodes, Electrochemical Responce to Dopamine, *Journal of The Electrochemical Society,* 147 (10), 3771-3774.

Shrikawa, H., Louis, E.J., MacDiarmid, A.G., Chiang, C.K. and Heeger, A.J., 1977, Synthesis of electronically conducting organic polymers: halogen derivatives of polyacetylene, Chem. Commun., 578.

Sichel E.K., Gittleman J.I. ve Zelek J., 1977. Electrochromism in Composite-Material Au- WO3. *Applied Physics Letters*, 31: 109-111.

Skotheim, T. A., (ed.): *Handbook of Conducting Polymers*, vol. 1, Marcel Dekker, New York 1986.

Sönmez, G., Sönmez, H.B., Shen, C.K.F., Jost, R.W., Rubin, Y. and Wudl, F., 2005, Processable gren polymeric electrochromic, *Macromolecules,* 38, 669-675.

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

Svirskis, D., Travas-Sejdic, J., Rodgers, A. and Garg, S., 2010, Electrochemically controlled drug delivery based on intrinsically conductig polymers, *J. Control. Release,* 146, 6.

Şahmetlioğlu, E., Yürük, H., Toppare, L., Cianga, I. ve Yağcı, Y., 2006, Immobilization of invertase and glucose oxidase in conducting copolymers of thiophene functionalized poly(vinyl alcohol) with pyrole, *React. Funct. Polym.*, 66, 365-371.

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

Tan, N.C.G. 2001. Integrated and sequenzial anaerobic/aerobic biodegradation of azo dyes. Doctoral Thesis. *Wageningen Universty. Wageningen*, The Netherlands, 104.

Tauber, E., 1890. Ueber einige neue Diphenyllabkömmlinge. *Berichte* (23) 795

Tarkuç, S., Sahmetlioğlu, E., Tanyeli, C., Akhmedov, I.M. ve Toppare, L., 2007, Electrochromic properties of a soluable conducting polymer of 1-benzyl-2,5-di(thiophene-2-yl)-1H-pyrole, Sensor. *Actuat. B-Chem,* 121, 622-628.

Turaç, E., 2010, Tiyofen türevi yeni tip iletken polimerlerin sentez ve karakterizasyonu, Doktora Tezi, Niğde *Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı*, Niğde.

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

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

Van Mullekom H.A.M., Vekemans J.A.J.M., Havinga E.E. ve Meijer E.W., 2001. Developments in The Chemistry and Band Gap Engineering of Donor-Acceptor Substituted Conjugated Polymers. *Materials Science & Engineering R-Reports*, 32 (1): 1-40.

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

Walter, G.W., 1986. A Review of Impedance Plot Methods Used for Corrosion Performance Analysis of Painted Metals, *Corrosion Science,* 26, 681

Wang, J., 2000, Analytical Electrochemistry, Second Edition, John Wiley & Sons., Inc., *New York, USA.*

Wang, Q., Ll, J., Gao, F., Ll, W., Wu, K. and Wang, X., 2008, Activated carbon coated with polyaniline as an electrode material in supercapacitors, *New Carbon Materials,* 23, 275-280.

Watkins A.R., 1974. Short-Lived Intermediates Formed by the Interaction Between Electronically Excited molecules and Inorganic Ions. *Journal of Physical Chemistry*, 78: 1885-1890.

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

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

Yıldız, A., Arca, M., Pekmez, K. ve Pekmez, N., 1993, iletken polimerlerin elektrokimyasal sentezi katkılanması ve özelliklerinin araştırılması, *Tübitak Projesi, Ankara*, 1.

Yoshioka, Y. and Jabbour, G.E., 2006, Desktop inkjet printer as a toll top rint conducting polymers, *Synthetic Met.*, 156, 779-783.

Zhang, C., Hua, C., Wang, G., Ouyang, M. and Ma, C., 2004, A novel multichromic copolymer via electrochemical copolymerization of (S)-1-1'-binaphthyl-2,2'-diyl bis(N-(6-hexanoic acid-1-yl) pyrole) and 3,4-ethylenedioxythiophene, *Electrochim. Acta*, 55, 4103-4111

ÖZGEÇMİŞ

KİŞİSEL BİLGİLER

Adı Soyadı : Fahriye SARI
Uyruğu : T.C.
Doğum Yeri ve Tarihi : Konya 23/04/1986
Telefon : 05554768852
Faks :
e-mail : fahriye118@hotmail.com

EĞİTİM

Derece	Adı, İlçe, İl	Bitirme Yılı
Lise :	Konya lisesi, Konya	2004
Üniversite :	Selçuk Üniversitesi, Konya	2010
Yüksek Lisans :	Selçuk Üniversitesi, Konya	Devam ediyor

SERTİFİKALAR

- Selçuk Üniversitesi Endüstri Mühendisliği yandal sertifikası,2010
- M.E.B Bilgisayar işletmenlik sertifikası,2005
- KOSGEB genel girişimcilik sertifikası,2008
- KOSGEP Ar-Ge ve yenilikçilik sertifikası,2008
- KOSGEP KOBİ'lerde Ar-Ge Projesi hazırlama ve yönetme sertifikası,2008

UZMANLIK ALANI

Kimya Mühendisliği

YABANCI DİLLER

İngilizce

YAYINLAR

Volkan ESKİZEYBEK, **Fahriye SARI**, Handan GÜLCE, Ahmet GÜLCE, Ahmet AVCI, Preparation of the new polyaniline/ZnO nanocomposite and its photocatalytic activity for degradation of methylene blue and malachite green dyes under UV and natural sun lights irradiations, Applied Catalysis B: Environmental 119– 120 (2012) 197– 206

ULUSAL ve ULUSLARARASI BİLDİRİLER

Fahriye SARI, Volkan ESKİZEYBEK, Handan GÜLCE, Ahmet AVCI, Photocatalytical activity of synchronous synthesized TiO_2-ZnO nanocomposite by arc-discharge method, 9. Uluslararası Elektrokimya Kongresi, *25-29 Eylül 2011*, İzmir, Türkiye, 203

Bircan HASPULAT, **Fahriye SARI**, Ahmet Ferat Üzdürmez, Handan GÜLCE, Ahmet GÜLCE, Emine KILIÇ, A Novel Conductive and Electrochromic Polymer: Poly (3,8-Diaminobenzo[c]cinnoline-5-oxide), 7. International Conference on Nanostructured Polymers and Nonocomposites**,** *24-27 April 2012,Prague, Czech Republic, 62-63*

Oğuzhan ÖZCAN, **Fahriye SARI,** Handan GÜLCE, Ahmet GÜLCE, Volkan ESKİZEYBEK, Ahmet AVCI, Preparation of Cdo-ZnO/polyaniline Nanocomposites And Photo-catalytic Properties, 7. Türkiye Nanobilim ve Nanoteknoloji Konferansı, *27 Haziran-01 Temmuz* , İstanbul, Türkiye

Eda TOMURCUK, **Fahriye SARI,** Handan GÜLCE, Ahmet GÜLCE, Volkan ESKİZEYBEK, Ahmet AVCI, Preparation of Cdo/polyaniline Nanocomposites And Photo-catalytic Properties, 7. Türkiye Nanobilim ve Nanoteknoloji Konferansı, *27 Haziran-01 Temmuz* , İstanbul, Türkiye

Bircan HASPULAT, Ahmet Ferat Üzdürmez, **Fahriye SARI**, Handan GÜLCE, Emine KILIÇ, Ahmet GÜLCE, Poli(3,8-diaminobenzo[c]sinolin-5-oksit)/Au Polimer Kompozitinin Elektrokimyasal Üretimi ve Elektrokromik Özelliklerinin İncelenmesi, 10. Ulusal Kimya Mühendisliği Kongresi, *03-06 Eylül 2012, İstanbul, Türkiye, 201-202*