

T.C.
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

POLİANİLİN VE POLİDOPAMİN KOPOLİMERLERİNİN
SENTEZİ, PbI_2 İLE DOPLANMASI VE SPEKTROSKOPİK
İNCELENMESİ

DOKTORA TEZİ

Merve HERCAN MAMMAD

KimyaAnabilim Dalı

TEMMUZ 2024

T.C.
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

POLİANİLİN VE POLİDOPAMİN KOPOLİMERLERİNİN
SENTEZİ, PbI_2 İLE DOPLANMASI VE SPEKTROSKOPİK
İNCELENMESİ

DOKTORA TEZİ

Merve HERCAN MAMMAD

Kimya Anabilim Dalı

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Mustafa GÜLFEN

TEMMUZ 2024

Merve HERCAN MAMMAD tarafından hazırlanan “Polianilin ve Polidopamin Kopolimerlerinin Sentezi, PbI_2 ile Doplanması ve Spektroskopik İncelenmesi” adlı tez çalışması 29.07.2024 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oy birliği ile Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı YÖK 100/2000 Öncelikli Alan Programı Akıllı ve Yenilikçi Malzemeler alanında Doktora tezi olarak kabul edilmiştir.

Tez Jürisi

Jüri Başkanı : **Prof. Dr. Mustafa GÜLFEN (Danışman)**
Sakarya Üniversitesi

Jüri Üyesi : **Prof. Dr. Uğursoy OLGUN**
Sakarya Üniversitesi

Jüri Üyesi : **Prof. Dr. Mustafa CAN**
Sakarya Uygulamalı Bilimler Üniversitesi

Jüri Üyesi : **Prof. Dr. Abdil ÖZDEMİR**
Sakarya Üniversitesi

Jüri Üyesi : **Prof. Dr. Fatih SÖNMEZ**
Sakarya Uygulamalı Bilimler Üniversitesi



ETİK İLKE VE KURALLARA UYGUNLUK BEYANNAMESİ

Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Lisansüstü Eğitim-Öğretim Yönetmeliğine ve Yükseköğretim Kurumları Bilimsel Araştırma ve Yayın Etiği Yönergesine uygun olarak hazırlamış olduğum “POLİANİLİN VE POLİDOPAMİN KOPOLİMERLERİNİN SENTEZİ, PbI_2 İLE DOPLANMASI VE SPEKTROSKOPİK İNCELENMESİ” başlıklı tezin bana ait, özgün bir çalışma olduğunu; çalışmamın tüm aşamalarında yukarıda belirtilen yönetmelik ve yönergeye uygun davrandığımı, tezin içerdiği yenilik ve sonuçları başka bir yerden almadığımı, tezde kullandığım eserleri usulüne göre kaynak olarak gösterdiğimi, bu tezi başka bir bilim kuruluna akademik amaç ve unvan almak amacıyla vermediğimi ve 20.04.2016 tarihli Resmi Gazete’de yayımlanan Lisansüstü Eğitim ve Öğretim Yönetmeliğinin 9/2 ve 22/2 maddeleri gereğince Sakarya Üniversitesi’nin abonesi olduğu intihal yazılım programı kullanılarak Enstitü tarafından belirlenmiş ölçütlere uygun rapor alındığını, çalışmamla ilgili yaptığım bu beyana aykırı bir durumun ortaya çıkması halinde doğabilecek her türlü hukuki sorumluluğu kabul ettiğimi beyan ederim.

(29/07/2024)

Merve HERCAN MAMMAD





Annem Hatice HERCAN ve babam Ajnan HERCAN'a...



TEŞEKKÜR

En büyük tutkularımdan olan mesleğimin doktora eğitimini tamamlamanın mutluluğu ve heyecanı içindeyim. Çalışmam boyunca bana desteğini hissettiren herkese çok teşekkür ederim.

Tüm mevcudiyetinle çalışmam boyunca yanımda olan, tüm bilgi birikimi ve becerilerini cömertçe benimle paylaşan, her sorunumda çözüm yollarını bulmam için beni yönlendirip yüreklendiren saygıdeğer hocam Prof. Dr. Mustafa GÜLFEN'e en kalpten teşekkürlerimi ve saygılarımı sunarım.

Doktora eğitimime başlamamdaki en büyük motivasyonu bana sunan, yaşamım ve çalışmam boyunca her daim yanıbaşında olup beni destekleyen ve yola devam etmemi sağlayan annem Hatice HERCAN ve babam Ajnan HERCAN'a çok teşekkür ederim.

Bu hayattaki yol arkadaşlığı ve daimi destekçiliği için eşim Çınar MAMMAD'a ve çalışmamdaki en büyük motivasyon kaynaklarım olan kızım Meryem Asel MAMMAD ve oğlum Ömer Arda MAMMAD'a süreç boyunca bana olan destekleri ve göstermiş oldukları sabır ve şefkatten dolayı çok teşekkür ederim.

Bu doktora çalışması YÖK 100/2000 Öncelikli Alanlar-Akıllı ve Yenilikçi Malzemeler kapsamında desteklenmiştir. Desteklerinden dolayı Yükseköğretim Kurulu'na teşekkür ederim.

Bu doktora çalışmasında TÜBİTAK 2211/A Programı Genel Doktora Bursiyeri olarak destek aldım. Desteklerinden dolayı TÜBİTAK'a teşekkür ederim.

Bu doktora çalışması Sakarya Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri (BAPK) Komisyon Başkanlığı tarafından desteklenmiştir (Proje No: 2021-7-25-107). Desteklerinden dolayı Sakarya Üniversitesi'ne teşekkür ederim.

Merve HERCAN MAMMAD



İÇİNDEKİLER

Sayfa

ETİK İLKE VE KURALLARA UYGUNLUK BEYANNAMESİ	v
TEŞEKKÜR	ix
İÇİNDEKİLER	xi
KISALTMALAR	xiii
SİMGELER	xv
TABLO LİSTESİ	xvii
ŞEKİL LİSTESİ	xix
ÖZET	xxiii
SUMMARY	xxv
1. GİRİŞ	1
2. POLİANİLİN VE POLİDOPAMİN POLİMERLERİ	3
2.1. Polianilin	3
2.1.1. Polianilin molekül yapıları	3
2.1.2. Polianilin sentez yöntemleri	4
2.1.3. Polianilin kullanım alanları	5
2.1.4. Polianilin kopolimerleri	6
2.2. Polidopamin	7
2.2.1. Polidopamin molekül yapıları	8
2.2.2. Polidopamin sentez yöntemleri	10
2.2.3. Polidopamin kullanım alanları	10
2.2.4. Polidopamin kopolimerleri	11
2.3. Polimerlerin doplanması	12
2.4. Polimerlerin PbI ₂ ile doplanması	13
3. MATERYAL VE METOD	15
3.1. Materyal	15
3.2. Polimerlerin Sentezi	15
3.2.1. Polianilin sentezi	15
3.2.2. Polidopamin sentezi	16
3.2.3. Poli(dopamin-ko-anilin) 50:50 kopolimer sentezi	17
3.2.4. Poli(dopamin-ko-anilin) 75:25 kopolimer sentezi	18
3.2.5. Poli (dopamin-ko-anilin) 25:75 kopolimer sentezi	19
3.3. PbI ₂ Sentezi ve Polimerlerin PbI ₂ ile Doplanması	19
3.4. FT-IR Analizleri	19
3.5. UV-Gör. Bölge Absorpsiyon Spektroskopisi Ölçümleri	20
3.6. Polimer Filmlerin Hazırlanması	20
3.7. UV-Gör. Bölge Fluoresans Emisyon Spektroskopisi Ölçümleri	20
3.8. FE-SEM-EDS Ölçümleri	21
3.9. Elektriksel İletkenlik Ölçümleri	21
3.10. MALDI-TOF-MS Kütle Spektrometresi Ölçümleri	21

4. DENEYSEL BULGULAR.....	23
4.1. Polianilin ve Polidopamin Polimerlerinin ve Kopolimerlerin Sentezi	23
4.2. FT-IR Analizleri	23
4.3. UV-Gör. Bölge Absorpsiyon Spektroskopisi	31
4.3.1. PDA Polimeri	36
4.3.2. P(DA-ko-ANİ) 50:50 kopolimeri.....	41
4.4. Polimer Filmlerin UV-Gör. Bölge Absorpsiyon Spektrumları	46
4.5. Polimer Çözeltilerinin Bant Aralığı Enerjileri	48
4.6. Polimer Filmleri Bant Aralığı Enerjileri.....	59
4.7. UV-Gör. Bölge Floresans Emisyon Spektroskopisi.....	59
4.7.1. Anilin monomeri	59
4.7.2. PANİ polimeri	61
4.7.3. Dopamin monomeri.....	62
4.7.4. PDA polimeri	64
4.7.5. P(DA-ko-ANİ) 50:50 kopolimeri.....	65
4.8. Kurşun İyodür Bağlanması.....	67
4.9. FE-SEM-EDS Analizi	70
4.10. XRD Analizi	77
4.11. Elektriksel İletkenlik	79
4.12. MALDI-TOF-MS Kütle Spektroskopisi	80
5. SONUÇ VE ÖNERİLER.....	83
KAYNAKLAR.....	85
EKLER.....	99
ÖZGEÇMİŞ.....	115

KISALTMALAR

APS	: Amonyum persülfat
CDs	: Karbon dotlar
CSA	: Klorosülfonik asit
DA	: Dopamin
DMF	: Dimetilformamid
EDS	: Enerji dağılımlı x-ışını spektroskopisi
FE-SEM-EDS	: Taramalı elektron mikroskobu- enerji dağılımlı x-ışını spektroskopisi
FL	: Floresans
FT-IR	: Fourier dönüşümlü kızılötesi
MALDI-TOF-MS	: Matris destekli lazer desorpsiyon/iyonizasyon uçuş süreli kütle spektrometresi
NIR	: Yakın kızılötesi
NMP	: N-metil 2-pirrolidon
P(DA-ko-ANİ)	: Poli(dopamin-ko-anilin)
PA	: Poliasetilenin
PAA	: Poli akrilik asit
PANI-co-PIN	: Poly(aniline-co-indole)
PANI-co-PPy	: Poly(aniline-co-pyrrole)
PANİ	: Polianilin
PANİ-EB	: Polianilin-Emaraldin baz
PANİ-ES	: Polianilin-Emaraldin tuz
PAOT	: Poli(anilin-ko-o-toluidin)
PDA	: Polidopamin
PDAm-nPY	: Polidopamin-pirol kopolimerleri
PDA-PEI	: Polidopamin-poli etilenimin
PMMA	: Polimetil metakrilat
p-TSA	: p-Toluensülfonik asit
PVA	: Polivinil alkol
PY	: Pirrol
RAFT	: Tersinir Ekleme Parçalanma Zincir Transferi yöntemi

THF : Tetrahidrofuran
UV-gör.bölge : Ultraviyole-görünür bölge
XRD : X-ışınları difraksiyonu



SİMGELER

°C	: Santigrat derece
A	: Molar, mol/L
cm	: Santimetre
Da	: Dalton
E_g	: Polimerlerin optik bant aralığı enerjisi
eV	: Elektrovolt
h	: Planck sabiti
hν	: Foton enerjisi
K_a	: Statik bağlanma sabiti
K_{sv}	: Stern-Volmer sabiti [M ⁻¹]
M	: Molar, mol/L
mg	: Miligram
mL	: Mililitre
mmol	: Milimol
M_w	: Moleküler ağırlık
nm	: Geçiş olasılığına bağlı bir sabit
nm	: Nanometre
v/v	: Hacim/hacim
α	: Soğurma katsayısı
λ	: Işın dalga boyu
ν	: Frekans



TABLO LİSTESİ

Sayfa

Tablo 4.1. PANİ ve PDA polimerleri ve P(DA-ko-ANİ) kopolimerlerin sentez verimleri	23
Tablo 4.2. Polimerlerin EDS elementel analizleri.....	77
Tablo 4.3. Polimer ve kopolimerlerin elektriksel iletkenlikleri	80





ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 2.1. Polianilinin farklı oksidasyon basamakları.....	4
Şekil 2.2. Dopaminin (DA) polidopamine (PDA) oksidasyonu.	9
Şekil 2.3. PDA polimerinin bağlanma yapıları (Liebscher, 2019).	9
Şekil 2.4. PDA polimerinin molekül yapıları (Liebscher, 2019).	9
Şekil 3.1. a) Polianilinin emeraldin tuz ve b) Polianilin emeraldin baz yapıları.	16
Şekil 3.2. PDA polimerinin yapısı.	17
Şekil 3.3. P(DA-ko-ANİ) kopolimerinin yapısı.	18
Şekil 4.1. Dopamin monomerinin FT-IR spektrumu.	24
Şekil 4.2. PDA-Baz polimerinin FT-IR spektrumu.	24
Şekil 4.3. PDA-baz-PbI ₂ polimerinin FT-IR spektrumu.	25
Şekil 4.4. PDA-Asit polimerinin FT-IR spektrumu.	25
Şekil 4.5. PDA-Asit-PbI ₂ polimerinin FT-IR spektrumu.	26
Şekil 4.6. Anilin monomerinin FT-IR spektrumu.	26
Şekil 4.7. PANİ-Baz polimerinin FT-IR spektrumu.	27
Şekil 4.8. PANİ-Baz-PbI ₂ polimerinin FT-IR spektrumu.	28
Şekil 4.9. PANİ-Asit polimerinin FT-IR spektrumu.	28
Şekil 4.10. PANİ-Asit-PbI ₂ polimerinin FT-IR spektrumu.	29
Şekil 4.11. P(DA-ko-ANİ) 50:50-Baz polimerinin FT-IR spektrumu.	29
Şekil 4.12. P(DA-ko-ANİ) 50:50-Baz- PbI ₂ polimerinin FT-IR spektrumu.	30
Şekil 4.13. P(DA-ko-ANİ) 50:50-Asit polimerinin FT-IR spektrumu.	30
Şekil 4.14. P(DA-ko-ANİ) 50:50-Asit- PbI ₂ polimerinin FT-IR spektrumu.	31
Şekil 4.15. PANİ ve PANİ-PbI ₂ polimerlerinin pH=2'deki UV-Gör. bölge absorpsiyon spektrumları.	32
Şekil 4.16. PANİ ve PANİ-PbI ₂ polimerlerinin pH=4'deki UV-Gör. bölge absorpsiyon spektrumları.	33
Şekil 4.17. PANİ ve PANİ-PbI ₂ polimerlerinin pH=6'daki UV-Gör. bölge absorpsiyon spektrumları.	34
Şekil 4.18. PANİ ve PANİ-PbI ₂ polimerlerinin pH=8'deki UV-Gör. bölge absorpsiyon spektrumları.	35
Şekil 4.19. PANİ ve PANİ-PbI ₂ polimerlerinin pH 10'daki UV-Gör. bölge absorpsiyon spektrumları.	36
Şekil 4.20. PDA ve PDA-PbI ₂ polimerlerinin pH=2'deki UV-gör. bölge absorpsiyon spektrumları.	37
Şekil 4.21. PDA ve PDA-PbI ₂ polimerlerinin pH=4'deki UV-gör. bölge absorpsiyon spektrumları.	38
Şekil 4.22. PDA ve PDA-PbI ₂ polimerlerinin pH=6'daki UV-Gör. bölge absorpsiyon spektrumları.	39
Şekil 4.23. PDA ve PDA-PbI ₂ polimerlerinin pH=8'deki UV-Gör. bölge absorpsiyon spektrumları.	40
Şekil 4.24. PDA ve PDA-PbI ₂ polimerlerinin pH=10'daki UV-Gör. bölge absorpsiyon spektrumları.	41

Şekil 4.25. P(DA-ko-ANİ) 50:50 ve P(DA-ko-ANİ) 50:50- PbI ₂ polimerlerinin pH=2'deki UV-Gör. bölge absorpsiyon spektrumları.	42
Şekil 4.26. P(DA-ko-ANİ) 50:50 ve P(DA-ko-ANİ) 50:50- PbI ₂ polimerlerinin pH=4'deki UV-Gör. bölge absorpsiyon spektrumları.	43
Şekil 4.27. P(DA-ko-ANİ) 50:50 ve P(DA-ko-ANİ) 50:50- PbI ₂ polimerlerinin pH=6'daki UV-Gör. bölge absorpsiyon spektrumları.	44
Şekil 4.28. P(DA-ko-ANİ) 50:50 ve P(DA-ko-ANİ) 50:50- PbI ₂ polimerlerinin pH=8'deki UV-Gör. bölge absorpsiyon spektrumları.	45
Şekil 4.29. P(DA-ko-ANİ) 50:50 ve P(DA-ko-ANİ) 50:50- PbI ₂ polimerlerinin pH=10'daki UV-Gör. bölge absorpsiyon spektrumları.	46
Şekil 4.30. PANİ, PDA, P(DA-ko-ANİ) 50:50 ve P(DA-ko-ANİ) 50:50-PbI ₂ polimerlerinin cam üzerinde polimer filmlerinin UV-Gör. bölge absorpsiyon spektrumları.	47
Şekil 4.31. PANİ ve PANİ-PbI ₂ polimerlerinin pH=2'de direk geçişli bant aralığı enerjileri.....	48
Şekil 4.32. PANİ ve PANİ-PbI ₂ polimerlerinin pH=4'de direk geçişli bant aralığı enerjileri.....	49
Şekil 4.33. PANİ ve PANİ-PbI ₂ polimerlerinin pH=6'da direk geçişli bant aralığı enerjileri.....	49
Şekil 4.34. PANİ ve PANİ-PbI ₂ polimerlerinin pH=8'de direk geçişli bant aralığı enerjileri.....	50
Şekil 4.35. PANİ ve PANİ-PbI ₂ polimerlerinin pH=10'da direk geçişli bant aralığı enerjileri.....	50
Şekil 4.36. PANİ polimerinin pH=4'de direk ve indirek geçişli bant aralığı enerjileri.....	51
Şekil 4.37. PANİ-PbI ₂ polimerinin pH=4'de direk ve indirek geçişli bant aralığı enerjileri.....	51
Şekil 4.38. PDA ve PDA-PbI ₂ polimerlerinin pH=2'de direk geçişli bant aralığı enerjileri.....	52
Şekil 4.39. PDA ve PDA-PbI ₂ polimerlerinin pH=4'de direk geçişli bant aralığı enerjileri.....	52
Şekil 4.40. PDA ve PDA-PbI ₂ polimerlerinin pH=6'da direk geçişli bant aralığı enerjileri.....	53
Şekil 4.41. PDA ve PDA-PbI ₂ polimerlerinin pH=8'de direk geçişli bant aralığı enerjileri.....	53
Şekil 4.42. PDA ve PDA-PbI ₂ polimerlerinin pH=10'da direk geçişli bant aralığı enerjileri.....	54
Şekil 4.43. PDA polimerinin pH=4' de direk ve indirek geçişli bant aralığı enerjileri.....	54
Şekil 4.44. PDA-PbI ₂ polimerinin pH=4' de direk ve indirek geçişli bant aralığı enerjileri.....	55
Şekil 4.45. (DA-ko-ANİ)50:50 ve P(DA-ko-ANİ)50:50-PbI ₂ kopolimerlerinin pH=2'de direk geçişli bant aralığı enerjileri.	55
Şekil 4.46. P(DA-ko-ANİ)50:50 ve P(DA-ko-ANİ)50:50-PbI ₂ kopolimerlerinin pH=4'de direk geçişli bant aralığı enerjileri.	56
Şekil 4.47. P(DA-ko-ANİ)50:50 ve P(DA-ko-ANİ)50:50-PbI ₂ kopolimerlerinin pH=6'da direk geçişli bant aralığı enerjileri.	56
Şekil 4.48. P(DA-ko-ANİ) 50:50 ve P(DA-ko-ANİ) 50:50-PbI ₂ kopolimerlerinin pH=8'de direk geçişli bant aralığı enerjileri.	57

Şekil 4.49. P(DA-ko-ANİ)50:50 ve P(DA-ko-ANİ)50:50-PbI ₂ kopolimerlerinin pH=10’da direk geçişli bant aralığı enerjileri.	57
Şekil 4.50. P(DA-ko-ANİ)50:50 kopolimerinin pH=6’ da direk ve indirek geçişli bant aralığı enerjileri.	58
Şekil 4.51. P(DA-ko-ANİ)50:50-PbI ₂ kopolimerinin pH=6’ da direk ve indirek bant aralığı enerjileri.	58
Şekil 4.52. P(DA-ko-ANİ) 50:50 ve P(DA-ko-ANİ) 50:50+PbI ₂ kopolimerlerinin Tauc grafikleri ve direk ve indirek bant aralığı enerjileri.	59
Şekil 4.53. Anilin monomerinin UV-gör. bölge FL spektrumları (λ_{EX} : 240 nm; 275 nm)	60
Şekil 4.54. Anilin monomerinin UV-gör. bölge FL spektrumları (λ_{EX} : 300 nm; 350 nm).	60
Şekil 4.55. Polianilin polimerinin UV-gör. bölge FL emisyon spektrumları (λ_{EX} : 280 nm; 300 nm; λ_{EX} : 320 nm).	61
Şekil 4.56. Polianilin polimerinin UV-gör. bölge FL emisyon spektrumları (λ_{EX} :340 nm; 380 nm).	62
Şekil 4.57. Dopamin monomerinin UV-gör. bölge FL emisyon spektrumları (λ_{EX} :275 nm; 280 nm).	63
Şekil 4.58. Dopamin monomerinin UV-gör. bölge FL emisyon spektrumları (λ_{EX} :290 nm; 300 nm).	63
Şekil 4.59. Polidopamin polimerinin UV-gör. bölge FL spektrumları (λ_{EX} : 280 nm; λ_{EX} : 300 nm).	64
Şekil 4.60. Polidopamin polimerinin UV-gör. bölge FL spektrumları (λ_{EX} : 280 nm; λ_{EX} : 300 nm; λ_{EX} : 320 nm; 340 nm).	65
Şekil 4.61. P(DA-ko-ANİ) 50:50 polimerinin UV-gör. bölge FL spektrumları (λ_{EX} : 275 nm; λ_{EX} : 300 nm; 340 nm).	66
Şekil 4.62. PbI ₂ ve KI doplanmış P(DA-ko-ANİ) 50-50’nin FL emisyon spektrumları.	68
Şekil 4.63. a) Modifiye Stern–Volmer ve b) Stern-Volmer grafikleri.	69
Şekil 4.64. FE-SEM görüntüleri a) PANİ-Asit, b) PANİ-Asit, c) PANİ-Baz, d) PANİ-Baz, e) PANİ-Baz+PbI ₂ , f) PANİ-Baz+PbI ₂	71
Şekil 4.65. FE-SEM görüntüleri a) PDA-Asit, b) PDA-Asit, c) PDA-Baz, d) PDA-Baz, e) PDA-Baz+PbI ₂ , f) PDA-Baz+PbI ₂	73
Şekil 4.66. SEM görüntüleri a) P(DA-ko-ANİ) 50:50 Asit , b) P(DA-ko-ANİ) 50:50 Asit, c) P(DA-ko-ANİ) 50:50 Baz, d) P(DA-ko-ANİ) 50:50 Baz, e) P(DA-ko-ANİ) 50:50 Asit+PbI ₂ , f) P(DA-ko-ANİ) 50:50 Asit+PbI ₂ , g) P(DA-ko-ANİ) 50:50 Asit+PbI ₂	75
Şekil 4.67. XRD grafikleri a) PANİ Asit, b) PANİ Baz, c) PDA Asit, d) PDA Baz.	78
Şekil 4.68. XRD grafikleri a) P(DA-ko-ANİ) 50:50 Asit, b) P(DA-ko-ANİ) 50:50 Baz, c) P(DA-ko-ANİ) 50:50 Asit+ PbI ₂ , d) P(DA-ko-ANİ) 50:50 Baz+PbI ₂ , e) 01-079-0803, PbI ₂	79
Şekil 4.69. PDA polimerinin MALDİ-TOF kütle spektrumu.	81
Şekil 4.70. PANİ polimerinin MALDİ-TOF kütle spektrumu.	81
Şekil 4.71. P(DA-ko-ANİ) 50:50 kopolimerinin MALDİ-TOF kütle spektrumu.	81



POLİANİLİN VE POLİDOPAMİN KOPOLİMERLERİNİN SENTEZİ, PbI₂ İLE DOPLANMASI VE SPEKTROSKOPİK İNCELENMESİ

ÖZET

Polianilin (PANİ); başta sensörler, güneş pilleri, süper kapasitörler olmak üzere bir dizi tıbbi, korozyon önleyici ve elektronik uygulama için umut verici özellikleri nedeniyle son yıllarda en dikkat çeken iletken polimerlerden biri olmuştur. PANİ ayrıca; biyoyumluluk, hidrofilik doğa, düşük toksisite, iyi çevresel stabilite ve basit sentez yöntemleri gibi önemli özelliklere de sahiptir.

Polidopamin (PDA); güçlü yapışma, iyi esneklik, uzun süreli kararlılık, hidrofiliklik, foto termal özellikler ve biyoyumluluk gibi birçok farklı özelliğe sahiptir. PDA, biyomedikal, biyoalgılama, biyo-görüntüleme, antibakteriyel kaplama, UV-koruma, ilaç dağıtımı, doku mühendisliği, metal-iyon şelatlama ve katalizör malzemeleri gibi birçok araştırma alanında kullanılmaktadır.

Kopolimerizasyon, polimerlerin çözünürlüğünü ve işlenebilirliğini geliştirmek için kullanılır ve kopolimerler homopolimerin bireysel özelliklerini içerir. Bu çalışmada, anilin ve dopamin monomerlerinden, polianilin (PANİ), polidopamin (PDA) homo polimerleri ve poli(dopamin-ko-anilin) (P(DA-ko-ANİ)) kopolimerleri 50:50, 25:75, 75:25 mol oranlarında, yükseltgen olarak amonyum persülfat kullanılarak kimyasal oksidasyon yöntemiyle sentezlenmiştir. Sentezlenen polimerler UV-gör. bölge absorpsiyon spektrokopisi, optik bant aralığı enerjileri, fluoresans (FL) emisyon spektrokopisi, FT-IR, SEM-EDS, MALDI-TOF-MS, XRD ile elektrik iletkenlikleri incelenmiştir. PANİ, PDA homo polimerlerinin ve P(DA-ko-ANİ) 50:50, 25:75 ve 75:25 kopolimerlerinin PbI₂ ile doplaması yapılmıştır. PbI₂ doplaması yapılan polimerler UV-gör. bölge absorpsiyon spektroskopisi ve FL emisyon spektroskopisi ile incelenmiştir. PANİ ve PDA homo polimerlerinin, ve P(DA-ko-ANİ) 50:50, 25:75 ve 75:25 kopolimerlerinin PbI₂ ile doplaması yapılmıştır. PbI₂ doplaması yapılan polimerler UV-gör. bölge absorpsiyon spektroskopisi ve FL emisyon spektroskopisi ile incelenmiştir. P(DA-ko-ANİ) kopolimerinin NMP ve DMF çözücülerinde kolaylıkla çözündüğü gözlenmiştir. PbI₂ ile doplanmış ve doplanmamış polimerlerin UV-gör. bölge absorpsiyon verileri kullanılarak direk ve indirek geçişli bant aralığı enerjileri hesaplanmıştır. P(DA-ko-ANİ) 50:50 kopolimeri için elde edilen sonuçlar PDA ve PANİ polimerleri ile karşılaştırılmıştır.

P(DA-ko-ANİ) polimer filminin direk geçişli optik bant aralığı enerjisi 3,40 eV ve direk geçişli optik bant aralığı enerjisi 1,00 eV olarak bulunmuştur. PbI₂ doplandığında direk geçişli optik bant aralığı enerjisi 2,40 eV'a ve indirek geçişli optik bant aralığı enerjisi 0,40 eV'a düştüğü bulunmuştur. Fluoresans ölçümlerinde, P(DA-ko-ANİ) 50:50 kopolimeri FL emisyon maksimum bantları 390 ve 533 nm dalga boylarında gözlenmiştir.

P(DA-ko-ANİ) 50:50 kopolimerine PbI₂ bağlanma dengesi sabitleri, FL emisyon verileri kullanılarak Stern-Volmer ve Modifiye Stern-Volmer'e göre hesaplanmıştır. PbI₂ bağlanmasının Stern-Volmer sabiti K_{SV} değeri 1,57 x 10⁴ M⁻¹ olarak bulunmuştur.

Bağlanma denge sabiti K_a , $3,02 \times 10^7 \text{ M}^{-1}$ olarak ve bağlanma sayısı n , 1,4211 olarak hesaplanmıştır. FL emisyon giderme yöntemine göre yapılan ölçümlerde PbI_2 , P(DA-ko-ANI) 50:50 kopolimerine yüksek bağlanma denge sabitine sahip olduğu gözlenmiştir.

SEM görüntülerinden P(DA-ko-ANI) 50:50'nin asidik ortamda hazırlanan numuneleri 0-1500 nm kristal dikdörtgen partiküllere ve bazik ortamda hazırlanan numuneleri 0-600 nm amorf partiküllere sahip olduğu gözlemlenmiştir. PbI_2 doplanan P(DA-ko-ANI) 50:50 kopolimerinin XRD patterninde amorf faz gözlenmemiş ve yalnızca PbI_2 kristallerinin XRD pikleri gözlenmiştir.

P(DA-ko-ANI) 50:50-Asit ve P(DA-ko-ANI) 50:50-Baz formlarının elektriksel iletkenlikleri sırasıyla $2,25 \times 10^{-5}$ ve $8,50 \times 10^{-5} \text{ S/cm}$ olarak ölçülmüştür.

MALDI-TOF-MS ölçümlerinde kopolimerin ortalama molekül ağırlığı 2628 Da ve 5500 Da'a kadar dağılım gösterdiği bulunmuştur. NMP ve DMF çözücülerinde çözünebilen ve düşük optik bant aralığı enerjisine sahip P(DA-ko-ANI) kopolimeri, biyomedikal uygulamalarda optik, floresans ve yarı iletken malzeme olarak kullanılabilir.

SYNTHESIS OF POLYANILINE AND POLYDOPAMINE COPOLYMERS, DOPING WITH PbI₂ AND SPECTROSCOPIC INVESTIGATION

SUMMARY

Polydopamine (PDA) is recognized for its compatibility with biological systems and draws inspiration from nature. As a material inspired by natural processes, PDA features functional groups like dihydroxy (catechol), quinone (o-quinone), amine, and imine, which are central to its distinctive characteristics, as highlighted in various studies (Batul, et al., 2017; Mrówczyński, et al., 2016; Ho and Ding, 2014). It mimics the adhesive capabilities of mussel foot proteins by incorporating high levels of catechol, alongside primary and secondary amines, thanks to components like 3,4-dihydroxy-L-phenylalanine, lysine, and histidine (Ryu, et al., 2018; Kord Forooshani and Lee, 2017; Hemmatpour, et al., 2023). The versatility of PDA is underscored by its properties, including significant adhesion strength, stability, biocompatibility, and photothermal activity (Zhou, et al., 2022; Niezni, et al., 2022). Its applications are wide-ranging, from antibacterial treatments and sensory devices to biomedical imaging, drug delivery, tissue engineering, catalytic processes, and metal ion chelation (Huang, et al., 2020; Massoumi, et al., 2020; Shen, et al., 2018; Tan, et al., 2018; Ghorbani, et al., 2019; Fu, et al., 2021; Yang, et al., 2021; Wang, et al., 2020; Ball, et al., 2018; Zahidova, et al., 2023). The synthesis of PDA is straightforward, achieved through self-polymerization in alkaline aqueous solutions (pH > 7.5) with atmospheric oxygen (Deng, et al., 2018; Liu, et al., 2014), or using various oxidants ((NH₄)₂S₂O₈, CuSO₄+H₂O₂, NaIO₄, and KClO₃) in a range of pH settings to produce polydopamine not only in alkaline but also in acidic and neutral aqueous environments (Deng, et al., 2018; Feng, et al., 2012). Methods such as plasma treatment, electrochemical, and enzymatic oxidation approaches have also been utilized. The pioneering work of Lee et al. in 2007 introduced the oxidative polymerization of dopamine to produce PDA, which can be coated on numerous surface types thanks to molecular interactions like covalent bonds, metal coordination, and more (Lee, et al., 2007). It shows molecular interactions which consist of covalent bonding, metal coordination, H-bonding, π - π and cation- π interactions (Lee, et al., 2020; Liebscher, 2019). In 2007, the Messersmith group demonstrated that dopamine is easily polymerized by oxidative polymerization and can be easily coated on any surface. The most important advantage of the polymerized polydopamine is its ability to deposit on any organic or inorganic surface, including superhydrophobic surfaces, with controllable film thickness and durability. Thus, polydopamine has revolutionized the modification of many different surfaces and has enabled extensive research (Liu, et al., 2014; Yang, et al., 2015). This has significantly expanded surface modification research and applications. PDA presents as a dark brown-black insoluble biopolymer, produced by the in-situ polymerization of dopamine (Batul, et al., 2017).

Polyaniline (PANI) is distinguished as a conductive polymer, celebrated for its noteworthy features such as electrical conductivity, compatibility with biological tissues, affinity for water, low toxicity, substantial stability against environmental

factors, and simple production techniques. These advantages are evidenced by multiple studies (Bhadra, et al., 2009; Xiao, et al., 2023, Zare, et al., 2019). Additionally, PANI's fabrication is straightforward, and it showcases a wide range of electrical conductivities as well as exceptional resistance to environmental, thermal, and chemical adversaries. However, the applicability of PANI faces hurdles due to its poor processability, low degradability, and insolubility in many common solvents, as pointed out by Zare et al. (2019) and Samadi et al. (2021).

Current researches aim to mitigate these drawbacks by exploring PANI in composite forms, blends, or as copolymers, attracting interest for their distinct electrical traits and other attributes such as ease of synthesis, cost-effectiveness, superior environmental stability, and diverse functionalities like reactive NH groups, electrochemical, and optoelectronic features (Samadi, et al., 2021). Typically, PANI is synthesized via chemical or electrochemical oxidation methods in acidic conditions, using or not using doping agents. In the chemical oxidation, a variety of oxidizing agents and doping reagents like ammonium persulfate, hydrogen peroxide, ferric chloride, and others have been employed (Beygisangchin, et al., 2003; Ayad, et al., 2003; Bernasik, et al., 2005; Krishna, et al., 2005; Wang and Tan, 2006). PANI is most commonly encountered as a green protonated emeraldine salt with an average conductivity of 1 S/cm, marking a conductivity higher than that of many polymers but lower than metals (Stejskal and Gilbert, 2002). In the synthesis outcomes of PANI, both fully reduced amine and fully oxidized imine forms exhibit insulating properties (Trychova, et al., 2006).

Copolymerization is employed in general to improve the solubility and processing of polymers. Copolymers embody the characteristics that are intermediate to those of homopolymers drawn from individual monomers (Zareh, et al., 2021). Various PANI copolymers have been synthesized and characterized in literature. For instance, Sankar, et al. (2023) produced a copolymer named poly(aniline-co-indole) (PANI-co-PIN) along with its nanocomposites featuring Cu-Al₂O₃, highlighting significant optical, conductivity, and dielectric properties that render them ideal for optoelectronic applications and charge storage devices (Sankar, et al., 2023).

Similarly, the poly(aniline-co-pyrrole) (PANI-co-PPy) copolymer was synthesized, forming composites with reduced band gap energies (Sankar, et al., 2022). Such copolymers, including PANI-co-PIN and PANI-co-PPy, have also been utilized for NH₃ gas sensing (Sankar, et al., 2022). Moreover, Tan, et al. (2018). crafted dopamine-modified polyaniline through a one-step chemical oxidation process, mixing aniline monomer with dopamine hydrochloride and ammonium persulfate in an acidic medium, examining various characteristics like FTIR, SEM, and their electrical conductance and cytotoxicity (Tan, et al. 2018).

Moosaipour and colleagues (2022) created a random copolymer, polyaniline-co-polydopamine (PANI-co-PDA), blending it with poly(vinyl alcohol) (PVA) to fabricate nanofibers and investigate their electrical conductance, mechanical strength, and biodegradability (Moosaipour, et al., 2022).. Chen, et al. (2019) explored polydopamine-modified polyaniline/nanodiamond ternary hybrids, examining their electromagnetic absorption characteristics (Chen, et al., 2019). Poly(dopamine-co-aniline) (poly(DA-co-ANI)) has been noted for its application in blends or composites with materials such as graphene oxide/poly(DA-co-ANI) and poly(DA-co-ANI)/calcium phosphate, indicating a trend towards innovative material composites (Yang, et al., 2019; Huang, et al., 2022; Paknia, et al., 2022).

In our research, we synthesized a novel copolymer, poly(dopamine-co-aniline) (poly(DA-co-ANI)), through the chemical oxidation polymerization process where aniline and dopamine monomers were polymerized using ammonium persulfate in a hydrochloric acid solution. This copolymer underwent a series of detailed analyses, such as UV–visible spectrophotometry, fluorescence (FL) emission spectroscopy, Fourier-transform infrared spectroscopy (FT-IR), matrix-assisted laser desorption/ionization time-of-flight mass spectrometry (MALDI-TOF-MS), field-emission scanning electron microscopy - energy dispersion x-ray spectroscopy (FE-SEM-EDS), x-ray diffraction (XRD), and tests for electrical conductivity to elucidate its characteristics. Our investigations revealed that poly(DA-co-ANI) copolymer is readily dissolved in N-methyl-2-pyrrolidone (NMP) and dimethylformamide (DMF) solvents. Additionally, we calculated the homo polymers' and copolymer's optical band gap energies using the data from UV–visible absorption analysis. The copolymer was compared with PANI and PDA homopolymers, which were synthesized under similar conditions, to highlight that copolymerization significantly enhances polymer solubility and processability

Specifically, the optical band gap energy for direct transitions of the poly(DA-co-ANI) polymer film was measured as 3.40 eV, while the indirect transition was measured as 1.00 eV. Significantly, doping the copolymer with PbI_2 lowered the direct transition optical band gap energy to 2.40 eV and the indirect transition to 0.40 eV.

The FL emission bands of the poly(DA-co-ANI) copolymer were observed at 390 and 533 nm as the maximum wavelengths, while the PANI showed FL emission at about 400-410 nm, the PDA showed FL emission at about 410-430 nm. The PbI_2 binding equilibrium constants of P(DA-co-ANI) 50:50 copolymer were calculated according to Stern-Volmer and Modified Stern-Volmer using FL emission quenching data. The Stern-Volmer constant K_{SV} value of the PbI_2 binding was found to be $1.57 \times 10^4 \text{ M}^{-1}$. The binding equilibrium constant K_a was calculated as $3.02 \times 10^7 \text{ M}^{-1}$ and the number of binding sites n was calculated as 1.4211. In the measurements made according to the FL emission quenching method, PbI_2 has a high binding equilibrium constant to the P(DA-co-ANI) 50:50 copolymer.

SEM analysis showed that the copolymer forms crystalline rectangular particles ranging in size from 0 to 1500 nm under acidic conditions, and amorphous particles ranging from 0 to 600 nm under basic conditions. The PbI_2 doped copolymer has very different particle sizes.

The XRD pattern of the copolymer doped with PbI_2 showed no amorphous phases, only the crystalline peaks of PbI_2 . The copolymer's electrical conductivity was found to be $2.25 \times 10^{-5} \text{ S/cm}$ in its acidic form and $8.50 \times 10^{-5} \text{ S/cm}$ in its basic form.

Additionally, the average molecular weight of the copolymer was determined to be 2628 Da, extending up to 5500 Da through MALDI-TOF-MS measurements. Given its solubility in NMP and DMF, along with its low optical band gap energy, poly(DA-co-ANI) doped with PbI_2 is identified as a prospective material for applications in light absorption, fluorescence emission, and semi-conductivity.



1. GİRİŞ

Polianilin (PANI), sentezinin kolay olması, esnekliği, çevre dostu olması ve yüksek teorik psödokapasitansı nedeniyle enerji depolama uygulamaları için en çok kullanılan iletken polimerlerden biridir (Okafor ve ark, 2023). Sensörler, güneş pilleri, süper kapasitörlerde kullanımı da gün geçtikçe önem kazanmaktadır. Polianilin aynı zamanda korozyona dirençli iletken bir polimerdir; metallerde, özellikle çelikte bu etkinliğini göstermiştir (Mirambet ve ark, 2010). Ayrıca polianilinin ilaç dağıtım sistemlerinde ve doku mühendisliğindeki potansiyel kullanımları için de araştırmalar sürmektedir (Can ve ark, 2023; Zhao ve ark, 2015).

Polidopamin (PDA) indol içeren bir kopolimerdir ve dopaminin (DA) oksidasyonu ile kolayca elde edilebilir. Hem katekol hem de amin grupları içeren polidopamin (PDA), su altında bile her türlü malzemeye yapışabilme özelliğini ortaya çıkaran Messersmith grubunun öncü yayınından sonra 2007 yılında organik kimya ve malzeme biliminin odağına girmiştir (Liebscher, 2019). PDA; biyoloji, biyotıp, membranlar, kataliz, materyaller ve su arıtma alanlarındaki çeşitli uygulamalar için kullanılmaktadır (Liebscher, 2019). PDA, metal ve metal oksitler dahil olmak üzere çeşitli yüzeyleri kolayca işlevselleştirebilir, böylece çözünürlüklerini ve kararlılıklarını arttırabilir (Saraf ve ark, 2024).

Kopolimerizasyon, polimerlerin çözünürlüğünü arttırmak ve işlenebilirliğini geliştirmek için kullanılır ve kopolimerler homopolimerin bireysel özelliklerini içerir.

Moosaipour ve ark. polidopamin-ko-polianilin rastgele kopolimerini hazırlamış ve poli(vinil alkol) ile harmanlanmıştır. Kopolimerin sentezi, anilin ve dopamin hidroklorür monomerleri kullanılarak amonyum persülfat (APS) oksidanı ve p-toluensülfonik asit (p-TSA) kullanılarak 4 °C'de DMF/H₂O (1/4 v/v) çözücü karışımında yapılmıştır (Moosaipour ve ark, 2022).

Massoumi ve ark. polianilin-ko-(polidopamin-aşılı-poli(D,L-laktid)) aşılı kopolimer sentezi gerçekleştirmişlerdir. Poli(DA-ko-PANI) kopolimerini THF/H₂O (1/4 v/v) içinde APS oksidanı kullanarak 4 °C'de sentezlemişlerdir. Aşılanmış kopolimerin fizikokimyasal ve biyolojik özellikleri incelenmiştir (Massoumi ve ark, 2020).

Paknia ve ark. hidroksiapatit kristalleri ile P(DA-ko-ANİ) ve metakrilat nanokompozit bazlı elektroaktif hidrojeller üretmişlerdir (Paknia ve ark, 2022).

Bu çalışmada, anilin ve dopamin monomeri, polianilin (PANİ), polidopamin (PDA) polimerleri ve poli(dopamin-ko-anilin) (poli(DA-ko-ANİ) 50:50, 25:75, 75:25 kopolimerleri sentezlenmiş ve UV-gör. bölge absorpsiyon, optik bant aralığı enerjisi, fluoresans, FT-IR, FE-SEM-EDS, MALDI-TOF-MS, XRD ve elektrik iletkenliği incelenmiştir. P(DA-ko-ANİ) 50:50 kopolimeri için elde edilen sonuçlar PDA ve PANİ polimerleri ile karşılaştırılmıştır.

Bu çalışmada NMP ve DMF çözücülerinde daha kolay çözünebilen ve düşük optik bant aralığı enerjisine sahip P(DA-ko-ANİ) 50:50 kopolimeri elde edilmiştir ve biyomedikal uygulamalarda optik, fluoresans ve yarı iletken malzeme olarak kullanılabileceği düşünülmektedir.

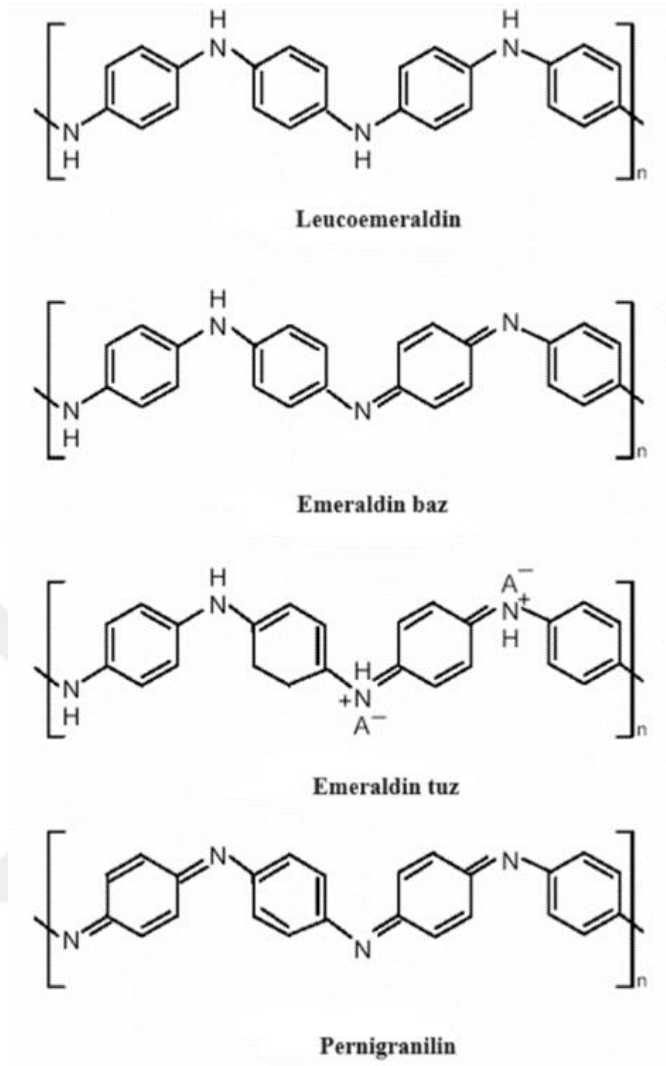
2. POLİANİLİN VE POLİDOPAMİN POLİMERLERİ

2.1. Polianilin

Polianilin (PANİ) en iyi bilinen iletken polimerlerden biridir ve elektriksel iletkenlik, biyoyumluluk, hidrofilik doğa, düşük toksisite, iyi çevresel stabilite ve basit sentez yöntemleri gibi önemli özelliklere sahiptir (Bhadra ve ark, 2009; Xiao ve ark, 2023; Zare ve ark, 2019). PANİ kolayca sentezlenir ve geniş bir elektrik iletkenliği yelpazesinin yanı sıra iyi çevresel, termal ve kimyasal stabiliteler sergiler. Bununla birlikte, PANİ polimeri düşük işleme, düşük bozunabilirlik ve yaygın çözücülerde çözünmez yapı gösterir. Bu istenmeyen özelliklerin üstesinden gelmek için araştırmacılar PANİ'nin kompozitlerini, karışımlarını veya kopolimerlerini araştırmaktadır. Bu nedenle, PANİ bazlı karışımlar, kompozitler ve kopolimerler, benzersiz elektriksel özellikleri ve kolay sentez, düşük maliyet, mükemmel çevresel kararlılık, basit asit-baz doping / doping işlemi, reaktif > NH grubu, elektrokimyasal, elektronik, optik ve elektro-optik özellikler gibi diğer birçok avantajı nedeniyle son zamanlarda dikkat çekmektedir (Samadi ve ark, 2021). Genel olarak, PANİ polimeri asidik ortamda kimyasal oksidasyon ve elektrokimyasal oksidasyon yöntemleri ile katkılı ve katkısız olarak sentezlenebilmektedir. Kimyasal oksidasyon yönteminde amonyum persülfat, ferrik klorür, gümüş nitrat, hidrojen peroksit, sodyum vanadat, seryum(IV) sülfat, potasyum dikromat, potasyum iyodat ve diğer birçok oksidan, farklı asitler ve doping kimyasalları ile birlikte kullanılabilir (Beygisangchin ve ark, 2021).

2.1.1. Polianilin molekül yapıları

PANİ, üç farklı yükseltgenme basamağına sahiptir ve bu da onu diğer iletken polimerlerden ayırır. PANİ'in üç temel yapısı Şekil 2.1.'de verilmiştir. Bu yapılardan lökoemeraldin ve pernigralinin doplanmamış olup, temel yapılarının yalıtkan olduğunu saptamışlardır (Trchova ve ark., 2006). Epstein ve ark. yaptıkları çalışmada PANİ'yi analitik saflıkta sentezlemişlerdir. Yalıtkan özellik gösteren emeraldin baz yapısındaki PANİ, sulu asitlerle işlem görmüş ve iletken emeraldin tuzları sentezlenmiştir. Bu çalışma sonucunda PANİ'nin iletkenliğinin 10 S/cm'e kadar arttığını belirtmişlerdir (Epstein ve ark., 1987).



Şekil 2.1. Polianilinin farklı oksidasyon basamakları.

2.1.2. Polianilin sentez yöntemleri

Sentez kolaylığı, çevresel kararlılığı ve düşük sentetik maliyeti dolayısıyla polianilin muhtemelen günümüzün en önemli endüstriyel iletken polimeridir (Wessling ve Posdorfer, 1999; Hermelin ve ark., 2001).

PANİ genellikle asidik bir ortamda kimyasal ve elektrokimyasal oksidatif polimerizasyon kullanılarak hazırlanır. Bu prosedürde doping ve polimerizasyon benzer yollarla gerçekleşirken, kimyasal veya elektrokimyasal işlemler de gerçekleştirilebilir (Beygisangchin ve ark., 2024). Bu teknikler arasındaki temel farklılık, kimyasal tekniğin elektrokimyasal tekniğe göre daha fazla verim sağlamasıdır (Shakir ve ark., 2019).

PANİ'nin kimyasal yöntemle hazırlanması; amonyum persülfat (APS), monomer olarak anilin ve ayrıca p-toluensülfonik asit (PTSA), klorosülfonik asit (CSA), asetik asit, HCl veya sulu bir ortamda asidik bir dopant olarak başka bir asit gibi üç reaktant oksidan kullanan in situ kimyasal oksidatif polimerizasyon yöntemi kullanılarak tamamlanabilir (Beygisangchin ve ark., 2024). Kimyasal oksidasyon yönteminde; amonyum persülfat, demir(III) klorür, gümüş nitrat, hidrojen peroksit, sodyum vanadat, seryum(IV) sülfat, potasyum dikromat, potasyum iyodat ve diğer birçok oksidan, farklı asitler ve doping kimyasalları ile birlikte kullanılabilir (Beygisangchin ve ark., 2003; Hercan Mammad ve ark., 2023).

PANİ'nin elektrokimyasal sentezi, karbon bazlı sentezle ilişkili elektrokarbon bazlı prosedürler olan elektrokimya prosedürlerini vurgulamaktadır. Elektrokimya, çoğu durumda polimer film hazırlamak için gerekli olduğundan ve geniş bir yüzey alanı sağladığından iletken polimerlerin sentezinde hayati önem taşımaktadır (Aldissi ve ark, 2013). Elektrokimyasal prosedür, iletken polimerlerin elektrot katmanı üzerine kaplandığı metalik elementlerle yapılan elektro-biriktirme işlemiyle aynıdır. PANİ'yi elektrokimyasal hazırlama yöntemi; karşı elektrot, çalışma elektrotu ve referans elektrotu içeren bir yarık hücresinde ilerler. (Beygisangchin ve ark., 2024). Elektrokimyasal yöntem düşük maliyetli ve kolaydır ayrıca katalizör kullanımı zorunlu değildir. Bununla birlikte, elektrokimyasal polimerizasyonun düşük ürün verimi, filmin geometrisi, ürünün doğasının tamamen substrattan etkilenmesi ve elektrot biriktirme işleminden sonra gözlemlenebilen kayıp redoks özelliği gibi bazı dezavantajları vardır (Mishra ve Jain, 2016).

2.1.3. Polianilin kullanım alanları

Polianilin (PANİ) en iyi bilinen iletken polimerlerden biridir ve elektriksel iletkenlik, biyoyumluluk, hidrofilik doğa, düşük toksisite, iyi çevresel stabilite ve basit sentez yöntemleri gibi önemli özelliklere sahiptir (Bhadra ve ark, 2009; Xiao ve ark, 2023; Zare ve ark, 2019). Polianilin (PANİ), süperkapasitörler için bir elektrot malzemesi olma potansiyeli nedeniyle nanoteknoloji araştırmacılarının da ilgisini çekmiştir (Shaheen Shah ve ark, 2024). PANİ aynı zamanda övgüye değer bir kapasitans performansı sergileyerek kapasitörün genel kapasitansını daha da artırır.

Doğal kimyasal reaktivitesi, yükleri etkili bir şekilde barındırabilen ve kapasitörün enerji yoğunluğunu artırabilen ideal bir elektrot malzemesi olarak konumlandırır (He ve ark, 2024; W. L. Luo ve ark,2022; Y. D. Wei ve ark, 2022).

Saf formunda veya metaller, metal oksitler ve karbon nanomateryalleri (karbon nanotüpleri, grafen, grafen oksit ve indirgenmiş grafen oksit gibi) dahil olmak üzere çeşitli kimyasal bileşiklerle hazırlanması kolay olan PANİ'nin benzersiz yapısı, onu elektrokimyasal uygulamalarda kullanım için uygun hale getirir (Majeed ve ark, 2022).

PANİ, piller, ilaç dağıtımı, süper kapasitörler, doku sensörü, nöral elektrot, doku mühendisliği ve yakıt hücrelerinde geniş kullanım alanı kazanmıştır (Mozafari ve ark, 2019; Hafshejani ve ark, 2017).

Araştırmacılar ve endüstriler PANİ'ye bir enerji depolama malzemesi olarak odaklanmaktadır ve bu odağın sebebi PANİ'nin elektrokimyasal özelliklerine, geniş voltaj pencerelerine, hızlı ve geri dönüşümlü redoks reaksiyonuna, doplanmış durumda iyi iletkenliğine, üretim kolaylığına, düşük maliyete ve düşük çevresel etkiye dayanmaktadır (Li ve ark, 2020; Santos ve ark, 2021; Zarrintaj ve ark, 2018).

Polianilin (PANİ), benzersiz özellikleri nedeniyle antikorozyon alanlarındaki potansiyel uygulamaları ile de dikkat çekmiştir. Organik kaplamalarda fonksiyonel bir dolgu maddesi olarak PANİ kullanıldığında tatmin edici sonuçlar elde edilmiştir (Liu ve ark, 2024).

2.1.4. Polianilin kopolimerleri

Raotole ve ark. anilinin o-toluidin ile elektrokimyasal kopolimerizasyonu ile bakır (Cu) üzerine düzgün ve güçlü bir şekilde yapışan poli(anilin-ko-o-toluidin) (PAOT) kopolimer kaplamalar sentezlemişlerdir (Raotole ve ark, 2024).

Altannyhi ve ark. yaptıkları çalışmada, statik yüklerin zeminden akmasına ve güvenli bir şekilde topraklanmasına izin veren titanyum dioksit (TiO₂) nanokompozit ile katkılanmış yüksek iletkenliğe sahip bir polianilinin sentezi ve karakterizasyonu gerçekleştirmişlerdir. TiO₂ katkısıyla polianilinin iletkenliğinin arttığını bildirmişlerdir (Altannyhi ve ark, 2024).

Aizamddin ve ark. protonlanmış polianilin (PANİ) tekstilini çapraz bağlama polimerizasyonu yoluyla fonksiyonel bağlayıcı olarak poli(akrilik asit) (PAA) ile

birleştirilerek oldukça dayanıklı bir antibakteriyel tekstil sınıfı geliştirmişlerdir (Aizamddin ve ark, 2024).

Bagheri ve ark. yaptıkları çalışmada, poliakrilik asit ile polianilin suda çözünürlüğü yüksek yeni bir kopolimerini sentezlemişlerdir. Akrilik asit, bir başlatıcı varlığında Tersinir Ekleme Parçalanma Zincir Transferi yöntemi (RAFT) ile polimerize edilmiş ve elde edilen poliakrilik asit, oda sıcaklığında anilin ile kopolimerize edilmiştir. Bu çalışmanın ana başarıları olarak, elde edilen nano boyutlu yapıya sahip blok kopolimer, polar çözücülerde uygun çözünürlüğün yanı sıra mükemmel antibakteriyel ve antikanser aktiviteleri ortaya koymuştur. Bu nedenle, özellikle HT29 tedavisinde yara iyileşmesi ve kanser tedavisi gibi tıbbi uygulamalar için uygun bir aday olduğunu belirtmişlerdir (Bagheri ve ark, 2020).

Anilin ve o-toluidinin kopolimerizasyonu, polianilinin elektrokimyasal özelliklerini geliştirebileceğinden oldukça uygun bir tekniktir. Unal ve ark. farklı oranlarda anilin ve o-toluidin varlığında çeşitli kopolimerler sentezlemişlerdir. Poli(anilin-ko-o-toluidin) kopolimer filminin yüzey kaplama değeri $139,7 \text{ nmol cm}^{-2}$ iken aynı koşullar altında saf PANİ için 76 nmol cm^{-2} olarak bulmuşlardır (Unal ve ark, 2021).

2.2. Polidopamin

Doğadan ilham alan malzemelerden biri olan polidopamin (PDA), benzersiz özelliklerine katkıda bulunan dihidroksi (katekol), diquinone (o-quinone), amin ve imin fonksiyonel gruplarını içeren bir polimerdir. (Batul ve ark, 2017; Mrówczyński ve ark, 2016; Ho ve Ding, 2014). Hem katekol hem de amin grupları içeren polidopamin; su altında bile her türlü malzemeye yapışabilme özelliğini ortaya çıkaran Messersmith grubunun öncü yayınından sonra 2007 yılında organik kimya ve malzeme biliminin odağına girmiştir. Bu çok yönlü özelliği ve kolay hazırlanması nedeniyle malzeme bilimi, biyotıp ve yüzey mühendisliği gibi önemli sahalarda uygulama alanı bulmuştur. Dopamin veya diğer katekolaminlerin son oksidasyon ürünü olan polidopamin (PDA), birkaç ila yaklaşık 100 nm arasında değişen ayarlanabilir kalınlığa sahip uygun bir katmanla hemen hemen tüm malzemelerin yüzeyini kaplamak için kullanılabilen çok yönlü bir kaplama malzemesi olarak büyük ilgi görmüştür (Ball ve ark, 2018). Yüksek katekol (3,4-dihidroksi-Lfenilalanin nedeniyle) ve yüksek birincil ve ikincil amin (lizin ve histidin kalıntıları nedeniyle) içermesiyle yapışkan midye proteinlerinden esinlenilmiştir (Ryu ve ark, 2018; Kord

Forooshani ve Lee, 2017; Hemmatpour ve ark, 2023). PDA, substratın kimyasından bağımsız olarak neredeyse her tür yüzeye güçlü ve sağlam yapışma özelliği ile bilinir. Genel olarak PDA'nın katekol gruplarının midyeyi taklit eden bu yapışmada önemli bir rol oynadığı kabul edilse de, doğru yapışma mekanizması araştırılmaya devam etmektedir (Xu ve ark, 2023). Polidopamin, atmosferik oksijen varlığında alkali sulu çözeltide ($\text{pH} > 7.5$) kolayca kendi kendine polimerleşerek sentezlenebilir (Deng ve ark, 2018; Liu ve ark, 2014). $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$, NaIO_4 , $\text{CuSO}_4 + \text{H}_2\text{O}_2$ ve KClO_3 oksidanları da sadece alkali değil asidik ve nötr sulu ortamlarda da polidopamin sentezlemek için kullanılmaktadır (Deng ve ark, 2018; Feng ve ark, 2012).

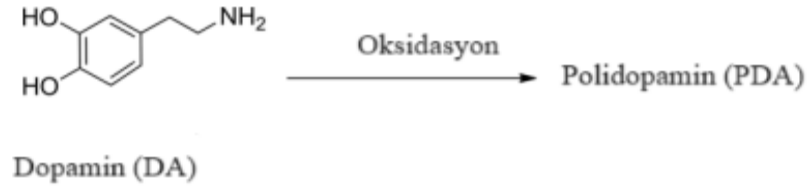
PDA sentezinde plazma ile muamele edilmiş su, enzimatik oksidasyon, elektrokimyasal yöntemler de kullanılmıştır. Polidopamin, katekol, amin ve imin fonksiyonel gruplarına sahip biyoyumlu bir makromoleküldür (Liu ve ark, 2013). Lee ve arkadaşları, 2007 yılında ilk olarak dopaminin (DA) oksidatif polimerizasyonu ile polidopamin (PDA) polimerini elde etmişlerdir.

PDA kaplamanın asil metaller, metaller, oksitler, yarı iletkenler, seramikler ve polimerler gibi birçok malzeme yüzeyinde mümkün olduğunu bildirmişlerdir (Lee ve ark, 2007).

PDA kovalent bağ, metal koordinasyonu, H-bağı, π - π ve katyon- π etkileşimlerinden oluşan moleküler etkileşimleri gösterir (Lee ve ark, 2020; Liebscher, 2019). PDA polimeri yüzey modifikasyonu ve kaplama (Palladino ve ark, 2019; Tolabi ve ark, 2022), biyomedikal (Batul ve ark, 2017; Lyngve ve ark, 2011), sensör (Szewczyk ve ark, 2022), biyo görüntüleme (Nurunnabi ve ark, 2013), antibakteriyel kaplama (He ve ark., 2022), UV koruması (Wang ve ark., 2018), ilaç dağıtımı (Mousavi ve ark, 2018), doku mühendisliği (Tang ve ark, 2021), radikal tutucu (Hu ve ark, 2020), metal-iyon şelatlama (Wang ve ark, 2020) ve katalizör (Molnár, 2020) gibi birçok araştırma alanında kullanılmaktadır.

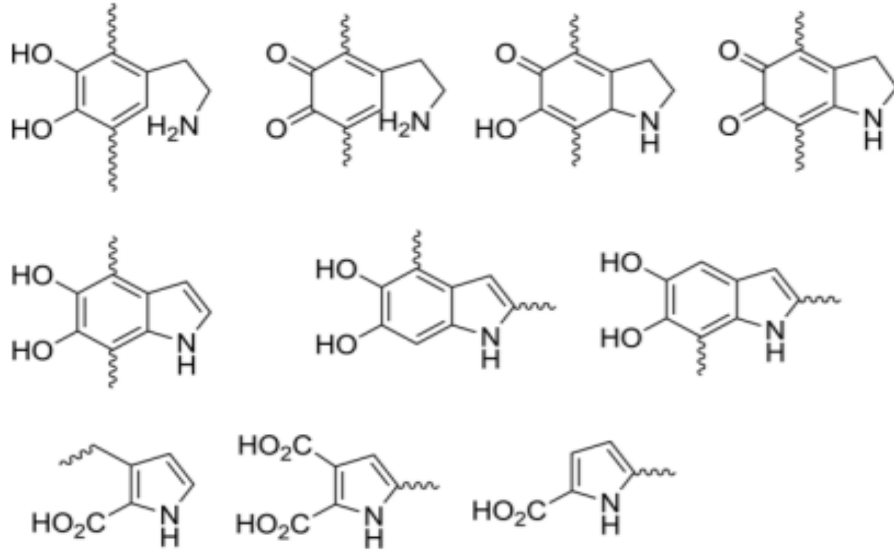
2.2.1. Polidopamin molekül yapıları

Polidopamin (PDA), dopaminin (DA) oksidasyonu ile kolayca elde edilen bir polimerdir. Çeşitli oksidasyon durumlarındaki indol ve dopamin birimlerinden ve daha az oranda pirollardan oluşur. Amino grupları tarafından desteklenen bol miktarda katekol parçacıkları nedeniyle su altında bile her türlü yüzeye yapışır.

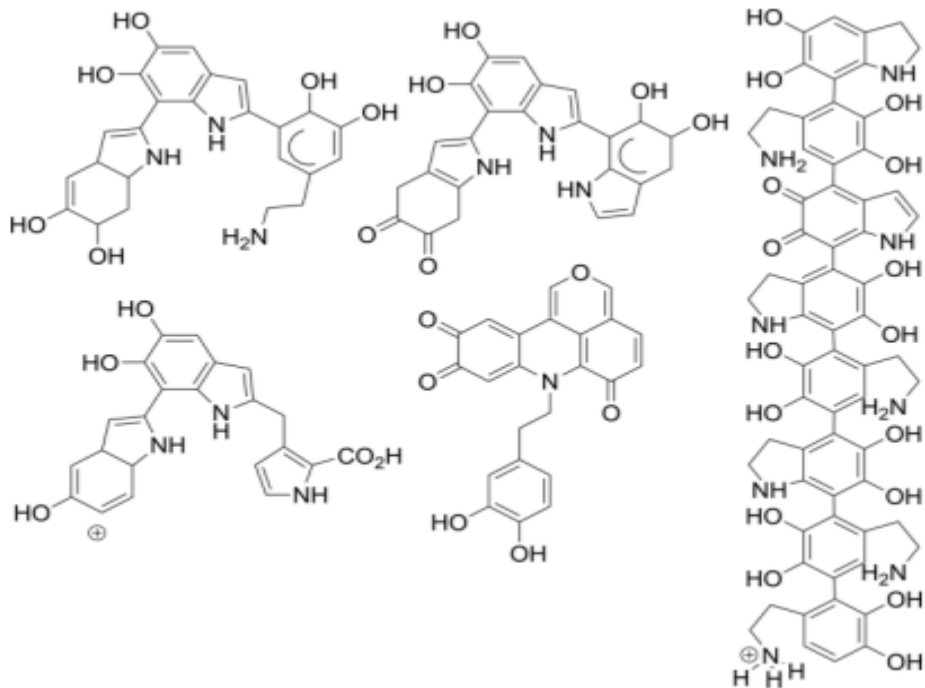


Şekil 2.2. Dopaminin (DA) polidopamine (PDA) oksidasyonu.

Şekil 2.3 ve Şekil 2.4.'de görüldüğü gibi bu monomer birimleri arasındaki bağlantılar, benzen ve/veya indol parçalarının pirol halkası arasındaki C-C bağları ile kurulur .



Şekil 2.3. PDA polimerinin bağlanma yapıları (Liebscher, 2019).



Şekil 2.4. PDA polimerinin moleköl yapıları (Liebscher, 2019).

2.2.2. Polidopamin sentez yöntemleri

Polidopamin, dopaminin oksidatif polimerizasyonundan üretilen doğal melaninin (eumelanin) sentetik bir analogudur (Deng ve ark, 2018). Doğal olarak oluşan melaninin (eumelanin) sentetik bir analogu olan polidopamin, katekolamin nörotransmitteri dopaminin otoksidasyonu ile üretilir (d'Ischia ve ark, 2014; Lynge ve ark, 2011; Dreyer ve ark, 2013). Dopamin kolayca dopaminkinona oksitlenebilir, bu da daha sonra kendi kendine siklize olur ve sonunda polidopamine dönüşür. Polidopamin polimerizasyonunda yaygın olarak üç yöntem kullanılmaktadır. Bunlar; çözelti oksidasyonu, enzimatik oksidasyon ve elektropolimerizasyon yöntemleridir (Deng ve ark, 2018). Genel olarak, çözelti oksidasyonu polidopamin üretimi için en sık kullanılan yöntemdir. (Lee ve ark, 2007; Cong ve ark, 2014; Zhang ve ark, 2012). Bu yöntemde polidopamin sentezi, atmosferik oksijen varlığında ve alkalın sulu ortamda dopamin hidroklorürün kendi kendine polimerizasyonu ile gerçekleşir. Dopaminin çözünmesi ve kendi kendine polimerleşmesi, çözelti renginin renksizden koyu kahverengiye dönüşmesiyle birlikte alkali bir çözeltide eş zamanlı olarak gerçekleşir (Zhang ve ark, 2012).

Enzimatik oksidasyon ise dopaminden polidopamin sentezlemek için alternatif bir yoldur. Enzimlerin katalizör olarak kullanılmasının belirgin avantajı ise çevreye zararsız olmalarıdır (Kobayashi ve ark, 2001). Enzimatik oksidasyon, organizmalarda tirozinaz tarafından doğal olarak üretilen melaninin hazırlanmasının taklidi olarak kabul edilebilir (Deng ve ark, 2018).

Polidopamin sentezlemek için kullanılan diğer bir yöntem ise elektropolimerizasyon yöntemidir. Bu yöntemde polidopamin film, elektrotlar üzerinde sentezlenir (Fu ve ark, 2009; Ouyang ve ark, 2007). Bu yöntemle, istenen kalınlıkta elektrosentezlenmiş polidopamin film elde edilebilir. Lee ve ark. elektrotlar üzerinde elektrokimyasal olarak sentezlenen polidopamini, enzim immobilizasyonu için bir matris olarak kullanmışlardır. Elektrotlar üzerindeki polidopamin filmler, elektron transferini kolaylaştırmak ve enzimi uzun bir süre stabilize etmek için faydalıdır (Lee ve ark, 2016).

2.2.3. Polidopamin kullanım alanları

PDA, yüzeylerin modifikasyonu için mevcut en güçlü araçlardan biri olarak ortaya çıkmıştır. Çok yönlülüğü ve basitliği ile biyomedikal, enerji, endüstriyel, askeri ve

diğer sektörlerdeki geniş potansiyel kullanımı sayesinde bu statüye ulaşmıştır (Ryu ve ark, 2018). Polidopamin ile modifiye edilmiş yüzeyler; biyo-yapıştırıcılar, kontrast maddeleri, ilaç dağıtım sistemleri ve protein adsorpsiyonuna dirençli arayüzler olarak potansiyel kullanım için birçok maddenin kolaylıkla biyokonjugasyonuna izin verir (Kwon ve ark, 2018). Yapısal ve/veya işlevsel birimler olarak PDA, kompozit hidrojelere uygun hücre yapışkan özelliği, mineralize edilebilirlik, ikincil reaksiyon izni, fototermal etki, antioksidan özellik ve doku mühendisliğindeki muazzam potansiyellerinden yararlanmak için NIR yanıtı kazandırabilir (Xu ve ark, 2023). Ayrıca PDA, polimerik malzemeler için yararlı alev geciktirici özellik sağlaması beklenen bol miktarda katekol grubunun varlığı nedeniyle güçlü radikal temizleme yeteneğine sahiptir (Lazar ve ark, 2020).

PDA, poliüretan köpük için verimli, çevre dostu ve su ile uygulanan alev geciktirici bir yüzey nano kaplaması üretmek için kullanılmıştır. Poliüretan köpüğün yanıcılığının, PDA kaplamanın kalınlığı arttıkça belirgin bir şekilde azaldığı keşfedilmiştir (Cho ve ark, 2015).

Xu ve ark. PDA'yı güneş kremlerinde kullanmışlardır. PDA'lı güneş kremi, UV radyasyonunu emebilir ve enerjisini zararsız ısı yoluyla serbest bırakabilir. Spesifik olarak, oksidatif polimerizasyon, DA'nın orijinal spektrumunun UVA bölgesini kaplayacak şekilde kırmızıya kaymasını sağlar ve PDA'nın artan moleküler ağırlığı, stabiliteyi artırabilir ve cilt tarafından bloke edilebilir (Xu ve ark.,2023). PDA, konformal geometri, sağlam yapışma ve redoks aktif kateşollerin yüksek konsantrasyonları dahil olmak üzere implante edilebilir elektrotlar için bir yük enjeksiyon katmanı olarak hizmet edebileceğini gösteren çeşitli özellikler sergiler (Kwon ve ark, 2018).

Iqbal ve ark. dopamini bakteri çözeltisiyle birlikte inkübe ederek PDA'nın *E. coli*'ye karşı içsel bir antimikrobiyal etkiye sahip olduğunu bulmuşlardır (Iqbal ve ark, 2012).

2.2.4. Polidopamin kopolimerleri

Son zamanlarda, dopamin (DA)'in katekol (Kohri ve ark, 2013; Peterson ve ark, 2014; Kohri ve ark, 2014; Kang ve ark, 2012) ve/veya amin (Yang ve ark,2014; Zhang ve ark, 2014; Yang ve ark, 2014) grupları içeren moleküllerle kopolimerizasyonu yoluyla bu malzemelerin hazırlanması için tek adımlı yöntemler geliştirilmiştir.

Zhao ve ark. midyenin yapışkan oluşumunun moleküler mekaniğinden esinlenerek, dopamin (DA) ve polietilenimin (PEI)'nin onepot kopolimerizasyonu ile yeni bir suda çözünür floresan makromolekül (polidopamin-polietilenimin (PDA-PEI)) hazırlamışlardır. PDA-PEI'nin fluoresans yoğunluğunun büyük ölçüde metal katyonlarının doğasına bağlı olduğu sonucunu bulmuşlardır (Zhao ve ark, 2015).

He ve ark. yaptıkları çalışmada; dopamin (DA)'in kendi kendine oksidasyonu ile üretilen semikinon radikalleri, pirrol (PY) ile kopolimerizasyonu başlatmak için oksidan olarak kullandılar ve herhangi bir ek oksidan yardımı olmadan yakın kızılötesi (NIR) bölgede önemli ölçüde geliştirilmiş absorpsiyona sahip bir dizi kinon bakımından zengin polidopamin-pirol kopolimerleri (PDAm-nPY) elde ettiler (He, ve ark, 2015). Floresan karbon nanopartiküllerinin bir türü olan polimer noktalar veya karbon dotlar (CDs), mükemmel sulu dağılılabirliğe ve yüksek oksijen içeriğine sahip çok sayıda fonksiyonel bileşene sahiptir; bu da onları biyo-görüntüleme ve biyo-özellik için umut verici alternatif floresan problemler haline getirmektedir. Genellikle dehidrasyon, yoğunlaştırma, dolanma ve çapraz bağlama yoluyla tek küçük molekül öncülünden veya polimer öncülünden (küçük molekül/küçük molekülsüz polimerler) hazırlanırlar. Polidopamin-polietilenimin (PDA-PEI) kopolimer noktaları, dopaminin kendi kendine polimerizasyonu ve dallanmış PEI (BPEI) ile çapraz bağlanması yoluyla ılımlı koşullar altında hazırlandı. BPEI'nin moleküler ağırlığı, dopaminin BPEI'ye kütle oranı ve reaksiyon ortamının pH'ı, PDA-PEI kopolimer noktalarının kuantum verimi üzerinde önemli etkilere sahiptir (Zhong ve ark, 2019).

2.3. Polimerlerin doplanması

Bir polimerin iletkenliği, oksidatif/redüktif süstituentlerle veya donör/akseptör radikallerle doplanarak (katkılanarak) birkaç kata kadar artırılabilir. Doplama, konjuge polimerin gaz veya çözelti fazındaki bir yük transfer maddesine (dopant) doğrudan maruz bırakılmasını içeren kimyasal yöntemlerle veya elektrokimyasal oksidasyon yoluyla ya da indirgeme yoluyla gerçekleştirilir (Kumar ve ark, 1998).

Polimerler, 1) Gaz fazında doplama, 2) Çözelti ortamında doplama, 3) Elektrokimyasal doplama, 4) Kendi kendine doplama, 5) Radyasyon kaynaklı doplama ve 6) İyon değiştirme doplama teknikleriyle doplanabilmektedir. Bunlardan ilk üç teknik, kolaylık ve düşük maliyet nedeniyle yaygın olarak kullanılmaktadır.

Shirakawa ve ark. poliasetilenin (PA) metalik rejimlerle katkılanması ile iletkenliğini 9-13 kat arttırdığını keşfetmişlerdir (Shirakawa ve ark., 1971). Ohtani ve ark. Fe^{3+} bazlı oksidanlar ve elektrolitler kullanarak pirolün kimyasal polimerizasyonu sırasında polimer anyonlarının etkili bir şekilde doplanması ile iletkenliğin birkaç kat arttığını bulmuşlardır (Ohtani ve ark, 1989).

Polimere doping işlemi uygulayarak iletkenliğin artırılması şu şekilde açıklanabilir: Polimerlerde valans elektronları ya yükseltgen bir reaktif ile koparılabilir ve değerlik kabuğu pozitif hale gelir veya indirgen bir reaktif ile boş iletkenlik bandına bir elektron verilebilir. Bu işlemler, yükseltgenerek gerçekleşiyorsa p-tipi doplama, indirgenerek gerçekleşiyorsa n-tipi doplama olarak isimlendirilir. Doping maddeleri veya dopantlar ya güçlü indirgeyici maddeler ya da güçlü oksitleyici maddelerdir. Bunlar nötr moleküller ve bileşikler veya kolayca iyon oluşturabilen inorganik tuzlar, organik dopantlar ve polimerik dopantlar olabilir. Katkı maddelerinin doğası, iletken polimerlerin kararlılığında önemli bir rol oynar. Örneğin, perklorik asit doplanmış poliasetilen suya ve oksijene karşı hassas değildir. Benzer şekilde, poliasetilenin sodyum florür ile elektrokimyasal olarak katkılanması onu oksijene karşı daha dirençli hale getirir.

2.4. Polimerlerin PbI_2 ile doplanması

Kurşun iyodür (PbI_2) yarı iletken inorganik bir malzeme olup ve X-ışını dedektörleri, tıbbi görüntüleme (Condeles ve ark, 2004), nükleer algılama, ışığa duyarlılık ve yarı iletken uygulamaları (Novosad ve ark, 2002) gibi çeşitli uygulamalar için kullanılmıştır. PbI_2 'nin fotosellerde, X-ışını görüntülemeye ve gama ışını dedektörlerinde uygulanabilir olmasını sağlayan özellikler; yüksek moleküler ağırlığa ve yüksek dirence sahip geniş bant aralıklı bir yarı iletken olmasıdır. (El-Zahhar ve ark, 2022; Zhu ve ark, 2021). Ayrıca PbI_2 , ışığa duyarlı yarı iletken-metal yapılar için uygun bir malzemedir. Son yıllarda, PbI_2 ilginç optik ve elektriksel özellikleri nedeniyle yoğun bir şekilde incelenmiştir (Unagami ve ark, 1999; Schlesinger ve ark, 1996; Goorksky ve ark, 1996; George ve ark, 1994). Baibarac ve ark. kurşun(II) iyodürün yaklaşık 2,5 eV'luk doğrudan bant aralıklı bir yarı iletken olduğunu belirtmiştir (Baibarac ve ark, 2004).

El-Zahhar ve ark. Polivinil alkolü (PVA) PbI_2 ile doplamış ve PVA/ PbI_2 kompozit filmlerinin optoelektronik özelliklerini araştırmışlardır.

PVA'nın PbI₂ ile doplanmasının bant aralığı enerjisini ve direncini düşürdüğünü ayrıca PVA polimerinin foto duyarlılığını artırdığını bulmuşlardır (El-Zahhar ve ark, 2022).

Başka bir çalışmada, Baibarac ve ark. PbI₂'nin konjuge polimerlerle (polianilin-emeraldine baz (PANİ-EB) veya polianilin-emeraldine tuzu (PANİ-ES) ile fonksiyonelleştirilmesi üzerine çalışmışlar ve PbI₂-PANİ kompozitini Raman ve lüminesans yöntemlerini kullanarak karakterize etmişlerdir. PANİ-ES ve PbI₂ arasındaki mekanik-kimyasal reaksiyonun, Pb-NHR₂ tipi kovalent koordinatif bağlara dayanan bir PANİ-ES/PbI₂ kompozitinin oluşumuna yol açtığını bulmuşlardır (Baibarac ve ark, 2009).

Abd El-Mongy ve ark. polimetil metakrilatı (PMMA) PbI₂ ile doplamışlardır. PMMA/PbI₂ nanokompozit filmlerini hazırlamışlar ve AC elektriksel iletkenlik ve dielektrik özelliklerini incelemişlerdir. Dielektrik sabiti PbI₂ konsantrasyonunun artmasıyla artmıştır. PMMA/PbI₂ nanokompozitleri için optik sınırlamayı da araştırmışlardır ve He-Ne ve yeşil lazerlerin gücü PbI₂ içeriklerinin artmasıyla azaldığını bulmuşlardır. PMMA/PbI₂ nanokompozitlerinin, güneş hücreleri, elektronik/optoelektronik cihazlar ve CUT-OFF lazer filtreleri için umut vadeden adaylar olduğunu belirtmişlerdir (Abd El-Mongy ve ark, 2020).

3. MATERİYAL VE METOD

3.1. Materyal

Anilin monomeri (Mw: 93,13 g/mol, saflık: $\geq$ %99,5, yoğunluk: 1,021 g/cm³) polimerlerin sentezinde kullanılmış ve Merck firmasından (Almanya) satın alınmıştır. Dopamin hidroklorür (Mw: 189,64 g/mol, saflık: $\geq$ %98,0) polimerlerin sentezinde aynı zamanda monomer olarak da kullanılmıştır ve Sigma-Aldrich'den (Almanya) satın alınmıştır. Amonyum persülfat (APS: (NH₄)₂S₂O₈), (saflık: $\geq$ %98,0) polimerlerin sentezinde yükseltgen olarak kullanılmıştır ve Merck firmasından (Almanya) satın alınmıştır. n-Metil-2-pirolidon (NMP) (saflık: $\geq$ %99,8, yoğunluk: 1,033 g/cm³) ChemPure firmasından (Hindistan) satın alınmıştır. Amonyak (%25), sodyum hidroksit (%98), dimetilformamid (DMF, %99) ve hidroklorik asit (%37) Merck firmasından (Almanya) satın alınmıştır. Potasyum iyodür (%98) ve kurşun (II) nitrat (%98) ChemPure firmasından (Hindistan) satın alınmıştır.

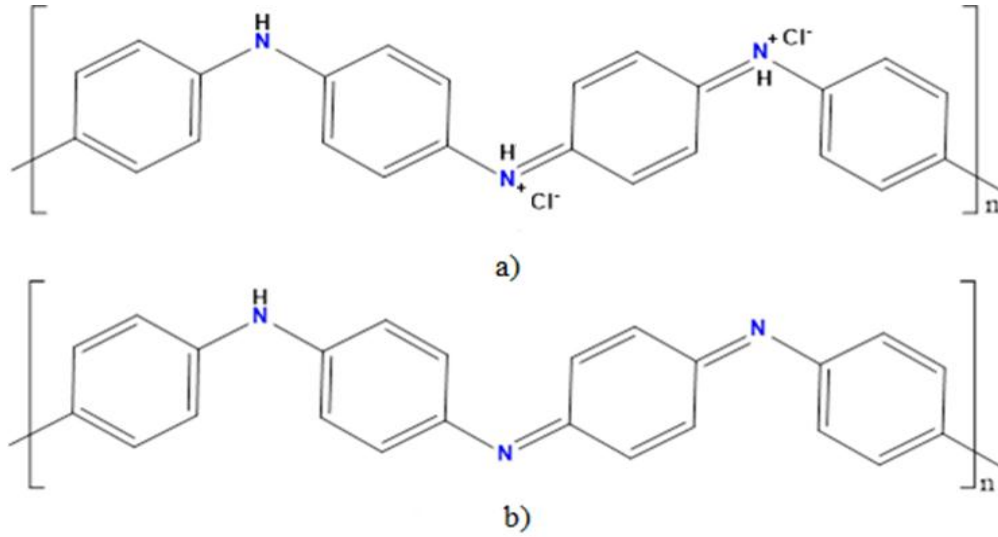
3.2. Polimerlerin Sentezi

3.2.1. Polianilin sentezi

Polianilin (PANİ) homo polimeri, anilin monomerinin 5 °C sıcaklıkta amonyum persülfat (APS, (NH₄)₂S₂O₈) ile yükseltgenme reaksiyonu kullanılarak sentezlenmiştir. PANİ sentezi için 1,8888 g (1,85 mL; 20 mmol)) anilin 75 mL 0,5 M HCl çözeltisi içinde çözölmüştür. Farklı bir beherde, 9,1272 g (40 mmol) APS yükseltgeni 75 mL damıtılmış suda çözölmüştür. PANİ sentezinde, anilin/APS molar oranı 1/2 olarak alınmıştır. Her iki çözelti de 5 °C sıcaklığa soğutulmuştur. APS çözeltisi 5 °C sıcaklıktaki anilin çözeltisine damla damla ilave edilmiş ve aynı zamanda çözelti karışımı manyetik bir karıştırıcı üzerinde kuvvetli bir şekilde karıştırılmıştır. Çözelti 30 dakika karıştırıldıktan sonra karışımın pH'ı 8-10 aralığına 2 M sodyum hidroksit ilave edilerek yükseltilmiştir.

Siyah renkte çöken PANİ polimer süspansiyonu bir saat karıştırılmış ve ardından 5 °C sıcaklıkta 48 saat bekletilmiştir. Çökelmiş PANİ polimeri santrifüj edilmiştir.

Elde edilen PANİ polimeri birkaç kez distile su ve ardından 0,1 M NH_3 çözeltisi ile yıkanmıştır. Yıkama işlemi, PANİ polimerinin 100 mL hacminde damıtılmış su içerisinde 10 dakika boyunca işlem görmesiyle uygulanmıştır. Ardından süspansiyon santrifüjlenmiştir. PANİ polimeri damıtılmış su kullanılarak üç kez yıkanmıştır. Son olarak, PANİ polimeri 0,1 M NH_3 çözeltisi ile yıkanmıştır. PANİ polimeri 105 °C sıcaklıktaki bir etüvde kurutulmuştur. Elde edilen PANİ, emeraldin baz formundadır (Mota ve ark, 2019; Reza ve ark, 2019; Rahman ve ark, 2021; Olgun ve ark, 2014; Öztürk ve ark, 2020). Daha fazla polimer üretimi için birkaç kez sentez yapılmıştır. PANİ'nin yüzde verimi %97 olarak hesaplanmıştır PANİ (emeraldin tuzu), PANİ (emeraldin bazı) yapıları Şekil 3.1'de verilmiştir.

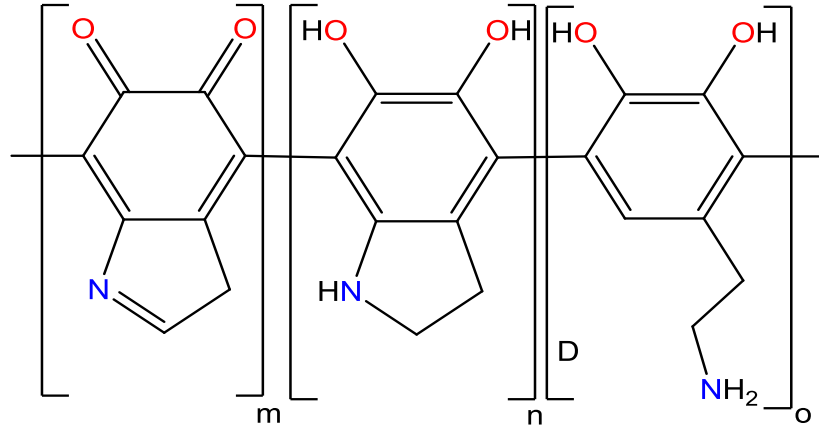


Şekil 3.1. a) Polianilinin emeraldin tuz ve b) Polianilin emeraldin baz yapıları.

3.2.2. Polidopamin sentezi

Polidopamin (PDA) homo polimeri, dopamin monomerinin amonyum persülfat (APS, $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$) ile 5 °C sıcaklıkta yükseltgenme reaksiyonu kullanılarak sentezlenmiştir. Sentez sırasında pH önce pH=0-1'e daha sonra pH=8-10'a ayarlanmıştır. Anilin, asidik ortamda ve düşük pH değerlerinde yükseltgenlerle polimerleşmektedir. Dopamin ise sonra pH=8-10 değerlerinde polimerleşmektedir. Bu nedenle, bu çalışmada, polianilin, polidopamin ve poli(dopamin-ko-anilin) polimerlerinin her biri, sentez reaksiyonlarının başlangıçta düşük pH değerlerine ayarlanarak sentezlenmiş ve 30 dakika sonra pH değerleri 8-10 aralığına 2 M sodyum hidroksit ilave edilerek yükseltilmiştir.

PANİ sentezinde olduğu gibi, dopamin hidroklorür/APS molar oranı 1/2 olarak alınmıştır. 3,7928 g (20 mmol) dopamin hidroklorür monomeri 75 mL 0,5 M HCl çözeltisinde, ve farklı bir beherde de 9,1272 g (40 mmol) APS 75 mL damıtılmış suda çözölmüştür. Her iki çözelti de 5 °C sıcaklığa soğutulmuştur. APS çözeltisi 5 °C sıcaklıktaki soğutulmuş dopamin çözeltisine damla damla ilave edilmiş ve aynı zamanda çözelti karışımı manyetik karıştırıcı üzerinde kuvvetli bir şekilde karıştırılmıştır. Çözelti 30 dakika karıştırıldıktan sonra karışımın pH'sı 8-10 aralığına yükseltilmiştir. Kahverengi renkte çöken polidopamin (PDA) polimer süspansiyonu bir saat karıştırıldıktan sonra 5 °C sıcaklıkta 48 saat bekletilmiştir. Elde edilen çökelmiş PDA polimeri santrifüj edilmiştir. Elde edilen PDA polimeri birkaç kez distile su ve son olarak 0,1 M NH₃ çözeltisi ile yıkanmıştır. Yıkama prosedürleri, polimerin 100 mL hacminde distile su ve 0,1 M NH₃ çözeltisi içinde 10 dakika boyunca muamele edilmesiyle tamamlanmıştır. Daha sonra PDA polimer süspansiyonu santrifüjlenmiştir. PDA polimeri distile su kullanılarak üç kez yıkanmış ve son olarak 1 M NH₃ çözeltisi ile yıkanmıştır. Santrifüjlenen PDA polimer çökteltisi 105 °C sıcaklıktaki etüvde kurutulmuştur (Liebscher ve ark.,2013; Jin ve ark.,2021). Daha fazla PDA polimeri üretimi için birkaç kez sentez yapılmış ve PDA polimerinin yüzde verimi %95 olarak hesaplanmıştır. PDA polimerinin yapısı Şekil 3.2'de verilmiştir.

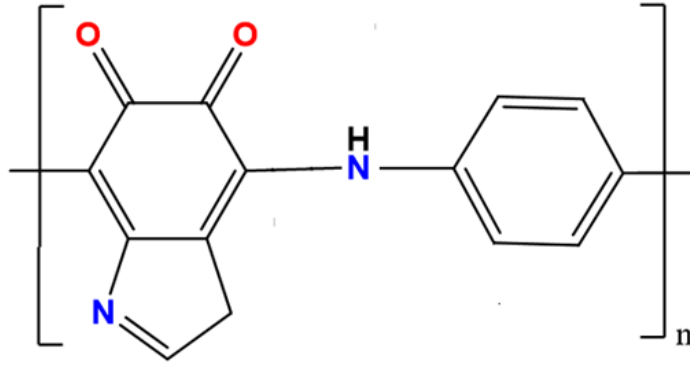


Şekil 3.2. PDA polimerinin yapısı.

3.2.3. Poli(dopamin-ko-anilin) 50:50 kopolimer sentezi

Poli(dopamin-ko-anilin) (P(DA-ko-ANİ)) kopolimeri, monomerlerin mol oranları %50 mol anilin ve %50 mol dopamin hidroklorür kullanılarak sentezlenmiştir.

Polimerizasyon aşamasında 0,9444 g (10 mmol) anilin ve 1,8900 g (10 mmol) dopamin hidroklorür monomerleri alınmış ve yükseltgeyici reaktif olarak 9,1272 g (40 mmol) APS kullanılmıştır. Anilin 0,5 M 75 mL HCl çözeltisinde, daha sonra dopamin hidroklorür 75 mL suda çözölmüş ve bu iki çözelti karıştırılmıştır. Ayrı bir beherde 0,04 mol (9,1272 g) amonyum persülfat distile suda çözölmüştür. P(DA-ko-ANİ) kopolimeri sentezinde, dopamin hidroklorür+anilin/APS molar oranı 1/2 olarak alınmıştır. P(DA-ko-ANİ) kopolimeri, PANİ ve PDA polimerlerinin sentezlerindeki aynı deneysel koşullar kullanılarak sentezlenmiştir. P(DA-ko-ANİ) kopolimer verimi yaklaşık %68 olarak hesaplanmıştır. P(DA-ko-ANİ) kopolimerinin olası moleküler yapısı Şekil 3.3'te verilmiştir.



Şekil 3.3. P(DA-ko-ANİ) kopolimerinin yapısı.

3.2.4. Poli(dopamin-ko-anilin) 75:25 kopolimer sentezi

0,5 M 75 mL HCl çözeltisinde 0,005 mol anilin (0,4565 mL), daha sonra 0,015 mol (2,844 g) dopamin hidroklorür suda çözölmüş ve üzerine eklenmiştir. Ayrı bir beherde 0,04 mol (9,1272 g) amonyum persülfat distile suda çözölmüştür. Hazırlanan bu çözelti buzdolabında 5 °C'ye kadar soğutulmuştur. Amonyum persülfatla hazırlanan çözelti ilk hazırlanan çözeltiye damla damla ilave edilmiştir. Çözeltinin pH'ı 8-10 arası bazik bir değere ayarlamak için çözeltiye 2 M sodyum hidroksit ilave edilmiştir. Karıştırıcı da 1 saat karıştırılmıştır. Elde edilen süspansiyon 5 °C'de 1 hafta bekletilmiştir. 1 hafta sonunda, bu çökelti önce saf suyla sonra 0,1 M NH₃ ile yıkanmış ve santrifüj edilmiştir. Santrifüjlenen polimer çökeltisi 105 °C'de etüvde kurutulmuştur.

3.2.5. Poli (dopamin-ko-anilin) 25:75 kopolimer sentezi

0,5 M HCl 75 mL çözeltisinde 0,015 mol anilin (1,3696 mL), daha sonra 0,005 mol (0,9482 g) dopamin hidroklorür distile suda çözölmüş ve anilin çözeltisi üzerine eklenmiştir. Ayrı bir beherde 0,04 mol (9,1272 g) amonyum persülfat 75 mL suda çözölmüştür. Hazırlanan bu çözelti buzdolabında 5 °C'ye kadar soğutulmuştur. Amonyum persülfatla hazırlanan çözelti ilk hazırlanan çözeltiye damla damla ilave edilmiştir. Çözeltinin pH'sı 8-10 arası bazik bir değere ayarlamak için çözeltiye sodyum hidroksit ilave edilmiştir. Karıştırıcı da 1 saat karıştırılmıştır. Elde edilen süspansiyon 5 °C'de 1 hafta bekletilmiştir. 1 hafta sonunda, bu çökelti önce saf suyla sonra 0,1 M NH₃ ile yıkanmış ve santrifüj edilmiştir. Çökelti 105 °C'de etüvde kurutulmuştur.

3.3. PbI₂ Sentezi ve Polimerlerin PbI₂ ile Doplanması

PbI₂ çöktürme yöntemi ile elde edilmiştir. Bir beherde 20 mL distile su içinde 1,0000 g (3 mmol) kurşun nitrat; başka bir beher içinde, yine 20 mL distile suda 1,0000 g (6 mmol) potasyum iyodür çözölmüş ve bu iki çözelti karıştırılmıştır. Meydana gelen sarı renkli çökelek süzölüp, yıkanarak 120 °C'de kurutulmuştur.

Polimerlerin doplanmasında; 0,8000 g polimer ve 0,2000 g PbI₂ tartılmış ve 100 mL DMF içinde 80 °C'de ısıtılarak dispers edilmiştir. 24 saat sonra 150 °C'de ısıtılarak DMF çözöcüsü tamamen buharlaştırılmış ve PbI₂ doplu polimer tozları elde edilmiştir. Benzer şekilde PbI₂ doplanmamış polimer tozları da elde edilmiştir. Bu polimer tozları FT-IR, FE-SEM-EDS, XRD ve elektriksel iletkenlik ölçömlerinde kullanılmıştır.

3.4. FT-IR Analizleri

Sentezlenen PANİ, PDA ve P(DA-ko-ANİ) polimerleri DMF çözöcüsünde çözölmüştür. Daha sonra DMF çözöcüsü buharlaşınca kadar yaklaşık 150 °C sıcaklıkta ısıtılarak polimer tozları elde edilmiştir. Ayrıca polimerlerin DMF içindeki çözeltilerine PbI₂ ilave edilerek PbI₂ doplanmış polimer tozları da elde edilmiştir. Polimer tozlarının FT-IR spektrumları, Spectrum Two model Perkin Elmer FT-IR-ATR bir spektrometre (Beaconsfield, UK) kullanılarak ölçölmüştür. Polimer tozlarının spektrumları doğrudan 450 – 4000 cm⁻¹ dalga sayıları aralığında kaydedilmiştir.

3.5. UV-Gör. Bölge Absorpsiyon Spektroskopisi Ölçümleri

Polianilin ve polidopamin homo polimerlerinin ve kopolimerlerin NMP (n-metil-2-pirrolidon) içindeki çözeltilerine kurşun iyodür ile farklı pH'larda (2-4-6-8-10) doplaması yapılmıştır. Polimerlerin her biri için; 0,0050 g polimer 10 mL NMP içinde çözülmüştür. Hazırlanan bu çözelti 5 mL'lik iki adet deney tüpüne bölünmüştür.

Bu çözeltilerden birisine 0,0010 g PbI_2 eklenmiş ve her polimer için bu şekilde hazırlanan çözeltilerin UV-gör. bölge absorpsiyon spektrumları ölçülmüştür. Polimer çözeltilerinin UV-gör. bölge absorpsiyon spektrumları (2, 4, 6, 8 ve 10) farklı pH değerlerinde Shimadzu 2400 model spektrofotometre kullanılarak ölçülmüştür. Spektrumlar 200-900 nm dalga boyu aralığında ışık yolu 1 cm olan küvetler kullanılarak alınmıştır.

3.6. Polimer Filmlerin Hazırlanması

Yaklaşık 0,0020 g olarak tartılan PANİ, PDA ve P(DA-ko-ANİ) 50:50 polimerlerinin tozları 20 mL NMP içinde 120 °C sıcaklıkta 24 saat karıştırılarak dispers edilmiştir. Polimer dispersiyonlar 1x3 cm'lik camların yüzeylerine dökülmüş ve çözücü sıcak plaka üzerinde dikkatlice buharlaştırılmıştır. Camlar üzerinde PDA, PANİ ve P(DA-ko-ANİ) 50:50 polimerlerinden hazırlanan filmler 200-900 nm dalga boyları aralığında UV-gör. bölge absorpsiyon spektrofotometresi ile ölçülmüştür.

3.7. UV-Gör. Bölge Floresans Emisyon Spektroskopisi Ölçümleri

Polimerlerin her biri için; 0,0020 g polimer 10 mL DMF içinde çözülmüştür. Polimer çözeltilerine 0,01 M PbI_2 'ün DMF içindeki çözeltisinden 0, 25, 50, 75, 100 ve 125 μ L eklenmiş ve UV-gör. bölge floresans (FL) emisyon spektrumları ölçülmüştür. Ayrıca polimer çözeltilerine 0,01 M KI'ün DMF içindeki çözeltisinden 0, 25, 50, 75 ve 100 μ L eklenmiş ve UV-gör. bölge FL emisyon spektrumları da alınmıştır. UV-gör. bölge floresans (FL) emisyon spektrumları ölçümlerinde Hitachi F-7000 FL model spektroflorimetresi kullanılmıştır. Polimer çözeltilerinin FL emisyon spektrumları, ışık yolu 1 cm olan küvetler kullanılarak farklı uyarma dalga boyları seçilerek kaydedilmiştir.

3.8. FE-SEM-EDS Ölçümleri

PDA, PANİ ve P(DA-ko-ANİ) 50:50 polimerleri DMF içinde dispersiyon haline getirilmiştir ve pH değerleri asidik numuneler için pH=4, bazik numuneler için pH=8 olarak ayarlanmıştır. Asidik ve bazik polimer dispersiyonları 80 °C sıcaklıkta 24 saat ısıtılmıştır. Daha sonra polimer dispersiyonlarının çözücüsü 150 °C sıcaklıkta buharlaştırılmış ve kurutulmuştur. Elde edilen polimer tozları FE-SEM görüntüleri ve EDS elementel analiz yöntemleri kullanılarak incelenmiştir.

Sentezlenen polimerlerin morfolojik ve elemental karakterizasyonları alan etkili taramalı elektron mikroskobu (FE-SEM) ve enerji dağılımlı spektrometri (EDS) yöntemleri kullanılarak analiz edilmiştir. SEM-EDS ölçümlerinde EDS ile birleştirilmiş bir Quanta 450 FEG model FE-SEM mikroskobu (FEI, ABD) kullanılmıştır.

3.9. Elektriksel İletkenlik Ölçümleri

Sentezlenen polimerlerin elektrik iletkenlikleri pellet formlarında ölçülmüştür. Sentezlenen polimerlerin pelletleri, 7 ton ile 3 dakika boyunca preslenen yaklaşık 0,5 g polimer numuneleri kullanılarak 13 mm çapında diskler halinde hazırlanmıştır. Polimer peletlerinin elektrik iletkenlikleri oda sıcaklığında ezHEMS Hall etkisi ölçüm sistemi (NanoMagnetics Instruments, UK) kullanılarak ölçülmüştür.

3.10. MALDI-TOF-MS Kütle Spektrometresi Ölçümleri

Yaklaşık 1 mg miktarındaki polimer tozları 20 mL %10'luk NH₃ çözeltisi ile dengelendikten sonra santrifüj edilmiştir. Polimerler 20 mL NMP çözücüsü ile dispers edilmiştir. 0,5 mg LiCl eklendikten sonra dispersiyonlar 100 °C sıcaklığa kadar ısıtılmıştır. P(DA-ko-ANİ) 50:50 kopolimeri, PDA ve PANİ homo polimerlerine göre daha kolay çözülmüştür. MALDI-TOF-MS ölçümlerinde matris olarak metanol içinde 10⁻³ M gümüş trifloroasetat kullanılmıştır. 100 µL polimer ve 50 µL gümüş trifloroasetat matris çözeltileri bir tüp içinde karıştırılmıştır. Polimer-matris karışımı çözeltileri 5 dakika dengelendikten sonra MALDI plakası üzerine dökülmüştür. Çözücüler etüvde 60 °C sıcaklıkta ısıtılarak buharlaştırılmıştır. Polimerlerin MS spektrumları Shimadzu iD Plus Assurance model MALDI-TOF-MS kütle spektrometresi (Japonya) kullanılarak ölçülmüştür.

MALDI-TOF-MS kütle spektrometresi ölçümleri, darbeli iyon ekstraksiyonu için 337 nm azot lazer kullanılarak alınmıştır. lmler 20 kV hızlandırma potansiyelinde lineer-pozitif iyon modu ile gerçekleştirilmiştir.



4. DENEYSEL BULGULAR

4.1. Polianilin ve Polidopamin Polimerlerinin ve Kopolimerlerin Sentezi

Mevcut çalışmada; PANİ ve PDA polimerleri, P(DA-ko-ANİ) 50:50, P(DA-ko-ANİ) 25:75 ve P(DA-ko-ANİ) 75:25 kopolimerleri sentezlenmiştir. Sentezler, oksidan olarak amonyum persülfat kullanılarak sulu çözeltide pH önce 0-1 ve sonra 8-10 arasında ayarlanarak gerçekleştirilmiştir. Sentezlenen polimer ve kopolimerlerin verimleri Tablo 4.1’de verilmiştir.

Tablo 4.1. PANİ ve PDA polimerleri ve P(DA-ko-ANİ) kopolimerlerin sentez verimleri

Madde Adı	Verim (%)
PANİ	97
PDA	95
P(DA-ko-ANİ) 50:50	55
P(DA-ko-ANİ) 25:75	56
P(DA-ko-ANİ) 75:25	48

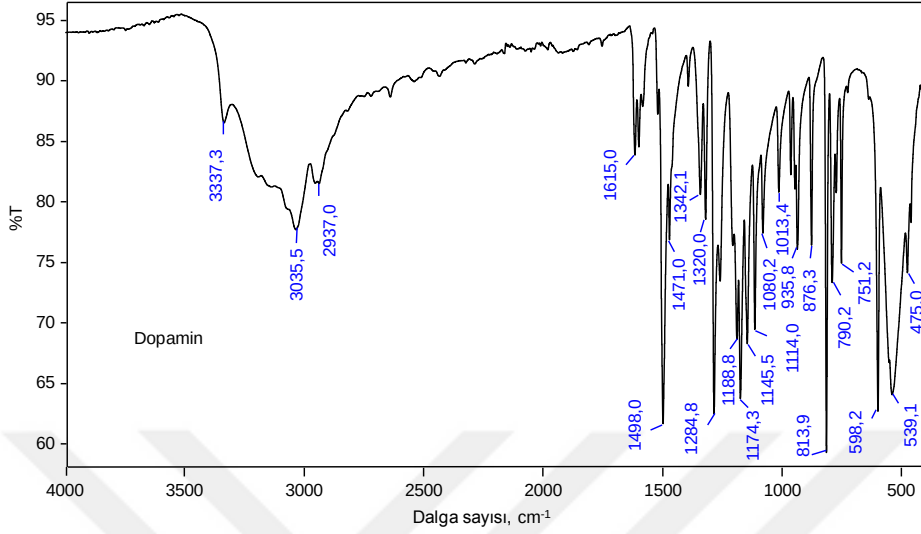
4.2. FT-IR Analizleri

Anilin ve dopamin hidroklorür monomerlerinin, PANİ ve PDA polimerleri (asit-baz), P(DA-ko-ANİ) 50:50, P(DA-ko-ANİ) 25:75 ve P(DA-ko-ANİ) 75:25 kopolimerlerinin ve bu polimerlerin ve kopolimerlerin PbI₂ ile doplanmış hallerinin FT-IR spektrumları Şekil 4.1-14’de verilmiştir.

Şekil 4.1’de dopamin monomerinin FT-IR spektrumu verilmiştir. Bu spektrumda, 3337,3 cm⁻¹’deki pik primer amin (-NH₂) grubuna ait olduğu belirlenmiştir. 3000-3200 cm⁻¹ civarındaki geniş absorpsiyon bandı O-H gerilmesinden kaynaklanmaktadır. 3035,5 cm⁻¹’deki pik aromatik C-H gerilme titreşimine ait olduğu ve 2937,0 cm⁻¹’deki pik alifatik C-H gerilme titreşimine aittir.

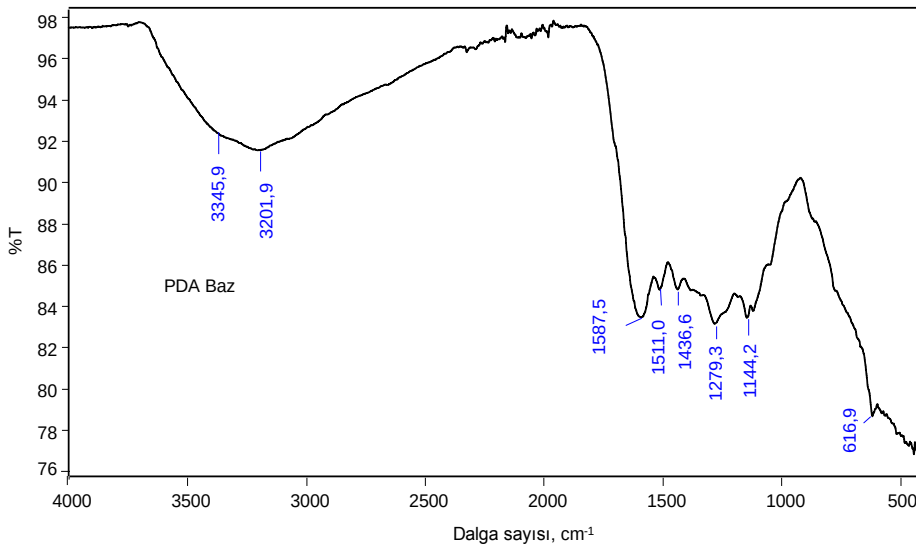
Yaklaşık 1615,0 cm⁻¹’deki pikler C=O ve C-N gruplarına atfedilir, 1498,0 cm⁻¹’deki pik aromatik benzen C=C bağıını temsil eder ve 1320,0 cm⁻¹’deki pik C-O-H asimetrik bükülmesini gösterir.

1284,8 cm^{-1} 'deki pik C-O titreşimine, 1174,3 cm^{-1} 'deki pik C-C germe titreşimine karşılık gelmektedir. 879, 813,9 ve 790,2 cm^{-1} 'deki pikler üç süstitüe aromatik C-H bükülme piklerine ait olduğu belirlenmiştir (Liebscher ve ark, 2013; Li ve ark, 2022).



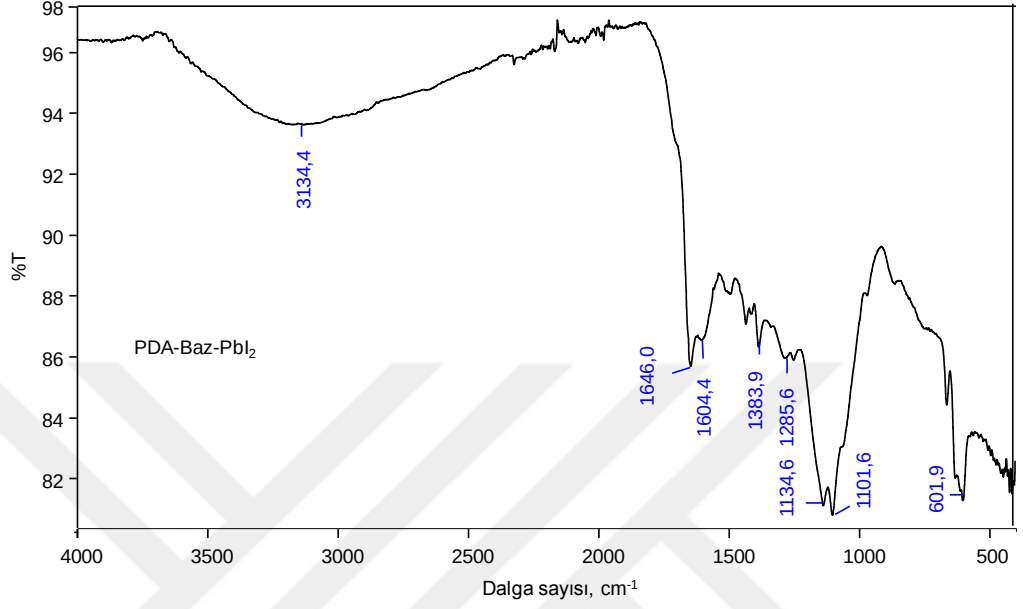
Şekil 4.1. Dopamin monomerinin FT-IR spektrumu.

PDA polimerinin FT-IR spektrumu Şekil 4.2'de verilmiştir. Şekil 4.1'de verilen dopamin hidroklorürün 3337,3 cm^{-1} 'deki primer amin ($-\text{NH}_2$) piki kaybolmuş ve Şekil 4.2'de 3345,9 cm^{-1} civarında PDA'nın ikincil amin pikine dönüşmüştür. Şekil 4.2'deki PDA spektrumunda 3201,9 cm^{-1} civarındaki geniş pik O-H germe titreşimine aittir. Şekil 4.1'de 879, 813,9 ve 790,2 cm^{-1} dalga sayılarında dopaminin üç süstitüe aromatik C-H pikleri önemli ölçüde değişmiştir. Bu da dopaminin polimerizasyonunun benzen halkaları üzerinden bağlanma ile gerçekleştiği anlamına gelmektedir.

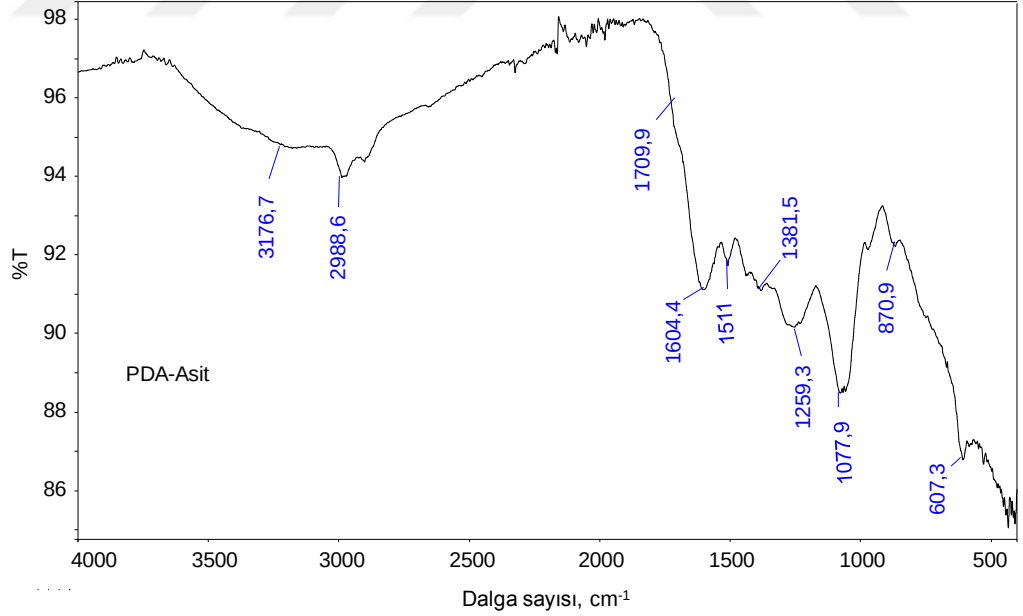


Şekil 4.2. PDA-Baz polimerinin FT-IR spektrumu.

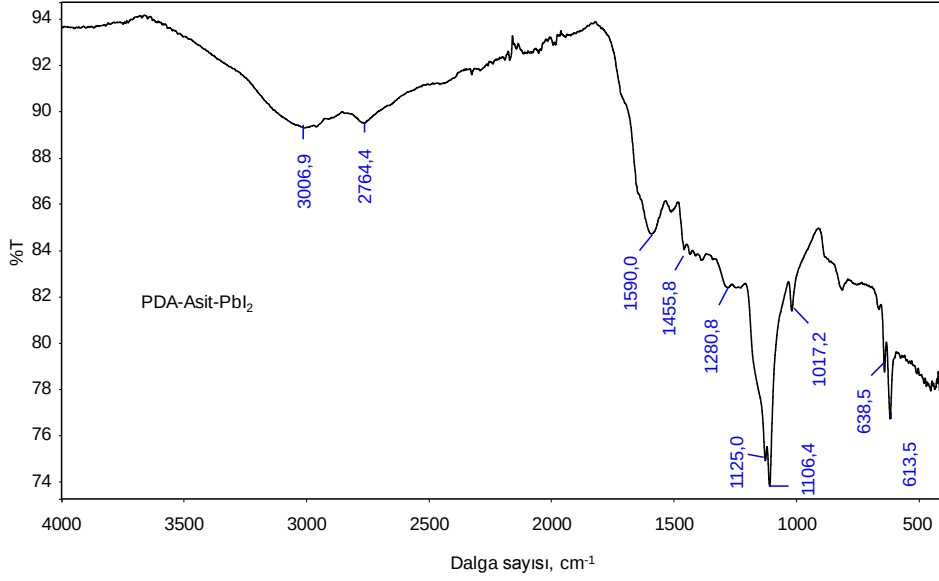
PDA-Baz polimerine PbI_2 ilave edildiğinde, $3201,9 \text{ cm}^{-1}$ 'deki O-H ve sekonder amin pikler $3134,4 \text{ cm}^{-1}$ 'e değişmiştir. 1100 cm^{-1} civarında pik şiddetinde değişme gözlenmiştir ve $1646,0 \text{ cm}^{-1}$ 'de yeni pik oluşmuştur. FT-IR piklerindeki bu değişiklikler PbI_2 nin PDA'ya koordinatif kovalent bağla bağlandığını göstermektedir.



Şekil 4.3. PDA-baz-PbI₂ polimerinin FT-IR spektrumu



Şekil 4.4. PDA-Asit polimerinin FT-IR spektrumu.

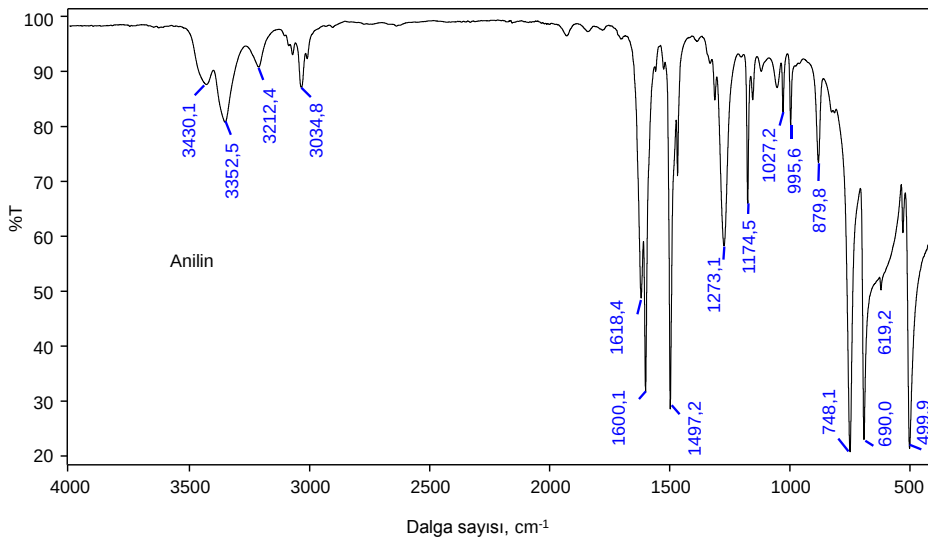


Şekil 4.5. PDA–Asit-PbI₂ polimerinin FT-IR spektrumu.

Anilin monomerinin FT-IR spektrumu Şekil 4.6’da verilmiştir. Bu spektrumdaki 3430,1 ve 3352,5 cm⁻¹ numaralı pikler anilin monomerinin birincil -NH₂ grubuna aitken, 3212,4 ve 3034,8 cm⁻¹ numaralı pikler aromatik C-H grubuna aittir.

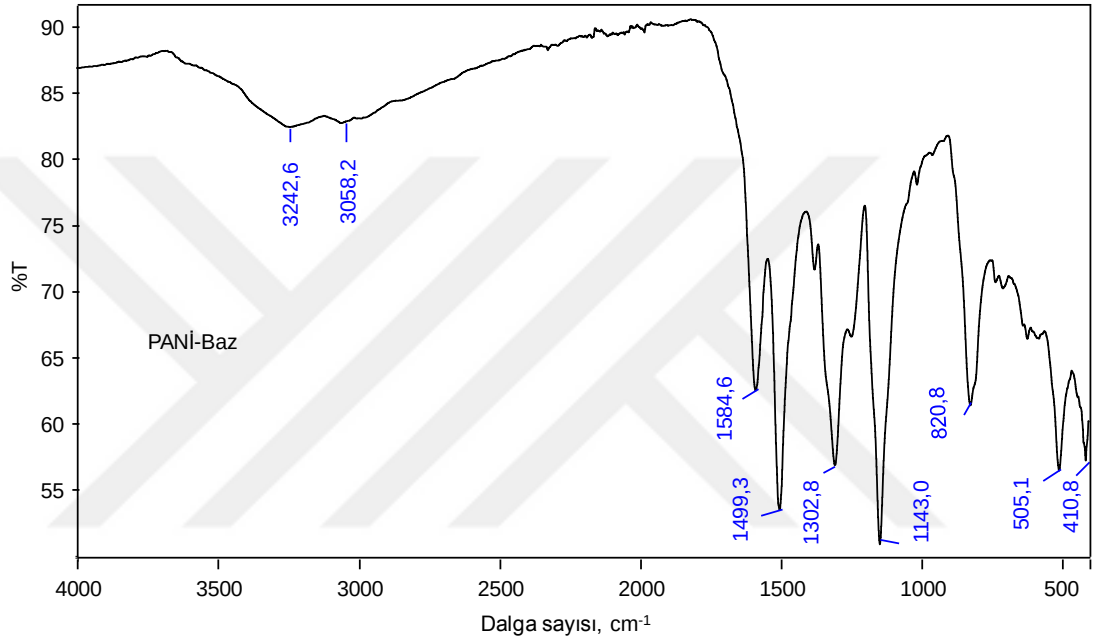
1618,4 cm⁻¹’deki pik N-H bükülmesine atfedilmiştir. 1600,1 ve 1497,2 cm⁻¹’deki pikler aromatik benzen halkasındaki C=C grubuna aittir.

1273,1 cm⁻¹’deki pik aromatik C-N germe titreşiminin olduğunu göstermiştir. 748,1 ve 690,0 cm⁻¹ numaralı pikler monosüstitüe aromatik C-H bükülme pikleri olarak belirlenmiştir (Li ve ark, 2022; Yu ve ark, 2010; Pan ve ark, 2019).



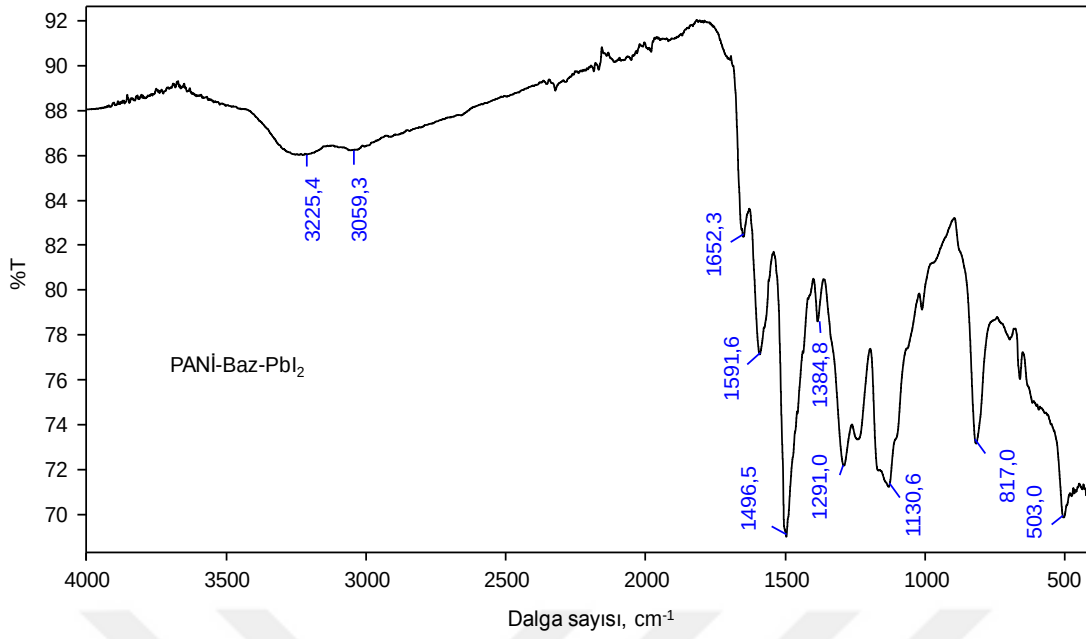
Şekil 4.6. Anilin monomerinin FT-IR spektrumu

PANİ polimer-baz spektrumunda, kuinoid C=C gerilmesine ait pik $1584,6\text{ cm}^{-1}$ 'da ve benzenoid C=C piki $1499,3\text{ cm}^{-1}$ 'de gözlenmiştir. $1302,8$ ve $1143,0\text{ cm}^{-1}$ 'deki pikler, benzenoid-kinoit-benzenoid zincirlerinin aromatik aminlerinin C-N gerilmelerini gösterir (Shen ve ark., 2018; Du ve ark., 2014; Fındık ve ark., 2014; Mıldan ve ark., 2015). Anilin polimerize edildiğinde, anilinın $3430,1$ ve $3353,5\text{ cm}^{-1}$ 'deki birincil -NH₂ pikleri, ikincil amin (>NH) pikleri olarak değişmiştir. İkincil aminlere ait bu pikin $3242,6\text{ cm}^{-1}$ 'da olduğu tespit edilmiştir. PANİ-Baz için para-disüstitüe aromatik C-H pikleri $820,8\text{ cm}^{-1}$ 'de gözlenmiştir.

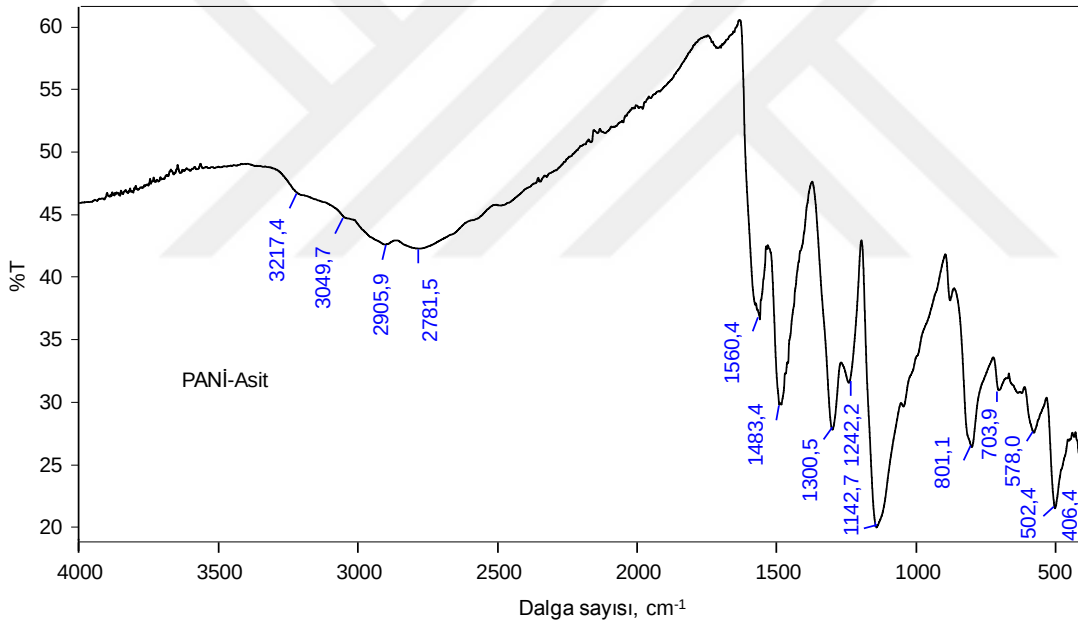


Şekil 4.7. PANİ-Baz polimerinin FT-IR spektrumu

PANİ-Baz polimerine PbI₂ ilave edildiğinde PANİ polimerinin $3242,6\text{ cm}^{-1}$ 'daki geniş sekonder amin piki $3225,4\text{ cm}^{-1}$ 'e ve $1302,8\text{ cm}^{-1}$ 'deki pik ise $1291,0\text{ cm}^{-1}$ 'a değişmiştir. $1652,3\text{ cm}^{-1}$ 'de yeni pik oluşmuştur.

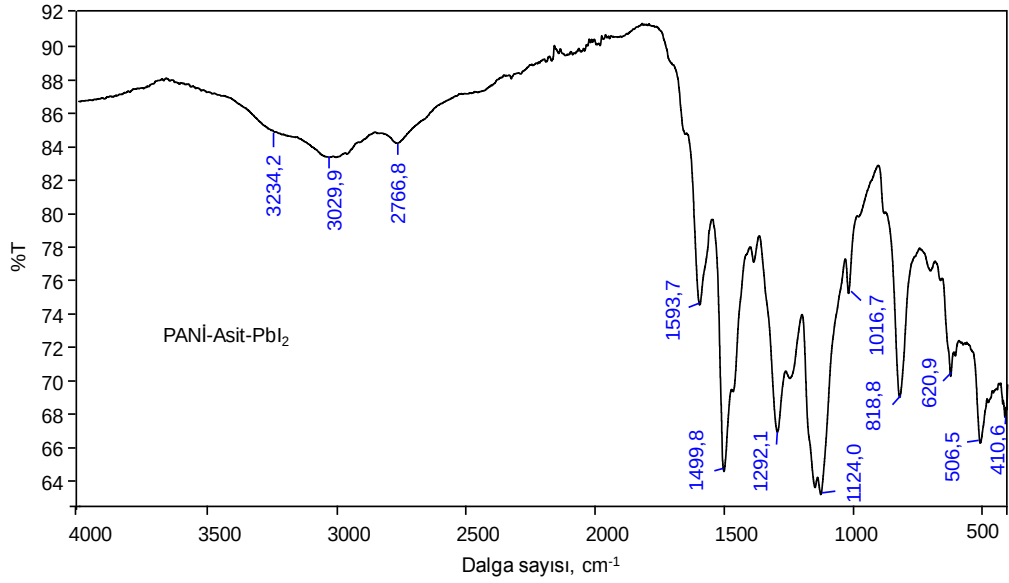


Şekil 4.8. PANİ-Baz-PbI₂ polimerinin FT-IR spektrumu.



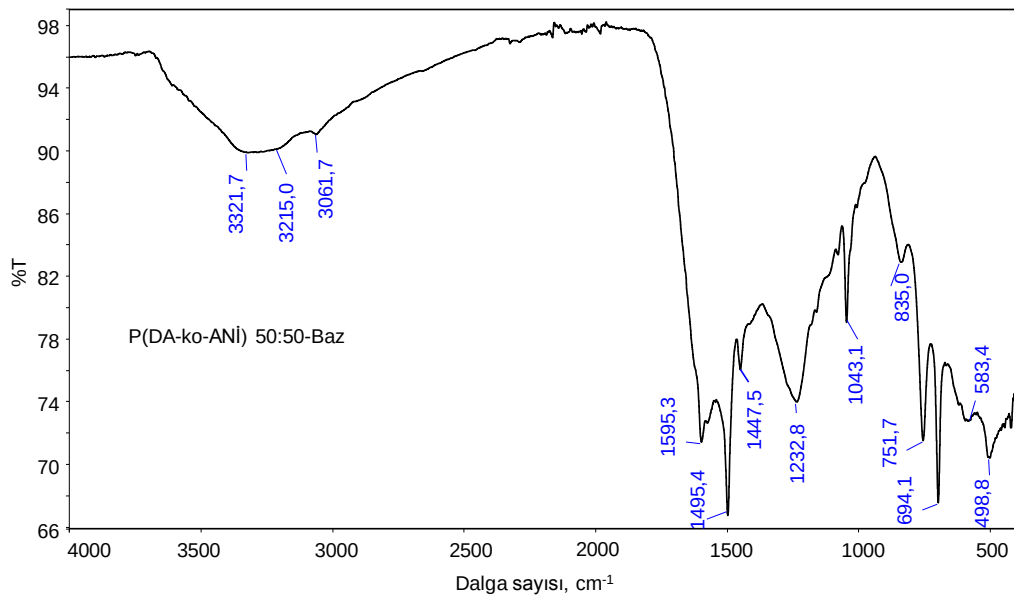
Şekil 4.9. PANİ-Asit polimerinin FT-IR spektrumu.

PANİ'ye asidik şartlarda PbI₂ ilave edildiğinde 1560,4 ve 1483,4 cm⁻¹'deki pikler 1593,7 ve 1499,8 cm⁻¹'e değişmiştir ve 1652 cm⁻¹'de omuz şeklinde bir pik oluşmuştur. Benzenoid – kuinoid yapısında değişme olduğu söylenebilir. Ayrıca 3200 cm⁻¹ civarındaki sekonder amin >N-H piklerinde de değişme gözlenmiştir.

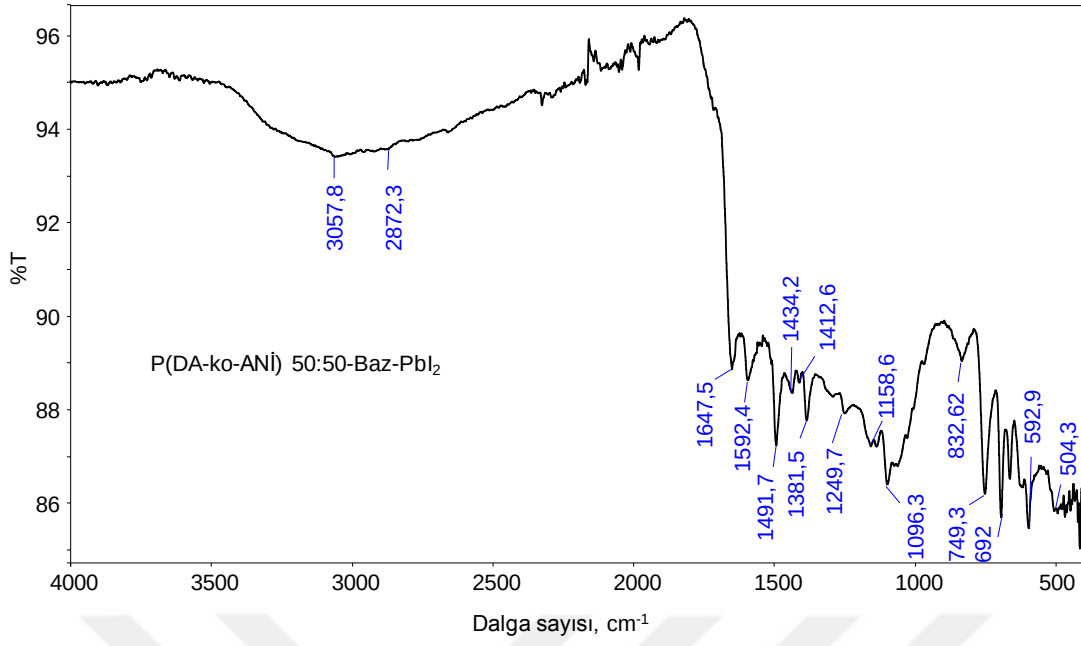


Şekil 4.10. PANİ-Asit-PbI₂ polimerinin FT-IR spektrumu.

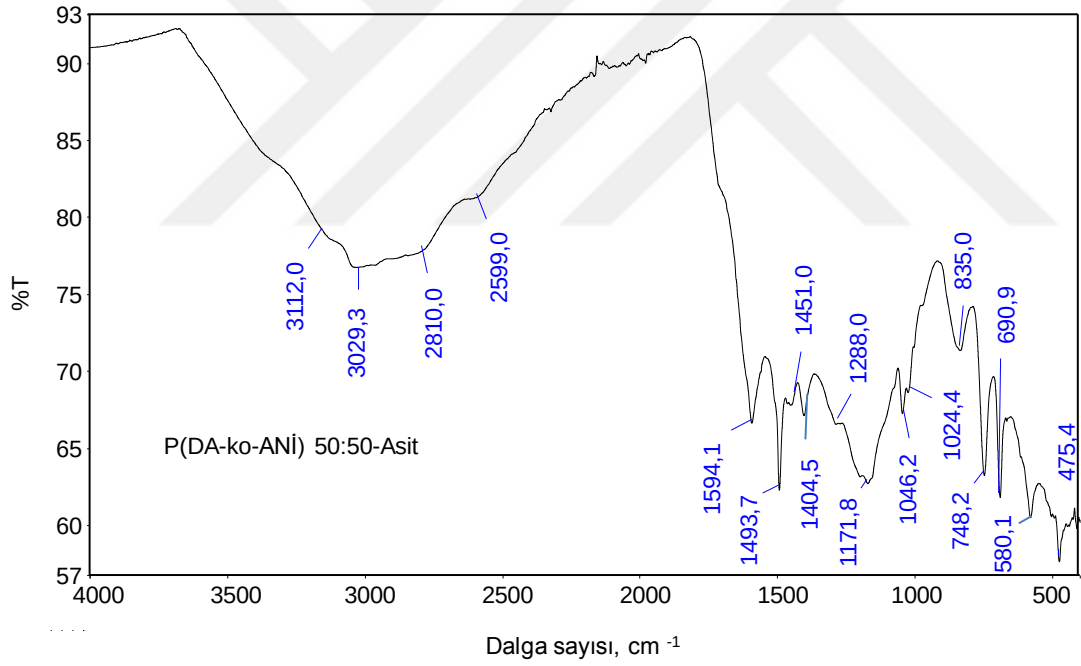
P(DA-ko-ANİ) 50:50-baz kopolimeri, P(DA-ko-ANİ) 50:50-baz-PbI₂ kopolimerinin P(DA-ko-ANİ) 50:50-Asit kopolimeri ve P(DA-ko-ANİ) 50:50-Asit-PbI₂ kopolimerinin FT-IR spektrumları Şekil 4.11-14’de verilmiştir. P(DA-ko-ANİ) 50:50 kopolimer spektrumunda, PANİ ve PDA polimerlerinin spesifik pikleri gözlenmiştir. P(DA-ko-ANİ) 50:50-baz kopolimerlerine PbI₂ ve asit katıldığında, 3200, 3300 ve 1400-1600 cm⁻¹’deki piklerde değişiklik gözlenmiştir. Asit katıldığında O ve N atomlarının protonlanmasından dolayı değişme olduğu söylenebilir. PbI₂ katıldığında piklerin değişmesi PbI₂’nin polimere O ve N atomları üzerinden bağlandığını göstermektedir.



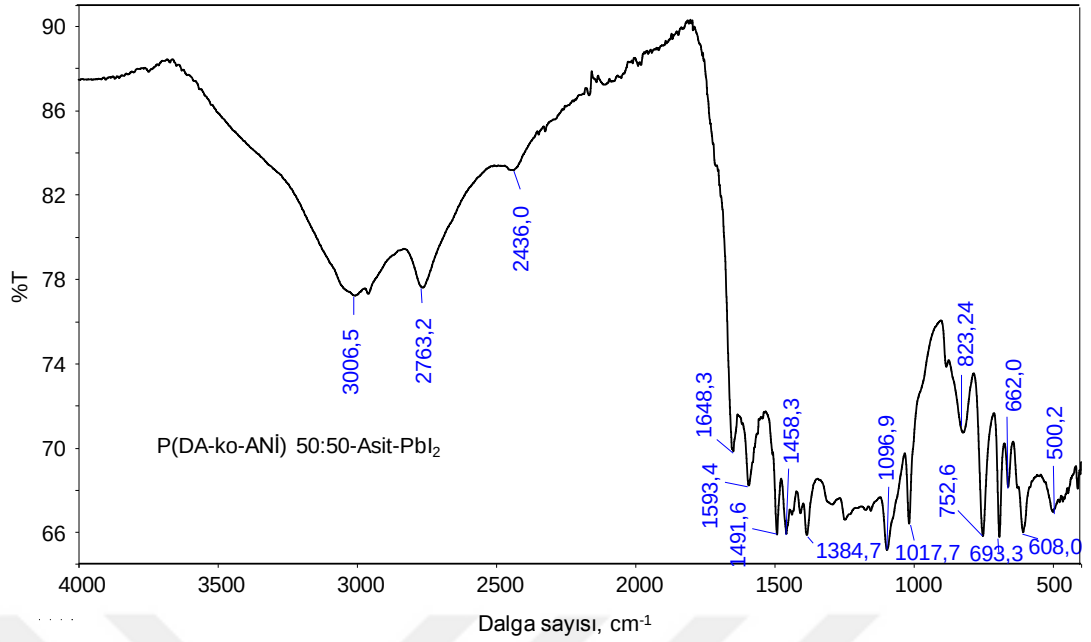
Şekil 4.11. P(DA-ko-ANİ) 50:50-Baz polimerinin FT-IR spektrumu.



Şekil 4.12. P(DA-ko-ANİ) 50:50-Baz- PbI₂ polimerinin FT-IR spektrumu.



Şekil 4.13. P(DA-ko-ANİ) 50:50-Asit polimerinin FT-IR spektrumu.

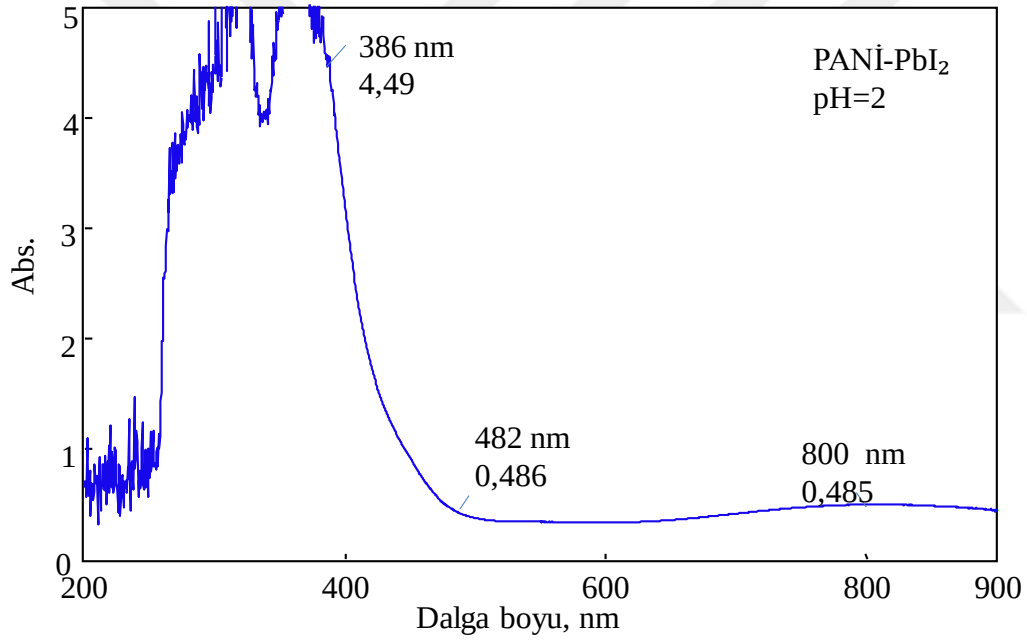
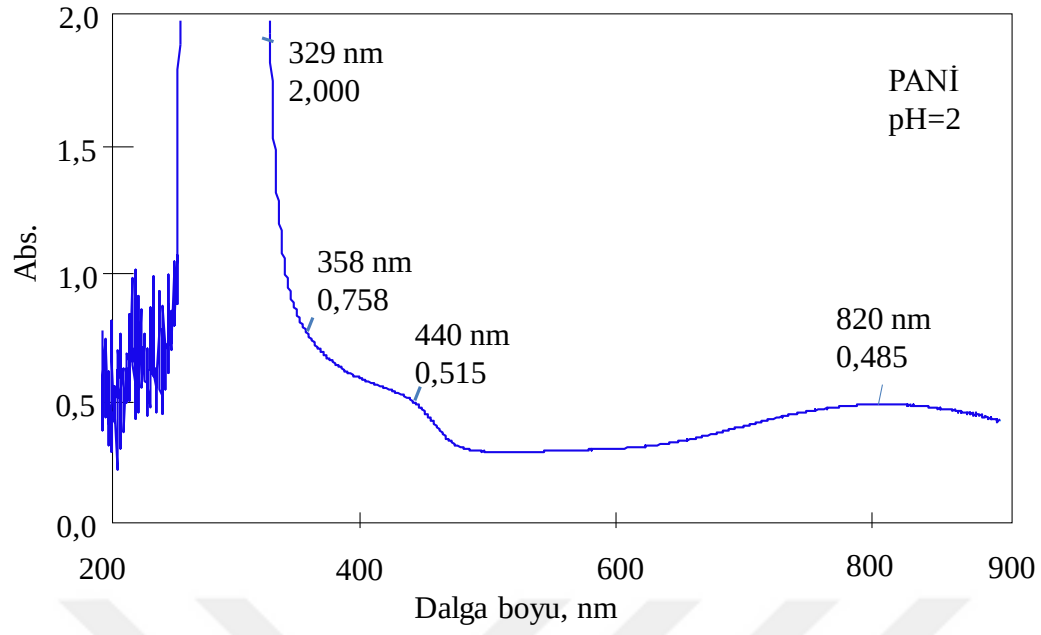


Şekil 4.14. P(DA-ko-ANI) 50:50-Asit- PbI₂ polimerinin FT-IR spektrumu.

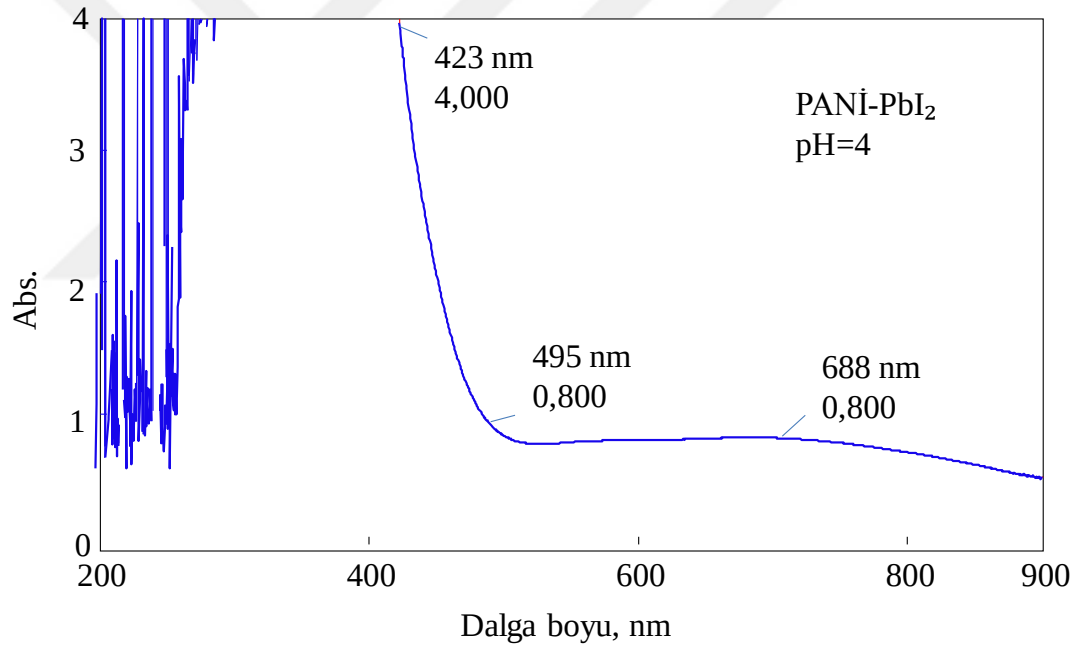
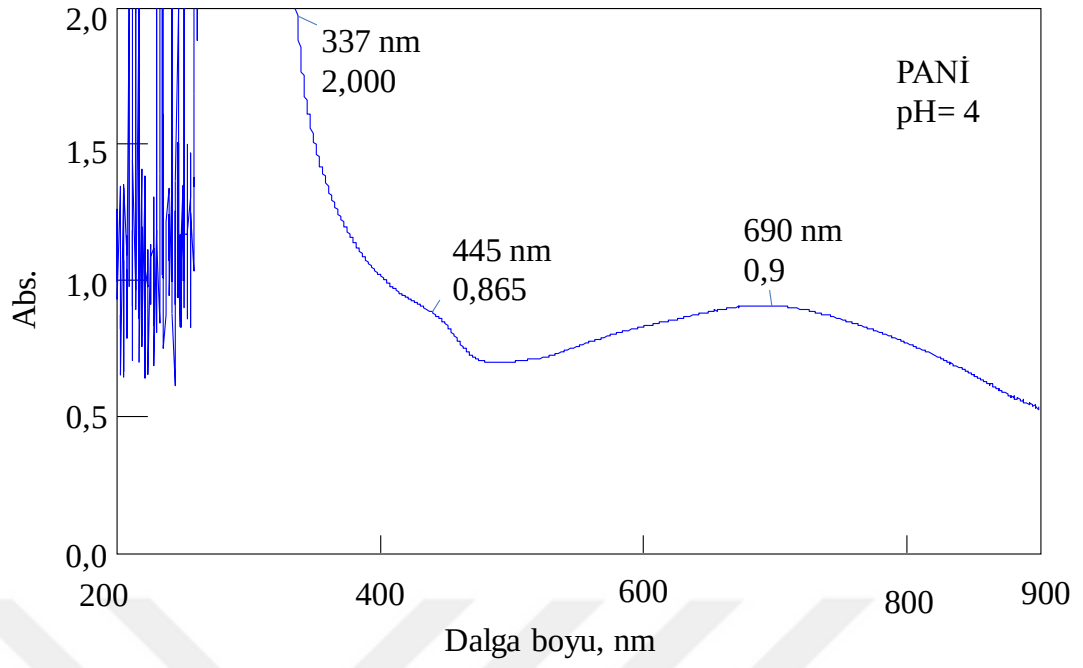
4.3. UV-Gör. Bölge Absorpsiyon Spektroskopisi

PANI ve PDA homo polimerleri ve P(DA-ko-ANI) 50:50 kopolimerleri 2, 4, 6, 8 ve 10 gibi farklı pH değerlerinde NMP çözücüsünde çözölmüş ve ardından UV-gör. bölge absorpsiyon spektrumları 200-900 nm dalga boyu aralığında ölçölmüştür.

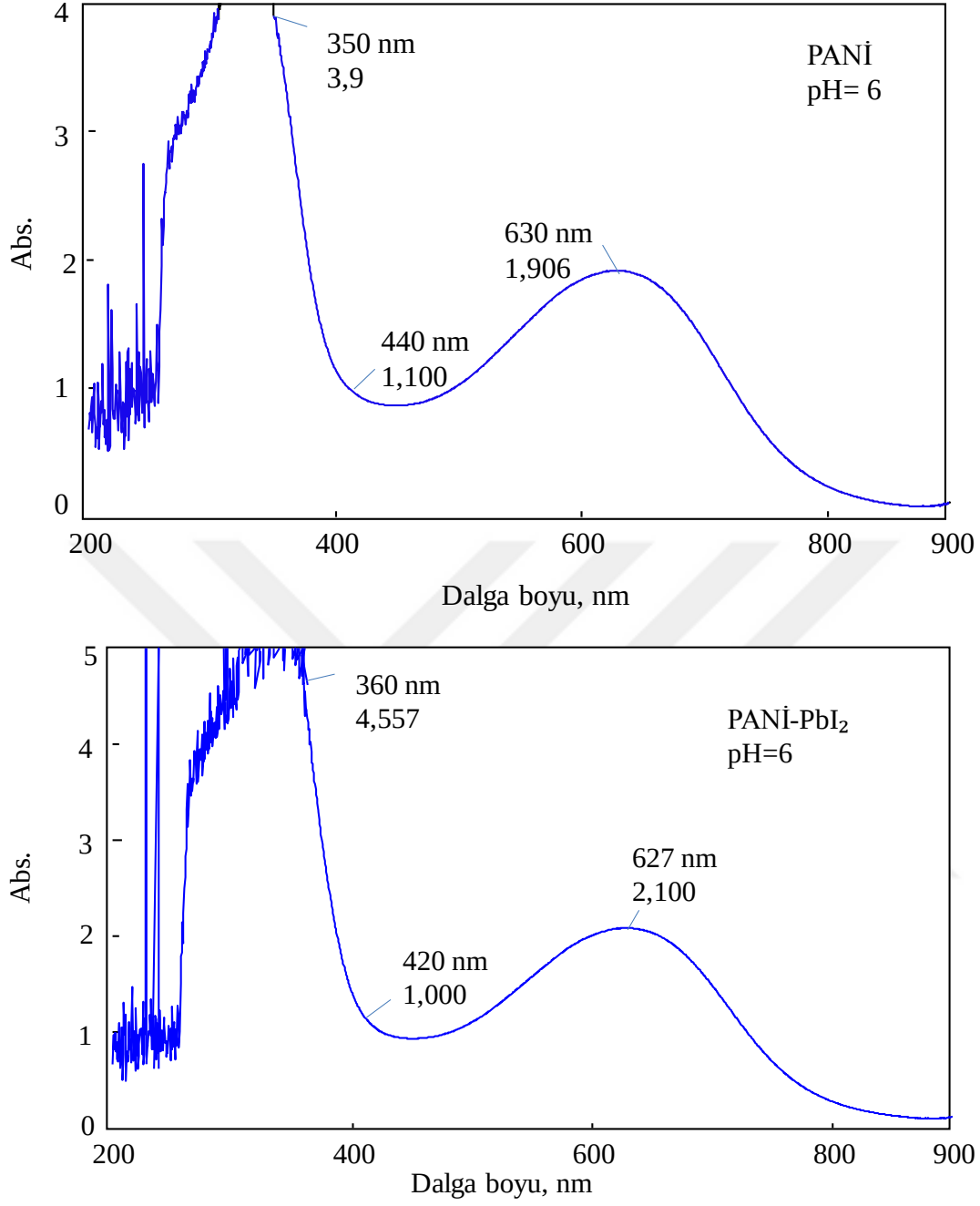
PANI ve PbI₂ doplu PANI polimerinin pH= 2, 4, 6, 8 ve 10'daki UV-gör. bölge absorpsiyon spektrumları Şekil 4.15-19'da verilmiştir. PANI'nin UV-gör. bölge absorpsiyon spektrumunda, benzenoid gruplarının π - π^* geçişi için yaklaşık 260-330 nm dalga boylarında (B-bandı), C-N gruplarının n- π^* geçişi için yaklaşık 360-460 nm dalga boylarında (B-bandı) ve kuinoid birimlerinin polaron/bipolaron geçişleri için yaklaşık 500-900 nm dalga boylarında (Q-bandı) önemli üç karakteristik absorpsiyon bandı gözlenmiştir (Rohom ve ark. 2014; Vivekanandan ve ark. 2014; Swaruparani ve ark. 2010). pH=2-8 aralığında PbI₂ doplanmış anilin absorpsiyonunda görünür bölgeye doğru kayma olduğu ve absorpsiyon şiddetinde artma olduğu gözlenmiştir.



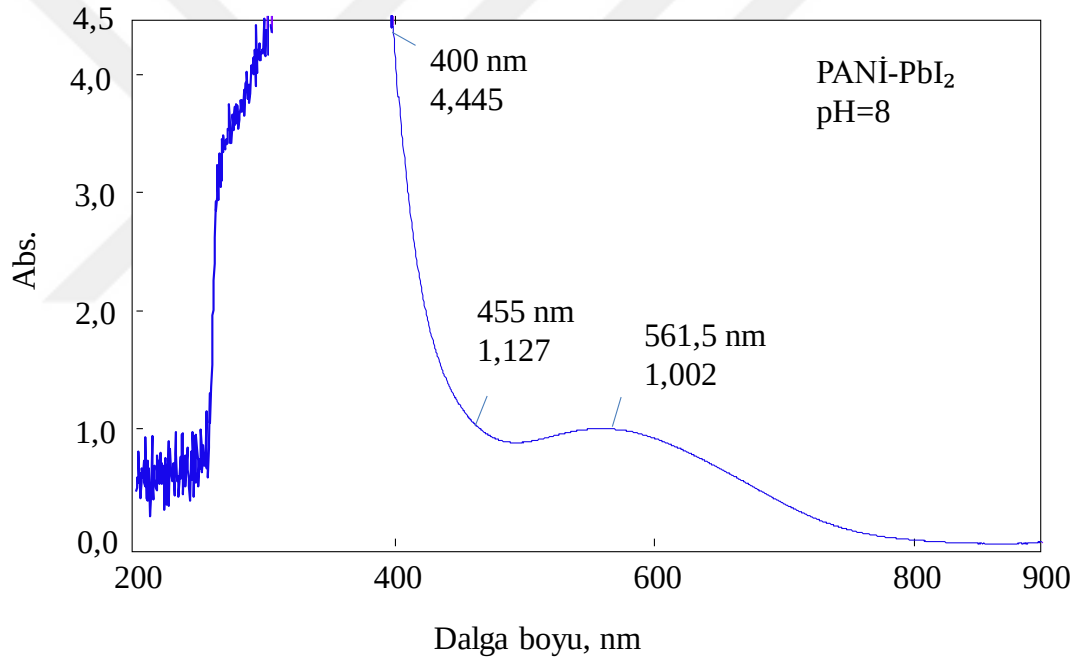
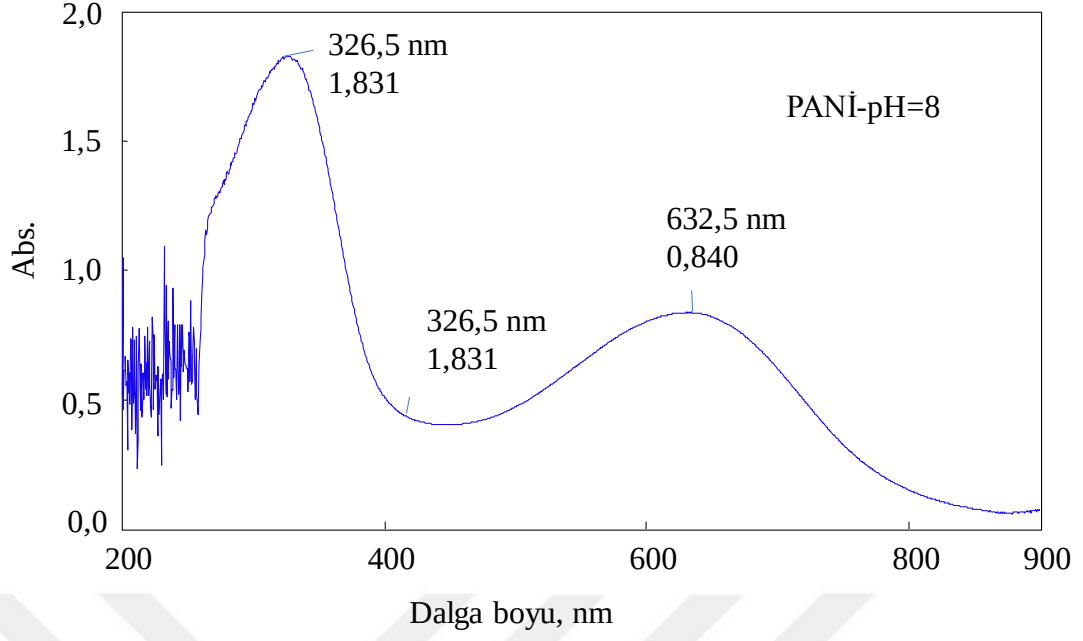
Şekil 4.15. PANİ ve PANİ-PbI₂ polimerlerinin pH=2’deki UV-Gör. bölge absorpsiyon spektrumları.



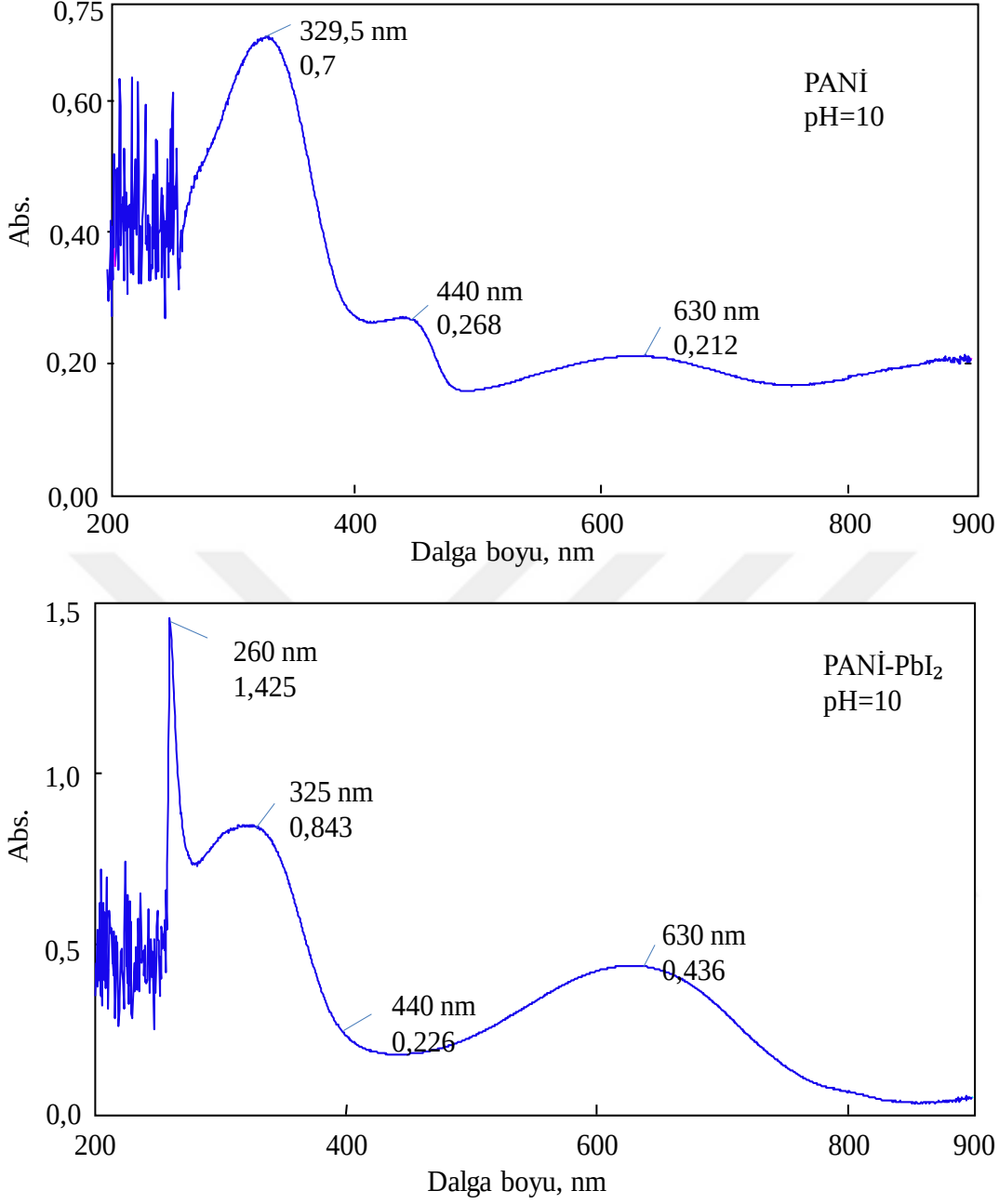
Şekil 4.16. PANİ ve PANİ-PbI₂ polimerlerinin pH=4'deki UV-Gör. bölge absorpsiyon spektrumları.



Şekil 4.17. PANİ ve PANİ-PbI₂ polimerlerinin pH=6'daki UV-Gör. bölge absorpsiyon spektrumları.



Şekil 4.18. PANİ ve PANİ-PbI₂ polimerlerinin pH=8'deki UV-Gör. bölge absorpsiyon spektrumları.

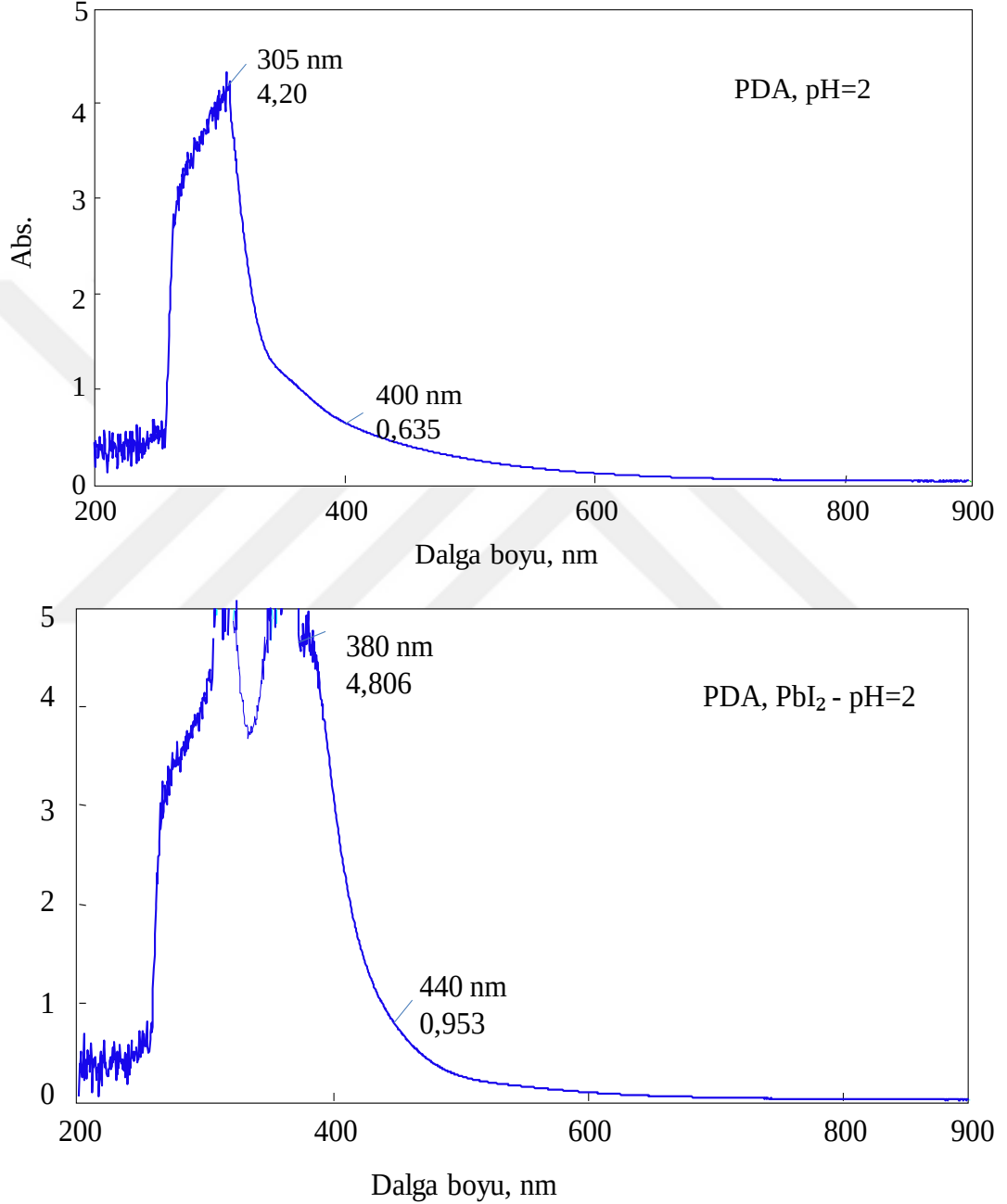


Şekil 4.19. PANİ ve PANİ-PbI₂ polimerlerinin pH 10'daki UV-Gör. bölge absorpsiyon spektrumları.

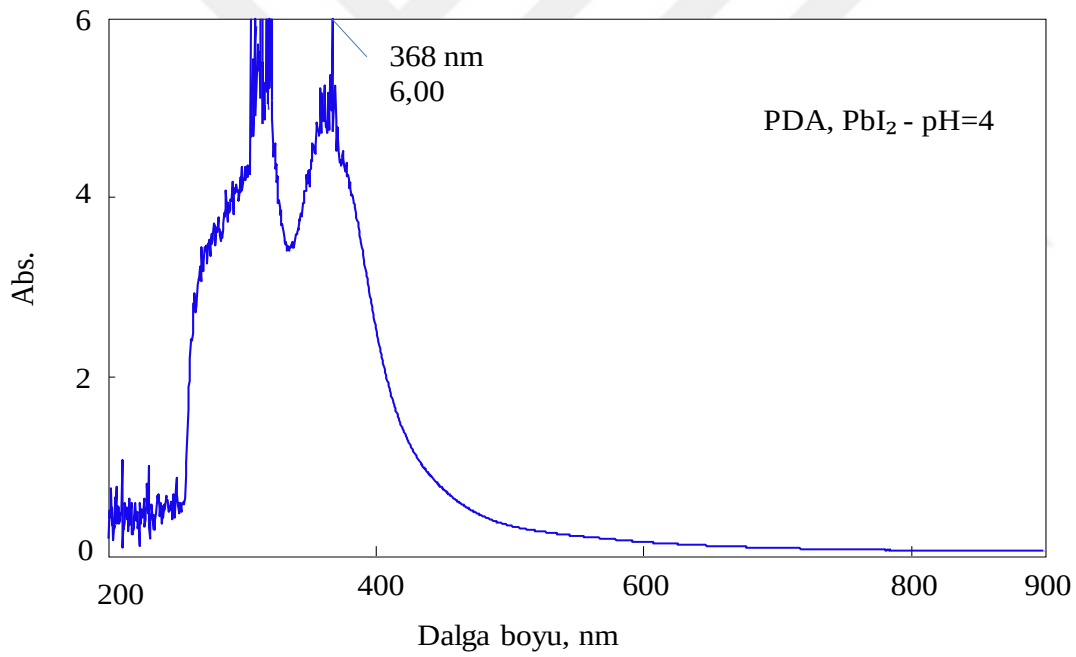
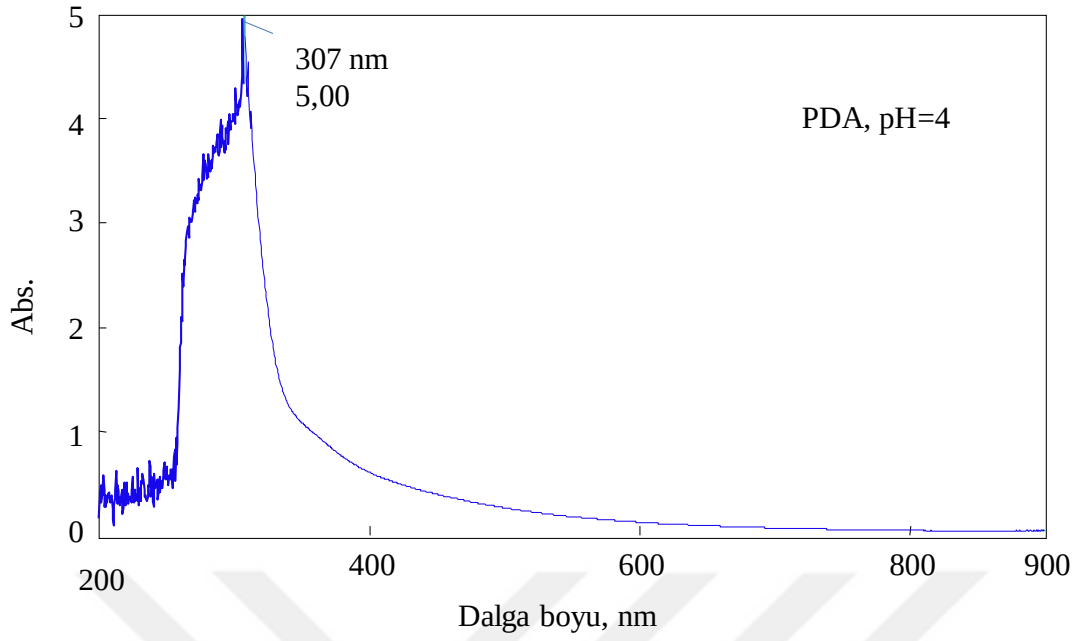
4.3.1. PDA Polimeri

PDA ve PbI₂ doplu PDA polimerinin pH= 2, 4, 6, 8 ve 10'daki UV-gör. bölge absorpsiyon spektrumları Şekil 4.20-24'de verilmiştir. PDA polimerinin pH=2-10 aralığında absorpsiyon bantlarının maksimumları 305-309 nm dalga boylarında olmak üzere 600-800 nm dalga boylarına kadar absorpsiyon yaptığı görülmüştür. Asitlik değiştiğinde polidopamin polimerinin UV-gör. bölge absorpsiyon spektrumunda fazla bir değişim olmadığı gözlenmiştir.

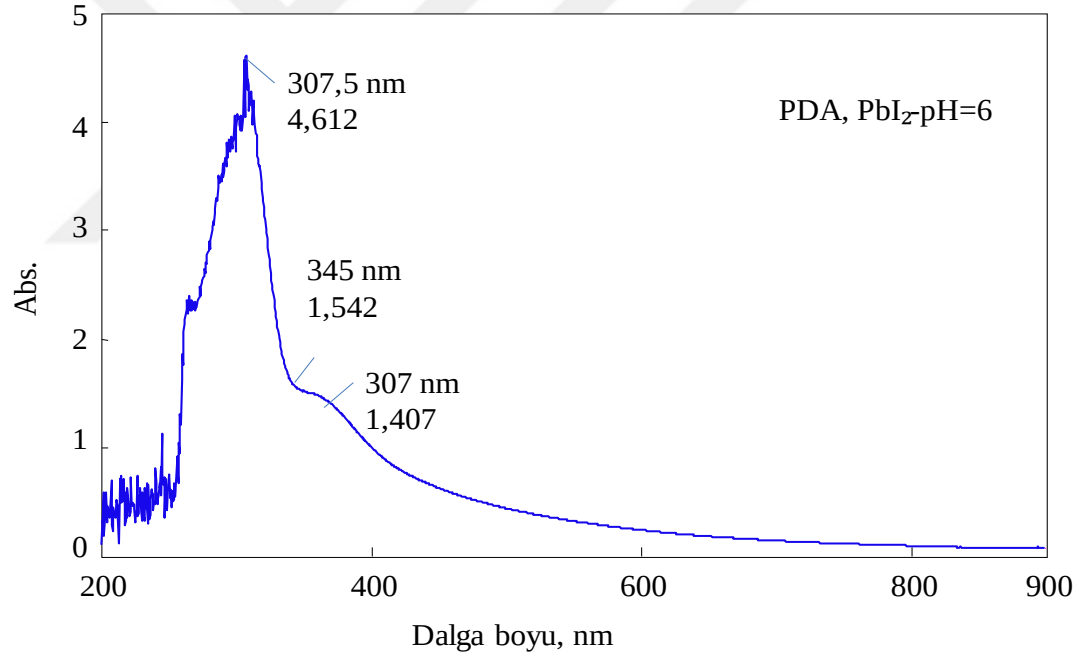
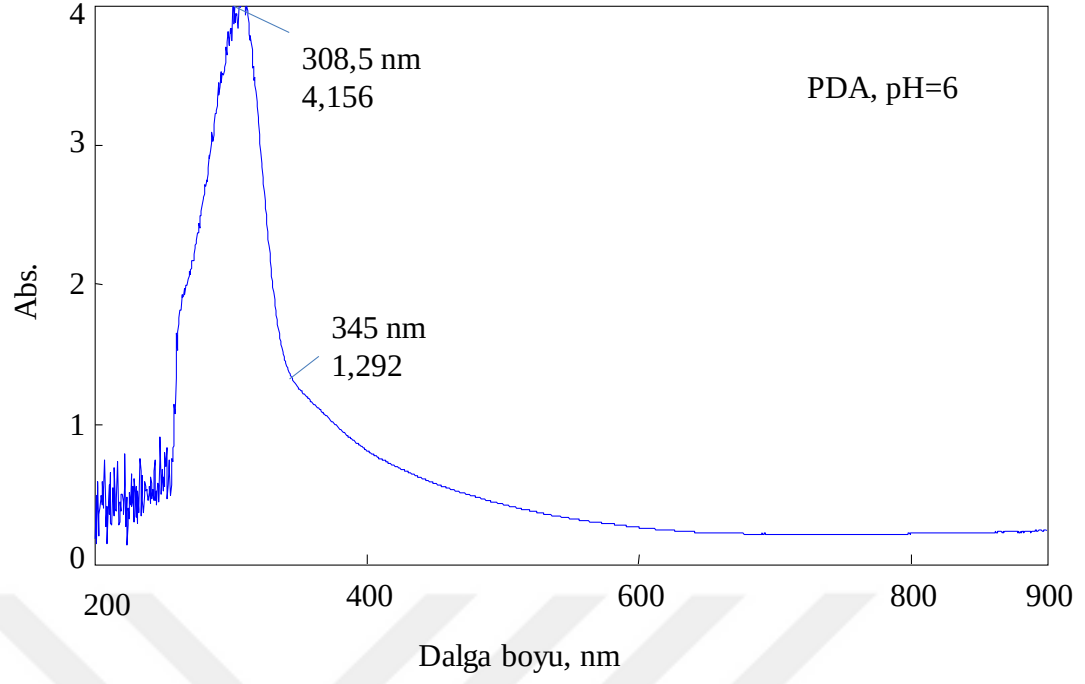
Elde edilen sonuçlara göre pH=2 ve 4'te PbI₂ katılmasının etkili olduğu görülmektedir. PDA polimeri; pH=2'de 305 nm dalga boyunda absorpsiyon yaparken PbI₂ katıldığında 380 nm'de absorpsiyon yapan bir yeni bir pik görülmektedir. Ayrıca pH=2'de 400 nm dalga boyunda absorpsiyon şiddeti 0,635 iken PbI₂ katıldığında aynı bölgede hem dalga boyu hem de absorpsiyon şiddetinde artış olduğu gözlenmiştir.



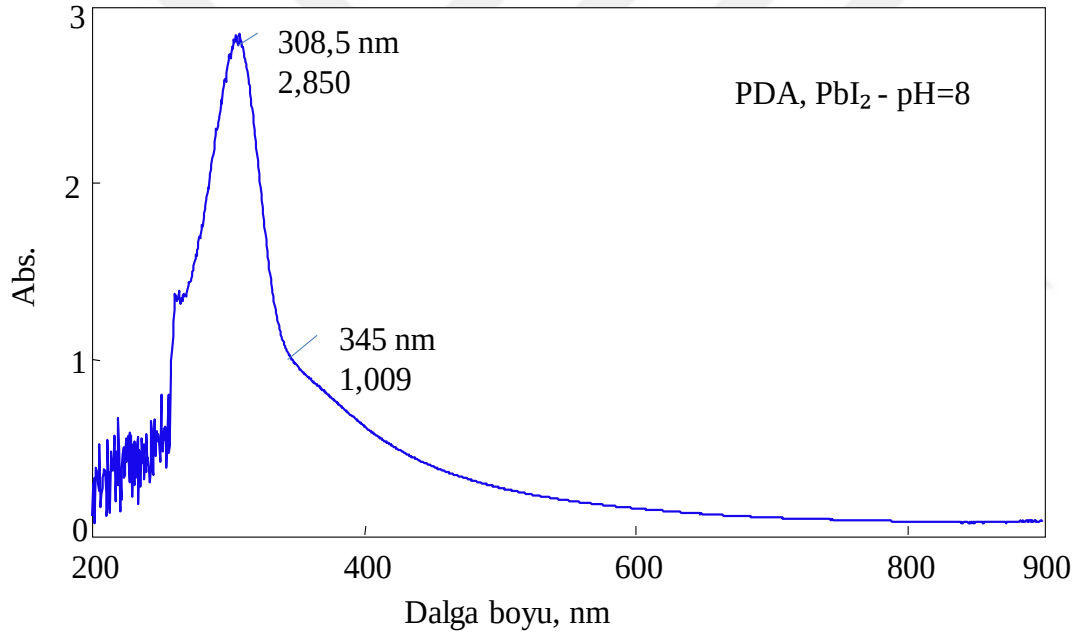
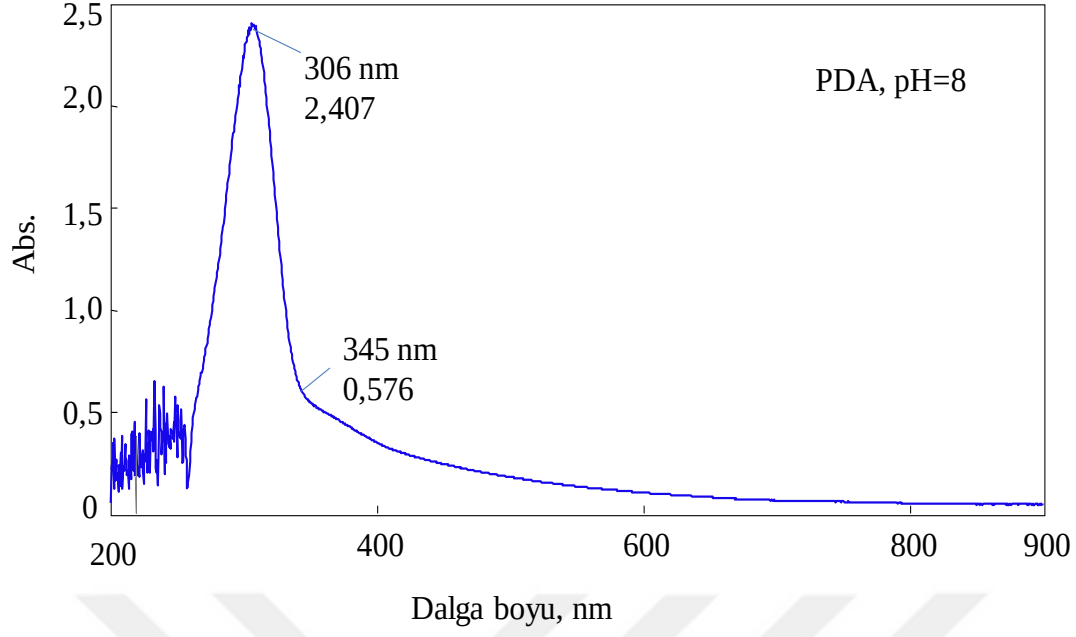
Şekil 4.20. PDA ve PDA-PbI₂ polimerlerinin pH=2'deki UV-gör. bölge absorpsiyon spektrumları.



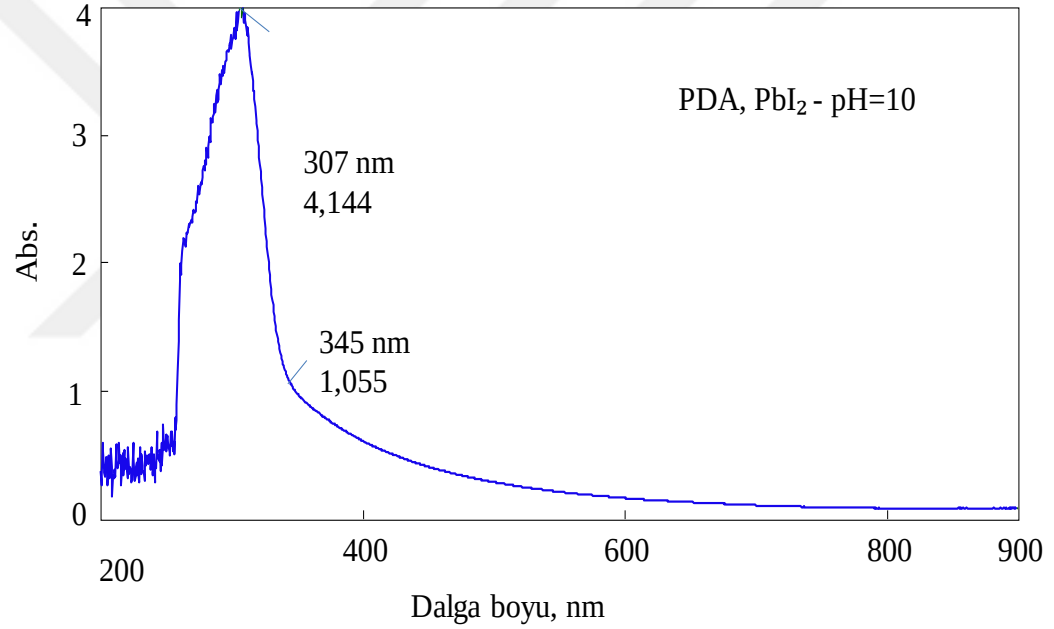
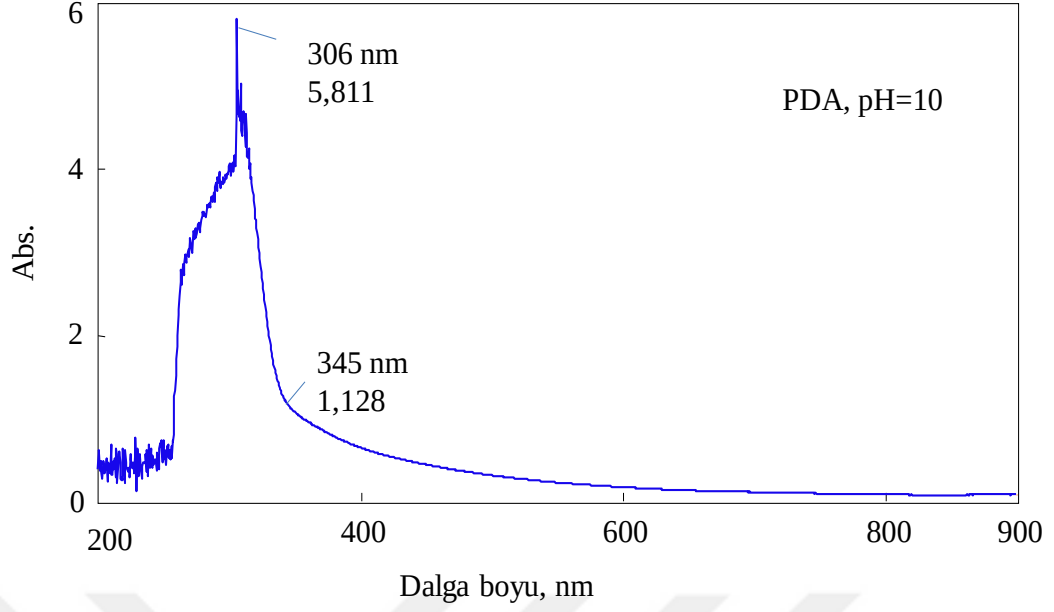
Şekil 4.21. PDA ve PDA-PbI₂ polimerlerinin pH=4'deki UV-gör. bölge absorpsiyon spektrumları.



Şekil 4.22. PDA ve PDA-PbI₂ polimerlerinin pH=6'daki UV-Gör. bölge absorpsiyon spektrumları.



Şekil 4.23. PDA ve PDA-PbI₂ polimerlerinin pH=8'deki UV-Gör. bölge absorpsiyon spektrumları.



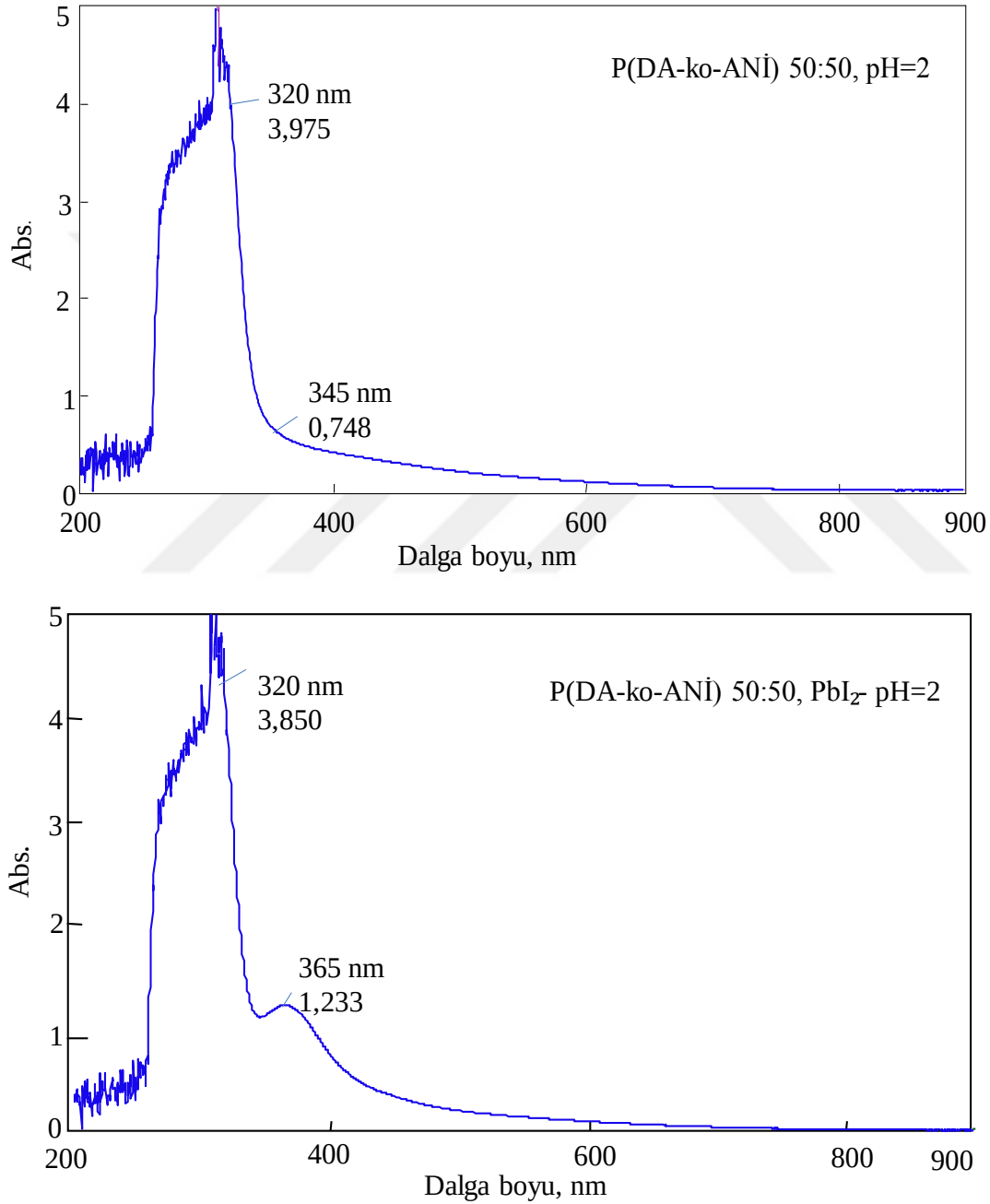
Şekil 4.24. PDA ve PDA-PbI₂ polimerlerinin pH=10'daki UV-Gör. bölge absorpsiyon spektrumları.

4.3.2. P(DA-ko-ANİ) 50:50 kopolimeri

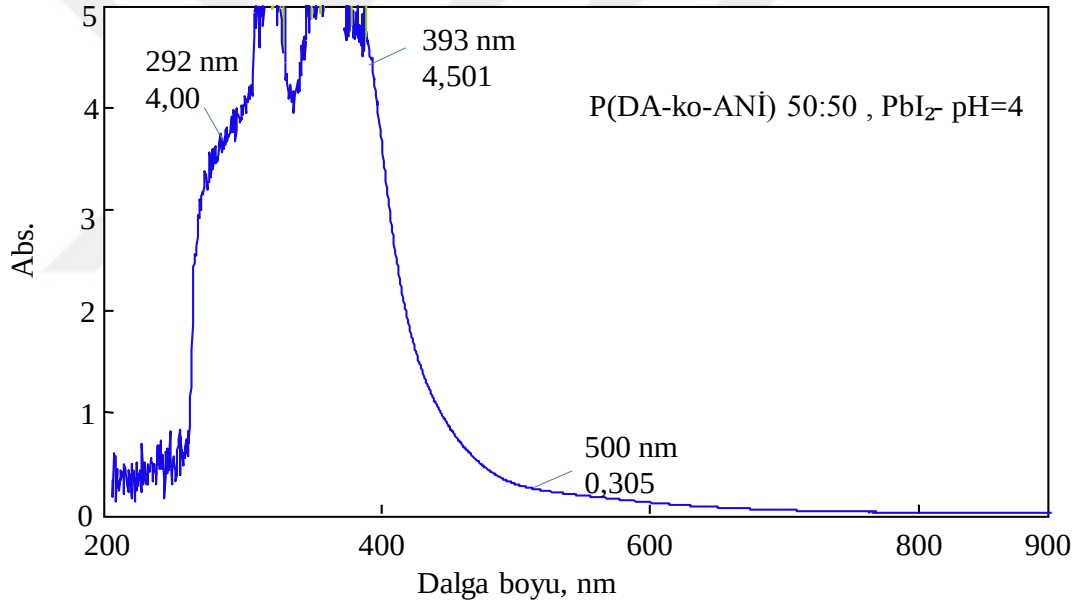
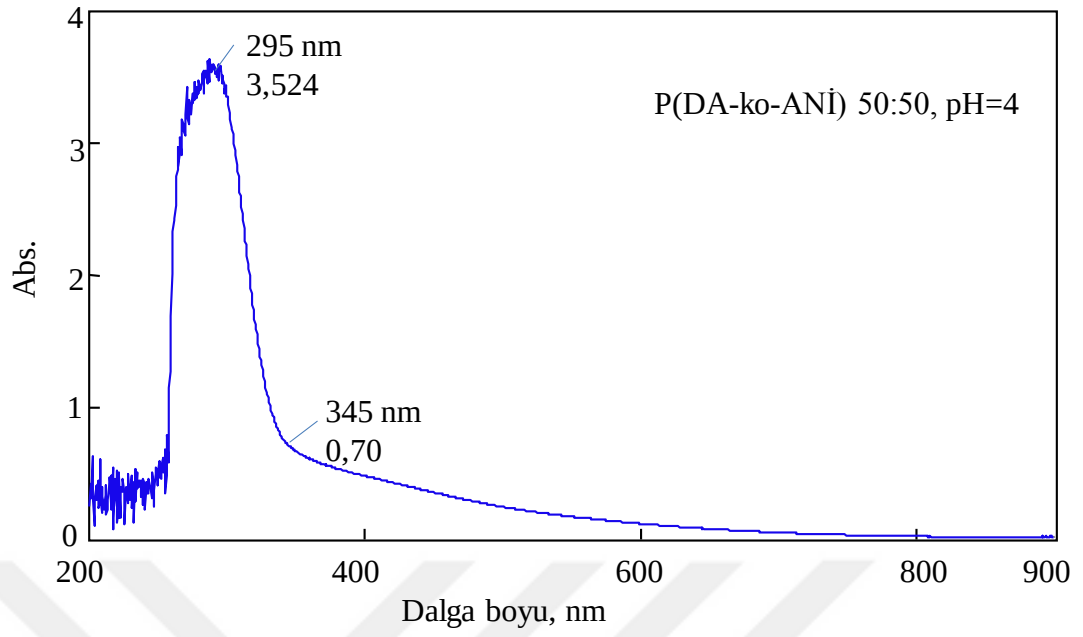
P(DA-ko-ANİ) 50:50 ve PbI₂ doplu P(DA-ko-ANİ) 50:50 kopolimerlerinin pH=2, 4, 6, 8 ve 10'da UV-gör. bölge absorpsiyon spektrumları Şekil 4.25-29'da verilmiştir.

P(DA-ko-ANİ) 50:50 kopolimeri pH= 2'de 320 nm'de absorpsiyon vermiştir. pH=4'de 295 nm dalga boyunda absorpsiyon verirken PbI₂ ilave edildiğinde 393 nm dalga boyuna kaymıştır. pH= 6'da PbI₂ ilave edildiğinde ise 305 nm dalga boyundaki pik 365 nm dalga boyuna kaymıştır. pH=2, 8 ve 10'da PbI₂ ilave edildiğinde absorpsiyon dalga boylarında önemli bir değişim gözlenmemiştir.

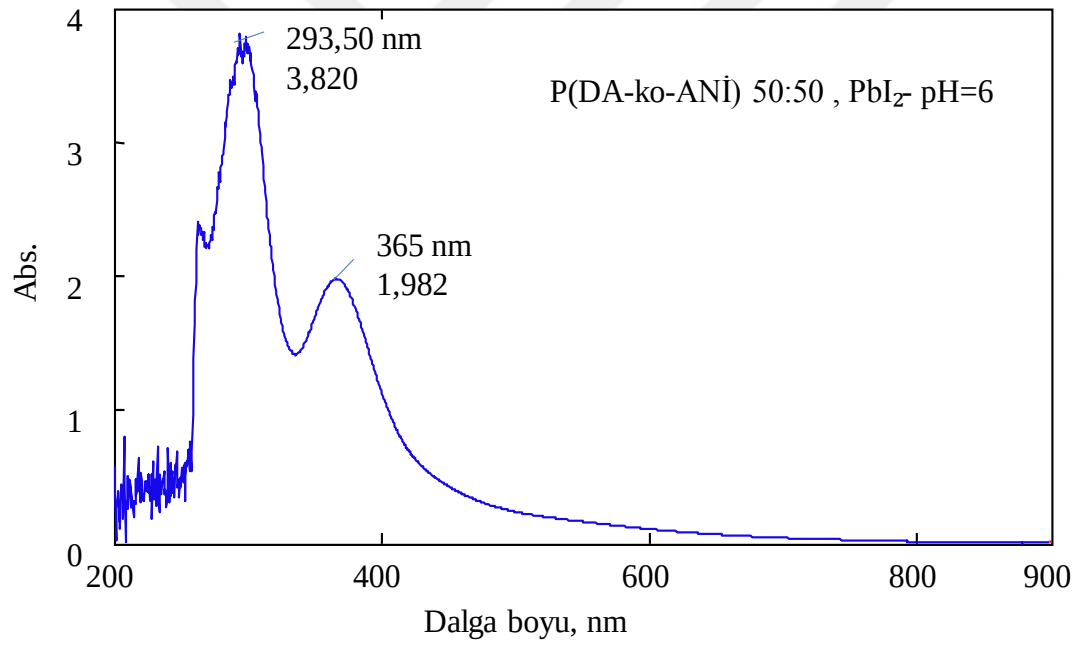
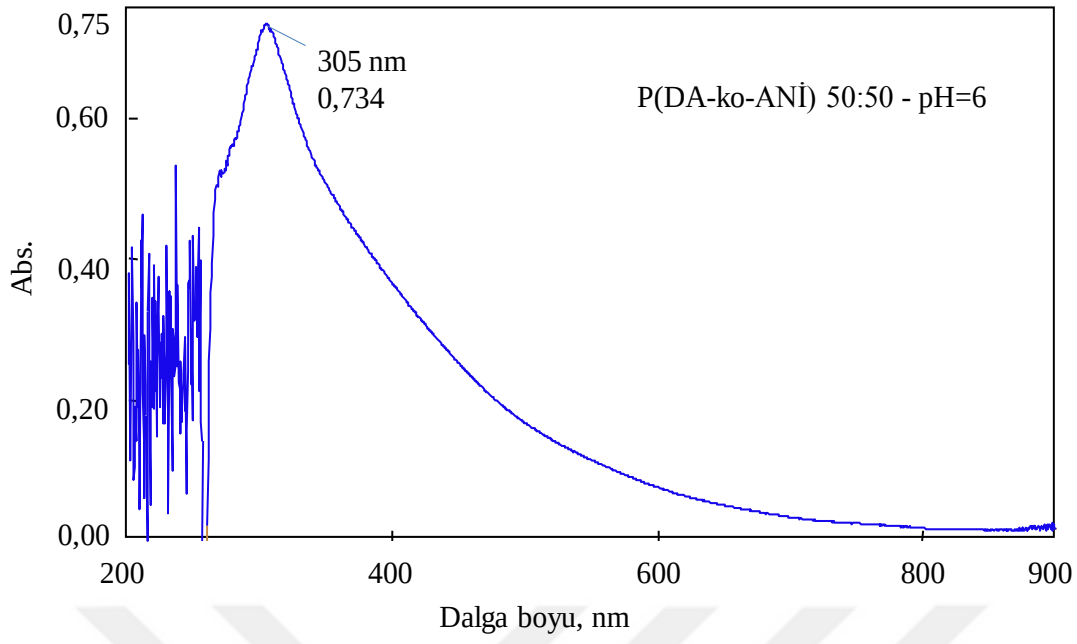
P(DA-ko-ANİ) 50:50 kopolimerinde pH=4 ve 6' da PbI₂ doplanması absorpsiyonu daha yüksek dalga boyuna kaydırıp, absorbans şiddetini arttırdığından daha geniş spektrumda ışığı absorplamasını sağladığı için etkili olduğu görülmüştür. Sentezlenen kopolimerlerde 600 nm civarı görülen polianilin polimerinde gözlenebilen kinoid bandı gözlenmemiştir. Bu da P(DA-ko-ANİ) kopolimerinde kinoid yapısının oluşmadığını göstermektedir.



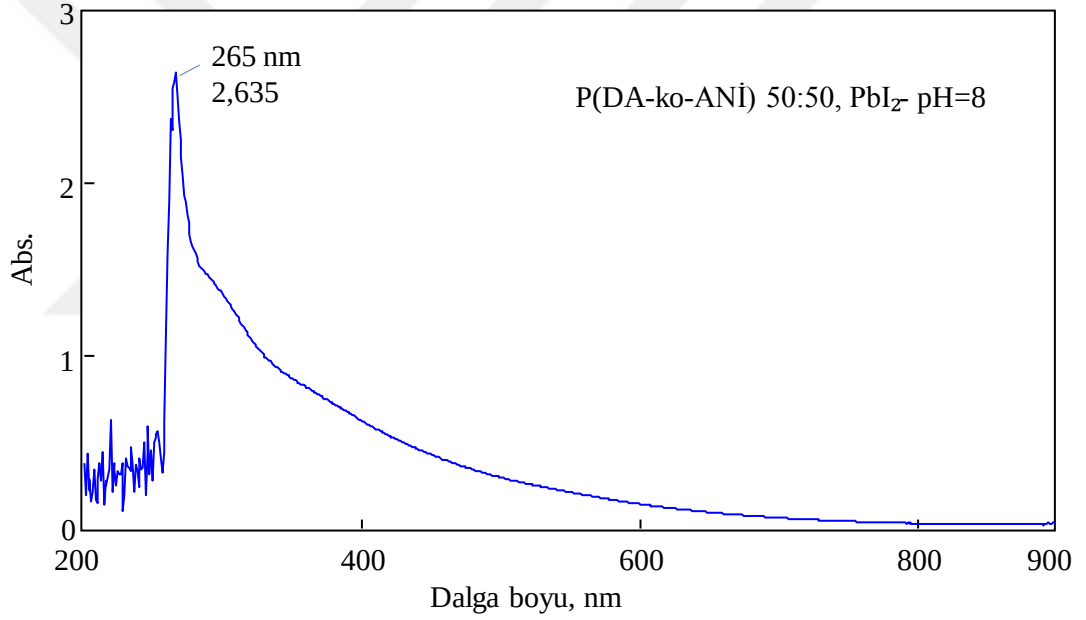
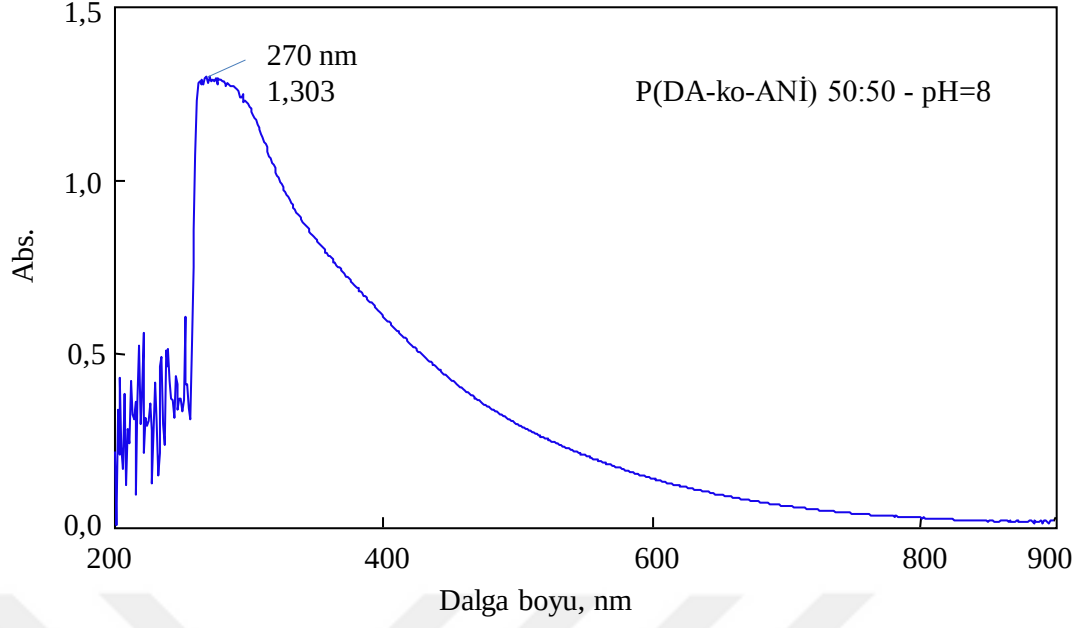
Şekil 4.25. P(DA-ko-ANİ) 50:50 ve P(DA-ko-ANİ) 50:50- PbI₂ polimerlerinin pH=2'deki UV-Gör. bölge absorpsiyon spektrumları.



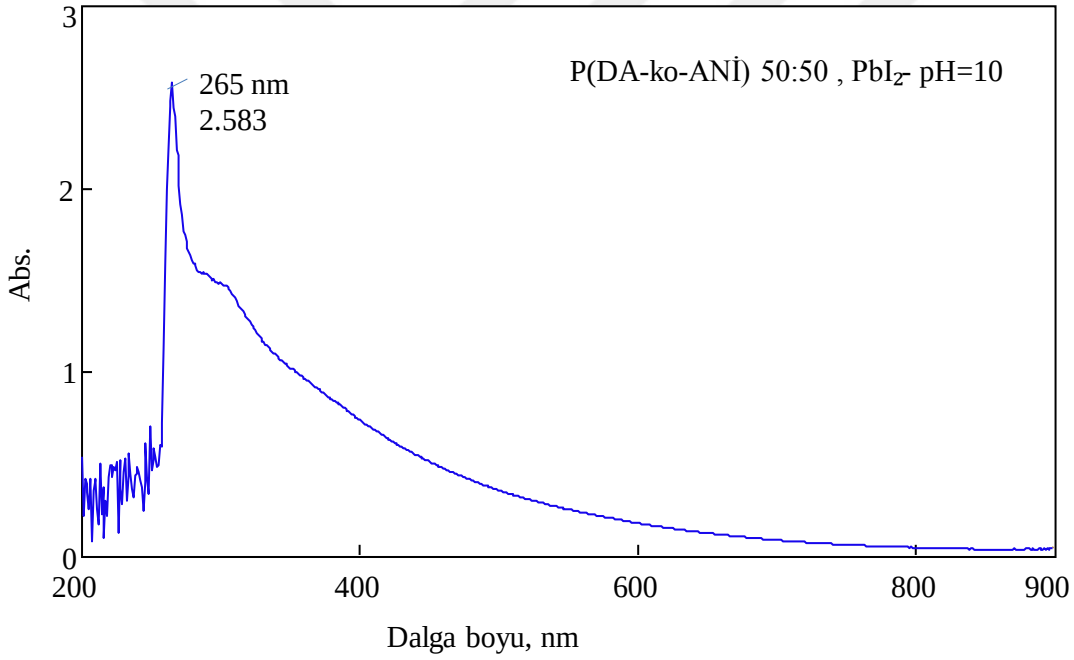
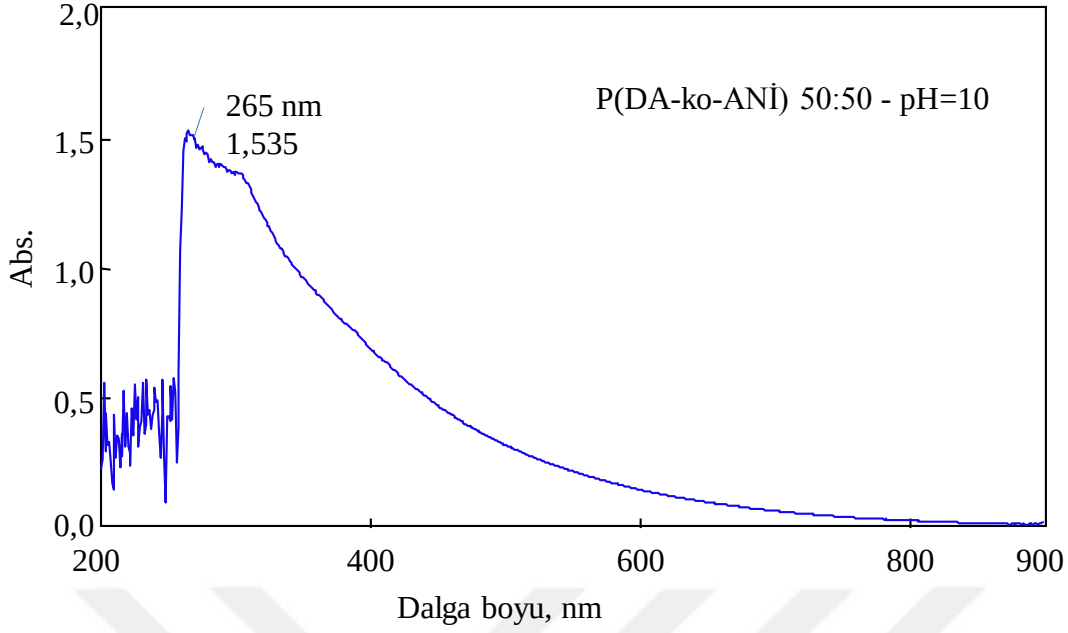
Şekil 4.26. P(DA-ko-ANI) 50:50 ve P(DA-ko-ANI) 50:50- PbI₂ polimerlerinin pH=4'deki UV-Gör. bölge absorpsiyon spektrumları.



Şekil 4.27. P(DA-ko-ANI) 50:50 ve P(DA-ko-ANI) 50:50- PbI₂ polimerlerinin pH=6'daki UV-Gör. bölge absorpsiyon spektrumları.



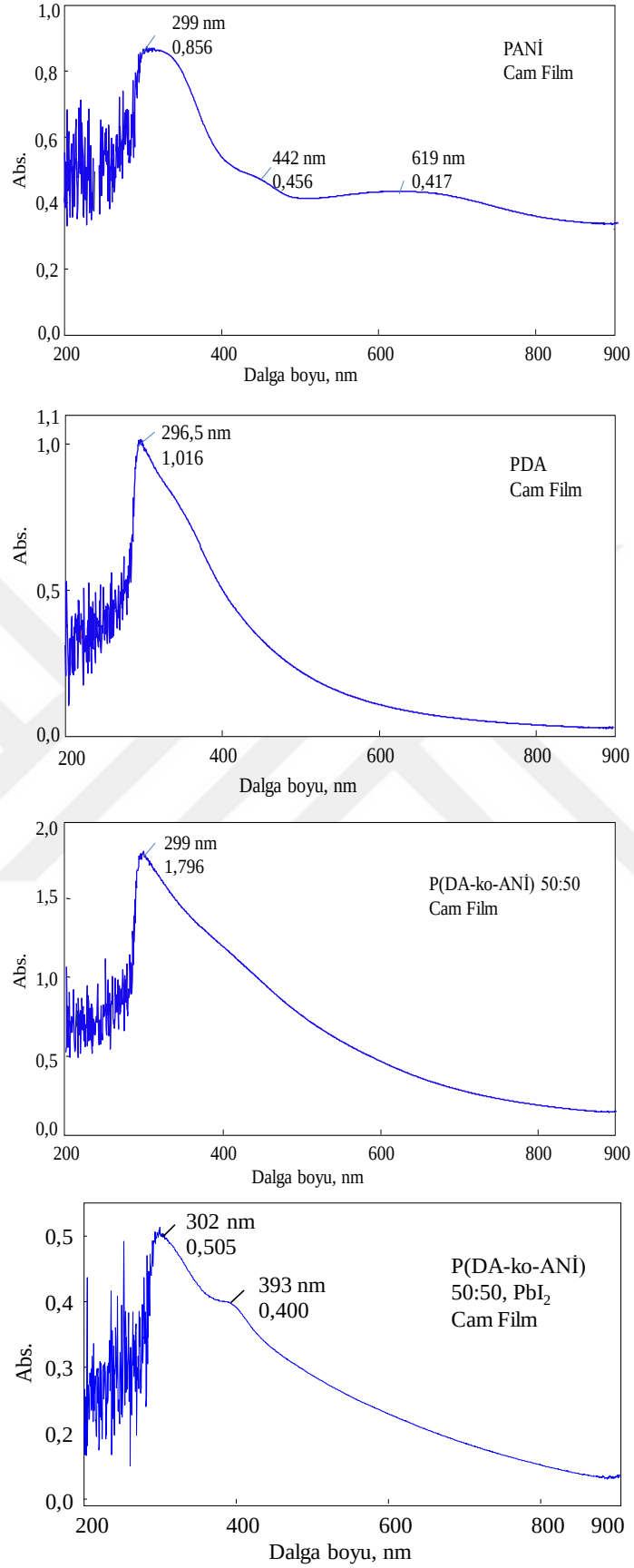
Şekil 4.28. P(DA-ko-ANI) 50:50 ve P(DA-ko-ANI) 50:50- PbI₂ polimerlerinin pH=8'deki UV-Gör. bölge absorpsiyon spektrumları.



Şekil 4.29. P(DA-ko-ANI) 50:50 ve P(DA-ko-ANI) 50:50- PbI₂ polimerlerinin pH=10'daki UV-Gör. bölge absorpsiyon spektrumları.

4.4. Polimer Filmlerin UV-Gör. Bölge Absorpsiyon Spektrumları

Polimerlerin cam üzerindeki filmlerini hazırlamak için; NMP içinde 0,005 g polimer çözülmüş ve belli hacimlerde 1x2 cm²'lik cam yüzeyler üzerine dökülmüştür. Çözücü uzaklaştırıldıktan sonra hazırlanan cam filmle UV-gör. bölge absorpsiyon ölçümleri yapılmıştır. Cam üzerinde hazırlanan polimer filmlerin UV-Gör. bölge absorpsiyon spektrumları Şekil 4.30'da verilmiştir.



Şekil 4.30. PANİ, PDA, P(DA-ko-ANİ) 50:50 ve P(DA-ko-ANİ) 50:50-PbI₂ polimerlerinin cam üzerinde polimer filmlerinin UV-Gör. bölge absorpsiyon spektrumları.

4.5. Polimer Çözeltilerinin Bant Aralığı Enerjileri

Absorpsiyon spektrumu verileri kullanılarak, PANİ, PDA ve P(DA-ko-PANİ) polimerlerinin ve PbI₂ katkılı polimerlerin, Tauc model denklemleri (4.1-3) kullanılarak direk ve indirek geçişli optik bant aralığı enerjileri (E_g), hesaplanmıştır (Mammad ve ark. 2024). Tauc modelinde n, olası elektronik geçişlerin türünü gösterir. Doğrudan izinli geçiş için n değeri 1/2, dolaylı izinli geçiş için 2, doğrudan yasak geçiş için 3/2 ve dolaylı yasak geçiş için 3'tür. (Sangiorgi ve ark. 2017).

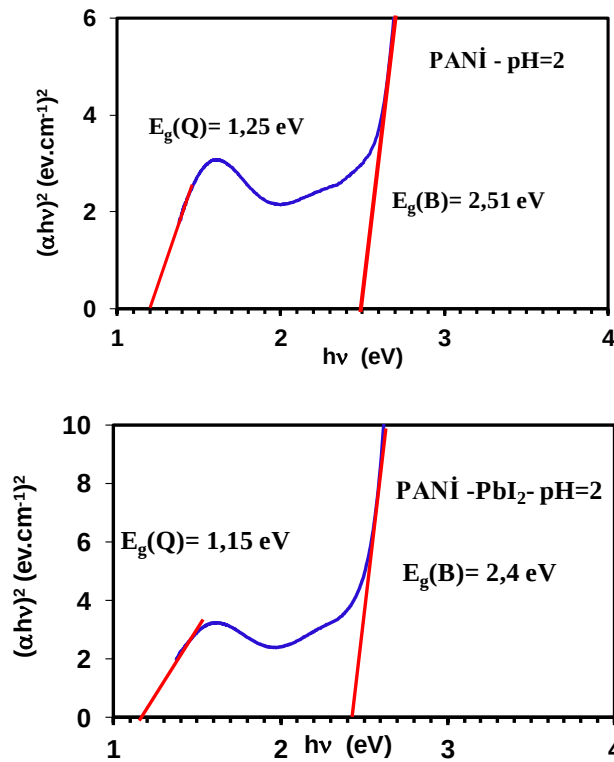
$$\alpha h\nu = A(h\nu - E_g)^n \quad (4.1)$$

$$(\alpha h\nu)^2 = A(h\nu - E_g) \quad (n = 1/2, \text{Direk geçiş}) \quad (4.2)$$

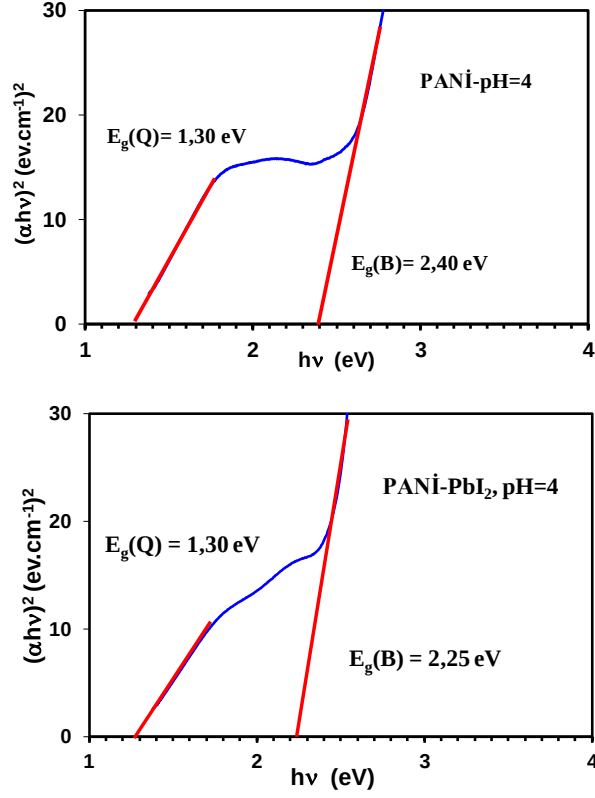
$$(\alpha h\nu)^{1/2} = A(h\nu - E_g) \quad (n = 2, \text{İndirek geçiş}) \quad (4.3)$$

Burada α soğurma katsayısı, $h\nu$ foton enerjisi, A geçiş olasılığına bağlı bir sabit, E_g polimerlerin optik bant aralığı enerjisidir.

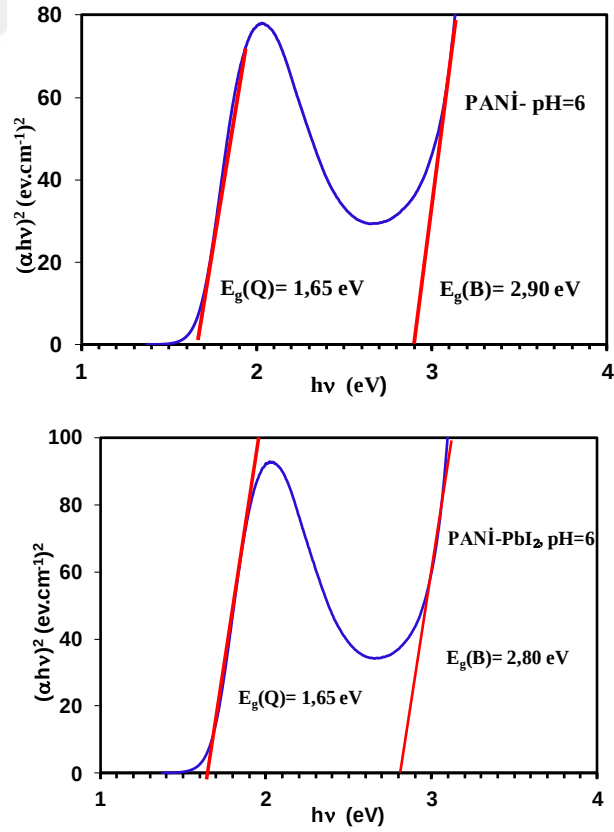
pH=2, 4, 6, 8 ve 10'da PANİ ve PbI₂ ile doplanmış PANİ polimerinin direk geçişli bant aralığı enerjileri Şekil 4.31-35'de verilmiştir.



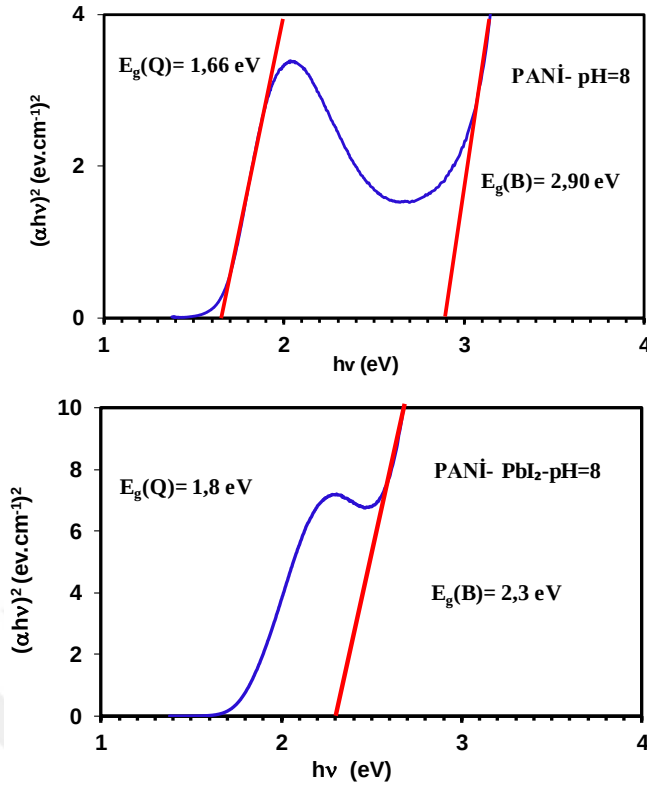
Şekil 4.31. PANİ ve PANİ-PbI₂ polimerlerinin pH=2'de direk geçişli bant aralığı enerjileri.



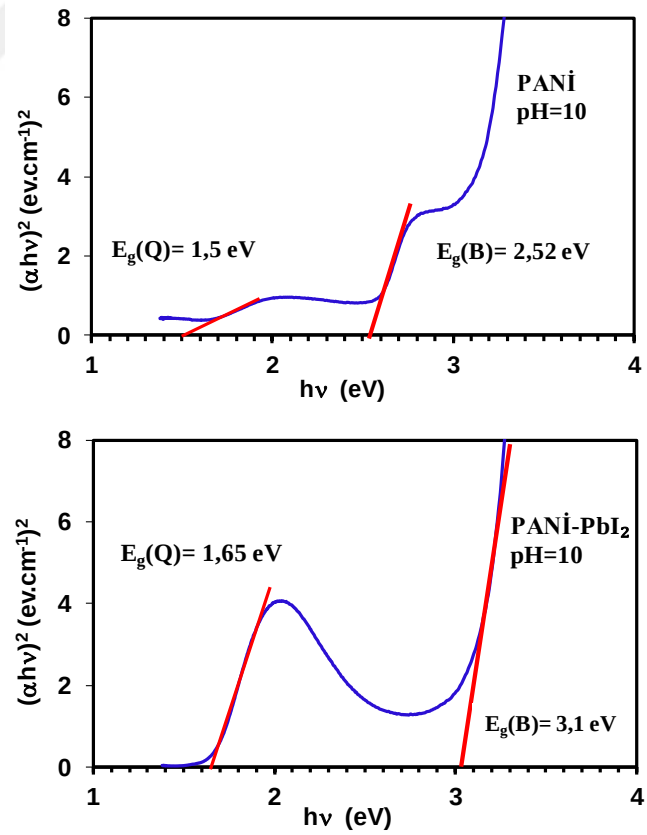
Şekil 4.32. PANİ ve PANİ-PbI₂ polimerlerinin pH=4’de direk geçişli bant aralığı enerjileri



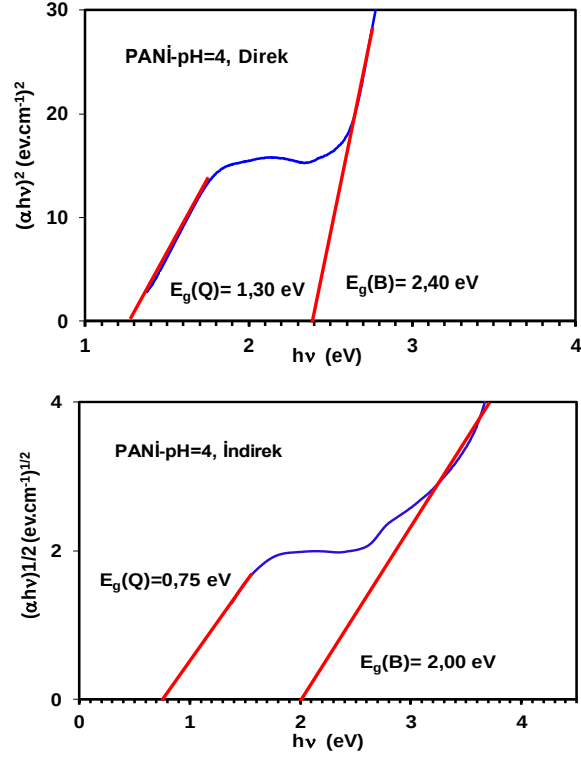
Şekil 4.33. PANİ ve PANİ-PbI₂ polimerlerinin pH=6’da direk geçişli bant aralığı enerjileri.



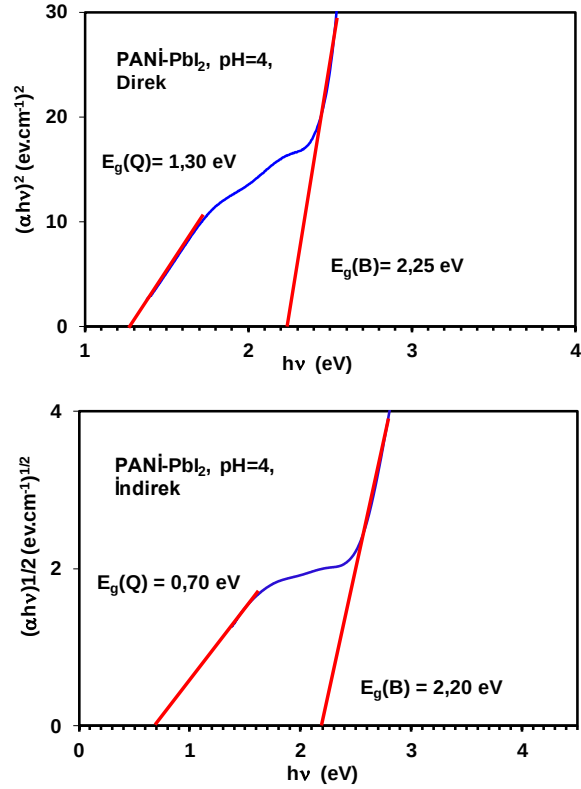
Şekil 4.34. PANİ ve PANİ-PbI₂ polimerlerinin pH=8’de direk geçişli bant aralığı enerjileri.



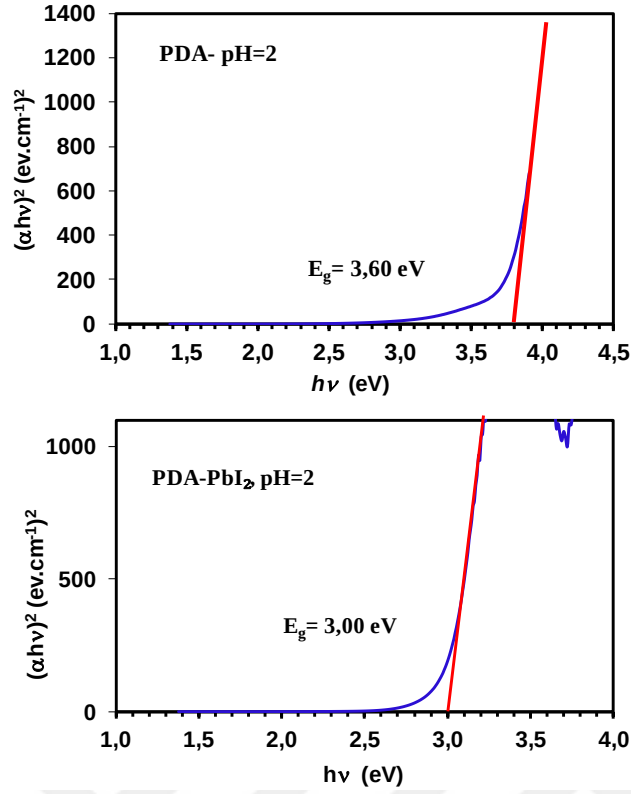
Şekil 4.35. PANİ ve PANİ-PbI₂ polimerlerinin pH=10’da direk geçişli bant aralığı enerjileri.



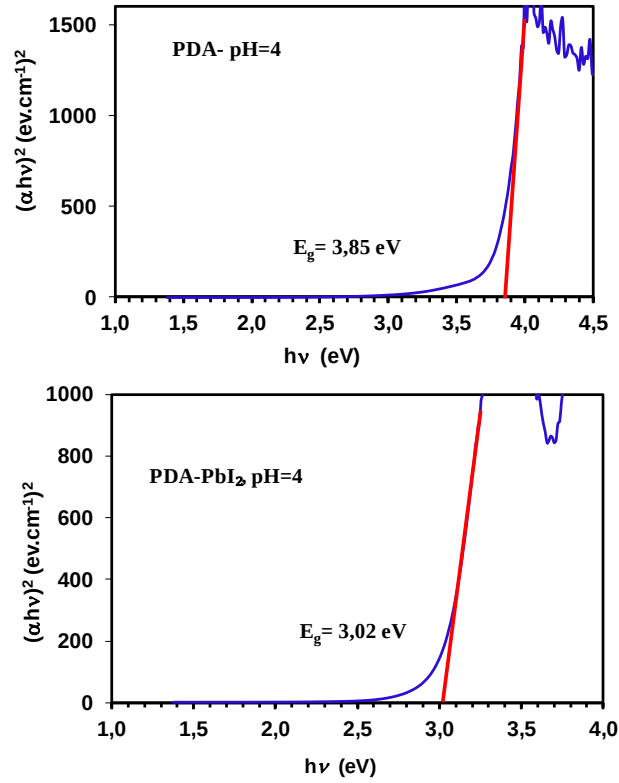
Şekil 4.36. PANİ polimerinin pH=4’de direk ve indirek geçişli bant aralığı enerjileri.



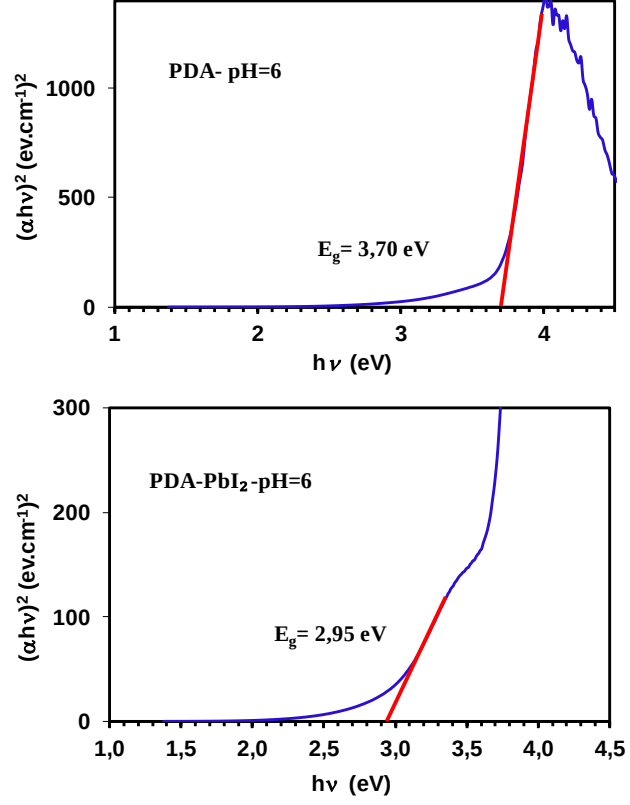
Şekil 4.37. PANİ-PbI₂ polimerinin pH=4’de direk ve indirek geçişli bant aralığı enerjileri.



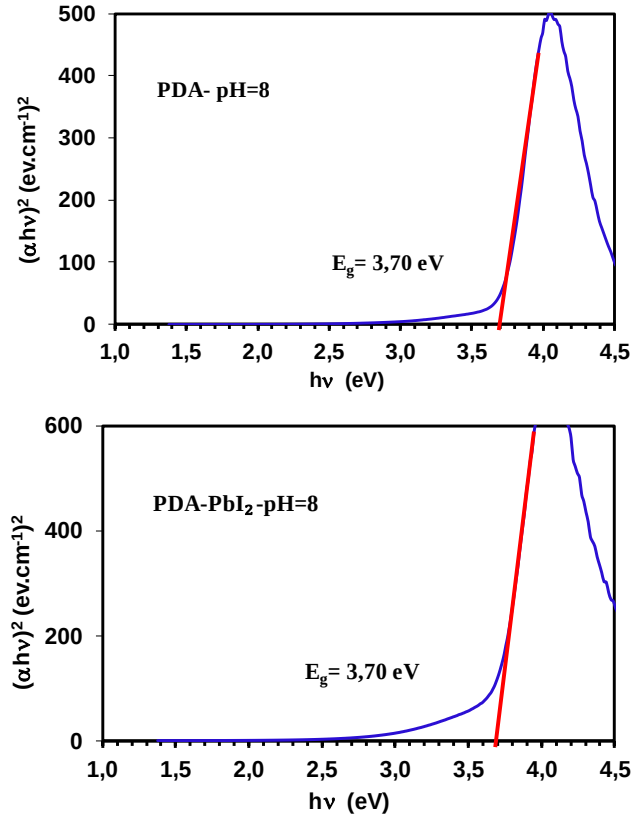
Şekil 4.38. PDA ve PDA-PbI₂ polimerlerinin pH=2’de direk geçişli bant aralığı enerjileri.



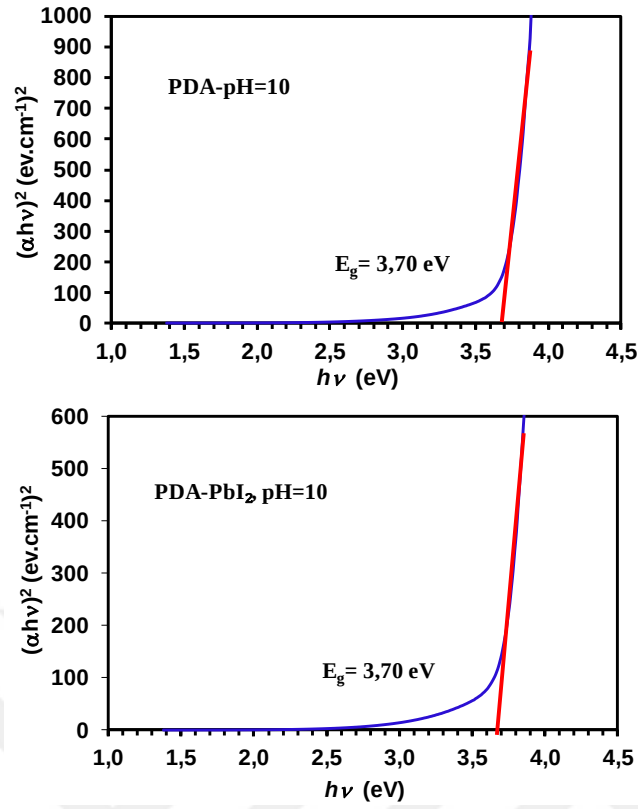
Şekil 4.39. PDA ve PDA-PbI₂ polimerlerinin pH=4’de direk geçişli bant aralığı enerjileri.



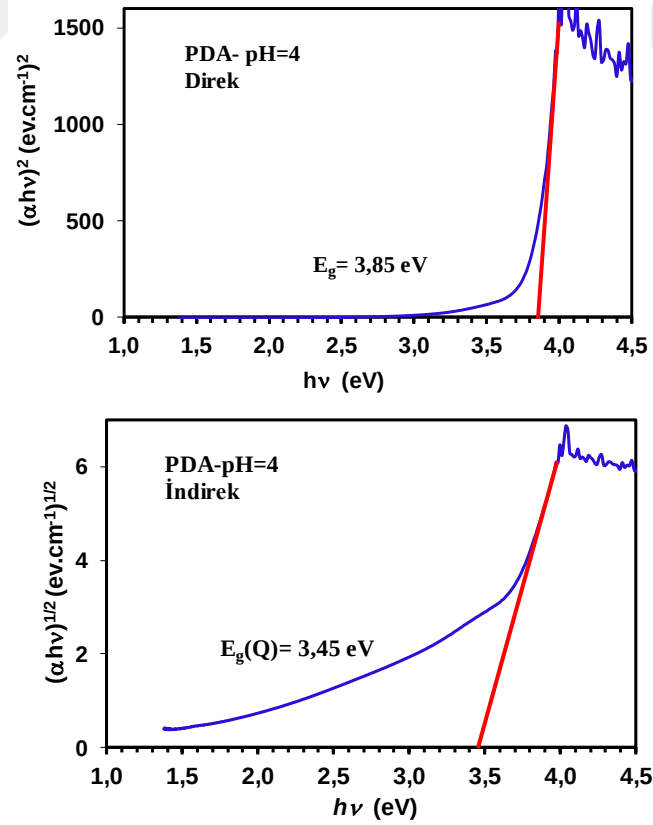
Şekil 4.40. PDA ve PDA-PbI₂ polimerlerinin pH=6’da direk geçişli bant aralığı enerjileri.



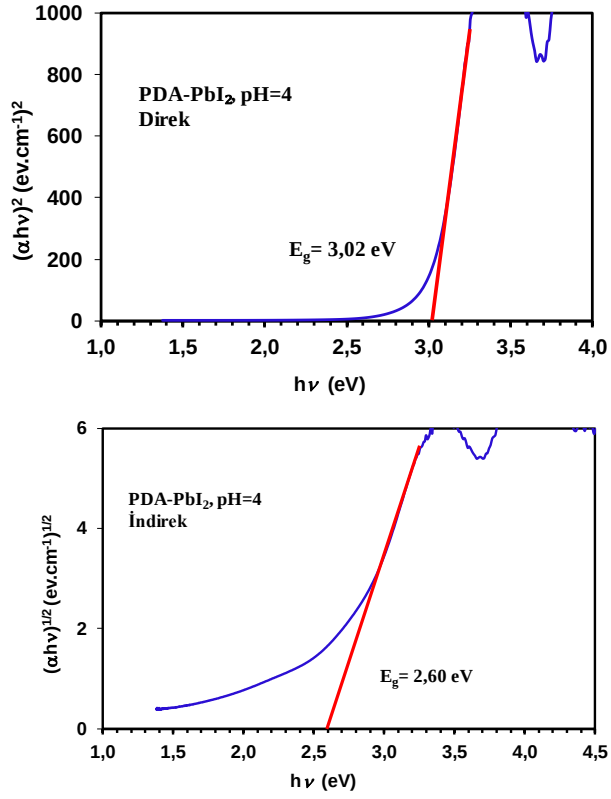
Şekil 4.41. PDA ve PDA-PbI₂ polimerlerinin pH=8’de direk geçişli bant aralığı enerjileri.



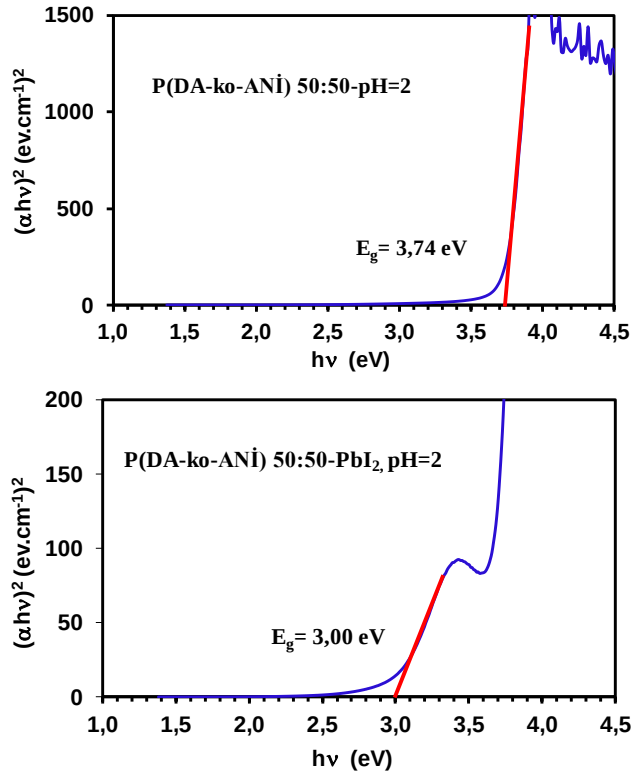
Şekil 4.42. PDA ve PDA-PbI₂ polimerlerinin pH=10’da direk geçişli bant aralığı enerjileri.



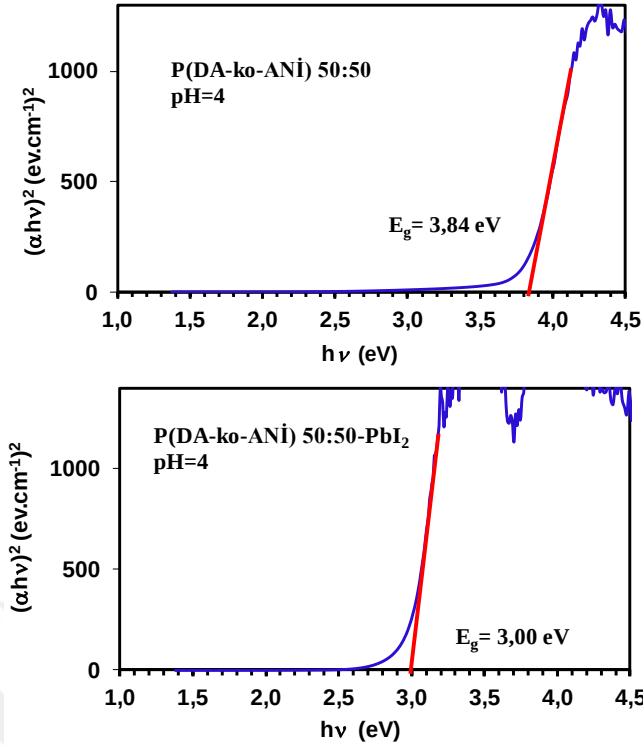
Şekil 4.43. PDA polimerinin pH=4’ de direk ve indirek geçişli bant aralığı enerjileri.



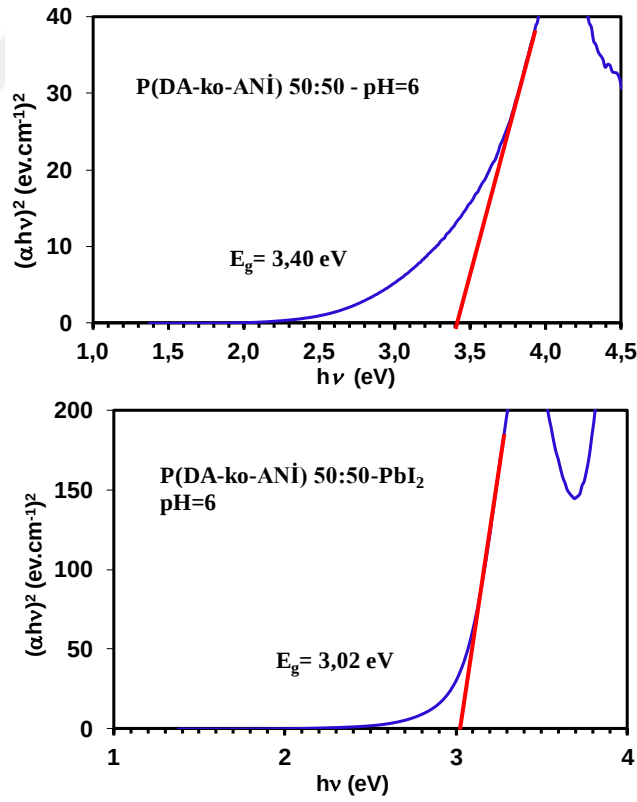
Şekil 4.44. PDA-PbI₂ polimerinin pH=4’ de direk ve indirek geçişli bant aralığı enerjileri.



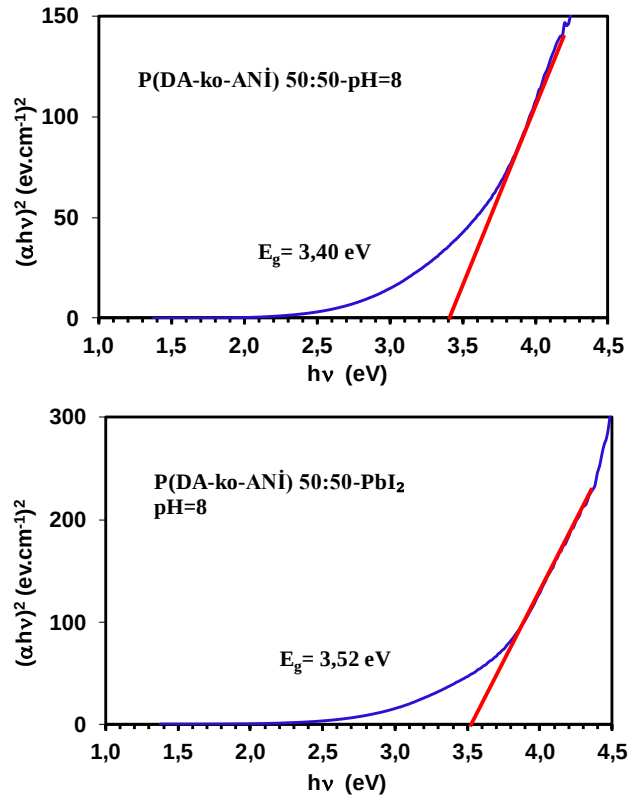
Şekil 4.45. (DA-ko-ANI)50:50 ve P(DA-ko-ANI)50:50-PbI₂ kopolimerlerinin pH=2’de direk geçişli bant aralığı enerjileri.



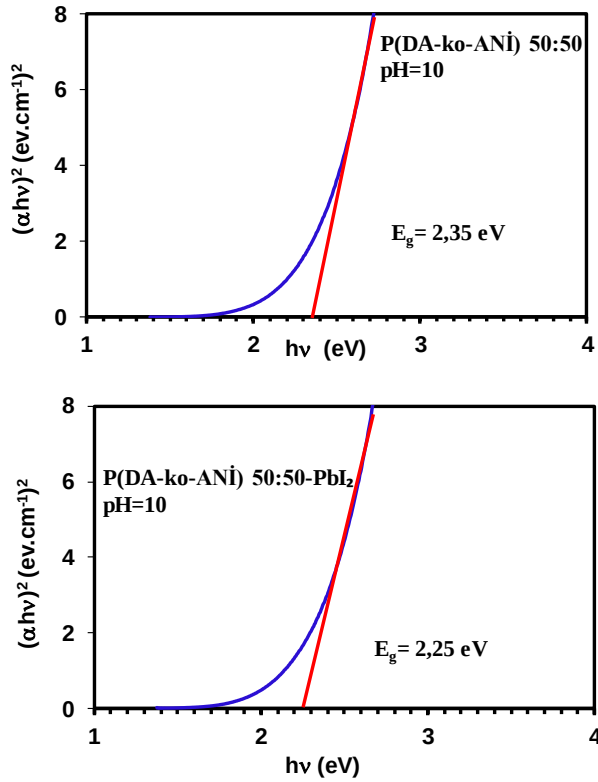
Şekil 4.46. P(DA-ko-ANI)50:50 ve P(DA-ko-ANI)50:50-PbI₂ kopolimerlerinin pH=4’de direk geçişli bant aralığı enerjileri.



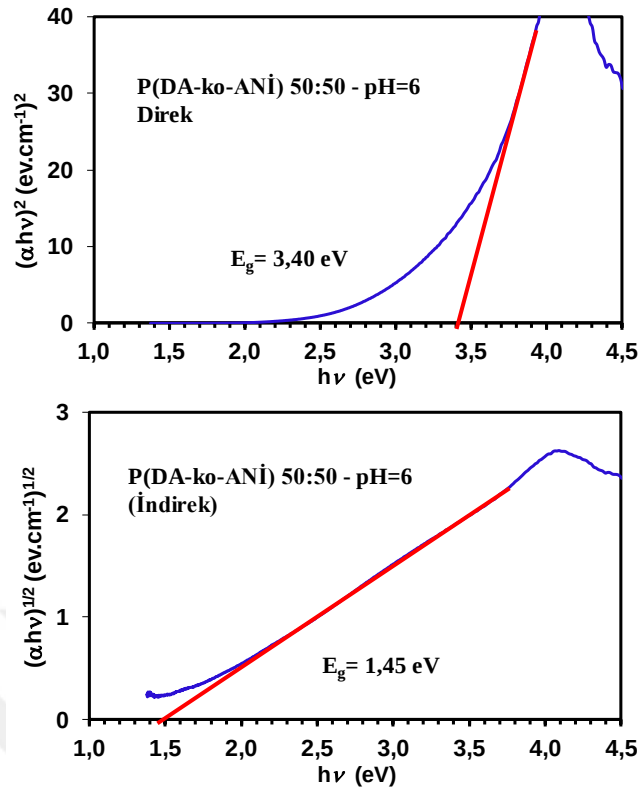
Şekil 4.47. P(DA-ko-ANI)50:50 ve P(DA-ko-ANI)50:50-PbI₂ kopolimerlerinin pH=6’da direk geçişli bant aralığı enerjileri.



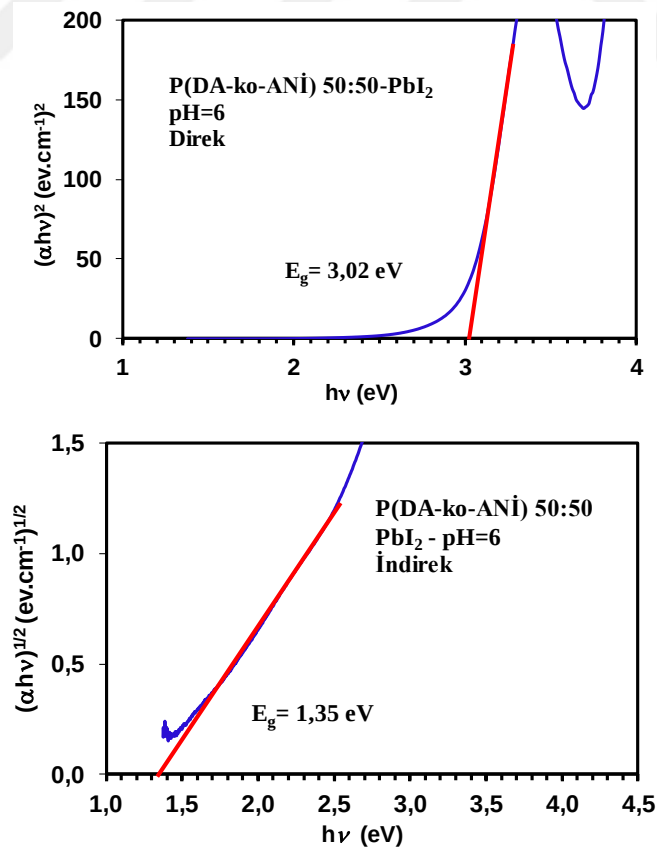
Şekil 4.48. P(DA-ko-ANI) 50:50 ve P(DA-ko-ANI) 50:50-PbI₂ kopolimerlerinin pH=8’de direk geçişli bant aralığı enerjileri.



Şekil 4.49. P(DA-ko-ANI)50:50 ve P(DA-ko-ANI)50:50-PbI₂ kopolimerlerinin pH=10’da direk geçişli bant aralığı enerjileri.



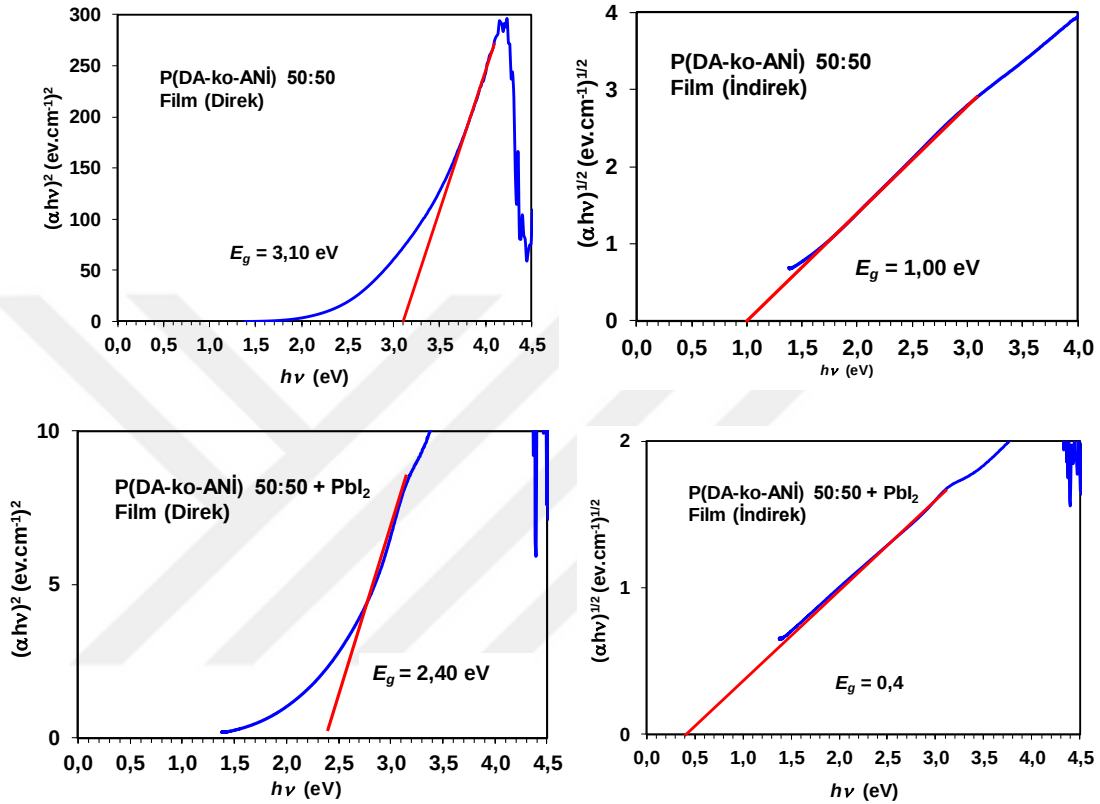
Şekil 4.50. P(DA-ko-ANI)50:50 kopolimerinin pH=6’ da direk ve indirek geçişli bant aralığı enerjileri.



Şekil 4.51. P(DA-ko-ANI)50:50-PbI₂ kopolimerinin pH=6’ da direk ve indirek bant aralığı enerjileri.

4.6. Polimer Filmleri Bant Aralığı Enerjileri

PANİ, PDA ve P(DA-ko-ANİ) 50:50 polimerlerinin cam üzerindeki filmlerinin optik bant aralığı enerjileri Tauc grafikleri kullanılarak UV-gör. bölge absorpsiyon verilerinden hesaplanmıştır. Tauc yönteminde, enerjiye bağlı soğurma varsayımına dayalı olarak Eşitlik 4.2 ve 4.3 kullanılmıştır.



Şekil 4.52. P(DA-ko-ANİ) 50:50 ve P(DA-ko-ANİ) 50:50+PbI₂ kopolimerlerinin Tauc grafikleri ve direk ve indirek bant aralığı enerjileri.

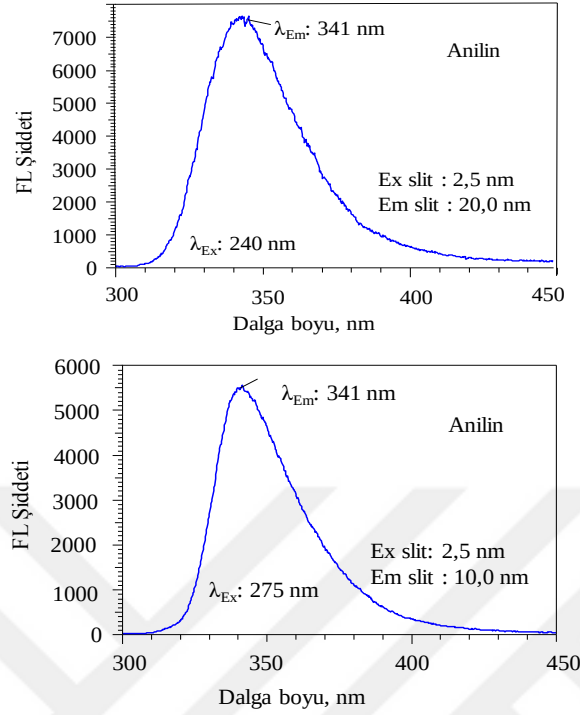
4.7. UV-Gör. Bölge Floresans Emisyon Spektroskopisi

Anilin ve dopamin monomerleri, PANİ ve PDA homo polimeri, P(DA-ko-ANİ) 50:50 kopolimerinin UV-Gör. bölge floresans (FL) emisyon spektroskopisi kullanılarak incelenmiştir. Monomer ve polimerlerin UV-gör. bölge floresans (FL) emisyon spektrumları sırasıyla Şekil 4.53-61’de verilmiştir.

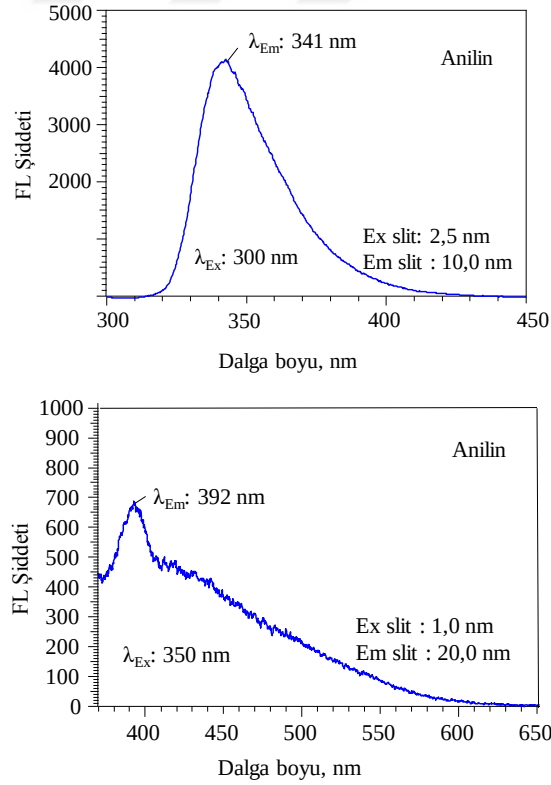
4.7.1. Anilin monomeri

Anilin monomerinin 240 nm, 275 nm, 300 nm ve 350 nm dalga boylarında uyarılmasıyla elde edilen FL emisyon spektrumları sırasıyla Şekil 4.53 ve Şekil 54’te verilmiştir. Elde edilen sonuçlara göre, anilin monomeri 341 nm (λ_{Ex} : 240 nm, λ_{Ex} : 275

nm, λ_{Ex} : 300 nm) ve 392 nm (λ_{Ex} : 350 nm) dalga boylarında FL emisyon spektrumları verdiği görülmüştür.



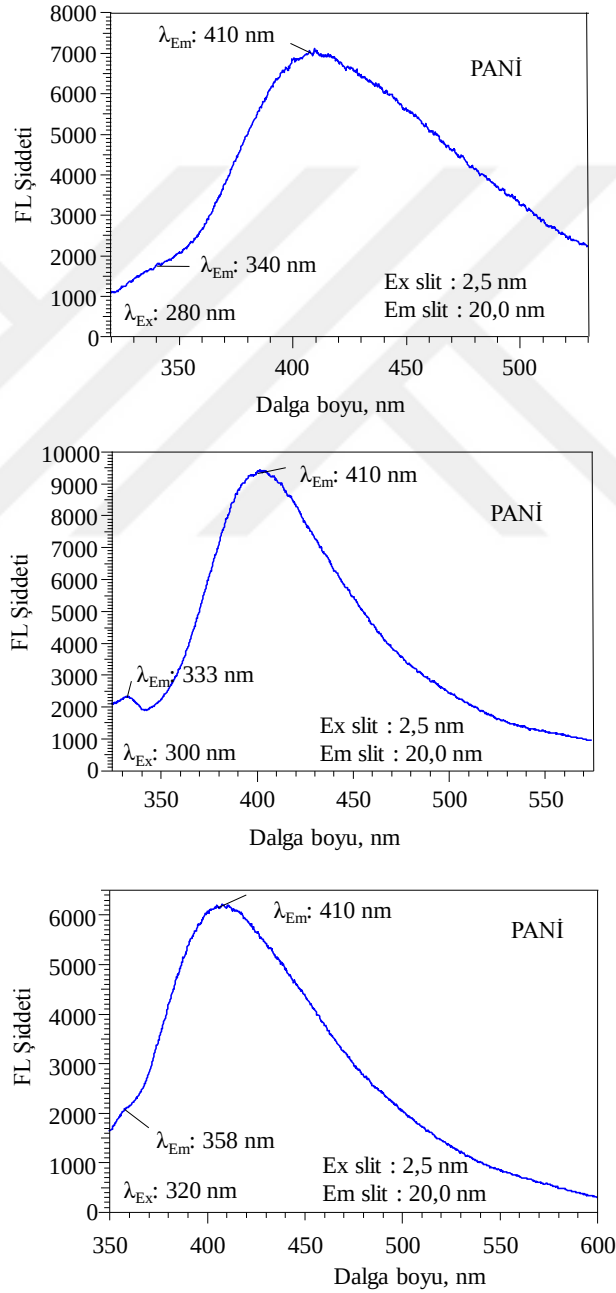
Şekil 4.53. Anilin monomerinin UV-gör. bölge FL spektrumları (λ_{Ex} : 240 nm; 275 nm).



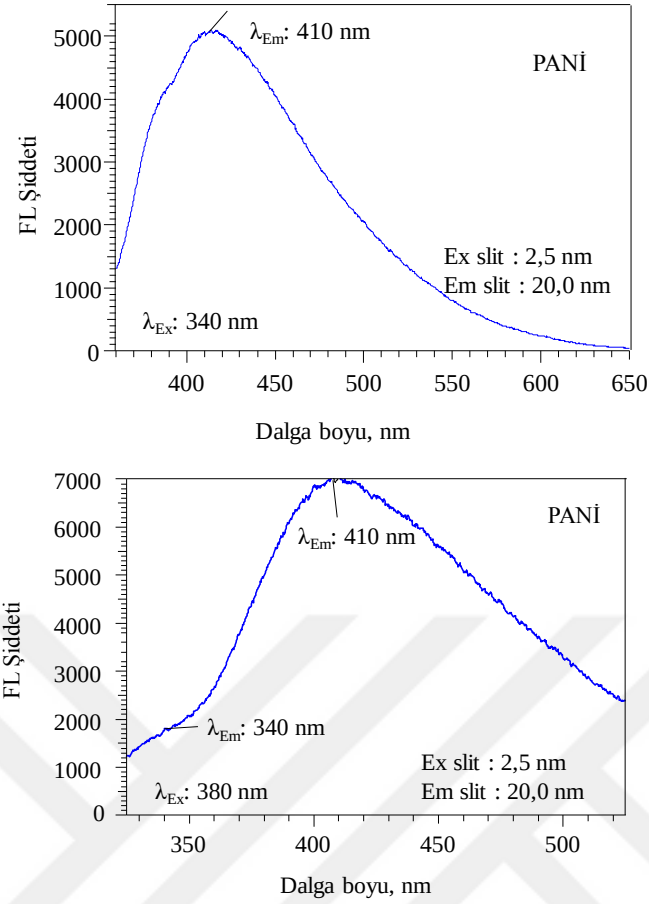
Şekil 4.54. Anilin monomerinin UV-gör. bölge FL spektrumları (λ_{Ex} : 300 nm; 350 nm).

4.7.2. PANİ polimeri

PANİ polimerinin 280 nm, 300 nm, 320 nm, 340 nm ve 380 nm dalga boylarında uyarılmasıyla elde edilen FL emisyon spektrumları sırasıyla Şekil 4.55 ve Şekil 56'da verilmiştir. PANİ polimeri 340 nm ve 410 nm (λ_{Ex} : 280 nm) ; 333 nm ve 410 nm (λ_{Ex} : 300 nm); 358 nm; 410 nm (λ_{Ex} : 320 nm); 410 nm (λ_{Ex} : 340 nm) ve 340 nm ve 410 nm (λ_{Ex} : 380 nm); dalga boylarında FL emisyon spektrumları verdiği görülmüştür. Anilin polimerleştğinde 340 nm civarındaki pik 410 nm civarına kaymıştır.



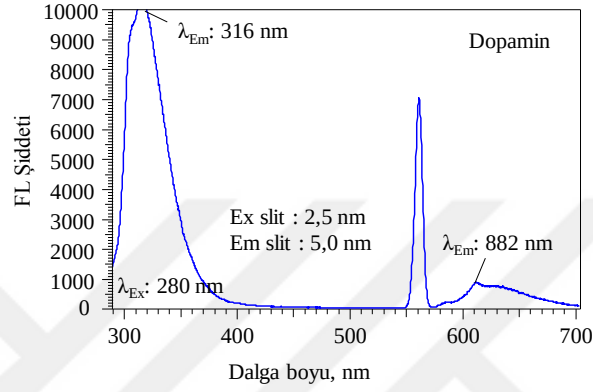
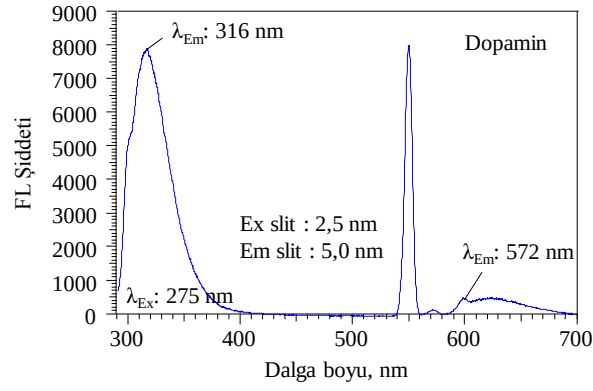
Şekil 4.55. Polianilin polimerinin UV-gör. bölge FL emisyon spektrumları (λ_{Ex} : 280 nm; 300 nm; λ_{Ex} : 320 nm).



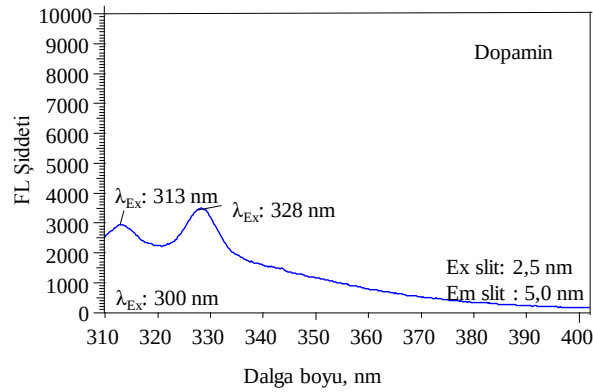
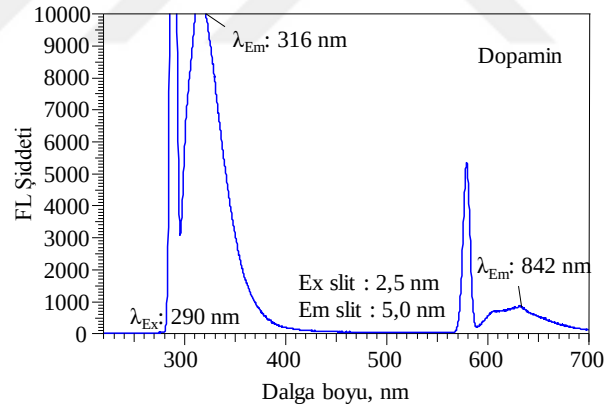
Şekil 4.56. Polianilin polimerinin UV-gör. bölge FL emisyon spektrumları (λ_{Ex} :340 nm; 380 nm).

4.7.3. Dopamin monomeri

Dopamin monomerinin 275 nm, 280 nm, 290 nm ve 300 nm dalga boylarında uyarılmasıyla elde edilen FL emisyon spektrumları sırasıyla Şekil 4.57 ve Şekil 58’de verilmiştir. Dopamin monomeri 340 nm ve 410 nm (λ_{Ex} : 280 nm) ; 333 nm ve 410 nm (λ_{Ex} : 300 nm); 358 nm; 410 nm (λ_{Ex} : 320 nm); 410 nm (λ_{Ex} : 340 nm) ve 340 nm ve 410 nm (λ_{Ex} : 380 nm); dalga boylarında FL emisyon spektrumları verdiği görülmüştür.



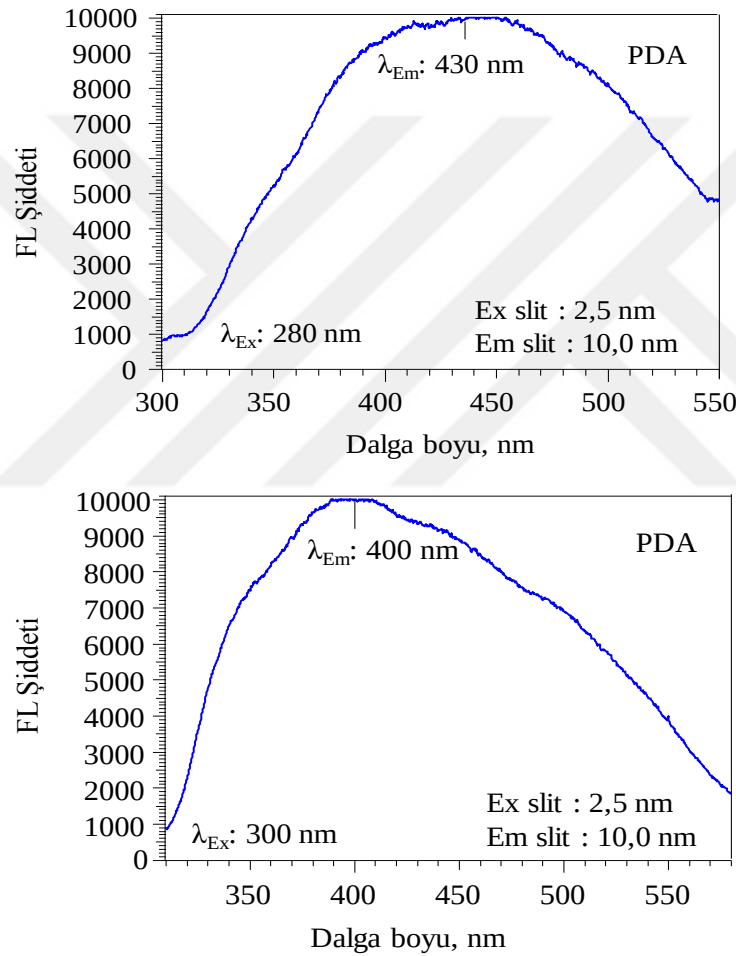
Şekil 4.57. Dopamin monomerinin UV-gör. bölge FL emisyon spektrumları (λ_{Ex} :275 nm; 280 nm).



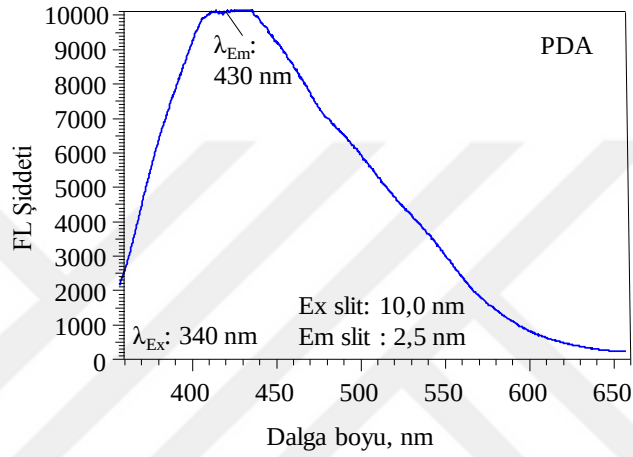
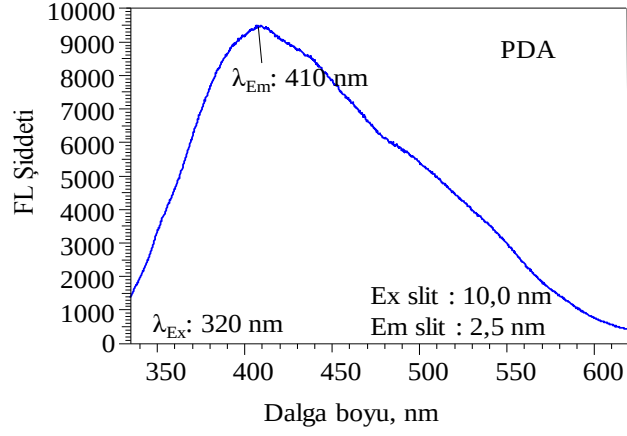
Şekil 4.58. Dopamin monomerinin UV-gör. bölge FL emisyon spektrumları (λ_{Ex} :290 nm; 300 nm).

4.7.4. PDA polimeri

PDA polimeri 280 nm, 320 nm ve 340 nm dalga boylarında uyarılmasıyla elde edilen FL emisyon spektrumları sırasıyla Şekil 4.59 ve Şekil 60'da verilmiştir. PDA polimeri 430 nm (λ_{Ex} :280 nm); 400 nm (λ_{Ex} : 300 nm); 410 nm (λ_{Ex} : 320 nm); 430 nm (λ_{Ex} : 340 nm) dalga boylarında FL emisyon spektrumları verdiği görülmüştür. Dopamin monomeri 316 nm civarındaki fluoresans emisyonu verirken, PDA polimeri 400-430 nm aralığında fluorasans emisyonu verdiği gözlenmiştir.



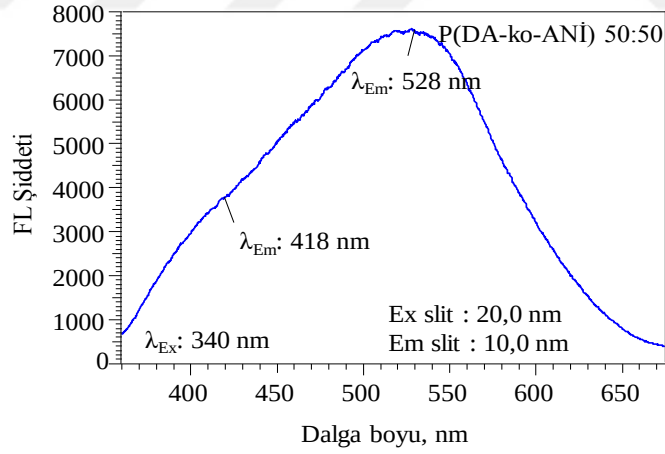
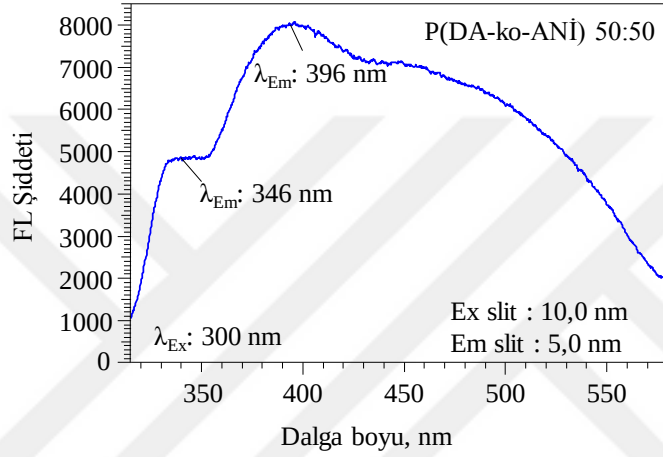
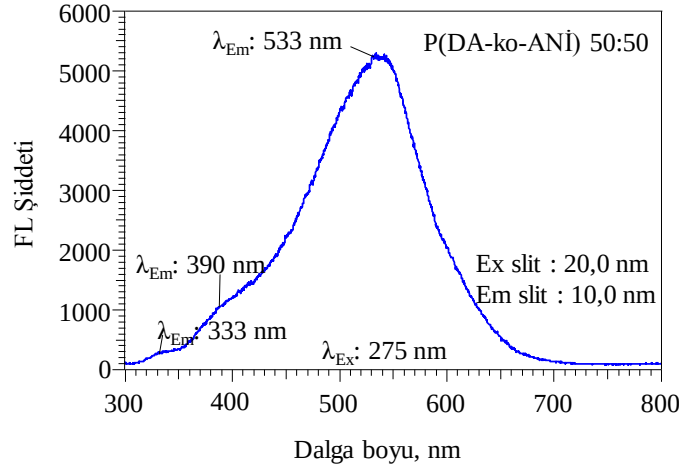
Şekil 4.59. Polidopamin polimerinin UV-gör. bölge FL spektrumları (λ_{Ex} : 280 nm; λ_{Ex} : 300 nm).



Şekil 4.60. Polidopamin polimerinin UV-gör. bölge FL spektrumları (λ_{Ex} : 280 nm; λ_{Ex} : 300 nm; λ_{Ex} : 320 nm; 340 nm).

4.7.5. P(DA-ko-ANİ) 50:50 kopolimeri

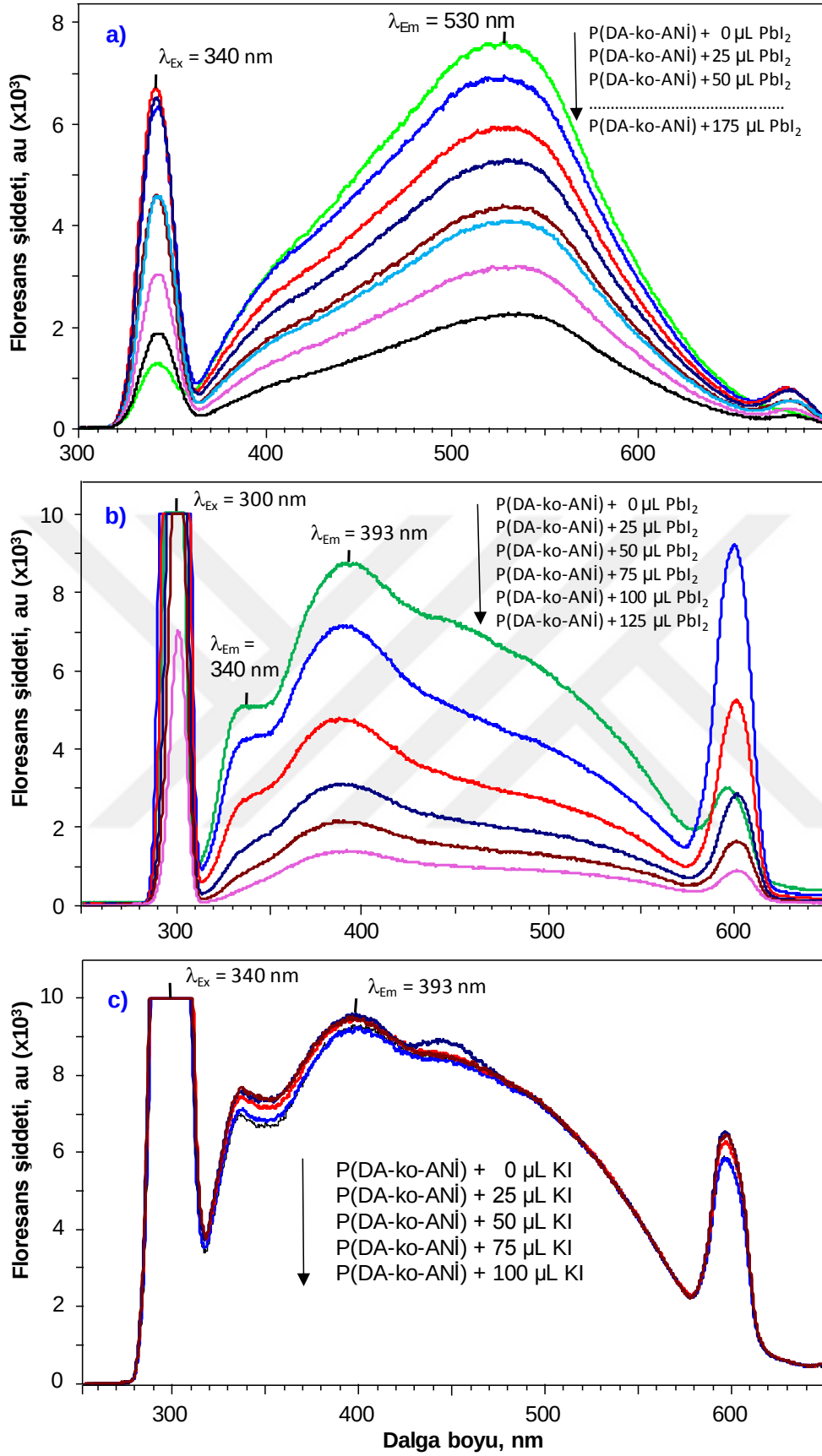
P(DA-ko-ANİ) 50:50 kopolimeri 280 nm, 320 nm ve 340 nm dalga boylarında uyarılmasıyla elde edilen FL emisyon spektrumları sırasıyla Şekil 4.61’de verilmiştir. P(DA-ko-ANİ) 50:50 kopolimerinin 333 nm, 390 nm, 533 nm (λ_{Ex} :275 nm) ; 346 nm ve 396 nm (λ_{Ex} : 300 nm); 418 nm ve 528 nm (λ_{Ex} : 340 nm); dalga boylarında FL emisyon spektrumları verdiği görülmüştür. P(DA-ko-ANİ) 50:50 kopolimerinde 500 nm civarı yeni bir emisyon bandı oluştuğu gözlenmiştir.



Şekil 4.61. P(DA-ko-ANI) 50:50 polimerinin UV-gör. bölge FL spektrumları (λ_{Ex} : 275 nm; λ_{Ex} : 300 nm; 340 nm).

4.8. Kurşun İyodür Bağlanması

PbI₂'nin P(DA-ko-ANİ) 50:50 polimerine bağlanması, floresans (FL) emisyon giderme spektroskopisi yöntemi kullanılarak incelenmiştir. FL emisyon spektrumları DMF solventinde ölçülmüştür. 300 ve 340 nm dalga boylarında farklı uyarılma spektrumları ölçülmüş ve elde edilen spektrumlar Şekil 4.62'de verilmiştir. 300 nm'de uyarma sırasında P(DA-ko-ANİ) 50:50 polimer çözeltisi, maksimum 340, 393, 460 ve 530 nm dalga boylarında geniş FL emisyon bantları göstermiştir. 340 nm'de uyarılması durumunda, P(DA-ko-ANİ) 50:50 polimeri, FL emisyonunu 410 ve 530 nm dalga boylarında görülmüştür. FL emisyonları, P(DA-ko-ANİ) 50:50 polimeri dopamin biriminin katekol/o-benzokinon ve imin gruplarının ve anilin biriminin benzenoid ve kinoid içeriğinden kaynaklandığı düşünülmektedir. Hem P(DA-ko-ANİ) 50:50 polimeri hem de PbI₂, DMF solventinde kolayca çözülmüştür. Polimer çözeltisine farklı hacimlerde PbI₂ çözeltisi eklendikten sonra FL emisyon spektrumları ölçülmüştür. PbI₂ eklenerek polimerin FL emisyon ölçümleri , 300 ve 340 nm'de uyarma yapılarak incelenmiştir. PbI₂ konsantrasyonundaki artışla FL emisyonunda önemli bir azalma görülmüştür. Bu azalma PbI₂ ile P(DA-ko-ANİ) 50:50 polimeri arasında etkili bir bağlanma olduğunu göstermektedir. Ayrıca KI'nin kopolimere bağlanıp bağlanmadığı da test edilmiştir. KI ilavesinin FL emisyon spektrumları Şekil 4.62c'de verilmiştir. KI ilavesinin FL emisyon gidermesi göstermemiştir. Bu da KI'nin polimere bağlanmadığı anlamına gelmektedir. Sonuç olarak FL ölçümleri, PbI₂'nin P(DA-ko-ANİ) 50:50 kopolimerine polimer - Pb²⁺ koordinasyon kompleksi yoluyla bağlandığını, I⁻ iyonlarının ise PbI₂'nin bağlanmasında etkili olmadığını göstermiştir.



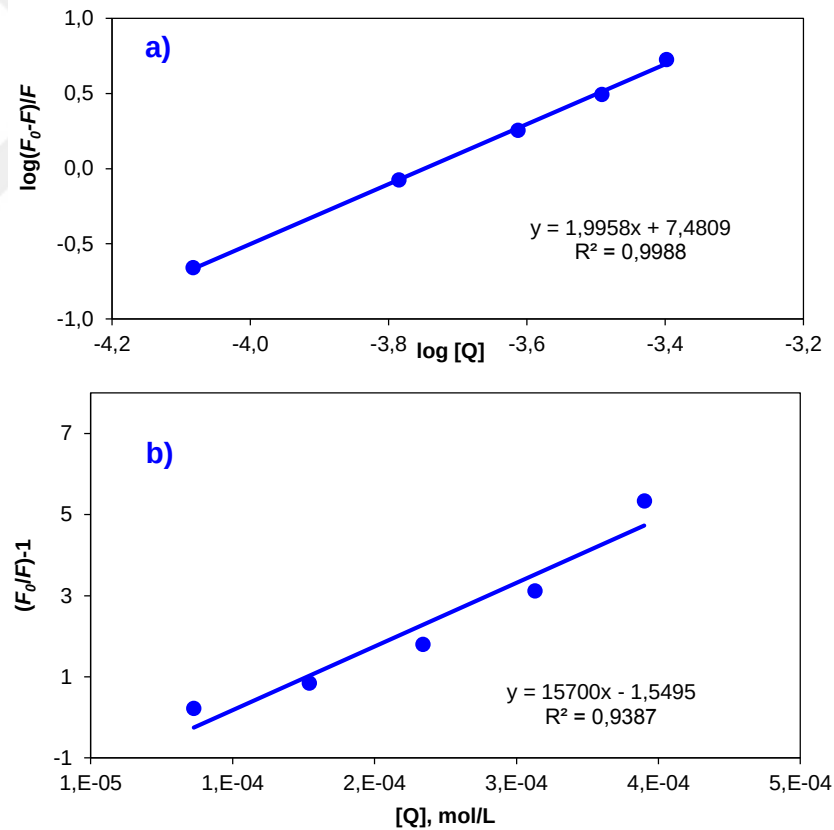
Şekil 4.62. PbI_2 ve KI doplanmış $P(\text{DA-ko-ANI})$ 50-50'nin FL emisyon spektrumları.

PbI₂'nin P(DA-ko-ANİ) 50:50 kopolimerine bağlanma sabitleri Stern-Volmer (Denklem 4.4) ve modifiye Stern-Volmer denklemleri (Denklem 4.5) kullanılarak hesaplanmıştır ve aşağıdaki denklemler verilmiştir.

$$\frac{F_0}{F} = 1 + K_{SV}[Q] \quad (4.4)$$

$$\log \frac{F_0 - F}{F} = \log Ka + n \log[Q] \quad (4.5)$$

Burada F_0 ve F sırasıyla FL emisyon gidericisi PbI₂'nin yokluğu ve varlığı için FL emisyon yoğunluğu değerleri, K_{SV} ; Stern-Volmer sabiti (M⁻¹), $[Q]$; PbI₂'nin konsantrasyonu (M), Ka ; PbI₂ - polimer kompleksi oluşumu için bağlanma denge sabiti (M⁻¹) ve n , polimerin bağlanma bölgesi sayısıdır (Ali ve ark. 2023; Shen ve ark. 2023)



Şekil 4.63. a) Modifiye Stern–Volmer ve b) Stern-Volmer grafikleri.

Stern-Volmer grafiğinden Stern-Volmer K_{SV} sabiti $1,57 \times 10^4 \text{ M}^{-1}$ olarak hesaplanmıştır.

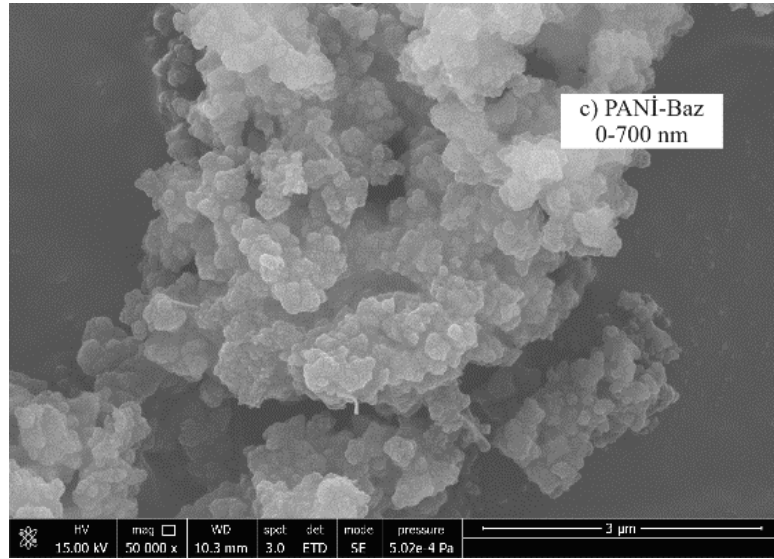
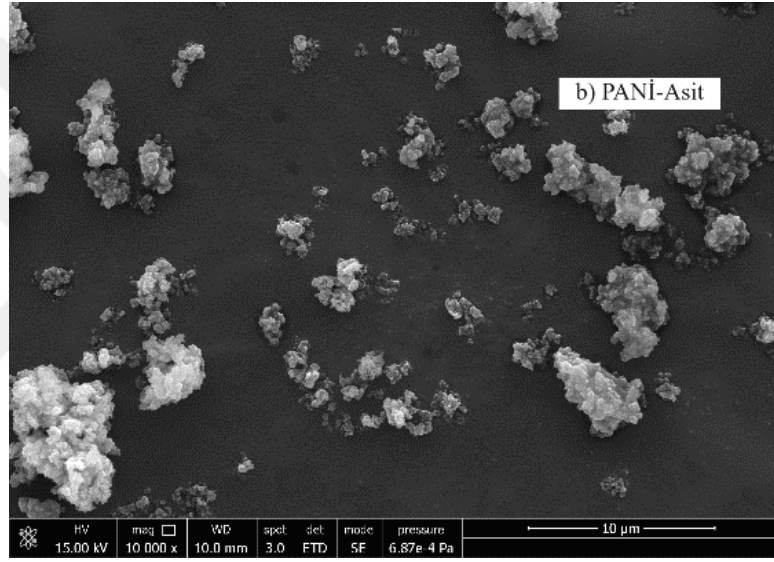
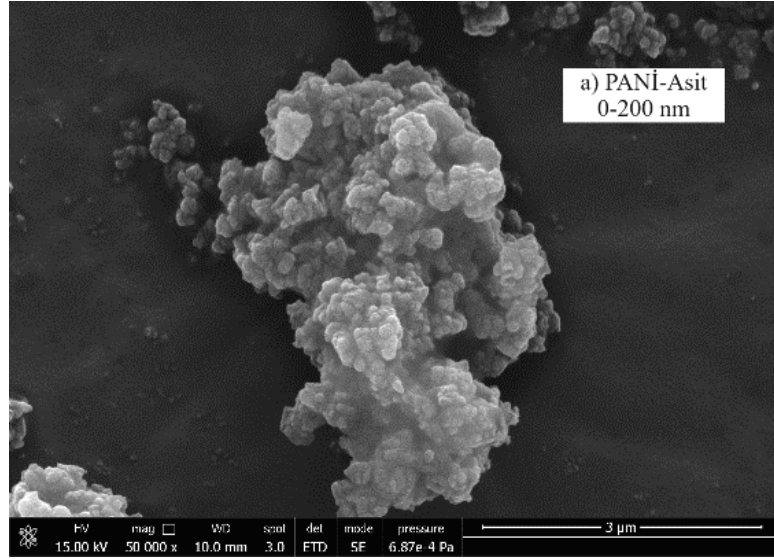
Modifiye Stern-Volmer grafiğinden PbI_2 - polimer kompleksi oluşumu için bağlanma K_a denge sabiti $3,02 \times 10^7 M^{-1}$ ve n polimerin bağlanma sayısıdır 1,4211 olarak hesaplamıştır.

4.9. FE-SEM-EDS Analizi

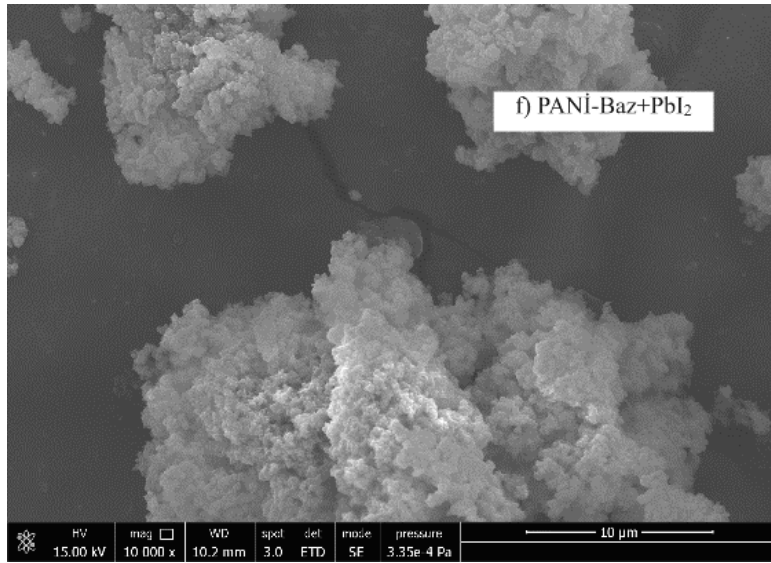
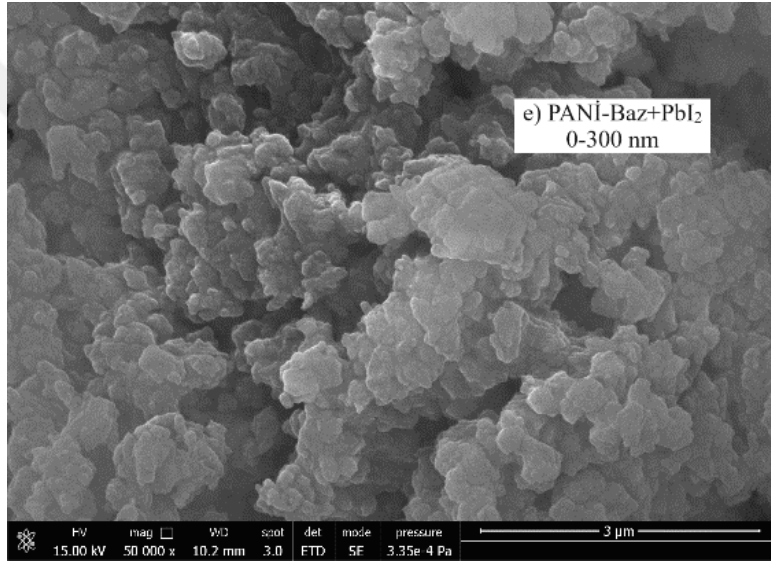
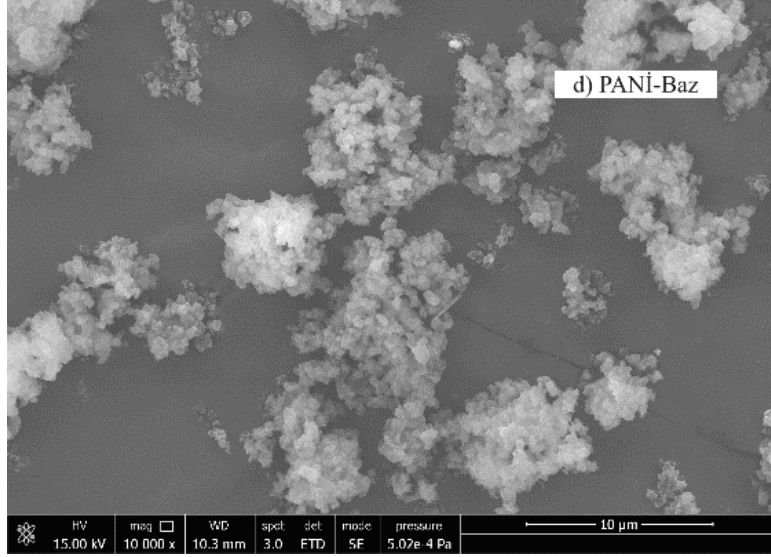
Şekil 4.64’de PANİ-Asit, PANİ-Baz ve Pani-Baz+ PbI_2 ’nin FE-SEM görüntüleri verilmiştir. Asidik ve bazik koşulların polimerlerin morfolojilerini ve partikül boyutlarını değiştirdiği gözlemlenmiştir. PANİ-Asitin FE-SEM görüntüsünde, 0-200 nm partikül boyutlarına sahip amorf küresel partiküller gözlenmiştir. PANİ-Bazda ise partikül boyutları 0-700 nm arasında gözlenmiştir. PANİ-Baz+ PbI_2 ’de ise 0-300 nm partikül boyutları sahip amorf küresel partiküller gözlenmiştir.

Şekil 4.65’de PDA-Asit, PDA-Baz ve PDA-Baz+ PbI_2 ’nin FE-SEM görüntüleri verilmiştir. PDA-Asitin FE-SEM görüntüsünde, 0-300 nm partikül boyutlarına sahip amorf küresel partiküller gözlenmiştir. PDA-Bazda ise partikül boyutları 0-150 nm arasında gözlenmiştir. PDA-Baz+ PbI_2 de ise 0-300 nm partikül boyutları sahip amorf küresel partiküller gözlenmiştir.

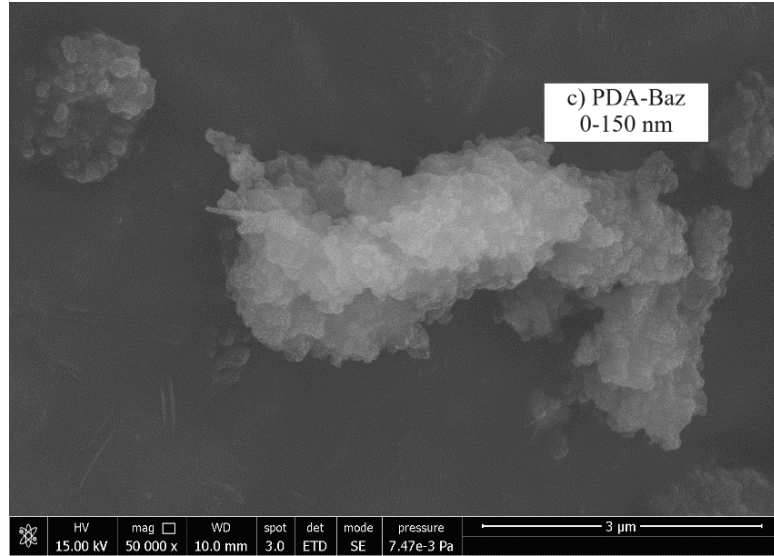
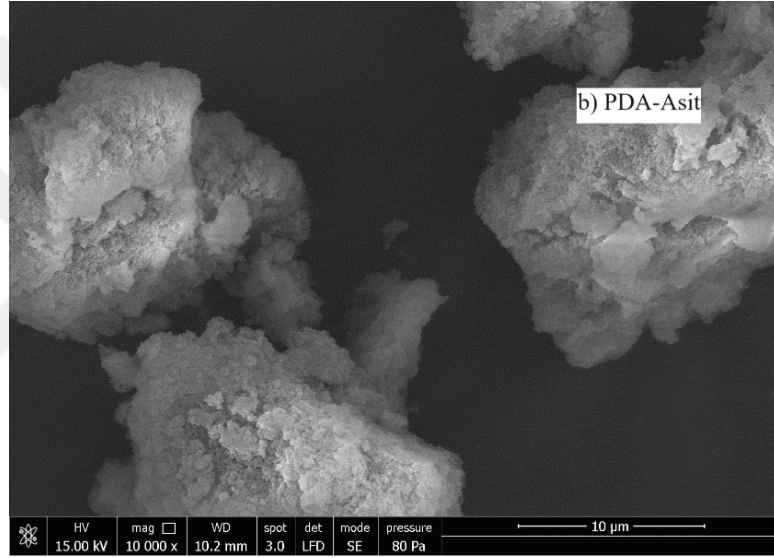
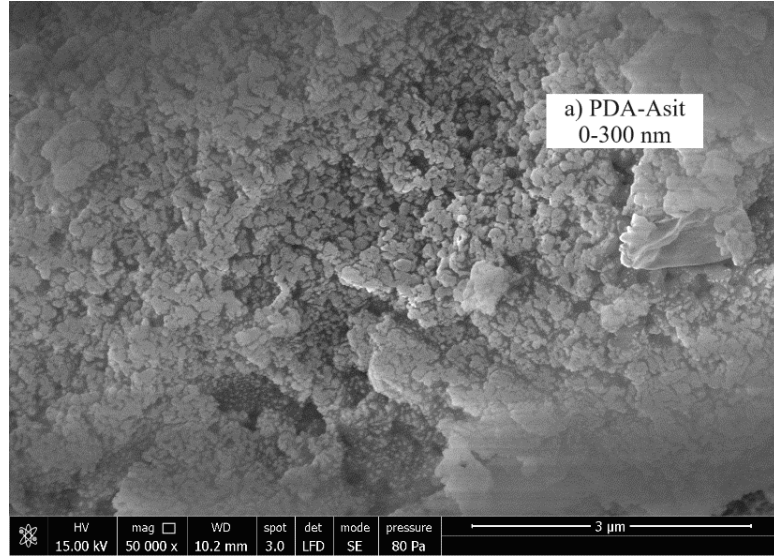
Şekil 4.66’da P(DA-ko-ANİ) 50:50 Asit, P(DA-ko-ANİ) 50:50 Baz ve P(DA-ko-ANİ) 50:50 Asit+ PbI_2 ’nin FE-SEM görüntüleri verilmiştir. Özellikle P(DA-ko-ANİ) 50:50 Asit, P(DA-ko-ANİ) 50:50 Bazdan çok farklıdır. P(DA-ko-ANİ) 50:50 Asit’in 0-1500 nm partikül boyutları ile yüksek agregasyona ve dikdörtgen morfoloji ile yüksek kristaliteye sahip olduğu görülebilir. P(DA-ko-ANİ) 50:50 Baz kopolimerinin FE-SEM görüntüsünde, 0-600 nm partikül boyutlarına sahip amorf küresel partiküller gözlenmiştir. P(DA-ko-ANİ) 50:50 kopolimerinin morfolojisi ve partikül boyutlarının sentez yöntemine, çözücüye, asit-baz ortamına veya doplama koşullarına bağlı olduğu sonucuna varılmıştır.



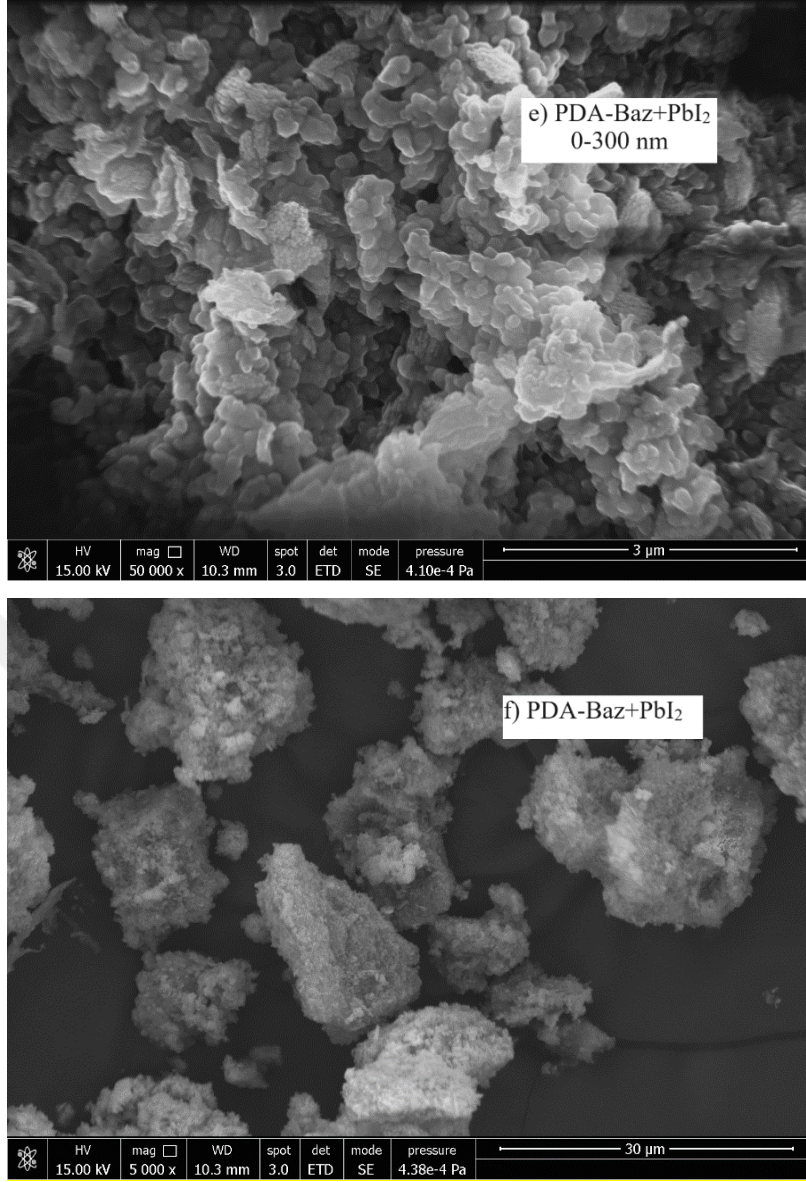
Şekil 4.64. FE-SEM görüntüleri a) PANİ-Asit, b) PANİ-Asit, c) PANİ-Baz, d) PANİ-Baz, e) PANİ-Baz+PbI₂, f) PANİ-Baz+PbI₂.



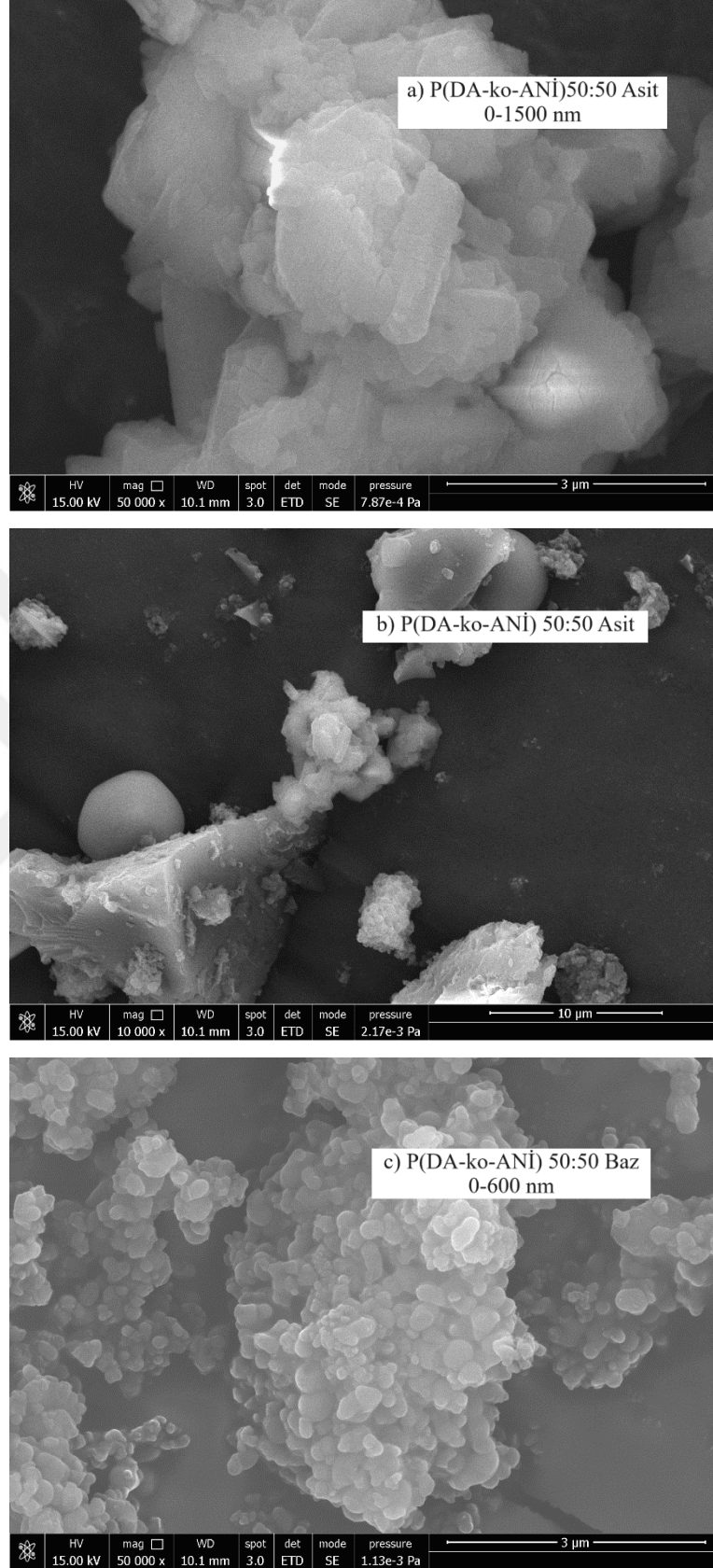
Şekil 4.64. (Devamı) FE-SEM görüntüleri a) PANİ-Asit, b) PANİ-Asit, c) PANİ-Baz, d) PANİ-Baz, e) PANİ-Baz+PbI₂, f) PANİ-Baz+PbI₂.



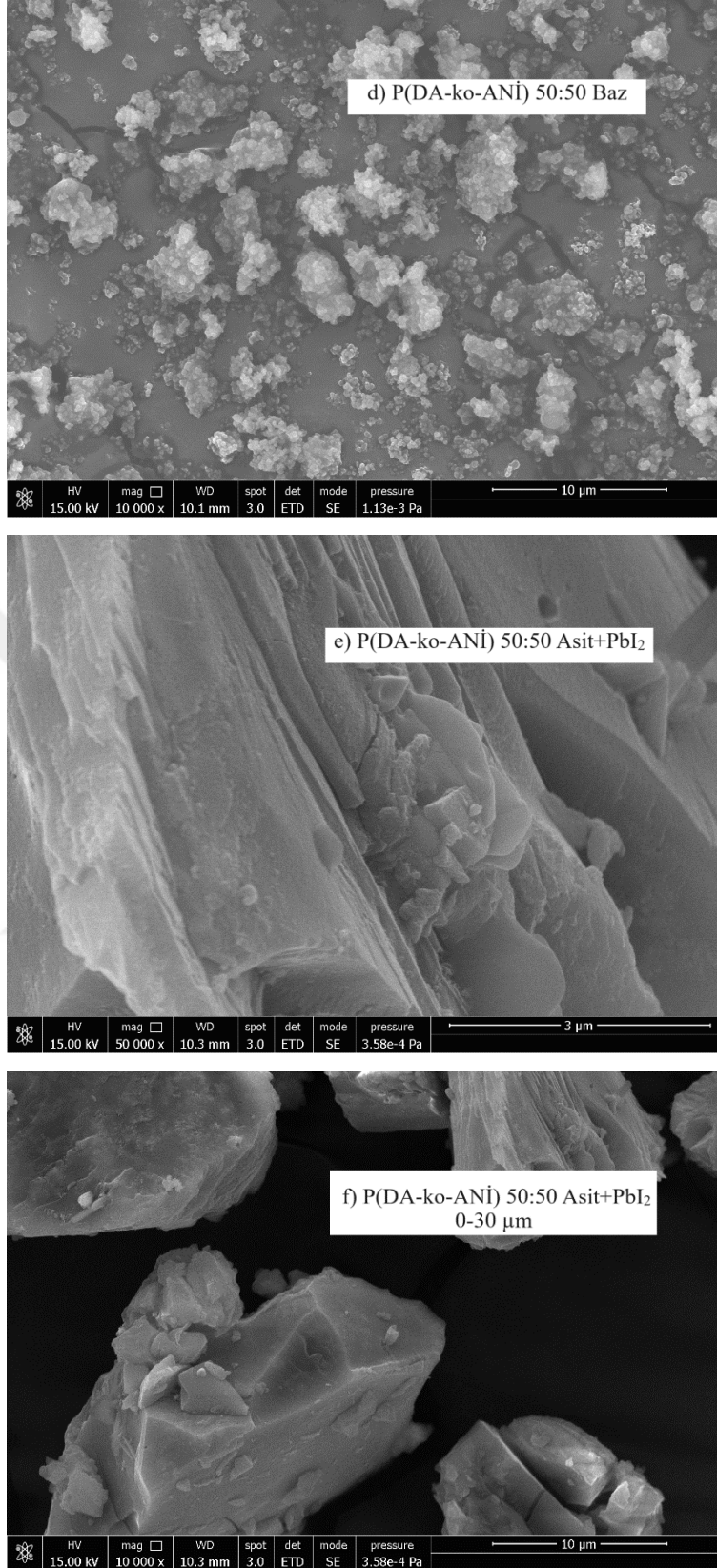
Şekil 4.65. FE-SEM görüntüleri a) PDA-Asit, b) PDA-Asit, c) PDA-Baz, d) PDA-Baz, e) PDA-Baz+PbI₂, f) PDA-Baz+PbI₂



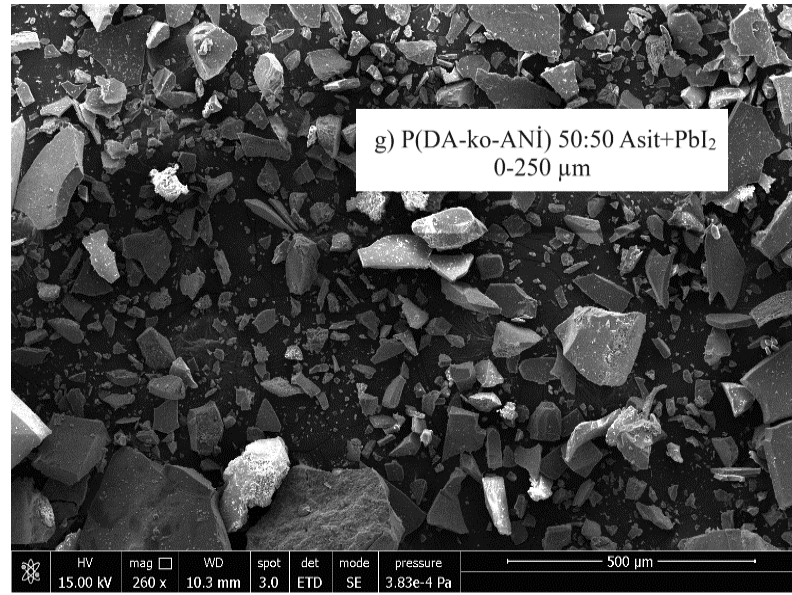
Şekil 4.65. (Devamı) FE-SEM görüntüleri a) PDA-Asit, b) PDA-Asit, c) PDA-Baz, d) PDA-Baz, e) PDA-Baz+PbI₂, f) PDA-Baz+PbI₂



Şekil 4.66. SEM görüntüleri a) P(DA-ko-ANİ) 50:50 Asit , b) P(DA-ko-ANİ) 50:50 Asit, c) P(DA-ko-ANİ) 50:50 Baz, d) P(DA-ko-ANİ) 50:50 Baz, e) P(DA-ko-ANİ) 50:50 Asit+PbI₂, f) P(DA-ko-ANİ) 50:50 Asit+PbI₂, g) P(DA-ko-ANİ) 50:50 Asit+PbI₂



Şekil 4.66. (Devamı) SEM görüntüleri a) P(DA-ko-ANİ) 50:50 Asit , b) P(DA-ko-ANİ) 50:50 Asit, c) P(DA-ko-ANİ) 50:50 Baz, d) P(DA-ko-ANİ) 50:50 Baz, e) P(DA-ko-ANİ) 50:50 Asit+PbI₂ , f) P(DA-ko-ANİ) 50:50 Asit+PbI₂, g) P(DA-ko-ANİ) 50:50 Asit+PbI₂



Şekil 4.66. (Devamı) SEM görüntüleri a) P(DA-ko-ANİ) 50:50 Asit , b) P(DA-ko-ANİ) 50:50 Asit, c) P(DA-ko-ANİ) 50:50 Baz, d) P(DA-ko-ANİ) 50:50 Baz, e) P(DA-ko-ANİ) 50:50 Asit+PbI₂ , f) P(DA-ko-ANİ) 50:50 Asit+PbI₂, g) P(DA-ko-ANİ) 50:50 Asit+PbI₂

Tablo 4.2. Polimerlerin EDS elementel analizleri.

Element	C	N	O	Na	S	Cl	Pb	I
PANİ-Asit	67,10 ± 2,68	11,47±1,74	15,55 ± 1,39	0,42±0,22	0,58±0,21	3,04 ±0,30	-	-
PANİ-Baz	68,49 ± 3,22	11,84±1,93	14,95 ± 1,92	0,79±0,26	0,39±0,08	1,91 ±0,63	-	-
PDA-Asit	55,69 ± 2,81	8,38 ± 2,67	22,98 ± 2,69	0,93±0,40	0,97±0,19	8,51 ±1,78	-	-
PDA-Baz	65,41 ± 3,92	11,23±1,88	23,38±1,85	1,25±0,24	0,49±0,08	0,79±0,11	-	-
P(DA-ko-ANİ) 50:50 Asit	51,47±17,31	9,61±4,79	21,73±13,37	0,42±0,23	3,26±4,34	7,35±3,67	-	-
P(DA-ko-ANİ) 50:50 Baz	69,47±2,51	10,48±0,84	16,30±1,50	0,79±0,26	0,54±0,10	0,20±0,06	-	-
P(DA-ko-ANİ) 50:50 Asit-PbI ₂	46,20±5,92	14,77±5,00	17,18±4,81	0,8±0,32	0,75±0,86	0,07±0,01	7,77±0,90	12,37±0,18

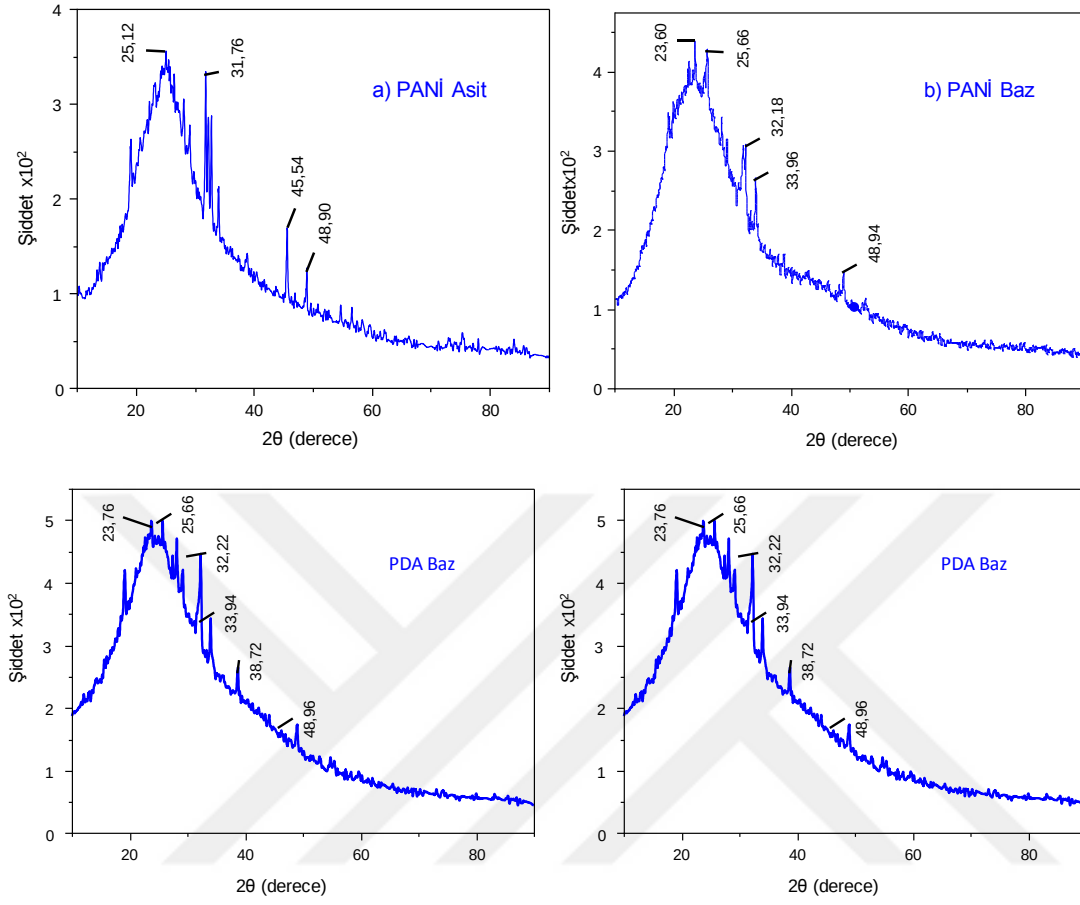
4.10. XRD Analizi

PANİ, PDA ve P(DA-ko-ANİ) 50:50 polimerlerinin kristal yapıları x-ışını kırınımı (XRD) yöntemi kullanılarak incelenmiştir. Her bir polimerin tozları asidik ve bazik koşullarda ayrı ayrı hazırlanmıştır. PANİ, PDA ve P(DA-ko-ANİ) 50:50 polimerlerinin XRD patternleri Şekil 4.67 ve Şekil 4.68’de verilmiştir.

PANİ polimerinin XRD patterninde 25° 2θ açısında amorf fazla birlikte, değişik 2θ açılarında kristal pikler gözlenmiştir (Şekil 4.67a ve b).

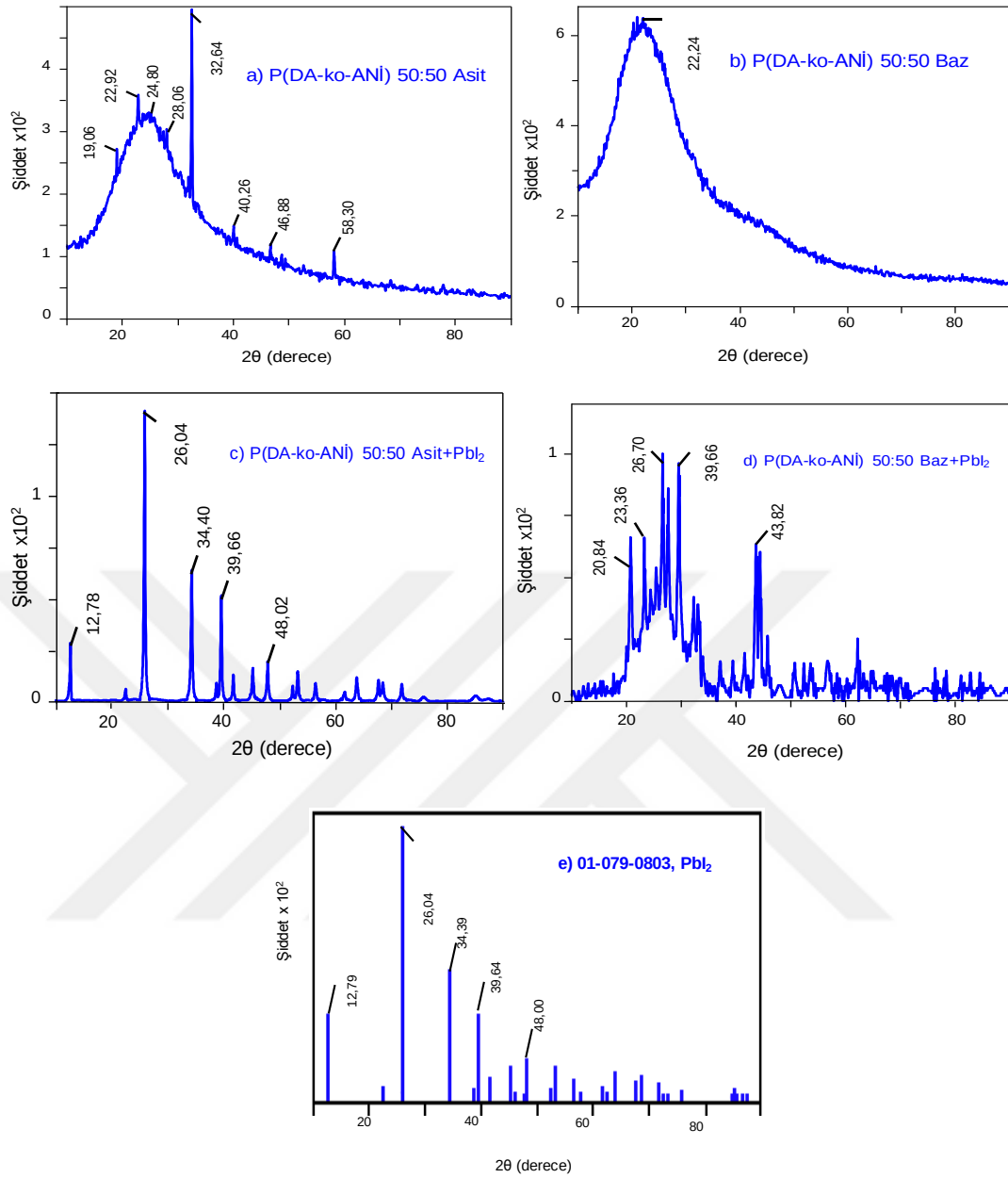
PDA-Asit ve PDA-Baz, maksimumunun 24° 2θ açısında olduğu amorf geniş bant göstermiştir (Şekil 4.67 c ve d).

Ancak, PDA-bazın XRD patterninde yeni kristal pikler gözlenmiştir (Şekil 4.67d). Bazık ortamdan hazırlanan PDA daha yüksek kristallığe sahiptir.



Şekil 4.67. XRD grafikleri a) PANİ Asit, b) PANİ Baz, c) PDA Asit, d) PDA Baz.

P(DA-ko-ANİ) 50:50 ve PbI₂ doplu P(DA-ko-ANİ) 50:50 kopolimerlerinin nin x-ışını kırınımı (XRD) patternleri Şekil 4.68 de verilmiştir. Kopolimer asidik şartlarda hazırlandığında daha çok kristal pikler gözlenirken, bazık şartlarda hazırlandığında daha çok amorf yapıda olduğu gözlenmiştir. PbI₂ doplu P(DA-ko-ANİ) 50:50 kopolimeri asidik şartlarda hazırlandığında tamamen PbI₂ kristal pikleri gözlenmiş, amorf faz gözlenmemiştir. Bazık şarlarda ise kristal piklerin yanı sıra az oranda amorf bant gözlenmiştir.



Şekil 4.68. XRD grafikleri a) P(DA-ko-ANI) 50:50 Asit, b) P(DA-ko-ANI) 50:50 Baz, c) P(DA-ko-ANI) 50:50 Asit+ PbI₂, d) P(DA-ko-ANI) 50:50 Baz+PbI₂, e) 01-079-0803, PbI₂

4.11. Elektriksel İletkenlik

PDA, PANİ, P(DA-ko-ANI) 50:50 Asit, P(DA-ko-ANI) 50:50 Baz, P(DA-ko-ANI) 50:50 Asit+PbI₂, P(DA-ko-ANI) 50:50 Baz+PbI₂ polimerlerinin elektriksel iletkenlikleri Tablo 4.3’de verilmiştir. Sentezlenen polimerler yarı iletkenlik göstermiştir. Genel olarak, PANİ polimerinin elektrik iletkenliği, polimerin sentez ve doplama koşullarına göre 200 S/cm ila 10⁻¹⁰ S/cm arasında değişmektedir (Sun ve ark., 2019).

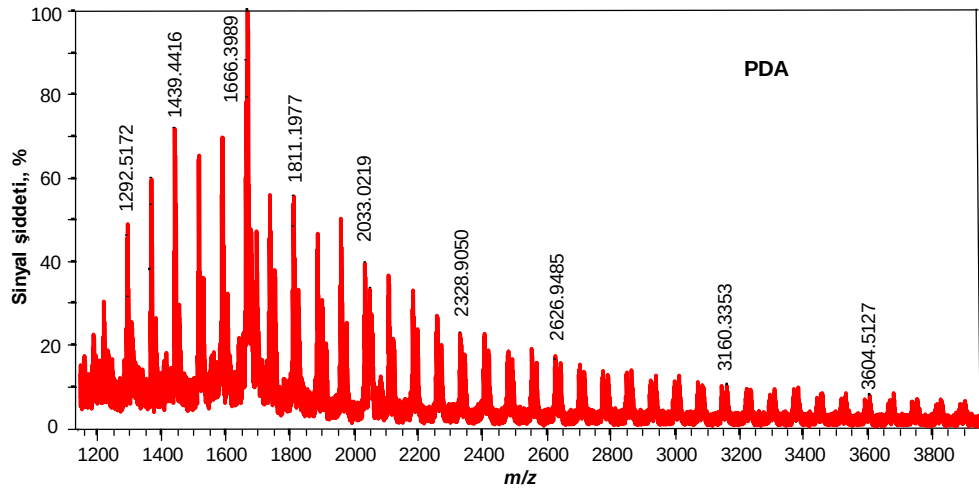
Bazı araştırmacılar PDA'nın elektrik iletkenliklerinin nemsiz ortamda yaklaşık 10-13 S/m ve %100 nemde yaklaşık 10^{-5} S/m olduğunu belirtmişlerdir (Liu ve ark., 2014; Coşkun ve ark., 2018; Babu ve ark., 2013). Bu çalışmada, tüm polimerler başlangıç pH 0-1'de ve daha sonra pH 8-10'da sentezlenmiştir. PANİ polimerinin zümrüt bazlı formda olduğu tahmin edilmiştir. PDA polimeri bu sentez koşullarında yarı iletken özelliklere sahiptir. P(DA-ko-ANİ) 50:50 kopolimeri yarı iletken elektriksel iletkenlik göstermiştir. P(DA-ko-ANİ) 50:50 kopolimerinin elektriksel iletkenliği, doplama kimyasalları, nem, asit-baz ve sentez koşulları ile arttırılabilir veya azaltılabilir.

Tablo 4.3. Polimer ve kopolimerlerin elektriksel iletkenlikleri

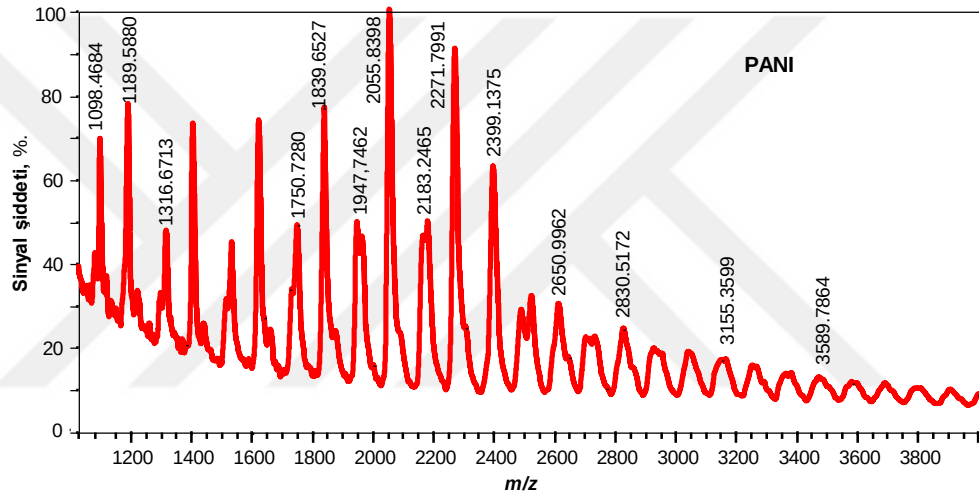
Örnek	Elektriksel iletkenlik (S/cm)
PDA - Asit	$2,69 \times 10^{-5}$
PDA - Baz	$1,71 \times 10^{-5}$
PANİ - Asit	$1,78 \times 10^{-5}$
PANİ - Baz	$2,99 \times 10^{-5}$
P(DA-ko-ANİ) - Asit	$2,25 \times 10^{-5}$
P(DA-ko-ANİ) - Baz	$8,50 \times 10^{-5}$

4.12. MALDI-TOF-MS Kütle Spektroskopisi

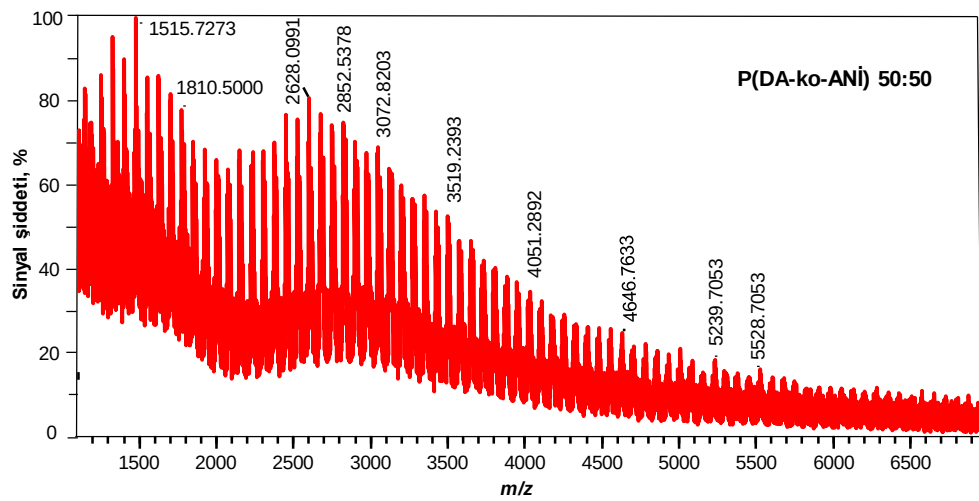
Polimerlerin MALDI-TOF-MS kütle spektrumları Şekil 4.69'da verilmiştir. PDA polimerinin sayı-ortalama moleküler ağırlığının (M_n) 1666 Da olduğu ve 3800 Da'a kadar dağılım gösterdiği bulunmuştur. PANİ polimerinin M_n 'si 2055 Da olup 3500 Da'a kadar dağılım göstermektedir. P(DA-ko-ANİ) 50:50 kopolimerinin MS spektrumunda, kopolimerin M_n 'si 2628 Da'da gözlenmiştir ve 5528 Da'a kadar bir dağılım göstermiştir. P(DA-ko-ANİ) 50:50 kopolimerinin benzer sentez koşullarında kopolimer molekül ağırlıklarından daha yüksek molekül ağırlığı gösterdiği gözlemlenmiştir.



Şekil 4.69. PDA polimerinin MALDI-TOF kütle spektrumu.



Şekil 4.70. PANİ polimerinin MALDI-TOF kütle spektrumu.



Şekil 4.71. P(DA-ko-ANİ) 50:50 kopolimerinin MALDI-TOF kütle spektrumu.



5. SONUÇ VE ÖNERİLER

Bu çalışmada, anilin ve dopamin monomerlerinden polianilin (PANİ), polidopamin (PDA) homo polimerleri ve poli(dopamin-ko-anilin) (P(DA-ko-ANİ)) 50:50, 25:75, 75:25 oranlarında kopolimerleri yükseltgen olarak amonyum persülfat kullanılarak kimyasal oksidasyon yöntemiyle sentezlenmiştir. Sentezlenen P(DA-ko-ANİ)50:50 kopolimerinin özellikleri UV-gör. bölge absorpsiyon spektrokopisi, optik bant aralığı enerjileri, fluoresans (FL)emisyon spektrokopisi, FT-IR, SEM-EDS, MALDI-TOF-MS, XRD ile ve elektrik iletkenlikleri incelenmiş ve benzer şartlarda sentezlenen PANİ ve PDA homo polimerleri ile karşılaştırılmıştır. P(DA-ko-ANİ) 50:50 kopolimeri NMP ve DMF çözücülerinde PDA'ya göre daha kolay çözündüğü görülmüştür.

UV-gör. bölge absorpsiyon ölçümlerinden, P(DA-ko-ANİ) 50:50 kopolimer filminin direk geçişli optik bant aralığı enerjisi 3,40 eV, indirek geçişli optik bant aralığı enerjisi ise 1,00 eV olarak bulunmuştur. PbI₂ katıldığında kopolimerin direk geçişli optik bant aralığı enerjisinin 2,40 Ev'ye, indirek geçişli optik bant aralığı enerjisinin ise 0,40 Ev'ye düştüğü bulunmuştur. P(DA-ko-ANİ) 50:50 kopolimerinin cam üzerindeki filmlerinin bant aralığı enerjileri, çözelti fazındaki filmlerinin bant aralığı enerjilerine göre agregasyondan dolayı daha düşük bulunmuştur.

P(DA-ko-ANİ) 50:50 kopolimeri, 390 ve 533 nm dalga boylarında FL emisyon maksimum bantlarını gösterirken, PANİ yaklaşık 400-410 nm'de, PDA yaklaşık 410-430 nm'de FL emisyonunu göstermiştir. P(DA-ko-ANİ) 50:50 kopolimerinin PbI₂ bağlanma denge sabitleri, FL emisyon giderme yöntemi kullanılarak Stern-Volmer ve Modifiye Stern-Volmer denklemlerine göre hesaplanmıştır. PbI₂ bağlanması için Stern-Volmer sabiti K_{SV} değeri 1,57 x 10⁴ M⁻¹ olarak bulunmuştur. PbI₂ bağlanma denge sabiti Ka, 3,02 x 10⁷ M⁻¹ olarak ve bağlanma bölgelerinin sayısı n, 1,4211 olarak hesaplanmıştır. FL emisyon giderme yöntemine göre yapılan ölçümlerde PbI₂'nin P(DA-ko-ANİ) 50:50 kopolimerine yüksek bağlanma denge sabitine sahip olduğu bulunmuştur.

P(DA-ko-ANİ) 50:50 kopolimerinin SEM görüntüleri, kopolimerin asidik ortamda veya bazik ortamda hazırlanmasına göre farklı agregasyon ve morfolojik özelliklere

sahip olduğunu göstermiştir. SEM görüntülerinden P(DA-ko-ANİ)'nin asidik ortamda hazırlanan 0-1500 nm kristal dikdörtgen parçacıklara ve bazik ortamda hazırlanan 0-600 nm amorf parçacıklara sahip olduğu gözlenmiştir. P(DA-ko-ANİ) 50:50 kopolimeri asidik ortamda hazırlanırsa yüksek kristallığe, bazik ortamda hazırlanırsa amorf partiküllere sahip olduğu bulunmuştur. PbI₂ doplanan P(DA-ko-ANİ) kopolimer XRD patternlerinde amorf faz gözlemlenmemiş ve yalnızca PbI₂ kristallerinin XRD pikleri gözlenmiştir.

P(DA-ko-ANİ) 50:50-Asit ve P(DA-ko-ANİ) 50:50-Baz formlarının elektriksel iletkenlikleri sırasıyla $2,25 \times 10^{-5}$ ve $8,50 \times 10^{-5}$ S/cm olarak ölçülmüştür. MALDI-TOF-MS ölçümlerinde kopolimerin ortalama molekül ağırlığı 2628 Da ve 5500 Da'a kadar dağılım gösterdiği bulunmuştur.

Sonuç olarak, P(DA-ko-ANİ) 50:50 kopolimeri NMP ve DMF çözücülerini kullanarak kolaylıkla çözülebilir ve farklı uygulama alanlarında düşük optik bant aralığı enerjisine sahip ışık absorplayıcı, floresans ve yarı iletken özellikli malzeme olarak değişik alanlarda kullanılabilir.

P(DA-ko-ANİ) 50:50 kopolimerinin güneş enerji hücrelerinde (PbI₂ doplu ve doplanmadan) kullanılmasının çalışılması, elektrokimyasal, antibakteriyel ve termal özelliklerinin çalışılması önerilmektedir.

P(DA-ko-ANİ) 50:50 kopolimeri farklı maddelerle doplanarak fotofiziksel özellikleri incelenebilir.

P(DA-ko-ANİ) 50:50 kopolimerinin farklı polimerlerle blendleri hazırlanıp özellikleri çalışılabilir.

KAYNAKLAR

- Abd El-Mongy, S., Mohammed, M. I., & Yahia, I. S. (2020). Preparation and spectroscopic studies of PbI₂-doped poly (methyl methacrylate) nanocomposites films: Dielectric and optical limiting approach. *Optical Materials*, 100, 109626.
- Aizamddin, M. F., Zainal Ariffin, Z., Nor Amdan, N. A., Nawawi, M. A., Jani, N. A., Safian, M. F., ... & Mahat, M. M. (2024). Highly Durable Antibacterial Textiles: Cross-Linked Protonated Polyaniline-Polyacrylic Acid with Prolonged Electrical Stability. *ACS Omega*, 9(22), 23303–23315.
- Aldissi, M. (Ed.). (2013). *Intrinsically conducting polymers: An emerging technology* (Vol. 246). Springer Science & Business Media.
- Ali, M. S., Rehman, M. T., Al-Lohedan, H. A., & Alajmi, M. F. (2023). Study of the binding of cuminaldehyde with bovine serum albumin by spectroscopic and molecular modeling methods. *Journal of Spectroscopy*, 2023(1), 4191046.
- Altannyhi, K. A., Elnaggar, E. M., Elsayed, B. A., & Elsenety, M. M. (2024). Synthesis, characterization, and coating application of a highly conductive polyaniline-TiO₂ nanocomposite. *Egyptian Journal of Petroleum*, 33(1), 14.
- Ayad, M. M., Salahuddin, N., & Sheneshin, M. A. (2003). Optimum reaction conditions for in situ polyaniline films. *Synthetic Metals*, 132(2), 185-190.
- Babu, V. J., Vempati, S., & Ramakrishna, S. (2013). Conducting polyaniline-electrical charge transportation. *Journal of Materials Sciences and Applications*, 4(1) ID:27057, 1-10
- Bagheri, N., Lakouraj, M. M., Nabavi, S. R., Tashakkorian, H., & Mohseni, M. (2020). Synthesis of bioactive polyaniline-b-polyacrylic acid copolymer nanofibrils as an effective antibacterial and anticancer agent in cancer therapy, especially for HT29 treatment. *RSC Advances*, 10(42), 25290-25304.
- Baibarac, M., Baltog, I., & Lefrant, S. (2009). Photoluminescence and Raman spectroscopy studies on polyaniline/PbI₂ composite. *Journal of Solid State Chemistry*, 182(4), 827-835.
- Baibarac, M., Preda, N., Mihut, L., Baltog, I., Lefrant, S., & Mevellec, J. Y. (2004). On the optical properties of micro-and nanometric size PbI₂ particles. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 16(13), 2345.
- Ball, V. (2018). Polydopamine films and particles with catalytic activity. *Catalysis Today*, 301, 196-203.
- Ball, V. (2018). Polydopamine nanomaterials: Recent advances in synthesis methods and applications. *Frontiers in Bioengineering and Biotechnology*, 6, 109.
- Ballav, N., & Biswas, M. (2006). Conductive composites of polyaniline and polypyrrole with MoO₃. *Materials Letters*, 60(4), 514-517.

- Batul, R., Tamanna, T., Khaliq, A., & Yu, A. (2017). Recent progress in the biomedical applications of polydopamine nanostructures. *Biomaterials Science*, 5(7), 1204-1229.
- Bernasik, A., Haberkow, J., Włodarczyk-Miśkiewicz, J., Raczkowska, J., Łużny, W., Budkowski, A., ... & Rysz, J. (2005). Influence of humid atmosphere on phase separation in polyaniline–polystyrene thin films. *Synthetic Metals*, 155(3), 516-522.
- Beygisangchin, M., Abdul Rashid, S., Shafie, S., Sadrolhosseini, A. R., & Lim, H. N. (2021). Preparations, properties, and applications of polyaniline and polyaniline thin films—A review. *Polymers*, 13(12), 2003.
- Beygisangchin, M., Baghdadi, A. H., Kamarudin, S. K., Rashid, S. A., Jakmunee, J., & Shaari, N. (2024). Recent progress in polyaniline and its composites; Synthesis, properties, and applications. *European Polymer Journal*, 112948.
- Bhadra, S., Khastgir, D., Singha, N. K., & Lee, J. H. (2009). Progress in preparation, processing and applications of polyaniline. *Progress in Polymer Science*, 34(8), 783-810.
- Biscaro, R. S., Rezende, M. C., & Faez, R. (2009). Reactive doping of PANi–CSA and its use in microwave absorbing materials. *Polymers for Advanced Technologies*, 20(1), 28-34.
- Can, M. M., Shawuti, S., Kalindemirtas, F. D., Erdemir, G., Kuruca, D. S., Kaneko, S., ... & Oncul, O. (2023). Anticancer drug doxorubicin (DOX) loading performance of functionalized polyaniline (PANI) surface with active carbon. *Journal of Materials Science*, 58(11), 4726-4738.
- Chauhan, N. P. S., & Mozafari, M. (2019). Polyaniline: An introduction and overview. In *Fundamentals and Emerging Applications of Polyaniline* Elsevier, 1-15.
- Chen, X., Zhou, J., Zhang, Y., Zhu, S., Tian, X., Meng, F., ... & Sun, J. (2019). Polydopamine-modified polyaniline/nanodiamond ternary hybrids with brain fold-like surface for enhanced dual band electromagnetic absorption. *ACS Applied Polymer Materials*, 1(3), 405-413.
- Cho, J. H., Vasagar, V., Shanmuganathan, K., Jones, A. R., Nazarenko, S., & Ellison, C. J. (2015). Bioinspired catecholic flame retardant nanocoating for flexible polyurethane foams. *Chemistry of Materials*, 27(19), 6784-6790.
- Condeles, J. F., Ando, R. A., & Mulato, M. (2008). Optical and structural properties of PbI₂ thin films. *Journal of Materials Science*, 43, 525-529.
- Condeles, J. F., Martins, T. M., Dos Santos, T. C., Brunello, C. A., Mulato, M., & Rosolen, J. M. (2004). Fabrication and characterization of thin films of PbI₂ for medical imaging. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 338, 81-85.
- Cong, Y., Xia, T., Zou, M., Li, Z., Peng, B., Guo, D., & Deng, Z. (2014). Mussel-inspired polydopamine coating as a versatile platform for synthesizing polystyrene/Ag nanocomposite particles with enhanced antibacterial activities. *Journal of Materials Chemistry B*, 2(22), 3450-3461.
- Coşkun, E. (2013). Polianilin ve türevleri ile PVC nanokompozitlerin sentezlenmesi ve gama radyasyonunun etkisinin incelenmesi [Yüksek lisans tezi] Hitit Üniversitesi.

- Coskun, H., Aljabour, A., Uiberlacker, L., Strobel, M., Hild, S., Cobet, C., ... & Sariciftci, N. S. (2018). Chemical vapor deposition-based synthesis of conductive polydopamine thin-films. *Thin Solid Films*, 645, 320-325.
- d'Ischia, M., Napolitano, A., Ball, V., Chen, C. T., & Buehler, M. J. (2014). Polydopamine and eumelanin: From structure–property relationships to a unified tailoring strategy. *Accounts of Chemical Research*, 47(12), 3541-3550.
- Dalsin, J. L., & Messersmith, P. B. (2005). Bioinspired antifouling polymers. *Materials Today*, 8(9), 38-46.
- Deng, Z., Shang, B., & Peng, B. (2018). Polydopamine based colloidal materials: synthesis and applications. *The Chemical Record*, 18(4), 410-432.
- Dreyer, D. R., Miller, D. J., Freeman, B. D., Paul, D. R., & Bielawski, C. W. (2013). Perspectives on poly (dopamine). *Chemical Science*, 4(10), 3796-3802.
- Du, X., Xu, Y., Xiong, L., Bai, Y., Zhu, J., & Mao, S. (2014). Polyaniline with high crystallinity degree: Synthesis, structure, and electrochemical properties. *Journal of Applied Polymer Science*, 131(19).
- El-Zahhar, A. A., Ashraf, I. M., Idris, A. M., & Zkria, A. (2022). Pronounced effect of PbI₂ nanoparticles doping on optoelectronic properties of PVA films for photo-electronic applications. *Physica B: Condensed Matter*, 630, 413604.
- Epstein, A. J., Ginder, J. M., Zuo, F., Bigelow, R. W., Woo, H. S., Tanner, D. B., ... & MacDiarmid, A. G. (1987). Insulator-to-metal transition in polyaniline. *Synthetic Metals*, 18(1-3), 303-309.
- Feng, J. J., Zhang, P. P., Wang, A. J., Liao, Q. C., Xi, J. L., & Chen, J. R. (2012). One-step synthesis of monodisperse polydopamine-coated silver core–shell nanostructures for enhanced photocatalysis. *New Journal of Chemistry*, 36(1), 148-154.
- Findik, S., Gülfen, M., & Aydın, A. O. (2014). Adsorption of selenite ions onto poly (1,8-diaminonaphthalene) synthesized by using ammonium persulfate. *Separation Science and Technology*, 49(18), 2890-2896.
- Fu, Y., Li, P., Xie, Q., Xu, X., Lei, L., Chen, C., ... & Yao, S. (2009). One- pot preparation of polymer–enzyme–metallic nanoparticle composite films for high- performance biosensing of glucose and galactose. *Advanced Functional Materials*, 19(11), 1784-1791.
- Fu, Y., Yang, L., Zhang, J., Hu, J., Duan, G., Liu, X., ... & Gu, Z. (2021). Polydopamine antibacterial materials. *Materials Horizons*, 8(6), 1618-1633.
- Genies, E. M., Penneau, J. F., & Vieil, E. (1990). The influence of counteranions and pH on the capacitive current of conducting polyaniline. *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*, 283(1-2), 205-219.
- George, M. A., Azoulay, M., Jayatirtha, H. N., Biao, Y., Burger, A., Collins, W. E., & Silberman, E. (1994). Atomic force microscopy of lead iodide crystal surfaces. *Journal of Crystal Growth*, 137(1-2), 299-303.

- Ghorbani, F., Zamanian, A., Behnamghader, A., & Joupari, M. D. (2019). A facile method to synthesize mussel-inspired polydopamine nanospheres as an active template for in situ formation of biomimetic hydroxyapatite. *Materials Science and Engineering: C*, 94, 729-739.
- Güngör, A., Bakan-Misirlioglu, F., Alturk, R. G., & Erdem, E. (2024). Elevating supercapacitor performance: Enhancing electrochemical efficiency with transition metal-doped polyaniline electrode. *Journal of Energy Storage*, 76, 110143.
- Hafshejani, T. M., Zamanian, A., Venugopal, J. R., Rezvani, Z., Sefat, F., Saeb, M. R., ... & Mozafari, M. (2017). Antibacterial glass-ionomer cement restorative materials: A critical review on the current status of extended release formulations. *Journal of Controlled Release*, 262, 317-328.
- He, T., Li, X., Sun, B., Lin, L., Guo, F., Diao, G., ... & Zhang, W. (2024). Preparation of cyclodextrin polymer-functionalized polyaniline/MXene composites for high-performance supercapacitor. *RSC Advances*, 14(19), 13685-13693.
- He, X., Obeng, E., Sun, X., Kwon, N., Shen, J., & Yoon, J. (2022). Polydopamine, harness of the antibacterial potentials-A review. *Materials Today Bio*, 15, 100329.
- He, Y., Fan, Z., Sun, P., Jiang, H., Chen, Z., Tang, G., ... & Ge, D. (2024). Mechanism of Self- Oxidative Copolymerization and its Application with Polydopamine-pyrrole Nano- copolymers. *Small Methods*, 2301405.
- Hemmatpour, H., De Luca, O., Crestani, D., Stuart, M. C., Lasorsa, A., van der Wel, P. C., ... & Rudolf, P. (2023). New insights in polydopamine formation via surface adsorption. *Nature Communications*, 14(1), 664.
- Hermelin, E., Petitjean, J., Aeiya, S., Lacroix, J. C., & Lacaze, P. C. (2001). Industrial polypyrrole electrodeposition on zinc-electroplated steel. *Journal of Applied Electrochemistry*, 31(8), 905-911.
- Ho, C. C., & Ding, S. J. (2014). Structure, properties and applications of mussel-inspired polydopamine. *Journal of Biomedical Nanotechnology*, 10(10), 3063-3084.
- Hu, J., Yang, L., Yang, P., Jiang, S., Liu, X., & Li, Y. (2020). Polydopamine free radical scavengers. *Biomaterials Science*, 8(18), 4940-4950.
- Huang, Q., Chen, J., Liu, M., Huang, H., Zhang, X., & Wei, Y. (2020). Polydopamine-based functional materials and their applications in energy, environmental, and catalytic fields: State-of-the-art review. *Chemical Engineering Journal*, 387, 124019.
- Huang, Y., Zhang, B., Wu, J., Hong, R., & Xu, J. (2022). Preparation and characterization of graphene oxide/polyaniline/polydopamine nanocomposites towards long-term anticorrosive performance of epoxy coatings. *Polymers*, 14(16), 3355.
- Iqbal, Z., Lai, E. P., & Avis, T. J. (2012). Antimicrobial effect of polydopamine coating on Escherichia coli. *Journal of Materials Chemistry*, 22(40), 21608-21612.

- Jin, Z., Yang, L., Shi, S., Wang, T., Duan, G., Liu, X., & Li, Y. (2021). Flexible polydopamine bioelectronics. *Advanced Functional Materials*, 31(30), 2103391.
- Kang, S. M., Hwang, N. S., Yeom, J., Park, S. Y., Messersmith, P. B., Choi, I. S., ... & Lee, H. (2012). One- step multipurpose surface functionalization by adhesive catecholamine. *Advanced Functional Materials*, 22(14), 2949-2955.
- Karataş, E. (2015). Nanopartiküller ile modifiye edilmiş karbon elektrotlarla elektrokimyasal tanı [Yüksek lisans tezi] Hacettepe Üniversitesi.
- Khanna, P. K., Kulkarni, M. V., Singh, N., Lonkar, S. P., Subbarao, V. V. V. S., & Viswanath, A. K. (2006). Synthesis of HCl doped polyaniline–CdS nanocomposite by use of organometallic cadmium precursor. *Materials Chemistry and Physics*, 95(1), 24-28.
- Kobayashi, S., & Makino, A. (2009). Enzymatic polymer synthesis: an opportunity for green polymer chemistry. *Chemical Reviews*, 109(11), 5288-5353.
- Kobayashi, S., Uyama, H., & Kimura, S. (2001). Enzymatic polymerization. *Chemical Reviews*, 101(12), 3793-3818.
- Kohri, M., Nannichi, Y., Kohma, H., Abe, D., Kojima, T., Taniguchi, T., & Kishikawa, K. (2014). Size control of polydopamine nodules formed on polystyrene particles during dopamine polymerization with carboxylic acid-containing compounds for the fabrication of raspberry-like particles. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 449, 114-120.
- Kohri, M., Shinoda, Y., Kohma, H., Nannichi, Y., Yamauchi, M., Yagai, S., ... & Kishikawa, K. (2013). Facile Synthesis of Free- Standing Polymer Brush Films Based on a Colorless Polydopamine Thin Layer. *Macromolecular Rapid Communications*, 34(15), 1220-1224.
- Kord Forooshani, P., & Lee, B. P. (2017). Recent approaches in designing bioadhesive materials inspired by mussel adhesive protein. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 55(1), 9-33.
- Krishna, J. B. M., Saha, A., Okram, G. S., Soni, A., Purakayastha, S., & Ghosh, B. (2009). Electrical properties of polyaniline doped with metal ions. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 42(9), 095404.
- Kumar, D., & Sharma, R. C. (1998). Advances in conductive polymers. *European Polymer Journal*, 34(8), 1053-1060.
- Kwon, I. S., & Bettinger, C. J. (2018). Polydopamine nanostructures as biomaterials for medical applications. *Journal of Materials Chemistry B*, 6(43), 6895-6903.
- Lazar, S. T., Kolibaba, T. J., & Grunlan, J. C. (2020). Flame-retardant surface treatments. *Nature Reviews Materials*, 5(4), 259-275.
- Lee, H. A., Park, E., & Lee, H. (2020). Polydopamine and its derivative surface chemistry in material science: a focused review for studies at KAIST. *Advanced Materials*, 32(35), 1907505.
- Lee, H., Dellatore, S. M., Miller, W. M., & Messersmith, P. B. (2007). Mussel-inspired surface chemistry for multifunctional coatings. *Science*, 318(5849), 426-430.

- Lee, S. Y., Lim, S. Y., Seo, D., Lee, J. Y., & Chung, T. D. (2016). Light- Driven Highly Selective Conversion of CO₂ to Formate by Electrosynthesized Enzyme/Cofactor Thin Film Electrode. *Advanced Energy Materials*, 6(11), 1502207.
- Li, S., Guo, C., Wang, X., Guan, C., & Chen, G. (2022). Corrosion inhibition coating based on the self-assembled polydopamine films and its anti-corrosion properties. *Polymers*, 14(4), 794.
- Li, Z., & Gong, L. (2020). Research progress on applications of polyaniline (PANI) for electrochemical energy storage and conversion. *Materials*, 13(3), 548.
- Liebscher, J. (2019). Chemistry of polydopamine—scope, variation, and limitation. *European Journal of Organic Chemistry*, 2019(31-32), 4976-4994.
- Liebscher, J., Mrówczyński, R., Scheidt, H. A., Filip, C., Hădade, N. D., Turcu, R., ... & Beck, S. (2013). Structure of polydopamine: a never-ending story? *Langmuir*, 29(33), 10539-10548.
- Liu, S., Liu, H., Shao, N., Dong, Z., Liu, R., Liu, L., & Wang, F. (2024). Recent progress of self-healing polyaniline organic composite coatings: active agents, methods and protection mechanism. *Anti-Corrosion Methods and Materials*, 71(4), 325-339.
- Liu, X., Cao, J., Li, H., Li, J., Jin, Q., Ren, K., & Ji, J. (2013). Mussel-inspired polydopamine: a biocompatible and ultrastable coating for nanoparticles in vivo. *ACS Nano*, 7(10), 9384-9395.
- Liu, Y., Ai, K., & Lu, L. (2014). Polydopamine and its derivative materials: synthesis and promising applications in energy, environmental, and biomedical fields. *Chemical Reviews*, 114(9), 5057-5115.
- Luo, W., Wei, Y., Zhuang, Z., Lin, Z., Li, X., Hou, C., ... & Ma, Y. (2022). Fabrication of Ti3C2Tx MXene/polyaniline composite films with adjustable thickness for high-performance flexible all-solid-state symmetric supercapacitors. *Electrochimica Acta*, 406, 139871.
- Lynge, M. E., van der Westen, R., Postma, A., & Städler, B. (2011). Polydopamine—a nature-inspired polymer coating for biomedical science. *Nanoscale*, 3(12), 4916-4928.
- Ma, X., Wang, M., Li, G., Chen, H., Bai, R., 2006. Preparation of polyaniline- TiO₂ composite film with in situ polymerization approach and its gas-sensitivity at room temperature. *Materials Chemistry and Physics*, 98, 141-147.
- Majeed, A. H., Mohammed, L. A., Hammoodi, O. G., Sehgal, S., Alheety, M. A., Saxena, K. K., ... & Salmaan, N. U. (2022). A review on polyaniline: synthesis, properties, nanocomposites, and electrochemical applications. *International Journal of Polymer Science*, 2022(1), 9047554.
- Mammad, M. H., Gülfen, M., Olgun, U., & Özdemir, A. (2024). Synthesis, spectroscopy, band gap energy and electrical conductivity of poly (dopamine-co-aniline) copolymer. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 308, 123712.

- Massoumi, B., Abbasian, M., Jahanban-Esfahlan, R., Mohammad-Rezaei, R., Khalilzadeh, B., Samadian, H., ... & Jaymand, M. (2020). A novel bio-inspired conductive, biocompatible, and adhesive terpolymer based on polyaniline, polydopamine, and polylactide as scaffolding biomaterial for tissue engineering application. *International Journal of Biological Macromolecules*, 147, 1174-1184.
- Mildan, E., & Gülfen, M. (2015). Equilibrium, kinetics, and thermodynamics of Pd (II) adsorption onto poly (m- aminobenzoic acid) chelating polymer. *Journal of Applied Polymer Science*, 132(37), 42533.
- Mirambet, F., Reguer, S., Rocca, E., Hollner, S., & Testemale, D. (2010). A complementary set of electrochemical and X-ray synchrotron techniques to determine the passivation mechanism of iron treated in a new corrosion inhibitor solution specifically developed for the preservation of metallic artefacts. *Applied Physics A*, 99, 341-349.
- Mishra, P., & Jain, R. (2016). Electrochemical deposition of MWCNT-MnO₂/PPy nano-composite application for microbial fuel cells. *International Journal of Hydrogen Energy*, 41(47), 22394-22405.
- Molnár, Á. (2020). Polydopamine—its prolific use as catalyst and support material. *ChemCatChem*, 12(10), 2649-2689.
- Moosaipour, M., Pakinia, S., Izadi, Z., Khalilzadeh, B., Jaymand, M., & Samadian, H. (2022). Nanofibrous electroconductive nerve guide conduits based on polyaniline- co- polydopamine random copolymer for peripheral nerve regeneration. *Journal of Applied Polymer Science*, 139(24), 52365.
- Mota, M. L., Carrillo, A., Verdugo, A. J., Olivas, A., Guerrero, J. M., De la Cruz, E. C., & Noriega Ramírez, N. (2019). Synthesis and novel purification process of PANI and PANI/AgNPs composite. *Molecules*, 24(8), 1621.
- Mousavi, S., Zarei, M., & Hashemi, S. (2018). Polydopamine for biomedical application and drug delivery system. *Medicinal Chemistry (Los Angeles)*, 8(8), 218-29.
- Mozafari, M., & Chauhan, N. P. S. (Eds.). (2019). Fundamentals and emerging applications of polyaniline. Elsevier Inc.
- Mrówczyński, R., Markiewicz, R., & Liebscher, J. (2016). Chemistry of polydopamine analogues. *Polymer International*, 65(11), 1288-1299.
- Niezni, D., Harris, Y., Sason, H., Avrashami, M., & Shamay, Y. (2022). Polydopamine Copolymers for Stable Drug Nanoprecipitation. *International Journal of Molecular Sciences*, 23(20), 12420.
- Novosad, S. S., Novosad, I. S., & Matviishin, I. M. (2002). Luminescence and photosensitivity of PbI₂ crystals. *Inorganic Materials*, 38(10), 1058-1062.
- Nurunnabi, M., Khatun, Z., Nafiujjaman, M., Lee, D. G., & Lee, Y. K. (2013). Surface coating of graphene quantum dots using mussel-inspired polydopamine for biomedical optical imaging. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 5(16), 8246-8253.
- Ohtani, A., & Shimidzu, T. (1989). Effective doping of polymer anion during chemical polymerization of pyrrole using Fe(OH)₃ oxidant. *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, 62(1), 234-238.

- Olgun, U., & Gülfen, M. (2014). Doping of poly (o-phenylenediamine): spectroscopy, voltammetry, conductivity and band gap energy. *Reactive and Functional Polymers*, 77, 23-29.
- Olgun, U., & Gülfen, M. (2014). Effects of different dopants on the band gap and electrical conductivity of the poly (phenylene-thiazolo [5, 4-d] thiazole) copolymer. *RSC Advances*, 4(48), 25165-25171.
- Ouyang, R., Lei, J., Ju, H., & Xue, Y. (2007). A molecularly imprinted copolymer designed for enantioselective recognition of glutamic acid. *Advanced Functional Materials*, 17(16), 3223-3230.
- Öztürk, T., Gülfen, M., & Özdemir, A. (2020). Sorption of Pt (IV) ions on poly (m-aminobenzoic acid) chelating polymer: Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies. *SN Applied Sciences*, 2(11), 1886.
- Paknia, S., Izadi, Z., Moosaipour, M., Moradi, S., Khalilzadeh, B., Jaymand, M., & Samadian, H. (2022). Fabrication and characterization of electroconductive/osteoconductive hydrogel nanocomposite based on poly (dopamine-co-aniline) containing calcium phosphate nanoparticles. *Journal of Molecular Liquids*, 362, 119701.
- Palladino, P., Bettazzi, F., & Scarano, S. (2019). Polydopamine: surface coating, molecular imprinting, and electrochemistry—successful applications and future perspectives in (bio) analysis. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 411, 4327-4338.
- Pan, W., Yang, S. L., Li, G., & Jiang, J. M. (2005). Electrical and structural analysis of conductive polyaniline/polyacrylonitrile composites. *European Polymer Journal*, 41(9), 2127-2133.
- Pan, X., Zuo, G., Su, T., Cheng, S., Gu, Y., Qi, X., & Dong, W. (2019). Polycarboxylic magnetic polydopamine sub-microspheres for effective adsorption of malachite green. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 560, 106-113.
- Peterson, M. B., Le- Masurier, S. P., Lim, K., Hook, J. M., Martens, P., & Granville, A. M. (2014). Incorporation of 5- Hydroxyindazole into the Self-Polymerization of Dopamine for Novel Polymer Synthesis. *Macromolecular Rapid Communications*, 35(3), 291-297.
- Rahman, M. M., Mahtab, T., Mukhlis, M. Z. B., Faruk, M. O., & Rahman, M. M. (2021). Enhancement of electrical properties of metal doped polyaniline synthesized by different doping techniques. *Polymer Bulletin*, 78, 5379-5397.
- Randriamahazaka, H., Noel, V., Guillerez, S., & Chevrot, C. (2005). Interpenetrating organic conducting polymer composites based on polyaniline and poly (3, 4-ethylenedioxythiophene) from sequential electropolymerization. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 585(2), 157-166.
- Raotole, P., & Patil, S. R. (2024). Synthesis of Uniform and Strongly Adherent Poly (Aniline-co-o-toluidine) Copolymer Coatings on Copper. *Current Innovations in Chemical and Materials Sciences*, 32.

- Reza, M., Srikandi, N., Amalina, A. N., Benu, D. P., Steky, F. V., Rochliadi, A., & Suendo, V. (2019, August). Variation of ammonium persulfate concentration determines particle morphology and electrical conductivity in HCl doped polyaniline. In *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering* (Vol. 599, No. 1, p. 012002). IOP Publishing.
- Rohom, A. B., Londhe, P. U., Mahapatra, S. K., Kulkarni, S. K., & Chaure, N. B. (2014). Electropolymerization of polyaniline thin films. *High Performance Polymers*, 26(6), 641-646.
- Ryu, J. H., Messersmith, P. B., & Lee, H. (2018). Polydopamine surface chemistry: a decade of discovery. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 10(9), 7523-7540.
- Samadi, A., Xie, M., Li, J., Shon, H., Zheng, C., & Zhao, S. (2021). Polyaniline-based adsorbents for aqueous pollutants removal: A review. *Chemical Engineering Journal*, 418, 129425.
- Sangiorgi, N., Aversa, L., Tatti, R., Verucchi, R., & Sanson, A. (2017). Spectrophotometric method for optical band gap and electronic transitions determination of semiconductor materials. *Optical Materials*, 64, 18-25.
- Sankar, S., & Ramesan, M. T. (2022). Thermal, optical and temperature-dependent electrical properties of poly (aniline-co-pyrrole)/copper alumina nanocomposites for optoelectronic devices. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 147(23), 13375-13387.
- Sankar, S., Furhan, George, A., & Ramesan, M. T. (2023). Copper alumina reinforced poly (aniline-co-indole) nanocomposites for optoelectronic devices. *Materials Science and Technology*, 39(8), 941-953.
- Santos, M. C., Bizeto, M. A., & Camilo, F. F. (2021). Polyaniline–niobium oxide nanohybrids with photocatalytic activity under visible light irradiation. *New Journal of Chemistry*, 45(19), 8619-8628.
- Saraf, M., Prateek, Ranjan, R., Balasubramaniam, B., Thakur, V. K., & Gupta, R. K. (2024). Polydopamine- Enabled Biomimetic Surface Engineering of Materials: New Insights and Promising Applications. *Advanced Materials Interfaces*, 11(6), 2300670.
- Schlesinger, T. E., James, R. B., Schieber, M., Toney, J., Van Scyoc, J. M., Salary, L., ... & Goorsky, M. (1996). Characterization of lead iodide for nuclear spectrometers. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment*, 380(1-2), 193-197.
- Shaheen Shah, S., Oladepo, S., Ali Ehsan, M., Iali, W., Alenaizan, A., Nahid Siddiqui, M., ... & Aziz, M. A. (2024). Recent progress in polyaniline and its composites for supercapacitors. *The Chemical Record*, 24(1), e202300105.
- Shakir, M. F., Khan, A. N., Khan, R., Javed, S., Tariq, A., Azeem, M., ... & Jan, R. (2019). EMI shielding properties of polymer blends with inclusion of graphene nano platelets. *Results in Physics*, 14, 102365.
- Shen, J., Shahid, S., Sarihan, A., Patterson, D. A., & Emanuelsson, E. A. (2018). Effect of polyacid dopants on the performance of polyaniline membranes in organic solvent nanofiltration. *Separation and Purification Technology*, 204, 336-344.

- Shen, J., Shi, D., Dong, L., Zhang, Z., Li, X., & Chen, M. (2018). Fabrication of polydopamine nanoparticles knotted alginate scaffolds and their properties. *Journal of Biomedical Materials Research Part A*, 106(12), 3255-3266.
- Shen, T., Chen, M., Zhang, H., Sun, J. Z., & Tang, B. Z. (2022). Copolymers of 4-Trimethylsilyl Diphenyl Acetylene and 1-Trimethylsilyl-1-Propyne: Polymer Synthesis and Luminescent Property Adjustment. *Molecules*, 28(1), 27.
- Shirakawa, H., & Ikeda, S. (1971). Infrared spectra of poly (acetylene). *Polymer Journal*, 2(2), 231-244.
- Stejskal, J., & Gilbert, R. G. (2002). Polyaniline. Preparation of a conducting polymer (IUPAC technical report). *Pure and Applied Chemistry*, 74(5), 857-867.
- Sun, X., Yan, L., Xu, R., Xu, M., & Zhu, Y. (2019). Surface modification of TiO₂ with polydopamine and its effect on photocatalytic degradation mechanism. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 570, 199-209.
- Swaruparani, H., Basavaraja, S., Basavaraja, C., Huh, D. S., & Venkataraman, A. (2010). A new approach to soluble polyaniline and its copolymers with toluidines. *Journal of Applied Polymer Science*, 117(3), 1350-1360.
- Szewczyk, J., Aguilar-Ferrer, D., & Coy, E. (2022). Polydopamine films: Electrochemical growth and sensing applications. *European Polymer Journal*, 174, 111346.
- Tan, J., Xie, Z., Zhang, Z., Sun, Y., Shi, W., & Ge, D. (2018). Dopamine modified polyaniline with improved adhesion, dispersibility, and biocompatibility. *Journal of Materials Science*, 53(1), 447-455.
- Tolabi, H., Bakhtiary, N., Sayadi, S., Tamaddon, M., Ghorbani, F., Boccaccini, A. R., & Liu, C. (2022). A critical review on polydopamine surface-modified scaffolds in musculoskeletal regeneration. *Frontiers in Bioengineering and Biotechnology*, 10, 1008360.
- Travas-Sejdic, J., Soman, R., & Peng, H. (2006). Self-assembled polyaniline thin films: Comparison of poly (styrene sulphonate) and oligonucleotide as a polyanion. *Thin Solid Films*, 497(1-2), 96-102.
- Trchova, M., Matějka, P., Brodinova, J., Kalendova, A., Prokeš, J., & Stejskal, J. (2006). Structural and conductivity changes during the pyrolysis of polyaniline base. *Polymer Degradation and Stability*, 91(1), 114-121.
- Trchová, M., Šeděnková, I., & Stejskal, J. (2005). In-situ polymerized polyaniline films 6. FTIR spectroscopic study of aniline polymerisation. *Synthetic Metals*, 154(1-3), 1-4.
- Trung, T., Trung, T. H., & Ha, C. S. (2005). Preparation and cyclic voltammetry studies on nickel-nanoclusters containing polyaniline composites having layer-by-layer structures. *Electrochimica Acta*, 51(5), 984-990.
- Tsakova, V., Borissov, D., Ranguelov, B., Stromberg, C., & Schultze, J. W. (2001). Electrochemical incorporation of copper in polyaniline layers. *Electrochimica Acta*, 46(26-27), 4213-4222.

- Unagami, T. (1999). Electrical Conductance Characteristics of Single- Crystal Lead Iodide Grown in Gels. *Journal of The Electrochemical Society*, 146(8), 3110.
- Unal, A., Hillman, A. R., Ryder, K. S., & Cihangir, S. (2021). Electrogravimetric analysis of poly (aniline-co-o-toluidine) copolymer films in the presence of fluoride ions. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 895, 115519.
- Vivekanandan, J., Ponnusamy, V., Mahudewaran, A., & Vijayanand, P. S. (2011). Synthesis, characterization and conductivity study of polyaniline prepared by chemical oxidative and electrochemical methods. *Archives of Applied Science Research*, 3(6), 147-153.
- Wang, S., Tan, Z., Li, Y., Sun, L., & Zhang, T. (2006). Synthesis, characterization and thermal analysis of polyaniline/ZrO₂ composites. *Thermochimica Acta*, 441(2), 191-194.
- Wang, Z., Duan, Y., & Duan, Y. (2018). Application of polydopamine in tumor targeted drug delivery system and its drug release behavior. *Journal of Controlled Release*, 290, 56-74.
- Wang, Z., Zou, Y., Li, Y., & Cheng, Y. (2020). Metal- containing polydopamine nanomaterials: catalysis, energy, and theranostics. *Small*, 16(18), 1907042.
- Wei, Q., Zhang, F., Li, J., Li, B., & Zhao, C. (2010). Oxidant-induced dopamine polymerization for multifunctional coatings. *Polymer Chemistry*, 1(9), 1430-1433.
- Wei, Y., Luo, W., Li, X., Lin, Z., Hou, C., Ma, M., ... & Ma, Y. (2022). PANI-MnO₂ and Ti₃C₂Tx (MXene) as electrodes for high-performance flexible asymmetric supercapacitors. *Electrochimica Acta*, 406, 139874.
- Wessling, B., & Posdorfer, J. (1999). Corrosion prevention with an organic metal (polyaniline): corrosion test results. *Electrochimica Acta*, 44(12), 2139-2147.
- Xiao, Y., Wang, Y., Wu, X., & Ma, Y. (2023). Research progress on preparation methods of water-soluble polyaniline. *High Performance Polymers*, 35(3), 213-227.
- Xu, Y., Hu, J., Hu, J., Cheng, Y., Chen, X., Gu, Z., & Li, Y. (2023). Bioinspired polydopamine hydrogels: Strategies and applications. *Progress in Polymer Science*, 101740.
- Yang, H. C., Liao, K. J., Huang, H., Wu, Q. Y., Wan, L. S., & Xu, Z. K. (2014). Mussel-inspired modification of a polymer membrane for ultra-high water permeability and oil-in-water emulsion separation. *Journal of Materials Chemistry A*, 2(26), 10225-10230.
- Yang, H. C., Xu, W., Du, Y., Wu, J., & Xu, Z. K. (2014). Composite free-standing films of polydopamine/polyethyleneimine grown at the air/water interface. *RSC Advances*, 4(85), 45415-45418.
- Yang, N., Yang, T., Wang, W., Chen, H., & Li, W. (2019). Polydopamine modified polyaniline-graphene oxide composite for enhancement of corrosion resistance. *Journal of Hazardous Materials*, 377, 142-151.
- Yang, Y., Qi, P., Ding, Y., Maitz, M. F., Yang, Z., Tu, Q., ... & Huang, N. (2015). A biocompatible and functional adhesive amine-rich coating based on dopamine polymerization. *Journal of Materials Chemistry B*, 3(1), 72-81.

- Yang, Y., Qi, P., Wen, F., Li, X., Xia, Q., Maitz, M. F., ... & Huang, N. (2014). Mussel-inspired one-step adherent coating rich in amine groups for covalent immobilization of heparin: hemocompatibility, growth behaviors of vascular cells, and tissue response. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 6(16), 14608-14620.
- Yu, F., Chen, S., Chen, Y., Li, H., Yang, L., Chen, Y., & Yin, Y. (2010). Experimental and theoretical analysis of polymerization reaction process on the polydopamine membranes and its corrosion protection properties for 304 Stainless Steel. *Journal of Molecular Structure*, 982(1-3), 152-161.
- Zahidova, F., Yildiz, S., Özdemir, A., Gülfen, M., & Yemiş, G. P. (2023). Modification of poly (L-lactic acid)-based films and evaluation of physical and antibacterial properties by using multivariate data analysis. *International Journal of Biological Macromolecules*, 241, 124583.
- Zare, E. N., Makvandi, P., Ashtari, B., Rossi, F., Motahari, A., & Perale, G. (2019). Progress in conductive polyaniline-based nanocomposites for biomedical applications: a review. *Journal of Medicinal Chemistry*, 63(1), 1-22.
- Zareh, E. N., & Moghadam, P. N. (2011). Synthesis and characterization of conductive nanoblends based on poly (aniline- co- 3- aminobenzoic acid) in the presence of poly (styrene- alt- maleic acid). *Journal of Applied Polymer Science*, 122(1), 97-104.
- Zarrintaj, P., Ahmadi, Z., Vahabi, H., Ducos, F., Saeb, M. R., & Mozafari, M. (2018). Polyaniline in retrospect and prospect. *Materials Today: Proceedings*, 5(7), 15852-15860.
- Zhang, L., Wu, J., Wang, Y., Long, Y., Zhao, N., & Xu, J. (2012). Combination of bioinspiration: a general route to superhydrophobic particles. *Journal of the American Chemical Society*, 134(24), 9879-9881.
- Zhang, W., Yang, F. K., Pan, Z., Zhang, J., & Zhao, B. (2014). Bio- Inspired dopamine functionalization of polypyrrole for improved adhesion and conductivity. *Macromolecular Rapid Communications*, 35(3), 350-354.
- Zhang, Y., Thingholm, B., Goldie, K. N., Ogaki, R., & Städler, B. (2012). Assembly of poly (dopamine) films mixed with a nonionic polymer. *Langmuir*, 28(51), 17585-17592.
- Zhao, C., Zuo, F., Liao, Z., Qin, Z., Du, S., & Zhao, Z. (2015). Mussel- Inspired One-Pot Synthesis of a Fluorescent and Water- Soluble Polydopamine–Polyethyleneimine Copolymer. *Macromolecular Rapid Communications*, 36(10), 909-915.
- Zhao, X., Li, P., Guo, B., & Ma, P. X. (2015). Antibacterial and conductive injectable hydrogels based on quaternized chitosan-graft-polyaniline/oxidized dextran for tissue engineering. *Acta Biomaterialia*, 26, 236-248.
- Zhong, Z., & Jia, L. (2019). Room temperature preparation of water-soluble polydopamine-polyethyleneimine copolymer dots for selective detection of copper ions. *Talanta*, 197, 584-591.

- Zhou, P. K., Lin, X. L., Yang, H. L., Chen, B. J., Li, H. H., Chen, Z. R., & Zheng, S. T. (2022). Natural biomaterial-based memristor bearing protonated polydopamine with enhanced bipolar resistive switching performance and environmental robustness. *Journal of Alloys and Compounds*, 925, 166783.
- Zhu, G., Hojamberdiev, M., Liu, P., Peng, J., Zhou, J., Bian, X., & Huang, X. (2011). The effects of synthesis parameters on the formation of PbI₂ particles under DTAB-assisted hydrothermal process. *Materials Chemistry and Physics*, 131(1-2), 64-71.





EKLER

EK A. FT-IR Spektrumları

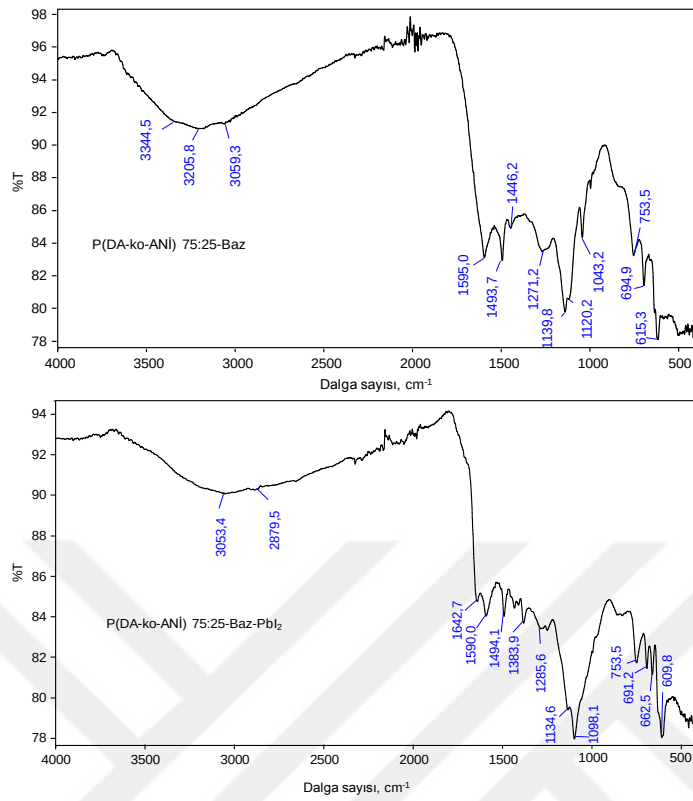
EK B. UV-Gör.Bölge Absorbsiyon Spektrumları

EK C. Bant Aralığı Enerji Grafikleri

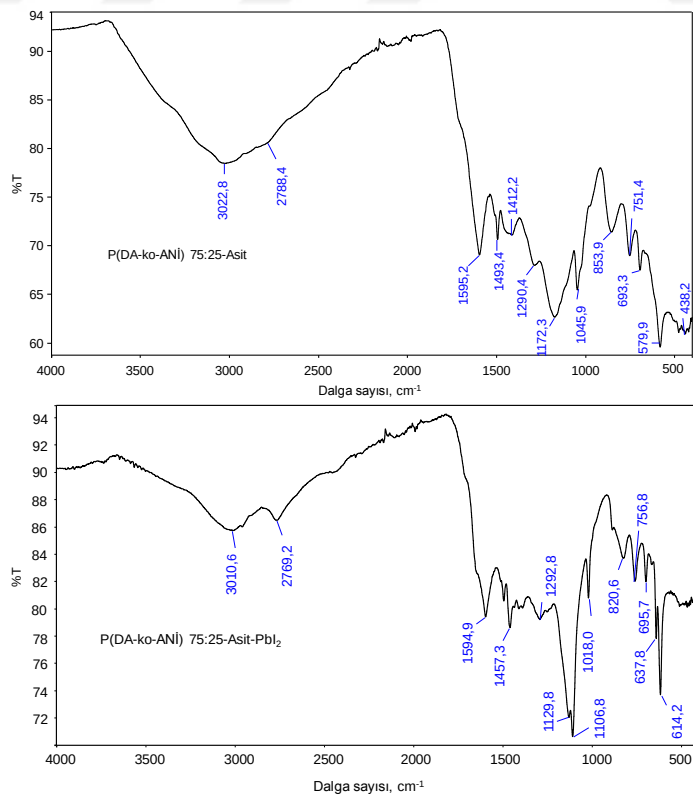
EK D. UV-Gör.Bölge Floresans Spektrumları



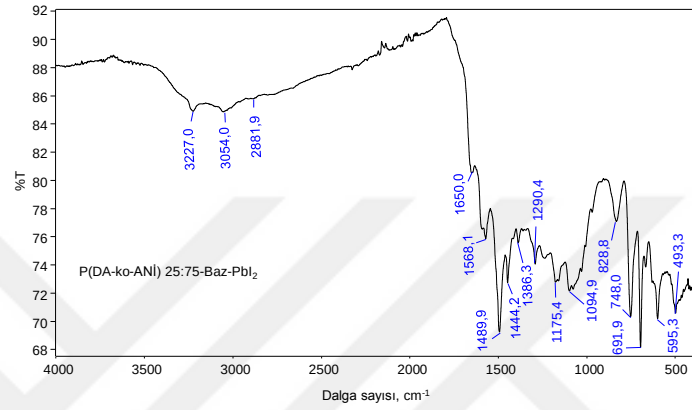
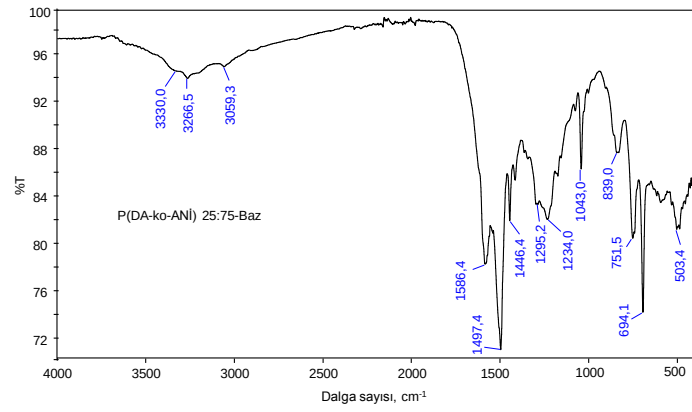
EK A.



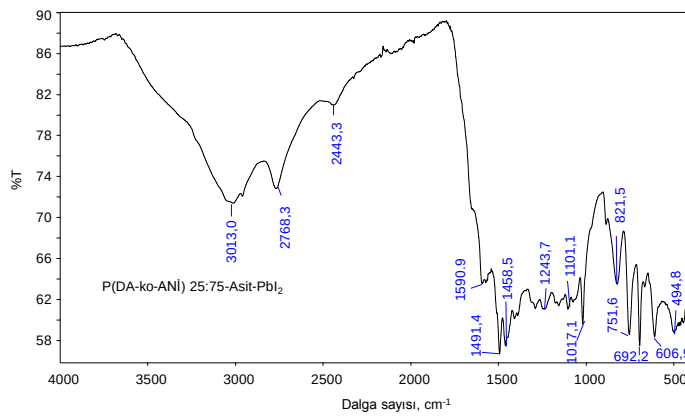
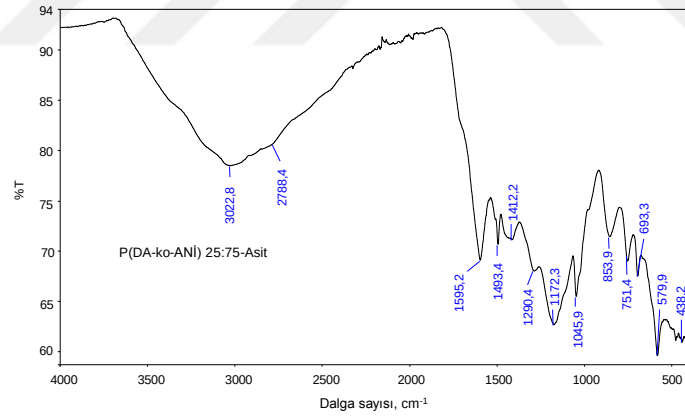
EK A.1. P(DA-ko-ANI) 75:25-Baz ve P(DA-ko-ANI) 75:25-Baz-PbI₂ kopolimerlerinin FT-IR spektrumları.



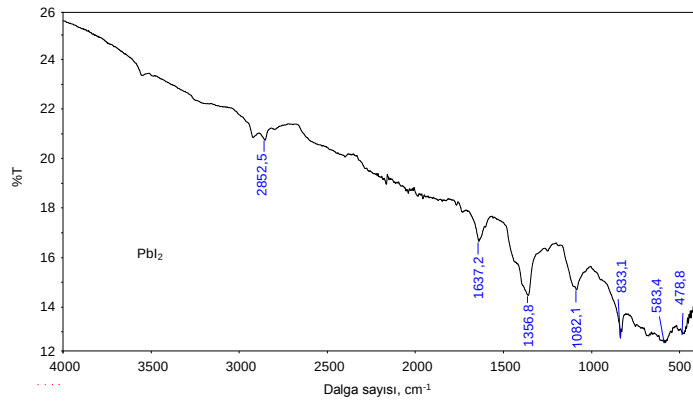
EK A.2. P(DA-ko-ANI) 75:25-Asit ve P(DA-ko-ANI) 75:25-Asit-PbI₂ kopolimerlerinin FT-IR spektrumları.



EK A.3. P(DA-ko-ANİ) 25:75-Baz ve P(DA-ko-ANİ) 25:75-Baz-PbI₂ kopolimerlerinin FT-IR spektrumları.

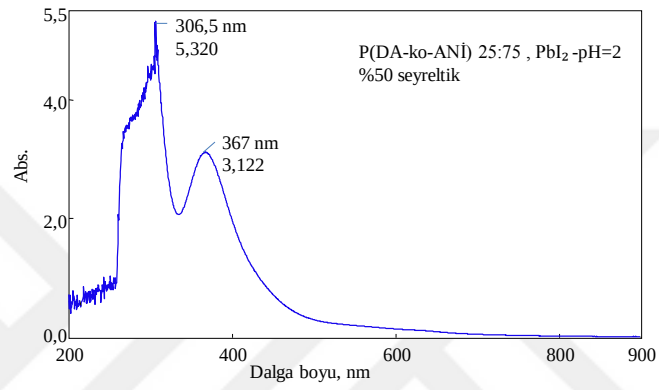
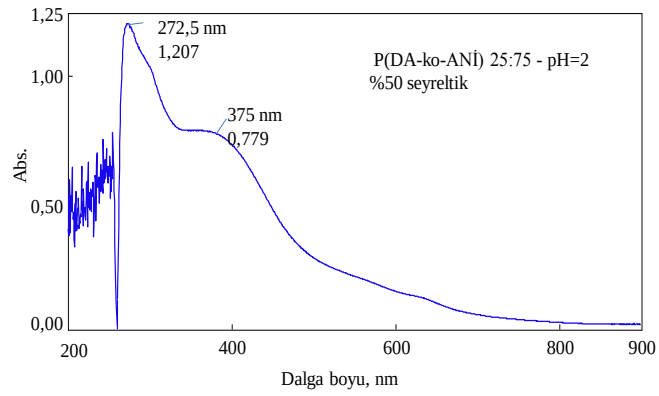


EK A.4. P(DA-ko-ANİ) 25:75-Asit ve P(DA-ko-ANİ) 25:75-Asit-PbI₂ kopolimerlerinin FT-IR spektrumları.

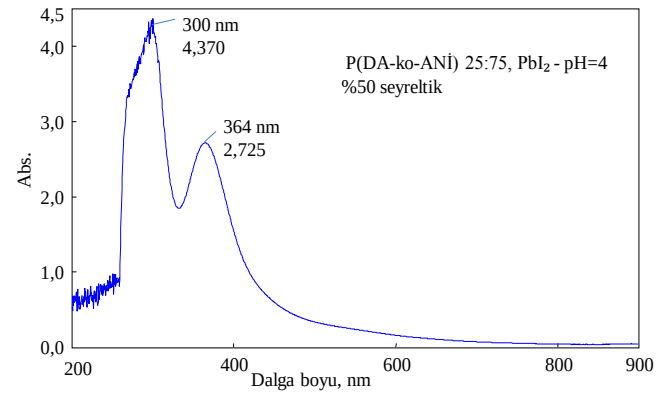
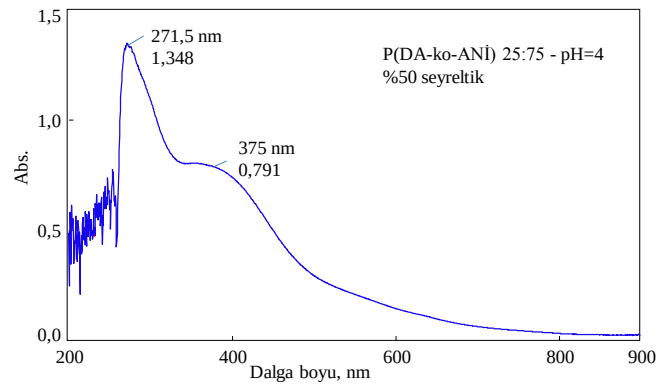


EK A.5. PbI_2 FT-IR spektrumu

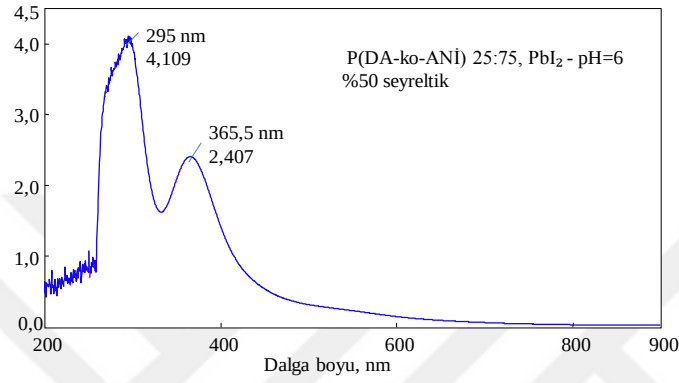
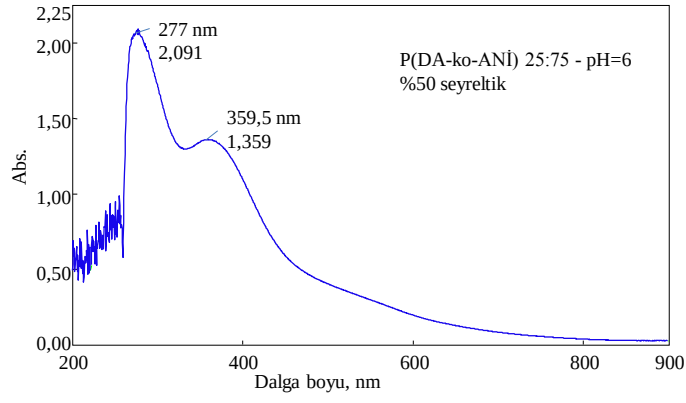
EK B.



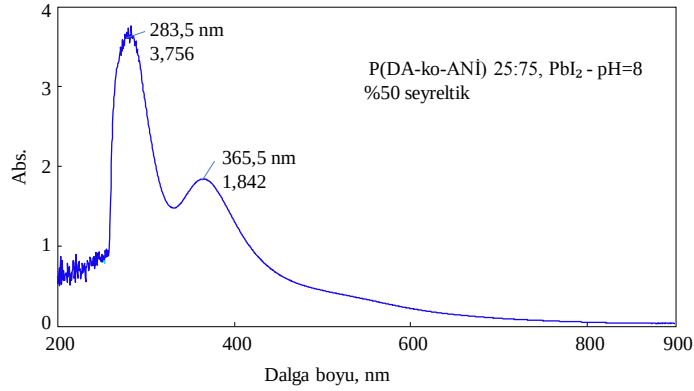
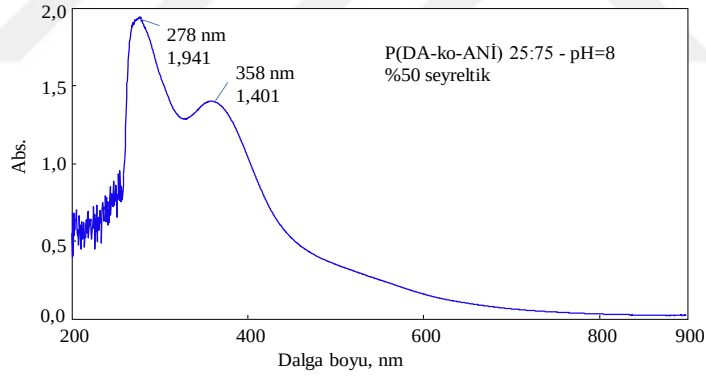
EK B.1. P(DA-ko-ANI) 25:75 ve P(DA-ko-ANI) 25:75-PbI₂ polimerlerinin pH 2'deki UV-gör. bölge absorpsiyon spektrumları



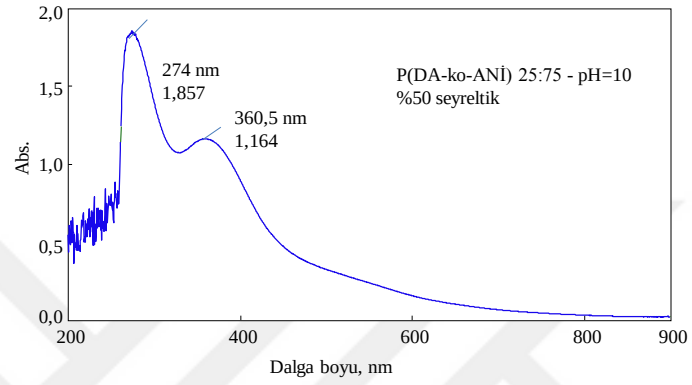
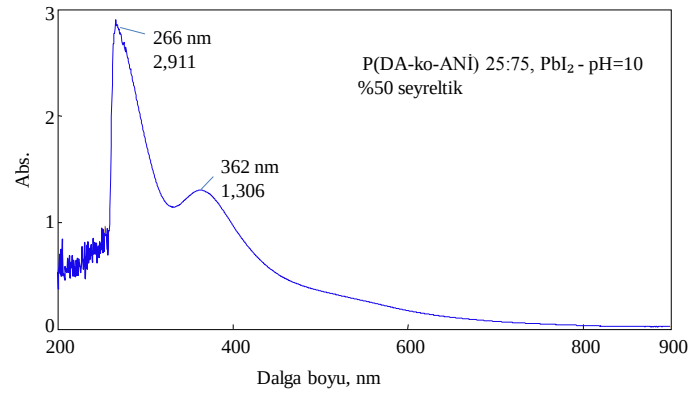
EK B.2. P(DA-ko-ANI) 25:75 P(DA-ko-ANI) 25:75-PbI₂ polimerlerinin pH 4'deki UV-gör. bölge absorpsiyon spektrumları



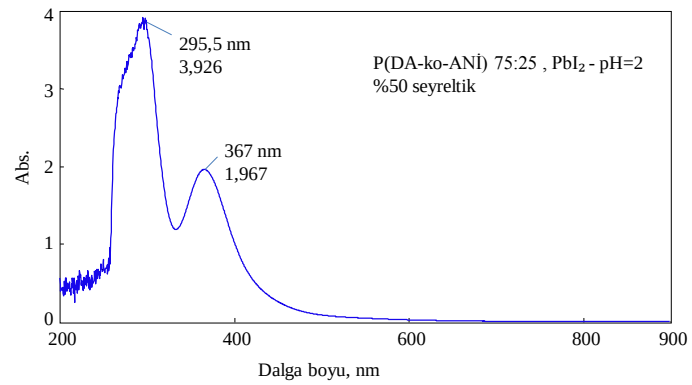
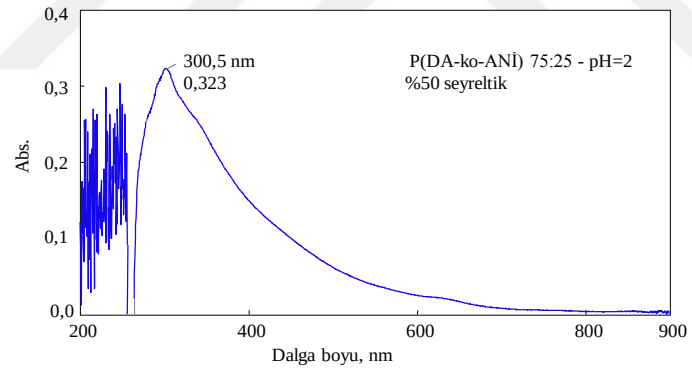
EK B.3. P(DA-ko-ANİ) 25:75 ve P(DA-ko-ANİ) 25:75-PbI₂ polimerlerinin pH 6'daki UV-gör. bölge absorpsiyon spektrumları



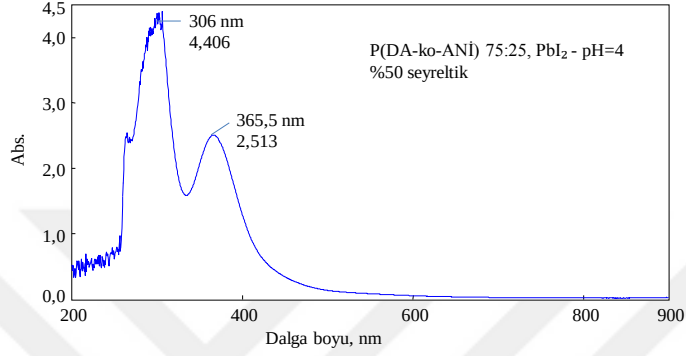
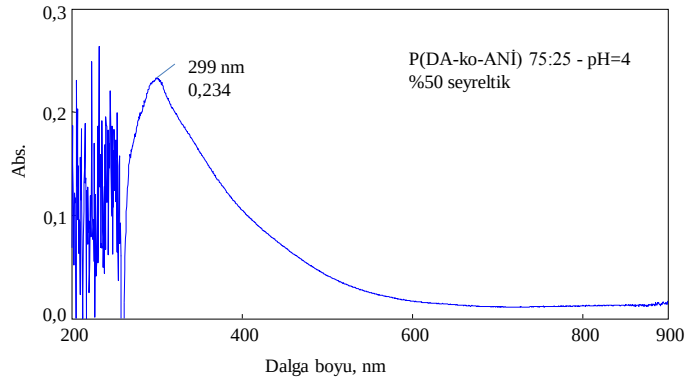
EK B.4. P(DA-ko-ANİ) 25:75 ve P(DA-ko-ANİ) 25:75-PbI₂ polimerlerinin pH 8'deki UV-gör. bölge absorpsiyon spektrumları



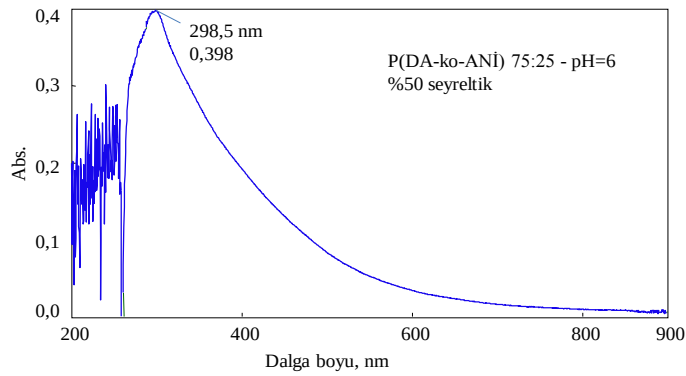
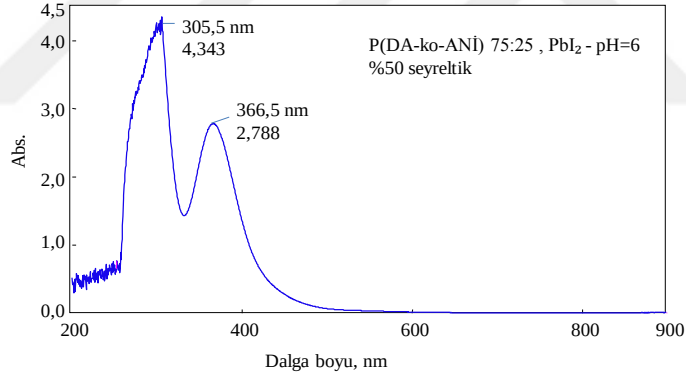
EK B.5. P(DA-ko-ANİ) 25:75 ve P(DA-ko-ANİ) 25:75-PbI₂ polimerlerinin pH 10'daki UV-gör. bölge absorpsiyon spektrumları



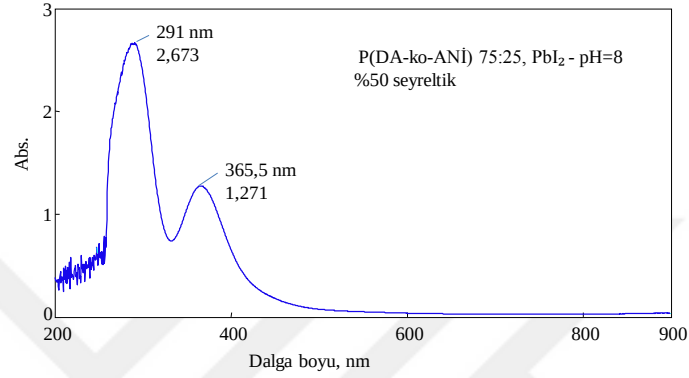
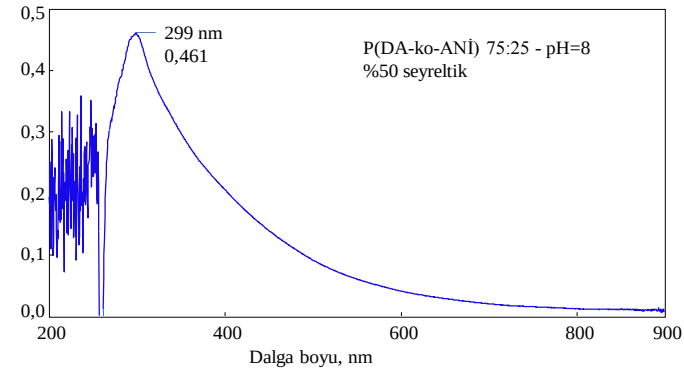
EK B.6. P(DA-ko-ANİ) 75:25 ve P(DA-ko-ANİ) 75:25-PbI₂ polimerlerinin pH 2'deki UV-gör. bölge absorpsiyon spektrumları.



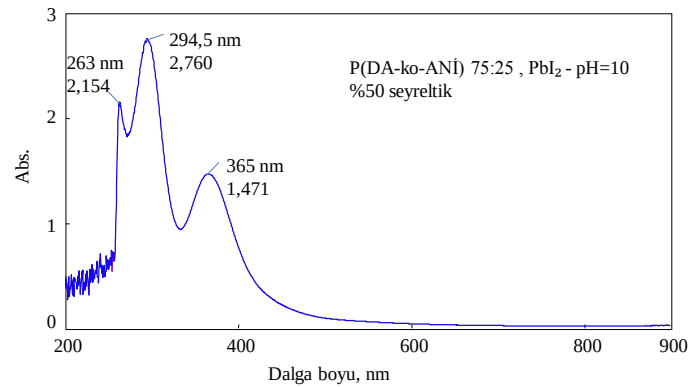
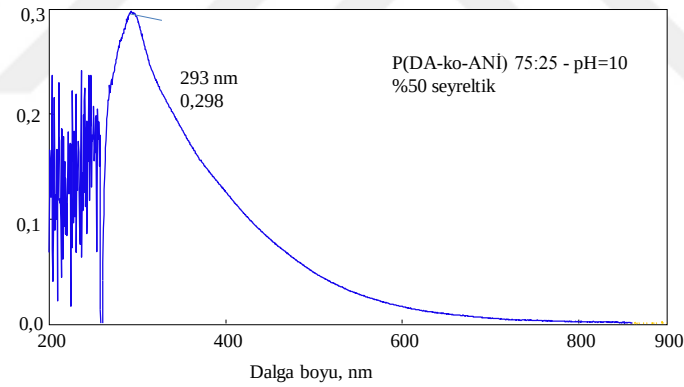
EK B.7. P(DA-ko-ANI) 75:25 ve P(DA-ko-ANI) 75:25-PbI₂ polimerlerinin pH 4'deki UV-gör. bölge absorpsiyon spektrumları



EK B.8. P(DA-ko-ANI) 75:25 ve P(DA-ko-ANI) 75:25-PbI₂ polimerlerinin pH 6'daki UV-gör. bölge absorpsiyon spektrumları

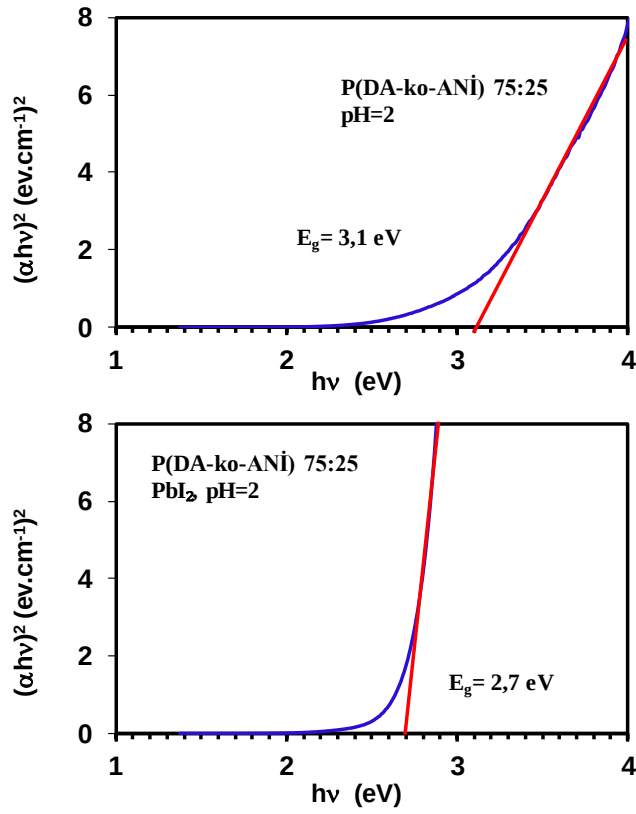


EK B.9. P(DA-ko-ANİ) 75:25 ve P(DA-ko-ANİ) 75:25-PbI₂ polimerlerinin pH 8'deki UV-gör. bölge absorpsiyon spektrumları

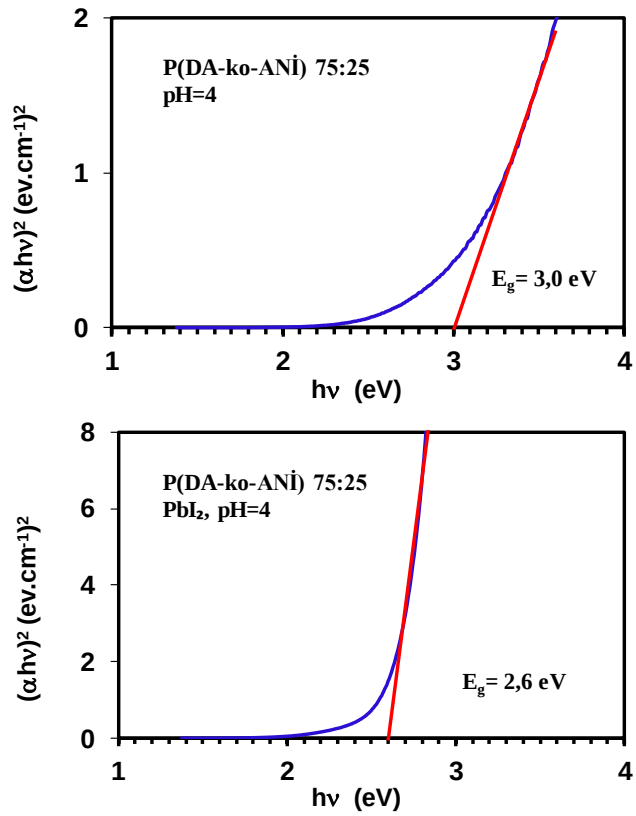


EK B.10. P(DA-ko-ANİ) 75:25 ve P(DA-ko-ANİ) 75:25-PbI₂ polimerlerinin pH 10'daki UV- gör. bölge absorpsiyon spektrumları

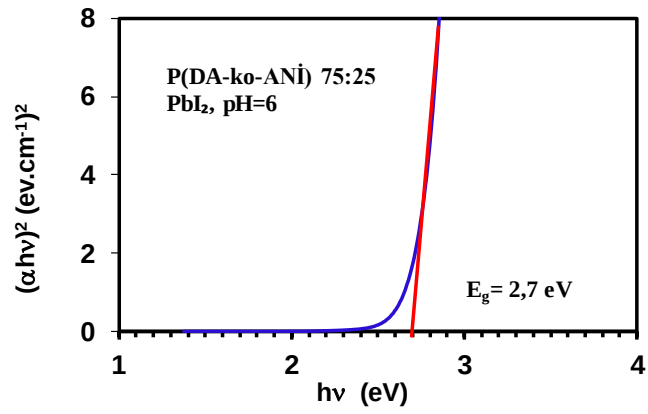
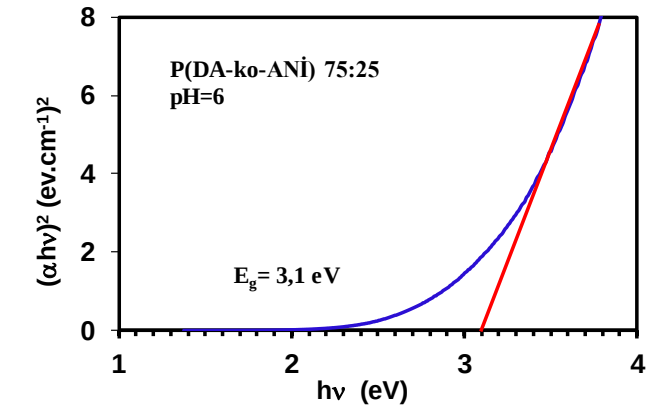
EK C.



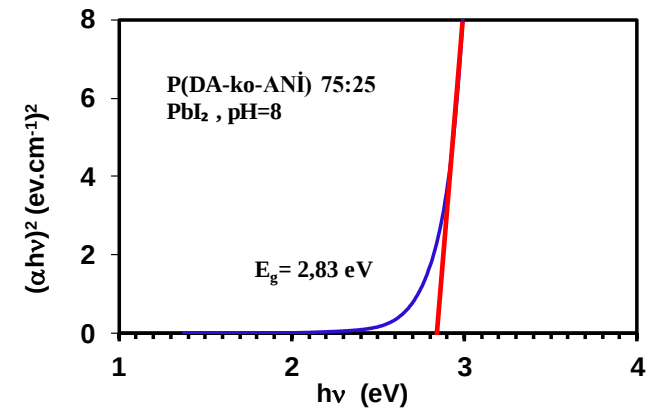
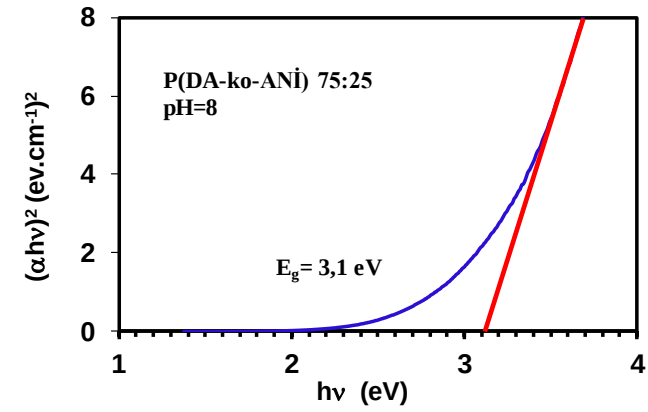
EK C.1. P(DA-ko-ANI) 75:25 ve P(DA-ko-ANI) 75:25-PbI₂ polimerlerinin pH=2’de direk geçişli bant aralığı enerjileri



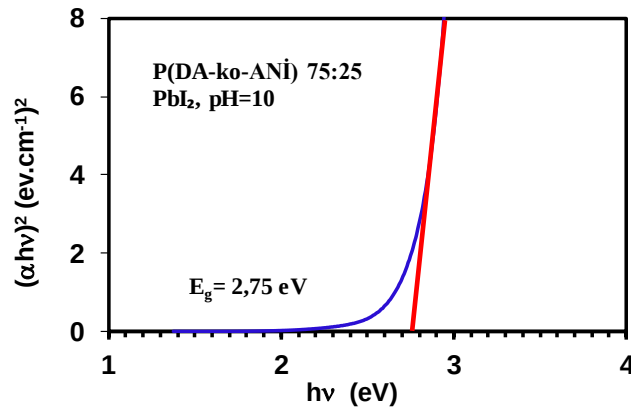
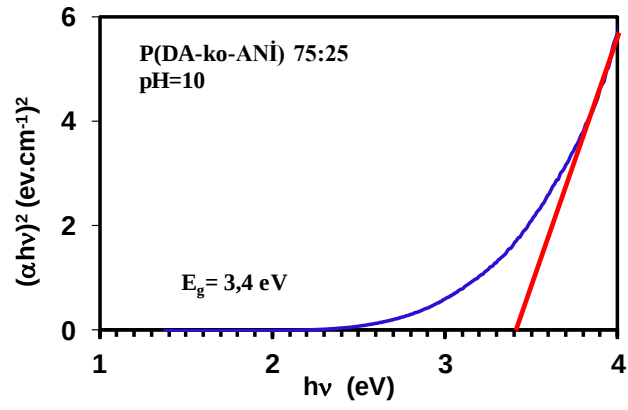
EK C.2. P(DA-ko-ANI) 75:25 ve P(DA-ko-ANI)75:25-PbI₂ polimerlerinin pH=4’de direk geçişli bant aralığı enerjileri



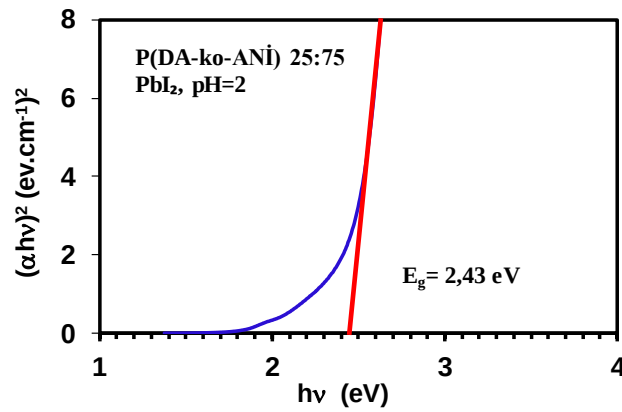
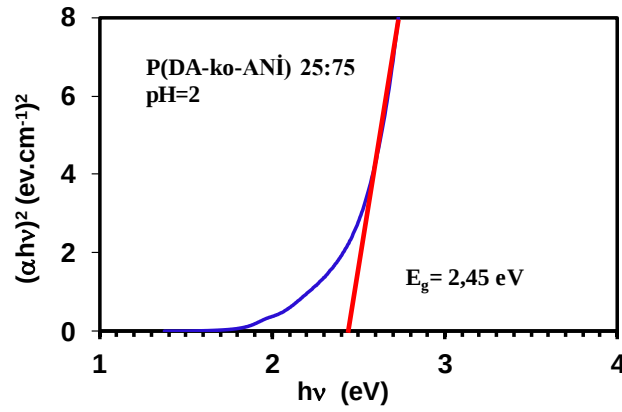
EK C.3. P(DA-ko-ANİ) 75:25 ve P(DA-ko-ANİ)75:25-PbI₂ polimerlerinin pH=6'da direk geçişli bant aralığı enerjileri



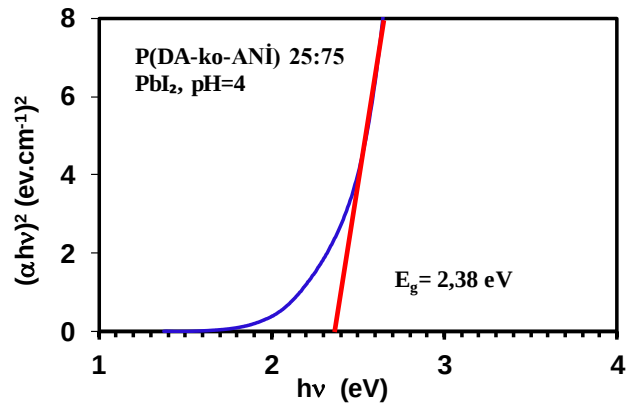
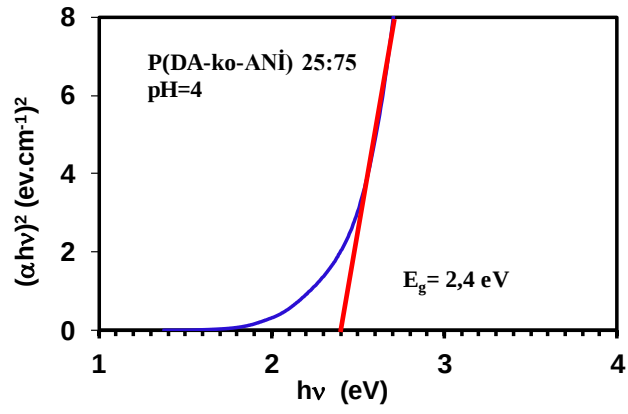
EK C.4. P(DA-ko-ANİ) 75:25 ve P(DA-ko-ANİ)75:25-PbI₂ polimerlerinin pH=8'de direk geçişli bant aralığı enerjileri



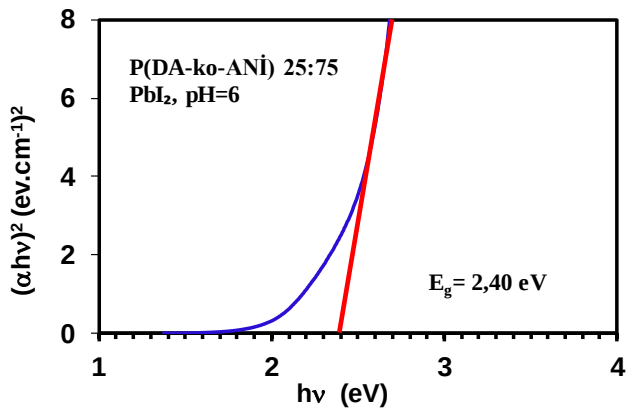
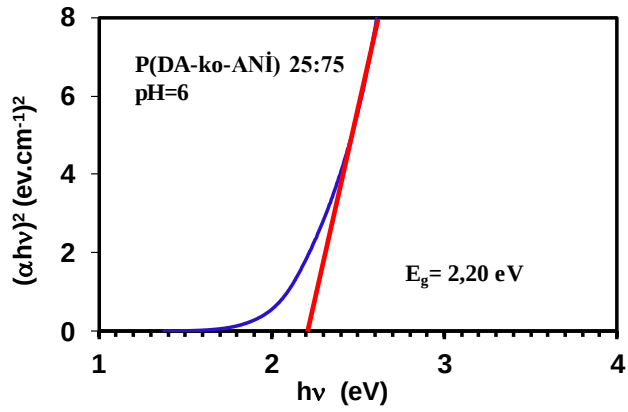
EK C.5. P(DA-ko-ANİ) 75:25 ve P(DA-ko-ANİ)75:25-PbI₂ polimerlerinin pH=10’da direk geçişli bant aralığı enerjileri



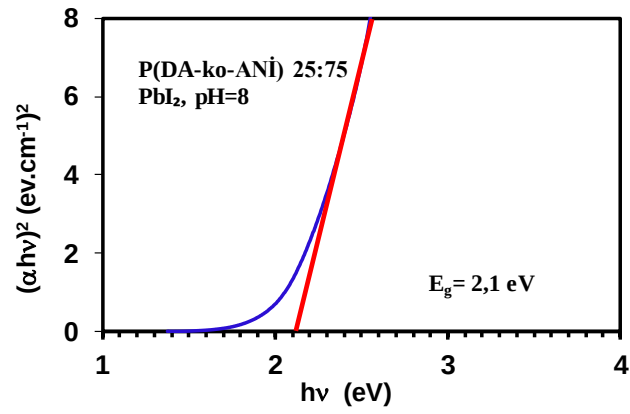
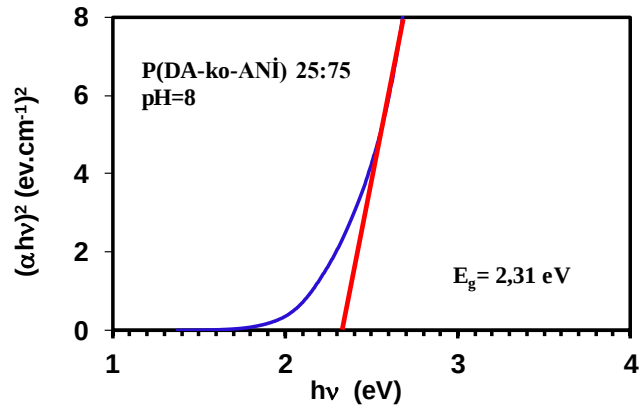
EK C.6. P(DA-ko-ANİ) 25:75 ve P(DA-ko-ANİ) 25:75-PbI₂ polimerlerinin pH=2’de direk geçişli bant aralığı enerjileri.



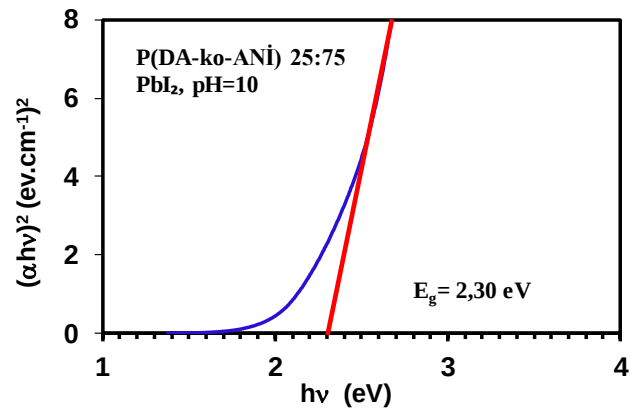
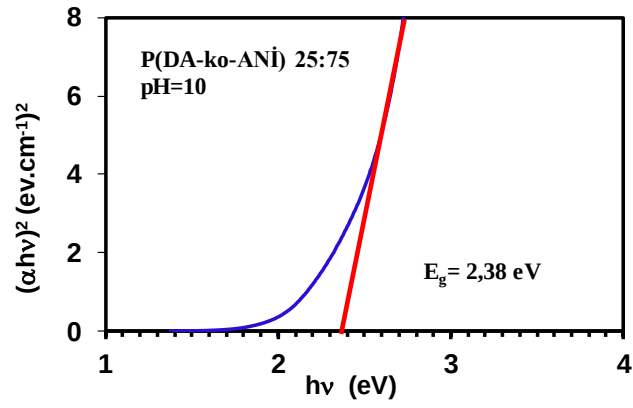
EK C.7. P(DA-ko-ANİ) 25:75 ve P(DA-ko-ANİ) 25:75- PbI₂ polimerlerinin pH=4’de direk geçişli bant aralığı enerjileri



EK C.8. P(DA-ko-ANİ) 25:75 ve P(DA-ko-ANİ) 25:75- PbI₂ polimerlerinin pH=6’da direk geçişli bant aralığı enerjileri

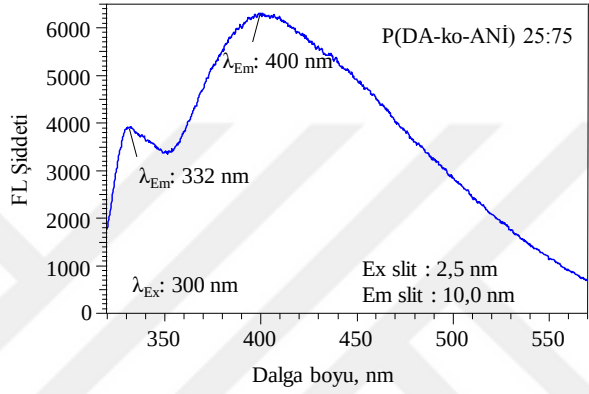
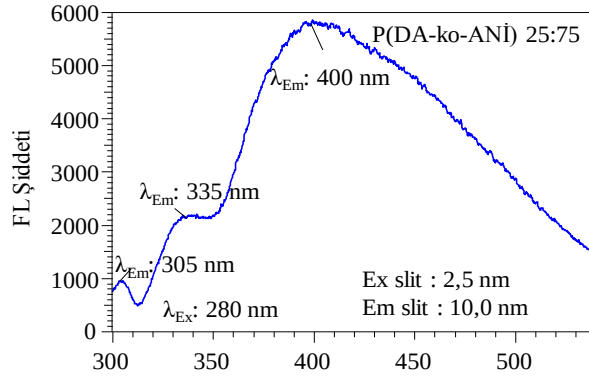


EK C.9. P(DA-ko-ANİ) 25:75 ve P(DA-ko-ANİ) 25:75-PbI₂ polimerlerinin pH=8’de direk geçişli bant aralığı enerjileri

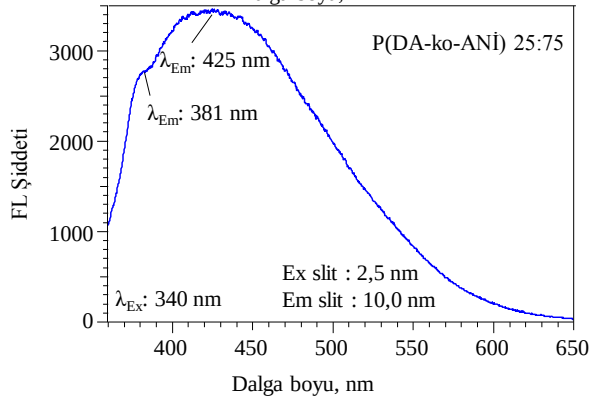
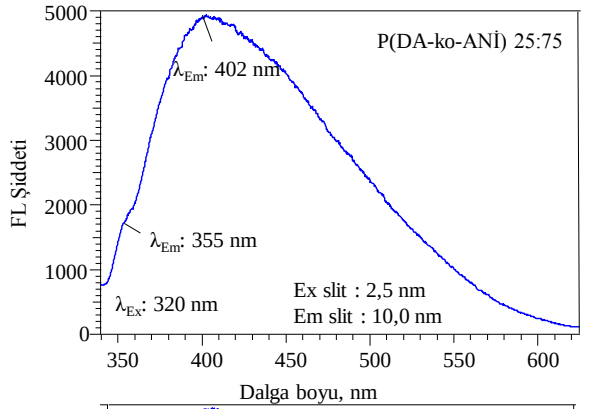


EK C.10. P(DA-ko-ANİ) 25:75 ve P(DA-ko-ANİ) 25:75-PbI₂ polimerlerinin pH=10’da direk geçişli bant aralığı enerjileri.

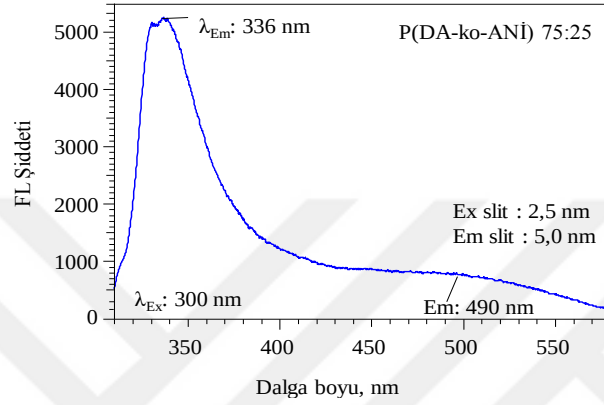
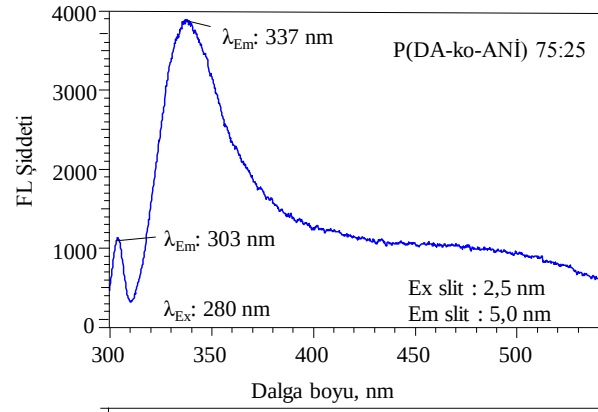
EK D.



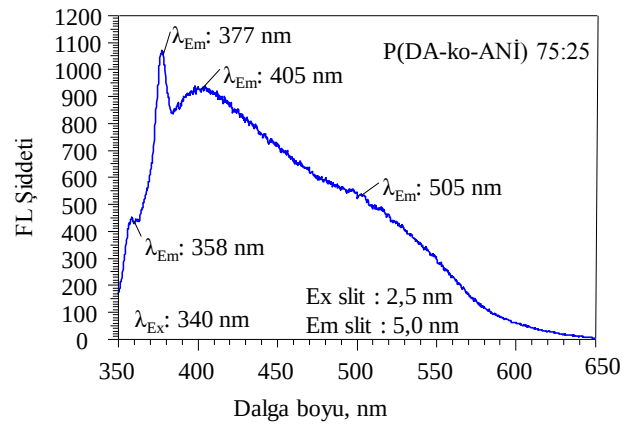
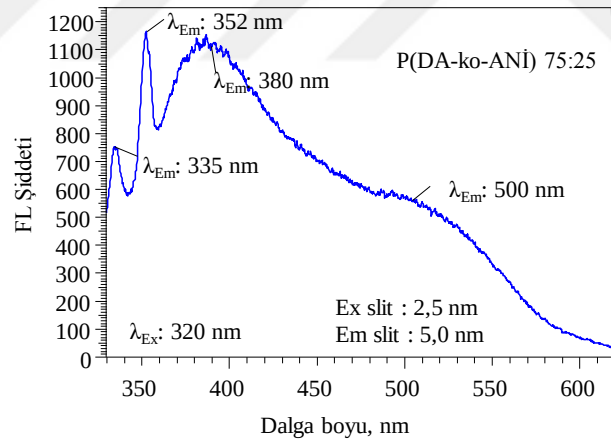
EK D.1. P(DA-ko-ANİ) 25:75 polimerinin λ_{Ex} : 280 ve 300 nm dalga boylarında UV-gör-bölge floresans spektrumları



EK D.2. P(DA-ko-ANİ) 25:75 polimerinin λ_{Ex} : 320 ve 340 nm dalga boylarında UV-gör.bölge floresans spektrumları.



EK D.3. P(DA-ko-ANI) 75:25 polimerinin $\lambda_{Ex} : 280$ nm ve 300 nm dalga boylarında UV-gör.bölge fluoresans spektrumları.



EK D.4. P(DA-ko-ANI) 75:25 polimerinin $\lambda_{Ex} : 320$ nm ve 340 nm dalga boylarında UV-gör.bölge fluoresans spektrumları

ÖZGEÇMİŞ

Ad-Soyad : Merve HERCAN MAMMAD

ÖĞRENİM DURUMU:

- **Lisans** : 2009, Süleyman Demirel Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü
- **Yükseklisans** : 2012, Kocaeli Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Bölümü
- **Doktora** : 2024, Sakarya Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Bölümü, YÖK 100/2000 Akıllı ve Yenilikçi Malzemeler Alanı

TEZDEN TÜRETİLEN ESERLER:

- Mammad, M. H., Gülfen, M., Olgun, U., & Özdemir, A. (2024). Synthesis, spectroscopy, band gap energy and electrical conductivity of poly (dopamine-co-aniline) copolymer. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 308, 123712.

DİĞER ESERLER:

- D.Atalay Elif, Göde Fethiye, Karacanlı Semiha, Hercan Merve, “Modelling Of Chromium Ions Adsorption On Orange Peel”, 5th Black Sea Basin Conference On Analytical Chemistry, 23-26 Eylül 2009, Ordu, Türkiye, s.63.
- Hercan Merve, Bingöl Deniz; “Çörek Otu ile Sulu Çözeltilerden Çinko Giderimi”, VI. Ulusal Analitik Kimya Kongresi, 03-07 Eylül 2012, Hatay, Türkiye, s.97.
- Bingöl, D., Hercan, M., Elevli, S., & Kılıç, E. (2012). Comparison of the results of response surface methodology and artificial neural network for the biosorption of lead using black cumin. *Bioresource technology*, 112, 111-115.
- Bingöl Deniz, Hercan Merve, Elevli Sermin; “Evaluation of Lead Removal onto Black Cumin by using Multi Linear Regression”, BALWOIS 2012 Conference, 28 May, 2 June 2012, Ohrid, Republic of Macedonia
- Hercan Merve, Bingöl Deniz; “Application of Response Surface Methodology for the Biosorption of Pb(II) Using Black Cumin”, 6th Black Sea Basin Conference on Analytical Chemistry (6BBCAC), 10-14 September 2013, Trabzon, Türkiye, pp.200.

- Deniz Bingöl, Erdal Kılıç, Merve Hercan; “Artificial Neural Network (ANN) Approach to Copper Biosorption Process”, Second International Conference on New Trends in Chemometrics and Applications, 25-28 October 2013, Ankara, Turkey, pp.33.
- Hercan Merve, Xiyili Haibibu, Özkılıç Mehmet Ali, Çetintaş Seda, Cerrahoğlu Elif, Bingöl Deniz, “Sulu Çözeltilerden Cu(II), Ni(II), Pb(II) ve Zn(II) Gideriminde Çörek Otu ve Hurma Çekirdeğinin Adsorpsiyon Kapasitelerinin Karşılaştırılması”, XIV. Ulusal Spektroskopi Kongresi, 29-31 Mayıs 2015, Elazığ, Türkiye, s.53.
- Bingöl, D., Kılıç, E., & Hercan, M. (2016). Artificial neural network (ANN) approach to copper biosorption process. *Sakarya University Journal of Science*, 20(3), 433-440.

