

**T.C.**  
**GEBZE YÜKSEK TEKNOLOJİ ENSTİTÜSÜ**  
**MÜHENDİSLİK ve FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**ANODİK ALÜMİNYUM OKSİTLERİN**  
**ÜRETİLEREK FTALOSİYANİN NANOTEL**  
**ÜRETİMİNDE KULLANILMASI**

**PEMBE ÖZER ERDOĞAN**  
**YÜKSEK LİSANS TEZİ**  
**KİMYA ANABİLİM DALI**

**GEBZE**

**2013**

**T.C.**  
**GEBZE YÜKSEK TEKNOLOJİ ENSTİTÜSÜ**  
**MÜHENDİSLİK ve FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**ANODİK ALÜMİNYUM OKSİTLERİN**  
**ÜRETİLEREK FTALOSİYANİN NANOTEL**  
**ÜRETİMİNDE KULLANILMASI**

**PEMBE ÖZER ERDOĞAN**  
**YÜKSEK LİSANS TEZİ**  
**KİMYA ANABİLİM DALI**

**DANIŞMANI**  
**PROF. DR. VEFA AHSEN**

**II. DANIŞMANI**  
**YARD. DOÇ. DR. BEHİYE YÜKSEL**

**GEBZE**  
**2013**



**GEBZE YÜKSEK  
TEKNOLOJİ ENSTİTÜSÜ**

## YÜKSEK LİSANS JÜRİ ONAY FORMU

GYTE Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun 17/06/2013 tarih ve 2013/32 sayılı kararıyla oluşturulan jüri tarafından 10/07/2013 tarihinde tez savunma sınavı yapılan Pembe ÖZER ERDOĞAN'ın tez çalışması Kimya Anabilim Dalında YÜKSEK LİSANS tezi olarak kabul edilmiştir.

### JÜRİ

ÜYE

(TEZ DANIŞMANI) : Prof. Dr. Vefa AHSEN

ÜYE

: Prof. Dr. Zafer Ziya ÖZTÜRK

ÜYE

: Doç. Dr. Mahmut DURMUŞ

### ONAY

GYTE Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun  
..... tarih ve ...../..... sayılı kararı.

İMZA/MÜHÜR

## ÖZET

Bu çalışmada, daha önceden literatürde sentezlenen 2(3),9(10),16(17),23(24)-tetrakis-(dodekan) ftalosiyanimato nikel (II) (5), 2(3),9(10),16(17),23(24)-tetrakis-(dodekan) ftalosiyanimato çinko (II) (6), 2,(3), 9(10),16(17),23(24)-tetrakis-(2-merkaptopiridin)ftalosiyanimato çinko (II) (8), 2(3),9(10),16(17),23(24)-tetrakis-[(N-metil-2-merkaptopiridin)ftalosiyanimato]çinko(II)sülfat (9), 2,(3),9(10),16(17),23(24)-tetrakis-[(2-merkaptopiridin)ftalosiyanimato]klorogalyum(III)(10) ,2,(3),9(10),16(17) ,23(24)-tetrakis-[(N-metil-2-merkaptopiridin)ftalosiyanimato]klorogalyum(III)sülfat (11) bileşikleri sentezlendi.

Ftalosiyanimato bileşiklerinin sentezini takiben, elektrokimyasal yöntem ile yüksek yoğunlukta ve homojen dağılımlı anodik alüminyum oksit (AAO) yapıları elde edildi. Son olarak ise ftalosiyanimato nanotel elde edebilmek amacıyla sentezlenen ftalosiyanimato bileşiklerinin her biri elektrokimyasal biriktirme yöntemi ile üretilen AAO şablonlarının içerisinde biriktirmeye çalışıldı.

Sentezlenen bileşiklerin yapıları IR spektroskopisi ve erime noktaları yardımıyla karakterize edildi. AAO şablonlar ise elektrokimyasal biriktirme prosesi öncesi ve sonrasında FESEM (Alan Emisyonlu Taramalı Elektron Mikroskobu) ve TEM (Geçirimli Elektron Mikroskobu) cihazı ile karakterize edildi.

**Anahtar Kelimeler:** Ftalosiyanimato nanotel, AAO, elektrokimyasal biriktirme.

## SUMMARY

In this work, the phthalocyanine compounds available in literature were synthesized 2(3),9(10),16(17),23(24)-tetrakis-(dodecane) phthalocyaninato nickel (II) (5), 2(3),9(10),16(17),23(24)-tetrakis-(dodecane) phthalocyaninato zinc (II) (6), 2,(3),9(10),16(17),23(24)-tetrakis-(2-merkaptopiridin) phthalocyaninato zinc (II) (8), 2(3),9(10),16(17),23(24)-tetrakis-[(N-methyl-2-mercaptopyridine phthalocyaninato] zinc(II) sulfata (9), 2,(3),9(10),16(17),23(24)-tetrakis-[(2-merkaptopiridin) phthalocyaninato] chloro galium(III) (10), 2,(3),9(10),16(17),23(24)-tetrakis-[(N-methyl-2-mercaptopyridine) phthalocyaninato] chloro galium(III) sulfata (11).

Following syhthesis of the compounds, close packed evenly distributed anodic aluminum oxide (AAO) structures by electrochemical method were fabricated. Finally, each of the metallophthalocyanine compounds were tried to deposit into AAO templates using electrodeposition to achieve phthalocyanine nanowires.

The synthesized compounds have been characterized by IR spectroscopy and melting points of these compounds. Also, FESEM and TEM have been used to characterize anodic aluminum oxide templates before and after electrochemical deposition procedure of the compounds.

**Keywords: Phthalocyanine nanowire, AAO, electrochemical deposition.**

## TEŞEKKÜR

Tez çalışmam esnasında, gerekli her türlü altyapıyı sağlayarak bilgi ve deneyimleri ile yönlendirmelerde bulunan değerli danışmanlarım ve saygı değer hocalarım Prof. Dr. Vefa AHSEN ile Yard. Doç. Dr. Behiye YÜKSEL'e çok teşekkür ederim.

Çalışmalarında deneyim ve düşüncelerini sunmaktan kaçınmayan TÜBİTAK Marmara Araştırma Enstitüsü'ndeki değerli Kurumsal Danışmanım Doç. Dr. İlke GÜROL'a çok teşekkür ederim.

Kendilerine her ihtiyaç duyduğumda yardımlarını esirgemeyen Doç. Dr. Mahmut DURMUŞ, Doç. Dr. Yücel BİROL, Doç. Dr. Emel MUSLUOĞLU'na, Y. Kimyager Gülay GÜMÜŞ'e ve Yadigar ARSLAN'a teşekkür ederim.

Akademik kariyerimin her aşamasında maddi ve manevi destekleri ile her zaman yanımda olan sevgili eşim Sercan ERDOĞAN'a içten dileklerle teşekkür ederim.

Bu tez çalışmasında beni destekleyen Türkiye Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Kurumu'na (TÜBİTAK) teşekkür ederim.

# İÇİNDEKİLER

	<b><u>Sayfa</u></b>
ÖZET	iv
SUMMARY	v
TEŞEKKÜR	vi
İÇİNDEKİLER	vii
SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ	ix
ŞEKİLLER DİZİNİ	xi
TABLolar DİZİNİ	xiv
1. GİRİŞ	1
1.1. Tezin Amacı, Katkısı ve İçeriği	2
2. KURAMSAL TEMELLER	5
2.1. Ftalosiyanimler	5
2.1.1. Ftalosiyanimlerin Adlandırılması	7
2.1.2. Ftalosiyanimlerin Genel Sentez Metotları	9
2.1.2.1. Substütie Olmamış Ftalosiyanimler	9
2.1.2.2. Substütie Olmuş Ftalosiyanimler	11
2.1.3. Ftalosiyanimlerin Kimyasal ve Fiziksel Özellikleri	14
2.1.4. Ftalosiyanimlerin Uygulama Alanları	16
2.2. Alüminyumun Anodizasyonu	18
2.2.1. Anodik Alüminyum Oksit Yapısı	19
2.2.2. Anodik Alüminyum Oksitin Oluşum Mekanizması	19
2.2.3. İki Adımlı Anodizasyon Yöntemi	22
2.2.4. Bariyer Kaldırma	27
2.3. Elektrokimyasal Biriktirme	28
2.4. Yapı Aydınlatma	29
2.5. Tez Çalışmasının Literatürdeki Yeri	30
3. DENEYSEL KISIM	34
3.1. Ftalosiyanimlerin Sentezlenmesi	37

3.2. Anodik Alüminyum Oksit Şablonların Üretimi	48
3.2.1. Bariyer Kaldırma İşlemi	49
3.3. Elektrokimyasal Biriktirme	50
3.4. Yapısal Karakterizasyon	51
4. BULGULAR ve TARTIŞMALAR	52
4.1. Sentezlenen Bileşiklerin Yapılarının Aydınlatılması	52
4.2. AAO Şablonların Üretimi ve Karakterizasyonu	52
4.3. Bariyer Açma Prosesi	59
4.4. Elektrokimyasal Biriktirme	60
5. SONUÇLAR	66
KAYNAKLAR	68
ÖZGEÇMİŞ	74



# SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

<b><u>Simgeler ve</u></b>	<b><u>Açıklamalar</u></b>
<b><u>Kısaltmalar</u></b>	
nm	: Nanometre
$\mu\text{m}$	: Mikrometre
AAO	: Anodik Alüminyum Oksit
$\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$	: Okzalik Asit
$\text{CaCl}_2$	: Kalsiyum Klorür
$\text{CH}_2\text{Cl}_2$	: Diklorometan
$\text{CHCl}_3$	: Kloroform
GYTE	: Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü
$\text{CrO}_3$	: Krom (VI) Oksit
CuPc	: Bakır Ftalosiyanın
CVD	: Chemical Vapor Deposition (Kimyasal Buharlı Biriktirme)
DBU	: 1,8-Diazabisikloundec-7-ene
DC	: Doğru Akım
DMF	: Dimetilformamid
DMSO	: Dimetilsülfoksit
FESEM	: Alan Emisyonlu Taramalı Elektron Mikroskopu
$\text{H}_2\text{Pc}$	: Metalsiz Ftalosiyanın
$\text{H}_2\text{SO}_4$	: Sülfürik Asit
$\text{H}_3\text{PO}_4$	: Fosforik Asit
$\text{HNO}_3$	: Nitrik asit
IR	: Infrared
$\text{K}_2\text{CO}_3$	: Potasyum Karbonat
KOH	: Potasyum Hidroksit
LED	: Işık Yayan Diyot
MeOH	: Metanol
MPc	: Metalli Ftalosiyanın
NaOH	: Sodyum Hidroksit
$\text{NH}_4\text{OH}$	: Amonyum Hidroksit
NMR	: Nükleer Magnetik Rezonans

Pc	:	Ftalosiyenin
PEDOT:n	:	Poli(3,4-etilendioksidioksitiyofen) polistirensülfat
PSS	:	
PVD	:	Physical Vapor Deposition (Fiziksel Buharlı Biriktirme)
SOCl <sub>2</sub>	:	Tiyonil Klorür
TEM	:	Geçirimli Elektron Mikroskobu
TFA	:	Trifloroasetik Asit
THF	:	Tetrohidrofur
UV /Vis	:	Morötesi /Görünür

# ŞEKİLLER DİZİNİ

<b><u>Sekil No:</u></b>	<b><u>Sayfa</u></b>
1.1: Güneş pilinin şematik gösterimi.	4
2.1: Porfirin, tetrabenzoporfirin, porfirazin ve ftalosiyanın arasındaki yapısal ilişki.	6
2.2: Metalli ftalosiyanınların ideal geometrileri .	7
2.3: Subftalosiyanın.	7
2.4: Süperftalosiyanın.	7
2.5: Ftalosiyanınların adlandırılması.	8
2.6: Metalsiz ftalosiyanın elde etme yöntemleri.	9
2.7: Metalli ftalosiyanınların genel sentez metodları.	10
2.8: Ftalosiyanın sübstütüenleri için numaralandırma şeması.	11
2.9: 2(3),9(10),16(17),23(24)-tetrasübstütüe ftalosiyanın sentezi.	12
2.10: 1,4,8,11,15,18,22,25-tetra sübstütüe ftalosiyanın sentezi.	12
2.11: 2(3),9(10),16(17),23(24) tetrasübstütüe ftalosiyanınların yapısal izomerleri.	13
2.12: Oktasübstütüe ftalosiyanın.	13
2.13: Suda çözünen oktakasyonik çinko ftalosiyanın bileşiğinin sentezi.	15
2.14: Metalli ftalosiyanınların kristal yapılarının şematik olarak gösterimi.	16
2.15: Anodik alüminyum oksit yapısı.	19
2.16: AAO şablon ile nanotel üretimi.	20
2.17: Alüminyum oksitlerin oluşum mekanizması.	21
2.18: İki adımlı anodizasyon yöntemi.	23
2.19: Farklı elektrolitler kullanılarak hazırlanan AAO şablonların yüzeyden alınan FESEM görüntüleri.	25
2.20: Bariyer tabakasının kaldırılarak Ag ve Sn nanotellerin elde edilmesi.	27
2.21: Bariyer tabakaya ait FESEM görüntüleri.	28
2.22: Elektrokimyasal biriktirme yöntemi ile nanotel üretiminin şematik gösterimi.	29
2.23: CuPc nanotel elde etme adımları.	30
2.24: CuPc nanotellerin AAO şablon çözümlenerek uzaklaştırıldıktan sonra alınan FESEM görüntüleri.	31

2.25: 1,4,8,11,15,18,22,25-Oktabütoksi-29H,31H-ftalosiyenin nanotellerin elde edilmesi.	31
2.26: AAO şablonun FESEM görüntüleri.	32
2.27: CuPc Nanotellerin AAO şablon çözülerek uzaklaştırıldıktan sonra alınan FESEM görüntüleri.	32
2.28: AAO/Al şablon için biriktirilmiş CuPc için schottky diode cihaz konfigürasyonunun şematik görünümü.	33
2.29: CoPc nanotellerin elde edilmesi.	33
3.1: Deneysel çalışma adımları.	34
3.2: 4-Nitroftalimid (1) sentezi.	37
3.3: 4-Nitroftalamid (2) sentezi.	38
3.4: 4-Nitroftalonitril (3) sentezi.	39
3.5: 4-dodekantiyol ftalonitril (4) sentezi.	40
3.6: 2(3),9(10),16(17),23(24)-tetrakis-(dodekan) ftalosiyaninato Ni(II) (5) sentezi.	41
3.7: 2(3),9(10),16(17),23(24)-tetrakis-(dodekan) ftalosiyaninato Zn(II) (6) sentezi.	42
3.8: 4-(2-merkaptopiridin) ftalonitril (7) sentezi.	43
3.9: 2(3),9(10),16(17),23(24)-tetrakis-(2-merkaptopiridin)ftalosiyaninato çinko (II) (8) sentezi.	44
3.10: 2(3),9(10),16(17),23(24)-tetrakis-[(N-metil-2-merkaptopiridin) ftalosiyaninato] çinko(II) sülfat (9) sentezi.	45
3.11: 2(3),9(10),16(17),23(24)-tetrakis-[(2-merkaptopiridin) ftalosiyaninato] kloro galyum (III) (10) sentezi.	46
3.12: 2(3),9(10),16(17),23(24)-Tetrakis-[(N-metil-2-merkaptopiridin) ftalosiyaninato] klorogalyum(III) sülfat (11) sentezi.	47
3.13: Anodizasyon düzeneğinin şematik gösterimi.	49
3.14: AAO şablonların üretimi ve elektrokimyasal biriktirme adımları.	50
4.1: AAO gözenek boyunun II. anodizasyon süresine bağlı değişimi.	53
4.2: Farklı elektrolit konsantrasyonunun AAO morfolojisi üzerindeki etkisini gösteren düşük ve yüksek büyütmelerde FESEM görüntüleri.	54
4.3: Farklı elektrolit sıcaklığının AAO morfolojisi üzerindeki etkisini gösteren düşük ve yüksek büyütmelerde FESEM görüntüleri.	55

4.4: Farklı potansiyellerin morfolojisi üzerindeki etkisini gösteren düşük ve yüksek büyütmelelerde FESEM görüntüleri.	56
4.5: Farklı dağlama sürelerinde AAO şablonların yüzeyinden alınan FESEM görüntüleri.	57
4.6: % 5 H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> çözeltisi ile gözenekleri açılan AAO şablonların yüzeyinden alınan FESEM görüntüleri.	58
4.7: İki adımlı anodizasyon ile üretilen AAO şablonların yüzeyinden alınan FESEM görüntüleri.	59
4.8: İki adımlı anodizasyon ile üretilen AAO şablonların kesitinden alınan FESEM görüntüleri.	59
4.9: AAO şablonların kesitinden alınan FESEM görüntüleri.	60
4.10: AAO şablon çözöldükten sonra Ni nanotellerin yüzeyinden ve kesitinden alınan FESEM görüntüleri.	61
4.11: 5, 8 ve 10 no'lu bileşğin elektrokimyasal depozisyonundan sonra AAO şablonların kesitinden alınan FESEM görüntüleri.	62
4.12: 5 no'lu bileşikten alınan TEM görüntüsü.	63
4.13: 9 no'lu bileşğin elektrokimyasal depozisyonundan sonra AAO şablonların kesitinden alınan FESEM görüntüleri.	64
4.14: AAO şablonların çözöldükten sonra 11 no'lu ftalosiyaninden farklı büyütmelelerde alınan FESEM görüntüleri	65

# TABLÖLAR DİZİNİ

<b><u>Tablo No:</u></b>	<b><u>Sayfa</u></b>
3.1: Deneysel çalışmalarda kullanılan kimyasal malzemeler.	35
3.2: Tez çalışmasında kullanılan cihazlar.	36

# 1. GİRİŞ

Dünya yüzeyinde bulunan mevcut enerji kaynaklarının hızla tükenme eğiliminde olması, bununla birlikte mevcut enerji kaynaklarının fiyatlarının giderek artması araştırmacıları yenilenebilir enerji kaynakları üzerinde çalışmaya yöneltmiştir. Başlıca yenilenebilir enerji kaynaklarından olan güneşin, günlük yaşantımızda etkili bir biçimde enerji kaynağı olarak kullanılmasına imkan verebilecek güneş pillerine yönelik çalışmalar son otuz yıldır etkili bir biçimde süregelmektedir. Güneş pili uygulamalarında alışlagelmiş inorganik yarıiletkenlerin yerine organik yarıiletkenler üzerindeki çalışmalar da son dönemlerde hız kazanmıştır. Söz konusu malzeme grubu içinde yer alan ftalosiyanimler (Pc) ise sahip oldukları fotoiletkenliklerinden dolayı dikkat çekici özelliğe sahiptirler. Organik yarıiletken olan metalloftalosiyanimlerin düzenli nanotel olarak üretilmesi ile elde edilecek yapıların, fotoiletkenlik özelliğini olumlu yönde etkilediği yapılan sınırlı sayıdaki çalışmalar ile tespit edilmiştir.

Ftalosiyanimler, doğada bulunmayan tamamen sentetik yollardan sentezi gerçekleştirilen makrosiklik yapılardır. Yapısında metal barındıran ftalosiyanimler ise ışık yayan diyot (LED), fotovoltaiik hücreler ve kapasitör sistemlerindeki dielektrik malzemeler gibi farklı uygulama alanları için son derece umut vaat edici yarıiletkenler olarak bilinmektedir [Wang et al., 2008]. Metalloftalosiyanimlerin ise sahip olduğu fotoiletkenlik özellikleri, merkezinde barındırdığı metal iyonuna bağlı olarak değişiklik göstermektedir. Günümüzde 70'den fazla farklı metalin ftalosiyanimini sentezlenebildiğine dair literatür bilgileri mevcuttur.

Optoelektronik cihazlarda, organik yarıiletken malzemenin düzenli ve doğrusal nanoteller halinde bulunması fotoiletkenliği ve fotovoltaiik özellikleri olumlu yönde etkilemektedir [Ouyong et al., 2008]. Yarıiletken malzemelerin, kullanım amaçları doğrultusunda nanoteller olarak üretimi için en etkili, kolay ve hızlı yöntem hiç kuşkusuz şablon bir yapı içinde biriktirilmesi esasına dayanan üretim yöntemleridir. Bu amaç doğrultusunda kullanılan başlıca şablon malzeme ise yapısında nano boyutta gözenekler barındıran alüminyum oksittir.

Alüminyum taban malzeme üzerinde anodik oksidasyon yöntemi ile üretilen nano boyutta gözenekler içeren alüminyum oksit yapısı, tüm yüzey boyunca birbirine paralel olacak şekilde homojen bir morfolojiye sahiptir. Söz konusu anodik alüminyum oksitlerin (AAO) çap, derinlik, iki gözenek arasındaki mesafe gibi

parametreleri, anodizasyon işlemi esnasında kullanılan çözeltinin pH'ı, bileşimi, sisteme uygulanan potansiyel ve anodizasyon süresi gibi proses parametrelerine bağlı olarak değişim göstermektedir [Alam et al., 2011]. Bu sayede, bu gözenekler içinde biriktirilecek malzemenin de fiziksel özelliklerini değiştirmek mümkün olabilmektedir.

Ftalosiyaninler, ince film olarak üretimi kolay olan malzemelerdir. Taban malzeme yüzeyinde ince bir film olarak kaplanması mümkün olan bu malzemenin yukarıda ifade edilen nedenlerden dolayı nanotel olarak üretimini gerçekleştirmek için de vakum buharlaştırma, vakum altında santrifüj etkisi ile gözenekleri doldurma ve elektrokaplama gibi farklı yöntemler mevcuttur. Bu yöntemler arasında kolay, ucuz ve kontrol edilebilir olması adına elektrokimyasal biriktirme prosesi önem arz etmektedir.

## **1.1. Tezin Amacı, Katkısı ve İçeriği**

Yarı iletken organik malzemeler arasında, elektrik ve optik özelliklerinden dolayı metalloftalosiyaninler önemli bir yer tutmaktadırlar. Ftalosiyaninlerin sahip oldukları bu özellikleri nedeniyle fotovoltaik hücrelerde kullanılabilmesine yönelik pek çok çalışma yapılmıştır. Genel olarak inorganik malzemelerin düşey yönde ve homojen dağılımlı nanotel formunda üretilmesi durumunda fotovoltaik etkisi ve fotoiletkenlik özelliklerinin pozitif yönde etkileneceği bilindiğinden henüz az sayıda olsa da bazı literatür çalışmalarında bu durum metalloftalosiyaninler için de incelenmiştir. Bu çalışmalarda, ticari metalloftalosiyaninler (özellikle CuPc) ile farklı üretim prosesleri kullanılarak homojen dağılımlı nanotel üretilmeye çalışılmıştır.

Organik ya da inorganik nanotel üretimi için genel olarak yüksek yoğunlukta ve homojen dağılıma sahip anodik alüminyum oksit yapıları şablon malzeme olarak kullanılmaktadır. Elektrokimyasal yöntem ile elde edilecek şablon malzemedeki gözenekler, farklı metodlar kullanılmak sureti ile organik ya da inorganik malzeme ile doldurulabilmektedir. Proses parametreleri yardımı ile şablon malzemede oluşturulacak gözeneklerin çap ve boylarındaki değişimler elde edilecek nanotelin sahip olacağı özellikleri de doğrudan etkileyebilmektedir.

Nanotel yapımı için diğer teknikler ile mukayese edildiğinde daha düşük maliyetli olması ve vakuma ihtiyaç duyulmaması nedeni ile elektrokimyasal biriktirme prosesi tercih edilecek alternatif bir yöntemdir [Chen et al., 2008]. Bu yöntem ile nanotel üretmek için şablon yapıları ihtiyacı duyulmaktadır ki yüksek



oranda düzenli ve yoğun gözenekler içermesi nedeni ile en yaygın olarak kullanılan yapı anodik alüminyum oksittir. Yüksek saflıkta alüminyum taban malzemenin elektrokimyasal anodizasyon işlemine tabi tutulması ile taban yüzeyine dik olarak gelişen hegzagonal yapıda, yüksek oranda düzenli ve yoğun nano gözenekli alüminyum oksit yapısı elde etmek mümkündür. Elde edilen gözeneklerin çapı ve boyları ise proses parametrelerine bağlı olarak değiştirilebilmektedir [Sulka et al., 2006], [Müller et al., 2007], [Araoyinbo et al., 2010], [Bocchetta et al., 2003], [Belwalkar et al., 2008], [Sulka et al., 2009].

Literatürde yer alan sınırlı sayıdaki AAO şablon kullanılarak ftalosiyanınlerin nanotel olarak üretimine yönelik çalışmalarda ağırlıklı olarak elektrokimyasal biriktirme yönteminin kullanıldığı görülmektedir. Şablon olarak kullanılacak gözenekli alüminyum oksit yapısı elektrokimyasal biriktirme prosesinde katot olarak kullanılmak sureti ile nano gözenekler metal Pc ile doldurulabilmektedir [Chen et al., 2005], [Takami et al., 2009], [Singh et al., 2010], [Oni et al., 2012].

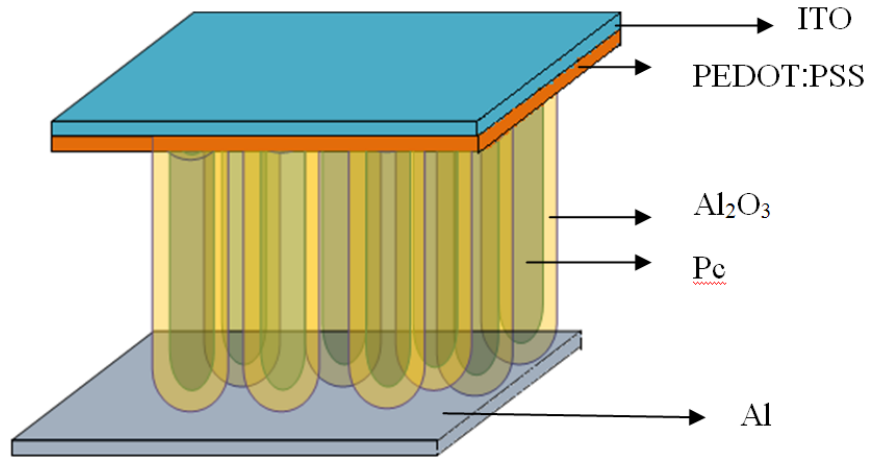
Bu çalışmada, literatürde mevcut olan 2(3),9(10),16(17),23(24)-tetrakis-(dodekan)ftalosiyanimato nikel(II)(5), 2(3),9(10),16(17),23(24)-tetrakis-(dodekan)ftalosiyanimatoçinko(II)(6), 2(3),9(10),16(17),23(24)-tetrakis-(2-merkaptopiridin)ftalosiyanimato çinko(II)(8), 2(3),9(10),16(17),23(24)-tetrakis-[(N-metil-2-merkaptopiridin)ftalosiyanimato]çinko(II)sülfat(9), 2(3),9(10),16(17),23(24)-tetrakis-[(2-merkaptopiridin)ftalosiyanimato]klorogalyum(III)(10), 2(3),9(10),16(17),23(24)-tetrakis-[(N-metil-2-merkaptopiridin)ftalosiyanimato]kloro galyum(III) sülfat (11) bileşikleri sentezlendi. Uzun zincirli 2(3),9(10),16(17),23(24)-tetrakis-(dodekan)ftalosiyanimato nikel (II) (5) bileşiği sıvı kristal özelliğe sahip olduğundan dolayı tercih edildi. 2(3),9(10),16(17),23(24)-tetrakis-(2-merkaptopiridin)ftalosiyanimato çinko(II) (8) ve 2(3),9(10),16(17),23(24)-tetrakis-[(2-merkaptopiridin)ftalosiyanimato]kloro galyum(III) (10), bileşikleri ile bu bileşiklerin suda çözünür bileşikleri olan 2(3),9(10),16(17),23(24)-[(N-metil-2-merkaptopiridin)ftalosiyanimato] çinko(II) sülfat (9), 2(3),9(10),16(17),23(24)-tetrakis-[(N-metil-2-merkaptopiridin)ftalosiyanimato]kloro galyum(III) sülfat (11) bileşiklerini ise suda çözünür ve çözünür olmayan bileşiklerin elektrokimyasal biriktirme yöntemi sonrasında nanoyapılar arasındaki farkları daha iyi gözlemleyebilmek amacıyla seçildi. 2(3),9(10),16(17),23(24)-[(N-metil-2-merkaptopiridin)ftalosiyanimato] çinko(II) sülfat (9), 2(3),9(10),16(17),23(24)-tetrakis-[(N-metil-2-merkaptopiridin)ftalosiyanimato]kloro galyum(III) sülfat (11) bileşiklerinin sentezinde piridin grupları kullanılmasının nedeni bileşikleri kuaterner yaparak suda çözünür hale

getirilebilmeleridir. Ayrıca, piridin türevi olarak merkaptopiridinlerin tercih edilmesinin nedeni ise S bağlı ftalosiyanınların daha yüksek dalga boyunda absorpsiyon yapabilme kabiliyetine sahip olmalarıdır. Suda çözünür ftalosiyanınlar ile ilgili bu tez konusunda literatürde çalışma bulunmaması suda çözünür ftalosiyanınlar ile seçmemizdeki temel nedendir.

Sentez çalışmalarında, metaloftalosiyanınların sahip olduğu fotoiletkenlik özellikleri, merkezinde barındırdığı metal iyonuna bağlı olarak değişiklik göstermesi nedeniyle ve metal iyonunun Pc nanotel üretimi üzerindeki etkisini tespit edebilmek amacıyla aynı substitüe grup içermekle beraber merkezde farklı metal bulunduran ftalosiyanın bileşikleri tercih edildi.

Ftalosiyanınların AAO şablonlar içerisinde biriktirilebilmesi için uygun bir çözücü içinde çözüldükten sonra uygun miktarda sülfürik asit ( $H_2SO_4$ ) ya da triflorasetik asit (TFA) gibi kuvvetli bir asit ilavesi ile protone edilmesi gerekmektedir. Ftalosiyanınların TFA ile protone edilmesine ihtiyaç duyulmadan elektrokimyasal biriktirme için hazır hale getirilebilmesi amacıyla suda çözünür ftalosiyanınlar tez çalışmasına dahil edildi.

Tez çalışması sonucunda AAO şablonlar içerisinde elde edilecek ftalosiyanın nanoteller üzerinde şarj iletim katmanı olarak ITO+PEDOT:PSS kullanılacaktır. Bu amaçla ITO ile ftalosiyanın arasındaki teması artırmak için spin coating tekniği kullanılarak ftalosiyanın nanotellerin üzerine ara yüzey olarak PEDOT:PSS ince bir film şeklinde kaplanacaktır. Bu işlemi takiben ftalosiyanın nanotellerin iletkenlik temasını sağlamak için ince bir tabaka olarak ITO püskürtülüp kaplanarak güneş pili hazırlanacaktır. Güneş pilinin şematik gösterimi Şekil 1.1’de yer almaktadır.



Şekil 1.1: Güneş pilinin şematik gösterimi.

## 2. KURAMSAL TEMELLER

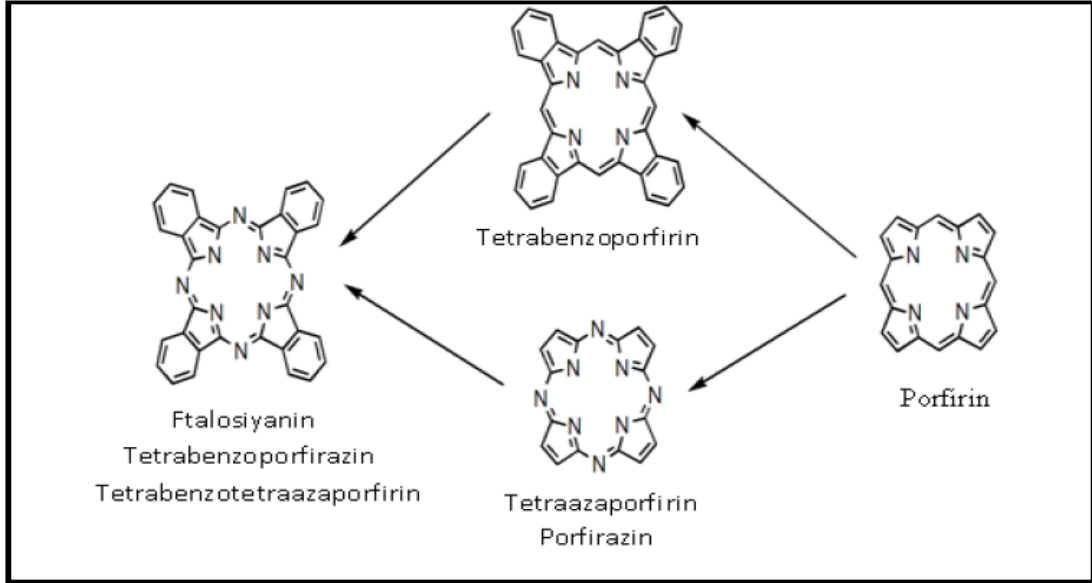
### 2.1. Ftalosiyeninler

Phthalocyanine sözcüğü “naphtha (kaya yağı)” ve “cyanine (koyu mavi)” sözcüklerinin Yunanca karşılıklarından türetilmiştir. 1907 yılında Braun ve Tcherniac tarafından ftalimid ve asetik anhidritten ortosiyanobenzamidin hazırlanması sırasında koyu, çözünür olmayan metallsiz ftalosiyenin rastlantısal olarak bulunmuş olup büyük ilgi görmüştür [Braun and Tcherniac, 1907].

1927 yılında De Diesbach ve Von Der Weid, o-dibromoksilen ve dibromobenzeni bakır siyanür ile ısıttıklarında koyu mavi bileşiklerin oluştuğunu gözlemlemişlerdir. Bu bileşiklerin yapılarını ilk çalışmalarında aydınlatamamışlar fakat bu bileşiklerin sülfürik asit, alkaliler ve ısıya karşı dayanıklı olduğunu fark etmişlerdir [Moser and Thomas, 1983]. Ftalosiyenin eldesi ile ilgili bir diğer gözlem 1928 yılında “Scottish Dye” şirketinde ftalik anhidrit ve amonyağın reaksiyonu ile ftalimidin üretimi esnasında koyu yeşil renkli yan ürünün ortaya çıkmasıdır. Dunsworth ve Drescher bu yeşil renkli bileşik üzerinde yaptıkları çalışmada bileşiğin demir kompleksi olduğunu anlamışlardır. Bu kararlı ve çözşekil 2ünür olmayan maddenin pigment özelliğinin tespit edilmesi ile bu konu üzerindeki çalışmalar yoğunlaşmış, 1929 yılında bu maddenin özelliklerini içeren bir patent alınmıştır.

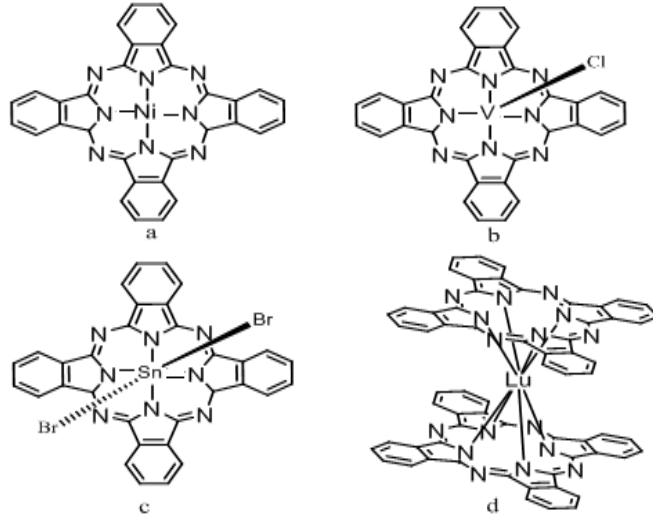
Ftalosiyeninler 18  $\pi$  elektron sistemli düzlemsel bir makro halkadan oluşmaktadırlar. Yapısal olarak porfirinlerle benzer olmalarına rağmen hemoglobin, klorofil A ve vitamin B12 gibi doğal olarak bulunmazlar. Ftalosiyeninler tetrabenzotetraazaporfirinler olup dört izoindolin biriminin kondenzasyonu ile elde edilirler. Ftalosiyeninlerin porfirinlerle olan yapısal ilişkileri Şekil 2.1’de verilmiştir.

Robertson, metallsiz ftalosiyeninler üzerinde yaptığı çalışma ile ftalosiyenin molekülünün düzlemsel ve D<sub>2h</sub> simetrisinde olduğunu ortaya koymuştur. Tetragonal simetrideki porfirinlerden farklı simetriye sahip olmaları komşu mezo-azot atomları tarafından oluşturulan açılar arasındaki farklılığın bir sonucudur. 16 üyeli iç makro halkayı oluşturan bağlar porfirinlere kıyasla daha kısadır. Diğer bir ifadeyle, mezo-azot atomları üzerinden gerçekleştirilen köprü bağları önemli ölçüde küçülmüştür. Bağ açıları ve uzunluklarındaki bu azalmalar merkezdeki koordinasyon boşluğunun porfirine göre daha küçük olmasına neden olur.

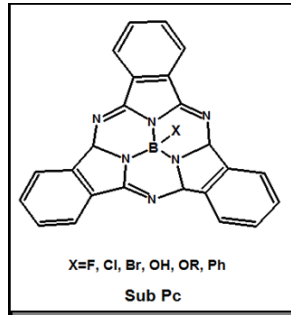


Şekil 2.1: Porphirin, tetrabenzoporphirin, porfirazin ve ftalosiyenin arasındaki yapısal ilişki.

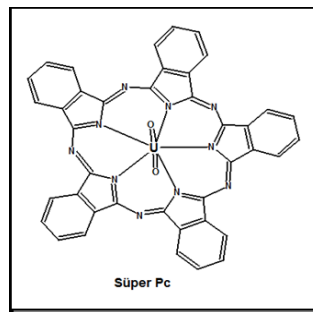
Ftalosiyenin ligandı metallerin hemen hepsiyle koordine edilebilmektedir. Kare düzlem ftalosiyenin halkasının koordinasyon sayısı dördtür. Ftalosiyeninlerin daha yüksek bir koordinasyon sayısını tercih eden metallerle birleşmesi kare piramit, tetrahedral ya da oktahedral yapıların oluşmasına olanak sağlar. Böyle durumlarda merkez metal atomu; klorür, su veya piridin gibi ligandlarla eksensel olarak koordine olur. Lantanit ve aktinit metal atomları iki ftalosiyenin ile sandviç yapı kompleksi ve sekiz azot atomu ile koordine edilmiş bir merkez metal atomu oluşur (Şekil 2.2) [Maitrot et al., 1987], [Pecaut et al., 2001], [Simon et al., 1985]. Diğer sıra dışı ftalosiyenin halkaları, merkezde bor ile oluşmuş üç izoindolin birimli subftalosiyeninler (SubPc) (Şekil 2.3) [Kietaihl, 1974], [Torres et al., 1996] ve merkezde uranyum bulunan beş izoindolin birimli süperftalosiyenindir (SüperPc) (Şekil 2.4) [Wachter et al., 1975], [Stojakovic et al., 1978].



Şekil 2.2: Metalli ftalosiyanın ideal geometrileri a) 4-koordinasyonlu karadüzlem, b) 5-koordinasyonlu kare piramidal, c) 6-koordinasyonlu oktahedral, d) 8-koordinasyonlu kare antiprizma.



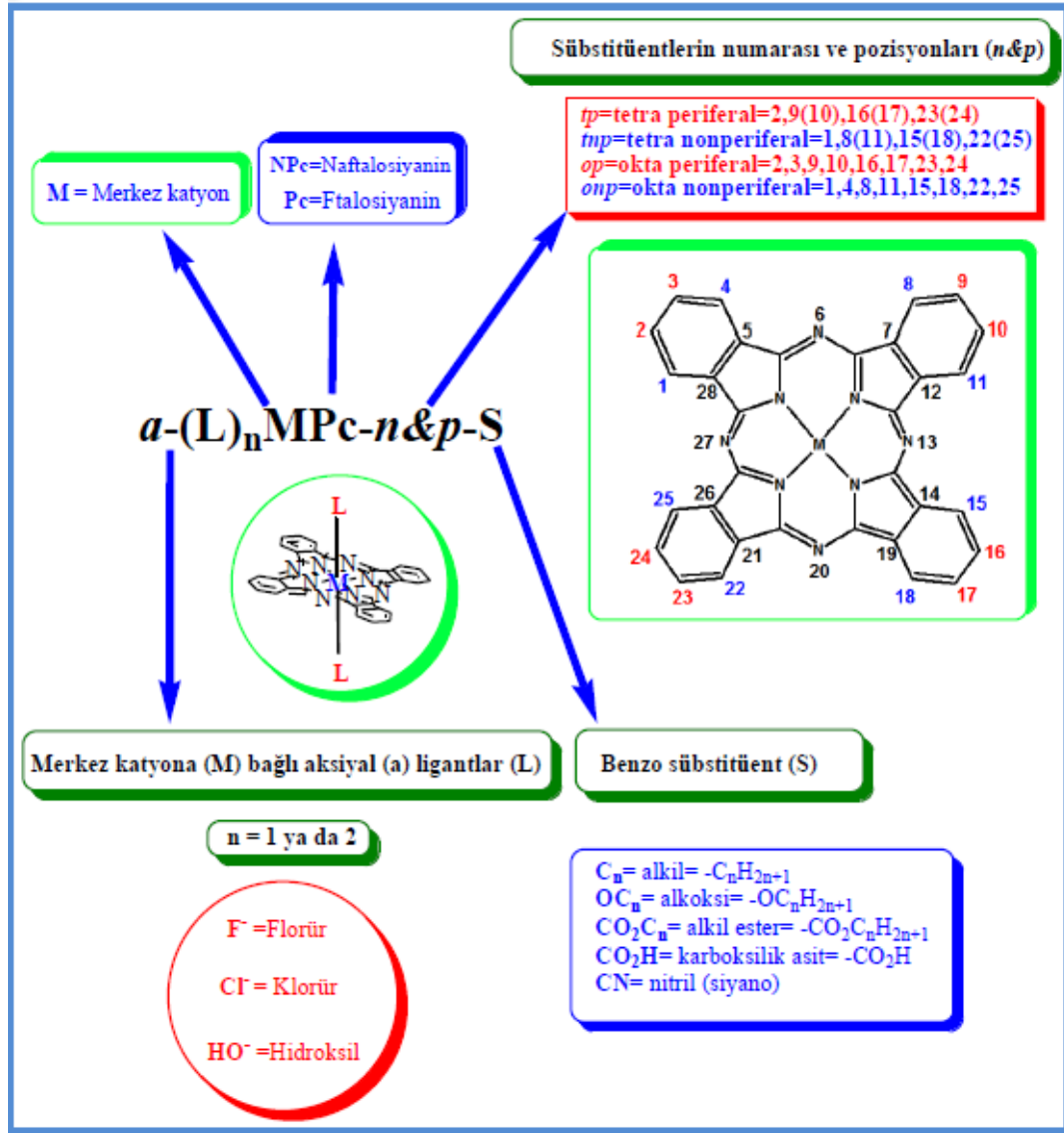
Şekil 2.3: Subftalosiyanın.



Şekil 2.4: Süperftalosiyanın.

### 2.1.1. Ftalosiyanın Adlandırılması

Ftalosiyanın bileşiklerinin adlandırılması Şekil 2.5'te şematik olarak verilmiştir.



Şekil 2.5: Ftalosiyeninlerin adlandırılması.

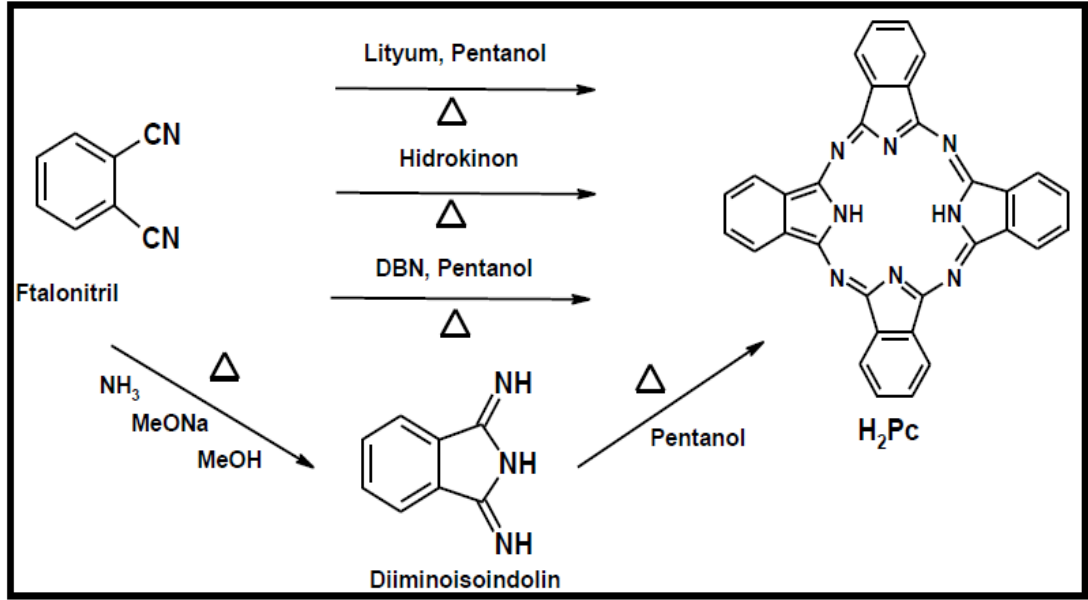
Makrosiklik süstitüsyon için benzen üniteleri üzerinde 16 tane uygun yer vardır. 2, 3, 9, 10, 16, 17, 23, 24 numaralı karbon atomları periferal ve 1, 4, 8, 11, 15, 18, 22, 25 numaralı karbon atomları periferal olmayan (np) yerlerdedir. “t-” kısaltması dört izomerden oluşan periferal olarak tetra-süstitüe bir ftalosiyanini ifade etmek için kullanılır. Makro halkaya bağlanmış olan süstitüentler Pc kısaltma formundan sonra yer alırlar. Okta (o)-süstitüe ftalosiyaninlerden oluşmuş periferal ve periferal olmayan süstitüentlerin her ikisini de içeren maddeler ise sırasıyla op ve on kısaltmaları ile gösterilirler [McKeown, 1998]. Merkez metal atomuna bağı her aksiyal ligand kısaltılmış yapıdaki iyondan önce yer alır [Leznoff and Hall, 1982].

## 2.1.2. Ftalosiyeninlerin Genel Sentez Metotları

### 2.1.2.1. Sübstitüe Olmamış Ftalosiyeninler

- *Metalsiz Ftalosiyeninler :*

Metalsiz ftalosiyenin sentezinde, genelde ftalonitril (1,2-disiyanobenzen) kullanılır. Ftalonitrilden H<sub>2</sub>Pc oluşturmak için birçok siklotetramerizasyon metotları mevcuttur [Moser and Thomas, 1983] (Şekil 2.6). Ftalonitrilin amonyakla reaksiyonu sonucunda elde edilen diiminoisoindolin kullanılarak H<sub>2</sub>Pc sentezlenebilir [Yılmaz, 2006]. Eriyik fazda hidrokinonun indirgen görevi yaparak ftalonitrilin siklotetramerleşmesi ile H<sub>2</sub>Pc hazırlanabilmekte fakat ortamda çok az metal iyonu varlığında bile MPc safsızlığı oluşabilmektedir [Thompson et al., 1993]. 1,8-diazabisiklo[4.3.0]non-5-ene (DBN) gibi nükleofilik engelleyici olmayan bir baz da ftalonitrilin siklotetramerizasyonunda kullanılan etkili bir maddedir [Wöhrle et al., 1993]. Diğer bir yöntem de, Li<sub>2</sub>Pc'nin sulu asit çözeltisi ile demetalizasyonu sonucu H<sub>2</sub>Pc elde edilmesidir [McKeown et al., 1990].



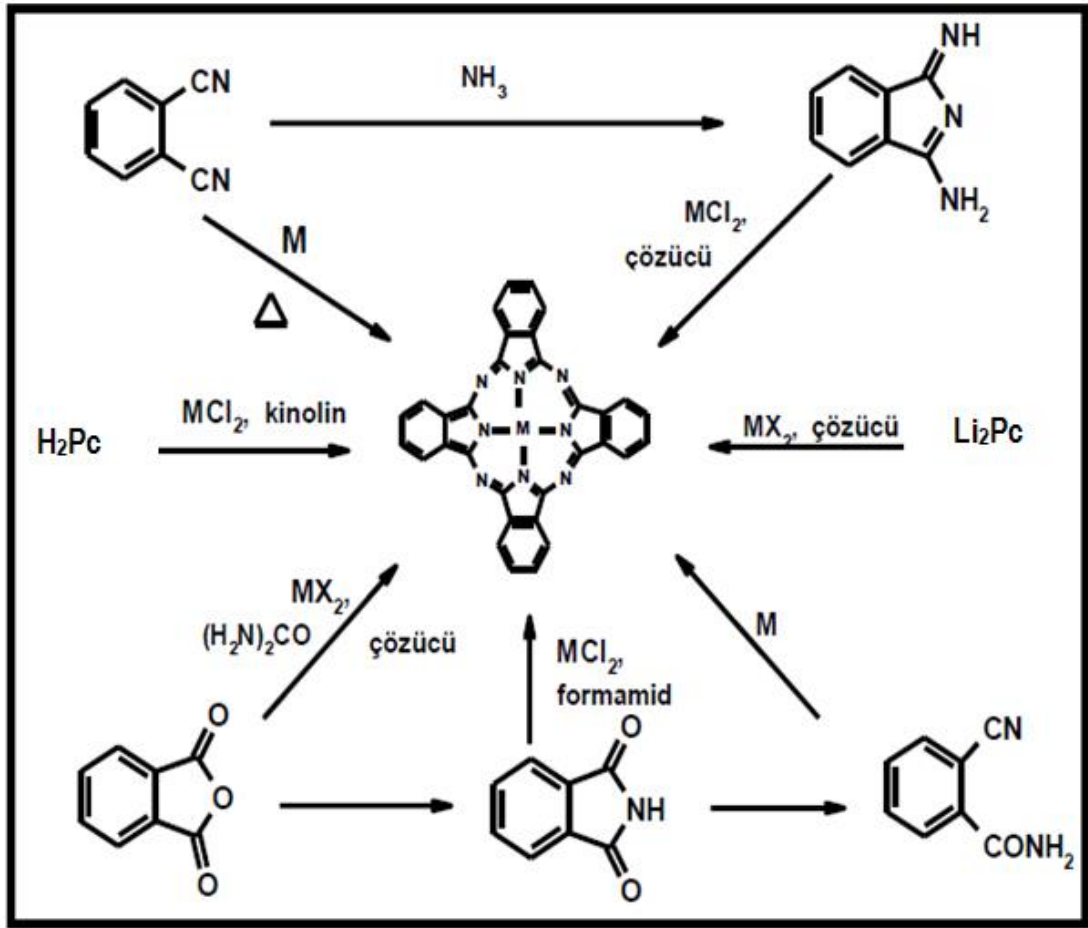
Şekil 2.6: Metalsiz ftalosiyenin elde etme yöntemleri.

- *Metalli Ftalosiyeninler (MPc) :*

Metalli ftalosiyenin, ftalik asit, ftalik anhidrit, ftalimid, o-siyanobenzamid, ftalonitril, isoiminoindolin ya da 1,2-dibromobenzen türevlerinden bir metal tuzu varlığında ve genellikle yüksek kaynama noktasına sahip bir çözücü içerisinde

kullanılan metalin ftalosiyanın kompleksi elde edilir. Metalli bir ftalosiyanınin sentez metotları Şekil 2.7’de verilmiştir [Leznoff and Lever, 1989].

Ftalosiyanınlerin periyodik tablodaki hemen her metalle kompleksleri sentezlenebilir. Ftalik asit, ftalik anhidrit, ftalimid, o-siyanobenzamid, ftalonitril, isoiminoindolin ya da 1,2-dibromobenzen türevlerinden bir metal tuzu varlığında ve genellikle yüksek kaynama noktasına sahip bir çözücü içerisinde kullanılan metalin ftalosiyanın kompleksi elde edilir [Leznoff and Lever, 1989].



Şekil 2.7: Metalli ftalosiyanınların genel sentez metodları.

H<sub>2</sub>Pc ya da Li<sub>2</sub>Pc ile uygun bir metal tuzu arasındaki reaksiyonla da birçok MPc üretilebilir. Metalsiz ftalosiyanınların birçok organik çözücüde çözünmemesi yüzünden metallemenin tamamlanması için kloronaftalen ya da kinolin gibi yüksek kaynama noktasına sahip aromatik çözücülerin kullanılması gerekir.



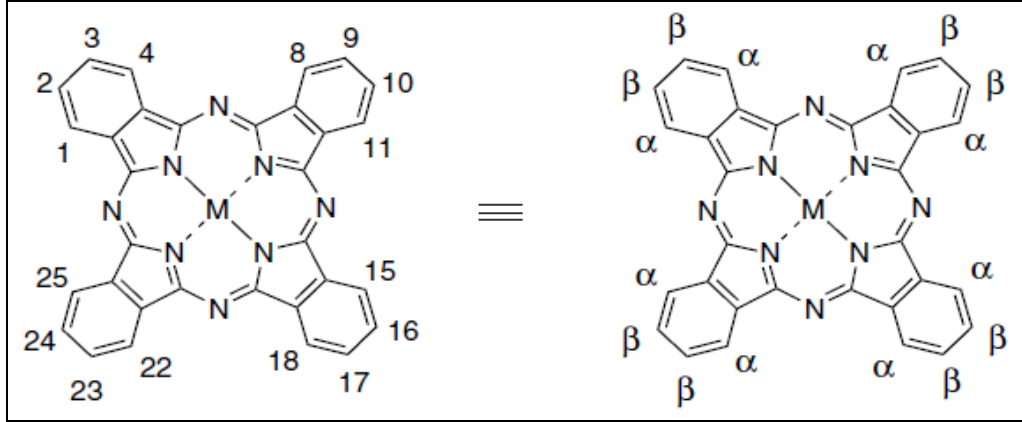
### 2.1.2.2. Sübstitüe Olmuş Ftalosiyanimler

- *Aksiyal Olarak Sübstitüe Edilmiş Ftalosiyanimler :*

Bir metalli ftalosiyanimin merkez iyonuna aksiyal ligandlar bağlanabilir. Bu şekilde yapılan aksiyal sübstitüsyon çözünürlüğü artırır ve moleküller arası etkileşimi azaltır. Böylece, ilginç optik ve optoelektronik özellikleri bulunan malzemeler ortaya çıkar. Merkez metal iyonları +3 ya da +4 değerlikli olursa aksiyal ligandlar kovalent bağlarla bağlanır [McKeown, 1998].

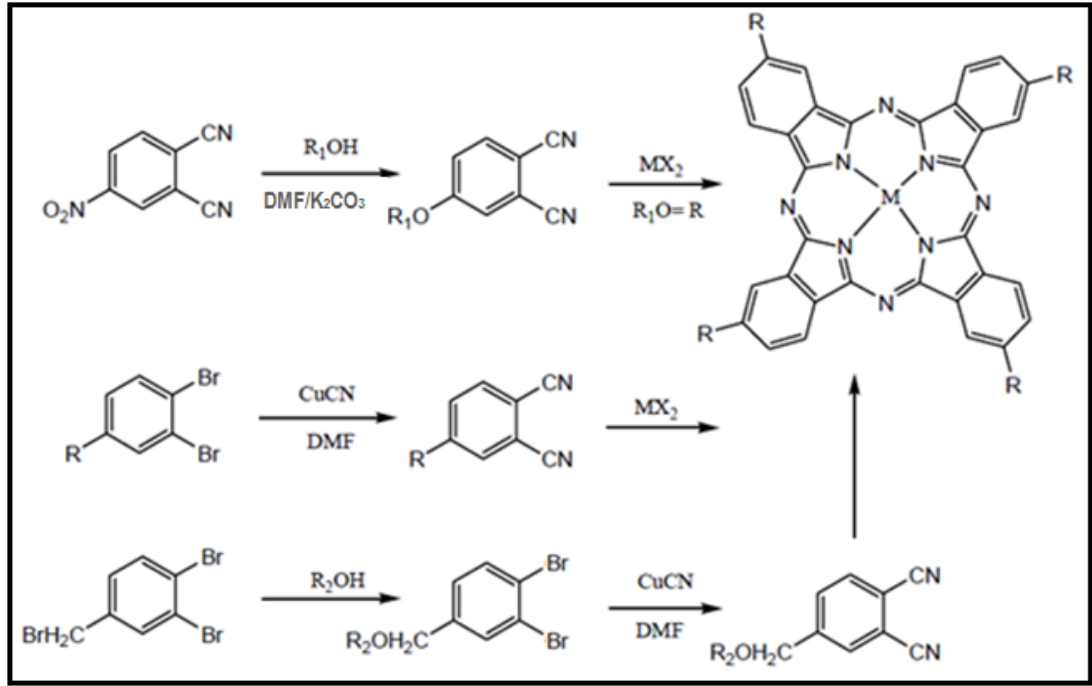
- *Tetra Sübstitüe Ftalosiyanimler :*

Tetra sübstitüe ftalosiyanimlerde sübstitüentler 2, 9, 16, 23 (veya 3, 10, 17, 24) konumlarında (Şekil 2.8) periferel olarak ya da 1, 8, 15, 22 veya (4, 11, 18, 25) konumlarında (Şekil 2.8) nonperiferel olarak bulunurlar [Lukyanets et al., 2010]. Bu farklı pozisyonlar nedeniyle farklı fiziksel ve kimyasal özellikler ortaya çıkar [Hanack et al., 1988].

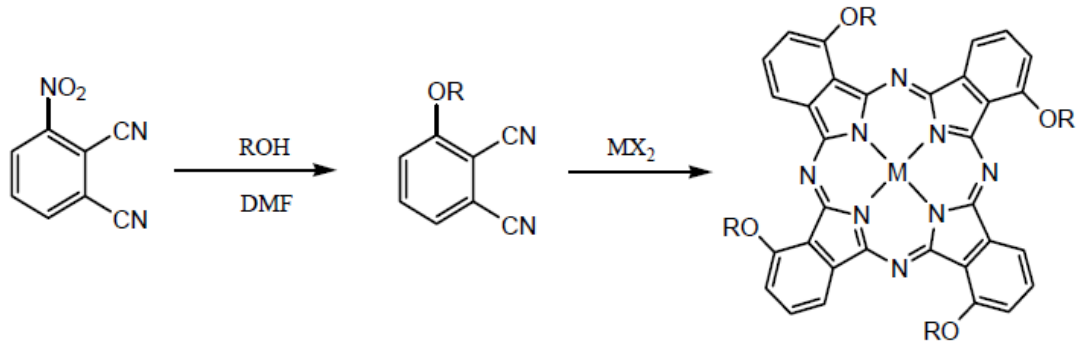


Şekil 2.8: Ftalosiyanimin sübstitüentleri için numaralandırma şeması.

Tetra-sübstitüe ftalosiyanimlerin eldesinde en çok uygulanan yöntemlerden biri periferel pozisyonlar için 4-nitroftalonitril, periferel olmayan ftalosiyanimler için 3-nitroftalonitril ile bir alkolün aromatik nükleofilik sübstitüsyon reaksiyonudur (Şekil 2.9 ve Şekil 2.10 ) [Chambrier et al., 2000].

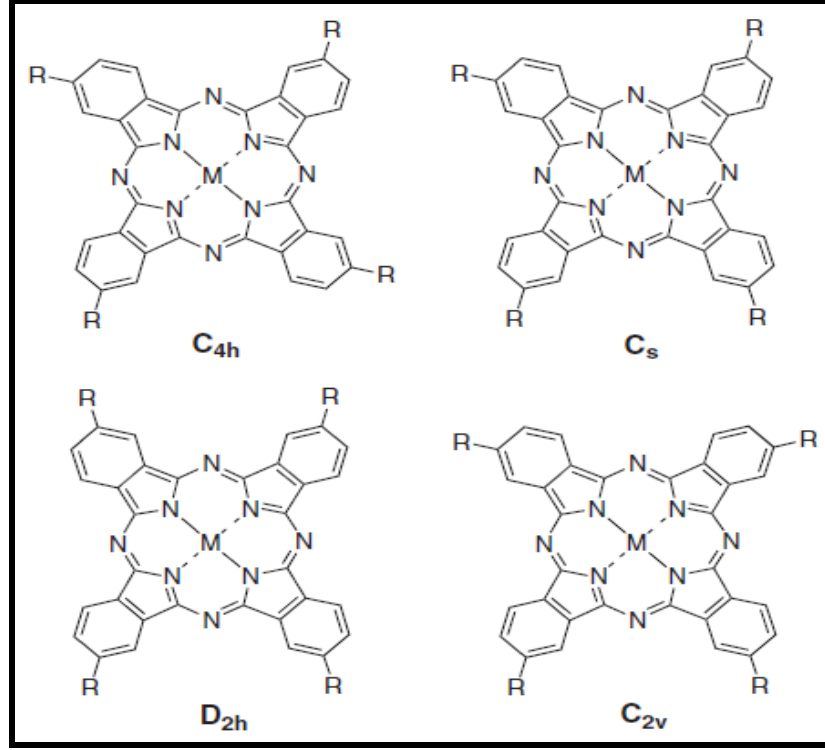


Şekil 2.9: 2(3),9(10),16(17),23(24)-tetrasübstitüe ftalosiyenin sentezi.



Şekil 2.10: 1,4,8,11,15,18,22,25-tetra sübstitüe ftalosiyenin sentezi.

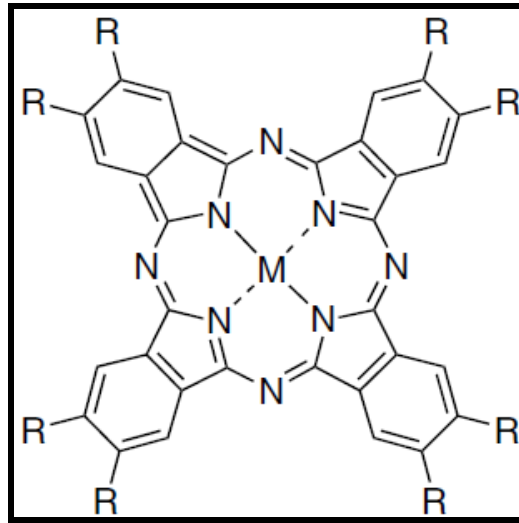
Tetra-*tersiyer*-bütil ftalosiyanın(MPc-*t*-tb) en yaygın çalışılan tetra sübstitüe ftalosiyanın türevidir. Bunun nedeni ise dört tane hacimli sübstitüentden dolayı organik çözücülerin çoğunda yüksek çözünürlüğe sahip olmalarıdır [Hanack et al., 1982]. Tetra sübstitüe ftalosiyanınler dört yapısal izomerin karışımı olarak elde edilirler (Şekil 2.11). Bu izomerlerin ayrılmasında HPLC (Yüksek Performans Sıvı Kromatografisi) kullanılır. İzomerlerin oranları sübstitüe gruplara bağlı olarak değişir.



Şekil 2.11: 2(3),9(10),16(17),23(24) tetrasüstitüe ftalosiyanın yapısal izomerleri.

- *Okta Süstitüe Ftalosiyanınlar :*

Tetra süstitüe ftalosiyanınlarde olduğu gibi okta süstitüe ftalosiyanınlarde de bağlanma periferel ya da nonperiferel olabilmektedir. Periferel okta süstitüe bir ftalosiyanın 4,5-disüstitüe ftalonitrillerden yola çıkarak hazırlanabilir [Pawłowski and Hanack, 1980].



Şekil 2.12: Oktasüstitüe ftalosiyanın.

### 2.1.3. Ftalosiyanın Kimyasal ve Fiziksel Özellikleri

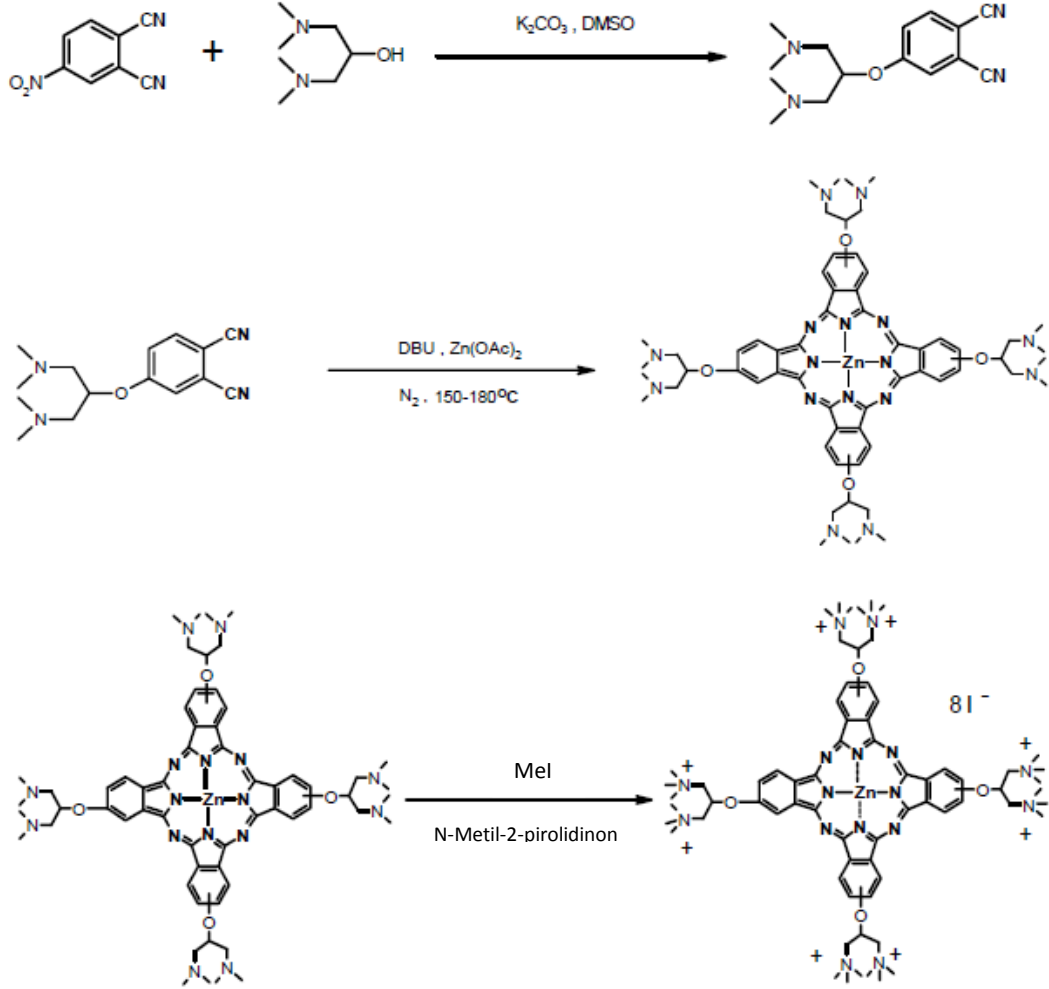
Ftalosiyanın eldesinde aromatik o-dikarboksilli asitle ya da bu asitlerin amid, imid, dinitril türevleri başlangıç maddeleri olarak kullanılır. Karboksil gruplarının doymamış aromatik gruba direkt bağlı olması, karboksil ve siyano gruplarını taşıyan karbon atomlarının arasında çift bağ bulunması gereklidir. Ftalosiyanın molekülü dört iminoizoindol ünitesinden oluşur ve oldukça gergin bir yapıdadır.

Ftalosiyanın molekülünün merkezini oluşturan, iminoisoindolin hidrojen atomları metal iyonu ile kolaylıkla yer değiştirerek metal içeren ftalosiyanın oluşumunu sağlar [Bekaroğlu, 1996]. Ftalosiyanın kimyasal özellikleri büyük ölçüde merkez atomuna bağlıdır. Metalli ftalosiyanın genel olarak iki tipi vardır. Birincisi yani elektrovalent ftalosiyaninler genellikle alkali ve toprak alkali metallerini içerirler, organik çözücülerde çözünmezler, vakumda yüksek sıcaklıkta süblime olamazlar, seyreltik anorganik asitler, sulu alkol, hatta su ile muamele edildiğinde kolayca metal iyonu molekülden ayrılır ve metalsiz ftalosiyaninler elde edilir. İkinci tip kovalent ftalosiyanın kompleksleri elektrovalent olanlara kıyasla daha kararlıdır, klornaftalen, kinolin gibi çözücülerde sıcakta kısmen çözünürler. Bazı türleri inert ortamda, vakumda 400-500°C sıcaklıkta bozunmaksızın süblime olabilirler. Nitrik asit dışındaki diğer anorganik asitlerle muamele edildiğinde yapılarında herhangi bir değişiklik olmaz. Bunun sebebi; metal ile ftalosiyanın molekülü arasındaki bağın oldukça sağlam olması ve bütün molekülün pseudo(yalancı) aromatik karakter taşımasıdır.

Suda çözünen ilk ftalosiyanın boyası ftalosiyanın polisülfonat türevleridir. Diğer türevleri, piridil ftalosiyanın türevlerinin amonyum tuzları ve sülfonil klorürlü lanlarıdır. Suda çözünen ftalosiyaninler özellikle fotodinamik terapi alanında büyük ilgi görmektedir. Literatürde bu konuda yapılan çalışmalarda; suda çözünme özelliği iyonik grubun ya aksiyal ya periferel ya da non-periferel pozisyonda sübsitüe grubu bağlanmasıyla sağlanmıştır. Genel olarak anyonik olanlar için  $SO_3^-$ ,  $COO^-$  katyonlar için ise amino veya piridin gruplarının kuaternerleşmesi sonucu elde edilmiştir. Ayrıca, polioksietilen grupları ve hidroksil gruplarının varlığı da ftalosiyanın suda çözünmesine yardımcı olur [Ahsen et al., 2010].

Roncucci ve arkadaşları tarafından, suda çözünebilir ve kuvvetli photodetector özellik gösteren, yeni, oktakatyonik çinko ftalosiyanın bileşiği sentezlenmiştir (Şekil 2.13). Ftalosiyanın bileşiği de metil iyodür kullanılarak

süstitüe grup üzerinde bulunan azot atomlarından kuaternerleştirilerek bu ftalosiyanin bileşiğine suda çözünebilirlik özelliği kazandırılmıştır [Filippis et al., 2000].



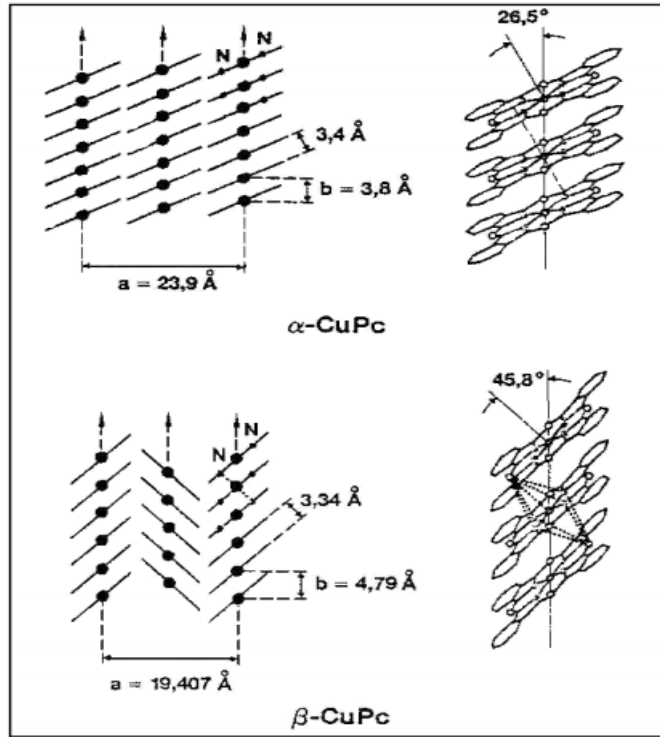
Şekil 2.13: Suda çözünen oktakasyonik çinko ftalosiyanin bileşiğinin sentezi.

Ftalosiyaninlerin kararlılığı, ortadaki oyuk çapı ile metal iyonu çapının uygun olmasına bağlıdır. Ftalosiyanin molekülünün oyuk çapı  $1.35 \text{ \AA}$ 'dur. Metallerin iyon çapı bu değerlerden önemli derecede büyük veya küçük olduğunda, metal ftalosiyaninden kolayca ayrılabilir.

Ftalosiyaninlerin kristal yapısı bir merkezi simetriye sahip yaklaşık kare düzlem moleküllerin varlığını gösterir. Bu merkez, kristal kafeste bir bükülme olmaksızın 2 hidrojen atomu veya Ni, Pt, Cu v.s. metallerle doldurulabilir. Metalin dört valansı ko-planar olmalıdır. 4 koordinasyonlu Mn, Fe ve Co türevleri de kristallerde düzlemsel simetriyi gösterirler.  $CoCl_2$ 'deki kobaltın tetrahedral simetrisi

karşısında, kobalt ftalosiyanimlerin düzlemsel konfigürasyonları, ftalosiyanim kafesinin yapısal kararlılığını gösterir.

Substitüe olmamış ftalosiyanimlerin ticari olarak önem taşıyan iki kristal yapısı  $\alpha$ -formu ve  $\beta$ -formu ile  $\alpha$ -formu vardır. Şekil 2.14'te bu üç kristal şekli görülmektedir [Hurley et al., 1967], [Gaspard and Maillard, 1987].  $\beta$ -formunda metal atomu, ikisi komşu moleküldeki azotla olmak üzere oktahedral bir yapıya sahiptir.  $\alpha$ -formu ise daha sık bir şekilde üst üste istiflenmiş ftalosiyanim moleküllerinden oluşmuştur [Atilla, 2002]. Bu yapılar kararlılık, renk ve çözünürlük açısından fark gösterirler.  $\beta$ -formu en çok rastlanan yapıdır ve  $\alpha$ -formuna göre daha karardır. Birçok ftalosiyanimin suda ve organik solventlerde çözünürlüğü çok azdır. Bununla beraber  $\alpha$ -formu yüksek sıcaklığa ısıtılır veya polar çözücülerle muamele edilirse kolayca  $\beta$ -formuna dönüşür.  $\alpha$ -kristal yapısı ise  $\beta$ -formunun öğütülmesiyle elde edilir [Hurley et al., 1967].



Şekil 2.14: Metalli ftalosiyanimlerin kristal yapılarının şematik olarak gösterimi.

#### 2.1.4. Ftalosiyanimlerin Uygulama Alanları

Ftalosiyanimler 20.yüzyılın başından beri bilinen ve çok sayıda ülkede tonlarca üretilen ve boya, pigment, katalizör olarak kullanılan bileşiklerdir. Bunun yanı sıra yılda 1500'ün üzerinde yayın ve 1000'in üzerinde patente konu olacak kadar da

üzerinde araştırma yapılan adeta mucizevi bileşiklerdir. Günümüzde bu bileşikler yeni katalizörler (seçici ve etkin), NLO bileşikler, Near IR boyaları, LED uygulamalarında, sıvı kristal, kimyasal sensör, fotodinamik terapi gibi sensitizer gerektiren alanlarda fotosensitizer [Nyokong and Ahsen, 2012] ve de organik yarı iletken ve güneş pillerinde aktif bileşen olarak araştırılmaktadır.

Imperial Chemical Industries çalışanları ilk bulunuş yıllarında ftalosiyaninin çok üstün pigment özelliği olduğunun hemen farkına varmışlardır. Monastral Blue (Manastır Mavisi) ticari adıyla bakır ftalosiyanin ilk kez 1935 yılında endüstriyel ölçülerde üretilmeye başlanmıştır. Sülfürik asitten yeniden çöktürmeyle küçük  $\alpha$ -tipi tanecikler üretilerek CuPc pigmentinin parlaklığı arttırılmıştır. Bu taneciklerin daha büyük ve daha mat  $\beta$ -tipi taneciklere dönüşmesini önlemek üzere kararlılık sağlayıcı halojenlenmiş ftalosiyaninler kullanılmıştır. Kısa süre sonra sülfonlanmış ftalosiyaninler olarak suda çözünür boyalar, tekstilde kullanılmaya başlanmıştır.

“Fonksiyonel boyar maddeler” adı altında toplanan çeşitli boyar madde grupları ve benzer yapıdaki bileşikler, son yıllarda teknolojinin yeni alanlarındaki uygulamalarda çok geniş şekilde kullanılmaya başlanmıştır. Bu tip maddeler belirli spektral bölgelerdeki seçici absorpsiyonlardan, moleküllerinin ortaklaşa etkileşimlerinden, molekül yapıdaki spesifik davranışlarından yararlanılarak yeni uygulama alanları bulmaktadır.

Mükemmel mavi ve yeşil boyar maddeler olarak ftalosiyaninler tekstil dışında mürekkeplerde, plastik ve metal yüzeylerin renklendirilmesinde kullanılmaktadır.

Lantanit bisftalosiyaninin uzun zincirli karboksil asitleri ve tuzları halindeki karışımdan Langmuir Blodgett metoduyla hazırlanmış filmler elektronik cihazların oluşturulmasında oldukça ilgi çekmektedir [Roberts et al., 1985].

Ftalosiyaninler, fotodinamik terapi için iyi foto uyarıcıdırlar. Kimyasal olarak kararlıdırlar, fotodinamik aktiviteleri yüksektir, ışık absorpsiyonu yapan bölgelere sahiptirler [Liu et al., 2004]. Fotodinamik terapide kullanılmak üzere ticari ftalosiyaninler (Pc-4, CASPc) mevcut olmakla beraber bu alanda yapılan çalışmalar yoğun olarak sürdürülmektedir. Durmuş ve Nyokong, tarafından yapılan çalışmada suda çözünür galyum(III) ftalosiyanin sentezlemişler ve bu bileşiğin fotodinamik terapi amaçlı kullanılabilirliğini incelemişlerdir [Durmuş and Nyokong, 2010].

Ftalosiyaninlerin elektrofotografik malzemeler olarak kullanımı yarı iletken özellikleri ile ilgilidir [Leznoff and Lever, 1989]. Çok iyi kimyasal kararlılıkları ve yarı iletken diod lazerleri için kanıtlanmış uygunluklarıyla ftalosiyaninler, bir kez

yazılıp çok kez okunan diskler üzerine optik veri depolanmasında kullanılan malzemeler olmuşlardır.

Güneş pili çalışmalarında organik yarıiletken malzemeler özellikle son yıllarda öne çıkan malzemelerdir. Organik yarıiletkenler arasında yeralan ftalosiyaninler, ısı ve kimyasal kararlılıkları, yakın infrared bölgede yüksek soğurma bandına sahip olmaları, kolay çözülebilen katkılanmış türevleri ve elektriksel özelliklerinin katkılama ile büyük oranda değişmesi gibi özelliklere sahip olduğundan sıklıkla çalışılan organik yarıiletken malzemelerdir.

## 2.2. Alüminyumun Anodizasyonu

Alüminyumun anodizasyon yöntemi ile elektrokimyasal oksidasyonu 20. yüzyılın ilk zamanlarına kadar dayanmaktadır. Anodizasyon yöntemi çoğunlukla alüminyum taban malzeme yüzeyinde koruyucu veya dekoratif film oluşturmak amacıyla gerçekleştirilmektedir. 1923 yılında, Bengough ve Stuart, alüminyum ve alüminyum alaşımlarını korozyondan koruma amacıyla ilk anodik işlem patentini almışlardır. 1950'li yıllardan sonra, alüminyum anodizasyonu üzerine çok sayıda çalışma ve patent ortaya çıkmıştır. Elektron mikroskopunun da geliştirilmesiyle, gözenekli alüminyum oksit yapısını gözlemlemek çok daha kolay bir hal almıştır. 1953 yılında Keller ve arkadaşları, gözenekli alüminyum oksit yapısını gözenekli tabaka ve bariyer tabaka olmak üzere iki katlı hegzagonal sıkı paket yapı olarak açıklamışlardır. Ayrıca uygulanan potansiyelle, oluşan gözenekli yapının bazı geometrik özelliklerini ilişkilendirmişlerdir. Bu çalışma, gözenekli alüminyum oksitlerin fiziksel ve kimyasal özelliklerini anlayabilmek adına çok büyük bir adım olmuştur. 1968 yılında anodik oksit filmlerle ilgili yayınlanan eleştirel incelemede bariyer oksit tabakası ve poröz oksit tabakalarının oluşma mekanizmaları detaylı olarak açıklanmıştır. 1970 ve 1990 yıllarında, Manchester grup üyeleri TEM çalışmaları sayesinde alüminyum oksit filmlerinin büyüme mekanizmalarıyla ilgili çok detaylı bilgiler elde etmişlerdir. Alüminyum anodizasyonunun başlangıcı ve gelişim süreci dikkate alındığında alüminyum anodizasyonunun uzun yıllardır gelişmekte olan bir yöntem olduğunu söylemek mümkündür. Bununla birlikte, gelişen teknolojiyle birlikte, malzeme yüzeyinde oluşturulan anodik oksit yapısının incelenmesi çok daha kolay hale gelmiştir.

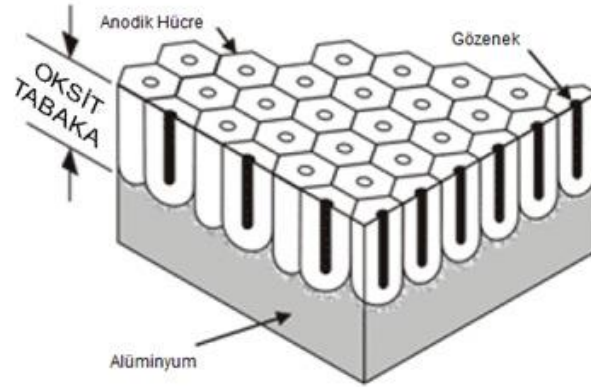
Yakın zamanlarda, anodizasyon sonucu oluşan, geniş yüzey alanı üzerine, kısa mesafelerde dağılmış küçük çaplı por yapıları fazlasıyla dikkat çekmektedir. Bu



porlu yapılar, nanotüp, nanotel gibi nano ölçekli malzemelerin üretiminde öncülük etmektedirler [Masuda, 2004], [Singh et al., 2007], [Cao et al., 2007], [Grimes et al., 2007].

### 2.2.1 Anodik Alüminyum Oksit Yapısı

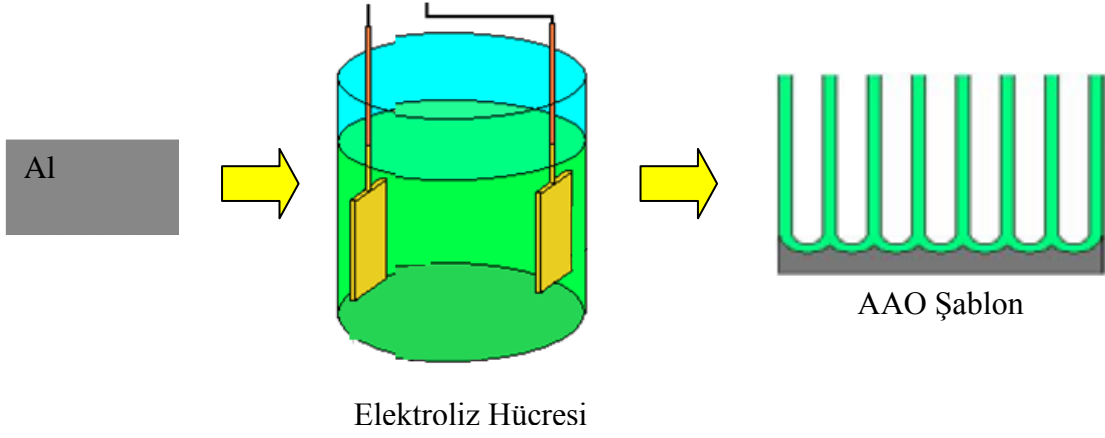
Alüminyum yüksek derecede aktif bir metal olduğundan, yüzeyi havayla temas ettiği anda ince bir oksit filmiyle kaplanır ve bu film zarar gördüğü takdirde hızla kendini yeniler. Alüminyumun yaygın kullanım alanına sahip olmasının nedeni, aktif bir metal olmasına karşın yüzeyinde kolaylıkla oluşan bu koruyucu oksit filmidir. Alüminyum taban malzeme üzerinde anodik oksidasyon yöntemi ile üretilen nano boyutta gözenekler içeren alüminyum oksit yapısı tüm yüzey boyunca birbirine paralel olacak şekilde homojen bir morfolojiye sahiptir (Şekil 2.15) [Hwang et al., 2002], [Parkhutik et al., 1992].



Şekil 2.15: Anodik alüminyum oksit yapısı.

### 2.2.2. Anodik Alüminyum Oksitin Oluşum Mekanizması

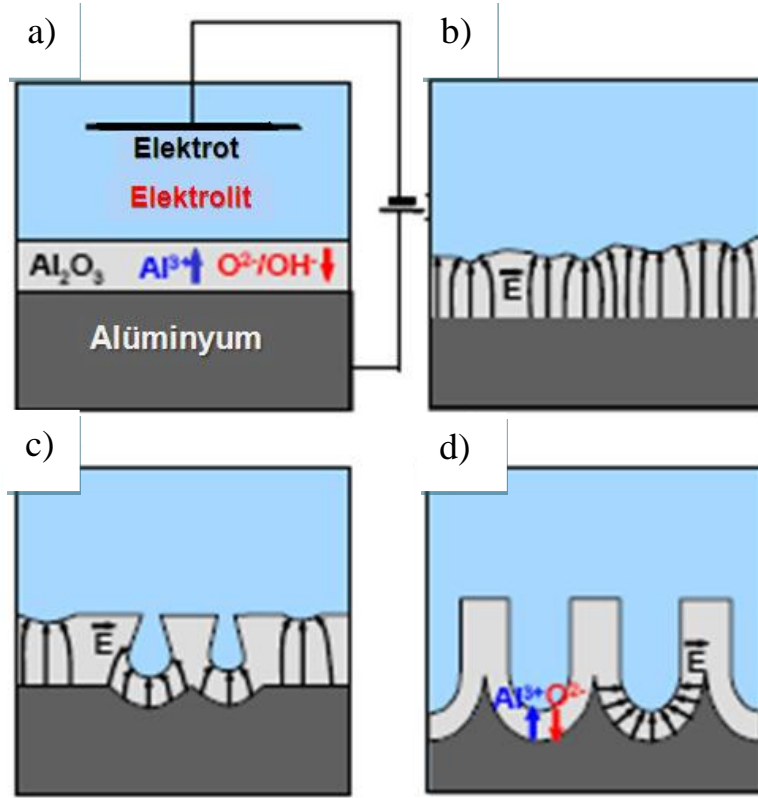
Anodizasyonda anot olarak alüminyum levha, katot olarak ise platin, çelik gibi metaller kullanılır. Elektrotlar arasına gerilim uygulandığında, anotta oksijen salınımı meydana gelir. Bu koşullar altında en kolay enerji salınma iz yolu oksijenin serbest bırakılması olduğundan salınan oksijen anodu kaplar [Parkhutik et al., 1992]. Böylece anodik alüminyum oksit ( $Al_2O_3$ ) yapısı meydana gelir ve bu işleme anodizasyon denir. Şekil 2.16'da AAO şablonun üretimi ve devamında nanotel üretimi şematik olarak gösterilmiştir [Taşaltın, 2009].



Şekil 2.16: AAO şablon ile nanotel üretimi.

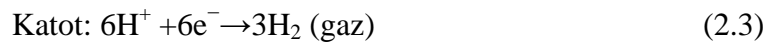
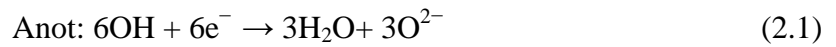
Anodizasyon reaksiyonu alüminyum ile alüminyum oksit ara yüzeyinde içeriden büyüyerek gerçekleşir. Alüminyum oksit gözeneklerinin oluşması 4 adımda gerçekleşir (Şekil 2.17) [Parkhutik et al., 1992]:

- Alüminyum elektrolitle karşılaşınca elektrolit/alüminyum arayüzeyinde koruyucu katman meydana gelir (Şekil 2.17a).
- Yüzey dalgalanmaları nedeniyle ortaya çıkan sınırlı alan dağılımları görülür (Şekil 2.17b).
- Sıcaklık veya alan etkisiyle çözünmeler sonucunda gözenek oluşumu gözlenir (Şekil 2.17c).
- Kararlı gözenek büyümesi başlar (Şekil 2.17d).



Şekil 2.17: Alüminyum oksitlerin oluşum mekanizması a) elektrolit/alüminyum arayüzeyi, b) sınırlı alan dağılımları, c) gözenek oluşumu, d) gözenek büyümesi.

Anodizasyon sırasında farklı elektrolitler kullanılsa da gözenek oluşum mekanizması aynıdır. Burada elektrolitlerin amacı elektriksel iletkenliği sağlamaktır. Anodizasyon sırasında anot (Eşitlik (2.1) ve (2.2)) ve katotta (Eşitlik (2.3)) meydana gelen tepkimeler şu şekildedir:

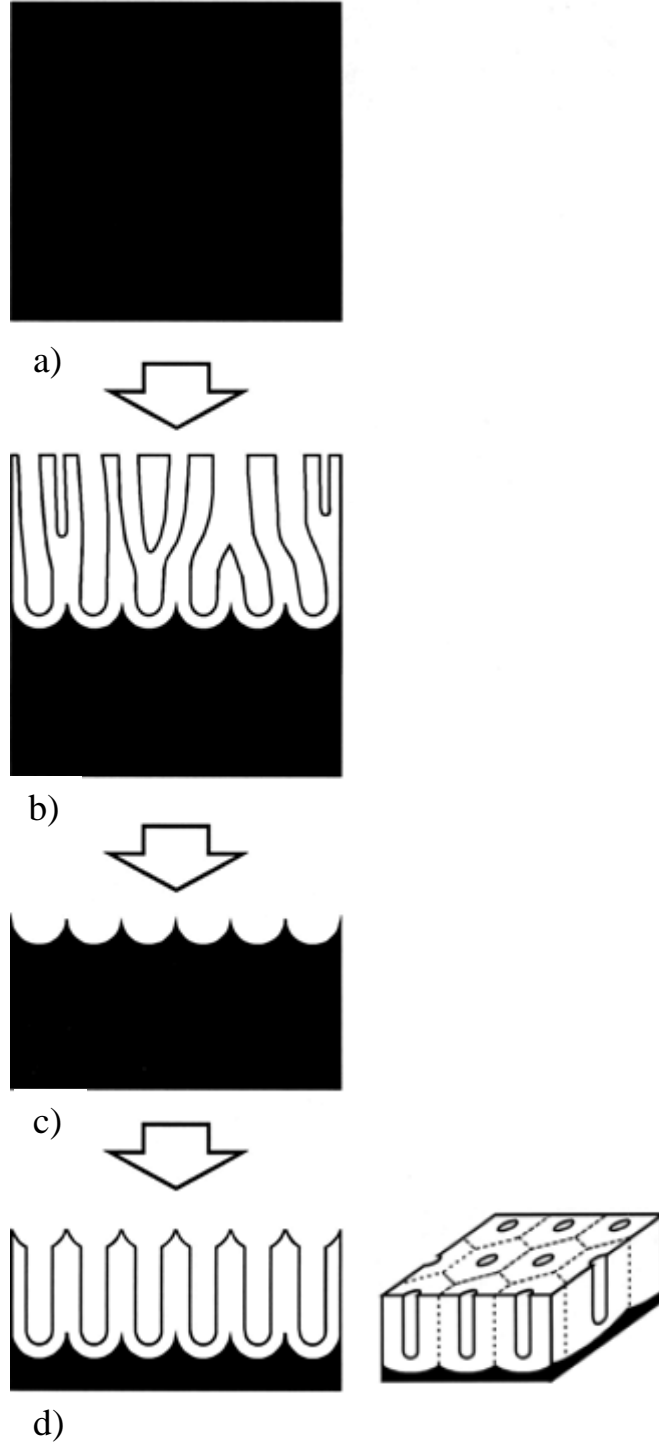


Birinci oksitleme işleminin başlangıcında, çözeltideki oksijen iyonlarının ( $O^{2-}$  veya  $OH^-$ ) metal/oksit arayüzeyine taşınması sonucunda alüminyumun yüzeyinde ani bir oksit çekirdeklenmesi olmaktadır. Oksitleme işleminin devam etmesi sonucunda alüminyum yüzeyinde alüminyum oksit bariyer tabakası oluşmaktadır [Taşaltın, 2009].

### 2.2.3. İki Adımlı Anodizasyon Yöntemi

1995 yılında Masuda ve Fukuda tarafından ilk defa iki adımlı anodizasyon (two step anodization) yöntemi ile düzenli hegzagonal AAO şablonlar elde edilmiştir [Masuda and Fukuda, 1995].

İki adımlı anodizasyon yöntemi; alüminyum yüzeyin mekanik olarak hazırlanması ve temizlenmesi, I. anodizasyon, kimyasal dağlama ve II. anodizasyon adımlarından oluşur (Şekil 2.18). Alüminyum numunenin temizleme işlemi kimyasal veya elektrokimyasal olarak gerçekleştirilebilmekte olup amaç anodizasyon için pürüzsüz homojen bir yüzey elde etmektir (Şekil 2.18a). Temizlemenin akabinde I. anodizasyon başlatılır. I. anodizasyon neticesinde düzensiz alüminyum oksitler elde edilir (Şekil 2.18b). I. anodizasyon ile elde edilen alüminyum oksitler kimyasal dağlama adımında kimyasal yöntem ile çözülerek kaldırılır. Bu sayede, II. anodizasyon için yarı küresel alüminyum taban malzeme elde edilir (Şekil 2.18c). Kimyasal dağlamanın ardından gerçekleştirilen II. anodizasyon ile arzu edilen düzenli bal peteği görünümünde AAO şablonlar elde edilir (Şekil 2.18d) [Masuda, 2004].



Şekil 2.18: İki adımlı anodizasyon yöntemi a) alüminyum levha, b) I. anodizasyon, c) kimyasal dağlama, d) II. anodizasyon.

Optik, optoelektronik ve elektronik alanlarda kullanım amacı ile üretilmesi hedeflenen değişik nanotellerin elde edilmesi için gözenekli alüminyum oksit yapısının oluşturulması uygun ve güvenilir bir yöntem olarak görülmektedir. Bu amaç doğrultusunda, düzenli olarak oluşturulacak farklı çap ve boylarda alüminyum oksit gözeneklerinin kontrollü olarak elde edilmesi zorunlu olmaktadır. İki adımlı anodizasyon ile elde edilen AAO şablonunun morfolojisi anodizasyon parametreleri ile kontrol edilebilmekte olup bu sayede AAO şablonlar kullanılarak istenilen boyutlarda nano malzemeler üretilebilmektedir [Ghorbani and Saedi, 2005]. AAO şablonlarının gözenek boyu ve çapı gibi yapısal özelliklerini etkileyen anodizasyon parametreleri; tavlama, alüminyum levhanın saflık derecesi, ön temizleme koşulları, elektrolit tipi ve sıcaklığı, uygulanan gerilimin şiddeti, anodizasyon süresi ve kimyasal dağlama koşullarıdır [Sulka and Parkoaa, 2006], [Müller et al., 2007], [Araoyinbo et al., 2010], [Bocchetta et al., 2003], [Belwalkar et al., 2008], [Sulka and Wojciech, 2009]

- *Alüminyum Levhanın Saflık Derecesi :*

İki adımlı anodizasyon prosesinde yüksek saflıkta alüminyum ( $\leq$  %99,99) taban malzeme kullanılmasıyla bal peteği görünümünde düzenli ve homojen alüminyum oksit şablonlar elde edilebilmektedir. Düşük saflıkta alüminyum taban malzeme olarak kullanıldığında, alüminyumda bulunan safsızlık katkıları alüminyumdan farklı hacim genleşme katsayılarına sahip olduklarından kendinden düzenli gözenekli alüminyum oksit yapısında kusurlara neden olmaktadır.

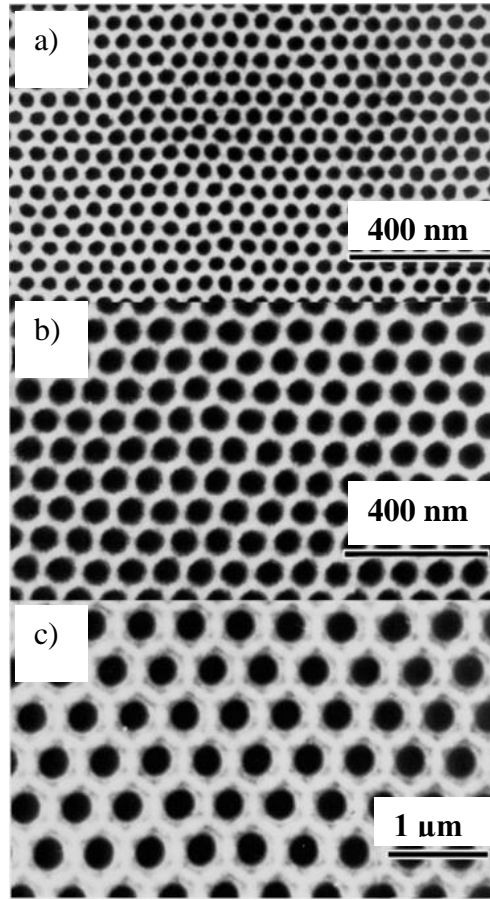
- *Anodizasyon Süresi :*

Anodizasyon süresi ile alüminyum oksit gözenek boyu arasında doğru orantı vardır [Belwalkar et al., 2008]. İki adımlı anodizasyon prosesinde ikinci anodizasyon süresine bağlı olarak farklı gözenek boyuna sahip AAO şablonlar elde edilebilmektedir [Shin et al., 2011]. Bununla birlikte, I. anodizasyon süresinin artırılması ile bal peteği görünümünde, homojen AAO şablonlar elde edilmektedir [Wu et al., 2011].

- *Elektrolit Tipi :*

İki adımlı anodizayonda üretilecek AAO şablonun özelliklerine göre elektrolit olarak sülfürik asit okzalik asit ve fosforik asit kullanılabilir. Masuda ve arkadaşları tarafından farklı elektrolitler ile yapılan çalışmalarda düzenli alüminyum

oksit elde edebilmek için optimum potansiyel değerleri belirlenmiştir. Bu çalışmalara göre; sülfürik asit çözeltisi için 25-27V [Masuda, 1997], okzalik asit çözeltisi için 40V [Masuda and Fukuda, 1995], [Masuda, 1996], fosforik asit için ise 195V [Masuda, 1998] potansiyel uygulanmasını doğru olacağı tespit edilmiştir. Sülfürik asit çözeltisi daha küçük gözenek çapına sahip ince AAO kanallarının elde edilmesine olanak vermektedir (Şekil 2.19a) [Masuda, 2004]. Fosforik asit ise daha büyük gözenek çapına sahip AAO kanallarının elde edilmesine imkan vermektedir (Şekil 2.19b).



Şekil 2.19: Farklı elektrolitler kullanılarak hazırlanan AAO şablonların yüzeyden alınan FESEM görüntüleri a)  $H_2SO_4$ , b)  $C_2H_2O_4$ , c)  $H_3PO_4$ .

- *Elektrolit Konsantrasyonu :*

Anodizasyonda kullanılan elektrolitin konsantrasyonu oluşan alüminyum oksitlerin gözenek çapı ve boyunu etkilemekte olup elektrolit konsantrasyonunun artışı ile gözenek çapı artmaktadır [Sulka, 2008].

- *Elektrolit Sıcaklığı :*

İki adımlı anodizasyonda farklı elektrolit sıcaklıklarında gerçekleştirilen anodizasyon adımı ile farklı özelliklere sahip alüminyum oksitler elde edilebilmektedir. Yüksek anodizasyon sıcaklığında daha kısa anodizasyon süresine ihtiyaç duyulmuştur [Kanaori et al., 2003].

- *Potansiyel :*

Genellikle alüminyum oksitlerin gözenek çapı potansiyel artışı ile artar [Müller et al., 2007], [Budiman and Lo, 2007]. Gözenek çapı ile potansiyel arasındaki bağıntı Eşitlik (2.4)'deki gibidir.  $\lambda_p$  orantı sabiti (proportionality constant) olup sayısal değeri yaklaşık  $1.29 \text{ nmV}^{-1}$  dir [Sulka, 2008].

$$D_p = \lambda_p \cdot U \quad (2.4)$$

$D_p$ : Gözenek çapı (nm)

U: potansiyel

Gözenekler arası mesafe ile potansiyel arasındaki bağıntı ise Eşitlik (2.5)'te verilmiştir.  $\lambda_c$  orantı sabiti (proportionality constant) olup yaklaşık  $2,5 \text{ nmV}^{-1}$ 'dir [Sulka, 2008].

$$D_c = \lambda_c \cdot U \quad (2.5)$$

$D_c$ : Gözenekler arası mesafe (nm)

U: potansiyel

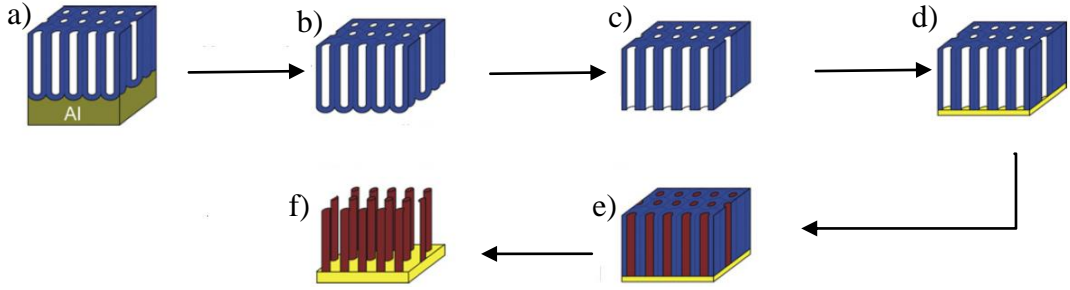
- *Kimyasal Dağlama :*

Kimyasal dağlama iki anodizasyon prosesi arasında gerçekleştirilir. Kimyasal dağlamanın amacı, I. anodizasyon sırasında oluşan düzensiz yapıdaki alüminyum oksitlerin tamamen çözülerek giderilmesi ve bu sayede yarıküresel alüminyum taban malzemenin elde edilmesidir. Kimyasal dağlama prosesinde, kullanılan kimyasal çözeltinin bileşimi, sıcaklığı ve dağlama süresi anodik alüminyum oksit morfolojisi üzerinde önemli etkiye sahiptir [Müller et al., 2007], [Su et al., 2008].



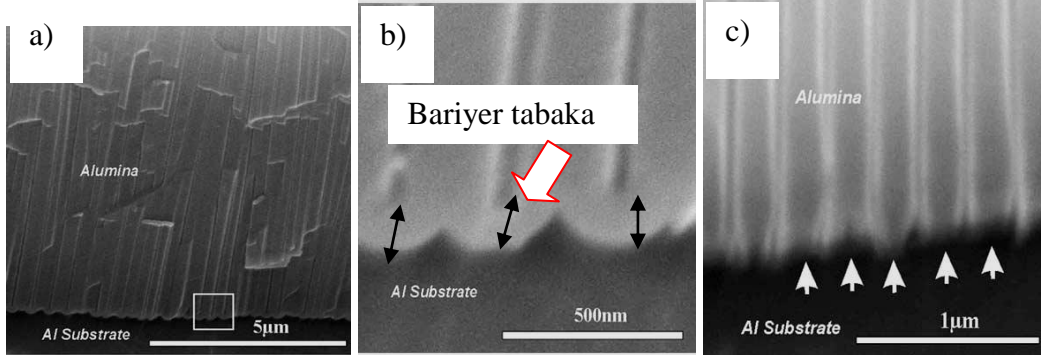
## 2.2.4. Bariyer Kaldırma

Elektrokimyasal biriktirme yöntemi ile AAO şablonların içlerinde nanotel büyütme işleminden önce, bariyer tabakası kaldırılarak elektrokimyasal biriktirme prosesi için gerekli olan iletkenlik sağlanmış olmalıdır. Bariyer tabakası iletken olmadığından bu prosesin yerine getirilmesi zorunludur. Bariyer tabakasını elektrokimyasal biriktirme için uygun hale getirmekte kullanılan çeşitli yöntemler mevcuttur. Sulka ve arkadaşları, AAO oksit şablonları ürettikten sonra Al taban malzemeyi tamamen kimyasal olarak  $HgCl_2$  çözeltisi içerisinde çözdükten sonra (Şekil 2.20) AAO mikroskobik cam üzerine yapıştırarak bariyer tabakayı ağırlıkça % 5  $H_3PO_4$  çözeltisi içerisinde çözmüşlerdir. Yalıtkan bariyer tabakası kaldırıldıktan sonra alüminyum oksitin bir tarafı püskürtme yöntemi ile altın kaplanarak elektrokimyasal biriktirme yöntemi için hazır hale getirilmiştir [Sulka et al., 2010].



Şekil 2.20: Bariyer tabakasının kaldırılarak Ag ve Sn nanotellerin elde edilmesi. a) Al'ın çözülmesi b) Bariyerin çözülmesi c) Au'nun kaplanması d) Au'nun kaplanması e) Metalin elektrolitik depozisyonu f) AAO'nun çözülmesi.

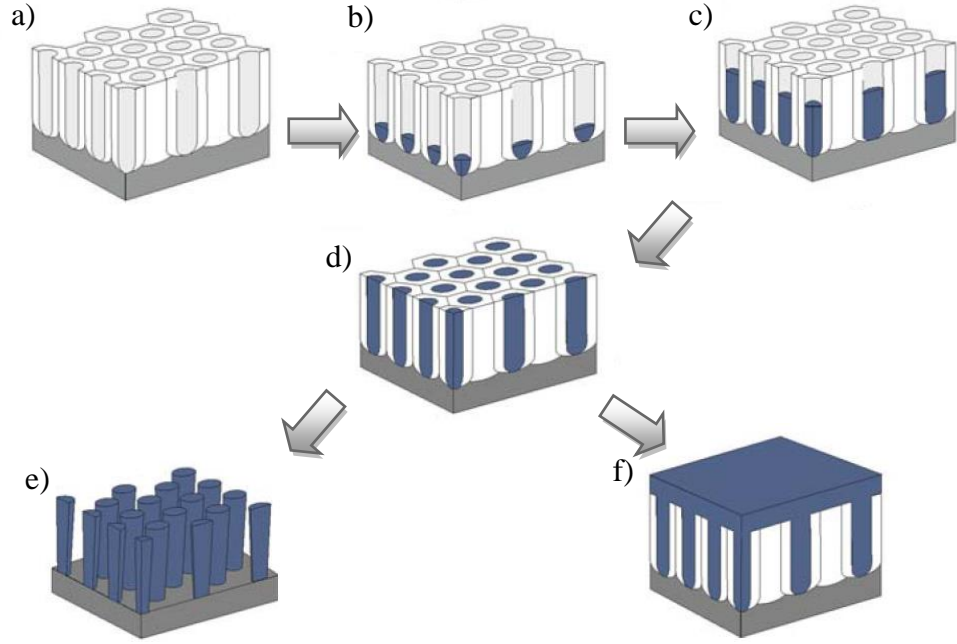
Bariyer tabasının inceltmesinde ve/veya kaldırılmasında kullanılan bir diğer yöntem ise ikinci anodizasyonu müteakiben anodizasyon potansiyelinin kademeli olarak düşürülmesidir. Marsal ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada, II. anodizasyonun ardından aynı elektrolit içerisinde potansiyelin kademeli olarak düşürülmesi ile bariyer tabakası inceltmiş olup bu prosesin birkaç defa tekrar edilmesi ile bariyer tabakası tamamen kaldırılmıştır [Marsal et al., 2009]. Şekil 2.21'de sırasıyla bariyer tabakasından alınan düşük ve yüksek büyütme ait FESEM görüntüleri ile bariyer tabakası tamamen kaldırıldıktan sonra alınan FESEM görüntüsü verilmiştir.



Şekil 2.21: Bariyer tabakaya ait FESEM görüntüleri a) bariyer tabakasından alınan düşük b) yüksek büyütmeye ait FESEM görüntüleri c) bariyer tabakası tamamen kaldırıldıktan sonra alınan FESEM görüntüsü.

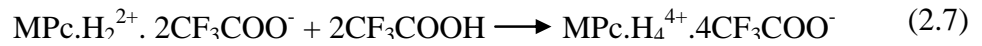
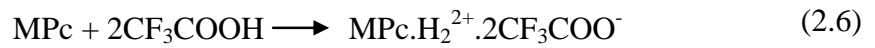
### 2.3. Elektrokimyasal Biriktirme

AAO şablonların metal ve organik bileşikler ile doldurularak, gözenek içlerinde nanotel büyütme işlemlerinde kullanılan yöntemler: vakum tekniği (PVD-CVD), sol-jel yöntem ve elektrokimyasal biriktirme yöntemidir. Bu yöntemler arasında, elektrokimyasal biriktirme yöntemi, AAO şablonları doldurmak için en uygun ve yaygın olarak kullanılan yöntemdir. Elektrolitik doldurma yönteminin tercih edilmesinin nedeni sahip olduğu avantajlardır. Bu avantajlar, yöntemin diğer yöntemlere oranla oldukça ucuz uygulanabilirliğe sahip olması, gözeneklerin en dipten en üst seviyeye kadar doldurulmasına elverişli olması, üretilen nano tellerin istenilen çap ve boylarda elde edilmesine olanak sağlaması ile aynı gözenek içerisinde farklı metalleri ardı ardına doldurarak farklı tiplerde nano teller üretmeye olanak sağlamasıdır. Şekil 2.22b,c,d'de de görüldüğü üzere; elektrokimyasal biriktirme yöntemi ile AAO şablonlar kontrollü olarak doldurulabilmektedir. AAO gözenekleri doldurulduktan sonra alüminyum oksitler çözülerek alüminyum taban malzeme üzerinde nanotel elde etmek mümkün olmaktadır (Şekil 2.22e). Bununla birlikte, eğer Ni, Cu, Au, Pd gibi metal nanoteller üretilmek isteniyorsa AAO şablon tamamen doldurulduktan sonra elektrokimyasal biriktirmeye bir süre daha devam edilerek metalin AAO yüzeyinde birikmesi sağlanabilmektedir (Şekil 2.22f). Daha sonra alüminyum taban malzeme ve alüminyum oksitlerin uzaklaştırılmasıyla metal üzerinde metal nanoteller elde edilebilmektedir [Marsal et al., 2009].



Şekil 2.22: Elektrokimyasal biriktirme yöntemi ile nanotel üretiminin şematik gösterimi a)AAO şablon, b), c), d) kontrollü elektrokimyasal biriktirme, e) Al taban malzeme üzerinde metal nanoteller, f) elektrokimyasal biriktirmeye devam edilerek metalin AAO yüzeyinde birikmesi.

Metal Pc nin elektrokimyasal olarak kaplanabilmesi için uygun bir çözücü içinde çözdükten sonra uygun miktarda sülfürik asit ya da trifloroasetik asit gibi kuvvetli asit ilavesi ile protone edilmesi gerekmektedir. Asit ilavesi aynı zamanda Pc bileşiklerinin çözünmesine yardımcı olur [Bai et al., 2005], [Yang et al., 2005], [Martin et al., 2010]. Metal Pc'nin trifloroasetik asit ile protone edilmesine dair Eşitlik 2.6 ve 2.7'de verilmiştir.



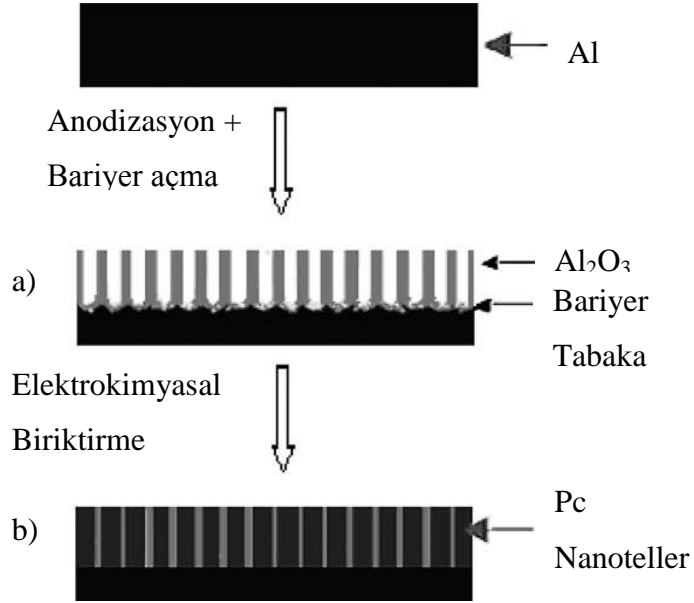
## 2.4. Yapı Aydınlatma

AAO oksit şablonların morfolojileri ile AAO şablonlar içerisine doldurulan malzemelerin karakterizasyonunda Taramalı Elektron Mikroskopu (SEM) kullanılmaktadır. SEM, elektronik ve optik sistemlerin birlikte kullanımına yönelik tasarlanmış olup SEM ile yüksek büyütmelerde numune üzerinde işlem ve analizler yapılabilen görüntülerin elde edilebilmektedir.

## 2.5. Tez Çalışmasının Literatürdeki Yeri

Literatürde tez çalışması konusuna benzer çalışmalar aşağıda özetlenmiştir.

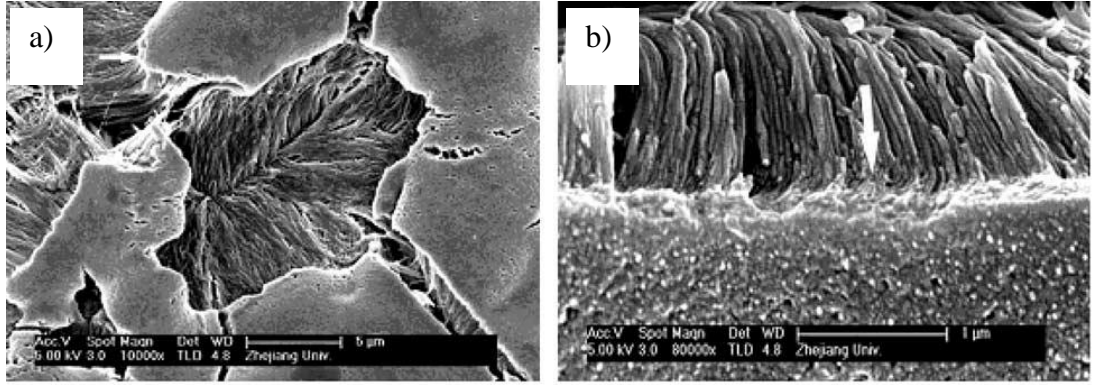
AAO şablon olarak kullanılmak sureti ile elektrokimyasal biriktirme ile ftalosiyanın nanotel elde edilmesine yönelik ilk çalışma Chen ve arkadaşları tarafından 2005 yılında yapılmıştır [Chen et al., 2005]. Bu çalışmada, yüksek saflıkta alüminyum levha % 5'lik okzalik asit çözeltisi içerisinde anodize edildikten sonra 25 °C'de 40 V potansiyel uygulanarak anodize edilmiştir. Anodizasyonun devamında potansiyel 1 V/dk hızla 40 V'tan 20 V'a düşürülmüş 20 V'tan itibaren ise 0,5 V/dk hızla 3 V'a kadar düşürülerek bariyer tabakası delinmiştir. Elektrokimyasal biriktirmede kullanılan ftalosiyanın ticari bakır ftalosiyanın (CuPc) olup kloroform ile  $10^{-4}$  M konsantrasyonda elektrolit çözeltisi hazırlanmıştır. CuPc'yi protone edebilmek için 0,5 ml TFA kullanılmıştır. Elektrokimyasal depozisyon doğru akım (DC) güç kaynağı kullanılarak 15-30 V arasında 5-30 dk süre ile gerçekleştirilmiştir. Şekil 2.23'te anodizasyon, bariyer açma ve elektrokimyasal biriktirme adımları şematik olarak gösterilmiştir.



Şekil 2.23: CuPc nanotel elde etme adımları a) anodizasyon+bariyer açma+elektrokimyasal biriktirme b) AAO şablon içinde biriktirilen Pc nanoteller.

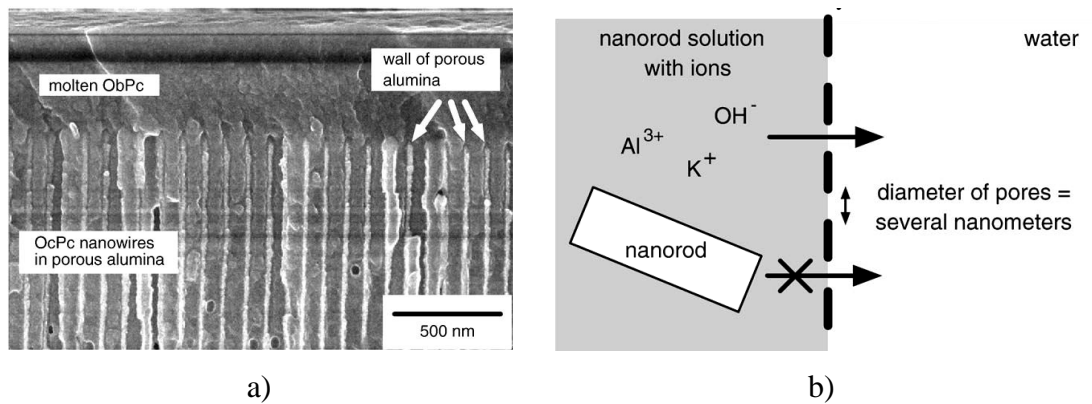
Elektrokimyasal biriktirme prosesinin ardından biriktirme yapılan yüzeye epoksi reçine yapıştırılarak AAO şablon NaOH çözeltisi içerisinde çözülmüştür. Epoksi reçineyi AAO şablonlar NaOH çözeltisinde çözüldüğünde Pc nanotellerin dağılmasını önlemek amacıyla kullanmışlardır. Şekil 2.24'te CuPc nanotellerin

epoksi reçine yapıştırılan yüzeyden ve kesitinden alınan FESEM görüntüleri verilmiştir.



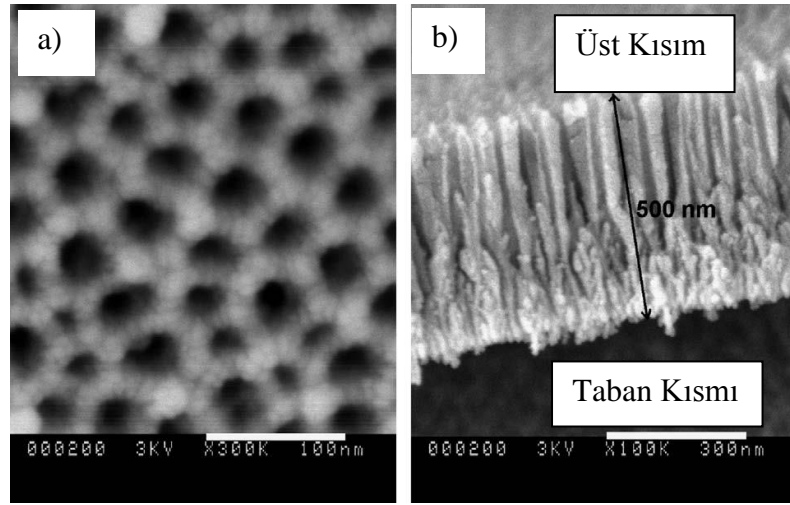
Şekil 2.24: CuPc nanotellerin AAO şablon çözülerek uzaklaştırıldıktan sonra alınan FESEM görüntüleri a) epoksi reçine yapıştırılan kısım b) kesit

Takami ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada kendi ürettikleri ve piyasada ticari olarak mevcut olarak bulunan AAO şablonların kanallarını sentezledikleri 1,4,8,11,15,18,22,25-Oktabütoksi-29H,31H-ftalosiyanın (ObPc) ile doldurmuşlardır. 2 mg ObPc, 20  $\mu$ L THF ile çözüldükten sonra çözelti AAO şablon üzerine homojen bir şekilde yayılarak gözeneklerin ObPc ile dolması sağlanmıştır. AAO şablon bu şekilde oda sıcaklığında 1 saat kurumaya bırakıldıktan sonra THF’i uzaklaştırmak ve ObPc’yi eritmek için AAO şablon azot atmosferi altında 250  $^{\circ}$ C sıcaklıkta 30 dakika tutulmuştur. Ardından, AAO şablon 1 M KOH çözeltisinde bekletilerek Al ve alüminyum oksitlerin çözünmesi sağlanmış olup dializ yöntemi ile ObPc nanoteller ayrılmıştır) (Şekil 2.25) [Takami et al., 2009].

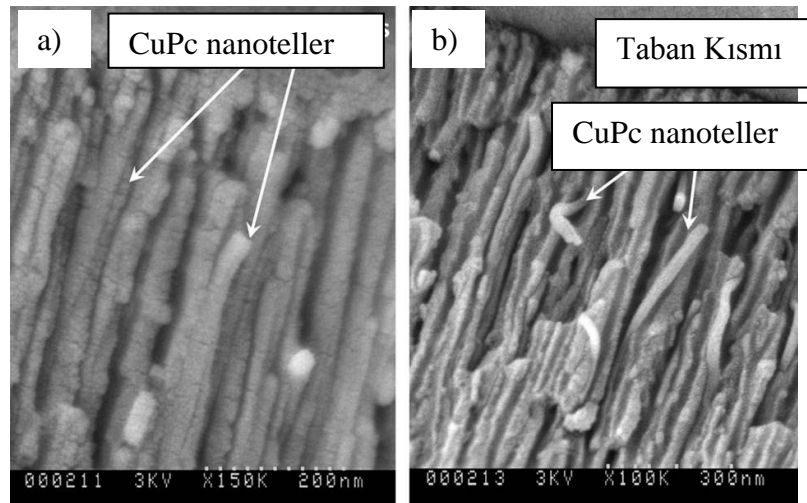


Şekil 2.25: 1,4,8,11,15,18,22,25-Oktabütoksi-29H,31H-ftalosiyanın nanotellerin elde edilmesi a) ObPc ile doldurulan AAO şablonun kesitinden alınan FESEM görüntüsü b)ObPc nanotellerin ayrılmasında kullanılan dializ yönteminin şematik görünümü.

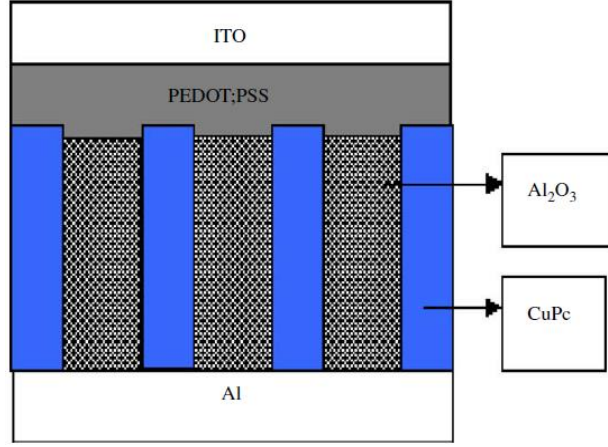
Singh ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada 500 nm oksit kalınlığına sahip AAO şablonlar (Şekil 2.26) içerisinde ticari CuPc elektrokimyasal olarak biriktirilmiştir (Şekil 2.27). CuPc çözeltisi kloroform ile hazırlanmış olup TFA eklenmesiyle CuPc'nin protone olması sağlanmıştır. Elektrokimyasal biriktirme DC güç kaynağı ile 15 V-30 V arasında potansiyelin 1 dk/V hızla kademeli olarak artırılmasıyla yapılmıştır. Elektrokimyasal biriktirme prosesi her bir biriktirme sonrası yüzeyde biriken CuPc'nin N-N-dimetilformamid çözeltisi ile silinmesi suretiyle 2-3 defa tekrar edilmiştir. Sonrasında AAO şablon, vakum altında 300°C sıcaklıkta 5 saat bekletilmiştir. Elde edilen CuPc doldurulmuş AAO şablonun üst kısmına PEDOT:PSS, PEDOT:PSS ise ITO monte edilerek Schottkydiode olarak kullanılmasına yönelik çalışmalar yapılmıştır (Şekil 2.28) [Singh et al., 2010].



Şekil 2.26: AAO şablonun FESEM görüntüleri a) yüzey b) kesit.

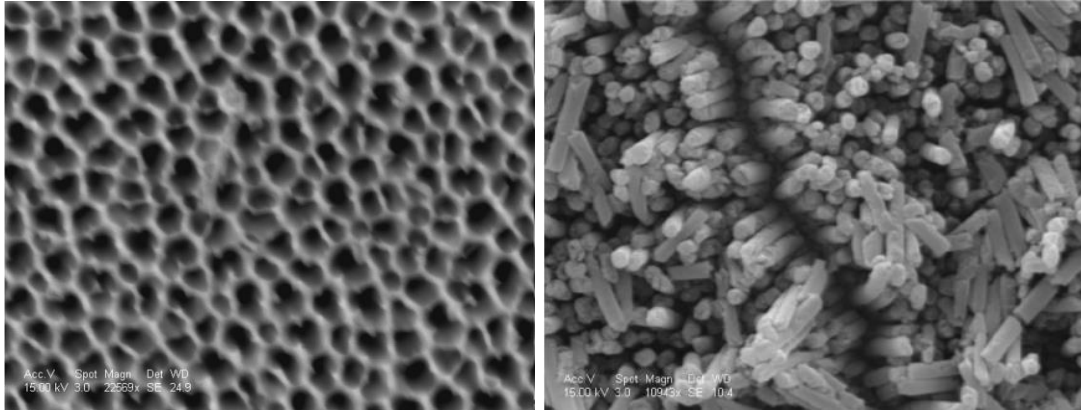


Şekil 2.27: CuPc Nanotellerin AAO şablon çözülerek uzaklaştırıldıktan sonra alınan FESEM görüntüleri a) üst kısım b) taban kısmı.



Şekil 2.28: AAO/Al şablon için biriktirilmiş CuPc için schottky diode cihaz konfigürasyonunun şematik görünümü.

Son olarak; Oni ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada ise ticari olarak temin edilen AAO şablon içerisinde elektrokimyasal biriktirme yöntemi ile CoPc(CN)<sub>2</sub> büyütülmüştür. Elektrokimyasal biriktirme öncesinde AAO şablonların bir tarafı püskürtme (sputtering) yöntemi ile altın kaplanarak elektriksel iletkenlik sağlanmıştır. Elektrokimyasal biriktirme 2V sabit potansiyel altında potansiyostat kullanılarak gerçekleştirilmiştir (Şekil 2.29) [Oni and Sehlotho, 2012].



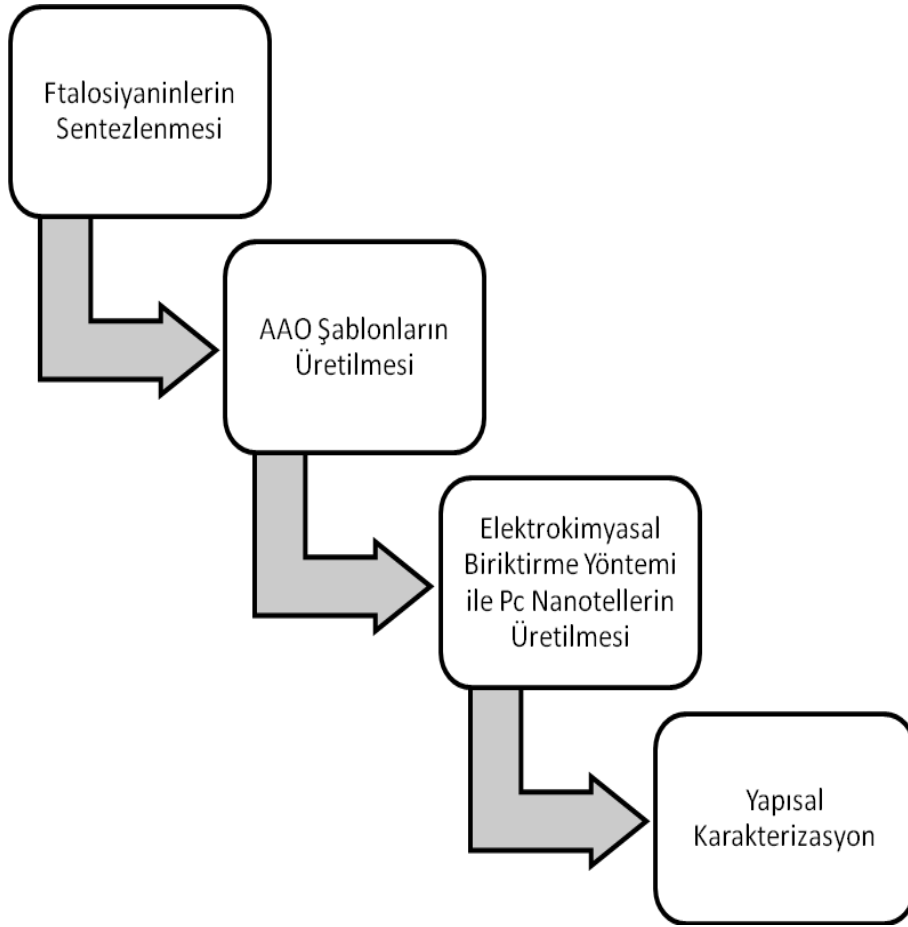
a)

b)

Şekil 2.29: CoPc nanotellerin elde edilmesi a) AAO şablonun yüzeyinden alınan FESEM görüntüsü b) AAO/Al şablon içinde biriktirilmiş CoPc nanotellerin FESEM görüntüsü.

### 3. DENEYSEL KISIM

Bu tez çalışması dört adımdan oluşmaktadır (Şekil 3.1). Çalışmanın ilk adımında altı farklı ftalosiyanın bileşiği sentezlenmiştir. İkinci adımında elektrokimyasal biriktirme prosesinde altlık olarak kullanılmak üzere AAO şablonlar üretilmiştir. Üretilen AAO şablonlar içerisinde sentezlenen her bir ftalosiyanini biriktirerek nanotel elde edebilmek için elektrokimyasal biriktirme yöntemi kullanılmıştır. Çalışma kapsamında üretilen AAO şablonlar elektrokimyasal biriktirme prosesi öncesinde ve sonrasında FESEM ve TEM cihazları kullanılarak karakterize edilmiştir.



Şekil 3.1: Deneysel çalışma adımları.

Ftalosiyanınların sentezinde, ayırma ve saflaştırma işlemlerinde, anodizasyon ve elektrokimyasal biriktirmede kullanılan kimyasal maddeler ve cihazlar sırasıyla Tablo 3.1 ve Tablo 3.2’de verilmiştir.



Tablo 3.1: Deneysel çalışmalarda kullanılan kimyasal malzemeler.

Adı	Üretici Firma	Katalog No	Özelliği
Ftalimid	Fluka	79780	Saf
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (%98)	Merck	1.00748	Sentez için, Anodizasyon
HNO <sub>3</sub>	Merck	100441	Sentez için, Anodizasyon
NH <sub>4</sub> OH( %25)	Teknik		
SOCl <sub>2</sub>	Fluka	88952	Sentez için
Etil alkol	Teknik		
n-hekzanol	Merck	109687	Sentez için
Pentanol	Sigma Aldrich		Sentez için
Metil alkol	Teknik	398268	
Dietileter	Riedel-de Haen	24005	Sentez için
Petrol eteri	Merck	100909	Sentez için
Diklorometan	Teknik		
Aseton	Teknik		
Kloroform	Merck	822265	Saf
n-hekzan	Teknik		
DMF	Merck	103053	Saf
DMSO	Merck	116743	Saf
THF	Merck	108114	Ekstra Saf
K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	Riedel-de Haen	12611	Susuz
NaOH	Merck	106462	Anodizasyon
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	Merck	Teknik	
Ga (III) Klorür	Sigma Aldrich	254193	Sentez için
DBU	Sigma Aldrich	139009	Sentez için
Kinolin	Merck	804393	Sentez için
Çinko Asetat	Merck	108800	Sentez için
Okzalik Asit	Merck	102790	Anodizasyon
H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	Merck	100495	Anodizasyon
Trifloroasetik asit	Merck	100573	Elektrokimyasal biriktirme
CuSO <sub>4</sub>	Merck	102790	Merck
Silikajel 60	Merck	107734	Kolon, 0.063-0.200 mm
Krom (VI) oksit	Merck	100573	Anodizasyon
2-merkaptopiridin	Sigma Aldrich	M5852	Sentez için
NiCl <sub>2</sub> .6H <sub>2</sub> O	Merck	106707	Elektrokimyasal biriktirme

Tablo 3.1: Devamı.

Adı	Üretici Firma	Katalog No	Özelliği
H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>	Merck	203667	Elektrokimyasal biriktirme
NiSO <sub>4</sub> · 7H <sub>2</sub> O	Merck	106727	Elektrokimyasal biriktirme

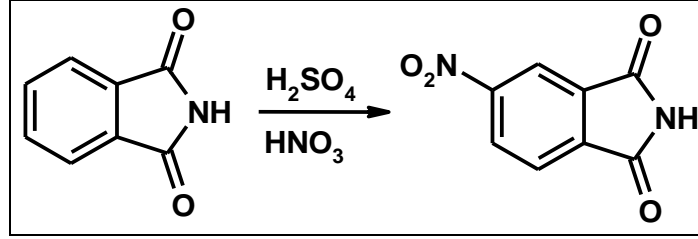
Tablo 3.2: Tez çalışmasında kullanılan cihazlar.

Adı	Modeli	Bulunduđu Yer
Erime Noktası Tayin Cihazı	Stuart SMP10	TÜBİTAK MAM
FT-Infrared Spektrofotometresi	Perkin Elmer-LX10-8689	TÜBİTAK MAM
UV-Visible Spektrofotometresi	Schimadzu – UV 1650PC	TÜBİTAK MAM
Güç Kaynağı	GW INSTEK GPR 7550 D	TÜBİTAK MAM
Alan Emisyonlu Taramalı Elektron Mikroskobu (FESEM)	JSM-6335F model JEOL	TÜBİTAK MAM
Geçirimli Elektron Mikroskobu (TEM)	JEOL JEM100C	TÜBİTAK MAM

### 3.1. Ftalosiyenin Sentezlenmesi

- *4-Nitroftalimid (1) Sentezi :*

400 ml H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ve 100 ml dumanlı HNO<sub>3</sub> karışımı buz banyosunda soğutuldu. 80 g (0,544 mol) ftalimid iç sıcaklık 10-15°C'yi geçmeyecek şekilde azar azar eklenerek yaklaşık 1,5 saat karıştırıldı. Yarım saat buz banyosunda karıştırıldıktan sonra iç sıcaklık 35°C'ye yükseltildi. Bu arada sarı renkli tanecikler çözüldü ve 1-1,5 saat de bu sıcaklıkta karıştırma işlemine devam edildi. Karışım 0°C'ye soğutuldu ve buzlu suya dökülerek çökmeye bırakıldı. Çöken ürün (1) süzüldü ve süzüntüler nötral oluncaya dek saf suyla yıkandı. Etil alkolde kristallendirildikten sonra kurutuldu [Young and Onyebuagu, 1990].



Şekil 3.2: 4-Nitroftalimid (1) sentezi.

Ürün : C<sub>8</sub>H<sub>4</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>

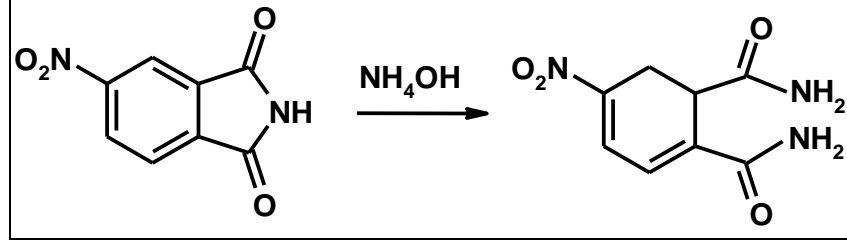
Verim : 52 g (%50)

Erime Noktası : 201°C

Bu değerler literatür ile uyumludur.

- 4-Nitroftalamid (2) Sentezi :

52 g (0,275 mol) 4-nitroftalimid (1), 296 ml %25'lik amonyak çözeltisine (NH<sub>4</sub>OH) ilave edilerek karıştırıldı. Reaksiyon oda sıcaklığında 4-nitroftalimid kalmayıncaya kadar yaklaşık 2 gün sürdürüldü. Reaksiyon sonunda karışım çökmeye bırakıldı. Çöken ürün (2) süzüldü, saf su ve etil alkolle yıkandı, kurutuldu [Young and Onyebuagu, 1990].

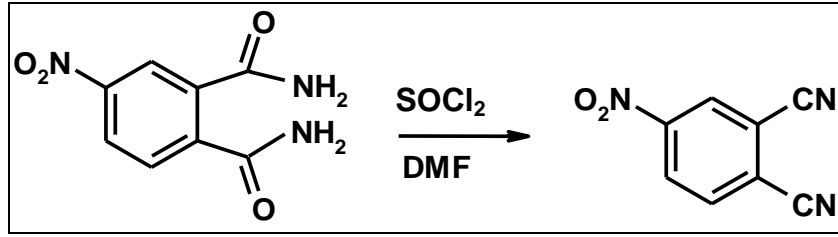


Şekil 3.3: 4-Nitroftalamid (2) sentezi.

Ürün : C<sub>8</sub>H<sub>7</sub>N<sub>3</sub>O<sub>4</sub>  
Verim : 41,8 g (%72)  
Erime Noktası : 196°C  
Bu değerler literatür ile uyumludur.

- 4-Nitroftalonitril (3) Sentezi :

120 ml taze damıtılmış kuru DMF üç boyunlu bir balonda argon gazı altında tuz-buz banyosunda 0°C'ye soğutuldu. 12.2 ml SOCl<sub>2</sub> iç sıcaklık 5°C' yi aşmayacak şekilde yavaş yavaş eklendi. Argon gazı kesilerek balonun tepesine CaCl<sub>2</sub> borusu takıldı. Bu arada renk sarardı. 16,82 g (0,08 mol) 4-nitroftalamid (2) azar azar 0-5°C arasında bu karışıma katıldı. Tuz-buz banyosundaki karıştırma 1 saat daha sürdürüldü. Karışım 2 saatte oda sıcaklığında karıştırıldı ve buzlu suya dökülerek çökmeye bırakıldı. Çöken beyaz ürün (3) süzüldü. Önce saf suyla, sonra 250 ml %5' lik NaHCO<sub>3</sub> çözeltisiyle, son olarak yine saf suyla yıkandı, kurutuldu [Young and Onyebuagu, 1990].



Şekil 3.4: 4-Nitroftalonitril (3) sentezi.

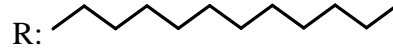
Ürün : C<sub>8</sub>H<sub>3</sub>N<sub>3</sub>O<sub>2</sub>  
Verim : 10,32 g (%74)  
Erime Noktası : 143°C  
Bu değerler literatür ile uyumludur.

- 4-dodekantiyol ftalonitril (4) Sentezi :

4 g (0,0231 mol) 4-nitroftalonitril (3), 29,67 ml DMSO ile azot atmosferi altında çözüldü. 5,49 ml dodekantiyol ile 5,52 g potasyum karbonat ( $K_2CO_3$ ) sırayla azar azar eklendi. 72 saat geri soğutucu altında 60-65°C sıcaklıkta karıştırıldı. DMSO vakum altında damıtıldı. Reaksiyon karışımı oda sıcaklığına soğutuldu ve oluşan çökelti (4) buzlu su üzerine dökülerek diklorometan 2:1 ile ekstrakte edildi. Diklorometanlı fazlar birleştirilerek %5  $Na_2CO_3$  ile muamele edildi. Ardından su ile muamele edildikten sonra  $Na_2SO_4$  ile kurutuldu. Kuruluğa kadar çekildi. [Snow and Griffith, 1984].



Şekil 3.5: 4-dodekantiyol ftalonitril (4) sentezi.

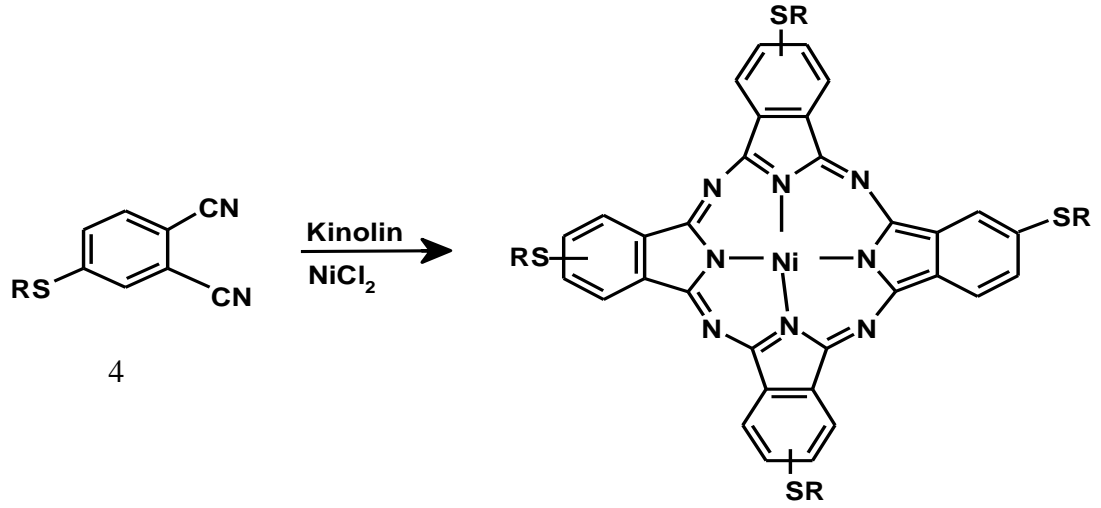


Ürün :  $C_{20}H_{28}N_2S$   
Verim : 3,63 g (%48)  
Erime Noktası : 66 °C  
Bu değerler literatür ile uyumludur.

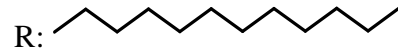
- 2(3),9(10),16(17),23(24)-Tetrakis-(dodekan)ftalosiyanimato Nikel (II) (5)

Sentezi :

Bir şilifli tüpe argon atmosferi altında 0,5 g (0,00152 mol) 4-dodekantiyolftalonitril (4), 56,28 mg kuru NiCl<sub>2</sub> ile 0,8 ml kuru kinolin konuldu. Yağ banyosu sıcaklığı 195-200°C'yi geçmeyecek şekilde 5 saat geri soğutucu altında karışmaya bırakıldı. Reaksiyon karışımı oda sıcaklığına soğutulduktan sonra metanole alındı. Metanol içerisinde defalarca kaynatılıp yıkanarak kirliliklerin metanole geçmesi sağlandı. Filtre ile süzülen ürünün (5) saflaştırma işlemleri silikajel kolon kromatografisi ile CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>:Hekzan (2:1) çözücü bileşimi kullanılarak yapıldı. [Gürol et al., 1994].



Şekil 3.6: 2(3),9(10),16(17),23(24)-tetrakis-(dodekan) ftalosiyanimato Ni(II) (5) sentezi.

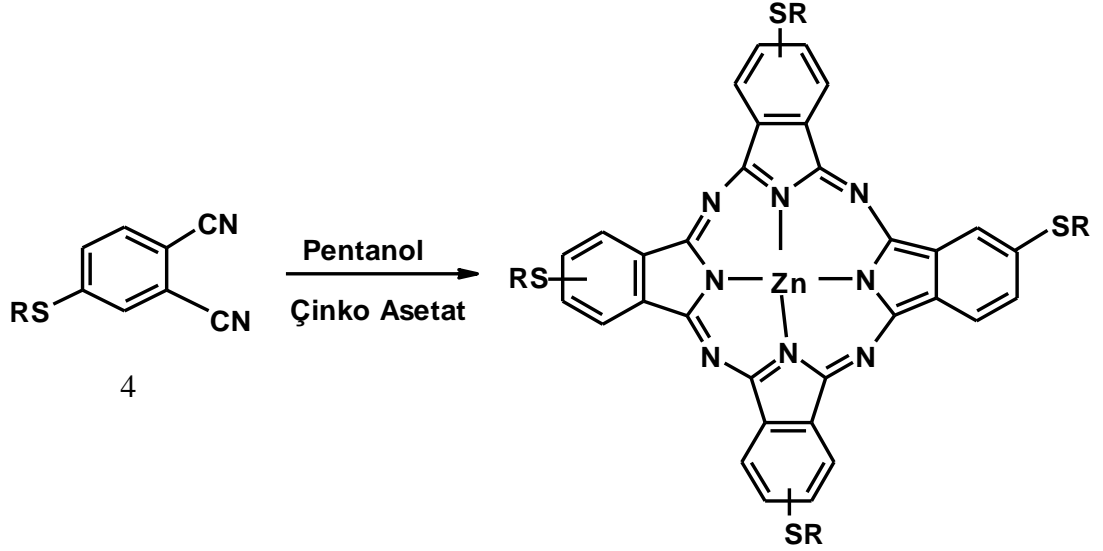


Ürün : C<sub>80</sub>H<sub>122</sub>N<sub>8</sub>S<sub>4</sub>Ni  
 Verim : 0,102 g (% 4,88)  
 Erime Noktası : > 240 °C  
 Bu değerler literatür ile uyumludur.

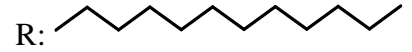
- 2(3),9(10),16(17),23(24)-Tetrakis-(dodekan)ftalosiyanimato Çinko (II) (6)

Sentezi :

Bir şilifli tüpe argon atmosferi altında 0,5 g (0,000364 mol) dodekantiyolftalonitril (4), 17 mg kuru çinko asetat ( $Zn(O_2CCH_3)_2$ ) ile 0,75 ml pentanol konuldu. Yağ banyosu sıcaklığı 195-200°C'yi geçmeyecek şekilde 5 saat geri soğutucu altında karışmaya bırakıldı. Bitirme işlemi 2(3),9(10),16(17),23(24)-Tetrakis-(dodekan)ftalosiyanimato Ni(II) (5)'deki gibi yapıldı [Gürol et al., 1994].



Şekil 3.7: 2(3),9(10),16(17),23(24)-tetrakis-(dodekan) ftalosiyanimato Zn(II) (6) sentezi.



Ürün :  $C_{80}H_{112}N_4S_4Zn$

Verim : 0,019 g (% 3,9)

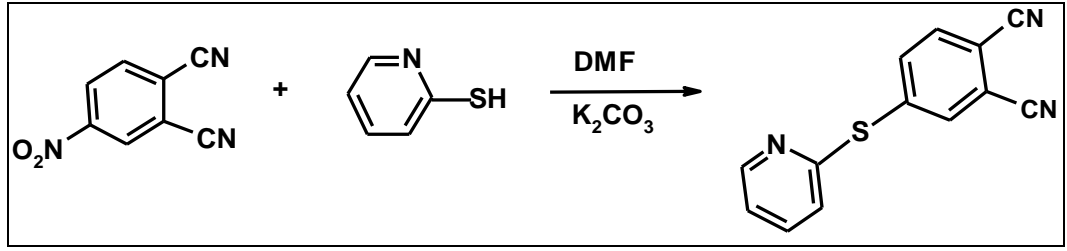
Erime Noktası : > 260 °C

Bu değerler literatür ile uyumludur.

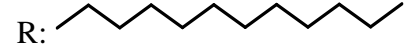


• 4-(2-merkaptopiridin)ftalonitril (7) Sentezi :

Azot atmosferi altında 2,33 g (21mmol) 2-merkaptopiridin ve 3,63 g (21 mmol) 4-nitroftalonitril, 30 ml DMF içerisinde çözülerek 15 dk oda sıcaklığında karıştırıldı. Ardından 7,5 g  $K_2CO_3$  (54 mmol) azar azar eklenerek yaklaşık 2 gün daha karıştırma yapılarak reaksiyona devam edildi. Reaksiyon sonlandırıldıktan sonra reaksiyon karışımı 100 ml su içerisinde 30 dk karıştırıldı. Çöken madde (7) süzülüp su ile yıkandıktan sonra kurutulduktan sonra etanolde kristallendirildi [Nyokong et al., 2008].



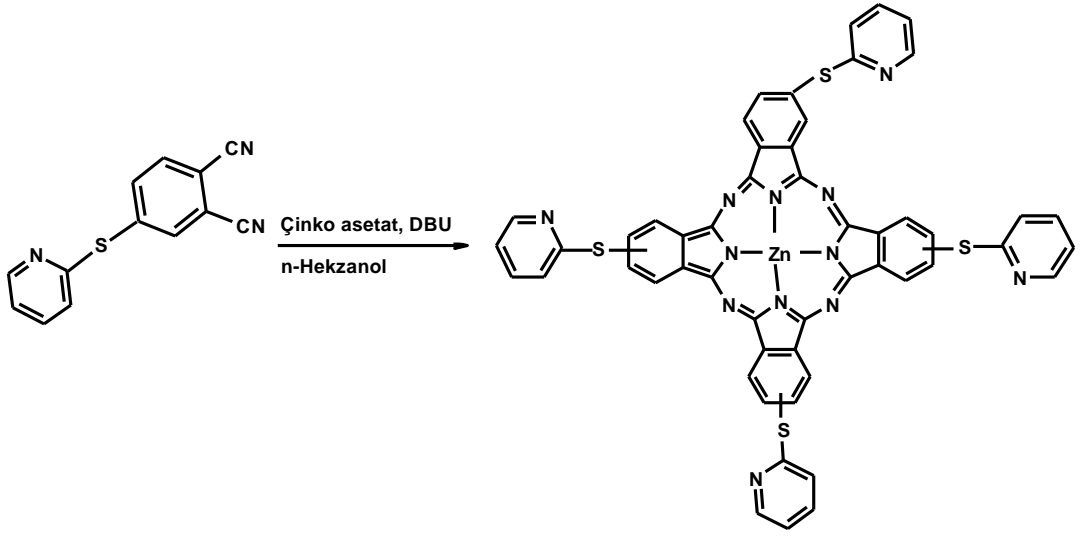
Şekil 3.8: 4-(2-merkaptopiridin) ftalonitril (7) sentezi.



Ürün :  $C_{13}H_{17}NS$   
Verim : 4,22 (%48)  
Erime Noktası :  $131^{\circ}C$   
Bu değerler literatür ile uyumludur.

- 2(3),9(10),16(17),23(24)-Tetrakis-(2-merkaptopiridin) Çinko(II) (8) Sentezi :

0.77 g (4.22 mmol) çinko asetat, 1,0 g (4.22 mmol) 4-(2-merkaptopiridin)ftalonitril, 0.97 mL (0.65 mmol) DBU and 10 mL *n*-hekzanol azot atmosferi altında 160 °C'de 12 saat karıştırıldı. Reaksiyon karışımı soğutulduktan sonra sıcak *n*-hekzana damlatılarak çöktürüldü ve süzüldü. Filtre üzerinde kalan yeşil renkli reaksiyon ürünü diklorometan ile çözülerek tekrar sıcak *n*-hekzana damlatılarak çöktürüldü ve süzüldü. Ürünün (8) saflaştırma işlemleri silikajel kolon kromatografisi ile CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/MeOH (10:1) çözücü sistemi kullanılarak yapıldı [Nyokong et al., 2008].



Şekil 3.9: 2(3),9(10),16(17),23(24)-tetrakis-(2-merkaptopiridin)ftalosiyaninato çinko (II) (8) sentezi.

Ürün : C<sub>55</sub>H<sub>57</sub>N<sub>12</sub>S<sub>4</sub>Zn

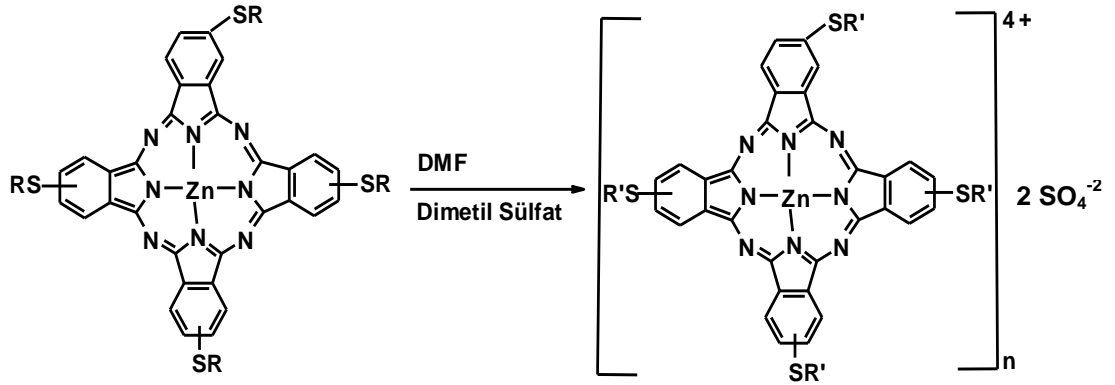
Verim : 0,019 g (%10)

Erime Noktası : >240°C

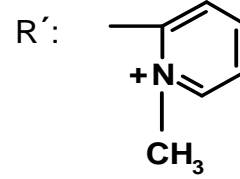
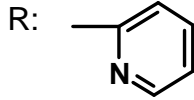
Bu değerler literatür ile uyumludur.

- 2(3),9(10),16(17),23(24)-Tetrakis-[(N-metil-2-merkaptopiridin ftalosiyanimato] Çinko(II) Sülfat (9) Sentezi :

180 mg (0,177 mol) 2(3),9(10),16(17),23(24)-tetrakis-(2-merkaptopiridin)ftalosiyanimato çinko (II) (8) 5 ml DMF içerisinde 120 °C'ye kadar ısıtıldıktan sonra 0,168 ml dimetil sülfat damla damla eklendi. Karışım 120 °C sıcaklıkta 12 saat karıştırıldı. Oda sıcaklığına kadar soğutulan reaksiyon karışımı sıcak asetonda çöktürüldükten sonra filtre ile alındı. Madde (9) sırasıyla sıcak etil asetat, kloroform, n-hekzan, CCl<sub>4</sub> ve dietil eter ile yıkandı. Madde higroskopik olduğundan fosfor pentaoksit üzerinde kurutuldu. [Ahsen et al., 2009].



Şekil 3.10: 2(3),9(10),16(17),23(24)-tetrakis-[(N-metil-2-merkaptopiridin ftalosiyanimato] çinko(II) sülfat (9) sentezi.



Ürün : C<sub>56</sub>H<sub>40</sub>N<sub>12</sub>O<sub>8</sub>S<sub>6</sub>Zn

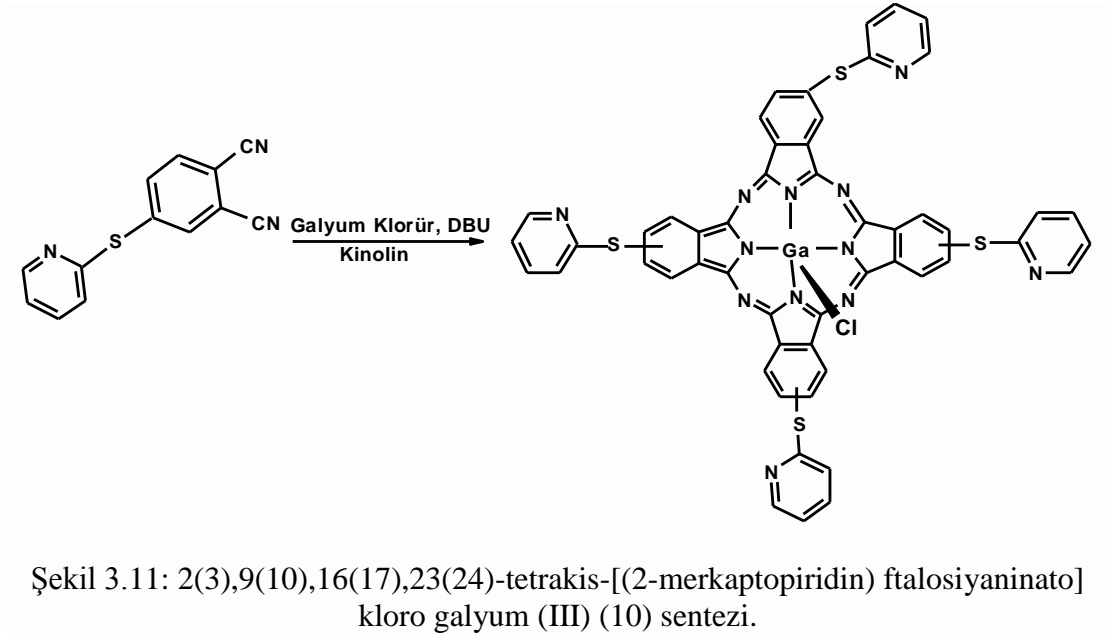
Verim : 0,16 g (%73)

Erime Noktası : 220°C

Bu değerler literatür ile uyumludur.

- 2(3),9(10),16(17),23(24)-Tetrakis-[(2-merkaptopiridin) ftasiyaninato] Kloro Galyum(III) (10) Sentezi :

0.74 g (4.22 mmol) Galyum(III) klorür, 1.0 g (4.22 mmol) 4-(2-merkaptopiridin)ftalonitril (7) 0.1 mL (0.7 mmol) DBU and 5 mL kuru kinolin azot atmosferi altında 180°C'de yaklaşık 2 gün karıştırıldı. Bitirme işlemi 2(3),9(10),16(17),23(24)-tetrakis-(2-merkaptopiridin)ftalosiyanimato çinko (II) (8) ile aynı şekilde yapıldı. Ürünün (10) saflaştırma işlemleri silikajel kolon kromatografisi ile CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/MeOH (10:1) çözücü sistemi kullanılarak yapıldı [Ahsen and Durmuş, 2010].



Ürün : C<sub>55</sub>H<sub>28</sub>N<sub>12</sub>S<sub>4</sub>GaCl

Verim : 0,45 g (%41)

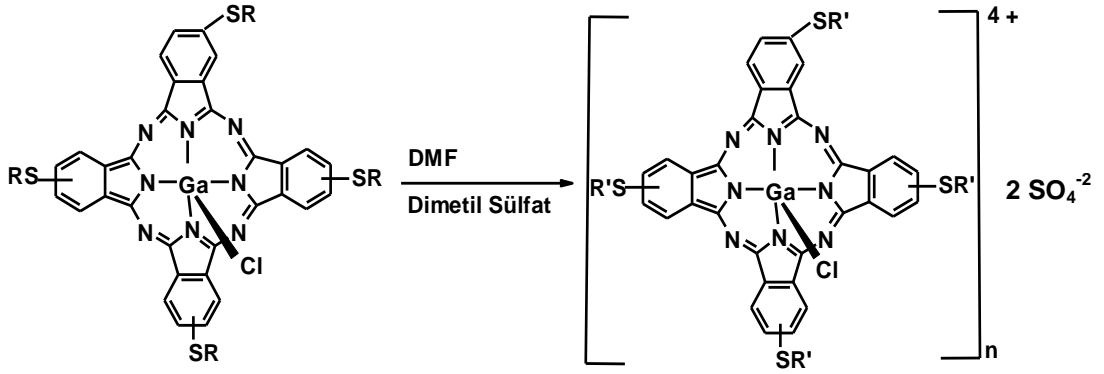
Erime Noktası : >240 °C

Bu değerler literatür ile uyumludur.

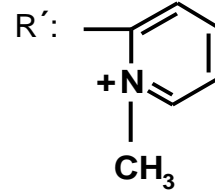
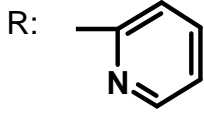
- 2(3),9(10),16(17),23(24)-Tetrakis-[(N-metil-2-merkaptopiridin)

ftalolosiyanimato] Kloro Galyum(III) Sülfat (11) Sentezi :

180 mg (0,177 mol) 2(3),9(10),16(17),23(24)-Tetrakis- [(2-merkaptopiridin)ftalolosiyanimato]kloro galyum(III) (10), 5 ml DMF içerisinde 120°C'ye kadar ısıtıldıktan sonra dimetil sülfat (0,168 ml) damla damla eklendi. Madde (11) Quaterner 2(3),9(10),16(17),23(24)-tetrakis-[(2-merkaptopiridin) ftalolosiyanimato] çinko(II) (9) ile aynı koşullarda saflaştırıldı [Ahsen and Durmuş, 2010].



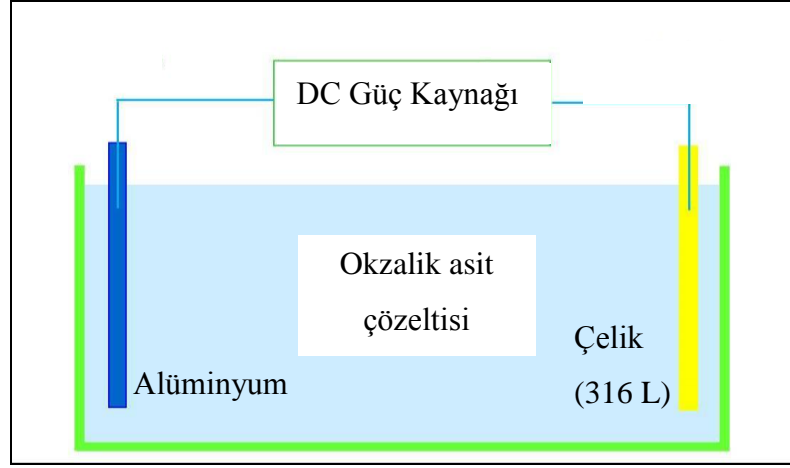
Şekil 3.12: 2(3),9(10),16(17),23(24)-Tetrakis-[(N-metil-2-merkaptopiridin) ftalolosiyanimato] klorogalyum(III) sülfat (11) sentezi.



Ürün : C<sub>55</sub>H<sub>28</sub>N<sub>12</sub>S<sub>4</sub>GaClS<sub>2</sub>O<sub>8</sub>  
 Verim : 0,15 g (%81)  
 Erime Noktası : >240 °C

## 3.2. Anodik Alüminyum Oksit Şablonların Üretimi

Bu kısımda alüminyumun iki adımlı anodizasyonu ile alüminyum oksit şablonlar üretilmiştir. Anodik alüminyum oksit şablonların üretiminde sırasıyla tavlama, kimyasal temizleme, I. anodizasyon, kimyasal dağlama, II anodizasyon prosesleri yerine getirilmiştir. 10 cm x 1 cm x 1 mm ebatlarında ve % 99,99 saflıkta alüminyum levhalar kullanılmıştır. Yüksek saflıkta alüminyum (% 99,99) kullanılması hekzagonal yapıda homojen alüminyum oksit şablonların elde edilmesini sağlamaktadır. Alüminyum levhalar, 4 saat boyunca 400 °C sıcaklıkta tavlansmıştır. Yüksek saflıktaki alüminyum levhaların tavlansması kristal yapının daha düzenli bir hal almasını ve elde edilecek gözeneklerin homojen olarak dağılmasına katkıda bulunmuştur. Yüzeydeki yağ ve diğer kirlilikleri gidermek amacıyla alüminyum levhalar kimyasal parlatma öncesinde ultrasonik banyoda izopropil alkol ile 15 dk yıkanmıştır. Gözenek oluşumunu ciddi bir şekilde etkileyen yüzey pürüzlülüğü gidermek ve doğal oksit tabakasını uzaklaştırmak amacıyla alüminyum levhalara kimyasal temizleme işlemi uygulanmıştır. Bu işlem ile atomik boyutta pürüzsüz bir yüzey elde edilmiştir. Kimyasal temizleme çözeltisi fosforik asit (H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>), nitrik asit (HNO<sub>3</sub>), bakır sülfat (CuSO<sub>4</sub>) ve sudan oluşmakta olup alüminyum levhalar 80 °C'deki temizleme çözeltisine daldırılarak 2 dk kimyasal temizleme işlemine tabi tutulmuştur [Müller et al., 2007]. Temizleme çözeltisinden çıkarılan alüminyum levha saf su ile iki defa yıkandıktan sonra hemen elektroliz hücresine alınarak anodizasyon başlatılmıştır. İki aşamalı anodizasyonda, alüminyum levha anot, paslanmaz çelik (316L) levha ise katot olarak kullanılmıştır. Anodizasyonda katot olarak kullandığımız paslanmaz çelik elektrot her kullanımdan önce alkol ve saf su ile temizlenmiştir. Anot-katot arasındaki mesafe 2,5 cm olacak şekilde ayarlanmıştır. Elektroliz hücresinin şematik görünümü Şekil 3.13'te verilmiştir.



Şekil 3.13: Anodizasyon düzeneğinin şematik gösterimi.

Elektrolit olarak 0,6 M okzalik asit çözeltisi kullanılmış olup anodizasyon 40 V sabit gerilim altında, 20 °C’de 30-60 dakika süre ile gerçekleştirilmiştir. Elektrolit çözeltisinin sıcaklığı sirkülasyonlu soğutmalı su banyosu (VWR 1157 P) ile sabit tutulmuştur. Birinci anodizasyonun ardından alüminyum levha, saf su ile temizlenip kurutulmuştur. Dağlama çözeltisi ağırlıkça % 3,5 H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> ve % 1,7 krom (VI) oksit (CrO<sub>3</sub>) ile hazırlanmış olup alüminyum levhalar 60 °C sıcaklıkta 15-30 dakika bu çözeltide bekletilmiştir. Dağlama çözeltisi sıcaklığı manyetik karıştırıcılı ısıtıcı ile kontrol edilmiştir. Dağlama çözeltisinden çıkarılan levha tekrar saf su ile yıkama ve kurutma işlemlerine tabi tutulmuştur. Kimyasal dağlamayı müteakip ikinci anodizasyon başlatılmıştır. İkinci anodizasyon birinci anodizasyon ile aynı şartlar altında gerçekleştirilmiştir. Gözenek açma işleminde ağırlıkça % 5 H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> çözeltisi kullanılmıştır.

### 3.2.1. Bariyer Kaldırma İşlemi

Bariyer kaldırma işlemi ikinci anodizasyonun ardından % 50 H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> çözeltisi içerisinde 25 °C’de gerçekleştirilmiştir. Başlangıç potansiyeli 3 V olup 1 V/dk hızla potansiyel kademeli olarak düşürülerek bariyer kaldırma prosesi tamamlanmıştır. Bariyer açma adımı; alüminyum levha anot, paslanmaz çelik (316L) levha ise katot olarak kullanılmıştır.

### 3.3. Elektrokimyasal Biriktirme Yöntemi

Bariyer açma işleminin ardından elektrokimyasal biriktirme işlemi ile ftalosiyanın nanoteller bu kalıplar içinde büyütülmeye çalışılmıştır. Sentezlenen ftalosiyanın AAO kalıplar içinde biriktirilerek ftalosiyanın nanotellerin elde edilebilmesi için 2'si iyonik, 4'ü iyonik karakterde olmayan 6 farklı ftalosiyanın bileşiği ile deneme yapılmıştır. Her bir ftalosiyanın bileşiği ile  $10^{-4}$  M konsantrasyonda çözeltiler hazırlanmıştır. İyonik olan ftalosiyanın çözücü olarak su, iyonik olmayanlarda ise kloroform kullanılmıştır. İyonik ftalosiyanın iyonik forma getirmek için TFA kullanılmıştır. Elektrokimyasal biriktirmede kullanılacak her 30 ml çözelti için 1 ml TFA eklenmiştir. Elektrokimyasal biriktirme prosedürü DC güç kaynağı kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Anot olarak 316 L paslanmaz çelik, katot olarak ise iki adımlı anodizasyon yöntemi ile ürettiğimiz AAO şablonlar kullanılmıştır. Elektrokimyasal biriktirme oda sıcaklığında, 15-30 V arasında, 1V/dk hızla kademeli olarak potansiyel artırılarak gerçekleştirilmiştir. Ayrıca, Pc bileşikleriyle elektrokimyasal biriktirme yapılmadan önce 300 g/lit NiSO<sub>4</sub>.7H<sub>2</sub>O, 90 g/lit NiCl<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O, 35 g/lit H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> çözelti karışımı ile 4 °C sıcaklıkta 4 V potansiyel uygulanarak 10 dk süre ile Ni nanotel üretimine yönelik çalışma yapılmıştır.

Anodizasyon öncesi hazırlık, iki adımlı anodizasyon ve elektrokimyasal biriktirme adımları Şekil 3.14'te özetlenmiştir.



Şekil 3.14: AAO şablonların üretimi ve elektrokimyasal biriktirme adımları.



### 3.4. Yapısal Karakterizasyon

Yapmış olduğumuz çalışmada, alüminyum taban malzeme üzerindeki AAO şablonlar ile bu yapıların içinde biriktirilen ftalosiyanınların yüzey ve kesit incelemeleri TÜBİTAK Marmara Araştırma Merkezi Malzeme Enstitüsü Labotuarları'nda, yüksek alan taramalı elektron mikroskobu (FESEM) ve geçirmeli elektron mikroskobu (TEM) ile analiz edilmiştir. AAO şablonlar içerisinde biriktirilen ftalosiyanınlar alüminyum oksitler uzaklaştırılmadan ve/veya 2M NaOH çözeltisi içerisinde çözülmek suretiyle Pc nanotellerin sanrifüj ile ayırma işlemi gerçekleştirildikten sonra FESEM ve TEM ile karakterize edilmiştir.

## 4. BULGULAR VE TARTIŞMALAR

Bu kısımda tez çalışması kapsamında sentezlenen ftalosiyanın bileşikleri, üretilen AAO şablonlar ve elektrokimyasal biriktirmede elde edilen bulgulara yer verilmiştir.

### 4.1. Sentezlenen Bileşiklerin Yapılarının Aydınlatılması

Bu çalışmada, 4-Nitroftalimid (1), 4-Nitroftalamid (2), 4-Nitroftalonitril (3), 4-dodekantiyolftalonitril(4), 2(3),9(10),16(17),23(24)-Tetrakis-(dodekan) ftalosiyanınatoNi(II)(5), 2(3),9(10),16(17),23(24)-Tetrakis-(dodekan) ftalosiyanınato Zn(II) (6), 4-(2-merkaptopiridin) ftalonitril (7), 2,(3), 9(10),16(17), 23(24)-tetrakis-(2-merkaptopiridin)ftalosiyanınatoçinko(II)(8), 2(3),9(10),16(17), 23(24)-Tetrakis-[(N-metil-2-merkaptopiridin)ftalosiyanınato]çinko(II)sülfat(9), 2,(3),9(10),16(17),23 (24)-Tetrakis-[(2-merkaptopiridin)ftalosiyanınato]klorogalyum(III)(10), 2,(3),9(10), 16(17),23(24)-Tetrakis-[(N-metil-2-merkaptopiridin)ftalosiyanınato]kloro galyum (III) sülfat (11) bileşikleri sentezlendi. Sentezlenen ftalosiyanın bileşiklerinin FT-IR, Kütle ve UV-Vis spektrumlarına dair bilgiler literatürde mevcut olup sentezlenen bileşiklerin yapıları TLC, erime noktası ve IR spektroskopilerine bakılarak teyit edildi.

### 4.2. AAO Şablonların Üretimi ve Karakterizasyonu

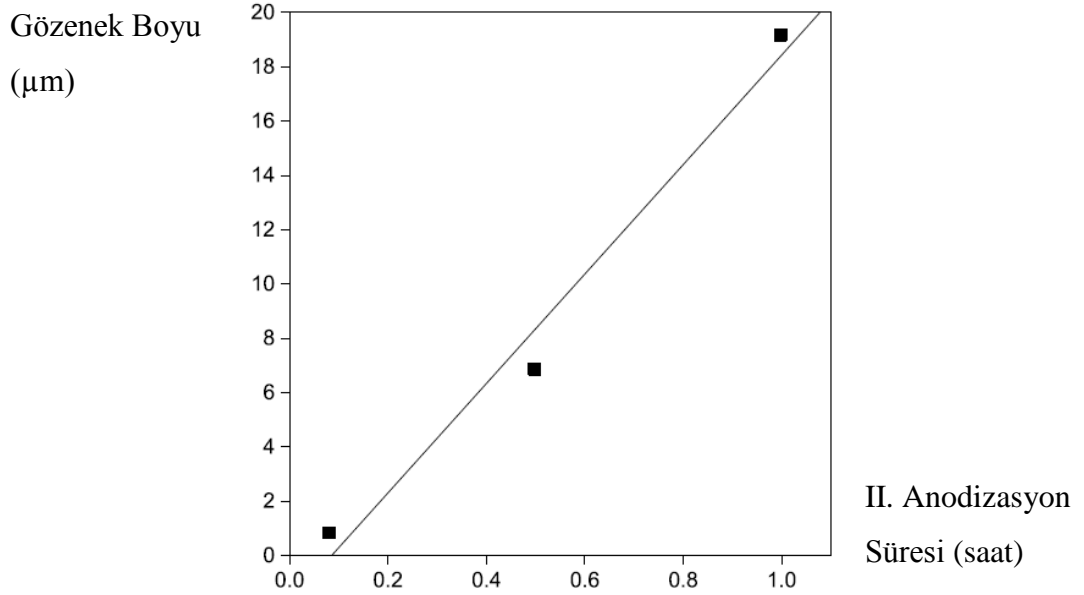
İki adımlı anodizasyon prosesinde AAO şablonların gözenek çapı, gözenek boyu ve gözenekler arası mesafe gibi yapısal özelliklerini etkileyen anodizasyon parametreleri incelenmiştir. Bu kapsamda,

- Anodizasyon süresi,
- Elektrolit konsantrasyonu,
- Elektrolit sıcaklığı,
- Potansiyel,
- Kimyasal dağılama parametreleri (sıcaklık, zaman, çözelti bileşimi),
- Gözenek açma süresinin

AAO şablonların morfolojisi üzerindeki etkilerine dair çalışmalar yapılmıştır.

- *Anodizasyon Süresi :*

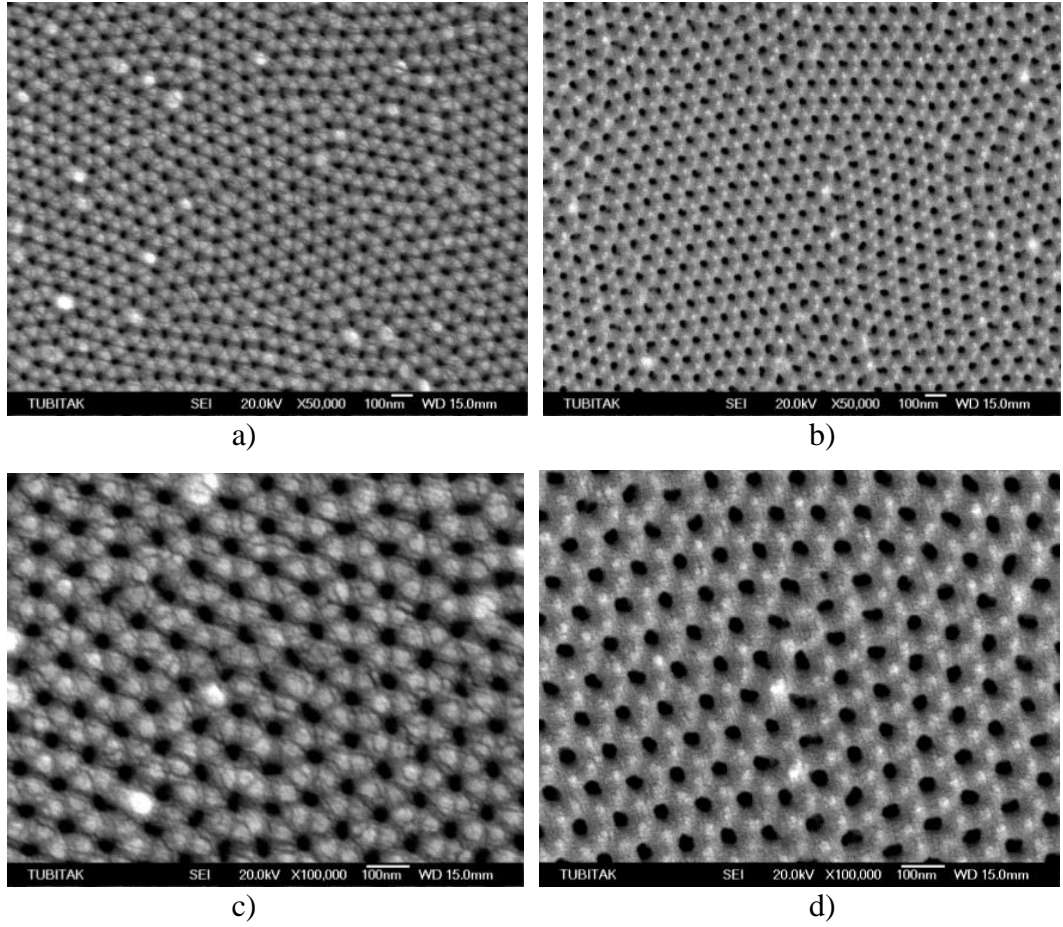
Yapılan denemeler göstermiştir ki AAO gözeneklerinin boyu ikinci anodizasyon süresi ile kontrol edilebilmektedir. Bu durum, istenilen boyda nanotel hazırlanmasına olanak sağlamıştır. Şekil 4.1’de gözenek boyunun 5 dk, 30 dk ve 60 dk olmak üzere üç farklı anodizasyon süresine bağlı değişimini gösteren grafik verilmiştir. Bu grafikten de anlaşılacağı üzere ikinci anodizasyon süresi ile gözenek boyu doğru orantılı olarak artmaktadır. Bununla birlikte, I. Anodizasyon süresinin gözenek boyu üzerinde herhangi bir etkisi olmamakla beraber I. Anodizasyon süresinin artması ile birlikte daha düzenli homojen dağılımlı AAO şablonlar elde edilmiştir.



Şekil 4.1: AAO Gözenek boyunun II. anodizasyon süresine bağlı değişimi.

- *Elektrolit Konsantrasyonu :*

Elektrolit konsantrasyonunun AAO morfolojisi üzerindeki etkisi incelendiğinde 20 °C sıcaklıkta 40 V potansiyel 30 dk süre ile uygulandığında 0,6 M okzalik asit çözeltisi ile 0,3 M okzalik asit çözeltisine kıyasla daha düzenli morfolojiye sahip AAO şablonlar üretilmiştir (Şekil 4.2). 5 °C sıcaklıkta 40 V potansiyel uygulanarak 20 dk süre ile 0,3 M ve 0,6 M okzalik asit çözeltilerinde gerçekleştirilen anodizasyon sonucunda sırasıyla 1,2 ve 2,8 µm kalınlığa sahip alüminyum oksit yapılar elde edilmiştir. Bu bağlamda, elektrolit konsantrasyonunun alüminyum oksitlerin düzenliliği ve gözenek boyu üzerinde dikkat çekici etkisi olduğu görülmüştür.

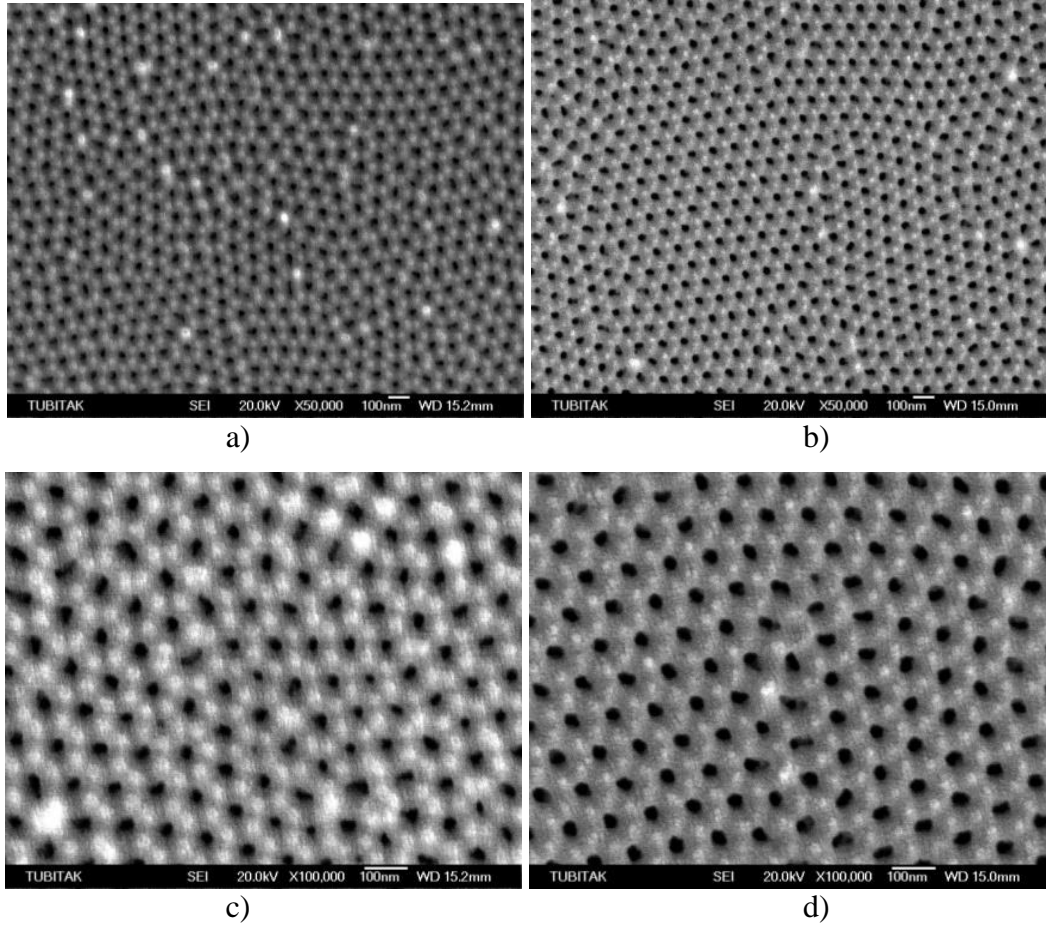


Şekil 4.2: Farklı elektrolit konsantrasyonunun AAO morfolojisi üzerindeki etkisini gösteren düşük ve yüksek büyütme FESEM görüntüleri a, c) 0,3 M b,d) 0,6 M okzalik asit.

- *Elektrolit Sıcaklığı :*

Elektrolit sıcaklığının AAO morfolojisi üzerindeki etkisi incelendiğinde 20 °C elektrolit sıcaklığında 5 °C sıcaklığa kıyasla daha düzenli morfolojiye sahip AAO şablonlar üretilmiştir (Şekil 4.3). 20 °C sıcaklıkta gerçekleştirilen anodizasyon neticesinde elde edilen alüminyum oksit yapıları  $35 \pm 5$  nm gözenek çapı ve  $65 \pm 5$  nm gözenekler arası mesafeye sahiptir. Buna karşın, 5 °C sıcaklıkta gerçekleştirilen anodizasyonda gözenek çapı ve gözenekler arası mesafe sırasıyla  $30 \pm 10$  nm ve  $65 \pm 15$  nm'dir. Şekil 4.3'ten de anlaşılacağı üzere düşük elektrolit sıcaklığında üretilen alüminyum oksitlerin gözenek çapları ve gözenekler arası mesafelerinde daha fazla değişkenlik görülmüştür. Ayrıca, 5 °C ve 20 °C sıcaklıkta 20 dk anodizasyon sonucunda üretilen AAO şablonların gözenek boylarının sırasıyla 3 µm ve 6,5 µm olduğu görülmüştür. Buradan alüminyum oksit gözeneklerinin boyunun elektrolit sıcaklığı ile de değişkenlik gösterdiği açıkça görülmektedir. Sonuç olarak; 20 °C sıcaklıkta gerçekleştirilecek iki adımlı anodizasyon neticesince daha homojen

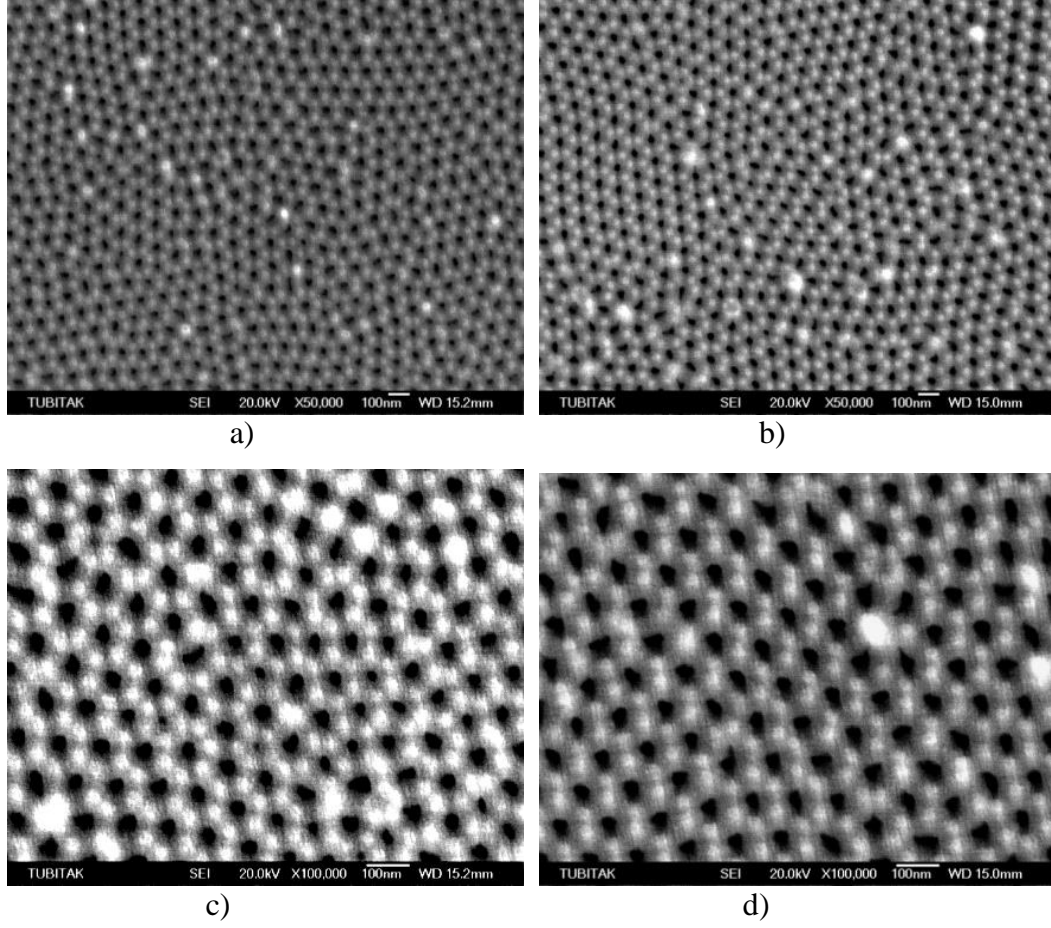
ve düzenli alüminyum oksit yapıları elde edilebilmesi, düşük sıcaklığa kıyasla arzu edilen alüminyum oksit kalınlığına daha kısa sürede ulaşılabilmesi ve anodizasyon sırasında soğutma için daha az enerjiye ihtiyaç duyulacak olması 20 °C sıcaklıkta anodizasyonun tercih edilmesini sağlamıştır.



Şekil 4.3: Farklı elektrolit sıcaklığının AAO morfolojisi üzerindeki etkisini gösteren düşük ve yüksek büyütmelerde FESEM görüntüleri a,c) 5 °C b,d) 20 °C okzalik asit.

- *Potansiyel :*

Potansiyelin alüminyum oksitlerin gözenek yapısı üzerindeki etkisi incelendiğinde 20 °C sıcaklıkta 45 V potansiyel uygulandığında 40 V potansiyele göre daha düzenli morfolojiye sahip AAO şablonlar oluştuğu gözlenmiştir (Şekil 4.4). Potansiyel değerleri arasında ciddi bir fark olmadığından gözenek çapları arasında da belirgin bir fark görülmemiştir. Bununla birlikte; 20 °C’de 30 dk anodizasyon sonucunda 40 V ve 45 V potansiyel uygulanarak elde edilen alüminyum oksitlerin gözenek boyları sırasıyla yaklaşık 7 ve 14 µm olarak ölçülmüş olup bu değerler potansiyelin alüminyum oksit kalınlığı üzerinde ne kadar etkili olduğunu göstermiştir.



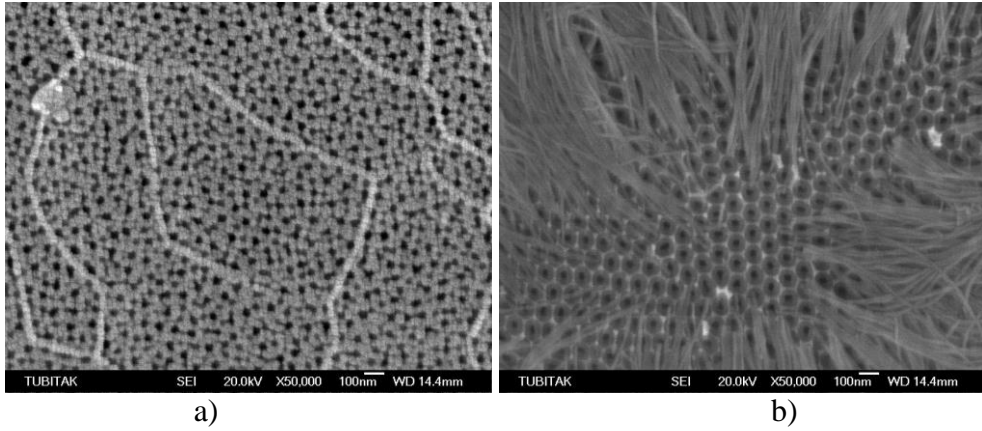
Şekil 4.4: Farklı potansiyellerin AAO morfolojisi üzerindeki etkisini gösteren düşük ve yüksek büyütme oranlarında FESEM görüntüleri a, c) 40 V b, d) 45 V.

- *Kimyasal Dağlama :*

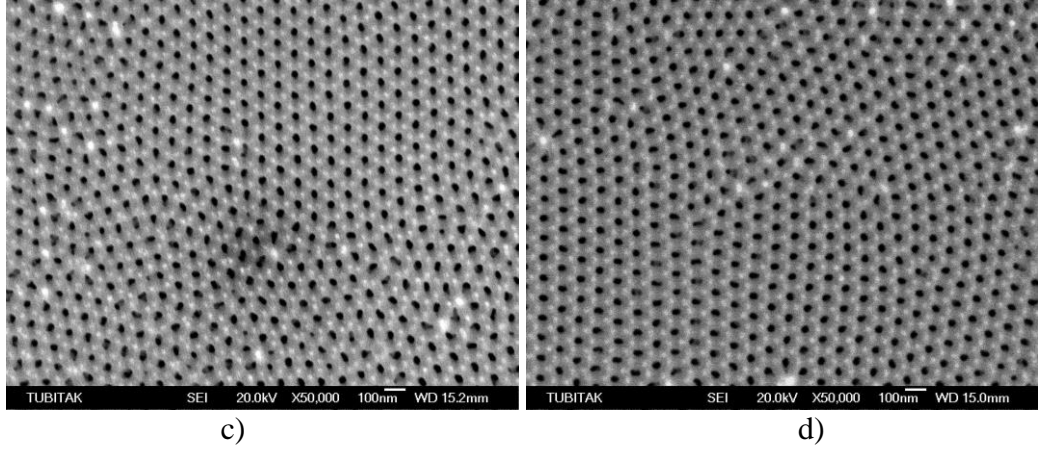
İki anodizasyon arasında gerçekleştirilen kimyasal dağlama adımı alüminyum oksit yapılarının morfolojilerini önemli ölçüde etkilemiştir. Birinci anodizasyonda oluşan alüminyum oksitlerin çözülerek uzaklaştırıldığı kimyasal dağlama adımı ile yarı küresel alüminyum taban malzeme elde edilmiştir. Kimyasal dağlama prosesinde kullanılan çözelti sıcaklığının, bileşiminin, süresinin AAO morfolojisi üzerindeki etkisi incelenmiştir. İki aşamalı olarak gerçekleştirilen anodizasyon işlemleri arasında alüminyum yüzeye uygulanan dağlama adımının uygulama zamanının, elde edilecek alüminyum oksit yapısına etkisini tespit edebilmek için ağırlıkça % 3,5  $H_3PO_4$  ve % 2  $CrO_3$  çözeltisi kullanılmıştır. Numuneler, her iki aşama için de 1 saatlik anodizasyon işlemine tabi tutulmuşlardır. Dağlama zamanının etkisini belirleyebilmek amacı ile 5, 15, 30 ve 60 dakikalık daldırma süreleri kullanılmıştır.

Dağlama süreleri hariç aynı şartlar altında anodize edilen numuneler incelendiğinde artan dağlama süresine paralel olarak alüminyum oksit gözenek

yapısının düzenliliğinin arttığı gözlenmiştir. Şekil 4.6a'da petek formundaki alüminyum oksit yapısının tam olarak oluşumunun gerçekleşmediği başka bir ifade ile dağlama süresi çok kısa olduğundan gözenek oluşumunun tamamlanamadığı görülmektedir. Şekil 4.6b'de ise gözenekli yapının oluşmaya başladığı ancak oksit filmi üzerinde alüminyum oksit yapıların var olduğu görülmektedir. Alüminyum oksitler alttaki altıgen yapının köşelerine bağlı olup homojen bir çözünme sağlanamadığı için hala yüzeyde bulunmaktadır. Dağlama süresinin, düzenli gözenek yapısına sahip alüminyum oksitlerin elde edilmesine olanak sağlayamayacak kadar kısa olması halinde ilk alüminyum oksit tabakasının homojen olarak uzaklaştırılmamasına neden olmaktadır. Dağlama prosesine ait zaman, sıcaklık ve çözelti konsantrasyonu parametreleri, gözenekli alüminyum oksitin morfolojisini etkilemiştir. Dağlama prosesi esnasında kullanılan numunenin çözeltiliye daldırma süresi ve çözeltinin sıcaklığının artışının alüminyum oksit morfolojisini olumlu yönde etkilediği görülmüştür. Proses için kullanılan çözelti bileşiminin sabit % 2  $\text{CrO}_3$  içermesi durumunda da artan  $\text{H}_3\text{PO}_4$  miktarı hem istenilen düzeyde gözenekli alüminyum oksit üretimini mümkün kılarken diğer yandan da gözenek boyutlarını etkilediği tespit edilmiştir.



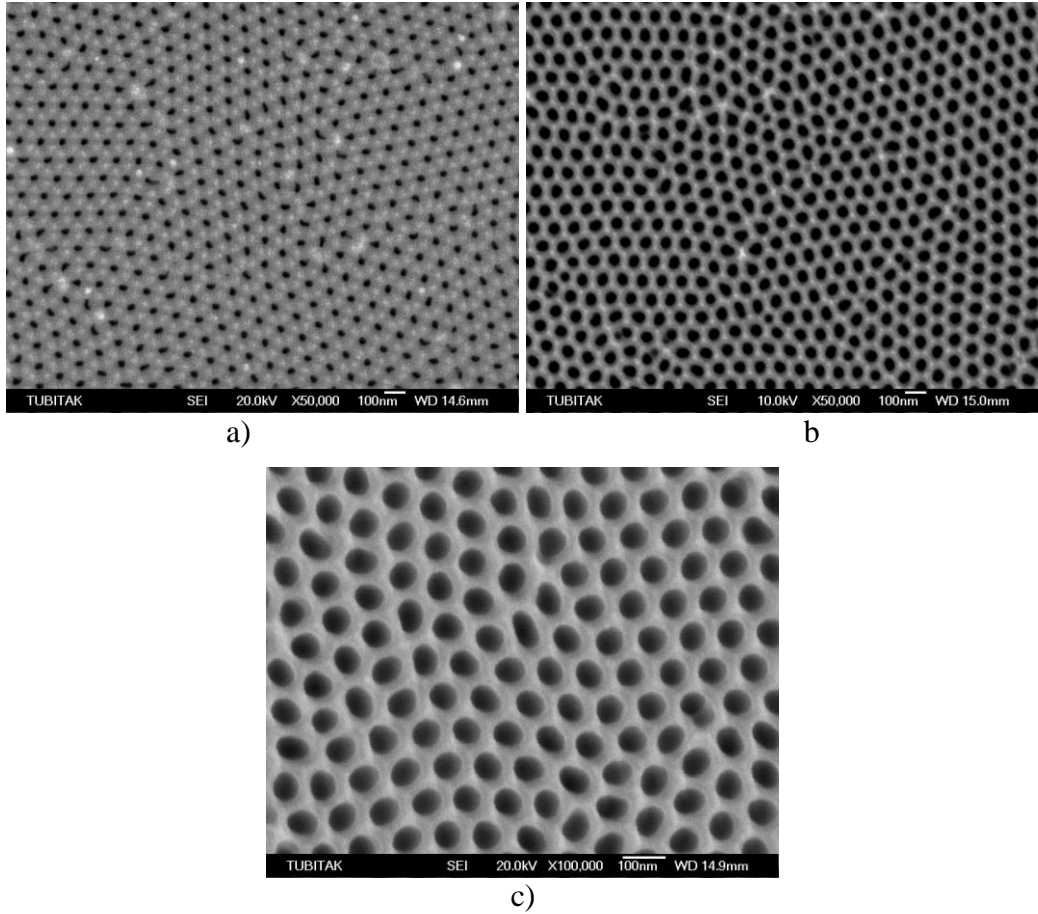
Şekil 4.5: Farklı dağlama sürelerinde AAO şablonların yüzeyinden alınan FESEM görüntüleri a) 5dk, b) 15dk, c)30dk, d) 60dk.



Şekil 4.6: Devamı.

- *Gözenek Açma Süresi :*

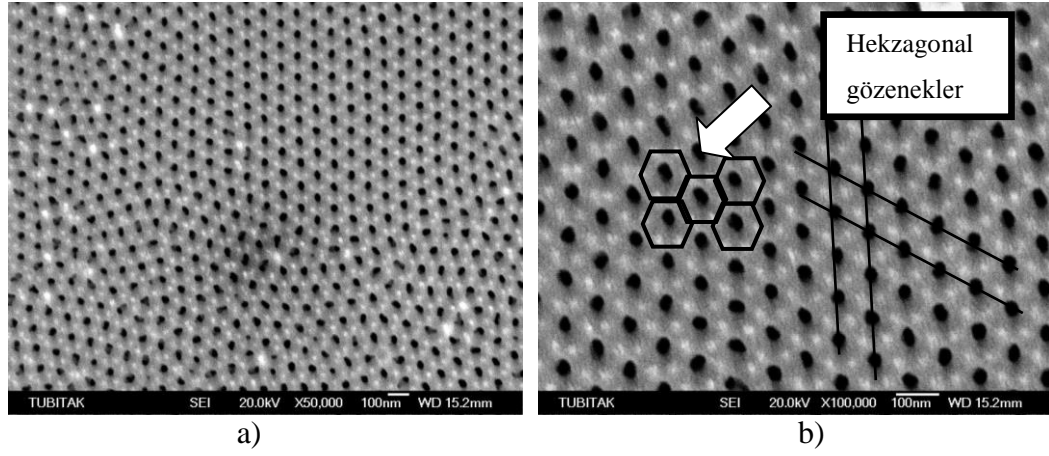
Gözenek açma yöntemi ile farklı gözenek çaplarında nanotel elde edilmesine imkan veren yöntemlerden biri olup bu kapsamda ağırlıkça % 5  $H_3PO_4$  çözeltisi 60 dk süre ile gözeneği açılan AAO'ya ait FESEM görüntüleri Şekil 4.7'da verilmiştir.



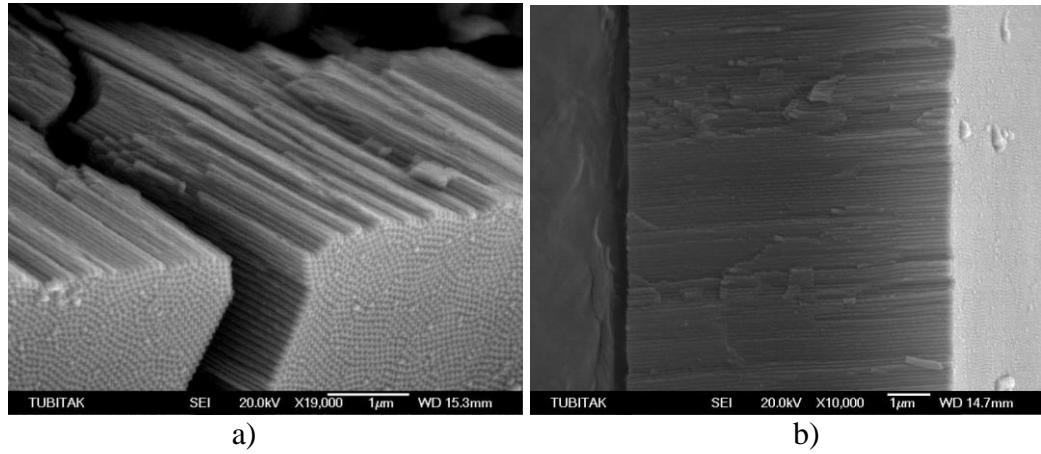
Şekil 4.7: %5  $H_3PO_4$  çözeltisi ile gözenekleri açılan AAO şablonların yüzeyinden alınan FESEM görüntüleri a) normal AAO b, c) 60 dk gözeneği açılmış AAO.



Anodizasyon parametrelerine yönelik yapılan çalışmalar neticesinde elektrokimyasal biriktirme yönteminde kullanılacak AAO şablonların 20 °C’de 0,6 M okzalik içerisinde 40 V potansiyel uygulanarak 30 dk süre ile üretilmesi uygun görülmüştür. Bu şartlarda üretilen alüminyum oksit yapılarına ait yüzey görüntüleri Şekil 4.8’de, kesit görüntüleri ise Şekil 4.9’de verilmiştir. Düzgün, doğrusal ve altıgen yapıdaki gözenekler yaklaşık olarak 35 nm çapa, 7 µm gözenek boyuna sahiptirler. AAO gözenekler arası mesafenin 50 nm olduğu gözlenmiştir.



Şekil 4.8: İki adımlı anodizasyon ile üretilen AAO şablonların yüzeyinden alınan FESEM görüntüleri a) 50000 b) 100000 büyütme.

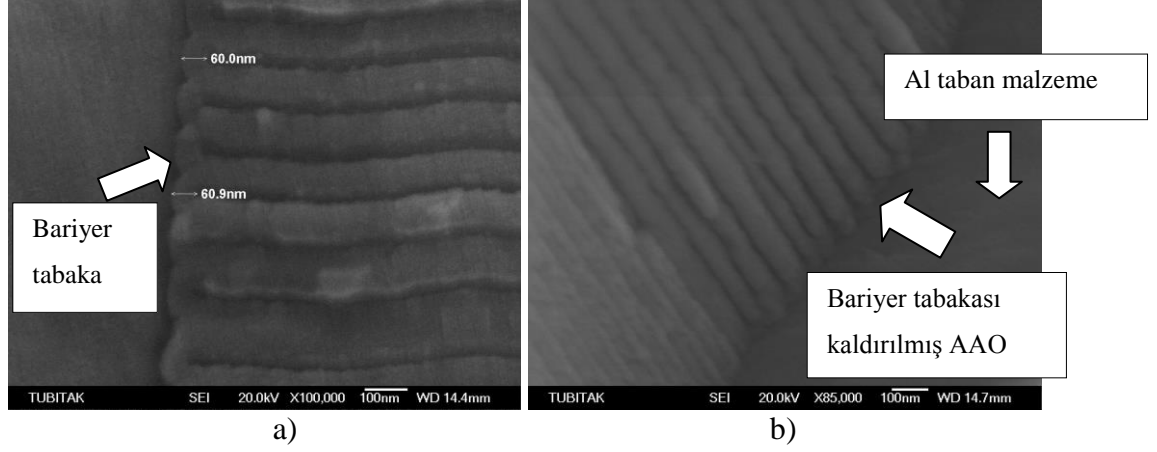


Şekil 4.9: İki adımlı anodizasyon ile üretilen AAO şablonların kesitinden alınan FESEM görüntüleri a) düşük büyütme, b) yüksek büyütme.

### 4.3. Bariyer Açma Prosesi

Bariyer açma işlemi II. anodizasyon sonrasında DC güç kaynağı kullanılarak potansiyelin kademeli olarak azaltılması ile gerçekleştirilmiştir. Şekil 4.9’da II. anodizasyon sonrasında alüminyum oksitlerin bariyer kısmını içerecek şekilde

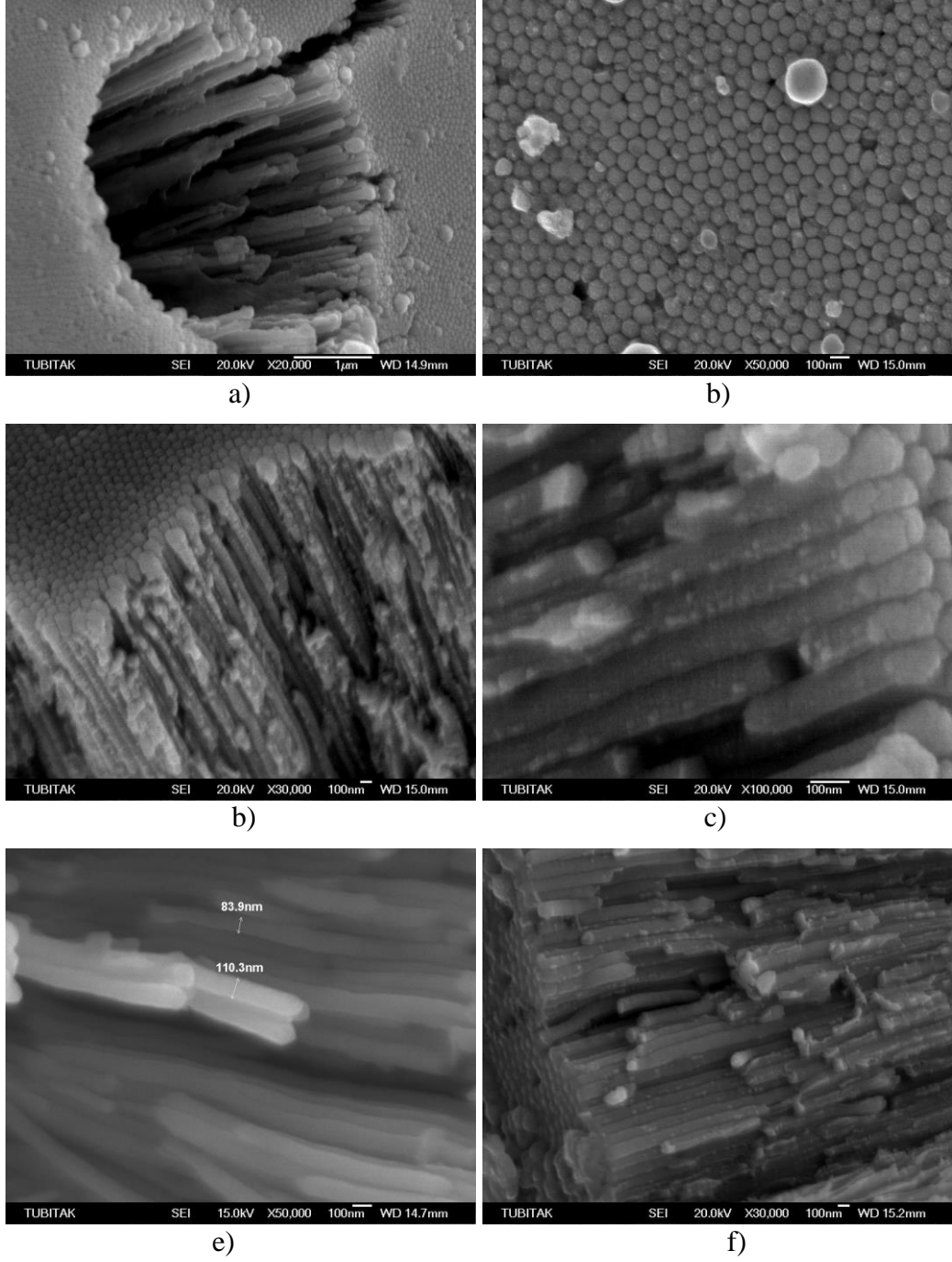
kesitinden alınan FESEM görüntüsü verilmiştir. Yaklaşık 60 nm kalınlığındaki bariyer tabakasının kaldırılması ile elektrokimyasal biriktirme için gerekli olan iletkenlik için alüminyum taban malzeme ile temas sağlanmıştır.



Şekil 4.10: AAO şablonların kesitinden alınan FESEM görüntüleri a) bariyer açma öncesi, b) bariyer açma sonrası.

#### 4.4. Elektrokimyasal Biriktirme

Tez çalışması kapsamında AAO gözeneklerinin tabanı elektrokimyasal biriktirme için aktif hale getirilip getirilmediğini tespit etmek amacıyla öncelikle daha kolay karakterize edilebilmesi açısından metal nanotel denemesi yapılmıştır. Metal olarak Ni seçilmiş olup bu denemede elektrokimyasal biriktirmeye gözenek içleri doldurulduktan sonra bir miktar daha devam edilmiştir. Bu şekilde oluşturulan yapının içerisinde alüminyum ve alüminyum oksit çözülerek Ni taban malzeme üzerinde Ni nanoteller elde edilmiştir. Şekil 4.11’de elektrokimyasal biriktirme yöntemi AAO şablonlar içerisinde düzenli olarak istiflenen Ni nanotellerin alüminyum oksitler ve alüminyum taban malzeme uzaklaştırıldıktan sonra farklı yerlerden alınan FESEM görüntüleri verilmiştir.



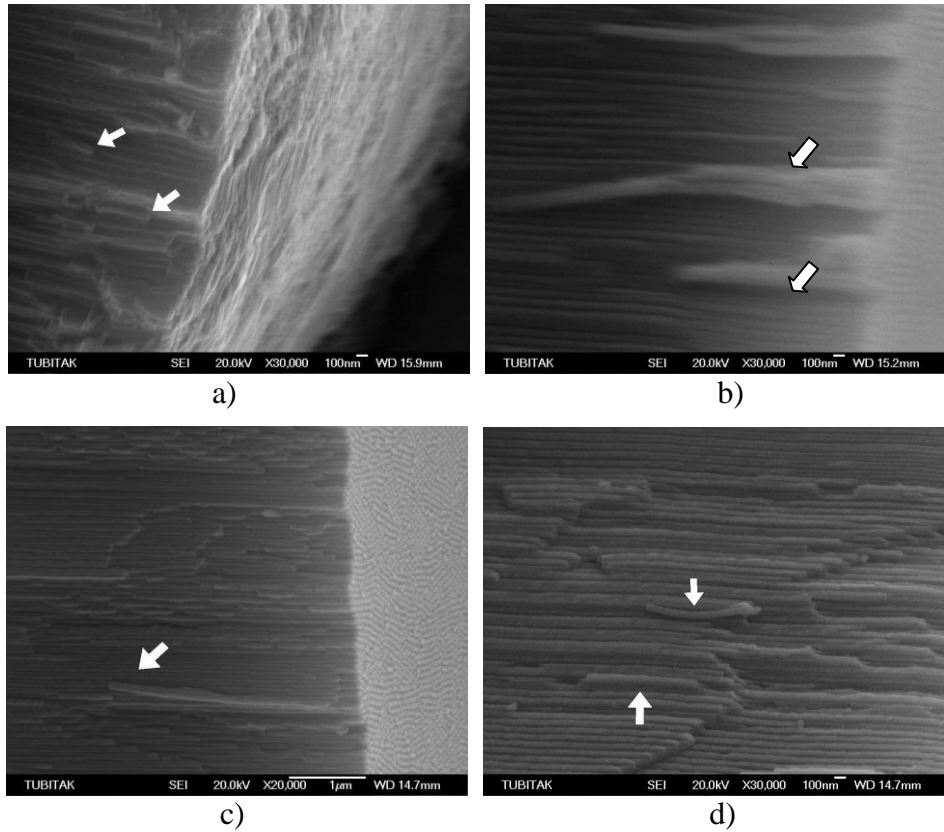
Şekil 4.11: AAO şablon çözüldükten sonra ni nanotellerin yüzeyinden ve kesitinden alınan FESEM görüntüleri a), b) Ni nanotellerin üstten görünüşü, c), d), e), f) Ni nanotellerin kesitten görünüşü.

Elektrokimyasal yöntem ile AAO gözenekler Ni ile doldurularak Ni nanoteller elde edildikten sonra sentezlenen ftalosiyanın bileşikler ile elektrokimyasal biriktirme çalışmalarına geçildi. Düzenli Ni nanotellerin elde edilmesi bize bariyer tabakasının tamamen kaldırılarak elektrokimyasal depozisyon için elverişli hale geldiğini göstermiştir.

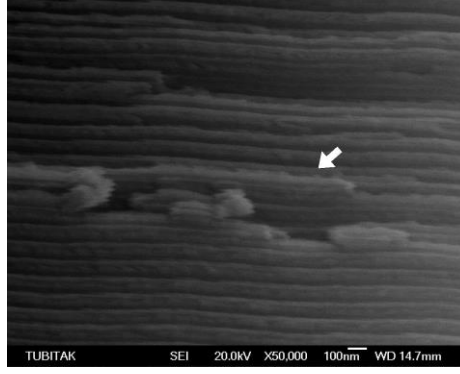
Elektrokimyasal biriktirme öncesinde sentezlenen 5, 6, 8 ve 11 no'lu bileşikler kloroformda çözülerek elektrolit çözeltisi hazırlanmıştır. Söz konusu bileşikler bir

miktar TFA ile protone edildi. TFA, ftalosiyanın bileşikleri ile elektrokimyasal deposizyon yöntemi kullanılarak ince film elde edilmesine yönelik çalışmalarda protone edici olarak kullanılmaktadır [Bai et al., 2005].

5, 8 ve 10 no'lu bileşikler ile yapılan elektrokimyasal deposizyon denemesinde ftalosiyanın nanoteller elde edilmesine karşın madde 6 ile yapılan denemede nanoteller elde edilememiştir. İçerdiği sübstütie bileşikleri aynı fakat merkezdeki metalleri farklı olan 5 ve 6 no'lu ftalosiyanın bileşiklerinde, 6 no'lu bileşik ile elektrokimyasal biriktirme yapılamamasının nedeninin Ni metalinden kaynaklanmış olabilmekle birlikte kesin bir yargıya varılamadı. 5, 8 ve 10 bileşikleri ile yapılan elektrokimyasal biriktirme adımında elde edilen nanotellere ait FESEM görüntüleri sırasıyla Şekil 4.13'de verilmiştir. FESEM görüntülerinde oklarla gösterilen kısımlar numune hazırlama sırasında AAO şablonun gözeneklerinden koparak veya kırılarak çıkmasıyla görüntülerini almamıza olanak sağlayan ftalosiyanın nanotellere aittir.



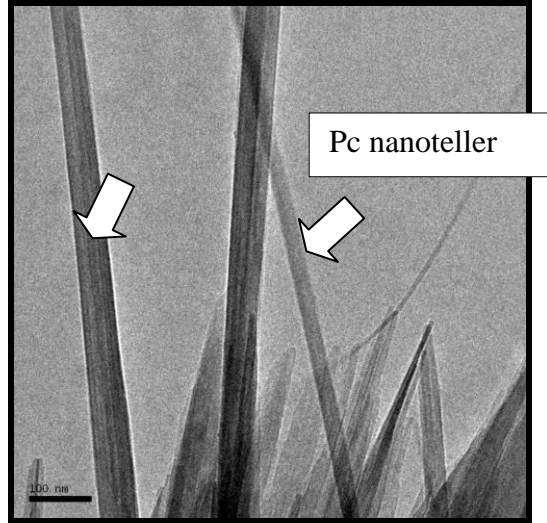
Şekil 4.12: 5, 8 ve 10 no'lu bileşiğin elektrokimyasal deposizyonundan sonra AAO şablonların kesitinden alınan FESEM görüntüleri a) 5 no'lu bileşik b) 8 no'lu bileşik c), d), e) 10 no'lu bileşik.



e)

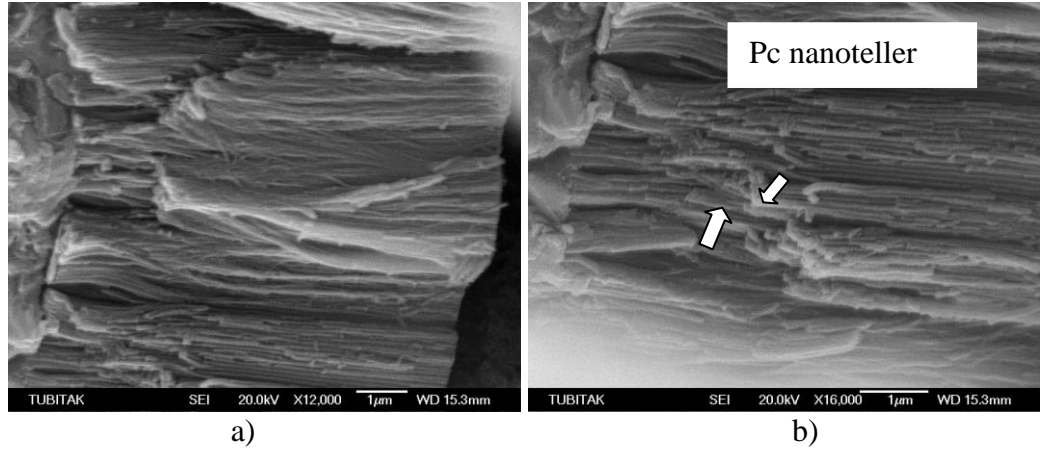
Şekil 4.13: Devamı.

5 no'lu bileşik sıvı kristal özelliğe sahip olduğundan santrifüj esnasında nano yapıdaki malzemenin kırılma, kopma gibi nedenlerle deforme olmayacağı tahmin edildi. Bu bağlamda, 5 no'lu bileşik elektrokimyasal yöntem kullanılarak AAO şablon içinde biriktirme yapılarak alüminyum ve  $Al_2O_3$  kısımları 2M NaOH ile çözüldükten sonra ftalosiyanın nanoteller santrifüj yöntemi ile ayrılmıştır. Santrifüjden alınan ftalosiyanın nanoteller ile TEM karakterizasyonu yapılmıştır (Şekil 4.14). TEM görüntüsü FESEM karakterizasyonu ile elde edilen görüntüleri doğrular nitelikte olup bu sayede Pc nanotel elde edildiğine dair kesin yargıya varıldı.



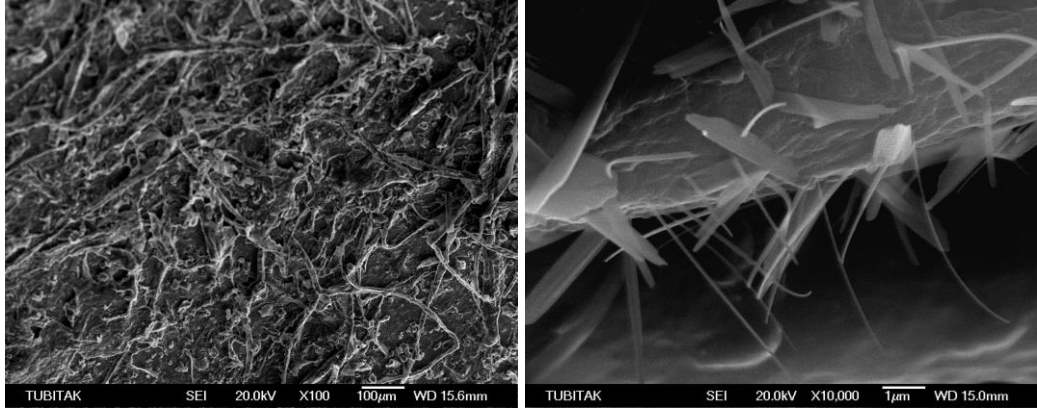
Şekil 4.14: 5 no'lu bileşikten alınan TEM görüntüsü.

Sentezlenen iyonik karakterde olan 9 ve 11 no'lu bileşikler ile sulu çözeltiler hazırlandıktan sonra direk elektrokimyasal biriktirme prosedürü uygulanabilmiştir. Şekil 4.13'te 9 no'lu bileşik ile doldurulan AAO şablonun kesitinden alınan görüntüler verilmiştir.



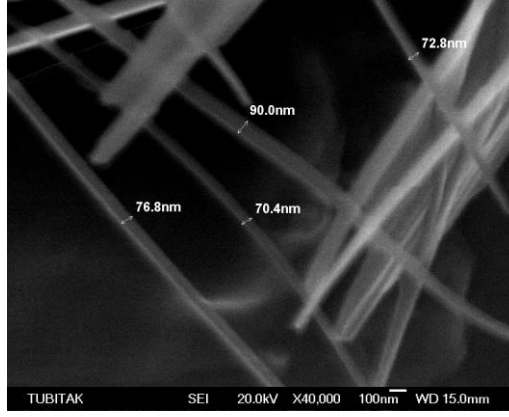
Şekil 4.15: 9 no'lu bileşiğin elektrokimyasal depozisyonundan sonra AAO şablonların kesitinden alınan FESEM görüntüleri a) düşük, b) yüksek büyütme.

11 no'lu bileşik ile elektrokimyasal biriktirme yöntemi ile doldurulan AAO şablonun alüminyum ve  $Al_2O_3$  kısımları ftalosiyanın nanotelleri daha kolay karakterize edebilmek amacıyla 2M NaOH ile çözüldükten sonra ftalosiyanın nanoteller santrifüj yöntemi ile ayrılmıştır. Santrifüjden alınan ftalosiyanın nanoteller FESEM'de incelenmiş olup FESEM'den alınan görüntüler Şekil 4.16'te verilmiştir. İyonik olan ftalosiyanınlar kullanılarak yapılan elektrokimyasal biriktirme yönteminde TFA kullanılmasına ihtiyaç duyulmaması iyonik ftalosiyanınların iyonik olmayan ftalosiyanınlere karşı önemli bir üstünlük sağlamıştır. Bununla birlikte, söz konusu iyonik karakterdeki ftalosiyanınlar elektrokimyasal biriktirme sonrasında çözünür olduğu çözücülerde çözünmemiştir. Ftalosiyanınların çözünmeme nedeni henüz aydınlatılamamış olmakla beraber ftalosiyanınların elektropolimerizasyonu sonucunda böyle bir durumun açığa çıkmış olabileceği düşünülmektedir.



a)

b)



c)

Şekil 4.16: AAO şablonların çözüldükten sonra 11 no'lu ftalosiyaninden farklı büyütme ölçeklerinde alınan FESEM görüntüleri a)100 büyütme, b) 10000 büyütme, c)40000 büyütme.

## 5. SONUÇLAR

İki adımlı anodizasyon yöntemi kullanılarak elde edilen AAO şablonların morfolojisini etkileyen anodizasyon parametreleri incelenmiştir. II. anodizasyon süresi ile alüminyum oksit kalınlığının doğru orantılı olarak arttığı görülmüştür. 0,6 M konsantrasyona sahip okzalik asit çözeltisi ile 0,3 M okzalik asit çözeltisine kıyasla daha düzenli ve homojen AAO morfolojisi elde edilmiştir. AAO kalınlığı da konsantrasyon artışı ile artış göstermiştir. 20 °C anodizasyon sıcaklığında gerçekleştirilen anodizasyon prosesinde 5 °C sıcaklığa kıyasla daha düzenli ve homojen AAO morfolojisi elde edilmiş olup AAO kalınlığı da sıcaklık artışı ile artış göstermiştir. Sisteme uygulanan potansiyelin alüminyum oksit morfolojisi ve alüminyum oksitlerin gözenek boyu üzerindeki etkisi incelenmiştir. Potansiyel artışı ile alüminyum oksitlerin düzenliliğinin ve oksit kalınlığının arttığı görülmüştür. Kimyasal dağlama parametrelerinin AAO morfolojisi üzerindeki etkileri incelenmiş olup dağlama prosesi esnasında kullanılan numunenin çözeltiliye daldırma süresi ve çözeltinin sıcaklığının artışının alüminyum oksit morfolojisini olumlu yönde etkilediği görülmüştür. Proses için kullanılan çözelti bileşiminin sabit % 2 CrO<sub>3</sub> içermesi durumunda da artan H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> miktarı hem istenilen düzeyde gözenekli alüminyum oksit üretimini mümkün kılarken diğer yandan da gözenek boyutlarını etkilediği tespit edilmiştir. Ağırlıkça % 5 H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> çözeltisi kullanılarak yapılacak gözenek açma yöntemi ile farklı gözenek çaplarında nanotel elde edilmesinin mümkün olduğu görülmüştür.

Pc bileşikleri ile elektrokimyasal biriktirme öncesi kolay karakterize edilebilme özelliğinden dolayı metal nanotel olarak Ni nanotel denemesi yapılmış olup sonuçta Ni nanotellerin elde edilmesiyle bariyer tabakasının uzaklaştırılarak elektrokimyasal biriktirme için AAO şablonun hazır hale getirilebildiği teyit edilmiştir.

Üretilen AAO şablonlar içerisinde elektrokimyasal biriktirme yöntemi ile 5, 8, 9, 10 ve 11 bileşikleri biriktirilebildiği yapılan FESEM karakterizasyonları ile tespit edilmiştir. Ayrıca, 5 no'lu bileşik ile yapılan TEM karakterizasyonu sonuçları da FESEM görüntülerini doğrular nitelikte olmuştur.

Suda çözünür özellikte olan 9 ve 11 no'lu bileşikler ile elektrokimyasal biriktirme yapıldıktan sonra bu bileşiklerin su ve daha önce çözündüğü çözücülerde çözünmemiştir. Bu durumun elde edilen nano yapının kullanımında avantaj sağlayacağı öngörülmektedir. Ayrıca, suda çözünür ftalosiyanın bileşikleri



elektrokimyasal biriktirme için hazırlanırken asit ilavesine gerek duyulmamıştır. Bu da suda çözüner ftalosiyanimlerle yapılacak çalışmaların çevre dostu olduğunu göstermiştir.

## KAYNAKLAR

Ahsen V., Dumoulin F., Durmuş M., Nyokong T., (2010), "Synthetic pathways to water-soluble phthalocyanines and close analogs", *Coordination Chemistry Reviews*, 254, 2792-2847.

Alam K.M., Singh A.P., Bodepudi S.C., Pramanik S., (2011), "Fabrication of hexagonally ordered nanopores in anodic alumina: An alternative pretreatment", *Surface Science*, 605, 441-449.

Andre J. J., Holczer K., Petit P., Riou M. T., Clarisse C., Even R., Fourmigue M., Simon J., (1985), "Electrical and magnetic properties of thin films and single crystals of bis(phthalocyaninato) lutetium", *Chemical Physics Letters*, 115, 463.

Araoyinbo A .O., Noor A. F. M., Sreekantan S., Aziz A., (2010), "Voltage Effect on Electrochemical Anodization of Aluminum at Ambient Temperature", *International Journal of Mechanical and Materials Engineering*, 5, 53.

Atilla D., (2002), "Yeni Benzo Azaeterli Ftalosiyeninlerin Sentezi ve Yapılarının Aydınlatılması", Doktora Tezi, Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü.

Bai R., Chen H. Z., Zhou H. B., Shi M. M., Wang M., (2005), "Formation and Characterization of Europium Bisphthalocyanine Nanowires by Electrophoretic Deposition", *Journal of Crystal Growth*, 285, 183-190.

Bekaroğlu Ö., (1996), "Phthalocyanines Containing Macrocycles", *Applied Organometallic Chemistry*, 10, 605-622.

Belwalkar A., Grasing E., Van Geertruyden W., Huang Z., Misiolek W. Z., (2008), "Effect of processing parameters on pore structure and thickness of anodic aluminum oxide (AAO) tubular membranes", *Journal of Membrane Science*, 319, 192.

Bocchetta P., Sunseri C., Masi R., Piazza S., Di Quarto F., (2003), "Influence of initial treatments of aluminium on the morphological features of electrochemically formed alumina membrane", *Materials Science and Engineering C*, 23, 1021.

Braun A., Tscherniac J., (1907), "Products of the Action of Acetic Anhydride on Phthalamide", *Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft*, 40, 2709-2714.

Chambrier I., Cook M., Wood P. T., (2000), "Conformationally stressed phthalocyanines: the non-planarity of the 1,4,8,11,15,18,22,25-octaisopentyl derivative", *Chemical Communications*, 2133-2134.

Cheng W., Shen Y., Wu G., Gu F., Zhang J., Wang L., (2010), "Preparation and properties of a phthalocyanine-sensitized TiO<sub>2</sub> nanotube array for dye-sensitized solar cells", *Semiconductor Science and Technology*, 25 (12), 125014-125018.

Chintakula G., Rajaputra S., Singh V. P., (2010), "Schottky diodes on CuPc nanowire arrays embedded in porous alumina templates", *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 94, 34-39.

Day V. W., Marks T. J., Wachter W. A., (1975), "Large metal ion-centered template reactions. Uranyl complex of cyclopentakis(2-iminoisoindoline)", *Journal of the American Chemical Society*, 97, 4519.

Durmuş M., Ahsen V., (2010), "Water-soluble cationic gallium(III) and indium(III) phthalocyanines for photodynamic therapy", *Journal of Inorganic Biochemistry*, 104, 297–309.

Durmuş M., Nyokong T., (2007), "The synthesis, fluorescence behaviour and singlet oxygen studies of new water-soluble cationic gallium (III) phthalocyanines", *Inorganic Chemistry Communications*, 10, 332-338.

Filippis M. P., Dei D., Fantetti L., Roncucci G., (2000), "Synthesis of a new water-soluble octa-cationic phthalocyanine derivative for PDT", *Tetrahedron Letters*, 41, 9143-9147.

Sulka G., (2008), "Nanostructured Materials in Electrochemistry", Wiley, Chapter 1, 1-116.

Gaspard S., Maillard P., (1987), "Structure of tetra-tert-butylphthalocyanines: mechanism of the system", *Tetrahedron*, 43, 1083-1090.

Geyer M., Plenzig F., Rauschnabel J., Hanack M., Delrey B., Sastre A., Torres T., (1996), "Subphthalocyanines: Preparation, reactivity, and physical properties", *Synthesis*, 1139-1151.

Gürol I., Ahsen V., Bekaroğlu Ö., (1994), "Synthesis of Tetraalkylthio-substituted Phthalocyanines and their Complexation with AgI and PdII", *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions.*, 497-500.

Hanack M., Metz J., Pawlowski G., (1982), "Soluble trans-di-1-alkynyl- and poly-trans-ethynyl(tetraalkylphthalocyaninato) metal IVB derivatives", *Chemische Berichte*, 115, 2836-2853.

Hanack M., Renz G., (1988), "Bridged macrocyclic transition metal complexes as semiconducting materials", *Strahle J., Schmid S., Chemische Berichte*, 121, 1479.

Hanack M., Schneider T., Barthel M., Shirk J. S., Flom S. R., Pong R. G., (2001), "Indium phthalocyanines and naphthalocyanines for optical limiting", *Coordination Chemistry Reviews*, 219–221, 235–258.

Hurley T. J., Rolinson M. A., Trotz S., (1967), "Complexes derived from 1,3-diiminoisoindoline-containing ligands. II. Stepwise formation of nickel phthalocyanine", *Inorganic Chemistry*, 6, 389-392.

Hwang S. K., Jeong S. H., Hwang H. Y., Lee O. J., Lec K. H., (2002), "Fabrication of highly ordered pore array in anodic aluminum oxide", *The Korean Journal of Chemical Engineering*, 19(3), 467473.

Kietaibl H., (1974), "Crystal and molecular structure of a new phthalocyanine-like boron complex", *Monatshefte fuer Chemie*, 105, 405.

Lee K., Kang H., Leea J. C., Kang D., Shina K., (2011) "Control of liquid crystal alignment on polystyrene nanorod arrays", *Liquid Crystals*, 38, 9, 1131–1136.

Leznoff C. C., Hall T. W., (1982), "The synthesis of a soluble, unsymmetrical phthalocyanine on a polymer support", *Tetrahedron Letters*, 23, 3023.

Leznoff C. C., Lever A. B. P., (1989). "Phthalocyanines: Properties and Applications", New York.

Liu M. O., Tai, C. H.; Sain, M. Z.; Hu, A. T.; Chou, F. I., (2004), "Photodynamic applications of phthalocyanines", *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 131-136.

Lo D., Budiman A. R., (2007), "Fabrication and Characterization of Porous Anodic Alumina Films from Impure Aluminum Foils", *Journal of The Electrochemical Society*, 154.

Lukyanets A. E., Nemykin N. V., (2010), "The key role of peripheral substituents in the chemistry of phthalocyanines and their analog", *Journal of Porphyrins Phthalocyanines*, 14, 1–40.

Marks T. J., Stojakovic D. R., (1978), "Large metal ion-centered template reactions. Chemical and spectral studies of the "superphthalocyanine" dioxocyclopentakis(1-iminoisoindolinato)uranium(VI) and its derivatives", *Journal of the American Chemical Society*, 100, 1695.

Martin M. G., Rodriguez M. L. Mendez, Antonio J. S., (2010), "Films of Lutetium Bisphthalocyanine Nanowires As Electrochemical Sensors", *Langmuir*, 26(24), 19217–19224.

Masuda H., Fukuda K., (1995), "Ordered metal nanohole arrays made by a two-step replication of honeycomb structures of anodic alumina", *Science*, 268, 1466.

Masuda H., Hasegawa F., Ono S., (1997), "Self-ordering of cell arrangement of anodic porous alumina formed in sulfuric acid solution", *Journal of the Electrochemical Society*, 144, L127.

Masuda H., (2004), "Highly Ordered Nanohole Arrays in Anodic Porous Alumina", Springer, 37.

Masuda H., Satoh M. (1996), "Fabrication of gold nanodot array using anodic porous alumina as an evaporation mask", *Japanese Journal of Applied Physics*, 35, L126.

Masuda H., Yada K., Osaka A., (1998), "Self-ordering of cell configuration of anodic porous alumina with large-size pores in phosphoric acid solution", *Japanese Journal of Applied Physics*, 37, L1340.

McKeown N. B., Chambrier I., Cook M. J., (1990). "Synthesis and characterization of some 1,4,8,11,15,18,22,25-octaalkyl- and 1,4,8,11,15,18-hexaalkyl-22,25-bis(carboxypropyl)phthalocyanines", *Journal of the Chemical Society, Perkin Trans.I*, 1169.

McKeown N. B., (1998), "Phthalocyanine Materials: Synthesis, Structure and Function", Cambridge University Press.

Montero-Moreno M., Sarret M., Müller C., (2007), "Some Considerations on the Influence of Voltage in Potentiostatic Two-Step Anodizing of AA1050", Journal of The Electrochemical Society, 154 (3), C169.

Moser F. H, Thomas A. L., (1983), "The Phthalocyanines", Volume I: Properties, 5.

Nyokong T, Ahsen V., (2012), "Photosensitizers in Medicine, Environment, and Security", Springer.

Oni J., Sehlotho N., (2012), "Template-directed electrochemical synthesis of cobalt phthalocyanine nanowires", Journal of Porphyrins and Phthalocyanines, 16, 935–938.

Ono T., Konoma Ch., Miyashita H., Kanaori Y., (2003), "Pattern transfer of self-ordered structure with diamond mold", Japanese Journal of Applied Physics, 42, 3867.

Ouyang M., Bai R., Chen L., Yang L., Wang M., Chen H., (2008), "Highly Photoconductive Copper Phthalocyanine-coated Titania Nanoarrays via Secondary Deposition", Journal of Physical Chemistry C, 112, 11250-11256.

Parkhutik V. P., Shershulsky V. I., (1992), "Theoretical modelling of porous oxide growth on aluminium", Applied Physics, 25, 1258–1263.

Pawlowski G., Hanack M., (1980), "Synthesis and properties of a new kind of one-dimensional conductors. Part 4. A convenient synthesis of octasubstituted phthalocyanines", Synthesis, 287.

Phok S., Rajaputra S., Singh V. P., (2007), "Copper indium diselenide nanowire arrays by electrodeposition in porous alumina templates", Nanotechnology, 18, 475601.

Pecaut J., Ahsen V., Gürek A. G., Luneau D., (2001), "Synthesis, Structure, Spectroscopic Properties and Magnetic of an Octakis(alkylthio)-Substituted Lutetium(III) Bisphthalocyanine", Inorganic Chemistry, 40, 18, 4793.

Roberts G. G., Petty, M. C., Baker S., Fowler, M. T., Thomas N. J., (1985), "Electronic devices incorporating stable phthalocyanine Langmuir-Blodgett films", Thin Solid Films, 132, 113.

Saedi A., Ghorbani M., (2005), "Electrodeposition of Ni-Fe-Co alloy nanowire in modified AAO template", Materials Chemistry and Physics, 91, 417–423.

Santos A., Vojkuvka L., Pallare's J., Ferre'-Borrull J., Marsal L. F., (2009), "Cobalt and Nickel Nanopillars on Aluminium Substrates by Direct Current Electrodeposition Process", Nanoscale Research Letters, 4, 1021–1028.

Saydan N., Durmuş M., Dizge M. G., Yaman H., Gürek A. G., Antunes E., Tebello N., Ahsen V., (2009), "Water soluble phthalocyanines mediated photodynamic effect on mesothelioma cells", *Journal of Porphyrins Phthalocyanines*, 13, 681–690.

Sehlotho N., Durmuş M., Ahsen V., Nyokong T., (2008), "The synthesis and electrochemical behaviour of water soluble manganese phthalocyanines: anion radical versus Mn(I) species", *Inorganic Chemistry Communications*, 11, 479-483.

Sharma G., Pishko M. V., Grimes C. A., (2007), "Fabrication of metallic nanowire arrays by electrodeposition into nanoporous alumina membranes: effect of barrier layer", *Journal of Material Science*, 42, 4738–47.

Snow A. W., Griffith J. R., (1984), "Syntheses and characterization of heteroatom-bridged metal-free phthalocyanine network polymers and model compounds", *Macromolecule*, 17, 1614-24.

Su S., Li C., Zhang F., Yokoyama M., (2008), "Characterization of anodic aluminium oxide pores fabricated on aluminium templates", *Superlattices and Microstructures*, 44, 514.

Sulka G. D., Parkola K., Krzysztof G., (2006), "Temperature influence on well-ordered nanopore structures grown by anodization of aluminium in sulphuric acid", *Thin Solid Films*, 515, 338.

Sulka G. D., Wojciech J., (2009), "Structural features of self-organized nanopore arrays formed by anodization of aluminum in oxalic acid at relatively high temperatures", *Electrochimica Acta*, 54, 3683.

Sulka G. D., Brzozka A., Zaraska L., Jaskula M., (2010), "Through-hole membranes of nanoporous alumina formed by anodizing in oxalic acid and their applications in fabrication of nanowire arrays", *Electrochimica Acta*, 55, 4368–4376.

Takami S., Shirai Y., Chikyow Y., Wakayama Y., (2009), "Phthalocyanine molecular nanowires that were prepared using porous alumina as a template. Development in the sample preparation procedure to evaluate electronic properties", *Thin Solid Films*, 518, 692–694.

Taşaltın N., (2009), "Palladyum, Niobyum, Tantalyum Nanotellerin Üretilmesi ve Hidrojen Gazını Algılama Özelliklerinin İncelenmesi", *Doktora Tezi, Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü*.

Thompson J. A., Murata K., Miller D. C., Stanton J. L., Broderick W. E., Hoffman B. M., (1993), "Synthesis of high-purity phthalocyanines (Pc): high intrinsic conductivities in the molecular conductors H<sub>2</sub>(Pc)I and Ni(Pc)I", *Inorganic Chemistry*, 32, 3546-3553.

Turek P., Petit P., Simon J., Even R., Boudjema B., Gillaud G., Maitrot M., (1987), "A new series of molecular semiconductors: phthalocyanine", *Journal of the American Chemical Society*, 109, 5119.

Wang C. C., Shen Q., Tang S., Wu Q., Bao H., Yang C., Qun X., (2008), "Ferroelectric polymer nanotubes with large dielectric constants for potential all-

organic electronic devices”, *Macromolecular Rapid Communications*, 29, 9, 724-728.

Wang Q., Sun X., Luo S., Sun L., Wu X., Cao M., Hu C., (2007), “Controllable Synthesis of PbO Nano/Microstructures Using a Porous Alumina Template”, *Crystal Growth & Design*, 7, 12, 2665–2669.

Wöhrle D., Eskes M., Shigehara K., Yamada A., (1993), “A simple synthesis of 4,5-disubstituted 1,2-dicyanobenzenes and 2,3,9,10,16,17,23,24-octasubstituted phthalocyanines”, *Synthesis*, 194-196.

Wu Y., Cui J., Wang Y., Xu G., Zhang X., (2011), “Effects of pretreatment and the first anodization time on morphology of anodic aluminium oxide templates”, *Advanced Materials Research*, 181-182, 707-711.

Young J. G., Onyebuagu W., (1990), “Synthesis and characterization of di-disubstituted phthalocyanines”, *Journal of Organic Chem.*, 55, 2155-2159.

## ÖZGEÇMİŞ

1983 yılında doğan Pembe ÖZER ERDOĞAN, ilk, orta ve lise eğitimini Kırşehir’de tamamlamıştır. 2008 yılında Boğaziçi Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü’nden mezun olmuştur. 2010 yılında Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü Fen Fakültesi Kimya Bölümü Anorganik Kimya Anabilim Dalında yüksek lisans öğrenimine başlamıştır. 2009 yılından bu yana TÜBİTAK Marmara Araştırma Merkezi’nde Araştırmacı olarak çalışmaktadır.