



İSKENDERUN TEKNİK

**ÜNİVERSİTESİ
ENERJİ ENSTİTÜSÜ**

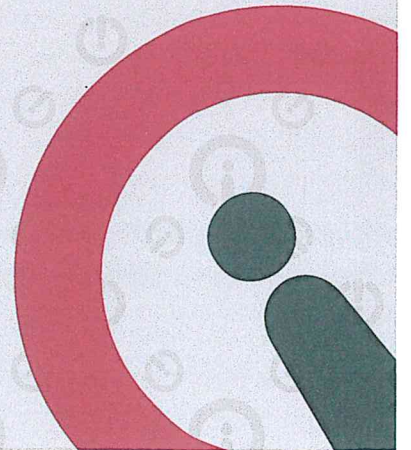
**YÜKSEK
LİSANS
TEZİ**

**ELEKTROKİMYASAL VE ELEKTROKROMİK
ÖZELLİKLERİN İYİLEŞTİRİLMESİ AMACIYLA
KARBAZOL İÇEREN MONOMER İLE
3,4 ETİLENDİOKSİTİYOFEN (EDOT)
MONOMERİNİN ELEKTROKİMYASAL
KOPOLİMERİZASYONU**

İŞİL KALAY

**ENERJİ SİSTEMLERİ MÜHENDİSLİĞİ
ANABİLİM DALI**

EYLÜL 2020





**ELEKTROKİMYASAL VE ELEKTROKROMİK ÖZELLİKLERİN
İYİLEŞTİRİLMESİ AMACIYLA KARBAZOL İÇEREN MONOMER İLE
3,4 ETİLENDİOKSİTİYOFEN (EDOT) MONOMERİNİN
ELEKTROKİMYASAL KOPOLİMERİZASYONU**

İşıl KALAY

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
ENERJİ ENSTİTÜSÜ ANABİLİM DALI**

**İSKENDERUN TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
ENERJİ ENSTİTÜSÜ**

EYLÜL 2020

ETİK BEYAN

İskenderun Teknik Üniversitesi Enerji Enstitüsü Tez Yazım Kurallarına uygun olarak hazırladığım bu tez çalışmada;

- Tez üzerinde Yükseköğretim Kurulu tarafından hiçbir değişiklik yapılamayacağı için tezin bilgisayar ekranında görüntülendiğinde asıl nüsha ile aynı olması sorumluluğunun tarafıma ait olduğunu,
- Tez içinde sunduğum verileri, bilgileri ve dokümanları akademik ve etik kurallar çerçevesinde elde ettiğimi,
- Tüm bilgi, belge, değerlendirme ve sonuçları bilimsel etik ve ahlak kurallarına uygun olarak sunduğumu,
- Tez çalışmada yararlandığım eserlerin tümüne uygun atıfta bulunarak kaynak gösterdiğimi,
- Kullanılan verilerde herhangi bir değişiklik yapmadığımı,
- Bu tezde sunduğum çalışmanın özgün olduğunu,

bildirir, aksi bir durumda aleyhime doğabilecek tüm hak kayıplarını kabullendiğimi beyan ederim.

İmza

Işıl KALAY

05.../10.../2020



ELEKTROKİMYASAL VE ELEKTROKROMİK ÖZELLİKLERİN İYİLEŞTİRİLMESİ
AMACIYLA KARBAZOL İÇEREN MONOMER İLE 3,4 ETİLENDİOKSİTİYOFEN
(EDOT) MONOMERİNİN ELEKTROKİMYASAL KOPOLİMERİZASYONU
(Yüksek Lisans Tezi)

Işıl KALAY

İSKENDERUN TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
ENERJİ ENSTİTÜSÜ

Eylül 2020

ÖZET

Bu çalışmada, iki yeni elektrokromik kopolimer (M1-co-3E ve M1-co-5E) elektrokimyasal yöntemlerle sentezlenmiştir ve karakterize edilmiştir. Sentezde kullanılan komonomerler 3,4 etilendioksitiyofen (EDOT) ve monomer içeren karbazol 9-(2-(4 (Fenildiyazen-il) fenoksi) etil) -3,6-di (tiyofen-2-il) -9H-karbazol (M1)'dür. Karbazol içeren monomer (M1) ve EDOT iki farklı komonomer 1:3 ve 1:5 oranında kullanılarak artan EDOT miktarının elektrokimyasal, spektroeletrokimyasal ve elektrokromik özellikler üzerindeki etkisi araştırılmıştır. Elektrokimyasal olarak elde edilen kopolimerlerin elektrokimyasal ve spektroeletrokimyasal karakteristikleri, dönüşümlü voltametri (CV) ve UV-Vis-NIR spektrofotometresi ile gerçekleştirilmiştir. Her iki kopolimerde p tipi katkılama yapar, yükseltgenme potansiyelleri M1-co-3E için 0.23 V / 0.93 V ve M1-co-5E için 0.30 V / 0.98 V olarak belirlenmiştir. Yükseltgenme potansiyelleri arasındaki bu fark, kopolimer zincirlerindeki elektron yoğunluğundan kaynaklanmaktadır. Optik bant aralığı değerleri, M1-co-3E ve M1-co-5E için nötr durum absorpsiyonlarından sırasıyla 1.21 eV ve 1.18 eV olarak hesaplanmıştır. Kopolimer omurgasındaki daha yüksek EDOT miktarı nedeniyle, M1-co-5E için bant aralığı M1-co-3E'den daha düşüktür. Hem M1-co-3E hem de M1-co-5E nötr ve oksitlenmiş durumlarda farklı renkler sergilemektedir çünkü bu kopolimerler multikromik özelliklere sahiptir. Her iki kopolimer de nötr durumlarda mor renk sergilerken, uygulanan potansiyel ile renkler, mavi renklere dönüşmüştür. Optik geçirgenlik değerleri M1-co-3E için %31 (555 nm'de), %55 (1050 nm'de) ve %38 (1240 nm'de), M1-co-5E için %34 (565 nm'de), %25 (975 nm'de) ve %45 (1170 nm'de) olarak hesaplanmıştır. Elektrokromik anahtarlama çalışmaları sonucunda, yükseltgenme için anahtarlama süreleri M1-co-3E için 2.5 sn, 1.7 sn, 1.9 sn ve M1-co-5E için 1.9 sn, 1.8 sn, 2.7 sn olarak hesaplanmıştır. Kopolimere EDOT eklenmesinin elektrokimyasal, optik, elektrokromik ve kinetik özellikleri iyileştirdiği tüm bu sonuçlar ile birlikte gözlemlenmiştir. Ayrıca kopolimerler homopolimerlere göre daha düşük bant boşluğuna sahiptirler ve görünür bölgede kırmızı kayma ile daha geniş dalga boyu aralığında absorpsiyon yaparlar.

Anahtar Kelimeler : Elektrokimyasal özellikler, Elektrokromizm, Kopolimer, Elektrokimyasal Kopolimerizasyon, Karbazol, EDOT.
Sayfa Adedi : 90
Danışman : Dr. Öğr. Üyesi Şerife ÖZDEMİR HACIOĞLU

ELECTROCHEMICAL COPOLYMERIZATION OF 3,4 ETHYLENEDIOXYTHIOPHEN
(EDOT) MONOMER WITH CARBAZOL CONTAINING MONOMER FOR
IMPROVEMENT OF ELECTROCHEMICAL AND ELECTROCHROMIC
PROPERTIES

(M. Sc. Thesis)

Işıl KALAY

ISKENDERUN TECHNICAL UNIVERSITY
ENGINEERING AND SCIENCE INSTITUTE

September 2020

ABSTRACT

In this study, two new electrochromic copolymers (M1-co-3E and M1-co-5E) were synthesized and characterized by electrochemical methods. Comonomers used in the synthesis are 3,4 ethylenedioxythiophene (EDOT) and carbazole containing monomer; 9- (2- (4 (Phenyldiazene-yl) phenoxy) ethyl) -3,6-di (thiophene-2-yl) -9H-carbazole (M1). The effect of increased EDOT amount on electrochemical, spectroelectrochemical and electrochromic properties was investigated by using carbazole containing monomer (M1) and EDOT two different comonomers 1: 3 and 1: 5 ratio. Electrochemical and spectroelectrochemical characteristics of electrochemically obtained copolymers were performed by cyclic voltammetry (CV) and UV-Vis-NIR spectrophotometry. Both copolymers have p-type doping, their oxidation potential is 0.23 V / 0.93 V for M1-co-3E and 0.30 V / 0.98 V for M1-co-5E. This difference between oxidation potential is due to the electron density in the copolymer chains. Optical band gap values were calculated as 1.21 eV and 1.18 eV from neutral state absorptions for M1-co-3E and M1-co-5E, respectively. Due to the higher EDOT amount in the copolymer backbone, the band gap for M1-co-5E is lower than M1-co-3E. Both M1-co-3E and M1-co-5E show different colors in neutral and oxidized conditions because these copolymers have multichromic properties. While both copolymers exhibit purple in neutral situations, the colors with the applied potential have turned blue. Optical contrast values are 31% (at 555 nm), 55% (at 1050 nm) and 38% (at 1240 nm) for M1-co-3E; as 34% (at 565 nm), 25% (at 975 nm) and 45% (at 1170 nm) for M1-co-5E. As a result of electrochromic switching studies, switching times for oxidation were calculated as 2.5 s, 1.7 s, 1.9 s for M1-co-3E and 1.9 s, 1.8 s, 2.7 s for M1-co-5E. It has been observed together with all these results that the addition of EDOT to the copolymer improves the electrochemical, optical, electrochromic and kinetic properties. Also, copolymers have lower band gap than homopolymers and absorb in the wider wavelength range with red shift in the visible region.

Key Words : Electrochemical Properties, Electrochromism, Copolymer, Electrochemical Copolymerization, Carbazol, EDOT.

Page Number : 90

Supervisor : Dr. Öğr. Üyesi Şerife ÖZDEMİR HACIOĞLU

TEŞEKKÜR

Tez çalışmamın her aşamasında ilgisini eksik etmeyen, önerileri ile beni yönlendiren ve bilimsel bakış açısı kazanmam konusunda üzerimde büyük emeği bulunan tez danışman hocam Dr.Öğr. Üyesi Şerife ÖZDEMİR HACIOĞLU'na çok teşekkür ederim. Ayrıca yüksek lisans eğitimim boyunca büyük bilgi birikimi ve engin tecrübelerinden istifade ettiğim öğretim üyeleri Prof. Dr. Levent Toppare, Dr. Öğr. Üyesi Deniz Yiğit ve Prof Dr. Mustafa Güllü'ye teşekkür ederim.

Bu süreçte yanımda olan beni her zaman destekleyen her anlamda daha başarılı olmam için sürekli çaba gösteren ve beni yönlendiren canım hayat arkadaşım eşim HÜSEYİN KALAY'a, ABC DETERJAN'da aynı birimde beraber çalıştığım Arge Müdürü Taşkın BAYRAKTAR'a doğru yönlendirmeleri ve takibi için çok teşekkür ederim.

Yüksek Lisans eğitimim boyunca her türlü bilgi ve deneyimleriyle bizlere rehber olan Enerji Enstitüsü müdürü değerli hocam Doç. Dr. Süha Orçun MERT ve bölüm başkanı vekili Dr. Öğr. Üyesi Nuray KÜP AYLIKÇI olmak üzere İskenderun Teknik Üniversitesi Enerji Enstitüsündeki tüm değerli hocalarıma ve arkadaşlarıma çok teşekkür ederim.

Işıl KALAY

İÇİNDEKİLER

ÖZET	iv
ABSTRACT.....	v
TEŞEKKÜR.....	vi
İÇİNDEKİLER	vii
ÇİZELGELERİN LİSTESİ.....	xi
ŞEKİLLERİN LİSTESİ	xii
SİMGELER VE KISALTMALAR.....	xiv
1.GİRİŞ	1
2.GENEL BİLGİLER	6
2.1. Polimer Nedir?	6
2.2. Polimerleşme Prosesleri.....	7
2.3. Kopolimerisasyon	9
2.4. Konjuge Polimerler	11
2.5. İletken Polimerler.....	12
2.6. İletkenlik Mekanizması.....	13
2.6.1. Katkılama (dopingleme) olayı	13
2.6.2. Yük taşıyıcılar	13
2.6.3. Polaron ve bipolaron oluşumları	14

2.7. İletken Polimerlerin Kullanım Alanları	15
2.8. İletken Polimerlerin Sentez Yöntemleri.....	16
2.8.1. Kimyasal yöntemler ile iletken polimer sentezi.....	16
2.8.2. Elektrokimyasal yöntemler ile iletken polimer sentezi.....	19
2.8.3. Fotokimyasal polimerizasyon	20
2.9. İletken Polimerlerde Alıcı Verici Teorisi.....	21
2.10. İletkenlik Bant Teorisi	22
2.11. İletken Polimerlerde HOMO-LUMO Enerji Seviyeleri	23
2.12. Kromizm	25
2.12.1. Elektrokromizm	25
2.12.2. Organik elektrokromik malzemeler	32
2.13. Elektrokromik Cihazların Yapısı	33
2.14. Bazı Özel İletken Polimerler.....	35
2.14.1. Karbazol türevli polimerler.....	35
2.14.2. EDOT türevli polimerler.....	36
2.15. Polimerlerin Modifikasyonu	38
2.16. Kopolimerler ile Polimerlerin Elektrokimyasal, Spektroelektrokimyasal, Kinetik ve Optik Özelliklerin İyileştirilmesi	39
3.MATERYAL VE YÖNTEM.....	41

3.1. Kullanılan Malzemeler.....	41
3.2. Monomerlerin Sentez Yöntemleri.....	41
3.2.1. 9- (2- (4- (Fenildiazenil) fenoksi) etil) -3,6-di (tiyofen-2-il) -9H-karbazol (M1) sentezi	41
3.2.2. EDOT ve M1'in elektrokimyasal kopolimerizasyonu	42
3.3. Analiz Yöntemleri.....	44
3.3.1. Dönüşümlü voltametri	44
3.3.2. Fourier dönüşümlü kızılötesi (FTIR) spektroskopisi	46
3.3.3. NMR	47
3.3.4. Taramalı elektron mikroskobu(SEM)	48
3.3.5. UV- Vis spektrofotometresi	49
3.4. Yapılan Çalışmalar.....	50
3.4.1. Elektrokimyasal çalışmalar	50
3.4.2. Spektroelektrokimyasal çalışmalar	51
3.4.3. Kolorimetrik çalışmalar	51
3.4.4. Kinetik çalışmalar	52
4.ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA	53
4.1. Elektrokimyasal Çalışmalar	53
4.2. Spektroelektrokimyasal Çalışmalar	61

4.3. Kolorimetrik Çalışmalar	63
4.4. Optik Geçirgenlik ve Tepki Zamanı Çalışmaları.....	65
4.5. Kopolimerlerin Homopolimer (P1) ile Elektrokimyasal, Spektroelektrokimyasal ve Kinetik Özelliklerinin Karşılaştırılması	67
5.SONUÇ VE ÖNERİLER.....	70
KAYNAKLAR	73
EKLER.....	86
ÖZGEÇMİŞ	88
DİZİN.....	90

ÇİZELGELERİN LİSTESİ

Çizelge	Sayfa
Çizelge 4.1. M1-co-3E ve M1-co-5E için elektrokimyasal çalışmaların özeti.....	59
Çizelge 4.2. M1-co-3E ve M1-co-5E'nin spektroeletrokimyasal çalışmalarının özeti	63
Çizelge 4.3. M1-co-3E ve M1-co-5E için yapılan renk ölçümü çalışmaları	64
Çizelge 4.4. M1-co-3E ve M1-co-5E için yapılan optik geçirgenlik ve tepki zamanı çalışmalarının özeti.....	67
Çizelge 4.5. Kopolimerlerin P1 ile elektrokimyasal, spektroeletrokimyasal ve kinetik özelliklerinin karşılaştırılması	68

ŞEKİLLERİN LİSTESİ

Şekil	Sayfa
Şekil 2.1. Polimerleşme tepkimeleri: (a)elektropolimerizasyon; (b)zincir tepkimeleri; (c) basamaklı polimerleşme	9
Şekil 2.2. Kopolimer çeşitleri	10
Şekil 2.3. Polaron ve bipolaron yapılarının şematik gösterimi	14
Şekil 2.4. Suziki ve Stille bağlanma reaksiyon şeması	17
Şekil 2.5. Stille birleşme reaksiyonu şematik gösterimi	17
Şekil 2.6.Suziki bağlanma reaksiyonunun şematik gösterimi	19
Şekil 2.7. Alıcı verici çiftinde moleküler arası uzaklık	21
Şekil 2.8. İletken, yalıtkan ve yarı iletkenler için bant diagramı	23
Şekil 2.9. HOMO- LUMO enerji seviyelerinin şematik gösterimi.....	24
Şekil 2.10. İletken, yarı iletken ve yalıtkanlar için enerji bantları	25
Şekil 2.11. Elektrokromik malzemelerin kullanım alanları	26
Şekil 2.12. Poli(tiyofen) (PTh), poli(piyrol) (PPy) ve poli(anilin) (PANI) türevlerinin şematik gösterimi.....	28
Şekil 2.13. Kopolimerler için optik geçirgenlik ve tepki zamanı grafiği.....	30
Şekil 2.14. Elektrokromik cihazın katmanları	34
Şekil 2.15. Elektrokromik cihazların uygulama alanları	35
Şekil 2.16. Karbazol bileşiği	35
Şekil 2.17. EDOT ve PEDOT bileşiklerinin şematik gösterimi	37
Şekil 3.1. Monomerlerin ve elektrokimyasal olarak sentezlenmiş kopolimerlerin yapıları.....	43
Şekil 3.2. SEM görüntülerinin yüzey özellikleri (1000 ve 4000 büyütme ile) (a) M1-co-3E ve (b) M1-co-5E	44
Şekil 3.3. Dönüşümlü voltametri ve doğrusal taramalı tekniklerinde potansiyel taramasının zaman ile değişimi	45
Şekil 3.4. Tipik bir UV-Vis spektrofotometresi.....	50

Şekil 3.5. CIE koordinatları L, a, b değerleri.....	52
Şekil 4.1. 0.1 M NaClO ₄ -LiClO ₄ / ACN çözeltisi kullanılarak meydana gelen elektropolimerizasyon sırasındaki M1'in dönüşümlü voltammogramı	54
Şekil 4.2. 0.1 M NaClO ₄ -LiClO ₄ /ACN çözeltisi kullanılarak meydana gelen elektropolimerizasyon sırasında EDOT'un dönüşümlü voltammogramı.....	55
Şekil 4.3. 0.1 M NaClO ₄ -LiClO ₄ / ACN çözeltisinde P1'in tek tarama dönüşümlü voltammogramı	55
Şekil 4.4. 0.1 M NaClO ₄ -LiClO ₄ /ACN çözeltisinde PEDOT' un tek tarama dönüşümlü voltammogramı	56
Şekil 4.5. 0.1 M NaClO ₄ -LiClO ₄ / ACN / DCM (95:5, v / v) çözeltisi kullanılarak yapılan elektro polimerizasyonlar sırasında M1-co-3E'nin dönüşümlü voltammogramı	56
Şekil 4.6. Monomer içermeyen bir ortamda kopolimer M1-co-3E için tek tarama dönüşümlü voltammogramı	57
Şekil 4.7. 0.1 M NaClO ₄ - LiClO ₄ / ACN / DCM (95:5, v / v) çözeltisi kullanılarak yapılan elektro polimerizasyonlar sırasında M1-co-5E'nin dönüşümlü voltammogramı	58
Şekil 4.8. Monomer içermeyen bir ortamda kopolimer M1-co-5E için tek tarama dönüşümlü voltammogramı	58
Şekil 4.9. M1-co-3E için akım yoğunluğu - tarama hızı grafiği.....	60
Şekil 4.10. M1-co-5E için akım yoğunluğu - tarama hızı grafiği.....	60
Şekil 4.11. 0.1 M NaClO ₄ -LiClO ₄ /ACN çözeltisinde M1-co-3E'nin spektroeletrokimyasal çalışmaları ve -0.5 V-1.3 V arasında kademeli oksidasyonda elde edilen renkleri	62
Şekil 4.12. 0.1 M NaClO ₄ -LiClO ₄ /ACN çözeltisinde M1-co-5E'nin spektroeletrokimyasal çalışmaları ve -0.5 V - 1.3 V arasında kademeli oksidasyonda elde edilen renkleri	62
Şekil 4.13. 555 nm, 1050 nm ve 1240 nm'de M1-co-3E için optik geçirgenlik zaman grafikleri.....	65
Şekil 4.14. 565 nm, 975 nm ve 1170 nm'de M1-co-5E için optik geçirgenlik zaman grafikleri	66

SİMGELER VE KISALTMALAR

Bu çalışmada kullanılmış simgeler ve kısaltmalar, açıklamaları ile birlikte aşağıda sunulmuştur.

Simgeler	Açıklamalar
E_g	Elektrokimyasal bant boşluğu
T	Sıcaklık
η	Renk verimliliği
eV	Elektron volt
PTh	Poli(tiyofen)
PPy	Poli(pirrol)
PANI	Poli(anilin)
H	Hidrojen
$\Delta \% T$	% Geçirgenlik değişimi
ΔOD	Renklendirme verimliliği
T_1 ve T_2	Oksitlenmiş ve indirgenmiş geçirgenlik değerleri
Pt	Platin
mV/sn	Milivolt/saniye
Ag	Gümüş
h	Plank sabiti
I	Akım
V	Gerilim
CHCl ₃	Kloroform
CdCl ₃	Döterokloroform
ACN	Asetonitril
PSS	Poli(stiren sülfonat)
$E_{P-yük}$	Yükseltgenme pikinin potansiyel değeri
E_{P-ind}	İndirgenme pikinin potansiyel değeri
$E_{P-yük}^{teğet}$	Teğet yükseltgenme pikinin potansiyel değeri
Λ	İndirgenme pikinin potansiyel değeri
Λ_{maks}	Maksimum absorbansın olduğu dalgaboyu
$\Lambda_{maks}^{teğet}$	Teğet dalga boyu

$E_g^{opt.}$	Optimum bant boşluğu
COP	Kopolimer
nm	Nanometre
PVC	Poli(vinil klorür)
C	Karbon
O	Oksijen
N	Azot
R	Hidrojen, alkil grupları
Sn	Kalay
OH ⁻	Hidroksit
Br	Brom
B	Bor
R ₁	Aril, alkenil ve alkilgrupları
R ₂	Alken, alkil, alil ve aril grupları
THF	Tetrahidrofur
DCM	Diklorometan
DMF	Dimetilformamit
ETOH	Etanol
K	Kelvin
ΔE	Enerji farkı
E	Enerji
WO ₃	Tungstentrioksit
V	Vanadyum
Mo	Molibden
Nb	Niyobyum
Ti	Titanyum
Ni	Nikel
Co	Kobalt
Ir	İridyum
NaClO ₄	Sodyum Perklorat
LiClO ₄	Lityum Perklorat
q	Elektronik yük
S	Elektrot yüzeyi

$C_{12}H_9N$	Karbazol
PVK	Poli (vinil karbazol)
M_1	Monomer
PEG	Polietilen Glikol
Ag	Gümüş
mV	Milivolt

Kısaltmalar

Açıklamalar

CE	Renk verimliliği
CIE	Uluslararası renklendirme komisyonu
C-NMR	Karbon nükleer magnetik rezonans
CP	İletken polimer
CV	Dönüşümlü voltametre
EDOT	3,4-etilendioksitiyofen
FTIR	Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi
H-NMR	Hidrojen- nükleer manyetik rezonans
HOMO	En yüksek enerjili dolu orbital
ITO	İndiyum Kalay Oksit
LED	Işık yayan diyot
LUMO	En düşük enerjili boş orbital
MS	Kütle spektroskopisi
NMR	Nükleer manyetik rezonans
PEDOT	Poli (3,4-etilendioksitiyofen)
RE	Referans elektrot
SEM	Taramalı elektron mikroskobu
SHE	Standart hidrojen elektrodu
UV-VIS	Ultraviyole-görünür spektroskopisi
WE	Çalışma elektrodu

1.GİRİŞ

Problem Durumu/ Konunun Tanımı

İki ya da daha fazla monomerin bir araya gelerek bazı tepkimeler sonucunda oluşturduğu yeni karmaşık ve uzun zincirli yapıya kopolimer adı verir. Kopolimerizasyon sırasında bileşiklerin kimyasal ve fiziksel özellikleri değişir yeni yapı oluşur ve oluşan bu yeni yapı birçok farklı alanda kullanılarak farklı ürün oluşturmak için katkı sağlarlar. Kopolimerizasyon yöntemi ile iyileştirilmiş elektrokimyasal ve elektrokromik özelliklere sahip malzemeler sentezlemek mümkündür. Dünya çapında kopolimerizasyon çalışmaları hızla devam etmektedir. Çalışmalar dünya geneline yayıldığı için çok geniş kullanım alanı bulmuş ve gün geçtikçe daha farklı üretim teknikleriyle bu kullanım alanı içerisinde çeşitlilik artmaktadır.

Kaya ve arkadaşları karbazol içeren yeni kopolimer sentezi ve bunların elektrokromik özellikleri ile ilgili bir çalışma yapmışlardır. Bu çalışmada aromatik fonksiyonel grup içeren karbazol monomerlerinin sentezi ve elektrokromik özelliklere olan etkisi incelenmiştir. Ayrıca sentezlenen pirol indiyum üzerine kaplanmıştır. Bu çalışmada spektroeletrokimyasal ve elektrokromik özellikler incelenmiştir. Bu çalışmadaki kopolimerlerin tepki zamanı süresi maksimum geçirgenlik noktasındaki geçirgenlik yüzdesi olarak hesaplanmıştır. Yapılan bu çalışmalar sırasında Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi (FTIR) ve X-ışını fotoelektron spektroskopisi kullanılmıştır [1]. Literatürdeki bir diğer çalışma ise 3,4-etilendioksitiyofen (EDOT) ve karbazol içeren yeni bir kopolimer sentezi ve elektro optik özellikleri ile ilgilidir. Bu çalışmada Akbayrak ve arkadaşları EDOT'u elektrokimyasal yöntemler ile sentezlemişlerdir. Çalışma sırasında farklı monomerler kullanılmıştır, bu farklı monomerler farklı oranlarda reaksiyonlara girmişlerdir. Sentezlenen kopolimerlerin elektrokimyasal ve elektro optik özellikleri incelenmiştir. Monomerlerin besleme oranları 9:1, 4:1, 1:1 olarak hazırlanmıştır. Oluşan renk değişimi incelenmiştir, mavi kopolimerlerin gri renk sergiledikleri gözlemlenmiştir [2]. Bir grup araştırmacı ise yeni organik kopolimerlerin sentezini ve karakterizasyonunu incelemiştir. Yapılan çalışmanın amacı poli-(3,4-etilendioksitiyofen) (PEDOT) ve poli (vinil karbazol) (PVK) özelliklerini içeren yeni kopolimerler sentezlemek ve sentezlenen bu kopolimerlerin özelliklerini incelemektir. Yapılan sentezlerle kopolimerin kimyasal

yapı ve özellikleri belirlenmiştir. Bilinmeyen özelliklerini tahmin etmek için ise bazı kimyasal hesaplamalar yapılmıştır ve deney sonuçları karşılaştırılmıştır [3]. Alfrey ve arkadaşları ise yaptıkları çalışmada kopolimerleşme mekanizmalarını anlatmışlardır. A ve B monomerlerinin katalitik polimerleşmesi incelenmiştir. Temel işlemlerdeki hız sabitini ve katalitik yöntemlerle elde edilen polimerlerin molekül ağırlıklarını ele almışlardır. Kopolimerin birleşme oranını ifade eden denklemleri bulmuşlardır. Bu denkleme göre oran hız sabitine ve monomerlerin derişimine bağlıdır [4]. Ocampo ve arkadaşları 2007 yılında yaptıkları bir çalışmalarında N-metilpirol ve EDTA'dan elde edilen kopolimerin yapısal, fiziksel ve elektronik özelliklerini ele almışlardır. Bu çalışmalarında farklı derişim oranlarını kullanmışlardır ve elde edilen özellikleri kopolimeri oluşturan monomere ait polimerlerin özellikleri ile karşılaştırmışlardır. İncelemelerini FTIR ve kuantum mekanik hesaplamaları ile yapmışlardır. Yapılan işlemler elde edilen kopolimerin mikro yapısının EDOT miktarı ile değiştiğini göstermektedir. Ayrıca elde edilen kopolimer bileşiminin iletkenliğe, stabiliteye ve elektronik yapıya olan etkisi incelenmiştir [5]. Literatürde polimerler için yapılan kopolimerizasyonun polimere ait elektrokimyasal ve elektrokromik özelliklerinin iyileştirildiği birçok çalışma yer almaktadır. Bu çalışmalardan birinde Hacıoğlu ve arkadaşları azobenzen içeren monomer (M1) ile EDOT'un kopolimerizasyonu ile elektrokromik cihaz uygulamaları için gelişmiş elektrokimyasal performanslar anlatılmıştır. Elektrokimyasal yöntemler ile EDOT ve M1 farklı oranlarda kullanılarak kopolimerler sentezlenmiştir. UV-Vis-NIR spektroskopik yöntemleriyle bu kopolimerler karakterize edilmiştir ve elektrokromik cihazlar için uygunluğu test edilmiştir. EDOT'un yüksek oranda kullanılmasıyla elde edilen kopolimerde polimer zincirinin elektron yoğunluğu artmış ve böylece çok daha düşük yükseltgenme potansiyelleri elde edilmiştir. Kopolimerler için elde edilen sonuçlar homopolimer (P1) ile karşılaştırılmıştır. Yapıya eklenen EDOT ile bant boşluğu, en yüksek enerjili dolu orbital (HOMO) ve en düşük enerjili boş orbital (LUMO) enerji seviyeleri, optik geçirgenlik ve tepki zamanı gibi kinetik parametrelerde iyileşmeler belirgin bir şekilde gözlemlenmiştir [6]. Bir diğer çalışmada ise Neo ve arkadaşları diketopirrolopirrol ile farklı alıcı ve verici gruplardan elde edilen kopolimerlerin kimyasal bileşiminin ve film kalınlığının elektrokromik özellikler üzerindeki etkisini incelemiştir. Bu kopolimerler elde edilirken farklı oranlarda alıcı verici gruplar kullanılarak Stille kopolimerizasyon yöntemleri tercih edilmiştir. Yapılan çalışmaların sonucunda polimer zincirinde alıcının miktarı arttırıldığında yükseltgenmenin daha yavaş olduğu, indirgenme için hesaplanan tepki zamanının daha

hızlı olduğu ve redoks stabilitesinin arttığı gözlemlenmiştir. Film kalınlığının elektrokromik özelliklere etkisi incelendiğinde ise artan film kalınlığının optik geçirgenlik değerlerini arttırdığı gözlemlenmiştir. Kopolimerler sentezlenirken kullanılan farklı oranlardaki alıcı ve verici gruplar kopolimerlerin yüzey morfolojisini ve film kalınlığını etkilediği için bu kopolimerlerin kullanıldığı elektrokromik cihazların performansını etkilediği sonucuna varılmıştır [7]. Liu ve arkadaşları yaptıkları çalışmada Polietilen Glikol (PEG) yapılı tiyofenler ve 3,4-etilendioksitiyofen bazlı yeni kopolimerler sentezlemişlerdir ve elektrokimyasal, optik ve elektrokromik özelliklerini incelemişlerdir. Elektrokromik özellikler sadece polimerin elektron transferine bağlı değildir aynı zamanda elektrolitteki anyonik iletim gücüne de bağlıdır. Bunun incelenmesi için PEO içeren iki farklı monomer EDOT ile birleştirilerek kopolimerler sentezlenmiştir. Yapıda bulunan PEO elektrokimyasal aktivitenin geliştirilmesi için önemli bir bileşendir. Ayrıca PEO yüksek kalitede filmin oluşmasını sağlar ve iyon iletkenliği kapasitesini artırarak renklilik verimini artırır, tepki zamanını kısaltır. Sentezlenen film yapılar iyileştirilmiş elektrokimyasal aktivite ve elektrokromik özellikler gösterir. Yapıda bulunan EDOT ise kopolimer içinde elektron transferini artırır ve indirgenme işlemlerinde tepki zamanını kısaltır. Sonuçlar yapıya eklenen PEO'nun elektrokimyasal, optik ve elektrokromik özelliklerin iyileştirdiğini göstermektedir [8].

Bu çalışmalara bağlı olarak meydana gelen uygulamalar literatürde birçok alana önemli katkılar sağlayacaktır. Bu uygulamalar sentezlenen yeni kopolimerin tasarımı, sentezi ve enerji depolama gibi özel konuları içerebilir.

Çalışmanın Amacı

Bu çalışmada elektrokimyasal ve elektrokromik özelliklerin iyileştirilmesi için karbozol içeren monomer ile EDOT monomerinin elektrokimyasal kopolimerizasyon yöntemi ele alınmıştır. Ayrıca bu çalışmada EDOT miktarında bu özelliklere etkisini incelemek için EDOT monomerinin farklı oranlarda kullanıldığı kopolimerler sentezlenmiştir. Sentezlenen bu kopolimerler elektrokimyasal, spektroeletrokimyasal, kolorimetrik ve kinetik çalışmalar ile karakterize edilmiştir. Ayrıca SEM cihazı ile görüntüler detaylı olarak incelenecektir. Bu kopolimerler elektrokromik özellikte olduğu için uygulanan gerilimlere karşı elde edilen renkler kaydedilecek ve uluslararası koordinat sisteminde değerlendirilecektir. Kopolimerler ile elde edilen iyileşmelerin değerlendirilebilmesi için

literatürde yer alan homopolimer (P1)'in sonuçları ile elde edilen sonuçlar karşılaştırılacaktır ve tasarlanan kopolimerin özelliklerine göre farklı enerji çalışmalarında uygulama alanı bulacağı öngörülmektedir.

Çalışmanın Önemi

Yapılan bu çalışmada sentezlenen kopolimerin elektrokimyasal ve elektrokromik özelliklerinin iyileştirildiğini göstermek için EDOT ve karbazol içeren monomer (M1) elektrokimyasal yöntemlerle kopolimer sentezinde kullanılmıştır. EDOT'un farklı oranlarda kullanılmasıyla da EDOT'un miktarının elektrokimyasal ve elektrokromik özelliklere etkisi incelenmek istenmiştir. M1 ve EDOT'un kopolimerizasyonu, iki farklı komonomer besleme oranıyla (1:3 ve 1:5) elektrokimyasal olarak M1-co-3E ve M1-co-5E elde etmek için gerçekleştirilmiştir. Ayrıca sentezlenen bu kopolimerler için karakterizasyon çalışmaları yapılmıştır. Yapılan çalışmalarda kopolimer zincirine EDOT ünitesinin eklenmesinin polimerin elektron yoğunluğunu değiştirerek elektrokimyasal özellikleri önemli ölçüde etkilediği gözlemlenmiştir. Elektrokimyasal, spektroeletrokimyasal, kinetik ve kolorimetrik çalışmaların sonucu kopolimerin yapısındaki EDOT miktarının artışının kopolimerin elektrokimyasal özelliklerini iyileştirdiğini göstermektedir. Ayrıca sentezlenen bu kopolimerlerin elektrokimyasal ve elektrokromik özellikleri literatürde daha önce yer P1 için yapılan çalışmalar ile karşılaştırılmıştır [9]. Elde edilen çalışmaların sonuçları, bu özelliklerin sentezlenen kopolimerler ile iyileştiğini göstermektedir. Kopolimer sentezlenirken yapısındaki EDOT miktarının artması daha iyi sonuçların elde edilmesini sağlamıştır.

Yapılan bu çalışma bize polimerlerin özelliklerinin nasıl iyileştirebileceğini göstermektedir, gelecekte bu alanda yapılacak birçok araştırma ve çalışma içinde öncü olacaktır ve tasarlanan bu kopolimerler sahip olduğu farklı özelliklerden dolayı farklı birçok enerji çalışmalarında uygulama alanı bulacağı öngörülmektedir.

Sınırlılıklar

Çalışmada kullanılan üç farklı elektrot hassas cihazlardır bu nedenle kullanım sırasında gerekli dikkat ve özen gösterilmelidir. Elektrokimyasal polimerizasyonda polimerleşme ITO elektrodu üzerinde olduğu için bu elektrodun bozulması çok kolay olmaktadır buda

elektrodun devamlı kullanılmasına izin vermemektedir. Elektrolit çözeltisinin seçimi diğer önemli faktörler arasındadır. Monomerlerin bu çözelti içerisinde çözünmesi gerekir. Ayrıca seçilen elektrot ve elektrolit çözeltisi çalışma potansiyeli aralığında reaksiyon vermemelidir. Elektrokimyasal polimerleşmede karıştırma polimer zincirinin tamamlanmadan elektrottan uzaklaşmasına sebep olabilir bu nedenle karıştırma işlemi çok dikkatli yapılmalıdır.

Tanımlar

Polimerler iki ya da daha fazla monomerin bir araya gelmesiyle elde edilirler. Aynı tür monomer zincirinden oluşan polimerlere homopolimer, farklı monomerlerden oluşan polimerlere ise kopolimer denir. Polimerler günlük hayatta sıklıkla kullandığımız kimyasal bileşikler arasındadır. Bu çalışmada M1 ve EDOT'un kopolimerizasyonu, iki farklı komonomer besleme oranıyla (1:3 ve 1:5) elektrokimyasal olarak gerçekleştirilmiştir. M1: EDOT=1:3 ve M1: EDOT=1:5 olacak şekilde sırasıyla M1-co-3E ve M1-co-5E sentezlenmiştir.

Kromizm farklı uyarıcılar ile malzemenin renginin geri dönüşümlü olarak değişmesi işlemi olarak adlandırılır. Uyarıcı gruplar arasında pH değişimi, sıcaklık, ışık ve dış uyarıcılar yer almaktadır. Dış uyarıcının potansiyel farkı olduğu durumlardaki kromizm olayına elektrokromizm denir. Bu özelliğe sahip malzemelere ise elektrokromik malzeme denir. Elektrokromizm kelimesi elektro(elektrik) ve kromizm(reng) kelimelerinin birleşmesinden oluşmuştur. Elektrokromizm malzemenin fiziksel ve kimyasal özelliklerinin, malzemeye uygulanan bir potansiyel ile değişmesidir.

2.GENEL BİLGİLER

2.1. Polimer Nedir?

Polimerler günlük hayatta sıklıkla kullandığımız kimyasal bileşikler arasındadır. Mutfaklarda kullanılan teflon tavaların iç yüzeyindeki kimyasal polimerlere verilebilecek en yaygın örneklerden bir tanesidir. Poli (vinil klorür) (PVC) ve naylon diğer örnekler arasında gösterilebilir. Evlerden sanayiye kadar, farklı üretim bölümlerinden laboratuvarlara kadar birçok faaliyetlerde kullanılırlar. Otomotiv, tekstil, makine, kozmetik, yapıştırıcı gibi alanlarda işlemlerin hammaddesini oluştururlar. Polimerlerin bu şekilde çok yaygın bir şekilde kullanılmasının birçok nedeni vardır. Bu nedenler şu şekilde sıralanabilir: polimerler hafiftirler, birçok farklı forma girebilirler ve şekil almaları kolaydır, herhangi kimyasal bir etkileşim ile karşılaşılınca çok yüksek dayanıklılık gösterirler ve darbelere karşı dayanıklıdırlar. Tüm bu nedenlerden dolayı polimerler birçok sektörde yaygın kullanım alanına sahiptir. Polimerlerin yalıtkan olmaları ise diğer önemli özellikler arasındadır, elektriği iletmemeleri farklı sektörlerde rahatlıkla kullanılmasını sağlamıştır [10]. Kimyasal prosesler meydana gelirken maliyet, verimlilik, hız, kalite önemli parametreler arasında yer almaktadır. Bu parametrelerden kalitenin en yüksek, maliyetin ise en az olması istenir çünkü kimyasal işlemlerde maliyet ve ürün kalitesi yapılacak işin mühendislik tarafını destekler. Bu nedenle kullanılan kimyasal bileşiklerin maliyet açısından düşük olması çok büyük bir avantaj haline gelmektedir. Polimerlerinde maliyet açısından uygun olması onların birçok farklı sektörde kullanılmasını sağlamıştır.

Çok sayıda atomik gruplar bir araya gelerek düzenli zincirler oluştururlar. Bu oluşum sırasında kimyasal bağlar kullanılır ve daha ağır bileşikler oluşur. Polimerler monomerlerin bir araya gelmesiyle oluşan kimyasal bileşiklerdir. Polimerler, kaynağına göre sınıflandırma, yapıya göre sınıflandırma, kimyasal bileşimlerine göre sınıflandırma, sentez yöntemine göre sınıflandırma, çözücülere karşı gösterilen davranışa göre sınıflandırma ve fiziksel durumlarına göre sınıflandırma şeklinde 6 ana grupta sınıflandırılır.

Kaynağına göre sınıflandırma yapılırken polimerlerin doğal, sentetik ve yarı sentetik olma gibi özelliklerine bakılır. Yapıya göre sınıflandırma yapılırken bileşiğin kimyasına bakılır, zincir yapısı ve bağlanma şekli gibi özellikleri incelenir. Zincirlerin bağlanma şekli bileşiğin heterozincir polimerler ve homozincir polimerler şeklinde adlandırılmasını sağlar. Organik ve inorganik polimerler polimerlerin kimyası ile alakalıdır. Organik polimerlerin yapısında karbon (C), oksijen (O), hidrojen (H), azot (N) ve halojen gruplar bulunur. İnorganik polimerlerde ana zincirde C atomu bulunmaz, zincir yapısındaki atomu yerine IV ve VI grubu elementleri bulunur. Alümina silikat ve poli (siloksan) inorganik polimerlere örnek gösterilebilir. Polimerler ısıya ve çözücülere karşı farklı davranışlarda bulunabilirler. Bazı polimerler farklı sıcaklık ve basınç değerlerinde yumuşayabilirler, ilerleyen aşamalarda polimer akıcı hale gelir ancak şekli çeşitli formlarda değişkenlik gösterebilir. Bazı polimer formları erimez ve çözünmez, bu polimerlere termoset adı verilir. Bazı polimer grupları camsı yani amorf özellik gösterebilir ayrıca farklı sıcaklıklarda şekil değiştirebilir. Kristal polimerler yapılarındaki fiziksel bağların bağlanma şekline bağlı olarak serttirler. Camsı özellik gösterme, kristal yapı ve sertlik gibi özellikler polimerlerin fiziksel özellikleriyle ilgilidir [11].

2.2. Polimerleşme Prosesleri

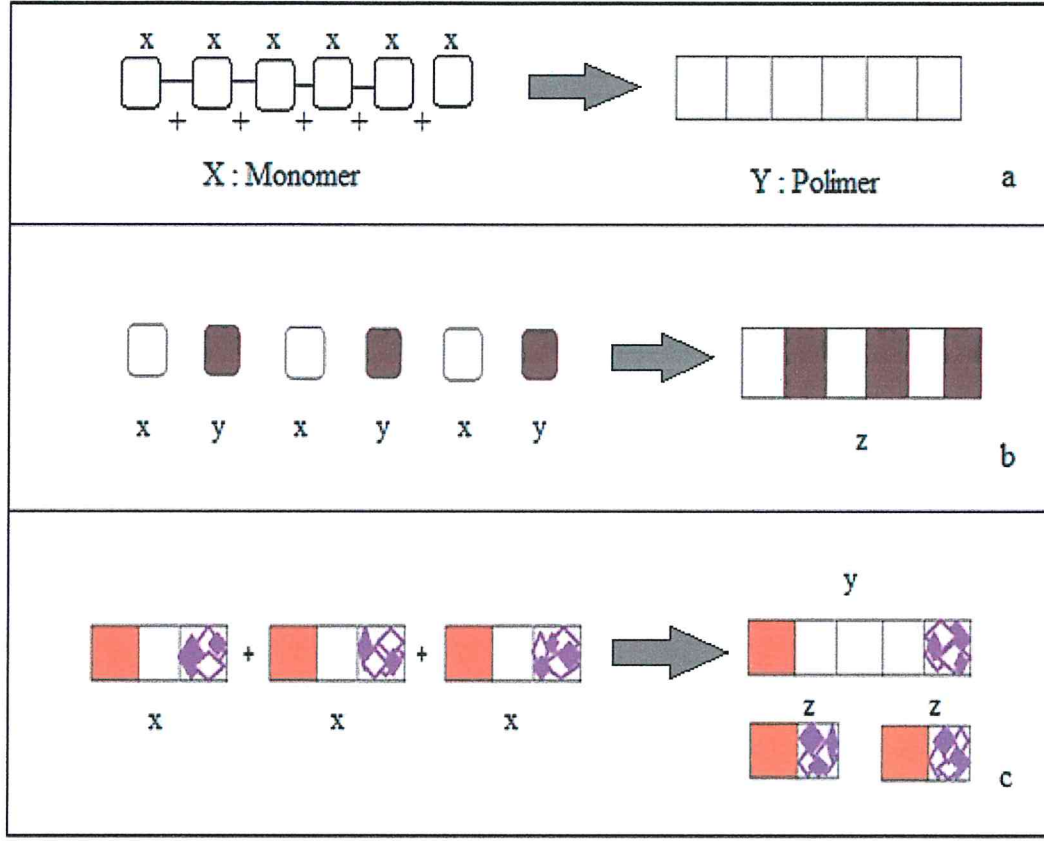
Polimer, moleküllerin bir araya gelmesiyle oluşan molekül zinciridir. Yapıları basit değildir, uzun ve karmaşık yapılarıyla birçok farklı türde molekül ağından meydana gelmişlerdir. Polimerleri oluşturmak için bir araya gelen her bir moleküle monomer denir. Polimerleşme tepkimeleri için verilebilecek en güzel örnek elyafıdır. Elyafın oluşması iki farklı aşamada gerçekleşir. Önce polimerler oluşur ki buna polimerleşme adı verilir. Elyaf ise bu oluşan polimerlerden meydana gelir. Polimer zincirleri meydana gelirken son derece karmaşık ve birbirini tekrar eden yapılar oluşabilir. Bir polimer zincirinde tekrar eden moleküller derecesini belirtir ve buna polimer derecesi adı verilir. Polimerleşme reaksiyonları 3'e ayrılır. Bunlar elektropolimerizasyon, zincir reaksiyonları ve basamaklı polimerleşme reaksiyonlarıdır.

Her bir reaksiyon sonucu farklı kimyasal bileşikler oluşur. Elektropolimerizasyon sonucunda oluşan bileşiklere örnek poli(akrilonitril), poli(vinilklorür), poli(vinilidenklorür), poli(vinilalkol), poli(tetrafloroetilen) verilebilir. Zincir reaksiyonlarına ise poliüretan üretimi örnek verilebilir. Poliüretan dünya genelinde

kullanım yaygınlığı bulunan ve gün geçtikçe farklı sektörlerin ana girdisi olarak kullanılan en önemli kimyasal bileşiklerden bir tanesidir. Poliüretan üretiminde ekzotermik reaksiyonlar meydana gelir. Üretim aşamasında üretim bandı, karıştırıcı, uygun karışım, uygun katalizörler ve çalışma ortamı yer almaktadır. Poliester, poliamid ve poliüretan ise basamaklı polimerleşme tepkimelerine örnek gösterilebilir [12-14].

Elektropolimerizasyonda polimerleri oluşturan monomerlerde yer almayan aktif merkezler oluşturulur ve bu aktif bölgeden monomerlerin birleşmesi ile polimerler elde edilir. Zincir reaksiyonlarında ise var olan molekül bileşiğine tekrar molekül birleşerek yeni bir yapı oluşur. Önce oluşturulan molekül bileşiğinde bir çift bağ vardır. Bu çift bağa başka bir molekül yapısı bağlanarak yeni bir polimerleşme tepkimesi oluşur. Yeni oluşturulan yapıdaki kimyasal bağ yapısı oldukça uzun ve karmaşıktır. Basamaklı polimerleşme reaksiyonlarında ise polimeri oluşturan monomerler birden fazla reaktif gruba sahiptirler ve reaksiyon sonucunda molekül ağırlığı küçük olan bileşik açığa çıkar. Bazı reaksiyon tepkimelerinde yeni oluşan yapının yanında ayrıca yan üründe oluşmaktadır. Birbirinden farklı değişik cins moleküller bir araya gelerek daha büyük bir yapı oluştururlar. Oluşan bu yapı çok basit anlamda polimerleşme olarak adlandırılabilir ancak oluşan bu yapının yanında yan üründe meydana gelmektedir. Örneğin bu tür reaksiyonların oluşumu sonucunda suyun açığa çıkması örnek gösterilebilir. [15]

Şekil 2.1’de polimerleşme tepkimeleri olan elektropolimerizasyon, zincir reaksiyonları ve basamaklı polimerleşme tepkimeleri görsellerle ifade edilmiştir. Her üç reaksiyon sonucunda da yapısı basit olmayan ürünler oluşur.

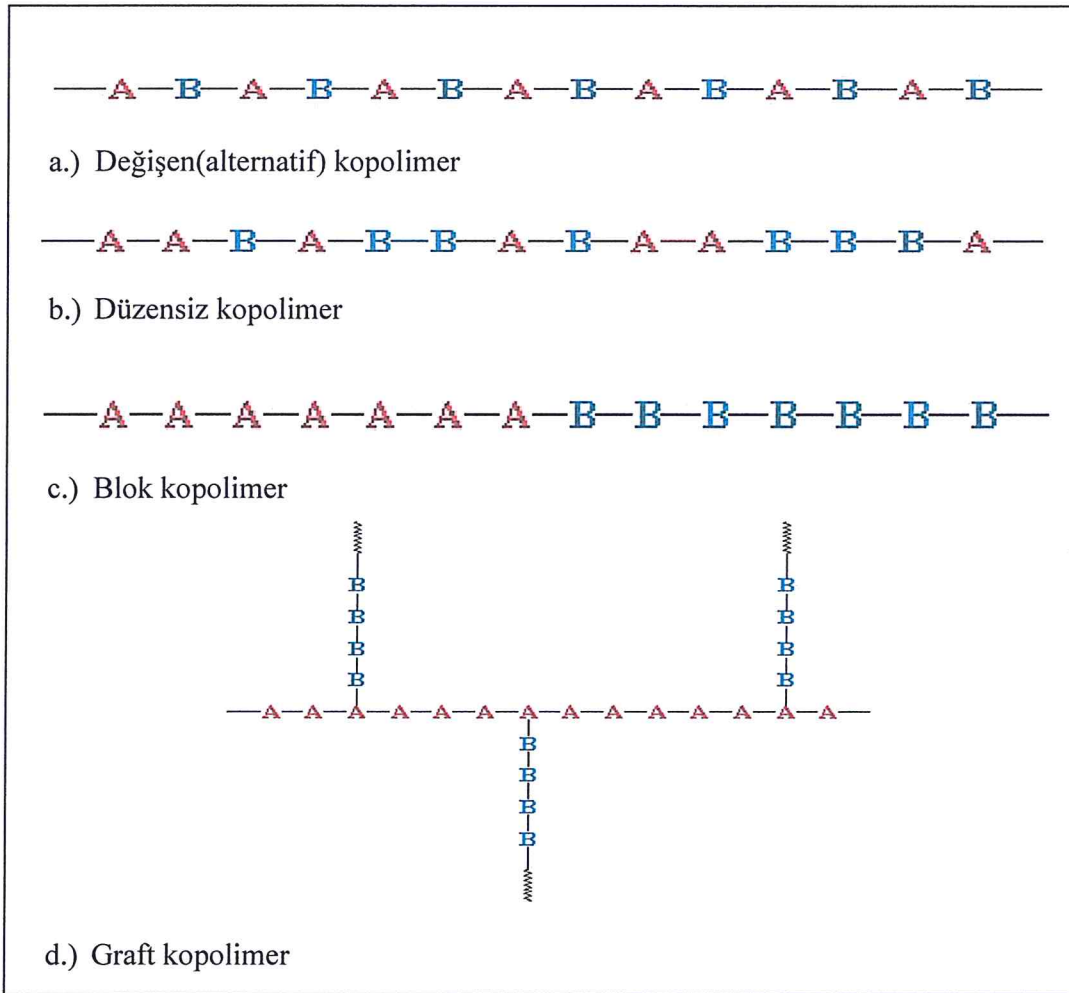


Şekil 2.1. Polimerleşme tepkimeleri: (a) elektropolimerizasyon; (b) zincir reaksiyonları; (c) basamaklı polimerleşme [15]

2.3. Kopolimerisasyon

Kopolimerler, polimerlerin elektrokimyasal, optik, spektroeletrokimyasal ve kinetik özelliklerinin iyileştirilmesi için sıklıkla kullanılırlar. Bu polimerler iki veya daha fazla monomerin bir araya gelmesiyle oluşmaktadır. Oluşan polimerlere kompleks polimerler de denir [16]. Kopolimerleri oluşturan monomerlerin farklı şekillerde bağlanmasıyla farklı kopolimer çeşitleri oluşmaktadır. Kopolimerlerin alternatif, düzensiz, blok ve graft kopolimer olmak üzere 4 farklı çeşidi bulunmaktadır. 2 farklı monomerin ardışık şekilde sıralanmasıyla alternatif kopolimerler oluşur. Belli bir düzen içerisinde dağılım gösteren monomerler bazen düzensiz bir dağılım göstererek bir araya gelir ve kopolimer oluştururlar. Düzensiz dağılım göstererek meydana gelen bu polimerlere ise düzensiz kopolimer adı verilir. Monomerler bir araya gelerek uzun zincirler oluştururlar. Oluşan her uzun zincirin bağ yapısı birbirinden farklı olabilir ve farklı kimyasal reaksiyonlara neden olabilirler. İki farklı uzun monomer zincirinin bir araya gelmesiyle oluşan

kopolimerlere blok kopolimer adı verilir. Kopolimerler oluşurken bağlanma şekli çok önemlidir. Oluşan yeni yapılar farklı bağlanma şekillerinden dolayı farklı isimlendirilir ve farklı kimyasal bağ yapısına sahip olurlar. Monomerler bir araya gelirken uygun bağ kopar ve diğer monomer yapı ile birleşir. Bu yapılar bazen ardışık şekilde bağlanarak meydana gelmez, ana zincir üzerinde yan gruplara da bağlanıp farklı bağ yapısı oluşturabilirler. Bu tür kopolimerlere graft kopolimer adı verilir [16].



Şekil 2.2. Kopolimer çeşitleri [16]

Şekil 2.2’de kopolimer çeşitleri gösterilmektedir. Bir araya gelen monomerlerin farklı bağlanmasıyla farklı kopolimer çeşitleri oluşmaktadır. Kopolimerizasyon bir polimerleşme tepkimesidir, iki farklı monomer yapısının bir araya gelip tek bir zincir yapısı oluşturarak elde edilen yeni kimyasal yapının adıdır. Bu durum meydana gelen yeni yapının çeşitliliğini önemli ölçüde artırır ve farklı uygulamalar için kullanım alanı

gittikçe artmaktadır. Kopolimerizasyon yöntemiyle elde edilen ürünler aynı bileşime sahip değildirler. Bu durum meydana gelebilecek sentez ve diğer mekanizmaları önemli ölçüde etkilemektedir. Kopolimerler ve polimer karışımları birbirinden farklı yapılardır. Polimer karışımında karıştırma teknikleri kullanılırken, kopolimerde farklı yapılar aynı zincir halkası içinde bulunurlar [17].

2.4. Konjuge Polimerler

Polimerler uzun zincirli moleküllerdir. Monomerlerden meydana gelmiş olup oluşturdukları zincir yapısında monomerler kendini tekrar ederler. Kullanım alanı oldukça yaygındır. Kozmetik, gıda, tekstil, ayakkabıcılık ve daha birçok sektörde çok yaygın bir şekilde kullanılırlar. Polimerler kimyasal reaksiyonlar sonucu oluşurlar. Monomerler bir takım kimyasal aşamalardan geçtikten sonra belli oranlarda ve yapılarda bir araya gelip polimerleri oluştururlar. Bu işlem tamamen doğal bir şekilde meydana gelir. Doğal polimerlere nişasta, selüloz, doğal kauçuk örnek verilebilir ancak bazı polimerler insanlar tarafından da yapılabilir. Bu polimerlere örnek olarak sentetik polimerler verilebilir. Günlük hayatta giydiğimiz ayakkabılar ve elbiseler polimer kökenli malzemelerden yapılmıştır. Polimerik özellikte olup çok yaygın bir şekilde kullanılan malzemelere polietilen ya da doğal kauçuk verilebilir. Polietilen ve doğal kauçuk çocuk bezi yapımında çok yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. Su sızdırmaz özelliği sayesinde daha birçok alanda mevcut varlığını korumaktadır [18]. Polimerler bir araya gelerek kimyasal reaksiyonlar sonucu farklı yapılar oluştururlar. Bunlardan bir tanesi de konjuge polimerlerdir. Son zamanlarda konjuge polimerlerin kullanım alanı gittikçe artmaktadır. Bu polimer türleri iletken polimer veya sentetik metaller olarak adlandırılır. Konjuge polimerlerin bu kadar çok yaygın olarak kullanılmasının birçok nedeni vardır. Bu nedenler şu şekilde açıklanabilir: konjuge polimerlerin iletkenlikleri çok yüksektir ayrıca mekanik dayanıklılık bakımından da performansları çok iyidir. Diğer bir kullanım alanı ise biyomolekül yapılardır. Biyomolekül yapılar için immobilizasyon yüzey oluştururlar. Konjuge polimerlerin yüzey alanları çok geniştir. Geniş yüzey alanı ile yüzeyinde uygun kararlı enzim tutabilme özelliğine sahiptirler. Son zamanlarda sentetik polimerler üzerine olan çalışmalar hızla artmaktadır, daha çok ilaç üretimine doku mühendisliğinde kullanılmaktadır [19].

2.5. İletken Polimerler

1977 yılında Alan MacDiarmid, Hideki Shirakawa ve Alan Heeger tarafından yürütülen deney sonucunda bazı gelişmeler yaşanmıştır. Yapılan hata üzerine yeni bir buluş elde edilmiştir. Deney esnasında yüzeyi metal gibi parlak olan yeni bir kimyasal madde oluşmuştur, bu maddeye poliasetilen adını vermişlerdir. Bu maddeyi iyotla oksitlediklerinde katkılama yöntemini elde ettiler ve iletkenliğin çok fazla oranda arttığı gözlemlenmiştir. O tarihten beridir dünya çapında çok yaygın bir şekilde kullanılmaya başlayan iletken polimerler günümüze kadar birçok araştırmaya konu olmuştur [20]. Poliasetilenin iletken bir malzeme olduğu anlaşılana kadar polimerler yalıtkan malzeme olarak birçok alanda kullanılmaktadır. İletken polimerlerin bulunmasından sonra farklı iletken polimerlerin sentezi ve özelliklerinin artırılması için birçok çalışma yapılmıştır. İletken polimer sentezinde kullanılan organik maddelere örnek olarak inden, furan, pirol, tiyofen gibi kimyasallar verilebilir. İletken polimerler çeşitli katkılayıcılar kullanılarak katkılandığında iletkenlikleri metallerle kıyaslanabilecek kadar yüksek hale gelir. Metallerin elektriksel özellikleri iletken polimerlerden daha iyidir ancak pahalıdır ve korozyona neden olurlar. Bu nedenle iletken polimerler daha çok tercih edilir. Çünkü polimerlerin işlenmeleri kolay, yapıları esnek ve mekanik davranışları oldukça iyidir.

İletken polimerlerin sentezinde farklı yöntemler kullanılmaktadır. Bu yöntemler arasında en önemlileri piroliz ve kimyasal, elektrokimyasal, katalik polimerizasyon yöntemleridir. Kimyasal polimerizasyon yönteminde ilk olarak uygun çözücüye karar verilir. İletken monomer bu çözücü içerisinde çözülür ve katalizör ile polimerleştirilir. Elektrokimyasal polimerizasyon yönteminde monomerler elektrolit çözeltisi içerisinde yükseltgenir, reaktif katyon üretilir [21]. Elektrokimyasal sentez polimerlerin elde edilmesi için başvurulan en önemli yöntemlerden bir tanesidir. Bunun birçok nedeni vardır. Bu nedenler şu şekilde açıklanabilir: sentezleme tarihi çok eskiye dayanmaktadır ve sentez yöntemleri oldukça kolaydır. Günümüzde bu polimerizasyon yöntemi için monomer, çözücü ve katkılayıcı elektrolitlerinin yer aldığı üç elektrotlu sistem düzeneği kullanılır. Bu elektrotlar referans elektrodu, çalışma elektrodu ve karşıt elektrot olarak adlandırılır. Akım çözelti içerisinde geçirilir, bu sırada polimer pozitif yüklü çalışma elektrotu üstünde birikmeye başlar. Bu polimerizasyon yönteminde sıcaklık, elektrot sistemi, polimerin birikme süresi ve benzeri birçok değişken bulunmaktadır. Bu değişkenler polimerin son haldeki iletkenliği üzerinde önemli etkilere sahip olduğu için dikkate

alınmalıdır [22]. İletken polimerlerin dünya çapında çok yaygın kullanım alanı bulunmaktadır. Bu tür polimerler metal yüzeylerde redoks tepkimeleri meydana getirerek bir denge oluştururlar ve korozyon çalışmalarında kullanılırlar ayrıca glikoz biyosensörü olarakta çalışmalarda yer almaktadır. Diğer uygulama alanlarına örnek olarak ışık saçan diyotlar, organik güneş pilleri, transitörler, elektrokromik cihazlar ve yapay kaslar örnek olarak gösterilebilir.

2.6. İletkenlik Mekanizması

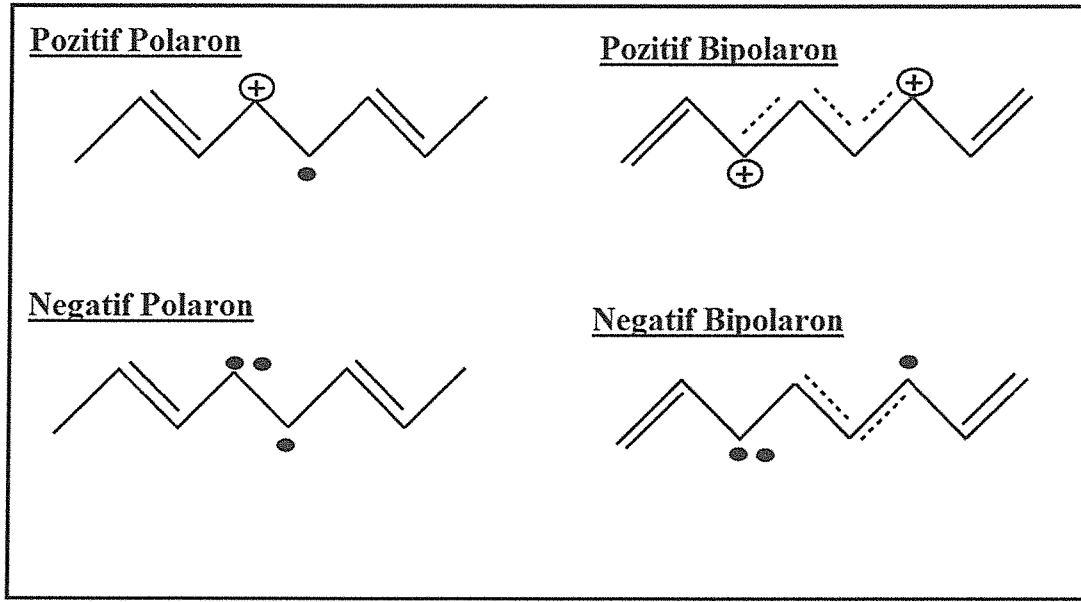
2.6.1. Katkılama (doping) olayı

Sentezlenen polimerlerin iletken özelliğe sahip olabilmesi için bazı işlemlerden geçmesi gerekmektedir. Bu işlemler kimyasal ya da elektrokimyasal olabilir. Katkılama olayı bu işlemlerin başında gelir ve en çok tercih edilen yöntemdir. Polimerlerin uygun bir atom ya da yapı ile etkileştirilerek yükseltgenme ya da indirgenme ile iletken özelliğine sahip olmasına katkılama denir. Katkılama yöntemi tersinir bir süreçtir ve polimerin yapısında kalıcı değişikliklere neden olmaz, sentezlenen polimerin yapısını değiştirmez. Bu katkılama olaylarından yükseltgenme işlemi ile yapılan p-tipi katkılama, indirgenme işlemi ile yapılan n-tipi katkılama denir [23]. Katkılama işlemi ile polimerlerin iletkenliği oldukça yüksek seviyelere çıkarttırılabilir. Polimerlerin elektriksel iletkenliği yarı iletken seviyesinde metalik iletkenlik değerlerine kadar çıkarttırılabilir. Bu katkılama işlemlerinde katkı malzemesi diye adlandırılan bir safsızlık yapıya eklenir. Genellikle inorganik tuzlar, polimerik ve organik katkı maddeleri katkılama olayında önemli bir yere sahiptir. Sentezlenen polimerlerin iletkenliğinin kararlı bir yapıda olmasında kullanılan katkı malzemesinin önemli bir yeri bulunmaktadır.

2.6.2. Yük taşıyıcılar

Polimerlerin iletkenlik mekanizması polimerin yapısında yer alan polimer zincirindeki yüklerin hareketliliğine bağlıdır. Bu yüklerin hareketliliği ise yük taşıyıcılar ile sağlanır. Polimerlerin yükseltgenmesini sağlayan yük taşıyıcısı +p tipi ve indirgenmesini sağlayan yük taşıyıcısı ise -n tipi yük taşıyıcılarıdır. Polimerlerde yükseltgenme sonucunda yapısal değişiklikler meydana gelir ve radikal katyon oluşur. Bu radikal katyonunun oluşabilmesi için yükseltgenme sonucunda elektronun değerlik bandından uzaklaşması gerekmektedir.

Oluşan bu radikal katyona polaron adı verilmektedir ve bu yapı belirli bir süre sonra bozular. Polimer içerisine karşıt iyonlar gelmeye başlar ve ikinci polaron oluşumu bipolaron oluşumuna neden olur. Bipolaronlar oluştuğu ise polimerin karakteristik bir özelliği olan bant boşluğu ise daralacaktır ve iletkenlik özelliği ise bu sayede artacaktır. Polaron ve bipolaronlar polimer zinciri boyunca hareket ederek iletkenliği arttırabilirler [24]. Şekil 2.3'te polaron ve bipolaron yapılarının şematik gösterimi verilmiştir.



Şekil 2.3. Polaron ve bipolaron yapılarının şematik gösterimi

2.6.3. Polaron ve bipolaron oluşumları

Polaron ve bipolaronlar iletken polimerlerin iletken özelliğinin arttırılması için katkılanması sırasında meydana gelirler. Bu yapıların oluşması polimerden elektronun çıkarılması ve katkılama işlemleri ile pozitif yüklü yapıların oluşması ile ilgilidir. Polaronlar katyon ya da anyon radikalinin oluşmasına denir. Ayrıca polaron yapılar ise bipolaronların oluşumunu sağlarlar. Polaron sayısı katkılama işlemleri ile artar. Polaronlardan oluşan bipolaronlar daha kararlı bir yapıdadır. Polaron ve bipolaronlar polimer zinciri boyunca iletkenlik için hareket halindedir. Bu hareket iyon hareketine bağlıdır ve çoğu zaman bu hareket yavaştır. Bu hareketliliğin arttırılması için katkılama işlemlerinin miktarı da arttırılmalıdır [25].

2.7. İletken Polimerlerin Kullanım Alanları

İletken polimerler geçmişten günümüze kadar birçok uygulama alanlarında etkin bir şekilde kullanılmaktadır. Bu alanlara örnek olarak sensörler, organik güneş pilleri, yarı iletken çipler, pil bileşenleri, antistatik kaplama, transistör, diyot, televizyon ekranı vb. verilebilir. Bunların yanı sıra iletken polimerlerin etkin şekilde kullanılabileceği birçok yeni uygulama alanında da çalışmalar devam etmektedir. İletken polimerlerin elektriği metaller kadar iyi iletmesi, korozyona karşı duyarlı olması ve kolay metodlarla elde edilebilmesi bilim ve teknoloji alanında birçok uygulamada kullanılmasını sağlamıştır. Konjuge polimerlerin uygulama alanlarından bir tanesi de enerji ve enerji depolama sistemleriyle alakalıdır. Depolama sistemlerine tekrar şarj edilebilir bataryalar, güneş hücreleri ve yakıt pilleri örnek verilebilir.

Literatürde de iletken polimerlerin kullanım alanlarını ele alan birçok çalışma bulunmaktadır. Örneğin Ayrancı ve arkadaşları floresans grup içeren iletken polimerlerin sensör uygulamalarını incelemiştir. Bu çalışmada sentezlenen floresans özellikteki polimerler öncelikle elektrokimyasal ve spektroeletrokimyasal yöntemlerle karakterize edilmiştir. Sentezlenen iletken polimerler sensörlerin dönüştürücü kısmında kullanılır. Elde edilen sensörlerin karakterizasyonları metal iyonu seçiciliği ile yapılmıştır. Ayrıca bu iletken polimerlerin glikoz biyosensör uygulamaları anlatılmıştır [26].

Yoo ve arkadaşları yaptıkları çalışmada ise iletken polimerlerin enerji depolama sistemlerindeki kullanımlarını ele almışlardır. (PEDOT: PSS) / grafen bileşiminin termoelektrik cihazlarda ve boya duyarlı güneş pillerinde enerji depolama sistemleri olarak kullanımı anlatılmıştır. Grafenin maksimum elektrik iletkenliği için optimum değeri incelenmiştir. Bu bileşimin kullanıldığı cihazın güç faktörü literatürde daha önce yapılmış çalışmalardan daha iyi bulunmuştur. Boya duyarlı güneş pillerinde ise bu bileşimden elde edilen enerji verimi sadece PEDOT: PSS'nin kullanıldığı güneş pillerinden daha yüksek olarak bulunmuştur [27].

Literatürdeki bir diğer çalışmada ise Söyleci ve arkadaşları iletken polimer bileşimlerinin elektrokromik özelliklerini incelemiştir. Bu karışımlar iletken ve yalıtkan polimerlerin birleşiminden elde edilir. Elektrokromik özellikler yapıda bulunan yalıtkan kısma bağlıdır. Bu elektrokromik özellik gösteren malzemelerin uygulama alanları anlatılmıştır.

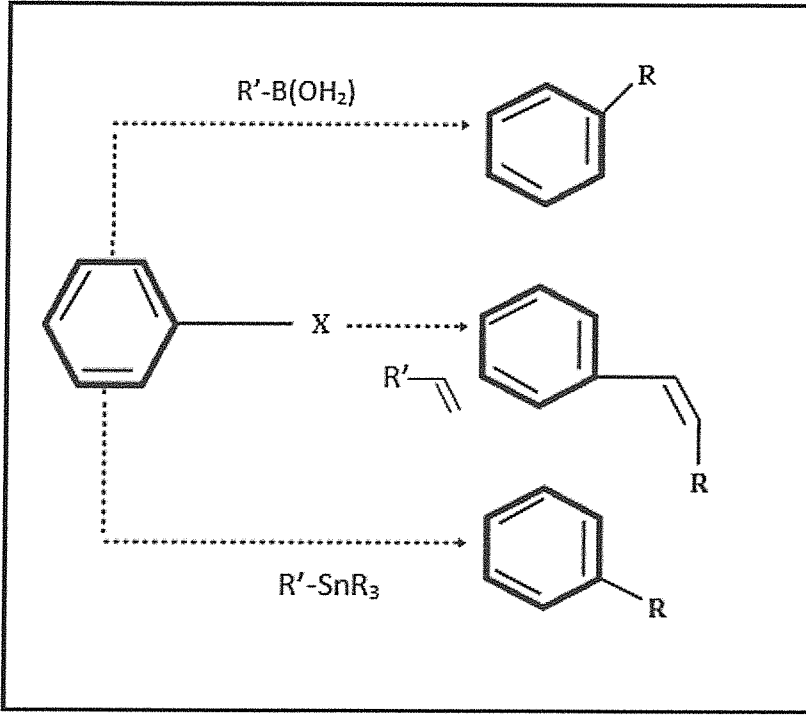
Bunlara örnek olarak elektrokromik cihazlar, elektrotlar, araba cam filmleri, akıllı pencereler vb. verilebilir [28].

2.8. İletken Polimerlerin Sentez Yöntemleri

Zincir polimerleşme yöntemi başlama, büyüme ve sonlanma basamaklarından meydana gelir. Başlama basamağında monomer yükseltgenir ve radikal katyonlar oluşur. Büyüme basamağında ise monomerin zincir büyümesi meydana gelir. Son basamakta ise sonlanma radikallerin ve zincirdeki aktif bölgelerin birleşmesi ile oluşur. İletken polimerlerin sentezinde birçok yöntem kullanılmaktadır, bu yöntemler arasında en çok tercih edilenleri kimyasal ve elektrokimyasal yöntemlerdir [29]. Diğer yöntemler ise fotokimyasal polimerleşme, çift bozunma polimerleşmesi ve piroliz yöntemleridir.

2.8.1. Kimyasal yöntemler ile iletken polimer sentezi

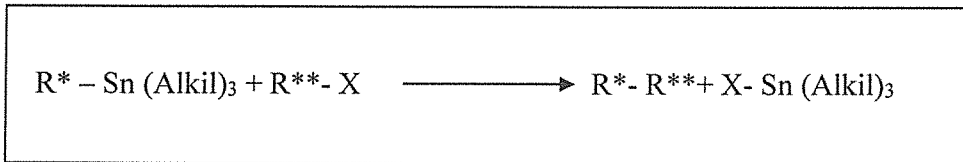
Bu iletken polimer sentez yöntemi en çok kullanılan yöntemlerden bir tanesidir. Kimyasal yöntemlerle yapılan bu sentez işlemlerinde ilk olarak monomer uygun bir çözücüde çözünür. Daha sonra yükseltgen veya indirgen maddeler kullanılarak polimerleşme işlemleri yapılır. Kullanılan bu maddeler genelde tuz, asit veya bazdır. Bu yöntemin kendine özgü avantajları ve dezavantajları vardır. Avantajlarının içinde istenilen miktarda ve kalitede ürün elde edilmesi ve maliyetin düşük olması yer almaktadır. Yükseltgenme basamağının kontrolünün yapılamaması ve ürünün içinde safsızlıkların yer alması da dezavantajların içinde yer almaktadır. Bu yöntem kullanılarak polimer sentezi yapılırken konjuge bağlara, katkılama malzemesine ve katalizöre dikkat edilmelidir, çünkü bunlar polimerin elektriksel iletkenliğine direk etkilemektedir [30-32]. Ayrıca kuvvetli yükseltgenlerin kullanılması aşırı yükseltgenme nedeni ile polimerin parçalanmasına neden olabilir. Kimyasal yöntemle iletken polimerler sentezlenirken en çok kullanılan yöntemler Stille ve Suziki bağlanma reaksiyonlarıdır, ilgili tepkime Şekil 2.4'te gösterilmiştir.



Şekil 2.4. Suzuki ve Stille bağlanma reaksiyon şeması

Stille Bağlanma Reaksiyonu

Bu polimer sentezi yöntemi Migita-Kosugi-Stille tarafından 1978 yılında geliştirilmiştir. Yöntemin bulunması çok eskiye dayandığı için uygulama yöntemi geniş ve oldukça yaygındır. Stille birleşme reaksiyonu organik bileşiklerin sentezinde kullanılan kimyasal birleşme tepkimesi olup tepkime sırasında reaksiyon mekanizmasını hızlandırmak için paladyum katalizörü kullanılır. Reaksiyon tepkimesi Şekil 2.5'te gösterilmiştir.



Şekil 2.5. Stille birleşme reaksiyonu şematik gösterimi

Şekilde 2.5'te yer alan R* ve R**; alkenil, alil ve aril grup ve X; Cl, Br, I gibi halojenür gruplar olabilir. Tepkimede R* ve R** grupları bir araya gelerek yeni bir organik bileşik oluştururlar. Tepkimenin kalay (Sn) bileşiğini içermesinin birçok avantajı bulunmaktadır. Bu avantajlar şu şekilde açıklanabilir: çok çeşitli fonksiyonel gruplar Sn bileşiği sayesinde yaygın bir şekilde kullanılabilir. Sn bileşikleri oksijen ve rutubet gibi olumsuz parametrelerden etkilenmezler, diğer organometalik bileşikler bu parametrelerden olumsuz bir şekilde etkilenmektedir. Sn içeren bileşiklerin muhafaza edilmesi, hazırlanması ve diğer ortamlardan etkilenmemeleri için izole edilmeleri son derece basittir. Tüm bu avantajlarının yanında bazı önemli dezavantajları da bulunmaktadır. Örneğin Sn içeren bileşikler zehirlidir ve reaksiyon sonucu oluşan yan ürünlerin kalıntılarını ayrıştırmak çok zor olmaktadır.

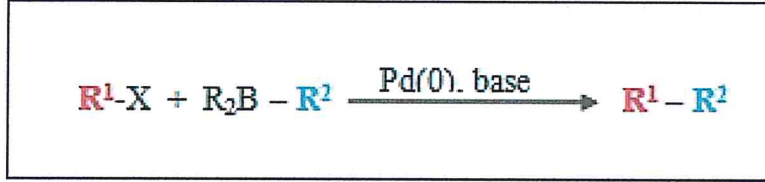
Son yirmi yıl içerisinde Stille birleşme reaksiyonu çok yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. Kimyasal bileşiklerin hazırlanmasında öncü tepkimeler arasında yer almaktadır. Reaksiyonun bu kadar yaygın kullanılmasının en önemli nedenlerinden bir tanesi pek çok fonksiyonel grup türüne uygun olmasıdır [33].

Suzuki Bağlanma Reaksiyonu

Suzuki bağlanma tepkimesi kimya alanında çok yaygın bir şekilde kullanılan en önemli tepkimelerden bir tanesidir. C-C bağlarının yapımında çok etkili bir yöntem olup birçok C molekülünün yapımında çok yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. Tepkime sırasında tepkimenin hız mekanizmasını yönlendiren tepkimayı hızlandıran paladyum katalizörü kullanılır. Bu tepkime ile karbon bağları arasındaki bağ kuvveti çok büyüktür. Dolayısıyla uygulanabilir en etkili yöntemler arasındadır. Tepkime gerçekleşirken belirli bir sıcaklık aralığı gereklidir. Mükemmel verim değerleri elde edebilmek için kullanılan sıcaklık aralığı yaklaşık olarak 60-80 °C arasındadır.

Suzuki birleşme tepkimesinin avantajları şu şekilde açıklanabilir: tepkime hemen hemen her ortamda gerçekleşebilir, tepkimenin oluşması için ortamın özel olarak hazırlanmasına istenilen bazı özel parametrelerin sağlanmasına gerek yoktur. Ayrıca çok çeşitli fonksiyonel gruplara uygulanabilir. Tepkimedeki en önemli faktörlerden bir tanesi de bordur. Orgonobor bileşiklerinin oluşumu ve kullanımını diğer organometallere göre daha kolay ve etkilidir. Orgonobor bileşiklerinin daha az zehirli oluşu diğer önemli avantajları

arasındadır. Bazı tepkime basamaklarında aromatik halkalar engel oluşturur dolayısıyla bu engellerden dolayı tepkime iyi bir şekilde sonuçlanmaz ve istenilen verim elde edilemez. Suzuki bağlanma reaksiyonunda böyle bir durum söz konusu değildir çünkü elde edilen verim oldukça yüksektir. Bazı aromatik halkalar engel olsa dahi istenilen verim değeri elde edilebilir [34].



Şekil 2.6. Suzuki bağlanma reaksiyonunun şematik gösterimi

Şekil 2.6'da Suzuki bağlanma reaksiyonunun şematik gösterimi verilmiştir. Tepkimede yer alan R^1 ve R^2 ; alkenil, alil ve aril grup ve X; Cl, Br, I gibi halojenür gruplar olabilir. Tepkimede R^1 ve R^2 grupları bir araya gelerek yeni bir organik bileşik oluştururlar.

2.8.2. Elektrokimyasal yöntemler ile iletken polimer sentezi

Bu yöntem kullanıldığında polimerleşme ya çözültide olur ya da elektrot üzerinde meydana gelir. Elektrot üzerinde yapılan polimerleşme işlemleri polimer iletken ise devam eder değil ise tamamlanır. İndirgenme ve yükseltgenme reaksiyonlarına göre anyonik, katyonik veya radikalik polimerleşme meydana gelir. Bu polimerleşme sistemi elektroliz hücresi, elektrot, elektrolit monomer ve çözücüden meydana gelir. Çözücü seçilirken elektrot yüzeyinde oluşan polimerin kullanılan çözücü içerisinde çözünmemesi gerekmektedir. Ayrıca polimer elektrot yüzeyde iyice kaplanmalıdır. En çok tercih edilen çözücü dielektrik sabitinin yüksek olduğu asetonitrildir. Kullanılan diğer çözücüler arasında ise tetrahidrofuran (THF), diklorometan (DCM), dimetilformamit (DMF), etanol (ETOH) çözücüleri yer alır. Bu çözücüler tek tek kullanıldığı gibi bazende birlikte de kullanılabilir. Çünkü polimerin elektrot yüzeyinde akmadan durabilmesi için tek çözücü kullanımı yetersiz kalabilir [31]. Yükseltgenme ve indirgenme piklerinin tam olarak gözlemlenmesi için kullanılan çözücünün saf olması gerekmektedir. Elektrotlar çalışma elektrodu (WE), karşıt elektrot (CE) ve referans elektrot (RE) olmak üzere 3 tanedir. Elektrotta tepkime akımın gelmesi ile başlar. Difüzyon önemli bir parametredir çünkü iletkenliği, oluşan polimer miktarını ve reaksiyon hızını etkiler. Bu yöntemde başlangıçta

monomer için sabit akım ve potansiyalde polimerleşme gerçekleştirilir [31]. İstenilen özellikte iletken polimerin sentezlenebilmesi kullanılacak elektrolitin türüne, elektrot seçimine, derişime ve çözücü seçimine bağlıdır. Kullanılan elektrotlar genellikle karbon, altın, platin, nikel ve çelik gibi malzemelerden yapılıır.

Diğer yöntemlere göre sahip olduğu avantajlar arasında polimerin tek basamakta elde edilmesi, kullanılan elektrolite göre polimerin özelliklerinin değişmesi, polimerleşme basamaklarının kontrol edilebilmesi, kimyasal yöntemle göre daha saf ürünlerin elde edilmesi gibi özellikler yer almaktadır. Ayrıca bu yöntemde ek bir kimyasal kullanılmadan polimerleşme elektrot yüzeyinde meydana gelir [35]. Bu yöntemin dezavantajı ise elde edilen polimerin çözülememesidir. Diğer belirgin dezavantajları ise elektrot yüzeyinin temizliğinin zor olması ve elde edilen polimerin miktarının düşük olmasıdır.

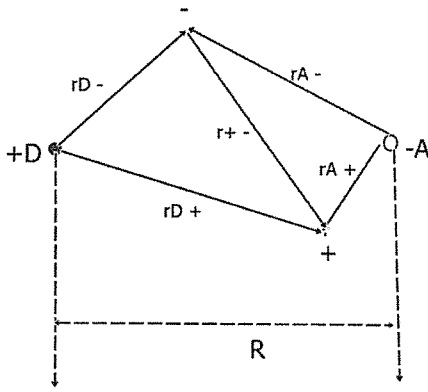
Bu yöntem ile polimerleşme yapıldığında kullanılan elektrot ve elektrolitin çalışılan gerilim aralığına dayanabilir olması ve bu çalışmada bozulmaması gerekmektedir. Elektrokimyasal yöntemlerle elde edilebilen polimerlere örnek pirol, tiyofen, azulen ve anilin verilebilir [36]. Elektrokimyasal polimerizasyon elektrot yüzeyinde meydana geldiği için elektrodun yüzeyi temiz olmalıdır. Elektrot yüzeyinin temizliği için öncelikle saf su ile yüzey temizlenir ve parlatılır, ultrasonik banyoda bekletilir. Pik görülmeyinceye kadar döngüsel voltametre ile tarama yapılır.

2.8.3. Fotokimyasal polimerizasyon

Polimerizasyon yöntemleri içerisinde kimyasal ve elektrokimyasal yöntemler kadar sık kullanılmayan bir diğer yöntem ise fotokimyasal polimerizasyon yöntemidir. Bu polimerleşme yönteminde reaksiyonunun başlaması için fotonlar kullanılır. 1990'lı yıllardan itibaren endüstriyel boyutta gelişmelere neden olduğu için bu yöntem sıklıkla kullanılmaktadır. Bu teknoloji sıvı karışımların ışık yardımıyla kararlı polimerlere dönüşmesini sağlar. En çok kullanılan uygulama alanları tahta, tel, borular ve elyafların UV ışınlarıyla kaplanmasıdır. Bu polimerizasyon yönteminde diğer yöntemlerden farklı olarak daha düşük enerji gereksinimi, hızlı sertleşme, kararlı polimerlerin oluşumu ve düşük maliyet gibi özellikler yöntemi daha avantajlı hale getirmiştir [37].

2.9. İletken Polimelerde Alıcı Verici Teorisi

Alıcı ve verici çiftler yarı iletkenlerin temelini oluşturduğu için literatürde bu konuyu ele alan birçok çalışma bulunmaktadır. İlk çalışmalar Reiss, Frener ve Williams tarafından germanyum ve çinko sülfür için yapılmıştır. Bu çalışmalarda ayrıca elektron ve boşlukları ayrı ayrı inceleyerek komşu çiftlerin enerji seviyeleri de incelenmiştir. Hoogenstraaten alıcı ve verici çift arasındaki enerji seviyesini Van der Waals etkileşimi ile açıklamıştır. Bu alıcı verici çift için moleküler arası uzaklık Şekil 2.7’de gösterilmektedir.



Şekil 2.7. Alıcı verici çiftinde moleküler arası uzaklık

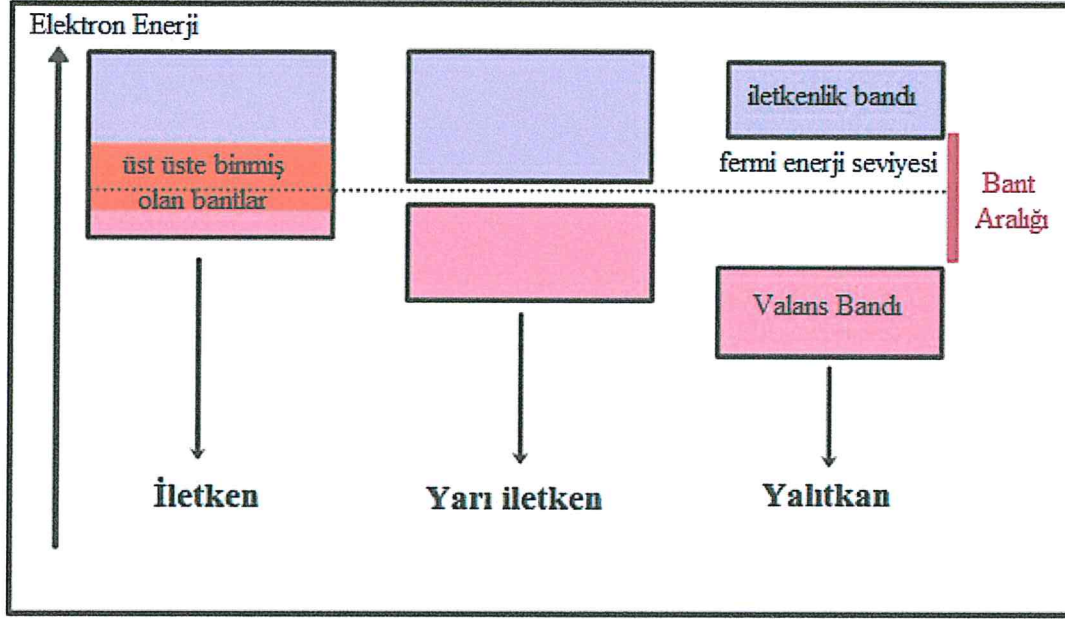
Şekil 2.7’de alıcı ve verici çift arasındaki mesafe gösterilirken alıcı A ve verici D arasındaki mesafe R, koordinatlar ise r ile belirtilmiştir. Bu mesafe sabit bir değer iken koordinatlar (+) ve (-) işaretlere göre değişmektedir [38].

Alıcı ve verici çiftlerin polimer zincirinde yer alması hem yapıyı güçlendirir hem de elde edilen polimere fonksiyonel özellikler kazandırır. Bu yapılar düşük bant aralığına ve yüksek verime sahip polimerlerin sentezini kolaylaştırır. Elde edilen polimerin birçok özelliğini de iyileştirdiğine dair literatürde yapılmış birçok çalışma yer almaktadır. Bu özelliklere örnek olarak optik, termal, elektronik ve mekanik özellikler verilebilir. Farklı alıcı ve verici monomer grupları kullanılarak yeni özelliklere sahip polimerler elde edilmektedir. Literatürde bu konuda yapılmış birçok çalışma vardır [39-41]. Elektron alıcı gruplara örnek olarak benzotriazol, benzotriazol, benzoimidazol, kuinoksalin vb. verilebilir. Elektron verici grup ise genellikle hidroksil, amin, amid ve tiyol içeren yapılar örnek verilebilir.

Alıcı ve verici gruplardan oluşan polimerlerin uygulama alanlarına örnek olarak OLED, organik güneş pilleri ve elektrokromik cihazlar verilebilir. Bu gruplar polimere son kısım, blok kısım veya halka kısmı olacak şekilde bağlanır. Bu verici alıcı gruplar, polimerin elektronik olarak uyarılmış halde enerji ve elektron transferini mümkün kılmak üzere tasarlanmıştır. Ayrıca bu grupların kullanıldığı alanlardan olan ışık yayan diyotlar, fotovoltajik hücreler, alan etkili transistörler ve polimer bellek cihazları için de birçok çalışma ve araştırma yapılmıştır [42].

2.10. İletkenlik Bant Teorisi

Bant teorisi, enerji bant teorisi olarak adlandırılır. Bu teori katıların elektron hareketini inceler, katı fiziğin temel yapısını oluşturur. Bir katıdaki elektronlar incelendiğinde aynı zamanda serbest elektronlar ve izole elektronlar da incelenir. Çünkü katılardaki elektronların enerji spektrumu serbest elektron ve izole elektronların enerji spektrumundan farklıdır. İletken, yarı iletken ve yalıtkan malzemelerde değerlik bandı ve iletkenlik bandı ifadeleriyle sık karşılaşılır. Değerlik bandı, yarı iletkenlerde ve izolatörlerdeki en yüksek enerji bandıdır. Ancak bu teori açıklanırken elektronların özel bir durumu vardır, tüm elektronlar 0 K sıcaklığındadır. İletkenlik bandı elektronların ulaşabildiği en yüksek enerjili bant şeklinde ifade edilebilir. Yine bu bant aralığında elektronların 0 K sıcaklığında olması gerekmektedir. Değerlik ve iletkenlik bantlarının konumlarına göre katılarda iletkenlik, yarı iletkenlik ve yalıtkanlık gibi ifadeler ortaya çıkmaktadır. Her üç durumda da aynı parametreler incelenir ve elektrik akımının iletilip iletilmediği bu parametrelere bakılarak anlaşılır. Bir katının elektriği iletmesi demek iletkenlik bandı ile değerlik bandının arasında hiç boşluğun olmaması yani her iki bandında üst üste binmiş olması demektir ve bu durum iletkenlik olarak ifade edilir. Yarı iletkenlerde bu durum incelendiğinde iletkenlik bandı ile değerlik bandı arasında mesafe bulunur ve bu mesafe 0.1 – 3 eV aralığındadır. Bu nedenle bu sınıflandırmadaki maddelerin elektrik iletkenliği oldukça yetersizdir. Bazı durumlarda söz konusu bant aralıklarındaki mesafe oldukça fazladır. Aralardaki mesafe 3 eV olursa ve bantlar üst üste binmezse bu sınıflandırmadaki malzemeler yalıtkan malzemelerdir ve hiçbir şekilde elektriği iletmezler [43,44].



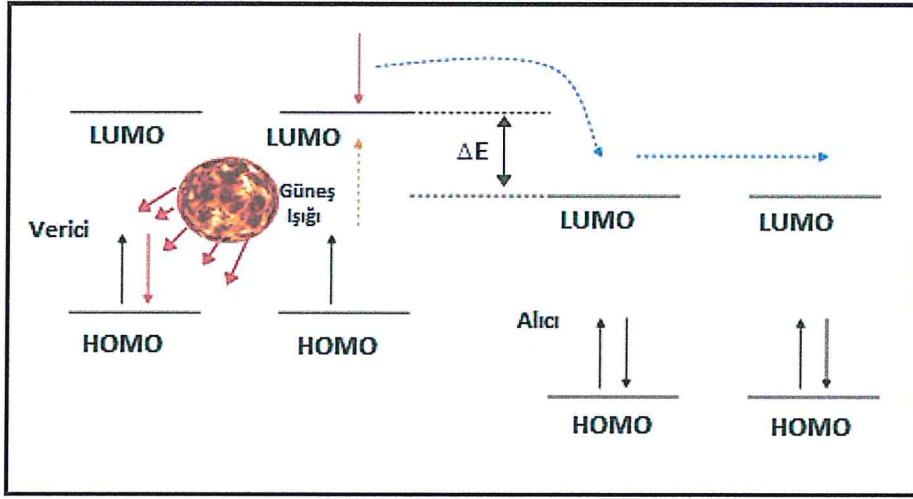
Şekil 2.8. İletken, yalıtkan ve yarı iletkenler için bant diagramı [45,46]

Şekil 2.8’de iletken, yalıtkan ve yarı iletkenler için bant diagramı gösterilmiştir. Bant aralığı arttıkça elektrik iletkenliği azalmakta ve bir süre sonra yalıtkan hale gelmektedir.

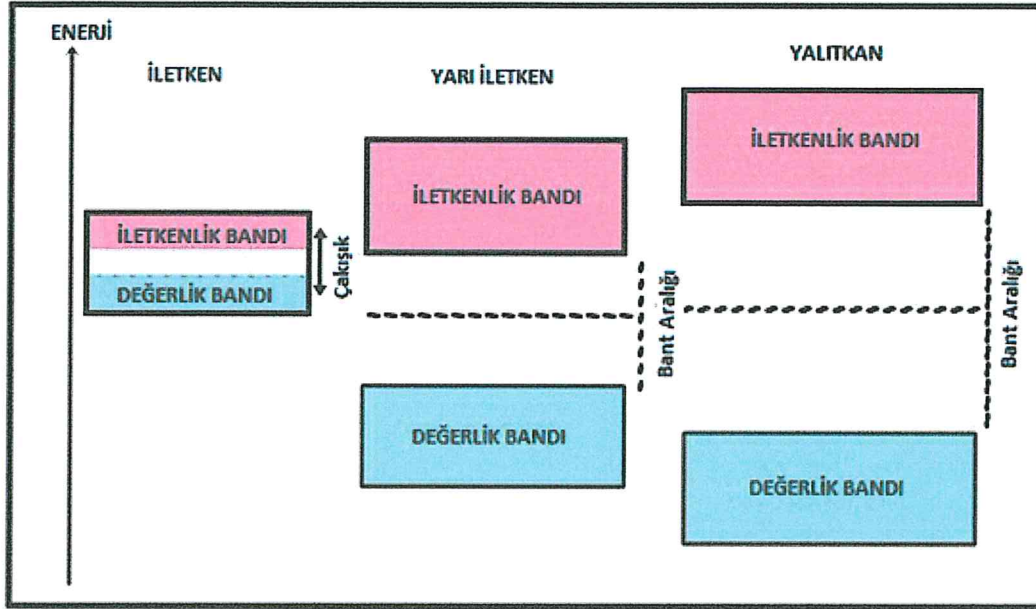
2.11. İletken Polimerlerde HOMO-LUMO Enerji Seviyeleri

Organik tabanlı yarı iletken malzemeler için HOMO ve LUMO değerleri oldukça önemlidir. Bu değerler arasındaki enerji bandı verimliliği etkileyen en önemli faktörlerden birisidir. HOMO en yüksek dolu orbitallerdir, değerlik bandı olarak adlandırılır. LUMO ise en düşük boş orbitallerdir, iletkenlik bandı olarak adlandırılır. Bant teorisine göre bu iki bant arasında kalan boşluğa bant boşluğu adı verilir. HOMO ve LUMO seviyeleri Şekil 2.9’da gösterilmektedir. Bu teori bir katıdaki elektron davranışlarını tanımlar. Atomlar arasındaki mesafe azaldıkça ve aralarındaki etkileşim arttıkça enerji bantları oluşur. Enerji bandının geçilmesi için gerekli olan enerjiye bant eşik enerjisi denir. Bir malzemenin iletken, yalıtkan ya da yarı iletken olarak tanımlanmasında bant eşik enerjisinin büyüklüğü önemlidir. İletken malzemelerde iletkenlik bandı ve değerlik bandı arasında fark bulunmamaktadır. Yarı iletkenlerdeki bant boşluğu iletkenlere göre biraz daha büyüktür. Yalıtkan malzemelerde ise durum biraz daha farklıdır. Bant boşluğu arasındaki mesafe elektron transferini engelleyecek kadar büyüktür [47]. Yalıtkan, iletken ve yarı iletkenler için enerji seviyeleri Şekil 2.10’da

gösterilmektedir. Bant aralık miktarı düşük olan yarı iletken malzemelerde, atomlar birbirine yaklaştığı için komşu atomun kuvvetli elektrik alanının etkisinden etkilenen değerlik elektronlarının enerji düzey bantları ayrışır. Değerlik elektronlardan oluşan bu banda değerlik bandı denir. Değerlik elektronların uyarıldıktan sonra çıktığı banda ise iletkenlik bandı adı verilir. İletkenlik ve değerlik bantları arasında yasak enerji bandı (E_g) bulunur. İletim bandındaki en düşük enerjiye E_c , değerlik bandındaki en büyük enerjiye E_v denir. Yasak enerji bandının genişliği $E_g = E_c - E_v$ olarak ifade edilir. Yasak bant genişliği 0.1 eV ve 5.0 eV arasında değişmektedir. Bu genişlik sıcaklıkla doğru orantılı olarak artmaktadır. Değerlik bandındaki elektronlar iletkenlik bandına geçebilmesi için uyarılması gerekmektedir. Bu uyarılar ise ısı, ışık ve gerilimle oluşabilir. Elektron geçişi ile değerlik bandında ise boşluklar oluşur ve bu boşluklar pozitif yük gibi davranır. Yarı iletkenler için uyarılma sonucunda oluşan elektrik akımı bu elektron ve boşlukların hareketinin toplamı olarak kabul edilir [48].



Şekil 2.9. HOMO- LUMO enerji seviyelerinin şematik gösterimi



Şekil 2.10. İletken, yarı iletken ve yalıtkanlar için enerji bantları

2.12. Kromizm

Kromizm farklı uyarıcılar ile malzemenin renginin geri dönüşümlü olarak değişme işlemi olarak adlandırılır. Uyarıcıların çeşidine bağlı olarak kromizm alt dallara ayrılır, örneğin uyarıcı ısı ise termokromizm, ışık ise fotokromizm, elektron ise elektrokromizm olarak adlandırılır. Kromizm hayatımızda yer alan birçok uygulamanın içerisinde bulunmaktadır, örneğin güneş gözlükleri, akvaryum camlarında bulunan termometreler vb. Bu alanda çeşitli ve fazla sayıda yapılan araştırmalar gelecekte de birçok uygulama alanında bu özelliğe sahip olan malzemeleri sıklıkla kullanacağımızı göstermektedir [49].

2.12.1. Elektrokromizm

Elektrokromizm kelimesi elektro (elektrik) ve kromizm (renk) kelimelerinin birleşmesinden oluşmuştur. Elektrokromizm malzemenin fiziksel ve kimyasal özelliklerinin, malzemeye uygulanan bir potansiyel ile değişmesidir. Bu tür malzemelere elektrokromik malzemeler denir. Malzemenin değişen fiziksel ve kimyasal özellikleri ile birlikte rengi de değişmektedir. Renk değişimi sonucu malzemenin optik özellikleri de değişime uğrar, bu optik özelliklere örnek ışık geçirgenliği, yansıtma ve emilim verilebilir.

Elektrokromik malzemeye bir potansiyel uygulandığında, elektrik yükleri ya azalır ya da artar. Uygulanan potansiyelin miktarı arttıkça malzemenin rengi açılır, geçirgenlik artar. Bu potansiyelin miktarı azaldıkça ise renkler koyulaşır ve geçirgenlik azalır. Bu malzemelere en iyi örnek elektrokromik camlardır. Elektrokromizm birçok alanda yaygın olarak kullanılmaktadır örneğin; cam teknoloji, akıllı camlar ile enerji tasarrufu, savunma sanayi, kaplama malzemeleri vb. Bu malzemelerin geçirgenliklerinin kontrollü ve tersinir olması bu malzemelerin önemini dahada arttırmıştır. Elektrokromik malzemelerin geçirgenliklerinin kontrollü ve tersinir bir şekilde değiştirilebilmesi, elektrokromik malzemelerin kromojenik malzemeler içerisinde özel olmasını sağlamıştır. Bu malzemeler arasında en bilinenler metal oksitler, boyalar ve polimerlerdir. Elektrokromik malzemelerin en yaygın kullanıldığı alanlar arasında çeşitli ekranlar, akıllı pencereler, panjurlar ve aynalar yer almaktadır. Elektrokromik özelliğe sahip aynalar araba sektöründe kullanılmaktadır. Akıllı pencereler ise gün geçtikçe gelişen bir alandır, bu alanda birçok araştırma yapılmaktadır [49]. Şekil 2.11’de elektrokromik malzemelerin başlıca kullanım alanları gösterilmektedir.



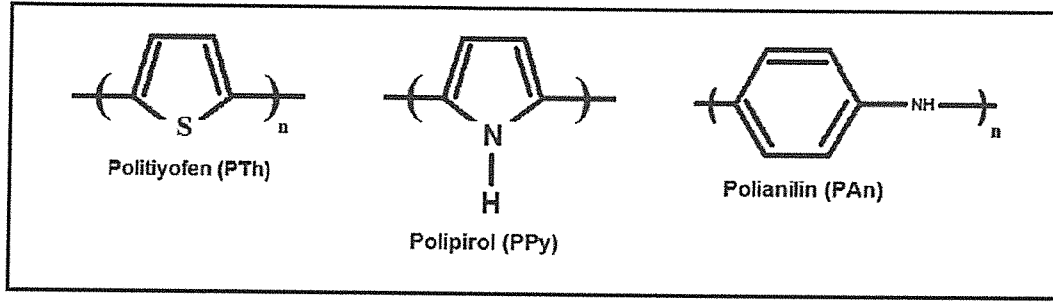
Şekil 2.11. Elektrokromik malzemelerin kullanım alanları

1704 yılında tersinir olarak renk değiştirebilen ilk malzeme bulunmuştur, bu malzemenin renk değişimi koyu maviden şeffaf renge doğrudur [50]. 1815 yılında bu renk değişimlerinde kilit nokta tungsten trioksit (WO_3) olarak kabul edilmiştir, tungsten trioksit’in renk değişimi gözlemlenmiştir [51]. Tungsten trioksit ile yapılan çalışmalar 1953 yılına kadar sürmüştür [52]. Terim olarak elektrokromizm’in kullanılması 1961 yılında Platt tarafından gerçekleştirilmiştir. Bu terim ile kullandığı organik boyalardaki optik soğurmadaki değişimi anlatmıştır [53]. Bu malzemelerin pratikte kullanımı ile ilgili ilk patent araba dikiz aynalarını kontrol etmek için 1993 yılında alınmıştır. 1985 yılında ise akıllı cam kavramı kullanılmaya başlanmıştır [54]. Elektrokromik özellikteki

inorganik materyallere örnek elektrokromik özelliklerinden dolayı Prusya mavisi, vanadyum (V), molibden (Mo), niyobyum (Nb) ve titanyum (Ti) (katodik olarak renklendirme) oksitleri ve nikel (Ni), kobalt (Co) ve iridyum (Ir) (anodik olarak renklendirme) oksitleri olarak verilebilir [55].

Elektrokromik davranış için iki farklı sınıflandırma vardır, bunlar dielektrik elektrokromizm ve Faradaik elektrokromizm'dir. Malzemenin elektronik seviyedeki enerji potansiyel uygulanarak değiştiriliyorsa dielektrik elektrokromizm ve bulunduğu halden değişiyorsa Faradaik elektrokromizm olarak adlandırılır [56]. Elektrokromizm genellikle malzemelerdeki elektronik durumlardaki değişiklik nedeniyle malzemelerdeki optik değişimdir; elektrokimya ile de ilişkilidir. Elektrik dalı altındaki kimyasal reaksiyonlar elektrokimya olarak bilinir ve bu kimyasal reaksiyonlar elektriğin alanında aktive edilir ve devam ettirilir. Elektrokimya, elektrik ve kimyasal reaksiyonlarla şekillenen, disiplinler arası bir kimya dalıdır. Allesandro Volta'dan günümüze, akademik çalışmalarda ve endüstriyel uygulamalarda kimya için önemli bir yaşam alanıdır. Ek olarak, böyle bir kromik etki gözlemek için elektrokromik çalışmalarda önemli rol oynar.

Diğer elektrokromik malzemeler ise, kararlı dikatyonik durumda saydam olan bir malzeme sınıfı olan bipiridyumlar (viologens) gibi organik küçük molekülleri içerir. Bir elektron indirgeme üzerine, çok renkli ve son derece kararlı radikal katyon oluşur. İnce film elektrokromizmi, poliolojenler ve heptil viyolonsel gibi N-ikameli viyolonsellerde gözlenir. Son zamanlarda katkılı metal oksitlerin gözenekli nanoparçacıkları üzerine adsorbe edildiği organik moleküllerin bulunduğu bileşik sistemler gelişmiş elektrokromik özelliklere sahiptir [57]. Konjuge polimerler, işlenebilirlik kolaylıkları, hızlı tepki süreleri ve yüksek optik geçirgenlikler ve çok renkli elektrokromlar oluşturmak için yapılarını değiştirme yetenekleri nedeniyle popülerlik kazanmış bir diğer elektrokromik malzeme sınıfıdır. Şekil 2.12'de gösterilen konjuge polimerler çeşitlerinden poli(tiyofen) (PTh), poli(pirol) (PPy) ve poli(anilin) (PANI) türevleri yaygın olarak kullanılmaktadır [58].



Şekil 2.12. Poli(tiyofen) (PTh), poli(pirrol) (PPy) ve poli(anilin) (PANI) türevlerinin şematik gösterimi

Pek çok kimyasal tür elektrokromizm sergilerken, yalnızca uygun elektrokromik performans parametrelerine sahip olanlar ticari uygulamalarda potansiyel olarak faydalıdır. Bu nedenle çoğu uygulama yüksek derişim oranına, renklendirme verimliliğine ve çevrim ömrüne sahip elektrokromik malzemeler gerektirir [59]. Ayrıca elektrokromik maddelerin çeşitli türleri iki genel sınıfa ayrılabilir: inorganik geçiş metal oksitler ve organik maddeler. İnorganik maddeler sınıfında iki farklı renklendirme işlemi vardır. Katodik renklendirici geçiş metali oksitler renk durumlarını düşürürken, anodik renklendirici maddeler oksitlenmiş renkli hallere sahip olanlardır. Farklı malzemelerin elektrokromizması, hazırlama yöntemiyle güçlü bir şekilde ilişkilidir, yani elektrokromizm filmlerde yapı, stokiyometri, bağlanma koşulları ve su içeriğinden etkilenir. Organik maddeler içinde iletken polimerler elektrokromik malzeme olarak en yaygın kullanılanlardır. Birçok avantajının yanı sıra bu polimerler çözünmezler, zayıf mekanik ve fiziksel özelliklere sahiptirler. Kullanımının dahada artırılması için bu dezavantajlar ortadan kaldırmak istenilmiştir, bu nedenle çözünebilir bileşenler ve kopolimerler sentezlenmiştir [60]. İletken polimerlerde elektrokromizm katkılama işlemleri ile ilgilidir. Katkılama işlemleri polimerin elektronik yapısını değiştirir, bant boşluğunda renk değişimine neden olan yeni bir elektronik hal meydana getirir. Elektrokromik polimerik malzemelerin araştırılmasında ana odak nokta, renkleri ana zincir ve yan grubun yapısal modifikasyon ve kopolimerizasyonu ile kontrol edebilmektir [61].

Gelecekteki kullanımının dahada yaygınlaştırılması için yeni kopolimer sentezlerine önem verilmektedir, bu alanda birçok çalışma yapılmaktadır. Bu polimerlerin elektrokromik özellikleri ile insan yaşamında belli başlı kolaylık yaşanacaktır.

Elektrokromik malzemelerin karakteristik özelliklerini belirlemek için optik geçirgenlik, tepki zamanı ve renklenme verimliliği değerleri göz önünde bulundurulmaktadır. Aşağıda bu değerlerin tanımlanması ve hesaplamaları anlatılmıştır.

Optik Geçirgenlik

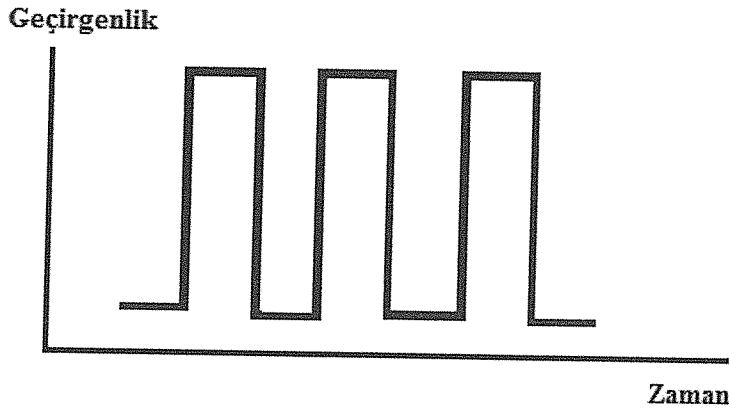
Elektrokromik malzemenin renkleri nötr hal ve yükseltgenmiş halde birbirinden farklılık gösterir. Optik geçirgenlik, nötr ve yükseltgenmiş durumlar arasında elektrokromik malzemenin geçirgenliğindeki değişiklik ($\Delta\% T$) olarak tanımlanabilir. Optik geçirgenlik ayrıca malzemenin iki uç durum arasındaki renk/geçirgenlik değişikliklerinin derecesini de ölçer. Genellikle optik geçirgenlik değeri spektroeletrokimyasal çalışmalarda kaydedilen absorpsiyonların maksimum dalga boylarında hesaplanır. Deneysel kısım için, geçirgenlik değişimlerinin yüzdesi bahsedilen dalga boylarında kaydedilmişken, uygulanan potansiyel iki uç durum aralığında değişmektedir. Optik geçirgenlik değeri malzemeden malzemeye değiştiği için seçilen malzeme ile elektrokromik cihazın istenilen performansa sahip olması sağlanabilir. Bu değer yüksek olması bize renk değişiminin daha belirgin ve net olduğunu gösterir. Elektrokromik geçirgenlik, elektrokromik bir materyalin değerlendirilmesi için önemli parametrelerden biridir. Elektrokromik tepki zamanı çalışmaları, optik geçirgenlik hakkında bir fikir edinmek için indirgenmiş ve oksitlenmiş durumlar arasında tekrarlanan potansiyel adımlarla absorbans değişikliklerini zamanla gözlemlemek için gerçekleştirilir. Tepki zamanı ise elektrodun iyon iletkenliği, uygulanan potansiyel, filmin kalınlığı ve yapısına bağlı olarak değişir. Elektrokromik materyalin en yüksek optik geçirgenliğe sahip olduğu belirli dalga boyunda genellikle yüzde geçirgenlik değişikliği ($\Delta\% T$) olarak bildirilir [62,63].

Bu çalışmada sentezlenen kopolimerlerin görünür bölgede optik geçirgenlik değerlerini belirlemek için kinetik çalışmalar 3 farklı dalga boyunda yapılmıştır. ITO üzerinde elektrokimyasal olarak sentezlenen kopolimerler için kinetik çalışmalar potansiyostat ile birleştirilmiş UV-Vis-NIR spektrofotometresi aracılığıyla 0.1 M NaClO₄ - LiClO₄ / ACN elektrolit / çözücü sisteminde gerçekleştirildi. Optik geçirgenlik değerlerini araştırmak için kare dalga potansiyeli yöntemi kullanıldı ve oksidasyon / indirgenme potansiyelleri karşılık gelen λ_{maks} değerlerinde 5 sn aralıklarla uygulandı. Zamana göre elde edilen geçirgenlik değerleri grafiğe geçirildi ve optik geçirgenlik değerleri hesaplandı. Bu değerler kopolimeri oluşturan yapılar farklı olduğu için birbirinden farklıdır. Sonuç

olarak belirgin renk değişimi için optik geçirgenlik değeri daha yüksek olan polimerler ile çalışmak isteriz.

Tepki Zamanı

Tepki zamanı elektrokromik malzemeler için nötr hal ve yükseltgenmiş hal arasında bir tam geçiş için gereken süre olarak tanımlanır. Malzemenin uygulanan potansiyale karşı ne kadar hızlı cevap verdiğini gösterir. İlk işlem ağartma süresi olarak adlandırılırken, ikincisi renklenme zamanı olarak adlandırılır. Renk değişimi için gereken süre elektrokromik cihaz uygulamaları için çok önemlidir ve ortaya çıkan cihazın performansını ve uygulanabilirliğini önemli ölçüde etkiler. Elektrokromik malzeme için tepki zamanı filmin yapısı, elektrolitin iyonik iletkenliği ve iyonların elektroaktif bölgelere erişilebilirliği gibi birçok parametreye bağlıdır. Elektrokromik malzemelerin en yaygın kullanım alanı olan camlar ve ekranlar için bu tepki zamanının oldukça kısa olması önemli bir parametredir. Tepki zamanının belirlenmesi için % geçirgenlik ve zaman grafiği çizilir ve bu grafikten optik geçirgenlik ve tepki zamanı değerleri belirlenir. Şekil 2.13'te geçirgenlik zaman grafiğinin şematik gösterimi verilmiştir.



Şekil 2.13. Kopolimerler için optik geçirgenlik ve tepki zamanı grafiği

Bu çalışmada sentezlenen kopolimerlerin görünür bölgede tepki zamanı değerlerini belirlemek için kinetik çalışmalar 3 farklı dalga boyunda yapılmıştır. ITO üzerinde elektrokimyasal olarak sentezlenen kopolimerler için kinetik çalışmalar potansiyostat ile birleştirilmiş UV-Vis-NIR spektrofotometresi aracılığıyla 0.1 M NaClO₄-LiClO₄ / ACN elektrolit/çözücü sisteminde gerçekleştirildi. Optik geçirgenlik değerlerini araştırmak için bir kare dalga potansiyeli yöntemi kullanıldı ve oksidasyon/indirgeme potansiyelleri karşılık gelen λ_{maks} değerlerinde 5 sn aralıklarla uygulandı. Zamana göre elde edilen geçirgenlik değerleri grafiğe geçirildi ve tepki zamanı değerleri hesaplandı. Bu değerler kopolimeri oluşturan yapılar farklı olduğu için birbirinden farklıdır. Sonuç olarak hızlı cevap verebilmesi için tepki zamanının düşük olması gerekmektedir.

Renklenme Verimliliği

Elektrokromizm içerisinde yukarıda bahsedilen optik geçirgenlik ve tepki zamanı parametrelerinden farklı olarak renklenme verimliliği de elektrokromik malzemeler için karakteristik bir özelliktir. Elektrokromik maddeler için renklenme verimliliği son derece önemli bir parametredir. Elektrot yüzeyindeki birimlerin yüklenmesi için optiksel zıtlıklarda değişimler meydana gelir. Bu değişimler renklenme verimliliği olarak tanımlanır ve aşağıdaki formülle ifade edilir:

$$CE(\eta) = \Delta OD(\lambda) / (q / S) = \log(T_1/T_2) / (q/S) \quad (2.1)$$

η : Renklenme verimliliği,

ΔOD : Optik verimliliği,

λ : dalga boyu,

q: elektronik yük,

S: elektrot yüzeyi,

T₁ ve T₂: geçirgenlik değişimleri

olarak tanımlanır [64].

2.12.2. Organik elektrokromik malzemeler

Organik malzemelerin bilim ve teknolojiye verimliliği arttırmak, çeşitliliği arttırmak ve kimyasal özellikleri değiştirerek yeni malzemeler elde etmek için birçok alanda kullanımı uygundur. Bu organik malzemelerin birçok çeşidi elektrokromizm uygulamalarında kullanılır. Bunların arasında en önemlileri poli(anilin), PEDOT, poli(tiyofen), poli(pirol) olarak özetlenebilir. Poli(pirol) renk değişimi sırasında film yapısında bozulmalar meydana geldiği için tiyofen ve aniline oranla daha az kullanılır. Bu çalışmada da PEDOT sentezi kolay, ucuz ve kullanımı yaygın olduğu için tercih edilmiştir. Organik malzemelerin redox gösterdikleri absorpsiyon spektrumları farklıdır. Redoks durumlarında yeni görünür bölge bantları meydana geldiğinde bu tür malzemelere elektrokromik malzemeler denir. Renk değişimleri genellikle şeffaf bir durum ve renkli bir durum arasındaki geçiş ya da iki renkli durum arasındaki geçiş şeklindedir. Eğer ikiden fazla redoks tepkimesi çözültide meydana gelirse bu elektrokromik malzeme birkaç farklı renk gösterebilir. Bu tür malzemelere polielektrokromik malzeme denir. Organik kimya alanı çok geniş olduğu için elektrokromizm özelliğine sahip çok sayıda malzeme bulunmaktadır. Bu organik elektrokromik malzemelerin başında iletken polimerler, viyolojenler ve metalopolimerler yer alır. Bunların arasında iletken polimerler ince film formlarında elektrokromiktir. Anyon transferleri ile yeni optik absorpsiyon bantlarına yol açarlar [65].

PEDOT

Deproton özelliğinden dolayı camsı bir görünümü olan, EDOT'un senteziyle elde edilen ve pek çok alanda kullanılan polimerdir. PEDOT ya da PEDT olarak adlandırılır. EDOT'un uygun yöntemlerle polimerizasyonu sonucu elde edilir ve metalik özelliğe sahiptir ayrıca iletkenliği çok yüksektir. Polimerleştirilmiş EDOT üçlü oksidasyon ve indirgenme özelliklerine sahiptir.

Elektrokromik özellik gösteren iletken polimerlerden en çok tercih edileni PEDOT'tur. Güneş pilleri, depolama sistemleri, diyotlar, kapasitörler gibi birçok alanda kullanılırlar. Böylece bilim ve teknolojiye birçok alanda yer alır ve gelecekte de birçok uygulamada etkin bir şekilde kullanılacaktır. PEDOT'un geçmişten günümüze kadar birçok uygulamada yer almasının nedenlerinin başında kolaylıkla kimyasal özelliklerinin

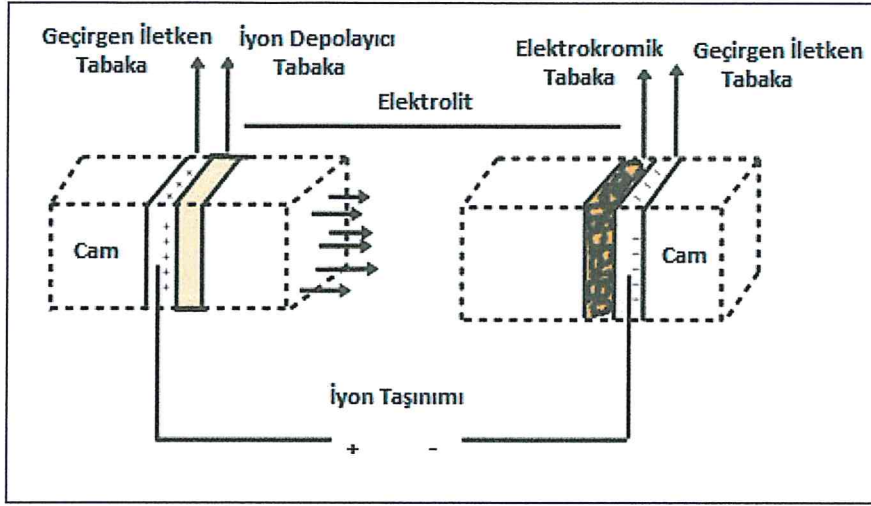
değiştirilebilmesi, neme karşı duyarlılığı, etkili renk değişim özelliği yer almaktadır [66-72].

2.13. Elektrokromik Cihazların Yapısı

Elektrokromizm malzemelerin geçirgenliklerinin tersinir ve kontrol edilebilir olması bu malzemelerin önemini daha da arttırmıştır. Elektrokromik özellik gösteren malzemelere örnek olarak organik polimerler, metal oksitler, boyalar verilebilir. Bu elektrokromik malzemeler birçok farklı alanda kullanılabilir. En yaygın kullanımları elektrokromik cihazlardır. Elektrokromik cihazların kullanılabilirliğine ilişkin ilk patent 1993 yılında Bechtel ve Bayker tarafından alınmıştır [73].

Ayarlanabilir gerilim ile optik geçirgenliği değiştirilen ve uygulanan gerilimin yönü değiştiğinde tekrar eski geçirgenliğine geri dönen cihazlara elektrokromik cihazlar denir. Bu cihazları özel kılan özellik elektrokromik malzemeye uygulanan gerilimin kontrol edilebilirliği ve buna bağlı olarak geçirgenliğinin ayarlanabilmesidir. Elektrokromik cihazları oluşturan bileşenler anot ve katot elektrotları, elektrolit çözeltisi ve elektroaktif bir tabakadır. Görünebilir bir renklenmenin olabilmesi için elektrotlardan birinde veya elektrolit çözeltisinde bir renk değişiminin olması gerekir. Eğer renklenme anotta oluyor ise anodik renklenme, katotta oluyor ise katodik renklenme diye adlandırılır. Elektrokromik cihazların çok yaygın kullanılmasının nedenleri arasında enerji tasarrufunun sağlanması, enerjinin daha az harcanması, gerilimin ayarlanabiliyor olması yer alır [74].

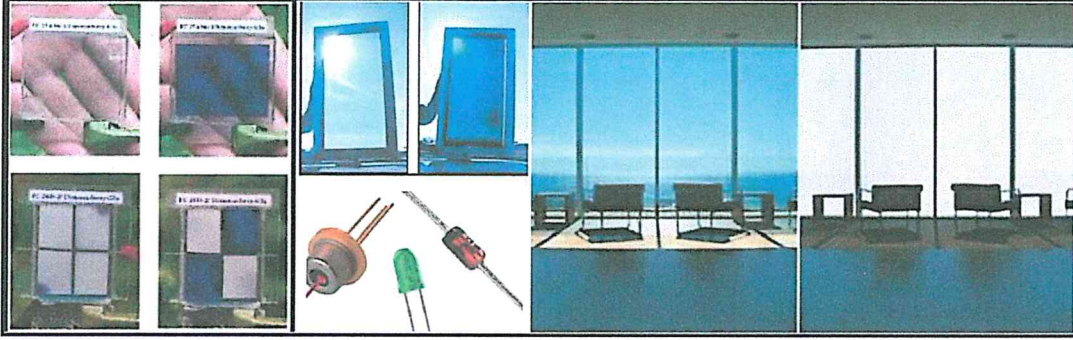
Cam, ITO, iyon depolayıcı tabaka, elektrolit, elektrokromik aktif tabaka, ITO, cam sırasıyla bir elektrokromik cihazı oluşturan katmanlardır. Bu katmanlar Şekil 2.14'te görülmektedir.



Şekil 2.14. Elektrokromik cihazın katmanları

Renk değişiminin gözlenebilmesi için birçok reaksiyon meydana gelmektedir. Bu reaksiyonlar indirgenme ve yükseltgenme reaksiyonlarıdır. Bu cihazların çalışması sisteme uygulanan gerilim ile başlar. Hareketli iyonlar elektrokromik aktif ve iyon depolayıcı tabakalar arasında taşınır ve renklenme bu sırada gözlemlenir. Cihazın yapısında kullanılan organik ve inorganik malzemelere örnek olarak inorganik oksitler, Prusya mavisi, polimerik malzemeler ve diğer organikler malzemeler verilebilir [75]. Bu malzemelerin içerisinde en yaygın kullanılanı polimerik malzemelerdir. EDOT ve polimeri PEDOT en yaygın kullanılan ve çalışmalarının büyük başarılar elde ettiği malzemelerdir. PEDOT normal halde mavi, yükseltgenmiş halde açık mavi renktedir. Elektrokromik cihazlarda çeşitli renklerin oluşabilmesi için kırmızı, mavi ve yeşil renk veren malzemelerin kullanılması gerekmektedir. Yeşil renk veren malzemelerin kullanılması yakın zamana dayanmaktadır [76].

Elektrokromik cihazlar kullanım alanlarına göre değişik şekillerde tasarlanabilir. Yansıtıcı ve geçirgen, organik veya inorganik elektrolitli, renkli elektrot veya elektrolit olarak kullanım alanlarına göre sınıflandırılmaları yapılmaktadır [77]. Çok fazla kullanım alanı olmasına rağmen 90'lı yıllarda yaygın olarak kullanılmaya başlanmıştır. Işığı absorblama miktarı, geçirgenliği ve yansıtma değerleri kontrol edilebilir olduğu için birçok uygulama alanında ön planda tutulmaktadır. Bu alanlara örnek olarak aynalar, camlar ve ekranlar verilebilir [78- 81]. Şekil 2.15'te elektrokromik cihazların kullanım alanları gösterilmiştir.

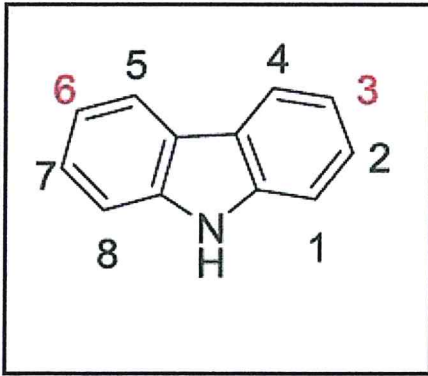


Şekil 2.15. Elektrokromik cihazların uygulama alanları

2.14. Bazı Özel İletken Polimerler

2.14.1. Karbazol türevli polimerler

Karbazol uzun yıllardır bilim dünyasında çalışma konusu haline gelmiş ve gün geçtikçe önemi artmakta olan kimyasal bir bileşiktir. Kimyasal özelliklerine bakıldığında mol kütlesi 167,2 gramdır, yapısında N bulunan renksiz ve kristal yapıda olup $C_{12}H_9N$ şeklinde gösterilir [82]. Dünya genelinde karbazolün bu kadar yaygın kullanılmasının birçok nedeni vardır. Bu nedenler şu şekilde sıralanabilir: karbazoller birden fazla biyolojik aktivite gösterir, üstelik bu biyolojik aktiviteler çok çeşitlidir. Bu özellikler onların laboratuvar ortamında rahatlıkla kullanılmasını sağlamıştır. Ayrıca karbazoller sentetik özellik taşıyan aromatik bileşiklerdir ve bu tür bileşikler genellikle sert yapıdadırlar. Zincir halkalarındaki kimyasal yapı nedeniyle karbonlar kendi aralarında yer değiştirerek farklı pozisyonlar için aktif konuma gelirler [83].



Şekil 2.16. Karbazol bileşiği [83]

Şekil 2.16'da karbazol bileşiği gösterilmektedir, yapı C, H ve N moleküllerinden meydana gelmektedir. Karbon atomları kendi aralarında yer değiştirerek farklı yapılar oluşturabilirler. Kimyasal bağlanma şekline göre 3 ve 6 ile gösterilen yerlere yer değiştirme tepkimesiyle farklı gruplar gelebilir. Bu konumlardan en çok C3 konumu tercih edilir.

Karbazölü yapısında bulduran polimerler elektrokromik malzemelerin önemli bir kısmını oluşturur. Bu polimerlerin yapısındaki karbazol düşük dalga boyunda absorpsiyon yapar ve güçlü bir elektron vericidir. Ayrıca radikal katyonların oluşmasını kolaylaştırır ve çok yüksek akım taşıma özelliğine sahiptir. Bu nedenle elektrokromik cihazlar ve LED'lerde sıklıkla kullanılır, fotokimyasal kararlılığa sahiptir.

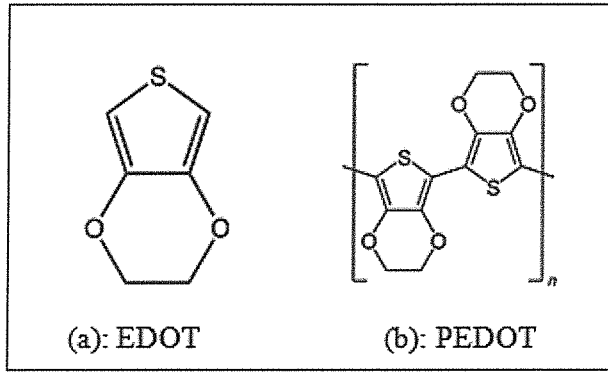
Grazulevicius ve arkadaşları yaptıkları çalışmada karbazol içeren polimerlerin sentezini, karakterizasyonunu ve uygulama alanlarını detaylı olarak incelemiştir. Karbazölün polimerde ilk kullanımını bulan H. Hoegl olduğunu söylemişler ve bu çalışmayı detaylı olarak anlatmışlardır. Karbazölün artan uygulama alanlarını ve avantajlarını incelemişlerdir. Fotovoltaik cihazlarda, fotorefraktif malzemelerde, diyotlarda ve elektrofotografik uygulamalarda kullanımını anlatılmıştır [84].

Li ve arkadaşlarının yaptıkları çalışmada ise karbazol içeren polimerlerin organik ve fotovoltaik cihazlarda kullanımını açıklanmıştır. Polimerlerin sentezi, karakterizasyonu ve bu cihazlardaki performansları incelenmiştir. Performansların yapı ile olan ilişkisi ele alınıp yüksek verimli güneş pillerinin yapısal tasarımı anlatılmıştır. Bu yapıda kullanılacak olan karbazol içerikli polimerlerin farklı yollarla sentezleneceği ve farklı bileşenlerden oluşabileceği açıklanmıştır [85].

2.14.2. EDOT türevli polimerler

Etilendioksitiyofen bileşiği olarak adlandırılan EDOT, $[C_2H_4O_2C_4H_2S]$ formülü ile ifade edilir. PEDOT, EDOT bileşiğinin elektrokimyasal polimerizasyon yöntemiyle elde edilmiştir. EDOT monomeri birçok uygulamada yer almaktadır çünkü bu monomer organik ve sulu çözeltilerde kolaylıkla polimerleşebilir. PEDOT yüksek iletkenliğe sahiptir, yüksek termal kararlılığa ve düşük bant aralığına sahiptir. PEDOT bu özelliklerinden dolayı birçok alanda kolaylıkla kullanılabilir. Örneğin, antistatik

kaplamalar, diyotlar, sensörler vb. Literatürde bu monomer ve polimer ile yapılmış birçok araştırma yer almaktadır. Bu çalışmalardan birinde Inanas ve arkadaşları optimum bant aralığını 1.6 eV olarak bulmuşlardır [86]. PEDOT'un en popüler politiyofen türevi konjuge polimerlerinden biri olmasının nedenlerinin arasında biyo uyumluluğu ve kolay sentezlenmesi de yer almaktadır. Bu belirli avantajlarının önemi dikkate alındığında EDOT çeşitli elektrokromik çalışmalar içinde iyi bir alternatiftir. EDOT ve PEDOT'a ait molekül yapıları Şekil 2.17'de gösterilmektedir. EDOT organik olan elektrokromik malzemeler için son derece önemli olup dünya genelinde yaygın bir şekilde kullanılmaktadır [87].



Şekil 2.17. EDOT ve PEDOT bileşiklerinin şematik gösterimi

Son yıllarda PEDOT içerdiği tiyofen halkasının 3,4-pozisyonlarının kullanımı engellendiğinde doğrusal zincirli malzemeler elde edilmesine olanak sağladığı için büyük ilgi çekmektedir. PEDOT bileşiğinin polimer yapısındaki farklılıktan dolayı çok fazla miktarda elektriksel iletkenliğe, termal ve elektrokimyasal kararlılığa sahiptir. Bu tür bileşiklerin yapılarında istenmeyen kimyasal bağlantılar bulunmaz [88]. PEDOT'un uygulama alanlarına biyosensörler, iletken hidrojeller, doku mühendisliği uygulamaları, sinirsel hücrelerin uyarılması örnek gösterilebilir [89].

Literatürdeki bir çalışmada Karabıyık ve arkadaşları EDOT türevli yeni bir polimer sentezi ve elektrokromik uygulamalarını anlatmışlardır. Elektrokromizm ve multi elektrokromizmin açıklamaları ve karşılaştırılması yapılmıştır. Multi elektrokromik malzemelerin yapısında ikincil bir elektroaktif grup yer alır. Ayrıca PEDOT'un fiziksel ve kimyasal özellikleri açıklanmıştır. [90] Soğancı ve arkadaşları ise EDOT içeren polimerlerin elektrokromik cihazlardaki uygulamalarını ve optielektronik özelliklerini

incelemiştir. Sentezlenen EDOT bazlı polimerin karakterizasyonları spektroskopik yöntemlerle yapılmıştır. Bu polimer yükseltildiğinde mavi, indirildiğinde sarı renge sahiptir. Polimerin elektrokromik cihazlardaki uygulamaları ve performans parametreleri incelenmiştir. Elektrokromik cihazın tepki zamanı ve spektroeletrokimyasal özellikleri UV-Vis spektrofotometisi ve dönüşümlü voltametri ile araştırılmıştır [91].

2.15. Polimerlerin Modifikasyonu

Polimerlerin çok karmaşık bir yapısı vardır. Bu karmaşık yapılar kimyasal reaksiyonlarla iyileştirilebilir. Reaksiyonlar sonucu yapılarda meydana gelen değişiklikler bir başka polimeri oluşturarak modifikasyon adını alır.

Polimer yapılarında yapılan çeşitli etkileşimler ile iyonlaşmalar ve yapı değişiklikleri meydana gelir. En önemli değişimler bağların kuvvetleri ve çapraz bağlanmayla ortaya çıkar. Polimerlerin yapıları değiştirilerek mekanik, kimyasal ve termal özelliklerinde iyileştirmeler yapılabilir. Mekanik özellikler ele alındığında sertlik artışı, aşınma ve çatlama karşı dayanıklılık artışı, esneklik ön plandadır. Kimyasal özelliklere bakıldığında hidroliz ve kimyasal etkenlere karşı dayanıklılık incelenmektedir. Polimerlerin termal özelliklerindeki iyileştirmeler ise deformasyona karşı dayanıklılığı, stabiliteyi ve yanmaya karşı direnci içerir. Geçmişten günümüze kadar bu iyileştirmeler göz önünde bulundurularak birçok araştırma yapılmıştır [92- 95].

Polimer sistemlerinin başarılı karakterizasyonu, polimer araştırmalarının en önemli parametrelerinden biridir. Özellikle endüstride polimerlerin bilimsel, teknolojik ve ekonomik önemine dikkat edildiğinde yapılan deneyler ve karakterizasyon büyük önem taşır. Proseslerin verimliliğini arttırmak için sentezlenen polimerler kullanıma uygun, ucuz ve etkin olmalıdır. Bu nedenle polimerlerin yapısında ve yüzeylerinde iyileştirme çalışmaları yapılmaktadır. Polimerlerin özellikleri sentez yöntemine ve yapılarının geometrisine bağlıdır. Bu nedenle sentez yöntemleri ile ilgili yapılmış birçok çalışma vardır. Ayrıca süreç ekipmanlarında sürekli bir gelişim ve değişim içindedir [96].

2.16. Kopolimerler ile Polimerlerin Elektrokimyasal, Spektroelektrokimyasal, Kinetik ve Optik Özelliklerin İyileştirilmesi

Polimerler iletken özellikleri ile birçok alanda sıklıkla kullanılmaktadır, bu kullanım alanlarında verimlerini arttırmak için polimerlerin özelliklerinin dahada iyileştirilmesi gerekmektedir. İki ya da daha fazla polimerin bir araya gelme işlemine kopolimerizasyon denir. Bu işlem polimer kimyasında optik, mekanik ve elektriksel özelliklerin hedeflenen seviyeye getirilebilmesi için sıklıkla tercih edilen bir yöntemdir. Farklı özellikteki iki monomerin polimerleşmesinde sinerjik etki yaratılarak her iki polimerden daha üstün özelliklere sahip olan kopolimerler sentezlenir. Kopolimerizasyon sonucunda elde edilen kopolimerlerin fiziksel özellikleri kendilerini oluşturan homopolimerlerin özelliklerinden farklılık gösterir. Bu özelliklerin ne kadar farklılaştığı kopolimerlerin bileşimine bağlıdır, polimer zincirinde var olan düzensiz yerleşimden dolayı sentezlenen birçok kopolimer amorf yapıdadır. Eğer gerekli polimer zinciri düzeni sağlanırsa kopolimerler kristal yapıda olabilirler. Elektrokromik özellikler sadece polimerlerin elektron transferine değil, aynı zamanda elektrolitte iyonik iletim yeteneğine de bağlıdır. İletim gücü kopolimerlerde polimerlere göre çok daha iyidir. Ayrıca kopolimerlerde zincir bağ yapısı polimerlere göre daha iyi olduğu için elde edilen film tabakası daha güzel olur. Kopolimerler iyon iletken kapasitesini arttırdığı için polimerlere göre daha düşük tepki zamanına ve daha iyi renklenme verimliliğine sahiptirler. Kopolimerler daha yüksek elektron yoğunluğundan dolayı polimerlere kıyasla daha düşük bant boşluğu ve yükseltgenme gerilimlerine sahiptir. Ayrıca daha geniş dalga boyu aralığında absorpsiyon yapabilirler. Kopolimerler yukarıda bahsedilen birçok özeliğe polimerlerden daha iyi olduğu için birçok kullanım alanına sahiptirler ve literatürde de yer alan birçok araştırmanın ilgi odağı konumundadırlar [97].

Guoa ve arkadaşları yaptıkları çalışmada tetra (tienil) porfirin ve tiyofen türevleri içeren kopolimerlerin hazırlanması, karakterizasyonu ve elektrokromik özelliklerini incelemişlerdir. Sentezlenen kopolimerler polimerlere göre dikkat çekici renk değişimlerine, iyileştirilmiş optik özelliklere sahiptirler. Ayrıca kopolimerler ile daha düşük tepki zamanı ve daha yüksek renklendirme verimliliği elde edilmiştir. [98].

Oschmann ve arkadaşları lityum-kükürt pillerdeki elektrokimyasal performansı arttırmak için politiyofen ve kükürdün kopolimerizasyonu ile ilgili bir çalışma yapmışlardır.

Kükürt bol, ucuz ve zararsız bir malzeme olduğu için çok yaygın kullanım alanı bulmaktadır. Kükürt içeren pillerin mevcuttaki pillerden 6 kat daha fazla iyi performans gösterdiği söylenebilir. Bazı pillerin yapısında kobalt bulunmaktadır ancak kobalt içeren pillerin hem ekonomik açıdan fiyatları çok yüksektir hemde çevre dostu değildir [99].

Gangli ve arkadaşları kopolimer filmlerin bant aralıklarını ayarlama ile alakalı bir çalışma yapmışlardır. Çalışmada kimyasal buhar depolama tekniği kullanılmıştır. Sentezlenen kopolimerler ile bant aralıkları ayarlanarak optik özelliklerde iyileşme sağlanmıştır [100]. Dutto ve arkadaşları ise yaptıkları çalışmada bant boşluğunu değiştirerek polimerin özelliklerinde iyileşmeler gözlemlemişlerdir [101].

Yukarıda verilen tüm genel bilgiler ışığında bu çalışmada elektrokimyasal ve elektrokromik özelliklerin iyileştirilmesi için karbozol içeren monomer ile EDOT monomerinin elektrokimyasal kopolimerizasyon yöntemi ele alınmıştır. EDOT miktarında bu özelliklere etkisini incelemek için EDOT monomerinin farklı oranlarda kullanıldığı kopolimerler sentezlenmiştir. Sentezlenen bu kopolimerler elektrokimyasal, spektroeletrokimyasal, kolorimetrik ve kinetik çalışmalar ile karakterize edilmiştir. Kopolimerler ile elde edilen iyileşmelerin değerlendirilebilmesi için literatürde yer alan homopolimer (P1)'in sonuçları ile elde edilen sonuçlar karşılaştırılmıştır.

3.MATERYAL VE YÖNTEM

3.1. Kullanılan Malzemeler

3,4 etildioksitiyofen (EDOT), ticari olarak temin edilebilen bir monomerdır, Sigma-Aldrich Chemical Co. Ltd.'den satın alınmıştır ve daha fazla saflaştırma işlemi yapılmadan kullanılmıştır. Elektrokimyasal çalışmalar ve UV-Vis-NIR spektral karakterizasyonları için GAMRY 600 potansiyostat / galvanostant ve JASCO V-770 kullanılmıştır. Oda sıcaklığı altında elektrokimyasal, spektroelettrokimyasal ve optik anahtarlama çalışmaları yapılmıştır. Hem elektrokimyasal hem de spektroelettrokimyasal çalışmalarda çalışma elektrodu, karşı elektrot ve referans elektrodu olarak sırasıyla ITO kaplı cam elektrot, Pt tel ve Ag tel kullanılmıştır. Elektrokimyasal kopolimerizasyonlar, 100 mV s^{-1} tarama hızında $0.1 \text{ M NaClO}_4\text{-LiClO}_4 / \text{ACN} / \text{DCM}$ (95: 5, v / v) çözeltisinde gerçekleştirilirken, diğer çalışmalar $0.1 \text{ M NaClO}_4\text{-LiClO}_4 / \text{ACN}$, elektrolit / çözücü çiftinde gerçekleştirildi. HOMO-LUMO enerji seviyeleri vakum seviyesine göre (Standart $4,75 \text{ eV}$ olarak standart hidrojen elektrot (SHE) değeri alınarak) oksidasyon potansiyellerinin başlangıcı kullanılarak hesaplanmıştır.

3.2. Monomerlerin Sentez Yöntemleri

3.2.1. 9- (2- (4- (fenildiazenil) fenoksi) etil) -3,6-di (tiyofen-2-il) -9H-karbazol (M1) sentezi

9-(2-(4-(fenildiazenil) fenoksi) etil)-3,6-di(tiyofen-2-il)-9H-karbazol (M1) monomeri literatürde tarif edildiği gibi 3,6-dibromo-9(2-(4(fenildiazenil)fenoksi)etil)-9H-karbazol ve 2(tributilstanil)tiyofen'in Stille çapraz birleştirme reaksiyonu yoluyla sentezlenmiştir [9]. Ham ürün, hekzan/diklorometan (90:10) çözücü sisteminde kolon kromatografisi kullanılarak saflaştırıldı, %78 verimle parlak turuncu bir katı elde edilmiştir.

FTIR ν / cm^{-1} : 3068, 3039, 2934, 2864, 1599, 1580, 1483, 1360, 1241.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3 , Me_4Si) δ_{H} : 4.37 (t, $J = 7.6 \text{ Hz}$, 2H), 4.66 (t, $J = 7.5 \text{ Hz}$, 2H), 6.86 (dd, $J = 8.7\text{Hz}$ ve $J = 2.4 \text{ Hz}$, 2H), 7.09-7.49 (m, 9H), 7.37-7.75 (dd, $J = 9.8\text{Hz}$ ve $J = 2 \text{ Hz}$, 2H), 7.81-7.85 (m, 4H), 8.32 (d, $J = 2 \text{ Hz}$, 2H).

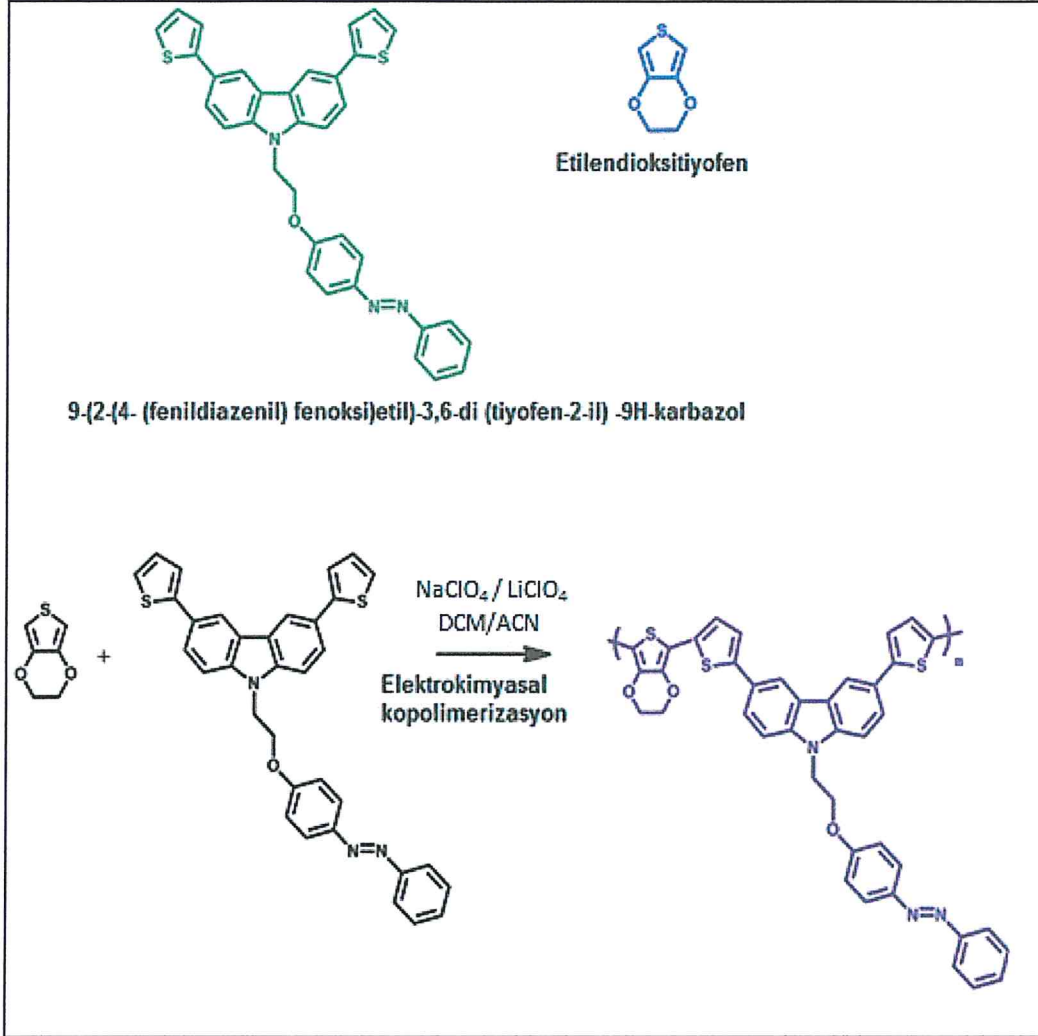
^{13}C -NMR (400 MHz, CDCl_3 , Me_4Si) δ_{C} : 42.6, 66.2, 109, 114.6, 117.9, 122.2, 122.5, 123.4, 123.8, 124.7, 126.4, 128, 129, 130, 140.4, 145.4, 147.2, 160.

Element Analizi: $\text{C}_{34}\text{H}_{25}\text{N}_3\text{OS}_2$ için hesaplanan m/z: 555.7, bulunan m / z: 555 (M +, 5), 519 (2), 473 (30), 422 (15), 357 (10), 317 (5), 262 (55), 183 (10), 139 (5), 77 (100).

Analitik Hesaplanan: ($\text{C}_{34}\text{H}_{25}\text{N}_3\text{OS}_2$) için hesaplanan: C, % 73.48; H, % 4.53; N, % 7.56.
Bulunan: C, % 73.65; H, % 4.12; N, % 7.31.

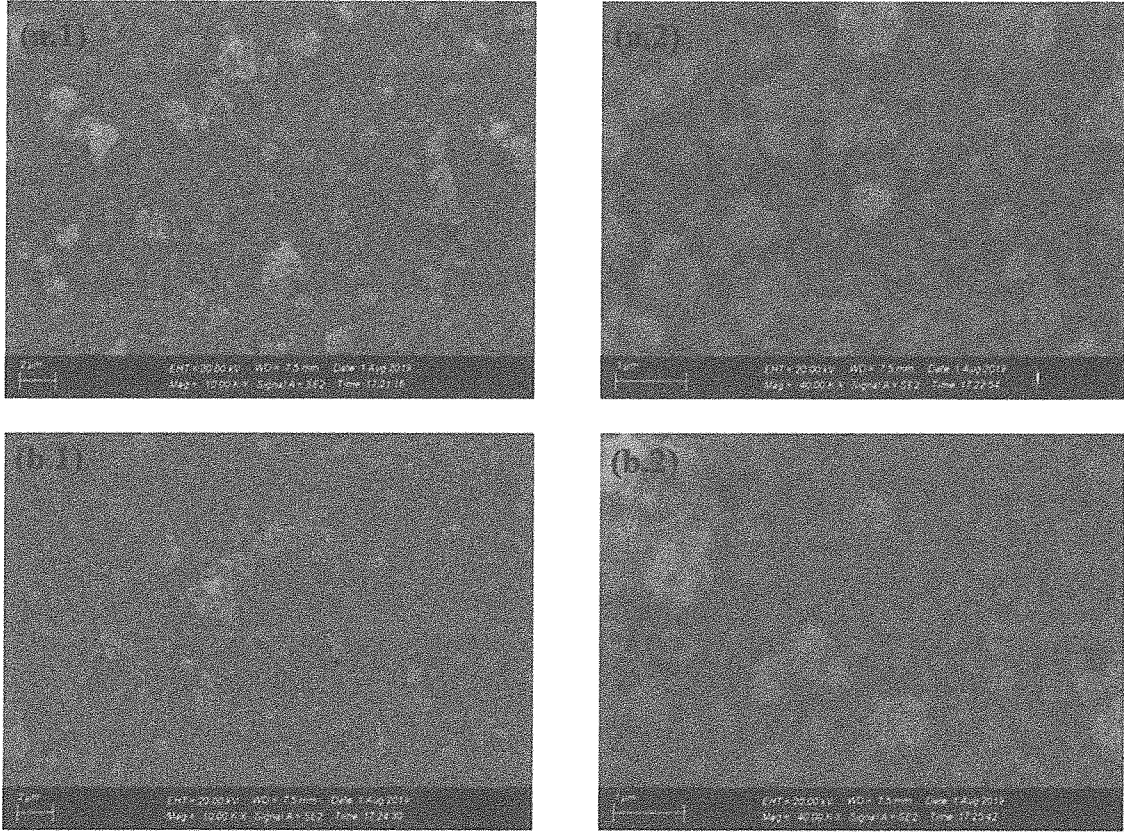
3.2.2. EDOT ve M1'in elektrokimyasal kopolimerizasyonu

Elektrokimyasal homopolimerizasyonlar ve kopolimerizasyonlar daha önce dönüşümlü voltametri ile tarif edildiği gibi 0.1 M NaClO_4 - LiClO_4 / DCM / ACN'de (5/95, V / V) gerçekleştirildi. Komonomerlerin ve kopolimerin yapıları Şekil 3.1'de gösterilmektedir. Değerler homopolimerler (P1 ve PEDOT) için ve daha sonra kopolimerler için kaydedildi ve rapor edildi. Kopolimerler (M1-co-3E ve M1-co-5E) kopolimer yapısında artan EDOT miktarının ortaya çıkan kopolimerlerin elektrokimyasal özellikleri üzerindeki etkisini araştırmak için (M1 : EDOT) 1:3 ve 1:5'lik bir monomer besleme oranı ile sentezlenmiştir.



Şekil 3.1. Monomerlerin ve elektrokimyasal olarak sentezlenmiş kopolimerlerin yapıları

Sentezlenen kopolimer filmlerin yapıları taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile incelenmiştir. Elde edilen görüntüler M1 ve EDOT'un 1:3, 1:5 (M1: EDOT) komonomer besleme oranlarına sahip ITO yüzeyi üzerinde 0.1 M NaClO₄-LiClO₄ /ACN/DCM (95: 5, v/v) çözeltisinde kopolimerizasyonundan sonra kaydedilmiştir. Komonomerlerin uyumluluğu SEM görüntülerinden açıkça görüldüğü gibi, yapıdaki gözeneklilik ve ağ oluşumu ITO elektrodu üzerinde kopolimerlerin (M1-co-3E ve M1-co-5E) oluştuğunu göstermektedir [102]. EDOT'un yüksek oranda kullanılmasıyla elde edilen kopolimerde bu ağ oluşumu daha homojen ve yayılmış haldedir. Bu durum EDOT'un oluşan film yapılarını iyileştirdiğini göstermektedir. Şekil 3.2'de sentezlenen kopolimerlere ait SEM görüntüleri yer almaktadır.

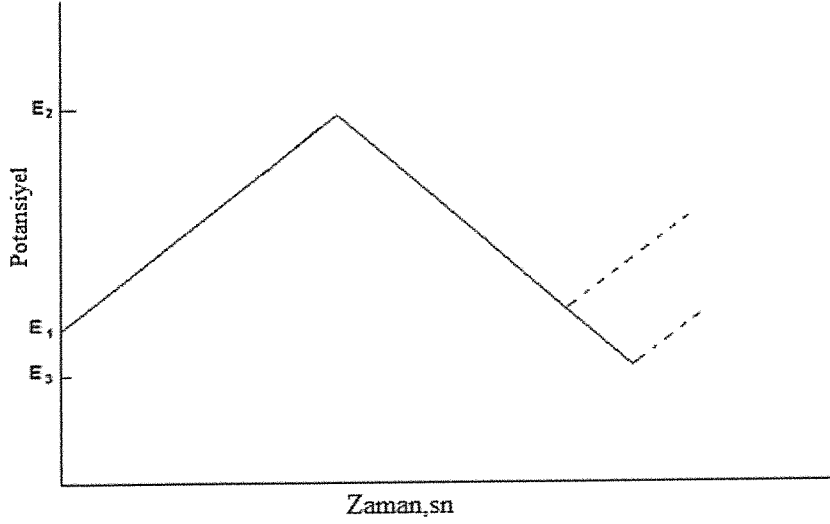


Şekil 3.2. SEM görüntülerinin yüzey özellikleri (1000 ve 4000 büyütme ile) (a) M1-co-3E ve (b) M1-co-5E

3.3. Analiz Yöntemleri

3.3.1. Dönüşümlü voltametri

Dönüşümlü voltametri tekniği elektrokimyasal olarak kullanılan teknikler arasında en çok tercih edilen yöntemdir. Bu teknikte zamanla doğrusal olarak değişen potansiyelin değerleri incelenir. Potansiyelin zaman ile değişimi tarama hızı olarak adlandırılır.



Şekil 3.3. Dönüşümlü voltametri ve doğrusal taramalı tekniklerinde potansiyel taramasının zaman ile değişimi [103]

Şekil 3.3'te uygulanan potansiyelin zamanla değişimi gösterilmiştir. Tarama E_1 başlangıç potansiyeli ve E_2 potansiyeli arasında yapıldığında metot, doğrusal taramalı voltametri adını alır. E_2 potansiyeline ulaşıldıktan sonra aynı hızla ilk tarama yönüne ters yönde yapılan tarama varsa bu metot dönüşümlü voltametri adını alır. Ters taramada sonuç E_1 olacağı gibi farklı bir E_3 noktasında da görülebilir. Eğer ileri taramada indirgenme reaksiyonları oluşmuş ise ters taramada yükseltgenme meydana gelir. Meydana gelen indirgenme ve yükseltgenme elektrolitin içerisinde olmalıdır. Doğrusal taramalı voltametri analitik uygulamalar için uygun olan bir metot iken dönüşümlü voltametri elektrot mekanizmalarının incelenmesinde kinetik uygulamalarda sıklıkla kullanılır [104,105].

Dönüşümlü voltametri cihazı organik bileşikler için kullanıldığında elektron veren donör malzemenin elektrolitte çözünmesi sağlanır ve üç elektrot çözeltiye yerleştirilir. Kullanılan bu üç elektrot çalışma, referans ve karşıt elektrotlardır. Çalışma elektrodunda zamana göre değişen potansiyel uygulanır. Çalışma elektrodu bu voltametri için kullanılan en önemli elektrottur ve yapımında birçok malzeme kullanılabilir. Bunlara örnek olarak gümüş, nikel, paladyum, altın, platin verilebilir. Çalışma elektrodunda yükseltgenme ve indirgenme tepkimeleri gerçekleşir. Referans elektrot doğrultusunda oluşan akım potansiyel ile ilişkilendirilerek ölçülür. Referans elektrot gümüş veya gümüş klorürden elde edilir ve sabit bir potansiyele sahiptir. Karşıt elektrot ise iletken elektrot

olarakta bilinir. Bu elektrot çözelti ortamına akım sağlar ve akımın sürdürülebilirliğini kontrol eder.

Dönüşümlü voltametri günümüzde kimyanın birçok alanında yaygın olarak kullanılan analitik teknik haline gelmiştir. Genellikle redoks reaksiyonları, redoks süreçleri ve reaksiyon sonucunda oluşan ürünlerin stabilitesinin takibi, ara maddelerin varlıkları vb. birçok uygulama için kullanılır. Ayrıca hücresel biyoloji alanında derişim belirlemede sıklıkla tercih edilir.

3.3.2. Fourier dönüşümlü kızılötesi (FTIR) spektroskopisi

FTIR analizi günümüzde sıklıkla kullanılan bir karakterizasyon tekniğidir. Bu kadar geniş bir alanda kullanılmasını fotometrik ve dalga boyu doğruluğu, spektral kalitesi ve tekrarlanabilir olması sağlamıştır. Bir IR spektrumu genellikle IR ışımalarının bir numuneden geçirilmesi ve ilgili ışınımın hangi kısmının belirli bir enerjide emildiğinin saptanmasıyla elde edilir. Bir soğurma spektrumundaki herhangi bir tepe noktasının görüldüğü enerji, bir numune molekülünün bir bölümünün titreşim frekansına karşılık gelir [106]. FTIR spektroskopisi tekniğinde IR ışınımın soğurulması numunenin yapısına ve hücre bileşenlerine zarar vermez sadece titreşim ve bunun sonucunda da frekans oluşmasına neden olur. Bu frekans değerlerinde ise karakteristik sinyaller meydana gelir. Bant genişliği, sinyalin büyüklüğü, frekans değerleri numuneye özgü bilgiler taşır. Organik ve inorganik bileşiklerin karakterize edilmesinde kullanılan bir yöntemdir. Elde edilen sinyaller numuneye karakteristik sinyaller olduğu için IR spektrum numune için parmak izi taşır. Yani her numune için elde edilen spektrumlar birbirinden farklıdır [107].

Bir molekülün IR emilimini göstermesi için belirli özelliklere sahip olması gerekir. Öncelikle hareket sırasında molekülün elektrik dipol momenti değişmelidir. IR radyasyonun numune ile etkileşimleri, titreşimler ve rotasyonlarla ilişkili moleküler dipollerdeki değişiklikler ile anlaşılabilir. Moleküllerdeki atomlar birbirlerine göre hareket edebilir, yani bağ uzunlukları değişebilir veya bir atom mevcut düzleminden dışarı çıkabilir.

Bu spektroskopinin kullanım alanı oldukça geniştir. Astronomi, organik kimya, patoloji, biyokimya, hastalıkların tayini vb. gibi birçok uygulama alanı vardır. Bu kadar geniş

uygulama alanına sahip olması hızlı, güvenilir, hassas ve ucuz bir yöntem olmasından kaynaklanmaktadır. Diğer avantajlarının arasında ise numuneye özgü olması, kalibrasyonun yapılması, numuneye zarar vermemesi, ön ısıtma yapması, otomatik temizlik yapması, az miktarda numunenin yeterli olması yer almaktadır [108]. En yaygın kullanım alanlarından bir tanesi de polimerlerin karakterizasyonudur. Polimerlerin bileşimi, polimerleşme reaksiyonu, parçalanma süresi ve polimer yüzeylerinin incelenmesinde kullanılır [109,110]. Ayrıca organik malzemelerin karakterizasyonu alanında kullanımı ile ilgili yapılmış birçok çalışmada bulunmaktadır [106].

3.3.3. NMR

Nükleer magnetik rezonans (NMR) sinyali ilk olarak 1945 yılında keşfedilmiştir. Aynı yıl içerisinde yapılan birçok çalışma beraberinde yeni buluşlar ortaya çıkarmıştır. En önemli çalışmalardan bir tanesi organik kimya ile alakalıdır. O yıllarda organik kimyada moleküllerin yapı tayini bu yöntemlerle yapılmaktaydı. 1950'li yıllarda üretilen cihazlar yapılan çalışmalara tam anlamıyla cevap vermemekteydi. Daha sonra süper iletken mıknatıslar üretildi ve daha hassas cihazlar geliştirildi. Bu hassas cihazlar çok daha iyi ayırım yapabiliyordu. Bilimsel araştırmalarda çok büyük fayda sağlayan bu yöntemle araştırmalar daha hızlı yapılmakta ve birçok alanında hala aktif olarak kullanılmaktadır. Dünya çapında NMR spektroskopisi kimya, eczacılık, tıp, fizik, biyokimya alanlarında çok sık bir şekilde kullanılmaktadır [111].

NMR spektroskopisi kısaca yapı aydınlatma yöntemidir. Bu yöntemde kuvvetli bir manyetik alan bulunur ve bu alan içerisinde bir molekül yerleştirilir, molekül radyo frekansındaki elektromagnetik ışınları absorplayarak yapı tayini gerçekleştirilir. Kimya alanında yaygın olarak kullanılan bu yöntemde bir molekülde hidrojen içeren gruplar tespit edilir. Ayrıca bu gruplara komşu olan gruplar da tespit edilerek araştırılmak istenen yapı daha kolay tespit edilir. Her yapı NMR ile incelenemez. Bazı özel koşulların sağlanması durumunda NMR ile yapı tayini sağlanabilir. Burada en önemli faktörler spin kuantum sayısı (I) ve nükleer manyetik momenttir (μ). NMR ile inceleme yapabilmek için manyetik momentin sıfırdan farklı olması gerekmektedir, ayrıca spin kuantum sayısında sıfırdan büyük olması gerekir. NMR spektroskopisi mıknatıs, dedektör, kaydedici, integratör, radyo frekans alıcı-vericiden oluşur. Yapısındaki mıknatısın homojen ve sürekli dış magnetik alan oluşturması gerekmektedir. Bu yöntemde kullanılan

çözücülerinde bazı özelliklere sahip olması gereklidir. Her çözücünün kullanılması mümkün değildir. Çözücülerin inert olması, tayini yapılacak madde ile reaksiyona girmemesi beklenir. Ayrıca nonpolar olmalı, kaynama noktası düşük olmalı, proton içermemelidir. Proton içermeme durumu en önemli parametrelerden bir tanesidir. Çözücü proton içerirse analizi yapılan maddenin protonları ile beraber pik verecektir.

NMR spektroskopisinde çok geniş uygulama alanları bulunmaktadır. Doğal ürünlerde yapıların analizinde, sentetik biyokimya ve kimya alanlarında, organik ve metal organik maddelerin tayininde, polimer araştırmalarında, tekstil, ilaç, gıda, boya ve tarım endüstrisinde sıklıkla kullanılmaktadır [112].

3.3.4. Taramalı elektron mikroskobu (SEM)

Elektron mikroskobu (EM) görüntü oluştururken ışıktan ziyade elektronları kullanır. Bu mikroskobun alan derinliği çok büyüktür bu nedenle büyütmeyi rahatlıkla yapar, görüntünün kalitesini ve görüntü detayını artırır. SEM numune yüzeyinin veya yüzeye yakın alan derinliklerinin görüntülenmesini sağlayan analiz yöntemidir. Çok kısa sürede son derece ayrıntılı görüntüler verdiği için analitik metotlarda sıklıkla kullanılır. Taramalı elektron mikroskobu görüntüleri elde ederken numune yüzeyini bir elektron demetiyle tarar. Numunedeki atomlar bu elektron demetiyle etkileşerek yapının yüzey yapısı hakkında bilgi verir. Bu bilgi yüzeyden alınan farklı sinyallerle elde edilir. SEM cihazlarının incelediği yüzeyler kuru ve iletken olmalıdır. Ayrıca bu cihaz yüksek vakum altında çalışır. Bu cihazda görüntü elde edilirken en çok numune atomlarının yaydığı ikincil elektronlardan faydalanılır. Bu ikincil elektronların sayısındaki değişim elektron demetinin yüzeye buluşma açısına bağlıdır. İkincil elektronların yanında saçılan elektronlar, X ışınları, numune akımları ve elektronlarda çeşitli sinyaller üreterek istenilen yüzey görüntüsünün elde edilmesini sağlarlar. Bu görüntüler elde edilirken değişken parametreler uygulanan voltaj, çalışma aralığı ve objektif açıklığıdır.

SEM cihazı çalışma prensibinde öncelikle yüksek enerjiye sahip olan enerji demetleri numune atomunun dış yörüngesindeki elektronlar ile girişim yapar ve düşük enerjili elektronlar oluşur. Bu elektronlar yüzey bilgisini taşır. Yörünge elektronları ile oluşan girişim sonucu enerjisi azalan elektronlar numune yüzeyine doğru hareket ederler, yüzeyde toplanırlar. Bu düşük enerjili elektronlara ikincil elektron denir ve bu elektronlar

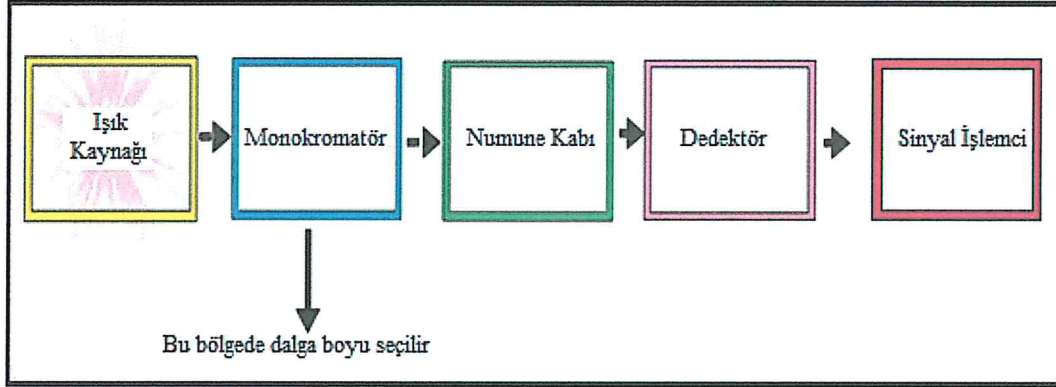
sinyalleri oluştururlar. İkincil elektronlar yüzeye yakın yerden geldiği için elde edilen görüntüler oldukça ayrıntılıdır.

SEM yüzey yapısı ve yüzeyde oluşan değişiklikler ile ilgili detaylı bilgi verdiği için tıp, botanik, kimya, madde bilimi, biyokimya vb. birçok alandaki uygulamalarda sıklıkla kullanılır. SEM'den elde edilen görüntünün netliği, derinliği ve kalitesi gün geçtikçe artmakta ve bununla paralel olarak uygulama alanları da çoğalmaktadır. Medikal alanında birçok kullanıma sahiptir. Bunlara örnek olarak kanın sağlıklı veya sağlıklı olmayan olduğunu tayini, ilacın hasta üzerindeki etkisi, doku örneklerinin incelenmesi verilebilir. Adli tıp alanında polis laboratuvarlarındaki delillerin incelenmesi ve maddelerin karşılaştırılmasında kullanılır. Ayrıca metallerin dayanıklılığını belirlemede sıklıkla kullanılan bir yöntemdir [113].

3.3.5. UV- Vis spektrofotometresi

UV-Vis, ultraviyole ve görünür ışık anlamına gelmektedir. Spektrofotometre ise madde miktarı ya da derişimin ölçülmesini sağlar. Bu işlem yapılırken maddenin renk yoğunluğu da tayin edilir. Spektrofotometre cihazının temel mantığına bakıldığında istenilen özelliklere sahip çözelti hazırlanır ve bu çözülden belli spektrumlarda ışık geçirilir. Amaç ışığın ne kadarının soğrulduğunun hesaplanmasıdır. Ultraviyole ve görünür ışık absorpsiyon spektroskopisinde bir ışık demeti ele alınarak belli bir yüzeyden yansıma veya belli bir yüzeyden geçme durumları incelenir. Işık demeti belli bir örnekten geçtikten sonra ya da belli bir yüzeyden yansdıktan sonra yapısında azalma meydana gelir. Bu azalmanın ölçülmesine absorpsiyon spektroskopisi adı verilir. Işığın şiddetinde meydana gelen azalma yüzeyde ya da belli bir örnekte absorplama miktarıyla ölçülebilir. Işığın şiddetindeki azalma absorpsiyonun arttığını gösterir. Bakterilerin farklı ortam koşullarında farklı gelişim göstererek sayılarını arttırması bu duruma örnek gösterilebilir. Örneğin çeşitli çözümleri ortamlara bırakılan bakteriler belli bir süre geçtikten sonra spektrofotometre ile ölçüm yapılır ve bakterilerin fazla olduğu çözümlerde daha fazla absorplamanın olduğu anlaşılabilir. UV-Vis spektroskopi yöntemi, kullanım alanı çok yaygın olmasının yanında en çok karmaşık yapıların, inorganik iyonların ya da moleküllerin ölçümünde kullanılır. Diğer kullanım alanları içme suyu, atık su, kuyu suyu, çözümlerdeki katı maddelerin anyonlarının belirlenmesi, asitlik sabitinin belirlenmesi, hız ve denge sabitlerinin tespit edilmesi, çözümlerdeki derişim hesaplamaları şeklinde

sıralanabilir. Tipik bir UV-Vis spektrofotometresi ışık kaynağı, monokromatör, numune, dedektör ve sinyal işlemciden oluşur. Işık kaynağı monokromatörden geçerek numune kabına gelir daha sonra dedektör yardımıyla sinyal işlemciye geçerek analiz işlemleri yapılır [114,115]. Şekil 3.4'te tipik bir UV-Vis spektrofotometresinin bileşenleri gösterilmiştir.



Şekil 3.4. Tipik bir UV-Vis spektrofotometresi

3.4. Yapılan Çalışmalar

3.4.1. Elektrokimyasal çalışmalar

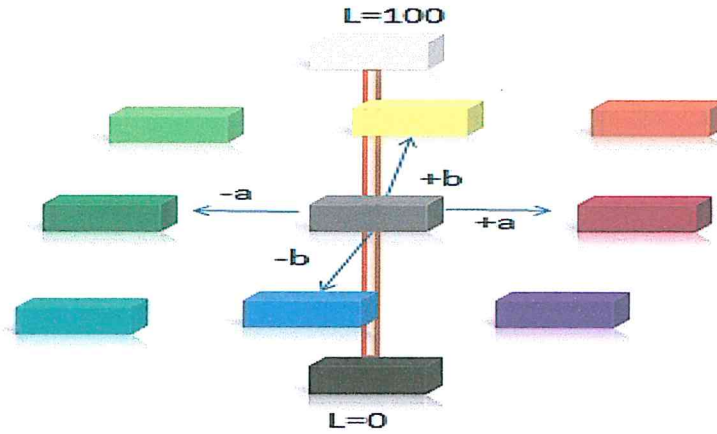
İncelenen polimerlerin HOMO-LUMO enerji seviyeleri ve p-n katkılama potansiyelleri elektrokimyasal çalışmalarla incelenmiştir. Bu çalışmalarda en önemli cihazlar dönüşümlü voltametri ve potansiyostat/galvanostat'tır. Ölçüm yapabilmek için öncelikle uygun çözelti hazırlanmıştır. Kopolimerler 0.1 M NaClO₄-LiClO₄ / DCM / ACN'de (5/95, V/V) çözelti içine elektrokimyasal olarak CV ile kaplandıktan sonra elektrokimyasal, spektroeletrokimyasal ve kinetik çalışmalar yapılmıştır. Dönüşümlü voltametriye ait çalışmalar üç elektrotlu bir hücrede gerçekleştirilmiştir. Bu üç elektrotlu hücrede ITO kaplı cam, Pt teli-Ag teli bulunur. Hücredeki Pt ve Ag karşıt elektrot ve referans elektrot olarak kullanılır. Elektrokimyasal çalışmalar ile karakterizasyon işlemleri yapılmıştır. Dönüşümlü voltametri kullanılarak belli oranlarda gerilim uygulanmıştır ve bu gerilime karşılık gelen akım yoğunluğu değerleri kaydedilmiştir. Elektrokimyasal çalışmalar ile polimerler için HOMO/LUMO değerleri, tarama hızı ve akım yoğunluğu ilişkisi, E_{yük}^{teğet} değeri, indirgenme ve yükseltgenme gerilimleri ele alınmıştır.

3.4.2. Spektroelektrokimyasal çalışmalar

Adından da anlaşıldığı gibi bu çalışmalar kopolimerler için yapılan hem spektroskopik hemde elektrokimyasal ölçümleri içerir. Yapılan çalışmalar ile kopolimerlerin nötr halleri, polaron ve bipolaron bölgeleri, uygulanan gerilimlere karşı renk değişimleri, maksimum absorbans yaptığı dalga boyu ve HOMO-LUMO enerji seviyeleri incelenmiştir. Bu çalışmalarda λ_{maks} ifadesi maksimum absorbans yaptığı dalga boyunu gösterir. Bu değerden yararlanılarak λ_{maks}^{teget} değeri absorbans-dalga boyu grafiğinden çizilen eğim eğrisinden bulunur. Plank sabiti h , ışık hızı c ve λ_{maks}^{teget} değeri kullanılarak kopolimerler için bant boşluğu hesaplanır. Bant boşluğu değeri kopolimerler için karakteristik bir parametredir, HOMO ve LUMO enerji seviyelerinin farkına eşittir. Elektrokimyasal çalışmalarda bulunan HOMO değeri ile bant boşluğu değerlerinden de kopolimerler için LUMO değeri hesaplanır. Ayrıca polaron ve bipolaron bölgeler ise kademeli oksidasyonda görünür bölgedeki absorpsiyon tamamlanırken yük taşıyıcıların oluşturduğu yeni emilim bantlarıdır. Bu çalışmalar ile kopolimerlerin nötr ve oksitlenmiş haldeki renk değişimleri incelenerek elektrokromik özellikleri kanıtlanmıştır. Elektrokimyasal çalışmalarda anlatılan yöntem ve cihazlara ek olarak JASCO V-770 spektrofotometresi kullanılmıştır.

3.4.3. Kolorimetrik çalışmalar

Yapılan kolorimetrik çalışmalar ile elektrokromik özellikte olan kopolimerlerin uygulanan farklı gerilim değerlerindeki renk değişimleri incelenmiştir. Her iki kopolimer için uygulanan gerilimlerde elde edilen renkler incelenmesi için kaydedilmiştir. Bu renklerin tanımlanması uluslar arasında kullanılan CIE (Commission Internationale de l'Eclairage) kodları ile yapılmıştır. Bu kodlama sisteminde renkleri tanımlamak için kullanılan L, a, b koordinatları bulunmaktadır. L harfi rengin parlaklığı için, b harfi sarı ve mavi arasındaki renkler için ve a harfi kırmızı ve yeşil arasındaki renkler için kullanılır. Yani +b ifadesi rengin sarı olduğunu ve -b ifadesi rengin mavi olduğunu gösterir. Aynı şekilde +a değerleri kırmızı renk ve -a değerleri yeşil renk için kullanılır. Şekil 3.5'te bu koordinat sistemi ve L, a, b değerleri gösterilmiştir [116]. Kopolimerler için nötr ve oksitlenmiş haldeki renkleri meydana gelen iyileşmeleri gözlemlemek için homopolimerin (P1) literatürde var olan değerleri ile karşılaştırılmıştır.



Şekil 3.5. CIE koordinatları L, a, b değerleri

3.4.4. Kinetik çalışmalar

Kinetik çalışmalar kapsamında sentezlenen kopolimerlerin nötr ve oksitlenmiş haldeki tepki zamanı ve optik geçirgenlik değerleri incelenmiştir. Bu değerler iletken polimerlerin kullanıldığı uygulama alanlarında önemli rol oynamaktadır. Örneğin iletken polimerlerin elektrokromik cihaz uygulamalarında bu değerler cihazın çalışma performansını ve kalitesini belirler. Her iki kopolimer için elde edilen sonuçlar kopolimer oluşturmamın sağladığı iyileştirmeleri gözlemlemek için literatürde var olan homopolimer (P1) sonuçları ile karşılaştırılmıştır. Bu çalışmalar kapsamında belli bir zaman diliminde kopolimerlerin % geçirgenliklerinin zamanla değişimi incelenmiştir. Geçirgenlik değişiminden yararlanılarak kopolimerler için optik geçirgenlik ve tepki zamanı değerleri hesaplanılmıştır. Kinetik çalışmalar ITO elektrodu kullanılarak 0.1 M NaClO₄-LiClO₄/ACN elektrolit/çözücü sistemi ve UV-Vis-NIR spektrofotometresiyle beraber çalışan potentiostat cihazında gerçekleştirilmiştir. Kare dalga potansiyeli yöntemi kullanılmış olup karşılık gelen λ_{maks} değerlerinde 5 sn aralıklarla yükseltgenme/indirgenme potansiyelleri uygulanmıştır. Kopolimerler için optik geçirgenlik değeri nötr ve oksitlenmiş durumlar arasındaki geçirgenlik yüzdesindeki değişiklik olarak tanımlanır. Tepki süresi ise nötr ve oksitlenmiş durumlar arasında bir tam geçiş için gereken süre olarak tanımlar.

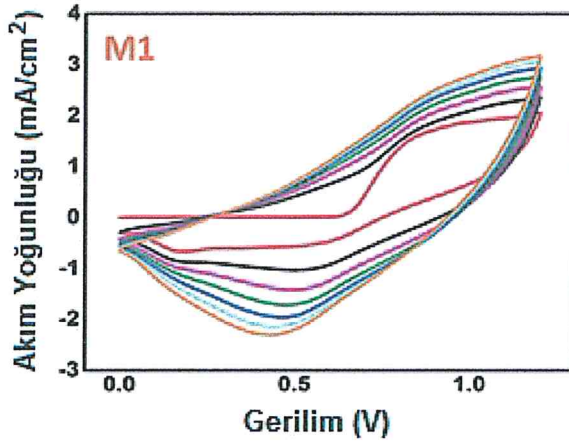
4. ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA

Bu çalışmada kopolimerin elektrokimyasal ve elektrokromik özelliklerinin iyileştirilmesi amacıyla karbazol içeren monomer (M1) ile 3,4-etilendioksitiyofen (EDOT) monomerinin elektrokimyasal kopolimerizasyonu incelenmiştir. Bu iki monomerden EDOT'un farklı oranlarda kullanılmasıyla M1-co-3E ve M1-co-5E kopolimerleri sentezlenerek EDOT'un bu özellikler üzerinde etkisi incelenmiştir. Sentezlenen kopolimerlerin karakterizasyonu elektrokimyasal, spektroeletrokimyasal, kinetik ve kolorimetrik çalışmalar ile yapılmıştır. Bu karakterizasyon işlemlerinde dönüşümlü voltmetre, UV-Vis spektrofotometre cihazları kullanılmıştır. Ayrıca sentezlenen kopolimerlerin SEM cihazı ile görüntüleri detaylı olarak incelenmiştir. Sentezlenen bu kopolimerler elektrokromik özellikte olduğu için uygulanan gerilimlere karşı elde edilen renk değişimleri değerlendirilmiştir. Tüm bu çalışmaların sonuçları aşağıda detaylı olarak grafik ve çizelge ile verilmiştir.

4.1. Elektrokimyasal Çalışmalar

Dönüşümlü voltametri hem elektropolimerizasyon (elektro-sentez) hem de elektrokimyasal karakterizasyon için kullanılabilen çok amaçlı bir elektrokimyasal yöntemdir. İndirgenme ve yükseltgenme potansiyelleri, HOMO-LUMO enerji seviyeleri ve bant aralığı elektrokimyasal karakterizasyonlar için çok önemli parametrelerdir. Bu parametreler karakteristik akım ve gerilim grafiklerinden kolayca belirlenebilir. Bu çalışmanın temel amacı, daha önce elektrokimyasal olarak sentezlenen ve karakterize edilmiş karbazol ve tiyofen monomerlerini içeren polimerin elektrokimyasal, elektrokromik ve spektroeletrokimyasal özelliklerini iyileştirmektir. İleriki çalışmalar için bu iyileştirilecek özellikler kopolimerlerin farklı enerji uygulamalarında kullanımına imkân sağlayacaktır. Bu amaçla kopolimerler sentezlenirken karbazol içeren monomer (M1) ve EDOT sırasıyla 1:3 ve 1:5 oranında olmak üzere iki farklı oranda kullanıldı. EDOT'un bu özellikler üzerinde etkisi incelenmiştir. Sonuçları açıkça karşılaştırmak için hem monomerler hem de homopolimerler için CV grafikleri kaydedilmiştir. Hem M1 ve EDOT'un elektrokimyasal polimerizasyonu hem de P1 ve PEDOT için tekli taramalara karşılık gelen diyagramlar Şekil 4.1, Şekil 4.2, Şekil 4.3 ve Şekil 4.4'te gösterilmektedir. Kopolimer tasarımı sırasında, EDOT'un karbazol içeren polimer (PI)'in elektrokimyasal ve elektrokromik özellikleri üzerindeki etkisini araştırmak için EDOT komonomerinin

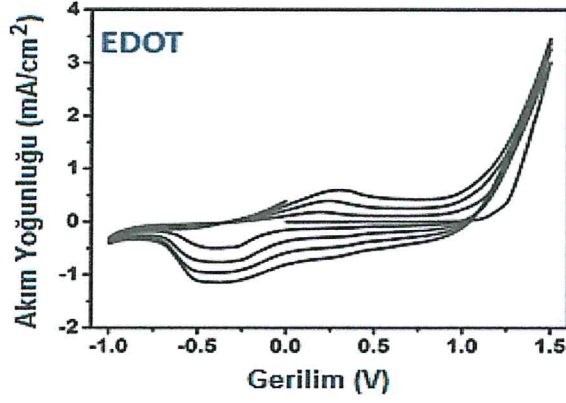
miktarı kullanım oranı olarak 1:3'ten 1:5'e değiştirilmiştir. Elde edilen kopolimerlerin (M1-co-3E, M1-co-5E) hem tekli taramaları hem de çoklu taramaları Şekil 4.5, Şekil 4.6, Şekil 4.7 ve Şekil 4.8'de gösterilmiştir. Daha önce de belirtildiği gibi, CV grafiklerinden bazı önemli parametrelerin hesaplamaları yapılabilir, burada her iki kopolimer (M1-co-3E ve M1-co-5E) için karşılık gelen HOMO/LUMO enerji seviyeleri, indirgenme ve yükseltgenme potansiyelleri ($E_m^{yük}$, $E_{p-yük}$, E_{p-ind}) ve Çizelge 4.1'de özetlenmiştir. Bu değerler polimerlere ait karakteristik değerlerdir ve onların çalışma performansını ayrıca uygulama alanlarını etkiler.



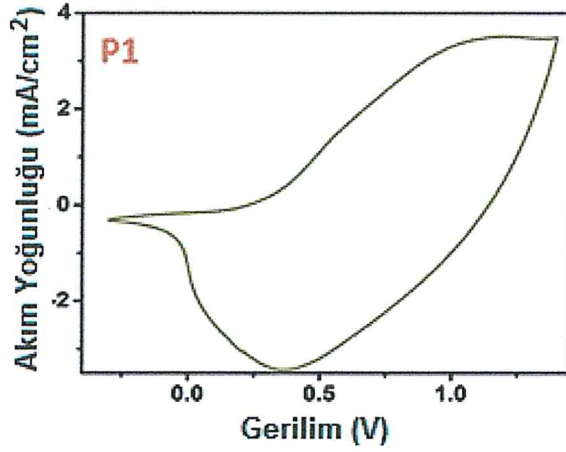
Şekil 4.1. 0.1 M NaClO₄-LiClO₄ / ACN çözeltisi kullanılarak meydana gelen elektropolimerizasyon sırasındaki M1'in dönüşümlü voltammogramı

Şekil 4.1'de karbozol içeren monomer M1 için 0-1.5 V aralığında değişen gerilim değerlerinde elde edilen akım yoğunlukları döngüsel voltametri ile gösterilmiştir. Sistemde başlangıç gerilimi 0 V iken elde edilen akım yoğunluda sıfırdır. Uygulanan gerilim değeri arttıkça akım yoğunluğu değeri artma ve azalma eğilimi göstererek yükseltgenme ve indirgenme reaksiyonları ile çevrimi tamamlamaktadır.

Şekil 4.2'de EDOT monomeri için uygulanan gerilime karşılık elde edilen akım yoğunluğu değerlerinin grafiği gösterilmektedir. Gerilim değerleri (-1.0) V ve 1.5 V aralığında değişirken bu değerlere karşılık gelen akım yoğunluğu değerleri (-1.5) mA/cm² (-3.5) mA/cm² değerleri arasında değişmektedir. Uygulanan gerilim 0 V iken akım yoğunluğu değeri de 0 mA/cm² iken gerilim değerindeki artış ve azalış ile farklı akım yoğunluğu değerleri elde edilir ve böylece elektropolimerizasyon işlemleri sırasında CV diyagramı elde edilmiş olur.

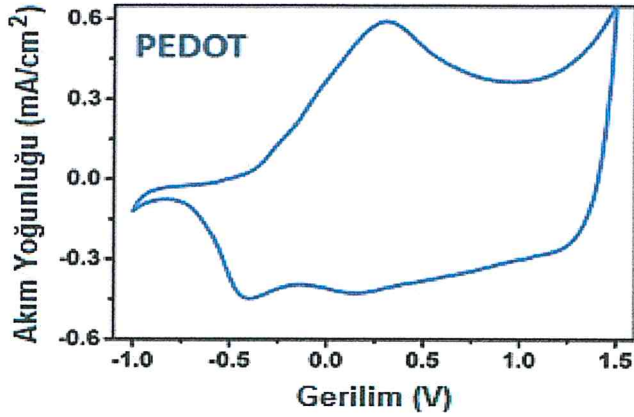


Şekil 4.2. 0.1 M NaClO₄-LiClO₄/ACN çözeltisi kullanılarak meydana gelen elektropolimerizasyon sırasında EDOT'un dönüşümlü voltammogramı



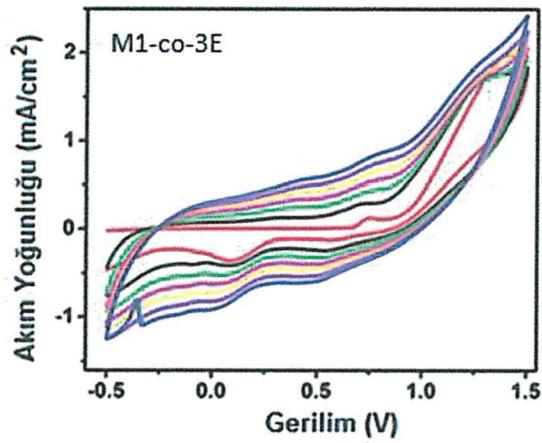
Şekil 4.3. 0.1 M NaClO₄-LiClO₄ / ACN çözeltisinde P1'in tek tarama dönüşümlü voltammogramı

Şekil 4.3'te sentezlenen P1 için yaklaşık olarak (-0.5) – 1.5 V aralığında değişen gerilim değerleri için elde edilen akım yoğunluğu tek çevrimli dönüşümlü voltammogram ile gösterilmiştir. P1 için elde edilen akım yoğunlukları (-4) – 4 mA/cm² aralığında değişmektedir.



Şekil 4.4. 0.1 M NaClO₄-LiClO₄ /ACN çözeltisinde PEDOT' un tek tarama dönüşümlü voltammogramı

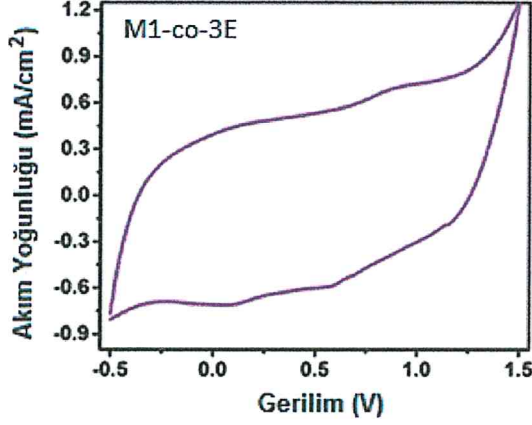
Şekil 4.4'te homopolimer olan PEDOT'un tek çevrimli voltammogramı ile uygulanan gerilim değerlerine karşılık elde edilen akım yoğunluğu değerleri gösterilmiştir. Uygulanan gerilim değerleri (-1.0) – 1.5 V aralığında değişirken akım yoğunluğu değerleri (-0.6) – 0.6 mA/cm² aralığında değişmektedir. Grafiğe göre elde edilen yükseltgenme ve indirgenme değerleri sırası ile 0.25 V ve (-0.45) V'tur.



Şekil 4.5. 0.1 M NaClO₄-LiClO₄ /ACN/DCM (95:5, v/v) çözeltisi kullanılarak yapılan elektropolimerizasyonlar sırasında M1-co-3E'ün dönüşümlü voltammogramı

Daha önce elektrokimyasal olarak sentezlenen ve karakterize edilmiş karbazol ve tiyofen monomerlerini içeren polimerin elektrokimyasal, elektrokromik ve spektroeletrokimyasal özellikleri arttırmak için kopolimerler sentezlenmiştir. Şekil 4.5'te kopolimerler sentezlenirken karbazol içeren monomer (M1) ve EDOT sırasıyla 1:3 oranında kullanılmasıyla elde edilen M1-co-3E için 0.1 M NaClO₄-LiClO₄ / ACN / DCM

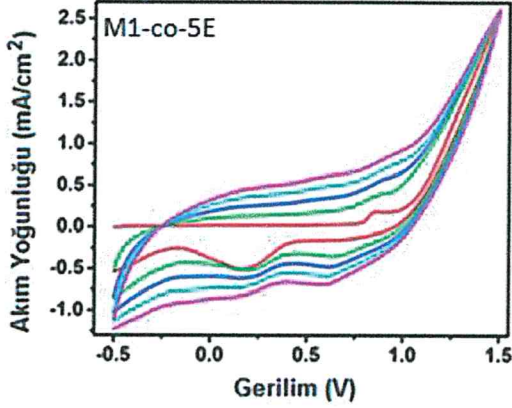
(95:5, v/v) çözeltisindeki elektropolimerizasyon sırasındaki dönüşümlü voltammogramı verilmiştir. Bu grafik uygulanan gerilim değerleri için elde edilen akım yoğunluklarını göstermektedir.



Şekil 4.6. Monomer içermeyen bir ortamda kopolimer M1-co-3E için tek tarama dönüşümlü voltammogramı

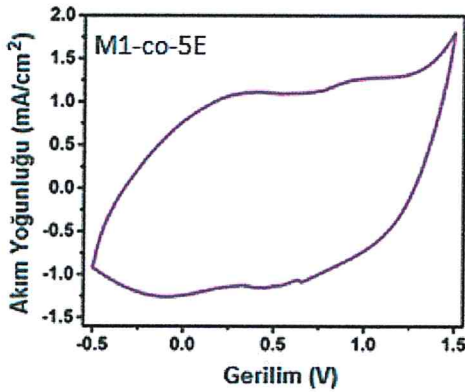
Şekil 4.6'da sentezlenen M1-co-3E için elektropolimerizasyon sırasında elde edilen akım yoğunluğu-gerilim grafiği verilmiştir. Bu grafikte p tipi katkılama yapılan kopolimer için bulunan yükseltgenme potansiyeli 0.23 V/0.93 V ve indirgenme potansiyeli 0.08 V/0.58 V olarak bulunmuştur. Ayrıca yükseltgenme potansiyelinin olduğu yerden teğet çizerek bulunan $E_{yük}^{teğet}$ değeri M1-co-3E için (-0.57) V olarak bulunmuştur. Kopolimerler için önemli olan bir diğer parameter HOMO ve LUMO değerleri kopolimer için elde edilen bu CV diyagramından bulunabilir, M1-co-3E için hesaplanan HOMO değeri (-4.18) eV'dur. Kullanılan hesaplama denklemi aşağıdaki gibidir:

$$HOMO = -(4,75 + E_{yük}^{teğet}) \quad (4.1)$$



Şekil 4.7. 0.1 M NaClO₄-LiClO₄/ACN/DCM (95:5, v/v) çözeltisi kullanılarak yapılan elektropolimerizasyonlar sırasında M1-co-5E'nin dönüşümlü voltammogramı

Polimerin elektrokromik ve elektrokimyasal özelliklerinin iyileştirilmesinde EDOT'un etkisinin incelenmesi için çalışmanın bu kısmında karbazol içeren monomer (M1) ve EDOT sırasıyla 1:5 oranında kullanılmasıyla M1-co-5E sentezlenmiştir. Bu kopolimer için Şekil 4.7'de 0.1 M NaClO₄-LiClO₄/ACN/DCM (95:5, v/v) çözeltisindeki elektropolimerizasyon sırasında elde edilen dönüşümlü voltammogram verilmiştir. Uygulanan gerilim değerleri (-0.5) – 1.5 V aralığında değişmektedir. Bu gerilim değerlerinde elde edilen akım yoğunluğu değerleri ise (-1.25) – 2.5 mA/cm² olarak bulunmuştur. Artan akım yoğunluğu değerleri elektrokimyasal kaplamamanın gerçekleştiğini ve böylelikle iletken yüzeyin arttığını göstermektedir.



Şekil 4.8. Monomer içermeyen bir ortamda kopolimer M1-co-5E için tek tarama dönüşümlü voltammogramı

Şekil 4.8'de sentezlenen M1-co-5E için monomer olmayan ortamda tekli tarama sırasında elde edilen gerilim–akım yoğunluğu grafiği verilmiştir. Bu polimer için P tipi katkılama

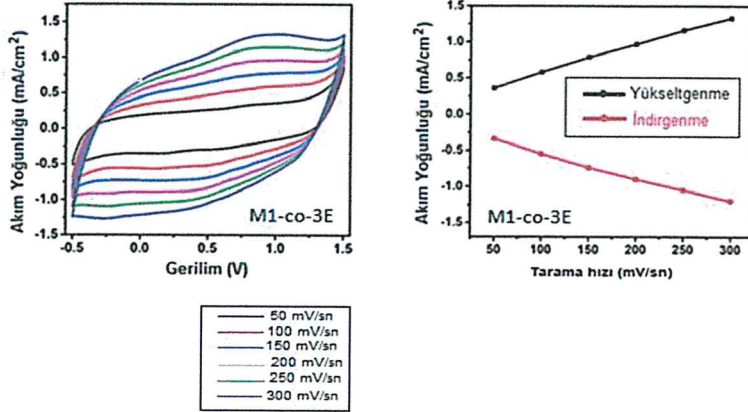
yapılmaktadır. Yükseltgenme potansiyeli 0.30 V/0.98 V ve indirgenme potansiyeli (-0.08) V/0.47 V olarak bulunmuştur. Ayrıca kopolimerler için önemli olan bir diğer parameter HOMO ve LUMO değerleri kopolimer için elde edilen bu CV diyagramından bulunabilir, M1-co-5E için hesaplanan HOMO değeri (-4.24) eV'dur. Bu değer hesaplanılmasında denklem 1 kullanılmıştır, denklemde yer alan $E_{yük}^{teğet}$ değeri M1-co-5E için (-0.52) V olarak bulunmuştur.

Elektrokimyasal çalışmalar kapsamında buraya kadar yapılan hesaplamalar Çizelge 4.1'de her iki kopolimer için verilmiştir. Bu değerler incelendiğinde M1-co-5E için elde edilen $E_m^{yük}$, $E_{p-yük}$ ve $E_{yük}^{teğet}$ için M1-co-3E için olan değerlerden daha yüksektir. Ayrıca kopolimerler için karakteristik bir parametre olan bant boşluğu değeri M1-co-5E için daha düşüktür. Bu değer düşük olması elektron transferinin daha hızlı olmasını sağlar. Bant boşluğu değeri HOMO ve LUMO değerlerinin farkı kadardır. Bu sonuçlar EDOT'un artan miktarının kopolimerin elektrokimyasal özelliklerini iyileştirdiğini göstermektedir.

Çizelge 4.1. M1-co-3E ve M1-co-5E için elektrokimyasal çalışmaların özeti

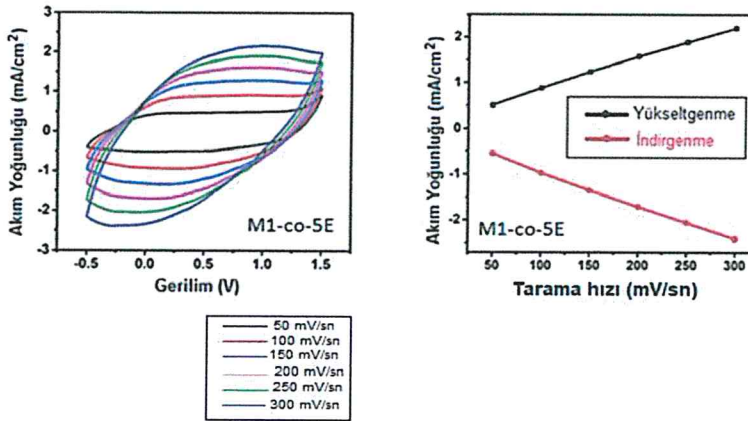
	$E_m^{yük}$ (V)	$E_{p-yükselt.}$ (V)	$E_{p-indirge.}$ (V)	$E_{yük}^{teğet}$ (V)	HOMO (eV)	LUMO (eV)
<i>M1-co-3E</i>	0.75/1.40	0.23/0.93	0.08/0.58	-0.57	-4.18	-2.97
<i>M1-co-5E</i>	0.85	0.30/0.98	-0.08/0.47	-0.52	-4.24	-3.06

Elektrokimyasal çalışmaların devamında ise yükseltgenme ve indirgenme işlemlerinin tarama hızı ile olan ilişkisini test etmek için farklı tarama hızlarında çalışmalar yapılmıştır. Bu çalışmalar için 0.1 M NaClO₄-LiClO₄ /ACN çözeltisi içerisinde 50, 100 150, 200, 250, 300 mV/sn tarama hızlarında tek tarama CV'leri kaydedilmiştir ve voltammogramlar çizilmiştir. Şekil 4.9 ve Şekil 4.10'da elde edilen bu grafikler gösterilmiştir.



Şekil 4.9. M1-co-3E için akım yoğunluğu - tarama hızı grafiği

Şekil 4.9’da M1-co-3E için farklı tarama hızlarında uygulanan gerilime göre elde edilen akım yoğunluğu grafiği ile bu tarama hızlarında elde edilen akım yoğunlukları grafiği verilmiştir. Bu grafiklerden de anlaşıldığı gibi akım yoğunluğu ve tarama hızı arasında doğrudan bir ilişki vardır. Bu doğrusal ilişkinin nedeni katılama işlemleri için difüzyon kontrolünün olmamasıdır.



Şekil 4.10. M1-co-5E için akım yoğunluğu - tarama hızı grafiği

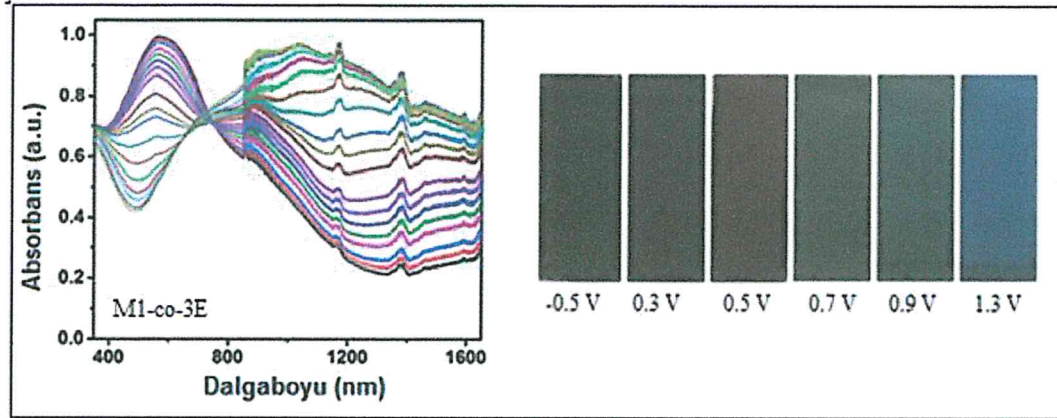
Şekil 4.10’da ise M1-co-5E için farklı tarama hızlarında uygulanan gerilime göre elde edilen akım yoğunluğu grafiği ile bu tarama hızlarında elde edilen akım yoğunlukları grafiği verilmiştir. Uygulanan gerilim değerleri (-0.5) V ve 1.5 V aralığında değişmektedir. Bu değerlerde elde edilen akım yoğunluğu ise (-2.5) – 2.5 mA/cm² olarak bulunmuştur. Yükseltgenme ve indirgenme için bu tarama hızlarında çizilen akım yoğunluğu grafiklerinden akım yoğunluğu ve tarama hızı arasında doğrudan bir ilişki

olduğu açıklanmıştır. Bu doğrusal ilişki katkılama işlemleri için difüzyon kontrolünün olmamasına dayanır. Ayrıca polimerin ITO üzerine tam anlamıyla kaplandığını gösterir.

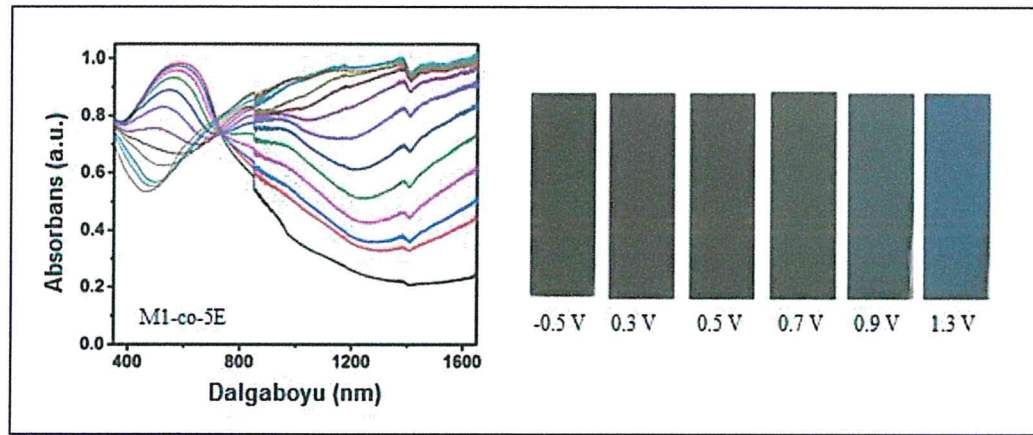
4.2. Spektroelektrokimyasal Çalışmalar

Yapılan elektrokimyasal çalışmalara ek olarak sentezlenen polimerlerin karakterizasyonu için spektroelektrokimyasal çalışmalar yapılmıştır. M1-co-3E ve M1-co-5E için yapılan olan bu çalışmalar potansiyostat ile bütünleşmiş UV-Vis-NIR spektrofotometresi kullanılarak incelenmiştir. Bu çalışmalarda polimer kaplı ITO elektrodu, 0.1 M NaClO₄-LiClO₄/ACN çözeltisi kullanıldı ve uygulanan gerilim değerleri (-0.5) V ve 1.3 V arasında değiştirilmiştir. Şekil 4.11 ve Şekil 4.12’de uygulanan bu gerilim değerleri için elde edilen renkler ve elde edilen absorbans-dalgaboyu grafiği gösterilmiştir. Bu grafikten kopolimerlere ait λ_{maks} , λ_{maks}^{teget} , E_g , LUMO ve polaron-bipolaron bölgelere ait bilgiler elde edilmiştir. λ_{maks} değeri absorbans-dalgaboyu grafiğinde en büyük absorbans değerinin elde edildiği dalgaboyudur. λ_{maks}^{teget} değeri absorbans-dalgaboyu grafiğinde maksimum absorbanstan dalgaboyu eksenine çizilen eğrinin ekseni kestiği noktadaki değerdir. E_g olarak gösterilen bant boşluğu değeri ise plank sabiti, ışık hızı ve λ_{maks}^{teget} değerlerinden hesaplanır. Bu bant boşluğu değeri polimere ait HOMO ve LUMO enerji seviyeleri arasındaki farktır ve yukarıda hesaplanan HOMO değeri kullanılarak bulunan bant boşluğu değerinden LUMO değeri elde edilir. Ayrıca bu çalışmada kopolimerler için karakteristik bir diğer özellik olan polaron ve bipolaron bölgeler incelenmiştir. Polaron ve bipolaron bölgeler kademeli oksidasyonda görünür bölgedeki absorpsiyon tamamlanırken yük taşıyıcıların oluşturduğu yeni emilim bantlarıdır.

Şekil 4.11’de M1-co-3E için 0.1 M NaClO₄-LiClO₄/ACN çözeltisinde yapılan spektroelektrokimyasal çalışmalar ve uygulanan gerilim değerlerinde nötr, oksitlenmiş ve ara durumlarda elde edilen renkler verilmiştir. Absorbans ve dalgaboyu grafiğinden elde edilen λ_{maks} değeri 575 nm, λ_{maks}^{teget} değeri 1029 nm’dir. Plank sabiti, ışık hızı ve bulunan λ_{maks}^{teget} değerinden elde edilen E_g değeri 1.21 eV’dir. Elektrokimyasal çalışmalar kapsamında M1-co-3E için elde edilen HOMO değeri (-4.18) V ve E_g değeri kullanılarak hesaplanılan LUMO değeri ise (-2.97) eV’dir. Ayrıca incelenen polaron ve bipolaron bölgeler ise sırasıyla 1050 nm ve 1240 nm dalgaboylarında elde edilmiştir.



Şekil 4.11. 0.1 M NaClO₄-LiClO₄/ACN çözeltisinde M1-co-3E'nin spektroeletrokimyasal çalışmaları ve (-0.5) V-1.3 V arasında kademeli oksidasyonda elde edilen renkleri



Şekil 4.12. 0.1 M NaClO₄-LiClO₄/ACN çözeltisinde M1-co-5E'nin spektroeletrokimyasal çalışmaları ve (-0.5) V - 1.3 V arasında kademeli oksidasyonda elde edilen renkleri

Şekil 4.12'de ise sentezlenen ikinci kopolimer M1-co-5E için yapılan spektroeletrokimyasal çalışmalar ve uygulanan gerilim değerlerinde nötr, oksitlenmiş ve ara durumlarda elde edilen renkler verilmiştir. Bu kopolimer için en yüksek absorbansın elde edildiği dalga boyu değeri λ_{maks} 594 nm'dir. Bu dalga boyundan bulunan $\lambda_{\text{maks}}^{\text{teget}}$ değeri 1051 nm'dir. Bulunan $\lambda_{\text{maks}}^{\text{teget}}$ değerinden elde edilen E_g değeri 1.18 eV'dir. Elektrokimyasal çalışmalar kapsamında M1-co-5E için elde edilen HOMO değeri (-4.24) eV ve E_g değeri kullanılarak hesaplanılan LUMO değeri ise (-3.06) eV'dir. Ayrıca incelenen polaron ve bipolaron bölgeler ise sırasıyla 975 nm ve 1170 nm dalgaboylarında elde edilmiştir.

M1-co-3E ve M1-co-5E için spektroeletrokimyasal çalışmaların sonucunda elde edilen tüm değerler Çizelge 4.2’de verilmiştir. M1-co-5E için elde edilen λ_{maks} değeri M1-co-3E’den daha büyüktür. Dolayısıyla M1-co-5E kopolimeri görünür bölgede daha geniş dalga boyu aralığında absorpsiyon yapabilme özelliğine sahiptir. Ayrıca M1-co-5E için elde edilen bant boşluğu değeri M1-co-3E için elde edilen değerden daha düşüktür. Bu değerlerin daha düşük olması iletkenlik ve değerlik bantları arasında elektron ve boşluğun geçişini hızlandırır. Sonuç olarak elektrokimyasal çalışmalar gibi yapılan spektroeletrokimyasal çalışmalar ile polimerin yapısındaki EDOT miktarı artışının sentezlenen kopolimerin elektrokimyasal ve elektrokromik özelliklerin iyileştirdiği kanıtlanmıştır.

Çizelge 4.2. M1-co-3E ve M1-co-5E’nin spektroeletrokimyasal çalışmalarının özeti

	λ_{maks} (nm)	λ_{maks}^{teget} (nm)	E_g^{op} (eV)	<i>Polaron/Bipolaron</i> (nm)
<i>M1-co-3E</i>	575	1029	1.21	1050/1240
<i>M1-co-5E</i>	594	1051	1.18	975/1170

4.3. Kolorimetrik Çalışmalar

Sentezlenen M1-co-3E ve M1-co-5E elektrokromik özellikte kopolimer olduğu için nötr ve oksitlenmiş durumda farklı renklere sahiptir. Elde edilen bu renklere daha bilimsel bir yöntemle açıklamak için kolorimetrik çalışmalar yapılarak renk ölçümleri gerçekleştirilmiştir. Bu renkleri tanımlamak için CIE (Commission Internationale de l’Eclairage) koordinatlarına göre karşılık gelen L, a, b değerleri kullanıldı ve bu değerler Çizelge 4.3’te verilmiştir. Bu koordinat sistemine göre elde edilen renkler tek bir noktada L, a, b değerleriyle verilir. Koordinat sisteminde sistemindeki renkleri tanımlamak için, "L" rengin parlaklığını belirtir, "a" kırmızı ile yeşil arasındaki renkleri temsil eder ve "b" sarı ve mavi arasındaki renkleri için kullanılır. Bu değerler dünyanın birçok yerinde plastik, malzeme, tekstil, boya ve benzerleri gibi alanlarda renk kontrolü için kullanılmaktadır [37]. Her iki kopolimer (M1-co-3E ve M1-co-5E) nötr durumlarda farklı tonlarda mor renkler sergilerken, uygulanan potansiyeller ile oksitlenince renkleri mavi rengine dönüşmüştür. Ayrıca uygulanan potansiyel ile L değerleri artar ve renk daha

parlak hale gelir. Renk ölçümü yapılırken elde edilen renkler bu koordinat sistemi ile doğrulanabilir örneğin 1,3 V uygulandığında, negatif b değerleri her iki kopolimerin mavi renklerini doğrular.

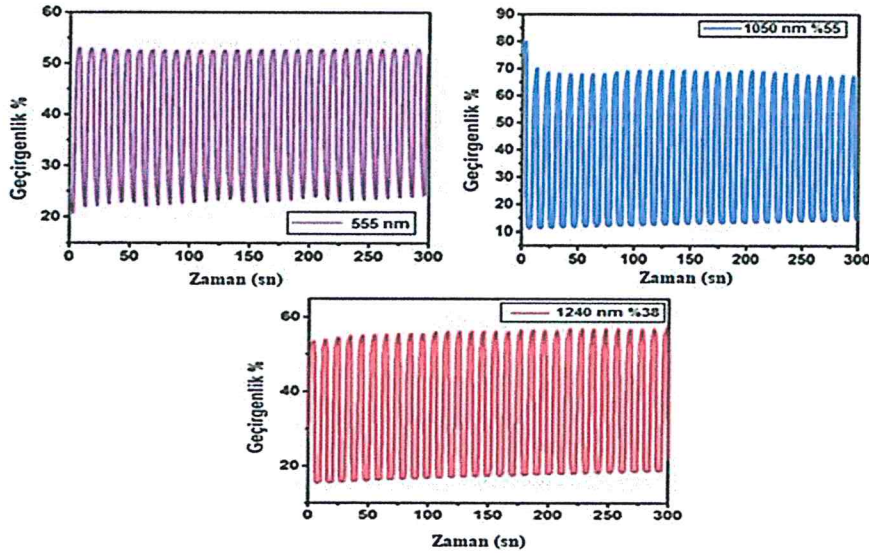
Çizelge 4.3. M1-co-3E ve M1-co-5E için yapılan renk ölçümü çalışmaları

<i>Kopolimer</i>	<i>Uyg. Gerilim (V)</i>	<i>L</i>	<i>a</i>	<i>b</i>
<i>M1-co-3E</i>	-0.5	0.931	2.008	-5.993
	0.3	12.00	6.695	-6.210
	0.5	22.97	8.953	6.758
	0.7	31.46	-3.851	3.805
	0.9	33.30	-7.968	-1.226
	1.3	32.96	-8.187	-17.62
<i>M1-co-5E</i>	-0.5	0.586	1.906	-4.257
	0.3	12.110	12.35	-0.827
	0.5	18.660	4.648	0.117
	0.7	28.810	-3.265	4.117
	0.9	34.00	-8.710	-5.030
	1.3	32.07	-5.343	-21.07

Çizelge 4-3'te sentezlenen kopolimerlerin renk çalışmalarının sonuçları verilmiştir. Elde edilen renkler CIE kodları ile tanımlanmıştır. M1-co-3E ve M1-co-5E için elde edilen L, a, b değerleri incelendiğinde L değerinin uygulanan gerilim ile artması rengin parlaklığının arttığını gösterir. Elde edilen renklere incelendiğinde oksitlenme ile rengin daha parlak olduğu gözlemlenmiştir. Her iki kopolimer için a değerlerinin pozitif işaretli sayılardan negatif işaretli sayılara geçmesi rengin kırmızı renge yakın renklerden yeşil renge doğru kaydığını göstermektedir. Aynı şekilde b değerleri incelendiğinde 1.3 V gerilim uygulandığında elde edilen negatif işaretli b değerleri rengin mavi olduğunu, 0.5 V gerilim değerlerinde elde edilen pozitif işaretli b değerleri rengin sarı renk ve tonlarını içerdiğini göstermektedir. Yapılan kolorimetrik çalışmaların sonucunda sentezlenen kopolimerin elektrokromik özellikleri iyileştirdiği kanıtlanmıştır.

4.4. Optik Geçirgenlik ve Tepki Zamanı Çalışmaları

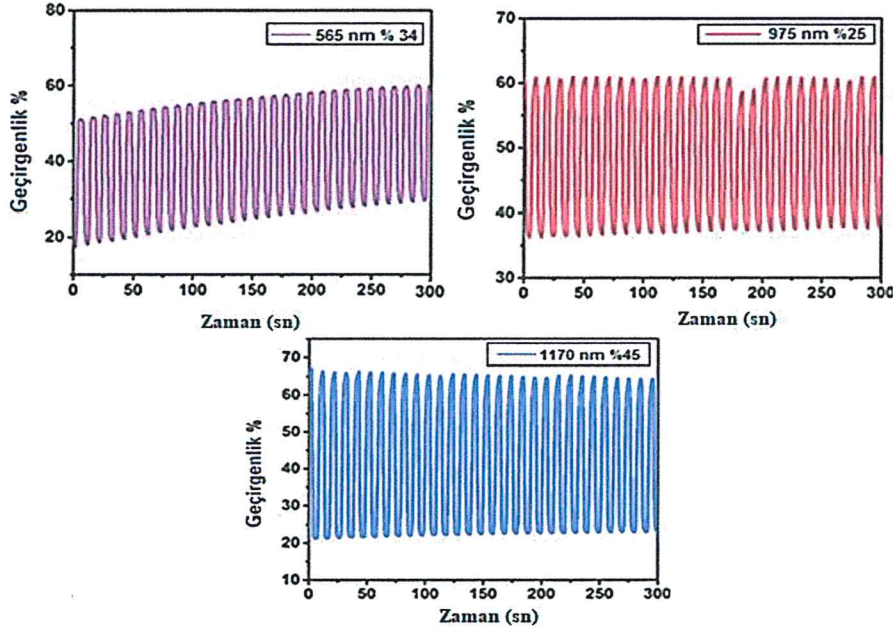
Her iki kopolimerin üç farklı dalga boyunda optik geçirgenlik ve tepki zamanı değerlerini belirlemek için optik geçirgenlik ve tepki zamanı çalışmaları yapılmıştır. Bu çalışmalar M1-co-3E ve M1-co-5E için ITO elektrodu kullanılarak 0.1 M NaClO₄-LiClO₄/ACN elektrolit/çözücü sistemi ile UV-Vis-NIR spektrofotometresinde gerçekleştirildi. Tepki süresi ve optik geçirgenlik değerlerini araştırmak için, kare dalga potansiyeli yöntemi kullanılmış ve karşılık gelen λ_{maks} değerlerinde 5 sn aralıklarla yükseltgenme/indirgenme potansiyelleri uygulanmıştır. Nötr ve oksitlenmiş durumlar arasındaki geçirgenlik yüzdesindeki değişiklik, optik geçirgenlik olarak adlandırılır ve tepki süresi, bu iki uç durum (nötr ve oksitlenmiş durumlar) arasında bir tam geçiş için gereken süre olarak tanımlar. Elektrokromik uygulamalar için çok önemli olan bu parametreler Şekil 4.13 ve Şekil 4.14'te belirtilmiştir.



Şekil 4.13. 555 nm, 1050 nm ve 1240 nm'de M1-co-3E için optik geçirgenlik zaman grafikleri

Şekil 4.13'te gösterildiği gibi, zaman grafiklerine karşı yüzde geçirgenlik değerleri M1-co-3E için 555 nm, 1050 nm, 1240 nm dalga boylarında kaydedilmiştir, hesaplanan optik geçirgenlikler ve tepki süreleri incelenmiştir. Hesaplanan optik geçirgenlik değerleri 555 nm, 1050 nm ve 1240 nm dalga boylarında sırasıyla %31, %55 ve %38 olarak bulunmuştur. Tepki zamanı süreleri ise hem indirgenme hem yükseltgenme için hesaplanmıştır. Yükseltgenme için bulunan tepki zamanı süreleri 555 nm, 1050 nm, 1240

nm dalga boylarında sırasıyla 2.5 sn, 1.7 sn ve 1.9 sn olarak bulunmuştur. İndirgenme için bulunan tepki zamanı süreleri ise 3.5 sn, 2.4 sn ve 2.6 sn olarak hesaplanılmıştır.



Şekil 4.14. 565 nm, 975 nm ve 1170 nm'de M1-co-5E için optik geçirgenlik zaman grafikleri

Şekil 4.14'te 5 dakikalık zaman diliminde gözlemlenen geçirgenlik değişimleri verilmiştir. Bu yüzde geçirgenlik değerleri M1-co-5E için 565 nm, 975 nm, 1170 nm dalga boylarında kaydedilmiştir, hesaplanan optik geçirgenlik ve tepki süreleri incelenmiştir. Bu dalga boylarında sırasıyla %34, %25 ve %45 olarak bulunmuştur. Tepki zamanı süreleri ise hem indirgenme hem yükseltgenme için hesaplanmıştır. Yükseltgenme için bulunan tepki zamanı süreleri 565 nm, 975 nm, 1170 nm dalga boylarında sırasıyla 1.8 sn, 2.7 sn ve 1.9 sn olarak bulunmuştur. İndirgenme tepki zamanı süreleri ise 1.9 sn, 2.2 sn ve 2.7 sn olarak bulunmuştur.

Her iki kopolimer için üçer farklı dalga boylarında yapılan optik geçirgenlik ve tepki zamanı çalışmalarında elde edilen değerler Çizelge 4.4'de özetlenmiştir. Elektrokromik malzemenin renk değişiminin belirgin olması optik geçirgenlik değeri ile ilişkilidir. Bu değer ne kadar büyük olursa renk değişiminin o kadar fazla belirgin olduğu söylenebilir. Kopolimerler arasında M1-co-5E daha yüksek optik geçirgenlik değerine sahiptir. Ayrıca kopolimerin oksitlendiğindeki renk değişiminin nötr hale geri dönmesinde geçen tepki süresi kopolimerin karakteristik özelliği için önemli bir parametredir. M1-co-5E için

yükseltgenme ve indirgenmede ölçülen tepki süreleri M1-co-3E'den daha kısadır. Sonuç olarak yapılan optik geçirgenlik ve tepki zamanı çalışmaları da sentezlenen kopolimerin elektrokimyasal ve elektrokromik özellikleri iyileştirdiğini kanıtlanmıştır.

Çizelge 4.4. M1-co-3E ve M1-co-5E için yapılan optik geçirgenlik ve tepki zamanı çalışmalarının özeti

	<i>Dalgaboyu</i> (nm)	<i>Optik</i> <i>geçirgenlik</i> (T %)	<i>Yükseltgenme</i> <i>Tepki Zamanı</i> (sn)	<i>İndirgenme</i> <i>Tepki Zamanı</i> (sn)
<i>M1-co-3E</i>	555	31	2.5	3.5
	1050	55	1.7	2.4
	1240	38	1.9	2.6
<i>M1-co-5E</i>	565	34	1.8	1.9
	975	25	2.7	2.2
	1170	45	1.9	2.7

4.5. Kopolimerlerin Homopolimer (P1) ile Elektrokimyasal, Spektroelektrokimyasal ve Kinetik Özelliklerinin Karşılaştırılması

Daha önce belirtildiği gibi karbazol içeren polimerler foto iletkenler ve yük taşıma malzemeleri gibi çeşitli uygulamalar için kullanılabilir. Ancak görünür bölgedeki mavi kayma emilimi, yüksek bant boşlukları ve yüksek redoks potansiyelleri elektrokromik performanslarını olumsuz etkilemiştir [9]. Literatürde, bu ünitelerin iyi performans gösteren diğer elektrokromik malzemelerle kopolimerizasyonu, elektrokimyasal, elektrokromik ve kinetik özelliklerde önemli gelişmeler sağlar. Bu bilgilere göre M1 ve EDOT'un kopolimerizasyonu, iki farklı komonomer besleme oranıyla (1:3 ve 1:5) elektrokimyasal olarak M1-co-3E ve M1-co-5E elde etmek için gerçekleştirildi. Her iki kopolimerin elektrokimyasal ve elektrokromik özellikleri, iyileştirmeleri net bir şekilde göstermek için Çizelge 4.5'te homopolimerin (P1) özellikleri ile karşılaştırıldı.

Çizelge 4.5. Kopolimerlerin P1 ile elektrokimyasal, spektroeletrokimyasal ve kinetik özelliklerinin karşılaştırılması

	$E_m^{yük}$ (V)	$E_{p-yük}$ (V)	HOMO (eV)	LUMO (eV)	λ_{maks} (nm)	E_g^{op} (eV)	T %	Yüks. tepki zamanı (sn)	Renk
<i>M1-co-3E</i>	0.75	0.23	-4.18	-2.97	575	1.21	31	2.5	Mor- Mavi
	1.40	0.93					38	1.9	
<i>M1-co-5E</i>	0.85	0.30	-4.24	-3.06	594	1.18	34	1.8	Mor- Mavi
		0.98					45	1.9	
<i>P1⁹</i>	0.98	0.58	-5.35	-3.42	370	1.93	6	2.8	Sarı- Yeşil
					415		22	3.0	

Çizelge 4.5'te görüldüğü gibi, EDOT ünitesinin kopolimer yapısına eklenmesi, elektrokimyasal, optik, elektrokromik ve kinetik özelliklerde bazı önemli gelişmeler ile sonuçlanmıştır. P1, 0.6 V civarında daha yüksek oksidasyon potansiyeline sahipken, elektronca zengin EDOT ünitesinin kopolimer zincirine dahil edilmesinden sonra oksidasyon potansiyeli M1-co-3E için 0.23 V ve M1-co-5E için 0.3 V olarak elde edildi. Ayrıca, spektroeletrokimyasal çalışmaların bir sonucu olarak, λ_{maks} ve E_g değerlerindeki gelişmeler Çizelge 4.5'te gösterilmiştir. Karbazol içeren homopolimer P1 görünür bölgede 370/415 nm λ_{maks} değerleri ve 1.93 eV optik bant boşluğuna sahip iken EDOT eklenmesi ile elde edilen λ_{maks} değerleri M1-co-3E ve M1-co-5E için sırasıyla 575 nm ve 594 nm'dir. Ayrıca EDOT eklenmesiyle elde edilen optik bant boşluğu değerleri M1-co-3E ve M1-co-5E için sırasıyla 1.21 eV ve 1.18 eV'dir. Ayrıca M1'in EDOT ile elektro kopolimerizasyonu, daha düşük optik bant boşluk değerleri ile kırmızıya kaymış nötr durum emilimi ile sonuçlanmıştır. Elde edilen kopolimerler sadece görünür bölgede emilim yapmazlar, 1050 nm $\lambda_{maks}^{teğet}$ dalgaboyunda da emilim yaparlar. Bu durum homopolimerin nötr halde yeşilimsi sarı renkte iken kopolimerlerin nötr halde grimsi mor renkte olmasını sağlamıştır.

Son olarak yapılan kinetik çalışmaların sonuçları da bu tartışmaları desteklemektedir. P1 görünür bölgede %6 ve %22 optik geçirgenlik değerlerine sahipken sentezlenen M1-co-3E için optik geçirgenlik değeri %31 ve %38, M1-co-5E için %34 ve %45 olarak bulunmuştur. Sonuç olarak tüm bu iyileştirilmiş özellikler ile sentezlenmiş kopolimerler birçok uygulamada kullanılmaya adaydır.

5.SONUÇ VE ÖNERİLER

Yapılan bu çalışmada 3,4-etilendioksitiyofen (EDOT) ve karbazol içeren monomer (M1) yeni elektrokromik kopolimerleri sentezlemek için farklı monomer oranlarında kullanılmıştır. Hem oluşturulan kopolimerin hem de kopolimer oluşturulurken kullanılan EDOT'un miktarının elektrokimyasal ve elektrokromik özelliklere etkisi incelenmek istenmiştir. Bu bilgilere göre M1 ve EDOT'un kopolimerizasyonu, iki farklı komonomer besleme oranıyla (1:3 ve 1:5) elektrokimyasal olarak M1-co-3E ve M1-co-5E'yi elde etmek için gerçekleştirilmiştir. Sentezlenen bu kopolimerler için karakterizasyon çalışmaları kapsamında elektrokimyasal, spektroeletrokimyasal, kolorimetrik ve kinetik çalışmalar yapılmıştır. Yapılan bu çalışmalarda ise karakteristikleri CV ve UV-Vis-NIR spektrofotometreleri kullanılmıştır.

Yapılan elektrokimyasal çalışmalarda kopolimer zincirine elektronca zengin EDOT ünitesinin eklenmesi, polimerin elektron yoğunluğunu değiştirerek elektrokimyasal özellikleri önemli ölçüde etkilediği gözlemlenmiştir. Bu çalışmalarda dönüşümlü voltametri kullanılarak kopolimerlerin HOMO / LUMO enerji seviyeleri, indirgenme ve yükseltgenme potansiyelleri ($E_m^{yük}$, $E_{p-yük}$, E_{p-ind}) belirlenmiştir. M1-co-3E p tipi katkılama yapmaktadır ve bu kopolimer için bulunan yükseltgenme potansiyeli 0.23 V/ 0.93 V, indirgenme potansiyeli 0.08 V/0.58 V olarak bulunmuştur. Ayrıca HOMO değerinin hesaplanmasında kullanılan $E_{yük}^{teğet}$ değeri M1-co-3E için (-0.57) V olarak bulunmuştur. Bu değer ile hesaplanılan HOMO değeri (-4.18) eV'dir. Sentezlenen kopolimer M1-co-5E de p tipi katkılama yapmaktadır. Yükseltgenme potansiyeli 0.30 V/ 0.98 V ve indirgenme potansiyeli (-0.08) V/0.47 V olarak bulunmuştur. Ayrıca kopolimerler için önemli olan bir diğer parametre HOMO değeri M1-co-5E için (-4.24) eV'dir. Bu değer hesaplanılmasında yer alan $E_{yük}^{teğet}$ değeri M1-co-5E için (-0.52) V olarak bulunmuştur. Bu elektrokimyasal çalışmaların sonucu bize kopolimerin yapısındaki EDOT miktarının artışının kopolimerin elektrokimyasal özelliklerini iyileştirdiğini göstermektedir.

Bu iyileşmeyi daha fazla gözlemlenmek ve incelemek için spektroeletrokimyasal çalışmalar da yapılmıştır. M1-co-3E ve M1-co-5E için yapılan olan bu çalışmalar potansiyostat ile kombinasyon halinde UV-Vis-NIR spektrofotometresi ile incelenmiştir. Kopolimerlere ait λ_{maks} , $\lambda_{maks}^{teğet}$, E_g , LUMO ve polaron-bipolaron bölgelere ait bilgiler

elde edilmiştir. Bu terimlere ait tanımlar sonuçlar kısmında detaylı olarak verilmiştir. M1-co-3E için çalışmalarda elde edilen λ_{maks} değeri 575 nm, $\lambda_{\text{maks}}^{\text{teğget}}$ değeri 1029 nm'dir. Plank sabiti, ışık hızı ve bulunan $\lambda_{\text{maks}}^{\text{teğget}}$ değerinden elde edilen E_g değeri 1.21 eV'dir. HOMO değeri ve E_g değeri kullanılarak hesaplanılan LUMO değeri ise (-2.97) eV'dir. Polaron ve bipolaron bölgeler ise sırasıyla 1050 nm ve 1240 nm dalga boylarında elde edilmiştir. M1-co-5E için ise elde edilen λ_{maks} değeri 594 nm ve $\lambda_{\text{maks}}^{\text{teğget}}$ değeri 1051 nm'dir. Bu $\lambda_{\text{maks}}^{\text{teğget}}$ değerinden elde edilen E_g değeri 1.18 eV, HOMO değeri ve E_g değeri kullanılarak hesaplanılan LUMO değeri ise (-3.06) eV'dir. İncelenen polaron ve bipolaron bölgeler ise sırasıyla 975 nm ve 1170 nm dalgaboylarında elde edilmiştir. Yapılan spektroeletrokimyasal çalışmaların sonucu da bize kopolimerin yapısındaki EDOT miktarının artışının kopolimerin spektroeletrokimyasal özelliklerini iyileştirdiğini göstermektedir.

Kolorimetrik çalışmalar kapsamında ise sentezlenen kopolimerler için elektrokromik özellikler incelenmiştir. M1-co-3E ve M1-co-5E elektrokromik özellikte kopolimer olduğu için nötr ve oksitlenmiş durumda farklı renklere sahiptir. Bu renkleri bilimsel olarak açıklamak için renk ölçümleri gerçekleştirilmiştir. Bu renkleri tanımlamak için CIE (Commission Internationale de l'Eclairage) koordinatlarına göre karşılık gelen L, a, b değerleri kullanılmıştır. Koordinat sistemi ile ilgili detaylar sonuç kısmında detaylı olarak verilmiştir. Her iki kopolimer (M1-co-3E ve M1-co-5E) nötr durumlarda mor bir renk sergilerken, uygulanan potansiyeler ile renkleri maviye dönüşmüştür. Yapılan kolorimetrik çalışmaların sonucunda sentezlenen kopolimerin elektrokromik özellikleri iyileştirdiği kanıtlanmıştır.

Ayrıca yapılan optik geçirgenlik ve tepki zamanı tayinini içeren kinetik çalışmalarda ise kolorimetrik çalışmalar gibi sentezlenen kopolimerlerin elektrokromik özellikleri incelemek istenmiştir. Bu çalışmalar M1-co-3E ve M1-co-5E için ITO elektrodu kullanılarak 0.1 M NaClO₄-LiClO₄ / ACN elektrolit / çözücü sistemi ile UV-Vis-NIR spektrofotometresi kullanarak gerçekleştirilmiştir. Bu değerlerin tayini için kare dalga potansiyeli yöntemi kullanılmış ve karşılık gelen λ_{maks} değerlerinde 5 dk gerilim uygulanmıştır. Bu değerler kopolimerler için seçilen üç farklı dalga boylarında hesaplanmıştır. Bu kopolimerler için elde edilen geçirgenlik yüzdesindeki değişim ile optik geçirgenlik değerleri M1-co-3E için %31, %55 ve %38 olarak bulunmuştur. Aynı değerler M1-co-5E için ise seçilen dalga boylarında %34, %25 ve %45 olarak

bulunmuştur. Ayrıca M1-co-3E için yükseltgenme tepki zamanı süreleri 2.5 sn, 1.7 sn ve 1.9 sn, indirgenme bulunan tepki zamanı süreleri ise 3.5 sn, 2.4 sn ve 2.6 sn olarak hesaplanılmıştır. M1-co-5E için ise yükseltgenme ve indirgenme tepki zamanı süreleri ise sırasıyla 1.8 sn, 2.7 sn, 1.9 sn ve 1.9 sn, 2.2 sn, 2.7 sn olarak bulunmuştur. Sonuç olarak yapılan optik geçirgenlik ve tepki zamanı çalışmalarında sentezlenen kopolimerin elektrokromik özelliklerini iyileştirdiği kanıtlanmıştır.

Son olarak sentezlenen bu kopolimerlerin elektrokimyasal ve elektrokromik özellikleri literatürde daha önce yer alan P1 için yapılan çalışmalar ile karşılaştırılmıştır. Elde edilen çalışmaların sonuçları bu özelliklerin sentezlenen kopolimerler ile iyileştiğini göstermektedir. Kopolimer sentezlenirken yapıdaki EDOT miktarının da artması daha iyi sonuçların elde edilmesini sağlamıştır.

KAYNAKLAR

- [1] Aydın, A., Kaya, İ. (2013). Syntheses of novel copolymers containing carbazole and their electrochromic properties. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 691, 1–12.
- [2] Akbayrak, M., Cansu-Ergun, E. G., Önal, A. M. (2016). Synthesis and electro-optical properties of a new copolymer based on EDOT and carbazole. *Designed Monomers and Polymers*, 19(7), 679–687.
- [3] El Malki, Z., Hasnaoui, K., Bejjit, L., Haddad, M., Hamidi, M., Bouachrine, M. (2010). Synthesis, characterization and theoretical study of new organic copolymer based on PVK and PEDOT. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 356 (9-10), 467–473.
- [4] Alfrey, T., Goldfinger, G. (1944). The mechanism of copolymerization. *The Journal of Chemical Physics*, 12 (6), 205–209.
- [5] Ocampo, C., Aleman, C., Oliver, R., Arnedillo, M. L., Ruiz, O., Estrany, F. (2007). Copolymers of N-methylpyrrole and 3,4-ethylenedioxythiophene: structural, physical and electronic properties. *Polymer International*, 56 (6), 803–809.
- [6] Hacıoğlu, S. O. (2019). Copolymerization of Azobenzene-bearing monomer and 3,4-Ethylenedioxythiophene (EDOT): improved electrochemical performance for electrochromic device applications. *Chinese Journal of Polymer Science*, 38, 109–117.
- [7] Neo, W. T., Shi, Z., Cho, C. M., Chua, S. J., Xu, J. (2015). Effects of chemical composition, film thickness, and morphology on the electrochromic properties of donor-acceptor conjugated copolymers based on Diketopyrrolopyrrole. *ChemPlus Chem*, 80 (8), 1298–1305.
- [8] Liu, X., Hu, Y., Shen, L., Zhang, G., Cao, T., Xu, J. Jiang, F. (2018). Novel copolymers based on PEO bridged thiophenes and 3,4-ethylenedioxythiophene: Electrochemical, optical, and electrochromic properties. *Electrochimica Acta*, 288, 52-60.
- [9] Yiğit, D., Hacıoğlu, S. O., Güllü, M., Toppare, L. (2016). Synthesis and spectroelectrochemical characterization of multi-colored novel poly(3,6-dithienylcarbazole) derivatives containing azobenzene and coumarin chromophore units. *Electrochimica Acta*, 196, 140–152.

- [10] Kovalchuk, A. I., Kobzar, Y. L., Tkachenko, I. M., Shevchenko, V. V. (2019). Polymers containing Azo and Azomethine groups: synthesis, properties, and application. *Polymer Science*, 61 (2), 109–123.
- [11] Le, T.-H., Kim, Y., Yoon, H. (2017). Electrical and electrochemical properties of conducting polymers. *Polymers*, 9 (12), 150-182.
- [12] Zhang, Y., Enomoto, Y., Iwata, T. (2020). Synthesis and characterization of biphenyl polyesters derived from divanillic acid and cyclic diols. *Polymer*, 203, 122751-122774.
- [13] Zhang, Y., Wang, J., Fang, X., Liao, J., Zhou, X., Zhou, S., Peng, S. (2019). High solid content production of environmentally benign ultra-thin lignin-based polyurethane films: Plasticization and degradation. *Polymer*, 178, 121572-121580.
- [14] Dechet, M. A., Goblirsch, A., Romeis, S., Zhao, M., Lanyi, F. J., Kaschta, J., Schmidt, J. (2018). Production of polyamide 11 microparticles for additive manufacturing by liquid-liquid phase separation and precipitation. *Chemical Engineering Science*, 197, 11-25.
- [15] Zaquen, N., Rubens, M., Corrigan, N., Xu, J., Zetterlund, P. B., Boyer, C., Junkers, T. (2020). Polymer synthesis in continuous flow reactors. *Progress in Polymer Science*, 107, 101256-101296.
- [16] Çankaya, N. (2016). Synthesis of graft copolymers onto starch and its semiconducting properties. *Results in Physics*, 6, 538–542.
- [17] Agrahari, V., Agrahari, V. (2018). Advances and applications of block-copolymer-based nanoformulations. *Drug Discovery Today*, 23 (5), 1139–1151.
- [18] Lapointe, M., Barbeau, B. (2020). Understanding the roles and characterizing the intrinsic properties of synthetic vs. natural polymers to improve clarification through interparticle bridging: a review. *Separation and Purification Technology*, 231, 115893-115918.
- [19] Pankow, R. M., Thompson, B. C. (2020). The development of conjugated polymers as the cornerstone of organic electronics. *Polymer*, 122874.
- [20] Rasmussen, S. C. (2016). On the origin of “synthetic metals.” *Materials Today*, 19 (5), 244–245.

- [21] Zhang, J., Hao, Y., Yang, L., Mohammadi, H., Vlachopoulos, N., Sun, L., Sheibani, E. (2019). Electrochemically polymerized Poly(3,4-phenylenedioxythiophene) as efficient and transparent counter electrode for dye sensitized solar cells. *Electrochimica Acta*, 300, 482-488.
- [22] Hu, W., Zhang, Q., Dong, H. (2018). Electrochemical polymerization for two-dimensional conjugated polymers. *Journal of Materials Chemistry C*, 6, 1-15.
- [23] Erray, M., Hanine, M., El Amrani, A. (2019). Study of p-type doping effect on P3HT: ICBA based organic photovoltaic solar cell performance. *Optik*, 202, 163543-163558.
- [24] Cho, S. I., Lee, S. B. (2008). Fast Electrochemistry of conductive polymer nanotubes: synthesis, mechanism, and application. *Accounts of Chemical Research*, 41(6), 699–707.
- [25] Kenfack-Sadem, C., Fobasso, M. F. C., Amo-Mensah, F., Baloitcha, E., Fotué, A., Fai, L. C. (2020). Polaron and bipolaron possibility in graphene nanoribbons via laser. *Physica E: Low-Dimensional Systems and Nanostructures*, 122, 114154-114164.
- [26] Ayranci, R., Vargün, E., Ak, M. (2017). Conjugated and fluorescent polymer based on dansyl-substituted Carbazole: Investigation of electrochromic and ion sensitivity performance. *ECS Journal of Solid State Science and Technology*, 6 (5), 211–216.
- [27] Yoo, D., Kim, J., Kim, J. H. (2014). Direct synthesis of highly conductive poly(3,4-ethylenedioxythiophene): poly(4-styrenesulfonate) (PEDOT: PSS) /graphene composites and their applications in energy harvesting systems. *Nano Research*, 7 (5), 717–730.
- [28] Soyleyici, H. C. (2019). Electrochromic properties of multifunctional conductive polymer based on naphthalene. *Optical Materials*, 90, 208–214.
- [29] Chiara Z. (2006). Synthesis and electrochemical polymerisation of 3-functionalised terthiophenes Electrochemical and spectroelectrochemical characterisation, *Electrochimica Acta*, 51, 4859–4864.
- [30] Abu-Thabit, N. Y. (2016). Chemical oxidative polymerization of Polyaniline: a practical approach for preparation of smart conductive textiles. *Journal of Chemical Education*, 93 (9), 1606–1611.
- [31] Waware, U. S., Summers, G. J., Hamouda, A. M. S., Rashid, M. (2017). Synthesis and characterization of Polyaniline, Poly(3-fluoroaniline), and Poly(aniline-co-3-

fluoroaniline) derivatives obtained by chemical oxidative polymerization methods. *Polymer-Plastics Technology and Engineering*, 57 (10), 1015–1025.

[32] Daikh, S., Zeggai, F. Z., Bellil, A., Benyoucef, A. (2018). Chemical polymerization, characterization and electrochemical studies of PANI/ZnO doped with hydrochloric acid and/or zinc chloride: Differences between the synthesized nanocomposites. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 121, 78–84.

[33] Neo, W. T., Ye, Q., Shi, Z., Chua, S.-J., Xu, J. (2018). Influence of catalytic systems in Stille polymerization on the electrochromic performance of diketopyrrolopyrrole-based conjugated polymers. *Materials Chemistry Frontiers*, 2 (2), 331–337.

[34] Wu, H., Li, Y., Cui, M., Jian, J., Zeng, Z. (2016). Suzuki coupling of Amides via Palladium-Catalyzed C-N cleavage of N-Acylsaccharins. *Advanced Synthesis & Catalysis*, 358 (23), 3876–3880.

[35] John, G., Nagarajan, S., Vemula, P. K., Silverman, J. R., Pillai, C. K. S. (2019). Natural monomers: a mine for functional and sustainable materials - occurrence, chemical modification and polymerization. *Progress. in Polymer Science*, 92, 58-209.

[36] Aydın, E. B., Aydın, M., Sezgintürk, M. K. (2018). Highly sensitive electrochemical immunosensor based on polythiophene polymer with densely populated carboxyl groups as immobilization matrix for detection of interleukin 1 β in human serum and saliva. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 270, 18–27.

[37] Lalevée, J., Wang, D., Fouassier, J. P., Yagci, Y., Garra, P., Graff, B. (2019). Indole based charge transfer complexes as versatile dual thermal and photochemical polymerization initiators for 3D Printing and Composites. *Polymer Chemistry*, 10, 4991-5000.

[38] Chen, S., Tang, W., Yin, H., Wang, Z., Zheng, K., Xie, L., Zhu, X. (2019). Tuning electronic properties of molecular acceptor- π -porphyrin- π -acceptor donors via π -linkage structural engineering. *Organic Electronics*, 73, 146–151.

[39] Van Mullekom, H. (2001), Developments in the chemistry and band gap engineering of donor–acceptor substituted conjugated polymers, *Materials Science and Engineering: R: Reports*, 32 (1), 1–40.

- [40] İçli, M., Pamuk, M., Algi, F., Önal, A. M., Cihaner, A. (2010), A new soluble neutral state black electrochromic copolymer via a donor–acceptor approach, *Organic Electronics*, 11 (7), 1255–1260.
- [41] Lee, J., Lee, S. M., Chen, S., Kumari, T., Kang, S. H., Cho, Y., Yang, C. (2018). Organic photovoltaics with multiple donor-acceptor pairs. *Advanced Materials*, 31 (20), 1804762-1804779.
- [42] Bunzmann, N., Weissenseel, S., Kudriashova, L., Gruene, J., Krugmann, B., Grazulevicius, J. V., Dyakonov, V. (2020). Optically and electrically excited intermediate electronic states in donor: acceptor based OLEDs. *Materials Horizons*, 7, 1126-1137.
- [43] Meloni, S., Palermo, G., Ashari-Astani, N., Grätzel, M., Rothlisberger, U. (2016). Valance and conduction band tuning in halide perovskites for solar cell applications. *Journal of Materials Chemistry A*, 4 (41), 15997–16002.
- [44] Hassanien, A. S., Sharma, I. (2019). Band-gap engineering, conduction and valence band positions of thermally evaporated amorphous Ge_{15-x} Sb_x Se₅₀ Te₃₅ thin films: Influences of Sb upon some optical characterizations and physical parameters. *Journal of Alloys and Compounds*, 798, 750-763.
- [45] Bansil, A., Lin, H., Das, T. (2016). Colloquium: topological band theory. *Reviews of Modern Physics*, 88(2), 021004- 021040.
- [46] Psarras, G. C. (2018). Fundamentals of dielectric theories. *Dielectric Polymer Materials for High-Density Energy Storage*, 11–58.
- [47] Kim, B.-G., Ma, X., Chen, C., Je, Y., Coir, E. W., Hashemi, H., Kim, J. (2012). Energy level modulation of HOMO, LUMO, and band-gap in conjugated polymers for organic photovoltaic applications. *Advanced Functional Materials*, 23 (4), 439–445
- [48] Mo, D., Wang, H., Chen, H., Qu, S., Chao, P., Yang, Z., He, F. (2017). Chlorination of low-band-gap polymers: toward high-performance polymer solar cells. *Chemistry of Materials*, 29 (7), 2819–2830.
- [49] Ke, Y., Zhou, C., Zhou, Y., Wang, S., Chan, S. H., Long, Y. (2018). Emerging thermal-responsive materials and integrated techniques targeting the energy-efficient smart window application. *Advanced Functional Materials*, 28 (22), 1800113.

- [50] Isfahani V., Memarian N., Dizaji H., Arab A., Silva M.M. (2019). The physical and electrochromic properties of Prussian Blue thin film electrodeposited on ITO electrodes. *Electrochimica Acta*, 304, 282-291.
- [51] Gerosa, M., Di Valentin, C., Onida, G., Bottani, C. E., Pacchioni, G. (2016). Anisotropic effects of Oxygen vacancies on electrochromic properties and conductivity of γ -Monoclinic WO_3 . *The Journal of Physical Chemistry C*, 120 (21), 11716–11726.
- [52] Cai, G., Wang, J., Lee, P. S. (2016). Next-generation multifunctional electrochromic devices. *Accounts of Chemical Research*, 49 (8), 1469–1476.
- [53] Bi, Z., Li, X., Chen, Y., He, X., Xu, X., Gao, X. (2017). Large-scale multifunctional electrochromic-energy storage device based on tungsten trioxide monohydrate nanosheets and prussian white. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 9(35), 29872–29880.
- [54] Khandelwal, H., Schenning, A. P. H. J., Debije, M. G. (2017). Infrared regulating smart window based on organic materials. *Advanced Energy Materials*, 7 (14), 1602209.
- [55] Liu, W., Zhang, X., Liu, J., Ma, X., Zeng, J., Liu, P., Xu, T. (2017). Electrochromic properties of organic-inorganic composite materials. *Journal of Alloys and Compounds*, 718, 379–385.
- [56] Da Rocha, M., Dunn, B., Rougier, A. (2019). Faradaic and/or capacitive: which contribution for electrochromism in NiO thin films cycled in various electrolytes? *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 201, 110114.
- [57] Hoshino, K., Ookuma, M., Terashima, K. (2018). Electrochromic properties of metal oxide nanoparticles/viologen composite film electrodes. *The Journal of Physical Chemistry C*, 122, 22577–22587.
- [58] Neo, W. T., Ye, Q., Chua, S. J., Xu, J. (2016). Conjugated polymer-based electrochromics: materials, device fabrication and application prospects. *Journal of Materials Chemistry C*, 4 (31), 7364–7376.
- [59] Chen, Z., Wu, P., Cong, R., Xu, N., Tan, Y., Tan, C., Jiang, Y. (2015). Sensitive conjugated-polymer-based fluorescent ATP probes and their application in cell imaging. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 8 (6), 3567–3574.

- [60] Wang, Y., Zhu, C., Pfattner, R., Yan, H., Jin, L., Chen, S., Bao, Z. (2017). A highly stretchable, transparent, and conductive polymer. *Science Advances*, 3 (3), 1602076-1602086.
- [61] Arvizu, M. A., Niklasson, G. A., Granqvist, C. G. (2017). Electrochromic $W_{1-x-y}Ti_xMo_yO_3$ thin films made by sputter deposition: Large optical modulation, good cycling durability, and approximate color neutrality. *Chemistry of Materials*, 29 (5), 2246–2253.
- [62] Chu, J., Lu, D., Wu, B., Wang, X., Gong, M., Zhang, R., Xiong, S. (2018). Synthesis and electrochromic properties of conducting polymers: Polyaniline directly grown on fluorine-doped tin oxide substrate via hydrothermal techniques. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 177, 70–74.
- [63] Bing, D., Wang, Y., Bai, J., Du, R., Wu, G., Liu, L. (2018). Optical contrast for identifying the thickness of two-dimensional materials. *Optics Communications*, 406, 128–138.
- [64] Xue, Y., Xue, Z., Zhang, W., Zhang, W., Chen, S., Lin, K., Xu, J. (2018). Enhanced electrochromic performances of Polythieno[3,2-b] thiophene with multicolor conversion via embedding EDOT segment. *Polymer*, 159, 150–156.
- [65] Chaudhary, A., Pathak, D. K., Tanwar, M., Sagdeo, P. R., Kumar, R. (2019). Prussian blue-viologen inorganic–organic hybrid blend for improved electrochromic performance. *ACS Applied Electronic Materials*, 1 (6), 892-899.
- [66] Kayser, L. V., Lipomi, D. J. (2019). Stretchable conductive polymers and composites based on PEDOT and PEDOT: PSS. *Advanced Materials*, 1806133-1806146.
- [67] Volkov, A. V., Wijeratne, K., Mitraka, E., Ail, U., Zhao, D., Tybrandt, K., Zozoulenko, I. V. (2017). Understanding the capacitance of PEDOT: PSS. *Advanced Functional Materials*, 27(28), 1700329.
- [68] Fan, Z., Ouyang, J. (2019). Thermoelectric properties of PEDOT: PSS. *Advanced Electronic Materials*, 1800769.

- [69] Mantione, D., del Agua, I., Sanchez-Sanchez, A., Mecerreyes, D. (2017). Poly(3,4-ethylenedioxythiophene) (PEDOT) derivatives: Innovative conductive polymers for bioelectronics. *Polymers*, 9 (12), 354.
- [70] Xu, G., Jarjes, Z. A., Desprez, V., Kilmartin, P. A., Travas-Sejdic, J. (2018). Sensitive, selective, disposable electrochemical dopamine sensor based on PEDOT-modified laser scribed graphene. *Biosensors and Bioelectronics*, 107, 184–191.
- [71] Le Ouay, B., Boudot, M., Kitao, T., Yanagida, T., Kitagawa, S., Uemura, T. (2016). Nanostructuring of PEDOT in porous coordination polymers for tunable porosity and conductivity. *Journal of the American Chemical Society*, 138(32), 10088–10091.
- [72] Ryan, J. D., Mengistie, D. A., Gabrielsson, R., Lund, A., Müller, C. (2017). Machine-washable PEDOT: PSS dyed silk yarns for electronic textiles. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 9 (10), 9045–9050.
- [73] Mjejri, I., Doherty, C. M., Rubio-Martinez, M., Drisko, G. L., Rougier, A. (2017). Double-sided electrochromic device based on metal–organic frameworks. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 9 (46), 39930–39934.
- [74] Li, Y., van de Groep, J., Talin, A. A., Brongersma, M. L. (2019). Dynamic tuning of gap plasmon resonances using a solid-state electrochromic device. *Nano Letters*, 19 (11), 7988–7995.
- [75] Moser, M. L., Li, G., Chen, M., Bekyarova, E., Itkis, M. E., Haddon, R. C. (2016). Fast electrochromic device based on single-walled carbon nanotube thin films. *Nano Letters*, 16 (9), 5386–5393.
- [76] Weng, D., Shi, Y., Zheng, J., Xu, C. (2016). High performance black-to-transmissive electrochromic device with panchromatic absorption based on TiO₂-supported viologen and triphenylamine derivatives. *Organic Electronics*, 34, 139–145.
- [77] Patel, K. J., Bhatt, G. G., Ray, J. R., Suryavanshi, P., Panchal, C. J. (2016). All-inorganic solid-state electrochromic devices: a review. *Journal of Solid State Electrochemistry*, 21 (2), 337–347.

- [78] Cardoso, M. A., Pereira, R. F. P., Pereira, S., Gonçalves, H., Silva, M. M., Carlos, L. D., de Zea Bermudez, V. (2018). Three-mode modulation electrochromic device with high energy efficiency for windows of buildings located in continental climatic regions. *Advanced Sustainable Systems*, 3, 1800115-1800121.
- [79] Fang, H., Zheng, P., Ma, R., Xu, C., Yang, G., Wang, Q., Wang, H. (2018). Multifunctional hydrogel enables extremely simplified electrochromic devices for smart windows and ionic writing boards. *Materials Horizons*, 5, 1000-1007.
- [80] Cho, S. M., Kim, S., Kim, T.-Y., Ah, C. S., Song, J., Cheon, S. H. Lee, J. I. (2018). New switchable mirror device with a counter electrode based on reversible electrodeposition. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 179, 161–168.
- [81] Liu, X., Cao, T., Yao, W., Shen, L., Xu, J., Jiang, F., Du, Y. (2020). A freestanding electrochromic copolymer for multicolor smart window. *Journal of Colloid and Interface Science*, 570, 382-389.
- [82] Hu, B., Li, C., Liu, Z., Zhang, X., Luo, W., Jin, L. (2019). Synthesis and multi-electrochromic properties of asymmetric structure polymers based on carbazole-EDOT and 2, 5-dithienylpyrrole derivatives. *Electrochimica Acta*, 305, 1–10.
- [83] Gao, Z., Zhang, X., Xing, S., Lu, Q., Yao, J., Liu, Q., Ding, B. (2019). Conjugated polymer nanoparticles based on carbazole for detecting ferric ion (III) with a large Stokes shift and high sensitivity and the application in cell imaging. *Dyes and Pigments*, 168, 68-76.
- [84] Grazulevicius, J. V., Strohmriegl, P., Pielichowski, J., Pielichowski, K. (2003). Carbazole-containing polymers: synthesis, properties and applications. *Progress in Polymer Science*, 28 (9), 1297–1353.
- [85] Li, J., Grimsdale, A. C. (2010). Carbazole-based polymers for organic photovoltaic devices. *Chemical Society Reviews*, 39 (7), 2399.
- [86] Ajjan, F. N., Casado, N., Rebiś, T., Elfwing, A., Solin, N., Mecerreyes, D., Inganäs, O. (2016). High performance PEDOT/lignin biopolymer composites for electrochemical supercapacitors. *Journal of Materials Chemistry A*, 4 (5), 1838–1847.

- [87] Feng, K., Yang, G., Xu, X., Zhang, G., Yan, H., Awartani, O., Peng, Q. (2017). High-performance wide bandgap copolymers using an edot modified benzodithiophene donor block with 10.11% efficiency. *Advanced Energy Materials*, 8 (6), 1602773-1602781.
- [88] Zhang, C., Higgins, T. M., Park, S.-H., Brien, S. E., Long, D., Coleman, J. N., Nicolosi, V. (2016). Highly flexible and transparent solid-state supercapacitors based on RuO₂/PEDOT: PSS conductive ultra thin films. *Nano Energy*, 28, 495–505.
- [89] Donahue, M. J., Sanchez-Sanchez, A., Inal, S., Qu, J., Owens, R. M., Mecerreyes, D., Martin, D. C. (2020). Tailoring PEDOT properties for applications in bioelectronics. *Materials Science and Engineering: R: Reports*, 140, 100546.
- [90] Rajesh, M., Raj, C. J., Manikandan, R., Kim, B. C., Park, S. Y., Yu, K. H. (2017). A high performance PEDOT/PEDOT symmetric supercapacitor by facile in-situ hydrothermal polymerization of PEDOT nanostructures on flexible carbon fibre cloth electrodes. *Materials Today Energy*, 6, 96–104.
- [91] Gueye, M. N., Carella, A., Massonnet, N., Yvenou, E., Brenet, S., Faure-Vincent, J., Simonato, J.-P. (2016). Structure and dopant engineering in pedot thin films: practical tools for a dramatic conductivity enhancement. *Chemistry of Materials*, 28 (10), 3462–3468.
- [92] Nedela, O., Slepicka, P., Svorcik, V. (2017). Surface modification of polymer substrates for biomedical applications. *Materials*, 10 (10), 1115.
- [93] Yu, Y., Wang, X. (2016). Chemical modification of polymer surfaces for advanced triboelectric nanogenerator development. *Extreme Mechanics Letters*, 9, 514–530.
- [94] Tengsuthiwat, J., Sanjay, M. R., Siengchin, S., Pruncu, C. I. (2020). 3D-MID technology for surface modification of polymer-based composites: a comprehensive review. *Polymers*, 12 (6), 1408.
- [95] Hao, S., Li, W., Gu, X., He, X. (2017). Improved surface modification of polymer films by energy-compressed dielectric barrier discharge with discharge-time-regulated power source. *IEEE Transactions on Plasma Science*, 45 (1), 60–67.
- [96] Liu, X., Sun, J., Gao, W. (2018). Site-selective protein modification with polymers for advanced biomedical applications. *Biomaterials*, 178, 413–434.

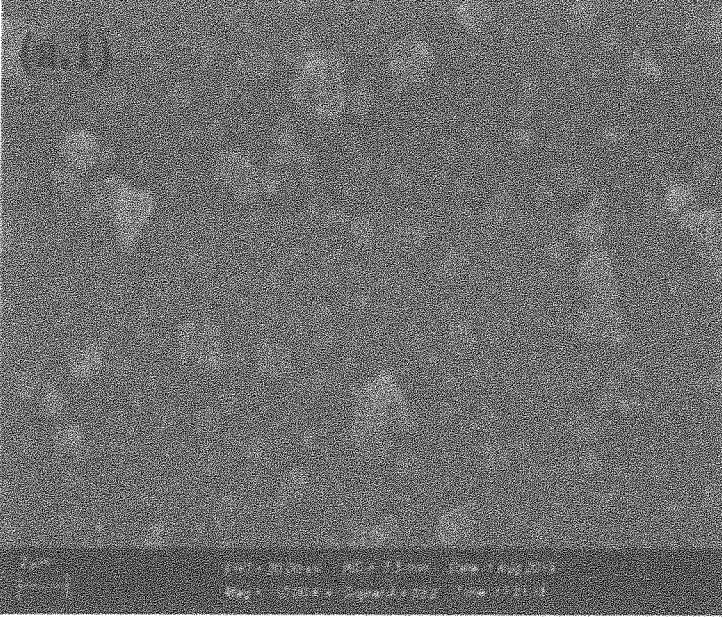
- [97] Liu, X., Hu, Y., Shen, L., Zhang, G., Cao, T., Xu, J. (2018). Novel copolymers based on PEO bridged thiophenes and 3,4-ethylenedioxythiophene: electrochemical, optical, and electrochromic properties. *Electrochimica Acta*, 288, 52-60.
- [98] Guo, Y., Hao, X., Tao, Y., Zhang, C., Cheng, H. (2019). Preparation, characterizations and electrochromic properties of copolymers containing 5, 10, 15, 20-tetra(thienyl) porphyrin and thiophene derivatives. *Synthetic Metals*, 258, 116202-116210.
- [99] Oschmann, B., Park, J., Kim, C., Char, K., Sung, Y. E., Zentel, R. (2015). Copolymerization of Polythiophene and Sulfur to improve the electrochemical performance in Lithium–Sulfur Batteries. *Chemistry of Materials*, 27 (20), 7011–7017.
- [100] Li, G., Chang, W.-H., Yang, Y. (2017). Low-bandgap conjugated polymers enabling solution-processable tandem solar cells. *Nature Reviews Materials*, 2 (8), 17043-17056.
- [101] Dutta, B., Sinha, C., Mir, M. H. (2019). Supramolecular assembly of Cu (II)-based 1D coordination polymer: Synthesis, characterization and correlation of band gap. *Journal of Molecular Structure*, 1197, 430-435.
- [102] Soylemez, S., Hacıoglu, S. O., Uzun, S. D., Toppare, L. (2014). A low band gap Benzimidazole derivative and its copolymer with 3,4-Ethylenedioxythiophene for electrochemical studies. *Journal of The Electrochemical Society*, 162 (1), 6–14.
- [103] Elgrishi, N., Rountree, K. J., McCarthy, B. D., Rountree, E. S., Eisenhart, T. T., Dempsey, J. L. (2017). A practical beginner's guide to cyclic voltammetry. *Journal of Chemical Education*, 95 (2), 197–206.
- [104] Puthongkham P. (2020). Recent advances in fast-scan cyclic voltammetry. *Analyst*, 145, 1087-1102.
- [105] Gharbi, O., Tran, M. T. T., Tribollet, B., Turmine, M., Vivier, V. (2020). Revisiting cyclic voltammetry and electrochemical impedance spectroscopy analysis for capacitance measurements. *Electrochimica Acta*, 343, 136109-136118.

- [106] Lopes, C. de C. A., Limirio, P. H. J. O., Novais, V. R., Dechichi, P. (2018). Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) application chemical characterization of enamel, dentin and bone. *Applied Spectroscopy Reviews*, 53 (9), 747–769.
- [107] Pasquini, C. (2018). Near infrared spectroscopy: a mature analytical technique with new perspectives – a review. *Analytica Chimica Acta*, 1026, 8–36.
- [108] Rozenberg, M., Lansky, S., Shoham, G. (2019). Spectroscopic FTIR and NMR study of the interaction of sugars with proteins. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 222, 116861-116870.
- [109] Lopes, C. de C. A., Limirio, P. H. J. O., Novais, V. R., Dechichi, P. (2018). Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) application chemical characterization of enamel, dentin and bone. *Applied Spectroscopy Reviews*, 53 (9), 747–769.
- [110] Leon, A., Reuquen, P., Garin, C., Segura, R., Vargas, P., Zapata, P., Orihuela, P. (2017). FTIR and Raman characterization of TiO₂ nanoparticles coated with Polyethylene Glycol as carrier for 2-Methoxyestradiol. *Applied Sciences*, 7 (1), 49-58.
- [111] Blümich, B. (2016). Introduction to compact NMR: a review of methods. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 83, 2–11.
- [112] Mao, J., Cao, X., Olk, D. C., Chu, W., Schmidt-Rohr, K. (2017). Advanced solid-state NMR spectroscopy of natural organic matter. *Progress in Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy*, 100, 17–51.
- [113] Inkson, B. J. (2016). Scanning electron microscopy (SEM) and transmission electron microscopy (TEM) for materials characterization. *Materials Characterization Using Nondestructive Evaluation (NDE) Methods*, 17–43.
- [114] Mantele, W., Deniz, E. (2017). UV–VIS absorption spectroscopy: Lambert-Beer reloaded. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 173, 965–968.
- [115] Kawamura, K., Hatanaka, T., Hamahiga, K., Ueshima, M., Nakai, K. (2019). In situ UV–VIS–NIR spectrophotometric detection system as a research tool for environment-friendly chemical processes. *Environmental Technology & Innovation*, 15, 100410-100425.

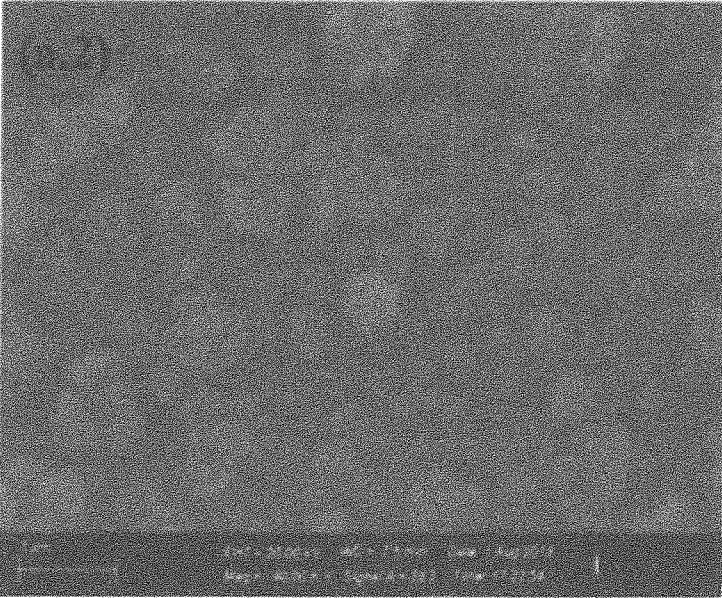
[116] Houser, K., Mossman, M., Smet, K., Whitehead, L. (2015). Tutorial: color rendering and its applications in lighting. *LEUKOS*, 12 (1-2), 7–26.

EKLER

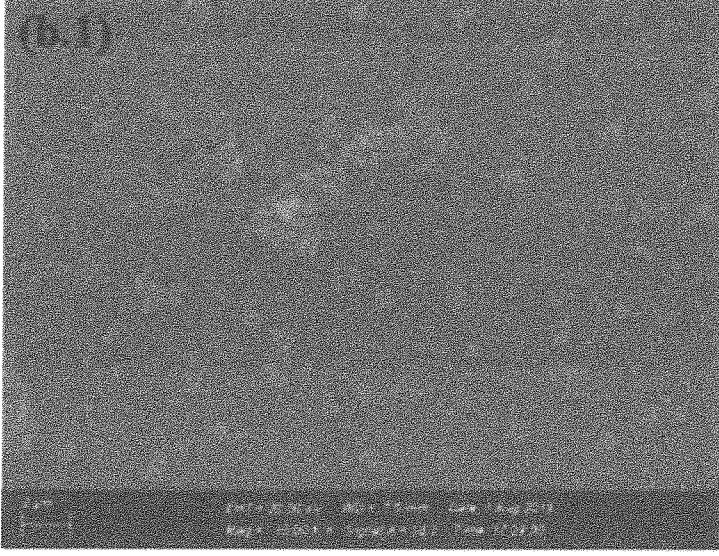
EK-1. Kopolimerlerin SEM Görüntüleri



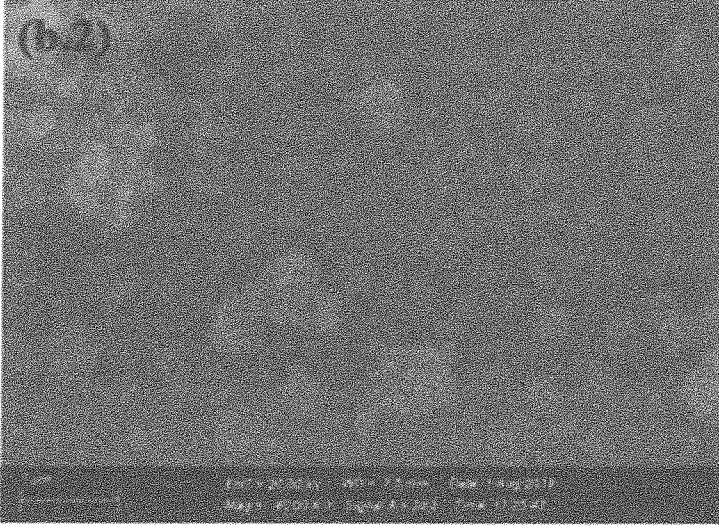
Şekil E.1. M1-co-3E için SEM görüntülerinin yüzey özellikleri (1000 büyütme ile)



Şekil E.2. M1-co-3E için SEM görüntülerinin yüzey özellikleri (4000 büyütme ile)



Şekil E.3. M1-co-5E için SEM görüntülerinin yüzey özellikleri (1000 büyütme ile)



Şekil E.4. M1-co-5E için SEM görüntülerinin yüzey özellikleri (4000 büyütme ile)

ÖZGEÇMİŞ



Kişisel Bilgiler

Soyadı, Adı : KALAY, Işıl
 Uyuşu : T.C
 Doğum Tarihi ve Yeri : 21.02.1993, İzmit-Kocaeli
 Medeni Hali : Evli
 Ev Adresi : Karayılan Mahallesi Sahil Caddesi Siteler Blok No:E15
 İç Kapı No: 9 İskenderun / HATAY
 Tel : 0539 680 48 69
 e-mail : isilbuluc@gmail.com
 isilkalay.ee18@iste.edu.tr

Eğitim

Derece	Eğitim Birimi	Mezuniyet Tarihi
Yüksek lisans	İskenderun Teknik Üniversitesi / Enerji Sistemleri Mühendisliği	Devam ediyor.
Lisans	Hacettepe Üniversitesi / Kimya Mühendisliği	2016
Lise	Merkez Bankası Derince Anadolu Lisesi	2011

İş Deneyimi

Yıl	Yer	Görev
2019-Halen	ABC DETERJAN SAN. ve TİC. A.Ş.	Ürün Geliştirme Mühendisi
04.2018-09.2018	ONKO KOÇSEL İLAÇLARI	Üretim Uzmanı
2016-2018	ONKO KOÇSEL İLAÇLARI	Ar-Ge Analitik Uzman Yardımcısı

Yabancı Dil

İngilizce

Almanca

Yayınlar

- 1.) Kendi kendine hareket edebilen yağ temizleyici kapsül üretimi- Hacettepe Üniversitesi Kimya Mühendisliği-2016
- 2.) Kalay, I., Yiğit, D., Güllü, M., Depci, T., Toppare, L., Hacıoglu, S. O. (2020). Enhancing electrochemical and electrochromic performances of carbazole comprising monomer via copolymerization with 3,4-ethylenedioxythiophene (EDOT). *Synthetic Metals*, 267, 116449.
- 3.) Koç, Y., Yağlı, H., Kalay, I. (2020). Energy, exergy, and parametric analysis of simple and recuperative organic rankine cycles using a gas turbine-based combined cycle. *Journal of Energy Engineering*, 146 (5), 04020041.

Hobiler

Doğa yürüyüşü, cam sanatı, tekne turu.

DİZİN

A

Alıcı ve verici çiftler, 21

B

Bant teorisi, 22

bipolaron, 14

blok kopolimer, 10

C

CIE, 51

D

Değerlik bandı, 22 Doğal polimer, 11

Dönüşümlü voltametri, 44

E

Elektrokimyasal polimerizasyon, 12

Elektrokromizm, 5

Elektron mikroskobu, 48

F

fotokimyasal polimerizasyon, 20

FTIR spektroskopisi, 46

G

graft kopolimer, 10

H

homopolimer, 5

K

Katkılama olayı, 13

Kimyasal polimerizasyon, 12

kompleks polimerler, 9 konjuge polimerler, 11

kopolimer, 1

Kopolimerizasyon, 1, 10

Kromizm, 5

N

Nükleer magnetik rezonans, 47

O

Optik geçirgenlik, 29

P

polaron, 14

poliadisyon, 7 polikondenzasyon, 7 polimerizasyon, 7

Polimer, 6

R

renklenme verimliliği, 31

S

SEM, 48

sentetik polimer, 11

Spektrofotometre, 49

Stille birleşme reaksiyonu, 17

Suzuki bağlanma tepkimesi, 18

T

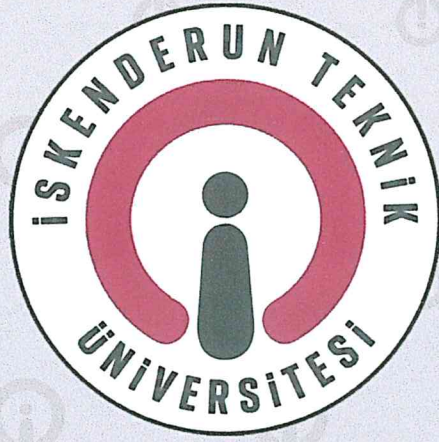
Tepki zamanı, 29

Y

yasak enerji bandı, 24



TEKNOVERSİTE



teknoversite **AYRICALIĞINDASINIZ**

İSTE

