

**T.C.  
PAMUKKALE ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ  
KİMYA ANABİLİM DALI**

**YILDIZ ŞEKLİ TRİAZİN MONOMERLERİNİN SENTEZİ,  
ELEKTROPOLİMERİZASYONU VE ELEKTROKROMİK  
UYGULAMALARI**

**MERVE GÜZEL**

**DENİZLİ, HAZİRAN - 2016**

**T.C.  
PAMUKKALE ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ  
KİMYA ANABİLİM DALI**



**YILDIZ ŞEKİLLİ TRIAZİN MONOMERLERİNİN SENTEZİ,  
ELEKTROPOLİMERİZASYONU VE ELEKTROKROMİK  
UYGULAMALARI**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**MERVE GÜZEL**

**DENİZLİ, HAZİRAN - 2016**


## KABUL VE ONAY SAYFASI

MERVE GÜZEL tarafından hazırlanan “YILDIZ ŞEKİLLİ TRİAZİN MONOMERLERİNİN SENTEZİ, ELEKTROPOLİMERİZASYONU VE ELEKTROKROMİK UYGULAMALARI” adlı tez çalışmasının savunma sınavı 03.06.2016 tarihinde yapılmış olup aşağıda verilen jüri tarafından oy birliği / oy çokluğu ile Pamukkale Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı Yüksek Lisans Tezi olarak kabul edilmiştir.

Jüri Üyeleri

İmza

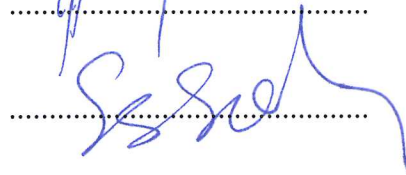
Danışman  
Doç. Dr. Metin AK



Üye  
Prof. Dr. Halil CETİŞLİ



Üye  
Doç. Dr. Ertuğrul ŞAHMETLİOĞLU



Pamukkale Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun 22.06.2016 tarih ve 25/22 sayılı kararıyla onaylanmıştır.



Prof. Dr. Orhan KARABULUT

Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

**Bu tez çalışması PAUBAP tarafından 2015FBE008 nolu proje ile desteklenmiştir.**

**Bu tezin tasarımı, hazırlanması, yürütülmesi, araştırmalarının yapılması ve bulgularının analizlerinde bilimsel etiğe ve akademik kurallara özenle riayet edildiğini; bu çalışmanın doğrudan birincil ürünü olmayan bulguların, verilerin ve materyallerin bilimsel etiğe uygun olarak kaynak gösterildiğini ve alıntı yapılan çalışmalara atfedildiğine beyan ederim.**

MERVE GÜZEL



## ÖZET

**YILDIZ ŞEKİLLİ TRIAZİN MONOMERLERİNİN SENTEZİ,  
ELEKTROPOLİMERİZASYONU VE ELEKTROKROMİK  
UYGULAMALARI  
YÜKSEK LİSANS TEZİ  
MERVE GÜZEL  
PAMUKKALE ÜNİVERSİTESİ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ  
KİMYA ANABİLİM DALI**

**(TEZ DANIŞMANI:DOÇ.DR.METİN AK)  
DENİZLİ, HAZİRAN - 2016**

Bu çalışmada, yeni yıldız şekilli monomerler 2,4,6-tris((9H-karbazol-2 il)oksi)-1,3,5-triazin (CTR) ve 2,4,6-tris(2-(9H-karbazol-9-il)etoksi)-1,3,5-triazin(TCZ) sentezlenmiştir.

CTR' nin elektrokimyasal polimerizasyonu boron triflorür dietil eterat (BFEE)/ asetonitril (ACN) çözücü çiftinde TCZ'nin ise ACN içinde yapılmıştır. Elektrokimyasal yolla hazırlanan P(CTR) ve PTCZ filmler CV, SEM, FTIR ve TGA ile karakterize edilmiştir. Dönüşümlü Voltametre (CV) ve UV-VIS Spektrofotometresi kullanılarak monomerlerin elektrokimyasal davranışı ve iletken polimerlerin redox tepkimeleri belirlendi. Polimer filmlerinin yüzey morfolojisi Taramalı Elektron Mikroskopu (SEM) ile incelendi. Sentezlenen iletken polimerlerin elektrokromik özellikleri spektroeletrokimyasal, kinetik ve kolorimetrik çalışmalarla araştırılmıştır. Ayrıca hem monomerlerin hem de polimerlerin ısısal karakterizasyonu Termogravimetrik Analiz (TGA) ve Diferansiyel Termal Analiz (DTA) kullanılarak belirlenmeye çalışılmıştır.

Çalışmanın ikinci kısmında PEDOT kullanılarak elektrokromik cihaz kurulumu gerçekleştirilmiştir. Elektrokromik çalışmalarda redoks renk bakımından P(CTR) ve PTCZ'nin EDOT'a ters özelliklere sahip olduğunu ortaya çıkarmıştır. Cihazın karakterizasyonu spektroeletrokimya, optik kontrast, tepki süresi ve redoks kararlılığı ile incelenmiştir.

**ANAHTAR KELİMELER:** iletken polimerler, yıldız şekilli polimerler

## ABSTRACT

**SYNTHESIS OF STAR-SHAPED TRIAZINE MONOMERS,  
ELECTROCHEMICAL AND ELECTROCHROMIC  
APPLICATIONS  
MSC THESIS  
MERVE GÜZEL  
PAMUKKALE UNIVERSITY INSTITUTE OF SCIENCE  
CHEMISTRY**

**(SUPERVISOR:DOÇ.DR.METİN AK)  
DENİZLİ, JUNE 2016**

A new star shape monomers, 2,4,6-tris((9H-carbazol-2-yl)oxy)-1,3,5-triazine (CTR) and, 2,4,6-tris(2-(9H-carbazol-9-yl)ethoxy)-1,3,5-triazine (TCZ) were synthesized. CTR was electrochemically polymerized in boron trifluoride diethyl etherate (BFEE)/acetonitrile (ACN) solvent couple. TCZ was electrochemically polymerized in ACN solvent. Electrochemically prepared P(CTR) and PTCZ films were characterized via CV, SEM, FTIR, and TGA. Cyclic Voltammetry (CV) and Ultraviolet–Visible Spectroscopy were used to investigate electrochemical behavior of the monomers and redox reactions of conducting polymers. Surface morphologies of the polymer films were investigated by Scanning Electron Microscope (SEM). Electrochromic properties of the conducting polymers were investigated via spectroelectrochemistry, kinetic and colorimetry studies. Besides thermal characterization of both monomer and polymer were tried to determine by using Thermogravimetric Analysis(TGA) and Differential Thermal Analysis (TGA).

Second part of the study, by using PEDOT construction of electrochromic device was achieved. Electrochromic studies revealed that P(CTR) and PTCZ have opposite properties to EDOT in terms of redox color. Characterizations of the device were performed in term of spectroelectrochemistry, optical contrast, switching times and redox stability.

**KEYWORDS:** conducting polymers, star-shaped polymers

# İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖZET.....	i
ABSTRACT.....	ii
İÇİNDEKİLER .....	iii
ŞEKİL LİSTESİ.....	vi
TABLO LİSTESİ.....	ix
SEMBOL LİSTESİ.....	x
ÖNSÖZ.....	xi
<b>1. GİRİŞ.....</b>	<b>1</b>
<b>2. GENEL BİLGİLER .....</b>	<b>3</b>
2.1 İletken Polimerlerin Tarihsel Gelişimi .....	3
2.2 İletken Polimerlerin Yapısı .....	4
2.3 İletken Polimerlerde İletkenlik Mekanizması .....	7
2.3.1 Band Teorisi.....	8
2.4 Polaran ve Bipolaran Yapıları .....	10
2.5 İletken Polimerlerin Doplanması.....	12
2.5.1 Donör-Akseptör Teorisi .....	13
2.6 İletken Polimerlerin Sentezi .....	14
2.6.1 Kimyasal Polimerizasyon .....	15
2.6.2 Elektrokimyasal Polimerizasyon .....	15
2.7 Voltametri.....	16
2.7.1 Voltametriye Giriş .....	16
2.7.2 Kronoamperometri.....	20
2.7.3 Kare Dalga Voltametrisi (SWV).....	22
2.8 Elektrokromik Polimerler .....	23
2.8.1 Elektrokromik Zıtlık .....	26
2.8.2 Anahtarlanma Zamanı.....	26
2.8.3 Renk Verimi.....	27
2.9 İletken Polimerlerin Kullanım Alanları.....	27
2.9.1 Organik Işık Saçan Diyotlar (OLED) .....	28
2.9.2 Sensörler .....	29
2.9.3 Alan Etkili Transistörler .....	30
2.9.4 Güneş Pilleri .....	31
2.9.5 Elektrokromik Cihazlar.....	32
<b>3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR .....</b>	<b>34</b>
3.1 Kimyasal Maddeler .....	34
3.2 Kullanılan Alet ve Cihazlar .....	34
3.3 2,4,6-tris((9H-karbazol-1-il)oksi)-1,3,5-triazin Sentezi (CTR) .....	35
3.4 2,4,6-tris(2-(9H-karbazol-9-il)etoksi)-1,3,5-triazin (TCZ) .....	35
3.5 Elektrokimyasal Polimerizasyon .....	36
3.6 Spektroelektrokimyasal Çalışmalar .....	37
3.6.1 Tepki Zamanı .....	37
3.6.2 In-Situ Polimerizasyon .....	38
<b>4. SONUÇLAR ve TARTIŞMALAR.....</b>	<b>39</b>
4.1 CTR Maddesinin <sup>1</sup> H-NMR ve <sup>13</sup> C-NMR Spektrumu.....	39



4.2	FTIR Analizi.....	40
4.3	P(CTR) Filminin Yüzey Morfolojisi.....	41
4.4	Dönüşümlü Voltametri Grafikleri.....	42
4.5	Tarama Hızına Bağlı Pik Akım Değerleri.....	43
4.6	Termal Analiz.....	46
4.7	Kararlılık.....	47
4.8	In-Situ Polimerizasyon.....	47
4.9	Spektroelektrokimyasal Özellikler.....	49
4.10	Kolorimetri.....	50
4.11	Tepki Zamanı.....	51
4.12	Elektrokromik Cihaz Uygulamaları.....	52
4.12.1	Elektrokromik Cihazın Spektroelektrokimyasal Özellikleri.....	53
4.12.2	Elektrokromik Cihazın Tepkimesi ve Kararlılığı.....	53
4.12.3	Elektrokromik Cihazın Açık Devre Belleği.....	54
4.13	TCZ Maddesinin <sup>1</sup> H-NMR ve <sup>13</sup> C-NMR Spektrumu.....	55
4.14	FTIR Analizi.....	57
4.15	Dönüşümlü Voltametri.....	58
4.16	PTCZ Filminin Yüzey Morfolojisi.....	60
4.17	Termal Analiz.....	61
4.18	Kararlılık.....	62
4.19	TCZ' nin In- Situ Polimerizasyonu.....	62
4.20	Spektrokimyasal Özellikler.....	63
4.21	Kinetik Çalışma.....	65
4.22	Floresans Çalışması.....	66
4.23	Elektrokromik Cihaz Uygulamaları.....	68
<b>5.</b>	<b>SONUÇLAR.....</b>	<b>72</b>
<b>6.</b>	<b>KAYNAKLAR.....</b>	<b>73</b>
<b>7.</b>	<b>ÖZGEÇMİŞ.....</b>	<b>78</b>

## KISALTMALAR

<b>CV</b>	: Dönüşümlü Voltametri
<b>UV</b>	: Ultra Violet
<b>HOMO</b>	: En Yüksek Enerjili Molekül Orbital
<b>LUMO</b>	: En Düşük Enerjili Molekül Orbital
<b>LED</b>	: Işık Saçan Diyot
<b>OLED</b>	: Organik Işık Saçan Diyot
<b>FET</b>	: Alan Etkili Transistör
<b>ITO</b>	: İndiyum Kalay Oksit
<b>ECD</b>	: Elektrokromik Cihaz
<b>PMMA</b>	: Poli (metilmetaakrilat)
<b>PC</b>	: Propilen karbonat
<b>TBAPF<sub>6</sub></b>	: Tetrabütillamonyum heksaflorofosfat
<b>LiCO<sub>4</sub></b>	: Lityum perklorat
<b>ACN</b>	: Asetonitril
<b>DCM</b>	: Diklorometan
<b>DMSO</b>	: Dimetilsülfoksit
<b>EDOT</b>	: 3,4-etilendioksitiyofen
<b>P(EDOT)</b>	: Poli(3,4-etilendioksitiyofen)
<b>FTIR</b>	: Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi
<b>NMR</b>	: Nükleer Magnetik Rezonans
<b>SEM</b>	: Taramalı Elektron Mikroskopu Analizi
<b>DTA</b>	: Diferansiyel Termal Analiz
<b>TGA</b>	: Termogravimetrik Analiz
<b>CTR</b>	: 2,4,6-tris((9H-karbazol-1-il)oksi)-1,3,5-triazin
<b>TCZ</b>	: 2,4,6-tris(2-(9H-karbazol-9-il)etoksi)-1,3,5-triazin

# ŞEKİL LİSTESİ

## Sayfa

Şekil 1: Bazı iletken polimerlerin kimyasal yapısı .....	5
Şekil 2: Sıcaklığın, iletken polimerlerin ve metallerin iletkenlikleri üzerine etkisinin incelenmesi .....	7
Şekil 3: Bant boşluğunun iletkenliğe etkisi.....	9
Şekil 4: Farklı büyüklükteki moleküllerin oluşumunda elektronların buldukları enerji düzeyleri .....	9
Şekil 5: PPy'un polaron-bipolaron yapıları .....	11
Şekil 6: a) Doplanmamış, b) Az doplanmış ve c) Çok doplanmış iletken .....	12
Şekil 7: (a) Zincir üzerinde yükün taşınması, (b) zincirler arasında yükün taşınması, (c) partiküller arasında yükün taşınması [13]. .....	13
Şekil 8: Donör akseptör bant boşluğunun kıyaslanması .....	14
Şekil 9: Elektropolimerizasyon Düzenegi.....	16
Şekil 10: a) Dönüşümlü voltametri de elektroda uygulanan potansiyel program, b) Elde edilen akım-gerilim eğrileri .....	18
Şekil 11: Yükseltgenme ve indirgenme davranışlarının şematik gösterimi.....	20
Şekil 12: Kronoamperometrik çalışmalarda: a) Potansiyel-zaman dalga biçimi, b) Konsantrasyon profilinin zamanla değişimi, c) Akım zaman değişimi.....	21
Şekil 13: Kare dalga voltametri de puls tipi uyarma sinyalinin dalga şekli.....	22
Şekil 14: Elektrokromik polimerler için spektroeletrokimyasal ölçümler.....	24
Şekil 15: Herhangi bir polimer için spesifik bir dalga boyunda kronoabsorptometri deneyi.....	26
Şekil 16: OLED teknolojisinin uygulandığı bazı örnekler.....	28
Şekil 17: OLED'in çalışma prensibi .....	29
Şekil 18: Bir biyosensörün genel çalışma mekanizması .....	30
Şekil 19: FET in yapısı.....	31
Şekil 20: Organik güneş pilinin çalışma prensibi .....	32
Şekil 21: Elektrokromik cihazların uygulama alanları.....	33
Şekil 22: Elektrokromik cihazların çalışma prensibi .....	33
Şekil 23: CTR sentezi ve P (CTR) polimerizasyonun şematik gösterimi.....	35
Şekil 24: TCZ sentezi ve P (TCZ) polimerizasyonun şematik gösterimi .....	36
Şekil 25: Spektroeletrokimya cihazı .....	37
Şekil 26: CTR' nin <sup>1</sup> H-NMR Spekturumu .....	39
Şekil 27: CTR' nin <sup>13</sup> C-NMR Spektrumu.....	40
Şekil 28: FTIR spektrum CTR ve P(CTR).....	41
Şekil 29: ITO kaplı yüzeye hazırlanan P (CTR)' nin SEM görüntüsü .....	42
Şekil 30: 250 mV/s tarama hızında P(CTR) ' nin (a) TBAPF <sub>6</sub> /ACN/BFEE ve (b) TBAPF <sub>6</sub> /ACN içindeki CV grafikleri.....	43
Şekil 31: (a) 0,1 M TBAPF <sub>6</sub> /ACN/BFEE (b) 0,1 M TBAPF <sub>6</sub> /ACN çözeltilisi içinde farklı tarama hızlarında P(CTR) filmin CV grafikleri, (c) TBAPF <sub>6</sub> /ACN/BFEE (d) TBAPF <sub>6</sub> /ACN içerisinde hazırlanmış polimer filmlerin akım yoğunluğu ve tarama hızı arasındaki doğrusal ilişki I <sub>pa</sub> : oksidasyon pik akım yoğunluğu, I <sub>pc</sub> : redüksiyon pik akım yoğunluğu).....	46

Şekil 32: Monomer ve polimer için 10°C/min' deki (a) TGA, (b) DTA grafikleri.....	46
Şekil 33: (a) +0 V ile +1,4 V arasında 500 mV/s tarama hızında ve 0,1 M TBAPF <sub>6</sub> /ACN/BFEE içinde, (b) +0,5 ile +1,3 V arasında 500 mV/s tarama hızında ve 0,1 M TBAPF <sub>6</sub> /ACN içindeki ITO elektrot üzerinde polimer filmlerin kararlılığı.....	47
Şekil 34: 1,3 V da CTR nin In situ elektrokimyasal polimerizasyonu a) TBAPF <sub>6</sub> /ACN/BFEE içinde, b) TBAPF <sub>6</sub> /ACN içinde kaydedilen absorpsanlar c) (TBAPF <sub>6</sub> /ACN/BFEE için 652 nm ve d) TBAPF <sub>6</sub> /ACN için 630 nm polimerizasyon sırasındaki dalga boylarıdır. Eklenen şekil zamanın karekökü ile kaydedilen absorpsan değişimi temsil etmektedir.....	48
Şekil 35: P (CTR)'nin (a) +0 V ve +1,4 V arasında TBAPF <sub>6</sub> /ACN/BFEE içindeki (b) +0,5 V ve +1,3 V arasında TBAPF <sub>6</sub> /ACN içindeki elektrokimyasal spektrumların 2D görüntüsü ve renk değişimleri (c) +0 V ve +1,4 V arasında TBAPF <sub>6</sub> /ACN/BFEE içerisinde (d) +0,5 V ve +1,3 V arasında TBAPF <sub>6</sub> /ACN içerisinde elektrokimyasal spektrumların 3D görüntüsü.....	50
Şekil 36: (a) +0 V ve +1,4 V arasında TBAPF <sub>6</sub> /ACN/BFEE içinde (b) +0,5 V ve +1,3 V arasında TBAPF <sub>6</sub> /ACN içinde P(CTR)' nin 650 nm' de gözlenen optik absorpsanları.....	52
Şekil 37: -1,5 V ile 1,5 V arasında potansiyel uygulanan ECD' nin spektrokimyasal spektrumu (a) 2D ve (b) 3D görüntüsü.....	53
Şekil 38: (a) -1,5 V ile 1,5 V potansiyelleri arasında 615 nm 'de potansiyel-zaman ve absorpsan-zaman grafiği, (b) 250 mV/s tarama hızında 1. ve 100. döngüden sonra ECD' nin CV grafiği.....	54
Şekil 39: P(CTR)/P(EDOT) cihazının açık devre belleği.....	55
Şekil 40: TCZ' nin <sup>1</sup> H-NMR Spekturumu.....	56
Şekil 41: CTR' nin <sup>13</sup> C-NMR Spekturumu.....	57
Şekil 42: FTIR spektrum a)TCZ b)PTCZ.....	58
Şekil 43: TCZ monomerinin LiClO <sub>4</sub> /ACN ortamında 250 mV/s tarama hızındaki dönüşümlü voltametri grafiği.....	59
Şekil 44: 2,4,6-tris (2-(9H-karbazol-9-il)metoksi) -1,3,5-triazin için elektrokimyasal oksidasyon mekanizması.....	59
Şekil 45: a)PTCZ nin 0,1M LiClO <sub>4</sub> /ACN çözeltisi içinde farklı tarama hızlarındaki CV grafiği b) PTCZ nin hem zirve akım yoğunluğu hem de tarama hızı arasındaki doğrusal ilişki grafiği (I <sub>pa</sub> : oksidasyon pik akım yoğunluğu, I <sub>pc</sub> : azaltma pik akım yoğunluğu).....	60
Şekil 46: ITO kaplı yüzeye hazırlanan polimer filmin a)5.00 kX b) 40.00 kX 'deki SEM görüntüleri.....	61
Şekil 47: Monomer ve polimerin 10°C/min' deki a) TGA ve b)DTA grafikleri.....	62
Şekil 48: +0,3 ve 1,7 V arasında 500 mV /s tarama hızında 0,1 M LiClO <sub>4</sub> /ACN içinde ITO elektrot üzerinde polimer filmin elektrokimyasal kararlılığı.....	62

Şekil 49: a) LiClO <sub>4</sub> / ACN içinde +1,5 V' da TCZ nin elektrokimyasal polimerizasyonudur. b) Absorbans polimerizasyonu 700 nm' de kaydedilmiştir. İçte kalan şekil zamanın karekökü ile kaydedilen absorbans değişimi temsil etmektedir. ....	63
Şekil 50: PTCZ nin LiClO <sub>4</sub> /ACN içinde -0.3 ve +1.5 V arasındaki spektroeletrokimyasal spektrumları a) 2D, b) 3D görüntüleri .....	64
Şekil 51: PTCZ nin LiClO <sub>4</sub> /ACN içinde 0 ve +1,7 V arasındaki elektrokromik özellikleri .....	65
Şekil 52: 0.1M LiClO <sub>4</sub> / ACN çözücü-destek elektrolit sistemi PTCZ' nin -0,3 V ve +1,5 V arasında 675 nm'deki elektrokromik tepki ve optik absorbans değişimi .....	66
Şekil 53: TCZ 'nin ACN içindeki absorpsiyon ve emisyon spektrum grafiği ..	67
Şekil 54: PTCZ 'nin DMSO içindeki absorpsiyon ve emisyon spektrum grafiği .....	67
Şekil 55: Elektrokromik cihazın şematik gösterimi .....	68
Şekil 56: Elektrokromik cihazın -1,5 V ve +1,8 V arasındaki UV-vis spektrumu ile yükseltgenmiş ve indirgenmiş haldeki renkleri.....	69
Şekil 57: 500 mV/s tarama hızında PTCZ/PEDOT cihazının dönüşümlü voltametri grafiği .....	69
Şekil 58: PTCZ / PEDOT cihazının açık devre belleği .....	70
Şekil 59: 610 nm dalga boyunda -1,5 V / +1,8 V potansiyel aralığında PTCZ/PEDOT cihazının optik kontrast değişimi.....	71

## TABLO LİSTESİ

### Sayfa

Tablo 1:İletken Polimerlerin İletkenlik Değerleri ve Yapıları.....	6
Tablo 2:P(CTR)'nin farklı çözücülerdeki renk değerleri .....	51
Tablo 3: P(CTR)'nin elektrokimyasal ve optik özellikleri.....	51
Tablo 4:PTCZ'nin elektrokimyasal, optik ve renk özelliklerinin değerleri .....	64

## SEMBOL LİSTESİ

<b>n</b>	:	Elektrot tepkimesinde aktarılan mol elektron sayısı
<b>A</b>	:	Çalışma elektrodunun alanı (cm <sup>2</sup> )
<b>D</b>	:	Difüzyon katsayısı (cm <sup>2</sup> /s)
<b>C</b>	:	Elektroaktif maddenin derişimi (mol/cm <sup>3</sup> )
<b>V</b>	:	Gerilim tarama hızı (volt/s)
<b>k</b>	:	Randles-Sevcik sabiti (2,69x10 <sup>5</sup> )
<b>i<sub>p</sub></b>	:	Pik akımı (amper)
<b>λ</b>	:	Dalgaboyu (nm)
<b>π</b>	:	Pi bağı
<b>%ΔT</b>	:	Optik kontrast
<b>EP<sub>a</sub></b>	:	Yükseltgenme potansiyeli
<b>EP<sub>c</sub></b>	:	İndirgenme potansiyeli
<b>Ip<sub>a</sub></b>	:	Anodik pik akım değeri
<b>Ip<sub>c</sub></b>	:	Katodik pik akım değeri
<b>k</b>	:	Boltzman sabiti (1,38x10 <sup>-23</sup> J/K)
<b>T</b>	:	Mutlak Sıcaklık (K)
<b>I</b>	:	Akım şiddeti
<b>Ea</b>	:	Aktifleşme enerjisi
<b>E</b>	:	Enerji (J)
<b>h</b>	:	Planck sabiti (6.626x10 <sup>-34</sup> Js)
<b>c</b>	:	Işık hızı (3x10 <sup>8</sup> ms <sup>-1</sup> )

## ÖNSÖZ

Tez çalışmalarım boyunca bana yol gösteren, destek ve tavsiye veren, her zaman dinleyen ve yardım eden saygıdeğer danışmanım Doç. Dr. Metin AK'a göstermiş olduğu anlayış, sabır ve destek için teşekkürlerimi sunarım. Ayrıca bana rehberlik eden her türlü bilgi ve yardımı esirgemeyen abla gibi gördüğüm Rukiye Ayrancı ve Tuğba Soğancı'ya ve tüm İPAL ekibi üyelerine ayrı ayrı teşekkür ederim.

2015FBE008 no'lu Pamukkale Üniversitesi Bilimsel Araştırmalar Projesine ve Pamukkale Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümünde tez çalışmam boyunca katkılarını gördüğüm tüm hocalarıma, arkadaşlarıma teşekkür ederim.

Son olarak maddi manevi desteklerini hiçbir zaman esirgemeyen biricik babam Mehmet GÜZEL'e, sevgisiyle her an yanımda olan canım annem Aysel GÜZEL'e ve sevgili abim Erdem GÜZEL'e çok teşekkür ederim.



# 1. GİRİŞ

Polimerler monomer denilen küçük moleküllerin bir araya gelerek oluşturdukları uzun zincirli moleküllerdir. Bunlara makromolekül de denmektedir. İletken polimerlerin çözünebilir olmaları, düşük üretim maliyetleri, hafif olmaları ve estetik görünümlelerinden dolayı kullanımları birçok alanda yaygınlaşmıştır.

Polimerlerin üstün mekanik özelliği ile beraber iletken özelliğinin katılmasıyla ilgili yapılan çalışmalar ile polimerlerin endüstrideki kullanım alanları genişlemiştir (Wudl ve diğ. 1984). 1977' de Shirakawa ve arkadaşları, konjüge bağ düzenine sahip bir polimerin iyotla doplanarak iletken özellik kazanabileceğinin fikrini ortaya atmış, polimerlerin teknolojik gelişimi için farklı bir kapı açmışlardır (Shirakawa ve diğ. 1977). Bununla birlikte iletken polimer çalışmalarına ilgi artmış, polianilin, polipirol, politiyofen gibi birçok iletken polimer kimyasal ve elektrokimyasal yöntemle sentezlenmiş ve iletkenlik mekanizmaları aydınlatılmıştır.

Konjüge  $\pi$  sistemlere sahip iletken polimerler, kimyasal ve elektrokimyasal yükseltgenme ve indirgenmeye yatkındır ve bu yolla elektriksel ve optik özellikleri değişir. Üstün özelliklerinden dolayı iletken polimerler ışık yayan organik diyotlar, alan etkili transistörler, organik güneş pilleri, sensörler (Ayrancı ve diğ. 2015) ve elektrokromik cihazlar (Yağmur ve diğ. 2008) gibi birçok endüstriyel uygulama alanlarında kullanılmaktadırlar. Son zamanlarda çeşitli alanlarda bu iletken polimerlerin kullanımı bazı avantajlar sağlamaktadır (Turac ve diğ. 2010). Bu avantajlar sadece çok renklilik ve yüksek floresans verimi (Saikia ve diğ. 2013; Bosiak ve diğ. 2016) değil aynı zamanda hızlı cevap alma ve mükemmel termal kararlılık (Carbas ve diğ. 2014; Fink ve diğ. 1997; Kukhta ve diğ. 2015) içermesidir. Bu özellikler arasında termal kararlılık iletken polimerler önemli bir parametredir.

Termal davranış ve kararlılık iletken polimerlerin gelecekteki kullanımı için önemli bir rol oynar. İletken polimerlerin en önemli özelliklerinden biri termal kararlılığın bir ölçüt olarak değerlendirilmesidir. Termal özellikler ve monomer ile polimer arasındaki etkileşim TGA çalışmalarıyla oksidatif bozulma eğrilerinden tahmin edilebilir (Ak ve diğ. 2013).

Kompleks ve kontrollü mimariye sahip makromoleküllerin sentezi üzerine yapılan çalışmalar, son yıllarda polimer biliminde oldukça artan bir öneme sahiptir (Hadjichristidis ve diğ. 2001). Özellikle, dendrimerler ve yıldız polimerler dallanmış yapılarından dolayı ayrı bir yere sahiptir (Ak ve Toppare 2009).

Polimerdeki dallanmış yapı malzemenin fiziksel özelliğini, işlenebilirlik karakterini etkileyen önemli bir yapısal etkidir. Dallanmış yapıdaki polimerler yüksek segment yoğunluklarından dolayı lineer polimerlerle karşılaştırıldıklarında çok daha sıkı bir yapıdadırlar bu da malzemenin kristalin, mekanik ve viskoelastik özelliklerini etkileyen bir faktördür.

Yıldız polimerler dallanmış yapılı makromoleküllerin en temel halidir. Bir yıldız polimerdeki bütün zincirler (polimerik kollar) çekirdek adı verilen tek bir merkeze bağlıdır.

Bu çalışmada literatürde benzer türevleri bulunmayan, yıldız şekilli elektroaktif karbazol monomerleri sentezlenmiş karakteristiği, elektrokimyasal ve spektroeletrokimyasal özellikleri incelenmiştir. Spektroeletrokimya deneyleri bant aralığı, maksimum absorpsiyon dalga boyu, katılanma sonucu ortaya çıkan arabant halleri ve polaron, bipolaron bantları gibi ilekten polimerlerin özelliklerini ortaya çıkarmak için yapılmıştır. Bu çalışmalara ek olarak floresans ve termal analiz deneyleri yapılmıştır. Termal analiz çalışmalarında PTCZ mükemmel bir termal kararlılık göstermiştir.

Çalışmanın ikinci kısmı, tersinir olarak iki farklı optik özellik arasında değişim yapma özelliğine, yani iletken polimerlerin en ilginç özelliklerinden biri olan “elektrokromizm”e adanmıştır (Guzel ve diğ. 2015). İletken polimerlerin elektrokromik özellikleri spektroeletrokimyasal, kinetik ve kolorimetrik analizler ile tanımlanmıştır. İncelenen elektrokromik özellikler, bu malzemenin kararlı ve kısa tepki zamanlarına sahip olduğunu ve elektrokromik aygıt uygulamaları için uygun olduğunu göstermiştir.

## 2. GENEL BİLGİLER

### 2.1 İletken Polimerlerin Tarihsel Gelişimi

İletken polimerler son zamanlarda büyük oranda elektrokimyanın çalışma alanını oluşturmaktadır. İletken polimerlerin kimyasal, biyosensör teknolojisi, enerji korunumu ve depolamasının ilaç ve enzim faaliyetlerinde bir yeri vardır.

İletken polimerlerde yapılan ilk araştırmalar, Pohl, Katon ve çalışma arkadaşlarının ilk olarak yarı iletken polimerlerin sentezini ve karakterizasyonunu gerçekleştirdiği 1960'lı yıllara dayanmaktadır. İlginç elektriksel özellikler gösteren polimerik malzeme polisülfürnitritin, (SN)<sub>x</sub>, yüksek iletkenliğinin keşfi iletken polimer araştırmalarına ilgiyi de beraberinde getirmiştir (Stenger-Smith 1998).

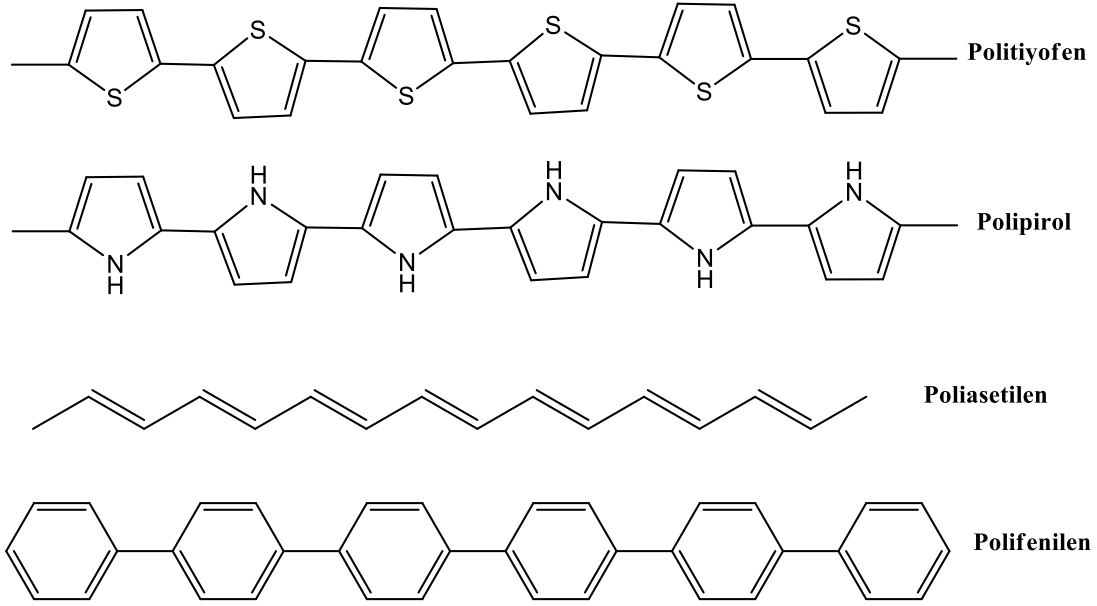
İletken polimerlerin modern olarak geliştirilmesi 1977 yılında Amerikalı bilim adamları Heeger ve McDiarmid ile onların Japon meslektaşı Shirakawa'nın halojenler ile yapılan doplama zincir-benzeri poliasetilene (PA) metalik özellikler kazandırıp bunun yanında bakır rengi film oluşumuna neden olduğunu keşfetmesiyle başlamıştır. 1977 yılında H. Shirakawa, A.J. Heeger ve A.G. MacDiarmid sözü edilen poliasetilen filmlerin iyot, flor veya klor buharlarına tutularak yükseltgendiğinde, iletkenliğin 10<sup>9</sup> kat artarak 10<sup>5</sup> S/m düzeyine çıktığını gözlemişlerdir (Shirakawa ve Ikeda 1974). Bu değer, yalıtkan karakterli teflonun iletkenliği olan 10<sup>-18</sup> S/cm den çok yüksektir ve gümüş, bakır gibi metallerinin iletkenliği olan 10<sup>6</sup> S/cm düzeyine yakındır. Shirakawa, Heeger ve MacDiarmid bu çalışmalarından dolayı 2000 yılı Kimya Nobel ödülünü almışlardır.

İlk olarak elektrokimyasal polimerizasyon metodu 1900 yılında Szarvasy tarafından yapıldı. Fakat Szarvasy çalışmasıyla ilgili bir çalışma yapılamadı. Rambold'un metilmetakrilatın elektrokimyasal polimerizasyonunu 1947 de Ph. D. tezinde ele almasına kadar elektrokimyasal polimerizasyon hakkında önemli bir çalışma yapılamadı. Bu zamandan sonra 1950-70 arasında bu alanda birçok çalışma yapıldı. İletken polimerlerin ön plana çıktığı ilk önemli çalışma 1970'lerde Chiang tarafından yapıldı. Chiang poliasetilenin iletkenliğini yükseltgen dopantlarla

arttırmayı basardı (Ito ve diğ. 1974). Önemli bir çalışma ise polipirol (ppy) üzerinde yapıldı. Pirolün ilk elektrokimyasal polimerizasyonu Bocchi tarafından 1968 yılında gerçekleştirildi. Bocchi “siyah pirol” adlı maddeyi 8 S/cm elektrik iletkenliğinde elde etti. 1979 yılında havanın neminden etkilenmeyen iletkenliği 100 S/cm olan free standing filmler hazırlandı. Günümüzde ppy filmleri oda koşullarında 1000 S/cm iletkenliğine sahip olarak hazırlanabilmektedir. Polimerlerin mekanik özelliklerinin geliştirilmesinin bir diğer yolu da kopolimerizasyondur. Stanke polimetilmetakrilat üzerine pirolün graftını yayınladı (Stanke ve diğ. 1993). Metilmetakrilat ve 2-(N-pirol) etilmetakrilat komonomerlerini pirol üzerine FeCl<sub>3</sub> yükseltgenini kullanarak graft kopolimerini sentezlemeyi basardılar (Stanke ve diğ. 1995). Mc. Diamid iletken polimerler konusunda önemli bir çalışmasıyla nobel ödülü almıştır.

## 2.2 İletken Polimerlerin Yapısı

İletken polimer kavramı kendi örgüsü içerisindeki elektronlarla yeterli düzeyde elektriksel iletkenliği sağlayan polimerler için kullanılır. Polimerlerin elektronik iletkenlik gösterebilmesi için polimer örgüsünde elektronların zincir boyunca taşınmasını sağlayan uygun yerlerin bulunması gerekir. Bu koşulu ana zincirde konjuge çift bağları bulunan polimerler sağlar. Konjuge yapıya sahip bazı iletken polimerlerin formülleri Şekil 1’de görülmektedir.



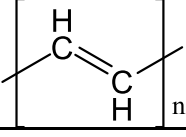
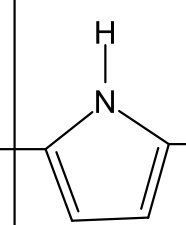
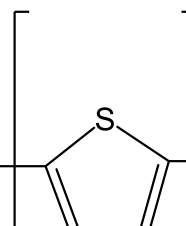
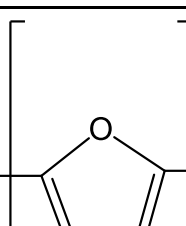
Şekil 1: Bazı iletken polimerlerin kimyasal yapısı

Konjugasyon yüksek düzeyde iletkenlik için yeterli değildir. Konjuge çift bağlı polimerlerin iletkenliği dop işlemiyle artırılır. Dop işlemiyle polimer yapısına iletkenliği sağlayacak olan elektronlar verilir veya elektronlar alınarak polimer örgüsünde artı yüklü boşluklar oluşturulur. İletken polimerlerde iletkenliğin nasıl sağlandığı çok basit bir yaklaşımla bu boşluklar üzerinden açıklanabilir. Artı yüklü bir boşluğa başka bir yerden atlayan elektron geldiği yerde de artı yüklü boşluk oluşturacaktır. Bu işlemler ardı ardına zincir boyunca veya zincirler arasında yinelenerek elektrik iletilir.

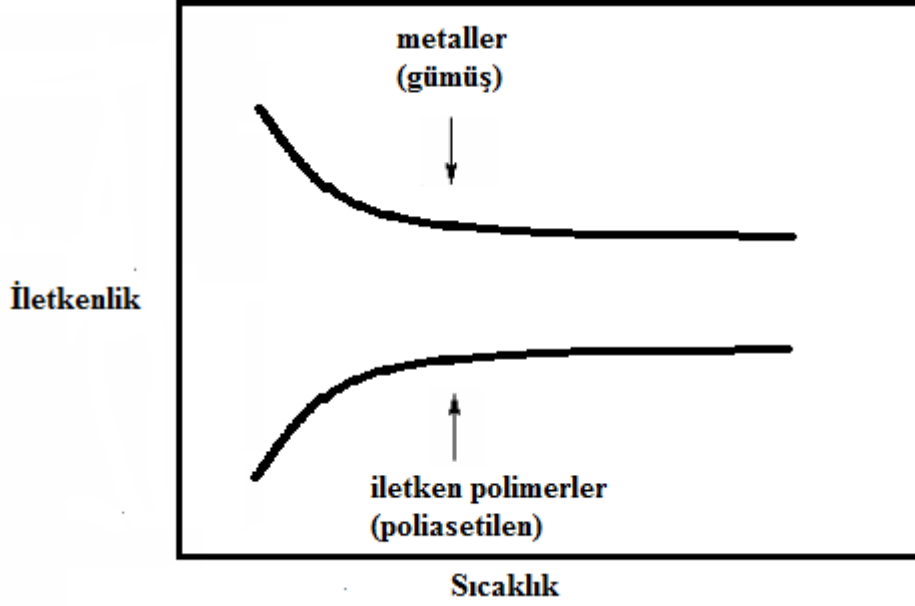
Doping yapıcı maddeler veya dopantlar ya güçlü indirgen veya güçlü yükseltgen maddelerdir. Bunlar kolaylıkla iyonlar oluşturabilen inorganik tuzlar veya bileşikler, nötral moleküller, organik dopantlar ve polimerik dopantlar olabilirler (Randriamahazaka ve diğ. 2005). Dopantların yapısı iletken polimerlerin kararlılığında önemli rol oynar. Örneğin, poliasetilen perklorik asitle doplandığı zaman su ve oksijene karşı dayanıklıdır. Benzer şekilde sodyum florürle doplu poliasetilenin elektrokimyasal dopingi oksijene karşı onu daha dayanıklı yapar. Poli(3-metiltiyofen)  $SO_3CF_3^-$  ile doplandığı zaman atmosferik şartlarda kararlılığı daha da artar (Cambra ve diğ. 2003). İletken polimerlerin kararlılığı benzokinin,

azobisisobütironitril gibi antioksidantlarla veya iyon aşılama ile artırılabilir. Tablo 1’ de çeşitli kimyasal maddelerle doping edilmiş bazı iletken polimerlerin iletkenlik değerleri verilmiştir.

Tablo 1:İletken Polimerlerin İletkenlik Değerleri ve Yapıları

Polimer	Yapı	Doping Maddesi	$\Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$
Poliasetilen		$\text{I}_2, \text{Br}_2, \text{Li}, \text{Na}$ $\text{AsF}_5$	10000
Polipirol		$\text{BF}_4^-$ , $\text{ClO}_4^-$	500-7500
Politiyofen		$\text{BF}_4^-$ , $\text{ClO}_4^-$	1000
Polifuran		$\text{BF}_4^-$ , $\text{ClO}_4^-$	100

Sıcaklığın değişmesiyle birlikte termal etkiyle iletkenlik bandına geçen elektronların sayısı değişir. Sonuç olarak yalıtkan ve yarı iletkenlerin elektriksel iletkenliği sıcaklık ile artar, tam tersine metallerin iletkenlikleri artan sıcaklık ile düşer (Şekil 2). İletken polimerlerde ise metallerden farklı olarak iletkenlik sıcaklık ile üstel olarak artar.



Şekil 2: Sıcaklığın, iletken polimerlerin ve metallerin iletkenlikleri üzerine etkisinin incelenmesi

### 2.3 İletken Polimerlerde İletkenlik Mekanizması

Ohm yasasına göre potansiyel (V) ve akım şiddeti (I) arasındaki ilişki  $V=IR$  seklindedir. Esitlikte yer alan potansiyel, volt; akım şiddeti, amper birimindedir. Orantı katsayısı olan R ise ohm biriminden *direnci* gösterir, direncin tersi *iletkenlik* olarak bilinir. Ohm yasasına uygun şekilde elektriği ileten maddelerin dirençleri örnek uzunluğu (l) ile doğru kesit alanı (A) ile ters orantılı olarak değişir.

$\rho l/ R =A$  bağıntıdaki  $\rho$ ,  $\Omega$  cm (ohm cm) biriminden *öz dirençtir*; öz direncin tersine *öziletkenlik* ( $\sigma$ ) denir.  $\sigma =1/ \rho$  öziletkenlik birimi bu durumda  $1/ \Omega$  cm'dir.  $1/\Omega$  birimi için ayrıca Siemens (S) tanımı kullanılır ve öziletkenlik birimi S türünden S/cm olur.

Bir maddenin iletkenliğinin büyüklüğü, örgüsündeki yük taşıyıcıların sayısı (n) ve bunların hareket yetenekleriyle ( $\mu$ ) yakından ilişkilidir. Bu ilişki, e elektron yükünü göstermek üzere,  $\sigma= n \mu e$  seklindedir. Artı yük taşıyıcıların (katyon veya artı yüklü boşluklar) bulunduğu tuz çözeltilerinde ve yarı iletkenlerde, artı yük taşıyıcıların iletkenliğe olan katkısı yukarıdaki bağıntıya eklenmelidir (Saçak 1998) .

Yalıtkan polimerler ve konjuge polimerler için elektriksel iletkenlik, değiştirilebilen bir elektrik alanında, zamanın bir fonksiyonu olarak sıcaklıkla üssel olarak değişmektedir.

Bu da Arrhenius tipinde bir eşitlikle verilir.

$$\sigma = \sigma_0 \cdot e^{-E_a/kT}$$

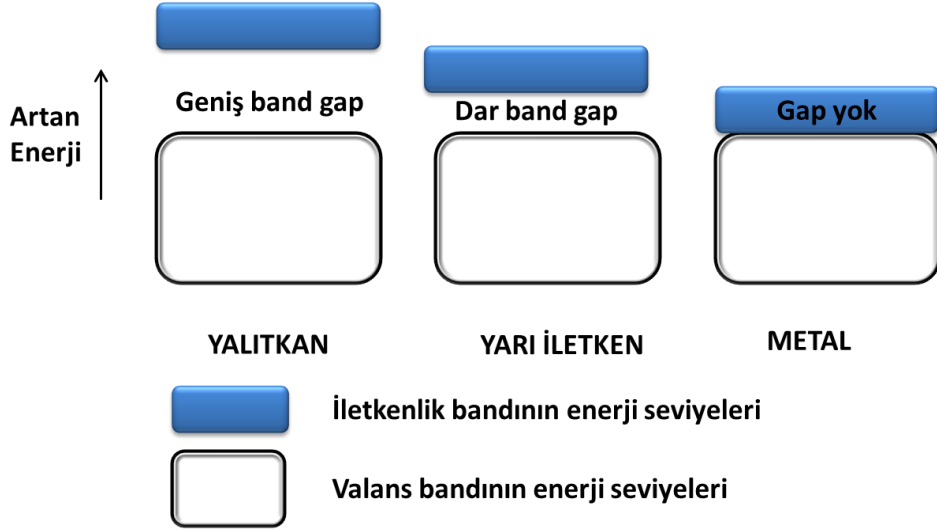
Bu eşitlikte, k: Boltzmann sabiti, T: Mutlak sıcaklık,  $\sigma$ : İletkenlik ( $S \text{ cm}^{-1}$ ),  $\sigma_0$ :Sabit,  $E_a$ = Aktifleşme enerjisidir.

### 2.3.1 Band Teorisi

Polimerlerde elektronik iletkenliği en iyi açıklayan teori bant teorisiidir. Kuantum mekanizması, bir atomun elektronlarının ancak belli enerji düzeylerinde olabileceğini öngörür. Ancak kristal kafesin içindeki atomların elektronik seviyeleri değişir. Atomlar birbirlerine yaklaştıkları zaman enerji seviyeleri bantlar oluşturur.

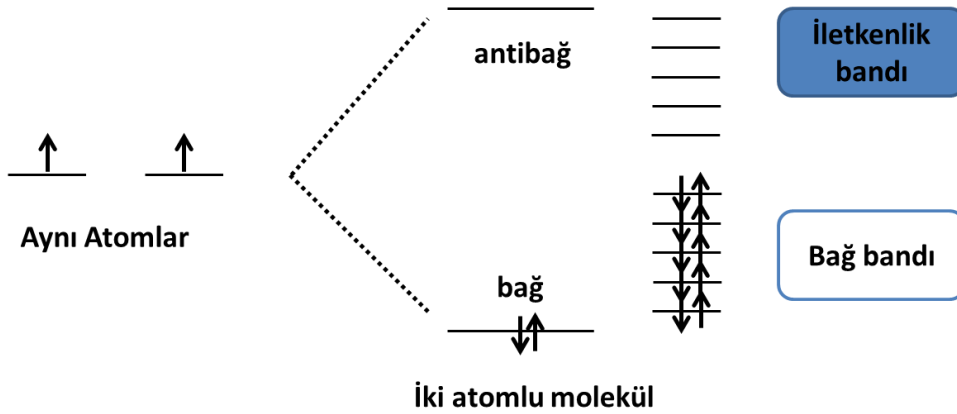
Elektriksel iletkenliğin olabilmesi için elektronların serbestçe hareket etmesi gerekir. Buna göre elektronlar belli enerji düzeylerinde hareket ederler. Elektronların ise belli enerji düzeylerinde bulunabilmeleri için belli bir enerjiye sahip olmaları gerekir. Her enerji düzeyinin kendine özgü elektron alabilme yeteneği vardır. Elektriksel iletkenliğin olabilmesi için dolu ve bos bandların birbirine bitişik olması gerekir. Eğer bir maddede enerji bandlarından biri elektronlarla tamamen dolu ve kendisinden sonra gelen bos enerji bandı ile arasındaki enerji farkı büyük ise, madde yalıtkandır. Metallerde elektron kolayca hareket edebileceğinden iletkenlik sağlanmış olur. Buna göre iletken polimerler metallerle yalıtkanlar arası bir iletkenliğe sahiptirler (Cowie ve Arrighi 2007). İletkenlik mekanizmasının bant teorisiyle açıklanması Şekil 3 de gösterilmektedir.





Şekil 3: Bant boşluğunun iletkenliğe etkisi

En yüksek seviyedeki eşleşmiş elektronlar valans bağı oluşturur. Moleküllerin büyüklükleri arttıkça bağ orbital sayısı artar ve orbital enerji düzeyleri arasındaki fark azalır (Şekil 4). Bu durumda, birbirlerinden net olarak ayrılmış ve bunun yerine sürekli görünümdeki bir enerji bandı oluşur. Bu bandı oluşturan elektronlar, kolayca yerlerini değiştirerek band içinde hareket edebilirler. Eğer bant aralığı çok darsa, Valans bağdan iletkenlik bandına elektronların oda sıcaklığındaki termal uyarımı, iletkenliği artırır.

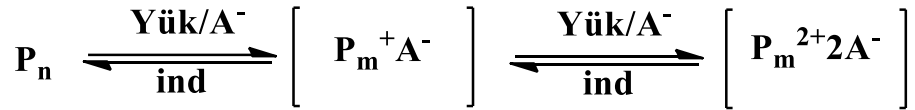


Şekil 4: Farklı büyüklükteki moleküllerin oluşumunda elektronların buldukları enerji düzeyleri

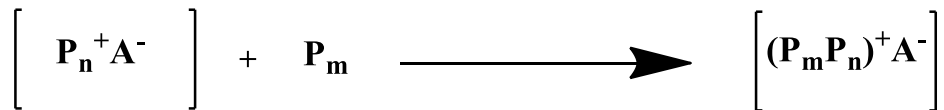
En düşük seviyedeki eşlenmemiş elektronlarsa iletkenlik bandını oluşturur. Valans bağ ve iletkenlik bandı arasındaki aralığa, band eşiği (band aralığı) denir. Bu aralığın geçilmesi için gereken enerjiye band eşik enerjisi denir.

## 2.4 Polaran ve Bipolaran Yapıları

Polimerlerin iletkenlikleri yükseltgen/indirgen sübstitüentlerle veya elektron alıcı/verici radikallerle doping yapılarak birkaç kat artırılabilir (Cataldo ve Maltese 2002). Bir polimerin doping edilmesi, polimerin kimyasal yöntemle uygun bir reaktif kullanılarak tuzunun hazırlanması ile veya elektrokimyasal yöntemle potansiyel uygulayarak katyon ve anyonlarını oluşturmak suretiyle olur. Yükseltgenme reaksiyonu genellikle şu şekilde gösterilebilir (Sarı ve Talu 1998).

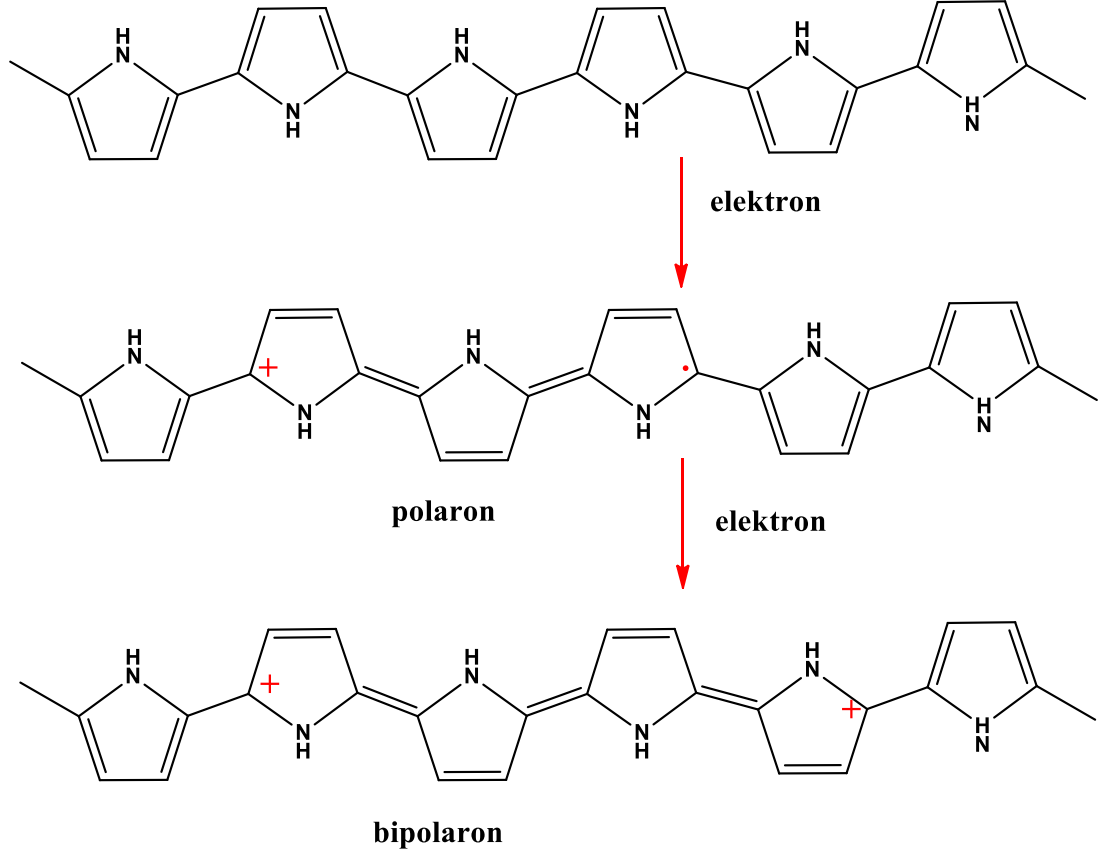


Burada  $P_n$ : Polimer zincirinin bir kısmını,  $P_m$ : polimeri gösterir. Buna göre ilk basamak, polaron veya soliton olarak adlandırılan bir katyon veya anyon radikalinin oluşumunu, ikinci basamak ise ikinci elektron transferinin gerçekleştiği bir dikatyon veya dianyonun oluşturduğu bipolaron oluşumu gösterir. Ayrıca; ilk redoks reaksiyonundan sonra polimerin yüklü veya nötral kısımları arasında bir yük transfer kompleksleri oluşabilir.



Polimerlerde doping sonucu değerlik veya iletkenlik tabakalarının tam dolu olması veya tam boş olmaması sağlanarak, polimerin doping yapma yoluyla iletkenliği artırılabilir (18). Polimerin iskelet yapısına doping yapmak üzere verilen elektrik yükü, polimerin elektronik durumunda bir değişme sağlar. Bu değişme ile yük boşluklarından birisi ortaya çıkar. Bunlar tek değerlikli (polaron veya soliton), iki değerlikli (bipolaron) olarak bilinmektedir (Rajapakse ve diğ. 2006). Örneğin polipirolde, yükseltgenmeye bağlı olarak yapısal değişiklikler meydana gelir. Polipirolde polimer zinciri yükseltgendiğinde (p tipi doping), elektronun değerlik

bandından uzaklaşması ile bir radikal katyon oluşur. Polaron olarak isimlendirilen bu radikal katyon, yapıdaki birkaç birim üzerinde kısmen delokalize olur. Polimer zincirinde ikinci polaronın oluşmasıyla bipolaron bantları oluşur. Şekil 5’de polaron ve bipolaronların oluşumu gösterilmiştir.

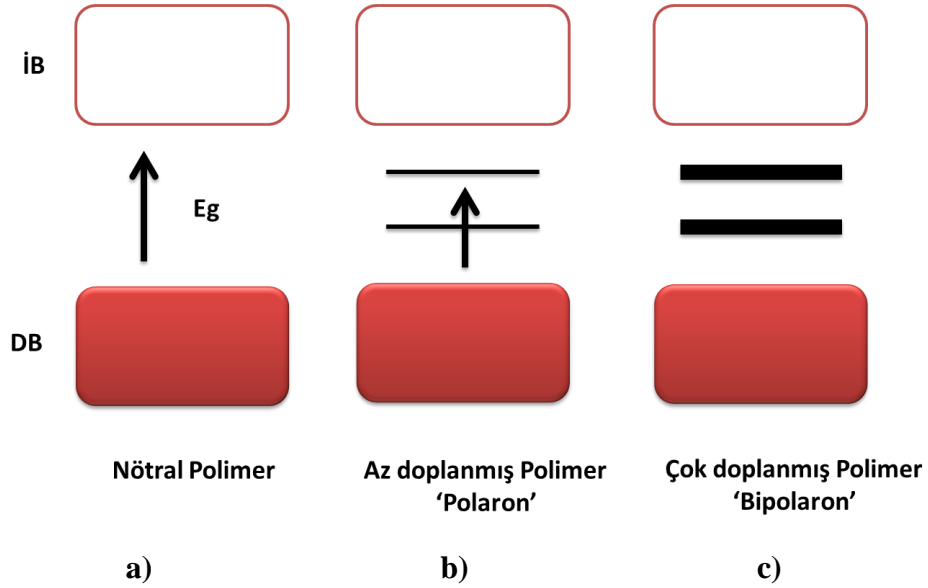


Şekil 5:PPy’un polaron-bipolaron yapıları

Özetle; radikal katyonlar (pozitif polaron) ise yükseltgenme ile oluşur. Daha ileri yükseltgenme ile bipolaron (pozitif bisoliton) oluşumu gerçekleşir. Bipolaronları oluşturmak üzere polaronlar birbiri ile etkileşim içindedir. Bu etkileşim sonucu, iki radikal birleşir ve bipolaronlar oluşur. Enerji bakımından, oluşan bağı iki radikal katyonun bağlarından daha karardır ve iletkenliğe asıl katkıda bulunan bipolaron yapıların olduğu bilinmektedir. Çünkü bipolaronlardaki pozitif yüklerin hareketliliği daha fazladır (Kulikov ve diğ. 2002).

Polimerin yükseltgenmesine devam edildiğinde bipolaron bantlarının çoğalması ile enerji düzeyleri üst üste örtüşerek, polimerin bant boşluğu azalmaya

başlayacaktır. Hem polaron hem bipolaronlar elektrik alanda polimer zincir boyunca hareket edebilirler ve böylece elektriksel iletkenlik sağlanmış olur.



Şekil 6: a)Doplanmamış, b) Az doplanmış ve c) Çok doplanmış iletken

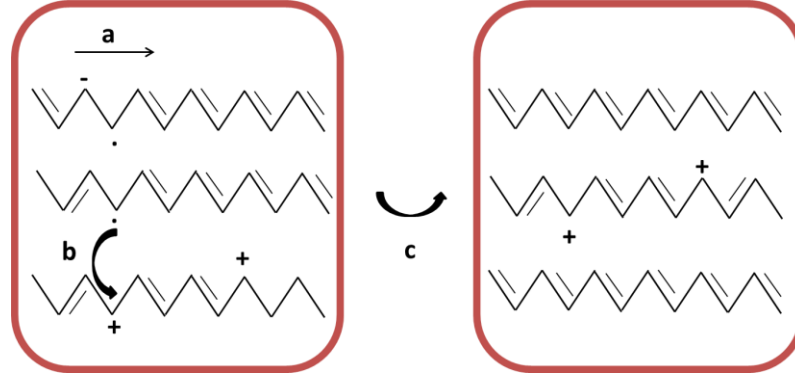
## 2.5 İletken Polimerlerin Doplanması

Son yıllarda iletken polimerlerde iletkenliğin yalnızca uzun konjuge zincirler sayesinde oluşmadığı, fakat polimer zincirinde elektronik yükün hareketini açıklayan başka bir faktörün rol oynadığı ve bu faktörün atlama (hopping) olduğu belirlenmiştir. Zincirler arası yük transferine ve yük taşıyıcılarının bir molekülden diğerine hareketine atlama olayı denilmektedir. Bu olay, polimer zinciri üzerinde indirgenme ve yükseltgenme ile iyonik halde yüklerin bir molekülden diğerine geçişi ile açıklanmaktadır.

Polimer zincirinde elektronik yükün hareketi üç şekilde olmaktadır:

- Kristal bir yapıda zincir üzerinde,
- Kristal bir yapıda zincirden zincire,
- Amorf bir bölgede zincirden zincire.

Zincir boyunca yük transferi polimerin konjügasyon etkisine bağılı iken, zincirler arası transferi polimer zincirlerinin birbirine yakın olmasına bağılıdır. İletkenlik, sadece zincir boyunca yük taşınmasının bir sonucu değildir, aynı zamanda, aynı zincirin bloklar arasında elektronların taşınması ile de meydana gelir (Şekil 7).



Şekil 7:(a) Zincir üzerinde yükün taşınması, (b) zincirler arasında yükün taşınması, (c) partiküller arasında yükün taşınması [13].

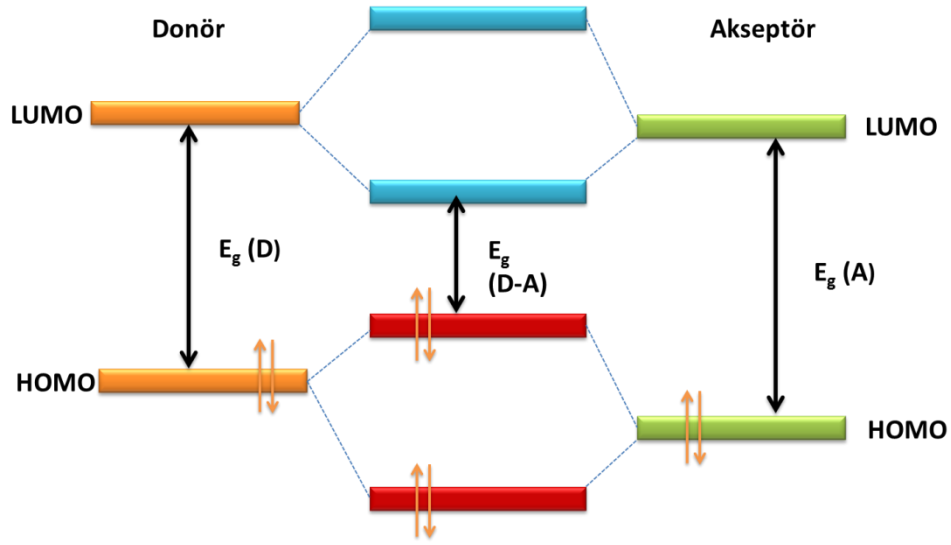
Bu nedenle, yüklerin tüm hareketleri, zincir-içi, zincirler-arası ve bloklar arası hareketler olarak sıralanabilir. Polimer içindeki hareketlilik bu üç özellikten oluşur. Yani, hareket,  $\mu$ , ve buna bağılı iletkenlik, hem mikroskobik (zincir-içi ve zincirler arası) ve hem de makroskopik (blok-arası) değerlerle belirlenir.

### 2.5.1 Donör-Akseptör Teorisi

Literatürde düşük bant aralığına sahip polimerlerin sentezi için farklı metotlar vardır. Donör-akseptör teorisi bu amaç için en çok tercih edilen yöntemlerden biridir.

Donör akseptör tipi polimerler düşük bant boşluğuna sahiptirler. Polimerde bulunan donör molekülün HOMO enerji düzeyinin yüksek olması istenirken akseptörün LUMO enerji düzeyinin düşük olması istenir. Polimerlerde donör akseptörün birlikte olduğu durumlarda HOMO enerji düzeyi donörün HOMO enerji düzeyine ve LUMO enerji düzeyi de akseptörün LUMO düzeyine yakın olmalıdır. Elde edilen D-A molekülün HOMO-LUMO boşluğu (bant boşluğu) ise daha az olur. Molekülde güçlü donör güçlü akseptörün bulunması halinde bant boşluğu daha

düşük olan konjüge polimerler elde edilir (Malinauskas 2001). Bu tür polimerler elektrokromik malzemeler, OLED ve fotovoltaiklerde kullanılırlar.



Şekil 8:Donör akseptör bant boşluğunun kıyaslanması

Donör-akseptör yaklaşımının en büyük avantajlarından biri monomer yapısının değiştirilebilmesidir. Araştırmacılar yapının değiştirilmesi yöntemini kullanarak güçlü elektron verme ve elektron alma özelliğine sahip olan donör ve akseptör birimleri seçerek bant aralığını kontrol edebilmektedirler.

## 2.6 İletken Polimerlerin Sentezi

İletken polimerler  $\pi$  sisteminin indirgenmesi ve yükseltgenmesiyle dop edilerek iletkenlik sağladıkları için sentez sırasında monomerin yapısında yer alan  $\pi$  elektronları oldukça önemlidir. Monomer maddesi aromatik ya da karbon-karbon bağ yapısında olan iletken polimerlerin sentezinde yapıdaki  $\pi$  konjugasyonun uzatılması çok önemlidir.

İletken polimerleri sentezlemek için belli başlı dört metot kullanılmaktadır. Bunlar; elektrokimyasal polimerizasyon, kimyasal polimerizasyon, piroliz ve katalitik polimerizasyon teknikleridir. Bu polimerizasyon metotlarından sıkça kullanılanları elektrokimyasal polimerizasyon ve kimyasal polimerizasyondur.

### 2.6.1 Kimyasal Polimerizasyon

Kimyasal polimerizasyonda, monomer uygun çözücüde çözüldükten sonra yükseltgen veya indirgen madde ile etkileştirilerek polimerleştirilir. İletken polimerleri kimyasal polimerizasyonla sentezlemek için iki yol vardır: 1)  $FeCl_3$  eşliğinde monomerlerin yükseltgenmesi, 2) Metal katalizli birleştirme reaksiyonu (Nigrey, MacDiarmid, and Heeger 1979).

Bu yöntemde yükseltgenme basamağının kontrol edilememesi ve oluşan ürünün saf olmaması dezavantaj oluşturmaktadır. Kimyasal polimerizasyon yönteminin istenilen miktarda ve makul bir maliyetle ürün elde etmek gibi avantajları vardır.

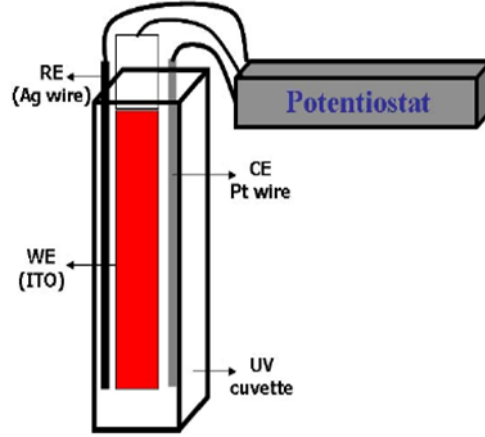
### 2.6.2 Elektrokimyasal Polimerizasyon

Konjuge yapıya sahip monomerler elektrokimyasal olarak yükseltgenebilirler. Monomerlerin elektrokimyasal olarak polimerizasyonlarının hazırlanması monomerlerin oksidasyon potansiyeline bağlıdır. Elektrokimyasal polimerizasyon yöntemiyle, monomer uygun bir çözücü veya destek elektrolitle beraber polimerleşme hücresine konularak yapılan elektroliz sonucunda, elektrot yüzeyinde veya çözeltide polimer elde edilebilmektedir.

Polimerleşme hücresi genellikle, çalışma, karşıt ve referans elektrottan oluşan üç elektrotlu bir sistemdir (Şekil 9). Çalışma elektrodu olarak ITO, platin (Pt) ve karbon, karşıt elektrot olarak karbon ve Pt, referans elektrot olarak gümüş ( $Ag/AgCl$ ) kullanılmaktadır. Monomerin indirgenmesi veya yükseltgenmesi ile oluşan radikal anyon veya radikal katyon zinciri büyümektedir. Bu radikal anyon veya radikal katyon iletken polimer zinciri oluşturmaktadır. Bu yöntemde monomerin yükseltgenme veya indirgenme potansiyelinde çözücü, destek elektrolit ve elektrotlarla reaksiyon vermemesine dikkat edilmelidir.

Elektrokimyasal polimerizasyon yöntemi, aşağıdaki avantajlardan dolayı iletken polimer eldesinde geniş bir uygulama alanına sahiptir. Bunlardan bazıları;

- Tepkimenin oda sıcaklığında gerçekleştirilebilmesi,
- Potansiyeli ve akımı değiştirerek film kalınlığının değiştirilebilmesi,
- Elektrot yüzeyinde polimer filmlerin oluşturulabilmesi,
- Homojen film elde edilmesi,
- Polimer katılanmasının film oluşumu ile aynı zamanda gerçekleştirilebilmesi
- Kimyasal yöntemlerle aktivasyonu mümkün olmayan monomerler (aldehit keton gibi) elektrot potansiyeli ile kolayca aktifleştirilebilmesi,
- Kimyasal yönteme göre daha saf, yan ürünlerden ve kirlilikten arınmış ürünler elde edilmesi gibi özellikleridir.



Şekil 9:Elektropolimerizasyon Düzenegi

## 2.7 Voltametri

### 2.7.1 Voltametriye Giriş

Voltametri, bir indikatör ya da çalışma elektrodunun polarize olduğu şartlar altında akımın, uygulanan potansiyelin bir fonksiyonu olarak ölçülmesinden faydalanarak, analit hakkında bilgi edinilen bir grup elektroanalitik metotlara verilen isimdir.



Voltametri; çeşitli ortamlarda meydana gelen yükseltgenme ve indirgenme işlemlerinin incelenmesi, yüzeydeki adsorpsiyon işlemlerinin araştırılması ve elektrot yüzeylerinde gerçekleşen elektron aktarım mekanizmalarının aydınlatılması, moleküler oksijen tayini, farmasötik açıdan önemli türlerin tayini gibi birçok uygulamada kullanılır. Bu teknikte, bir mikroelektrot içeren elektrokimyasal hücreye değiştirilebilir bir potansiyel uyarma sinyali uygulanır. Bu uyarma sinyali yöntemin dayandığı karakteristik bir akım cevabı oluşturur. Klasik voltametrik uyarma sinyali, hücreye uygulanan doğru akım potansiyelinin zamanın bir fonksiyonu olarak doğrusal olarak arttığı doğrusal bir taramadır. Bu hücre, analiti ve destek elektrolit adı verilen reaktif olmayan elektrolitin aşırısını da içeren bir çözeltiliye daldırılmış üç elektrottan yapılmıştır. Üç elektrottan biri, zamanla potansiyeli doğrusal olarak değişen mikroelektrot veya çalışma elektrodudur. Çok çeşitli tür ve şekilde çalışma elektrot kullanılır. Bunlar civa, platin, altın, camsı karbon vb. elektrotlardır.

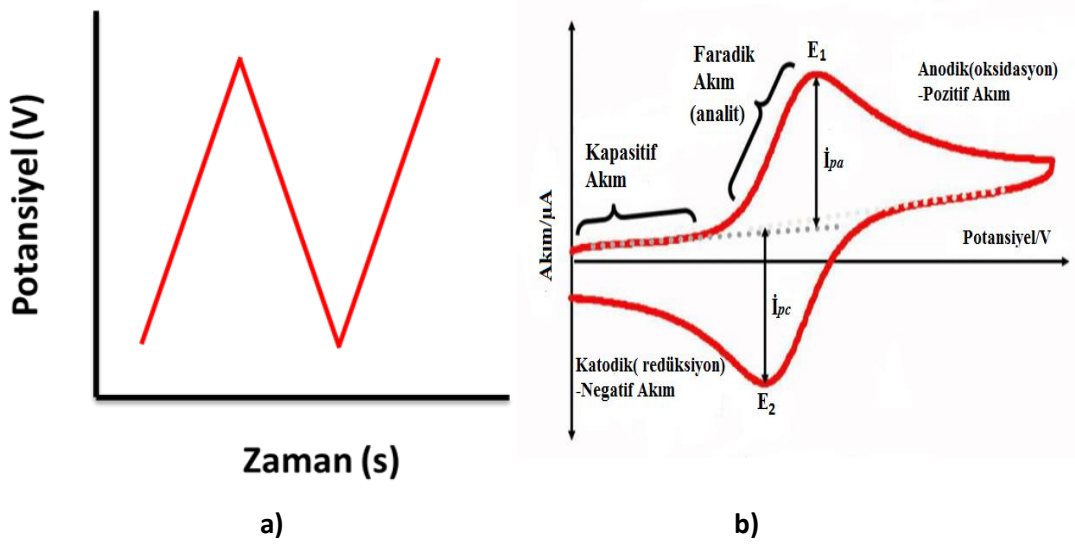
Genel olarak, kullanılan çalışma elektrotları, polarizasyonu arttırmak için yüzey alanları küçük tutulur. İkinci elektrot, potansiyeli deney süresince sabit kalan bir referans elektrottur. Referans elektrot genellikle Ag/AgCl veya doymuş kalomel elektrottur.

Üçüncü elektrot ise elektriğin, sinyal kaynağından ve çözeltinin içinden geçerek mikroelektroda aktarılmasını sağlayan karşıt elektrottur. Karşıt elektrotta genellikle helezon şeklinde bir platin tel veya bir civa havuzudur. Uygulanan potansiyele karşı, akım grafiği *voltamogram* adını alır. Voltametriye akım, çalışma elektrotu üzerinde maddelerin indirgenmesi veya yükseltgenmesi sonucunda oluşur. İndirgenmeden dolayı oluşan akıma *katodik akım*, yükseltgenmeden dolayı oluşan akıma ise *anodik akım* adı verilir.

Bu yöntemle herhangi bir maddenin elektrokimyasal davranışının incelenmesi elektrotta uygulanabilecek gerilim aralığının sınırlarına, kullanılan çalışma elektroduna, kullanılan çözücü ve destek elektrolitin türüne bağlıdır (Ün and Tes 2004).

Dönüşümlü voltametri; durgun bir çözelti ortamındaki çalışma elektroduna uygulanan üçgen seklindeki potansiyel uyarma (polarizasyon) dalgasının düzenli bir şekilde değiştirilmesi sonucu oluşan akım-potansiyel davranışının incelenmesine

dayanan elektrokimyasal yöntemdir. Bu yöntemde çalışma elektroduna uygulanan potansiyel başlangıç ve bitiş potansiyelleri arasında zamanla düzenli bir şekilde değiştirilerek tarama yapılır.



Şekil 10:a) Dönüşümlü voltamtride elektroda uygulanan potansiyel program, b) Elde edilen akım-gerilim eğrileri

Şekilde potansiyel taraması bir  $E_1$  başlangıç potansiyeli ve  $E_2$  potansiyeli arasında yapılır ve  $E_2$  potansiyeline ulaşıldığında aynı tarama hızıyla ilk tarama yönüne göre ters yönde bir tarama yapılır. Ters taramada potansiyel  $E_1$ 'de sonuçlandırılabilceği gibi, farklı bir  $E_3$  potansiyeline de götürülebilir. İleri taramada indirgenme olmuşsa, ters taramada yükseltgenme meydana gelir. Çalışma elektroduna uygulanan potansiyel elektroliz hücresi içinde bulunan elektroaktif maddenin yükseltgenme veya indirgenme potansiyeline ulaşınca elektrot yüzeyindeki madde hızla tükenir. Çalışma ve karşıt elektrotlar arasındaki ölçülen akım artar. Bunun sonucunda elektrot yüzeyi ile çözelti arasında oluşan derişim farkı, çözülden elektrot yüzeyine kütle aktarımına neden olur. Kütle aktarımı hızı, elektronların aktarım hızından düşük olduğundan akımda düşüş gözlenir ve bir pik elde edilir. Oluşan bu pikin tepe noktasına karşılık gelen potansiyele oksidasyon veya redüksiyon pik potansiyeli denir.

Dönüşümlü voltametri yönteminde tersinir bir elektrot tepkimesi için anodik pik potansiyeli  $E_p(a)$  ile katodik pik potansiyeli  $E_p(c)$  arasında  $(0.059/n)$  volt'luk bir

potansiyel farkı olmalıdır. Bu piklerin ortalaması redoks tepkimesinin potansiyeline eşittir. Anodik pik akım katodik pik akımına oranı 1 olduğunda ileri yöndeki tarama sırasında oluşan ürün kararlıdır. Ürünün kararlı olmadığı durumda anodik pik akımının değeri katodik pik akımının değerine göre daha küçük ve ürün tamamen tükendiğinde pik tamamen yok olur.

Dönüşümlü voltametri tekniğinde, incelenen bileşiklerin elektroaktif özellikte olup olmadığı, yükseltgenme ve indirgenme davranışları, HOMO ve LUMO enerji düzeyleri arasındaki farka eşdeğer olan bant aralığı (band gap) belirlenebilmektedir. Bir elektronu HOMO düzeyinden LUMO düzeyine uyararak için gerekli olan en düşük enerji (en yüksek dalga boyuna sahip ışımaya) bant aralığı değerine ( $E_g$ ) eşittir. Bu değer, polimerin UV-absorbsiyon spektrumunda en düşük enerjili geçişe çizilen teğet ile belirlenir.  $E = h\nu = hc/\lambda$

Bu eşitlikte, E: enerji (J),

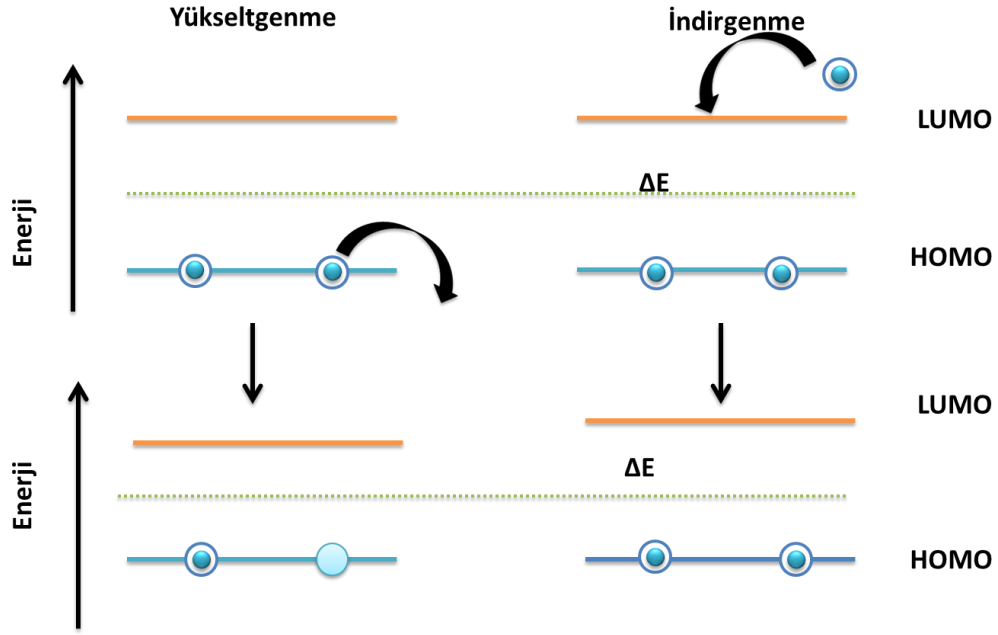
h: Planck sabiti ( $6.626 \times 10^{-34}$  Js),

c: ışık hızı ( $3 \times 10^8$  ms<sup>-1</sup>),

$\lambda$ : dalga boyunu (nm)

ifade eder.

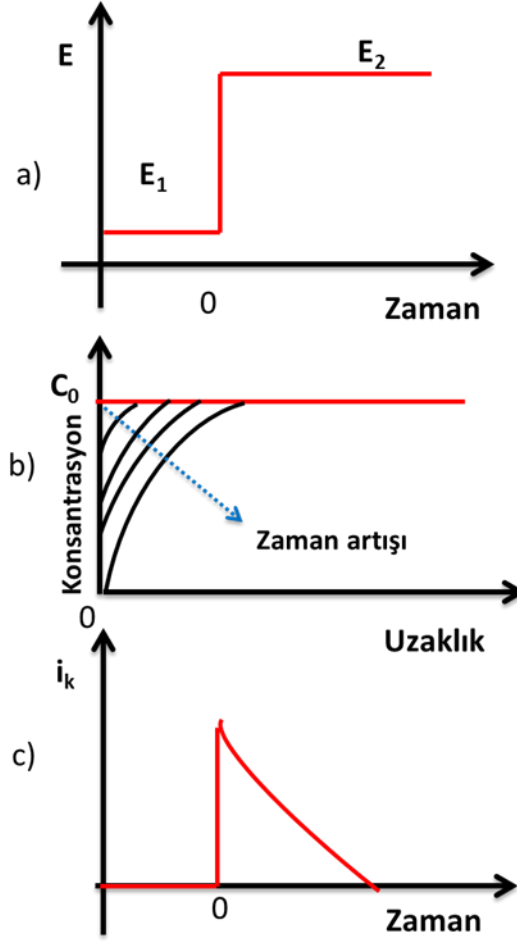
Bilindiği gibi 1eV,  $1.602 \times 10^{-19}$  J'dür. Aşağıdaki denklem bant aralığının eV cinsinden enerji değerini vermektedir.  $E$  (eV) =  $1240.8 / \lambda$  (nm) İletken polimerlerin HOMO ve LUMO enerji düzeyleri ve bant aralığı değerleri dönüşümlü voltametri tekniği ile belirlenebilir. Bu teknikle HOMO ve LUMO seviyelerinin enerji düzeylerinin belirlenebilmesi için molekülde yükseltgenebilecek ve indirgenebilecek grupların bulunması gerekir. İletken polimerlerin dönüşümlü voltamogramları incelendiğinde, HOMO seviyesinin enerji değeri, yükseltgenme potansiyeli üzerinden, LUMO seviyesinin enerjisi ise indirgenme potansiyeli değerinden hesaplanmaktadır.



Şekil 11:Yükseltgenme ve indirgenme davranışlarının şematik gösterimi

### 2.7.2 Kronoamperometri

Çalışma elektrotunun potansiyelinin faradayik bir reaksiyon olmasına yetmeyecek bir potansiyelden ( $E_1$ ), elektron aktarım hızının çok yüksek olduğu bir potansiyele ( $E_2$ ) ani olarak değiştirilmesi ile durgun ortamda akım-zaman ilişkisinin incelenmesine dayanan tekniğe “kronoamperometri” (CA) tekniği adı verilir. Bu teknikte akım - zaman ilişkisi izlenmektedir ve kütle transferi sadece difüzyon etkisiyle gerçekleşir. Şekil 12’de görüldüğü gibi başlangıç çözeltisindeki O (yükseltgen) türünün olduğu ve  $O + ne^- \rightarrow \hat{O}$  reaksiyonu esnasında, öncelikle çalışma elektrotuna indirgenme-yükseltgenme reaksiyonunun oluşmayacağı bir  $E_1$  potansiyeli uygulanır. Daha sonra potansiyel ani olarak, elektron aktarım hızının çok yüksek olduğu bir potansiyele ( $E_2$ ) değiştirilir.



Şekil 12:Kronoamperometrik çalışmalarda: a)Potansiyel-zaman dalga biçimi, b)Konsantrasyon profilinin zamanla değişimi, c)Akım zaman değişimi

Uygulanan  $E_2$  potansiyeli belirli bir süre sabit tutulur ve bu potansiyel uygulanırken oluşan akımın zamanla değişimi incelenir. Bu değişim Cottrell eşitliği ile verilir. Cottrell eşitliğine göre;

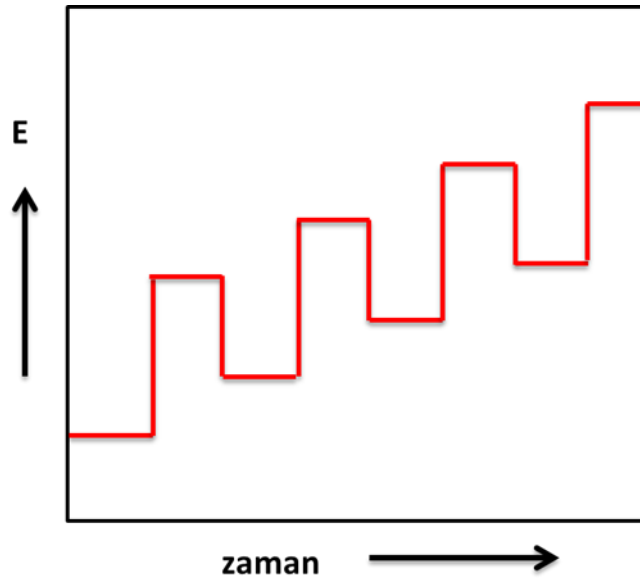
$$i(t) = \frac{nFACD^{1/2}}{\pi^{1/2}t^{1/2}} = kt^{-1/2}$$

Bu denklemden,  $I$ : akım şiddeti,  $F$ : Faraday sabiti,  $D$ : difüzyon katsayısı,  $C$ : O türünün derişimi,  $A$ : elektrotun yüzey alanı ve  $t$ : zaman'dır. Cottrell Eşitliği'nden de görüldüğü gibi, akım  $t^{-1/2}$  ile doğru orantılı olarak değişir.  $i$  değerleri  $t^{-1/2}$ 'ye karşı grafiğe geçirildiğinde orijinden geçen bir doğru elde edilir. Bu doğrunun eğiminden

faydalanarak bir maddenin difüzyon katsayısı ve çalışma elektrotunun gerçek alanı bulunabilir. Ayrıca kronoamperometri tekniği kullanılarak, elektron aktarım reaksiyonunun hız sabiti hesaplanabilir, elektrot reaksiyonunun mekanizması belirlenebilir, elektron aktarım basamağına eşlik eden bir kimyasal reaksiyonun hız sabiti bulunabilir, elektrotta bir adsorpsiyon olayı meydana gelip gelmediği belirlenebilir.

### 2.7.3 Kare Dalga Voltametri (SWV)

Kısaca SWV olarak gösterilir ve çalışma elektroduna uygulanan potansiyel, büyük genişlikli bir diferansiyel teknik olmasını sağlayan simetrik kare dalgalar şeklindedir. Her bir kare dalga döngüsü boyunca, akım iki kez ölçülür. Birincisi, ileri yöndeki pulsun sonunda ( $t_1$ ) ikincisi ise geri yöndeki pulsun sonundadır ( $t_2$ ). Bu iki akım arasındaki fark, uygulanan potansiyelin bir fonksiyonu olarak grafiğe geçirildiğinde kare dalga voltamogramı elde edilir (Şekil 13).



Şekil 13:Kare dalga voltametri de puls tipi uyarma sinyalinin dalga şekli

SWV'nin en büyük üstünlüğü oldukça hızlı bir teknik olmasıdır. Etkin tarama hızı, kare dalganın frekansı ( $f$ ) ve basamak yüksekliği ( $\Delta E_s$ ) değiştirilerek belirlenir. Böylece, birkaç saniye içinde voltamogramlar kaydedilebilmektedir. Bu, ortalama 2–3 dakikayı bulan diferansiyel puls voltamogramının tamamlanması ile

karşılaştırıldığında, kare dalga voltametrisinin analiz süresini oldukça kısalttığı bir göstergesidir (Langhus 2001).

SWV yönteminin ikinci büyük üstünlüğü de, kare dalga yoluyla toplam akıma kapasitif katkıların minimuma indirilmiş olmasıdır. Böylece, tarama hızı çarpıcı bir şekilde arttırılabilir, 1 V/s'lik tarama hızına kolaylıkla ulaşılabilir.

SWV'de net akım ( $\Delta I$ ) hem ileri hem de geri puls akımlarından daha büyüktür. Bu nedenle, voltametrik pik genellikle oldukça kolay okunmaktadır. Bu da, yöntemin doğruluğunu arttırmakta ve diferansiyel puls voltametrisinden daha yüksek duyarlılığın elde edilmesini sağlamaktadır (Langhus 2002). Böylece,  $1,0 \times 10^{-8}$  M' a yakın çok düşük tayin sınırlarına inilebilmektedir.

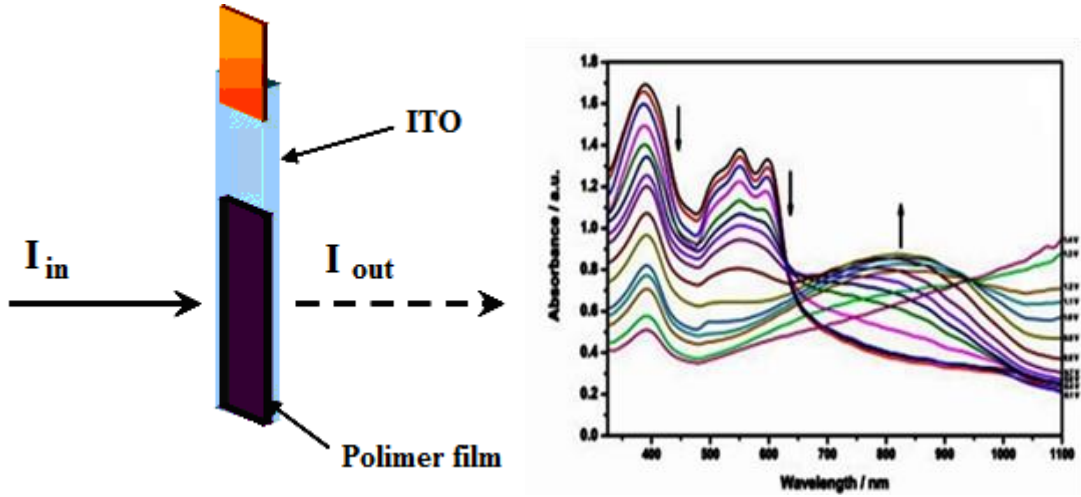
## 2.8 Elektrokromik Polimerler

Elektrokromik davranış göstermek, iletken polimerlerin bir başka özelliğidir. Genel anlamı ile kromizm bir malzemenin renginin sıcaklık, dışarıdan uygulanan bir potansiyel, ışık veya bir çözücü sebebiyle tersinir olarak değişmesidir (Beaupré et al. 2009). Elektrokromizmde bu değişim dışarıdan uygulanan bir potansiyel yardımıyla olur. Elektrokromizmin anlamı yalnızca potansiyel uygulanırken renkte meydana gelen değişim değil, aynı zamanda malzemenin geçirgenliğindeki de değişimdir; dolayısıyla yalnızca görünür bölgede değil aynı zamanda mor ötesi (UV) ve kızılötesi (IR) bölgede de bu değişimler gerçekleşebilir. Bu da malzemeye değişik kullanım alanları açar.

İletken polimerler, son zamanlarda akıllı camların, ekranların, ışık yayan diyotların(LED), fotovoltaiik sistemlerin, yakın kırmızı ötesi (NIR) araçların ve elektrokromik araçların uygulamalarında kullanılacak en önemli malzemelerdir. Polimerlerin diğer elektrokromik materyallere göre en önemli avantajlarından biri, polimer zincirinin kolay bir şekilde modifiye edilip kullanıma hazır hale getirilebilmesidir.

Elektrokromik polimerlerin optiksel özellikleri spektroeletrokimya ile incelenir. Bu elektrooptik değişmeler, görünür bölge spektrumunda, materyalin

taranması sırasında uygulanan potansiyelin değişmesiyle, renklerin oluşması sonucu meydana gelir. Bunun için polimer, ITO yüzeyine elektrokimyasal polimerizasyon yöntemi ile kaplanır ve sonra polimer filminin absorbansı, uygulanan her voltaj değeri için dalgaboyunun bir fonksiyonu olarak ölçülür (şekil 14).



şekil 14:Elektrokromik polimerler için spektroeletrokimyasal ölçümler

İnorganik oksitler (tungsten oksit gibi), inorganik kompleksler (Prussian mavisi gibi) ve violegenler yaygın olarak bilinen elektrokromik malzemelerdir. İletken polimerler de inorganik malzemelere göre sahip olduğu işlenebilirliği, renk ayarlanabilirliği, tek bir madde ile birçok rengin bir arada elde edilebilirliği, yüksek redoks kararlılığı, hızlı anahtarlanabilme gibi üstün özelliklerinden dolayı elektrokromik malzeme olarak umut vaad eden malzemelerdir (Skotheim ve diğ. 2007). Bir polimerin elektrokromik ekranlarda kullanılabilmesi için aşağıdaki özelliklere sahip olması gerekir:

- Renk değişiminin gözlenebilir olması.
- Renk değişimi elektrokromik cihazın tamamında homojen olmalı ve uygulama alanına bağlı olarak yeterince hızlı olmalıdır.
- Elektrokromik cihaz redoks halleri arasında defalarca anahtarlanabilmelidir.
- Malzeme açık hava koşullarında kararlı olmalı ve toksik olmamalıdır (Shea 1998).



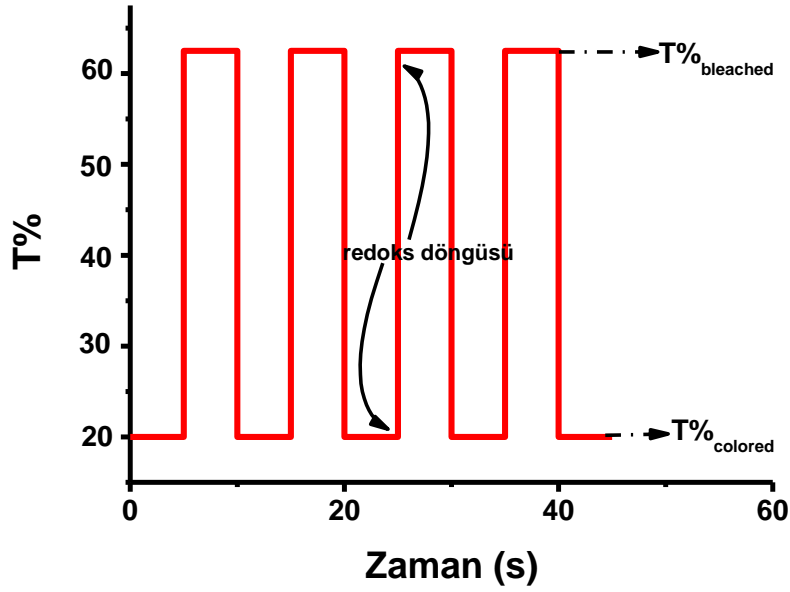
Elektrokromik araçlarla ilgili ilk çalışmalar, tungstentrioksit ( $WO_3$ ) ve iridyumdioksit ( $IrO_2$ ) (Granqvist 1999) gibi inorganik bileşiklerle başlamıştır. Daha sonra ise viyolojenler, metaloftalosiyaninler ve iletken polimerler gibi organik materyaller elektrokromik uygulamalarda daha önemli hale gelmiştir (Sonmez 2005; Schwendeman ve diğ. 2002). Organik materyallerin en büyük avantajlarından biri elektrik akımı verildiğinde farklı yükseltgenme ve indirgenme basamakları arasında bu materyallere ait farklı renklerin gözlenebilmesidir (Argun ve diğ. 2004). Organik elektrokromik materyaller arasında ise iletken polimerler, renk verimliliğinin çok iyi olması, hızlı renk değiştirme kapasitesi, aynı materyale ait pek çok rengin meydana gelmesi ve kimyasal yapının modifikasyonu bant boşluğu değerlerinin ayarlanabilmesi gibi birçok avantajından dolayı inorganik bileşiklere göre daha üstündür. Polimerik elektrokromikler son 10 yıldır çok yoğun bir şekilde çalışılmasına rağmen, onların endüstrideki kullanımları çok fazla yaygınlaşmamıştır. Bu materyallerin ticari uygulamaları için yüksek kararlılık, hızlı bir şekilde yanıt verme, optik yoğunluk değişimleri, yüzde geçirgenlik ve lüminesans değişimleri, düşük güç gereksinimi, yüksek verimlilikte renk değişimi ve renk ayarı için kolay kimyasal yapı modifikasyonu gibi bazı önemli parametreler söz konusudur.

Elektrokromik malzemenin kalitesi elektrokromik zıtlık, anahtarlanma zamanı ve renk verimi gibi parametrelerle belirlenir (Jones 2007). Fakat bütün bu parametreler elde edilen polimer filminin kalınlığına ve morfolojisine bağlıdır. Bu sebeple, değer verilirken polimer filminin kalınlığı, soğurma bantının yoğunluğu veya ne kadar mC kaplandığı verilmelidir. Bu değerler, kronoabsorptometri/kronokulometri tandem analiz yöntemi ile in situ SPEL analizi ile ölçülür. Tipik bir ölçüm şu şekilde yapılır: Polimer filmi indiyum kalay oksit (ITO) kaplı cam üzerine kaplanır. Monomer içermeyen elektrolitik çözelti içerisine üzeri polimer kaplı olmayan ITO daldırılarak boş ölçüm (background) alınır. Daha sonra polimer kaplanmış ITO hücre içerisine yerleştirilir. Bir taraftan üç-elektrotlu sistemle redoks potansiyeli polimere uygulanırken, 300 nm ile 1200 nm ( $1\text{eV} = 1240\text{ nm}$ ) (Skotheim ve diğ. 2007) arasında her 0,5 saniyede UV-Vis spektrometresi ile ölçüm alınır. Katodik tarama sırasında oksijenin tahrip edici etkisini yok etmek için çözelti argon gazı ile süpürülür.

### 2.8.1 Elektrokromik Zıtlık

Polimer filminin spesifik bir dalga boyunda redoks değerleri arasında anahtarlanırken elde edilen geçirgenlik farkına optiksel zıtlık oranı denir. Bu zıtlık oranı, elektrokromik malzeme için önemli bir özelliktir ve malzeme yükseltgenmiş ve nötr halleri arasında anahtarlanırken, sabit  $\lambda_{max}$  değer(ler)inde kronoabsorptometri ile ölçüm yapılır. Elde edilen sonuçlardan, malzemenin renksiz olduğu haldeki yüzde geçirgenlik ( $\% T_{bleached}$ ) değerinden, renkli olduğu haldeki yüzde geçirgenlik değeri ( $\% T_{colored}$ ) çıkarılarak optiksel zıtlık oranı hesaplanır (Şekil 15).

$$\Delta\%T = (\% T_{bleached}) - (\% T_{colored})$$



Şekil 15:Herhangi bir polimer için spesifik bir dalga boyunda kronoabsorptometri deneyi

### 2.8.2 Anahtarlanma Zamanı

Elektrokromik polimerin redoks olayı boyunca rengini değiştirebilmesi için gerekli olan süreye anahtarlanma zamanı (cevaplama zamanı) denir. Uygulama alanına bağlı olarak elektrokromik polimerden istenen anahtarlanma zamanı farklılık gösterir. Örneğin, elektrokromik pencereler için bu değer dakika mertebesinde

olması gerekirken, elektrokromik ekranlarda saniye mertebesinde olmalıdır. İnsan gözü en fazla % 95 zıtlığı algılayabildiği için hesaplamalar buna göre yapılır.

### 2.8.3 Renk Verimi

Renk verimi (CE), polimerin doplama/geri-doplama sırasında optik yoğunluğundaki ( $\Delta OD$ ) değişimine dair bir parametredir. Genellikle  $\eta$  ile ifade edilir ve birimi  $cm^2/C$ ' dir. Ölçümü tandem kronokulometri/kronoabsorptometri yöntemi ile yapılır.

CE' yi hesaplamak için öncelikle  $\Delta OD$  hesaplanır.

$$\Delta OD = \log (T_{bleached}/T_{colored})$$

$$\eta = \Delta OD/Q$$

Eşitlikteki Q değeri, redoks olayı boyunca sistemden alınıp verilen toplam yük yoğunluğuna eşittir ve birimi  $C\ cm^{-2}$  'dir.

## 2.9 İletken Polimerlerin Kullanım Alanları

İletken polimerlerin düşük maliyet, esneklik, kimyasal ve termal kararlılık, hızlı tepki zamanları, yüksek optik kontrast ve renk çeşitliliği sağlayabilmeleri gibi üstün özellikleri vardır (Beaujuge ve diğ. 2008).

İletken polimerler çok ucuz malzemelerden kimyasal veya elektrokimyasal polimerizasyon teknikleri kullanılarak sentezlenebilmektedir. En az metaller kadar iyi iletken olabilen iletken polimerlerin iletkenlikleri yükseltgenme veya indirgenme reaksiyonlarıyla değiştirilebilir. Bu önemli özelliklere sahip olmaları nedeniyle iletken polimerler çeşitli uygulama alanlarında aktif katman olarak kullanılmaktadır. Organik ışık saçan diyotlar (OLED), sensörler, alan etkili transistörler (OFET), organik güneş pilleri (OSC) (Zhang ve diğ. 2009; Dong ve diğ. 2012; Zoombelt ve diğ. 2009) elektrokromik cihazlar (ECD) (Yağmur ve diğ. 2013) iletken polimerlerin en önemli uygulama alanlarıdır.

### 2.9.1 Organik Işık Saçan Diyotlar (OLED)

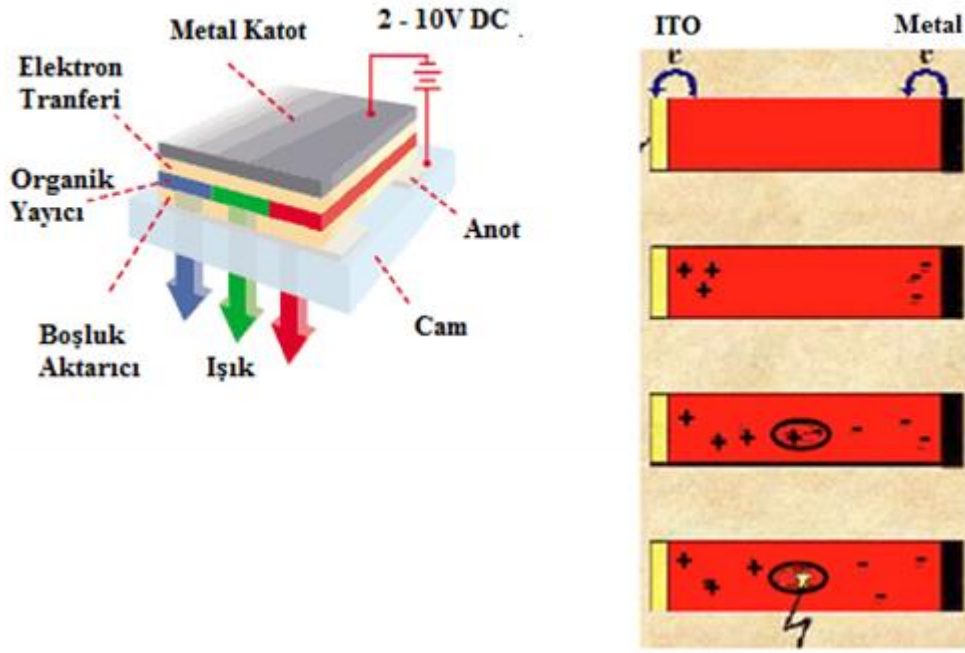
Organik Işık Saçan Diyot' lar (Organic Light Emitting Diodes; OLED) olan bu yeni aydınlatma herhangi bir ampul gibi belli bir elektrik akımına maruz kaldıklarında ışık üretmektedirler; ancak OLED'ler aynı zamanda esnek, yarı saydam, dayanıklı ve bir saç telinden yüz kat daha incedirler.

OLED' in kimyası karbon ve hidrojen iskeletine dayanmaktadır. Yani mineral tuz ve metal kristallerine dayanan LED'lerden farklı bir yapıdadırlar.



Şekil 16: OLED teknolojisinin uygulandığı bazı örnekler

OLED'ler elektrik akımının geçtiği bir dizi organik katmanlara sahiptirler. Bir güç kaynağından OLED'e gerilim uygulanır, katottan anoda doğru tabakaların içinden elektron akışı olur. Katot ışık yayan polimere serbest elektronlar verir diğer yandan ise anot polimerden elektron koparır ve polimer üzerinde delikler (hol) oluşur. Elektronlar "deliğe düşerek" görünebilir bir ışık fotonu yayarlar (Şekil 17).



Şekil 17:OLED'in çalışma prensibi

## 2.9.2 Sensörler

Biyosensörler (biyoalgılayıcılar), bünyesinde biyolojik bir duyargacı bulunan ve bir fizikokimyasal çevirici ile birleştirilmiş analitik cihazlar olarak tanımlanmaktadır. Bir biyosensörün amacı, bir veya bir grup analitin (analiz edilecek madde) miktarı ile orantılı olarak sürekli sayısal elektrik sinyali üretmektir.

Biyosensörlerde biyokomponent olarak enzimler, mikroorganizmalar, organeller ve nukleik asitler kullanılabilir.

Ölçüm tekniğine göre biyosensörlerin birçok çeşiti vardır: a) Amperometrik biyosensörler; b) Konduktometrik biyosensörler; c) Potansiyometrik biyosensörler; d) Optik biyosensörler; e) Termal biyosensörler; f) Piezoelektrik biyosensörler.

Biyosensörler eczacılık, gıda, tarım, tıp, savunma ve birçok endüstriyel uygulama alanlarında kullanılmaktadır.

## BİYOSENSÖR

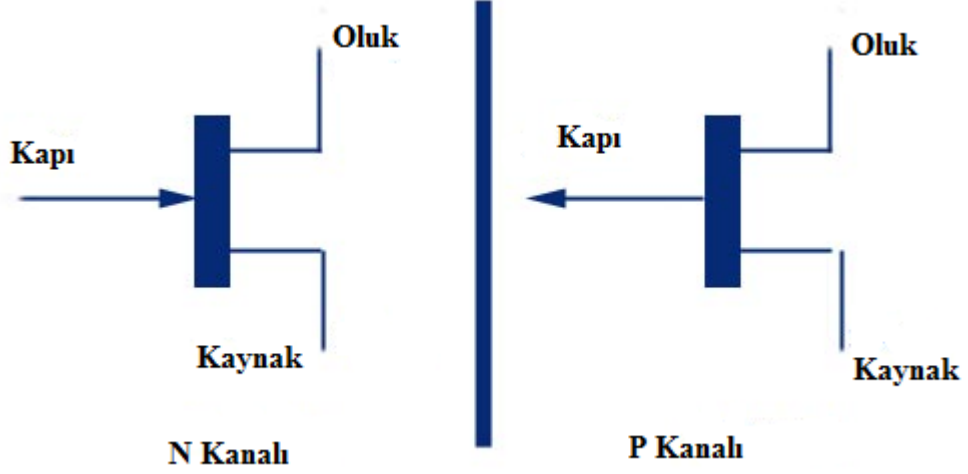


Şekil 18: Bir biyosensörün genel çalışma mekanizması

### 2.9.3 Alan Etkili Transistörler

FET (Field Effect Transistör - Alan Etkili Transistör) yüksek giriş empedansına sahip, tek kutuplu, gerilim kontrollü bir elemandır. Elektrik alanı prensiplerine göre çalıştığından alan etkili transistörler olarak bilinir.

FET'lerin çalışması kısaca şu şekildedir: Şekil 19'de verilen cihazda G ucuna uygulanan gerilime bağlı olarak D-S arasından geçen akımın değeri değişmektedir. Yani, G ucuna gelen ters yönlü gerilime (polarlamaya) göre D-S arası kanal daralır ya da genişler. FET'lerde de G ucuna uygulanan ters polarlama arttıkça kanal bölgesindeki elektron ve oyuklar azalmakta ve bu nedenle D-S arasında akan akımın değeri düşmektedir.

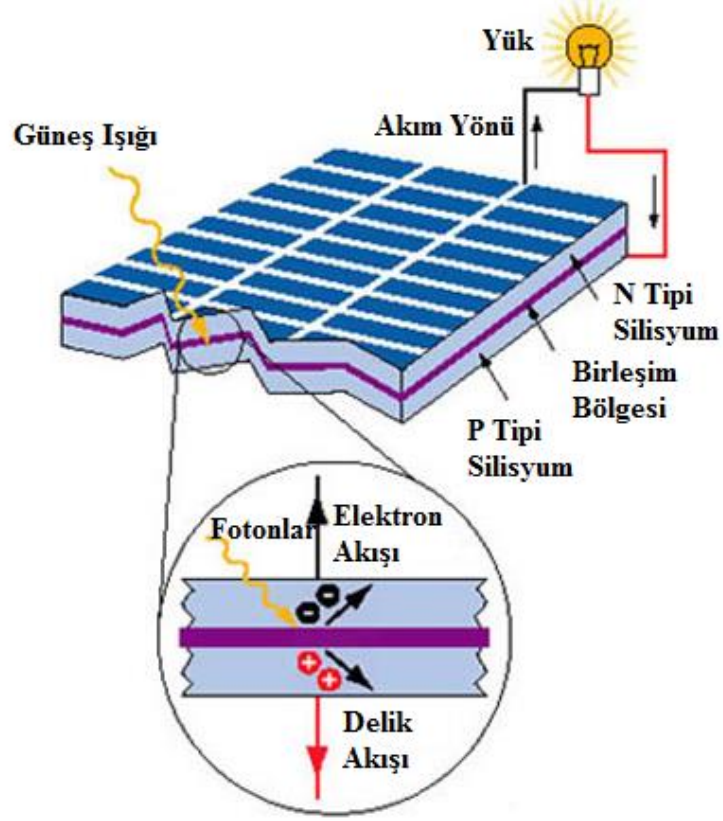


Şekil 19:FET in yapısı

#### 2.9.4 Güneş Pilleri

Güneş pilleri yüzeylerine gelen, güneş ışınları aracılığı ile yenilenebilir güneş enerjisini doğrudan kullanılabilir elektrik enerjisine dönüştüren yarı iletken malzemelerdir. Başka bir deyişle; elektronik düzeneklerin içerisinde kullanılan ve çok küçük boyutlara sahip yarıiletken maddelerin, geniş yüzey alanlarına uygulanmış şeklidir.

Aktif polimer tabakası güneşten gelen ışığı absorplar ve elektron-boşluk (hol) çiftleri oluşur. Elektron-boşluk çiftleri ayrıştıktan sonra eksi yüklü elektronlar katoda doğru, artı yüklü boşluklar ise anoda doğru hareket etmeye başlar. Serbest yük taşıyıcıların elektrotlarda birikmesi bir tarafta ITO anodunda ve diğer tarafta metal kontak tarafında gerçekleşir. Bu şekilde organik güneş pillerinde akım ve voltaj üretilir.



Şekil 20:Organik güneş pilinin çalışma prensibi

### 2.9.5 Elektrokromik Cihazlar

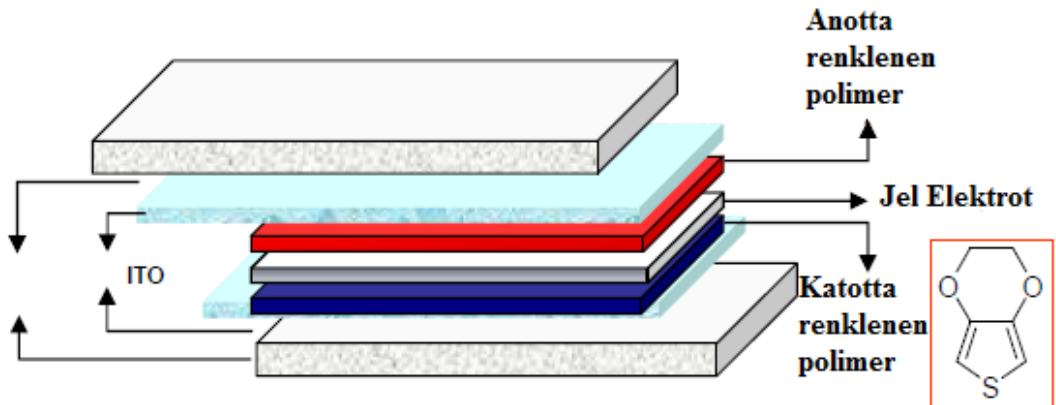
İletken polimerlerin elektrokromizm özelliklerinin keşfinden sonra elektrokromik cihazlar, dikiz aynaları, optik filtreler gibi birçok uygulama alanlarında kullanılmaya başlanmıştır. İletken polimerlerin elektrokromizme ait en önemli uygulama alanı elektrokromik cihazlardır. Elektrokromik cihazlar, uygulanan gerilime bağlı olarak rengi değişebilen cihazlardır. Elektrokromik cihazların hızlı tepki zamanı, kararlılık, yüksek optik kontrast ve optik hafıza gibi özelliklerinden dolayı bu cihazlar ticari uygulamalarda önemli hale gelmiştir.





Şekil 21:Elektrokromik cihazların uygulama alanları

Elektrokromik cihaz (ECD) yapımında kullanılmak üzere, sentezlenen monomerler tek başına ya da tiyofen varlığında elektrokimyasal olarak, farklı destek elektrolit ve çözücü sistemleri kullanılarak, ITO elektrotlara kaplanmaktadır. Bu amaçla ITO üzerine elektrokimyasal yöntem ile oksitlendiğinde renklenen (anodik olarak renklenen) homopolimeri veya tiyofen ile kopolimerleri, yine diğer bir ITO üzerine de indirgenildiğinde renklenen PEDOT kaplanmaktadır. Bu iki polimer filmin yükseltgenme ve indirgenme yükleri kronokulometri kullanarak eşitlenmektedir. Daha sonra bu iki elektrot polimer kaplı yüzeyleri birbirine bakacak şekilde yerleştirilip araya jel elektrolit uygulanarak elektrokromik cihaz hazırlanmaktadır. Jel elektrolit temel olarak düşük moleküler ağırlıklı poli(metilmetakrilat) PMMA ve tetrabütülamonyum tetrafloroborat (TBAPF<sub>6</sub>)'dan oluşmaktadır. Plastikleştirici olarak da propilen karbonat (PC) kullanılmaktadır.



Şekil 22:Elektrokromik cihazların çalışma prensibi

### 3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

#### 3.1 Kimyasal Maddeler

Bu çalışmada reaktif ve çözücü olarak; asetonitril (Aldrich), aseton (ACS reagent,  $\geq 99,5$  Aldrich), boron trifluorit dietil eterat (BFEE) (Aldrich), diklorometan (DCM) (Merck), dimetil sülfoksit (DMSO) (ACS reagent,  $\geq 99$ , Merck), 2-hidroksi karbazol (Alfa Aesar), 2-(9H-karbazol-9-il)etanol (Alfa Aesar), lityum perklorat ( $\text{LiClO}_4$ ) (Aldrich), NaOH (Tekkim), tetrabütülamonyumhegzaflorofosfat ( $\text{TBAPF}_6$ ) (Aldrich), propilen karbonat (PC) (Sigma-Aldrich), poli(metilmetakrilat) (PMMA) (Sigma-Aldrich) ve 2,4,6-trikloro-1,3,5-triazine (Cyanuric chloride) ( $\geq 99$ , Merck) kullanılmıştır.

#### 3.2 Kullanılan Alet ve Cihazlar

İletken polimerin sentezinde ve elektrokromik özelliklerinin incelenmesinde elektropolimerizasyon düzeneği kullanılmıştır. Düzenek Elektrokimyasal Potansiyostat- Galvanostat Cihazına (Iviumstat, Hollanda) bağlı hücre ve üçlü elektrot sisteminden oluşur.

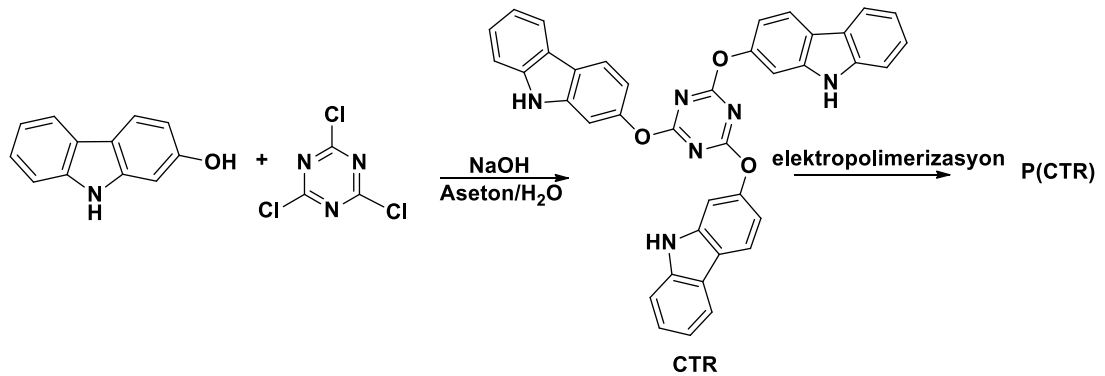
Deneylede elektrolitik bir hücre içinde çalışma elektrodu olarak indiyum kalay oksit ile kaplanıp bir yüzü iletken hale getirilmiş ITO cam, referans elektrodu olarak gümüş tel ve karşıt elektrot olarak da platin tel kullanılmıştır. Spektroelektrokimyasal çalışmalarda Agilent 8453-UV Görünür Bölge Spektrofotometri Gamry Referans 600 model potansiyostat cihazı ile birlikte kullanılmıştır. Monomer ve polimer karakterizasyonları Fourier Transform Infrared Spektroskopisi (FT-IR) (Perkin Elmer USA) ve  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  Nükleer Manyetik Rezonans (NMR) (Bruker Ultra Shield Plus) ile yapılmıştır. Taramalı Elektron Mikroskobu ile polimer filmin morfolojisi incelenmiştir. Sentezlenen iletken polimerlerin elektrokromik özellikleri spektroelektrokimyasal, kinetik ve kolorimetrik çalışmalarla araştırılmıştır.

Tüm termogravimetrik analiz (TGA) ve diferansiyel termal analiz (DTA) eğrileri Shimadzu DTG-60H Termal Analiz kullanılarak eş zamanlı olarak elde edilmiştir. Ölçümler, hava atmosferinde yapıldı ve sıcaklık platin kroze içinde 25 ile 1000°C'nin arasında değişmektedir.

### 3.3 2,4,6-tris((9H-karbazol-1-il)oksi)-1,3,5-triazin Sentezi (CTR)

2,4,6-trikloro-1,3,5-triazin (0,46 g,  $2,5 \times 10^{-3}$  mol) aseton (5 mL) içinde çözüldü. 2-hidroksikarbazol (1,375 g,  $7,5 \times 10^{-3}$  mol) ve NaOH (0,3 g,  $7,5 \times 10^{-3}$  mol) 2,5 mL aseton/su (4:1 h/h) içinde çözüldü ve damla damla ilave edildi. Reaksiyon karışımı 0°C ile 5°C arasında 1 saat ve 35°C' de 4 saat boyunca N<sub>2</sub> altında kuvvetli bir şekilde karıştırıldı. Reaksiyon karışımı daha sonra 0°C' ye soğutuldu. Beyaz kristalin katı süzüldü, soğuk su ile yıkandı. CTR % 45 verimle beyaz kristalin iğneler şeklinde elde edildi. Erime noktasının 318,2 °C-321,3°C olduğu gözlemlendi. Sentez şeması şekil 23' de gösterilmiştir.

Bu çalışmada, literatürde bulunmayan yeni bir yıldız şekilli monomer 2,4,6-tris((9H-karbazol-1-il)oksi)-1,3,5-triazin (CTR) sentezlenmiştir. Bu monomerin TBP<sub>6</sub>/ACN ve TBP<sub>6</sub>/ACN/BFEE çözücü çifti varlığında polimerleşmesi gerçekleştirilmiştir (Şekil 23). Bütün deneyler oda sıcaklığında gerçekleştirilmiştir.

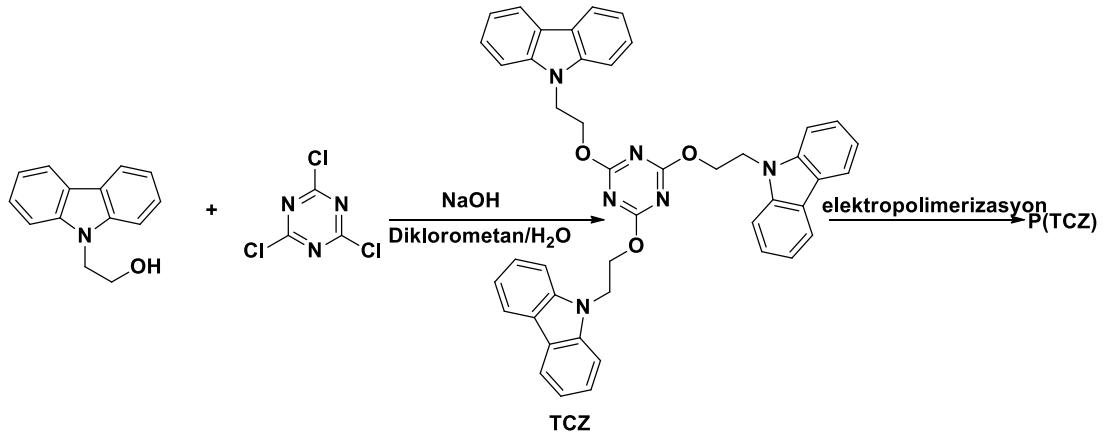


Şekil 23: CTR sentezi ve P (CTR) polimerizasyonun şematik gösterimi

### 3.4 2,4,6-tris(2-(9H-karbazol-9-il)etoksi)-1,3,5-triazin (TCZ)

2,4,6-trikloro-1,3,5-triazin ( $0.145 \text{ g}$ ,  $7.89 \times 10^{-4} \text{ mol}$ ) diklorometan ( $5 \text{ mL}$ ) içinde çözüldü. 2-(9H-karbazol-9-il)ethanol ( $0.5 \text{ g}$ ,  $2.366 \times 10^{-3} \text{ mol}$ ) ve NaOH ( $0.095 \text{ g}$ ,  $2.366 \times 10^{-3} \text{ mol}$ )  $2.5 \text{ mL}$  diklorometan /su (4:1 h/h) içinde çözüldü ve damla damla ilave edildi. Reaksiyon karışımı  $0^\circ\text{C}$  ile  $5^\circ\text{C}$  arasında 1 saat ve  $35^\circ\text{C}$ ' de 4 saat boyunca  $\text{N}_2$  altında kuvvetli bir şekilde karıştırıldı. Elde edilen karışım 72 saat boyunca reflaks edildi. Reaksiyon karışımı daha sonra  $0^\circ\text{C}$ ' ye soğutuldu. Beyaz kristalin katı süzüldü, soğuk su ile yıkandı. TCZ % 55 verimle beyaz kristalin iğneler şeklinde elde edildi. Erime noktasının  $318^\circ\text{C}$  olduğu gözlemlendi. Sentez şeması şekil 24' de gösterilmiştir.

Bu çalışmada, literatürde hiçbir türevi bulunmayan yıldız şeklinde elektroaktif yıldız monomer 2,4,6-tris(2-(9H-karbazol-9-il)etoksi)-1,3,5-triazin(TCZ) sentezlenmiştir. Monomerin polimerleşmesi  $\text{LiClO}_4/\text{ACN}$  çözücü çifti varlığında gerçekleştirilmiştir (Şekil 24). Bütün deneyler oda sıcaklığında gerçekleştirilmiştir.



Şekil 24: TCZ sentezi ve P (TCZ) polimerizasyonun şematik gösterimi

### 3.5 Elektrokimyasal Polimerizasyon

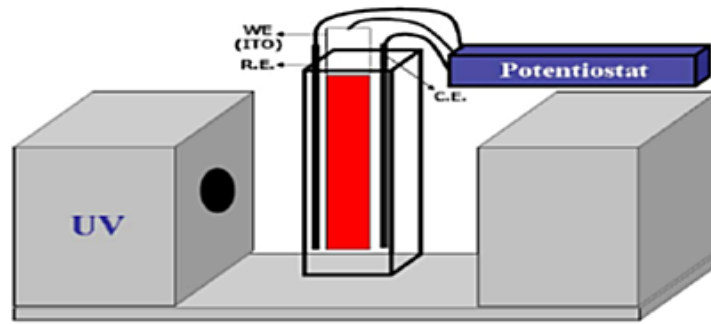
Karşıt elektrot olarak Pt telin, referans elektrot olarak gümüş telin kullanıldığı hücre içinde  $0.15 \text{ gram}$  CTR maddesi destek elektrolit olarak  $0,05 \text{ M}$  tetrabutilamonyumhegzaflorofosfat ( $\text{TBAPF}_6$ )' ın kullanıldığı asetonitril (ACN) çözücüsü içinde polimerleştirilmiştir. Dönüşümlü voltametri ile  $+0,5 \text{ V}$  ile  $+1,3 \text{ V}$

arasında 250 mV/s hızla tarama yapılmış ve renk değişimleri kaydedilmiştir. Aynı koşullar altında hücre içerisine bortriflorürditleterat (BFEE) eklenerek dönüşümlü voltametri ile 0 V ile +1,4 V arasında 250 mV/s hızla tarama yapılmış ve renk değişimleri kaydedilmiştir.

Sentezlenen TCZ monomeri destek elektrolit olarak lityum perklorat ( $\text{LiClO}_4$ ) ve çözücü olarak da asetonitril (ACN) kullanılarak polimerleştirilmiştir. Dönüşümlü voltametri ile +0,3 V ile +1,7 V arasında 250 mV/s hızla tarama yapılmış ve renk değişimleri kaydedilmiştir.

### 3.6 Spektroelektrokimyasal Çalışmalar

Spektroelektrokimya bant aralığı ve enerjisi, yükseltgenme ile oluşan ara bantların durumu gibi, polimer ve polimerin elektronik yapısı hakkında bilgi verir. Spektroelektrokimyasal çalışmalarda, karşıt elektrot olarak platin tel, referans elektrot olarak gümüş tel ve çalışma elektrodu olarak ITO kaplı cam elektrot kullanılmıştır. Potantiostat cihazı ile farklı potansiyel uygulanan iletken polimerin uygulanan her potansiyel değeri için UV spektrumu alınarak spektroelektrokimyasal deneyler gerçekleştirilmiştir.



Şekil 25:Spektroelektrokimya cihazı

#### 3.6.1 Tepki Zamanı

Hızlı tepki zamanı ve keskin bir renk değişimi yeteneği elektrokromik bir polimer için çok önemlidir. Polimer filmin tepki süresini saptamak için kronoamperometrik çift potansiyel yöntemi uygulanmıştır. Polimer filmin tamamen oksitlenmiş ve nötral halleri arasında 5 saniyede bir potansiyel verilmiştir. Seçilen maksimum dalgaboylarında P(CTR) için 5 saniye aralıklarla +0,5 V ve +1,3 V potansiyel verilmiştir. P(CTR/BFEE) için maksimum dalgaboyları seçilmiş ve 5 saniye 0 V, 5 saniye +1,4 V potansiyel uygulanmıştır. Aynı şekilde PTCZ içinde 5 saniye aralıklarla +0,3 V ve +1,5 V potansiyel uygulanmış ve bu sırada geçen akımlar kaydedilmiştir. Akım zaman grafiği ve absorbans zaman grafikleri çizilmiştir.

### **3.6.2 In-Situ Polimerizasyon**

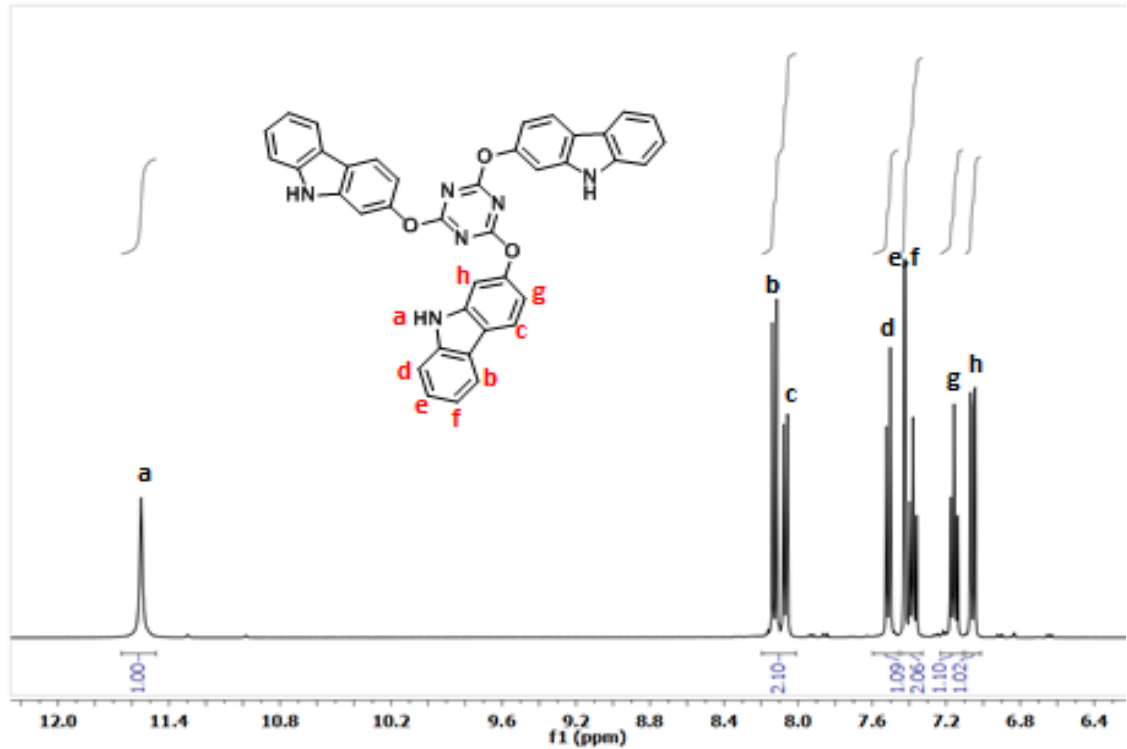
In-situ polimerizasyon çalışmasında CTR'nin TBAPF<sub>6</sub>/ACN içinde, TBAPF<sub>6</sub>/ACN/BFEE içinde her 10 saniyede bir +1,3 V sabit potansiyel verilerek absorpsiyona karşı dalgaboyu grafikleri çizilmiştir. Aynı işlem TCZ monomeri için LiClO<sub>4</sub>/ACN içinde her 10 saniyede bir +1,3 V sabit potansiyel verilerek yapılmıştır.

## 4. SONUÇLAR ve TARTIŞMALAR

### 4.1 CTR Maddesinin $^1\text{H-NMR}$ ve $^{13}\text{C-NMR}$ Spektrumu

Sentezlenen beyaz kristal monomerin yapısal karakterizasyonları  $^1\text{H-NMR}$ , spektrumu ile karakterize edilmiştir. Şekil 26' de verilen  $^1\text{H-NMR}$  spektrumu için DMSO solvent olarak kullanılmış ve tetrametilsilan referansına göre kimyasal kayma ( $\delta$ ) değerleri verilmiştir.

$^1\text{H-NMR}$  (400MHz, DMSO)  $\delta\text{H/ppm}$ : a (s), b (d), c (d), d (d), h (s), e (t), f (t), g (d).

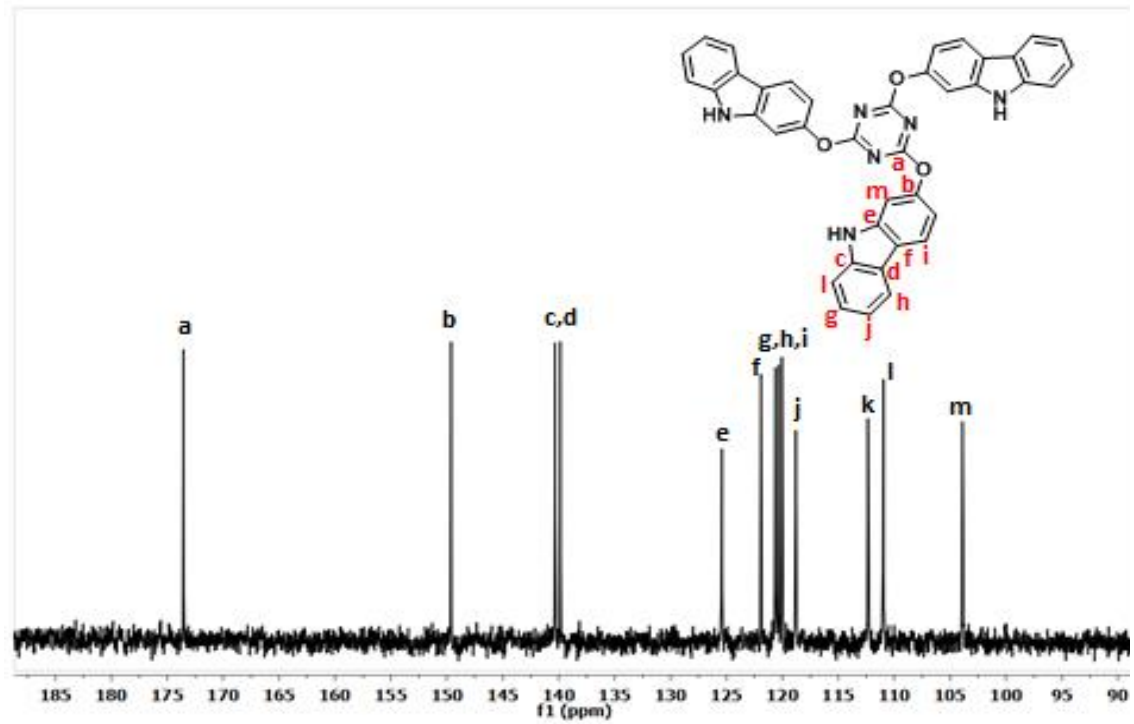


Şekil 26: CTR' nin  $^1\text{H-NMR}$  Spektrumu

Şekil 27’de verilen  $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumu için DMSO solvent olarak kullanılmış ve kimyasal kayma ( $\delta$ ) değerleri verilmiştir.

$^{13}\text{C}$ -NMR (400 MHz, DMSO)  $\delta$ : 173.6, 149.70, 140.31, 139.99, 125.41, 121.82, 120.63, 120.50, 119.76, 118.79, 112.49, 111.13, 104.06

$^1\text{H}$  ve  $^{13}\text{C}$ - NMR verileri CTR sentezinin başarılı bir şekilde sentezlendiğini göstermektedir.



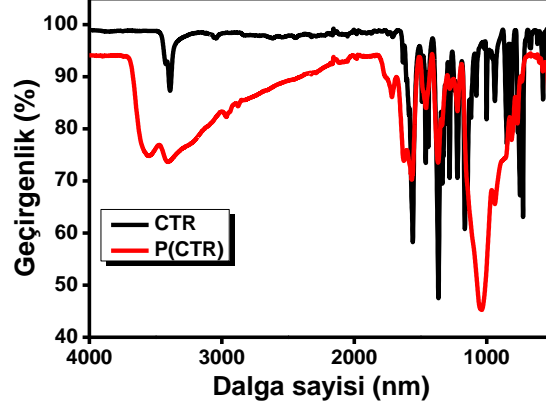
Şekil 27: CTR’ nin  $^{13}\text{C}$ -NMR Spektrumu

## 4.2 FTIR Analizi

Monomerin ve polimerin IR spektrum özellikleri birlikte tartışılmıştır. CTR’nin FTIR spektroskopisi 2-hidroksikarbazol ve triazinin karakteristik özelliklerini göstermektedir (Şekil 28). FTIR spektrumu incelendiğinde  $769\text{ cm}^{-1}$  deki monomere ait pik kaybolmuş ve  $1033\text{ cm}^{-1}$  de yeni bir absorpsiyon piki gözlenmiştir.  $1555\text{ cm}^{-1}$  deki absorpsiyon bandı benzen halkasının varlığını gösterir.



Elektrokimyasal olarak hazırlanan P(CTR) nin FTIR spektrumunda  $1082\text{ cm}^{-1}$  de gözlenen pik dopant iyonuna aittir. CTR karakteristik bantlarına ek olarak konjugasyonu gösteren pik yaklaşık  $16230\text{cm}^{-1}$ 'de görülmektedir.

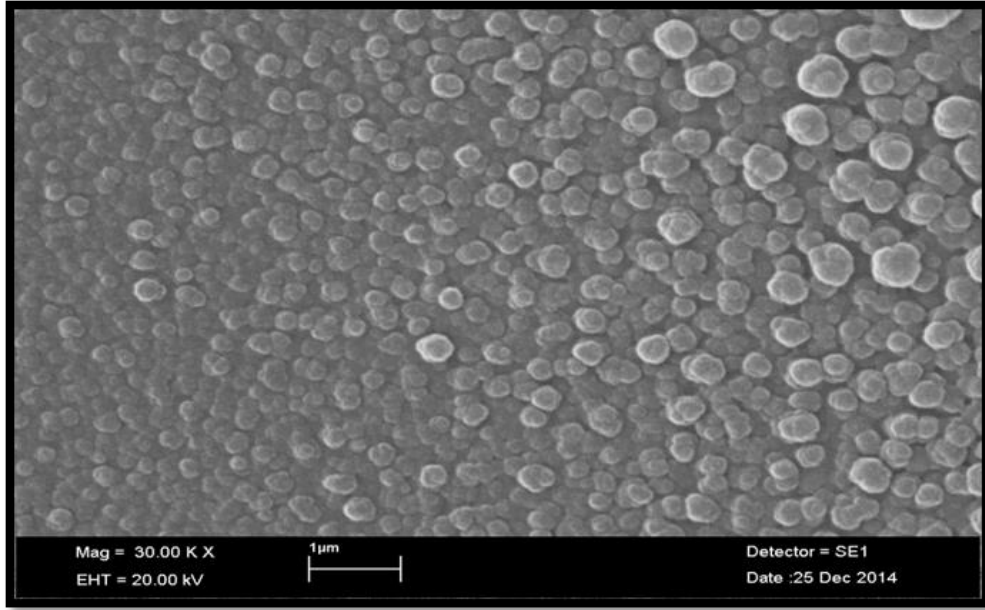


Şekil 28:FTIR spektrum CTR ve P(CTR)

### 4.3 P(CTR) Filminin Yüzey Morfolojisi

ITO kaplı cam üzerine kaplanan polimer filmin yüzey morfolojini analiz etmek için taramalı elektron mikroskobu (SEM) analizi kullanılmıştır. Polimer filmin SEM görüntüsü bize filmin homojenliği, gözenekliliği ve tanecik büyüklüğü hakkında bilgiler verirler.

SEM analizinden önce polimer film reaksiyona girmemiş monomeri ortamdaki uzaklaştırmak için ACN ile yıkanmıştır. Şekil 29'da görüldüğü gibi yüzeyde toplanan bazı kümeler, polimer filmin düzensiz yüzeye sahip olduğunu göstermektedir.

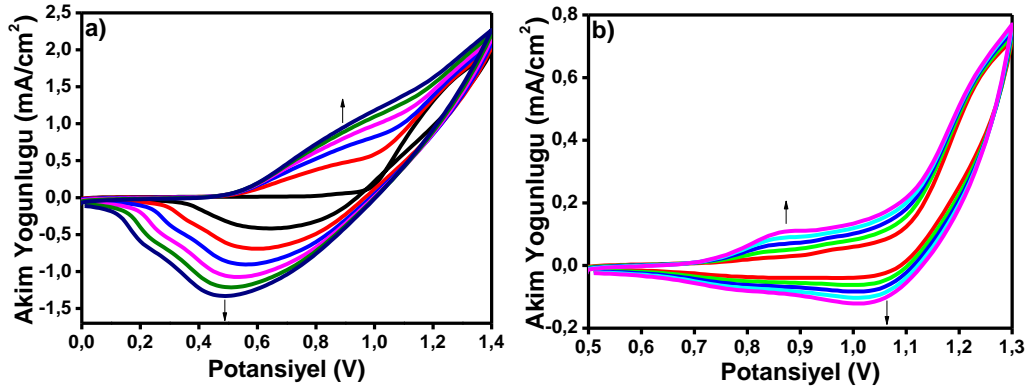


Şekil 29:ITO kaplı yüzeye hazırlanan P (CTR)' nin SEM görüntüsü

#### 4.4 Dönüşümlü Voltametri Grafikleri

Dönüşümlü voltametri, elektrokimyasal reaksiyonlarla ilgili niceliksel bilgi elde etmek için en yaygın kullanılan tekniktir. Dönüşümlü voltametrimin gücü, redoks işlemlerinin termodinamiği, heterojen elektron aktarımı reaksiyonları ve eşleşmeli kimyasal reaksiyonlar veya adsorpsiyon işlemleriyle ilgili hızlı önemli bilgiler sağlayabilmesinden ileri gelmektedir. Dönüşümlü voltametri, genellikle elektroanalitik bir araştırmada kullanılan ilk deneydir. Özellikle, elektroaktif türün redoks potansiyellerinin hızlı bir şekilde konumlandırılmasına ve ortamın redoks işlemler üzerindeki etkisinin değerlendirilmesine olanak sağlar.

Dönüşümlü voltametri iletken polimerler için çok popüler ve kullanışlı bir yöntemdir. Bu metot elektrokimyasal reaksiyon mekanizmalarının tayininde ve elektrokimyasal proseslerin karakterizasyonlarında kullanılmaktadır. Aşağıda şekil 30(a), ve şekil 29(b)' de polimerin CV grafikleri verilmiştir.



Şekil 30: 250 mV/s tarama hızında P(CTR) 'nin (a) TBAPF<sub>6</sub>/ACN/BFEE ve (b) TBAPF<sub>6</sub>/ACN içindeki CV grafikleri

Şekil 30 (a) TBAPF<sub>6</sub>/ACN/BFEE içerisinde 0 ve +1,4 V potansiyel aralığındaki dönüşümlü voltametri grafiğini göstermektedir. Şekilde görüldüğü gibi 250 mV/s<sup>-1</sup> tarama hızında +0,5 ve +1,0 V arasında geniş bir oksidasyon bölgesi mevcuttur. Ayrıca en yüksek redoks piki +0,49 V ta gözlenmiştir. Şekil 30 (b)' de 250 mV/s<sup>-1</sup> tarama hızında + 0,86 V ve + 1,02 V arasında oksidasyon olmasına rağmen elektrot üzerinde çok az polimer oluşmuştur.

CTR'ye ait dönüşümlü voltametri grafikleri karşılaştırıldığında TBAPF<sub>6</sub>/ACN/BFEE çözücü sisteminin TBAPF<sub>6</sub>/ACN' e kıyasla daha başarılı olduğu görülmektedir.

#### 4.5 Tarama Hızına Bağlı Pik Akım Değerleri

Tersinir bir sistem için pik akımı,  $i_p$  Randles- Sevcik eşitliğine göre;

$$i_p = k.n^{3/2} A.D^{1/2} C.v^{1/2}$$

olarak verilir. Burada;

$i_p$  : Pik akımı (amper)

$n$  : Elektrot tepkimesinde aktarılan mol elektron sayısı

$A$  : çalışma elektrodunun alanı ( $\text{cm}^2$ )

$D$  : Difüzyon katsayısı ( $\text{cm}^2$ )

$C$  : Elektroaktif maddenin derişimi ( $\text{mol}/\text{cm}^3$ )

$\nu$  : Gerilim tarama hızı (volt/s)

$k$  : Randles-Sevcik sabiti ( $2,69 \cdot 10^5$ )'dir.

Böylece difüzyon kontrollü bir sistemde pik akımı  $i_p$ , tarama hızının kareköküyle doğrusal orantılı olarak değişmektedir. Elektroaktif polimer elektrokimyasında bu eşitlik değiştirilerek kullanılır. Uygulanan potansiyel ile monomerin elektrot yüzeyine difüzlendiği elektroaktif monomerlerin polimerizasyonu süresince tersinir bir proses gözlemlenmektedir. Elektrot yüzeyine difüzlenen monomer tersinmez olarak oksitlenerek elektrot yüzeyinde elektroaktif bir polimer film tabakası oluşturur. Bu elektrot yüzeyindeki film tabakası monomer olmayan elektrolit ortamında redoks özellikleri incelendiğinde elektrot yüzeyindeki bu elektroaktif film tabakası sebebiyle yarı-tersinir redoks proses gözlenmez. Dolayısıyla proses difüzyon kontrollü değildir. Bu durumda yukarıda verilen Randles-Sevcik eşitliğinin pik akımının yüzeye tutunmuş redoks merkezler için modifiye edilmiş aşağıda gösterilen hali kullanılır.

$$i_p = \frac{n^2 F^2 \Gamma \nu}{4RT}$$

$i_p$  : pik akımı

$F$  : Faraday sabiti

$R$  : gaz sabiti

$T$  : sıcaklık

$\nu$  : tarama hızı

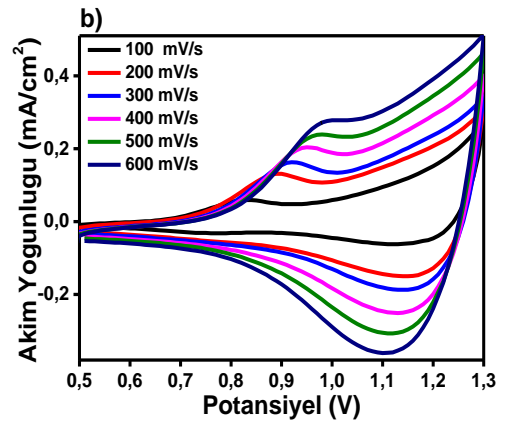
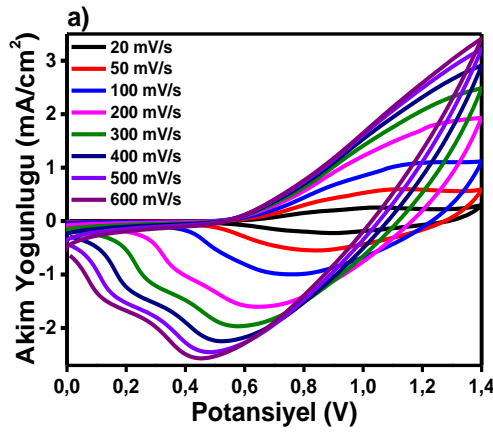
$\Gamma$  : elektrot yüzeyinde bulunan reaktant miktarı

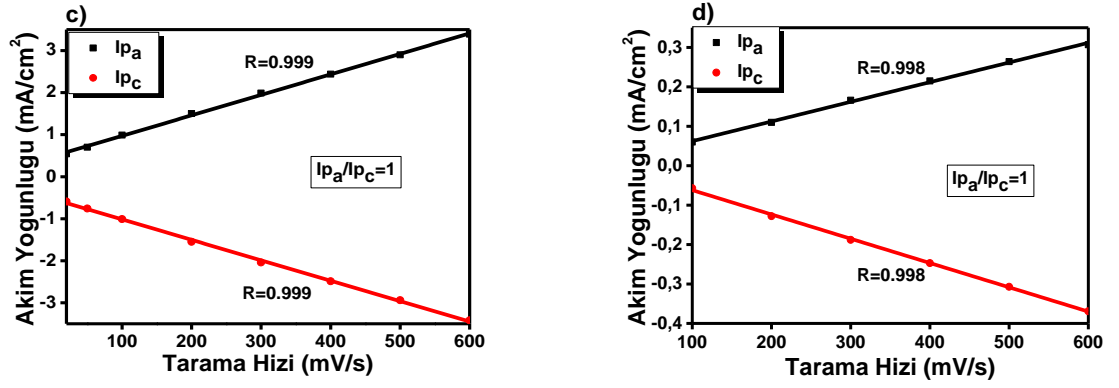
İletken polimerler için modifiye edilmiş Randles-Sevcik eşitliğine uygun olarak farklı tarama hızlarında yükseltgenme ve indirgenme pik akım değerlerinin tarama hızıyla doğrudan orantılı olduğu gözlenmiştir. Bu da prosesin difüzyon kontrollü olmadığını göstermektedir.

Farklı çözücü ortamlarında hazırlanan P(CTR) filmin elektrokimyasal davranışları monomer içermeyen çözücü sistemlerinde incelenmiştir. Sonuçlar şekil 30(a) ve (b)' de gösterilmiştir. Şekil 31(a) TBAPF<sub>6</sub>/ACN/BFEE içinde 20, 50, 100, 200, 300, 400, 500 ve 600 mV/s artan tarama hızlarında dönüşümlü voltametri grafiğini göstermektedir. Şekil 31(b)'de ise TBAPF<sub>6</sub>/ACN içerisinde 100, 200, 300, 400, 500 ve 600 mV/s artan tarama hızlarında dönüşümlü voltametri grafiği gösterilmektedir.

Tarama hızı arttıkça akım yoğunluğunun da arttığı gözlenmektedir. Bu da polimerin elektroaktif olduğunu ve yüzeye iyi tutunduğunu göstermektedir.

İki çözücü ortamında hazırlanan polimerler karşılaştırıldığında TBAPF<sub>6</sub>/ACN/BFEE içerisinde polimerleştirmenin TBAPF<sub>6</sub>/ACN içerisinde polimerleştirmeye göre anodik ve katodik akım yoğunluklarının tarama hızının bir fonksiyonu olarak daha iyi doğrusallık gösterdiği görülmektedir [Şekil 31 (c) ve (d)].

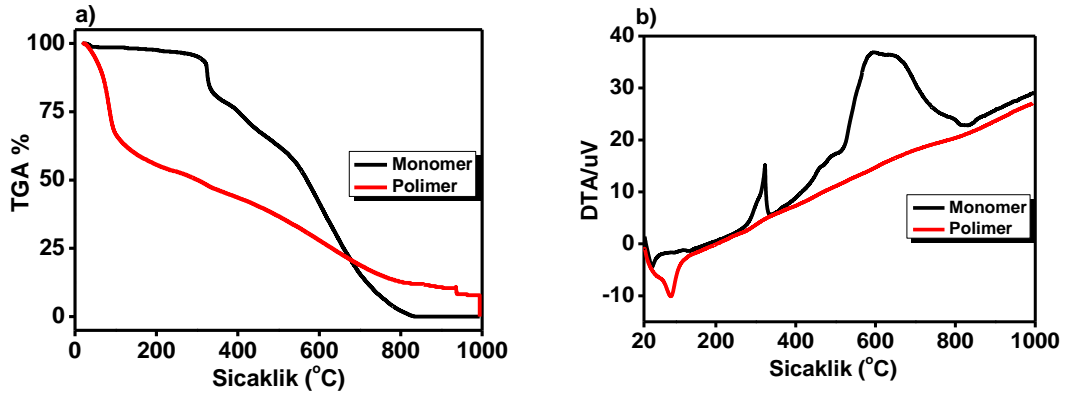




Şekil 31: (a)0,1 M TBAPF<sub>6</sub>/ACN/BFEE (b)0,1 M TBAPF<sub>6</sub>/ACN çözeltisi içinde farklı tarama hızlarında P(CTR) filmin CV grafikleri, (c)TBAPF<sub>6</sub>/ACN/BFEE (d)TBAPF<sub>6</sub>/ACN içerisinde hazırlanmış polimer filmlerin akım yoğunluğu ve tarama hızı arasındaki doğrusal ilişki Ip<sub>a</sub>: oksidasyon pik akım yoğunluğu, Ip<sub>c</sub>: redüksiyon pik akım yoğunluğu)

#### 4.6 Termal Analiz

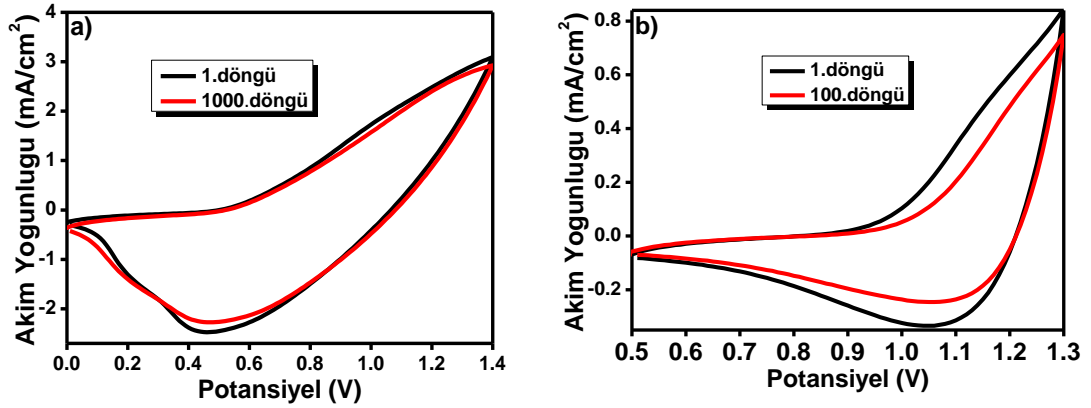
Termal analiz işleminde 10°C/dk ısıtma hızında çalışılmış ve sonuçlar değerlendirilmiştir. CTR' nin erimesi endotermik bir süreçtir çünkü birçok bileşiğin ayrışması ile erime gerçekleşir. CTR' nin erime sıcaklığı 323°C'dir. CTR ve P(CTR) için kütle kayıpları sırası ile %100 ve % 92.15 olarak hesaplanmıştır. CTR ve P(CTR)' nin sentezi sırasında kullanılan aseton ve asetonitrilin uzaklaştırılması endotermik bir süreçtir ve uzaklaştırılması için ortalama pik sıcaklıkları 40,5°C ile 89°C' dir (Şekil 32).



Şekil 32: Monomer ve polimer için 10°C/min' deki (a) TGA, (b) DTA grafikleri

#### 4.7 Kararlılık

Elektrokimyasal kararlılık aktif redoks çiftin bozulması sonucu elektrokromik kontrastta azalma ile ilgilidir. Polimerin elektrokimyasal kararlılığı dönüşümlü voltametri yöntemi ile incelenmiştir.



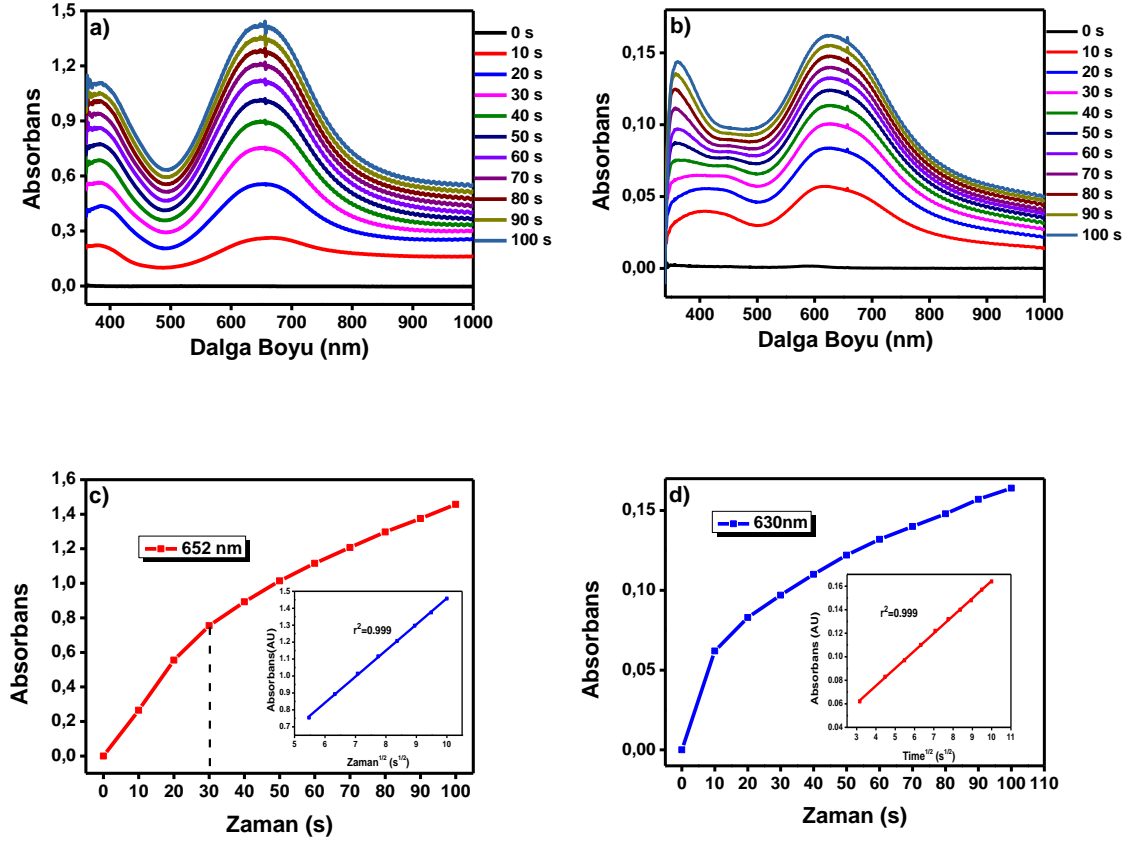
Şekil 33: (a) +0 V ile +1,4 V arasında 500 mV/s tarama hızında ve 0,1 M TBAPF<sub>6</sub>/ACN/BFEE içinde, (b) +0,5 ile +1,3 V arasında 500 mV/s tarama hızında ve 0,1 M TBAPF<sub>6</sub>/ACN içindeki ITO elektrot üzerinde polimer filmlerin kararlılığı

Şekil 33(a)'da görülebileceği gibi, P(CTR) film 1000 döngüden sonra elektroaktivitesini %96,65 olarak koruyabilmekte ve döngü sırasında iyi bir elektrokimyasal kararlılık göstermektedir. Şekil 33 (b)' de P(CTR) film ise, sadece 100 döngü sonunda elektroaktivitesini % 74,61 olarak koruyabilmektedir.

BFEE/ACN çözücü çifti içinde hazırlanan polimer filmin ACN içerisinde hazırlanan polimer filme kıyasla daha iyi bir spektrokimyasal kararlılığa sahip olduğu görülmektedir.

#### 4.8 In-Situ Polimerizasyon

In situ polimerleşmesi +1,3 V sabit potansiyelde çözücü-elektrolit çifti ile ACN ve ACN/BFEE içerisinde gerçekleştirilmiştir. Her 10 s zaman aralığı için UV-vis spektrumları alınmıştır.



Şekil 34: 1,3 V da CTR nin In situ elektrokimyasal polimerizasyonu a) TBAPF<sub>6</sub>/ACN/BFEE içinde, b) TBAPF<sub>6</sub>/ACN içinde kaydedilen absorbanslar c) (TBAPF<sub>6</sub>/ACN/BFEE için 652 nm ve d) TBAPF<sub>6</sub>/ACN için 630 nm polimerizasyon sırasındaki dalga boylarıdır. Eklenen şekil zamanın karekökü ile kaydedilen absorbans değişimi temsil etmektedir.

Şekil 34(a) ve şekil 34(b)' de farklı saniyelerde TBAPF<sub>6</sub>/ACN/BFEE için kaydedilen maksimum absorbans değeri 652 nm, TBAPF<sub>6</sub>/ACN' nin ise kaydedilen maksimum absorbans değeri 630 nm dir.

Şekil 34(c) ve şekil 34(d)' de çözücü ortamlarında absorbansın, zamanın karekökü ile doğrusal artışı gözlenmektedir. Şekil 34(c)'de ACN/BFEE çözücü çifti içerisindeki P(CTR) için belirli bir süre (0-30s) absorbansta lineer artış olsa da, 100 s sonunda elektrodun çift katmanında monomer tüketiminden dolayı polimerizasyon derecesi difüzyon kontrollü hale gelmiştir ve zamanın karekökü ile doğrusallık sürdürülmektedir. Şekil 34(d) ise ACN çözeltisindeki P(CTR)'nin polimerizasyon işlemi boyunca difüzyon kontrollü olduğunu göstermektedir.

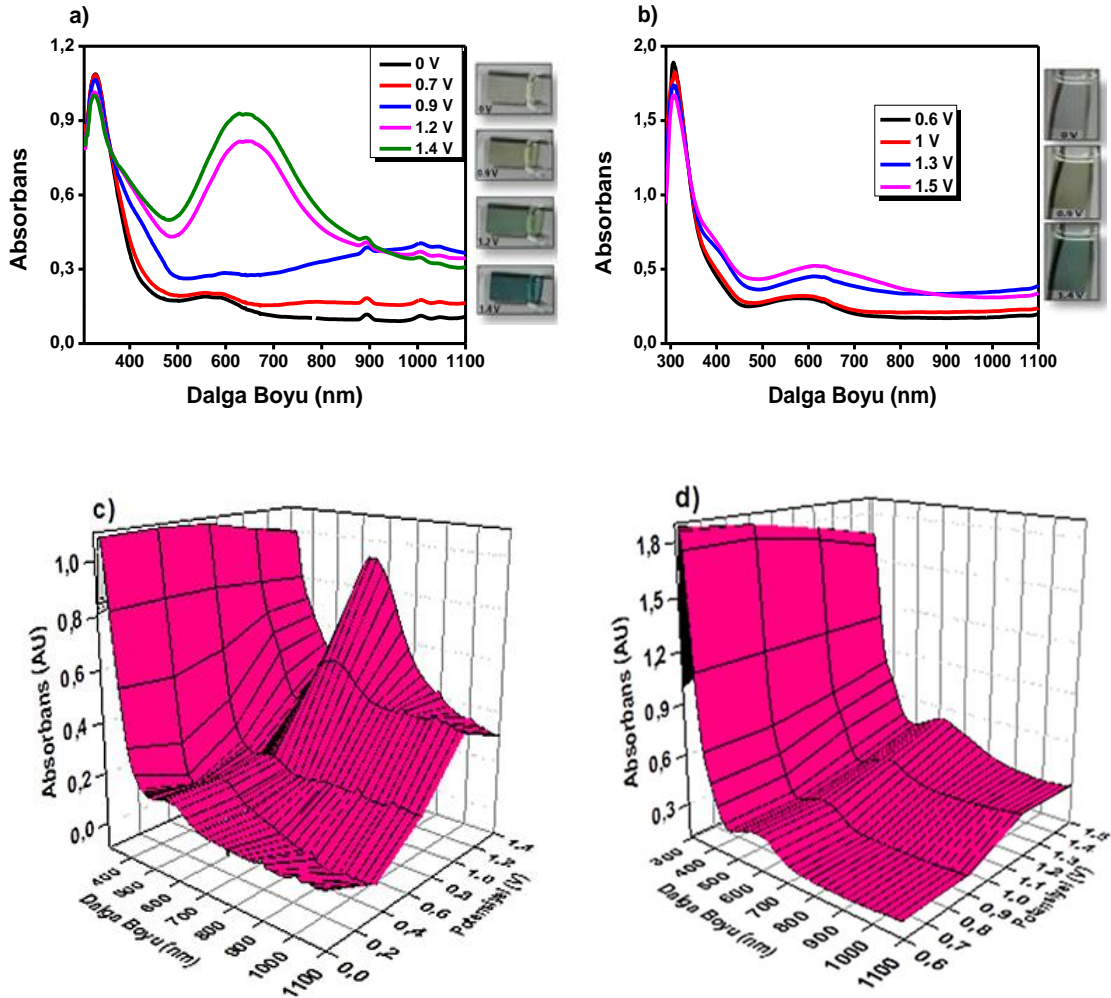


#### 4.9 Spektroelektrokimyasal Özellikler

ITO elektrot üzerinde elektropolimerizasyon ile oluşturulan polimerin voltaj değişimlerinin etkisi ile optik özelliklerindeki değişimleri izlemek amacıyla spektroelektrokimyasal çalışmalar yapılmıştır. Bu amaçla polimer film ile kaplanmış ITO elektroda spektroelektrokimyasal hücrede farklı gerilim değerleri uygulanarak filmin UV-görünür bölge absorpsiyon spektrumları kaydedilmiştir. +0 ile +1,5 V arasında potansiyel değişimleri ile alınan UV spektrumları ile oluşturulan grafik Şekil 34’de gösterilmiştir

Şekil 35(a)’ da P(CTR)’nin spektrokimya çalışması monomersiz BFEE çözültisi içinde +0 V ile +1,4 V arasında potansiyeller uygulanarak incelenmiştir. Polimerin  $\pi-\pi^*$  geçişini gösteren dalga boyu ( $\lambda_{max}$ ) 329 nm olarak belirlenmiştir. Bant aralığı 2.79 eV olarak hesaplanmıştır. Yükseltgenme ile koyu yeşil, indirgenme ile şeffaf renk gözlenmiştir.

Şekil 35(b)’ de P(CTR)’nin spektrokimya çalışması monomersiz ACN çözültisi içinde +0,5 V ile +1,3 V arasında potansiyeller uygulanarak incelenmiştir. Polimerin  $\pi-\pi^*$  geçişini gösteren dalga boyu ( $\lambda_{max}$ ) 311 nm olarak belirlenmiştir. Bant aralığı 3.02 eV olarak hesaplanmıştır. Bu polimere ait redoks renkleri ise yükseltildiğinde açık yeşil ve indirildiğinde ise şeffaf renk olarak gözlenmiştir.



Şekil 35:P (CTR)'nin (a) +0 V ve +1,4 V arasında TBAPF<sub>6</sub>/ACN/BFEE içindeki (b) +0,5 V ve +1,3 V arasında TBAPF<sub>6</sub>/ACN içindeki elektrokimyasal spektrumların 2D görüntüsü ve renk değişimleri (c) +0 V ve +1,4 V arasında TBAPF<sub>6</sub>/ACN/BFEE içerisinde (d) +0,5 V ve +1,3 V arasında TBAPF<sub>6</sub>/ACN içerisinde elektrokimyasal spektrumların 3D görüntüsü

#### 4.10 Kolorimetri

Elektrokromik bileşiklerin renkleri kolorimetri ile belirlenmektedir. Kolorimetrik analizde renklerin matematiksel olarak ifade edilmesi amacıyla “L, a, b” ve “CIE Yxy” terimlerinden faydalanılmaktadır. Rengin üç özelliği; parlaklık (L), renk tonu doygunluk (b) değerleri Tablo 2’ de gösterilmektedir

Tablo 2:P(CTR)'nin farklı çözücülerdeki renk değerleri

Polimer	Potansiyel	L	a	b
P(CTR) (ACN/BFEE)	0 V	83	-3	6
	0.9 V	76	-8	21
	1.2 V	51	-15	14
	1.4 V	41	-22	-7
P(CTR) (ACN)	0 V	86	-2	-1
	0.9 V	61	-7	16
	1.4 V	51	-20	1

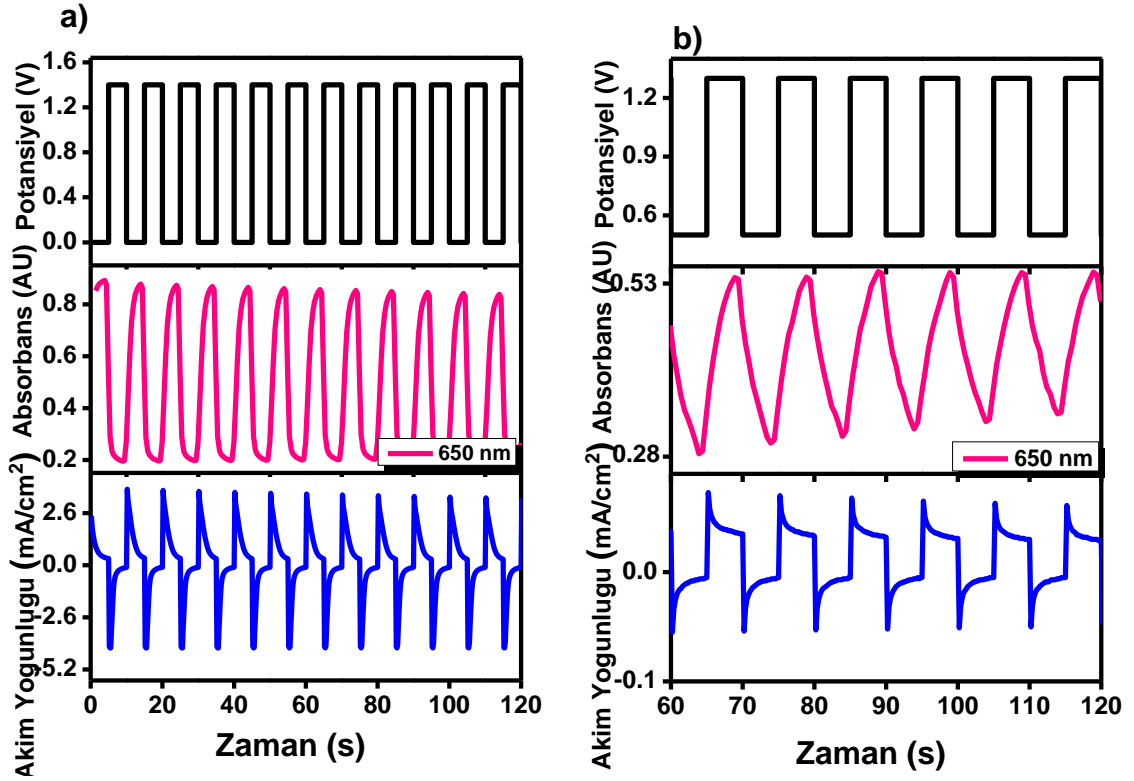
HOMO-LUMO enerji seviyeleri iletken polimerler ve bunların kullanım alanları için çok önemlidir. Ag/Ag<sup>+</sup> referans elektrota karşılık oksidasyon potansiyelinin başlangıcı kullanılarak ACN/BFEE çözücü ortamındaki P(CTR)'nin HOMO enerjisi -4,09 eV olarak hesaplanmıştır. Bu polimer sadece p-doping karakteri göstermiştir, bu nedenle HOMO enerjisi ve band boşluğu değerinden yararlanarak LUMO enerji seviyesi +1,3eV olarak bulunmuştur. P(CTR)/ACN' nin ise, HOMO ve LUMO enerji seviyeleri sırasıyla -3,86 eV ve 0,83 eV olarak hesaplanmıştır.

Tablo 3: P(CTR)'nin elektrokimyasal ve optik özellikleri

Polimer	HOMO (eV)	LUMO <sup>a</sup> (eV)	$\lambda_{\max}$ (nm)	Eg (eV)
CTR (ACN/BFEE)	-4.09	-1.3	329	2.79
CTR(ACN)	-3.86	-0.83	311	3.02

#### 4.11 Tepki Zamanı

Polimerler için önemli özelliklerden biri olan renk değiştirme zamanı kare dalga yöntemi ile UV-vis cihazı ve potansiyostat cihazı birlikte kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Polimerin maksimum dalga boyunda indirgenme ve yükseltgenme potansiyelleri 5 s aralıklarla uygulanarak polimerin renk değiştirme zamanı ve %geçirgenlik (%T) değerleri belirlenmiştir.



Şekil 36:(a) +0 V ve +1,4 V arasında TBAPF<sub>6</sub>/ACN/BFEE içinde (b) +0,5 V ve +1,3 V arasında TBAPF<sub>6</sub>/ACN içinde P(CTR)'nin 650 nm' de gözlenen optik absorbanları

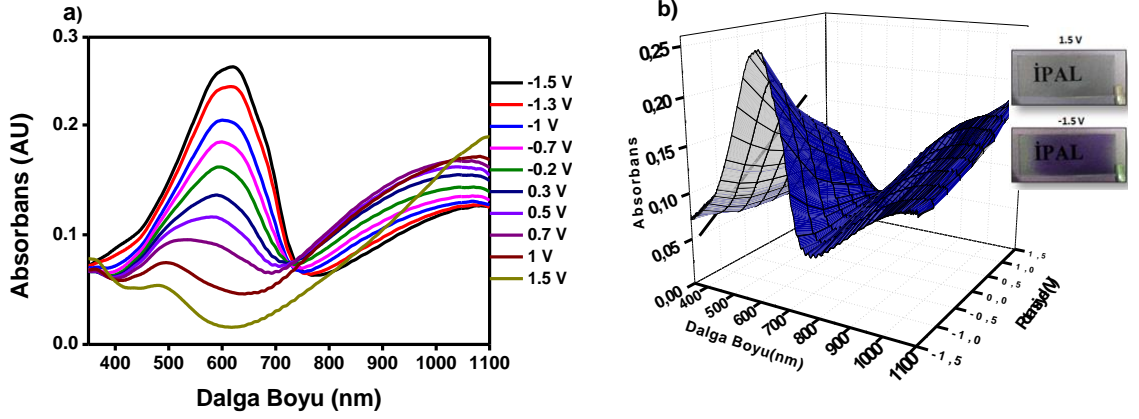
TBAPF<sub>6</sub>/ACN/BFEE çözeltisi içerisinde 650 nm' de P(CTR) için tepki süresi 1,5 s ve geçirgenlik değeri % 42,43 olarak hesaplanmıştır [Şekil 36(a)]. TBAPF<sub>6</sub>/ACN çözelti ortamında hazırlanan P(CTR)'nin 650 nm maksimum absorbansta gözlenen geçirgenliği %23 ve tepki süresi 4,5 s olarak ölçülmüştür [Şekil 36(b)].

#### 4.12 Elektrokromik Cihaz Uygulamaları

ITO kaplı cam elektrot üzerine kaplanan P(CTR) yine başka bir ITO cam elektroda kaplı PEDOT ile yük denkliliği sağlandıktan sonra araya jel elektrolit konularak sandviç konfigürasyonda elektrokromik cihazı yapılmıştır.

#### 4.12.1 Elektrokromik Cihazın Spektroelektrokimyasal Özellikleri

Elektrokromik cihaz kurulduktan sonra, -1,5 V ile +1,5 V arasında potansiyel uygulanarak P(EDOT) tamamen okside edilirken P(CTR) film tamamen redükte edilmiştir.



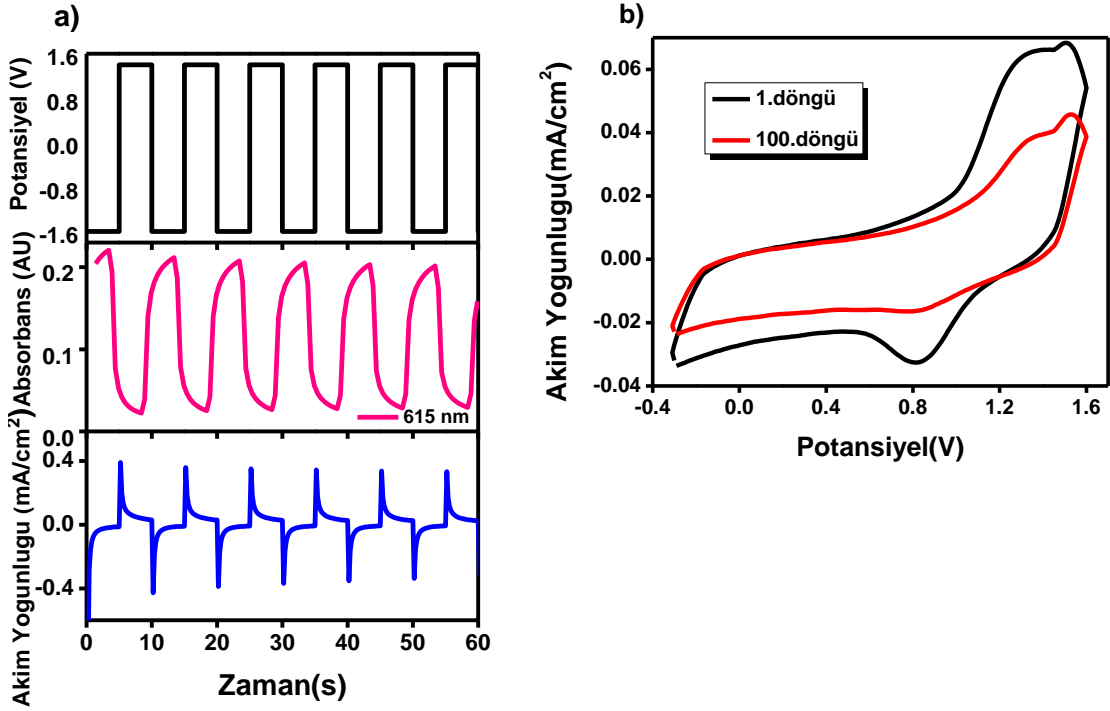
Şekil 37:-1,5 V ile 1,5 V arasında potansiyel uygulanan ECD' nin spektrokimyasal spektrumu (a) 2D ve (b) 3D görüntüsü

Yukarıdaki şekilde polimerin  $\pi-\pi^*$  geçişini gösteren dalga boyu ( $\lambda_{max}$ ) 615 nm' de +1,5 V potansiyelde polimer tabakası tamamen okside olmuştur. Mavi renk bu yüzden görülmektedir.

#### 4.12.2 Elektrokromik Cihazın Tepkimesi ve Kararlılığı

Elektrokromik cihazlar için bir diğer önemli parametre de onların optik hafızalarıdır. Cihaza potansiyel uygulanmadığı durumlarda cihazın rengini koruyup korumadığı bu deneyle saptanabilmektedir.

ECD' nin pratik uygulamalarındaki diğer önemli bir parametre de redoks kararlılığıdır. Redoks kararlılığı, cihazın uzun süreli kullanımlarda yükseltgenmiş ve nötral halleri arasındaki dönüşümün kayıpsız bir şekilde tekrar edilebilmesidir.



Şekil 38:(a) -1,5 V ile 1,5 V potansiyelleri arasında 615 nm 'de potansiyel-zaman ve absorbans-zaman grafiği, (b) 250 mV/s tarama hızında 1. ve 100. döngüden sonra ECD' nin CV grafiği.

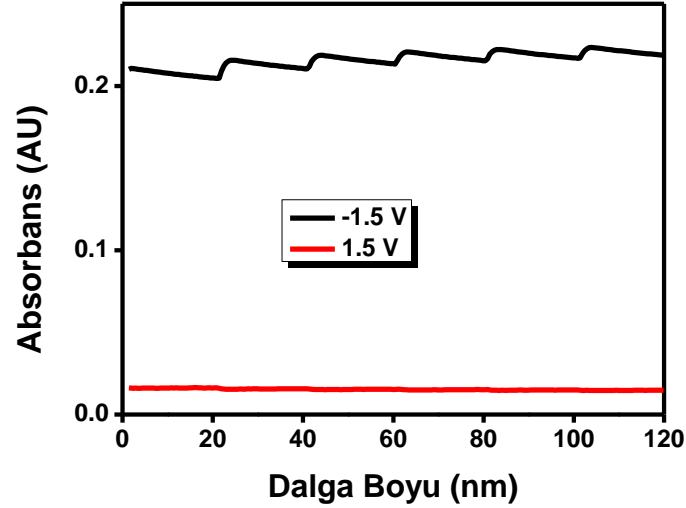
Şekil 38(a)' da elektrokromik cihazın 615 nm maksimum dalga boyuna karşılık maksimum geçirgenliği %32 ve tepki süresi 1,1 s olarak hesaplanmıştır. 250 mV/s tarama hızında uygulanan -0,3 ve +1,6 V aralığında potansiyel uygulandığında ilk devir ile 100 devir arasında kararlılıkta P(CTR)/P(EDOT) için yaklaşık %35 kayıp olmuştur [Şekil 38(b)].

#### 4.12.3 Elektrokromik Cihazın Açık Devre Belleği

Açık devre belleği (optik bellek olarak da adlandırılır), uygulanan elektrik alanın kaldırıldıktan sonra elektrokromik malzemenin renginin muhafaza ettiği zaman olarak tanımlanır. Tek renkli bir cihazın kutuplaşması ve elektrik alanın kaldırılmasından sonra; uyarılmış durumda renk kararlılığını göstermesi beklenmektedir.

P(CTR) / PEDOT cihazının optik hafızasını tespit etmek için, 615 nm' de cihaza 1 s -1,5 V uygulanmıştır. Bu işlem pulsu şeklinde her 20 s de bir tekrarlanmıştır.

ve %0,5'lik azalma tespit edilmiştir. Aynı işlem +1,5 V uygulanarak da yapılmıştır ve cihaz +1,5 V da neredeyse hiçbir değişiklik göstermemiştir (Şekil 39). Bu sonuçlarda cihazın mükemmel optik hafızaya sahip olduğunu göstermektedir.

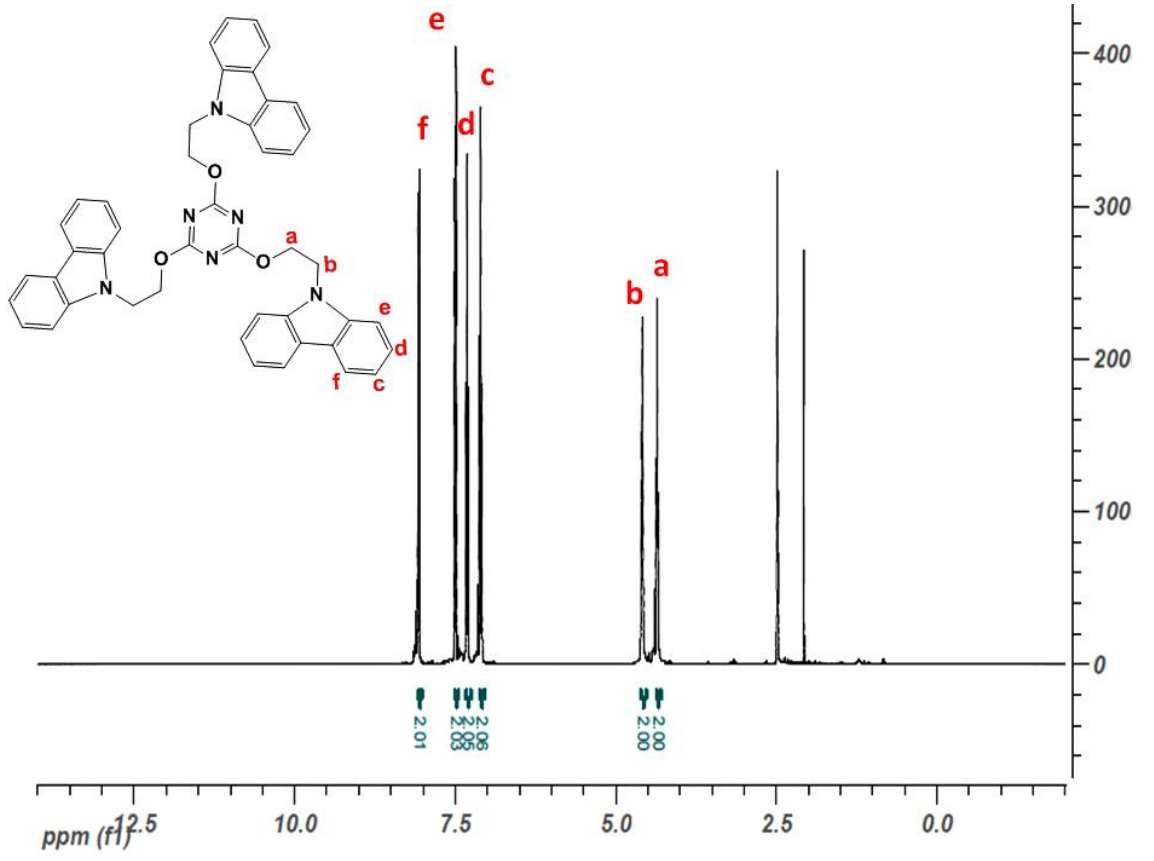


Şekil 39:P (CTR)/P(EDOT) cihazının açık devre belleği

#### 4.13 TCZ Maddesinin <sup>1</sup>H-NMR ve <sup>13</sup>C-NMR Spektrumu

Sentezlenen TCZ, <sup>1</sup>H-NMR ve <sup>13</sup>C-NMR spektroskopileri ile karakterize edilmiştir. TCZ monomerine ait <sup>1</sup>H-NMR spektrumu Şekil 40' da gösterilmektedir.

<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, DMSO)  $\delta$ /ppm: 4.35(t,6H) ,4.59(t,6H), 7.1(t,6H),7.31(d,6H), 7.49 (d,6H), 8.06(d,6H).

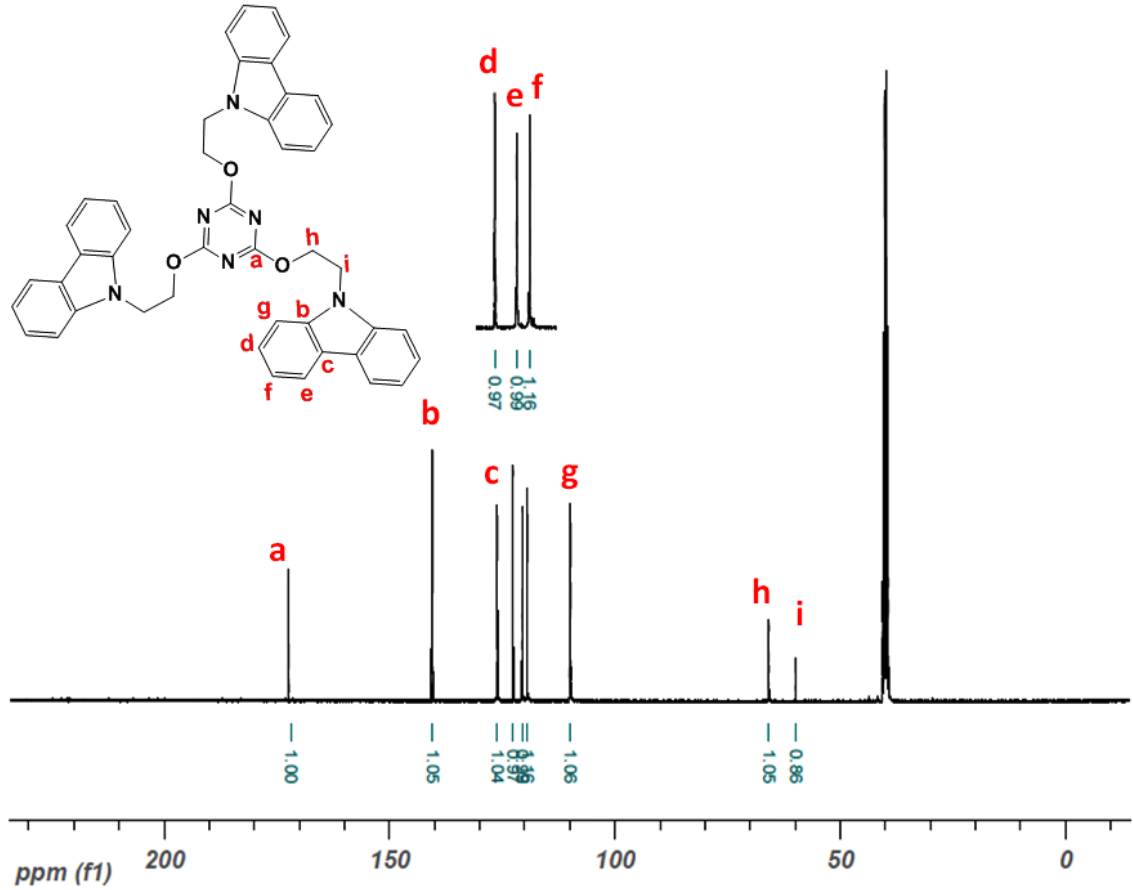


Şekil 40:TCZ' nin <sup>1</sup>H-NMR Spekturumu

TCZ monomerine ait <sup>13</sup>C-NMR spektrumu Şekil 41'da gösterilmektedir.

<sup>13</sup>C-NMR (400 MHz, DMSO)  $\delta$ : 172.31, 140.39, 126.03, 122.55, 120.56, 119.35, 109.35, 65.81, 59.94



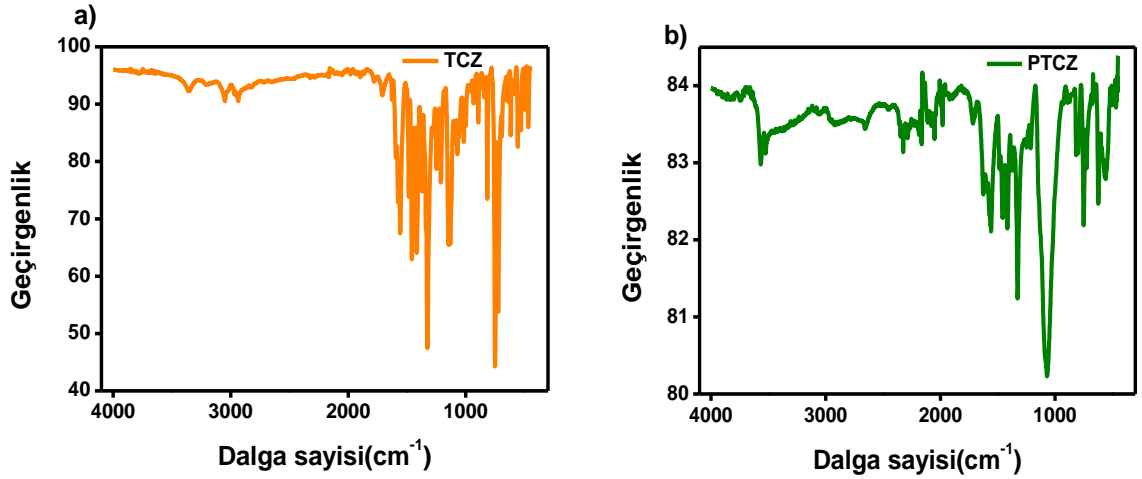


Şekil 41:CTR' nin <sup>13</sup>C-NMR Spektrumu

#### 4.14 FTIR Analizi

Monomerin ve polimerin IR spektrum özellikleri birlikte tartışılmıştır. TCZ'nin FTIR spektroskopisi 2-(9H-karbazol-9-il)etanol ve triazinin karakteristik özelliklerini göstermektedir (Şekil 42a). FT-IR spektrumu incelendiğinde, 806 cm<sup>-1</sup> deki monomere ait pik kaybolmuş ve 1060 cm<sup>-1</sup> de yeni bir absorpsiyon piki gözlenmiştir. 1511cm<sup>-1</sup> deki absorpsiyon bandı benzen halkasının varlığını gösterir. 1329 cm<sup>-1</sup> güçlü absorpsiyon bandı triazin halkasından C=N bağı ayrıldığına işaret eder.

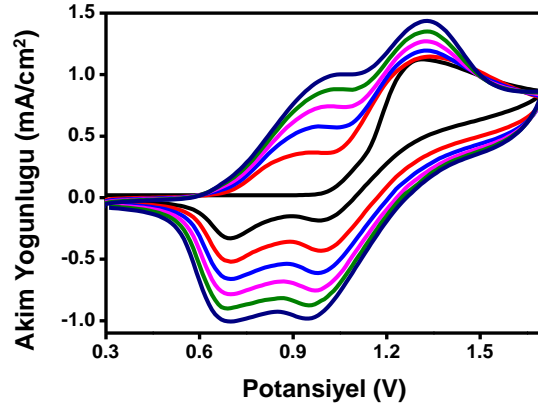
Elektrokimyasal olarak hazırlanan PTZ nin FTIR spektrumunda (Şekil 42b) 1082 cm<sup>-1</sup> de gözlenen pik dopant iyonuna aittir. TCZ karakteristik bantlarına ek olarak konjugasyonu gösteren pik yaklaşık 1627 cm<sup>-1</sup>'de görülmektedir.



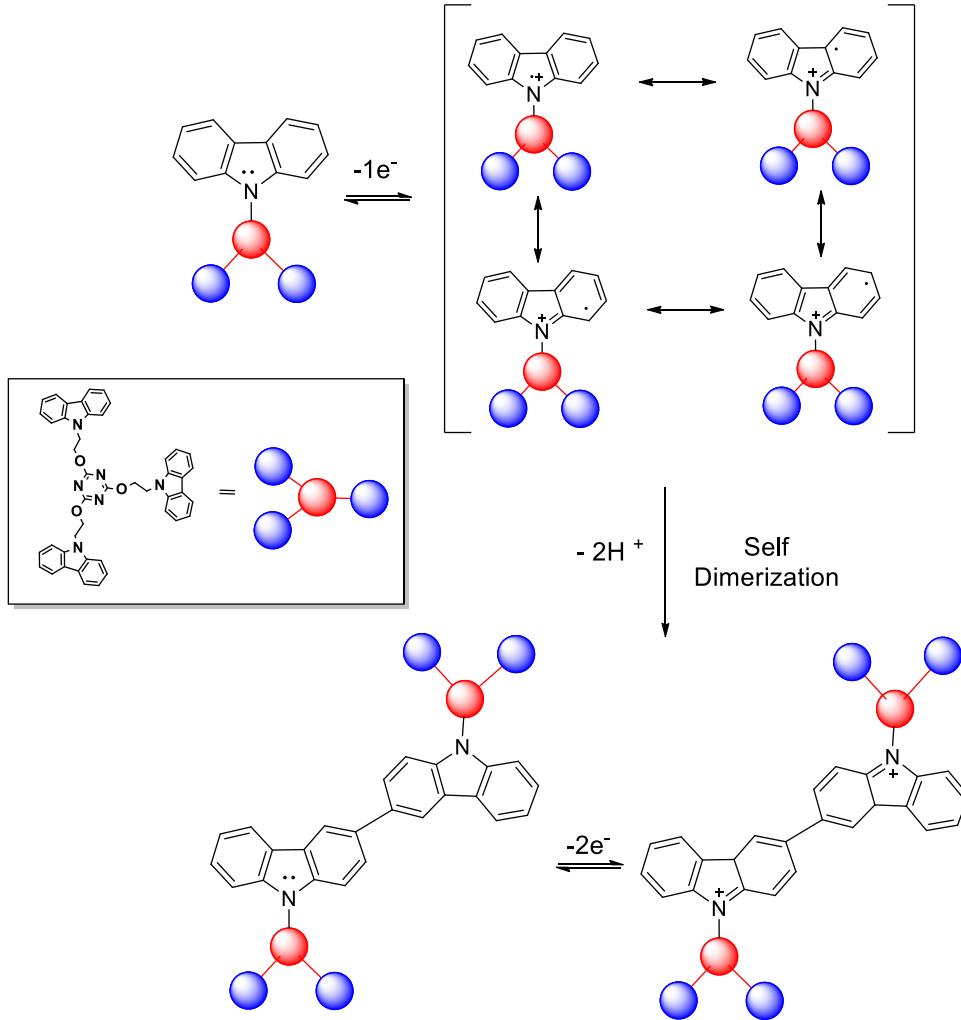
Şekil 42:FTIR spektrum a)TCZ b)PTCZ

#### 4.15 Dönüşümlü Voltametri

TCZ nin oksidasyon/redüksiyon davranışı 0,1 M LiClO<sub>4</sub>/ACN içinde CV ile incelenmiştir. CV eğrilerinin her döngüsünde anodik tarama sırasında iki oksidasyon piki ve tersinir tarama sırasında iki redüksiyon piki vardır. (Şekil 43). İlk anodik tarama sırasında katyon radikalini oluşturan pik +1,34 V da gözlenmiştir. Karbazolun radikal katyonu oldukça kararsız olduğu için, dikarbonilleri üreten başka bir katyon radikali ile birlikte bir çift elektron verme eğilimi göstermektedir. Bu birleşme reaksiyonları perkabazil başına iki proton kaybını içerir. Potansiyel döngü devam ettikçe polimerin oksidasyon piki yaklaşık +0,83 V da gözlenmiştir. Şekilde TCZ'nin indirgenme sırasındaki redüksiyon pik değerleri sırasıyla +0,69 ve +0,95 V da gözlenmiştir. Akım değerlerinin tarama hızlarıyla doğru orantılı olması polimer filmlerin elektroaktif olduğunu ve elektroda iyi bağlandığını göstermektedir. Şekil 5, 2-(9H-karbazol-9-il)etanol yoluyla 2,4,6-tris(2-(9H-karbazol-9-il)etoksi)-1,3,5-triazin (TCZ) elektrokimyasal oksidasyon mekanizmasını göstermektedir (Şekil 44).



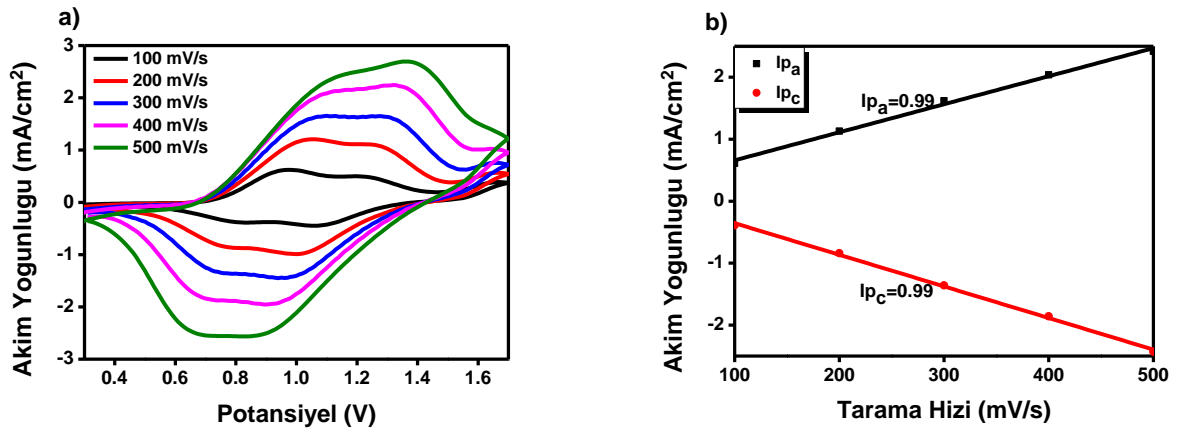
Şekil 43:TCZ monomerinin LiClO<sub>4</sub>/ACN ortamında 250 mV/s tarama hızındaki dönüşümlü voltametri grafiği



Şekil 44:2,4,6-tris (2-(9H-karbazol-9-il)metoksi) -1,3,5-triazin için elektrokimyasal oksidasyon mekanizması

Dönüşümlü voltametri ile ITO üzerine kaplanan polimer, monomer içermeyen çözelti destek elektrolit içerisinde indirgenmiş durumda şeffaf renkli, yükseltgenmiş durumda ise koyu yeşil renkli olmaktadır.

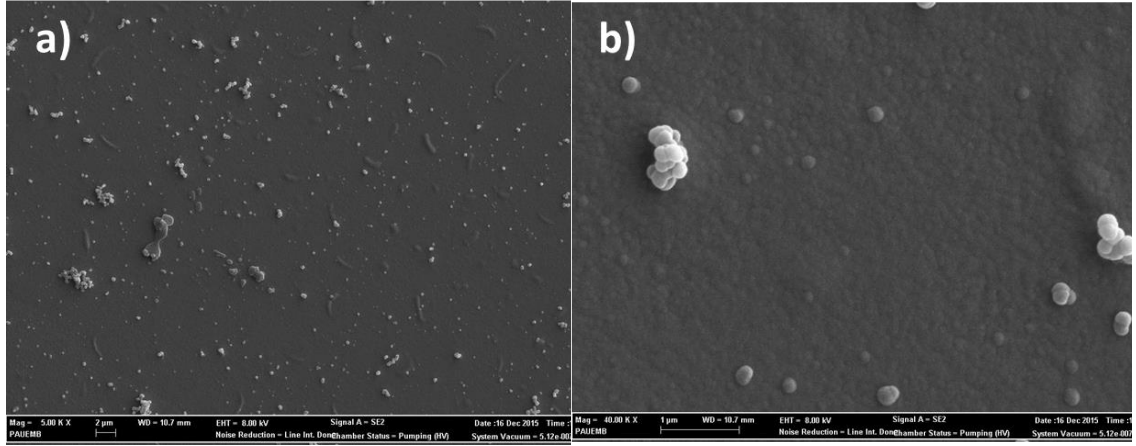
PTCZ farklı tarama hızlarında iki oksidasyon ve redüksiyon pik gösterir. Şekil 45'de gösterildiği gibi anodik ve katodik pik akımları tarama hızının bir fonksiyonu olarak doğrusal bağımlılık göstermektedir. Bu sonuçtan yüksek tarama hızlarında bile elektrokimyasal sürecin difüzyonun kontrollü olmadığını ve tersinir bir reaksiyon olduğu kanıtlanmaktadır.



Şekil 45:a)PTCZ nin 0,1M LiClO<sub>4</sub>/ACN çözeltisi içinde farklı tarama hızlarındaki CV grafiği b) PTCZ nin hem zirve akım yoğunluğu hem de tarama hızı arasındaki doğrusal ilişki grafiği (Ip<sub>a</sub>: oksidasyon pik akım yoğunluğu, Ip<sub>c</sub>: azaltma pik akım yoğunluğu)

#### 4.16 PTCZ Filminin Yüzey Morfolojisi

PTCZ filminin morfolojisi taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile incelenmiştir. SEM analizinden önce polimer film, reaksiyona girmemiş monomer ve fazla dopand iyonları ortadan kaldırmak için ACN ile yıkandı. Şekil 46'de görüldüğü üzere PTCZ kaplı film homojen granüllü bir yapı gösterir. Bu kompakt yapı PTCZ zincirleri arasındaki güçlü  $\pi$ - $\pi^*$  etkileşim kaynaklanmaktadır.



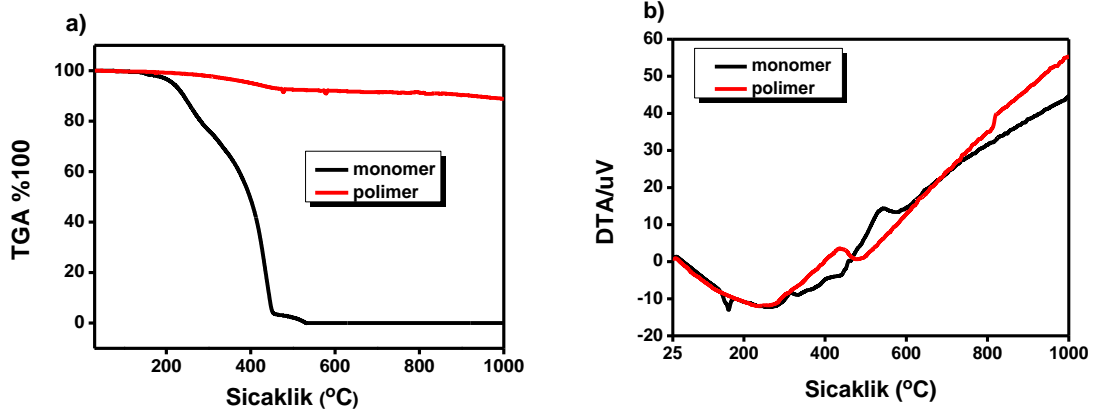
Şekil 46:ITO kaplı yüzeye hazırlanan polimer filmin a)5.00 kX b)40.00 kX ‘deki SEM görüntüleri

#### 4.17 Termal Analiz

DTG analizleri ile monomer ve polimerin termal davranışları incelenmiştir. TCZ’nin termal bozunma sıcaklığı, hava atmosferi altında 25-1000°C sıcaklık aralığında ve 10° C min<sup>-1</sup>’lik ısıtma hızında gerçekleştirilmiştir.

TCZ’nin erime noktası yaklaşık 318°C’ dir. DTA eğrisi grafiğinden TCZ’nin kütle kaybı %100, PTCZ ‘nin ise kütle kaybı %11.11 olarak bulunmuştur (Şekil 47). TCZ ve PTCZ sentezi sırasında kullanılan diklorometanın uzaklaşması endotermik bir süreçtir. Ekzotermik reaksiyondan (perklorat anyonun giderilmesi) ortalama pik sıcaklıkları, TCZ ve PTCZ için sırasıyla 159 ve 260°C bulunmuştur.

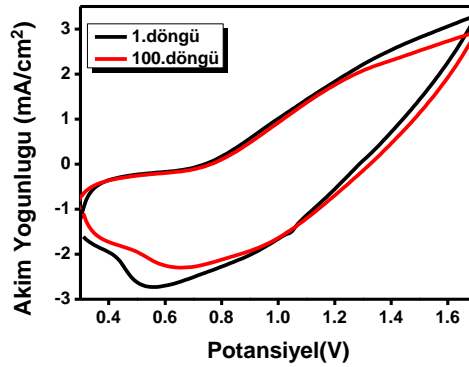
Termal kararlılıkları karşılaştırıldığında PTCZ olağanüstü termal kararlılık gösterir. Bu durum, karbazol içeren yıldız şeklindeki polimerlerin hem üç boyutlu yapısı hem de yüksek-dallı yapıları arasında  $\pi$ - $\pi$  istiflenmeleri daha iyi olduğundan termal kararlılıkları yüksektir.



Şekil 47: Monomer ve polimerin 10°C/min' deki a) TGA ve b) DTA grafikleri

#### 4.18 Kararlılık

Monomer içermeyen çözücü-destek elektrolit sistemi içine PTCZ alınarak 500 mVs<sup>-1</sup> tarama hızında +0,3 V ve +1,7 V potansiyel aralığında kararlılık analizi yapılmıştır. Şekil 48'da da görüldüğü gibi, polimer filmin 100 döngüden sonra ilk ve son döngü arasındaki kayıp 7,28% olarak ölçülmüştür. Bu sonuç, sürekli döngü boyunca elektrokimyasal kararlılığın iyi olduğunu gösterir.

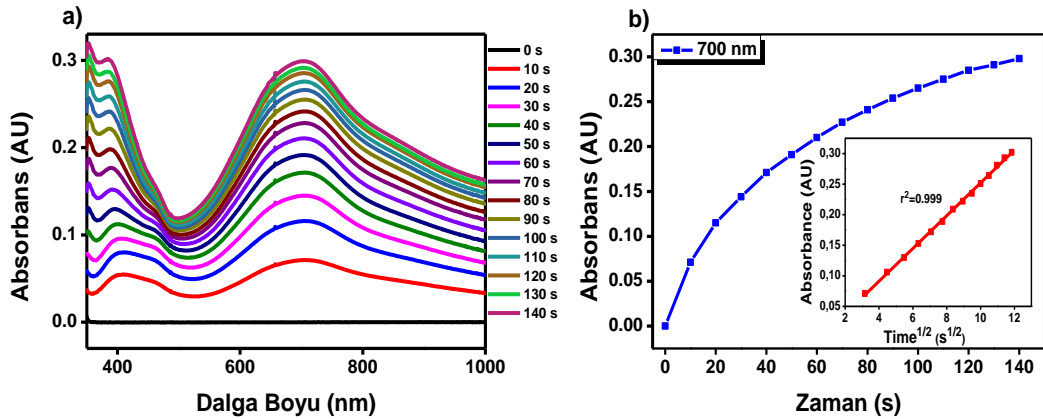


Şekil 48: +0,3 ve 1,7 V arasında 500 mV /s tarama hızında 0,1 M LiClO<sub>4</sub> /ACN içinde ITO elektrot üzerinde polimer filmin elektrokimyasal kararlılığı

#### 4.19 TCZ' nin In- Situ Polimerizasyonu

Elektropolimerizasyon elektriksel iletken konjuge polimerlerin hazırlanması için sıklıkla kullanılan bir metottür. Polimerik filmler etkin bir şekilde elektriksel ve optik özellikleri çeşitli elektrokimyasal ve in situ tekniklerle kolaylıkla araştırılabilen iletken substratlar üzerinde elektro sentezlenebilirler.

TCZ 0,1 M LiClO<sub>4</sub>/ACN çözücü sistemi içinde her 10 saniyede bir +1,3 V sabit potansiyel verilerek UV-vis spektrofotometrede in-situ elektrokimyasal polimerizasyonu araştırılmış absorpsiyona karşı dalgaboyu grafiği çizilmiştir [Şekil 49(a)].Elektropolimerizasyonla polimer 700 nm' de uzun bir absorpsiyon bandı göstermiştir. Zaman arttıkça elektrot yüzeyinde kaplanan polimer miktarı artmış dolayısıyla da absorbans değerleri artmıştır. Ayrıca polimerin absorpsiyon spektrumu zamanın karekökü ile lineer bir artış göstermiştir. Bu sonuç da monomerin polimerleşmesinin difüzyon kontrollü olduğunu gösterir [Şekil 49(b)].

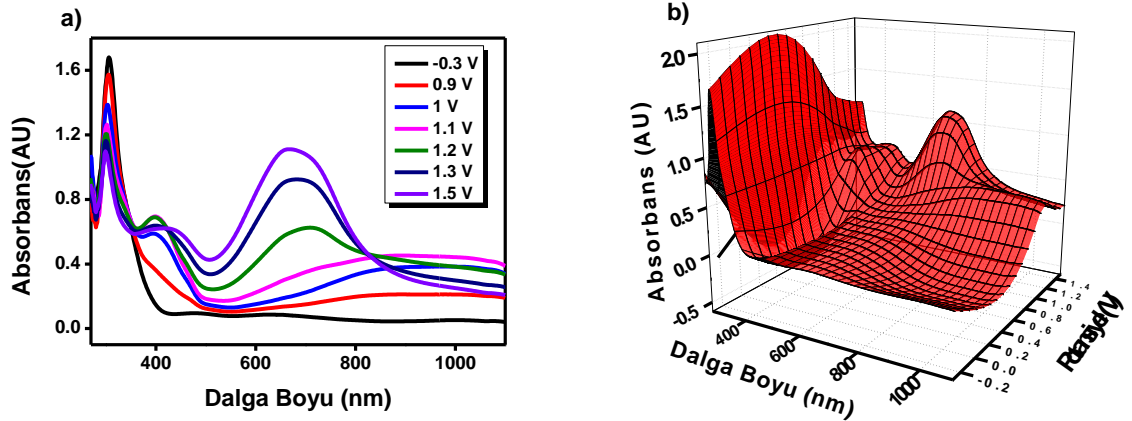


Şekil 49:a) LiClO<sub>4</sub> / ACN içinde +1,5 V' da TCZ nin elektrokimyasal polimerizasyonudur. b) Absorbans polimerizasyonu 700 nm' de kaydedilmiştir. İçte kalan şekil zamanın karekökü ile kaydedilen absorbans değişimi temsil etmektedir.

#### 4.20 Spektrokimyasal Özellikler

Bu çalışmada ilk olarak PTCZ film 0,1 M LiClO<sub>4</sub> içeren ACN çözücüsü içindeki elektrolit sistemde ITO elektrot üzerinde 1,5 V sabit potansiyel uygulanarak elektrokimyasal olarak sentezlenmiştir. -0,3 V ve +1,5 V potansiyel aralığında monomersiz 0,1 M LiClO<sub>4</sub>/ACN çözücü sisteminde UV-spektrumları alınmış,  $\pi$ - $\pi^*$  geçişlerine ait maksimum dalga boyları ( $\lambda_{max}$ ) ölçülmüştür.

Şekil 50’de PTCZ’ nin spektroelektrokimya grafiğinden  $\pi$ - $\pi^*$  geçişlerine ait maksimum dalga boyu ( $\lambda_{max}$ ) 305 nm ve bu geçişlere ait bant boşluğu enerjisi ( $E_g$  değeri) 3.45 eV olarak ölçülmüştür. Aynı zamanda 397 nm de polaron ve 668 nm de bipolarona ait geçişler gözlenmiştir.



Şekil 50:PTCZ nin LiClO<sub>4</sub>/ACN içinde -0.3 ve +1.5 V arasındaki spektroelektrokimyasal spektrumları a) 2D, b) 3D görüntüleri

PTCZ için HOMO ve LUMO enerji seviyeleri sırasıyla  $-4.64$  eV ve  $+1.19$  eV hesaplanmış ve bu değerler Tablo 4 ‘de gösterilmiştir.

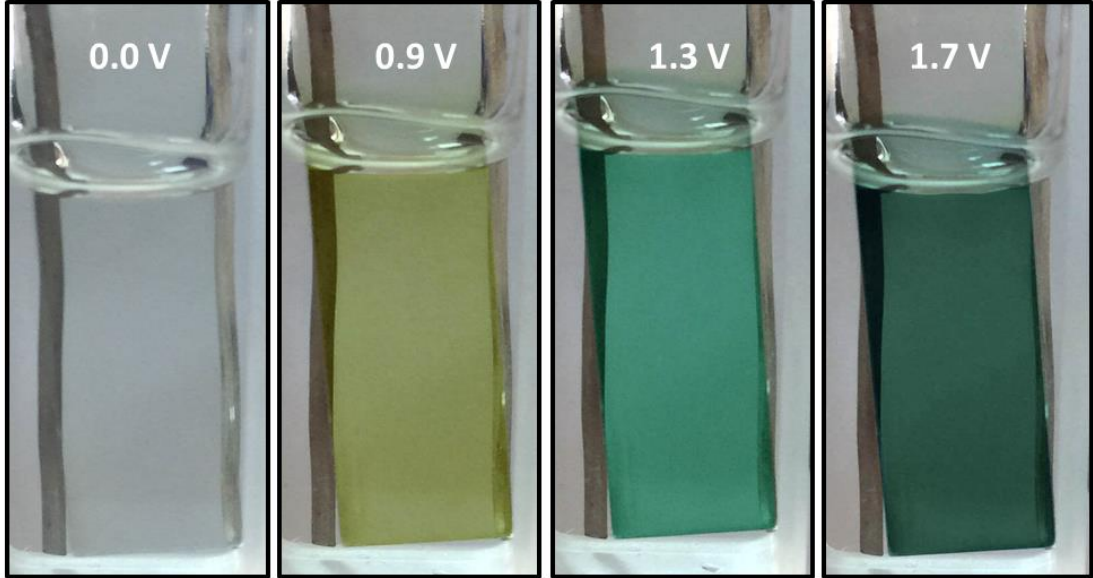
Tablo 4:PTCZ'nin elektrokimyasal, optik ve renk özelliklerinin değerleri

Polymer	HOMO (eV)	LUMO <sup>a</sup> (eV)	$\lambda_{max}$ (nm)	$E_g$ (eV)
	-4.64	+1.19	305	3.45
	<b>Potential (V)</b>	<b>L</b>	<b>a</b>	<b>b</b>
PTCZ	0	94	-2	-3
	0.9	81	-18	47
	1.3	63	-44	11
	1.7	40	-26	6

Polimer arasında uygulanan potansiyeller üzerine 0 V ve +1,7 V arasında dört farklı renk gösterir (Şekil 51). Bu renkler ve buna karşılık L,a,b değerleri Tablo 4’de



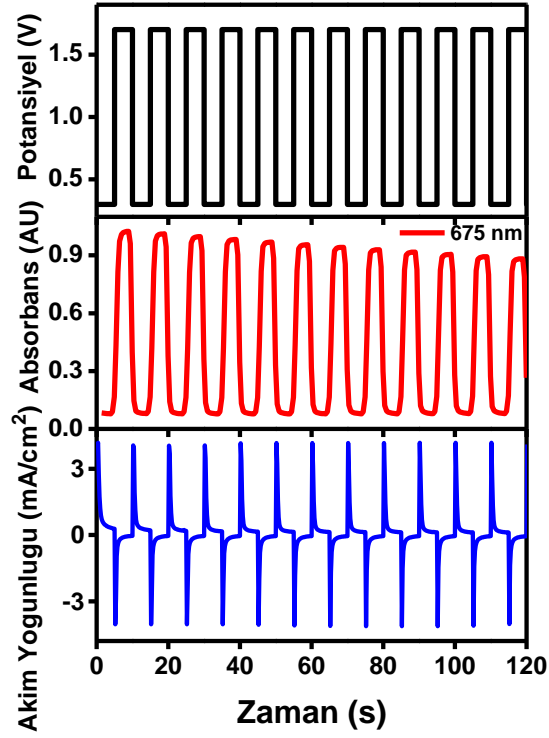
gösterilmiştir. Bu multikromik renk özelliği akıllı cam gibi potansiyel uygulama alanlarına sahiptir.



Şekil 51: PTCZ nin  $\text{LiClO}_4/\text{ACN}$  içinde 0 ve +1,7 V arasındaki elektrokromik özellikleri

#### 4.21 Kinetik Çalışma

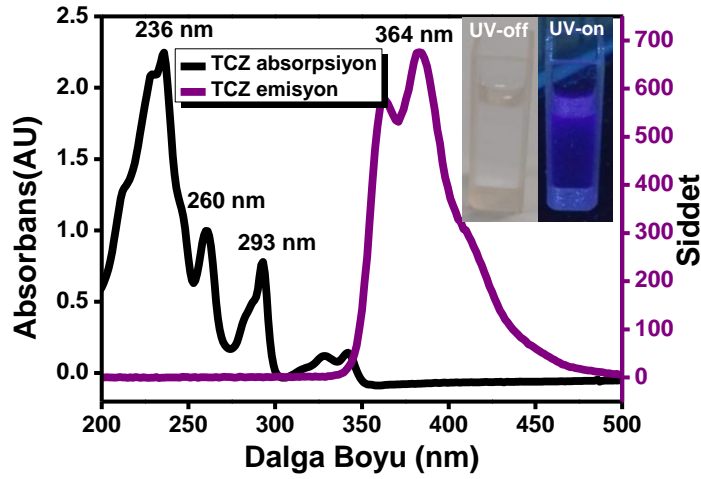
Dalgaboyundaki geçirgenlik değişimi ile polimerin redoks bölgeleri arasındaki tepkime zamanı spektroeletrokimyasal olarak belirlenmiştir. Polimer filmin tepki süresini saptamak için kronoamperometrik çift potansiyel yöntemi uygulanmıştır. Polimer filmin tamamen oksitlenmiş ve nötral halleri arasında 5 saniyede bir potansiyel verilmiştir. -0,3 V ve +1,5 V potansiyel aralığında ve 675 nm' de elde edilen optik cevaplar Şekil 52'de gösterilmiştir. PTCZ için optik kontrast %70.67 ve tepki zamanı 2 s olarak hesaplanmıştır. Sonuç olarak, kinetik çalışmalardan PTCZ' nin yüksek optik kontrast ve iyi renk kalıcılığı gösterdiği ortaya konulmuştur.



Şekil 52:0.1M LiClO<sub>4</sub> / ACN çözücü-destek elektrolit sistemi PTCZ' nin -0,3 V ve +1,5 V arasında 675 nm'deki elektrokromik tepki ve optik absorbans değişimi

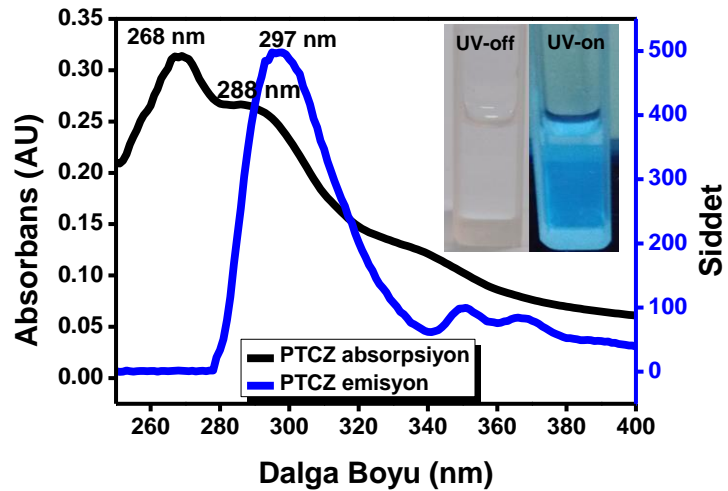
#### 4.22 Floresans Çalışması

Hem monomerin hem de polimerin floresans özellikleri ayrı ayrı incelenmiştir. Şekil 53, asetonitril içindeki monomerin floresans spektrumunu göstermektedir. TCZ sırasıyla 236, 260 ve 293 nm' de bir üç farklı absorpsiyon göstermiştir. Monomerin mor-mavi rengine karşılık 364 nm' de bir emisyon spektrumu mevcuttur.



Şekil 53:TCZ 'nin ACN içindeki absorpsiyon ve emisyon spektrum grafiği

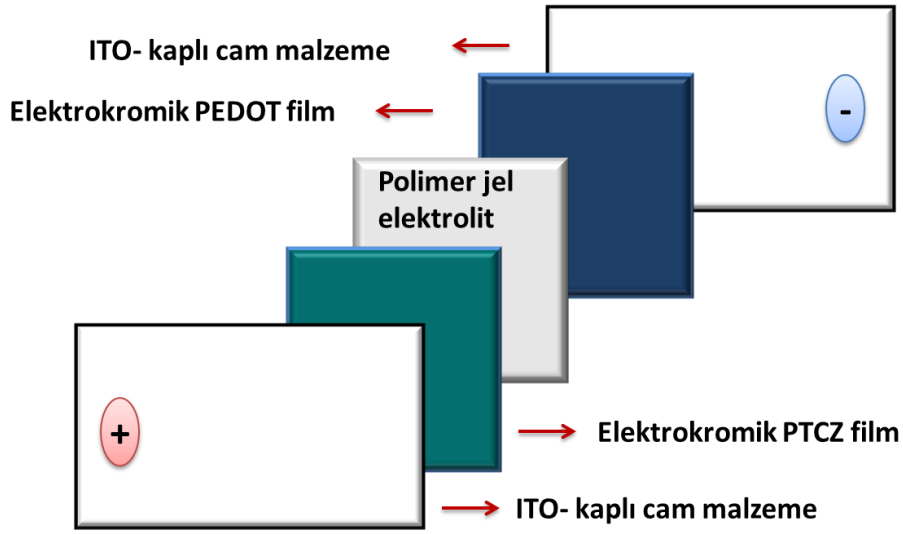
Şekil 54'te gösterildiği gibi polimerin UV-vis absorpsiyon spektrumu DMSO çözeltisi içinde ölçülmüştür. PTCZ' 268 nm ve 288 nm'de iki farklı absorpsiyon spektrumu göstermiştir. Polimerin açık mavi rengine karşılık 297 nm'de bir emisyon spektrumu mevcuttur. Triazin-çekirdekli monomer ve polimerlerin floresan özellik göstermesi triazine bağlı karbazol grupların etkisinden kaynaklanabilir. Sonuç olarak, hem monomerin hem de polimerin floresans özellik göstermesinden dolayı ikisi de çeşitli alanlarda kullanılabilir.



Şekil 54:PTCZ 'nin DMSO içindeki absorpsiyon ve emisyon spektrum grafiği

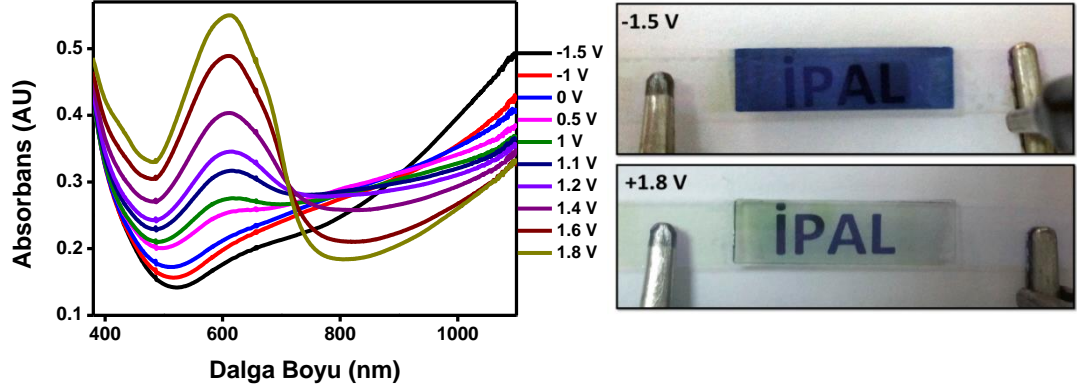
#### 4.23 Elektrokromik Cihaz Uygulamaları

Elektrokromik cihaz TCZ/ITO || jel elektrolit|| PEDOT/ITO olarak verilen konfigürasyonla oluşturulmuştur. Elektrokromik cihazın spektroelektrokimyası, elektrokromik değişimi, kararlılığı ve renk değiştirme zamanı incelenmiştir.



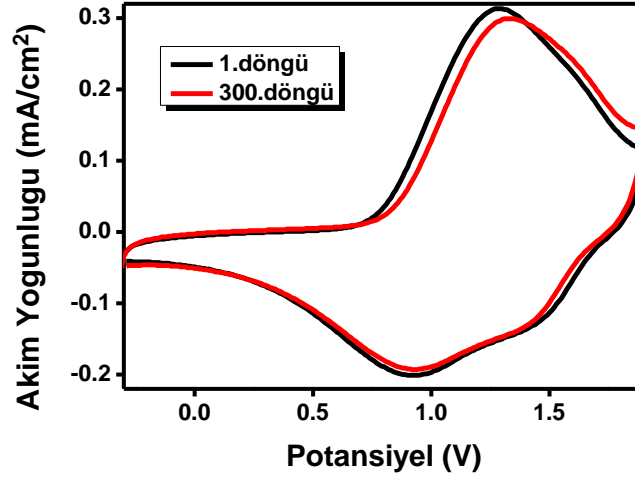
Şekil 55:Elektrokromik cihazın şematik gösterimi

Elektrokromik cihazın elektrokromik özellikleri -1,5V ve +1,8 V aralığında potansiyel uygulanarak incelenmiştir. PEDOT tabakasında negatif potansiyel uygulandığında (-1,5 V) PEDOT tabakası indirgendüğinden mavi renkli, karşıt elektrot ise yükseltgendiği için ve PTCZ' nin yükseltgenmiş rengi de koyu yeşil olduğundan cihazın rengi mavi olarak gözlenmiştir. Cihazın PEDOT kaplı elektroduna pozitif potansiyel uygulandığında (+1,8 V) ise PEDOT yükseltgenip PTCZ indirgendüğinden cihaz renksiz(transparan) olarak gözlenmiştir. Şekil 56'daki spektrum grafiği incelendiğinde polimerin  $\pi-\pi^*$  geçişini gösteren dalga boyu ( $\lambda_{max}$ ) 615 nm olarak bulunmuştur.



Şekil 56:Elektrokromik cihazın -1,5 V ve +1,8 V arasındaki UV-vis spektrumu ile yükseltgenmiş ve indirgenmiş haldeki renkleri

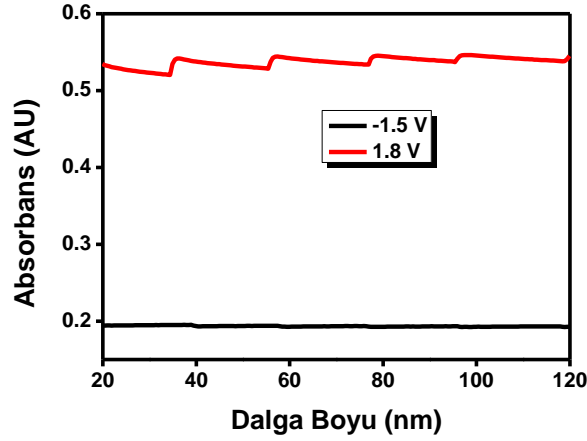
Elektrokromik cihazın uzun süreli kararlılığını analiz etmek için 500 mV/s tarama hızında -1,5 V ile +1,8 V potansiyel aralığında CV yöntemi kullanılmıştır. 300 döngüden sonra bile elektroaktivite %95.89 oranında korunur. Bu da cihazın iyi bir redoks kararlılığına sahip olduğunu göstermektedir(Şekil 57).



Şekil 57:500 mV/s tarama hızında PTCZ/PEDOT cihazının dönüşümlü voltametri grafiği

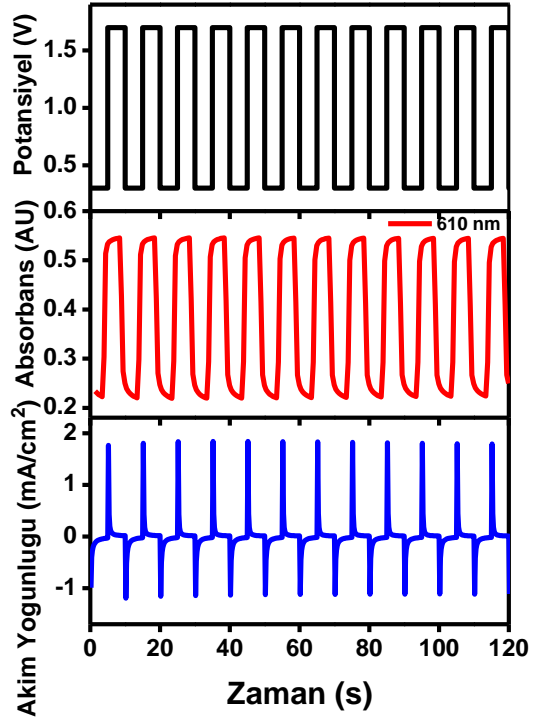
Açık devre belleği elektrokromik bileşiğin veya cihazın belli bir süredeki redoks durumunu koruma yeteneğidir. PTCZ / PEDOT cihazının optik hafızasını

tespit etmek için, 610 nm' de cihaza 1 s -1,5 V uygulanmıştır. Bu işlem puls şeklinde her 20 s de bir tekrarlanmış ve %T'de gözlenen azalma tespit edilmiştir. Aynı işlem +1,8 V uygulanarak da yapılmıştır. Şekil 58'de görüldüğü gibi, -1,5 V potansiyel uygulandığında cihaz neredeyse hiçbir değişiklik göstermemiştir. %1,4'lik kayıp cihazın mükemmel optik hafızaya sahip olduğunu göstermektedir.



Şekil 58: PTCZ / PEDOT cihazının açık devre belleği

Elektrokromik cihazlar için optik kontrast ve tepki zamanı hesaplamaları önemlidir. Kurulan cihazın kare dalga yöntemi kullanılarak 610 nm' deki %T değerleri tespit edilmiştir. Cihaza 5 s aralıklarla -1,5 V ve +1,8 V uygulanmış ve 610 nm' de geçirgenlik % 29.43 olarak tespit edilmiştir (Şekil 59).



Şekil 59:610 nm dalga boyunda -1,5 V / +1,8 V potansiyel aralığında PTCZ/PEDOT cihazının optik kontrast değişimi

## 5. SONUÇLAR

Literatürde benzer türevleri bulunmayan yeni yıldız şekilli monomerler (CTR ve TCZ) sentezlemiştir. Sentezlenen monomerler  $^1\text{H-NMR}$ ,  $^{13}\text{C-NMR}$  ve FTIR ile karakterize edilmiştir.

Bu çalışmada sentezlenmiş olan monomerler, elektrokimyasal olarak polimerleştirilmiş ve polimerlerin elektrokimyasal ve spektroeletrokimyasal özellikleri incelenmiştir. Aynı zamanda TGA, DTA analizleri ile monomerlerin ve polimerlerin termal davranışları incelenmiştir. TBAPF<sub>6</sub>/ACN/BFEE içinde sentezlenen polimerin TBAPF<sub>6</sub>/ACN içinde sentezlenen polimere göre daha üstün özelliklere sahip olduğu görülmüştür. Bu durum CTR ve BFEE arasındaki etkileşimin monomerin oksidasyon potansiyelini düşürerek ve BFEE'nin katalitik etkisinin yüksek kalitede film oluşumunu kolaylaştırmasından kaynaklanmaktadır. PTCZ filmin termal analizi incelendiğinde termal kararlılığının mükemmel olduğu ortaya çıkmıştır. Floresans çalışmalarında TCZ mavi renk iken, PTCZ ise mor renk özelliği göstermiştir.

Çalışmanın son kısmında ise sentezlenen iletken polimerler ITO elektroda kaplanarak sandviç şeklinde elektrokromik cihazlar hazırlanmıştır. Cihazların spektroeletrokimyasal özellikleri, elektrokromik çevirmeleri ve açık devre hafızaları Dönüşümlü Voltametre (CV) ve UV-VIS Spektrofotometresi yöntemleri kullanılarak araştırılmıştır. Cihazlar, iyi çevirme zamanlarının, uygun optik kontrastlarının ve yüksek dayanıklılıklarının olduğunu kanıtlamışlardır.



## 6. KAYNAKLAR

- 1 Wudl, F., Kobayashi, M., and Heeger, A. J., "Conducting polymers of thiophene and its benzolog," *Polymer Preprints (American Chemical Society, Division of Polymer Chemistry)*, 25, 257, (1984).
- 2 Shirakawa, H., Louis, E. J., MacDiarmid, A. G., Chiang, C. K., and Heeger, A. J., "Synthesis of electrically conducting organic polymers: halogen derivatives of polyacetylene, (CH)," *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications*, 578–580 (1977).
- 3 Ayranci, R., Soganci, T., Guzel, M., Demirkol, D. O., Ak, M., and Timur, S., "Comparative investigation of spectroelectrochemical and biosensor application of two isomeric thienylpyrrole derivatives," *RSC Adv.*, 5, 52543–52549 (2015).
- 4 Soganci, T., Demirkol, D. O., Ak, M., and Timur, S., "A novel organic–inorganic hybrid conducting copolymer for mediated biosensor applications," *RSC Adv.*, 4, 46357–46362, (2014).
- 5 Ayranci, R., Demirkol, D., Ak, M., and Timur, S., "Ferrocene-Functionalized 4-(2,5-Di(thiophen-2-yl)-1H-pyrrol-1-yl)aniline: A Novel Design in Conducting Polymer-Based Electrochemical Biosensors," *Sensors*, 15, 1389–1403, (2015).
- 6 Yağmur, İ., Ak, M., and Bayrakçeken, A., "Fabricating multicolored electrochromic devices using conducting copolymers," *Smart Materials and Structures*, 22, (2013).
- 7 Ak, M., Ak, M. S., Kurtay, G., Güllü, M., and Toppare, L., "Synthesis and electropolymerization of 1,2-bis(thiophen-3-ylmethoxy)benzene and its electrochromic properties and electrochromic device application," *Solid State Sciences*, 12, 1199–1204, (2010).
- 8 Ak, M., Gancheva, V., Terlemezyan, L., Tanyeli, C., and Toppare, L., "Synthesis of a dipyrromethane functionalized monomer and optoelectrochromic properties of its polymer," *European Polymer Journal*, 44, 2567–2573, (2008).
- 9 Turac, E., Sahmetlioglu, E., and Gokturk, E., "Synthesis of conducting polymer/zinc sulfide nanocomposite films and investigation of their electrochemical and morphological properties," *Advances in Polymer Technology*, 34, (2015).

- 10 Granqvist, C. G., “Electrochromic tungsten oxide films: Review of progress 1993-1998,” *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 60, 201–262, (2000).
- 11 Turac, E., Sahmetlioglu, E., Toppare, L., and Yuruk, H., “Synthesis, Characterization and Optoelectrochemical Properties of Poly(2,5-di(thiophen-2-yl)-1-(4-(thiophen-3-yl)phenyl)-1H-pyrrole-co-EDOT).,” *Designed Monomers & Polymers*, 13, 261–275, (2010).
- 12 Saikia, B. J., Das, D., Boruah, M., and Dolui, S. K., “Synthesis and fluorescence properties of star-shaped polymers carrying two fluorescent moieties,” *Polymer International*, (2013).
- 13 Bosiak, M. J., Trzaska, P., Kędziera, D., and Adams, J., “Synthesis and Photoluminescence Properties of Star-Shaped 2,3,6,7-Tetrasubstituted Benzo[1,2-b:4,5-b']difurans,” *Dyes and Pigments*, (2016.)
- 14 Carbas, B. B., Kivrak, A., Teke, E., Zora, M., and Önal, A. M., “Electrochemical polymerization of a new low-voltage oxidized thienylenepyrrole derivative and its electrochromic device application,” *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 729, 15–20 (2014).
- 15 Fink, R., Frenz, C., Thelakkat, M., and Schmidt, H. W., “Aromatic polyethers with 1,3,5-triazine units as hole blocking/electron transport materials in LEDs,” *American Chemical Society, Polymer Preprints, Division of Polymer Chemistry*, 38, 323–324, (1997).
- 16 Kukhta, N. a., Volyniuk, D., Peciulyte, L., Ostrauskaite, J., Juska, G., and Grazulevicius, J. V., “Structure-property relationships of star-shaped blue-emitting charge-transporting 1,3,5-triphenylbenzene derivatives,” *Dyes and Pigments*, 117, 122–132, (2015).
- 17 Ak, M., Çilgi, G. K., Kuru, F. D., and Cetişli, H., “Thermal decomposition kinetics of polypyrrole and its star shaped copolymer,” *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 111, 1627–163 (2013).
- 18 Hadjichristidis, N., Pitsikalis, M., Pispas, S., and Iatrou, H., “Polymers with complex architecture by living anionic polymerization,” *Chemical Reviews*, 101, 3747–3792 (2001).
- 19 Ak, M., and Toppare, L., “Synthesis of star-shaped pyrrole and thiophene functionalized monomers and optoelectrochemical properties of corresponding copolymers,” *Materials Chemistry and Physics*, 114, 789–794, (2009).
- 20 Guzel, M., Soganci, T., Akgun, M., and Ak, M., “Carbazole Functionalized Star Shaped Triazine Monomer and Its Electrochromic Applications,” *Journal of the Electrochemical Society*, 162, 527–534, (2015).
- 21 Stenger-Smith, J. D., “Intrinsically electrically conducting polymers. Synthesis, characterization, and their applications.,” *Progress in Polymer Science*, 23, 57–79 (1998).

- 22 Shirakawa, H., and Ikeda, S., "Cyclotrimerization of acetylene by the tris(acetylacetonato)titanium(III)–diethylaluminum chloride system," *Journal of Polymer Science: Polymer Chemistry Edition*, 12, 929–937, (1974).
- 23 Ito, T., Shirakawa, H., and Ikeda, S., "Simultaneous polymerization and formation of polyacetylene film on the surface of concentrated soluble Ziegler-type catalyst solution," *Journal of Polymer Science: Polymer Chemistry Edition*, 12, 11–20, (1974).
- 24 Stanke, D., Hallensleben, M. L., and Toppare, L., "Electrically conductive poly(methyl methacrylate-g-pyrrole) via chemical oxidative polymerization," *Synthetic Metals*, 55, 1108–1113, (1993).
- 25 Stanke, D., Hallensleben, M. L., and Toppare, L., "Graft copolymers and composites of poly(methyl methacrylate) and polypyrrole Part II," *Synthetic Metals*, 73,261–266, (1995).
- 26 Randriamahazaka, H., Noël, V., Guillerez, S., and Chevrot, C., "Interpenetrating organic conducting polymer composites based on polyaniline and poly(3,4-ethylenedioxythiophene) from sequential electropolymerization," *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 585, 157–166, (2005).
- 27 Cambra, A., Redondo, M. I., and Gonzalez-Tejera, M. J., "Influence of counter-ion concentration on properties of electrochemically generated poly-N-methylpyrrole (PNMPy/ClO<sub>4</sub>)," *Synthetic Metals*, 139, 21–27, (2003).
- 28 Saçak, M., "Polimer Kimyasina Giriş,"(1998).
- 29 Cowie, J. M. G., and Arrighi, V., "Polymers: Chemistry and Physics of Modern Materials," *Polymers: Chemistry and Physics of Modern Materials*, 463, (2007).
- 30 Cataldo, F., and Maltese, P., "Synthesis of alkyl and N-alkyl-substituted polyanilines," *European Polymer Journal*, 38, 1791–1803, (2002).
- 31 Sarı, B., and Talu, M., "Electrochemical copolymerization of pyrrole and aniline," *Synthetic Metals*, 94, 221–227, (1998).
- 32 Rajapakse, R. M. G., Krishantha, D. M. M., Tennakoon, D. T. B., and Dias, H. V. R., "Mixed-conducting polyaniline-Fuller's Earth nanocomposites prepared by stepwise intercalation," *Electrochimica Acta*, 51, 2483–2490, (2006).
- 33 Kulikov, a. V., Bogatyrenko, V. R., Belonogova, O. V., Fokeeva, L. S., Lebedev, a. V., Echmaeva, T. a., and Shunina, I. G., "ESR study of mechanism of polyaniline conductivity," *Russian Chemical Bulletin*, 51, 2216–2223,( 2002).
- 34 Malinauskas, A., "Chemical deposition of conducting polymers," *Polymer*, 42, 3957–3972, (2001).

- 35 Nigrey, P. J., MacDiarmid, A. G., and Heeger, A. J., "Electrochemistry of polyacetylene, (CH)<sub>x</sub>: electrochemical doping of (CH)<sub>x</sub> films to the metallic state," *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications*, 594, (1979).
- 36 Ün, E. G. E., and Tes, İ. V. İ., "DNA ANALİZLERİNE YÖNELİK Analitik Kimya Program 1," (2004).
- 37 Langhus, D. L., "Analytical Electrochemistry, 2nd Edition (Wang, Joseph)," *Journal of Chemical Education*, 78, 457, (2001).
- 38 Langhus, D. L., *Fundamentals of Electroanalytical Chemistry (Monk, Paul M. S.)*, (2002).
- 39 Beaupré, S., Breton, A. C., Dumas, J., and Leclerc, M., "Multicolored electrochromic cells based on poly(2,7-carbazole) derivatives for adaptive camouflage," *Chemistry of Materials*, 21, 1504–1513, (2009).
- 40 Skotheim, T. a., Elsenbaumer, R. L., and Reynolds, J. R., "Handbook of Conducting Polymers," *Handbook of Conducting Polymers*, 847–880, (2007).
- 41 Shea, J. J., "Electrical and Optical Polymer Systems-Fundamentals, Methods, and Applications," *IEEE Electrical Insulation Magazine*, 444–450, (1998).
- 42 Granqvist, C. G., "Progress in electrochromics: tungsten oxide revisited," *Electrochimica Acta*, 44, 3005–3015, (1999).
- 43 Sonmez, G., "Polymeric electrochromics," *Chemical communications (Cambridge, England)*, 5251–5259, (2005).
- 44 Schwendeman, I., Hickman, R., Sönmez, G., Schottland, P., Zong, K., Welsh, D. M., and Reynolds, J. R., "Enhanced contrast dual polymer electrochromic devices," *Chemistry of Materials*, 14, 3118–3122, (2002).
- 45 Argun, A. A., Aubert, P. H., Thompson, B. C., Schwendeman, I., Gaupp, C. L., Hwang, J., Pinto, N. J., Tanner, D. B., MacDiarmid, A. G., and Reynolds, J. R., "Multicolored electrochromism in polymers: Structures and devices," *Chemistry of Materials*, 16, 4401–4412, (2004).
- 46 Jones, A. G., "Increasingly Functional Poly(3,4-Alkylenedioxythiophene)s Through Facile Substitution," 1–149, (2007).
- 47 Beaujuge, P. M., Ellinger, S., and Reynolds, J. R., "Spray processable green to highly transmissive electrochromics via chemically polymerizable donor-acceptor heterocyclic pentamers," *Advanced Materials*, 20, 2772–2776, (2008).
- 48 Zhang, Q., Cirpan, A., Russell, T. P., and Emrick, T., "Donor–Acceptor Poly(thiophene- block -perylene diimide) Copolymers: Synthesis and Solar Cell Fabrication," *Macromolecules*, 42, 1079–1082, (2009).

- 49 Dong, Y., Cai, W. Z., Hu, X. W., Zhong, C. M., Huang, F., and Cao, Y., "Synthesis of novel narrow-band-gap copolymers based on 1,2,5 thiadiazolo 3,4-f benzotriazole and their application in bulk-heterojunction photovoltaic devices," *Polymer*, 53, 1465–1472, (2012,).
- 50 Zoombelt, A. P., Fonrodona, M., Turbiez, M. G. R., Wienk, M. M., and Janssen, R. a. J., "Synthesis and photovoltaic performance of a series of small band gap polymers," *Journal of Materials Chemistry*, 19, 5336, (2009).

## 7. ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı : Merve GÜZEL  
Doğum Yeri ve Tarihi : DENİZLİ 30.07.1991  
Lisans Üniversite : PAMUKKALE ÜNİVERSİTESİ (2009-2013)  
Y. Lisans Üniversite : PAMUKKALE ÜNİVERSİTESİ (2013-2016)  
İletişim Adresi : merveguzell20@gmail.com

### **Yayın Listesi** :

• Guzel, M., Soganci, T., Akgun, M., and Ak, M., “Carbazole Functionalized Star Shaped Triazine Monomer and Its Electrochromic Applications,” Journal of the Electrochemical Society, vol. 162, 527–534, (2015).

• Ayranci, R., Soganci, T., Guzel, M., Demirkol, D. O., Ak, M., and Timur, S., “Comparative investigation of spectroelectrochemical and biosensor application of two isomeric thienylpyrrole derivatives,” RSC Adv., vol. 5, 2543–52549, (2015).

### **Konferans listesi** :

• Merve Güzel, Rukiye Ayrancı, Tuğba Soğancı, Metin Ak, Dilek Odacı Demirkol, Suna Timur “İzomer İki İletken Polimerin Sentezi ve Biyosensör Uygulamaları” 4.AR-GE Proje Pazarı 2015.

• Merve Güzel, Hülya Kül Özen, Rukiye Ayrancı, Tuğba Soğancı, Metin Ak, Dilek Odacı Demirkol “İki İzomer Monomerden Oluşturulan İletken Polimerlerin Biyosensör Özelliklerinin Karşılaştırılması” 5.Ulusal Polimer Bilim ve Teknoloji Kongresi 1-4 Eylül 2014 Tokat

