



**DONÖR-AKSEPTÖR TİPİ TİYOFEN VE TİYENOTİYOFEN İÇEREN  
İLETKEN POLİMERLERİN SENTEZİ, ELEKTROKROMİK VE OPTİK  
ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**

**Elvin RUSTAMLI**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ  
İLERİ TEKNOLOJİLER ANABİLİM DALI**

**GAZİ ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**TEMMUZ 2014**

ELVIN RUSTAMLI tarafından hazırlanan “DONÖR-AKSEPTÖR TİPİ TİYOFEN VE TİYENOTİYOFEN İÇEREN İLETKEN POLİMERLERİN SENTEZİ, ELEKTROKROMİK VE OPTİK ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ” adlı tez çalışması aşağıdaki jüri tarafından OY BİRLİĞİ ile Gazi Üniversitesi İleri Teknolojiler Anabilim Dalında YÜKSEK LİSANS TEZİ olarak kabul edilmiştir.

**Danışman:** Doç. Dr. Yasemin ARSLAN UDUM

İleri Teknolojiler Anabilim Dalı, Gazi Üniversitesi

Bu tezin, kapsam ve kalite olarak Yüksek Lisans Tezi olduğunu onaylıyorum .....

**İkinci Danışman:** Dr. Simge TARKUÇ

Kimya Mühendisliği, Delf Üniversitesi

Bu tezin, kapsam ve kalite olarak Yüksek Lisans Tezi olduğunu onaylıyorum .....

**Başkan :** Prof. Dr. Levent TOPPARE

Kimya Bölümü, Orta Doğu Teknik Üniversitesi

Bu tezin, kapsam ve kalite olarak Yüksek Lisans Tezi olduğunu onaylıyorum .....

**Üye :** Doç. Dr. Dilek VARIŞLI

İleri Teknolojiler Anabilim Dalı, Gazi Üniversitesi

Bu tezin, kapsam ve kalite olarak Yüksek Lisans Tezi olduğunu onaylıyorum .....

**Üye :** Yrd. Doç. Dr. Filiz DEREKAYA

İleri Teknolojiler Anabilim Dalı, Gazi Üniversitesi

Bu tezin, kapsam ve kalite olarak Yüksek Lisans Tezi olduğunu onaylıyorum .....

Tez Savunma Tarihi: 25 / 07 / 2014

Jüri tarafından kabul edilen bu tezin Yüksek Lisans Tezi olması için gerekli şartları yerine getirdiğini onaylıyorum.

.....  
Prof. Dr. Şeref SAĞIROĞLU

Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

## ETİK BEYAN

Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Tez Yazım Kurallarına uygun olarak hazırladığım bu tez çalışmada;

- Tez içinde sunduğum verileri, bilgileri ve dokümanları akademik ve etik kurallar çerçevesinde elde ettiğimi,
- Tüm bilgi, belge, değerlendirme ve sonuçları bilimsel etik ve ahlak kurallarına uygun olarak sunduğumu,
- Tez çalışmada yararlandığım eserlerin tümüne uygun atıfta bulunarak kaynak gösterdiğimi,
- Kullanılan verilerde herhangi bir değişiklik yapmadığımı,
- Bu tezde sunduğum çalışmanın özgün olduğunu,

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

Elvin Rustamli

24.07.2014

DONÖR-AKSEPTÖR TİPİ TİYOFEN VE TİYENOTİYOFEN İÇEREN İLETKEN  
POLİMERLERİN SENTEZİ, ELEKTROKROMİK VE OPTİK ÖZELLİKLERİNİN

İNCELENMESİ

(Yüksek Lisans Tezi)

Elvin RUSTAMLI

GAZİ ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

Temmuz 2014

ÖZET

Konjuge  $\pi$  sistemlere sahip iletken polimerler kimyasal ve elektrokimyasal yükseltgenme ve indirgenmeye yatkındır ve bu yolla elektriksel ve optik özellikleri değişir. Sentetik metaller olarak da adlanan iletken polimerler geniş uygulama alanlarından dolayı son zamanlarda birçok alanda, özellikle elektrokimya alanında büyük ilgi görmektedir. İletken polimerlerin önemli uygulama alanlarından biri elektrokromik cihazlardır. Bu cihazlarda uygulanan gerilime bağlı olarak tersinir bir renk değişimi gözlemlenir. Bu tersinir renk değişimi “elektrokromizm” olarak adlandırılır. Bu tez çalışmasında donör ve akseptör fonksiyonel grupları aynı molekül içinde bulunduran iki farklı monomer sentezlenmiştir. Donör grup olarak tiyofen ve tiyeno[3,2-b]tiyofen, akseptör olarak ise konjügasyonu sağlayabilecek halkalı bir yapı kullanılmıştır. Bu monomerler elektrokimyasal olarak polimerleştirilmiş ve polimerlerin elektrokimyasal ve spektroeletrokimyasal özellikleri incelenmiştir. Akseptör grupta alkil zincirinin bulunması, polimerlerin çözünürlüğüne katkı sağlamıştır. Poli 2,2'-(2,5-bis(dodesiloksi)-1,4-fenilen)ditiyeno[3,2-b]tiyofen ( $P_2$ ) kullanılarak elektrokromik cihaz kurulumu gerçekleştirilmiş ve elektrokromik cihazın karakterizasyonu yapılmıştır.

Bilim Kodu : 201.1.118

Anahtar Kelimeler : Tiyofen, İletken Polimerler, Elektropolimerizasyon, Elektrokromik Cihazlar

Sayfa Adedi : 67

Tez Danışmanı : Doç. Dr. Yasemin ARSLAN UDUM

SYNTHESIS, ELECTROCHROMIC AND OPTIC PROPERTIES OF DONOR-  
ACCEPTOR TYPE CONDUCTIVE POLYMERS CONTAINING THIOPHENE AND  
THIENOTHIOPHENE

(M. Sc. Thesis)

Elvin RUSTAMLI

GAZİ UNIVERSITY

GRADUATE SCHOOL OF NATURAL AND APPLIED SCIENCES

July 2014

ABSTRACT

Conductive polymers, which have  $\pi$  conjugated systems are prone to chemical and electrochemical oxidation and reduction, and by this way change their electrical and optical properties. Conducting polymers which is known as synthetic metals due to specific applications attract great interest in many fields, especially in electrochemistry. One of the important applications of conductive polymers are electrochromic devices. In these devices, a reversible color change is observed upon applied voltage. This reversible color change is called “electrochromism”. In this study, two different monomers containing donor and acceptor functional groups within the same molecule structure were synthesized. Thiophene and thieno[3,2-b]thiophene moieties were used as the donor units. A heterocyclic unit which provides conjugation was used as the electron acceptor unit. Synthesized monomers were polymerized electrochemically. Electrochemical and spectroelectrochemical properties of the polymers were investigated. Due to the presence of alkyl groups on acceptor unit, polymers had acquired solubility. By using poly 2,2'-(2,5-bis(dodecyloxy)-1,4-phenylene)dithieno[3,2-b]thiophene (P<sub>2</sub>), construction of the electrochromic device was achieved and characterization of the electrochromic device was performed.

Science Code : 201.1.118

Key Words : Thiophene, Conducting Polymers, Electropolymerization,  
Electrochromic Devices.

Page Number : 67

Supervisor : Assoc. Prof. Dr. Yasemin ARSLAN UDUM

## TEŞEKKÜR

Tez çalışmalarım süresince bana rehberlik eden, destek, tavsiye veren, her zaman dinleyen ve yardım eden çok değerli danışmanım Doç. Dr. Yasemin ARSLAN UDUM'a teşekkür eder, saygı ve şükranlarımı sunarım. Araştırma Laboratuvarlarında çalışmama izin verdiği için, her zaman bana destek olduğu için ve çok değerli fikirlerini esirgemediği için Prof. Dr. Levent TOPPARE'ye en içten teşekkür ve saygılarımı sunarım. Çalışma sırasında bilimsel katkıları ile bana yardımcı olan, bilgi ve deneyimlerinden yararlandığım ikinci danışmanım Dr. Simge TARKUÇ'a teşekkür ve saygılarımı sunarım. Ayrıca, tüm laboratuvar çalışmalarımda bana yardım eden Orta Doğu Teknik Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümü Yüksek Lisans öğrencisi Seza GÖKER'e teşekkür ederim. Laboratuvarlarda çalışmak için güzel araştırma ortamı yaratan Sinem, Mehmet, Merve, Ebru ve tüm Toppare Araştırma Grubu üyelerine sonsuz teşekkürlerimi sunarım. Bana inandıkları ve sonsuz destek verdikleri için aileme ne kadar teşekkür etsem azdır. Yüksek Lisans eğitimimde bana maddi destek olduğu için Azerbaycan Milli Eğitim Bakanlığına teşekkür ederim. Beni hiçbir zaman yalnız bırakmayan ve desteğini esirgemeyen Nermin AĞAYEVA'ya da teşekkür ederim.

**İÇİNDEKİLER**

	<b>Sayfa</b>
ÖZET .....	iv
ABSTRACT .....	v
TEŞEKKÜR.....	vi
İÇİNDEKİLER .....	vii
ÇİZELGELERİN LİSTESİ.....	x
ŞEKİLLERİN LİSTESİ .....	xi
SİMGELER VE KISALTMALAR .....	xiv
1. GİRİŞ.....	1
2. KURAMSAL BİLGİLER.....	3
2.1. İletken Polimerler .....	3
2.1.1. İletken polimerlerin elektrokimyasal katkılanması.....	4
2.1.2. Bant teorisi .....	6
2.1.3. Düşük bant aralıklı polimerler .....	7
2.1.4. Polaron ve bipolaron yapılar .....	8
2.1.5. Donör-akseptör teorisi .....	10
2.2. İletken Polimerlerin Sentez Yöntemleri.....	11
2.2.1. Kimyasal polimerizasyon .....	11
2.2.2. Elektrokimyasal polimerizasyon.....	11
2.3. Kromizm .....	12
2.3.1. Elektrokromizm .....	13
2.3.2. Elektrokromik malzeme çeşitleri .....	13
2.4. İletken Polimerlerin Uygulama Alanları.....	16

3. MATERYAL VE YÖNTEM .....	23
3.1. Materyal .....	23
3.1.1. Deneyleerde kullanılan kimyasal maddeler .....	23
3.1.2. Deneyleerde kullanılan cihazlar .....	23
3.2. Yöntem .....	24
3.2.1. Deneyleerde kullanılan yöntemler .....	24
4. DENEYSEL ÇALIŞMALAR .....	31
4.1. Monomerlerin Sentezi .....	31
4.1.1. 1,4-Bis(dodesiloksi)benzen sentezi .....	31
4.1.2. 1,4-Dibromo-2,5-bis(dodesiloksi)benzen sentezi .....	31
4.1.3. Tribütil(tiyofen-2-il)stannan sentezi .....	32
4.1.4. 2,2'-(2,5-Bis(dodesiloksi)-1,4-fenilen)ditiyofen (M <sub>1</sub> ) sentezi .....	33
4.1.5. Tribütil(tiyeno[3,2-b]tiyofen-2-il)stannan sentezi .....	34
4.1.6. 2,2'-(2,5-Bis(dodesiloksi)-1,4-fenilen)ditiyeno[3,2-b]tiyofen (M <sub>2</sub> ) sentezi .....	34
4.2. İletken Polimerlerin Sentezi .....	35
4.2.1. Monomerlerin elektrokimyasal polimerizasyonu .....	35
5. İLETKEN POLİMERLERİN KARAKTERİZASYONU .....	37
5.1. P <sub>1</sub> polimerinin karakterizasyonu .....	37
5.1.1. M <sub>1</sub> monomerinin dönüşümlü voltamogramı .....	37
5.1.2. P <sub>1</sub> filminin akım yoğunluğuna tarama hızının etkisi .....	38
5.1.3. P <sub>1</sub> filminin spektroeletrokimyasal analizi .....	39
5.1.4. P <sub>1</sub> filminin kinetik analizi .....	40
5.1.5. P <sub>1</sub> filminin kolorimetrik analizi .....	41

	<b>Sayfa</b>
5.2. P <sub>2</sub> Polimerinin Karakterizasyonu.....	42
5.2.1. M <sub>2</sub> monomerinin dönüşümlü voltamogramı .....	42
5.2.2. P <sub>2</sub> filminin akım yoğunluğuna tarama hızının etkisi.....	43
5.2.3. P <sub>2</sub> filminin spektroeletrokimyasal analizi .....	44
5.2.4. P <sub>2</sub> filminin kinetik analizi .....	45
5.2.5. P <sub>2</sub> filminin kolorimetrik analizi.....	46
5.3. Elektrokromik Cihaz (ECD). .....	47
5.3.1. Elektrokromik cihazın (ECD) kurulması.....	47
5.3.2. Elektrokromik cihazın karakterizasyonu .....	48
6. SONUÇ VE YORUMLAR .....	51
KAYNAKLAR .....	53
EKLER .....	57
EK-1. Malzemelerin CDCl <sub>3</sub> içerisinde alınmış NMR spektrumları.....	59
ÖZGEÇMİŞ .....	67

## ÇİZELGELERİN LİSTESİ

<b>Çizelge</b>	<b>Sayfa</b>
Çizelge 5.1. P <sub>1</sub> filminin optik kontrast ve tepki zamanı değerleri .....	41
Çizelge 5.2. P <sub>1</sub> polimer filminin kolorimetrik analiz sonuçları .....	42
Çizelge 5.3. P <sub>2</sub> filminin optik kontrast ve tepki zamanı değerleri .....	46
Çizelge 5.4. P <sub>2</sub> polimer filminin kolorimetrik analiz sonuçları.....	47

## ŞEKİLLERİN LİSTESİ

<b>Şekil</b>	<b>Sayfa</b>
Şekil 2.1. Poliasetilenin trans ve cis izomerleri .....	3
Şekil 2.2. Yaygın iletken polimerlerin kimyasal yapıları .....	4
Şekil 2.3. Konjuge yapıya sahip poliasetilen .....	5
Şekil 2.4. Konjuge polimerler için katkılamanın şematik görünümü .....	6
Şekil 2.5. İletken, yarıiletken ve yalıtkanlarda valans ve iletim bantları.....	7
Şekil 2.6. Bant aralığını etkileyen faktörler .....	8
Şekil 2.7. İletken polimerler için bant modelleri .....	9
Şekil 2.8. Yükseltgenme sırasında politiyofenin polaron ve bipolaron yapıları.....	9
Şekil 2.9. Donör (D) -Akseptör (A) yaklaşımı .....	10
Şekil 2.10. Tiyofenin elektropolimerizasyon mekanizması.....	12
Şekil 2.11. Violojenin genel durumları; dikasyon, radikal katyon, nötral durum .....	14
Şekil 2.12. Yapısal modifikasyonla sentezlenen multikromik polimer örnekleri.....	16
Şekil 2.13. Esnek yüzey üzerinde üretilen OLED .....	17
Şekil 2.14. OLED'in yapısı.....	18
Şekil 2.15. OLED'in çalışma prensibi .....	18
Şekil 2.16. OLED uygulamaları.....	19
Şekil 2.17. Organik güneş pilinin çalışma prensibi .....	20
Şekil 2.18. Elektrokromik cihaz yapısı .....	20
Şekil 3.1. Dönüşümlü voltametrinin üçgen dalga biçimi.....	24
Şekil 3.2. Tersinir redoks işlemi için dönüşümlü voltamogram .....	25
Şekil 3.3. Üç elektrotlu elektrokimyasal hücre .....	26
Şekil 3.4. Dönüşümlü voltamogram örneği .....	27

<b>Şekil</b>	<b>Sayfa</b>
Şekil 3.5. Optik kontrast ve tepki zamanının belirlenmesi için kullanılan deney düzeneği.....	28
Şekil 3.6. CIE Lab renk alanları.....	29
Şekil 4.1. 1,4-Bis(dodesiloksi)benzen'in sentezi.....	31
Şekil 4.2. 1,4-Dibromo-2,5-bis(dodesiloksi)benzen'in sentezi .....	32
Şekil 4.3. Tribütil(tiyofen-2-il)stannan'ın sentezi .....	33
Şekil 4.4. 2,2'-(2,5-bis(dodesiloksi)-1,4-fenilen)ditiyofen'in sentezi .....	33
Şekil 4.5. Tribütil(tiyeno[3,2-b]tiyofen-2-il)stannan'ın sentezi .....	34
Şekil 4.6. 2,2'-(2,5-bis(dodesiloksi)-1,4-fenilen)ditiyeno[3,2-b]tiyofen'in sentezi .....	35
Şekil 4.7. M <sub>1</sub> ve M <sub>2</sub> monomerlerinin elektrokimyasal polimerizasyonu.....	35
Şekil 5.1. M <sub>1</sub> monomerinin 0,1 M LiClO <sub>4</sub> /NaClO <sub>4</sub> içeren DCM/ACN (5:95) çözeltisinde elde edilen dönüşümlü voltamogramı .....	37
Şekil 5.2. P <sub>1</sub> filminin 50, 100, 150, 200, 250, 300 mV/sn tarama hızlarında alınan dönüşümlü voltamogramları.....	38
Şekil 5.3. P <sub>1</sub> filminin tarama hızı-akım doğrusu.....	39
Şekil 5.4. P <sub>1</sub> filminin 0,1 M LiClO <sub>4</sub> /NaClO <sub>4</sub> destek elektrolit içeren ACN çözeltisinde 0,0 V ve 1,0 V arasındaki potansiyeller uygulanarak elde edilen UV-Vis-NIR spektrumu.....	40
Şekil 5.5. 0,1 M LiClO <sub>4</sub> /NaClO <sub>4</sub> destek elektrolit içeren ACN çözeltisinde P <sub>1</sub> filminin 490 nm, 650 nm ve 1320 nm'de elde edilen % Geçirgenlik-Zaman grafiği.....	41
Şekil 5.6. M <sub>2</sub> monomerinin 0,1 M LiClO <sub>4</sub> /NaClO <sub>4</sub> içeren DCM/ACN (5:95) çözeltisinde elde edilen dönüşümlü voltamogramı .....	43
Şekil 5.7. P <sub>2</sub> filminin 50, 100, 150, 200, 250, 300 mV/sn tarama hızlarında alınan dönüşümlü voltamogramları.....	43
Şekil 5.8. P <sub>2</sub> filminin tarama hızı-akım doğrusu.....	44
Şekil 5.9. P <sub>2</sub> filminin 0,1 M LiClO <sub>4</sub> /NaClO <sub>4</sub> destek elektrolit içeren ACN çözeltisinde 0,0 V ve 1,1 V arasındaki potansiyeller uygulanarak elde edilen UV-Vis-NIR spektrumu.....	45

<b>Şekil</b>	<b>Sayfa</b>
Şekil 5.10. 0,1 M LiClO <sub>4</sub> /NaClO <sub>4</sub> destek elektrolit içeren ACN çözeltisinde P <sub>2</sub> filminin 455 nm, 680 nm ve 1190 nm’de elde edilen % Geçirgenlik-Zaman grafiği .....	46
Şekil 5.11. P <sub>2</sub> /PEDOT elektrokromik cihazının renk değişimi.....	47
Şekil 5.12. -1,6 V ve +1,6 V potansiyel aralığında P <sub>2</sub> /PEDOT cihazının UV-Vis-NIR spektrumu .....	48
Şekil 5.13. 440 nm ve 610 nm dalga boylarında -1,6 V/ +1,6 V potansiyel aralığında P <sub>2</sub> /PEDOT cihazının optik kontrast değişimi.....	49
Şekil 5.14. P <sub>2</sub> /PEDOT cihazının redoks kararlılığı.....	49
Şekil 5.15. 440 nm ve 610 nm’de P <sub>2</sub> /PEDOT cihazının optik hafızası .....	50

## SİMGELER VE KISALTMALAR

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

### Simgeler

eV

Elektron volt

sn

Saniye

### Açıklamalar

### Kısaltmalar

$\sigma$

Moleküller arası sigma bağı

T

Kontrast

$\pi$

Moleküller arası pi bağı

$\lambda$

Dalga boyu

ACN

Asetonitril

Ag

Gümüş

CB

İletim bandı

<sup>13</sup>C-NMR

Karbon-13 Nükleer Manyetik Rezonans Spektrumu

CV

Dönüşümlü Voltamogram

DCM

Diklorometan

DMF

N,N'-Dimetilformamid

ECD

Elektrokromik cihaz

EDOT

3,4-Etilendioksitiyofen

$E_g$

Bant aralığı

<sup>1</sup>H-NMR

Proton Nükleer Manyetik Rezonans Spektrumu

HOMO

En yüksek dolu moleküler orbital

$I_{pik}$

Pik akımı

ITO

İndiyum kalay oksit

**Kısaltmalar****Açıklamalar****L, a, b**

Parlaklık, renk tonu, doygunluk

**LUMO**

En düşük boş moleküler orbital

**n-BuLi**

n-Butil lityum

**OLED**

Organik ışık saçan diyot

**PA**

Poliasetilen

**PEDOT**

Poli(3,4-etilendioksitiyofen)

**Pt**

Platin

**UV-Vis**

Ultraviyole-Görünür Bölge

**V**

Potansiyel

**VB**

Valans bandı

**WO<sub>3</sub>**

Tungsten trioksit

## 1. GİRİŞ

Sentetik metallere olarak da bilinen iletken polimerler üzerine yoğun çalışmalar Alan J. Heeger, Alan G. MacDiarmid ve Hideki Shirakawa'nın konjuge yapıya sahip poliasetilene iyot katkılayarak iletkenlenişinin arttığını ispatlamaları ile başlamıştır. Bundan sonra yapılan araştırmaların çoğunluğu iletken polimerlerin özelliklerinin iyileştirilmesi üzerine olmuştur.

İletken polimerlerin ilgi çekici olmasının sebebi inorganik malzemelerle karşılaştırıldığında daha üstün özelliklere sahip olmalarıdır. Yüksek optik kontrast, kararlılık, işlenebilirlik ve hızlı dönüşüm zamanı iletken polimerlerin en önemli özellikleridir.

Konjuge  $\pi$  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 ve elektrokromik cihazlar gibi birçok endüstriyel uygulama alanlarında kullanılmaktadırlar.

İletken polimerlerin önemli uygulama alanlarından biri elektrokromik cihazlardır. Bu cihazlarda uygulanan gerilime bağlı olarak tersinir bir renk değişimi gözlemlenir. Bu tersinir renk değişimi "elektrokromizm" olarak adlandırılır.

İletken polimerlerin i) kimyasal yapılarının modifikasyonu ile bant aralıklarının ayarlanabilmesi ii) çözünür olmaları iii) renk çeşitliliği sağlamaları iv) düşük maliyetli olmaları gibi birçok avantajlarından dolayı son yıllarda elektrokromik cihaz uygulamalarında inorganik bileşiklere göre daha avantajlı duruma gelmişlerdir.

### Araştırmanın Amacı

Bu tez çalışmasında, donör-akseptör teorisine dayanarak iki farklı monomerin sentezlenmesi, sentezlenen monomerlerin elektrokimyasal polimerizasyonlarının gerçekleştirilmesi ve bu polimerlerin elektrokimyasal ve spektroeletrokimyasal özelliklerinin incelenmesi hedeflenmiştir.

Donör-akseptör teorisi düşük bant aralığının konjuge polimerlerin iletkenliği için çok önemli bir faktör olduğunu belirtmektedir. Bu teoriye göre donör ve akseptör fonksiyonel gruplarının aynı molekül içinde bulunması iletken polimerin özelliklerini önemli ölçüde etkilemekte, bant aralıklarında kayma sağlamakta ve düşük bant aralığına sahip iletken polimer sentezi mümkün olmaktadır.

Donör gruplarına bağlı olarak sentezlenen polimerlerin bant aralıkları, optik kontrast değerleri, kararlılıkları ve tepki zamanlarındaki değişim incelenmiştir. Oldukça kararlı olan multikromik poli 2,2'-(2,5-bis(dodesiloksi)-1,4-fenilen)ditiyeno[3,2-b]tiyofen (P<sub>2</sub>), elektrokromik cihaz kurulumunda kullanılmış ve daha sonra cihazın karakterizasyonu yapılmıştır.

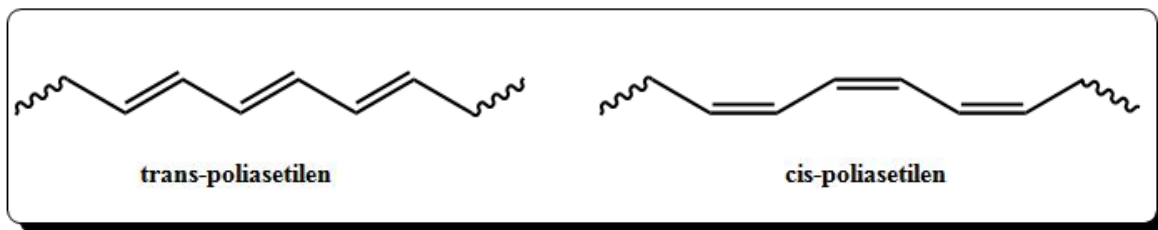
## 2. KURAMSAL BİLGİLER

### 2.1. İletken Polimerler

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 görünümlerinden dolayı kullanımları birçok alanda yaygınlaşmıştır.

Plastik malzemelerin elektriksel iletkenliğe sahip olabileceği ispatlanana kadar, tüm karbon tabanlı polimerler yalıtkan malzemeler olarak bilinmekteydi. İletken polimerlerin tarihi 1862 yılına dayanmaktadır. İlk iletken polimer Henry Letheby tarafından sentezlenmiştir. Letheby, 1862 yılında anilinin sülfürik asitte anodik yükseltgenmesi ile polianilin olarak bilinen, kısmen iletken organik malzemeyi sentezlemiştir.

1977 yılında, Shirakawa ve arkadaşları konjuge  $\pi$  sistemlere sahip organik polimerlerin en az metaller kadar iyi iletken olabileceği fikrini ortaya atmışlar. Bu çalışma grubu, Ziegler-Natta katalizörünü kullanarak basit organik polimer olan poliasetilenin (PA) yarı iletken özelliğe sahip hem bakır renkli cis, hem de gümüş renkli trans formlarını ince film şeklinde sentezlemişler (Bkz. Şekil 2.1). Trans izomer oda sıcaklığında termodinamik olarak karardır.

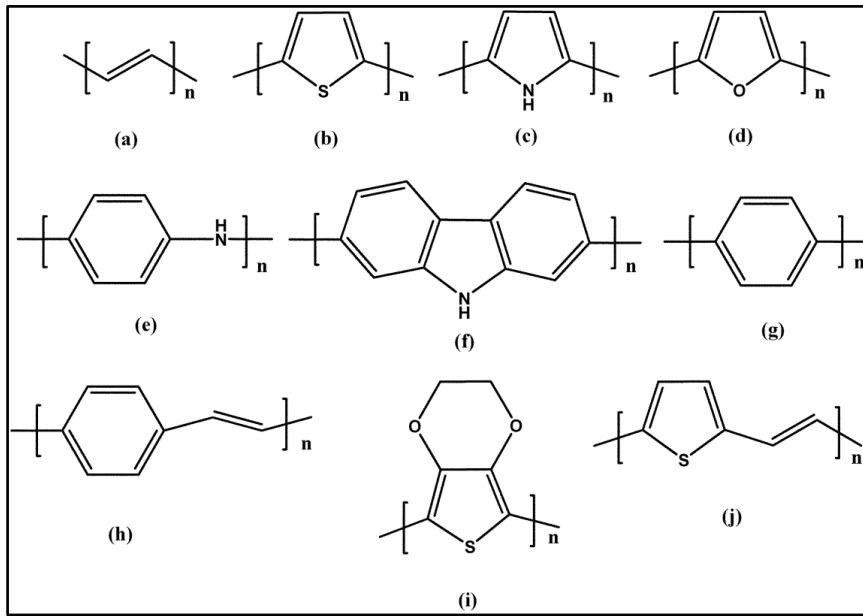


Şekil 2.1. Poliasetilenin trans ve cis izomerleri

Alan Heeger, Alan MacDiarmid ve Hideki Shirakawa sentezledikleri yarı iletken PA filmlerini halojen buharına tutarak yükselttiklerinde, filmin iletkenliğinde  $10^9$  kat artış gözlemlemişlerdir. Halojen katkılı olduğunda PA'nin iletkenliğinde gözlenen bu büyük artışın keşfi ile “plastik elektronik” devri başlatmıştır [1,2].

2000 yılında Hideki Shirakawa, Alan MacDiarmid ve Alan Heeger iletken polimerlerin keşfi ve geliştirilmesinden dolayı Nobel Kimya Ödülünü almışlardır. Böylece, iletken polimerler kimya, fizik, malzeme bilimi ve teknolojiye yeni çalışma alanlarının yolunu açmıştır. Katkılandıkları zaman metaller kadar iyi iletken olabilen konjuge polimerler “sentetik metaller” olarak adlandırılan yeni bir sınıf oluşturmuştur.

Son 30 yılda, pirol, tiyofen, anilin, karbazol gibi farklı heterohalkalı yapılar içeren çok sayıda konjuge polimer sentezlenmiştir (Bkz. Şekil 2.2) [3-8].



Şekil 2.2. Yaygın iletken polimerlerin kimyasal yapıları a) Poliasetilen b) Politiyofen c) Polipirol d) Polifuran e) Polianilin f) Polikarbazol g) Poli(p-fenilen) h) Poli(p-fenilenvinilen) i) Poli(3,4-etilendioksi-tiyofen) j) Poli(tiyenilenvinilen) [9]

Sentezlenen iletken polimerlerin çözünmeme problemlerinin olması endüstriyel alanlarda kullanılmaları için dezavantaj oluşturmaktadır. Bu nedenle son yıllarda yapılan çalışmalar özellikle çözünürlük probleminin aşılması yönünde olmuştur.

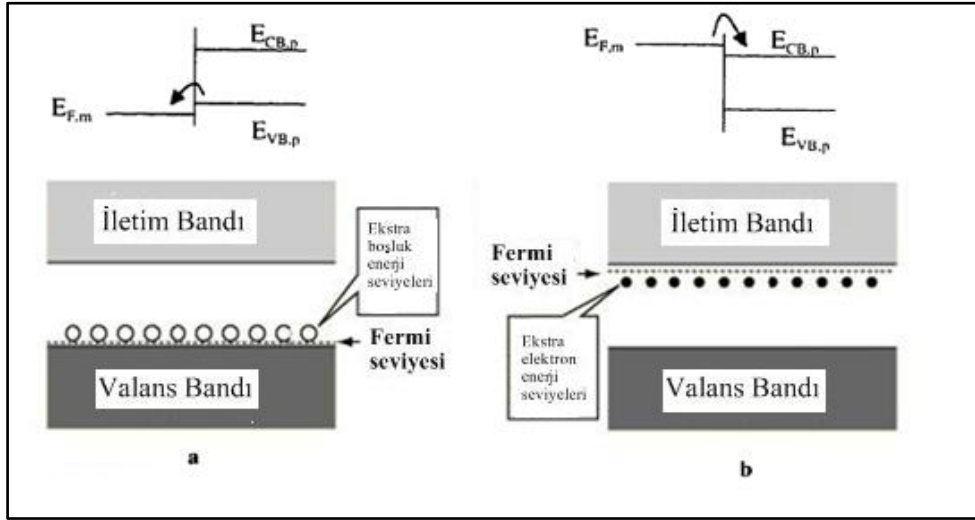
### 2.1.1. İletken polimerlerin elektrokimyasal katkılanması

Polimerlerin iletken olması için iki önemli şart vardır. Birinci şart polimerin ardışık olarak sıralanmış çift bağlara sahip olmasıdır. Bu tür yapılara konjuge yapılar da denmektedir. Karbon atomları arasındaki her bağ güçlü kimyasal bağ olan “sigma” ( $\sigma$ ) bağı ve her çift



konjuge polimerlerin sayından daha fazladır [10-12]. n-katkılamanın zor koşullarda gerçekleştirilmesi organik anyonların kararsızlığı ile ilgilidir; bu iyonlar oksijen ve suyla kolaylıkla oksitlenebilmektedir [13].

Elektrokimyasal katkılama uygun bir çözelti ortamında polimere uygun potansiyeller uygulamakla gerçekleştirilir. Şekil 2.4 konjuge polimerler için a) p-katkılama ve b) n- katkılama bant diyagramları şematik olarak göstermektedir [14].



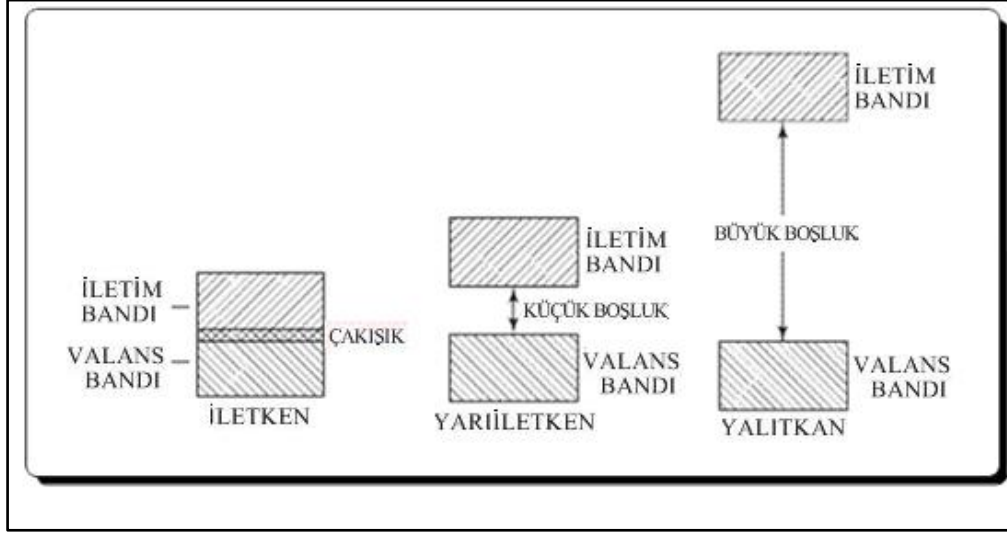
Şekil 2.4. Konjuge polimerler için katkılamanın şematik görünümü; a) p-katkılama b) n- katkılama

Yalıtkan veya yarı iletken özelliğe sahip konjuge polimerler katkılama işleminden sonra en az metaller kadar iyi iletken olabilmektedirler.

### 2.1.2. Bant teorisi

Elektriksel iletkenliğine göre maddeler üç gruba ayrılır; iletken, yarı iletken ve yalıtkan maddeler. Maddelerin elektriksel özellikleri elektronik bant yapıları ile yakından ilgilidir. Konjuge polimerler yarı iletken olarak kabul edilirler. Yarı iletkenlerin elektriksel davranışları bant teorisine dayanarak açıklanabilir. Temel olarak, konjuge polimerlerin en basit hallerinde iki farklı enerji bantları vardır; en yüksek dolu moleküler orbital (HOMO) (valans bandı (VB) olarak da bilinir); ve en düşük boş moleküler orbital (LUMO) (iletim bandı (CB) olarak da bilinir). Bu iki bant arası "enerji bant aralığı ( $E_g$ )" olarak adlandırılır. Yarıiletkenlerde yüksek sıcaklıklarda HOMO seviyesinden LUMO seviyesine serbest

elektronların geçişi için bu bant aralığı yeteri kadar küçüktür. Şekil 2.5’de görüldüğü gibi iletkenlerde bant aralığı yoktur, yalıtkanlarda ise valans ve iletim bantları arası büyüktür.

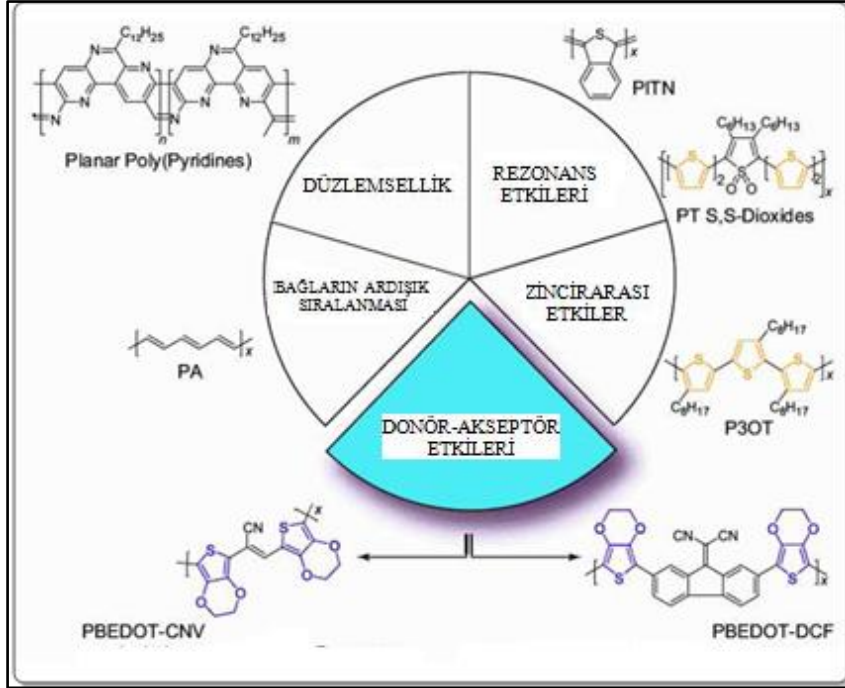


Şekil 2.5. İletken, yarı iletken ve yalıtkanlarda valans ve iletim bantları

### 2.1.3. Düşük bant aralıklı polimerler

Bant aralığı değeri konjuge polimerler için çok önemli bir faktördür. Bant aralığı değeri 2,0 eV’den düşük olan polimerler düşük bant aralıklı polimerler olarak sınıflandırılır. Şimdiye kadar sentezlenmiş konjuge polimerler farklı bant aralığı değerlerine sahip olmuştur. Düşük bant aralıklı polimerlerin çok çeşitli endüstriyel uygulama alanları vardır. Bu nedenle iletken polimerlerin bant aralığı değerine hangi faktörlerin etki ettiğini bilmek önemlidir.

Bant aralığı değerine etki eden faktörler aşağıdaki şekilde sınıflandırılabilir:



Şekil 2.6. Bant aralığını etkileyen faktörler

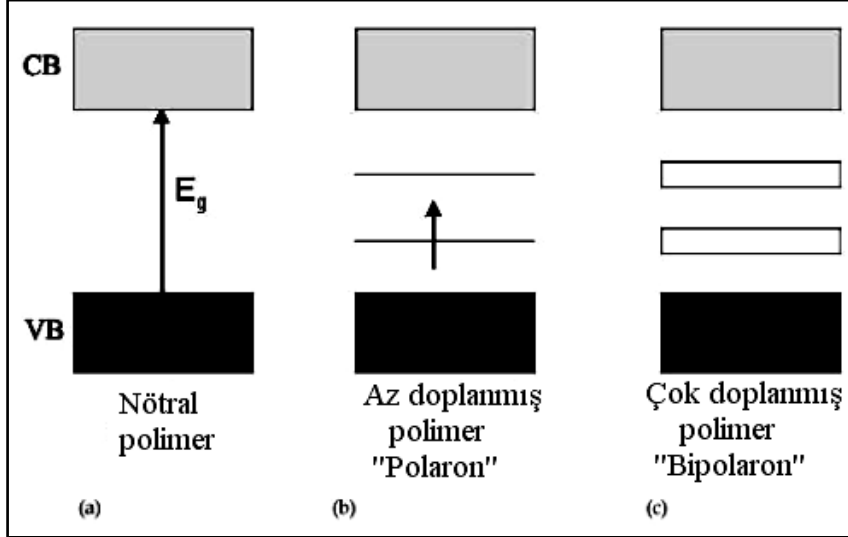
Şekil 2.6’da gösterildiği gibi, bant aralığını etkileyen faktörler düzlemsellik, polimer zincirinin rezonans enerjisi, konjuge yapı (çift bağların ardışık sıralanması), zincirler arası etkileşim ve donör-akseptör etkileşimidir [15]. Bu parametrelerin etkilerini göz önünde bulundurarak araştırmacılar çeşitli polimerler sentezlemişler ve bant aralığının ayarlanabilir olacağını kanıtlamışlardır [16].

Donör-akseptör teorisine göre donör ve akseptör grubun aynı molekül içinde bulunması valans ve iletim bantlarında kayma sağlamak ve polimerin bant aralığının azalmasına sebep olmaktadır.

#### 2.1.4. Polaron ve bipolaron yapılar

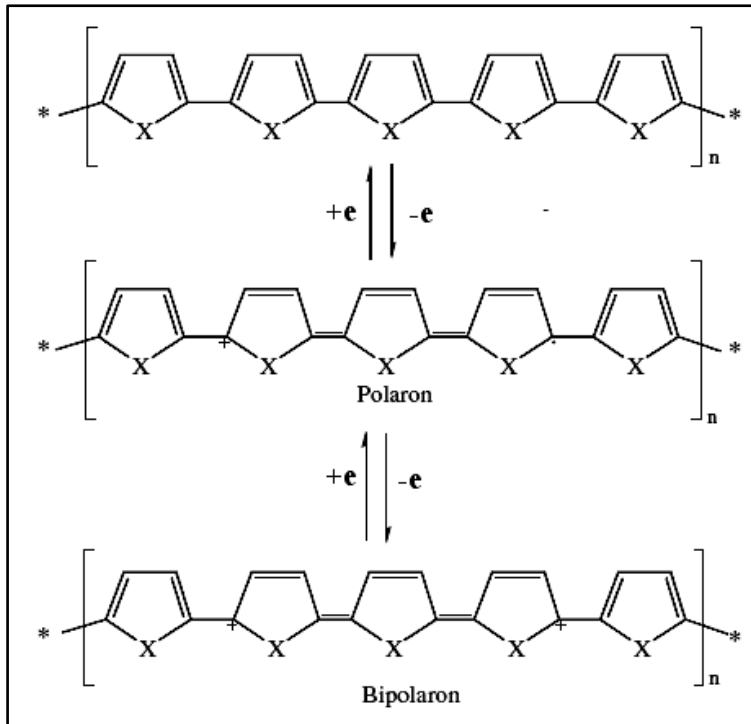
Polifenilen ve politiyofen gibi aromatik ünitelerin tekrarlandığı yüksek molekül ağırlıklı polimerlerin yükseltgenme reaksiyonu sırasında (p-katkılama) valans bandından bir elektron koparak yapıda kısmi delokalizasyona sebep olan bir radikal katyon (polaron) oluşmasına neden olur. İkinci elektron koparıldığı zaman dikatyon (bipolaron) yapısı oluşur. Polaronlar ilk yükseltgenme sırasında temel yük taşıyıcılarıdır. Yeni oluşan enerji

düzeyleri polimerin HOMO ve LUMO seviyeleri arasında yer alır. Bu nedenle onlar iki seviye arasında yasak bant aralığını azaltmaktadır (Bkz. Şekil 2.7) [17,18].



Şekil 2.7. İletken polimerler için bant modelleri; a) Nötral polimer b) Polaron c) Bipolaron

Politiyofenin yükseltgenmesi ile oluşan polaron ve bipolaron yapıları şekil 2.8'de gösterilmiştir [19].



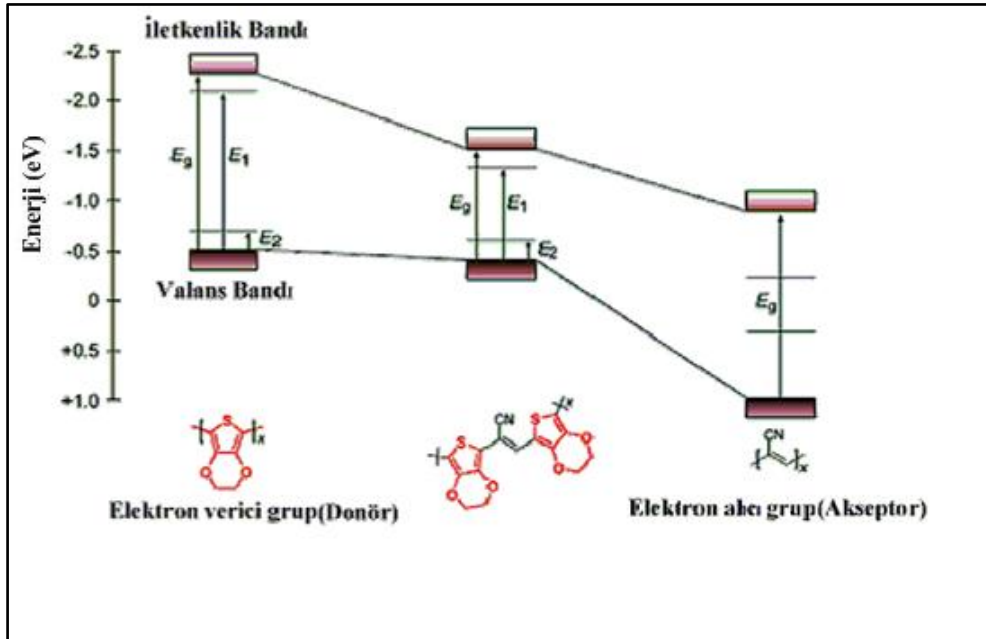
Şekil 2.8. Yükseltgenme sırasında politiyofenin polaron ve bipolaron yapıları

Konjuge polimerlerin elektriksel iletkenliği, polaron ve bipolaron yapılar da polimer zinciri boyunca gerçekteşen elektron hareketliliğinden kaynaklanmaktadır.

### 2.1.5. 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 teorisi donör ve akseptör gruplarının aynı konjuge polimer yapısında bulunmasına dayanmaktadır. Donör grubun HOMO enerji seviyesinin yüksek olması istenirken, akseptör grubun LUMO enerji seviyesinin düşük olması istenmektedir. Bu işlem sonucunda valans ve iletim bantlarında kayma sağlanmakta ve sentezlenen polimerler düşük bant aralığına sahip olmaktadır (Bkz. Şekil 2.9) [20,21].



Şekil 2.9. Donör (D) - Akseptör (A) yaklaşımı [22]

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.

## **2.2. İletken Polimerlerin Sentez Yöntemleri**

İletken polimerlerin sentezi için birçok yöntem vardır. Bunlardan en çok kullanılanları kimyasal ve elektrokimyasal polimerizasyon yöntemleridir [23]. Kullanılan diğer yöntemler fotokimyasal polimerizasyon, metatezi polimerizasyon, piroliz, plazma polimerizasyonu yöntemleridir.

### **2.2.1. 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 [24].

Ürünün saf halde elde edilememesi ve işlemin uzun sürmesi kimyasal yöntemin dezavantajlarını oluşturmaktadır. Yöntemin avantajları ise düşük maliyetle ve büyük miktarda polimerin sentezlenebilmesidir.

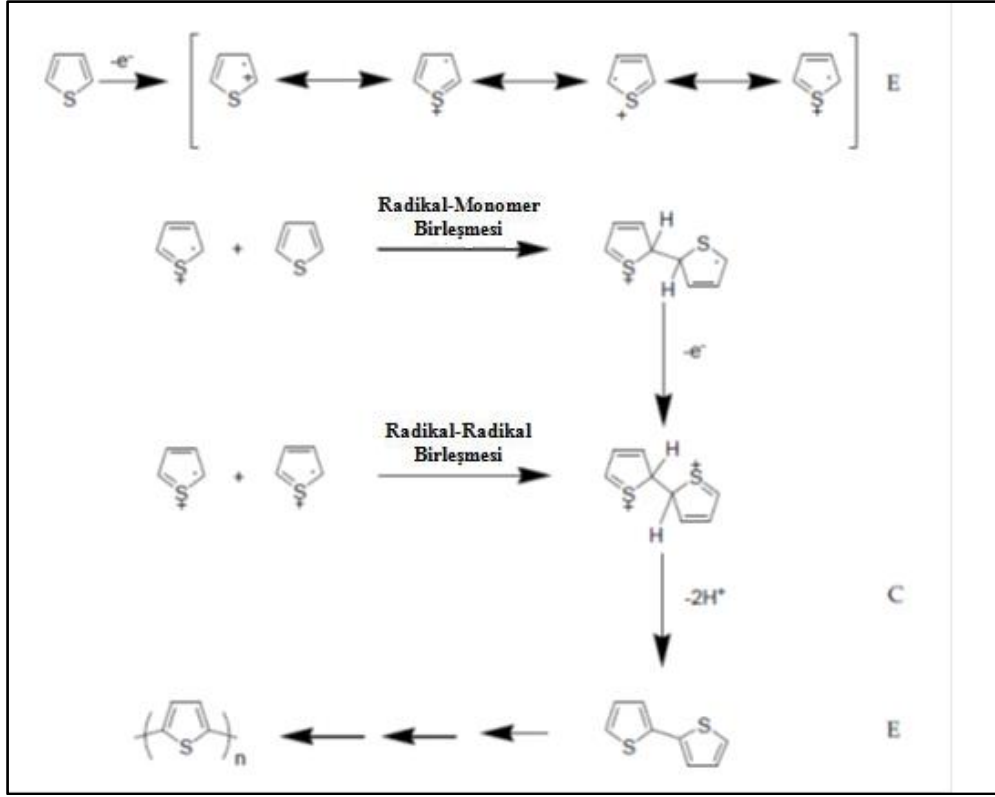
### **2.2.2. Elektrokimyasal polimerizasyon**

Elektrokimyasal polimerizasyonda monomer ve elektrolit içeren çözeltide, dönüşümlü voltametri (CV) tekniği ile uygun potansiyel aralığı uygulanarak ya da uygun bir sabit potansiyel uygulanarak çalışma elektrodu üzerinde (Pt, Au, ITO kaplı cam elektrot,...vs gibi) polimer filmi oluşturulmaktadır.

Elektrokimyasal polimerizasyon genellikle çalışma elektrotu, karşıt elektrot ve referans elektrottan oluşan üç elektrotlu sistem kullanarak gerçekleştirilmektedir. Yükseltgenme sonucunda monomerin oluşturduğu radikal katyonlar birbirleriyle birleşerek polimer zincirini oluşturmaktadır.

Elektrokimyasal polimerizasyon hızlı, basit bir yöntem olup, polimer filminin oluşması için düşük konsantrasyonlarda monomer yeterli olmaktadır. Bu yöntemle polimer filminin oluşumu ECE (elektrokimyasal-kimyasal-elektrokimyasal) mekanizması ile yürür [25].

Elektropolimerizasyonun ilk basamağı monomerin kararlı radikal katyona yükseltgenmesidir. Sonraki basamaklar ise birleşme reaksiyonlarını içerir.



Şekil 2.10. Tiyofenin elektropolimerizasyon mekanizması [26]

Elektrokimyasal polimerizasyonun en önemli özelliği oda sıcaklığında ve kısa sürede gerçekleşen bir yöntem olmasıdır. Kimyasal polimerizasyon için bazen yüksek sıcaklıklarda saatler süren reaksiyonlar söz konusu olmaktadır. Elektrokimyasal polimerizasyonun diğer üstün özelliği ise, polimer filminin kalınlığının kontrol edilebilmesidir [27].

Çözücünün tipi, destek elektrolit sistemi, monomerin konsantrasyonu ve kullanılan elektrotlar oluşan iletken polimerin özelliklerini etkilemektedir [28].

### 2.3. Kromizm

Kromizm dış etkiden kaynaklanan absorbans veya yansıma sonucunda malzeme renginin tersinir olarak değişmesidir. Kromizme sebep olan etkiler sıcaklığın değişmesi (termokromizm), çözücülerin etkisi (solvatokromizm), elektromanyetik radyasyon

(fotokromizm), pH değişmesi (halokromizm), mekanik (piezokromizm) ve elektrokimyasal (elektrokromizm) olabilir [29].

Elektrokromizm görüntü cihazları, dikiz aynaları, akıllı camlar, optik aktif filtreler dahil olmakla birlikte en çok ticari uygulaması olan kromizm çeşitidir.

### **2.3.1. Elektrokromizm**

Elektrokromizm uygulanan gerilime bağlı olarak malzeme renginin tersinir ve gözle görünür olarak değişmesidir. Uygulanan gerilim elektrokromik malzemenin yükseltgenmesine veya indirgenmesine sebep olmaktadır.

Elektrokromik malzemenin renk değişimi Şeffaf durum ile renkli durum arasında veya iki farklı renk arasında olabilir. İki den fazla renk değişimi gösteren malzemeler multikromik (çok renkli) olarak adlandırılır [30].

Elektrokromik malzemelerin en önemli özellikleri dönüşüm zamanları, farklı durumlar arasındaki kontrast değerleri, optik hafıza ve uzun süreli kararlılıktır. Elektrokimyasal malzeme için optik hafıza potansiyel uygulanmadığı durumda malzemenin rengini hatırlama yeteneği, uzun süre kararlılık ise çok sayıda geçiş döngülerinden sonra elektrokromik özelliklerini koruma yeteneğidir.

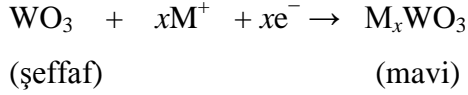
### **2.3.2. Elektrokromik malzeme çeşitleri**

Genel olarak üç çeşit elektrokromik malzeme vardır; geçiş metal oksitleri, küçük organik moleküller (violojenler) ve iletken polimerler [31]. 1968 yılında tungsten trioksitin elektrokimyasal indirgenme ile ilk renk değişkenliği gösteren malzeme olduğu bilinmektedir [32].

İnorganik malzemelerde elektrokromizm keşfedildikten sonra, bu konu çok sayıda bilim adamı tarafından araştırılmıştır. Geçiş metal oksitleri arasında en çok araştırılan Tungsten trioksit ( $WO_3$ ) sistemidir.

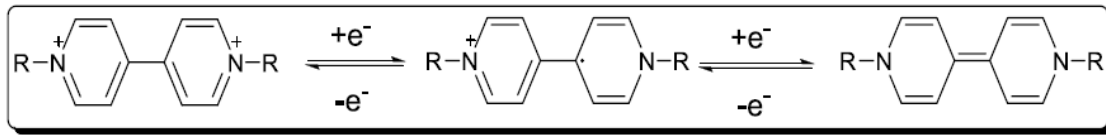
Yükseltgenmiş durumda  $WO_3$  yapısı şeffaf ince filmdir. Elektrokimyasal olarak indirgendiğinde ise film mavi renge dönüşmektedir.  $WO_3$  filmi elektrokimyasal yükseltgenme ile tersinir olarak şeffaf duruma dönüşebilmektedir.

Tungsten trioksitin elektrokimyasal işlemi için genel denklem aşağıdaki gibi yazılabilir:



Tungsten trioksitten başka çok sayıda geçiş metal oksitlerinin elektrokromik özellikleri incelenmiştir. V, Mo, Nb ve Ti oksitleri katodik renklenme, Ni, Co, İr oksitleri ise anodik renklenme davranışları için incelenmiştir [33].  $WO_3$ 'ün ticari uygulamaları olmasına rağmen, bu tür sistemlerin en büyük dezavantajları genel olarak tek renk üzerinden çalışabilmeleri, kısa ömürlü olmaları, yavaş dönüşüm zamanına ve kötü optik hafızaya sahip olmalarıdır.

Küçük organik moleküller (vioojenler) elektrokromik malzemelerin diğer çeşididir. 1,1'-Disubstitüye-4,4'-bipiridinyum tuzlarının dikatyonları vioojen olarak bilinmektedir. Bu küçük moleküllerin üç redoks durumu vardır ve bu durumlar arasında en kararlı yapı olan dikatyon renksizdir. Vioojen dikatyonlarının indirgenmesi renkli radikal katyonları oluşturmaktadır [34].



Şekil 2.11. Vioojenin genel durumları; dikatyon, radikal katyon, nötral durum

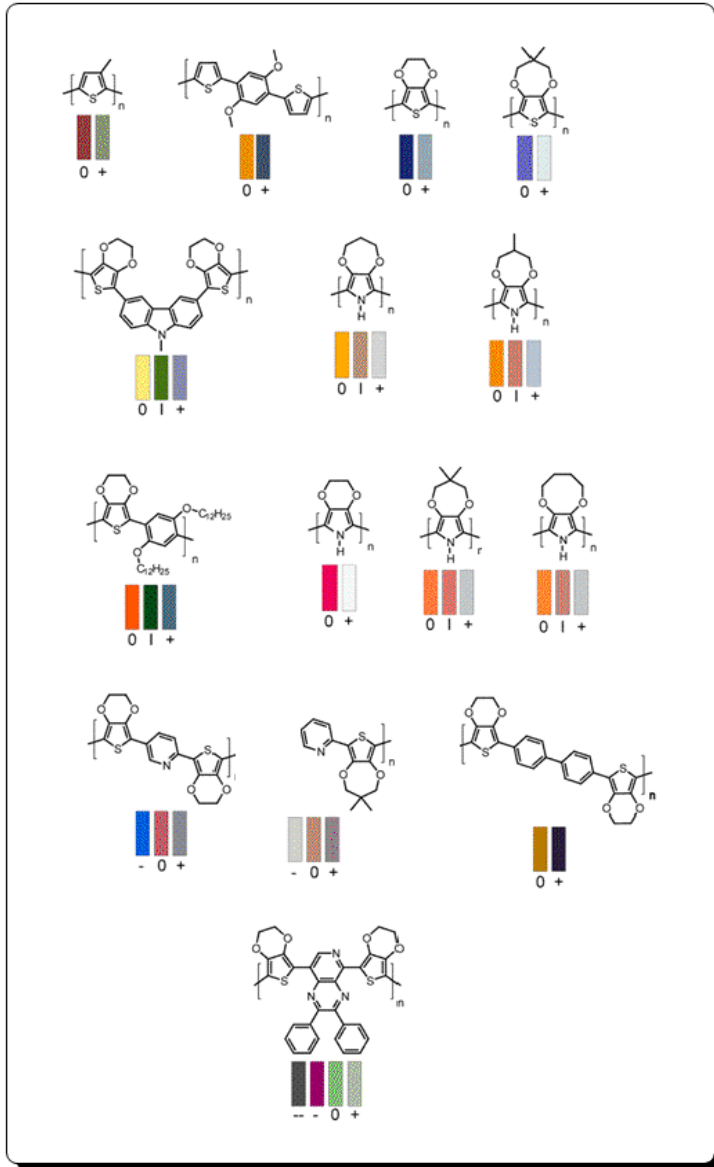
Elektrokromik malzemelerin diğer çeşidi konjuge polimerlerdir. Son 20 yılda konjuge polimerlerin elektrokromik özellikleri incelenmiştir. İletken polimerlerin ilginç elektriksel ve optik özellikleri UV-Vis bölgesinde  $\pi-\pi^*$  geçişlerine bağlı olan delokalize elektronik yapının varlığı nedeniyle ortaya çıkmaktadır.

Konjuge polimerler nötral halde yalıtkan veya yarı iletken, katkılanmış halde ise iletken olmaktadır. Katkılama işleminin konjuge polimerlerin optik ve mekanik özelliklerini değiştirmesinden dolayı, bu durum elektrokromizm alanında önemlidir. İletken polimerleri diğer elektrokromik malzeme çeşitleri (inorganik malzemeler ve violojenler) ile kıyasladığımız zaman iletken polimerlerin daha çok avantajlı olduğunu görmekteyiz. İletken polimerler düşük işlem maliyeti, üstün mekanik özellikler, iyi UV kararlılık, yüksek renklenme verimliliği, hızlı dönüşüm zamanları, polimer yapısının modifikasyonu ile düşük bant aralığı gibi üstün özellikler sergilemektedirler. Bu üstün özelliklere sahip olmaları nedeniyle elektrokromik iletken polimerler görüntü cihazlarında, akıllı camlarda, optik filtrelerde aktif katman olarak kullanılmaktadır.

Katkılama işlemi ile iletkenlik özelliği kazanan politiyofen (PTh), polipirol (PPy) ve polianilin (PANI) elektrokromik iletken polimerler arasında en çok çalışılan malzemelerdir [35]. Politiyofen yükseltgenmiş durumda mavi renk, indirgenmiş durumda ise kırmızı renktir [36].

Konjuge polimerlerin en önemli avantajları yapısal modifikasyonları ile elektrokimyasal özelliklerinin geliştirilebilmesidir (Bkz. Şekil 2.12) [37]. Bu avantajı kullanarak monomerler için düşük yükseltgenme potansiyeli, sentezlenen polimerler için hızlı dönüşüm zamanları ve düşük bant aralığı oluşturmak mümkün olmaktadır.

Monomer yapısının değiştirilmesi ile gelişmiş elektrokimyasal özellikler elde etmek için birçok yöntem vardır. Bunlardan en önemlisi daha önce belirtildiği gibi donör-akseptör teoridir. Literatürde bu teorinin yardımıyla sentezlenen ve gelişmiş elektrokimyasal özelliklere sahip çok sayıda örnekler vardır [38-45].



Şekil 2.12. Yapısal modifikasyonla sentezlenen multikromik polimer örnekleri 0 = nötral; I= aralık; + = yükseltgenmiş; - = indirgenmiş [37]

#### 2.4. İletken Polimerlerin Uygulama Alanları

İletken polimerlerin düşük maliyet, esneklik, kimyasal ve termal kararlılık, hızlı tepki zamanları, yüksek optik kontrast ve renk çeşitliliği sağlayabilmeleri gibi üstün özellikleri vardır [46].

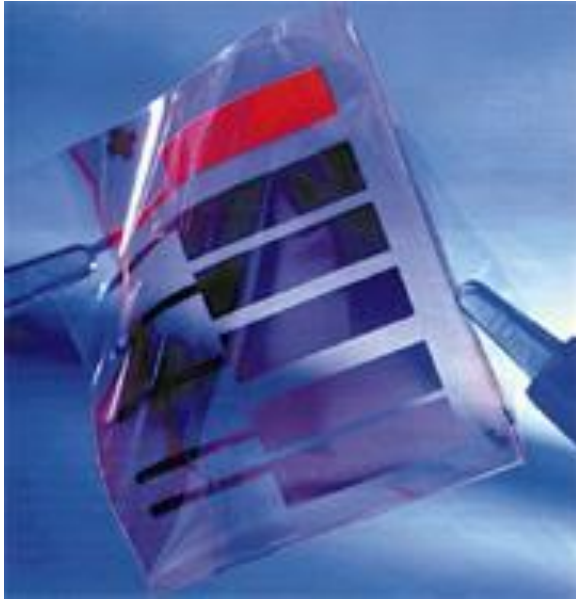
İletken polimerler çok ucuz malzemelerden kimyasal veya elektrokimyasal polimerizasyon teknikleri kullanılarak sentezlenebilmektedir. En az metaller kadar iyi iletken olabilen iletken polimerlerin iletkenlikleri yükseltgenme veya indirgenme reaksiyonlarıyla

değiştirilebilir. Bu önemli özelliklere sahip olmaları nedeniyle iletken polimerler çeşitli uygulama alanlarında aktif katman olarak kullanılmaktadır Işık yayan organik diyotlar (OLED) [47-50], sensörler [51-53], organik alan etkili transistörler (OFET) [54-56], organik güneş pilleri (OSC) [57-60], elektrokromik cihazlar (ECD) [61-66] iletken polimerlerin en önemli uygulama alanlarıdır.

### Işık Yayan Organik Diyotlar (OLED)

OLED'ler elektrik akımı uygulandığı zaman ışık yayan cihazlardır. Yayıdığı ışığın rengi kullanılan organik malzemeye bağlıdır. İlk kez 1965 yılında araştırmacılar aromatik bileşen olan antraseni iki elektrot arasına koydukları zaman mavi ışık yaydığını gözlemlemişler. Ancak o zamanlar bu durum kimyacılar tarafından tam olarak açıklanamamıştır. 22 yıl aradan sonra, 1987 yılında ilk OLED'in temeli Kodak laboratuvarlarında oluşturulmuştur.

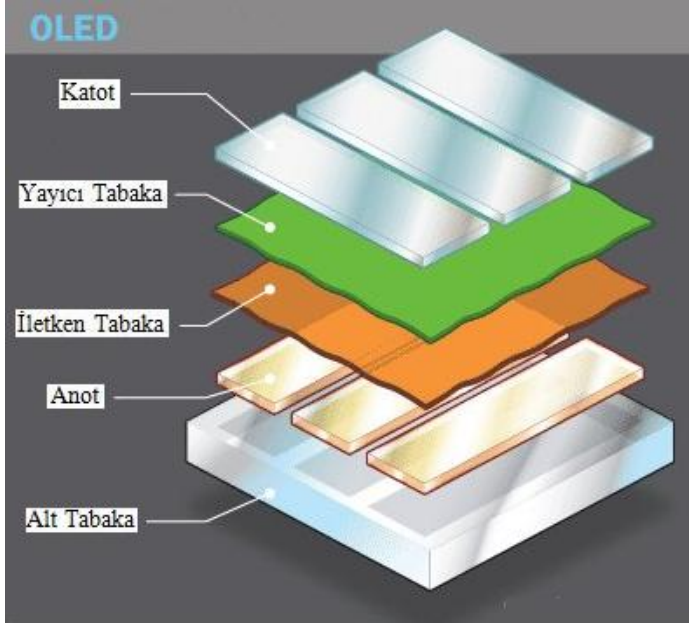
OLED'ler genelde cam üzerinde üretilirler, ancak plastik ve kıvrılabilir malzeme üzerinde de üretilebilmektedirler (Bkz. Şekil 2.13).



Şekil 2.13. Esnek yüzey üzerinde üretilen OLED [67]

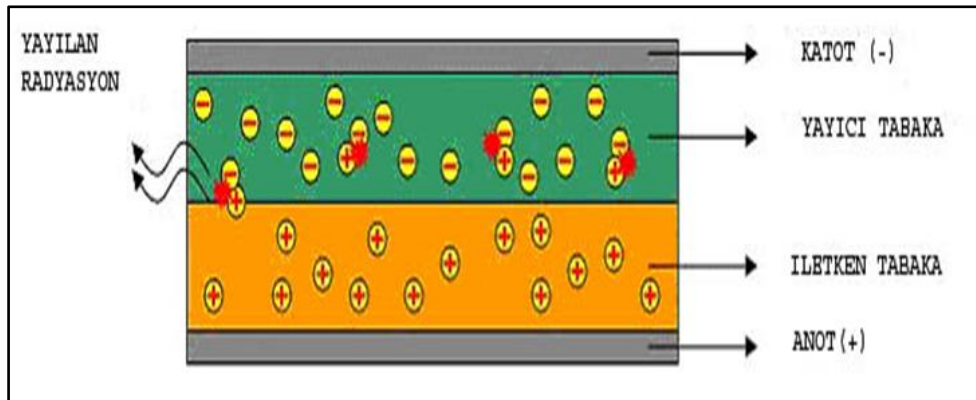
OLED yapısal olarak alt tabaka (cam veya plastik), ITO anodu, iletken tabaka, yayıcı tabaka ve katottan (Al, Ca) oluşmaktadır (Şekil 2.14). İletken ve yayıcı tabakaların her biri

küçük organik molekül veya polimerden oluşmuştur. Bu malzemeleri diğer organik malzemelerden ayıran en önemli özellik bunların elektriksel iletkenliğe sahip olmasıdır.



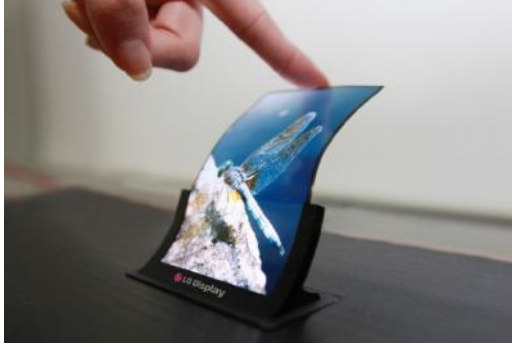
Şekil 2.14. OLED'in yapısı

OLED'e gerilim uygulandığında elektronlar katottan anoda doğru hareket etmektedir. Katot yayıcı tabakaya elektron verir, anot ise iletken tabakadan elektron çeker ve yerinde artı yüklü boşluklar (hol) bırakır. Kısa bir zaman sonra yayıcı tabaka elektronlarla, iletken tabaka ise artı yüklü boşluklarla zenginleşecektir. Zıt yüklerin eğilimi nedeniyle bunlar birbirine doğru hareket etmeye başlayacaktır. İletken polimerlerde boşlukların mobilitesi elektronların mobilitesinden büyük olduğu için zıt yüklerin birleşmesi yayıcı tabakada görülmektedir. Bu elektron-hol birleşmesi sonucu OLED ışık yayar (Bkz. Şekil 2.15).



Şekil 2.15. OLED'in çalışma prensibi

OLED'ler bize esnek gelecek vaat etmektedir. Bunların sayesinde esnek televizyon ekranları, cep telefonu ekranları ve elektronik gazeteler üretilebilecektir.

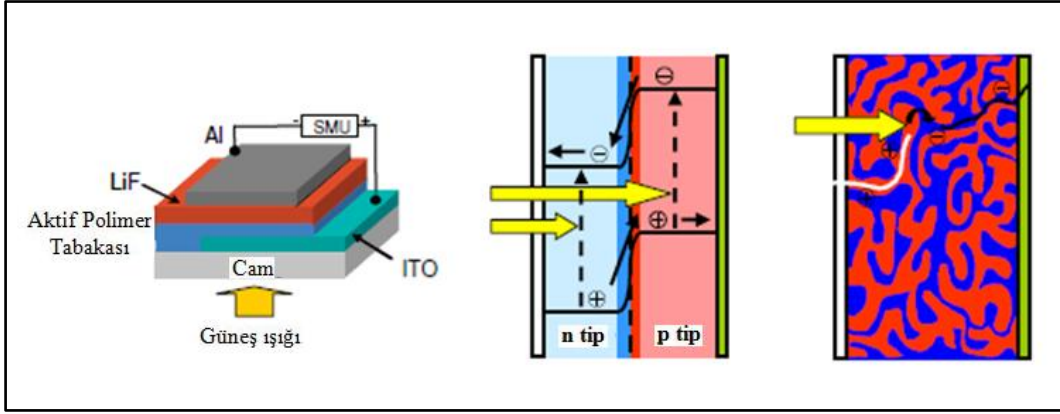


Şekil 2.16. OLED uygulamaları [68]

### Organik Güneş Pilleri (OSC)

Yüzeylerine gelen güneş enerjisini doğrudan elektrik enerjisine dönüştüren sistemlere “fotovoltaik piller” veya “güneş pilleri” denmektedir. Organik güneş pillerinde güneşten gelen ışığı absorbe eden ve elektrik enerjisine çeviren tabaka iletken polimer veya küçük organik molekülden oluşmaktadır. Geniş yüzeylere kaplanabilmesi, düşük maliyetli olması ve kolay üretilebilir olması inorganik güneş pillerine göre organik güneş pillerinin en önemli avantajlarıdır.

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.

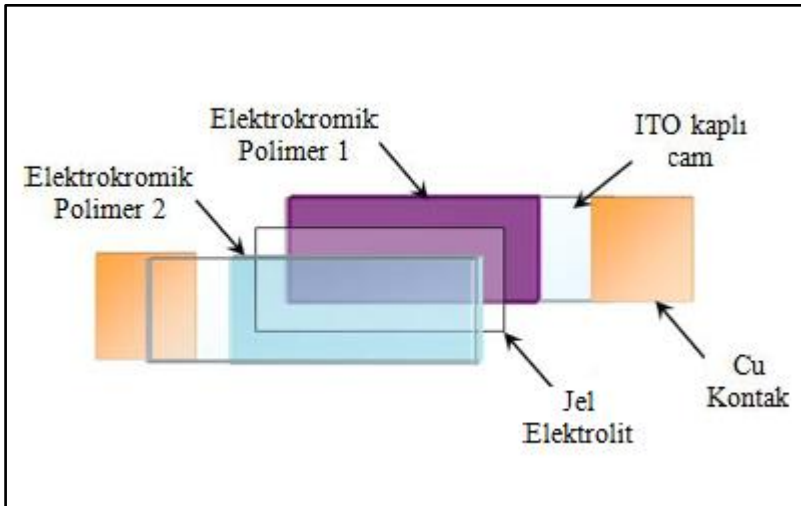


Şekil 2.17. Organik güneş pilinin çalışma prensibi

### Elektrokromik Cihaz (ECD)

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.

Şekil 2.18’de elektrokromik cihaz şekli gösterilmiştir.



Şekil 2.18. Elektrokromik cihaz yapısı [69]

Elektrokromik cihazların hızlı tepki zamanı, kararlılık, yüksek optik kontrast ve optik hafıza gibi özelliklerinden dolayı bu cihazlar ticari uygulamalarda önemli hale gelmiştir.

### Organik Alan Etkili Transistörler (OFET)

Transistörler gerilim kontrollü devre elemanlarıdır. Alan etkili transistörler yarı iletken malzeme içinde kanalın şeklini ve dolayısıyla iletkenliğini elektrik alanına dayanarak kontrol etmektedir.

Son yıllarda organik yarı iletkenlerden hazırlanan alan etkili transistörler üzerine çalışmalar yoğunlaşmaya başlamıştır. OFET'lerde aktif katman olarak iletken polimerlerin kullanılması entegrasyon aşamasının kolaylaşmasında ve üretim maliyetinin düşürülmesinde büyük rol oynamaktadır.

### Biyosensörler

Biyosensörler, biyoloji komponent ile fizikokimyasal algılayıcıdan oluşmuş, analitin tespiti için kullanılan analitik cihazlardır [70,71]. Bu cihazlar, analitin miktarına bağlı olarak sayısal elektrik sinyalleri üretmektedir.

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

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

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



### 3. MATERYAL VE YÖNTEM

#### 3.1. Materyal

##### 3.1.1. Deneyleerde kullanılan kimyasal maddeler

Hidrokinon (Aldrich), Brom ( $\text{Br}_2$ ) (Merck), metanol (MeOH) (Aldrich), etanol (EtOH) (Aldrich), 2,5-dibromohidrokinon (Aldrich), hekzan ( $\text{C}_6\text{H}_{14}$ ) (Aldrich), kloroform ( $\text{CHCl}_3$ ) (Aldrich), diklorometan (DCM) (Aldrich), etilasetat (EtOAc) (Aldrich), amonyum klorür ( $\text{NH}_4\text{Cl}$ ) (Aldrich), magnezyum sülfat ( $\text{MgSO}_4$ ) (Tekkim), n-butil lityum (n-BuLi, 2.5M) (Acros Organics), tributiltin klorür ( $\text{Sn}(\text{Bu})_3\text{Cl}$ , 96%) (Aldrich),  $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$  (Aldrich), indiyumtinoksit elektrot (ITO) (Delta Technologies), platin tel elektrot (Pt) (Aldrich), gümüş tel elektrot (Ag) (Aldrich), sodyum perklorat ( $\text{NaClO}_4$ ) (Aldrich), lityum perklorat ( $\text{LiClO}_4$ ) (Aldrich), sodyum klorür ( $\text{NaCl}$ ) (Aldrich), benzofenon (Merck), tiyofen (Aldrich), tiyenotiyofen (Aldrich), asetik asit (Aldrich), N-bromosüksinimid (Aldrich), potasyum karbonat (Aldrich), dodesilbromid (Aldrich), dimetil formamid (Aldrich), sodyum (Na) (Aldrich), aseton (pure) (Aldrich). Yukarıda adları verilen tüm kimyasallar ticari kaynaklardan satın alınmış ve temin edildikleri şekilde doğrudan kullanılmıştır. Tetrahidrofur (THF) (Fisher) benzofenon (Merck) ve sodyumla kurutuluktan sonra kullanılmıştır.

##### 3.1.2. Deneyleerde kullanılan cihazlar

Elektrokimyasal çalışmalar üç elektrotlu sistemde Gamry Reference 600 Potentiostat/Galvanostat ve Solartron 1285 potansiyostatı kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Bu sistemde ITO kaplı cam çalışma elektrodu olarak, platin (Pt) tel karşıt elektrot olarak ve gümüş (Ag) tel ise referans elektrot olarak kullanılmıştır.

$^1\text{H}$  ve  $^{13}\text{C}$  NMR spektrumları  $\text{CDCl}_3$ 'te Bruker Spectrospin Avance DPX-400 Spektrometresinde alınmıştır.

Varian Cary 5000 UV-Vis-NIR spektrofotometresi kullanarak polimerlerin spektroeletrokimyasal çalışmaları yapılmıştır.

Yüksek çözünürlüklü molekül kütle tayinleri Bruker Kütle Spektrometresinde iyonizasyon kaynaktan elektron etkisiyle gerçekleştirilmiştir.

Kolorimetrik analizler Conica Minolta CS-100 spektrofotometre kullanılarak yapılmıştır.

### 3.2. Yöntem

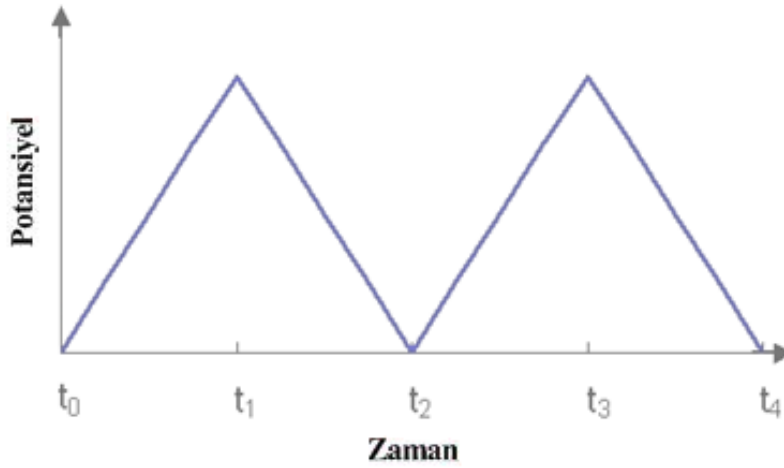
#### 3.2.1. Deneylerde kullanılan yöntemler

##### Dönüşümlü Voltametri (CV)

Dönüşümlü voltametri (CV), monomerlerin elektroaktivitesinin analizi ve polimerlerin yükseltgenme-indirgenme pik potansiyellerinin elde edilmesi için kullanılan potansiyodinamik ölçüm yöntemidir.

Bu yöntemde elektrota uygulanan potansiyel doğrusal şekilde artırılır ve uygulanan potansiyele karşı devreden geçen akım kaydedilir. Elde edilen potansiyel-akım eğrisi voltamogram olarak adlandırılır.

CV tekniği, üçgen dalga biçimi kullanarak sabit bir çalışma elektrodunun potansiyelini doğrusal olarak tarar ve aynı tarama hızıyla başlangıç noktasına kadar tarama yapılır. Döngü bir-kaç saniye içinde tamamlanır.

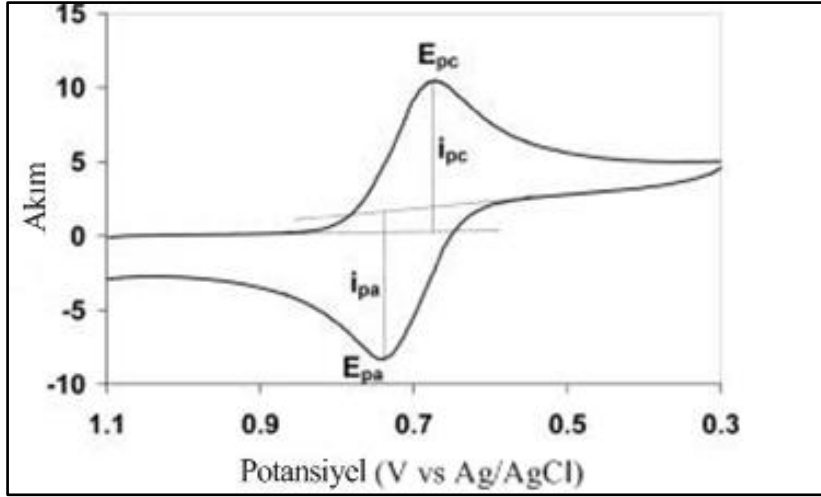


Şekil 3.1. Dönüşümlü voltametrinin üçgen dalga biçimi

Potansiyel, çalışma ve referans elektrotları arasına uygulanır, akım çalışma ve karşıt elektrotları arasında potansiyostat ile ölçülür.

Genellikle yükseltgenme piki indirgenme pikine benzer şekle sahip olur. Sonuç olarak, monomerin oksidasyon piki, polimerin redoks potansiyelleri, tepkimenin tersinirliği ile ilgili bilgiler elde edilir.

Tekli potansiyel döngüsü sırasında tersinir redoks çiftin beklenen dönüşümlü voltamogramı şekil 3.2’de verilmiştir.



Şekil 3.2. Tersinir redoks işlemi için dönüşümlü voltamogram

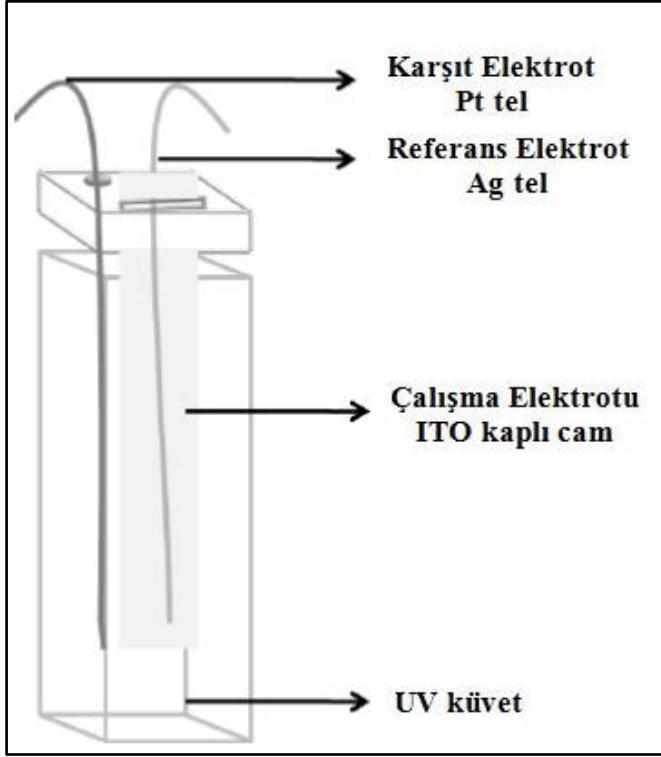
Dönüşümlü voltamogramda karakteristik pikler difüzyon tabakasının elektrot yüzeyine yakın olması nedeniyle oluşur. Oluşan akım piki, zamanla konsantrasyonun sürekli değişmesini yansıtır. Bu nedenle, akımda artış difüzyon kontrolünün ulaşılmasına karşılık gelir.

Pik yüksekliği, Randles-Sevcik denkleminde gösterildiği gibi konsantrasyonla orantılıdır:

$$I_{\text{pik}} = (2,69 \cdot 10^5) n^{3/2} A C D^{1/2} v^{1/2}$$

Bu denklemde,  $n$  redoks reaksiyonu sırasında transfer edilen elektron sayısı (mol),  $A$  elektrotun alanı ( $\text{cm}^2$ ),  $C$  konsantrasyon ( $\text{mol}/\text{cm}^3$ ),  $D$  difüzyon katsayısı ( $\text{cm}^2/\text{sn}$ ),  $v$  tarama hızıdır ( $\text{V}/\text{sn}$ ).

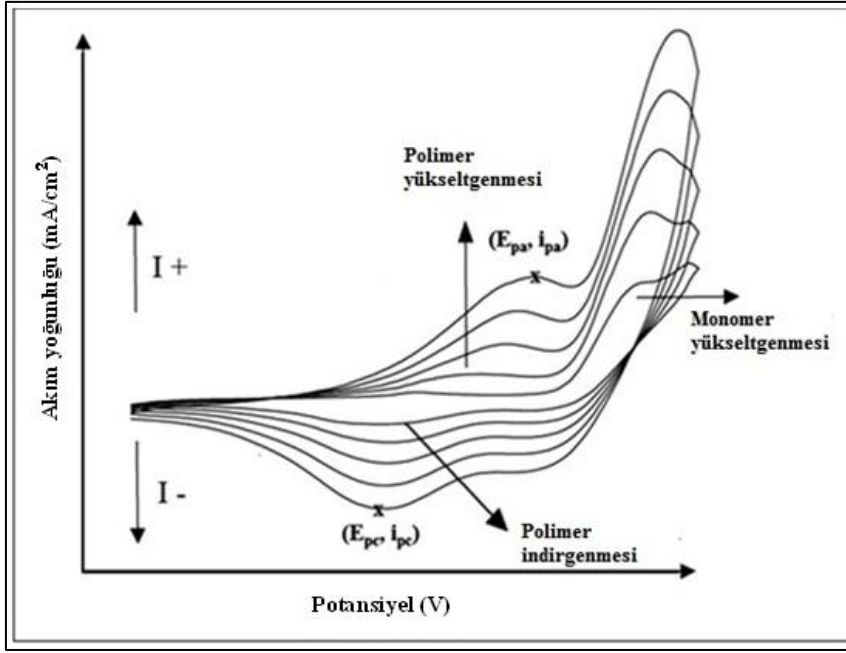
Dönüştürme voltametri tekniği genellikle çalışma elektrotu ITO kaplı cam, karşıt elektrotu Pt tel, referans elektrotu Ag telden oluşan üç elektrotlu elektrokimyasal hücrede gerçekleştirilir (Bkz. Şekil 3.3).



Şekil 3.3. Üç elektrotlu elektrokimyasal hücre

Bu teknikte yükseltgenme veya indirgenme sırasında akım oluşmaktadır. Yükseltgenme zamanı oluşan akıma anodik akım, indirgenme zamanı oluşan akıma ise katodik akım denmektedir.

Potansiyel taraması sırasında çözelti içindeki monomer önce radikal katyonlara yükseltgenir. Sonra bu radikal katyonlar kimyasal birleşme yoluyla sırasıyla dimer ve oligomerler oluşturur. Zincir uzandıkça polimer, elektrolit çözeltisinde çözünmez duruma gelir ve elektrot yüzeyine kaplanır.



Şekil 3.4. Dönüşümlü voltamogram örneği

### Spektroelektrokimya

Spektroelektrokimya, elektrokimyasal ve spektroskopik tekniklerin birleşmesi olup, elektroaktif türlerin veya redoks reaksiyonu ürünlerin elektrot yüzeylerinde analizi için kullanılmaktadır.

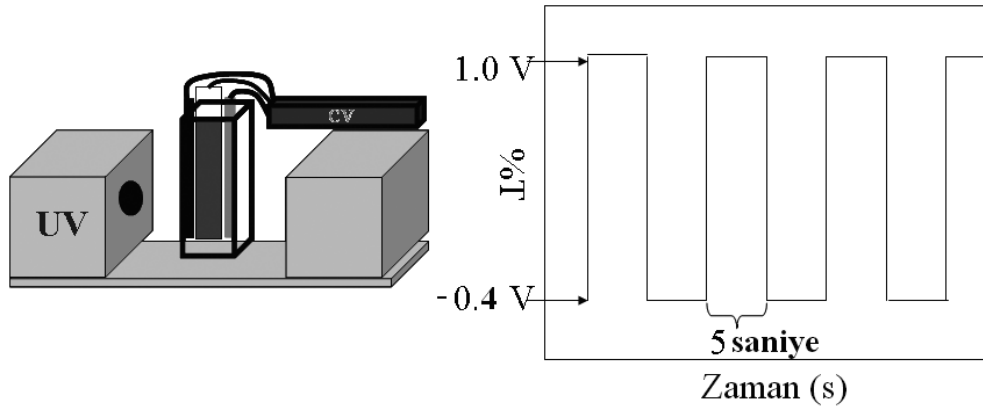
Konjuge polimerlerin redoks geçişleri sırasında, elektronik geçişlerde oluşan değişiklikler absorbandsda değişikliklere sebep olmaktadır. Absorbansda oluşan bu değişiklikler konjuge polimerleri birçok uygulama alanlarında, örneğin; akıllı camlar, dikiz aynaları uygulamalarında önemli hale getirmektedir.

İletken polimerlerde elektronik geçişleri izlemek için UV-Vis-NIR spektroskopisi kullanılır. Spektroelektrokimyasal deneyler sırasında çalışma elektrotu olarak polimer filmi kaplanmış ITO, karşıt elektrot olarak Pt tel, referans elektrot olarak Ag tel kullanılır.

Spektroelektrokimyasal deneyler konjuge polimerlerin bant aralığı ( $E_g$ ),  $\lambda_{max}$  ve aralık bantlar olan polaron ve bipolaron bantları gibi bazı önemli özelliklerini ortaya çıkarmaktadır.

### Optik Kontrast ve Tepki Zamanı

Hızlı dönüşüm ve çarpıcı renk değişikliği göstermek elektrokromik bir polimer için önemli özelliklerdir. Optik kontrast veya optik zıtlık, belirlenen dalga boyunda polimerin renk değiştiren iki redoks durumu arasındaki geçirgenlik farkıdır.  $\% \Delta T$  olarak ifade edilmektedir. Polimerin sergilediği renkler arasındaki dönüşüm süresine ise tepki zamanı denir.



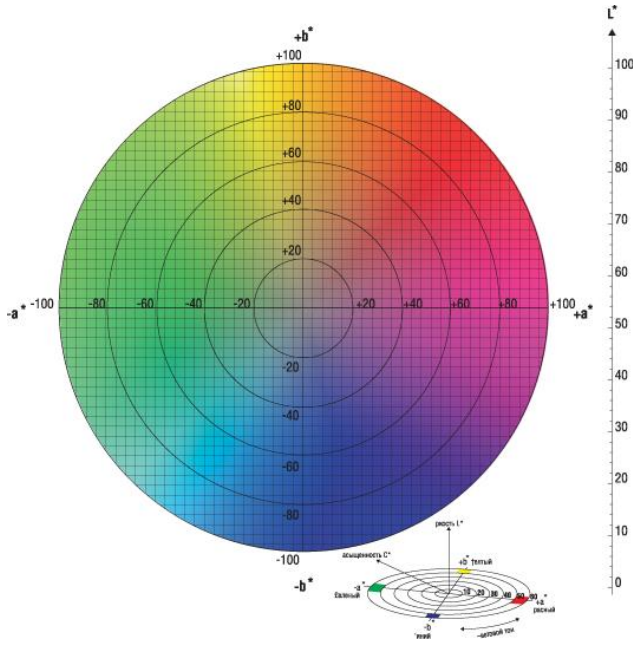
Şekil 3.5. Optik kontrast ve tepki zamanının belirlenmesi için kullanılan deney düzeneği

Bu çalışmalar, zamana bağlı olarak optik kontrast değişikliklerini izlemek aynı zamanda nötral ve yükseltgenmiş durumlar arasında polimerin tepki zamanlarını belirlemek için gerçekleştirilir.

### Kolorimetri

Kolorimetri analizi elektrokromik polimerlerin rengini tam olarak tanımlamak için gerçekleştirilir. Kolorimetri, spektroelettrokimyasal çalışmalara göre rengi daha iyi tanımlar.

1931 yılında Commission Internationale de l'Eclairage (CIE) tarafından renkleri sayısal olarak tanımlayan ve yaygın kullanılan bir ölçek ortaya konmuştur. CIE renk alanları Şekil 3.6'da gösterilmiştir (Bkz. Şekil 3.6).



Şekil 3.6. CIE Lab renk alanları

Bu teknik, rengi tanımlamak için parlaklık ( $L$ ), renk tonu ( $a$ ) ve doygunluğa ( $b$ ) karşılık gelen  $Y$ ,  $x$ ,  $y$  değerlerini kaydediyor. Parlaklık rengin ışıklılığını, renk tonu dalga boyunun maksimum olduğu yeri, doygunluk ise rengin yoğunluğunu ifade eder.  $Y$ ,  $x$ ,  $y$  değerleri bilgisayar programında  $L$ ,  $a$ ,  $b$  değerlerine çevrilerek verilebilir.



## 4. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

### 4.1. Monomerlerin Sentezi

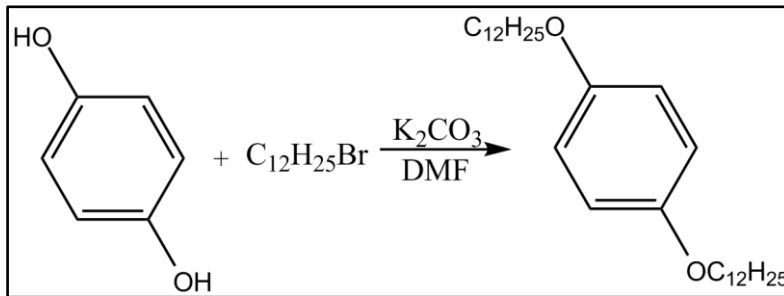
#### 4.1.1. 1,4-Bis(dodesiloksi)benzen sentezi:

1,4-Bis(dodesiloksi)benzen literatüre [72] uygun olarak sentezlenmiştir.

Argon atmosferinde üç ağızlı balonda hidrokinonun (4 g, 36,33 mmol) kuru DMF’te (50 ml) çözeltisine  $K_2CO_3$  (20,82 g, 83,56 mmol) eklenmiştir. Çözelti  $100^\circ C$ ’de 1 saat karıştırıldıktan sonra karışıma 1-bromododekan (15,06 g, 109 mmol) eklenmiş ve karışım,  $100^\circ C$ ’de 42 saat karıştırılmıştır. Daha sonra, oda sıcaklığına soğutulmuş ve 150 ml saf su içerisine dökülmüştür. Karışım DCM’le ekstrakte edilmiş, susuz  $MgSO_4$ ’le kurutulmuş, filtre kağıdından süzölmüş ve çözücü düşük basınç altında uzaklaştırılmıştır. Katı ürün  $CH_3OH$ ’da tekrar kristalleştirilmiş ve elde edilen beyaz katı ürün vakumlu etüvde kurularak saklama kabına alınmıştır (3,7 g).  $^1H$  NMR ve  $^{13}C$  NMR spektroskopisi ile karakterize edildi (Bkz. Şekil 1.1 ve Şekil 1.2).

$^1H$  NMR (400 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta$  (ppm) 6,74 (s, 4H), 3,87 (t,  $J=6.5$  Hz, 4H), 1,68 (m,  $J=6.7$  Hz, 4H), 1,48-1,20 (m,  $J=6.6$  Hz, 36H), 0,81 (t,  $J=6.5$  Hz, 6H).

$^{13}C$  NMR (100MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta$  (ppm) 151,6, 113,8, 67,0, 30,2, 27,8, 27,7, 24,4, 21,0, 12,4.



Şekil 4.1. 1,4-bis(dodesiloksi)benzen’in sentezi

#### 4.1.2. 1,4-Dibromo-2,5-bis(dodesiloksi)benzen sentezi:

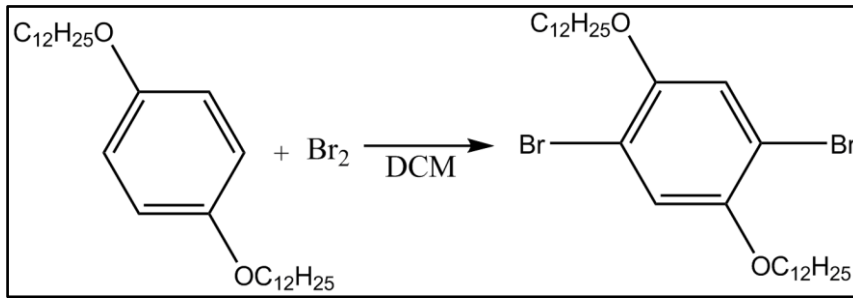
1,4-Dibromo-2,5-bis(dodesiloksi)benzen literatüre [72] uygun olarak sentezlenmiştir.

1,4-Bis(dodesiloksi)benzen’in (2 g, 4,47 mmol) 30 ml DCM’deki çözeltisine  $Br_2$  (2,86 g,

17,91 mmol) eklenmiş ve reaksiyon karışımı 5 saat 0° C’de karıştırılmıştır. Reaksiyon, Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> çözeltisi ile söndürüldükten sonra, karışım DCM’le ekstrakte edilmiştir. Organik faz saf su ile yıkanmış ve susuz MgSO<sub>4</sub>’le kurutulmuştur. Süzüldükten ve düşük basınç altında çözücüsü uzaklaştırıldıktan sonra kalıntı metanolda yeniden kristalleştirme ile saflaştırılmıştır. Etüvde kurutulduktan sonra elde edilen 1,4-dibromo-2,5-bis(dodesiloksi)benzen beyaz katı ürün saklama kabına alınmıştır (2,5 g). <sup>1</sup>H NMR ve <sup>13</sup>C NMR spektroskopisi ile karakterize edildi (Bkz. Şekil 1.3 ve Şekil 1.4).

<sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ (ppm) 7,01 (s, 2H), 3,87 (t, J=6,5 Hz, 4H), 1,73 (m, J=6.7 Hz, 4H), 1,48-1,20 (m, J=7.5 Hz, 36H), 0,81 (t, J=6.5 Hz, 6H).

<sup>13</sup>C NMR (100MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ (ppm) 148,2, 116,6, 109,3, 68,4, 30,0, 27,5, 27,2, 24,0, 20,8, 12,2.

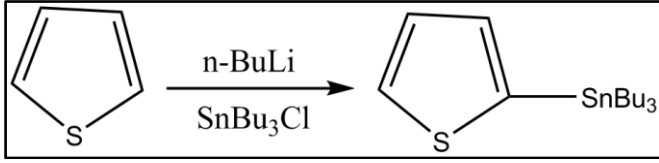


Şekil 4.2. 1,4-Dibromo-2,5-bis(dodesiloksi)benzen’in sentezi

#### 4.1.3. Tribütil(tiyofen-2-il)stannan sentezi:

Tribütil(tiyofen-2-il)stannan literatüre [73] uygun olarak sentezlenmiştir.

Üç ağızlı balonda Tiyofen (2 g, 23,76 mmol) kuru THF’de (30 ml) argon atmosferinde çözülmüştür. -78°C’de çözeltiliye damla damla n-BuLi (11,5 ml; 2,5 M Hekzan çözeltisi) eklenmiş ve ekleme bittikten sonra karışım 1,5 saat -78°C’de karıştırılmıştır. Sn(Bu)<sub>3</sub>Cl (7,5 ml) damla damla -78°C’de karışıma eklenmiş, ekleme bittikten sonra 4 saat daha -78°C’de karıştırılmıştır. 15 saat oda sıcaklığında karıştırıldıktan sonra reaksiyonu alıp üzerine 100 ml saf su dökülmüş ve DCM ile ekstrakte edilmiştir. Organik faz MgSO<sub>4</sub>’la kurutulmuş, çözücü vakum altında uzaklaştırılmıştır. Açık kahverengi yağa benzer ürün elde edilmiştir.



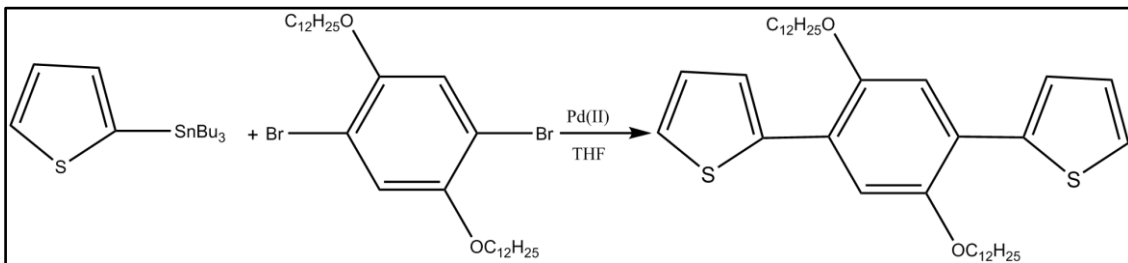
Şekil 4.3. Tribütil(tiyofen-2-il)stannan'ın sentezi

#### 4.1.4. 2,2'-(2,5-Bis(dodesiloksi)-1,4-fenilen)ditiyofen (M<sub>1</sub>) sentezi:

Tribütil(tiyofen-2-il)stannan (1,728 g, 4,63 mmol) ve 1,4-dibromo-2,5-bis(dodesiloksi)benzen (700 mg, 1,158 mmol) susuz THF'de çözülmüş ve karışım 125° C'de 30 dakika geri soğutucu altında karıştırılmıştır. Sonra diklorobis(trifenilfosfin)-paladyum(II) katalizör olarak reaksiyon ortamına eklenmiş ve karışım 2 gün 125° C'de karıştırılmıştır. Çözücü uzaklaştırıldıktan sonra katı ürün silika jel kolon kromatografisi ile (yürütücü faz: 5 Hekzan:1 CHCl<sub>3</sub>) saflaştırılmış ve açık yeşil renkli ürün elde edilmiştir (500 mg). <sup>1</sup>H NMR ve <sup>13</sup>C NMR spektroskopisi ile karakterize edildi (Bkz. Şekil 1.5 ve Şekil 1.6).

<sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ (ppm) 7,46 (dd, J=3,7 Hz, 2H), 7,26 (dd, J=5,2 Hz, 2H), 7,18 (s, 2H), 7,02 (t, J=4,4 Hz, 2H), 4,01 (t, J=6,5 Hz, 4H), 1,83 (m, J=6,7 Hz, 4H), 1,48-1,20 (m, J=6,6 Hz, 36H), 0,81 (t, J=6,6 Hz, 6H).

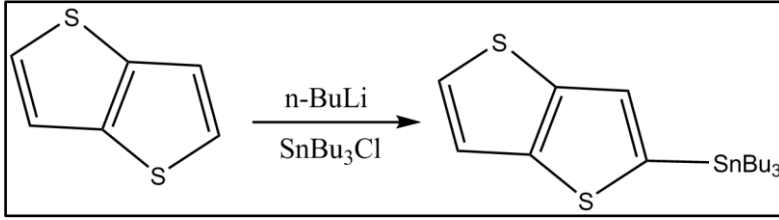
<sup>13</sup>C NMR (100MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ (ppm) 148,0, 138,1, 125,4, 123,9, 121,8, 111,7, 68,49, 30,65, 28,40, 28,38, 28,33, 28,29, 28,15, 28,12, 28,08, 24,94, 21,41, 12,84.



Şekil 4.4. 2,2'-(2,5-bis(dodesiloksi)-1,4-fenilen)ditiyofen'in sentezi

#### 4.1.5. Tribütil(tiyeno[3,2-b]tiyofen-2-il)stannan sentezi:

Tribütil(tiyeno[3,2-b]tiyofen-2-il)stannan [74] literatüre uygun olarak sentezlenmiştir. Argon atmosferinde tiyeno[3,2-b]tiyofen (1,40 g, 10,0 mmol) kuru THF'de (50 ml) çözülmüştür.  $-78^{\circ}\text{C}$ 'de çözeltiye damla damla n-BuLi (6,25 ml, 10,0 mmol) eklenmiş ve ekleme bittikten sonra karışım 1 saat  $-78^{\circ}\text{C}$ 'de karıştırılmıştır.  $\text{Sn}(\text{Bu})_3\text{Cl}$  (3,58 g, 11,0 mmol) damla damla karışıma eklenmiştir. 4 saat  $-78^{\circ}\text{C}$ 'de karıştıktan sonra 15 saat daha oda sıcaklığında karıştırılmış, sonra üzerine 100 ml saf su dökülmüş ve dietil eterle ekstrakte edilmiştir. Organik faz  $\text{MgSO}_4$ 'la kurutulmuş, çözücü vakum altında uzaklaştırılmıştır. Açık kahverengi yağa benzer ürün elde edilmiştir.

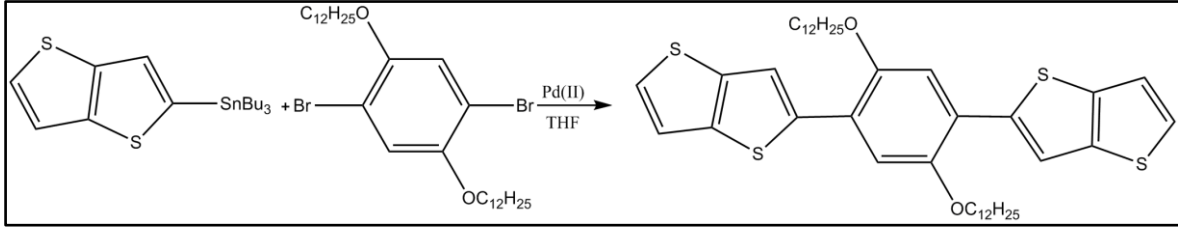


Şekil 4.5. Tribütil(tiyeno[3,2-b]tiyofen-2-il)stannan'ın sentezi

#### 4.1.6. 2,2'-(2,5-Bis(dodesiloksi)-1,4-fenilen)ditiyeno[3,2-b]tiyofen (M<sub>2</sub>) sentezi:

Tribütil(tiyeno[3,2-b]tiyofen-2-il)stannan (2,83 g, 6,6 mmol) ve 1,4-dibromo-2,5-bis(dodesiloksi)benzen (1 g, 1,65 mmol) susuz THF'de çözülmüş ve karışım  $125^{\circ}\text{C}$ 'de 30 dakika geri soğutucu altında karıştırılarak kaynatılmıştır. Sonra reaksiyon ortamına diklorobis(trifenilfosfin)-paladyum(II) katalizör olarak eklenmiş ve karışım 2 gün  $125^{\circ}\text{C}$ 'de karıştırılmıştır. Düşük basınç altında çözücü uzaklaştırılmış ve katı ürün silika jel kolon kromatografisi ile (yürütücü faz: 10 Hekzan:1 DCM) saflaştırılmıştır. Açık yeşil renkli ürün elde edilmiştir (850 mg).  $^1\text{H}$  NMR spektroskopisi ile karakterize edildi (Bkz. Şekil 1.7).

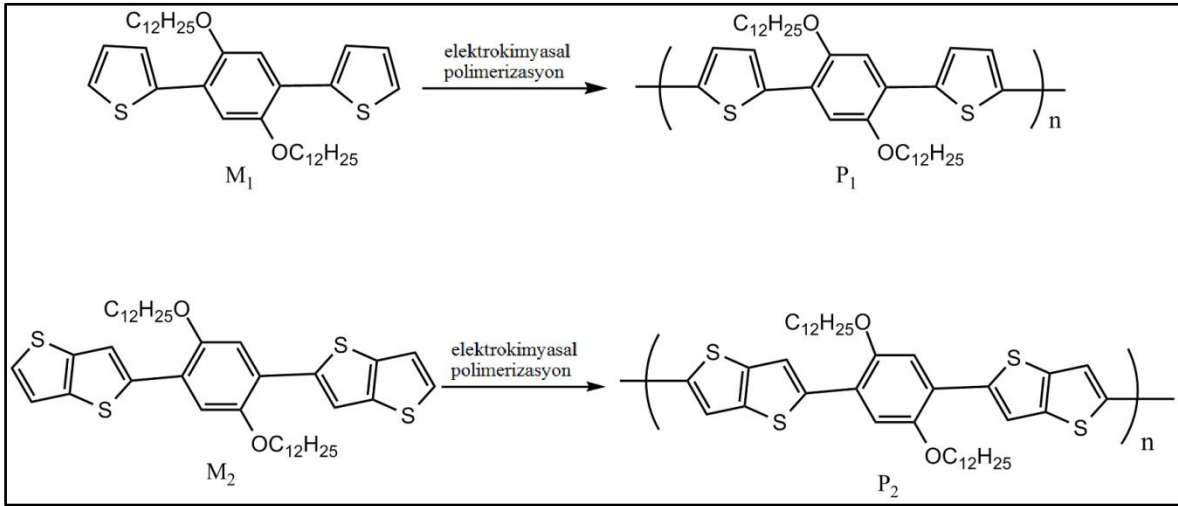
$^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) 7,32 (s, 2H), 7,30 (d,  $J=5,2$  Hz, 2H), 7,19 (s, 2H), 7,17 (d,  $J=5,2$  Hz, 2H), 3,68 (t,  $J=6,3$  Hz, 4H), 1,79 (m,  $J=3,2$  Hz, 4H), 1,49-1,19 (m,  $J=2,8$  Hz, 36H), 0,81 (t,  $J=6,2$  Hz, 6H).



Şekil 4.6. 2,2'-(2,5-bis(dodesiloksi)-1,4-fenilen)ditiyeno[3,2-b]tiyofen'in sentezi

## 4.2. İletken Polimerlerin Sentezi

### 4.2.1. Monomerlerin elektrokimyasal polimerizasyonu



Şekil 4.7. M<sub>1</sub> ve M<sub>2</sub> monomerlerinin elektrokimyasal polimerizasyonu

Her iki monomerin elektrokimyasal polimerizasyonu  $1 \times 10^{-2}$  M monomer içeren 0,1 M LiClO<sub>4</sub>/NaClO<sub>4</sub>/DCM:ACN (5:95, v/v) destek elektrolit-çözücü karışımında 100 mV/sn tarama hızında gerçekleştirilmiştir. Elektrokimyasal çalışmalarda üç elektrotlu sistem kullanılmıştır. Çalışma elektrotu olarak ITO kaplı cam elektrot, karşıt elektrot olarak platin (Pt) tel ve referans elektrot olarak gümüş (Ag) tel kullanılmıştır.



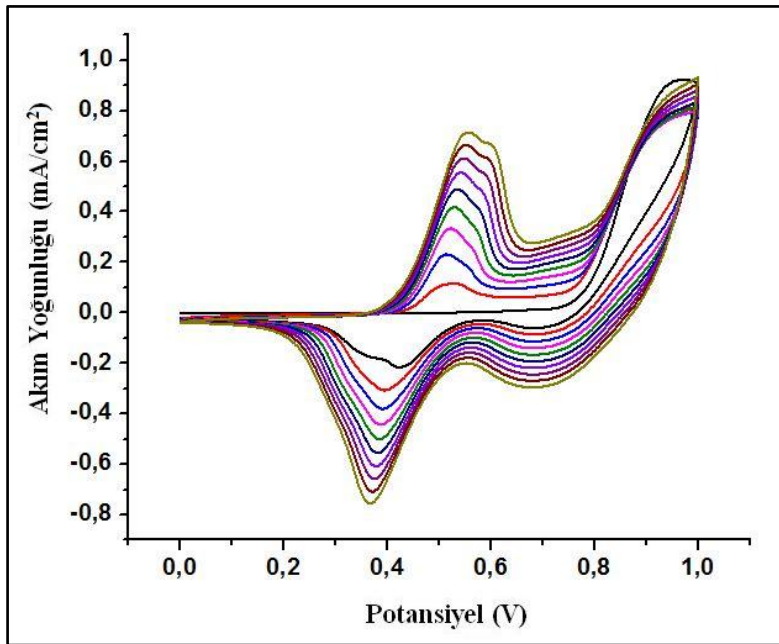
## 5. İLETKEN POLİMERLERİN KARAKTERİZASYONU

### 5.1. P<sub>1</sub> Polimerinin Karakterizasyonu

#### 5.1.1. M<sub>1</sub> monomerinin dönüşümlü voltamogramı

M<sub>1</sub> monomerinin dönüşümlü voltamogramı 0,1 M LiClO<sub>4</sub>/NaClO<sub>4</sub> destek elektrolit ve 1x10<sup>-2</sup> M monomer içeren çözeltide 100 mV/sn tarama hızıyla 0,0 V ile 1,0 V potansiyel aralığında alınmıştır. Çözücü olarak DCM/ACN (5:95, v/v) kullanılmıştır. Elde edilen dönüşümlü voltamogram Şekil 5.1’de gösterilmiştir.

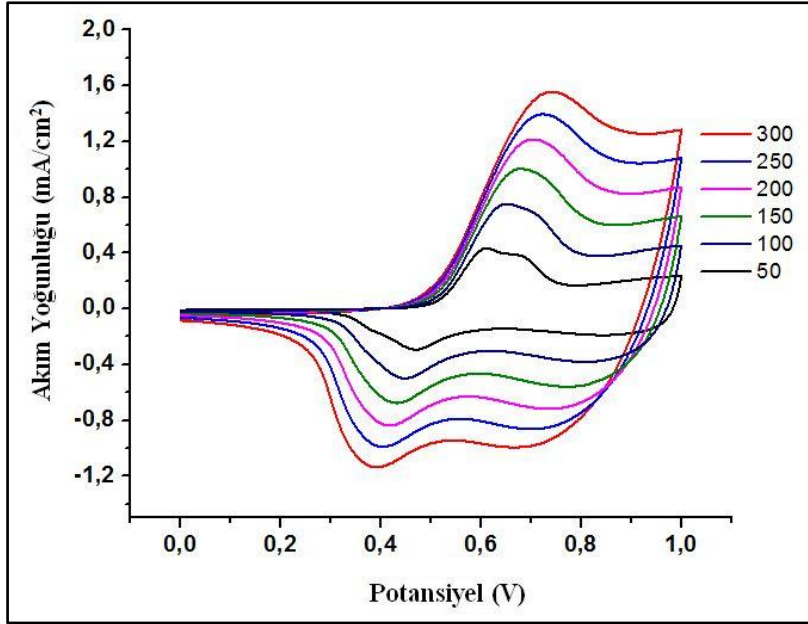
Elde edilen dönüşümlü voltamogramdan, monomerin yükseltgenme potansiyeli +0,95 V olarak tespit edilmiştir. Uygulanan potansiyel aralığında, her döngüde akım yoğunluğunda gözlenen artış, monomerin elektroaktif olduğunu ve elektrot yüzeyinde iletken polimer filminin oluştuğunu göstermektedir. Elde edilen polimerin yükseltgenme potansiyeli 0,55 V ve indirgenme potansiyeli 0,37 V olarak belirlenmiştir (Bkz. Şekil 5.1). Alınan dönüşümlü voltamogramlar sırasında sentezlenen P<sub>1</sub> filminin elektrokromik özelliğe sahip olduğu gözlenmiştir. Polimer filmi indirgenmiş halde sarı, yükseltgenmiş halde mavi renktedir.



Şekil 5.1. M<sub>1</sub> monomerinin 0,1 M LiClO<sub>4</sub>/NaClO<sub>4</sub> içeren DCM/ACN (5:95) çözeltisinde elde edilen dönüşümlü voltamogramı

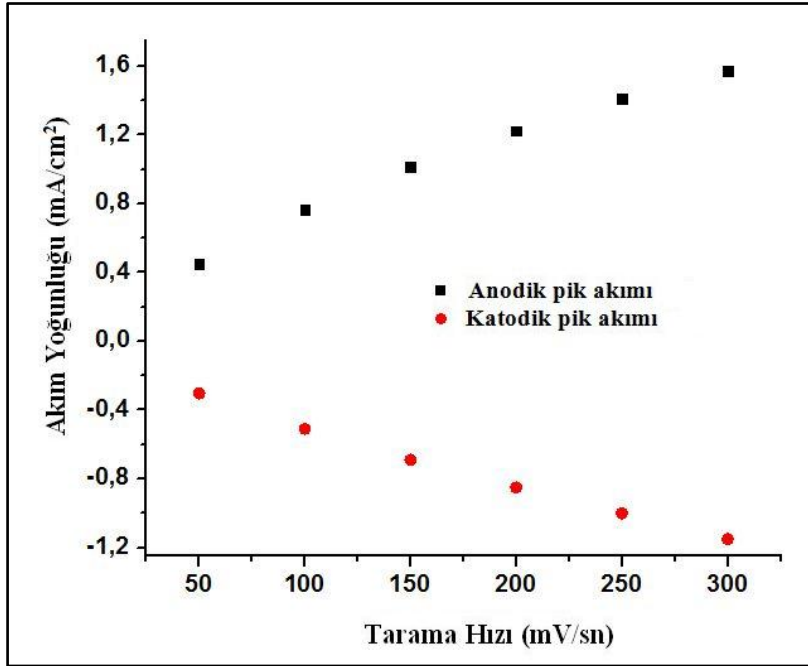
### 5.1.2. P<sub>1</sub> filminin akım yoğunluğuna tarama hızının etkisi

M<sub>1</sub> monomeri elektrokimyasal olarak polimerleştirilmiş ve elde edilen polimer filminin anodik ve katodik pik akımları monomerin olmadığı elektrolit çözeltisinde farklı tarama hızlarında dönüşümlü voltamogram alınarak incelenmiştir (Bkz. Şekil 5.2).



Şekil 5.2. P<sub>1</sub> filminin 50, 100, 150, 200, 250, 300 mV/sn tarama hızlarında alınan dönüşümlü voltamogramları

Farklı tarama hızlarında P<sub>1</sub> filmi için elde edilen dönüşümlü voltamogramlardan tarama hızının anodik ve katodik pik akımları ile doğru orantılı olduğu gözlemlenmiştir (Bkz. Şekil 5.3). Modifiye edilmiş Randless – Sevcik eşitliğine göre, pik akımları ile tarama hızı arasında doğrusal bir ilişkinin olması, elektrot yüzeyinde elektroaktif ve tersinir özellik gösteren bir polimer filminin olduğunu ve elektron aktarım prosesinin difüzyon kontrollü olmadığını ifade etmektedir.

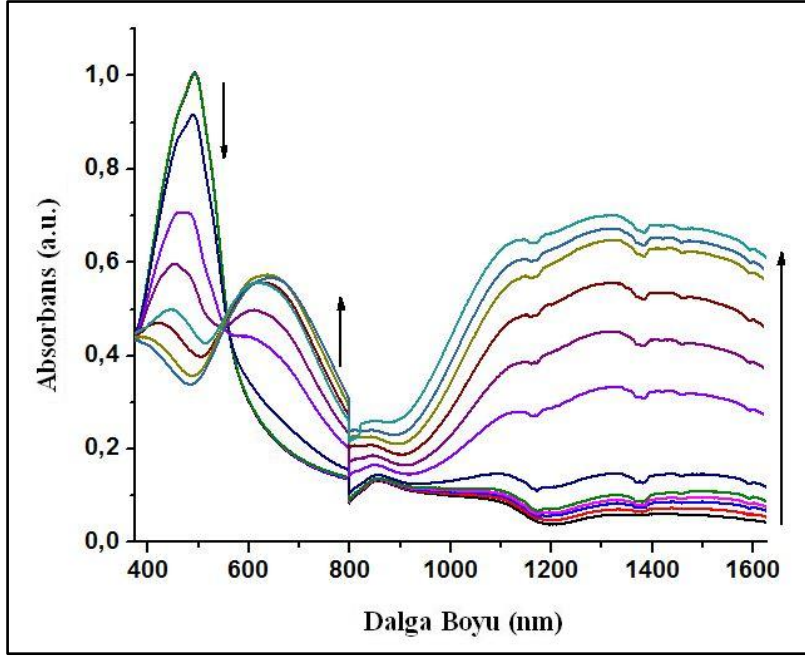


Şekil 5.3. P<sub>1</sub> filminin tarama hızı-akım doğrusu

### 5.1.3. P<sub>1</sub> filminin spektroeletrokimyasal analizi

Spektroeletrokimyasal analiz, uygulanan potansiyele bağlı olarak polimerin optik özelliklerinde meydana gelen değişiklikleri belirlemek için yapılmıştır. Bu analiz için, P<sub>1</sub> polimeri 0,1 M LiClO<sub>4</sub>/NaClO<sub>4</sub> destek elektrolit ve 1x10<sup>-2</sup> M M<sub>1</sub> monomeri içeren çözeltiden elektrokimyasal olarak ITO kaplı cam elektrot yüzeyine kaplanmıştır. Bu polimer filmi daha sonra monomer içermeyen destek elektrolit karışımına alınmış, 0,0 V ile 1,0 V aralığında potansiyeller uygulanarak eş zamanlı UV-Vis-NIR spektrumları elde edilmiştir.

Şekil 5.4'de P<sub>1</sub> iletken filminin farklı potansiyeller uygulanarak elde edilmiş UV-Vis-NIR spektrumu verilmiştir.



Şekil 5.4. P<sub>1</sub> filminin 0,1 M LiClO<sub>4</sub>/NaClO<sub>4</sub> destek elektrolit içeren ACN çözeltilisinde 0,0 V ve 1,0 V arasındaki potansiyeller uygulanarak elde edilen UV-Vis-NIR spektrumu

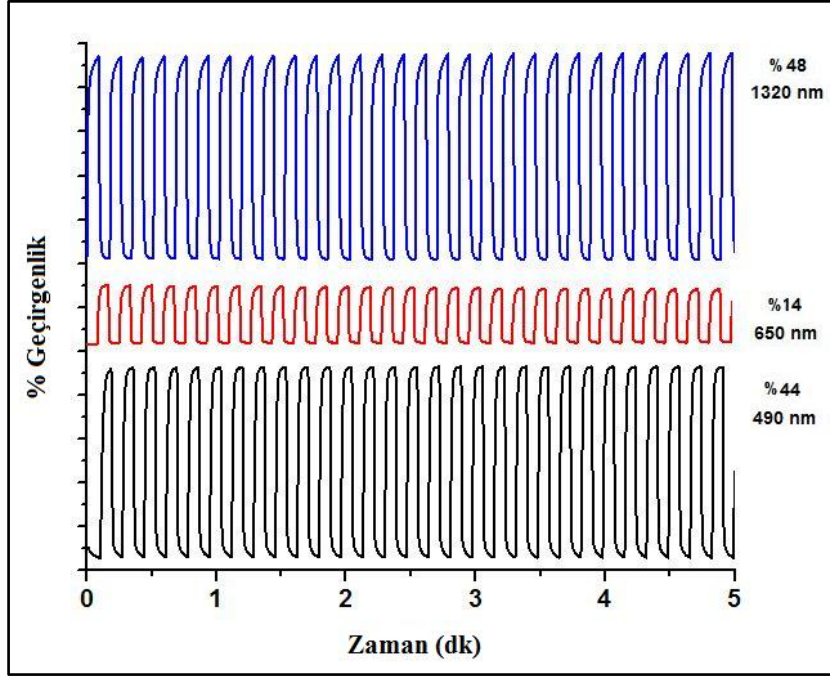
Elde edilen spektrumdan, P<sub>1</sub> filminin indirgenmiş haline ait  $\pi$ - $\pi^*$  geçişi 490 nm olarak belirlenmiştir. Uygulanan potansiyelin artırılmasıyla birlikte film yükseltgenmiş ve 650 nm’de polaron ve 1320 nm’de bipolaron bantlarına ait pikler gözlenmiştir. P<sub>1</sub> filminin  $\pi$ - $\pi^*$  geçişine ait olan 490 nm’deki pikten filmin bant aralığı enerjisi 2 eV olarak hesaplanmıştır.

#### 5.1.4. P<sub>1</sub> filminin kinetik analizi

Kinetik çalışmalar elektrokromik polimerin hem görünür, hem de NIR bölgesindeki optik kontrast (%T) ve dönüşüm zamanını incelemek için gerçekleştirilir. Renk dönüşüm zamanı ve optik kontrast elektrokromik polimerler için önemli özelliklerdir. Bu amaçla ITO kaplı cam elektrot üzerine kaplanmış P<sub>1</sub> filminin spektroeletrokimyasal çalışmalardan belirlenen maksimum dalga boylarında uygulanan potansiyellerde %T değerleri elde edilir. Polimerin bu özelliklerin belirlenebilmesi için kare dalga yöntemi uygulanarak, UV-Vis-NIR spektrofotometresi ve potansiyostat cihazı birlikte kullanılmıştır.

P<sub>1</sub> polimerine maksimum dalga boylarında indirgenme ve yükseltgenme potansiyelleri 5 saniye aralıklarla uygulanarak elde edilen %T değerleri Şekil 5.5’de verilmiştir.

P<sub>1</sub> filmi 490 nm'de % 44, 650 nm'de % 14 ve 1320 nm'de % 48 optik kontrast göstermiştir. Polimerin dönüşüm zamanı bu dalga boylarında sırasıyla 1,0 sn, 1,5 sn ve 2,0 sn olarak hesaplanmıştır.



Şekil 5.5. 0,1 M LiClO<sub>4</sub>/NaClO<sub>4</sub> destek elektrolit içeren ACN çözeltisinde P<sub>1</sub> filminin 490 nm, 650 nm ve 1320 nm'de elde edilen % Geçirgenlik-Zaman grafiği




Çizelge 5.1. P<sub>1</sub> filminin optik kontrast ve tepki zamanı değerleri

$\lambda_{\max}$	490 nm	650 nm	1320 nm
<b>Optik kontrast</b>	% 44	% 14	% 48
<b>Tepki zamanı</b>	1,0 sn	1,5 sn	2,0 sn

### 5.1.5. P<sub>1</sub> filminin kolorimetrik analizi

Sentezlenen elektrokromik polimerlerin renklerinin bilimsel olarak ve tam doğru olarak rapor edilmesi önemlidir. Bu amaçla, Conica Minolta CS-100 spektrofotometresi kullanarak P<sub>1</sub> filminin renk karakterizasyonu yapılmış ve L, a, b değerleri belirlenmiştir. Çizelge 5.2'de polimerin renk değiştirdiği potansiyeller ve bu potansiyellerde tespit edilen L, a, b değerleri verilmiştir. P<sub>1</sub> filminin 0,0 V'da sarı, 0,6 V'da gri ve 1,0 V'da mavi renge sahip olduğu gözlenmiştir.

Çizelge 5.2. P<sub>1</sub> polimer filminin kolorimetrik analiz sonuçları

0,0 V	+0,6 V	+1,0 V
		
L:87,388 a:-22,021 b:56,918	L:70,802 a:-6,930 b:12,340	L:72,694 a:-32,054 b:-0,613

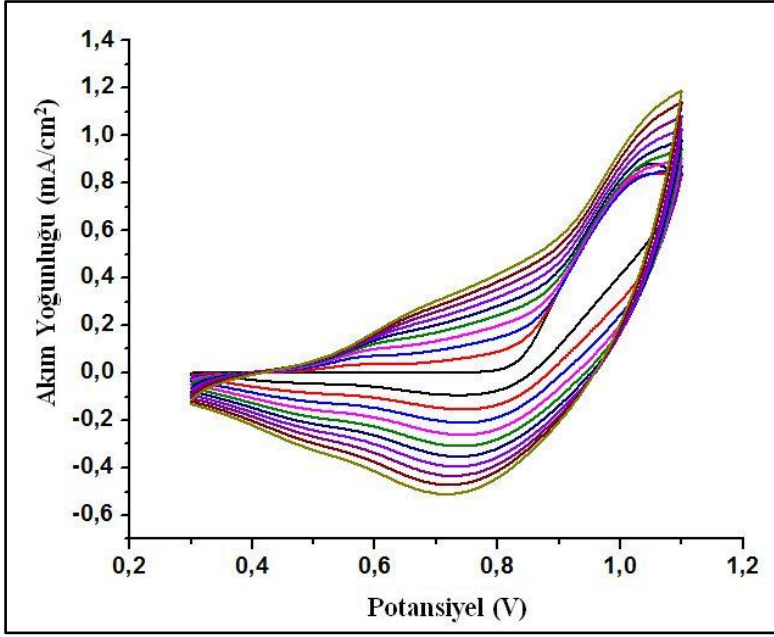
## 5.2. P<sub>2</sub> Polimerinin Karakterizasyonu

### 5.2.1. M<sub>2</sub> monomerinin dönüşümlü voltamogramı

M<sub>2</sub> monomerinin dönüşümlü voltamogramı, sentezlenen ilk türevi ile aynı şartlar da yani 0,1 M LiClO<sub>4</sub>/NaClO<sub>4</sub> destek elektrolit ve  $1 \times 10^{-2}$  M monomer içeren çözeltide alınmıştır. Dönüşümlü voltamoğramlar 100 mV/sn tarama hızıyla 0,3 V ile 1,1 V aralığında potansiyel uygulanarak alınmıştır. Çözücü olarak DCM/ACN (5:95, v/v) kullanılmıştır. Elde edilen dönüşümlü voltamogram Şekil 5.6'da gösterilmiştir

ITO elektrot yüzeyinde P<sub>2</sub> filminin sentezi sırasında, ilk döngü sonrası elde edilen dönüşümlü voltamogram monomere ait olan voltamogramdır. Dönüşümlü voltamogramı incelediğimiz zaman, monomerin yükseltgenme potansiyelinin 1,0 V olduğunu görmekteyiz. Daha sonra alınan dönüşümlü voltamogramlarda, monomere ait olan pik dışında daha düşük potansiyelerde yeni bir redoks çiftinin oluştuğu gözlenmektedir. Voltamogramda oluşan bu redoks piklerine ait akımlar da döngü sayısı ile birlikte artmaktadır. Bu durum ITO elektrot yüzeyinde polimerizasyon reaksiyonunun gerçekleştiğini ve artan döngü sayısına bağlı olarak filmin kalınlaştığını ifade etmektedir.

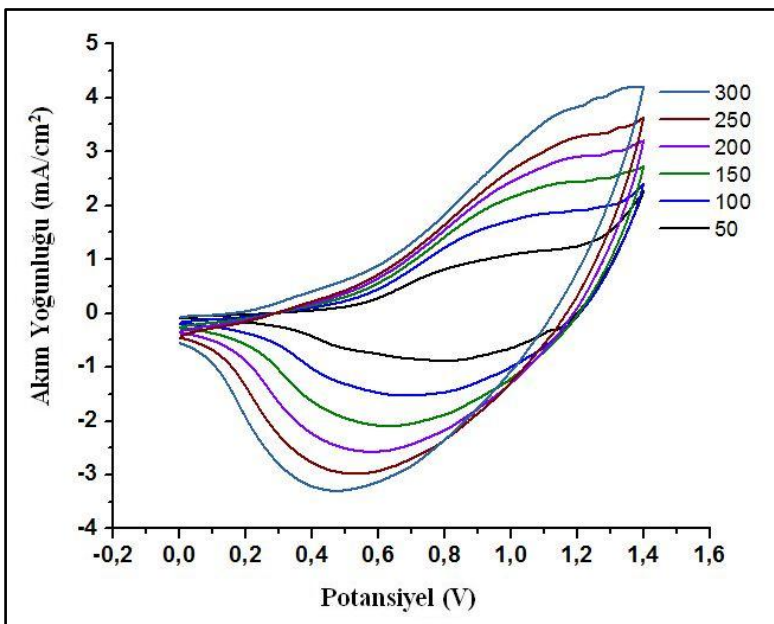
Şekil 5.6, M<sub>2</sub> monomerinin dönüşümlü voltamogramını göstermektedir.



Şekil 5.6. M<sub>2</sub> monomerinin 0,1 M LiClO<sub>4</sub>/NaClO<sub>4</sub> içeren DCM/ACN (5:95) çözeltisinde elde edilen dönüşümlü voltamogramı

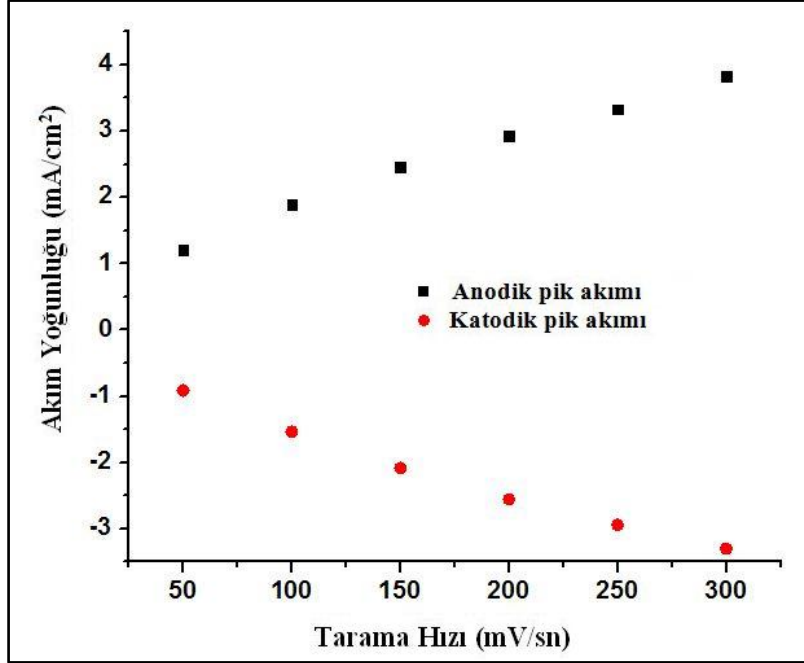
### 5.2.2. P<sub>2</sub> filminin akım yoğunluğuna tarama hızının etkisi

P<sub>2</sub> filminin boş çözeltide (monomerin olmadığı çözelti) farklı tarama hızlarında alınan dönüşümlü voltamogramları verilmiştir. Alınan dönüşümlü voltamogramlardan elde edilen pik akımları, tarama hızına karşı grafiğe geçirilmiştir (Bkz. Şekil 5.7).



Şekil 5.7. P<sub>2</sub> filminin 50, 100, 150, 200, 250, 300 mV/sn tarama hızlarında alınan dönüşümlü voltamogramları

Şekil 5.8’de P<sub>2</sub> filminin anodik ve katodik pik akımları ile tarama hızı arasında doğrusal bir ilişkinin olduğu gösterilmiştir. Bu doğrusal ilişkinin, elektrot yüzeyinde elektroaktif bir filmin olduğunu ve polimer filmi için yük aktarımı işleminin difüzyon kontrollü olmadığını ifade eder.

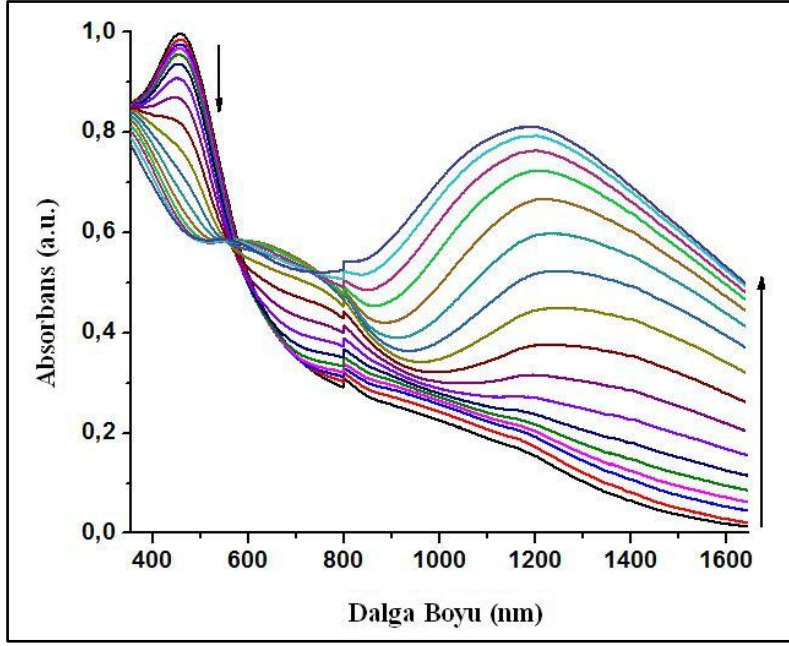


Şekil 5.8. P<sub>2</sub> filminin tarama hızı-akım doğrusu

### 5.2.3. P<sub>2</sub> filminin spektroeletrokimyasal analizi

Spektroeletrokimyasal analiz için, P<sub>2</sub> polimeri 0,1 M LiClO<sub>4</sub>/NaClO<sub>4</sub> destek elektrolit ve 1x10<sup>-2</sup> M M<sub>2</sub> monomeri içeren çözeltilerden elektrokimyasal olarak ITO kaplı cam elektrot yüzeyine kaplanmıştır. Bu polimer filmi daha sonra monomer içermeyen destek elektrolit karışımına alınmış, 0,0 V ile 1,1 V aralığında potansiyeller uygulanarak her bir potansiyele karşılık gelen UV-Vis-NIR spektrumları eş zamanlı olarak elde edilmiştir.

Şekil 5.2’de P<sub>2</sub> filminin farklı potansiyeller uygulanarak elde edilmiş UV-Vis-NIR spektrumu verilmiştir. Nötral halde P<sub>2</sub> filmine ait  $\pi$ - $\pi^*$  geçişi 455 nm’de gözlenmiştir. Uygulanan potansiyelin artmasıyla film yükseltgenmeye başlamıştır. P<sub>2</sub> polimer filminin polaron ve bipolaron yapılarına ait absorpsiyon bantları 680 nm ve 1190 nm’de gözlenmiştir.

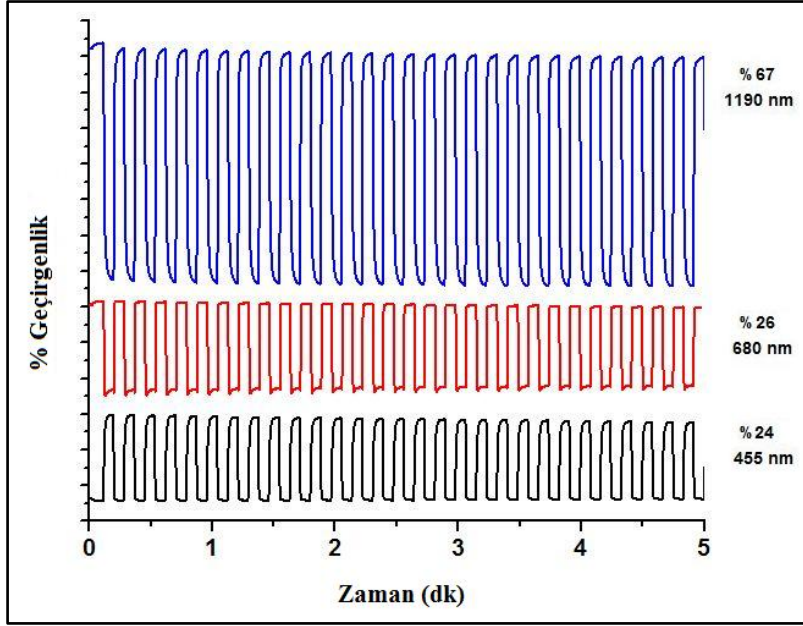


Şekil 5.9. P<sub>2</sub> filminin 0,1 M LiClO<sub>4</sub>/NaClO<sub>4</sub> destek elektrolit içeren ACN çözeltisinde 0,0 V ve 1,1 V arasında potansiyeller uygulanarak elde edilen UV-Vis-NIR spektrumu

Şekil 5.9'da gösterilen spektrumdan başlangıç  $\pi$ - $\pi^*$  geçişine ait olan 455 nm'deki pikten polimer filmin bant geçiş enerjisi 1,7 eV olarak hesaplanmıştır.

#### 5.2.4. P<sub>2</sub> filminin kinetik analizi

ITO kaplı cam elektrot üzerine kaplanmış P<sub>2</sub> filmi yüzeyde bulunan oligomerleri temizleyebilmek için birkaç kez asetonitril ile yıkanmış ve spektroeletrokimyasal çalışmalar için boş çözelti içine alınmıştır. Kare dalga yöntemi ile her 5 sn'de bir sırasıyla indirgenme ve yükseltgenme potansiyelleri uygulanmış ve % T değerleri tespit edilmiştir. P<sub>2</sub> filmi için 455 nm'de % 24, 680 nm'de % 26 ve 1190 nm'de % 67 optik kontrast değerleri tespit edilmiştir. Polimer filmi için bu dalga boylarında hesaplanan dönüşüm zamanları ise sırasıyla 1,2 sn, 0,2 sn ve 0,7 sn dir.



Şekil 5.10. 0,1 M LiClO<sub>4</sub>/NaClO<sub>4</sub> destek elektrolit içeren ACN çözeltisinde P<sub>2</sub> filminin 455 nm, 680 nm ve 1190 nm’de elde edilen % Geçirgenlik-Zaman grafiği





Çizelge 5.3. P<sub>2</sub> filminin optik kontrast ve tepki zamanı değerleri

$\lambda_{\max}$	455 nm	680 nm	1190 nm
<b>Optik kontrast</b>	% 24	% 26	% 67
<b>Tepki zamanı</b>	1,2 sn	0,2 sn	0,7 sn

### 5.2.5. P<sub>2</sub> filminin kolorimetrik analizi

Conica Minolta CS-100 spektrofotometresi kullanarak P<sub>2</sub> filminin renk karakterizasyonu için L, a, b değerleri tespit edilmiştir. Çizelge 5.4’de polimerin renk değiştirdiği potansiyeller ve bu potansiyellerde elde edilen L, a, b değerleri verilmiştir. P<sub>2</sub> filmi 0,0 V’da sarı, 0,7 V’da yeşil, 0,8 V’da gri ve 1,1 V’da mavi renge sahiptir.

Çizelge 5.4. P<sub>2</sub> polimer flminin kolorimetrik analiz sonuçları

0,0 V	0,7 V	0,8 V	1,1 V
			
L:75,946 a:-8,819 b:65,952	L:61,826 a:-24,397 b:58,508	L:64,080 a:-20,255 b:23,823	L:52,063 a:-22,183 b:-6,783

### 5.3. Elektrokromik Cihaz (ECD)

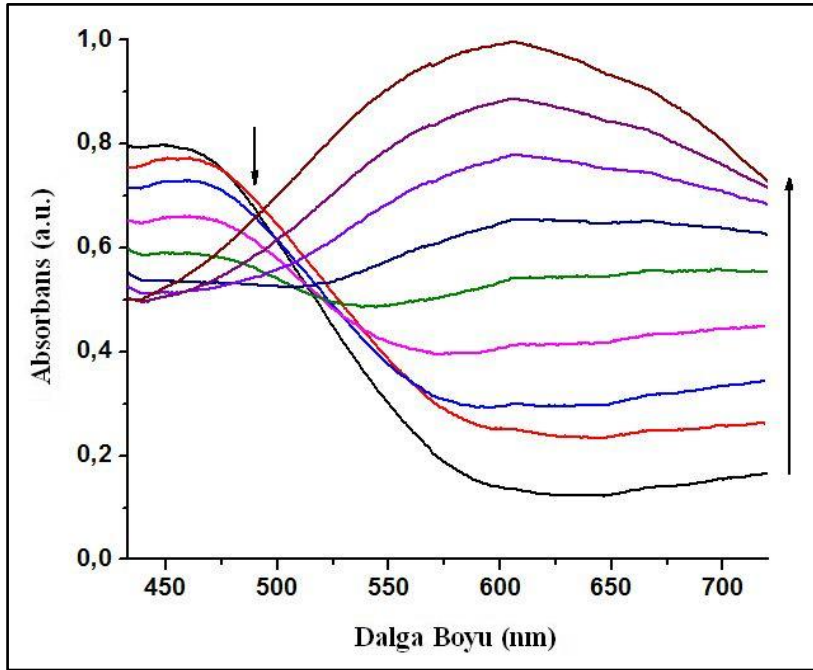
#### 5.3.1. Elektrokromik cihazın (ECD) kurulması

Elektrokromik cihazın kurulumunda anodik olarak renklenen yaygın iletken polimer olan poli(3,4 etilendioksitiyofen) (PEDOT) aktif katman olarak, poli 2,2'-(2,5-bis(dodesiloksi)-1,4 fenilen)ditiyeno[3,2-b]tiyofen (P<sub>2</sub>) ise karşıt elektrot olarak kullanılmıştır. Elektrotların elektrokimyasal polimerizasyonu üç elektrotlu elektrokimyasal hücrede gerçekleştirilmiştir. Yük denklığı sağlanarak ITO kaplı cam elektrot üzerine kaplanan PEDOT ve P<sub>2</sub> arasında şeffaf ve yüksek iletkenliğe sahip jel elektrolit sürülmüş ve sandviç konfigurasyonunda elektrokromik cihaz kurulumu tamamlanmıştır (Bkz. Şekil 2.18).

Şekil 5.11. P<sub>2</sub>/PEDOT elektrokromik cihazının renk değişimi

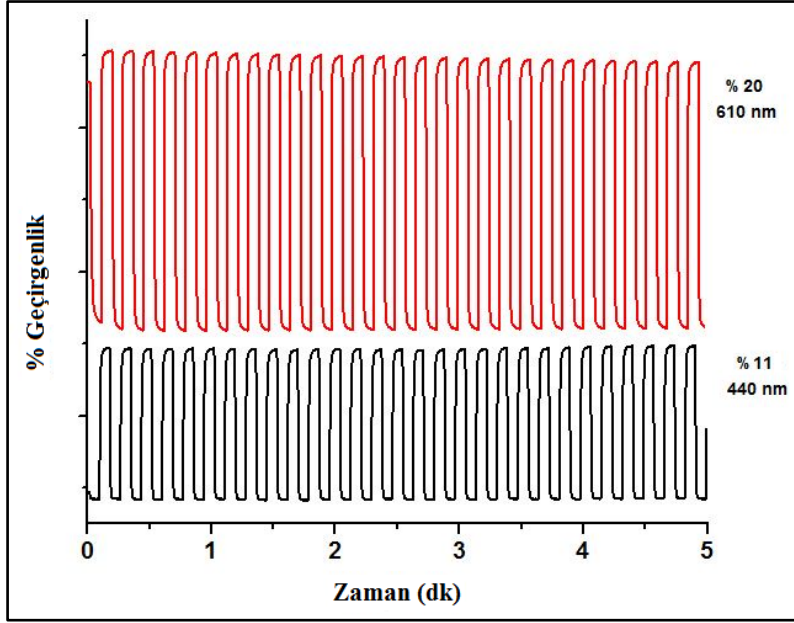
### 5.3.2. Elektrokromik cihazın karakterizasyonu

PEDOT ve P<sub>2</sub> polimer filmi ile kurulan elektrokromik cihazın spektroeletrokimyasal analizi yapılmıştır. Cihazın spektroeletrokimyasal analizi sırasında cihaza -1,6 V ile +1,6 V aralığında potansiyeller uygulanmış ve eş zamanlı olarak UV-Vis-NIR spektrumu alınmıştır. Uygulanan potansiyelin artmasıyla spektrumda 440 nm’de gözlenen absorbands pikinin şiddeti azalırken, 610 nm’de gözlenen absorbands pikinin şiddetinde artış gözlenmektedir. Bu sırada cihazın renginde de sarıdan maviye dönüşüm söz konusudur.



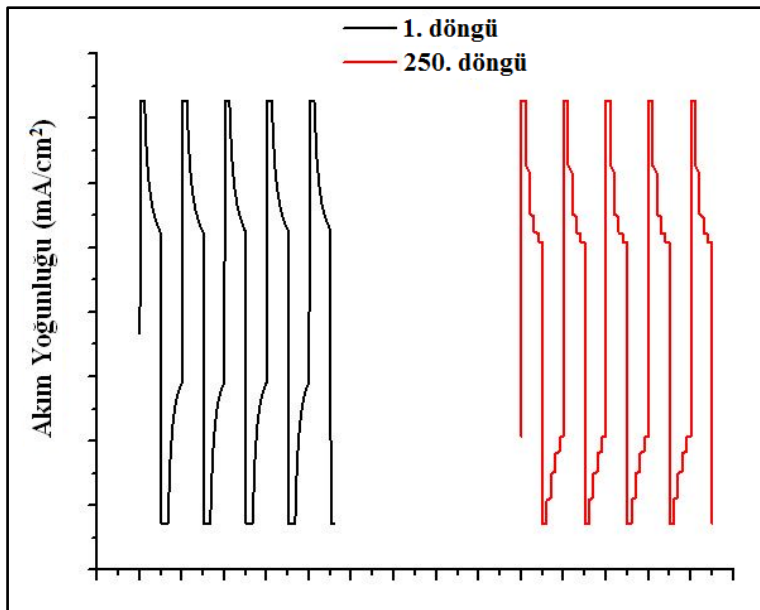
Şekil 5.12. -1,6 V ve +1,6 V potansiyel aralığında P<sub>2</sub>/PEDOT cihazının UV-Vis-NIR spektrumu

Elektrokromik cihazlar için optik kontrast ve dönüşüm zamanı hesaplamaları önemlidir. Kurulan cihazın kare dalga yöntemi kullanılarak 440 ve 610 nm’deki % T değerleri tespit edilmiştir. Cihaza 5 sn aralıklarla -1,6 V ve +1,6 V uygulanmış ve 440 nm’de % 11, 610 nm’de % 20 geçirgenlik değeri tespit edilmiştir. Kare dalga yöntemi kullanılarak elde edilen kinetik çalışmasından cihazın dönüşüm zamanları hesaplanmıştır. P<sub>2</sub>/PEDOT cihazı için dönüşüm zamanları 440 nm’de 0,9 sn ve 610 nm’de 0,3 sn olarak hesaplanmıştır.



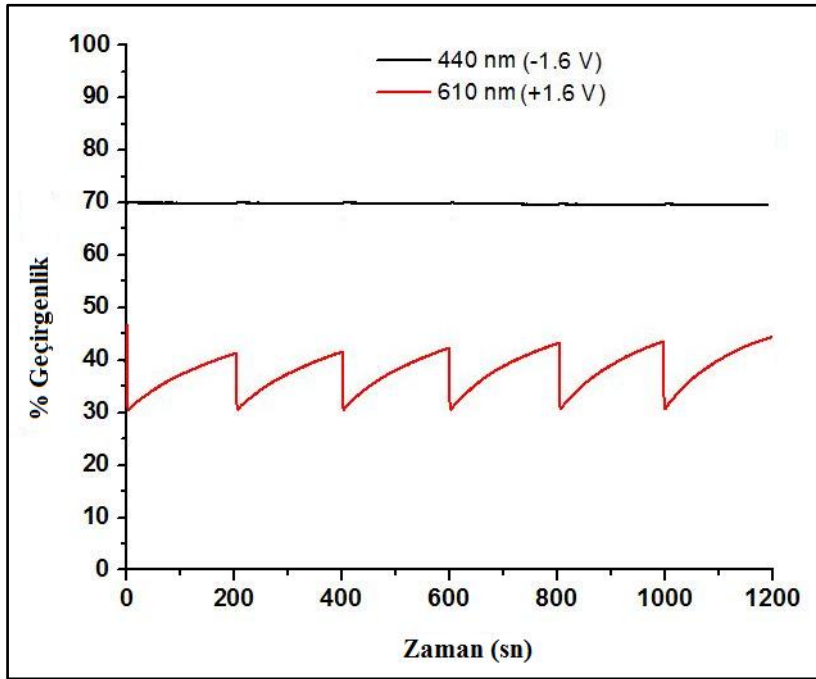
Şekil 5.13. 440 nm ve 610 nm dalga boylarında -1,6 V / +1,6 V potansiyel aralığında P<sub>2</sub>/PEDOT cihazının optik kontrast değişimi

Kurulan elektrokromik cihazın kararlı olması, uzun ömürlü elektrokromik cihazların üretiminde önemlidir. Cihazın kararlılığını test etmek için cihaza kare dalga yöntemi ile cihaza 5 sn aralıklarla -1,6 V ve +1,6 V uygulanmış ve bu sırada geçen akımlar kaydedilmiştir. 250 kez yapılan bu işlem sonucunda elde edilen akım değerleri şekil 5.14'de verilmiştir. 1. ve 250. döngü sonrasında cihazın akım yoğunluğunda azalma gözlenmemesi, cihazın çok kararlı olduğunu göstermektedir.



Şekil 5.14. P<sub>2</sub>/PEDOT cihazının redoks kararlılığı

Elektrokromik cihazın optik hafızası, cihazın potansiyel uygulanmıyorken sahip olduğu rengi ne kadar hatırladığının göstergesidir. Diğer bir deyişle sahip olduğu rengi koruma yeteneğidir. Cihazın optik hafızasını tespit etmek için, önce 440 nm’de cihaza 1 sn. -1,6 V uygulanmıştır. Bu işlem puls şeklinde her 200 sn’de bir tekrarlanmış ve % T’de gözlenen azalma tespit edilmiştir. Aynı işlem 610 nm’de +1,6 V uygulanarak da yapılmıştır. P<sub>2</sub>/PEDOT cihazının optik hafızasını belirlemek üzere elde edilen Geçirgenlik-Zaman grafiği Şekil 5.15’de gösterilmiştir (Bkz. Şekil 5.15).



Şekil 5.15. 440 nm ve 610 nm’de P<sub>2</sub>/PEDOT cihazının optik hafızası

## 6. SONUÇ VE YORUMLAR

Bu tez çalışmasında, 1,4-dibromo-2,5-bis(dodesiloksi)benzen akseptör grubu ile tiyofen ve tiyeno[3,2-b]tiyofen donör gruplarını aynı molekül zincirinde bulunduran iki farklı monomerin sentezi gerçekleştirilmiştir. Sentezlenen 2,2'-(2,5-bis(dodesiloksi)-1,4-fenilen)ditiyofen ( $M_1$ ) ve 2,2'-(2,5-bis(dodesiloksi)-1,4 fenilen)ditiyeno[3,2-b]tiyofen ( $M_2$ ) monomerlerinin elektrokimyasal polimerizasyonu dönüşümlü voltametri (CV) tekniği kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Polimerlerin elektrokimyasal ve spektroeletrokimyasal özellikleri araştırılmıştır. Donör gruplarına bağlı olarak sentezlenen polimerlerin bant aralıkları, optik kontrast ve tepki zamanları değişmiştir. Aynı zamanda sentezlenen polimerlerin L, a, b değerleri kolometrik analiz yöntemiyle belirlemiştir.  $P_2$  filmi kullanılarak elektrokromik cihaz kurulmuştur Elektrokromik cihazın spektroeletrokimyasal özellikleri, tepki zamanı, kararlılığı ve optik hafızası incelenmiştir.

$M_1$  ve  $M_2$  monomerlerinin dönüşümlü voltamogramları incelendiği zaman  $M_1$  monomerinin yükseltgenme potansiyelinin (0,95 V),  $M_2$  monomerinin yükseltgenme potansiyeline (1,0 V) göre daha düşük olduğu görülmektedir.

Spektroeletrokimyasal analizler sonucu görünür bölgede  $P_1$  filminin 490 nm'de,  $P_2$  filminin ise 455 nm'de maksimum absorbansa sahip olduğunu göstermiştir. Maksimum absorbanların olduğu dalga boylarından  $P_1$  filmi için bant aralığı 2,0 eV,  $P_2$  filmi için 1,7 eV olarak hesaplanmıştır. Donör grubunun değişimi ile  $P_2$  polimerinin bant aralığının düştüğü gözlenmiştir.

Her iki polimer için spektrumlarda maksimum absorbanın olduğu dalga boylarında % geçirgenlik değerleri belirlenmiştir.  $P_1$  filmi için % geçirgenlik değerlerinin 490 nm'de % 44, 650 nm'de % 14, 1320 nm'de % 48 olduğu,  $P_2$  filmi için % geçirgenlik değerlerinin 455 nm'de % 24, 680 nm'de % 26, 1190 nm'de % 67 olduğu tespit edilmiştir.

Kolorimetrik analizler sonucunda her iki polimerin multikromik özellik gösterdiği belirlenmiştir.  $P_1$  filmi 0,0 V'da sarı, 0,6 V'da gri ve 1,0 V'da mavi renk ile uygulanan potansiyele bağlı olarak üç farklı renge sahip olmaktadır.  $P_2$  filmi ise potansiyel değişimine bağlı olarak dört farklı renk göstermektedir. 0,0 V'da sarı, 0,7 V'da yeşil, 0,8

V'da gri ve 1,1 V'da mavi renge sahiptir. Ayrıca polimerler için dönüşüm zamanları belirlenmiştir. P<sub>1</sub> filmi için dönüşüm zamanlarının 490 nm'de 1,0 sn., 650 nm'de 1,5 sn., 1320 nm'de 2,0 sn.dir. P<sub>2</sub> filmi için ise bu değerlerin 455 nm'de 1,2 sn., 680 nm'de 0,2 sn., 1190 nm'de 0,7 sn. olduğu gözlenmiştir. P<sub>2</sub> filminin dönüşüm zamanlarının P<sub>1</sub> filmine göre daha düşük olduğu görülmektedir.

Elektrokromik polimerin sentez maliyetinin düşük ve sentezinin kolay olmasının yanı sıra, sentezlenen polimerin düşük dönüşüm zamanına, yüksek geçirgenlik değerine, düşük bant aralığına ve fazla renk çeşitliliğine sahip olması istenir. Tez kapsamında sentezlenen P<sub>1</sub> filmi ile P<sub>2</sub> filmini kıyasladığımız zaman, P<sub>2</sub> polimerinin P<sub>1</sub> polimerine göre daha üstün özellikler gösterdiği görülmektedir. Bu durum, P<sub>2</sub> polimerinin yapısında bulunan tiyenyotiyofen grubunun P<sub>1</sub> polimerinin yapısında bulunan tiyofene göre daha güçlü donör özelliğine sahip olmasından kaynaklanmaktadır şeklinde yorumlanabilir.

P<sub>2</sub> polimer filmi kullanılarak yapılan elektrokromik cihazın spektroeletrokimyasal analizi sonucu % geçirgenlik değerlerinin 440 nm'de % 11, 610 nm'de % 20 olduğu gözlenmiştir. Cihazın renk değişim zamanının 440 nm'de 0,9 sn., 610 nm'de 0,3 sn. olduğu belirlenmiştir. Cihazın optik hafıza ve redoks kararlığı incelendiği zaman yüksek optik hafıza ve kararlığa sahip olduğu gözlenmiştir. 250 kez yapılan döngü sonrasında cihazın akım yoğunluğunda azalma olmaması, P<sub>2</sub>/PEDOT cihazının çok kararlı olduğunu göstermektedir.

## KAYNAKLAR

1. Shirakawa, H., Louis, E. J., MacDiarmid, A., Chiang, C. K., Heeger, A. J. (1977). *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications*, 578.
2. Chiang, C. K., Fincher, C. R., Park, Y. W., Heeger, A. J., Shirakawa, H., Louis, E. J., Gau, S. C., MacDiarmid, A. G. (1977). *Physical Review Letters*, 39, 1098
3. Diaz, A. F., Kanazawa, K. K., Gardini, G. P. (1979). *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications*, 635.
4. Gandini, A. M., Belgancem, N. (1997). *Progress in Polymer Science*, 22, 1203.
5. Kanazawa, K. K., Diaz, A. F., Geiss, R. H., Gill, W. D., Kwak, J. F., Logan, J. A., Rabolt, J. F., Street, G. B. (1979). *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications*, 854.
6. Jonas, F., Schrader, L. (1991). *Synthetic Metals*, 41, 831.
7. Burroughes, J. H., Bradley, D. D. C., Brown, A. R., Marks, R. N., MacKay, K., Friend, R. H., Burn, P. L., Holmes, A. B. (1990). *Nature*, 347, 539.
8. Lee, K., Heeger, A. J., (1997). *Synthetic Metals*, 84, 715.
9. Balan, A. (2009). "Synthesis of Benzotriazole Bearing Donor Acceptor Type Electroactive Monomers Towards High Optical Contrast and Fast Switching Electrochromic Materials", Yüksek Lisans Tezi, *Orta Doğu Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Bölümü*, Ankara, 2.
10. DuBois, C. J., Larmat, F., Irvin, D. J., Reynolds, J. R. (2001). *Synthetic Metals*, 119, 321.
11. DuBois, C. J., Reynolds, J. R. (2002). *Advanced Materials*, 14, 1844.
12. DuBois, C. J., Abboud, K. A., Reynolds, J. R. (2004). *The Journal of Physical Chemistry*, 108, 8550.
13. Leeuw, D. M., Simenon, M. M. J., Brown, A. R., Einerhand, R. E. F. (1997). *Synthetic Metals*, 87, 1, 53.
14. Nigrey, P. J., MacDiarmid, A. G., Heeger, A. J. (1979). *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications*, 594.
15. Roncali, J. (1997). *Chemical Reviews*, 97, 173.
16. a) Berlin, A., Canavesia, A., Pagan, G., Schiavonb, G., Zecchinb, S., Zottib, G. (1997). *Synthetic Metals*, 84, 451. b) Patil, A. O., Heeger, A. J., Wudl, F. (1988). *Chemical Reviews*, 88, 183.
17. Fesser, K., Bishop, A. R., Campbell, D. K. (1983). *Physical Review*, 27, 4804.

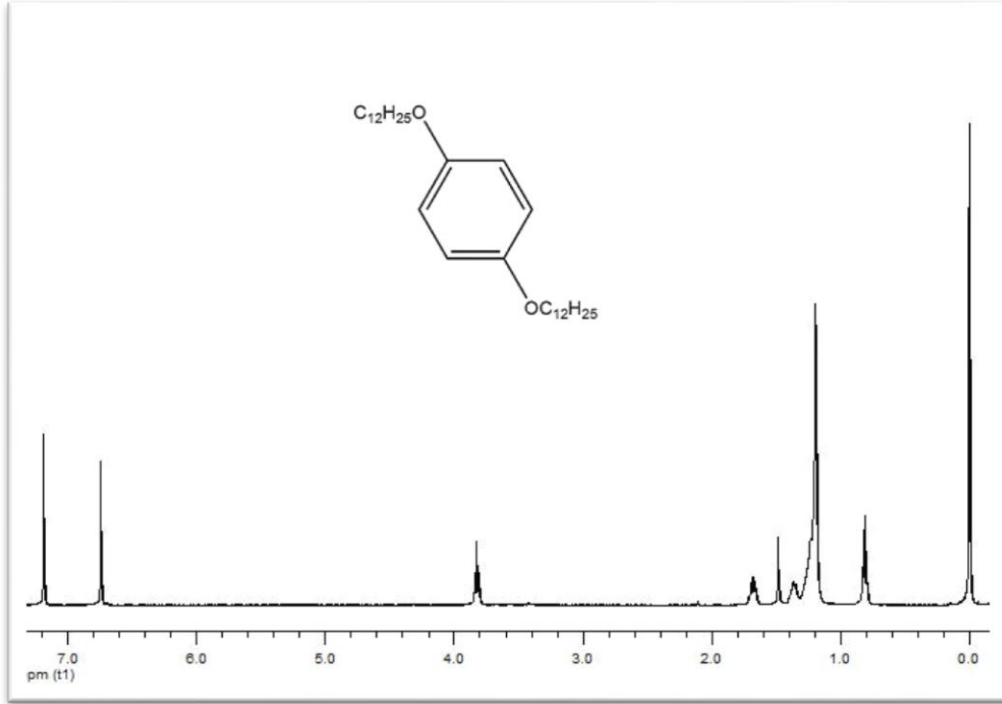
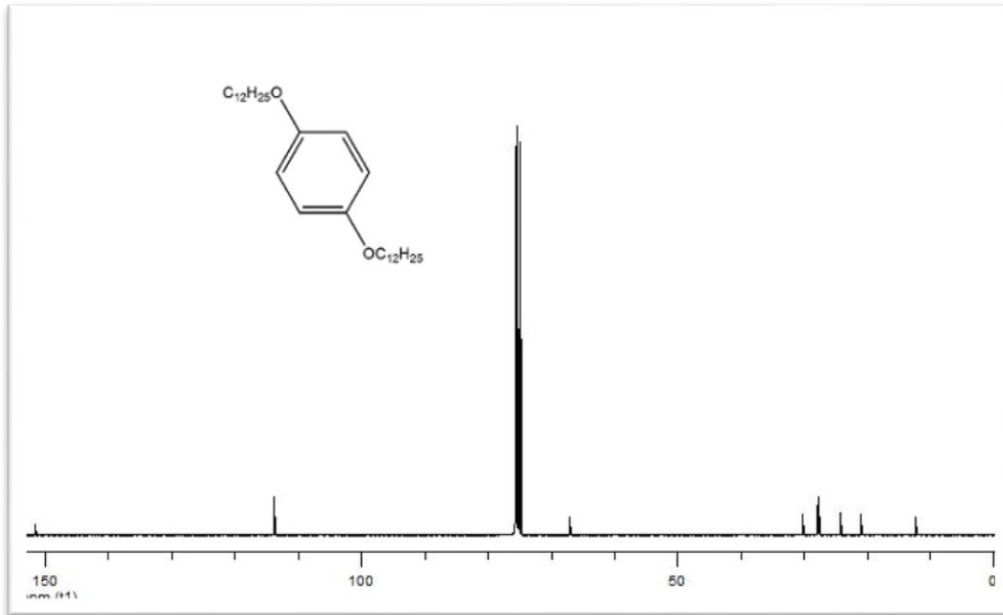
18. Wise, D. L., Wnek, G. E., Trantolo, D. J., Cooper, T. M., Gresser, J. D. (1998). *Electrical And Optical Polymer Systems*, New York, 49-52.
19. Pratt, C. (1996). *Conducting Polymers*.
20. Roncali J. (1997). "Synthetic Principles for Bandgap Control in Linear  $\delta$ -Conjugated Systems", *Chemical Reviews*, 97, 173.
21. Van Mullekom, H. A. M., Vekemans, J. A. J. M., Havinga, E. E., Meijer, E. W. (2001). "Developments in the Chemistry and Band Gap Engineering of Donor-Acceptor Substituted Conjugated Polymers", *Materials Science and Engineering*, 32.
22. Günbaş, E. G. (2007). "Novel Donor-Acceptor Type Polymers Towards Excellent Neutral State Green Polymeric Materials For Realization of Rgb Based Electrochromic Device Applications", Yüksek Lisans Tezi, *Orta Doğu Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Bölümü*, Ankara, 21-25.
23. Kumar, D., Sharma, R. C. (1998). *European Polymer Journal*, 34, 1053.
24. Nigrey, P. J., MacDiarmid, A. G., . Heeger, A. J. (1979). *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications*, 594.
25. Roncali, J. (1999). *Journal of Materials Chemistry*, 9, 1875.
26. Tarkuc, S. (2010). "Tuning the Optoelectronic Properties of Conjugated Polymers via Donor-Acceptor-Donor Architectures", Yüksek Lisans Tezi, *Orta Doğu Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Bölümü*, Ankara, 13.
27. Heeger, A. J. J. (2001). *The Journal of Physical Chemistry*, 105, 8475.
28. Zotti, G., Nalwa, H. S. (1997). Handbook of conductive Molecules and Polymers. *Wiley*, Chichester, Vol. 2, Ch. 4.
29. Levesque, I., Leclerc, M. (1997). *Synthetic Metals*, 84, 203.
30. Rosseinsky, D. R., Mortimer, R. J. (2001). *Advanced Materials*, 13, 783.
31. Habib, M. A. (1992). *Electrochemical Transition*, 51.
32. Deb, S. K., Chopoorian, J. A. (1968). *Journal of Applied Physics*, 37, 4818.
33. Monk, P. M. S., Mortimer, R. J., Rosseinsky, D. R. (1995). *Electrochromism: Fundamentals and Applications*, Wiley-VCH.
34. Somani, P. R., Radhakrishnan, S. (2003). *Materials Chemistry and Physics*, 77, 117.
35. Mortimer, R. J. (1999). *Electrochimica Acta*, 44, 2971.
36. Sotzing, G. A., Reddinger, J. L., Katritzky, A. R., Soloducho, J., Musgrave, R., Reynolds, J. R. (1997). *Chemistry of Materials*, 9, 1578.
37. Argun, A.A., Cirpan, A., Reynolds, J.R. (2003). *Advanced Materials*, 15, 1338.

38. Boehme, J.L., Mudigonda, D.S.K., Ferraris, J.P. (2001). *Chemistry of Materials*, 13, 4469.
39. Schwendeman, I., Hickman, R., Sonmez, G., Schottland, P., Zong, K., Welsh, D. M., Reynolds, J.R. (2002). *Chemistry of Materials*, 14, 3118.
40. Cirpan, A., Argun, A. A., Grenier, C. R. G., Reeves, B. D., Reynolds, J. R. (2003). *Journal of Materials Chemistry*, 13, 2422.
41. Pages, H., Topart, P., Lemordant, D. (2001). *Electrochimica Acta*, 46, 2137.
42. Schwendeman, I., Hwang, J., Welsh, D. M., Tanner, D. B., Reynolds, J. R. (2001). *Advanced Materials*, 13, 634.
43. DePaoli, M. A., Gazotti, W. A., Braz, J. (2002). *Chemical Society*, 13, 410.
44. Gazotti, W. A., Casalbore-Miceli, G., Geri, A., Berlin, A., DePaoli, M. A. (1998). *Advanced Materials*, 10, 1523.
45. Chandrasekhar, P., Zay, B. J., Birur, G. C., Rawal, S., Pierson, E.A., Kauder, L., Swanson, T. (2002). *Advanced Functional Materials*, 12, 2137.
46. Beaujuge, P. M., Ellinger, S., Reynolds, J. R. (2008). *Advanced Materials*, 20, 2772.
47. Burroughes, J. H, Bradley, D. D. C., Brown, A. R., Marks, R. N., Mackay, K, Friend, R. H., Burns, P. L., Holmes, A. B. (1990). *Nature*, 347(6293), 539-541.
48. Tonzola, C. J., Alam, M. M., Bean, B. A., Jenekhe, S. A. (2004). *Macromolecules*, 37, 3554.
49. Winkler, B., Meghdadi, F., Tasch, S., Mtilner, R., Resel, R., Saf, R., Leising, G., Stelzer, F. (1998). *Optical Materials*, 9, 159.
50. Kulkarni, A. P., Tonzola, C. J., Babel, A., Jenekhe, S. A. (2004). "Electron Transport Materials for Organic Light-Emitting Diodes", *Chemistry of Materials*, 16, 4556-4573.
51. Hwang, L. S., Ko, J. M., Rhee, H. W., Kim, C. Y. (1993). *Synthetic Metals*, 55, 3671.
52. Bobacka, J. (1999). *Analytical Chemistry*, 71, 4932.
53. Long, Y., Chen, H., Yang, Y., Wang, H., Yang, Y., Li, N., Li, K., Pei, J., Liu, F. (2009). *Macromolecules*, 42, 6501.
54. Das, S., Senanayak S. P., Bedi, A., Narayan, K. S., Zade, S. S. (2011). *Polymer*, 52(25), 5780-87.
55. Charrier, D. S. H., Vries, T., Mathijssen, S. G. J., Geluk, E. J., Smits, E. C. P., Kemerink, M., Janssen, R. A. J. (2009). *Organic Electronics*, 10, 994.
56. Beaujuge, P. M., Pisula, W., Tsao, H. N., Ellinger, S., Mullen, K., Reynolds., J. R. (2009). *Journal of the American Chemical Society*, 131, 7514.
57. Zhang, Q., Cirpan, A., Russell, T. P., Emrick, T. (2009). *Macromolecules*, 42, 1079.

58. Dong, Y., Cai, W., Hu, X., Zhong, C., Huang, F., Cao, Y. (2012). *Polymer*, 53(7), 1465-1472.
59. Zoombelt, A. P., Fonrodona, M., Turbiez, M. G. R., Wienkab, M. M., Janssen, R. A. J. (2009). *Journal of Materials Chemistry*, 19, 5336.
60. Horie, M., Shen, I. W., Tuladhar, S. M., Leventis, H., Haque, S. A., Nelson, J., Saunders, B. R., Turner, M. L. (2010). *Polymer*, 51, 1541.
61. Maa, L. J., Li, Y. X., Yu, X. F., Yang, Q. B., Noh, C. H. (2009). *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 93, 564.
62. Schwendeman, I., Hickman, R., Sonmez, G., Schottland, P., Zong, K., Welsh, D. M., Reynolds, J. R. (2002). *Chemistry of Materials*, 14, 3118.
63. Gunbas, G., Toppare, L. (2012). *Chemical Communications*, 48(8), 1083-1101.
64. Akpınar, H., Balan, A., Baran, D., Köse Ünver, E., Toppare, L. (2010). *Polymer*, 51(26), 10, 6123-31.
65. Balan, A., Baran, D., Toppare, L. (2011). *Polymer Chemistry*, 2(5), 1029-1043.
66. Kumar, S., Jang, J., Padilla, T. F., Otero, G. A. Sotzing. (2008). *Polymer*, 49, 3686.
67. Kucukpinar, E., Schmidt, M., Weber, U., Amberg-Schwab, S., Lohwasser, W., Noller, K. (2012). "High-Barrier Films for the Encapsulation of Inorganic and Flexible Organic Solar Modules", *The Third GPCA Plastics Summit*.
68. İnternet: Oled-info. OLED applications. URL: <http://www.webcitation.org/query?url=http%3A%2F%2Fwww.oled-info.com%2Fflexible-oled&date=2014-07-31>, Son Erişim Tarihi: 31.07.2014.
69. Groenendaal, L. B., Zotti, G., Aubert, P. H., Waybright, S. M., Reynolds, J. R. (2003). *Advanced Materials*, 15, 855.
70. Turner, A., Wilson, G., Kaube, I. (1987). *Biosensors: Fundamentals and Applications. Oxford University Press*, 770.
71. Banica, F. G. (2012). *Chemical Sensors and Biosensors: Fundamentals and Applications. John Wiley & Sons*. 576.
72. Umezawa, K., Oshima, T., Yoshizawa-Fujita, M., Takeoka, Y., Rikukawa, M. (2012). *A. C. S. Macro Letters*, 1(8), 969-972.
73. Pinhey, J. T., Roche, E. G. (1988). *Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions*, 1(8), 2415
74. Kawabata, K., Takeguchi, M., Goto, H. (2013). *Macromolecules*, 46, 2078-2091

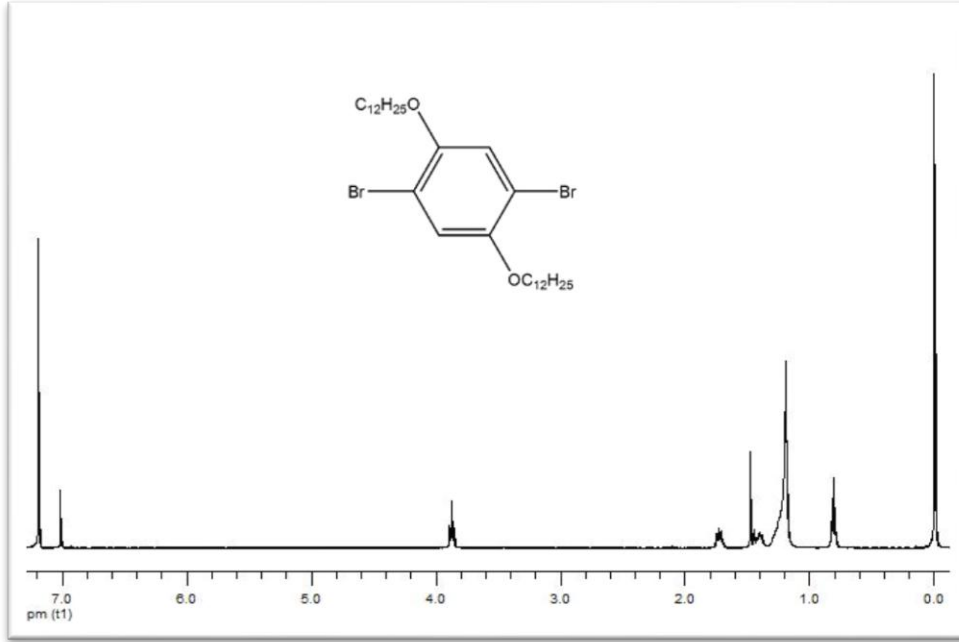
**EKLER**



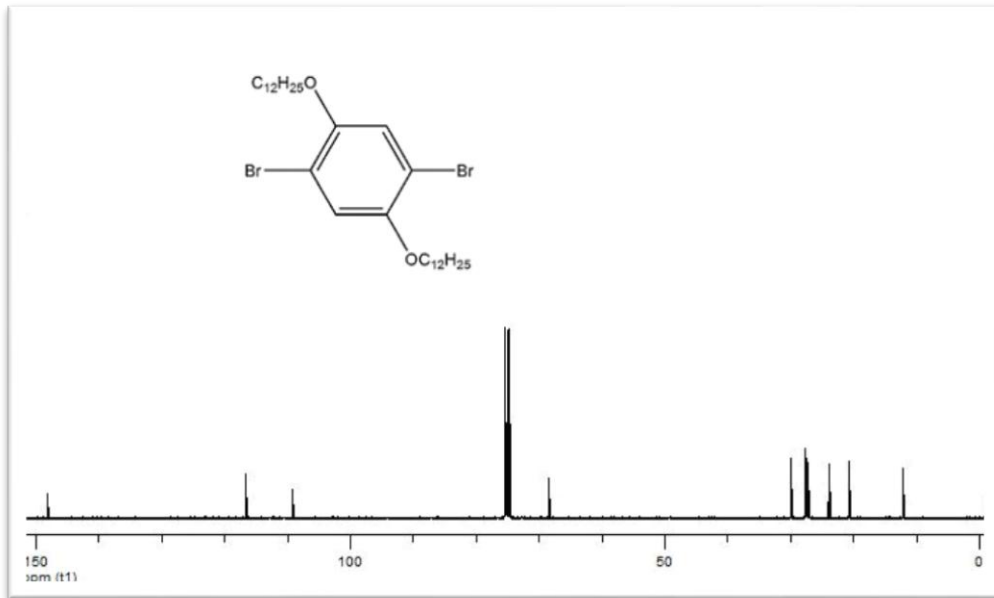
EK-1. Malzemelerin  $\text{CDCl}_3$  içerisinde alınmış NMR spektrumlarıŞekil 1.1. 1,4-bis(dodesiloksi)benzen'in  $\text{CDCl}_3$  içerisinde alınmış  $^1\text{H}$ -NMR spektrumuŞekil 1.2. 1,4-bis(dodesiloksi)benzen'in  $\text{CDCl}_3$  içerisinde alınmış  $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumu



EK-1. (Devam) Malzemelerin  $\text{CDCl}_3$  içerisinde alınmış NMR spektrumları



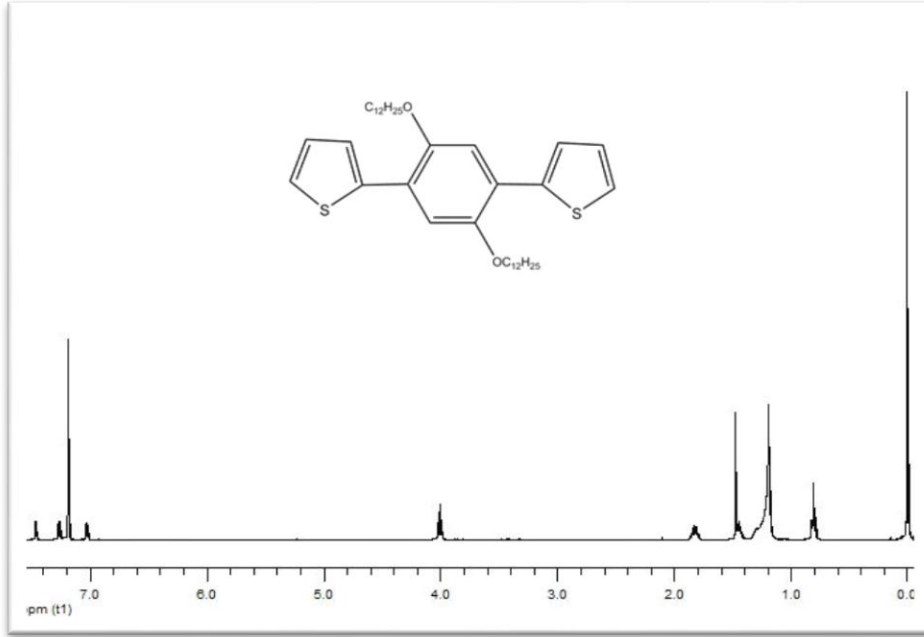
Şekil 1.3. 1,4-dibromo-2,5-bis(dodesiloksi)benzen'in  $\text{CDCl}_3$  içerisinde alınmış  $^1\text{H-NMR}$  spektrumu



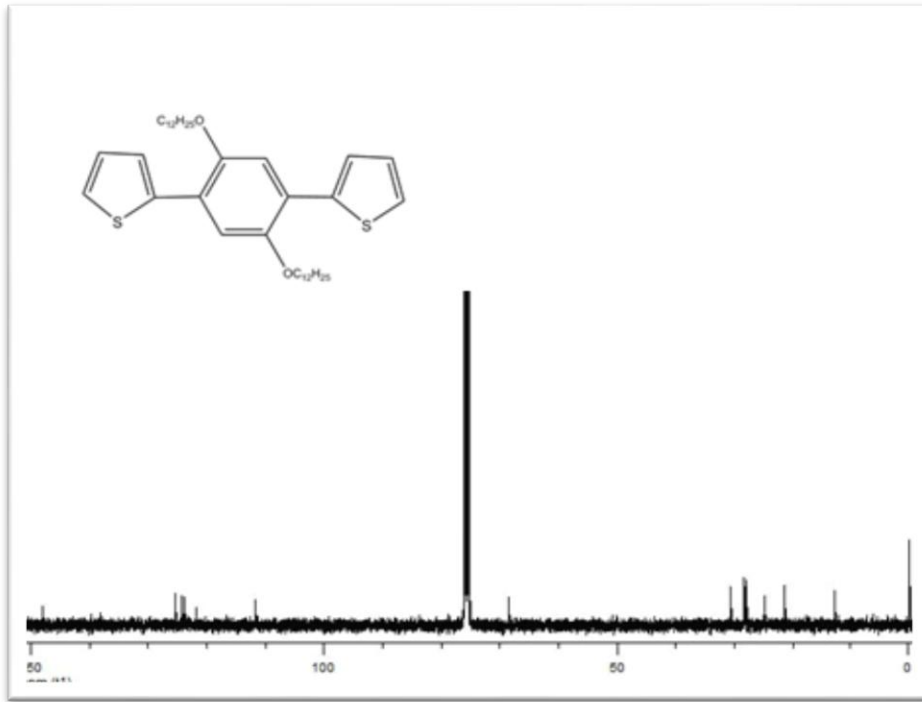
Şekil 1.4. 1,4-dibromo-2,5-bis(dodesiloksi)benzen'in  $\text{CDCl}_3$  içerisinde alınmış  $^{13}\text{C-NMR}$  spektrumu



EK-1. (Devam) Malzemelerin  $\text{CDCl}_3$  içerisinde alınmış NMR spektrumları



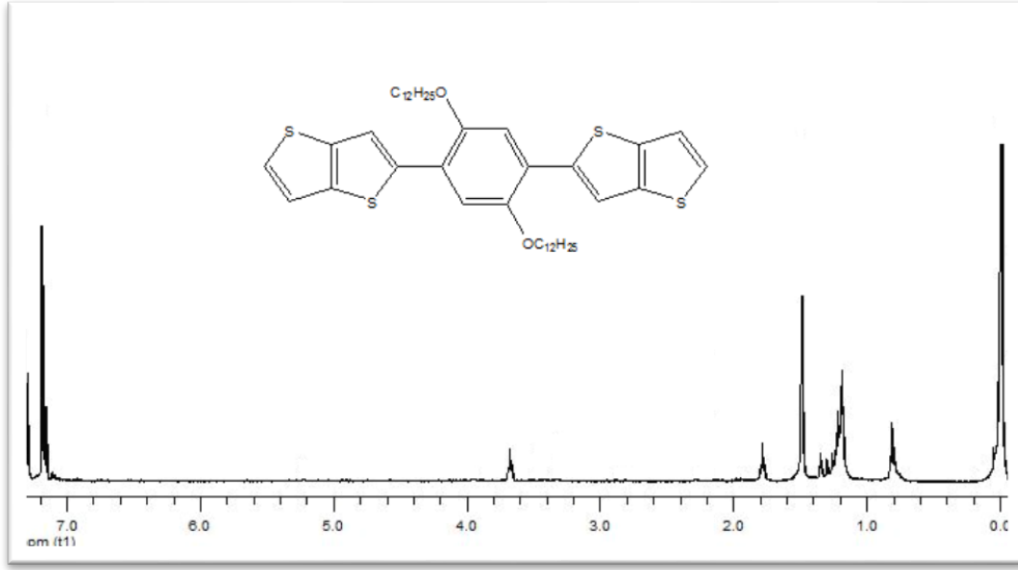
Şekil 1.5. 2,2'-(2,5-bis(dodesiloksi)-1,4-fenilen)ditiyofen'in  $\text{CDCl}_3$  içerisinde alınmış  $^1\text{H}$ -NMR spektrumu



Şekil 1.6. 2,2'-(2,5-bis(dodesiloksi)-1,4-fenilen)ditiyofen'in  $\text{CDCl}_3$  içerisinde alınmış  $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumu



EK-1. (Devam) Malzemelerin  $\text{CDCl}_3$  içerisinde alınmış NMR spektrumları



Şekil 1.7. 2,2'-(2,5-Bis(dodesiloksi)-1,4-fenilen)ditiyeno[3,2-b]tiyofen'in  $\text{CDCl}_3$  içerisinde alınmış  $^1\text{H-NMR}$  spektrumu



## ÖZGEÇMİŞ

### Kişisel Bilgiler

Soyadı, adı : RUSTAMLI, Elvin  
 Uyuğu : AZERBAYCAN  
 Doğum tarihi ve yeri : 17/12/1988, Celilabad  
 Medeni hali : Bekâr  
 Telefon (cep) : 0 (507) 497 67 27  
 e-mail : elvinrustamli@gmail.com



### Eğitim

Derece	Eğitim Birimi	Mezuniyet tarihi
Yüksek lisans	Gazi Üniversitesi / İleri Teknolojiler ABD	Devam Ediyor
Lisans	Bakü Devlet Üniversitesi / Kimya Bölümü	2010
Lise	Celilabad Fen Lisesi	2006

### Yabancı Dil

İngilizce  
 Rusça

### Kongreler

1. Rustamli, E., Goker, S., Udum., Y., Toppare, L. (2014). “Synthesis and Characterization of Thiophene and Thienothiophene Containing Conjugated Polymers”, *Baku World Forum of Young Scientists*, Oral Presentation, Baku, Azerbaijan.
2. Rustamli, E., Goker, S., Udum., Y., Toppare, L. (2014). “Tiyofen ve Tiyeno[3,2-b]tiyofen İçeren İletken Polimerlerin Sentezi, Elektrokromik ve Optik Özelliklerinin incelenmesi”, *IV. Fiziksel Kimya Kongresi*, Poster Sunumu, Denizli, Türkiye.

### Hobiler

Satranç, Masa tenisi, Müzik, Film



*GAZİ GELECEKTİR..*