



T.C.

**ÇANAKKALE ONSEKİZ MART ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**ENERJİ TASARRUFLU
AKILLI CAM UYGULAMALARI
İÇİN KULLANILABİLECEK
ELEKTROAKTİF POLİMERLERDE
HETEROATOM SÜBSTİTÜSYONUNUN
ELEKTROKROMİK PERFORMANS
ÜZERİNE ETKİSİ**

Betül ÇOLAK

Enerji Kaynakları ve Yönetimi Anabilim Dalı

ÇANAKKALE

T.C.
ÇANAKKALE ONSEKİZ MART ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
YÜKSEK LİSANS TEZİ

ENERJİ TASARRUFLU
AKILLI CAM UYGULAMALARI
İÇİN KULLANILABİLECEK
ELEKTROAKTİF POLİMERLERDE
HETEROATOM SÜBSTİTÜSYONUNUN
ELEKTROKROMİK PERFORMANS
ÜZERİNE ETKİSİ

Betül ÇOLAK

Enerji Kaynakları ve Yönetimi Anabilim Dalı

Tezin Sunulduğu Tarih: 03/02/2017

Tez Danışmanı:

Doç. Dr. Sermet KOYUNCU

ÇANAKKALE

Betül ÇOLAK tarafından Doç. Dr. Sermet KOYUNCU yönetiminde hazırlanan ve 03/02/2017 tarihinde aşağıdaki jüri karşısında sunulan “**Enerji Tasarruflu Akıllı Cam Uygulamaları İçin Kullanılabilecek Elektroaktif Polimerlerde Heteroatom Sübstitüsyonunun Elektrokromik Performans Üzerine Etkisi**” başlıklı çalışma, Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü **Enerji Kaynakları ve Yönetimi Anabilim Dalı**’nda **YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak oybirliği/oyçokluğu ile kabul edilmiştir.

JÜRİ

Doç. Dr. Sermet KOYUNCU

.....

Başkan

Yrd. Doç. Dr. Özgür ÖZAY

.....

Üye

Yrd. Doç. Burak GÜLTEKİN

.....

Üye

Prof.Dr. Levent GENÇ

Müdür

Fen Bilimleri Enstitüsü

Sıra No:.....

Bu tez çalışması BAP tarafından FYL-2016-975 numaralı projeden desteklenmiştir.

İNTİHAL (AŞIRMA) BEYAN SAYFASI



Bu tezde görsel, işitsel ve yazılı biçimde sunulan tüm bilgi ve sonuçların akademik ve etik kurallara uyularak tarafımdan elde edildiğini, tez içinde yer alan ancak bu çalışmaya özgü olmayan tüm sonuç ve bilgileri tezde kaynak göstererek belirttiğimi beyan ederim.

Betül ÇOLAK

TEŞEKKÜR

Bu tezin oluşturulmasında, çalışmam boyunca benden bir an olsun yardımlarını esirgemeyen saygı değer danışman hocam Doç. Dr. Sermet KOYUNCU'ya teşekkürlerimi sunarım.

Ayrıca laboratuvar uygulamalarımda benden desteğini esirgemeyen manevi olarak her zaman yanımda hissettiğim saygıdeğer hocam Doç. Dr. Fatma BAYCAN KOYUNCU ve Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Enerji Kaynakları ve Yönetimi Anabilim Dalı yüksek lisans öğrencisi Zeynep HAS'a , Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı yüksek lisans öğrencisi arkadaşlarım olan Ceylan DOYRANLI ve Ahmet BÜYÜKKOYUNCU'ya teşekkür ederim.

Hayatım boyunca maddi ve manevi desteğini her zaman omuzlarımda hissettiğim, çalışmam süresince tüm zorlukları benimle göğüsleyen ve hayatımın her döneminde bana destek olan canım annem Emine ÇOLAK'a, değerli babam Nedim ÇOLAK'a, birtanecik kardeşim Ayşegül ÇOLAK'a ve kıymetli aile büyüklerime sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Betül ÇOLAK
Çanakkale, Ocak 2017

SİMGELER VE KISALTMALAR

DB	Değerlik Bandı
İB	İletkenlik Bandı
E _g	Optik bant boşluğu
E _g '	Elektrokimyasal bant boşluğu
eV	Elektron Volt
HOMO	En yüksek enerjili dolu orbital
LUMO	En düşük enerjili boş orbital
e ⁻	Elektron
T	Sıcaklık
HCl	Hidroklorik asit
THF	Tetrahidrofur
Cu	Bakır
Pt	Platin
IR	Kızıl ötesi
UV	Ultraviyole
Nm	Nanometre
E	Enerji
J	Joule
h	Planck sabiti
c	Işık hızı
λ	Dalga boyu
E _{on(ind.)}	Döngüsel voltammogramda moleküle ait indirgenme pikinin başlangıç noktasının potansiyel değeri
E _{on(yük.)}	Döngüsel voltammogramda moleküle ait yükseltgenme pikinin başlangıç noktasının potansiyel değeri
Fc	Ferrosen
TiO ₂	Titanyumdioksit
V	Volt
MeOH	Metanol
CHCl ₃	Kloroform
ACN	Asetonitril
C ₆ H ₅ CH ₃	Toluen

CH ₂ Cl ₂	Diklorometan
DKM	Diklorometan
EtOH	Etanol
FT-IR	Fourier Dönüşümlü İnfrared Spektroskopisi
CHCl ₃ -d	Dötero-kloroform
¹ H-NMR	Hidrojen Nükleer Manyetik Rezonans spektroskopisi
CV	Döngüsel voltametri
TBAPF ₆	Tetrabütülamonyumhegzaflorofosfat
M	Molar
CH ₃ CN	Asetonitril
I-/I ₃	İyot/iyodür elektrolit
S	Siemens
cm	Santimetre
m	Metre
kcal	Kilo kalori
elek'd	Elektrot
ITO	İndiyum kalay oksit
EDOT	3,4-etilendioksi tiyofen
Voc	Açık devre gerilimi
Jsc	Kısa devre akımı
Isc	Kısa devre akımı
3HT	3-hegzil tiyofen
RGB	Kırmızı yeşil mavi
TST'ler	3-hegziltiyofen ile fonksiyonlandırılmış 2,1,3-benzazol

ÖZET

ENERJİ TASARRUFLU AKILLI CAM UYGULAMALARI İÇİN KULLANILABİLECEK ELEKTROAKTİF POLİMERLERDE HETEROATOM SÜBSTİTÜSYONUNUN ELEKTROKROMİK PERFORMANS ÜZERİNE ETKİSİ

Betül ÇOLAK

Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Enerji Kaynakları ve Yönetimi Anabilim Dalı Yüksek Lisans Tezi

Danışman : Doç. Dr. Sermet KOYUNCU

03/02/2017, 58

Bu tez çalışmasında donör akseptör tipi polimerlerde yan gruptaki flor elementinin elektrokromik performans üzerine etkisi araştırılmıştır. 3-hegziltiyofen ile fonksiyonlandırılmış 2,1,3-benzazol (TST, TST2, TSeT) akseptör bileşikler sentezlenmiştir. Sentezlenen tüm çıkış bileşiklerinin ve sonuç ürünlerinin yapılarının belirlenmesi ¹H-NMR ve FT-IR spektrofotometre ölçümleri ile yapılmış ve moleküllerin optik özellikleri UV-Vis absorpsiyon ve floresans ölçümleriyle belirlenmiştir. Elektrokimyasal ölçümler döngüsel voltametri ile yapılmıştır. Bunun yanında kaplanan polimer filmlerde, yan gruptaki flor atomunun morfoloji üzerine etkisi Atomik Kuvvet Mikroskobu (AFM) tekniğiyle incelenmiştir ve bu polimer filmlerin morfoloji değişiminin elektrokromik performans üzerine etkileri spektroelektrokimyasal yöntemlerle belirlenmiştir. Sonuç olarak, polimerik zincirde yan grup olarak eklenen elektronegatif flor atomu sayesinde polimer zincirleri arasında itmeler olmuş ve zincir istiflenmeleri düzenlenmiştir ve bu sayede elektrolit iyonlarının polimer zincirleri arasına kolayca girip çıkarak özellikle elektrokromik performans, cevap zamanı, yüzde geçirgenlik değişimi (%DT) ve kararlılık gibi parametrelerin iyileştiği gözlenmiştir.

Anahtar sözcükler: Elektrokromizm, İletken Polimerler, Donor-Akseptör Moleküller, Flor Elementinin Etkisi, Opto-Elektronik Teknoloji, Heteroatom.

ABSTRACT

EFFECT OF THE HETEROATOM SUBSTITUTION ON THE ELECTROACTIVE POLYMERS FOR ENERGY EFFECTING SMART WINDOWS APPLICATIONS

Betül ÇOLAK

Çanakkale Onsekiz Mart University

Graduate School of Natural And Applied Sciences

Master of Science Thesis in Department of Energy Resources ve Management

Advisor : Assist. Prof. Dr. Sermet KOYUNCU

03/02/2017, 58

In this thesis study, the effect of fluorine on the electrochromic performance donor acceptor polymer was investigated. After structure of initial compounds and target products was identified by using FT-IR, ¹H-NMR techniques, optical properties of polymer was determined by UV-Vis absorption, fluorescence measurements. Electrochemical measurements were carried out by using cyclic voltammetry. Besides, fluorine effect on the polymer film morphologies was investigated by Atomic Force Microscope (AFM) technique. Thus, effect on the electrochromic performance of polymer film was investigated by spectroelectrochemical method when changing in morphology by fluorination of the polymer. Finally, the polymer chain stacking was arranged by pushing between electronegative fluorine atoms on the polymer. Thus, the electrochromic performance such as response time, Transmittance change, stability was improved by electrolyte ions easily enter and exit the polymer chains.

Keywords: Electrochromism, Conducting Polymers, Donor-Acceptor Molecules, Fluorination Effect, Opto-Electronic Technology, Heteroatom.

İÇİNDEKİLER

	Sayfa No
TEZ SINAVI SONUÇ FORMU.....	ii
İNTİHAL (AŞIRMA) BEYAN SAYFASI.....	iii
TEŞEKKÜR.....	iv
SİMGELER VE KISALTMALAR	v
ÖZET	ii
ABSTRACT.....	iii
ŞEKİLLER DİZİNİ	viii
ÇİZELGELER DİZİNİ	viii
BÖLÜM 1	
GİRİŞ	1
1.1. Akıllı Camlar ve Önemi	2
1.2. Optik Anahtarlanma Teknolojisi.....	2
1.3. Elektrokromik Camlar.....	3
1.4. Elektroaktif Polimerler.....	3
1.5. Elektrokromik Cihaz	6
BÖLÜM 2	
ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR	8
BÖLÜM 3	
MATERYAL VE METOT	28
3.1. Kullanılan Malzemeler.....	28
3.2. Denemelerde Kullanılan Analiz Yöntemleri.....	28
3.2.1. Forier Dönüşümlü İnfrared Spektroskopisi (FT-IR).....	28
3.2.2. ¹ H-NMR Spektroskopisi	28
3.2.3. Mor Ötesi Görünür Bölge Spektroskopisi (UV-Vis).....	28
3.2.4 Elektrokimyasal Çalışma Ünitesi	29
3.2.5 Atomik Kuvvet Mikroskobu.....	30
3.3. Elektroaktif Monomerlerin Sentezi.....	31
3.4. Elektrokimyasal Polimerizasyon Yöntemiyle Polimer Film Hazırlama Deneyleri ..	33
BÖLÜM 4	
ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA	34
4.1. Donör Akseptör Türü Yapılarda Fenilen Merkezinin Optik, Elektrokimyasal, Morfolojik ve Elektrokromik Özellikler Üzerine Etkilerinin İncelenmesi	34
4.1.1. TST-TST2-TseT Moleküllerinin Optik Davranışları	34
4.1.2. TST-TST2-TseT Moleküllerinin Elektrokimyasal Davranışları	36
4.1.3. TST-TST2-TseT'nin Elektrokimyasal Polimerizasyonları ve Film Özelliklerinin İncelenmesi	40
4.1.4. TST-TST2-TseT Filmlerinin Yüzey Morfolojisinin İncelenmesi.....	43
4.1.5. TST-TST2-TseT Polimer Filmlerin Spektroelektrokimyasal Karakterizasyonları	45
4.1.6. TST-TST2-TseT Polimer Filmlerinin Elektrokromik Performanslarının Kıyaslanması	48
4.2. Elektrokromik Cihaz Çalışması	50
BÖLÜM 5	
SONUÇ VE ÖNERİLER.....	53
KAYNAKLAR	55
EKLERİ	I
EK 1. Elektroaktif Monomerlere ait HNMR spektrumları	II



ŞEKİLLER DİZİNİ

Sayfa No

Şekil 1.1. RGB renklerinin polimerleri.....	6
Şekil 1.2. Spektro-elektrokimyasal ölçüm tüpü.....	6
Şekil 2.1. A: ITO/cam yüzeye kaplanmış polimer filmi B: ITO/cam yüzeyine kaplanmış polimerin tetrakloroetan çözeltisinde çözünmesi.....	9
Şekil 2.2. Toppare tarafından elde edilen polimerin yapıları ve renk değişimleri.....	10
Şekil 2.3. Pentamer sentezinin yapı ve özellikleri	11
Şekil 2.4. a) Sentezlenen polimer yapısı b) Polimerin spektroeletrokimyasal çalışması c)Kaplanan film yüzeyinde meydana gelen renk değişimi	11
Şekil 2.5. Sentezlenen polimer yapılarının karıştırılmasıyla elde edilen renklerin absorpsiyon bandlarına bağlı olarak renk değişimi	12
Şekil 2.6. Elektroaktif monomerin yapısı ve elde edilen monomerin spektroeletrokimyasal verileri	13
Şekil 2.7. Sentezlenen polimerin yapıları ve elde edilen verileri ile birlikte nötral basamakta ve yükseltgenme basamağında renk değişimleri.....	13
Şekil 2.8. Farklı uzunlukta bulunan alkil zincirlerin doping işlemine etkisi	14
Şekil 2.9. Alkil zincirinin uzunluğa bağlı elektrokromik performansı	14
Şekil 2.10. a) Karbazol yan gruplu tiyofen-pirol-tiyofen polimerinin spektroeletrokimyasal davranış özelliği ve b)tiyofen-pirol-tiyofen polimer ile oluşturulan elektrokromik cihaz	15
Şekil 2.11. a) Sentezlenen monomerin yapısı b) Polimerinin spektro elektrokimyasal davranışı ve b) SFC ile oluşturulan elektrokromik cihaz.....	16
Şekil 2.12. Nitro yan grubun elektrokromik performans etkisi	16
Şekil 2.13. a) Elektrokimyasal kaplama yöntemi ile hazırlanan filmin dklorometan çözeltisi içindeki çözünürlüğü b) kaplaması yapılan polimer filmin spektroeletrokimyasal davranışı.....	17
Şekil 2.14. Farklı kalınlıklarda hazırlanan ProDOT filmler ve AFM yüzey görüntüleri	18
Şekil 2.15. a) Sentezlenen 3,4-propilendioksitiyofen-diketopirolopirol polimer yapısı b) farklı kalınlıklarda hazırlanan filmlerin optik mikroskop görüntüleri c) AFM yüzey görüntüleri	19
Şekil 2.16. ProDOT polimerinde suda çözünürlük ve film yüzeyinde yan grupta $-COO^-K^+$ --- COOH modifikasyonu	19
Şekil 2.17. Akrilat fonksiyonlu ProDOT polimerinin yüzeye çapraz bağlanması ile elektrokromik cihaz uygulamasının dayanıklılığa etkisi	20
Şekil 2.18. Tiyenotiyofen-ditienobenzen türevli polimerlerin oluşturulan hücrelerde flor atomunun performansı üzerine etkileri	21
Şekil 2.19. Yan gruplarına flor atomu süstitüe edilmesinin fotovoltaiik performans üzerine etkisi	21
Şekil 2.20. Karbazol türevli dendrimerik yapıdan hazırlanan çok katmanlı elektrokromik camın elektrokromik davranışı.	22
Şekil 2.21. PCbzpolimer yapıdan çok katmanlınötral basamakta şeffaf özellik gösteren elektrokromik cihaz yapısı elektrokromik davranışı.....	23
Şekil 2.22. PDAT-DTBT polimerleri için monomerler ve polimerlerin sentetik yolları	24
Şekil 2.23. Çeşitli uygulanmış potansiyellerde (a) PDAT-DTBT, (b) PDAT-DTBT-F ve (c) PDAT-DTBT-2F cihazlarının spektroeletrokimyasal grafikleri. (D) Renkleri Nötr ve 2.0 V durumundaki cihazlar.....	25
Şekil 2.24. PDAT-DTBT'nin, PDAT-DTBT-F'nin uzun süreli çevre kararlılığı ve +1.6 ve -1.6 V arasındaki 15s döngüde değiştirilen PDAT-DTBT-2F cihazları 1500	

nm'de geçirgenlik değerleri.....	26
Şekil 2.25. (A) PDAT-DTBT, (b) PDAT-DTBT-F ve (c) PDAT-DTBT-2F spin-kaplı ince filmlerin AFM görüntüleri	26
Şekil 3.1. UV-Vis spektrofotometre	29
Şekil 3.2. Elektrokimyasal çalışma ünitesi	30
Şekil 3.3. Atomik kuvvet mikroskobu	31
Şekil 3.4. TST molekülü için izlenen sentetik yol.....	31
Şekil 4.1. TST-TST2-TSeT elektroaktif moleküllerinin CH ₂ Cl ₂ çözeltisindeki UV-vis absorpsiyon spektrumu..	35
Şekil 4.2. Poli(TST)-poli(TST2)- poli(TSeT) elektroaktif moleküllerinin CH ₂ Cl ₂ çözeltisindeki UV-vis absorpsiyon spektrumu..	36
Şekil 4.3. TST monomerinin 0.1 M TBAHFF-DCM içerisinde 100 mV s ⁻¹ tarama hızında alınmış döngüsel voltamogramı.....	37
Şekil 4.4. TST polimerinin 0.1 M TBAHFF-DCM içerisinde 100 mV s ⁻¹ tarama hızında alınmış döngüsel voltamogramı.....	37
Şekil 4.5. TST2 monomerinin 0.1 M TBAHFF-DCM içerisinde 100 mV s ⁻¹ tarama hızında alınmış döngüsel voltamogramı.....	38
Şekil 4.6. TST2 polimerinin 0.1 M TBAHFF-DCM içerisinde 100 mV s ⁻¹ tarama hızında alınmış döngüsel voltamogramı.....	38
Şekil 4.7. TSeT monomerinin 0.1 M TBAHFF-DCM içerisinde 100 mV s ⁻¹ tarama hızında alınmış döngüsel voltamogramı.....	39
Şekil 4.8. TSeT polimerinin 0.1 M TBAHFF-DCM içerisinde 100 mV s ⁻¹ tarama hızında alınmış döngüsel voltamogramı.....	39
Şekil 4.9. TST-TST2-TSeT'nin elektrokimyasal çalışma ünitesi yardımı ile ITO yüzeyine kaplanma yöntemi ve elde edilen renkli camlar..	41
Şekil 4.10. TST molekülünün potansiyodinamik elektrokimyasal polimerizasyonu..	42
Şekil 4.11. TST2 molekülünün potansiyodinamik elektrokimyasal polimerizasyonu..	42
Şekil 4.12. TSeT molekülünün potansiyodinamik elektrokimyasal polimerizasyonu.	43
Şekil 4.13. Poli(TST) filminin AFM görüntüsü a) topografi görüntüsü b) faz görüntüsü c) yüzey şeklinin görüntüsü	44
Şekil 4.14. Poli(TST2) filminin AFM görüntüsü a) topografi görüntüsü b) faz görüntüsü c) yüzey şeklinin görüntüsü.	44
Şekil 4.15. Poli(TSeT) filminin AFM görüntüsü a) topografi görüntüsü b) faz görüntüsü c) yüzey şeklinin görüntüsü.	44
Şekil 4.16. TST polimer filminin 0-1.6 V aralığında spektro-elektrokimyasal davranışı..	46
Şekil 4.17. TST2 polimer filminin 0-1.5 V aralığında spektro-elektrokimyasal davranışı..	47
Şekil 4.18. TSeT polimer filminin 0-1.5 V aralığında spektro-elektrokimyasal davranışı..	48
Şekil 4.19. TST polimer filmine ait kinetik çalışması..	49
Şekil 4.20. TST2 polimer filmine ait kinetik çalışması..	49
Şekil 4.21. TSeT polimer filmine ait kinetik çalışması..	49
Şekil 4.22. Elektrokromik cihaz katmanları..	50
Şekil 4.23. Elektrokromik cihazlar	50
Şekil 4.24. TST cihazının spektro-elektrokimyasal davranışı	51
Şekil 4.25. TST2 cihazının spektro-elektrokimyasal davranışı	51
Şekil 4.26. TSeT cihazının spektro-elektrokimyasal davranışı	52
Şekil Ek 1. TST-1 molekülüne ait ¹ H-NMR spektrumu.....	II
Şekil Ek 2. TST-2 molekülüne ait ¹ H-NMR spektrumu.....	II
Şekil Ek 3. TSeT molekülüne ait ¹ H-NMR spektrumu..	III

ÇİZELGELER DİZİNİ

Sayfa No

Çizelge 4.1. TST-TST2-TseT monomer ve polimerine ait optik ve elektrokimyasal veriler	40
--	----



BÖLÜM 1

GİRİŞ

Dünyada ekonomi ve teknolojinin gelişmesi nedeniyle son yıllarda enerji talebi giderek artmaktadır. Dünya enerji tüketiminin 2016 dan 2030'akadar %50 oranında artması beklenmektedir. Dünyada enerji kaynağı olarak hala petrol bazlı fosil yakıt (%37), doğal gaz (%20) ve kömür (%27) kullanılmaktadır. Günümüz ihtiyaçlarında günlük 82,5 milyon varil petrolün kullanıldığı tespit edilmiştir. Bu hızda kullanılan petrolün yaklaşık 40 yıl içerisinde tükeneceği öngörülmektedir. Bunun yanında, fosil yakıtlar çok fazla CO₂ üretirler ve iklim üzerine olumsuz etkileri gün geçtikçe artmaktadır.

Artan nüfus, gelişen teknoloji ve sanayileşmenin oluşturduğu kirlilik çok büyük bir sorun teşkil etmektedir. 20. yüzyıl ile birlikte enerjiye bakış ve beklentiler değişmiş bu sebeple de yeni ve yenilenebilir enerji kaynakları önem kazanmış, fosil yakıtlar ise değer kaybetmiştir. Fosil yakıtlar fosil yakıtlı santrallerde enerji elde etmek amacıyla kullanılırlar ve atıkları atmosferi oldukça fazla kirletir. İnsan sağlığına ve çevreye verdiği bu zararlar düşünüldüğünde fosil yakıtlar yerini yenilenebilir enerji kaynaklarına bırakmıştır. Yenilenebilir enerji kaynakları, çevreyi fosil yakıtlar kadar fazla olumsuz etkilemediği, sürdürülebilir olduğu için fazlaca önemlidir. Dünyada en büyük enerji kaynağı güneştir ve tüm diğer yenilenebilir enerjiler direkt ya da dolaylı yoldan güneş tarafından sağlanır. Günümüzde güneş enerjisini elektrik enerjisine çevirmek için genelde yüksek maliyetli silikon tabanlı güneş pili üretimi ticari olarak belli bir pazar payına sahiptir. Polimerik malzemelerin, inorganik türlere (örn: silikon) göre kolay işlenebilirlik, esneklik ve estetik görünüm gibi avantajlarından dolayı fotovoltaik teknolojide organik malzemelere geçiş kaçınılmazdır ve bu konudaki çalışmalar gün geçtikçe artmaktadır.

Günümüzde pencerelerimize gelen güneş ışınlarından (300-3000 nm) kontrollü bir şekilde faydalanabilmek, enerji tasarrufu için büyük önem arz etmektedir. Enerji tasarrufu her ülke için önem arz eder. Tasarruf gereksiz tüketimi kısıtlamaktır. Elektrokromik camlar sayesinde de enerjiyi tasarruflu şekilde kullanılabilir, enerji tüketimini ve kayıpları azaltabiliriz. Elektrokromik cam bir potansiyel varlığında malzemenin renginde meydana gelen değişimdir. Kış aylarında güneş ışınlarına maruz kalmanın binaların ısınmasına önemli katkıları varken, yaz aylarında ise bunun tam tersi olarak gelen ışınlar engellenmek istenir. Son yıllarda, bu isteklere en iyi cevap verebilecek bir teknoloji olarak akıllı camlar geliştirilmektedir. İklim ve sıcaklık değişiklikleri her geçen gün artarken akıllı camlarla sağlanan dinamik bir radyasyon kontrolünden ülkeler fazlasıyla faydalanabileceklerdir.

Enerji transferinin kontrolüyle ısıtma ve soğutma masraflarının azaltılması enerji tasarrufu açısından büyük önem arz etmektedir. Ayrıca sıcaklık ve ışık sensörlü otomatik kontrollü bir sistemle binanın içinde ve dışında tercihe göre bir ortam ayarlanabilir. Bu teknolojide elektrokromik özelliğe sahip inorganik ve organik materyaller kullanılır (Licciulli, 2002).

1.1. Akıllı Camlar ve Önemi

Akıllı malzemeler, teknik ve estetik avantaj sunduklarından dolayı günümüz çalışmalarının odağı haline gelmiştir. Çevre koşullarına otomatik tepkiler verebilen akıllı camların üretilmesi günümüzde öncelikli araştırma konularından biri haline gelmiş ve araştırmalar hız kazanmıştır. İklim ve sıcaklık değişiklikleri her geçen gün artarken akıllı camlarla sağlanan dinamik bir radyasyon kontrolünden yararlanılabilinecektir. Enerji transferinin kontrolüyle ısıtma ve soğutma masraflarının azaltılması enerji tasarrufu açısından büyük önem arz etmektedir. Ayrıca sıcaklık ve ışık sensörüne dayalı otomatik kontrollü bir sistemle binanın içinde ve dışında tercihe göre programlanabilir. Kromizm bir molekülün uygulanan bir dış etki vasıtasıyla (örn, elektrik potansiyeli, sıcaklık, ışık veya çözücü değişimi vb.) renginin tersinir olarak değişmesidir (Shi ve ark. 2010). Kromizm olayında maddenin renginin değişimi, belirli optik bölgelerde maddenin geçirgenlik değişimi ile meydana gelir. Kromizmde dış etki elektrik potansiyelinin yanında ışık, ısı gibi diğer enerji kaynakları da olabilir ve dış etkiye bağlı olarak kromizmin türü değişebilir. Elektrokromizm adından da anlaşılacağı üzere bir elektrik potansiyeli yardımıyla malzemede meydana gelen tersinir renk değişimidir. Elektrokromik malzemelerle ilgili ilk çalışmalar inorganik yarıiletkenlerle başlamış olsa da, organik tabanlı polimerikelektrokromikler sahip oldukları birçok özellik bakımından (basit çözelti prosesleriyle işlenebilme, ayarlanabilir. HOMO-LUMO band aralığı, düşük oksidasyon potansiyeli, hızlı anahtarlanma zamanı, oldukça yüksek optik geçirgenlik vb.) inorganik malzemelere göre büyük üstünlük sağlamaktadır (Wise ve ark. 1998).

1.2. Optik Anahtarlanma Teknolojisi

Optik anahtarlanma teknolojisi gelecekteki cam teknolojisinde önemli bir yere sahip olacaktır. Güneş enerjisini düzenlemek için çeşitli optik teknikler vardır. Optik anahtarlanma materyalleri yada cihazları çeşitli uygulamalarda kullanılabilir. Bu materyallerin amacı; ışığı ve ısıyı enerji yönetim şemasına göre kontrol edebilmesidir. Optik anahtarlanabilen cihazlar, ısı ve ışık seviyesini düzenleyebilir. Son birkaç yıldır bu teknolojiye ilgi artmaktadır. Optik anahtarlanan cihazlar ya da akıllı camların temel

özellikleri ışık yoğunluğu, ısı, elektrik alanı ya da enjekte edilmiş yük miktarıyla değişir. Bu optik değişim güneş spektrumunda kısmi bir bölgeyi ya da tamamını absorplar veya yansıtarak geçirgenlikte değişime sebep olur.

1.3. Elektrokromik Camlar

Elektrokromik camlar, elektrik etkisiyle renklenme ya da şeffaflaşma gibi değişim gösteren, akıllı camlar diye de adlandırılan teknolojinin yeni bir alanıdır.

Elektrokromik camlar iki cam plaka arasında çeşitli işlemlere sahip tabakalardan oluşmaktadır. Sandviç şeklindeki elektrokromik katmandaki iyonlar renk değişimi sağlayan etkenlerdir. Bu iyonlar ışığın absorblanmasıyla açığa çıkarlar ve bir güç kaynağıyla iki iletken tabaka arasında hareket ederler. Voltaj uygulandığında iyonlar depolandıkları tabakadan iyonların iletiildiği tabakaya ilerler ve bu camı opak yapar. Voltajın kapatılmasıyla ise iyonlar elektrokromik tabakadan depolandıkları tabakaya doğru hareket ederler. İyonların bu hareketiyle ise cam şeffaf formuna döner.

Elektrokromik camlar enerjinin verimli kullanımı ve cam teknolojilerinde büyük bir ilerlemenin vaadini veriyor. Akıllı camlar diye adlandırılan bu camlar tersinir bir şekilde düşük bir potansiyel uygulandığında renksiz halden renkli hale dönüşebiliyor ve bunun sonucu olarak ısı ve ışık dinamik bir şekilde kontrol edilebiliyor. Gün içinde ışıktan faydalanabilme miktarını artırırken, binaların elektrik kullanımını düşürmektedir. Bu teknolojiler, binalarda düzensiz kullanılan enerji tüketimini kontrol ederek maksimum faydalanmayı sağlayacak ve yapılan tasarruflu binalarla ülke enerji kaynaklarına küçükte olsa katkı sağlayacak.

Elektrokromik camların üretiminde düşük maliyet, yüksek kararlılık ve kullanılabilir boyutlarda üretim yapılmaya çalışılmaktadır.

Ayrıca materyal performansı, optik karakterizasyon, renklenme verimi ve materyal kararlılıkları gibi faktörler elektrokromik cam alanda iyileştirme çalışmalarını sürdürmektedir.

1.4. Elektroaktif Polimerler

Elektrokromizm iletken polimerlerin gösterdiği davranış özelliklerinden biridir. Elektrokromik malzemele ilgili ilk çalışmalar, tungstentrioksit (WO_3) ve iridyumdioksit (IrO_2) gibi inorganik yarı iletkenlerle başlamıştır (Crandall ve ark. 1976). Daha sonra viyolojenler, metaloftalosiyaninler gibi küçük organik moleküller üzerine çalışılrsa da son zamanlarda konjuge polimerler elektrokromik uygulamalarda daha önemli hale

gelmişlerdir (Barna ve ark. 1981). Konjuge bağ yapısındaki bir polimerin, elektronlar aracılığıyla elektriği iletebileceği, ilk kez 2000 yılında NOBEL ödülüne layık görülen 1970'li yıllarda A.J. Heeger, A. G. MacDiarmid, H. Shirakawa tarafından açıklanmıştır (MacDiarmid ve ark., 1979). Organik malzemelerin inorganik türevlere göre en fazla artışı elektrik potansiyeli uygulandığında farklı yükseltgenme ve indirgenme basamakları arasında bu malzemelere ait başka renklerin oluşabilmesidir (Sichel ve ark., 1977; Argun ve ark., 2004). Özellikle basit çözelti kaplama prosesleriyle film oluşturabilme özelliklerinden dolayı organik malzemeler inorganiklere göre büyük avantajlı konumdadırlar. Renk kontrast geçişinin yüksek düzeyde olması, hızlı anahtarlanma zamanına sahip olması, potansiyel uygulandığında pek çok rengin aynı malzeme üzerinde oluşması ve kimyasal yapının modifikasyonu ile bant boşluğu aralıklarının kolaylıkla ayarlanabilmesi gibi birçok artılarından dolayı, konjuge polimerler elektrokromik malzeme teknolojisi için önemli bir gruptur (Reynolds ve ark., 2001). Taşınabilir optoelektroniklerde düşük güç harcaması, hafif ve kalın olması tercih edilir. Piyasada hala ticareti bulunan inorganiklerin baskı, sprej ve döner kaplama tekniklerinin organik elektronik malzemelere de uygulanması önemli bir üstünlüktür. Ayrıca çözünmesi ve işlenebilmesi, kararlı renk dönüşümü olması ve yüksek yük taşıyabilme kapasitesi gibi çeşitli etkenler bu malzemelerde üzerinde durulması gereken en önemli özelliklerdendir (Lee ve ark., 1981; Reynolds ve ark., 2003). Bu durumda π -konjuge polimerler de bunları yapılarında içermelidirler. Bu şekilde olan materyallerin birçok uygulama alanları vardır. Bunlara örnek olarak ince film transistör, fotovoltajik hücreler, radyo frekans alıcıları, sensörler, veri depolama ürünleri ve organik ışık yayan diotlar verilebilir. Elektrokromik cihazları da içine alan tüm bu pratiklerde kullanılan organik malzemenin karakteristiğinde yoğunluk, çok fazla doygunluk, renk tonu ve parlaklık özelliklerini bulundurması gerektirmektedir (Frechet ve ark., 2003). Özellikle dayanıklılık problemlerinin aşılması için çalışmalar büyük bir hızla devam etmektedir.

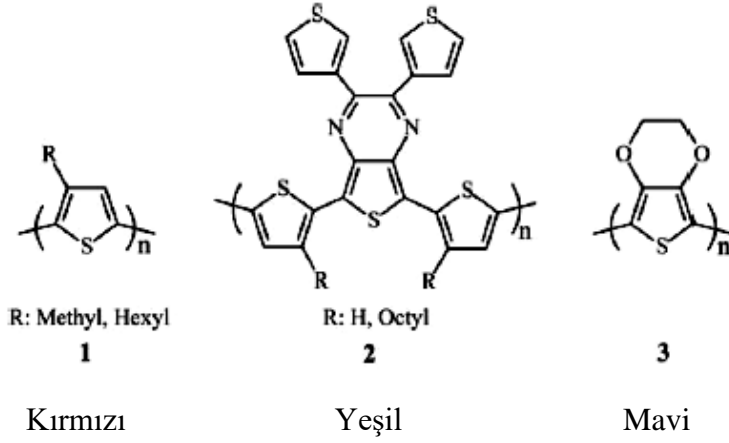
Hızlı yanıt süresi, yüksek kontrast ve fazla kullanıma müsait optik kararlılık işlenebilir elektrokromik polimerlerin ticaretini ve geliştirilmesini etkilemektedir. Bu sebeplerle organik tabanlı elektrokromik cihazların üretilmesinde etkin rol oynayan fikir, kullanım süresi ve performansı yüksek olan cihazların yapılabilmesidir.

İletken polimerler son yıllarda akıllı camların, ekranların, ışık yayan diotların(LED), organik ışık yayan diotların(OLED) elde edilmesinde kullanılacak en önemli gereçlerdir. Polimerlerin diğer elektrokromik malzemelere göre en önemli

üstünlüğü, polimer zincirinin basit bir şekilde değiştirilip kullanılabilmesidir (Sonmez, 2005; Gambert, 1986).

İletken polimerler sahasında yapılan temel incelemelerin hedefi, polimerde tekrarlanan kısmın kimyasal yapısı ile elektriksel özellikleri arasındaki bağlantıyı anlayabilmektir. Bu şekilde malzemelerin mekanik özellikleri moleküler düzeyde istenen amaca uygun olarak düzenlenebilecektir. Optoelektronik teknoloji cihazlarının tamamının (güneş pili-SC, ışık yayan diyot-LED, elektrokromik malzeme-ECD) verimli bir şekilde çalışabilmesi için elektron verebilen (donör) ve elektron alabilen (akseptör) tabaka arasında elektron transferinin etkili bir şekilde gerçekleşmesi gerekmektedir. Donör-Akseptör tipi makromolekül ve polimerler, özellikle yük transferlerinin kolaylıkla kontrol edilebildiği sistemler oldukları için büyük bir ilgi görmektedirler. Bu polimerlerin avantajlarından biri, donör ve akseptör birimlerin zincirde düzenli tekrarlanması ile konjuge π -sisteminin enerjisinin kontrol edilerek polimerin p-doping ve n-doping özellikleri belirlenebilmekte ve bu sayede HOMO-LUMO band boşluğu kolaylıkla ayarlanabilmektedir. Bu özelliklerinden dolayı donör-akseptör tipi polimerlerin, moleküler elektroniklerde, doğrusal olmayan optik malzemelerde, optoelektronik teknoloji cihazlarında kullanımı gün geçtikçe artmaktadır.

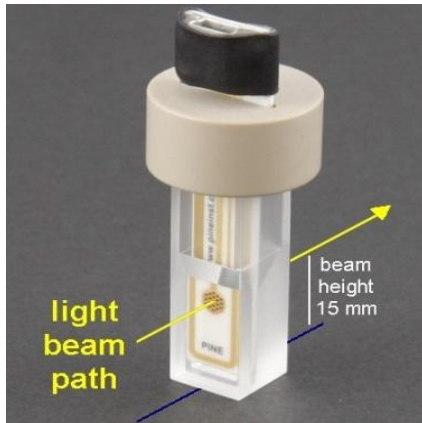
Polimerik elektrokromiklerin ticarileşebilmesi için en önemli adım, temel renk skalasının üçüncü ayağı olan yeşil renkli polimerin sentezlenmesi ile atılmıştır. Bu üç rengin bulunmasıyla (kırmızı-yeşil-mavi) polimerik elektrokromiklerle ilgili yapılan çalışmalarda büyük bir eşik aşılmıştır. Geçmişte bazı polimerlerden nötral basamakta kırmızı ve mavi renk yakalanmış olmasına rağmen, yaklaşık 12 yıl öncesine kadar konjuge polimerlerde, yeşil renge rastlanılmamıştır. Yeşil renkli bir malzemenin görünür bölgede mavi ve kırmızı bölgeyi absorblayıp aradaki yeşil bölgeyi yansıtma zorunluluğundan dolayı, nötral basamakta yeşil renkli polimeri elde etmek oldukça zor olmuştur. İlk nötral yeşil renkli konjuge polimerin elektrokimyasal ve optik özellikleri 2004 yılında Gürsel Sönmez ve ekip arkadaşları tarafından bulunmuştur (Sonmez ve ark., 2004). Bu polimerin potansiyel basamaklarında 10.000 kez dönmesinden sonra dahi kararlılığını büyük oranda koruduğu saptanmış ve böylece polimerik elektrokromiklerde üç ayaklı (RGB) renk skalası bazı eksiklikler de olsa tamamlanmıştır (Şekil 1.1).



Şekil 1.1. RGB renklerinin polimerleri

1.5. Elektrokromik Cihaz

Polimer, elektrokimyasal polimerizasyon metodu ile ITO yüzeyine kaplanır. Daha sonra yüzeyine polimer kaplanan ITO nunoptiksel özelliklerine spektroeletrokimya ile bakılır. Görünür bölge spektrumunda malzemenin incelenmesiyle elektrooptik değişmelere bakılmış olur. Renklerin oluşması, taranma sırasında uygulanan potansiyel varlığının değişmesi ile beraber meydana gelir. Polimer filminin absorbanası, verilen her voltaj değeri için ölçülür(Şekil 1.2).



Şekil 1.2. Spektro-elektrokimyasal ölçüm tüpü

Ardından elektrokromik malzemenin transmitans incelemesi yapılır. Spektrofotometre cihazının ışın yolu üzerine kuvars tüpü içerisine yerleştirilen organik elektrokromik malzemenin sabit dalga boyu ve potansiyel varlığında bu işlem yapılır. (Jones ve ark., 2007)

İdeal bir elektrokromik polimer uzun zaman içerisinde tekrarlanan redoks olaylara

karşı kararlı davranmalıdır. Cihazda bulunan bileşenlerin zamanla bozulması renkte bir kayba ve performansın düşmesine neden olur. Bozulma olaylarında telafisi olmayan şey yüksek potansiyellerde redoks davranışlardır. Oksijen ve nemde kararlılık için olmaması gerekenlerdendir. Bu nedenle çözelti argon gazınca doyurulmalıdır. İletken bir tabaka (ITO/cam) yüzeyinde kaplanmış polimerin uzun süreli anahtarlama zamanı 10^3 - 10^6 aralığında olmalıdır. (Skotheim, 2007; Wise, 1998).



BÖLÜM 2

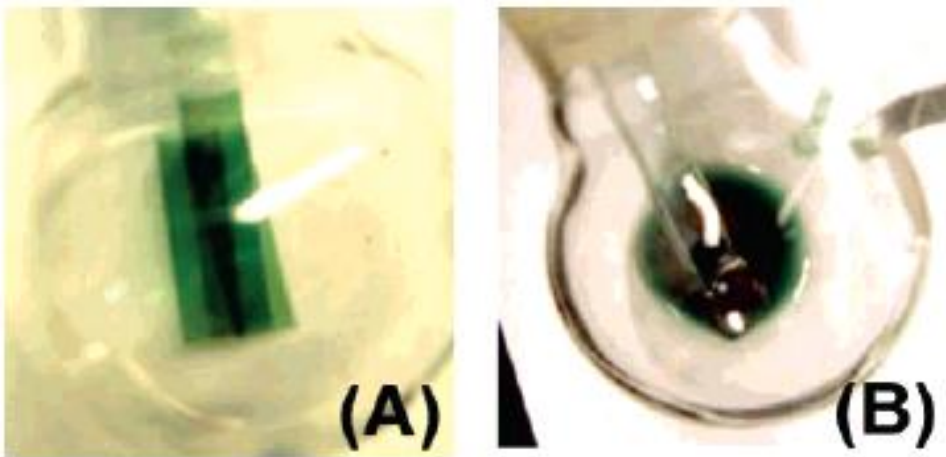
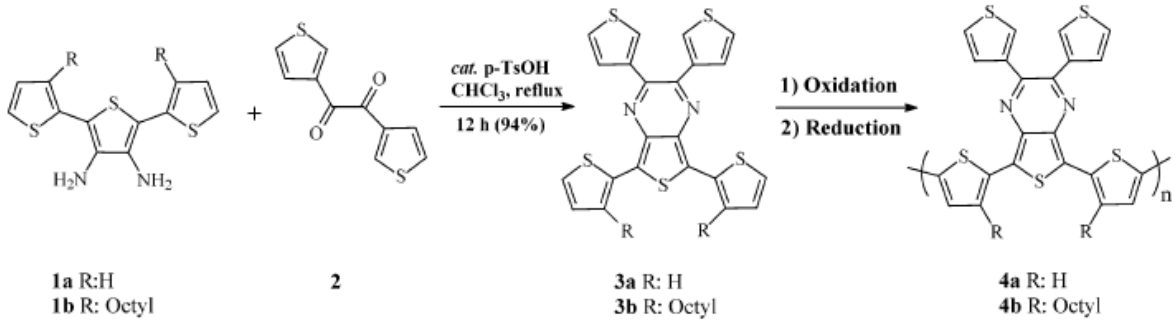
ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

Elektrokromik teori ilk olarak 1961'de J. R. Platt'dan türemiştir ve elektrokromik cihaz ilk olarak Deb ve arkadaşları tarafından 1969'da gösterilmiştir. 1970'lerin ortasında elektrokromik aygıtlar gösteriler için geliştirilmiştir. 1977'de keşfinden sonra iletken polimerler kimyasal olarak modifiye edilebilme imkanı, kolayca işlenebilme ve düşük maliyetle üretilme gibi önemli üstünlüklerinden dolayı elektrokromik materyaller olarak büyük ilgi görmüşlerdir.

Elektrokromik malzemelerle ilgili başlangıçta inorganik bileşiklerle çalışılmıştır. Bunlara örnek olarak Tugsten trioksit (WO_3) ve İridyum dioksit (IrO_2) verilebilir (Crandall ve ark., 1976). Ardından organik materyaller elektrokromik çalışmalarda kullanılmaya başlanmış ve inorganik malzemelere göre daha fazla üstünlükleri olduğu için günden güne önemli hale gelmiştir (Barna ve ark., 1981). En önemli üstün özelliği ise organik malzemelere elektrik verildiğinde farklı yükseltgenme ve indirgenme basamakları arasında farklı renklerin gözlenebilmesidir (Sonmez ve ark., 2004). İletken polimerler ise organik elektrokromik malzemelerin içinde aynı malzemeye ait fazlaca renk oluşması, renk verimliliğinin diğerlerinden daha iyi olması, hızlı renklenme ve renk değiştirme kapasitesi ve kimyasal yapının değiştirilmesiyle bant boşluğu değerlerinin ayarlanabilmesi gibi birçok üstünlüklerinden dolayı inorganik bileşiklere göre daha önemlidir. Ayrıca polimerlerin bileşimin değiştirilerek renk ayarlama işlemi olabilmektedir. Bu konu hakkında çalışmalar geçtiğimiz yıllarda yapılmıştır (Beaujuge ve Reynolds, 2010). Bir polimerin optoelektronik teknolojiye uygulanabilmesi için ilk önce temel hal (HOMO) ile uyarılmış hal (LUMO) enerji seviyelerinin ayarlanabilmesinin yanında, düzgün film oluşturabilmeleri ve mekanik özelliklerinin de iyi olması zorunludur (Roncali, 2007).

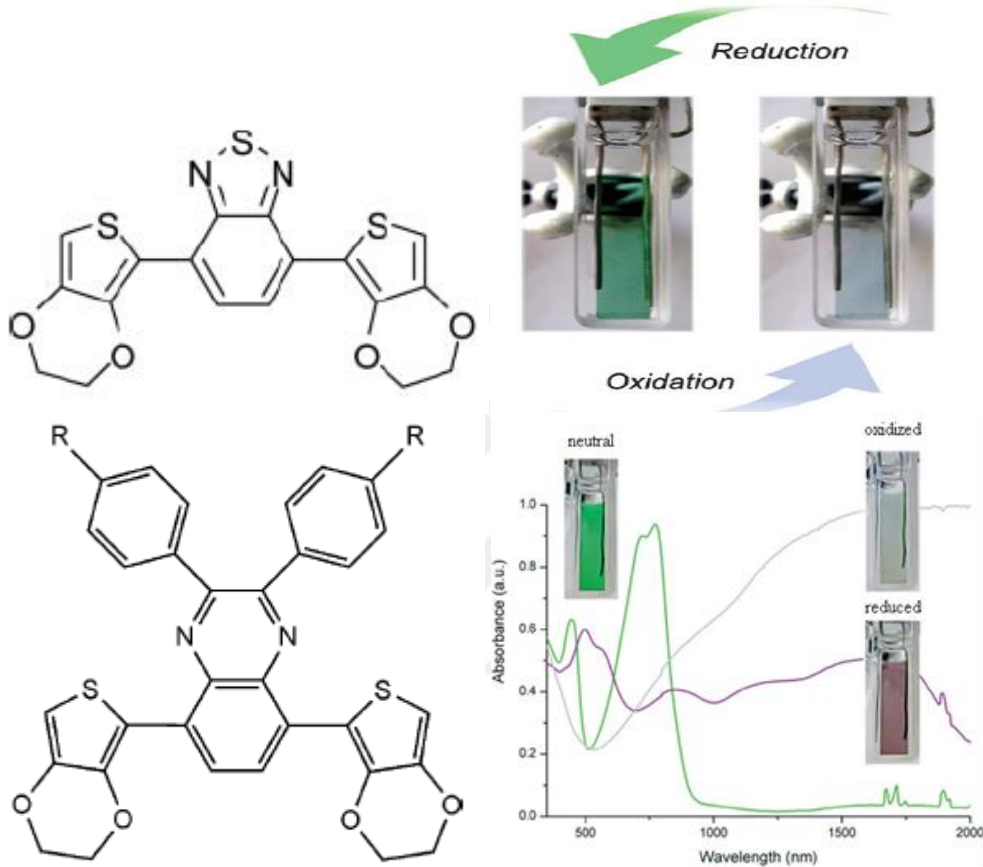
Organik tabanlı polimerik elektrokromiklerde temel renk eksikliği yeşil renkli konjuge polimerin elde edilmesiyle giderilmiştir. Daha öncesinde elde edilen kırmızı ve mavi renk sentezinden sonraki 14 yıl içerisinde yeşil renge hiç rastlanılmamıştır. Nötral basamakta yeşil renkli polimer eldesi oldukça güç elde edilmiştir sebebi ise malzemenin görünür bölgede mavi ile kırmızıyı absorblayıp yeşil rengi yansıtma zorunluluğu işleminin güçlüğüdür. 2004 yılında Gürsel Sönmez ve ekibi tarafından yeşil renk elde edilmiş ve polimerin özellikleri açıklanmıştır, Polimerin elektrokimyasal ve optik özellikleri incelenmiştir. Bu polimerin kararlı davrandığı belirlenmiştir. Böylelikle temel renk skalası bazı noksanlıklar olsa da aşılmıştır.

Gürsel Sönmez ve ekibinin bundan başka çalışması ise, elde edilen polimerlerin organik solventlerde çözünür olabilmeleri sağlanmıştır. Bu polimerler elektrokimyasal biriktirme yöntemiyle elde edilmiştir. Bu çözünmedonör-akseptör yapılarının varlığından dolayı oluşan yük transfer bandı etkisiyle farklı iki alanı absorblayabilen nötral basamakta yeşil polimere eklenen uzun alkil yan zincirler sayesinde. Elektrokromik malzemelerin büyük eksikliği elde edilen polimer filmin kalitesinin düşüklüğüdür. Film kalitesi artırılabilir. Bu iyileştirme kontrollü kaplama yöntemleriyle yapılır. Kontrollü kaplama yöntemlerine döndürme ile kaplama ve püskürtme ile kaplama örnek verilebilir. Kaplama işlemi sonrası polimer yüzeyden çözülerek alınırsa iyileştirme gerçekleşmiş olur. Gürsel Sönmez ve ekibi tarafından yapılan çalışmada çözünebilir bir polimer elde edilmiştir. Bu eldeyi sentezlenen monomerin yapısındaki uzun alkil zincirleri sağlamıştır. Eldesi sağlanan polimerin kimyasal yapısı ve kaplanan yüzeyden çözülerek alınan polimerin fotoğrafı Şekil 2.1’de görülmektedir (Sonmez ve ark., 2005).



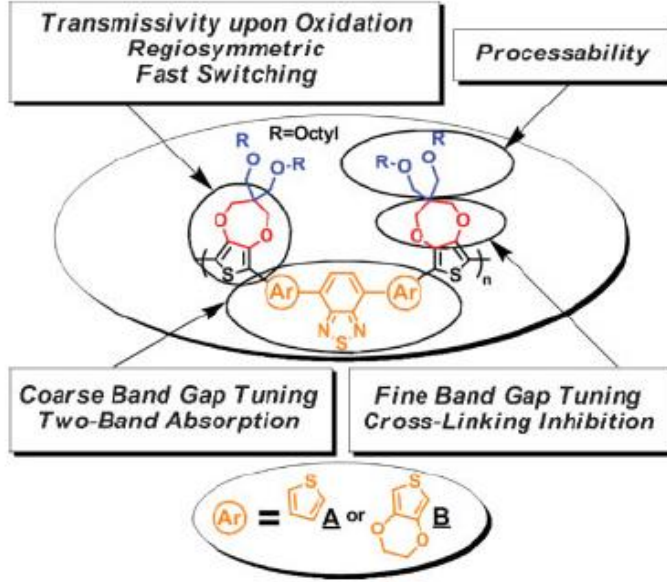
Şekil 2.1.A. ITO/cam yüzeye kaplanmış polimer filmi B. ITO/cam yüzeyine kaplanmış polimerin tetrakloroetan çözeltisinde çözünmesi

Toppare ve ekibi 2008 yılındaki çalışmalarında, 3,4-etilendioksitiyofen (EDOT) bulunduran donör-akseptör yapılarla yeşil renkli polimer sentezlemiştir ve bu sentzedikleri polimerin Gürsel Sönmez'in sentzediğinden daha fazla iyi performansa sahip olduğunu saptamışlardır (Şekil 2.2) (Toppare ve ark., 2008).



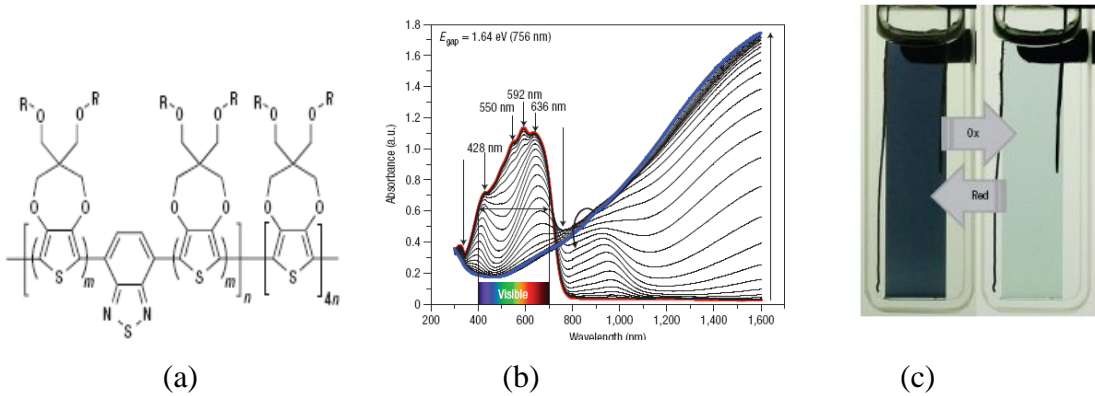
Şekil 2.2. Toppare tarafından elde edilen polimerin yapıları ve renk değişimleri

Reynolds ve ekibi tarafından açıklanan bir diğer çalışmada, kimyasal şekilde polimerleşebilecek yeşil renkli pentamer sentezlenmiştir. Bu pentamerin elektrokromik özelliği tetkik edilmiştir. Bu özelliklerin incelenmesi için yapılan kaplama sprej kaplama metodudur. Sentezlenen pentamerden oluşturulan yeşil renkli filmin, yükseltgenme işlemi ile renklenme göstermediği, fazla hızlı renk değiştirme süresinde olduğu, çözünür olduğu ve bunun sebebinin uzun alkil zincirler olduğu ve de dolayısıyla işlenebilir olduğu, iki farklı absorpsiyon bandının bulunduğu ve sebebinin yapısındaki akseptör gruplar olduğu ve band boşluğunun kolay bir şekilde değiştirilebildiği neticeleri saptanmıştır (Şekil 2.3) (Reynolds ve ark., 2008).



Şekil 2.3. Pentamer sentezinin yapı ve özellikleri

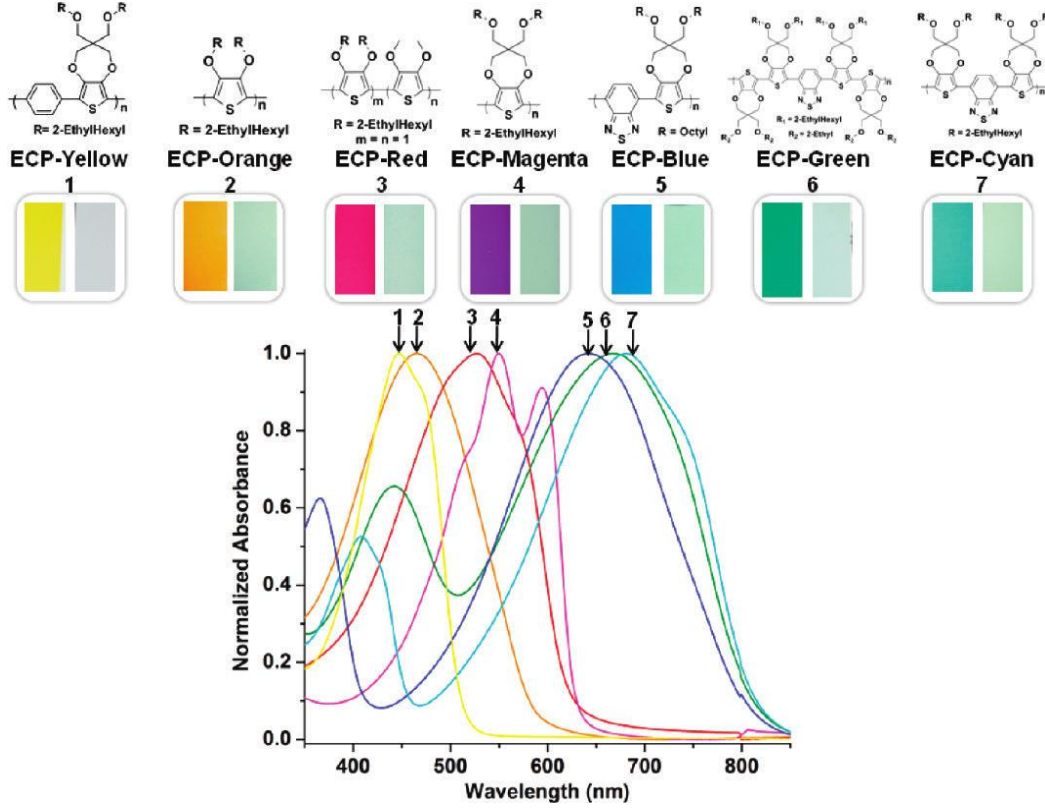
Reynolds ve ekibi tarafından yapılan çalışmada ise nötral basamakta siyah renkli film ilk defa elde edilmiştir. Siyah renkle kaplanan filmin yükseltgenmeye bağlı olarak iyi şekilde şeffaf ve geçirgen hale geldiği saptanmıştır (Şekil 2.4) (Reynolds ve ark., 2011).



Şekil 2.4.a) Sentezlenen polimer yapısı b) Polimerin spektroeletrokimyasal çalışması c)Kaplanan film yüzeyinde meydana gelen renk değişimi

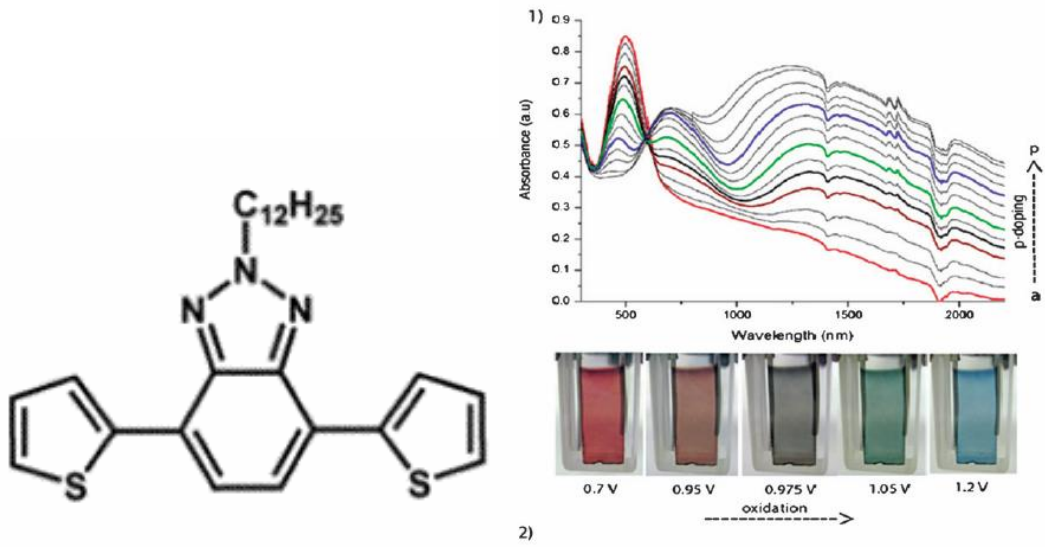
Elektrokromik malzeme teknolojisi için ana renkler çok önemlidir. Kırmızı, yeşil ve mavi renkler(RGB) önemli olduğu kadar ara renkler de önemlidir. Ara renkler cam göbeği, menekşe, sarı ve siyahtır. Bu renkler CMYK olarak adlandırılır. Bu renk skalasının son elde edilen rengi olan sarı renkli polimer 2011 yılında elde edilmiştir. Reynolds ve ekibi tarafından yapılan bir diğer çalışma da ara renk eldesinin son ürünü olan sarı rengin elde

edilmesidir. Tüm bu polimerlerin ortak noktası yükseltgenme basamağında şeffaf olmalarıdır. Bu sayede renklerin karıştırılmasıyla birçok farklı renk tonu elde edilebilmiştir (Şekil 2.5) (Reynolds ve ark., 2011).



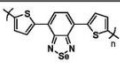


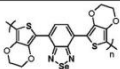


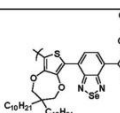


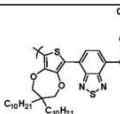


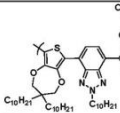


Şekil 2.5. Sentezlenen polimer yapılarının karıştırılmasıyla elde edilen renklerin absorpsiyon bandlarına bağlı olarak renk değişimi

Toppare ve ekibi, elektroaktif monomer sentezi yapmışlardır. Bu sentezi benzotriazol akseptör yapı kullanarak gerçekleştirmişlerdir. Nötral basamakta kırmızı renkli polimer yükseltgenme ile önce yeşile, ardından mavi renge dönüşmüştür. Yani farklı yükseltgenme basamaklarında aynı polimer filmi üzerinde üç temel renk gözlenebilmiştir. Uzun alkil zincirlerinden ötürü polimer çözünürdür bu sebeple de güneş hücreleri ve OLED'ler için de kullanılabilceği verilerle bulunmuştur (Şekil 2.6) (Toppare ve ark., 2009).



Şekil 2.6. Elektroaktif monomerin yapısı ve elde edilen monomerin spektroeletrokimyasal verileri

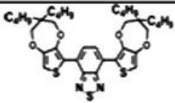


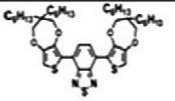


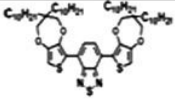


Cihaner ve ekibinin yaptığı çalışmada ise, hem renk ayarlaması hem de elektrokromik cihazın gücü için farklı donör-akseptör çiftlerinin kullanılmasının belirleyici olduğu bulunmuştur (Şekil 2.7) (Cihaner ve ark., 2010).

Polymer	$E_{m,a}^{\alpha}$	$E_{m,1/2}^{red}$	$E_{p,1/2}^{\alpha}$	$\lambda_{max,1}$	$\lambda_{max,2}$	$\lambda_{max,3}$	Neutral State	Oxidized State
 P1	1.21	-1.17	0.93	350	600	-		
 P2	0.84	-1.22	-0.09	343	448	796		
 P3	0.98	-1.23	0.66	343	419	700		
 P4	1.00	-1.36	0.48	408	685	-		
 P5	1.02	-1.31	0.56	585	-	-		

Şekil 2.7. Sentezlenen polimerin yapıları ve elde edilen verileri ile birlikte nötral basamakta ve yükseltgenme basamağında renk değişimleri

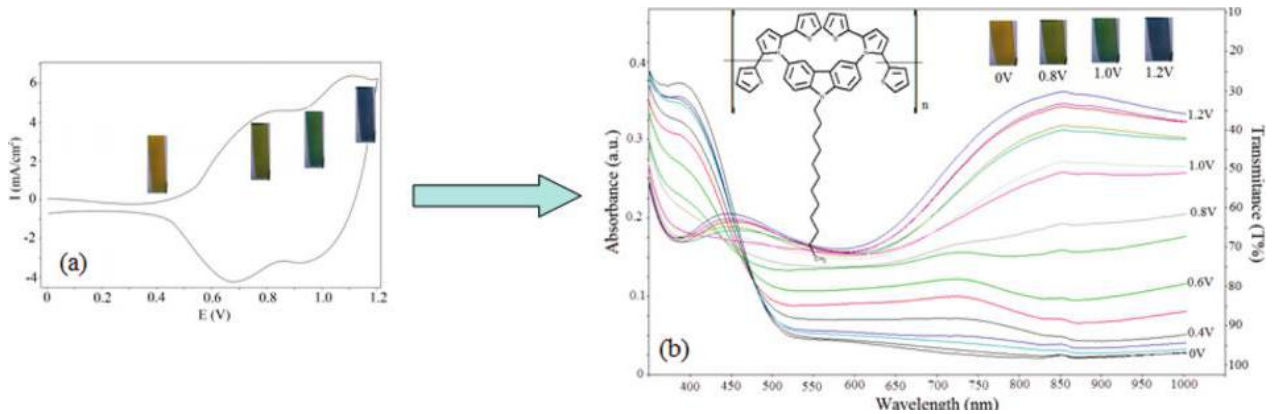
Literatürde, polimer zincirinde bulunan yan grupların elektrokromik performans üzerine büyük etkileri olduğu yönündeki çalışmalar da mevcuttur.

Cihaner ve ekibi tarafından yapılan bir çalışmada ise farklı uzunluktaki alkil zincirlerinin doping işlemine etkisi araştırılmıştır (Şekil 2.8) (Cihaner ve ark., 2012).

Monomers	$E_{m,a}^{ox}$ (V)	$E_{m,1/2}^{red}$ (V)	$E_{p,1/2}^{ox}$ (V)	$E_{p,1/2}^{red}$ (V)	$\lambda_{max,1}$ (nm)	$\lambda_{max,2}$ (nm)	E_g^{SPEL} (eV)	Colorimetric results		Colors of Polymers	
								Neut.	Ox.	Neut.	Ox.
 PSP-C ₄	1.03	-1.37	0.35	-1.29	409	674	1.51	L 50.81 a -26.92 b 0.49	73.25 -4.05 5.17		
 PSP-C ₆	0.95	-1.32	0.40	-1.35	407	665	1.52	L 63.59 a -27.42 b -12.00	83.22 -3.55 1.99		
 PSP-C ₁₀ *	1.01	-1.36	0.48	-	408	685	1.50	L 65.25 a -30.60 b -10.24	81.50 -3.64 1.81		

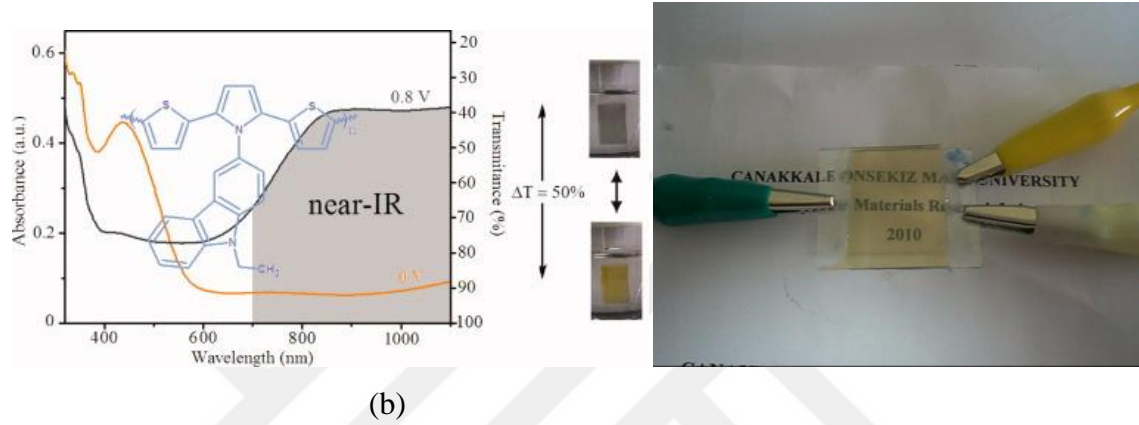
Şekil 2.8. Farklı uzunlukta bulunan alkil zincirlerin doping işlemine etkisi

Koyuncu ve ekibi tarafından yapılan çalışmada, yine yan gruptaki alkil zincir uzunluğunun elektrokromik performans üzerine etkileri incelenmiştir ve de alkil zincirinin uzunluğuna bağlı olarak elektrokromik performansın iyileştiği sonucuna varılmıştır (Şekil 2.9) (Koyuncu ve ark., 2011)



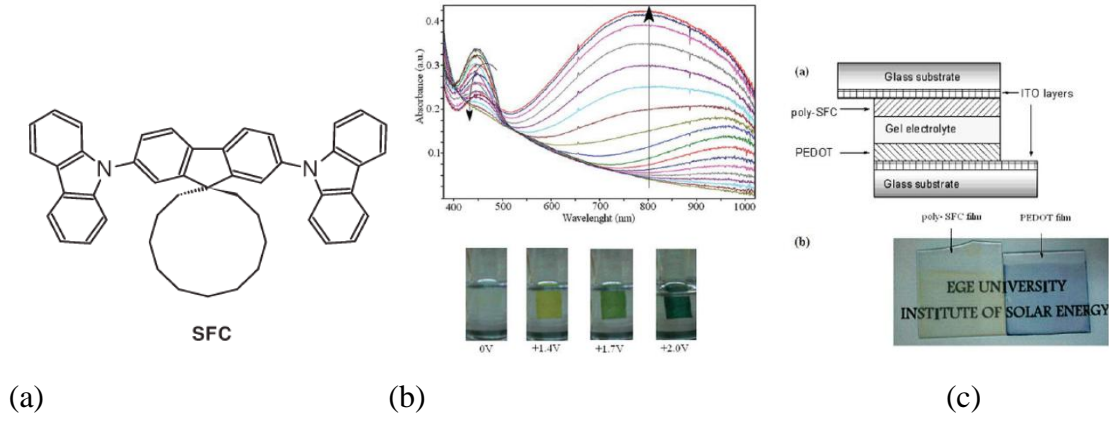
Şekil 2.9. Alkil zincirinin uzunluğa bağlı elektrokromik performansı

Koyuncu ve ekibi tarafından yapılan bir diğer çalışmada, yan grupta ikinci elektroaktif içeren polimer sentezi yapılmıştır. Bu sentezlenen polimer tiyofen-pirol-tiyofen (SNS) olmaktadır. Sentezi gerçekleştirilen bu polimerden sandviç yöntemi ile elektrokromik bir cihaz yapılmıştır. Sentezi gerçekleştirilen polimerin, elektrokromik aktivitesinin çok iyi olduğu belirlenmiştir. Ayrıca sandviç yöntemi ile yapılan elektrokromik cihazın çok kararlı olduğu ve çok hızlı cevap zamanı olduğu saptanmıştır (Şekil 2.10) (Koyuncu ve ark., 2010).



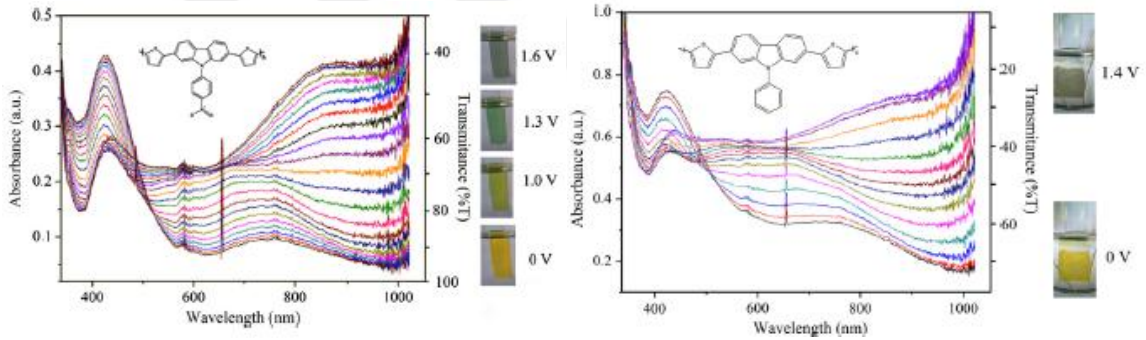
Şekil 2.10.a) Karbazol yan grulu tiyofen-pirol-tiyofen polimerinin spektroeletrokimyasal davranış özelliği ve b) tiyofen-pirol-tiyofen polimer ile oluşturulan elektrokromik cihaz

Sermet Koyuncu ve ekibi tarafından yapılan bir başka çalışmada, elektroaktif molekül sentezlenmiş ve ITO yüzeyine kaplanmıştır. Bu sentezi gerçekleştirilen polimer floren köprülü bikarbazol elektro aktif moleküldür. ITO yüzeyine kaplanan polimer filmin nötral basamakta şeffaf olması çok önemli bir özellik ve avantajdır. Bir diğer avantajı ise yan gruptaki spiro-alkil grubundan ötürü üç boyut kazanması ve dolayısıyla yüzde geçirgenlik değişiminin (% ΔT) çok fazla olmasıdır (Şekil 2.11) (Koyuncu ve ark., 2011).



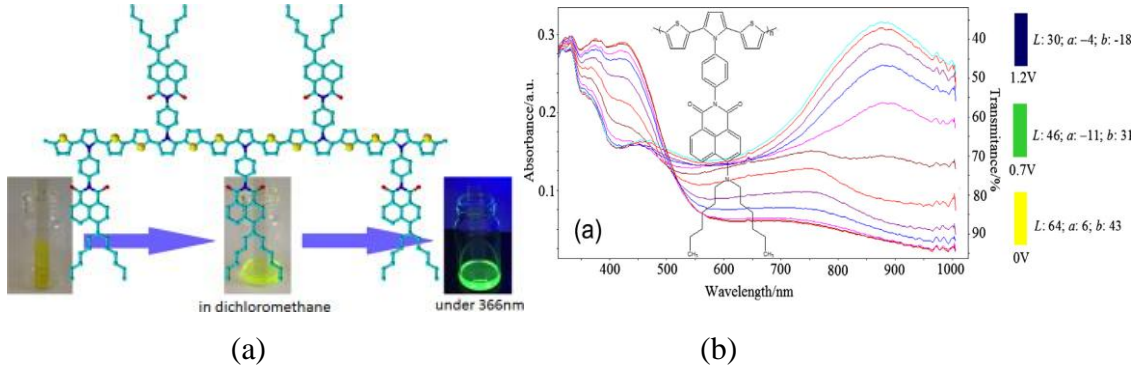
Şekil 2.11.a) Sentezlenen monomerin yapısı b) Polimerinin spektro elektrokimyasal davranışı ve b)SFC ile oluşturulan elektrokromik cihaz

Koyuncu ve ekibi tarafından yapılan bir başka çalışmada ise yan grupta nitro gibi elektron çeken grubun tepkileri araştırılmıştır. Bu çalışma için tiyofen-karbazol-tiyofen türü polimerler sentezi gerçekleştirilmiştir. Bu sentezlenen polimerin elektrokromik özellik üzerinde pozitif etkileri gözlenmiştir (Şekil 2.12) (Koyuncu ve ark., 2010).



Şekil 2.12. Nitro yan grubun elektrokromik performansına etkisi

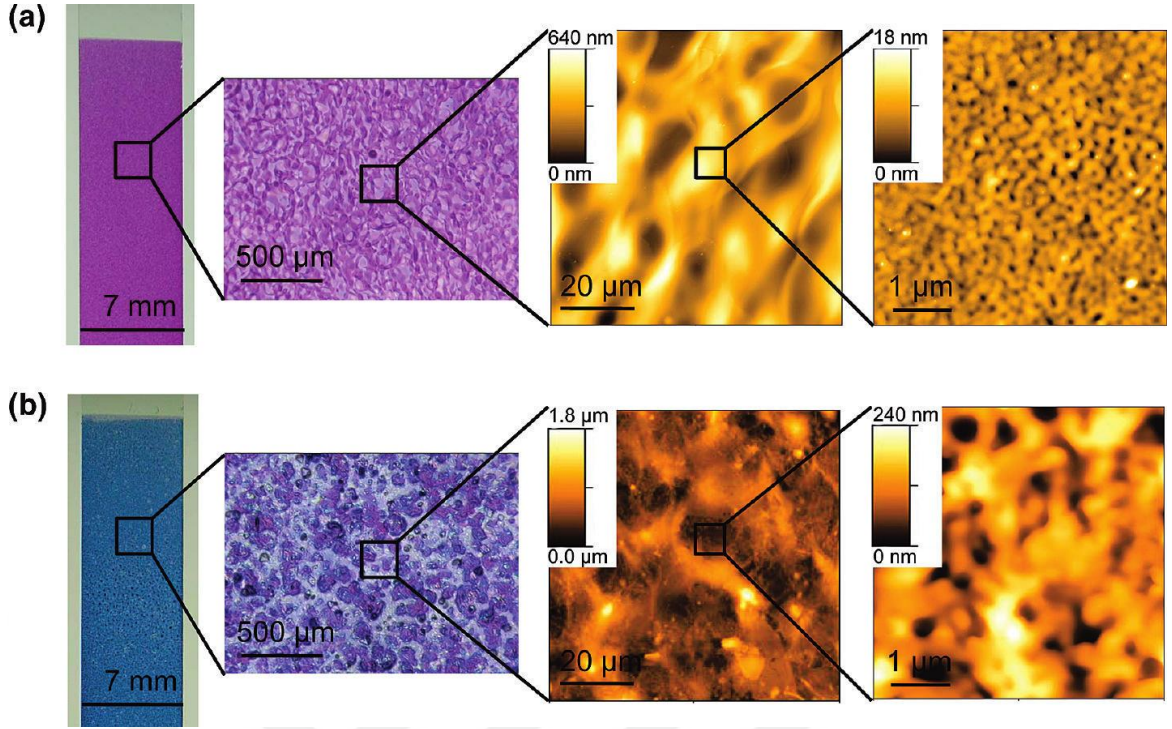
Sermet Koyuncu ve ekibi tarafından yapılan bir başka çalışmada da, sarı renkli bir polimer sentezi yapılmıştır. Sarı renk nötral basamakta elde edilmiştir. Aynı zamanda yan grupta bulunan dallanmış yan alkil zincirler sayesinde de çözünür olabilen bir türde polimer elde edilmiştir. Elektrokimyasal kaplama yöntemiyle ITO yüzeylere polimer kaplanmış ve ardından diklorometan kullanılarak çözdürülmüş ve daha sonra da döndürme ile kaplama tekniğiyle tekrar kaplama işlemi gerçekleştirilmiştir. Döndürme ile kaplama yöntemiyle hazırlanan filmin elektrokromik performansının elektrokimyasal yöntemle hazırlanana göre daha iyi olduğu saptanmıştır (Şekil2.13) (Koyuncu ve ark., 2013).



Şekil 2.13.a) Elektrokimyasal kaplama yöntemi ile hazırlanan filmin dklorometan çözeltisi içindeki çözünürlüğü b) kaplaması yapılan polimer filmin spektroeletrokimyasal davranışı

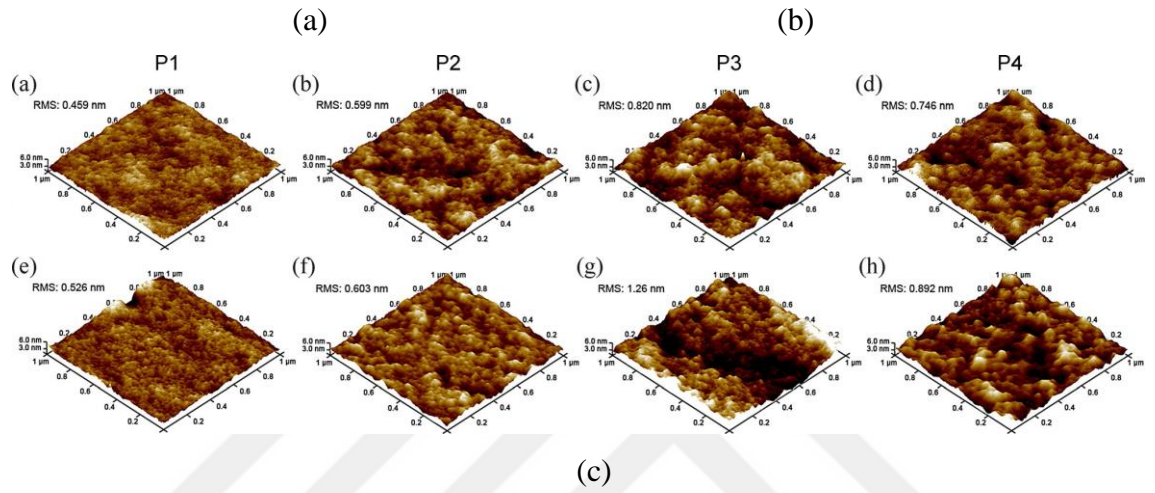
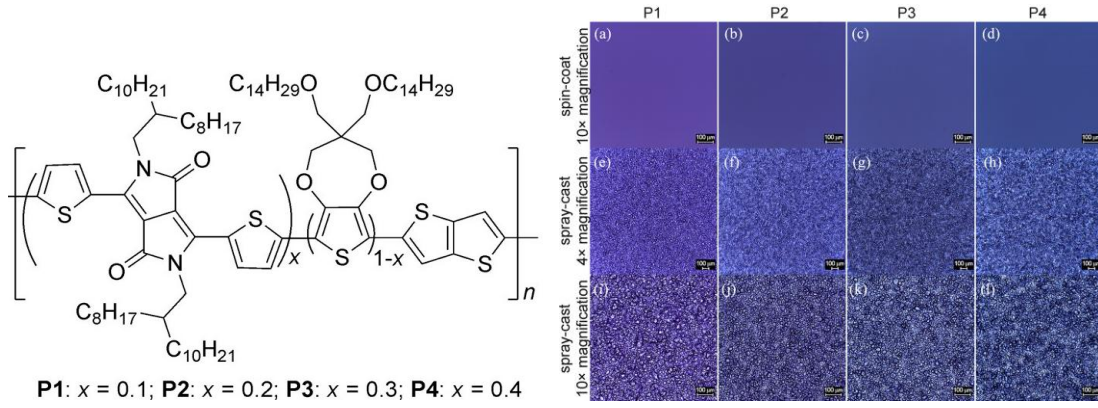
Polimer filminin kalitesinin elektrokromik performans üzerinde etkili sonuçlar doğurduğu saptanmış ve gerekli çalışmalar son yıllarda yapılmaya başlanmıştır ve literatürde çok sınırlı sayıdadır.

Reynolds ve ekibi tarafından 2012 yılında yapılan araştırmada, mavi renkli standart bir polimer sprej kaplama yöntemi ile ITO/Cam yüzeyine kaplanmıştır. Bu polimer nötral basamakta mavi renge dönüşen çözünebilir standart bir polimer olan 3,4-propylenedioxythiophene polimeridir. Farklı kalınlıklarda polimer film hazırlanmış ve yüzey morfolojisine bakılmıştır. Bu farklılıkların elektrokromik performansda önemli değişikliklereneden olduğunu saptamışlardır (Şekil 2.14) (Reynolds ve ark., 2012).



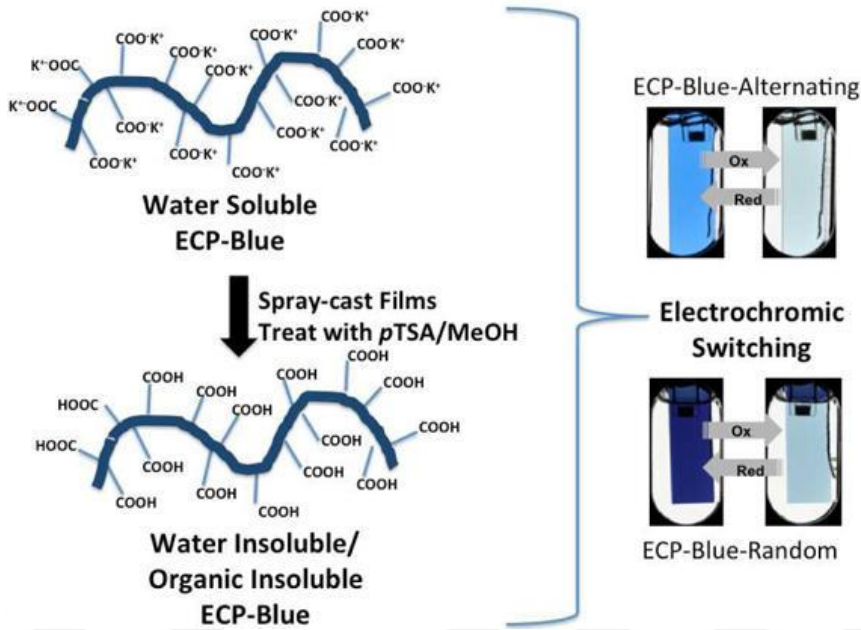
Şekil 2.14. Farklı kalınlıklarda hazırlanan ProDOT filmler ve AFM yüzey görüntüleri

2015 yılında Xu ve ekibi tarafından yapılan çalışmada, 3,4-propilendioksitiyofen-diketopirolopirol türevli donör-akseptör polimer sentezi gerçekleştirilmiş ve döndürme ile kaplama yöntemiyle farklı kalınlıklarda ITO/cam substrat yüzeyine kaplanarak ince filmleri hazırlanmıştır. Hazırlanan ince filmlerin kalınlığa ve morfolojiye bağlı olarak elektrokromik performanstaki değişimleri incelenmiştir (Şekil 2.15) (Xu ve ark., 2015).



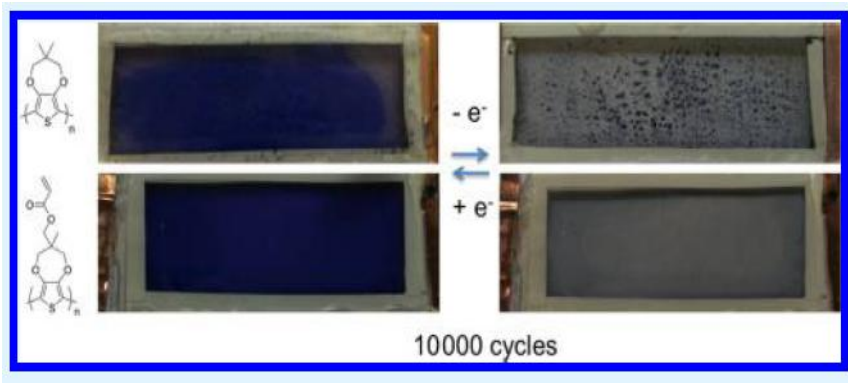
Şekil 2.15.a) Sentezlenen 3,4-propilendioksitiyofen-diketopirolopirol polimer yapısı b) farklı kalınlıklarda hazırlanan filmlerin optik mikroskop görüntüleri c)AFM yüzey görüntüleri

Reynolds ve ekibinin yaptığı bir diğer çalışmada, yine nötral basamakta mavi renk veren 3,4-propilendioksitiyofen elektrokromik polimerin yan grubuna $-COO^-K^+$ tuz yapısı eklenmesi ile suda çözünür olabildikleri tespit edilmiştir. $-COO^-K^+$ tuz yapısının film yüzeyinde basit bir işlemle $-COOH$ yapısına dönüşümü sonucunda polimer, film yüzeyinde çözünmez hale gelmiş ve özellikle kararlılık konusunda gelişme kaydedilmiştir (Şekil 2.16) (Reynolds ve ark., 2009).



Şekil 2.16. ProDOT polimerinde suda çözünürlük ve film yüzeyinde yan grupta -COO⁻K⁺ ---- -COOH modifikasyonu

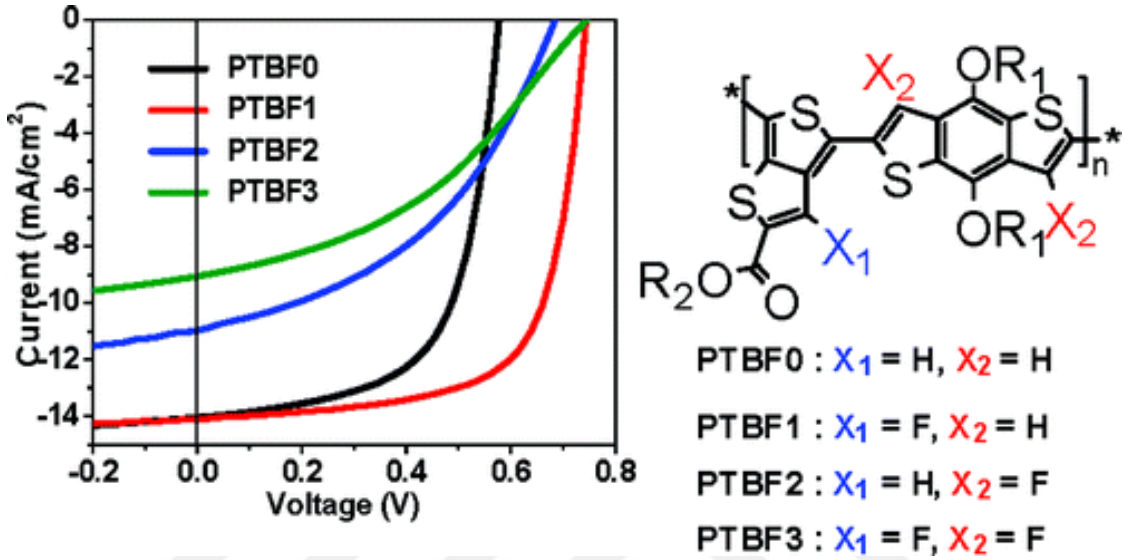
Sotzing ve ekibi çapraz bağlanma reaksiyonu yapabilen akrilat fonksiyonlu polimerde incelemeler yapmışlardır. Bu işlemi 3,4-propilendioksitiyofen içeren polimer ile yan grubunu çapraz bağlanabilir bir akrilat uç grup ile süstitüe edip gerçekleştirmişlerdir. Elde edilen elektrokromik cihazın dayanıklılığının gayet iyi olduğunu gözlemlemişlerdir (Şekil 2.17) (Sotzing ve ark., 2014).



Şekil 2.17. Akrilat fonksiyonlu ProDOT polimerinin yüzeye çapraz bağlanması ile elektrokromik cihaz uygulamasının dayanıklılığa etkisi

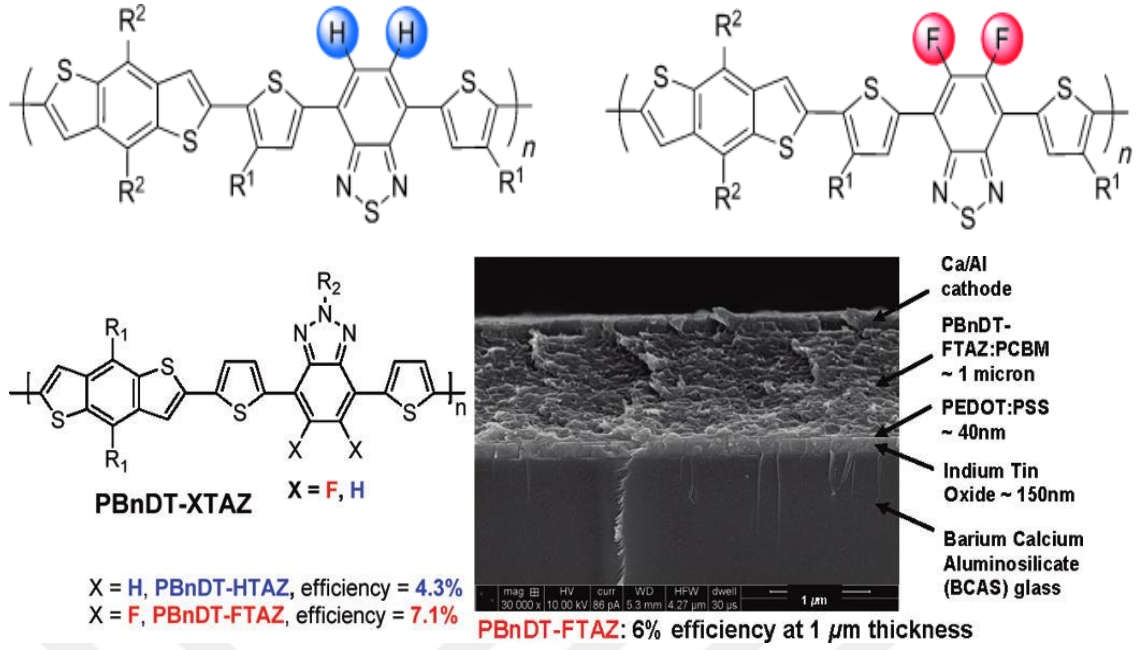
Yan grupta bulunan flor atomunun özellikle film yüzey morfolojisine olumlu etki yaptığı ve bu sağladığı avantajdan dolayı da fotovoltaik cihazlarda performansı arttırdığı yönünde çalışmalar literatürde bulunmaktadır.

Yu ve ekibi tarafından 2011 yılında yan gruba eklenen flor atomu ile öncü niteliğinde bir çalışma yapılmıştır. Tiyenotiyofen-ditiyenobenzen polimerlerinden oluşturulan hücrenin tiyenotiyofen kısmına flor atomunun eklenmesi sonucunda, fotovoltaik hücre performansının iyi şekilde arttığı saptanmıştır ve o hücreden %7.2 verim elde edilmiştir. Bu verim o tarihte elde edilen en yüksek fotovoltaik dönüşümdür (Şekil 2.18) (Yu ve ark., 2011).



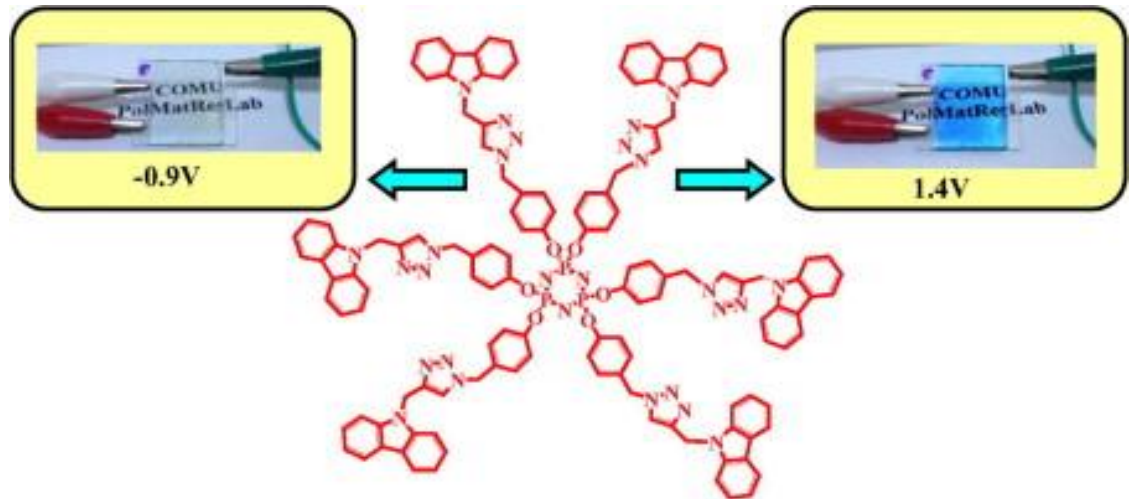
Şekil 2.18. Tiyenotiyofen-ditiyenobenzen türevli polimerlerin oluşturulan hücrelerde flor atomunun performansı üzerine etkileri

You ve ekibi tarafından yapılan diğer iki ayrı çalışmada da yine flor atomunun eklenmesi ile polimerdeki iyileşmelere bakılmıştır. Bu sefer kullanılan polimerler ise ditiyanobenzen-benzokalkojendiazol polimerleridir. Yan gruplarına flor atomu süstitüe edilerek özellikle aktif tabakadaki yüzey morfolojisinde iyileşmeler görülmüştür. Fotovoltaik hücrelerden ise %7 civarında verimler elde edilmiştir (Şekil 2.19) (You ve ark,2011).



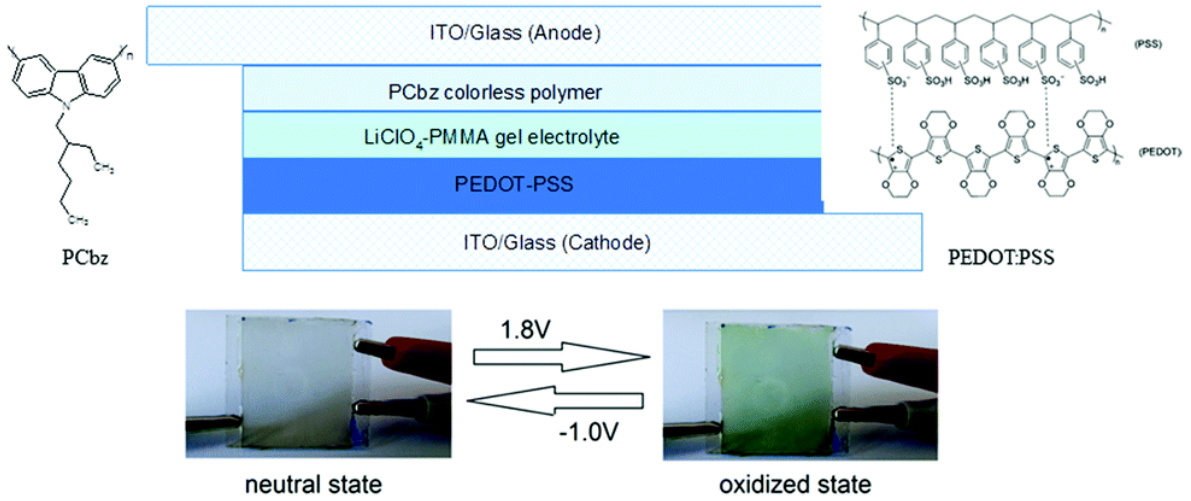
Şekil 2.19. Yan gruplarına flor atomu süstitüe edilmesinin fotovoltaik performans üzerine etkisi

2015 yılında yapmış olduğumuz bir diğer çalışma fosfazen merkezli dendrimerik bir karbazol molekülü sentezlenmiş ve ITO/Cam film yüzeyine elektrokimyasal yöntemle polimerleştirilmiştir. Elde edilen polimer filminden hazırlanan elektrokromik camın nötral basamakta şeffaf olduğu ve yükseltgenme basamağında turkuaz renge dönüştüğü gözlenmiştir. 0.5 s gibi düşük bir anahtarlanma zamanına sahip olan cihazın yapılan elektrokromik kararlılık testlerinde oldukça kararlı olduğu tespit edilmiştir (Şekil 2.20) (Koyuncu ve ark., 2015).



Şekil 2.20. Karbazol türevli dendrimerik yapıdan hazırlanan çok katmanlı elektrokromik camın elektrokromik davranışı

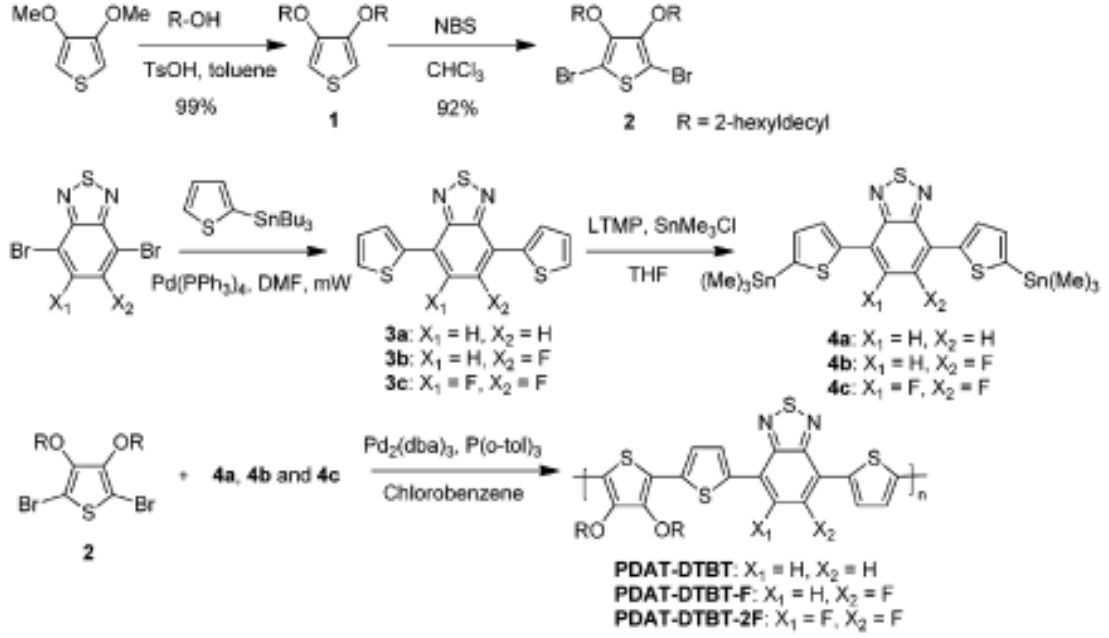
2016 yılında grubumuz tarafından yapılan bir başka çalışmada, nötral basamakta şeffaf aynı zamanda yapısındaki alkil zincirleri sayesinde organik solventlerde çözünebilen türde elektroaktif karbazol polimeri (PCbz) sentezlenmiştir. ITO/PCbz/LiClO₄-PMMAjelElektrolit/PEDOT:PSS/ITO konfigürasyonunda 5cmx4cm boyutunda tamamıyla çözelti prosesi kaplamalarıyla hazırlanan elektrokromik camın, tabaka kalınlıklarına bağlı olarak elektrokromik performansındaki değişimler (yükseltgenme indirgenme cevap zamanı, optik kontrast, uygulanan ardarda potansiyele karşı dayanıklılık, renklenme etkinliği vb) incelenmiştir (Şekil 2.21) (Koyuncu ve ark., 2016).



Şekil 2.21. PCbzpolimer yapıdan çok katmanlınötral basamakta şeffaf özellik gösteren elektrokromik cihaz yapısı elektrokromik davranışı

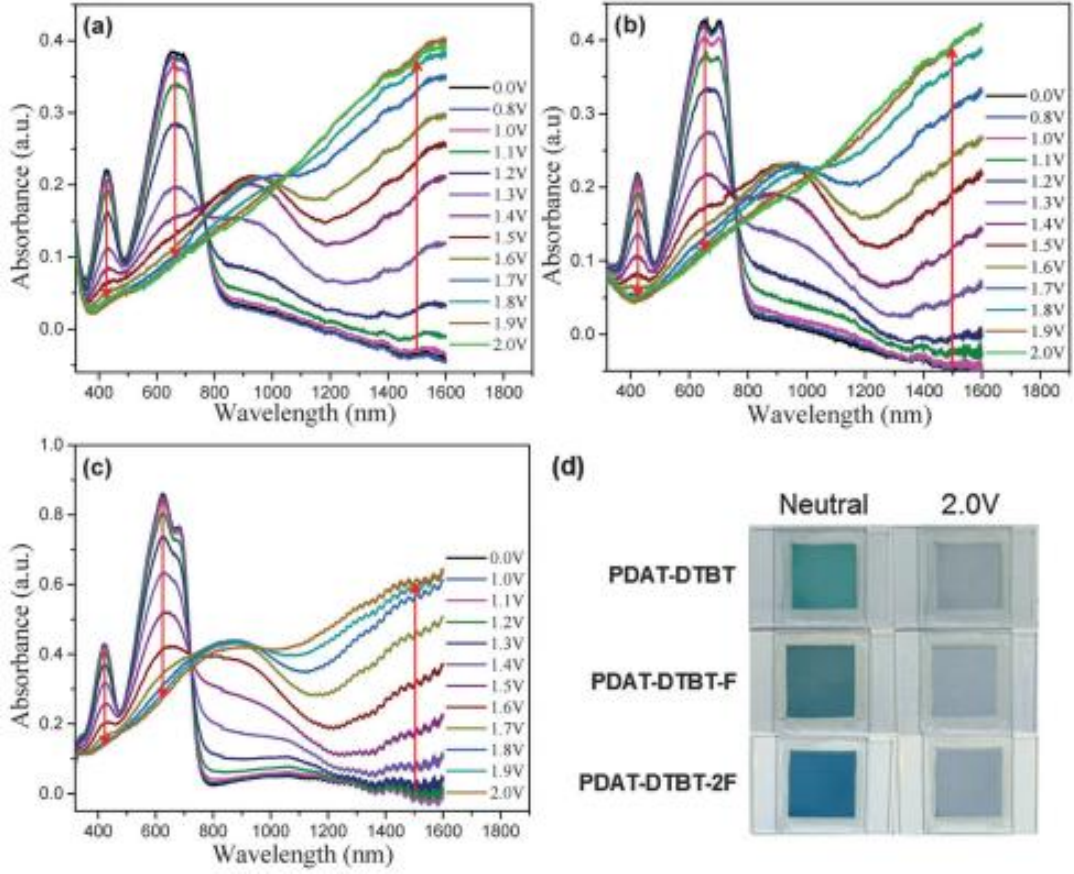
Son zamanlarda flor atomunun konjuge polimerlere dolayısıyla da HOMO-LUMO bant boşluklarına etkisi gözlenmiştir.

2015 yılında Wei Teng Neo ve çalışma arkadaşları flor atomunun elektrokromik performans üzerindeki etkilerini araştırmıştır. Genel olarak, organik elektroniklerdeki performans gelişmeleri, polimerlerin HOMO ve LUMO enerji düzeylerinin etkili bir şekilde düşürülmesi ve moleküller arası ve molekül içi etkileşimlerin artmasına bağlıdır. Bu bağlamda, flor yüksek elektronegatifliği ve küçük atomik yarıçapı nedeniyle mükemmel bir ikame edicidir; Bu da polimerlerin özelliklerinin istenmeyen sterik engel oluşturmada manipüle edilmesini sağlar (Şekil 2.23-25) (Wei ve ark., 2015).



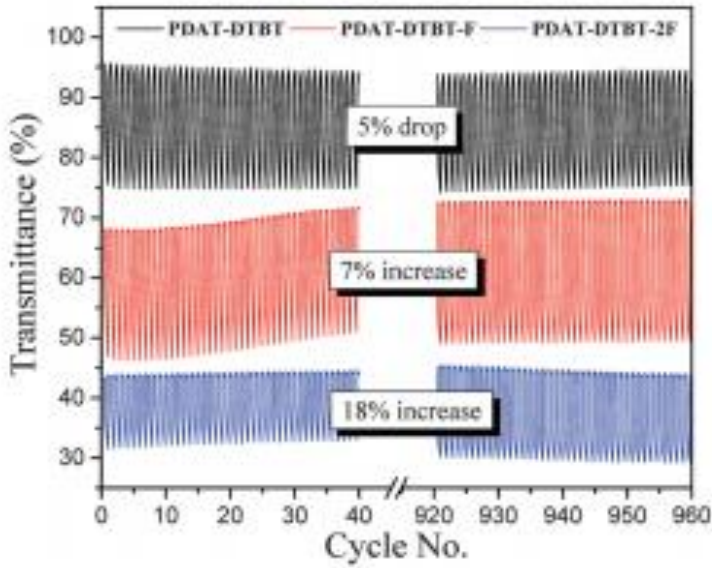
Şekil 2.22. PDAT-DTBT polimerleri için monomerler ve polimerlerin sentetik yolları

Wei Teng Neo ve çalışma arkadaşları sentez için 2,5-Dibromo-3,4 bis (2-heksildesiloksi) tiyofen reaksiyona sokarak 3,4-dimetoksitiofen ile 2-heksildekanol bir eterleştirme reaksiyonu kullanarak ve ardından da NBS ile bromlama yaparak toplam verimi % 90'ın üzerinde olan bir sentez işlemi gerçekleştirmiştir. Ardında Wei Teng Neo ve çalışma arkadaşları florlanmış monomerleri 4b ve 4c 4,7-bis (2-trimetilstannilthien-5-yl) -2,1,3-benzotiadiazol 4a sentezi için bildirilen yöntemi kullanarak sentezlemiştir. Polimerizasyon, 120°C'de klorobenzende, katalizör olarak Pd₂(dba)₃ ve ligand olarak P(o-tol)₃ kullanarak yapılmıştır. Polimerlerin verimi ise % 57 ila % 85 arasında ve ortalama molekül ağırlıkları 6.7 ve 20.0 kg mol⁻¹ arasında elde edilmiştir. (Şekil 2.22.)



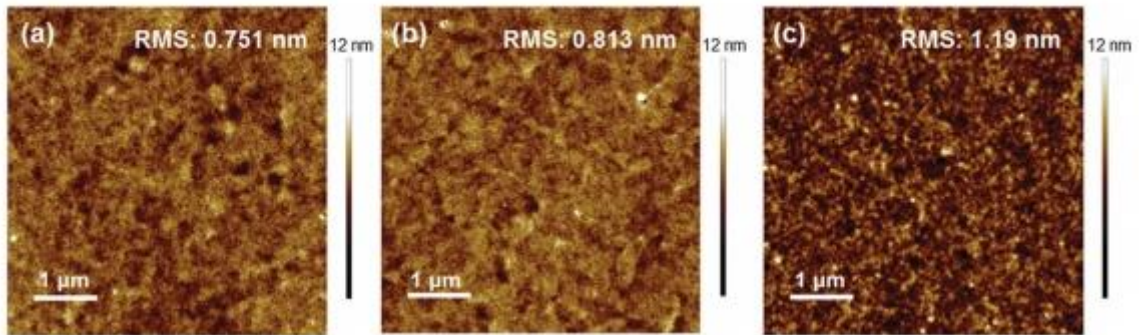
Şekil 2.23. Çeşitli uygulanmış potansiyellerde (a) PDAT-DTBT, (b) PDAT-DTBT-F ve (c) PDAT-DTBT-2F cihazlarının spektroeletrokimyasal grafikleri. (D) Renkleri Nötr ve 2.0 V durumundaki cihazlar

Wei Teng Neo ve çalışma arkadaşları polimerlerin elektrokromik davranışını tek katmanlı absorpsiyon / transmisyon tipi cihazlarda cam / ITO / polimer / jel elektrolit / ITO / camdan oluşan bir hücre yapılandırması ile incelemiştir.



Şekil 2.24. PDAT-DTBT'nin, PDAT-DTBT-F'nin uzun süreli çevre kararlılığı ve +1.6 ve -1.6 V arasındaki 15s döngüde değiştirilen PDAT-DTBT-2F cihazları 1500 nm'de geçirgenlik değerleri

Optik kontrast değişiklikleri izlenirken, hücreler +1.6 ila -1.6 V arasında 15 saniyelik bir bekleme süresince tekrarlanan redoks döngüsüne tabi tutularak araştırma yapılmıştır. Dikkat çekici bir nokta ise ilk birkaç devrede bozunma hızındaki belirgin farktır. Parçalanma, en başta florlanmamış polimerde meydana gelmiştir ve ardından da florlanmış polimerlerde gözlenmiştir.



Şekil 2.25.(a) PDAT-DTBT, (b) PDAT-DTBT-F ve (c) PDAT-DTBT-2F spin-kaplı ince filmlerin AFM görüntüleri

Atomik kuvvet mikroskobu sonuçları, florlanmış polimerlerin daha iyi moleküler sıralama ve etkileşime sahip olduklarını göstermiştir. Wei Teng Neo ve çalışma arkadaşları elektron alıcılarının fluorlanması ile, polimer indirgeme sürecini saniyenin altındaki hızlara

göre belirgin şekilde arttırmayı ve cihazların renk verimi verimliliklerini arttırmayı başardığını deneysel çalışmaları ile gözlemlemişlerdir.

Özetle, literatür özeti incelendiğinde,

- Tiyofen-benzokalkojendiazol türevli donör akseptör tipi polimerler elektrokromik uygulamalar için oldukça büyük önem taşımaktadır.

- Polimer yan grubunda bulunan uzun alkil zincirleri sayesinde organik solventlerde çözünür dolayısıyla işlenebilir olması büyük bir avantajdır.

- Tüm optoelektronik cihaz teknolojisi (organik fotovoltailer, organik ışık yayan diyotlar, organikelektrokromik cihazlar vb.) anot ve katot arasındaki etkili yük transferi sonucunda verimli bir şekilde çalışabilirler. Yan gruptaki flor atomunun etkisi sonucunda tiyofen-benzokalkojendiazol türevli polimerlerin özellikle fotovoltailerde aktif tabakadaki film morfolojisini iyileştirerek, PCBM ile aktif tabakada iyi bir faz ayrımı gösterdiği ve bu sayede de fotovoltailerde verim üzerine olumlu yönde etki yaptığı açıkça saptanmıştır.

BÖLÜM 3

MATERYAL VE METOT

3.1. Kullanılan Malzemeler

Fenantren-9,10-dion, sülfürik asit, Dimetil sülfoksit (DMSO), 2,7-dibromofenantren-9,10-dione, Metil-3,4-diaminobenzoat, Toluene (C₆H₅CH₃), PTSA, Boronik asit, Sodyum karbonat (Na₂CO₃), 2-tribütilkalay-4-hekziltiyofen, Tetrakis (trifenilfosfin)palladium (Pd(PPh₃)₄), Silika jel, Kloroform, Tetrahidrofuran (THF), N,N-dimetilformamid (DMF), N-Bromosüksinimit, Metil alkol (CH₃OH), Tetraetilamonyumbromür, 5'-Hexyl-2,2'-bithiophene-5-boronic acid pinacol ester, Potasyum karbonat çözeltisi, etil alkol (C₂H₅OH), Fenantren, NaOH çözeltisi, HCl, Fenantrokinon, Hidroksilamin hidroklorür, Piridin, Hidrazin hidrat, HOAc, NaNO₂, N,N-dimetilformamid, N,N-dimetilformamid, SeO₂, Hegzil bromür, KOBu-t, NIS, H₂SO₄, Diklorometan (DCM), EtOH, 3-hegzil tiyofen, Benzotiyadiazol (TST), 4,7-dibromo-2,1,3-benzothiadiazole, 2-tribütilkalay 4-hekziltiyofen Aldrich ve Merck firmalarından temin edilmiştir.

Ferrosen (Fc), tetrabütilamonyum hekzaflorofosfat (TBAPF₆) Fluka firmasından lityumperklorat (LiClO₄) Acros firmalarından temin edilmiş ve yapılan elektrokimyasal ölçümlerde kullanılmıştır.

3.2. Denemelerde Kullanılan Analiz Yöntemleri

3.2.1. Fourier Dönüşümlü İnfrared Spektroskopisi (FT-IR)

Yapılan reaksiyonların takibi için Perkin Elmer Spektrum-One model spektrometreden yararlanılmıştır. Reaksiyonlar sonunda ürünlerdeki değişimler (bağ oluşumu ve bağ kaybolması) bu yöntemle gözlenmiştir.

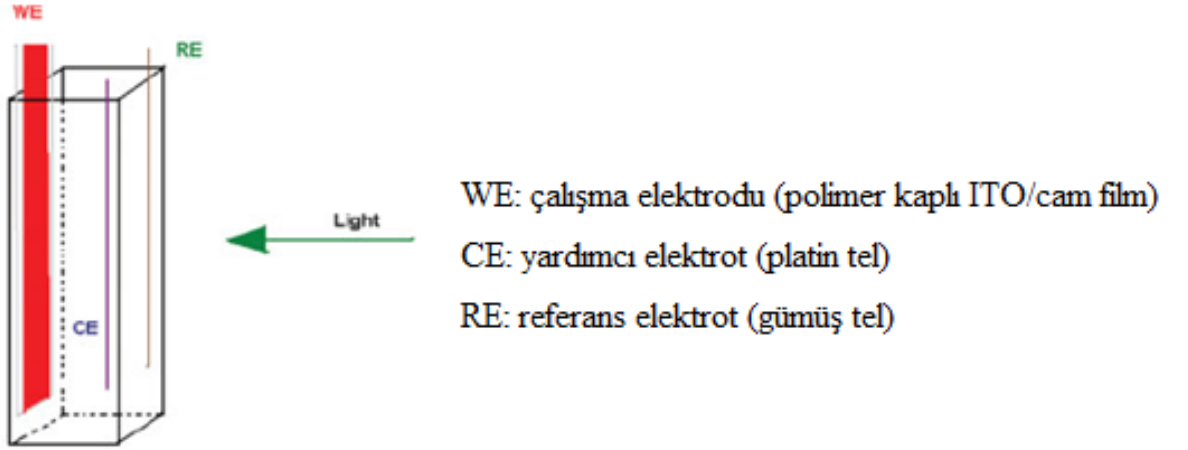
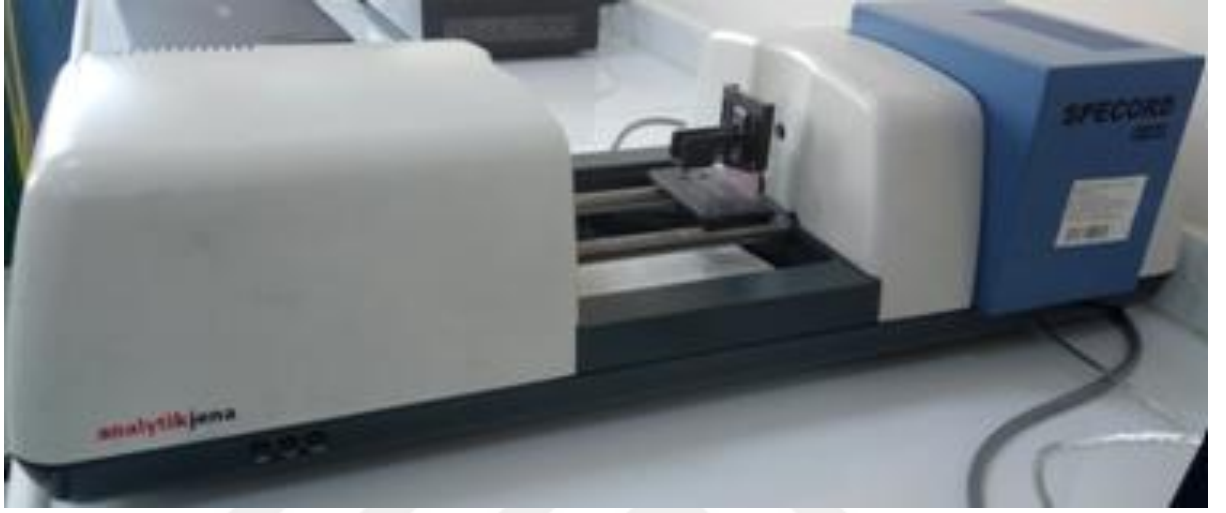
3.2.2. ¹H-NMR Spektroskopisi

Sonuçlar için Bruker Avance DPX-400 model NMR cihazı kullanılmıştır. Çıkış bileşiklerinin ve sonuç ürünlerinin yapıları ayrıntılı olarak incelenmiştir. Ölçümler CHCl₃-d (dötero-kloroform) veya DMSO-d₆ (dötero-dimetilsülfoksit) çözücü varlığında 25°C'de TMS (tetrametil silan) iç standart kullanılmasıyla yapılmıştır.

3.2.3. Mor Ötesi Görünür Bölge Absorbsiyon Spektroskopisi (UV-Vis)

ÇOMU Kimya Mühendisliği Bölümü Araştırma Laboratuvarında bulunan "Analytic Jena Specord S600" model diode array UV-Vis spektrofotometresentezlenen bileşiklerin

UV- absorpsiyon ve spektroelektrokimyasal ölçümlerinde kullanılmıştır. Sentezlenen moleküllere ait çözelti fazındaki absorpsiyon geçişlerinin hangi dalga boyunda olduğu ve bu geçişlere bağlı olarak optik band boşluğunun (E_g) belirlenmesinde faydalanılmıştır. Ölçümlere, içinde çözücü olarak kloroform bulunan $1\text{ cm} \times 1\text{ cm} \times 4\text{ cm}$ boyutunda kuartz küvetlerde bakılmıştır.



Şekil 3.1. UV-Vis spektrofotometre

3.2.4. Elektrokimyasal Çalışma Ünitesi

”CH Instrument 617E” elektrokimyasal çalışma ünitesinden, moleküllerin çözelti fazında uygulanan potansiyel ile molekülde meydana gelen yükseltgenme ve indirgenmelerin, hangi potansiyelde ve hangi mekanizma ile gerçekleştiğini belirlemede faydalanılmıştır. Elde edilen veriler dahilinde sentezlenen bileşiklerin temel hal enerji seviyeleri, uyarılmış hal enerji seviyeleri ve buna bağlı olarak elektrokimyasal bant boşluğu (E_g) değerleri hesaplanmıştır. Hücrede, çalışma elektrotu olarak çözelti fazında

camsı karbon elektrot, referans elektrot olarak gümüş tel, yardımcı elektrot olarak platin tel kullanılmıştır. Tüm çalışmalarda destek elektrolit olarak; asetonitril, diklorometan/asetonitril karışımı ya da molekülün çözünürlük durumuna göre sadece diklorometanda çözülmüş 0,1 M tetrabütülamonyumhekzaflorofosfat (TBAPF₆) çözeltisi kullanılmıştır. Asetonitril, sentezlenen moleküller çözüldükleri takdirde ilk tercih edilen çözücü olmuştur. Sebebi ise ölçüm aralığı en geniş çözücü olmasıdır. Her ölçümden önce elektrolit çözelti argon gazınca doyurulmuştur. Voltametrik tarama hızları deney koşuluna göre 25 mV/s ile 250 mV/sn arasında değişmiştir.



Şekil 3.2. Elektrokimyasal çalışma ünitesi

3.2.5. Atomik Kuvvet Mikroskobu (AFM)

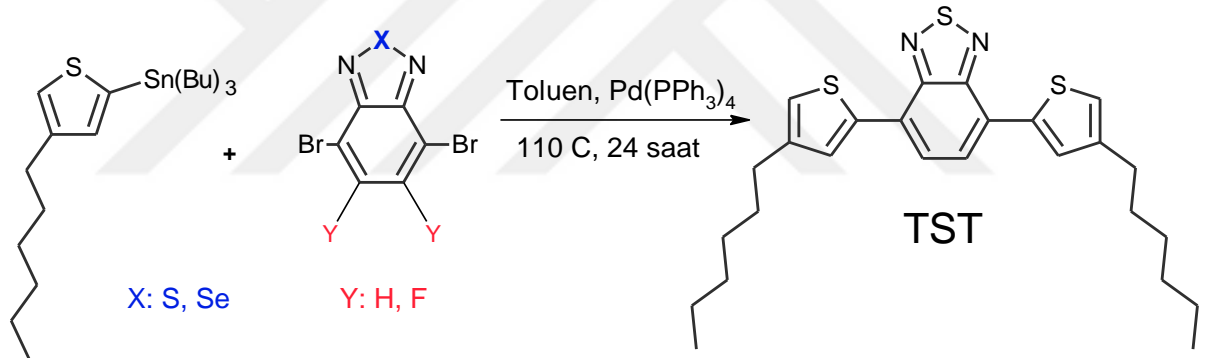
“Nanasurf Naio” Model ATomik Kuvvet Mikroskobu (AFM) tekniği, polimerik ince filmlerin morfoloji analizlerinde kullanılmıştır. Kontak modda yapılan ölçümlerden, hazırlanan polimer ince filmlerin ortalama partikül büyüklüğü ve yüzey pürüzlülüğündeki (RMS) değişimleri incelenmiştir. Kaplamaların film yüzeyinde kendi kendine organize olarak düzenli morfoloji oluşturup oluşturmadıkları bu teknikle rahatlıkla incelenmiştir.



Şekil 3.3. Atomik kuvvet mikroskobu

3.3.Elektroaktif Monomerlerin Sentezi

3-hegziltiyofen ile fonksiyonlandırılmış 2,1,3-benzazol (TST, TST2, TSeT) akseptör bileşiğin sentezinde “stille reaksiyonu” kullanılmıştır.

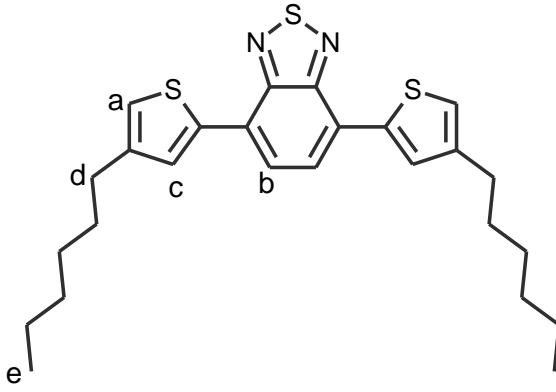


Şekil 3.4. TST molekülü için izlenen sentetik yol

İki boyunlu 100 mL’lik bir balona 4,7-dibromo-2,1,3-benzazol türevi ve 2-tribütütkalay-4-hegziltiyofen eklendi. Çözgen olarak ortama kuru Toluen ve katalizör olarakta Pd(PPh₃)₄ eklendi. Sıcaklık 110°C’ ye ayarlandı ve 24 saat geri soğutucu altında kaynatıldı. Daha sonra sonlandırılan reaksiyon oda sıcaklığına soğutuldu, ortamda bulunan çözücü döner buharlaştırıcı ile uçuruldu. Ham olarak elde edilen ürün kolon kromatografisi yardımıyla saflaştırıldı (yürütücü faz: kloroform:hegzan; 1:3).

TST için----- Turuncu renkli ürün, verim: % 80)

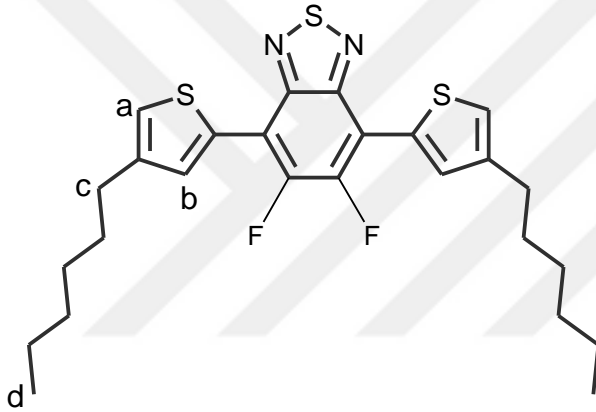
¹H-NMR (CHCl₃-d, ppm): δ 7.91, (s, 2H, Ha) ; 7.76, (s, 2H, Hc); 6.98 (s, 2H, Hb); 2.63, (t, 4H, Hd); 1.61-1.28 (m, 16H, C-H alifatik); 0.83, (m, 4H, He)



TST

TST-2 için----- sarı renkli ürün, verim: % 64)

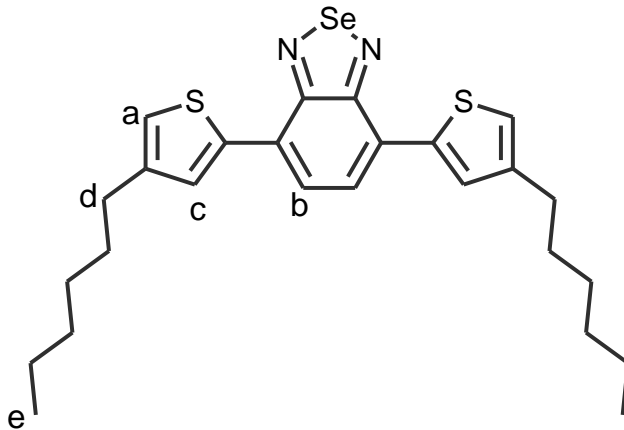
$^1\text{H-NMR}$ ($\text{CHCl}_3\text{-d}$, ppm): δ 8.02, (s, 2H, Ha) ; 7.11, (s, 2H, Hb); 2.63, (t, 4H, Hc); 1.62-1.27 (m, 16H, C-H alifatik); 0.83, (t, 4H, Hd)



TST-2

TSeT için----- Kırmızı renkli ürün, verim: % 72)

$^1\text{H-NMR}$ ($\text{CHCl}_3\text{-d}$, ppm): δ 7.88, (s, 2H, Ha) ; 7.75, (s, 2H, Hc); 7.05 (s, 2H, Hb); 2.69 ; 1.70-1.34 (m, 16H, C-H alifatik); 0.90, (t, 6H, $-\text{CH}_3$)



TSeT

3.4. Elektrokimyasal Polimerizasyon Yöntemiyle Polimer Film Hazırlama Deneyleri

Sentezlenen TST,TST2,TSeT elektraktif moleküllerinin polimerleşme deneylerinde elektrokimyasal yöntemler kullanılmıştır. Hazırlanan elektrokimyasal hücrede, referans elektrot olarak gümüş tel, yardımcı elektrot olarak platin tel kullanılmış çalışma elektrotu olarak ITO/Cam şeffaf elektrot kullanılması ile, elektrokimyasal polimerizasyon yöntemiyle polimer filmler hazırlanmıştır. Tüm çalışmalarda destek elektrolit olarak; asetonitril, diklorometan/asetonitril karışımı ya da molekülün çözünürlük durumuna göre sadece diklorometanda çözülmüş 0,1 M tetrabütülamonyumhekzaflorofosfat (TBAPF₆) çözeltisi kullanılmıştır. Her işlemde önce elektrolit çözelti argon gazınca doyurulmuş ve monomerlerin yükseltgenme potansiyelleri civarından ardarda potansiyodinamik tarama yapılarak polimer ince filmler istenen kalınlıklarda hazırlanabilmektedir. Doğrudan indiyum kalay oksit (ITO) kaplı cam yüzeyinde sentezlenen polimer ince filmler spektroeletrokimyasal ölçümlerde ve atomik kuvvet mikroskobu (AFM) ölçümlerinde kullanılmıştır.

BÖLÜM 4

ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA

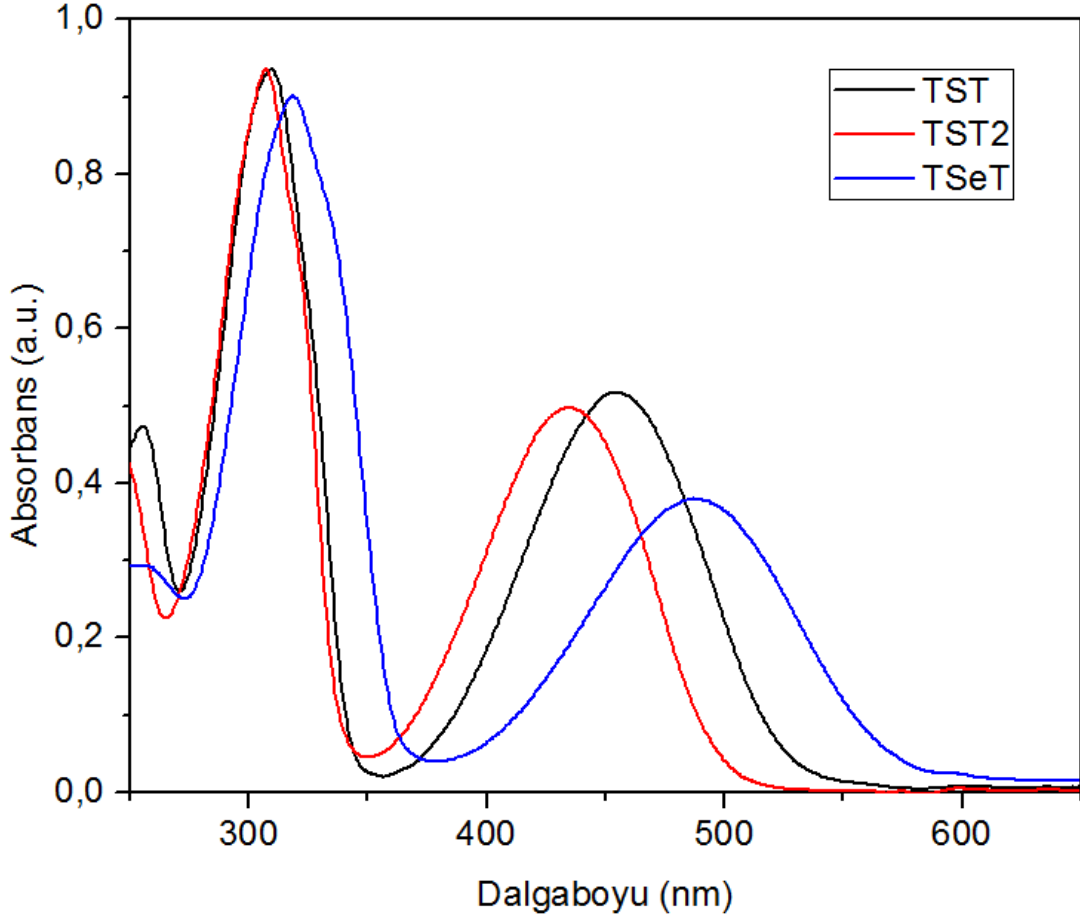
Öncelikle sentezlenen TST polimerleri elektrokimyasal çalışma ünitesi yardımıyla ITO/Cam yüzeyine kaplanmıştır. Ardından TST2 ve TSeT incelenmiştir.

4.1. Donör Akseptör Türü Yapılarda Fenilen Merkezinin Optik, Elektrokimyasal, Morfolojik ve Elektrokromik Özellikler Üzerine Etkilerinin İncelenmesi

Sentezlenen donör-akseptör türü yapının merkezinde fenilen bulunan TST-TST2-TSeT moleküllerinin yapısının optik, elektrokimyasal ve elektrokromik davranışları gözlemlenmiştir. (Şekil 4.1.).

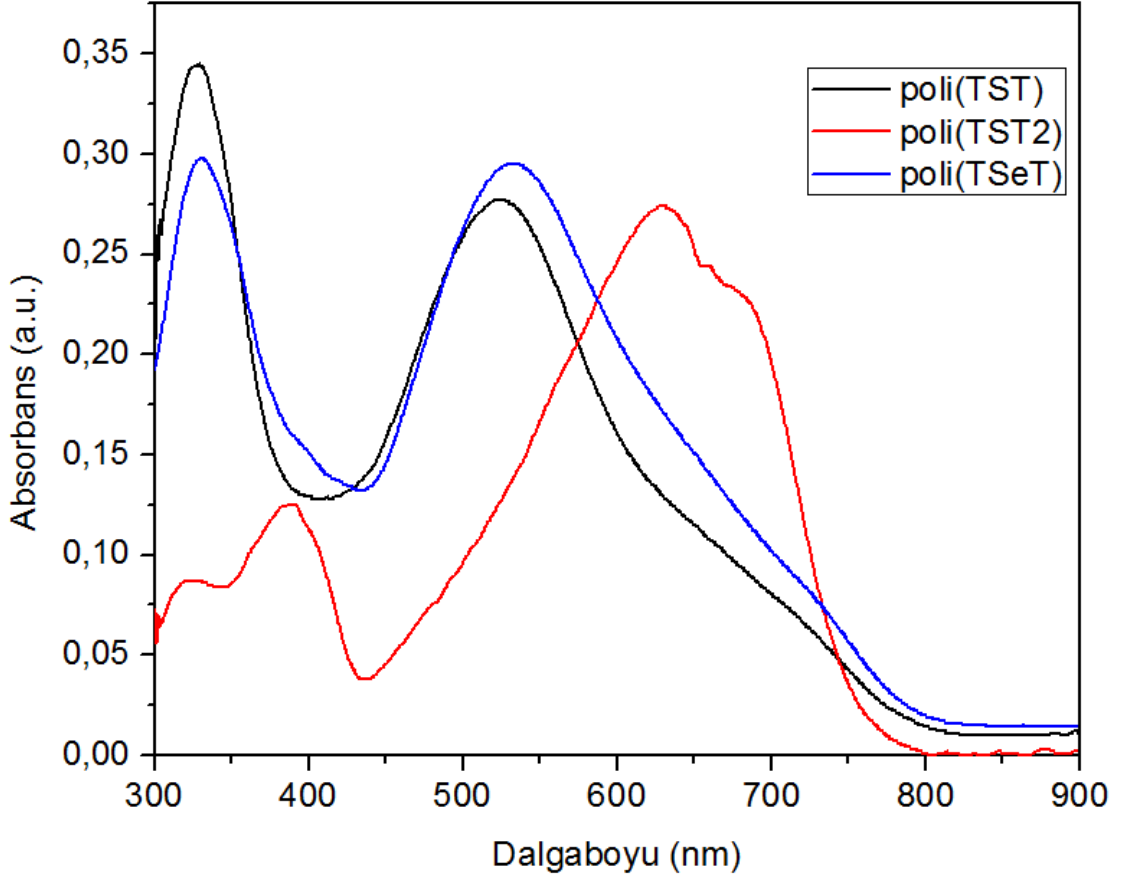
4.1.1. TST-TST2-TSeT Moleküllerinin Optik Davranışları

TST, TST2, TSeT moleküllerinin optik davranışları UV-Vis absorpsiyon spektroskopisi ile incelenmiştir. Tüm konjuge yapıdaki donör akseptör tipi sistemlerde olduğu gibi TST, TST2 ve TSeT'nin UV-Vis absorpsiyon spektrumlarında iki adet band gözlenmiştir. Bunlardan yüksek enerjili bölgede olanı (düşük dalgaboyu) konjuge sisteme ait $\pi-\pi^*$ geçişidir. TST ve TST2'nin $\pi-\pi^*$ geçişi 300 nm civarında gözlenmiştir. TSeT sisteminde TST ve TST2 ye göre konjugasyon derecesi daha fazla olduğundan $\pi-\pi^*$ geçişi yaklaşık 25 nm kayma ile 325 nm civarında gözlenmiştir. 400 nm'nin üzerinde düşük enerjili bölgede gözlenen diğer bandlar ise 3-hegziltiyofen-donör grup ile benzotiyadiazol-akseptör grup arasındaki temel haldeki elektronik etkileşimden kaynaklanan yük transfer bandıdır. TSeT yapısında yük transfer bandı TST ve TST2'ye göre daha yüksek dalga boyunda ve biraz daha düşük şiddetli bir şekilde gözlenmiştir. Bunun nedeni selenyumun varlığından dolayıdır. (Şekil 4.1.)



Şekil 4.1. TST-TST2-TSeT elektroaktif moleküllerinin CH_2Cl_2 çözeltisindeki UV-vis absorpsiyon spektrumu

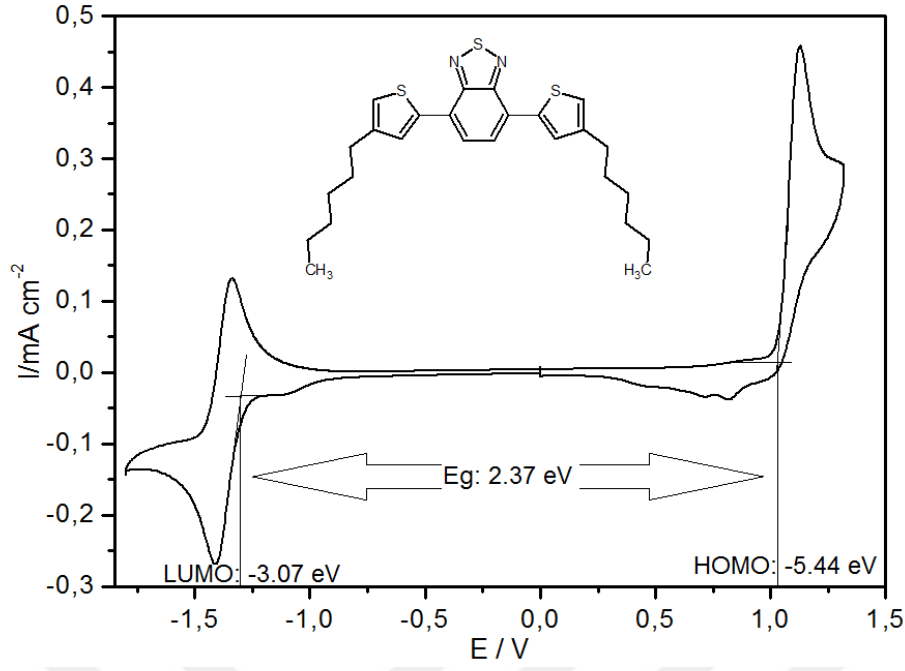
TST yapısını elektrokimyasal yolla polimerizasyonundan elde edilen filmlere ait absorpsiyon spektrumlarında ana zincirde π konjugasyonunun artması sebebiyle absorpsiyon bandlarında, monomerik yapılara göre kırmızıya kaymalar gözlenmiştir. Polimerizasyon sonucunda poli(TST)'nin onset dalga boyu TST ile kıyaslandığında, 260 nm lik bir kırmızıya kayma ile 790 nm civarında gözlenmiştir, poli(TST2)'nin onset dalga boyu TST2 ile kıyaslandığında, 270 nm lik bir kırmızıya kayma ile 760 nm civarında gözlenmiştir ve son olarak poli(TSeT)'nin onset dalga boyu TSeT ile kıyaslandığında, 200 nm lik bir kırmızıya kayma ile 780 nm civarında gözlenmiştir. Buna bağlı olarak da TST optik band boşluğu değeri 2.34 eV'dan 1.57 eV'a, TST2 optik band boşluğu değeri 2.53 eV'dan 1.63 eV'a, TSeT optik band boşluğu değeri ise 2.14 eV'dan 1.59 eV'a düşmüştür.



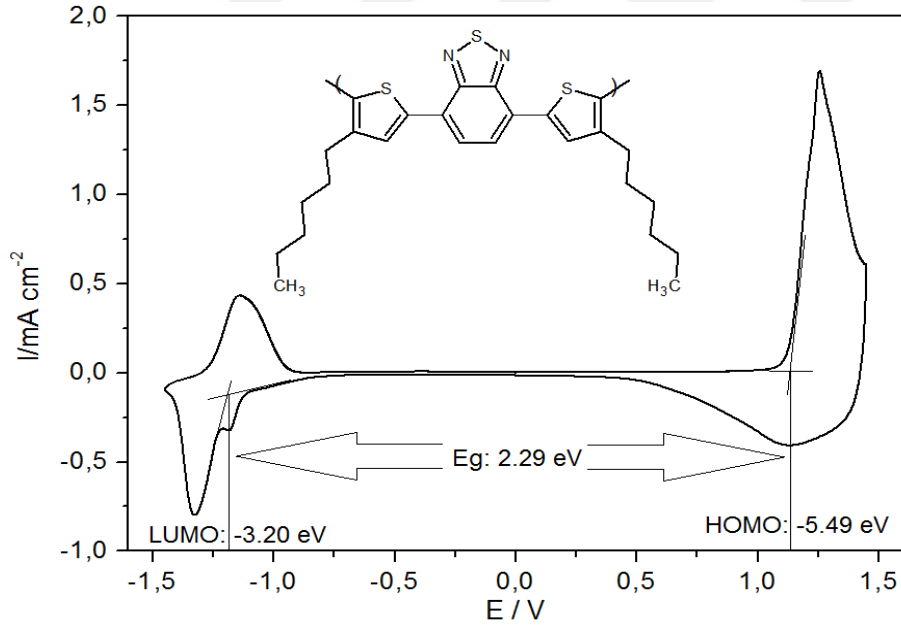
Şekil 4.2. poli(TST)-poli(TST2)-poli(TSeT) elektroaktif moleküllerinin CH_2Cl_2 çözeltisindeki UV-vis absorpsiyon spektrumu

4.1.2. TST-TST2 ve TSeT Moleküllerinin Elektrokimyasal Davranışları

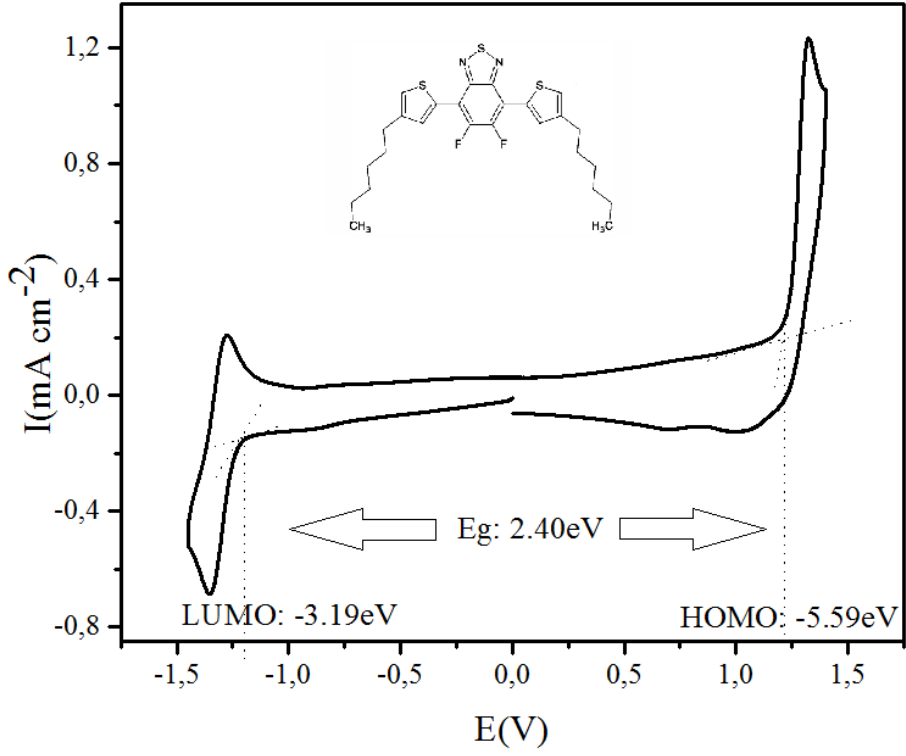
TST elektroaktif monomer ve polimerlerinin döngüsel voltamogramları platin çalışma elektrodu yüzeyinde asetonitril boş elektrolit çözeltide alınmıştır. Polimerler platin elektrot yüzeyine elektrokimyasal yolla kaplanırken, monomerlerin ise diklorometan içerisinde 2M'lık derişik çözeltileri hazırlanarak platin çalışma elektrotu yüzeyine damlatma tekniğiyle kaplanmıştır. Molekül merkez gruba bağlı benzotiyadiazol akseptör grup bulundurmasından dolayı katodik bölgede tersinir indirgenmeler söz konusudur. Elektrokimyasal band boşluğu değeri TST için 2.37 eV olarak hesaplanmıştır. Elektrokimyasal yolla polimerizasyon sonucunda elde edilen poli(TST) polimerinin band boşluğu değeri 2.29 eV olarak hesaplanmıştır. Bu değeri TST2 için 2.40 eV olarak hesaplanmış, elektrokimyasal yolla polimerizasyon sonucu elde edilen poli(TST2) polimerinin değeri ise 2.05 eV olarak hesaplanmıştır. Ve de TSeT band boşluğu 2.26 eV hesaplanırken poli(TSeT) 2.05 eV olarak hesaplanmıştır. Bu azalmaların sebebi ise konjugasyon derecesinin artmasıdır.



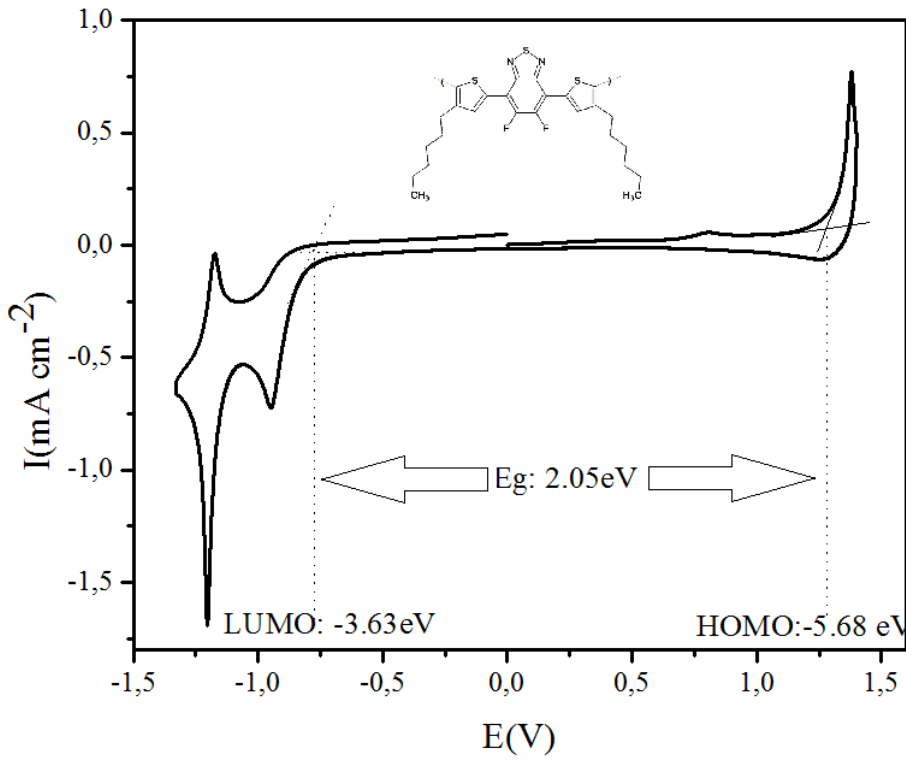
Şekil 4.3. TST monomerinin 0.1 M TBAHFF-DCM içerisinde 100 mV s^{-1} tarama hızında alınmış döngüsel voltammogramı



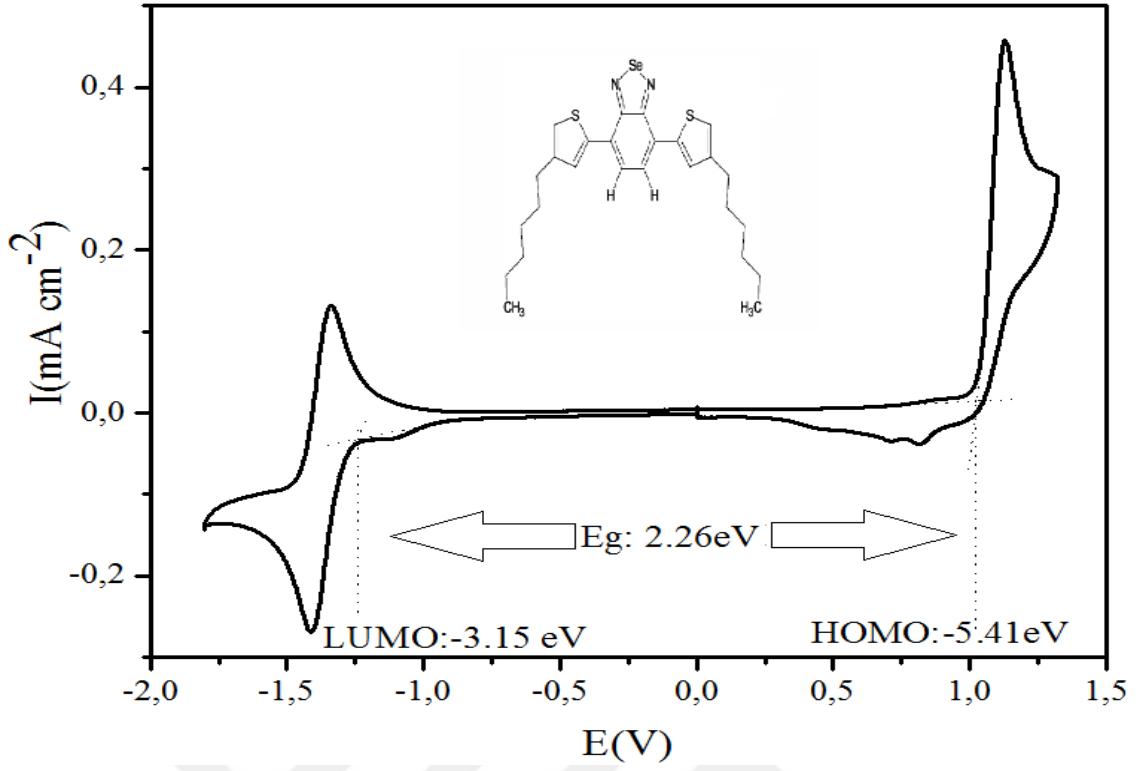
Şekil 4.4. TST polimerinin 0.1 M TBAHFF-ACN içerisinde 100 mV s^{-1} tarama hızında alınmış döngüsel voltammogramı



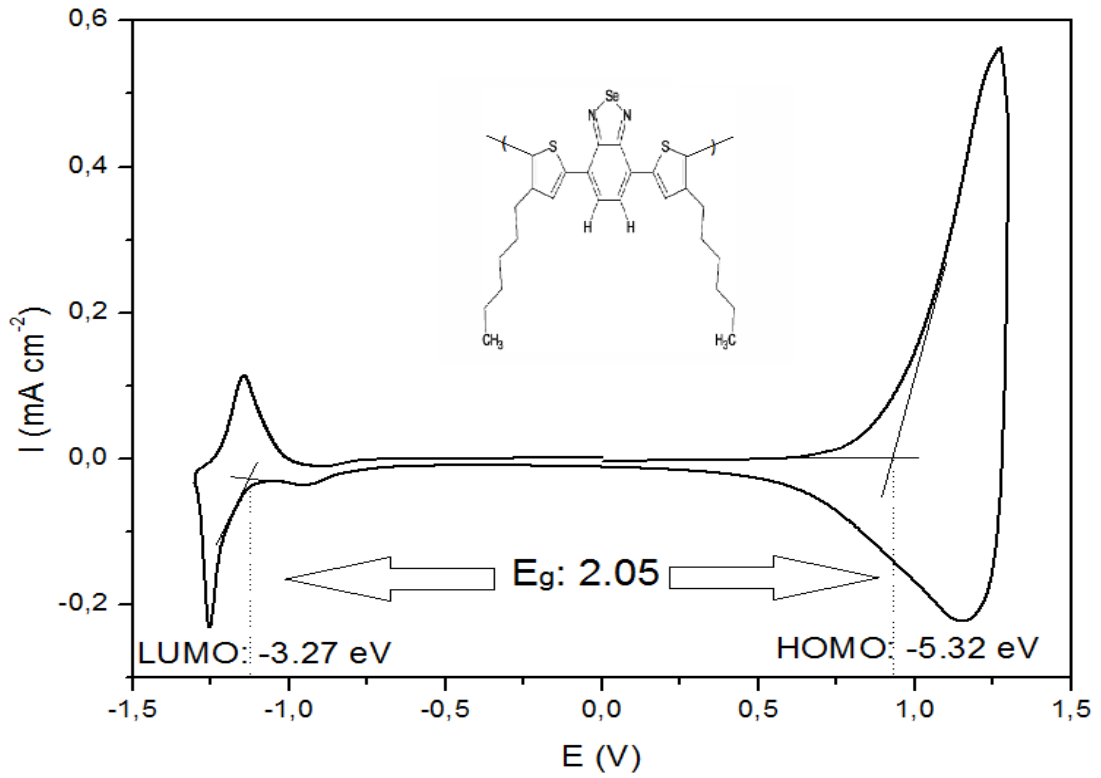
Şekil 4.5. TST2 monomerinin 0.1 M TBAHFF-DCM içerisinde 100 mV s^{-1} tarama hızında alınmış döngüsel voltammogramı



Şekil 4.6. TST2 polimerinin 0.1 M TBAHFF-ACN içerisinde 100 mV s^{-1} tarama hızında alınmış döngüsel voltammogramı



Şekil 4.7. TSeT monomerinin 0.1 M TBAHFF-DCM içerisinde 100 mV s^{-1} tarama hızında alınmış döngüsel voltammogramı



Şekil 4.8. TSeT polimerinin 0.1 M TBAHFF-ACN içerisinde 100 mV s^{-1} tarama hızında alınmış döngüsel voltammogramı

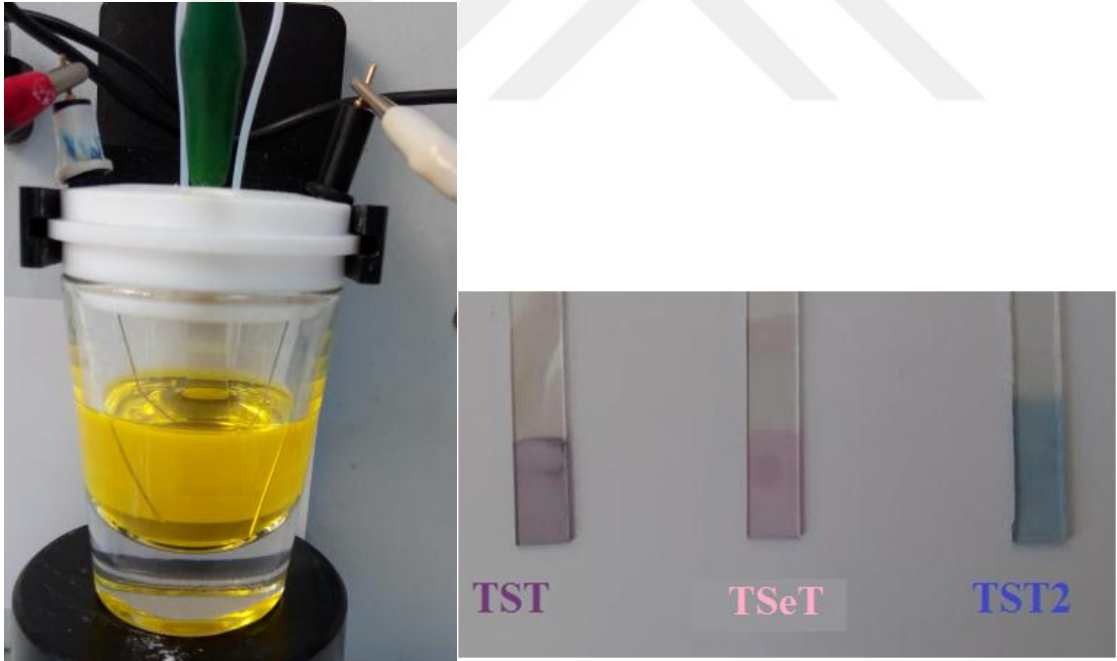
Çizelge 4.1. TST monomer ve polimerlerine ait optik ve elektrokimyasal veriler

Molekül ismi	Yükseltgenme pik potansiyeli (V)	İndirgenme pik potansiyeli (V)	HO MO (eV)	LU MO (eV)	Optik band boşluğu (eV)	Elektrokimyasal band boşluğu (eV)
TST	$E_{m,a}^{ox} = 1.1$ $E_{m,c}^{ox} = 0.76$	$E_{m1,a}^{red} = -1.4$ $E_{m1,c}^{red} = -1.33$	-5.44	-3.07	2.34	2.37
Poli(TST)	$E_{p,a}^{ox} = 1.24$ $E_{p,c}^{ox} = 0.95$	$E_{p,a}^{red} = -1.3$ $E_{p,c}^{red} = -1.1$	-5.49	-3.20	1.54	2.29
TST2	$E_{m,a}^{ox} = 1.29$ $E_{m,c}^{ox} = 0.85$	$E_{m1,a}^{red} = -1.33$ $E_{m1,c}^{red} = -1.25$	-5.59	-3.19	2.53	2.40
Poli(TST2)	$E_{p,a}^{ox} = 1.33$ $E_{p,c}^{ox} = 1.20$	$E_{p,a}^{red} = -1.23$ $E_{p,c}^{red} = -1.20$	-5,68	-3.63	1.63	2.05
TSeT	$E_{m,a}^{ox} = 1.13$ $E_{m,c}^{ox} = 0.77$	$E_{p,a}^{red} = -1.40$ $E_{p,c}^{red} = -1.30$	-5.41	-3.15	2.14	2.26
Poli(TSeT)	$E_{p,a}^{ox} = 1.1$ $E_{p,c}^{ox} = 0.90$	$E_{p,a}^{red} = -1.25$ $E_{p,c}^{red} = -1.12$	-5.32	-3.27	1.59	2.05

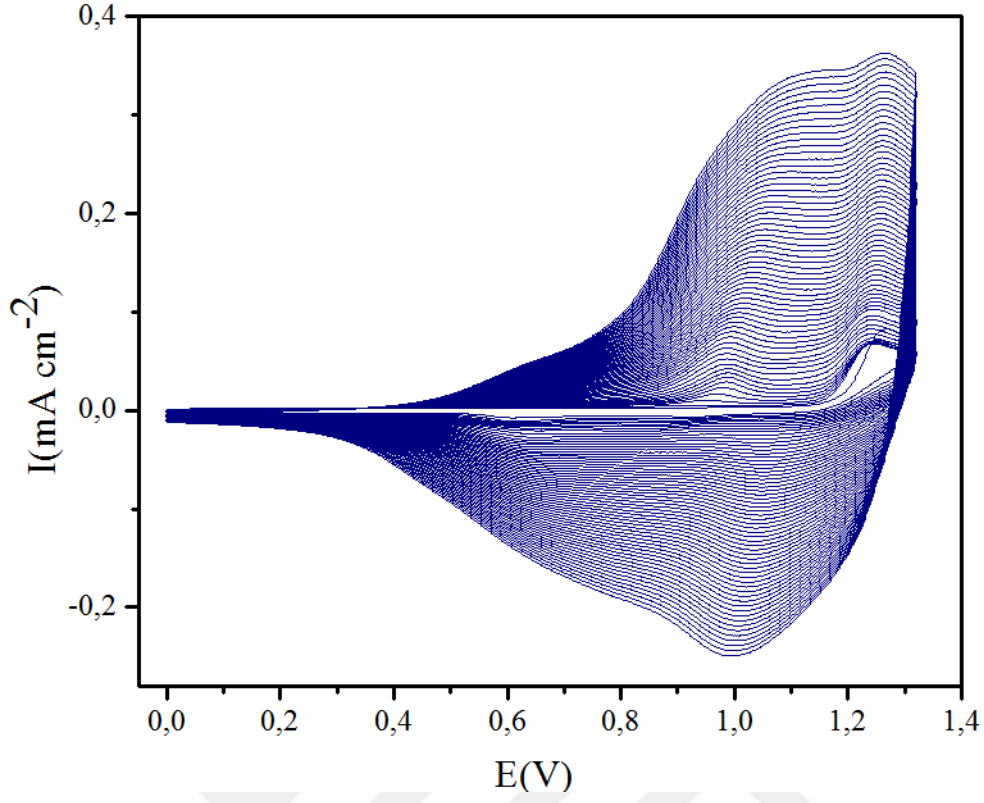
4.1.3. TST-TST2 ve TSeT'nin Elektrokimyasal Polimerizasyonları ve Film Özelliklerinin İncelenmesi

TST monomeri yükseltgenme potansiyelleri civarından art arda tarama yapılarak potansiyodinamik yöntemle polimerleştirilmiştir. (Şekil 4.10.) Elektrokimyasal çalışma hücrelerinde, referans elektrot olarak gümüş tel, yardımcı elektrot olarak platin tel, çalışma elektrotu olarak çözelti fazında 0.8x5 cm ebatlarda şeffaf İndiyum kalay oksit kaplı cam (ITO/Cam-R: 3-5 ohm.cm) elektrot kullanılmıştır. TST'nin polimerizasyon çalışmasında destek elektrolit olarak diklorometan-asetonitril karışımında (1:1; v:v) hazırlanmış 0,1 M TBAPF₆ çözeltisi kullanılmıştır. TST2'nin polimerizasyon çalışmasında ise yine destek elektrolit olarak diklorometan-asetonitril karışımında (2:1; v:v) olarak hazırlanmış 0,1 M

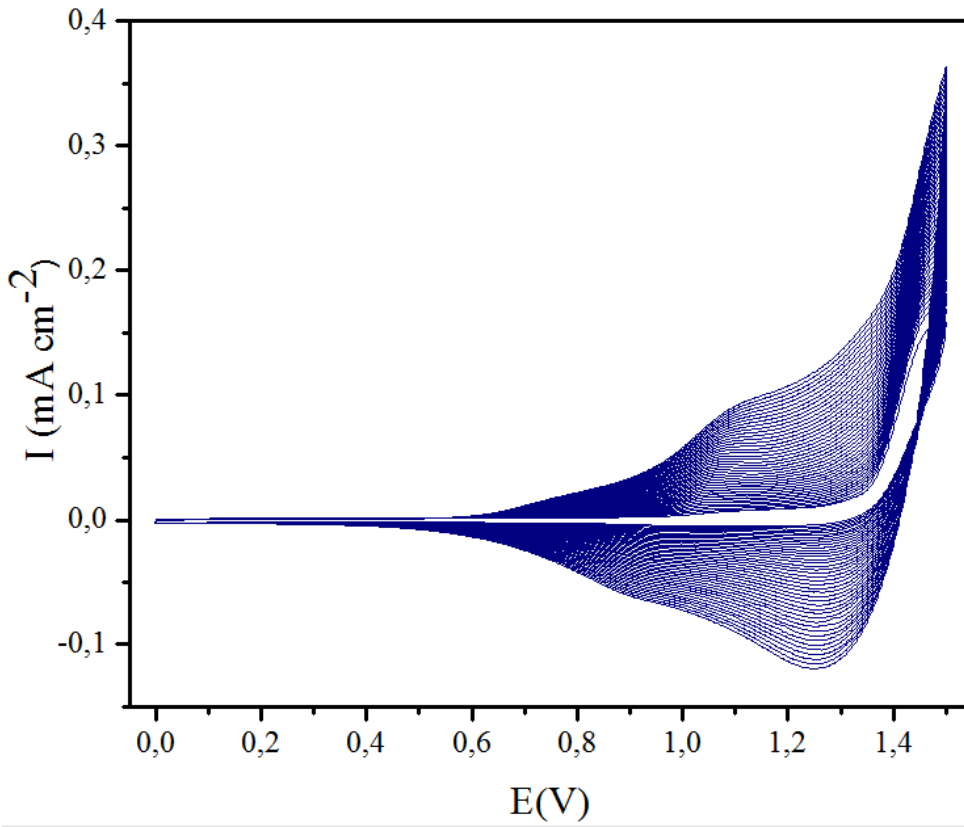
TBAPF₆ çözültisi kullanılmıştır. TSeT de ise sadece diklorometan olarak hazırlanmış 0,1 M TBAPF₆ çözültisi kullanılmıştır. Ölçümden önce ortamdaki oksijenden kurtulmak için destek elektrolit argon ile doyurulmuştur. TST ve TST2 için polimerizasyon işlemi 0 V ile +1.4 V arasında 100 mV/s voltametrik tarama hızında gerçekleşiyorken bu işlem TSeT için 0 V ile +1.3 V arasında 100 mV/s voltametrik tarama hızında gerçekleşmiştir. Art arda tarama yapılarak polimer direkt olarak ITO/Cam yüzeyine kaplanmıştır (Şekil 4.10.). Polimer filmin oluşumuna bağlı olarak TST monomerinden daha düşük potansiyelde yeni tersinir pikler meydana gelmiş ve filmde biriken polimer miktarının artışına bağlı olarak piklerin şiddeti her tarama sonucunda artmıştır. Polimerin kaplanacağı ITO kaplı camlar 0.8x5 cm büyüklüğüne sahip olup, polimer kaplı aktif alan 0.8 x 1cm olarak ayarlanmıştır. Elektrokimyasal tarama işlemi bitirildikten sonra filmler sırasıyla diklorometan ve asetonitril ile yıkanarak elde edilen TST polimerlerinin filmlerinin yüzeyine biriken tuzlar ve monomer kalıntılarından temizlenmiştir. Elde edilen polimer filmlerin karakterizasyonu atomik kuvvet mikroskobu ile gerçekleştirilmiş ve spektroelettrokimyasal ölçümlerden alınan veriler film özellikleriyle kıyaslanmıştır.



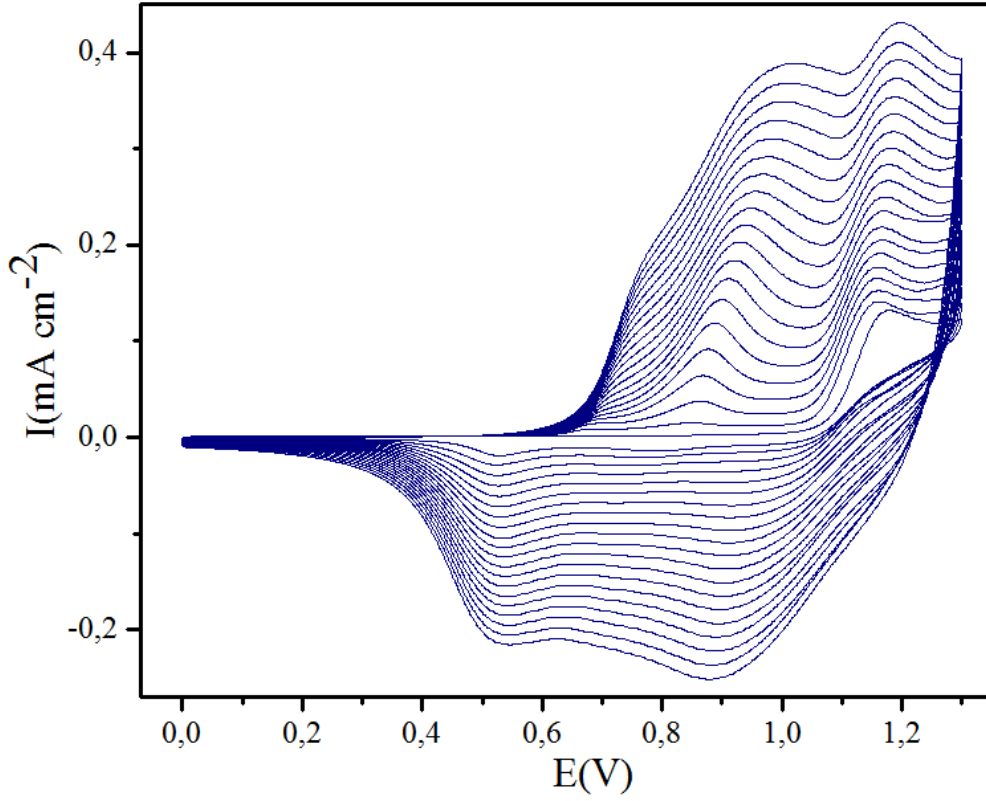
Şekil 4.9. TST-TST2-TSeT'nin elektrokimyasal çalışma ünitesi yardımı ile ITO yüzeyine kaplanma yöntemi ve elde edilen renkli camlar



Şekil 4.10. TST molekülünün potansiyodinamik elektrokimyasal polimerizasyonu



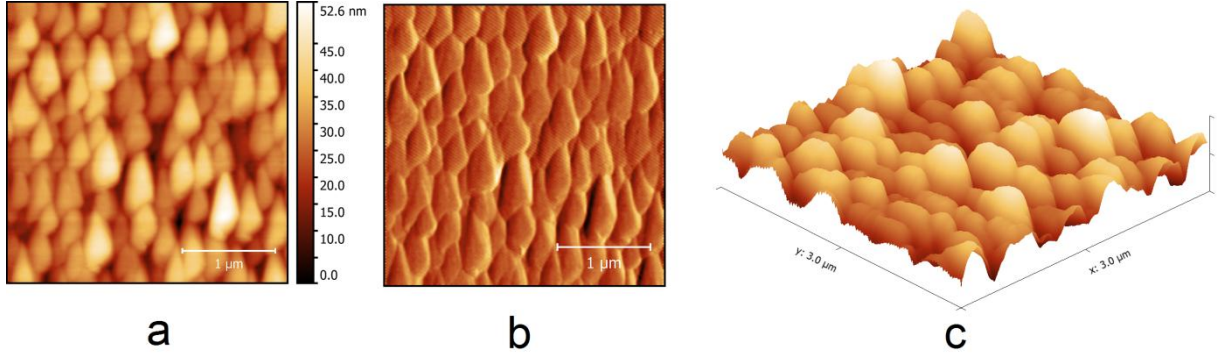
Şekil 4.11. TST2 molekülünün potansiyodinamik elektrokimyasal polimerizasyonu



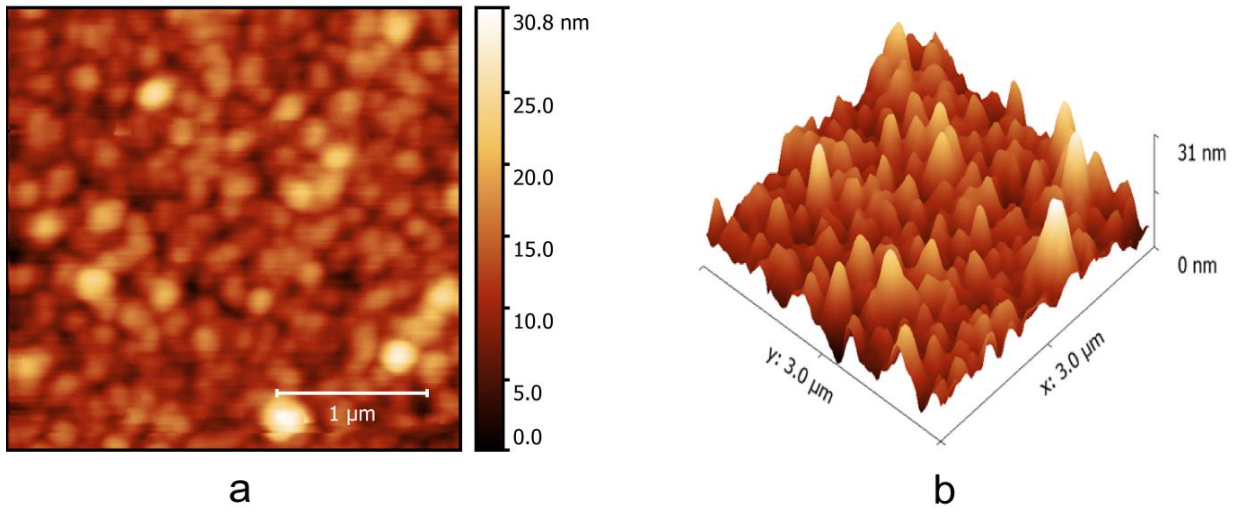
Şekil 4.12. TSeT molekülünün potansiyodinamik elektrokimyasal polimerizasyonu

4.1.4. TST-TST2 ve TSeT Filmlerinin Yüzey Morfolojisinin İncelenmesi

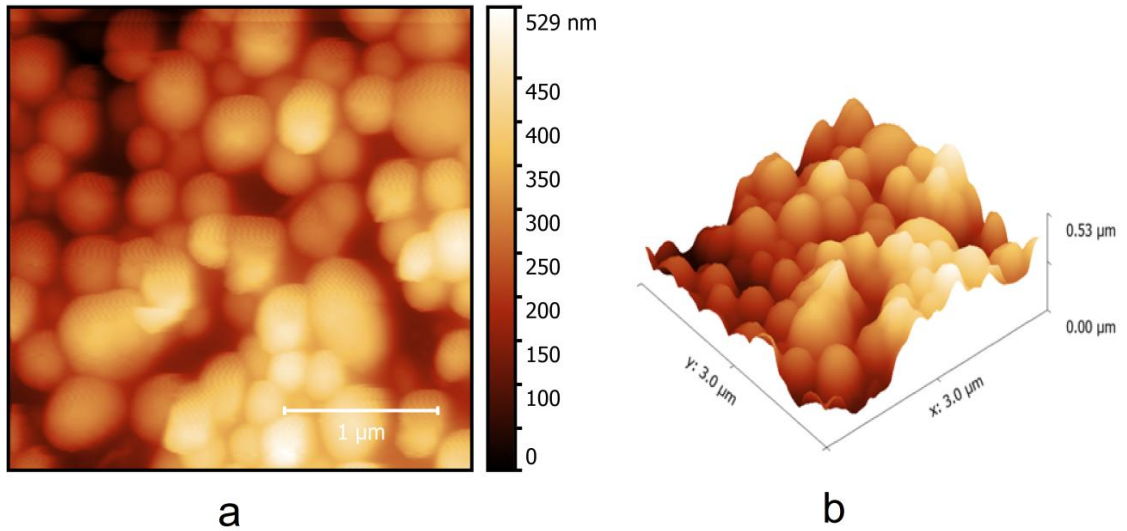
Elektrokimyasal yöntemle kaplanan TST polimer filmler diklorometan ve asetonitril ile yıkandıktan sonra, yüzey karakterizasyonu atomik kuvvet mikroskonu (AFM) ile gerçekleştirilmiştir (Şekil 4.13). TST VE TST2 0-1.4V aralığında gerçekleştirilen art arda tarama sonucunda TST için 60 tarama TST2 için 40 tarama yapılmıştır. TSeT 0-1.3 V aralığında gerçekleştirilen art arda tarama sonucunda 20 tarama olarak yapılmıştır. TST polimer filmin yüzey pürüzlülüğü (RMS) 14 nm olarak bulunmuştur. Diğer yandan büyük fazların filmde meydana geldiği açıkça görülmektedir. TST polimeri için yaklaşık fazlar 200 nm'lik partiküller şeklindedir (Şekil 4.13.). TST2 için polimer filmin yüzey pürüzlülüğü (RMS) 2.6 nm olarak bulunmuştur. Yüzey pürüzlülüğü küçük olarak görülmüş ve bu da topaklanmanın olmadığını göstermektedir. TST2 polimeri için yaklaşık fazlar 180 nm'lik partiküller şeklindedir (Şekil 4.14.). TSeT için polimer filmin yüzey pürüzlülüğü (RMS) 58.73 nm olarak bulunmuştur. Selenyum atomu büyük olduğu için gözlenen partiküllerde büyük olmuştur. TSeT polimeri için yaklaşık fazlar ise 350 nm'lik partiküller şeklindedir (Şekil 4.15.).



Şekil 4.13. Poli(TST) filminin AFM görüntüsü a) topografi görüntüsü b) faz görüntüsü c) yüzey şeklinin görüntüsü



Şekil 4.14. Poli(TST2) filminin AFM görüntüsü a) topografi görüntüsü b) yüzey şeklinin görüntüsü



Şekil 4.15. Poli(TSeT) filminin AFM görüntüsü a) topografi görüntüsü b) yüzey şeklinin görüntüsü

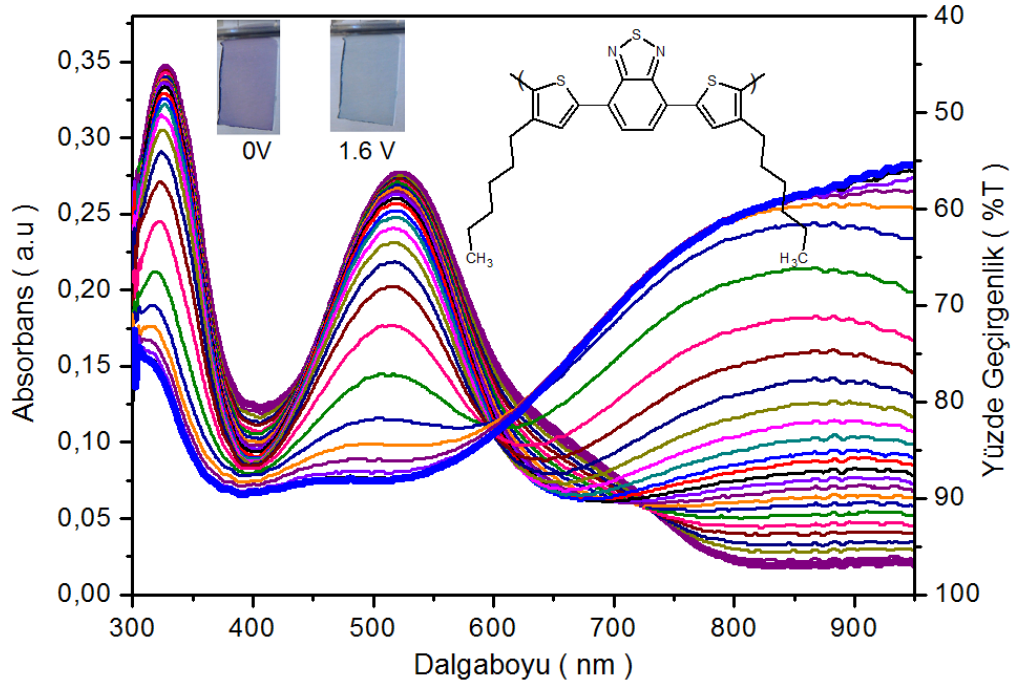
Yan gruba flor atomunun eklenmesi ile film morfolojisine olumlu etki yaptığı atomik kuvvet mikroskobu aracılığıyla gözlenmiştir. Flor eklentisine sahip olan TST2 polimerinde daha iyi sıralanma, etkileşim ve kararlılık gözlemlenmektedir. Partiküller daha düzenli yapıda ve küçüktür. Selenyum ise atom olarak büyük yapıda olmasından dolayı gözlenen partiküllerde büyüktür ve topaklanmalar mevcuttur.

Polimer zincirlerine yapılan eklemelerin kendi kendine organize olabilmesi, daha iyi yük taşıması ve gelişmiş anahtarlanma davranışına katkıda bulunması gibi olumlu etkiler ise bizzat görülmüştür.

4.1.5.TST-TST2-TSeT Polimer Filmlerin Spektroelektrokimyasal Karakterizasyonları

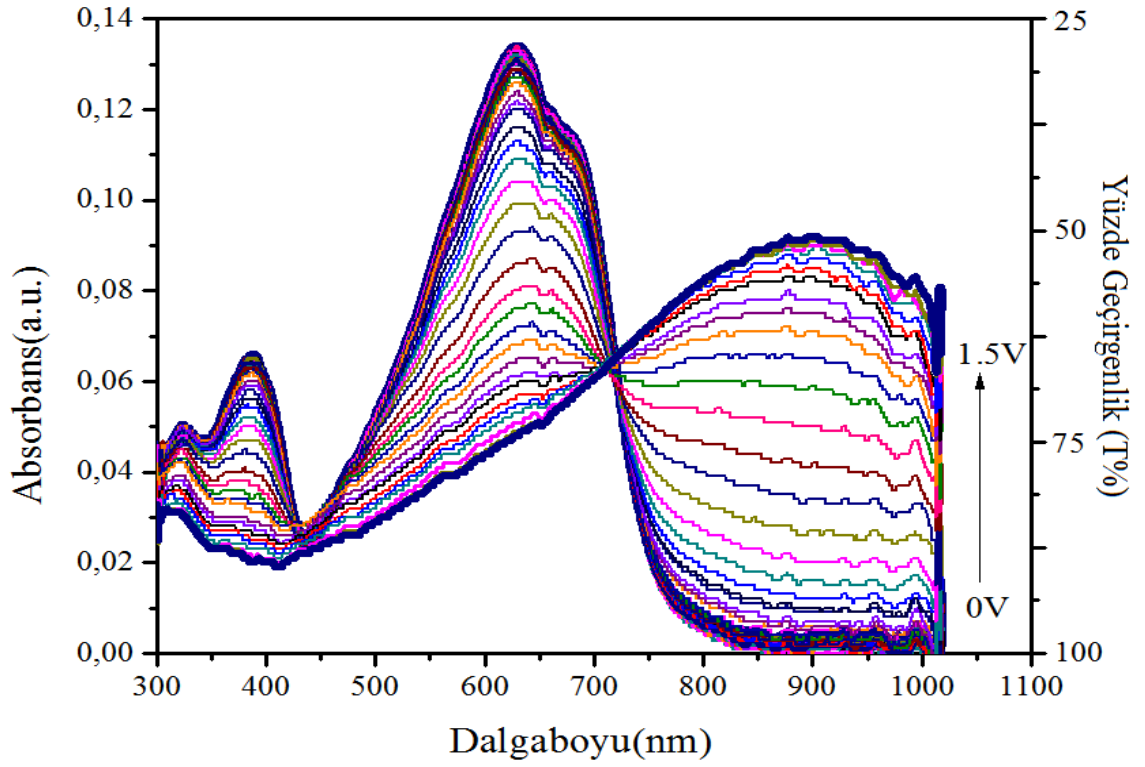
TST-TST2-TSeT elektrokromik polimerlerinin spektroelektrokimyasal karakterizasyonunda elektrokimyasal çalışma ünitesi ve UV-Vis spektrofotometre birlikte kullanılmıştır. Bunun için TST-TST2-TSeT monomeri, ITO/Cam yüzeyine elektrokimyasal yöntemle polimerleştirilip film halinde hazırlandıktan sonra, polimer filminin absorbansı, uygulanan her voltaj değeri için dalga boyunun bir fonksiyonu olarak ölçülmüştür.

Sentezlenen TST polimer filminin nötral basamakta 400-800 nm aralığındaki geniş ve şiddetli yük transfer bandından dolayı (λ_{max} : 510 nm) koyu mor renkte olduğu görülmektedir. Bu filme 0-1.6 V aralığında uygulanan potansiyel ile 510 nm merkezli band tamamıyla kaybolmuş ve 600 nm'nin üzerinde yakın IR bölgede şiddetli ve geniş yeni bir band meydana gelmiştir. Uygulanan potansiyel sonucunda meydana gelen spektral değişikliklere bağlı olarak filmin renginin koyu mordan açık maviye değiştiği görülmektedir (şekil 4.19.). Görünür bölgede meydana gelen absorpsiyon bandlarındaki bu kademeli artış materyale multielektrokromik özellik kazandırmıştır.



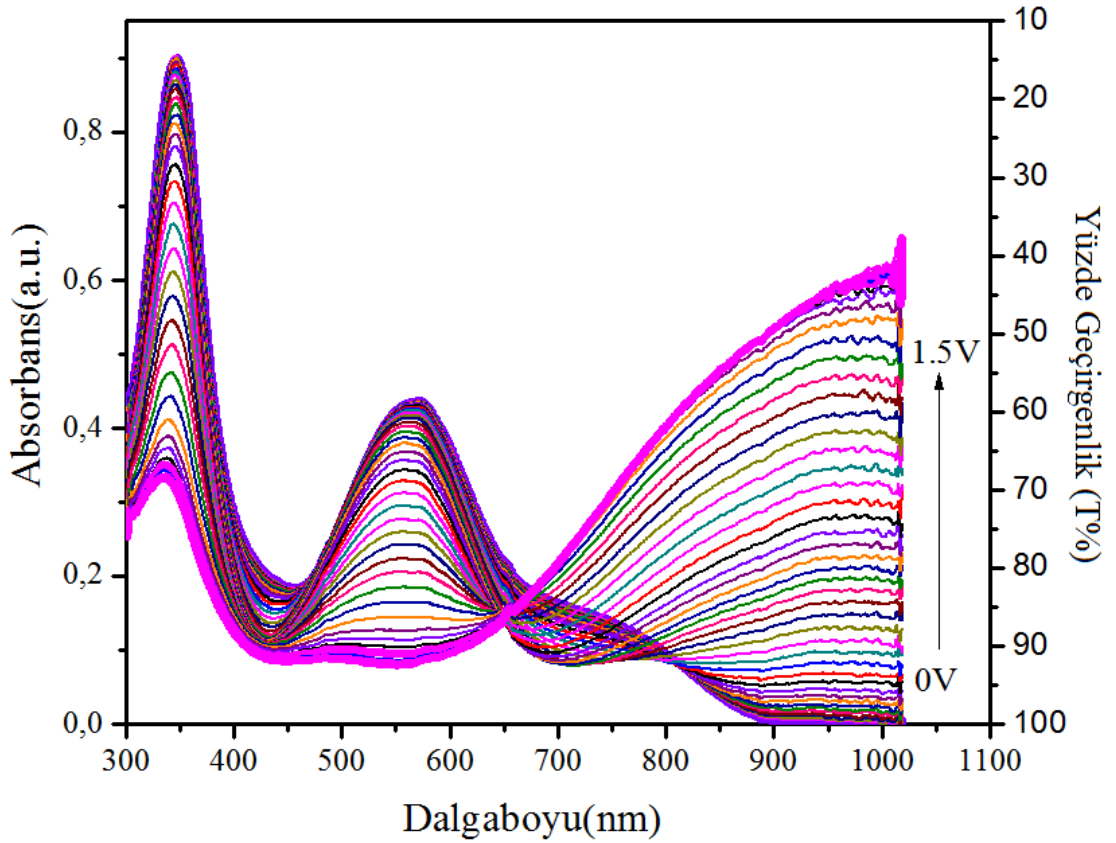
Şekil 4.16. TST polimer filminin 0-1.6 V aralığında spektro-elektrokimyasal davranışı

Sentezlenen TST2 polimer filminin nötral basamakta 440-850 nm aralığındaki geniş ve şiddetli yük transfer bandından dolayı (λ_{max} : 620 nm) mavi renkte olduğu görülmektedir. Bu filme 0-1.5V aralığında uygulanan potansiyel ile 620 nm merkezli band tamamıyla kaybolmuş ve 700 nm'nin üzerinde yakın IR bölgede şiddetli ve geniş yeni bir band meydana gelmiştir. Uygulanan potansiyel sonucunda meydana gelen spektral değişikliklere bağlı olarak filmin renginin maviye değiştiği görülmektedir (şekil 4.20.).



Şekil 4.17. TST2 polimer filminin 0-1.5 V aralığında spektro-elektrokimyasal davranışı

Sentezlenen TSeT polimer filminin nötral basamakta 430-870 nm aralığındaki geniş ve şiddetli yük transfer bandından dolayı (λ_{max} : 560 nm) açık pembe renkte olduğu görülmektedir. Bu filme 0-1.5V aralığında uygulanan potansiyel ile 560 nm merkezli band tamamıyla kaybolmuş ve 700 nm'nin üzerinde yakın IR bölgede şiddetli ve geniş yeni bir band meydana gelmiştir. Uygulanan potansiyel sonucunda meydana gelen spektral değişikliklere bağlı olarak filmin renginin açık pembe değiştiği görülmektedir (şekil 4.21.).

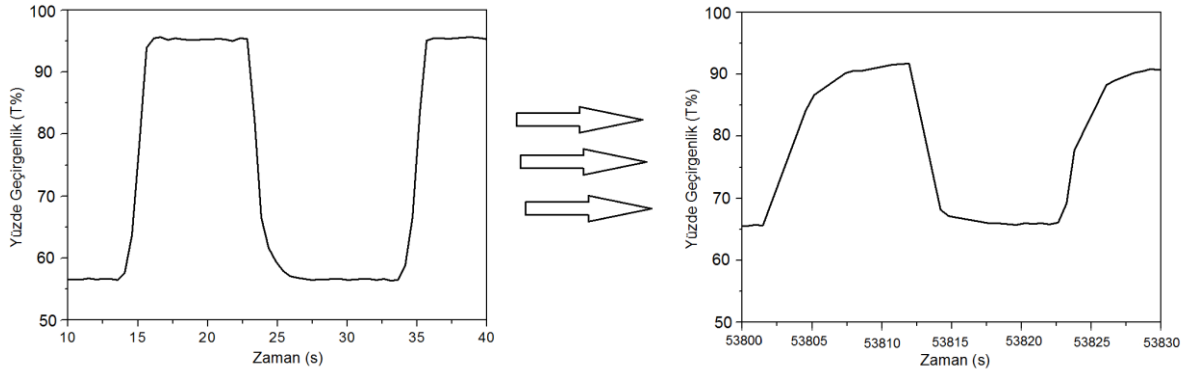


Şekil 4.18. TSeT polimer filminin 0-1.5 V aralığında spektro-elektrokimyasal davranışı

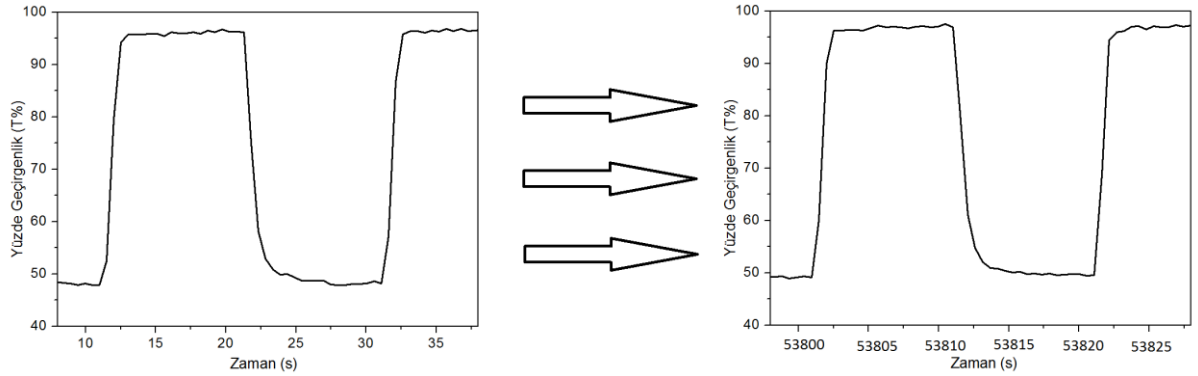
4.1.6. TST-TST2-TSeT Polimer Filmlerinin Elektrokromik Performanslarının Kıyaslanması

TST-TST2-TSeT polimer filmlerine bazı testler uygulanarak elektrokromik performansı belirlenmiştir. Buna göre TST için art arda 10 ar saniyelik periyotlarda 0 ve 1.6 V uygulanarak 5000 den fazla yapılan döngü sonucunda kararlı olduğu saptanmıştır. TST2 ve TSeT için 10 ar saniyelik periyotlarda 0 ve 1.5 V uygulanarak 5000 den fazla yapılan döngü sonucunda yine kararlı olduğu saptanmıştır. Yapılan bu kinetik çalışma sonucunda TST'nin 5000'in üzerinde döngü sonunda optik özelliklerinin %71'ini koruduğu saptanmıştır. TST2 için bu değer %93 iken TSeT içinse bu değer %82 olarak bulunmuştur. Bunun yanında TST' nin indirgenme cevap zamanı 2.1 s, yükseltgenme cevap zamanı 2.8 s olarak hesaplanmıştır. TST2' nin indirgenme cevap zamanı 1.8 s, yükseltgenme cevap zamanı 2.3 s olarak , TSeT'nin ise indirgenme cevap zamanı 2.0 s, yükseltgenme cevap zamanı 2.6s olarak hesaplanmıştır. Son olarak görünür bölgedeki yüzde geçirgenlik değişiminin alınan verilen yük ile kıyaslandığı renklenme etkinliği değerleri hesaplanmış ve 850 nm deki veriler üzerinden hesaplanan bu değerler TST için $132 \text{ cm}^2/\text{C}$ olarak bulunmuştur.

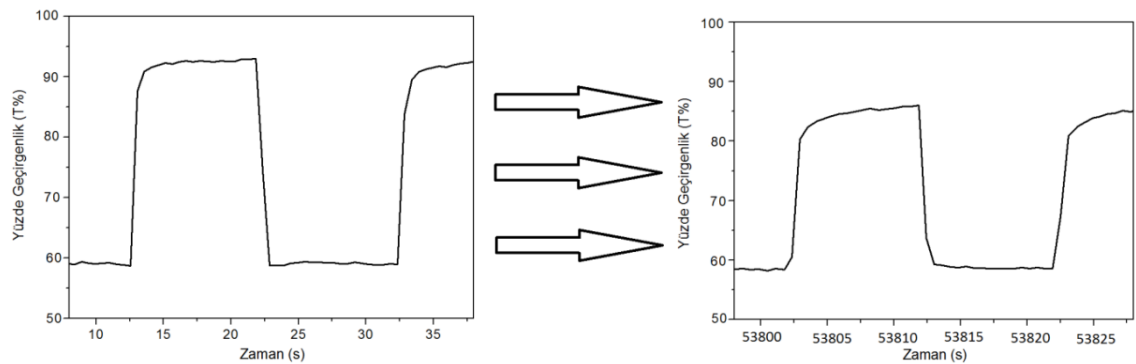
Yan grup olarak eklenen elektronegatif flor atomu sayesinde polimer zincirleri arasına elektrolit iyonları kolayca girip çıkarak özellikle cevap zamanı, yüzde geçirgenlik değişimi ve kararlılık gibi parametreleri iyileştirmiştir ve bu sayede de elektrokromik kararlık en fazla flor atomunda gözlenmiştir. AFM görüntülerinden anlaşılacağı gibi bu da düzgün yüzey morfolojisinden kaynaklanmaktadır.



Şekil 4.19. TST polimer filmine ait kinetik çalışması (0-1,6 V, 850 nm)

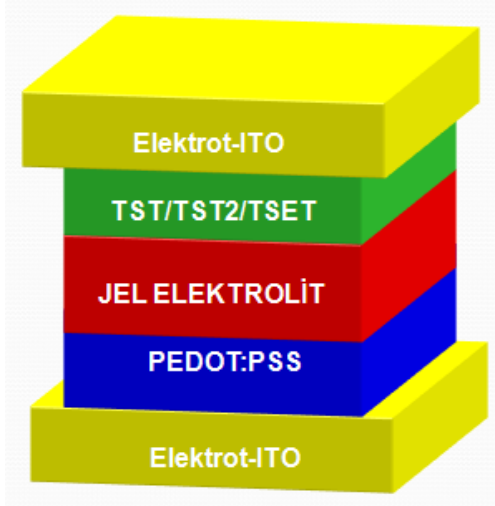


Şekil 4.20. TST2 polimer filmine ait kinetik çalışma (0-1,5 V, 850 nm)



Şekil 4.21. TSeT polimer filmine ait kinetik çalışma (0-1,5 V, 850 nm)

4.2. Elektrokromik Cihaz Çalışması

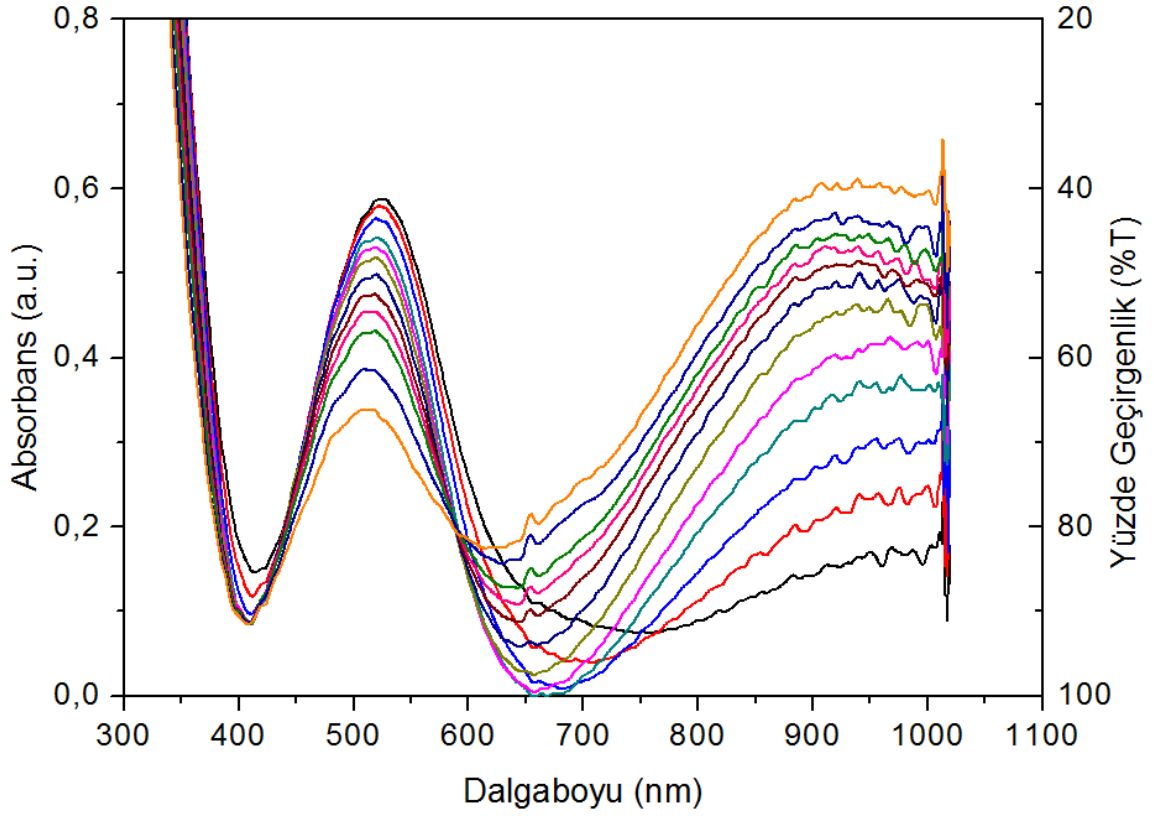


Şekil 4.22. Elektrokromik cihaz katmanları

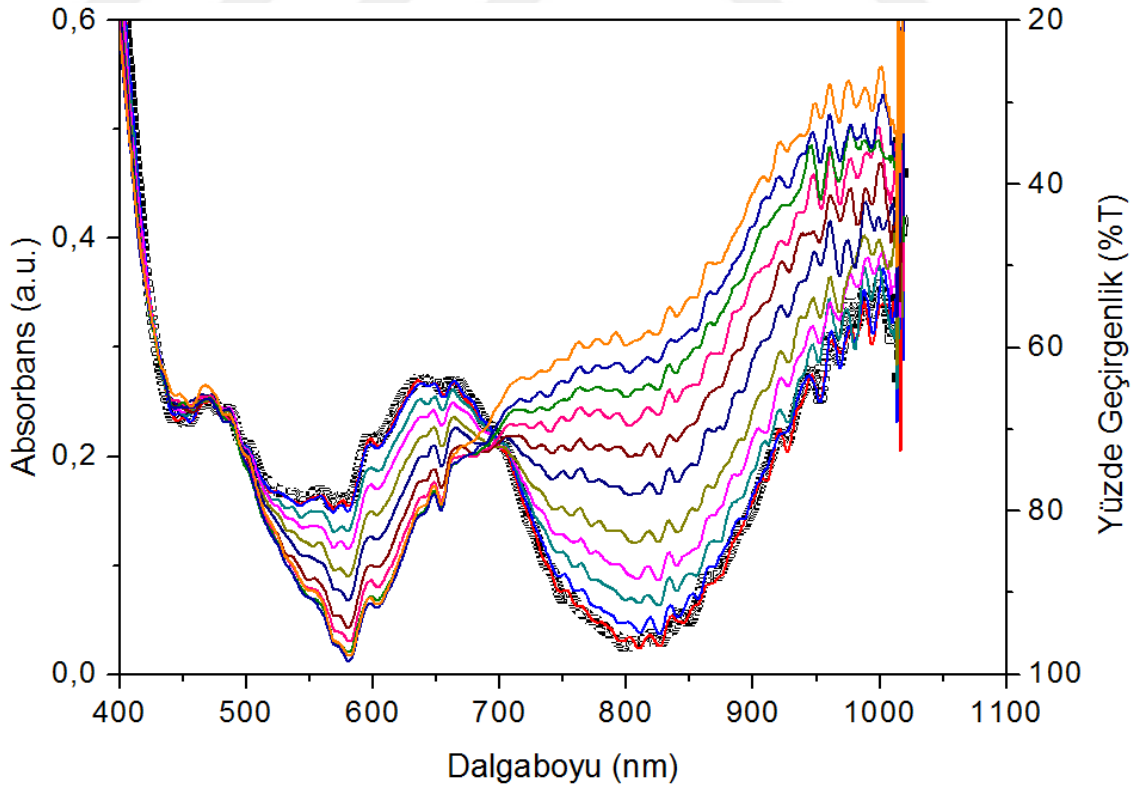
Elektrokromik cihaz sandviç yöntemi ile elde edilmiştir. PEDOT:PSS spreylama yöntemi ile ITO/Cam yüzeyine, TST-TST2-TSeT döngüsel voltametri ile ITO/Cam yüzeyine kaplanmıştır. Jel elektrolit $\text{LiClO}_4:\text{ACN}:\text{PMMA}:\text{PC}$ den 3g:70g:7g:20g oranlarında karıştırılarak hazırlanmıştır. Sandviç yöntemi ile hazırlanan elektrokromik cihazların spektroeletrokimyasal karakterizasyonları incelenmiştir.



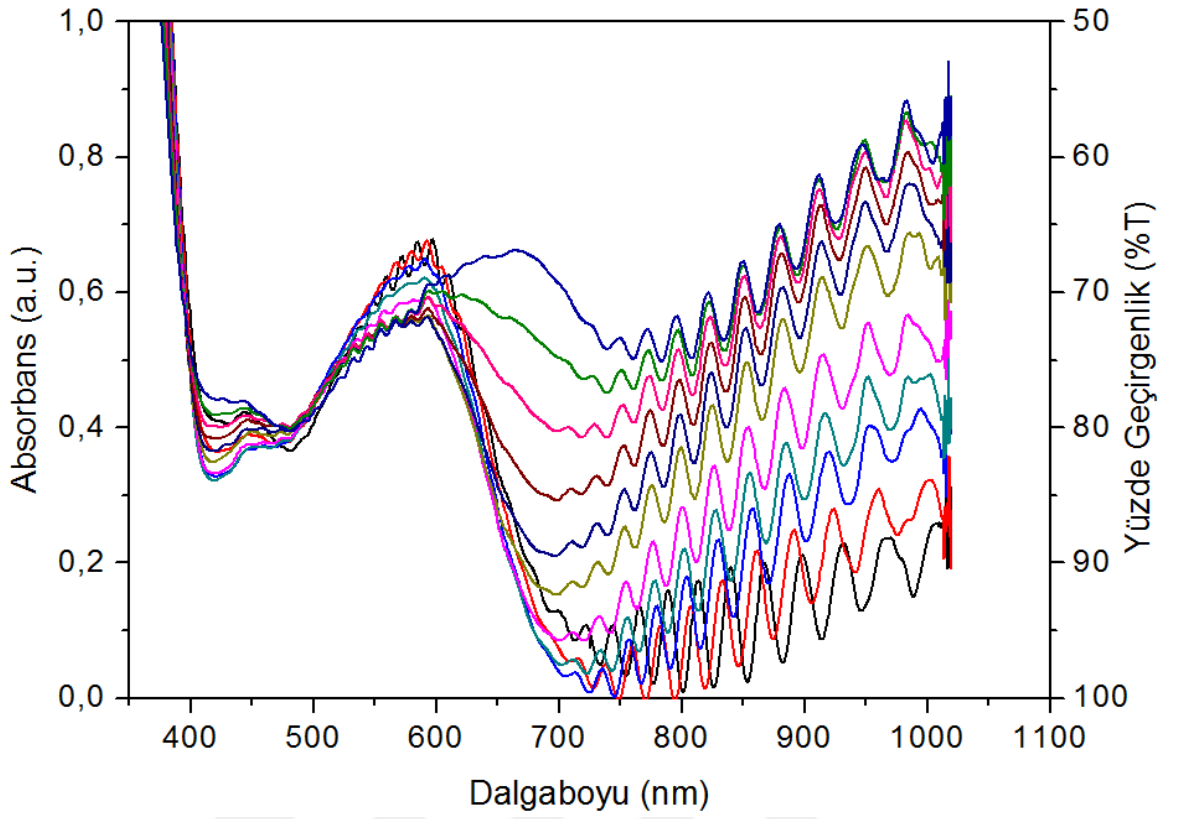
Şekil 4.23. Elektrokromik cihazlar



Şekil 4.24. TST cihazının spektro-elektrokimyasal davranışı



Şekil 4.25. TST2 cihazının spektro-elektrokimyasal davranışı



Şekil 4.26. TSeT cihazının spektro-elektrokimyasal davranışı

TST, TST2, TSeT cihazlarına uygulanan potansiyel varlığında spektro-elektrokimyasal davranışları görülmektedir. Bu filmlere uygulanan potansiyel ile merkez bandlar tamamıyla kaybolmuş ve 600 nm'nin üzerinde yakın IR bölgede şiddetli ve geniş yeni bandlar meydana gelmiştir. Bu bölgede aktif olmalarından dolayı bu tür malzemeler radara yakalanmayan boyalarda kullanılabilir ve enerji tasarrufu için alternatif olabilmektedir.

BÖLÜM 5

SONUÇ VE ÖNERİLER

Polimer yan grubunda bulunan atom ya da moleküllerin karakteristiği kimyasal özelliklerinin yanında, fiziksel özellikleri üzerinde de oldukça etkilidir. İnce film teknolojisinin önemli olduğu organik optoelektronik cihazlarda (Organik ışık yayan diyot-OLEDs, organik fotovoltaiik malzemeler-OPVs, organik elektrokromik malzemeler-ECDs) performansı etkileyen en temel sebeplerden birisi aktif tabakadaki morfolojinin düzenli ve kararlı olmasıdır.

Özellikle kimyasal yapının değiştirilmesiyle çok geniş bir renk skalasına ait polimerler elde edilebilir. Elektrokromik performansı etkileyen en önemli faktörlerden birisi, polimerlerin substrat yüzeyinde düzgün istiflenerek morfolojinin ideal halde olmasıdır.

Bu tez çalışmasında, birinci aşamada benzotiyadiyazol akseptör merkez yapı sentezlenmiştir. İkinci aşamada benzotiyadiazol akseptör yapı etrafına 3-hegzil tiyofen grupları “Stille Reaksiyonu” vasıtasıyla süstitüe edilerek elektrokimyasal olarak polimerleşebilecek türde yapılar sentezlenmiştir. 3-hegziltiyofen ile fonksiyonlandırılmış 2,1,3-benzotiyadiazol (TST) akseptör bileşiği sentezlenmiş ardından yan gruplara flor ve selenyum eklemesi yapılarak sırayla TST2 ve TSeT bileşikleri sentezlenmiştir. Sentezlenen monomerin optik, elektrokimyasal ve yüzey karakterizasyonu incelenmiştir.

Bu çalışmada polimer yan grubunda flor atomlarının film morfolojisi ve buna bağlı olarak da elektrokromik performans üzerine etkileri incelenmiştir. Organik fotovoltaiiklerde yan grupta flor atomu içeren yapıların özellikle morfolojiyi düzenleyerek performansı arttırdığı bilinmektedir. Hazırlanan polimer filmlerde yan grup olarak eklenen elektronegatif flor atomu sayesinde polimer zincirleri arasında itmeler olmuş ve zincir istiflenmeleri düzenlenmiştir. Bu sayede elektrolit iyonlarının polimer zincirleri arasına kolayca girip çıkarak özellikle cevap zamanı, yüzde geçirgenlik değişimi ve kararlılık gibi parametreleri iyileştirmiştir. Ayrıca yapısındaki uzun alkil grupları sayesinde elde edilen polimerler çözünürdür dolayısıyla da işlenebilir.

Bu bağlamda ilgili çalışmada;

- Yan grupta flor atomu içeren donör akseptör düzenindeki elektroaktif monomerlerin sentezlenmiştir.

- Sentezlenen monomerlerin ve polimerlerin UV-vis absorpsiyon spektrumu incelenmiştir.

- Sentezlenen moleküllerinin elektrokimyasal davranışlarında döngüsel voltametriden yararlanılmış ve bu sayede monomer ve polimerlerin HOMO-LUMO değerleri, optik band boşlukları ve elektrokimyasal band boşlukları hesaplanmıştır.
- Sentezlenen monomerler yükseltgenme potansiyelleri civarından art arda tarama yapılarak potansiyodinamik yöntemle polimerleştirilmiştir.
- ITO/Cam substrat yüzeyine kaplı polimerlerin spektro-elektrokimyasal davranışları incelenmiştir.
- ITO/Cam substrat yüzeyine kaplı polimerlerin sabit potansiyel varlığında krono-amperometrik ölçümleri yapılmıştır.
- 10 mv/s ile 1000mV/s arasında polimerin kararlılık testi yapılmıştır. Moleküllerin bu tarama hızlarında kararlı oldukları saptanmıştır.
- Son olarak ITO/Cam substrat yüzeyine kaplanan polimerlerin özellikle morfoloji değişimine bağlı olarak elektrokromik özellikleri incelenmiştir.
- Elektrokromik cihaz uygulamalarında 700 nanometrede değişim göstermekte bu da enerji tasarrufu için kullanılabilmesinin bir göstergesidir.
- Yakın IR bölgede aktif olmalarından dolayı bu tür malzemelerin radar ışınlarını absorblama ve radara yakalanmayan boyalarda kullanılabilmesine olanak sağlamaktadır.

KAYNAKLAR

- Crandall R.S., Faughnan B.W., 1976. Dynamics of coloration of amorphous electrochromic films of WO_3 at low voltages, *Applied Physics Letters*, 28, 95-97.
- Barna G.G., Fish J.G., 1998. An improved electrochromic display using an asymmetrical viologen, *Journal of The Electrochemical Society*, 128, 1290-1292.
- Sonmez G., Shen C.K. F., Rubin Y., Wudl F. A., 2004. Red, green, and blue (RGB) polymeric electrochromic device (PECD): The dawning of the PECD era, *Angewandte Chemie-International Edition*, 43, 1498-1502.
- Beaujuge P. M., Reynolds J. R. 2010. Color Control in pi-Conjugated Organic Polymers for Use in Electrochromic Devices. *Chemical Reviews*, 110, 268-320.
- Roncali J. 2007. Molecular engineering of the band gap of pi-conjugated systems: Facing technological applications, *Macromolecular Rapid Communications*, 28, 1761-1775
- Sonmez G., Sonmez H.B., Shen C.K.F., Jost R.W., Rubin Y., Wudl F. A., 2005. Processable green polymeric electrochromic, 38, 669-675.
- Durmus A., Gunbas G., Camurlu P., Toppare L. A., 2007. Neutral state green polymer with a superior transmissive light blue oxidized state, *Chemical Communications*, 31, 3246-3248. b) Gunbas G., Durmus A., Toppare L., 2008. Could Green be Greener? Novel Donor-Acceptor-Type Electrochromic Polymers: Towards Excellent Neutral Green Materials with Exceptional Transmissive Oxidized States for Completion of RGB Color Space, *Advanced Materials*, 20, 691-695.
- Beaujuge P.M., Ellinger S., Reynolds J.R., 2008. Spray processable green to highly transmissive electrochromics via chemically polymerizable donor-acceptor heterocyclic pentamers, *Advanced Materials*, 20, 2772-2773.
- Dyer A.L., Thompson E.J, Reynolds J.R., 2011. Completing the color palette with spray-processible polymer electrochromics, *Appl. Mater. Interfaces*, 3, 1787-1795.
- Balan A., Baran D., Gunbas G., Durmus A., Ozyurt F., Toppare L., 2009. One polymer for all: benzotriazole containing donor-acceptor type polymer as a multi-purpose material, *Chemical Communications*, 44, 6768-6770

- Icli M., Pamuk M., Algi F., Onal A.M., Cihaner A., 2010. Donor-Acceptor Polymer Electrochromes with Tunable Colors and Performance Chemistry of Materials, 22, 4034-4044.
- Celikbilek, O., Icli-Ozkut M., Algi F., Onal A.M., Cihaner, A., 2012. Donor-acceptor polymer electrochromes with cyan color: Effect of alkyl chain length on doping processes, Organic Electronics, 13, 206-213
- Koyuncu F.B., Sefer E., Koyuncu S., Ozdemir E., 2011. The New Branched Multielectrochromic Materials: Enhancing the Electrochromic Performance via Longer Side Alkyl Chain, Macromolecules, 44, 8407-8414.
- Sefer E., Koyuncu F.B., Oguzhan E., Koyuncu S., 2010. A New Near-Infrared Switchable Electrochromic Polymer and Its Device Application, J. Polym. Sci: Part A: Polym. Chem. 48, 4419-4427.
- Usluer O., Koyuncu S., Demic S., Janssen R. A. J., 2011. A Novel High-Contrast Ratio Electrochromic Material from Spiro[cyclododecane-1,9'-fluorene]bicarbazole. J Polym Sci Pol Phys, 49, 333-341.
- Koyuncu F.B., Koyuncu S., Ozdemir E., 2010. A new multi-electrochromic 2,7-linked polycarbazole derivative: Effect of the Nitro Subunit, Organic Electronics, 12, 1701-1710.
- Oguzhan E., Bilgili H., Koyuncu F.B., Ozdemir E., 2013. A new processable donoreacceptor polymer displaying neutral state yellow electrochromism, Polymer, 54, 6283-6292.
- Mortimer R.J., Graham K.R., Greiner C.R., Reynolds J.R., 2009. Influence of the Film Thickness and Morphology on the Colorimetric Properties of Spray-Coated Electrochromic Disubstituted 3,4 Propylenedioxythiophene Polymers, 1 (10), 2269-2276.
- Neo W.T., Shi Z., Cho C.M., Chua S-J and Xu J., 2015. Effects of Chemical Composition, Film Thickness, and Morphology on the Electrochromic Properties of Donor-Acceptor Conjugated Copolymers Based on Diketopyrrolopyrrole, ChemPlusChem, 80, 1298-1305.

- Shi P., Amb C.M., Dyer A.L., Reynolds J.R., 2012. Fast Switching Water Processable Electrochromic Polymers, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 4, 6512–6521.
- Otley M.T., Alamer F.A., Zhu Y., Singhaviranon A., Zhang X., Li M., Kumar A., Sotzing G.A., 2014. Acrylated poly(3,4-propylenedioxythiophene) for enhancement of lifetime and optical properties for single-layer electrochromic devices, *ACS Appl Mater Interfaces*. 12, 1734-1739.
- Son H.J., Wang W., Xu T., Liang Y., Wu Y., Li G., Yu L., 2011. Synthesis of Fluorinated Polythienothiophene-Co-benzodithiophenes and Effect of Fluorination on the Photovoltaic Properties, *Journal of the American Chemical Society*, 133, 1885-1894.
- Price C.S., Stuart C.A, Yang L., Zhou H., You W., 2011. Fluorine Substituted Conjugated Polymer of Medium Band Gap Yields 7% Efficiency in Polymer-Fullerene Solar Cells , *Journal of the American Chemical Society*, 133, 4625-4631.
- Sezgin M., Ozay M., Koyuncu S., Ozay H., Koyuncu F.B., 2015. A neutral state colorless phosphazene/carbazole hybride dendron and its electrochromic device application, *Chemical Engineering Journal* , 274, 282-290.
- Tahtali G., Has Z., Doyranli C., Varlikli C., Koyuncu, S., 2016. Solution processable neutral state colourless electrochromic devices: effect of the layer thickness on the electrochromic performance, *Journal of Materials Chemistry C*, 4 (42),10090-10094.
- Wei T.N., Kok H.O., Ting T.L., Soo-Jin C., Jianwei X., 2015. Effects of fluorination on the electrochromic performance of benzothiadiazole-based donor–acceptor copolymers, *J. Mater. Chem. C*, 2015,3, 5589-5597.
- Licciulli A., Lisi D., 2001/2002. Electrochromic Glass *Scienza e Tecnologia dei Materiali Ceramici*; Corso di laurea in Ingegneria dei Materiali A.A.
- Shi P., Amb C.M., Knott E. P., Thompson J., Liu D. Y., Mei J., Dyer A.L., Reynolds J. R., 2010. Broadly Absorbing Black to Transmissive Switching Electrochromic Polymer, *Adv. Mater.*, 22, 4949–4953.
- Wise D. L., Wnek G. E., Trantolo D. J., Cooper T. M., Gresser J. D., 1998. *Electrical and Optical Polymer Systems: Fundamentals, Methods, and Applications*, Marcel Dekker Press New York, 3-53.

Barna G.G., Fish J.G., 1981. An improved electrochromic display using an asymmetrical viologen, *Journal of The Electrochemical Society* 128, 1290-1292.

Jones B.A., Facchetti., Antonio., Wasielewski., Michael R., et al., 2007. Tuning Orbital Energetics In Arylene Diimide Semiconductors. *Materials Design For Ambient Stability Of N-Type Charge Transport*, 129, 49, 15259-15278.

Skotheim T. A., Reynolds J. R., 2007. *Handbook of conducting polymers-conjugated polymers: synthesis, properties and characterization*. Ed: CRC Press Boca Raton Florida.

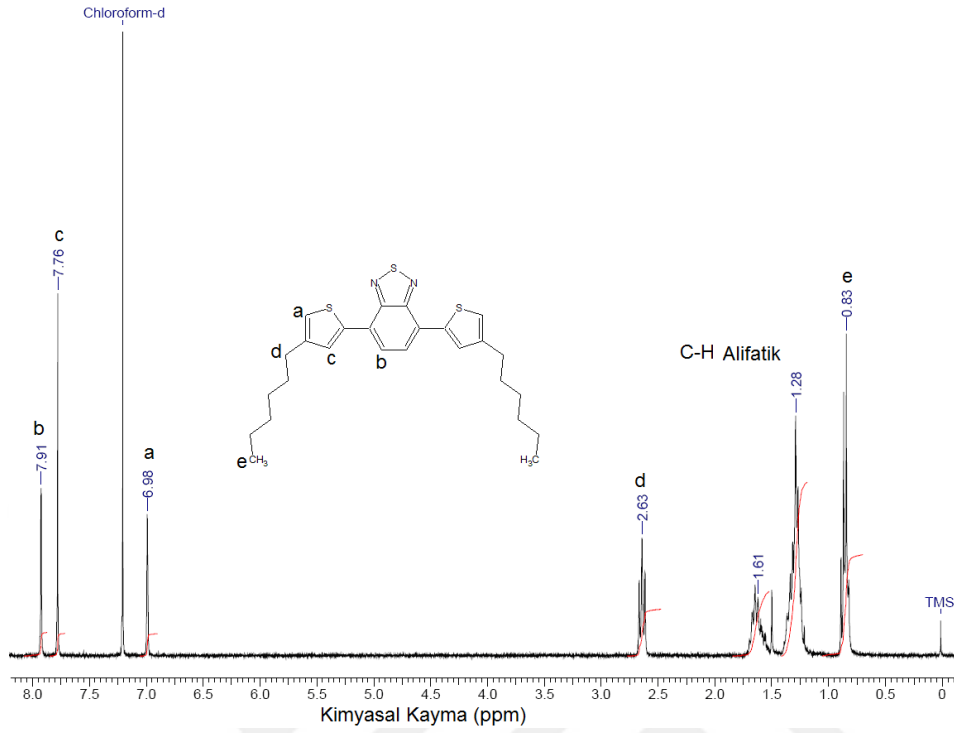




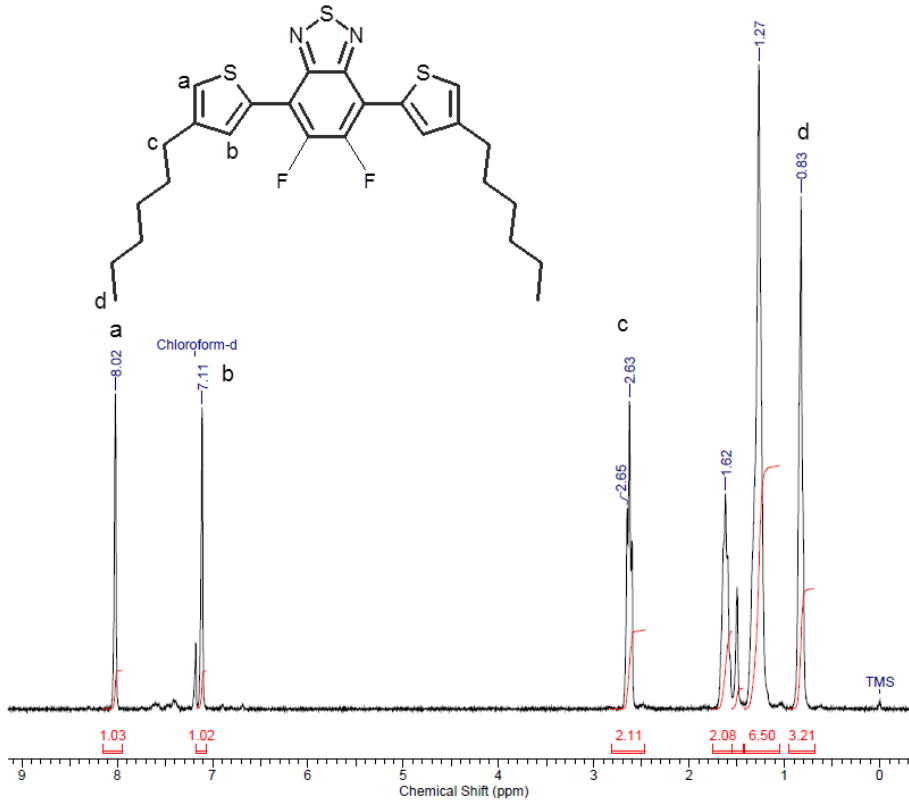
EKLERİ



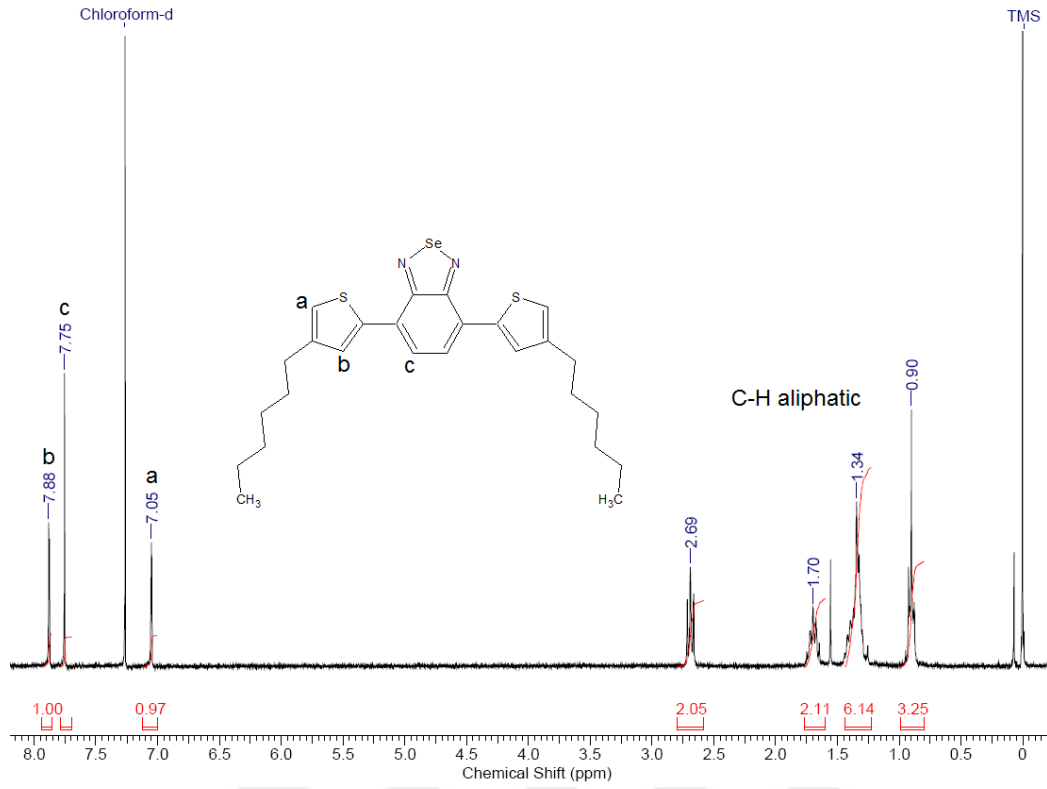
EK 1. Elektroaktif Monomerlere ait $^1\text{H-NMR}$ spektrumları



Şekil Ek 1. TST molekülüne ait $^1\text{H-NMR}$ spektrumu



Şekil Ek 2. TST2 molekülüne ait $^1\text{H-NMR}$ spektrumu



Şekil Ek 3. TSeT molekülüne ait $^1\text{H-NMR}$ spektrumu

ÖZGEÇMİŞ

KİŞİSEL BİLGİLER

Adı Soyadı : Betül ÇOLAK

Doğum Yeri : ANKARA

Doğum Tarihi : 27.07.1992

EĞİTİM DURUMU

(2011-2015) **Süleyman Demirel Üniversitesi** / Enerji Sistemleri Mühendisliği Lisans Eğitimi

(2015-2017) **Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi** / Fen Bilimleri Enstitüsü Enerji Kaynakları ve Yönetimi Anabilim Dalı Yüksek Lisans Eğitimi

Bildiği Yabancı Diller : İngilizce

BİLİMSEL FAALİYETLERİ

a) Yayınlar -SCI -Diğer

Ceylan DOYRANLI, Betül ÇOLAK, Gözde LAÇİNEL, Mustafa CAN, Fatma Baycan KOYUNCU, Sermet KOYUNCU, Effect Of The Planer Center Moiety For A Donor-Acceptor polymeric Electrochrome, Polymer, 2017.

b) Bildiriler -Uluslararası -Ulusal

Zeynep HAS, Betül ÇOLAK, Sermet KOYUNCU, Nötral Basamakta Şeffaf Özellik Gösteren Siloksan Yan Gruplu İşlenebilir Karbazol Polimerinin Elektrokromik Uygulamaları, 6. Ulusal Polimer Bilim ve Teknolojisi Kongresi, 2016, Ankara.

c) Katıldığı Projeler

Görev: Proje Araştırmacı

Proje No: FYL-2016-975

Proje Adı: Flor Süstitüe Edilmiş Elektroaktif Polimerler Ve Elektrokromik Cihaz Uygulamaları

Destekleyen Kuruluş: BAP/2016-2017

İLETİŞİM

E-posta Adresi: tb3btl@gmail.com