T.C
AKDENİZ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

BİTİYAZOL İÇEREN İLETKEN POLİMERLERİN SENTEZİ VE ELEKTROKROMİK ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

Cemil GÜLTEKİN

YÜKSEK LİSANS TEZİ

KİMYA ANABİLİM DALI

2011

BİTİYAZOL İÇEREN İLETKEN POLİMERLERİN SENTEZİ VE ELEKTROKROMİK ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

Cemil GÜLTEKİN

YÜKSEK LİSANS TEZİ

KİMYA ANABİLİM DALI

Bu tez 2011.02.0121.019 numaralı proje ile Akdeniz Üniversitesi Proje Birimi tarafından desteklenmiştir.

2011

T.C
AKDENİZ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

BİTİYAZOL İÇEREN İLETKEN POLİMERLERİN SENTEZİ VE ELEKTROKROMİK ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

Cemil GÜLTEKİN

YÜKSEK LİSANS TEZİ

KİMYA ANABİLİM DALI

Bu tez 20/12/2011 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından (100) not takdir edilerek Oybirliği / Oy çokluğu ile kabul edilmiştir.

Doç. Dr. Pınar ÇAMURLU (Danışman)
Prof. Dr. Ertuğrul ARPAÇ
Yrd. Doç. Dr. Şerafettin YALTKAYA

ÖZET

BİTİYAZOL İÇEREN İLETKEN POLİMERLERİN SENTEZİ VE ELEKTROKROMİK ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

Cemil GÜLTEKİN

Yüksek Lisans Tezi, Kimya Anabilim Dalı
Danışman: Doç. Dr. Pınar Çamurlu
Aralık 2011, 61 Sayfa

Bu çalışmada, literatürde bulunmayan, yeni bir monomer (2,2'- bipirol 4,4'- bitiyazol, PyDBTH), Clauson-Kaas metoduyla sentezlenmiştir. Monomerin karakterizasyonu, ^{1}H-NMR, ^{13}C-NMR, FTIR, CV ve MS teknikleriyle yapılmıştır.

Bitiyazol içeren monomerin polimerizasyonu, tetrabütilamonyum hekzaflorofosfat/diklorometan ortamında elektrokimyasal yöntemle yapılmış ve elektrokimyasal davranışları dönüşümlü voltametri tekniğiyle incelenmiştir. Ayrıca, PyDBTH'ın 3,4-etilendioksitiyofen (EDOT) varlığında elektrokimyasal yöntemle kopolimerizasyonu yapılmış ve bu polimerlerin karakterizasyonu, dönüşümlü voltametri ve FTIR yöntemleriyle yapılmıştır. Sentezlenen bütün polimerlerin elektrokromik özellikleri, spektroelektrokimya, kinetik çalışmaları ve renk ölçümü çalışmaları ile incelenmiştir. Sentez koşullarına bağlı olarak, bitiyazol içeren polimerler, 2,60'dan 1,75 eV' a kadar değişen optik band boşlukları ve görünür spektrumun geniş bir alanında multikromizm sergiledi. Kopolimerler 0,6 s kısa tepki zamanı ve % 54 yararlı optik kontrast saptandı.

Son olarak, P(PyDBTH-EDOT) ve PEDOT polimerleri kullanılarak elektrokromik cihazlar kurulmuştur. Bu elektrokromik cihazların, elektrokromik özellikleri, spektroelektrokimya, kinetik ve renk analizleri ile incelenmiştir.

ANAHTAR KELİMELER: 2,2'- Bipirol 4,4'-bitiyazol, 3,4-etilendioksitiyofen, iletken polimerler, kopolimerler, elektrokromizm, elektrokimyasal polimerleşme, spektroelektrokimya, kinetik çalışma, elektrokromik cihazlar

JÜRİ: Doç. Dr. Pınar ÇAMURLU (Danışman)
Prof. Dr. Ertuğrul ARPAÇ
Yrd. Doç. Dr. Şerafettin YALTKAYA

ABSTRACT

SYNTHESIS OF BITHIAZOLE CONTAINING CONDUCTING POLYMERS AND INVESTIGATION THEIR OF ELECTROCHROMIC PROPERTIES

Cemil GÜLTEKİN

M. Sc. Thesis in Chemistry
Advisor: Assoc. Prof. Dr. Pınar ÇAMURLU
December 2011, 61 Pages

In this study, a novel monomer (2,2'-di-pyrrol-1-yl-[4,4']bithiazolyl, PyDBTH), was synthesized via Clauson-Kaas method. Characterization of the monomer was performed ^{1}H-NMR, ^{13}C-NMR, FTIR, CV and MS techniques.

Polymerization of the bithiazole containing monomer, was performed in tetrabutylammonium hexafluorophosphate/dichloromethane system and electrochemical behavior of the polymer was investigated by cyclic voltammetry. In addition, electrochemical copolimerization of PyDBTH in presence 3,4-ethylenedioxythiophene (EDOT) was achieved and characterization of these polymers were performed via cyclic voltammetry and FTIR techniques. Electrochromic properties of all the polymers were investigated through spectroelectrochemisry, kinetic studies and color measurement studies. Depending on the synthesis conditions, the bithiazole based polymers exhibited optical band gaps ranging from 2.60 to 1.75 eV and the copolymers displayed multichromism within a wide span of the visible spectrum. The copolymers revealed short switching times and useful optical contrast as 0.6 s and 54 %, respectively.

Finally, electrochromic devices were established using the P(PyDBTH-EDOT) and PEDOT polymers. Electrochromic properties of the electrochromic devices were investigated via spectroelectrochemisry kinetic studies and color measurements.

KEYWORDS: 2,2'-Di-pyrrol-1-yl-[4,4']bithiazolyl, 3,4-ethylenedioxythiophene, conducting polymers, copolymers, electrochromism, electrochemical polymerization, spectroelectrochemistry, kinetic studies, electrochromic devices

COMMITTEE: Assoc. Prof. Dr. Pınar ÇAMURLU (Advisor)
Prof. Dr. Ertuğrul ARPAÇ
Asst. Prof. Dr. Şerafettin YALTKAYA

ÖNSÖZ

İletken polimerler sahip oldukları üstün özellikler sebebiyle son yıllarda en çok araştırılan konulardan biri olmuştur. Bu malzemelerin elektrokromik cihazlarda, güneş pillerinde, sensörlerde, ışık saçan diyotlarda ve daha birçok uygulama alanında kullanılması onları ticari olarak önemli kılmaktadır. Bu polimerlerin özelliklerini ve uygulama alanlarını genişletmek için yeni iletken polimerler sentezlenmekte ve araştırılmaktadır.

Yüksek lisans çalışmalarım boyunca, tez çalışmalarımda her konuda benden desteğini esirgemeyen, anlayış gösteren, araştırmalarımda yönlendiren bana güvenen danışmanım sayın Doç. Dr. Pınar ÇAMURLU'ya sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Yüksek lisans çalışmalarımda, maddi manevi desteğini esirgemeyen arkadaşım Tarık DURAK'a, bana tüm konularda destek veren ve grup çalışmalarında yardımcı olan arkadaşım Zeynep BİCİL'e, çalışmalarımda bana destek veren Akdeniz Üniversitesi'ndeki bütün hocalarıma ve arkadaşlarıma teşekkürlerimi sunarım.

Bütün eğitim-öğretim hayatım boyunca bana her türlü desteği veren ve sonsuz güvenen aileme ve bana sonsuz manevi destek veren ve şuan yanımda olmasa da hep yanımdaymış gibi hissetiğim sevgili eşime sonsuz kez teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

ÖZET……..i
ABSTRACT……..…….iii
ÖNSÖZ……..……..v
İÇİNDEKİLER……..…….....vi
SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ……viii
ŞEKİLLER DİZİNİ…….....x
ÇİZELGELER DİZİNİ…….....xiv
1. GİRİŞ……..….1
1.1. İletken Polimerler……1
1.2. Band Teorisi……3
1.3. İletken Polimerlerin İletkenliği……6
1.4. Polipirol……9
1.4.1. Polipirol'ün kimyasal polimerizasyonu……..….……....10
1.4.2. Polipirol'ün elektrokimyasal sentezi……...…10
1.5. Bitiyazol……..13
1.6. Kromizm…….....13
1.7. Elektrokromizm…….……..14
1.7.1. İletken polimerlerde elektrokromizm…….……14
1.8. Spektroelektrokimya……...…16
1.9. Optik Kontrast ve Tepki Zamanı…….……16
1.10. Elektrokromik Cihazlar……..…16
1.11. Çalışmanın Amacı……18
2. MATERYAL ve METOT…….....19
2.1. Materyal……..……19
2.1.1. Kullanılan kimyasallar……...19
2.1.2. Kullanılan cihazlar……. ……...20
2.1.2.1. Fourier transform infrared spektrometresi (FTIR)……..…20
2.1.2.2. Ultraviyole-görünür bölge spektrofotometresi (UV-Vis)……..….20
2.1.2.3. Potansiyostat……....20
2.1.2.4. Dönüşümlü voltametri (CV)…….……...21

2.1.2.5. Kütle spektrometresi (MS)……..22
2.1.2.6. Nükleer manyetik rezonans spektrometresi (NMR)……...22
2.2. Metot…….....…….22
2.2.1. 2,2'-Diamino-[4,4']bitiyazol (DBTH) sentezi……...……..…...22
2.2.2. 2,2'-Di-pirol-1-il-[4,4']bitiyazol (PyDBTH) sentezi……..….23
2.2.3. Elektrokimyasal yöntemle P(PyDBTH)'nin sentezi……..…….....24
2.2.4. Elektrokimyasal yöntemle P(PyDBTH-EDOT)'nin sentezi.....24
2.3. Polimerlerin Elektrokromik Özelliklerinin İncelenmesi …….……25
2.3.1. Spektroelektrokimya çalışması……..……..25
2.3.2. Kinetik çalışması……26
2.4. P(PyDBTH-EDOT)/PEDOT Elektrokromik Cihazın Kurulumu……..26
2.4.1. P(PyDBTH-EDOT)/PEDOT cihazının spektroelektrokimya çalışması….26
2.4.2. P(PyDBTH-EDOT)/PEDOT cihazının kinetik çalışması……..…...27
3. BULGULAR ve TARTIŞMA…….28
3.1. PyDBTH'nin Sentezi ve Karakterizasyonu……..…….28
3.1.1. PyDBTH'nin karakterizasyonu……...…….28
3.1.2. PyDBTH ve P(PyDBTH)'nin FTIR ile karakterizasyonu……..…..….31
3.2. Dönüşümlü Voltametri Çalışmaları……..…..…..35
3.3. P(PyDBTH) ve P(PyDBTH-EDOT)'un Elektrokromik Özellikleri……...41
3.3.1. Spektroelektrokimya çalışması……..……41
3.3.2. Kinetik çalışma...……..47
3.4. (PyDBTH-EDOT)/PEDOT Elektrokromik Cihazın Karakterizasyonu…..…....50
3.4.1. Spektroelektrokimya çalışması……..…50
3.4.2. Kinetik çalışması……..53
4. SONUÇ……..….55
5. KAYNAKLAR……..……...……57
ÖZGEÇMİŞ

SİMGELER ve KISALTMALAR

Simgeler

E_g	Bant aralığı
λ_{max}	Maksimum dalga boyu
M_o	Monomerin molekül ağırlığı
% T	Yüzde transmitans
% ΔT	Yüzde transmitans değişimi

Kısaltmalar

ACN	Asetonitril
CV	Dönüşümlü voltametri
ÇE	Çalışma elektrotu
DCM	Diklorometan
DB	Değerlik bandı
DBTH	2,2'-diamino-[4,4']bitiyazol
ECD	Elektrokromik cihaz
EDOT	3,4-etilendioksitiyofen
FTIR	Fourier Transform Infrared
İB	İletkenlik bandı
ITO	İndiyum kalay oksit
HOMO	En yüksek dolu moleküller orbital
KE	Karşıt elektrot
LED	Işık saçan diyot
LUMO	En düşük boş moleküller orbital
MHz	Megahertz
MS	Kütle spektroskopisi
nm	Nanometre
NMR	Nükleer magnetik rezonans
RE	Referans elektrot

PA	Poliasetilen
PAn	Polianilin
PC	Propilen karbonat
PEDOT	Poli(3,4-etilendioksitiyofen)
PPP	Poliparafenilen
PPyDBTH	Poli(2,2'-Di-pirol-1-il-[4,4']bitiyazol)
P(PyDBTH-EDOT)	Poli(2,2'-Di-pirol-1-il-[4,4']bitiyazol-ko-3,4-etilendioksitiyofen)
P(PyDBTH-EDOT)/PEDOT	Eletrokromik Cihaz
PTh	Politiyofen
PyDBTH	2,2'-Di-pirol-1-il-[4,4']bitiyazol
PMMA	Poli(metil metaakrilat)
PPV	Poliparavinilen
PPy	Polipirol
$TBAPF_6$	Tetrabütilamonyum tetraflorofosfat
TLC	İnce tabaka kromatografisi
UV-Vis	Ultraviole-görünür bölge

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1.1. Çeşitli iletken polimerler…….….2

Şekil 1.2. Molekül yapısına göre enerji seviyeleri…….……4

Şekil 1.3. a) İletken, b)yarı iletken ve c) yalıtkan malzemelerin bant aralıkları……..……4

Şekil 1.4. Poliasetilen'in zincir yapısı ……...……....5

Şekil 1.5. Poliasetilen üzerinde poliron, bipolaron ve soliton oluşumu…….……7

Şekil 1.6. Polipirol'ün katkılama ile bant yapısında meydana gelen değişimler…..…....8

Şekil 1.7. a) Zincir üzeinde yükün taşınması, b) Zincirden zincire yükün taşınması ve c) Partiküller arasında yükün taşınması…….....9

Şekil 1.8. Pirol'ün yükseltgenmesi……..……..……..10

Şekil 1.9. PPy'ün $FeCl_3$ ile kimyasal polimerizasyonu……..……..10

Şekil 1.10. Pirol'ün elektropolimerizasyonu……..12

Şekil 1.11. Pirol'ün α-β ve β-β bağlanması……..12

Şekil 1.12. Katkılama ile meydana gelen bant ve renk değişimleri…….…15

Şekil 1.13. Elektrokromik malzemelerin akılı cam ve elektrokromik ayna uygulamaları……..17

Şekil 1.14. Dual tip ECD uygulamasının gösterimi…….17

Şekil 2.1. a)Dönüşümlü voltametri tekniğinde potansiyelin zamanla değişimi ve b) Tersinir bir elektrot tepkimesi için tipik bir voltamogram……..……..21

Şekil 2.2. 2,2'-Diamino-4,4'-bitiyazol (DBTH) sentezi……....……23

Şekil 2.3. 2,2'-Di-pirol-1-il-[4,4']bitiyazol (PyDBTH)'un sentezi……...24

Şekil 2.4. PyDBTH'nin elektrokimyasal polimerizasyonu ……..…….….24

Şekil 2.5. PyDBTH ve EDOT'un elektrokimyasal kopolimerizasyonu…….……..25

Şekil 3.1. 2,2'-Dipirol-4,4'-bitiyazol'un (PyDBTH) sentezi……..…...28

Şekil 3.2. DBTH'un kütle spektrumu……..…..29

Şekil 3.3. PyDBTH'un ^{1}H-NMR spektrumu (400 MHz, $CDCl_3$)…….…...30

Şekil 3.4. PyDBTH'un ^{13}C-NMR spektrumu (100 MHz, $CDCl_3$)……...……30

Şekil 3.5. PyDBTH'un MS spektrumu……...…31

Şekil 3.6. DBTH'un FTIR spektrumu…….……32

Şekil 3.7. PyDBTH'un FTIR spektrumu……..33

Şekil 3.8. Elektrokimyasal olarak sentezlenen P(PyDBTH)'nin FTIR spektrumu……..34

Şekil 3.9. Elektrokimyasal olarak sentezlenen P(PyDBTH-EDOT)'nin FTIR spektrumu ……..…35

Şekil 3.10. PyDBTH'un $TBAPF_6$/DCM ortamında, 100 mV/s'deki dönüşümlü voltamogramı (Çalışma ve Karşıt elektrot: ITO, Pt, Referans elektrot: Ag/Ag^+)…….……..…36

Şekil 3.11. PyDBTH-EDOT'un $TBAPF_6$/DCM ortamında, 100 mV/s'deki dönüşümlü voltamogramı (Çalışma ve Karşıt elektrot: ITO, Pt, Referans elektrot:Ag/Ag^+)…….……37

Şekil 3.12. EDOT'un $TBAPF_6$/DCM ortamında, 100 mV/s'deki dönüşümlü voltamogramı (Çalışma ve Karşıt elektrot: ITO, Pt, Referans elektrot: Ag/Ag^+)…….……38

Şekil 3.13. P(PyDBTH-EDOT (1,1 V))'un $TBAPF_6$ /DCM ortamındaki tarama hızı çalışması……..……39

Şekil 3.14. P(PyDBTH-EDOT (1,1 V))'un polimerinin $TBAPF_6$ /DCM ortamında,
a) akım-tarama hızı, b)akım-tarama hızının karekökü
b) ilişkisinin değerlendirilmesi…….....39

Şekil 3.15. P(PyDBTH-EDOT (1,2 V))'un $TBAPF_6$ /DCM ortamındaki tarama hızı çalışması……..…40

Şekil 3.16. P(PyDBTH-EDOT (1,2 V))'ın $TBAPF_6$ /DCM ortamında, a) tarama hızı–akım ve b) tarama hızının karekökü-akım ilişkisinin değerlendirilmesi……..…….…...40

Şekil 3.17. P(PyDBTH)'ın $TBAPF_6$ /ACN ortamındaki spektroelektrokimya çalışması ……...…….….41

Şekil 3.18. P(PyDBTH-EDOT) (1,2 V))'nin $TBAPF_6$/DCM ortamındaki spektroelektrokimya çalışması (a: 0,0 V, b: 0,1 V, c: 0,2 V, d: 0,3 V, e: 0,4 V, f: 0,5 V, g: 0,6 V, h: 0,7 V, i: 0,8 V, j: 0,9 V, k: 1,0 V ve l: 1,1 V)……... ……..……42

Şekil 3.19. P(PyDBTH-EDOT) (1,2 V))'nin $TBAPF_6$/DCM ortamındaki spektroelektrokimya çalışması (a: -0,6 V, b: -0,4 V, c: -0,2 V, d: 0,0 V, e: 0,1 V, f: 0,2 V, g: 0,3 V, h: 0,4 V, i: 0,5 V, j: 0,6 V, k: 0,7 V, l: 0,8 V, m: 0,9 V, n: 1,0 V, o: 1,1 V, p: 1,2 V ve r: 1,3 V)……...…… .……..…44

Şekil 3.20. P(PyDBTH-EDOT) (1,3 V))'nin $TBAPF_6$/DCM spektroelektrokimya çalışması (a: -0,8 V, b: -0,6 V, c: -0,4 V, d: -0,2 V, e: 0,0 V, f: 0,1 V, g: 0,2 V, h: 0,3 V, i: 0,4 V, j: 0,5 V, k: 0,6 V, l: 0,7 V, m: 0,8 V, n: 0,9 V, o: 1,0 V, p: 1,1 V, r: 1,2 V, s: 1,3 V ve t: 1,4 V)……..44

Şekil 3.21. P(PyDBTH-EDOT) (1,4 V))'nin $TBAPF_6$/DCM ortamındaki spektroelektrokimya çalışması (a: -0,8 V, b: -0,6 V, c: -0,4 V, d: -0,2 V, e: 0,0 V, f: 0,1 V, g: 0,2 V, h: 0,3 V, i: 0,4 V, j: 0,5 V, k: 0,6 V, l: 0,7 V, m: 0,8 V, n: 0,9 V, o: 1,0 V ve p: 1,1 V)……...……...…45

Şekil 3.22. a) 1,2 V, b) 1,4 V'da sentezlenen P(PyDBTH-EDOT)'un fotoğrafları…….45

Şekil 3.23. Sabit potansiyel elektrolizi ile sentezlenen (1,0 V, 1,2 V, 1,3 V ve 1,4 V) P(PyDBTH-EDOT)'lerin nötral haldeki normalize edilmiş spektrumu…….…..46

Şekil 3.24. P(PyDBTH-EDOT (1,2 V))'un ACN/PF_6 ortamındaki 508 nm'de kayıt edilen kinetik çlaışması, a) çoklu döngü b) tekli döngü, c) uygulanan potansiyel-zaman değişimi ve d) akımın zaman ile değişimi …….……...48

Şekil 3.25. P(PyDBTH-EDOT (1,1 V))'un ACN/PF_6 ortamında 495 nm'de kayıt edilen kinetik çalışması, a) çoklu döngü, b) tekli döngü kinetik çalışması, c) uygulanan potansiyel-zaman değişimi ve d) akımın zaman ile değişimi…….……49

Şekil 3.26. P(PyDBTH-EDOT)/PEDOT elektrokromik cihazının şematik gösterimi……..…..50

Şekil 3.27. P(PyDBTH-EDOT (1,2 V))/PEDOT'un spektroelektrokimya çalışması, (a: -0,6 V, b: -0,4 V, c: -0,2 V, d: 0,0 V, e: 0,2 V, f: 0,4 V, g: 0,6 V, h: 0,8 V, i: 1,0 V, j: 1,1 V, k: 1,2 V, l: 1,3 V ve m: 1,4 ……..51

Şekil 3.28. P(PyDBTH-EDOT (1,4 V))/PEDOT'un

spektroelektrokimya çalışması (a: -0,8 V, b: -0,6 V,
c: -0,4 V, d: -0,2 V, e: 0,0 V, f: 0,2 V, g: 0,4 V, h: 0,6 V,
i: 0,8 V, j: 1,0 V, k: 1,2 V, l: 1,3 V, m: 1,4 V ve n: 1,5 V)…….……...…52

Şekil 3.29. a) 1,2 V, b) 1,4 V'da sentezlenen P(PyDBTH-EDOT)
ile hazırlanan cihazların fotoğrafları……...…….……..52

Şekil 3.30. P(PyDBTH- EDOT (1,2 V))/PEDOT cihazının
620 nm'de kaydedilen kinetik çalışması ……..…….....53

Şekil 3.31. P(PyDBTH-EDOT (1,4 V))/PEDOT cihazının 0,0 V ile 1,5 V
potansiyel aralığında ve 620 nm'deki, a) çoklu döngü,
b) tekli döngü kinetik çalışması ……..……54

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 1.1. Bazı polimerlerin iletkenlikleri ve kararlıkları……...…2

Çizelge 2.1. Kullanılan tüm kimyasallar…….…….19

Çizelge 3.1. Polimerlerin maksimum soğurma yaptığı dalga boyu ve bant aralıkları… 46

Çizelge 3.2. Farklı potansiyellerde sentezlenen polimerlerin optik kontrastı ve tepki zamanı……...……..…49

1. GİRİŞ

1.1. İletken Polimerler

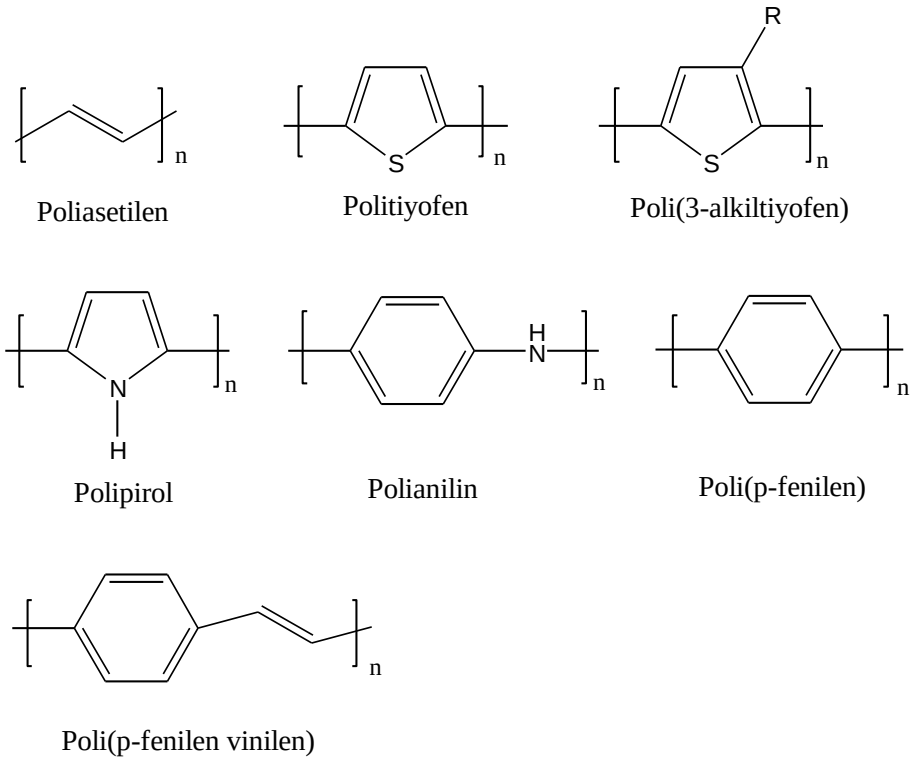
İletken polimerleri; polimerlerin kimyasal ve mekanik özellikleriyle, metallerin elektriksel özelliklerini birleştirerek metallerle yarı iletkenler arasındaki iletkenliğe sahip materyaller olarak ifade edebiliriz. Sentetik metaller olarak da adlandırılan bu organik polimerler, sıradan polimerlerle ilişkili kolay işlenebilirliğini korurken, metallerin elektrik, elektronik, manyetik ve optik özelliklerine sahiptir.

Bu yeni sentetik polimerler, son yıllarda bilimsel çalışmalarda ve elektronik endüstrisinde büyük bir araştırma alanı oluşturmuştur. H. Shirakawa ve Chiang 1974'te Ziegler Natta Katalizi kullanarak poliasetinden gümüş renginde parlak filmler sentezlemiş ve poliasetilenin iletkenliğini artırmayı başarmışlardır (Ito vd 1974). 1977'de ise Skirakawa, A.J. Hegeer, A.G. Mac Diarmid poliaseitileni (PA) iyot gibi güçlü bir elektron alıcısı ile katkıladıklarında; polimerin, saf poliasetilenden 10^{11} kat daha iletken olduğu ve bir metal gibi davranmaya başladığını bulmuşlardır. (Shirakawa vd 1977, Chiang vd 1977).

Poliasetilenin keşfi; yeni polimerlerin araştırılması ve onların özelliklerinin geliştirilmesi için yeni yapıların araştırılmasına öncülük etmiştir. H. Skirakawa, A. J. Hegeer, A.G. MacDiarmid iletken polimerler üzerine yaptıkları çalışmadan dolayı 2000 yılında Nobel Kimya ödülünü (Heeger vd 2001) kazandılar.

Bir polimerin iletkenlik gösterebilmesi için polimer zincirinde elektronların zincir boyunca taşınmasını sağlayan, ana zincirin yapısında konjuge çift bağlar bulundurması gerekir.

1980'lerde, havada poliasetilenden daha kararlı, daha dayanıklı ve daha düşük yükseltgeme potansiyeline sahip poliheterosiklikler (Şekil 1.1) geliştirildi. Bunlardan bazıları; politiyofen (PTh) (Roncali 1992), polifuran, polipirol (PPy), poli(p-fenilen) (PPP), poli(p-fenilen vinilen) (PPV) ve polianilin (PAn) polimerleridir.



Poliasetilen Politiyofen Poli(3-alkiltiyofen)

Polipirol Polianilin Poli(p-fenilen)

Poli(p-fenilen vinilen)

Şekil 1.1. Çeşitli iletken polimerlerin

Çizelge 1.1'de bu polimerlerin iletkenlikleri ve kararlılıkları gösterilmektedir. Tiyofen ve pirol fonksiyonel gruplarıyla tasarlanmış yeni polimerler, PA kadar iletken olmamasına rağmen, çözülebilir ve kararlıklarından dolayı kullanışlıdırlar.

Çizelge 1.1. Bazı polimerlerin iletkenlikleri ve kararlıkları

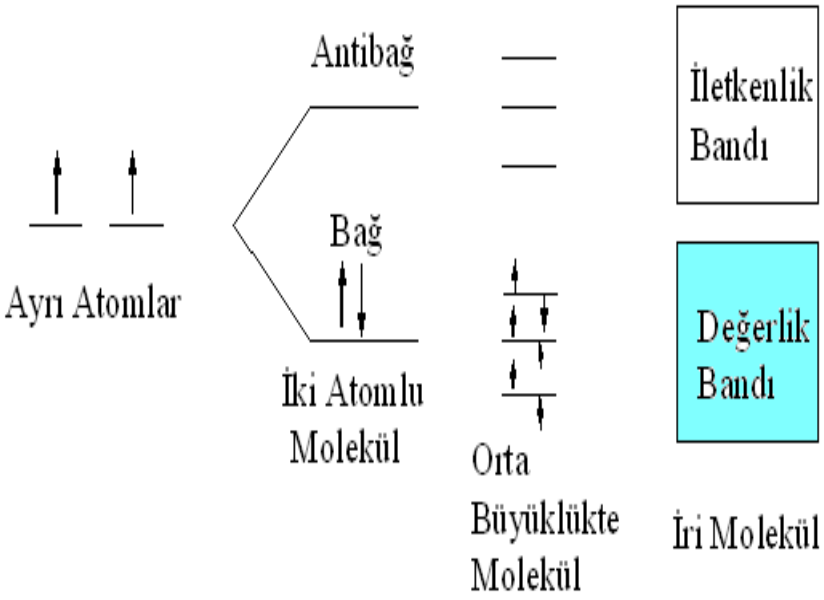
Polimer	**İletkenlik (Ω^{-1} cm^{-1})**	**Kararlılık (katkılanmış durumda)**	**İşlenebilme yeteneği**
Poliasetilen	10^3-10^5	zayıf	sınırlı
Polifenilen	1000	zayıf	sınırlı
PPS	100	zayıf	mükemmel
PPV	1000	zayıf	sınırlı
Polipirol	100	iyi	iyi
Politiyofen	100	iyi	mükemmel
Polianilin	10	iyi	iyi

İletken polimerlerin eşsiz özellikleri sebebi ile son yıllarda büyük bir çalışmanın odak noktası olmuştur. İletken polimerlerin pek çok uygulama alanı bulunmakla birlikte bunlar arasında en dikkat çekici olanlar; elektronik cihazlar (Paoli vd 1999 Ferraris vd 1995, Gazotti vd 1998), potansiyel uygulamaların da (Skotheim vd 1998, Reddinger vd 1999 Stenger-Smith vd 1998, Gerard vd 2002), sensörler (Ohmori vd 1993), bataryalar (Ryu vd 2004), LED uygulamalarıdır (Andersson vd 1993, Barta vd 1998).

1.2. Band Teorisi

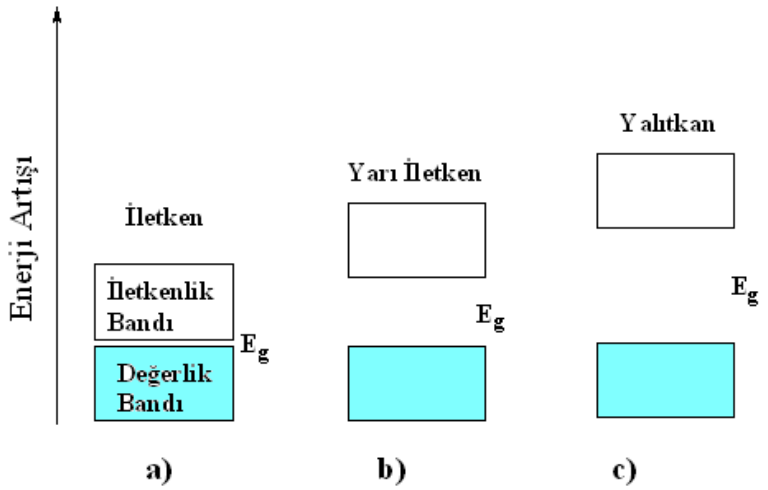
Bant teorisi, malzemelerin elektronik yapılarını ve iletkenlik mekanizmalarını açıklamak için kullanılır. Bu teoride; malzemelerin, dolu ve boş enerji orbitalleri arasındaki boşluk, onların yalıtkan, yarı iletken ya da metal olduğunu belirtir.

İki atomdan oluşan bir molekülde bağ oluşumu sırasında yeni iki enerji orbitalleri olan; elektronların bulunduğu bağ enerji orbitali ile boş olan anti bağ orbitali ortaya çıkar (Şekil 1.2). Yapıya katılan her bir atom ile birlikte molekülün elektronik yapısına yeni bir bağ ve anti bağ enerji orbitali eklenmektedir. Molekül büyüklüğü arttıkça bağ orbitallerinin sayısı da artacağından aralarındaki enerji farkı azalır ve bantı oluşur. Buna değerlik bandı (valans bandı) adı verilmektedir (Şekil 1.2). Benzer şekilde sayıları artan anti bağ orbitalleri de bir karşı enerji bandı oluşturur ve buna da iletkenlik bandı adı verilmektedir (Norden ve Krutmeijer, 2000). Değerlik bandı ile iletkenlik bandı arasında kalan aralığa bant aralığı (band gap, E_g) adı verilir.



Şekil 1.2. Bant oluşumu

Değerlik bağında bulunan ortaklaşmamış elektronlara yeterli enerji verilerek elektronların belli bir yöne hareketi sağlanırsa, en üst düzeyde bulunan elektronlar bağ eşiğini geçerek iletkenlik bantına hareket etmesi ile iletkenlik oluşturacaktır. Buna göre maddeler; bu iki bant arasındaki band eşiğinin büyüklüğü ve geçilmesi için gerekli enerjinin büyüklüğüne göre, yalıtkan, yarı iletken ya da iletken olarak sınıflandırılmaktadır.

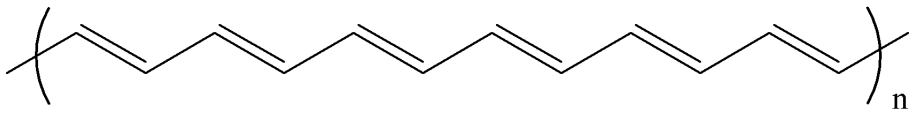


Şekil 1.3. a) İletken, b)yarı iletken ve c) yalıtkan malzemenin bant yapıları

Molekül orbitalleri kısmi dolu olan ya da değerlik bandı ile iletkenlik bandı çakışan maddelerde, elektronlar çok küçük bir enerji ile daha yüksek enerjili enerji düzeyine geçebilirler. Daha yüksek enerjili enerji düzeyine geçen elektronlar ve bunların arkada bıraktıkları elektron boşlukları (hole) kristal buyunca serbest olarak hareket edebilirler. Uyarılmış elektronları ve bunların geride bıraktıkları boşlukları serbest olarak hareket edebilen elektriksel iletken malzemelere iletken denir (Şekil 1.3a).

Değerlik bandı dolu, iletkenlik bandı boş ve bant aralığı büyük olan malzemelerde, elektronlar dolu banttan, serbest olarak hareket edebilecekleri, boş banda geçemezler. Böylece elektron hareketi kısıtlanmış olan bu maddelere yalıtkan (insulator) denir. Yarı iletkenlerde ise bu yasak bölge dar olup bir ışık veya ısı kaynağından alınan enerji ile elektronlar bu yasak bölgeden geçebilir ve iletkenlik gösterirler. Yarı iletkenlerin iletkenliği yalıtkandan yüksek, iletkenlerden çok daha düşüktür (Şekil 1.3b).

Polimerlerde iletkenlik ancak bant eşiğinin dar olması (<3 eV) ve örgüsünde elektronların zincir boyunca taşınmasını sağlayan uygun yerlerin bulunması ile mümkündür. Bu iki koşulu ana zincirinde konjuge çift bağlar bulunan poliasetilen gibi polimerler sağlar. Konjuge çift bağlar içeren yapılarda, tekrar eden birim sayısının artması yapıdaki π konjugasyonunu artırır. Böylece konjugasyon uzunluğunun artması sonucu iki bant arasındaki bant boşluğu azalır. Bu durumda konjuge polimerlerin değerlik bandındaki elektronlar, yeterli bir enerji ile iletkenlik bandına hareket ederler. Konjuge polimerlerin zincir yapıları iletme için uygun olsa bile, polimerler saf halde düşük iletkenliğe sahiptir.



Şekil 1.4. Poliasetilenin zincir yapısı

İletken polimerlerin iletkenlik davranışlarını açıklamak için ‘’Bant Teorisi’’ yeterli değildir. İletken polimerlerin iletkenlik mekanizmasını daha iyi anlamak için; solitonlar, polaronlar ve bipolaron kavramları ileri sürülmüştür (Kanatzidis 1990).

1.3. İletken Polimerlerin İletkenliği

Polimeri elektriksel hale getirmek için hareketli yük taşıyıcıları yani dopant eklenmelidir. Böylece konjuge π yapısına sahip polimerlerin elektron veren ve elektron alan gruplara yükseltgemesi ve indirgemesiyle sağlanmaktadır. Bir polimerde elektron çekici bir grupla polimerden bir elektron koparılırsa, polimer yükseltgenir ve zincir üzerinde radikal katyon oluşur. Radikal katyonu yüksek dopant derişimlerinde, anyonların kulon yükü perdelemesiyle anyonla bağlanma enerjisini aşabilirse, zincir üzerinde hareket ederek iletkenliğe katkıda bulunur. Yapılan bu işleme katkılama (doping) adı verilmektedir. İnorganik malzemeleri yarı iletken hale getirmek için eklenen katkılama malzemeleri çok düşük seviyedeyken, iletken polimerlerde eklenen dopant miktarı polimer bileşiminin yaklaşık % 50’sini oluşturmaktadır.

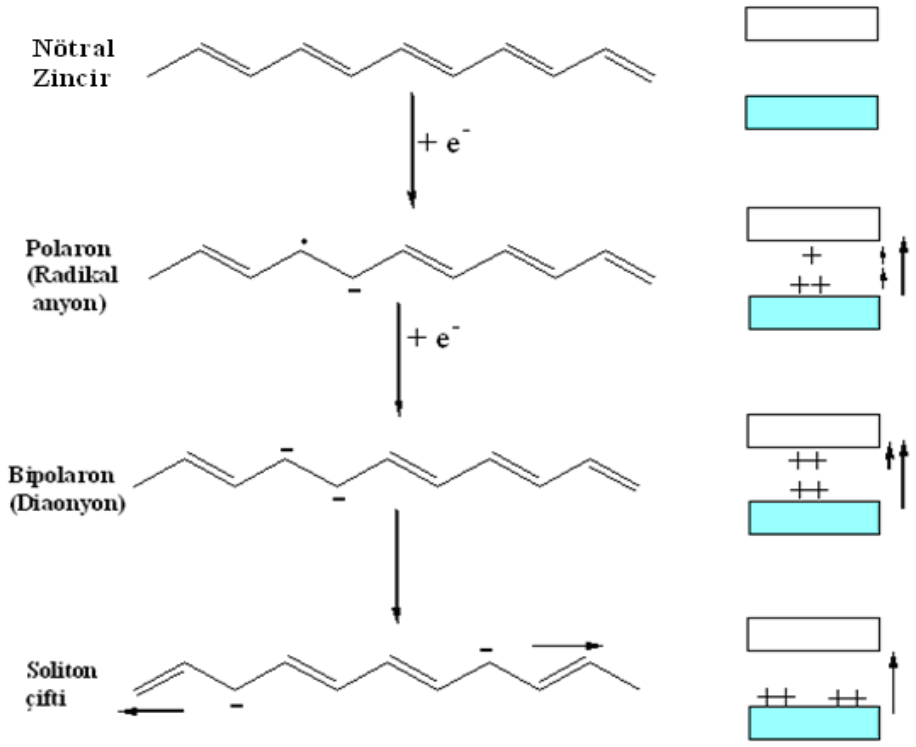
Katkılamada, ya bir yükseltgen madde ile polimerin değerlik bandından elektronlar koparılır ve değerlik bandı pozitif hale getirilir ya da bir indirgen madde ile boş iletkenlik bandına bir elektron transferi yapılır. Yükseltgenme işlemine karşılık gelene p-tipi katkılama, indirgenmeye karşılık gelene n-tipi katkılama olarak adlandırılır.

Kimyasal katkılamada, AsF_5, I_2, SbF_5, $AlCl_3$, $FeCl_3$ ve Br_2 literatürde kullanılan katkılama maddelerinden bazıları olup, bunlardan AsF_5 ve I_2 kullanılan ilk yükseltgeyici katkılama maddeleridir.

Elektrokimyasal katkılamada ise, polimerin yükseltgenmesine ya da indirgenmesine elektrik akımı neden olur ve karşıt iyon elektriksel alan ile elektrolit çözeltisinden sisteme doğru hareket eder.

Poliasetilene katkılama işlemi ile eklenen bir elektron iletken bandına geçmez, yalnız bant boşluğu arasında bir ara elektronik seviyeye geçer (Şekil 1.5). Burada indirgenen polimer bir radikal anyondur. Bant boşluğu içindeki enerji seviyesi π-

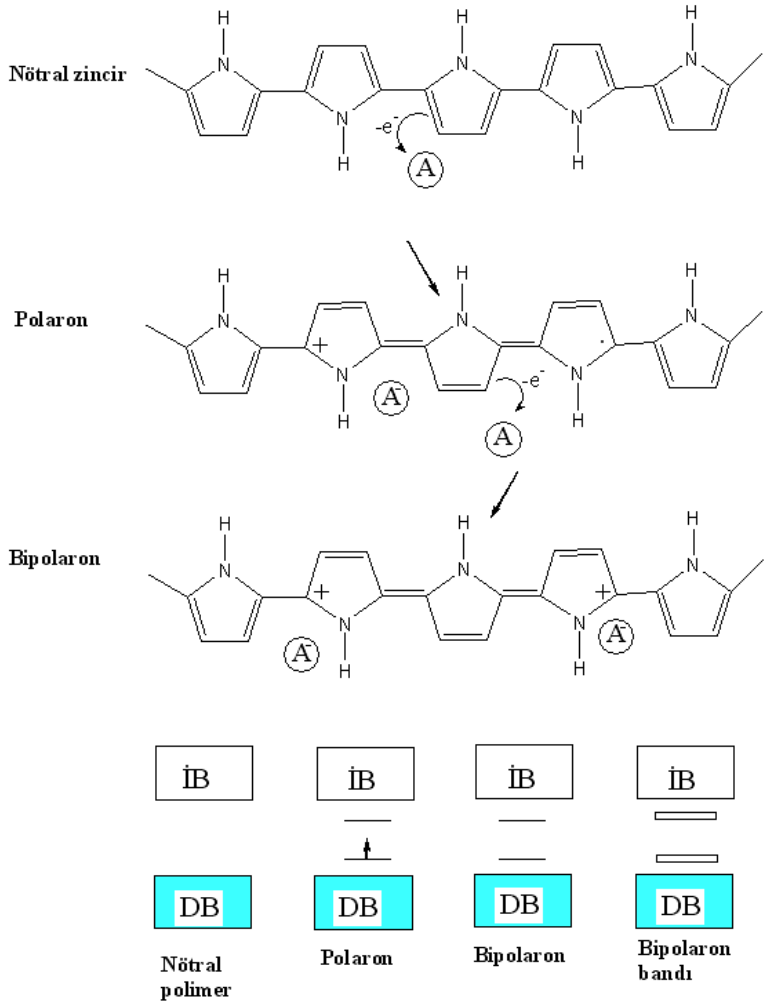
bağının iki elektronuyla ya da indirgenme ile eklenen bir elektron ile doldurulmuştur. Bu şekilde oluşan yapıya polaron denmektedir. Aynı şekil aynı yere ikinci bir elektron eklenmesiyle oluşan dianyon da bipolaron adını alır (Şekil 1.5). Poliasetilenin yükseltgenmesinde ise değerlik bandından bir elektron uzaklaştırılarak bir radikal katyon yani bir pozitif polaron meydana getirilir. Daha ileri yükseltgenme işlemiyle de pozitif bipolaronları oluşturmak üzere birbirlerini etkiler.



Şekil 1.5. Poliasetilen üzerinde poliron, bipolaron ve soliton oluşumu

Poliasetilenin indirgenmesi (Şekil 1.5) ile meydana gelen polaron, bipolaron ve polaron çifti yapılarının bant aralığındaki yerleşimi hatasına soliton adı verilir. Poliasetilende bipolaron oluşumu yerine soliton oluşumu tercih edildiğinden akım, yüklü solitonlar ile taşınabilmekte ve hatalı kısımlar zincir boyunca hareket etmektedir. Yüksek doplama ile soliton bölgelerinin üst üste binmesi ile değerlik bandı ile iletkenlik bandı arasında yeni orta enerjili band oluşur. Bu bandlar değerlik ve iletkenlik bandıyla birleşerek daha fazla elektron akışına izin verirler. Şekil 1.6'da polipirolün p-tipi katkılamasıyla polipirol zinciri üzerinde meydana gelen değişiklikler ve band aralığındaki değişimler gösterilmektedir. Polypyrrole, polyaniline, polythiophene gibi

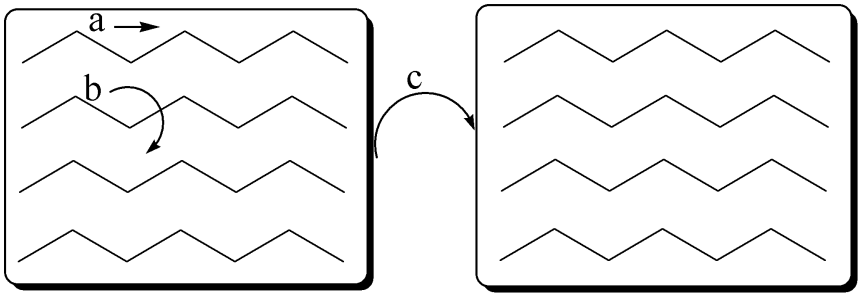
heterosiklik iletken polimerler dejenere olmayan temel seviyeye sahip olup (Durdağı 2004) çoğunlukla poliheterosikliklerdeki iletkenlik mekanizmasından polaron ve bipolaronlar sorumludur (Kaufman 1984). Bipolaronlar hareketli olduklarından iletken polimer zinciri boyunca ilerleyebilirler ve yeterli konsantrasyon seviyelerinde yük taşıyıcı olarak görev yapabilirler. Bir bipolarondaki yükler bir monomer ünitesi üzerinde izole olmayıp aksine birden fazla monomer birimi üzerinde delokalizedir. Bipolaronlardaki pozitif yüklerin akışkanlığının yüksek olması nedeniyle iletkenliğe asıl katkıyı bipolaronlar sunmaktadır (Chandrasekhar 1999).



Şekil 1.6. Polipirol'ün katkılaması ile bant yapısında meydana gelen değişimler

Son yıllarda iletken polimerlerde iletkenliğin yalnızca uzun konjuge zincirler sayesinde oluşmadığı, fakat polimer zincirinde elektronik yükün hareketini açıklayan başka bir faktörün de rol oynadığı belirlenmiştir. Buna atlama (hopping) denilmektedir

(Wang vd 1992). Solitonların aksine polaronlar ilk enerji engeli yenilmedikçe hareket edemezler. Bu sebeple atlama (hopping) hareketi yapabilirler. Polimer zincirinde elektronik yükün hareketi, kristal bir yapıda zincir üzerinde, zincirden zincire ve amorf bir bölgede zincirden zincire şeklinde olmaktadır (Şekil 1.7).



Şekil 1.7.a) Zincir üzerinde yükün taşınması, b) Zincirden zincire yükün taşınması ve c) Partiküller arasında yükün taşınması

1.4 Polipirol

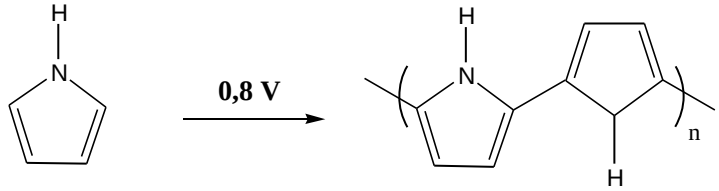
Bugüne kadar bilinen iletken polimerler arasında Polipirol (PPy), yüksek iletkenlik, kolay hazırlanabilme, esneklik ve kararlılık gibi özelliklere sahip olduğundan özel ilgi çekmiştir (Ansari 2006).

Sülfürik asit ortamında pirolün yükseltgenmesi ile platin üzerinde film gözlenmiştir. Pirol siyahı olarak bilinen ve iletkenliği 8 S/cm'ye kadar çıkan bu filmin % 75'ni pirol, %25'ni sülfat iyonları içerdiği yapılan analizlerle belirlenmiştir (Dall'Olio vd 1968). 1976'de tetrabütilamonyum tetrafloroborat içeren asetonitril çözeltisi içerisinde, 0.06 M pirol monomerinin sabit akımda yüksetlgenmesi ile platin anot yüzeyinde mavi-siyah polipirol filmleri elde edilmiştir (Diaz vd 1976).

PPy ve türevlerinden hazırlanmış birçok iletken polimer bulunmakta ve bu polimerler; elektronik ve elektrokromik cihazlar (Mattan vd 1988, Talaie vd 2000), kapasitör (Krings vd 1993), sensörler (Sukeerthi vd 1994),bataryalar (Mermilliod ve Tanguy 1986) ve membrane (Mirmohseni vd 1993) gibi pek çok alanda kullanıldıkları görülmektedir.

Elektroaktif iletken polimer olan benzen ve heterosiklik gibi aromatik komponentlerin yükseltgenmesiyle, filmleri elektrot yüzeyine oluşturulabilirler. PPy'ün

yükseltgenme potansiyeli (Şekil 1.8) diğer heteroatomik monomerlerden daha düşüktür. PPy ve türevlerinin büyük çoğunluğu basit bir kimyasal polimerizasyon ya da elektrokimyasala polimerizasyonla sentezlenebilir (Diaz ve Bargon 1986).

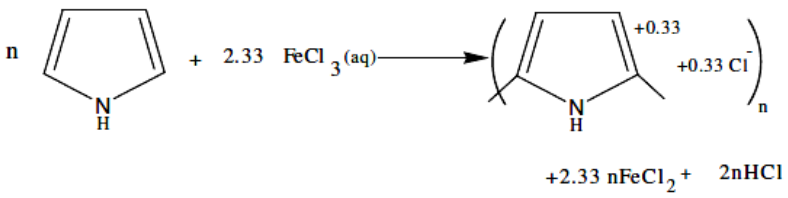


Şekil 1.8. Pirol'ün yükseltgenmesi

1.4.1. Polipirolün kimyasal polimerizasyonu

Kimyasal polimerizasyon özel araçlara gerek duyulmayan basit ve hızlı bir polimer sentezleme yöntemidir. Polipirol, sulu yada susuz çözgenlerde kimyasal bir oksidant kullanarak monomerin oksidatif polimerizasyonu ince toz halinde elde edilebilmiştir (Machida ve Miyata 1989). Kimyasal yolla elde edilen pirol polimerleri, erimez ve çözünmez toz halinde olduğu için belirli şekillerle sokulmaları zordur.

Kimyasal polimerizasyon için istenen iletkenlik özellikleri bakımından Demir (III) klorür, en iyi kimyasal oksidant ve su, en iyi çözücü olarak bulunmuştur (Bocchi ve Gadrini 1986). PPy'ün Demir (III) klorür ile olan kimyasal polimerizasyonu Şekil 1.9'de gösterilmiştir.



Şekil 1.9. PPy'ün $FeCl_3$ ile kimyasal polimerizasyonu

1.4.2. Polipirolün elektrokimyasal sentezi

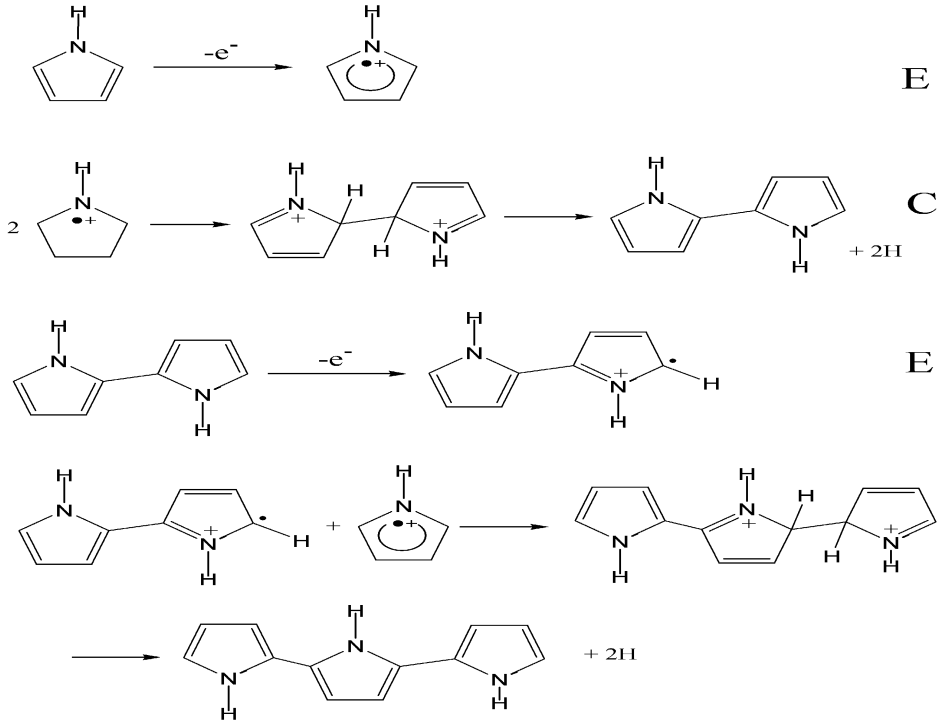
Elektrokimyasal polimerizasyon iletken polimerleri elde etmede kullanılan, diğer yöntemlere göre daha fazla avantaja sahip olan bir polimerizasyon tekniğidir. Bu

yöntem; istenilen kalınlıkta homojen film elde etme, oda koşullarında polimer sentezleme, elektrot yüzeyinde film oluşturma ve kopolimer oluşturma gibi birçok özelliğe sahiptir.

Elektrokimyasal polimerizasyonla Polipirol filmleri sentezlenebilir ve bu filmler kimyasal olarak sentezlenen polipirole göre çok daha kolay işlenebilir. Bu metotla sentezlenen Polipirol filmleri, diğer iletken polimerlere göre atmosfer koşularında daha kararlı ve mekanik özellikleri daha iyidir.

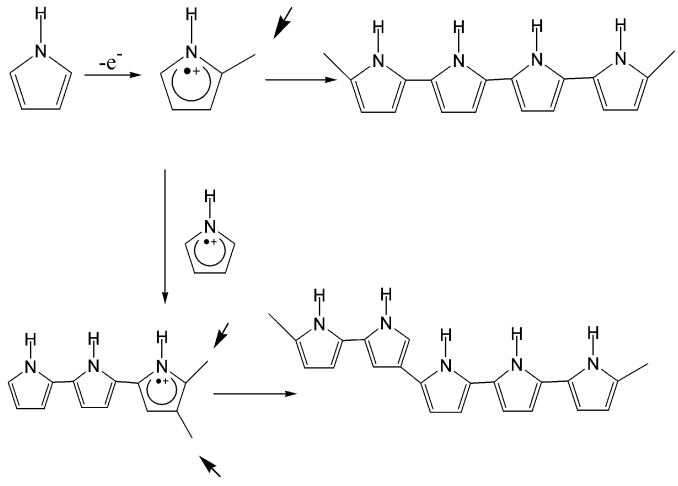
Polipirol filmleri, monomerin uygun bir çözücü ve elektrolit varlığında elektroliz hücresine konularak, uygun bir potansiyelde (1,0 V), platin levha elektrot yüzeyinde, elektroliz ile elde edilir. Monomer ve elektrolitin konsantrasyonu ve doğası, çözücü, elektrot, uygulanan potansiyel, sıcaklık ve pH, filmin kalitesi ve elektro-oksidasyon reaksiyonu üzerinde güçlü bir etkiye sahiptir.

Reaksiyon mekanizmasının çok karışık olmakla birlikte genel olarak kabul edilen mekanizma Şekil 1.10'de verilmiştir (Diaz ve Kanazawa 1982, Diaz ve Bargon 1986). Birinci adım elektrokimyasal basamak (E) olup, monomerin oksidasyonuyla radikal katyonu oluşmaktadır. Elektron transfer reaksiyonu monomerin difüzyonundan çok daha hızlı olduğu için, elektrot yüzeyi yakınında radikallerin daha yüksek konsantrasyonda bulunmasını sağlar. İkinci adım, iki radikal katyonun birleşmesinden sonra dimer oluşur ve dimerden iki proton kaybıyla yeniden aromatik bir dihidro dimer meydana gelir (C). Dimer, uygulanan potansiyelden dolayı radikal bir dimer oluşturur (E) ve bir monomerik radikalle birlikte bir daha birleşmeye uğrayarak onun radikal formu ortaya çıkar. Oluşan bu radikal trimer iki proton kaybıyla aromatik bir trimeri meydana getirir. Elekropolimerizasyon, oligomer elektrot yüzeyinde çözünmez bir hal ve çökeltiler oluşturana kadar, genel bir $E(CE)_n$ şemasına göre elektrokimyasal ve kimyasal adımları ilerler (Roncali 1992) Bu basamaklar arka arkaya sistematik olarak oluştuğundan ortamda bulunan monomer hızlı bir şekilde polimerleşir.



Şekil 1.10. Pirolün elektropolimerizasyonu

Pirol birimlerinin çoğu α- α (ya da 2,5) pozisyonundan bağlıdır. Fakat önemli sayıda birimin α-β ya da β-β çapraz birleşme (Waltman ve Bargon 1984) yapması (Şekil 1.11), ortalama konjugasyon uzunluğunun ve iletkenliğin düşmesine neden olurlar (Satoh vd 1991).



Şekil 1.11. Pirolün α-α, α-β ve β-β bağlanması

1.5. Bitiyazol

Son zamanlarda konjuge polimerlerin yeni bir sınıfı olan bitiyazol içerikli polimerler rapor edilmiştir. Bu malzemelere olan merak sadece onların işlenebilirliği değil, olağanüstü elektronik, manyetik ve optik özelliklerinden kaynaklanmaktadır. (MacLean ve Pickup 2001). Ayrıca tiyazol grubu içeren polimerlerin komşu zincirler arasında heteroatomik halkaların istiflenmesiyle artan düzlemsellik göstermesi, metal iyonları ile şelatlaşıp ferromanyetik özellik göstermesi, bu polimerlerin literatürde bilinen diğer polimerlerden ayrıcalıklı olmasını sağlamaktadır.

1993'de Wolf ve Wrighton tarafından elektrokimyasal olarak sentezlenen bitiyazol içerikli (5,5'-(2-tiyonil)-2,2'- bitiyazol) polimerin, iletken polimerlerin tipik elektrokimyasal davranış sergilediğini ve 0,2 S cm^{-1}'e yakın bir iletkenlik gösterdiğini belirtmişlerdir (Wolf ve Wrighton 1993). Jenkins ve Pickup tarafından bitiyazol içerikli polimerlerin asetonitril ortamında elektrokimyasal olarak sentezi ve elektrokimyasal karakterizasyonu yapılmış ve bu polimerlerin istikrarlı bir elektrokimyaya sahip olduğu ve 0,01 S cm^{-1}'e yakın bir iletkenlik gösterdiğini belirtmişlerdir (Jenkins ve Pickup 1994).

2006'da yapılan bir çalışmada bitiyazol içerikli monomer ile EDOT (3,4 etilen dioksitiyofen)'un komonomerinin elektrokimyasal karakterizasyonu incelenmiştir. Bu komonomerinin iletken polimerin, homojen ve yüksek kaliteli film, 0,25 s'den az tepkime süresiyle kararlı ve iyi optik özellikleri sunmuştur (Cebeci vd 2007).

Lin ve arkadaşları tarafından ise bitiyazol içerikli yeni supramolekül komplekslerinin manyetik özellikleri incelenmiştir. Bakır (II) ve Nikel (II) komplekslerinin ferromanyetik özellik gösterdiğini, Fe (II) kompleksinin ise antiferromanyetik özellik sergilediğini belirtmişlerdir (Lin vd 2008).

1.6. Kromizm

Kromizm, bir uyarılma ile malzemelerin renklerinin geri dönüşümlü olarak değişiklik göstermesi olarak tanımlanabilir. Çoğu durumda, kromizm moleküllerin

elektron seviyelerinde veya elektron dağılımında değişiklik göstermesine dayanır. Kromizm uyaranın türüne göre sınıflandırılır. Bu uyaranlardan; ısı değişimi termokromizm, ışınlama fotokromizm, elektron kaybı ve kazanımı elektrokromizm, çözgenin polaritesi solvatokromizm ve pH'daki bir değişiklik ise halokromizm olarak tanımlanır.

1.7. Elektrokromizm

Bir maddenin renginin, elektroaktif bir türün elektron transferi veya redoks durumundaki değişme ile değişiklik göstermesi elektrokromizm olarak tanımlanır (Bamfield 2001). Elektrokromizm ile madde renksiz halden renkli hale ya da bir renkten farklı bir renge dönüşebilir. 1961'de Platt tarafından önerilmiş olan elektrokromizm (Platt 1961), indirgenme-yükseltgenme halleri arasında değişen absorpsiyon bantlarından meydana gelmesinden kaynaklanmaktadır.

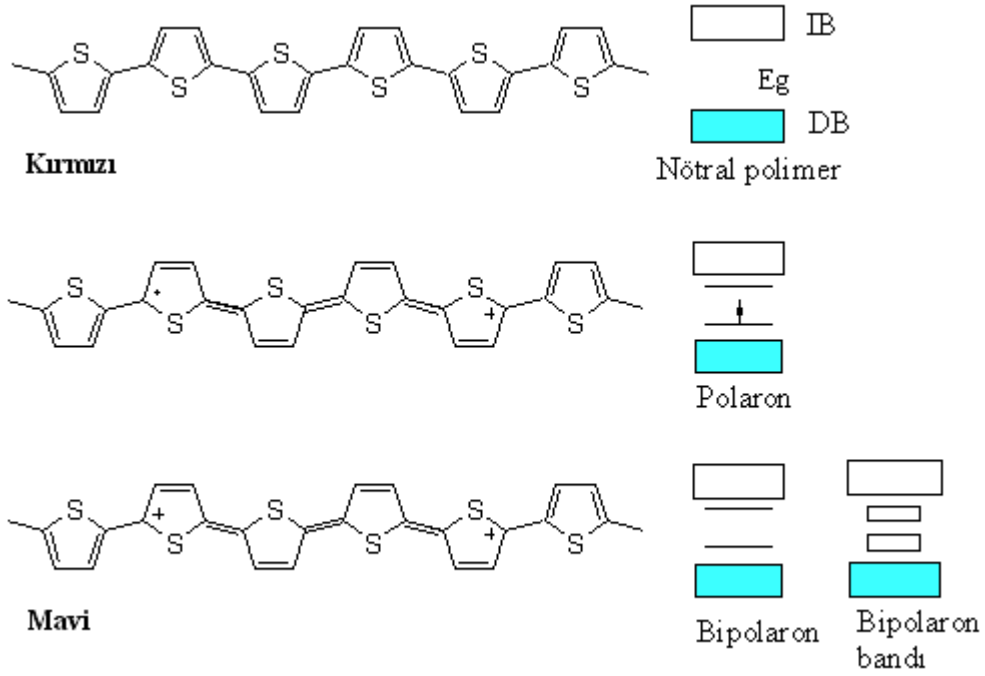
Elektrokromik malzemelere metal kompleksleri (Tacconi vd 2003), WO_3 gibi metal oksitleri (Granqvist 1999) ve iletken polimerler (Yildiz vd 2006) örnek olarak verilebilir. Elektrokromik malzemeler, absorptif/yansıtıcı cihazlar, akılı camlar, elektrokromik aynalar ve görüntü cihazları gibi birçok kullanım alanı vardır.

İletken polimerler, inorganik malzemelere göre yüksek renklenme verimliliği, daha hızlı anahtarlama özelliği, polimer zincir değişmesiyle bant aralığının ayarlanabilmesi gibi özelliklere sahip olduğundan ilgi görmektedir (Sönmez 2005).

1.7.1. İletken polimerlerde elektrokromizm

İletken polimerler kolayca sentezlenebilmeleri, yüksek optik kontrast, kısa tepki süresi, yüksek renklenme verimliliği, birden fazla renklenme, bant boşluğunun ayarlanabilmesi, hafiflik ve esneklik gibi özelliklerinden dolayı diğer elektrokromik malzemeler arasında dikkat çekmektedir.

İletken polimerlerin optik özellikleri kontrollü katkılama ile ayarlanabilir. Katkılama işlemi (örneğin oksidasyon), bant boşluğunda yarı elektronik geçişlerinin oluşumunu sağlar. Bu durumda π-π* geçişlerinin yoğunluğunda azalma ve yeni elektronik geçişler gözlemlenir. Şekil 1.12'de PTh'nin katkılaması ile bant yapısındaki değişiklikler ve ilgili renkler verilmiştir.



Şekil 1.12. PTh'nin katkılaması ile bant yapısındaki değişiklikler ve ilgili renk değişimleri

Nötral polimerlerde meydana gelen ana elektronik geçişler, π–π* geçişleridir. Nötral durumdaki bir polimerin rengi polimerin bant boşluğuyla belirlenir. Polimerin katkılı veya katkısız hali arasındaki renk kontrastı, katkılanmamış polimerin bant aralığının büyüklüğüne bağlıdır (Cirpan vd 2005). Bant aralığı (E_g), polimerin ortalama konjugasyonu uzunluğuna, polimerizasyon şekline, deneysel koşullarına (akım yoğunluğu gibi), sıcaklığa ve elektrolit ortamına bağlıdır.

Konjuge bir zincire elektron bağışlayan sübstütientlerin girişi, valans bandı elektronlarının enerjisini yükselterek, polimerin oksidasyon potansiyelini azaltmak kullanılan yaygın bir yaklaşımdır. Aynı zamanda, polimerin elektronik bant aralığında,

bir azalmaya yol açan iletkenlik bandının enerjisinin üzerinde küçük bir tedirginlik vardır.

1.8. Spektroelektrokimya

Spektroelektrokimya, iletken polimerlerin katkılaması ile meydana gelen elektronik ve optik değişikliklerini incelenmesidir. Spektroelektrokimya π-π*, polaronik ve bipolaronik geçişlerin belirlenmesinde ve band boşluğu enerjisini hesaplamada önemlidir. Doping (polaron ve bipolaron) üzerine kurulan elektronik bant boşluğu içbant seviyeleri hakkında bilgi verir.

1.9. Optik Kontrast ve Tepki Zamanı

Bir elektrokromik materyal için optik kontrast ve tepki zamanı önemli bir parametredir. Belirli bir dalga boyundaki iki renkli redoks durumu arasında izlenen en büyük yüzde geçirgenlik değişimi (%ΔT) optik kontrast olarak kaydedilir. Tepki zamanı bir elektrokromik materyalin renklendirme işlemi için geçen süre olarak tanımlanabilir. Elektrokromik malzemenin tepki zamanı, elektrolitin iyonik iletkenliğine, film morfolojisine, ince filmdeki iyon difüzyonuna, film kalınlığına ve uygulanan potansiyelin büyüklüne bağlıdır.

1.10. Elektrokromik Cihazlar

İlk elektrokromik cihaz (ECD) yapım çalışmalarında, tungsten trioksit (WO_3), iridyum dioksit (IrO_2) gibi inorganik malzemeler kullanıldı. Fakat bu malzemelerle yapılan cihazların üretiminin zor, tepki zamanın uzun, maliyetinin yüksek olması gibi dezavantajları vardır. İletken polimerlerle kurulan ECD'lerde, kısa tepki zamanı, yüksek kararlılık, etkin renk değişikliği, yüksek optik kontrast ve optik hafıza gibi özelliklerin olması ticari uygulamalar için önemlidir. ECD'ler (Şekil 1.13), akılı cam, elektrokromik aynalar, görüntü cihazları, kamuflaj sistemlerinde kullanılabilirler.

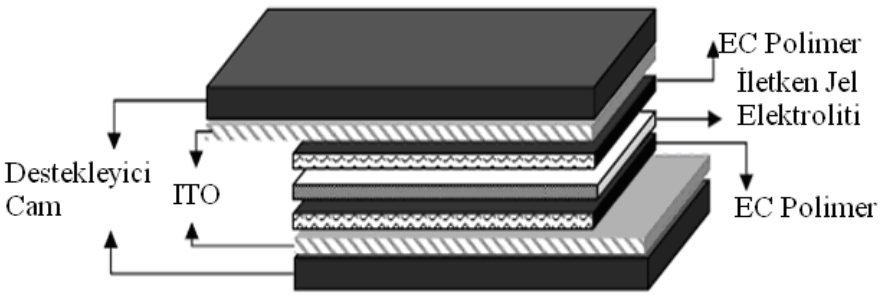


Şekil 1.13. Elektrokromik malzemelerin akılı cam ve elektrokromik ayna uygulamaları

Elektrokromik cihazlar temel olarak yeniden yüklenebilir pillerdir. ECD, elektrokimyasal dönüşümlü katot malzeme (yükseltgen olan herhangi bir rengi), anot malzeme (indirgen olan herhangi bir rengi) ve iletken iyon elektrolitten oluşmakta ve en az biri şeffaf elektrottan oluşmalıdır.

Cihaza dışarıdan bir potansiyel uygulandığında elektrotlardan biri indirgen diğeri ise yükseltgen hale geçer. Böylece cihazda, filmlerden birinin yükseltgen, diğerinin ise nötral renginin kombinasyonu arasında bir geçişe neden olur (Bulut ve Çırpan 2005).

Dual tip elektrokromik cihazlar (Şekil 1.14), transparan iki elektroda kaplanmış yüksek ve düşük bant aralıklı iletken polimerlerin aralarına jel elektrolit uygulandıktan sonra şekilde belirtildiği düzeyde yerleştirilmeleri ile hazırlanır.



Şekil 1.14. Dual tip ECD uygulamasının gösterim

1.11. Çalışmanın Amacı

Bu çalışmada literatürde bulunmayan, polimerleştirildiğinde farklı renk ve elektrokimyasal özelliklere sahip olması beklenen yeni tip bitiyazol içerikli bir monomerin sentezlenmesi ve ^{1}H, ^{13}C-NMR, FTIR, UV-Vis, Kütle Spektroskopisi yöntemleri kullanılarak karakterize edilmesi amaçlanmıştır. Bahsi geçen monomerin elektrokimyasal yöntemler ile tek başına ve EDOT komonomeri varlığında polimerleştirilmesi ve elde edilen polimerlerin yapısal, elektrokimyasal ve elektrokromik özelliklerinin incelenmesi hedeflenmiştir. Ayrıca, polimerlerden uygun özellikte olanları ile elektrokromik cihaz kurulması ve bu cihazların özellikleri karakterize edilmesi öngörülmüştür.

2. MATERYAL ve METOT

2.1. Materyal

2.1.1. Kullanılan kimyasallar

Çizelge 2.1. Kullanılan tüm kimyasallar

Kimyasallar	Temin edilen Firmalar
Amonyak (NH_3)	Merck
Asetik asit	Merck
Asetonitril (ACN)	Merck
Etanol	Merck
Diklorometan (DCM)	Merck
$LiClO_4$	Aldrich
Metanol	Merck
n-Hekzan	Merck
Propilen karbonat (PC)	Aldrich
Poli(metil metakrilat)	Aldrich
Silika Jel-60- F_{254} Alüminyum tabaka	Merck
Sodyum Hidroksit (NaOH)	Merck
Sodyum bikarbonat ($NaHCO_3$)	Merck
1,4-di-bromo-2,3-dibütadion	Aldrich
$TBAPF_6$	Aldrich
2,5-dimetoksitetrahidrofuran	Aldrich
3,4-Etilendioksitiyofen (EDOT)	Aldrich

PyDBTH monomerin sentezleme basamaklarında metanol, etanol, tiyoüre, 1,4-di-bromo-2,3-dibütadion, 2,5 dimetoksitetrahidrofuran, amonyak (NH_3), DCM, hekzan, glasiyel asetik asit, NaOH ve $NaHCO_3$ kimyasal maddeleri kullanıldı.

Polimerlerin sentez işleminde ve spektroelektrokimya çalışmalarında, $TBAPF_6$/DCM, polimerlerin kinetik çalışmalarında ise asetonitril (ACN) ve $TBAPF_6$ kullanıldı. Jel elektrolilt de poli(metil metakrilat) (PMMA), PC, $TBAPF_6$ ve ACN kullanılarak yapıldı.

Tepkime takibi, ince tabaka kromatorafisiyle (TLC) (Merck Silika Gel 60 F_{254} alüminyum plaka) ile yapılırken, madde saflaştırma işlemi ise kolon kromatografisi (Merck Silika Gel 60 0,063-0,200 mm) ile yapıldı.

2.1.2. Kullanılan cihazlar

2.1.2.1. Fourier transform infrared spektrometresi (FTIR)

Sentezlenen DBTH, PyDBTH, homopolimer ve kopolimerin FTIR spektrumları Brucker Tensor 27 spektrometre cihazı ile elde edildi. Numuneler spekroskopik kalite KBr içinde dağıtılarak hazırlandı.

2.1.2.2. Ultraviyole-Görünür Bölge Spektrofotometresi (UV-Vis)

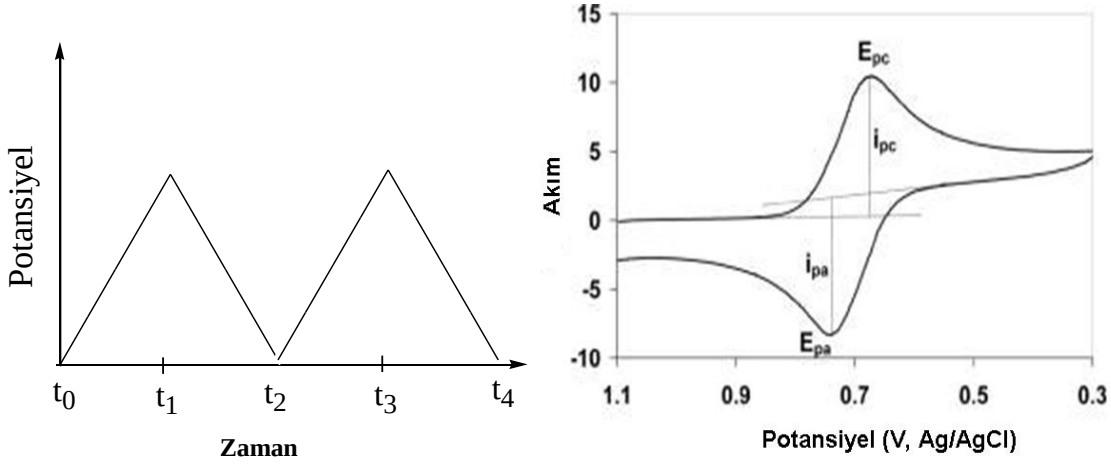
P**(**PyDBTH), P(PyDBTH-EDOT) polimerleri ve cihazın bütün spektroelektrokimyasal ve kinetik çalışmaları Varian Cary 100 UV-Vis spektrofotometre cihazı kullanılarak yapıldı.

2.1.2.3. Potansiyostat

Ivium potentiostat/galvanostat cihazı, bütün polimerlerin elektrokimyasal sentez, dönüşümlü voltametri, tarama hızı, spektroelektrokimya ve kinetik çalışmaları boyunca kullanıldı.

2.1.2.4. Dönüşümlü voltametri (CV)

Dönüşümlü voltametri (CV), monomer ve polimerlerin, redoks davranışlarını incelemek için kullanılan bir yöntemdir. Bu yöntemde, üçgen doğru formunda potansiyel taranırken, sistemden geçen akım okunur (Şekil 2.1).



Şekil 2.1. a)Dönüşümlü voltametri tekniğinde potansiyelin zamanla değişimi ve
b) Tersinir bir elektrot tepkimesi için tipik bir voltamogram

Randles-Sevcik eşitliğine göre dönüşümlü voltametride akım şiddeti (i_p) aşağıda belirtildiği gibidir;

$$i_p=0{,}4463\ n\ F\ A\ C(n\ F\ v\ D/R\ T)^{1/2}$$

Yukarıdaki eşitlikte, n elektron sayısını, v tarama hızını (V/s), F Faraday sabitini (96485 C/mol), A elektrot alanını (cm^2), T mutlak sıcaklığı (K) ve D analitin difüzyon katsayısını (cm^2/s) gösterir. Sıcaklık 25 ^oC (298,15 K) kabul edilirse i_p eşitliği;

$$i_p =(2{,}687x10^5)\ n^{3/2}\ v^{1/2}\ D^{1/2}\ A\ C$$

şeklinde yazılır. Bu eşitlik pik akımının, tarama hızının karekökü ile orantılı olması gerektiğini gösterir. Bu proses için tepken ve ürünlerin çözgende çözündüğü ve elektrot yüzeyine kaplanmadığı kabul edilir. (Wang 2001, Shwendemon 2002).

Polimerin elektrot yüzeyine kaplı olduğu durumlarda redoks süreci difüzyon kontrollü değildir. Bu durumda aşağıda verilen eşitlik geçerlidir.

$$i_p = n^2F2\Gamma v/4RT$$

Eşitlikteki Γ elektrot yüzeyinde, başlangıçta bulunan toplam reaktant miktarıdır. Bu durumda tarama hızı ile akım şiddeti değişiminin incelenmesi, elektrokimyasal sürecin difüzyon kontrollü olup olmadığını belirtir. (Lane vd 1973, Lavion 1972).

Tez kapsamında yapılan çalışmalarda referans elektrot olarak Ag/Ag^+ tel, karşıt elektrot olarak Pt tel ve çalışma elektrotu olarak da Pt ya da Indiyum kalay oksit (ITO) kaplı cam kullanıldı. Çözücü olarak DCM veya ACN kullanıldı.

2.1.2.5. Kütle spektrometresi (MS)

DBTH ve PyDBTH maddelerinin molekül kütle pikleri, 10-800 Da aralığında çalışan çiftli JHP SIS insertion problu (T_{max}: 450 ^oC) cihaz ile 5973 HP kuadrupol kütle spektrometresi ile tespit edildi.

2.1.2.6. Nükleer manyetik rezonans spektrometresi (NMR)

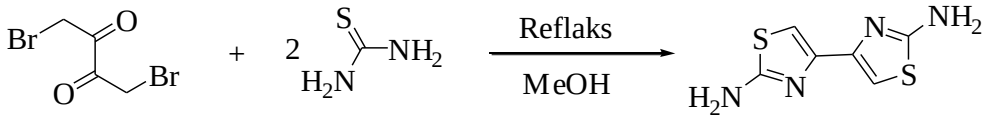
Sentezlenen maddelerin ^1H-NMR ve ^{13}C-NMR spektrumları, Bruker Spektrospin Avance DPX-400 Spektrometre cihazı (400 MHz) ile alındı. Tetrametilen silan (TMS) iç standartı olarak kullanıldı.

2.2. Metot

2.2.1. 2,2'-diamino-[4,4']bitiyazol (DBTH) sentezi

Üç ağızlı 100 mL'lik bir cam balonda 6,25 mmol (1,52 g) 1,4-dibromo-2,3-dibütadion 25 mL etanol içerisinde çözüldükten sonra, üzerine 12,5 mmol, (0,95 g)

tiyoüre eklendi ve bu karışım 4 saat boyunca manyetik karıştırıcı ile karıştırılarak, N_2 atmosferi altında reflaks edildi (Şekil 2.2). Sonlandırma basamağında, oluşan çökelti süzüldü ve 150 mL sıcak suda çözüldü. Daha sonra üzerine damla damla NH_3 eklendi ve oluşan kristallerin dibe çökmesi için buzdolabında yarım saat kadar bekletildi. Oluşan açık kahve (bej) renkli kristalleri süzgeç kâğıdıyla süzdükten sonra bir gün kurutulmaya bırakıldı (% 85 verim). DBTH'un yapısı ^{1}H-NMR, MS ve FTIR ile aydınlatıldı. FTIR (KBr, cm^{-1}): 3446, 3290, 3150, 3128, 1598, 1527, 1490, 1461, 1389, 1297, 1240, 1035, 873, 775, 705, 682 ve 635. MS ($C_6H_6N_4S_2$) (m/z): 198.1



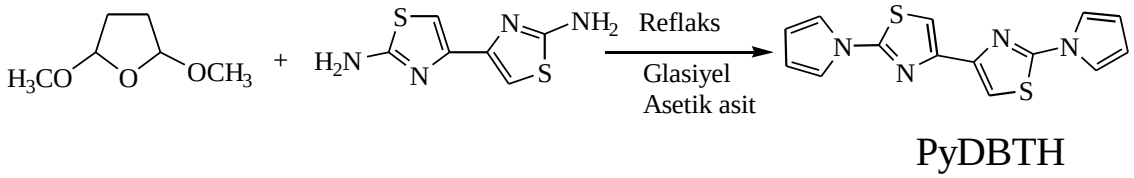
2,2'-diamino-4,4'-bitiyazol

(DBTH)

Şekil 2.2. 2,2'-Diamino-4,4'-bitiyazol (DBTH) sentezi

2.2.2. 2,2'-Di-pirol-1-il-[4,4']bitiyazol (PyDBTH) sentezi

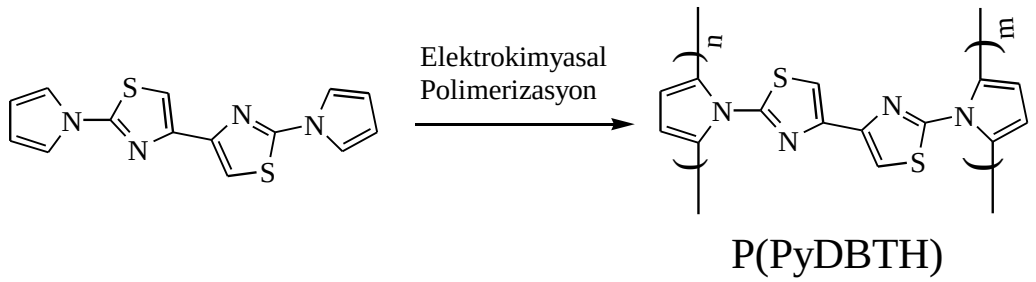
Üç ağızlı 100 mL'lik bir cam balonda, 25 mL glasiyel asetik asitte 2 mmol (0,396 g) 2,2'-diamino-[4,4']bitiyazol'u (DBTH) çözdükten sonra, üzerine 5 mmol (0,82 mL) 2,5-dimetoksitetrahidrofuran damla damla eklendi. Bu karışım 8 saat boyunca N_2 atmosferi altında reflaks edildi (Şekil 2.3). Tepkime ince tabaka kromatografisi (TLC) ile takip edildi. Tepkime sonunda asetik asit döner buharlaştırıcı ile uzaklaştırıldı ve geriye kalan katı madde diklorometanda (DCM) çözüldü. Daha sonra bu sırası ile su, % 10'luk $NaHCO_3$ ve % 20'lik NaOH ile ekstrakte edildi. Daha sonra ürün diklorometan/n-hekzan (2/1) sistemi kullanılarak kolon kromatografisi ile saflaştırıldı. PyDBTH oda sıcaklığında sarı renkli katı bir madde olup, yapısı ^{1}H-NMR, ^{13}C-NMR, MS ve FTIR yöntemleriyle karakterize edildi. FTIR (KBr, cm^{-1}): 3140, 3113 cm^{-1} (m), 1650, 1538(s), 1524 cm^{-1} (s), 1472 cm^{-1} (m), 1343 cm^{-1} (s), 1231 cm^{-1} (m), 1058 cm^{-1} (m), 902 cm^{-1} (w), 867 cm^{-1} (w), 736 cm^{-1} (m), 668 cm^{-1} (w), 601 cm^{-1} (w). ^{1}H-NMR ($CDCI_3$) (δ/ppm): 7.46 ppm (s, 2H), 7.39 ppm (t,4H), 6.36 ppm (t,4H). ^{13}C-NMR ($CDCI_3$) (δ/ppm): 159.9, 146.4, 118.6, 111.1, 108.9 ppm. MS ($C_{14}H_{10}N_4S_2$) (m/z): 298.4.



Şekil 2.3. 2,2'-Di-pirol-1-il-[4,4']bitiyazol (PyDBTH)'un sentezi

2.2.3. P(PyDBTH) sentezi

0,05 M $TBAPF_6$)/DCM ortamına 0,01 M PyDBTH eklendi ve 0,0-1,3 V arasında potansiyodinamik tarama ile homopolimer (P(PyDBTH)) sentezlendi (Şekil 2.4). Bu deneyde, çalışma elektrotu olarak (ÇE) ITO, karşıt elektrot (KE) olarak Pt tel ve referans elektrot (RE) olarak da Ag/Ag^+ tel kullanıldı.

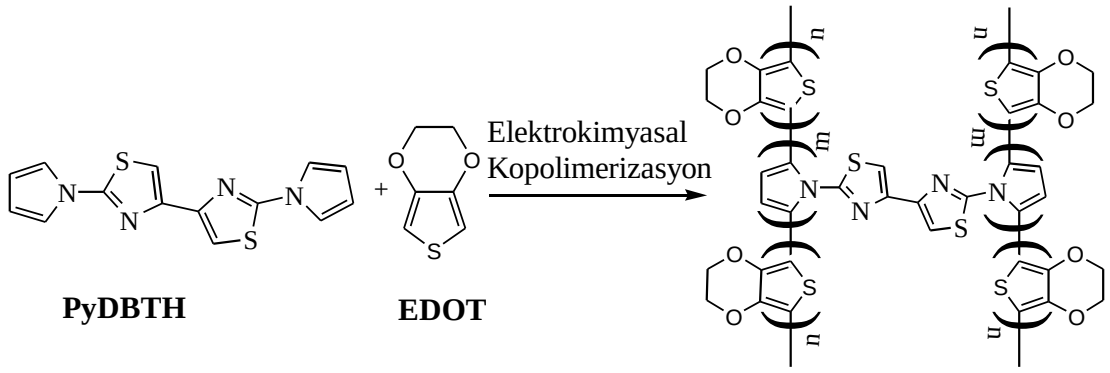


Şekil 2.4. PyDBTH'nin elektrokimyasal polimerizasyonu

2.2.4. P(PyDBTH-EDOT)'nin sentezi

P(PyDBTH-EDOT) 0,01 M PyDBTh ve 0,01 M EDOT'un 0,05 $TBAPF_6$/DCM çözeltisine eklenmesinin ardından 0,0 V ile 1,3 V arasında potansiyodinamik tarama yapılarak sentezlendi (Şekil 2.5). Ayrıca polimerizasyon koşullarının kopolimerin elektrokromik özelliklerine etkilerinin incelenmesi amacı ile aynı deney düzeneğinde potentriostatik koşul altında kopolmer sentezi yapıldı ve polimerizasyon potansiyelleri parantez içinde belirtildi. Bu deneyde; çalışma elektrotu olarak (ÇE); indiyum kalay oksit (ITO) ile kaplanmış cam, karşıt elektrot (KE); Pt tel ve referans elektrot (RE) olarak da Ag/Ag^+ tel kullanıldı. Polimerin elektrokromik özelliklerini incelemek için

aynı ortamda 1,0-1,4 V arasında farklı sabit potansiyel elektrolizi ile ITO cam elektrota kopolimerler sentezlendi.



PyDBTH **EDOT**

P(PyDBTH-EDOT)

Şekil 2.5. PyDBTH ve EDOT'un elektrokimyasal kopolimerizasyonu

2.3. Polimerlerin Elektrokromik Özelliklerinin İncelenmesi

2.3.1. Spektroelektrokimya çalışması

Spektroelektrokimya deneylerinde elektrokimyasal ve spektroskopik analizler bir arada yapılır. Deney için standart bir UV hücresi, elektrokimyasal hücre yerine kullanıldı. Homopolimeri öncelikle $TBAPF_6$/DCM sisteminde PyDBTH varlığında ITO elektroda sabit potansiyel elektrolizi ile ince film olarak sentezlendi. Daha sonra polimer kaplı ITO, monomersiz $TBAPF_6$/DCM sisteminde UV-Vis spektrofotometresi cihazına yerleştirildi ve polimerin UV-Vis spektrumu, potentiostat cihazıyla uygulanan farklı gerilimler (0,0 V'dan 1,1 V'a kadar) altında kaydedildi. P(PyDBTH-EDOT)'nin 1,0 V'dan 1,4 V'a kadar sentezlenmiş dört faklı kopolimerinin de spektroelektrokimya deneylerine tabi tutuldu. Kopolimerlerin çalışma düzeni ve sistemi aynı olup sadece spektrumların kaydedilmesi sırasında uygulanan potansiyeller farklıdır. Bütün polimerlerin spektroelektrokimya çalışmalarında çalışma elektrodu olarak ITO, karşıt elektrot olarak Pt tel ve referans elektrot olarak da Ag/Ag^+ tel kullanıldı.

2.3.2. Kinetik çalışma

Deneyde çalışma elektrotu olarak ITO, karşıt elektrot olarak Pt tel ve referans elektrot olarak da Ag/Ag^+ tel kullanıldı. Polimere 5 saniye aralıkla farklı iki potansiyel, kare dalga halinde uygulandı ve eş zamanlı olarak daha önceden spektroelektrokimya çalışmaları ile belirlenen dalga boyunda % geçirgenlik UV-Vis cihazı ile kayıt edildi. Bu çalışma ile her bir polimerin optik kontrastı ve tepki zamanı hesaplandı.

2.4. P(PyDBTH-EDOT)/PEDOT Elektrokromik Cihazın Kurulumu

Cihaz yapımı için, P(PyDBTH-EDOT) ve PEDOT ayrı iki ITO üzerinde sentezlendi. PEDOT ise 0,05 M DCM/$TBAPF_6$ sistemine 0,01 M EDOT eklenmesi ve 1,2 V sabit potansiyel elektrolizi ile ITO elektrota sentezlendi. PyDBTH tabanlı kopolimerler ise 1,2 V ve 1,4 V potansiyostatik olarak sentezlendi. Bu iki farklı kopolimerden hazırlanan cihazlar P(PyDBTH-EDOT (1,2 V))/PEDOT ve P(PyDBTH-EDOT (1,4 V))/PEDOT olarak isimlendirildi. Cihaz yapımında P(PyDBTH-EDOT) çalışma elektrodu, PEDOT ise karşıt elektrot olarak kullanıldı. Bu iki polimer kaplı elektrot, polimer kaplı yüzeyler birbirine bakacak şekilde yerleştirilip ve araya elektrolit jel uygulayarak cihaz yapıldı. İletken ve oldukça şeffaf olan jel elektrolit, TBAFB-PMMA-PC-ACN ağırlıkça sırasıyla 3:7:20:70 oranlarında karıştırılarak hazırlandı (Beyazyildirim vd 2006).

2.4.1. P(PyDBTH-EDOT)/PEDOT cihazının spektroelektrokimya çalışması

Cihazların spektroelektrokimya çalışmaları Varian Cary 100 UV-Vis spektrofotometre ve Ivium potentiostat/galvanostat cihazı kullanılarak yapıldı. Spektroelektrokimya çalışmaları; P(PyDBTH-EDOT(1,2 V))/PEDOT için -0,6 V ile 1,4 V aralığında, P(PyDBTH-EDOT(1,4 V))/PEDOT için -0,8 ile 1,5 V aralığında sabit potansiyel uygulayarak spektrumlar elde edildi.

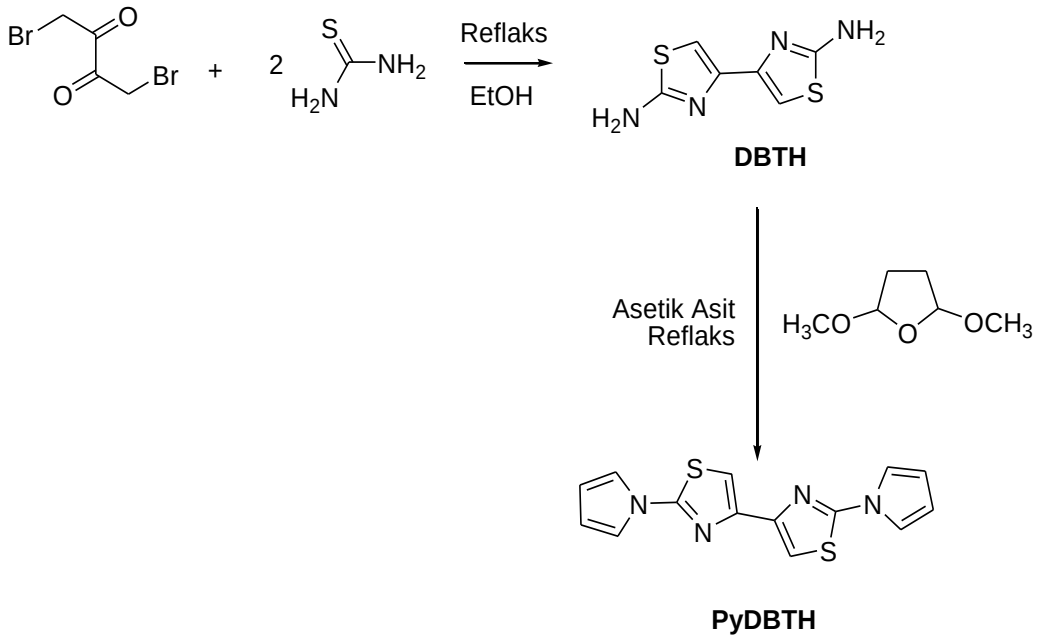
2.4.2. P(PyDBTH-EDOT)/PEDOT cihazının kinetik çalışması

P(PyDBTH-EDOT(1,2 V))/PEDOT cihazının kinetik özelliklerinin incelenmesi için, cihaza 5 saniye aralıklarla 0,0 V ile 1,5 V'leri kare dalga halinde uygulandı ve % geçirgenlik, maksimum olan dalga boyunda UV-Vis spektrofotometresi ile kaydedildi. Aynı deney koşullarında, P(PyDBTH-EDOT(1,4 V))/PEDOT'nin de kinetik çalışmaları yapıldı.

3. BULGULAR ve TARTIŞMA

3.1. PyDBTH monomerinin Sentezi ve Karakterizasyonu

PyDBTH'nin sentezi; ilk olarak 1,4-dibromo-2,3-dibütadion ile tiyoüre kullanılarak DBTH ürünü elde edilmiş olup daha sonra DBTH, 2,5-dimetoksitetrahidrofuran ile etkileştirilererk Clauson-Kaas metoduyla elde edilmiştir. PyDBTH'nin sentezi Şekil 3.1'de verilmiş olup, monomer sentezlendikten sonra kolon kromatografisi yöntemiyle saflaştırılmıştır. Saflaştırılan monomerin karakterizasyonu NMR, MS ve FTIR yöntemleriyle yapılmıştır.

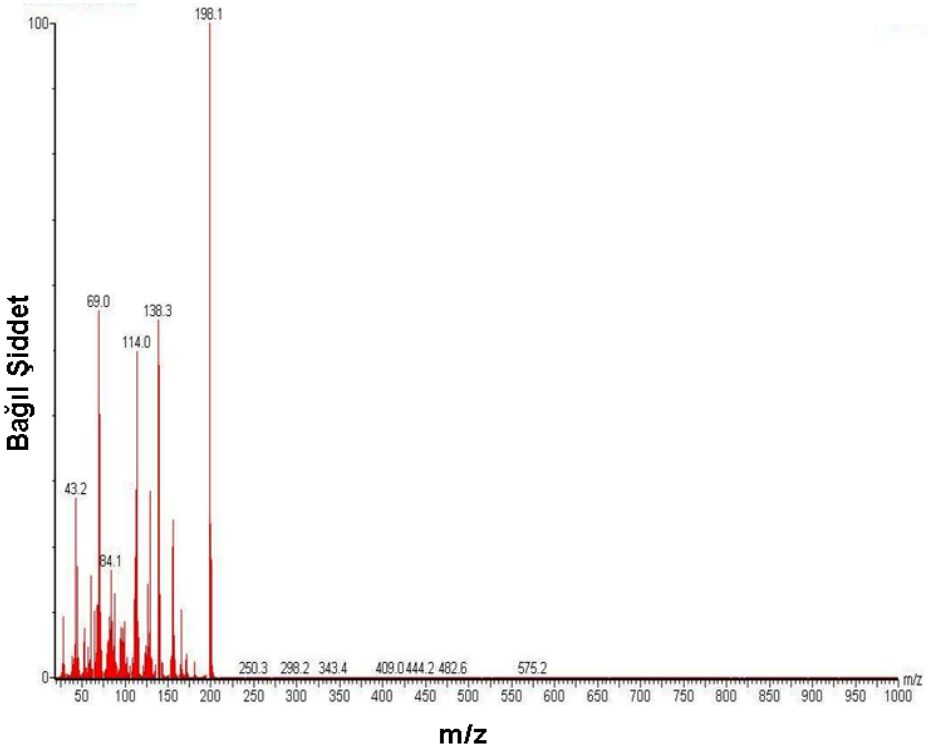


Şekil 3.1. 2,2'-Dipirol-4,4'-bitiyazol'un (PyDBTH) sentezi

3.1.1. PyDBTH'nin ^{1}H-NMR, ^{13}C-NMR ve MS spektroskopisiyle karakterizasyonu

DBTH literatürde bilinen bir bileşik olduğundan, kahve renkli kristaller halinde elde edilen bileşik erime noktası, FTIR ve Kütle Spektroskopisi ile karakterize edilmiştir. Buna göre, DBTH'ın erime noktası literatür ile uyumlu olan 260-262 ^{o}C

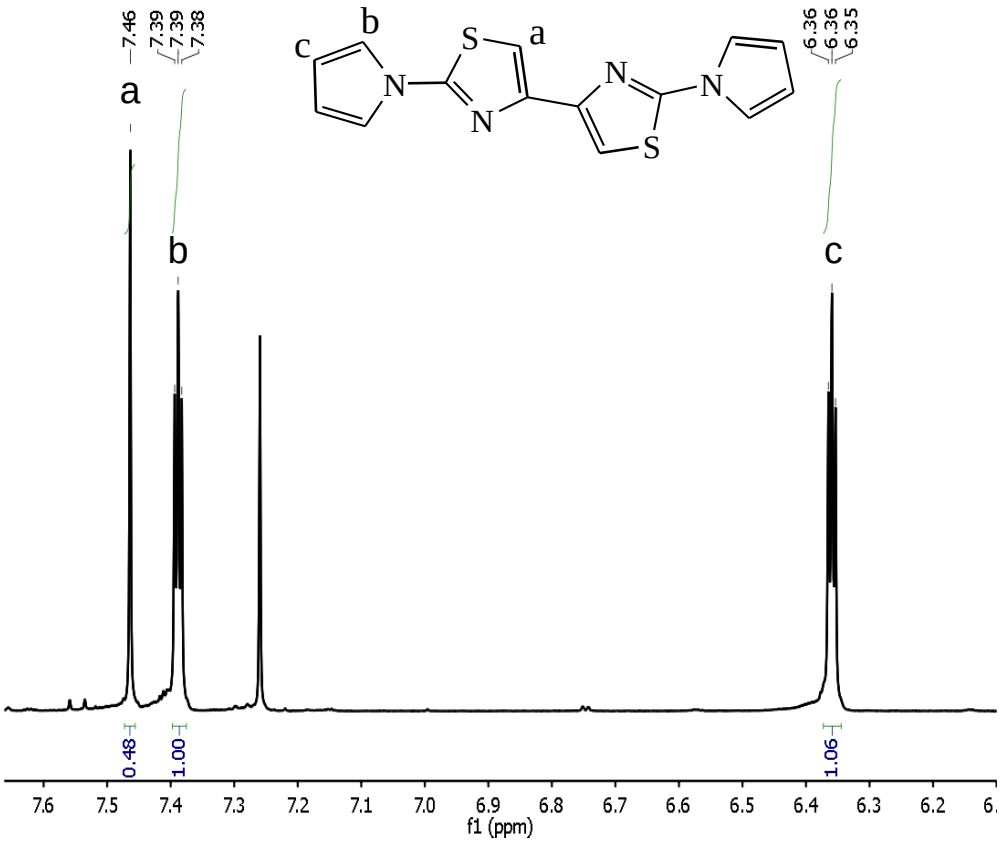
olarak bulunmuştur. DBTH'un Şekil 3.2'deki kütle spektrumu incelendiğinde, 198,1 Da m/z değerinin teorik olarak hesaplanan moleküller iyon piki (198,2) ile uyumlu olduğu görülmüştür.



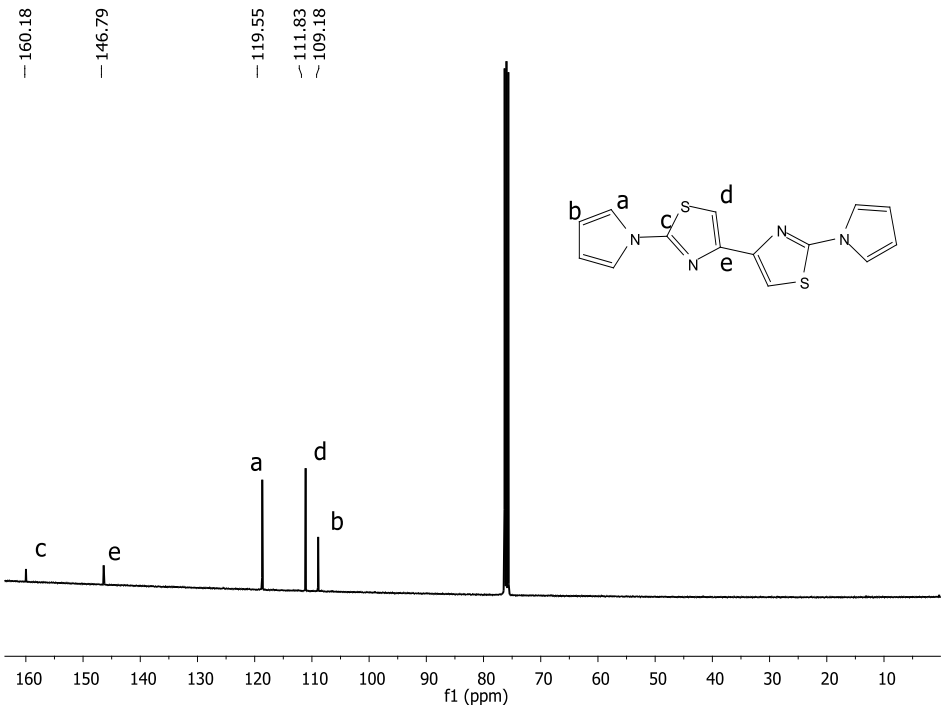
Şekil 3.2. DBTH'un kütle spektrumu

Şekil 3.3'de PyDBTH'nin ^{1}H-NMR ve ^{13}C-NMR spektrumları verilmiş olup çalışma $CDCl_3$ içinde ve iç standart olarak tetrametilsilan (TMS) kullanılarak yapılmıştır. Monomer yapısında özdeş pirol ve tiyazol grupları olduğundan, isimlendirme özdeş protonlar için kullanılmıştır. PyDBTH monomerinin ^{1}H-NMR spektrumu, $C_{14}H_{10}N_4S_2$ ($CDCI_3$) (δ, ppm): a: 7,46 (s, 2H), b: 7,39 (t, 4H), c: 6,36 (t, 4H) olarak bulundu. Yapının ^{13}C-NMR spektrumu ise Şekil 3.4 de verilmiş olup yapının spektrumu incelendiğinde, ^{13}C-NMR (δ, ppm): C_c:159,9, C_e:146,4, C_a:118,6, C_d:111,1 ve C_b:108.9 ppm olarak bulunmuştur.

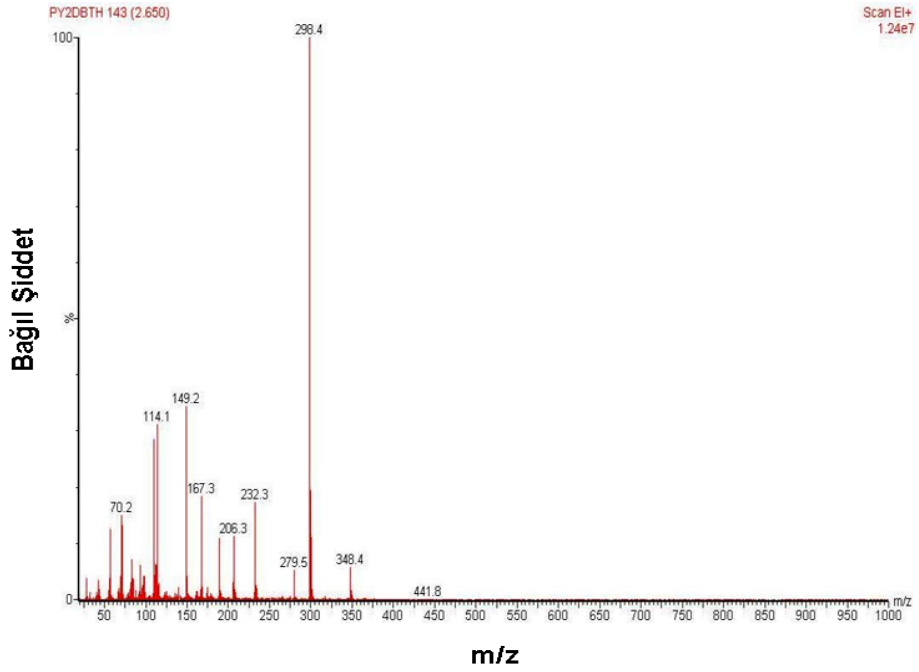
PyDBTH'un Şekil 3.5'deki kütle spektrumu incelendinde 298,4 Da m/z değerinin, teorik olarak bulunan moleküller iyon piki 298,39 Da ile uyumlu tespit edilmiştir.



Şekil 3.3. PyDBTH'un ^{1}H-NMR spektrumu (400 MHz, $CDCl_3$)



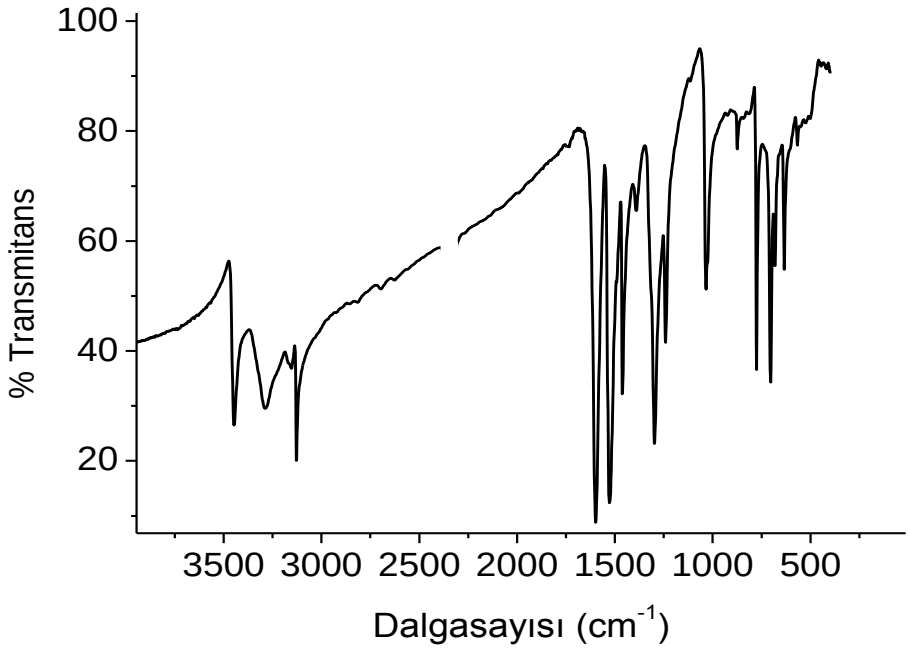
Şekil 3.4. PyDBTH'un ^{13}C-NMR spektrumu (100 MHz, $CDCl_3$)



Şekil 3.5. PyDBTH'un MS spektrumu

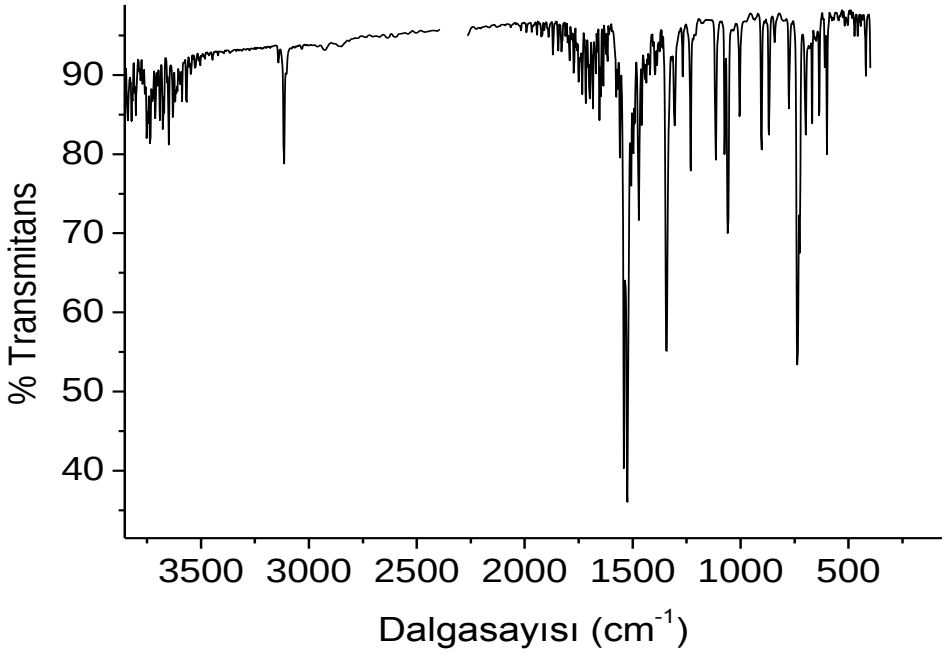
3.1.2. PyDBTH (2,2'-diamino-[4,4']bitiyazol) monomerin ve polimerlerin FTIR Spektrumu ile karakterizasyonu

Şekil 3.6'da DBTH molekülünün FTIR spektrumu gösterilmektedir. FTIR spektrumundaki; 3446, 3290 cm^{-1} N-H gerilmesi, 3150, 3128 cm^{-1} aromatik C-H gerilmesi, 1598 cm^{-1} N-H gerilmesi, 1527 cm^{-1} C=C gerilmesi (tiyazol grubu), 1490 cm^{-1} C=N gerilmesi, 1461 cm^{-1} C-C gerilmesi 1389 cm^{-1} C-N gerilmesi (tiyazol halkasında) 1297, 1240 cm^{-1},C-N gerilmesi, 1035 cm^{-1} aromatik C-H düzlem içi eğilmesi, 873, 775 ve 705 cm^{-1}, aromatik C-H düzlem dışı eğilmeler, 682 cm^{-1} C-S-C gerilmesi ve 635 cm^{-1}, C=C-S gerilmesini göstermektedir. Bu pikler DBTH yapısını desteklemektedir. (Weihong vd 2008).



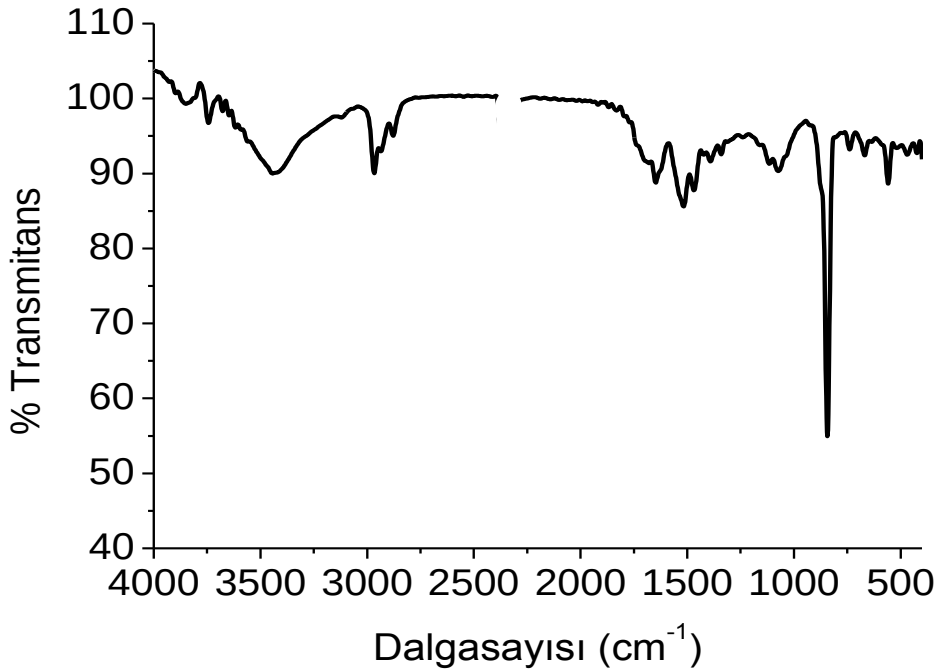
Şekil 3.6. DBTH'un FTIR spektrumu

PyDBTH'un FTIR spektrumu ise Şekil 3.7'de gösterilmektedir. FTIR spektrumunda; 3140 ve 3113 cm^{-1} (C-H aromatik gerilme), 1650, 1538 ve 1524 cm^{-1} (C=N veC=C gerilmesi), 1058 cm^{-1} (C-H aromatik düzlem içi eğilme), 902, 736 ve 867 cm^{-1} (aromatik C-H düzlem dışı eğilmeler), 668 cm^{-1} (C-S-C gerilmesi) ve 601 cm^{-1} C=C-S (C-S gerilmesi) pikleri, PyDBTH'un yapısını destekleklemektedir.



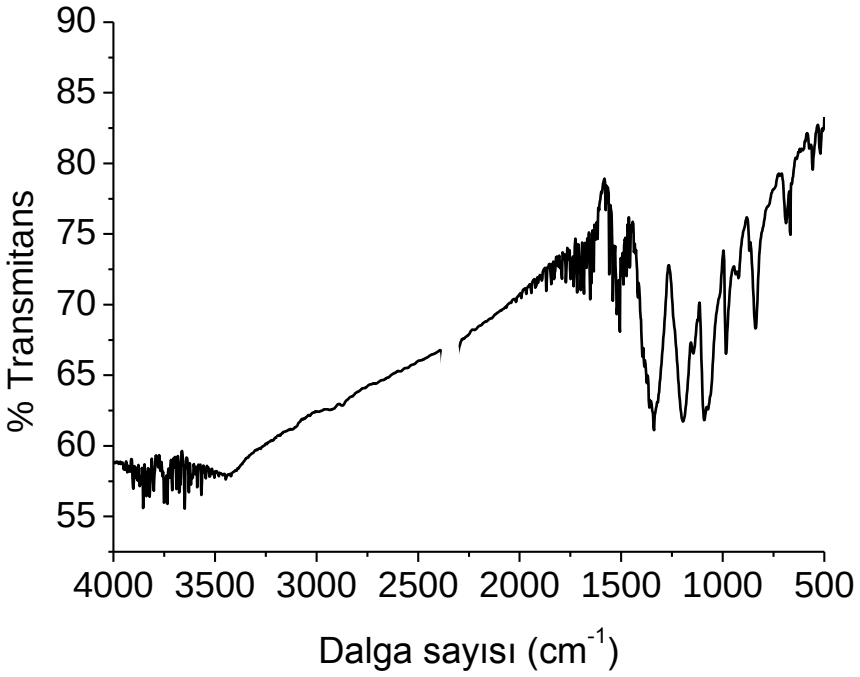
Şekil 3.7. PyDBTH'un FTIR spektrumu

Elektrokimyasal olarak sentezlenmiş P(PyDBTH) homopolimerinin FTIR spektrumu Şekil 3.8'de verilmiştir. Homopolimerin FTIR spektrumu incelendiğinde; 3117, 2967, 2935 ve 2876 cm^{-1} (aromatik C-H gerilmeleri), 1681 cm^{-1} (Aromatik halkada C=N gerilmesi), 1647 cm^{-1} (aromatik C=C halka gerilmesi), 1518, 1468 cm^{-1} C=C ve C-C gerilmesi, 1390, 1340 cm^{-1} C-N gerilmesi, 1160-1073 cm^{-1} (C-H aromatik düzlem içi eğilme), 740 cm^{-1} (C-H aromatik düzlem dışı eğilme) ve 670 cm^{-1} (C-S-C gerilmesi) pikleri görülmüştür. Ayrıca FTIR spektrumundaki 842 cm^{-1} dopant iyonuna $(PF_6)^-$ ve 1691 cm^{-1} polikonjugasyona ait sinyal görülmektedir. FTIR spektrumu homopolimerin oluştuğunu göstermektedir.



Şekil 3.8. Elektrokimyasal olarak sentezlenen P(PyDBTH)'nin FTIR spektrumu

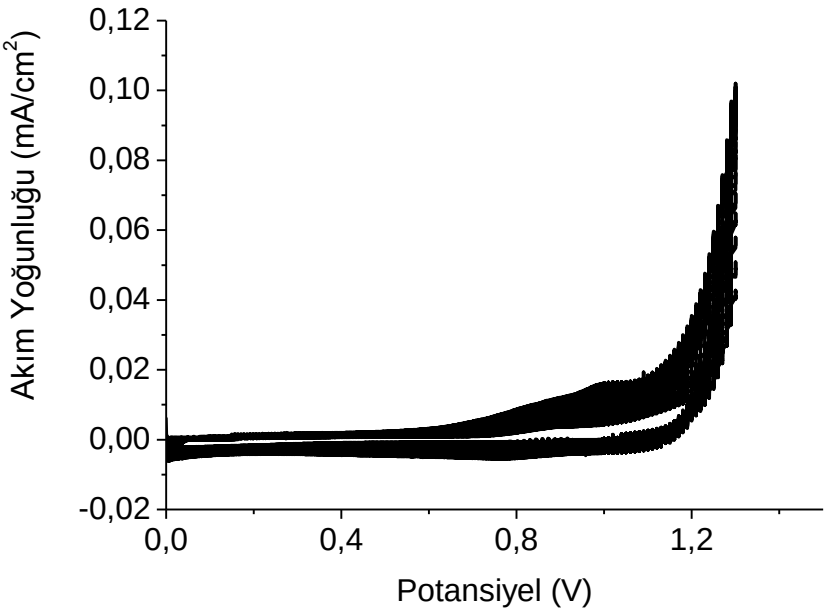
Elektrokimyasal yöntemle sentezlenen P(PyDBTH-EDOT) kopolimerinin Şekil 3.9'daki FTIR spektrumu KBr içinde hazırlanarak alınmıştır. Polimerin FTIR spektrumu incelendiğinde; 3105 ve 3067 cm^{-1} (aromatik C-H gerilmeleri), (2957, 2925 ve 2857) cm^{-1} (etilen grubu alifatik C-H gerilmeleri), 1650, 1510 ve 1458 cm^{-1} (C=C ve C-C gerilmeleri), 1335 cm^{-1} C-N gerilmesi, 1210, 1145, 1115 ve 1088 cm^{-1} (simetrik ve asimetrik C-O-C gerilmeleri), 980 ve 842 cm^{-1} (2,5 disübstütie tiyofen), 697 cm-1 C-S-C gerilmesi ve 630 cm-1 C=C-S gerilmesi görülmüştür. Ayrıca 838 cm^{-1} dopant iyonu (PF_6) ve 1698 cm^{-1} polikonjugasyon piki görülmüştür. P(PyDBTH-EDOT)'un FTIR spektrumunda hem PyDBTH hem de EDOT' a ait sinyallerin gözlemlenmesi kopolimer oluşumunu destekler niteliktedir.



Şekil 3.9. Elektrokimyasal olarak sentezlenen P(PyDBTH-EDOT)'nin FTIR spektrumu

3.2. Dönüşümlü Voltametri Çalışmaları

PyDBTH'ın dönüşümlü voltamogramı 0,1 M $TBAPF_6$ /DCM sisteminde 0,01 M PyDBTH varlığında, 0,0 V ile 1,3 V arasında, 100 mV/s tarama hızıyla yapıldı (Şekil 3.10). PyDBTH'ın, yükseltgenme potansiyeli yaklaşık 1,2 V olarak tespit edilmiştir. Yükseltgenme pikinin varlığı, PyDBTH monomerinin radikal katyonunu oluşturabileceğini göstermiştir. Ayrıca döngü sayısı arttıkça, elektrot üzerinde kaplanan iletken polimere ait yeni redoks piklerin varlığı tespit edilmiştir. Bilindiği gibi elektrokimyasal yöntem ile iletken polimer sentezi, radikal katyon oluşumuna dayanmaktadır (Wang 2001). PyDBTH polimerinin sentezi sırasında döngü sayısı artıkça akımda da bir artışın olduğu (ITO elektrot yüzeyinde elektroaktif iletken polimer oluşumu) gözlemlenmiştir. Bu durum bize, elektrot yüzeyinde PyDBTH zincirinin büyüdüğünü göstermektedir.



Şekil 3.10. PyDBTH'un $TBAPF_6$/DCM ortamında, 100 mV/s'deki dönüşümlü voltamogramı (Çalışma ve Karşıt elektrot: ITO, Pt, Referans elektrot: Ag/Ag^+)

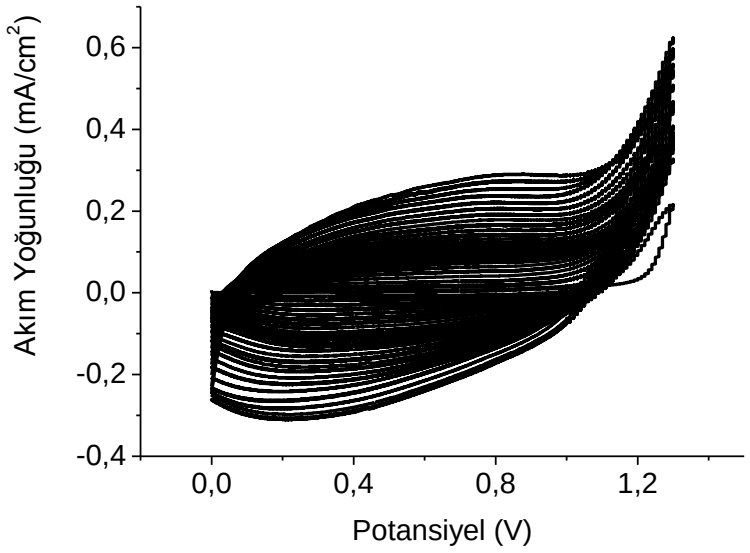
Kopolimerizasyon, yeni hibrit polimerlerin oluşturulması, homopolimerlerde var olan özelliklerin geliştirilmesi için sıklıkla kullanılmaktadır (Gaupp ve Reynolds 2003). PyDBTH homopolimerin spektrokimyasal ve optiksel özelliklerinin daha da geliştirilmesi için farklı bir monomer ile kopolimerizasyonu düşünülmüştür.

Etkin bir elektrokimyasal kopolimerizasyon, ortamdaki komonomerlerin benzer potansiyel aralığında yükseltgenmesiyle mümkündür (Gaupp, Reynolds 2003). Bu durum, öncelikle radikal katyon oluşumu ve katyonların birbirleriyle etkileşmesi sağlar.

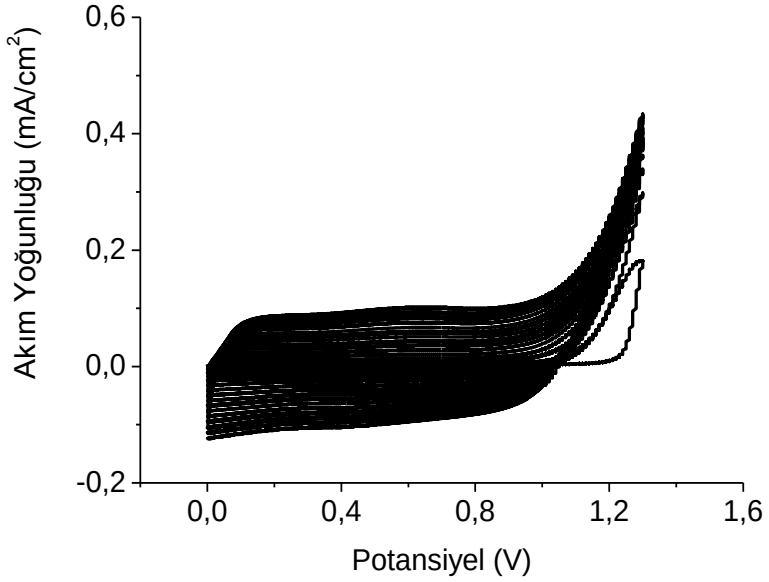
EDOT'un yükseltgenme potansiyelinin PyDBTH'e yakın olmasında komonomer olarak seçilmiştir. Hangi sabit potansiyelde polimer kaplamasının yapılabileceğine karar vermek için; ilk olarak dönüşümlü voltameteri tekniği kullanılmıştır. Taramanın yapılacağı potansiyel aralık, kaplamanın gerçekleşebileceği fakat polimerin aşırı yükseltgenmeye maruz kalmayacağı uygun bir bölge seçildi. P(PyDBTH-EDOT) kopolimeri, (0, 01 M) $TBAPF_6$ /DCM sisteminde (0,01 M) PyDBTH ve (0,01 M) EDOT varlığında 0,0 V ile 1,3 V arasında dönüşümlü voltametri tekniğiyle sentezlenmiş ve bu

kopolimerin dönüşümlü voltamogramı Şekil 3.11 de verilmiştir. Sentez sırasında ÇE olarak polimerin sentezlendiği ITO cam, KE olarak Pt ve RE olarak da Ag/Ag^+ tel kullanılmıştır. Voltamogramda her iki monomere ait geri dönüşümsüz yükseltgenme piki gözlenirken, elektrot yüzeyinde oluşan P(PyDBTH-EDOT) kopolimerin 0,56 V'da yükseltgendiği ve 0,24 V da indirgendiği belirlenmiştir. ITO elektrot yüzeyinde polimerin sürekli büyüdüğü gözle açıkça fark edilirken, Şekil 3.11'deki voltamogramda akımın döngü sayısı ile artması polimerin ITO yüzeyinde büyüdüğünü göstermektedir.

EDOT'un voltamogramı Şekil 3.12 de verilmiştir. PEDOT ile P(PyDBTH-EDOT)'un voltamogramları karşılaştırıldığında yükseltgenme potansiyelleri ve akım artış aralıkları açısından farklılıklar olduğu görülmektedir. Bu durum önceden yapılan çalışmalarla uyumlu olup, kopolimerizasyonun gerçekleştiğini göstermektedir (Wagner vd 2005, Akoudad vd 1999).

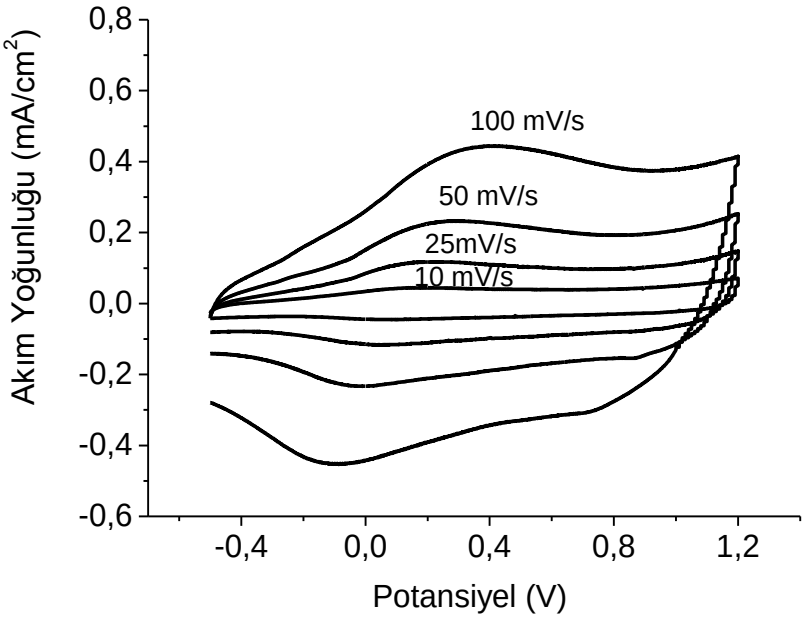


Şekil 3.11. PyDBTH ve EDOT'un $TBAPF_6$ /DCM ortamında, 100 mV/s'deki dönüşümlü voltamogramı (Çalışma ve Karşıt elektrot: ITO, Pt, Referans elektrot: Ag/Ag^+)

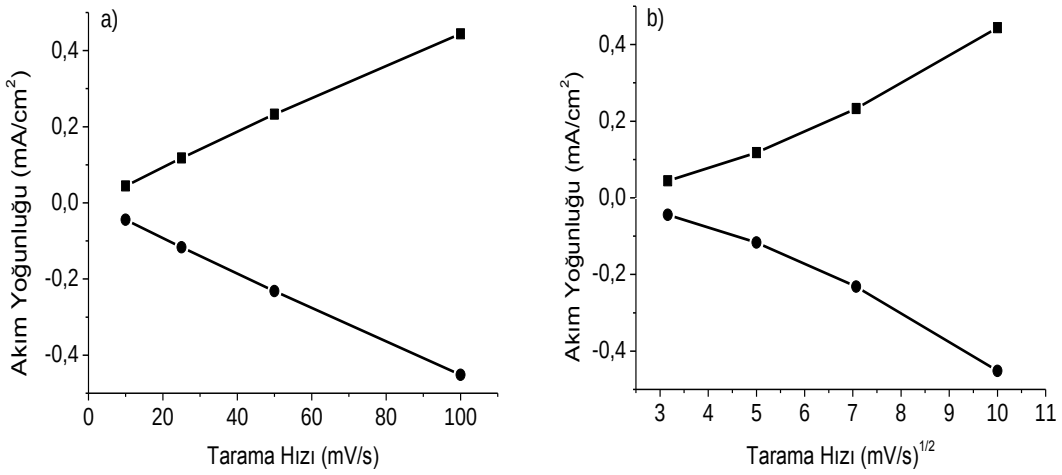


Şekil 3.12. EDOT'un $TBAPF_6$ /DCM ortamında, 100 mV/s'deki dönüşümlü voltamogramı (Çalışma ve Karşıt elektrot: ITO, Pt, Referans elektrot: Ag/Ag^+)

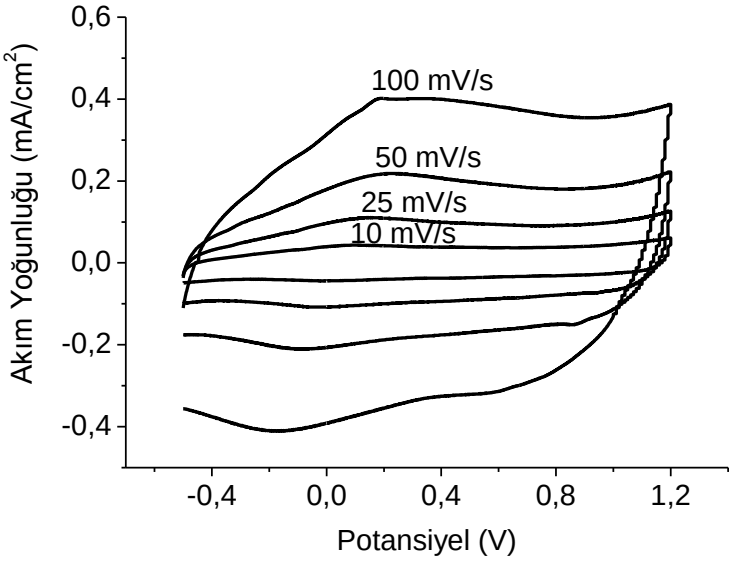
1,1 V ve 1,2 V sabit potansiyel elektrolizi ile sentezlenmiş kopolimelerin tarama hızı çalışması yapılmıştır. P(PyDBTH-EDOT) kopolimerin tarama hızı çalışması, monomersiz $TBAPF_6$ /DCM sisteminde 0,0 V ile 1,3 V arasında yapılmış ve tarama hızı olarak 100 mV/s, 50 mV/s, 25 mV/s ve 10 mV/s seçilmiştir (Şekil 3.13). Tarama hızı artışı ile polimerin anodik ve katodik pik şiddetlerinin lineer olarak arttığı tespit edilmiştir. Bu durum gözlemlenen redoks davranışının, difüzyon kontrollü olmadığını (difüzyon kontrollü sistemlerde akım-tarama hızının karekökü ile lineer olarak değişim gösterir.) dolayısıyla elektroaktif polimerin elektrot yüzeyinde tutunduğunu kanıtlar. 1,1 V sabit potansiyel elektroliz ile sentezlenmiş P(PyDBTH-EDOT) kopolimerin Şekil 3.14 a ve b da verilen grafiklerin R değerleri sırası ile r_{anodik}: 0,999, $r_{katodik}$:0,999, r_{anodik}: 0,992, $r_{katodik}$: 0,990 ve 1,2 V sabit potansiyel elektroliz ile sentezlenmiş P(PyDBTH-EDOT) kopolimerin Şekil 3.16 a ve b de verilen grafiklerin R değerleri sırası ile r_{anodik}: 0,999, $r_{katodik}$: 0,999 , r_{anodik}: 0,993, $r_{katodik}$: 0,990 olarak hesaplanmıştır.



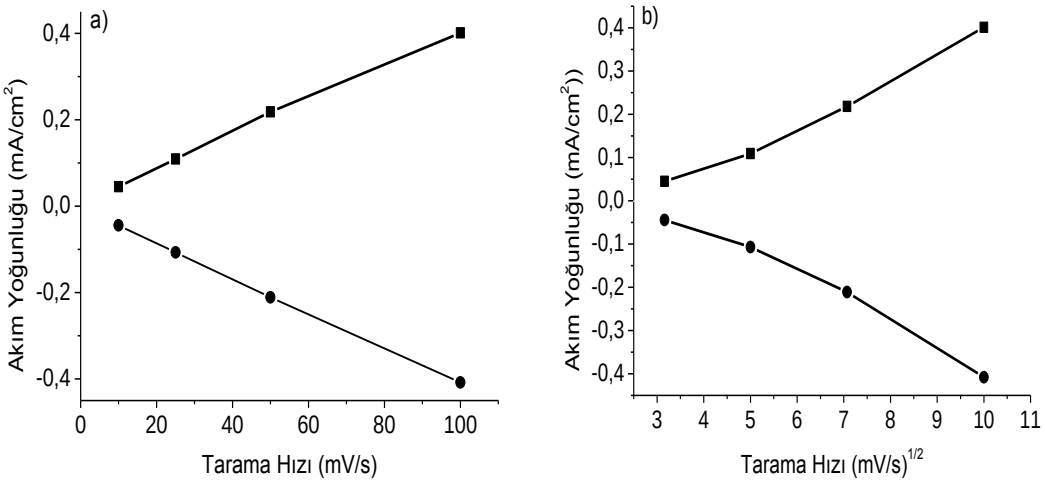
Şekil 3.13. 1,1 V sabit potansiyel elektrolizi ile sentezlenmiş P(PyDBTH-EDOT)'un $TBAPF_6$ /DCM ortamındaki tarama hızı çalışması



Şekil 3.14. 1,1 V sabit potansiyel elektrolizi ile sentezlenmiş P(PyDBTH-EDOT) polimerinin $TBAPF_6$ /DCM ortamında, a) akım-tarama hızı, b)akım-tarama hızının karekökü ilişkisinin değerlendirilmesi



Şekil 3.15. 1,2 V sabit potansiyel elektrolizi ile sentezlenmiş P(PyDBTH-EDOT)'un $TBAPF_6$ /DCM ortamındaki tarama hızı çalışması

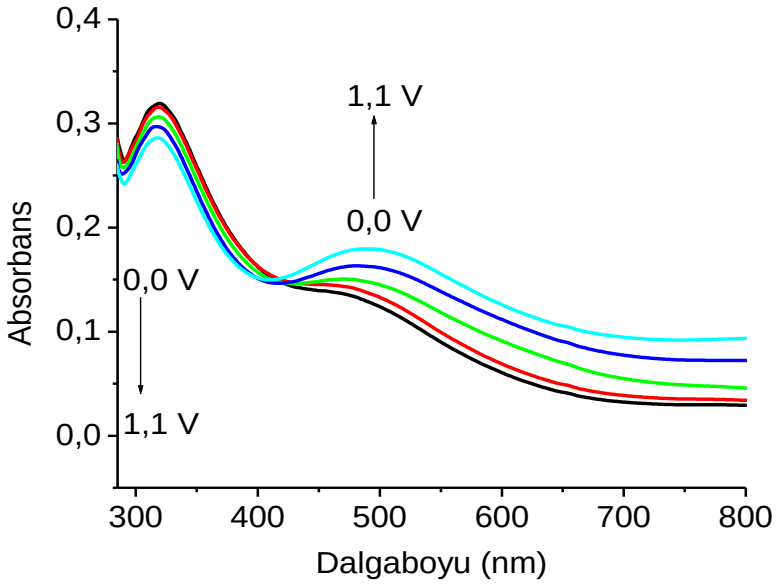


Şekil 3.16. 1,2 V sabit potansiyel elektrolizi ile sentezlenmiş P(PyDBTH-EDOT)'ın $TBAPF_6$/DCM ortamında, a) tarama hızı–akım ve b) tarama hızının karekökü-akım ilişkisinin değerlendirilmesi

3.3. P(PyDBTH) ve P(PyDBTH-EDOT)'un Elektrokromik Özellikleri

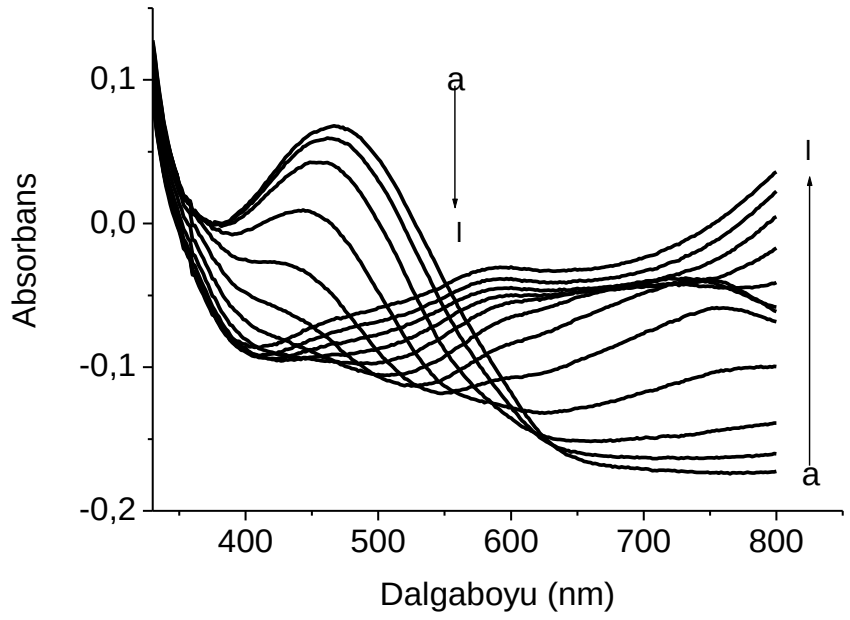
3.3.1. Spektroelektrokimya çalışması

Spektroelektrokimya analizleri iletken polimerlerin optoelektronik özelliklerinin incelenmesi için yapılmıştır, P(PyDBTH)'ın elektronik geçişleri potansiyelin adım adım arttırılması (0,0 V ile 1,1 V) sırasında, UV-Vis spektrofotometresi kayıt edilen spektrumlar ile incelenmiştir. Homopolimerin elektronik bant aralığı 2,59 eV ve soğurma yaptığı maksimum dalga boyunun 318 nm (π- π * geçişi) olduğu belirlenmiştir (Şekil 3.17). Uygulanan potansiyelin artırılması, π- π* geçiş şiddetinin azalmasının yanı sıra 489 nm'de yeni bir bant oluşumuna neden olmuştur. Oluşan yeni bandın FBC teorisi ile uyumlu olarak yük taşıyıcılardan kaynaklandığı düşünülmüştür. 1,1 V'dan daha büyük potansiyel uygulandığında spektral olarak bir değişikliğe neden olmadığı ve P(PyDBTH)'ın elektrokimyasal yöntemle tam olarak yükseltgenemediği belirlenmiştir. Bu durum homopolimerin yapılan kinetik çalışmalarında da kendini göstermiş ve homopolimerin kısa bir zaman aralığında aktifliğini kaybettiği belirlenmiştir. P(PyDBTH)'ın nötral halde sarı, yükseltgenmiş halde ise gri renkte olduğu tespit edilmiştir.



Şekil 3.17. P(PyDBTH)'ın $TBAPF_6$ /DCM ortamındaki spektroelektrokimya çalışması

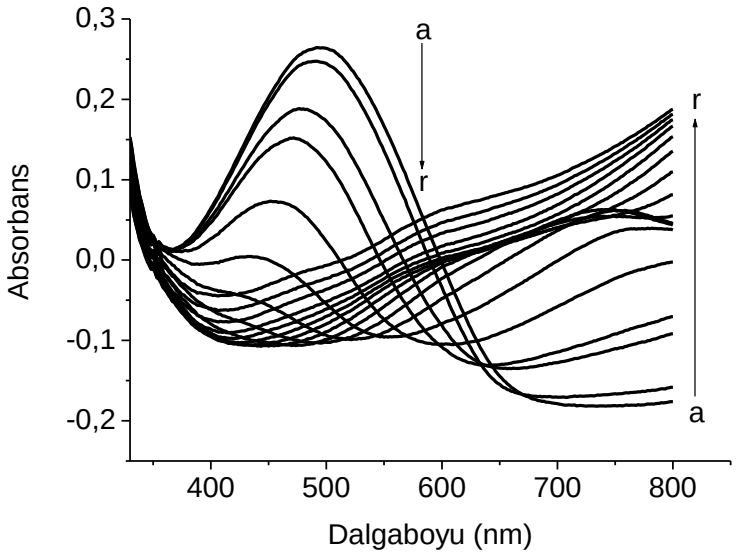
P(PyDBTH) polimerinde etkin yükseltgenmenin sağlanabilmesi ve bant aralığı kontrolü amacıyla PyDBTH'ın polimerizasyonu sırasında ortama EDOT eklenmesi ile P(PyDBTH-EDOT) kopolimeri sentezlenmiştir. Şekil 3.18 de 1,0 V sabit potansiyel elektrolizi ile sentezlenen kopolimerin spektroelektrokimya çalışması verilmiştir. P(PyDBTH-EDOT) kopolimerin sonuçları, her iki homopolimerden (P(PyDBTH ve PEDOT) farklı π-π* geçişine sahip olduğunu (λ_{max}=465) ve P(PyDBTH'un bant aralığının 2,59 eV'dan 1,91 eV'a düştüğünü göstermektedir. Bu durumda homopolimerin aksine kopolimerin elektrokimyasal yöntem ile etkin bir şekilde yükseltgenebildiği 465 nm dalga boyunda π-π* geçişin azalma göstermesi ile tespit edilmiştir. Bu durum görsel değerlendirmelerde de ortaya çıkmış olup, polimer farklı potansiyel aralıklarında kahverengi, koyu sarı ve mavi renkleri arasında değişim göstermiştir (Şekil 3.22). PyDBTH monomerinin EDOT ile kopolimerizasyonu gerçekleştirilmiş ve elde edilen kopolimerin bant aralığı, renk skalası, tepki zamanı ve kararlılık gibi özellikleri, homopolimere göre daha iyi olduğu görülmüştür.



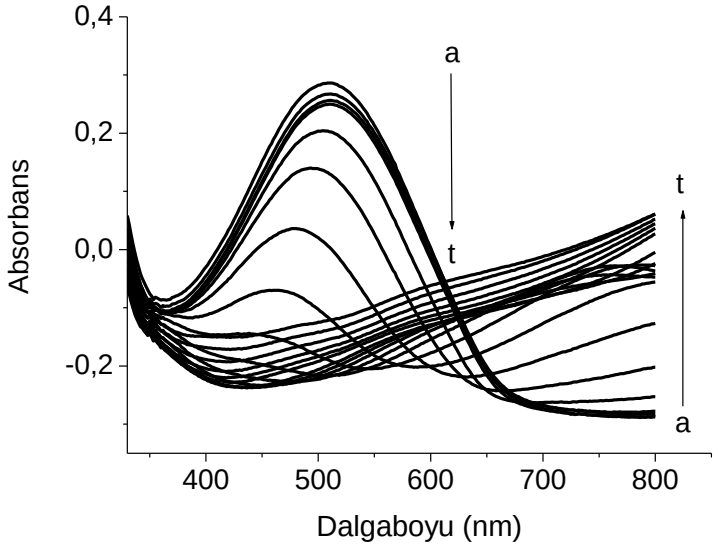
Şekil 3.18. P(PyDBTH-EDOT) (1,0 V))'nin $TBAPF_6$/DCM ortamındaki spektroelektrokimya çalışması (a: 0,0 V, b: 0,1 V, c: 0,2 V, d: 0,3 V, e: 0,4 V, f: 0,5 V, g: 0,6 V, h: 0,7 V, i: 0,8 V, j: 0,9 V, k: 1,0 V ve l: 1,1 V)

Elektrokimyasal yöntemler, yüksek hassasiyet ve seçiciliğe sahip olduğundan, kullanılan tekniğin elde edilen kopolimerin yapısına ve elektrokromik özelliklerine etki edebileceği daha önceki araştırmalarda tespit edilmiştir (Yıldız, vd 2008). Çalışmanın bir sonraki aşamasında aynı çözgen, destek elektrolit ve komonomer besleme oranlarında 1,2 V, 1,3 V ve 1,4 V sabit potansiyel koşullarında kopolimer sentezi yapılmıştır. Her bir kopolimerin spektroelektrokimya çalışmaları incelenmiştir (Şekil 3.19 ve Şekil 3.20).

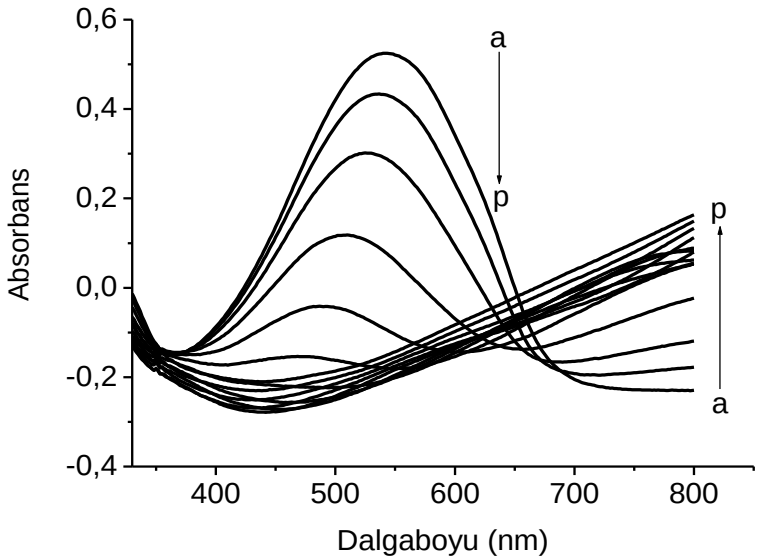
Sentezlenen bütün kopolimerlerde tek, geniş, bir π- π * geçişi gözlemlenmiş ve polimerizasyon potansiyelinin yükseltilmesi ile bu geçişin dalga boyunda da artışmış olduğu gözlemlenmiştir. Ayrıca, farklı polimerizasyon potansiyellerinde sentezlenen kopolimerlerin özellikle nötral halleri potansiyelin artırılması ile polimer yapısına daha etkin bir şekilde katıldığını göstermektedir. 1,0 V 1,2 V, 1,3 V, 1,4 V sabit potansiyel ile sentezlenen kopolimerlerin sırası ile 465 nm, 495 nm, 520 nm ve 545 nm dalga boyunda maksimum soğurma yaptığı tespit edilmiş ve bu kopolimerlerin sırası ile 1,91 eV, 1,84 eV, 1,80 eV, 1,75 eV bant aralığına sahip olduğu belirlenmiştir (Çizelge 3.1). Sonuç olarak kopolimerizasyonun elektrokimyasal yöntem gibi seçici bir yöntem ile gerçekleştirilmesi ile renk ve bant aralığı ayarlaması hassas bir şekilde yapılabildiği görülmüştür. Şekil 3.23'de polimerizasyon potansiyelinin artırılması ile maksimum soğurmanın olduğu dalga boyunun düzenli bir şekilde kırmızı alana doğru kaydığı gözlemlenmiştir. Bu durum kopolimer yapısındaki EDOT ünitelerinin artmasından kaynaklandığı düşünülmüştür. Çünkü PEDOT, P(PyDBTH) polimerine göre daha yüksek dalga boyunda maksimum soğurma yapar.



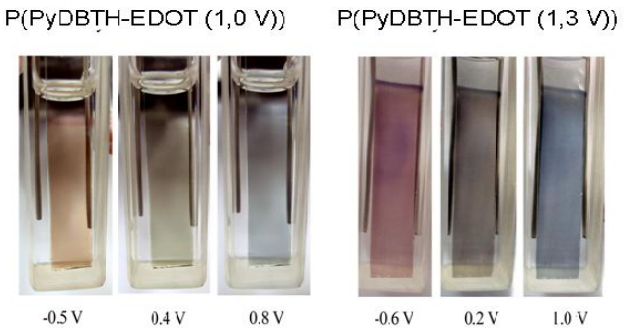
Şekil 3.19. P(PyDBTH-EDOT) (1,2 V))'nin $TBAPF_6$/DCM ortamındaki spektroelektrokimya çalışması (a: -0,6 V, b: -0,4 V, c: -0,2 V, d: 0,0 V, e: 0,1 V, f: 0,2 V, g: 0,3 V, h: 0,4 V, i: 0,5 V, j: 0,6 V, k: 0,7 V, l: 0,8 V, m: 0,9 V, n: 1,0 V, o: 1,1 V, p: 1,2 V ve r: 1,3 V)



Şekil 3.20. P(PyDBTH-EDOT) (1,3 V))'nin $TBAPF_6$/DCM ortamındaki spektroelektrokimya çalışması (a: -0,8 V, b: -0,6 V, c: -0,4 V, d: -0,2 V, e: 0,0 V, f: 0,1 V, g: 0,2 V, h: 0,3 V, i: 0,4 V, j: 0,5 V, k: 0,6 V, l: 0,7 V, m: 0,8 V, n: 0,9 V, o: 1,0 V, p: 1,1 V, r: 1,2 V, s: 1,3 V ve t: 1,4 V)

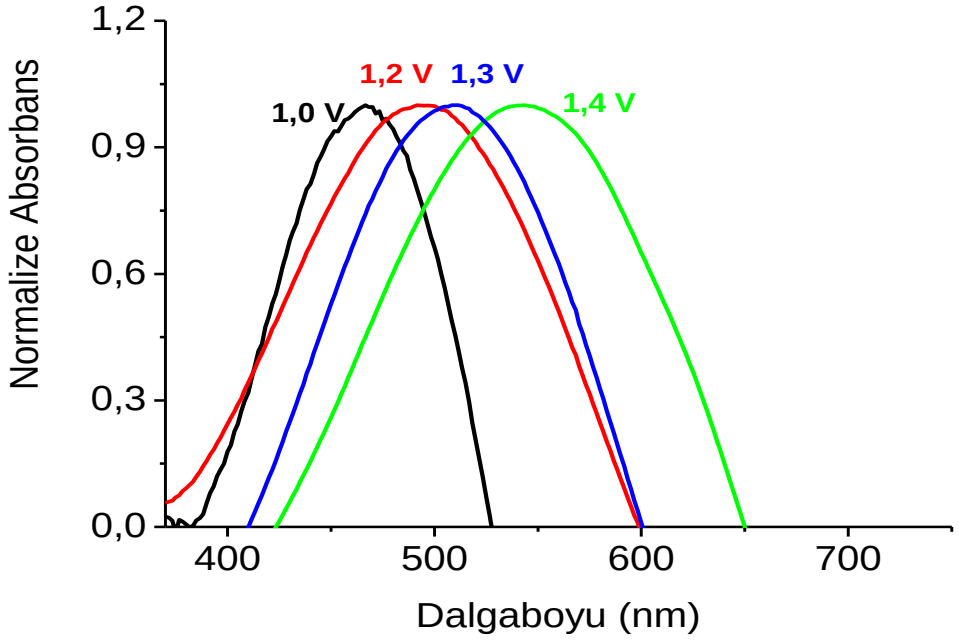


Şekil 3.21. P(PyDBTH-EDOT) (1,4 V))'nin $TBAPF_6$/DCM ortamındaki spektroelektrokimya çalışması (a: -0,8 V, b: -0,6 V, c: -0,4 V, d: -0,2 V, e: 0,0 V, f: 0,1 V, g: 0,2 V, h: 0,3 V, i: 0,4 V, j: 0,5 V, k: 0,6 V, l: 0,7 V, m: 0,8 V, n: 0,9 V, o: 1,0 V ve p: 1,1 V)



a) b)

Şekil 3.22. a) 1,2 V, b) 1,4 V'da sentezlenen P(PyDBTH-EDOT)'un fotoğrafları



Şekil 3.23. Sabit potansiyel elektrolizi ile sentezlenen (1,0 V, 1,2 V, 1,3 V ve 1,4 V) P(PyDBTH-EDOT)'lerin nötral haldeki normalize edilmiş spektrumları

Çizelge 3.1. Polimerlerin maksimum soğurma yaptığı dalga boyu ve bant aralıkları

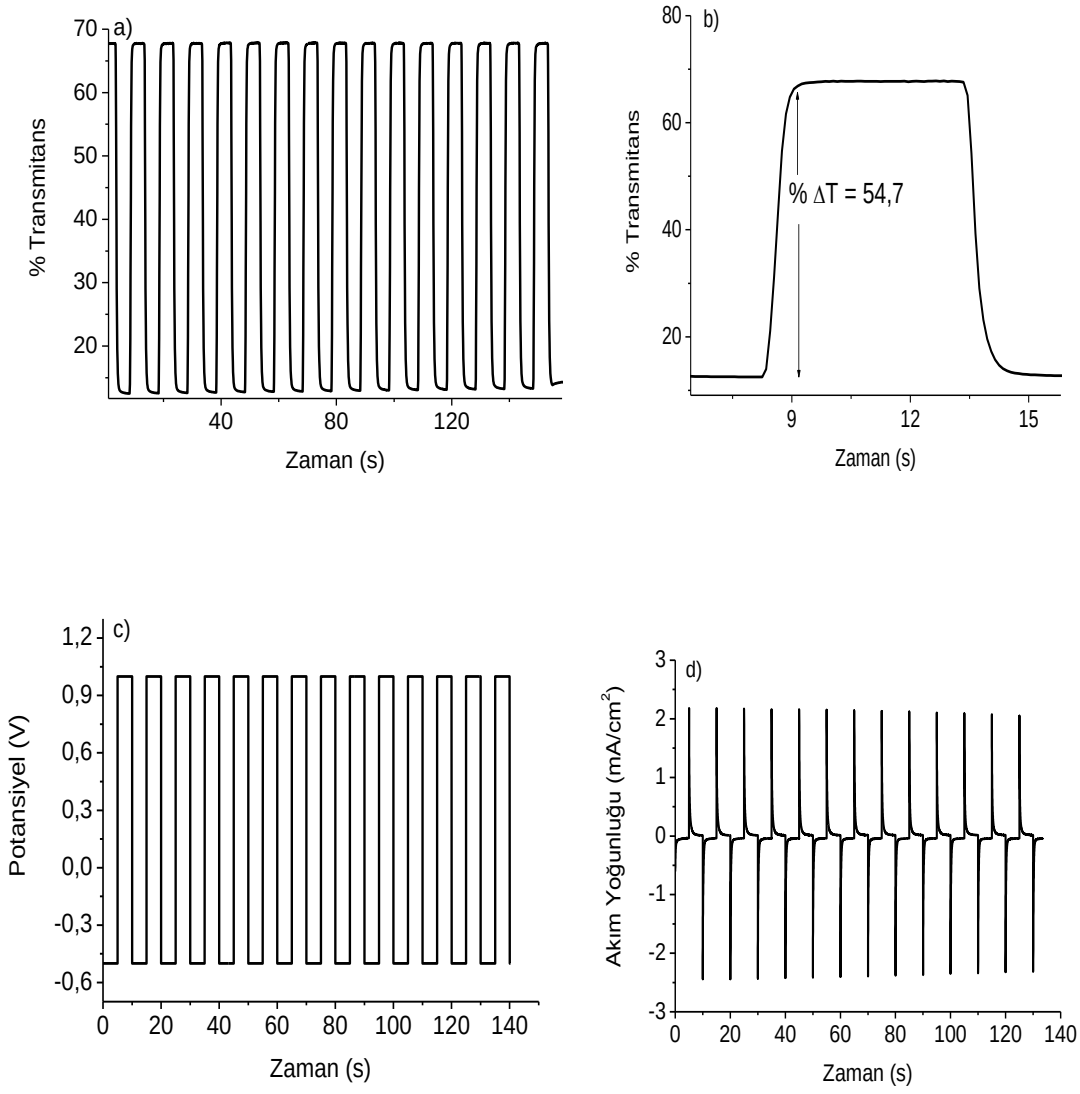
Polimer	**λ_{max} (nm)**	**E_g (eV)**
P(PyDBTH)	318	2,59
P(PyDBTH-EDOT (1,0 V))	465	1,91
P(PyDBTH-EDOT (1,2 V))	495	1,85
P(PyDBTH-EDOT (1,3 V))	520	1,80
P(PyDBTH-EDOT (1,4 V))	545	1,75
PEDOT	600	1,6

3.3.2. Kinetik çalışma

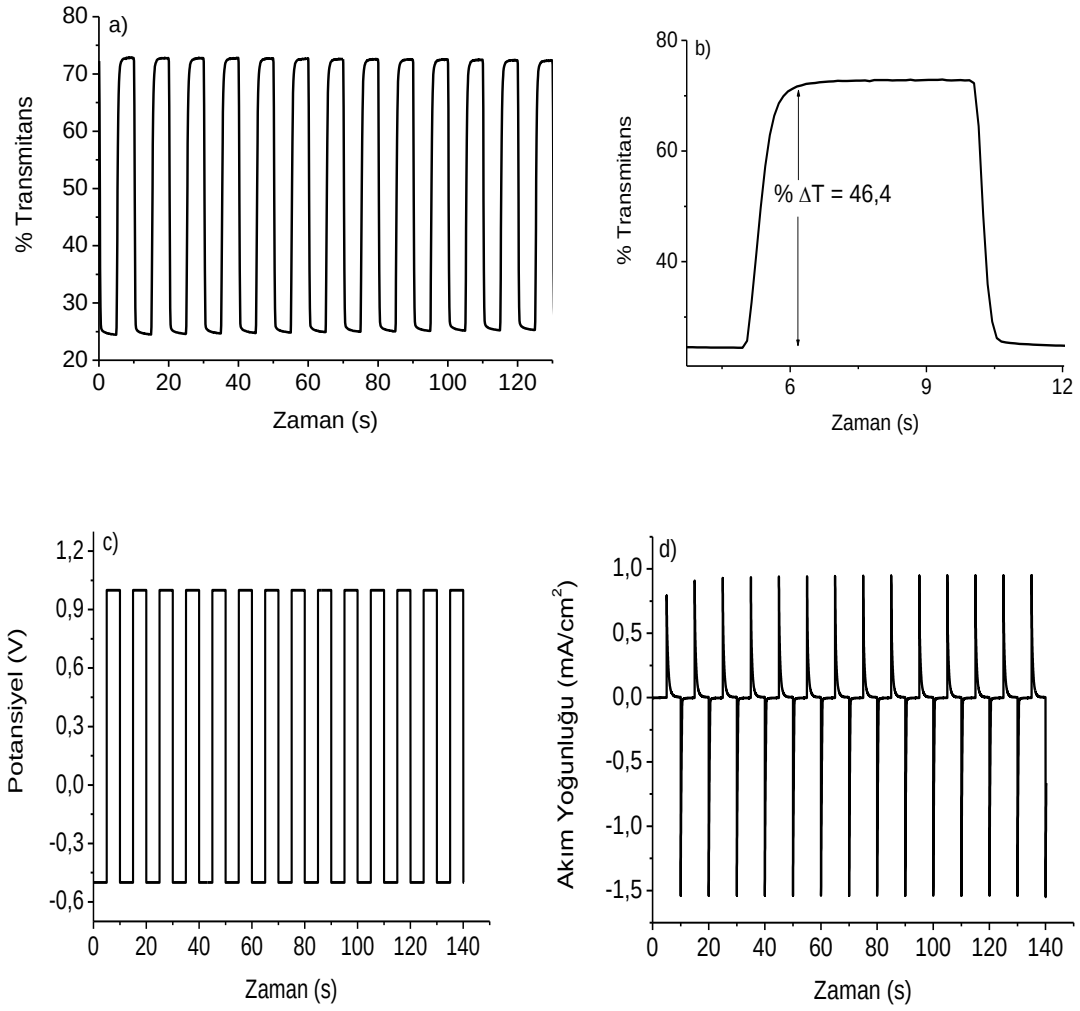
Elektrokromik uygulamalar için, polimerin hızlı bir şekilde indirgenip-yükseltgenmesi ve bu sırada rengin hızla değiştirilmesi önemlidir. Kare dalga gerilim metodunun spektroskopi ile birleştirilmesi ile elektrokromik malzemenin tepki zamanı ve optik kontrastı belirlenir. Zamana karşı yüzde geçirgenlik grafiği ile renk dönüşümünün sürekliliği hakkında bilgi edinilir.

1,2 V sabit potansiyel elektroliz ile sentezlenmiş P(PyDBTH-EDOT)'un kinetik çalışmasında uygulanan potansiyeller, polimerin tam yükseltgenme (1,0 V) ve tam indirgenme potansiyelli (-0,5 V) olarak seçilmiş ve kare dalga formunda 5 s'lik aralıklar halinde uygulanmıştır. % geçirgenlik değişimi, 508 nm'de takip edilmiş olup, Şekil 3.24'de polimerin kinetik çalışması verilmiştir. Buna göre polimerin optik kontrastı % 54,7 ve tepki zamanı ise 1,06 s olarak belirlenmiştir. Toplam optik kontrastın % 95'inde (insan gözü % 5 li değişmeyi algılamadığından) ise tepki zamanı 0,77 s olarak belirlenmiştir.

Daha sonra 1,1 V sabit potansiyelde sentezlenen P(PyDBTH-EDOT)'in 495 nm'deki yüzde geçirgenlik değişimleri takip edilmiş ve potansiyel kare dalga formunda -0,5 V ile 1,0 V arasında 5 s'lik aralıklar halinde uygulanmıştır. Şekil 3.25'de ilgili çalışma sonuçları verilmiş olup, optik kontrastın % 46,37 ve tepki zamanının 1,08 s olduğu tespit edilmiştir. Toplam optik kontrastın % 95'in de (insan gözü % 5 li değişmeyi algılamadığından) ise tepki zamanı 0,81 s olarak belirlenmiştir. Bu kopolimer ile ilgili çalışmalar Şekil 3.25'de verilmiştir. Kopolimerlerin kinetik çalışmalarının tüm sonuçları Çizelge 3.2'de yer almaktadır



Şekil 3.24. P(PyDBTH-EDOT (1,2 V))'un ACN/PF_6 ortamındaki 508 nm'de kayıt edilen kinetik çalışması, a) çoklu döngü b) tekli döngü, c) uygulanan potansiyel-zaman değişimi ve d) akımın zaman ile değişimi



Şekil 3.25. P(PyDBTH-EDOT (1,1 V))'un ACN/PF_6 ortamında 495 nm'de kayıt edilenkinetik çalışması, a) çoklu döngü, b) tekli döngü kinetik çalışması, c) uygulanan potansiyel-zaman değişimi ve d) akımın zaman ile değişimi

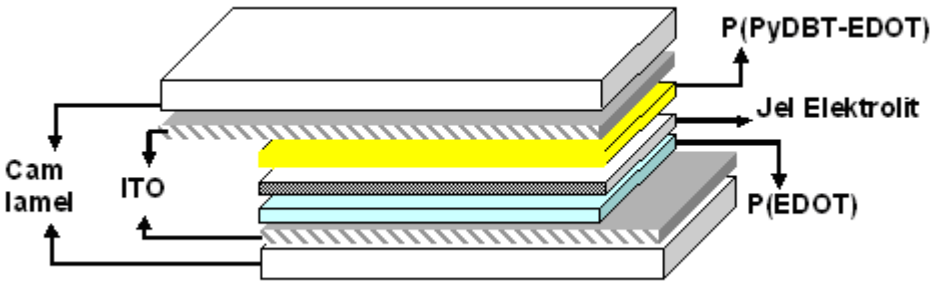
Çizelge 3.2. Farklı potansiyellerde sentezlenen polimerlerin optik kontrastı ve tepki zamanı

Polimer	Optik Kontrast		Tepki Zamanı (s)			Tepki Zamanı (s)		
	Yükseltgenme (s)	İndirgenme (s)	Yükseltgenme			İndirgenme		
			% 90	% 95	% 100	% 90	% 95	% 100
1,1 V	46,37	46,19	0,70	0,81	1,08	0,47	0,52	0,60
1,2 V	54,76	53,58	0,61	0,77	1,06	0,71	0,83	1,10

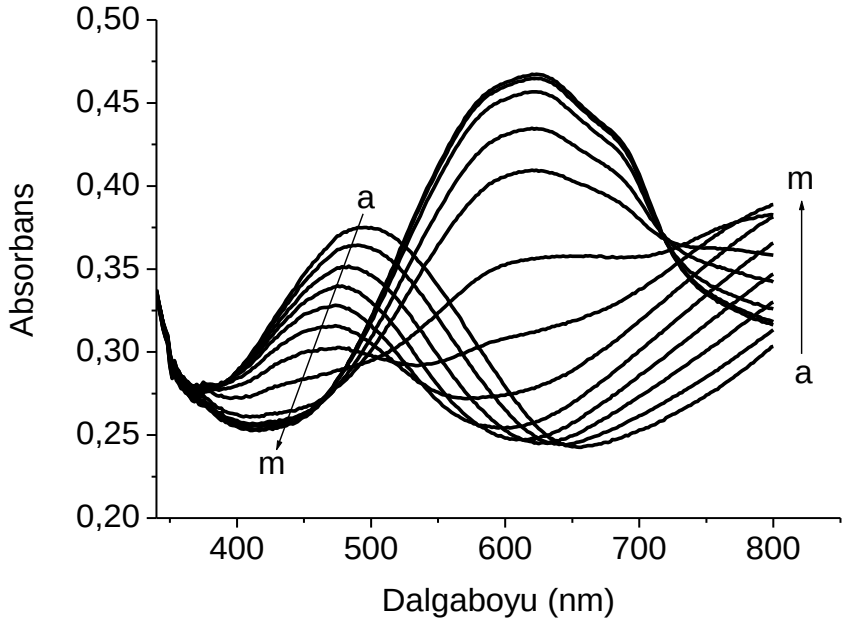
3.4. (PyDBTH-EDOT)/PEDOT Elektrokromik Cihazın Karakterizasyonu

3.4.1. Spektroelektrokimya çalışması

Öncelikle, uygun koşullar altında P(PyDBTH-EDOT) ve PEDOT iki farklı ITO elektroda kaplandı. Sentezlenen bu iki polimer birbirine bakacak şekilde aralarına elektrolit jel katılarak P(PyDBTH-EDOT (1,2 V))/PEDOT cihazı kuruldu. PEDOT karşıt elektrot, P(PyDBTH-EDOT) ise çalışma elektrodu olarak kullanılmıştır. Cihazın optik davranışı -0,6 V ile 1,4 V aralığındaki spektroelektrokimya çalışmaları ile incelenmiştir. Elektrokromik cihazın şematik gösterimi Şekil 3.26'de verilmiş olup, P(PyDBTH-EDOT (1,2 V))/PEDOT cihazının spektroelektrokimya çalışması da Şekil 3.27'de verilmiştir. Cihaza -0,6 V potansiyel uygulandığında (PyDBTH-EDOT) tabakası nötral hale geçmekte ve spektrumda P(PyDBTH-EDOT)'a özgü 495 nm'deki π-π* geçişi belirgin hale gelmektedir. Bu durumda karşıt elektrot olarak kullanılan PEDOT tabakası yüksetlgenmiş halde olup ve 750 nm'den daha yüksek dalga boylarında PEDOT'a ait polaron bantlarının karakteristik geçişleri gözlenmektedir. Cihaz -0,6 V'da P(PyDBTH-EDOT) katmanın özelliği olan sarı renkte görünmektedir. Cihaza 1,0 V'un üzerinde potansiyel uygulandığında ise PEDOT tabakası indirgenmekte, P(PyDBTH-EDOT) tabakası yükseltgenmektedir. Bu durumda cihazın spektrumunda PEDOT'a ait π- π* geçişleri (620 nm) ağırlık kazanmakta ve cihaz mavi olarak gözükmektedir.

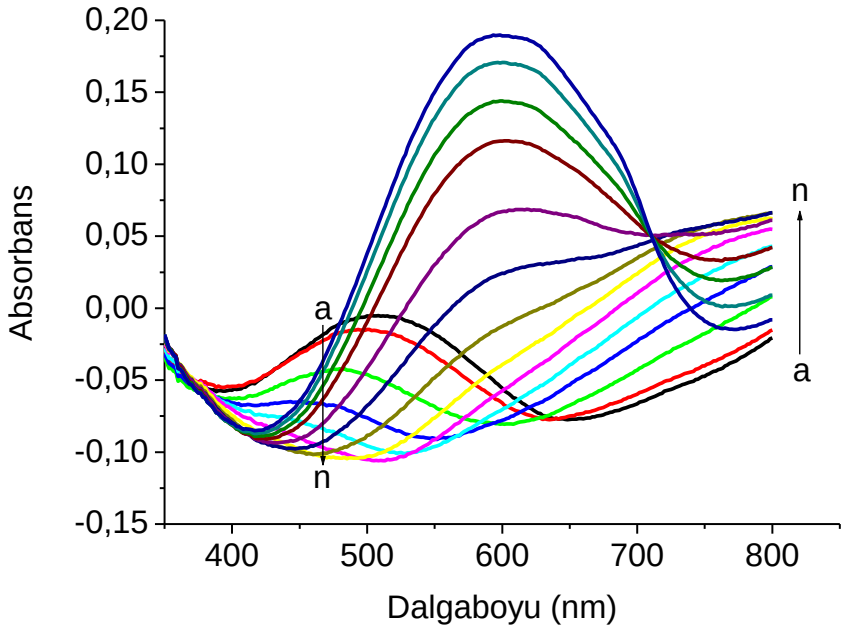


Şekil 3.26. P(PyDBTH-EDOT)/PEDOT elektrokromik cihazının şematik gösterimi

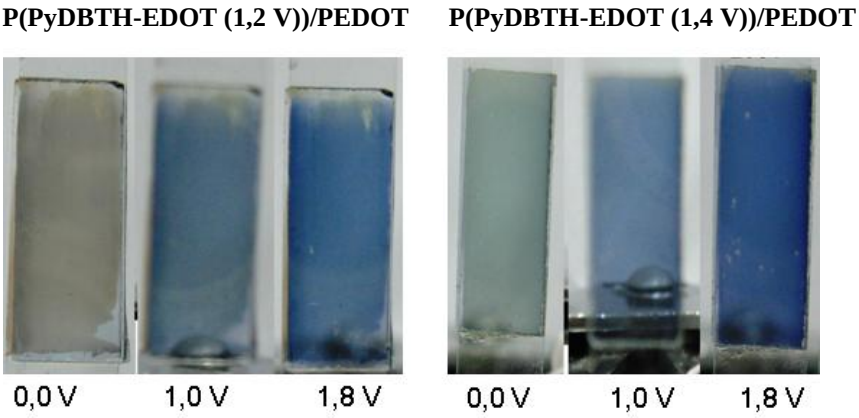


Şekil 3.27. P(PyDBTH-EDOT (1,2 V))/PEDOT cihazının -0,6 V ile 1,4 V aralığındaki spektroelektrokimya çalışması, (a: -0,6 V, b: -0,4 V, c: -0,2 V, d: 0,0 V, e: 0,2 V, f: 0,4 V, g: 0,6 V, h: 0,8 V, i: 1,0 V, j: 1,1 V, k: 1,2 V, l: 1,3 V ve m: 1,4 V)

Ayrıca 1,4 V sabit potansiyelde ITO elektrota sentezlenmiş P(PyDBTH-EDOT) ile kurulan cihazının da elektrokimyasal özellikleri incelenmiştir. Şekil 3.28'de P(PyDBTH-EDOT (1,4 V))/PEDOT cihazının -0,8 V ile 1,5 V aralığındaki spektroelektrokimya çalışması verilmiştir. Cihaza -0,6 V potansiyel uygulandığında P(PyDBTH-EDOT) tabakası nötral hale geçmekte ve cihazın spektrumu P(PyDBTH-EDOT)'a özgü 505 nm'deki π-π* geçişi belirgin hale gelmektedir. Bu durumda karşıt elektrot olarak kullanılan PEDOT tabakası yüksetlgenmiş haldedir. Cihaza 1,0 V'un üzerinde potansiyel uygulandığında ise PEDOT tabakası indirgenmekte, P(PyDBTH-EDOT) tabakası yükseltgenmektedir. Bu durumda cihazın spektrumunda PEDOT a ait π- π* geçişleri (600 nm) ağırlık kazanmakta ve cihaz mavi olarak gözükmektedir (Şekil 3.29).



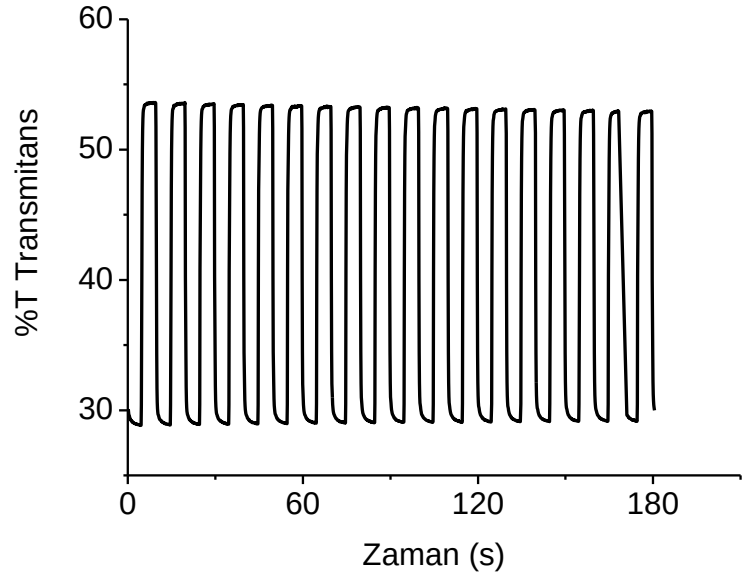
Şekil 3.28. P(PyDBTH-EDOT (1,4 V))/PEDOT cihazının -0,8 V ile 1,5 V aralığındaki spektroelektrokimya çalışması (a: -0,8 V, b: -0,6 V, c: -0,4 V, d: -0,2 V, e: 0,0 V, f: 0,2 V, g: 0,4 V, h: 0,6 V, i: 0,8 V, j: 1,0 V, k: 1,2 V, l: 1,3 V, m: 1,4 V ve n: 1,5 V)



Şekil 3.29. a) P(PyDBTH-EDOT (1,2 V))/PEDOT, b) P(PyDBTH-EDOT (1,4 V))/PEDOT cihazlarının fotoğrafları

3.4.2. Kinetik çalışması

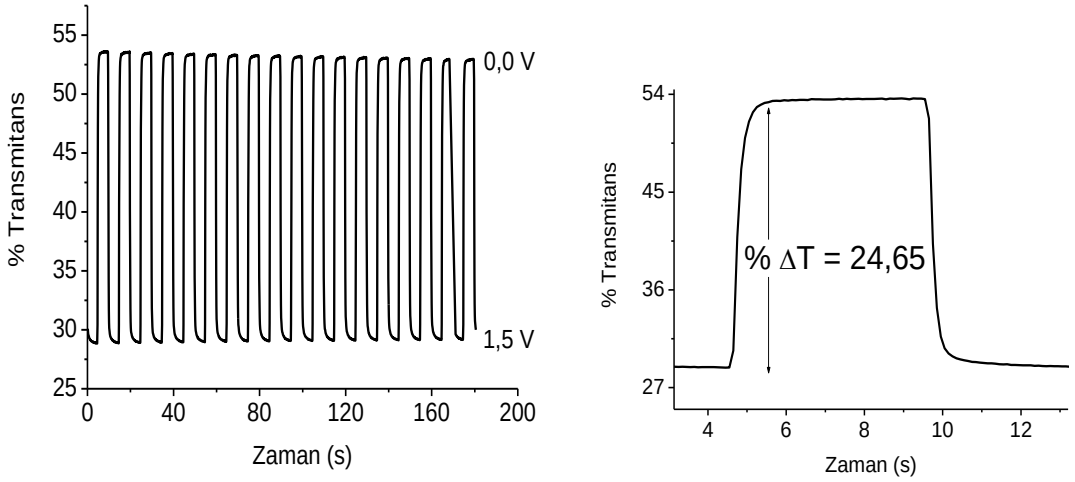
1,2 V sabit elektroliz potansiyel ile sentezlenen P(PyDBTH-EDOT)/PEDOT cihazın kinetik çalışması, UV-Vis spektrofotometresi cihazıyla, kare dalga metodu kullanılarak 5 saniyelik aralıklarla 0,0 V ile 1,5 V potansiyelleri uygulanmış ve yüzde geçirgenlik kaydedilmiştir. Cihazın kinetik çalışması soğurmanın en yüksek olduğu dalgaboyu olan 620 nm'de ölçülmüş ve kinetik çalışması Şekil 3.30'da verilmiştir. P(PyDBTH-EDOT (1,2 V))/PEDOT cihazının % 23 optik kontrast ve 1 s tepki zamanı ile tersinir ve kararlı bir şekilde çalıştığını göstermiştir. Toplam optik kontrastın % 95'in de ise tepki zamanı 0,8 s olarak belirlenmiştir.



Şekil 3.30. P(PyDBTH- EDOT (1,2 V))/PEDOT cihazının 0,0 V ile 1,5 V aralığındaki kinetik çalışması

P(PyDBTH-EDOT (1,4 V))/PEDOT cihazının kinetik özelliklerinin değerlendirilmesi için, cihaza 5 saniye aralıklarla 0,0 V ile 1,5 V kare dalga halinde uygulanmış ve % geçirgenliği UV-Vis spektrofotometresi ile kaydedilmiştir. Cihazın % geçirgenlik değerleri cihazın en yüksek soğurma yaptığı 600 nm dalga boyunda ölçülmüş ve cihazın % geçirgenlik değişim değerleri Şekil 3.31'de verilmiştir. Sonuçlar; P(PyDBTH-EDOT (1,4 V))/PEDOT cihazının % 24,65 optik kontrast ve 0,2 s tepki zamanı ile tersinir ve kararlı bir şekilde çalıştığını göstermiştir.

Kinetik çalışmaları ile her iki cihazın da yüksek % optik kontrast ve kısa tepki zamanına sahip olduğu belirlensede 1,4 V'da kurulmuş olan cihazın daha iyi özelliklere sahip olduğu tespit edilmiştir . Bunun nedeni olarak çalışma elektrodu olarak kullanılan kopolimerde tekrar eden EDOT birimlerinin artması ile ilgili olduğu düşünülmüştür.



Şekil 3.31. P(PyDBTH-EDOT (1,4 V))/PEDOT cihazının 0,0 V ile 1,5 V potansiyel aralığında ve 600 nm'deki, a) çoklu döngü, b) tekli döngü kinetik çalışması

4. SONUÇ

2,2'-di-pirol-1-il-[4,4']bitiyazol (PyDBTH)Clauson Kaas metodu kullanılarak; 2,2'-diamino-[4,4']bitiyazol (DBTH) ve 2,5 dimetoksi tetrahidrofuran ile sentezlendi. PyDBTH ^{1}H-NMR, ^{13}C-NMR, FTIR ve MS teknikleri kullanılarak karakterize edildi.

P(PyDBTH), $TBAPF_6$/DCM sisteminde dönüşümlü voltametri tekniği kullanılarak 0,0-1,3 V aralığında elektrokimyasal olarak sentezlendi ve CV ve FTIR teknikleriyle karakterize edildi. PyDBTH'nin yaklaşık 1,2 V'da geri dönüşümsüz olarak yükseltgendiği ve polimerizasyon sırasında ITO elektrot yüzeyinde ince homojen bir filmin kaplandığı görüldü.

Elektrokimyasal yöntemle sabit potansiyeli elektrolizi kulanarak P(PyDBTH) ve EDOT varlığında da P(PyDBTH-EDOT) sentezlenmiştir. P(PyDBTH)'ın 0,86 V'da yükseltgendiği, P(PyDBTH-EDOT) kopolimerin ise 0,56 V'da yükseltgendiği belirlenmiştir.

Elde edilen bütün polimerin elektrokimyasal ve elektrokromik özellikleri incelenmiştir. Spektrolektrokimya çalışmaları ile polimerlerin bant aralığı, maksimum soğurma dalgaboyu ve katkılamayla ortaya çıkan bant halleri gibi iletken polimerleri karakterize eden özellikleri ortaya koyulmuştur. P(PyDBTH)'ın, spektroelektrokimya çalışması ile bant aralığının 2,59 eV olduğu belirlenmiş, 318 nm (π- π* geçişleri) ve 489 nm (yük taşıyıcıları) geçişler gözlemlenmiş, nötral ve yükseltgenmiş formda sırasıyla, sarı ve gri renk arasında değişim gösterdiği tespit edilmiştir.

Sabit potansiyel (1,0 V, 1,2 V, 1,3 V ve 1,4 V) elektrolizi ile sentezlenmiş P(PyDBTH-EDOT) kopolimerlerinin spektroelektrokimya çalışmalarında, polimerizasyon potansiyelinin artırılması ile kopolimerin maksimum soğurma dalgaboyunun artığını bulunmuştur. Bu durumun polimer zincirindeki EDOT ünitelerinin artması ile ilintili olduğu düşünülmüştür. Kopolimerlerin yapısındaki EDOT'un miktarı artıkça bant aralıklarının da sürekli azaldığı görülmüş ve sırasıyla 1,91, 1,84, 1,80 ve 1,75 eV olarak bulunmuştur.

Kopolimerlerin kinetik çalışmaları UV-Vis spektrofotometri cihazı içerisinde kare dalga metoduyla yapılmış olup, uygulanan potansiyel potentiostat cihazı ile sağlanmıştır. 1,1 V'da sentezlenen kopolimerin optik kontrastı % 46,4 ve toplam optik kontrastın % 95'in deki (insan gözü % 5 li değişmeyi algılamadığından) tepki zamanı 0,81 s, 1,2 V'da sentezlenen kopolimerin optik kontrastı % 54,7 ve toplam optik kontrastın % 95'in deki (insan gözü % 5 li değişmeyi algılamadığından) tepki zamanı 0,77 s olarak bulunmuştur.

PyDBTH'ın EDOT ile kopolimerizasyonu, polimerin bant aralığı, yükseltgenme potansiyeli gibi özellikleri değiştirilebildiği ve homopolimerlere göre göre daha düşük bant aralıklı ve daha kısa tepki zamanlı polimerlerin sentezlenebildiğini göstermiştir. Kopolimerizasyon işleminde; polimerlerin sentez koşulları değiştirildiğinde, kopolimerlerin renklerinin ayarlanabileceği ve böylece elektrokromik malzemenin renginin önceden belirlenebilir ve tekrarlanabilir bir biçimde kontrol edilebileceğini göstermiştir.

Bu çalışmalar dışında, P(PyDBTH-EDOT)/PEDOT elektrokromik cihazları kurulmuş ve karakterize edilmiştir. P(PyDBTH-EDOT (1,2 V))/PEDOT cihaz % 23 optik kontrast ve 0,8 s tepki zamanı gösterirken, P(PyDBTH-EDOT (1,4 V))/PEDOT cihazı % 24,7 optik kontrast ve 0,2 s tepki zamanı ile daha iyi sonuçlar göstermiştir.

Yapılan bu çalışmayla; bitiyazol içerikli polimerlerin ümit vaad eden elektrokromik özelliklere sahip olduğu görülmüştür. Sonuç olarak, kısa tepki zamanlı, yüksek optik kontrastlı ve multikromik polimerler sentezlenmiş ve elektrokromik cihaz uygulamaları başarı ile yapılmıştır.

5. KAYNAKLAR

ANDERSSON, M. R., THOMAS, O., MAMMO, W., SVENSSON, M., THEANDER, M. and INGANAS, O. 1999. Substituted polythiophenes designed for optoelectronic devices and conductors. *J. Mater Chem*., 9, 1993-1940.

ANSARI, R. 2006. Polypyrrole conducting electroactive polymers: synthesis and stability studies. *J. Chem*., 3, 186-201.

BARTA, P., SANETRA, J. and ZAGORSKA, M. 1998. Efficient electroluminescence in regioregular polyalkylthiophene light-emitting diodes. *Synth Met*., 94, 119-121.

BEYAZYILDIRIM, S., CAMURLU, P., YILMAZ, D., GULLU, M. and TOPPARE, L. 2006. Synthesis and electrochromic properties of conducting copolymers of dioxocino- and dithiocino-quinoxalines with bithiophene. *J. Electroanal. Chem.* 587**,** 235-46.

BRADNER, F. P. and SHAPIRO, J. S. 1988. Improvement in the quality of polypyrrole films prepared electrochemically on a mercury anode. *Synthetic Metals*, 26, 69-77.

BOCCHI, V. and GARDINI, G. P. 1986. Chemical synthesis of conducting polypyrrole and some composites. *J. Chem. Soc. , Chem. commun*., 148-156.

BULUT, U. and ÇIRPAN, A. 2005. Dual-type electrochromic devices based on conducting copolymers of thiophene-functionalized monomers. *Synth. Met*., 148, 65-69.

CEBECİ, F. C., SEZER, E. and SARAC, A. S. 2007. Synthesis and electrochemical characterization of bis(3,4-ethylene-dioxythiophene)-(4,4_-dinonyl-2,2_-bithiazole) comonomer. *Electrochimica Acta*, 52, 2158–2165.

CHANDRASEKHAR, P. 1999. Conducting polymers fundementals and applications. Boston, Kluwer Academic Publishers, Ch. 2.

CHIANG, C. K., FRINCHER Jr, C. R., PARK, Y. W., HEEGER, A. J., SHIRAKAWA, H., LOUIS, E. J., GAU, S. C. and MACDIARMID, A. G. 1977. Electrical conductivity in doped polyacetylene. *Phys. Rev. Lett*., 39, 1098–1101.

CIRPAN, A., DING, L. and KARASZ, F. 2005. Efficient Light Emitting Diodes from Polyfluorene Copolymer Blends. *Synth. Met*. 150, 195-198.

DALL'OLIO, S. A., DASCOLA, Y., VARACOO, V. and BOCCHI, V. 1968. Conducting polymers of polypyrrole black composites. *Synthetic Metals*, 267-272.

DE TACCONI, N. R., RAJESHWAR, K. and LEZNA, R. O. 2003. Metal Hexacyanoferrates: Electrosynthesis, in situ characterization and applications. *Chem. Mater*., 15, 3046-3062.

DE PAOLI, M. A., CASALBORE-MICELI, G., GIROTTO, E. M. and GAZOTTI, W. A. 1999. All polimeric solid state electrochromic devices. *Electrochim Acta*, 44, 2983-2991.

DHAWAN, S. K. and TRIVERDI, D. C. 1993. Thin conducting polypyrrole film oninsulating surface and its applications. *J. Bull. Mater. Sci*., 16, 371-380.

DIAZ, A. F. and LACROIX, J. C. 1988. Synthesis of electroactive/conductive polymer films: electrooxidation of heteroaromatic compounds. *New J. Chem*., 12, 171-180.

DIAZ, A.F., KANAZAWA, K.K. and GADRINI, G.P. 1976. Electrochemical polymerization of polypyrrole. *J.C.S. Chem. Comm*., 373, 635-636.

DIAZ, A. F. and KANAZAWA, K K, 1982. Extended Linear Chain compounds edited by Joel S. Miller, New York **3**, 417- 430.

DIAZ, A. F. and BARGON, J. 1986. Handbook of Conducting Polymers, T. A. Skoheim (Editör), 1, 82-100.

DURDAĞI, S. 2004. Y. Lisans Tezi, "Dar Bant Aralıklı Đletken Polimerlerin EldesindeKullanılan Yaklasımların Teorik İncelenmesi", Bilkent Üniversitesi

FERRARIS, J. P., HENDERSON, C., TORES, D. and MEEKER, D. 1995. Synthesis, spectroelectrochemistry and application in electrochromic devices of n-dopable and n-dopable conducting polymer. *Synth Met*., 72, 147.

GAZOTTI, W. A., CASALBORE-MICELI, G., GERI, A., BERLIN, A. and DE PAOLI, M. A. 1998. An all-plastic and flexible electrochromic device based on elastomeric blends. *Adv. Mater*., 10, 1522-1525.

GERARD, M., CHAUBEY, A. and MAHOTRA, B. D. 2002. Application of conducting polymers to biosensors. *Biosensors and Bioelectronics*, 17, 345-359.

GRANQVIST, C. G. 1999. Progress in electrochromics: tungsten oxide revisited. *Electrochim. Acta*, 44, 3005-3015.

HAMFIELD, P. 2001. Chromic Phenomena The Technologial Applications of Colour Chemistry. *The Royal Society of Chemistry*, Cambridge.

HEEGER, A. J. 2001. Semiconducting and metallic polymers: the fourth generation of polymeric materials. *Current Applied Physics*, 21, 247-267.

ITO, T., SHIRAKAWA, H. and IKEDA, S. 1974. Simultaneous polymerization and formation of polyacetylene film on the surface of concentrated soluble ziegler-type catalyst solution. *J. Polym. Chem*., 12, 11.

JENKINS, I. H. and PICKUP, P. G. 1994. Electronically conducting polymers containing conjugated bithiazole moieties from bis(thieny1)bithiazoles, conducting polymer poly [5,5'- (2-thienyl)- 2,2'-btihiazole]. *Chem. Mater*., 6, 1526-1533.

KANATZIDIS, M.G. 1990. Polymeric Electrical Conductors. *Chem. Eng. News*, 36-54.

KAUFMAN, J. H., COLANERİ, N., SCOTT, J. C. and STREET, G. B. 1984. Phys. Rev. Lett. 53,1005.

KIESS, H.G. (Editör).1992. Conjugated conducting polymers; Springer Series in Solid State Science; *Springer-Verlag*, 102, Berlin.

KRINGS, L. H. M., HAVINGA, E. E., DONKERS, J. J. M. and VORK, F. T. A. 1993. The application of polypyrrole as counterelectrode in electrolytic capacitors. *Synth. Metals*, 54, 453-459.

LIN, W., SUN, W., YANG, J. and SHEN, Z. 2008. Preparation and magnetic properties of novel supramolecular complexes containing bithiazole rings. *Materials Chemistry and Physics*, 112, 617–623.

MACHIDA, S,. MIYATA, S. and TECHAGUMPUCH, A. 1989. Chemical synthesis of highly electrically conductive polypyrrole. *Synthetic Metals*, 31, 311-318.

MACLEAN, B. J. and PICKUP, P. G. 2001. Bithiophene–bithiazole copolymers and their metal complexes. *J. Mater. Chem*., 11, 1357–1363.

MATTAN, J., UUSIMAKI, A., TORVELA, H. and LEPPAVUORI, S. 1988. Past and future impact of electroactive polymers on the electronics sector. *Makromol. Chem., Macromol. Symp*., 22,161-190.

MERMILLIOD, and TANGUY, J. J. 1986. A study of chemically synthesized polypyrrole as electrode material for battery applications. *Electrochem. Soc*., 1073-1079.

MIRMOHSENI, A., PRICE, W. E., WALLACE, G. G. and ZHAO, H. J. 1993. Adaptive membrane systems based on conductive electroactive polymers. *Iintelligent Material Systems and Structures*, 4, 43-49.

NORDEN, B. and KRUTMEIJER, E. 2000. The Nobel Prize in Chemistry, 2000: Conductive Polymers; *The Royal Swedish Academy of Sciences*, 1-16, Stockholm.

REDDINGER, J.L. and REYNOLDS, J. R. 1999. Molecular engineering of p-conjugated polymers. *Adv. Polym. Sci*., 145, 57-122.

RONCALI, J. 1992. Conjugated Poiy(thiophenes): Synthesis, functionalizatlon, and applications. *Chem Rev*., 92, 711-738.

RYU, K. S., LEE, Y., HAN, K. S. and KIM, M. G. 2004. The electrochemical performance of polythiophene synthesized by chemical method as the polymer battery electrode. *Mater Chem and Phys*, 84, 380-384.

PLATT, J. R. 1961. Electrochromism, a possible change of color producible in dyes by an electric field. *J. of Chemical Physics*, 34, 862-863.

SATOH, M., IMANISHI, K. and YOSHINO, K, 1991 Characterization of electrochemical anodic polymerization of aromatic compounds in aprotic solvents. *J. Electroanal. Chem* .**317**, 139-151.

SHIRAKAWA, H., LOUIS, E.J., MAC DIARMID, A.G., CHIANG, C.K. and HEEGER, A.J. 1977. Synthesis of electrically conducting organic polymers: halogen derivatives of polyacetylene, (CH)x. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 578-580.

SKOTHEIM, T.A., ELSENBAUMER, R.L. and REYNOLDS, J. R. (Editör) Marcel Dekker, 1998. Handbook of Conducting Polymers, 2nd ed. New York.

SONMEZ, G. 2005. Polymeric electrochromics. Chem Commun., 42, 5251-5259.

SONMEZ, G., SHEN,C. K. F., RUBIN, Y. and WUDL, F. 2004. A red, green and blu (RGB) polymeric electrochromic devices (PECD): the dawning of the PECD Era. *Angew. Chem. Int. Ed*., 43, 1498-1502.

STENGER-SMITH, J.D. 1998. Intrinsically electrically conducting polymers. Synthesis, characterization, and their applications. *Prog. Polym. Sci*., 23, 57-59.

SUKEERTHI, S. and CONTRACTOR, A. Q. 1994. Application of conducting polymers as sensors. Indian *J. Chem*. 33A, 565-571.

OHMORI, Y., MURO, K. and YASHIO, V. 1993. Gas-sensitive and temperature-dependent schottky gated field effect transistors utilizing poly(3-alkylthiophene)s. *Synth Met*., 57, 4111-4116.

TALAIE, A., LEE, J. Y., LEE, Y. K., JANG, J., ROMAGNOLI, J. A., TAGUCHI, T. and MAEDER, E. 2000. Dynamic Sensing Using Intel-Ligent Composite: An Investigation to Development of New Ph Sensors and Electrochromic Devices. *Thin Solid Films*, 363, 163-166.

WANG, Z.H., SCHERR, E.M., MAC DIARMID, A.G. and EPSTEIN, A.J. 1992. Transport and EPR studies of polyaniline: A quasi-one-dimensional metallic states. *Physical Review B.*, 45, 4190-4202.

WALTMAN, R. J. and BARGON, J. 1984. Reactivity/structure correlations for the electropolymerization of pyrrole: An INDO/CNDO study of the reactive sites of oligomeric radical cations *Tedrahedron,* 40 3963-3970.

WOLF, M. O. and WRIGHTON, M. S. 1993. Tunable electron density at a Rhenium carbonyl complex coordinated to the. *Macromolecules*, 26, 4450-4456.

YASUZAWA, M., MATSUKI, T., YAMADA,T. and KUNUGI, A. 2010. Synthesis and electropolymerization of phosphorylcholine- containing pyrroles and their hemocompatible properties. *Anal. Sci.,* 26, 539-543.

YILDIZ, U. H., SAHIN, E., AKHMEDOV, I. M., TANYELI, C. and TOPPARE, L. 2006. A new soluble conducting polymer and its electrochromic devices. *J. Polym. Sci. Pol. Chem*., 44, 2215-2225.

ÖZGEÇMİŞ

1984 yılında Siirt'e doğdu. İlk, orta ve lise öğrenimini Adana'da tamamladı. 2004 yılında girdiği Antalya Akdeniz Üniversitesi Fen ve Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü'nden 2008 yılında mezun oldu. 2010 yılında Antalya Akdeniz Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı'nda Yüksek Lisans eğitimine başladı.