



T.C.

ÇANAKKALE ONSEKİZ MART ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

YÜKSEK LİSANS TEZİ



**TİYOL-EN KLİK KİMYASI YOLUYLA ÇAPRAZ
BAĞLANABİLİR POLİMERİK İNCE FİLMLEİN
ELEKTROKROMİK CİHAZ UYGULAMALARI**

Cansu KÖK

Enerji Kaynakları ve Yönetimi Anabilim Dalı

ÇANAKKALE

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

**TİYOL-EN KLİK KİMYASI YOLUYLA ÇAPRAZ
BAĞLANABİLİR POLİMERİK İNCE FİMLERİN
ELEKTROKROMİK CİHAZ UYGULAMALARI**

Cansu KÖK

Enerji Kaynakları ve Yönetimi Anabilim Dalı

Tezin Sunulduğu Tarih: 11/01/2019

Tez Danışmanı:

Doç. Dr. Fatma BAYCAN KOYUNCU

ÇANAKKALE

Cansu KÖK tarafından Doç. Dr. Fatma BAYCAN KOYUNCU yönetiminde hazırlanan ve **11/01/2019** tarihinde aşağıdaki jüri karşısında sunulan “**Tiyol-en Klık Kimyasi Yoluyla Çapraz Bağlanabilir Polimerik İnce Filmlerin Elektrokromik Cihaz Uygulamaları**” başlıklı çalışma, Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü **Enerji Kaynakları ve Yönetimi Anabilim Dalı**’nda **YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak oy birliği ile kabul edilmiştir.

JÜRİ

Doç. Dr. Fatma BAYCAN KOYUNCU

Başkan

Doç. Dr. Mustafa CAN

Üye

Doç. Dr. Tijen Ennil BEKTAŞ

Üye

Prof. Dr. Levent GENÇ

Müdür

Fen Bilimleri Enstitüsü

Sıra No:.....

Bu çalışma Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinasyon Birimince Desteklenmiştir. Proje Numarası: FYL-2018-2507

İNTİHAL (AŞIRMA) BEYAN SAYFASI



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

Cansu KÖK

TEŞEKKÜR

Tez çalışmam boyunca her konuda değerli bilgi, birikim ve tecrübelerini benimle paylaşan, kendisine ne zaman danışsam ilgiyle bana yardımcı olmak için elinden geleni yapan, güler yüzünü ve samimiyetini benden hiçbir zaman esirgemeyen kıymetli danışmanım Doç. Dr. Fatma BAYCAN KOYUNCU'ya teşekkürlerimi sunarım.

Eğitimim süresince yetişmeme ve gelişmeme her anlamda katkıda bulunan, sadece akademik olarak değil aynı zamanda fikren de geliştiren, gelecekteki mesleki hayatımda da verdiği bilgilerden faydalanacağıma inandığım değerli eğitimcim Prof. Dr. Sermet KOYUNCU'ya çok teşekkür ederim.

Çalışmalarım boyunca bana destek verip yüksek enerjileriyle enerjimi yükselten Kimya Mühendisliği Araştırma Laboratuvarı arkadaşlarıma, öğle yemeklerimi ve kahve molalarımı eğlenceli hale getiren Rejeneratif Biyomalzemeler Laboratuvarındaki arkadaşlarıma teşekkür ederim. Ayrıca yüksek lisansa başlamamda büyük payı olan değerli abim Barış İNCE'ye teşekkürü borç bilirim.

Son olarak hayatımın her adımında yanımda olup desteklerini bir an olsun esirgemeyen canım annem Necmiye KÖK ve canım babam İrfan KÖK'e, hayata gözlerimi açmadan önce bile yanımda olan canımdan çok sevdiğim ikizim Ceyda SOLAK'a çok teşekkür ederim.

Cansu KÖK
Çanakkale, Ocak 2019

SİMGELER VE KISALTMALAR

A	Akseptör
ACN	Asetonitril
AFM	Atomik Kuvvet Mikroskobu
Ag/AgCl	Gümüş/ Gümüşklorür
BF ₄ ⁻	Tetrafloroborat
CB	İletim Bandı
CE	Renklenme Etkinliği
CHCl ₃	Kloroform
CF ₂	Karbazol-Floren Polimeri
CF ₂ X	Çapraz Bağlı Karbazol-Floren Polimeri
cm	Santimetre
c	Işık hızı
C ₆ H ₅ CH ₃	Toluen
CV	Döngüsel Voltametri
dak	Dakika
DB	Değerlik Bandı
e ⁻	Elektron
E	Enerji
EDOT	3,4-etilendioksitiyofen
E _g	Bant Boşluğu
EtOH	Etanol
eV	Elektron volt
FT-IR	Fourier dönüşümlü kızıl ötesi spektroskopisi
g	Gram
GPC	Jel Geçirgenlik Kromatografisi
h	Plank Sabiti
¹ H-NMR	Proton nükleer manyetik rezonans spektroskopisi
H ₂ O ₂	Hidrojen Peroksit
HCl	Hidroklorik asit
HOMO	En yüksek enerjili dolu molekül orbitali
IPA	İzopropil alkol
IrO ₂	İridyum dioksit

ITK	İnce tabaka kontrolü
ITO	İndiyum kalay oksit
J	Joule
kcal	Kilokalori
LCD	Sıvı kristal ekran
LiClO ₄	Lityumperklorat
LUMO	En düşük enerjili boş molekül orbitali
m	Metre
M	Molarite
ml	Mililitre
mm	Milimetre
µm	Mikrometre
nm	Nanometre
MeOH	Metanol
NH ₄ OH	Amonyum hidroksit
-OH	Hidroksil grubu
OLED	Organik ışık yayan diyot
OFET	Organik alan etkili transistör
OPV	Organik fotovoltajik hücre
PEDOT:PSS	Poli(3,4-etilendioksitiyofen)- polisitiren sülfonat
PMMA	Poli(Metilmetakrilat)
PC	Propilen karbonat
Pt	Platin
dak	Dakika
RGB	Kırmızı yeşil mavi
rpm	Dakikada devir sayısı
s	Saniye
SCE	Standart kalomel elektrotlar
UV	Mor ötesi
T	Sıcaklık
TBAPF ₆	Tetrabütillamonyumhekzaflorofosfat
THF	Tetrahidrofur
T _{ox}	Yükseltgenme durumundaki geçirgenlik miktarı
T _{neut}	Nötral durumundaki geçirgenlik miktarı

V	Volt
ZnO	Çinko oksit
WO ₃	Tungsten trioksit
λ	Dalga boyu
%T	Optik geçirgenlik



ÖZET

TİYOL-EN KLİK KİMYASI YOLUYLA ÇAPRAZ BAĞLANABİLİR POLİMERİK İNCE FİLMLERİN ELEKTROKROMİK CİHAZ UYGULAMALARI

Cansu KÖK

Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Enerji Kaynakları ve Yönetimi Anabilim Dalı Yüksek Lisans Tezi

Danışman : Doç. Dr. Fatma BAYCAN KOYUNCU

11/01/2019, 66

Bu tez çalışmasında, son gruplarından çapraz bağlanabilir özellikte karbazol-floren birimleri içeren bir polimer (CF2) Suzuki bağlanma tepkimesiyle sentezlenmiştir. CF2'nin yapısal karakterizasyonu FT-IR ve ¹H-NMR analizleri ile molekül ağırlığı ise GPC ölçümleri ile belirlenmiştir. Ardından döndürme ile kaplama metodu ile hem CF2 polimer filmleri hem de Tiyol-en klik kimyası yöntemiyle 366 nm Uv ışık altında çapraz bağlanmış CF2X polimer filmler elde edilmiştir. CF2 ve CF2X polimer filmlerinin optik ve elektrokimyasal özellikleri sırasıyla UV-Vis spektrofotometre ve potansiyostat cihazları ile belirlenmiştir. İnce filmlerin yüzey özellikleri atomik kuvvet mikroskopuyla (AFM) incelenmiştir. Daha sonra ise CF2 ve CF2X polimerleri kullanılarak sırasıyla ECD1 ve ECD2 elektrokromik cihazları hazırlanmıştır. Her iki cihaz için de spektro-elektrokimyasal ve kinetik ölçümler yapılmıştır. Elde edilen verilere göre yüzeyde çapraz bağlanma işlemi gerçekleştirilerek hazırlanmış olan ECD2 elektrokromik cihazının kararlılık, renk etkinliği, cevap zamanı gibi özelliklerinin daha iyi olduğu tespit edilmiştir. Aynı zamanda desenleme işlemi de yapılabilen cihazın ticari uygulamalarda da kullanılabileceği düşünülmektedir.

Anahtar sözcükler: Tiyol-en Klik Kimyası, Elektrokromik Cihaz Uygulamaları, Desenleme

ABSTRACT

ELECTROCHROMIC DEVICE APPLICATIONS OF CROSSLINKABLE POLYMERIC THIN FILMS VIA THIOL-ENE CLICK CHEMISTRY

Cansu KÖK

Çanakkale Onsekiz Mart University

Graduate School of Natural and Applied Sciences

Master of Science Thesis in Department of Energy Resources and Management

Advisor : Doç. Dr. Fatma BAYCAN KOYUNCU

11/01/2019, 66

In this thesis, the crosslinkable carbazole-fluorene based polymer CF2 was synthesized by Suzuki coupling reaction. Structural characterization of CF2 was identified by using ¹H-NMR and FT-IR spectroscopy and molecular weight determined by GPC. Crosslinking process was carried out under a 366 nm UV light after adding tetrathiol derived crosslinker to the polymer solution by spin coating method on the ITO glass surface. Consequently polymer films were obtained. Optical and electrochemical properties of CF2 and crosslinked polymer CF2X films were determined by UV-Vis spectroscopy and potentiostat devices, respectively. Surface properties of thin films were determined by atomic force microscopy (AFM). Then, electrochromic devices were prepared using CF2 and CF2X polymers. Spectroelectrochemical and kinetic measurements were determined for both devices. According to the data obtained, it was determined that ECD2 electrochromic device prepared by crosslinking on the surface has better properties such as stability, color efficiency and response time. It is also thought that patterned device can be used in commercial applications.

Keywords: Thiol-ene Click Chemistry, Electrochromic Device Applications, Patterning

İÇİNDEKİLER

Sayfa No

TEZ SINAVI SONUÇ FORMU.....	ii
İNTİHAL (AŞIRMA) BEYAN SAYFASI.....	iii
TEŞEKKÜR.....	iv
SİMGELER VE KISALTMALAR	v
ÖZET	viii
ABSTRACT.....	ix
ŞEKİLLER DİZİNİ	xiii
ÇİZELGELER DİZİNİ	xv
BÖLÜM 1	
GİRİŞ	1
1.1. İletken Polimerler.....	1
1.1.2 Katkılama Tekniği (Doping)	2
1.1.3. Konjuge Polimerlerde İletkenlik Mekanizması ve Bant Teorisi	3
1.1.4. Karbazol Türevli İletken Polimerler.....	5
1.1.5. Floren Türevli İletken Polimerler	6
2.1 Elektrokromizm.....	7
2.1.1. Optiksel Zıtlık.....	7
2.1.2. Renklenme Etkinliği.....	8
2.1.3. Anahtarlama Hızı.....	8
3.1 Polimerizasyon Metodları	8
3.1.1. Elektrokimyasal Polimerizasyon	8
3.1.1.1. Elektrot	9
3.1.1.2. Çözücü	10
3.1.2. Kimyasal Polimerizasyon	11
3.1.2.2. Stille Bağlanma Reaksiyonu.....	12
3.1.2.3. Suzuki Bağlanma Reaksiyonu	12
4.1 Tiyol-en Klik Kimyası ve İletken Polimerlere Uygulanabilirlik	13
5.1 İnce Film Teknolojisi	15
5.1.1 İnce Film Teknolojisi Üretim Teknikleri	15
5.1.1.1. Döndürme ile Kaplama.....	15
5.1.1.2 Püskürterek kaplama Yöntemi	15
5.1.1.3. Magnetron Sıçratma Yöntemi	16
5.1.2. Elektrokromik Cihaz Uygulamaları	16

5.1.3. Organik Işık Yayan Diyot	16
5.1.4. Organik Güneş Hücreleri.....	17
5.1.5. Akıllı Camlar	19
6.1. Elektrokromik Cihazın Çalışma Sistemi.....	19
BÖLÜM 2	
ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR	21
BÖLÜM 3	
MATERYAL VE YÖNTEM.....	38
3.1. Kullanılan Malzemeler.....	38
3.2. Deneylede Kullanılan Ekipmanlar.....	38
3.2.1. Fourier İnfrared Spektroskopisi (FT-IR).....	38
3.2.2. Jel Geçirgenlik Kromatografisi (GPC).....	39
3.2.3. ¹ H-NMR Spektroskopisi.....	39
3.2.4. Mor Ötesi- Görünür Bölge Absorpsiyon Spektrofotometresi (UV-Vis).....	39
3.2.5. Atomik Kuvvet Mikroskobu (AFM)	40
3.2.6. Elektrokimyasal Çalışma Ünitesi (CV).....	41
3.2.7. Döndürerek Kaplama Cihazı	41
3.2.8. UV Ozon Temizleyici.....	42
3.3. Kimyasal Sentez Denemeleri	42
3.3.1. 3,6-dibromo-9-etil-karbazol Sentezi.....	42
3.3.2. CF ₂ Polimerinin Sentezi.....	43
3.4. İTO Cam Temizliği	44
3.5. CF ₂ Polimerinin Çapraz Bağlanma Reaksiyonu ve İnce Filmlerin Hazırlanması....	44
3.6. Elektrokromik Cihaz Hazırlanması.....	46
BÖLÜM 4	
ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA	48
4.1. CF ₂ Polimerin Yapısal Karakterizasyonu.....	48
4.1.1. CF ₂ Polimerinin Molekül Ağırlığı Tayini.....	49
4.2. CF ₂ Polimerinin Optik ve Elektrokimyasal Karakterizasyonu.....	50
4.2.1. CF ₂ ve CF ₂ X Polimerinin Optiksel Karakterizasyonu	50
4.2.2. CF ₂ Polimerinin Elektrokimyasal Karakterizasyonu	51
4.2.3. CF ₂ Polimerin Yüzey Morfolojisinin İncelenmesi.....	52
4.2.4. Hazırlanan Elektrokromik Cihazın Spektroelektrokimyasal Ölçümleri ve Elektrokromik Performans Testleri.....	55
BÖLÜM 5	

SONUÇ VE ÖNERİLER.....	60
KAYNAKLAR	63
EKLERİ	I
ÖZGEÇMİŞ	IV



ŞEKİLLER DİZİNİ

Sayfa No

Şekil 1.1 Sırasıyla a) yalıtkan b) iletken ve c) yarı iletken bant diyagramları.....	4
Şekil 1.2. Karbazolün elektrokimyasal polimerizasyon mekanizması	6
Şekil 1.3. Floren yapısı	7
Şekil 1.4. Elektrokimyasal hücre	10
Şekil 1.5. Suzuki, Heck ve Stille bağlanma reaksiyon şeması	11
Şekil 1.6. Suzuki bağlanma reaksiyonu	12
Şekil 1.7. Tiyol-en klik reaksiyon şeması.....	13
Şekil 1.8. a) Sık kullanılan alkil tiyoller. b) Tiyol-en çapraz bağlanma reaksiyonlarında kullanılan multifonksiyonel tiyoller (Hoyle ve ark, 2010)	14
Şekil 1.9. OLED yapısı (Ekti 2016).....	17
Şekil 1.10. Güneş Pili Katmanları	18
Şekil 1.11. Güneş radyasyonlarının yansıma- soğurulması.....	19
Şekil 1.12. Elektrokromik cihaz tasarımı.....	20
Şekil 2.1. Oda sıcaklığında trans-poliasetilene iyon doplanması sonucu iletkenlik değişim grafiği	21
Şekil 2.2. Sentezlenen polimer bazlı cihazların optik davranışları.....	22
Şekil 2.3. Hazırlanan cihazın kronoamperometrik ölçümleri	23
Şekil 2.4. Hazırlanan çözeltilerin nötral haldeki elektrokromik etkinlikleri	24
Şekil 2.5. a) sandiviç konfigürasyonu şematik gösterimi b) ECD'a potansiyel uygulanmasıyla oluşan renk değişimi	25
Şekil 2.6. A) Sentezlenen polimerin spektroeletrokimyasal ölçümleri ve renk değişimi B) Yan gruba eklenmiş alkil zincirli polimerin spektroeletrokimyasal ölçümleri ve renk değişimi	26
Şekil 2.7. Poliimit 3a'nın İTO kaplı cam üzerinde absorbans ölçümü (a) 0,1 M Bu ₄ NCIO ₄ /CH ₃ CN p-katkılanmış (b) ve n katkılanmış (c) haldeki optiksel ölçümleri	27
Şekil 2.8. Tamamen polimer bazlı hazırlanan esnek ECD'ın nötral ve yükseltgenmiş hali	27
Şekil 2.9. Polimerlerin A,C) cam substrat ve B,D) yüzeyde polimerizasyon işlemi E,F) kesit mikrofrafisi	28
Şekil 2.10. Metakrilat türevli elektrokromik polimerin desenlenmesi. A) elektrokromik polimer kaplı ITO/Cam substrat B) fotomaske yardımıyla 600 s deseneleme işlemi C) nötral haldeki filmin görüntüsü D) yükseltgenme işleminden sonar filmin görüntüsü E,F) deseneleme işleminin optiksel mikroskop altındaki görüntüsü.....	29
Şekil 2.11. Sabitlenmiş polimerin polimerizasyon sonrası, iyileştirilmiş, aydınlatılmış görüntüleri A) deseneleme işlemi için kullanılan optiksel mikroskop ve fotomaske B) cam üzerindeki polimerin büyük alan görüntüsü C) 55 mm uzunluğundaki ölçüm.....	30
Şekil 2.12. Alken fonksiyonlu polimerler ve Tiyol türevli çapraz bağlayıcıların Tiyol-en Klik çapraz bağlanma işlemi.....	31
Şekil 2.13. Sentezlenen polimerin çeşitli potansiyellerde elektrokromik özellikleri	32
Şekil 2.14. İnce filmin elektronik asborspsiyon spektrumu ve renk değişimi (solda), Cihazın spektrokimyasal ölçümü	32
Şekil 2.15. Elektrokromik polimerin konstantrasyon arttırılmasıyla renk değişim ve yoğunlukları	33
Şekil 2.16. Deseneleme yapılmış ECD renk değişimi.....	34
Şekil 2.17. Hazırlanan cihazların UV-Vis spektroskopileri	35
Şekil 2.18. 20 s 1.5 V potansiyel verilmesiyle elektrokromik cihazın renk diyagramı	35

Şekil 2.19. Cihazın görünür bölge-yakın kızıl ötesi bölge spektrumu.....	36
Şekil 2.20. (a) Cihazın optiksel geçirgenlik ve optiksel zıtlık ölçümü (b) cihazın spektrokimyasal ölçümü (c) 0,0-1,9 V potansiyel aralıklarında cihazın görünümü (d) ECD'a potansiyel uygulanmasıyla meydana gelen geçirgenlik değişimi (e) 590 nm'de ECD'ın geçirgenlik değişim grafiği	37
Şekil 2.21. (a) ECD'ın yapısı (b) transparan durum (c) opak siyah durum (d) ikili emisyon durumu (d) tek taraflı emisyon durumu	37
Şekil 3.1. Agilent marka Cary 630 FT-IR cihazı	38
Şekil 3.2. 1260 Infinity II GPC Agilent marka GPC cihazı	39
Şekil 3.3. Specord S 600 marka UV-Vis Cihazı.....	40
Şekil 3.4. NanoSurf Naio marka AFM cihazı.....	40
Şekil 3.5. CH Instrument 617E marka Elektrokimyasal Çalışma Hücresi	41
Şekil 3.6. Laurell WS-400 BZ-6NPP/LİTE marka döndürerek kaplama cihazı	42
Şekil 3.7. Procleaner marka UV Ozon temizleme cihazı	42
Şekil 3.8. Etil karbazolün bromlanması.....	43
Şekil 3.9. CF ₂ molekül sentezi, 110 °C, Toluen, Ar.....	43
Şekil 3.10. Çapraz bağlanma işlemi şeması.....	44
Şekil 3.11. 2000 rpm'de kaplanmış 2,5x2,5 cm ince film	45
Şekil 3.12. Çapraz bağlanma işleminde kullanılan maske ve çapraz bağlanmış ince film..	45
Şekil 3.13. Çapraz bağlanma işlemi gerçekleştirilmiş silikon yüzeyler	46
Şekil 3.14. CF ₂ polimerinin çapraz bağlanma reaksiyonu CF ₂ X	46
Şekil 3.15. Sandviç konfigürasyonunda hazırlanan elektrokromik cihaz.....	47
Şekil 4.1. CF ₂ polimerin FT-IR analizi	48
Şekil 4.2. CF ₂ polimerinin ¹ H-NMR sonuçları	49
Şekil 4.3. CF ₂ polimerinin GPC grafiği	50
Şekil 4.4. CF ₂ ve CF ₂ X bileşiklerinin absorpsiyon spektrumları	51
Şekil 4.5. CF ₂ ve CF ₂ X'in 100 mV s ⁻¹ tarama hızında alınmış döngüsel voltomogramı ...	52
Şekil 4.6 CF ₂ (a) ve CF ₂ X (b) polimer filmlerin AFM görüntüleri.....	54
Şekil 4.7. ECD-1'in spektrokimyasal analizi.....	56
Şekil 4.8. ECD-2'nin spektrokimyasal analizi.....	56
Şekil 4.9. ECD-1, Nötral halde (0 V) ve yükseltgenmiş haldeki (1.4 V) elektrokromik cihazın renk değişimi	57
Şekil 4.10. ECD-2, Nötral halde (0 V) ve yükseltgenmiş haldeki (1.4 V) elektrokromik cihazın renk değişimi	57
Şekil 4.11. CF ₂ polimer kaplı elektrokromik cihazın (ECD1) geçirgenlik ölçümleri (-1.4,1.4V).....	58
Şekil 4.12. Çapraz bağlı elektrokromik cihazın (ECD2) geçirgenlik ölçümleri (-1.4V, 1.4V)	58

ÇİZELGELER DİZİNİ

	Sayfa No
Çizelge 1.1. İletken polimerler ve yapıları	2
Çizelge 1.2. Bazı aromatik monomerler ve yükseltgenme potansiyelleri	9
Çizelge 4.1. Polimerlerin yükseltgenme potansiyelleri ve HOMO değerleri	52
Çizelge 4.2. CF2 ve CF2X polimer filmlerin AFM pürüzlülük değerleri	54
Çizelge 4.3. ECD1 ve ECD2'ye ait kinetik özellikler	59



BÖLÜM 1

GİRİŞ

İnsanlığın varoluşundan beri merak konusu olan kimyanın temelleri ateşin bulunmasıyla atılmıştır. Simya ve kimyanın ortak olduğu o devirlerde hayat suyu da dedikleri ölümsüzlük suyunu bulmaya çalışmaları ve kırmızı iksir diye adlandırdıkları herhangi bir metali altına dönüştürmeye yarayan suyu üretmeye çalışmaları modern kimya bilim tarihinin çok öncesine dayanır. İnsanoğlunun var olan nesnelere geliştirme ve iyileştirme tutkusunu tıpkı kırmızı iksiri üretmeye çalışma zamanlarında olduğu gibi günümüzde de devam etmektedir. Hiçbir iletkenlik özelliği olmadığı düşünülen polimerlerin, iletken hale getirilmesi de bu geliştirme tutkusunun en büyük örneğidir.

Polimerler yüzlerce monomer biriminin birleşmesiyle oluşan büyük moleküllerdir. Polimer kelimesinin kökeni Yunanca'dan gelmektedir. Poli çok, meros ise parça, kısım anlamından türemiştir. Polimerlerin molekül yapısı doğrusal, dallanmış, çapraz bağlanmış ya da ağ yapılı olarak dört ana molekül yapısından oluşur.

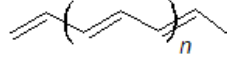
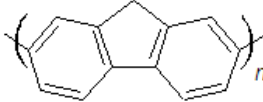
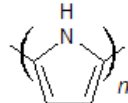
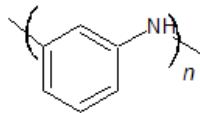
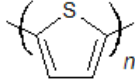
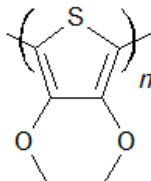
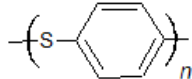
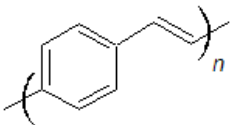
1.1. İletken Polimerler

Elektrik ve ısıyı iletme özelliğine sahip maddelere iletken maddeler denir. 70'li yıllara kadar iletkenlik özelliği gösteren maddelerin yalnızca metaller olduğu düşünülüyordu. 1977 yılında Hideki Shirakawa'nın laboratuvarında poliasetilen sentezi yaparken katalizörü çok fazla kullanması sonucu elde edilen polimerin metale benzediğini keşfetmiş ve bu poliasetilen filmlerini dopyalarak organik polimere iletkenlik özelliği kazandırmışlardır. Bu yanlışlık optoelektronik kimyanın doğuşuna sebep olmuş ve aynı zamanda Alan J. Heeger, Alan G. Macdiarmid ve Hideki Shirakawa'ya 2000 yılında iletken polimerlerin keşfi ve geliştirmesi nedeniyle Nobel ödülü kazandırmıştır. Ziegler katalizli bu reaksiyonda cis ve trans izomer oranları kontrol edilerek yarı iletken polimer elde etmişler ve bu polimeri halojenlerle oksitlendirerek iletkenliğini yükseltmeye çalışmışlardır. Ayrıca iletkenliğin metallerin tersine sıcaklıkla arttığını farketmişlerdir (Macdiarmid, 1977).

Polimerlerin iletken olabilmesi için konjuge yapıda olması gerekir. Konjuge yapı karbon çiftlerinin tek ve çift olmak üzere sıralanmasıyla oluşur. Bu tek ve çift bağlı yapılar sigma (σ) ve pi (π) bağları içermektedir. Tekli yapılar sigma (σ), çift bağlar pi (π) etkileşimi içerisindedir. Ana zincirinde aromatik halka içeren polimerler (poliflorenler), azot içeren polimerler (polipiroller, polianilinler), sülfür içerenler (politiyofenler, poli(3,4-

etilebdioksitiyofen), polifenilensülfidler) olmak üzere yine ana zincirde çift bağı poliasetilenler, ve ana zincirde hem aromatik halka hem de çift bağı içeren polifenilenvinilenler iletken polimerlere örnektir. Yan veya son gruplara yeni birimler takılarak iletken polimerlerin yapısı değiştirildiği gibi farklı özellikleri de geliştirilebilmektedir.

Çizelge 1.1. İletken polimerler ve yapıları

Ana Zincir	Heteroatom İçermeyen	Azot İçeren	Sülfür İçeren
Çift Bağılılar	<ul style="list-style-type: none"> Poliasetilenler 		
Aromatik Halkalılar	<ul style="list-style-type: none"> Poliflorenler 	<ul style="list-style-type: none"> Polipiroller  <ul style="list-style-type: none"> Polianilinler 	<ul style="list-style-type: none"> Politiyofenler  <ul style="list-style-type: none"> PEDOT  <ul style="list-style-type: none"> Polifenilensülfid 
Çift bağı ve Aromatik Halka içerenler	<ul style="list-style-type: none"> Polifenilenvinilen 		

Bugün iletken polimerleri depolama cihazları, güneş pilleri, OLED'ler, elektrokromik cihazlar, sensörler gibi pek çok optoelektronik cihaz teknolojisinde kullanılmakta ve kullanım alanları her geçen gün artmaktadır.

1.1.2 Katkılama Tekniği (Doping)

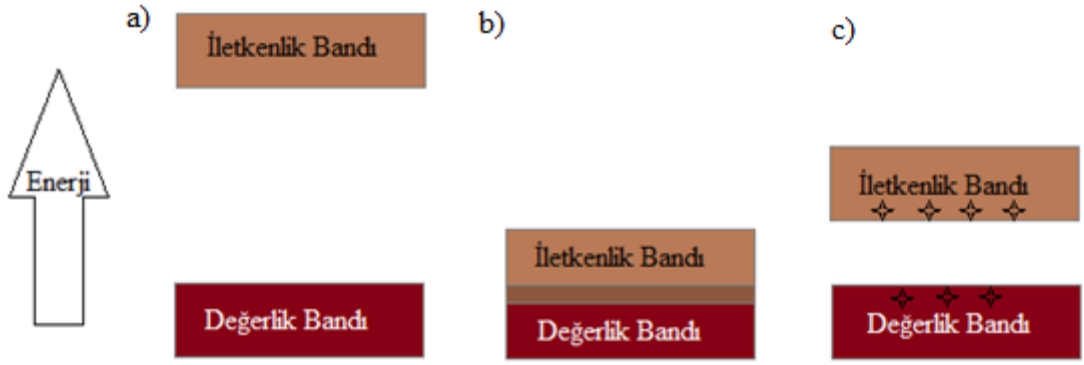
Konjuge polimerlerin iletken özellik gösterebilmesi için kimyasal ya da elektrokimyasal olarak bir takım işlemlerden geçmeleri gerekir. Bu işlemlerin başında

katkılama yani doplama tekniği gelir. Polimere elektron verilmesi ya da zincirlerden elektron koparılmasına katkılama denir. Bu işlem tamamen tersinir olup polimerin yapısını değiştirmez. Katkılama p-tipi katkılama ve n-tipi katkılama olarak ikiye ayrılır.

Yükseltgenme işlemiyle katkılamaya p-tipi, indirgenme işlemiyle katkılamaya ise n-tipi katkılama denir (Apaydın, 2012). Katkılama yapılarak polimerin iletkenliği kat be kat arttırılabilmektedir. Kimyasal polimerizasyonla katkılama yapılabileceği gibi elektrokimyasal polimerizasyon metoduyla da polimeri katkılamak mümkün olmaktadır (Koyuncu, 2011).

1.1.3. Konjuge Polimerlerde İletkenlik Mekanizması ve Bant Teorisi

En yüksek dolu moleköl orbitali (HOMO) ve en düşük boş moleköl orbitali (LUMO) arasındaki enerji farkı bant boşluğu (E_g) olarak adlandırılır. HOMO değerlik bandı olarak bilinirken LUMO iletkenlik bandı olarak adlandırılır. HOMO-LUMO arasındaki farka ise bant boşluğu (E_g) adı verilir. Bant boşluğu yani $\pi - \pi^*$ geçişleri farkı yükseltgenme ve indirgenme piklerinin veya absorpsiyon bantlarının başlangıç noktalarından hesaplanır. Bant boşluğunu belirlemede döngüsel voltametri, diferansiyel taramalı voltametri, spektrokimyasal analiz yöntemleri kullanılmaktadır. Yalıtkan malzemelerde iletkenlik bandıyla değerlik bandı arasındaki boşluk çok büyüktür bu yüzden elektronlar bir yörüngeden diğerine atlayamaz. İletkenlerde bu durum tam tersidir. İletkenlik bandıyla değerlik bandı arasında fark yoktur, elektronlar kolayca hareket eder. Yarı iletkenlerde değerlik bandıyla iletkenlik bandı arasındaki fark daha azdır böylece elektronlar yörüngeler arası kolayca geçiş yapabilir. Alıcı ve verici birimlerin birlikte kullanılarak oluşturulduğu polimerlerde meydana gelen en yüksek moleköl orbital düzeyi, alıcının düzeyi HOMO düzeyine, vericinin düzeyi de LUMO düzeyine yakın olur ve böylece aradaki fark yani bant boşluğu da farklı çeşit polimerler sentezlenerek değişik bant boşluğu seviyelerinde polimerler sentezlenebilir.



Şekil 1.1 Sırasıyla a) yalıtkan b) iletken ve c) yarı iletken bant diyagramları

İletkenliğin formülü σ ile gösterilir. σ öz iletkenliği ifade eder ve iletkenlik $\sigma = \mu.n.e$ formülü ile ifade edilir (Taşkın, 2009).

İletkenliğin kontrol edilebilmesi optoelektronik teknolojisi için çok önemlidir. Metaller gibi tam iletkenlerde elektronların hareketleri çok aktif olduğundan yörüngeler arası elektron geçişi kontrol edilemez ama yarı iletkenler için HOMO-LUMO bant boşluğu polimerin yapısıyla oynanarak kontrol edilebilir böylelikle istenilen özellikte malzemeler üretilmektedir. Düşük bant boşluğunda polimer sentezlemek, düşük yükseltgenme potansiyeline sahip polimerler üretmek demektir. Yüksek potansiyelerde yükseltgenmeye uğrayan polimerlerin elektrokromik cihazlarda kullanımı istenen bir durum olmadığından polimer yapısıyla oynanarak düşük yükseltgenme potansiyeline sahip polimerler elde etmek önemlidir (Cihaner, 2011). Yapıdaki düzlemsellik, aromatik rezonans etkisi, zincirler arası etkiler, polimerin alıcı-verici etkileri, intermoleküler etkileşimler gibi faktörler bant boşluğunu etkileyen etmenlerdir ve bu etmenler değiştirilerek istenilen özellikte polimerler elde edilebilmektedir.

Yarı iletken polimerler için optik bant boşluğu plank eşitliğinden yararlanılarak hesaplanır. Plank eşitliği ;

$$E = h\nu = \frac{hc}{\lambda} \quad (1.1)$$

ile ifade edilir. E enerji olup, h plank sabitini ifade etmektedir. Değeri $6,62 \times 10^{-34}$ Js'dir. c ışık hızı ($3 \times 10^8 \text{ ms}^{-1}$) ve λ , dalga boyunu (nm) ifade eder. Buradan optik bant boşluğu (E_g) ;

$$E \text{ (ev)} = \frac{1241}{\lambda} \quad (1.2)$$

ile hesaplanır.

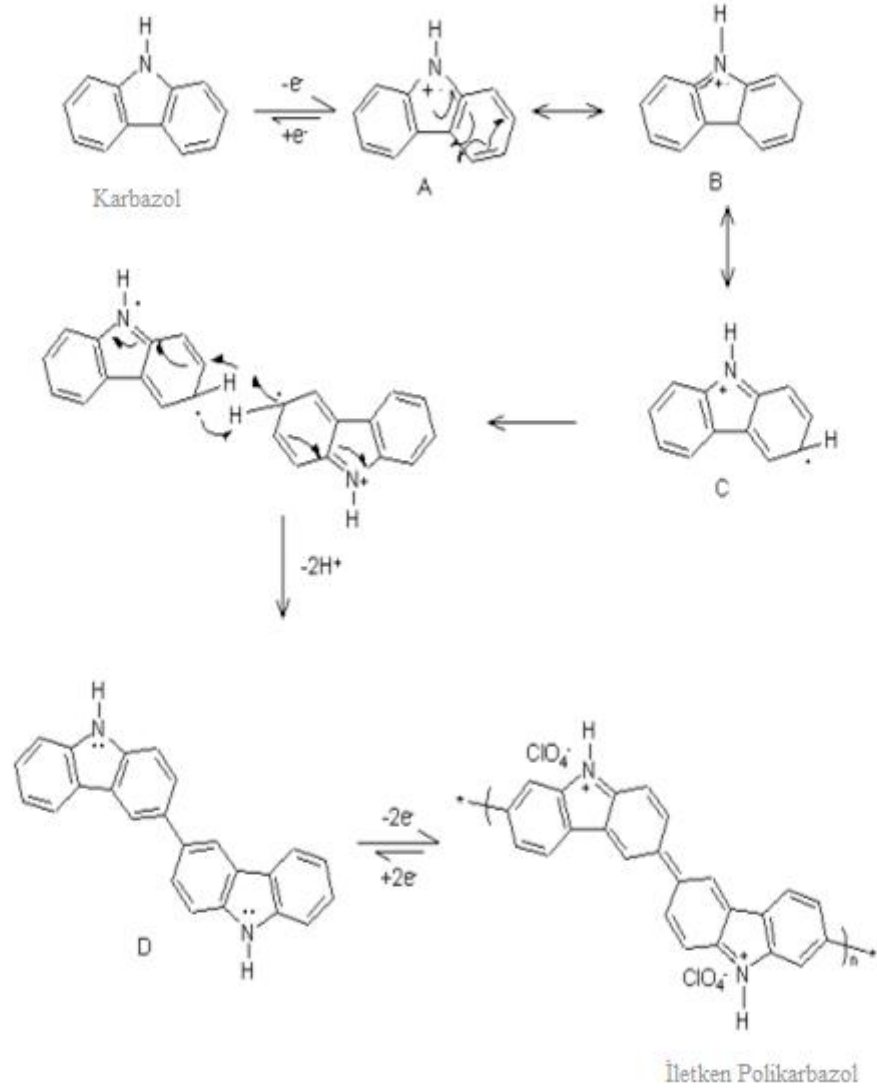
Elektrokimyasal bant boşluğunda hesaplama yaparken ise E_g , HOMO ve LUMO değerleri hesaplanarak aralarındaki farkın alınmasıyla bulunmaktadır.

$$E_{\text{HOMO}} = -e (E_{\text{on}}(\text{yük.}) - E_{1/2}(\text{Fc}) + 4,8) \quad (1.3)$$

$$E_{\text{LUMO}} = -e (E_{\text{on}}(\text{ind.}) - E_{1/2}(\text{Fc}) + 4,8) \quad (1.4)$$

1.1.4. Karbazol Türevli İletken Polimerler

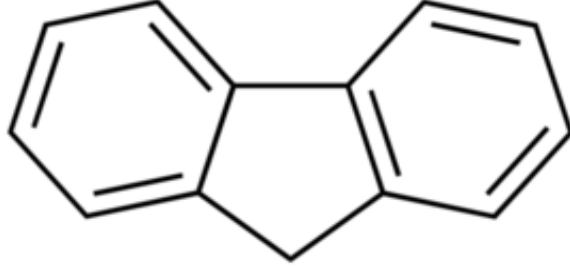
Fotoaktif ve elektroaktif özellikleri dolayısıyla karbazoller OLED'ler, akıllı camlar, güneş pilleri, sensörler, elektrolüminisans cihazları gibi elektrokromik uygulamalarda sıklıkla kullanılmaktadır. Karbazolün kapalı formülü $C_{12}H_9N$ olup 167,206 g/mol molar kütleyle sahiptir. Gri-beyaz kristal toz formda olan karbazol, iyi bir fotoiletken olarak bilinmektedir. Karbazol yüksek moleküller arası etkileşime sahip olduğundan, çözünürlüğü düşüktür. Bu nedenle karbazol birimleri üzerinde çeşitli değişiklikler yapılarak polimerleri sentezlenmiş ve bu sayede hem polimerlerin çözünürlüğü hem de iletkenliği arttırılmıştır. Karbazollerin en önemli özelliklerden biri de UV bölgeyi absorplayarak elektrolüminisans davranış vermesidir. Diğer önemli özelliklerinden biri ise iyi bir elektron donör grup olmasıdır. Bu yüzden optoelektronik uygulamalarda sıklıkla kullanılmaktadır (Ateş, 2007). Ucuz ve kolay elde edilebildiği için çokça tercih edilen karbazol ayrıca kolayca radikal katyon oluşturabilir, termal ve fotokimyasal olarak oldukça kararlıdır. Bunun yanında yüksek yük taşıma kapasitesi nedeniyle de optoelektronik uygulamalarda sıklıkla kullanılmaktadır.



Şekil 1.2. Karbazolün elektrokimyasal polimerizasyon mekanizması

1.1.5. Floren Türevli İletken Polimerler

Yüksek camısı geçiş sıcaklıkları, iyi çözünürlükleri, amorf doğası gibi fiziksel ve kimyasal özellikleri dolayısıyla optoelektronik uygulamalarda sıklıkla kullanılan florenler, 1867 yılında Berthelot tarafından keşfedilmiştir. Yayıdığı etkileyici renkten dolayı floren adını verdiği bileşiğin daha sonra farklı türevlerini sentezleyerek analiz etmiştir (Rieveschl, 1937). Formülü C₁₃H₁₀ olan florenler 166,223 g/mol molar kütleyle sahip olup, özkütlesi 1,2 g/cm³'dir.



Şekil 1.3. Floren yapısı

2.1 Elektrokromizm

Malzemeye dışarıdan elektriksel bir etki verildiğinde, elektromanyetik spektrum boyunca renginde meydana gelen değişim elektrokromizm olarak adlandırılmaktadır. Maddeye uygulanan potansiyelle meydana gelen geçirgenlik değişimi, maddenin optik özelliklerinin değişmesini sağlar. 1961 yılında J. R. Platt'ın teorik olarak elektrokromik materyallerden bahsetmesi üzerine inorganik maddeler üzerinde çalışılmaya başlanmıştır (Reynolds, 2004). Konjuge polimerlerin keşfine kadar elektrokromizmde kullanılan inorganik yarı iletkenler (Iridyum (IV) oksit, tungsten oksit vb.) iletken polimerlerin keşfiyle yerini organik polimerlere bırakmıştır. Hafif olmaları, kararlı olmaları, tersinirlik, işlenebilirlik özellikleri, çeşitli yüksek optik kontrast seçenekleri, kolay sentez basamakları, çözünebilir olmaları gibi nedenlerle düşük maliyetli olan organik iletken polimerler, elektrokromik cihaz teknolojisi için için büyük önem taşımaktadır. Elektronların ve iyonların katkılanmasıyla madde yükseltgenip renklenir. Elektrokimyasal işlem geri alındığında elektrokimyasal malzemenin rengi solarak tekrar eski haline döner. Elektrokromik bir cihaz pek çok katmandan oluşur. Bu katmanlar iyonik iletken tabaka, elektrokromik tabaka ve iyon depolama tabakalarıdır (Wang, 2013). Transparan iletken tabakayla iyonik iletken tabaka arasına jel elektrolit sürülerek sandviç metodu ile elektrokromik cihaz hazırlanabilmekte ve bu elektrokromik cihazların özellikleri farklı parametrelerle geliştirilebilmektedir.

2.1.1. Optiksel Zıtlık

Polimer kaplı ince film belirli bir dalga boyunda yükseltgenirken, oluşan geçirgenlik farkı optiksel zıtlık olarak tanımlanmaktadır. Malzeme yükseltgenirken nötral ve yükseltgenmiş halleri arasındaki maksimum dalga boyu değerleri kronoamperometrik ölçümler ile belirlenir. Yükseltgenmiş haldeki geçirgenlik değeri ile nötral haldeki geçirgenlik değeri arasındaki fark optiksel zıtlığa eşittir (Cihaner, 2011).

2.1.2. Renklenme Etkinliği

Anahtarlanma süresi ve optiksel zıtlık gibi renklenme etkinliği de (CE) elektroaktif maddelerin kullanımını için önemli faktörlerden biridir. Renklenme etkinliği, elektrot yüzeyindeki birimlerin yüklenmesi için optiksel zıtlıktaki değişim olarak tanımlanır.

$$CE(\eta)=\Delta OD(\lambda)/(q / S) = \log(T_1/T_2)/(q/S) \quad (1.5)$$

Formülü ifade edilir. η renk verimliliği, ΔOD optik kontrast, λ dalga boyu, q elektronik yük, S elektrot yüzeyi olarak tanımlanır. T_1 soldurulmuş haldeki ve T_2 renklendirilmiş haldeki geçirgenlik değişimleridir (Liu ve ark, 2015).

2.1.3. Anahtarlanma Hızı

Polimerin yükseltgenmesi sırasında renginin değişimi için gerekli olan zamana anahtarlanma hızı yani cevap zamanı denmektedir. Anahtarlanma hızı elektrolitin yapısındaki iyonların hareketiyle doğrusal olarak değişebilmektedir. Hazırlanan çözeltinin konsantrasyonu, jel elektrolitteki malzemelerin viskozite oranları ya da iyonların büyüklükleri de iyonik hareketleri etkilemektedir.

3.1 Polimerizasyon Metodları

İletken polimerlerin polimerizasyonu birçok yolla gerçekleştirilir. Elektrokimyasal polimerizasyon, kimyasal polimerizasyon, piroliz, fotokimyasal polimerizasyon, katı hal polimerizasyonu, metatez polimerizasyonu ve bunun gibi pek çok polimerizasyon metodu mevcuttur. Elektrokimyasal polimerizasyon potansiyel verilmesiyle kolayca gerçekleşirken kimyasal polimerizasyonda ise bir kerede çok miktarda madde sentezlenebilmektedir.

3.1.1. Elektrokimyasal Polimerizasyon

İletken polimerlerin elektrokimyasal sentezi kimyasal sentezle karşılaştırıldığında daha avantajlıdır. Morfoloji kontrolü, film kalınlığının ayarlanabilmesi, maddenin hangi potansiyelde indirgenip hangi potansiyelde yükseltgeneceğine kolayca karar verilebilmesi, elektrot yüzeyine kolayca kaplanıp, kolayca temizlenebilmesi bu polimerizasyonun avantajlarındanıdır. (Taşkın, 2009). Polimerizasyon işlemi döngüsel voltametri (CV) tekniğiyle döngünün birden fazla tekrarlanarak uygulanması ile yapılır. Polimerin çözünmediği bir elektrolit çözeltisi içinde, ortama potansiyel verilerek monomerlerin

elektrot yüzeyinde yükseltgenmesiyle elektrokimyasal polimerizasyon gerçekleşir. Böylece polimer çalışma elektrodu yüzeyine kaplanır. Kullanılacak elektrolit türü, elektrot seçimi, konsantrasyon, çözücü seçimi gibi seçeneklerle istenilen özellikte iletken polimerler sentezlenebilmektedir. Ayrıca düşük yükseltgenme potansiyeline sahip monomerler birleştirilerek yine düşük yükseltgenme potansiyeline sahip polimerler sentezlenebilmektedir (Koyuncu, 2011).

Çizelge 1.2. Bazı aromatik monomerler ve yükseltgenme potansiyelleri

Monomer	Potansiyel (V)
Tiyofen	2,07
Piren	1,30
Karbazol	1,82
Anilin	0,71
Pirol	1,20
Floren	2,27

Tarama hızı elektrokimyasal polimerizasyon için önemlidir. Tarama hızının artması potansiyel uygulandığında polimerin elektrottan dağılma hızını azaltır. Böylece daha yüksek akım gözlenir.

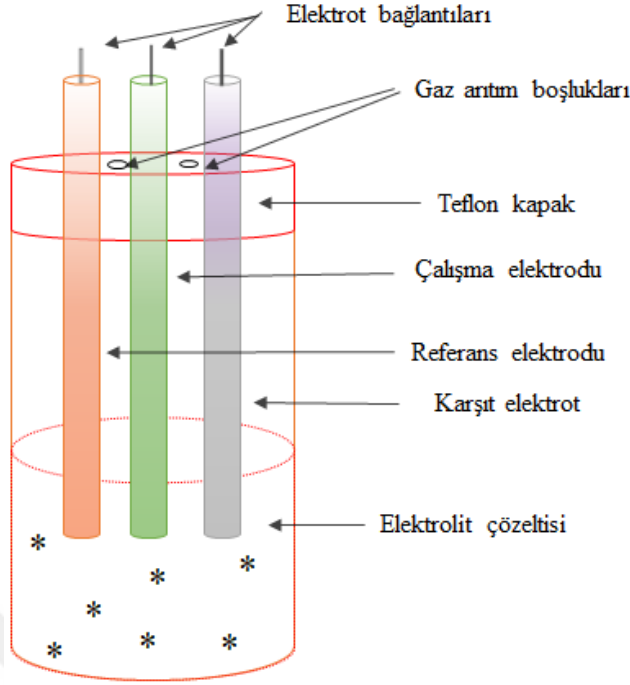
3.1.1.1. Elektrot

Elektrokimyasal polimerizasyonda kullanılacak olan elektrot seçimi önemlidir. Döngüsel voltametri de kullanılan üç tane elektrot vardır. Bunlar çalışma elektrodu, karşıt elektrot ve referans elektrotudur. Akım çalışma ve karşıt elektrotların arasında akarken referans elektrodu uygulanan potansiyeli ölçmeye çalışır.

Tersinir sistemler için elektrot potansiyel denklemi ;

$$E = E_i + vt \quad (1.6)$$

olarak belirlenir. E_i başlangıç potansiyeli olup, v tarama hızı, t ise zamandır.



Şekil 1.4. Elektrokimyasal hücre

Deneyde kullanılacak elektrotlar çalışmanın amacına, polimerin elektrot yüzeyiyle etkileşimine göre farklılık gösterir. Camsı karbon elektrot, altın, platin, nikel, çelik gibi elektrotlar yaygın olarak kullanılmaktadır. Referans elektrot olarak standart kalomel elektrotlar (SCE) ya da Ag^+/Ag elektrot kullanılırken yardımcı elektrot olarak genellikle platin elektrot kullanılmaktadır. Elektrokimyasal polimerizasyon elektrot yüzeyinde gerçekleştiğinden çalışma elektrodunun yüzeyi temiz olmalıdır. Elektrot yüzeyinin temizlenmesi için öncelikle güzelce parlatılıp ultra saf su ile ultrasonik banyodan geçirilir ve pik görülmeyinceye kadar döngüsel voltametri cihazıyla birkaç kez tarama yapılır (Dempsey, 2017).

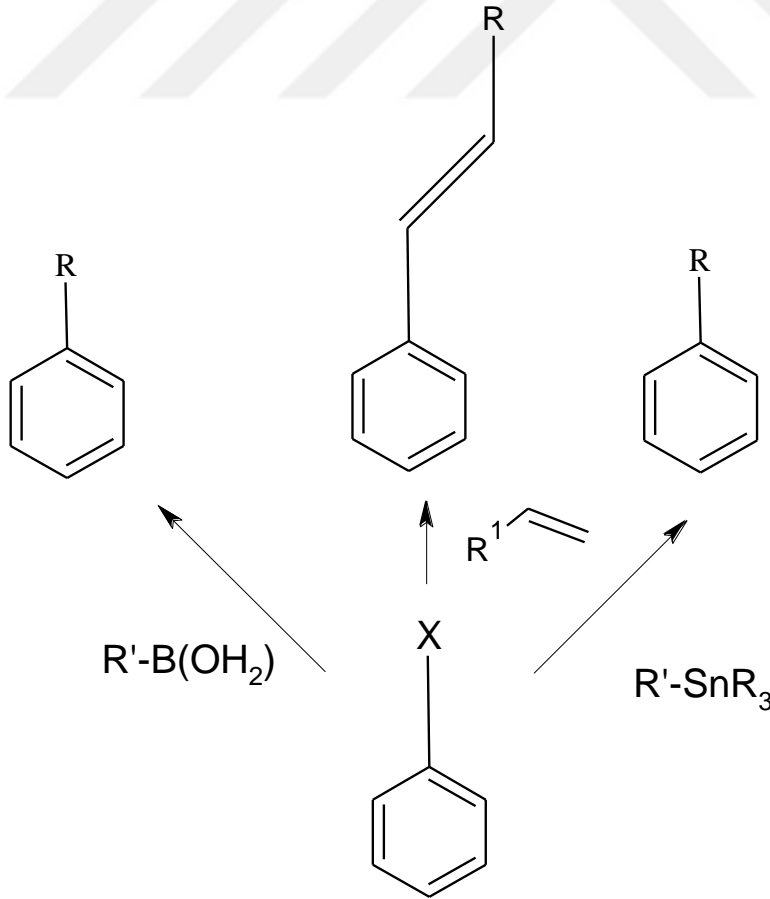
3.1.1.2. Çözücü

Elektrokimyasal polimerizasyonda çözücü seçilirken elektrot yüzeyinde oluşan polimerin kullanılan çözücü içerisinde çözünmemesine dikkat edilmelidir. Polimer elektrot yüzeyinde akmadan güzelce kaplanmalıdır. Genelde döngüsel voltametri ile elektrokimyasal polimerizasyon yapılırken asetonitril (ACN) çözücüsü geniş potansiyel aralığı ve dielektrik sabitinin yüksek olması nedeniyle tercih edilmektedir. THF, DCM, DMF, ETOH çözümleri de sıklıkla tercih edilen diğer çözümlerdendir. Bazen de elektropolimerizasyon işlemi için çözücü karışımlar kullanılır. Çünkü polimerin elektrot

yüzeyinden akmaması için bazen tek çözücü kullanımı yeterli olmayabilir. Çözücünün saf olması ve elektrolit çözeltisinin de inert gazdan geçirilip ortamın safsızlıklardan arındırılmış olması yükseltgenme ve indirgenme piklerinin doğru bir şekilde gözlemlenmesi için şarttır (Cihaner, 2011).

3.1.2. Kimyasal Polimerizasyon

Kimyasal polimerizasyon polimerin kimyasal işlemlerle yükseltgenerek iletken polimere dönüştürülmesi ile gerçekleşir. Polimerizasyon işleminde geçiş metalleri katalizör olarak kullanılır. Paladyum diğer metallere göre daha ucuz ve zehirli olmaması nedeniyle sıklıkla tercih edilmektedir. Paladyum 0 ve +2 yükseltgenme basamağına sahip olduğu için yan ürün oluşumunu çok iyi bir şekilde engelleyerek yüksek verimli ürün oluşumunu sağlar. Polimerizasyonda önce organik bileşik paladyum ile aktif hale getirilir, sonra organometalik bağ oluşur ve paladyum ortamdan uzaklaştırılır. Suzuki, Stille, Yamamoto, Heck bağlanma reaksiyonları iletken polimerlerin sentezinde sıklıkla kullanılan sentez yöntemlerindedir.



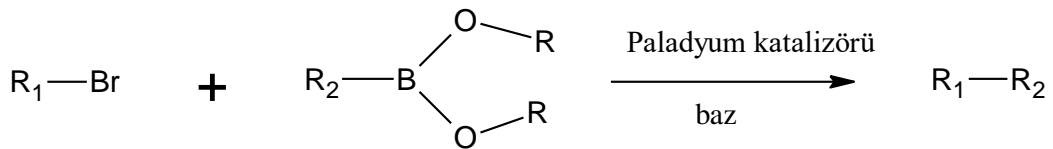
Şekil 1.5. Suzuki, Heck ve Stille bağlanma reaksiyon şeması

3.1.2.2. Stille Bağlanma Reaksiyonu

Paladyum katalizi ile geręekleşen ilk reaksiyon 1976 yılında C. Eaborn tarafından bulunmuştur. 1978 Yılında ise J. K. Stille, kalay içeren organik bileşiklerle, halojen içeren organik bileşikleri Pd katalizörlüğünde etkileştirerek C-C bağlanması geręekleştirilmiştir. Çok daha kolay ve daha yüksek verimli bir şekilde, kalay içeren organik bileşiklerden keton sentezi geręekleştirilen Stille çapraz kenetlenme reaksiyonu iletken polimer sentezinde en çok kullanılan polimerizasyon metodlarından biridir. En büyük avantajları çeşitli fonksiyonel grupların kullanılmasını sağlar ve kolay hazırlanabilir, saklanabilir olmalıdır. Reaksiyon oldukça verimlidir ve kalay içeren bileşikler diğer metalik bileşiklerle kıyaslandığında oksitlenmeye karşı daha dayanıklıdır. Reaksiyonun dezavantajları ise reaksiyon sırasında oluşan yan ürünlerin kolaylıkla ayrışmaması ve kalaylı bileşiklerin toksik olmasıdır. Katalizör olarak en çok paladyum kullanılsa da bakır, nikel gibi metaller de kullanılabilir.

3.1.2.3. Suzuki Bağlanma Reaksiyonu

Karbon-karbon bağlanma reaksiyonlarından biri de Suzuki reaksiyonudur. Suzuki reaksiyonunda da Stille reaksiyonunda olduğu gibi paladyum katalizörü kullanılır. Bu reaksiyonu 1979 yılında Suzuki ve Miyaura keşfetmiş ve Suzuki 2010 yılında Nobel ödülüne layık görülmüştür. Reaksiyon halojen içeren alkil, aril, vinil gibi bileşiklerin alkil, vinil, aril-boronic asit türevleri ile paladyum katalizörlüğünde çapraz kenetlenmesiyle geręekleşmektedir.



R_2 = Alken, alkil, allil, aril

R_1 = Aril, Alkenil, alkil

R = Hidrojen, alkil

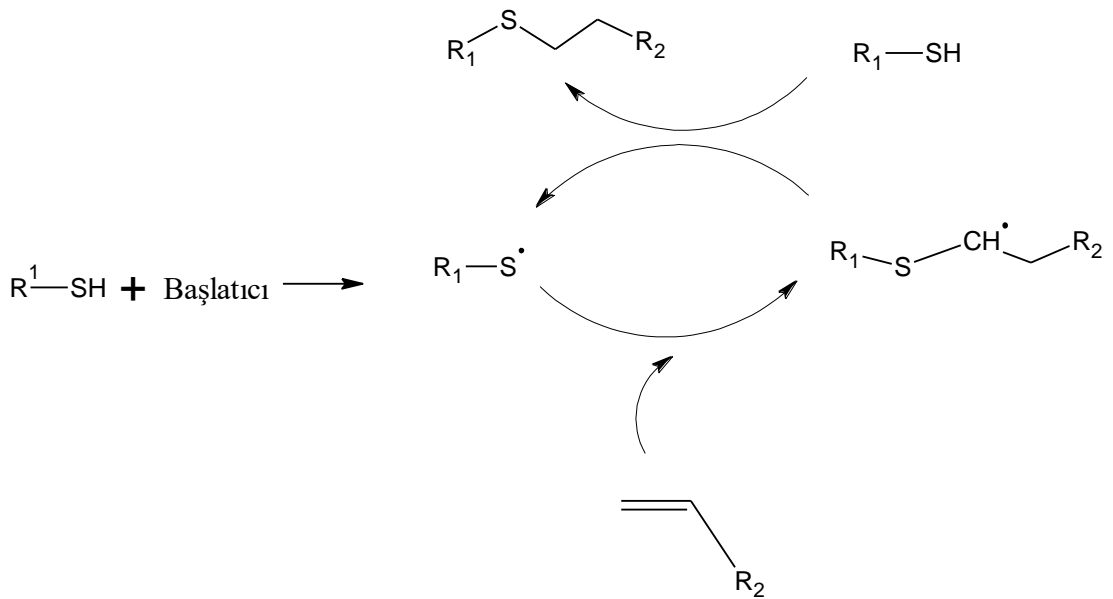
Şekil 1.6. Suzuki bağlanma reaksiyonu

Suzuki bağlanma reaksiyonu sulu çözücülerle de reaksiyonun gerçekleşmesi ve reaksiyon ortam koşullarının ılıman olması gibi nedenlerle tercih edilmektedir. Suzuki bağlanma reaksiyonunu etkileyen parametreler; ligand, kullanılan çözücü, sıcaklık, grupların konumları, reaksiyon süresi gibi etmenlerdir. Yapıdaki grupların pozisyonları Suzuki bağlanma reaksiyonları için önemlidir. Para pozisyonundaki gruplar halojenürlü bileşiğin üzerindeki elektron yoğunluğunu düşürürlerken meta gruplu aril halojenürlü ise orto ve para pozisyonlu elektron çekici gruplara göre daha az reaktivite gösterirler (Shen, 1997). Halojen etkisine bakılırsa bromür ve iyodürlerle olan reaksiyonların başarılı bir şekilde yürütüldüğü görülürken florür ve klorürlerde yüksek aktivasyon enerjisi ve ligand isteği görülür (İnce, 2016).

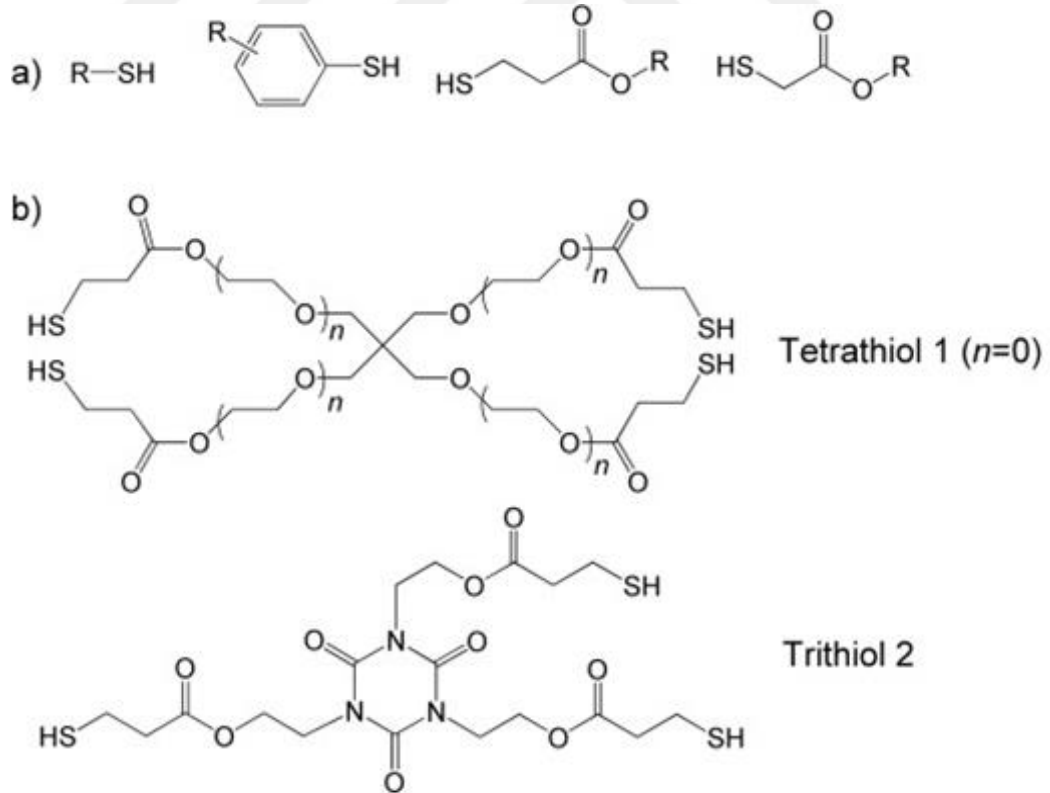
4.1 Tiyol-en Klık Kimyası ve İletken Polimerlere Uygulanabilirlik

İlk olarak 2001 yılında K. B. Sharpless tarafından tanımlanan klık kimyası yüksek verimli olması, çeşitli fonksiyonel gruplarla kullanılabilmesi, reaksiyon süresinin kısa olması, ılıman ortam koşullarında gerçekleşebilmesi ve yan ürün oluşturmaması gibi özellikleriyle polimer kimyası için son derece tercih edilen bir yöntemdir.

Tiyol-en klık reaksiyonları alkenlerle, tiyol ve tiyol grubu içeren bileşikler arasındaki bağlanma reaksiyonudur. Reaksiyon uygun bir fotobaşlatıcı ya da termal başlatıcı ile kolay bir şekilde meydana gelir. Ortamdaki oksijen ya da suya karşı duyarsız olan tiyol-en klık reaksiyonları hızlıca reaksiyon oluşturup yüksek seçicilik ve yüksek verimle gerçekleşirler.



Tiyol türevli çapraz bağlayıcılarla gerçekleştirilen tiyol-en klik reaksiyonları yüksek enerji absorpsiyonu sağlaması nedeniyle yüzeyde desenleme ve çok tabakalı cihazlar gibi yüzey modifikasyonlarında kullanım için çok elverişlidir. Bu yüzden litografi, desenleme, esneyebilir ekran teknolojisi, lens teknolojisi, nanoteknoloji gibi pek çok kullanım alanı mevcuttur (Hoyle, 2010). İletken polimerler yüzeye kaplandıktan sonra klik reaksiyonu tiyol türevli çapraz bağlayıcılarla UV ışık yardımıyla yüzeyde çapraz bağlanma işlemi gerçekleştirilir. Konjuge polimerlerin tercih edilme nedenlerinin başında daha uygun maliyet ve kolay üretilibilmeleri yatar. Bu polimerlerin ince filme uygulanması döner kaplama ve spreycaplama metodlarıyla gerçekleşmektedir. Ancak birden fazla katmanlı cihazlar için bu kaplama yöntemleri uygun değildir. Homojen bir yüzey elde etmek zordur. İşte çapraz bağlanma yöntemiyle birden fazla katmanlı cihazlara kolaylıkla uygulanabilirlik mevcuttur. Böylece karmaşık üretim süreçleri basite indirgenir ve kolayca çapraz bağlanma gerçekleştirilir. Aynı zamanda yan grup ve uç gruplardan çapraz bağlanma gerçekleştirilerek de yapıya farklı özellikler katılabilmektedir.



Şekil 1.8. a) Sık kullanılan alkil tiyoller. b) Tiyol-en çapraz bağlanma reaksiyonlarında kullanılan multifonksiyonel tiyoller (Hoyle ve ark, 2010).

Bu gibi avantajlar nedeniyle büyük moleküllü dendrimerlerin sentezlerinde, çapraz bağlanma reaksiyonlarında, blok kopolimer sentezlerinde, star yapılı polimerlerin sentezlerinde ve daha pek çok polimerizasyonda tiyol-en klik reaksiyonları tercih edilmektedir.

5.1 İnce Film Teknolojisi

Çeşitli üretim teknikleriyle malzemenin nano boyutta film yüzeyine kaplanmasıyla oluşturulan ince film teknolojisi son yıllarda elektrokromik uygulamalar arasında en popüler olan alandır. İnce film teknolojisinde inorganik materyaller sıklıkla kullanıldığı gibi uygun maliyetleri, kolay işlenebilirlikleri ve daha fazla çeşit gibi seçenekleri nedeniyle organik iletkenler de oldukça tercih edilmektedir.

5.1.1 İnce Film Teknolojisi Üretim Teknikleri

Genellikle bir mikron ya da daha az kalınlıktaki filmlerin farklı işleme metodları kullanılarak nano boyuttaki malzemelerle malzeme yüzeyine kaplanmasıyla oluşturulan ince filmler optoelektronik teknolojisinin temelini oluşturmaktadır. İlk başlarda elektroliz yöntemiyle elde edilen ince filmler daha sonraları Faraday buharlaştırma yöntemleri, Joule ısıtma yöntemi ya da kimyasal reaksiyonlarla elde edilmiştir. 19. Yüzyıldan sonra vakum cihazlarının geliştirilmesiyle daha modern yöntemlerle üretim teknikleri geliştirilmiştir. Bu üretim tekniklerinden başlıcaları buhar fazında biriktirme, döndürme ile kaplama, elektrokimyasal yöntem, daldırma yöntemi, püskürtme ile kaplama, kimyasal banyo, magnetron sıçratma vb. yöntemlerdir (Sönmezoğlu, 2012).

5.1.1.1. Döndürme ile Kaplama

Döndürme ile kaplama metodu film yüzeyine kaplanacak maddenin merkezden homojen bir şekilde dağılması ilkesine dayanır ve ince film elde etmek için en avantajlı yöntemdir. Önce kaplanacak malzeme film yüzeyine dökülür, daha sonra dakikaya göre belli hızlarda döndürülerek kaplanma gerçekleşir. Homojenitenin sağlanması için ince film yüzeyinin temiz olması ve çözücünün çapsal olarak dağılması gerekir. Maliyeti düşük olduğu için döndürerek kaplama metodu ince film kaplama tekniklerinde en çok tercih edilen metotlardan biridir.

5.1.1.2 Püskürterek kaplama Yöntemi

İnce film kaplama tekniklerinden en düşük maliyetli ve en kolay metotlardan biri de

püskürtme ile kaplama metodudur. Çözeltinin manuel ya da cihaz ile başlıktan inert bir gaz yardımıyla püskürtülmesiyle gerçekleşir. Püskürtme hızı, taban yüksekliği, sıcaklık, ultraviyole ışık yardımı gibi parametreleri ayarlanabilir kılması nedeniyle ince film kaplama teknolojisinde sık kullanılan yöntemlerdendir. Aşamalı olarak çok katmanlı yapılara da işlenebilir olması yönüyle avantajlıdır.

5.1.1.3. Magnetron Sıçratma Yöntemi

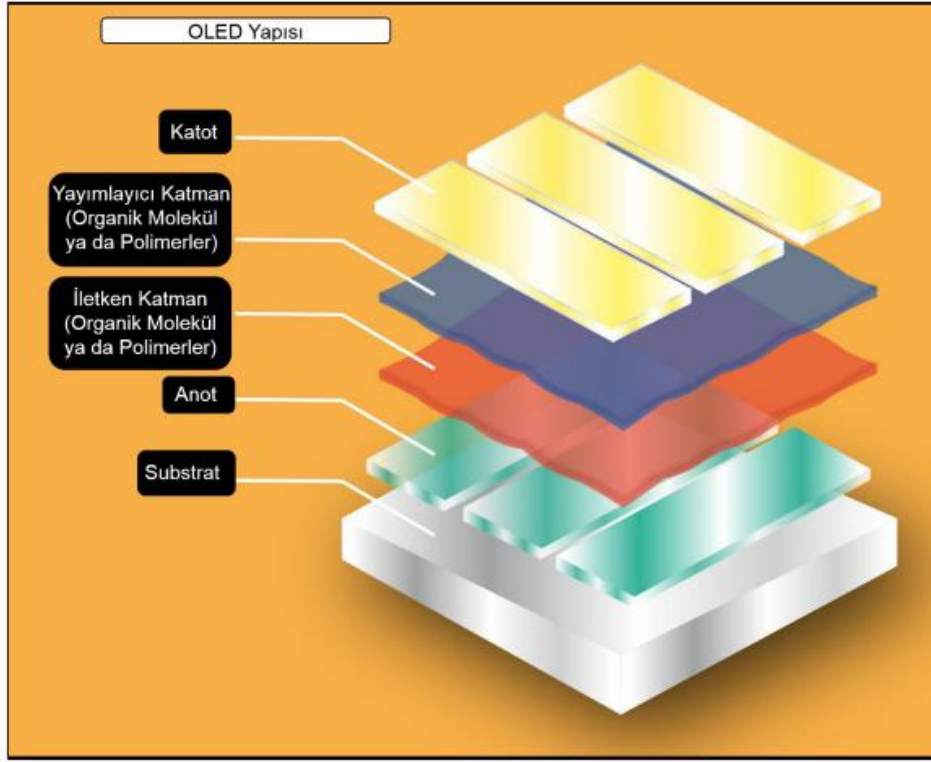
Plazma veya iyon tabancası yardımıyla atomik boyutta yüksek enerjili gaz iyonları hücum ettirilerek atomlar yüzeye sıçratılır ve substratın yüzeyindeki atomlar koparak buhar fazına geçer. Böylece elektronlar alt katmanda birikerek kaplanma işlemi gerçekleştirilmiş olur. Kaplama miktarını arttırmak amacıyla alt katmanın arkasına manyetik alan yerleştirilmektedir.

5.1.2. Elektrokromik Cihaz Uygulamaları

Elektrokromik cihazların kullanım alanlarına bakıldığında organik ışık yayan diyotlar (OLED), akıllı camlar, organik güneş pilleri (OPV), elektrokromik cihazlar (ECD), sensörler, organik alan etkili transistörler (OFET) başta olmak üzere daha pek çok alanda kullanılmaktadır. Kolay işlenebilirlik, çok katlı tasarım imkanı, düşük maliyet gibi avantajlarıyla inorganik malzemelere göre üzerinde daha çok araştırma yapılmakta ve daha çok tercih edilmektedirler.

5.1.3. Organik Işık Yayan Diyot

İlk olarak 1987 yılında Tang ve Vanslyke tarafından geliştirilen OLED'ler düşük enerji tüketimi, esneyebilir olmaları, ince ve hafif olmaları gibi avantajlarıyla sıvı kristal ekran teknolojisine (LCD) iyi bir alternatif olmuş olup günümüzde de elektrokromik cihaz teknolojisinin en çok yatırım yapılan alanıdır. Sıvı kristal ekranlarda olduğu gibi arkadan beyaz bir ışık yardımıyla çalışmazlar bu yüzden OLED ekranlar ile tamamen siyah görünüm yakalanabilir. OLED'ler sadece ekran teknolojisinde değil aynı zamanda aydınlatma teknolojisinde de kullanılmaktadır. Temel olarak bir substrat üzerine katodik tabaka, anodik tabaka, iletken tabaka ve yayıcı tabakadan oluşurlar. Katmanların hepsi çeşitli kaplama metodlarıyla kaplanıp üst üste getirilerek elde edilirler.



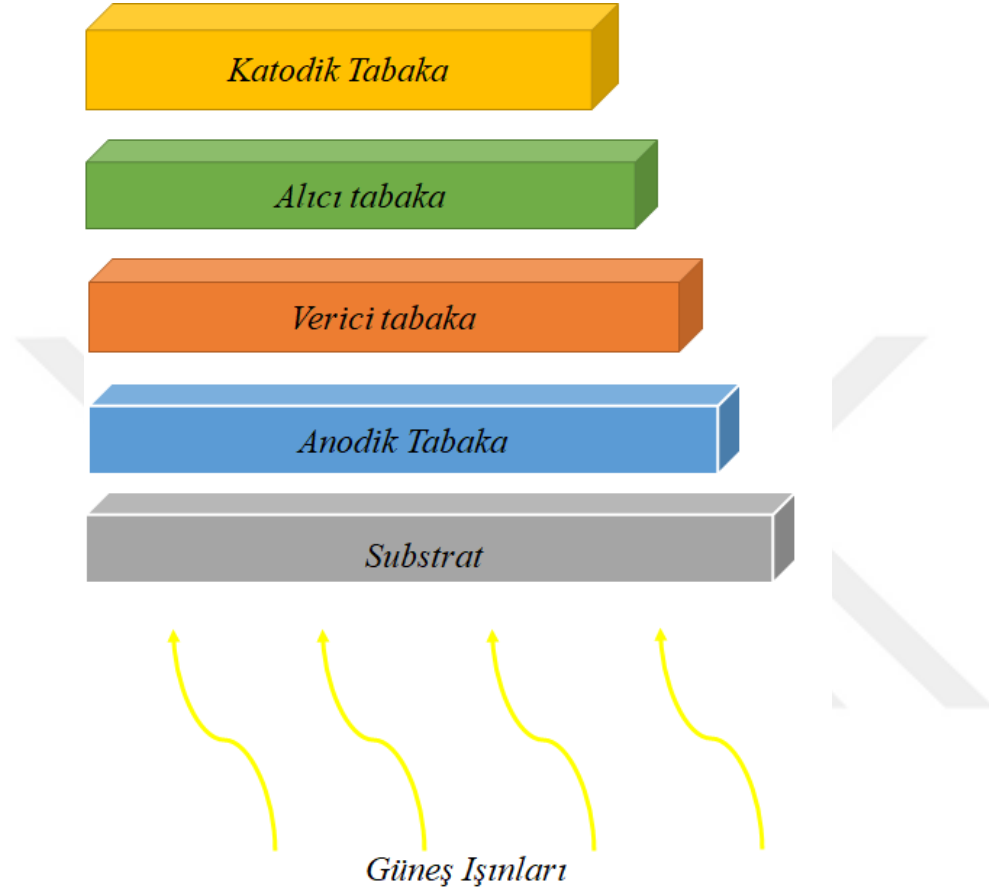
Şekil 1.9. OLED yapısı (Ekti 2016)

OLED'ler, LCD ve LED'lere göre çok daha ince yapıları, daha parlak ve canlı renk seçenekleri, esnek olmaları, daha kolay üretim teknikleri gibi özellikleriyle günümüzde popüler oldukları kadar gelecekte de ekran ve aydınlatma teknolojisinde ilgi görmeye devam edeceği açıktır.

5.1.4. Organik Güneş Hücreleri

Gün geçtikçe azalan fosil yakıt rezervleri ve giderek artan enerji ihtiyacı son yıllarda bizi alternatif enerji kaynakları aramaya yöneltmiştir. Yenilenebilir enerji kaynakları ucuz, çevre dostu ve uzun ömürlülük gibi faktörleriyle enerji ihtiyacı için biçilmiş kaftandır. Rüzgar, güneş, dalga, biyoenerji gibi çeşitli yenilenebilir enerji kaynakları mevcuttur. Galaksimizin en büyük yıldızı olan ve dünyanın ısınma, aydınlanma ve enerji olarak da başlıca ihtiyacını karşılayan güneş, yenilenebilir enerji kaynakları için en popüler araştırma konusudur. Organik güneş hücreleri güneşten gelen ışık enerjisinin elektrik enerjisine dönüştürüldüğü sistemlerdir. Tipik bir güneş hücresi P ve N tipi yarı iletkenlerden oluşmaktadır. P tipi yarı iletken yani pozitif katman bor atomları katkılanmış silisyumdan oluşup N tipi yarı iletken yani negatif katman ise fosfor atomlarıyla katkılanmış silisyum tabakasından oluşur. Güneşten gelen foton demetleri yarı iletken tabakadaki elektronları

harekete geçirerek elektronların bir üst seviyeye atlamasını sağlar ve böylece değerlik bandından ayrılan elektronlar iletim bandına geçerler. Böylelikle ışık enerjisi elektrik enerjisine dönüştürülür. Tek kristal silisyum, amorf silisyum, ince film, bakır indiyum güneş pilleri gibi çeşitleri mevcuttur.



Şekil 1.10. Güneş Pili Katmanları

Günümüzdeki inorganik kristal yapılu güneş pilleri kristal yapılarından dolayı çok kırılgeandırılar. Üretim prosesleri zordur ve maliyetleri yüksektir. Bu yüzden bilim insanları daha uygun maliyetli, yüksek verimli, dayanıklı güneş hücreleri üretme konusunda ciddi araştırmalar yapmaya başlamıştır. İlk organik tabanlı güneş hücresi 1986 yılında Tang ve arkadaşları tarafından kullanılmıştır. İki katmanlı olarak oluşturulan güneş hücresinin verimi %1.1'dir (Apaydın, 2012). Günümüzde çok katmanlı güneş hücreleri üretilmekte olup verimleri laboratuvar ortamında %30'lara kadar geliştirilmiştir ancak üretim proseslerinin maliyeti halen yüksektir. Bu yüzden maliyet, dayanıklılık, kararlılık, daha yüksek verim gibi özelliklerinin iyileştirilmesine yönelik çalışmalar devam etmektedir.

5.1.5. Akıllı Camlar

Ticari olarak ilk defa 1998 yılının sonlarında piyasaya tanıtılan akıllı camlar araç camları, bina içleri, adli tıp malzemeleri, uçak camları, savunma sanayi gibi alanlarda aydınlatma, renk değiştirme, kamuflaj, ısı kontrolü gibi uygulamalarda kullanılmakta olup enerji tasarrufu için de büyük potansiyel oluşturmaktadır. İlk başlarda tungsten trioksit, iridyum dioksit, Molibden trioksit gibi geçiş metal oksitleriyle çalışmaları yapılan elektrokromik camlar iletken polimerlerin keşfiyle alanını genişletmiştir. Çoklu katmanlarla bir araya getirilerek oluşturulan akıllı camlar dışarıdan bir etkiyle yükseltgenme ya da indirgenme tepkimeleri gerçekleştirerek iyonların yükü ve elektronların hareketi ile optiksel olarak değişime uğrarlar (Camargo, 2018). Enerji tasarruflu oldukları için daha az enerji harcamaları nedeniyle CO₂ salınımının azalmasına da katkıda bulunurlar. Isı ve ışığı kesme ya da yansıtma gibi özelliklerinin yanında radyasyonu önleyici etkileri de bulunmaktadır. 0,3 ile 3 mikron aralığında absorplanan güneş radyasyonunun sadece küçük bir bölümü görünür ışıktır. Bu yüzden belli dalga boylarını absorplayan camlar tasarlanarak zararlı radyasyon ışınlarının gelmesi engellenebilmektedir (Schenning ve Debije, 2017).

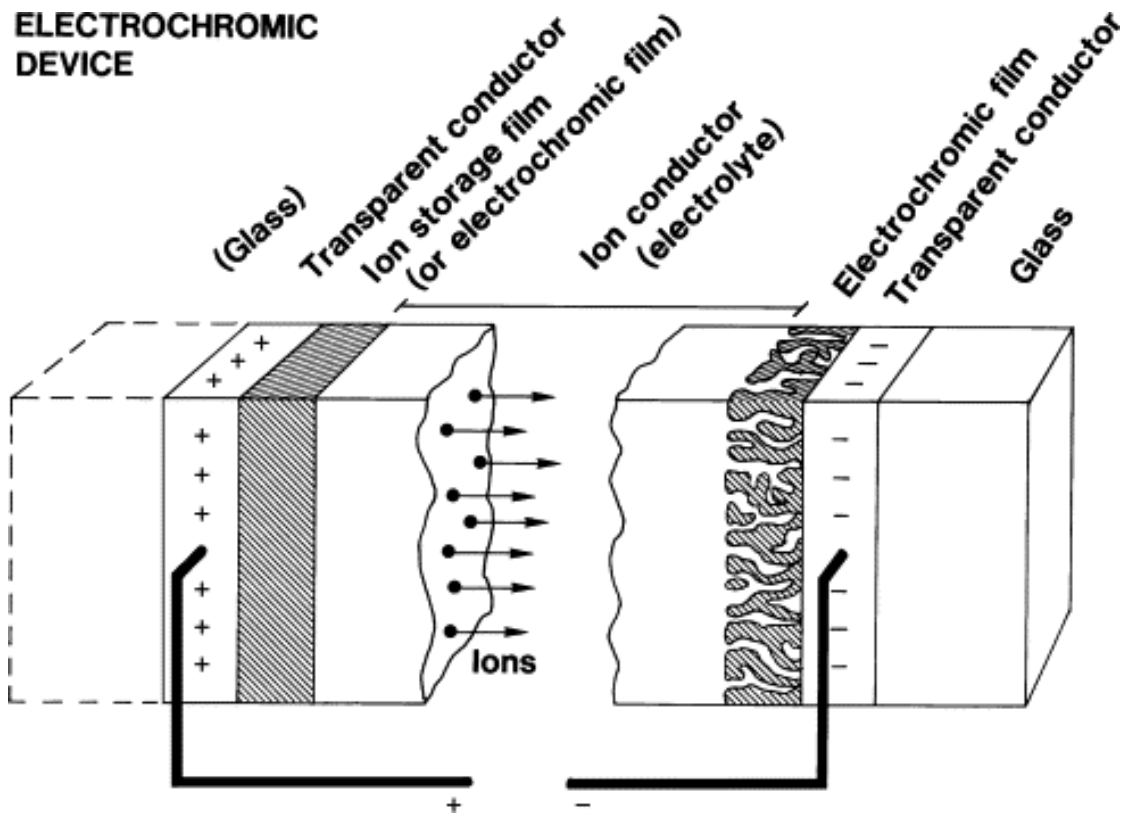


Şekil 1.11. Güneş radyasyonlarının yansıtma- soğurulması

6.1. Elektrokromik Cihazın Çalışma Sistemi

Elektrokromik cihazlar basitçe üretilibilmeleri ve kolay uygulanabilirlikleri nedeniyle sandviç konfigürasyonu denilen bir metodla oluşturulmaktadır. Genelde cam ya da esnek polyester folyo substratlar üzerine iletken katmanlar, elektrokromik katmanlar ve araya da elektrolit uygulanarak bütün katmanlar üst üste birleştirilerek oluşturulur. İletken substrat olarak genelde indiyum kalay oksit (İTO), flor katkılı kalay oksit, kalay oksit (SnO₂) gibi iletken kaplı malzemeler kullanılmaktadır. Elektronların kolayca hareket edebilmesi için katı-jel, sıvı jel gibi farklı çeşitlerde jel elektrolitler hazırlanarak iletken

katman ve elektrokromik katmanlar arasında uygulanır. Jel elektrolit iyon iletici görevi görmektedir. Genellikle protonlar ya da lityum iyonları tercih edilmektedir (Granqvist, 2003). Çözeltideki (+) ve (-) iyonlar cihaza potansiyel verilmesiyle karşı kutuplara ilerler ve böylece elektrokromik cihazın renginde değişim meydana gelir. Genellikle elektrot olarak ITO substrat kullanılarak oluşturulan elektrokromik cihazın katmanları, üzerine iyon depolayıcı tabaka farklı kaplama metodlarıyla uygulanarak işlenir. Araya iyon iletken tabaka sürülerek elektrokromik malzeme tabakası da uygulanır ve böylelikle karşıt elektrot oluşturulur. Tekrar üzerine ITO cam koyularak sandviç konfigürasyonunda elektrokromik cihaz tamamlanmış olur.



Şekil 1.12. Elektrokromik cihaz tasarımı

Elektrokromik cihaza potansiyel verilmesiyle iyon iletken tabaka içindeki anyonlar anodik tabakaya, katyonlar ise katodik tabakaya ilerler. Böylece iletken katmanda renk değişimi meydana gelir. Potansiyelin geri verilmesiyle iyonlar tekrar iyonik iletken tabakaya (jel elektrolit) ilerleyerek elektrokromik cihazda tekrar renk değişimi meydana gelir. Son 10 yılda elektrokromik cihazların uygulanabilirliği üzerinde çalışmalar yapılırken daha sonraları uzun süre kararlılığı, dayanıklılığı ve düşük maliyetle işlenmesi üzerine çalışmalar yoğunluğunu arttırmıştır.

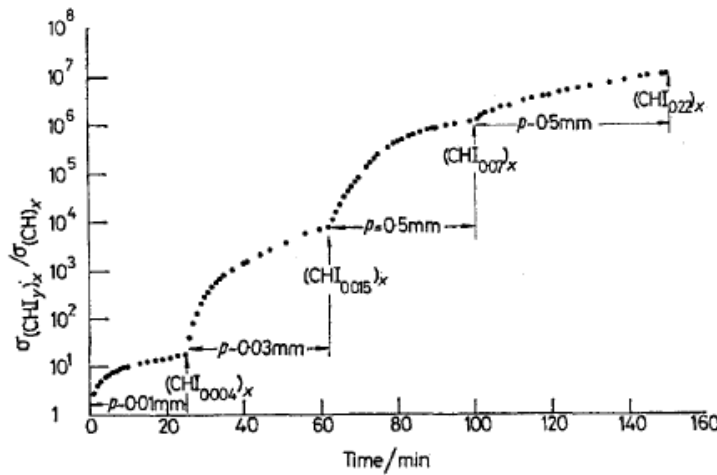
BÖLÜM 2

ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

Elektrokromik malzemelerin ve optoelektronik cihazların temelini oluşturan iletken polimerlerin tarihine bakıldığında ilk olarak Letheby 1862 yılında, anilin sülfata elektropolimerizasyon işlemi uygulayarak üzerindeki kimyasal değişimleri incelemiş ve elektrokimyasal polimerizasyon gerçekleştikten sonra platin elektrot üzerindeki renk değişimleri gözlemlemiştir.

Natta ve ark. (1958) $Ti(OC_3H_7)_4 - (C_2H_5)_3Al$ katalizörü kullanarak poliasetilen sentezi gerçekleştirmiştir. Molekül ağırlığı çok yüksek olması ve yüksek kristalizasyon özelliğine sahip olmasına rağmen oksitlenme hassasiyeti ve çözünememesi gibi özellikleri yüzünden reaksiyon pek ilgi çekmemiştir. Ancak 1963 yılında Nobel ödülüne layık görülmesiyle Ziegler-Natta katalizörü olarak da bilinen koordinasyon polimerleşmesi sıklıkla kullanılmaya başlanmıştır. Yine daha sonra asetilenin polimerleştirilmesini Watson ve arkadaşları Ziegler- Natta katalizörü kullanarak gerçekleştirmiştir. Ancak polimerin çözünürlüğü çok düşüktür ve reaksiyon verimi düşüktür.

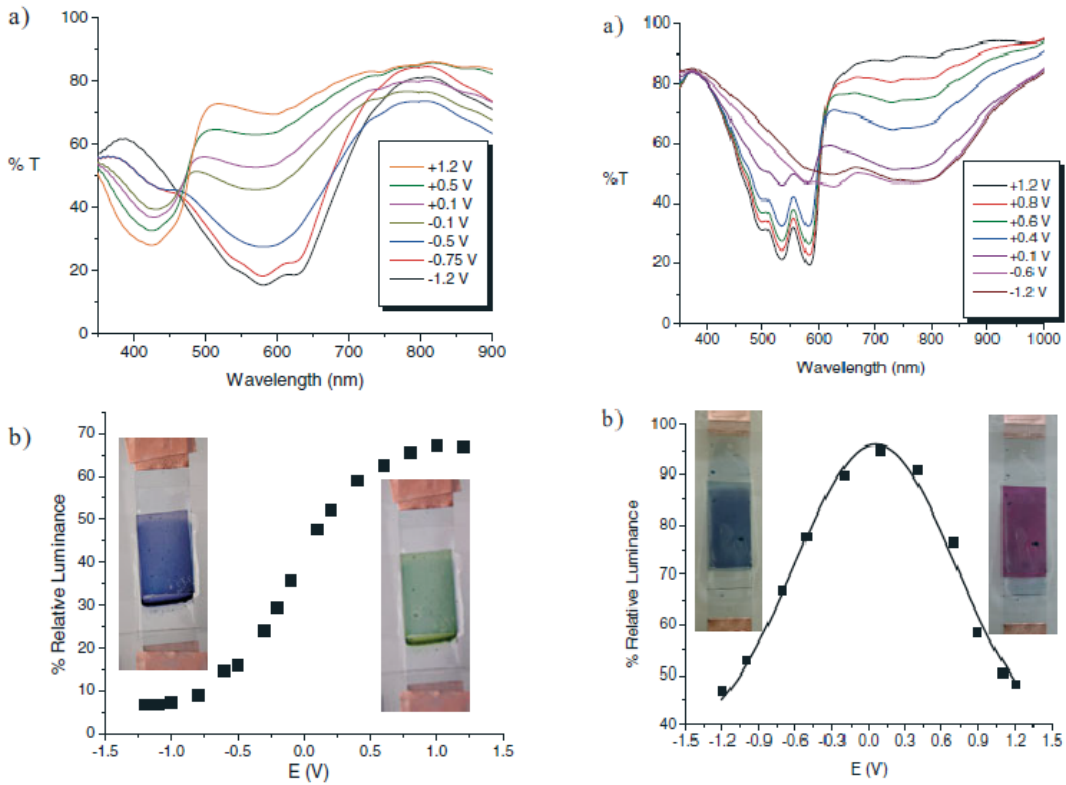
Shirakawa ve ark. yine Ziegler- Natta katalizörü kullanarak poliasetileni sentezlemiş ve cis-trans izomerlerini belirlemiştir. Daha sonra yine 1977 yılında Shirakawa, Macdiarmid ve Heeger gümüşü trans-poliasetilen filmlerine halojen katkılayarak oda sıcaklığında iletkenliğinin dikkat çekici biçimde arttığını gösteren bir makale yayınlamıştır ve bu çalışmalar onlara 2000 yılında Nobel ödülü kazandırmıştır.



Şekil 2.1. Oda sıcaklığında trans-poliasetilene iyon doplanması sonucu iletkenlik değişim grafiği

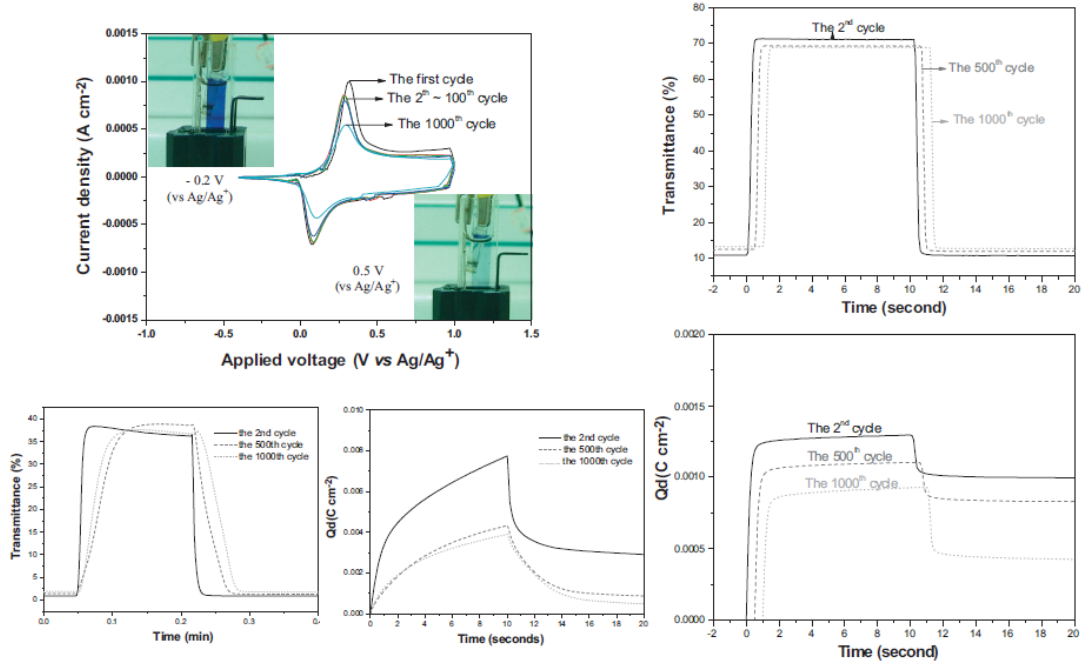
Elektrokromik cihazların geçmişine bakıldığında 40 yıllık bir tarih söz konusudur. 1978 yılında G. Barna'nın Electronic Materials dergisinde yayınlamış olduğu makalede Tungsten trioksit bazlı elektrokromik cihaz oluşturulmuş ve üzerinde çalışılmıştır. Katı elektrolit üzerine püskürtmeyle hazırlanan katı hal ECD hazırlanmıştır. Cihazın performansı incelendiğinde tungsten trioksitin şeffef tabaka üzerine birikmesi gerektiği ve buna karşılık bu birikmelerin elektrokromik aktiviteyi azalttığı görülmüştür.

Reynolds ve ark. (2003) şeffaf elektrot olarak PEDOT-PSS kullanarak tamamen polimer bazlı organik bileşikler ile birlikte elektrokromik cihaz tasarlamışlardır. Çeşitli polimerler sentezleyip cihazların optik ve elektrokimyasal davranışlarını incelemişlerdir. Katodik olarak renklen PPro-DOT-Me₂ ve anodik olarak renklenen PBEDOT-N-MeCz ile oluşturulan ilk elektrokromik cihaz 420 nm ve 580 nm arasında pik vererek yükseltgenip indirgenmiş ve cihaza potansiyel verilmesiyle mavi renkten yeşil renge dönüşmüştür. PProDOT-Me₂ ve PBEDOT-B(OC₁₂)₂ kullanılarak oluşturulan ikinci cihaz nötral halde 620 nm dalgaboyunda pik verip mavi renk gözlenirken yükseltgenmiş-renklenmiş halde 450-580 nm dalgaboyu arasında pik verip kırmızı renkte gözlemlenmiştir (Şekil 2.2).



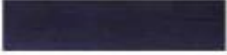


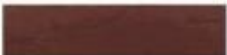




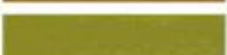
Şekil 2.2. Sentezlenen polimer bazlı cihazların optik davranışları

Wu ve ark. (2007) yayınladıkları çalışmada çözünebilir tiyofen bazlı elektrokromik polimer sentezlenip elektrokromik cihaz oluşturulmuştur. Cihaza potansiyel verildiğinde koyu maviden şeffaf mavimsi renge dönmüştür. Cihazın optiksel ve elektrokimyasal karakterizasyonu yapıp 1000 taramadan sonra bile %8 optik kontrast kaybı yaşadığı gözlemlenmiştir. Cihazın geçirgenlik testleri sonucunda %92 dayanıklılık gösterdiği belirlenmiştir (Şekil 2.3).



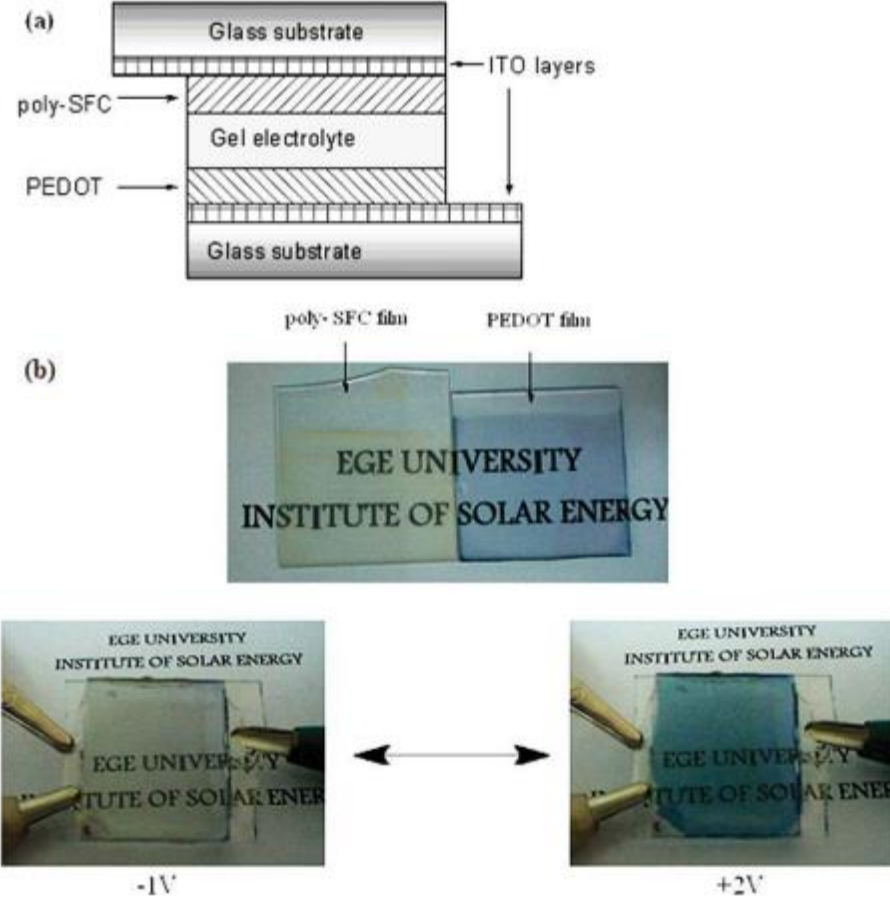
Şekil 2.3. Hazırlanan cihazın kronoamperometrik ölçümleri

Reynolds ve ark (2003) yayınladıkları çalışmada tiyofen ve karbazol bazlı iki elektrokimyasal polimer sentezlemiş ve bu polimerlerden farklı konsantrasyonlarda 9 tane farklı monomer çözelti hazırlayarak elektrokimyasal kopolimerizasyon yapmışlardır.

Comonomer Solution Composition	Neutral Polymer λ_{max} (nm)	Neutral Electrochromic Response (Photograph)
100% BiEDOT	577	
90:10	559	
80:20	530	
70:30	464	
50:50	434	
30:70	431	
20:80	429	
10:90	420	
100% BEDOT-NMeCz	420	

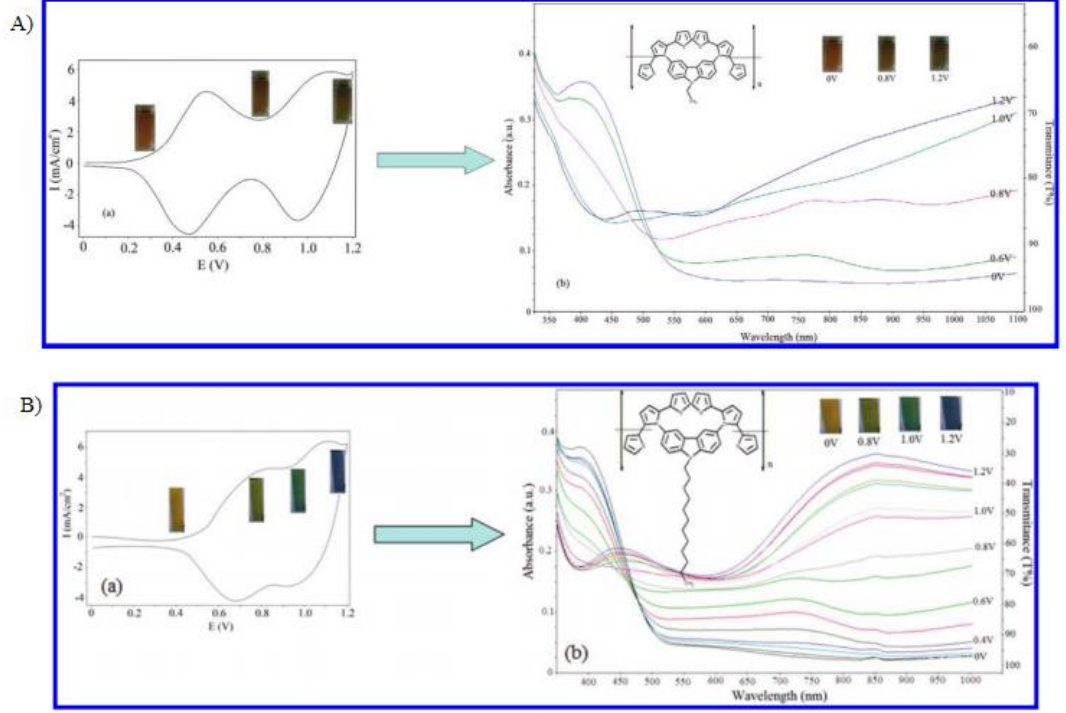
Şekil 2.4. Hazırlanan çözeltilerin nötral haldeki elektrokromik etkinlikleri

Şerafettin Demic ve ark. (2010) yaptıkları çalışmada karbazol-floren bazlı monomer sentezleyerek (SFC) elektrokimyasal olarak polimerize ederek elektrokromik cihaz oluşturulmuşlardır. Sandviç konfigürasyonunda oluşturdukları (ITO/poly-SFC/jel elektrolit/PEDOT/ITO) cihazın elektrokimyasal ve optiksel testlerini yaparak geçirgenliğinin 1000 döngü sonrasında bile %96,4 olduğu tespit edilmiştir. Nötral basamakta yüksek transparanlık gösteren polimerin (%90) akıllı cam uygulamaları için iyi bir elektroaktif polimer olduğu belirlenmiştir.



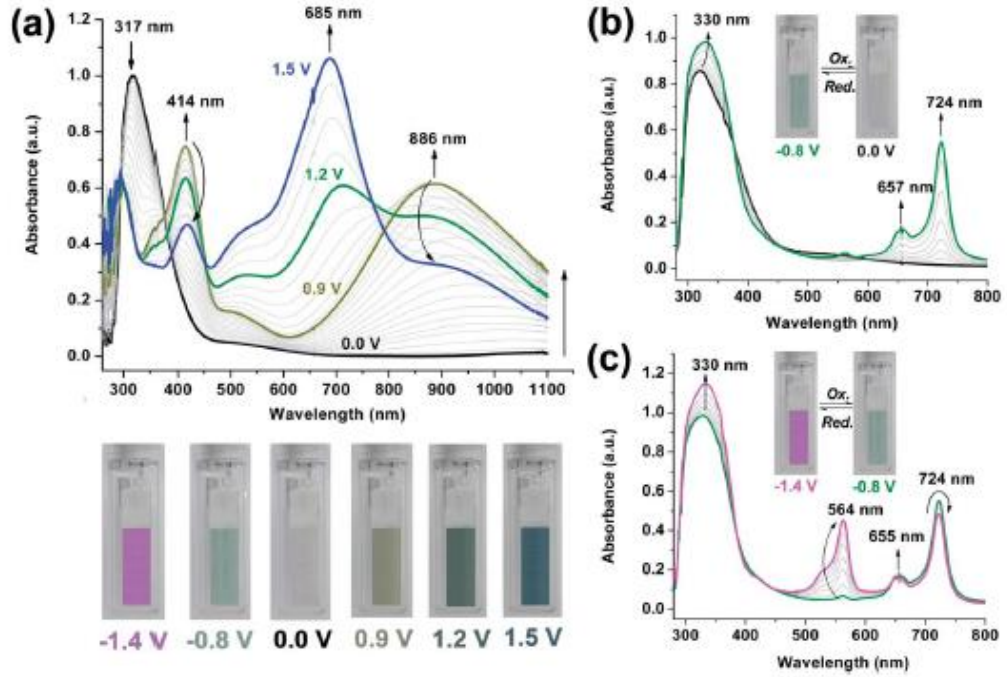
Şekil 2.5. a) sandviç konfigürasyonu şematik gösterimi b) ECD'a potansiyel uygulanmasıyla oluşan renk değişimi

Özdemir ve ark. (2011) yan grupta fonksiyonlanmış uzun alkil zincirli elektroaktif monomer sentezleyerek elektrokimyasal polimerizasyon işlemi ile ITO kaplı cam üzerine kaplama gerçekleştirmişlerdir. Normal monomer ve alkil zinciri eklenmiş monomer olarak sentezledikleri bileşikleri karşılaştırarak çalışmalar sonucunda sentezlenen yan grup alkil zincirinin, polimerin optik ve elektrokimyasal performansını oldukça iyileştirdiği görülmüştür. 850 nm'de yüzde geçirgenliğin 68 olduğu ve renklenme etkinliği $352 \text{ cm}^2 \text{ C}^{-1}$ olarak belirlenmiştir.

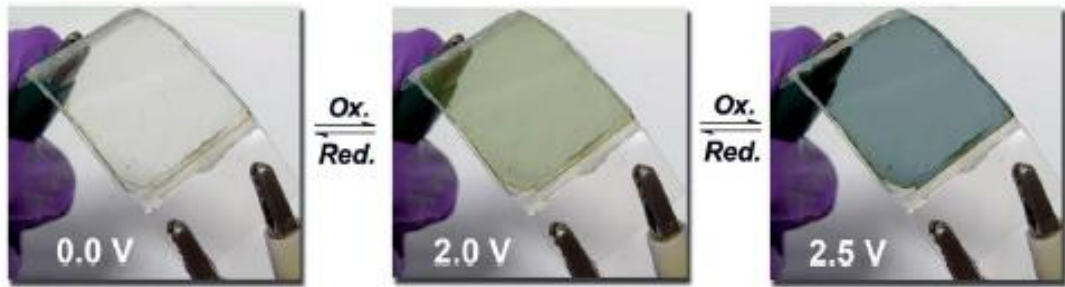


Şekil 2.6. a) Sentezlenen polimerin spektroeletrokimyasal ölçümleri ve renk değişimi b) Yan gruba eklenmiş alkil zincirli polimerin spektroeletrokimyasal ölçümleri ve renk değişimi

Hsiao ve ark. (2013) yaptığı çalışmada 4 tane poliimit bazlı polimer sentezlemiş ve bu poliimitler p-katkılama ve n-katkılama durumlarında tersinir davranış göstererek görünür bölge ve kızılötesi bölge yakınında multielektrokromik davranış göstermişlerdir. Ayrıca tamamen plastik ECD tasarlayıp karakterizasyonlarını tamamlamışlardır. Cihazın 940 nm’de rengi yeşil olup maksimum optiksel zıtlığı %85 olarak hesaplanmıştır. 760 nm’de ise koyu mavi renk verip optiksel zıtlığı %91 olarak hesaplanmıştır (Şekil 2.7).

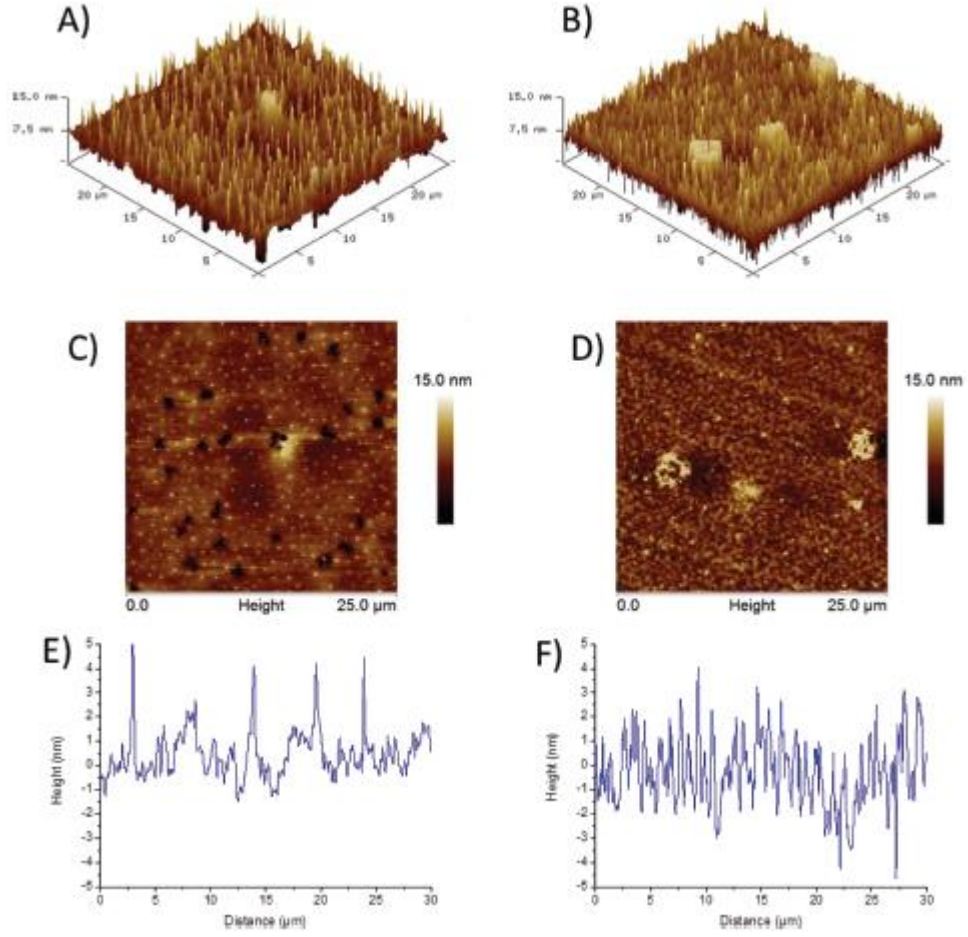


Şekil 2.7. Poliimit 3a'nın İTO kaplı cam üzerinde absorban ölçümü (a) 0,1 M Bu₄NClO₄/CH₃CN p-katkılanmış (b) ve n katkılanmış (c) haldeki optiksel ölçümleri



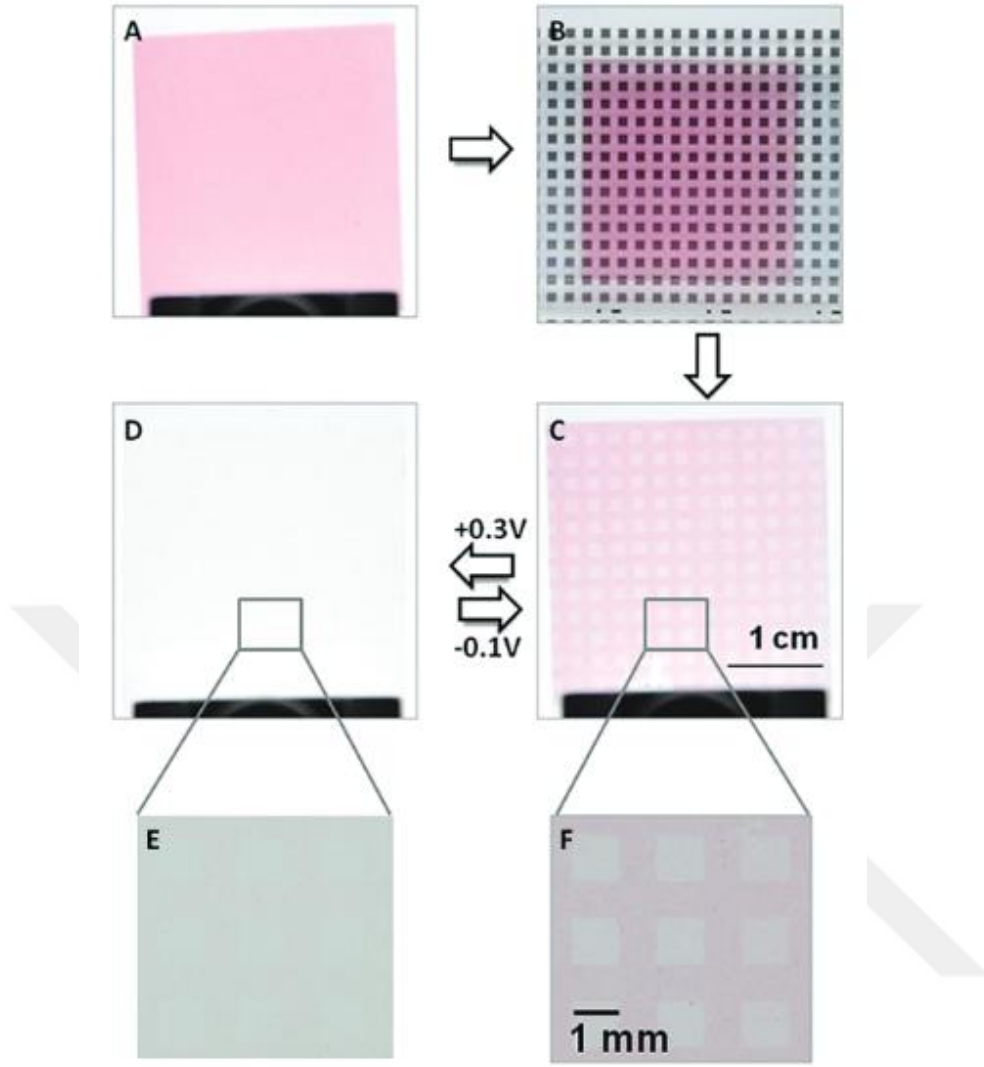
Şekil 2.8. Tamamen polimer bazlı hazırlanan esnek ECD'nin nötral ve yükseltgenmiş hali

Skene ve ark. (2013) konjuge poliazometin türevli monomer sentezleyerek elektrokromik cihaz oluşturmuş, ITO ve normal cam yüzeyleri üzerine olmak üzere püskürtme metoduyla kaplayarak yüzeyde polimerizasyon işlemi gerçekleştirilmiştir. Konjuge polimer 120 derecede 30 dakika asitle doyurulmuş ortamda ısıtılarak sabitlenmiştir. Daha sonra diklorometan ile yıkanan sabitlenmiş polimerin optik, elektrokimyasal ve morfolojik karakterizasyonları yapılmıştır (Şekil 2.9).



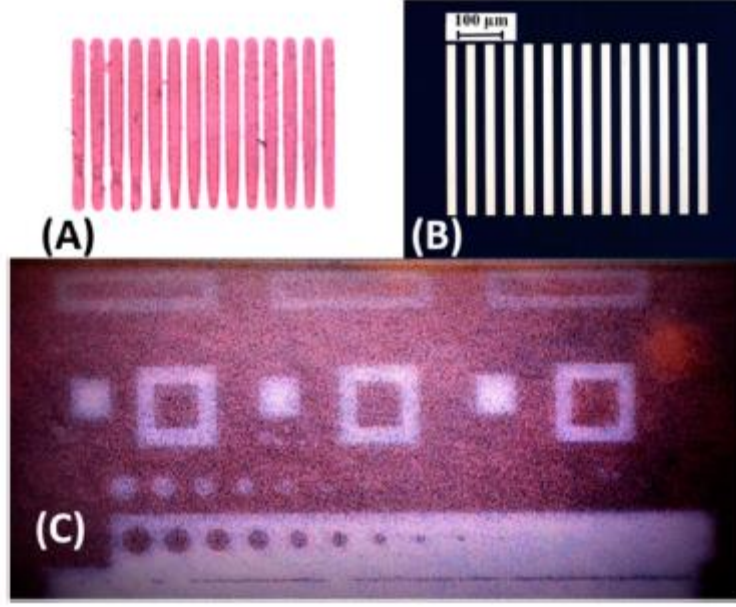
Şekil 2.9. Polimerlerin a,c) cam substrat ve b,d) yüzeyde polimerizasyon işlemi e,f) kesit mikrografisi

Reynolds ve ark (2013) çalışmalarında alkoksi propilendioksitiyofen (PtoDOT) ve akrilat propilendioksitiyofen (ProDOT) monomerleri sentezleyerek UV ışık yardımıyla desenleme işlemi yapmış ve monomerler organik çözücülerle çözünmez hale getirilmişlerdir. Desenleme yapılan filmlerin elektrokimyasal, spektrokimyasal ve kolorimetrik analizleri yapılarak çok katmanlı elektrokromik cihazlar için uygulanabilir polimer elde etmişlerdir.



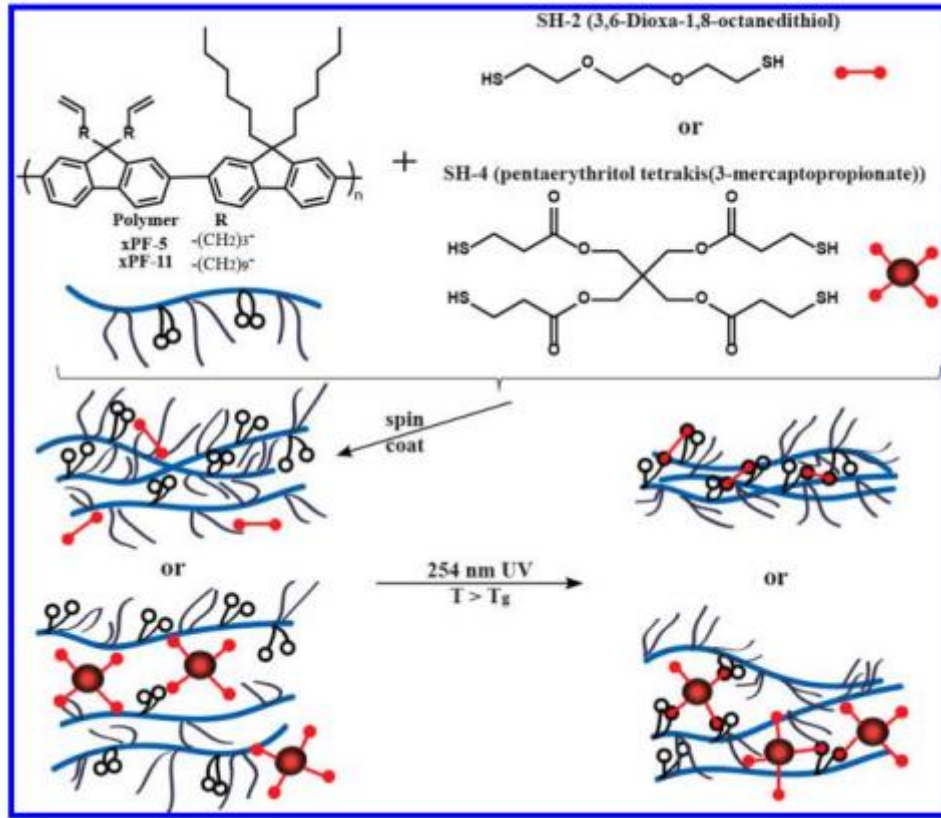
Şekil 2.10. Metakrilat türevli elektrokromik polimerin desenlenmesi. a) elektrokromik polimer kaplı ITO/Cam substrat b) fotomaske yardımıyla 600 s deseneleme işlemi c) nötral haldeki filmin görüntüsü d) yükseltgenme işleminden sonar filmin görüntüsü e,f) desenleme işleminin optiksel mikroskop altındaki görüntüsü

Skene ve ark (2014) yaptıkları çalışmada üçlü konjuge tiyofenazometin içeren aside duyarlı oksetan grupları hazırlamışlardır. Çözelti işlenebilir polimerler cam substrat yüzeyine sabitlenerek oluşturulmuşlardır. Elektrokromik materyaller ve desenlenebilir polimer olarak da kullanılabilir olan polimerin elektrokimyasal ölçümleri alınmıştır. Filmlerin 535 nm ve 585 nm’de hiç bozunmaya uğramadan testleri tamamlanmıştır.












Şekil 2.11. Sabitlenmiş polimerin polimerizasyon sonrası, iyileştirilmiş, aydınlatılmış görüntüleri a) desenleme işlemi için kullanılan optiksel mikroskop ve fotomaske b) cam üzerindeki polimerin büyük alan görüntüsü c) 55 mm uzunluğundaki ölçüm

Carter ve ark. (2015) yaptıkları çalışmada tiyol-en klik kimyası yoluyla çapraz bağlanabilir floren türevli polimerler sentezleyerek çapraz bağlanma işlemi gerçekleştirmişlerdir. 5 ve 11 karbonlu floren türevli polimerler iki farklı tiyol türevli çapraz bağlayıcı ile bağlanarak polimerlerin FT-IR, photo kalorimetri gibi ölçümlerle yapısal ve optiksel karakterizasyonu belirlenmiştir. Farklı tiyol türevli çapraz bağlayıcıların polimerler üzerindeki etkileri de incelenmiştir. Aynı zamanda fotolüminisans testleri de yapılarak kısa zincirli olan xPF/O-5 polimerinin uzun zincirli olan xPF/O-11 polimerine göre çok daha duyarlı olduğu görülmüştür.



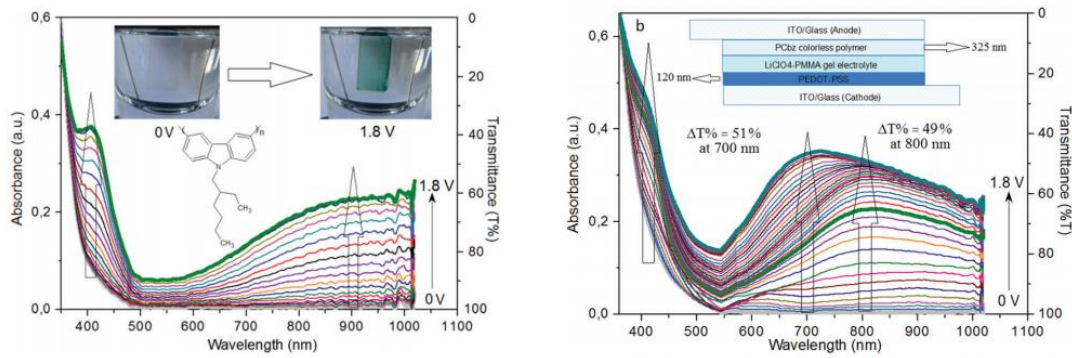
Şekil 2.12. Alken fonksiyonlu polimerler ve Tiyol türevli çapraz bağlayıcıların Tiyol-en Klık çapraz bağlanma işlemi

Çarbaş ve ark. (2015) yaptıkları çalışmada tetrakis karbazol türevli polimer sentezlemişler ve nötral halde renksiz olup yükseltgendiğinde koyu yeşil olan elektrokromik cihaz tasarlamışlardır. Cihazın kararlılık ve dayanıklılık ölçümleri yapıldığında yüksek kararlılığı olduğu gözlemlenmiştir. Cihaz 2000 döngüden sonra bile %80 elektroaktivite göstermiştir. Polimerin akıllı cam uygulamaları için de iyi bir aday olduğu görülmüştür.

Applied Potential	0.0 V	0.9 V	1.0 V	1.1 V	1.2 V	1.3 V	1.5 V	1.6 V	1.7 V
Color									
Y	40.74	31.59	30.40	29.24	28.12	28.10	16.02	13.16	10.66
x	0.357	0.368	0.373	0.388	0.399	0.409	0.379	0.353	0.335
y	0.364	0.374	0.383	0.395	0.415	0.432	0.42	0.393	0.385
L*	70	63	62	61	60	60	47	43	39
a*	-1	3	1	2	0	-2	-6	-6	-8
b*	8	8	11	17	24	31	18	8	4

Şekil 2.13. Sentezlenen polimerin çeşitli potansiyelerde elektrokromik özellikleri

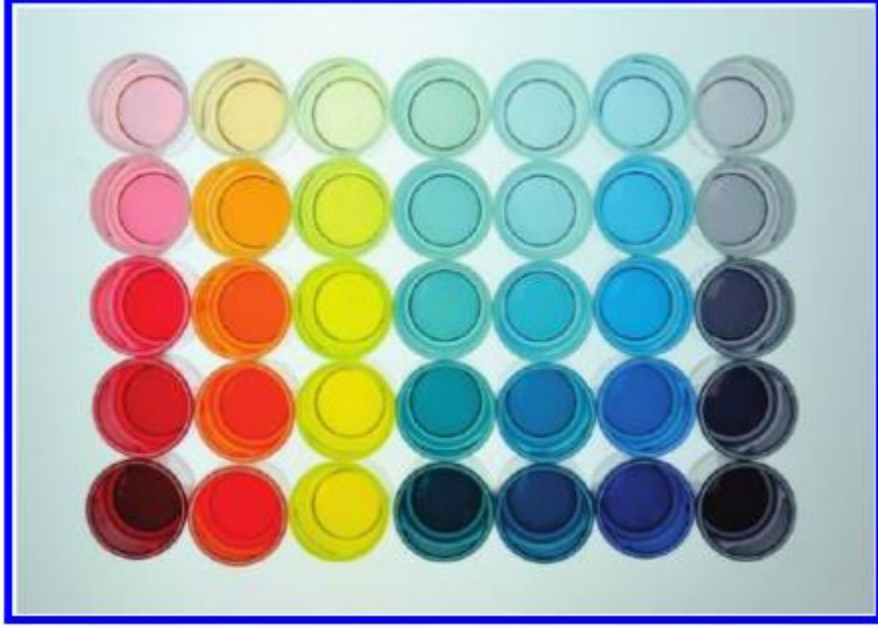
Koyuncu ve ark. (2016) nötral basamakta şeffaf olup potansiyel verildiğinde renklenen karbazol türevli çözünebilir polimer sentezleyip elektrokromik cihaz tasarlayarak, cihazın optik ve elektrokimyasal özelliklerini belirlemişlerdir. Katodik tabaka için PEDOT:PSS kullanılıp araya jel elektrolit sürülerek hazırlanan cihazın maksimum optiksel zıtlığı 800 nm’de %58 olup 1,8 V gibi düşük bir potansiyelle çalışabilmektedir.



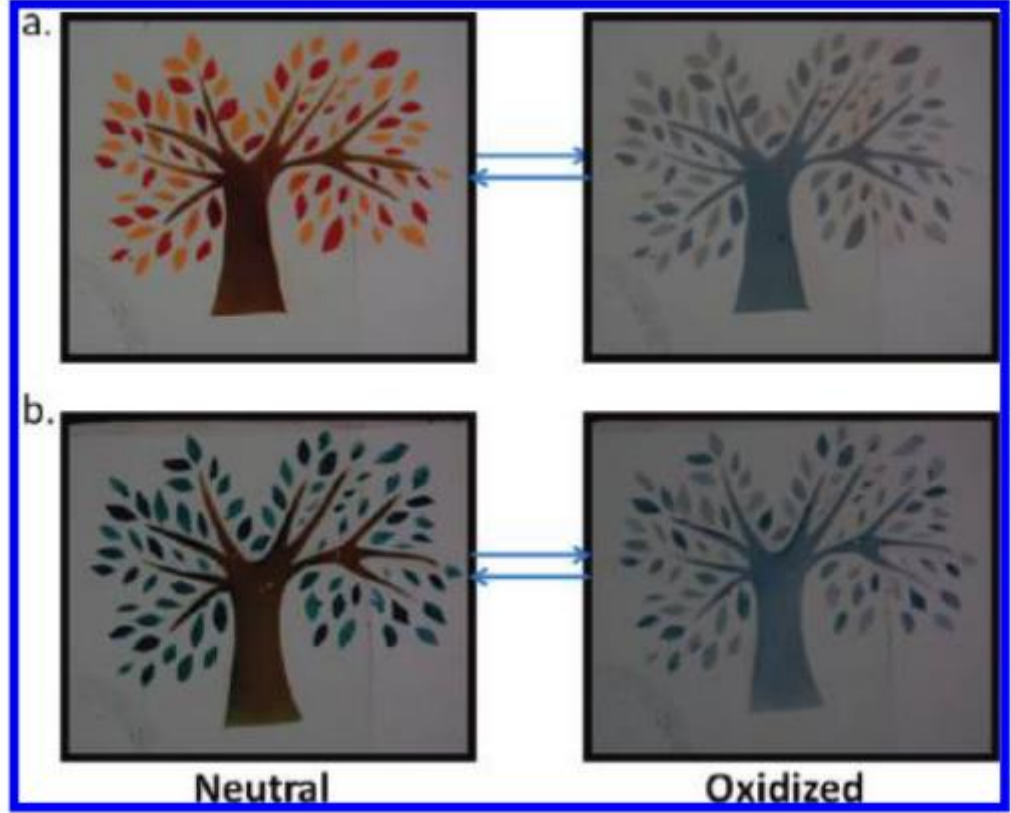
Şekil 2.14. İnce filmin elektronik absorpsiyon spektrumu ve renk değişimi (solda), Cihazın spektrokimyasal ölçümü

Reynolds ve ark. (2016) yaptıkları çalışmada bir dizi elektroaktif polimer sentezleyerek tüm renk paletini tamamlamışlar ve elektrokromik cihaz hazırlayarak elektrokimyasal performansını incelemişlerdir. Aynı zamanda elektrokromik cihaza desenleme işlemi yapmışlardır. Turuncu, mor, mavi, turkuaz, yeşil ve siyah olarak sentezledikleri polimerlerin yüksek geçirgenlik özelliği olup geçirgen ve yansıtıcı elektrokromik cihazlar için kullanıma uygun olduğu gözlemlenmiştir. Tamamen çözünebilir

prosesine uygun olan polimerlere desenleme, baskılama gibi işlemlerin kolaylıkla yapılabildiği görülmüştür.

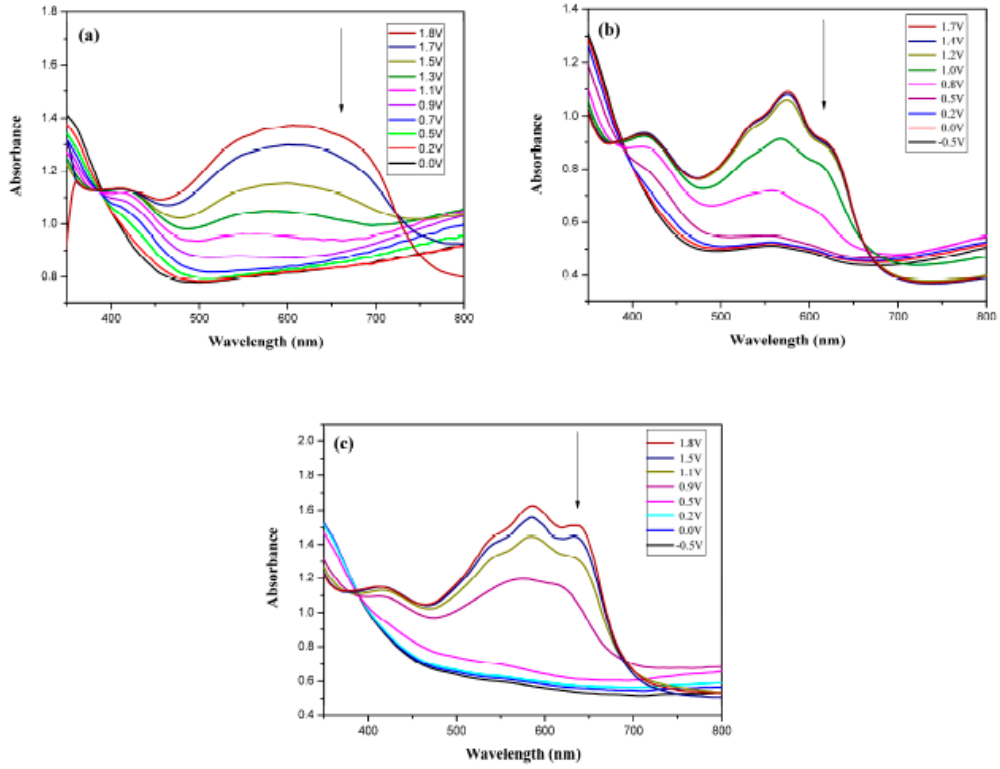


Şekil 2.15. Elektrokromik polimerin konsantrasyon artırılmasıyla renk değişim ve yoğunlukları



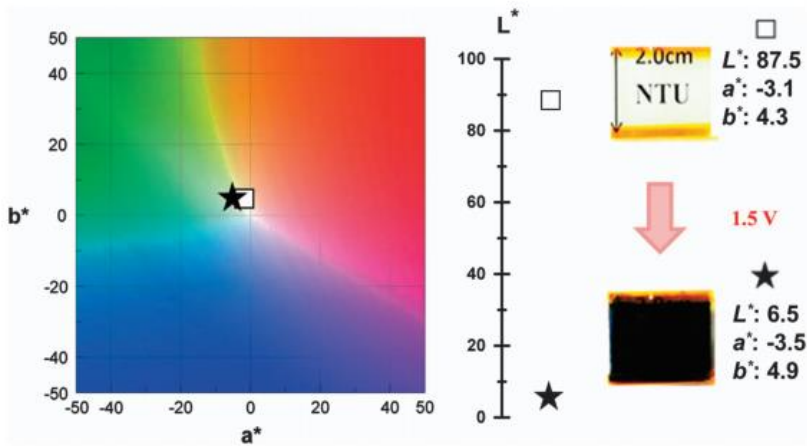
Şekil 2.16. Desenleme yapılmış ECD renk değişimi

Wu ve ark. (2017) karbazol bazlı (PtCz) polimeri elektrokimyasal olarak İTO üzerine sentezleyerek optik ve elektrokimyasal testlerini yapmışlardır. Ayrıca PtCz yi anodik tabaka olarak kullanıp katodik tabaka için 3 tane elektrokromik polimer hazırlayarak ECD tasarlanmış ve bu cihazların performans testleri alınmıştır. PtCz polimerin renklenme etkinliği ve geçirgenliği $54,8 \text{ cm}^2 \cdot \text{C}^{-1}$ ve %30,5 olarak hesaplanmıştır. Cihazların mor ötesi- görünür bölge spektrumları şekil 2.17’de gösterilmiştir.

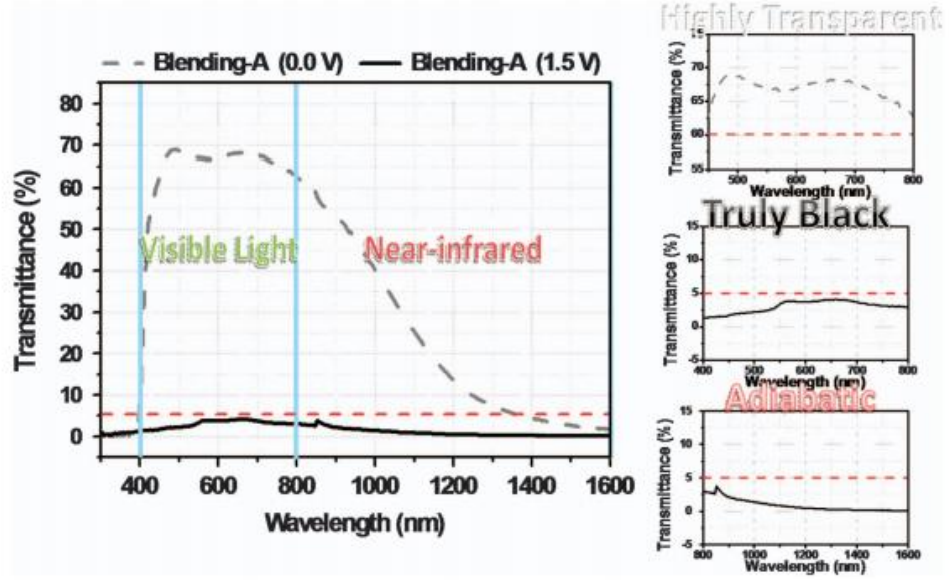


Şekil 2.17. Hazırlanan cihazların UV-Vis spektroskopileri

Liu ve ark. (2017) Nature dergisinde yayınladığı 2 makalede elektroaktif ambipolar sisteme dayalı 3 elektrokromik materyal üretmişlerdir. Elektroaktif poliamit bazlı polimer ve destek elektrolit olarak heptil viyolejen kullanılarak elektrokromik cihaz tasarlanmıştır. Bükme testleri sonucunda yüksek transparanlıktan gerçek siyah forma geçiş görülmüştür. Böylece düşük voltaj ve yüksek optiksel zıtlık oranları ile görünür bölge ve yakın kızılötesi bölgede tamamen şeffaftan tamamen siyaha elektrokromik cihaz tasarlanmıştır.

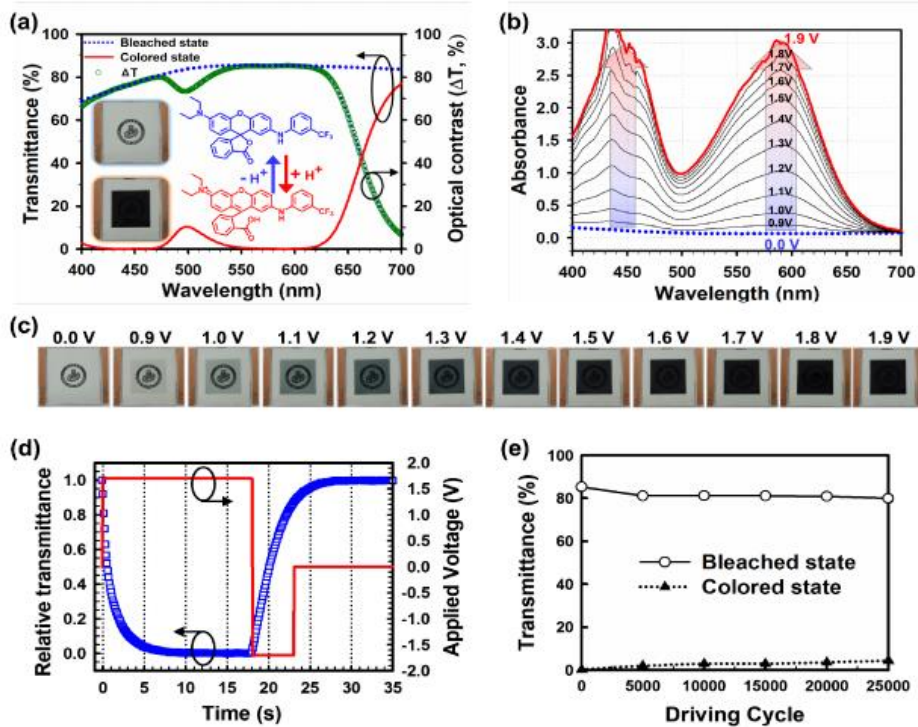


Şekil 2.18. 20 s 1.5 V potansiyel verilmesiyle elektrokromik cihazın renk diyagramı

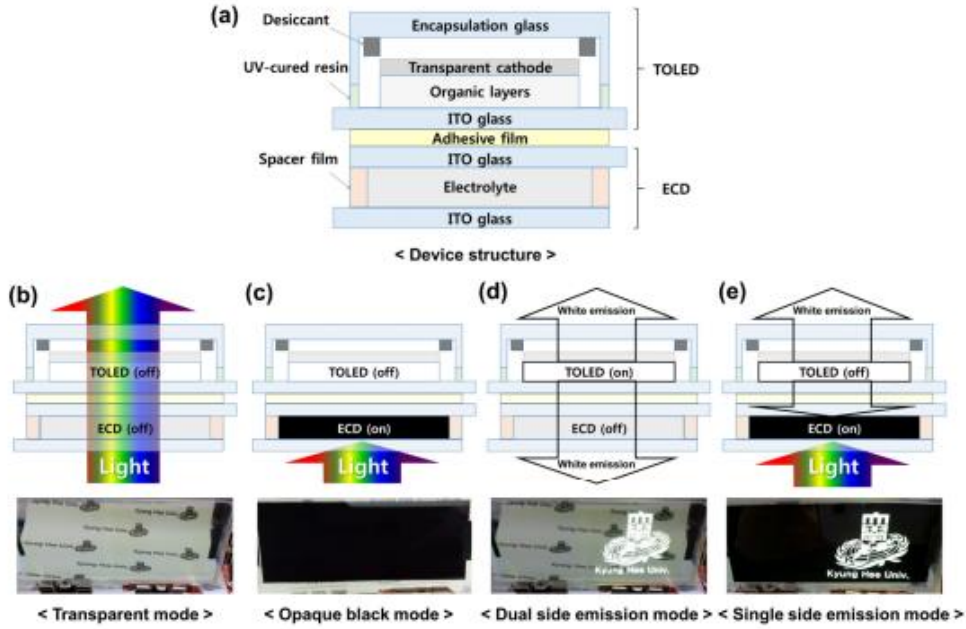


Şekil 2.19. Cihazın görünür bölge-yakın kızıl ötesi bölge spektrumu

Kwon ve ark. (2018) çalışmalarında basit ve kolayca uygulanabilir akıllı cam tasarımı yapmışlardır. Floran türevli hazırladıkları cihazın potansiyel değişimiyle etkisi incelendiğinde güçlü optiksel emilim gösterdiği ve yüksek geçirgenliğe sahip olduğu görülmüştür. %64'ün üzerinde geçirgenlik göstermiştir. Cihazın geçirgenliği 25000 döngüden sonra bile renklendirilmiş halde %4.1, soldurulmuş halde %5.3 bozulmuştur. ECD üzerine transparan OLED tasarlayarak akıllı cam tasarımını tamamlamışlardır.



Şekil 2.20. (a) Cihazın optiksel geçirgenlik ve optiksel zıtlık ölçümü (b) cihazın spektrokimyasal ölçümü (c) 0,0-1,9 V potansiyel aralıklarında cihazın görünümü (d) ECD'ya potansiyel uygulanmasıyla meydana gelen geçirgenlik değişimi (e) 590 nm'de ECD'ın geçirgenlik değişim grafiği



Şekil 2.21. (a) ECD'ın yapısı (b) transparan durum (c) opak siyah durum (d) ikili emisyon durumu (e) tek taraflı emisyon durumu

BÖLÜM 3

MATERYAL VE YÖNTEM

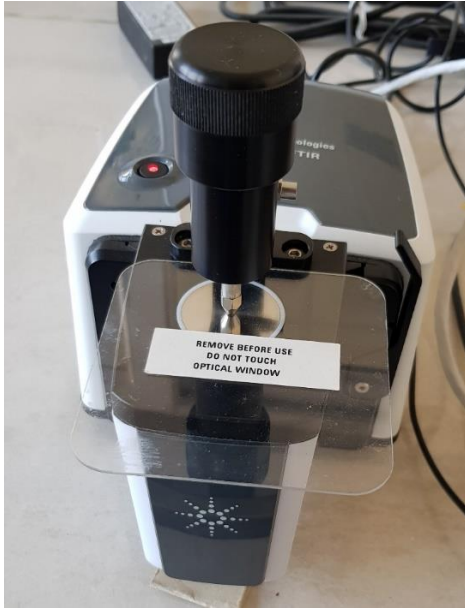
3.1. Kullanılan Malzemeler

Bütün kimyasallar ticari firmalardan temin edilmiştir. Tetrakis(Triphenylphosphine) Palladium(0)(Pd(PPh₃)₄), Potasyumkarbonat(K₂CO₃)(Merck), Toluen(C₆H₅CH₃) (Merck), Tetrahidrofuran (THF) (Merck), İzopropil alkol (IPA) (Merck), Aseton (CH₃COCH₃) (Merck), Pentaeritritol tetrakis (3-merkaptopropiyonat) (Merck), Vinil Fenil Boranik Asit (Merck), 4-Bromostiren(Merck) , Kloroform (CHCl₃) (Merck), Metanol (CH₃OH) (Merck), Asetonitril (ACN) (Merck), N,N-dimetilformamid (DMF) (Merck), N-bromo süksinimid (NBS), Karbazol %95 (C₁₂H₉N) (Merck), 9,9-Dioktil-9H-floren-2,7-diboronik asitBis(pinakol)ester(Merck),Tetraetilamonyumhidroksit,Tetrabütilamonyumhekzaflorofos fat (TBAPF₆) (TCI), Propilen karbonat (PC) (Merck), Lityumperklorat %98 (LiClO₄) (Alfa Aesar), Polimetilmetakrilat (PMMA) (Alfa Aesar), PEDOT:PSS (Clevios Heraeus PH 500) firmalarından temin edilmiştir.

3.2. Deneyleerde Kullanılan Ekipmanlar

3.2.1. Fourier İnfıred Spektroskopisi (FT-IR)

Sentezlenen bileşiklerin yapısındaki fonksiyonel gruplara ait pikleri gözlemlmek için Agilent marka Cary 630 FT-IR cihazı kullanılmıştır (Şekil 3.1).



Şekil 3.1. Agilent marka Cary 630 FT-IR cihazı

3.2.2. Jel Geçirgenlik Kromatografisi (GPC)

Polimerin molekül ağırlığı ve heterojenlik indeksini (PDI) belirlemek için 1260 Infinity II GPC Agilent cihazı kullanılmıştır (Şekil 3.2). Analizler refraktif indeks dedektör kullanılarak 25 °C'de yapılmıştır. Çözücü olarak tetrahidrofuran (THF) kullanılmıştır ve polistiren standartta göre hesaplamalar gerçekleştirilmiştir.



Şekil 3.2. 1260 Infinity II GPC Agilent marka GPC cihazı

3.2.3. ¹H-NMR Spektroskopisi

Polimerin yapısal tayini Yıldız Teknik Üniversitesinde Merkezi Araştırma Laboratuvarında bulunan Bruker marka ¹H-NMR ile gerçekleştirilmiştir. Çözücü olarak dötero-kloroform (CHCl₃-d) kullanılmış olup ölçümler 25 °C'de alınmıştır.

3.2.4. Mor Ötesi- Görünür Bölge Absorpsiyon Spektrofotometresi (UV-Vis)

Polimer ince filmlerin ve hazırlanan elektrokromik cihazların optik absorpsiyon davranışları Specord S 600 UV-Vis cihazı ile belirlenmiştir (Şekil 3.3). Molekülün 300 ve 1000 nm dalga boyu arasındaki absorpsiyon geçişleri ve buna bağlı olarak HOMO-LUMO arası optik bant boşluğu hesaplanmıştır. Ayrıca hazırlanan elektrokromik cihazların kinetik denemeleri, yüzde geçirgenlik ve ard arda tarama sonunun dayanıklılık ölçümleri üzerinden gerçekleştirilmiştir.



Şekil 3.3. Specord S 600 marka UV-Vis Cihazı

3.2.5. Atomik Kuvvet Mikroskobu (AFM)

Polimerlerin yüzey morfolojilerinin analizi için Nanosurf Naio model atomik kuvvet mikroskobu (AFM) kullanılmıştır (Şekil 3.4). Polimerler silikon ve cam substrat yüzeyine kaplanarak ince filmler hazırlanmış ve 366 nm UV ışık yardımıyla film yüzeyinde çapraz bağlanma reaksiyonu gerçekleştirilmiştir. Sonrasında AFM ölçümleri vasıtası ile polimerin morfolojik yapısı ve yüzey pürüzlülükleri tayin edilmiştir.



Şekil 3.4. NanoSurf Naio marka AFM cihazı

3.2.6. Elektrokimyasal Çalışma Ünitesi (CV)

Elektrokimyasal ölçümler için CH Instrument 617E cihazından yararlanılmıştır. Çalışma hücresinde referans olarak gümüş (Ag) tel, çalışma elektrotu olarak camsı karbon elektrot ve yardımcı elektrot olarak platin (Pt) tel kullanılmıştır. Çalışmalar 0,1 M tetrabütilamonyumhekzaflorofosfat (TBAPF₆) / asetonitril çözeltisinde gerçekleştirilmiştir. Ölçümlerde öncelikle elektrolit çözelti argon gazıyla doyurulmuştur. 5mg polimer/1mL THF içerisinde hazırlanan çözeltiden camsı karbon elektrot yüzeyine damlatma yoluyla hazırlanan modifiye elektrot üzerinden ölçümler gerçekleştirilmiştir.



Şekil 3.5. CH Instrument 617E marka Elektrokimyasal Çalışma Hücresi

3.2.7. Döndürerek Kaplama Cihazı

Laurell WS-400 BZ-6NPP/LİTE marka döndürme ile kaplama cihazıyla (Şekil 3.6) hazırlanan ince filmlerde CF2 polimer ITO/Cam üzerine kaplanarak polimerik ince filmler elde edilmiştir. Ölçümlerde kullanılan ITO/Cam'lar 2,5 x 2,5 cm boyutlarındadır.



Şekil 3.6. Laurell WS-400 BZ-6NPP/LITE marka döndürerek kaplama cihazı

3.2.8. UV Ozon Temizleyici

ITO/Cam substrat yüzeylerinin moleküler düzeyde temizlenmesi için BIOFORCE ProCleaner marka UV-Ozon kabini kullanılmıştır. ITO/Cam substratlar 30 dk boyunca UV-Ozon kabini içerisinde bekletilmiştir (Şekil 3.7).



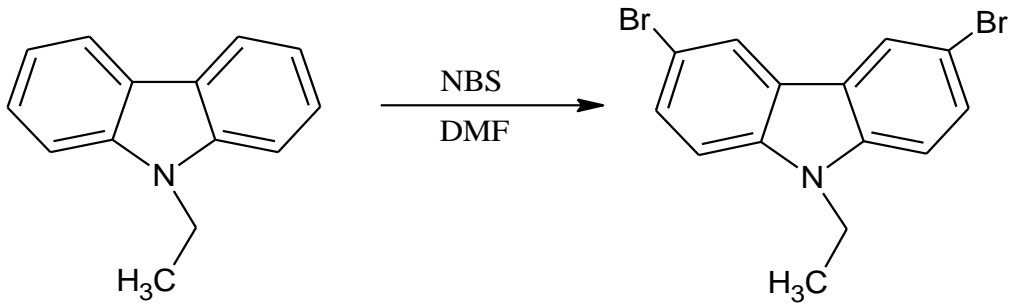
Şekil 3.7. Procleaner marka UV Ozon temizleme cihazı

3.3. Kimyasal Sentez Denemeleri

3.3.1. 3,6-dibromo-9-etil-karbazol Sentezi

Etilkarbazol (1 g, 5 mmol) tek boyunlu balona eklendi ve üzerine 5 ml N,N-Dimetilformamit (DMF) ilave edildi. Sonrasında ortama, 0 °C'de tamamen karanlık ortamda N-Bromosüksinimid (1,91 g 10 mmol) ilave edildi. Deney ince tabaka kontrolü

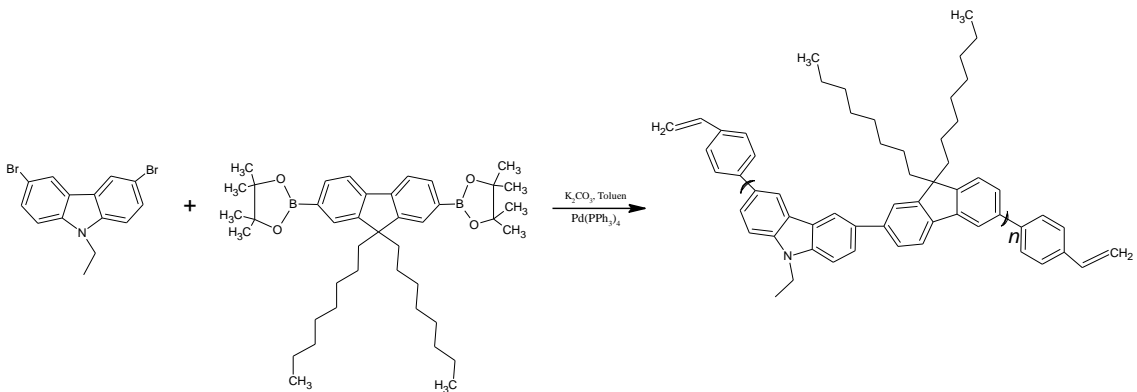
yapılarak sonlandırıldı. Buzlu suya dökülerek çöktürüldü. Süzülüp kurutulan ürün saklama kabına alındı (Elde edilen: 1,54 g , Verim: %85)



Şekil 3.8. Etil karbazolün bromlanması

3.3.2. CF2 Polimerinin Sentezi

3,6-dibromo-etil-karbazol (0,35 g, 1 mmol), 9,9-dioktil-9H-floren-2,7-diboronik asit bis(pinacol) ester (0,645 g, 1 mmol) ve 5 ml 3 M K₂CO₃ çözeltisi toluen içerisinde karıştırıldı. Sistemden 15 dakika argon gazı geçirildi. Sıcaklık 70 °C'ye ulaştığında ilk kısım Tetrakis (trifenilfosfin)paladyum(0) (0,23 g 0,2 mmol) eklendi. Daha sonra sıcaklık 110 °C'ye ulaştığında 1 ml %10'luk tetraetilamonyumhidroksit çözeltisi ilave edildi. Deney 48 saat boyunca 110 °C'de karıştırıldı. Deney sonunda uç grup fonksiyonizasyonu için 2 saat aralıkla sırasıyla 0,1 g 4-fenilenvinilen boroniksit ve 0,1 g 4-bromostiren ilave edildi. Oda sıcaklığına getirilen karışım 300 mL soğuk aetil alkol'e dökülerek çöktürüldü. Çökelek kloroformla yıkanarak tuzlardan ayrıştırıldı. Kloroform çözeltisindeki polimer çözücünün bir miktar uzaklaştırılması yoluyla deriştirilip tekrar 300 mL metil alkol'de çöktürüldü. Süzülen ürün vakum etüvünde 40 °C'de kurutulup saklama kabına alındı. (Elde edilen: 0.32 g , Verim: %55)



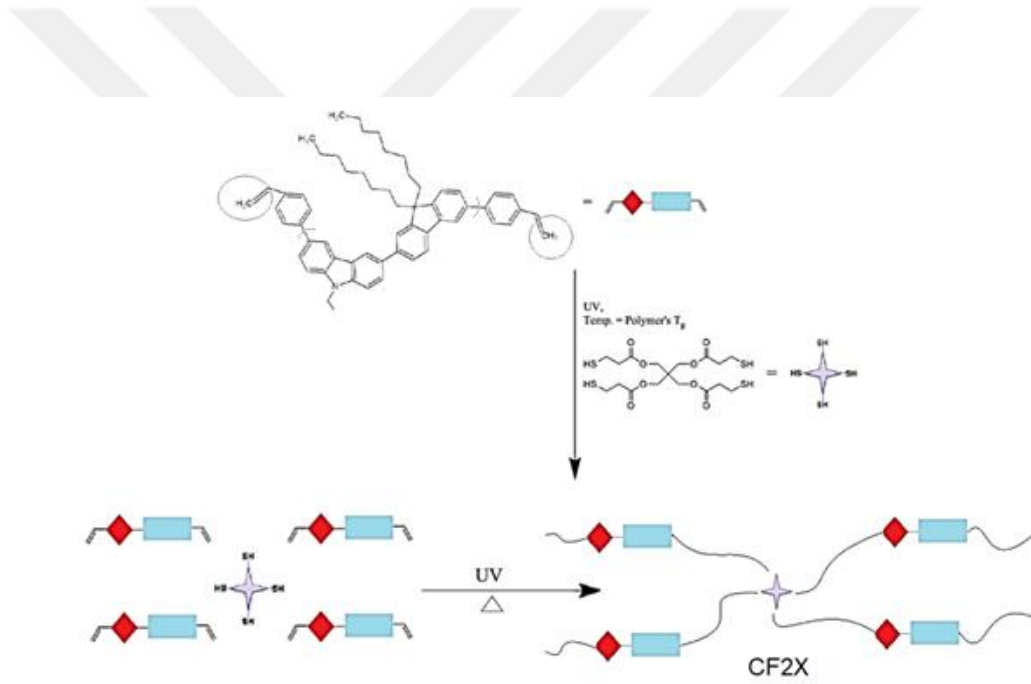
Şekil 3.9. CF2 molekül sentezi, 110 °C, Toluene, Ar

3.4. İTO Cam Temizliği

İTO kaplı 5 cm²'lik camlar ultrasonik banyoda sırasıyla saf su, aseton, izopropil alkol çözücülerinde 15'er dakika bekletilmiştir. Daha sonra vakum etüvünde 40 oC'de yarım saat kurutulan camlar UV-Ozon temizleyicide 30 dakika daha bekletilerek moleküler düzeyde temizlenme işlemi gerçekleştirilmiştir.

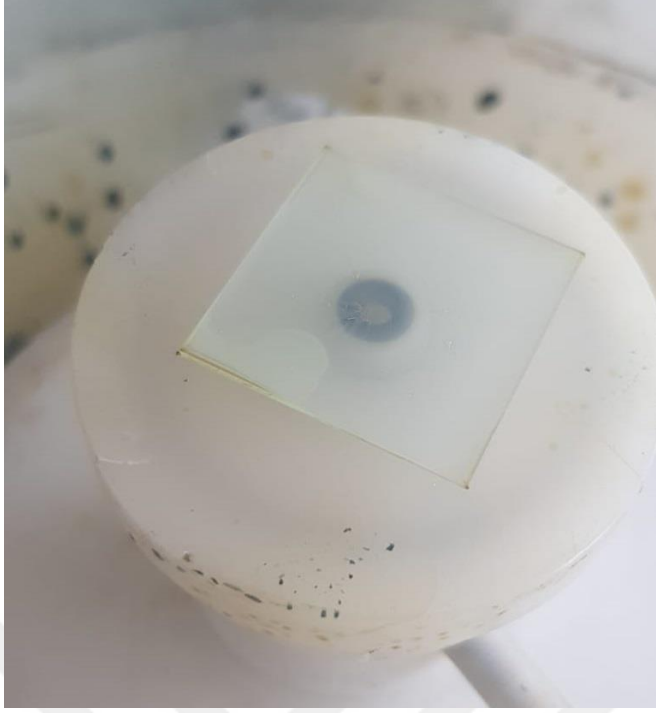
3.5. CF2 Polimerinin Çapraz Bağlanma Reaksiyonu ve İnce Filmlerin Hazırlanması

Sentezlenen polimerden hazırlanan ince filmlere 15 dk boyunca 360 nm UV ışık uygulanarak çapraz bağlanma reaksiyonu gerçekleştirilmiştir. Film yüzeyinde çapraz bağlanmaya ait reaksiyon şeması Şekil 3.10'da gösterilmiştir.



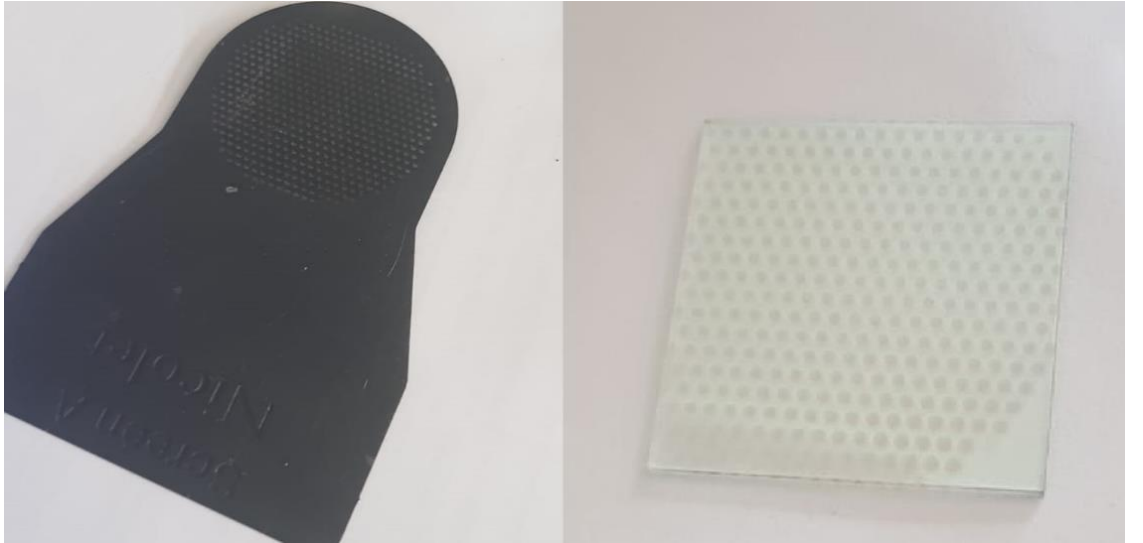
Şekil 3.10. Çapraz bağlanma işlemi şeması

Film yüzeyinde çapraz bağlanma işleminde, CF2 polimerinin tetrahidrofuran (THF) içerisinde ağırlıkça %2'lik (20 mg, 1 ml THF) çözeltisi hazırlanmış ve 0,45 µm gözenekli enjektör filtresinden süzülerek safsızlıklardan arındırılmıştır. Sonrasında çözeltiliye tetraeritritol türevli Pentaeritritol tetrakis (3-merkaptopropiyonat) çapraz bağlayıcı (5 µL) ilave edildi. Daha önceden temizliği yapılmış olan 2,5 x 2,5 cm İTO kaplı camlar üzerine hazırlanan çözelti damlatılarak film yüzeylerine döndürme ile kaplama cihazında 2000 rpm'de 1 dakika boyunca döndürülerek polimerik ince filmler elde edilmiştir (Şekil 3.11).



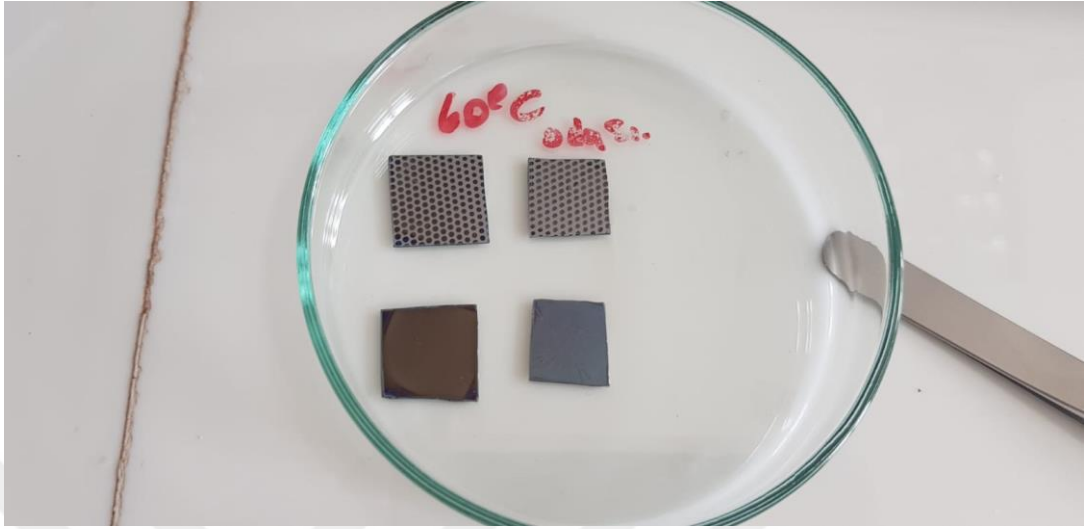
Şekil 3.11. 2000 rpm’de kaplanmış 2,5x2,5 cm ince film

Sonrasında polimer filmlerin üzerine 1mm² gözenekli maske yerleştirilerek 360 nm UV ışık altında 15 dakika bekletilmiştir. Bu yöntemle hazırlanan polimer filmler, THF ile yıkanarak çapraz bağlanmayan polimerlerin film yüzeyinden temizlenmesi ile desenlenmiş polimer yüzey oluşturulmuştur (Şekil 3.12).



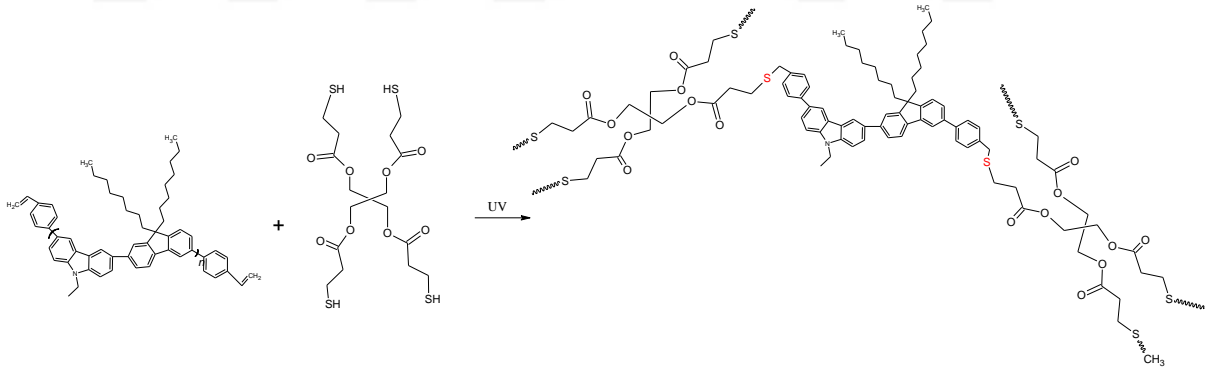
Şekil 3.12. Çapraz bağlanma işleminde kullanılan maske ve çapraz bağlanmış ince film

Atomik kuvvet mikroskopunda yüzey ölçümleri alınması için aynı işlemler silikon yüzeylere oda sıcaklığında ve 60°C’ de maskeli ve maskesiz olarak uygulanmıştır.



Şekil 3.13. Çapraz bağlanma işlemi gerçekleştirilmiş silikon yüzeyler

Böylelikle UV ışınlarının etkilediği bölgelerin çapraz bağlandığı ve THF ile yıkandığında çözünmediği gözlenmiştir.

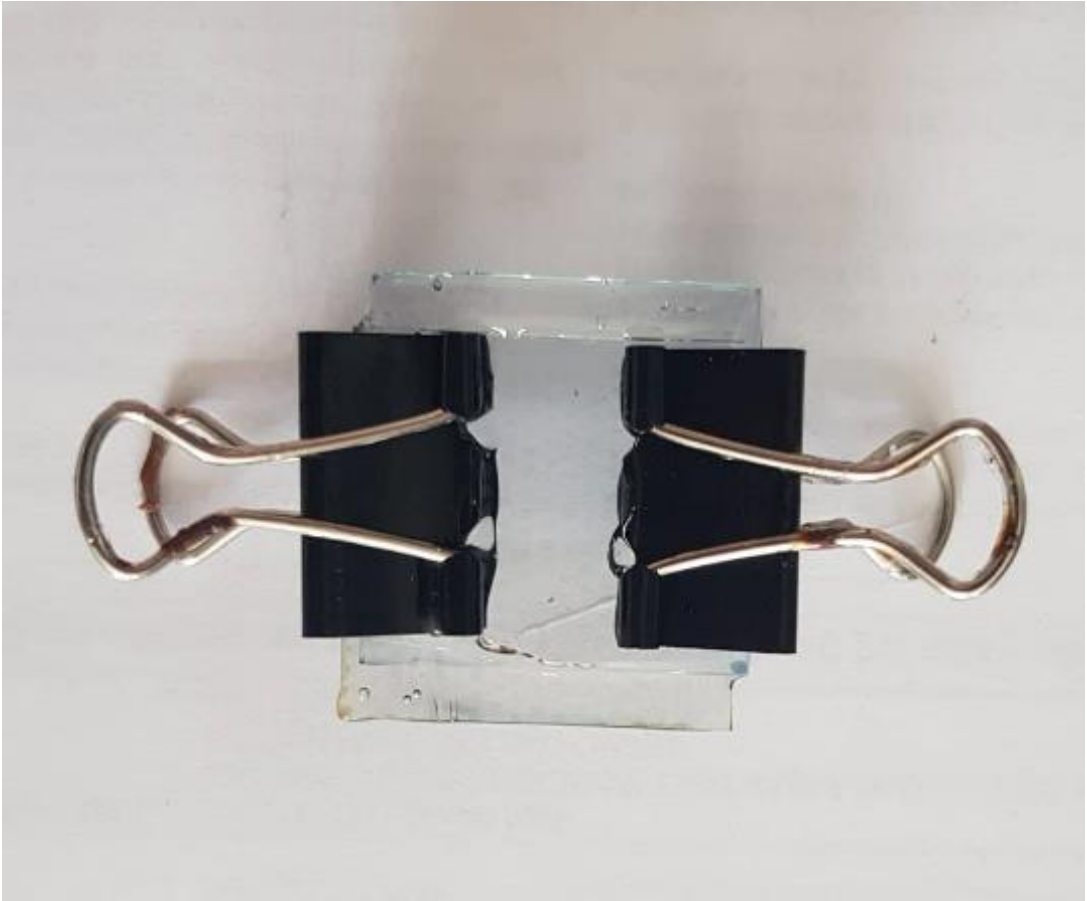


Şekil 3.14. CF2 polimerinin çapraz bağlanma reaksiyonu CF2X

3.6. Elektrokromik Cihaz Hazırlanması

Sandviç konfigürasyonu ile hazırlanan elektrokromik cihazlarda İTO kaplı cam substratlar üzerine Clevios marka PEDOT:PSS PH 500 (katodik tabaka) çözeltisi 1 µm filtre ile süzülerek döndürerek kaplama cihazında (spin coater) 3000 rpm dönme hızında 1 dakika boyunca döndürülerek kaplanmıştır. Polimer ince film ise (anodik tabaka) 2000 rpm dönme hızında 1 dakika boyunca döndürme işlemi ile elde edilmiştir. Çapraz bağlı

CF2X polimer ince film, CF2 polimer çözeltisi içine tetratiyol türevli çapraz bağlayıcı eklendikten sonra İTO kaplı cam yüzeyine damlatılıp 2000 rpm dönme hızında 1 dakika boyunca döndürülerek elde edilmiştir. Ardından film üzerine maske yerleştirilerek 360 nm UV ışık altında 15 dk bekletilmiştir. Daha sonra anodik tabaka ile katodik tabaka arasında jel elektrolit sürülerek üst üste kapatılan filmler ile cihaz elde edilmiştir. Elektronların iletimini sağlayan jel elektrolit LiClO₄ (0,33 g), Polimetilmetakrilat PMMA (0,7 g), Propilen karbonat PC (2 ml), Asetonitril (7 ml) oranlarında hazırlanmış, 115 °C'de ısıtılarak jel kıvamına gelmesi sağlanmıştır. Jel elektrolitin kuruması ve cihazın hazır hale gelmesi için 1 gün beklenmiştir.



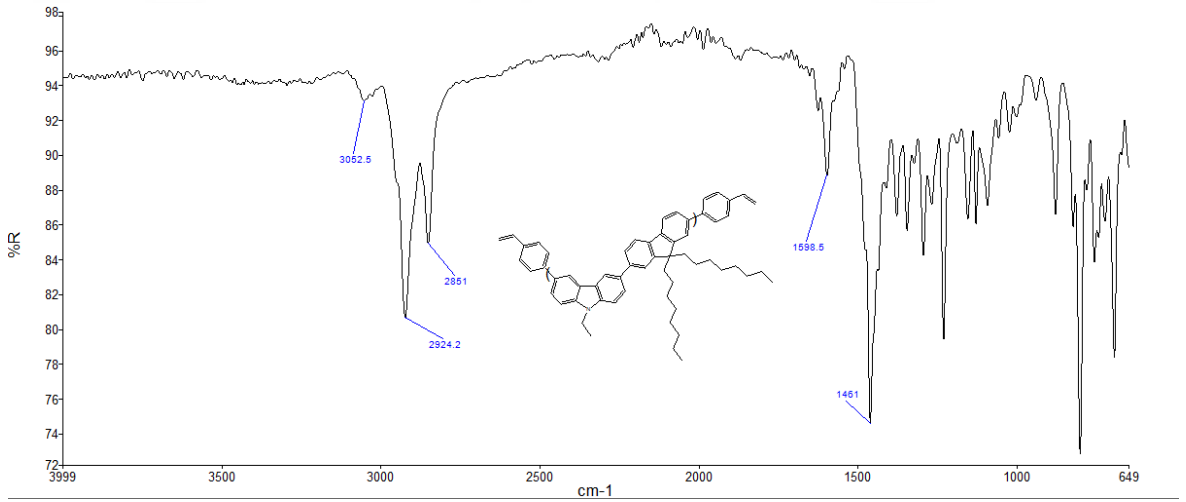
Şekil 3.15. Sandviç konfigürasyonunda hazırlanan elektrokromik cihaz

BÖLÜM 4

ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA

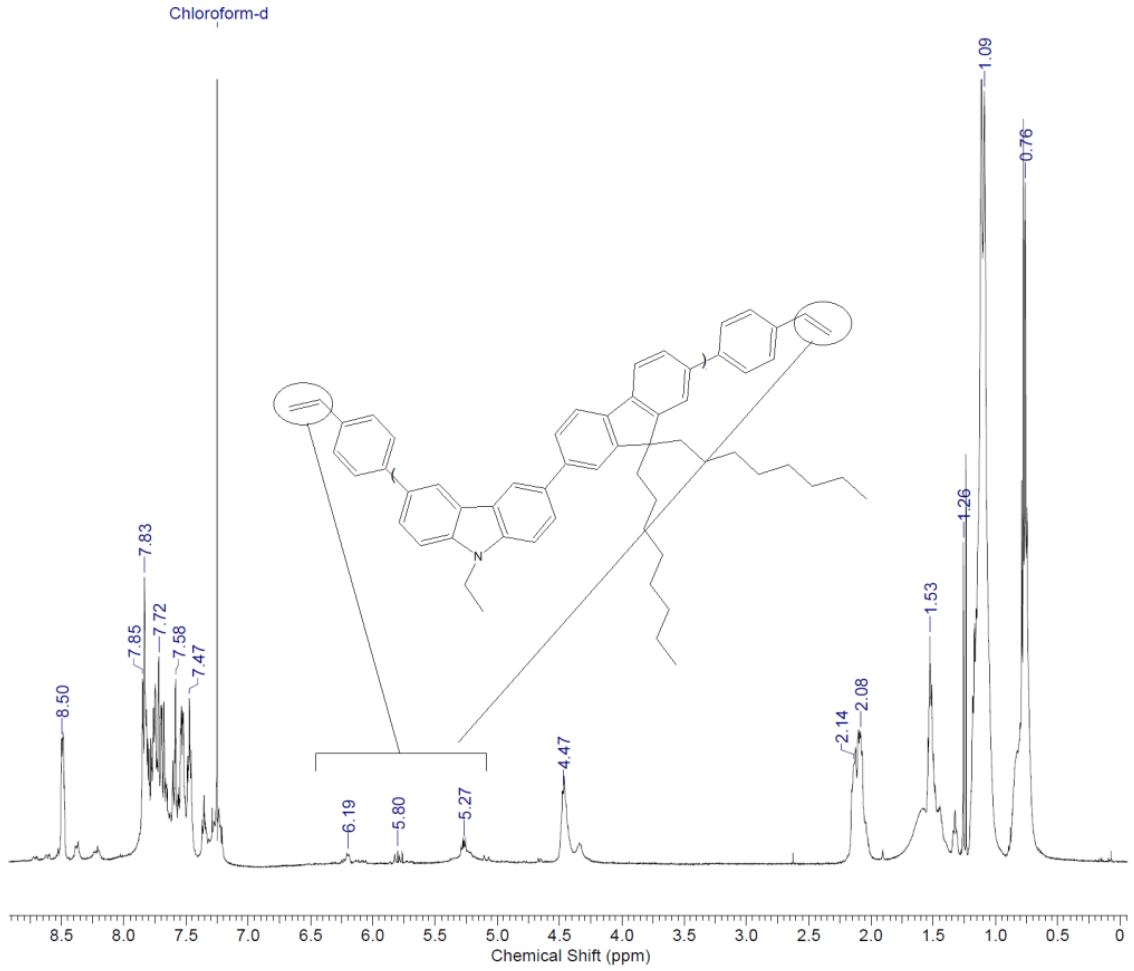
4.1. CF2 Polimerin Yapısal Karakterizasyonu

Sentezlenen polimerin yapısal karakterizasyonu için FT-IR ve ¹H-NMR analizleri kullanılmıştır. FT-IR analizleri incelendiğinde, 3,6 dibromoetilkarbazolun dioktil floren borolan esteriyile polimerleşme reaksiyonu sonucunda alifatik alkil zincirlerine ait C-H gerilme titreşimleri 2923 ve 2850 cm⁻¹'de şiddetli bir şekilde gözlenmiştir. Uç aril grupları ve aromatik C-H gerilmeleri ise 3000 cm⁻¹'in hemen üzerinde gözlenmektedir. Yapıdaki C=C gerilmelerinin ise 1598 ve 1461 cm⁻¹'de görülmektedir (Şekil 4.1).



Şekil 4.1. CF2 polimerin FT-IR analizi

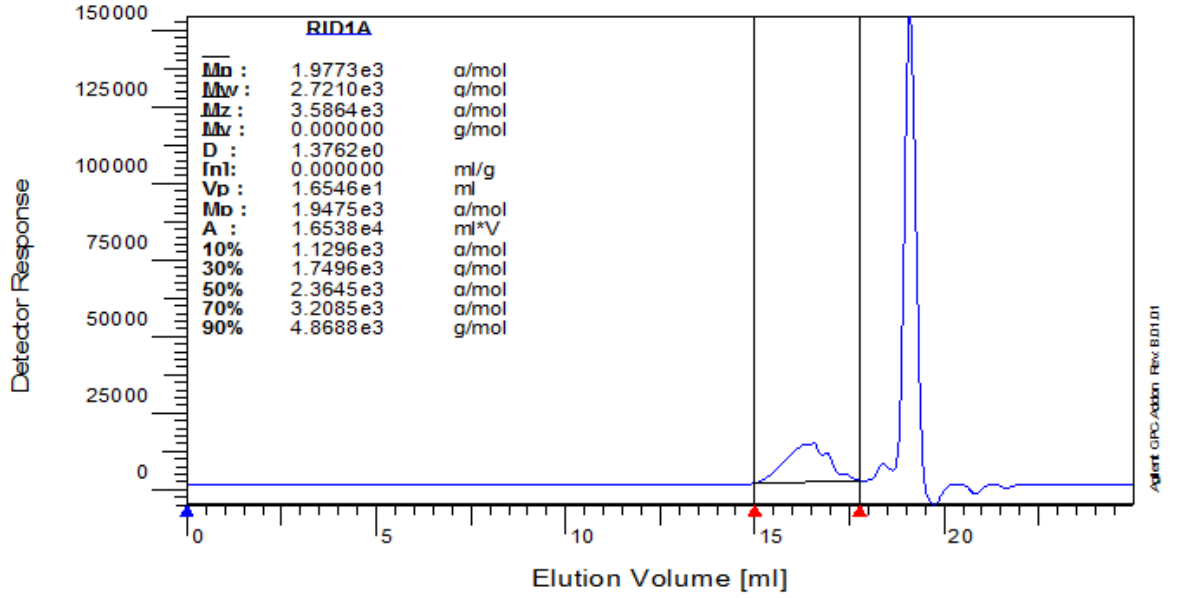
FT-IR analizi CF-2 polimerinin sentezine dair ipuçları verse de kesin sonuç ¹H-NMR analizlerinden elde edilmiştir. CF2 polimerinin ¹H-NMR spektrumuna bakıldığında, uç vinil gruplarına ait spesifik üçlü pik diğer piklerden daha zayıf bir şekilde 5,27, 5,80 ve 6,19 ppm'de açıkça gözlenmektedir. Bunun haricinde elektronegatif azot atomuna bağlı –CH2 grubuna ait spesifik pik azot atomunun indüktif etki ile komşu –CH2 protonları üzerindeki electron yoğunluğunu azaltması sebebi ile diğer alifatik protonlardan daha fazla kimyasal kaymaya uğrayarak, 4,47 ppm'de gözlenmiştir. Bunun haricinde karbazol üzerinde polimerleşmenin gerçekleştiği 3,6-pozisyonlarına komşu 4,5- pozisyonlarına ait protonlar yine benzer etki nedeniyle 8.50'de gözlenmiştir. Polimer zincirindeki düz alifatik gruplara ait protonlar 0,76-2,14 ppm'de, aromatik birimlere ait protonların ise 7.47 ve 7.85 ppm aralığında pik verdiği görülmüştür (Şekil 4.2).



Şekil 4.2. CF2 polimerinin ¹H-NMR sonuçları

4.1.1. CF2 Polimerinin Molekül Ağırlığı Tayini

Molekül ağırlığı tayini için 1260 Infinity II Agilent marka jel geçirgenlik kromatografisi cihazından yararlanılmış olup aynı zamanda polimerin polidisperslik indeksi tayini de yapılmıştır. Ölçümlerde yürütücü faz olarak THF kullanılmıştır ve 100 Å ve 7 nm aralığında dolgu malzemesi içeren kolon kullanılmıştır. Standart olarak polistiren kullanılmış, ölçümler 25°C’de gerçekleştirilmiştir. Polimerin sayıca ortalama molekül ağırlığı (M_n) 1977 g/mol ve ağırlıkça ortalama molekül ağırlığını (M_w) 2721 g/mol olarak ölçülmüş, polidispersite indeksi ise 1,37 olarak hesaplanmıştır (Şekil 4.3). Bu ölçüm sonuçlarına göre tekrarlanan birim sayısının 4-5 aralığında olduğu söylenebilir. Ayrıca CF2 polimerinin yaklaşık olarak 1,4 gibi dar bir molekül ağırlığına sahip olması, film yüzeyinde morfolojik düzenlenme açısından katkısının olacağı konusunda bir göstergedir.

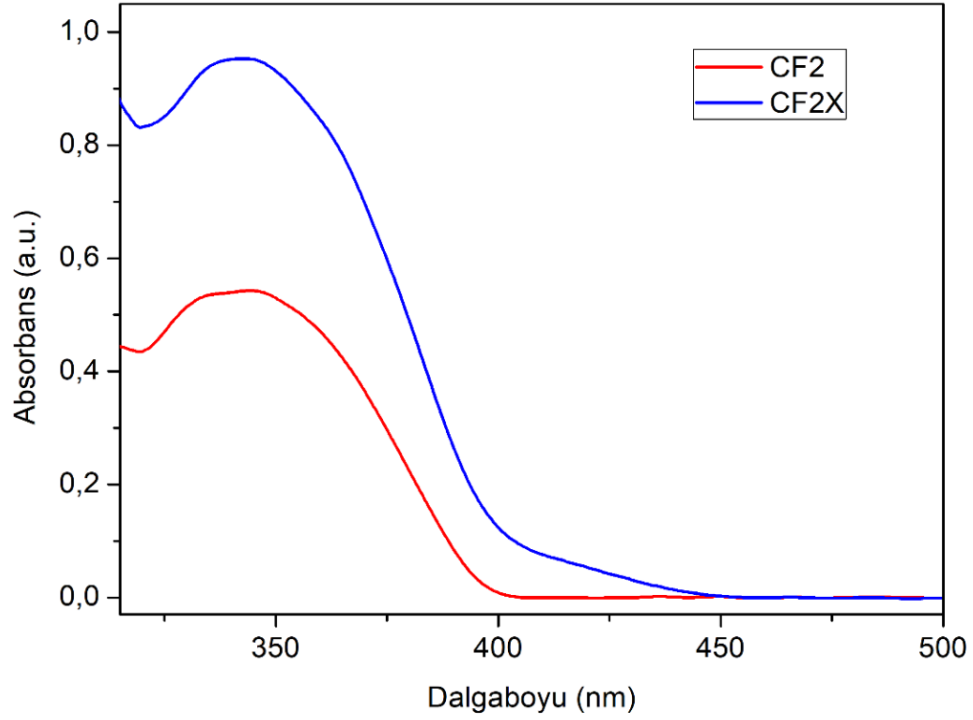


Şekil 4.3. CF2 polimerinin GPC grafiği

4.2. CF2 Polimerinin Optik ve Elektrokimyasal Karakterizasyonu

4.2.1. CF2 ve CF2X Polimerinin Optiksel Karakterizasyonu

Döndürme ile kaplama yöntemi ile hazırlanan CF2 ve CF2X polimerler filmlerin optik karakterizasyonu UV-Vis absorpsiyon spektroskopisi ile yapılmıştır. Her iki polimer filmin UV-Vis spektrumlarına bakıldığında, 340 nm civarında bir absorpsiyon bandına sahip oldukları görülmüştür. Fim yüzeyinde çapraz bağlanma sonucunda zincirler arası konjuge π sistemindeki etkileşimin artması ile, CF2X'in absorpsiyon bandının CF2'ye göre daha şiddetli olduğu ve batokromik kayma gösterdiği tespit edilmiştir. Bu kırmızıya kayma sonucunda, absorpsiyon bandının şiddetlenmeye başladığı en düşük enerjili dalgaboyu değerinden hesaplanan optik band boşluğu değerlerinin ise 405 nm'ye karşılık olan 3,06 eV'dan, 430 nm'ye karşılık gelen değer olan 2,88'e daraldığı görülmüştür. Sonuç olarak her iki polimer filmin sadece UV bölgede absorpsiyon yapmaları, şeffaf ve renksiz olmalarını sağlamıştır. Bu özellikleri sayesinde CF2 polimerinden hazırlanan elektrokromik cihazların akıllı cam uygulamaları için avantajlı oldukları görülmektedir.

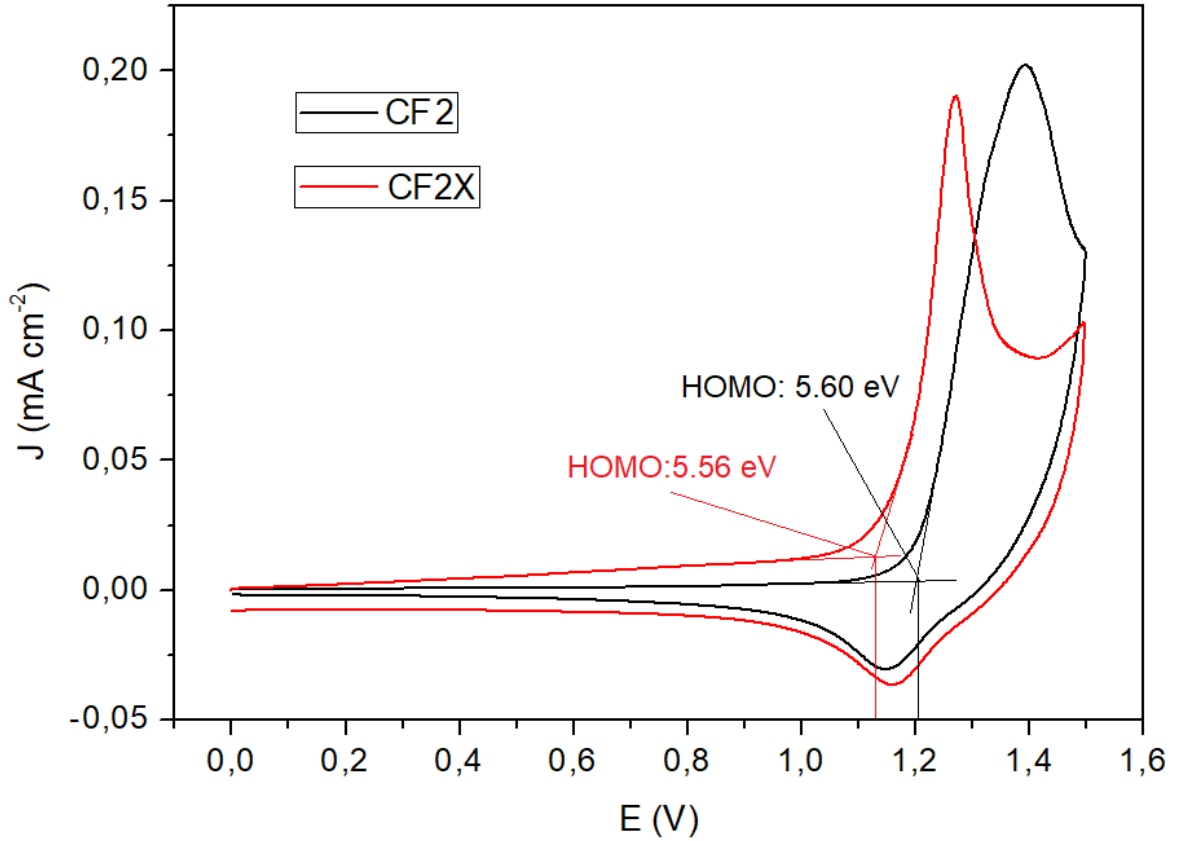


Şekil 4.4. CF2 ve CF2X bileşiklerinin absorpsiyon spektrumları

4.2.2. CF2 Polimerinin Elektrokimyasal Karakterizasyonu

Ölçümler için CH Instrument 617E cihazı kullanılmıştır. Elektrolit çözeltisi olarak 0.1 M Asetonitril-tetrahidroboronheksaflorofosfat (TBAPF6) çözeltisi kullanılmıştır ve ölçümlerden önce çözeltiyi doyurmak ve ortamı inert yapmak için çözeltiye argon gazı verilmiştir. Bant boşluğu hesaplanırken standart bileşik olarak ferrosen kullanılmıştır (0.41 eV). Polimer damlatma (dropcasting) metodu ile elektrot yüzeyine damlatılarak ölçümler alınmıştır. THF ile hazırlanan %5'lik CF2 çözeltisinden çalışma elektroduna 10 µL polimer damlatılarak, elektrot yüzeyindeki polimerin elektrokimyasal yükseltgenme potansiyeli belirlenmiştir. Buna göre CF2 polimerinin yükseltgenme potansiyeli 1.36 eV olarak bulunmuştur. Daha sonra CF2 polimer çözeltisine 4 µL tetratiyol türevli çapraz bağlayıcı eklendikten sonra tekrar damlatma metoduyla çalışma elektroduna damlatılmıştır ve böylece CF2X polimeri elektrot yüzeyinde oluşturulmuştur. CF2X polimerinin yükseltgenme potansiyeli ise 1.23 eV olarak belirlenmiştir. Çapraz bağlanma reaksiyonu gerçekleşmiş polimerin yükseltgenme potansiyelinin normal polimerin yükseltgenme potansiyeline göre düştüğü gözlemlenmiştir. Bunun nedeni yine çapraz bağlanma işlemi gerçekleştikten sonra polimer birimlerinin birbirlerine yaklaşarak etkileşimlerinin

artmasıdır. Yükseltgenme onset potansiyel değerleri ise CF2 ve CF2X için sırasıyla 1.18 ve 1.1 eV olarak bulunmuştur. Bu değerlerin kullanılmasıyla elde edilen HOMO değerleri CF2 için 5.60 ve CF2X için 5.56 eV olarak hesaplanmıştır (Şekil 4.5).



Şekil 4.5. CF2 ve CF2X'in 100 mV s⁻¹ tarama hızında alınmış döngüsel voltomogramı

Çizelge 4.1. Polimerlerin yükseltgenme potansiyelleri ve HOMO değerleri

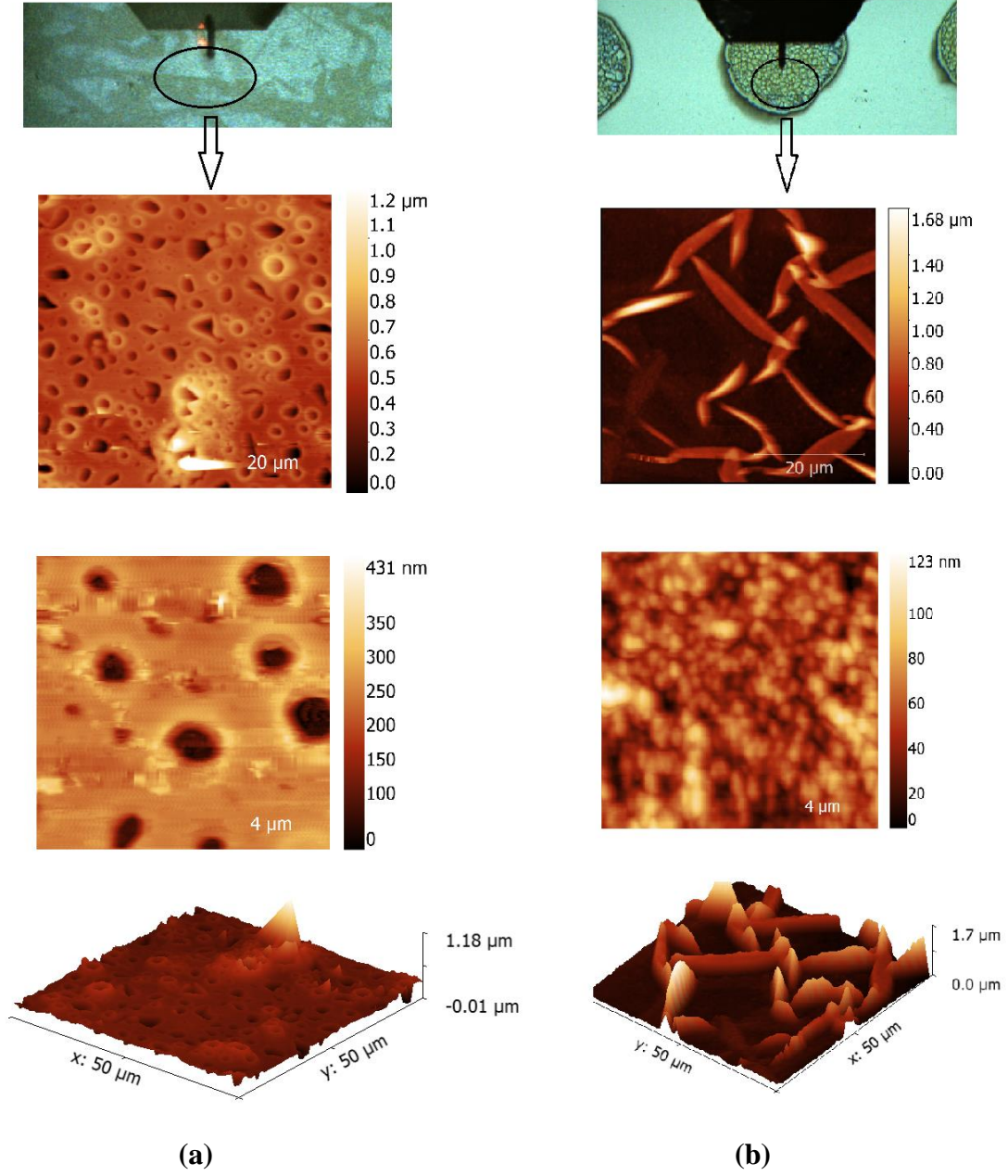
Bileşikler	Yükseltgen		HOMO	LUMO	E _g
	me	onset			
CF2	1.18 eV		5.60 eV	2.54 eV	3.06 eV
CF2X	1.1 eV		5.56 eV	2.68 eV	2.88 eV

4.2.3. CF2 Polimerin Yüzey Morfolojisinin İncelenmesi

CF2 ve CF2X polimer filmlerin yüzey morfolojisinin incelenmesi için AFM tekniğinden yararlanılmıştır. 50µm x 50µm ve 10µm x 10µm alanlar kullanılarak yapılan ölçümlerde yüzey topografisi ve 3 boyutlu yüzey analizi gerçekleştirilmiştir. Bunun

dışında AFM üzerinde yer alan mikroskop görüntüsünden faydalanılarak ölçüm alanlarının resimleri şekil 4.6'da görülmektedir. Burada CF2X polimer filme ait mikroskop yüzey görüntüsüne bakıldığında, polimer kaplı 1 mm çapındaki gritler açıkça görülmektedir. 50µm x 50µm alanındaki AFM görüntüleri incelendiğinde, çapraz bağlanma sonucunda polimer zincirlerinin birbirine yaklaşması ile çubuk formunda bir düzenlenme meydana geldiği görülmektedir. Çubukların olmadığı bir bölgeden alınan 10µm x 10µm alanındaki görüntülerde yine çapraz bağlanma sonucunda topaklanmaların arttığı ve düzenli yapıda bir partikül dağılımının olduğu görülmektedir. Buna bağlı olarak ortalama pürüzlülük değerinin 41.3 nm'den 171 nm'ye arttığı gözlenmiştir. Bu sayede toplam yüzey alanının artması sonucunda elektrolit ile polimer yüzeyi arasındaki etkileşimi iyileştireceğinden dolayı, elektrokromik cihazların performansına olumlu yansıyabilecek bir durumdur.





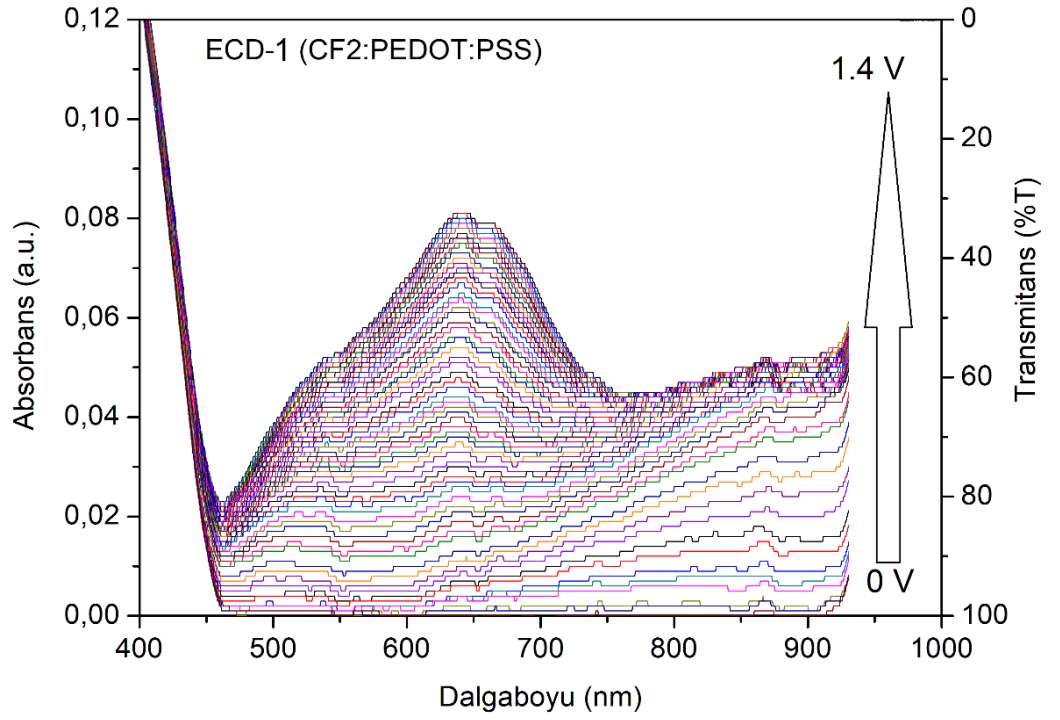
Şekil 4.6 CF2 (a) ve CF2X (b) polimer filmlerin AFM görüntüleri

Çizelge 4.2. CF2 ve CF2X polimer filmlerin AFM pürüzlülük değerleri

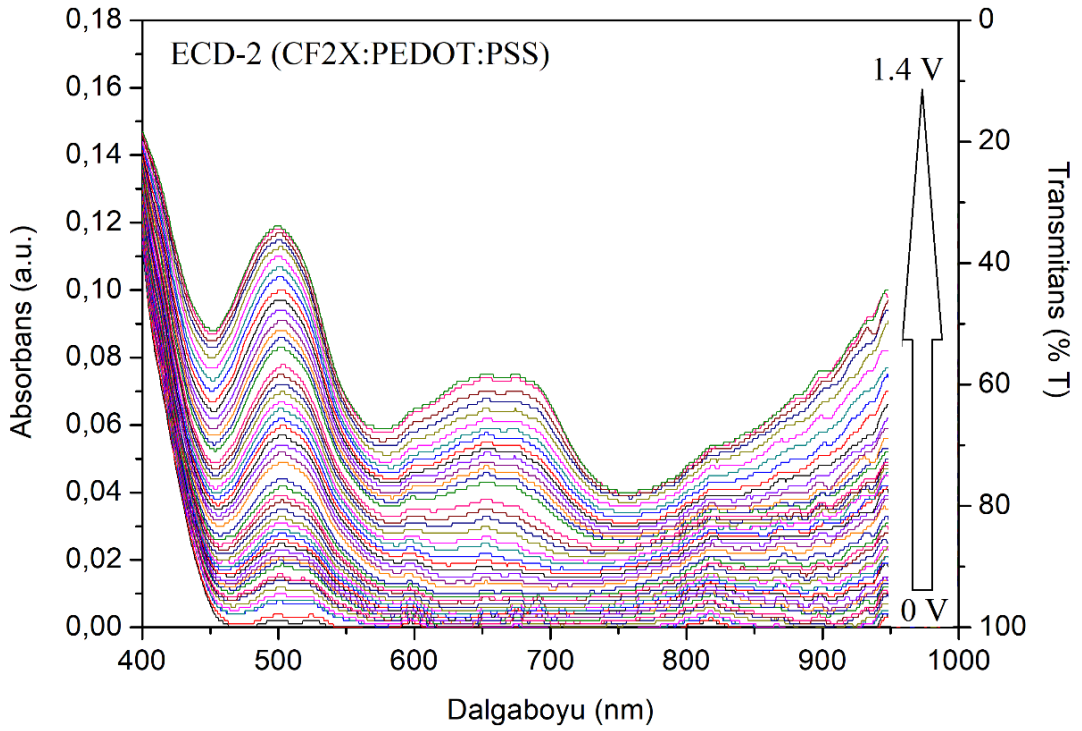
Polimer	Ortalama Max Yükseklik (Rz)	Ortalama Pürüzlülük (Ra)	Ortalama Pürüzlülük Karekökü (Rq)
CF2	159.9 nm	41.3 nm	69.5 nm
CF2X	472 nm	171 nm	229 nm

4.2.4. Hazırlanan Elektrokromik Cihazın Spektroelektrokimyasal Ölçümleri ve Elektrokromik Performans Testleri

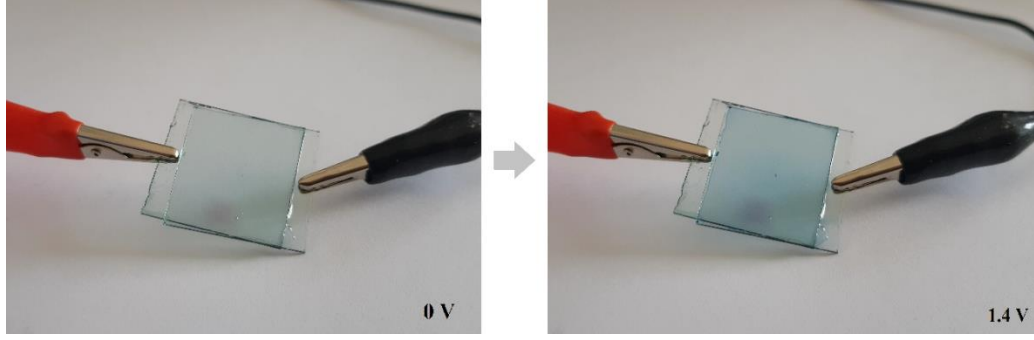
Sandiviç konfigürasyonu ile hazırlanan elektrokromik cihazların spektrokimyasal ölçümleri UV-Vis absorpsiyon spektrofotometre ve elektrokimyasal çalışma ünitesinin birlikte kullanılması ile alınmıştır. Anodik tabaka olarak kaplanan CF2 (ECD1) ve CF2X (ECD2) polimer filmler ile katodik tabaka olarak kaplanan PEDOT:PSS filmler arasına LiClO₄ bazlı elektrolit enjekte edilerek hazırlanan elektrokromik cihazlara 0 V - 1.4 V aralığında 25 mV/s tarama hızı ile potansiyel uygulanarak eş zamanlı bir şekilde absorpsiyon bantlarındaki değişim incelenmiştir. Elektrokromik cihazlarda anodik tabaka yükseltgenirken, katodik tabaka da eş zamanlı olarak indirgenmektedir. Buna bağlı olarak 0 V'da PEDOT:PSS'in yükseltgenmiş formu ve CF2 polimer filminin indirgenmiş formu renksiz/şeffaf olmasından dolayı hazırlanan elektrokromik cihazların nötral basamakta renksiz/şeffaf oldukları görülmektedir. Buna bağlı olarak, her iki polimer filminden hazırlanan elektrokromik cihazın başlangıçta (0V) sadece UV bölgede (400 nm'ye kadar) absorpsiyon yaptıkları görülmektedir. 25 mV/s tarama hızında pozitif potansiyel uygulanması ile eş zamanlı olarak CF2 polimer film tabakasının yükseltgenmesi ve PEDOT:PSS tabakasının indirgenmesi sonucunda 650 nm merkezli şiddetli bir pikin oluştuğu, buna bağlı olarak da ECD1'nin renginin maviye dönüştüğü görülmüştür (Şekil 4.9). Yüzeyde çapraz bağlanma işlemi gerçekleştirilerek hazırlanmış CF2X polimer filminden elde edilen elektrokromik cihazın (ECD2) spektrokimyasal ölçümlerine bakıldığında, diğer cihazdan farklı olarak yükseltgenmiş formda 500 ve 670 nm'de iki farklı pik oluştuğu gözlenmiştir. Buna bağlı olarak nötral basamakta renksiz şeffaf olan ECD2'nin potansiyel uygulanması ile siyaha yakın bir renge dönüştüğü spektral olarak görülmektedir (Şekil 4.10).



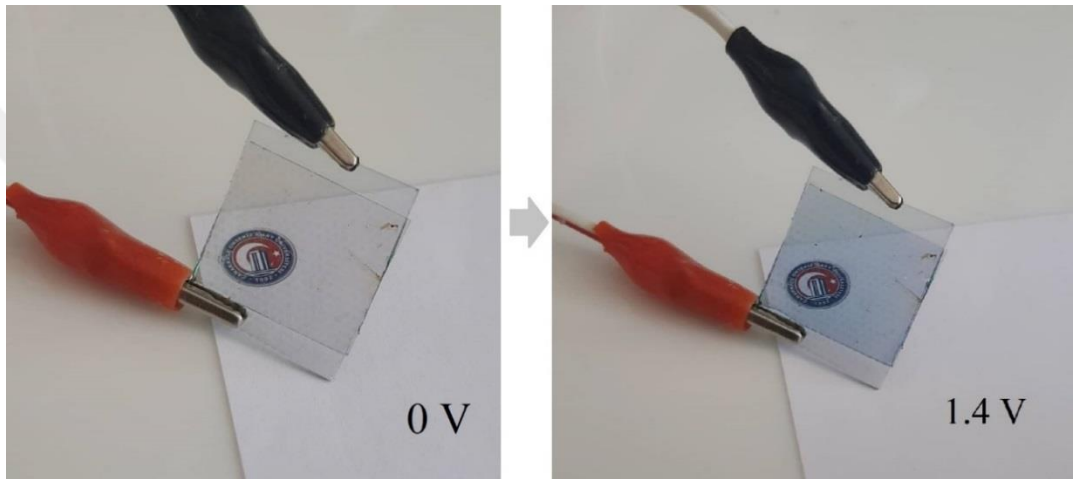
Şekil 4.7. ECD-1'in spektroelektrokimyasal analizi



Şekil 4.8. ECD-2'nin spektroelektrokimyasal analizi



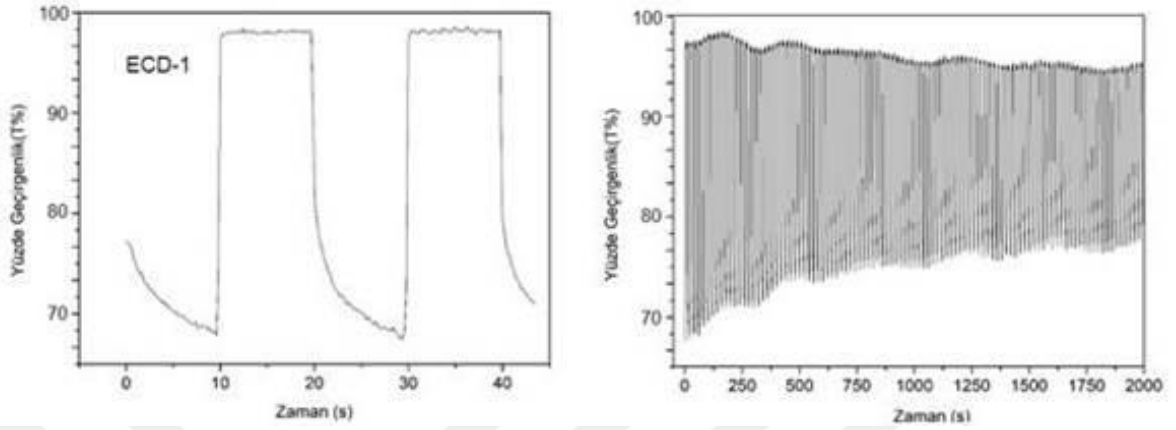
Şekil 4.9. ECD-1, Nötral halde (0 V) ve yükseltgenmiş haldeki (1.4 V) elektrokromik cihazın renk değişimi



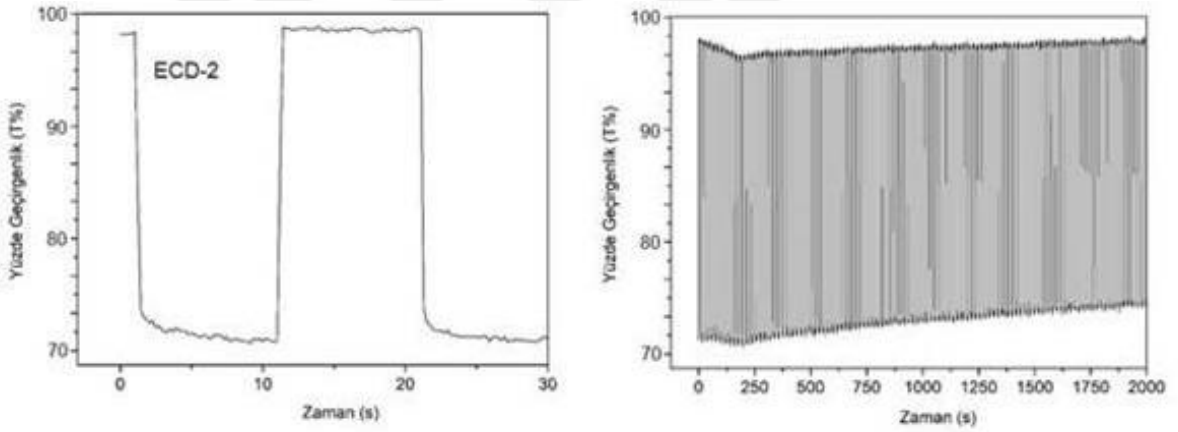
Şekil 4.10. ECD-2, Nötral halde (0 V) ve yükseltgenmiş haldeki (1.4 V) elektrokromik cihazın renk değişimi

Spektroelektrokimyasal ölçümler tamamlandıktan sonra hazırlanan ECD'lerin kinetik çalışmaları gerçekleştirilmiştir. 10 saniyelik periyotlarda sırası ile -1,4 V ve +1,4 V'luk potansiyel uygulanması 650 nm dalgaboyunda geçirgenlik değişiminin incelendiği çalışmalar gerçekleştirilmiştir. CF2 polimer film kullanılarak hazırlanan ECD-1'in -1.4V'da renksiz şeffaf olmasından dolayı 650 nm'de %98'lik bir geçirgenlik değerine sahip olduğu görülmektedir. +1,4 V'luk bir potansiyel uygulanması ile rengin maviye dönüşümü sonucunda geçirgenlik değerinin de buna bağlı olarak %71'e düştüğü görülmüştür. ECD-1'in renk değişim zamanları incelendiğinde şeffaf formdan renkli forma geçişin (yükseltgenme) 4,4 s iken renkli formdan şeffaf forma geçişin ise 1,3 s olduğu belirlenmiştir. 200 tarama sonucunda ise ECD1'in optik olarak yaklaşık %67'sini koruduğu tespit edilmiştir (Çizelge 4.3). Çapraz bağlı CF2X polimer filminden hazırlanan ECD-2'nin elektrokromik performansının oldukça iyileştiği tespit edilmiştir. Özellikle 200

tarama sonucunda optik olarak dayanıklılığının %97 civarında olması, bu cihazların ticarileşmesi açısından büyük bir avantaj olarak görülmektedir.



Şekil 4.11. CF₂ polimer kaplı elektrokromik cihazın (ECD1) geçirgenlik ölçümleri (-1.4,1.4V)



Şekil 4.12. Çapraz bağlı elektrokromik cihazın (ECD2) geçirgenlik ölçümleri (-1.4V, 1.4V)

Çizelge 4.3. ECD1 ve ECD2'ye ait kinetik özellikler

Elektrokromik Cihaz	Optiksel Geçirgenlik Değişimi ($\Delta T\%$) 650 nm	Cevap Zamanı (s)	2000 döngü sonunda optiksel kararlılık (%)	Renklenme Etkinliği ($\text{cm}^2 \text{C}^{-1}$)
ECD-1 (CF2)	$\Delta T\% : 27\%$ $T_{\text{neut}} : 98\%$ $T_{\text{oxi}} : 71\%$	Yükseltgenme 4.4 İndirgenme 1.3	67.6	192
ECD-2 (CF2X)	$\Delta T\% : 26 \%$ $T_{\text{neut}} : 98\%$ $T_{\text{oxi}} : 72\%$	Yükseltgenme 1.6 İndirgenme 1.2	96.4	214

BÖLÜM 5

SONUÇ VE ÖNERİLER

İletken polimerlerin keşfiyle hayatımıza girmiş olan organik optoelektronik cihazların her geçen gün önemi artmaktadır. Organik elektronik cihazların, esnek yüzeylere uygulanabilirliği, hafif olmaları, ucuz maliyetleri gibi avantajlarına rağmen, kararlılıklarının zayıf olması, çok katmanlı yüzeylere uygulanmada zorluk gibi problemleri nedeniyle günümüzde organik optoelektronik teknolojisi üzerine pek çok araştırma yapılmaktadır.

Polimerlerin kimyasal yapısını değiştirerek inorganik yarı iletkenlerde elde edebileceğimiz renk seçeneğinden çok daha geniş renk seçenekleri elde edebileceğimiz açıktır. Bunun yanında yine kimyasal yapı üzerinde oynamalar yaparak düzenli ağ yapısı oluşturmak ve yüzey morfolojisine kararlılık ve düzenlilik sağlamak mümkündür. Çapraz bağlanma işlemi morfolojiyi daha kararlı kılma ve düzenli bir yapı oluşturmada en çok kullanılan tekniklerdendir. Bu yüzden organik optoelektronik teknolojisi için de iletken polimerlerde çapraz bağlanma işlemi sıklıkla gerçekleştirilmektedir. Ayrıca çok katmanlı yüzeylere uygulanabilirliği ve desenleme işlemini kolaylıkla mümkün kılabilmesi de çapraz bağlanma işleminin avantajlarındanıdır.

Sonuç olarak bu tez çalışmasında ;

- Suzuki çapraz eşleşme reaksiyonu yardımıyla son gruplardan çapraz bağlanabilir ana zincirde karbazol-floren birimleri içeren CF2 polimeri sentezlenmiştir.
- Sentezlenen polimerin yapısı FT-IR ve ¹H-NMR spektroskopisi ile molekül ağırlığı ve polidisperslik indeksi ise GPC ölçümleriyle belirlenmiştir.
- CF2 polimeri İTO/cam yüzeyine döndürme ile kaplama tekniği ile kaplanmıştır. Daha sonra ise CF2 çözeltisi içine çapraz bağlayıcı eklenerek yeni filmler kaplanmış ve maske yardımıyla 366 nm UV ışık altında çapraz bağlanma işlemi gerçekleştirilmiştir. Böylelikle CF2 ve CF2X polimer ince filmleri elde edilmiştir.
- CF2 ve CF2X polimer filmlerinin optiksel özellikleri UV-Vis spektrofotometresi ile incelenmiştir. Elde edilen absorpsiyon spektrumundaki onsets absorpsiyon dalga boylarına bakılarak CF2 için optik bant boşluğu 3.06 eV ve CF2X için 2.88 eV olarak hesaplanmıştır.
- Elektrokimyasal ölçümler için damlatma ile kaplama yöntemi kullanılarak platin elektrot yüzeyine CF2 çözeltisi damlatılmıştır. Daha sonra ise çapraz bağlayıcı içeren CF2

çözültüsü yine aynı metotla platin elektrot yüzeyine damlatılmış ve 366 nm ışık altında çapraz bağlanma işlemi gerçekleştirilmiştir. 0 V – 1,4 V potansiyel aralığında yapılan ölçümlerde CF2'nin yükseltgenme onset potansiyeli 1,18 V ve CF2X'in yükseltgenme onset potansiyeli 1,1 V olarak belirlenmiştir. Bu değerlerden yola çıkarak hesaplanan HOMO değerleri ise 5,60 eV (CF2) ve 5,56 eV (CF2X)'dir.

CF2 ve CF2X polimer filmlerin yüzey morfolojisinin incelenmesi için AFM tekniğinden yararlanılmıştır. 50µm x 50µm ve 10µm x 10µm alanlar kullanılarak yapılan ölçümlerde yüzey topografisi ve 3 boyutlu yüzey analizi gerçekleştirilmiştir. Çapraz bağlanma işlemi sonrasında ince filmin ortalama pürüzlülük değerinin 41.3 nm'den 171 nm'ye arttığı gözlenmiştir. Bu sayede toplam yüzey alanının artması sonucunda elektrolit ile polimer yüzey arasındaki etkileşim iyileşeceğinden, elektrokromik cihazın performansının olumlu yönde etkileneceği düşünülmektedir.

- Katodik tabaka olarak PEDOT:PSS, anodik tabaka olarak CF2 ve CF2X polimerlerinin kullanıldığı ve araya LiClO₄ jel elektrolit sürülmesiyle sandviç konfigürasyonunda elektrokromik cihazlar hazırlanmıştır (ECD1 ve ECD2).
- Hazırlanan elektrokromik cihazların spektro-elektrokimyasal özellikleri UV-vis spektrofotometre ve elektrokimyasal çalışma ünitesinin birlikte kullanılması ile araştırılmıştır. Bu amaçla 0 V-1.4 V potansiyel aralığında absorpsiyon bantlarındaki değişimler belirlenmiştir. Buna göre, CF2 polimer film tabakasının yükseltgenmesi ve PEDOT:PSS tabakasının indirgenmesi sonucunda 650 nm merkezli şiddetli bir pikin oluştuğu, buna bağlı olarak da ECD1'nin renginin şeffaftan maviye dönüştüğü görülmüştür. CF2X polimer filmde elde edilen elektrokromik cihazın (ECD2) spektro-elektrokimyasal ölçümlerine bakıldığında ise, yükseltgenmiş formda 500 ve 670 nm'de iki farklı bant oluştuğu gözlenmiştir. Buna bağlı olarak nötral basamakta renksiz şeffaf olan ECD2'nin potansiyel uygulanması ile spektral olarak siyaha yakın bir renge dönüştüğü görülmüştür.
- ECD1 ve ECD2'nin kinetik performans ölçümleri, 10 saniyelik periyotlarda sırası ile -1,4 V ve +1,4 V'luk potansiyel uygulanması ile 650 nm dalgaboyunda geçirgenlik değişiminin ölçülmesi ile yapılmıştır. Buna göre ECD2'nin 200 tarama sonucunda kararlılığını yaklaşık % 97 oranında koruduğu tespit edilmiştir.

Sonuç olarak bu tez çalışmasında işlenebilir, ve çapraz bağlanabilir bir organik polimer sentezlenerek elektrokromik cihazlar (ECD1 ve ECD2) hazırlanmıştır. Alınan spektro-elektrokimyasal ve kinetik ölçümler sonucunda da çapraz bağlanmış polimerin kullanıldığı elektrokromik cihazın (ECD2) performansının diğerine (ECD1) göre iyileşmiş

olduğu görülmüştür. Böylece yüzeyde gerçekleştirilen basit bir çapraz bağlanma işlemiyle daha dayanıklı ve kararlı bir elektrokromik cihaz tasarlanmıştır. Ayrıca bu çalışma, çok katmanlı tabaka ve desenleme oluşturmayı mümkün kılan çapraz bağlanma işlemi sayesinde, ticari olarak da elektrokromik cihazların gelişmesine katkı sağlayacaktır.



KAYNAKLAR

- Apaydın H. D. 2012. Electrochromic and Photovoltaic Applications of Conjugated Polymers. Doctorate Thesis. Middle East Technical University, Turkey.
- Argun A., Çırpan A., Reynolds R. J. 2003. The First Truly All-Polymer Electrochromic Devices. *Adv. Mater.*, 15: 1338-1341.
- Barna G. 1979. Material and Device Properties of a Solid State Electrochromic Display. *Journal of Electronic Materials*, Vol.8, No: 2,153-173.
- Carleton L., Gaupp, J. R. Reynolds. 2003. Multichromic Copolymers Based on 3,6-Bis(2(3,4-ethylenedioxythiophene))-N-alkylcarbazole Derivatives. *Macromolecules*, 36: 17.
- Cannistraro M., Castelluccio E. M., Germano D. 2018. New Sol-gel Deposition Technique in the Smart-Windows-Computation of Possible Applications of Smart-Windows in Buildings. *Journal of Building Engineering* 19: 295-301.
- Cihaner A. 2011. Donör- Akseptör Düzeninde Yeni Bir Bileşik Grubunun Tasarımı, Sentezi ve İletken Polimerlerin Uygulama Alanları. TÜBİTAK Proje No : 108T959.
- Çarbaş B., Odabaş S., Türksoy F., Tanyeli C. 2016. Synthesis Of A New Electrochromic Polymer Based On Tetraphenylethylene Cored Tetrakis Carbazole Complex And Its Electrochromic Device Application. *Electrochromica Acta* 193: 72-79.
- Davis R.A. , Carter R. K. 2015. Controlling Optoelectronic Behavior in Poly(fluorine) Networks Using Thiol-Ene Photo-Click Chemistry. *Macromolecules*. 48: 1711-1722.
- Doyranlı C. 2016. Tiyol-en Klık Kimyası Yoluyla Çapraz Bağlanabilen Donör- Akseptör Tipi İletken Polimerlerin Sentezi, Optik ve Elektrokimyasal Karakterizasyonu. Yüksek Lisans Tezi. Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi, Türkiye.
- Dyer A., Thompson E., Reynolds R. J. 2011. Completing the Color Palette with Spray Processable Polymer Electrochromics. *ACS Apply. Mater. Interfaces* , 3 : 1787-1795.
- Ekti F. S. 2016. OLED Bileşiklerinin Sentezi ve Bu Bileşiklerin Fiziksel ve Kimyasal Özelliklerinin İncelenmesi. Yüksek Lisans Tezi. Anadolu Üniversitesi, Türkiye.

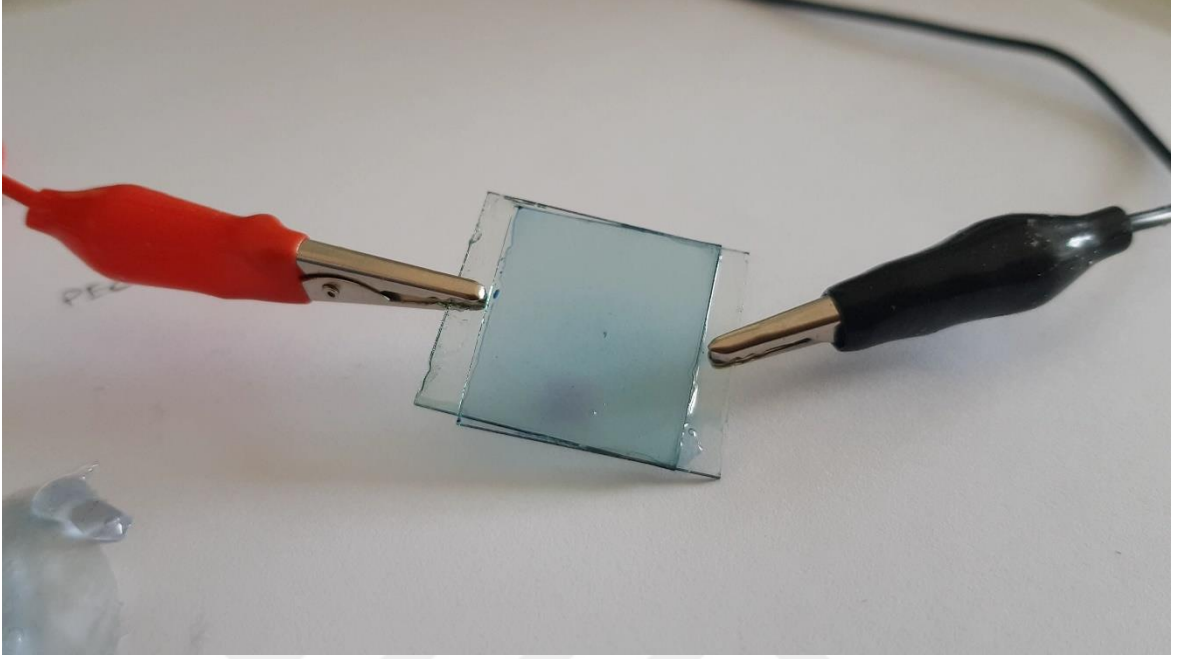
- Elgrishi N., Rountree J. K., Mccarthy D. B., Rountree S. E., Eisenhart T. Thomas, Dempsey L. J. 2017. A Practical Beginner's Guide to Cyclic Voltammetry. *J. Chem. Educ.* 95: 197-206.
- Fernandes L. L., Lee S. E., Ward G. 2013. Lighting Energy Savings Potential of Split-Pane Electrochromic Windows Controlled for Daylighting with Visual Comfort. *Energy and Buildings*,61: 8-20.
- Granqvist G. C. , Avendano E., Azens A. 2003. Electrochromic coatings and devices: Survey of Some Recent Advances. *Thin Solid Films* 442 :201-211.
- Hoyle C. E., Bowman N. C. 2010. Thiol-ene Click Chemistry. *Angew. Chem. Int. Ed.* 2010, 49, 1540-1573.
- İnce S. 2016. Yeni Sekonderamin- Benzoiltiyöre Ligand Türevlerinin Sentezi: Pd Katalizli Suzuki bağlanma Reaksiyolarında Katalitik Etkinliklerinin İncelenmesi. Yüksek lisans Tezi. Mersin Üniversitesi, Türkiye.
- Jensen J., Dyer A., Shen E. D., Krebs C. F., Reynolds R. J. 2013. Direct Photopatterning of Electrochromic Polymers. *Adv.Funct. Mater.* 23: 3728-3737.
- Kim G., Lampande R., Choe D., Ko I., Park J., Pode R., Kwon J. 2018. Next Generation Smart Window Display Using Transparent Organic Display And Light Blocking Screen. *Optics Express* 8495, 26: 7.
- Khandelwal H., Schenning J. H. P. A., Debije G. M. 2017. Infrared Regulating Smart Window Based on Organic Materials. *Adv. Eneq. Mater*, 7(14) :1-18.
- Kissinger T. P., Heineman R. W. 1983. *Cyclic Voltammetry*. 60 : 702-706.
- Kolb C. H., Finn G. M., Sharpless B. K. 2001. Click Chemistry: Diverse Chemical Function from a Few Good Reaction. *Angew. Chem. Int. Ed.* 40,2004-2021.
- Koyuncu F. 2011. Donör- Akseptör Tipi Karbazol İçeren İletken Polimerlerin Sentezi ve Elektrokromik Özelliklerinin İncelenmesi. Doktora Tezi. Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi, Türkiye.
- Koyuncu B. F., Sefer E., Koyuncu S., Özdemir E. 2011. The New Branched Multielectrochromic Materials : Enchancing the Electrochromic Performance via Longer Side Alkyl Chain. *Macromolecules* .44: 8407-8414.

- Kuo C., Chang J., Lin Y., Wu T., Lee p., Ho T. 2017. Poly(tris(4-carbazoyl-9-ylphenyl)amine)/Three Poly(3,4-ethylenedioxythiophene) Derivatives in Complementary High-Contrast Electrochromic Devices, *Polymers*,9,: 543.
- Leliege A., Barik S., Skene G.W. 2014. Photopatternable Electrochromic Materials from Oxetane Precursors. *ACS Appl. Mater. Interfaces*. 6: 6920-6929.
- Letheby H., M.B., M.A. 1862. XXIX.-On The Production of a Blue Substance by The Electrolysis of Sulphate of Aniline. *J. Chem. Soc.*, 15: 161-163.
- Liu H., Pan B., Huang D., Kung Y., Leu C., Liou G. 2017. Highly Transparent To Truly Black Electrochromic Devices Based On An Ambipolar System Of Polyamides And Viologen. *NPG Asia Materials* 9, E388.
- Makale, UK. (Kasim 2013). History Of Conducting Polymers Engineering Essay. 20. Aralık 2018. <https://www.ukessays.com/essays/engineering/history-of-conducting-polymers-engineering-essay.php?vref=1>.
- Milstein D., Stille K. J. 1978. A General, Selective and Facile Method for Ketone Synthesis from Acid Chlorides and Organotin Compounds Catalyzed by Palladium. *J. Am. Chem. Soc.* 100, 11 : 3636- 3638.
- Natta G., Pino P.,Mazzanti, G., Ital. 530753 (1955); *Chem. Abstr.* 52. 15128 (1958).
- Rieveschl G., Ray Earl Francis. 1937. *The Chemistry of Fluorene and Its Derivatives*.
- Sala L. R., Gonçalves H. R., Camargo R. E., Leite R. E. 2018. Thermosensitive Poly(N-Vinylcaprolactam) As A Transmission Light Regulator In Smart Windows. *Solar Energy Materials And Solar Cells* 186: 266-272.
- Shen B., Nolan P. J., Sklar A. L., Park S. M. 1997. Functional Analysis of Point Mutations in Human Flap Endonuclease-1 Active Site. *Nucleic Acids Reseach*, 25:3332-3338.
- Shirakawa H., Ikeda S. 1971. Infrared Spectra of Poly(acetylene). *Polym. J.* 2: 231-244.
- Shirakawa H., Louis E. J., Macdiarmid- G. A., Chiang K. C., Heeger J. A. 1977. Synthesis of Electrically Conducting Organic Polymers: Halogen Derivatives of Polyacetylene, (CH)_x. *J.C.S. CHEM. COMM.* : 578-580.
- Sicard L., Navarathne D., Skalski T., Skene G. W. 2013. On-Substrate Preparation of an

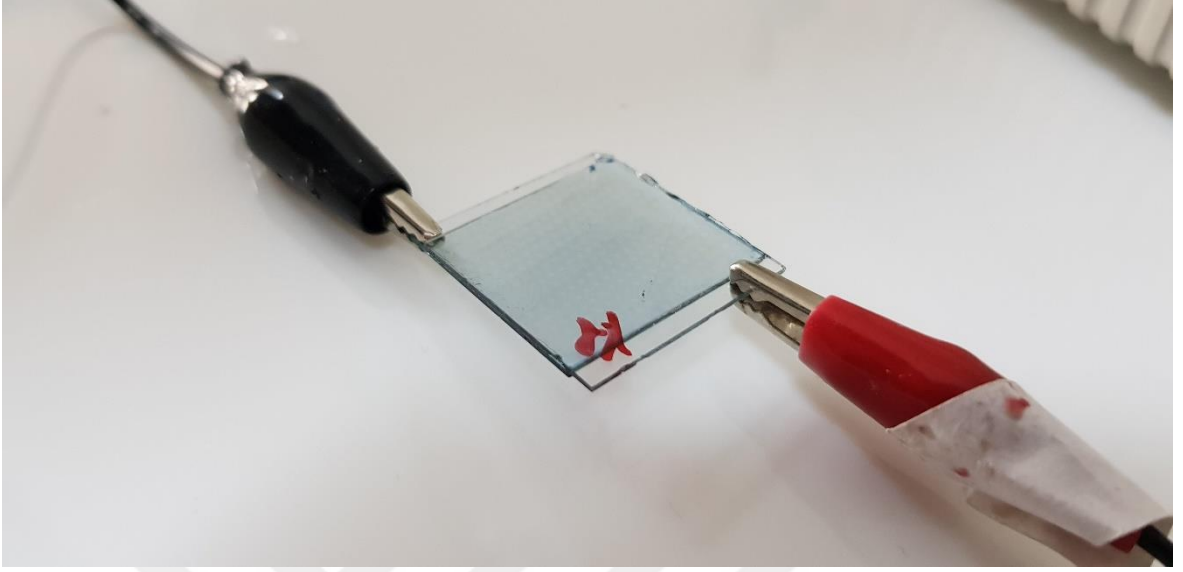
- Electroactive Conjugated Polyazomethine from Solution- Processable Monomers and its Application in Electrochromic Devices. *Adv. Fund. Mater.* 23: 3549-3559.
- Sönmezoğlu S., Koç M., Akın S. 2012. İnce Film Üretim Teknikleri. Erciyes Üniversitesi Fen Bil. Ens. Derg., 28(5): 389-401.
- Tahtali G., Has Z., Doyranlı C., Varlıklı C., Koyuncu S. 2016. Solution Processable Neutral State Clourless Electrochromic Devices: Effect Of The Layer Thickness On The Electrochromic Performance. *J. Mater. Chem. C*, 4: 10090-10094.
- Taskın T. A. 2009. Synthesis and Electrochromic Properties of Conducting Polymers of 5,8- Di (Pyrrol-2-YL)-2,3- Di(Thiophen-2-YL) Quinoxaline and Its Copolymers. Master Thesis. Middle East Technical University, Turkey.
- Usluer O., Koyuncu S., Demic S., Janssen J. A. R. 2011. A Novel High-Contrast Ratio Electrochromic Material from Spiro[cyclododecane-1,9'-fluorene]bicarbazole. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*. 49: 339-341.
- Zhang X., Zhang Y., Zhao B., Shujuan L., Wang H., Jingbing L., Yan H. 2015. Improvement on Optical Modulation and Stability of The NiO Based Electrochromic Devices by Nanocrystalline Modified Nanocomb Hybrid Structure. *RSC Adv.* 5: 101487-101493.
- Wang H., Hsiao S. 2014. Ambipolar, Multi-Electrochromic Polypyromellitimides And Polynaphthalimides Containing Di(Tert-Butyl)-Substituted Bis8triarylamine Units, *J. Mater. Chem. C*. 2: 1553-1564.
- Watson W., McMordie H., W. C Land. 1961 . *Polym. Sei.* 55, 137.
- Wu C., Lu M., Chang S., Wei C. 2007. A Solution-Processable High-Coloration-Efficiency Low-Switching-Voltage Electrochromic Polymer Based On Polycyclopentadithiophene. *Adv. Funct. Mater.* 17: 1063-1070.



EK 1. Hazırlanan ECD1'in görüntüsü



EK 2. Hazırlanan ECD2'nin görüntüsü



ÖZGEÇMİŞ

KİŞİSEL BİLGİLER

Adı Soyadı : Cansu KÖK

Doğum Yeri : Keşan

Doğum Tarihi : 06.04.1993

EĞİTİM DURUMU

Lisans Öğrenimi : Kocaeli Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi,
Kimya Bölümü (ing)

Yüksek Lisans Öğrenimi : Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi,
Fen Bilimleri Enstitüsü, Enerji Kaynakları ve Yönetimi Anabilim
Dalı

Bildiği Yabancı Diller : İngilizce, Korece

BİLİMSEL FAALİYETLERİ

a) Yayınlar -SCI -Diğer

Selin Pıravılı Mucur, Cansu Kök, Hakan Bilgili, Betül Canımkuşbey, Sermet Koyuncu. Conventional And Inverted Organic Light Emitting Diodes Based On Bright Green Emmisive Polyfluorene Derivatives.2018. Polymer 151: 101-107

b) Bildiriler -Uluslararası -Ulusal

- Nötral Basamakta Şeffaf Yeni Bir Elektrokromik Konjuge Polimerin Performans Optimizasyonu, Cansu Kök, Inal Sinanoğlu, Çağla Meric, Fatma Baycan Koyuncu, Sermet Koyuncu. 2. Organik Elektrokromik Çalıştayı, Kocaeli 2017
- Nötral Basamakta Şeffaf Elektrokromik Yeni Bir Elektrokromik Polimerden Geniş Alan (100 Cm²) Akıllı Cam Prototipinin Hazırlanması Ve Performans Analizi, Gülşen Bahar, Cansu Kök, Sermet Koyuncu, Kocaeli 2017
- Yüzeyde Çapraz Bağlanma Reaksiyonu İle Polimerik İnce Filmlerin Elektrokromik Cihaz Uygulamaları, Cansu Kök, Sermet Koyuncu, Fatma

Baycan Koyuncu, Polimer Kongresi, Eskişehir 2018

- Yan Grupta Çift Bağ İçeren Poliflorenlerin Termal Tavlamaya Bağlı Elektrolüminesans Karakteristiklerinin İncelenmesi, Selin Pıravadılı Mucur, Rifat Kaçar, Çağla Meriç, Cansu Kök, Sermet Koyuncu, Polimer Kongresi, Eskişehir 2018
- Crosslinkable Electroactive Materials For Electronic Applications, Cansu Kök, Fatma Baycan Koyuncu, Sermet Koyuncu, OEMT 2018, İğneada 2018
- Organic Light Emitting Diodes Application Of Green Emissive Polyfluorene Derivatives, S. Pıravılı Mucur, R. Karaca, C. Kök, C. Meric, S. Koyuncu, OEMT 2018, İğneada 2018

c) Katıldığı Projeler

Proje No: FYL-2018-2507

Proje Adı : Tiyol-en klik kimyası yoluyla çapraz bağlanabilir polimerik ince filmlerin elektrokromik cihaz uygulamaları

Destekleyen Kuruluş : ÇOMU- BAP

Proje Tarihi 2018-2019

İLETİŞİM

E-posta Adresi : cnsukok@gmail.com