

**9, 10-Dİ (FURAN-2-İL) ANTRASEN VE 3,4-
ETİLENDİOKSİTİYOFEN BAZLI YENİ BİR
ELEKTROKROMİK KOPOLİMER SENTEZİ**

Ali KALÇIK

Yüksek Lisans Tezi

İleri Teknolojiler Anabilim Dalı

Doç. Dr. Buket BEZGİN ÇARBAŞ

Temmuz-2019

**T.C.
KARAMANOĞLU MEHMETBEY ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**9, 10-Dİ (FURAN-2-İL) ANTRASEN VE 3,4-ETİLENDİOKSİTİYOFEN BAZLI
YENİ BİR ELEKTROKROMİK KOPOLİMER SENTEZİ**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
Ali KALÇIK**

İleri Teknolojiler Anabilim Dalı

Tez Danışmanı: Doç. Dr. Buket BEZGİN ÇARBAŞ

KARAMAN- 2019

TEZ ONAYI

Ali KALÇIK tarafından hazırlanan "9,10-di(furan-2-il)antrasen ve 3,4-etilendioksitiyofen bazlı yeni bir elektrokromik kopolimer sentezi" adlı tez çalışması aşağıdaki jüri tarafından oy birliği ile Karamanoğlu Mehmetbey Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü İleri Teknolojiler Ana Bilim Dalı'nda **YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

Danışman:

Doç. Dr. Buket BEZGİN ÇARBAŞ

İkinci Danışman:

Prof. Dr. Arif KIVRAK

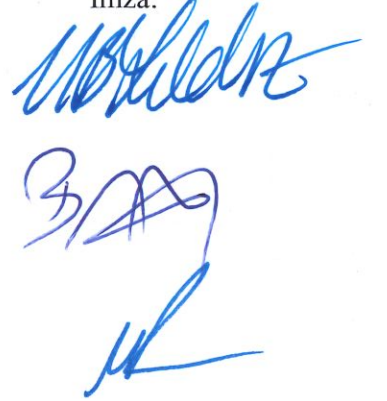
Jüri Üyeleri:

Prof. Dr. Hüseyin Bekir YILDIZ

Doç. Dr. Buket BEZGİN ÇARBAŞ

Dr. Öğretim Üyesi Hacer AZAK

İmza:



Tez Savunma Tarihi: 23/07/2019

Yukarıdaki sonucu onaylarım



Doç. Dr. Kamil ARI
Enstitü Müdürü

TEZ BİLDİRİMİ

Yazım kurallarına uygun olarak hazırlanan bu tezin yazılmasında bilimsel ahlak kurallarına uyulduğunu, başkalarının eserlerinden yararlanılması durumunda bilimsel normlara uygun olarak atıfta bulunulduğunu, tezin içerdiği yenilik ve sonuçların başka bir yerden alınmadığını, kullanılan verilerde herhangi bir tahrifat yapılmadığını, tezin herhangi bir kısmının bu üniversite veya başka bir üniversitedeki başka bir tez çalışması olarak sunulmadığını beyan ederim.

(İmza)
Ali KALÇIK

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

9, 10-Dİ (FURAN-2-İL) ANTRASEN VE 3,4-ETİLENDİOKSİTİYOFEN BAZLI YENİ BİR ELEKTROKROMİK KOPOLİMER SENTEZİ

Ali KALÇIK

Karamanoğlu Mehmetbey Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

İleri Teknolojiler Ana Bilim Dalı

Danışman: Doç. Dr. Buket BEZGİN ÇARBAŞ

İkinci Danışman: Prof. Dr. Arif KIVRAK

Temmuz, 2019, 70 sayfa

Bu çalışmada, iki kimyasal yapı (9,10-di(furan-2-il)antrasen ve 3,4 etilendioksitiyofen'in bir birleşimi olan yeni bir kopolimer, 0,1 M TBAPF₆/ACN elektrolit ortamında elektrokimyasal sentez yöntemleri ile sentezlendi. PEDOT homopolimeri yeni kopolimer ile aynı elektrolit ortamında polimer malzemelerin elektrokimyasal ve spektroeletrokimyasal olarak özelliklerini kıyaslamak amaçlı sentezlendi. Polimerler, genel optik ve elektrokimyasal tekniklerle karakterize edildi. Elde edilen kopolimer elektrokromik özellikler göstermiş ve nötr ve oksitlenmiş hallerinde sırasıyla mavi ve lila rengini gösterdi. Kopolimerin, yüksek renk verimi (170 cm²/C) ve hızlı anahtarlama süresi (1.0 s) ile 500 nm'de 1.65 eV'lik bir optik bant aralığına ve % 24 optik kontrasta sahip olduğu bulundu.

Anahtar Kelimeler: İletken Polimerler, Elektrokimyasal Kopolimerizasyon, Elektrokromizm, Elektrokromik Malzemeler, Antrasen

ABSTRACT

MsThesis

SYNTHESIS of A NEW ELECTROCHROMIC COPOLYMER BASED ON 9,10-DI (FURAN-2-YL) ANTHRACENE AND 3,4-ETHYLENEDIOETHIOPHENE

Ali KALÇIK

Karamanoğlu Mehmetbey University
Graduate School of Natural and Applied Sciences
Department of Advanced Technologies

Supervisor: Assoc.Prof. Dr. Buket BEZGİN ÇARBAŞ
Co-Supervisor: Prof. Dr. Arif KIVRAK

July, 2019, 70 pages

In this study, a new copolymer, which is a combination of two chemical structure (9,10-di(furan-2-yl)anthracene and 3,4-ethylenedioxythiophene, was synthesized via electrochemical synthesis methods in the electrolyte medium of 0.1 M TBAPF₆/ACN solution. PEDOT homopolymer was synthesized in order to compare the electrochemical and spectroelectrochemical properties of polymer materials in the same electrolyte environment as the new copolymer. The polymers were characterized by general optical and electrochemical techniques. The resulting copolymer showed electrochromic properties and showed blue and lilac color in neutral and oxidized states, respectively. The copolymer has an optical band gap of 1.65 eV and %24 optical contrast at 500 nm with a high coloration efficiency (170 cm²/C) and a fast switching time (1.0 s).

Keywords: Conducting Polymers, Electrochemical Copolymerization, Electrochromism, Electrochromic Materials, Anthracene

ÖNSÖZ

Tez çalışmamda planlanmasında, araştırılmasında, yürütülmesinde ve oluşumunda ilgi ve desteğini esirgemeyen, engin bilgi ve tecrübelerinden yararlandığım, yönlendirme ve bilgilendirmeleriyle çalışmamı bilimsel temeller ışığında şekillendiren sayın hocam Doç. Dr. Buket BEZGİN ÇARBAŞ ve ikinci danışman hocam Prof. Dr. Arif KIVRAK'a sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Çalışmam boyunca benden bir an olsun yardımlarını, desteğini esirgemeyen eşim Yasemin KALÇIK ve çalışma süresince tüm zorlukları benimle göğüsleyen ve hayatımın her evresinde bana destek olan annem Zübeyde KALÇIK ve kardeşim Gamze KALÇIK'a sonsuz teşekkürlerimi sunarım. Ayrıca her zaman yanımda olduklarını hissettiğim dostlarıma teşekkürlerimi sunarım.

(İmza)

Ali KALÇIK

Karaman-2019

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖZET	i
ABSTRACT	ii
ÖNSÖZ	iii
İÇİNDEKİLER	iv
ÇİZELGELER DİZİNİ	vi
ŞEKİLLER DİZİNİ	vii
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	ix
1. GİRİŞ	1
2. ENERJİ	3
2.1. Enerji ve Yenilenebilir Enerji Kaynaklarının Önemi	3
2.1.1. Enerji Verimliliği.....	4
2.1.2. Akıllı Camlar ve Önemi	5
2.1.3. Elektrokromik Camlar	5
2.2. Polimerler.....	6
2.2.1. Polimer Tarihçesi.....	8
2.2.2. Polimerlerin Sınıflandırılması	8
2.2.3. Polimerleştirme Türleri	9
2.2.3.1. Kademeli tepkime ile polimerleşme	9
2.2.3.2. Katılma (zincir) tepkime polimerleşme	9
2.2.4. Polimerleşme Prosesleri	10
2.3. İletken Polimerler	10
2.3.1. İletken Polimerlerin Yapısı.....	12
2.3.2. Popüler İletken Polimerler.....	15
2.3.3. İletken Polimerlerin İletkenlik Mekanizması (Oluş Biçimi, İşleyişi)	16
2.3.4. Bant Teorisi	17
2.3.5. İletken Polimerlerin Kullanım Alanları.....	21
2.3.5.1. Boya Duyarlı Güneş Pilleri.....	22
2.3.5.2. Süperkapasitörler	24
2.3.5.3. Biyosensörler	25
2.3.5.4. Işık Saçan Diyotlar.....	25
2.3.5.5. Elektrokromik Cihazlar.....	26

2.3.6. İletken Polimer Sentezi.....	27
2.3.6.1. Kimyasal Polimerizasyon	28
2.3.6.2 Elektrokimyasal Polimerizasyon	28
2.3.7. Elektrokimyasal Polimerleşme Teknikleri	30
2.3.7.1. Döngülü Voltametri	31
2.3.8. İletken Polimerlerin Karakterizasyon Analizi İçin Kullanılan Cihazlar	32
2.3.8.1 Fourier Dönüşümü Kızılötesi Spektroskopi (FTIR)	32
2.3.8.2 Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM).....	33
2.3.8.3 Termal Gravimetrik Analiz (TGA).....	33
2.3.8.4 Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC)	33
2.3.8.5 Dinamik Mekanik Analiz Cihazı (DMA)	34
3. MATERYAL VE METOT.....	35
3.1. Malzemeler	35
3.2. Enstrümanlar	35
4. BULGULAR VE TARTIŞMA.....	36
4.1. 9, 10-di (furan-2-il) Antrasen (DFA) Sentezi	36
4.2. Elektrokimyasal Polimer ve Kopolimer Sentezi.....	36
4.3. Kopolimerin Elektrokromik Özellikleri.....	42
4.4. Kopolimerin kimyasal yapı analizi	48
5. SONUÇ	49
6. KAYNAKÇA	50

ÇİZELGELER DİZİNİ

<u>Çizelge</u>	<u>Sayfa</u>
Çizelge 2-1 Farklı asitlerle doplama yapılmış polianilin polimerinin iletkenlik seviyeleri	20
Çizelge 4-1 Kopolimerin ve diğer benzer kimyasal yapıların spektroeletrokimyasal özellikleri	47



ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>Şekil</u>	<u>Sayfa</u>
Şekil 2-1 Dünya Fosil Yakıt Enerjisi Tüketimi ve Enerjiyle İlgili CO ₂ Emisyonları 2012-2040	4
Şekil 2-2 Elektrokromik camın iç yapısı ve renk değişim süreci (a) Açık devre potansiyeli uygulanmadığında elektrik enerjisi verilmediğinde cam şeffaf. (b) Ara bir potansiyel verildiğinde lityum iyonları (Li ⁺) ve elektronlar (e ⁻) devre üzerinde hareket etmeye başlar ve nano parçacıklar elektrot tabakasında birikmeye başlar ve yapının ışığı geçirgenliği azalır. (c) Potansiyel değeri iyice arttığında cam opaklaşır, ışık geçirgenliği azalır.....	6
Şekil 2-3 Polimerin oluşum yapısı.....	7
Şekil 2-4 Sıcaklığın, iletken polimerler ve metallerin iletkenliği üzerinde etkisi	12
Şekil 2-5 Konjuge yapıda bulunan poliasetilen	13
Şekil 2-6 Üç boyutlu (a) ve iki boyutlu (b) karbon atomlarının kristal örgüleri Elmas (a), Grafit (b) ve bir boyutlu karbon atomlarının poliasetilen zinciri (c)	14
Şekil 2-7 Çeşitli malzemelerin oda koşullarındaki iletkenlik seviyeleri	15
Şekil 2-8 Günümüzde en çok kullanılan iletken polimerlerden bazıları	16
Şekil 2-9 Konjugasyon yapısının poliasetilen yapısı üstünde gösterimi	17
Şekil 2-10 Polimerdeki bağ ve anti bağ orbitallerinin meydana gelmesi	18
Şekil 2-11 İletken malzeme (a), yarı iletken malzeme (b) ve yalıtkan malzemelerde (c) bant eşik enerjisi	19
Şekil 2-12 Boya duyarlı güneş pillerinin yapısı ve çalışma şekli	23
Şekil 2-13 Kapasitörlerin yapısı ve çalışma şekli	24
Şekil 2-14 Biyosensörlerin yapısı ve çalışma şekli	25
Şekil 2-15 Elektrokromik cihazın çalışma prensibi	26
Şekil 2-16 EDOT'un elektrokimyasal polimerizasyon mekanizması.....	30
Şekil 4-1 Ag / AgCl'ye karşı 100 mV s ⁻¹ tarama hızı ile 0.1 M TBAPF ₆ / ACN çözeltisi ortamında Pt disk elektrotunda DFA'nın (10 mM) ve EDOT'un döngüsel voltammogramı	37
Şekil 4-2 (a) DFA ve (b) kopolimerin (DFA: EDOT = 3:2) (c) EDOT malzemelerinin 0.1 M TBAPF ₆ /ACN çözeltisinde Ag / AgCl'ye karşı 100 mV s ⁻¹ tarama hızı ile elektropolimerizasyon çalışmaları	39

Şekil 4-3 Elektrokimyasal karakterizasyon davranışı (a) kopolimer ve (b) PEDOT polimerlerinin 200 mV s^{-1} tarama hızında monomer içermeyen ortamda (c) Kopolimerin farklı tarama hızlarında 20 mV s^{-1} PEDOT artışı ile 20 mV s^{-1} tarama hızı artışları ile tarama oranlarına sahip kopolimerin CV verileri.(d) Anodik (i_{anodik}) ve katodik (i_{kathodik}) akım değerlerinin tarama hızı ile olan grafikleri	41
Şekil 4-4 Spektroelektrokimyasal çalışmaları (a) kopolimer (b) PEDOT içindeki fotoğraflar; kopolimer ve PEDOT polimerlerinin, $0.1 \text{ M TBAPF}_6 / \text{ACN}$ çözeltisi içindeki nötr ve okside durumlarında renkleri	43
Şekil 4-5 (a) 500 nm (c) 800 nm , kopolimer için b) 600 nm optik kontrast çalışması deneyleri, PEDOT polimer için d) kopolimerin nötr ve oksitlenmiş halleri arasında 10 sn süre ile yük yoğunluğu ve akım yoğunluğu anahtarlanma grafikleri	46
Şekil 4-6 DFA, kopolimer ve PEDOT polimerlerin FTIR spektrumu	48

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

<u>Simgeler</u>	<u>Açıklama</u>
T_g	Camsı geçiş sıcaklığı
π	Pi bağı
σ	Sigma bağı
S	Siemens
m	Metre
λ	Dalga boyu
mM	Mili molar
mV	Mili volt
eV	Elektron volt
$t_{switching}$	Anahtarlama zamanı
% ΔT	Geçirgenlik yüzdesi
pH	Hidrojen gücü
Pt	Platin
UV	Ultraviyole
s	Saniye
nm	Nanometre

<u>Kısaltmalar</u>	<u>Açıklama</u>
ATR	Zayıflatılmış Toplam Yansıma
CV	Döngülü Voltametri
ITO	İndiyum Tin Oksit
D-A-D	Donör-Akseptör-Donör
İB	İletkenlik Bandı
DB	Değerlik Bandı
HOMO	En Yüksek Enerjili Orbital
LUMO	En Düşük Enerjili Orbit

1. GİRİŞ

Günümüzde, plastik polimerler üzerine yapılan çalışmalar, yüksek kimyasal, mekanik ve termal özelliklerinin yanı sıra ucuz ve taşınabilir olmaları nedeniyle kullanıldıkları birçok uygulama olduğunu gösterdi. Polimerlerin iletken olabileceği ortaya çıktıktan sonra, polimerlerin uygulama alanları daha da genişletildi ve insanlığın teknolojik ve sağlık sorunlarını çözmede bir atılım yapıldı. Bazı süper iletken malzemelerle rekabet edebilen iletken polimerler birçok uygulama alanında kullanılmaktadır. Bunlardan en popüler olanları sensörler (Azak, 2018; Güler, 2015), güneş pilleri (Çarbaş, 2017), ışık yayan cihazlar (Çarbaş, 2014), elektrokromik cihazlar (Bingöl, 2017; Kıvrak, 2018), kapasitörler (Çarbaş, 2018)'dir. Bunlar arasında, konjuge polimerlerin elektrokromik özelliği, enerji depolama sistemleri olan güneş hücreleri, sensörler ve kapasitörler ile entegre edilebilir. Bu hibrit uygulamalar, yenilenebilir enerji kaynaklarından biri olarak kabul edilen enerji verimliliği açısından oldukça popüler oldu. Bu yüzden birçok bilim adamı bu tür uygulamaları kullanmak için yeni konjuge polimerleri bulmaya ve sentezlemeye çalışıldı. Yeni sentez yaklaşımlarının artmasındaki temelde budur. İlk çalışmalar, konjuge monomerlerin homopolimerizasyonu iken, sonraki çalışmalar, istenen uygulama alanında istenen özelliklerde (bant aralığı, kararlılık, renk şeması, hızlı renk değiştirme vb.) iletken polimer elde etmek için kopolimerizasyon tekniğini kullanmak üzere birçok özelliği birleştirmek oldu. Kopolimerizasyon için iki bilinen yaklaşım kullanıldı. İlk yaklaşım, komonomeri D-A-D yöntemiyle kopolimerize etmek ve düzenli monomer dizilerine sahip olan kopolimer zincirlerini elde etmektir. Diğer yaklaşım, iki konjuge monomeri (bunlardan biri tiyofen (Th), 3,4-etilendioksitiyofen (EDOT) ve 3,4-propilenedioksietiyofen (ProDOT) gibi elektron bakımından zengin heterosiklerdir) olarak polimerizasyon voltajlarına yakın farklı konsantrasyon oranları olan (oksidasyon potansiyelleri) farklı monomer sıralı kopolimerleri elde etmektir. Literatürde bu yaklaşımla ilgili pek çok örnek çalışma vardır (Bingöl, 2017; Çarbaş, 2017; Algi, 2013; Yiğitsoy, 2007).

Poli aromatik yapısında bulunan antrasen, fotoluminesans ve elektrominesans özellikleri nedeniyle dikkat çekmiştir (Baumgarten, 1992; Hodge 1997). Farklı aktif yan gruplardan oluşan Antrasen bazlı organik bileşiklerle ilgili birçok çalışma vardır (Haldar, 2016; Shin, 2015). Bu çalışmada Tiyofen, Furan, 3,4-etilen dioksitiyofen

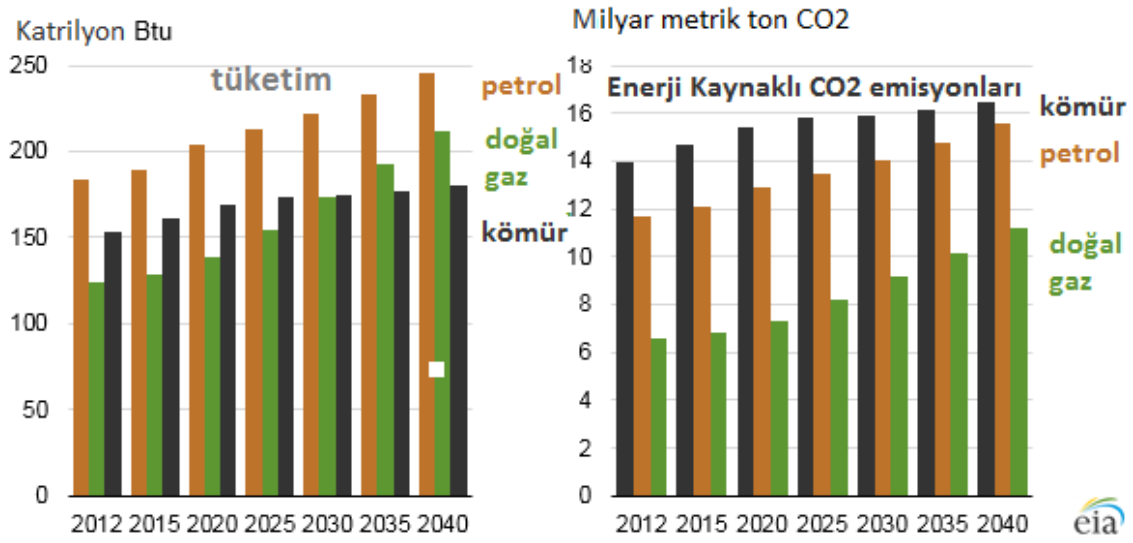
(EDOT) ve 3, 4-propilendioksitiyofen (ProDOT) grupları, Antrasen moleküllerinin 9 ve 10 pozisyonlarına ilave edildi. Böylelikle yapının konjugasyon derecesi artacağı ve yapının oksidasyon potansiyeli azalacağı (Ayachi, 2006; Yıldırım, 2008). Bununla birlikte, furanil antrasen bazlı organik moleküllerin uygulamaları hakkında birkaç çalışmada vardır (Ho, 2014; Kotha, 2004). Son zamanlarda, furan-antrasen-furan (DFA) alıcı tipi yapıların organik güneş pili uygulamaları için yeni küçük organik moleküller olabileceğide bulundu (Kıvrak, 2017). Bu tez çalışması kapsamında, yeni bir furan-antrasen-furan yapılarının kopolimeri tasarlandı ve sentezlendi. Öncelikle, furan-antrasen-furan elektropolimerize edilmeye çalışıldı, ancak başarılı olunamadı. Daha sonra, furan-antrasen-furan (DFA), EDOT ünitesi ile kopolimerize edildi. Bir polimer zincirinde iki kimyasal yapının kombinasyonunun, PEDOT polimer filminin elektrokimyasal ve spektroeletrokimyasal üstün performans özellikleri ile polimer zincir omurgasını güçlendirmesi beklenmektedir.

2. ENERJİ

2.1. Enerji ve Yenilenebilir Enerji Kaynaklarının Önemi

İnsan nüfusunun hızlı bir şekilde artması beraberinde maalesef insanların elektrik taleplerinin de artmasını beraberinde getirdi. Bu durum bu konuda bilim adamlarının daha yüksek güçlü ve elektrik akımına sahip enerji cihazlarının üretimine yönelik çalışmalarını artırdı. Dahası insanlığın bu cihazların sadece üretimi değil aynı zamanda çevre duyarlılığı, temiz, sürdürülebilir ve temiz maliyetli bazı önemli durumları da göz önüne alması gerektiği sonucunu ortaya koymuştur. Bu ekolojik kaygıların aslında günümüzde tükenmeye yüz tutmuş olan petrol, kömür ve doğalgaz gibi enerji kaynakları düşününce çok önemli olduğu görülmektedir (Wang, 2016; Diouf, 2015; González, 2016). Şekil 2-1 'e baktığımızda son birkaç on yılda enerjiye olan talebin hızla arttığını ve 2040 yılına kadar Enerji Bilgi İdaresi'nin (ÇED) 'de gösterildiği gibi istatistik verilerine göre artmaya devam etmesi beklenmektedir (Anonim, 2016). Çevre koruma konusu, hava kirliliğine neden olan ve sera etkisinde iklim değişikliğine neden olan CO₂ gazı salınımında önemli bir sorun haline gelmiştir. Şekil 2-1, aynı zamanda CO₂ artışının 2040 yılına kadar ne kadar şiddetini artıracığını da istatistiksel olarak göstermektedir.

Yenilenebilir enerji kaynakları bu anlamda bu duruma çare olabilecek ilaç niteliğinde olan en önemli enerji kaynağı çeşididir. İklim değişikliğinin ve çevre kirliliğinin gerçekleri, doğal kaynakların hızla tükenmesi beklendiğinden, bilim insanlarına alternatif enerji çözümleri aramamız gerektiğini fark etmelerini sağlamıştır (Kannan, 2016; Sengupta, 2016; Mat Desa, 2016).



Şekil 2-1 Dünya Fosil Yakıt Enerjisi Tüketimi ve Enerjiyle İlgili CO₂ Emisyonları 2012-2040 (Anonim, 2016)

Yenilenebilir enerji kaynakları petrol, doğal gaz ve kömür gibi yakıtlar kadar çevreye olumsuz etkiler bırakmadığı için oldukça önemlidir. Bu enerji kaynakları güneş, rüzgar, biyokütle ve sudur. Ayrıca enerji verimliliği de yenilenebilir ve diğer enerji kaynaklarının daha verimli kullanılması açısından sürdürülebilir enerji kaynaklarından biri olarak görülmektedir.

2.1.1. Enerji Verimliliği

Enerji verimliliği, konut ve sanayi kuruluşlarında üretilen ürünlerin kalitesini ve miktarını düşürmeden her hizmet başına düşen enerji tüketiminin azaltılmasıdır. Dolayısıyla tükettiğimiz enerjiyi minimize edebilmek için yapılan iyileştirme çabasıdır. Bazen alışkanlıklarımızı ortadan kaldırarak kimi zaman ise konut veya fabrikalarda kullanılan enerji tüketimine en çok neden olan cihaz veya aparatı değiştirerek iyileştirme yapılabilir.

Bazen ısınma bazen aydınlatma bazen de ulaşım ihtiyaçlarımızı karşılamak için kullandığımız elektrikli eşyaları kullanırken dikkat ederek hem aile ekonomisine hem de ülkemizin ekonomisine katkıda bulunabiliriz. Böylelikle bir şekilde veya yenilemez enerji kaynakları ile elde edilen enerjiyi boşa tüketmemiş olarak çevreye daha az zarar vermiş oluruz.

2.1.2. Akıllı Camlar ve Önemi

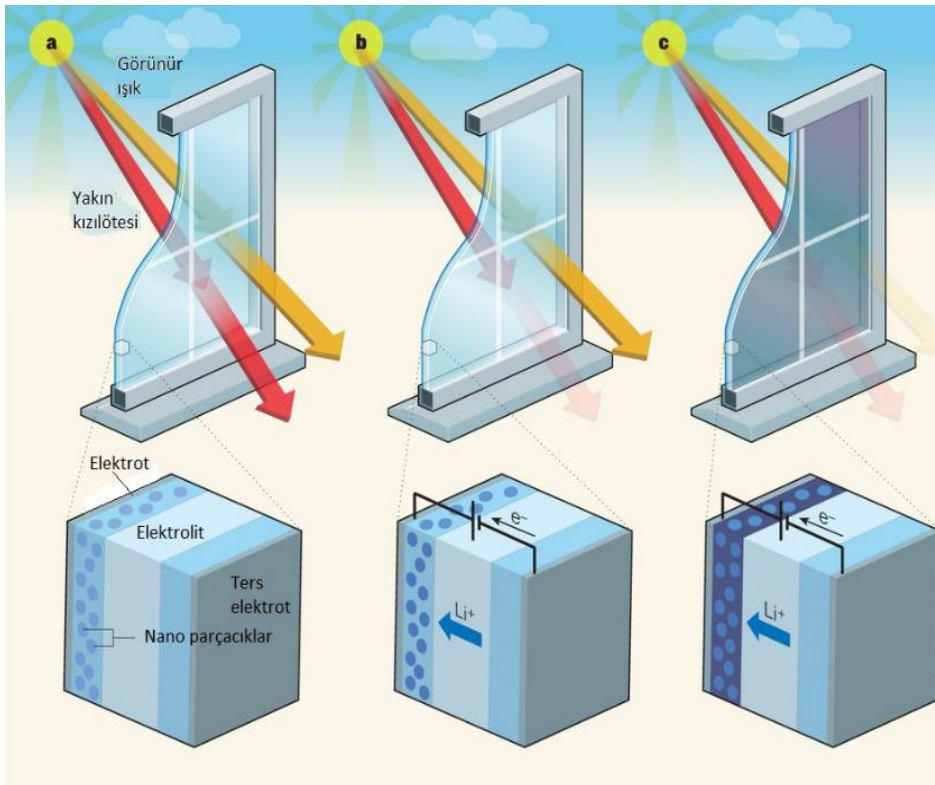
Konutlarda veya işyerlerinde kullandığımız camlar yazın bulunduğumuz ortamı daha sıcak kışın ise daha soğuk yapar. İnsanoğlunun hayat standartlarını ve bazen de sağlığını koruyabilmek için bilim adamlarının elinden gelen tüm teknolojiyi kullandığını herhalde kimse inkâr edemez. Her ne kadar insanoğlu ilk aşamada bu teknolojiyi biraz lüks ve pahalı gibi görse de yıllar sonra aydınlatma kontrolü ile sağladığı faydaları gördüğünde verdiği paraya acımayacağını görecektir.

Bir pencereden ışık geçişini kontrol altına alma yetisi dinamik gün ışığını engellemek veya değiştirmek ve böylelikle enerji tasarrufu yapmak günümüzde araştırmacılar tarafından büyük ilgi görmektedir. Sadece telefonun akıllısı değil camlarında akıllı hale getirildiği günümüzde akıllı kelimesi akıllı cam teknolojisinde değişen iklimsel koşullar durumunda ışığı kontrol altına alabilme teknik ve estetiksel özellikleri ile ilişkilendirilir. Akıllı cam sistemleri tersinir olarak bir etkiyle (kimi zaman elektrik enerjisi (elektrokromik), kimi zaman güneş ışığı (fotokromik) kimi zaman ise ısı enerjisi (termokromik) ile renk değiştirebilirler (Shi, 2010). Son zamanlarda, akıllı pencereler, renk ve ışık aktarımı teknolojisini gelecek nesil ekranlar, mimariler ve ulaşım alanında kullanılabilecek bir cam teknolojisi ile karşımıza çıkmaktadır. İnorganik, organik ve bazen de π - konjuge polimerleri elektrokimyasal aynalar (Park, 2015), elektrokromik pencereler (Kim, 2015)'de kullanarak ışık geçişi kontrol altına alınabilir (Tsekouras, 2008; Heuer, 2002). İlk çalışmalar her ne kadar inorganik malzemeler ile başlamış olsa da organik tabanlı polimerik malzemeler bazı üstün özellikleri ile inorganik elektrokromik malzemelere göre göz doldurmaktadır. Bu özelliklerden bazıları şu şekilde sıralayabilir. Kolay ve kontrollü sentezlenebilme, ayarlanabilir HOMO-LUMO band aralığı, hızlı anahtarlanabilme, yüksek optiksel zıtlık (Wise, 1998).

2.1.3. Elektrokromik Camlar

Cam üzerine kaplanan elektrokromik malzemeler elektrik alanı gibi bir dış etki ile uygulandığında malzemenin optik özelliklerinde meydana gelen renk değişimi ya da şeffaflaşma yapmalarıdır (Baetens, 2007). Basit bir elektrokromik cihaz iki cam arasına çeşitli tabaklar konularak sandviç şeklinde bir sistemdir. Tüm cihazlarda olduğu gibi tüm katmanlarda kullanılan kimyasalların özellikleri önemlidir. İyonlar katmanlar arası yer değiştirerek sistemin renk değişmesini sağlarlar. Şekil 2-2'de görüldüğü gibi

elektrokromik camın renk değişim süreci gözlenmektedir. Elektrot ve karşıt elektrot arasına elektrolit sürülür. Elektriksel potansiyel uygulanmadığında, güneş ışığını cam geçirir, daha sonra potansiyel değeri arttığında Li^+ ve elektronlar devre üzerinde hareket eder ve renk değişmeye başlar iyice voltaj arttırıldığında cam renklenir. Potansiyel çekildiğinde ise ilk haline doğru dönmeye başlar ve şeffaflaşır (Erdemli, 2018). Böylelikle gün içinde gün ışığından fazlaca yararlanılıyorken, binaların elektrik kullanımını azaltmaktadır. Her cihazda olduğu gibi bu uygulama alanında önemli olan parametreler (optiksel zıtlık, renk verimliliği, hızlı anahtarlanabilme) vardır.



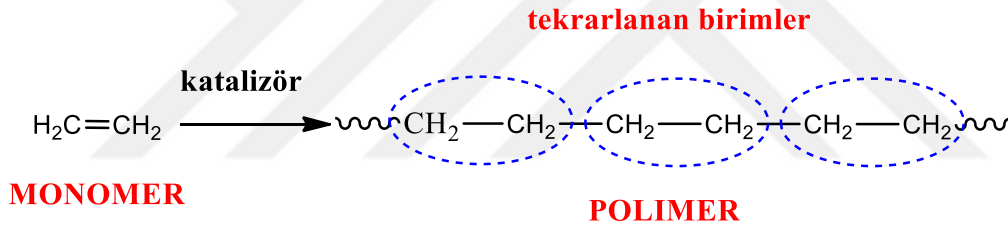
Şekil 2-2 Elektrokromik camın iç yapısı ve renk değişim süreci (a) Açık devre potansiyeli uygulanmadığında elektrik enerjisi verilmediğinde cam şeffaftır. (b) Ara bir potansiyel verildiğinde lityum iyonları (Li^+) ve elektronlar (e^-) devre üzerinde hareket etmeye başlar ve nano parçacıklar elektrot tabakasında birikmeye başlar ve yapının ışığı geçirgenliği azalır. (c) Potansiyel değeri iyice arttığında cam opaklaşır, ışık geçirgenliği azalır (Erdemli, 2018)

2.2. Polimerler

Polimer sözcük olarak “birçok parça” anlamına gelmektedir. Kısaca yapıtaşları olan monomerlerin reaksiyon sonucu birbirini tekrarlayarak oluşturduğu uzun zincirli moleküllerdir. Şekil 2-3’de görüldüğü gibi monomerler kimyasal bağlarla katalizör yardımıyla birbirlerine bağlanarak polimeri meydana getiren küçük moleküllere denir.

Polimerin içerisindeki monomere "mer" kavramı kullanılmaktadır. Polimer içerisindeki mer sayısı 2 adet olduğunda ürüne dimer adı verilir. Genellikle polimer içerisindeki mer sayısı 2 ile 10 arasında olduğunda da bu ürüne oligomer denir. Polimerler için bu sayı oldukça yüksektir. Bu üst sınır bölgesinde de polimerler için "makromolekül" denir (Akovalı, 1993).

Monomer yapıtaşından başlayarak büyük polimer moleküllerinin meydana gelmesini sağlayan tepkimelerin hepsine ise "polimerleşme tepkimesi" veya yalnızca "polimerleşme" adı verilir. Pek çok sayıda monomerin bir araya gelmesiyle meydana çıkan herhangi bir polimer molekülü zinciri ifade eder, bu zinciri meydana getiren monomerler ise halkalar olarak görülebilir. Çoğunlukla polimer zinciri ifadesine yer verilir. Bir polimer molekülü kendini meydana getiren binlerce monomer biriminden oluşan tek zincir bulunduruyorsa böyle polimerlere "doğrusal polimer" adı verilir. Bir diğer polimer çeşidi ise dallanmış yapıda olmaktadır (Saçak, 2006; Rempp, 1991).



Şekil 2-3 Polimerin oluşum yapısı (Saçak, 1998)

Polimer malzemelerin her geçen gün çeşitliliği hızla artmaktadır. Hafif, dayanıklı ve kolay işlenebilirliğiyle göz önünde bulunan polimer malzemeler ısı ve elektriksel yalıtkanlıklarıyla tercih sebebi olmuştur. Enerji tasarrufunun ve maliyet düşürme çalışmalarının revaçta olduğu bu zamanda sanayide kendine pek çok alanda yer bulmuştur. Birbirine zincir şeklinde kovalent bağı ile bağlanan mukavemeti yüksek karbon (C) atomları, polimer zincirinin temelini oluşturur. C zincirine flor (F), oksijen (O), hidrojen (H), kükürt (S), klor (Cl), azot (N) atomlarının diziliş şekline göre oldukça fazla polimer türü geliştirildi (Toydemir, 2000).

Camsı geçiş sıcaklığı (T_g) polimerler için önemli bir kavramdır. Polimer moleküllerinin net bir erime noktası bulunmamaktadır. Bu sahip olduğu zincirlerin farklı özelliklerde yani molekül ağırlıklarının ayrı olmasına bağlanabilir. Polimerlerin kullanım özellikleri

ve alanları, camsı geçiş sıcaklığından faydalanarak belirlenebilir. Camsı geçiş sıcaklığı polimerin yapısında değişiklikler göstermektedir. Polimerlerin bulunduğu ortam kendi camsı geçiş sıcaklığının üzerinde olduğunda yumuşak yapıda olup, bulunduğu ortam bu sıcaklığın altında olduğunda ise sert yapıdadırlar (Benlikaya, 2009).

Polimerin yapısında bulunan zincirinin içerisindeki monomerlerin tipi tek ise “homopolimer” olarak adlandırılır, çift ise “kopolimer” olarak adlandırılır, üç tane ise “terpolimer” olarak adlandırılır. Kopolimerlerde kendi içinde; blok, alternatif, dallı, çapraz ve gelişigüzel bağlı olarak 5 grupta sınıflandırılırlar.

2.2.1. Polimer Tarihçesi

Polimer kimyasında çalışmaların başlangıcı 19. yüzyılın ortalarında çıkmıştır. İlk çalışmaların birini yapan Goodyear, 1839 senesinde kauçuk malzemesini kükürt ile vulkanize yaparak eboniti ortaya çıkarmıştır. Öncülerden olan Schönbein 1846 senesinde nitroselüloz malzemesini; Cross ise 1862 senesinde rayon malzemesini; Schutzenberger 1865 senesinde de selüloz asetat malzemesini keşfetmiştir. Bakeland ise 1907 senesinde yapılan deneyler sonucunda fenol formaldehitten % 100 olarak sentetik yapıda bulunan bakaliti keşfetmiştir. Staudinger ise 1929 yılında birçok deneyler sonucunda polistireni keşfetmiştir (Kurbanova, 1996).

2.2.2. Polimerlerin Sınıflandırılması

Polimerler, birçok farklı özellikleri açısından çeşitli bölümlerde sınıflandırılabilir. Polimerlerin nişasta, doğal kauçuk, selüloz gibi doğada doğal olarak bulunabilecek örnekleri “doğal polimerler” isminde; yapay olarak yapılmasıyla elde edilenleri ise “yapay (sentetik) polimerler” olarak isimlendirilirler. “Termoplastik” ve “termoset”, polimerlerin işleme tekniklerinin çeşidine göre yapılan sınıflandırmadır. Termoplastik malzemeler ısıtıldıklarında kalıcı olarak değişme göstermezler, akıcı bir duruma gelir ve soğutulduklarındaysa, buldukları kabın şeklini alırlar. Termoset malzemelerde ise durum farklıdır, ısı işlemiyle sadece bir kez istenildiği şekli alabilirler. Çoğunlukla çapraz bağlı bir yapıları bulunmaktadır. Polimerler, “organik” ve “inorganik” olmak üzere 2 gruba da ayrılabilirler. Organik olarak adlandırılan polimerler, içerisinde çoğunlukla karbon atomu bulundurlar. Diğer atomlardan genel olarak oksijen, azot ve

hidrojen içerirler. İnorganik polimerlerde ise bu durum, ana zincirleri boyunca karbon atomu içermezler (Yalçın, 2002).

Polimerlerin sınıflandırılmasında 6 ana başlık üzerinde sınıflandırma yapılır. Bunlardan ilki olan molekül ağırlıklarına bakılır, molekül ağırlıklarına göre oligomer ya da makromolekül denir. Diğer sınıflandırmalar ise doğada bulunurlarsa doğal polimerler, doğada direk bulunmazlarsa yapay (sentetik) polimerler denir. Organik olmaları durumunda organik polimer, anorganik olduğu durumlarda ise inorganik denir. Polimerler için önemli olan ısıya karşı tepkilerine göre termoplastik polimer ve termoset polimer denilir. Polimeri meydana getiren zincirin fiziksel veya kimyasal özelliklerine göre de düz zincirli polimer, çapraz bağlı polimer, dallanmış polimer, kristal polimer, amorf yapıda polimer ve kristal yapıda polimer denir. Bu zincirlerin yapısına göre de polimer homopolimer veya kopolimer ismini alır.

2.2.3. Polimerleştirme Türleri

Polimerleştirme çeşitleri iki ana bölümde sınıflandırılırlar.

I- Kademeli tepkime ile polimerleşme

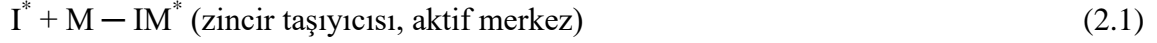
II- Katılma veya zincir tepkime polimerleşme

2.2.3.1. Kademeli tepkime ile polimerleşme

Kademeli polimerleşmede iki işlevsel grup barındıran bir veya daha fazla monomer kullanılmalıdır. Bu polimerleşme çeşidinde tepkime kademe kademe sırayla oluşur (Akar, 1989). Bu polimerleşmenin mekanizması zincir polimerizasyonu mekanizmasından kesin bir şekilde farklıdır (Tsuruta, 2001).

2.2.3.2. Katılma (zincir) tepkime polimerleşme

Katılma polimerleşmesinde ise, genel olarak bu polimerleşmenin formülü $CH_2 = CR_1R_2$ bu şekilde olan monomerler kullanılır. Bu sebepten dolayı bir diğer adı olan “vinil polimerleşmesi” de denmektedir. Monomerde bulunan bu yapı, serbest radikal veya iyonik başlatıcılarla aktiflenir. Meydana gelen bu merkezler gitgide büyüyen dinamik polimer zincirlerine dönüşürler. Aktif merkezlerin imha edilmesi sebebiyle polimerleşme durur (Taştemürlü, 2010).



2.2.4. Polimerleşme Prosesleri

Polimerleşme yapmak için kullanılacak metot, monomerin yapısına, üretilen polimerin kullanım yerine ve ekonomik giderlerine bakılarak seçilir. Dönüşüm, molekül ağırlığı ve dağılımı, yan tepkimelerin denetimi ve polimerleşme hızının yavaş ya da hızlı ayarlanması da göz önünde bulundurulması gereken etkenlerdendir. Genel vaziyet olarak dört çeşit polimerleşme tekniği kullanılır. Bunları sıralayacak olursak; kütle polimerleşmesi, boncuk (süspansiyon) polimerleşmesi, çözücü içinde polimerleşme ve emülsiyon polimerleşmesidir (Akar, 1989).

2.3. İletken Polimerler

Polimerler daha yakın zaman içerisinde yalıtkanlıkları iyi olan maddeler olarak bilinmekteydi. Polimerlerin iletken olma durumu plastik yapılarından dolayı ilgi görmemiştir. Sanayide uzun bir süre elektriksel yatkınlıklarıyla ilgi görmüş, endüstride kendine yer edinmiştir. Ancak bu dar bakış açısı elektroaktif polimerlerin keşfiyle benimsenmemeye başlamış ve polimerler yalıtkanlıklarının yanında iletkenlikleriyle de konuşulur hale gelmeye başlamıştır. Polimerler bu şekilde hem maliyet açısından hem iletkenlik ve yalıtkanlık özellikleriyle sanayide büyük bir yer edinmiştir (Taştemürlü, 2010).

Bu iletken polimer konusundaki ilk deney ve çalışma 19. yüzyılın başlarında 1835 yılında polianilin (PANI) elektrokimyasal yöntem ile sentezidir ve ilk defa PANI için anilin siyahı terimi kullanılmıştır. 1958 yılında PA ilk kez Natta ve arkadaşları ile birlikte siyah bir toz halinde sentezlenmiş ve iletkenliği yarı iletkenlerin iletkenlik seviyesine yakın bir seviyede $7 \times 10^{-11} \text{ S / m}$ ile $7 \times 10^{-3} \text{ S / m}$ arasında bulunmuştur. Bu bileşik 1967 yılına kadar bilimsel bir merak konusu olmuş ve üzerine birçok çalışmalar yapılmaya başlanmıştır (Taştemürlü, 2010).

Polimerler, yalıtkan özellikleriyle büyük bir ilgi görmekteydi. Elektriksel iletkenliği iyi olan metaller ise işleme şartları zor, yoğunluğu yüksek ve ağır, maliyeti pahalı malzemelerdir. Bu iki dezavantajlı durumu birleştirerek metalin iletkenlik, polimerlerin

ise kolay işlenebilirliği, düşük maliyeti ile ortaya daha iyi iletken özellikte malzeme çıkarmıştır. Bu malzemeler ise iletken polimer olarak ismini almıştır (Coşkun, 2009).

Elektrik iletkenliği olan polimerlere iletken polimerler denir, ancak bu tanımlamanın içerisinde iki farklı özellikte polimer bulunur. Bu kapsamdaki ilk polimerler iletken özelliği başka bir malzemeden alan örnek olarak; metala tabakalar ile bütünleştirilerek iletkenlik kazandırılan polimerlerdir ve bu polimerler sanayide kullanım olarak yaygın polimerlerdir. Diğer tür polimerler ise yapılarından kaynaklı olarak başka bir malzemeye ihtiyaç duymadan iletken olan polimerlerdir (Kalaycı, 2008).

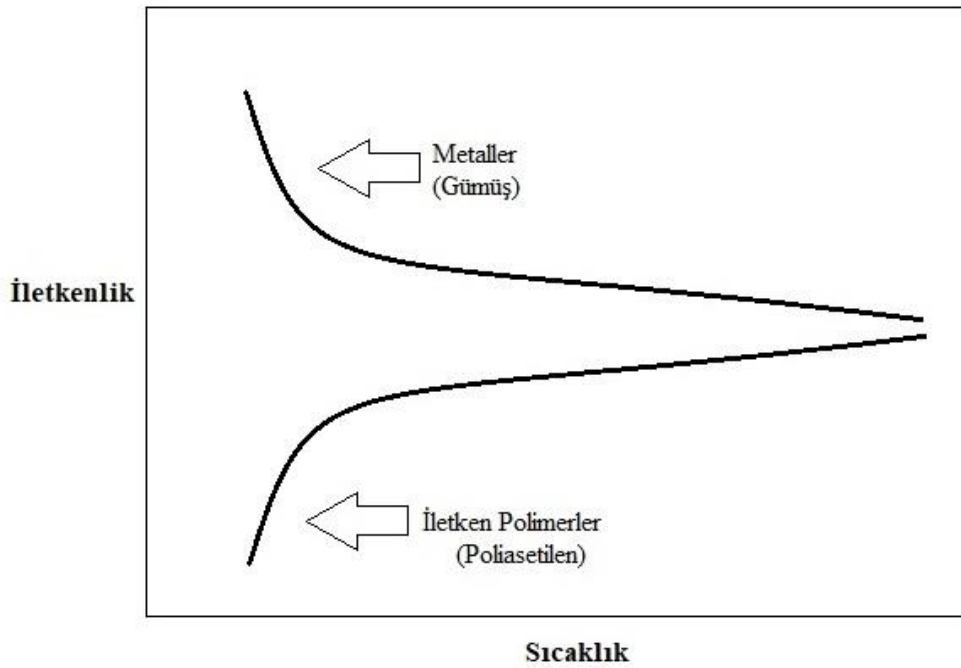
Polimere iletkenlik özelliğini kazandırmak amacıyla yapılan çalışmalar 1950'lerde başlamıştır. Bu çalışmalar ve deneyler polimerin doğru ve uygun iletken maddelerle karışımların hazırlanmasına yöneliktir. Yapılan deneylerden bir tanesi, polimerlere metal toz parçacıkları ilave edilmesi ve iletkenlik durumunun polimer yapısına eklenen metal faz üzerinden yapılması olmuştur. Diğer bir deneyde polimer yapısında iletkenliği sağlayabilecek tuz seçip ve ardından çözüp iyonik elektriksel iletkenlikten yararlanmaktır. Bu iletkenlik için yapılan iki yöntemde de yalıtkan durumda olan polimer, elektriksel iletkenliğin olmasına sebep olan parçacıklar için bağlayıcı faz şeklinde işlem görür ve polimerin kendisi elektrik iletiminde bulunmaz. Bu yapılan deneylerdeki polimerlere sağlanan iletkenlik çok kısıtlı düzeyde olmaktadır (Saçak, 2012).

Üst bölümde anlatılan iki çalışmada da polimer yalıtkanlığını korumaktadır. İki çalışma da polimerin görevi yalnızca taşıyıcı faz olmasıdır. Bir polimerin doğrudan kendisinin elektrik iletiminde bulunabileceği, poliasetilen üzerinde uygulanan deneylerle keşfedilmiştir. Poliasetilen polimeri sadece iyi bir yalıtkan malzeme olarak bilinmekteydi. Ancak 1974 senesinde H. Shirakawa, Ziegler-Natta katalizörü ile görüntüsünü metalik şekilde ama elektriksel iletkenlik seviyesi az poliasetilen polimerinin filmlerini yapmıştır. A.G. MacDiarmid, H. Shirakawa ve A.J. Heeger elde ettikleri poliasetilen filminin iletkenlik seviyesinin düşük olduğunu görünce flor (F) elementinin, klor (Cl) elementinin veya iyot (I) elementinin buharlarını poliasetilen filminin üzerinden geçirerek polimeri yükseltmişlerdir ve bu yükseltgeme sonucunda filmin iletkenlik düzeyinin 10^9 kat gibi büyük miktarda fazlalaşarak 10^5 S/m seviyesine yükseldiğini görmüşlerdir. Bu iletkenlik düzeyi, yalıtkan olan malzemelerden oldukça

yüksek seviyede iletken olan metallerin ise iletkenlik düzeyine oldukça yakın seviyededir (Saçak, 2012).

1979 yılında Diaz polimerin iletkenliğini büyük bir seviyeye getirerek çığır açacak bir buluşla ismini tarihe yazdırmıştır. Pirol polimerini en çok kullanılan metotlardan olan elektrokimyasal metotla yükseltmiş ürün olarak polipirol ortaya çıkmıştır. Polipirol filmi iletkenlik seviyesi 100 S/cm'ye kadar gelmiştir. Benzer olarak yüksek iletkenlik düzeyinde bulunan politiyofeni keşfetmiştir (Muhammet, 2008).

Sıcaklığın artırılmasıyla kinetik enerjileri artan elektronları bir doğrultuda yönlendirmek zorlaşacağı için metal malzemelerin iletkenlik seviyeleri düşer. Ancak bu durum Şekil 2-4'te görüldüğü gibi iletken polimerler için tam tersidir.

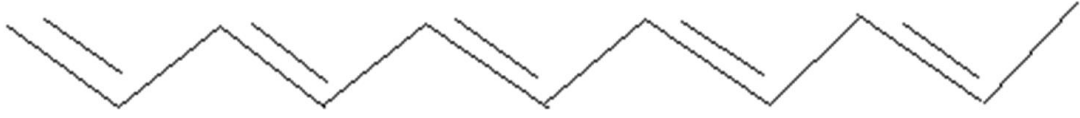


Şekil 2-4 Sıcaklığın, iletken polimerler ve metallerin iletkenliği üzerindeki etkisi (Saçak, 2012)

2.3.1. İletken Polimerlerin Yapısı

İletken polimerler, içerisinde bulundurduğu elektronlar ile iletken halde bulunan polimerlere verilen addır. Polimerin iletken olabilmesi için, içerisinde bulundurduğu elektronları sahip olduğu zincirler süresince iletilmelidir. Bu zincirler boyunca elektronların hareket etmesi için “hole” denilen boşluklarında olması gerekir. Bu şartları

konjuge yapıda bulunan polimerler tamamlar. Konjuge yapı ana zincirinde sırayla tek çift bağ bulunduran polimerlere denir ve sıraya tek çift bağların değişen yapısına da “konjugasyon” denir (Şekil 2-5).

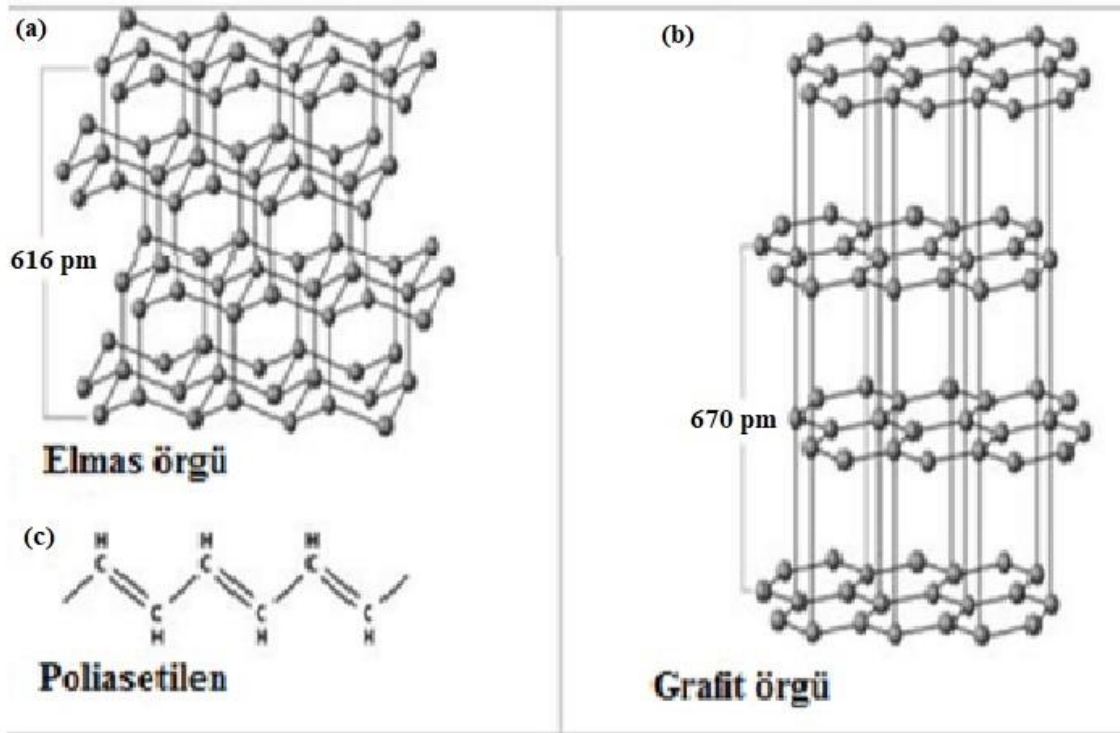


Şekil 2-5 Konjuge yapıda bulunan poliasetilen

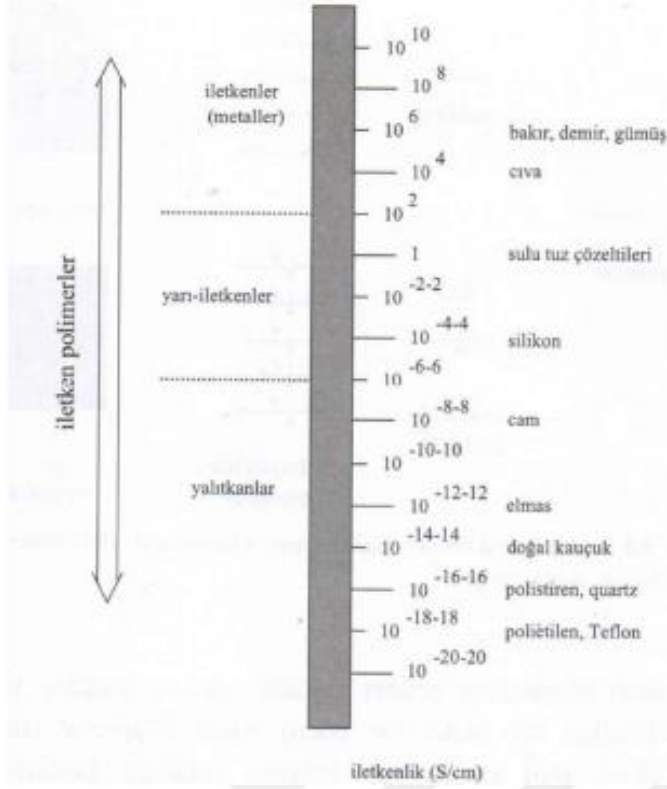
İletken polimerde olmazsa olmazlardan birisi ardı ardına sıralanan tekli ve çiftli bağları bulundurmasıdır. Başka deyişle konjuge çift bağlarını bulundurmasıdır. Bu tekli çiftli bağların her biri kuvvetli bağ sigma (σ) bağı bulundurur. Ayrıca sigma bağının yanında bütün çift bağlarda olan “pi” (π) bağı diğer bağı göre daha zayıftır. İletkenliğin iyi olması için sadece konjugasyon yeterli olmaz. Bu polimerlerin iletkenlik düzeyi dop sayesinde yükseltilir. Dop işlemi polimer içindeki elektron ve elektron boşluklarının yani “hole”lerin sayısını arttırmaktır. “Hole” adı üstünde elektronların başka bir boşluğa atarken oluşturduğu aynı boşluktur. Bu birbirini tekrar eden olay örgüsü ile elektriksel iletkenlik sağlanır. Yani bu işlemler ardarda zincir boyunca devam ettirilerek elektrik iletilir (Saçak, 2012).

Kristaller, esnek polimerler gibi gerilme, elektrik, optik gibi özellikler çoğunlukla bağlı olduğu kısım yöndür. Kristallere bu bağılılıkları sebebiyle anizotropik tanımı kullanılır. Aynı şekilde, anizotropik olup bu maddelerin yöne bağılılığı iletkenlikte olabilir. Şekil 2-6’da görüldüğü gibi sadece karbonlardan meydana gelen a kısmında elmasın örgü yapısı ve b kısmında ise grafitin örgü yapısı gösterilmiştir. Elmas maddesi, sp^3 hibritleşmesine uygun bir şekilde sigma (σ) bağları üzerinden birbirine bağlanmış karbon atomlarından oluşmaktadır. Elmasta örgü yapısında bulunan 1 karbon atomu eşit açıda 4 adet birbirinden farklı karbon atomlarına bağlanarak, elmasın yapısı olan homojen, ağ-örgülü yapıyı oluşturmuştur (Şekil 2-6 a). Grafit maddesi ise sp^2 hibritleşmesi yapmaktadır. Grafitte elmas maddesinden farklı olarak bir karbon atomu birbirinden farklı 3 karbon atomuna bağlanmıştır. Ancak bağı tamamlamak için içlerinde bir tanesine çift bağ ile bağlanmıştır. Bu bağlardan birisi “pi” bağı olarak elektronların uygun hareket etmesini sağlayan bağıdır. Diğer bağı ise “s” bağıdır. Şekil 2-6 b’de grafitin tabakalı ve 2 boyutlu bir ağ yapısı bulunurken Şekil 2-6 a’da elmasın 3

boyutlu ağ yapısı olduğu görülmektedir. Konjugasyon sebebiyle grafitin tabakasında iletkenlik belirli düzeyde sağlanabilirken, elektriksel iletkenlik tabakalara dik pozisyonda oldukça düşük seviyededir. Bu açıdaki değişimden ve grafitin yapısından dolayı tabakaya paralel olan kısımlar tabakaya dik olan kısımlardaki iletkenlikten 10^6 kat daha iyi iletkenlik söz konusudur. Şekil 2-6'nın c kısmında bağ yapısı gösterilen poliasetilen maddesi, grafitte maddesine oldukça benzer bir yapıda iletkenlik ve yöne bağlılığı ile anizotropik bir yapıdadır. Poliasetilende grafitte olduğu gibi zincirlere dik pozisyonlarda iletkenlik seviyesi düşük zincir üzerinde ise iletkenlik seviye oldukça iyidir. Bu duruma bağlı olarak poliasetilen filmleri yönlendirme yapılarak anizotropik yapısı kuvvetlendirilirse, elektriksel iletkenlik seviyesi 10^2 kat artış gösterir. Şekil 2-7'de değişik maddelerin iletkenlik düzeyleri karşılaştırmalı olarak verilmiştir. Konjuge polimerlerin iletkenlik değerleri geniş bir aralığa yayılır (Saçak, 2012).



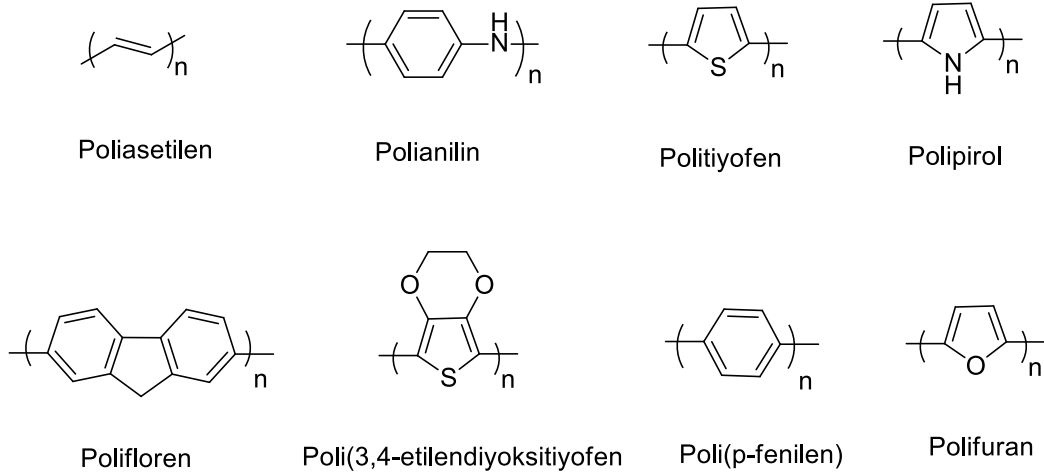
Şekil 2-6 Üç boyutlu (a) ve iki boyutlu (b) karbon atomlarının kristal örgüleri Elmas (a), Grafit (b) ve bir boyutlu karbon atomlarının poliasetilen zinciri (c) (Kocatürk, 2014)



Şekil 2-7 Çeşitli malzemelerin oda koşullarındaki iletkenlik seviyeleri (Saçak, 2012)

2.3.2. Popüler İletken Polimerler

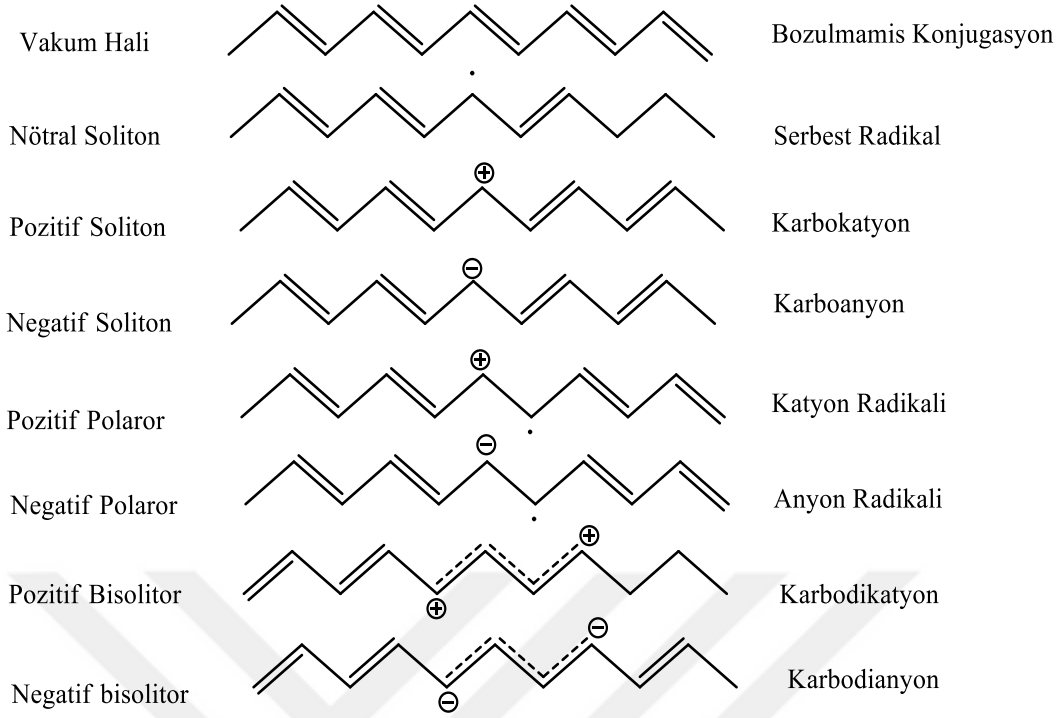
Günümüzde yapılan çalışmalar ve deneyler sonucunda oldukça fazla iletken polimer çeşidi keşfedilmiştir (Şekil 2-8). Bunlardan en çok kullanılan iletken polimerlerin başlıcaları; poliasetilen (PA), polianilin (PANI), polipirol (PPy), poli(vinil klorür) (PVC), polifuran (PFu), poliindol (PInd), poli(para-fenilen) (PPP), politiyofen (PTP), poliinden (PIn) ve polifenilen (PP) olarak sayılabilir (Epstein, 1999; Fried, 1995).



Şekil 2-8 Günümüzde en çok kullanılan iletken polimerlerden bazıları

2.3.3. İletken Polimerlerin İletkenlik Mekanizması (Oluş Biçimi, İşleyişi)

Poliasetilen, polipirol ve polianilin başta olmak üzere bunlara benzer yapıda bulunan konjuge polimerlerin çeşitli optik absorpsiyon deneyleri sonucunda; bu 3 polimerin valans bandının diğer bant olan iletkenlik bandından ayırt eden yasak bant aralığı değerinin 1,4 eV ile 3 eV yarı iletken bant aralığı değerleri arasında bir değer olduğu saptanmıştır. Yarı iletken malzemede iletkenliğin sağlanması için değerlik bandından iletkenlik bandına geçmesi ile elektron yarı iletkenin sisteminin yapısını değiştirmemektedir. Ancak bu elektronik uyarma konjuge çift bağ yapıları polimerlerde sahip oldukları örgünün relaksasyonuna sebep olmaktadır. Polimerler malzemelerde iki çeşit yapısal olarak relaksasyonun olduğu bilinmektedir. Bu relaksasyonlardan ilki polimer zinciri süresince meydana gelen tek düze şeklinde olan relaksasyon, ikinci tür relaksasyon ise lokal bir şekilde yapısal zedelenmeye neden olan relaksasyondur. Bu relaksasyonlar ile polimeri oluşturan zincir üstünde serbest radikal diye adlandırılan çeşitli spin yük konfigürasyonu bulunduran oluşumlar odak noktaları merkezleri meydana gelebilmektedir. Şekil 2.9'da meydana gelebilecek oluşumları, poliasetilenin bağ yapısı üstünde iletkenlik teorilerinde yardımcı olan kimyasal isimlendirmeler (sağda) ile katı hal fiziği terimleri (solda) birlikte şekilde eklenerek gösterilmiştir (Can, 2010).

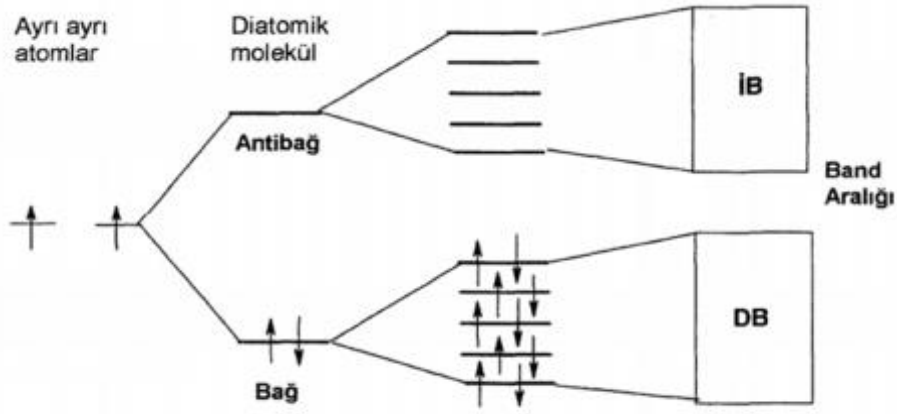


Şekil 2-9 Konjugasyon yapısının poliasetilen yapısı üstünde gösterimi (Aydın, 2002)

Katkılama işlemi sonucunda meydana gelen solitonun enerji seviyesi, poliasetilenin yasak bant aralığının orta kısmında bulunur. Poliasetilen maddesi ile başka konjuge polimerlerde katılama işlemi ile polaronik olarak adlandırılan hatalar da oluşur. Bununla birlikte polaronun elektronik enerji seviyeleri yasak bant aralığında birbirine benzer yani simetrik olarak, valans ile iletkenlik bantına yakın bölgelerde olur. Katkı malzemesinin çok ilave edilmesi halinde yada elektrokimyasal şekilde polaranların içerisindeki derişimi iyice fazlalaştırılırsa, derişimi fazla olan polaronlar kendi içlerinde etkileşim yaparak bipolaronları meydana getirirler. Soliton benzeri hataların yalnızca zincir süresince iletilmesine karşın bipolaronik hatalarınsa zincir üstünce başkasına sıçrayabilecekleri gösterilmiştir. Bu bilgiler sonucunda katılama yapma ile yasak bant aralığındaki enerji seviyelerine giren polaron, soliton, bipolarona benzer bölümler polimerlere elektriksel iletkenlik kazandırmaktadır (Aydın, 2002).

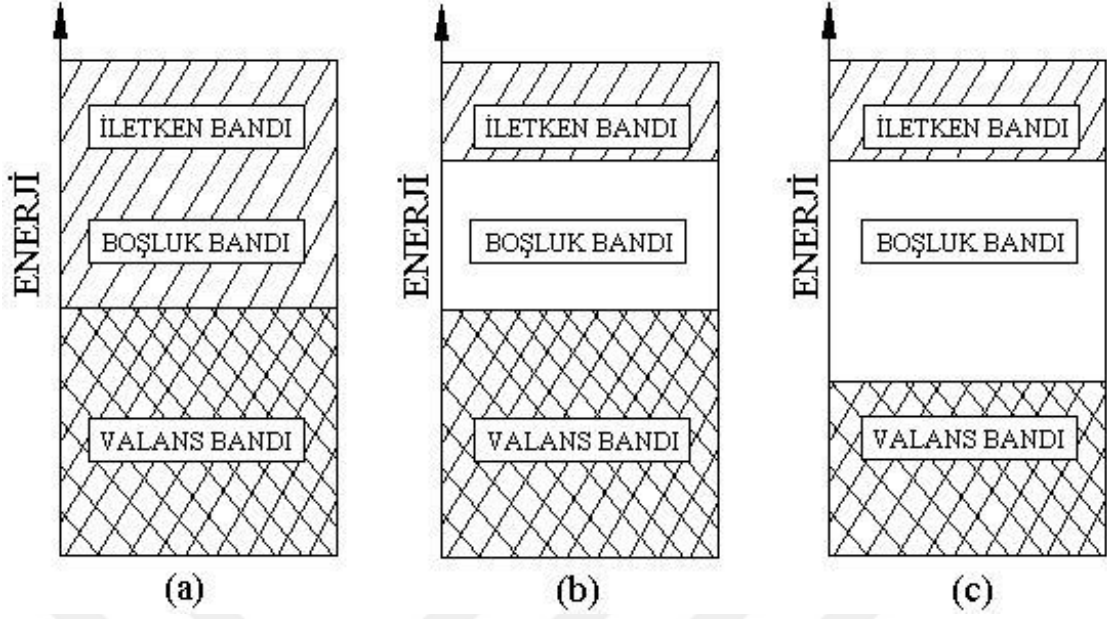
2.3.4. Bant Teorisi

Birbirine benzeyen ve birer adet elektron bulunduran iki atomun birleşerek meydana getirdiği bileşiğin (H_2), elektronun enerji düzeyleri bağ oluşturmadan ki durumu ile bağ oluşturduktan sonraki durumu gösteren Şekil 2-10 verilmiştir.



Şekil 2-10 Polimerdeki bağ ve anti bağ orbitallerinin meydana gelmesi (Şahmetlioğlu, 2004)

Bağ oluşurken iki tane enerji seviyesi meydana gelir. Bu enerji seviyeleri, iki adet elektronun ortamda bulunduğu bağ enerji seviyesi diğer bir adıyla bağ orbitali ile boş olarak bulunan antibağ enerji seviyesidir yani antibağ orbitali denir. Bağ orbitalinde bulunan elektronlar, dışardan aldıkları enerjisi etkisi ile (ısı, ışık), antibağ enerji seviyelerine daha fazla hale getirebilirler. Bünyesinde iki ve üzeri elektron bulunduran moleküllerde de bu durumun aynı olduğu söylenebilir. Molekülün sahip olduğu her atomla yeni bağ enerji seviyeleri ilave edilir ve bu durum Şekil 2-11’de de gösterilmiştir. Molekülün sahip olduğun elektron sayısı arttıkça bağ enerji seviyeleri artmakla beraber bağ enerji seviyeleri arasındaki fark da azalmaktadır. Bir bölümde ayrı halde bulunan enerji seviyeleri değişerek bir arada bulunan enerji bantı meydana gelir. Oluşan bant, valans bandı ya da bağ bandı olarak adlandırılır. Bağ bandı içinde bulunan elektronlar bantta kolayca buldukları yerlerden farklı bölgelere gidebilirler. Aynı valans bandının meydana gelmesine benzer halde antibağ enerji seviyeleri de enerji bantı meydana getirir. Meydana gelen bu banta da iletkenlik bandı adı verilir. Binlerce atoma sahip olan polimerlerde molekül orbitalleri de fazladır. Valans bandı ile iletkenlik bandı arasındaki bir boşluk vardır bu boşluğa bant aralığı denir. Bir banttın diğer bir banda geçiş yapmak için gereken enerjiye de bant eşik enerjisi denmektedir. Malzemelerin elektriksel iletkenlik yönünden gruplara ayrılmasında da bu etken büyük önem taşımaktadır.



Şekil 2-11 İletken malzeme (a), yarı iletken malzeme (b) ve yalıtkan malzemelerde (c) bant eşik enerjisi (Aydın, 2002)

İletkenlik ve valans bandının barındırdığı çiftleşmemiş elektronlar elektriksel iletkenlikten sorumludurlar. Bantlarda bulunan çiftleşmemiş elektronlar bulunduğu malzemeye verilen potansiyele göre uygun istikamette hareket ederler. Bağ bandının enerji seviyesi yüksek olan yani elektron bakımından zengin olan bantlarda elektronların belli doğrultuda akmasını sağlamak oldukça güçtür. Bu gibi durumlarda ek olarak ısı ve ışıktan faydalanarak uyarım yapılır ve serbest elektronlar meydana getirilebilir. Elektronlar bant aralığını geçmek için istenilen enerji seviyesine geldiğinde bulunmuş olduğu valans bandının tepe noktasından geçecek olduğu iletkenlik bandının en dip bölümüne yerleşirler. Bu bant aralığı yalıtkan malzemelerde elektronların geçmesine engel olacak şekilde geniş bir bölgedir. Polimerlerin büyük bir bölümünün yapısı aynı olduğu için genellikle yalıtkan halledirler. Diğer bir tür olan yalıtkan malzemelerde ise bant aralığı yalıtkan malzemelere göre biraz daha düşüktür. İletkenlik değerleri ise 10^{-6} S/cm ile 10^2 S/cm arasında değişmektedir. Bu iletkenlik aralığı düşük seviyede olsa da, istenilen miktarda elektrik akımını iletebilecek seviyededir. Yarı iletken yapıda olan malzemelere örnek olarak konjuge polimerler verilebilir. Yarı iletken halde bulunan polimerlerde de bant aralığını geçmek için ek olarak ısı ve ışıktan faydalanarak uyarım yapılır ve serbest elektronlar meydana getirilebilir. Polimerde bulunan elektronlar bant aralığını geçmek için istenilen enerji seviyesine geldiğinde bulunmuş olduğu valans bandının tepe noktasından geçecek olduğu iletkenlik bandının en dip bölümüne yerleşirler. Yer değiştiren elektronlar

iletkenlik bandı içinde konum değiştirerek pozitif yüklü bölgeye giderler. Ayrıca valans bandında oluşan hol elektronuna ters doğrultuda yol alır. Isı ve ışık kaynağının yardımıyla iletkenliğin yapıldığı yarı iletkenlere gerçek yarı iletken denir. Isı ve ışığın artmasıyla da iletkenlik değerleri yükselir. Isı ve ışık yardımıyla serbest elektron meydana getirilmiştir. Bundan farklı bir yöntem ise polimere elektron vermek ve polimerden elektron almaktır. Elektron meydana getirme metotlarından biri de elektrokimyasal yöntem ya da indirgenebilir ve yükseltgenbilir kimyasal malzemelerdir. Önceden açıklandığı gibi, bir polimere elverişli metotlarla elektron eklenmesi ya da polimerden elektronun uzaklaştırılmasına doplama işlemi denmektedir. Doplama sebebiyle sarf edilen kimyasal malzemeler ise dopant olarak adlandırılır. Dopantın çeşidi polimerin iletkenlik seviyesinde önemli rol almaktadır. Dop işlemiyle yük taşıyıcıların sayısı fazlalaştırılır. Eğer ki polimer malzemeye elektron verilmiş ise verilen elektronlar bant aralığında farklı enerji seviyesine geçerek bant aralığının enerji seviyesi aşağılara çekebilir. Polimerler nasıl ki doplama işlemi ile iletkenlik kazanıyorsa andoplama yapılarak iletken halinden tekrar yalıtkan haline geçebilir. Örnek verilecek olursa, sentezi yapılırken Hidroklorik asit içerisinde bulunan klor iyonlarıyla doplama yapılmış ve iletken hale gelmiş olan polianilin polimeri, sodyum hidroksit (NaOH) çözeltisinde durdurulduğunda klor iyonları polimerden gider sonucunda iletken haldeki polimer yalıtkan hale gelir (Saçak, 2012) (Çizelge 2-1).

Asit	İletkenlik (S/cm)
Hidroklorik asit	$1,7 \times 10^{-1}$
Fosforik asit	$4,5 \times 10^{-2}$
Formik asit	$3,3 \times 10^{-4}$
p-toluen sülfonik asit	$4,6 \times 10^{-6}$

Çizelge 2-1 Farklı asitlerle doplama yapılmış polianilin polimerinin iletkenlik seviyeleri (Saçak, 2012)

Metal atomları genel olarak yapısında 1 tane elektron bulundururlar, diğer metal atomlarıyla da kovalent bağ yapmayarak elektronlarını ortaklaşa kullanmazlar. Metal malzemelerin valans bandı nispeten dolu, diğer bandı olan iletkenlik bandı boş durumdadır. Ayrıca, elektronun hareket etmesini engelleyebilecek bir bant aralığı da

bulunmamaktadır. Metallerin sahip olduğu elektronlar, valans bandının genellikle düşük enerji seviyeli bölgelerinde olurlar. Valans bandında ya da valans bandıyla bitişik halde olan iletkenlik bandında hareket edebilecekleri kendi enerji seviyelerinden yüksek boş bölgeler sürekli bulunmaktadır. İletkenliklerini dolu olan bantlarından ya da bant aralığında atlayarak kolay bir şekilde gerçekleştirirler.

Sodyum metalinin sahip olduğu atomlarının elektronu tek olan yörüngesi vardır. Valans bandında elektron bulunmamaktadır. Sodyum metalindeki elektron valans bandı içerisindeki yüksek enerji seviyesindeki hollere kolay bir şekilde hareket ederek elektrik iletimini sağlar (Saçak, 2012).

2.3.5. İletken Polimerlerin Kullanım Alanları

Elektriksel iletkenlik özelliği ile dikkat toplayan iletken polimerler, çeşitli birçok kullanım alanı bulunmaktadır. İletken polimerler yalnızca iletkenlik özelliklerini göstermekle kalmaz aynı zamanda belirli elektronik, manyetik, ıslak, optik, mekanik ve mikrodalga emici özellikleri de bulunmaktadır. Yarı iletkenlerin elektronik ve optik özellikleri, polimerlerin mekanik ve fiziksel özellikleri ile bütünleştirilebilir. Poliasetilen (PA), polianilin, poli (p-fenilenvinilen) (PPV), polipirol, poli (3,4-etilen dioksitiofen) (PEDOT), polifuran (PF), poliviniliden florür (PVDF) ve diğer politiyofen (PTh) türevleri özellikle ilgi odağı olmuştur. Polimerler; ince film transistorlar, ışık yayan diyotlar (LED), korozyona dirençli malzemeler, elektromanyetik kaplama, sensör teknolojisi, moleküler elektronik, süper kapasitörler, elektrokromik cihazlar ve diğer birçok uygulama alanlarında kullanılır. Yüksek optik kontrastı, işlenebilir olması ayrıca bant aralığında kolay bir şekilde ayarlanmasından dolayı iletken polimerler elektrokromik aygıtlarda aktif katman olarak kullanılmaktadır. İletken polimerler, mekanik olarak zayıf olmasına rağmen maliyetinin düşük olması, yüksek iletkenliğe sahip olması ve yarı iletken halde olmasıyla depolanan yükü akım olarak devreye ilememesi bu sayede enerjinin kullanılmayıp depolanması sebebiyle süperkapasitörlerde elektrot olarak kullanılmaktadır. Ayrıca hem anot hem katot elektrot olarak kullanılmaktadır. İletken polimerler süperkapasitörlerde elektrolit olarakta kullanılmaktadır. Kapasitörlerde kullanılan polipirol, polianilin, politiyofen ve sülfonlu polianilin gibi dinamik yapıya sahip iletken polimerler en çok tercih edilen polimerlerdendir. Boya duyarlı güneş hücrelerinde ise karşıt elektrot olarak Platin (Pt)

üstün özelliklerinden dolayı kullanılır. Ancak Pt maliyeti yüksek olması, işlenebilirliğinin zor olması sebeplerinden dolayı son zamanlarda düşük maliyette, kolay işlenebilirlik gibi üstün özellikleri sebebiyle karşıt elektrot olarak iletken polimerler kullanılmaktadır.

Kaplama işlemlerinde (antistatik), ışık saçan diyotlarda, ısı üretimi (Kaynak ve Håkansson, 2005), elektriksel olarak görüntüleme özelliği, önemli sensörlerden biyosensörler ve buna benzer pek çok çalışmada göz önünde bulunmaktadırlar (Håkansson ve ark., 2006). İletken polimerlerden polianilin ve polipirol yeniden şarj edilebilir pillerde katot görevini üstlenecek şekilde kullanılmıştır (Güvel, 2015). İletken halde bulunan polimerler yapay kaslar bölümünde, biyosensörlerde ve buna benzer bir çok çeşitli alanlarda da kendine yer bulmuştur (Guimard ve diğ., 2007). Monomer enzim molekülüne kimyasal bir şekilde bağlanarak elektroliz ile iletken polimer elde edilir. Bu metot ile kovalent bağlı enzim elektrot üretilmektedir. Bu durum daha fazla enzime uygulanarak immobilize edilmesi ile biyosensörler yapılabilir. İletken polimerler ile çok hassas yapıda biyosensörler üretilebilir. Bu özelliği sayesinde iletken polimer biyosensörlerde kendine önemli bir yer bulmuştur. Denizcilik sektöründe korozyonu engelleyici kaplama olarak pH dayanımı olan iletken polimerler üzerinde de çeşitli çalışmalar yapılmıştır (Zarras ve ark., 2003). İletken polimerlerden kumaş ve lif kaplama ile iletken kumaş elde etme çalışmaları ve deneyleri de yapılmıştır. Bu deneylerden bazıları; PP_y (Maity ve Chatterjee, 2013), Py–Th karışımı (Das ve ark., 2013). Ayrıca polipirolün kompoziti sentezlenerek katalizör olarak görevlendirilmiştir (Tan ve ark.,2014).

İletken polimerlerin başka bir kullanım alanı ise polimerlerinin bazılarının elektrokromik özellikleri sayesinde pek çok alanda konfor, enerji verimliliği sağlamaktadır. Bu uygulamalara örnek verilecek olursa camlar üzerine uygulanan elektrokromik özellikteki iletken polimerler sayesinde güneş ışınlarının içeri girmesi engellenmektedir.

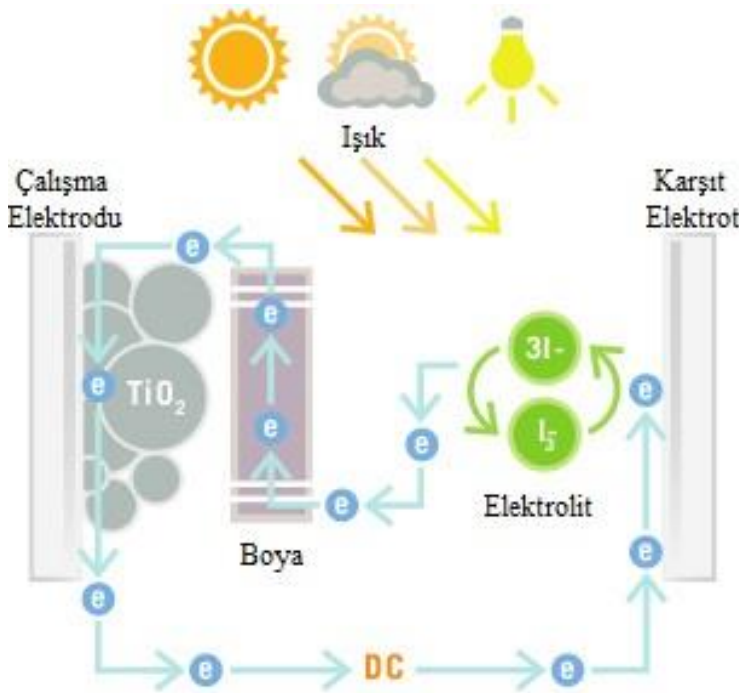
2.3.5.1. Boya Duyarlı Güneş Pilleri

Son zamanlarda yapılan araştırmalar sonucunda verimlerinin gitgide yükselmesi sonucunda ilgi gören boyaya duyarlı güneş pilleri; herhangi dalga boyunda olan ışığı emerek elektrik enerjisine çeviren fotovoltaiik piller olarak kendilerine yer bulmuşlardır.

Boya duyarlı güneş pillerini oluşturan 5 adet bileşen vardır. Yarı iletken, elektrot, duyarlaştırıcı, redox aracı ve mekanik destek bileşenleri bu güneş pillerini meydana getirmektedir. Yarı iletken olarak titanyum oksit, redox ayırıcısı iyot iyonları, karşıt elektrot olarak platin üstün özelliklerinden dolayı kullanılır. Ancak platinin maliyeti yüksek olması, işlenebilirliğinin zor olması sebeplerinden dolayı son zamanlarda karşıt elektrot olarak polimerler kullanılmaktadır.

Boya duyarlı güneş pillerinin çalışma prensibi olarak ana etken sahip oldukları organik boyadır. Organik boya ışık ile duyarlı duruma geldiğinde elektrik üretimi yapılabilir. Organik boya gelen ışıklardaki fotonları yakalayarak bu enerji ile elektronları uyarılmış duruma getirir. Ardından organik boya ile uyarılmış olan elektronlar yarı iletkene titanyum dioksit (TiO_2)'e gönderilir (Şekil 2-12). Yarı iletken olarak genelde üstün özellikleri sebebiyle titanyum dioksit kullanılır. Bunun haricinde ise bakır oksit, indiyum, galyum arsenik ve silisyum kullanılır.

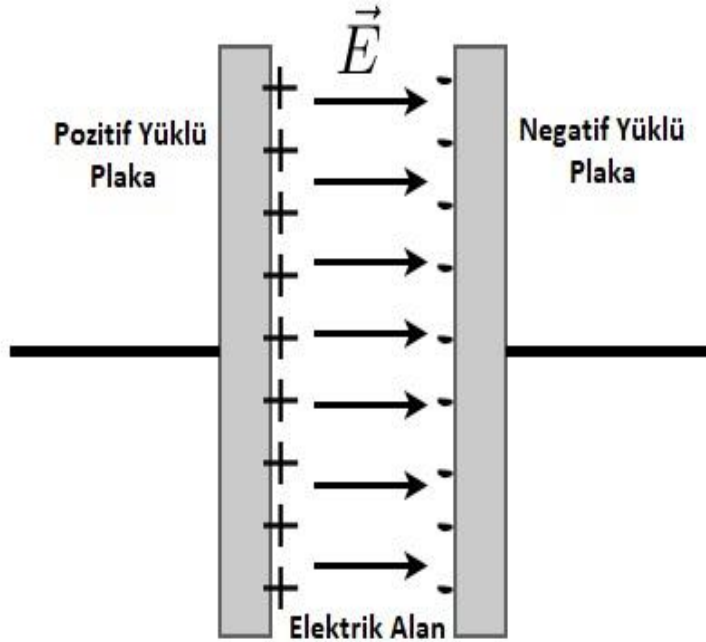
Uyarılmış halde olan elektronlar titanyum dioksit ile boya duyarlı güneş piline bağlı bulunan dış devreye iletilir. Bir döngü sağlanması için kimyasal elektrolitle ve elektrotla devre tamamlanmış olur. Elektronlar bu döngü hareketi ile elektrik üretilmiş olur.



Şekil 2-12 Boya duyarlı güneş pillerinin yapısı ve çalışma şekli

2.3.5.2. Süperkapasitörler

Süperkapasitörler çok yüksek kapasitansa sahip oldukları için diğer kondansatörlerden farklıdır. Kondansatörün çalışma prensibinde elektrokimyasal tepkime ile statik şarjla enerji depolanır. Pozitif ve negatif iki plaka bulunmaktadır (Şekil 2-13). Bu plakalara voltaj verilerek kapasitör şarj edilir. Enerji depolama kapasitelerine göre 3 çeşit kapasitör bulunmaktadır. İlki picofarad boyutunda depolarken ikinci grup mikroyarad boyutunda enerji depolayabilmektedir. Üçüncü grup olan süperkapasitörler ise farad boyutunda enerji depolamaktadırlar.



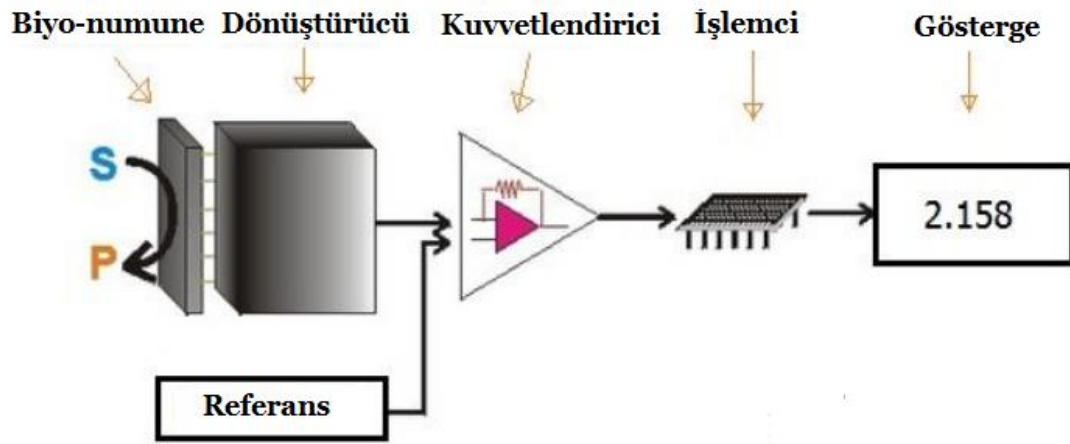
Şekil 2-13 Kapasitörlerin yapısı ve çalışma şekli

Süperkapasitörlerde yüksek kapasitansların nedeni kapasitörün ana malzemeleri arasında iyi temas etmesini sebep olan ve büyük yüzey alanına sahip olan elektrotlardır. Bu elektrotların ayrıca inert halde olması gerekmektedir. Bu sebeple iletken polimerler, mekanik olarak zayıf olmasına rağmen maliyetinin düşük olması, yüksek iletkenliğe sahip olması ve yarı iletken halde olmasıyla depolanan yükü akım olarak devreye ilememesi bu sayede enerjinin kullanılmayıp depolanması sebebiyle süperkapasitörlerde elektrot olarak kullanılmaktadır. Ayrıca hem anot hem katot elektrot olarak kullanılmaktadır. İletken polimerler süperkapasitörlerde elektrolit

olarakta kullanılmaktadır. Kapasitörlerde kullanılan polipirol, polianilin, politiyofen ve sülfonlu polianilin gibi dinamik yapıya sahip iletken polimerler en çok tercih edilen polimerlerdendir.

2.3.5.3. Biyosensörler

Biyosensörleri meydana getiren bileşenler biyolojik donanımlardır. Aktif ya da hareketsiz sistemlerin dönüştürücü ve amplifikatör ile uzamsal şekilde toplanmasına dayanır.



Şekil 2-14 Biyosensörlerin yapısı ve çalışma şekli

İletken polimerler biyosensörlerde dönüştürücü olarak kullanılmaktadırlar (Şekil 2-14). Monomer enzim molekülüne kimyasal bir şekilde bağlanarak elektroliz ile iletken polimer elde edilir. Bu metot ile kovalent bağlı enzim elektrot üretilmektedir. Bu durum daha fazla enzime uygulanarak immobilize edilmesi ile biyosensörler yapılabilir. İletken polimerler ile çok hassas yapıda biyosensörler üretilebilir. Bu özelliği sayesinde iletken polimer biyosensörlerde kendine önemli bir yer bulmuştur.

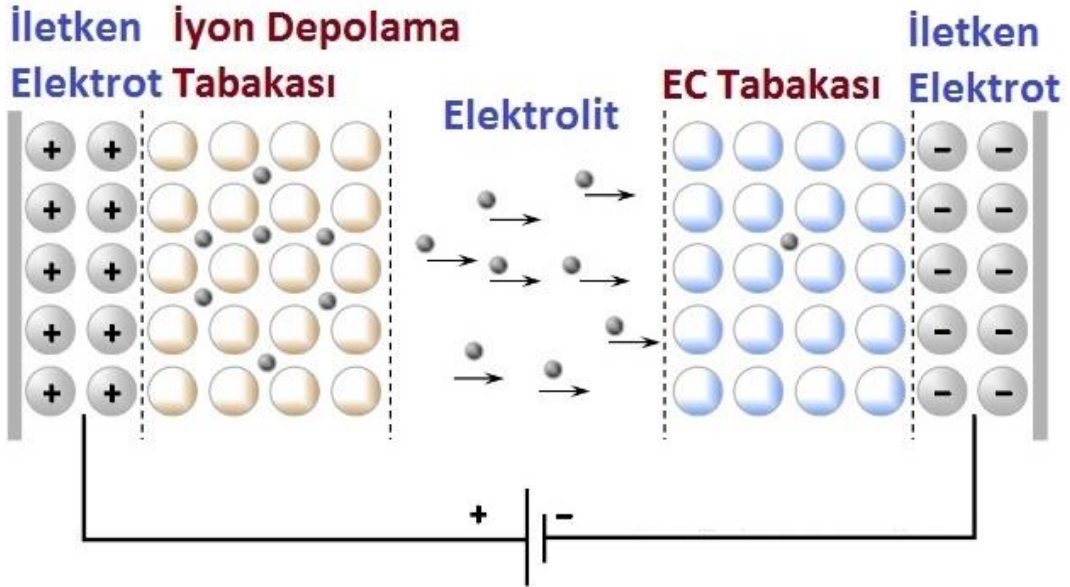
2.3.5.4. Işık Saçan Diyotlar

Işık saçan diyotlar elektrik enerjisini ışık enerjisine çeviren diyotlardır. Yarı iletken ve diyot temelli devre elemanıdır. Diğer ışık kaynaklarına göre enerji tüketiminin oldukça düşük olması, ömrünün uzun olması, mekaniksel olarak dayanımı fazla olması, boyutunun küçük olması gibi pek çok avantajları bulunmaktadır.

Işık saçan diyotların çalışma prensibi anot maddesindeki (P) oyuklar ile katot maddesinde (N) bulunan elektronlar birleşerek nötrleşirler. Bu nötrleşme sırasında oluşan enerji ışıktır. Anot ile katotun birleştiği bölge birleşme yüzeyidir. Burada ışık enerjisinin görülebilmesi için galyum arsenid eklenir. Kompozitleri meydana getiren polimerler ışık saçan diyotlarda optik geçirgenlik özelliği ve ısıya dayanıklılığı ile önemli rol oynar. İletken polimerlerin lüminesans özelliklerinin avantajları fazla olduğundan ışık saçan diyotlarda gözde haline gelmiştir. Geleneksel kullanılan malzemelere göre ışık yayan dalga boyunun ayarlanabilmesi, esnek halde olması, kolay halde işlenebilirliği, maliyetinin düşük olması gibi pek çok özellikte kendini ön plana çıkarmıştır.

2.3.5.5. Elektrokromik Cihazlar

Elektrokromik cihazlar; voltaj uygulanmasıyla cihazın fiziksel görünümünde veya kimyasal yapısında değişiklik meydana gelen cihazlardır. Cihaza voltaj verilerek renk değişikliği meydana getirilip sadece fiziksel özelliğinin değişime uğradığı görülse de malzemenin ışık geçirgenliği ve ışık yansımaları gibi özellikleri de değişmektedir.



Şekil 2-15 Elektrokromik cihazın çalışma prensibi

Cihaza voltaj uygulandığında cihaz elektron yüklü hale gelir ya da elektron kaybı yaşar. Yani elektronlar Şekil 2-15'te görüldüğü gibi elektrolit ortamında iyon depolama tabakasından elektrokromik tabakaya geçiş yaparak elektrokromik tabakanın yapısında

fiziksel özelliğinde değişim meydana getirir. Kapalı sistem ile bu tersinir halde uygulanır. Bu şekilde cihazda renk değişimi meydana gelir. Bu durum uygulanan voltaja göre renkteki açıklık ve koyuluk ayarlanabilir. Yüksek optik kontrastı, işlenebilir olması ayrıca bant aralığında kolay bir şekilde ayarlanmasından dolayı iletken polimerler elektrokromik aygıtlarda aktif katman olarak kullanılmaktadır.

Elektrokromik polimerleri karakterize edebilmek için kullanılan bazı parametreler vardır. Bunlar optiksel zıtlık, anahtarlanma zamanı, renk verimliliğidir (Aubrey, 2011).

Optiksel Zıtlık

Belli bir dalga boyunda % geçirgenlik oran farkı ($\% \Delta T$) optiksel zıtlık değeri olarak bilinir. Bu değer birbirine paralel bir şekilde ve belirli bir dalga boyunda ve süre zarfında potensiyostattaki iki farklı potansiyel aralığındaki polimerin renksiz $\% T_{\text{renksiz}}$ ve renkli geçirgenlik $\% T_{\text{renkli}}$ geçişleri sırasında ve UV-Vis spektrofotometre de kinetik programından elde edilen sonuçla hesaplanır.

$$\% \Delta T = \% T_{\text{renksiz}} - \% T_{\text{renkli}} \quad (2.3)$$

Anahtarlanma Zamanı

Anahtarlanma zamanı polimer filmin renkli ve renksiz halleri arasında renk değişimi sonucu optiksel zıtlık oranlarındaki süreler arası farktır. İnsan gözü tam zıtlık oranının yaklaşık %95 oranında fark edebileceği için hesaplamalar bu şekilde yapılır.

Renk Verimi

Bir iletken polimer için Renk Verimi (CE) toplam optiksel yoğunluk değişim oranının (ΔOD) polimerin redoks davranışı sırasında sistemden geçen yük miktarı (Q_d) oranına eşittir (Avni, 2004).

$$CE = \Delta OD / Q_d = \log (T_{\text{renksiz}} / T_{\text{renkli}}) / Q_d \quad (2.4)$$

2.3.6. İletken Polimer Sentezi

İletken polimer sentezleyebilmek için pek çok yöntem kullanılmıştır. Bunlar; elektrokimyasal olarak yapılan polimerizasyon, kimyasal olarak yapılan polimerizasyon, pirolizle yapılan polimerizasyon gibi birçok yöntem bulunmaktadır. Bu

polimerizasyon yöntemlerinden en çok ve en yaygın olarak kullanılan yöntemler kimyasal ve elektrokimyasal yöntemlerdir (Taştəmürlü, 2010).

2.3.6.1. Kimyasal Polimerizasyon

İletken polimer sentezinde kullanılan ve en çok tercih edilen yöntemdir. Monomer kendisine uyumlu çözücüde çözünerek katalizör desteğiyle yükseltgenme veya indirgenme yardımcısı (baz, asit yada tuz) ile polimerizasyon gerçekleştirilir. Meydana getirilen polimer çeşitli tekniklerle saflaştırılır ve iletken polimer üretilmiş olur. Kimyasal polimerizasyonda, avantaj olarak istenilen miktarda ve maliyeti düşük ürün elde etmek mümkündür fakat dezavantaj olarak yükseltgenme basamağı kontrol edilemez (Taştəmürlü, 2010).

Bu polimerizasyon tekniğinde uygun bir katkılama malzemesinin kullanılması da büyük bir önem taşır. Çünkü bazı katkı maddeleri oluşturulan polimer için istenilen iletkenlik seviyesini sağlamayabilir. Bazen polimerizasyon gerçekleştirilirken katalizör maddesi olmadan da yüksek iletkenlik seviyesinde polimer elde etmek mümkündür (Taştəmürlü, 2010).

2.3.6.2 Elektrokimyasal Polimerizasyon

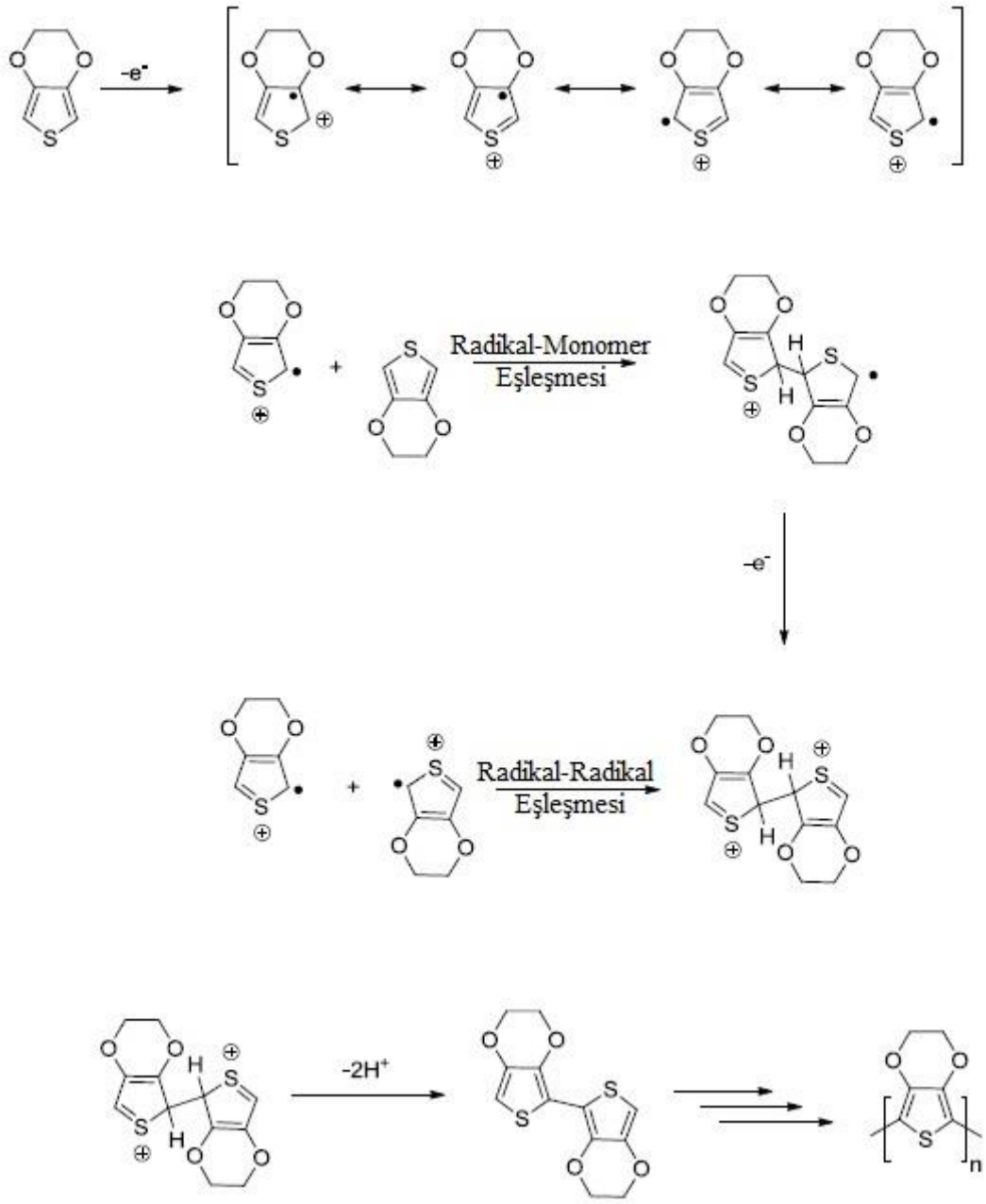
Elektrokimyasal polimerizasyon en çok tercih edilen yöntemler arasındadır. Bu polimerizasyon tekniğinde elektrotlardan biri olan çalışma elektrotuna potansiyel enerji verilir ve elektrolit çözeltisinde polimerin oluşmasını sağlayan monomerin çözünüp yükseltgenme yaparak radikal katyonlar meydana getirmesi sağlanır. Elektrokimyasal polimerizasyon ile iletken halde bulunan polimerleri meydana getirmek amacıyla yapılan normal yükseltgeme tekniğidir. Bu teknik ile de polimer film meydana getirilebilir. Potansiyel uygulanmasıyla, reaktif haldeki radikal katyon meydana getirilir. Birinci yükseltgenme basamağının ardından, polimerin meydana gelmesi iki basamaktan oluşmaktadır. Birinci basamakta monomer katyon haldeki radikali nötr haldeki monomer ile bütünleşir ardından ikinci yükseltgeme basamağı meydana gelerek nötr haldeki dimer oluşmaktadır. İkinci basamakta ise, nötr dimer meydana gelmesini sebep olan iki adet proton kaybı ile iki tane katyon haldeki radikalinin birleşmesi oluşmaktadır. Bu oluşan iki basamaktan sonra nötr haldeki dimerin yükseltgenme durumu ile takip edilen zamanda aktif polimer film tabakası çalışma elektrodu üstünde

toplanana dek sürdürülmektedir. Elektrokimyasal polimerizasyon metoduyla meydana getirilmiş olan polimerler yükseltgenmiş durumdadırlar. Elektrokimyasal polimerizasyonun verimliliğinin derecesi monomerden elektronu ne kadar uzaklaştırabildiğine bağlıdır (Soğancı, 2014).

Elektrokimyasal polimerizasyonun oluşması için gerekli olan malzemeler; üçlü elektrot halde bulunan sistemde referans elektrot, çalışma elektrodu ve yardımcı elektrottur. Bu elektrotlardan ayrı olarakta destek elektroliti bulunmaktadır ve bu elektrotların bulunduğu hücre vardır. Elektrokimyasal polimerizasyon tekniği başka tekniklere göre polimer elde etmesi daha kolay halde ve hücrede bulunan çalışma elektrotu üzerinde hızlı polimerizasyon meydana gelmesi sebebiyle tercih sebebi olmaktadır. Elektrokimyasal polimerizasyon ile (polipirol, politiyofen, polianilin, polifenilen oksit pirol) gibi çeşitli kompozitler de meydana getirilebilir (Sönmez, 2010).

Elektrokimyasal polimerizasyonun diğer bir polimerizasyon yöntemi olan kimyasal polimerizasyona göre avantajlarından birisi başlangıç basamağı ve bitiş basamağı istenilen şekilde kontrol altında tutulması gelmektedir. Bu sebep ile kimyasal polimerizasyon yöntemine nispeten daha saf halde, temiz ve arınmış şekilde polimerler meydana getirilebilmektedir (Batır, 2009). Ayrıca istenilen kalınlık kolay bir şekilde ayarlanmaktadır.

Elektrokimyasal polimerizasyon, istenen polimerin bir elektrotun yüzeyinde uygun bir elektrolit ortamda sentezlenmesine olanak veren kolay ve hızlı bir yöntemdir. Ayrıca, konjuge polimerlerin hızlı karakterizasyonu, potansiyostatik veya galvanostatik teknikler gibi elektroanalitik yöntemler kullanılarak da mümkündür. Elektrokimyasal polimerizasyonda, uygun bir potansiyel (genellikle monomerin oksidasyon potansiyeli), elektrolitik ortamda monomerin oksidasyonu nedeniyle reaktif radikal katyonların oluşmasıyla sonuçlanan çalışma elektroduna uygulanır. Şekil 2-16'da, 3,4-etilendioksitiyofen'in (EDOT) elektrokimyasal polimerizasyonu mekanizması gösterilmektedir. Şekilden görüldüğü gibi, EDOT uygulanan bir elektrik alanı altında bir elektronun çıkarılmasıyla radikal katyonuna dönüştürülür. Bu ara madde etilendioksi grubu tarafından stabilize edilir ve nötr monomerlere saldırır veya başka bir ara ürünle birleşebilir. Her iki yol da, iki proton kaybını üreten bir ara ürün verir ve ardından bir dimer birimi verir. Tekrarlanan bağlantı, polimerin sentezinde sona ermektedir.



Şekil 2-16 EDOT'un elektrokimyasal polimerizasyon mekanizması

2.3.7. Elektrokimyasal Polimerleşme Teknikleri

Elektrokimyasal polimerizasyon ile polimer üretme teknikleri 3'e ayrılır. Bunlar; Potansiyostat, galvanostat ve potansiyel tarama yöntemleridir. Potansiyostat: çalışma elektroduna sabit veya belirli düzeyde değiştirilebilen potansiyel sağlayan ve referans elektrotu arasındaki voltajı sabit tutmaya yarayan cihaza denir. Galvanostat: elektrolitik

hücrede sabit elektrik akımını sağlamaya yarayan cihazdır. Sürekli değişken halde bulunan voltajdaki voltametriye ise potansiyel tarama yöntemi denir (Sothorn, 1998).

2.3.7.1. Döngülü Voltametri

Voltametrideki amaç sisteme verilen potansiyel ile sistemde geçen akıma elektrot tarafından verilen cevabın ölçülmesi sonucunda malzeme ile ilgili verileri toplamaya yarayan analitik tekniktir. Yani akım, döngülü voltametriye potansiyele göre grafik verisi alınır. Voltaj taramasında V_1 ve V_2 voltaj değerleri arasında yapılırsa doğrusal taramalı voltametri; V_2 voltajına geldikten sonra aynı hızla V_1 yönüne doğru tarama yapılırsa döngülü voltametri denir. Elektrokimyasal bir hücrede iki elektrot arasında bu elektrotlar referans elektrodu ve çalışma elektrodu belirli bir süreyle değeri azaltılan ya da arttırılan potansiyel ile oluşan akımın 3 elektrotlu sistemde yardımcı elektrot ve çalışma elektrodu arasında ölçüm yapılır. 2 elektrot bulunan sistemlerde ise yardımcı elektrot ve çalışma elektrodu arasında ölçüm yapılması çalışma prensibini açıklamaktadır (Aydoğan, 2014).

Döngülü Voltametre de kullanılan elektrotlar çalışma elektrodu, referans elektrodu ve yardımcı (karşıt) elektrottur.

Çalışma Elektrodu

Belirli süre doğrultusunda çözelti içerisindeki derişimde meydana gelen azalma ya da artma sonucunda potansiyeli de buna bağlı şekilde doğrusal değişime uğrayan elektrotun adı çalışma elektrodu olarak isimlendirilmektedir. Çalışma elektrodu aslında üstünde reaksiyonun (elektrokimyasal) gerçekleştiği elektrottur. Bu elektrodun çözeltide yaptığı iş elektrokimyasal ölçme alanını meydana getirmektir. Çalışma elektrodu üstünde maddelerin indirgenmesi sebebiyle meydana gelen akıma katodik akım, maddelerin yükseltgenmesi sebebiyle meydana gelen akıma ise anodik akım denmektedir (Çekirdek, 2005). Bütün çalışma elektrotları farklı olduğu için birbirlerinde ayrı potansiyel enerjilerde görevlerini yerine getirmektedir. Bu potansiyel enerjiler ise elektrokimyasal reaksiyonda kullanılan elektrotun çeşidine, çözeltinin pH'ına ve çözücüye göre farklı olmaktadır (Şen, 2014). İyi bir çalışma elektrotu olması için çalışma elektrodunun iletkenliği iyi olmalı, çözeltideki potansiyel değerinde inert şekilde olmalıdır. Genellikle tercih edilen ve kullanılan çalışma elektrotları altın, karbon, bakır,

paladyum, nikel, indiyum kalay oksit gibi maddelerdir (Cruz, 1997; Hao ve ark.,2003; Laranjeira ve ark., 1997).

Referans Elektrot

Potansiyel enerjisi yapılan deneyler boyunca sabit halde bulunan elektroda referans elektrot adı verilir. Bu elektrodun görevi bir diğer elektrot olan çalışma elektrodunun voltajında meydana gelen değişimleri kontrol etmek ayrıca bu elektrodun voltajını ölçmektir. Referans elektrodun aslında potansiyeli değişmeyince elektrokimyasal hücrede diğer bulunan elektrotlar ile karşılaştırma yapılarak diğerleri hakkında bilgi sahibi olmaya yarar. Referans elektrodu diğer elektrotlara göre dışardaki etkenlerden, değişikliklerden ve farklılıklardan etkilenme durumu yok denecek kadar azdır. Bu elektrottan akım geçmemesinin sebebi ise sahip olduğu direncin büyük olmasıdır, tüm akım diğer bir elektrot olan yardımcı (karşıt) elektrottan çalışma elektroduna doğru akar (Asıladağ, 2006). Deneysel çalışmalarda ve araştırmalarda referans elektrot olarak kullanılanlar Ag/AgCl (gümüş/gümüş klorür) ve Hg/Hg₂Cl₂ (Kalomel) elektrotlarıdır (Aydoğan, 2004).

Yardımcı Elektrot (Karşıt Elektrot)

Karşıt elektrotun şekli helezona benzer platin (Pt) tel ile sarılmış veya civa havuzuna benzeyen yapıda bulunmaktadır. Karşıt elektrodun 3 adet görevi vardır. İlki elektronların toplanacağı bir havuz meydana getirmek veya bunlar için kaynak meydana getirmek. İkinci görevi ise dış devrede bulunan akımın iletilmesini sağlamaktır. Karşıt elektrot bir yandan da son görevi olan sinyal merkezinden iletilen elektriğin, bulunan çözelti içerisinde iletilerek çalışma elektroduna iletilmesini üstlenir. Karşıt elektrot diğer elektrot olan çalışma elektrodunda meydana gelen reaksiyona pek bir etkisi yoktur. Görevi yalnızca elektronlar ile çalışma elektrodunu beslemektir (Asıladağ, 2006).

2.3.8. İletken Polimerlerin Karakterizasyon Analizi İçin Kullanılan Cihazlar

2.3.8.1 Fourier Dönüşümü Kızılötesi Spektroskopisi (FTIR)

FTIR spektroskopisinde Fourier dönüşümü programı kullanılır. FTIR spektroskopisinde alınan bilgilerden birisi spektroskopiye giren moleküllerde bulunan bağların saniyedeki

titreşim sayılarının ölçümü yapar ve bu ölçümler sonucunda molekülde bulunan fonksiyonel gruplar ile ilgili detaylar verir. Kızıl ötesi dalgalar yayılarak ve bu dalgalardan uyarı alan moleküller, ışın kaynağından gelen ışınları emerek molekülün sahip olduğu atomları arasında titreşimlere çevirirler. Bu titreşimler bükülme, gerilme, sallanma titreşimi olarak 3 farklı çeşitte bulunur. IR spektrumu saniyede oluşan titreşimleri yüzde geçirgenlik şeklinde tanımlar. Molekül içerisinde pek çok farklılık olduğundan dolayı meydana gelen veya oluşan titreşim enerjileri de farklıdır. Oldukça küçük yapıda moleküllerin analizinde oldukça fazla tercih edilen bir yapıdır (Akcalı, 2012).

2.3.8.2 Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM)

Taramalı Elektron Mikroskobu çalışma prensibi oldukça küçük bölgelere odaklanarak yüksek enerji seviyeli elektronlar ile malzemenin yüzeyinin taranmasıdır. SEM'den elde edilen görüntü yüksek potansiyel enerjiyle hız kazandırılmış olan elektronların eldeki numuneye yoğunlaşması ve elektron topluluğunun eldeki numune üstünde taratılması anında numune atomlar ve elektron arasında meydana gelen değişik denemeler sonunda oluşan tesirler belirli algılayıcılarda biriktirilmesi ardından sinyal kalite arttırıcılarından da geçişleri yapıldıktan sonra katot ışınları tüpüne ait olan ekrana iletilmesiyle bilgiler ele alınır. SEM cihazı ile yapılan analizler; topografı, morfoloji, şekil, boyut, bileşim ve kristalografik bilgidir (McMullan, 2006).

2.3.8.3 Termal Gravimetrik Analiz (TGA)

TGA analizinin amacı, kullanılan maddenin oksitlenme yapıp yapmadığına, yapısının değişip değişmediğine, maddenin kütleinde kayıp veya kazanım olup olmadığına sıcaklığa ve zamana göre farklılığını kontrollü atmosfer altında kontrollü basınçta ölçülerek karakterize edilmesidir (Akcalı, 2012).

2.3.8.4 Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC)

Diferansiyel taramalı kalorimetre cihazı (DSC); alınan numune malzeme ısıl işlem görerek ısıtılırken yada soğutulurken veya sabit sıcaklıkta tutulurken soğurulan yada salınan enerji miktarını ölçmeye yarayan cihazdır.

2.3.8.5 Dinamik Mekanik Analiz Cihazı (DMA)

Cismin üst kısmına bir kuvvet uygulandığı zaman cisimde zedelenme, şeklinde değişim meydana gelir. Ama şekil değişikliğine uğrayan cisim ideal elastik cisimse, kuvvet üstünden çekildiğinde cisim eski deforme halinden normale döner. Bu meydana gelen elastik deformasyon kuvvet ile artar birbirleri ile orantılıdır, zaman farkı olmadan gerçekleşir. Ancak polimerlerde durum bu şekilde değildir. Deformasyon orantılı bir şekilde yani düzenli değildir ayrıca zaman farkıyla meydana gelir. Hem elastik olarak davranış hem de viskoz olarak davranış gösterebilen polimerler visko elastik olarak isimlendirilirler (Samatya, 2015).



3. MATERYAL VE METOT

3.1. Malzemeler

Tüm kimyasallar, saflaştırılmadan direkt olarak Sigma Aldrich'ten satın alındı. (9, 10-di (furan-2-il) antrasen komonomeri referans (Tutuncu, 2019; Kotha, 2002) 'ya göre sentezlendi. 3,4-etilendioksitiyofen (EDOT) ile (9, 10-di (furan-2-il) antrasen kopolimerize etmek için her kimyasal için 10 mM konsantrasyon kullanıldı. Asetonitril (ACN) ve 0.1 M tetrabütülamonyum perklorat (TBAClO₄), elektropolimerizasyon ve optik ve elektrokimyasal karakterizasyon sırasında sırasıyla çözücü ve elektrolit olarak kullanıldı. Elektrokimyasal analizlerde çalışma elektrotu olarak Pt disk (0.02 cm²), karşıt elektrot olarak Pt tel ve Ag/AgCl referans elektrot kullanıldı. Spektroelektrokimyasal analiz durumunda, çalışma elektrotu olarak bir indiyum-kalay oksit (ITO, Delta, Tech. 8–12Ω, 0.7 cm x 5 cm), çalışma elektrotu olarak Pt teli ve referans elektrot olarak Ag teli kullanıldı. Üzerinde üç delik bulunan bir teflon kapak, bir kuvars UV küvetine yerleştirildi.

3.2. Enstrümanlar

Potansiyostat olarak, elektrokimyasal ve spektroelektrokimyasal çalışmalar sırasında Ivium Compactstat marka cihaz kullanıldı. Spektroelektrokimyasal çalışmalar için, Specord S600 spektrometresi kullanıldı. Uluslararası Aydınlatma Komisyonu tarafından verilen cihaz ile parlaklık (L), renk tonu (a) ve yoğunluğu (b) analiz edildi. FTIR spektrumları, Bruker Equinox 55 ATR ile gerçekleştirildi. ATR; absorpsiyon bantlarının dalga boyunda azalma getirilerek daha az enerji ile spektrum analizlere olanak sağlamaktadır.

4. BULGULAR VE TARTIŞMA

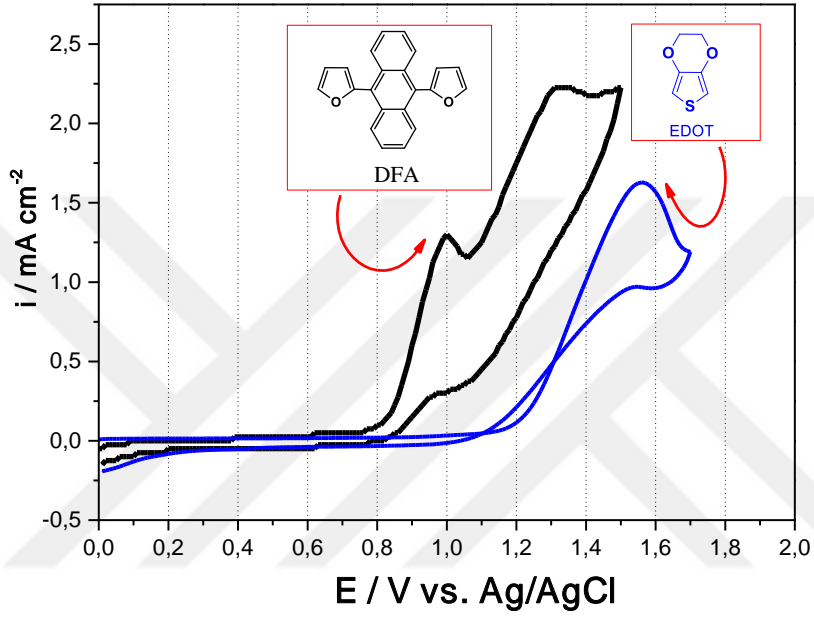
4.1. 9, 10-di (furan-2-il) Antrasen (DFA) Sentezi

Toluen (40 mL) içerisindeki karıştırılmış bir 9,10-dibromoantrasen (1.5 mmol, 0.5 g) ve 2 (tributilstannil) tiyofen (3.7 mmol, 1.32 g) çözeltisine, tetrakis (trifenilfosfin) paladyum (0) (Pd (PPh₃)₄) (0.058 mmol, 68 mg) ilave edildi. Ardından, çözeltinin Argon atmosferi altında, 110°C'de 24 saat karışması sağlandı. Reaksiyon tamamlandıktan sonra, çözücü vakum altında uzaklaştırıldı. Karışım daha sonra CH₂Cl₂ (3 x 10 mL) ile ekstrakte edildi. Organik katman toplandı ve susuz MgSO₄ üzerinde kurutuldu. Süzmeden sonra, çözücü döner bir buharlaştırıcıda uzaklaştırıldı. Daha sonra tortu, 9,10-di (furan-2-il) antrasen (DFA) (0.46 g) verecek şekilde heksan / etil asetat (9: 1, hac / hac) ile yıkanarak silisyum jel üzerinde flaş kromatografisiyle ayrıldı. ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) 7.95 (m, 4H), 7.79 (m, 2H), 7.45 (m, 4H), 6.74 (m, 4H). ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃) 150.4,142.95,131.4,127.7,126.4,125.9,112.4,110.9. C₂₂H₁₄O₂ için hesaplanan HRMS, 310.0994; 310.1042 bulundu (Kadac, 2015).

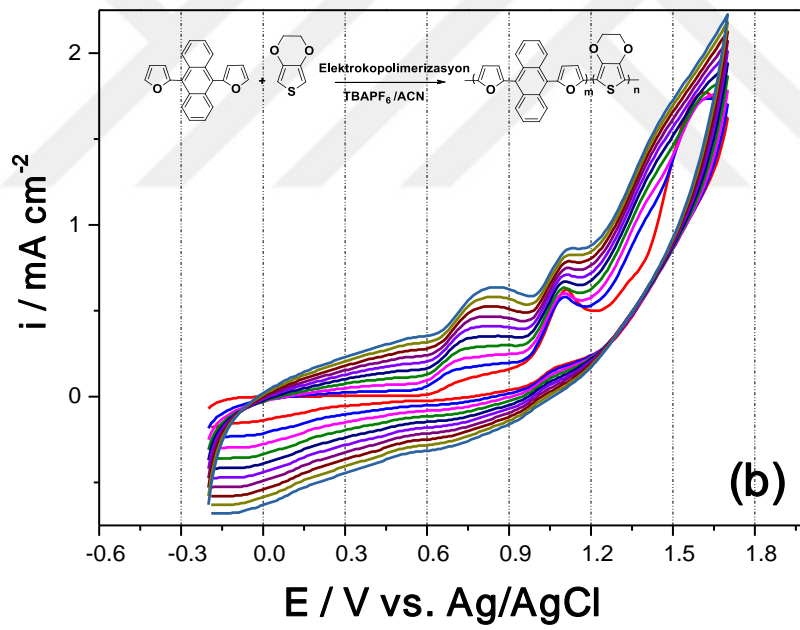
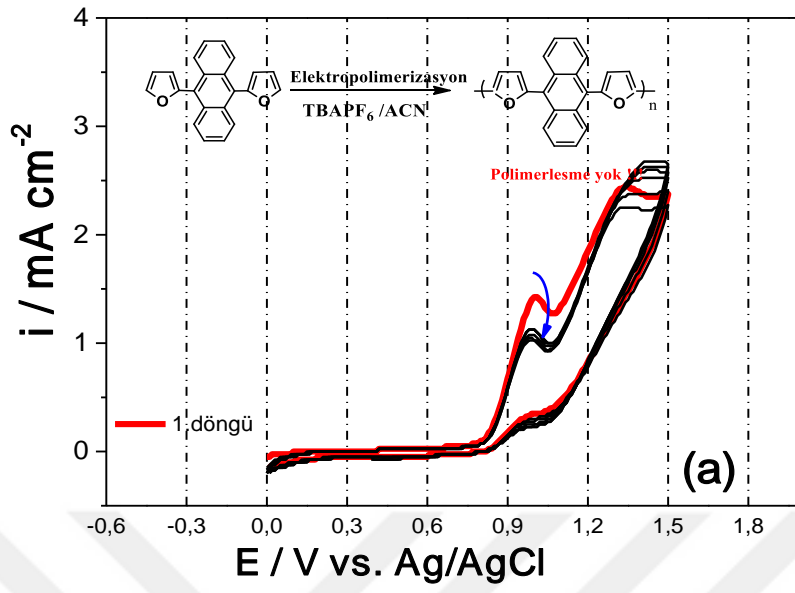
4.2. Elektrokimyasal Polimer ve Kopolimer Sentezi

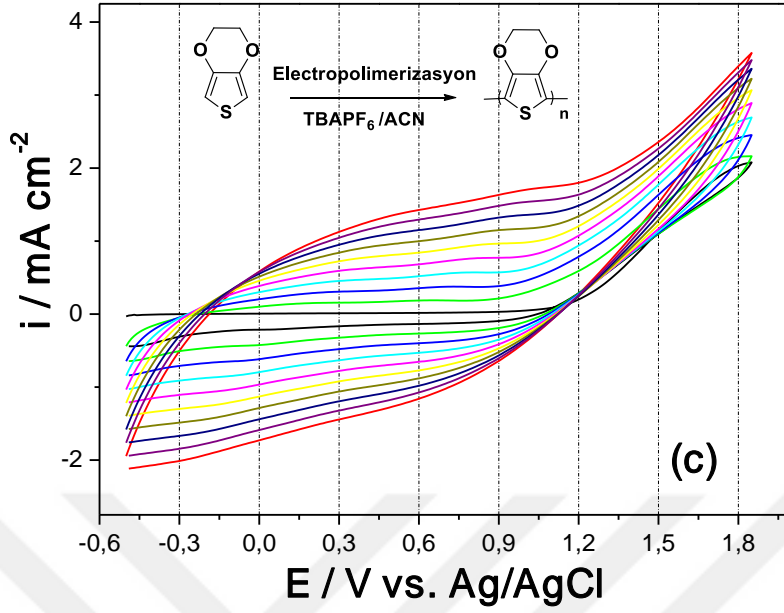
İlk olarak, DFA'nın elektrokimyasal davranışı, döngüsel voltammetri (CV) metodu ile Ag/AgCl'ye karşı 100 mV s⁻¹ tarama hızında bir ortamda gerçekleştirildi. DFA monomer pozitif potansiyel bölgede tarandı ve sırasıyla 1.0 V ve 1.32 V'de iki yarı tersinir oksidasyon potansiyeli gözlemlendi (Şekil 4-1). DFA monomeri, genel elektroanalitik tekniklerle elektropolimerleştirilmeye çalışıldı. Bununla birlikte, herhangi bir yöntem veya ortam, elektropolimerize olmak için yeterli olmadı (Şekil 4-2 a). Bu nedenle DFA ünitesinin polimer zincir omurgasına eklenmesi için kopolimerizasyon tekniği kullanıldı. Şekil 4-1'de görüldüğü gibi, 3,4 etilendioksitiyofen'in (EDOT) oksidasyon potansiyeli, DFA'ninkine aynı CV koşullarını kullanan Ag / AgCl'ye karşı 1.55 V'dur. Kopolimeri elde etmek için iki monomer arasındaki oksidasyon potansiyel farkı (0.23 V) küçük olarak kabul edilebilir. Ayrıca, elde edilen kopolimerin elektrokimyasal ve spektroeletrokimyasal özellikleri karşılaştırma nedenleriyle PEDOT polimeri de sentezledi. DFA / EDOT (3: 2) besleme oranına sahip bir komonomer karışımı, 0.1 M TBAPF₆ / ACN ortamında hazırlandı. İlk döngüde, karışım için üç oksidasyon potansiyeli (1.0 V, 1.35 V ve 1.53 V) gözlemlendi.

100 mV s⁻¹ tarama oranına sahip 0.1 M TBAPF₆ / ACN ortamında bu konomer karışım için 10 başarılı taramadan sonra, çalışma elektrodunda elektroaktif bir polimerin kaplandığını gözlemlendi. Herbir döngüdeki akım yoğunluğu değeri sonraki her döngü için artış gösterdi. Ayrıca PEDOT polimeri Ag / AgCl'ye karşı -0.5 V ve 1.8 V potansiyel aralığında elektrokimyasal olarak sentezlendi.



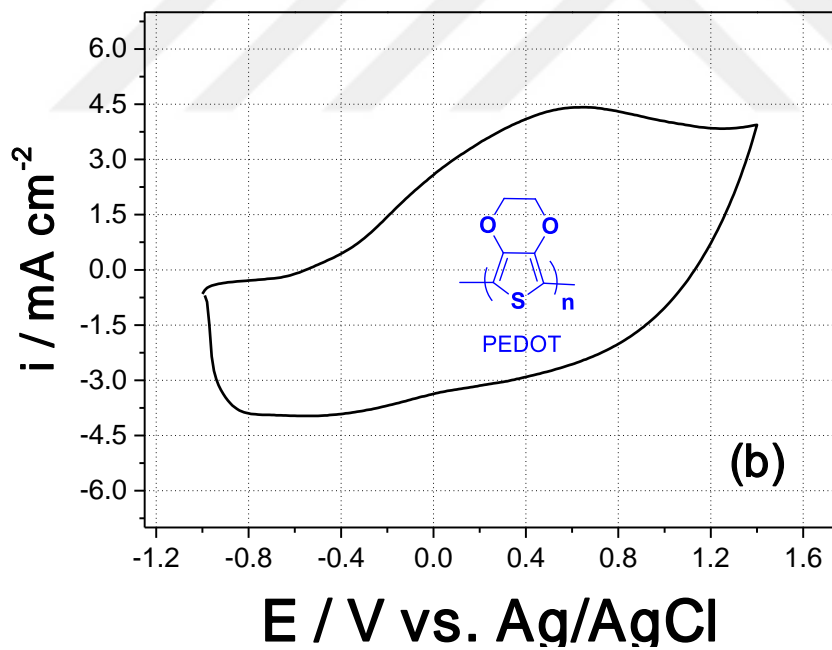
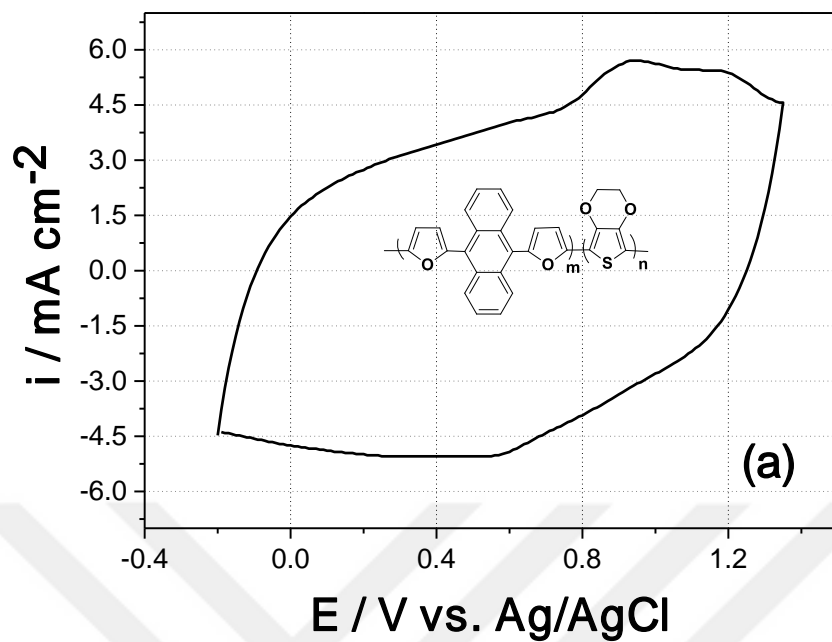
Şekil 4-1 Ag / AgCl'ye karşı 100 mV s⁻¹ tarama hızı ile 0.1 M TBAPF₆ / ACN çözeltisi ortamında Pt disk elektrotunda DFA'nın (10 mM) ve EDOT'un döngüsel voltammogramı

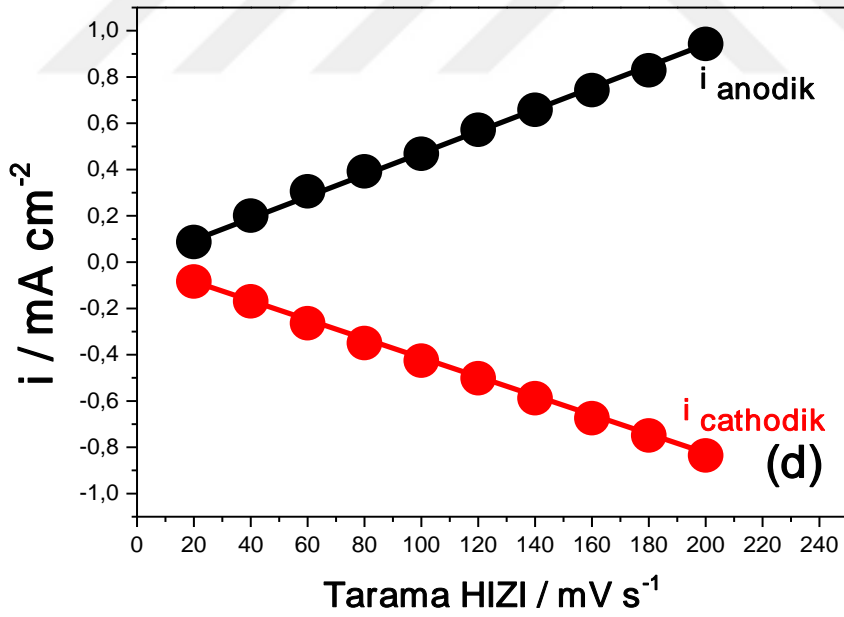
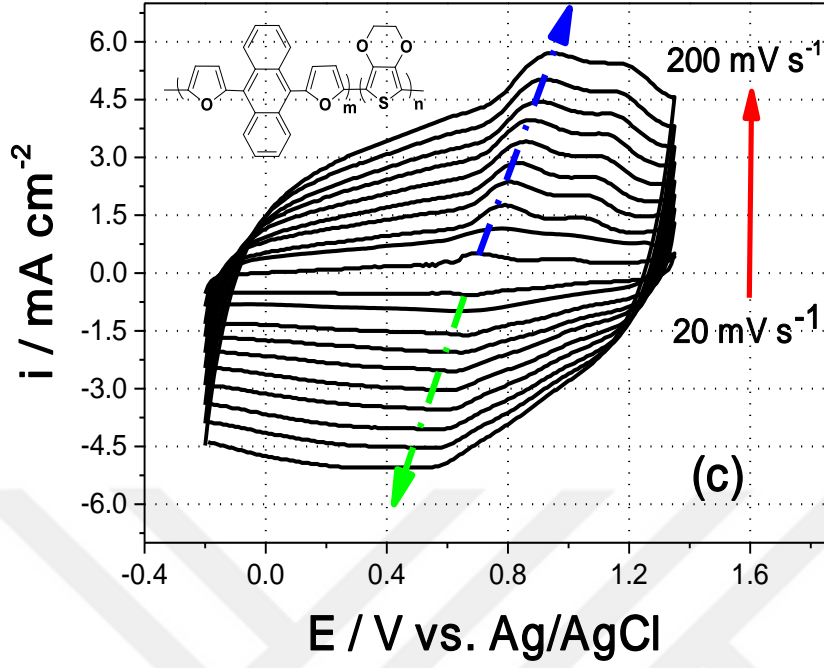




Şekil 4-2 (a) DFA ve (b) kopolimerin (DFA: EDOT = 3:2) (c) EDOT malzemelerinin 0.1 M TBAPF₆/ACN çözeltisinde Ag / AgCl'ye karşı 100 mV s⁻¹ tarama hızı ile elektropolimerizasyon çalışmaları

Çalışma elektrotları üzerine kaplanmış PEDOT ve furan antrasen bazlı kopolimer, polimerize edilmeyen monomerlerden kurtulmak için monomer içermeyen bir çözücü ortamda temizlendi. Kopolimer ve PEDOT polimerlerinin elektrokimyasal davranışları, monomer içermeyen ortamda (0.1 M TBAPF₆ / ACN), 200 mVs⁻¹ tarama hızında CV metodu ile kaydedildi. Şekil 4.3a ve 4.3b' de görüldüğü gibi, kopolimer, doping (0.90 V) ve de-doping (0.40 V) sunan bir ters redoks çiftini gösterirken, PEDOT polimer doping ve de-doping işlemleri için sırasıyla 0.60 V ve -0.60 V' da farklı potansiyeller göstermektedir.



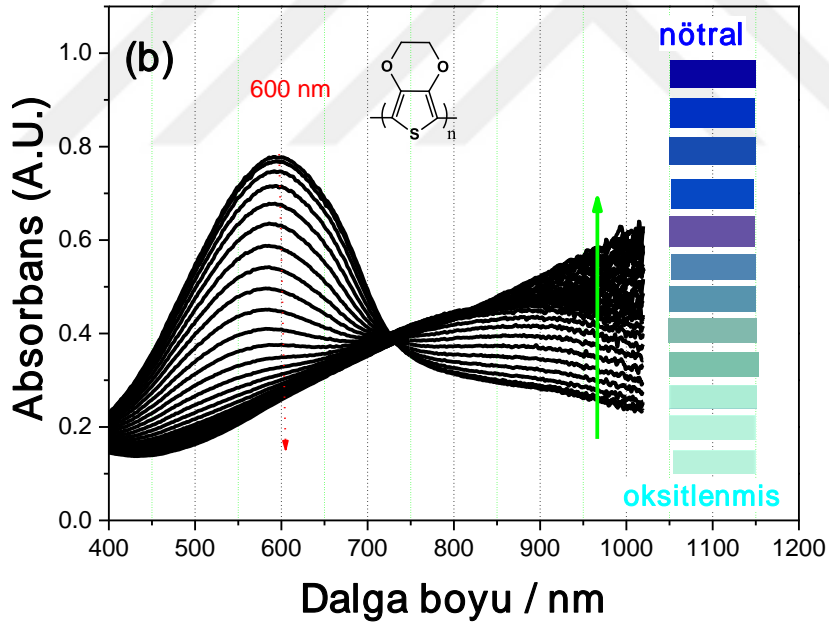
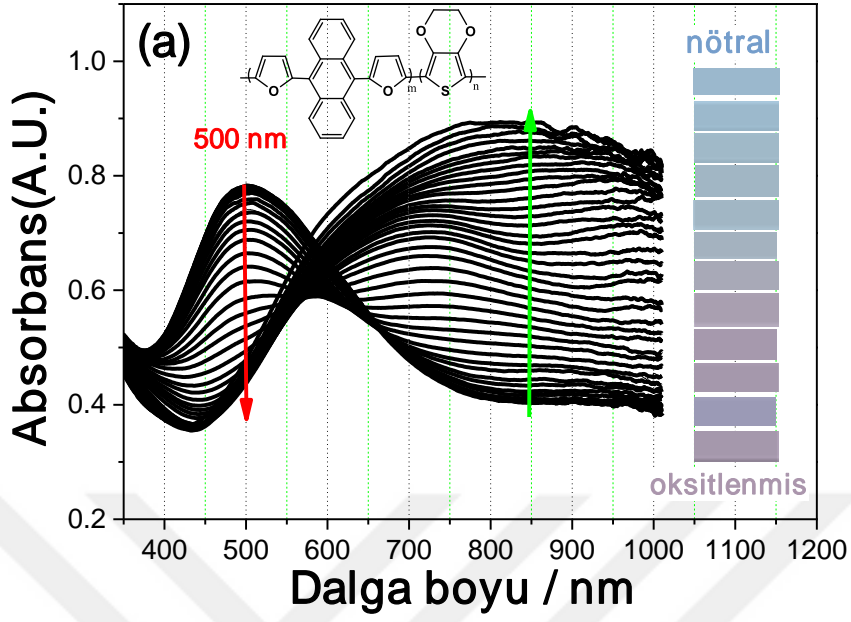


Şekil 4-3 Elektrokimyasal karakterizasyon davranışı (a) kopolimer ve (b) PEDOT polimerlerinin 200 mV s^{-1} tarama hızında monomer içermeyen ortamda (c) Kopolimerin farklı tarama hızlarında 20 mV s^{-1} PEDOT artışı ile 20 mV s^{-1} tarama hızı artışları ile tarama oranlarına sahip kopolimerin CV verileri.(d) Anodik (i_{anodik}) ve katodik (i_{kathodik}) akım değerlerinin tarama hızı ile olan grafikleri

Polimer filmlerin kinetik davranışı, polimer filmlerin CV deneylerinden analiz edilebilir. Şekil 4-3 c, 20 mV s⁻¹'lik bir artış ile 20 mV s⁻¹ ve 200 mV s⁻¹ arasındaki farklı tarama hızlarında elektropolimerize kopolimerin elektrokimyasal davranışını göstermektedir (Şekil 4-3c). Hem doping hem de-doping işlemlerinin mevcut yoğunluklarının artan tarama hızı ile doğrusal olarak arttığı, çalışan elektrot üzerindeki bir kopolimer filmin iyi kaplandığı ve redoks davranışının non- difüzyonel olduğunu göstermektedir (Şekil 4-3 d).

4.3. Kopolimerin Elektrokromik Özellikleri

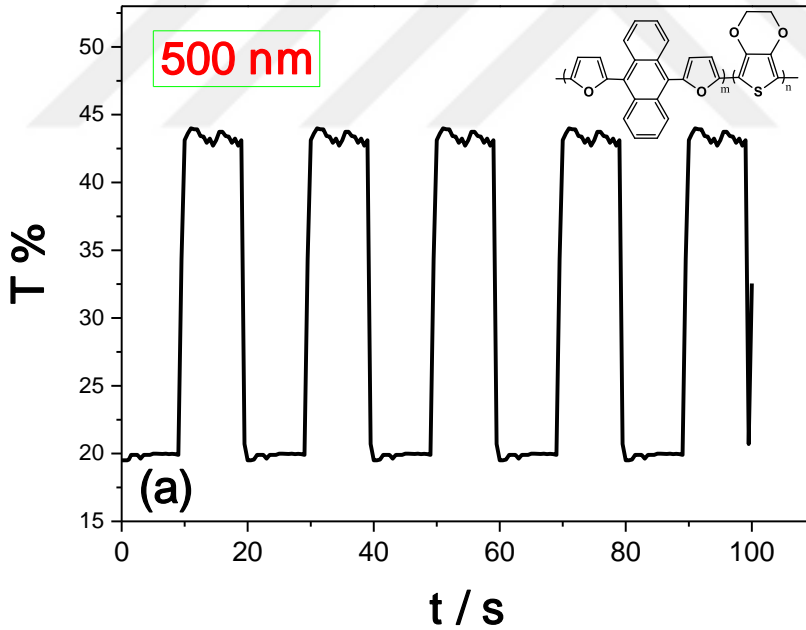
Elektrokromik davranış için doping ve de-doping sırasında oluşan kopolimerin bantlar arası durumları hakkında bilgi edinmek için kinetik olarak spektroeletrokimyasal davranış çalışması yapıldı. Bu amaçla, kopolimer ve PEDOT polimeri (on döngü ile polimerleştirilmiş) ITO çalışma elektrotu üzerinde elektrokimyasal olarak sentezlendi. Karşıt ve referans elektrot olarak kullanılan polimer kaplı ITO çalışma elektrotu, Pt ve Ag telleri, sırasıyla elektrot girişleri için üç delikli teflon kapağa yerleştirildi ve üç elektrotlu teflon kap, 0,1 M TBAPF₆ / ACN elektrolit çözümü ile doldurulmuş bir kuvars hücreye yerleştirildi. Absorpsiyon spektrumu, sırasıyla Şekil 4-4 (a) ve 4-4 (b)' de görüldüğü gibi hem kopolimer hem de PEDOT polimer için potansiyel döngüsel tarama sırasında izlendi. Şekillerden görüldüğü gibi, kopolimer ve PEDOT, π - π^* geçişini gösteren sırasıyla nötr hallerinde 500 nm ve 600 nm'de bantları göstermektedir. PEDOT polimeri için π - π^* geçişindeki UV-vis spektrumu, polimer zincirindeki DFA içeriğinin artışından ve sterik etkisinin kopolimer için UV-vis spektrumu ile karşılaştırıldığında bir hipsokromik kayma (600 nm ila 500 nm) göstermiştir. DFA komonomer yapısındaki Antrasen gibi hacimli gruplar düşük polimerizasyon derecesine neden olur. Kopolimer ve PEDOT'un bant boşlukları, düşük enerji ucundaki başlangıçtan itibaren sırasıyla 1.65 eV ve 1.62 eV olarak bulundu. Nötr konjuge polimerlerin doping işleminden sonra, kopolimer yaklaşık 750 nm'de (polaron oluşumu) eşzamanlı bir artış gösterirken ve daha fazla doping yapılırken, yaklaşık 800 nm'de (bipolaron oluşumu) yeni bir bant belirir. Ayrıca PEDOT polimeri yaklaşık sırasıyla 900 nm'de ve 1050 nm'de polaron ve bipolaron yük taşıyıcıları gösterir.

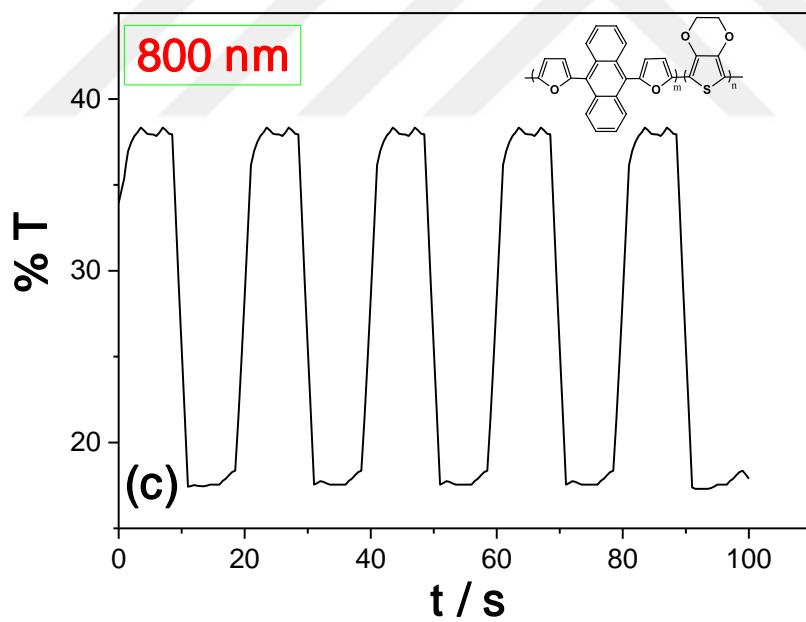
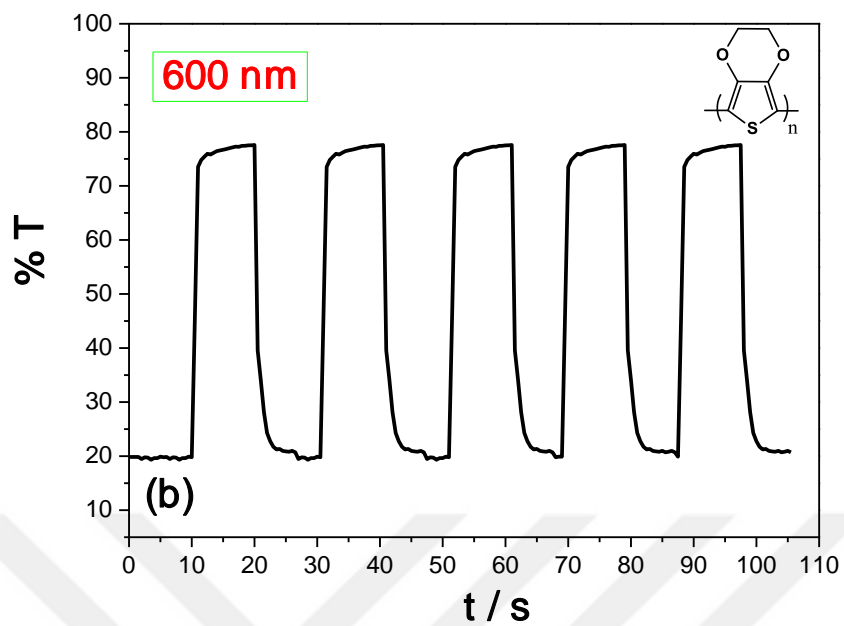


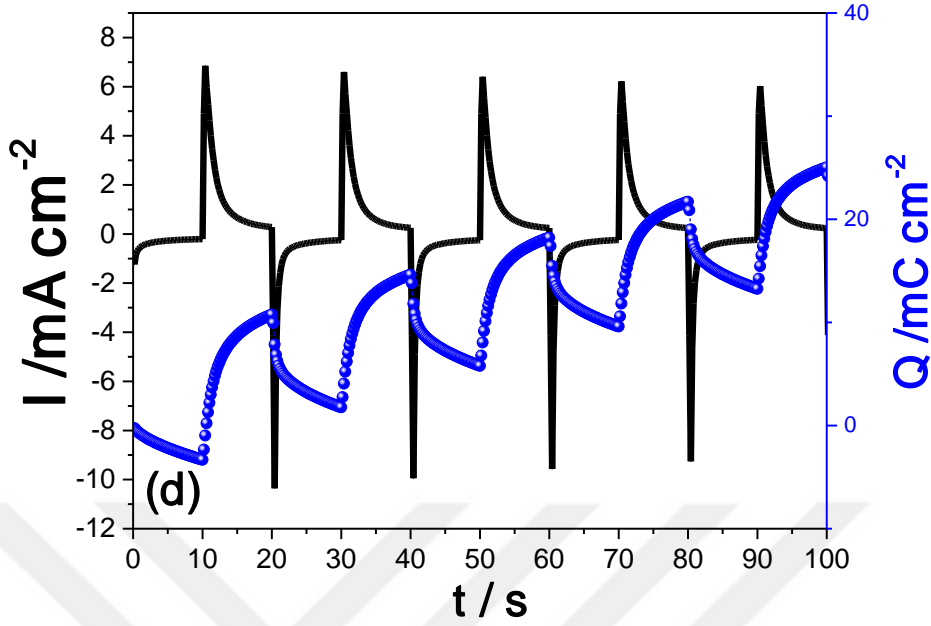
Şekil 4-4 Spektroelektrokimyasal çalışmaları (a) kopolimer (b) PEDOT içindeki fotoğraflar; kopolimer ve PEDOT polimerlerinin, 0.1 M TBAPF₆ / ACN çözeltisi içindeki nötr ve okside durumlarında renkleri

Polimerlerin elektrokromik özellikleri, CIE 1976 (L, a, b) gün ışığı ile renk alanı (Aydınlatıcı ve 10° olarak Standart Aydınlatıcı D65 / 10) ile ilgili olarak tanımlanabilir. L, a ve b sırasıyla hafiflik, kırmızı-yeşil ve sarı-mavi dengelerin parametresi ile ilişkilidir. Renkler nötr ve okside olmuş durumlardaki kopolimer mavi iken (L = 64.52;

$a = 8.52$; $b = -8.82$) ve eflatun ($L=73.57$; $a=-6.63$; $b=-13.11$), sırasıyla, PEDOT polimeri, koyu maviden ($L = 17.88$; $a = 48.08$; $b = 79.32$) şeffaf maviye ($L = 90.56$; $a = -22.05$; $b = 1.29$) (oksitlenmiş) renk geçişine sahiptir. Renk verilerinden görüldüğü gibi, PEDOT polimer zincirinin farklı redoks durumlarındaki renkleri DFA birim girişi gerçekleştikçe değişir. Elektrokromik uygulamalar renk verimi (CE), anahtarlama zamanı ($t_{\text{anahtarlama}}$) ve optiksel zıtlık ($\Delta T\%$) gibi bazı parametrelerle tanımlanabilir. Maksimum absorbans dalga boyu verilerinde kare dalga potansiyeli metodu ile polimer için okside ve nötr durumlar arasında geçiş yapan renklerle ilgili veriler hem kopolimer hem de PEDOT, -0.20 V ile 1.30 V arasındaki aralıklarda, 10 saniye boyunca 500 ve 800 nm'de (Şekil 4-5 a ve 4-5 c) değiştirildi ve anahtarlama sırasındaki yük ve akım veri değişimleri zamana karşı, kopolimer için Şekil 4-5 d' de verildi. PEDOT polimeri ayrıca, 600 nm'de aynı yöntemle nötr ve oksitlenmiş halleri arasında anahtarlama yapılarak kinetik verileri elde edildi (Şekil 4-5 b).

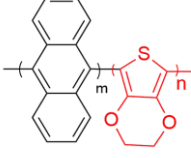
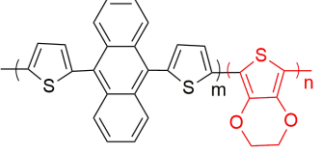
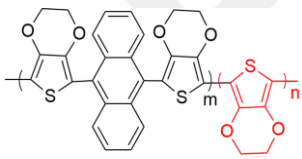
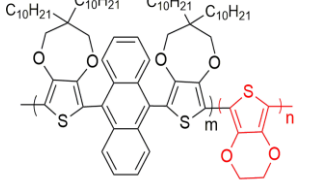
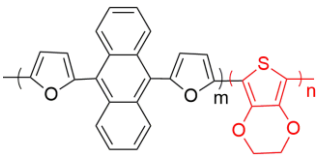






Şekil 4-5 (a) 500 nm (c) 800 nm, kopolimer için b) 600 nm optik kontrast çalışması deneyleri, PEDOT polimer için d) kopolimerin nötr ve oksitlenmiş halleri arasında 10 sn süre ile yük yoğunluğu ve akım yoğunluğu anahtarlanma grafikleri

Çizelge 4-1’ de, Antrasen bazlı kopolimer oluşumlarının EDOT türevleriyle bazı spektroeletrokimyasal özellikleri vardır. EDOT ünitesi kopolimerleri ile kopolimerize edilmiş farklı donör birimleri olan antrasen türevleri sistematik olarak tarif edilmiş ve yeni sentezlenmiş kopolimer yapımız ile karşılaştırılmıştır. İlk olarak, antrasen ve EDOT kopolimer özellikleri incelendi. Değişiklikler, tiyofen, EDOT, ProDOT ve furan gibi farklı donör gruplarıyla tartışılmaktadır. Çizelge 4-1’ de görüldüğü gibi, donör ünitesi değiştikçe polimerlerin bant aralığı azalmaktadır. Polimerler için maksimum absorpsiyon dalga boyu (λ_{max}) değeri, EDOT yapısı polimer zincirine girdiği için polimerlerin kimyasal yapısından dolayı da değişir, λ_{max} , PEDOT polimerinin λ_{max} değerine sahip olduğundan, λ_{max} daha yüksek değerlere kayar. DFA bazlı kopolimerin geçirgenlik yüzdesi (% ΔT), 500 nm’de 24 ve 800 nm’de 20 olarak bulunurken, kopolimerin anahtarlama süresi 1.0 s (500 nm) ve 2.2 s (800 nm) biraz daha düşük anahtarlama süresine sahip olduğu görülür. Ayrıca kopolimerin renklendirme verimi değerleri (500 nm’de $170 \text{ cm}^2 / \text{C}$ ve 800 nm’de $102 \text{ cm}^2 / \text{C}$) diğerlerine göre daha yüksek olarak bulunmuştur.

Polimer (ref.)	λ_{max} (nm)	% ΔT	$t_{switching}$ (s)	E_g^{opt} (eV)	CE (cm^2/C)	Renkler	
						Nötr	Oksitlenmiş
 (Tao, 2012)	470 nm 507 nm	73 (507 nm)	2.3 s (507 nm) 2.1 s (797 nm) 4.7 s (942 nm)	1.77 eV*	278 cm^2/C (507 nm) 198 cm^2/C (780 nm) 286 (942 nm)	kırmızı	koyu mavi
 (Tao, 2016)	535 nm	35.6 (535 nm)	1.9 s (535 nm)	1.73 eV	-	mor	mavi
 (Yıldırım, 2008)	519 nm** 544 nm** 588 nm**	11	2.1 s	1.579 eV** 1.584 eV** 1.590 eV**	-	kırmızı	mavi
 (Tutuncu, 2019)	580 nm	49.0 (580 nm) 63.0 (1000nm)	0.7 s (580 nm)	1.65 eV	142 cm^2/C (580 nm)	lacivert	koyu cam göbeği
 (bu çalışma)	500 nm	24.0 (500 nm) 20.0 (800 nm)	1.0 s (500 nm) 2.2 s (800 nm)	1.65 eV	170 cm^2/C (500 nm) 102 cm^2/C (800 nm)	Açık mavi	eflatun

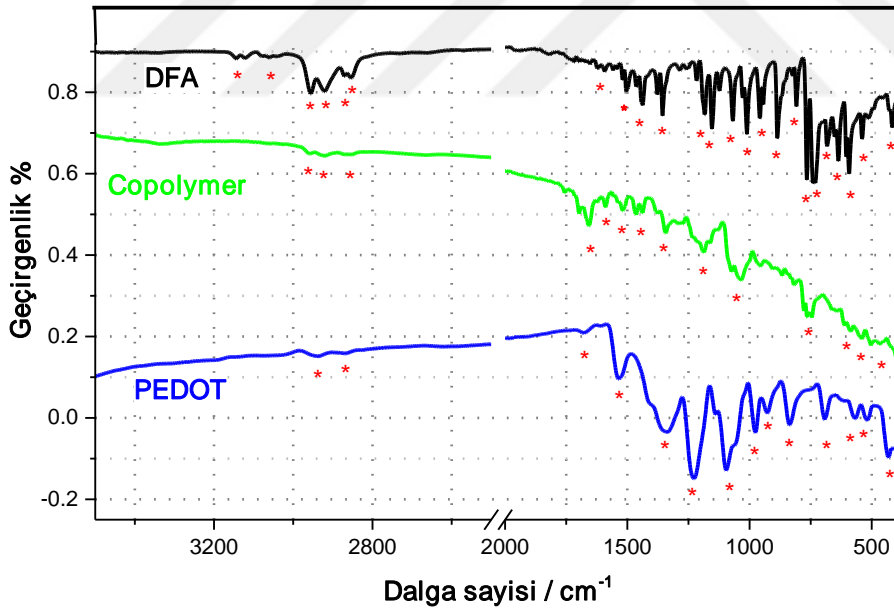
Çizelge 4-1 Kopolimerin ve diğer benzer kimyasal yapıların spektroeletrokimyasal özellikleri

*Bant aralığı verileri referansta spektroeletrokimyasal çalışma grafiği kullanılarak tahmin edildi.

**Kopolimer oluşumu, referansta farklı üçlü oksidasyon potansiyeli ile sentezlendi. Bu nedenle üç λ_{max} ve bunların E_g^{opt} değerleri vardır.

4.4. Kopolimerin kimyasal yapı analizi

Şekil 4-6' dan görüldüğü gibi, DFA, CH aromatik halkalarının ve Furan birimlerinin CO'larının germe modları ile ilgili absorpsiyon tepe noktalarına sahiptir: 3143, 3052, 2954, 2911, 2848, 1602, 1504, 1445, 1352, 1190, 1151, 946, 877, 809, 765, 735, 686, 637, 579, 535, 422 cm^{-1} . Karşılaştırma nedenlerinden ötürü kopolimerin FTIR spektrumu ve PEDOT da Şekil 4-6' ya eklenmiştir. Sentezlenen kopolimer, 1250 ve 1500 cm^{-1} dalga boyunda, DFA'nın karakteristik piklerine sahiptir; bu, DFA (furan-antrasen-furan) yapısının kopolimer zincirine girdiğini gösterir. Her iki polimer spektrumu, monomerlerin elektropolimerizasyon aşamasından sonra konjuge polimerlerin çoğunda olduğu gibi geniş bant aralıkları gösterir. PEDOT'a benzer kopolimerin FTIR spektrumu, yaklaşık 1670 cm^{-1} 'de bir germe titreşim bandına sahiptir, bu, DFA ve EDOT kopolimerizasyonunun bir kanıtı olan polikonjugasyona karşılık gelir.



Şekil 4-6 DFA, kopolimer ve PEDOT polimerlerin FTIR spektrumu

5. SONUÇ

Bu çalışmada, furanil antrasen ve EDOT birimlerine dayalı yeni bir kopolimer elektrokimyasal olarak sentezlendi. EDOT' un polimer zincir omurgasına dahil edilmesinin, PEDOT polimerininki ile karşılaştırılarak elektroanalitik, spektroeletrokimyasal ve kimyasal yapısal yöntemle de kanıtlandı. Kopolimerin bant aralığı 1.65 eV olarak bulundu. Elektrokromik kopolimerin, tamamen indirgenmiş formda açık mavi bir renge ve 500 nm'de $170 \text{ cm}^2 / \text{C}$ ve düşük anahtarlama süresinde 800 nm'de $102 \text{ cm}^2 / \text{C}$ 'lik bir renk verimine sahip ve tamamen oksitlenmiş halde bir lila rengine sahip olduğu gözlemlendi (500 nm'de 1.0 s ve 800 nm'de 2.2 s). Bunların hepsi, bu kopolimerin elektrokromik cihazlarda ve enerji tasarrufu yapılabilecek akıllı cam uygulamalarında kullanılabilir potansiyele sahip olduğunu göstermektedir. Bu doğrultuda çalışmalar şu anda laboratuvarlarımızda devam etmektedir.

6. KAYNAKÇA

- Akar, A., 1989. *Polimer Kimyasına Giriş*, 2. Baskı. İstanbul Teknik Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakülte Matbaası, İstanbul, 13, 14, 27, 49-59, 65-70.
- Akcalı, K. ve Bulut, M.O., 2012. Plazma Teknolojilerinin Yün Elyafı Üzerindeki Etkileri Üzerine Bir İnceleme. *Mühendislik Bilimleri ve Tasarım Dergisi (Journal of Engineering Science and Design)*, Cilt:2 Sayı:1, 65-72 s, Isparta.
- Akovalı, G., 1993. *Polimer Ders Notları.*, ODTÜ Yayınları, Ankara.
- Algi, M.P., Öztaş, Z., Tirkes, S., Cihaner, A. ve Algi, F., 2013. *Organic Electronics*, 14, 1094-1102.
- Anonim, 2016. Projected growth in CO₂ emissions driven by countries outside the OECD. <http://www.eia.gov/todayinenergy/detail.php?id=26252> (Erişim Tarihi; 30.04.2019).
- Asıladağ, M., 2006. Laktik Asitin Fizikokimyasal Özelliklerinin Belirlenmesi. *Yüksek Lisans Tezi, Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Adana.
- Aubrey, L., Dyer, Emily, J., Thompson, ve Reynolds, J.R., 2011. *Appl. Mater. Interface*, 3, 1787.
- Avni, A., Argun, Pierre-Henri, A., Barry, C., Thompson, Irina, S., Carleton, L., Gaupp, Jungseek, Hwang, Nicholas, J., Pinto, David B., Tanner, MacDiarmid, A.G. ve Reynolds, J.R., 2004. *Chem mater*, 16, 4401.
- Ayachi, S., Alimi, K., Bouachrine, M., Hamidi, M., Mevellec, J.Y. ve Lère-Porte, J.P., 2006. *Synthetic Metals*, 156, 318-326.
- Aydın, A., 2002. Pirolün Elektrokimyasal Polimerizasyonuna Organik Asit Etkilerinin İncelenmesi. *Yüksek Lisans Tezi, Anadolu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Eskişehir.
- Aydoğan, H., 2014. Bazı Antibiyotiklerin Voltametrik Davranışlarının İncelenmesi ve Kantitasyon Koşullarının Belirlenmesi. *Yüksek Lisans Tezi, Adnan Menderes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Aydın.
- Azak, H., Yıldız H.B. ve Çarbaş, B.B., 2018. *Polymer*, 134, 44-52.
- Baetens, R., Jelle, B.P. ve Gustavsen, A., 2007. “Properties requirements and possibilities of smart windows for dynamic day light and solar energy control in buildings: A state-of-the-art review”, *Solar Energy Materials & Solar Cells*. 94, 87–105.
- Bao, L., Rongchun, X. ve Gang, W., 2010. Electrochemical polymerization of phenol on 304 stainless steel anodes and subsequent coating structure analysis. *Electrochimica Acta*, 55, 4030–4038.

- Batır, G.G., 2009. 3-[(2,5-Dimetil-4-Brom)Fenil] Tiyofenin Elektrokimyasal Polimerizasyonu, Karakterizasyonu ve Glikoz Biyosensörü Olarak Geliştirilmesi. *Yüksek Lisans Tezi, Süleyman Demirel Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Isparta.*
- Baumgarten, M., Muller, U., Bohnen, A. ve Mullen, K., 1992. *Angew Chem Int Edit*, 31, 448-451.
- Benlikaya, R., 2009. Bazı Polimetakrilat Türevi/Kil Nanokompozitlerin Hazırlanması ve Karakterizasyonu. *Doktora Tezi, Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı, Balıkesir.*
- Bingöl, B.E., Tekin, B. ve Çarbaş, B.B., 2017. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 806, 107-115.
- Can, F., 2010. Glukoz Oksidaz Enziminin İletken Polimerlere İmmobilizasyonu ve Karakterizasyonu. *Yüksek Lisans Tezi, Mustafa Kemal Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Hatay.*
- Coşkun, K., 2009. Kimyasal ve Elektrokimyasal Yöntemlerle İletken Polimerlerin Sentezi ve Membran Uygulamaları. *Yüksek Lisans Tezi, Süleyman Demirel Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Isparta.*
- Cruz, G.J., Morales, J., Ortega, M.M.C. ve Olayo, R., 1997. Synthesis of polyaniline films by plasma polymerization. *Synthetic Metals*, 88(3), 213-218 p.
- Çarbaş, B.B. ve Tekin, B., 2018. *Polymer Bulletin*, 75, 1547-1562.
- Çarbaş, B.B., 2017. *Polymer*, 113, 180-186.
- Çarbaş, B.B., Asil, D., Friend, R.H. ve Önal, A.M., 2014. *Organic Electronics*, 15, 500-508.
- Çarbaş, B.B., Gülen, M., Tolu, M.C. ve Sönmezoğlu, S., 2017. *Scientific Reports*, 7, 11672.
- Çarbaş, B.B., Kıvrak, A. ve Kavak, E., 2017. *Materials Chemistry and Physics*, 188, 68-74.
- Çekirdek, P., 2005. Voltametik Metotlarla Ditiyofosfonat Anyonlarının Elektrokimyasal Davranışlarının İncelenmesi. *Doktora Tezi, Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.*
- Çevik, E., Çarbaş, B.B., Şenel, M. ve Yıldız, H.B., 2018. *Biosensors and Bioelectronics*, 113, 25-31.
- Das, D., Sen, K. ve Maity, S., 2013. Studies on electro-conductive fabrics prepared by in situ chemical polymerization of mixtures of pyrrole and thiophene onto polyester. *Fibers and Polymers*, 14(3), 345-351.

- Diouf, B. ve Pode, R., 2015. Potential of lithium-ion batteries in renewable energy. *Renew Energy* 76:375–380.
- Epstein, A.J., 1999. Electrical Conductivity in Conjugated Polymers, *Conductive Polymer and Plastics*, Larry Rupprecht, *Society of Plastics Engineers*, 1 - 11.
- Erdemli, M., 2018. Elektrokromik Kaplamalı Camın Farklı İklim Bölgelerine Göre Enerji Performansı Değerlendirilmesi. *Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi Enerji Enstitüsü*, İstanbul.
- Fried, J.R., 1995. *Polymer Science and Technology*, Simon & Schuster Company, 367 - 465.
- González, A., Goikolea, E., Barrena, J.A. ve Mysyk, R., 2016. Review on supercapacitors: technologies and materials. *Renew Sust Energ Rev* 58:1189–1206.
- Guimard, N.K., Gomez, N. ve Schmidt, C.E., 2007. Conducting polymers in biomedical engineering, *Prog. Polym. Sci.*, 32, 876–921.
- Güler, M., Türkoğlu, V. ve Kıvrak, A., 2015. *International Journal of Biological Macromolecules*, 79, 262-268.
- Güler, M., Türkoğlu, V. ve Kıvrak, A., 2016. *Environmental Science and Pollution Research*, 23, 12343-12351.
- Güvel, E.A., Kızılcan, N. ve Akar, A., 2015. Polymerization of Pyrrole with Ce(IV) Oxidic Dibenzoate, *Istanbul University World Conference On Technology, Innovation And Entrepreneurship*, İstanbul.
- Håkansson, E., Amiet, A. ve Kaynak, A., 2006. Electromagnetic shielding properties of polypyrrole/polyester composites in the 1–18 GHz frequency range. *Synthetic Metals*, 156, 917–925.
- Haldar, R., Prasad, K., Samanta, P.K., Pati, S. ve Maji, T.K., 2016. *Crystal Growth & Design*, 16, 82-91.
- Hao, Q., Kulikov, V. ve Mirsky, V.M., 2003. Investigation of contact and bulk resistance of conducting polymers by simultaneous two- and four point technique. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 94 (3), 352-357.
- Heuer, H.W., Wehrmann, R. ve Kirchmeyer, S., 2002. *Adv. Funct. Mater.* 12, 89.
- Ho, J.-H., Chen, Y.-H., Chou, L.-T., Lai, P.-W. ve Chen, P.-S., 2014. *Tetrahedron Letters*, 55, 5727-5731.
- Hodge, P., Power, G.A. ve Rabjohns, M.A., 1997. *Chemical Communications*, 73-74.
- Kadac, K., Nowaczyk, A. ve Nowaczyk, J., 2015. *Synthetic Metals*, 206, 145-153.

- Kalaycı, G., 2008. Polianilin/Aktif Karbon Kompozit Maddesinin Sentezi, Karakterizasyonu ve İletken Film Yapımı . *Yüksek Lisans Tezi, Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Kahramanmaraş.
- Kannan, N., 2016. Vakeesan, D. Solar energy for future world: A review. *Renew. Sustain. Energy Rev.* 62, 1092– 1105.
- Kaynak, A. ve Håkansson, E., 2005. Generating heat from conducting polypyrrole-coated PET fabrics. *Advances in Polymer Technology*, 24 (3), 194–207.
- Kıvrak, A., Er, Ö.F., Kıvrak, H., Topal, Y., Kuş, M. ve Çamlısoy, Y., 2017. *Optical Materials*, 73, 206-212.
- Kıvrak, A., Yıldız, H.B., Gökyer, S. ve Çarbaş, B.B., 2018. *Turk J Chem*, 42, 439.
- Kim, J., Ong, G.K., Wang, Y., LeBlanc, G., Williams, T.E., Mattox, T.M., Helms, B.A. ve Milliron, D.J., 2015. *Nano Lett.* 15, 5574.
- Kocatürk, İ., 2014. İletken Polimerlerde Heteroatom ve Substituent Etkisinin Teorik Analizi. *Yüksek Lisans Tezi, Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı*, Kayseri.
- Kotha, S. ve Ghosh, A.K., 2002. *Synlett*, 451-452.
- Kotha, S., Ghosh, A.K. ve Deodhar, K.D., 2004. *Synthesis-Stuttgart*, 549-557.
- Kurbanova, R., 1996. Polimer Kimyası Deneyle ve Analizler. *Selçuk Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Yayınları*, Konya.
- Laranjeira, J.M.G., Azevedo, De, W.M. ve Araujo, De, M.C.U., 1997. A Conductimetric System Based on Polyaniline for Determination of Ammonia in Fertilizers. *Analytical Letters*, 30(12), 2189 – 2209.
- Maity, S. ve Chatterjee, A., 2013. Preparation and characterization of electro-conductive rotor yarn by in situ chemical polymerization of pyrrole. *Fibers and Polymers*, 14(8), 1407–1413.
- Mat, Desa, M.K., Sapeai, S., Azhari, A.W., Sopian, K., Sulaiman, M.Y., Amin, N. ve Zaidi, S.H., 2016. Silicon back contact solar cell configuration: A pathway towards higher efficiency. *Renew Sustain Energy Rev.* 60, 1516–1532.
- McMullan, D., 2006. Scanning Electron Microscopy 1928 1965. *Scanning*, 17(3), 175-185.
- Ming, S., Zhen, S., Liu, S., Lin, K., Liu, H., Zhao, Y., Lu, B. ve Xu, J., 2015. *Polymer Chemistry*, 6, 8248-8258.
- Muhammet, S.M., 2008. Kolesterol Tayini İçin Biyosensör Hazırlanması. *Doktora Tezi, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Ankara.
- Park, C., Seo, S., Shin, H., Sarwade, B.D., Na, J. ve Kim, E., 2015. *Chem. Sci.* 6, 596.

- Rempp, P. ve Merril, E.W., 1991. *Polymer Synthesis, Hutting&Wepf., USA*, 320 - 331.
- Saçak, M., 1998. Polimer Kimyasına Giriş, *Ankara Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümü, Döner sermaye işletmesi yayınları*, Ankara.
- Saçak, M., 2006. *Polimer Kimyası*, 3. Baskı. Gazi Kitabevi, s. 1-3.
- Saçak, M., 2012. *Polimer Kimyası*. Gazi Kitabevi, s. 568.
- Samatya, S., 2015. İletken Polimerik Poliüretan Kompozit Tekstil Yüzeyleri Üretimi ve Karakterizasyonu. *Yüksek Lisans Tezi, Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Kahramanmaraş.
- Sengupta, D., Dasa, B., Mondal, B. ve Mukherjee, K., 2016. Effects of Doping, Morphology and Film- Thickness of Photo-Anode Materials for Dye Sensitized Solar Cell Application. *Renew. Sustain. Energy Rev.* 60, 356–376.
- Shi, P., Amb, C.M., Knott, E.P., Thompson, J., Liu, D.Y., Mei, J., Dyer, A.L. ve Reynolds, J.R., 2010. Broadly Absorbing Black to Transmissive Switching Electrochromic Polymer, *Adv. Mater.* 22, 4949–4953.
- Shin, S.A., Kim, J.-H., Park, J.B. ve Hwang, D.-H., 2015. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 15, 1515-1519.
- Soğancı, T., 2014. Ferrosenil Ditiyofosfonat İçeren İletken Polimerlerin Sentezi ve Biyosensör Uygulamaları. *Yüksek Lisans Tezi, Pamukkale Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Denizli.
- Sothorn, T.A., Elsenbaumer, R.L. ve Reynolds, J.R., 1998. *Handbook of Conducting Polymers 2nd Edition, Marcel Dekker, New York*, 29, 86, 124 - 134, 533 - 588, 708.
- Sönmez, S., 2010. Klorür Katkılı Poliprolün Eser Düzeydeki Bakırın Katı Faz Ekstraksiyonunda Kullanımı. *Yüksek Lisans Tezi, Pamukkale Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Denizli.
- Şahmetlioğlu, E., 2004. İletken Aşı Kopolimerlerin Sentezi ve Bunların Enzim Tutuklama Matrisleri Olarak Kullanımları. *Doktora Tezi, Niğde Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Niğde.
- Şen, S., 2014. Tetra Sodyum; 3-[[4-[[4-[6-Amino-1-Hidroksi-3-Sülfonato-2 Naftilazo]-6-Sülfonato-1-Naftil]Azo] Naftalin-1,5 Disülfonat (Direct Blue 71)'in Elektrokimyasal İndirgenme Davranışının Belirlenmesi. *Yüksek Lisans Tezi, Giresun Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Giresun.
- Tan, Y., Chen, Y., Mahimwalla, Z., Johnson, M.B., Sharma, T., Brüning, R. ve Ghandi, K., 2014. Novel synthesis of rutile titanium dioxide–polypyrrole nanocomposites and their application in hydrogen generation. *Synthetic Metals*, 189, 77–85.
- Tao, Y., Zhang, K., Zhang, C., Cheng, H., Jiao, C. ve Zhao, Y., 2016. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 56, 66-75.

- Tao, Y.-J., Zhang, Z.-Y., Xu, X.-Q., Zhou, Y.-J., Cheng, H.-F. ve Zheng, W.W., 2012. *Electrochimica Acta*, 77, 157-162.
- Taştemürlü, A., 2010. İletken Polimer Sentezi ve Karakterizasyonu. *Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Ankara.
- Toydemir, N., Gürdal, E. ve Tanaçan, L., 2000. Yapı Malzeme Tasarımında Malzeme. *Literatür Yayınları*, İstanbul.
- Tsekouras, G., Minder, N., Figgemeier, E., Johansson, O. ve Lomoth, R., 2008. *J. Mater. Chem.* 18, 5824.
- Tsuruta, T., 2001. *Polimer Kimyası*, 24. Baskı. Seç Yayın Dağıtım, İstanbul, 4-14.
- Tutuncu, E. ve Ozkut, M.I., 2019. *J Electrochem Soc*, 166, G10-G15.
- Wang, D., Wright, M., Elumalai, N.K. ve Uddin, A., 2016. Stability of perovskite solar cells. *Sol Energy Mater Sol Cells* 147:255–275.
- Wise, D.L., Wnek, G.E., Trantolo, D.J., Cooper, T.M. ve Gresser, J.D., 1998. *Electrical and Optical Polymer Systems: Fundamentals, Methods, and Applications*, Marcel Dekker Press New York, 3-53.
- Xue, Y., Xue, Z., Zhang, W., Zhang, W., Chen, S., Lin, K. ve Xu, J., 2018. *Polymer*, 159, 150-156.
- Yalçın, H. ve Gürü, M., 2002. *Malzeme Bilgisi*. Palme Yayıncılık, Ankara, 279 - 333.
- Yiğitsoy, B., Varis, S., Tanyeli, C., Akhmedov, I.M. ve Toppare, L., 2007. *Electrochimica Acta*, 52, 6561-6568.
- Yildirim, A., Tarkuc, S., Ak, M. ve Toppare, L., 2008. *Electrochimica Acta*, 53, 4875-4882.
- Zarras, P. ve Irvin, J., 2003. Electrically Active Polymers. *Encyclopedia of Polymer Science and Technology*. John Wiley & Sons, Inc., 4(6), 88-134.

ÖZGEÇMİŞ

Kimlik Bilgileri:

Adı Soyadı: Ali Kalçık

E-posta: alikalciikk@gmail.com

Adresi: Merkez/Karaman

Eğitim: Lisans

Lise: Karaman Anadolu Öğretmen Lisesi

Lisans: Gazi Üniversitesi Enerji Sistemleri Mühendisliği

Yüksek Lisans: Karamanoğlu Mehmetbey Üniversitesi, İleri Teknolojiler Anabilim Dalı

Yabancı Dil ve Düzeyi: İngilizce (orta seviye)

İş Deneyimi: Grünpuls Enerji San. ve Tic. A.Ş., Golda Gıda San. ve Tic. A.Ş.

Deneyim Alanları: Güneş Enerjisi, Elektronik aletler, Kojenerasyon Enerji Santrali, İş Sağlığı ve Güvenliği Uzmanı (C sınıfı), Enerji Yöneticisi.