

Yeşil kimya ile iletken polimer sentezi ve elektrokromik özellikleri

Synthesis of conducting polymer with green chemistry and its electrochromic properties

Metin AK^{1*}, Tuğba SOĞANCI¹, Ogün GÜMÜŞAY¹, Sibel ÇUKURLUOĞLU²

¹Kimya Bölümü, Fen-Edebiyat Fakültesi, Pamukkale Üniversitesi, Denizli, Türkiye.
metinak@pau.edu.tr, tugbasoganci@hotmail.com, ogungumusay@hotmail.com

²Çevre Mühendisliği Bölümü, Mühendislik Fakültesi, Pamukkale Üniversitesi, Denizli, Türkiye.
scukurluoglu@pau.edu.tr

Geliş Tarihi/Received: 14.07.2016, Kabul Tarihi/Accepted: 31.10.2016

* Yazışılan yazar/Corresponding author

doi: 10.5505/pajes.2016.66674

Araştırma Makalesi/Research Article

Öz

İletken polimerler ilginç optik ve elektriksel özellikleri sayesinde teknolojik uygulamalarda kullanım potansiyeli en yüksek malzemelerden biridir. Fakat iletken polimerlerin zayıf çözünürlüğü, kolayca işlenememesi, mekanik dayanımının ve stabilitesinin iyi olmaması gibi nedenler pratik uygulamalarda kullanımını sınırlandırmaktadır. Bu çalışmada iletken polimerler organik çözücüler (diklorometan, asetonitril, kloroform vb.) yerine polistirensülfonik asit yardımıyla hazırlanan sulu dispersiyonunun elektrokimyasal olarak polimerleştirilmesiyle elde edilmiştir. Böylelikle suda çözünmeyen bir monomer, çevre ve insan sağlığına zararlı organik çözücüler yerine sulu ortamda polimerleştirilmiştir. Ayrıca sulu ortamda elde edilen iletken polimerin organik çözücü varlığında elde edilen iletken polimere göre optik ve elektriksel özelliklerinin daha üstün olduğu saptanmıştır. Bu makale ile çevre ve insan sağlığına zararlı organik çözücülerde sentezlenen diğer iletken polimerlerin de sulu ortamda sentezlenebileceği ve elde edilen polimerlerin teknolojik uygulamalarda kullanımı için çok önemli olan optik ve elektriksel özelliklerinin daha üstün olabileceği gösterilmiştir.

Anahtar kelimeler: İletken polimer, Elektrokimya, Elektrokromik özellikler, Elektropolimerizasyon

Abstract

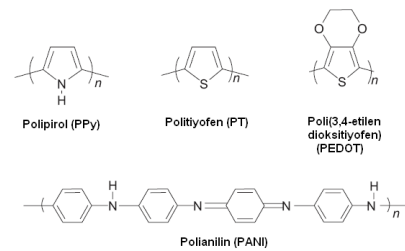
Thanks to their interesting optical and electrical properties, conductive polymers are one of the materials to have highest potential utility in technological applications. But their usage in practical applications are limited due to poor solubility, cannot be easily processed and lack of good mechanical strength and stability. In this work, synthesis of conductive polymer was achieved in environmentally friendly aqueous dispersion of polystyrene sulfonic acid instead of harmful organic solvent (dichloromethane, acetonitrile, chloroform,). Thus, a water-insoluble monomer was polymerized in an aqueous medium instead of organic solvents which are harmful to environment and human health. Also, conductive polymer obtained in aqueous medium has superior optical and electrical properties than the conductive polymer obtained in the presence of organic solvents. This paper has been shown that other conductive polymers synthesized in hazardous organic solvents can be synthesized in aqueous media with superior optic and electrical properties which is important for the technological application.

Keywords: Conducting polymer, Electrochemistry, Electrochromic properties, Electropolymerization

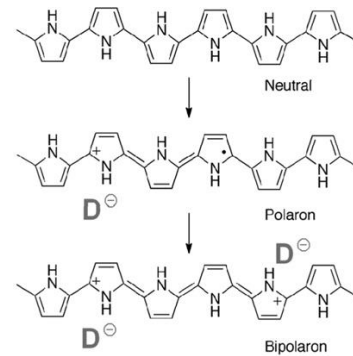
1 Giriş

İletken polimerler elektriksel etkilerle kimyasal, elektriksel, optik ve mekanik özelliklerinde değişime uğrarlar [1]-[5]. Bu özellikleri sayesinde bu polimerler çeşitli akıllı cihazların yapımında yaygın olarak kullanılmaktadır [6]-[10]. Şekil 1'de yaygın olarak kullanılan iletken polimerlere örnekler verilmiştir. Elektrokimyasal olarak indirgenip yükseltgenirken optik özelliklerindeki, dolayısıyla renklerdeki değişim (elektrokromizm) sebebiyle iletken polimerler akıllı camlarda, polimerik data depolama cihazlarında, OLED'lerde, yapay kaslarda, süperkapasitörlerde, biyosensör uygulamalarında, akıllı camlarda ve birçok teknolojik uygulamalarda kullanılabilir [10]-[13]. Bu teknolojik uygulamalar için istenilen özelliklere sahip polimerlerin sentezi için monomer dizaynı çok önemlidir.

İletken polimerler pozitif potansiyel etkisi altında redoks özelliklere sahiptir. Potansiyel etkisi altında polimer zincirleri üzerinde polaron ve bipolaronik yapılar oluşur ve negatif potansiyel altında eski haline tersinir olarak dönebilmektedir (Şekil 2). Polaron ve bipolaron yapıları dopant adı verilen anyonlar tarafından stabilize edildiği için iletken polimer yükseltgendığında ve indirgendığında dopant anyonları polimer zincirleri arasına hareket edebilmektedir.

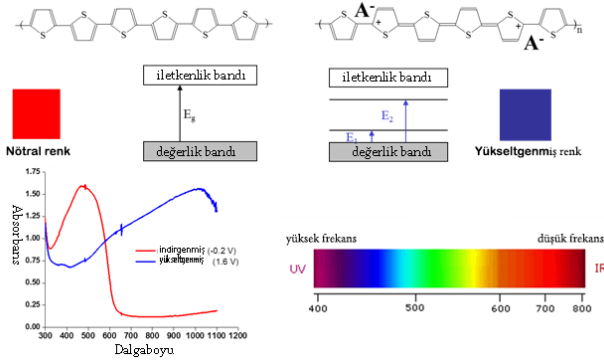


Şekil 1: Yaygın olarak kullanılan iletken polimerler.



Şekil 2: İletken polimerlerin redoks yapıları.

Şekil 3'te gösterildiği gibi iletken polimerlerin indirgenip yükseltgendindeki yapı değişikliği sebebiyle, birçok teknolojik uygulamaya alt yapı oluşturmaktadır. Örneğin iletken polimerlerin nötral, polaronik ve bipolaronik yapılarının ışık absorpsiyonları farklı olduğundan bu yapıların renkleri de farklı olmaktadır. Dolayısıyla iletken polimerlerden elektrokromik cihazların üretimi mümkün olabilmektedir. Ayrıca polaronik ve bipolaronik yapılar oluşurken dopant anyonları (D⁻) polimer zincirleri içerisine girdiğinden dolayı iletken polimerlerin nötral ve polaronik yapıları arasında hacim farkı oluşturduğu için yapay kaslar üretilebilmektedir. Ayrıca yük kapasitesi yüksek iletken polimerler potansiyel altında polaronik hale getirilerek (şarj) daha sonra da potansiyel yükünün akmasıyla nötral hale (deşarj) gelmesi özelliğinden süperkapasitörler elde edilebilmektedir. Ayrıca, iletken polimerlerin yaygın olarak OLED (Organik Işık Saçan Diyot), güneş pili, biyosensör, gaz sensörü, radar absorplama vb. teknolojik uygulamalarda kullanımı mevcuttur [14]-[22].



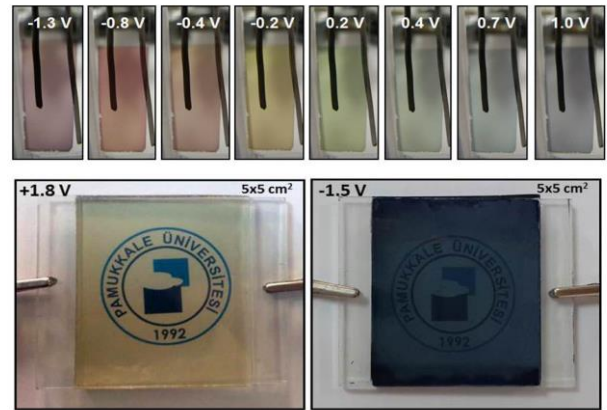
Şekil 3: İletken polimerlerin elektrokromik ve elektriksel özellikleri.

Elektrokromizm, malzemenin tersinir olarak elektrokimyasal yöntem ile oksitlendiğinde (elektron kaybı) veya indirgenildiğinde (elektron kazanımı) optik özelliklerinde değişim gözlenmesi olarak tanımlanabilir. Geleneksel olarak malzeme saydam halden renkli hale veya bir renkten diğer bir renge geçiş gösterirse bu malzemeler elektrokromik malzeme olarak tanımlanır. Birden fazla redoks hali olan malzemelerde birden fazla renk geçişi gözlemlenebilir. Bunlara polielektrokromik malzemeler denir. Son zamanlarda bu tanımda bazı değişiklikler yapılmış, sadece görünür bölgede değil, yakın infrared, mikrodalga bölgelerinde de değişiklik gözlenen malzemelerde elektrokromik olarak tanımlanmıştır. Bu tür gözle görünmeyen elektrokromik özellikler gösteren malzemeler, güneş panelleri ve optik fiber sistemlerinde kullanılmaktadır. Elektrokromizmden daha birçok alanda kullanımı mevcuttur. Örneğin otomotiv endüstrisinde (dikiz aynaları), mimaride (ışık geçişini isteğe göre düzenleyen akıllı pencere), veya bilgi görüntüleme ve saklamada kullanılabilir. Bu nedenle son yıllarda elektrokromik cihazlara olan ilgi giderek artmıştır [10].

İletken polimerler kullanılarak üretilen elektrokromik malzemeler, kimyasal, elektrokimyasal veya basit kaplama teknikleri kullanılarak üretilebilir. Bu malzemelerin işlenebilirliği daha yüksek, maliyeti ise daha düşüktür. İletken polimerlerde renkler katkılama yüzdesine, seçilen monomere, uygulanan potansiyele göre değişir. Bu yüzden iletken polimerler kullanılarak çok daha fazla sayıda renk ve daha yüksek kontrast elde etmek mümkündür [23].

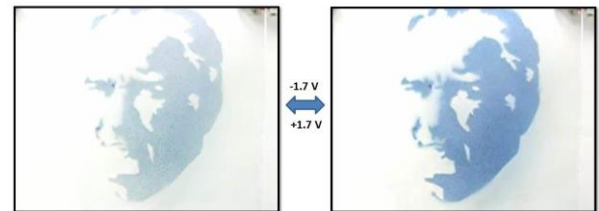
İletken polimerlerde elektrokromizm olayı Şekil 3 ile açıklanabilir. Nötr durumdaki politiyofenin iletkenlik ve değerlik bandı arasındaki bant boşluğu enerjisi yüksek olduğu için görünür bölge spektrumunda yüksek enerjili mavi-mor renkli ışınları absorplar. Dolayısıyla yansıyan yani gözle görülen renk mavidir. Eğer nötr politiyotiyofen potansiyel altında yükseltgenirse yükseltgenmiş politiyofen oluşur. Yükseltgenmiş politiyofendeki polaron (radikal katyon) ve bipolaron (dikasyon) olarak adlandırılan yapılar sebebiyle iletkenlik ve değerlik bandı arasında yeni bantlar oluşur ve ışın absorpsiyonu enerjisi düşer. Düşük enerjili ışın absorpsiyonu nedeniyle yükseltgenmiş politiyofen kırmızı rengi absorplar ve yüksek enerjili mavi rengi yansıtır. Bu renk değişimi UV spektrofotometresi ile de belirlenebilir. Şekil 3'te bulunan spektroeletrokimya grafiğinde de görüldüğü gibi, kırmızı renkli spektrum yüksek enerji absorpsiyonuna sahip nötral politiyofenin, mavi renkli spektrum ise düşük enerji absorpsiyonuna sahip yükseltgenmiş politiyofenin UV-vis spektrometre grafiğini göstermektedir.

Araştırma Grubumuz tarafından İleri Polimerik Araştırmalar Laboratuvarı'nda (İPAL) iletken polimerlerin elektrokromik özellikleri üzerinde yoğun şekilde çalışmalar yapılmaktadır. Bu çalışmalara bir örnek olarak Şekil 4'te görüldüğü gibi çok farklı renk alternatifleri olan iletken polimer ve bunların akıllı camlarda (5x5 cm²) uygulamaları yapılmıştır.



Şekil 4: İletken Polimerlerin akıllı camlarda kullanımı.

Yine laboratuvarımızda reklam panolarında kullanılmak üzere daha büyük boyutta hazırlanan elektrokromik cihazlara bir örnek Şekil 5'te gösterilmiştir.



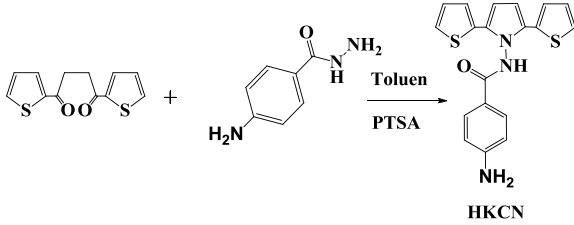
Şekil 5: Reklam panoları için tasarlanan elektrokromik cihazın protipi.

Bu çalışmada teknolojik uygulamalarda yaygın olarak kullanılan iletken polimerlerin organik çözücüler yerine çevre dostu sulu çözeltilerde de sentezlenebileceği gösterilmiştir. Sulu ortamda sentezlenen iletken polimerin optik ve elektriksel özelliklerinin organik çözücüde sentezlenen polimere göre daha üstün olduğu saptanmıştır.

2 Deney sonuçları ve tartışma

2.1 Monomer sentezi

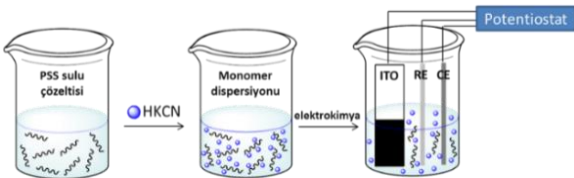
Monomer olarak kullanılacak 4-amino-N-(2,5-di(tiyofen-2-yl)-1H-pirol-1-yl)benzamid (HKCN) sentezi için, giriş maddeleri olan 1,4-di(2-tiyenil)-1,4-bütandion ve 4-aminobenzohidrazit literatürde belirtildiği gibi hazırlanmıştır [24]. HKCN monomerini sentezlemek amacıyla reaksiyon, 1 g (4 mmol) 1,4-di(2-tiyenil)-1,4-bütandion ve 0.72 g (4 mmol) 4-aminobenzohidrazitten yola çıkılarak 35 mg (0.2 mmol) PTSA (p-toluen sülfonik asit) varlığında 0.2 mL DMSO ve 50 mL toluen içerisinde başlatılmıştır. 24 sa. boyunca geri soğutuculu düzenek altında reaksiyona devam edilmiş ve bir günün sonunda koyu yeşil çözelti alınmıştır. Öncelikle koyu renkli yağışlıktan kurtulmak için filtre işlemi uygulanmış, sonrasında oda sıcaklığında soğumaya bırakılmıştır. Soğuma sonrası çöken katı filtre edilerek 3x15 mL pentan ile yıkanmış ve kurutulmuştur. %96 verimle, 1.5 g madde koyu yeşil renge elde edilmiştir. HKCN monomerine ait sentez şeması Şekil 6'da verilmiştir.



Şekil 6: 4-amino-N-(2,5-di(tiyofen-2-yl)-1H-pirol-1-yl)benzamid (HKCN) sentezi.

2.1.1 HKCN/PSS dispersiyon prosedürü

Elde edilen HKCN monomeri, doğası gereği suda çözünmeyen sadece organik çözücülerde çözünen bir monomerdır. Bu monomerin, çevreye duyarlı iletken polimer üretimi için polistiren sülfonik asit (PSS) yardımıyla, su içerisinde polimerleştirilmesi başarılı bir şekilde gerçekleştirilmiştir. Bu sebeple kütlece, 2:1 oranında HKCN:PSS karışımı saf su içerisinde hazırlanmış, içerisine 0.05 M p-toluen sülfonik asit (PTSA) eklenip, 30 dk. boyunca ultrasonik banyoda karıştırılmış ve HKCN monomerinin suda PSS yardımıyla disperse olması sağlanmıştır. Elde edilen monomer çözeltisi ile elektrokimyasal ve elektrokromik çalışmalar tamamlanmıştır. HKCN/PSS dispersiyonun ultrasonik banyo içerisinde hazırlanması ve elde edilen dispersiyonun elektropolimerizasyonu sonucunda iletken polimer sentezinin şematik gösterimi Şekil 7'de özetlenmiştir.

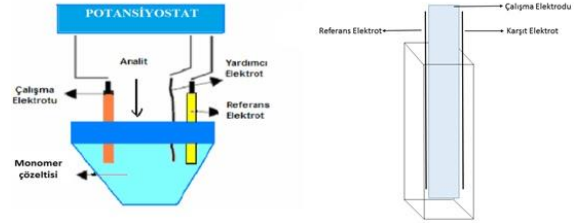


Şekil 7: HKCN/PSS dispersiyonun ultrasonik banyo içerisinde hazırlanması ve elde edilen dispersiyonun elektropolimerizasyonu sonucunda iletken polimer sentezinin şematik gösterimi.

2.2 Dönüşümlü voltametri

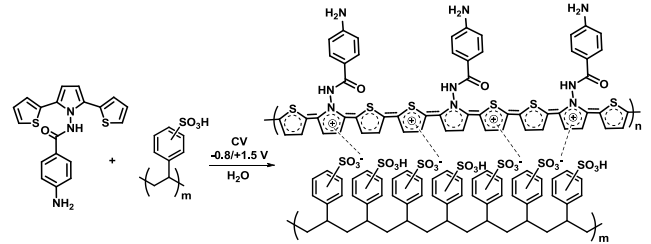
Dönüşümlü voltametri geniş bir aralıktaki yükseltgenme indirgenme sürecini anlamak için kullanışlı bir yöntemdir. Özellikle iletken polimerlerin sentezleri ve redoks

reaksiyonlarının incelenmesi için oldukça yararlıdır. Dönüşümlü voltametri (CV) sistemi, potansiyostat, ve bir CV hücrelerinden oluşmaktadır (Şekil 8). CV hücresi monomer çözeltisi, referans elektrot olarak kullanılan gümüş tel, karşıt elektrot olarak kullanılan pilatin tel ve polimerin kaplanacağı elektrot olan çalışma elektrodundan (indiyum kalay oksit kaplı cam (ITO)) oluşmaktadır.



Şekil 8: Elektrokimyasal sentez düzeneği.

İletken polimer olan P(HKCN) sentezi için Şekil 8'de gösterilen CV hücresi HKCN/PSS çözeltisi ile doldurularak -0.8/1.5 V potansiyel aralığında 250 mV/s tarama hızıyla dönüşümlü voltametri alınarak polimer filmi elde edilmiştir. Polimer filmin yapısı Şekil 9'da ve sulu ortam organik ortamda alınan dönüşümlü voltametri grafikleri Şekil 10'da gösterilmiştir. Dönüşümlü voltametri grafiklerinden de görüldüğü gibi her döngüde akım değerlerinin artması ITO elektrot üzerine polimer kaplaması olduğunu ve bu iletken polimer tabakasının iletken olduğunu göstermektedir. Ayrıca diklorometan ortamında monomerin onset potansiyeli yaklaşık +0.8 V civarında iken, sulu ortamda bu değer yaklaşık +0.1 V'a düşmektedir. Dolayısıyla sulu ortamda dispersiyonu hazırlanan monomerin daha düşük potansiyelde polimerleştirilebildiği gösterilmiştir. Düşük potansiyelde polimerleşme gerçekleştirilmesi özellikle oluşan polimerin yüksek potansiyellere maruz kalıp bozunmasını engellediği için önemlidir.



Şekil 9: Dönüşümlü voltametri tekniği ile polimerleşme sonucunda elde edilen polimer filmin şematik gösterimi.

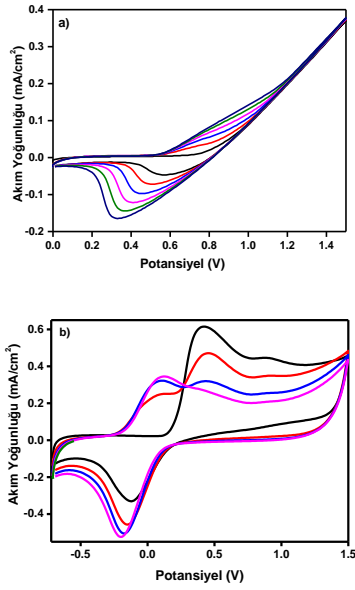
2.3 In-situ polimerizasyon

Elektropolimerizasyon, elektriksel olarak iletken polimerler elde etmek için standart yükseltgenme metodudur. Bu yöntem sayesinde çalışma elektrodu yüzeyinde polimerik film elde edilirken, in-situ polimerizasyon tekniğiyle birleştirilmesi ile polimerik filmin optik özellikleri hakkında bilgi edinilmektedir.

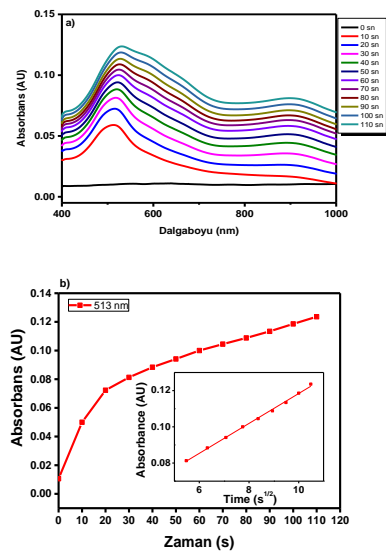
Bu çalışmada polimerizasyonda kullanılan potansiyometrik yöntemle, spektroeletrokimyasal yöntem birleştirilerek oluşan polimerin elektrokromik ve optik özellikleri incelenmiştir. Bunun için kullanılan polimerleştirme hücresi spektroeletrokimya cihazına yerleştirilip, HKCN/PSS içeren sistemin UV spektrumu alınmıştır.

Potansiyostat cihazından 1.5 V potansiyel uygulanarak, UV cihazı ile eş zamanlı olarak çalıştırılmıştır. 100 sn. boyunca

10 sn. aralıklarla polimerin yüzeye kaplanmasına bağlı olarak değişen absorpsiyon değeri kaydedilmiştir. Bu çalışmaya bağlı olarak elde edilen grafik Şekil 11a ve b'de gösterilmektedir. Grafik incelendiğinde zamanla polimerizasyon devam ettiği için absorpsiyon değerlerinde artış olmaktadır. Absorpsiyon artışı zamanın karekökü ile doğrusal değiştiği gözlemlendiğinden polimerizasyon prosesinin difüzyon kontrollü olduğu belirlenmiştir. Elektrokimyasal polimerizasyon prosesinde monomerin elektrot yüzeyine difüzyonu elektrokimyasal süreçten daha yavaş gerçekleştiği için polimerizasyon sürecini belirleyen basamak monomer difüzyonudur. Dolayısıyla polimerleşme süreci difüzyon kontrollü olarak gerçekleşmektedir.



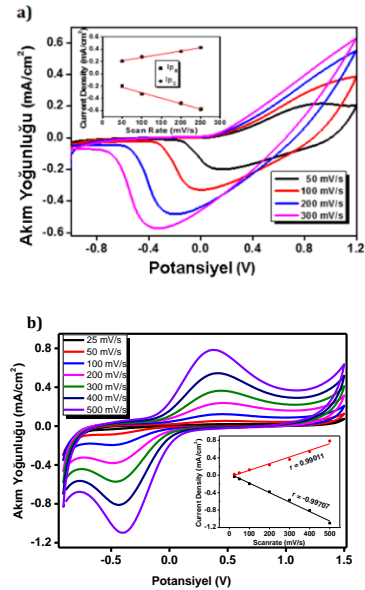
Şekil 10: P(HKCN)'nin (a): DCM/TBATFB içerisinde ve (b): H₂O/PSS içerisindeki potansiyometrik elektropolimerizasyonu.



Şekil 11: (a): P(HKCN)'e ait in-situ elektrokimyasal polimerizasyonu, (b): 513 nm dalga boyunda gözlenen zaman-Absorpsiyon grafiği. İç grafik: 513 nm dalga boyunda zamanın karekökü ile absorpsiyon değeri grafiği.

2.4 Tarama hızına bağlı pik akım değerlerinin değişimi

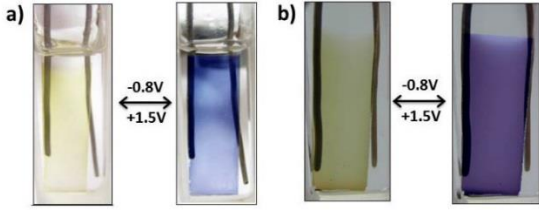
Sulu ortamda ve diklorometan içinde elektrokimyasal yolla (CV tekniği) elde edilen iletken polimer filmlerinin karakterizasyonu için içerisinde monomer bulunmayan çözeltilere polimer filmlerinin kaplı olduğu ITO cam daldırılarak farklı tarama hızlarında dönüşümlü voltametreleri alınmıştır. Bu deney sonucunda farklı tarama hızlarında DCM ve su içerisinde sentezlenen polimer filminin farklı tarama hızlarındaki dönüşümlü voltametreleri Şekil 12'de gösterilmiştir. Bu grafikteki her bir tarama hızına karşı pik akım değerleri okunarak grafiğe geçirildiğinde (Şekil 12 iç grafik) anodik ve katodik pik akım değerleri tarama hızıyla doğrusal olarak değiştiği gözlemlenmiştir. Kütle aktarımının yalnızca difüzyonla gerçekleştiği elektrokimyasal olaylarda pik akımı, Randles-Sevcik eşitliği $I_p = -(2,29,105)n^{3/2}AC_0D^{1/2}v^{1/2}$ ile verilir. Bu eşitlikte "A" elektrotun yüzey alanı (cm²), "n" aktarılan elektron sayısını, C₀ elektroaktif türün başlangıçtaki derişimi (mol/cm³) ve "v", tarama hızını (V/s) göstermektedir. Fick yasalarından türetilen Randles-Sevcik eşitliğinin en önemli göstergelerinden biri, pik akımının, tarama hızının kareköküyle doğru orantılı olarak değişmesidir. Bu eşitlik redoks türleri elektrot yüzeyinde barındıran elektrokimyasal sistemler için $I_p = n^2F^2\Gamma v^{1/2}/RT$ şeklinde modifiye edilmiştir. Eşitlikte F faraday sabitini, Γ , yüzeye bağlı elektroaktif türlerin konsantrasyonunu (mol/cm²), T ise Kelvin cinsinden sıcaklığı temsil etmektedir. Bu eşitlikte görüldüğü gibi yüzeye bağlı elektroaktif türler için pik akımı tarama hızıyla doğru orantılı olarak değişmektedir. Şekil 12a ve b için DCM ve sulu ortamda sentezlenen polimerik filmlerin monomersiz ortamda alınan dönüşümlü voltametrelerinde pik akım değerleri tarama hızıyla doğrusal olarak değişmektedir. Bu sonuç her iki ortamda elde edilen iletken polimer filmlerinin elektrot üzerine iyi bir şekilde tutunduğunu ve filmlerin yükseltgenme ve indirgenme prosesinin difüzyon kontrollü olmadığını göstermektedir. Ayrıca, Şekil 12b'de verilen sulu ortamda elde edilen P(HKCN) filminin redoks piklerinin DCM ortamında elde edilen filme göre daha düzgün belirgin olduğu saptanmıştır.



Şekil 12: Farklı tarama hızlarında. (a): DCM/TBATFBP ve (b): H₂O/PSS içerisindeki P(HKCN)'ye ait dönüşümlü voltametri grafikleri.

2.5 Elde edilen iletken polimerlerin redoks renkleri

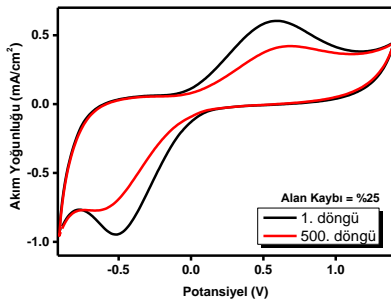
Su ve DCM ortamında ITO elektrot üzerine kaplanan iletken polimerler monomer içermeyen ortamda farklı potansiyeller uygulandığında farklı renkler aldığı tespit edilmiştir. Her iki ortamda sentezlenen P(HKCN)'ye -0.8 V uygulandığında şeffafa yakın açık sarı renkli, +1.5 V uygulandığında ise koyu mavi renkli olmaktadır (Şekil 13). Bu sonuç sulu ortamda sentezi yapılan P(HKCN)'nin diklorometan ortamında sentezlenen iletken polimer gibi akıllı camlarda etkin bir şekilde kullanılabilceğini göstermiştir.



Şekil 13: Farklı potansiyeller altında. (a): DCM ve (b): Sulu ortamda sentezlenen P(HKCN)'nin gösterdiği redoks renkleri.

2.6 Sulu ortamda sentezlenen iletken polimerin stabilitesi

Redoks stabilize iletken polimerlerin kullanım alanı için en önemli parametrelerden biridir. Bu sebeple polimerin redoks stabilitesini ölçmek amacıyla, HKCN/PSS dispersiyonu içeren çalışma hücresi içerisinde -0.8/+1.5 V potansiyel aralığı uygulanarak CV ile ITO yüzeyine kaplanmış, sonrasında monomersiz ortamda 0.5 V/s tarama hızında 500 döngü olacak şekilde uzun süreli dönüşümlü voltametri çalışması yapılmıştır. Sonuçlar göstermektedir ki, 500 döngü sonunda polimer %25'lik gibi oldukça küçük bir aktivite kaybı yaşamıştır (Şekil 14). Bu sonuca göre, elde edilen polimer filminin uzun süreli çalışmalarda aktivite kaybı yaşamaması, elektrokromik cihazlarda kullanım açısından uygun bir materyal olduğunu göstermektedir.



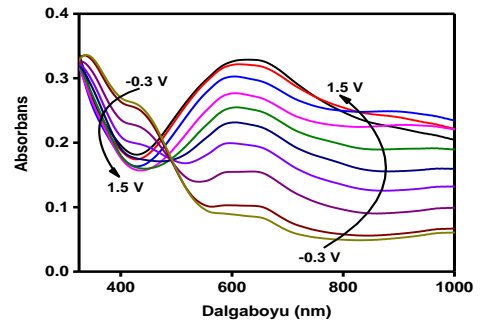
Şekil 14: P(HKCN)'nin PSS/PTSA içerisindeki 500 döngü boyunca alınmış dönüşümlü voltametrimin ilk ve 500 döngü grafiği.

2.7 Spektroelektrokimya çalışmaları

Spektroelektrokimya bant aralığı ve enerjisi, yükseltgenme ile oluşan ara bantların durumu gibi, polimer ve polimerin elektronik yapısı hakkında bilgi verir. Nötr durumda, iletken polimerler yalıtkan sistemlerdir ve valans bandı (HOMO) ile iletkenlik bandı (LUMO) arasında enerji boşluğuna (Eg) sahiptir. Polimer oksitlendiğinde ya da doplandığında, düşük enerjili geçiş bandı ve yük taşıyıcılar oluşur (polaron ve bipolaron) ve böylece polimerin bant yapısı değişir. Bu

değişikliğin sonucu olarak polimerin iletkenliği artar. π - π^* geçişinin belirlenmesi için, bant boşluğu enerjisi hesaplandığında, polaronik ve bipolaronik geçişler spektroelektrokimyasal sonuçlarının yardımı ile hesaplanabilmektedir.

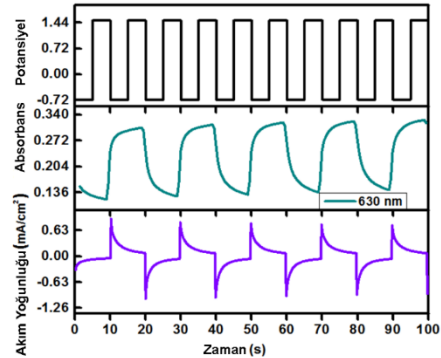
Çalışma kapsamında, spektroelektrokimyasal çalışmalarda, karşıt elektrot olarak platin tel, referans elektrot olarak gümüş tel ve çalışma elektrodu olarak ITO kaplı cam elektrot kullanılmıştır. Potantiostat cihazı ile farklı potansiyel uygulanan iletken polimerin uygulanan her potansiyel değeri için UV spektrumu alınarak spektroelektrokimyasal deneyler gerçekleştirilmiştir. Bu çalışma için, öncelikle P(HKCN) elektrokimyasal metotla ITO yüzeyine kaplanmış ve monomer içermeyen ortamda, -0.3 V ile 1.5 V arasında spektrumlar alınmıştır (Şekil 15). Yapılan çalışma sonucunda, nötr halde P(HKCN)'ye ait π - π^* geçişlerinin gözlemlendiği dalga boyu 430 nm olarak belirlenmiştir. Bu dalga boyuna ait optik band boşluğu 1.99 eV olarak hesaplanmıştır.



Şekil 15: Sulu ortamda sentezlenen P(HKCN)'nin farklı potansiyeller uygulanarak elde edilen UV grafiği.

2.8 Sulu ortamda sentezlenen polimerin elektrokromik kinetiği

Tepek süresi, spektroelektrokimya çalışmalarından elde edilen absorbans-zaman grafiklerinde maksimum absorbans farklılığının gözlemlendiği iki potansiyel arasında polimerin renk değiştirme süresi olarak bilinmektedir. Sentezlenen polimer için spektroelektrokimya çalışması sonucu belirlenmiş olan 630 nm'de -0.8 ile 1.5 V potansiyel aralığında polimerin tepki süresi ve optik kontrastı hesaplanmıştır. Bunun için, -0.8 ile 1.5 V, 5'er sn. uygulanarak kinetik çalışma yapılmıştır (Şekil 16). Buna göre sulu ortamda sentezlenen polimerin optik kontrast ve tepki süresi sırasıyla 630 nm için, %43 ve 1.5 s olarak hesaplanmıştır.



Şekil 16: P(HKCN) filminin PSS/PTSA varlığında, potansiyel-zaman, absorbans-zaman, akım yoğunluğu-zaman grafikleri.

3 Sonuçlar

Bu çalışmada, iletken polimerler çevreye zararlı organik çözücüler (diklorometan, asetonitril, kloroform vb.) yerine polistirensülfonik asit yardımıyla hazırlanan sulu dispersiyonunun elektrokimyasal olarak polimerleştirilmesiyle elde edilmiştir. Bu çalışma ile suda çözünmeyen bir monomer, çevre ve insan sağlığına zararlı organik çözücüler yerine sulu ortamda polimerleştirilmiştir. Ayrıca sulu ortamda elde edilen iletken polimerin organik çözücü varlığında elde edilen iletken polimere göre optik ve mekanik özelliklerinin daha üstün olduğu saptanmıştır. Sonuç olarak çevre ve insan sağlığına zararlı organik çözücülerde sentezlenen diğer iletken polimerlerin de sulu ortamda sentezlenebileceği ve elde edilen polimerlerin teknolojik uygulamalarda kullanımı için çok önemli olan optik ve mekanik özelliklerinin daha üstün olabileceği gösterilmiştir.

4 Kaynaklar

- [1] Camurlu P. "Polypyrrole derivatives for electrochromic applications". *RSC Advance*, 4, 55832-55845, 2014.
- [2] Ateş M, Karazehir T, Saraç AS. "Conducting polymers and their applications". *Current Physical Chemistry*, 2(3), 224-240, 2012.
- [3] Janata J, Josowicz M. "Conducting polymers in electronic chemical sensors". *Nature Materials*, 2, 19-24, 2003.
- [4] Heinze J, Frontana-Urbe BA, Ludwigs S. "Electrochemistry of conducting polymers-persistent models and new concepts". *Chemical Review*, 110 (8), 4724-4771, 2010.
- [5] Ak M, Toppare L. "Synthesis of star shaped pyrrole and thiophene functionalized monomers and optoelectrochemical properties of corresponding copolymers". *Materials Chemistry and Physics*, 114(2-3), 789-794, 2009.
- [6] Otero TF, Martinez JG. "Electro-chemo-biomimetics from conducting polymers: fundamentals, materials, properties and devices". *Journal of Materials Chemistry B*, 4(12), 2069-2085, 2016.
- [7] Ak M, Durmus A, Toppare L. "Solid state electrochromic device applications of N-(2-(thiophen-3-yl)methylcarbonyloxyethyl) maleimide". *Solid State Sciences*, 9(9), 843-849, 2007.
- [8] Zhou H, Han G. "One-step fabrication of heterogeneous conducting polymers-coated graphene oxide/carbon nanotubes composite films for high-performance supercapacitors". *Electrochimica Acta*, 192, 448-455, 2016.
- [9] Soganci T, Soyleyici HC, Ak M, Cetisli H. "An amide substituted dithienylpyrrole based copolymer: its electrochromic properties". *Journal of The Electrochemical Society*, 163 (2), 59-66, 2016.
- [10] Soganci T, Ak M, Giziroglu E, Soyleyici HC, "Smart window application of hydrazide type new SNS derivative". *RSC Advances*, 6(3), 1744-1749, 2016.
- [11] Ayranci R, Ak M, Ocal S, Karakus M. "Synthesis of new ferrocenyl dithiophosphonate derivatives: electrochemical, electrochromic, and optical properties". *Designed Monomers and Polymers*, 19(5), 429-436, 2016.
- [12] Soganci T, Soyleyici HC, Ak M. "A soluble and fluorescent new type thienylpyrrole based conjugated polymer: optical, electrical and electrochemical properties". *Physical Chemistry and Chemical Physics*, 7(18), 14401-14417, 2016.
- [13] Güler E, Soyleyici HC, Demirkol Odaci D, Ak M, Timur S. "A novel functional conducting polymer as an immobilization platform". *Materials Science and Engineering C*, 40, 148-156, 2014.
- [14] Ak M, Yildiz HB, Toppare L, "Enzyme immobilization in a photosensitive conducting polymer bearing azobenzene in the main chain". *Polymer Bulletin*, 71 (7), 1827-1841, 2014.
- [15] Kurtay G, Ak M, Güllü M, Toppare L, Ak Sulak M. "Synthesis and electropolymerization of 3,4- substituted quinoxaline functionalized pyrrole monomer and optoelectronic properties of its polymer". *Synthetic Metals*, 194, 19-28, 2014.
- [16] Memioğlu F, Bayrakçeken A, Öznülüer T, Ak M. "Conducting carbon/polymer composites for proton exchange membrane fuel cells". *International Journal of Energy Research*, 38(10), 1278-1287, 2014.
- [17] Levermore PA, Jin R, Wang X, Chen L, Bradley DDC, Mello JC. "High efficiency organic light-emitting diodes with PEDOT-based conducting polymer anodes". *Journal of Material Chemistry*, 18, 4414-4420, 2008.
- [18] Istanbuluoglu C, Goker S, Hizalan G, Hacıoğlu S. O, Udum Arslan Y, Yildiz DE, Cirpan A, Toppare L. "Synthesis of a benzotriazole bearing alternating copolymer for an organic photovoltaic application". *New Journal of Chemistry*, 39, 6623-6630, 2015.
- [19] Ayranci R, Soganci T, Guzel M, Demirkol Odaci D, Ak M, Timur S. "Comparative investigation of spectroelectrochemical and biosensor application of two isomeric thienylpyrrole derivatives". *RSC Advances*, 5, 52543-52549, 2015.
- [20] Soganci T, Demirkol Odaci D, Ak M, Timur S. "A novel organic-inorganic hybrid conducting copolymer for mediated biosensor applications". *RSC Advanced*, 4, 46357-46362, 2014.
- [21] Oyman G, Geyik C, Ayranci R., Ak M, Demirkol Odaci D, Timur S, Coskunol H. "A novel platform for cell sensing". *RSC Advanced*, 4, 53411-53418, 2014.
- [22] Ak M, Yigitsoy B, Toppare L. "Gas sensor property of a conducting copolymer". *e-polymers*, 7(1), 495-502, 2007.
- [23] Ayranci R, Ak M, Karakus M, Cetisli H. "The effect of the monomer feed ratio and applied potential on copolymerization: investigation of the copolymer formation of ferrocene-functionalized metallopolymer and EDOT". *Designed Monomers and Polymers*, 19(6), 545-552, 2016.
- [24] Soyleyici HC, Ak M, Şahin Y, Demirkol Odaci D, Timur S. "New class of 2.5-Di(2-thienyl)pyrrole compounds and novel optical properties of its conducting polymer". *Materials Chemistry and Physics*, 142(1), 303-310, 2013.