



**T.C.
İSTANBUL ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**



Yüksek Lisans Tezi

**POLİMER TABANLI ELEKTROKROMİK FİMLERİN
HAZIRLANMASI VE KARAKTERİZASYONU**

Sabina JUSUFOVIC

Fizik Anabilim Dalı

Katıhal Fiziği Programı

**DANIŞMAN
Prof. Dr. Ayşe EROL**

Eylül, 2020

İSTANBUL

Bu çalışma, 07.09.2020 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Fizik Anabilim Dalı, Katıhal Fiziği Programında Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

Tez Jürisi

Prof. Dr. Ayşe EROL(Danışman)
İstanbul Üniversitesi
Fen Fakültesi

Prof. Dr. Sabriye PERÇİN
ÖZKORUCUKLU
İstanbul Üniversitesi
Fen Fakültesi

Prof. Dr. Esra ÖZKAN ZAYİM
İstanbul Teknik Üniversitesi
Fen-Edebiyat Fakültesi

İntihal Programı Beyanı

20.04.2016 tarihli Resmi Gazete’de yayımlanan Lisansüstü Eğitim ve Öğretim Yönetmeliğinin 9/2 ve 22/2 maddeleri gereğince; Bu Lisansüstü teze, İstanbul Üniversitesi’nin aboneli olduğu intihal yazılım programı kullanılarak Fen Bilimleri Enstitüsü’nün belirlemiş olduğu ölçütlere uygun rapor alınmıştır.

Proje Destekleri

Bu tez, İstanbul Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Yürütücü Sekreterliğinin FYL-2019-34216 numaralı projesi ile desteklenmiştir.

ÖNSÖZ

Lisans ve yüksek lisans öğrenim hayatım boyunca bilgi ve tecrübelerini paylaşan, verimli ve disiplinli çalışma hayatıyla örnek olan, araştırma süresince her konuda yardımlarını esirgemeyen tez danışmanım Prof. Dr. Ayşe EROL'a sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Tez çalışmalarımı sürdürdüğüm İstanbul Üniiversitesi, Moleküler Biyoloji ve Genetik Bölümü bünyesinde yer alan Biyoanalitik laboratuvarındaki cihazları ve elektrokimyasal yöntemleri hakkında bilgilerini özveriyle paylaşan Prof. Dr. Sabriye PERÇİN ÖZKORUCUKLU'ya ve Öğr.Gör. Gizem YILDIRIM BAŞTEMUR'a çok teşekkür ederim.

Ayrıca elektrokromizm alanında bilgilerimin temel taşlarını kuran, doğru yolda sağlam adımlar ile ilerlememi sağlayan sayın Prof. Dr. Esra ÖZKAN ZAYİM'e ve doktora öğrencisi Dilek Evcan'a tüm desteklerinden dolayı teşekkürü bir borç bilirim.

Deneysel çalışmalarımda gösterdikleri tüm desteklerden dolayı değerli çalışma arkadaşlarım Ümit DOĞAN, Göksenin KÖMÜRCÜ, Mustafa AYDIN ve tüm Nano ve Optoelektronik Araştırma Laboratuvarı çalışanlarına tüm içtenliğimle teşekkür ederim.

Beni günlere getiren, hayatım boyunca beni her konuda destekleyen, uzak olsak da bu çalışmayı tamamlamamda güç ve moral veren anneme, babama ve kardeşime sonsuz saygı ve şükranlarımı sunuyorum.

Son on iki yılda yanımda olan, karşılıksız destek veren, bana güvenen, hayat ve yol arkadaşım Mustafa MEHULJIC'e yaşattığı ve yaşatacağı her güzel an ve duygu için en içten teşekkür ediyorum.

Eylül 2020

Sabina JUSUFOVIC

İÇİNDEKİLER

Sayfa No

ÖNSÖZ	iv
İÇİNDEKİLER.....	v
ŞEKİL LİSTESİ	vii
TABLO LİSTESİ.....	ix
SİMGE VE KISALTMA LİSTESİ	x
ÖZET	xii
SUMMARY	xiv
1. GİRİŞ	1
2. GENEL KISIMLAR.....	7
2.1 ELEKTROKROMİZM.....	7
2.1.1 Elektrokromik Malzemeler.....	10
2.2 İLETKEN POLİMERLER	10
2.2.1 İletken Polimerlerin Tarihsel Gelişimi	11
2.2.2 İletken Polimerlerin Sentezlenmesi	12
2.3 ELEKTROKİMYASAL TEKNİKLER.....	13
2.3.1 Sabit Akımla Elektroliz (Galvanostatik)	14
2.3.2 Sabit Potansiyel ile Elektrolizi (Potansiyostatik)	14
2.3.3 Döngüsel Voltametri (CV)	14
2.4 ELEKTROPOLİMERİZASYONU ETKİLEYEN FAKTÖRLER	15
2.5 NANOSELÜLOZ	16
2.5.1 Nanoselüloz Malzeme Çeşitleri, Üretimi ve Kullanım Alanları	17
2.5.1 Selüloz Nanokristallerin Üretimi.....	18
2.5.2 Elektrokromizmde Nanoselülozun Rolü	18
3. MALZEME VE YÖNTEM.....	20
3.1 POLİPİROL	20
3.1.1 Polipirolün Tarihsel Gelişimi	20
3.1.2 Polipirolün Kimyasal Yapısı	21
3.1.3 Elektrokimyasal Özellikler	22
3.2 TUZ SEÇİMİ VE ELEKTROLİT HAZIRLANMASI.....	23
3.2.1 TBAP	24

3.2.2	Tiron	25
3.3	ALTTAŞ SEÇİMİ	25
3.4	ÖRNEKLERİN KESİLMESİ	26
3.5	KİMYASAL TEMİZLEME İŞLEMLERİ	26
3.6	İNCE FİLM KAPLAMA TEKNİKLERİ	27
3.7	ELEKTROPOLİMERİZASYON	28
3.8	PPY/NC NANOKOMPOZİT FİMLERİN KAPLAMASI	31
3.8.1	Kaplama Potansiyelinin Optimizasyonu	32
3.8.2	Kaplama Süresinin Optimizasyonu	33
3.9	KARAKTERİZASYON YÖNTEMLERİ	34
3.9.1	Elektrokimyasal Karakterizasyon	35
3.9.1.1	<i>Döngüsel Voltametri (CV)</i>	35
3.9.1.2	<i>Kronoamperometri (CA)</i>	36
3.9.2	Optik Karakterizasyon	38
3.9.2.1	<i>UV/Görünür Bölge Spektroskopisi</i>	38
3.9.3	Yapısal Karakterizasyon	40
3.9.3.1	<i>Taramalı Elektron Mikroskopisi</i>	41
4.	BULGULAR	42
4.1	DÖNGÜSEL VOLTAMETRİ (CV) BULGULARI	42
4.1.1	Tarama Hızı Analizi	42
4.1.2	PPy/NC Nanokompozit Filmlerde NC Oranının Etkisi	45
4.1.3	CV Analiz	48
4.2	KRONOAMPEROMETRİ (CA) BULGULARI	49
4.2.1	CA Analizi	49
4.2.2	Yük Yoğunluğu	53
4.2.3	Tepki Süresi	54
4.3	GEÇİRGENLİK SPEKTRUMLARI	54
4.3.1	Renklenme Verimliliği	57
4.4	YÜZEY ANALİZİ BULGULARI	58
5.	TARTIŞMA VE SONUÇ	62
	KAYNAKLAR	65
	ÖZGEÇMİŞ	71

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa No

Şekil 1.1: Akıllı camlar için elektrokromik cam uygulamalar.....	1
Şekil 2.1: Basit bir katmanlı elektrokimyasal hücre yapısı. 1) Alttaş, 2) Geçirgen elektrot, 3) İyon depolama malzemesi, 4) İyon taşınımı/elektrolit, 5) Elektrokromik malzeme.	8
Şekil 2.2: Galvanik hücre ve elektrolitik hücre mekanizmaları [28].	9
Şekil 2.3: En yaygın iletken polimerlerden bazıları.....	12
Şekil 3.1: a) Piyrol monomerinin kimyasal yapısı b) PPy yapısı.	21
Şekil 3.2: Piyrol monomerin elektropolimerizasyon mekanizması [62].....	22
Şekil 3.3: PPy’de elektrokromizm [62].	22
Şekil 3.4: 0.1 M LiClO ₄ /0.1 M Piyrol elektrolit içerisinde a) 60 s b) 180 s elektrokimyasal olarak sabit potansiyelde sentezlenmiş filmler c) 1.2 V sabit potansiyelde 0.1 M TBAP/0.1 M Piyrol çözeltisinde 30 s film kaplaması.....	24
Şekil 3.5: TBAB’ın kimyasal yapısı [70].	25
Şekil 3.6: Tiron’un kimyasal yapısı [71].	25
Şekil 3.7: İnce film kaplama teknikleri.....	27
Şekil 3.8: Elektropolimerizasyon işlemi.	28
Şekil 3.9: Deney düzeneği.	30
Şekil 3.10: a) Elektrokimyasal kaplama hücresinin şematik gösterimi b) Hücre kapağının üstten görünümü.....	30
Şekil 3.11: Potentiostat/Galvanostat'ın temel elektronik devre şeması.....	31
Şekil 3.12: a) 0.1 M TBAP ve b) 0.1 M Tiron sulu çözeltiğinde yapılmış üç döngü CV analizi.	33
Şekil 3.13: 10 s, 15 s ve 20 s olarak kaplanmış a) PPy (TBAP) ve b) PPy (Tiron) filmlerin oksitlenmiş ve indirgenmiş formdaki görüntüleri.....	34
Şekil 3.14: CV analiz boyunca uygulanan voltaj/zaman eğrisi.	36
Şekil 3.15: CA analiz boyunca uygulanan voltaj/zaman eğrisi.	36
Şekil 3.16: Tepki süresini hesaplamak için kullanılan geleneksel yöntem. a) Sabit zaman aralıklarında kare dalga potansiyelinin uygulanması b) Sabit dalga boyuna karşılık gelen geçirgenlik c) Ağarma veya renklenme için tam bir anahtarlama eğrisi.	37

Şekil 3.17: CA döngülerinin altındaki alanın integrasyonu ile elde edilmiş yük yoğunluğu değerleri.....	38
Şekil 3.18: Elektromanyetik spektrum [77].....	39
Şekil 3.19: UV görünür bölge spektrometresinin şematik gösterimi.....	40
Şekil 3.20: Taramalı elektron mikroskobunun şematik gösterimi.....	41
Şekil 4.1: a) PPy (TBAP) ve b) PPy (Tiron) filmlerin farklı tarama hızlarına ait CV analizi; (I_{p1} – yükseltgenme piki; I_{p2} – indirgenme piki) c) PPy (TBAP) ve d) PPy (Tiron) filmlerin farklı tarama hızlarına ait CV analizi.	44
Şekil 4.2: 250 mV/s tarama hızında PPy (TBAP) filmin 1. ve 25. döngüler için kaydedilmiş renk değişimi görüntüleri.....	45
Şekil 4.3: a) PPy (TBAP), PPy/NC (TBAP) ve b) PPy (Tiron), PPy/NC (Tiron) filmlerin NC oranına bağlı CV analizi.....	46
Şekil 4.4: PPy (TBAP), PPy/NC40 (TBAP), PPy (Tiron) ve PPy/NC40 (Tiron) filmlerin yükseltgenme (I_{p1}) ve indirgenme (I_{p2}) piklerinde karakteristik renk değişimi.	47
Şekil 4.5: a) TBAP ve b) Tiron elektrolit çözeltilerinde PPy ve PPy/NC40 filmlerin 300 döngü CV analizi.....	48
Şekil 4.6: a) PPy (TBAP) b) PPy/NC40 (TBAP) c) PPy (Tiron) d) PPy/NC40 (Tiron) filmlerin 200 döngü CA analizi.....	51
Şekil 4.7: CA 200 döngü analizi sonucunda akım yoğunluğundaki döngü sayısına bağlı değişimi.	52
Şekil 4.8: PPy (Tiron) filmlerin analiz sürecinden a) öncesi ve b) sonrası çözelti görüntüleri.	53
Şekil 4.9: a) PPy (TBAP) ve b) PPy (Tiron) filmlerin geçirgenlik sonuçları.	55
Şekil 4.10: a) PPy/NC40 (TBAP) ve b) PPy/NC40 (Tiron) filmlerin geçirgenlik sonuçları.....	56
Şekil 4.11: a) PPy (TBAP) ve b) PPy (Tiron) filmlerin SEM görüntüleri (Skala 50 μm 'dir).	58
Şekil 4.12: PPy/NC (TBAP) nanokompozit filmlerin SEM görüntüleri (Skala 50 μm 'dir).....	59
Şekil 4.13: PPy/NC (Tiron) nanokompozit filmlerin SEM görüntüleri (Skala 50 μm 'dir).	60

TABLO LİSTESİ

Sayfa No

Tablo 2.1: Elektrokromik malzemelerin uygulama alanları.....	10
Tablo 2.2: Tungsten oksit [33] ve konjüge iletken polimerlerin [34] iletkenlikleri.....	11
Tablo 3.1: Tez kapsamında kullanılan FTO camların teknik özellikleri.....	26
Tablo 4.1: PPy (TBAP) filmi için alınmış 25 döngü CV analiz sonrası I_{p1} ve I_{p2} piklerinin akım yoğunluğundaki değişim yüzdeleri.....	44
Tablo 4.2: TBAP ve Tiron tuzları için PPy ve PPy/NC40 filmlerin hesaplanmış yük yoğunluğu değerleri.....	53
Tablo 4.3: PPy (TBAP), PPy/NC40 (TBAP), PPy (Tiron) ve PPy/NC40 (Tiron) filmlerin hesaplanmış tepki süresi.....	54
Tablo 4.4: PPy ve PPy/NC (TBAP ve Tiron) filmlerin 550 nm dalga boyundaki ağarmış/rengli durumların geçirgenlik sonuçları.....	57
Tablo 4.5: PPy (TBAP), PPy/NC40 (TBAP), PPy (Tiron) ve PPy/NC40 (Tiron) filmlerin (550 nm) renklenme verimliliği.....	57

SİMGE VE KISALTMA LİSTESİ

Simgeler	Açıklama
A	: Alan (cm^2)
d	: Dakika
E_{pot}	: Polimerizasyon potansiyeli
eV	: Elektron volt
I_{p1}	: Yükseltgenme pikinin akım yoğunluğu değeri (mA/cm^2)
I_{p2}	: İndirgenme pikinin akım yoğunluğu değeri (mA/cm^2)
M	: Molar (mol/cm^3)
Mo	: Molibden
Nb₂O₅F	: Niyobyum oksit
ΔOD	: Optik yoğunluğu (optical density, OD)
Q	: Yük yoğunluğu (charge density, Q)
s	: Saniye
ΔT	: Optik kontrast (%)
T_b	: Ağarmış durumun geçirgenlik değeri (%)
t_b	: Ağarmış durumun tepki süresi
t_c	: Renkli durumun tepki süresi
T_c	: Renkli durumun geçirgenlik değeri (%)
TiO₂	: Titanyum oksit
t_s	: Tepki süresi (s)
WO₂	: Tungsten dioksit
WO₃	: Tungsten oksit
λ	: Dalga boyu (nm)
π	: Pi bağı
σ	: Sigma bağı
Kısaltmalar	Açıklama
ACN	: Asetonitril
CA	: Kronoamperometri (chronoamperometry, CA)
CCE	: Sabit akımla elektroliz (Constant Current Electrolysis, CCE)

CE	: Karşıt elektrot (Counter Electrode, CE)
CE	: Renklenme verimliliği (coloration efficiency, CE)
CNC	: Selüloz nanokristaller (cellulose nanocrystal, CNC)
CNF	: Selüloz nanofibriller (cellulose nanofiber, CNF)
CV	: Döngüsel voltametri (cyclic voltammetry, CV)
CVD	: Kimyasal Buhar Biriktirme (Chemical vapor deposition, CVD)
DC	: Doğru akım (Direct current, DC)
DI	: De-iyonize su (Deionized Water, DI)
DMF	: Dimetilformamid
FTO	: Flor katkılı kalay oksit (Fluorine doped Indium Tin Oxide, FTO)
ITO	: İndiyum kalay oksit (Indium Tin Oxide, ITO)
NC	: Nanoselüloz
PANI	: Polianilin (polyaniline, PANI)
PC	: Propilen karbonat
PEDOT	: Poli (3,4-etilendioksitiofen) (poly(3,4-ethylenedioxythiophene, PEDOT)
PET-ITO	: Polietilen tereftalat kaplanmış ITO (ITO coated Polyethylenterephthalat)
PLED	: Polimerik ışık yayan diyotlar (Polymer Light Emitting Diode, PLED)
PPy	: Polipirol
PPy/NC	: Polipirol/Nanoselüloz
PStPy	: Fonksiyonelleştirilmiş pirol polimer (pyrrole functionalized polymer)
Pt	: Platin
PTP	: 1-fenil-2,5-di (2-tienil) -1 H-pirol
PVD	: Fiziksel Buhar Biriktirme (Physical vapor deposition, PVD)
RE	: Referans elektrot (Reference Electrode, RE)
RF	: Radyo frekansı (Radio frequency, RF)
SCE	: Kalomel elektrot (saturated calomel electrode, SCE)
SEM	: Taramalı elektron mikroskopu (Scanning Electron Microscope, SEM)
TBAFB	: Tetrabutilamonyum tetrafloroborat
TBAP	: Tetrabütilamonyum perklorat
THF	: Tetrahidrofuran
Tiron	: Disodyum 4,5-dihidroksi-1,3-benzendisülfonat Aaaa
WE	: Çalışma elektrodu (Working Electrode, WE)

ÖZET

YÜKSEK LİSANS TEZİ

POLİMER TABANLI ELEKTROKROMİK FİLMLERİN HAZIRLANMASI VE KARAKTERİZASYONU

Sabina JUSUFOVIC

İstanbul Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Fizik Anabilim Dalı

Danışman : Prof. Dr. Ayşe EROL

Bu çalışmada elektrokimyasal yöntem ile kaplanmış polipirrol (PPy) filmlerin ve polipirrol/nanoselüloz (PPy/NC) nanokompozit filmlerin elektrokromik, optik ve yapısal karakterizasyonu, tetrabütülamonyum perklorat (tetrabutylammonium perchlorate, TBAP) ve disodyum 4,5-dihidroksi-1,3-benzendisülfonat (disodium 4,5-dihydroxy-1,3-benzenedisulfonate, Tiron) olmak üzere iki farklı tuz kullanılarak, üç elektrotlu hücrede belirlenmiştir. Kararlı ve üniform filmleri üretmek amacıyla çalışmanın başlangıcında ilk olarak uygun kaplama yöntemi ve tuz belirlenmiştir. Elektrokimyasal yöntem olan potansiyostatik kaplama ile tüm film kaplamalar 1.2 V potansiyel değerinde yapılmıştır. Asetonitril (ACN) içerisinde çözünebilen TBAP tuzu ilk olarak kullanılmıştır. Aynı zamanda pirolun çözelti içerisinde dağılması açısından ACN çözücü olarak uygun görülmüştür. Tiron tuzu ACN’de çözünmediği için bu aşamada hem Tiron’un hem pirolun çözünmesi için 0.1 M 6:4 ACN:DI (ACN:De-iyonize su) oranında çözelti hazırlanmıştır. Kaplama çözeltilerinde pirol miktarı 0.1M olarak sabit tutulmuştur. Her ölçüm için yeni çözelti hazırlanmıştır. Kaplamanın gerçekleşmesi ve renk değişimini görmek amacı ile tüm filmler iletken ve saydam flor katkılı kalay oksit (Fluorine doped Indium Tin Oxide, FTO) cam üzerinde kaplanmıştır.

Elektrokimyasal ölçümlerin kapsamında döngüsel voltametri (cyclic voltammetry, CV), ve kronoamperometri (chronoamperometry, CA) ölçümleri yapılmıştır. Ölçümlerin sonucunda

elektrokromik filmlerin karakteristik CV eğrileri, kararlılığı, tepki süresi, yük yoğunluğu gibi bilgilere ulaşılmıştır.

Optik ölçümler ile UV/Görünür bölgesinde tez çalışmasında hazırlanmış PPy (TBAP), PPy (Tiron), PPy/NC (TBAP) ve PPy/NC (Tiron) elektrokromik filmlerin optik kontrastı belirlenmiştir. Oksidasyon durumunda petrol yeşili rengi sergileyen filmlerin, indirgenme durumunda açık sarı renk sergilediği görülmüştür.

Elektrokromik filmlerin yapısal karakterizasyonu taramalı elektron mikroskobu (Scanning Electron Microscope, SEM) ile yapılmıştır. Bu şekilde farklı tuzların ve eklendiği NC'un yapısal olarak yarattığı etkiler kıyaslanmıştır.

Elektrokromik filmler elektrokimyasal olarak İstanbul Üniversitesi, Moleküler Biyoloji ve Genetik bölümü bünyesinde yer alan Analitik Kimya Laboratuvarında yapılmıştır.

İstanbul Teknik Üniversitesi'nde yer alan Elektrokimyasal Karakterizasyon ve Ölçüm Laboratuvarı'nda elektrokromik filmlerin geçirgenlik ölçümleri yapılmıştır.

Tüm elektrokromik filmlerin yapısal analizi İstanbul Üniversitesi, Fen Fakültesi, Fizik Bölümü bünyesinde yer alan Nano ve Optoelektronik Araştırma Laboratuvarında gerçekleştirilmiştir.

Eylül 2020, 86 sayfa.

Anahtar kelimeler: Pirol, Nanoselüloz, TBAP, Tiron, İletken polimerler, Elektrokromizm

SUMMARY

M.Sc. THESIS

PREPARATION AND CHARACTERIZATION OF POLYMER-BASED ELECTROCHROMIC FILMS

Sabina JUSUFOVIC

İstanbul University

Institute of Graduate Studies in Sciences

Department of Physics

Supervisor : Prof. Dr. Ayşe EROL

In this study, electrochromic, optical and structural characterization of polypyrrole (PPy) films and polypyrrole/nanocellulose (PPy/NC) nanocomposite films, were used to determine the properties of the films in the three-electrode cell by using two different salts, tetrabutylammonium perchlorate (TBAP) ve 4,5-dihydroxy-1,3-benzenedisulfonate (Tiron).

During the initial phase of this study suitable coating method and salt were sought in order to produce stable and uniform films. With the electrochemical method called as potentiostatic coating all film coatings were made at a constant potential of 1.2 V. TBAP salt, soluble in acetonitrile (ACN), was used first. At the same time, ACN has been found suitable as a solvent in terms of dispersing pyrrole in solution. Since the Tirone salt is not soluble in ACN, a solution with ratio of 0.1 M 6:4 ACN:deionized water (ACN:DI) was prepared in order to dissolve both the Tirone and the pyrrole. The amount of pyrrole in the coating solutions was kept constant as 0.1 M. New solution was prepared for each measurement. All films are coated on conductive and transparent Fluorine doped Indium Tin Oxide (FTO) glass in order to manage the coating and see the color change. Cyclic voltammetry (CV) and chronoamperometry (CA) measurements were made within the scope of electrochemical measurements. As a result of the measurements, information such as characteristic CV curves, stability, response time and

charge density of electrochromic films were obtained. Transmittance of PPy (TBAP), PPy (Tiron), PPy/NC (TBAP) and PPy/NC (Tiron) electrochromic films were measured in the UV/Visible region. Films exhibiting petroleum green color in the oxidation state were found to exhibit light yellow color in the case of reduction. Structural characterization of electrochromic films was made by scanning electron microscopy (SEM).

In this way we compared structural effects of different salts and the NC effect on film properties. Electrochromic films were coated electrochemically at Analytical Chemistry Laboratory within at Department of Molecular Biology and Genetics, Istanbul University.

The transmittance measurements of electrochromic films has been examined at Electrochemical Characterization and Measurement Laboratory, Istanbul Technical University.

Structural analysis of all electrochromic films was carried out at Nano and Optoelectronics Research Laboratory at Physics Department, Istanbul University.

September 2020, 86 pages.

Keywords: Pyrrole, Nanocellulose, TBAP, Tiron, Conductive polymers, Electrochromism

1. GİRİŞ

19. yüzyıldan günümüze kadar teknolojiye popüler kavramlardan biri haline gelen elektrokromizm, özellikle elektrokimyasal ve optoelektronik uygulamalarda dikkat çekmiştir. Temel olarak elektrokromik özellikler taşıyan malzemelere akım veya potansiyel fark uygulayarak gerçekleştirilen redoks reaksiyonları ile malzemenin rengini değiştirebilme yeteneği olarak ifade edilen elektrokromizme dayalı çalışmalar, 20. yüzyılın son çeyreğinde popülerlik kazanmıştır [1].

Elektrokromik malzemeler gündelik hayatımızın bir çok alanına girmiştir. Örneğin otomobil sektöründe dikiz aynalar ve otomobil tavan camları, aktif optik filtreler (örneğin güneş gözlükleri) [2] gibi çeşitli elektrokromik malzemeler ve cihazlar piyasaya sunulmuş, vizör prototipleri ise üretim aşamasındadır. Elektrokromik cihazların, özellikle üretim ve paketlenme hattına girmesi tamamen maliyetlerin düşürülmesine, cihaz ömrünün uzatılmasına ve bozulma probleminin üstesinden gelmesine bağlıdır. Örneğin plastik elektrokromik cihazların ticari üretimi akıllı pencerelerde [3] kendini göstermektedir. Şekil 1.1’de gösterilen ticarileştirilmiş elektrokromik camlar yaygın olarak spor ve kayak gözlüğü, otomobil tavanı, enerji tasarruflu pencereler ve uçak pencereleri gibi uygulamalarında kullanılmaktadır [4,5].



Şekil 1.1: Akıllı camlar için elektrokromik cam uygulamalar.

Genel olarak elektrokromik malzemeler organik (iletken polimerler: polianilin (polyaniline, PANI), politipen, PPy), viologenler (40-bipyridylum tuzlar) [6] ve inorganik (tungsten oksit, molibden oksit, iridyum oksit, titanyum oksit, vb.) [7,8] olarak üç ana başlık altında kategorize edilmiştir. Uzun yıllar boyunca inorganik elektrokromik malzemeler ticari olarak kullanım için geliştirilmeye çalışılmış, ancak uzun tepki süresi, yüksek maliyet, yüksek oksidatif potansiyel

ve zayıf çevrim stabilitesi gibi birçok dezavantajları ticari kullanımlarının gecikmesine neden olmuştur [9–11]. Bu grubun en iyi bilinen ve en çok incelenen malzemesi aynı zamanda bir metal oksit olan tungsten oksittir (WO_3). Molibden (Mo), titanyum oksit (TiO_2) ve niyobyum oksit (Nb_2O_5) de inorganik elektrokromik malzeme sınıfında yer alır, ancak optik kontrastları daha zayıftır. Viologenler ise hem tek başına hem kompleks olarak tungsten dioksit (WO_2) ile birlikte kullanılan malzeme grubudur ve küçük ölçüde ticarileştirilmiştir. Son olarak, düşük maliyet, ham madde bolluğu, kısa tepki süresi, uzun çevrim stabilitesi ve düşük çalışma voltajı gibi özellikleriyle ön plana çıkan organik malzemelere (iletken polimerler) dayalı elektrokromik aygıtlar geliştirilmiştir [12,13]. Tüm karbon bazlı polimerlerin 30 yıl öncesine kadar yalıtkan olduğu düşünülmüştür. Ancak, bazı polimerlerin iletken olabilmesinin gözlenmesi ile elektrokromik çalışmalarda polimerlerin kullanılmasına ilişkin araştırmalar yoğunlaşmıştır. Karbon atomlarının alternatif tek ve çift bağlar ile bağlanması, elektronların oksidasyon yoluyla polimerden uzaklaştırılması veya indirgenme yoluyla polimere katılması durumunda polimer plastiklerin elektriksel iletkenliğinin kontrollü olarak değiştirebileceği 2000 yılında Alan Heeger, Alan MacDiarmid ve Hideki Shirakawa tarafından kanıtlanarak bu bilim insanları Nobel ödül ile ödüllendirilmiştir [14].

Yüksek performanslı elektrokromik cihazların taşınması gereken özellikler;

- elektrokromik verimliliğinin (renk değişiminin sağlanması için malzemeye enjekte edilen yük miktarı cm^2/C) yüksek olması,
- kararlılığın yüksek olması,
- elektrokromik tepki süresinin kısa olması,
- açık devre potansiyel altında renk kararlılığı olarak tanımlanan optik belleğinin yüksek olması,
- optik kontrastının yüksek olması ve
- renk bütünlüğünün iyi olmasıdır.

Tepki süreleri, optik yoğunluğu, optik kontrastı, elektrokromik bellek, renklenme verimliliği (coloration efficiency, CE) ve uzun süreli stabilite, elektrokromik malzemeleri karakterize eden özelliklerdir. Renklenme verimliliği bir elektrokromik cihazın çalışmasında en önemli parametrelerden biri olup bir elektrokromik filmin renklenmesi için gerekli olan yük miktarı olarak tanımlanabilir. Kontrast oranı (T_c/T_b), görünür bölgedeki geçirgenlik spektrumunda (genellikle 550 nm dalga boyunda) iki farklı renkli durum arasında geçirgenlik oranı olarak

tanımlanır. Elektrokromik bellek, akım uygulanmadan malzemenin rengi tutma yeteneğidir. Uzun süreli kararlılık ise malzemenin ardışık anahtarlama çevrimi boyunca elektrokromik özelliklerini koruma yeteneğidir [15]. Tepki süresi ise filmin renklenmesi için ihtiyaç duyulan zamandır.

Uzun süreli kararlılık, yüksek renklenme verimliliği, iyi iletkenlik gibi özelliklere sahip filmleri elde etmek için dikkate alınması gereken birçok parametre vardır. Araştırılması gereken ilk parametrelerden biri kaplama yöntemidir. Yaygın olarak kullanılan kimyasal banyo kaplama yöntemi dış faktörlerden (sıcaklık, nem, uzun kaplama süresi) kolayca etkilendiği için her zaman tercih edilmez. Elektrokimyasal yöntem; basitliği, reaksiyonun hızlılığı ve deney koşullarını mükemmel bir şekilde kontrol edebilme fırsatı sunduğu için daha avantajlı bir yöntemdir [16]. İkinci önemli parametre ise kullanılan alttaştır. Alttaşın, elektrot olarak kullanılacağı için iletkenliğinin yüksek olması ve elektrokromik filmin geçirgenliğinin yüksek olduğu bölgede de geçirgenliğinin yüksek olması istenmektedir. Elektrokromik uygulamalarda en çok indiyum kalay oksit (Indium Tin Oxide, ITO) camlar tercih edilir, fakat fiyatının yüksekliğinden dolayı FTO cam ve indiyum kalay oksit kaplı polietilen tereftalat (Indium Tin Oxide coated Polyethylenterephthalat, PET-ITO) filmler de yaygın kullanılmaktadır.

Son zamanlarda elektrokromik malzemeler arasında popülerlik kazanmış ve elektrokromik uygulamalarda kullanılan iletken polimerler arasında PPy, PANI ve poli (3,4-etilendioksitiofen) (poly(3,4-ethylenedioxythiophene, PEDOT) bugüne kadar en çok çalışılan polimerlerdir [17]. İletken polimerler; ekonomik olmaları, üstün kararlılıkları, hafif olmaları, daha kolay işlenebilirlikleri korozyona karşı dirençlerinin yüksek olması ve kontrol edilebilir elektriksel iletkenlikleri nedeniyle araştırmacıların önem verdiği malzemelerdir. İletken polimerlerin esas alındığı uygulamalar, şarj edilebilir piller, elektrokromik görüntüleme cihazları, optik bilgi için ışığı yansıtan veya ışığı ileten uygulamalar, otomobil ve binalardaki akıllı pencereler, polimer ışık yayan diyotlar (Polymer Light Emitting Diode, PLED), fotovoltaiik cihazlar, transistörler vb. uygulama alanlarında ön plana çıkmıştır [18].

Son yıllarda, çeşitli elektrokromik malzemelerin, özellikle iletken polimerlerin fiziksel ve kimyasal özelliklerinin anlaşılması, sadece temel araştırma açısından değil, aynı zamanda ticari bakış açısından da çok önemlidir.

Sentez kolaylığı, iyi redoks özellikleri, oksitlenmiş formda kararlılığı, yüksek elektriksel iletkenliği, iyi elektriksel ve optik özellikler sayesinde PPy yaygın olarak incelenen bir malzeme haline getirmiştir. Fonksiyonelleştirilmiş pirol polimerin (pyrrole functionalized polymer, PStPy), ACN ve tetrabutylamonyum tetrafloroborat (-tetrabutylammonium tetrafluoroborate, TBAFB) çözücü elektrolitinde gerçekleştirilen elektrokimyasal kopolimerizasyonunun sonucu olarak P(PStPy-co-Py)'in (copolymer of PStPy with Pyrrole, P(PStPy-co-Py)) indirgenmiş formda sarı renk sergilediği ve optik kontrastının $\Delta T = \%20$ olduğu bulunmuştur [19]. Farklı bir elektrolit çözeltisi kullanmak filmin elektrokromik özelliklerini önemli ölçüde artırabilir. Örnek bir çalışmada üniform, yüzeye tutunması iyi, iletken ve belirgin renk değişimine sahip filmler üretmek amacıyla pirol çözeltisi Tiron anyonu ile katkılanarak FTO cam üzerinde elektrokimyasal olarak kaplanmıştır. Kapanmış filmlerin spektroeletrokimyasal analizi kullanılan farklı geçiş metali tuzlarında (CoCl_2 , NiCl_2 , CuCl_2 , FeCl_2 , MnCl_2 ve ZnCl_2) gerçekleştirilmiş. Sonuç olarak, geçiş metali katyonlarının varlığında, PPy (Tiron) filmin optik kontrastı, tepki süresi, film kararlılığı ve renklenme verimliliği büyük ölçüde artmıştır. PPy (Tiron) Ni^{2+} iyonun varlığında 1.5 s'lik bir tepki süresi, 800 nm'de %62 maksimum geçirgenlik kontrastı ve $136.7 \text{ cm}^2/\text{C}$ renklenme verimi özelliklerine sahip olduğu sunulmuştur [20]. Elektrokimyasal özelliklerini iyileştirmek amacıyla NiO ve PPy'nün kompleks haline getirilmesi, PPy'nün tekbaşına sergilediği 500 döngü CV kararlılığının NiO/PPy filmler için 10000 redoks çevrime yükseldiği görülmüştür. Bu araştırmada NiO/PPy filmler iki aşamada kaplanmıştır. Önce NiO elektrokimyasal olarak kaplanmış, ardından polipirol kaplaması için kimyasal banyo kaplama yöntemi kullanılmıştır [21]. Diğer bir çalışmada, Poli [Ni- (salen)] - tipi elektroaktif polimer filmler, poli [Ni (3-Mesalen)] ve poli [Ni (3-MesaltMe)], PET-ITO esnek alttaş üzerine elektropolimerizasyon yöntemiyle kaplanmıştır. $\text{LiClO}_4/\text{CH}_3\text{CN}$ ve $\text{LiClO}_4/\text{propilen karbonat (PC)}$, iki farklı elektrolitte yapılan ölçümlerde poli [Ni (3-MesaltMe)] çözücüye bağlı olarak elektrokimyasal tepkiler göstermiştir. Poli [Ni (3-Mesalen)], 9000 redoks çevrimi sırasında sarı ve yeşil ($\lambda = 750 \text{ nm}$) renkler arası değişimi, %34.3'lük bir yük kaybı, $\Delta T = \%26.2$ 'lik optik kontrastı, $\text{CA} = 75.55 \text{ cm}^2/\text{C}$ renklenme verimliliği ve $\Delta \text{OD} = 0.49$ optik yoğunluğu üstün performansları ile çok iyi bir elektrokimyasal kararlılık sergilemiştir [22].

PPy tabanlı filmlerin kimyasal ve fiziksel özellikleri; çözücü, elektrodpozisyon potansiyeli, destekleyici tuz, pH, sıcaklık ve pirol konsantrasyonu gibi elektropolimerizasyon parametrelerinden de büyük ölçüde etkilenmektedir [16]. Dolayısıyla bu tez çalışmasında

elektrokromik film yapısını ve performansları etkileyen destekleyici tuz, çözücü, pirol miktarı ve elektrokimyasal kaplama yöntemi dikkatlice seçilerek PPy ve PPy/NC bazlı elektrokromik filmler iki farklı tuz (TBAP ve Tiron) için incelenmiştir.

Yaşadığımız doğayı korumak ve iklim değişikliğinin yavaşlatması adına bugünkü teknoloji geri dönüşümlü, çevre dostu ve yenilenebilir kaynaklarından yararlanmayı tercih etmektedir. Bu sebeple bir polimer türü olan NC önemli rol oynamaktadır. Pek çok alanda olduğu gibi NC elektrokromizm alanında da büyük ilgi görmektedir [23–25]. Elektrokromik filmlerin polimerizasyon ve analiz süreçlerinde NC'un eklenmesi, filmin yüzey alanını önemli ölçüde artırarak filmin elektrokromik özelliklerini geliştirilebileceğine yönelik çalışmalar literatürde mevcuttur. NC, tek boyutta, birkaç nanometre ile on nanometre arasında değişen boyutlarda doğal selülozdan elde edilebilir. Yenilenebilirlik, mükemmel mekanik özellikler, yüksek spesifik yüzey alanı, biyolojik olarak bozunabilirliği ve biyouyumluluğu gibi benzersiz özellikleri sergileyen NC aynı zamanda doğal ve sentetik polimer matrisleri güçlendirmektedir. NC hidroksil grupları açısından zengin olup, özellikle iletken polimerlere karşı iyi afinite göstermektedir. Örnek bir çalışmada, %60 NC, %40 PANI kullanarak daldırma metodu ile hazırlanan film, referans PANI filmine ve diğer farklı NC/PANI oranlarda hazırlanan filmlere göre daha hızlı tepki süresi (ağartma için 1.5 s ve renklenme için 1.0 s), daha yüksek optik kontrast (%62.9), daha yüksek renklenme verimliliği ($206.2 \text{ cm}^2/\text{C}$) ve daha yüksek anahtarlama kararlılığı (500 çevrimden fazla) göstermiştir [23].

Bu tez çalışmasında, potansiyostatik yöntem ile PPy ve PPy/NC elektrokromik filmler farklı NC oranlarında (%20, %40, %60, %80, %100, %120) iki farklı tuz TBAP ve Tiron kullanılarak hazırlanmıştır. Elektrokromik uygulamalar kapsamında PPy/NC (TBAP) ve PPy/NC (Tiron) nanokompozit filmler ilk defa bu çalışmada araştırılmıştır. CV analizi ile her tuz (TBAP ve Tiron) için elektropolimerizasyon kaplama potansiyeli belirlenmiştir. Ardından farklı kaplama süreleri (10 s, 15 s ve 20 s) incelenmiş, sonrasında CV ile farklı tarama hızları da çalışılmıştır. Kaplama potansiyeli, kaplama süresi ve tarama hızının optimizasyonu sonrasında PPy (TBAP), PPy (Tiron), PPy/NC (TBAP) ve PPy/NC (Tiron) filmlerin elektrokromik, optik ve yapısal özellikler incelenmiştir. Her iki tuz için de NC'un varlığının optik kontrast, elektrokromik filmin üniformluğu, morfolojisi, akım ve yük yoğunluğu, tepki süresi gibi önemli parametreleri ne kadar etkilediği araştırılmıştır.

Tüm örneklerin kaplama işlemleri İstanbul Üniversitesi, Moleküler Biyoloji ve Genetik bölümü Biyoanalitik Laboratuvarında yapılmıştır. Örnek kaplama ve elektrokromik özelliklerin analizi Autolab PGSTAT302N potansiyostat/galvanostat cihaz kullanarak yapılmıştır. Filmlerin optik karakterizasyonu ise İstanbul Teknik Üniversitesi'nde, Elektrokimyasal Kaplama ve Karakterizasyon Laboratuvarında, Agilent UV/Görünür bölge spektrometre kullanarak tamamlanmıştır. Yapısal karakterizasyon İstanbul Üniversitesi Nano ve Optoelektronik Araştırma Laboratuvarları bünyesinde bulunan İleri Litografik Yöntemler Laboratuvarı'nda gerçekleştirilmiştir.

Tezin Genel Kısımlar bölümünde çalışma kapsamında incelenen iletken polimer tabanlı elektrokromik filmlerin elektrokromizm çalışma mekanizmalarından, elektrokromik malzeme çeşitlerinden, depozisyon tekniklerinden ve NC'un etkilerinden bahsedilmiştir.

Malzeme ve yöntem kısmında, çalışmada kullanılan polipirol bazlı filmlerin özelliklerinden, kullanılan TBAP ve Tiron tuzların süreçteki öneminden ve etkilerinden, alttaşın seçim kriterlerinden ve aynı zamanda elektrokromik, optik ve yapısal karakterizasyon için kullanılan yöntemlerinden bahsedilmiştir. Bulgular kısmında deneysel sonuçlar verilmiş ve yorumlanmıştır.

Tartışma ve Sonuç kısmında, çalışma boyunca elde edilen verileri literatür ile karşılaştırılması ve sonrasında yapılabilecek çalışmalardan söz edilmiştir.

2. GENEL KISIMLAR

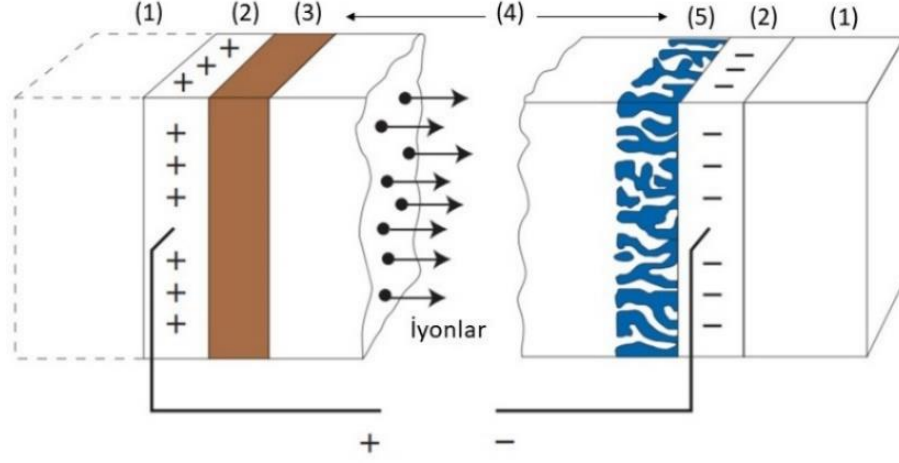
Tez çalışması kapsamında elektrokimyasal kaplama yöntemi ile TBAP ve Tiron olmak üzere iki farklı tuzla katkılanmış PPy ve PPy/NC filmlerin, optik, yapısal ve elektrokromik özelliklerin araştırılmasına yönelik çalışmalar yapılmıştır. PANI ile yapılmış çalışmayı [23] örnek olarak PPy filmlere NC eklenerek PPy/NC filmler oluşturulmuş ve NC'un PPy filmlerin optik, yapısal ve elektrokimyasal özelliklerine yarattığı etkisi araştırılmıştır. Dolayısıyla bu kısımda elektrokromizm, elektrokromik malzemeler, iletken polimerler ve kaplama yöntemleri hakkında bilgi verilmiştir. Ardından tez çalışması boyunca kullanılan NC tipi, üretim yöntemi, teknoloji ve özellikle elektrokromizmde aldığı rol ve öneminden bahsedilmiştir.

2.1 ELEKTROKROMİZM

Elektrokromik özellikteki bir malzemeye potansiyel fark uygulanmasıyla oluşan elektrokimyasal reaksiyonun sonucu olarak tersinir bir renk değişimin gözlenmesi *elektrokromizm* olarak adlandırılır. *Elektrokromizm*, elektrokimyasal olarak indüklenen yükseltgenme–indirgenme, redoks reaksiyonları ile ilişkili olup, malzemenin sadece görsel olarak renk değişimine neden olmaz, aynı zamanda elektrokromik filmin ışık absorpsiyonu, ışık geçirgenliği ve ışık yansıtması gibi optik özelliklerini de değiştirebilmektedir. Elektrokromik filmin optik özelliklerinin değişimi, geçirgen durumu ve/veya renk değişimleri olarak gözlenir. İkiden fazla redoks durumuna sahip elektrokromik malzemeler *polielektrokromik* olarak isimlendirilir. Elektrokromik davranışın açıklanması için *dielektrik elektrokromizm* ve *Faradaik elektrokromizm* olmak üzere iki yaklaşım mevcuttur. Potansiyel fark uygulayarak malzemelerdeki elektronik durumların enerjilerinin değişimi *dielektrik elektrokromizm*, malzemedeki işgal edilmiş durumların sayısının değişmesi ise *Faradaik elektrokromizm* olarak adlandırılır. Redoks reaksiyonunun sonucu olarak polarizasyon, saçılma ve absorpsiyon mekanizmalarında gelen değişiklikler elektrokromik malzemelerin tersinir olarak elektro-optik aygıtlar olmasını sağlamaktadır [26].

Elektrokromik cihazların gelişimi halen sürmekte birlikte, elektrokromik cihaz tasarımında birçok farklı türü önerilmiştir. Elektrokromik hücreler, elektrotları iyon depolanmasına ve iyon taşınmasına izin veren farklı hücre türlerinden oluşur. Elektrokromik malzeme ise sürece bağlı olarak anot veya katot olarak kullanılabilir. *Granqvist* tarafından verilen [27] katmanlı hücre

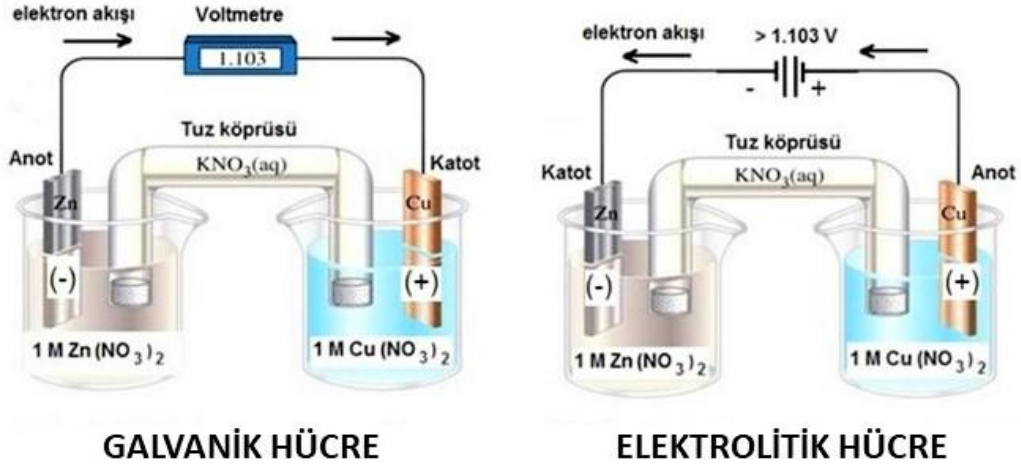
konfigurasyonu çoğu cihazda yaygın olarak kullanılmaktadır. Şekil 2.1’de tipik bir katmanlı elektrokromik hücre konfigürasyonu verilmiştir.



Şekil 2.1: Basit bir katmanlı elektrokimyasal hücre yapısı. 1) Altta, 2) Geçirgen elektrot, 3) İyon depolama malzemesi, 4) İyon taşınımı/elektrolit, 5) Elektrokromik malzeme.

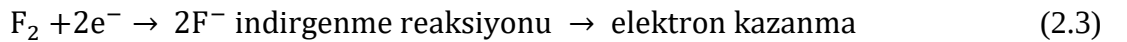
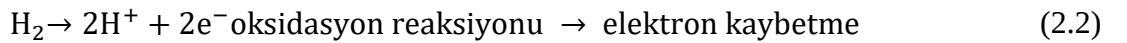
Elektrokromik uygulamalarda altta olarak ITO, FTO veya esnek PET-ITO gibi geçirgen ve en az tek taraflı iletken malzemeler kullanılmaktadır. İyon depolama ve elektrokromik malzeme katmanları, hem elektronların hem de gerekli iyonların iletimini yapabilmelidir. İyonların iletimi, katkılama işlemi ile gerçekleşir, burada evsahibi malzeme yapısına bir katkı iyonu nüfuz eder, bu da evsahibi bileşiğin modifikasyonuna yol açmaktadır [1,8].

Elektrokimyasal kaplamalar, kuvarz veya cam gibi oksitleyici olmayan, galvanik veya elektrolitik elektrokimyasal hücrelerde yapılmaktadır. Elektrik akımı üreten elektrokimyasal hücrelere *voltaik* veya *galvanik hücreler* denir; elektroliz yoluyla kimyasal reaksiyonlar üreten hücrelere ise *elektrolitik hücreler* denir. Bir galvanik hücre veya voltaik hücre, hücre içinde gerçekleşen doğal redoks reaksiyonlarından elektrik enerjisi üreten bir elektrokimyasal hücredir. Genellikle bir tuz köprüsü ile bağlanan iki farklı iletken veya gözenekli bir zarla ayrılmış ayrı yarım hücrelerden oluşur. Elektrolitik hücre, elektrik enerjisi uygulanarak kendiliğinden olmayan bir redoks reaksiyonunu meydana getiren elektrokimyasal bir hücredir. Bir elektrolitik hücre elektrolit, katot ve anot olmak üzere üç bileşenden oluşmaktadır. Elektrolit genellikle iyonların çözüldüğü bir su veya diğer çözücülerin bir çözeltisidir. Elektrotlar arasında dış potansiyel uygulandığında, elektrolit içindeki iyonlar zıt yüklü elektroda çekilir ve sonuç olarak Faradaik veya redoks olarak da adlandırılan reaksiyonlar gerçekleşebilir. Galvanik ve elektrolitik hücre mekanizmaları Şekil 2.2’de sırayla verilmiştir.



Şekil 2.2: Galvanik hücre ve elektrolitik hücre mekanizmaları [28].

Elektrolit içerisindeki yüklerin elektroda taşınması *yükseltgenme*, tersi işlem ise *indirgemedir*. Elektrokimyanın temel süreçleri olarak bilinen yükseltgenme ve indirgenme reaksiyonları *redoks reaksiyonlar* olarak bilinmektedir. Kimyasal bileşiğin oksidasyon durumu redoks reaksiyonları sırasında değişir. Bir malzeme elektrokimyasal süreçte bir elektronu kaybederse, o malzemenin oksidasyon durumu artar. Aksine, eğer bir malzeme bir elektronu kazanırsa maddenin oksidasyon durumunu azalır ve bu süreç indirgeme olarak bilinir. Oksidasyon ve indirgenme reaksiyonları aşağıda gösterilen kimyasal reaksiyonlar ile verilmektedir.



Redoks reaksiyonları iyonik yapıya sahip elektrolit içerisinde gerçekleşmektedir. Elektrolit çözeltisi içerisinde yüksek ve düşük potansiyelde tutulan elektrotlar bulunmaktadır. Elektrokimyasal işlem sırasında elektrotlar arasında uygulanan potansiyel fark ile katot elektrolite bir elektronu verir. Ardından, redoks reaksiyonu oluşur ve anot elektroaktif filme bir elektron verir. Elektrotlara potansiyel fark uygulandığında bu elektrokimyasal işlem malzemenin ömrüne bağlı olarak devam etmektedir. Elektrolit tipine bağlı olarak iyonlar çalışma elektrodu içerisine difüze olur ve aynı zamanda, indirgenme ve bu süreçte malzemeyi karakterize eden renkler gözlenir [29].

2.1.1 Elektrokromik Malzemeler

Elektron transferi (redoks) işleminden veya yeterli elektrokimyasal potansiyelden etkilenen elektrokromik malzemeler renk değiştirme ve ağarma özelliklerine sahiptir. Bu etkiyi gösteren en önemli malzeme sistemleri olarak bilinen geçiş metalleri, Prusya mavisi sistemleri, viyologlar (1,1'-diikameli-4,4'-bipiridinyum tuzları), iletken polimerler, geçiş metali ve lantanid koordinasyon kompleksleri ve metalopolimerler, ve metal ftalosiyaninler olup Tablo 2.1'de olası uygulama alanları, malzeme çeşitleri ve olası potansiyel uygulama alanları ile birlikte gösterilmiştir [30].

Tablo 2.1: Elektrokromik malzemelerin uygulama alanları.

Elektrokromik malzeme türleri	Potansiyel uygulama alanları
Geçiş metal oksitleri (WO ₃ , MoO ₃ , V ₂ O ₅ , NbO ₅ , Ir(OH) ₃ ve NiO _x H _y)	Akıllı camlar, uyduların termal kontrolü ve elektrokromik yazı kağıdı
Prusya mavisi sistemi (Prusya mavisi - [Fe ^{III} Fe ^{II} (CN) ₆] ⁻ , Prusya kahverengisi - [Fe ^{III} Fe ^{III} (CN) ₆] ⁺ , Prusya yeşili - [Fe ^{III} ₃ { Fe ^{III} (CN) ₆ } ₂ { Fe ^{II} (CN) ₆ }] ⁻ , Prusya beyazı - [Fe ^{II} Fe ^{II} (CN) ₆] ²⁻)	Ekran uygulamaları
Viyologlar (1,1'-Disubstituted-4,4'-bipiridinyum tuzları)	Araba dikiz aynaları ve ekran uygulamaları
İletken polimerler (Polipirol, Politiofen, Polianilin)	Akıllı camlar ve ekran uygulamaları
Geçiş metali ve lantanid koordinasyon kompleksleri ve metalopolimerler (Metal hidridler, Nitrosil ve Okso molibden kompleksleri, poli- [Ru ^{II} (vbpy) ₂ (py) ₂]Cl ₂)	Aynalar ve yakın kızılötesi anahtarlama
Metal ftalosiyaninler (Lu(Pc) ₂)	Elektrokromik ekran uygulamaları

2.2 İLETKEN POLİMERLER

İletken polimerler iletkenliği iyi olan organik malzemelerdir. Metal benzeri özellikler gösterdikleri için “sentetik metaller” olarak da bilinmektedirler [31]. Tablo 2.2’de yaygın olarak kullanılan iletken polimerlerin ve ticarileştirilmiş WO₃ metal oksit malzemelerin iletkenlikleri verilmiştir. İletkenlik değerleri kıyaslandığında metal oksit ve iletken polimerler arasında büyük fark olmadığı görülmektedir. Polimerlerin katkılanmasıyla metal oksitler ile eş değer ve

daha yüksek iletkenlikler elde etmek mümkün görünmektedir. Tablo 2.2’de verilen iletkenlik aralığı polimerlerin katkılanmasıyla elde edilen iletkenlik değişim aralığıdır.

1977’de, Alan MacDiarmid, Hideki Shirakawa ve Alan Heeger saf poliasetileni iyotla katkılayarak iletkenliğini yaklaşık 10^3 kat artırmışlardır. Katkılanmamış (asal) polimerlerde ise omurgadaki elektronlar lokalize oldukları için bu polimerlerin iletkenliği çok düşüktür. Poliasetilen, tek zincirli bir yapıya sahip en basit doğrusal konjüge polimerlerden biridir. Her karbon sp^2 hibridizasyon ile uyumlu iki komşu karbon atomlarıyla ve σ bağı ile hidrojene bağlıdır. Farklı katkı maddelerinin kullanılması ve $(CH)_x$ içerisindeki H atomlarının organik veya inorganik gruplarla değiştirilmesi, yalıtkandan, yarıiletken ve metale kadar tüm aralıklarda kontrol edilebilen elektriksel özelliklere sahip olmasını sağlamaktadır. Deneylerinde poliasetilen polimeri indirgenme ve oksitlenme yoluyla katkılayarak, polimerin iletkenliğinin epeyce değiştiğini kanıtlamışlardır [32]. Bu üç bilim adamı iletken polimerler üzerinde yaptıkları bu çalışmalardan dolayı 2000 yılında Nobel ödülü kazanmışlardır [14].

Tablo 2.2: Tungsten oksit [33] ve konjüge iletken polimerlerin [34] iletkenlikleri.

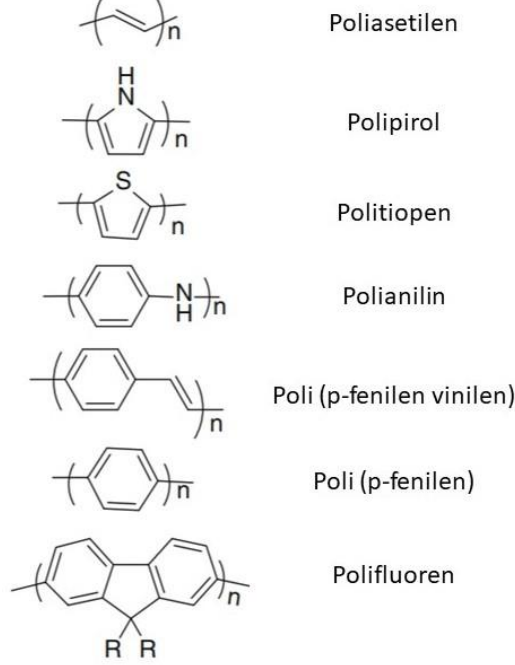
Malzeme	Elektriksel iletkenlik (S/cm)
Poliasetilen	$10^3 - 1.7 \times 10^5$
Polipirol	$10^2 - 7.5 \times 10^3$
Politiopen	$10 - 10^3$
Polifenilen	$10^2 - 10^3$
Polianilin	30 - 200
Amorf WO_3 filmi	10^{-6}
Kristalize WO_3 filmi	1.2×10^2
Tek kristal WO_3 nanotelleri	$4 \times 10^2 - 3 \times 10^3$

2.2.1 İletken Polimerlerin Tarihsel Gelişimi

Bir iletken polimerin ilk kez elektrokimyasal olarak sentezlenmesi 1862 yılında Letheby tarafından gerçekleştirilmiştir. Bu çalışmada anilinin anodik oksidasyonunun sonucu olarak elektrot üzerinde, organik çözücüler ve suda çözünmeyen, siyah bir polimer kaplanmış [35]. 1970’lerde, Heeger ve MacDiarmid tarafından poliasetileni iyotla katkılanarak iletkenliğinde 10^3 S/cm’lik bir artış gözlenmiştir [36]. Fakat, katkılanmış poliasetilenin neme ve havaya karşı kararlılığın iyi olmaması teknolojik uygulamalarda kullanılması için dezavantaj olmuştur.

Polimerlerin iletkenliğinin katkılanarak değiştirebildiği ortaya çıktıktan sonra bilim adamları çeşitli polimerleri katkılayarak iletken hal getirmeye başladılar. Bu çalışmaların sonucu olarak

Şekil 2.3'te gösterildiği gibi polifluoren, PPy, poli (p-fenilen), poli (p-fenilen vinilen), PANI, politiofen ve poliasetilen gibi iletken polimerler senezenmiştir [37].



Şekil 2.3: En yaygın iletken polimerlerden bazıları.

Şekil 2.3'teki polimerlerin kararlılıkları poliasetilenen çok daha yüksektir ve yapısal olarak çok yönlülüğe sahip olduklarında polimer omurgalarındaki küçük değişiklikler fiziksel ve optik özelliklerini iyileştirebilir. 1979 yılında oksidatif elektropolimerizasyon yöntemiyle yüksek iletkenliğe sahip (100 S/cm) polipirol filmler üretilmiştir [38]. PPy'nün suya ve oksijene karşı kararlılığı diğer polimerler üzerine (tiyofen, furan, karbazol ve anilin) yapılan araştırmalar için motivasyon kaynağı olmuştur. Günümüzdeki teknolojiye iletken polimerler iletkenliği ve elektroaktiviteleri sayesinde antistatik kaplama malzemeleri, korozyon inhibitörleri, fotovoltaiik hücreler, süper kapasitörler vb. pek çok alanda önemli rol oynamaktadırlar [39].

2.2.2 İletken Polimerlerin Sentezlenmesi

İletken polimerlerin sentezlenmesinde en önemli unsur, monomerin konjüge yapısının sentezlenme işleminde korunmasıdır. Konjüge polimerler, alternatif çift ve tekli bağların bir omurga zinciri ile karakterize edilen organik makromoleküllerdir. Her bağ güçlü bir lokalize sigma (σ) bağı içerir ve buna ek olarak her çift bağda zayıf lokalize olmuş pi (π) bağı içermektedir. Bu aynı zamanda hem monomeri hem polimerizasyon yöntem seçimini sınırlar. Yeni yapılar sentezleyerek iletkenlik ve iyi işlenebilirlik gibi özelliklerin iyileştirilmesi, daha

kolay sentezlenme ve iyi tanımlanmış üç boyutlu yapıların geliştirilmesi, hem iletken hem de iletken olmayan durumlarda kararlılığın sağlanması, temel polimer sentezleme süreçlerinin hedefleridir [39].

En yaygın olarak kullanılan üç polimer monomeri, piro, tiyofen veya 3,4-etilendioksitiofen gibi elektronlarca zengin moleküllerdir ve elektrokimyasal polimerizasyona yatkınlardır. İletken polimerlerin sentezlenmesinde yaygın olarak kimyasal ve elektrokimyasal yöntemler kullanılmaktadır fakat elektrokimyasal yöntem basitliği ve sağladığı kolaylıkları sebebiyle büyük ölçüde kimyasal yöntemin önüne geçmiştir. Diğer yandan poliasetilen gibi birçok polimer hala sadece kimyasal sentez yoluyla sentezlenebilmektedir. Kimyasal bir prosedür ile elde edilen polimerler yalıttan özelliktedir. Ancak elektrokimyasal veya kimyasal yöntem ile katkılanarak iletken özellik kazanabilmektedirler. Aksine, elektrokimyasal olarak üretilen polimerler oksitlenme ya da indirgenme ile iletken yapılabilmektedir ve polimer filmin kalınlığı ve morfolojisi de elektroliz işlemi sırasında kontrol edilebilmektedir [40].

Bu çalışmada elektrokimyasal yöntem kullanıldığından ilerleyen bölümlerde elektrokimyasal polimerizasyon tartışılacaktır.

2.3 ELEKTROKİMYASAL TEKNİKLER

Elektropolimerizasyon, iletken alttaşlar üzerinde pürüzsüz, elektriksel olarak iletken, elektrot üzerinden kolayca soyulabilen polimer filmleri üretmek için benzersiz ve kullanışlı bir yöntemdir. İletken polimerlerin elektrokimyasal olarak sentezlenmesinin birçok avantajı vardır [41]. Bunlar;

- basitlik,
- seçicilik,
- tekrarlanabilirlik,
- film kalınlığının kolay kontrolü,
- homojen polimer filmler,
- oda sıcaklığında reaksiyon gerçekleştirebilme,
- doğrudan oksitlenmiş (katkılı) iletken formda polimer elde etme,
- filmlerin doğrudan elektrot yüzeyinde oluşturulması,
- film karakterizasyonlarının *in-situ* yapılabilmesidir.

Elektrokimyasal polimerizasyon, sabit akımda (galvanostatik), sabit potansiyelde (potansiyostatik) ve CV teknikler ile yapılmaktadır.

2.3.1 Sabit Akımla Elektroliz (Galvanostatik)

Sabit akımla elektroliz (Constant Current Electrolysis, CCE), iki elektrotlu sistemde sabit akım ve değişen potansiyel ile gerçekleştirilen bir süreçtir. Bu yöntem ile film kalınlığı, polimerizasyon süresi ile kolayca kontrol edilebilmektedir. Filmin direncindeki artış potansiyel değişimine neden olmakta ve potansiyel değişimi olası tüm redoks reaksiyonlara neden olmaktadır. Ancak, yan reaksiyonlar nedeniyle doğası bilinmeyen farklı türlerin oluşmasına neden olabilmektedir [42].

2.3.2 Sabit Potansiyel ile Elektrolizi (Potansiyostatik)

Sabit potansiyel ile elektroliz, üç bölmeli bir hücrede, çalışma elektrodu üzerindeki potansiyeli sabit tutmak ve referans elektrodundan aşırı akımın akmasını önlemek için etken potansiyel kontrolünü sağlayan ve polimerizasyon işleminin tekrarlanabilirliğini en üst düzeye çıkaran bir süreçtir. Bu işlemde akımın değişmesine izin verilirken, çalışma elektrodunun bir referansa göre potansiyeli ayarlanır ve sabit tutulur. Uygulanan potansiyelin belirlenmesinde döngüsel voltametri kullanılmaktadır. Çalışma voltajı ve referans elektrotlar arasındaki voltaj, polimerizasyon potansiyeli (E_{pot}) olarak adlandırılmaktadır. Bu yöntemle istenmeyen türlerin monomere katılması potansiyel farkın sabit tutulmasıyla engellenebilmekte ve polimerizasyon süreci yalnızca monomer kullanılması ile devam etmektedir [42].

2.3.3 Döngüsel Voltametri (CV)

CV, potansiyelin bir anahtarlama potansiyeline kadar doğrusal olarak tarandığı ve daha sonra başlangıç değerine geri döndürüldüğü yaygın olarak kullanılan bir tekniktir. Bazı elektrokimyasal çalışmalar CV'yi desteklemektedir, çünkü bu yöntem sadece iletken polimerlerin oluşumunu göstermekle kalmaz, aynı zamanda şarj ve deşarj potansiyel aralığını da gösterir. Çalışma elektroduna uygulanan voltaj, üçgen dalga formundadır, akım yanıtı ise uygulanan potansiyelin fonksiyonu olarak bir kayıt cihazı tarafından çizilmektedir. Bu yöntem, elektrokimyasal reaksiyonların mekanizmaları, elektron transferinin tersinirliği (tersinir veya tersinmez ise), reaksiyon ürünlerinin oksitlenmiş veya indirgenmiş olup olmamasına ve iletken polimerlerin büyüme hızı hakkında faydalı bilgiler sağlamaktadır. Tekrarlanan voltamogramlar

ile artan akım değerleri alttaş yüzeyinde redoks-aktif polimerin kalınlığındaki artışın doğrudan bir ölçüsü olup büyüme oranları hakkında bilgi vermektedir [42].

2.4 ELEKTROPOLİMERİZASYONU ETKİLEYEN FAKTÖRLER

Elektropolimerizasyon, elektrolitin doğası ve konsantrasyonu, çözücü, sıcaklık, elektrotların doğası ve şekli, kullanılan elektrokimyasal yöntem ve hücre geometrisi gibi birçok parametreden etkilenmektedir. Ayrıca elektropolimerizasyon sırasında kullanılan monomerin doğası ve konsantrasyonu film yapısını da etkilemektedir.

Elektrokimyasal polimerizasyonda kullanılan elektrolitin iki görevi vardır. Birincisi, çözeltinin iletkenliğini sağlamak, ikincisi ise polimerizasyon sürecinde polimeri katkılamaktır. Çözünürlüğü, iyon boyutu, asidikliği ve oksidasyon potansiyeli gibi bazı parametreler göz önünde bulundurularak elektrolit seçimi yapılmaktadır. Kullanılan tuzların çoğu tetraalkilamonyum tuzlarıdır. Bunun sebebi ise aprotik çözücülerin (aseton, tetrahidrofuran (THF), dimetilformamid (DMF)) içinde kolay çözülmeleri ve geniş bir potansiyel penceresine sahip olmalarıdır. Elektrokromik uygulamalarda kullanılan tuzun çözünmesi elektrolitin saydam olması açısından önemlidir. Ancak saydam bir çözeltide bir filmin renk değişimi görmek ve geçirgenliği ölçmek mümkündür [42].

Elektrolit konsantrasyonunun etkisi tam olarak anlaşılamamasına rağmen önemlidir. Yüksek elektrolit konsantrasyonları kullanıldığında en yüksek iletkenliğe sahip polimerler üretilmiş olduğu gösterilmiş olsa da elektrolit konsantrasyonunun 0.1 M üzerinde tutulmasının film kalitesini önemli ölçüde değiştirmediği gözlenmiştir. Dolayısıyla önerilen elektrolit konsantrasyonu 0.1 M değerini aşmaması gerekmektedir [43].

Monomeri oksitlemek için gereken potansiyellerde bozulmaya karşı elektrokimyasal direnci sağlamak ve elektrolit ortamının iletkenliğini temin etmek için yüksek dielektrik sabiti olan çözücü kullanılmalıdır. Aynı zamanda seçilen çözücü, monomeri ve karşıt iyonu uygun konsantrasyonlarda çözebilmelidir. Dolayısıyla, aprotik çözücüler, bu özelliklere sahip olduklarından, politipen ve PPy sentezi için iyi bir seçim olarak görünmektedir. Kullanılan çözücüler arasında en yaygın olarak ACN kullanılmaktadır. Çözücünün bazik değeri, polimer oluşumundaki seçiciliği etkileyen temel faktördür. Öte yandan, çözücü polaritesi, çözücü ve elektrolit anyonları arasındaki etkileşimleri etkilemektedir [42].

Sıcaklık; polimerizasyon kinetiği, filmlerin iletkenliği, redoks özellikleri ve mekanik özellikleri üzerinde önemli bir etkiye sahip olduğu için elektropolimerizasyon sırasında dikkate alınması gereken diğer bir parametredir [44]. Sıcaklık arttıkça redoks özelliklerinde bir düşüş gözlenmektedir. Sıcaklık polimerizasyonun son aşamasını destekler ve bu sebepten elektrot yüzeyinde çözünmeyen polimer biriktirmek yerine kısa oligomerler oluşmaktadır. Yüksek sıcaklıklar nükleofilik ataklar gibi yan reaksiyonları meydana getirir ve sonuç olarak yapısal kusurların oluşmasına ve film iletkenliğin bozulmasına neden olmaktadır. Dolayısıyla, daha dayanıklı ve iletken fakat zayıf yapışma özelliklerine sahip filmler daha düşük sıcaklıklarda elde edilmektedir. Örneğin, -20 °C'de propilen karbonat çözeltisi içinde hazırlanan filmler (97 S/cm), 20 °C'de hazırlanan filmlerden (300 S/cm) daha iyi iletkenliğe sahiptir. Benzer şekilde, sıcaklığın 2 °C'den 75 °C'ye yükselmesiyle PPy filmlerin iletkenliğinin 2 kat kadar azaldığı görülmüştür [45].

Polimerizasyon işlemi oksidasyon ve indirgeme reaksiyonları yoluyla gerçekleştiğinden, aromatik monomerle eşzamanlı oksidasyon veya indirgemeyi önlemek için Pt, Au ve ITO/FTO gibi inert elektrotların kullanılması gerekir. Referans elektrot olarak kalomel (saturated calomel) elektrot (SCE), Ag/Ag^{+1} ve Ag/AgCl elektrotlar kullanılabilir [42]. Bu tez çalışmasında referans elektrodu olarak Ag/AgCl , karşıt elektrodu olarak Pt ve çalışma elektrodu olarak FTO cam kullanılmıştır.

Elektrokimyasal yöntemin seçimi oluşan polimerin morfolojisini, film üniformluğu ve yüzey tutuculuğunu etkilemektedir. Sabit akımla veya potansiyel ile elektroliz teknikleri kullanıldığında, zayıf homojenliğe sahip yapışkan olmayan dendrit tipi bir polimer film elde edilir ve elektrot yüzeyi ile polimer arasında bir miktar elektrolit kalabilir. Diğer taraftan, döngüsel voltmetri ile edilen filmler parlak siyah, çok yapışkan, pürüzsüz ve homojen bir yüzeye sahiptir [42].

2.5 NANOSELÜLOZ

Son zamanlarda, sürdürülebilirlik, çevre dostu, iyi mekanik özelliği ve film özelliklerini iyileştirmek adına elektrokromik aygıtlara NC ve selüloz türevlerinin uygulanmasına yönelik ilgi giderek artmaktadır. Selüloz, gezegendeki en bol biyopolimer kaynağıdır, ancak en yaygın çözücülerdeki çözünmezliği nedeniyle elektrokromik uygulamalarında kullanılması kısıtlıdır. Bu nedenle selüloz, NC yapısına indirgenerek kullanılmaktadır. Baskılı elektronik cihaz

üretiminde [46], biyomedikal uygulamaları [47], paketlenme alanında [48], elektrokromik uygulamalarında [49] araştırılmaktadır. PANI ve NC ile yapılmış ve olumlu sonuçları vermiş çalışmayı [23] örnek alarak bu tez çalışmasında PPy filmlerin NC varlığında optik, yapısal ve elektrokromik özelliklerin ne ölçüde iyileştiği araştırılmıştır.

2.5.1 Nanoselüloz Malzeme Çeşitleri, Üretimi ve Kullanım Alanları

Selüloz, lignoselülozik biyokütlenin hücre duvarının temel bileşenlerinden biridir. Uzun yıllardır kağıt, ambalaj, tekstil, gıda, eczacılık ve kozmetik endüstrilerinde kullanılmaktadır [50]. Bununla birlikte, son yıllarda selüloz nanoteknoloji uygulamalarında da yer bulmaya başlamıştır [51]. Nanoyapıda sentezlenen selüloz yüksek kristalite, geniş yüzey alanı, gelişmiş hidrofiliklik, biyobozunurluk, biyouyumluluk ve optik şeffaflılığı [52,53] gibi üstün özellikleri sayesinde kompozit filmler, ambalaj, kağıt, doku mühendisliği, biyobaskı, tekstil, optoelektronik, enerji, çevresel iyileştirme, kozmetik, gıda [54–57] gibi farklı alanlarda yaygın olarak kullanılmaktadır.

Selüloz nanomalzemeler, üretim süreçlerine göre, selüloz nanokristaller (cellulose nanocrystal, CNC) ve selüloz nanofibriller (cellulose nanofiber, CNF) olarak iki temel grupta sınıflandırılır.

CNF'ler, bir mikroakışkanlaştırıcı (microfluidizer), yüksek basınçlı homojenleştirici veya öğütücü (grinder) kullanılarak saflaştırılmış ve ağartılmış (bleached) biyokütle hamurunun yüksek kesmeli mekanik işlemiyle üretilmektedir. Ek olarak, CNF'lerin üretiminde defibrilasyonu kolaylaştırmak için bazı mekanik, kimyasal veya enzimatik ön işlemler uygulanmaktadır. CNF'lerin tersine, CNC'ler genellikle saflaştırılmış ve ağartılmış biyokütle hamurunun güçlü asit hidroliz kimyasal işlemi ile elde edilmektedir. Bu işlemlerin bir sonucu olarak, CNC'ler sadece kristal bölgelere sahip pirinç benzeri bir şekil sergilerken, CNF'ler hem kristalin hem de amorf bölgelere sahip spagetti benzeri bir yapıya sahiptir [58]. CNF'lerin genişliği ve uzunluğu sırasıyla 3-100 nm ve 100 μm 'dir, en ile boy oranı ise genellikle 10'dan yüksektir. Benzer şekilde, CNC'lerin genişliği 3-50 nm, 100 nm ile birkaç μm arasındadır ve genellikle 5-50 arasında en ile boy oranına sahiptir (ISO/TS 20477, 2017).

Ağartılmış kraft hamuru, odun tozu, sülfite hamuru, veya ağartılmış sülfite hamuru genellikle hammadde olarak tercih edilmektedir. Aynı zamanda yıllık bitkiler, tarımsal atıklar, bambu, pamuk, sisal, jüt, kenevir, buğday samanı, pirinç samanı, kenaf, şeker pancarı hamuru, küspe, muz sapı, bazı hayvanlar, bambu bakteriler, sarı şalgam kökü, hindistancevizi kabuğu, bezelye

kabuğu, tunikat, Asetobakter, Agrobacterium, Alcaligenes, Escherichia, Pseudomonas, Azotobacter, Rhizobium veya Sarcina gibi hammaddeler de nanoselülöz üretiminde kullanılmaktadır [59].

2.5.1 Selüloz Nanokristallerin Üretimi

Tez çalışması boyunca İstanbul Üniversitesi, Orman Fakültesi'nde üretilen CNC tipi nanoselülöz kullanıldığı için aşağıda üretim işlemi kısaca anlatılmıştır. Tez çalışmasında kullanılan CNC tipi nanoselülöz NC olarak adlandırılmıştır.

CNC'lerin üretimi için asit hidroliz işlemi 'Whatman' filtre kağıdı kullanarak çeker ocakta 45 °C – 50 °C'de 1 saat boyunca %64 H₂SO₄ ile gerçekleştirilmiştir. Numune/asit oranı 10 g/100 ml olarak düzenlenmiştir. Bu işlem üç boyunlu cam şişeye bir termometre, soğutucu sistemi ve teflon karıştırıcı bağlanarak yapılmıştır. Asit hidrolizi durdurmak için asit hacmine eşit beş kat saflaştırılmış su ilave ettikten sonra solüsyon santrifüj tüplerine ve santrifüj ekipmanına aktarılmıştır. Santrifüj işlemi, 10 dakika boyunca, beş kez tekrarlanarak, 4400 rpm'de gerçekleştirilmiştir. Her tekrarlanma işleminde tüplerdeki saflaştırılmış su yenilenmiştir. Santrifüj işleminden sonra, 2-3 rpm'de 2-3 dakika boyunca tüplerdeki tortu ve süpernatantı karıştırmak için Ultra Turrax ile homojenleştirme adımı gerçekleştirilmiş ve çözeltiler diyaliz işlemi için hazırlanmıştır. Diyaliz işlemi, ozmotik basınç vasıtasıyla CNC'lerin asit içeriğini azaltmak için uygulanmıştır. Bu işlemde 12000-14000 Dalton moleküler ağırlıklı diyaliz membran tüpleri kullanılmıştır. Çözeltiler diyaliz membran tüplerine konulmuş ve daha sonra çözeltilerin pH değerini 7'ye ulaştırmak için tüplere saflaştırılmış su ekleniyormuş. CNC çözeltilerin pH değeri 7'ye ulaştıktan sonra tüplerdeki aglomere partikülleri ayırmak amacı ile homojenizasyon (Ultra Turrax) ve ultrasonizasyon işlemi uygulanmıştır. Ultrasonlaştırma işlemi, oda sıcaklığında 60 kHz frekansında 1-2 dakika boyunca bir sonikatör ile gerçekleştirilmiştir.

2.5.2 Elektrokromizmde Nanoselülözün Rolü

NC, yüksek mekanik mukavemet, sulu çözeltilerde dağılma stabilitesi, düşük termal genleşme katsayısı, parçalanabilirlik ve biyoyumluluk gibi farklı özellikler göstermektedir. NC, iyi yüzey tutuculuğuna sahip, üniform olarak yüzeye kaplanabilir ve görünür bölgede optik geçirgenliğe sahiptir. Bahsedilen özellikler düşük maliyet, hafiflik ve esneklik ile birleştiğinde, NC'ü çevre dostu kompozit kaplamalar ve enerji cihazlarının üretimi için umut verici adaylar

haline getirmektedir [60]. Stoenescu ve arkadaşları, hazırlamış olduğu WO_3/CNC nanokompozit filmin iyi EC performansı ve homojenliği sergilemiştir [61]. Zhang ve arkadaşları ise NC/PANI tabanlı nanokompozit filmler geliştirmiştir. Daldırma metodu ile farklı oranlarda NC'ü kaplama çözeltisine ekleyerek elektrokromik optik ve yapısal özellikler araştırılmıştır. PANI ve NC kullanarak hazırlanan çekirdek kabuk yapısına sahip, %60 PANI ve %40 NC içeren nanokompozit filmler arasında yüksek kontrast oranı ve renk verimliliği gösterilmiştir. Çubuk benzeri nanokompozitlerin oluşturduğu ağ yapısı sayesinde NC/PANI filmlerde çok sayıda bulunan küçük boşlukların, elektrokimyasal redoks işlemleri sırasında elektrolit iyonlarının enjeksiyonu ve ekstraksiyonunu kolaylaştırdığından tepki süresi (PANI - $t_b=1.5$ s, $t_c=1.5$ s; PN40 - $t_b=1.5$ s, $t_c=1$ s), üniformalığı, optik kontrastı (PANI – %37.4; PN40 - %62.9) ve renklenme verimliliği gibi parametrelere olumlu yönde etki ettiği belirlenmiştir [23].

3. MALZEME VE YÖNTEM

Bu bölümde tez çalışmasında kullanılan PPy tabanlı ince film ve PPy/NC nanokompozit filmler yapısının, film kaplama parametreler ve süreçler ile elektrokromik özelliklerin belirlenmesinde kullanılan tekniklerden söz edilecektir.

3.1 POLİPIROL

3.1.1 Polipirolün Tarihsel Gelişimi

Pirolün polimerleşmesiyle meydana gelen organik bir polimer olan PPy'nin, ilk defa, 1968 yılında iletken olduğu kanıtlanmıştır. Çok sayıda iletken polimer arasında, PPy, sentezleme kolaylığı, üstün redoks özellikleri, kararlı oksitlenmiş formu, yüksek iletkenliği, ticari olarak erişilebilirliğinden dolayı en çok araştırılan iletken polimerlerden biri olmuştur. Genel olarak PPy türevleri, makul çevresel kararlılık, yüksek elektriksel iletkenliği ve iyi redoks özelliklere sahip oldukları için piller, süper kapasitörler, elektrokimyasal sensörler, elektromanyetik koruma, ilaç dağıtım sistemler, optoelektronik cihazlar dahil olmak üzere uygulama alanlarına sahiptir [62].

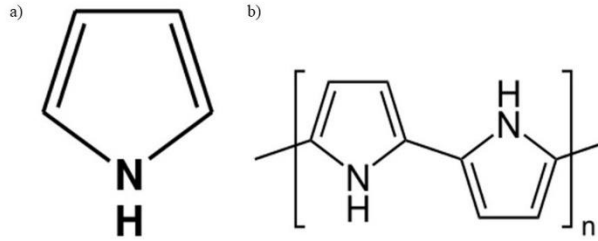
Pirol üzerine yapılan ilk çalışmada kimyasal polimerizasyon ile katı partikül olarak pirol siyahı sentezlenmiştir. Sonrasında 1963 yılında Weiss ve arkadaşları iletken malzemeler üretmek için tetraiodopirolün pirolizini açıklamıştır [63]. 1979 yılında iletken polimerleri incelemek adına geliştirilen elektrokimyasal yöntem kullanılarak geliştirilmiş iletkenliğe sahip, metal yüzeye güçlü tutuculuğu, elektrokimyasal şartlar altında kararlı olan PPy filmler sentezlenmiştir. Dall'Olio ve arkadaşları, oda sıcaklığında iletkenliği 8 S/cm olan siyah bir toz halinde pirolü sülfürik asit içerisinde PPy olarak sentezlenmeyi başarmıştır. Dall'Olio'nun çalışması daha sonra IBM'deki araştırmacılar tarafından bu polimer filmlerinin elektrokimyasal polimerizasyon ile elde edilebileceğini kanıtlanmıştır. Elde edilmiş filmlerin iletkenliklerinin pirolün miktarına bağlı 100-200 S/cm arasında değiştiği belirlenmiştir [64].

Elektropolimerizasyon ile elde edilmiş PPy filmlerin elektriksel ve mekanik özellikleri büyük ölçüde kullanılan tuzuna bağlıdır. ClO_4^- , NO_3^- , BF_4^- , TSO^- , NS^- , PF_6^- , TFSI^- ve SO_3^- karşıt iyonların elektrokromik parametreler üzerinde etkisi literatürde araştırılmıştır [65]. İyonların büyüklüğü elektrokromik parametreler üzerinde önemli etki yaratır. Küçük iyonların elektrot yüzeyinden hızlı difüzyon süreci sonucunda daha hızlı ayrılması filmin daha hızlı ağardığı

gözlemlenmiştir. Diğer yandan, daha büyük iyonlar daha düşük indirgenme potansiyeline sahip oldukları için uzun optik hafıza etkisi göstermektedirler. Aynı zamanda büyük iyonlar daha yüksek iletkenlikteki filmlerin oluşumunu sağlamaktadır. Küçük iyonlar elektrot yüzeyinden içeriye doğru difüze oldukları için yüzey iletkenliğe katkılarının azaldığı bulunmuştur [16,66]. Diğer bir çalışmada oksalat yerine perkloratın kullanılmasının iletkenliği 10 kat artırdığı belirlenmiştir. Tosilat karşıt iyonlarına sahip ticari olarak temin edilebilen PPy filmlerin iletken (15 S/cm) ve ortam koşulları altında çok kararlı olduğu ve filmin iletkenliğinin sentezden bir yıl sonra %15 azaldığı bulunmuştur [67].

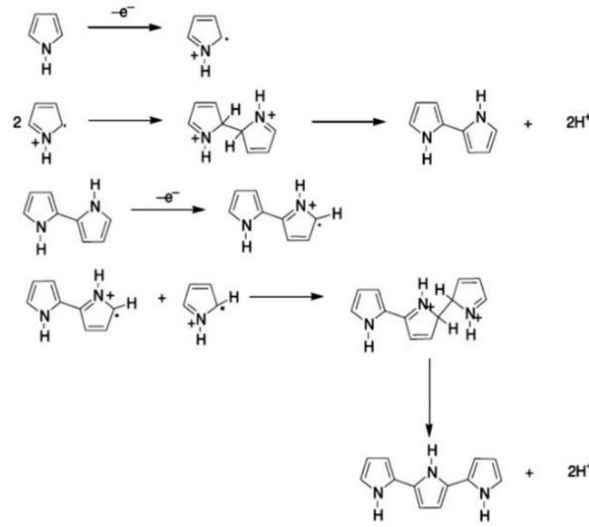
3.1.2 Polipirolun Kimyasal Yapısı

PPy, pirol veya pirol türevi monomerlerin oksidatif polimerizasyonunun sonucu ile elde edilir ve $H(C_4H_2NH)_nH$ formülü ile ifade edilir. Oksidatif polimerizasyon genelde elektrot gibi iletken yüzeye dışarıdan bir potansiyel fark uygulayarak gerçekleştirilen elektrokimyasal polimerizasyon veya kimyasal polimerizasyon teknikleri ile gerçekleştirilmektedir. Oksidasyon sonucunda PPy iletken bir yapıya dönüştürülür.



Şekil 3.1: a) Pirol monomerinin kimyasal yapısı b) PPy yapısı.

Pirol monomerinin polimerizasyonu sırasında bir pirol molekülünden bir elektronun oksidanta aktarılması ile birlikte radikal katyon oluşmaktadır. Ardından bu radikal katyonun başka bir radikal katyon ile bağlanması durumunda 2,2-bipirol molekülü oluşur. Şekil 3.1a’da pirol monomerinin ve 3.1b’de PPy’nin kimyasal yapısı gösterilmiştir [62].

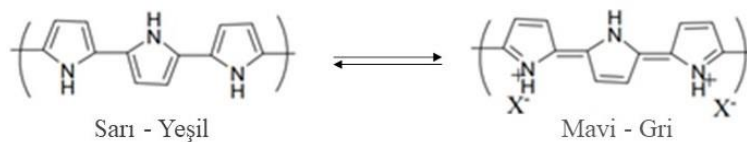


Şekil 3.2: Piyol monomerin elektropolimerizasyon mekanizması [62].

Piyolün polimerizasyonunda elektrokimyasal polimerizasyonun daha kontrol edilebilir olması sebebiyle kimyasal metotlara göre elektrokimyasal metotlar daha fazla ilgi çekmektedir. Şekil 3.2’de piyol monomerin elektropolimerizasyon mekanizması verilmiştir.

3.1.3 Elektrokimyasal Özellikler

PPy 3.2 eV bant aralığına sahiptir [68]. Nötr durumda sarı-yeşil, oksitlenmiş durumunda ise mavi-gri renkleri sergilemektedir. Polimerin katkılanmasıyla bant aralığı değişir ve polimeri karakterize eden renkler de ona bağlı olarak değişebilmektedir. Tekrarlanan anahtarlama üzerine bozunma eğilimine sahiptir ve sadece son derece ince filmler tamamen katkılanabilir. Buna rağmen, tekrarlanan birimlerin işlevleştirilmesiyle iyileştirilmiş özelliklere sahip filmler yapmak mümkündür, çünkü iletken polimerlerin renklenmesi aslında doğrudan bant aralığı ve bant yapısına bağlıdır. PPy iletken polimerinin yapısal modifikasyonu N-(yer değiştirme), 3,4 yer değiştirme veya donör-akseptör yaklaşımının kullanılması yoluyla yapılabilir.



Şekil 3.3: PPy’de elektrokromizm [62].

İdeal bir elektrokromik malzemenin renk değiştirme sürecinin uç durumları arasında yüksek optik kontrasta, kısa tepki süresi ve yüksek stabiliteye sahip olması beklenir. İletken

polimerlerde, renk değişimi oranları esasen iyon enjeksiyonu ve ekstraksiyon işlemlerinin gerçekleşme hızına bağlıdır. İletken polimerlerde redoks mekanizması iyonların transferine dayandığından, renk değişim hızı esas olarak hem polimerin morfolojisine hem de polimer-elektrot etkileşimlerine bağlıdır [69].

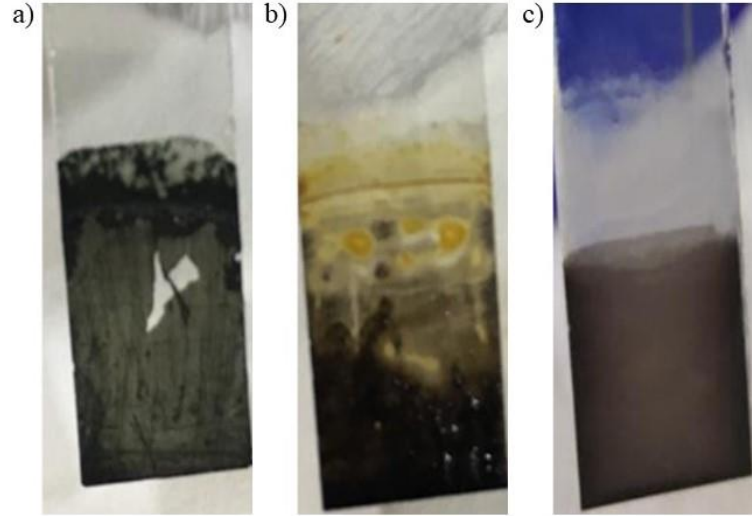
Bu çalışmada TBAP ve Tiron tuzları kullanılarak, elde edilen PPy tabanlı elektrokromik filmlerin özellikleri araştırılmıştır. Aynı zamanda NC'un eklenmesiyle elde edilen PPy/NC nanokompozit filmlerinde NC'un elektrokromik özelliklerine nasıl etki ettiği iki farklı tuz (TBAP ve Tiron) için incelenmiştir. PPy'ün yüksek iletkenliğe sahip olması, madde bolluğu, kolay sentezi ve düşük polimerizasyon voltajına sahip olması özellikleri ile seçilmiştir. Ayrıca, pirol polimerizasyonu nötr çözeltilerde gerçekleşebildiği için NC ($\text{pH} \approx 7$) ile nanokompozit oluşturma sürecinde PPy içinde NC homojen olarak çözünebilmektedir. Asidik ortamlarda çalışıldığında 7'ye yakın pH değerine sahip NC'un polimerizasyon sürecine eklenmesi elektrolit çözeltisini nötrleştirerek elektropolimerizasyon yöntemiyle kaplanacak filmlerin üniform ve kararlı oluşumunu olumsuz yönde etkilemektedir. PPy'ün ~ 7 pH değerine sahip olması NC ile nanokompozit oluşturarak üniform film oluşturulmasına katkı sağlayarak avantaj sunmaktadır.

3.2 TUZ SEÇİMİ VE ELEKTROLİT HAZIRLANMASI

Çalışmanın başlangıcında ilk hedef PPy için uygun çözücü ve tuzu bulmaktır. Literatürde elektrokromik uygulamalarında tuz olarak çok sık kullanılan lityum perklorat (LiClO_4), çözücü olarak ise saf su seçilmiştir. CV ölçümü ile 0.1 M çözeltide uygun kaplama voltaj değeri (1,4 V) belirlendikten sonra sabit potansiyelde filmler deneme olarak 60 s, ardından 180 s olarak kaplanmıştır. Uygun kaplama voltaj değerinin belirlenmesi geniş potansiyel aralığında üç döngü CV analiz yapılarak kullanılan tuz içerisinde monomer polimerizasyonunun gerçekleştiği potansiyel belirlenmektedir. Şekil 3.4a ve 3.4b'de 0.1 M LiClO_4 /su elektrolit sulu çözeltisinde kaplanan PPy filmlerin görüntüleri verilmiştir. Kaplanan filmlerin homojen olmadıkları ve yüzeye tutunmalarının zayıf olduğu gözlenmiştir. Elektrolit hazırlandığında 0.1 M miktarında pirol eklendiğinde pirolün çözeltinin içerisinde çözünmeyip, yüzeyde yağ gibi bir tabaka oluşturduğu gözlenmiştir. Bu nedenle potansiyel uygulandığında homojen bir filmin oluşması mümkün olmamıştır. Fakat 0.1 M TBAP/ACN ve 0.1 M pirol monomeri içeren kaplama çözeltisinde 1.2 V sabit potansiyelde 30 s olarak kaplanan filmin homojen ve yüzey tutunmasının iyi olduğu gözlemlenmiştir (Şekil 3.4c). Bu nedenle tuz olarak TBAP ve çözücü

olarak ACN seçilmiştir. ACN içerisinde TBAP tamamen çözünürken aynı zamanda pirolün iyi dağılmasını sağlamaktadır. Bu şekilde elektrokimyasal olarak FTO cam üzerine kaplanan filmlerde net bir renk değişimi gözlemlenmiştir.

Tuz seçimindeki diğer bir kriter ise PPy'nin iletkenliğinin yüksek olmasını sağlayacak tuzların kullanılmasıdır. Literatürde PPy'nin iletkenliğinin farklı karşıt iyonlara sahip tuzlar (ClO_4^- , NO_3^- , BF_4^- , TSO^- , NS^- , PF_6^-) kullanılarak değişimi incelenmiştir [65]. Bu tez çalışmasının ilk aşamasında ClO_4^- karşıt iyonuna sahip ve yüksek elektrolit iletkenliği [16] sağlayan TBAP tuzu kullanılmıştır. Elektrolit çözeltisinde Tiron bulunmasının ise polimerizasyon sürecini hızlandırdığı ayrıca sülfonik grupların varlığı nedeniyle PPy film oluşumunu ve üniformluğunu iyileştirdiği gözlemlenmiştir [20]. Bu nedenlerden dolayı bu çalışmada farklı tuzlar kullanarak elektropolimerizasyon yöntemi ile kaplanmış PPy ve PPy/NC filmlerin elektrokromik özelliklerinin nasıl değiştiğinin incelenmesi için TBAP ve Tiron tuzları kullanılmıştır. 3.2.1 ve 3.2.2 bölümlerde TBAP ve Tiron tuzların yapısı hakkında kısa bilgi verilmiştir.

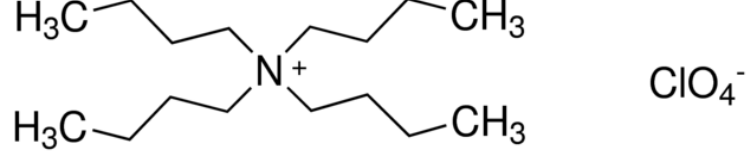


Şekil 3.4: 0.1 M LiClO_4 /0.1 M Pirol elektrolit içerisinde a) 60 s b) 180 s elektrokimyasal olarak sabit potansiyelde sentezlenmiş filmler c) 1.2 V sabit potansiyelde 0.1 M TBAP/0.1 M Pirol çözeltisinde 30 s film kaplaması.

3.2.1 TBAP

TBAP ($\text{C}_{16}\text{H}_{36}\text{ClNO}_4$), tetrabutylamonyum perklorat ClO_4^- iyonuna sahip, 341,91 g/mol molekül ağırlıklı, beyaz, ACN, etanol ve metanol çözeltilerinde çözülen bir tuz çeşitidir. Literatürdeki çalışmalara bakıldığında iyi iletkenliğe sahip, kararlı, ince filmlerin oluşmasını

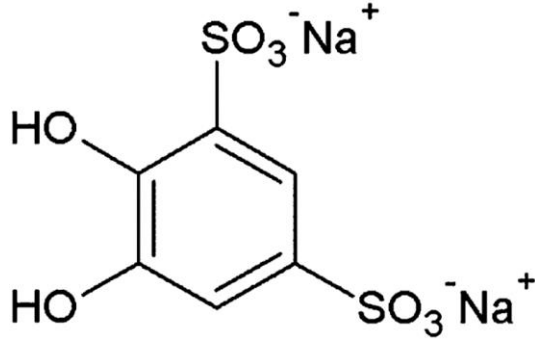
sağlamaktadır [16]. Bu çalışmada elektrolit hazırlanırken TBAP tuz olarak, ACN ise çözücü olarak kullanılarak 0.1 M molaritede hazırlanmıştır.



Şekil 3.5: TBAB'ın kimyasal yapısı [70].

3.2.2 Tiron

Tiron ($C_6H_4Na_2O_8S_2$) disodyum 4,5-dihidroksi-1,3-benzendisülfonat, 314,19 g/mol molekül ağırlığına sahip organik bir malzemedir. Kıyaslamalı bir araştırma yapmak amacıyla Tiron'un ilk başta ACN içerisinde çözünmesi denenmiştir. Tiron'un ACN içerisinde çözünmediği fakat saf suda iyi çözündüğü tespit edilmiştir. Fakat pirol suda çözünmediği için elektrolit çözeltisi 6:4 ACN:DI oranında hazırlandığında her iki maddenin de çözünmesi mümkün olmuştur. Dolayısıyla, tüm kaplama ve analiz için kullanılan çözeltiler 0.1 M değerinde ve 6:4 (ACN:DI) oranında hazırlanmıştır.



Şekil 3.6: Tiron'un kimyasal yapısı [71].

3.3 ALTTAŞ SEÇİMİ

Elektrokromik uygulamalarında kullanılan alttaşların en az tek taraflı iletken olması ve geçirgenliğinin görünür bölgede %80 değerinin üstünde olması istenmektedir. İletken olması filmin oluşmasında etken bir parametre iken, geçirgenliğinin yüksek olması ise elektrokromik filmin geçirgenliğine etkisinin az olmasının istenmesindendir. Elektrokromik uygulamalarında en yaygın kullanılan alttaşlar ITO camlarıdır. ITO tek taraflı cam üzerinde indiyum kalay oksit kaplı, yüzey direnci $10 \Omega/sq$ 'dan düşük alttaş çeşididir. Fakat ITO camların fiyat

yüksekliğinden dolayı FTO camlar da tercih edilmektedir. FTO'nun optik geçirgenliği ve yüzey direnci açısından ITO camlardan önemli bir farkı yoktur ve elektrokromik çalışmalarında sık kullanılmaktadır. Kullanılan alttaşların esnek olması istendiğinde PET-ITO filmler tercih edilmektedir. Bu filmler fiyat olarak da uygundur, fakat yüksek yüzey direnci (350 - 500 Ω /sq) sebebiyle her zaman istenilen performansları sağlamamaktadır.

Bu çalışma boyunca Sigma-Aldrich'ten (735221) tadarik edilen, Tablo 3.1'de gösterilen özelliklere sahip FTO cam kullanılmıştır.

Tablo 3.1: Tez kapsamında kullanılan FTO camların teknik özellikleri.

Bileşim	SnO ₂ :F
Yüzey direnci	~10 Ω /sq
Geçirgenlik (görünür bölge)	%83

3.4 ÖRNEKLERİN KESİLMESİ

30 cm x 30 cm x 3 mm plaka halinde alınmış FTO cam plakadan istenilen boyutlarda parçalar kesmek için camın iletken olmayan kısmında asetat kalem ile çizilmiştir. Çizilen bölgelerden elmas uçlu kalem ile geçilmiş ve plakayı ters çevirerek, pense ile kuvvet uygulanmıştır. Tüm örnekler bu yöntem ile 6 cm x 1 cm şeklinde kesilmiştir. Camın çizilmesini engellemek için kullanılan pensenin ucuna yumuşak bir malzeme yaptırılmıştır.

3.5 KİMYASAL TEMİZLEME İŞLEMLERİ

Kesme işleminden sonra örnek yüzeyi ve kenarlarında biriken tozların ve diğer kirliliklerin temizlenmesi için temizleme prosedürü uygulanmıştır. Ultrasonik banyo yardımıyla tüm örnekler ilk önce 10 d süre boyunca aseton ile yıkanmıştır. Bu işlemler ile örnek üzerindeki yağ tabakası ve hidrofobik atıklar temizlenmiştir. Ardından camlar saf suda çalkalanmış ve 10 d da isopropanol kullanılarak yıkama yapılmıştır. Son olarak temizlenen örnekler 10 d saf su içerisinde yıkanarak üzerinde bulunan alkol ve organik çözücülerden arındırılmıştır. Toz bırakmayan Kim-Tech mendiller ile kurutularak kaplamaya geçmeden önce etüvde 10 d kadar 60 °C'de ısıtılarak işlem uygulanmıştır. Isıtılmanın uygulanması, camın hidrofilitesinin artmasını ve daha kaliteli film oluşmasını sağlamaktadır.

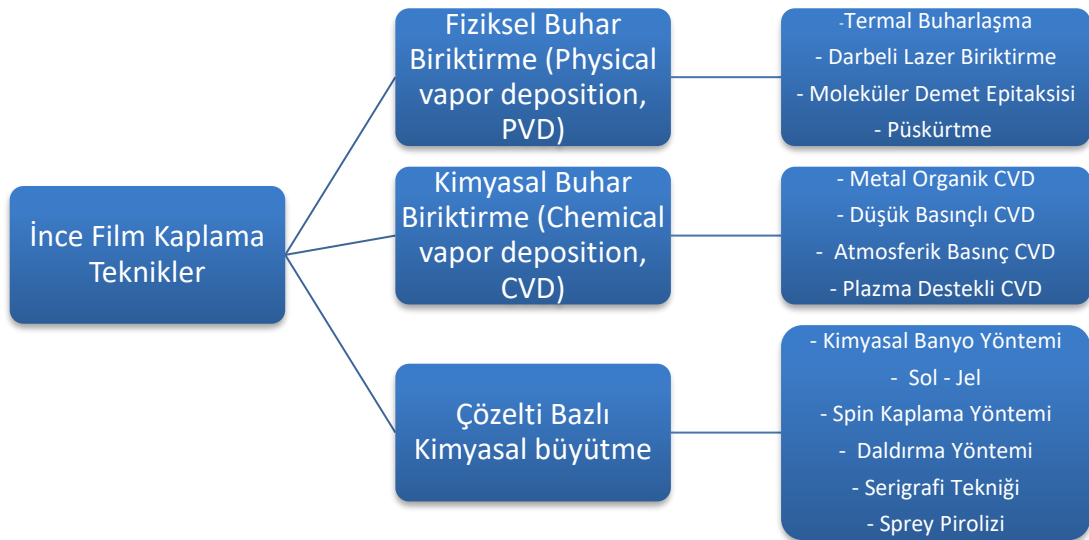
Çalışma boyunca kaplanan her film için alttaş temizliğinde aynı süreç uygulanmıştır.

3.6 İNCE FİLM KAPLAMA TEKNİKLERİ

İnce filmlerin modern teknoloji çağında büyük etkisi olduğu bilinmektedir. İnce filmler, optik cihazlar, telekomünikasyon cihazları, enerji depolama cihazları ve benzeri gibi çeşitli alanlarda gelişmiş uygulamalar için önemli rol oynamaktadır. İnce filmlerin farklı alanlarda kullanılması tamamen morfolojilerine ve kararlılıklarına bağlıdır. Kaplama teknikleri ince filmlerin morfolojisini büyük ölçüde etkilemektedir. İnce filmler fiziksel veya kimyasal yollarla kaplanabilir.

Bir malzemenin nano boyuta indirgenmesi optik, elektronik, optoelektronik ve dielektrik uygulamalarında yeni ve benzersiz davranış ortaya çıkartır. Bu nedenle günümüzdeki teknolojilerle nanoboyutta ince film kaplamaya yönelik çalışmalar oldukça yoğun olarak sürmektedir. İnce film; kalınlığı birkaç nanometreden birkaç mikrometreye kadar değişen ince bir malzeme tabakası olarak tanımlanabilir [29].

İnce filmler, organik ve inorganik olanlar farklı metotlar kullanılarak büyütülebilir. Şekil 3.7’de ince film kaplamalar için en yaygın kullanılan, fiziksel buhar biriktirme, kimyasal buhar biriktirme ve çözelti bazlı veya kimyasal kaplama metotları verilmiştir [29].



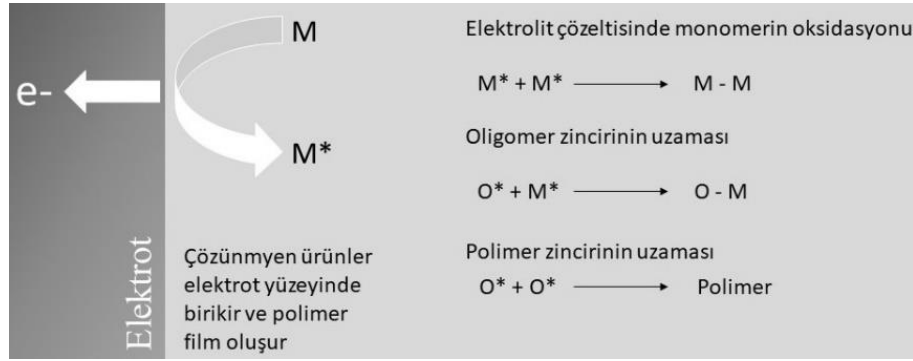
Şekil 3.7: İnce film kaplama teknikleri.

Organik, inorganik, ince veya kalın filmler Şekil 3.7’de belirtilen teknikler kullanılarak oluşturulabilir. Bu tez çalışmasında kullanılan elektropolimerizasyon yöntemi kimyasal banyo

yöntemi altında sınıflandırılabilir, fakat bu yöntem elektrik alan uygulanmasıyla gerçekleştirilebilir. Genel olarak organik iletken polimerlerin elektrokromik uygulamalarında geliştirilmesi için yaygın olarak kimyasal banyo ve elektropolimerizasyon yöntemleri kullanılmaktadır. Bu çalışmada pirolün FTO camlar üzerine kaplanması için sulu ortamda elektropolimerizasyon yöntemi kullanılmıştır. Bu nedenle 3.7’de bu teknik ile ilgili detaylı bilgiler verilmiştir.

3.7 ELEKTROPOLİMERİZASYON

PPy iletken filmler, elektropolimerizasyon yoluyla ilk defa 1979 yılında Diaz ve arkadaşları tarafından sentezlenmiştir [38]. Elektropolimerizasyon, temelde metal filmlerin galvanik kaplamasına benzemektedir. Polimerizasyon reaksiyonları elektrokimyasal olarak gerçekleşir; yani, elektrotlara dışarıdan potansiyel fark uygulandığında elektronlar, elektrot-elektrolit arayüzünden geçer. Sonuç olarak elektrot yüzeyinde iletken bir film oluşturulur. Elektrik yükünü çözeltiye veya çözeltiden taşımak için temel gereksinim elektrot yüzeyinin iletken olmasıdır. Genel olarak, elektron transferine ilişkin tüm elektrokimyasal reaksiyonlar oksidatif veya indirgeyici reaksiyonlar olarak sınıflandırılmaktadır (Şekil 3.8).



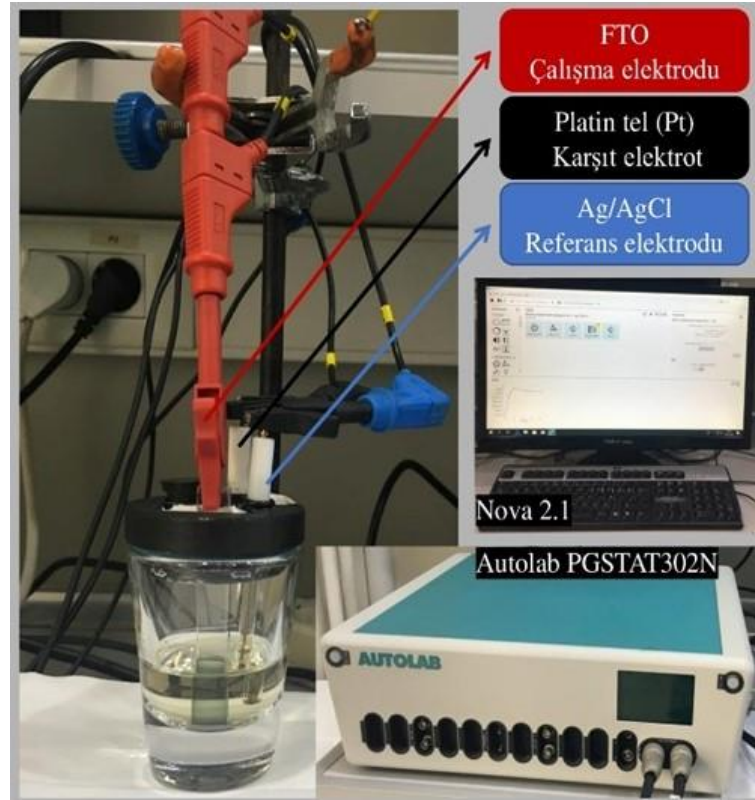
Şekil 3.8: Elektropolimerizasyon işlemi.

Son kırk yılda, polimer bazlı filmler birçok organik cihazda incelenmiştir. İletken filmlerin hazırlanmasında en dikkat çekici yöntem elektropolimerizasyondur. Metaller, iletken camlar ve yarıiletkenler gibi çeşitli elektrotlar üzerinde doğrudan kaplanan elektro-polimerize filmler, çeşitli işlevlere ve uygulamalara sahiptir [72].

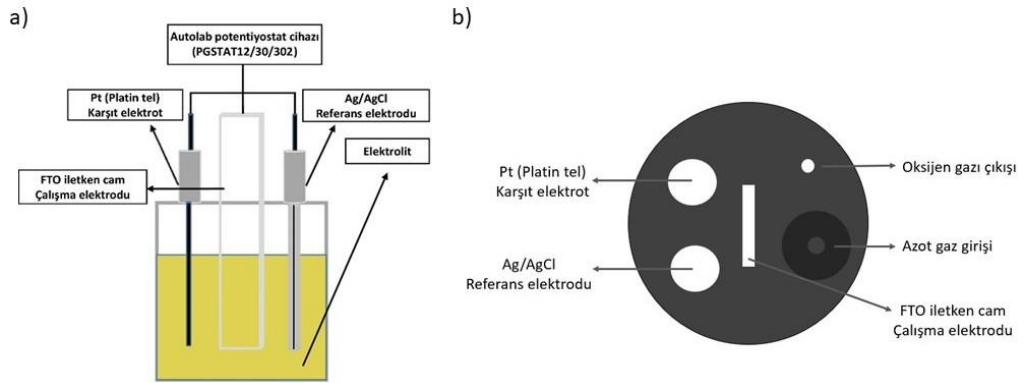
PPy pirol halkaları zincirlerinden oluşur ve pirol monomerinin, arzu edilen anyonik katkılama tuzu ve destekleyici elektroliti içeren uygun bir çözücü içerisinde elektrokimyasal polimerizasyonu ile sentezlenebilmektedir.

Genel kısımlar, 2.3 ve 2.4'te elektropolimerizasyon yöntemlerinden ve onların sunduğu avantajlardan/dejavantajlardan daha detaylıca bahsedilmiştir. Potansiyostatik yöntemini uygulayarak çok basit ve kolay bir şekilde polimerizasyon sürecinde istenmeyen türlerin monomere katılması potansiyel farkın sabit tutulmasıyla engellenebilmektedir ve polimerizasyonun başlaması sadece monomer ile devam etmektedir. Aynı zamanda bu yöntem ile üniform ve kararlı filmler elde edilmektedir.

Çalışma boyunca tüm PPy ince filmler ve PPy/NC nanokompozit filmlerin hazırlanması Nova 2.1 yazılım programı yardımıyla Autolab PGSTAT302N potansiyostat cihazı kullanarak 0.1 M TBAP ve 0.1 M Tiron tuzları için yapılmıştır. Pirol monomeri çözeltiye 0.1 M miktarında eklenmiştir. NC miktarı ise monomerin miktarına kıyasla %20, %40, %60, %80, %100 ve %120 oranlarda eklenerek PPy/NC nanokompozit filmler elde edilmiştir. Tüm incelemeler oda sıcaklığında yapılmıştır. Elektropolimerizasyonun gerçekleşebilmesi için ilk olarak bir elektrokromik hücreye ihtiyaç duyulmaktadır. Oksijeni ortamdan uzaklaştırmak amacıyla polimerizasyonun gerçekleştiği cam beherlere özel, 3D yazıcıdan çıkartılmış beş delikli bir kapak tasarlanmıştır (Şekil 3.10b). Üç deliğe elektrotları yerleştirilmiş, kalan bir deliğe azot verilirken diğerinden oksijenin çıkması sağlanmıştır. Saf azot gazı hücreye vererek oksijeni ortamdan uzaklaştırma süreci iki dakika kadar uygulanmıştır ve ardından tüm delikler kapaklar ile kapatılıp, filmlerin kaplaması ve karakterizasyonu yapılmıştır. Araştırma boyunca kullanılan deney düzeneği Şekil 3.9'da verilmiştir.



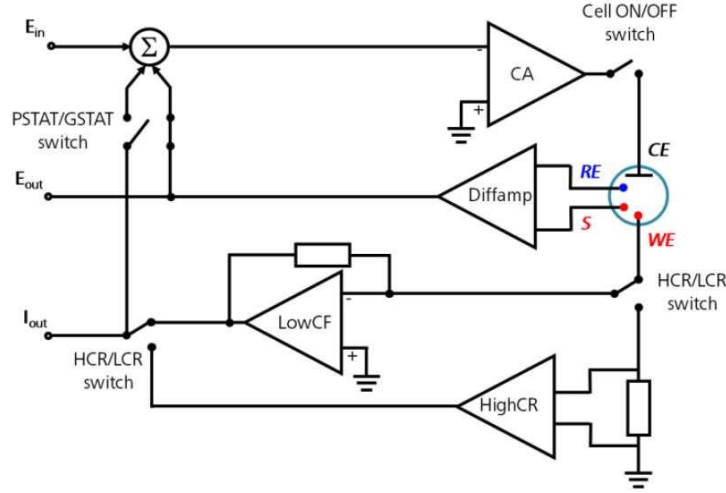
Şekil 3.9: Deney düzeneği.



Şekil 3.10: a) Elektrokimyasal kaplama hücresinin şematik gösterimi b) Hücre kapağının üstten görünümü.

Akım geçerken redoks potansiyelindeki osilasyonları önlemek amacıyla genelde üç elektrotlu sistem kullanılır. Çalışma elektrodu (Working Electrode, WE) olarak FTO cam, referans elektrot (Reference Electrode, RE) Ag/AgCl ve karşıt elektrot (Counter Electrode, CE) olarak platin tel (Pt) Şekil 3.10a'da gösterildiği gibi kullanılmıştır. Genelde Pt gibi reaktif olmayan malzemeden üretilen karşıt elektrotun görevi akım geçerken sabit redoks potansiyelini koruyabilmektir. Karşıt elektroda dışarıdan potansiyel uygulanır ve hücre potansiyel farkı karşıt ve referans elektrot arasında ölçülür. Akım karşıt elektrodundan çalışma elektroduna doğru

akmaktadır (polimerizasyona bağlı ters de olabilir). RE (Ag/AgCl veya kalomel) genellikle tuz köprüsü vasıtasıyla ana hücreye bağlanır. RE'ye bağlantı sisteme çok büyük bir direnç verir ve böylece RE hiç akım geçirmezken referans potansiyelini koruyabilmektedir [73]. Şekil 3.11'de Potentiostat/Galvanostat'ın temel elektronik devre şeması verilmiştir [29].



Şekil 3.11: Potentiostat/Galvanostat'ın temel elektronik devre şeması.

Elektropolimerizasyon, normalde sulu bir elektrolit çözeltisi içinde çözünmüş bir pirol monomerinin oksitlenmesiyle bir anodik çalışma elektrot üzerinde iletken bir film oluşturmak üzere kullanılan kaplama yöntemidir. Elektrokimyasal olarak elde edilen PPy'nin iletkenliği kaplama süresi, monomer konsantrasyonu, alttaş ve kaplama yöntemine bağlı olarak 10^{-10} - 10^3 S/cm arasında değişebilmektedir [74].

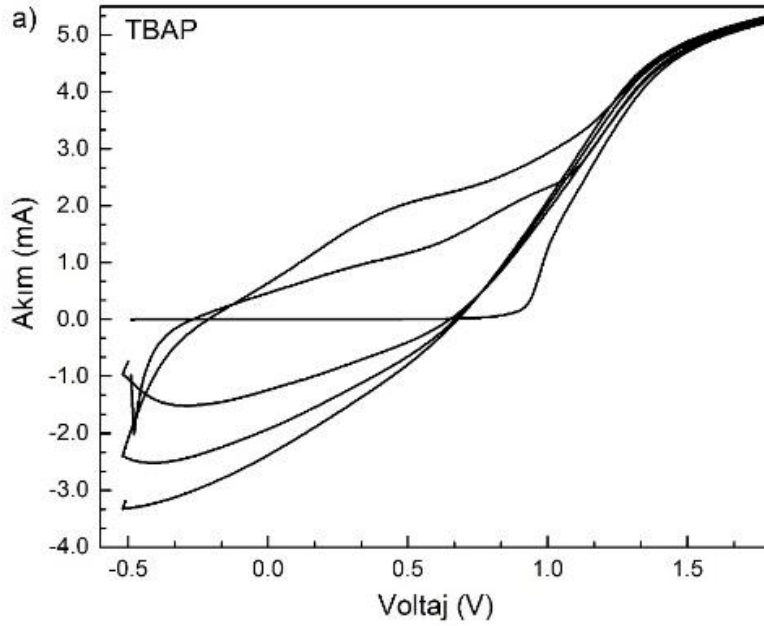
3.8 PPY/NC NANOKOMPOZİT FİMLERİN KAPLAMASI

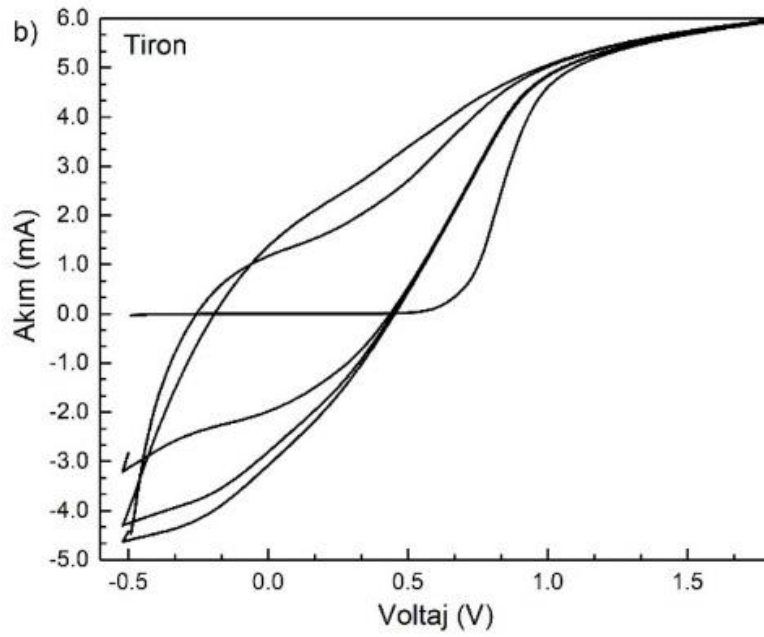
Bu çalışmada 0.1 M TBAP ve 0.1 M Tiron tuzları için PPy ve PPy/NC tabanlı, potansiyostatik elektropolimerizasyon yöntemiyle kaplanmış filmlerin elektrokromik özelliklerini kıyaslanmak için hazırlanmıştır.

Önce her tuz için NC içermeyen PPy filmler kaplanmıştır. Bu şekilde iki farklı tuzun etkisi de araştırılmıştır. Sonrasında ise monomer miktarına göre farklı oranlarda (%20, %40, %60, %80, %100 ve %120) eklenen NC'un elektrokromik özelliklere olan etkisi araştırılmıştır.

3.8.1 Kaplama Potansiyelinin Optimizasyonu

0.1 M TBAP ve 0.1 M pirol içeren çözelti için kaplama potansiyelini belirlemek amacıyla yapılan CV analizi sonucunda, kaplama potansiyeli 1.2 V olarak belirlenmiştir. 0.1 M Tiron ve 0.1 M pirol çözeltisi için de aynı süreç uygulanıp, aynı voltaja karar verilmiştir. Fark olarak 0.1 M TBAP çözeltisinde çözücü olarak sadece ACN kullanılırken, 0.1 M Tiron çözeltisinde hem pirolün hem Tiron'un çözünmesi amacıyla çözücü olarak 6:4 oranında ACN:DI kullanılmıştır. Şekil 3.12'den görüldüğü gibi 1.2 V voltaj değeri PPy'nin her iki çözeltisinde polimerizasyonun gerçekleşmesi için yeterli bir potansiyeldir. Daha yüksek voltaj değerleri uygulanması filmin yapısına zarar verip, filmi yoracağı için 1.2 V üzerinde bir potansiyel fark değeri uygulanmamalıdır. CV analizleri -0.5 V ile +2 V aralığında 100 mV/s tarama hızında üç döngü olarak yapılmıştır. Tekrarlanan CV döngüler ile FTO cam üzerine kaplanan iletken PPy, CV ölçümlerinde akım yoğunluğunda artışa neden olmaktadır.

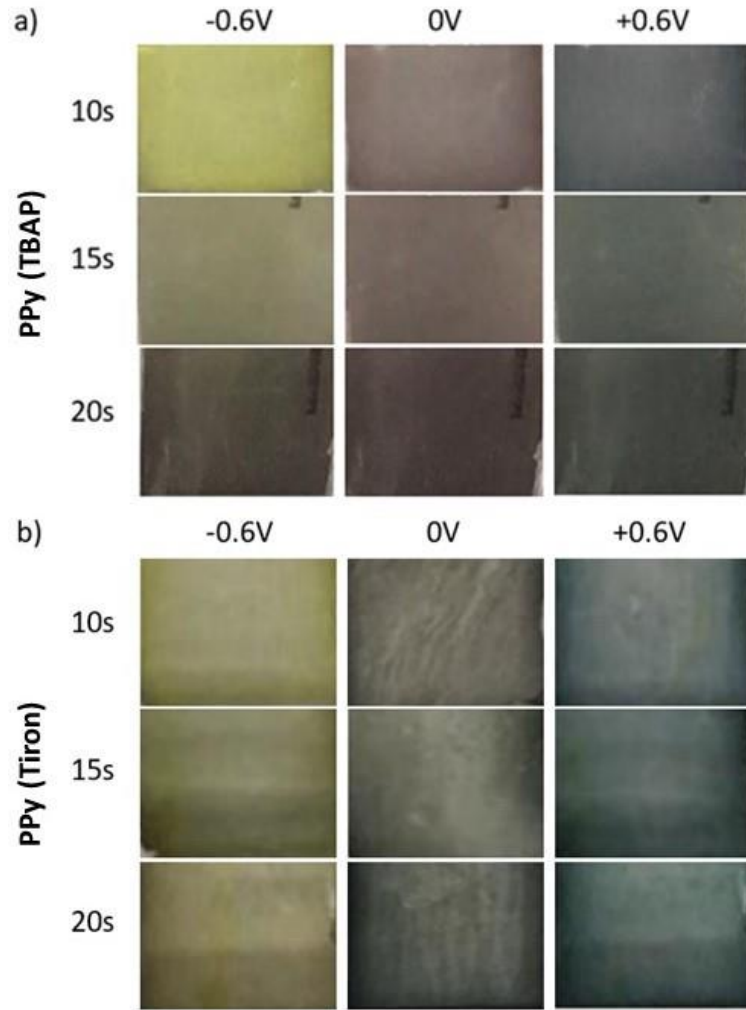




Şekil 3.12: a) 0.1 M TBAP ve b) 0.1 M Tiron sulu çözeltilerinde yapılmış üç döngü CV analizi.

3.8.2 Kaplama Süresinin Optimizasyonu

Kullanılan tuzlara ve monomere göre uygun çözücünün bulunması ve kaplama potansiyelinin belirlenmesinden sonra kaplama süresi optimizasyonu yapılmıştır. Üniform, yapışkan ve yüksek renk kontrastına sahip filmler hazırlamak amacıyla 0.1 M TBAP ve 0.1 M Tiron elektrolit çözeltilerinde 10 s, 15 s ve 20 s süre ile potansiyostatik yöntemle 1.2 V sabit voltajda kaplanmış filmler incelenmiştir.



Şekil 3.13: 10 s, 15 s ve 20 s olarak kaplanmış a) PPy (TBAP) ve b) PPy (Tiron) filmlerin oksitlenmiş ve indirgenmiş formdaki görüntüleri.

Şekil 3.13'te görüldüğü gibi 10 s süre ile kaplanmış filmlerin optik kontrastı daha fazladır. Analiz boyunca daha kalın kaplanmış filmlerden (15 s ve 20 s) yüzeyde birikmiş fakat filme çok iyi bağlanmamış polimerin dökülmesi görülmüştür. Dökülmüş film iletken olduğu için analiz boyunca incelenen parametreleri etkilemektedir. Dolayısıyla kaplama süresi 10 s olarak karar verilmiştir ve bütün deneyler 10 s'de kaplanmış PPy filmler ile yapılmıştır.

3.9 KARAKTERİZASYON YÖNTEMLERİ

Tez çalışması boyunca elektropolimerizasyon yöntemiyle kaplanmış PPy ve PPy/NC nanokompozit filmlerin kararlılık, optik kontrast, renklenme verimliliği, tepki süresi, NC etkisi

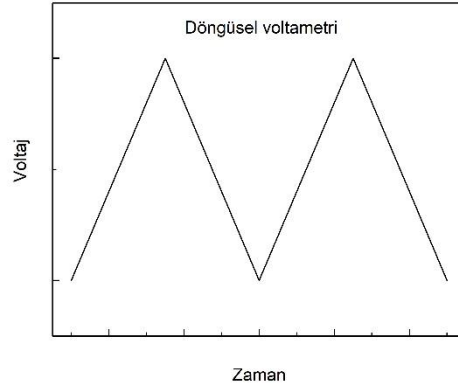
gibi parametreleri araştırmak amacıyla elektrokimyasal, optik ve yapısal karakterizasyon yapılmıştır.

3.9.1 Elektrokimyasal Karakterizasyon

Elektrokimyasal karakterizasyon, çeşitli elektrokimyasal teknikler kullanılarak malzemelerin veya cihazların karakterizasyonu ve özellikle elektrokromik malzemelerin ve cihazların karakterizasyonu için paha biçilmez bir araştır. Elektrokimyasal yöntemler arasında dönüşümlü voltametri ve kronoamperometri en yaygın metotlar olmak üzere bu süreç boyunca kullanılmıştır. Her iki teknik için bir elektrokimyasal hücreye ihtiyaç duyulur ve sulu çözelti içerisinde yapılmaktadır. Deney boyunca kullanılan elektrokromik hücre ve elektrotlar hakkında bölüm 3.7’de detaylı bilgi verilmiştir.

3.9.1.1 Döngüsel Voltametri (CV)

CV, elektrokimyasal işlemlerin karakterizasyonunda kullanılan yaygın bir elektrokimyasal tekniktir. Daha basit olan doğrusal tarama voltametrisinin modifikasyonudur. Sabit tarama hızında belli bir potansiyel fark aralığında Şekil 3.14’de gösterilen üçgen dalga formunda ileri geri potansiyel uygulanarak gerçekleştirilmektedir. Bu işlem sırasında WE’den geçen akım kaydedilir ve genellikle literatürde filmin alanıyla bölünüp akım yoğunluğu şeklinde verilir. Ortaya çıkan "döngüsel voltamogramlar", WE’de meydana gelen elektrokimyasal süreçler hakkında faydalı bilgiler verir ve malzemenin veya hücrenin redoks potansiyelleri, kinetik ve termodinamik özellikler ile sınırlı kalmayıp meydana gelen spesifik reaksiyonların potansiyel aralıkları hakkında da bilgi verebilir. Spektroskopi ve kütle ölçümü gibi diğer tekniklerle birlikte kullanıldığında daha fazla veya daha iyi doğrulukla bilgiler elde edilmektedir. Elektrokromik malzemelerin ve cihazların gösterdiği tersinir redoks davranışların araştırılması adına yararlı bir tekniktir. Malzemeyi karakterize eden indirgenme ve yükseltgenme pikleri CV yönteminde görülmektedir. Bu sırada filmlerin karakteristik renkleri de ortaya çıkmaktadır. Aynı zamanda birden fazla uygulanan döngü filmin kararlılığı hakkında bilgi vermektedir [73].

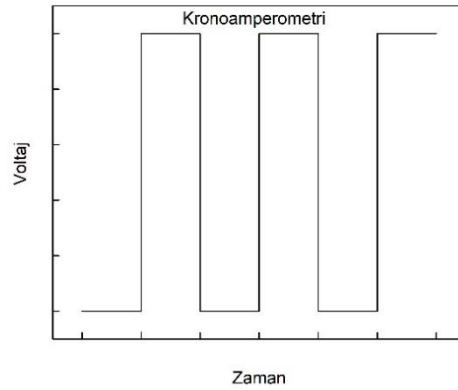


Şekil 3.14: CV analiz boyunca uygulanan voltaj/zaman eğrisi.

3.9.1.2 Kronoamperometri (CA)

CA, kare dalga şeklinde potansiyel uygulanırken WE'den zamana bağlı geçen akımın kaydedilmesini içeren bir kare dalga voltametri tekniğidir. Potansiyel aralıkları boyunca kapasitif akımların ve redoks davranışlar ile ilişkili Faradaik akımların ayrılmasını araştırmak amacıyla sıklıkla kullanılan bir tekniktir.

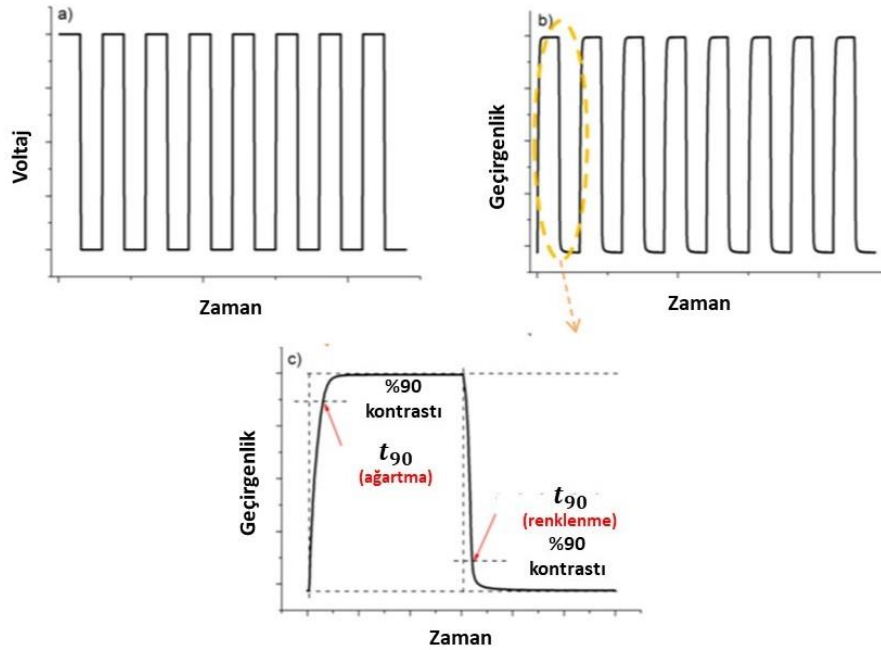
Elektrokromik malzeme ve aygıt çalışmalarında malzeme veya aygıtların farklı redoks potansiyelleri ve sonuç olarak farklı renk durumları arasında değişimini incelemek için kullanılmaktadır. Bu yöntem ile aynı zamanda tepki süresi, yük yoğunluğu ve tekrarlanan döngüler ile filmin kararlılığı ve ömrü hakkında da bilgi edinilmektedir [73]. Şekil 3.15'de, bir CA dalga formu gösterilmiştir.



Şekil 3.15: CA analiz boyunca uygulanan voltaj/zaman eğrisi.

Bir elektrokromik cihazı karakterize eden renkli bir durumdan ağartılmış durumuna geçme hızı olarak tanımlanan *tepki süresi* (t_s) potansiyel uygulamalarının belirlenmesinde büyük önem taşımaktadır. Tepki süresi literatürde anahtarlama zamanı olarak da geçmektedir. Ekran uygulamalar için milisaniye veya daha kısa tepki süreleri gerekli olsa da, akıllı pencereler belirli uygulamaya bağlı olarak saniye, hatta dakika tepki sürelerini tolere edebilmektedir. Otomotiv sektörünün (ön camlar, yan camlar, arka camlar ve tavan) cam alanları için tepki süresi gerekliliklerinin farklı olması muhtemeldir [75].

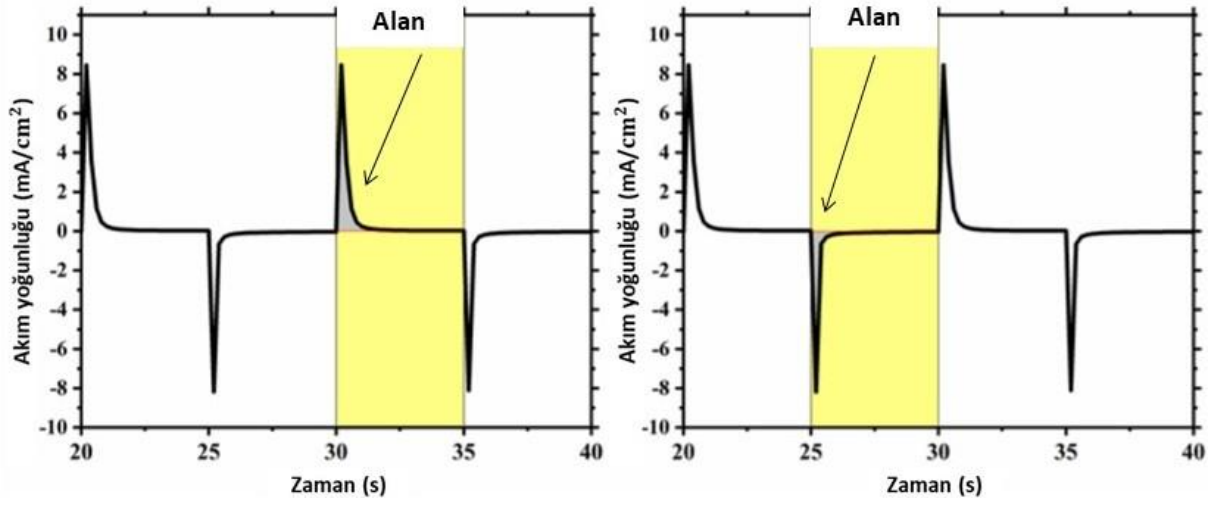
Tepki süresi önemli olmasına rağmen, şu anda bu parametrenin nasıl tanımlandığı konusunda bir standart yoktur ve sonuç olarak, farklı araştırma grupları arasındaki tepki süreleri verilerini karşılaştırılması zordur. Tepki süresinin belirlenmesinin geleneksel yolu, tek bir dalga boyunda geçirgenliğindeki (Şekil 3.16b) değişikliği eşzamanlı olarak izlerken filme veya cihaza kare dalga potansiyel adımları uygulamaktır (Şekil 3.16a). Bu ölçümde filmi karakterize eden bir renkli durumun isteğe bağlı olarak seçilen bir yüzdesini (genelde %90) tamamlamak için gereken süre kaydedilmektedir (Şekil 3.16c) [75].



Şekil 3.16: Tepki süresini hesaplamak için kullanılan geleneksel yöntem. a) Sabit zaman aralıklarında kare dalga potansiyelinin uygulanması b) Sabit dalga boyuna karşılık gelen geçirgenlik c) Ağartma veya renklenme için tam bir anahtarlama eğrisi.

Bazı durumlarda, tepki süresini hesaplamak için geçirgenlik yerine mevcut akım değişimi dikkate alınmıştır. CA ölçümlerinden de elde edebilen tepki süresi (t_s), akımın mutlak maksimum değerinin %10'una düşmesi için gereken süre olarak tanımlanmaktadır [76].

Yük yoğunluğu değerleri akım yoğunluğu/zaman CA döngülerin Şekil 3.17’de [29] gösterildiği gibi ağarmış ve renkli durumlara ait piklerin altındaki alanın integrasyonu ile elde edilmektedir. İntegrasyon işlemi genelde Excel veya Origin gibi grafik programlar yardımıyla hesaplanmaktadır. Yük yoğunluğu hesabı sonucunda filme giren ve çıkan yük miktarları hakkında bilgi edinmekedir. Giren/çıkan yük miktarı bir filmin renklenmesi için gereken yük miktarı olarak tanılanmaktadır. Aynı zamanda ilk ve son alınmış döngüler için hesaplanmış yük yoğunlukları kıyaslayarak incelenen filmin yük kapasitesi zaman ve döngü sayısına bağlı nasıl değiştiği öğrenilmektedir.



Şekil 3.17: CA döngülerinin altındaki alanın integrasyonu ile elde edilmiş yük yoğunluğu değerleri.

3.9.2 Optik Karakterizasyon

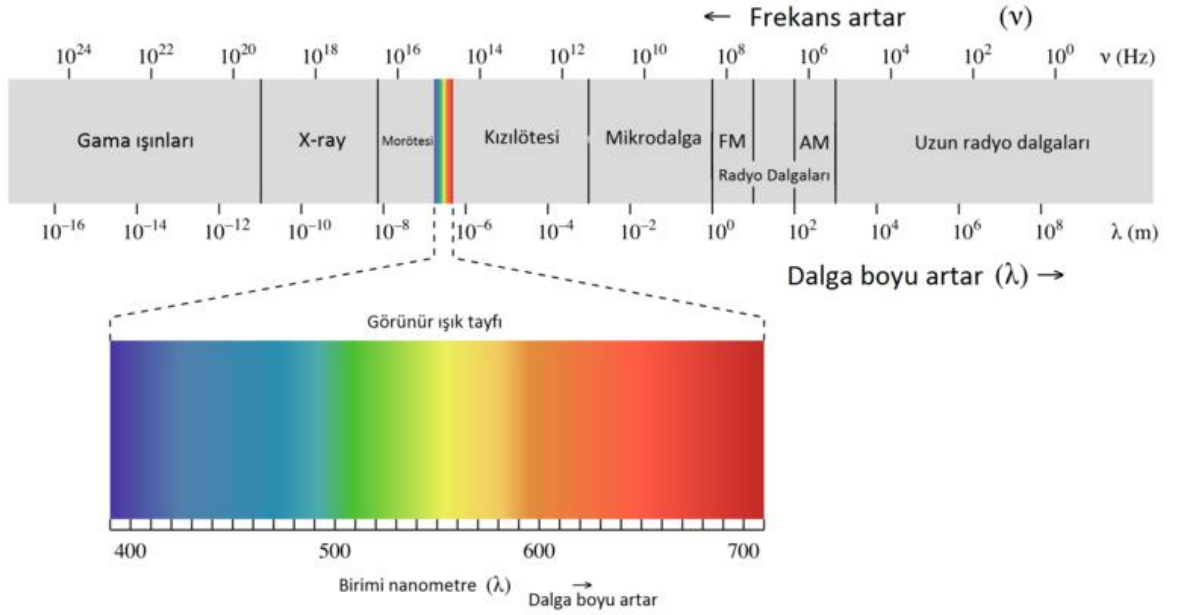
Genel olarak tüm elektrokimyasal malzemeler elektrokimyasal ve optik olarak karakterize edilir. Optik geçirgenlik, yansıtma ve soğurma araştırma konusu olan elektrokromik filmlerin ve aygıtların endüstride yer alması açısından oldukça önemli parametrelerdir. Bu optiksel özellikler elektromanyetik spektrumun görünür bölgesinde araştırılmaktadır.

3.9.2.1 UV/Görünür Bölge Spektroskopisi

UV/Görünür bölge spektroskopisi, UV ve görünür bölgelerde malzemelerin soğurma şiddeti ve soğurma spektrumunu belirlemek için kullanılan bir yöntemdir. Malzemelerin valans bandından iletkenlik bandına elektronları çıkartmak için UV ve görünür ışık yeterli enerjiye sahiptir. UV/Görünür bölge spektroskopisi genel olarak çözeltilerdeki komplekslere, moleküllere ve inorganik iyonlarına uygulanmaktadır. UV/Görünür bölge spektroskopisi

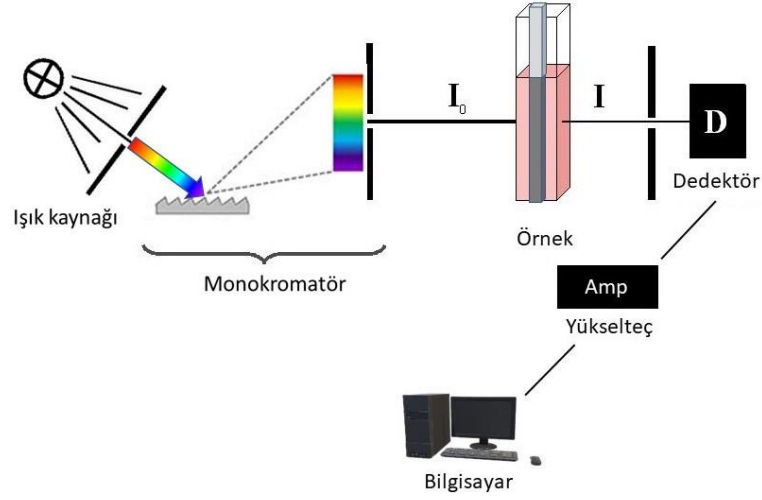
ölçümlerinde ışık kaynağı olarak UV bölgede cıva veya döteryum lambalar kullanılırken, görünür bölgede ölçümleri için tungsten lamba kullanılmaktadır.

Optik özellikler, Şekil 3.18'de verilen elektromanyetik spektrumun UV/Görünür bölgelerinde ölçülür. Malzeme özelliklerine ve film üzerine gelen ışığın dalgaboyuna bağlı olarak ışık soğurulur, yansıtılır veya geçirilir.



Şekil 3.18: Elektromanyetik spektrum [77].

Sürekli spektruma sahip ışık kaynağından gelen ışığın dalgaboyları genelde bir prizma veya kırınım ağı gibi dalgaboyları ayırıcı ile seçilmektedir. Dalgaboylarının taranması sonucu spektrum elde edilmektedir. Geçirgenlik/soğurma spektrumlarının belirlenmesi için ölçümler belli bir dalgaboyu aralığında ya da geçirgenlik/soğurma şiddetinin belirlenmesi için belli bir dalgaboyunda yapılabilir. Deneyin sonucu olarak belli bir dalga boyundaki ağırmış (T_b) ve renkli (T_c) durumların geçirgenlikleri elde edilmektedir. Bu verilerden yararlanarak geçirgenlik oranı (T_c/T_b), renklenme verimliliği, optik yoğunluk $\Delta OD(\lambda)$ ve optik kontrast ($\Delta T(\%) = T_b - T_c$) gibi parametreler belirlenmektedir. Aynı zamanda, *in-situ* ölçümlerinde geçirgenlik ölçümleriyle eş zamanlı CA ölçümleri de uygulayarak filmin belli bir döngü sayısı için kararlılığı araştırılmaktadır. Bu ölçümlerin sonucunda belli döngü sayısı sonrasında filmin geçirgenliği ne ölçüde değiştiği hakkında bilgiler edinmektedir.



Şekil 3.19: UV görünür bölge spektrometresinin şematik gösterimi.

Optik kontrast filmin karakteristik T_b ve T_c geçirgenlik durumların farkı olarak tanımlanmaktadır.

$$\Delta T(\%) = T_b - T_c \quad (3.1)$$

Giren yük başına optik yoğunluktaki değişimi tanımlayan renklenme verimliliği elektrokromik özelliklerin belirlenmesi için temel bir parametredir. Belli bir dalgaboyunda (λ) CE 3.2 denklemi ile hesaplanmaktadır.

$$CE(\lambda) = \frac{\frac{\Delta OD(\lambda)}{Q}}{\frac{A}{A}} = \frac{\log\left[\frac{T_b}{T_c}\right]}{\left(\frac{Q}{A}\right)} \quad (3.2)$$

$OD(\lambda)$; belli bir dalgaboyundaki optik yoğunluğundaki değişiklik, Q filme giren yük miktarı, A film alanıdır, T_b ve T_c belli bir dalga boyundaki ağarmış ve renkli durumların geçirgenliğidir. Q değerleri CA eğrisi altında kalan alandan belirlenmektedir. Elektrokromik uygulamalarında 550 nm veya 600 nm çıplak göz ile görünen dalgaboyları en büyük önemi taşımaktadır. Dolayısıyla, tüm optik parametreler bu iki dalgaboyu baz alarak hesaplanmaktadır.

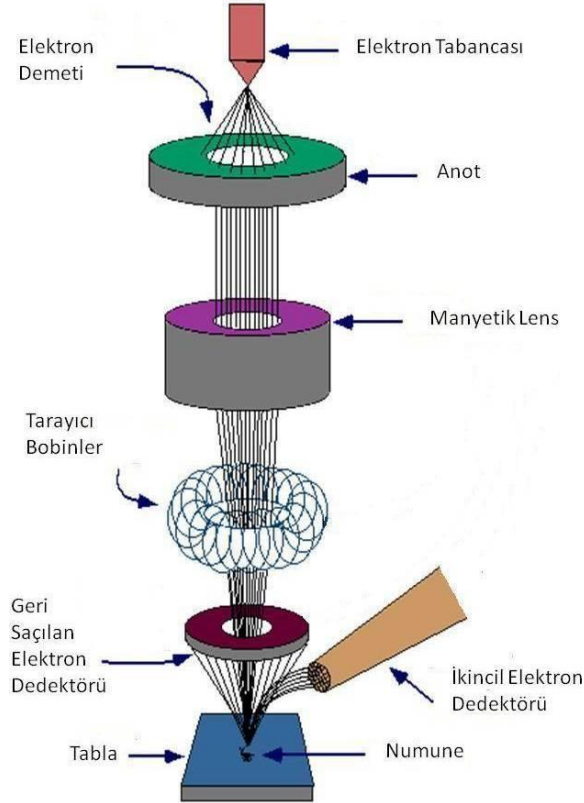
3.9.3 Yapısal Karakterizasyon

Elektrokromik filmlerin içine iyon giriş/çıkışının sağlanması için gözenekli yapıda olması avantajdır. Bu açıdan bir elektrokromik filmin yüzey karakterizasyonu önemlidir. Tez kapsamında elde edilen filmlerin elektrolit çözeltileri değiştirilerek ve NC eklenerek modifiye edilmiştir. Kompozit ince filmlerin yüzey üzerindeki bu modifikasyonların etkilerini tespit

etmek için SEM yeterlidir. Yüzey analizleri için SEM çok sık kullanılan bir yapısal karakterizasyon aracıdır.

3.9.3.1 Taramalı Elektron Mikroskopisi

SEM, optik mikroskop çeşitlerine göre daha fazla çözünürlüğe ve büyütme sahiptir. Şekil 3.20’de SEM’in şematik görünümü gösterilmiştir. SEM cihazı görüntüyü oluşturmak için ışık yerine elektron tabancası tarafından üretilen elektronları numuneye gönderir. Vakum altına alınan bölmede elektronlar örneğe çarptığında ikincil elektronlar, geri saçılan elektronlar ve X ışınları örnekten saçılır. İkincil elektronlar ve gerisaçılan elektronlar yüzey topolojisi hakkında, X-ışınları malzemenin bileşimi hakkında bilgi vermektedir [77].



Şekil 3.20: Taramalı elektron mikroskopunun şematik gösterimi.

4. BULGULAR

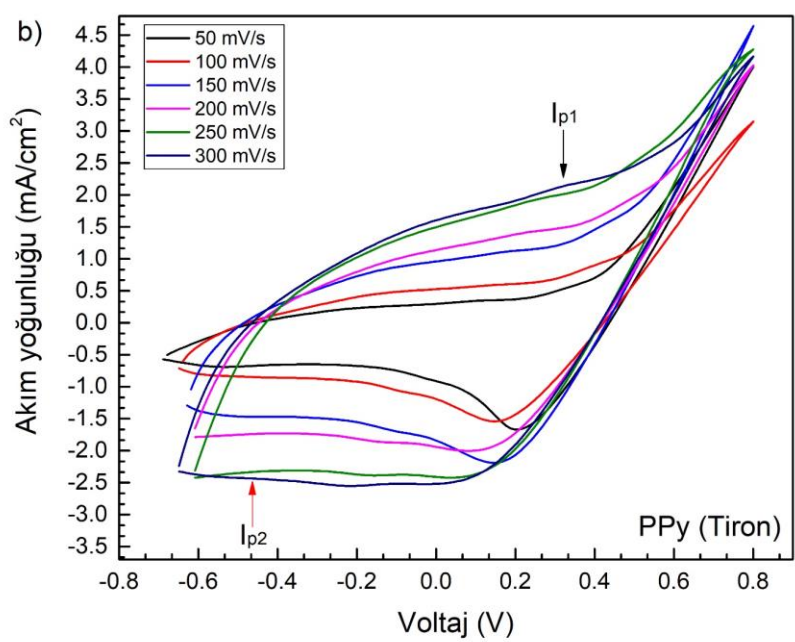
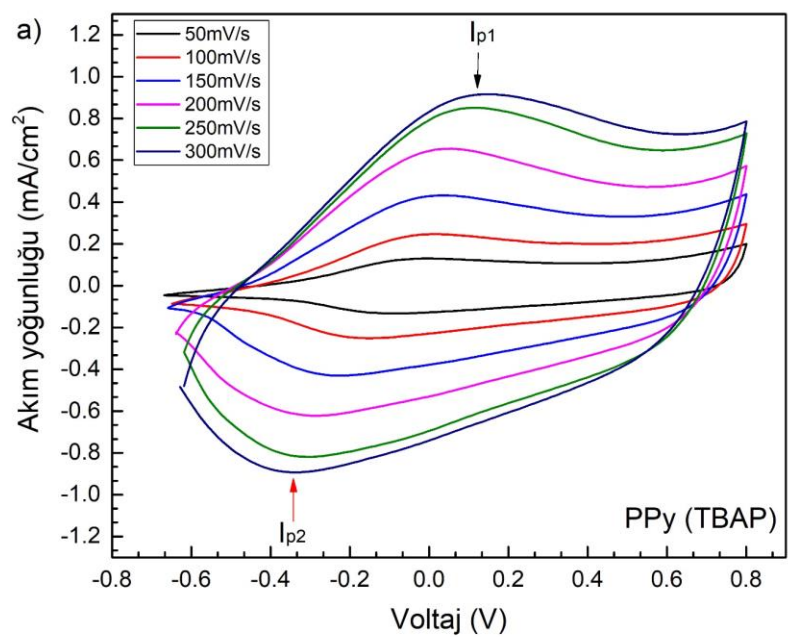
4.1 DÖNGÜSEL VOLTAMETRİ (CV) BULGULARI

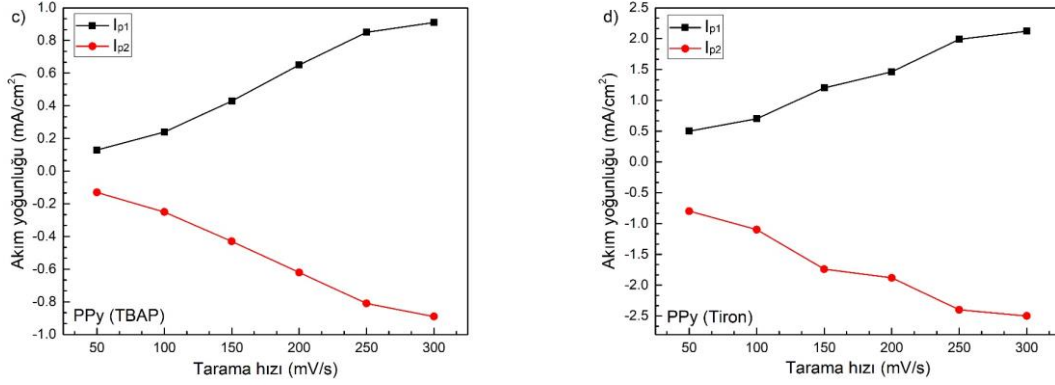
Tez çalışması kapsamında PPy ince filmler ve PPy/NC nanokompozit filmlerin tarama hızı analizi, NC etkisi ve kararlılığı TBAP ve Tiron tuzları için CV tekniği kullanılarak incelenmiştir. TBAP ve Tiron tuzları içeren elektrolit çözeltisi 0.1 M olarak hazırlanmıştır. Çalışmanın en başında analizler aynı çözelti kullanarak denenmiştir, fakat sonuçlar arasında farklılık olunca çözeltinin deney boyunca harcandığı tespit edilmiştir. Bu nedenle her analiz için yeni çözelti hazırlanmıştır. Belli bir voltaj aralığında uygulanır ve sonuç olarak filmin bulunduğu çözeltiye bağlı olarak parmak izi olan voltammogram ortaya çıkmaktadır. Bu şekilde malzemenin karakteristik yükseltgenme/indirgenme pikleri tespit edilmiş ve döngü sayısının artmasıyla incelenen filmlerin kararlılığı hakkında bilgi edinmiştir.

4.1.1 Tarama Hızı Analizi

Tarama hızı analizi ayrı olarak 0.1 M TBAP ve 0.1 M Tiron tuzlar için 1.2 V sabit voltaj değerinde 0.1 M pirol monomeri kullanarak elektropolimerizasyon yöntemiyle 10 s olarak kaplanmış PPy (TBAP) ve PPy (Tiron) filmler için 50 mV/s, 100 mV/s, 150 mV/s, 200 mV/s, 250 mV/s ve 300 mV/s tarama hızlarında , -0.8 V ile + 0.8 V potansiyel aralığında yapılmıştır.

Şekil 4.1a-b'de, 0.1 M TBAP ve 0.1 M Tiron elektrolit çözeltisinde kaplanmış PPy (TBAP) ve PPy (Tiron) filmlerin farklı tarama hızlarında kaydedilmiş voltammogramların tarama hızlarına bağlı davranışı gösterilmiştir. Şekil 4.1c-d'de ise yükseltgenme ve indirgenme akım yoğunluklarının tarama hızlarına göre değişimi verilmiştir.





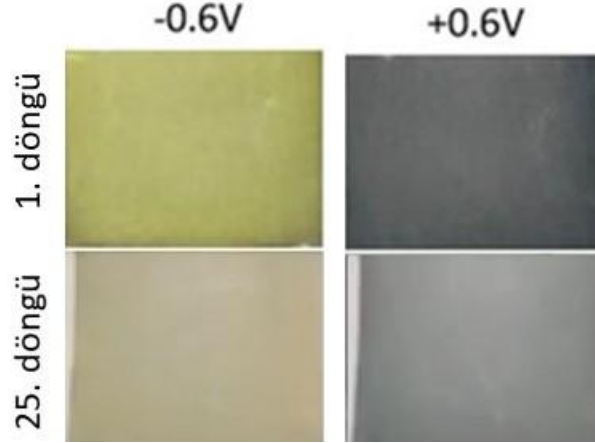
Şekil 4.1: a) PPy (TBAP) ve b) PPy (Tiron) filmlerin farklı tarama hızlarına ait CV analizi; (I_{p1} – yükseltgenme piki; I_{p2} – indirgenme piki) c) PPy (TBAP) ve d) PPy (Tiron) filmlerin farklı tarama hızlarına ait CV analizi.

PPy (TBAP) filmin CV analizinde (Şekil 4.1a) I_{p1} ve I_{p2} olarak sırasıyla yükseltgenme ve indirgenme pikleridir. I_{p1} yükseltgenme akım yoğunluğunun en yüksek olduğu ve renk değişiminin (petrol yeşili) olduğu yerdir. I_{p2} ise indirgenme akımının en yüksek olduğu ve renk değişimin (açık sarı) gerçekleştiği akım yoğunluğu değeridir. Akım yoğunluğu değerlerinin artan tarama hızı ile lineer olarak artması filme giren ve çıkan yüklerin kontrollü bir şekilde gerçekleştiğinin göstergesidir. Optimizasyon süreci TBAP tuzu için yapıldığında her tarama hızında 25 döngü CV alınıp yükseltgenme ve indirgenme piklerindeki akım yoğunluğundaki azalma incelenmiştir. Tablo 4.1’deki verilere göre en düşük azalma 250 mV/s tarama hızı için kaydedilmiştir.

Tablo 4.1: PPy (TBAP) filmi için alınmış 25 döngü CV analiz sonrası I_{p1} ve I_{p2} piklerinin akım yoğunluğundaki değişim yüzdeleri.

PPy (TBAP)		
Tarama hızı	$I_{p1}(\%)$	$I_{p2}(\%)$
50 mV/s	-21,5	-29,2
100 mV/s	-33,3	-36
150 mV/s	-28,5	-28,5
200 mV/s	-26,5	-24,1
250 mV/s	-9,5	-9,8
300 mV/s	-12,1	-4,7

Aynı zamanda 250 mV/s tarama hızında renk değişimi sonrasındaki döngülerde de daha belirgin olduğu için deneylere 250 mV/s tarama hızı ile devam edilmiştir. 25 döngü sonrası renk değişimi diğer filmlerde belli değildir, fakat Şekil 4.2’de görüldüğü gibi 250 mV/s tarama hızı için hala belirgin bir renk değişimi mevcuttur.



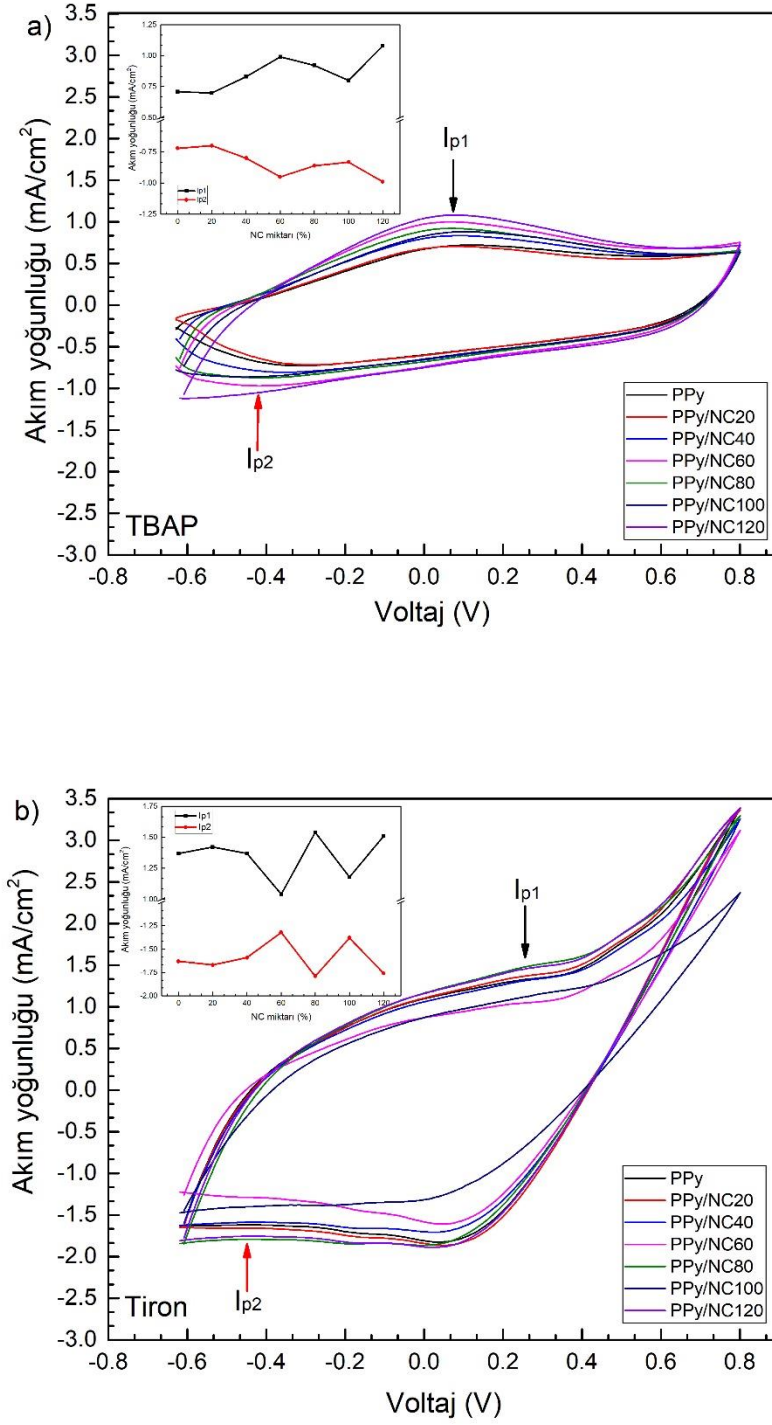
Şekil 4.2: 250 mV/s tarama hızında PPy (TBAP) filmin 1. ve 25. döngüler için kaydedilmiş renk değişimi görüntüleri.

PPy (Tiron) filmi için yükseltgenme ve indirgenme pikleri belirgin olarak gözükmemektedir. Bu nedenle Şekil 4.1b’de gösterilen I_{p1} ve I_{p2} akım yoğunluğu değerleri renk değişiminin olduğu durumdaki değerler olarak alınmıştır. Renk değişiminin olduğu I_{p1} ve I_{p2} değerleri çıplak göz ile belirlenmiştir, bu nedenle I_{p1} ve I_{p2} ’de hata payı (PPy (Tiron) ve PPy/NC (Tiron) filmler) büyük olabilir.

TBAP tuzu için net renk değişimi ve döngü sayısının artmasıyla en kararlı davranışı gösteren 250 mV/s tarama hızının araştırmanın devamında uygulanması uygun görülmüştür. Deneyin devamında incelenecek parametrelerin kıyaslanması açısından PPy (Tiron) ve PPy/NC (Tiron) filmlerin incelenmesi için 250 mV/s tarama hızı kullanılmıştır.

4.1.2 PPy/NC Nanokompozit Filmlerde NC Oranının Etkisi

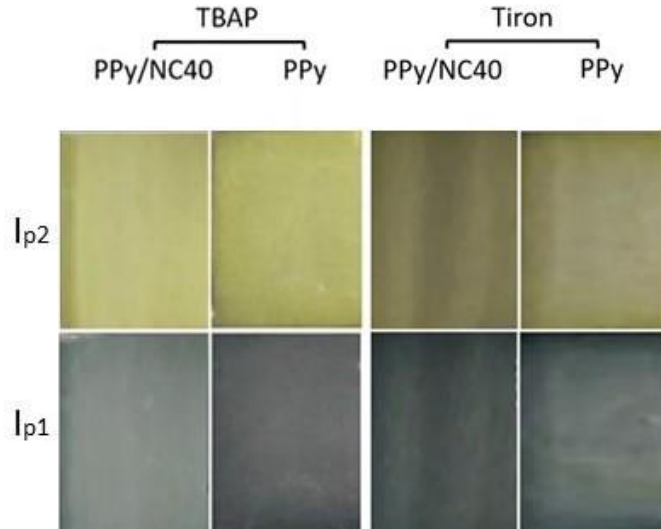
0,1M TBAP veya 0,1M Tiron tuzları içeren kaplama çözeltilerine NC’u pirol miktarı ile kıyaslandığında %20, %40, %60, %80, %100 ve %120 oranlarında eklenerek CV yöntemiyle NC miktarın elektrokimyasal parametreler üzerine etkisi araştırılmıştır. Şekil 4.3a-b’de gösterilmiş CV analizi -0.8 V ile +0.8 V aralığında, 250 mV/s tarama hızında yapılmıştır.



Şekil 4.3: a) PPy (TBAP), PPy/NC (TBAP) ve b) PPy (Tiron), PPy/NC (Tiron) filmlerin NC oranına bağlı CV analizi.

Şekil 4.3a’da görüldüğü gibi 0.1 M pirol/TBAP kaplama çözeltisine NC’un katılmasıyla akım yoğunluğundaki meydana gelen değişiklikler artan NC oranları için lineer olarak değişmemektedir, fakat PPy/NC (TBAP) nanokompozit filmlerde NC’un oranca artmasıyla

akım yoğunluğunda artış gözlenmiştir. Akım yoğunluğundaki artış %60 oranına kadar devam ederken sonrasında PPy/NC80 ve PPy/NC100 nanokompozit filmler için lineer bir düşüş kaydedilmiştir. PPy/NC120 nanokompozit filmi ise PPy/NC100 nanokompozit filmine göre daha yüksek akım yoğunluğu sergilemiştir. Aynı zamanda Şekil 4.4 üzerinde gösterilmiş renk değişimine bakıldığında NC'li filmlerin renk değişimi daha belirgindir. NC'un film yapısına entegre olması iyon giriş/çıkışları sağlayan iletkenlik yollarının oluşmasına sebep olup aynı zamanda renklenme verimliliği ve yük yoğunluğu parametreleri iyileştirmektedir. NC/PANI tabanlı nanokompozit elektrokromik filmlerin çalışmasında da aynı bulgulara ulaşılmıştır [23]. Diğer taraftan Şekil 4.3b'ye bakıldığında, PPy/NC20 ve PPy/NC40 nanokompozit filmler PPy (Tiron) filmler ile kıyaslandığında akım yoğunluğundaki önemli bir artışı getirmemekle birlikte, PPy/NC60 ve PPy/NC100 nanokompozit filmler PPy (Tiron) filmine göre akım yoğunluğunda ani bir düşüş kaydedilmiştir. PPy/NC80 ve PPy/NC120 filmlerin PPy (Tiron) filmine göre akım yoğunluğu değerlerindeki artış mevcuttur.

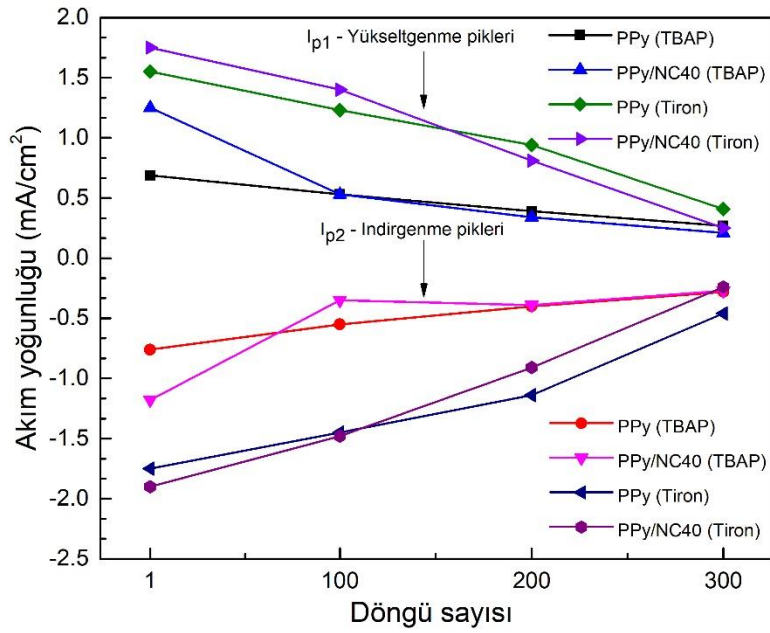


Şekil 4.4: PPy (TBAP), PPy/NC40 (TBAP), PPy (Tiron) ve PPy/NC40 (Tiron) filmlerin yükseltgenme (I_{p1}) ve indirgenme (I_{p2}) piklerinde karakteristik renk değişimi.

Her iki tuz içerisinde NC'un yarattığı etkiye bakılırsa PPy/NC (TBAP) tuz nanokompozitinde elektrokromik parametrelerin iyileştirildiği görülmüştür. Renk kontrastındaki belirgin iyileşme Şekil 4.4'de görülebilir. PPy/NC (Tiron) nanokompozitinde ise elektrokromik özelliklerinde önemli iyileşme kaydedilmemiştir.

4.1.3 CV Analiz

Her iki tuz için PPy/NC kompozit filmlerde NC'un etkisi ve optik kontrast değerleri göz önünde bulundurulduğunda, en optimum karışım değeri olarak %40 olan nanokompozit belirlenmiş ve bu filmlerin kararlılıklarını incelemek için CV ve CA analizleri ardışık döngülerde yapılmıştır. CV analizi 300 döngü, -0.8 V ile +0.8 V potansiyel aralığında, 250 mV/s tarama hızında yapılmıştır. CV ve CA ölçümler akım yoğunluğu/voltaj grafiklerinde verilmiştir. CV ve CA ölçümlerin kıyaslanması için her film kaplandıktan sonra alanını ölçerek ölçümler alınmıştır ve sonuçlar akım yoğunluğu şeklinde verilmiştir. Filmlerin alanı 0.8 cm^2 ve 1.3 cm^2 aralığında değişmektedir. Her 100 döngü için I_{p1} ve I_{p2} değerleri kaydedilip artan döngü sayısı için Şekil 4.5'de akım yoğunluğundaki düşüşler gösterilmiştir. Döngü sayısına bağlı olarak düşen akım yoğunluğu aynı zamanda renk üniformluğu ve kararlılık gibi parametreleri de etkilemektedir.



Şekil 4.5: a) TBAP ve b) Tiron elektrolit çözeltilerinde PPy ve PPy/NC40 filmlerin 300 döngü CV analizi.

PPy (TBAP), PPy (Tiron) ve PPy/NC40 (Tiron) filmleri için, artan döngü sayısı ile akım yoğunluğundaki kontrollü azalma vardır. PPy/NC40 (TBAP) nanokompozit filmi PPy (Tiron) filmine göre ilk başta daha yüksek akım yoğunluğu gösterir fakat 100. döngüde renk değişimin azalmasıyla birlikte akım yoğunluğunda ani bir düşüş kaydedilmiştir. PPy/NC40 (TBAP ve

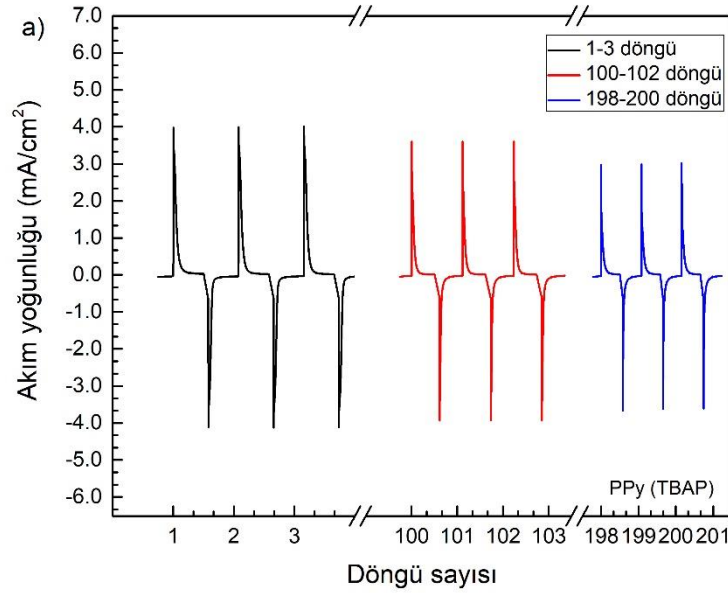
Tiron) nanokompozit filmler ilk başta akım yoğunluğundaki artışı sağlamış olsalar da ilerleyen döngülerde sağladıkları küçük akım yoğunluğu değişimleri de ortadan kalkmıştır.

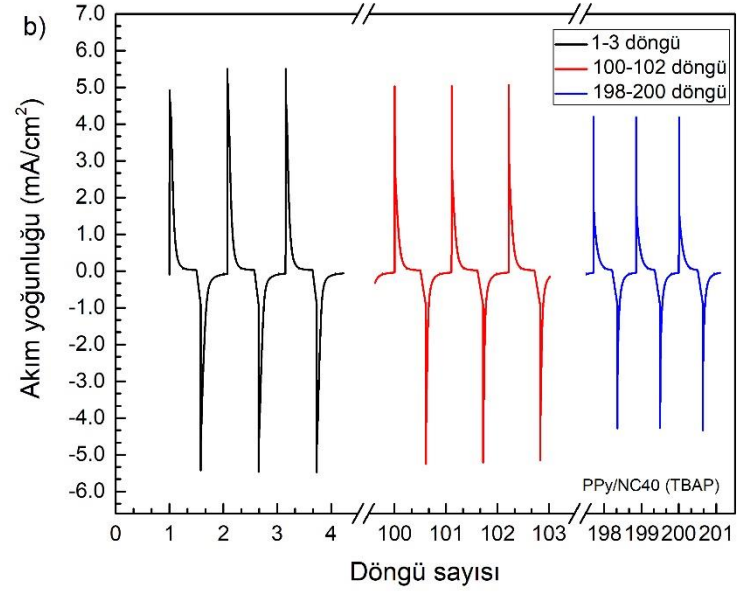
4.2 KRONOAMPEROMETRİ (CA) BULGULARI

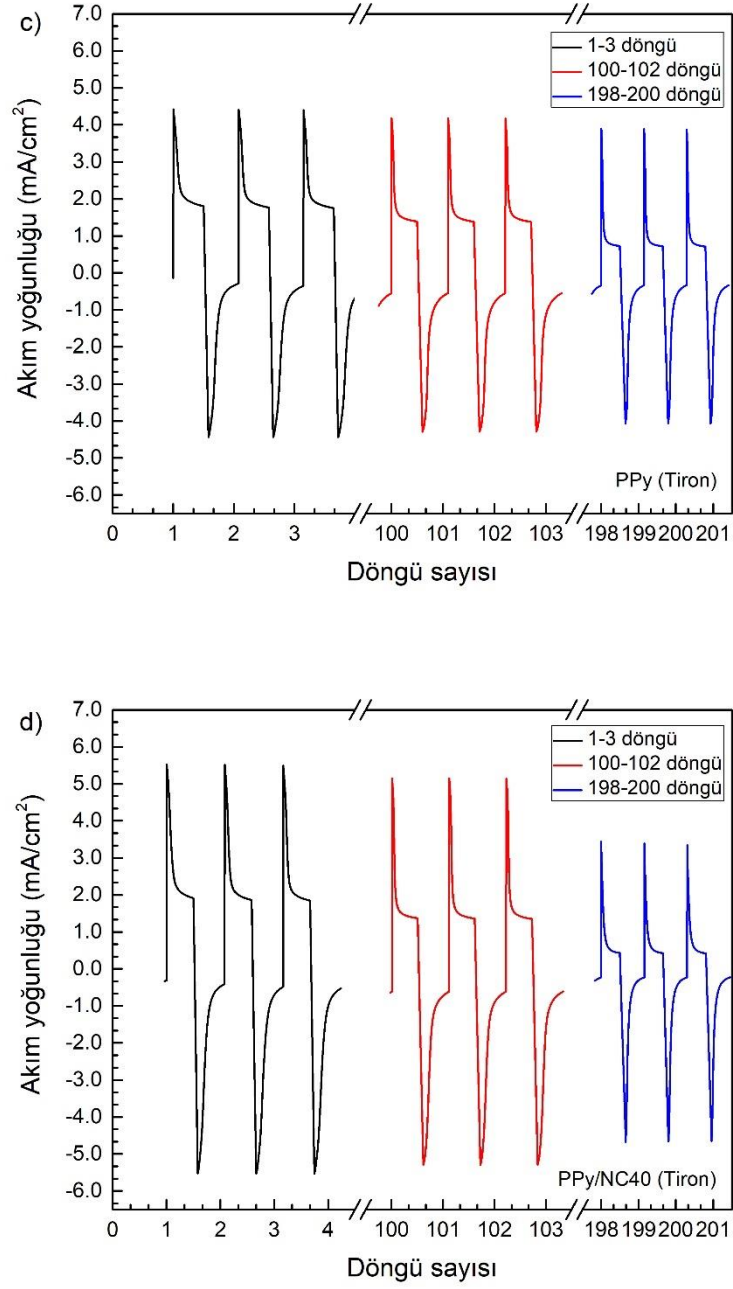
TBAP ve Tiron elektrolitinde PPy ve PPy/NC40 kompozit filmlerin kararlılığı, filme giren/çıkan yük yoğunluğu ve tepki süresi gibi parametrelerini incelemek amacıyla CA ölçümleri alınmıştır.

4.2.1 CA Analizi

CA analizi, -0.6 V ve +0.6 V voltaj değerlerinde 200 döngü olarak PPy ve PPy/NC40 filmler için her iki elektrolitinde (TBAP ve Tiron) film kararlılıklarını araştırmak amacı ile yapılmıştır. 0.6 V ve +0.6 V voltaj değerleri filmlerin sarı ve petrol yeşili renklenme durumlarına (indirgenme ve yükseltgenme) karşılık gelmektedir ve tam 0.6 V ve +0.6 V voltaj değerlerde filmin renklenmesi ve ağarması tamamlanmıştır. Şekil 4.6'da bütün filmlerin akım yoğunluğu döngü sayısına bağlı olarak verilmiştir. Artan döngü sayısı ile akım yoğunluğu değerleri ve renk kontrastı azalmaktadır. Bu davranış filme giren/çıkan yüklerin döngü sayısı ile azaldığını göstermektedir.



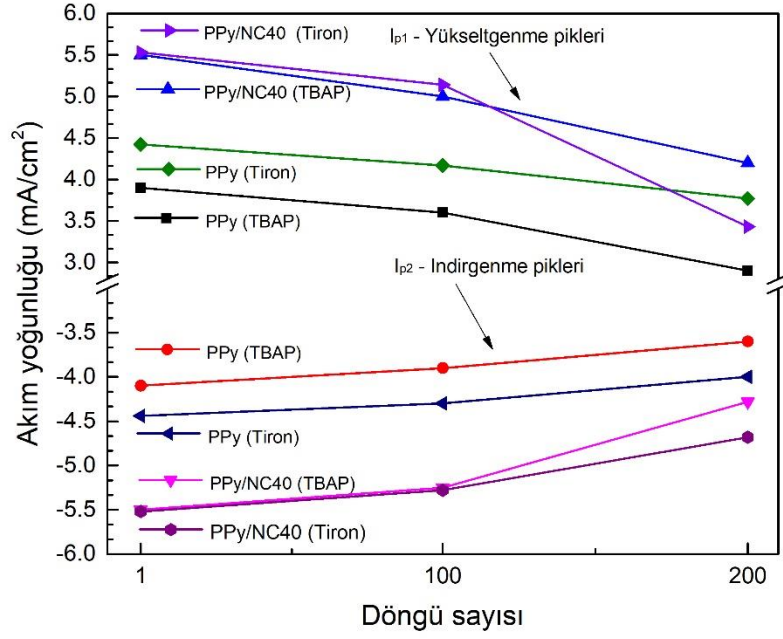




Şekil 4.6: a) PPy (TBAP) b) PPy/NC40 (TBAP) c) PPy (Tiron) d) PPy/NC40 (Tiron) filmlerin 200 döngü CA analizi.

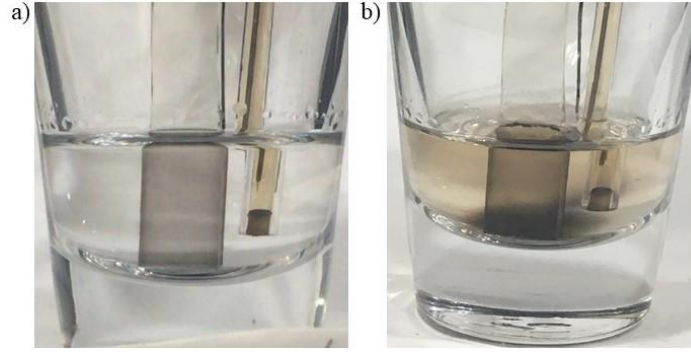
Şekil 4.7’de görüldüğü gibi PPy (Tiron) ve PPy/NC40 (Tiron) filmler PPy (TBAP) ve PPy/NC40 (TBAP) filmlere göre daha yüksek akım yoğunluğu değerler göstermektedir. NC içeren filmler ilk döngülerde daha yüksek akım yoğunluğu değerlere sahiptir. PPy (Tiron) filmlere %40 oranında NC’un eklenmesiyle 100’üncü döngüden sonra akım yoğunluğunda ani düşüşler kaydedilmiştir. PPy/NC40 (TBAP) nanokompozit filmi ilk döngüye göre %15.7 kadar

akım yoğunluğunda azalma göstermektedir. PPy/NC40 (Tiron) nanokompozit filmi ise oksidasyon durumunda en yüksek akım yoğunluğu düşüşüne sahip iken, PPy (Tiron) filmi en az azalma (%14.7 oksidasyon ve %10 indirgenme) göstermektedir (Şekil 4.7).



Şekil 4.7: CA 200 döngü analizi sonucunda akım yoğunluğundaki döngü sayısına bağlı değişimi.

PPy (Tiron) ve PPy/NC40 (Tiron) filmlerinin renk kontrastı ve film kararlılıkları PPy (TBAP) ve PPy/NC40 (TBAP) filmlere göre daha zayıftır. Deneyler boyunca filmlerde oluşan dökülmeler filmin tutunma özelliğinin iyi olmadığını göstermektedir. Bu durum, Tiron ACN ile çözünmediğinden çözeltiye su katılmış olması PPy kaplama sürecinde suda çözünmeyen pirolun, CA ve CV ölçümler sırasında çözünmeye devam etmesinin sonucunda meydana gelmektedir. Şekil 4.8’de görüldüğü gibi analiz süreçlerinde potansiyel fark uygulandığı için polimerizasyonu tamamlanmamış pirol çözelti içerisine dökülerek var olan çözeltinin iletkenliğini değiştirmiştir. Pirol analiz ölçümler sırasında polimerleşmeye devam ettiği için yüksek akım yoğunlukların gözlenmesi aslında gerçek durumu yansıtmamaktadır.



Şekil 4.8: PPy (Tiron) filmlerin analiz sürecinden a) öncesi ve b) sonrası çözelti görüntüleri.

4.2.2 Yük Yoğunluğu

Yük yoğunluğu değerleri CA döngüsü altında kalan alandan belirlenmektedir. Tablo 4.2’de filme giren ve çıkan yük yoğunluğu değerleri verilmiştir. Akım yoğunluğunda olduğu gibi yük yoğunluğu da artan döngü sayısı ile azalmaktadır. Fakat, NC’un eklenmesiyle yük yoğunluğu değerleri artmaktadır ve bu durum doğrudan filmlerin renklenmesini etkilemektedir. Bu etki optik karakterizasyon bölümünde geçirgenlik spektrumlarında gösterilmiştir. PPy (TBAP) ve PPy/NC40 (TBAP) filmler yükseltgenme ve indirgenme için benzer yük yoğunluğu değerleri gösterirken, PPy (Tiron) ve PPy/NC40 (Tiron) filmlerin indirgenme için hesaplanmış yük yoğunluğu değerleri 2 ile 4 kat arasında daha yüksektir. Şekil 4.6 c-d’den görüldüğü gibi pozitif ve negatif voltaj uygulamalarında PPy (Tiron) filmlerde akım yoğunluğu değeri sıfıra düşmemektedir. Bu durum pirolun tam çözünmemiş olmasından kaynaklı olabilir. Hesaplamalarda bu durum dikkate alınarak ofset değerleri çıkartılarak, yük yoğunlukları belirlenmiştir.

Tablo 4.2: TBAP ve Tiron tuzları için PPy ve PPy/NC40 filmlerin hesaplanmış yük yoğunluğu değerleri.

Yük yoğunluğu (mC/cm ²)					
	Film	Yükseltgenme		İndirgenme	
		Döngü sayısı			
		1	200	1	200
TBAP	PPy	0.19	0.12	0.18	0.12
	PPy/NC40	0.34	0.19	0.37	0.24
Tiron	PPy	0.17	0.13	0.62	0.53
	PPy/NC40	0.35	0.19	0.78	0.59

4.2.3 Tepki Süresi

Tepki süresi veya anahtarlama süresi olarak da adlandırılan bu parametre CA verilerinden hesaplanmış olup Tablo 4.3’de verilmiştir. Tepki süresi akım yoğunluğunun mutlak maksimum değerinin %10'una düştüğü süredir. PPy (TBAP) ve PPy/NC40 (TBAP) filmler PPy (Tiron) ve PPy/NC40 (Tiron) filmlere göre daha hızlı bir tepki sürelerine sahiptir. NC’un eklenmesiyle tepki süresi yavaşlamaktadır, yani NC tabanlı filmlerin renklenmesi için daha uzun süreye ihtiyaç vardır, fakat renk kontrastı iyileşmektedir.

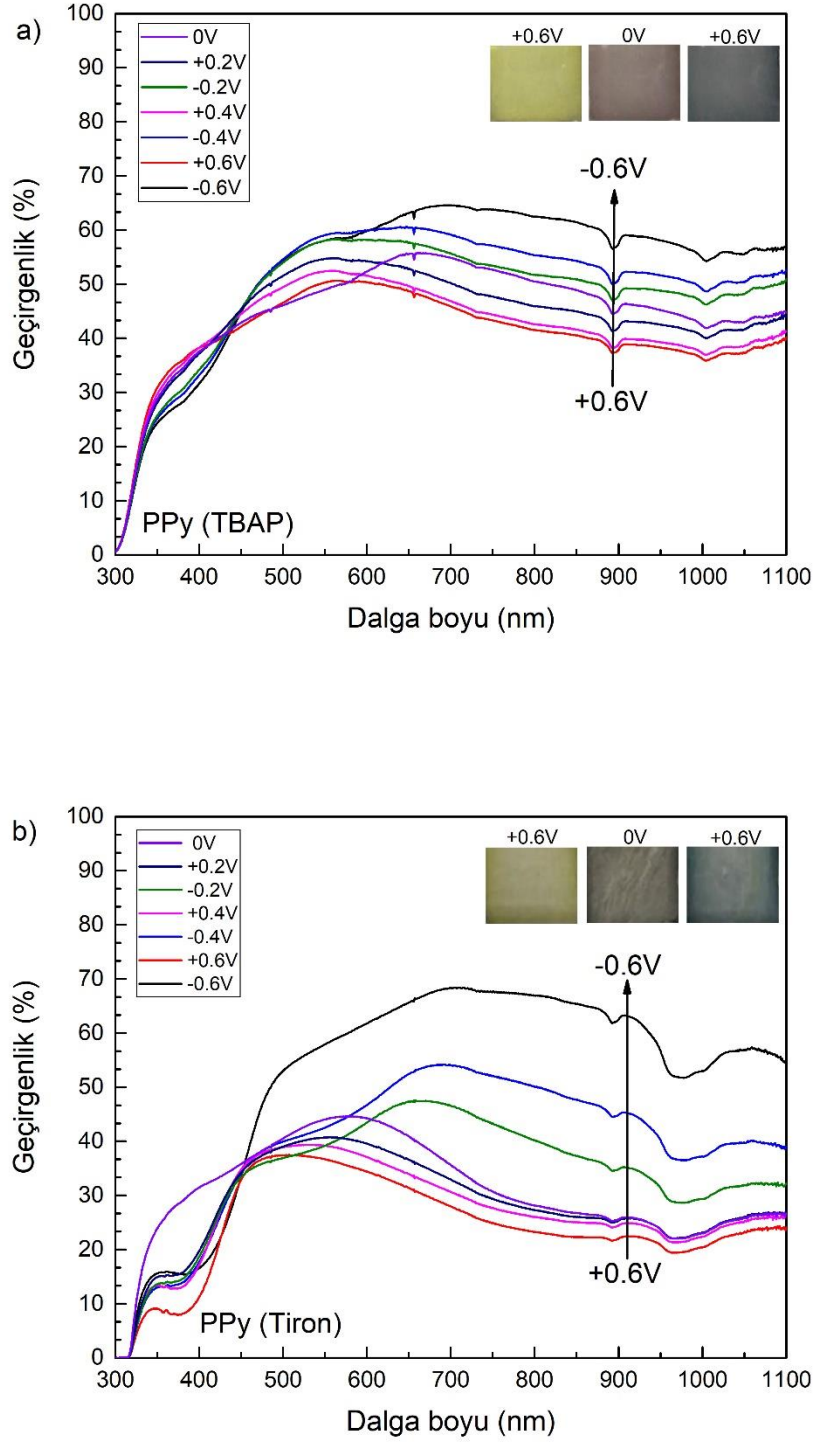
Tablo 4.3: PPy (TBAP), PPy/NC40 (TBAP), PPy (Tiron) ve PPy/NC40 (Tiron) filmlerin hesaplanmış tepki süresi.

	Film	t_c (s)	t_b (s)
TBAP	PPy	0,98	0,66
	PPy/NC40	1,37	1,39
Tiron	PPy	1,65	2,61
	PPy/NC40	1,71	3,05

4.3 GEÇİRGENLİK SPEKTRUMLARI

Filmlerin optik karakterizasyonu Agilent UV–Vis spektrometre kullanarak 300 nm – 1100 nm dalga boyu aralığında PPy/NC filmlerin optik kontrastını belirlemek amacıyla yapılmıştır.

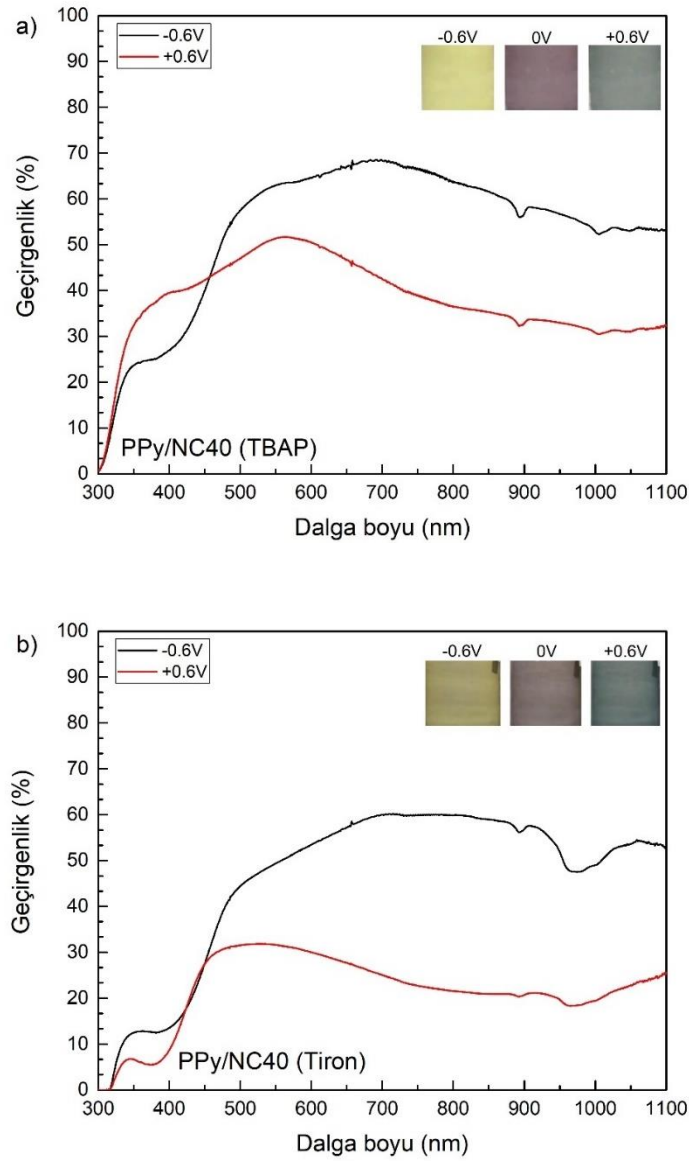
0.1 M TBAP ve 0.1 M Tiron elektrolitlerinde -0.6 V voltaj değerinden +0.6 V voltaj değerine, 0.2 V artan voltaj ile geçirgenlik değerleri PPy (TBAP) ve PPy (Tiron) filmler için Şekil 4.9’da gösterilmiştir. Azalan voltaj ile geçirgenlik değerleri artmaktadır. 550 nm dalga boyunda PPy (TBAP) filmin optik kontrastı %7.8 iken PPy (Tiron) filmi %21.3 optik kontrast sergilemektedir.



Şekil 4.9: a) PPy (TBAP) ve b) PPy (Tiron) filmlerin geçirgenlik sonuçları.

Şekil 4.10'de ise PPy/NC40 (TBAP) ve PPy/NC40 (Tiron) nanokompozit filmlere ait geçirgenlik eğriler verilmiştir. NC'un %40 oranında eklenmesi PPy/NC40 (TBAP) nanokompozit filmin optik kontrastı artmaktadır. PPy/NC40 (TBAP) nanokompozit filmi

%11.6 (550 nm) optik kontrastı sergiler iken PPy/NC40 (Tiron) nanokompozit filmi %17.7 (550 nm) optik kontrastına sahiptir. Tiron örneklerin optik kontrastı yüksek olsa da PPy/NC40 (TBAP)'ın ağarmış durumun geçirgenliği %13.5 kadar PPy/NC40 (Tiron) kompozit filminden yüksektir. Şekil 4.10 üzerinde gösterilmiş renk değişimlerine bakılırsa bu durum net olarak görülebilir. -0.6 V voltaj değerinde filmler tamamen ağartılmış, sarı renk gösterirken, +0.6 V voltaj değerinde filmler oksitlenmiş durumunda ve petrol yeşili rengi sergilemektedirler. PPy (TBAP) filmine göre daha iyi film homojenliği ve renk kontrastı gösteren PPy/NC40 (TBAP) nanokompozit filmin özelliklerinin iyileştiğinin göstergesidir.



Şekil 4.10: a) PPy/NC40 (TBAP) ve b) PPy/NC40 (Tiron) filmlerin geçirgenlik sonuçları.

Tüm PPy ve PPy/NC filmler için 550 nm’de hesaplanmış optik kontrastı değerler Tablo 4.4’te verilmiştir. Kaplama aşamasında TBAP elektrolitine NC’un eklenmesiyle oluşan PPy/NC nanokompozit filmlerin optik kontrastı artmaktadır. Kaplama aşamasında Tiron elektrolitine NC’un katılması ise optik kontrast değerlerini önemli ölçüde azaltmıştır.

Tablo 4.4: PPy ve PPy/NC (TBAP ve Tiron) filmlerin 550 nm dalga boyundaki ağarmış/renkli durumların geçirgenlik sonuçları.

TBAP	T _b (%)	T _c (%)	ΔT (%)	T _c /T _b	Tiron	T _b (%)	T _c (%)	ΔT (%)	T _c /T _b
PPy	58.1	50.3	7.8	0.86	PPy	57.9	36.6	21.3	0.63
PPy/NC20	66.3	53.9	12.7	0.81	PPy/NC20	45	29.6	15.4	0.65
PPy/NC40	62.9	51.3	11.6	0.81	PPy/NC40	49.3	31.6	17.7	0.64
PPy/NC60	65.5	56.1	9.4	0.85	PPy/NC60	13.8	8.7	5.1	0.63
PPy/NC80	55.7	48.2	7.5	0.86	PPy/NC80	19.5	12.8	6.7	0.65
PPy/NC100	66.2	55.5	10.7	0.83	PPy/NC100	38.9	27.4	11.5	0.7
NC120	50.1	37.4	12.7	0.74	PPy/NC120	44.5	29.6	14.9	0.66

4.3.1 Renklenme Verimliliği

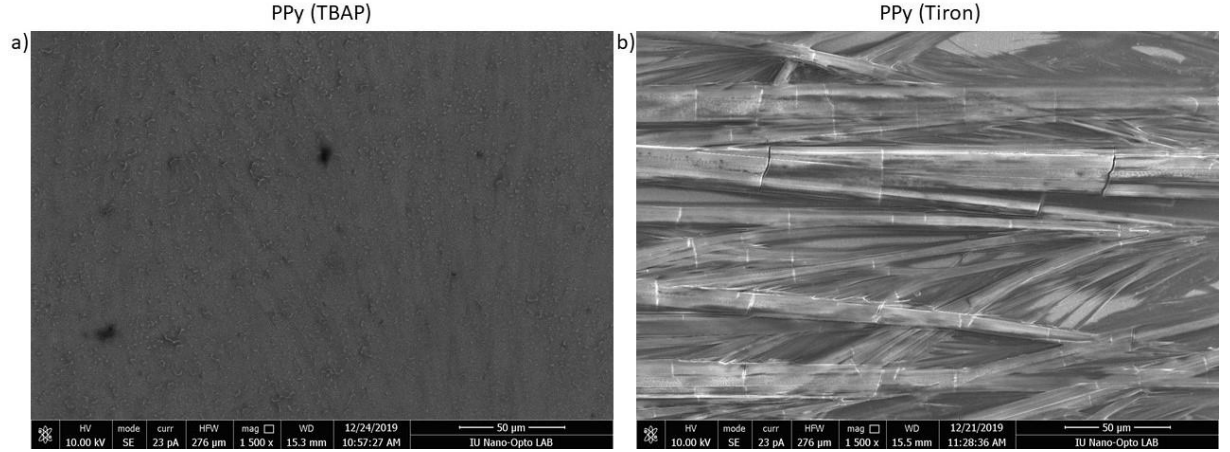
Renklenme verimliliği hesabı 3.2.2.1 bölümünde anlatıldığı gibi, yük yoğunluğu ve geçirgenlik sonuçlarından yararlanarak belirlenmiştir. Her iki tuz için de hesaplanmış datalar Tablo 4.5’te verilmiştir. PPy filmler PPy/NC40 nanokompozit filmlere göre daha yüksek CE değerlerine sahip olması belirgin bir renk değişimi elde etmek için alan başına daha az yükün gerekli olduğunu göstermektedir. PPy/NC40 kompozit filmlerin PPy filmlere göre renklenmesi için daha fazla yük miktarına ihtiyaçları vardır. Kıyaslama tuzlar için yapıldığında PPy (TBAP) ve PPy/NC40 (TBAP) filmlerin renklenmesi için PPy (Tiron) ve PPy/NC40 (Tiron) filmlere göre daha fazla yük miktarına ihtiyaç duyulmaktadır. Sonuç olarak enerji ekonomisine bakılırsa PPy filmler elektrokromik cihaz uygulamaları için daha ümit vericidir.

Tablo 4.5: PPy (TBAP), PPy/NC40 (TBAP), PPy (Tiron) ve PPy/NC40 (Tiron) filmlerin (550 nm) renklenme verimliliği.

	Örnek	CE (cm ² /C)
TBAP	PPy	344.7
	PPy/NC40	269.2
Tiron	PPy	1180.3
	PPy/NC40	553.7

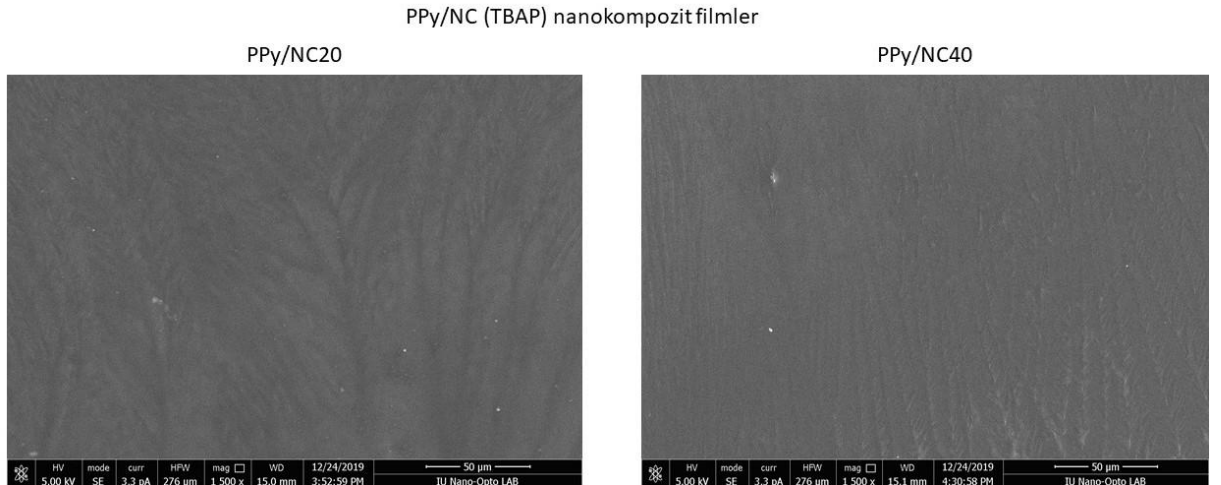
4.4 YÜZEY ANALİZİ BULGULARI

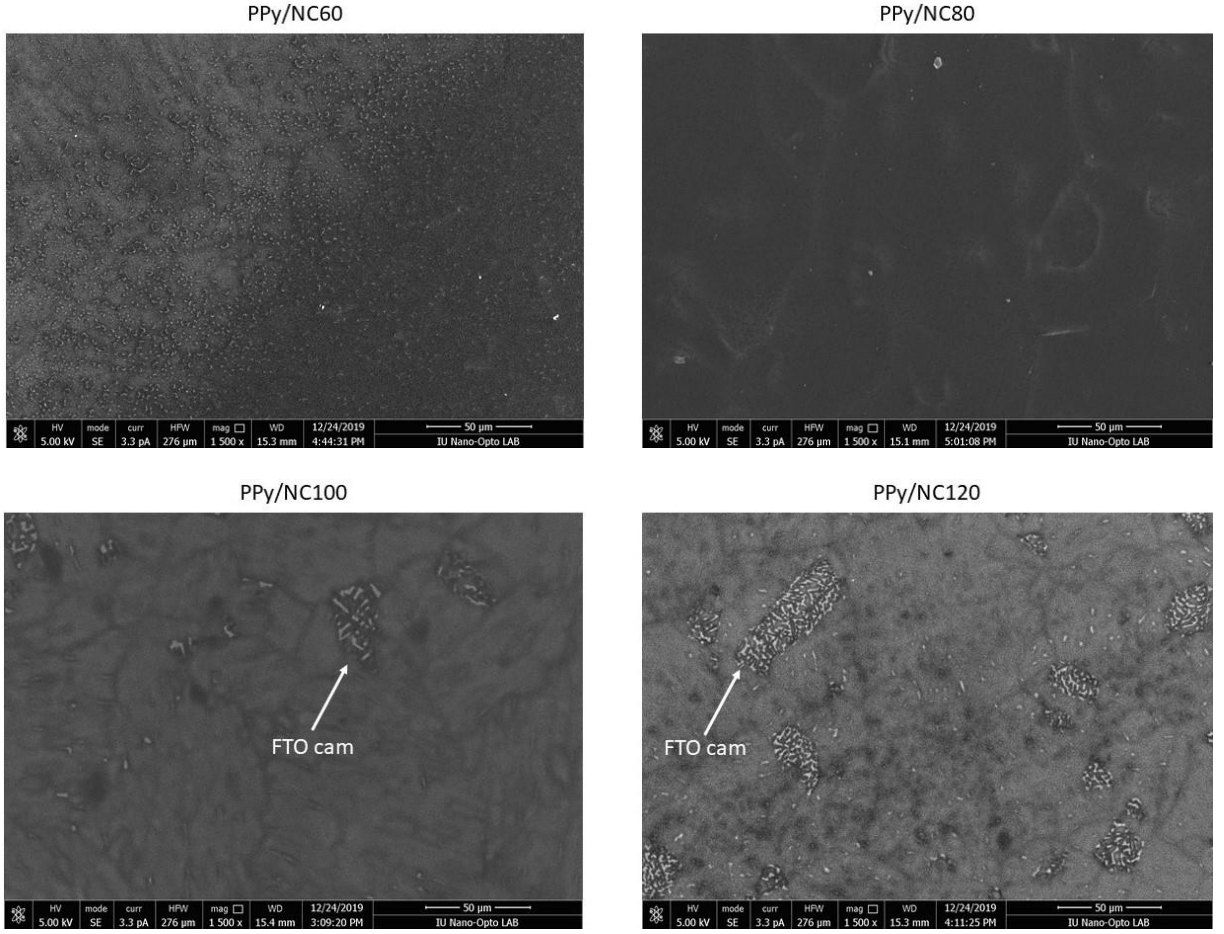
Şekil 4.11’de gösterilmiş PPy (TBAP) ve PPy (Tiron) filmlerin yapısal analizi SEM ölçüleriyle yapılmıştır. PPy (TBAP) filmi üniform bir yapıya sahiptir. PPy (Tiron) filmi birbirine sıkı bağlı çubuklu bir yapı sergilemektedir.



Şekil 4.11: a) PPy (TBAP) ve b) PPy (Tiron) filmlerin SEM görüntüleri (Skala 50 µm’dir).

PPy/NC (TBAP) ve PPy/NC (Tiron) nanokompozit filmlerin kaplama sürecinde %20, %40, %60, %80, %100 ve %120 oranlarında NC eklenerek nanokompozit filmlerin yapısal özellikleri ayrıca da araştırılmıştır. Şekil 4.12 ve Şekil 4.13’te PPy/NC nanokompozit filmlerin yapısal analizi verilmiştir.



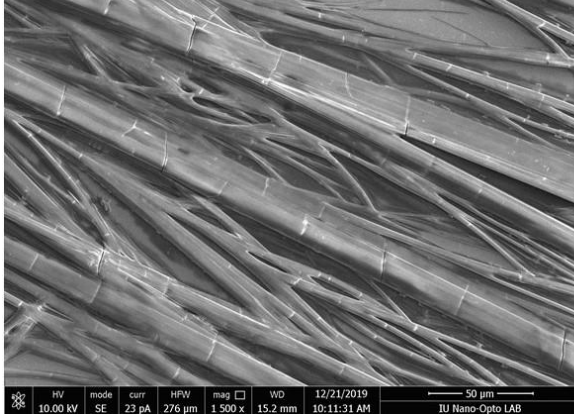


Şekil 4.12: PPy/NC (TBAP) nanokompozit filmlerin SEM görüntüleri (Skala 50 µm'dir).

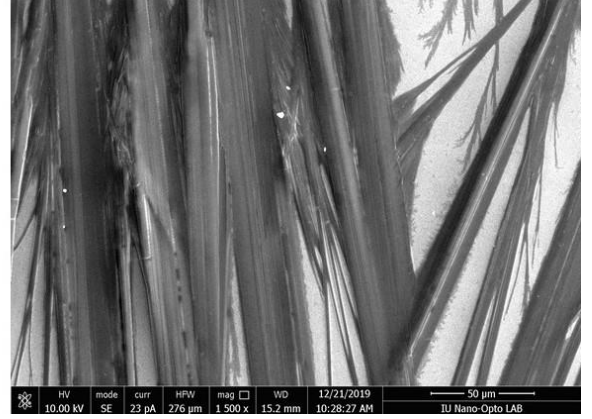
Kaplama çözeltisine farklı oranlarda NC eklenerek PPy/NC nanokompozit filmlerde NC miktarın artması filmin yüzeyinde bozulmalara yol açmıştır. NC'un katılmasıyla kümelenmeler PPy/NC60 nanokompozit filmi ile belirgin olmaya başlar ve NC miktarın artmasıyla birlikte artmaktadır. Şekil 4.12'de ok işareti ile gösterilmiştir yerler FTO cama aittir ve PPy/NC120 nanokompozit filmin üniformluğunun bozulduğu göstergesidir. PPy/NC (TBAP) nanokompozit filmlerde PPy/NC40 (TBAP) sonrası filmler için yapının yoğunluğu iyice artıyor, süngerimsi bir hal alıyor ve girilebilir iyon durumları azalmaktadır.

PPy/NC (Tiron) nanokompozit filmler

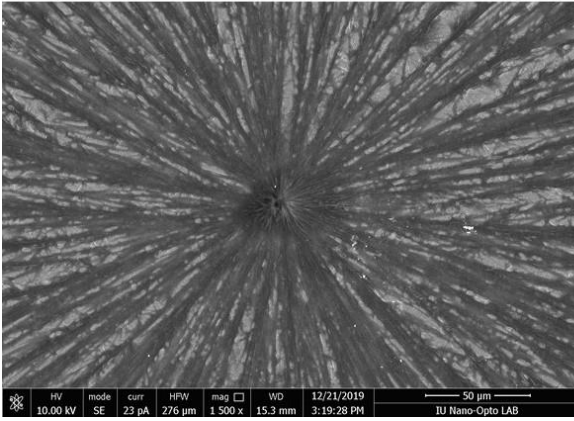
PPy/NC20



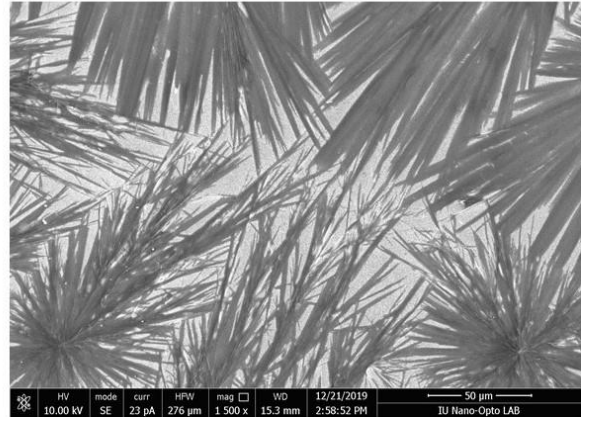
PPy/NC40



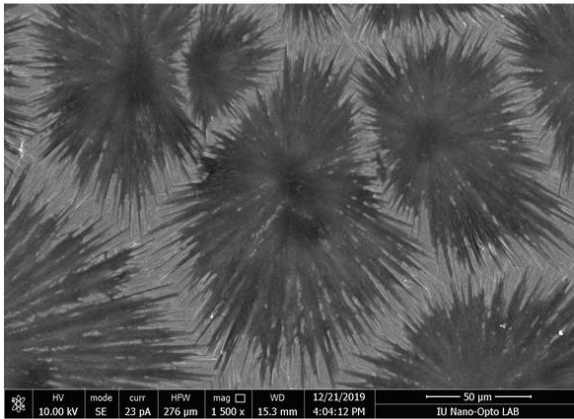
PPy/NC60



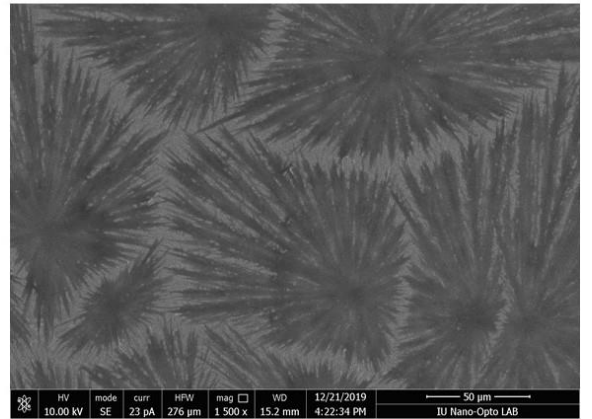
PPy/NC80



PPy/NC100



PPy/NC120



Şekil 4.13: PPy/NC (Tiron) nanokompozit filmlerin SEM görüntüleri (Skala 50 µm'dir).

NC'un artan miktarının etkisiyle PPy/NC40 (Tiron) sonrası filmlerde polimer kristalleşmeye başladığı için yükseltgenme/indirgenme süreçlerinde yapı içine iyon difüzyonun da zorlaşmaktadır. NC miktarı arttıkça nanokompozitlerde küresel kristal polimer oluşmaktadır. Beyaz ince kısımlar kurdela gibi ince kıvrılmış zincir kristal yapıların karışımıdır. Arada kalan

koyu renk kısımlar amorf bölgeler olup zincir moleküllerini birbirinden ayırmaktadır. Amorf bölgeler iyon difüzyonuna daha ‘açık’ olduğu için difüzyon hızı amorf polimerlerde kristal bölgelere göre daha yüksektir. Komşu amorf bölgeler arasındaki bağlantı küresel kristal polimer bölgeler ile kıyaslandığında iyon giriş/çıkışı komşu bölgelerde engellenir, bu nedenle nanokompozitlerde optik kontrastı, tepki süresi ve yük yoğunluğu gibi parametrelerde iyileşme gözlemlenmemiştir. PPy/NC (TBAP) nanokompozit filmler PPy/NC (Tiron) filmlere göre daha üniform bir yapıya sahiptir. Aynı zamanda PPy/NC (TBAP) nanokompozitinde NC’un bulunması optik kontrast değerlerine pozitif etki yaratırken diğer taraftan PPy/NC (Tiron) nanokompozit filmlerin kristaleşen yapısından dolayı önemli bir ilerleme kaydedilmemiştir.

5. TARTIŞMA VE SONUÇ

Tez kapsamında elektropolimerizasyon yöntemiyle FTO cam üzerine kaplanmış PPy ve PPy/NC filmlerin elektrokromik, optik ve yapısal özellikleri TBAP ve Tiron iki farklı tuz için incelenmiştir.

CV analizleri sonucunda elde edilen karakteristik CV eğrileri pirol polimerizasyonun her tuz (TBAP ve Tiron) için 1.2 V potansiyel değerinde tamamlandığını göstermiştir. Sonrasında ideal kaplama süresi belirlemek için 10 s, 15 s ve 20 s olarak kaplanmış filmlerin renk değişimi, kararlılığı ve üniformluğu temel alınarak deneyin devamı 10s kaplama süresindeki filmlere karar verilmiştir. 15s ve 20s kaplama sürelerinde kaplanmış filmler CV ve CA deneyleri boyunca çözelti içerisine bıraktığı film dökülmelerinden dolayı deneyin devamı için uygun görülmemiştir. Çözelti içerisine dökülen filmin iletkenliğinden dolayı alınan sonuçların yanıltıcı olduğu görülmüştür.

İdeal film kaplama süresi belirlendikten sonra her iki tuz için NC'un pirol miktarına kıyasla farklı oranlarda (%20, %40, %60, %80, %100 ve %120) ekleyerek FTO cam üzerinde kaplanmış PPy/NC (TBAP) ve PPy/NC (Tiron) nanokompozit filmlerin kararlılığı, tarama hızı, karakteristik davranışı, optik kontrastı, tepki süresi, yük yoğunluğu, renklenme verimliliği gibi parametrelerinin incelenmesi için elektrokromik, optik ve yapısal karakterizasyonlar yapılmıştır.

NC'un etkisini kullanılan tuza (TBAP ve Tiron) bağlı olarak değiştiği gözlemlenmiştir. 250 mV/s tarama hızında -0.8 V ile +0.8 V aralığında CV ölçümler tüm PPy/NC nanokompozit filmler için alınmıştır. 0.1 M TBAP elektrolit çözeltisinde alınmış ölçümlerde NC'un eklenmesi ile akım yoğunluğunda artış kaydedilmiştir. Sonuç olarak PPy/NC (TBAP) nanokompozit filmlerin iletkenliğinin arttığı gözlemlenmiştir. Aynı zamanda NC'un varlığı PPy (TBAP) ve PPy (Tiron) filmlerin yük yoğunluğunu da yükseltmektedir. PPy/NC (Tiron) nanokompozit filmlerde NC'un varlığı akım yoğunluğu üzerinde büyük etki yaratmamakla birlikte bazı oranlarda PPy (Tiron) filme göre akım yoğunluğunda düşüşler kaydedilmiştir.

CA ölçümlerinde ise PPy (Tiron) ve PPy/NC (Tiron) filmler PPy (TBAP) ve PPy/NC (Tiron) filmlere göre daha yüksek akım yoğunluğu sergilemektedir. NC'un eklenmesiyle artan döngü sayısı ile akım yoğunluğundaki ani düşüşler kaydedilmiştir. PPy/NC40 (TBAP) film ilk

döngüye göre %15.7 kadar akım yoğunluğunda azalma göstermektedir. PPy/NC40 (Tiron) filmi ise oksidasyon durumunda en yüksek akım yoğunluğu düşüşüne sahip iken referans PPy (Tiron) filmi en az azalma (%14.7 oksidasyon ve %10 indirgenme) göstermektedir.

CA verilerinden hesaplanan tepki süresi PPy (TBAP) filmi için en kısa olarak hesaplanmıştır. NC'un eklenmesiyle tepki süresinin kristalleşmeden dolayı uzadığı belirlenmiştir. Dolayısıyla NC tabanlı filmlerin renklenmesi daha uzun sürmektedir.

UV-Görünür bölgede PPy (TBAP) ve PPy (Tiron) filmler için kaydedilmiş optik kontrastı değerler kıyaslandığında PPy (Tiron) filmlerin optik kontrastı daha yüksek olduğu gözlemlenmiştir. Fakat, NC'un katılmasıyla PPy/NC (TBAP) nanokompozit filmlerin optik kontrastı yükselir iken PPy/NC (Tiron) nanokompozit filmler için önemli bir ilerleme kaydedilmemiştir. PPy (TBAP) filmin optik kontrastı %7.8 iken PPy (Tiron) filmi %21.3 optik kontrastına sahiptir. PPy/NC40 (Tiron) film %17.7 optik kontrastı ile PPy/NC40 (TBAP) (%11.6) nanokompozit filme göre da yüksek değerler göstermektedir. Fakat, geçirgenlik grafikler üzerinde gösterilmiş renk değişimlerine ve Tablo 4.4'teki oksitlenmiş ve indirgenmiş formlarındaki geçirgenlik değerlerine bakılırsa PPy/NC40 (TBAP) filmin indirgenmiş durumun geçirgenlik değeri %13.5 kadar PPy/NC40 (Tiron) filminden yüksek olduğu açıktır. Elektrokromik filmlerin renkleme için ihtiyaç duyulan yük miktarı olarak tanımlanan renklenme verimliliği geçirgenlik ölçümlerinden yararlanarak hesaplanmıştır. PPy (TBAP) ve PPy (Tiron) filmler PPy/NC40 (TBAP) ve PPy/NC40 (Tiron) nanokompozit filmlere göre daha yüksek renklenme verimliliğine sahip olduğu görülmüştür. Enerji ekonomisi göz önünde bulundurduğunda filmin renklenmesi için daha az yük miktarına gereksinim duyulan filmler elektrokromik uygulamalar için daha ümit vericidir. Fakat uygulama alanına bağlı olarak optik kontrastı, tepki zamanı, karakteristik renkleri, yük yoğunluğu, kararlılığı gibi parametreler de dikkate alarak uygulama alanına göre karar verilmelidir.

PPy/NC (TBAP) ve PPy/NC (Tiron) nanokompozit filmler elektrokromik açısından literatürde ilk defa incelenmiştir fakat PPy üzerine elektrokimyasal çalışmalar yapılmıştır [16,20,38,65,78,79]. Bu nedenle PPy/NC (TBAP) ve PPy/NC (Tiron) nanokompozit filmler için elde edilen elektrokromik parametrelerini kıyaslanacak bir makale bulunmamaktadır. Kimyasal polimerizasyon ile elde edilmiş 1-fenil-2,5-di (2-tienil) -1 H-pirol (PTP) filminin %27 optik kontrast ve 1.7s tepki süresine sahip olduğu belirlenmiştir [80]. PTP filmi bu tez çalışmasında incelenen PPy (TBAP) ve PPy (Tiron) filmlere göre daha iyi optik kontrasta fakat

daha uzun tepki süresine sahiptir. ACN tetrabutylamonyum tetrafloroborat (TBAFB) solüsyon içerisinde fonksiyonelleştirilmiş pirol (PStPy) polimerin pirol ile eletropolimerizasyon sonucunda elde edilmiş filmin optik kontrastı %20, tepki süresi 1.7s olup tez çalışmasında incelenen PPy (TBAP) ve PPy (Tiron) filmler ile kıyaslanacak durumdadır.

Genel olarak bakıldığında PPy (TBAP) ve PPy/NC40 (TBAP) filmlerinin tepki süresi, renklenmesi, film üniformalığı ve kararlılığı açısından Tiron tabanlı filmlere göre daha üstün elektrokromik özelliklere sahip olduğu gözlenmiştir.

Tez çalışmasında incelenen PPy (TBAP), PPy (Tiron), PPy (TBAP) ve PPy/NC (Tiron) filmler elektrokromik uygulamalarında kullanabilme potansiyeli incelenmiştir. Kullanılan tuz, monomer miktarı, kaplama yöntemi, kaplama süresi, çözücü, film stablitesi ve üniformalık, ömür, tepki süresi, optik kontrastı, yük yoğunluğu ve renklenme verimliliği dikkate alınması gereken parametrelerdir. Bu çalışmada görüldüğü gibi NC'un etkisi tuza bağlı olarak değiştiği için ilerdeki çalışmalarda optik kontrast değerlerini iyileştirmek için farklı boyutlarda tuzların kullanılması elektrokromik parametrelerin iyileştirilmesi sağlanabilir. Elektrokromik parametreleri iyileştirmek adına geçiş metal iyonları içeren tuzların kullanılması da elektrokromik özellikler açısından katkı sağladığından [20,21] gelecek çalışmalarda metal iyonlarının etkisi de incelenerek daha üstün performansta elektrokromik filmler elde edilebilir ve bu filmlerin kullanılacağı elektrokromik aygıt üretilir.

KAYNAKLAR

- [1]. Monk, P., Mortimer. R., Rosseinsky, D., 2007, *Electrochromism and Electrochromic Devices*, Cambridge Univ. Press, New York, ISBN: 9780521822695.
- [2]. Erkaya, E., 2008, Elektrokromizm ve Uygulamaları, *Katalizör*, 1, 13-18.
- [3]. Granqvist, C.G., 1998, Recent advances in electrochromics for smart windows applications, *Sol. Energy*, 63 (4), 199–216.
- [4]. Tuke, A.W., 1988, Application of technology to production, *Min. Eng. London*, 148, (324).
- [5]. Driscoll, D., 2017, Electronically Dimmable Aircraft Windows, *Aerospace & Defense Technology*, 1–7.
- [6]. Monk, P.M.S., 1998, The Viologens: Physicochemical Properties, Synthesis and Applications of the Salts of 4,4'-Bipyridine, Wiley, New York, ISBN: 978-0-471-98603-4.
- [7]. Guarr, T.F., 1996, Electrochromism: Fundamentals and Applications, American Chemical Society, 118 (7), 1816.
- [8]. Granqvist, C.G., 1995, Handbook of Inorganic Electrochromic Materials, Elsevier Science, Uppsala, ISBN: 978-0-444-89930-9.
- [9]. Deb, S.K., 1969, A Novel Electrophotographic System, *Appl. Opt.*, 8 (S1), 192–195.
- [10]. Song, X., Dong, G., Gao, F., Xiao, Y., Liu, Q., Diao, X., 2015, Properties of NiOx and its influence upon all-thin-film ITO/NiOx/LiTaO3/WO3/ITO electrochromic devices prepared by magnetron sputtering, *Vacuum*, 111 (C), 48–54.
- [11]. Tong, Z., 2016, Annealing synthesis of coralline V₂O₅ nanorod architecture for multicolor energy-efficient electrochromic device, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells.*, 146 (Complete), 135–143.
- [12]. Watanabe, A., Mori, K., Iwasaki, Y., Nakamura, Y., and Niizuma, S., 1987, Electrochromism of polyaniline film prepared by electrochemical polymerization, *American Chemical Society*, 20 (8), 1793–1796.
- [13]. Carbaş, B.C., Kivrak, A., Kayak, E., 2017, Electrosynthesis of a new indole based donor-acceptor-donor type polymer and investigation of its electrochromic properties, *Mater. Chem. Phys.*, 188, 68–74.
- [14]. Heeger, A.J., MacDiarmid, A.G., Shirakawa, H., 2000, The Nobel Prize in Chemistry 2000, *The Royal Swedish Academy of Sciences*, 12, 11–20.
- [15]. Arican, D., 2013, *Investigation of the electrochromic properties of monophthalocyanine complexes bearing electrochromic substituents*, Tez (Yüksek Lisans), Marmara university.

- [16]. Patois, T., Lakard, B., Monney, S., Roizard, X., Fievet, P., 2011, Characterization of the surface properties of polypyrrole films: Influence of electrodeposition parameters, *Synth. Met.*, 161 (21–22), 2498–2505.
- [17]. Wolfart, F., 2017, Conducting polymers revisited: applications in energy, electrochromism and molecular recognition, *Solid State Electrochem.*, 21 (9), 2489–2515.
- [18]. Kumar, R., Singh, S., Yadav, B. C., 2016, Conducting Polymers : Synthesis, Properties and Applications, *International Advanced Research Journal in Science, Engineering and Technology*, 2 (11), 110–124.
- [19]. Tarkuc, S., Sahin, E., Toppare, L., Colak, D., Cianga, I., Yagci, Y., 2006, Synthesis, characterization and electrochromic properties of a conducting copolymer of pyrrole functionalized polystyrene with pyrrole, *Polymer*, 47 (6), 2001–2009.
- [20]. Tavoli, F., Alizadeh, N., 2015, Enhancement effect of transition metal cations on the electrochromic properties of nanostructure tiron doped polypyrrole film, *Electroanal. Chem.*, 746 , 39–44.
- [21]. Kadam, A., Sonavane, A.C., Inamdar, A.I., Dalavi, D., Deshmukh, H., Patil, P., 2010, Simple and rapid synthesis of NiO/PPy thin films with improved electrochromic performance, *Electrochim. Acta*, 55 (7), 2344–2351.
- [22]. Nunes, M., Araújo, M., Fonseca, J., Moura, C., Hillman, R., Freire, C., 2016, High-Performance Electrochromic Devices Based on Poly[Ni(salen)]-Type Polymer Films, *ACS Appl. Mater. Interfaces.*, 8 (22), 14231–14243.
- [23]. Zhang, S., Sun, G., He, Y., Fu, R., Gu, Y., Chen, S., 2017, Preparation, Characterization, and Electrochromic Properties of Nanocellulose-Based Polyaniline Nanocomposite Films, *ACS Appl. Mater. Interfaces.*, 9 (19), 16426–16434.
- [24]. Zhang, S., Fu, R., Wang, S., Gu, Y., Chen, S., 2017, Novel nanocellulose/conducting polymer composite nanorod films with improved electrochromic performances, *Mater. Lett.*, 202, 127–130.
- [25]. Zhang, S., 2019, All-Solid-State Electrochromic Device Based on NC/PANI/PEDOT Ternary Hybrid System for High Optical Contrast and Excellent Cycling Stability, *Electrochem. Soc.*, 166 (2), H77–H86.
- [26]. Fletcher, S., 2015, The Definition of Electrochromism, *Solid State Electrochem.*, 19 (11), 3305–3308.
- [27]. Granqvist, C. G., 2006, Electrochromic materials - Out of a niche, *Nat. Publ.*, 5 (1), 89–90.
- [28]. Sarıgül, H., 2018, Elektroanalitik kimya, <https://slideplayer.biz.tr/slide/13510549/#.Xzm9uLfOxqo.gmail>, [Ziyaret tarihi: 17 Ağustos 2020].

- [29]. Bütün, İ., 2018, *Optimization of optical and electrochemical properties of PANI, PEDOT conducting polymers to design electrochromic device*, Tez (Yüksek Lisans), Istanbul Technical University.
- [30]. Rowley, N.M., Mortimer, R.J., 2002, New Electrochromic Materials, *Sci. Prog.*, 85 (3), 243–262.
- [31]. Kumar, D., Sharma, R.C., 1998, Advances in conductive polymers, *Eur. Polym. J.*, 34 (8), 1053–1060.
- [32]. Audenaert, M., Gusman, G., Deltour, R., 1981, Electrical conductivity of doped polyacetylene, *Phys. Rev. B.*, 24 (12), 7380–7382.
- [33]. Chang, M.T., 2007, Nitrogen-doped tungsten oxide nanowires: Low-temperature synthesis on Si, and electrical, optical, and field-emission properties, *Small.*, 3 (4), 658–664.
- [34]. Husain, J., 2015, *Synthesis characterization and sensor properties of conducting polymer nanocomposites*, Tez (Doktora), Gulbarga University.
- [35]. Letheby, H., 1862, On the production of a blue substance by the electrolysis of sulphate of aniline, *The Royal Society of Chemistry*, 15 (0), 161–163.
- [36]. Shirakawa, H., Louis, E.J., MacDiarmid, A.G., Chiang, C.K., Heeger, A.J., 1977, Synthesis of electrically conducting organic polymers: halogen derivatives of polyacetylene, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 16, 578–580.
- [37]. Li, Y., 2015, *Organic Optoelectronic Materials*, Springer International Publishing, Switzerland, ISBN: 978-3-319-16862-3.
- [38]. Diaz, A.F., Kanazawa, K.K., Gardini, G.P., 1979, Electrochemical polymerization of pyrrole, *J. Chem. Soc.Chem. Commun.*, (14), 635–636.
- [39]. Varış, S., 2006, *Synthesis and Electrochromic Properties of Conducting and Their Use in Electrochromic Devices*, Tez (Yüksek Lisans), Middle East Technical University.
- [40]. Vandesteeg, N., 2007, *Synthesis and characterization of conducting polymer actuators*, Tez (Doktora), Massachusetts Institute of Technology.
- [41]. Malhotra, B.D., Kumar, N., Chandra, S., 1986, Recent studies of heterocyclic and aromatic conducting polymers, *Prog. Polym. Sci.*, 12 (3), 179–218.
- [42]. Saçan, L., 2009, *Synthesis and electrochromic properties of conducting polymers of succinic acid bis-(2-thiophen-3-yl-ethyl) ester and their use in electrochromic devices*, Tez (Yüksek Lisans), Middle East Technical University.
- [43]. Li, Y., Yang, J., 1997, Effect of electrolyte concentration on the properties of the electropolymerized polypyrrole films, *J. Appl. Polym. Sci.*, 65 (13), 2739–2744.

- [44]. Nalwa, H.S., 2007, *Handbook of Organic Conductive Molecules and Polymers*, Wiley, Japan, ISBN: 9780471965947.
- [45]. Sadki, S., Schottland, P., Brodie, N., Sabouraud, G., 2000, The mechanisms of pyrrole electropolymerization, *Chem. Soc. Rev.*, 29 (5), 283–293.
- [46]. Hoeng, F., Denneulin, A., Bras, J., 2016, Use of nanocellulose in printed electronics: a review, *Nanoscale*, 8 (27), 13131–13154.
- [47]. Jorfi, M., Foster, E.J., 2015, Recent advances in nanocellulose for biomedical applications, *J. Appl. Polym. Sci.*, 132 (14), 41719.
- [48]. Li, F., Mascheroni, E., Piergiovanni, L., 2015, The Potential of NanoCellulose in the Packaging Field: A Review, *Packag. Technol. Sci.*, 28 (6), 475–508.
- [49]. Sharma, A., Thakur, M., Bhattacharya, M., Mandal, T., Goswami, S., 2019, Commercial application of cellulose nano-composites - A review, *Biotechnol. reports*, 21 , e00316–e00316.
- [50]. Thomas, B., 2018, Nanocellulose, a Versatile Green Platform: From Biosources to Materials and Their Applications, *Chem. Rev.*, 118 (24), 11575–11625.
- [51]. Kallel, F., Bettaieb, F., Khiari, R., García, A., Bras, J., Chaabouni, S.E., 2016, Isolation and structural characterization of cellulose nanocrystals extracted from garlic straw residues, *Ind. Crops Prod.*, 87, 287–296.
- [52]. Shah, N., Ul-Islam, M., Khattak, W.A., Park, J. K., 2013, Overview of bacterial cellulose composites: a multipurpose advanced material, *Carbohydr. Polym.*, 98 (2), 1585–1598.
- [53]. Moon, R.J., Martini, A., Nairn, J., Simonsen, J., Youngblood, J., 2011, Cellulose nanomaterials review: structure, properties and nanocomposites, *Chem. Soc. Rev.*, 40 (7), 3941–3994.
- [54]. Yan, C., 2014, Highly Stretchable Piezoresistive Graphene–Nanocellulose Nanopaper for Strain Sensors, *Adv. Mater.*, 26 (13), 2022–2027.
- [55]. Park, J., 2016, Recent advancement in cellulose based Nanocomposite for addressing environmental challenges, *Recent Pat. Nanotechnol.*, 10, 1.
- [56]. Shi, Z., Gao, X., Ullah, M. W., Li, S., Wang, Q., Yang, G., 2016, Electroconductive natural polymer-based hydrogels, *Biomaterials*, 111, 40–54.
- [57]. Jasim, A., Ullah, M.W., Shi, Z., Lin, X., Yang, G., 2017, Fabrication of bacterial cellulose/polyaniline/single-walled carbon nanotubes membrane for potential application as biosensor, *Carbohydr. Polym.*, 163, 62–69.
- [58]. Osong, S.H., Norgren, S., Engstrand, P., 2015, Processing of wood-based microfibrillated cellulose and nanofibrillated cellulose, and applications relating to papermaking: a review, *Cellulose*, 23, 93–123.

- [59]. Hubbe, M., Rojas, O., Lucia, L., Sain, M., 2008, Cellulosic nanocomposites: A review, *BioResources*, 3(3), 929-980.
- [60]. Su, Y., Yang, F., Zhou, L., Geng, Y., Zhang, J., Jiang, M., 2018, Flexible and Tailorable Alkylviologen/Cellulose Nanocrystals Composite Films for Sustainable Applications in Electrochromic Devices, *ChemElectroChem.*, 5 (10), 1407–1414.
- [61]. Stoenescu, S., Badilescu, S., Sharma, T., Brüning, R., Truong, V.V., 2016, Tungsten oxide–cellulose nanocrystal composite films for electrochromic applications, *Opt. Eng.*, 55 (12), 127102.
- [62]. Camurlu, P., 2014, Polypyrrole derivatives for electrochromic applications, *RSC Adv.*, 4 (99), 55832–55845.
- [63]. McNeill, R., Siudak, R., Wardlaw, J.H., Weiss, D.E., 1963, Electronic conduction in polymers: The chemical structure of polypyrrole, *Aust. J. Chem.*, 16 (6), 1056–1075.
- [64]. Kanazawa, K.K., 1979, “Organic metals”: polypyrrole, a stable synthetic “metallic” polymer, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, (19), 854–855.
- [65]. Kiani, M.S., Mitchell, G.R., 1992, The role of the counter-ion in the preparation of polypyrrole films with enhanced properties using a pulsed electrochemical potential, *Synth. Met.*, 48 (2), 203–218.
- [66]. Kang, J.H., 2019, Effect of counter-ions on the properties and performance of non-conjugated polyelectrolyte interlayers in solar cell and transistor devices, *RSC Adv.*, 9 (36), 20670–20676.
- [67]. Naegel, D., Bittihn, R., 1988, Electrically conductive polymers as rechargeable battery electrodes, *Solid State Ionics.*, 28 (30), 983–989.
- [68]. Yang, R., Smyrl, W.H., Evans, D.F., Hendrickson, W.A., 1992, Evolution of polypyrrole band structure: a scanning tunneling spectroscopy study, *J. Phys. Chem.*, 96 (3), 1428–1430.
- [69]. Yetkin, A., 2020, *N-substitue pirollerin sentezi ve polimerizasyonu*, Tez (Doktora), Trakya Üniversitesi.
- [70]. Merck., 2020, *Tetrabutylammonium perchlorate*, <http://www.sigmaaldrich.com>, [Ziyaret Tarihi: 18 Ağustos 2020].
- [71]. National Center for Biotechnology Information., 2020, *PubChem Compound Summary for CID 9001 Tiron*, <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Tiron>, [Ziyaret Tarihi: 18 Ağustos 2020].
- [72]. Osaka, T., Komaba, S., Momma, T., 2011, Conductive Polymers: Electroplating of Organic Films, *Mod. Electroplat.*, 16, 421–432.
- [73]. Evecan, D., 2012, *Katı elektrokromik cihaz tasarımı*, Tez (Yüksek Lisans), İstanbul Teknik Üniversitesi.

- [74]. Montoya, P., Marín, T., Calderón, J.A., Jaramillo, F., 2012, Electrodeposition of Polypyrrole Films: Influence of Fe₃O₄ Nanoparticles and Platinum Co-Deposition, *IntechOpen*, 7, 137-158.
- [75]. Hassab, S., 2018, A new standard method to calculate electrochromic switching time, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells.*, 185, 54–60.
- [76]. Panagopoulou, M., Vernardou, D., Koudoumas, E., Katsarakis, N., Tsoukalas, D., Raptis, Y.S., 2017, Tunable Properties of Mg-Doped V₂O₅ Thin Films for Energy Applications: Li-Ion Batteries and Electrochromics, *J. Phys. Chem. C.*, 121 (1), 70–79.
- [77]. Aşar, N., 2011, *Çinko oksit (ZnO) nanoyapıların sentezlenmesi ve sensör özelliklerinin incelenmesi*, Tez (Yüksek Lisans), İstanbul Üniversitesi.
- [78]. Chen, S.A., Tsai, Y.C., 1989, Electrochemical polymerization of pyrrole on a fabric, *Die Angew. Makromol. Chemie.*, 169 (1), 153–157.
- [79]. Li, Y., Yang, J., 1997, Effect of electrolyte concentration on the properties of the electropolymerized polypyrrole films, *J. Appl. Polym. Sci.*, 65, 2739–2744.
- [80]. Tarkuc, S., Sahmetlioglu, E., Tanyeli, C., Akhmedov, I.M., Toppare, L., A soluble conducting polymer: 1-Phenyl-2,5-di(2-thienyl)-1H-pyrrole and its electrochromic application, *Electrochim. Acta.*, 51 (25), 5412–5419.

ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler	
Adı Soyadı	Sabina Jusufovic
Doğum Yeri	Gracanica
Doğum Tarihi	26.01.1994
Uyruğu	☐ T.C. ☒ Diğer: Bosna Hersek
Telefon	0049 157 34801127
E-Posta Adresi	jusufovics@hotmail.com
Web Adresi	



Eğitim Bilgileri	
Lisans	
Üniversite	İstanbul Üniversitesi
Fakülte	Fen Fakültesi
Bölümü	Fizik bölümü
Mezuniyet Yılı	

Yüksek Lisans	
Üniversite	İstanbul Üniversitesi
Enstitü Adı	Fen Bilimleri Enstitüsü
Anabilim Dalı	Katıhal Fiziği Ana Bilim Dalı
Programı	Tezli Yüksek Lisans Programı