

**KOCAELİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

FİZİK ANABİLİM DALI

DOKTORA TEZİ

**POLİPİROL, POLİANİLİN, POLİETİLENDİOKSİTİYOFEN
İÇEREN TABAKALI ELEKTROKROMİK CİHAZ (ECD)
ÜRETİMİ ve ÖZELLİKLERİNİN ARAŞTIRILMASI**

Ufuk ABACI

KOCAELİ 2013

KOCAELİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

FİZİK ANABİLİM DALI

DOKTORA TEZİ

POLİPİROL, POLİANİLİN, POLİETİLENDİOKSİTİYOFEN
İÇEREN TABAKALI ELEKTROKROMİK CİHAZ (ECD)
ÜRETİMİ VE ÖZELLİKLERİNİN ARAŞTIRILMASI

UFUK ABACI




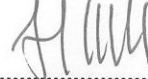

Prof.Dr. H. Yüksel GÜNEY
Danışman, Kocaeli Üniv.

Prof.Dr. Raşit TURAN
Jüri Üyesi, ODTÜ

Prof.Dr. Arif DEMİR
Jüri Üyesi, Kocaeli Üniv.

Doç.Dr. Erdoğın TARCAN
Jüri Üyesi, Kocaeli Üniv.

Yrd.Doç.Dr. Ümit KADİROĞLU
Jüri Üyesi, Kocaeli Üniv.

Tezin Savunulduğu Tarih: 20.12.2013

ÖNSÖZ ve TEŞEKKÜR

Elektrokromizm, elektrokimyasal uyarımlı indirgeme-yükseltgeme reaksiyonları ile ortaya çıkan, renk değişimidir. Renk değişimi, genellikle, şeffaf (renksiz) durum ile renkli durum ya da iki renkli durum arasında gerçekleşir. Organik moleküller olan iletken polimerler, kimyasal yapılarının modifikasyonu ile bant yapılarının ayarlanmasıyla; hızlı cevap kabiliyeti, yüksek renklenme verimliliği, açığa bağlı olmayan görüş, ilettilmiş mekaniksel özellikleri ve düşük işleme maliyeti özellikleri ile elektrokromizm çalışmalarında çok ilgi çekmektedirler. Elektrokromik bir cihaz temel olarak; elektrokromik elektrotun, dengeleyici zıt elektrottan katı veya sıvı bir elektrolitle ayrıldığı bir pildir. Renk değişimi ise elektrokimyasal hücreye birkaç volt gerilim uygulanmasıyla meydana gelir ve sonucunda elektrokromik cihazın üzerine gelen elektromagnetik radyasyonun geçişi ve yansınması ayarlanabilir.

Bu çalışmada, üç farklı monomer; anilin (Ani), pirol (Py) ve 3,4-etilendioksitiyofen (EDOT) kullanılarak elektropolimerizasyon yöntemiyle elektrokromik polimer filmler elde edilmiş ve kalınlığa bağlı karakterizasyonları yapılmıştır. Çalışmanın ikinci aşamasında, elde edilen filmlerle, tek katlı ve katmanlı yapıdaki elektrokromik cihazlar oluşturularak film kalınlıklarına bağlı özellikleri incelenmiş ve elektrokromik cihaz uygulamalarına uygunlukları araştırılmıştır.

Çalışma süresince, bilgi ve deneyimi ile beni yönlendiren, bilimsel anlamda sınırlı kalmayıp, tez çalışmamı mevcut şartlar dahilinde en iyi şekilde yapmamı mümkün kılan ve bilimsel hayatımın bir sonraki basamağına hazırlayan değerli Danışman Hocam Prof. Dr. H. Yüksel GÜNEY'e sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Karşılıksız sevgi ve desteklerini esirgemeyen, ne yaptığımı hiçbir zaman tam olarak anlamasalar da saygı ile cesaretlendiren, her tökezlememde doğrulmamı sağlayan aileme sonsuz sevgi ve teşekkürlerimi sunarım.

Bu tez, Kocaeli Üniversitesi Araştırma Fonu tarafından 2007/73 ve 2010/75 numaralı projeler ile desteklenmiştir.

Aralık-2013

Ufuk ABACI

İÇİNDEKİLER

ÖNSÖZ ve TEŞEKKÜR.....	i
İÇİNDEKİLER	ii
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	iv
TABLolar DİZİNİ	x
SİMGELER DİZİNİ ve KISALTMALAR	xii
ÖZET.....	xiv
ABSTRACT.....	xv
GİRİŞ	1
1. GENEL BİLGİLER	3
1.1. Polimerlerde İletkenlik.....	3
1.2. İletken Elektroaktif Polimerler.....	4
1.3. Konjuge Polimerlerin Katkılanması.....	9
1.3.1. Kimyasal katkılama (doping).....	11
1.3.2. Elektrokimyasal katkılama (doping).....	11
1.4. İletkenlik ve Optik Özellikler.....	13
1.4. Elektropolimerizasyon	15
1.4.1. PiroL (Py) elektropolimerizasyonu	19
1.4.2. Anilin (Ani) elektropolimerizasyonu.....	20
1.4.3. 3,4-etilendioksitiyofen (EDOT) elektropolimerizasyonu.....	21
1.5. Elektrokromizim	22
1.6. İletken Polimerlerde Elektrokromizim.....	25
1.7. Elektrokromik Malzemeler	28
1.7.1. Metal oksit malzemeler.....	30
1.7.2. Metal koordinasyon kompleksleri	31
1.7.3. Metal hekzasiyanometaller	31
1.7.4. Çeşitli inorganik elektrokromlar	32
1.7.5. Viyolojenler	32
1.7.6. Konjuge polimerler	33
1.7.6.1. Elektroaktif polimer türleri	34
1.8. Elektrokromik Cihazlar (ECD)	37
1.8.1. Cevap süresi.....	39
1.8.2. Kararlılık.....	39
1.8.3. Optik hafıza.....	40
1.8.4. Kontrast.....	40
1.9. Elektrokromik Cihaz Türleri ve Uygulamaları	40
1.9.1. Geçirgen elektrokromik cihazlar (akıllı pencereler).....	42
1.9.2. Yansıtıcı elektrokromik cihazlar (elektrokromik araba aynaları).....	42
1.9.3. Elektrokromik ekranlar	43
1.10. Katmanlı Elektrokromik Cihaz Yapısı.....	43
2. DENEYSEL ÇALIŞMA	45
2.1. Deneysel Çalışmada Kullanılan Malzemeler	45
2.2. Deneysel Çalışmada Kullanılan Cihazlar.....	45
2.2.1. Elektrokimyasal Polimerizasyon Hücresi.....	45

2.2.2. Potansiyostat ve dönüşümlü voltametri sistemi.....	46
2.2.3. UV-görünür bölge spektrofotometresi.....	49
2.2.4. Taramalı elektron mikroskobu (SEM).....	51
2.2.5. Atomik kuvvet mikroskobu (AFM).....	52
2.3. Elektrokromik Filmlerin Elde Edilmesi ve Karakterizasyonu	53
2.3.1. Elektropolimerizasyon için çalışma potansiyellerinin belirlenmesi	53
2.3.2. Konsantrasyon belirleme	55
2.3.3. Elektropolimerizasyon süreleri	61
2.4. Kaplama Sürelerine Bağlı Olarak Film Kalınlıklarının Hesaplanması.....	62
2.5. Kaplama Sürelerine Bağlı Olarak Film İçindeki Yük Miktarlarının Belirlenmesi.....	67
2.6. İki Katlı Filmlerin Elde Edilmesi.....	71
2.7. Spektroelektrokimyasal Özellikler.....	73
2.8. Elektrokromik Cihaz (ECD) Oluşturma.....	74
2.8.1. Tek katlı ECD'lerin oluşturulması.....	74
2.8.2. İki katlı ECD'lerin oluşturulması	76
2.8.3. Elektrolitin hazırlanışı.....	77
3. BULGULAR ve TARTIŞMA.....	78
3.1. Elektrokromik Filmlerin Elektrokimyasal Özellikleri	78
3.1.1. Tek katlı filmlerin elektrokimyasal özellikleri	78
3.1.2. İki katlı filmlerin elektrokimyasal özellikleri	81
3.2. Film Kalınlıkları.....	82
3.2.1. Tek katlı film kalınlıkları.....	84
3.2.2. İki katlı film kalınlıkları.....	86
3.2.2.1. PPy/PAni film kalınlıkları.....	86
3.2.2.2. PAni/PPy film kalınlıkları.....	90
3.3. Film Morfolojileri	94
3.3.1. Tek katlı film morfolojileri	94
3.3.2. İki katlı film morfolojileri.....	98
3.4. Elektrokromik Filmlerin Spektroelektrokimyasal Özellikler.....	104
3.4.1. Tek katlı filmlerin spektrokimyasal özellikleri.....	104
3.4.2. İki katlı filmlerin spektrokimyasal özellikleri	112
3.4.2.1. PAni/PPy filmlerinin spektrokimyasal özellikleri	112
3.4.2.2. PPy/PAni filmlerinin spektrokimyasal özellikleri	119
3.5. Tek Katlı Elektrokromik Cihazlar.....	125
3.5.1. Tek katlı elektrokromik cihazların elektrokimyasal özellikleri.....	126
3.5.2. Tek katlı elektrokromik cihazların spektrokimyasal özellikleri	128
3.6. İki Katlı Elektrokromik Cihazlar	137
3.7. Tek ve İki Katlı Elektrokromik Cihazların Kararlılıkları	149
3.8. Tek ve İki Katlı Elektrokromik Cihazların Renk Değişirme Süreleri	157
4. SONUÇLAR ve ÖNERİLER.....	162
KAYNAKLAR	173
EKLER	187
KİŞİSEL YAYIN ve ESERLER.....	189
ÖZGEÇMİŞ	192

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1. 1. Karbonun sp^3 hibritleşmesi ve polietilen yapısı	3
Şekil 1. 2. Karbonun sp^2p_z hibritleşmesi ve poliasetilen yapısı.....	4
Şekil 1. 3. a) Polipirol, b) Polianilin, c) Politiyofen.	5
Şekil 1. 4. Malzemelerin elektriksel iletkenlikleri.....	9
Şekil 1. 5. Konjuge polimerlerin katkılama metodları ve.....	10
Şekil 1. 6. Kimyasal olarak katkılanmış polimer yapısı.	11
Şekil 1. 7. Yarıiletken polimerin katkılanması için	12
Şekil 1. 8. Yarıiletken polimerin (poliasetilen) Li ile	13
Şekil 1. 9. İletken elektroaktif polimerleri de içeren malzemelerin iletkenlikleri.	14
Şekil 1. 10. Polipirol ince filmlerdeki.....	14
Şekil 1. 11. Elektronik iletken polimerlerin elektropolimerizasyonunun.....	16
Şekil 1. 12. Elektropolimerizasyon sırasında alınan dönüşümlü voltametri	17
Şekil 1. 13. Polipirol (PPy) elektropolimerizasyonu.	18
Şekil 1. 14. Pirol (Py) polimerizasyonunun basit gösterimi.	20
Şekil 1. 15. Anilin'in (Ani) Elektropolimerizasyonu.	21
Şekil 1. 16. 3,4-etilendioksitiyofen (EDOT) elektropolimerizasyonu.	22
Şekil 1. 17. Politiyofen için elektronik yapılar ve mümkün elektronik geçişler	26
Şekil 1. 18. p-tipi katkılama ile konjuge polimerlerin band yapılarının	27
Şekil 1. 19. poli(3-metiltiyofen) için elektrokimyasal p-doping sırasında	28
Şekil 1. 20. Prusya mavisi.....	31
Şekil 1. 21. Bipiridilyum.....	33
Şekil 1. 22. Elektroaktif polimer örnekleri.	34
Şekil 1. 23. Poli (3,4-etilendioksitiyofen)'in (PEDOT) tekrar eden elektrokimyasal indirgenme ve yükseltgenme sonucunda ortaya çıkan yapısal değişiklikler.	35
Şekil 1. 24. Polipirol ince filmlerde elektrokromizim.	36
Şekil 1. 25. Tam olarak indirgenmiş durumdan tamamen	36
Şekil 1. 26. Elektrokromik cihazın şematik gösterimi.	37
Şekil 1. 27. Anodik ve katodik renklenmiş polimerlerin görünür bölge.....	39
Şekil 1. 28. a) Yansıtıcı ve b) Geçirgen	41
Şekil 1. 29. Katmanlı ECD yapısı (Yukardan aşağı):.....	43
Şekil 2. 1. Elektropolimerizasyon Hücresinin Şematik Gösterimi	46
Şekil 2. 2. EG&G PAR Model 263A ve Gamry 750 Potansiyostat/Galvanostat sistemleri.....	47
Şekil 2. 3. Örnek dönüşümlü voltametri (CV) grafiği	48
Şekil 2. 4. Dönüşümlü Voltametri (CV) [118]	48
Şekil 2. 5. Agilent 8453 UV-Görünür bölge spektrofotometresi.....	49
Şekil 2. 6. PEDOT'in spektroeletrokimyasal özellikleri	50
Şekil 2. 7. SEM prensip şeması	51
Şekil 2. 8. Park Sistem XE 70 AFM sistemi	52
Şekil 2. 9. AFM prensip şeması	52

Şekil 2. 10. Uygun şartların oluşturulmaması nedeniyle elektropolimerizasyonun gerçekleşmediği durum.	53
Şekil 2. 11. (a) Polipirol (PPy), (b) Polianilin (PAni) ve (c) Poli(3,4- etilendioksitiyofen (PEDOT) için, elektropolimerizasyon sırasında kaydedilen dönüşümlü voltamogramlar (CV).....	54
Şekil 2. 12. Polianilinin elektropolimerizasyonunda 0,1 M H ₂ SO ₄ ile yapılan, farklı anilin konsantrasyonları için (a) Kaplama yükü ve (b) Kaplama akımının kaplama süresine bağlı değişimi.....	57
Şekil 2. 13. Polianilinin elektropolimerizasyonunda 0,2 M Ani ile yapılan, farklı H ₂ SO ₄ konsantrasyonları için (a) Kaplama yükü ve (b) Kaplama akımının kaplama süresine bağlı değişimi.....	58
Şekil 2. 14. Optimizasyon denemeleri sonucunda, polianilin kaplamaları sonucunda farklı konsantrasyonlardaki anilin ve H ₂ SO ₄ için elde edilen grafik.....	59
Şekil 2. 15. Polipirol için kaplama süresine bağlı olarak ölçülen sistemden geçen yük miktarı değişimi (0,1 M Py-0,1 M LiClO ₄).	63
Şekil 2. 16. Polianilin için kaplama süresine bağlı olarak ölçülen sistemden geçen yük miktarı değişimi(0,2 M Ani-0,2 M H ₂ SO ₄).	63
Şekil 2. 17. PEDOT için kaplama süresine bağlı olarak ölçülen sistemden geçen yük miktarı değişimi (10 mM EDOT-0,1 M LiClO ₄).	64
Şekil 2. 18. Polipirol için kaplama süresine bağlı olarak hesaplanan kalınlık.....	65
Şekil 2. 19. Polianilin için kaplama süresine bağlı olarak hesaplanan kalınlık	66
Şekil 2. 20. PEDOT için kaplama süresine bağlı olarak hesaplanan kalınlık.....	66
Şekil 2. 21. Elektrokromik Filme uygulanan basamak potansiyeli (kare dalga).....	68
Şekil 2. 22. Uygulanan basamak potansiyeline karşılık ölçülen akım yoğunluğu.....	68
Şekil 2. 23. Uygulanan basamak potansiyeline bağlı olarak ölçülen yük.....	69
Şekil 2. 24. Polipirol için kaplama süresine bağlı olarak film içindeki yük	69
Şekil 2. 25. Polianilin için kaplama süresine bağlı olarak film içindeki yük.....	70
Şekil 2. 26. PEDOT için kaplama süresine bağlı olarak film içindeki yük.	70
Şekil 2. 27. Spektroelektrokimyasal özelliklerin incelenmesinde kullanılan deney sisteminin şematik gösterimi	74
Şekil 2. 28. Tek tabakalı ECD'nin Şematik gösterimi.....	75
Şekil 2. 29. Katmanlı ECD yapısı	76
Şekil 3. 1. Elektropolimerizasyon sırasında alınan CV grafikleri (a) Pirol, (b) Anilin	78
Şekil 3. 2. EDOT'in elektropolimerizasyon sırasında alınan CV grafiği	80
Şekil 3. 3. İkili kaplamalara ait CV grafikleri (a) Pipol'ün polianilin üzerine elektropolimerizasyonu sırasında alınan CV, (b) Anilin'in polipirol üzerine elektropolimerizasyonu sırasında alınan CV.....	82
Şekil 3. 4. 100s süreyle kaplanan Polianilin filmin kesit SEM görüntüsü.....	83
Şekil 3. 5. 100s süreyle kaplanan Polianilin AFM görüntüsü ve yüzey profili.....	84
Şekil 3. 6. (a) Hesaplanan kalınlık ve (b) Kaplama süresine bağlı olarak elde edilen filmlerin içindeki yük miktarları.....	85
Şekil 3. 7. Farklı sürelerde kaplanan PPy üzerinde oluşturulan PAni filmler için elde edilen kaplama yükü değerleri değişimi.....	88

Şekil 3. 8.	Farklı kalınlıklı PPy üzerinde oluşturulan PANi filmlerin kalınlıklarının kaplama süresine göre değişimi. İç grafik 300 s'lik PANi'in kalınlık değişimini vermektedir.....	89
Şekil 3. 9.	Farklı sürelerde kaplanan PANi üzerinde oluşturulan PPy filmler için elde edilen kaplama yükü değerleri değişimi.....	91
Şekil 3. 10.	Farklı kalınlıklı PANi üzerinde oluşturulan PPy filmlerin kalınlıklarının kaplama süresine göre değişimi. İç grafik 15 s'lik PPy'ün kalınlık değişimini vermektedir.....	93
Şekil 3. 11.	(a) 100 s, (b) 200 s ve (c) 300 s sürelerle kaplanmış PANi için SEM görüntüleri.....	95
Şekil 3. 12.	(a) 5 s, (b) 15 s ve (c) 25 s sürelerle kaplanmış PPy için SEM görüntüleri.....	95
Şekil 3. 13.	(a) 100 s, (b) 200 s ve (c) 300 s sürelerle kaplanmış PANi için AFM ve optik mikroskop (x780) görüntüleri.....	96
Şekil 3. 14.	(a) 5 s, (b) 15 s ve (c) 25 s sürelerle kaplanmış PPy için AFM ve optik mikroskop (x780) görüntüleri.....	97
Şekil 3. 15.	100 s'lik PANi film üzerine kaplanan (a) 5 s PPy ve (b) 15 s PPy iki katlı filmler için SEM görüntüleri.....	98
Şekil 3. 16.	300 s'lik PANi film üzerine kaplanan (a) 5 s PPy ve (b) 15 s PPy iki katlı filmler için SEM görüntüleri.....	98
Şekil 3. 17.	100 s'lik PANi film üzerine kaplanan (a) 5 s PPy ve (b) 15 s PPy iki katlı filmler için AFM ve optik mikroskop (x780) görüntüleri.....	100
Şekil 3. 18.	300 s'lik PANi film üzerine kaplanan (a) 5 s PPy ve (b) 15 s PPy iki katlı filmler için AFM ve optik mikroskop (x780) görüntüleri.....	100
Şekil 3. 19.	5 s'lik PPy film üzerine kaplanan (a) 100 s PPy ve (b) 300 s PANi iki katlı filmler için SEM görüntüleri.....	101
Şekil 3. 20.	15 s'lik PPy film üzerine kaplanan (a) 100 s PPy ve (b) 300 s PANi iki katlı filmler için SEM görüntüleri.....	101
Şekil 3. 21.	5 s'lik PPy film üzerine kaplanan (a) 100 s PANi ve (b) 300 s PANi iki katlı filmler için AFM ve optik mikroskop (x780) görüntüleri.....	102
Şekil 3. 22.	5 s'lik PPy film üzerine kaplanan (a) 100 s PANi ve (b) 300 s PANi iki katlı filmler için AFM ve optik mikroskop (x780) görüntüleri.....	102
Şekil 3. 23.	(a) 100 s, (b) 300 s ve (c) 500 s sürelerle kaplanan PANi için -0,3V/+1,2V aralığındaki absorpsiyon spektrumları.....	105
Şekil 3. 24.	(a) 100 s, (b) 300 s ve (c) 500 s sürelerle kaplanan PANi için -0,3V/+1,2V aralığındaki maksimum geçirgenlik spektrumları.....	107
Şekil 3. 25.	Farklı kaplama sürelerinde kaplanan PANi için maksimum (-0,3 V) ve minimum (1,2 V) geçirgenlik durumları arasındaki farkın kaplama süresine bağlı davranışı.....	108
Şekil 3. 26.	(a) 5 s, (b) 15 s ve (c) 25 s sürelerle kaplanan Py için -1 V/+1,8 V aralığındaki absorpsiyon spektrumları.....	109
Şekil 3. 27.	(a) 5 s, (b) 15 s ve (c) 25 s sürelerle kaplanan PPy için -1V/+1,8V aralığındaki maksimum geçirgenlik spektrumları.....	110
Şekil 3. 28.	PEDOT için -1V/+1V aralığındaki absorpsiyon spektrumu.....	111
Şekil 3. 29.	PEDOT için -1V/+1V aralığındaki geçirgenlik spektrumu.....	112

Şekil 3. 30.	100 s kaplanmış PANi üzerine kaplanan (a) 5 s, (b) 15 s ve (c) 25 s PPy için -0,5V/1,5V arasında alınan absorpsiyon spektrumları.....	113
Şekil 3. 31.	300 s kaplanmış PANi üzerine kaplanan (a) 5 s, (b) 15 s ve (c) 25 s PPy için -0,5V/1,5V arasında alınan absorpsiyon spektrumları.....	114
Şekil 3. 32.	300 s kaplanmış PANi üzerine kaplanan (a) 5 s, (b) 15 s ve (c) 25 s PPy için -0,5V/1,5V arasında alınan absorpsiyon spektrumları.....	115
Şekil 3. 33.	100 s PANi için ikinci katman olan PPy'ün farklı kalınlıklarındaki (a) maksimum absorpsiyon (1,5 V) ve (b) maksimum geçirgenlik (-0,5 V) spektrumlarının karşılaştırılması.	116
Şekil 3. 34.	300 s PANi için ikinci katman olan PPy'ün farklı kalınlıklarındaki (a) maksimum absorpsiyon (1,5 V) ve (b) maksimum geçirgenlik (-0,5 V) spektrumlarının karşılaştırılması.	117
Şekil 3. 35.	500 s PANi için ikinci katman olan PPy'ün farklı kalınlıklarındaki (a) maksimum absorpsiyon (1,5 V) ve (b) maksimum geçirgenlik (-0,5 V) spektrumlarının karşılaştırılması	117
Şekil 3. 36.	5 s kaplanmış PPy üzerine kaplanan (a) 100 s, (b) 500 s PANi için -0,5V/1,5V arasında alınan absorpsiyon spektrumları.....	120
Şekil 3. 37.	15 s kaplanmış PPy üzerine kaplanan (a) 100 s, (b) 500 s PANi için -0,5V/1,5V arasında alınan absorpsiyon spektrumları.....	121
Şekil 3. 38.	25 s kaplanmış PPy üzerine kaplanan (a) 100 s, (b) 500 s PANi için -0,5V/1,5V arasında alınan absorpsiyon spektrumları.....	121
Şekil 3. 39.	5 s PPy için ikinci katman olan PANi'in farklı kalınlıklarındaki (a) maksimum absorpsiyon (1,5 V) ve (b) maksimum geçirgenlik (-0,5 V) spektrumlarının karşılaştırılması	122
Şekil 3. 40.	15 s PPy için ikinci katman olan PANi'in farklı kalınlıklarındaki (a) maksimum absorpsiyon (1,5 V) ve (b) maksimum geçirgenlik (-0,5 V) spektrumlarının karşılaştırılması	123
Şekil 3. 41.	25 s PPy için ikinci katman olan PANi'in farklı kalınlıklarındaki (a) maksimum absorpsiyon (1,5 V) ve (b) maksimum geçirgenlik (-0,5 V) spektrumlarının karşılaştırılması.....	123
Şekil 3. 42.	Tek tabakalı ECD'nin şematik gösterimi.....	126
Şekil 3. 43.	PANi↔PEDOT cihazı için dönüşümlü voltametri grafiği.....	126
Şekil 3. 44.	PPy↔PEDOT cihazı için dönüşümlü voltametri grafiği.....	127
Şekil 3. 45.	PANi↔PEDOT sisteminde (a) 100 s, (b) 300 s ve (c) 500 s PANi için absorpsiyon spektrumları	129
Şekil 3. 46.	PANi↔PEDOT sisteminin absorpsiyon spektrumu ile cihazı meydana getiren polimerlere ait absorpsiyon spektrumlarının karşılaştırılması:(a) PANi↔PEDOT cihazının abs. spektrumu (b) PANi filmin abs. spektrumu,(c) PEDOT filmin abs. spektrumu.	130
Şekil 3. 47.	PANi↔PEDOT sisteminde (a) 100 s, (b) 300 s ve (c) 500 s PANi için absorpsiyon spektrumları.	131
Şekil 3. 48.	PANi↔PEDOT sistemi için (a) absorpsiyonun, (b) geçirgenliğin PANi kalınlığına bağlı değişimi.....	132
Şekil 3. 49.	PPy↔PEDOT sisteminde (a) 5 s, (b) 15 s ve (c) 25 s PPy için absorpsiyon spektrumları	133

Şekil 3. 50. PPy \leftrightarrow PEDOT sisteminin absorpsiyon spektrumu ile cihazı meydana getiren polimerlere ait absorpsiyon spektrumlarının karşılaştırılması:(a) PPy \leftrightarrow PEDOT cihazının abs. spektrumu (b) PEDOT filmin abs. spektrumu,(c) PPy filmin abs. spektrumu.	134
Şekil 3. 51. PPy \leftrightarrow PEDOT sisteminde (a) 5 s, (b) 15 s ve (c) 25 s PPy için absorpsiyon spektrumları	135
Şekil 3. 52. PPy \leftrightarrow PEDOT sistemi için (a) absorpsiyonun, (b) geçirgenliğin PPy kalınlığına bağlı değişimi.....	136
Şekil 3. 53. Katmanlı ECD yapısının şematik gösterimi, yukarıdan aşağıya doğru; cam, ITO, PEDOT, elektrolit, PAni ya da PPy, ITO, cam	138
Şekil 3. 54. 100 s PAni üzerine kaplanan (a) 5 s ve (b) 25 s PPy ile elde edilen PAni/PPy \leftrightarrow PEDOT ECD sistemi için absorpsiyon spektrumları.....	138
Şekil 3. 55. 300 s PAni üzerine kaplanan (a) 5 s ve (b) 25 s PPy ile elde edilen PAni/PPy \leftrightarrow PEDOT ECD sistemi için absorpsiyon spektrumları.....	139
Şekil 3. 56. 300 s PAni üzerine kaplanan (a) 5 s ve (b) 25 s PPy ile elde edilen PAni/PPy \leftrightarrow PEDOT ECD sistemi için absorpsiyon spektrumları.....	140
Şekil 3. 57. 100 s PAni üzerine kaplanan (a) 5 s ve (b) 25 s PPy ile elde edilen PAni/PPy \leftrightarrow PEDOT ECD sistemi için geçirgenlik spektrumları.....	141
Şekil 3. 58. 300 s PAni üzerine kaplanan (a) 5 s ve (b) 25 s PPy ile elde edilen PAni/PPy \leftrightarrow PEDOT ECD sistemi için geçirgenlik spektrumları.....	142
Şekil 3. 59. 500 s PAni üzerine kaplanan (a) 5 s ve (b) 25 s PPy ile elde edilen PAni/PPy \leftrightarrow PEDOT ECD sistemi için geçirgenlik spektrumları.....	142
Şekil 3. 60. 5 s PPy üzerine kaplanan (a) 100 s ve (b) 500 s PAni ile elde edilen PPy/PAni \leftrightarrow PEDOT ECD sistemi için absorpsiyon spektrumları.....	144
Şekil 3. 61. 15 s PPy üzerine kaplanan (a) 100 s ve (b) 500 s PAni ile elde edilen PPy/PAni \leftrightarrow PEDOT ECD sistemi için absorpsiyon spektrumları.....	145
Şekil 3. 62. 25 s PPy üzerine kaplanan 100 s PAni ile elde edilen PPy/PAni \leftrightarrow PEDOT ECD sistemi için absorpsiyon spektrumları	145
Şekil 3. 63. 5 s PPy üzerine kaplanan (a) 100 s ve (b) 500 s PAni ile elde edilen PPy/PAni \leftrightarrow PEDOT ECD sistemi için geçirgenlik spektrumları.....	146
Şekil 3. 64. 15 s PPy üzerine kaplanan (a) 100 s ve (b) 500 s PAni ile elde edilen PPy/PAni \leftrightarrow PEDOT ECD sistemi için geçirgenlik spektrumları.....	147
Şekil 3. 65. 25 s PPy üzerine kaplanan 100 s PAni ile elde edilen PPy/PAni \leftrightarrow PEDOT ECD sistemi için geçirgenlik spektrumu.....	147
Şekil 3. 66. 100 s PAni \leftrightarrow PEDOT ECD sistemi için kararlılık denemeleri sırasında alınan CV. (Grafik -1,2V/1,6V aralığında 250mV/s tarama hızında 5000 döngü boyunca alınmıştır.).....	150

Şekil 3. 67. 100 s PANi↔PEDOT ECD sistemi için döngü sayısının fonksiyon olarak 600nm’de alınan şeffaf durum (-1,2V), renkli durum (+1,6V) ve geçirgenlik değişimi ($\Delta T\%$) değerleri.....	151
Şekil 3. 68. 300 s PANi↔PEDOT ECD sistemi için döngü sayısının fonksiyonu olarak 600nm’de alınan şeffaf durum (-1,2V), renkli durum (+1,6V) ve geçirgenlik değişimi ($\Delta T\%$) değerleri.....	152
Şekil 3. 69. 5 s PPy↔PEDOT ECD sistemi için döngü sayısının fonksiyonu olarak 600nm’de alınan şeffaf durum (-1,2V), renkli durum (+1,6V) ve geçirgenlik değişimi ($\Delta T\%$) değerleri.....	153
Şekil 3. 70. 15 s PPy↔PEDOT ECD sistemi için döngü sayısının fonksiyonu olarak 600nm’de alınan şeffaf durum (-1,2V), renkli durum (+1,6V) ve geçirgenlik değişimi ($\Delta T\%$) değerleri.....	154
Şekil 3. 71. 100 s PANi/5 s PPy↔PEDOT ECD sistemi için döngü sayısının fonksiyonu olarak 600nm’de alınan şeffaf durum (-1,2V), renkli durum (+1,6V) ve geçirgenlik değişimi ($\Delta T\%$) değerleri.....	155
Şekil 3. 72. 100 s PANi/15 s PPy↔PEDOT ECD sistemi için döngü sayısının fonksiyonu olarak 600nm’de alınan şeffaf durum (-1,2V), renkli durum (+1,6V) ve geçirgenlik değişimi ($\Delta T\%$) değerleri.....	155
Şekil 3. 73. 5 s PPy/100 s PANi↔PEDOT ECD sistemi için döngü sayısının fonksiyonu olarak 600nm’de alınan şeffaf durum (-1,2V), renkli durum (+1,6V) ve geçirgenlik değişimi ($\Delta T\%$) değerleri.....	156
Şekil 3. 74. 15 s PPy/100 s PANi↔PEDOT ECD sistemi için döngü sayısının fonksiyonu olarak 600nm’de alınan şeffaf durum (-1,2V), renkli durum (+1,6V) ve geçirgenlik değişimi ($\Delta T\%$) değerleri.....	156
Şekil 3. 75. Renk değiştirme zamanının ölçümü için kullanılan yöntemin şematik gösterimi.....	157
Şekil 3. 76. 15 s PPy↔PEDOT sistemi için, uygulanan basamak potansiyeline karşılık ölçülen geçirgenlik değerlerinin zamana bağlı değişimi.....	158
Şekil 3. 77. 15 s PPy↔PEDOT ECD sistemi için renk değişim süresinin belirlenmesi.....	158
Şekil 3. 78. 300 s PANi↔PEDOT sistemi için, uygulanan basamak potansiyeline karşılık ölçülen geçirgenlik değerlerinin zamana bağlı değişimi.....	159
Şekil 3. 79. 5 s PPy/300 s PANi↔PEDOT katmanlı ECD sistemi için, uygulanan basamak potansiyeline karşılık ölçülen geçirgenlik değerlerinin zamana bağlı değişimi.....	159
Şekil 3. 80. 300 s PANi/5 s PPy↔PEDOT katmanlı ECD sistemi için, uygulanan basamak potansiyeline karşılık ölçülen geçirgenlik değerlerinin zamana bağlı değişimi.....	159

TABLolar DİZİNİ

Tablo 1. 1	İletken polimerler ve katkısız durumdaki yapıları.....	7
Tablo 2. 1.	Polipirol kaplamaları için kullanılan tuz ve monomer konsantrasyonları (3mL ACN için).....	56
Tablo 2. 2.	Polianilin kaplamaları için kullanılan asit ve monomer konsantrasyonları (3mL H ₂ O için).	56
Tablo 2. 3.	PEDOT kaplamaları için kullanılan tuz ve monomer konsantrasyonları (3mL ACN için).....	56
Tablo 2. 4.	Monomer, asit/tuz konsantrasyonları.....	60
Tablo 2. 5.	PAni ve PPy için belirlenen kaplama sürelerine karşılık ölçülen kaplama yükü değerleri.	65
Tablo 2. 6.	Kalınlık hesaplamaları için gerekli olan değerler.	65
Tablo 2. 7.	PAni ve PPy için belirlenen kaplama sürelerine karşılık ölçülen film içindeki yük değerleri.	71
Tablo 2. 8.	Farklı sürelerde kaplanan PPy üzerinde ikinci katman olarak elde edilen PAni için elektropolimerizasyon süresine bağlı kaplama yükleri.	72
Tablo 2. 9.	Farklı sürelerde kaplanan PPy üzerinde ikinci katman olarak elde edilen PAni için elektropolimerizasyon süresine bağlı film içindeki yük değerleri.....	72
Tablo 2. 10.	Farklı sürelerde kaplanan PAni üzerinde ikinci katman olarak elde edilen PPy için elektropolimerizasyon süresine bağlı kaplama yükleri.	72
Tablo 2. 11.	Farklı sürelerde kaplanan PAni üzerinde ikinci katman olarak elde edilen PPy için elektropolimerizasyon süresine bağlı film içindeki yük değerleri.....	73
Tablo 3. 1.	Faraday yasasına göre hesaplanan tek katlı film kalınlıkları.....	85
Tablo 3. 2.	ITO kaplı cam üzerine kaplanan PAni için elektropolimerizasyon süresince geçen yük miktarları.	86
Tablo 3. 3.	Farklı kalınlıklı PPy üzerine kaplanan, farklı sürelerde oluşturulan PAni filmler için ölçülen kaplama yükleri.....	87
Tablo 3. 4.	Farklı kalınlıklı PPy üzerine 300s PAni kaplamasıyla ölçülen yük miktarları	87
Tablo 3. 5.	PPy üzerine elde edilen PAni için hesaplanan film kalınlıkları (ITO kaplı cam üzerine tek başına kaplanan PAni kalınlığı parantez içinde verilmektedir).....	88
Tablo 3. 6.	ITO kaplı cam üzerine kaplanan PPy için elektropolimerizasyon süresince geçen yük miktarları.....	90
Tablo 3. 7.	Farklı kalınlıklı PAni üzerine kaplanan, farklı sürelerde oluşturulan PPy filmler için ölçülen kaplama yükleri.....	90
Tablo 3. 8.	Farklı kalınlıklı PAni üzerine 15 s PPy kaplamasıyla ölçülen yük miktarları	91

Tablo 3. 9. PA尼 üzerine elde edilen PPy için hesaplanan film kalınlıkları (ITO kaplı cam üzerine tek başına kaplanan PPy kalınlığı parantez içinde verilmektedir).....	92
Tablo 3. 10. PA尼/PPy katmanlı yapısında elde edilen maksimum ΔT % değerleri ile tek katlı PPy maksimum ΔT % değerlerinin karşılaştırılması	118
Tablo 3. 11. PPy/PA尼 katmanlı yapısında elde edilen maksimum ΔT % değerleri ile tek katlı PA尼 ΔT % değerlerinin karşılaştırılması	124
Tablo 3. 12. Katmanlı ECD'lerde aynı sürelerde üst üste kaplanan filmlerle oluşturulan cihazların % ΔT değerlerinin karşılaştırılması	148
Tablo 3. 13. Üretilen ECD sistemleri için ölçülen renklenme ve şeffaflaşma süreleri	160

SİMGELER DİZİNİ ve KISALTMALAR

A	: Elektrot alanı
Ag	: Gümüş
c	: Işık hızı
d	: Film kalınlığı
E_F	: Fermi enerjisi
E_g	: Enerji aralığı
F	: Faraday sabiti
M_w	: Molekül ağırlığı
Q	: Yük
V	: Potansiyel fark
z	: Monomer başına elektron sayısı
ΔT	: Geçirgenlik
ϕ	: İyonizasyon potansiyeli
λ	: Dalga boyu
ρ	: Yoğunluk
ν	: Frekans

Kısaltmalar

ACN	: Acetonitrile (Asetonitril)
AFM	: Atomic Force Microscope (Atomik kuvvet mikroskobu)
Ani	: Anilin
CE	: Counter Electrode (Karşıt elektrot)
CRT	: Cathode Ray Tube (Katod ışın tüpü)
CV	: Cyclic Voltammetry (Dönüşümlü voltametri)
CVD	: Chemical Vapour Deposition (Kimyasal buhar biriktirme)
ECD	: Electrochromic Device (Elektrokromik cihaz)
EDOT	: 3,4-etilendioksitiyofen
EKM	: Elektrokromik malzeme
EM	: Elektromagnetik
Ge	: Germanyum
HOMO	: En yüksek işgal edilmiş moleküler orbital
ITO	: Indium Tin Oxide (İndiyum kalay oksit)
LCD	: Liquid Crystal Display (Likit kristal ekran)
LED	: Light Emitting Diode (Işık yayan diyod)
LUMO	: En düşük işgal edilmemiş moleküler orbital
NLO	: Nonlineer optik
OFET	: Organic Field Effect Transistor (Organik-alan etkili transistör)
OLED	: Organic Light Emitting Diode (Organik-ışık yayan diyod)
PAC	: Polyacetylene (Poliasetilen)

PA尼	: Polyaniline (Polianilin)
PB	: Prussia Blue (Prusya mavisi)
PC	: Propylene Carbonate (Propilen karbonat)
PEDOT	: Poli(3,4-etilendioksitiyofen)
PMMA	: Polimetilmetakrilat
PPy	: Polypyrrole (Polipirol)
Py	: Pyrrole (Piról)
Pt	: Platin
RE	: Reference Electrode (Referans elektrot)
SEM	: Scanning Electron Microscope (Taramalı elektron mikroskobu)
Si	: Silisyum
WE	: Working Electrode (Çalışma elektrotu)

POLİPİROL, POLİANİLİN, POLİETİLENDİOKSİTİYOFEN İÇEREN TABAKALI ELEKTROKROMİK CİHAZ (ECD) ÜRETİMİ ve ÖZELLİKLERİNİN ARAŞTIRILMASI

ÖZET

Ürettiğimiz enerjinin büyük bir kısmının ısıtma ve aydınlatmaya harcadığını düşünecek olursak, bu alanda verimliliği ve tasarrufu artıracak yöntemlerin geliştirilmesinin büyük fayda sağlayacağı açıktır. Özellikle iç mekanlarda, güneş enerjisinin daha geniş ölçüde ve daha verimli kullanılması için yeni mimari anlayış ve malzemelerin geliştirilmesi problemin çözümü için büyük katkı sağlayabilecek potansiyele sahiptir. Dolayısıyla yeni tür malzemeler ve bu malzemelere dayanan cihaz ve yapıların geliştirilmesi, günümüz teknolojisi ve araştırma alanı için oldukça büyük bir öneme sahiptir.

Bu çalışmada, elektrokromik cihaz oluşturma adına, pirol, anilin, 3,4-etilendioksitiyofen, elektropolimerizasyon yöntemi ile ITO kaplı cam üzerine tek ve iki katlı filmler oluşturacak şekilde kaplanmış ve elektrokimyasal, morfolojik ve spektroeletrokimyasal özellikleri kalınlığa bağlı olarak incelenmiştir. İkili kaplamalarda, ilk katmanın morfolojisine bağlı olarak, PANi/PPy filmlerinde üst katmanı meydana getiren PPy, bu polimerin tek başına ITO kaplı cam üzerine kaplanan filminden daha kalın bir film meydana getirirken, tersi durumda üst katmanda bulunan PANi, tek başına ITO kaplı PANi'ye kıyasla daha ince bir film oluşturmuştur.

Film karakterizasyonlarının ardından oluşturulan tek katlı ECD'ler kıyaslandığında; PANi \leftrightarrow PEDOT, PPy \leftrightarrow PEDOT sistemine göre ECD üretimi için daha uygun bir sistem olduğu sonucuna varılmıştır. İkili kaplamalarla oluşturulan ECD'ler incelendiğinde katmanlı yapıyı meydana getiren polimerlerin ince filmleri ile üretilen cihazların, polimerlerin kaplama sıralarından bağımsız olarak, gerek spektroeletrokimyasal, gerek kararlılık, gerekse cevap süreleri bakımından ECD uygulamaları için daha uygun olduğu sonucuna varılmıştır.

Tek katlı ve iki katlı ECD'ler kıyaslandığında; iki katlı filmler ile üretilen cihazların çalışma ömürleri bakımından tek katlı filmlere göre 5 defa daha kararlı oldukları görülmüştür. Tek katlı cihazlar en fazla 1000 döngüye kadar kararlılıklarını korurken iki katlı ECD'ler 5000 döngüye kadar optik özelliklerini koruyarak çalışabilmektedirler.

Anahtar Kelimeler: Elektrokromizm, Film Morfolojisi, Katmanlı Organik Elektrokromik Cihaz, Polianilin, Polipirol.

PRODUCTION of LAMINAL ELECTROCHROMIC DEVICES (ECDs) CONTAINING POLYPYRROLE, POLYANILINE, POLYETHYLENEDIOXYTHIOPHENE and INVESTIGATION THEIR PROPERTIES

ABSTRACT

If we consider that a large amount of the produced energy is consumed for heating and lighting, it is clearly seen that it is a great advantage to develop methods to increase energy efficiency and energy savings. We need new generation materials as well as new architectural comprehension to get more sunlight in homes and offices. Therefore, development of devices using these new materials has a great importance for today's technology.

In this study, pyrrole, aniline, 3,4-ethylenedioxythiophene were coated on ITO coated glass, on behalf of to produce electrochromic device, via electropolymerization method to prepare one and bilayered films and their electrochemical, morphologic and spectroelectrochemical properties were investigated depending on film thicknesses. For bilayer coatings of PAni/PPy, the thickness of the second layer (PPy) was produced thicker film than PPy coated directly on ITO coated glass depending on the morphology of the first layer. On the other hand, as a second layer on top of PPy, PAni occurs as a thinner film than PAni itself electrodeposited directly on ITO-glass.

If we compare the monolayer ECDs produced after the film characterizations; we can conclude that PAni \leftrightarrow PEDOT system is more suitable than PPy \leftrightarrow PEDOT system for ECD production. If we take into account of ECDs produced by bilayer coatings, thin films of bilayer structure are more suitable for laminal ECD applications.

When we compare mono and bilayer ECDs; it can be seen that devices produced with bilayer films have 5 times longer lifetime than monolayer ECDs. While monolayer devices have stability up to 1000 cycles, bilayer ECDs save their stability up to 5000 cycles.

Keywords: Electrochromism, Film Morphology, Laminal Organic Electrochromic Device, Polyaniline, Polypyrrole.

GİRİŞ

Günümüz teknolojisi büyük oranda ileri ve akıllı malzemeler üzerine yoğunlaşmış durumdadır. Özellikle enerji kullanımının hızla arttığı günümüzde, enerjinin verimli kullanılması büyük bir problem olarak karşımıza çıkmaktadır. Ürettiğimiz enerjinin büyük bir kısmının ısıtma ve aydınlatmaya harcadığını düşünecek olursak, bu alanda verimliliği ve tasarrufu artıracak yöntemlerin geliştirilmesinin büyük fayda sağlayacağı açıktır. Özellikle iç mekanlarda, güneş enerjisinin daha geniş ölçüde ve daha verimli kullanılması, problemin çözümü için büyük katkı sağlayabilecek potansiyele sahiptir. Ev ve ofislerde güneş ışığından daha fazla yararlanmak yeni bir mimari anlayışın yanı sıra, yeni nesil malzemelere de ihtiyaç duymaktadır. Dolayısıyla yeni tür malzemeler ve bu malzemelere dayanan cihaz ve yapıların geliştirilmesi, günümüz teknolojisi ve araştırma alanı için oldukça büyük bir öneme sahiptir.

Bu konuda yapılan araştırmaların büyük bir kısmı değişik uygulamalarda kullanılabilir ve elektrokromik cihaz (ECD) olarak adlandırılan yapıların üretilip geliştirilmesi üzerinde yoğunlaşmıştır. Akıllı yapılar olarak adlandırılan bu cihazlar, farklı polimer ve kompozit malzemelere dayalı oluşturulan elektrokimyasal hücreler olarak tanımlanabilirler [1-12]. Günümüz teknolojisinde bu cihazlar inorganik malzemeler kullanılarak üretilebilmekte ve değişik uygulamalarda kendilerine yer bulmaktadırlar [13-15]. Fakat bu yapıların üretim zorluğu, maliyeti ve uygulamada karşılaşılan zorlukları bu alanda farklı arayışlara gidilmesine sebep olmuştur [1,4-6].

Bu arayışlardan en önemlisi polimere dayalı yapılarla (Polimer tabanlı ECD) ilgilidir. Polimerin kolay üretimi, işlenebilirliği ve nispeten düşük maliyetleri bu alanda araştırma yapan bilim insanlarının yoğun ilgisini çekmektedir [1-11]. Son yıllarda polimer tabanlı ECD araştırmaları çok ileri bir aşamaya gelmiş ve pratik uygulamaları günlük yaşantımıza girmeye başlamıştır.

Fakat halen bu cihazların üretimi, dayanıklılığı ve uygulamalarıyla ilgili çeşitli sorunlar söz konusudur. Araştırmacılar bu zorlukların üstesinden gelmek için yoğun çaba sarf etmekte ve her geçen gün yeni gelişmeler ortaya çıkmaktadır.

1. GENEL BİLGİLER

1.1. Polimerlerde İletkenlik

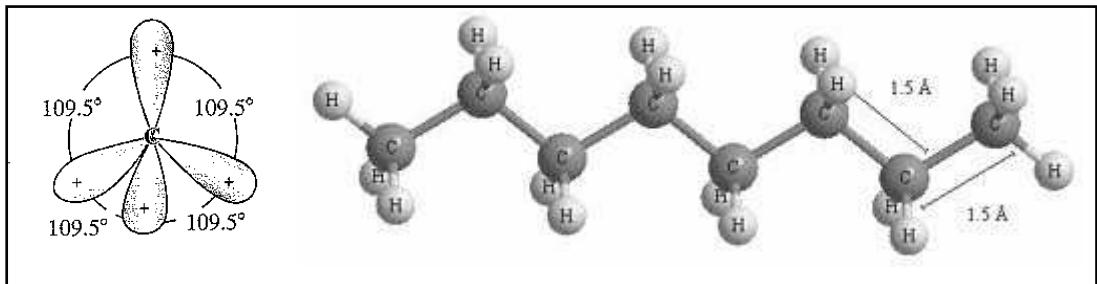
Yarı iletken ve metalik “organik” polimerler lineer karbon zincirlerine sahiptirler. Karbon atomu (C₆), dördü değerlik elektronu olmak üzere, çekirdeği çevresinde altı elektrona sahiptir. Boşlukta ya da elektriksel potansiyelin küresel bir simetride olduğu atom içinde; karbon atomunun 1s ve 2s orbitalleri doludur ve 2p orbitalinde iki elektron vardır:



Yapı içindeki bağlardan kaynaklanan toplam enerjiyi minimum yapmak için karbon temel olarak iki yapı oluşturabilir:

1. Doymuş polimer ve elmas yapısındaki tetrahedral yönelmiş kovalent bağlar. (Şekil 1.1)
2. Konjuge polimer ve grafit yapısındaki hegzagonal yönelmiş kovalent bağlar. (Şekil 1.2)

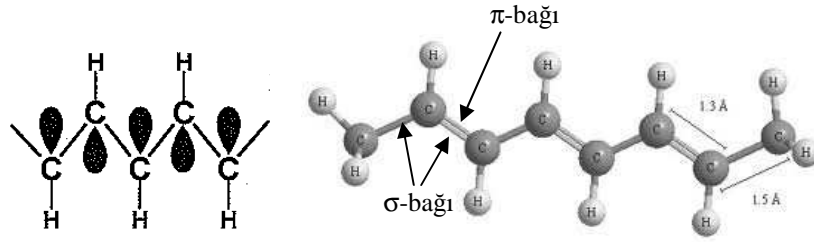
Karbonun sp³ hibritleşmesi ile oluşan tetrahedral konfügrasyon, karbon değerlik bantlarının dolu olduğu, polietilen, PVC gibi bilinengeleneksel plastikleri meydana getirir.



Şekil 1. 1. Karbonun sp³ hibritleşmesi ve polietilen yapısı

Doymuş polimer esnek ve şeffaftır. Düşük erime sıcaklığına sahip olduklarından kolaylıkla sıcaklık işlemine tabi tutulabilirler. Bu malzemeler plastiğin rol aldığı her alanda kullanılabilirler.

Plastik olarak bilinen bu polimerler, elektronik harekete katkı sağlayacak hiçbir hareketli elektrona sahip olmadıklarından elektriksel yalıtıcıdır. Konjuge polimerler ise, karbonun sp^2p_z hibritleşmesinden meydana gelirler. Poliasetilen en basit konjuge polimerdir.



Şekil 1. 2. Karbonun sp^2p_z hibritleşmesi ve poliasetilen yapısı

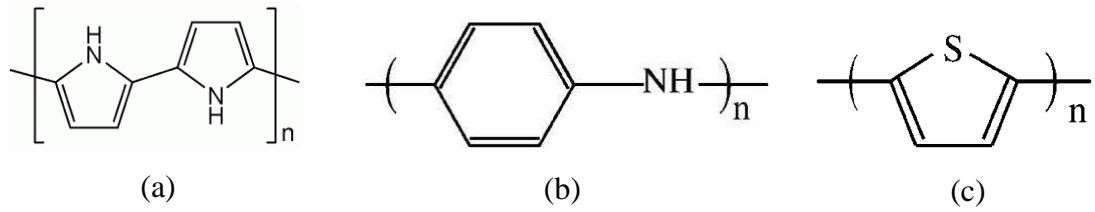
Orbitalerden ikisi komşu karbon atomları, üçüncüsü hidrojen atomu ile bağ yapan, düzlemde üç σ orbitali vardır. Dördüncü elektron, σ bağları ile belirlenen ortogonal düzlemin dışında p_z orbitalinde diğerlerinden bağımsız kalır. σ orbitali iskeletinde, çiftlenmeden duran bu p_z elektronu, bu tarzdaki polimerlere benzersiz elektronik özellikler sağlar. Bir karbon atomu üzerindeki çiftlenmemiş π elektronu, komşu karbon atomları tarafından çekilir ve bunun sonucu olarak π elektronunun zincir boyunca delokalize olma eğilimi ortaya çıkar. Eğer, π elektronu zincir boyunca bu şekilde delokalize olabilirse polimer metalik özellik gösterir. Bu nedenle, sp^2p_z hibritleşmesine sahip konjuge polimerler yarı iletkenler ve katkılandıklarında metalik iletkenlik sergileyebilirler [16].

1.2. İletken Elektroaktif Polimerler

Elektronik olarak iletken polimerler, elektrokimyasal davranışları nedeniyle farklı özellikler sergileyebilirler. Bu malzemelerin önemi ve potansiyeli akademik olarak çok ilgi çekmelerini sağlamış ve 2000 yılında bu malzemeler üzerindeki öncü çalışmaları nedeni ile Heeger, MacDiarmid ve Shirakawa kimya dalında Nobel ödülü almışlardır.

Bu malzemeler yeni bir sınıf malzeme olarak tanımlamalarına rağmen, iletken polimer sentezini tanımlayan ilk akademik yayın 1800'lü yıllarda yapılmıştır ve anilinün yükseltgenmesi ile "Anilin Siyahı" sentezlenmiş fakat elektronik özellikleri açıklanamamıştır [17].

Şekil 1.3'te kimyasal yapıları verilen Polipirol (PPy), polianilin (PAni), politiyofen (PTh) gibi iletken elektroaktif polimerler dinamik ve kompleks yapılarıyla akıllı malzeme araştırmalarında çokça kullanılmışlardır [1, 2, 9, 18-26].



Şekil 1. 3. a) Polipirol, b) Polianilin, c) Politiyofen için kimyasal yapılar

Farklı özelliklere sahip iletken polimer elde etmek mümkündür. Örneğin, polimeri iyon tuzaklayıcı şekilde bir yapıda oluşturmak ya da biyo-aktif hale getirmek için kimyasal olarak manipülasyon yapılabilir. Bununla beraber, farklı iletkenlik, kapasitans ya da redoks özellikleri elde etmek için polimerlerin elektriksel özellikleri değişime uğratılabilir [2, 18, 19]. İletken elektroaktif malzemelere uygulanacak elektriksel uyarım, bu yapıların kimyasal, elektriksel ve mekanik özelliklerinde çok büyük değişikliklere yol açabilir. Bu gibi işlemler yapılarak, değişmesi istenilen özelliğe bağlı olarak kontrollü bir sürecin sağlanabilmesi mümkün olur [28].

Akıllı malzeme, uygun çevresel uyarıları tanımlama, bu uyarılardan gelen bilgileri işleme ve bu işlemin sonucunda uygun bir yöntem ve zaman aralığında gerekli cevabı vermeye yetenekli malzeme olarak tanımlanabilir. Akıllı malzemeleri geleneksel malzemelerden ayıran en büyük özellikleri, bu malzemelerin dinamik karakteristiğidir. Bu özellik kontrol edilebilir ve malzemenin tepki süresi uygun bir aralık içinde olması istenir. Eğer malzemenin verdiği tepki çok yavaş ise hiçbir pratik uygulaması olamaz, diğer taraftan malzeme gerektiğinden hızlı tepki ve cevap veriyorsa da kullanışsız olacaktır.

Bununla beraber, bu tür polimerik malzemelerin çalışma koşullarına göre; öğrenebilmeleri, şekil değiştirmeleri de beklenebilir. Yani bu malzemelerin özelliklerinin zaman içinde değişerek dinamik olmaları gerekmektedir [28].

Dünya üzerindeki araştırmacıların keşfetmeye ve daha da ötesinde uygulamaya çalıştığı, akıllı malzemelere bağlı sistemleri doğada pek çok yerde görebilmekteyiz. Doğa kendi yaşamını devam ettirebilme yolunda, milyonlarca yıl içerisinde, uygun uyarım tanımlaması, bilgi işleme, depolaması ve cevap mekanizmalarını sağlayacak akıllı sistemler geliştirmiştir [28].

Akıllı malzeme moleküler yapı taşlarından oluşmaktadır. Bu nedenle, moleküler yapı taşlarını bir araya getirmekle kalmayıp onlara istediğimiz özellikleri nasıl vermemiz gerektiğini de öğrenmeliyiz.

Sentetik malzemeler arasında iletken elektroaktif polimerler, akıllı malzeme araştırmalarında her zaman ön safta yer almaktadır. İletken elektroaktif polimerler; özel uyarımları tanımlamak için moleküler seviyede uygun olarak tasarlanabilir, iletken olmaları nedeni ile elektriksel bilgiyi kolaylıkla taşıyabilir ve cevap mekanizmalarını harekete geçirerek yerel işlemler yapabilirler [28]. Elektroaktif iletken polimerlerin bir kısmı Tablo 1.1’de verilmektedir.

Tablo 1. 1 İletken polimerler ve katkısız durumdaki yapıları

Polimerin Adı	Polimerin Yapısı
Poliasetilen (PAC)	
Polipirol (PPy)	
Politiyofen (PTh)	
Polianilin (PAni)	
Poli(para-fenilen) (PPP)	
Poli(fenilen-vinilen) (PPV)	
Poli(furilen-vinilen) (PFV)	
Polifenilensülfid (PTS)	
Polifenilenetilen (PPE)	
Poli(N-sub anilin)	
Poli(N-sub pirol)	
Polidifenilamin	
Poliindol	
Poli(tieno[3,2-b]pirol)	
Polifloren	
Polipiridin	

1970'li yılların ortalarındaki keşfinden bu yana iletken polimerler pek çok araştırmacı için çekici bir konu olmuştur. Araştırmaların hemen hemen yarısı yeni malzeme sentezi ve var olanların modifikasyonu üzerinde yoğunlaşmıştır. Diğer taraftan, uygulamalara yönelik çalışmalar %20'nin altında iken kalan kısım iletken elektroaktif polimerlerin iletkenlik mekanizmaları üzerine yapılan çalışmalara aittir.

Uygulama alanları ile ilgili çalışmalar incelendiğinde; en fazla araştırmanın pil çalışmaları üzerinde olduğu görülür. Bu çalışmaları takiben sırasıyla; sensör, membran ve OLED araştırmaları gelmektedir [28].

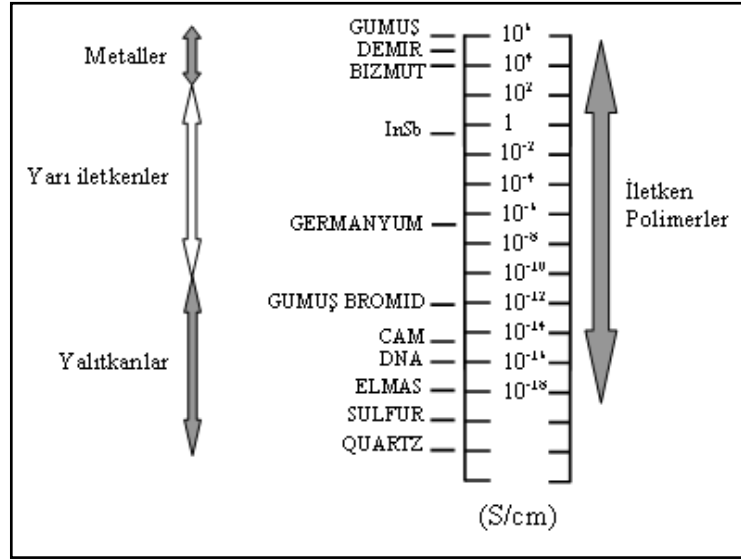
İletken elektroaktif polimerlerin mevcut kullanım alanlarına bakacak olursak;

- Elektromagnetik ekranlama [29, 30, 31]
- Antistatik kaplama uygulamaları [32, 33]
- Mikroelektronik uygulamalar [34, 35]
- Elektrokimyasal enerji depolama [36, 37]
- Elektrokimyasal enerji dönüşümü [38-40]
- Güneş pili uygulamaları [41, 42]
- Görüntü teknolojileri: Elektriksel uyarımlı ışık emisyonu [43-45]
- Elektrokromizim uygulamaları [2-5, 7, 8, 10, 21, 46, 47]
- Elektrokimyasal aktüatörler [48-50]
- Akıllı membran teknolojileri [51, 52]
- Kontrollü salınım sistemleri [53-55]
- Korozyon önleme [57-63]
- Biyomedikal uygulamalar [64-66]
- Mikroeletromekaniksel sistemler [67]

Sayılan uygulamalar göstermektedir ki, iletken elektroaktif polimerler ya da diğer bir deyişle konjuge polimerler pek çok teknolojik uygulama için önem arz etmektedir. O nedenle bu malzemelerin iletkenlik mekanizmalarının iyi bir şekilde anlaşılması gerekmektedir [28].

1.3. Konjuge Polimerlerin Katkılanması

Konjuge polimerler, katkısız-ham durumlarında büyük miktarda yük taşıyıcısının, termal uyarımla iletkenlik durumuna geçmesinin zor olması nedeni ile yarıiletken ya da yalıtkan olarak tanımlanırlar. Bu nedenle, politiyofen ve poliasetilen gibi konjuge polimerler katkılanmamış durumda çok az yük taşıyıcısına sahiptirler ve bunun sonucunda 10^{-10} - 10^{-8} S/cm civarında iletkenlik sergilerler (Şekil 1.4).

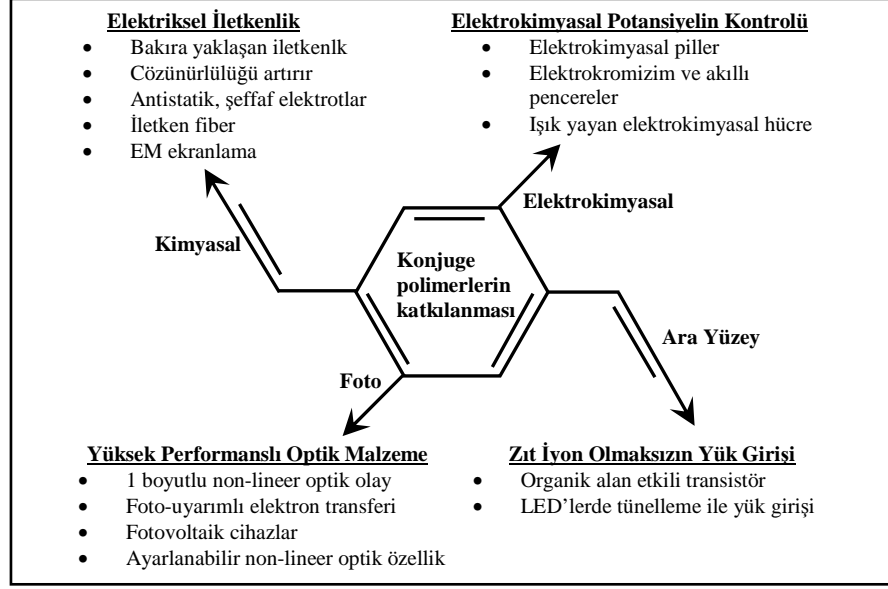


Şekil 1. 4. Malzemelerin elektriksel iletkenlikleri

Konjuge, yarıiletken makro moleküler zincirler içine yük girişi, doping (katkılama) olarak adlandırılır ve bu katkılama süreci Silisyum (Si) ve Germanyum (Ge) gibi inorganik yarıiletkenlerin katkılama sürecinden oldukça farklıdır. İnorganik yarıiletkenlerde, katkılama işlemi, n-tipi ve p-tipi katkılama işlemi için sırasıyla, ev sahibi atomlardan birinin, daha fazla ya da daha az değerlikli atomlarla yer değiştirmesi ile yapılır. Silisyum örgüsüne yerleştirilecek olan fosfor atomu, yarıiletkenin iletkenlik bandında ekstra bir elektron sağlayarak n-tipi katkılama yapılmasını sağlar [16].

Yarıiletken polimerlerde, n-tipi ya da p-tipi katkılama işlemi sırasıyla, π elektron sisteminin indirgenmesi ve yükseltgenmesi yoluyla sağlanır. Yarıiletken polimerdeki zincir içi güçlü kovalent bağlar nedeniyle katkılama işlemi tersinirdir ve katkılama sonunda polimer zincir yapısı bozulmaz. Konjuge polimer zincirleri arasındaki bağların zayıf olması nedeniyle (van der Waals kuvvetleri ve Hidrojen bağları)

iyonların zincirler arası giriş çıkışı kolaydır. Yükseltgeme ya da indirgeme sürecinin sonucu olarak iyonların yarıiletken polimer zincirleri arasına rahatlıkla girmesi yüksetgenme ve indirgenme işlemini kolaylaştırır. Şekil 1.5'te gösterildiği gibi yarıiletken polimerleri katkılamamanın ve tersinir yük girişinin birkaç yolu vardır [16].



Şekil 1.5. Konjuge polimerlerin katkılama metodları ve bazı uygulama alanları [16]

Şekilde de görülebilmektedir ki, her bir katkılama işlemi beraberinde farklı bir uygulamaya öncülük etmektedir. Kimyasal ve elektrokimyasal katkılamada, uyarılmış elektriksel iletkenlik baskındır ve bu durum tersinir olan katkılama işlemi geri alınana kadar devam eder. Foto-katkılamada, katkılama işlemi geçicidir ve uyarılan elektron taban durumuna düşünce katkılama ortadan kalkar. Ara yüzeye yapılan yük girişi ise (transistörlerde), sadece dış bias uygulandığı sürece kalıcıdır.

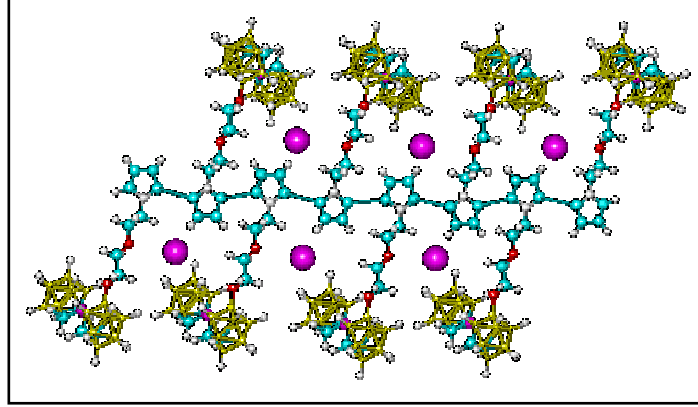
Katkılama işlemi polimerin elektrokimyasal potansiyelinin tersinir bir şekilde kaymasına neden olur ve bunun sonucunda; polimer p-i-n eklemleri (ışık yayan elektrokimyasal hücre), elektrokromik olgu (akıllı pencere), elektrokimyasal aktif polimer elektrot ve polimerik piller mümkün hale gelir [16].

Katkılama işlemi sonucunda, enerji aralığında yeni elektronik durumlar ve lokalize yapısal bozukluklar olarak tanımlanan, soliton, polaron ve bipolaron yapıları meydana gelir. Fotokatılama durumunda, band içi infrared absorpsiyonu ve ilgili bandlar arası ($\pi \rightarrow \pi^*$) geçiş ile osilatör şiddetindeki yeniden düzenlenme nonlineer

optik (NLO) cevabın oluşmasına yol açar. Düşük enerjili uyarılmış durumların gerçek anlamda işgali ve daha yüksek enerjili durumların sanal işgali (perturbasyon teorisine göre) sırasıyla rezonant ve rezonant olmayan NLO cevabın oluşmasını sağlar [16].

1.3.1. Kimyasal katkılama (doping)

Katkılama işleminde, gerek yükseltgeyici gerek indirgeyici katkılama, konjuge polimerlerin π elektron yapısında hareketli yükler meydana getirir. Kimyasal katkılama işlemi hem gaz hem de sıvı fazda yapılabilir. Bu işlem sonucunda, hareketli yükler polimer zincirleri arasında difüz eden zıt iyonlar tarafından dengelendiği için katkılı konjuge polimerler tuz olarak nitelendirilebilirler [16].



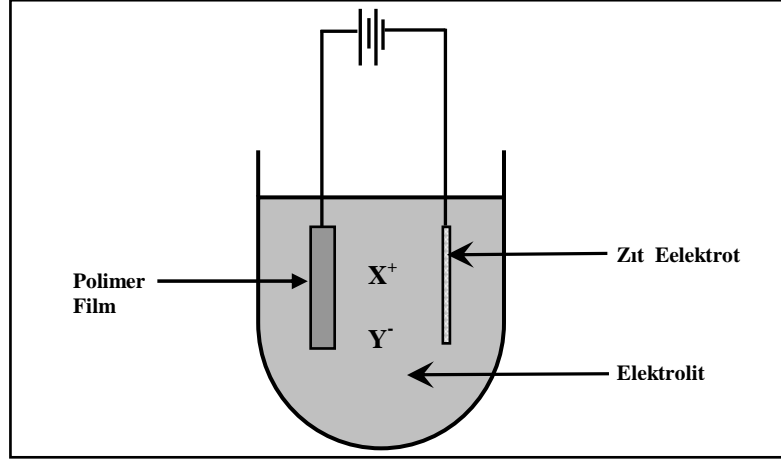
Şekil 1. 6. Kimyasal olarak katkılanmış polimer yapısı

Şekil 1.6 yarıiletken zincirler ve bu zincirler arasında girmiş zıt iyonların genel yapısını vermektedir. Zıt iyonların zincirler arasındaki mevcudiyeti ile oluşan lokal düzensizlik, yarıiletken zincir boyunca meydana gelen elektron ya da boşluk hareketini etkilemeyecektir.

1.3.2. Elektrokimyasal katkılama (doping)

Elektrokimyasal katkılama işlemi için konjuge polimer, elektrokimyasal hücreyi meydana getiren elektrotların birinin üzerinde bulunmalıdır. Şekil 1.7’de en basit anlamda bir elektrokimyasal hücre olarak, çalışma ve karşıt elektrottan oluşan bir sistem gösterilmektedir.

Elektrokimyasal katkılamada, yarı iletken polimer elektrot tarafından indirgenir ya da yükseltgenirken karşıt iyonlar elektrolitten polimer içine girerek zincirler arasına yerleşirler.

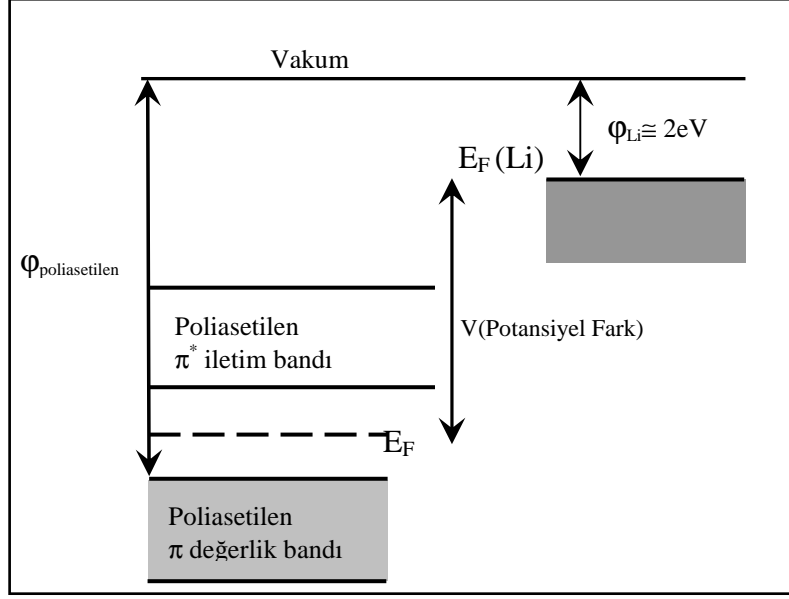


Şekil 1. 7. Yarıiletken polimerin katkılanması için kullanılan elektrokimyasal hücrenin şematik gösterimi [16]

Katkısız yarı iletken, kimyasal potansiyel (Fermi enerji seviyesi) yasak enerji aralığının tam ortasında bulunmaktadır. Eğer band aralığında hiç bir elektronik durum bulunmuyor ve karşıt elektrotun kimyasal potansiyeli belirli bir değerde tutulabiliyorsa, yarıiletkenin kimyasal potansiyeli (Fermi enerji seviyesi) hücreye potansiyel fark uygulayarak band sınırlarına doğru yaklaştırılabilir.

Nötral yarıiletken polimerin kimyasal potansiyeli ile metalik karşıt elektrot arasındaki kimyasal potansiyel farkı değerinde bir potansiyel fark uygulandığında nötral durum meydana gelir. İyonizasyon potansiyeli (π bandı sınırı ile vakum seviyesi arası enerji), polimerin enerji aralığı (E_g) ve karşıt elektrotun iyonizasyon potansiyeli bilinirse Nötral durum kesin olarak belirlenebilir.

Poliasetilen ve Lityum etkileşimini örnek verecek olursak (Şekil 1.8): Nötral durum yaklaşık olarak 2.4 V'tur. Daha yüksek potansiyel farklarda, kimyasal potansiyel π bandı sınırına geldiğinde yarıiletken yükseltgenecektir ve p-tipi katkılama gerçekleşecektir. n-tipi katkılama için potansiyel fark nötral duruma nazaran azaltılmalıdır. Düşük potansiyel farklarında, kimyasal potansiyel π^* bandına doğru yaklaşır ve π^* bandına geldiğinde yarıiletken indirgenerek n-tipi katkılama gerçekleşir [16].



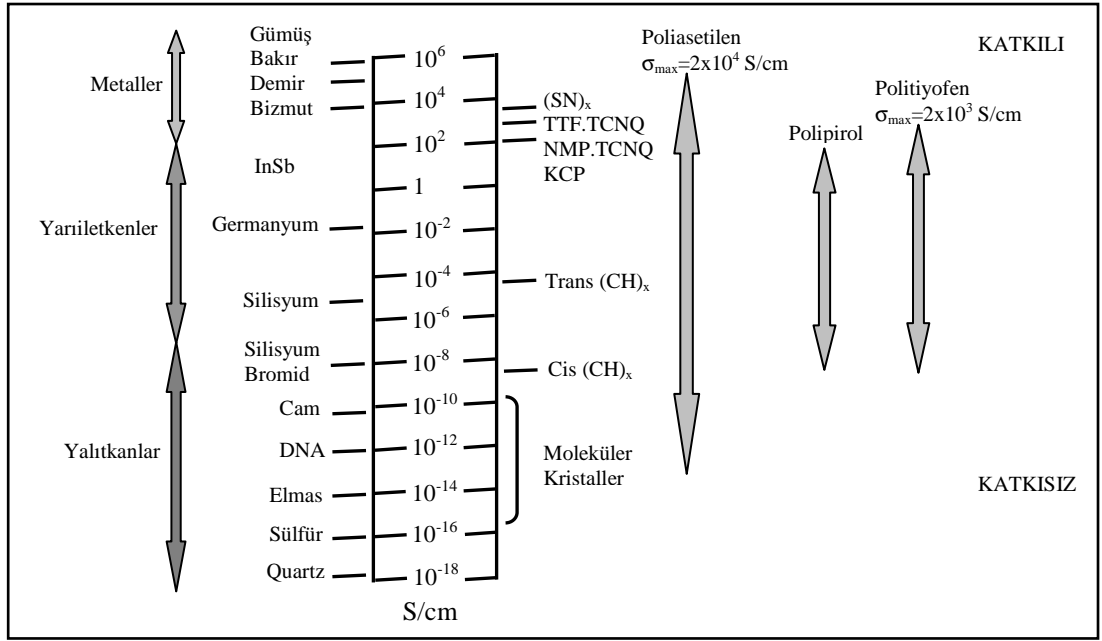
Şekil 1. 8. Yarıiletken polimerin (poliasetilen) Li ile elektrokimyasal katkılanmasının band diyagramı [16]

Yükseltgenme ve indirgenmenin ardından, konjuge polimerin π elektron sisteminde depolanan yükler hareketli yük taşıyıcılarının oluşmasına öncülük eder [16].

1.4. İletkenlik ve Optik Özellikler

Elektroaktif polimerlerdeki iletkenlik polimer yapısındaki konjugasyondan kaynaklanır ve daha uzun konjugasyon zinciri daha yüksek iletkenlik elde edilmesini sağlar. İletken polimerlerdeki, birbirine bağlı monomer birimlerinin ortalama sayısı “konjugasyon uzunluğu” olarak adlandırılır.

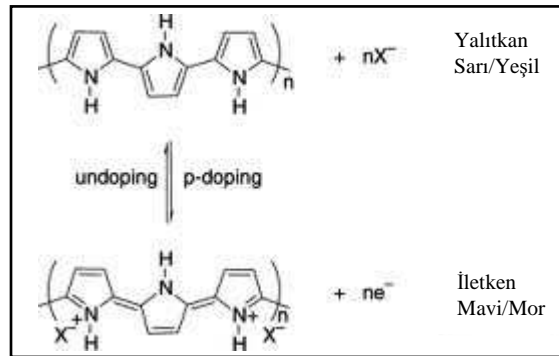
Yükseltgenmiş iletken formunda bulunan elektroaktif iletken polimerde pozitif yük taşıyıcıları ve karşıt anyonlarla (p-doping) yük dengesi sağlanmış durumdadır ve polimer 10^1 - 10^5 S/cm aralığında tipik iletkenlik değeri ile delokalize olmuş π elektron band yapısına sahiptir. Şekil 1.9, polipirool (PPy), politiyofen (PTh) ve poliasetilen (PAC) için iletkenlik bölgelerini göstermektedir. Bu gibi p-katkılı iletken polimerlerin, elektrolitten anyon-kasyon giriş çıkışıyla indirgenmesi elektronik konjugasyonu değiştirir ve yapı katkısız yalıtkan formuna dönüşür (elektriksel olarak nötral) [68].



Şekil 1. 9. İletken elektroaktif polimerleri de içeren malzemelerin iletkenlikleri [68]

İletkenlikteki değişim miktarı, uygulanan potansiyelle ayarlanabilen elektrokimyasal kontrol altındaki katkılama seviyesine bağlıdır.

E_g enerji aralığı, en yüksek işgal edilmiş π elektron bandı ya da moleküler orbital (HOMO ya da değerlik bandı) ile en düşük işgal edilmemiş π elektron bandı (π^*) ya da moleküler orbital (LUMO ya da iletim bandı) arasındaki band aralığıdır ve malzemenin optik özelliklerini belirleyen faktördür.



Şekil 1. 10. Polipirol ince filmlerdeki elektrokromizm

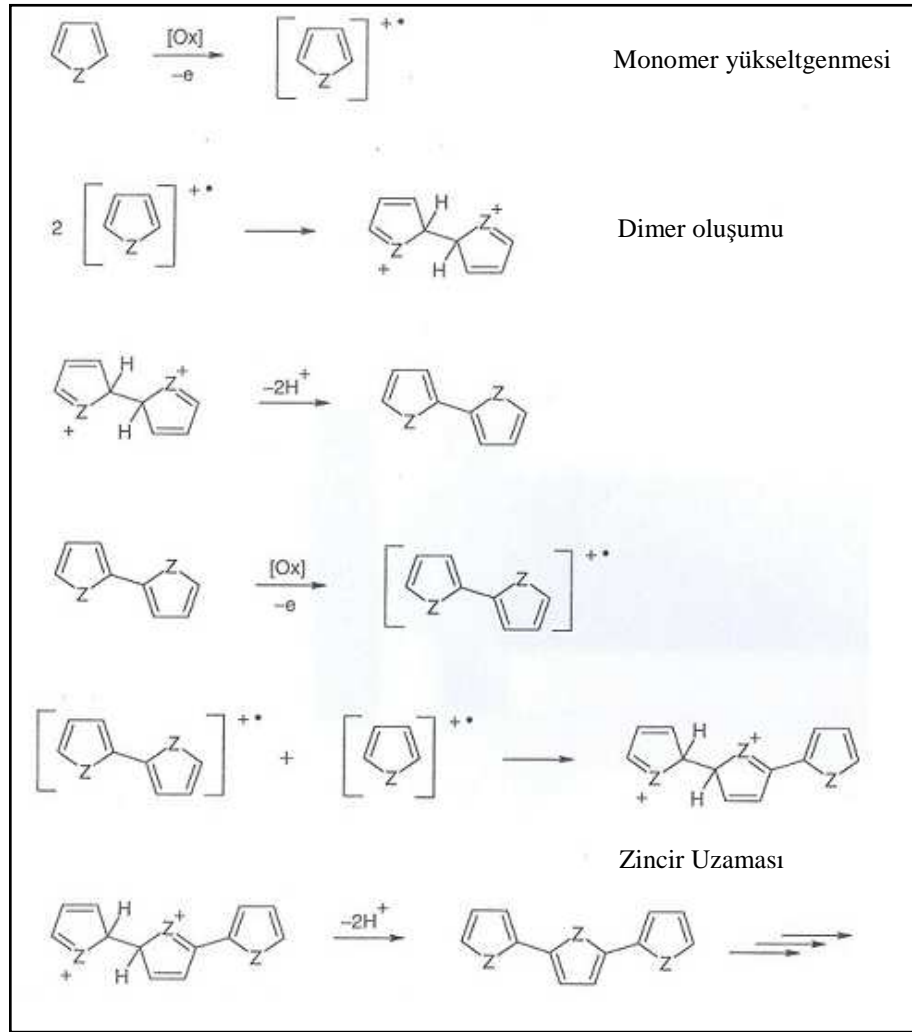
Şekil 1.10' da yükseltgenmiş form, polipirolün renkli durumunun ortaya çıkmasını sağlamaktadır. İndirgenmiş formunda, bu gibi nötral polimerler tipik olarak yarıiletkenlerdir ve polimer iskeletindeki tek-çift bağ değişimi (konjugasyon) ile

aromatik formda bulunurlar. Yükseltgeyici katkılamada, radikal katyon yük taşıyıcıları (polaron) oluşur ve polimer iskeleti boyunca yük transferini kolaylaştıran quinoidal bağlanma durumu meydana gelir. Bu sistemin yükseltgenmesinin ileri aşamalarında dikatyon yük taşıyıcıları yani bipolaronlar oluşur.

Elektroaktif polimerlerin ince filmlerinin elektrokromik özellikte olmaları mümkündür. Çünkü zıt iyon giriş çıkışını içeren redoks işlemi yeni optik absorpsiyon bandlarına ve yüklerin polimer matrisi boyunca geçmesine olanak sağlar. Yükseltgeyici p doping, optik absorpsiyon bandının, spektrumun daha düşük enerjilerine (daha büyük dalga boyu) doğru kaymasına yol açar. Polimerin katkı ve katkısız durumları arasındaki renk ya da kontrast, katkısız polimerin enerji aralığına bağlıdır. Enerji aralığı (E_g) 3 eV'tan ($\lambda_{max}=400nm$) büyük iletken polimerlerin ince filmleri katkısız durumda renksiz formdayken, katkılı olduklarında görünür bölgede absorpsiyon sergilerler yani renkli duruma geçerler. Diğer taraftan, enerji aralığı 1.5 eV ($\sim 800nm$) ve altında olan iletken polimerlerin ince filmleri katkısız durumda yüksek bir absorpsiyona sahipken, katkıli durumda zayıf bir absorpsiyon sergilerler. Bu durumların arasında kalan enerji aralığına sahip iletken polimerler görünür bölgede farklı absorpsiyonlara sahip olup, uyarımlara karşı farklı renkler sergileyebilirler.

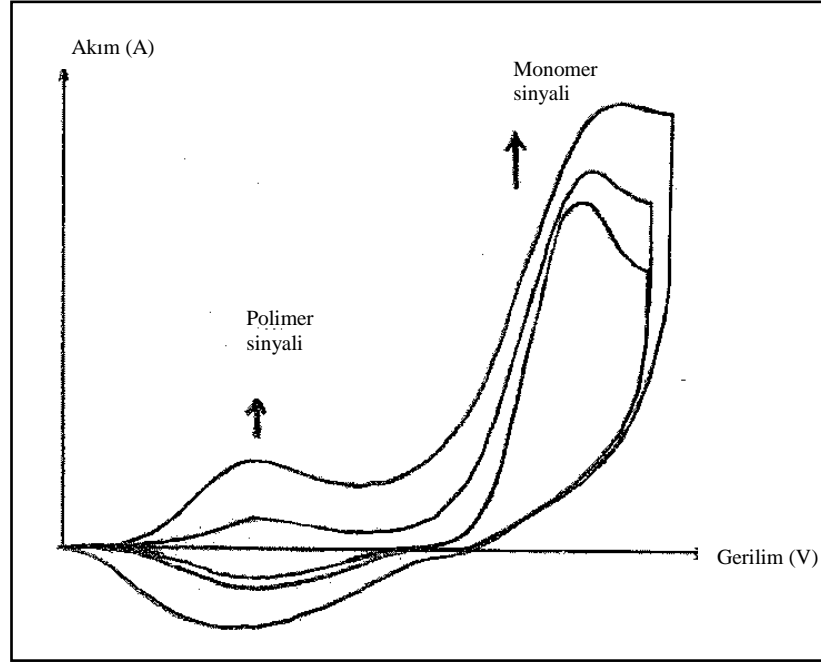
1.4. Elektropolimerizasyon

Çoğu iletken polimer (Py, PANi, PTh..) ilk olarak elektropolimerizasyon ile elde edildiğinden, bu konunun tarihçesi elektrokimya ile sıkı sıkıya bağlıdır. Şekil 1.11'de verilen elektrokimyasal polimerizasyon süreci ilk olarak Genies tarafından ortaya atılmış ve birkaç yıl sonra Andrieux tarafından tam olarak ortaya koyulmuştur. Elektropolimerizasyon süreci radikal katyon meydana getiren monomer yükseltgenmesini takiben, dimer meydana getiren çiftlenme ve deprotonasyon adımlarıyla başlar. Sonrasında, elektrot-elektrolit ara yüzeyinde polimerik büyümenin meydana geldiği durum oluncaya kadar devam eder [56].



Şekil 1. 11. Elektronik iletken polimerlerin elektropolimerizasyonunun ilk basamakları [56]

Elektrokimyasal polimerizasyon sürecinde, polimer oluşumu dönüşümlü voltametri (CV) ile takip edilebilir. Bu işlem; potansiyeli, monomer yükseltgenme değeri ile elde edilen polimerin indirgenme potansiyeli arasında tarayarak yapılır. Şekil 1.12’de örneği verilen dönüşümlü voltametride polimerin büyümesi, monomer yükseltgenmesinden daha düşük bir potansiyelde ve sıralı tersinir döngülerin artan akımı ile kolaylıkla takip edilebilir [56].

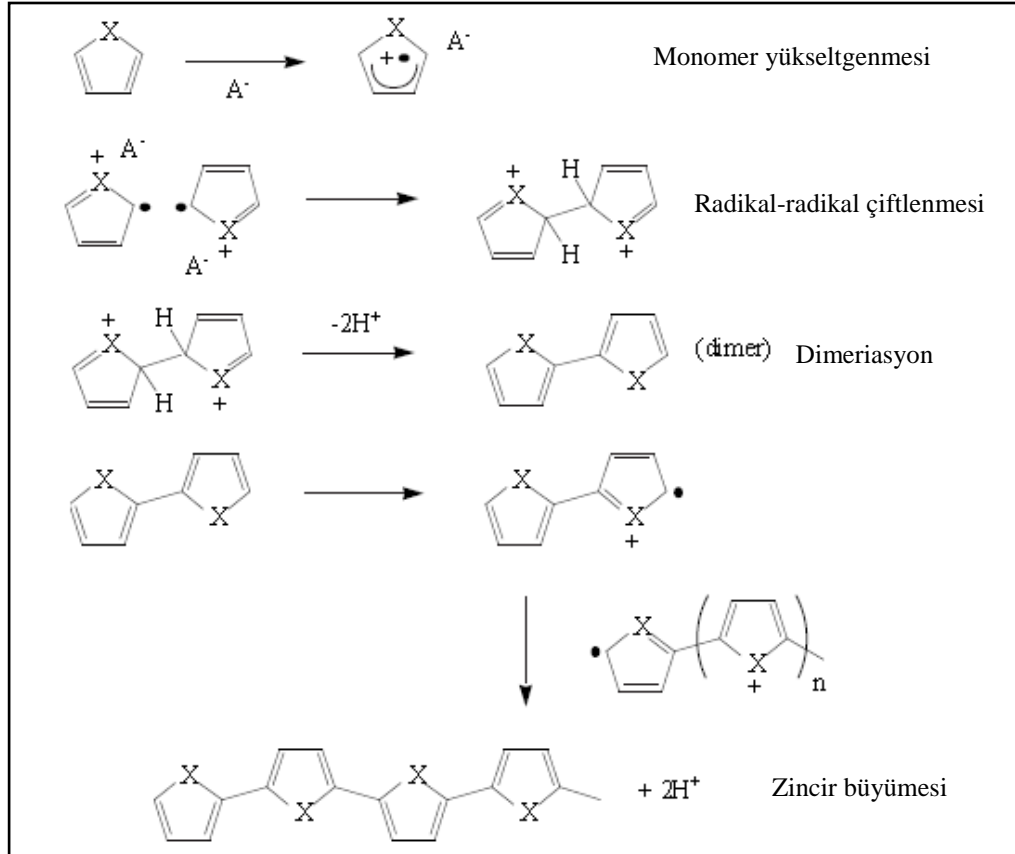


Şekil 1. 12. Elektropolimerizasyon sırasında alınan dönüşümlü voltametri (CV). (Oklar ardışık döngülerin akım değişimini göstermektedir) [56]

Elektrokimyasal polimerizasyon reaksiyonu, elektrokimyasal stokiyometriye sahip olması nedeniyle elektrot yüzeyinden uzakta gerçekleşen diğer geleneksel polimerizasyonlardan farklıdır. Bununla beraber, en önemli farklardan biri, elektropolimerizasyon ile kaplanan elektrot üzerindeki film elektriksel olarak iletken ve elektroaktif iken, diğer organik elektrosentez reaksiyonları ile elde edilen filmler kaplandıkları elektrotu pasifize ederler.

İletken polimerlerin elektrokimyasal sentezi ilk olarak polipirol (PPy) üzerinde yapılmış ve alanın gelişimine büyük katkı sağlamıştır. Bu noktadan yola çıkılarak; tiyofen, furan, karbazol, anilin, indol, azulen gibi pek çok monomer ile yarıiletken polimerlerin elektrokimyasal sentezi yapılmıştır. Genel olarak, kimyasal sentez iletken polimerlerin tozlarının elde edilmesini sağlarken [69-71], elektrokimyasal sentez çalışma elektrotu üzerinde bir film oluşturulmasına olanak sağlar [17]. Elektrokimyasal polimerizasyonun, kimyasal polimerizasyona nazaran avantajlarına bakacak olursak: Elektrokimyasal polimerizasyonda uygun elektrolit seçimi ile çok farklı dopant iyonları kullanabilmektedir. Katkılama, sentez ve işleme aynı anda yapılırken, kimyasal sentezde önce sentez ve katkılama yapılırken işleme süreci sonraya kalmaktadır. Elektrokimyasal polimerizasyonu film kalınlığı gibi parametrelerde kontrol etmek daha kolaydır [17].

Aromatik monomerler, düşük anodik potansiyellerde polimerize olarak elektronik olarak iletken filmler meydana getirirler. Polimerizasyon reaksiyonu radikal kation ortamında gerçekleşen ve aromatik yapıyı koruyan elektrofilik bir süreçtir. Piyrol (Py) için polimerizasyon mekanizması incelenecek olursa, ilk adım Piyrol monomerinin radikal kation oluşturacak şekilde yükseltgenmesidir.



Şekil 1. 13. Polipiyrol (PPy) elektropolimerizasyonu

Piyrol radikal kationunun, nötral bir pirolle birleşmesi, radikal kation dimeri meydana getirir ve reaksiyon bu şekilde devam eder. Elde edilen oligomerin çözünürlüğünün düşük olması, bu yapıların elektrot yüzeyine tutunarak, ileri elektropolimerizasyon aşamalarında polimerik filmi meydana getirecek çekirdeklenme bölgelerini oluşturmaları bakımından önemlidir. Bu çekirdeklenme bölgelerinde bir araya gelen oligomerlerin, radikal kation ve çözültiden gelen monomerlerin reaksiyonu sonucu film oluşumu tüm elektrot yüzeyine yayılır [19, 72].

İletken filmi meydana getiren elektropolimerizasyon koşullarının birkaç karakteristik özelliği vardır:

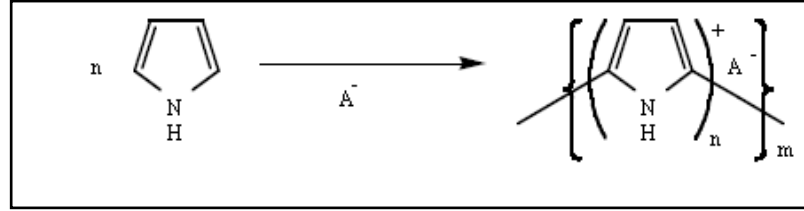
1. Potansiyel: Elektropolimerizasyon, polimer film elektrolit ve çözücünün ayrışmasını (bozulmasını) önleyecek bir potansiyelde yapılmalıdır.
2. Elektrolit ve Çözücü: elektropolimerizasyon reaksiyonu, elektrolit ve çözücünün nükleofilik yapısına karşı hassas olabilir. Uygun olmayan çözücü ve elektrolit kullanımında iletken filmin elektrot üzerinde büyümesi ve elektroaktivitesi olumsuz yönde etkilenecektir.
3. Kaplama Yapılan Yüzey (Substrat): filmler genelde inert olan altın ve platin elektrotlar üzerinde biriktirilir. Bununla beraber, indiyum kalay oksit (ITO) kaplı cam, n-tipi polikristalin silisyum, galyum arsenid, kadmiyum sülfid, kadmiyum selenid, grafit ve oksit kaplı metal gibi yarıiletken elektrotlar da kullanılabilir. Sınırlayıcı faktör olarak potansiyel ve çözeltinin nükleofilik yapısı olmasına rağmen, çoğu zaman elektrot yüzeyinde film eldesi sağlanır [72].

Elektropolimerizasyon sürecinde; elektrokimyasal koşullar, elektrot, çözücü, iyon ve monomer ortaya çıkacak sonucu doğrudan etkileyecektir. Örneğin, uygulanan potansiyel çok düşük ise polimerizasyon hızının yavaş olması nedeniyle film oluşumu engellenebilir. Eğer çözücü nükleofilik ise (ya da çözülmüş oksijen içeriyorsa) serbest radikallerle etkileşebilecektir. Diğer taraftan, elektrot polar ise polimerizasyon ve film oluşumu için gerekli potansiyel değişebilir.

1.4.1. Pirol (Py) elektropolimerizasyonu

Bölüm 1.4'te kısa olarak bahsedildiği gibi polipirol (PPy), Pirol monomerlerinin bir araya gelmesi ya da pirolün (Py) yükseltgenmesi ile meydana gelir. Bu oluşum; kimyasal bir yükseltgenin kullanıldığı, çözelti içindeki kimyasal polimerizasyon ya da iletken bir elektrota dış elektrik alanın uygulandığı elektropolimerizasyon ile gerçekleşebilir. Kimyasal polimerizasyon polipirolün toz formunu elde etmemizi sağlarken, elektrokimyasal polimerizasyon elektrot üzerinde ince film halinde PPy oluşunu sağlar.

Pirolün elektropolimerizasyonunda, pirol monomerleri uygun bir elektrot yüzeyinde yükseltgenirler. Pozitif bir potansiyelin uygulanması ile iletken ve çözünmez bir polimerik malzeme anot yüzeyinde birikir. Pirol elektropolimerizasyonu en basit anlamda Şekil 1.14'te verilmektedir.



Şekil 1. 14. Pirol (Py) polimerizasyonunun basit gösterimi [28]

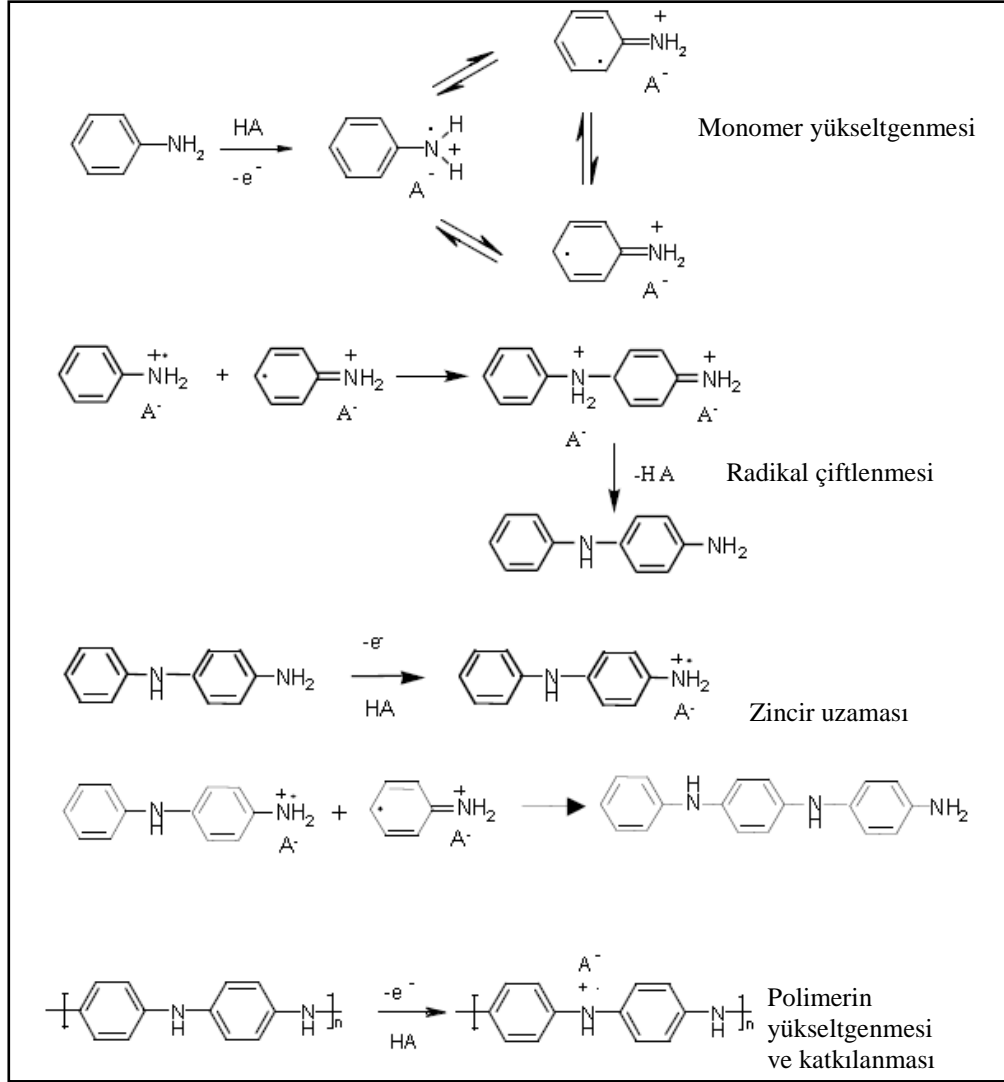
Elektropolimerizasyon sürecinin ilk adımı olan monomer yükseltgenmesi yavaş gerçekleşir, diğer taraftan radikal-radikal çiftlenmesi, deprotonasyon ve devamında gelen yükseltgenme hızlı adımlarıdır (Şekil 1.13). Elektropolimerizasyon sürecinin radikal-radikal çiftlenme mekanizması ile oluştuğuna inanılır ve zincir uzunluğu kritik bir değeri geçip, çözünebilirlik limiti aşıldığında polimer elektrot yüzeyinde büyümeye başlar [1, 2, 19, 28, 72].

1.4.2. Anilin (Ani) elektropolimerizasyonu

Anilin elektropolimerizasyonu genelde asidik sulu çözelti ortamında gerçekleşir. Düşük pH, monomeri çözmek ve polianilin (PAni) iletken formu olan emeraldin tuz (PAni/Asit) formunu elde etmek için gereklidir. Polianilin aşırı yükseltgenmesi, anilin monomerinin yükseltgenme değerine çok yakın olduğundan, elektropolimerizasyon süreci sabit potansiyel (potansiyostatik) tekniğiyle yapılır.

Polianilin için kabul edilen elektropolimerizasyon süreci Şekil 1.15'te verilmektedir [18, 19, 28, 73]. Birinci adımda verilen ve anilin monomerinin yüzey üzerinde yükseltgenmesi ile radikal katyon oluşumu, polimerizasyon hızını belirleyen adımdır. Bu adım radikal katyonların çiftlenmesi ile takip edilir. Oluşan dimer (oligomer) daha sonra elektrot yüzeyinde diğer monomerle birleşerek polimer zincirinin uzamasını sağlar. Bu işlem sonrasında ortamdaki asit polimer zincirini katkılayarak iletken formdaki polimerin elde edilmesini sağlar.

Tüm elektropolimerizasyon süreçlerinde olduğu gibi, elektrot, katkılıyıcı asit çözücü, sıcaklık ve monomer elde edilecek filmin tüm özelliklerini etkileyecektir [28].

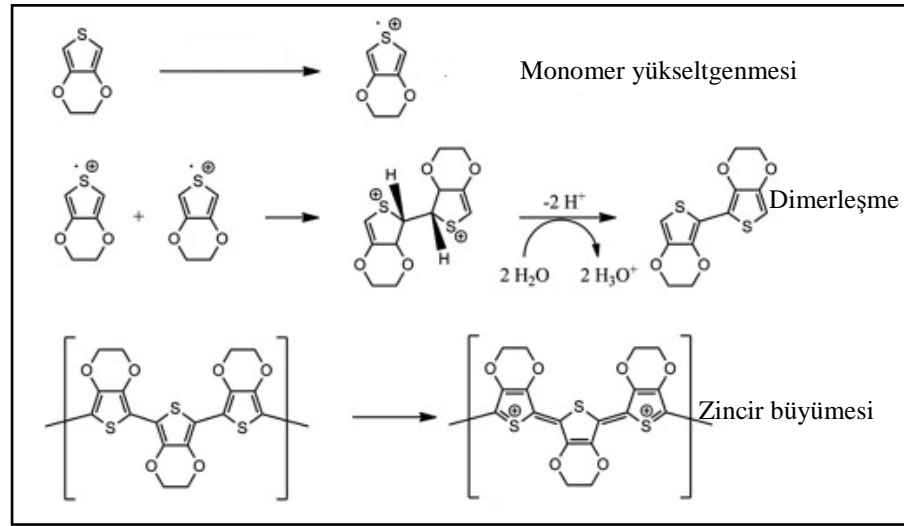


Şekil 1. 15. Anilin'in (Ani) Elektropolimerizasyonu [28]

1.4.3. 3,4-etilendioksitiyofen (EDOT) elektropolimerizasyonu

Politiyofen kimyasındaki gelişmeler, tiyofenin sadece mono ve dioksi gruplarını içeriyordu. Fakat bu malzemeler yükseltgenmiş durumda düşük iletkenlik sergiliyorlardı. Bu alandaki kırılma noktası 3,4-etilendioksitiyofen'in (EDOT) gerek kimyasal gerekse elektrokimyasal senteziydi. İletken poli(3,4-etilendoksitiyofen)'in (PEDOT) HOMO-LUMO arasındaki düşük enerji aralığı çok kararlı ve oldukça iletken bir polimer elde edilmesine sağlamaktaydı.

PEDOT elde etmek için yapılan elektropolimerizasyon sürecinde polimerizasyon hızını belirleyen, radikal kation meydana getiren monomerin yükseltgenme adımıdır. Bu olayı, dimerizasyon adımı takip eder. Dimer yükseltgenmesi ile devam eden süreç, daha büyük oligomerlerin ve sonuç olarak polimerin elde edilmesi ile sonuçlanır [56, 74].



Şekil 1. 16. 3,4-etilendioksitiyofen (EDOT) elektropolimerizasyonu

Kimyasal ya da elektrokimyasal elde edilen PEDOT ve PEDOT'un çözünebilir formu olan polistirensülfonik asit ile yaptığı kompleks (PEDOT:PSS) pek çok uygulamada kullanılmaktadır. Antistatik kaplama, elektriksel iletken kaplama, elektrolüminesansa dayalı cihazlar, kapastörler, baskı devreleri, güneş pilleri, transistörler, elektrokromik cihazlar PEDOT ve türevlerinin kullanıldığı uygulama alanları olarak karşımıza çıkmaktadır [75-79].

1.5. Elektrokromizim

Elektrokromizim, elektrokimyasal uyarımlı indirgeme-yükseltgeme reaksiyonları ile ortaya çıkan, geçirgenlik ve/veya yansıtıcılığın görülebilir ve tersinir değişimidir. Elektrokromizim, redoks durumları arasındaki değişimle, görünür bölge elektronik absorpsiyonu değişiminden kaynaklanır. Renk değişimi, genellikle, şeffaf (renksiz) durum ile renkli durum ya da iki renkli durum arasında gerçekleşir [2, 17, 19, 68, 72, 80-83].

Elektrokimyasal etki ile malzemenin renginde değişim olması ilk olarak 1876 yılında, anilinin anodik olarak biriktirilmesi ile elde edilmiş olmasına rağmen elektrokromizim ilk olarak 1969 yılında geçiş metalleri üzerindeki çalışması sonucunda Deb tarafından ortaya konulmuştur. Buna göre; elektrokromizim tersinir redoks işlemi ile malzemenin optik özelliklerinin sürekli değişimi olarak tanımlanabilir [17].

Elektroaktif bir malzemenin redoks (indirgenme-yükseltgenme) reaksiyonunda; elektron alarak indirgenme ya da elektron vererek yükseltgenme durumları ortaya çıkar.

Yükseltgenmiş form (O) + Elektron(lar) → İndirgenmiş form (R)

Buradaki elektroaktif malzeme, elektrokimyasal bir hücrede elektrotlardan en azından birini meydana getirmektedir. Bu elektrotlar ve dolayısıyla elektroaktif malzemeler, özellikle elektrokromizim uygulamalarında, bir cam üzerinde ince film olarak oluşturulmuş, metal, metalik iletken ya da yeterli iletkenliğe sahip yarıiletken malzemeler olarak sınıflandırılabilirler.

Elektroaktif malzemeler; katı bir ince film oluşturacak şekilde birbirine bağlı atom, iyon, molekül ya da radikallerden meydana gelebilirler. Ayrıca bu malzemeler kusursuz bir elektron transferini gerçekleştirebilmek için iletken bir altlık ile temas halinde olmalıdırlar.

Elektrokromizim olgusunun incelendiği moleküler sistemlerde, malzemeye rengini veren yapılar kromofor olarak adlandırılır. Kromofor, malzeme içinde üzerine gelen görünür bölgedeki elektromagnetik (EM) radyasyonu soğuran yapılar olarak tanımlanabilir. İçinde tüm renkleri barındıran beyaz ışık ile aydınlatılan bir malzeme, kromoforların beyaz ışık içinden soğurduğu dalga boyunun dışında kalan renk ya da renklerde algılanır. Örneğin; mavi rengi yansıtan yani insan gözü tarafından mavi olarak görünen bir malzeme beyaz ışık ile aydınlatıldığında, spektrum içinde kırmızı renge karşılık gelen dalga boyu kromoforlar tarafından soğurulacaktır.

Işık absorpsiyonu, elektronların temel ve birinci uyarılmış durumları gibi kuantize olmuş enerji seviyeleri arasında hareketini sağlar. Soğurulan ışığın dalga boyu (λ), Planck denklemine bağlı olarak, kuantize olan bu seviyeler arasındaki enerji farkıyla ilişkilidir.

$$E = h\nu = \frac{hc}{\lambda} \quad (1.2)$$

Denklem 1.2'de; ν soğurulan ışığın frekansı, λ dalga boyu, c ışığın vakumdaki hızıdır. Bu durumda E renk ile doğrudan ilişkilidir. λ , spektrumda gözlenen absorpsiyon bandının maksimum dalga boyu olduğundan, bu değer elektromagnetik spektrumdaki konumu malzemenin rengini belirleyecektir.

Elektrokromik malzemelerde ortaya çıkan bu durum, olay sadece görünür bölgede olduğu zaman insan gözü tarafından hissedilebilir. Diğer bir deyişle, eğer meydana gelen absorpsiyon ya da yansıtma mor ötesi ya da infrared bölgede ise insanlar tarafından ayırt edilemez. Değişimin görünür bölgede olduğunu ele alacak olursak, elektrokromizm olgusunun en doğru tanımını aşağıdaki şekilde verilebilir.

Günümüz teknolojisi büyük oranda ileri ve akıllı malzemeler üzerine yoğunlaşmış durumdadır. Özellikle enerji kullanımının hızla arttığı günümüzde, enerjinin verimli kullanılması büyük bir problem olarak karşımıza çıkmaktadır. Ürettiğimiz enerjinin büyük bir kısmının ısıtma ve aydınlatmaya harcadığımızı düşünecek olursak, bu alanda verimliliği ve tasarrufu artıracak yöntemlerin geliştirilmesinin büyük fayda sağlayacağı açıktır. Özellikle iç mekanlarda, güneş enerjisinin daha geniş ölçüde ve daha verimli kullanılması, problemin çözümü için büyük katkı sağlayabilecek potansiyele sahiptir. Ev ve ofislerde güneş ışığından daha fazla yararlanmak yeni bir mimari anlayışın yanı sıra, yeni nesil malzemelere de ihtiyaç duymaktadır. Dolayısıyla yeni tür malzemeler ve bu malzemelere dayanan cihaz ve yapıların geliştirilmesi, günümüz teknolojisi ve araştırma alanı için oldukça büyük bir öneme sahiptir.

Bu konuda yapılan araştırmaların büyük bir kısmı değişik uygulamalarda kullanılabilir ve elektrokromik cihaz (ECD) olarak adlandırılan yapıların üretilip geliştirilmesi üzerinde yoğunlaşmıştır. Akıllı yapılar olarak adlandırılan bu cihazlar, farklı polimer ve kompozit malzemelere dayalı oluşturulan elektrokimyasal hücreler olarak tanımlanabilirler [1-12]. Günümüz teknolojisinde bu cihazlar inorganik malzemeler kullanılarak üretilmekte ve değişik uygulamalarda kendilerine yer bulmaktadırlar [13-15]. Fakat bu yapıların üretim zorluğu, maliyeti ve uygulamada karşılaşılan zorlukları bu alanda farklı arayışlara gidilmesine sebep olmuştur [1, 4-6].

Bu arayışlardan en önemlisi polimere dayalı yapılarla (Polimer tabanlı ECD) ilgilidir. Polimerin kolay üretimi, işlenebilirliği ve nispeten düşük maliyetleri bu alanda araştırma yapan bilim insanlarının yoğun ilgisini çekmektedir [1-11]. Son yıllarda polimer tabanlı ECD araştırmaları çok ileri bir aşamaya gelmiş ve pratik uygulamaları günlük yaşantımıza girmeye başlamıştır.

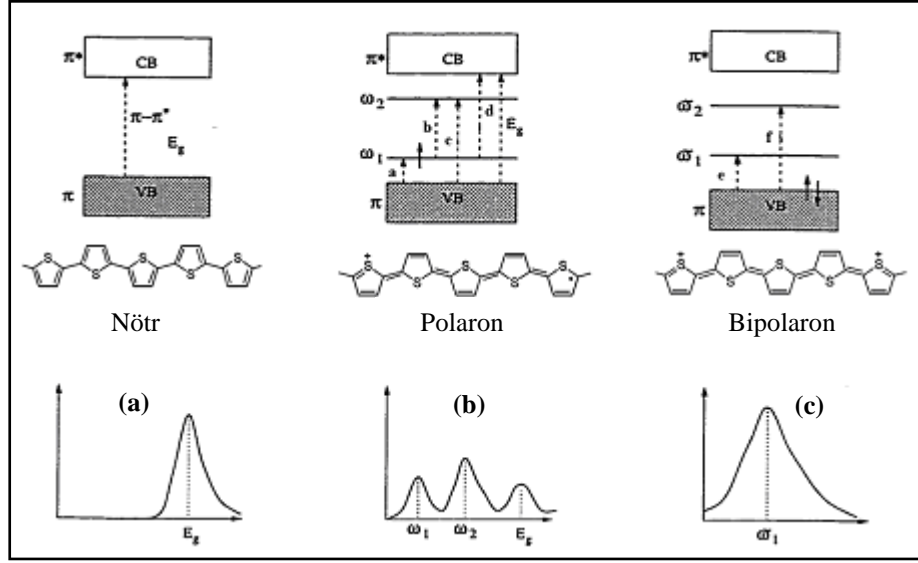
Fakat halen bu cihazların üretimi, dayanıklılığı ve uygulamalarıyla ilgili çeşitli sorunlar söz konusudur. Araştırmacılar bu zorlukların üstesinden gelmek için yoğun çaba sarf etmekte ve her geçen gün yeni gelişmeler ortaya çıkmaktadır.

“Elektrokromizim; elektron transfer süreci (redoks) ya da yeterli bir elektrik alanının varlığında görünür bölgede ortaya çıkan renk değişimidir.” [68]

1.6. İletken Polimerlerde Elektrokromizim

Tüm konjuge polimerler, band aralığı ve λ_{\max} tarafından karakterize edilen $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişi ile, potansiyel olarak elektrokromiktirler. Organik moleküller olan iletken polimerler elektrokromizim için çok ilgi çekmektedir, çünkü bu malzemeler kimyasal yapılarının modifikasyonu ile bant yapılarının ayarlanmasıyla; hızlı cevap kabiliyeti, yüksek renklenme verimliliği, UV kararlılığı, açığa bağlı olmayan görüş, ilettilmiş mekaniksel özellikleri ve düşük işleme maliyeti özelliklerine sahiptirler. Nötral polimer iskeleti boyunca π -sisteminin elektronik karakterinin ayarlanmasıyla, $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişi elektromanyetik spektrum boyunca ayarlanabilir [2, 18, 19, 84].

Nötral konjuge polimerlerde, bantlar arası elektronik geçiş, HOMO-LUMO arasındaki eşdeğer enerji ile gerçekleşir. Düşük katkı seviyelerinde, enerji aralığında polaronik yük taşıyıcıları meydana gelir. Bu yarı dolu polaronik durumlar, daha düşük enerjili (daha yüksek dalga boyuna sahip) elektronik geçişlerin oluşmasına olanak sağlar. Katkı seviyesinin artması ile tamamen boş bipolaronik enerji seviyeleri meydana gelir ve HOMO'dan bu enerji seviyesine geçişler mümkün olur. Bu şekilde elde edilen farklı enerji seviyeleri beraberinde farklı optik özelliklerin elde edilmesine olanak sağlar. Şekil 1.17 politiyofenin farklı elektronik durumları için oluşan farklı geçişleri ve absorpsiyonları göstermektedir [56].

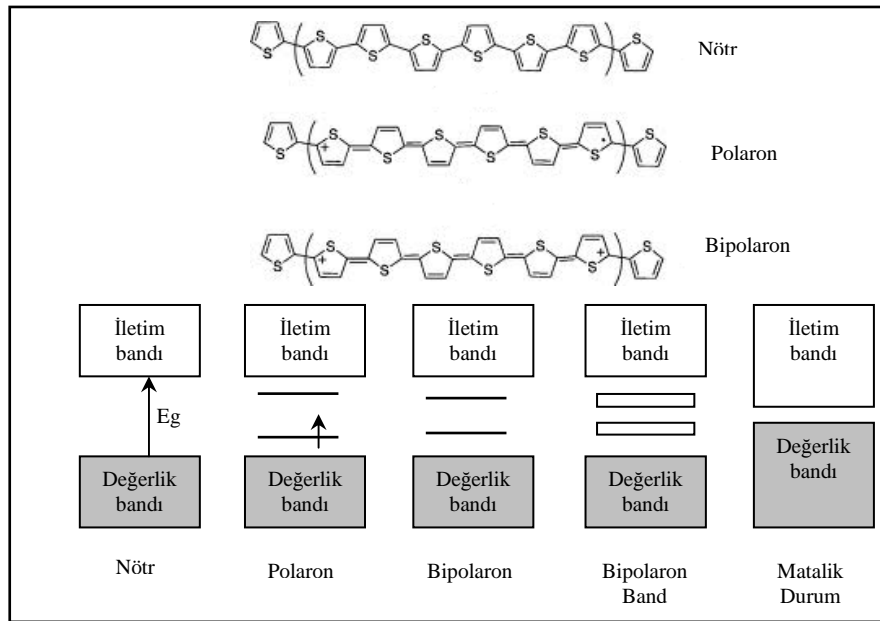


Şekil 1. 17. Politiyofen için elektronik yapılar ve mümkün elektronik geçişler (yasaklı geçişler de gösterilmiştir) a) Nötral durum, b) polaron, c) bipolaron [85]

Nötral durumda, polimer, işgal edilmiş en yüksek moleküler orbital (HOMO) ve en düşük işgal edilmemiş moleküler orbital (LUMO) bantları arasında tek bir geniş geçiş sergiler. Bu iki seviye arasındaki enerji farkı polimerin bant aralığıdır (E_g) ve nötral durumdaki polimerin $\pi-\pi^*$ absorpsiyonu ile hesaplanır [1, 2, 18, 19]. Yükseltgenme durumunda değerlik bandından bir elektronun koparılması polaronu meydana getirir. Bu durum çiftlenmemiş elektronu ile değerlik bandında yüksek enerjili bir durum meydana getirir. Buna bağlı olarak, iletim bandında bağlanma enerjisini azaltan bir durum ortaya çıkar ve iki yeni band arası durum oluşur. Bu durumlar dört yeni geçişi mümkün kılar. Şekil 1.17'deki katkılı durumlarda gösterilmiş olan a, b, c, d, e ve f polaronik ve bipolaronik hallerde mümkün olan geçişleri göstermektedir.

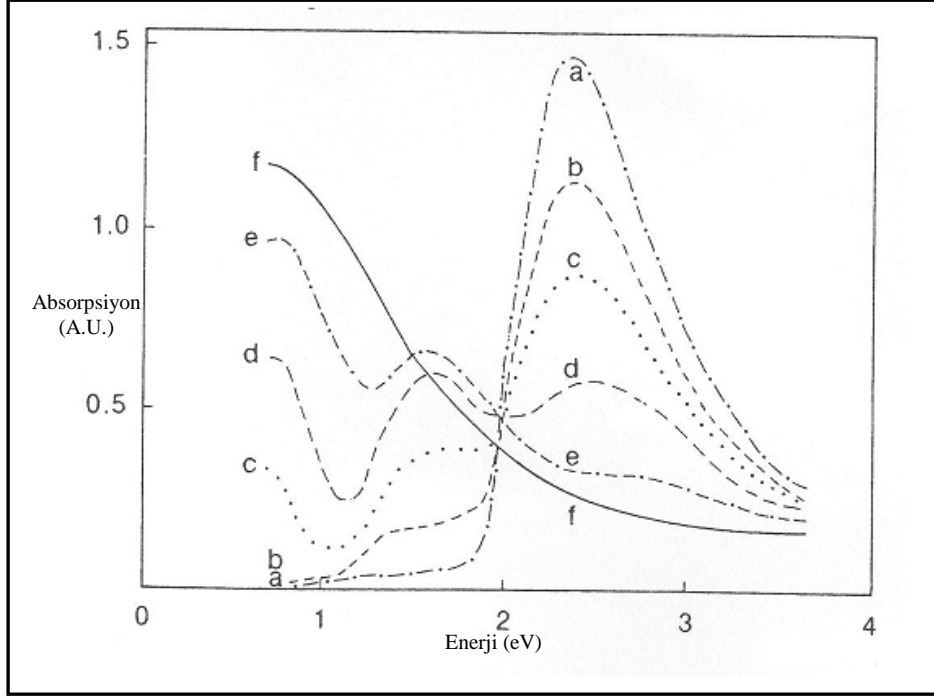
İletken ya da konjuge polimerler elektronik band yapısına sahiptirler. En yüksek işgal edilmiş π elektronu bandı (HOMO, değerlik bandı) ile en düşük işgal edilmemiş π elektronu bandı (LUMO, iletim bandı) arasında kalan enerji aralığı (E_g) polimerlerin optik özelliklerini belirler. İletken polimerlerde ortaya çıkan renk değişimi katkılama (doping) işlemi ile meydana gelen elektronik band yapılarının modifikasyonu ile gerçekleşir. Polimerik sistemlerin tek boyutlu karakteri, katkılama ile oluşturulan yükün zincir üzerindeki lokalizasyonunu enerjistik olarak tercih eder ve bu yük etrafında bir relaksasyon meydana getirir. Yükün bu şekilde hapsedilmesi,

renk değişimine neden olan ve yasak enerji aralığında yeni bir elektronik durumu oluşturan bir kusur meydana getirir. Polimerlerde, aromatik yapı ve dejenere olmayan temel durumlar nedeniyle, örgü relaxasyonları quinoid yapıyı oluşturur. Bu kusurlar, yani polaronlar (1/2 spinli tek yük) ve bipolaronlar (spinsiz) genelde katkılama seviyesi olarak adlandırılan, polimer içinde depolanan yük ile ilişkilidir. Katkı seviyesinin artması ile bipolaron durumları üst üste gelerek bipolaron bandları oluştururlar ve sonrasında bipolaron bandlar değerlik ve iletim bandları ile bir araya gelerek metalik iletkenliği oluştururlar [72].



Şekil 1. 18. p-tipi katkılama ile konjuge polimerlerin band yapılarının gelişimi [72]

p-tipi katkılama ile meydana gelen elektronik band yapısındaki değişim süreci Şekil 1.18'de şematik olarak gösterilmektedir. Bununla beraber, poli(3-metil-tiyofen) (PMeT) için elektrokimyasal p-doping sırasında alınan absorpsiyon spektrumu Şekil 1.19'da verilmektedir. Katkısız polimerin karakteristik olan $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişi, güçlü bir absorpsiyonla 530nm'de (2.34 eV) görülmektedir (a). Katkılama işlem ile bandlar arası geçiş azalır ve band aralığında iki yeni optik geçiş ortaya çıkar (b-e). Katkı seviyesinin daha da artmasıyla bipolaron bandlarının değerlik ve iletim bandları ile birleşmesi sonucu metalik band yapısı ortaya çıkar (f) [72].

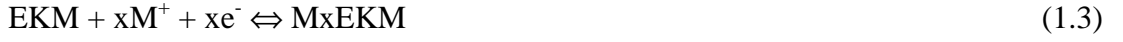


Şekil 1. 19. poli(3-metiltiyofen) için elektrokimyasal p-doping sırasında alınan absorpsiyon spektrumu: (a) katkısız, (b, c, d, e, f) artan katkı seviyelerine göre [72].

Katkılama işlemi ile absorpsiyon daha düşük enerjilere kayar ve polimerin katkılı ile katkısız durumları arasındaki renk kontrastı, katkısız polimerin yasak enerji aralığına bağlıdır. Yasak enerji aralığı (E_g) 3 eV'tan büyük polimerler, katkısız durumda şeffaf ya da çok az renkli durumdayken, katkılı durumda yüksek bir absorpsiyona sahiptirler. Diğer taraftan, düşük E_g (~1.5-2 eV) değerine sahip polimerler katkısız durumda yüksek bir absorpsiyon sergilerlerken, katkılı durumda görünür bölgede, nispeten düşük bir absorpsiyon sergilerler [72].

1.7. Elektrokromik Malzemeler

Akım uygulandığı zaman ya da elektrik alana maruz bırakıldıklarında optik (renk) değişime uğrayan malzemelere elektrokromik malzeme adı verilir [1, 2, 18, 19, 28, 68, 72]. Elektrokromik etki pek çok malzeme tarafından sergilenmesine rağmen, en çok çalışılan elektrokromik malzemeler, iyonik bileşikler ve iletken polimerlerdir. Bu malzemeler iyon girişinin oluşabildiği malzemeler olarak tanımlanırlar ve iyonların kolaylıkla girip çıkabildiği yapılardır. Bileşik içine bir iyon girişiyle (tek değerli katyon M^+), elektronötrürlüğü sağlamak için, aynı bileşiğin elektronik yapısına bir dengeleme elektronunun giriş yapması gerekir:



Benzer şekilde, yapı içine tek değerli anyon girişi halinde elektronik yapının bir elektron vermesi gerekmektedir:



Bu sayede, iyon giriş-çıkış süreci elektronik yapıyı değiştirir ve sonucunda elektrokromik malzemenin (EKM) optik özellikleri de değişime uğrar [72].

ECD araştırmalarının ilk evrelerinde, elektrokromik renklenme, elektrokrom tipine bağlı olarak incelendi. Elektrokrom tipleri; renklenme sırasındaki akım-zaman ilişkisi ve renklenme-zaman ilişkisini veren elektrokimyasal olarak şekillenmiş fazlardan oluşmaktadır. 1. tip, 2. tip ve 3. tip olarak sınıflandırılan elektrokromik malzemeler zaman içinde farklı şekillerde sınıflandırılmışlardır [68].

1. Tip olarak sınıflandırılan elektrokromik malzemeler çözünebilir ve elektrokromik kullanım süresince çözelti içinde kalırlar. Bu tip malzemelere örnek olarak sulu metal viyolojen, (1,1-dimetil-4-4'-bipiridilyum) verilebilir.

2. Tip'te bulunan elektrokromik malzemeler; renksiz formlarında çözünebilirken, renklendiklerinde elektron transferinin meydana geldiği elektrot yüzeyinde katı hale geçerler. Bu gibi bir faz geçişi, elektrokromik renk değişimi ile meydana gelen, yazma silme verimliliğini artırıcı bir özelliktir. Bu tip elektrokromik malzemelere, su içindeki viyolojen sistemler verilebilir.

3. Tip elektrokromik malzemeler her zaman katı durumda kalırlar. Çoğu inorganik ve organik elektrokromik malzeme 3. tip olarak sınıflandırılır. Bu tip malzemelere örnek olarak, fetalosiyanın kompleksleri, Prusya mavisi ve elektroaktif iletken polimer sistemleri verilebilir.

Yukarıda verilen sınıflandırmanın ötesinde, temel anlamdaki elektrokromik malzeme türlerine ait sınıflandırma aşağıdaki gibi yapılabilir [68]:

1. Metal Oksit Malzemeler
2. Metal Koordinasyon Kompleksleri

3. Metal Hekzasiyanometaller
4. Çeşitli İnorganik Elektrokromlar
5. Viyolojenler
6. Konjuge İletken Polimerler

1.7.1. Metal oksit malzemeler

Metal oksit malzemelerden yapılan ince filmler, özellikle fotokimyasal kararlılıkları nedeni ile literatürde geniş bir şekilde çalışılmıştır. Seryum, krom, kobalt, bakır, iridyum, demir, mangan, molibden, nikel, niyobyum, paladyum, rodyum, rutenyum, tantalyum, titanyum, tungsten ve vanadyum gibi geçiş metallerinin oksitleri elektrokromik özellik sergilerler. Metal oksit malzemelerde meydana gelen elektrokromik renkler, değerlikler arası (intervalans) yük transferi optik geçişlerinden kaynaklanır. Çoğu geçiş metali-oksit elektrokromik malzeme; mavi ya da gri ile siyah arası renk elde edilmesini sağlar.

Tungsten, molibden, iridyum ve nikel oksitleri en şiddetli elektrokromik renk değişimini sağlarken, diğer metal oksitler daha düşük renklenme yetenekleri nedeniyle, çoğu zaman, optik olarak pasif, karşı elektrot olarak kullanılırlar [2, 19, 86].

Elektrokromik özellikteki metal oksit filmler, kimyasal buhar biriktirme (CVD), elektrokaplama, sol-jel, sputtering, Langmuir-Blodgett biriktirme yöntemleri ile elde edilerek elektrokromik cihaz sistemlerinde kullanılırlar.

Metal oksit elektrokromlar, nispeten daha iyi olan fotolitik kararlılık, ince film şeklinde kolay hazırlanabilme ve geniş yüzeylere uygulanabilme özelliklerinden dolayı sıklıkla çalışılmışlardır [87-90]. Bununla beraber, bu malzemelerin bazı durumlarda kimyasal olarak kararsız olmaları, organik elektrokromiklere göre daha kararlı olmalarına rağmen fotoaktivitelerinin olması ve düşük renklenme verimlilikleri nedeniyle elektrokromik cihaz sistemlerinde dezavantajları mevcuttur [68].

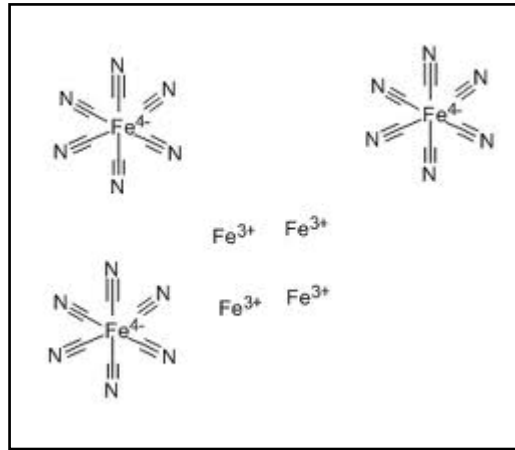
1.7.2. Metal koordinasyon kompleksleri

Metal koordinasyon kompleksleri; şiddetli renklenme ve redoks aktiviteleri nedeniyle elektrokromik malzemeler bakımından tatmin edici özelliklere sahiptirler. Bu malzemelerin renklenme özellikleri, düşük enerjili metal-ligand yük transferi, değerlik arası (intervalans) yük transferi, ligantlar arası uyarılma ve bununla ilişkili görünür bölge elektronik özelliklerinden kaynaklanır.

Metal koordinasyon kompleksleri, elektrokromik cihaz sistemlerinde renksiz durum ile kızıl ötesi bölgesine yakın bölgelerdeki absorpsiyonlar arası değişimle çalışmaktadır. Bu malzemelere örnek olarak, polipiridil kompleksleri, metalfetalosiyaninler, porfirinler, Ni, Pt ve Pd'nin düzlemsel dithiolen kompleksleri, rutenyum ve osmiyum dioksolen kompleksleri verilebilir [68, 91, 92].

1.7.3. Metal hekzasiyanometaller

Prusya mavisi (PB), demir-demirsiyanid ya da demir(III)-hekzasiyanoferrat(II), ilk olarak 1704 yılında Diesbach tarafından Berlin'de sentezlenmiş ve mürekkep, lake ve boya yapımında geniş bir şekilde kullanılmıştır. Bununla beraber, 1978 yılında Prusya Mavisi'nin elektrokromik özellikte olduğu gösterilmiştir.



Şekil 1. 20. Prusya mavisi

Prusya mavisi, çok çekirdekli geçiş-metal hekzasiyanometallerin bir prototipidir ve bu malzemeler çözünmez valans bileşiklerinin önemli bir kısmını oluştururlar. Bu malzemeler, başka metallerin iyonlarını içerebildikleri gibi değişen miktarlarda su da içerebilirler. Prusya mavisinde, Fe^{III} ve Fe^{II} en genel iki oksidasyon durumunu

gösterir ve bu malzeme gelen olarak demir(II) ile hekzasiyanoferrat(III) tuzunun sulu çözeltilerinin karıştırılması ile hazırlanır.

Prusya mavisinin ince filmleri, genelde, elektrokimyasal biriktirme ile elde edilir. Elektrokimyasal olarak elde edilen Prusya mavisi filmleri, kısmi olarak yükseltgendiklerinde Prusya yeşili rengini alırlar, tamamen yükseltgendiklerinde ise Prusya kahverengisi rengi meydana gelir. Prusya mavisinin indirgenmesi ise Prusya beyazının elde edilmesine yol açar.

Geçmişte, Prusya mavisi kullanan elektrokromik cihazlarda, bu malzemenin tek başına kullanıldığı cihazlar olarak üretildiler. Sonraları, Prusya mavisi ve WO_3 sırasıyla anodik ve katodik renklenmiş malzemeler olduklarından tek bir cihaz içinde kullanılmaya başlandı. Daha sonraları ise, pek çok araştırmacı, Prusya mavisini iletken polimerlerle bir araya getirerek ECD araştırmalarında kullanmışlardır [2, 19, 93, 94]. Örneğin, mavi-açık yeşil arası çalışan bir ECD için polianilin ve Prusya mavisi kullanılmıştır.

Yükseltgenmiş Polianilin + Prusya Mavisini → Emeraldin Polianilin + Prusya Yeşili
(Renkli) (Şeffaf)

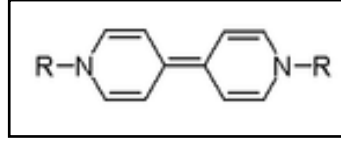
Prusya mavisi dışında, rutenyum moru, vanadyum hekzasiyanoferrat, bakır hekzasiyanoferrat, ve karışım-metal hekzasiyanoferratları da metal hekzasiyanoferratlar olarak elektrokromik malzeme olarak kullanılmışlardır [68].

1.7.4. Çeşitli inorganik elektrokromlar

Bu sınıfa giren elektrokromik malzemelere örnek olarak, fulleren tabanlı elektrokromlar, grafit, bizmut, kurşun, gümüş, yansıtıcı metal hibritler verilebilir [95]. Bu malzemeler, yukarıda bahsedilen çözelti ya da katı ince film formlarında kimi zaman elektrokromik oksit malzeme kimi zaman da yansıtıcı elektrotlar olarak ECD uygulamalarında kullanılmışlardır [68].

1.7.5. Viyolojenler

Elektrokromik özelliğe sahip malzemelerin oluşturduğu bir diğer büyük grup bipiridilyum türlerinden meydana gelir [1,2,18,19].



Şekil 1. 21 Bipiridilyum
(viyolojen) yapısı

Literatürde bu malzemeler için pek çok isim bulunmasına rağmen en çok kullanılan isim viyolojendir. Bu malzemelerde ortaya çıkan elektrokromizm, moleküller arası elektronik uyarımdan kaynaklanır. Radikal katyonların oluşturduğu renk, moleküle bağlı yan grup tarafından kontrol edilir. Azot atomuna bağlı grubun manipülasyonunun yanında, uygun moleküler enerjiye ulaşım istenilen rengi elde etmek için bipiridil çekirdeği de manipüle edilebilir. Bununla beraber, elde edilecek renk, kullanılan çözücü tarafından da değiştirilebilir.

Viyolojen sistemleri ile, teknoloji firmaları tarafından üretilen ve LCD gibi görüntüleme teknolojileriyle yarışabilecek elektrokromik cihazlar yapılmasına rağmen, bu sistemlerin büyük yüzeylere uygulama zorluğu dezavantaj olarak karşımıza çıkmaktadır. Diğer taraftan, bu malzemelerin polikromik olması ve elektrokromik kağıt gibi farklı uygulamaları, viyolojenlerle yapılan elektrokromik cihazları ilginç kılmaktadır [68].

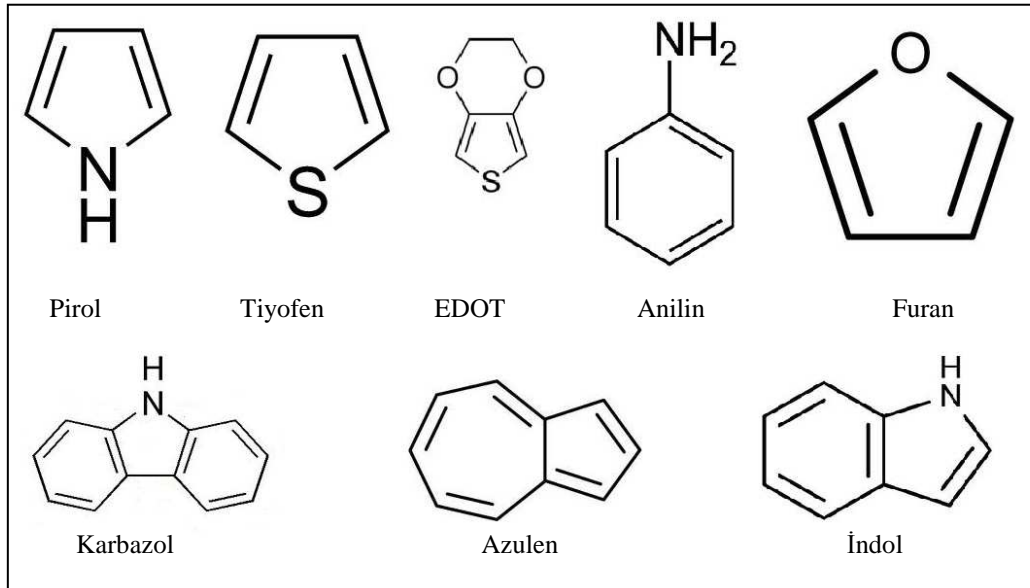
1.7.6. Konjuge polimerler

Konjuge iletken polimerlerin ya da diğer isimleriyle sentetik metallerin tarihçesi, bir kimya profesörü olan Letheby'in 1862 yılında, anilini sülfürik asit ortamında platin elektrot üzerinde (kirli mavimsi- yeşil pigment ya da polianilin) elde etmesine kadar uzanır. Fakat bu konu, 2000 yılında Heeger, MacDiarmid ve Shirakawa'ya Nobel Kimya Ödülü kazandıran ve poliasetilende metalik özelliklerin keşfedildiği 1977 yılında yapılmış öncü çalışmaya kadar hak ettiği ilgiyi bulamamıştır. 1977 yılından beri, elektroaktif iletken polimerler daha çok iletkenlik, yarıiletkenlik ve elektrokimyasal özellikleri bakımından incelenmiştir. Heeger, MacDiarmid ve Shirakawa'nın çalışmalarından bu yana, elektrokromik cihaz (ECD), ışık yayan organik diyot (OLED), sensör ve organik alan etkili transistör (OFET) gibi konjuge iletken polimerlere dayalı çalışmalar yapılmış ve günümüzde de sürdürülmektedir [1, 2, 18, 19, 68].

1.7.6.1. Elektroaktif polimer türleri

Elektroaktif terimi, bir malzemenin bir yönden diğerine (indirgenme ve/veya yükseltgenme durumunda) ara yüzeysel elektron transferini tanımlar. Bununla beraber yüklü durumun (indirgenmiş ya da yükseltgenmiş) nötral duruma göre iletkenliğinin daha yüksek olması, hızlı redoks ya da hızlı renk değişimine olanak sağlar.

Poliasetilen ((CH)_x), tüm polimer zinciri boyunca uzanan π konjugasyonu ile iletken elektroaktif polimerlerin en basit formudur. Poliasetilenin elektriksel iletkenliği, iyot ile katkılandığında, 12 kat artış gösterir. Fakat kararsız ve çevre koşullarına karşı hassas bir polimer olması nedeniyle poliasetilen teknolojik uygulamalarda kendisine çok yer bulamamıştır. Bunun yerine, konjuge iletken polimerler üzerine yapılan çalışmaların çoğu aromatik ve heterosiklik aromatik yapılar üzerinde yoğunlaşmıştır. Bu malzemelere; pirol (Py), tiyofen (Th), 3,4-etilendioksitiyofen (EDOT), anilin (Ani), furan, karbazol, azulen ve indol örnek olarak verilebilir [68, 96-98].

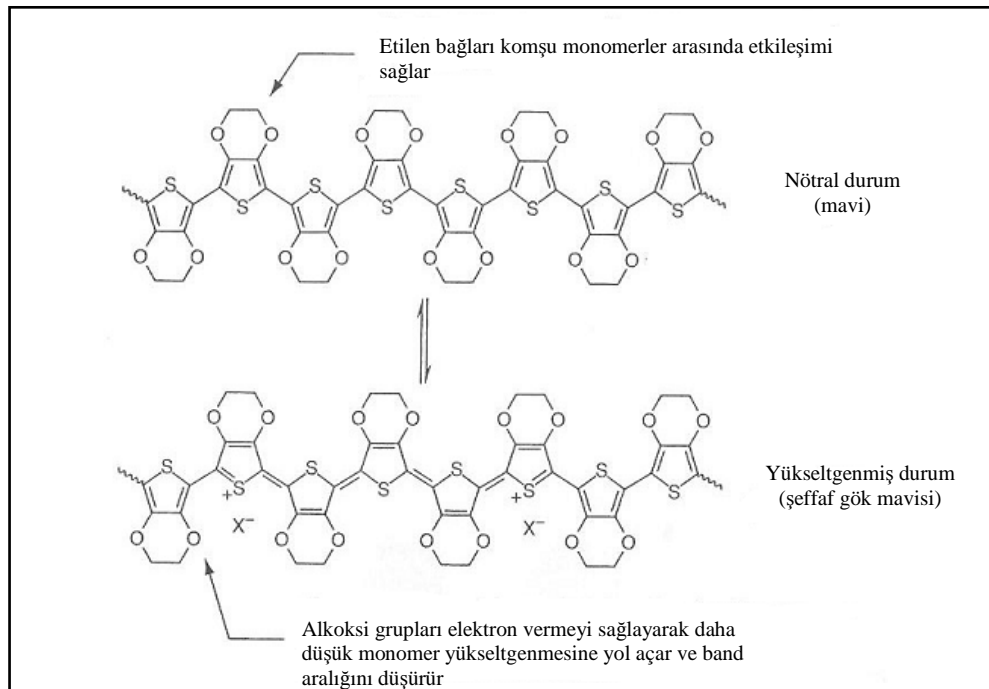


Şekil 1. 22. Elektroaktif polimer örnekleri

Politiyofen ve türevleri, görece kolay kimyasal ve elektrokimyasal sentezi, çevre koşullarına karşı kararlılıkları ve işlenebilirlikleri nedeniyle elektrokromik malzemeler arasında oldukça ilgi çekmişlerdir. Politiyofenin ince filmleri yükseltgenmiş formunda mavi renk ($\lambda_{\max}=730\text{nm}$) verirken indirgenmiş formunda kırmızı rengi oluştururlar ($\lambda_{\max}=470\text{nm}$). Bununla beraber, tiyofen halkasına farklı

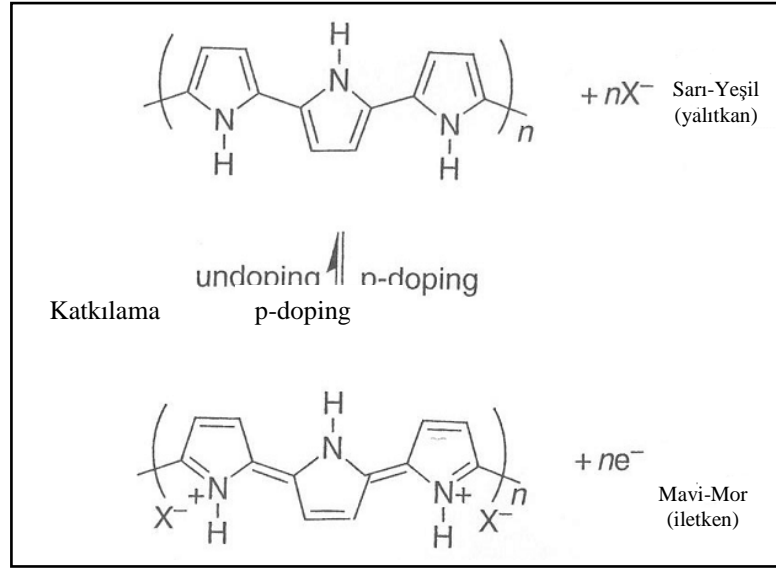
yan grupların (metil, etil gibi) bağlanması polimer konjugasyon sistemini değiştirerek farklı iletkenlik ve optik özelliklerin elde edilmesini sağlar [1, 18, 68].

Poli (3,4-etilendioksitiyofen) (PEDOT), tiyofen birimine komşu, elektron verici iki oksijen atomunun varlığından dolayı politiyofene göre daha düşük band aralığına sahiptir. PEDOT'un enerji aralığının (2.0 eV) politiyofene nazaran yaklaşık olarak 0,5 eV daha düşük olması, bu malzemenin absorpsiyon maksimumunun, elektromagnetik spektrumda, kırmızı bölgesine kaymasına neden olur [68].



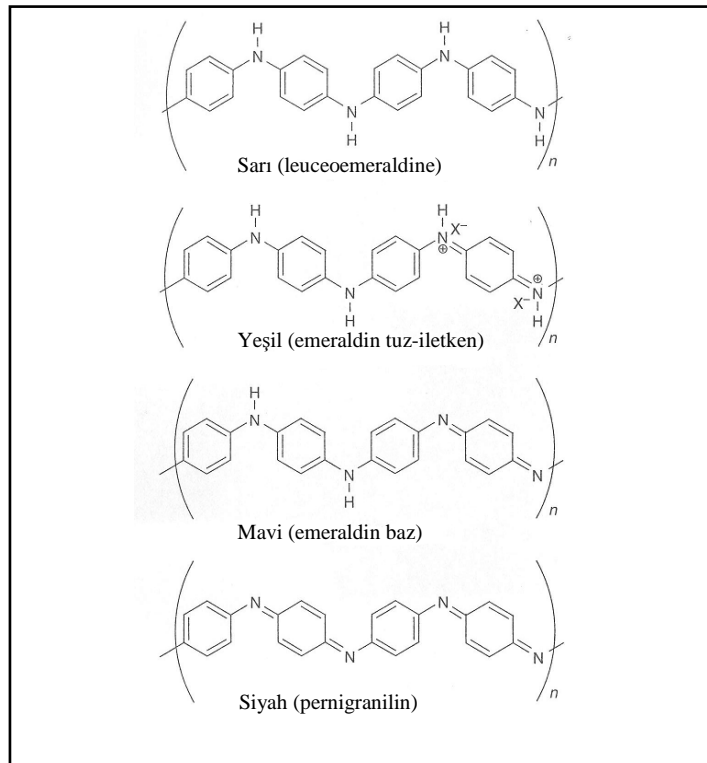
Şekil 1. 23. Poli (3,4-etilendioksitiyofen)'in (PEDOT) tekrar eden elektrokimyasal indirgenme ve yükseltgenme sonucunda ortaya çıkan yapısal değişiklikler [68]

PEDOT ilk olarak Bayer AG laboratuvarı araştırmacıları tarafından Almanya'da sentezlendi ve günümüzde bu polimere ait monomer çok büyük miktarlarda üretilmektedir. Yan grup bağlanması ile (PEDOT:PSS) çözünmezlik sorunu ortadan kaldırılan malzeme, katodik olarak renklenen bir polimer olup, ikili (dual)-polimer ECD'lerde, anodik renklenen polimerlerle beraber kullanılır [5-10, 68]. Polipirol, politiyofende olduğu gibi kimyasal ve elektrokimyasal olarak kolaylıkla elde edilebildiğinden, elektrokromik cihaz çalışmalarında sıklıkla kullanılmıştır. Polipirol'den elde edilen ince filmler, katkılanmamış yalıtkan formlarında ($E_g \approx 2.7$ eV) sarı-yeşil renkte iken, katkılanmış iletken formlarında mavi-mor rengi alırlar [68].



Şekil 1. 24. Polipirol ince filmlerde elektrokromizm [68]

Polianilin filmler genelde güçlü mineral asitlerindeki anilin sulu çözeltilerinden elde edilir. Polianilin, protonasyon ve anyon giriş çıkışına bağlı olarak birkaç redoks mekanizması bulunmaktadır (Şekil 1.25).



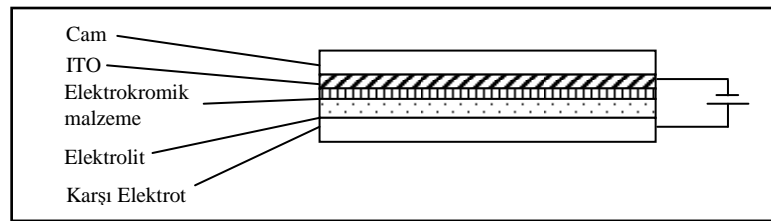
Şekil 1. 25. Tam olarak indirgenmiş durumdan tamamen Yükseltgenmiş duruma kadar polianilin (PANI) beklenen redoks durumları [1, 8, 18, 19, 21, 68]

Leuceoemeraldin formunda, tüm halkalar benzenoid olduğundan ve bu halkalar NH ile ayrıldığından konjugasyon süresizdir ve yapı yalıtkandır. Emeraldine formu (baz ya da tuz) bir quinoidal halkaya karşılık üç benzenoid halkaya sahiptir ve elektriksel olarak iletkenidir. Pernigraniline formda, quinoid ve benzenoid gruplarını eşit bir şekilde bulundurduğundan konjugasyon süreklidir ve metalik iletkenlik elde edilir. Polianilin ile kaplanmış elektrotlar polielektrokromiktir ve değişen potansiyel farklarında tersinir renk değişimi sağlarlar. Potansiyel fark $-0,2 \text{ V} / +1.0 \text{ V}$ (SCE) arasında değiştirildiğinde; şeffaf leuceoemeraldine, sarı-yeşil emeraldine ve koyu mavi-siyah Pernigraniline dönüşür. Sarı-yeşil renk geçişi tekrar eden döngülerde kararlıdır. Pernigraniline koyu mavi renktedir fakat eğer film kalın ise pozitif potansiyellerde siyah görünür.

Polianilin sarı formu 305 nm 'de absorpsiyon maksimumuna sahiptir ve görünür bölgede kayda değer bir absorpsiyon sergilemez (seffaf) [23, 68, 99-101].

1.8. Elektrokromik Cihazlar (ECD)

Elektrokromik bir cihaz temel olarak; elektrokromik elektrotun, dengeleyici zıt elektrottan katı veya sıvı bir elektrolitle ayrıldığı bir pildir (Şekil 1.26). Renk değişimi ise elektrokimyasal hücreye birkaç volt gerilim uygulanmasıyla, şarj-deşarj durumunda ortaya çıkar [2, 19, 72, 102]. Cihazı meydana getiren katmanların düzeni, hücrenin çalışacağı moda göre değişir [2, 19, 102].



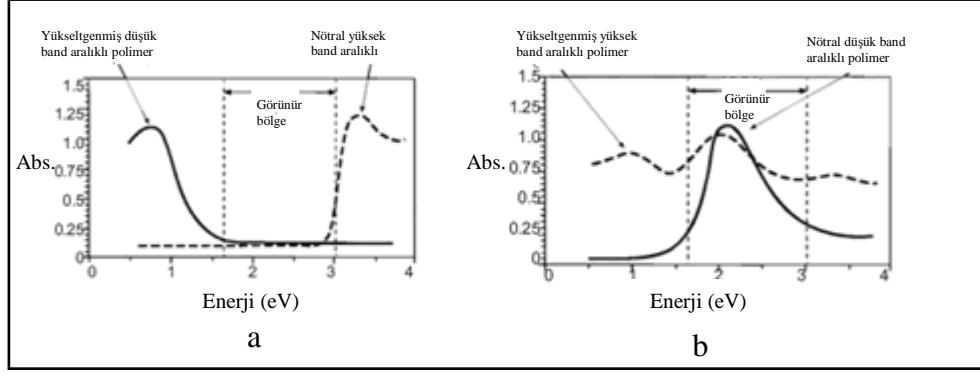
Şekil 1. 26. Elektrokromik cihazın şematik gösterimi

Elektrokromik cihazı meydana getiren elektrotlar; elektrokromik malzeme ile kaplanmış, iletken ve şeffaf camlardan meydana gelirler ve cihaz yansıtıcı ya da geçirgen modda çalışabilir. Yansıtıcı modda çalışan cihazlar için, karşı elektrot tersinir elektrokimyasal reaksiyonu sağlayan herhangi bir yansıtıcı malzeme olabilir. Diğer taraftan, elektrokromik pencere gibi ışık geçişini düzenleyen elektrokromik cihazlarda, tüm sistem optik uyum içinde olması gerektiğinden, karşı elektrot her iki

redoks durumunda şeffaf ya da tamamlayıcı modda çalışmalıdır. Yani cihaza uygulanan potansiyel farklarında her iki elektrot aynı anda şeffaf ya da renkli modda olmalıdır [72].

ECD'lerde elektrotlar arasındaki elektrolitin yüksek iyonik iletkenliğe sahip olması beklenir. Bununla beraber, bu elektrolitin bazı durumlar da düşük viskoziteye de sahip olması istenebilir. Bu tarz elektrolit kullanan cihazlara, sıvı elektrolitli ECD'ler örnek olarak gösterilebilir. Diğer tüm ECD'ler katı ya da en azından viskoelastik elektrolitler kullanırlar. Bu tür ECD'lerin çalışma süresince rijit kalması istenir ve literatürde tamamen katı ECD olarak adlandırılır [68].

Şekil 1.27 katodik ve anodik olarak renklenen polimer ECD'ler için görünür bölge spektrumu gösterilmektedir. Şekil 1.27a'da görüldüğü gibi ideal bir cihaz, çalışma durumlarının birinde görünür bölge için hiçbir absorpsiyon göstermezken (şeffaf ya da geçirgen durum), diğer çalışma durumunda (Şekil 1.27b) yüksek renklenme göstermektedir, yani cihazın ışık geçirgenliği azalmaktadır (renkli ya da absorplayıcı durum). Bir elektrokromik cihazın, anodik ve katodik renklenen iki farklı polimerin, aralarında elektrolit olacak şekilde, bir araya getirilmesiyle oluşturulduğunu düşünecek olursak, her iki elektrota kaplanmış polimerin aynı anda aynı çalışma modunda (şeffaf ya da renkli) bulunması gerekmektedir. Renksiz durumdaki bir ECD için; yüksek bant aralıklı polimer nötral (katılanmamış) durumda iken, düşük bant aralıklı polimer yükseltgenmiş durumdadır ve her iki polimer bu durumlarında görünür bölgede absorpsiyon sergilemezler (şeffaf), sonuç olarak cihaz da görünür bölgede absorpsiyon sergilemez ve şeffaftır. Polarizasyonu zıt bir potansiyel uygulandığında yüksek bant aralıklı polimer yükseltgenirken, düşük bant aralıklı polimer nötral durumuna indirgenir ve cihaz renkli duruma geçerek ışığın diğer tarafa geçmesini engeller [104].



Şekil 1.27. Anodik ve katodik renklenmiş polimerlerin görünür bölge spektrumları [104]

Yüksek performanslı bir elektrokromik cihaz aşağıdaki gereksinimleri karşılamalıdır [102,105]:

- Kısa cevap süresi ($< 2s$)
- Yüksek kararlılık
- Optik hafıza (açık devredeki renk kararlılığı, $\sim 300s$)
- Optik kontrast (yazma-silme verimliliği, %30 - %70)
- Renk istikrarı

1.8.1. Cevap süresi

Elektrokromik cevap süresi, ECD'nin uygulanan dış etki ile şeffaf durumdan renkli duruma ya da iki renkli durum arasında geçiş süresi olarak tanımlanır [68, 72]. Bu süre, milisaniyeler düzeyinden birkaç saniye düzeyine kadar değişebilir.

1.8.2. Kararlılık

Elektrokromik cihazların önemli özelliklerinden biri olan kararlılıkları, belirli çalışma koşulları altında, yazma-silme durumu olarak adlandırılan renklenip şeffaflaşan cihazın, önemli derecede degradasyona uğramadan yapabildiği döngü sayısı olarak tanımlanır. Bu döngü sayısı ECD'nin kararlılığının bir ölçüsüdür [68]. Yüksek kararlılık ise, cihaz her renk değiştirdiğinde aynı absorpsiyon ve geçirgenliğin yani aynı renklenme ve şeffaflaşmayı verebilme yeteneğidir. Bu tanım aynı zamanda cihazın çalışma ömrünün bir ölçütüdür. Kararlılığı düşük olan yani aynı renklenme ve şeffaflaşmayı veremeyen cihaz belirli bir süre sonra çalışmayacak duruma gelecektir.

1.8.3. Optik hafıza

ECD'ye belirli bir yönde elektrik alan uygulandığında elde edilen optik durumda belirli bir süre sabit kalması istenir. Bu durum, optik hafıza olarak adlandırılır, yani cihazı oluşturan karşıt polimerlerin katkılanmış ve/veya nötral durumda belirli bir süre durması gerekmektedir.

1.8.4. Kontrast

Optik kontrast ise ECD'nin renklenmiş ve şeffaf durumları arasındaki geçirgenlik farkının bir ölçüsüdür. Kaliteli bir ECD'de bu farkın mümkün olduğunca yüksek olması istenir. Çünkü cihaz istendiği zaman yeterince ışık absorplamalı istendiği zaman ise geçirmelidir.

1.9. Elektrokromik Cihaz Türleri ve Uygulamaları

Araştırmacıların elektrokromik cihazlarla bu denli ilgilenilmelerinin arkasında yatan sebepler için; yüksek optik kontrast, görüş açısına bağlı olmama, optik hafıza, UV-kararlılığı ve geniş çalışma sıcaklık aralıkları gibi spesifik avantajları saymak mümkündür [9, 106, 107]. Dikkate değer bu özellikleri dolayısıyla, elektrokromik cihazların geniş açılı görüntü panellerinde likit kristal ekranların yerini alması beklenmektedir.

ECD'lerin yukarıda saydığımız avantajlarına rağmen, gerek akademi gerekse endüstride, rakiplerinin yerini alabilecek seviyeye gelememeleri sürpriz olarak algılanabilir. Sınırlı ömürleri, yavaş cevap süreleri ve sınırlı adreslenebilme özellikleri, bu cihazların aynı görevi gören cihazlarla rekabetini zorlaştırmaktadır. Bu zorluklara rağmen, ECD'ler özellikle otomotiv ve yapı endüstrilerinde kendilerine yer bulmaktadırlar [72]. Bununla beraber özellikle organik esaslı ECD'lerin geliştirilebilmesi ve teknolojik kullanımlarının artırılması ile ilgili bilimsel çalışmalar artan hızla devam etmektedir.

Elektrokromik cihazların diğer teknolojilere nazaran avantaj sağladığı dört farklı alan vardır.

- Akıllı pencereler
- Yansıtıcılığı ayarlanabilir ayna

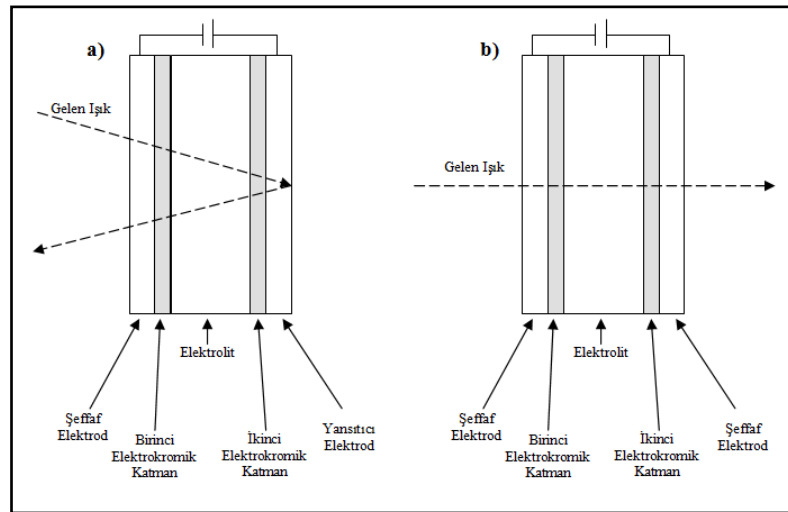
- Elektrokromik ekranlar
- Güneş gözlükleri

Akıllı pencere elektrokromizim için ilginç uygulama olanaklarından biridir ve elektrokromizimin yaygın bir şekilde kullanıldığı ilk alandır. Akıllı pencereler, ışığın bina içine girişini ayarlayabileceğinden mimari için verimliliği sağladığından önemli bir uygulamadır.

İkinci tip ECD'ler elektrokimyasal olarak yüksek ve düşük bant aralıklı polimerlerin ITO kaplı cam üzerine biriktirilmesiyle sandviç konfügrasyonunda üretilir. Şeffaf elektrotların birinin yansıtıcı metal bir elektrotla değiştirilmesi, yansıtıcılığı değiştirilebilir bir cihazın (ayna) elde edilmesini sağlar. Bu yapılar arabalarda göz kamaştırıcı dikiz aynalarının yerini alabilirler.

Eğer elektrokromik cihazın içine beyaz pigment yerleştirilirse, cihaz uyarı işaretleri gibi bilgi ekranlarında kullanılabilir. Mümkün olan bir diğer cihaz ise, kamuflaj ya da sıcaklık stabilizasyonu gibi değişken termal emitör yüzeyleri ile ilgilidir [8,108].

Şekil 1.28'de şeffaf ITO kaplı elektrotlar üzerine kaplanmış yüksek ve düşük bant aralıklı polimer konfügrasyonundan oluşan iki tür ECD gösterilmektedir. Cihazlardaki elektrotlar arası akımın sağlanması için aralarına ince bir katman jel elektrolit yerleştirilmiştir. ECD oluşturulurken, yüksek oranda geçirgen ve soğurucu modlarda çalışması için, malzeme seçimi çok önemlidir.



Şekil 1. 28. a) Yansıtıcı ve b) Geçirgen modlarda çalışan ECD türleri [103]

1.9.1. Geçirgen elektrokromik cihazlar (akıllı pencereler)

Swensson ve Granqvist, “Akıllı Pencere” terimini 1985 yılında, geçirgenliği elektrokimyasal olarak değiştiren pencereler için kullandılar. O zamandan günümüze bu terim, ECD’lerin pencere uygulamalarını tanımlamak amacı ile “akıllı pencere” ya da “yarı kararar pencere” olarak kullanılmaktadır. Bunun yanında geçirgen elektrokromik cihazlar elektrokromik güneş gözlükleri ve vizörlerde kendilerine kullanım alanı bulabilmektedirler [68, 109, 110].

Akıllı pencere uygulamalarında, cam tabakalardan biri ya da tüm pencere elektrokimyasal olarak renklenerek, oda ve ofislerdeki güneş ışığı şiddetini ayarlarlar. Akıllı pencere kullanımı ile ışık; cihazın şeffaf ve renkli durumları arasında %85 ile %15 arasında modüle edilebilir. Tamamen absorplayıcı cihazların yapılabilmesi için elektrokromların metal gibi özelliklerinin olması gerekir.

Yitrium hidrat gibi yapılarda tamamen şeffaf ve koyu renk arası çalışan ECDler elde edilebilir. Bununla beraber, bakır oksit, iridyum oksit, tungsten oksiflorid, tungsten oksit gibi inorganik yapıların yanında, polipirol kompozitleri, polidifenilamin ve PEDOT gibi organik malzemelerle %100 absorpsiyona yakın ECD’ler oluşturulabilir.

1.9.2. Yansıtıcı elektrokromik cihazlar (elektrokromik araba aynaları)

Araçlarda kullanılan ve geceleri kendi kendine kararar elektrokromik aynalar, takip eden araç ışıklarının sürücünün gözünü kamaştırmasını önler. Bu sistemlerde, optik absorpsiyonu olan elektrokromik malzeme yansıtıcı yüzey üzerinde bulunur ve yansıtıcılığı istenildiği zaman azaltarak sürücü konforunun artmasını sağlar [111, 112]. Bununla beraber, operasyon sırasında, kararar durumda tamamen opaklanmadan kaçınarak, yansıtıcılığın da kalıcı olması sağlanmalıdır. Cihaz yapısındaki arka elektrot, şeffaf durumda çalışırken normal bir ayna gibi yansıma sağlamalıdır.

Günümüz teknolojisinde, elektrokromik ayna kullanan markalar arasında; Audi, Bentley, BMW, Daimler Chrysler, Fiat, Ford, GM, Hyundai, Infiniti, Kia, Lexus,

Mitsubishi, Nissan, Opel, Porsche, Rolls Royce ve Toyota gibi otomotiv firmalarını sayabiliriz [68].

1.9.3. Elektrokromik ekranlar

Elektrokromik ekran olarak kullanılan cihazlar, geçirgen ya da yansıtıcı modlarda çalışabilmekle birlikte, kullanımın büyük kısmı yansıtıcı modda gerçekleşir [68, 72].

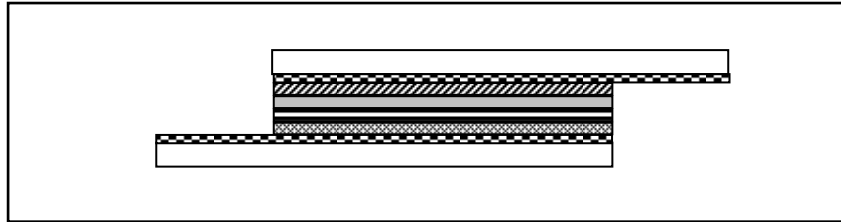
Elektrokromik cihazlar, dış aydınlatmaya ihtiyaç duymaları ve ışık emisyonu yapmamaları nedeniyle pasif cihazlar olarak nitelendirilirler. Diğer taraftan, ışık yayan diyotlar (LED) ve katot ışın tüpleri (CRT) ışık yayarlar ve bilgi ekranı teknolojisinde sıklıkla kullanılmaktadırlar [113, 114].

Bu uygulama alanında kullanılan, ışık yaymayan ve elektrokromik cihazların rakibi olabilecek sistemler; plazma ekranları ve büyük reklam panolarıdır. Bu cihazlarda üç renkten oluşan pikseller yardımı ile görüntü oluşumu sağlanmaktadır.

Bu uygulama alanındaki elektrokromik cihazların, televizyonlarda kullanılan düz panel ekranlarda, data ekranlarında, reklam kartlarında ve para kartlarının üstünde bulunan göstergelerde kullanılması amaçlanmaktadır [68].

1.10. Katmanlı Elektrokromik Cihaz Yapısı

Katmanlı ECD yapısı, bir elektrotta elektrokromik özellikte iki polimer, diğer elektrotta ise tamamlayıcı bir elektrokromik polimer olarak, aralarında polimerik bir elektrolitin bulunduğu sandviç konfigürasyondan oluşur.



Şekil 1. 29. Katmanlı ECD yapısı (Yukardan aşağı: Cam, ITO, 1.Elektrokromik polimer, 2.Elektrokromik polimer, elektrolit, 3. Elektrokromik (tamamlayıcı) polimer, ITO, cam).

Tek katlı ECD'lerden farklı olarak katmanlı yapı ile, kullanılacak olan elektrokromik polimerlerin; sırası ve kalınlıklarına bağlı olarak değişen özelliklerde ECD üretilmesi

mümkün hale gelebilir. Bununla beraber, katmanlı yapı ile meydana gelen üst üste kaplamalar sonucunda oluşan farklı morfolojik özellikler ECD'nin çalışma sırasındaki performansını da olumlu yönde etkileyebilecektir.

2. DENEYSEL ÇALIŞMA

2.1. Deneysel Çalışmada Kullanılan Malzemeler

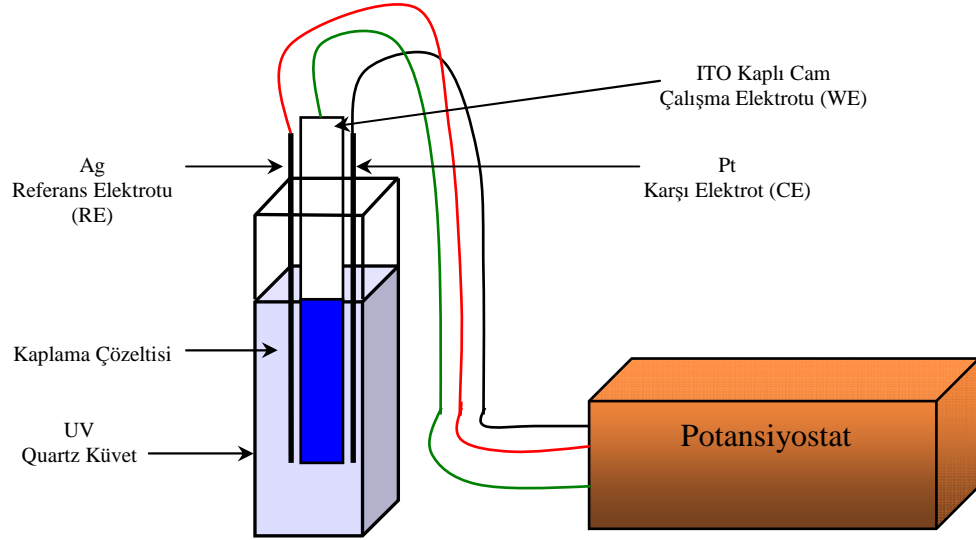
Deneysel çalışmada, elektrokimyasal birer hücre olan ECD'leri meydana getiren elektrot, elektrolit ve bunların üretiminde kullanılan malzemeler şu şekilde sıralanabilir: Anilin (Ani) (Merck, %99.5), pirol (Py) (Fluka, \geq %97), 3,4-etilendioksitiyofen (EDOT) (Sigma-Aldrich, %97), sülfürik asit (H₂SO₄) (Sigma-Aldrich, %95-%97), lityumperklorat (LiClO₄) (Fluka, \geq %98), indiyum kalay oksit kaplı cam (ITO kaplı cam) (Sigma-Aldrich, 8-12 $\Omega/$), polimetilmetakrilat (PMMA) (Sigma-Aldrich), asetonitril (ACN) (Sigma-Aldrich, %99.9), propilen karbonat (Fluka, \geq %99), deiyonize su.

2.2. Deneysel Çalışmada Kullanılan Cihazlar

Elektrokromik filmlerin üretilmesi, analizi ve bununla beraber bu filmler kullanılarak meydana getirilen ECD'lerin özellikleri ve performanslarının incelenmesi için aşağıdaki cihaz ve sistemler kullanılmıştır.

2.2.1. Elektrokimyasal Polimerizasyon Hücresi

Elektrokromik polimer filmlerin elde edildiği elektrokimyasal hücrenin şematik gösterimi Şekil 2.1'de verilmektedir.



Şekil 2. 1. Elektropolimerizasyon Hücresinin Şematik Gösterimi

Elektropolimerizasyon işlemi 3 ml'lik UV quartz küvet içinde gerçekleştirilmiştir. Hücrede, PPy ve PEDOT filmlerini elde etmek için; çalışma elektrotu olarak 1 cm² yüzey alanına sahip ITO kaplı cam, referans elektrotu olarak gümüş (Ag/Ag⁺) tel ve karşı elektrot olarak platin (Pt) tel kullanılmıştır. PANi film elde etmek için yapılan elektropolimerizasyonda ise çalışma elektrotu olarak yine ITO kaplı cam kullanılırken, RE ve CE için Pt tel kullanılmıştır. Aynı hücre, Pt karşı elektrot ve Ag/Ag⁺ referans elektrot kullanılarak spektroeletrokimyasal özelliklerin incelenmesinde de kullanılmıştır.

2.2.2. Potansiyostat ve dönüşümlü voltametri sistemi

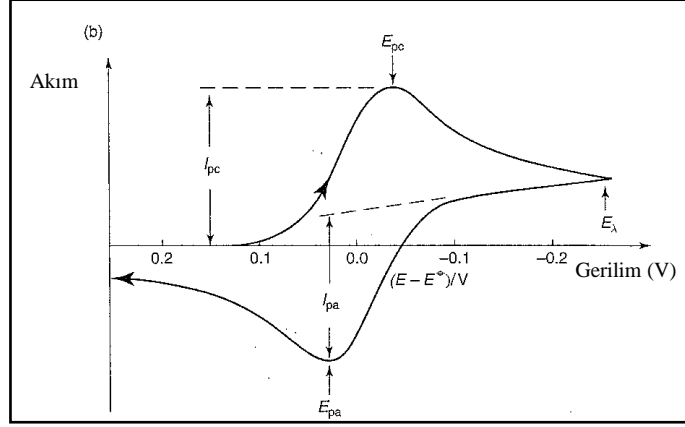
PPy, PANi ve PEDOT'in, ITO kaplı cam üzerinde elektropolimerizasyon yöntemi ile üretilmesi ve bu filmlerin elektrokimyasal özelliklerinin incelenmesi; EG&G PAR Model 263A ve Gamry 750 Potansiyostat/Galvanostat cihazları (Şekil 2.2) kullanılarak yapılmıştır.



Şekil 2. 2 EG&G PAR Model 263A ve Gamry 750 Potansiyostat/Galvanostat sistemleri

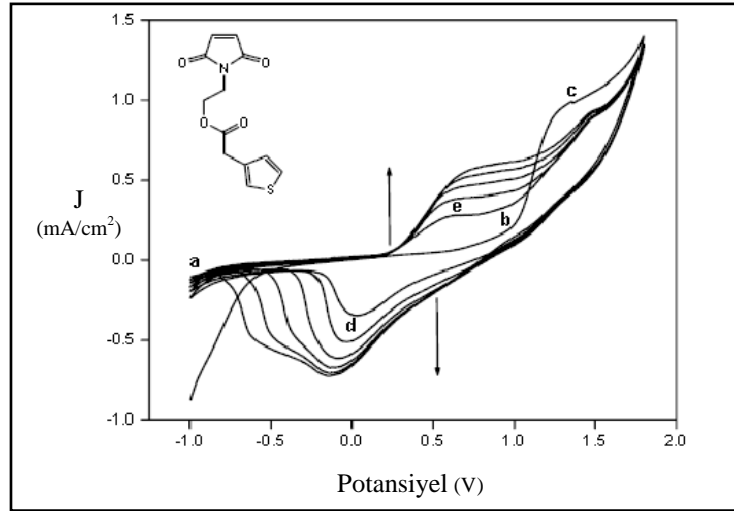
Potansiyostat, belirli bir referans elektrotuna (RE) bağlı olarak, çalışma elektrotunun (WE) potansiyelini sabit bir değerde tutarak, elektrokimyasal reaksiyonun meydana gelmesine yardımcı olur. Üç elektrotlu potansiyostatik sistemlerde, akımın çok büyük bir kısmı çalışma elektrotu (WE) ile karşıt elektrot (CE) arasında, çözelti direncinden bağımsız bir şekilde akar. Bu sayede, potansiyel farkı çalışma elektrotu için, belirli bir referans elektrotuna (RE) bağlı olarak ayarlanırken, akımın karşıt elektrota karşı akması sağlanarak, istenilen koşullarda elektropolimerizasyon işleminin yapılması sağlanır [28, 56, 68].

Dönüşümlü voltametri (CV) yöntemi ise, durgun (karıştırılmayan) bir çözelti içinde bulunan bir elektrotun potansiyelinin, döngü halinde (cyclic) ve tersinir bir şekilde değiştirilmesi ve çalışma elektrotundan akan akımı ölçmekten ibarettir. Bunun sonucu olarak; ölçülen akım y , uygulanan potansiyel x eksenlerine yerleştirilerek dönüşümlü voltamogramlar elde edilir. Bu voltamogramlar kullanılarak, elektropolimerizasyon süresince meydana gelen reaksiyonlar incelenebilir [25, 28, 106, 115, 116].



Şekil 2. 3. Örnek dönüşümlü voltametri (CV) grafiği

Dönüşümlü voltamogramlarda, monomer yükseltgenmesi, herhangi bir redoks reaksiyonunun gözlenmediği düşük potansiyellerde başlar ve potansiyel anodik doğrultuda taranır (Şekil 2.3.) [27, 56, 117].



Şekil 2. 4. Dönüşümlü Voltametri (CV) [118]

Şekil 2.4'teki b noktasında elektrot, monomerden radikal kation elde etmek için yeterli yükseltgeme karakterine sahiptir. Bu noktadan sonra anodik akım, elektrot yüzeyindeki monomer konsantrasyonu sıfır olana kadar hızlı bir şekilde artar (b→c). Monomer yükseltgenmesinin ardından, oligomer oluşumu (çiftlenme) gerçekleşir ve bu oligomerler belirli bir zincir uzunluğuna erişince elektrot yüzeyine yapışarak polimerik filmi meydana getirirler. Çalışma elektrotu üzerinde elde edilen bu filmin (yükseltgenmiş formda) elektroaktivitesi, katodik yöndeki taramada polimerin indirgenmesi (d) ile incelenebilir.

Anodik yöndeki ikinci taramada, monomer yükseltgenmesinden daha düşük potansiyelde, polimerin yükseltgenmesine ait bir pik gözlemlenir (e) [118].

CV’de gözlemlenen bir diğer durum, artan döngü sayısı ile yükseltgenme piklerinde ortaya çıkan akım artışıdır. Bu durum, birbirini takip eden döngülerde çalışma elektrotuna kaplanan filmin kalınlık artışı ile beraber yüzey alanının artmasından kaynaklanır [25, 27, 47, 73, 106, 115, 116, 118-121].

2.2.3. UV-görünür bölge spektrofotometresi

Yapılan deneysel çalışmada, elde edilen elektrokromik filmlerin ve ECD’lerin spektroeletrokimyasal özelliklerinin incelenmesi için Agilent 8453 UV-Görünür bölge spektrofotometresi (Şekil 2.5) kullanılmıştır.



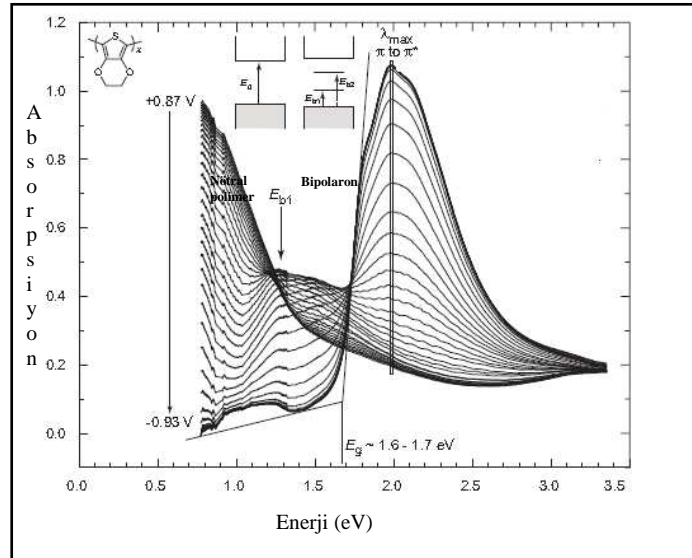
Şekil 2. 5. Agilent 8453 UV-Görünür bölge spektrofotometresi

İletken elektroaktif polimerlerdeki ışık absorpsiyonu, yapı içinde HOMO-LUMO arası ($\pi \rightarrow \pi^*$) ve enerji aralığındaki elektronik durumlar arası ($\pi \rightarrow$ polaron) geçişlere neden olur [1, 10, 11, 23, 24, 121]. Elektroaktif iletken polimerler, bir yükseltgenme durumundan diğerine getirildiklerinde, farklı renk durumları sergileyebilirler ve bu durumlar UV-görünür bölge spektrumlarındaki değişikliklerle takip edilir [28].

İndiyum kalay oksit (ITO) kaplı cam gibi şeffaf elektrotlar üzerinde oluşturulan elektroaktif filmlerin spektroeletrokimyasal özellikleri, elektrokimyasal indirgenme ve yükseltgenme işlemleri süresince quartz küvetler içinde yapılabilir. Uygulanan

potansiyelle, filmlerin UV-görünür bölge spektrumlarındaki değişim, elektrokromik malzemelerin enerji aralıkları, katkılama ile oluşan yeni elektronik durumları (polaron, bipolaron), absorpsiyon ve geçirgenlik özellikleri ile elde edilen renkler gibi elektrokimyasal redoks süreçleri hakkında önemli bilgiler sağlar [1, 7, 10, 11, 23, 24, 121, 122].

Şekil 2.6 PEDOT için farklı katkı durumlarında elde edilmiş spektrokimyasal özellikleri gösteren UV-görünür bölge spektrumunu vermektedir. Polimerin enerji aralığı (E_g) $\pi \rightarrow \pi^*$ absorpsiyonunun başlangıç dalga boyu yardımı ile hesaplanabilir. ($E_g \sim 1.6$ V) bununla beraber, katkı ile meydana gelen band arası durumlar da spektrokimyasal ölçüm sonuçları ile belirlenebilir. Grafikten de görülebileceği gibi katkı seviyesinin artırılması ile absorpsiyon dalga boyu (enerjisi) değişmekte ve bu absorpsiyonun maksimum olduğu dalga boylarında yeni elektronik durumların mevcudiyeti izlenebilmektedir [123].

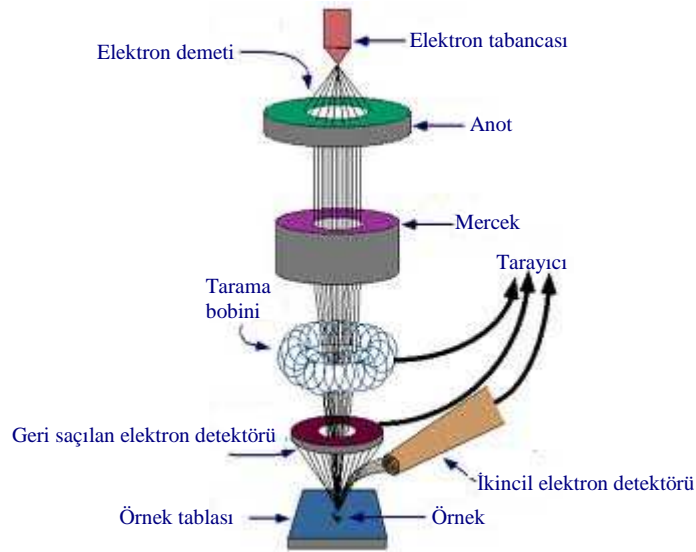


Şekil 2. 6. PEDOT'in spektrokimyasal özellikleri [123]

Elektrokromik filmler ve aralarında bir elektrolit ile oluşturulan elektrokromik cihazların spektrokimyasal özellikleri de, yukarıda elektrokromik filmler için bahsedilen yöntemle, UV- görünür bölge spektrofotometresi yardımıyla yapılır [3-6, 8, 10].

2.2.4. Taramalı elektron mikroskobu (SEM)

Taramalı elektron mikroskobu, yapıların morfolojilerinin incelendiği, bir yüzey analiz tekniğidir. Taramalı elektron mikroskobunda görüntü oluşumu temel olarak, elektron demetinin incelenen örneğin yüzeyi ile yaptığı fiziksel etkileşimlerin (elastik ve elastik olmayan çarpışmalar) sonucunda ortaya çıkan sinyallerin toplanması ve incelenmesi prensibine dayanır.



Şekil 2. 7. SEM prensip şeması

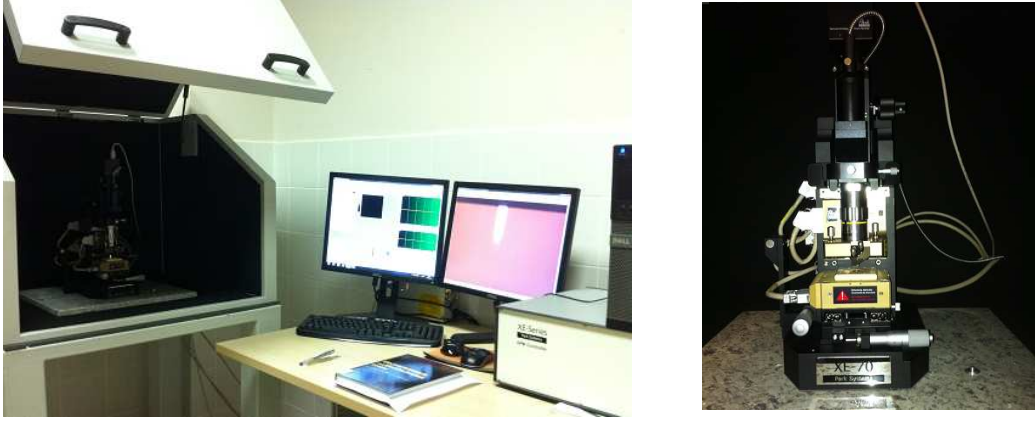
Yüzeğe giden elektron demetinin yanında, incelenen örnek yüzeyindeki malzeme arasındaki etkileşimle ortaya çıkan diğer bir elektron grubu, geri saçılma elektronları (backscattered electrons) olarak adlandırılır (bu elektronlar, yüzeğe gelen elektron demeti ile yaklaşık 180° açı yapacak biçimde saçılırlar). Geri saçılma elektronları, yüzeyin derin bölgelerinden (yaklaşık 300 nm'ye kadar) gelen daha yüksek enerjili elektronlardır. Bu enerjideki elektronlar bir fotoçoğaltıcı tüp tarafından tespit edilemeyecek kadar yüksek enerjiye sahip olduklarından, genellikle quadrant foto dedektörlerle (yani katıhal detektörleri) yardımıyla tespit edilir.

Bilindiği üzere bu tür detektörler üzerine gelen elektronların indüklediği elektrik akımının şiddetine göre çıkış sinyali verirler. Sonuç olarak ikincil elektronlar, incelenen örneğin kompozisyonu hakkında bilgi verir.

Yapılan tez çalışmasında, elektropolimerizasyon yöntemi ile elde edilen filmlerin yüzey morfolojileri JEOL JSM 6335 F taramalı elektron mikroskobu ile yapılmıştır.

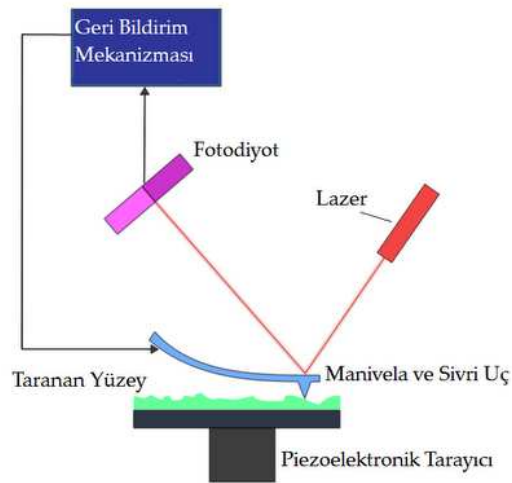
2.2.5. Atomik kuvvet mikroskobu (AFM)

Çalışmada kullanılan filmlerin atomik kuvvet mikroskobu görüntüleri Park Sistem XE 70 Atomik Kuvvet Mikroskobu (Şekil 2.8) kullanılarak elde edilmiştir.



Şekil 2. 8. Park Sistem XE 70 AFM sistemi

Atomik kuvvet mikroskobu ya da taramalı kuvvet mikroskobu çok yüksek çözünürlüklü bir görüntüleme yöntemidir. Görüntüleme çözünürlüğü birkaç nanometre olup, görünür bölgede çalışan, optik yöntemlerden en az 1000 kat daha iyi çözünürlüğe sahiptir.



Şekil 2. 9.AFM prensip şeması

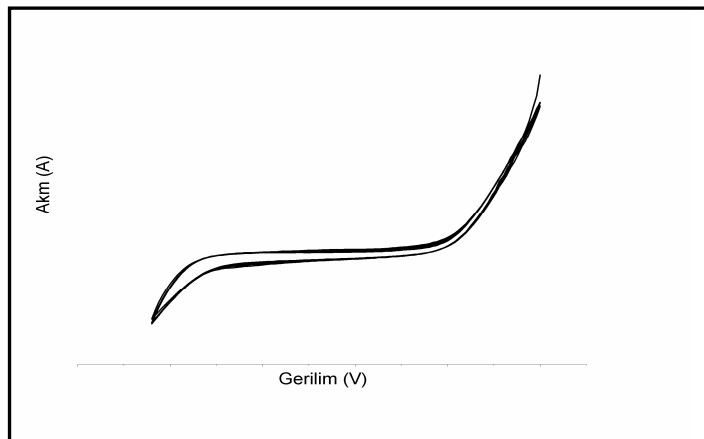
AFM esnek bir manivela (cantilever) ve buna bağlı sivri bir uçtan (tip) oluşur. Uç, malzeme yüzeyine yakın bir yere getirildiğinde; manivela, uç ve yüzey arasındaki kuvvetler (Hooke kanununa göre) nedeniyle bükülür. Maniveladaki çok küçük olan bu bükülme, manivelanın bir ucunda olan detektöre yansıtılan lazer ışığı sayesinde ölçülür. Hareketli piezoelektrik tüpler sayesinde yüzey üzerinde, farklı modlarda taramalar yapılarak yüzey morfolojisi hakkında bilgi edinilir.

2.3. Elektrokromik Filmlerin Elde Edilmesi ve Karakterizasyonu

Tez çalışmasında kullanılan PPy, PANi ve PEDOT'e ait elektrokromik filmler ITO kaplı cam üzerinde elektrokimyasal polimerizasyon tekniğiyle elde edilmiş ve bu filmlerin, elektrokimyasal, spektroeletrokimyasal ve morfolojik özellikleri, sırasıyla CV, UV-görünür bölge spektrometresi, SEM ve AFM teknikleriyle incelenmiştir.

2.3.1. Elektropolimerizasyon için çalışma potansiyellerinin belirlenmesi

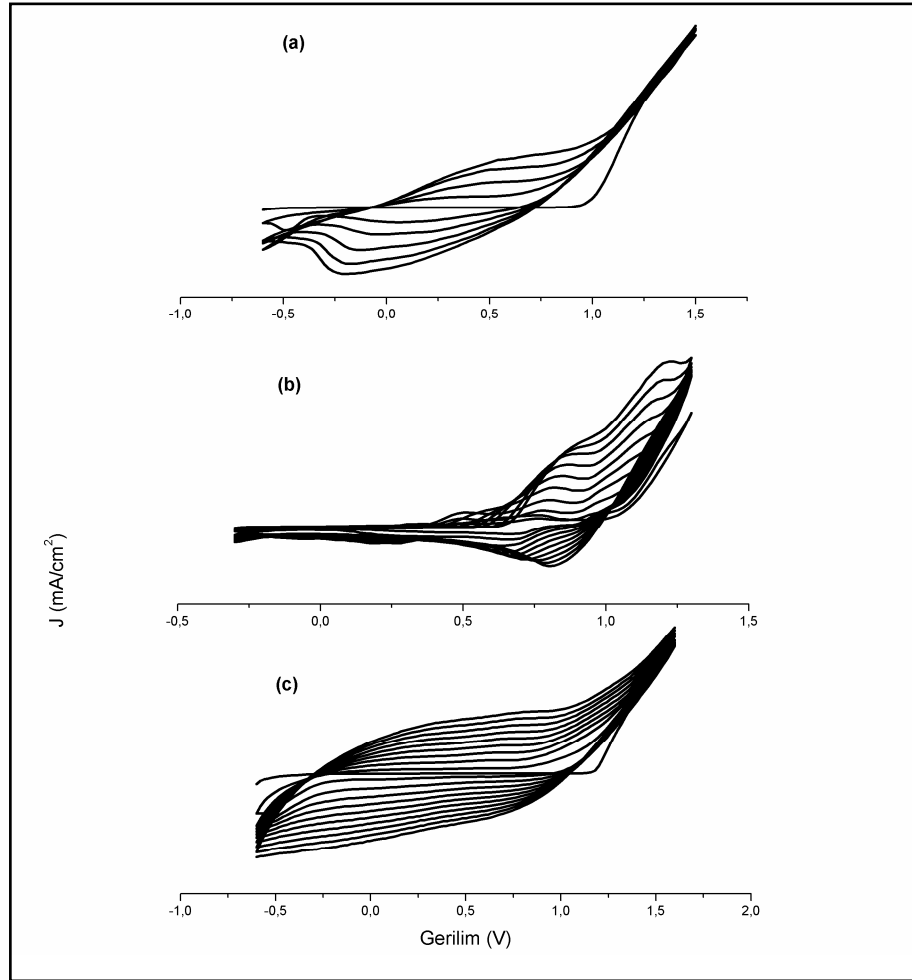
ITO kaplı cam üzerine kaplamanın yapılabilmesi için pek çok değişkenin göz önünde bulundurulması gerekmektedir. Elektrotlar, çözücü türü, monomer konsantrasyonu ve çalışılan potansiyel aralığı elektrokimyasal polimerizasyon yapılabilmesi için önemli kriterlerdir [10, 24, 25, 115, 124]. Eğer uygun şartlar oluşturulmazsa, elektropolimerizasyon gerçekleşmeyecek ya da gerçekleşiyorsa kaliteli bir film elde edilemeyecektir [25, 27, 124]. Elektropolimerizasyon için uygun şartların oluşmadığı bir durumda, dönüşümlü voltametri ile yapılmaya çalışılan bir kaplama sonucu elde edilen CV davranışı Şekil 2.10'da gösterilmektedir.



Şekil 2. 10. Uygun şartların oluşturulmaması nedeniyle elektropolimerizasyonun gerçekleşmediği durum.

Şekil 2.10'dan de görülebileceği gibi, ardışık döngüler incelendiğinde akım artışı olmamaktadır. Bu durum, deney sonrasında gözle de görülebileceği gibi ITO kaplı cam üzerinde kaplama (elektropolimerizasyon) oluşmadığı anlamına gelir.

Her bir polimer için uygun koşullar elde edildikten sonra, çalışılacak potansiyel aralığının belirlenmesi için kaplamalar yapılmış ve her bir polimer için en uygun kaplama yani elektropolimerizasyon potansiyel aralıkları elde edilmiştir.



Şekil 2. 11. (a) Polipirol (PPy), (b) Polianilin (PAni) ve (c) Poli(3,4-etilendioksitiyofen) (PEDOT) için, elektropolimerizasyon sırasında kaydedilen dönüşümlü voltamogramlar (CV)

Şekil 2.11'den de görülebileceği gibi; PPy, PAni ve PEDOT sırasıyla -0,6V/+1,5V, -0,3V/+1,3V ve -0,6V/+1,6V aralıklarında kaplanabilmektedirler. Yani elektropolimerizasyon bu gerilim değerlerinde ortaya çıkmaktadır. Bu değerlerin dışında, Şekil 2.10'da gösterildiği gibi elektropolimerizasyon yani ITO kaplı cam üzerine kaplama işlemi gerçekleşmemektedir. Daha yüksek gerilimlere çıkıldığında

ise, homojen olmayan, kalın ve elektrokromik cihaz uygulamalarında kullanılmayacak kaplamalar elde edilmektedir. Elde edilen sonuçlar, yapılan literatür çalışmalarıyla kıyaslandığında bazı değerlerde farklılıklar gözlemlenmektedir. Bu sapmalar, çalışmada kullanılan çözücü, tuz ve elektrot malzemelerinden kaynaklanmaktadır [6, 8, 21, 23, 25, 27, 106, 115, 119, 121, 124].

2.3.2. Konsantrasyon belirleme

Monomer konsantrasyonu, yapılacak olan kaplamanın en önemli parametrelerinden biridir. Konsantrasyon belirlenirken, en iyi polimerleşmenin elde edildiği değer kullanılmalıdır. Eğer monomer konsantrasyonu çok yüksek olursa, uygulanan potansiyelle birlikte film çok hızlı bir şekilde kalınlaşır ve sonuç olarak pürüzlü, kalın ve koyu bir film elde edilir. Konsantrasyonun az olması durumunda ise, belirli bir kalınlığı elde etmek için uzun süre kaplama yapmak gerekir ve kaplamalar sonucunda belirli bir kalınlığın üstüne çıkılamayabilir. Bununla beraber; kaplama, yani elektropolimerizasyon süresinin uzaması yan reaksiyonların ortaya çıkmasına yol açabilir. Bu nedenle, kaplama yapılırken kullanılan monomerlerin optimum konsantrasyonlarda olması gerekmektedir [1, 25].

Elektropolimerizasyon sürecinde, kaplama çözeltisi içine konulan monomer konsantrasyonunun yanında, tuz ya da asit konsantrasyonunun da etkisi vardır. Tuz ya da asit konsantrasyonu; oluşan polimerin iletkenliği ve elektrokromik özelliklerini etkileyecektir. Monomer konsantrasyonuna benzer şekilde, belirli bir konsantrasyon değerinin altında, elektropolimerizasyon yani kaplama işlemi gerçekleşmeyecek ya da çok yavaş gerçekleşecektir. Diğer taraftan, tuz ya da asit konsantrasyonunun belirli bir değer üzerinde olması, oluşan filmin kalınlığının çok hızlı artması ve film kalitesinin düşmesi ile sonuçlanacaktır. Bu nedenle, kaplama çözeltisinde monomer konsantrasyonu kadar asit ya da tuz konsantrasyonunun da optimize edilmesi gerekmektedir.

Konsantrasyon belirleme denemeleri yapılırken; kullanılan malzemeler ve bu malzemelere ait miktarlar aşağıdaki tablolarda verilmektedir.

Tablo 2. 1. Polipirol kaplamaları için kullanılan tuz ve monomer konsantrasyonları (3mL ACN için)

Pirol (M)	Kullanılan Miktar (mL)	LiClO ₄ (M)	Kullanılan Miktar (g)
0,05	0,0107	0,05	0,01596
0,1	0,0214	0,1	0,03191
0,15	0,0321	0,15	0,04787
0,2	0,0428	0,2	0,06383

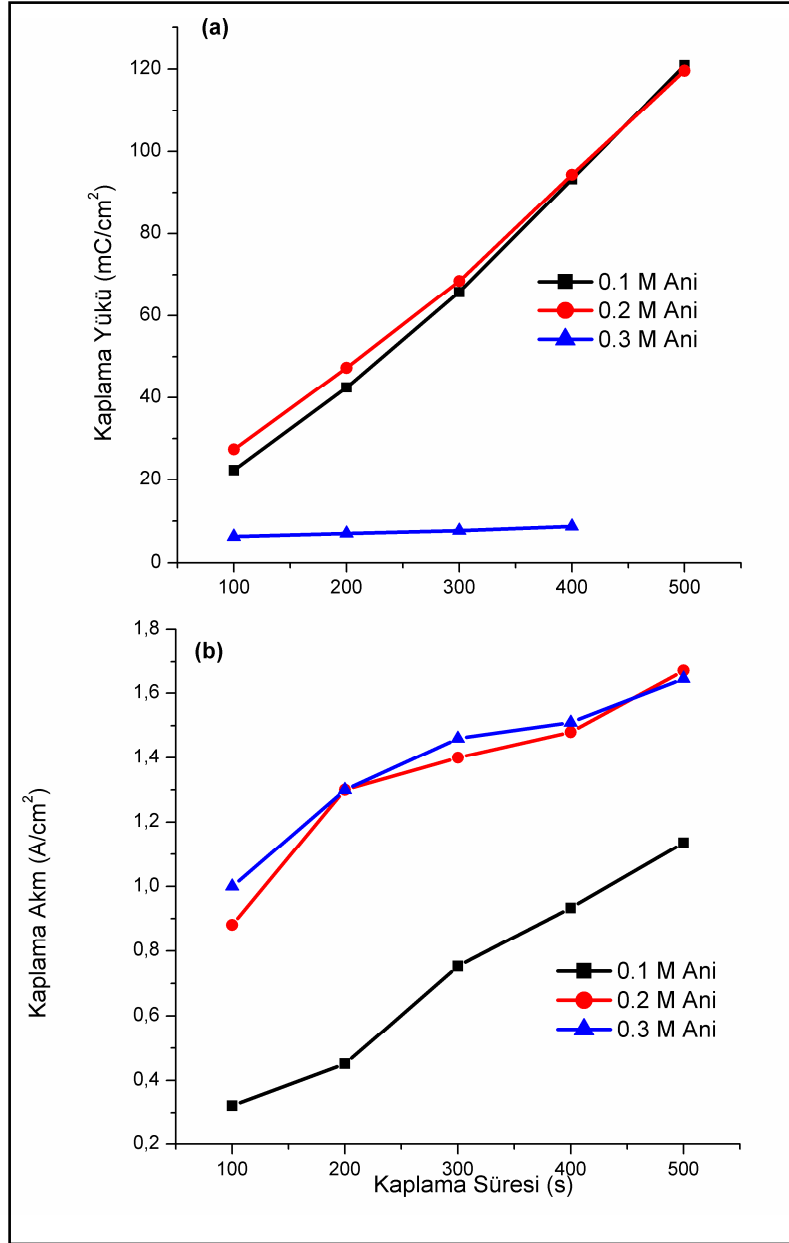
Tablo 2. 2. Polianilin kaplamaları için kullanılan asit ve monomer konsantrasyonları (3mL H₂O için)

Polianilin (M)	Kullanılan Miktar (mL)	H ₂ SO ₄ (M)	Kullanılan Miktar (mL)
0,1	0,01984	0,1	0,017
0,2	0,03968	0,2	0,033
0,3	0,05952	0,3	0,051

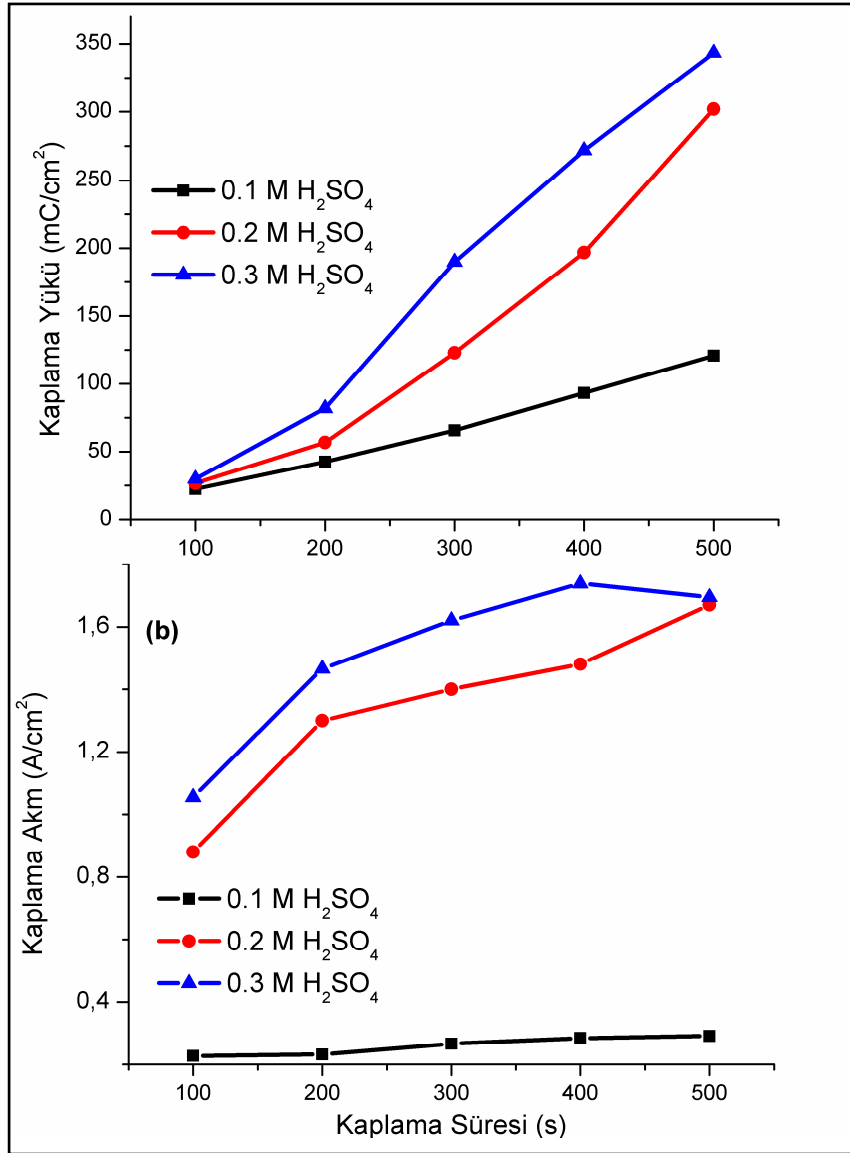
Tablo 2. 3. PEDOT kaplamaları için kullanılan tuz ve monomer konsantrasyonları (3mL ACN için)

EDOT (mM)	Kullanılan Miktar (mL)	LiClO ₄ (M)	Kullanılan Miktar (g)
2	0,00066	0,05	0,01596
5	0,00165	0,10	0,03191
10	0,00330	0,15	0,04787
20	0,00660	0,20	0,06383

Anilin elektropolimerizasyonunda, anilin monomerinin sulu bir asit çözeltisi içinde bir arada bulunduğu zaman iletken formunda elde edildiği daha önceki bölümde anlatılmıştı [8, 21-23, 125]. Yapılan literatür araştırmalarında, farklı asit türleri (HCl, H₂SO₄, H₂C₂O₄, vb.) kullanıldığı gözlemlenmiş [8, 21-23, 120, 125] ve tez çalışmasında, bu asitlerden biri olan H₂SO₄ kullanılmasına karar verilmiştir. Şekil 2.12 a ve b, anilin ve H₂SO₄'ün su içindeki farklı konsantrasyonları için yapılan kaplama işleminde zamana bağlı olarak ölçülen kaplama yükü ve akımı sonuçlarını göstermektedir.



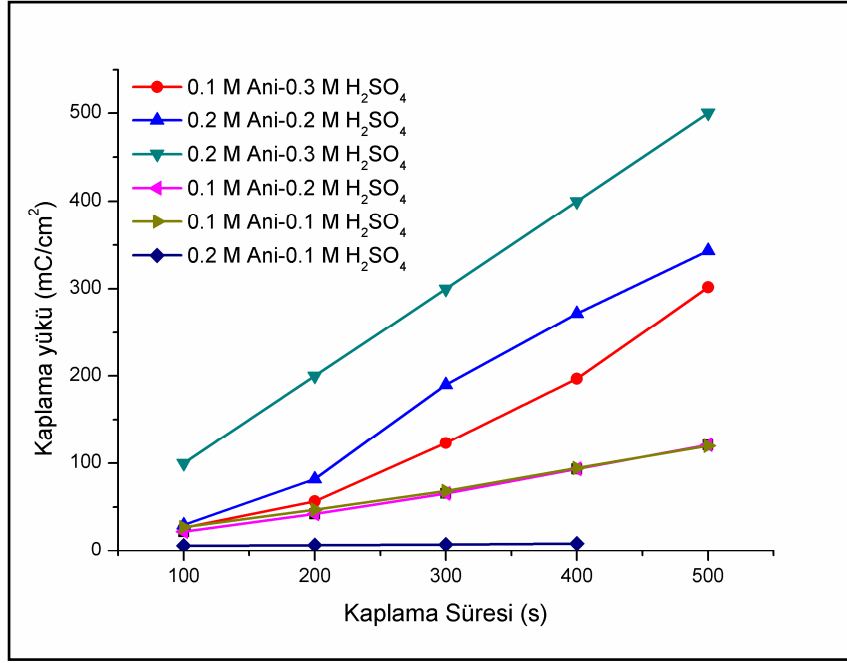
Şekil 2. 12. Polianilinın elektropolimerizasyonunda 0,1 M H₂SO₄ ile yapılan, farklı anilin konsantrasyonları için (a) Kaplama yüğü ve (b) Kaplama akımının kaplama süresine bağı değışimi



Şekil 2. 13. Polianilin elektropolimerizasyonunda 0,2 M Ani ile yapılan, farklı H₂SO₄ konsantrasyonları için (a) Kaplama yükü ve (b) Kaplama akımının kaplama süresine bağlı değişimi

Şekil 2.12 ve Şekil 2.13 ile elde edilen sonuçlar değerlendirilecek olursa; 0,1M H₂SO₄ kullanıldığı durumunda, anilin konsantrasyonu arttıkça akımda bir artış gözlemlenmektedir. Bunun yanında, düşük asit konsantrasyonlarında film oluşumunu sağlayacak olan, polimerin elektrot yüzeyine tutunması iyi değil. Diğer taraftan 0,1M H₂SO₄, 0,2 M Ani kullanıldığı durumda, film tutunması kabul edilebilir bir mertebede olurken kalınlaşma istenilen mertebede değildir. 0,2 M H₂SO₄ için, anilin konsantrasyonu artırıldığında aynı kaplama sürelerinde, elde edilen kaplama kalınlığı da artmaktadır. Fakat elde edilen film pürüzlü ve koyu renkli olduğundan elektrokromik cihaz uygulamaları için uygun değildir.

0,1M Ani için, H₂SO₄ derişimi arttırıldıkça kaplama sırasında geçen yük miktarı artmaktadır (Şekil 2.12). Fakat bu durumda bile film kalınlaşması yeterli seviyede değildir. Bununla beraber filmin ITO kaplı cama tutunması da istenilen düzeyde değil. 0,1Ani-0,3 H₂SO₄ durumunda ise akımın çok yüksek olması nedeniyle, film homojen bir şekilde oluşmamaktadır.



Şekil 2. 14. Optimizasyon denemeleri sonucunda, polianilin kaplamaları sonucunda farklı konsantrasyonlardaki anilin ve H₂SO₄ için elde edilen grafik

Yapılan denemeler sonucunda; en iyi kaplamanın 0,2M Ani-0,2M H₂SO₄ durumunda elde edildiği görülmüştür. Diğer durumlarda; film kalınlaşması, filmin elektrotta tutunması, film homojenitesi ile ilgili sıkıntılar olduğu görülmüştür. Bu nedenle, polianilin filmlerle ilgili karakterizasyon ve elektrokromik cihaz uygulamalarında, 0,2M Anilin, 0,2M H₂SO₄ konsantrasyonunun kullanılmasına karar verilmiştir.

Poli(3,4-etilendioksitiyofen) ve Polipirol, asetonitril (ACN) içinde sırasıyla; 3,4-etilendioksitiyofen ve pirol monomerleri ve LiClO₄ tuzu kullanılarak elektropolimerizasyon ile ITO kaplı cam üzerinde elde edilmektedir [25, 27, 47, 126, 127]. Polianilin kaplamalarında olduğu gibi PEDOT ve PPy için de kaplama için en uygun konsantrasyonların belirlenmesi için farklı tuz ve monomer konsantrasyonlarında kaplamalar yapılmış ve aşağıdaki sonuçlar elde edilmiştir.

PEDOT için en iyi durumun, EDOT'in 5 mM ve 10 mM (ACN) durumlarında elde edildiği gözlemlenmiştir. Bu durumlar da dahil olmak üzere kaplama süresi yani kalınlık arttıkça film homojenitesinin azaldığı sonucuna varılmıştır.

LiClO₄ konsantrasyonunu belirlemek için yapılan denemelerde kaplama süresi arttıkça film homojenitesinin azaldığı gözlemlenmiştir. En iyi durum için 0,1 M LiClO₄ konsantrasyonlu kaplama çözeltisi belirlenmiştir. Bununla beraber 0,05 M'lık LiClO₄ çözeltisi de kaplamalar için kullanılabilir, fakat 0,05 M'da kalın film elde etmek için daha uzun süre kaplama yapılması gerekmektedir, bu durum ise daha önce de belirtildiği gibi yan reaksiyonların ortaya çıkmasını ve istenilen elektroaktif özellikteki filmlerin elde edilmesini önleyebileceğinden tuz konsantrasyonu olarak 0,1 M alınmıştır.

Sonuç olarak tüm denemeler sonucunda, PEDOT kaplamaları için; 10mM EDOT, 0,1M LiClO₄ konsantrasyonlarının en uygun değerler olduğu kanısına varılmıştır.

Polipirol de, PEDOT gibi asetonitril içinde, pirol monomeri ve LiClO₄ tuzu kullanılarak elde edilmiştir. PPy için aynı denemeler yapılarak en uygun kaplama çözeltisinin 0,1M pirol ve 0,1M LiClO₄ konsantrasyonlarında olması gerektiği belirlenmiştir.

Tüm bu işlemler sonucunda, deneysel çalışmalarda kullanılacak olan polimerlerin elde edilmesi için yapılacak olan elektropolimerizasyon sürecinde kullanılacak olan monomer, tuz, asit ve çözücülerin genel konsantrasyon tablosu aşağıda verilmektedir.

Tablo 2. 4. Monomer, asit/tuz konsantrasyonları

Polimer	Monomer	Asit ya da Tuz	Çözücü
PAni	0,2 M Anilin	0,2 M H ₂ SO ₄	H ₂ O
PPy	0,1 M Pirol	0,1 M LiClO ₄	ACN
PEDOT	10 mM EDOT	0,1 M LiClO ₄	ACN

2.3.3. Elektropolimerizasyon süreleri

Yapılan çalışmada, belirli bir sistematığın oluşturulması için polimerik filmlerin elde edilmesi aşamasında elektropolimerizasyon sürelerinin; gerek kalınlıkları belirleyebilecek, gerekse elektrokromik özellikleri etkilemeyecek değerleri ortaya çıkaracak şekilde belirlenmesi gerekmektedir. Bu noktada, PANi ve PPy'ü PEDOT'den farklı bir noktaya koymamız gerekmektedir. Bütünsel, yani her iki elektrotunda elektrokromik özellikte polimer bulunan bir ECD'de, karşıt yani tamamlayıcı elektrotun durumu çalışma elektrotundaki ana elektrokromik polimere göre belirlenir. Yapılan çalışmada, PANi ve PPy, çalışma elektrotunda bulunan ana elektrokromik malzeme olarak kullanılırken, bu iki polimerden farklı yönde çalışan ve indirgendiğinde renklenen PEDOT tamamlayıcı ve dengeleyici elektrot olarak kullanılmaktadır [8, 82, 128-130]. Bir ECD'de karşıt elektrotlarda bulunan elektrokromik filmlerin çalışma koşullarının yanı sıra, içerdikleri yük değerlerinin de denge oluşturmaları açısından uyumlu olması gerekmektedir. Yani daha açık bir ifadeyle söylenecek olursa; karşıt elektrotlardaki polimerik filmlerin her ikisi aynı anda şeffaf ve renkli olmalı ve bununla beraber, ECD'nin uzun ömürlü ve kararlı olabilmesi için bu polimerik filmlerin içerdikleri redoks yüklerinin mümkün olduğunca birbirine eşit olması gerekmektedir [82, 128, 131-133]. Daha önce de bahsedildiği gibi, çalışmada ana renklenen polimerler olarak PANi ve PPy kullanıldığından, PEDOT'un bu polimerlerden elde edilen sonuçlara göre oluşması sağlanmalıdır. Örneğin; belirli bir elektropolimerizasyon süresinde elde edilen PPy'nin içerdigi yük miktarı ölçülerek, karşıt elektrota kaplanacak olan PEDOT'un aynı yükü içerecek şekilde kaplanması gerekmektedir. Bu nedenle, yapılan çalışmada PANi ve PPy için gerek literatür araştırmaları gerekse deneyler sonucunda elde edilen deneyimlere bağlı olarak belirli elektropolimerizasyon süreleri belirlenmiş ve tüm çalışma bu sistematik üzerine oturtulmuştur [6, 8]. Bu kaplama sürelerine bağlı olarak yukarıda anlatılan yük dengesini oluşturma adına, PEDOT kaplamalarının yapılması ile ECD'ler elde edilmiştir. Bununla beraber, kullanılan kaplama süreleri tez çalışmasının önemli parametresi olan kalınlıkların belirlenmesi için de önemli rol oynamaktadır. Daha sonraki bölümlerde anlatılacağı gibi, kaplama kalınlıkları Faraday Yasası ile hesaplanmaktadır.

Bu hesabın yapılabilmesi için, elektropolimerizasyon süresince, elektrokimyasal kaplama hücresinden geçen yük miktarının ölçülmesi gerekmektedir. Belirlenen sistematığe bağlı olarak yük miktarlarının ölçülmesiyle film kalınlıklarının hesaplanmasında sağlanmaktadır [134-146]. Bu bağlamda çalışma için kullanılan kaplama süreleri

Polianilin için → 100s, 200s, 300s, 400s, 500s

Polipirol için → 5s, 10s, 15s, 20s, 25s

şeklinde belirlenmiştir.

2.4. Kaplama Sürelerine Bağlı Olarak Film Kalınlıklarının Hesaplanması

Kaplama süresine bağlı olarak, elektrokimyasal polimerizasyon süresinde sistemden geçen yük değerleri kullanılarak, film kalınlıkları Faraday yasası yardımıyla hesaplanabilir [134-144]. Bu hesaplamalar, bu tez çalışmasının amaçlarından biri olan kalınlığa bağlı karakterizasyonların yapılabilmesi için önemlidir. Kalınlık hesaplamalarında kullanılan ve Faraday yasasından (bkz. Ek 1) elde edilen denklem aşağıdaki şekilde verilmektedir:

$$d = \frac{Q \cdot M_w}{z \cdot F \cdot A \cdot \rho} \quad (2.1)$$

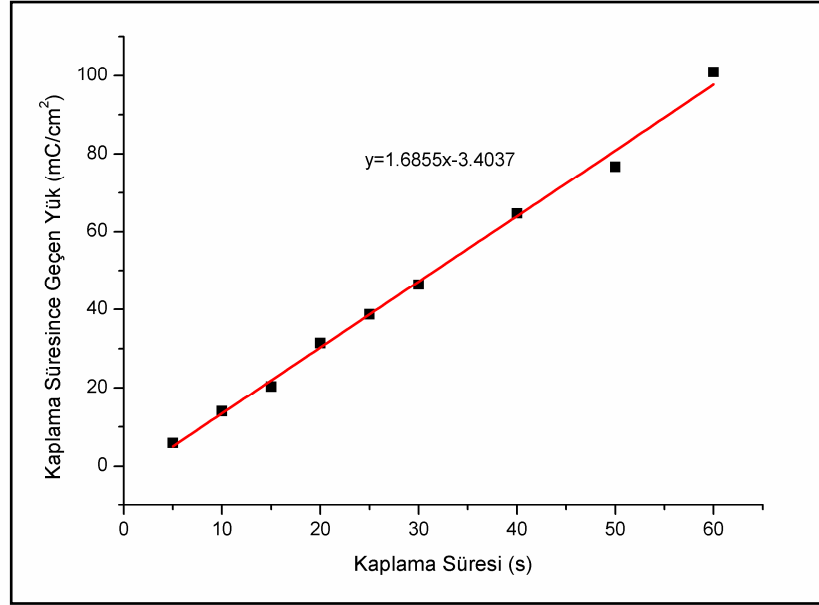
denklem 2.1'de ;

Q; Kaplama süresince geçen yük miktarı, M_w ; Monomer Molekül ağırlığı, Z; Monomer birimi başına elektron sayısı, A; Elektrot alanı, F, Faraday sabiti, ρ ; Film yoğunluğu olarak tanımlanmıştır.

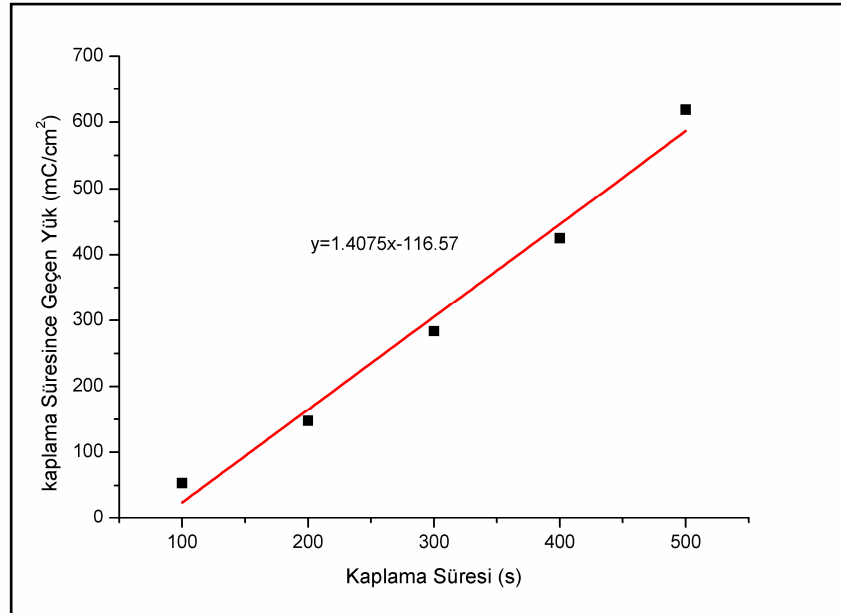
Denklem 2.1'den de görülebileceği gibi, kalınlık hesaplamaları için elektropolimerizasyon süresince hücreden geçen yük değerlerinin belirlenmesi gerekmektedir.

Kaplama süresince geçen yükün belirlenmesi, ECD karakterizasyonunda hedeflenen kalınlığa bağlı davranışın incelenmesi için önemlidir. Kaplama süresi ile kaplama için geçen yük miktarı arasındaki ilişki bulunduğunda, karşıt elektrotlar arası kurulması gereken yük ve kalınlık dengesi kolaylıkla sağlanabilecektir. Bu

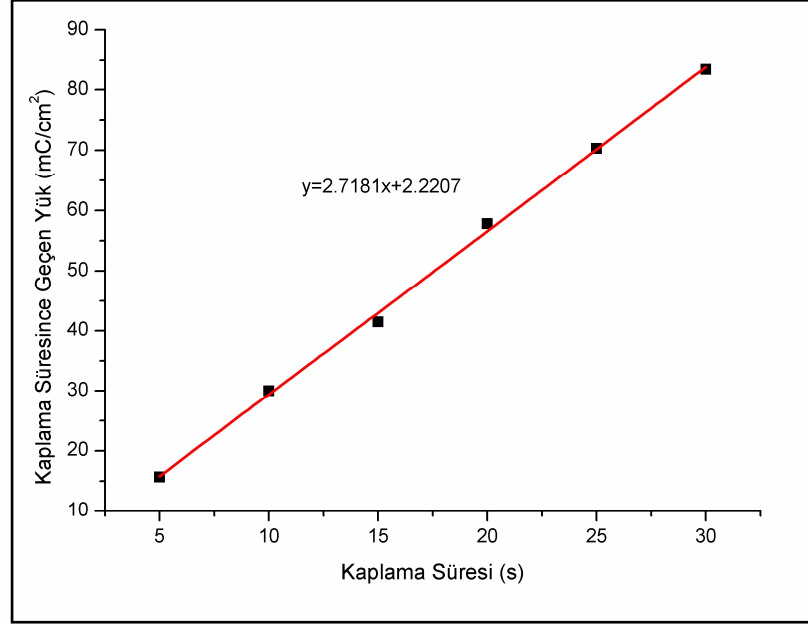
bağlamda, yukarıda her bir monomer için elde edilen optimum konsantrasyonlarda yapılan farklı süreli kaplamalar sonucunda ölçülen kaplama süresince geçen yük miktarı değerleri kullanılarak aşağıdaki grafikler elde edilmiştir.



Şekil 2. 15. Polipirol için kaplama süresine bağlı olarak ölçülen sistemden geçen yük miktarı değişimi (0,1 M Py-0,1 M LiClO₄)



Şekil 2. 16. Polianilin için kaplama süresine bağlı olarak ölçülen sistemden geçen yük miktarı değişimi(0,2 M Ani-0,2 M H₂SO₄)



Şekil 2. 17. PEDOT için kaplama süresine bağlı olarak ölçülen sistemden geçen yük miktarı değişimi (10 mM EDOT-0,1 M LiClO₄)

Grafikler incelendiğinde; her üç polimer için, kaplama süresi arttıkça, kaplama için devreden geçen yük miktarının da lineer olarak arttığı görülebilir. Kaplama süresi ile kaplama için geçen yük miktarı arasında ortaya çıkan bu lineer davranışın denkleminin elde edilmesiyle her bir polimer için kaplama süresine karşılık, kaplama yükü değerleri hesaplanabilir. İstenilen kalınlıkta film elde etmek için hesap değerlerine bakılarak istenilen kalınlık için gerekli kaplama zamanı kolaylıkla elde edilebilir. Grafiklerin içinde, her bir polimer için, kaplama süresi-kaplama yükü davranışını veren denklemler bulunmaktadır. Bu denklemler yardımı ile hesaplamalar yapılarak ECD oluşumu için gerekli kalınlıklar elde edilebilir.

Yapılan denemeler sonucunda, farklı zamanlarda elde edilen sonuçların tutarlılığı ve deneylerin tekrar edilebilirliği ilkesine göz önünde bulundurularak elde edilen, kaplama sürelerine bağlı kaplama yükü değerleri toplu halde Tablo 2.5'te verilmektedir.

Tablo 2. 5. PANi ve PPy için belirlenen kaplama sürelerine karşılık ölçülen kaplama yükü değerleri

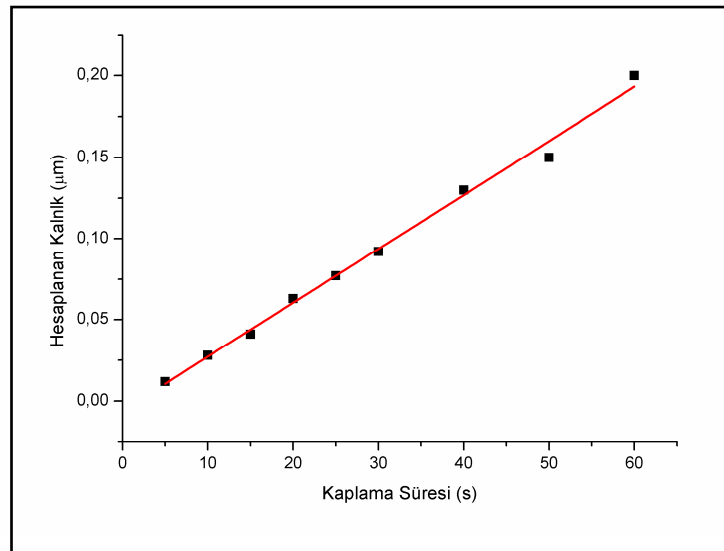
Polianilin (PANi)		Polipirol (PPy)	
Kaplama Süresi (s)	Kaplama Yükü (mC/cm ²)	Kaplama Süresi (s)	Kaplama Yükü (mC/cm ²)
100	53.66	5	5.2
200	147,4	10	10,4
300	283.7	15	15.1
400	425	20	20,6
500	618,6	25	26

Denklem 3'te film kalınlıklarının hesaplanabilmesi için, kaplama süresince geçen yük dışında, M_w , Z , A , F ve ρ değerlerinin de bilinmesi gerekmektedir. Bu değerler gerek üretici firmaların kataloglarından alınarak gerekse literatür değerleri kullanılarak elde edilmiş ve elde edilen sonuçlar Tablo 2.6'da verilmektedir. [136, 143]

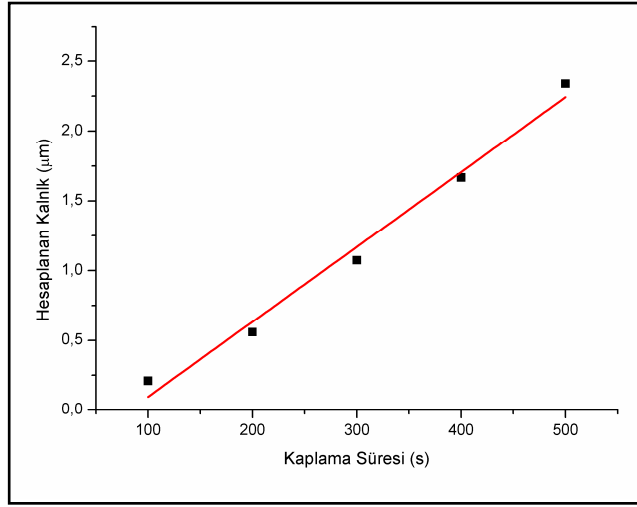
Tablo 2. 6. Kalınlık hesaplamaları için gerekli olan değerler

Polimer	M_w (g/mol)	z	A (cm ²)	ρ (g/cm ³)
PPy	65,11	2,25	1	1,5
PANi	93,13	2,5	1	1,02
PEDOT	142,18	2,25	1	1

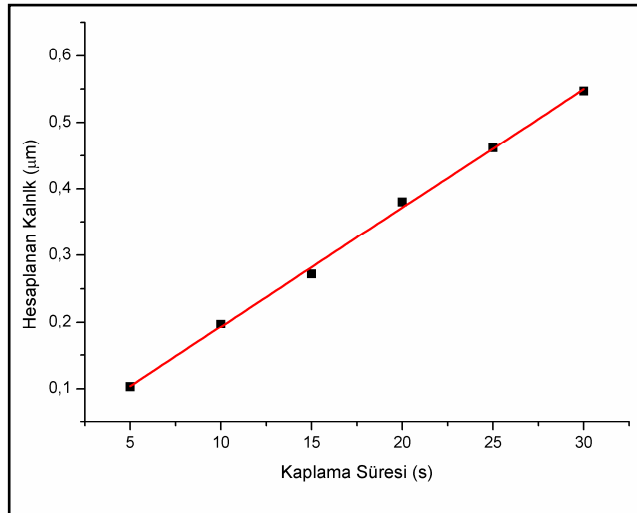
Faraday sabiti 96485 C olarak alınmıştır. Bu değerlerle beraber, kaplama için geçen yük miktarı değerleri kullanılarak her bir polimer için kaplama süresine bağlı olarak film kalınlıkları hesaplanmış ve aşağıdaki grafiklerde verilmiştir.



Şekil 2. 18. Polipirol için kaplama süresine bağlı olarak hesaplanan kalınlık



Şekil 2. 19. Polianilin için kaplama süresine bağlı olarak hesaplanan kalınlık



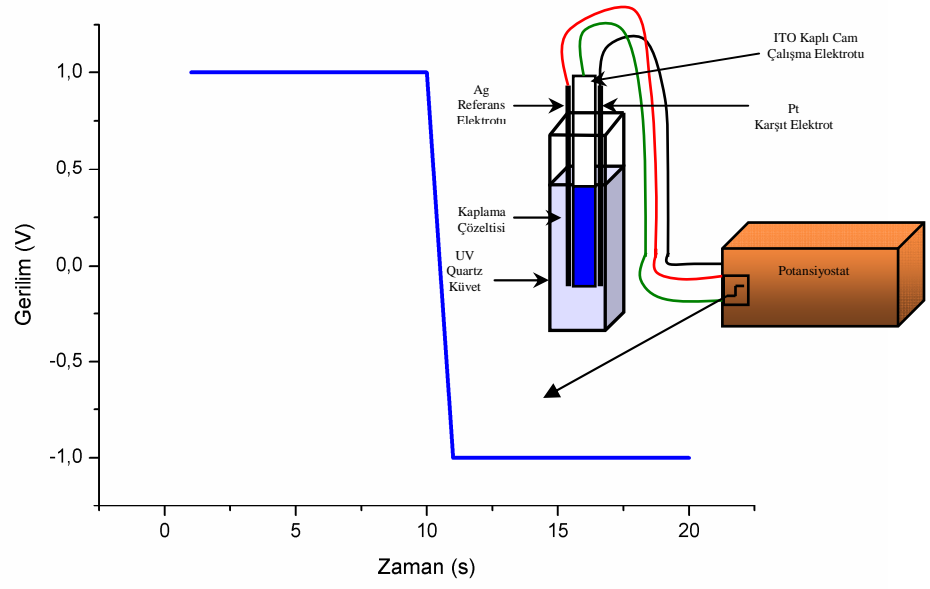
Şekil 2. 20. PEDOT için kaplama süresine bağlı olarak hesaplanan kalınlık

Grafiklerden de görülebileceği gibi, kaplama süresine bağlı olarak geçen yük miktarları lineer olarak değiştiğinden, hesaplanan kalınlıklar da kaplama süresi ile lineer olarak değişmektedir. Bu durum istenilen kalınlıkta film elde etmek için büyük kolaylık sağlamaktadır. Kaplama yükünde olduğu gibi, kaplama süresine bağlı kaplama kalınlığının değişim denklemi elde edilerek tüm kaplama zamanlarına karşılık gelecek kalınlıklar hesaplanmış ve kalınlığa bağlı çalışmanın yapılması sağlanmıştır.

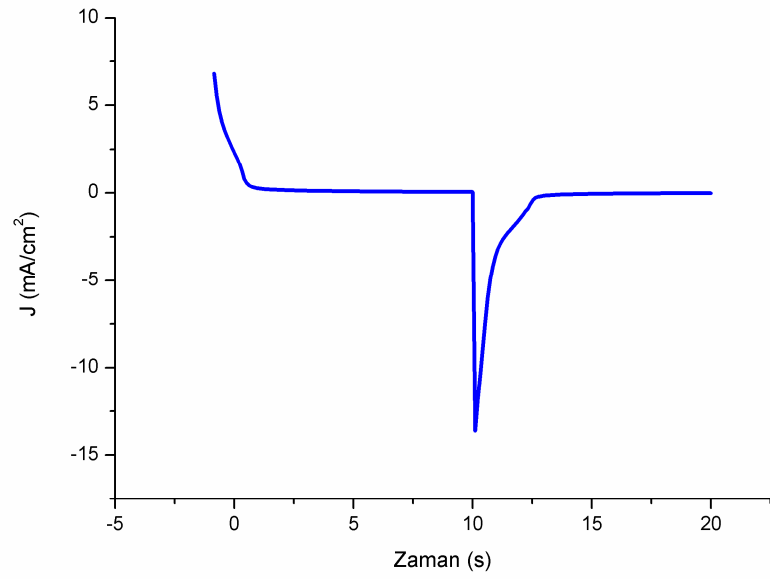
2.5. Kaplama Sürelerine Bağlı Olarak Film İçindeki Yük Miktarlarının Belirlenmesi

Elektropolimerizasyon yoluyla elde edilen filmlerin içindeki yük miktarları, ECD oluşturulduğu sırada büyük bir öneme sahiptir. Zıt elektrotlarda bulunan, anodik ve katodik olarak renklenen elektrokromik özellikteki polimer filmlerin içerdiği yük miktarları arasında bir denge sağlanması gerekir [82, 128, 131-133]. Yani karşıt polimerik filmler arasında yük eşitliğinin mümkün olduğunca sağlanması gerekir. Yük dengesi; gerek renk kontrastı gerekse tekrarlanabilir ve kararlı ECD'lerin elde edilmesi için en önemli parametrelerden biridir [82, 128, 147].

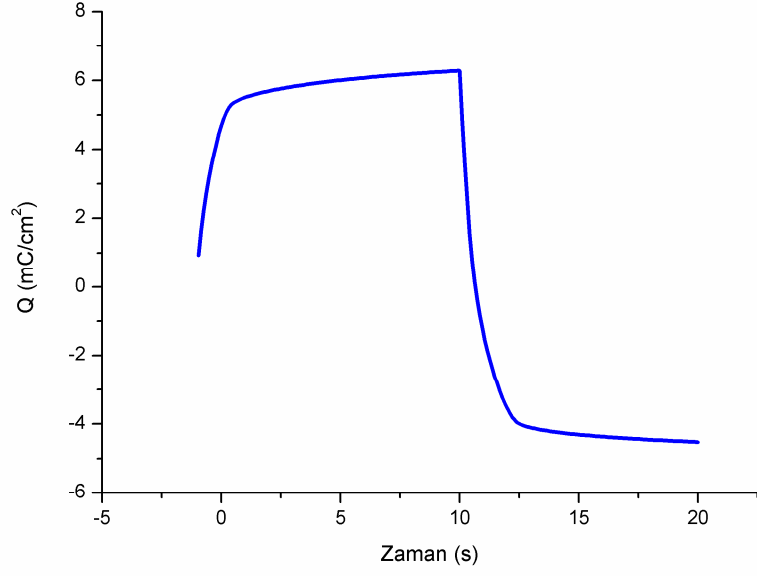
Karşıt elektrotlar arasında yük dengesinin sağlanabilmesi için kalınlığa bağlı olarak ya da pratik anlamda kaplama süresine bağlı olarak film içindeki yük miktarının belirlenmesi gerekmektedir. Bu işlem, polimerler ITO kaplı cam üzerine kaplandıktan sonra, filme yükseltgenme ve indirgenme durumları arasında kare dalga uygulanarak yapılmıştır (Şekil 2.21). Kare dalga uygulandıktan sonra, cihaz üzerinden yük-gerilim grafiği seçilerek indirgeme ve yükseltgeme sırasında filme giren ve çıkan yük miktarları belirlenmiş elde edilen bu değer film içindeki yük miktarı olarak kaydedilmiştir. Elektrota uygulanan basamak potansiyeli ve buna karşılık olarak elde edilen akım ve yük değişimleri sırasıyla, Şekil 2.21, Şekil 2.22 ve Şekil 2.23'te verilmektedir. Şekil 2.21'in içindeki şemada gösterildiği gibi, işlem sırasında çalışma elektrotu ile referans arasına uygulanan potansiyel farka karşılık, çalışma elektrotu ile karşıt elektrot arasında akan akım ve dolayısıyla işlem boyunca geçen yük miktarları ölçülmektedir. Bu işlemler yapılırken, potansiyostatlara ait EChem ve Gamry Framework programları kullanılmıştır.



Şekil 2. 21. Elektrokromik Filme uygulanan basamak potansiyeli (kare dalga)

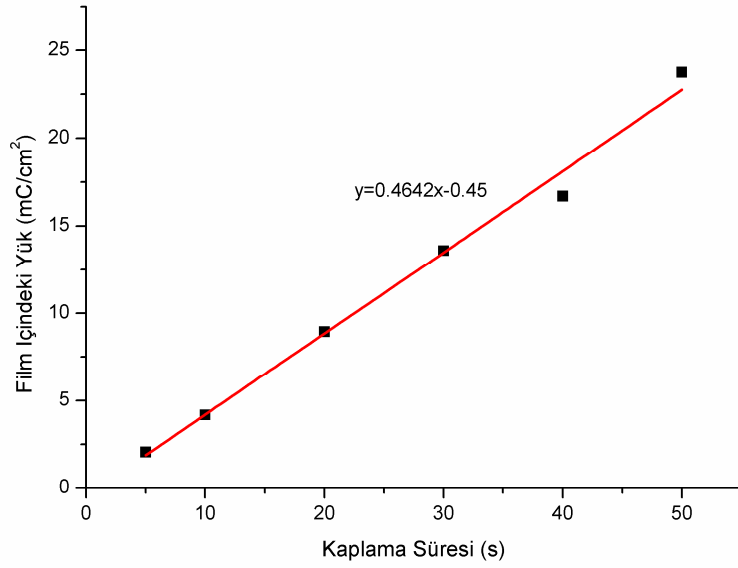


Şekil 2. 22. Uygulanan basamak potansiyeline karşılık ölçülen akım yoğunluğu

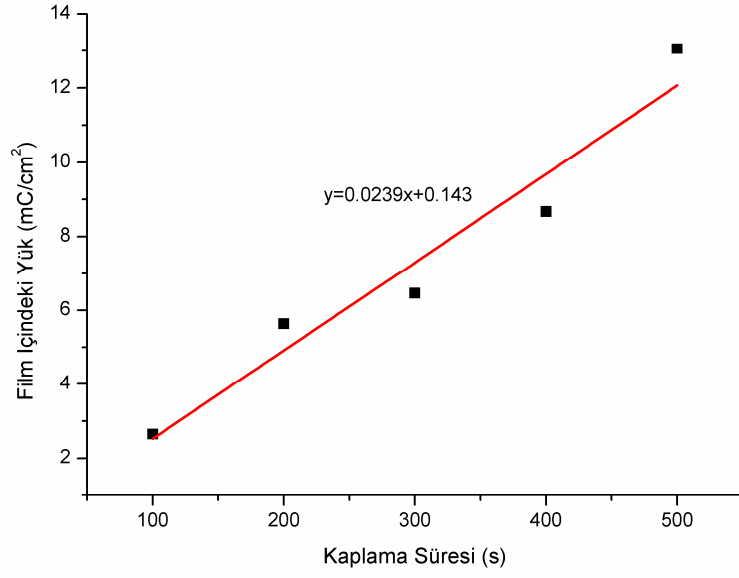


Şekil 2. 23. Uygulanan basamak potansiyeline bağlı olarak ölçülen yük

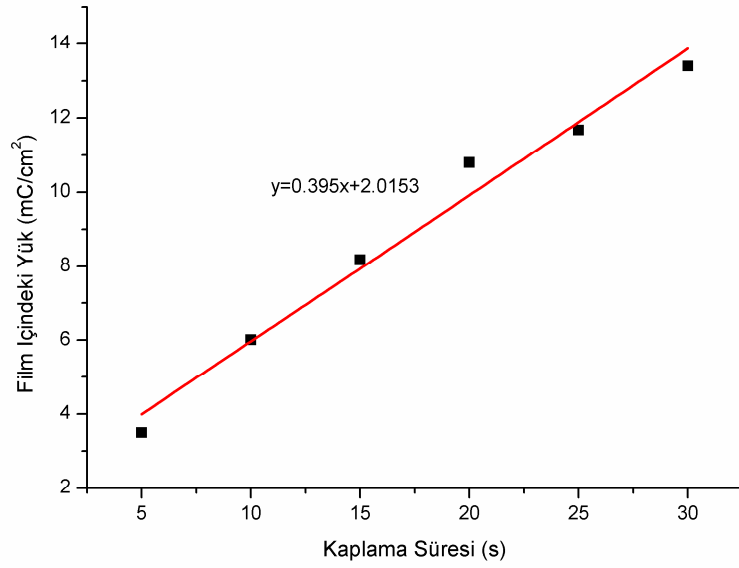
Her bir polimer filmi için, kaplama süresine bağlı olarak film içindeki yük miktarları elektrik alan polarizasyonunun değiştiği sürede devreden geçen yük miktarı ölçülerek aşağıdaki grafiklerde verilmiştir.



Şekil 2. 24. Polipirol için kaplama süresine bağlı olarak film içindeki yük



Şekil 2. 25. Polianilin için kaplama süresine bağlı olarak film içindeki yük



Şekil 2. 26. PEDOT için kaplama süresine bağlı olarak film içindeki yük

Grafiklerden de görülebileceği gibi, kaplama süresi ile film içindeki yük miktarları arasında lineer bir ilişki söz konusudur. Bu durum, ECD oluşturulurken elektrotlar arası yük dengesinin sağlanması için önemlidir. Ölçümler sonunda elde edilen lineer davranışların denklemleri yardımı ile istenilen kaplama süreleri için film içindeki

yük miktarları hesaplanabilir ve karşıt elektrotlar arası yük dengesi bu hesaplamalara bakılarak kolaylıkla sağlanabilir.

Değişimin daha iyi anlaşılması için, grafikler halinde verilen kaplama süresine karşılık film içindeki yük miktarları değerleri aşağıda tablo halinde de verilmektedir.

Tablo 2. 7. PANi ve PPy için belirlenen kaplama sürelerine karşılık ölçülen film içindeki yük değerleri

Polianilin (PANi)		Polipirol (PPy)	
Kaplama Süresi (s)	Film Yüğü (mC/cm ²)	Kaplama Süresi (s)	Film Yüğü (mC/cm ²)
100	2,65	5	2,07
200	5.64	10	4,18
300	6.47	15	6.5
400	8.67	20	8,95
500	14,47	25	11,5

Daha önce de belirtildiği gibi, yapılan optimizasyonlar sonucunda, PEDOT filmleri, birincil elektrota kaplanan polimere göre (PANi veya PPy) istenilen değere kadar kaplanmaktadır. İstenilen yük değerinin elde edilmesi için gereken kaplama süresi, optimizasyon sonuçlarından belirlenerek PEDOT kaplaması yapılmış ve ECD'lerde kullanılmıştır.

2.6. İki Katlı Filmlerin Elde Edilmesi

Deneysel çalışmanın bu aşamasına kadar anlatılan kısım sadece tek katlı filmler için elde edilen optimizasyonların sonuçlarını vermektedir. İki katlı filmlerde, ilk katmanın (PPy ya da PANi) elektropolimerizasyonu daha önceki kısımlarda polimerin direkt olarak ITO kaplı cam üzerine yapıldığı şekilde gerçekleştirilmiştir. İkinci katmanın elektropolimerizasyon sürecindeki farklılık; ikinci katmanın ITO üzerine değil, yine elektrokromik olan başka bir polimerik film üzerine yapılmasından kaynaklanmaktadır. Bu noktada, ikili film katmanlarının elde edilmesi sırasında elde edilen sonuçlar tezin bu aşamasında verilmekte olup, neden sonuç ilişkisine dayalı tartışmalar bulgular ve tartışma kısmında detaylı bir şekilde yapılacaktır.

Filmler oluşturulurken, ilk katman üzerine kaplanan ikinci polimerik film, tek katmanlılarla aynı konsantrasyon ve çalışma potansiyellerinde elde edilmiştir. İkinci katmanın elde edilme işlemi aşağıdaki gibi özetlenebilir:

ITO üzerine kaplanan ilk katman üzerinde kalabilecek monomerlerden arındırılabilmesi için, kaplama için kullanılan çözücü ile yıkandıktan sonra ikinci katmanı meydana getirmek için kullanılan kaplama çözeltisine daldırılmıştır. Çalışma aralıkları için belirlenen potansiyel farkın uygulanması ile beraber, her bir polimer için düşünülmüş olan kaplama süreleri ile elektropolimerizasyon yapılarak kaplama yükü, film yükü ölçümleri alınmıştır. İki katlı filmlerin karakterizasyonunda -0,5V/+1,5V potansiyel aralığı kullanılmış olup bu ölçümlere ait sonuçlar aşağıdaki tablolarda verilmektedir.

Tablo 2. 8. Farklı sürelerde kaplanan PPy üzerinde ikinci katman olarak elde edilen PANi için elektropolimerizasyon süresine bağlı kaplama yükleri

	100s PANi (mC)	200s PANi (mC)	300s PANi (mC)	400s PANi (mC)	500s PANi (mC)
5s PPy	51,65	155,10	284,23	442,70	680,20
10s PPy	50,25	139,16	263,90	407,40	562,85
15s PPy	45,87	130,00	254,90	374,87	530,93
20s PPy	44,69	122,85	230,13	333,10	457,68
25s PPy	42,10	93,59	216,23	319,48	447,80

Tablo 2. 9. Farklı sürelerde kaplanan PPy üzerinde ikinci katman olarak elde edilen PANi için elektropolimerizasyon süresine bağlı film içindeki yük değerleri

	100s PANi (mC)	200s PANi (mC)	300s PANi (mC)	400s PANi (mC)	500s PANi (mC)
5s PPy	6,65	10,56	16,47	18,04	25,82
10s PPy	6,40	12,68	16,07	19,85	22,03
15s PPy	5,72	12,50	17,42	19,77	22,29
20s PPy	5,91	12,21	16,36	18,68	21,43
25s PPy	5,18	10,52	15,60	20,85	21,56

ITO kaplı cam üzerine PANi ardından PPy kaplanması sonucu ölçülen PPy'e ait kaplama yükleri ve film içindeki toplam yük değerleri aşağıdaki tablolarda verilmektedir.

Tablo 2. 10. Farklı sürelerde kaplanan PANi üzerinde ikinci katman olarak elde edilen PPy için elektropolimerizasyon süresine bağlı kaplama yükleri

	5s PPy (mC)	10s PPy (mC)	15s PPy (mC)	20s PPy (mC)	25s PPy (mC)
100s PANi	8,78	21,78	38,86	46,53	67,00
200s PANi	9,85	23,53	42,66	47,12	63,37
300s PANi	10,94	25,46	41,46	46,20	65,96
400s PANi	10,22	28,10	40,23	46,76	65,61
500s PANi	11,01	28,43	40,75	51,63	64,35

Tablo 2. 11. Farklı sürelerde kaplanan PANi üzerinde ikinci katman olarak elde edilen PPy için elektropolimerizasyon süresine bağlı film içindeki yük değerleri.

	5s PPy (mC)	10s PPy (mC)	15s PPy (mC)	20s PPy (mC)	25s PPy (mC)
100s PANi	6,66	9,40	11,44	11,82	15,13
200s PANi	8,43	13,18	14,71	16,83	21,99
300s PANi	15,09	17,07	20,94	22,48	25,57
400s PANi	16,88	22,52	25,29	24,83	28,73
500s PANi	18,01	23,56	29,44	29,04	32,63

Tablolardan görülebileceği gibi, ikili kaplamalarda, ikinci katman olarak oluşturulan filmler ile bu filmlerin tek katmanlı yapılarıdaki yük değerleri arasında farklılıklar ortaya çıkmaktadır. Yukarıda da bahsedildiği gibi bu sonuçların nedenleri ve çalışmaya olan etkileri bulgular ve tartışma kısmında ayrıntılı bir şekilde tartışılacaktır.

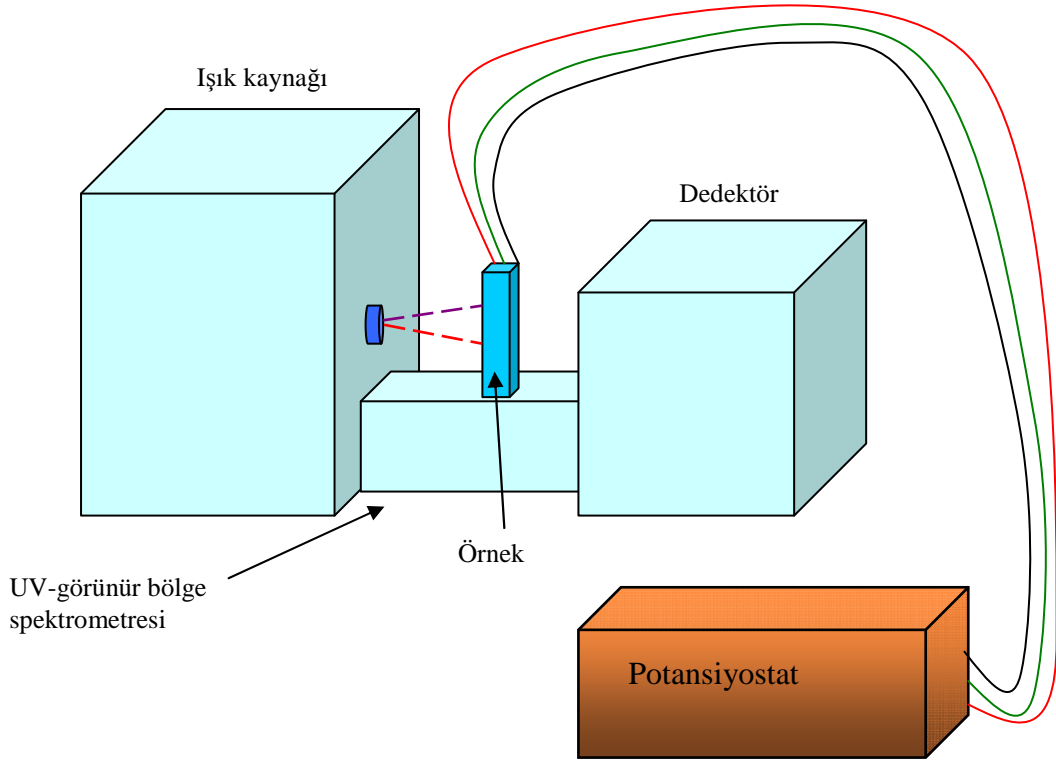
2.7. Spektroelektrokimyasal Özellikler

Kullanılan polimerlerin (ITO kaplı cam üzerine kaplanan filmler) kaplama süresine bağlı olarak spektroelektrokimyasal özelliklerinin incelenmesi, içinde monomer olmayan test çözeltileri içinde (tuz + çözücü) yapılır [21, 84, 102, 106, 116, 119, 141, 148, 149]. Filmlere, indirgenme ve yükseltgenme potansiyellerinin maksimum değerleri arasında belirli aralıklarla potansiyeller uygulanarak UV-görünür bölge spektrumları incelenir. Farklı gerilimler uygulandığında polimerin renk değiştirmesi sonucu farklı absorpsiyon ya da geçirgenlik spektrumları elde edilecek ve maksimum durumlar arası yani polimerin şeffaf ve renkli durumları arasında ne kadarlık bir geçirgenlik farkı olduğu belirlenmektedir [21, 23, 24, 106, 119, 121, 149, 150]. Daha önce de tanımlanmış gibi, elektrokromik cihaz; elektrokromik filmin maksimum renklenmiş ve şeffaflaşmış durumları arasında çalışan bir yapı olduğundan bu özelliklerin incelenmesi, oluşturulması planlanan cihazların optimize edilebilmesi için oldukça faydalı bilgiler sağlar.

Çalışma süresince elde edilen film ve cihazların spektroelektrokimyasal özellikleri, bir önceki bölümde anlatıldığı gibi; potansiyel çalışma aralıkları içinde dönüşümlü voltametri (CV) ve UV-görünür bölge spektrometresinin senkronize bir şekilde çalıştırılmaları sonucu elde edilmiştir.

Filmlerin analizinde kullanılan monomer bulunmayan çözelti için 0,1 M LiClO₄'lük ACN çözeltisi kullanılmıştır. Bunun yanında, karşıt ve referans elektrotları olarak, film üretim aşamasında olduğu gibi Pt ve Ag/Ag⁺ sistemi kullanılmıştır.

Spektroelektrokimyasal özelliklerin belirlendiği deneyler sırasında; PANi, PPy ve PEDOT için sırasıyla -0,3V/+1,2V, -1V/+1,8V ve -1V/+1V aralıkları kullanılmıştır. ECD karakterizasyonu için; PANi↔PEDOT sisteminde -1,2V/+1,6V, PPy↔PEDOT sisteminde -0,8V/+1,6V, iki katlı ECD sistemlerinde ise -1,2V/+1,6V potansiyel farkı aralıkları kullanılmıştır.



Şekil 2. 27. Spektroelektrokimyasal özelliklerin incelenmesinde kullanılan deney sisteminin şematik gösterimi

2.8. Elektrokromik Cihaz (ECD) Oluşturma

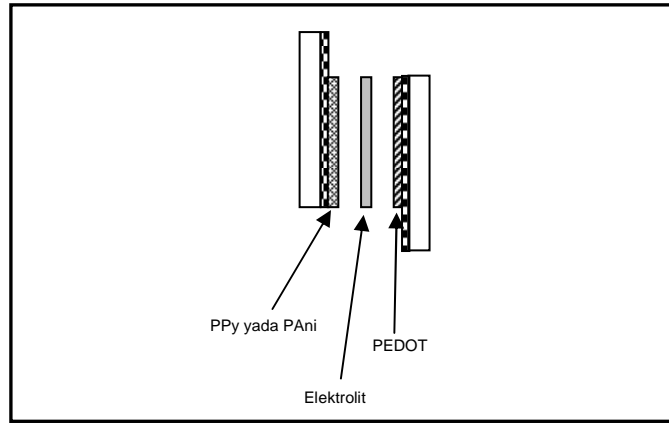
2.8.1. Tek katlı ECD'lerin oluşturulması

Daha önce de bahsedildiği gibi, tek katlı ECD'ler, iki farklı ITO kaplı cam üzerine zıt yönlü renklenme özelliklerine sahip polimerlerin kaplanması ve bir elektrolit yardımı ile bir araya getirilmeleri ile oluşturulurlar [5-10, 151].

Bu işlem yapılırken; elektrotlar yani ITO kaplı camlar üzerine kaplanan filmler arasındaki yük dengelerinin sağlanması gerekmektedir. Bu nedenle daha önceki kısımlarda elde edilen kalibrasyon eğrileri kullanılarak, hangi kaplama sürelerinde hangi yük değerleri elde edileceği belirlenerek işlemler gerçekleştirilmiştir.

ECD üretilirken, öncelikle PPy ya da PANi, ITO kaplı cam üzerine belirlenen bir süre için kaplanmıştır. Bu süre içinde kaplan filmde bulunan yük miktarı daha önceki çalışmalardan bilindiğinden, aynı yükü sağlayacak PEDOT filmi için gereken süre aynı şekilde daha önceki çalışmalarda elde edilen veriler yardımıyla bulunarak, o süre için kaplama yapılması sağlanmıştır.

İlk olarak kaplanan polimer (PPy ya da PANi) yüzeyi, üzerinde kalmış olabilecek monomerlerden arındırılabilmesi için, ACN ile temizlendikten sonra üzerine hazırlanmış olan elektrot sürülerek beklemeye alınmıştır. Hemen ardından, PEDOT belirlenen kaplama süresi ile kaplanmış ve indirgenmiş formuna getirilerek, aynı yıkama sürecinden geçirildikten sonra diğer elektrot ile birleştirilerek ECD üretim süreci tamamlanmıştır. ECD'nin analizi yapılmadan önce, araya sürülmüş olan elektrolitin kuruması için 72 saat süre ile beklenmiştir.



Şekil 2. 28. Tek tabakalı ECD'nin Şematik gösterimi

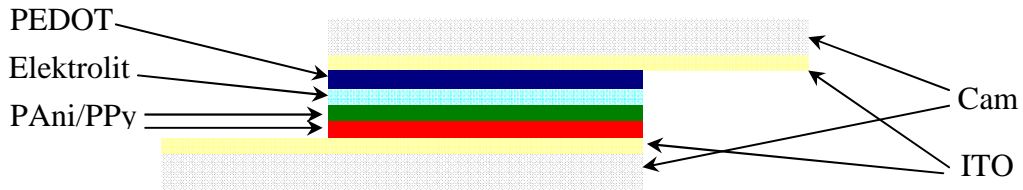
Tek tabakalı ECD incelemeleri yapılırken hazırlanan ve analiz edilen cihazlar aşağıda belirtilmektedir:

- PANi_100s \leftrightarrow PEDOT
- PANi_300s \leftrightarrow PEDOT

- PAni_500s \leftrightarrow PEDOT
- PPy_5s \leftrightarrow PEDOT
- PPy_15s \leftrightarrow PEDOT
- PPy_25s \leftrightarrow PEDOT

2.8.2. İki katlı ECD'lerin oluşturulması

İki katlı ECD'ler, yani çalışmanın esas konusunu oluşturan katmanlı yapı oluşturulurken, elektrotlardan birinde yükseltildiğinde renklenen PAni ve PPy aynı anda, üst üste ve sıraları değişecek şekilde bulunurken diğer elektrotta indirildiğinde renklenen PEDOT tek başına bulunmaktadır. Tek katmanlı yapıda olduğu gibi, bu elektrotlar kaplama sonrasında, aralarındaki elektrolit ile bir araya getirilerek 72 saatlik bekleme süresinin sonucunda analiz edilmiştir.



Şekil 2. 29. Katmanlı ECD yapısı

Yapılan çalışmada; ITO/PPy/PAni/Elektrolit/PEDOT/ITO sistemi ile polimerlerin yer değiştirdiği ITO/PAni/PPy/Elektrolit/PEDOT/ITO sisteminin üretimi ve karakterizasyonları yapılmıştır. Bu bağlamda üretilen iki katlı ECD'ler aşağıda verilmektedir:

PAni_100s+PPy_5s \leftrightarrow PEDOT PPy_5s+PAni_100s \leftrightarrow PEDOT

PAni_100s+PPy_15s \leftrightarrow PEDOT PPy_5s+PAni_300s \leftrightarrow PEDOT

PAni_100s+PPy_25s \leftrightarrow PEDOT PPy_5s+PAni_500s \leftrightarrow PEDOT

PAni_300s+PPy_5s \leftrightarrow PEDOT PPy_15s+PAni_100s \leftrightarrow PEDOT

PAni_300s+PPy_15s \leftrightarrow PEDOT PPy_15s+PAni_300s \leftrightarrow PEDOT

PAni_300s+PPy_25s ↔ PEDOT

PPy_15s+PAni_500s ↔ PEDOT

PAni_500s+PPy_5s ↔ PEDOT

PPy_25s+PAni_100s ↔ PEDOT

PAni_500s+PPy_15s ↔ PEDOT

PPy_25s+PAni_300s ↔ PEDOT

PAni_500s+PPy_25s ↔ PEDOT

PPy_25s+PAni_500s ↔ PEDOT

2.8.3. Elektrolitin hazırlanışı

ECD üretiminde önemli bir yere sahip ve performansına direkt olarak etkili olan elektrolitin hazırlanışı aşağıda belirtilen prosedüre uygun olarak yapılmıştır [7, 152-156].

Elektrolit hazırlanırken çözücü olarak asetonitril (ACN) kullanılmıştır, bunun yanında şeffaf ve amorf bir polimer olan Polimetilmetakrilat'tan (PMMA), matrisi bir arada tutan yapı olarak faydalanılmış, tuz olarak ta elektrokromik polimerlerin sentezi ve analizinde kullanılan LiClO₄ kullanılmıştır. Bununla beraber, elektrolit içinde iyonik hareketliliği arttırmak için plastikleştirici olarak propilen karbonat (PC) tercih edilmiştir.

Elektrolit hazırlanırken, kullanılan malzemelerin miktarları da önemlidir. Bu nedenle elektrolit hazırlanırken denemeler yapılmış, ayrıca literatürde [102, 153-155] kullanılan benzer elektrolitler incelenerek en iyi durumun; ACN:LiClO₄:PMMA:PC için ağırlık olarak 70:3:7:20 olduğu belirlenmiştir.

Literatürde yapılan çalışmalarda da belirtildiği gibi, ilk olarak belirlenen miktardaki LiClO₄ ACN içinde çözülerek 45 °C'de 30 dk. boyunca karıştırılmış, ardından PMMA eklenerek önce aynı sıcaklıkta 30 dk. daha sonra 75°C'de 1 saat boyunca karıştırılmıştır. Daha sonra, elde edilen çözeltiliye PC eklenerek 75°C'de viskoz, şeffaf bir yapı elde edilene kadar karıştırılmıştır.

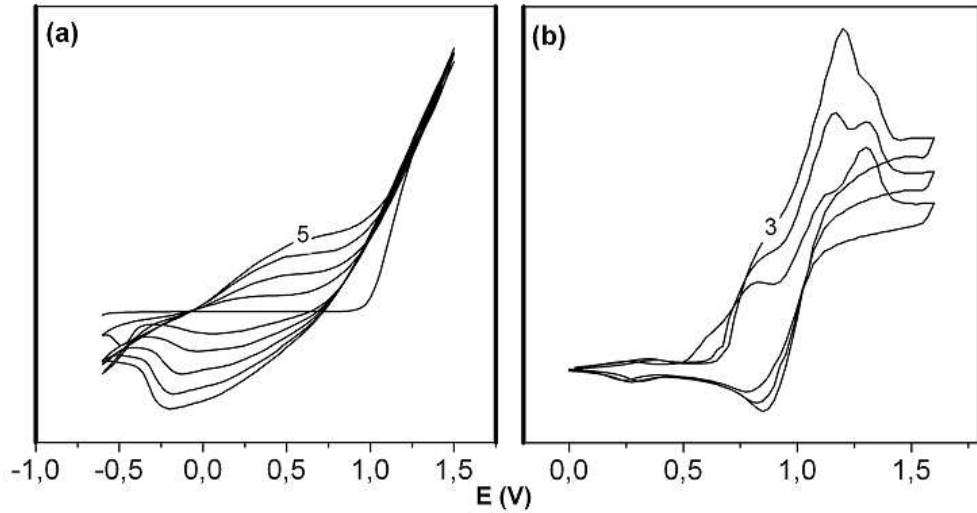
3. BULGULAR ve TARTIŞMA

Yapılan deneysel çalışmaların sonunda elde edilen tek katlı ve iki katlı filmlerin kalınlıklarına bağlı; elektrokimyasal, spektroeletrokimyasal ve morfolojik özellikleri deneysel çalışma kısmında sözü edilen teknikler kullanılarak incelenmiştir. Bunun yanında, oluşturulan filmler yardımıyla meydana getirilen tek katlı ve iki katlı ECD'lerin spektroeletrokimyasal özellikleriyle beraber, kararlılık, dayanma ömürlerini ve cevap sürelerini ortaya koyan deneyler yapılarak karakterizasyonları tamamlanmıştır.

3.1. Elektrokromik Filmlerin Elektrokimyasal Özellikleri

3.1.1. Tek katlı filmlerin elektrokimyasal özellikleri

Şekil 3.1 elektrokimyasal polimerizasyon yöntemiyle elde edilen tek katlı PANi ve PPy filmlerin oluşumu sırasında alınan dönüşümlü voltametri grafiklerini vermektedir.



Şekil 3. 1. Elektropolimerizasyon sırasında alınan CV grafikleri (a) Pirool, (b) Anilin. (Tarama hızı:150mV/s)

Grafikte her iki monomerin de yükseltgendikten sonra polimerleştiği ve sonuç olarak ITO kaplı cam üzerinde film oluşturduğu gözlenmektedir.

Şekil 3.1a'da verilen pirolün elektropolimerizasyonuna ait CV grafiğinde; birbirini takip eden döngülerin daha yüksek akımlarda meydana gelmesi elektropolimerizasyon sürecinin sorunsuz bir şekilde oluştuğunun kanıtıdır. Değişim incelendiğinde; her bir döngünün, 0,5 V (Ag/Ag⁺ elektrota karşılık) ve - 0,2 V'ta (Ag/Ag⁺ elektrota karşılık) olmak üzere, sırasıyla bir yükseltgenme ve bir indirgenme pikine sahip olduğunu görmekteyiz. Birinci döngüde, -0,6 V'tan başlayan süreç, 1,1 V civarında monomer yükseltgenmesi ile devam etmekte sonrasında ters yönde yapılan potansiyel taramasında polimere ait indirgenme davranışı -0,2 V'ta gözlenmektedir. Bu noktada pirol monomerine ait yükseltgenme pikinin grafikte gözlemlenememesi tamamıyla seçilen kaplama çözeltisinden kaynaklanmaktadır [157-159]. Polimere ait yükseltgenme pikinin 0,5 V civarındaki mevcudiyeti ve bu pikin artan döngü sayısı ile daha yüksek akımlarda oluşması, işlemin sonunda gözle görülebilecek kalınlığa ulaşan, koyu renkli polipirolün ITO kaplı cam üzerinde oluştuğuna işaret etmektedir.

Anilinin ITO kaplı cam üzerinde yapılan elektropolimerizasyonu sırasında alınan dönüşümlü voltametri değişimi Şekil 3.1b'de verilmektedir. CV'deki ardışık döngüler incelendiğinde, aniline ait karakteristik üç adet anodik (yükseltgenme) ve iki adet katodik (indirgenme) pik gözlemlenebilir. İlk döngüden itibaren incelemeye başlarsak, potansiyelin artması ile 1,2 V (Pt elektrota karşılık) civarında anilin monomerinin yükseltgenmesine karşılık gelen pikin ortaya çıktığını görebiliriz. 0,3 V (Pt elektrota karşılık) civarındaki pik, elde edilen polianilinin leucoemeraldine tuz formundan emeraldin tuz formuna indirgenmesini temsil etmektedir. 0,8 V'ta (Pt elektrota karşılık) gözlemlenen pik ise anilinin, pernigraniline formuna yükseltgenmesine karşılık gelmektedir [115, 119, 120].

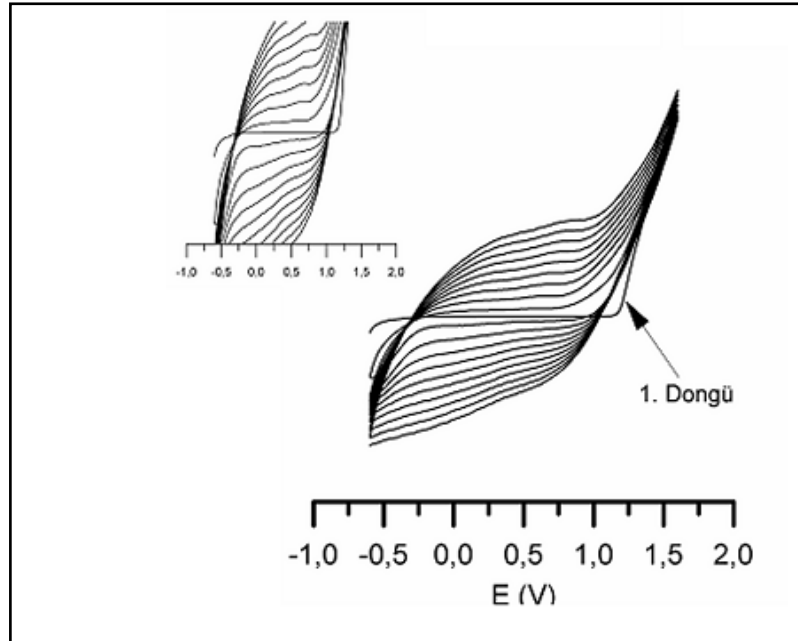
Polianilinin elektropolimerizasyonunda dikkat edilmesi gereken noktalardan biri, elektropolimerizasyon işlemi sonunda elde edilen yapının polianilin olup olmadığını belirlemektir. Geçmişte, bazı araştırmacılar, anilinin elektro ya da kimyasal polimerizasyonunda, uygun koşulların oluşturulmaması durumunda elde edilen

yapının polianilin yerine benzidin ya da difenilamin gibi dimerik yapılar olacağını ortaya koymuşlardır [160-165].

Bu çalışmalara göre; kullanılan asidin türü ve kaplama çözeltisindeki derişimi elde edilen sonucu kesin bir şekilde etkilemektedir. Bu nedenle, yapıyı karakterize eden CV davranışının yanında elde edilen ürünün kesin bir şekilde tanımlanabilmesi için, farklı analiz tekniklerinin de kullanılması gerekmektedir.

Yapılan deneysel çalışmada, anilinin elektropolimerizasyonu sırasında alınan CV grafiği incelendiğinde (Şekil 3.1b) 0,3V ve 0,8V civarında gözlemlenen pikler, anilinin dimerleri olan benzidin ve difenilamin oluşumuna işaret etse de, daha sonraki bölümlerde yapılan UV-görünür bölge spektrum analizleri, elde edilen filmlerin polianilin olduğunu gösterecektir [119, 160, 162, 165, 166]. Bununla beraber, ardışık döngüler incelendiğinde filmin ITO kaplı cam üzerinde oluşumu ve kalınlaşması, yüzey alanının büyümesinin bir sonucu olarak ortaya çıkan akım artışı ile görülmektedir [115, 118, 120].

Elektrokromik cihazda tamamlayıcı elektrot olarak kullanılan PEDOT'in, EDOT kullanılarak yapılan elektropolimerizasyonu sırasında alınan CV grafiği Şekil 3.2' de verilmektedir.



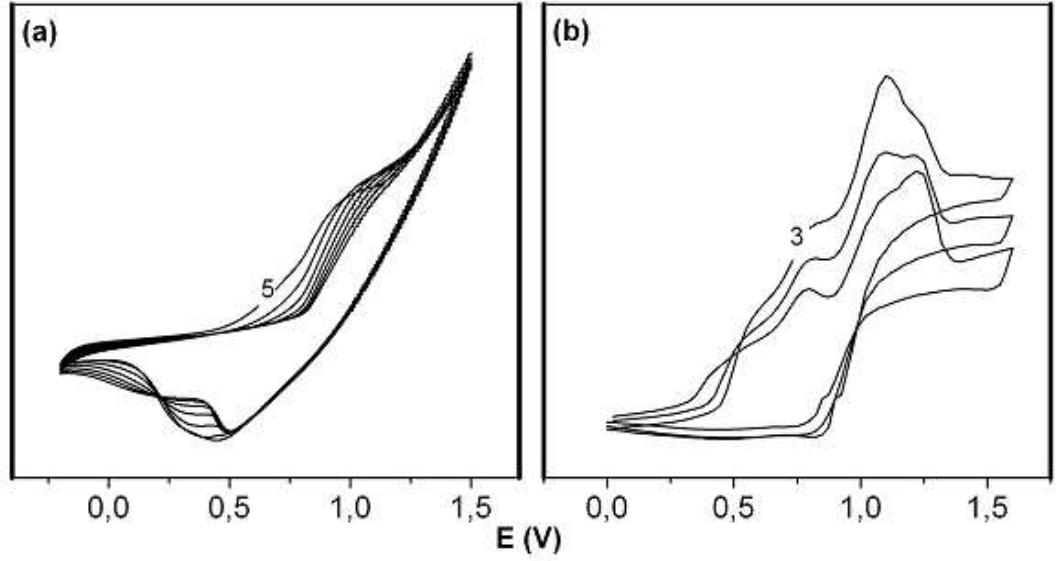
Şekil 3. 2. EDOT'in elektropolimerizasyon sırasında alınan CV grafiği. (Tarama hızı:150mV/s)

Poli(3,4-etilendioksitiyofen) elde etmek için yapılan, EDOT monomerinin elektropolimerizasyonunda alınan CV grafiği incelendiğinde, çok geniş yükseltgenme ve indirgenme pikleri gözlemlenmektedir. Bu döngüler daha iyi incelenmek adına ayrıntılı bir şekilde büyütülerek çizildiğinde (Şekil 3.2 iç grafik), indirgenme ve yükseltgenme pikleri daha sağlıklı bir şekilde görülebilmektedir. PEDOT polimerizasyonunda, ilk döngüde görülen monomer yükseltgenmesi 1,1 V civarında gerçekleşirken, daha sonra yapılan döngülerde polimere ait yükseltgenme piki 0,7 V civarında ortaya çıkmaktadır. Ters yönde yapılan taramada ise polimere ait indirgenme piki 0,3 V civarında gözlenmektedir. Bununla beraber, ardışık döngülerde ortaya çıkan piklerin daha yüksek akımlarda meydana gelmesi, literatürde de belirtildiği gibi, PEDOT'in ITO kaplı cam üzerinde film olarak polimerleştiğinin göstergesidir [47, 106, 116, 118, 121, 149].

3.1.2. İki katlı filmlerin elektrokimyasal özellikleri

ECD yapısını meydana getiren elektrotların birine PANi ve PPy değişken sırayla üst üste kaplanarak, tez çalışmasının ana teması olan katmanlı yapı oluşturulmuştur. Literatürde katmanlı yapı oluşturma adına farklı yöntemler kullanılmış olsa da [167-171], her ikisi de yükseltgendiğinde renklenen polimerler olan PANi ve PPy, sırasıyla ITO kaplı cam üzerine yapılan kalibrasyon ve optimizasyon datalarına göre elektropolimerizasyon yöntemi ile kaplanarak elde edilen sonuçlar cihaz oluşturulması için kullanılmıştır.

Şekil 3.3 her iki polimerin üst üste kaplandığı filmlerin oluşumu sırasında elde edilen dönüşümlü voltametri grafiklerini vermektedir. Şekil 3.3a, PANi/PPy filmini oluşturmak üzere, ITO kaplı cam üzerinde daha önceden oluşturulan PANi üzerine, PPy filmin elektropolimerizasyonu sırasında elde edilmiştir.



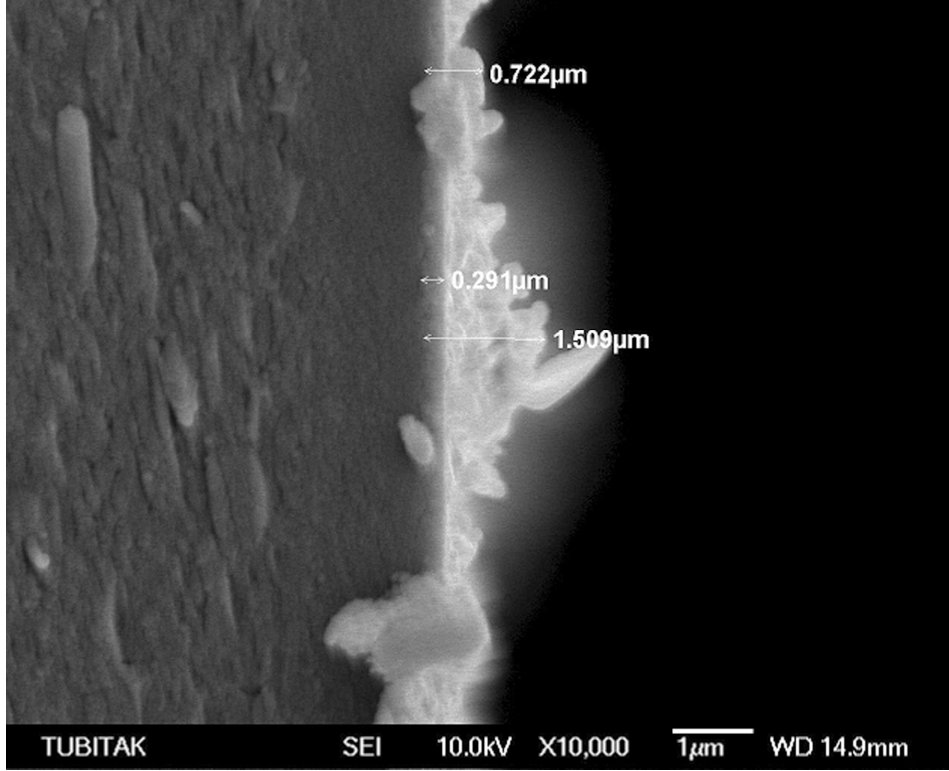
Şekil 3. 3. İkili kaplamalara ait CV grafikleri (a) Pipol'ün polianilin üzerine elektropolimerizasyonu sırasında alınan CV, (b) Anilin'in polipirrol üzerine elektropolimerizasyonu sırasında alınan CV. (Tarama hızı:150mV/s)

Şekil 3.3a incelendiğinde, elde edilen değişimin, pirolün tek başına direkt olarak ITO kaplı cam üzerine kaplandığı duruma oldukça benzediğini görmekteyiz. Grafikte, ardışık döngülerde gözlenen akım artışı, pirolün ikinci film katmanı olarak, polianilin üzerinde elde edildiğini göstermektedir.

İkili kaplamaların diğer durumu olan PPy/PAni yani; ITO kaplı cam üzerine daha önceden kaplanmış olan PPy üzerine PAni filmin elektropolimerizasyonu sırasında elde edilen CV grafiği Şekil 3.3b de verilmektedir. Grafik incelendiğinde, PAni/PPy durumunda olduğu gibi, PPy ikinci katman olarak, PAni üzerinde film oluşturmakta ve elde edilen CV davranışı, PAni'nin tek başına ITO kaplı cam üzerine elde edildiği duruma benzerdir.

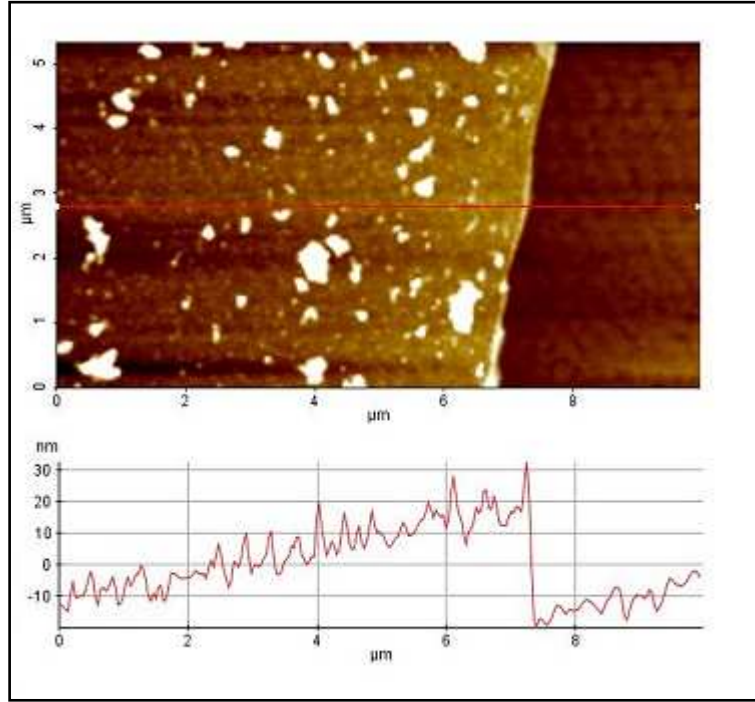
3.2. Film Kalınlıkları

Tez çalışmasında, elektropolimerizasyon yöntemi ile elde edilen filmlerin yüzey morfolojileri, film kalınlıklarının bilinen ölçüm yöntemleriyle belirlemeyi zorlaştırmaktadır.



Şekil 3. 4.100s süreyle kaplanan Polianilin filmin kesit SEM görüntüsü

Şekil 3.4 ITO kaplı cam üzerinde anilinın 100 s'lik elektropolimerizasyonu sonucunda elde edilmiş PANi filmin kesit görüntüsünü göstermektedir. Kesit görüntüsü, farklı noktalardan alınan ölçümlerin, farklı sonuçlar verdiğini açıkça ortaya koymaktadır. Bununla beraber, elipsometre gibi optik yöntemlerle yapılan ölçümler de, oluşturulan filmlerin pürüzlü yüzey morfolojileri nedeniyle, çok güvenilir sonuçlar vermemiştir. Bu yöntemle alınan ölçümler, farklı zamanlarda, yüzeyin farklı bölgelerinden yapıldığında, birbiriyle uyumlu ölçümler alınamamıştır. Bu ölçüm tekniklerinin dışında, atomik kuvvet mikroskobu (AFM) ile yapılan ölçümler de, direkt bir ölçüm tekniği olmasa da kalınlık hakkında fikir verebilir. Şekil 3.5'de görüldüğü gibi, AFM kullanarak yapılan ölçüm sonuçlarının da yüksek oranda hatalar vermesi, bu yöntemin de güvenilir bir yol olmadığı sonucuna varılmasına yol açmıştır. Şekil 3.5'deki AFM görüntüsü, filmin bir kısmının ITO kaplı cam üzerinden kaldırılması ile alınmış bu sayede film kalınlığının ölçülmesi amaçlanmıştır. Şekilden görülebileceği gibi bu yöntem de film morfolojisinden kaynaklı sebeplerden dolayı, kalınlık ölçümü için uygun bir yöntem değildir.



Şekil 3. 5. 100s süreyle kaplanan Polianilin AFM görüntüsü ve yüzey profili

3.2.1. Tek katlı film kalınlıkları

Yukarıda sözü edilen ve film kalınlıklarının belirlenmesine yönelik kullanılan direkt ve endirekt teknikler, çalışmada meydana getirilen film kalınlıklarının belirlenmesinde yetersiz kalmaktadır. Bu nedenle, kalınlıklar, elde edilen filmlerin yüzey üzerindeki ortalamalarını verecek bir hesaplama yöntemiyle belirlenmiştir.

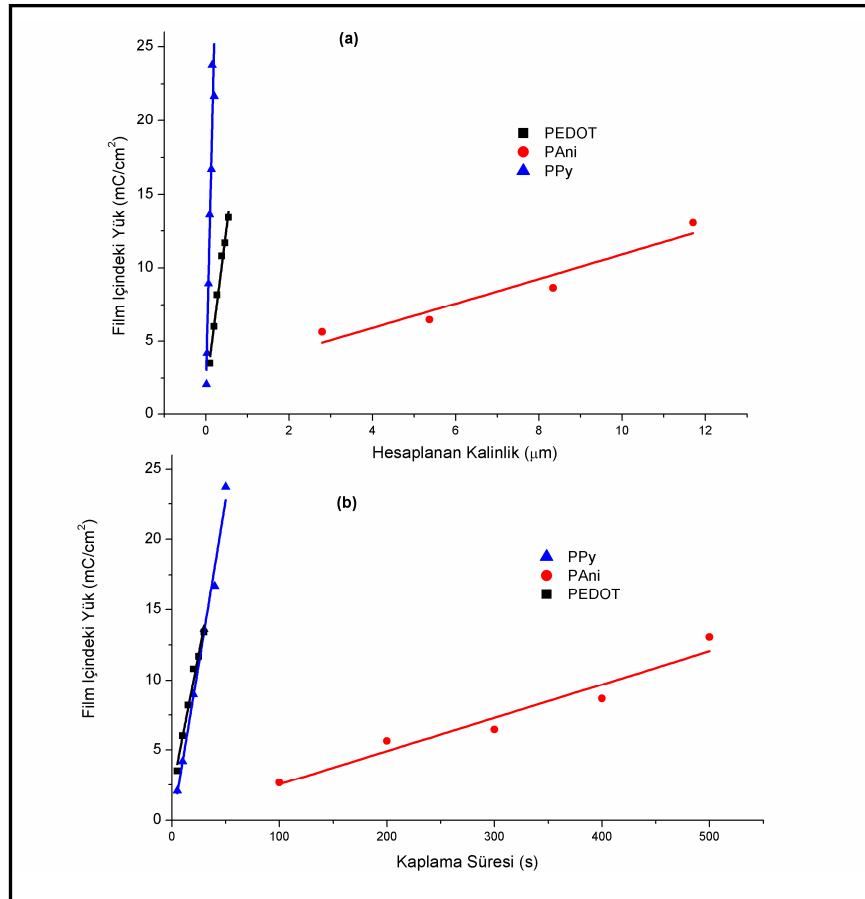
Bir önceki bölümde anlatıldığı gibi, bu yöntemde; kaplama süresine bağlı olarak, elektrokimyasal polimerizasyon süresinde sistemden geçen yük değerleri kullanılarak, film kalınlıkları Faraday yasası (Ek 1) yardımıyla hesaplanmaktadır [134-146]. Çalışmanın sistematığıne dayanarak, tek katlı PANi ve PPy'ün farklı elektropolimerizasyon sürelerinde ölçülen kaplama yükü değerleri, bir önceki bölümde Tablo 2.5'te verilmişti. Bu değerler ve 2.1 denklemini kullanılarak yapılan hesaplamalarda, tek katlı olarak direkt ITO kaplı cam üzerinde elde edilen PANi ve PPy'ün hesaplanan kalınlıkları aşağıdaki tabloda verilmektedir.

Tablo 3. 1. Faraday yasasına göre hesaplanan tek katlı film kalınlıkları

PPy EP süresi (s)	Q (mC/cm ²)	Kalınlık (µm)	PAni EP süresi (s)	Q (mC/cm ²)	Kalınlık (µm)	PEDOT EP süresi (s)	Q (mC/cm ²)	Kalınlık (µm)
5	5,2	0,012	100	53,66	0,21	5	15,60	0,103
10	10,4	0,028	200	147,4	0,558	10	30	0,197
15	15,1	0,041	300	283,7	1,074	15	41,5	0,272
20	20,6	0,063	400	425	1,668	20	57,84	0,380
25	26	0,077	500	628,6	2,34	25	70,34	0,462

Beklendiği üzere, elektropolimerizasyon süresinin artması ile beraber, film elde etmek için geçen yük miktarı da arttığından, hesaplama sonucu elde edilen film kalınlıkları da artmaktadır.

ECD oluşturmada, film kalınlıklarından çok daha önemli parametre olan, elektrotlar arası yük dengesinin, elektropolimerizasyon süresi ve film kalınlıkları ile olan ilişkisinin de belirlenmesi, kalınlığa bağlı çalışma için önem arz etmektedir.



Şekil 3. 6. (a) Hesaplanan kalınlık ve (b) Kaplama süresine bağlı olarak elde edilen filmlerin içindeki yük miktarları

Şekil 3.6’da hesaplanan kalınlık ve elektropolimerizasyon sürelerine bağlı olarak, elde edilen filmlerin içinde bulunan yük değerlerinin değişimini vermektedir. Grafik incelendiğinde; PANi’in, PPy ve PEDOT’e göre farklı bir değişim sergilediğini görmekteyiz. Buna göre, aynı miktarda yük içeren filmler elde edebilmek için PPy ve PEDOT hemen hemen aynı sürelerde kaplanabilirken, PANi’in daha uzun sürelerle kaplanmaktadır. Bu durum beraberinde, aynı film yükü için PANi’in daha kalın olması gerekliliğini de beraberinde getirmektedir.

3.2.2. İki katlı film kalınlıkları

Polipirol (PPy) ve polianilin (PANi), çalışmada yapılması planlanan katmanlı ECD üretimine bağlı olarak sıraları değişecek şekilde (PANi/PPy ve PPy/PANi) üst üste kaplanmıştır. Kaplamalar yapılırken tek katmanlı yapılarda elde edilen; potansiyel çalışma aralıkları, konsantrasyonlar, kaplama süresince geçen yük miktarları, film içindeki yük miktarları ve hesaplanan kalınlıklar için elde edilen optimizasyonlardan faydalanılmıştır.

3.2.2.1. PPy/PANi film kalınlıkları

İkili kaplamalarda, ilk katmanın polipirol üst katmanın polianilin olduğu durum için (PPY/PANi); ilk olarak Py elektropolimerizasyon yöntemi ile ITO kaplı cam üzerine kaplanmış, sonrasında elde edilen filmin üzerine PANi kaplanmıştır. Polianilinin tek başına ITO kaplı cam üstüne kaplandığı durumda, elektropolimerizasyon süresince sistemden geçen kaplama yük miktarları Tablo 3.2.’de verilmektedir.

Tablo 3. 2. ITO kaplı cam üzerine kaplanan PANi için elektropolimerizasyon süresince geçen yük miktarları

PANi EP süresi (s)	Q (mC/cm ²)
100	53,66
200	147,4
300	283,7
400	425
500	618,6

PPy/PANi ikili kaplamalarında, ilk katman olan PPy üzerine aynı elektropolimerizasyon süreleri için PANi kaplamaları yapıldığında ölçülen kaplama yükü değerleri ise Tablo 3.3 ile aşağıda verilmektedir.

Tablo 3. 3. Farklı kalınlıklı PPy üzerine kaplanan, farklı sürelerde oluşturulan PANi filmler için ölçülen kaplama yükleri

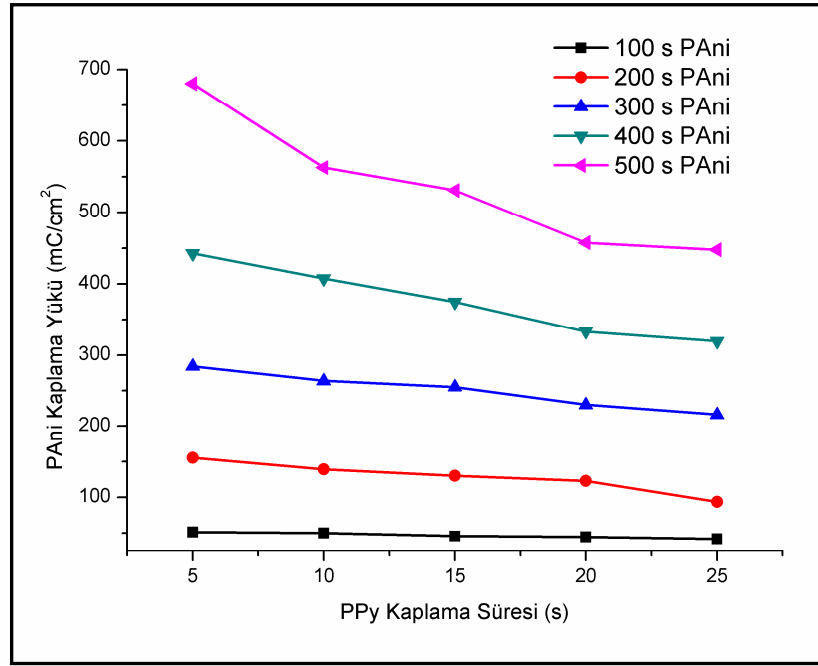
	100s PANi (mC)	200s PANi (mC)	300s PANi (mC)	400s PANi (mC)	500s PANi (mC)
5s PPy	51,65	155,10	284,23	442,70	680,20
10s PPy	50,25	139,16	263,90	407,40	562,85
15s PPy	45,87	130,00	254,90	374,87	530,93
20s PPy	44,69	122,85	230,13	333,10	457,68
25s PPy	42,10	93,59	216,23	319,48	447,80

Tablo 3.2 ve Tablo 3.3 karşılaştırıldığında, ITO kaplı cam üzerine direkt olarak kaplanan PANi ile ilk katman olan PPy üzerine kaplanan PANi'in aynı elektropolimerizasyon sürelerinde daha düşük yük değerleri ile kaplandığını görebiliriz. Sonuçlar incelendiğinde; ITO kaplı cam üzerine ilk olarak PPy kaplanması, ikinci katman olarak kaplanan PANi'in aynı elektropolimerizasyon süresinde daha az yük miktarı ile ve dolayısıyla daha ince bir film kalınlığı ile oluşmasına yol açmaktadır. Örneğin ITO kaplı cam üzerine tek başına 300s boyunca kaplanan PANi için 283,7 mC'luk yük değeri ölçülürken, ilk katman olarak farklı kalınlıklarda PPy kaplandıktan sonra aynı süre (300s) için PANi kaplandığında Tablo 3.4'teki sonuçlar elde edilmektedir:

Tablo 3. 4. Farklı kalınlıklı PPy üzerine 300s PANi kaplamasıyla ölçülen yük miktarları

PPy Kaplama Süresi	PANi Kaplama Yükü
5s	284,23 mC
10s	263,90 mC
15s	254,90 mC
20s	230,13 mC
25s	216,23 mC

Benzer değişimin diğer PANi kaplama sürelerine olan etkisinin daha iyi incelenmesi için, farklı kaplama süreleri ile ilk katman olarak kaplanan PPy üzerinde ikinci katman olarak oluşturulan PANi için kaplama yükü değişimi Şekil 3.7'de verilmektedir.



Şekil 3. 7. Farklı sürelerde kaplanan PPy üzerinde oluşturulan PANi filmler için elde edilen kaplama yükü değerleri değişimi

Şekilden de görülebileceği gibi, ilk katman olan PPy'ün elektropolimerizasyon süresi yani kalınlığı arttıkça, ikinci katman olan PANi'in elektropolimerizasyonu sırasında ölçülen kaplama yükü değeri azalmaktadır.

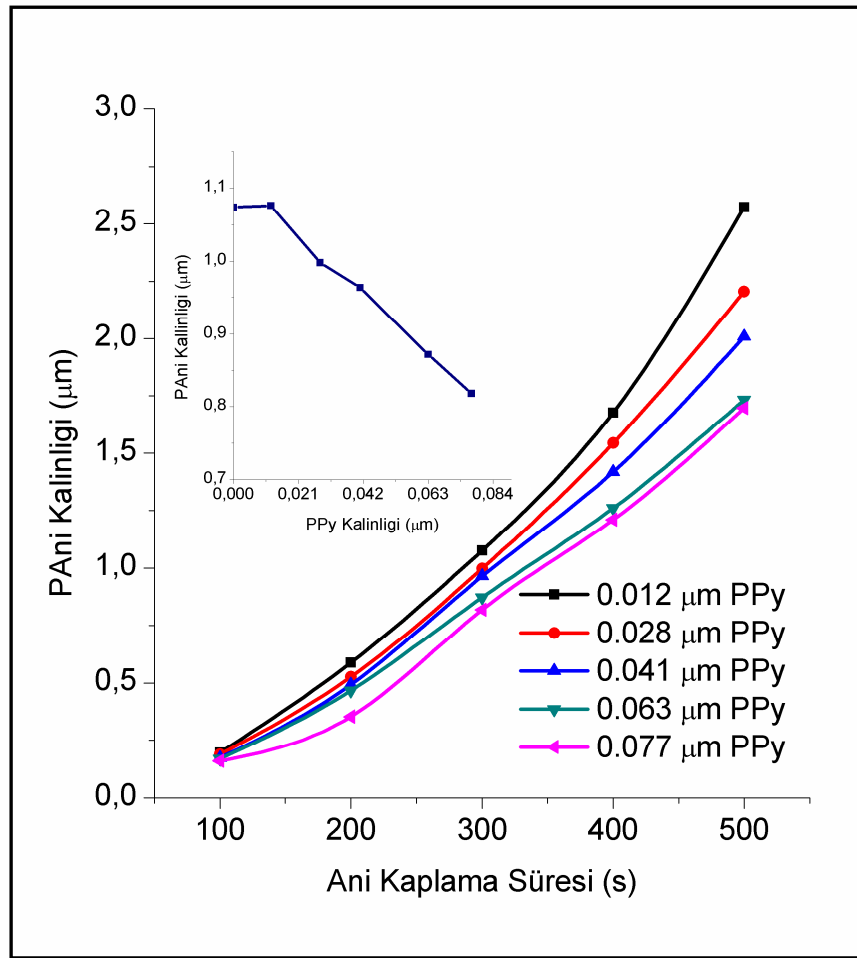
Ölçülen kaplama yükü değerlerinden yola çıkarak kalınlık hesaplarına geçecek olursak; aynı elektropolimerizasyon süresinde, PPy üzerinde ikinci katman olarak elde edilen PANi kalınlığının, tek başına ITO kaplı cam üzerine oluşturulan PANi'e göre daha ince bir film olarak oluştuğu sonucuna varırız.

Farklı kalınlıklı PPy üzerine ikinci katman olarak elde edilen PANi için hesaplanan kalınlıklar Tablo 3.5'te verilmektedir.

Tablo 3. 5. PPy üzerine elde edilen PANi için hesaplanan film kalınlıkları (ITO kaplı cam üzerine tek başına kaplanan PANi kalınlığı parantez içinde verilmektedir)

PANi Elektropolimerizasyon Süresi (s)	PPy Kalınlığı (μm)				
	0,012	0,028	0,041	0,063	0,077
100 (0,210 μm)	0,196	0,190	0,174	0,170	0,160
200 (0,558 μm)	0,588	0,526	0,492	0,466	0,354
300 (1,074 μm)	1,076	0,998	0,964	0,872	0,818
400 (1,668 μm)	1,676	1,542	1,418	1,260	1,210
500 (2,340 μm)	2,574	2,206	2,010	1,732	1,696

Tablo değerleri incelendiğinde, ilk katman olan PPy kalınlığının artışıyla, ikinci katman olarak daha ince bir PANi film elde edildiği görülmektedir. Örneğin, PANi için 300 s'lik elektropolimerizasyon süresini ele alacak olursak; ITO kaplı cam üzerine direkt olarak kaplanan PANi 1,074 μm kalınlıklı film oluştururken, aynı elektropolimerizasyon süresinde, 0,041 μm kalınlıklı PPy üzerine kaplanan PANi 0,964 μm kalınlıklı, 0,077 μm kalınlıklı PPy üzerine ise 0,818 μm kalınlıklı bir film oluşturabilmektedir. Değişimi grafiksel olarak inceleyecek olursak:



Şekil 3. 8. Farklı kalınlıklı PPy üzerinde oluşturulan PANi filmlerin kalınlıklarının kaplama süresine göre değişimi. İç grafik 300 s'lik PANi'in kalınlık değişimini vermektedir

Şekil 3.8'den görülebileceği gibi, PANi Film kalınlığı kaplama süresiyle beraber artmaktadır, ancak, ilk katman olan PPy filminin kalınlığı arttıkça, ikinci katman olan PANi için aynı kaplama süresinde daha ince bir film elde edilebilmektedir (Şekil 3.8 iç grafik). Bu sonuca yol açan faktörler, ilk film katmanının morfolojisiyle ilişkili olduğundan, nedenleri bir sonraki bölümde tartışılacaktır.

3.2.2.2. PAni/PPy film kalınlıkları

İkili kaplamaların diğeri bir şekli olan, ilk katmanın polianilin üst katmanın polipirol olduğu durum için (PAni/PPy); ilk olarak PAni elektropolimerizasyon yöntemi ile ITO kaplı cam üzerine kaplanmış, sonrasında elde edilen filmin üzerine PPy kaplanmıştır. Polipirolün tek başına ITO kaplı cam üstüne kaplandığı durumda, elektropolimerizasyon süresince sistemden geçen kaplama yük miktarları Tablo 3.6'da verilmektedir.

Tablo 3. 6. ITO kaplı cam üzerine kaplanan PPy için elektropolimerizasyon süresince geçen yük miktarları

PPy EP süresi (s)	Q (mC/cm ²)
5	5,2
10	10,4
15	15,1
20	20,6
25	26

PAni/PPy ikili kaplamalarında, ilk katman olan PAni üzerine aynı elektropolimerizasyon süreleri için PPy kaplamaları yapıldığında ölçülen kaplama yükü değerleri ise Tablo 3.7 ile aşağıda verilmektedir.

Tablo 3. 7.Farklı kalınlıklı PAni üzerine kaplanan, farklı sürelerde oluşturulan PPy filmler için ölçülen kaplama yükleri

	5s PPy (mC)	10s PPy (mC)	15s PPy (mC)	20s PPy (mC)	25s PPy (mC)
100s PAni	8,78	21,78	38,86	46,53	67,00
200s PAni	9,85	23,53	42,66	47,12	63,37
300s PAni	10,94	25,46	41,46	46,20	65,96
400s PAni	10,22	28,10	40,23	46,76	65,61
500s PAni	11,01	28,43	40,75	51,64	64,35

Değerler karşılaştırıldığında, ITO kaplı cam üzerine direkt olarak kaplanan PPy ile ilk katman olan PAni üzerine kaplanan PPy'ün aynı elektropolimerizasyon sürelerinde farklı yük değerleri ile kaplandığını görebiliriz.

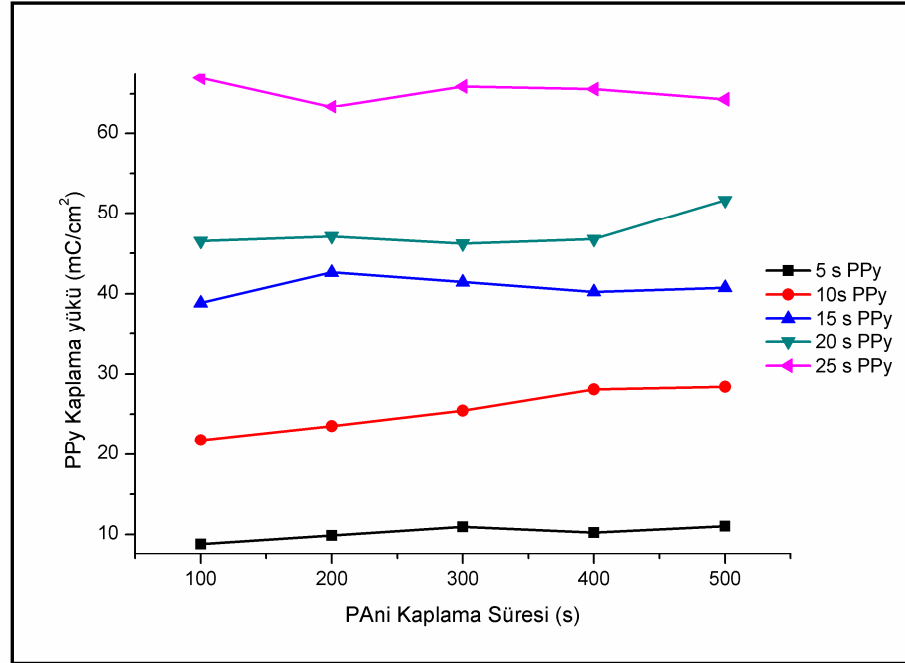
Sonuçlar incelendiğinde; ITO kaplı cam üzerine ilk olarak PAni kaplanması, ikinci katman olarak kaplanan PPy'ün aynı elektropolimerizasyon süresinde daha yüksek yük miktarı ile ve dolayısıyla daha kalın bir film kalınlığı ile oluşmasına yol açmaktadır. Örneğin ITO kaplı cam üzerine tek başına 15 s boyunca kaplanan PPy için 15,1 mC'luk yük değeri ölçülürken, ilk katman olarak farklı kalınlıklarda PAni

kaplandıktan sonra aynı süre (15s) için PAni kaplandığında Tablo 3.8'deki sonuçlar elde edilmektedir:

Tablo 3. 8. Farklı kalınlıklı PAni üzerine 15 s PPy kaplamasıyla ölçülen yük miktarları

PAni Kaplama Süresi	PPy Kaplama Yükü
100 s	38,86 mC
200 s	42,66 mC
300 s	41,46 mC
400 s	40,23 mC
500 s	40,75 mC

Tablo 3.7 ve Tablo 3.8 incelendiğinde; ikinci katman olan PPy için elektropolimerizasyon süresince geçen kaplama yükünün, ilk katman olan PAni'e bağlı olduğunu görebiliriz. Fakat PPy/PAni davranışının aksine elde edilen katmanlı yapıda, ikinci katman için aynı sürede geçen yük miktarı artmaktadır.



Şekil 3. 9. Farklı sürelerde kaplanan PAni üzerinde oluşturulan PPy filmler için elde edilen kaplama yükü değerleri değişimi

Tablo değerlerinin yanı sıra, kaplama yüklerinin, ilk katman olan PAni kaplama süresine ve dolayısıyla kalınlığına göre değişimi incelenecek olursa; ilk katman olan PAni kalınlığının artması ile ikinci katman olan PPy kalınlığının aynı elektropolimerizasyon süresi için çok etkili olmadığını görmekteyiz. Yani, ilk

katman olan PANi hangi kalınlıkta olursa olsun, ikinci katman olan PPy'nin aynı elektropolimerizasyon süresinde yaklaşık olarak aynı yük miktarları ölçülmektedir.

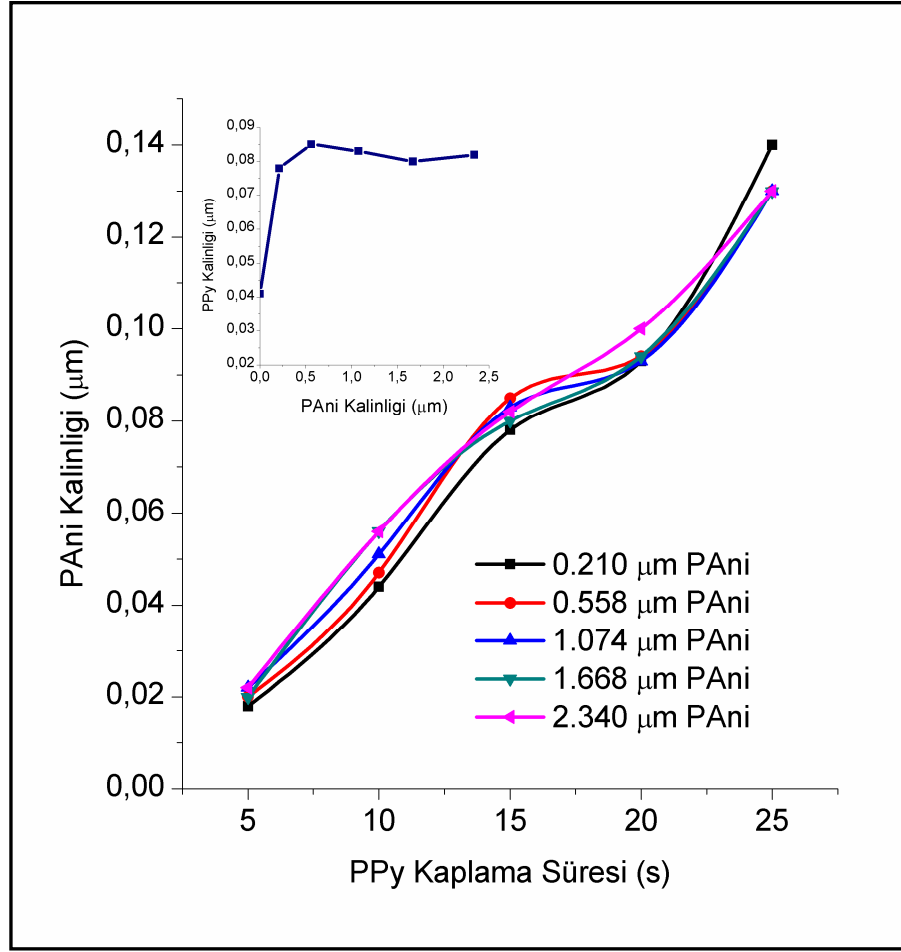
Bu kaplamalarda, ilk katman olarak PANi mevcudiyeti, daha kalın bir PPy katmanı elde etmek için yeterli olmakta fakat PANi katmanının kalınlığı ikinci katman olan PPy kalınlığını büyük oranda etkilememektedir.

Film elde etme sürecinde, elektropolimerizasyon boyunca geçen yük miktarlarının ölçülmesinin ardından, Faraday yasası yardımıyla ikinci katman olan PPy'nin hesaplanan kalınlıkları, ilk katman olan PANi'e göre Tablo 3.9'da verilmektedir.

Tablo 3. 9. PANi üzerine elde edilen PPy için hesaplanan film kalınlıkları (ITO kaplı cam üzerine tek başına kaplanan PPy kalınlığı parantez içinde verilmektedir)

PPy Elektropolimerizasyon Süresi (s)	PANi Kalınlığı (μm)				
	0,21	0,558	1,074	1,668	2,34
	PANi üstündeki PPy kalınlığı (μm)				
5 (0,012 μm)	0,018	0,020	0,022	0,020	0,022
10 (0,028 μm)	0,044	0,047	0,051	0,056	0,056
15 (0,041 μm)	0,078	0,085	0,083	0,080	0,082
20 (0,063 μm)	0,093	0,094	0,093	0,094	0,100
25 (0,077 μm)	0,140	0,130	0,130	0,130	0,130

Tablo değerleri incelendiğinde, ilk katman olan PANi'in, ikinci katman olarak üzerine kaplanan PPy'ü daha kalın bir film olarak elde etmemize neden olduğu görülmektedir. 15 s'lik PPy kaplamasını örnek verecek olursak: PPy ITO kaplı cam üzerine tek başına kaplandığında 0,041 μm kalınlığında bir film oluştururken, aynı PPy, ilk katman olarak kalınlığı 1,074 μm olan PANi üzerine kaplandığında 0,083 μm kalınlıklı bir film oluşturmaktadır ve film kalınlığında hemen hemen 2 kat artış olmaktadır. Bununla beraber, film kaplama yükleri incelenirken belirtildiği gibi, ilk katman olan PANi hangi kalınlıkta olursa olsun (incelenen çalışma aralığında), PPy hemen hemen aynı kalınlıkta meydana gelmektedir. Tablodaki değişimi grafiksel olarak inceleyecek olursak:



Şekil 3. 10. Farklı kalınlıklı PANi üzerinde oluşturulan PPy filmlerin Kalınlıklarının kaplama süresine göre değişimi. İç grafik 15 s'lik PPy'ün kalınlık değişimini vermektedir

Şekil 3.10'dan görülebileceği gibi, PPy kalınlığı ilk katman olan PANi'in kalınlığından etkilenmemekle beraber, tek başına ITO üzerine kaplı duruma göre daha kalın bir film oluşmaktadır (Şekil 3.10 iç grafik).

PPy/PANi ikili kaplamalarında olduğu gibi, çalışmanın bu aşamasında PANi/PPy filmleri için elde edilen sonuçların nedenleri morfoloji kısmında tartışılacaktır.

3.3. Film Morfolojileri

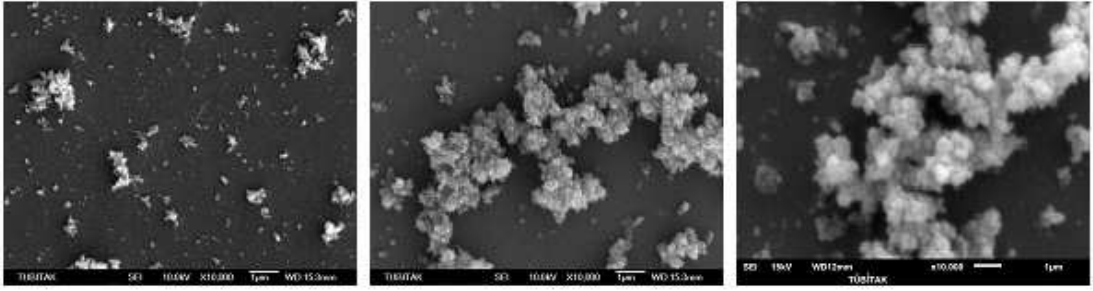
Elde edilen katmanlı yapılarda ortaya çıkan farklı davranışların nedenleri araştırılırken, elektropolimerizasyon şartları göz önünde bulundurulduğunda en büyük etkinin; ikili kaplamalarda, ilk katmanı meydana getiren filmlerin morfolojilerinden kaynaklanacağı düşünülmüş ve gerek tek katlı gerekse iki katlı filmlerin taramalı elektron mikroskobu (SEM) ve atomik kuvvet mikroskobu (AFM) analizleri yapılmıştır.

Tek katlı filmlerde, elektrokromik polimer doğrudan ITO kaplı cam üzerine kaplanmakta ve film morfolojisini etkileyen çoğu etmen her bir kaplama süresi ve türü için elemine edilmektedir. Diğer taraftan, iki katlı filmlerde, ikinci katman ITO kaplı cam üzerine değil, yine elektrokromik özellikteki başka bir polimerik film üzerine kaplanmaktadır. Bu kaplamalarda, elektropolimerizasyon işlemi; konsantrasyon, potansiyel aralıkları ve kullanılan ekipman bakımından aynı olmasına rağmen, kaplanılan yüzeyler (ilk katman olan PPy ya da PANi) farklı özelliklerde olduklarından elde edilecek film özelliklerinin farklılık göstermesi beklenebilir. Literatür incelendiğinde kaplama yüzeyine bağlı olarak farklı morfolojilerin elde edilmesi bilinen ve beklenen bir durumdur [22, 26, 115, 172-175]. Bu bağlamda, tek katlı film morfolojileri incelenerek, literatür bilgileri ile kıyaslanmış, sonrasında iki katlı filmlerde meydana gelen farklı morfolojiler değerlendirilmiştir. Ayrıca, aynı süreli elektropolimerizasyonlar sonucunda elde edilen farklı kalınlıklı kaplamalar da bu değerlendirmeler ışığında yorumlanmıştır.

3.3.1. Tek katlı film morfolojileri

Tek katmanlı yani ITO üzerine direkt olarak kaplanan PANi ve PPy film morfolojileri incelenirken, bu polimerlerin filmlerine ait sadece ince ve kalın filmler analiz edilmiştir. Her iki polimere ait filmlerin SEM ve AFM analizleri yapılırken PANi için sırasıyla 100 s, 300 s ve 500 s'lik filmler kullanılırken, PPy için 5 s, 15 s ve 25 s kullanılmış sonuçlar karşılaştırmalı olarak değerlendirilmiştir.

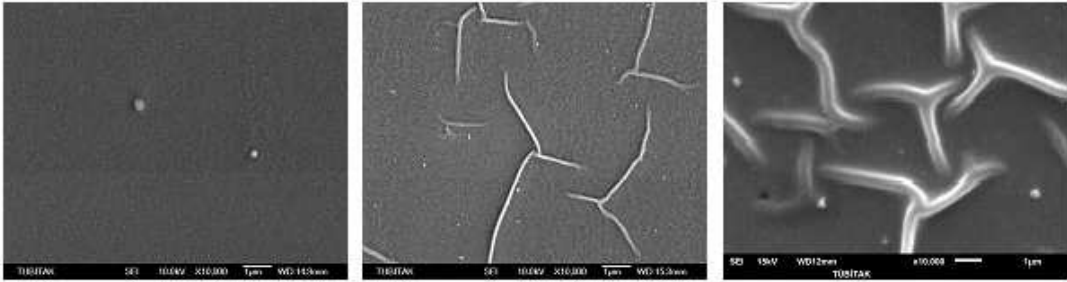
Şekil 3.11 PANi için 100 s, 300 s ve 500 s'lik kaplamaların SEM görüntülerini göstermektedir.



Şekil 3. 11. (a) 100 s, (b) 200 s ve (c) 300 s sürelerle kaplanmış PANi için SEM görüntüleri

Şekil 3.11’de verilen farklı kaplama süreleri için aynı büyütme oranındaki görüntüler incelendiğinde, PANi’in ince kaplamalarında yüzeyin bazı bölgelerinde birikmelerin olduğu görülmektedir. Elektropolimerizasyon süresinin artması ile literatürde de gözlemlenen yapılara benzer şekilde, 3 boyutlu granüler, pürüzlü ve süngerimsi oluşumların meydana geldiği gözlemlenebilir [172].

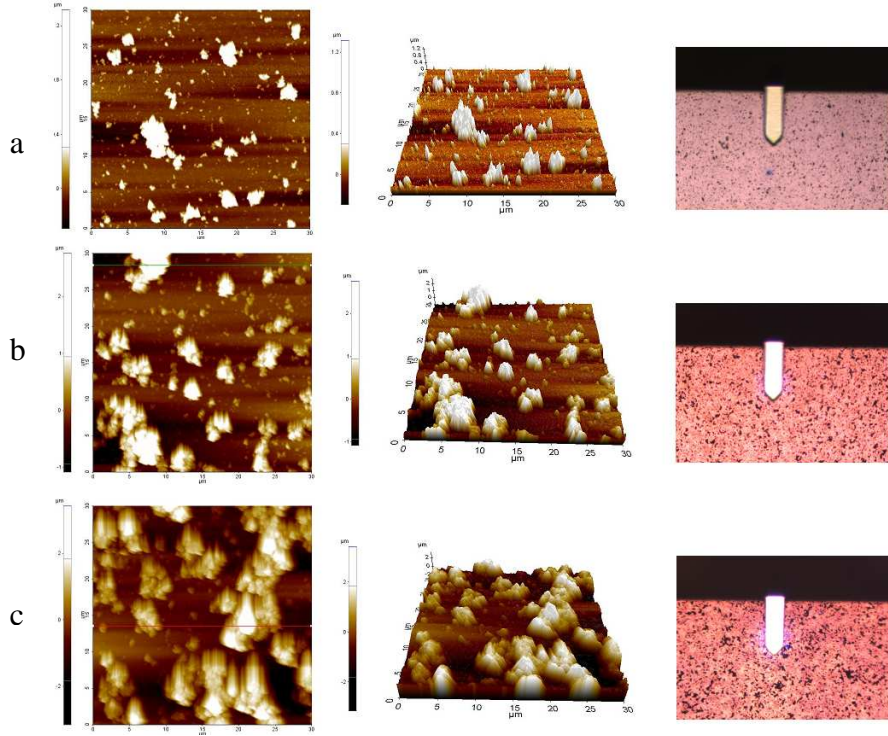
Polipirol için 5 s, 15 s ve 25 s’lik elektropolimerizasyon süreleri ile elde edilen filmlerin SEM görüntüleri Şekil 3.12’de verilmektedir.



Şekil 3. 12. (a) 5 s, (b) 15 s ve (c) 25 s sürelerle kaplanmış PPy için SEM görüntüleri

Polipirolün kısa elektropolimerizasyon zamanı ile elde edilen filmlerinde, düzgün ve iki boyutlu bir film elde edilirken (Şekil 3.12a), filmin bazı bölgelerinde üç boyutlu yapıyı oluşturacak çekirdeklenme bölgeleri görülmektedir. Elektropolimerizasyon süresinin artması ile beraber, film morfolojisinde elde edilen iki boyutlu ince film tabakasının üstünde üç boyutlu birikme ve büyüme bölgeleri ortaya çıkmaktadır. Yapılan literatür incelemelerinde de gözlemlenen bu oluşumun sonucunda yüzeye paralel yaklaşık 500 nm genişliğinde nano-fibril yapı elde edilmektedir [176].

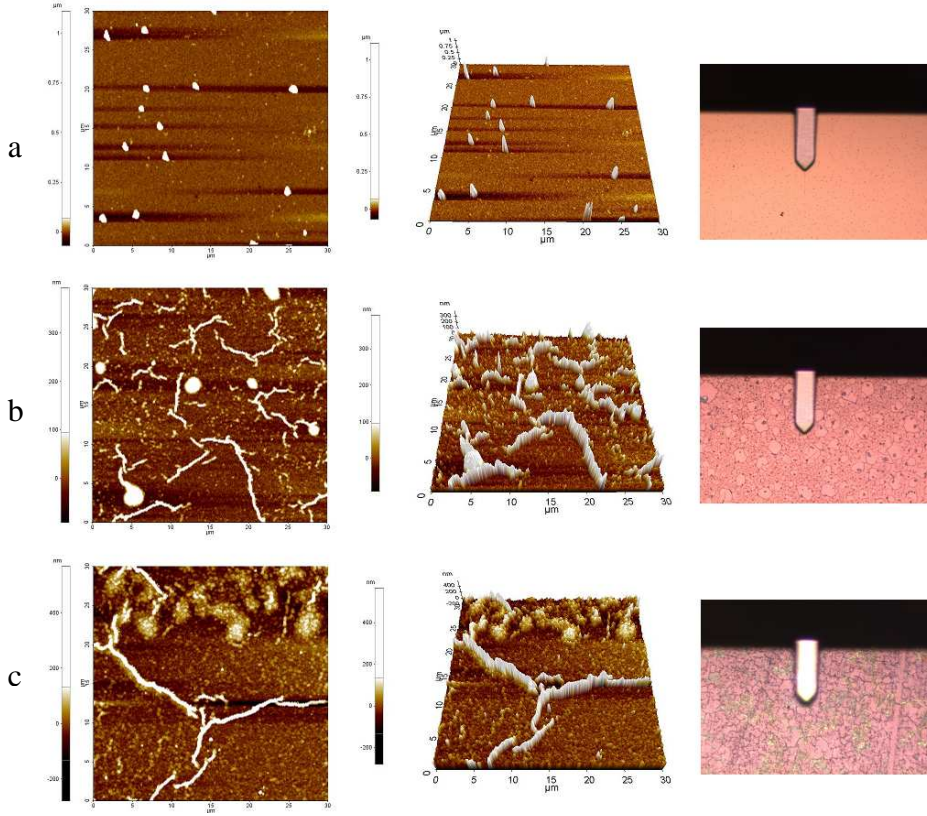
Şekil 3.11 ile aynı elektropolimerizasyon sürelerinde elde edilen filmlerin AFM görüntülerini de inceleyecek olursak benzer davranışların ortaya çıktığını görebiliriz.



Şekil 3. 13. (a) 100 s, (b) 200 s ve (c) 300 s sürelerle kaplanmış PANi için AFM ve optik mikroskop (x780) görüntüleri

Şekil 3.13'te verilen ve PANi filmlerinden alınan AFM görüntüleri ve bu görüntüler alınmadan önce elde edilen 780 büyütmeli optik mikroskop görüntüleri, elektropolimerizasyon süresinin artması ile beraber, granüler, pürüzlü yapının meydana gelişini 2 ve 3 boyutlu olarak göstermektedir.

Tek katmanlı PPy için alınan AFM ve optik mikroskop görüntüleri Şekil 3.14'te verilmektedir.



Şekil 3. 14. (a) 5 s, (b) 15 s ve (c) 25 s sürelerle kaplanmış PPy için AFM ve optik mikroskop (x780) görüntüleri

AFM görüntülerinde de görüldüğü gibi, 5 s'lik elektropolimerizasyon sürelerinde başlayan çekirdeklenme daha sonra yüzeye paralel fibril yapının oluşmasına öncülük etmektedir. Bu fibril yapılar 3 boyutlu olarak çok daha belirgin bir şekilde gözlemlenebilmektedir (Şekil 3.14a).

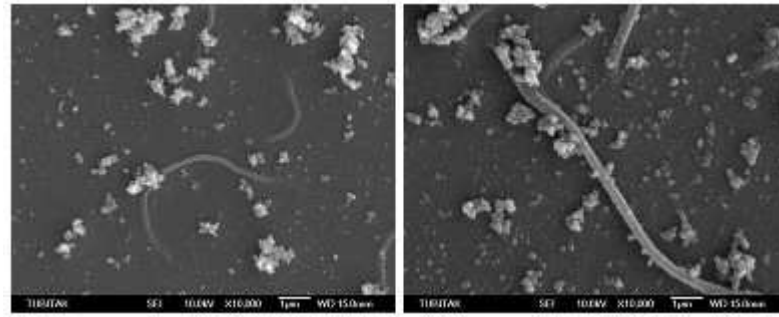
PAni'in uzun süreli kaplamalarında, film morfolojisi incelendiğinde porozitenin yüksek olduğu ve buna bağlı olarak film yüzey alanının daha yüksek olduğu farklı çalışmalarda da ortaya koyulmuştur [172]. PPy ise ITO kaplı cam üzerine direkt olarak kaplandığında PAni'ye kıyasla daha düzgün yani porozitesi düşük bir film meydana getirdiği geçmişte yapılan çalışmalarla beraber [177] burada da görülmektedir.

Porozitesi yüksek filmler ile düşük poroziteye sahip filmler kıyaslandığında; yüksek poroziteye sahip filmlerin, daha büyük olan yüzey alanları nedeniyle daha düşük dirence sahip olduğu bununla beraber porozitesi yüksek filmlerde iyon giriş çıkışını daha kolay meydana geldiği bilinmektedir [172, 178, 179].

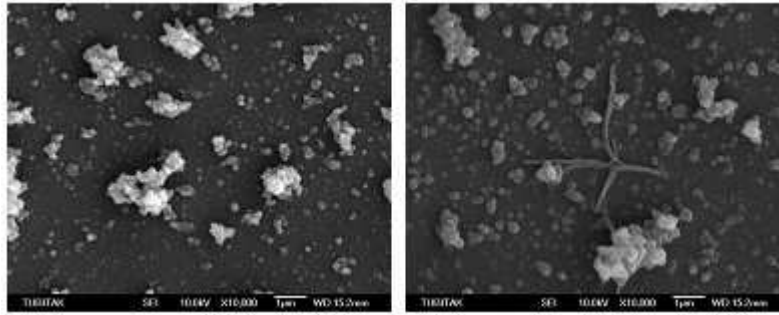
Bu nedenle, tez çalışmasında iki katlı filmlerde meydana gelen farklılıklar yukarıda bahsi geçen durumlarla ilişkilendirilebileceğinden, benzer morfoloji çalışması katmanlı yapı için de tekrarlanmıştır.

3.3.2. İki katlı film morfolojileri

Şekil 3.15 ve Şekil 3.16 sırasıyla PANi'in 100 s ve 300 s'lik kaplamaları üzerinde elde edilen PPy'nin 5 s ve 15 s'lik elektropolimerizasyon süreleri ile oluşturulan PANi/PPy katmanlı filmlerinin SEM görüntülerini vermektedir.



Şekil 3. 15. 100 s'lik PANi film üzerine kaplanan (a) 5 s PPy ve (b) 15 s PPy iki katlı filmler için SEM görüntüleri



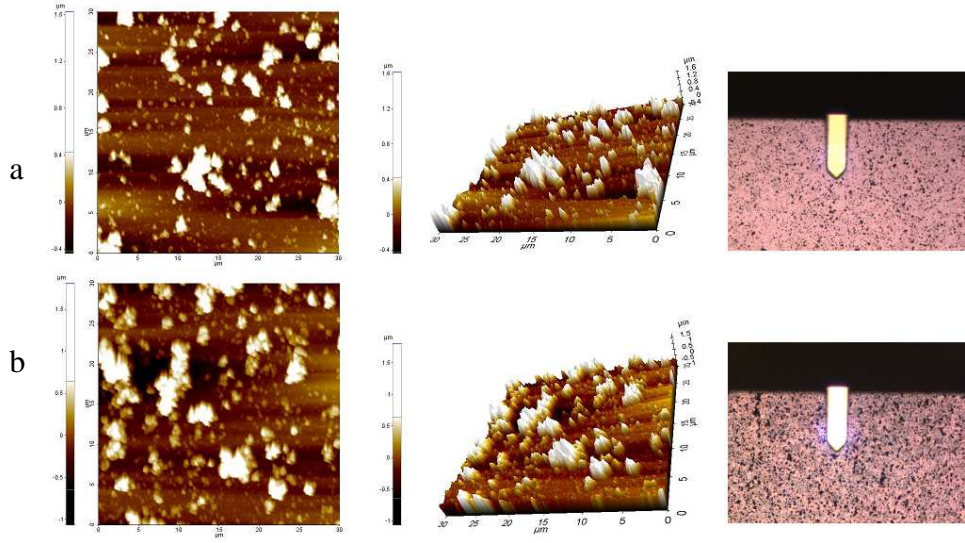
Şekil 3. 16. 300 s'lik PANi film üzerine kaplanan (a) 5 s PPy ve (b) 15 s PPy iki katlı filmler için SEM görüntüleri

Morfolojiler incelendiğinde, alt katmanda PANi olduğu durumda, PPy'nin ikinci bir katman olarak film oluşturduğunu görmekteyiz. ITO kaplı cam üzerine kaplanan PPy, tek başına olduğu durumda, film kalınlığının artması ile beraber fibril yapıyı meydana getirmekteydi. PANi üzerine, ikinci katman olarak kaplandığı durumda da bu fibrili yapının gözlenmesi, PPy'nin ikinci film katmanı olarak oluşturduğunu açıkça ortaya koymaktadır.

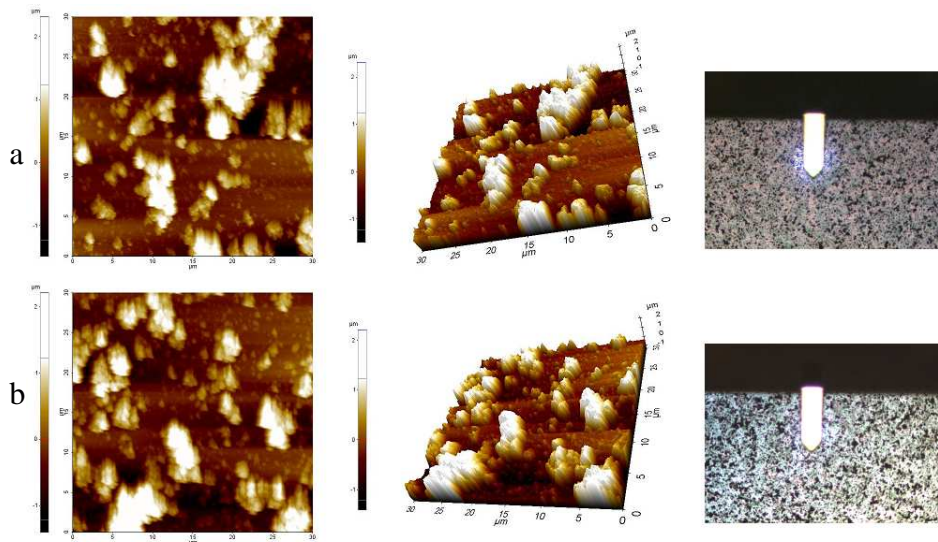
Bununla beraber, PPy'nin tek başına ITO kaplı cam üzerine elde edildiği durumda yani ince kaplamalarında (5 s'lik elektropolimerizasyon süresinde) fibril yapının oluşmadığı sadece daha kalın kaplamalarda ortaya çıkacak olan fibrillerin çekirdeklenme merkezlerini meydana getirdiğini görmüştük (Şekil 3.12a). İkili kaplamalarda ise aynı elektropolimerizasyon süresinde elde edilen filmde fibril yapının ortaya çıktığını görmekteyiz (Şekil 3.15a). Bu durum, Bölüm 3.2.2.2'de anlatılan PANi/PPy kaplamalarında, ikinci katman olarak elde edilen PPy'nin daha kalın bir film oluşturması ile açıklanabilir. Daha önce de değinildiği gibi, PPy'deki fibril yapı, bu polimerin nispeten kalın filmlerini meydana getiren elektropolimerizasyonda ortaya çıkmaktaydı [176]. PPy, PANi üzerine kaplandığında, aynı elektropolimerizasyon süresinde ITO kaplı cam üzerinde elde edildiğinden hemen hemen 2 kat daha kalın film oluşturmakta ve bunun sonucu olarak 5 s'lik kaplamada ITO üzerine kaplanan PPy fibril yapısını oluşturmazken, PANi üzerine aynı sürede kaplanan PPy fibril yapısını meydana getirmektedir.

Şekil 3.15 ve Şekil 3.16'da verilen eşit süreli kaplamalar kıyaslandığında; alt katman olan PANi kalınlığının artması ile ikinci katmanı meydana getiren PPy'nin fibril yapısını kaybettiğini ve fibril oluşturmak yerine yüzeye yayıldığını görmekteyiz. Yani alt katmanda PANi'in ince filmi olması durumunda, üst katmanı meydana getiren PPy daha kalın film oluşturarak fibril yapısını meydana getirirken, alt katmanın kalınlığının artması ile fibril yapının oluşumu engellenmektedir.

Yukarıda verilen katmanlı yapıların AFM görüntüleri 100 s ve 300 s PANi üzerine kaplanan 5 s ve 15 s PPy için sırasıyla Şekil 3.17 ve Şekil 3.18'de verilmektedir.

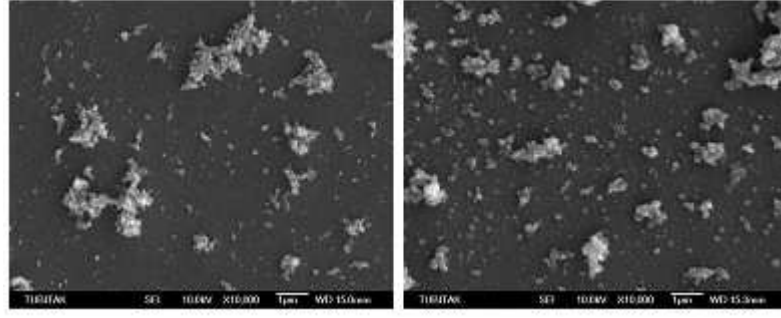


Şekil 3. 17. 100 s'lik PANi film üzerine kaplanan (a) 5 s PPy ve (b) 15 s PPy iki katlı filmler için AFM ve optik mikroskop (x780) görüntüleri



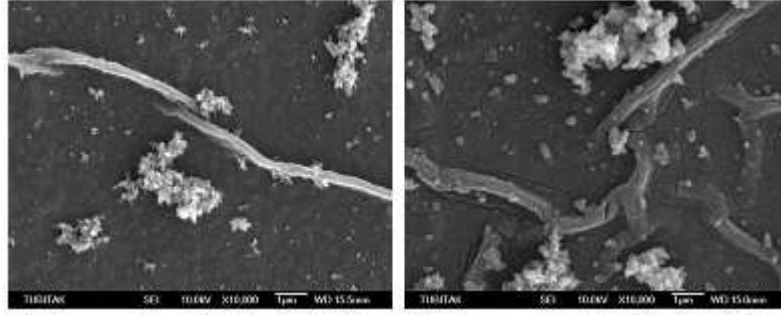
Şekil 3. 18. 300 s'lik PANi film üzerine kaplanan (a) 5 s PPy ve (b) 15 s PPy iki katlı filmler için AFM ve optik mikroskop (x780) görüntüleri

Katmanlı yapının bir diğer türü olan, PPy/PANi yani ilk katman olarak PPy daha sonra üzerine ikinci katmanı meydana getiren PANi'in elde edildiği yapı için ilk olarak 5 s PPy üzerine kaplanan 100 s ve 300 s'lik PANi filmlere ait SEM görüntüleri Şekil 3.19'da verilmektedir.



Şekil 3. 19. 5 s'lik PPy film üzerine kaplanan (a) 100 s PPy ve (b) 300 s PAni iki katlı filmler için SEM görüntüleri

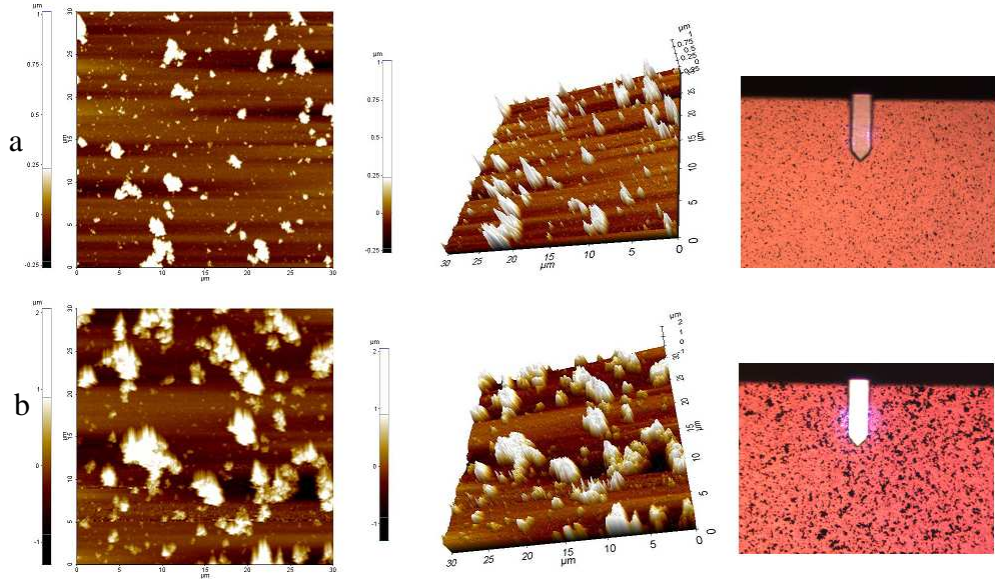
Aynı yapıya ait fakat ilk katmanında 15 s PPy olan iki katlı filmleri için elde alınan SEM görüntüleri ise Şekil 3.20'de verilmektedir.



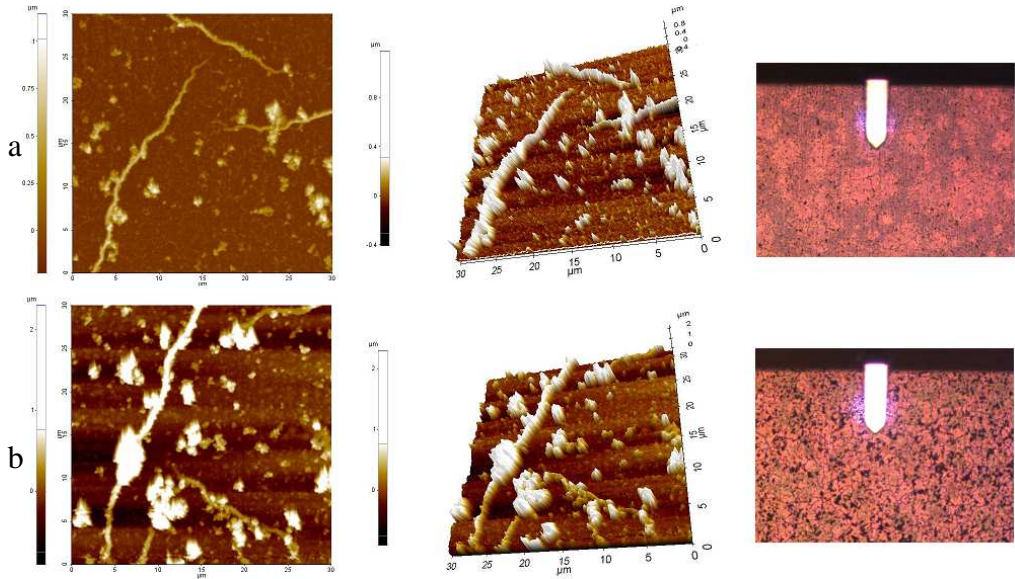
Şekil 3. 20. 15 s'lik PPy film üzerine kaplanan (a) 100 s PPy ve (b) 300 s PAni iki katlı filmler için SEM görüntüleri

Şekil 3.19 ve Şekil 3.20'den de görülebileceği gibi, PPy üzerine kaplanan PAni, tek başına ITO kaplı cam üzerine elde edilen formu ile aynı morfolojiyi korumaktadır. PAni, PPy üzerindeki ince kaplamalarında yüzeyin bazı bölgelerinde birikmeler meydana getirirken, elektropolimerizasyon süresinin artması ile 3 boyutlu granüler, pürüzlü ve süngerimsi oluşumların meydana geldiği gözlemlenmektedir. Bununla beraber, PAni'nin meydana getirdiği bu granüler birikimler, alt katman olan PPy'nin kalın kaplamalarında oluşan fibril yapı üzeri de dahil olmak üzere yüzeyin her tarafına yayılmaktadır.

Alt katmanın PPy olduğu ikili kaplamaların (PPy/PAni) AFM görüntüleri, Şekil 3.21 ve Şekil 3.22'de verilmektedir.



Şekil 3. 21. 5 s'lik PPy film üzerine kaplanan (a) 100 s PANi ve (b) 300 s PANi iki katlı filmler için AFM ve optik mikroskop (x780) görüntüleri



Şekil 3. 22. 5 s'lik PPy film üzerine kaplanan (a) 100 s PANi ve (b) 300 s PANi iki katlı filmler için AFM ve optik mikroskop (x780) görüntüleri

AFM görüntülerinden de anlaşılacağı gibi, alt katman olan PPy kalınlığının artması ile fibril yapıyı meydana getirmekte, üstüne kaplanan PANi ise herhangi bir morfolojik değişikliğe uğramadan PPy üzerinde granüler yapısını sürdürmektedir. Bununla beraber, üst katmanda PANi'in meydana getirdiği granüler yapının, yüzey üzerinde herhangi bir yeri özel olarak tercih etmeden her yere yayılarak birikmeler meydana getirdiği AFM görüntülerinden anlaşılmaktadır.

Film kalınlıklarının hesaplanıp tartışıldığı bir önceki bölümde, oluşturulan katmanlı yapılar (PAni/PPy ve PPy/PAni) ortaya çıkan farklılıkların bu bölümde morfoloji ile ilişkilendirilerek tartışılacağı belirtilmiştir.

Tek katlı yapılar da meydana çıkan morfolojileri özetleyecek olursak:

- Polianilin tek başına ITO kaplı cam üzerine kaplandığında; ince filmleri de dahil olmak üzere granüler ve pürüzlü yapıyı meydana getirmekte ve kaplama kalınlığı arttıkça bu yapılar büyümektedir. Polianilin bu özelliği filmin aktif yüzey alanının artması ile beraber iyon giriş çıkışını da kolaylaştırmaktadır [172, 178, 179].
- Polipirolün tek başına ITO kaplı cam üzerine kaplamaları incelendiğinde, ince yani nispeten düşük elektropolimerizasyon sürelerinde elde edilen filmlerde düzgün, iki boyutlu filmlerin oluştuğu ve daha ileri aşamalarda üç boyutlu fibril yapıyı meydana getirecek olan çekirdeklenme bölgelerinin belirlediği gözlemlenmiştir. PPy'ün kalın kaplamalarında, çekirdeklenme bölgelerinden başlayarak, hemen hemen 500 nm boyutlarına ulaşan nano fibril yapıların meydana geldiği gözlemlenmiştir.

Bu noktadan yola çıkarak, ikili kaplamaları ele aldığımız zaman, ilk katmanları meydana getiren filmlerdeki morfolojik farklılıkları göz önünde bulundurduğumuzda ikinci katman olarak elde edilen filmlerdeki kalınlık farklılıklarını açıklamak kolaylaşır. Daha önce de bahsedildiği gibi, PAni'in pürüzlü ve granüler yapı iyon giriş çıkışını kolaylaştırmaktadır [172] bununla beraber, pürüzlü yapıyla birlikte meydana gelen aktif film yüzey alanındaki artış elektrot empedansını düşürerek doping/dedoping direncini azaltmaktadır [179, 180]. Bunun sonucunda, PAni üzerine ikinci katman olarak kaplanan PPy daha yüksek akım yoğunluğunda daha kalın bir film olarak elde edilmektedir.

Diğer taraftan PPy/PAni iki katlı filmleri incelendiğinde; ilk katman olan PPy'de elde edilen düzgün ve porozitesi düşük morfoloji, elektrot empedansının artması ile beraber iyon giriş çıkışını zorlaştırarak kaplama akım yoğunluğunun azalmasına ve sonucunda ikinci katman olarak, direk olarak ITO kaplı cam üzerinde elde edilen PAni'e göre daha ince bir film elde edilmesine yol açmaktadır.

3.4. Elektrokromik Filmlerin Spektroelektrokimyasal Özellikler

Nötral konjuge polimerlerde, bantlar arası elektronik geçiş, HOMO-LUMO arasındaki eşdeğer enerji ile gerçekleşirken, düşük katkı seviyelerinde, enerji aralığında polaronik yük taşıyıcıları meydana gelir. Bu yarı dolu polaronik durumlar, daha düşük enerjili (daha yüksek dalga boyuna sahip) elektronik geçişlerin oluşmasına olanak sağlar. Katkı seviyesinin artması ile tamamen boş bipolaronik enerji seviyeleri meydana gelir ve HOMO'dan bu enerji seviyesine geçişler mümkün olur. Bu şekilde elde edilen farklı enerji seviyeleri beraberinde farklı optik özelliklerin elde edilmesine olanak sağlar. İletken polimerlerde ortaya çıkan renk değişimi katkılama (doping) işlemi ile meydana gelen elektronik band yapısının modifikasyonu ile gerçekleşir [72].

Elde edilen filmlerin spektroelektrokimyasal özellikleri incelenirken, maksimum redoks durumları arasında çalışılarak, yukarıda bahsi geçen durumların ortaya çıkarılması sağlanır [21, 23, 106, 119]. Daha açık bir ifade ile söylenecek olursa, elektrokromik filmin maksimum indirgenmiş ve yükseltgenmiş durumları arasında potansiyel farklar uygulanarak, elde edilecek absorpsiyon ve geçirgenlik spektrumları incelenir. Elde edilen sonuçlardan yola çıkılarak; filmlerin renklenme kabiliyetleri, absorpsiyon aralıkları ve maksimum renkli ve şeffaf durumları arasındaki değer olan optik kontrastları hakkında bilgilere ulaşılır.

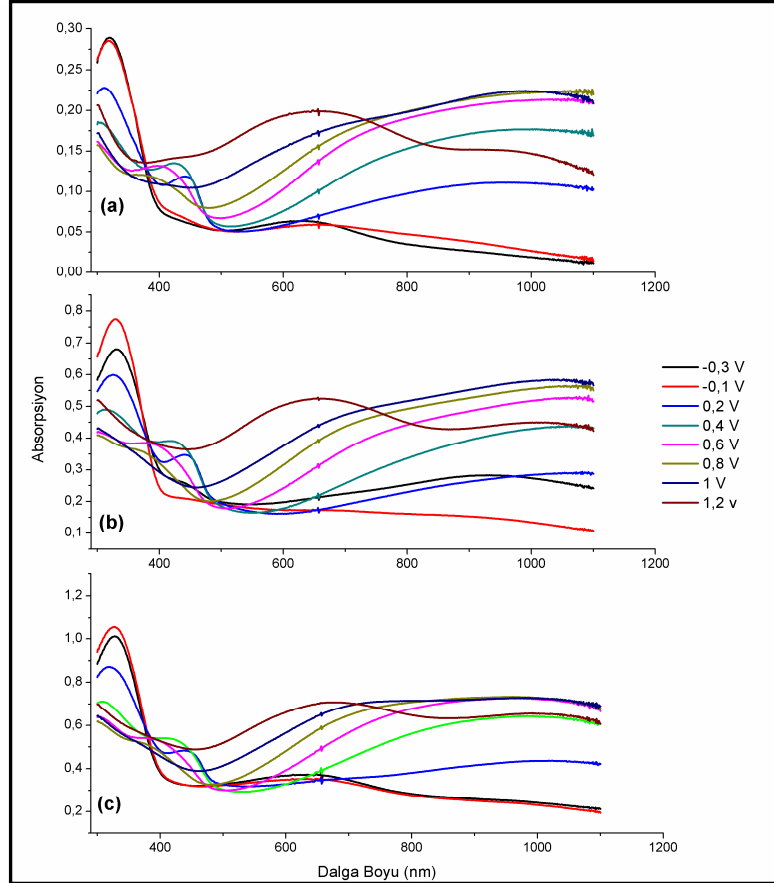
Oluşturulan film, içinde monomer olmayan test çözeltileri içinde [84, 102, 141, 148, 149], UV-görünür bölge spektrometresi ve potansiyostatın senkronize çalışması ile analiz edilir. Belirli bir potansiyel değerden başlayarak, uyarılan filmin absorpsiyon ve geçirgenlik spektrumları alınarak değişimler incelenir.

3.4.1. Tek katlı filmlerin spektroelektrokimyasal özellikleri

Spektroelektrokimyasal özelliklerinin incelenme prosedürünün anlatıldığı deneysel çalışma bölümünde belirtildiği gibi, tek katlı PANi filmler $-0,3V/+1,2V$ aralığında incelenmiştir. Monomer bulunmayan, $LiClO_4/ACN$ çözeltisi içinde incelenen filmler için karşıt ve referans elektrotları olarak, film üretim aşamasında olduğu gibi Pt ve Ag/Ag^+ sistemi kullanılmıştır. Negatif potansiyelden başlayarak, aşağıdaki

grafiklerde de görüldüğü gibi, belirli aralıklarda potansiyel farkların uygulanması sırasında UV-görünür bölge spektrumları kaydedilmiştir.

Şekil 3.23; 100 s, 300 s ve 500 s sürelerle kaplanan PANi için yapılan spektroelektrokimyasal ölçüm sonuçlarını vermektedir.



Şekil 3. 23. (a) 100 s, (b) 300 s ve (c) 500 s sürelerle kaplanan PANi için -0,3V/+1,2V aralığındaki absorpsiyon spektrumları

Grafiklerden de görülebileceği gibi, uygulanan potansiyel farklar pozitif değerlere doğru gittikçe PANi şeffaf durumundan renkli durumuna geçmekte ve 600 nm civarında bulunan karakteristik absorpsiyonunu sergilemektedir [8, 9, 23, 159, 161-163]. Bununla beraber, -0,3 V'ta gözlenen ve 350 nm civarında ortaya çıkan pik, PANi'nin $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişiyle ilişkilidir [181]. Potansiyel farkların uygulanması ile meydana gelen katılama işlemi sonucunda 0,2 V ve 0,4 V'ta polaron elektronik durumlarının ve daha ileri aşamalarda uyarımlarda bipolaron band oluşumlarının belirtileri de absorpsiyon spektrumlarında gözlemlenmektedir. -0,3 V'ta düşük dalga boylarında $\pi \rightarrow \pi^*$ elektronik geçişinin gözlenmesinin ardından, katılama işlemi ile

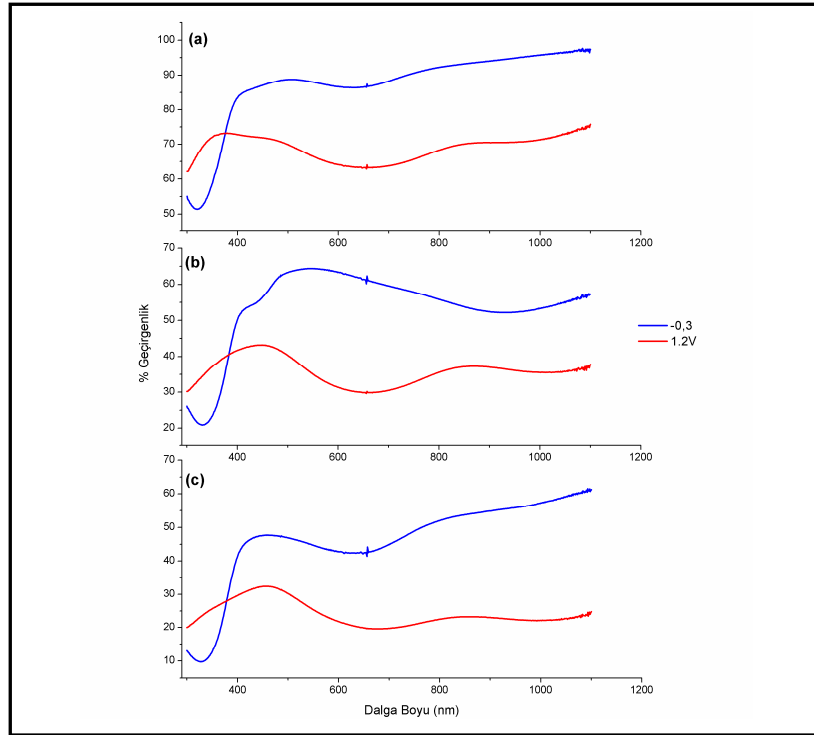
polaron elektronik durumlarının oluşması ile daha yüksek dalga boylarında yani daha düşük enerjilerde $\pi \rightarrow$ polaronik band geçişleri meydana gelmeye başlamıştır (0,2 V). Katkılama işleminin devam etmesi ile absorpsiyon daha yüksek dalga boylarına kayması, bipolaronik bandların oluşumu ile meydana gelen daha küçük enerjili geçişlerin varlığını göstermektedir. Diğer taraftan, spektrumlardan yola çıkılarak belirtilmesi gereken önemli durumlardan biri, - 0,3 V'ta meydana gelen absorpsiyon maksimumunun görünür bölge dışında (350 nm) olması ve katkılama ile absorpsiyon maksimumunun görünür bölgeye (600 nm) kaymasıdır. Yani PANi, -0,3 V'ta şeffaf durumdayken, katkılama işleminin sonucunda renkli duruma geçmektedir [8, 23, 119].

Bu bölümün başlarında değinildiği gibi, anilinin elektropolimerizasyonu sonucunda elde edilen ürünün PANi olup olmadığının kesin bir şekilde belirlenmesi gerekmektedir. Gerekli koşulların tam anlamıyla oluşturulmadığı durumlarda anilinin polimerizasyon işlemi sonucunda, benzidin ve difenilamin gibi dimerik yapılar meydana gelebilir ve elde edilen sonuçlarda bazı farklılıklar gözlemlenebilir [160-162]. Bu noktada, elektrokromik çalışmalarda yanıtıcı olabilecek en önemli faktör anilinin dimerik yapılarının da elektrokromik özellik sergilemeleridir. Bu yapılar uzun konjugasyon zincirlerine sahip polimerler olmamalarına rağmen, viyolejenler gibi davranarak elektrokromik özellik göstermektedirler. Bu nedenle elde edilen ürün tam anlamıyla incelenmeli ve sonucun şüphe götürmeyecek şekilde ortaya koyulması gerekmektedir. Bu nedenle elde edilen filmlerin absorpsiyon spektrumları incelenerek aşağıdaki sonuçlar elde edilmiştir:

- Literatür araştırmalarına bağlı olarak; nötral durumda (-0,3 V), 450 nm civarında gözlenebilecek olan pik; anilinin, anilin radikal katyonu ya da yükseltgenmiş benzidin durumuna atfedilebilir [161-164, 181, 182].
- Yukarıda bahsi geçen bu absorpsiyon pikinin, tez çalışmasında elde edilen filmin spektrumunda bulunmaması, elektropolimerizasyon işleminin PANi oluşumu ile noktalandığını göstermektedir.
- Ek olarak, katkılama işlemi sırasında alınan absorpsiyon spektrumlarında; 400 nm civarında polaron ve 600 nm civarında bipolaron [166] oluşumunu gösteren

absorpsiyon piklerinin mevcudiyeti elde edilen filmin tam anlamıyla polianilin olduğunun diğer bir kanıtı olarak görülmektedir.

Şekil 3.23'teki spektrumlardan gözlenen bir diğer detay ise, kaplama kalınlığının artması ile oluşan absorpsiyonun artmasıdır. Yani film kalınlığı arttıkça daha koyu renkli film elde edilmektedir. Elde edilen filmlerin kalınlıklarının geçirgenliğe etkisini incelemek için Şekil 3.24'te verilen maksimum redoks durumlarındaki geçirgenlik spektrumlarına bakılmalıdır.



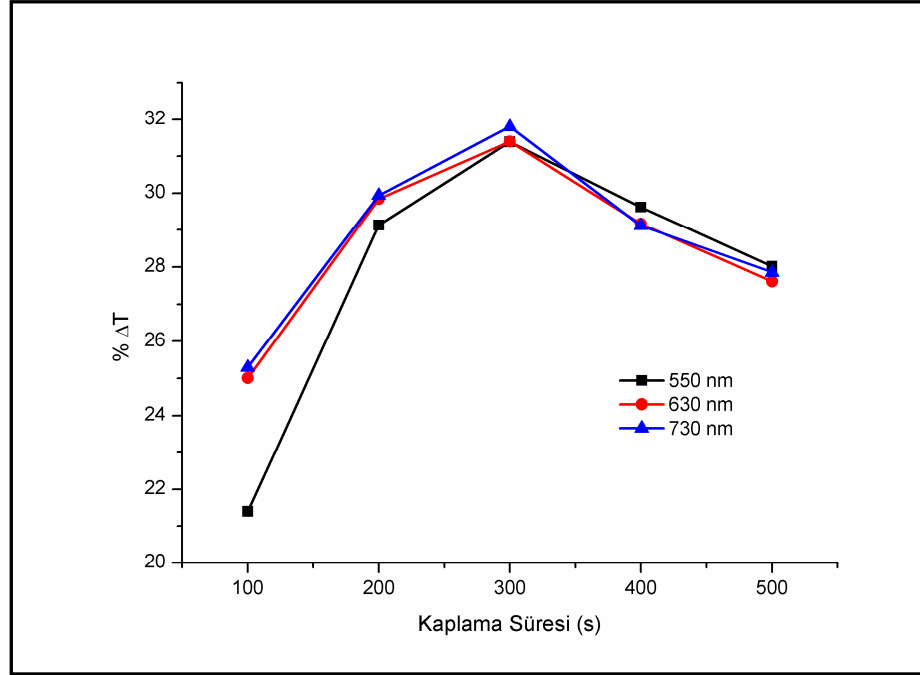
Şekil 3. 24. (a) 100 s, (b) 300 s ve (c) 500 s sürelerle kaplanan PANi için -0,3V/+1,2V aralığındaki maksimum geçirgenlik spektrumları

Grafiklerden de görülebileceği gibi, 100 s kaplanan PANi, şeffaf olduğu durumda (-0,3 V) %90 geçirgenlik sergilerken, renklendiği durumda yani yükseltendiğinde %65 civarında bir geçirgenliğe sahiptir. PANi'in kalın filmi incelenecek olursa, şeffaf durumunda %50 civarında geçirgenliği olan film, renkli modunda %30 geçirgenlik sağlamaktadır.

Bu sonuçlara göre; ince filmler şeffaf modlarında yüksek geçirgenlik değerleri sergilerken, renklendiklerinde ışığı engelleyici absorpsiyon değerine ulaşamamaktadırlar. Kalın kaplamalı filmlerde ise tam tersi durum ortaya

çıkılmaktadır. Yani filmler şeffaf modlarında ışığın geçişine izin verecek olan yeterli şeffaflığı sağlayamamaktadırlar.

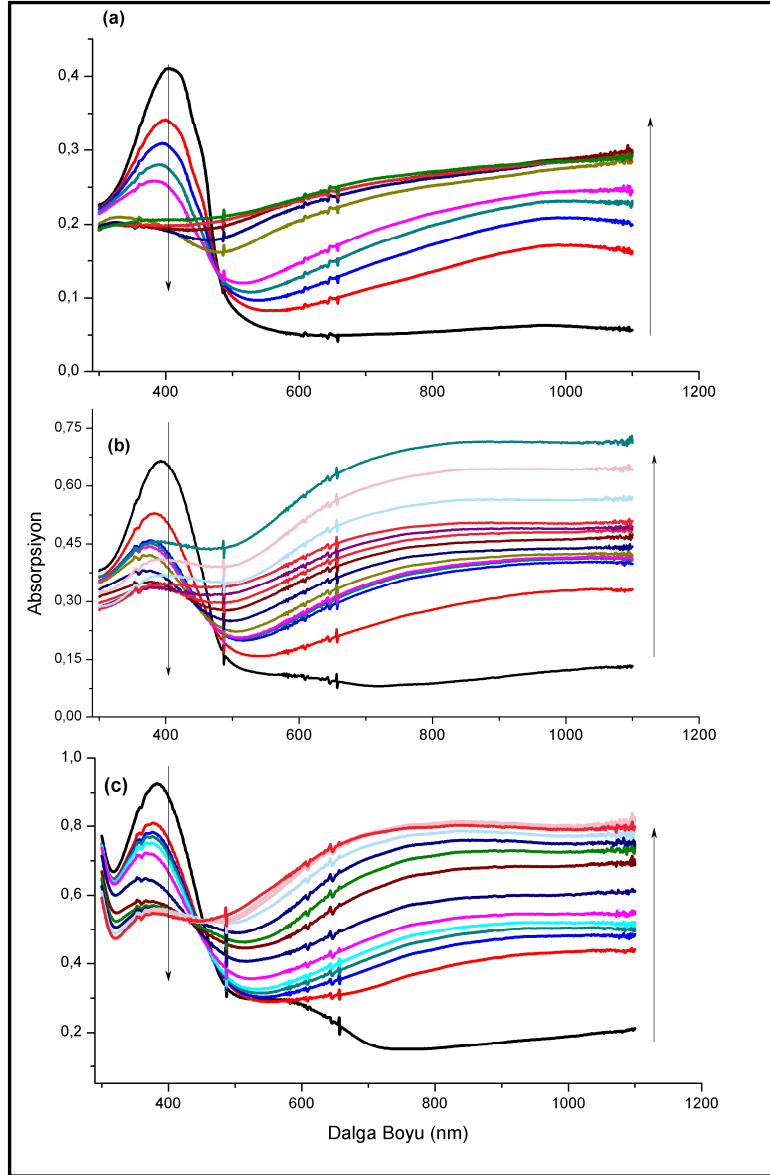
Bu nedenle kaplama süresine bağlı olarak, maksimum şeffaf ve renkli durumlar arasındaki geçirgenlik farkının yani $\% \Delta T$ değerinin incelenmesi gerekmektedir.



Şekil 3. 25. Farklı kaplama sürelerinde kaplanan PANi için maksimum (-0,3 V) ve minimum (1,2 V) geçirgenlik durumları arasındaki farkın kaplama süresine bağlı davranışı

Grafikten görüldüğü gibi, optimum durum PANi'in 300 s'lik kaplamalarında elde edilmiştir. Daha düşük kalınlıklı kaplamalarda elde edilen optik pencere ($\% \Delta T$) yetersiz kalmakta, 300 s'nin üzerindeki kaplamalarla elde edilen filmlerde ise filmin kalınlaşması ile beraber katkılama ve iyon girişinin zorlaşması elde edilen $\% \Delta T$ değerlerinin düşmesine neden olmaktadır.

Polianilin için yapılan incelemenin aynısı, polipirol için yapılırken -1V/+1,8V potansiyel aralığı kullanılmıştır. Benzer şekilde içinde monomer olmayan $\text{LiClO}_4/\text{ACN}$ çözeltisi içinde belirli aralıklarla potansiyel farklar uygulanarak şeffaf ve renkli durumlar arasındaki absorpsiyon spektrumları incelenmiştir. Şekil 3.26; 5 s, 15 s ve 25 s sürelerle kaplanan PPy için yapılan spektroeletrokimyasal ölçüm sonuçlarını vermektedir.



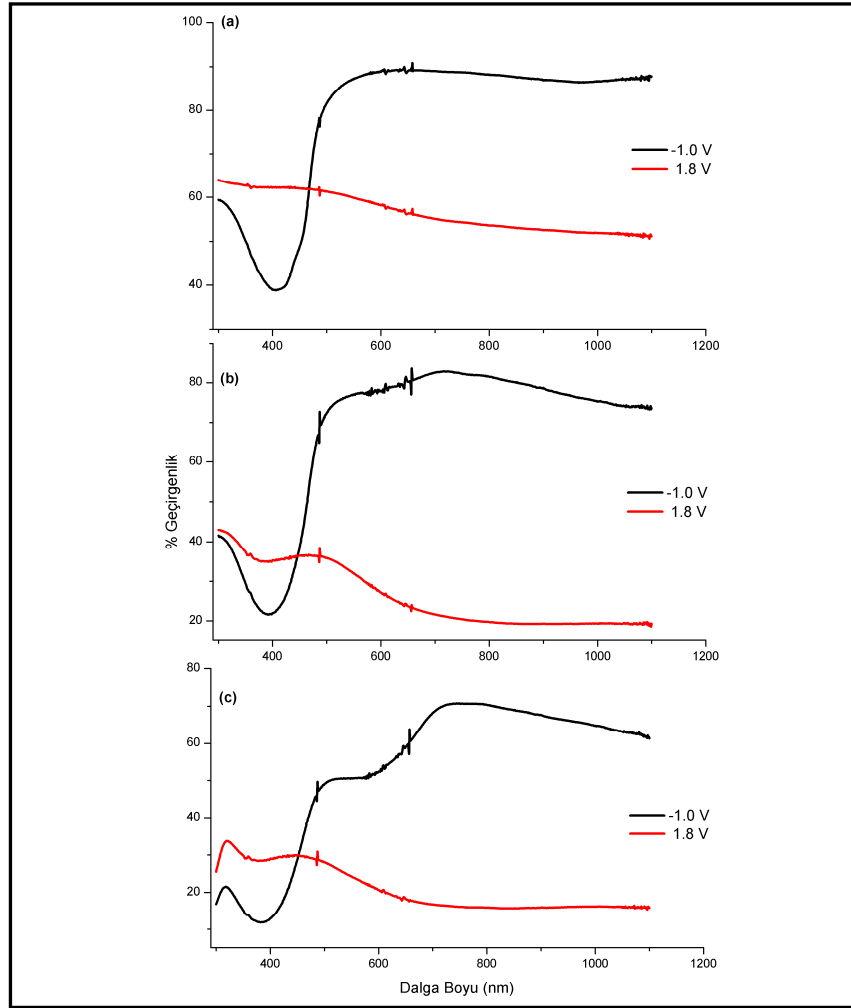
Şekil 3. 26. (a) 5 s, (b) 15 s ve (c) 25 s sürelerle kaplanan Py İçin -1 V/+1,8 V aralığındaki absorpsiyon spektrumları (ok pozitif potansiyele gidiş yönünü göstermektedir)

Grafik incelendiğinde, literatürdeki çalışmalara benzer şekilde, katılanmamış durumda, 370 nm civarında $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişi sergileyen PPy, katılma başladığında 550 nm civarında $\pi \rightarrow$ polaron geçişini sergilemekte, daha ileri aşamalarda ise bipolaronik band yapısı oluşumlarını temsil eden spektrumu vermektedir [28].

Bunun yanında, -1 V'ta düşük absorpsiyon değeri ile şeffaf olan film, pozitif potansiyele doğru gidildiğinde renklenerek görünür bölgede absorpsiyon

sergilemektedir. Ayrıca, farklı kalınlıklı filmler incelendiğinde, film kalınlığının artması ile beraber, absorpsiyonun arttığı da gözlemlenmektedir.

Aynı filmlerin geçirgenlik spektrumları incelendiğinde olursa aşağıdaki grafikler elde edilmiştir.

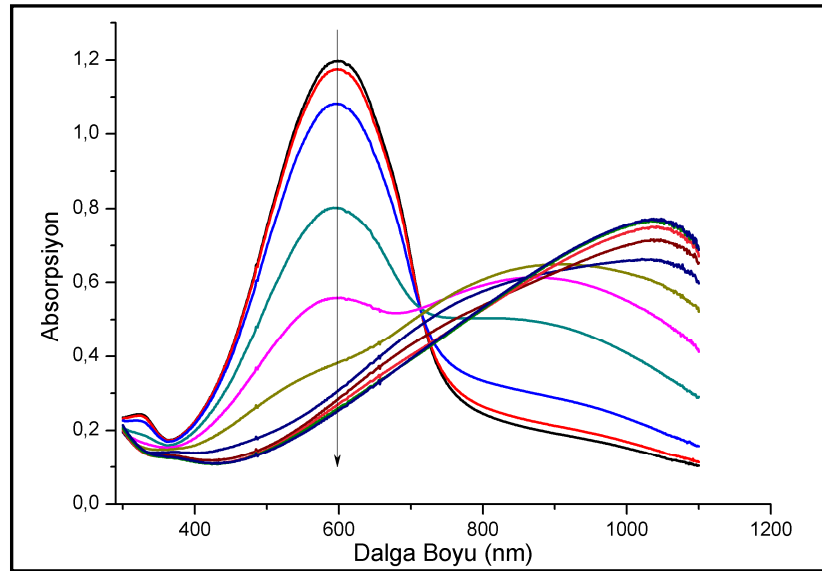


Şekil 3.27. (a) 5 s, (b) 15 s ve (c) 25 s sürelerle kaplanan PPy için -1V/+1,8V aralığındaki maksimum geçirgenlik spektrumları

Şekil 3.27'deki davranışlar incelendiğinde, PANi'de olduğu gibi kaplama kalınlığının artması ile beraber maksimum geçirgenlik değerinin düştüğünü görmekteyiz. 5 s kaplanan PPy için maksimum geçirgenlik değeri 670 nm'de %87 (670 nm) iken, 25 s kaplanan filmde bu değer %60 değerine gerilemektedir. Bu durum, PANi'de olduğu gibi, film kalınlığının artması ile beraber film kalitesinin azalması ve buna bağlı olarak filmin renk değişiminin sağlayacak olan katkılama işleminin daha zor gerçekleşmesinin bir sonucudur. Daha kalın filmin renk değişimini sağlamak için

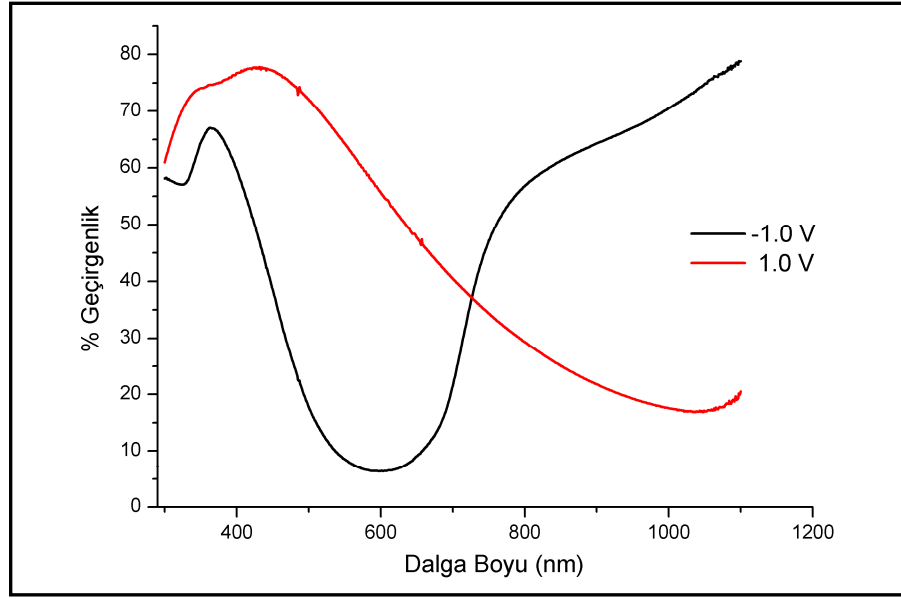
daha fazla yük gerekmekte ayrıca filmi bu yük miktarı ile katkılamak için daha yüksek gerilimler uygulanmalıdır. Uygulanan gerilimler filmin çalışma aralığı ile sınırlandırıldığından kaplama süresinin artması ile geçirgenliğin azalması kaçınılmaz bir durum olarak karşımıza çıkmaktadır.

Tamamlayıcı elektrot üzerinde bulunan PEDOT, PANi ve PPy'den farklı olarak kalınlığa bağlı olarak incelenmemiştir. Bu polimerden elde edilen filmin kalınlığı, diğer elektrotta bulunan polimere göre belirlendiğinden, PEDOT'in spektroeletrokimyasal özellikleri sadece bir film üzerinden incelenmiş ve aşağıdaki sonuçlar verilmiştir.



Şekil 3. 28. PEDOT için -1V/+1V aralığındaki absorpsiyon spektrumu. (ok pozitif potansiyele gidiş yönünü göstermektedir)

Polipirol ve polianilinden farklı olarak katodik renklenmiş bir polimer olan PEDOT, görünür bölge incelendiğinde diğer iki polimere nazaran tam zıttı bir davranış sergilemektedir [106, 121]. Yani, uygulanan gerilimde pozitif değerlere doğru gidildikçe filmin absorpsiyonu azalmaktadır, diğer bir deyişle film renkli durumdan şeffaf duruma geçmektedir. İndirildiğinde renklenmiş bir polimer olan PEDOT pozitif potansiyelde görünür bölgede herhangi bir absorpsiyon sergilemezken, yükseltildiğinde yani uygulanan potansiyel fark negatif değerlere gittiğinde görünür bölgede (~ 600 nm) absorpsiyon vermektedir [1, 106, 116, 121, 149].



Şekil 3. 29. PEDOT için -1V/+1V aralığındaki geçirgenlik spektrumu

Şekil 3.29’da verilen geçirgenlik spektrumuna baktığımızda; PEDOT şeffaf ve renklenmiş durumları arasındaki maksimum $\% \Delta T$ değerini 550 nm’de vermektedir. Bu dalga boyunda, 1 V’ta hemen hemen ışığı hiç geçirmeyen film, -1 V uygulandığında bipolaron bandların oluşması sonucunda görünür bölgede absorpsiyon sergilemektedir [106, 121].

3.4.2. İki katlı filmlerin spektroeletrokimyasal özellikleri

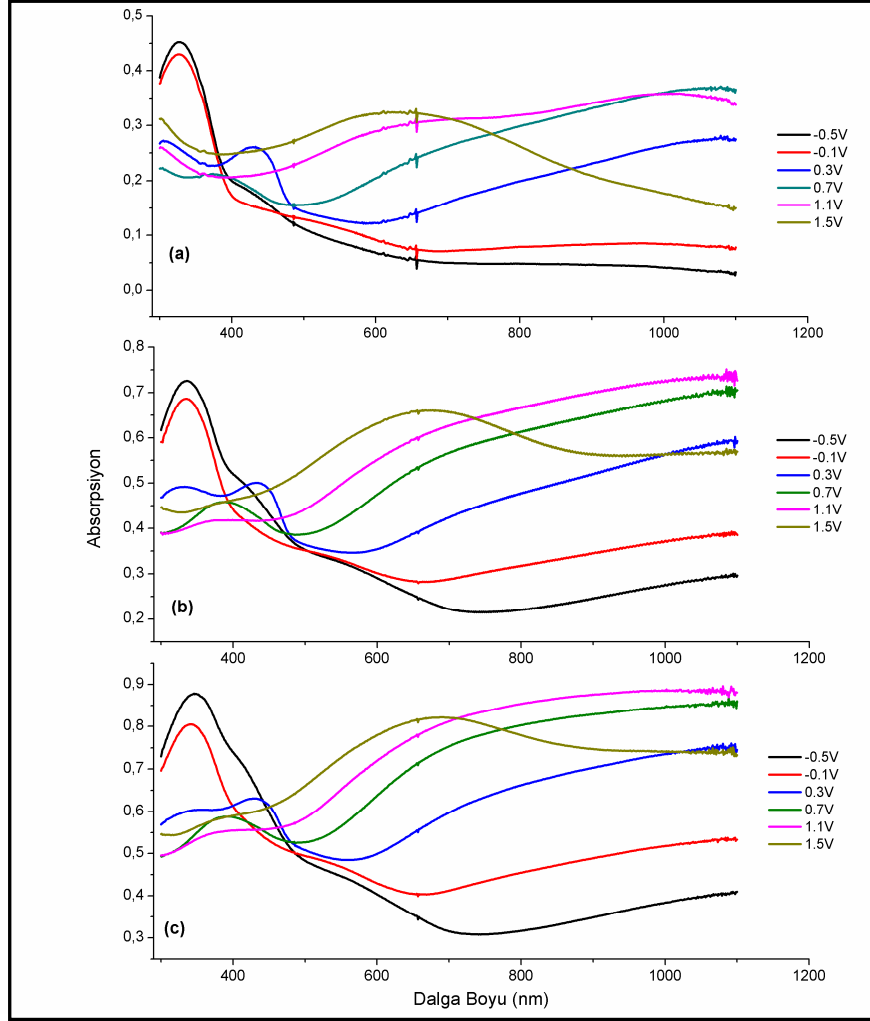
Tezin ana konusu olan ve katmanlı yapıya bağlı olarak incelenecek olan ECD özelliklerin ilk aşamasında, cihazı oluşturacak olan katmanlı film yapısının özelliklerinin incelenmesi gerekmektedir. Bu nedenle, daha önceki bölümlerde PANi ve PPy elektropolimerizasyon süreleri ve sıra değişimi olacak şekilde üst üste kaplanarak kalınlık ve elektrokimyasal özellikler bakımından analiz edilmişti. Bu bölümde, ikili kaplamalar aynı şekilde meydana getirilerek spektroeletrokimyasal özellikleri bakımından analiz edilmiştir.

3.4.2.1. PANi/PPy filmlerinin spektroeletrokimyasal özellikleri

PANi/PPy katmanlı yapısının elde edilebilmesi için, deneysel çalışma bölümünde anlatıldığı gibi öncelikle PANi film, ITO kaplı cam üzerinde oluşturulmuş daha sonra bu filmin üzerine PPy kaplaması yapılmıştır. Bu ikili kaplamaların absorpsiyon ve

geçirgenlik davranışları gerek ilk katman olan PANi gerekse ikinci katman olan PPy'ün kalınlıklarına bağlı olarak incelenmiştir.

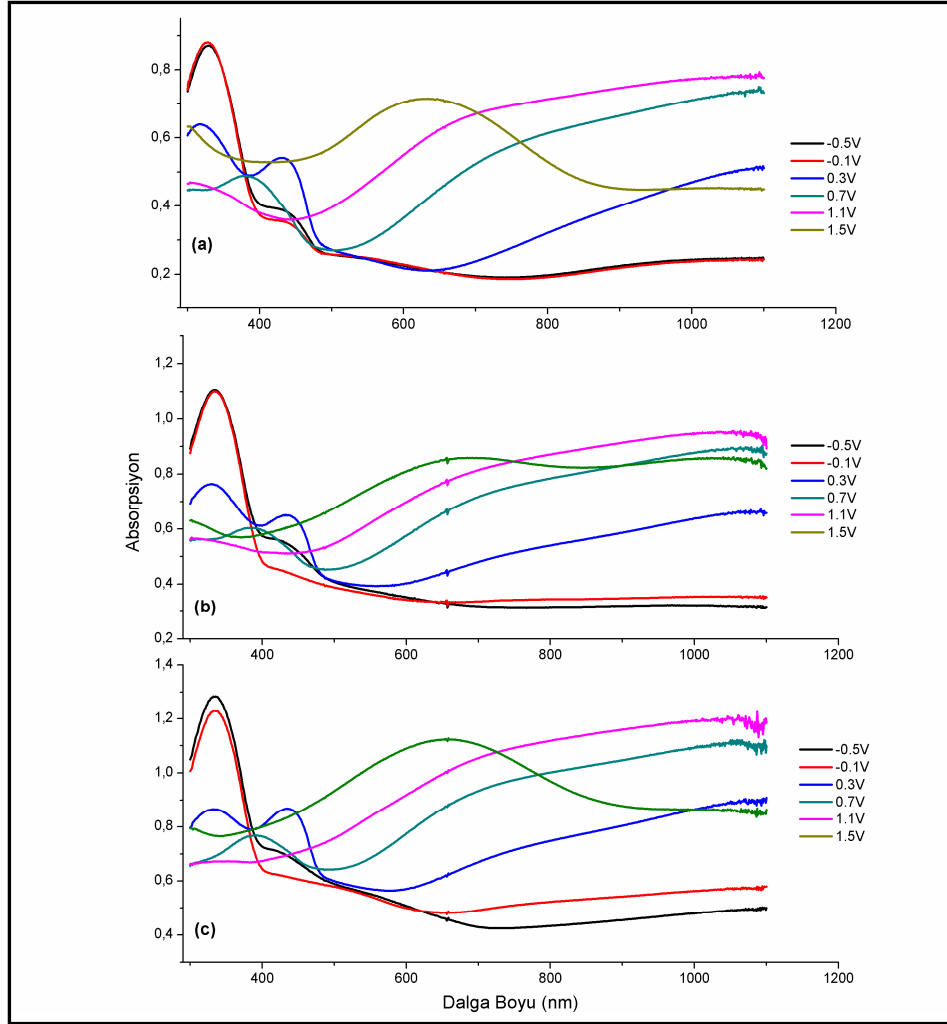
Şekil 3.30 ilk katman olan PANi'in 100 s'lik kaplaması üzerine yapılan farklı kalınlıklı PPy filmleri için absorpsiyon spektrumlarını göstermektedir.



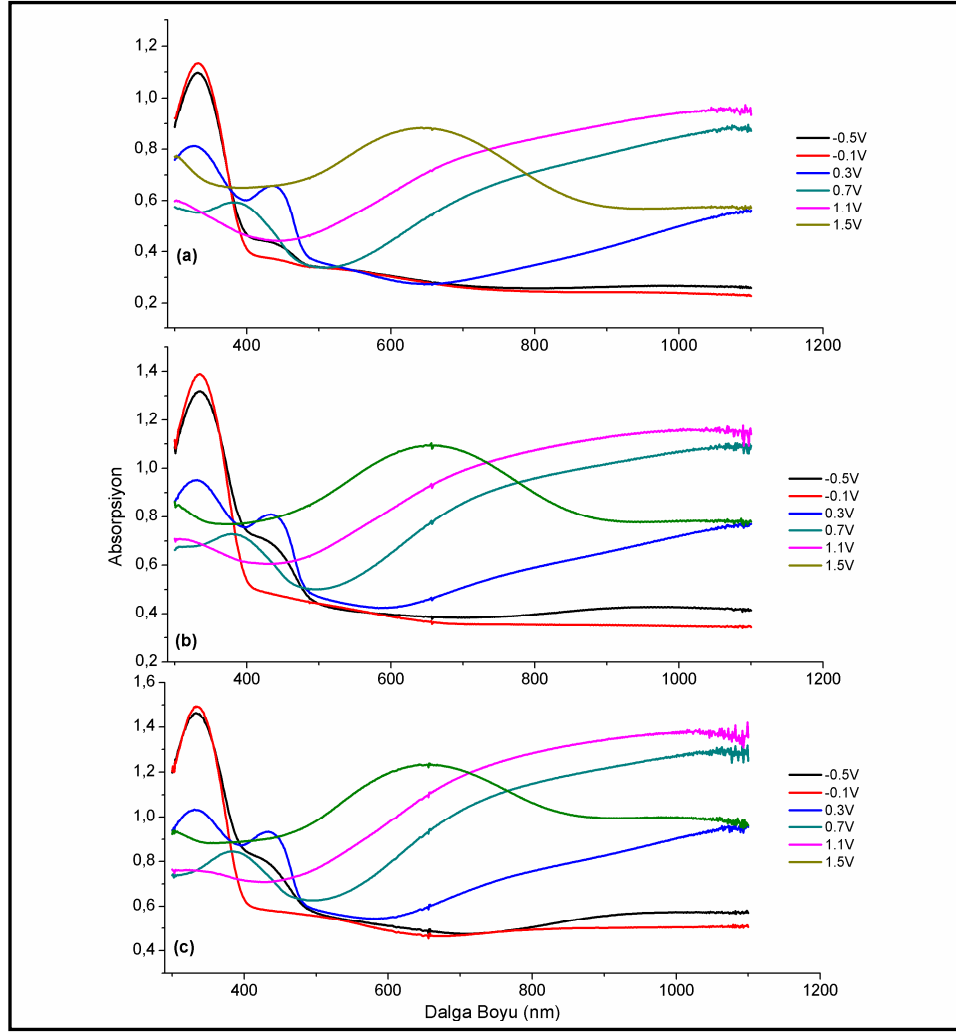
Şekil 3. 30. 100 s kaplanmış PANi üzerine kaplanan (a) 5 s, (b) 15 s ve (c) 25 s PPy için -0,5V/1,5V arasında alınan absorpsiyon spektrumları

Şekil 3.30'dan da görülebileceği gibi, ilk katman olan PANi'in belirli bir kalınlık değeri için, üst katman olan PPy kalınlığı arttıkça, elde edilen absorpsiyon değeri büyümektedir. Buna ek olarak, PPy kalınlığının artması ile elde edilen spektral davranışın değişmediği ancak ikili kaplamalarda sadece daha koyu bir film elde edildiği ve bunun yanında indirgenmiş durumdaki şeffaflık yani ışık geçirgenliğinin de azaldığı sonucuna varılmıştır.

PPy'ün yukarıda verilen kalınlık sistematığı için 300 s ve 500 s'lik PANi (ilk katman) kalınlıklarına göre absorpsiyon değişimi Şekil 3.31 ve Şekil 3.32'de sırasıyla verilmektedir.



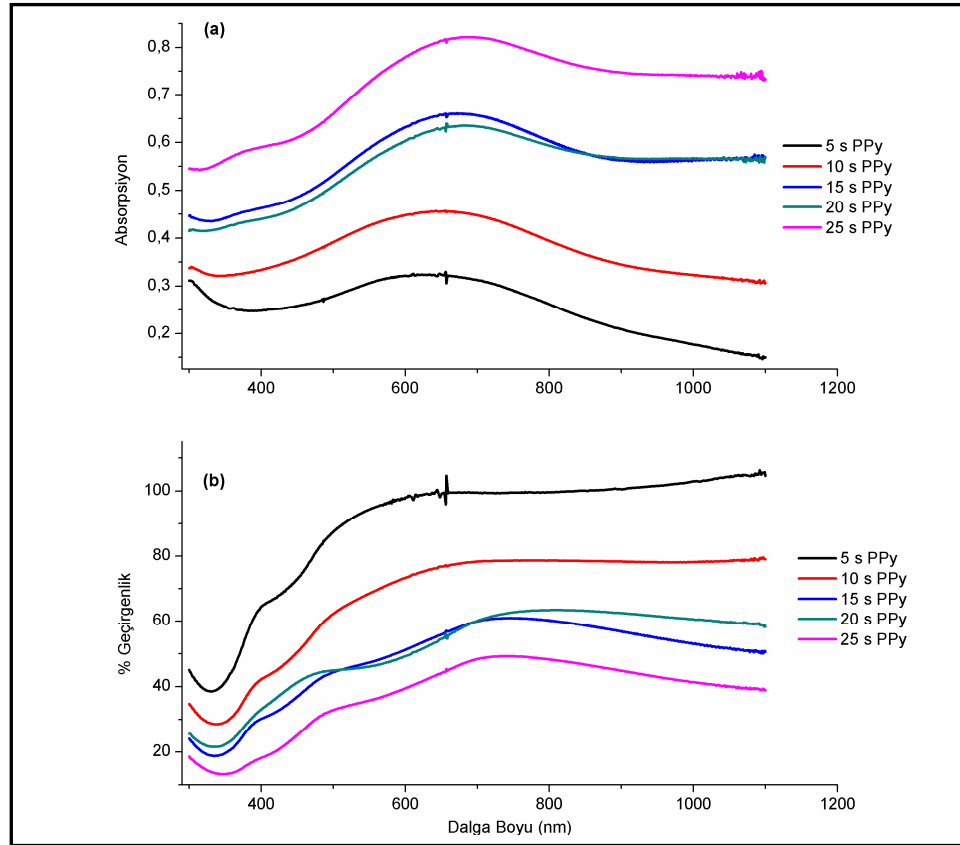
Şekil 3. 31. 300 s kaplanmış PANi üzerine kaplanan (a) 5 s, (b) 15 s ve (c) 25 s PPy için -0,5V/1,5V arasında alınan absorpsiyon spektrumları



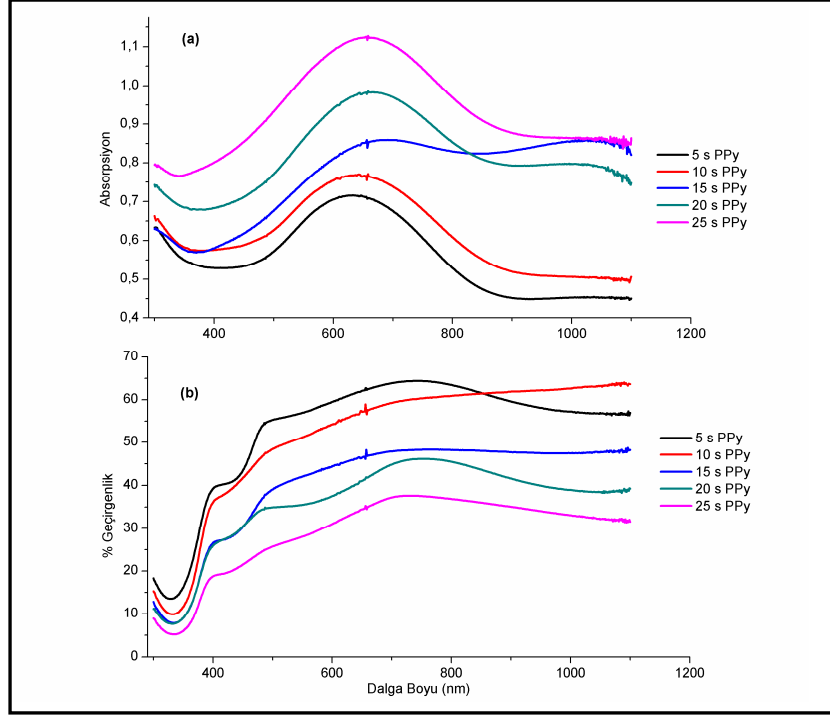
Şekil 3. 32. 300 s kaplanmış PANi üzerine kaplanan (a) 5 s, (b) 15 s ve (c) 25 s PPy için -0,5V/1,5V arasında alınan absorpsiyon spektrumları

Şekil 3.32'deki absorpsiyon spektrumları incelendiğinde; 300nm, 400nm ve 650nm civarında pikler gözlenmektedir. Bu pikler, hem PANi hem de PPy'ün tek başlarına olan spektrumlardaki piklerle kıyaslandığında, ortaya çıkan durumun her iki polimerin de katkısıyla elde edildiğini göstermektedir. Gerek PANi, gerekse PPy yukarıda belirtilen bölgelerde absorpsiyona sahip polimerlerdir [8, 28, 159]. Elde edilen spektrumlarda, her iki polimerin de kaplama kalınlığının artmasıyla absorpsiyon şiddetleri artmaktadır, yani daha koyu filmler elde edilmektedir. Bunu başka bir şekilde ifade edecek olursak; film kalınlıklarının artması ile absorpsiyon artmakta, dolayısıyla geçirgenlik azalmaktadır.

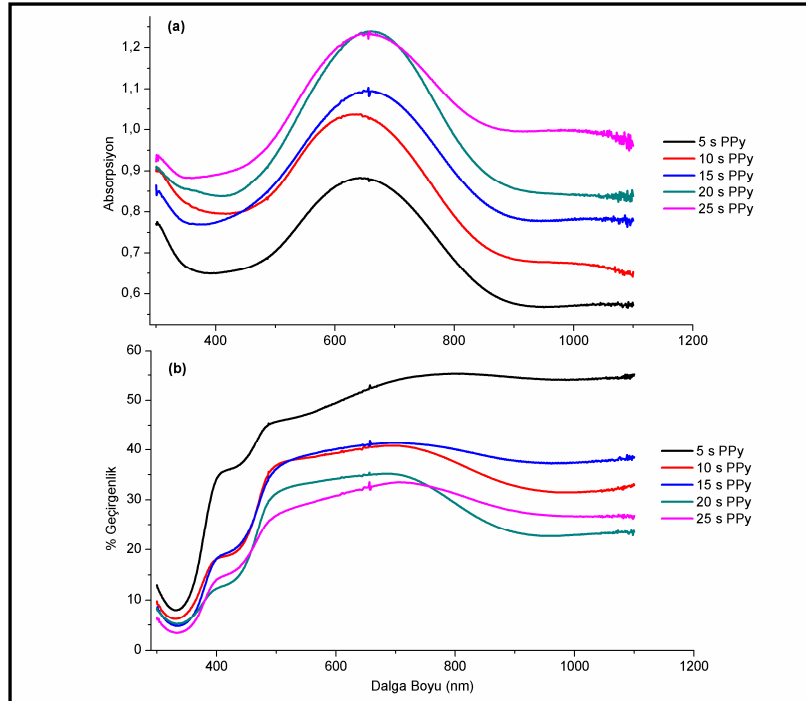
Kaplama kalınlıklarının yapının spektroelektrokimyasal özelliklerini nasıl etkilediğini görebilmek için, aynı kalınlıklı PAni üzerine farklı kalınlıklı PPy filmler kaplanması ile elde edilen spektrumların kıyaslaması yapılmalıdır. Bu nedenle aşağıdaki grafiklerde, 100s, 300s ve 500s süre ile kaplanan PAni filmler üzerine farklı kalınlıklarda kaplanan PPy filmlerin absorpsiyon ve % geçirgenlik spektrumları karşılaştırılmıştır. Şekil 3.33, Şekil 3.34 ve Şekil 3.35 elde edilirken renkli durumu yani maksimum renklenmeyi elde etmek için 1,5 V, renksiz yani maksimum şeffaf durumu elde etmek için ise -0,5 V uygulanmıştır. Bu değerler filmin çalışma aralığı olarak belirlenmiş ve bu değerlerin dışında filmin spektral özelliklerinde değişiklik olmamakla beraber ortaya çıkan tersinmez yan reaksiyonlar optik özelliklerin kötü yönde etkilenmesine yol açmıştır.



Şekil 3.33. 100 s PAni için ikinci katman olan PPy'ün farklı kalınlıklarındaki (a) maksimum absorpsiyon (1,5 V) ve (b) maksimum geçirgenlik (-0,5 V) spektrumlarının karşılaştırılması.



Şekil 3. 34. 300 s PANi için ikinci katman olan PPy'ün farklı kalınlıklarındaki (a) maksimum absorpsiyon (1,5 V) ve (b) maksimum geçirgenlik (-0,5 V) spektrumlarının karşılaştırılması



Şekil 3. 35. 500 s PANi için ikinci katman olan PPy'ün farklı kalınlıklarındaki (a) maksimum absorpsiyon (1,5 V) ve (b) maksimum geçirgenlik (-0,5 V) spektrumlarının karşılaştırılması

Grafiklerden görülebileceği gibi, ilk katman olan PAni'nin kalınlığının artması ile birlikte absorpsiyon artmakta, geçirgenlik ise azalmaktadır. Bu durum, ECD'lerde kullanılacak polimerik filmler için beklenen bir durumdur. Kaplama kalınlığı arttıkça (hem PAni hem de PPy), daha koyu bir film elde edilmekte ve buna bağlı olarak geçirgenlik azalmaktadır. Filmlerin katılanması sonucu daha koyu bir renk elde edilirken, aynı filmin şeffaflaşması için ters yönde yapılan işlem sırasında, ince filme göre şeffaflığı daha az bir film elde edilmektedir. Çünkü yapı her ne olursa olsun ışığın kat ettiği yol arttıkça absorpsiyonu artacak, yani geçirgenliği azalacaktır.

Tek katlı PPy ile katmanlı yapıda PAni üzerine kaplanan PPy'ün (PAni/PPy katmanlı yapısı) optik geçirgenliklerinin karşılaştırılması, iki yapı arasındaki özelliklerin incelenmesi bakımından önemlidir. Tablo 3.10'da tek katlı PPy filmin geçirgenlik değerleri ile katmanlı yapıda PAni üzerine kaplanan PPy'ün geçirgenlik değerlerini karşılaştırılmıştır.

Tablo 3. 10. PAni/PPy katmanlı yapısında elde edilen maksimum ΔT % değerleri ile tek katlı PPy maksimum ΔT % değerlerinin karşılaştırılması

	PPy kalınlığı (μm)				
	0,012 (5 s)	0,028 (10 s)	0,041 (15 s)	0,063 (20 s)	0,077 (25 s)
Tek Katlı ΔT % PPy (630 nm)	25,01	29,84	31,40	29,17	27,61
PAni kalınlığı (μm)	ΔT % PPy/PAni				
0,210 (100 s)	33,13	26,17	27,24	24,37	18,92
0,558 (200 s)	25,34	22,04	21,98	14,06	10,03
1,074 (300 s)	20,49	23,48	19,37	14,02	12,24
1,668 (400 s)	19,82	20,61	17,33	19,72	19,02
2,340 (500 s)	23,29	21,57	17,99	21,48	17,24

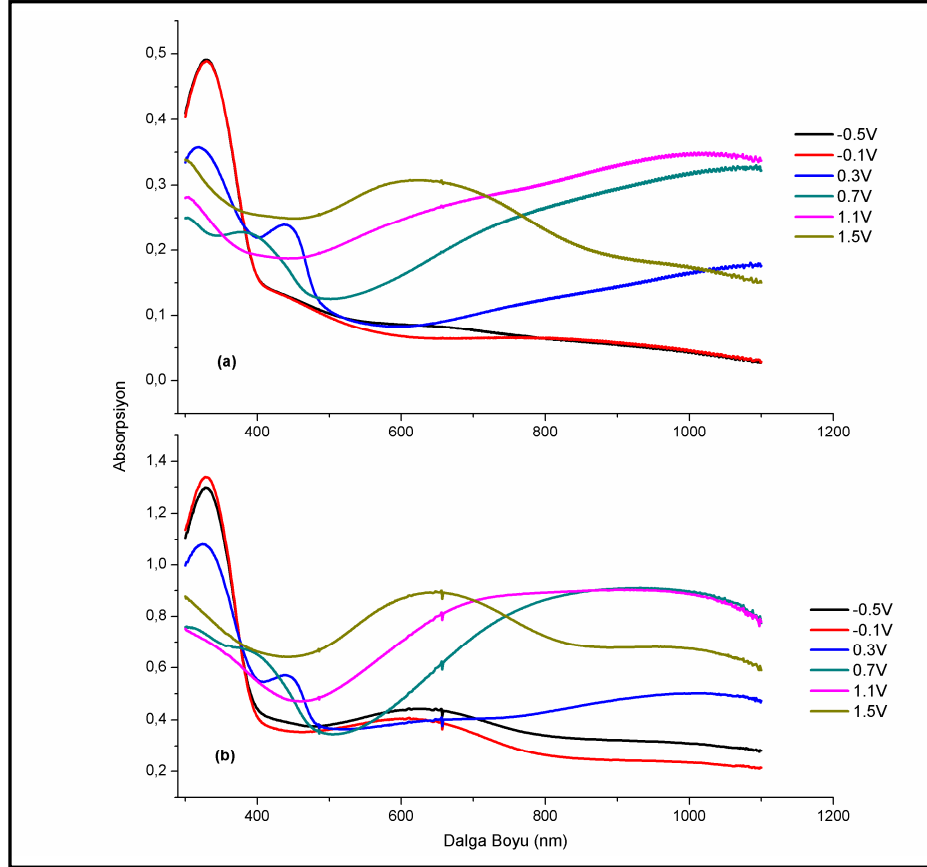
Tablodan da görülebileceği gibi, katmanlı yapı için oluşturulan filmlerde, her bir filmin ince kaplamalarında ölçülen ΔT % değeri, PPy'ün tek başına (5 s) olduğu durumda ölçülen değerden büyüktür. Katmanlı yapıdaki her iki polimerin de kalınlıklarının artması elde edilen sonuç ise tek katlı PPy değerine göre daha düşük değerdedir. Bu noktada, katmanlı yapının ince filmlerinde elde edilen daha yüksek geçirgenlik, morfoloji incelemelerinde ortaya çıkan sonuçlara atfedilebilir. PPy'ün tek başına kaplandığı durumda elde edilen düzgün ve porozitesi düşük yapının iyon giriş çıkışını zorlaştırması, diğer taraftan katmanlı yapıda polianilin üzerine elde edilen PPy'ün alt katman olan PAni'in morfolojisine bağlı olarak daha granüler morfolojisinin elektrot empedansını düşürerek iyon giriş çıkışına olanak

sağlaması [172, 178, 179] 100 s PAni/5 s PPy filmi için elde edilen yüksek ΔT % değerini açıklamaktadır. Katmanlı yapının ince filmlerinde, üst katmandaki PPy'nin granüler ve pürüzlü morfolojisi iyon giriş çıkışının kolay olmasını sağlayarak polimerin indirgenip yükseltgenmesine olanak sağlamakta ve sonucunda, tek katlı PPy filmlere göre, daha yüksek ΔT % değerleri elde edilmektedir. Kalınlıkların artması ile değerlerde gözlemlenen azalma, kalın filmlerde katılama işleminin daha yavaş ve zor gerçekleşmesinden kaynaklanmaktadır [172, 179, 180]. Bu noktada, filmin porozitesinin yüksek olması, ΔT % değerlerinin artması için bir avantaj olarak görünürken, film kalınlığının artması ile iyonların film içine girişinin zorlaşması dezavantaj sağlayan bir durumdur. Katmanlı yapıda kalınlığın artması ile dezavantaj olan durum baskın olduğundan, kullanılacak olan katmanlı yapılarda her iki polimerin ince filmlerinin kullanılmasının daha uygun olacağı sonucunu çıkarmaktayız.

3.4.2.2. PPy/PAni filmlerinin spektroeletrokimyasal özellikleri

PPy/PAni katmanlı yapısında, öncelikle PPy ITO kaplı cam üzerinde oluşturulmuş daha sonra bu filmin üzerine PAni kaplaması yapılmıştır. Bu ikili kaplamaların absorpsiyon ve geçirgenlik davranışları gerek ilk katman olan PPy gerekse ikinci katman olan PAni'in kalınlıklarına bağlı olarak incelenmiştir.

Şekil 3.36 ilk katman olan PPy'ün 5 s'lik kaplaması üzerine yapılan farklı kalınlıklı PAni filmleri için absorpsiyon spektrumlarını göstermektedir.

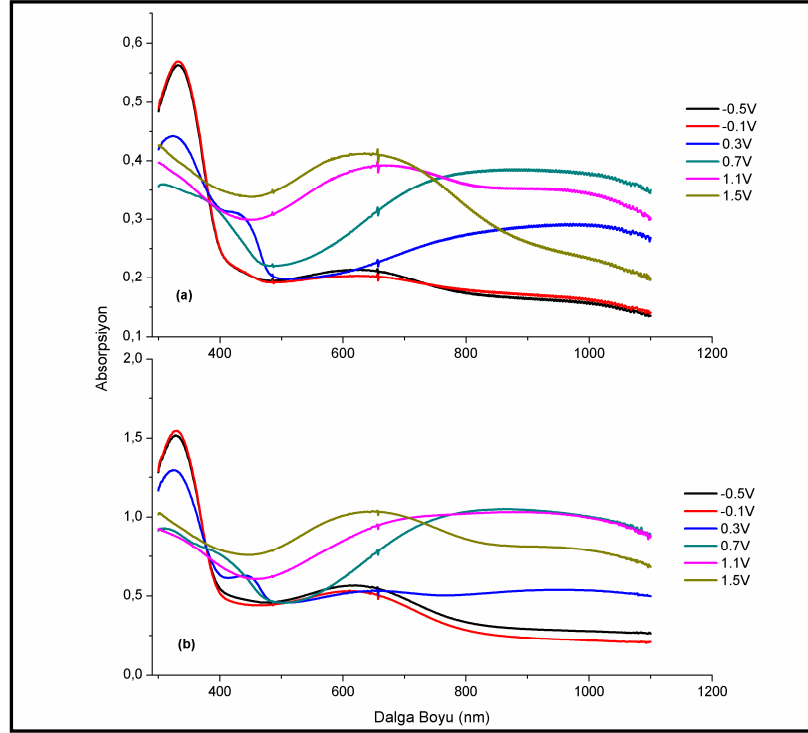


Şekil 3. 36. 5 s kaplanmış PPy üzerine kaplanan (a) 100 s, (b) 500 s PANi için -0,5V/1,5V arasında alınan absorpsiyon spektrumları

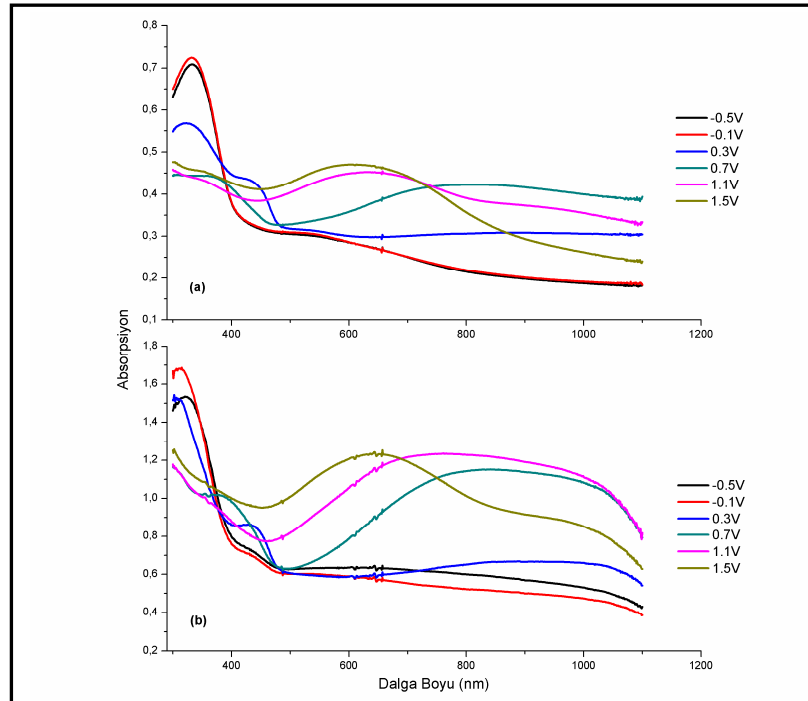
Şekilden de görülebileceği gibi, PPy/PANi katmanlı yapısında PANi/PPy yapısında olduğu gibi 300 nm, 400 nm ve 650 nm civarında absorpsiyon pikleri gözlenmektedir. Bu sonuç, katmanlı yapıda elde edilen sonuçların her iki polimerin özelliklerinin toplamı olduğu sonucuna varmamıza olanak sağlar. Fakat genel anlamda elde edilen spektrum incelenecek olursa elde edilen spektrumun daha çok PANi özelliği sergilediği söylenebilir.

Bu durum PANi'in baskın absorpsiyon özelliğinden kaynaklanmaktadır [167, 168]. Diğer taraftan 650 nm'deki pik her iki polimerin ortak özelliği olup, gözlenen absorpsiyon piki katmanlı yapıyı meydana getiren her iki polimerin absorpsiyonlarının toplamıdır.

Şekil 3.36'da verilen PANi kalınlıkları için, ilk katman olan PPy'nin 15 s ve 25 s'lik kaplamaları için yapılan çalışmaların sonuçları sırasıyla Şekil 3.37 ve Şekil 3.38'de verilmektedir.



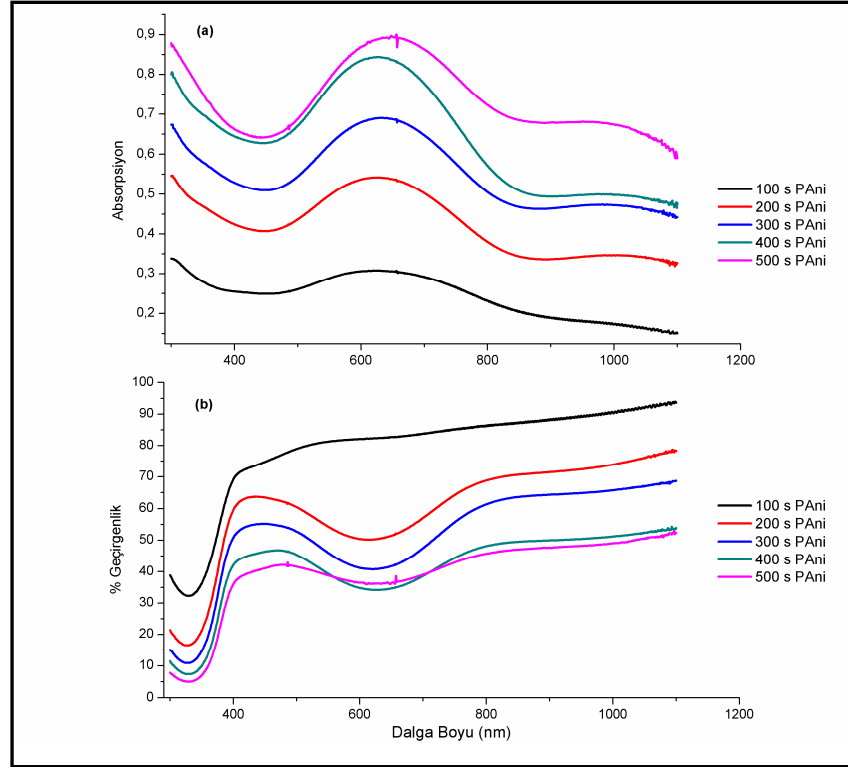
Şekil 3. 37. 15 s kaplanmış PPy üzerine kaplanan (a) 100 s, (b) 500 s PANi için -0,5V/1,5V arasında alınan absorpsiyon spektrumları



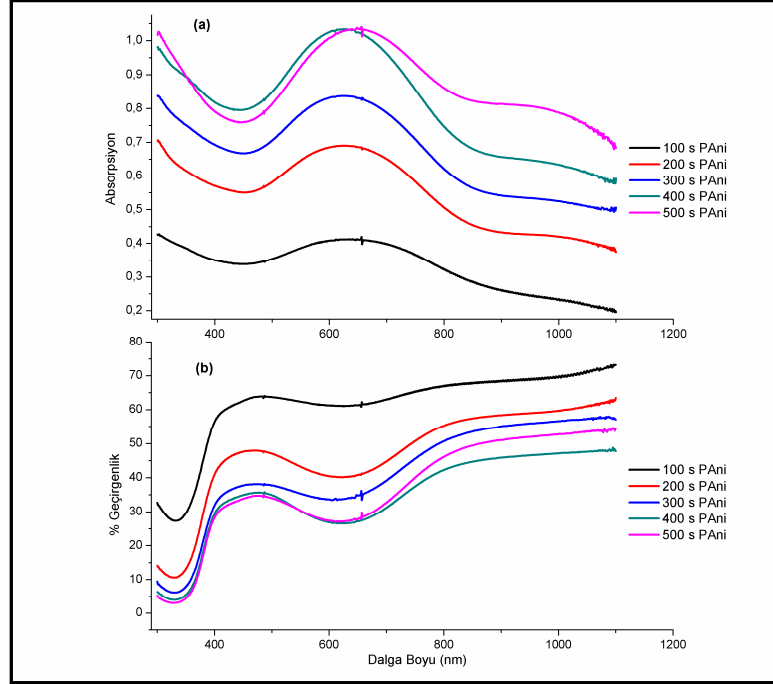
Şekil 3. 38. 25 s kaplanmış PPy üzerine kaplanan (a) 100 s, (b) 500 s PANi için -0,5V/1,5V arasında alınan absorpsiyon spektrumları

Şekillerden görülebileceği gibi, katmanlı yapıdaki her iki polimerin kalınlıklarının artması ile elde edilen absorpsiyon değeri, daha önce incelenen PAni/PPy durumunda olduğu gibi büyümektedir.

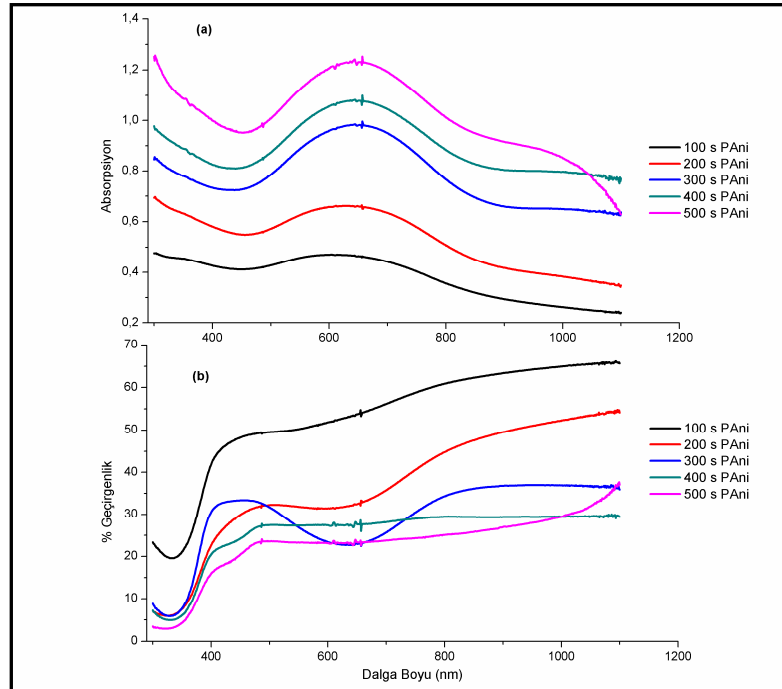
Kaplama kalınlıklarının spektroelektrokimyasal özellikleri nasıl etkilediğinin gözlemlenmesi için, aynı kalınlıklı PPy üzerine farklı kalınlıklı PAni filmler kaplanması ile elde edilen spektrumların kıyaslanması gerekmektedir. Bu nedenle aşağıdaki grafiklerde, 5s, 15s ve 25s süre ile kaplanan PPy filmler üzerine farklı kalınlıklarda kaplanan PAni filmlerin absorpsiyon ve % ΔT spektrumları verilmektedir.



Şekil 3. 39. 5 s PPy için ikinci katman olan PAni'in farklı Kalınlıklarındaki (a) maksimum absorpsiyon (1,5 V) ve (b) maksimum geçirgenlik (-0,5 V) spektrumlarının karşılaştırılması



Şekil 3. 40. 15 s PPy için ikinci katman olan PANi'in farklı kalınlıklarındaki (a) maksimum absorpsiyon (1,5 V) ve (b) maksimum geçirgenlik (-0,5 V) spektrumlarının karşılaştırılması



Şekil 3. 41. 25 s PPy için ikinci katman olan PANi'in farklı kalınlıklarındaki (a) maksimum absorpsiyon (1,5 V) ve (b) maksimum geçirgenlik (-0,5 V) spektrumlarının karşılaştırılması

Tüm kaplamalarda; kaplama kalınlığının artması ile birlikte absorpsiyonun arttığı, geçirgenliğin ise azaldığı görülmektedir. Kalınlığın artması ile absorpsiyondaki artış (ya da geçirgenlikteki azalma) elde edilen filmlerde kalınlıkla beraber daha koyu bir film elde edilmesinden kaynaklanmaktadır. Kalınlık arttıkça, daha fazla katkılama yapıldığından daha koyu renkli film ve sonucunda daha yüksek absorpsiyona sahip yani geçirgenliği daha düşük filmler elde edilmektedir. Bununla beraber, yapı her ne olursa olsun kalınlık arttıkça ışığın kat ettiği yol büyüdüğünden absorpsiyonu artacak, yani geçirgenliği azalacaktır.

PAni/PPy yapısında olduğu gibi, PPy/PAni yapısında da tek katlı PAni ile katmanlı yapıda PPy üzerine kaplanan PAni'in optik geçirgenliklerinin karşılaştırılması, iki yapı arasındaki özelliklerin incelenmesi bakımından önemlidir. Tablo 3.11 tek katlı PPy filmin optik özellikleri ile beraber, katmanlı yapıda PAni üzerine kaplanan PPy için farklı kalınlıklı katmanlı yapı için geçirgenlik değerlerinin karşılaştırılmasını vermektedir.

Tablo 3. 11. PPy/PAni katmanlı yapısında elde edilen maksimum ΔT % değerleri ile tek katlı PAni ΔT % değerlerinin karşılaştırılması

	PAni kalınlığı (μm)				
	0,210 (100 s)	0,558 (100 s)	1,074 (100 s)	1,668 (100 s)	2,34 (100 s)
Tek Katlı ΔT % PAni 730 nm	20,57	33,55	37,24	46,42	50,62
PPy kalınlığı (μm)	ΔT % PAni/PPy				
0,012 (5 s)	39,56	44,39	41,28	43,56	39,07
0,028 (10 s)	41,64	44,73	40,31	38,03	28,68
0,041 (15 s)	38,23	45,20	34,12	35,23	31,90
0,063 (20 s)	38,23	36,85	34,52	34,23	27,26
0,077 (25 s)	33,81	31,38	29,13	29,17	26,57

Tablo değerlerine bakarak ilk katmanda bulunan PPy'nin kalınlığının artması ile ölçülen $\% \Delta T$ değerlerinin azaldığını görebiliriz. Bununla beraber üst katmanda bulunan PAni'in ince kaplamaları ilk etapta $\% \Delta T$ değerlerinin artmasına neden olurken, PAni film kalınlığının artması ile değerlerde düşüş ortaya çıkmaktadır. PPy film morfolojilerinin iyon giriş çıkışını zorlaştırması, PPy kalınlığının artmasıyla daha fazla etkili olmakta ve katkılama işleminin daha da zorlaşması sonucunda ince filmlere kıyasla daha düşük $\% \Delta T$ değerleri ölçülmektedir [172, 178-180]. Üst katman olan PAni'in morfolojisinin getirdiği granüler ve pürüzlü yapısında elektrot empedansının düşük ve buna bağlı iyon giriş çıkışının kolay olması, bu polimerin

belirli kalınlıklardaki ince filmlerinde daha yüksek elektroaktiviteyle birlikte daha yüksek $\% \Delta T$ değerleri elde edilmesine yol açmaktadır [27, 179, 180].

Sonuç olarak özetlenecek olursa; elektrokromik özellik gösteren ikili kaplamalar ECD çalışmalarında kullanılabilirler. Fakat bu polimerlerden elde edilen filmlerin, çalışmanın sistematiginde, ince olarak üretilen filmleri ECD uygulamaları için uygun nitelikte spektral davranış sergilemiş, kalın kaplamalar ise yeterli seviyede bulunmamıştır. Bu zellik bir sonraki bölümde, ECD oluşturma ve özelliklerini araştırmak için yapılan deney sonuçlarında ayrıca belirtilecektir.

İkili kaplamalarda elde edilen spektroeletrokimyasal sonuçlara bakılacak olursa, özetle, film kalınlıklarının artması ile daha yüksek absorpsiyonların ve dolayısıyla daha düşük geçirgenlik değerlerinin elde edildiği sonucuna varılabilir. Bununla beraber, elde edilen spektrum her iki polimerin özelliğini göstermesinin yanında baskın olan PANi özelliğini taşımaktadır [167, 168].

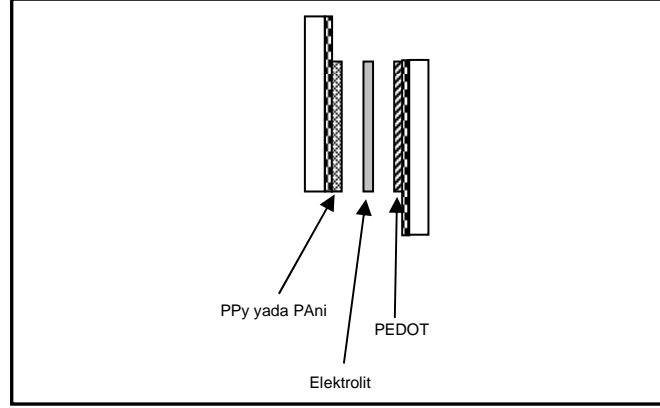
Ayrıca, tek katmanlı filmlere kıyasla, katmanlı yapıların belirli kalınlıktaki ince filmleri daha yüksek $\% \Delta T$ değerleri ile ECD uygulamalarında tek katmanlı yapıya göre avantaj sağlamaktadır.

3.5. Tek Katlı Elektrokromik Cihazlar

İki ayrı ITO kaplı cam üzerine zıt yönlü renklenme özelliklerine sahip polimerlerin kaplanması ve bir elektrolit yardımı ile bir araya getirilmeleri ile oluşturulan [8,167] tek katlı ECD'ler üretilirken, öncelikle PPy ya da PANi, ITO kaplı cam üzerine belirlenen bir süre için kaplanmıştır. Bu süre içinde kaplan filmde bulunan yük miktarı daha önceki çalışmalardan bilindiğinden, aynı yükü sağlayacak PEDOT filmi için gereken süre aynı şekilde daha önceki çalışmalarda elde edilen veriler yardımıyla bulunarak, o süre için kaplama yapılması sağlanmıştır.

İlk olarak yükseltgenmiş formunda (renkli) bir film olarak elde edilen polimer (PPy ya da PANi) yüzeyi, üzerinde kalmış olabilecek monomerlerden arındırılabilmek için, ACN ile temizlendikten sonra üzerine hazırlanmış olan elektrolit sürülerek beklemeye alınmıştır. Hemen ardından, PEDOT belirlenen kaplama süresi ile kaplanmış ve indirgenmiş formuna (renkli) getirilerek, aynı yıkama sürecinden

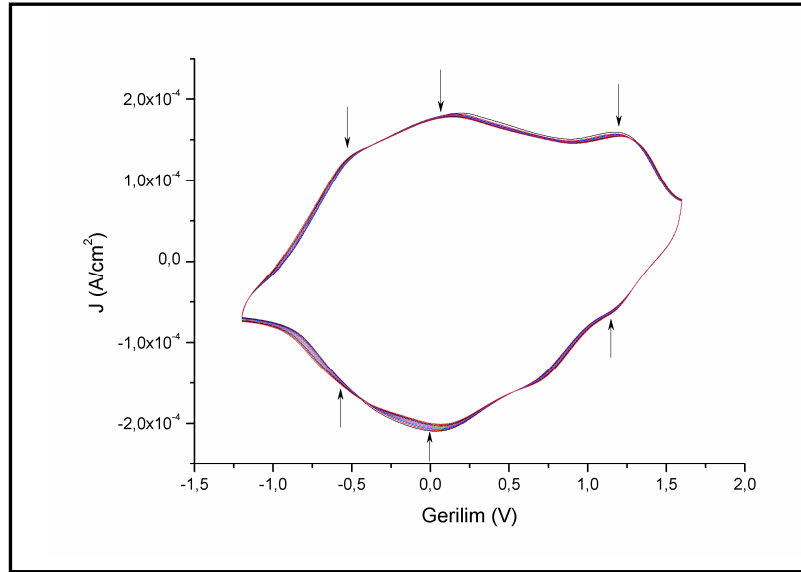
geçirildikten sonra diğer elektrot ile birleştirilerek ECD üretim süreci tamamlanmıştır. ECD'nin analizi yapılmadan önce, araya sürülmüş olan elektrolitin kuruması için 72 saat süre ile beklenmiştir.



Şekil 3. 42. Tek tabakalı ECD'nin şematik gösterimi

3.5.1. Tek katlı elektrokromik cihazların elektrokimyasal özellikleri

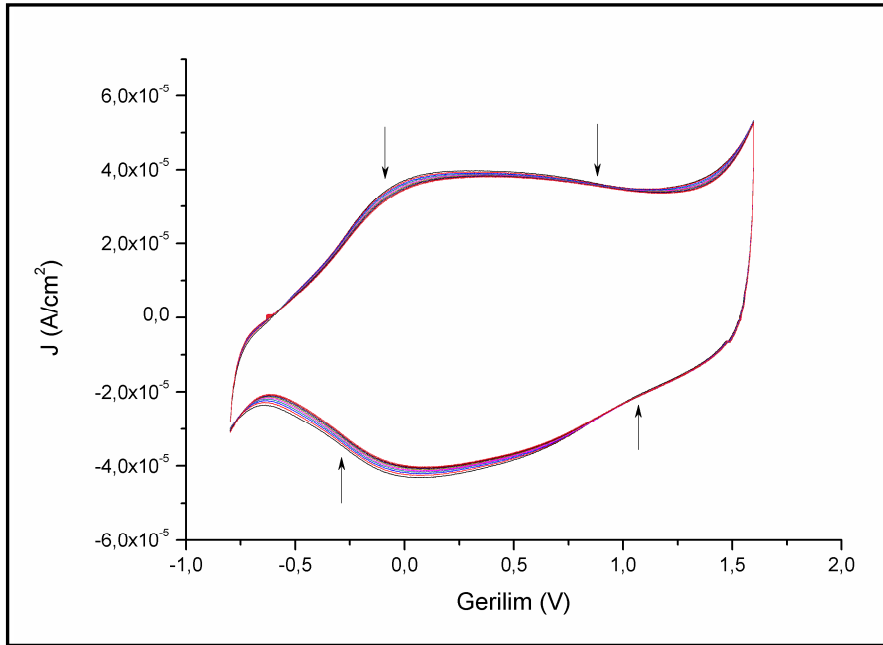
Dönüşümlü Voltametri (CV), analizi yapılan sistemin, indirgenme-yükseltgenme reaksiyonları hakkında bilgi vermekle beraber, aynı sistem için yük dengeleri ve kararlılık konularında fikir sahibi olmamıza da yardımcı olmaktadır. Bu nedenle, cihazların her biri için dönüşümlü voltametri ölçümleri yapılmış ve analiz edilmiştir. Şekil 3.43 PANi↔PEDOT tek tabakalı ECD için CV grafiğini vermektedir.



Şekil 3. 43. PANi↔PEDOT cihazı için dönüşümlü voltametri grafiği

Şekil 3.43'te, PANi \leftrightarrow PEDOT için CV karakterizasyonu, -1,2V/+1,6V aralığında yapılmıştır. Bu çalışma aralığı belirlenirken; her bir polimerin çalışma aralıkları göz önünde bulundurulmuştur. Bununla beraber, cihazda kullanılan polimerlerde meydana gelecek tersinmez reaksiyonları ortaya çıkarmayacak şekilde, maksimum performansın elde edileceği çalışma aralığının kullanılması için çaba harcanmıştır.

Elde edilen sonuçlar incelendiğinde; -0,5V, 0V ve 1,3V civarında yükseltgenme pikleri, diğer taraftan, -0,6V, 0V ve 1,2V civarında indirgenme pikleri gözlenmektedir. Bu piklerden 0V civarında olan indirgenme-yükseltgenme pikleri PEDOT'a ait piklerdir. Ayrıca PEDOT 1,1V civarında da bir yükseltgenme durumuna sahip olduğundan bu bölgede gözlenen pik hem PEDOT hem de PANi'den kaynaklanmıştır. -0,5V civarında gözlenen pik ise PANi'ye bağlı olan indirgenme-yükseltgenme pikleridir. Yapılan bu ölçüm sonucunda görülmektedir ki; cihaz, kendini oluşturan polimerlerin ikisinin de özelliklerini bir arada taşımaktadır. [8, 9, 21, 115, 116, 121, 122]. Cihazdan elde edilen renkleri inceleyecek olursak; -1,2 V'ta açık mavi (şeffaf) renk veren sistem, 1,6 V'ta koyu mavi renge sahiptir. Şekil 3.44'te verilen PPy \leftrightarrow PEDOT tek katlı ECD sisteminin CV davranışını inceleyecek olursak;



Şekil 3. 44. PPy \leftrightarrow PEDOT cihazı için dönüşümlü voltametri grafiği

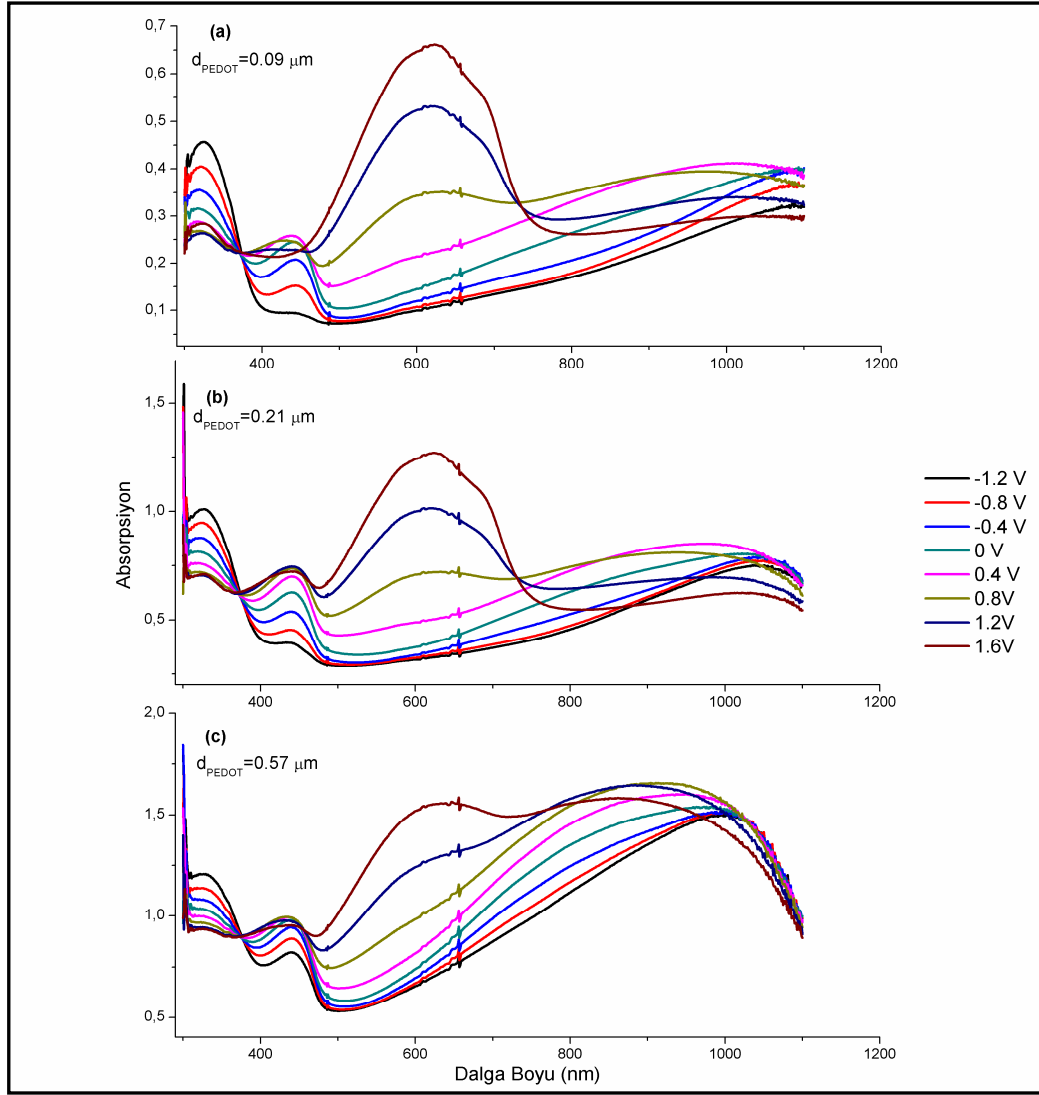
Şekil 3.44'te gösterilen sistemin CV davranışı -0,8V/+1,6V aralığında yapılmıştır. Elde edilen sonuçlar incelendiğinde; 0V civarında geniş indirgenme-yükseltgenme

pikleri olduğu görülebilir. Bu piklerin geniş olması her iki polimerin de indirgenme yükseltgenme piklerinin yakın değerlerde olmasıdır. Literatür değerleri incelendiğinde PPy'ün indirgenme ve yükseltgenmesi için sırasıyla -0,2V ve 0,82V değerlerine ulaşırken PEDOT için -0,3V ve 1,1V değerlerini buluruz [8, 21, 25, 27, 116, 121, 122]. Sistemimizde bu değerlerin yakın olması, her iki polimerin de özelliğini görmemizle beraber, bu sonucun literatürle uyumlu olduğunu göstermektedir. PPy \leftrightarrow PEDOT sisteminin, belirtilen potansiyel farklarında vermiş olduğu renkleri inceleyecek olursak; -0,8V'ta cihazın renginin açık yeşil (şeffaf) iken, 1,6V'ta ise koyu mavi renk sergilemektedir.

3.5.2. Tek katlı elektrokromik cihazların spektroeletrokimyasal özellikleri

Elde edilen tek katlı ECD'lerin optik özelliklerinin incelendiği deneylerde, sistem, deneysel çalışma kısmında belirtilen potansiyel çalışma aralığında belirli potansiyel aralıkları ile uyarılmış ve o değer için UV-görünür bölge spektrumu alınmıştır. Daha sonra elde edilen spektrumlar üst üste çizilerek, cihazın absorpsiyon ve geçirgenlik özellikleri katkılama derecesine (uygulanan potansiyel fark) bağlı olarak incelenmiştir.

Şekil 3.45 PANi \leftrightarrow PEDOT tek katlı ECD sistemi için, PANi kalınlığına (kaplama süresi) absorpsiyon spektrumlarını vermektedir.

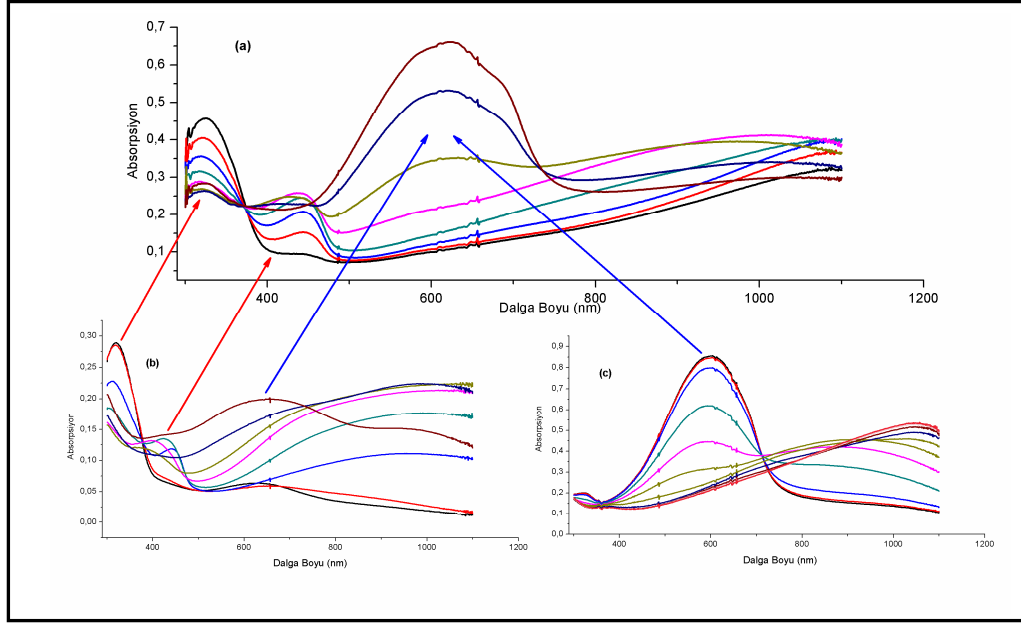


Şekil 3. 45. PANi↔PEDOT sisteminde (a) 100 s, (b) 300 s ve (c) 500 s PANi için absorpsiyon spektrumları

Grafikler incelendiğinde; PANi kalınlığının artması ile absorpsiyonun arttığı görülmektedir. Bunun nedeni, daha önceki çalışmalarda film kalınlıklarına bağlı olarak yapılan analizlerin yorumunda açıklanmıştı. Cihazda, PANi yanında PEDOT kalınlığının artması da absorpsiyonu en şeffaf ve en renkli durumlar için artmaktadır. Film kalınlıklarının artması ile daha koyu bir renk elde edilmesinin yanında, film içindeki saçılmalar ve girişimin artışı gibi etkiler absorpsiyonun daha da artmasına neden olmaktadır.

Cihazlardan elde edilen absorpsiyon grafiklerinin spektral davranışları incelenecek olursa; 300 nm, 400 nm ve 650 nm civarında pikler olduğu görülebilir. Bu davranışın nerden kaynaklandığına bakacak olursak, cihazı meydana getiren polimerlerin

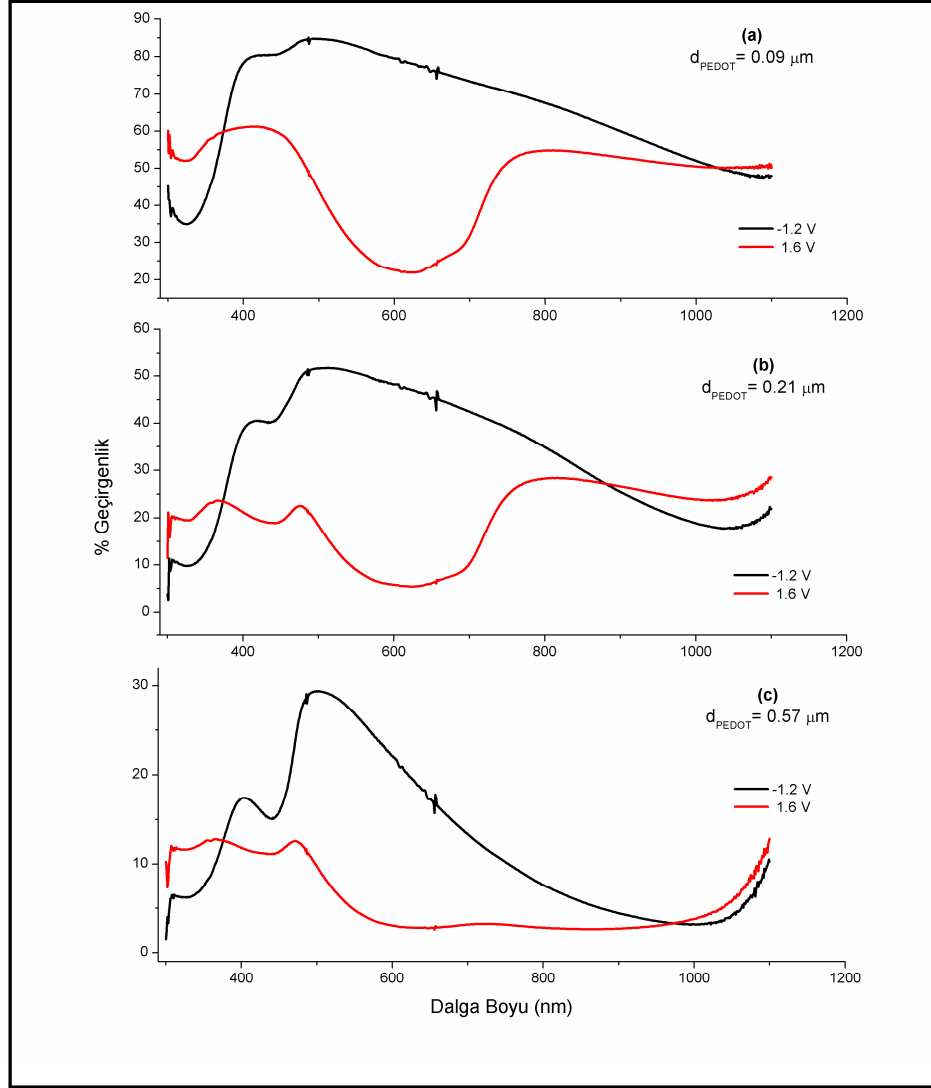
spektrumlarını incelememiz gerekir. Bu nedenle cihazda kullanılan PAni ve PEDOT'in absorpsiyon spektrumları aşağıda verilmektedir.



Şekil 3. 46. PANi \leftrightarrow PEDOT sisteminin absorpsiyon spektrumu ile cihazı meydana getiren polimere ait absorpsiyon spektrumlarının karşılaştırılması: (a) PANi \leftrightarrow PEDOT cihazının abs. spektrumu (b) PANi filmin abs. spektrumu, (c) PEDOT filmin abs. spektrumu

Şekil 3.46'dan da görülebileceği gibi, cihaza ait spektrumda her iki polimerin de etkisi görülmektedir. Cihaza ait spektrumda 300 nm ile 400 nm civarındaki pikler PEDOT'e ait spektrumda bulunmamaktadır [1, 27, 106, 116, 121]. Bu nedenle bu piklerin PANi'e ait olduklarını söyleyebiliriz.

Diğer taraftan cihaza ait spektrumda 650 nm civarında gözlenen geniş pik hem PANi hem de PEDOT'de bulunduğundan [1, 8, 27, 106, 116, 121, 159, 166] her iki polimerin görünür bölgedeki absorpsiyonunun bir sonucu olarak karşımıza çıkmıştır. Bununla beraber, cihazda, 700 nm civarında omuz şeklinde bir davranış ortaya çıkmakta bu davranışın hangi polimerden kaynaklandığı, mevcut grafikler yardımı ile belirlenmemektedir. Hazırlanan cihazlarda, maksimum % geçirgenliğin, PANi kalınlığına bağlı değişimi Şekil 3.47'de verilmektedir. Grafik elde edilirken cihazın, maksimum renklendiği ve şeffaflaştığı gerilim değerlerinde, geçirgenlik spektrumları alınmıştır.

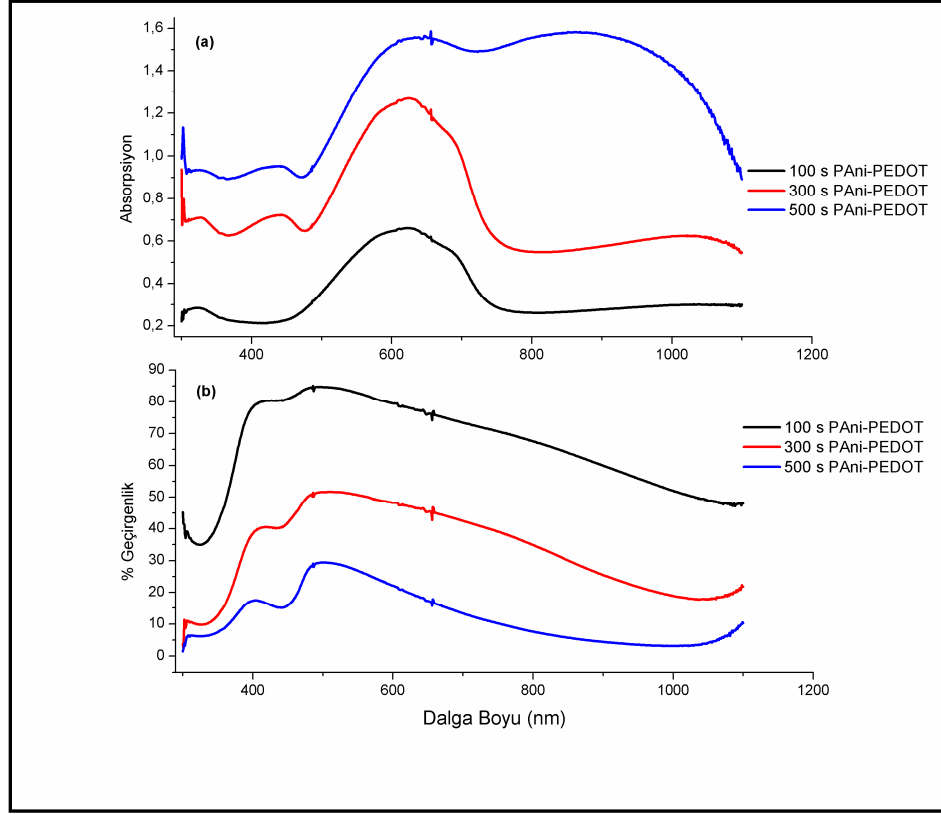


Şekil 3. 47. PANi \leftrightarrow PEDOT sisteminde (a) 100 s, (b) 300 s ve (c) 500 s PANi için absorpsiyon spektrumları

Spektrumlar incelendiğinde; elde edilen optik pencerenin, yani maksimum renkli ve şeffaf durumlar arasındaki geçirgenlik farkının PANi filminin kalınlığının artması ile azaldığı görülmektedir. 100 s'lik PANi ile oluşturulan cihazda 600 nm civarında %60 civarında bir optik pencere ($\Delta T\%$) elde edilirken, 500 s'lik PANi kaplaması ile elde edilen cihazda bu değer %20 civarına düşmektedir. Bu durum, cihazda absorpsiyonun artmasına neden olan etkilerle açıklanabilir. Cihazlarda kalınlığın artması ile daha koyu bir renk elde edilmesi ve kalın filmlerden elde edilen cihazlarda şeffaflaşmanın tam olarak gerçekleşmemesi sonucu kalınlık artışı ile % geçirgenlik azalmaktadır. Spektrumlar dikkatle incelendiğinde; kalın cihazlarda maksimum renklenme değerinde geçirgenlik düşüktür ama aynı cihazda

şeffaflaşma durumunda da film kalınlığından kaynaklanan absorpsiyon artışıyla geçirgenlik azaldığından, optik pencere daralmaktadır.

PAni \leftrightarrow PEDOT sisteminde kalınlığa bağlı olarak maksimum absorpsiyon ve geçirgenliğin değişimleri Şekil 3.48’de karşılaştırmalı şekilde verilmektedir.

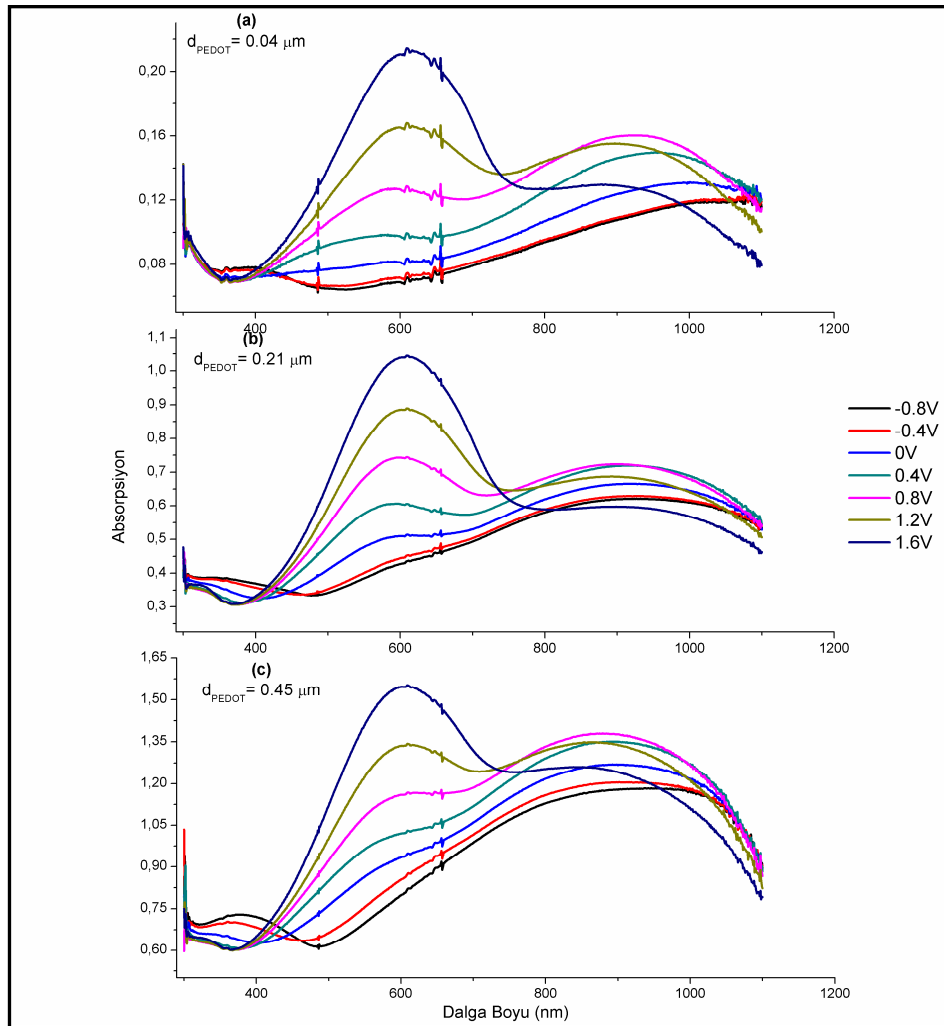


Şekil 3. 48. PAni \leftrightarrow PEDOT sistemi için (a) absorpsiyonun, (b) geçirgenliğin PAni kalınlığına bağlı değişimi

Grafikler incelenecek olursa, kalınlık arttıkça absorpsiyonun arttığı, geçirgenliğin ise azaldığı görülebilir. Absorpsiyon spektrumunda gözlenen ve 700 nm civarında ortaya çıkan omuz burada da görülebilmektedir. Geçirgenlik spektrumunda ise, 100 s'lik PAni ile oluşturulan sistemde, maksimum şeffaflaşmış durumda 600 nm civarında yaklaşık olarak %80'lik bir geçirgenlik gözlenirken, 500 s PAni kaplanarak oluşturulan sistemde aynı dalga boyundaki değer %10 civarına inmektedir. Bu değişim, PAni kalınlığındaki artışın, cihaz üzerindeki etkisini açıkça ortaya koymaktadır.

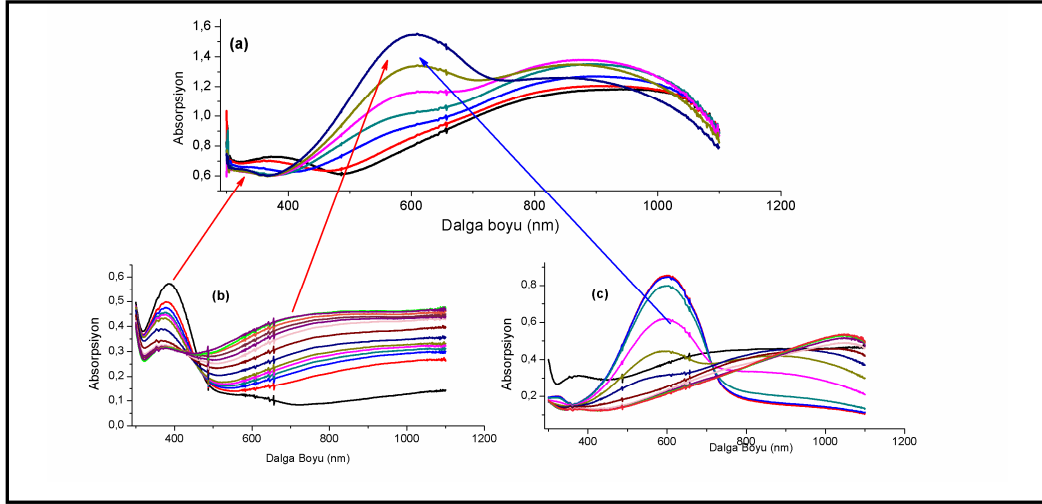
Genel olarak, PANi \leftrightarrow PEDOT tek katmanlı ECD yapısı ile ilgili yapılan deney sonuçları incelenecek olursa; PANi \leftrightarrow PEDOT ECD sistemi için en uygun yapının, PANi kalınlığının en düşük olduğu durum olduğu söylenebilir. Kalınlığın artması ile beraber, renklenme yönünde bir ilerleme kaydedilmesi ECD üretimi için bir avantaj sağlasa da şeffaflaşma yönünde oldukça büyük bir gerileme yani kötüye gidiş ortaya çıkmıştır. Bu nedenle ECD üretiminde kullanılacak olan tek tabakalı PANi \leftrightarrow PEDOT için kullanılacak PANi kalınlığının mümkün olduğunca az olması gerektiği sonucuna varılmıştır.

Çalışmada kullanılan diğer bir polimer olan PPy ile hazırlanan, PPy \leftrightarrow PEDOT sistemine ait ECD'lerin absorpsiyon spektrumları, PPy kalınlığına bağlı olarak Şekil 3.49'da verilmektedir.



Şekil 3. 49. PPy \leftrightarrow PEDOT sisteminde (a) 5 s, (b) 15 s ve (c) 25 s PPy için absorpsiyon spektrumları

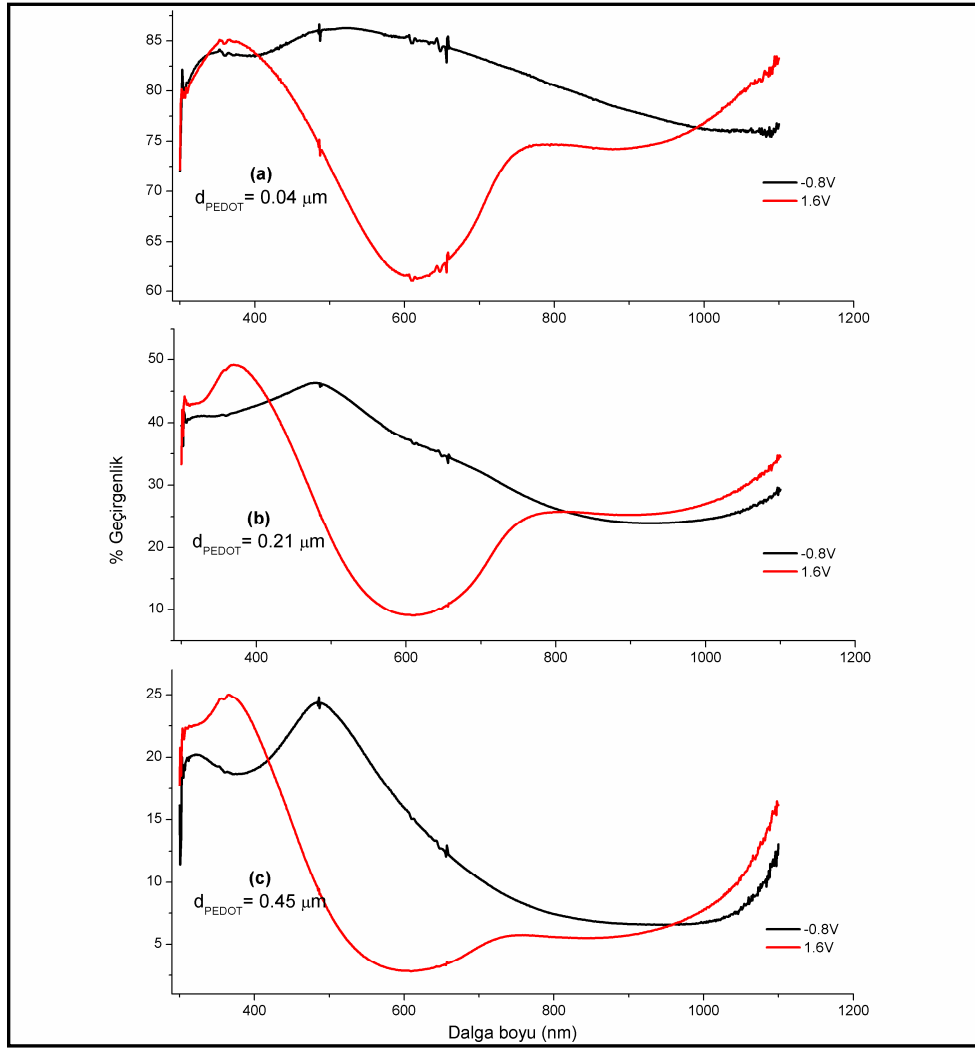
Davranışlar göz önünde bulundurulduğunda; PAni \leftrightarrow PEDOT sisteminde olduğu gibi, PPy \leftrightarrow PEDOT sisteminde de kalınlıkla beraber absorpsiyonun arttığı görülmektedir. Spektral davranış incelendiğinde cihazlarda; 400 nm ve 600 nm civarında absorpsiyon pikleri elde edildiği görülebilir. Bu davranış biçimlerinin nereden kaynaklandığını görebilmek için cihazı meydana getiren polimerlere ait absorpsiyon spektrumlarını incelemek faydalı olacaktır.



Şekil 3.50. PPy \leftrightarrow PEDOT sisteminin absorpsiyon spektrumu ile cihazı meydana getiren polimerlere ait absorpsiyon spektrumlarının karşılaştırılması:
(a) PPy \leftrightarrow PEDOT cihazının abs. spektrumu (b) PEDOT filmin abs. spektrumu,
(c) PPy filmin abs. spektrumu

Şekil 3.50'den görülebileceği gibi, PPy \leftrightarrow PEDOT sistemine ait spektrum, cihazı meydana getiren polimerlerin her ikisinin de davranışını sergilemektedir. Cihazda gözlemlenen ve 370 nm civarında ortaya çıkan absorpsiyon piki PPy'den kaynaklanmakla beraber [28], 600 nm civarındaki geniş absorpsiyon piki her iki polimerin de katkısıyla oluşmuştur.

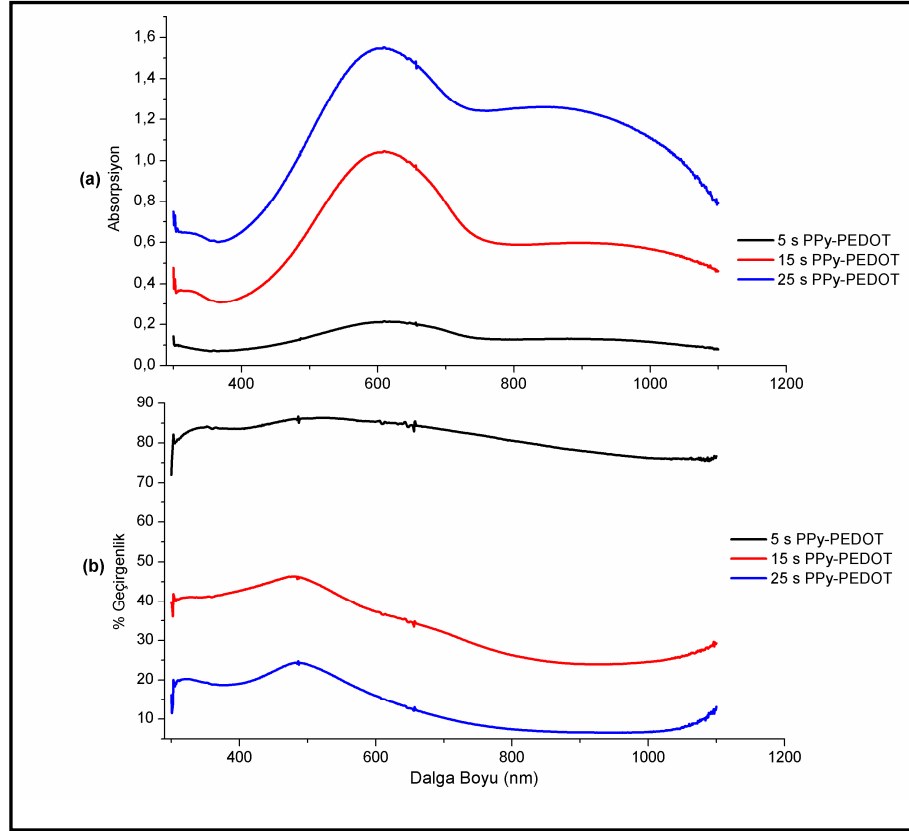
Bununla beraber, PAni \leftrightarrow PEDOT sisteminde 700 nm civarında gözlenmiş olan omuz, PPy \leftrightarrow PEDOT sisteminde gözlenmemektedir. Böylece, PAni \leftrightarrow PEDOT cihazlarında gözlenen omuzun, PAni kaynaklı olduğu sonucunu elde ederiz. PPy \leftrightarrow PEDOT sisteminde, maksimum % geçirgenliğin, PPy kalınlığına bağlı değişimi Şekil 3.51'de verilmektedir. Grafikler elde edilirken cihazın, maksimum renklendiği ve şeffaflaştığı gerilim değerlerinde, geçirgenlik spektrumları alınmıştır.



Şekil 3. 51. PPy \leftrightarrow PEDOT sisteminde (a) 5 s, (b) 15 s ve (c) 25 s PPy için absorpsiyon spektrumları

PPy \leftrightarrow PEDOT sisteminin geçirgenlik spektrumlar incelendiğinde; maksimum renkli ve şeffaf durumlar arasındaki geçirgenlik farkının, film kalınlığının artması ile azaldığı görülebilir. 5 s'lik PPy ile oluşturulan cihazda 600 nm civarında %25 civarında bir geçirgenlik elde edilirken, 25 s'lik PPy kaplaması ile elde edilen cihazda bu değer %10 civarına düşmektedir. Bu durum, cihazda absorpsiyonun artmasına neden olan etkilerle açıklanabilir. Önceden anlatıldığı gibi, cihazlarda kalınlığın artması ile şeffaflaşmanın tam olarak gerçekleşmemesi sonucu kalınlık artışı ile % geçirgenlik azalmaktadır.

PPy \leftrightarrow PEDOT sisteminde kalınlığa bağılı olarak maksimum absorpsiyon ve geçirgenliğin değişimleri Şekil 3.52’de verilmektedir.



Şekil 3.52. PPy \leftrightarrow PEDOT sistemi için (a) absorpsiyonun, (b) geçirgenliğin PPy kalınlığına bağılı değişimi

Şekil 3.52’den kalınlık arttıkça absorpsiyonun arttığı, geçirgenliğin ise azaldığı görülmektedir. Geçirgenlik spektrumunda ise, 5 s’lik PPy ile oluşturulan sistemde, maksimum şeffaflaşmış durumda 600 nm civarında yaklaşık olarak %90’lık bir geçirgenlik gözlenirken, 25 s PPy kaplanarak oluşturulan sistemde aynı dalga boyundaki değer %10 civarına inmektedir. Bu değişim, PPy kalınlığındaki artışın, cihaz üzerindeki etkisini açıkça ortaya koymaktadır.

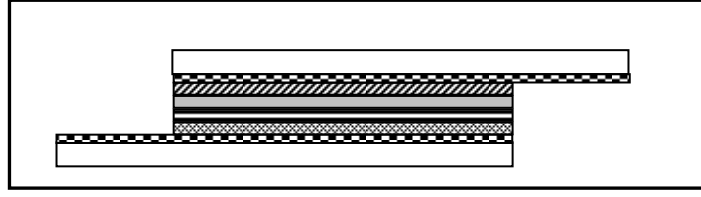
Genel olarak, PPy \leftrightarrow PEDOT tek katmanlı ECD yapısı ile ilgili deney sonuçları incelenecek olursa; ECD için en uygun yapı, PPy kalınlığının en düşük olduğu durumdur. Kalınlığın artması ile beraber, renklenme yönünde bir ilerleme kaydedilmesi ECD üretimi için bir artı sağlasa da PPy \leftrightarrow PEDOT sisteminin şeffaflaşma yönündeki kötü davranış biçimi bu sisteme ait cihazların ECD için uygun olmadığı sonucunu ortaya çıkarmaktadır. Bununla beraber PPy kalınlığının artışı ile şeffaflaşma yönünde ortaya çıkan gerileme yani kötüye gidiş ECD üretiminde bir diğer dezavantaj olarak karşımıza çıkmaktadır.

PPy \leftrightarrow PEDOT sistemi ile PANi \leftrightarrow PEDOT sistemi kıyaslanacak olursa; PANi \leftrightarrow PEDOT sisteminin ECD üretimine daha uygun bir sistem olduğu söylenebilir. PANi \leftrightarrow PEDOT sistemi görünür bölgede maksimum renkli ve şeffaf durumları arasında, %60 civarında bir optik pencereye sahip iken PPy \leftrightarrow PEDOT sistemi %25'lik bir değere sahiptir. Bu durum, SEM görüntülerinde de bahsedildiği gibi, iki polimer arasındaki morfolojik farklılıklardan kaynaklanmaktadır. Daha pürüzlü bir yapıda oluşan PANi, iyon giriş çıkışı için PPy'e kıyasla daha uygun bir polimer olduğundan, kolaylıkla indirgenme-yükseltgenme sürecini gerçekleştirebilmekte ve sonucunda daha iyi spektrokimyasal özellikler sergilemektedir [172, 178-180].

Literatürde yapılan çalışmalar incelendiğinde; PANi \leftrightarrow PEDOT sistemi için %45-%50 civarında optik pencereler elde edildiğini görmekteyiz [8-11, 83]. Tez çalışmasında elde edilen sonuçların farklı zamanlarda yapılan başka araştırmacıların değerleri ile uyumlu olması ortaya çıkan sonuçların güvenilirliğini ortaya koymaktadır.

3.6. İki Katlı Elektrokromik Cihazlar

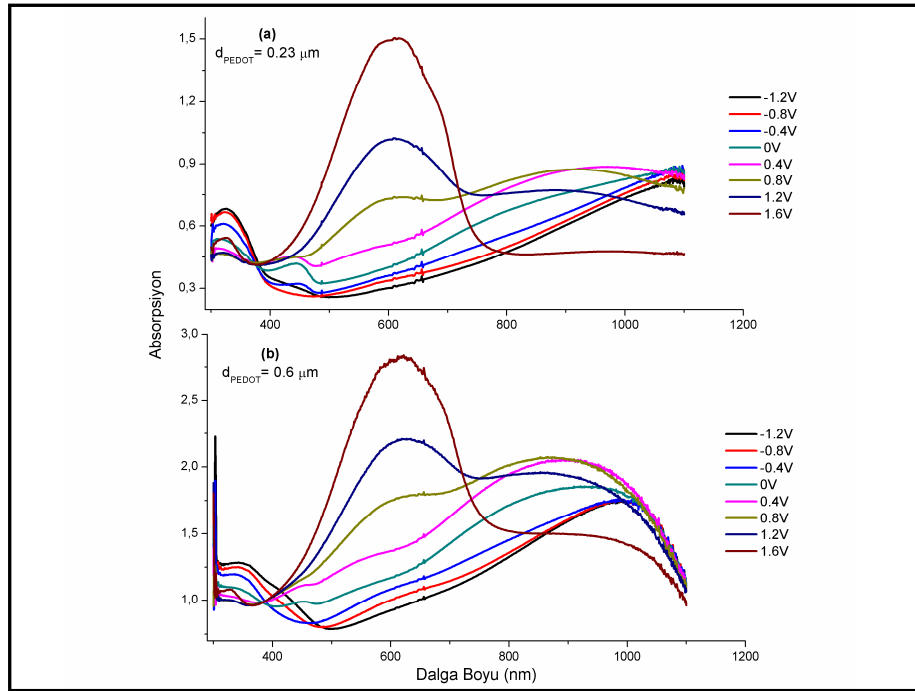
Katmanlı yapıyı meydana getiren cihazlar, bir ITO kaplı cam üzerine PANi ve PPy'ün farklı kalınlık ve değişen sıralarla kaplanması, diğer ITO kaplı cam üzerine PEDOT kaplanması sonucu oluşturulmuş ve yük dengesi sağlanan elektrokromik filmler aralarında bir elektrolitle bir araya getirilmiştir.



Şekil 3. 53. Katmanlı ECD yapısının şematik gösterimi, yukarıdan aşağıya doğru; cam, ITO, PEDOT, elektrolit, PANi ya da PPy, ITO, cam.

Daha önceki bölümlerde de bahsedildiği gibi, PANi ve PPy yükseltendiğinde renklenmiş polimerler olduklarından, elektropolimerizasyon sonrasında elde edildiği şekilde bırakılmıştır. Karşıt elektrotta bulunan PEDOT indirildiğinde renklenmiş bir polimerdir ve bu nedenle yükseltme ile yapılan elektropolimerizasyon sonrasında indirgenerek tamamlayıcı ECD uygulamaları için kullanılmıştır. Oluşturulan ECD'ler film kalınlıkları ve sıralarına bağlı olarak, spektroelektrokimyasal özellikleri, kararlılıkları ve cevap süreleri bakımından incelenmiştir.

Şekil 3.54 ilk katman olan PANi'in 100 s'lik filminin üzerine kaplanan en ince ve en kalın (5 s ve 25 s) PPy ile üretilen PANi/PPy \leftrightarrow PEDOT sistemi için absorpsiyon grafiklerini vermektedir.

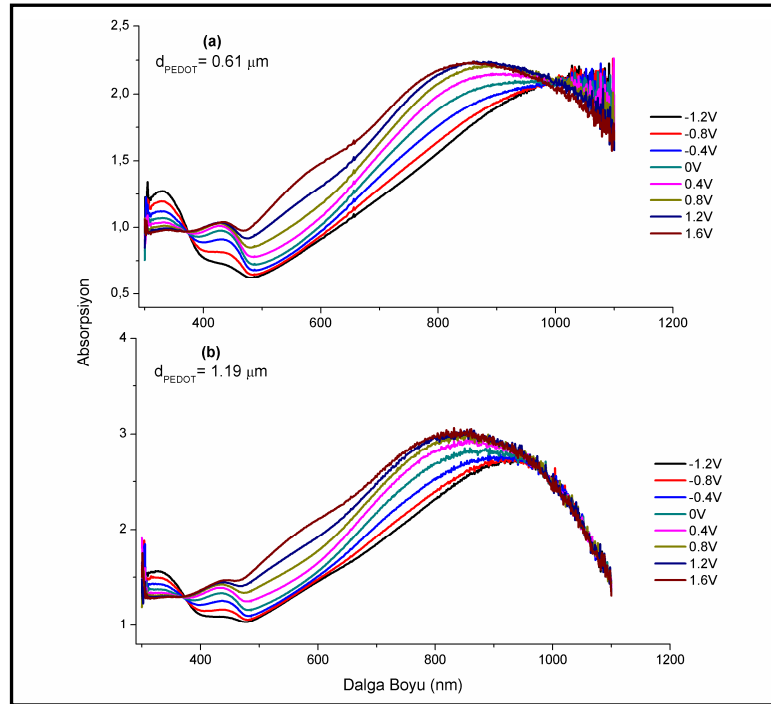


Şekil 3. 54. 100 s PANi üzerine kaplanan (a) 5 s ve (b) 25 s PPy ile elde edilen PANi/PPy \leftrightarrow PEDOT ECD sistemi için absorpsiyon spektrumları

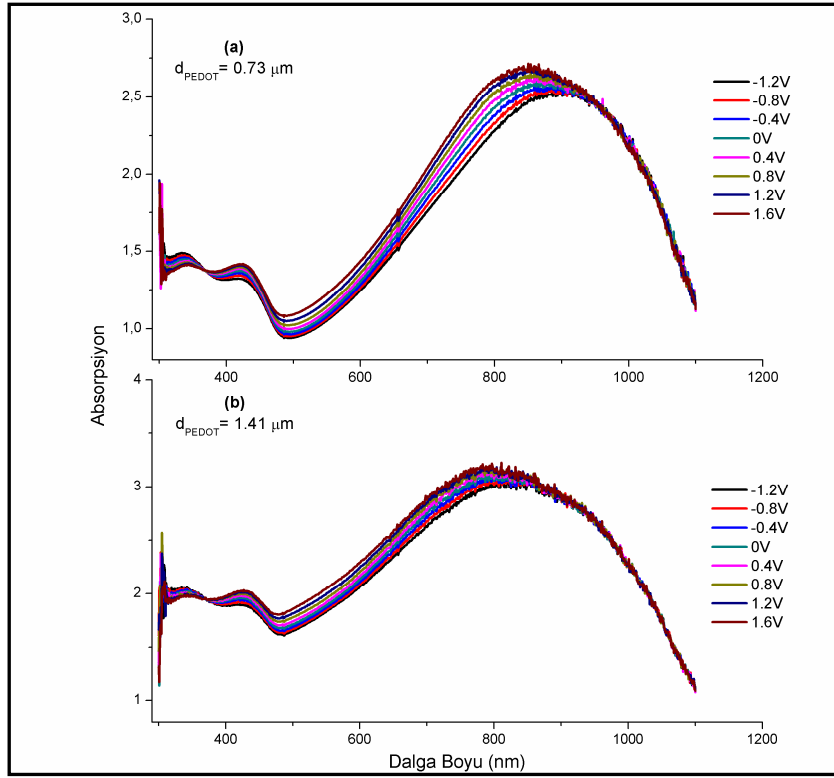
Spektrumlar incelendiğinde, ilk katman olan PANi kalınlığının sabit olduğu cihazda, ikinci katman olan PPy kalınlığının artması ile absorpsiyonun arttığı gözlemlenebilir. Bu durum daha önceki bölümlerde anlatıldığı gibi; gerek katkılama ile daha yüksek absorpsiyonun ortaya çıkması gerekse kalınlığın artması ile meydana gelen film içindeki ışık yolunun büyümesinden kaynaklı saçılmalardan meydana gelmektedir. Grafiklerdeki spektral davranış incelenecek olursa; 350 nm ve 600 nm civarında iki absorpsiyon piki olduğu bununla beraber 690 nm’de bir omuz şeklide absorpsiyon olduğu görülebilir.

Her bir polimerden elde edilen filmler için yapılan spektroeletrokimyasal analizler hatırlanacak olursa (Bölüm 3.4); PANi 350 nm ve 600 nm’de [8,159], PPy 400 nm ve 550-600nm arasına, PEDOT ise 600 nm’de absorpsiyon sergilemekteydi. Bu noktadan yola çıkacak olursak, PANi/PPy \leftrightarrow PEDOT katmanlı ECD yapısında elde edilen spektrum her üç filmin karakterini de sergilemektedir.

Aynı sistemin ilk katmanı olan PANi’in daha kalın (300 s ve 500 s) filmleri üzerine kaplanan PPy için elde edilen absorpsiyon spektrumları Şekil 3.55 ve Şekil 3.56’da verilmektedir.



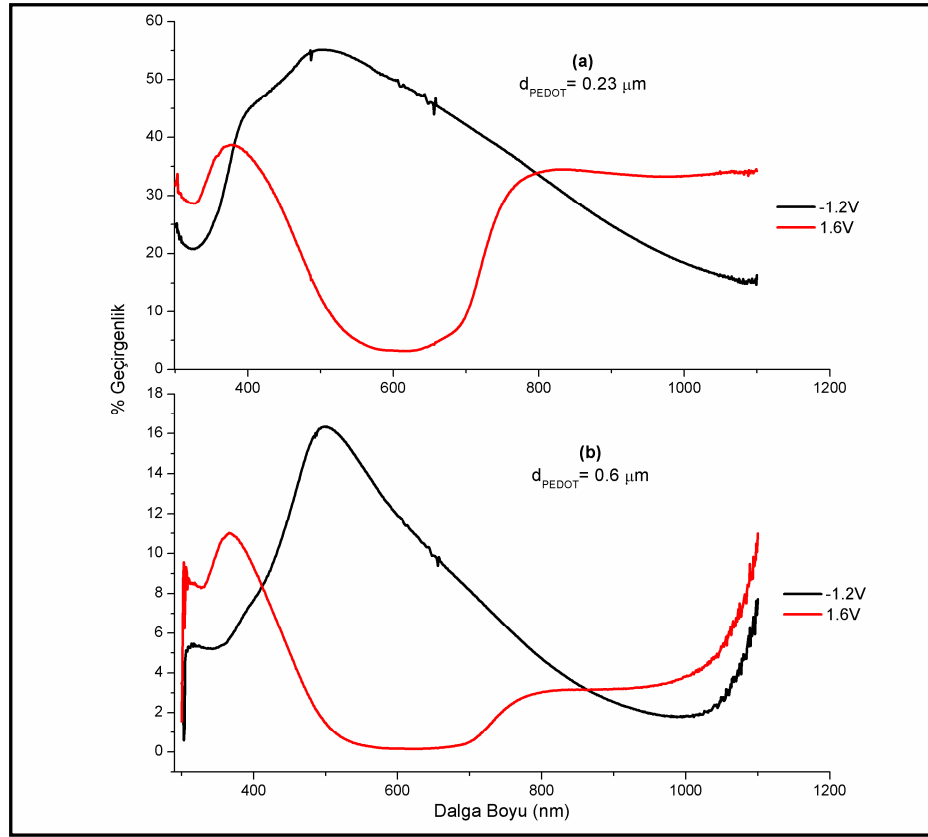
Şekil 3. 55. 300 s PANi üzerine kaplanan (a) 5 s ve (b) 25 s PPy ile elde edilen PANi/PPy \leftrightarrow PEDOT ECD sistemi için absorpsiyon spektrumları



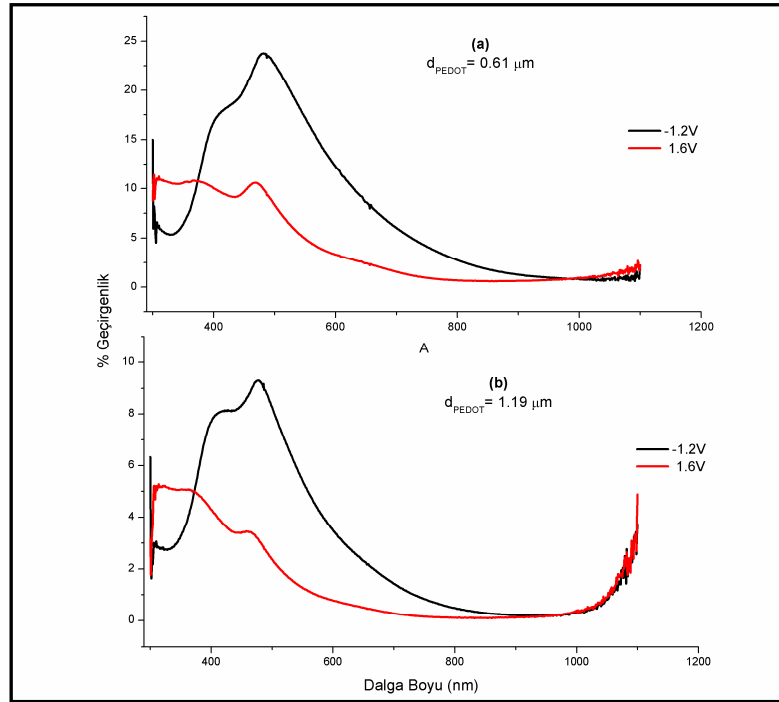
Şekil 3. 56. 300 s PANi üzerine kaplanan (a) 5 s ve (b) 25 s PPy ile elde edilen PANi/PPy \leftrightarrow PEDOT ECD sistemi için absorpsiyon spektrumları

Grafikler incelendiğinde, film kalınlıklarının artması ile elde edilen absorpsiyon spektrumlarında dramatik değişiklikler olduğu gözlenebilir. Ölçülen değerlere bakıldığı zaman, gerek ilk katman olan PANi gerekse ikinci katman olan PPy kalınlıklarının artması ile absorpsiyonun arttığı görülebilir. Bu durum kalınlık artışı ile birlikte gelen bir sonuçtur ve daha önceki bölümlerde açıklanmıştır. Bu noktada en önemli durum, gerek spektral değişim üzerine gerekse bu cihazların ECD uygulamaları için uygun olup olmadıkları üzerine yapılacak tartışmada yatmaktadır. Yukarıda absorpsiyon spektrumları verilen cihazlardaki spektral değişime bakıldığında, görünür bölgede bir absorpsiyondan bahsedilebilir fakat cihazların uygulanan potansiyel aralığında çalışmadığı açıkça görülmektedir. Yani, -1,2 V/1,6 V arasında incelenen cihazlarda, potansiyel farkın ekstremum değerlerinde gözlenen davranış PANi/PPy \leftrightarrow PEDOT sisteminin kalın filmleri ile elde edilen cihazlarının ECD uygulamaları için uygun olmadığını sonucuna varılmıştır.

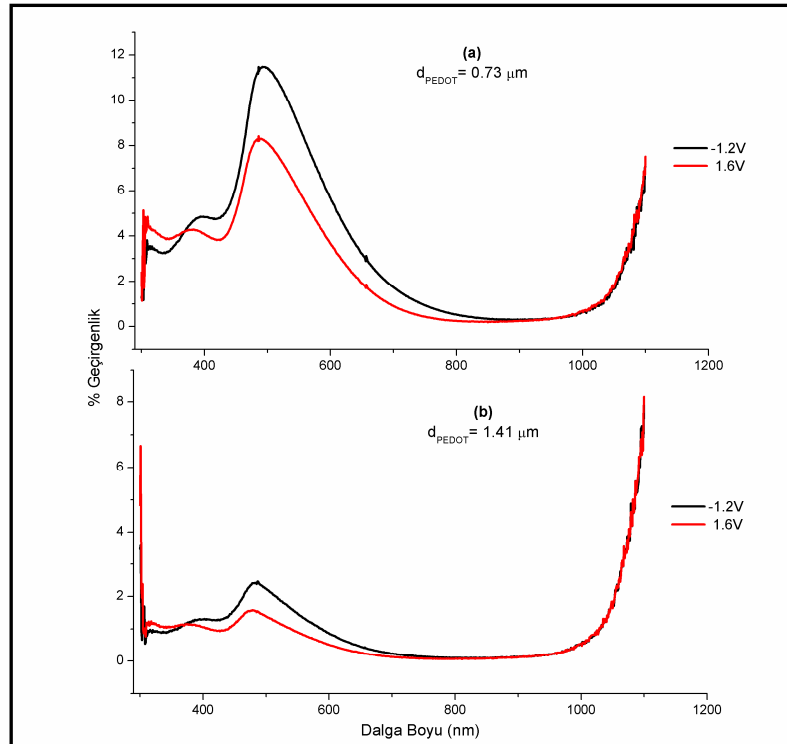
Bu cihazlarda, absorpsiyon spektrumlarında elde edilen en renkli ve şeffaf durumlar arasındaki fark, iki katlı yapının ince filmleri ile üretilen cihazlardaki gibi büyük olmadığından renk değişimi sonucu ortaya çıkan optik pencere de büyük olmayacak ve ECD uygulamaları için verimli $\% \Delta T$ değerleri elde edilemeyecektir. Bu sonucun daha iyi görülebilmesi için üretilen PANi/PPy \leftrightarrow PEDOT ECD'lerine ait geçirgenlik spektrumları Şekil 3.57, Şekil 3.58 ve Şekil 3.59'da verilmektedir.



Şekil 3. 57. 100 s PANi üzerine kaplanan (a) 5 s ve (b) 25 s PPy ile elde edilen PANi/PPy \leftrightarrow PEDOT ECD sistemi için geçirgenlik spektrumları



Şekil 3. 58. 300 s PANi üzerine kaplanan (a) 5 s ve (b) 25 s PPy ile elde edilen PANi/PPy<->PEDOT ECD sistemi için geçirgenlik spektrumları

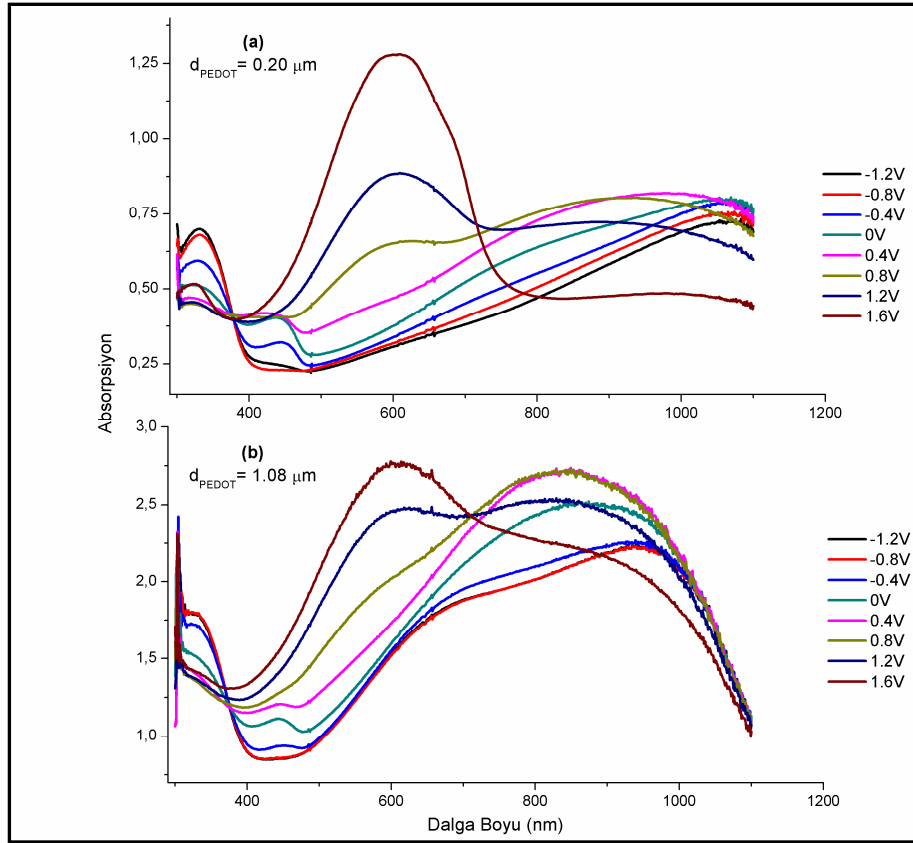


Şekil 3. 59. 500 s PANi üzerine kaplanan (a) 5 s ve (b) 25 s PPy ile elde edilen PANi/PPy<->PEDOT ECD sistemi için geçirgenlik spektrumları

Kalınlıklara bağılı olarak verilen grafikler incelenirse, elde edilen optik pencerenin nasıl değiştiği görülebilir. 100s PANi  zerine kaplanan 5 s'lik PPy ile üretilen cihazın 550 nm'de %48,44'lik bir optik pencereye sahipken, Aynı PANi kalınlığı üzerine 25 s PPy kaplanarak elde edilen cihazın optik penceresi %14,05'e düşmüştür. Bununla beraber, ilk katman olan PANi kalınlığının atması da elde edilen geçirgenliğin (% ΔT) azalması yönünde etki etmiştir. 300 s PANi/5 s PPy \leftrightarrow PEDOT sisteminde %14,34 l k değer elde edilirken, PANi kaplaması 500 s'ye çıkarıldığında % ΔT değeri 5,90'a düşmektedir. Buradan görülmektedir ki; PANi/PPy \leftrightarrow PEDOT sisteminde, ECD uygulamalarında kullanılabilir olan cihaz, hem ilk katman olan PANi'in hem de ikinci katman olan PPy' n kalınlıklarının en düşün olduğu durumda elde edilen cihazdır. Katman kalınlıklarının artması ile elde edilen sistemde, iyon difüzyonu zorluğu ve kalın yapılarda katkılama işlemini gerçekleştirebilecek potansiyel fark etkisinin büyük değerlere gereksinim duyması bu sonucun nedenleri olarak görülebilir.

Tez çalışmasında, katmanlı ECD yapısının bir diğer türü olan PPy/PANi \leftrightarrow PEDOT yani ilk katman olarak PPy, ikinci katman olarak PANi kaplanarak oluşturulan sistemler için elde edilen sonuçlar aşağıda verilmektedir.

Şekil 3.60 ilk katman olan PPy' n 5 s'lik filminin üstüne kaplanan en ince ve en kalın PANi ile üretilen PPy/PANi \leftrightarrow PEDOT sistemi için absorpsiyon grafiklerini vermektedir.

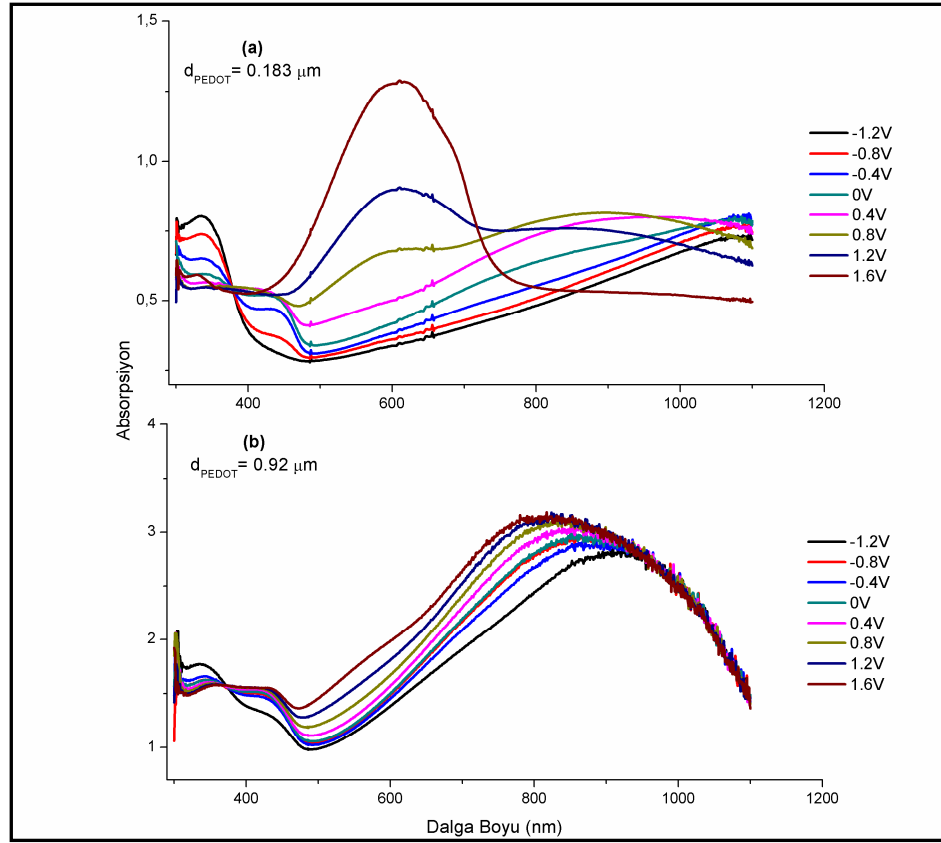


Şekil 3.60. 5 s PPy üzerine kaplanan (a) 100 s ve (b) 500 s PAni ile elde edilen PPy/PAni<->PEDOT ECD sistemi için absorpsiyon spektrumları

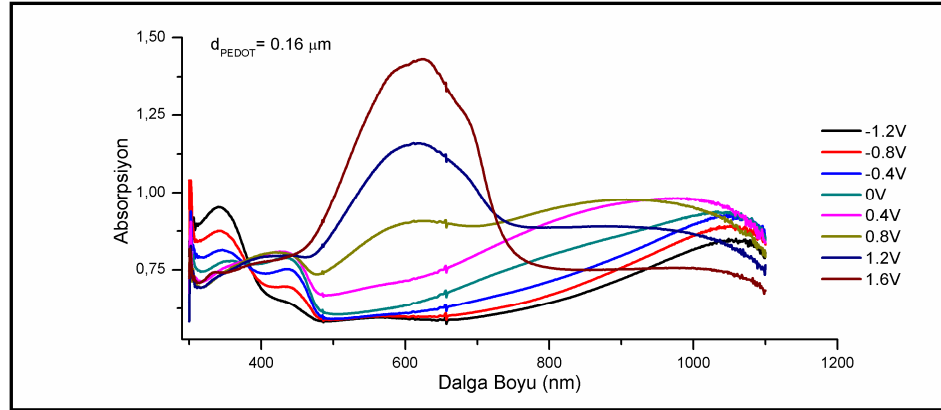
Şekil 3.60 incelendiğinde, PAni/PPy<->PEDOT sisteminde olduğu gibi, ilk katman olan PPy kalınlığının sabit olduğu cihazda, ikinci katman olan PAni kalınlığının artması ile absorpsiyonun arttığı gözlemlenebilir.

Spektral davranış incelenecek olursa; 350 nm ve 600 nm civarında iki absorpsiyon piki olduğu bununla beraber 690 nm'de bir omuz şeklide absorpsiyon olduğu görülebilir. PAni 350 nm ve 600 nm'de [8, 159], PPy 400 nm ve 550-600nm arasına, PEDOT ise 600 nm'de absorpsiyon sergilediği düşünülecek olursa PAni/PPy<->PEDOT katmanlı ECD yapısında elde edildiği gibi PPy/PAni<->PEDOT sisteminde de, spektrum her üç filmin karakterini de sergilemektedir.

Benzer inceleme PPy'ün daha kalın (15 s ve 25 s) filmleri üzerine kaplanan PAni için Şekil 3.61 ve Şekil 3.62'de verilmektedir.



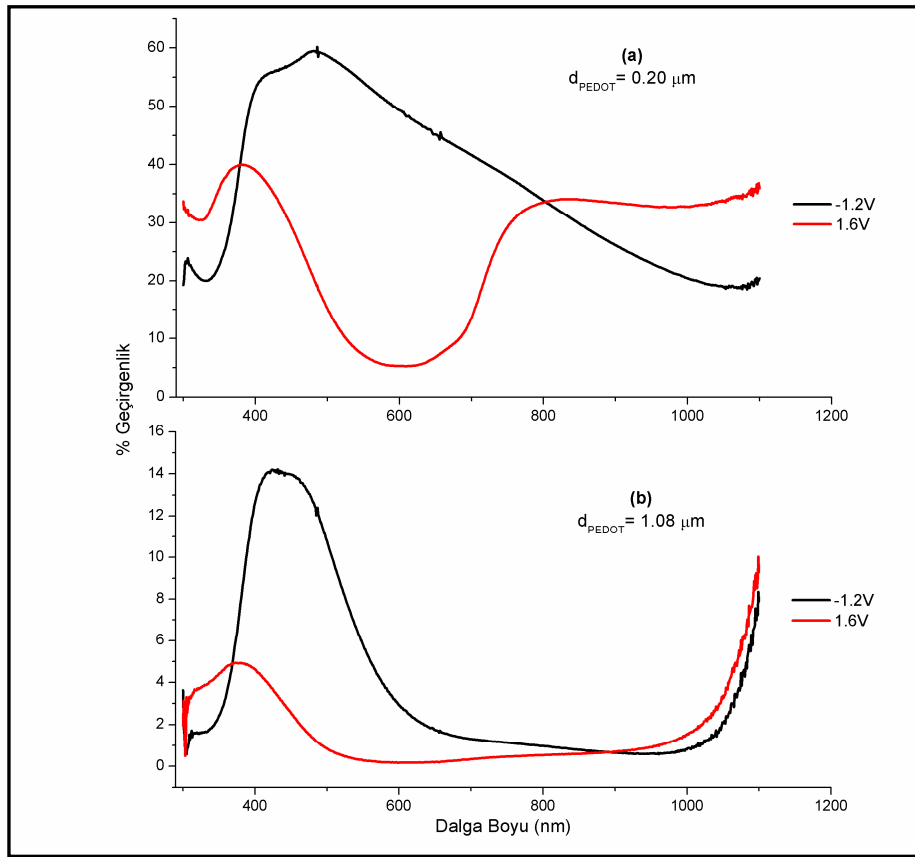
Şekil 3. 61. 15 s PPy üzerine kaplanan (a) 100 s ve (b) 500 s PAni ile elde edilen PPy/PAni<->PEDOT ECD sistemi için absorpsiyon spektrumları



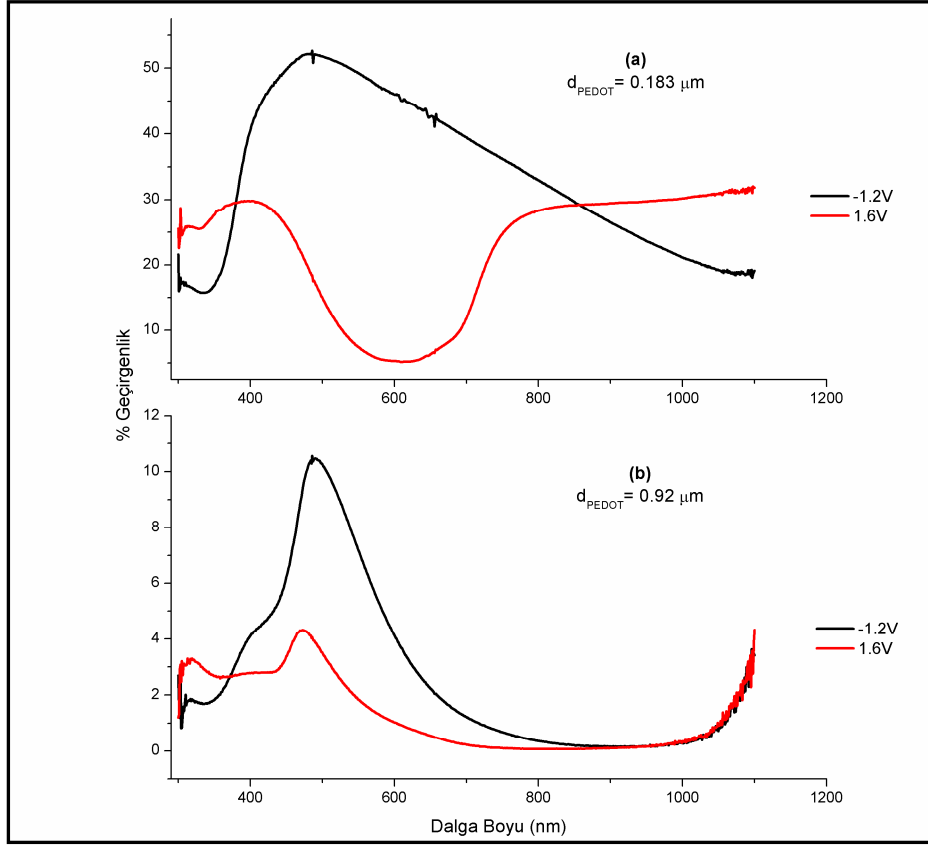
Şekil 3. 62. 25 s PPy üzerine kaplanan 100 s PAni ile elde edilen PPy/PAni<->PEDOT ECD sistemi için absorpsiyon spektrumları

Yapılan deneylerde 25 s PPy üzerine kaplanan 500 s'lik PAni katmanlı yapısı ile üretilen cihaz yapılan denemelerde, elektrokromik cihaz uygulamaları için herhangi bir çalışma belirtisi vermediğinden değerlendirmeye alınmamış ve sonuç bu kısımda verilmemiştir.

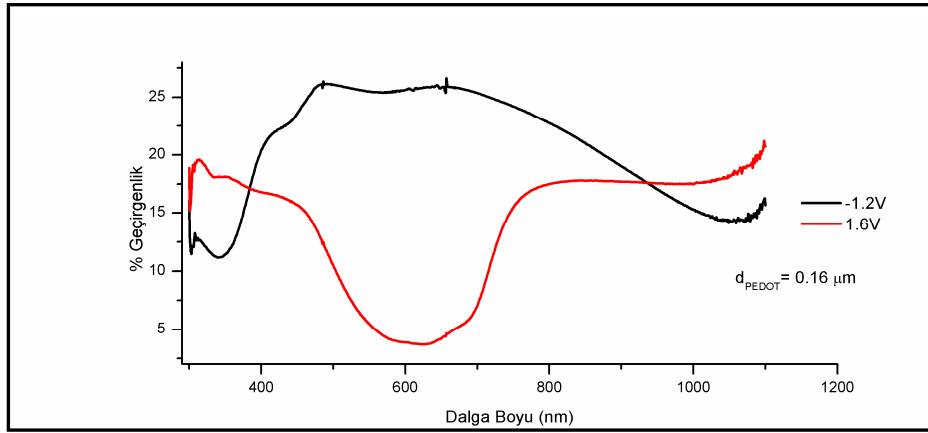
Grafikler incelendiğinde, ölçülen değerlere bakıldığı zaman, gerek ilk katman olan PPy gerekse ikinci katman olan PANi kalınlıklarının artması ile absorpsiyonun arttığı görülebilir. PANi/PPy \leftrightarrow PEDOT sisteminde olduğu gibi, -1,2 V/1,6 V arasında incelenen cihazlarda, potansiyel farkın ekstremum değerlerinde gözlenen davranış PPy/PANi \leftrightarrow PEDOT sisteminin kalın filmleri ile elde edilen cihazlarının ECD uygulamaları için uygun olmadığını açıkça göstermektedir. Bu cihazlarda, absorpsiyon spektrumlarında elde edilen en renkli ve şeffaf durumlar arasındaki fark, ince filmler ile üretilen cihazlardaki gibi büyük olmadığından renk değişimi sonucu ortaya çıkan optik pencere de büyük olmayacak ve ECD uygulamaları için verimli $\% \Delta T$ değerleri elde edilemeyecektir. Bu sonucun daha iyi görülebilmesi için üretilen PPy/PANi \leftrightarrow PEDOT ECD'lerine ait geçirgenlik spektrumları Şekil 3.63, Şekil 3.64 ve Şekil 3.65'te verilmektedir.



Şekil 3. 63. 5 s PPy üzerine kaplanan (a) 100 s ve (b) 500 s PANi ile elde edilen PPy/PANi \leftrightarrow PEDOT ECD sistemi için geçirgenlik spektrumları



Şekil 3. 64. 15 s PPy üzerine kaplanan (a) 100 s ve (b) 500 s PAni ile elde edilen PPy/PAni \leftrightarrow PEDOT ECD sistemi için geçirgenlik spektrumları



Şekil 3. 65. 25 s PPy üzerine kaplanan 100 s PAni ile elde edilen PPy/PAni \leftrightarrow PEDOT ECD sistemi için geçirgenlik spektrumu

Kalınlıklara bağılı olarak verilen grafikler incelenirse, elde edilen optik pencerenin nasıl değiştiği açıkça görülebilir. 5 s PPy zerine kaplanan 100 s'lik PAni katmanlı yapısı ile üretilen cihaz 550 nm'de % 46,91'lik bir optik pencereye sahipken, ilk katmanı aynı kalınlıkta, ikinci katmanı 500 s'lik PAni filmle üretilen cihaz aynı dalga boyunda %5,51'lik % ΔT değerine sahiptir. İlk katman olan PPy 15 s kaplanıp üzerine yine 100 s'lik PAni kaplandığında elde edilen geçirgenlik değeri %36,78 olurken aynı PPy için PAni 500 s yapıldığında elde edilen değer yine %5 civarına düşmektedir. Benzer şekilde ilk katman olan PPy'n 25 s'lik kaplaması üzerine 100 s PAni kaplanması ile üretilen PPy/PAni \leftrightarrow PEDOT cihazı 550 nm'de %17,45'lik % ΔT değerine sahiptir.

Bu noktada, PPy/PAni \leftrightarrow PEDOT sisteminin PAni/PPy \leftrightarrow PEDOT sistemiyle kıyaslandığında farklı bir durumun ortaya çıktığını görmekteyiz. İlk incelenen PAni/PPy \leftrightarrow PEDOT sisteminde, hem ilk katman olan PAni hem de ikinci katman olan PPy kalınlıklarının artması maksimum indirgenme ve yükseltgenme durumlarında ölçülen geçirgenlik farkları olan % ΔT değerini dşrmekteydi. PPy/PAni \leftrightarrow PEDOT sisteminde ise, ilk katman olan PPy kalınlığının artması benzer şekilde değerin düşmesine sebep olsa da ortaya çıkan etki PAni/PPy \leftrightarrow PEDOT durumu ile aynı değildir. Aynı sürelerle kaplanan katmanlarla oluşturulan bazı cihazlarda polimerlerin sıraları değiştirildiğinde farklı durumlar gözlenmektedir. Bu durumun daha iyi incelenmesi için sonuçlar bir tablo halinde aşağıdaki şekilde verilmektedir.

Tablo 3. 12. Katmanlı ECD'lerde aynı sürelerde st üste kaplanan filmlerle oluşturulan cihazların % ΔT değerlerinin karşılaştırılması

PAni/PPy \leftrightarrow PEDOT Sistemi	% ΔT	% ΔT	PPy/PAni \leftrightarrow PEDOT Sistemi
PAni_100s+PPy_5s	48,44	46,91	PPy_5s+PAni_100s
PAni_100s+PPy_15s	16,97	41,82	PPy_15s+PAni_100s
PAni_100s+PPy_25s	14,05	19,99	PPy_25s+PAni_100s
PAni_300s+PPy_5s	13,02	9,56	PPy_5s+PAni_300s
PAni_300s+PPy_15s	3,73	13,87	PPy_15s+PAni_300s
PAni_500s+PPy_5s	3,32	5,51	PPy_5s+PAni_500s

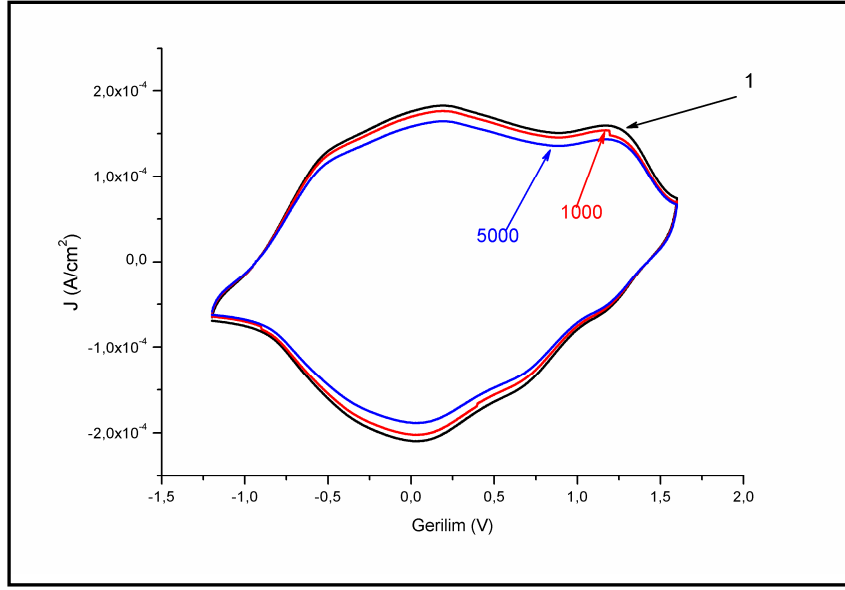
Tablo değerleri incelendiğinde, en ince filmlerle elde edilen katmanlı yapı ile oluşturulan cihazlarda, polimerlerin sırası değiştirildiğinde hemen hemen aynı

sonuçlar elde edilmektedir. Fakat PANi'in 100 s, PPy'ün 15 s, PANi'in 100 s, PPy'ün 15 s ve PANi'in 300 s, PPy'ün 15 s olarak üst üste kaplandığı cihazlarda polimerlerin sıra değiştirdiği durumda farklılıklar olduğu açıkça görünmektedir. Buna göre; ikili kaplamalardaki PANi alt katmanı meydana getirdiği cihazlarda elde edilen %ΔT değerleri daha düşüktür. Diğer bir deyişle, PPy alt katmanda, PANi üst katmanda olduğunda aynı kaplama süreleriyle elde edilen cihazlarda daha yüksek optik pencere değerleri (%ΔT) elde edilmektedir ve bu farklılıklar morfolojik değişikliklere atfedilebilir.

3.7. Tek ve İki Katlı Elektrokromik Cihazların Kararlılıkları

Elektrokromik cihazların önemli özelliklerinden biri olan kararlılıkları, belirli çalışma koşulları altında, yazma-silme durumu olarak adlandırılan renklenip Şeffaflaşan cihazın, önemli derecede degradasyona uğramadan yapabildiği döngü sayısı olarak tanımlanır. Bu döngü sayısı ECD'nin kararlılığının bir ölçüsüdür [68]. Bu nedenle üretilen cihazlar, belirlenen çalışma koşullarında sürekli olarak çalıştırılarak kararlılıkları ve çalışma ömürleri belirlenmelidir.

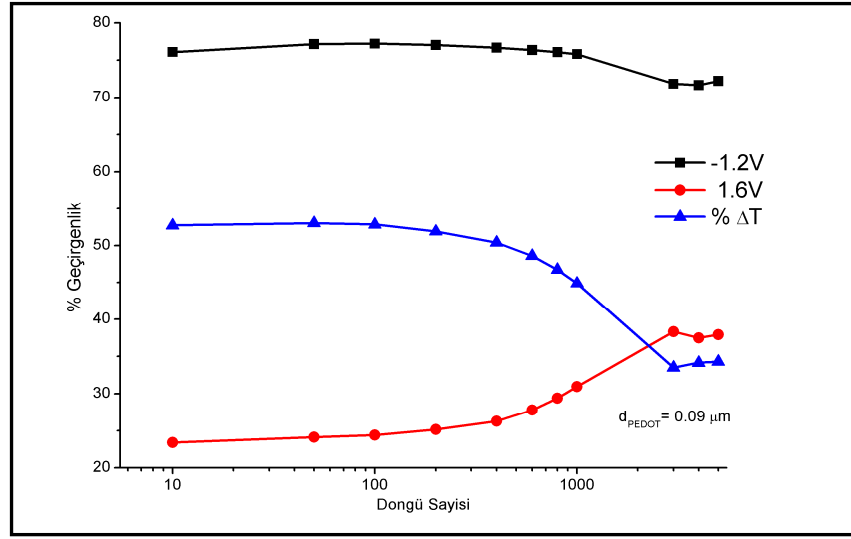
Yapılan çalışmada tek ve iki katlı elektrokromik cihazların, ECD uygulamaları için uygun seviyede olanları, daha önceki bölümde analizler için belirlenen potansiyel çalışma aralıklarında sürekli olarak çalıştırılarak kararlılıkları belirlenmiştir. Şekil 3.66, 100 s PANi↔PEDOT tek katlı cihazı için yapılan kararlılık ve çalışma ömrü testlerinde alınan voltametri sonuçlarını göstermektedir.



Şekil 3. 66. 100 s PANi \leftrightarrow PEDOT ECD sistemi için kararlılık denemeleri sırasında alınan CV. (Grafik -1,2V/1,6V aralığında 250mV/s tarama hızında 5000 döngü boyunca alınmıştır.)

5000 döngü boyunca alınan CV grafiği incelendiğinde, ilk döngü ile 5000'inci döngü arasında, döngü içinde kalan redoks yükleri arasında çok büyük farklar bulunmadığı ve 5000'inci döngüde bile sistemin halen elektrokromik cihazlarda kullanılacak özelliklere sahip olduğu görülebilir.

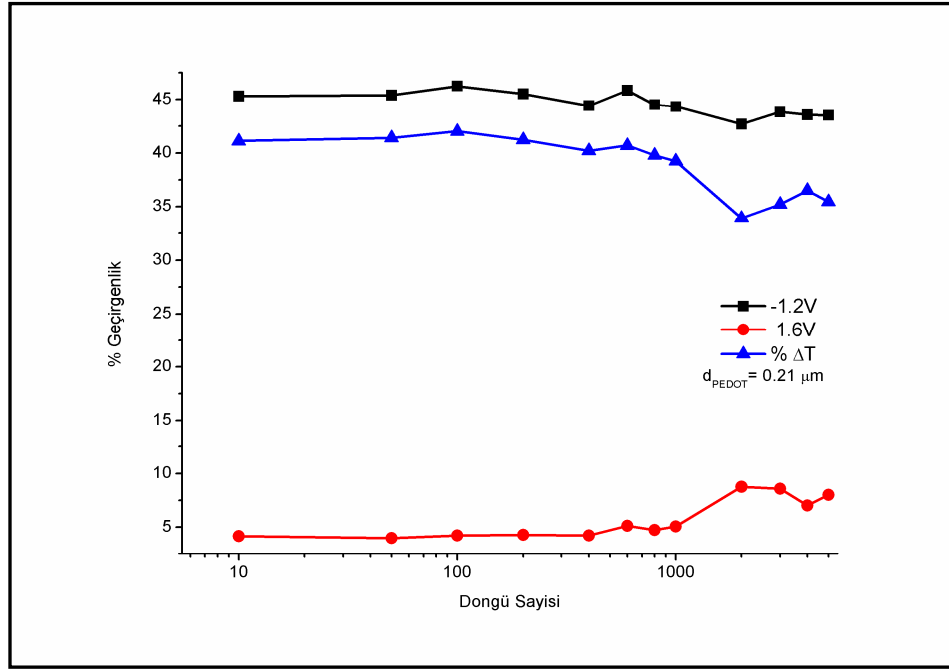
5000 döngü boyunca çalıştırılan sistemin deney sırasında belirli aralıklarla UV-görünür bölge geçirgenlik spektrumları alınmış ve sonuçlar döngü sayısına göre aşağıdaki grafikte verilmiştir.



Şekil 3. 67. 100 s PANi↔PEDOT ECD sistemi için döngü sayısının fonksiyon olarak 600nm’de alınan şeffaf durum (-1,2V), renkli durum (+1,6V) ve geçirgenlik değişimi ($\Delta T\%$) değerleri

100 s PANi↔PEDOT cihazı belirtilen çalışma şartları altında incelendiğinde cihaz kararlılığının hemen hemen 1000 döngüye kadar ulaştığını söyleyebiliriz. 1000 döngüden sonra cihazın şeffaf modunda çok az bir azalma gözlemlenirken, renkli modundaki kararsızlık elde edilen $\Delta T\%$ değerlerinin azalmasına neden olmaktadır. Çalışılan potansiyel aralığında elektrotlarda oluşan yan reaksiyon ve degradasyonlar, cihazın renklenme (koylaşma) ve/veya şeffaflaşma modlarını kötü yönde etkilemekte ve sonuç olarak $\Delta T\%$ azalmaktadır [5, 8, 83].

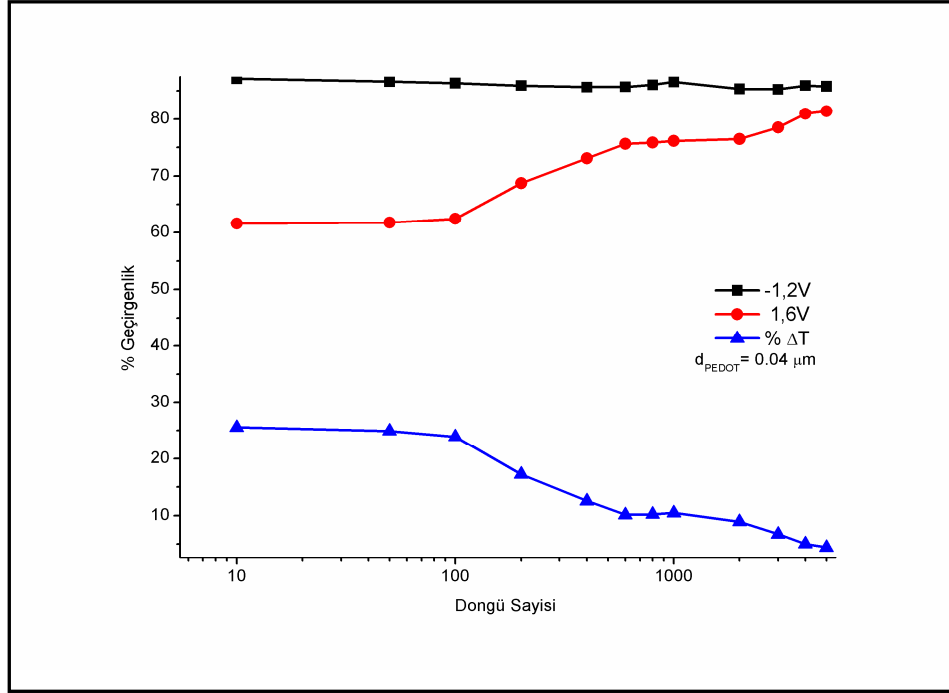
PAni’in daha kalın olduğu sistem incelendiğinde (Şekil 3.68), kararlılığın benzer şekilde 1000 döngüye kadar ulaştığı elde edilen $\Delta T\%$ değerlerinin de buna bağlı olarak 1000’inci döngüden sonra azaldığı görülmektedir.



Şekil 3. 68. 300 s PANi ↔ PEDOT ECD sistemi için döngü sayısının fonksiyonu olarak 600nm’de alınan şeffaf durum (-1,2V), renkli durum (+1,6V) ve geçirgenlik değişimi ($\Delta T\%$) değerleri

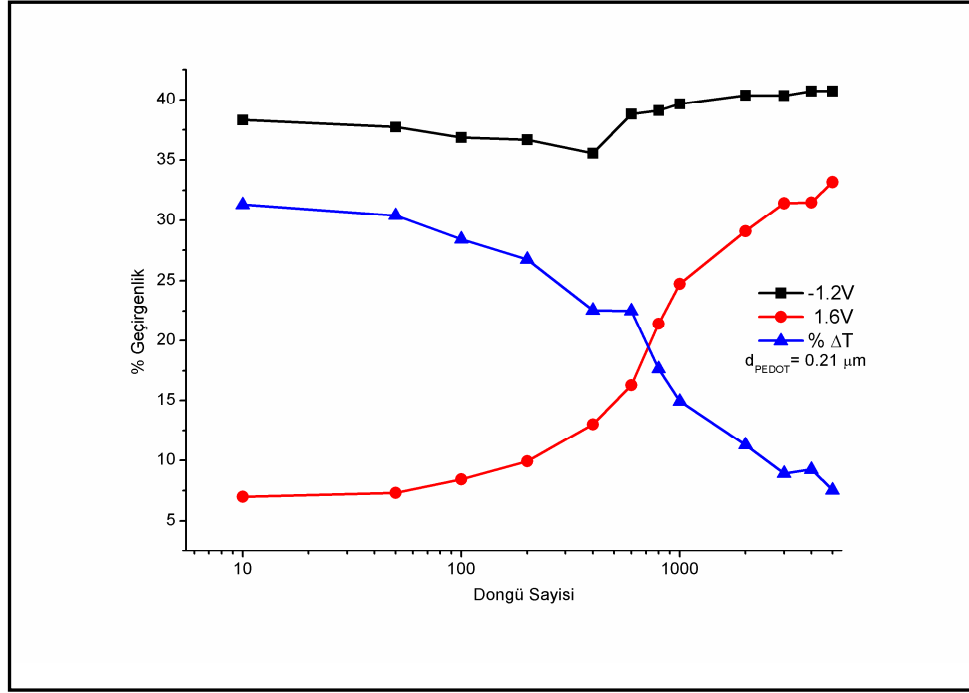
Şekil 3.68’den de görülebileceği gibi cihazı 1000 döngüye kadar kararlı olarak çalışmakta, sonrasında ise hem renklenme (1,6 V) hem de şeffaflaşma (-1,2V) modlarındaki değişimler dolayısıyla, $\Delta T\%$ değerleri azalmaktadır.

Tek katlı ECD’lerde PPy ↔ PEDOT sistemi incelenecek olursa daha farklı bir durumla karşı karşıya kalmaktayız. 5 s PPy ↔ PEDOT sisteminin kararlılık denemeleri sırasında ölçülen geçirgenlik değerleri ile çizilen grafik Şekil 3.69’da verilmektedir.



Şekil 3.69. 5 s PPy \leftrightarrow PEDOT ECD sistemi için döngü sayısının fonksiyonu olarak 600nm’de alınan şeffaf durum (-1,2V), renkli durum (+1,6V) ve geçirgenlik değişimi ($\Delta T\%$) değerleri

Şekil 3.69’den görülebileceği gibi 5 s PPy \leftrightarrow PEDOT cihazı -1,2V/+1,6V aralığında 100 döngü için tersinir bir renk değişimi vermektedir. Bu noktadan sonra döngü sayısının artması ile renkli modu meydana getiren 1,6V uygulandığında cihaz kararlılığını ve dolayısıyla elde edilen $\Delta T\%$ değerlerinde bir azalma gözlenmektedir. Cihaz şeffaflaşma modunda (-1,2 V) kararlı bir davranış sergilerken, renklenme modunda kararlı olamamaktadır. Aynı cihaz sisteminin daha kalın PPy katmanı ile yapılan kararlılık denemelerine bakacak olursak 15 s PPy \leftrightarrow PEDOT cihazı için alınan ölçümlerle çizilen grafik Şekil 3.70’te verilmektedir.

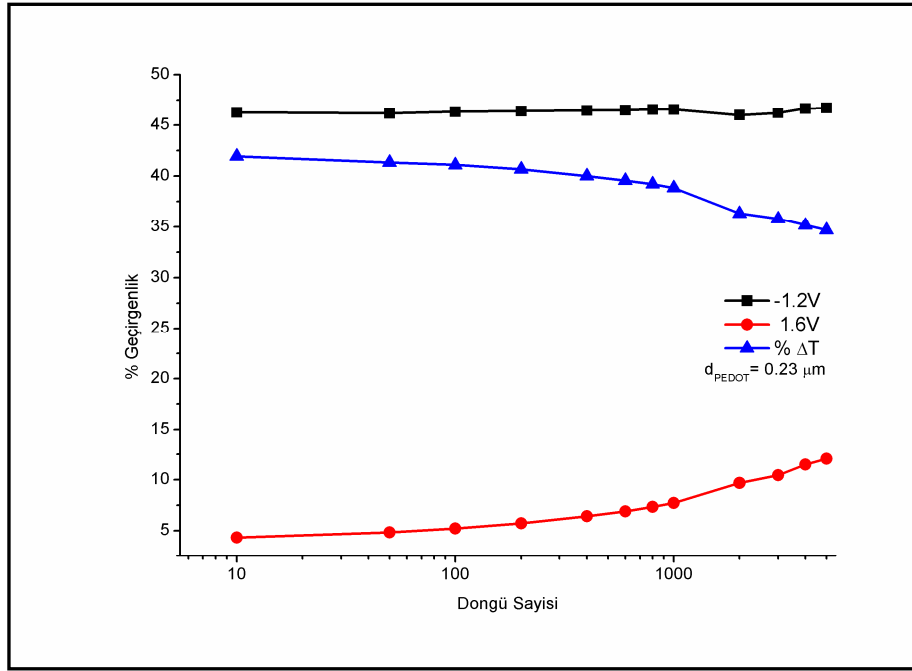


Şekil 3.70. 15 s PPy↔PEDOT ECD sistemi için döngü sayısının fonksiyonu olarak 600nm'de alınan şeffaf durum (-1,2V), renkli durum (+1,6V) ve geçirgenlik değişimi ($\Delta T\%$) değerleri

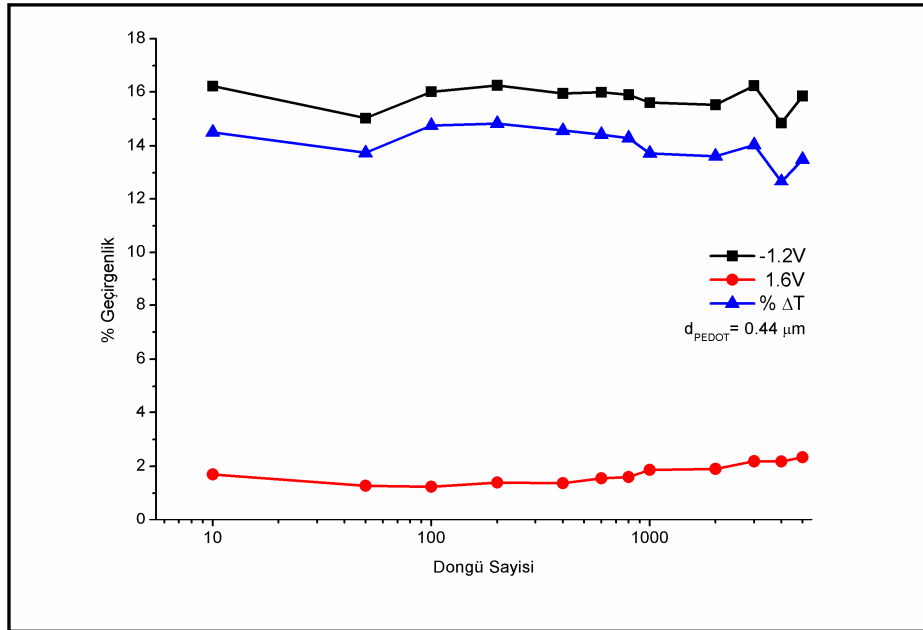
15 s PPy kullanılarak üretilen sistemde de, cihaz 100 döngüden sonra, kararma yani renklenme modundaki değişim nedeniyle $\Delta T\%$ değerlerinde azalmalar olmuş ve cihaz çalışma kapasitesini kaybetmiştir.

Literatür değerleri incelendiğinde PANi↔PEDOT sisteminin 1000 ila 3000 döngü arasında kararlılık gösterdiği, PANi'in kompozitlerinin ise 10000 döngüye kadar kararlı bir şekilde çalıştıkları gözlenmiştir [8]. Tez çalışmasında üretilen tek katmanlı PANi↔PEDOT sistemi daha önce farklı araştırmacılar tarafından yapılan çalışmalarla kararlılık bakımından daha düşük görünse de paralellik göstermektedir.

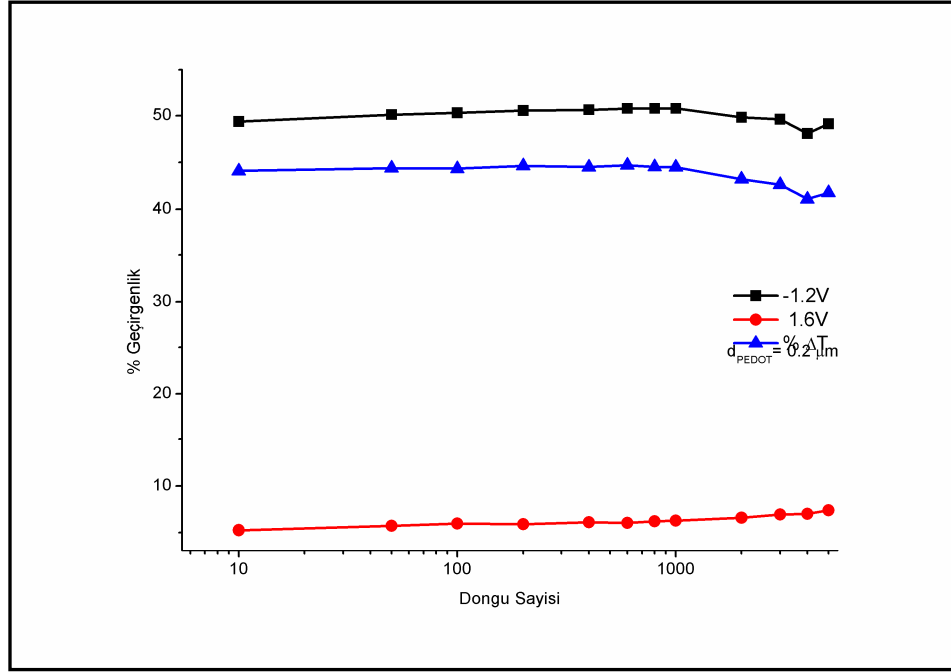
Üretilen iki katlı yapılara ait cihazların kararlılık ve çalışma ömrü denemeleri sonucunda alınan ölçümlerle çizilen kararlılık grafikleri PANi/PPy↔PEDOT sistemi için Şekil 3.71 ve Şekil 3.72'de verilmektedir. Diğer taraftan PPy/PANi↔PEDOT sistemi için çizilen grafikler ise Şekil 3.73 ve Şekil 3.74'te verilmektedir.



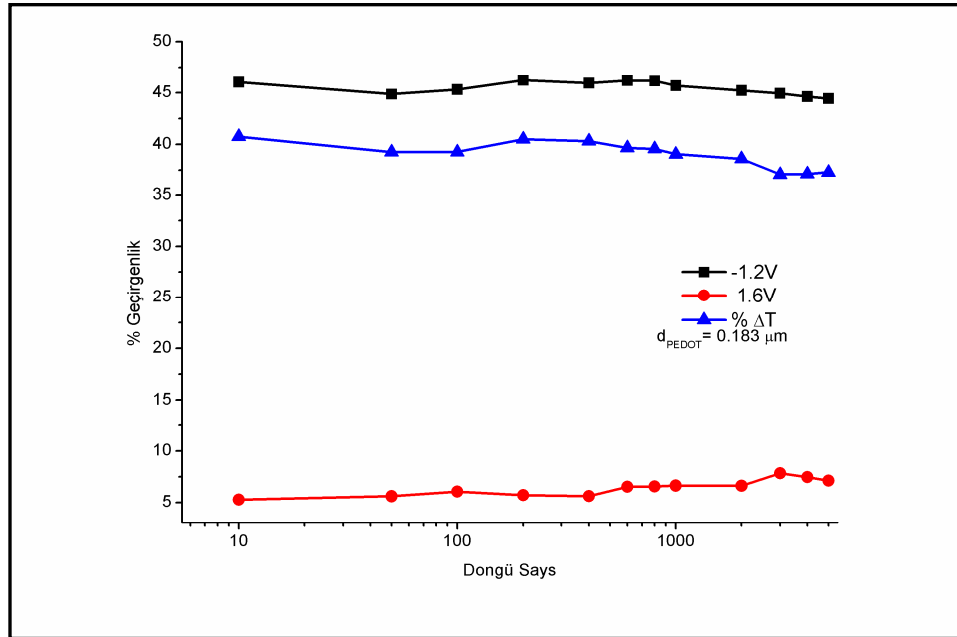
Şekil 3. 71. 100 s PANi/5 s PPy \leftrightarrow PEDOT ECD sistemi için döngü sayısının fonksiyonu olarak 600nm’de alınan şeffaf durum (-1,2V), renkli durum (+1,6V) ve geçirgenlik değişimi ($\Delta T\%$) değerleri



Şekil 3. 72. 100 s PANi/15 s PPy \leftrightarrow PEDOT ECD sistemi için döngü sayısının fonksiyonu olarak 600nm’de alınan şeffaf durum (-1,2V), renkli durum (+1,6V) ve geçirgenlik değişimi ($\Delta T\%$) değerleri



Şekil 3. 73. 5 s PPy/100 s PANi ↔ PEDOT ECD sistemi için döngü sayısının fonksiyonu olarak 600nm’de alınan şeffaf durum (-1,2V), renkli durum (+1,6V) ve geçirgenlik değişimi ($\Delta T\%$) değerleri



Şekil 3. 74. 15 s PPy/100 s PANi ↔ PEDOT ECD sistemi için döngü Sayısının fonksiyonu olarak 600nm’de alınan şeffaf durum (-1,2V), renkli durum (+1,6V) ve geçirgenlik değişimi ($\Delta T\%$) değerleri

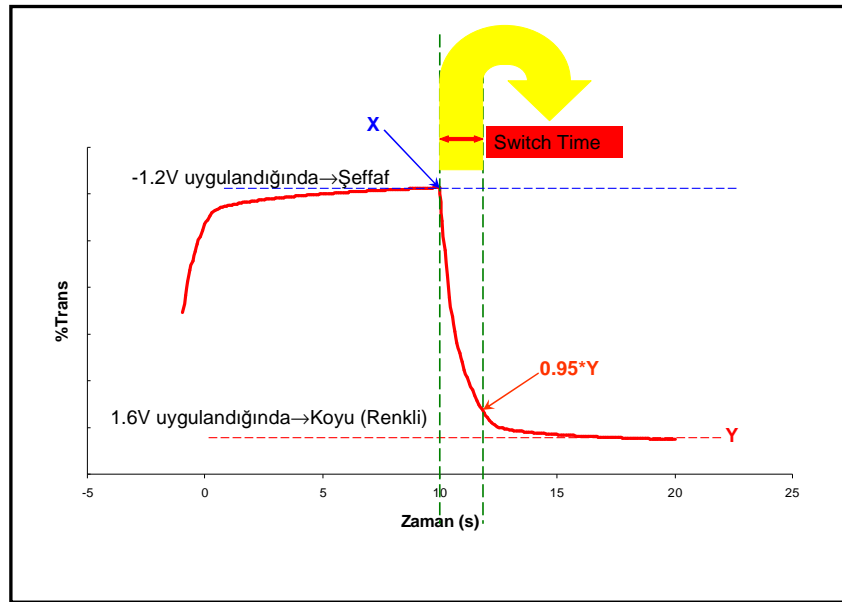
PPy ve PANi’nin ikili kaplamaları ile elde edilen cihazların (PPy/PANi-PEDOT, PANi/PPy-PEDOT) döngü sayısına bağlı optik kararlılıkları incelendiğinde, bu cihazların artan döngü sayısına bağlı kararlılıklarının tekli kaplamalara göre daha iyi

olduğu sonucuna varılabilir. İkili kaplamalar, her iki polimerin tekli kaplamaları ile elde edilen cihazlarda, kararlılığı olumsuz yönde etkileyen reaksiyonların ortaya çıkmasına engel olarak bu cihazların optik performanslarının artmasını sağlamaktadır. Sürekli değişim sırasında malzemelerin çalışma potansiyellerinin değişmesi [130], yan reaksiyonlar [8], aşırı-yükseltgenme ve indirgenme [5], elektrot degradasyonu [68], çevresel etkiler [56, 147], gibi kararlılığı düşüren durumlar ikili kaplamalar ile bir miktar engellenerek, cihazların benzer optik özelliklerle daha uzun süre aynı kararlılıkla çalışmaları sağlanmıştır.

3.8. Tek ve İki Katlı Elektrokromik Cihazların Renk Değişirme Süreleri

Elektrokromik cevap süresi, ECD'nin uygulanan dış etki ile şeffaf durumdan renkli duruma ya da iki renkli durum arasında geçiş süresi olarak tanımlanır [68, 72].

Cevap sürelerinin ölçülebilmesi için ECD'lere maksimum çalışma aralıklarında basamak potansiyeli uygulanır ve eş zamanlı olarak Uv-görünür bölge spektrumları alınarak renk değişimi için geçen zaman grafiklerden belirlenir. Yapılan ölçüm yönteminin şematik bir gösterimi Şekil 3.75'te verilmektedir.

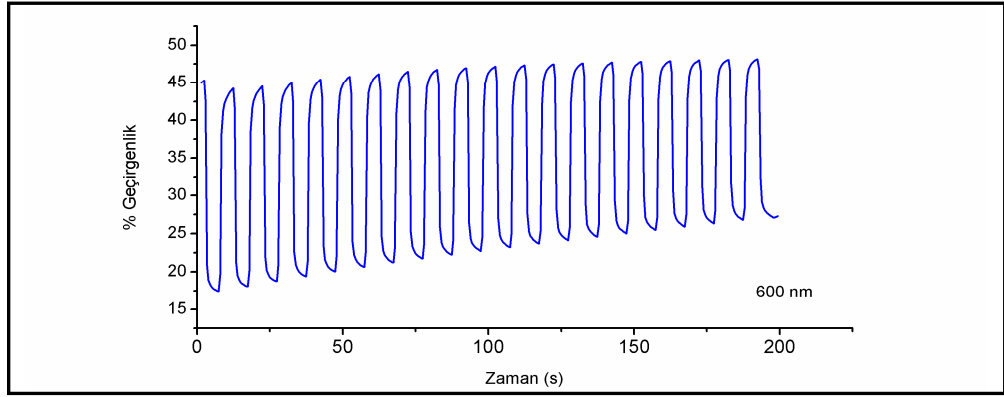


Şekil 3.75. Renk değişirme zamanının ölçümü için kullanılan yöntemin şematik gösterimi

Şekil 3.75'ten görüldüğü gibi, uygulanan potansiyel sonucunda renk değişimi sırasında alınan UV-görünür bölge geçirgenlik spektrumu kaydedildikten sonra

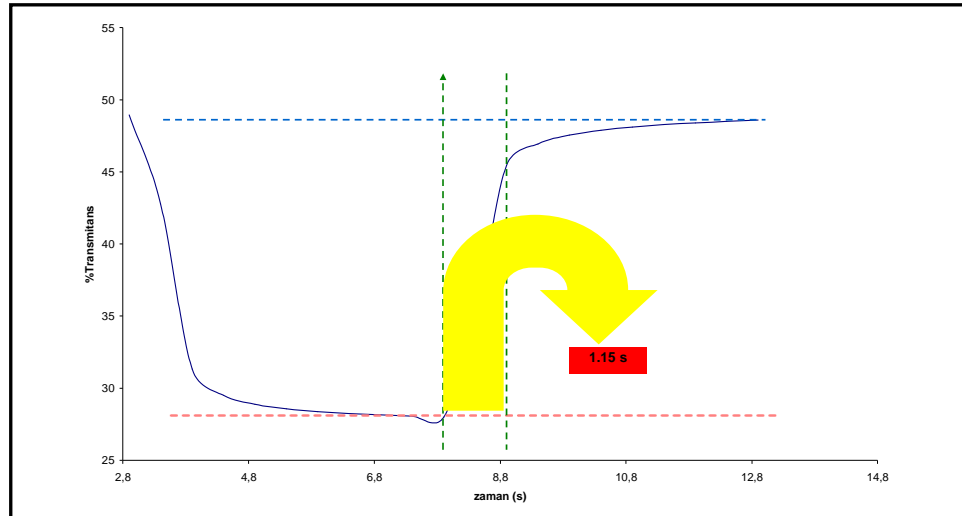
maksimum değişimin meydana gelmesi için geçen sürenin %95'ine kadar geçen süre [130, 147] belirlenerek, o cihaza ait renk değişimi için geçen süre olarak kaydedilir.

Aşağıdaki şekiller, renk değişim zamanının belirlendiği deneylerde alınan ölçümlere örnek teşkil etmesi açısından; PAni \leftrightarrow PEDOT, PPy \leftrightarrow PEDOT, PAni/PPy \leftrightarrow PEDOT ve PPy/PAni \leftrightarrow PEDOT sistemleri için birer grafikte verilmekte, elde edilen sonuçlar ise toplu halde Tablo 3.13 de verilmektedir.

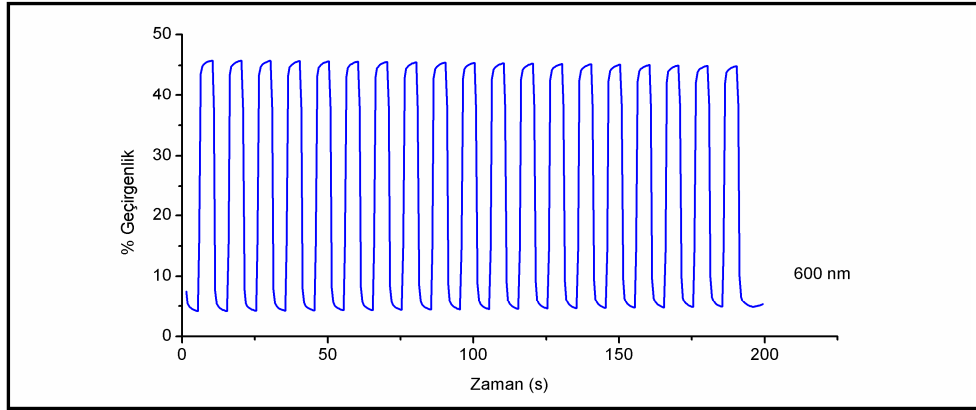


Şekil 3.76. 15 s PPy \leftrightarrow PEDOT sistemi için, uygulanan basamak potansiyeline karşılık ölçülen geçirgenlik değerlerinin zamana bağlı değişimi

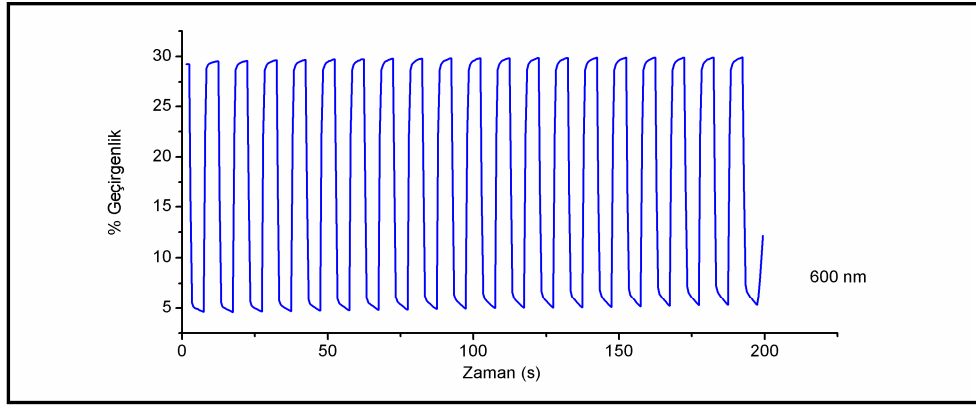
Şekil 3.77'de 15 s PPy \leftrightarrow PEDOT ECD sistemi için yapılan ölçüm son ucunda çizilen grafikten renk değişim süresinin nasıl belirlendiği bir örnek olarak verilmektedir. Yapılan ölçüm sonucunda 15 s PPy \leftrightarrow PEDOT ECD sisteminin şeffaflaşma süresi 1,15 s olarak belirlenmiştir.



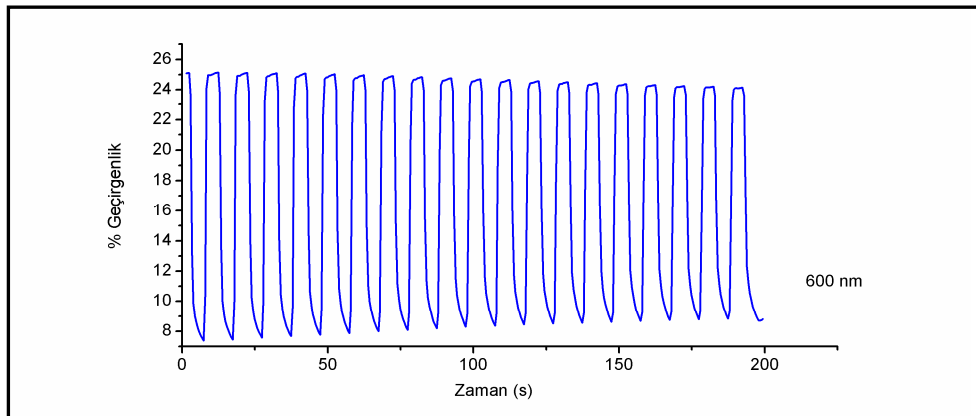
Şekil 3.77. 15 s PPy \leftrightarrow PEDOT ECD sistemi için renk değişim süresinin belirlenmesi



Şekil 3. 78. 300 s PANi↔PEDOT sistemi için, uygulanan basamak potansiyeline karşılık ölçülen geçirgenlik değerlerinin zamana bağlı değişimi



Şekil 3. 79. 5 s PPy/300 s PANi↔PEDOT katmanlı ECD sistemi için, uygulanan basamak potansiyeline karşılık ölçülen geçirgenlik değerlerinin zamana bağlı değişimi



Şekil 3. 80. 300 s PANi/5 s PPy↔PEDOT katmanlı ECD sistemi için, uygulanan basamak potansiyeline karşılık ölçülen geçirgenlik değerlerinin zamana bağlı değişimi

Tablo 3. 13. Üretilen ECD sistemleri için ölçülen renklenme ve şeffaflaşma süreleri

ECD sistemi	Şeffaflaşma Süresi (s)	Renklenme Süresi (s)
PPy_5s \leftrightarrow PEDOT	0,95	1,73
PPy_15s \leftrightarrow PEDOT	1,15	1,73
PAni_100s \leftrightarrow PEDOT	0,95	0,95
PAni_300s \leftrightarrow PEDOT	1,16	3,46
PPy_5s+PAni_100s \leftrightarrow PEDOT	3,08	3,30
PPy_5s+PAni_300s \leftrightarrow PEDOT	0,95	2,89
PPy_15s+PAni_100s \leftrightarrow PEDOT	0,95	2,52
PPy_15s+PAni_300s \leftrightarrow PEDOT	0,95	3,88
PAni_100s+PPy_5s \leftrightarrow PEDOT	0,78	1,90
PAni_100s+PPy_15s \leftrightarrow PEDOT	1,15	3,09
PAni_300s+PPy_5s \leftrightarrow PEDOT	0,95	3,67
PAni_300s+PPy_15s \leftrightarrow PEDOT	0,98	2,88

Tablo 3.13'ten görülebileceği gibi, oluşturulan tüm ECD sistemlerinde şeffaflaşma yönündeki yani cihazın renksiz moduna geçme süresi daha düşüktür. Bu durum, elektrot üzerinde bulunan elektrokromik film içine iyon giriş çıkışı ile ilgili bir durum olup, ana elektrokromik malzemeler olan PAni ve PPy'nün indirgenmesinin, yükseltgenmesine nazaran daha hızlı ve kolay olduğunu göstermektedir.

Tez çalışmasında üretilen tek tabakalı ECD'ler 1 s-4 s arasında cevap süresine sahipken, literatürde yapılan çalışmalarda PAni \leftrightarrow PEDOT sistemi için 4 s ile 13 s arasında cevap süreleri elde edilmiştir [9, 10]. Sonuç olarak üretilen tek tabakalı yapıların cevap süreleri bakımından literatürde daha önce yapılmış cihazlardan daha hızlı cevap sürelerine sahip olduğu görülmüştür.

Oluşturulan cihazların kullanım amaçlarına göre sergilemesi beklenen cevap sürelerinin farklı olması istenir. Eğer sistem akıllı pencere sistemlerinde kullanılacaksa tepki süresinin yavaş olması istenirken, ekran uygulamalarında cihazın renk değişim süresinin hızlı olması beklenir [68, 72].

Kullanılan iyon ve çalışılan potansiyel aralığı ile beraber ECD'yi meydana getiren bileşenlerin kalınlık ve morfolojik özellikleri cihazın çalışma süresini etkileyen en önemli faktörlerdir. Tez çalışmasında, PAni ve PPy için renklenmeyi sağlayan yükseltgenme yani iyonların film içine giriş hem iyonların film difüzyonu hem de elektrolit içinde taşınımı (migrasyon) tarafından kontrol edildiğinden bu iki etkinin cevap zamanı üzerinde etkisi olduğu düşünülebilir. Bu etkinin tam olarak nereden

kaynaklandığının belirlenebilmesi için, oluşturulan ECD'de iyon hareketine gösterilen direnci incelenmesi amacıyla empedans spektroskopilerinin incelenmesi gereklidir. Bu yöntemle, tüm sistem üzerinde etkili olan, elektrolit, elektrot dirençleri ve bununla beraber difüzyon ve migrasyon etkileri kalınlığa bağlı olarak incelenerek cevap süresine etki eden faktörler belirlenebilir.

4. SONUÇLAR ve ÖNERİLER

İyi kalitede bir filmin elde edilebilmesi için kullanılacak olan kaplama çözeltisinin uygun konsantrasyonlarda olması gerekmektedir. Bu nedenle deneysel çalışmanın başlangıcında yapılan denemeler sonucunda, Ani, Py ve EDOT için optimum kaplama çözeltileri belirlenmiştir.

Bu optimum kaplama çözeltileri aşağıda sırası ile verilmektedir:

- 0,2M Ani-0,2M H₂SO₄/H₂O
- 0,1M Py-0,1M LiClO₄/ACN
- 10mM EDOT, 0,1M LiClO₄/ACN

Yukarıda belirtilen konsantrasyonlar kullanılarak yapılan denemelerde, dönüşümlü voltametri (CV) ile yapılan kaplamalarda PAni, PPy ve PEDOT için sırasıyla -0,3V/+1,3V, -0,6V/+1,5V, ve -0,6V/+1,6V aralıkları kullanılmıştır. Bunun yanında potansiyostatik olarak yapılan elektropolimerizasyon işlemlerinde PAni, PPy ve PEDOT filmleri elde edilirken sırasıya 1,1 V, 1,1 V ve 1 V potansiyel değerleri kullanılmıştır.

Elektropolimerizasyon için kaplama çözelti konsantrasyonları ve çalışma aralık değerleri belirlenen monomerlerin, film elde edilmesi sürecinde ne kadarlık bir süre ile kaplanacakları gerek literatür incelemeleri gerekse yapılan denemeler sonucunda belirlenmiş ve aşağıda verilen sürelerde elektropolimerizasyonlar gerçekleştirilmiştir.

Polianilin için → 100s, 200s, 300s, 400s, 500s

Polipirol için → 5s, 10s, 15s, 20s, 25s

PEDOT, elektrokromik chazlarda tamamlayıcı elektrot olduğundan bu polimerin kaplama süresi, birincil elektrotun durumuna göre belirlenerek, elektrokromik özellikteki birincil (PAni, PPy) elektrot ile tamamlayıcı ikincil elektrot arasında, ECD'ın sağlıklı çalışabilmesi için, yük dengesi sağlanmıştır.

Film kalınlıklarının belirlenmesi yönünde yapılan ölçümler incelendiğinde; gerek SEM gerekse AFM sonuçlarının güvenilir olmadığı sonucuna varılmıştır. Bu yöntemlerle yapılan ölçümlerde, film yüzeylerinin pürüzlü yapısı nedeniyle ölçüm sonuçları yerel değişimler göstermiş ve tutarlı sonuçlar elde edilememiştir. Bunun sonucunda film kalınlıklarının belirlenmesi için farklı yöntemlerin araştırılmıştır. Bu araştırmaların sonucunda, elektropolimerizasyon yöntemi ile elde edilen filmlerin ortalama kalınlıkları hakkında daha sağlıklı bilgi veren bir hesap yöntemi olan Faraday yasasından faydalanılmasına karar verilmiştir. Bu yöntemle göre, elektropolimerizasyon süresince elektrottan geçen yük miktarı ile elde edilecek film kalınlıkları arasında bir ilişki bulunmaktadır. Film kalınlığının hesaplanması sürecinde; elektropolimerizasyon süresince geçen yük miktarı, monomer molekül ağırlığı, monomer birimi başına elektron sayısı, film yoğunluğu, elektrot alanı ve Faraday sabiti kullanılmış ve her bir filmin kalınlıkları ayrı ayrı hesaplanmıştır.

Film kalınlıklarının, filmlerin içerdikleri yük miktarları ile ilişkisi incelendiğinde aynı film yükünü elde etmek için PANi'in, PPy ve PEDOT'e göre çok daha uzun elektropolimerizasyon süreleriyle kaplanması, yani daha kalın bir film şeklinde elde edilmesi gerektiği ortaya çıkmıştır.

İkili kaplamalar sonucu elde edilen filmler ve bu filmlerin kalınlıkları incelendiğinde, farklı sıradaki ikili film katmanı için (PANi/PPy ya da PPy/PANi) farklı sonuçlar elde edilmiştir. Buna göre; ilk katman olan PANi üzerine ikinci katman olarak PPy kaplandığında elde edilen PPy film kalınlığı, bu polimerin tek başına ITO kaplı cam üzerinde olduğu filme göre daha kalın bir film oluşturmaktadır. Diğer katmanlı yapı yani PPy üzerine PANi film oluşturulan katmanlı filmler incelendiğinde, ikinci katman olarak elde edilen PANi filmin, aynı polimerin tek başına ITO kaplı cam üzerine elde edildiği duruma göre daha ince bir film oluşturulduğu görülmüştür. Elde edilen farklı sonuçların açıklanabilmesi açısından yapılan deneylerde, bu farklı sonuçların ilk katmanı oluşturan film morfolojisinden kaynaklandığı görülmüştür.

İlk katmanı oluşturan polimer filmin (PANi ya da PPy) yüzey morfolojisi, ITO kaplı camdan farklı bir yapıdadır ve bu nedenle ITO kaplı cam üzerinde oluşan film ile bir polimer yüzeyinde oluşan filmlerin bazı özelliklerinin farklı olması beklenir. Bu bağlamda elde edilen tek katlı filmlerin yüzey morfolojileri SEM ve AFM teknikleri

ile incelenerek elde edilen sonuçlar yardımı ile ikili kaplamalarda elde edilen ikinci katmanların kalınlıklarındaki farklı davranış açıklanılmaya çalışılmıştır. Buna göre; ITO kaplı cam üzerinde elde edilen PANi filmler granüler, pürüzlü film morfolojisinde oluşurken, PPy filmler PANi'e göre daha düzgün filmler oluşturmuşlardır. Kaplama kalınlıkları arttıkça PANi filmin pürüzlülüğü artarken, PPy düzgün ve boşluksuz morfolojisini korumasının yanında nano-fibril yapı oluşumları da sergilemiştir. Literatür araştırmalarına bakıldığında, film morfolojilerinin ikinci katmanın kalınlıkları üzerinde doğrudan etkili olduğu görülmüştür. PANi filmlerdeki pürüzlü yapı, üzerine ikinci katman olarak PPy kaplanması sırasında, iyon giriş çıkışını kolaylaştırması ve yüzey alanını arttırarak doping/dedoping sürecini kolaylaştırması nedeniyle daha yüksek kaplama akımlarına olanak sağlayarak, üst katman olan PPy'ün daha kalın bir film oluşturmasına neden olmaktadır. Diğer taraftan PPy üzerin PANi kaplandığı durumda, PPy'ün pürüzlü olmayan yapısı iyon giriş çıkışını daha zor hale getirerek ikinci katman olan PANi'in daha ince bir film oluşturmasına neden olmuştur.

Çalışmada elektropolimerizasyon yöntemiyle oluşturulan elektrokromik filmlerin CV davranışlarının incelenmesi, elde edilen yapıların karakterleri hakkında önemli bilgiler sağlar. Bu amaçla anilin elektropolimerizasyonu sırasında alınan CV incelendiğinde, monomer ve polimerin yükseltgenme piklerinin varlığı ve bununla beraber polimer indirgenmesine ait pikin gözlenmesi elektropolimerizasyon sürecinin başarılı bir şekilde tamamlandığını göstermiştir. Diğer taraftan, PANi elde etmek için yapılan kimyasal ya da elektro polimerizasyon işlemleri sırasında dikkat edilmesi gereken noktalar çalışmanın bu aşamasında karşımıza çıkmıştır. İletken formu ile elde edilmesi istenen PANi, ancak asidik çözeltiler içinde elde edildiğinde istenilen formunda oluşturulabilir. Bununla beraber, literatür çalışmaları çözeltilerin pH derecesinin yanı sıra, çalışılan potansiyel aralığı, sıcaklık ve elektrotlar gibi değişkenlerin de PANi elde etmek yolunda yapılan polimerizasyona etki ettiğini göstermiştir. Bu çalışmalara göre PANi elde etmek için yapılan polimerizasyon süreci, polimer elde etmenin aksine dimer oluşumu ile de sonuçlanabilir. Anilin elektropolimerizasyonu sırasında elde edilen CV davranışının bize verdiği sonuçları literatür değerleri ile kıyasladığımızda, elde edilen yapının dimer oluşumu olduğu sonucuna varılabilir. Ayrıca, elde edilebilecek olan dimerik yapıların da

elektrokromik özellik sergilemeleri, sonucun şüpheli görünmesine neden olabilir. Bu noktada, anilin elektropolimerizasyonu sonucu elde edilen filmlerin absorpsiyon özellikleri dikkatli bir şekilde incelenmiştir. Bu incelemenin sonucunda, nötral durumda elde edilen absorpsiyon maksimumları ile yükseltgenme durumlarında oluşan polaronik ve bipolaronik absorpsiyon değişimleri, elde edilen yapının şüphe götürmeyecek bir şekilde PANi olduğu sonucuna varmamıza yardımcı olmuştur.

Çalışmadaki diğer bir polimer olan pirol için yapılan elektropolimerizasyon sırasında alınan CV davranışı incelendiğinde: polipirol oluşumunu gösteren indirgenme ve yükseltgenme pikleri gözlemlenmiştir. Ayrıca birbirini takip eden döngülerde ortaya çıkan akım artışı, film yüzey alanının artması ile PPy'nin ITO kaplı cam üzerinde oluştuğunu göstermektedir.

ECD sistemindeki tamamlayıcı elektrot olan PEDOT elde etmek için yapılan elektropolimerizasyon işlemi süresince alınan CV, bu polimerin de diğer iki polimrede olduğu gibi ITO kaplı cam üzerinde büyüyerek film oluşturduğunu açıkça ortaya koymuştur.

Katmanlı yapıda, ilk katmanı oluşturan elektrokromik polimer film (PANi ya da PPy) üzerine ikinci katmanı meydana getiren (sırasıyla PPy ya da PANi) elektrokromik filmin elde edilmesi sırasında da CV davranışları incelenmiştir. Elde edilen grafiklerden, ikinci katmanı meydana getiren polimerlerin elektropolimerizasyonu sırasında elde edilen CV'ların, aynı polimerlerin tek başlarına ITO kaplı cam üzerine elde edildiği durumlara benzer sonuçları verdiği ve polimerlerin, ilk katmanı meydana getiren polimer film üzerinde oluştuğu sonucuna varılmıştır.

Oluşturulan filmlerin spektroeletrokimyasal yani uygulanan potansiyel fark altındaki optik davranışları incelendiğinde şu sonuçlar elde edilmiştir:

PANi filmlerde, maksimum indirgenmiş ve yükseltgenmiş durumlarda en yüksek optik pencere 300 s yani 1,074 μm durumunda elde edilmiştir. Bu kalınlığın dışında kalan durumlarda optik pencerenin daha küçük olduğu görülmüştür. Daha ince filmlerde yükseltgenmiş durumda elde edilen renklemenin yeterli derecede olmaması, daha kalın filmlerde ise kalınlıkla birlikte ortaya çıkan ışık saçılmaları ile beraber absorpsiyonun artması elde edilen optik pencerenin düşük olmasına yol açmıştır. PANi filme ait spektral davranış incelendiğinde ise nötral durumda (-0,3V)

350 nm civarında $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişini veren absorpsiyonun, pozitif gerilimlere doğru gidildikçe polaron ve bipolaron bandların oluşumu sonucu görünün bölge absorpsiyonunun ortaya çıktığı görülmüştür.

Bir diğer polimer olan PPy incelendiğinde kalınlıkla beraber absorpsiyonun arttığı, buna karşılık geçirgenliğin azaldığı görülmüştür. Spektral davranış incelendiğinde nötral durumda 350 nm civarında $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişine karşılık gelen absorpsiyon, pozitif potansiyel değerlerinde ise yükseltgenme ile beraber gelen polaronik ve bipolaronik geçişler gözlenmektedir. Bununla beraber 5 s'lik elektropolimerizasyonla elde edilen PPy (0,012 μm) 670 nm'de %87'lik geçirgenlik değerine sahipken kalın film elde etmek için yapılan 25 s'lik elektropolimerizasyon sonucunda elde edilen film (0,077 μm) aynı dalga boyunda %60 civarında bir geçirgenlik sağlamıştır.

Tamamlayıcı elektrot olan PEDOT için yapılan spektroeletrokimyasal analizler sonuçları şu şekilde sıralayabiliriz:

İndirgendiğinde renklenmiş bir polimer olan PEDOT pozitif potansiyelde görünür bölgede herhangi bir absorpsiyon sergilemezken, yükseltgendiğinde yani uygulanan potansiyel fark negatif değerlere gittiğinde görünür bölgede (~ 600 nm) absorpsiyon vermiştir.

İki katlı filmlerin spektroeletrokimyasal analiz sonuçlarına bakacak olursak; PANi/PPy filmlerinde 300nm, 400nm ve 650nm civarında pikler gözlenmiştir. Bu pikler, hem PANi hem de PPy'ün tek başlarına olan spektrumlardaki piklerle kıyaslandığında, ortaya çıkan durum her iki polimerin de katkısının sonucu olduğu sonucuna varılmıştır. Elde edilen spektrumlarda, her iki polimerin de kaplama kalınlığının artmasıyla absorpsiyon şiddetleri artmış, yani daha koyu filmler elde edilmiştir. Bunu başka bir şekilde ifade edecek olursak; film kalınlıklarının artması ile absorpsiyon artmış, dolayısıyla geçirgenlik azalmıştır. İkili kaplamaların diğer bir türü olan PPy/PANi için yapılan spektroeletrokimyasal analizler incelendiğine benzer şekilde 300 nm, 400 nm ve 650 nm civarında absorpsiyon pikleri gözlenmiştir. Ayrıca, her iki polimerin kalınlıklarının artmasıyla absorpsiyonun arttığı ve geçirgenliğin azaldığı gözlemlenmiştir. (PANi/PPy ve PPy/PANi ikili kaplamalarına ait filmlerin absorpsiyonlarında en ince ve en kalın filmler arasında

%300'lük bir artış söz konusu iken, geçirgenlikler kıyaslandığında yaklaşık olarak %70'lik bir azalma söz konusudur.)

İkili kaplamaların spektroeletrokimyasal özelliklerinin tek katmanlı filmlerle kıyaslandığında farklı sonuçlar elde edilmiştir. PAni/PPy ikili kaplamalarında her bir polimerin ince filmleri ile elde edilen sonuç tek başına 5 s süre ile kaplanan PPy filminden daha yüksek optik pencereye sahiptir. Bu noktada, katmanlı yapının ince filmlerinde elde edilen daha yüksek geçirgenlik, morfoloji incelemelerinde ortaya çıkan sonuçlara atfedilmiştir. Katmanlı yapının ince filmlerinde, üst katmandaki PPy'nin granüler ve pürüzlü morfolojisi iyon giriş çıkışının kolay olmasını sağlayarak polimerin indirgenip yükseltgenmesine olanak sağlamakta ve sonucunda, tek katlı PPy filmlere göre, daha yüksek ΔT % değerleri elde edilmektedir. Kalınlıkların artması ile değerlerde gözlemlenen azalma, kalın filmlerde katkılama işleminin daha yavaş ve zor gerçekleşmesinden kaynaklanmaktadır. Bu noktada, filmin porozitesinin yüksek olması, ΔT % değerlerinin artması için bir avantaj olarak görünürken, film kalınlığının artması ile iyonların film içine girişinin zorlaşması dezavantaj sağlayan bir durumdur. Katmanlı yapıda kalınlığın artması ile dezavantaj olan durum baskın olduğundan, kullanılacak olan katmanlı yapılarda her iki polimerin ince filmlerinin kullanılmasının daha uygun olacağı düşünülmüştür.

PPy/PAni katmanlı yapısı tek katlı filmlerle kıyaslandığında, benzer şekilde katmanlı yapıyı meydana getiren polimerin ince filmlerinden oluşan yapı sonucu elde edilen geçirgenlik değerleri, her bir polimerin tek başına olduğu durumdan daha büyüktür. Kalınlıkların artması ise değerlerin, tek film kaplamalarına kıyasla azalmasına neden olmuştur.

Bu bağlamda; elektrokromik özellik gösteren ikili kaplamalar ECD çalışmalarında kullanılabilirler. Fakat bu polimerlerden elde edilen filmlerin, çalışma sistematğinde, ince olarak üretilen filmleri ECD uygulamaları için uygun nitelikte spektral davranış sergilemiş, kalın kaplamalar ise yeterli seviyede bulunmamıştır. İkili kaplamalarda elde edilen spektroeletrokimyasal sonuçlara bakılacak olursa; film kalınlıklarının artması ile daha yüksek absorpsiyonların ve dolayısıyla daha düşük geçirgenlik değerlerinin elde edilmiştir PAni/PPy katmanlı yapısı en ince deneysel çalışmada elde edilen en ince filmde 0.45'lik bir absorpsiyona ve %100'e yakın bir geçirgenlik

değerine sahip iken aynı yapının en kalın filmlerinde absorpsiyon değeri 1.5 civarına yükselirken geçirgenlik değeri %35'e gerilemektedir. Diğer taraftan PPy/PAni katmanlı yapısında en ince filmlerdeki absorpsiyon ve geçirgenlik değerleri sırasıyla 0.5 ve %80 civarında iken kalın filmlerle elde edilen PPy/PAni kaplamalarında aynı özellikler için sırasıyla 1.3 ve %23 değerleri ölçülmüştür. Bununla beraber, tek katmanlı filmlere kıyasla, katmanlı yapıların belirli kalınlıktaki ince filmleri daha yüksek ΔT değerleri ile ECD uygulamalarında tek katmanlı yapıya göre avantaj sağlamaktadır.

Film karakterizasyonlarının ardından, ECD üretimine geçildiğinde oluşturulan tek katlı ECD'lerin elektrokimyasal özelliklerini CV davranışlarına bakarak incelemek gerekmektedir. PAni \leftrightarrow PEDOT sistemi için alınan CV ölçümünde, cihazı oluşturan her iki polimerin de özelliklerinin ortaya çıktığı gözlemlenmiştir. Bununla beraber, redoks durumları göz önüne bulundurulduğunda, PAni \leftrightarrow PEDOT sistemi -1,2 V'ta açık mavi (şeffaf) renk verirken, 1,6 V'ta koyu mavi rengi sergilemektedir. Tek katlı ECD'lerin diğer türü olan PPy \leftrightarrow PEDOT sisteminin CV davranışını incelendiğinde, her iki polimerin de özelliklerini veren ve literatürle uyumlu sonuçlar elde edilmiştir. PPy \leftrightarrow PEDOT sisteminin çalışılan potansiyel farklarında vermiş olduğu renkleri inceleyecek olursak; -0,8V'ta cihazın renginin açık yeşil (şeffaf) iken, 1,6V'ta ise koyu mavi renk sergilemiştir.

Üretilen tek katlı ECD'lerin spektroeletrokimyasal davranışları incelendiğinde, 300 nm, 400 nm ve 650 nm civarında absorpsiyon pikleri ve 700 nm civarında bir omuz şeklinde bir absorpsiyon gözlemlenmiştir. Bu spektral davranış şeklinin cihazı oluşturan polimerlerin hangisinden kaynaklandığını incelemek için yapılan analizlerde, 300 nm ile 400 nm civarındaki piklerin PEDOT'e ait spektrumda bulunmadığı, bu nedenle bu piklerin PAni'e ait oldukları sonucuna varılmıştır. Diğer taraftan 650 nm civarında gözlenen geniş absorpsiyon piki her iki polimerin ortak özelliği olup, her iki polimerin görünür bölgedeki ortak absorpsiyon davranışının bir sonucudur.

Kalınlığa bağlı analizler yapıldığında, PAni film kalınlığının artması ile absorpsiyonun arttığı ancak geçirgenliğin azaldığı sonucu gözlemlenmiştir.

PAni \leftrightarrow PEDOT ECD sistemi için en uygun yapının, PAni kalınlığının en düşük olduğu durum olduğu söylenebilir. Kalınlığın artması ile beraber, renklenme yönünde bir ilerleme kaydedilmesi ECD üretimi için bir avantaj sağlasa da şeffaflaşma yönünde oldukça büyük bir gerileme yani kötüye gidiş ortaya çıkmıştır. Bu nedenle ECD üretiminde kullanılacak olan tek tabakalı PAni \leftrightarrow PEDOT için kullanılacak PAni kalınlığının mümkün olduğunca az olması gerektiği sonucuna varılmıştır. Yapılan çalışmada en ince PAni kalınlığı 0.21 μ m olarak belirlenmiştir.

Tek katlı ECD'lerin diğer türü olan PPy \leftrightarrow PEDOT sistemi incelendiğine 400 nm ve 600 nm civarında absorpsiyon pikleri elde edilmiştir. Bir önceki sisteme benzer şekilde 600 nm civarındaki pik her iki polimerin davranışı olarak elde edilirken, 400 nm'de elde edilen pik PPy'den kaynaklanmıştır. Bununla beraber, PAni \leftrightarrow PEDOT sisteminde gözlemlenen 700 nm civarındaki omuz PPy \leftrightarrow PEDOT sisteminde ortaya çıkmamış ve bu sonuç omuz şeklindeki absorpsiyonun PAni'den kaynaklandığı sonucuna varmamıza yol açmıştır. PPy \leftrightarrow PEDOT sisteminin kalınlığa bağlı davranışı incelendiğinde ECD üretimi için en uygun durumun film kalınlığının en ince (0.012 μ m) olduğu durum olduğu sonucuna varılmıştır.

Tek katlı ECD'lerde her iki durum yani PPy \leftrightarrow PEDOT sistemi ile PAni \leftrightarrow PEDOT sistemi kıyaslanacak olursa; PAni \leftrightarrow PEDOT sisteminin ECD üretimine daha uygun bir sistem olduğu söylenebilir. PAni \leftrightarrow PEDOT sistemi görünür bölgede maksimum renkli ve şeffaf durumları arasında, %60 civarında bir optik pencereye sahip iken PPy \leftrightarrow PEDOT sistemi %25'lik bir değere sahiptir. Bu durum, SEM görüntülerinde de bahsedildiği gibi, iki polimer arasındaki morfolojik farklılıklardan kaynaklanmaktadır. Daha pürüzlü bir yapıda oluşan PAni, iyon giriş çıkışı için PPy'e kıyasla daha uygun bir polimer olduğundan, kolaylıkla indirgenme-yükseltgenme sürecini gerçekleştirilmekte ve sonucunda daha iyi spektroeletrokimyasal özellikler sergilemektedir.

Katmanlı yapıdaki filmlerle üretilen ECD'ler incelendiğinde: ECD'yi meydana getiren film kalınlıklarının artması ile elde edilen optik pencerelerin daraldığı ve ECD uygulamalarında kullanılmayacak değerlere düştüğü gözlenmiştir. Spektral davranış bakımından yapılan incelemede, cihazları meydana getiren her üç polimerin

de elde edilen sonuca katkıda bulunduğu ve absorpsiyon değerlerinin her bir polimerin toplamı olduğu görülmüştür.

Üretilen ECD'ler, cihazı meydana getiren polimerlerin sıra değişimlerine bağlı olarak (PPy/PAni \leftrightarrow PEDOT ya da PAni/PPy \leftrightarrow PEDOT) incelendiğinde hemen hemen benzer sonuçlar ortaya çıkmakla beraber elde edilen en önemli sonuç, katmanlı yapıda üretilen ECD'lerin sadece ince filmlerle üretilenlerinin pratik uygulama için daha uygun olduğudur. Buna göre cihazı meydana getiren film kalınlıkları arttıkça, oluşturulan cihazın ECD uygulamalarında kullanılabilme potansiyelleri azalmaktadır.

Üretilen tek katlı ve katmanlı yapıdaki ECD'lerin kararlılıkları uygulama bakımından önemli bir parametre olduğundan, cihazlar ortam koşullarında sürekli olarak maksimum yükseltgeme ve indirgenme yani maksimum renklenme ve şeffaflaşma durumları arasında 5000 döngü boyunca analiz edilmiştir. PAni \leftrightarrow PEDOT sistemi 1000 döngüye kadar kararlı bir verimli bir şekilde çalışırken PPy \leftrightarrow PEDOT sistemi bu davranışı 100 döngüye kadar sergileyebilmiştir. Cihazlarda ortaya çıkan bu farklılıklar, PAni ve PPy'nin morfolojik farklılıklarına bağlanmıştır. PAni morfolojisi ile ortaya çıkan granüler ve pürüzlü yapının iyon giriş çıkışını kolaylaştırması bu polimerle elde edilen cihazın daha uzun ömürlü ve kararlı olmasını sağlamıştır. Bu etkinin yanında, redoks durumlarında ortaya çıkabilecek zamana bağlı degradasyonlar, yan reaksiyonlar ve polimerlerin çevresel etkilere karşı dayanıklılıkları da cihazların çalışma ömürlerini de etkilemiştir. Bununla beraber, elektrolit ve ITO elektrotlardan kaynaklanan etkiler de cihazların ömürlerini olumsuz yönde etkilemiştir.

İki katlı cihazların kararlılıkları incelendiğinde, katmanlı filmlerle üretilen cihazların tek katlı cihazlara göre daha kararlı oldukları gözlenmiştir. PAni ve PPy'nin katmanlı filmleri ile üretilen cihazlar hemen hemen 5000 döngü boyunca kararlılıklarını korumuşlardır. Bu durum, tek katlı ECD'lerde, kararlılığı olumsuz yönde etkileyen faktörlerin, katmanlı yapıda nispeten engellenmesine atfedilmiştir. Bununla beraber katmanlı yapılarda ortaya çıkan farklı film morfolojileri de bu sonucu elde etmemizde etkili olmuştur.

ECD'lerin renk değişim süreleri incelendiğinde ise; gerek tek katlı gerekse katmanlı yapıda oluşturulan ECD'lerin genel olarak şeffaflaşma yönünde daha hızlı oldukları sonucu elde edilmiştir. Bu durum, elektrot üzerinde bulunan elektrokromik film içine iyon giriş çıkışı ile ilgili bir durum olup, ana elektrokromik malzemeler olan PANi ve PPy'ün indirgenmesinin, yükseltgenmesine nazaran daha hızlı ve kolay olduğunu göstermektedir.

Tez çalışmasının sonuçları özetlenecek olursa; literatürde daha önce elektrokromik özellikleri incelenmemiş olan iki katmanlı filmlerin, elektrokromik cihaz uygulamalarında kullanılabileceği sonucuna varılmıştır. Gerek tek katlı gerekse iki katlı filmlerin morfolojileri, elde edilen iki filmlerin ve bu filmlerden oluşturulan elektrokromik cihazların özellikleri üzerinde büyük bir etkiye sahiptir. Pürüzlü yapıdaki PANi, ikinci katman olan PPy'ün hemen hemen 2 kat daha kalın bir film oluşturulmasına neden olurken, daha düzgün bir film meydana getiren PPy üzerine ikinci katman olarak kaplanan PANi ise yaklaşık olarak %40 daha ince bir film oluşturmaktadır. Kalınlık üzerine morfolojinin etkisi filmlerin spektroeletrokimyasal özelliklerini de etkilemiştir. İnce filmlerin daha yüksek optik pencerelerle (% ΔT) sahip olduğu görülmüştür. Tek katlı ECD'ler literatürde daha önce yapılmış olan çalışmalarla kıyaslanmış ve ECD'lerin verimli çalışması için gerekli olan optik pencere (% ΔT), kararlılık, cevap süresi gibi parametreler kıyaslanmıştır. Bu kıyaslamalar sonucunda, tez çalışmasındaki tek katlı film ve ECD'lerden elde edilen bulguların literatür değerleri ile uyumlu olduğu belirlenmiştir. Katmanlı yapıdaki ECD'ler kalınlığa ve katmanlı yapıyı meydana getiren polimerlerin sıra değişimine göre incelenmiştir. Bu incelemenin sonucunda pratik uygulamalar için en uygun yapının ince filmlerle elde edilen cihazlar olduğu görülmüştür. Katmanlı yapıdaki cihazlar, optik pencere (% ΔT), kararlılık ve cevap süresi bakımından kıyaslandığında; %50 civarındaki % ΔT , 5000 döngüye varan kararlılık ve 0.78 s şeffaflaşma ile 1.9 s renklenme süreleriyle en iyi yapının 100s_PAni+5s_PPy \leftrightarrow PEDOT sisteminde elde edildiği bulunmuştur.

Tez çalışmasında katmanlı yapıdaki ECD'ler pratik uygulamalar için yeterli seviyede olan (%50) optik pencere ve cevap süreleri (≈ 1 s) değerlerinin yanında, kararlılığı, tek katlı yapıya kıyasla, 5 kat iyileştirilmiş ECD'ler elde edilmiştir. Bu bağlamda,

teze ismini veren Polianilin, Polipirol ve PEDOT gibi ticari polimerlerle üretilen katmanlı yapıdaki ECD'ler pratik uygulamalarda kullanılabilecek parametrelerle üretilerek tez çalışması sonuçlandırılmıştır.

Kullanılan iyon ve çalışılan potansiyel aralığı ile beraber ECD'yi meydana getiren bileşenlerin kalınlık ve morfolojik özellikleri cihazın çalışma süresini etkileyen en önemli faktörlerdir. Tez çalışmasında, PANi ve PPy için renklenmeyi sağlayan yükseltgenme yani iyonların film içine giriş hem iyonların film difüzyonu hem de elektrolit içinde taşınımı (iyon göçü) tarafından kontrol edildiğinden bu iki etkinin cevap zamanı üzerinde etkisi olduğu düşünülebilir. Bu etkinin tam olarak nereden kaynaklandığının belirlenebilmesi için, oluşturulan ECD'lerde iyon hareketine gösterilen direnci incelenmesi amacıyla empedans spektroskopilerinin incelenmesi gereklidir. Bu yöntemle, tüm sistem üzerinde etkili olan, elektrolit, elektrot dirençleri ve bununla beraber difüzyon ve göç etkileri kalınlığa bağlı olarak incelenerek cevap süresine etki eden faktörler belirlenmelidir.

Çalışma süresince, ECD oluşturmada kullanılan elektrolit (AN:PMMA:LiClO₄:PC) literatür çalışmalarında sıklıkla kullanılmış ve güvenilirliği pek çok araştırmacı tarafından çeşitli çalışmalarda test edilmiştir. Bu nedenle çalışma süresince kullanılan elektrolitin kompozisyonu hakkında sınırlı sayıda deney yapılmıştır. ECD'ların çalışma ve veriminde önemli parametrelerden biri olan elektrolitin farklı malzemeler ve farklı tekniklerle üretilerek kullanılması gerek ECD araştırmalarına vereceği katkı gerekse çeşitliliği artırması açısından önemlidir. Bu nedenle deneysel çalışmanın sonucunda elde edilen cihazlar farklı elektrolitlerle yeniden üretilerek incelenmeli ve elektrolitin cihazların optimize edilen özelliklerine (optik pencere, kararlılık, renk değiştirme süreleri) etkileri de ayrıca çalışılmalıdır. Bütün bu çalışmalar, daha verimli organik tabanlı ECD elde etme amacına yönelik olarak yapılan tez çalışmasının ışığında devam ettirilecektir.

KAYNAKLAR

- [1] Mortimer R. J., Dyer A. L., Reynolds J. R., Electrochromic and organic polymeric materials for display applications, *Displays*, 2006, **27**, 2-18.
- [2] Somani P. R., Radhakrishnan S., Electrochromic materials and devices: present and future, *Materials Chemistry and Physics*, 2002, **77**, 117-133.
- [3] Gazotti W. A., Casalbore-Micelli G., Geri A., Berlin A., De Paoli M. A., An all-plastic and flexible electrochromic device based on elastomeric blends, *Advanced Materials*, 1998, **10-18**, 1522-1525.
- [4] Gazotti W. A., Casalbore-Micelli G., Geri A., De Paoli M. A., A solid-state electrochromic device based on two optically complementary conducting polymers, *Advanced Materials*, 1998, **10-1**, 60-64.
- [5] De Paoli M. A., Casalbore-Miceli G., Girotto E. M., Gazotti W. A., All polymeric solid state electrochromic devices, *Electrochimica Acta*, 1999, **44**, 2983-2991.
- [6] Kang J. H., Oh Y. J., Paek S. M., Hwang S. J., Choy J. H., Electrochromic device of PEDOT-PANi hybrid system for fast response and high optical contrast, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2009, **93**, 2040-2044.
- [7] Ak M., Camurlu P., Yılmaz F., Cianga L., Yağcı Y., Toppare L., Electrochromic properties and electrochromic device application of copolymer of N-(4-(3-thienyl methylene)-oxycarbonylphenyl)maleimide with thiophene, *Journal of Applied Polymer Science*, 2006, **102**, 4500-4505.
- [8] Lin T. H., Ho K. C., A complementary electrochromic device based on polyaniline and poly(3,4-ethylenedioxythiophene), *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2006, **90**, 506-520.
- [9] Xiong S., Ma J., Lu X., A complementary electrochromic device based on polyaniline tethered polyhedral oligomeric silsesquioxane and poly(3,4-ethylenedioxythiophene)/poly(4-styrene sulfonic acid) *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2009, **93**, 2113-2117.
- [10] Huang L. M., Chen C. H., Wen T. C., Development and characterization of flexible electrochromic devices based on polyaniline and poly(3,4-ethylenedioxythiophene)/poly(4-styrene sulfonic acid) *Electrochimica Acta*, 2006, **51**, 5858-5863.
- [11] Yang C. H., Wang T. L., Shieh Y. T., Molecular assembled crosslinked self-doped polyaniline nano-thin films in application of electrochromic devices, *Electrochemistry Communications*, 2009, **11**, 335-338.

- [12] Rehan H. H., A new polymer/polymer rechargeable battery: polyaniline /LiClO₄(MeCN)/poly-1-naphthol, *Journal of Power Sources*, 2003, **113**, 57-61.
- [13] Jain V., Sahoo R., Jinschek J. R., Montazami R., Yochum H. M., Beyer F. L., Kumar A., Heflin J. R., High contrast solid state electrochromic devices based on ruthenium purple nanocomposites fabricated by layer-by-layer assembly, *Chem. Commun.*, 2008, **31**, 3663-3665.
- [14] Orel B., Krasovec U. O., Stangar U. L., Judeinstein P., All sol-gel electrochromic devices with Li⁺ ionic conductor, WO₃ electrochromic films and SnO₂ counter-electrode films, *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 1998, **11**, , 87-104.
- [15] Azens A., Vaivars G., Veszelei M., Kullman L., Granqvist C. G., Electrochromic devices embodying W oxide/Ni oxide tandem films, *Journal of Applied Physics*, 2001, **89**, 7885-7887.
- [16] A. J., Sariciftci N. S., Namads E. B., *Semiconducting and metallic polymers*, 1st ed., Oxford University Pres, New York, 2010.
- [17] Freund M. S., Deore B., *Self-doped conducting polymers*, 1st ed., Wiley, London, 2007.
- [18] Mortimer R. J., Organic electrochromic materials, *Electrochimica Acta*, 1999, **44**, 2971-2081.
- [19] Mortimer R. J., Electrochromic materials, *Chemical Society Reviews*, 1997, **26**, 147-156.
- [20] Xu K., Zhu L., Zhang A., Jiang G., Tang H., A peculiar cyclic voltammetric behavior of polyaniline in acetonitrile and its application in amonia vapor sensor, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2007, **608**, 141-147.
- [21] Chen W. K., Hu C. W., Hsu C. Y., Ho K. C., A study on the electrochromic properties of polyaniline/silica composite films with an enhanced optical contrast, *Electrochimica Acta*, 2009, **54**, 4408-4415.
- [22] Camalet J. L., Lacroix J. C., Nguyen T. D., Aeiyaeh S., Pham M. C., Petitjean J., Lacaze P. C., *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2000, **485**, 13-20.
- [23] Malinauskas A., Holze R., Cycliy UV-vis spectrovoltammetry of polyaniline, *Synthetic Metals*, 1998, **97**, 31-36.
- [24] Huang L. M., Chen C. H., Wen T. C., Gopalan A., Effect of secondary dopants on electrochemical and spectroelectrochemical properties of polyaniline, *Electrochimica Acta*, 2006, **51**, 2756-2764.
- [25] Zhou M., Heinze J., Electropolymerization of pyrrole and electrochemical study of polypyrrole: 1. evidence for structural diversity of polypyrrole, *Electrochimica Acta*, 1999, **44**, 1773-1748.

- [26] Bazzaoui M., Martins L., Bazzaoui E. A., Martins J. I., New single-step electrosynthesis process of homogeneous and strongly adherent polypyrrole films on iron electrodes in aqueous medium, *Electrochimica Acta*, 2002, **47**, 2953-2962.
- [27] Pringle J. M., Efthimiadis J., Howlett P. C., Efthimiadis J., MacFarlane D. R., Chaplin A. B., Hall S. B., Officer D. L., Wallace G. G., Forsyth M., Electrochemical synthesis of polypyrrole in ionic liquids, *Polymer*, 2004, **45**, 1447-1453.
- [28] Wallace G. G., Spinks G. M., Kane-Maguire L. A. P., Teasdale P. R., *Conductive electroactive polymers: intelligent polymer systems*, 3rd ed., CRC Press, Boca Raton, 2009.
- [29] Hakansson E., Amiet A., Kaynak A., Electromagnetic shielding properties of polypyrrole/polyestercomposites in the 1–18 GHz frequency range, *Synthetic Metals*, 2006, **156**, 917-925.
- [30] Phang S. W., Hino T., Abdullah M. H., Kuramoto N., Applications of polyaniline doubly doped with p-toluene sulphonic acid and dichloroacetic acid as microwave absorbing and shielding materials, *Material Chemistry and Physics*, 2007, **104**, 327-335.
- [31] Panwar V., Park J. O., Park S. H., Kumar S., Mehra R. M., Electrical, dielectric and electromagnetic shielding properties of polypropylene-graphite composites, *Journal of Applied Polymer Science*, 2010, **115**, 1306-1314.
- [32] Groenendaal L. B., Jonas F., Freitag D., Pielartzig H., Reynolds J. R., Poly(3,4-ethylenedioxythiophene) and its derivatives: past, present and future, *Advanced Materials*, 2000, **12-7**, 481-494.
- [33] Cooper E. C., Vincent B., Electrically conducting organic films and beads based on conducting latex particles, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 1989, **22**, 1580-1587.
- [34] Schanze K. S., Bergstedt T. S., Hauser B. T., Photolithographic patterning of electroactive polymer films and electrochemically modulated optical diffraction gratings, *Advanced Materials*, 1996, **8-6**, 531-534.
- [35] Li D., Jiang Y., Wu Z., Chen X., Li Y., Self-assembly of polyaniline ultrathin films based on doping-induced deposition effect and applications for chemical sensors, *Sensors and Actuators B*, 2000, **66**, 125-127.
- [36] Ertas M., Dioxypyrrole based supercapacitors for energy storage, PhD Dissertation, University of Florida, Gainesville, USA, 2009.
- [37] Liu R., Lee B., MnO₂/Poly(3,4-ethylenedioxythiophene) coaxial nanowires by one-step coelectrodeposition for electrochemical energy storage, *J. Am. Chem. Soc.*, 2008, **130**, 2942-2943.

- [38] Wang H., Wang C., Yuan T., On the energy conversion and efficiency of a dielectric electroactive polymer generator, *Applied Physics Letters*, 2012, **101**, 033904 1-5.
- [39] Wang H., Zhu Y., Wang L., Zhao J., Experimental investigation on energy conversion for dielectric electroactive polymer generator, *Journal of Intelligent Material Systems and Structures*, 2012, **23**, 885-895.
- [40] Zhu Y., Wang H., Zhao D., Zhao J., Energy conversion analysis and performance research on a cone-type dielectric electroactive polymer generator, *Smart Materials and Structures*, 2011, **20**, 115022 1-8.
- [41] Dennler G., Scharber M. C., Brabec C. J., Polymer-fullerene bulk-heterojunction solar cells, *Advanced Materials*, 2009, **21**, 1323-1338.
- [42] Brabec C. J., Sariciftci N. S., Hummelen J. C., Plastic solar cells, *Advanced Functional Materials*, 2001, **11-1**, 15-26.
- [43] Carpi F., De Rossi D., Colours from electroactive polymers: electrochromic, electroluminescent and laser devices based on organic materials, *Optics and Laser Technology*, 2006, **38**, 292-305.
- [44] Morin J. F., Lecrec M., 2,7-carbazole-based conjugated polymers for blue, green, and red light emission, *Macromolecules*, 2002, **35**, 8413-8417
- [45] Kraft A., Grimsdale A. C., Holmes A. B., Electroluminescent conjugated polymers-seeing polymers in a new light, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 1998, **37**, 402-428.
- [46] Bar G., Strum G., Gvishi R., Larina N., Lokshin V., Khodorkovsky V., Grinis L., Zaban A., Kiryushev I., A new approach for design of organic electrochromic devices with inter-digitated electrode structure, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2009, **93**, 2118-2124.
- [47] Ocampo C., Oliver R., Armelin E., Aleman C., Estrany F., Electrochemical synthesis of poly(3,4-ethylenedioxythiophene) on steel electrodes: properties and characterization, *Journal of Polymer Research*, 2006, **13**, 193-200.
- [48] Zhou D., Spinks G. M., Wallace G. M., Tiyapiboonchaiya C., MacFarlane D. R., Forsyth M., Sun J., Solid state actuators based on polypyrrole and polymer-in-ionic liquid electrolytes, *Electrochimica Acta*, 2003, **48**, 2355-2359.
- [49] Lu W., Fadeev A. G., Qi B., Smela E., Mattes B. R., Ding J., Spinks G. M., Mazurkiewicz J., Zhou D., Wallace G. G., MacFarlane D. R., Forsyth S. A., Forsyth M., Use of ionic liquids for π -conjugated polymer electrochemical devices, *Science*, 2002, **297**, 983-987.
- [50] Ding J., Zhou D., Spinks G., Wallace G., Forsyth S., Forsyth M., MacFarlane D., Use of ionic liquids as electrolytes in electromechanical actuator systems based on inherently conducting polymers, *Chem. Mater.*, 2003, **15**, 2392-2398.

- [51] Dubois P., Rosset S., Koster S., Stauffer J., Mikhailov S., Dadras M., de Rooij N. F., Shea H., Microactuators based on ion implanted dielectric electroactive polymer (EAP) membranes, *Sensors and Actuators A*, 2006, **130-131**, 147-154.
- [52] Partridge A. C., Milestone C., Too C. O., Wallace G. G., Ion transport membranes based on conducting polymers, *Journal of Membrane Science*, 1997, **132**, 245-253.
- [53] Almquist R., Electrochemical synthesis of electroactive polymers for drug release for bio scaffolds, Master Thesis, Linköping University, Karolinska Institutet, Sonla, Sweden, 2010.
- [54] Pernaut J. M., Reynolds J. R., Use of conducting electroactive polymers for drug delivery and sensing of bioactive molecules. A redox chemistry approach, *J. Phys. Chem.*, 2000, **104**, 4080-4090.
- [55] Wadhwa R., Lagenaur C. F., Cui X. T., Electrochemically controlled release of dexamethasone from conducting polymer polypyrrole coated electrode, *Journal of Controlled Release*, 2006, **110**, 531 – 541.
- [56] Skotheim T. A., Reynolds J. R., *Handbook of conducting polymers: conjugated polymers, processing and applications*, 3rd ed. CRC Press, Boca Raton, 2007.
- [57] Ueda F., Mukai M., Harada I., Nakajima T., Kawagoe T. Quinone diimine part of polyaniline is electrochemically inactive in nonaqueous electrolytes, *Macromolecules*, 1990, **23**, 4925-4928,
- [58] Song H. K., Palmore G. T. R, Redox-active polypyrrole: toward polymer-based batteries, *Advanced Materials*, 2006, **18**, 1764-1768.
- [59] Wang J., Too C. O., Zhou D., Wallace G. G., Novel electrode substrates for rechargeable lithium/polypyrrole batteries, *Journal of Power Sources*, 2005, **140**, 162-167.
- [60] Lu W., Smela E., Adams P., Zuccarello G., Mattes B. R., Development of solid-in-hollow electrochemical linear actuators using Highly conductive polyaniline, *Chem. Mater*, 2004, **16**, 1615-1621.
- [61] Wessling B., Posdorfer J., Corrosion prevention with an organic metal (polyaniline): corrosion test results, *Electrochimica Acta*, 1999, **44**, 2139-2147.
- [62] Yeh J. M., Liou S. J., Lai C. Y., Wu P. C., Tsai T. Y., Enhancement of corrosion protection effect in polyaniline via the formation of polyaniline-clay nanocomposite materials, *Chem. Mater*, 2001, **13**, 1131-1136.
- [63] Armelin E., Pla R., Liesa F., Ramis X., Iribarren J. I., Aleman C., Corrosion protection with polyaniline and polypyrrole as anticorrosive additives for epoxy paint, *Corrosion Science*, 2008, **50**, 721-728.
- [64] Smela E., Conjugated polymer actuators for biomedical applications, *Advanced Materials*, 2003, **15-6**, 481-494.

- [65] Carpi F., Smela E., *Biomedical applications of electroactive polymer actuators*, 1st ed., Wiley, London, 2009.
- [66] Shahinpoor M., Kim K. J., Ionic polymer–metal composites: IV. industrial and medical applications, *Smart Materials and Structures*, 2005, **14**, 197-214.
- [67] Mirfakhrai T., Madden J. D. W., Baughman R. H., Polymer artificial muscles, *Materials Today*, 2007, **10-4**, 30-38.
- [68] Monk P. M. S., Mortimer R. J., Rosseinsky D. R., *Electrochromism and electrochromic devices*, 1st ed., Cambridge University Press, Cambridge, 2007.
- [69] Vivier V., Vivier C. C., Michel D., Nedelec J. Y., Yu L. T., Voltamperometric study of chemically made polyaniline powder with cavity microelectrode technique, *Synthetic Metals*, 2002, **126**, 253-262.
- [70] Cruz-Silva R., Romero-Garcia J., Angulo-Sanchez J. L., Flores-Loyola E., Farias M. H., Castillon F. F., Diaz J. A., Comparative study of polyaniline cast films prepared from enzymatically and chemically synthesized polyaniline, *Polymer*, 2004, **45**, 4711-4717.
- [71] Ozkazanc E., Zor S., Ozkazanc H., Guney H. Y., Abaci U., Synthesis, characterization and dielectric behavior of (ES)-form polyaniline/cerium(III)-nitrate-hexahydrate composites, *Materials Chemistry and Physics*, 2012, **133**, 356-362.
- [72] Scrosati B., *Applications of electroactive polymers*, 1st ed., Chapman and Hall, London, 1993.
- [73] Wei Y., Sun Y., Tang X., Autoacceleration and kinetics of electrochemical polymerization of aniline, *J. Phys. Chem.*, 1989, **93**, 4878-4881.
- [74] Tamburri E., Orlanducci S., Toschi F., Terranova M. L., Passeri D., Growth mechanisms, morphology, and electroactivity of PEDOT layers produced by electrochemical routes in aqueous medium, *Synthetic Metals*, 2009, **159**, 406-414.
- [75] Nardes A. M., On the conductivity of PEDOT:PSS thin films, PhD Dissertation, Polytechnic School of the University of São Paulo, São Paulo, Brazil, 2007.
- [76] de Kok M. M., Buechel M., Vulto S. I. E., van de Weijer P., Meulenkaamp E. A., de Winter S. H. P. M., Mank A. J. G., Vorstenbosch H. J. M., Weijtens C. H. L., van Elsbergen V., Modification of PEDOT:PSS as hole injection layer in polymer LEDs, *Phys. Stat. Sol. (A)*, 2004, **201-6**, 1342-1359.
- [77] Scharber M. C., Mühlbacher D., Koppe M., Denk P., Waldauf C., Heeger A. J., Brabec C. J., Design rules for donors in bulk-heterojunction solar cells-towards 10% energy-conversion efficiency, *Advanced Materials*, 2006, **18**, 789-794.
- [78] Günes S., Neugebauer H., Sariciftci N. S., Conjugated polymer-based organic solar cells, *Chem. Rev.*, 2007, **107**, 1324-1338.

- [79] Colladet K., Fourier S., Cleij T. J., Lutsen L., Gelan J., Vanderzande D., Nguyen L. H., Neugebauer H., Sariciftci N. S., Aguirre A., Janssen G., Goovaerts E., Low band gap donor-acceptor conjugated polymers toward organic solar cells applications, *Macromolecules*, 2007, **40**, 65-72.
- [80] Granqvist C. G., Avendano E., Azens A., Electrochromic coatings and devices: survey of some recent advances, *Thin Solid Films*, 2003, **442**, 201-211.
- [81] Granqvist C. G., Electrochromic devices, *Journal of the European Ceramic Society*, 2005, **25**, 2907-2912.
- [82] Sapp S. A., Sotzing G. A., Reynolds J. R., High contrast ratio and fast-switching dual polymer electrochromic devices, *Chem. Mater.*, 1998, **10**, 2101-2108.
- [83] Wang J. Y., Yu C. M., Hwang S. C., Ho K. C., Chen L. C., Influence of coloring voltage on the optical performance and cycling ability of a polyaniline-indium hexacyanoferrate electrochromic system, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2008, **92**, 112-119.
- [84] Sonmez G., Schwendeman I., Schottland P., Zong K., Reynolds J. R., N-Substituted Poly(3,4-propylenedioxyppyrole)s: high gap and low redox potential switching electroactive and electrochromic polymers, *Macromolecules*, 2003, **36**, 639-647.
- [85] Fesser K., Bishop A.R., Campbell D.K., Optical absorption from polarons in a model of polyacetylene, *Phys. Rev. B*, 1983, **27**, 4804-4825.
- [86] Gesheva K. A., Ivanova T. A., Bodurov G., Transition metal oxide films: technology and "smart windows" electrochromic device performance, *Progress in Organic Coatings*, 2012, **74**, 635-639.
- [87] Gillaspie D. T., Tanent R. C., Dillon A. C., Metal-oxide films for electrochromic applications: present technology and future directions, *Journal of Materials Chemistry*, 2010, **20**, 9585-9592.
- [88] Liu J., Coleman J. P., Nanostructured metal oxides for printed electrochromic displays, *Materials Science and Engineering*, 2000, **A286**, 144-148.
- [89] Regragui M., Addou M., Outzourhit A., Bernede J. C., El Idrissi Elb., Benseddik E., Kachouane A., Preparation and characterization of pyrolytic spray deposited electrochromic tungsten trioxide films, *Thin Solid Films*, 2000, **358**, 40-45.
- [90] Gesheva K., Szekeres A., Ivanova T., Optical properties of chemical vapor deposited thin films of molybdenum and tungsten based metal oxides, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2003, **76**, 563-576.
- [91] Fung A. K. M., Chiu B. K. W., Lam M. H. W., Surface modification of TiO₂ by a ruthenium(II) polypyridyl complex via silyl-linkage for the sensitized photocatalytic degradation of carbon tetrachloride by visible irradiation, *Water Research*, 2003, **37**, 1939-1947.

- [92] Dalgleish S., Novel deposition methods for metal dithiolenes, PhD Dissertation, University of Edinburgh, Edinburgh, 2010.
- [93] Duluard S., Celik-Cochet A., Saadeddin I., Labouret A., Campet G., Schottner G., Posset U., Delville M. H., Electrochromic devices based on in situ polymerised EDOT and Prussian Blue: influence of transparent conducting oxide and electrolyte composition-towards up-scaling, *New J. Chem.*, 2011, **35**, 2314-2321.
- [94] Chen K. C., Hsu C. Y., Hu C. W., Ho K. C., A complementary electrochromic device based on Prussianblue and poly(ProDOT-Et₂) with high contrast and high coloration efficiency, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2011, **95**, 2338-2345.
- [95] Ziegler J. P., Status of reversible electrodeposition electrochromic devices, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 1999, **56**, 477-493.
- [96] Sotzing G. A., Reddinger J. L., Katritzky A. R., Soloduchko J., Musgrave R., Reynolds J. R., Multiply colored electrochromic carbazole-based polymers, *Chem. Mater.*, 1997, **9**, 1578-1587.
- [97] Schwendeman I., Hickman R., Sönmez G., Schottland P., Zong K., Welsh D. M., Reynolds J. R., Enhanced contrast dual polymer electrochromic devices, *Chem. Mater.*, 2002, **14**, 3118-3122.
- [98] Nie G., Zhou L., Guo Q., Zhang S., A new electrochromic material from an indole derivative and its application in high-quality electrochromic devices, *Electrochemistry Communications*, 2010, **12**, 160-163.
- [99] Ayad M. M., Gemaey A. H., Salahuddin N., Shenashin M. A., The kinetics and spectral studies of the in situ polyaniline film formation, *Journal of Colloid and Interface Science*, 2003, **263**, 196-201.
- [100] Shah A. H. A., Holze R., In situ UV-vis spectroelectrochemical studies of the copolymerization of o-aminophenol and aniline, *Synthetic Metals*, 2006, **156**, 566-575.
- [101] Shah A. H. A., Holze R., Spectroelectrochemistry of two-layered composites of polyaniline and poly(o-aminophenol), *Electrochimica Acta*, 2008, **53**, 4642-4653.
- [102] Varis S., Ak M., Tanyeli C., Akhmedov I. M., Toppare, L., A soluble and multichromic conducting polythiophene derivative, *European Polymer Journal*, 2006, **42**, 2352-2360.
- [103] De Paoli M A., Gazotti W. A., Electrochemistry, Polymers and opto-electronic devices: A combination with a future, *J. Braz. Chem. Soc.*, 2002, **13-4**, 410-424.
- [104] Groenendaal L. B., Zotti G., Aubert P. H., Waybright S. M., Reynolds J.R., Electrochemistry of poly(3,4-ethylenedioxythiophene)derivatives, *Advanced Materials*, 2003, **15**, 855-879.

- [105] Girotta E. M., De Pauli M. A., Polypyrrole color modulation and electrochromic contrast enhancement by doping with a dye, *Advanced Materials*, 1998, **10**, 790-793.
- [106] Kumar A., Welsh D. M., Morvant M. C., Piroux F., Abboud K. A., Reynolds J. R., Conducting poly(3,4-alkylenedioxythiophene)derivatives as fast electrochromics with high-contrast ratios, *Chem. Mater.*, 1998, **10**, 896-902.
- [107] Argun A. A., Cirpan A., Reynolds J. R., A first truly all-polymer electrochromic devices, *Advanced Materials*, 2003, **15**, 1338-1341.
- [108] Rosseinsky, D. R., Mortimer, R. J., Electrochromic systems and the prospects for devices, *Advanced Materials*, 2001, **13**, 783-793.
- [109] Ma C., Taya M., Xu C., Smart sunglasses with tuneable shade, *Proc. of SPIE*, **6927**, 69271J-1-8.
- [110] Azens A., Gustavsson G., Karmhag R., Granqvist C. G., Electrochromic devices on polyester foil, *Solid State Ionics*, 2003, **165**, 1 – 5.
- [111] Mercier V. M. M., van der Sluis P., Toward solid-state switchable mirrors using a zirconium oxide proton conductor, *Solid State Ionics*, 2001, **145**, 17-24.
- [112] Bao S., Tajima K., Yamada Y., Okada M., Yoshimura K., Magnesium-titanium alloy thin-film switchable mirrors, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2008, **92**, 224-227.
- [113] Aubert P. H., Argun A. A., Cirpan A., Taner D. B., Reynolds J. R., Microporous patterned electrodes for color-matched electrochromic polymer displays, *Chem. Mater.*, 2004, **16**, 2386-2393.
- [114] Corr D., Bach U., Fay D., Kinsella M., McAtamney C., O'Reilly F., Rao S. N., Stobie N., Coloured electrochromic “paper-quality” displays based on modified mesoporous electrodes, *Solid State Ionics*, 2003, **165**, 315-321.
- [115] Leon-Silva U., Nicho M. E., Hu H., Cruz-Silva R., Effect of modified ITO substrate on electrochromic properties of polyaniline films, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2007, **91**, 1444-1448.
- [116] Damlin P., Kvanström C., Ivaska A., Electrochemical synthesis and in situ spectroelectrochemical characterization of poly(3,4-ethylenedioxythiophene) (PEDOT) in room temperature ionic liquids, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2004, **570**, 113-122.
- [117] Han D., Qiu X., Shen Y., Guo H., Zhang Y., Niu L., Electropolymerization of pyrrole on PFIL-PSS-modified electrodes without added support electrolytes, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2006, **596**, 33-37.
- [118] Ak M., Synthesis of polythiophene and polypyrrole derivatives and their application in electrochromic devices, Doktora Tezi, Orta Doğu Teknik Üniversitesi, Ankara, 2006, 199398.

- [119] Watanabe A., Mori K., Iwasaki Y., Nakamura Y., Niizuma S., Electrochromism of polyaniline film prepared by electrochemical polymerization, *Macromolecules*, 1987, **20**, 1793-1796.
- [120] Abd-Elwahed A., Holze R., Ion size and memory effects with electropolymerized polyaniline, *Synthetic Metals*, 2002, **131**, 61-70.
- [121] Kvanström C., Neugebauer H., Blomquist S., Ahonen H. J., Kankare J., Ivaska A., In situ spectroelectrochemical characterization of poly(3,4-ethylenedioxythiophene), *Electrochimica Acta*, 1999, **44**, 2739-2750.
- [122] Sonmez G., Schottland P., Reynolds J. R., PEDOT/PAMPS: An electrically conductive polymer composite with electrochromic and cation Exchange properties, *Synthetic Metals*, 2005, **155**, 130-137.
- [123] Thomas A. C., Donor-acceptor methods for band gap reduction in conjugated polymers: The role of electron rich donor heterocycles, PhD Dissertation, University of Florida, Florida, USA, 2002.
- [124] Du X., Wang Z., Effects of polymerization potential on the properties of electrosynthesized PEDOT films, *Electrochimica Acta*, 2003, **48**, 1713-1717.
- [125] Negi Y. S., Adhyapak P. V., Development in polyaniline conducting polymers, *J. Macromol. Sci.*, 2002, **C42**, 35-53.
- [126] Randriamahazaka H., Plesse C., Teysse D., Chevrot C., Electrochemical behaviour of poly(3,4-ethylenedioxythiophene) in a room-temperature ionic liquid, *Electrochemistry Communications*, 2003, **5**, 613-617.
- [127] Poverenov E., Li M., Bitler A., Bendikov M., Major effect of electropolymerization solvent on morphology and electrochromic properties of PEDOT films, *Chem. Mater.*, 2010, **22**, 4019-4025.
- [128] Sapp S. A., Sotzing G. A., Reddinger J. L., Reynolds J. R., Rapid switching solid state electrochromic devices based on complementary conducting polymer films, *Advanced Materials*, 1996, **8**, 808-811.
- [129] Shen K. Y., Hu C. W., Chang L. C., Ho K. C., A complementary electrochromic device based on carbon nanotubes/conducting polymers, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2012, **98**, 294-299.
- [130] Camurlu P., Cirpan A., Toppare L., Dual type complementary colored polymer electrochromic devices utilized by 3-ester substituted thiophenes, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2004, **572**, 61-65.
- [131] Cirpan A., Argun A. A., Grenier C. R. G., Reeves B. D., Reynolds J. R., Electrochromic devices based on soluble and processable dioxythiophene polymers, *Journal of Materials Chemistry*, 2003, **13**, 2422-2428.
- [132] Hackner K. H., Kraft A., Similarities between electrochromic Windows and thin film batteries, *Solid State Ionics*, 2002, **152-153**, 899- 905.

- [133] Azens A., Kullman L., Vaiivars G., Nordborg H., Granqvist C. G., Sputter-deposited nickel oxide for electrochromic applications, *Solid State Ionics*, 1998, **113-115**, 449-456.
- [134] Almario A. A. A., Caceres R. L. T., Study of kinetic formation and the electrochemical behavior of polypyrrole films, *J. Chil. Chem. Soc.*, 2009, **54**, 14-19.
- [135] Branzoi V., Pilan L., Ionita M., Branzoi F., Electropolymerization mechanism and electrochemical properties of polypyrrole film doped with a large anion, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 2004, **416**, 73[329]-83[339].
- [136] Buron C. C., Lakard B., Monnin A. F., Moutarlier V., Lakard S., Elaboration and characterization of polyaniline films electrodeposited on tin oxides, *Synthetic Metals*, 2011, **161**, 2162- 2169.
- [137] Kraljic M., Mandic Z., Duic Lj., Inhibition of steel corrosion by polyaniline coatings, *Corrosion Science*, 2003, **45**, 181-198.
- [138] Sezer E., Ustamehmetoglu B., Saraç S., An electrochemical study of homopolymer, copolymer and composite electrodes of polypyrrole and polycarbazoles, *Int J. Polym. Anal. Charact.*, 1999, **5**, 157-169.
- [139] Sharifirad M., Omrani A., Rostami A. A., Khoshroo M., Electrodeposition and characterization of polypyrrole films on copper, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2010, **645**, 149-158.
- [140] Paul E. W., Ricco A. C., Wrighton M. S., Resistance of polyaniline films as a function of electrochemical potential and the fabrication of polyaniline-based microelectronic devices, *J. Phys. Chem.*, 1985, **89**, 1441-1447.
- [141] Chen F., Shi G., Fu M., Qu L., Hong X., Raman spectroscopic evidence of thickness dependence of the doping level of electrochemically deposited polypyrrole film, *Synthetic Metals*, 2003, **132**, 125-132.
- [142] Young L., Anodic oxide films on niobium: thickness, dielectric constant, dispersion, reflection minima, formation field strength, and surface area, *Can. J. Chem.*, 1960, **38**, 1141-1147.
- [143] Girault J. T., de Leon C. P., Walsh F. C., Electrochemically deposited polypyrrole films and their characterization, *Surface and Coatings Technology*, 2007, **201**, 6025-6034.
- [144] Eliseeva S. N., Spiridonova D. V., Tolstopyatova E. G., Kondratiev V. V., Redox capacitance of poly-3,4-ethylenedioxythiophene studied by cyclic voltammetry and faradaic impedance spectroscopy, *Russian Journal of Electrochemistry*, 2008, **44-8**, 894-900.
- [145] Bobacka J., Lewenstam A., Ivaska A., New directions and challenges in electrochemistry electrochemical impedance spectroscopy of oxidized poly(3,4-

- ethylenedioxythiophene) film electrodes in aqueous solutions, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2000, **489**, 17-27.
- [146] Guiseppi-Elie A., Pradhan S. R., Wilson A. M., Allara D. L., Zhang P., Collins R. W., Kim y. T., Growth of electropolymerized polyaniline thin films, *Chem. Mater.*, 1993, **5**, 1474-1480.
- [147] Bulut U., Cirpan A., Dual-type electrochromic devices based on conducting copolymers of thiophene-functionalized monomers, *Synthetic Metals*, 2005, **148**, 65-69.
- [148] Mabrouk P. A., Oxidative electropolymerization of pyrrole from neat monomer solution, *Synthetic Metals*, 2005, **150**, 101-105.
- [149] Sankaran B., Reynolds J. R., High-contrast electrochromic polymers from alkyl-derivatized poly(3,4-ethylenedioxythiophenes), *Macromolecules*, 1997, **30**, 2582-2588.
- [150] Little S., Ralph S. F., Too C. O., Wallace G. G., Solvent dependence of electrochromic behaviour of polypyrrole: Rediscovering the effect of molecular oxygen, *Synthetic Metals*, 2009, **159**, 1950-1955.
- [151] Sindhu S., Rao K. N., Ahuja S., Kumar A., Gopal E. S. R., Spectral and optical performance of electrochromic poly(3,4-ethylenedioxythiophene) (PEDOT) deposited on transparent conducting oxide coated glass and polymer substrates, *Materials Science and Engineering: B*, 2006, **132**, 39-42.
- [152] Yildiz U. H., Sahin E., Akhmedov I. M., Tanyeli C., Toppare L., A new soluble conducting polymer and its electrochromic devices, *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry*, 2006, **44**, 2215-2225.
- [153] Huang M. R., Tao T., Li X. G., Gong Q. C., An electrochromic film device to teach polymer electrochemical physics, *Am. J. Phys.*, 2007, **75**, 839-843.
- [154] Ak M., Gancheva V., Terlemezyan L., Tanyeli C., Toppare L., Synthesis of a dipyrromethane functionalized monomer and optoelectrochromic properties of its polymer, *European Polymer Journal*, 2008, **44**, 2567-2573.
- [155] Turkarslan O., Ak M., Tanyeli C., Akhmedov I. M., Toppare L., Enhancing electrochromic properties of conducting polymers via copolymerization: copolymer of 1-(4-fluorophenyl)-2,5-di(thiophen-2-yl)-1H-Pyrrole with 3,4-Ethylene dioxythiophene, *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry*, 2007, **45**, 4496-4503.
- [156] Xiao Q., Li Z., Gao D., He T., Zhang H., Preparation and electrochemical performance of gel polymer electrolytes with a novel star network, *J. Appl. Electrochem.*, 2009, **39**, 247-251.
- [157] Carquigny S., Segut O., Lakard B., Lallemand F., Fievet P., Effect of electrolyte solvent on the morphology of polypyrrole films: Application to the use of polypyrrole in pH sensors, *Synthetic Metals*, 2008, **158**, 453-461.

- [158] Zhou M., Heinze J., Electropolymerization of pyrrole and electrochemical study of polypyrrole. 3. nature of “water effect” in acetonitrile, *J. Phys. Chem.*, 1999, **103**, 8451-8457.
- [159] Ak M., Gecal B., Kiskan B., Yagci Y., Toppare L., Enhancing electrochromic properties of polypyrrole by silsesquioxane nanocages, *Polymer*, 2008, **49**, 2202-2210.
- [160] Bacon J., Adams R. N., Anodic oxidations of aromatic amines. III. substituted anilines in aqueous media, *Journal of the American Chemical Society*, 1968, **90:24**, 6596-6599.
- [161] Gospodinova N., Terlemezyan L., Conducting polymers prepared by oxidative polymerization: polyaniline, *Prog. Polym. Sci.*, 1998, **23**, 1443-1484.
- [162] Hand R. L., Nelson R. F., Anodic oxidation pathways of *N*-alkylanilines, *Journal of the American Chemical Society*, 1974, **96:3**, 850-859.
- [163] Hong S. Y., Jung Y. M., Kim S. B., Park S. M., Electrochemistry of conductive polymers. 34. two-dimensional correlation analysis of real-time spectroelectrochemical data for aniline polymerization, *J. Phys. Chem. B*, 2005, **109**, 3844-3850.
- [164] Zimmermann A., Künzelmann U., Dunsch L., Initial states in the electropolymerization of aniline and *p*-aminodiphenylamine as studied by in situ FT-IR and UV-vis spectroelectrochemistry, *Synthetic Metals*, 1998, **93**, 17-25.
- [165] Cases F., Huerta F., Garces P., Morallon E., Vasquez J. L., Voltammetric and in situ FTIRS study of the electrochemical oxidation of aniline from aqueous solutions buffered at pH 5, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2001, **501**, 186-192.
- [166] Wen T. C., Sivakumar C., Gopalan A., In situ, UV-Vis spectroelectrochemical studies on the initial stages of copolymerization of aniline with diphenylamine-4-sulphonic acid, *Electrochimica Acta*, 2001, **46**, 1071-1085.
- [167] DeLongchamp D., Hammond P. T., Layer-by-layer assembly of PEDOT/Polyaniline electrochromic devices, *Advanced Materials*, 2001, **13**, 1455-1459.
- [168] DeLongchamp D., Hammond P. T., Multiple-color electrochromism from layer-by-layer-assembled polyaniline/prussian blue nanocomposite thin films, *Chem. Mater.*, 2004, **16**, 4799-4805.
- [169] Kim E., Jung S., Layer-by-layer assembled electrochromic films for all-solid-state electrochromic devices, *Chem. Mater.*, 2005, **17**, 6381-6387.
- [170] Jia P., Argun A. A., Xu J., Xiong S., Ma J., Hammond P. T., Lu X., Enhanced electrochromic switching in multilayer thin films of polyaniline-ethered silsesquioxane nanocage, *Chem. Mater.*, 2009, **21**, 4434-4441.

- [171] Montazami R., Jain V., Heflin J. R., High contrast asymmetric solid state electrochromic devices based on layer-by-layer deposition of polyaniline and poly(aniline sulfonic acid), *Electrochimica Acta*, 2010, **56**, 990-994.
- [172] Jiao S. Q., Zhou H. H., Luo S. L., Kuang Y. F., Influence of the preparation conditions on the morphology of polyaniline electrodeposited by the pulse galvanostatic method, *Journal of Applied Polymer Science*, 2004, **94**, 1389-1394.
- [173] Lehr I. L., Saidman S. B., Morphology and properties of polypyrrole electrosynthesized onto iron from a surfactant solution, *Synthetic Metals*, 2009, **159**, 1522-1528.
- [174] Lee, H. T., Liu Y. C., Lin L. H., Characteristics of polypyrrole electrodeposited onto roughened substrates composed of gold-silver bimetallic nanoparticles, *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry*, 2006, **44**, 2724-2731.
- [175] Liu A. S., Bazerra M. C., Cho Y. L., Electrodeposition of polypyrrole films on aluminum surfaces from a p-toluene sulfonic acid medium, *Materials Research*, 2009, **12-4**, 503-507.
- [176] Valaski R., Ayoub S., Micaroni L., Hümmelgen I. A, Influence of film thickness on charge transport of electrodeposited polypyrrole thin films, *Thin Solid Films*, 2002, **415**, 206-210.
- [177] Tallman D. E., Vang C., Wallace G. G., Bierwagen G. P., Direct electrodeposition of polypyrrole on aluminum and aluminum alloy by electron transfer mediation, *Journal of The Electrochemical Society*, 2002, **149-3**, C173-C179.
- [178] Fabretto M., Vaithianathan T., Hall C., Mazurkiewicz J., Innis P. C., Wallace G. G, Murphy P., Faradaic charge corrected colouration efficiency measurements for electrochromic devices, *Electrochimica Acta*, 2008, **53**, 2250-2257.
- [179] Xiao Y., Cui X., Martin D. C., Electrochemical polymerization and properties of PEDOT/S-EDOT on neural microelectrode arrays, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2004, **573**, 43-48.
- [180] Zhou H., Wen J., Ning X., Fu C., Chen J., Kuang Y., Electrosynthesis of polyaniline films on titanium by pulse potentiostatic method, *Synthetic Metals*, 2007, **157**, 98-103.
- [181] Ramachandran R., Balasubramanian S., Aridoss G., Parthiban P., Yamuna G., Kabilan S., Synthesis and studies of semiconducting piperazine-aniline copolymer, *European Polymer Journal*, 2006, **42**, 1885-1892.
- [182] Chang C. F., Chen W. C., Wen T. C, Gopalan A., , Electrochemical and spectroelectrochemical studies on copolymerization of diphenylamine with 2,5-diaminobenzenesulfonic acid, *Journal of the Electrochemical Society*, 2002, **149**, E298-E305.

EKLER

EK-1: Faraday Elektroliz Yasası

1. Yasa: Elektroliz sırasında, elektrod yüzeyinde biriken maddenin kütlesi, elektrottan geçen yük miktarı ile orantılıdır.

2. Yasa: Elektrottan geçen belirli bir yük miktarı için, üretilen madde miktarı, ağırlığı ile orantılıdır.

$$Q = Ixt$$

Q: Yük miktarı

I: Akım

t: zaman

Faraday sabiti 1 mol elektron ile akan yük miktarıdır:

$$F = 6,02 \times 10^{23} \times 1,602 \times 10^{-19} \Rightarrow F = 96485 \text{ C/mol}$$

$$Q = n(e) \times Z \times F$$

Q: Yük miktarı

n(e): Elektron mol sayısı

F: Faraday sabiti

Z: biriktirilen maddenin elektrokimyasal eşdeğeri

Biriktirilen madde miktarı $\rightarrow m = n(e) \times M_w$

$$n(e) = \frac{Q}{Z \times F} \Rightarrow m = \frac{Q \times M_w}{Z \times F}$$

$$m = \rho \times V \Rightarrow \rho \times V = \frac{Q \times M_w}{Z \times F}$$

ρ : yoğunluk

V: Hacim

$$V = A \times d \Rightarrow A \times d \times \rho = \frac{Q \times M_w}{Z \times F}$$

A: Yüzey

d: Kalınlık

$$\Rightarrow d = \frac{Q \times M_w}{A \times Z \times F \times \rho} \Rightarrow \Rightarrow \text{Faraday yasası ile kalınlığın hesaplanması}$$

KİŞİSEL YAYIN ve ESERLER

- **Uluslararası hakemli dergilerde yayımlanan makaleler**

- [1] **Abaci U.**, Guney H.Y., Yildiz U., Evaluation of the (Allyl alcohol 1,2- butoxylate-block-etoxyate-b-PMMA copolymers composition by the dielectric measurement, *Journal of Macromolecular Science Part A: Pure and Applied Chemistry*, 2007, **44**, 1121-1126.
- [2] Ozkazanc E., Guney H.Y., Guner S., **Abaci U.**, Morphological and dielectric properties of barium chloride-filled poly(vinylidene fluoride) films, *Polymer Composites*, 2010, **31**, 1782-1789.
- [3] Ozkazanc E., Zor S., Ozkazanc H., **Abaci U.**, Electrical properties of polyaniline-manganese chloride composites, *Polymer Eengineering and Science*, 2011, **51**, 617-623.
- [4] Ozkazanc E., Zor S., Ozkazanc H., Guney H.Y., **Abaci U.**, Synthesis, characterization and dielectric behavior of (ES)-form polyaniline/cerium(III)-nitrate-hexahydrate composites, *Materials Chemistry and Physics*, 2012, **133**, 356-362.
- [5] Vargun E., Sankir M., Usanmaz A., Kanbur Y., **Abaci U.**, Guney H.Y., Preparation and characterization of acrylonitrile-ethyl methacrylate copolymers and the effect of LiClO₄ salt on electrical properties of copolymer films, *Journal of Applied Polymer Science*, 2012, **124**, 840-846.
- [6] **Abaci U.**, Guney, H. Y., Kadiroglu, U., Morphological and electrochemical properties of PPy, PANi bilayer films and enhanced stability of their electrochromic devices (PPy/PAni-PEDOT, PANi/PPy-PEDOT), *Electrochimica Acta*, 2013, **96**, 214-224.
- [7] Kadiroglu, U., **Abaci U.**, Guney, H. Y., Effects of B₂O₃ Addition on Structural and Dielectric Properties of PVDF, *Polymer Engeneering and Science*, DOI:10.1002/pen.23805.
- [8] Vargun, E., **Abaci U.**, Sankir, M., Usanmaz, A., Guney, H. Y., Effect of LiClO₄ Salt on Dielectric Properties of Acrylonitrile-Methyl Methacrylate and Acrylonitrile-Isobutyl Methacrylate Copolymers, *Journal of Macromolecular Science, Part A Pure and Applied Chemistry*, (Yayınlanmak Üzere Kabul Edildi).

- **Ulusal bilimsel toplantılarda sunulan ve bildiri kitabında basılan bildiriler**

- [1] **Abaci U.**, Guney H.Y., Tarcan E., Polistiren katkılı Poli(Vinil Klorür)'ün dielektrik özelliklerinin katkı oranına ve sıcaklığa bağlı değişimi, *1.Ulusal Polimer Bilim ve Teknoloji Kongresi ve Sergisi*, Ankara, Türkiye. 22-25 Haziran 2006.
- [2] Likoğlu G., Guney H.Y., Tarcan E., **Abaci U.**, Yarıiletken Hegzafloropropilenvinilidinfiorid (PVDF-HFP) kopolimerin elektriksel özelliklerinin sıcaklık ve elektrik alan şiddetine bağlılığı, *1.Ulusal Polimer Bilim ve Teknoloji Kongresi ve Sergisi*, Ankara, Türkiye, 22-25 Haziran 2006.
- [3] Almasulu H. N., Guney H.Y., Tarcan E., Likoğlu G., **Abaci U.**, Farklı oranlarda karbon içeren Poliviniliden florit-ko-hekzafloropropilen (PVDF-HFP) kopolimerin elektriksel özelliklerinin incelenmesi, *1.Ulusal Polimer Bilim ve Teknoloji Kongresi ve Sergisi*, Ankara, Türkiye, 22-25 Haziran 2006.

- **Uluslararası toplantılarda sunulan ve bildiri kitabında basılan bildiriler**

- [1] Likoglu G., Guney H.Y., **Abaci U.**, Non-reproducible electrical properties of semiconductor PVDF-HFP (hexafluoropropylenevinylidene fluoride) copolymer, *6th International Conference of the Balkan-Physical-Union*, Istanbul, Turkey 22-26 August 2006.

- **Ulusal bilimsel etkinliklere sunulan posterler**

- [1] Özkazanç E., Güney H. Y., Güner S., **Abaci U.**, BaCl₂ katkılamanın PVDF'in dielektrik özellikleri üzerine etkisi, *3. Ulusal Polimer Bilim ve Teknoloji Kongresi*, Kocaeli, Türkiye, 12-14 Mayıs 2010.
- [2] Vargün E., Sankır M., Usanmaz A., Kanbur Y., **Abaci U.**, Güney H. Y., Poliakrilonitril-metakrilat bazlı kopolimerlerin elektriksel özelliklerinin incelenmesi, *4. Ulusal Polimer Bilim ve Teknoloji Kongresi*, Çanakkale 18 Mart Üniversitesi, Çanakkale, Türkiye, 2012.
- [3] Vargün E., Sankır M., Usanmaz A., **Abaci U.**, Güney H. Y., Farklı metakrilat grupları içeren poliakrilonitril kopolimerlerinin elektriksel özellikleri, *26. Ulusal Kimya Kongresi*, Muğla, Türkiye, 5-8 Eylül 2012.

- **Uluslararası bilimsel etkinliklere sunulan posterler**

- [1] **Abaci U.**, Egbe D. A. M., Arici E., Anthracene based conjugated polymers: correlation between π - π -stacking ability and electroluminescence, *Winter School on Organic Electronics*, Planneralm, Donnersbach, Austria, 6-12 March 2010.
- [2] **Abaci U.**, Egbe D. A. M., Arici E., Anthracene containing PPE-PPV: correlation between π - π -stacking ability and electroluminescence properties, *6th Nanoscience and Nanotechnology Conference*, İzmir, Turkey, 15-18 July 2010.

- [3] Tekoglu S., **Abaci U.**, Kus M., Unlu C., Tilki S., Ozcelik S., Sariciftci N. S., Electroluminescence enhancement of alloyed CdS_xSe_{1-x} doped polymer-hybrid light emitting diodes (PLEDs), *6th Nanoscience and Nanotechnology Conference*, İzmir, Turkey, 15-18 July 2010.
- [4] **Abaci U.**, Yilmaz M., Guneyi H. Y., Synthesis of 4-Phenyl-2,5-Di(Thiophen-2-yl)-4,5-Dihydrofuran-3-Carbonitrile And Investigation of its Electrochromic Properties, *IUPAC 44. World Chemistry Congress*, İstanbul, Turkey 11-16 August 2013.
- [5] **Abaci, U.**, Guney, H. Y., Kadiroglu, U., Polyaniline, polypyrrole bilayer electrochromic films and enhanced stability their electrochromic devices (PAni/PPy-PEDOT, PPy/PAni-PEDOT), *Advanced Materials World Congress*, İzmir, Turkey 16-19 September 2013.

ÖZGEÇMİŞ

1978 yılında HATAY'ın Samandağ ilçesinde doğdu. İlk, orta ve lise öğrenimini Samandağ'da tamamladı. 1998 yılında girdiği Kocaeli Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Fizik Bölümü'nden 2002 yılında mezun oldu. 2003-2006 yılları arasında Kocaeli Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Fizik Anabilim Dalı'nda Yüksek Lisans öğrenimini tamamladı. 2003 yılından beri Kocaeli Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Fizik Bölümü'nde Araştırma Görevlisi olarak çalışmaktadır.