

**T.C.
SÜLEYMAN DEMİREL ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**TUNGSTEN OKSİT/İLETKEN POLİMER HİBRİT NANOLİFLERİNİN
ELEKTROKROMİK ÖZELLİKLERİ**

Ali İhsan KÖMÜR

**Danışman
Prof. Dr. Ayşegül UYGUN ÖKSÜZ**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI
ISPARTA - 2016**



©2016 [Ali İhsan KÖMÜR]

TEZ ONAYI

Ali İhsan KÖMÜR tarafından hazırlanan "**Tungsten Oksit/İletken Polimer Hibrit Nanoliflerinin Elektrokromik Özellikleri**"adlı tez çalışması aşağıdaki jüri üyeleri önünde Süleyman Demirel Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü **Kimya Anabilim Dalı'nda YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak başarı ile savunulmuştur.

Danışman

Prof. Dr. Ayşegül UYGUN ÖKSÜZ
Süleyman Demirel Üniversitesi



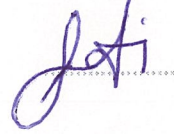
Jüri Üyesi

Prof. Dr. Esengül KIR
Süleyman Demirel Üniversitesi



Jüri Üyesi

Doç. Dr. Fati YILDIRIM
Pamukkale Üniversitesi



Enstitü Müdürü

Doç. Dr. Yasin TUNCER



KİMLİK BİLGİLERİ	1
ÖZET	2
ABSTRACT	3
KEYWORDS	4
TÜRKÇE ÖZET	5
İÇERİKLER DİZİNİ	6
ÖZETLER DİZİNİ	7
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	8
İÇERİKLER DİZİNİ	9
ÖZETLER DİZİNİ	10
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	11
İÇERİKLER DİZİNİ	12
ÖZETLER DİZİNİ	13
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	14
İÇERİKLER DİZİNİ	15
ÖZETLER DİZİNİ	16
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	17
İÇERİKLER DİZİNİ	18
ÖZETLER DİZİNİ	19
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	20
İÇERİKLER DİZİNİ	21
ÖZETLER DİZİNİ	22
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	23
İÇERİKLER DİZİNİ	24
ÖZETLER DİZİNİ	25
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	26
İÇERİKLER DİZİNİ	27
ÖZETLER DİZİNİ	28
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	29
İÇERİKLER DİZİNİ	30
ÖZETLER DİZİNİ	31
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	32
İÇERİKLER DİZİNİ	33
ÖZETLER DİZİNİ	34
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	35
İÇERİKLER DİZİNİ	36
ÖZETLER DİZİNİ	37
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	38
İÇERİKLER DİZİNİ	39
ÖZETLER DİZİNİ	40
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	41
İÇERİKLER DİZİNİ	42
ÖZETLER DİZİNİ	43
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	44
İÇERİKLER DİZİNİ	45
ÖZETLER DİZİNİ	46
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	47
İÇERİKLER DİZİNİ	48
ÖZETLER DİZİNİ	49
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	50
İÇERİKLER DİZİNİ	51
ÖZETLER DİZİNİ	52
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	53
İÇERİKLER DİZİNİ	54
ÖZETLER DİZİNİ	55
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	56
İÇERİKLER DİZİNİ	57
ÖZETLER DİZİNİ	58
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	59
İÇERİKLER DİZİNİ	60
ÖZETLER DİZİNİ	61
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	62
İÇERİKLER DİZİNİ	63
ÖZETLER DİZİNİ	64
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	65
İÇERİKLER DİZİNİ	66
ÖZETLER DİZİNİ	67
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	68
İÇERİKLER DİZİNİ	69
ÖZETLER DİZİNİ	70
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	71
İÇERİKLER DİZİNİ	72
ÖZETLER DİZİNİ	73
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	74
İÇERİKLER DİZİNİ	75
ÖZETLER DİZİNİ	76
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	77
İÇERİKLER DİZİNİ	78
ÖZETLER DİZİNİ	79
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	80
İÇERİKLER DİZİNİ	81
ÖZETLER DİZİNİ	82
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	83
İÇERİKLER DİZİNİ	84
ÖZETLER DİZİNİ	85
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	86
İÇERİKLER DİZİNİ	87
ÖZETLER DİZİNİ	88
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	89
İÇERİKLER DİZİNİ	90
ÖZETLER DİZİNİ	91
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	92
İÇERİKLER DİZİNİ	93
ÖZETLER DİZİNİ	94
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	95
İÇERİKLER DİZİNİ	96
ÖZETLER DİZİNİ	97
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	98
İÇERİKLER DİZİNİ	99
ÖZETLER DİZİNİ	100

TAAHHÜTNAME

Bu tezin akademik ve etik kurallara uygun olarak yazıldığını ve kullanılan tüm literatür bilgilerinin referans gösterilerek tezde yer aldığını beyan ederim.

Ali İhsan Kömür

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
İÇİNDEKİLER	1
ÖZET.....	3
ANAHTAR KELİMELER.....	4
ABSTRACT.....	5
KEYWORDS.....	6
TEŞEKKÜR.....	7
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	8
ÇİZELGELER DİZİNİ	11
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	12
1. GİRİŞ	13
2. KAYNAK ÖZETLERİ	17
3. MATERYAL VE METOT	31
3.1. Kimyasal Malzemeler.....	31
3.1.1. Kimyasal Malzemeler.....	31
3.2. Deneysel Çalışmalar.....	33
3.2.1. PEDOT/WO ₃ kompozitlerinin sentezi.....	33
3.2.2. PPy/WO ₃ kompozitlerinin sentezi	33
3.2.3. PEDOT/WO ₃ /PMMA kompozit nanoliflerinin hazırlanması.....	34
3.2.4. PPy/WO ₃ /PMMA kompozit nanoliflerinin hazırlanması	34
3.2.5. Elektrokromik katı cihaz yapımı	35
3.3. Kullanılan Yöntemler	35
3.3.1. Dönüşümlü Voltametri	35
3.3.2. Optik geçirgenlik ölçümleri.....	36
3.3.3. Kronoamperometri.....	37
3.3.4. Renklenme Verimliliğinin Hesaplanması.....	38
3.3.5. Taramalı elektron mikroskopu (SEM).....	38
3.3.6. Elektrosprin yöntemi.....	39
4. ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA	41
4.1. PEDOT/WO ₃ nanokompozit liflerin dönüşümlü voltametri (CV) sonuçları	41
4.2. PEDOT/WO ₃ nanokompozit liflerin morfolojik analizleri	44

4.3. PEDOT/WO ₃ nanokompozit liflerin katı cihazlarının elektrokromik sonuçları	46
4.4. PPy/WO ₃ kompozit nanoliflerinin dönüşümlü voltametri (CV) sonuçları	54
4.5. PPy/WO ₃ kompozit nanoliflerinin morfolojik analizleri.....	57
4.6. PPy/WO ₃ kompozit nanolif katı cihazların elektrokromik ölçümleri	58
5. SONUÇ VE ÖNERİLER	66
KAYNAKLAR	69
ÖZGEÇMİŞ.....	76



ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

TUNGSTEN OKSİT/İLETKEN POLİMER HİBRİT NANOLİFLERİNİN ELEKTROKROMİK ÖZELLİKLERİ

Ali İhsan KÖMÜR

Süleyman Demirel Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Ayşegül UYGUN ÖKSÜZ

Bu çalışmada, dört farklı iyonik sıvı ortamında tungsten oksit/poli(3,4-etilendioksitiyofen) (WO_3 /PEDOT) ve tungsten oksit/polipirol (WO_3 /PPy) hibrit malzemeleri kimyasal yöntemle sentezlenmiştir. İyonik sıvılar olarak 1-bütıl-3-metil-imidazolyum tetrafloroborat ($BMIMBF_4$), 1-bütıl-3-metil-imidazolyum hekzaflorofosfat ($BMIMPF_6$), 1-bütıl-3-metilimidazolyum bis triflorometil sulfonil imid ($BMIMTFSI$) ve 1-bütıl-3-metilpirolidinyum bis triflorometil sulfonil imid ($BMPTFSI$) kullanılmıştır. Sentezlenen hibrit malzemelerin nanolifleri elektrospin tekniğı ile indiyum tin oksit (ITO) kaplı iletken camlar üzerinde elde edilmiştir. Hazırlanan nanoliflerin elektrokromik cihaz (ECD) özellikleri incelenmiştir. Cihazların optiksel modülasyon, renk verimi, anahtarlanma süresi ve kararlılığına hem iyonik sıvının etkisi hem de iletken polimer etkisi karşılaştırılmıştır. WO_3 /PEDOT nanolifler arasında en yüksek optiksel modülasyon % 37.66 olarak WO_3 /PEDOT/ $BMIMPF_6$ hibrit sisteminde gözlenirken, PPy/ WO_3 nanoliflerde ise % 40.47 olarak WO_3 /PPy/ $BMIMBF_4$ hibrit sisteminde gözlemlenmiştir.

Sentezlenen hibrit bazlı nanoliflerin elektrokimyasal, yapısal ve morfolojik analizleri Dönüşümlü Voltametri (CV), Enerji Dağılımlı X-Işını Spektroskopisi (EDX) ve Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) kullanılarak yapılmıştır. Elde edilen sistemlerin elektrokromik malzemeler olarak yüksek optiksel modülasyon ve renk verimi, hızlı renk değişimi ve uzun dönem kararlılık gibi pek çok avantaj sunduğı gösterilmiştir.

Anahtar kelimeler: Elektrokromik, iyonik sıvılar, WO₃, iletken polimer, nanokompozit, nanolif.

2016, 83 sayfa



ABSTRACT

MS. Thesis

ELECTROCHROMIC PROPERTIES TUNGSTEN OXIDE/CONDUCTING POLYMER HYBRIDE NANOFIBERS

Ali İhsan KÖMÜR

Süleyman Demirel University

Graduate School of Naturel and Applied Sciences

Department of Chemistry

Supervisor: Prof. Dr. Ayşegül UYGUN ÖKSÜZ

In this study, tungsten oxide/(poly(3,4-ethylenedioxythiophene) (WO_3 /PEDOT) and tungsten oxide/polypyrrole (WO_3 /PPy) hybrid materials were synthesized by chemical method in the presence of four different ionic liquids. 1-butyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate (BMIMBF₄), 1-butyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate (BMIMPF₆), 1-butyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl) imide (BMIMTFSI) and 1-butyl-1-methylpyrrolidinium bis(trifluoromethylsulfonyl) imide (BMPTFSI) were used as ionic liquids. The nanofibers of synthesized hybrid materials were obtained on indium tin oxide (ITO) coated conductive glasses with electrospinning technique. Electrochromic device (ECD) characteristics of as-prepared nanofibers were investigated. The effect of both ionic liquid and conducting polymer onto the optical modulation, coloration efficiency, switching time and stability of the devices were compared. While highest optical modulation in WO_3 /PEDOT nanofibers was observed as 37.66% for the WO_3 /PEDOT/BMIMPF₆ hybrid system, it was attained as 40.47% for the WO_3 /PPy/BMIMBF₄ hybrid system in WO_3 /PPy nanofibers.

The electrochemical, structural and morphological analyses of the hybrid-based nanofibers were performed by using Cyclic Voltammetry (CV), Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy (EDX) and Scanning Electron Microscopy (SEM).

It was indicated that the obtained systems as electrochromic materials, offer numerous advantages such as large optical modulation and coloration efficiency, rapid color change and long time stability.

Keywords : Electrochromic, ionic liquids, WO_3 , conducting polymer, nanocomposite, nanofibers.

2016, 83 pages



TEŞEKKÜR

Yüksek Lisans çalışmalarım boyunca, bilgi ve deneyimi ile beni yönlendiren, her türlü destek ve imkânı sağlayıp bana yol gösteren ve bu çalışmayı benim için verimli ve keyifli bir deneyime dönüştüren, fikirlerine sonsuz saygı duyduğum çok değerli danışman hocam Prof. Dr. Ayşegül UYGUN ÖKSÜZ'e en içten teşekkürlerimi sunarım.

Çalışmalarım süresince destek ve paylaşımlarından dolayı değerli hocalarım ve Arkadaşlarım başta Dr.Çiğdem DÜLGERBAKİ olmak üzere Dr.Esin EREN, Dr.Neslihan NOHUT MAŞLAKCI, Ferhat BOZDUMAN, Dr.Melek KIRIŞTI, Gözde KARACA, Ümran KOÇ, Ceyda ALVER ve Prof.Dr.Lütfi ÖKSÜZ ' e çok teşekkür ederim.

4618-YL2-16 No'lu Proje ile tezimi maddi olarak destekleyen Süleyman Demirel Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Yönetim Birimi Başkanlığı'na teşekkür ederim.

Sağladığı maddi imkânlar dolayısı ile 114Z321 No'lu TÜBİTAK-COST projesine teşekkür ederim.

Hayatım boyunca karşılıksız sevgi ve desteklerini esirgemeyen, benim için her türlü fedakârlığı gösteren sevgili annem ve babama sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Ali İhsan
KÖMÜR
ISPARTA 2016

ŞEKİLLER DİZİNİ

	Sayfa
Şekil 1. Bir elektrokromik cihazın temel bileşenleri.....	14
Şekil 2.1. Bilinen Bazı İletken Polimerler	18
Şekil 2.1.1. Pirolün FeCl_3 varlığında oksidatif kimyasal polimerizasyon	19
Şekil 2.1.2. Elektropolimerizasyon yoluyla heterohalkalı polimerizasyon için mekanizması.....	20
Şekil 2.2.1. Elektrokromik cihazların dikiz aynası olarak kullanımı.....	24
Şekil 2.2.2. Elektrokromik cihazların akıllı cam olarak kullanımı	25
Şekil 2.3. Oktahedral tungsten bronzun kristal kafes yapısı	26
Şekil 2.4. Tez çalışmasında kullanılan iyonik sıvıların 3 boyutlu molekül yapıları	27
Şekil 2.5. Elektrospin cihazının şematik yöntemi.....	30
Şekil 3.1. WO_3 /PEDOT(PPy) Kompozitlerinin sentezinin şematik gösterimi ..	30
Şekil 3.2. İndirgenme ve yükseltgenme piklerinin görüldüğü tipik bir dönüşümlü voltamagram	36
Şekil 3.3. Uygulanan gerilim ve bu gerilim ile elektrokromik malzemede zamanla değişen akım değeri.....	37
Şekil 3.4. Tipik bir kronoamperometri eğrisi.....	38
Şekil 3.5. Tez çalışmasında kullanılan elektrospin sistemi.....	40
Şekil 1a. WO_3 /PEDOT/BMIMBF ₄ kompozit nanoliflerin 1 M Li-PC de 10 döngü alınan dönüşümlü voltamagramları.....	42
Şekil 1b. WO_3 /PEDOT/BMIMPF ₆ kompozit nanoliflerinin 1 M Li-PC de 10 döngü alınan dönüşümlü voltamagramları.....	42
Şekil 1c. WO_3 /PEDOT/BMIMTFSI kompozit nanoliflerin 1 M Li-PC de 10 döngü alınan dönüşümlü voltamagramları.....	43
Şekil 1d. WO_3 /PEDOT/BMPTFSI kompozit nanoliflerin 1 M Li-PC de 10 döngü alınan dönüşümlü voltamagramları.....	43
Şekil 2a. WO_3 /PEDOT/BMIMBF ₄ kompozit nanolif bazlı ECD nin 0, ± 3 V da optiksel geçirgenlik spektrumları.....	47
Şekil 2b. WO_3 /PEDOT/BMIMPF ₆ kompozit nanolif bazlı ECD nin 0, ± 3 V da optiksel geçirgenlik spektrumları.....	47

Şekil 2c. WO ₃ /PEDOT/BMIMTFSI kompozit nanolif bazlı ECD nin 0, ±3 V da optiksel geçirgenlik spektrumları	48
Şekil 2d. WO ₃ /PEDOT/BMPTFSI kompozit nanolif bazlı ECD nin 0, ±3 V da optiksel geçirgenlik spektrumları.....	48
Sekil 3. WO ₃ /PEDOT kompozit nanolif bazlı ECD lerin ±3 V aralığında akım yoğunluğu zaman (I-t) eğrileri.....	50
Şekil 4a. WO ₃ /PEDOT/BMIMBF ₄ kompozit nanolif bazlı cihazın +3 ve -3V aralığında kronoamperometri eğrisi.....	51
Şekil 4b. WO ₃ /PEDOT/BMIMPF ₆ kompozit nanolif bazlı cihazın +3 ve -3V aralığında kronoamperometri eğrisi.....	51
Şekil 4c. WO ₃ /PEDOT/BMIMTFSI kompozit nanolif bazlı cihazın +3 ve -3V aralığında kronoamperometri eğrisi.....	52
Şekil 4d. WO ₃ /PEDOT/BMPTFSI kompozit nanolif bazlı cihazın +3 ve -3V aralığında kronoamperometri eğrisi.....	52
Şekil 5. WO ₃ /PEDOT hibrit nanolif bazlı katı cihazın (a) şeffaf halde (+3 V) (b) renkli halde (-3 V) fotoğrafları.....	52
Şekil 1a. WO ₃ /PPy/BMIMBF ₄ kompozit nanoliflerin 1M Li-PC de 10 döngü alınan dönüşümlü voltamagramları.....	54
Şekil 2a. WO ₃ /PPy/BMIMPF ₆ kompozit nanoliflerinin 1M Li-PC de 10 döngü alınan dönüşümlü voltamagramları.....	55
Şekil 3a. WO ₃ /PPy/BMIMTFSI kompozit nanoliflerin 1M Li-PC de 10 döngü alınan dönüşümlü voltamagramları.....	55
Şekil 4a. WO ₃ /PPy/BMPTFSI kompozit nanoliflerin 1M Li-PC de 10 döngü alınan dönüşümlü voltamagramları.....	56
Şekil 2a. WO ₃ /PPy/BMIMBF ₄ nanolif bazlı ECD nin 0, ±3 V da optiksel geçirgenlik spretrumları.....	59
Şekil 2b. WO ₃ /PPy/BMIMPF ₆ nanolif bazlı ECD nin 0, ±3 V da optiksel geçirgenlik spretrumları.....	59
Şekil 2c. WO ₃ /PPy/BMIMTFSI nanolif bazlı ECD nin 0, ±3 V da optiksel geçirgenlik spektrumları	60
Şekil 2d. WO ₃ /PPy/BMPTFSI nanolif bazlı ECD nin 0, ±3 V	

da optiksel geçirgenlik spektrumları.....	60
Sekil 3. WO ₃ /PPy hibrit nanolif bazlı ECD lerin ± 3 V aralığında akım yoğunluğu zaman (I-t) eğrileri.....	62
Şekil 4a. WO ₃ /PPy/BMIMBF ₄ hibrit nanolif bazlı cihazın +3 ve -3V aralığında kronoamperometri eğrisi.....	63
Şekil 4b. WO ₃ /PPy/BMIMPF ₆ hibrit nanolif bazlı cihazın +3 ve -3V aralığında kronoamperometri eğrisi.....	63
Şekil 4c. WO ₃ /PPy/BMIMTFSI hibrit nanolif bazlı cihazın +3 ve -3V aralığında kronoamperometri eğrisi.....	64
Şekil 4d. WO ₃ /PPy/BMPTFSI hibrit nanolif bazlı cihazın +3 ve -3V aralığında kronoamperometri eğrisi.....	64
Şekil 6. WO ₃ /PPy hibrit nanolif bazlı katı cihazın (a) şeffaf halde (+3 V) (b) renkli halde (-3 V) fotoğrafları.....	65

ÇİZELGELER DİZİNİ

	Sayfa
Çizelge 3.1. Kullanılan malzemelerin Molekül yapıları ve özellikleri	31
Çizelge 4.1. PEDOT/WO ₃ hibrit nanolifleri için elektrokimyasal veriler	44
Çizelge 4.2. PEDOT/WO ₃ hibrit nanoliflerine dayalı nanoliflerin EDX bileşimleri.....	46
Çizelge 4.3. Tüm PEDOT/WO ₃ nanolifbazlı cihazların elektrokromik parametreleri.....	49
Çizelge 4.4. İyonik sıvıların fiziksel özellikleri	53
Çizelge 4.5. PPy/WO ₃ hibrit nanolifleri için elektrokimyasal veriler.....	56
Çizelge 4.6. PPy/WO ₃ kompozitlerine dayalı nanoliflerin EDX bileşimleri.....	58
Çizelge 4.7. Tüm PPy/WO ₃ nanolifbazlı cihazların elektrokromik parametreleri.....	61
Çizelge 5.1. Elektrokromik katı cihazların renk verimlilikleri ve karşılaştırılması.....	68

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

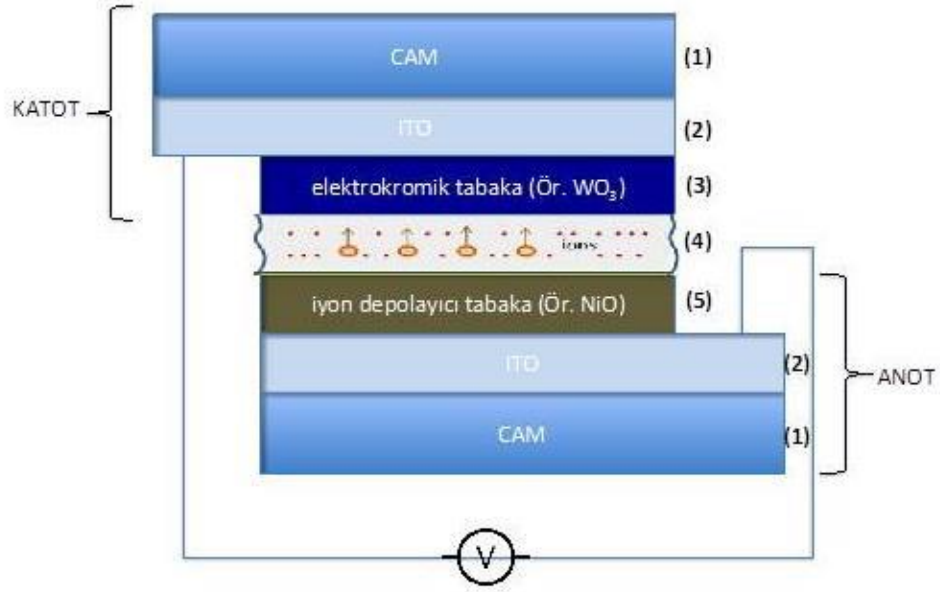
ACN	Asetonitril
BMIMBF ₄	1-bütil-3-metil-imidazolyum tetrafloroborat
BMIMPF ₆	1-bütil-3-metil-imidazolyum hekzaflorofosfat
BMIMTFSI	1-bütil-3-metil-imidazolyum bis triflorometil sulfonil imid
BMPTFSI	1-bütil-1-metil-pirolidinyum bis triflorometil sulfonil imid
CA	Kronoamperometri
CV	Dönüşümlü Voltametri
DMF	Di-metil formamid
EDX	Enerji ayrımlı X-ışını analizi
ITO	İndiyum Kalay Oksit
LiClO ₄	Lityum perklorat
NMP	N-metil pirolidon
PC	Propilen karbonat
PEDOT	Poli(3,4-etilendioksitiyofen)
PEDOT:PSS	Poli(3,4-etilendioksitiyofen):Polistiren sulfonat
PMMA	Polimetilmetakrilat
PPy	Polipirol
Q	Yük yoğunluğu
SEM	Taramalı elektron mikroskobu
TiO ₂	Titanyum dioksit
WO ₃	Tungsten oksit
%ΔT	Optik Kontrast
ΔOD	Optik yoğunluk değişimi
η	Renklenme Verimi

1. GİRİŞ

Günümüzde, dünya nüfusunun büyümesi artan enerji talebi nedeniyle çevre dostu enerji geliştirme ve enerji tüketimini azaltmak araştırmacıların iki yeni görevi olmuştur (Yang vd.,2011;Granqvist, 1990). Elektrokromik teknolojisi "Akıllı pencere" uygulamaları için gelişen önemli teknolojiler arasındadır (Granqvist, 2012; Lampert, 1998).

Elektrokromik cihazlar, elektrokromik renk modülasyonunu iki farklı türde kullanırlar ve bunlar geçirme veya yansıtma tarafından işlem gören elektrokromik cihazlardır. Yansıtıcı elektrokromik cihaza örnek verilecek olursa elektrokromik araba aynaları verilebilir. Yansıma görevi gören aynalar, elektrokromizmin ilk uygulamalarıdır. Gece otomobil sürüşü için kullanılan kendiliğinden kararan elektrokromik aynalar, arkadan takip eden araçların ışıklarının öndeki sürücünün dikiz aynasından veya kapı aynasından yansıma ile göz kamaştırmasına izin vermezler. Burada yansıyan yüzey üzerinde, yansıtma şiddetini azaltan ve dolayısıyla sürücünün rahatsız olma durumunu en aza indiren optik soğurucu gibi davranırlar. Geçirgen elektrokromik camlara ise bina ve uçak camları örnek verilebilir (Monk vd., 1995).

Elektrokromik cihazlar genellikle iki elektrot, bir elektrolit ve en az bir elektrokromik etkin tabakadan oluşmaktadırlar. Bu iki elektrottan en az biri, iki elektrot arasına yerleştirilen elektrokromik malzemelerin optiksel etkilerini görünür hale getirmek için şeffaf olmalıdır. Genellikle taban olarak kullanılan saydam cam, elektrokromik etkin tabaka ile kaplanmış iletken ve saydam bir elektrot ile kaplanır (ITO, İndiyum Kalay Oksit, genellikle bu amaç için kullanılır). Bu tabakalar, elektrolit ile tamamlanan bir elektrokimyasal hücrenin bölümleridir (Granqvist, 2012).



Şekil . 1. Bir elektrokromik cihazın temel bileşenleri

Elektrokromik özellik gösteren inorganik (metal oksit) ve organik (iletken polimer) malzemeler ile ilgili çok sayıda çeşitli araştırma yapılmıştır (Granqvist, 1995; Thankur vd., 2012). Metal oksitler uzun ömürlü ve kararlı elektrokromik cam eldesini sağlamasına rağmen; renk çeşitlilikleri sınırlı olup, cevap verme süreleri yavaştır. İletken polimerler ise metal oksitlerin tersine renk çeşitliliği çok fazla ve cevap verme süreleri oldukça hızlıdır; ancak kimyasal kararlılıklarının az olması sebebiyle kısa ömürlüdürler. Metal oksitlerin ve polimerlerin olumsuz özelliklerini geliştirmek ve uzun ömürlü, renk çeşitliliği olan yeni malzemeler elde etmek amaçlı iki malzeme türünü bir araya getiren ve hibrit adı verilen elektrokromik malzemeler öne çıkmaktadır.

İletken polimer/metal oksit nanokompozitleri kendine özgü moleküler yapıları ve görünür sinerjistik etkiden dolayı, yük dengesini sağlayarak ve polimer elektrokromik malzemelerin bazı dezavantajlarını ortadan kaldırarak elektrokromik kararlılığı artırır. Bilinen klasik elektrokromik cihazlar,

- Arabaların dikiz aynaları
- Tavan camları
- Güneş gözlükleri, pencere camları, saat ekranları
- Reklam panoları
- Tekstil uygulamaları
- Kaplama malzemeleri
- Kamuflej malzemeleri
- Televizyon ekranları

gibi geniş kullanım alanlarına sahiptir (Thakur vd. 2012).

Organik katyonlar ve değişik anyonlar içeren iyonik sıvılar yüksek termal dayanıklılık, düşük buhar basıncı, geniş elektrokimyasal pencere ve geniş aralıktaki bileşikler çözme gibi ayırtedici özelliklerinden dolayı son yıllarda elektrokimyasal uygulamalarda elektrolit olarak yaygın bir şekilde kullanılmaktadır (Wagner vd., 2010). İyonik sıvıların hem büyüme ortamı hem de destek elektrolit olarak kullanımının film morfolojilerine önemli derecede etkisi olduğu ve klasik çözücü ortamları ile karşılaştırıldığında polimerik malzemelerin elektrokimyasal aktivitesini iyileştirdiği kanıtlanmıştır (Österholm vd., 2011).

Bu tez çalışmasında WO_3 ve iletken polimer bazlı hibrit nanoliflerin farklı iyonik sıvılar kullanılarak kimyasal yöntemle sentezi ve elektrokromik cihaz tasarımına uygulanması hedeflenmiştir. İyonik sıvı ve monomer değişiminin elektrokromik cihaz performansına etkileri tartışılmıştır. Ayrıca sentezlenen hibrit nanoliflerin elektrokimyasal, yapısal ve morfolojik karakterizasyonları yapılmıştır. Yapılan literatür araştırmalarına göre, iyonik sıvılar ortamında sentezlenen iletken polimer/ WO_3 hibrit bazlı nanoliflerin elektrokromik özellikleri ile ilgili herhangi bir çalışma bulunmamaktadır. Bu çalışmada, etkin bir geçiş metali oksit olan WO_3 kullanılarak sentezlenen yeni hibrit nanokompozit lif malzemelerin ve uçucu olmama, çevre dostu, yüksek iletkenlik ve termal dayanıklılık gibi özellikleri olan iyonik sıvıların kullanımının elektrokromik uygulamalara birçok avantajlar getirmesi beklenip bu şekilde nanoboyutun avantajı değerlendirilmeye çalışılmıştır. Özellikle iyonik sıvı ortamında hazırlanan organik ve inorganik yapıyı içeren hibrit bazlı

nanokompozit liflerin elektrokromik cihazlarda kullanılabilirliğinin kanıtlanması tez çalışmasının özgün değeriine katkı sağlamaktadır. Elektrokromik cihazlarda hem elektron alıcı hem de verici yani n ve p tipi moleküllerin aynı sistemlerde birleştirilmesi bu tip sistemlerde avantajlı özellikleri biraraya getirmektedir. İyonik sıvılar kullanılarak sentezlenen yüksek nitelikli metal oksit ve iletken polimer bazlı nanokompozit malzemelerle tasarlanan elektrokromik cihazların üstün düzeyde performans göstermesi beklenmektedir.



2. KAYNAK ÖZETLERİ

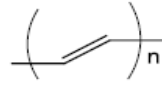
2.1. İletken Polimerler

Polimerler ilk uygulamaya konulduğunda polimerlerin elektriksel iletkenliklerinin düşük olduğu düşünülmekteydi. Ancak 1977’de Hideki Shirakawa ve arkadaşlarının yapmış oldukları çalışmalarla iletken polimerlerin keşfi üzerine polimerlerin genellikle yalıtkan olduğu düşüncesi değişmiştir. Ayrıca hafif olmaları, işlenebilme kolaylığı, esnek yapıları, düşük yoğunluklu olmaları, korozyona karşı dirençli olmaları, maliyetlerinin düşük oluşu, mikroorganizmalara ve bakterilere karşı mukavemetleri, kullanım amacına uygun biçimde termal ve mekanik özelliklere sahip olarak sentezlenebilmeleri nedeniyle son yıllarda iletken polimerler büyük bir ilgi görmektedir.

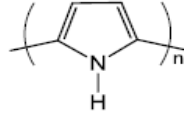
İletken polimerler alanında uygulamaya başlanan ilk çalışmalar poliasetilen (PAC) üzerine yapılmıştır. 1974 yılında Hideki Shirakawa, Zigler-Natta katalizörü kullanarak gerektiği kadar iletken olmayan gümüş rengine PAC filmler hazırlamış, 1977 yılında ise Hideki Shirakawa, Alan J. Heeger ve Alan G. MacDiarmid çalışmayı daha da ileri götürerek bu filmlerin iyot, klor ve flor buharında yükseltgendiğinde, iletkenliğin 109 kat arttığını ve dolayısıyla, poliasetilenin neredeyse bir metal gibi iletken olabileceğini göstermişlerdir. Shirakawa, Heeger ve MacDiarmid bu buluşlarından dolayı 2000 yılı Kimya Nobel Ödülü’nü almışlardır (Shirakawa ve ark. 1977; Shirakawa 2001; MacDiarmid 2001; Heeger 2001; Chiang ve ark. 1977; Freund ve Deore 2007).

Poliasetilen filmleri kullanılarak yapılan çalışmalarda en yüksek iletkenliğe sahip poliasetilen filmi iyot ile doplama sonucu elde edilmiştir .Yine de iyot ile doplama sonucu yüksek iletkenlik elde edilmesine rağmen bu filmlerin neme ve oksijene karşı yeterince dayanıklı olmadığı gözlenmiştir. Bu yüzden yapılan çalışmalarda oksitlenmeye dayanıklı olan halkalı yapıya sahip iletken polimerlerin kullanılması önem kazanmıştır (Freund ve Deore 2007). Günümüzde oldukça ilgi gören bu iletken polimerler poliasetilenler (PAC), polianilinler (PAni), politiyofenler (PTH), polipiroller (PPy), polikarbazoller (PCarb), poli(3,4-etilendioksitiyofen)ler (PEDOT), poli(p-fenilen)ler (PPP), poli(p-fenilen vinilen)ler (PPV) gibi polimerlerdir (Şekil 2.1).

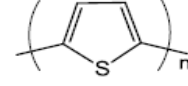
İletken polimerler; yarı iletken polimere metal parçacıklarının ilave edilmesiyle veya polimerin içinde uygun bir tuzun çözülmesi ile iyonik iletkenlikten yararlanarak da hazırlanabilir. Polimere metal parçacıklarının katılmasıyla metal faz üzerinden iletkenlik sağlanmış olur. Bu yöntemlerde iletkenlik sağlanırken polimerin kendisi iletkenliğe katılmaz, polimer sadece iletkenliği sağlayan parçacıklar için bağlayıcı faz olarak rol alır (Yılmaz, 2008).



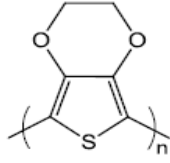
PAC
(1)



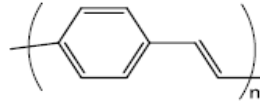
PPy
(2)



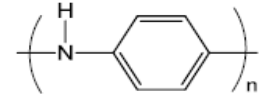
PTh
(3)



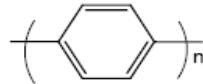
PEDOT
(4)



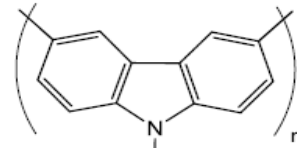
PPV
(5)



PAni
(6)



PPP
(7)



PCarb
(8)

2.1. Bilinen Bazı İletken Polimerler

2.1.1. İletken Polimerlerin Sentezi

İletken polimerler, daha çok kimyasal ve elektrokimyasal polimerizasyon yöntemleri kullanılarak sentezlenir. Polimerlerin sentezi gibi iletken polimerlerin sentezi de başlama büyüme ve sonlanma basamaklarından oluşmaktadır. Başlama basamağında monomerin yükseltgenmesiyle radikal katyon oluşur. Büyüme basamağı, monomer katyonlarının çiftlenme reaksiyonu ile zincir, zincir üzerindeki reaktif merkezlerde de zincir büyümesi ile gerçekleşir. Sonlanma basamağında ise monomer radikalleri

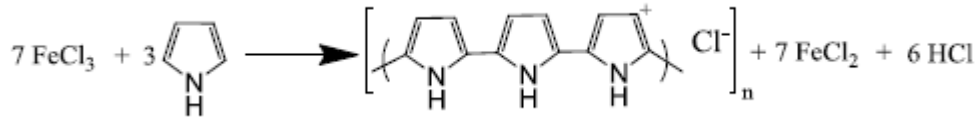
ve zincirler üzerindeki aktif merkezlerin çiftleşerek polimerizasyon tamamlanır (Türkaslan, 2006).

2.1.1.1. Kimyasal polimerizasyon

Kimyasal yöntem ile iletken polimer sentezi, monomerin uygun bir çözücünde çözülüp, katalizör eşliğinde bir asit, baz ya da tuzla indirgenip yükseltgenmesi ile gerçekleştirilir (Coşkun, 2009). İletken polimerlerin sentezlenmesinde kullanılan kimyasal yöntemler, düşük maliyet, hız ve elektrotlardan ileri gelen sınırlamalardan bağımsız olma gibi bazı avantajlara sahip olsalar da, yükseltgenme basamağını kontrol edememek ve elde edilen ürünün safsızlıklar içermesi gibi dezavantajları da bulunmaktadır.

Kimyasal polimerizasyonda asidik ortamda yükseltgen bir ajan olarak amonyum peroksidisülfat, demir iyonları, potasyum dikromat, amonyum persülfat, hidrojen peroksit, serik nitrat gibi yükseltgeyici ajanlar kullanılarak monomerin polimerleşmesi sağlanır (Campos vd., 1999; Malinauskas, 2001).

Aşağıda pirolün FeCl_3 ile polimerleştirilmesine ilişkin reaksiyon denklemi verilmiştir ($[\text{FeCl}_3/\text{Py}]$ molar oranı=2.3) (Teasdale ve diğ., 2003).

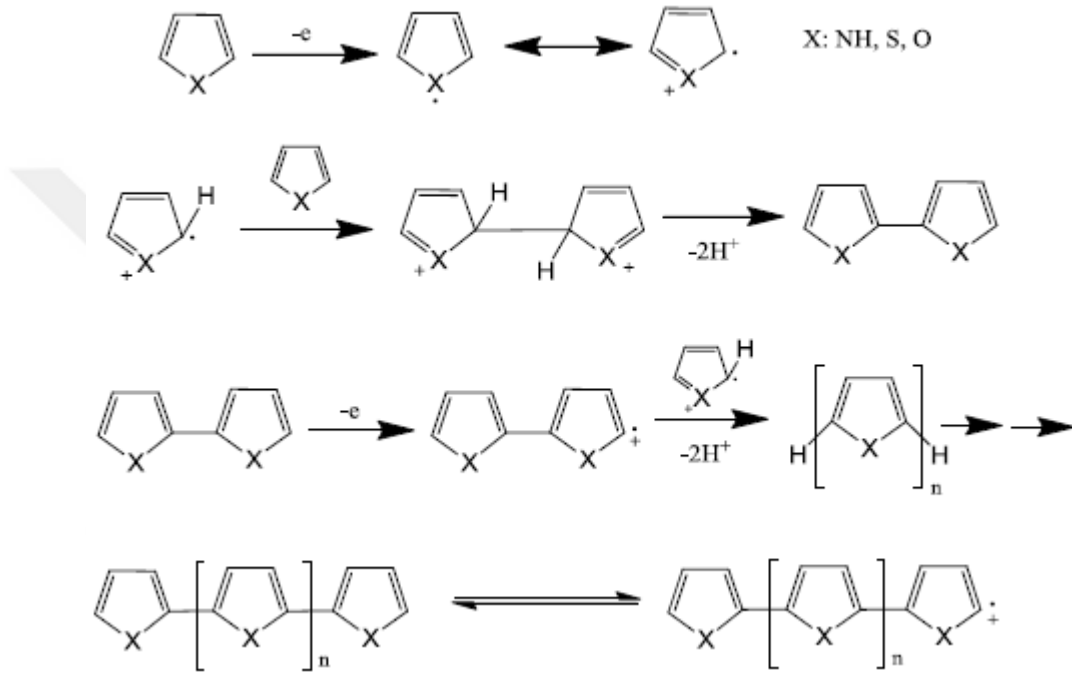


Şekil 2.1.1. Pirolün FeCl_3 varlığında oksidatif kimyasal polimerizasyon

2.1.1.2. Elektrokimyasal polimerizasyon (Elektropolimerizasyon)

Elektropolimerizasyon iletken polimer elde edebilmek için yaygın kullanılan bir yöntemdir. Çünkü bu sentez prosedürü nispeten daha basittir. İletken polimerlerin elektrokimyasal olarak hazırlanması 1968'e kadar uzanmaktadır. Yükseltgeyici bir gerilim uygulanarak pirolün sülfirik asitle muamele edilmesi sonucunda platin bir elektrotta “pirol siyahının” birikmesiyle elektrokimyasal yöntem ilk kez uygulanmıştır (Dall'Olio, 1968).

Günümüzde elektropolimerizasyon üç elektrot konfigürasyonu (çalışma, karşıt, ve referans elektrotlar) kullanılarak monomer, uygun bir çözücü ve elektrolit içeren bir çözelti içerisinde gerçekleştirilir (Guimard, 2007). Çözeltiden akım geçirilir ve pozitif yüklü çalışma elektrodunda veya anotta elektrodepozisyon meydana gelir. Çalışma elektrodu yüzeyindeki monomerler diğer monomerler ya da radikal katyonları ile reaksiyona girmek için radikal katyonlarını oluşturmak üzere oksidasyona uğrar ve elektrot yüzeyinde çözünmeyen polimer zincirleri oluşur.



Şekil 2.1.2. Elektropolimerizasyon yoluyla heterohalkalı polimerizasyon için mekanizma (Guimard, 2007)

2.1.1.3. Polietilendioksitiyofen (Pedot)

İletken polimerler arasında PEDOT (poli(3,4-etilendioksitiyofen)), farklı iletken formlarının iyi yapılanmış olmasından dolayı teknolojik uygulamaları da önemli bir yer edinmektedir. PEDOT'un bant aralığı düşük, çevresel kararlılığı, iletkenliği yüksek ve doplanmış haldeki geçirgenliği çok iyidir. Diğer politiyofenler ile karşılaştırıldığında, PEDOT yüksek elektriksel iletkenlik, üstün döngüsel kararlılık, hava ve ısıya karşı olağanüstü dayanım göstermiştir. Elektrokromik için aday polimerlerden PEDOT, düşük yükseltgenme potansiyeli, havaya karşı dayanıklılığı ve anahtarlama hızının yüksek olmasından dolayı en kapsamlı olarak çalışılan katodik malzemedir (Kirchmeyer ve Reute, 2005). PEDOT yükseltgenmiş halde

açık mavi renk alırken, indirgenmiş halde koyu mavi renk göstermektedir (Thompson vd., 2000).

PEDOT, konjuge polimerler arasında en fazla çalışılan madde olup; elektronik iletkenliği, kararlılığı sebebiyle ince film teknolojisinde yoğun olarak tercih edilmektedir (Kateb v.d. 2013). PEDOT, band boşluğunun (band gap: 0.5 eV) diğer politiyofen türevlerinden düşük olmasının yanı sıra doplandığında saydam özellik göstermesi en önemli avantajlarından. Diğer organik elektrokromik malzemelerden daha yüksek bütçeli olan moleküler boyaların renklenme mekanizması polimerlerle benzerlik göstermektedir. Ftalalosiyanın kompleksleri, porfirinler, karbazoller, metoksibifenil gibi yapılar elektrokromik sistemlerde kullanılmaktadır (Çoğal vd., 2014).

PEDOT'un farklı çözücüler de, iyon geçiş ve elektrokimyasal özellikleri incelenmiştir. Dimetil sülfoksit (DMSO) ve etilen glikolde (EG) iletkenliğinin arttığı gözlemlenmiştir. Böyle yüksek dipol momentli çözücü tedavisi (DMSO veya EG) doğrusal yapı sıkı polimer zincirlerinin bu dönüşüme neden olduğu atfedilir. PEDOT'un DMSO için de bir iyonik transfer daha geriye dönüşümü karşılaştırıldığında bu durum asetonitril (ACN) ile ölçülür. Elektrokromik ince film sistemine dayalı PEDOT ve 4-fenotiazin-10-il-anisol ile (APS) çözeltisi ince film monte edilmiş ve incelenmiştir. Cihaz renksizden (0V) ' den koyu mavi mor (1.6V) renk değişimini göstermiştir (Chaing v.d. 2014).

Elektrokromizm veya elektrokromik kontrast tabanlı elektrokimyasal yöntemle elde edilmiş dioksitiyofen ince filmler, eşlenik polimerler monomer yapısının ve polimerizasyon koşullarına duyarlı olduğu bilinir. Ancak bu çalışmada oldukça yüksek elektrokromik kontrast poli(3,4-etilendioksitiyofen) (PEDOT) ince filmler elektrot yüzeyine duyarlı olduğunu tespit edilmiştir. PEDOT, indiyum tin oksit e kıyasla platin de (%71) biriktirilmiş, cam kaplı yüzey (%54) (Singh v.d. 2015).

2.1.1.4. Polipirol

Pirol, kaynama noktası 131°C olan bir sıvıdır; kendine özgü ve hoş olmayan bir kokusu vardır; havada kararır; suda az, organik çözücülerde çok çözünür. Pirol, ilk kez, kemiklerin havasız ortamda ısıtılarak damıtılmasıyla oluşan kırmızı renkli katrandan yalıtılmıştır. Taş kömürü katranında ve kemik, boynuz vb. gibi hayvansal artıkların destilasyonundan elde edilen katranlarda bulunur. Pirolün kemik yağındaki varlığı buharlarının, mineral asitleri ile ıslatılmış çam yongalarını kırmızıya boyaması ile saptanır.

Polipirol (PPy), yüksek elektriksel iletkenliği, çevresel dayanıklılığı, biyouyumluluğu, sentez kolaylığı ve sentez esnasında yüzey yük karakteristiklerinin malzemedeki dopantı değiştirerek kolaylıkla modifiye edilebilmesinden dolayı en çok çalışılan iletken polimerlerden biridir (Su ve Peng, 2014). PPy, elektrokromik özelliklerinden dolayı çok fazla ilgi görmektedir. İndirgenmiş halde genellikle sarı ya da yeşil renk gösteren PPy, yükseltgenmiş halde kahve renk almaktadır (Mortimer vd., 2006). Kimyasal ve biyolojik sensörler, ışık saçan diyotlar, fotovoltaiik ve elektrokromik cihazlar gibi birçok uygulama alanında kullanılmaktadır (Song ve Palmore, 2006).

2.2.Elektrokromizm

Kromizm, çeşitli dış uyarıcılar etkisiyle malzemenin optik özelliklerinde meydana gelen tersinir değişimlerdir (Reichardt, 1992). Birçok farklı etkenden kaynaklı kromizm çeşitleri bulunmaktadır: Sıcaklık (termokromizm), pH değişimi (halokromizm), UV veya görünür ışımaya (fotokromizm) vb. dış uyarımlar ile maddenin yapısında tersinir ve sürekli olmak üzere farklı renkler ortaya çıkmaktadır (Reichardt, 1992). Bu tür özelliğe sahip malzemeler arasında en fazla bilineni elektrokromik malzemelerdir. Malzemelerin elektrik alan etkisiyle tersinir olarak renk değişimi göstermesi elektrokromizm olayıdır.

Elektrokromik çalışmalar ilk olarak WO₃ ile başlamış ve çoğunlukla bu malzeme üzerinden devam etmiştir. 1800'lü yıllarda ilk çalışmaların temelleri atılmış olup 1930 yılında Kobosew ve Nekrassow WO₃ tozlarının asidik çözeltide elektrokimyasal indirgenmeyle mavi renge dönüştüğünü bulmuşlardır; ancak

elektrokromizm terimi ilk olarak 1961’de Platt tarafından kullanılmıştır. 1969 yılında Deb, kuartz üzerindeki kuru ince film halindeki WO₃’e elektriksel potansiyel uygulayarak tersinir renklenme gözlemlemiştir. Günümüzde elektrokromik cihazların renklenme mekanizmasının sebepleri bazı modeller ile açıklanmaya çalışılsa da hala net olarak ortaya konulamamıştır (Granqvist, 2014).

Elektrokromik özellik gösteren malzemeler temel olarak inorganik (metal oksitler), ve organik (moleküler boyalar ve polimerler) malzemeler olarak sınıflandırılırlar (Granqvist, 2014). Uygulanan elektriksel potansiyel ile elektrokimyasal reaksiyonlara bağlı gerçekleşen tersinir renklenme olayı inorganik ve organik malzemeler için farklı mekanizmalara bağlı olarak gerçekleşir. Metal oksitlerdeki renklenme olayı; H⁺, Li⁺, NH₄⁺ gibi hareketli iyonların uygulanan elektriksel potansiyel ile (metal oksit) kristal kafes yapısındaki uygun boşluklarda gerçekleşen redoks reaksiyonları ile ilgilidir. Katodik olarak renklenen, tungsten oksit (WO₃), molibdenyum oksit (MoO₃), niyobium oksit (Nb₂O₅) n-tipi yarı-iletken; nikel oksit (NiO), p-tipi yarı-iletken grubuna aittir (Lin vd., 2012).

2.2.1.Elektrokromik Cihazlar ve Uygulamaları

Elektrokromik cihaz (ECD) iyon iletken bir katman ile ayrılan redoks aktif malzemelerin elektrokimyasal reaksiyonları sonucu optik değişimlerin gerçekleştiği elektrokimyasal bir hücre olarak tanımlanabilir. Optik değişimler ise elektrokimyasal hücreye birkaç volt gerilim uygulanmasıyla ortaya çıkar (Granqvist, 2012).

Gözü rahatsız edecek durumda arkadan bir ışık geldiği zaman aynanın en dış yüzeyinde bulunan elektrokromik malzeme üzerine uygulanan gerilimin etkisi ile geçirgen olmayan (mat) bir hal alır böylece sürücünün sürüş güvenliği arttırılmış olur. Bu tip sistemlerde absorptif/yansıtıcı tip elektrokromik cihazlar kullanılır (Baucke F.G.K., 1987).



Şekil 2.2.1. Elektrokromik cihazların dikiz aynası olarak kullanımı

Elektrokromik malzemelerin parlamayan oto dikiz aynalarından elektrokromik güneş gözlüklerine, görüntüleme cihazları ve dijital ekranlardan araçlarda ve binalarda kullanılan akıllı pencerelere, koruyucu gözlüklerden kamuflaj malzemelerine, ofisler için parlamayı azaltan sistemlerden uzay araçlarında termal kontrol sağlayan göstergelere kadar pek çok uygulama alanı bulunmaktadır (Mortimer, 2006).

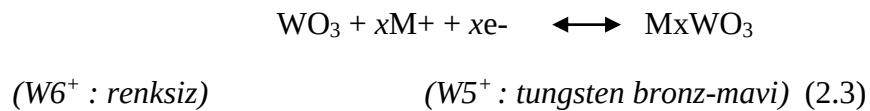
Elektrokromik akıllı camlar güneş enerjisinin durumuna göre otomatik olarak absorptif veya geçirgen duruma geçebilirler. Bunun için önerilen en yenilikçi sistem akıllı camın bir güneş pili ile beraber kullanımındır. Fotoelektrokromik sistem olarak tanımlayabileceğimiz bu yapıda elektrokromik akıllı camın opak veya saydam hal alması için gerekli elektrik akımı güneş pilinden karşılanmış olur. Ayrıca güneşli havalarda güneş pilinin verimi daha fazla olacağı için oluşan gerilim farkı artacak ve orantılı olarak akıllı camın geçirgenliği azalacaktır (Azens ve Granqvist, 2003).

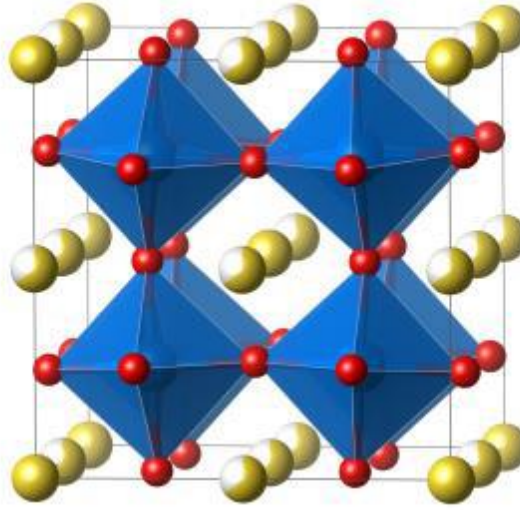


Şekil 2.2.2. Elektrokromik cihazların akıllı cam olarak kullanımı

2.3. Elektrokromik Metal Oksit ve Hibritleri

Elektrokromizm fenomeni WO_3 ile başlamış olup; elektrokromik cihaz teknolojisinde kritik öneme arzetmektedir. Merkez-W atomuna altı adet oksijen atomunun bağlandığı yapıya oktahedral WO_6 denilmektedir. Şekil 2.4’de WO_3 ’in kübik yapıdaki perovskite denilen kristal kafes yapısı bulunmaktadır (Granqvist, 2000). Elektrokromik renklenme olayı aşağıdaki redoks reaksiyonu ile gerçekleşmektedir (M^+ : H^+ , Li^+ , Na^+ ve K^+ iyonlarından herhangi birisi olabilir; $LiClO_4$ ’den gelen Li^+ , $NaClO_4$ ’den Na^+ iyonu gibi.) (2.1). İyon iletken elektrolit ortamında, uygulanan voltaj ile iyonlar WO_3 kristal yapısındaki boşluklara yerleşir ve renklenme olayı gerçekleşir (indirgenme, tungsten bronz: W_5^+); iyonların tersi yöne hareketi ile tamamen sönükleşir ve saydam duruma geçilir (oksidasyon W_6^+) (Granqvist, 2000).





Şekil 2.3. Oktahedral tungsten bronzun kristal kafes yapısı (Besserguenev vd.,2005)

Metal oksitler ve iletken polimerler birçok açılarından kıyaslandığında yapılarına göre kendi aralarında bazı üstünlükleri ve zorlukları vardır. Özellikle son çalışmalarda bu iki tür malzemenin bir araya getirilmesiyle elektrokromik özelliklerinin artırılması amaçlanmıştır. Metal esaslı (inorganik) ve polimerik (organik) malzemelerin biraraya getirilmesi ile oluşan hibrit malzemeler; organiklerin renk çeşitliliği, elastikliği ile inorganiklerin termal dayanım, stabilite gibi özelliklerini bir araya getiren sinerjik malzemelerdir (Thakur v.d, 2012). Hibrit elektrokromiklerde daha yüksek renk verimliliği ve daha hızlı cevap süresi görülmektedir.

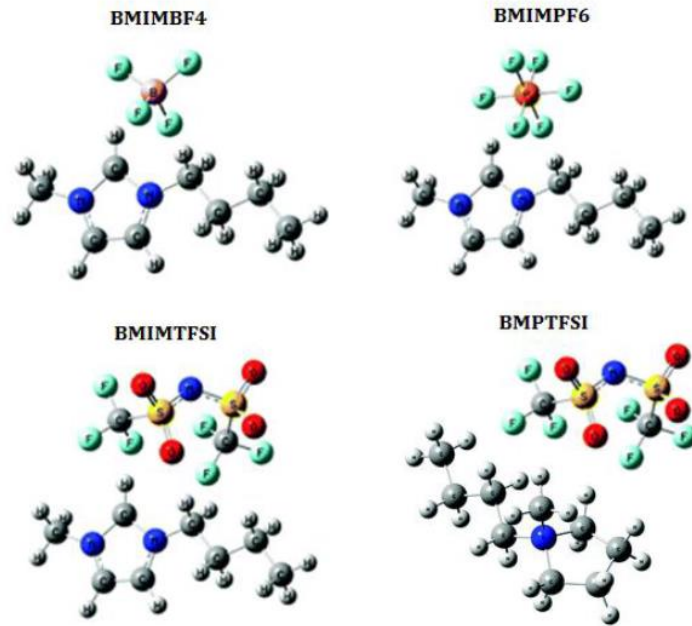
Hibrit malzemeler cam, metal, polimer gibi birçok yüzeye koruyucu kaplama malzemesi olarak, hidrofobik ve hidrofilik kaplamalarda, inşaat sektöründe cam üzerine yapılan kaplamalarda, paketlenme endüstrisinde koku ve gazlar için bariyer tabakası yapımında, dekoratif amaçlı olarak cam yüzeyine renkli kaplamalarda, otomotiv sektöründe, korozyon önleyici kaplamalarda, kontak lenslerde, membranlarda, elyaf yapımında, epoksi reçinelerinde yapıştırıcı ve laminasyonda olmak üzere birçok alanda kullanılmaktadır (Fahmi vd. 2009).

2.4. İyonik sıvılar

Birçok iletken polimerin elektropolimerizasyonu için geleneksel yaklaşım sıvı bir elektrolit kullanımıdır. Ancak, oluşan filmlerin sübstrata tutunması zor ve elektrokimyasal halka oluşumu zayıftır. İyonik sıvılar polar olduklarından, yüksek miktarda iyon içerdiklerinden ve ilave dopant gereğini ortadan kaldırdıklarından

polimerizasyon reaksiyonlarında organik solventler yerine kullanılabilirler (Lu W vd.2004, Ahmad S vd. 2007). İyonik sıvılar oda sıcaklığında erimiş tuzlardır, kimyasal ve fiziksel özelliklerinin iyi olmasından dolayı birçok sentetik uygulamada yeşil solventler olarak kullanılmıştır. Uçucu ve yanıcı değildirler, toksik etkileri düşük, termal dayanıklılıkları yüksektir, geniş aralıktaki organik ve inorganik malzemeler için iyi bir solvent görevindedirler (Wilkes 2004, Pringle vd. 2005).

Sekiguchi 1-ethyl-3-methylimidazolium triflate içerisinde pirolün elektropolimerizasyonunu gerçekleştirmiştir ve filmlerin elektrokimyasal kapasitesinde ve morfolojide iyileşme gözlemlemiştir. İyonik sıvılar hem pirolün elektrokimyasal polimerizasyonunda büyüme ortamı hem de filmlerin halka oluşumunda elektrolit olarak kullanılmış ve alışılmış solvent/elektrolit sistemlerinin kullanımları ile karşılaştırılmıştır. Büyüme ortamı olarak iyonik sıvıların kullanımı film morfolojisinin önemli ölçüde değişmesini ve elektrokimyasal aktivitenin iyileşmesini sağlamıştır (Sekiguchi K. vd. 2002).



Şekil 2.4. Tez çalışmasında kullanılan iyonik sıvıların 3 boyutlu molekül yapıları
(Gupta vd., 2012)

Başka bir çalışmada WO₃ ve PEDOT kompozitleri farklı iyonik sıvılar ortamında elektrokimyasal yöntemle ince film olarak elde edilmiş ve elektrokromik özellikleri

incelenmiştir (Dulgerbaki ve Oksuz,2014). Farklı moleküler yapı ve fiziksel özelliğe sahip iyonik sıvılar ortamında, farklı yüzey yapısı ve elektroaktiviteye sahip WO₃ ve PEDOT kompozitleri ortaya çıkmıştır. Bu farklılıklar PEDOT/WO₃ kompozit yapısına ait elektrokromik performansı etkilemiştir. Uygulanan voltajla (+2/-2 volt) tersinir olarak renklenene ve sönümlenen kompozit elektrokromik cihazların % transmitans varyansları %41.3 ile %22.3 arasında değişiklik göstermiştir (Dulgerbaki ve Oksuz,2014).

Burada ki yapılan çalışma da ise; yine iyonik sıvılar varlığında WO₃/PPy kompozitler sentezlenip elektrokromik cihazlar üzerinde tartışması detaylarıyla birlikte konu edilmiştir. Dönüşümlü voltametri sonuçları WO₃/PPy nanokompozit filmlerin WO₃/PPy filmlere nazaran çok daha fazla elektroaktivitesi olduğunu ortaya koymuştur. Elektrokromik kontrast, renklenme verimliliği, kompozit filmlerin geçiş hızı ve elektrokromik özellikleri belirlenmiştir. Maksimum kontrast ve maksimum renklendirme verim değerleri 227,89 cm²/C ve %33.25 olarak ölçülmüş (Dulgerbaki ve Oksuz,2015).

2.5. Elektrospın yöntemi

1934 yılında, Formhals ilk kez elektrospın çalışması için bir ABD patenti almış; ancak elektrospın yöntemi 1990'lerden sonra önemli bir ilgi görmeye başlamıştır. Son yirmi yıldır nanobilim ve nanoteknoloji alanında kullanılan nanofiberlerin potansiyel uygulamaları, bu alanların hızlı ilerlemesine ve büyümesine katkı sağlamıştır. Çeşitli araştırma grupları, özellikle Reneker vd. (1996) ve Fong vd. (1999), bu teknolojiye ilginin yeniden canlanmasına katkıda bulunup oldukça çeşitli polimerik fiberlerin elektrospın yeteneklerinin olduğunu göstermiştir.

Tipik bir elektrospın işleminde iğne ucunda denge içinde bulunan süspansiyon halinde ve yarım küre şeklindeki sıvı damlasının yüzeyi, bir dış elektrik alan varlığında konik şekil içerisinde deforme olacaktır. Elektrik alan yeterince güçlü olduğunda, damlacık yüzeyindeki yükler bir sıvı jet oluşumunu tetikleyerek yüzey geriliminin üstesinden gelecektir. Bu sayede topraklanmış toplayıcıya doğru sıvı jet hız kazanacaktır (Ding vd. 2010 , Dzenis 2004).

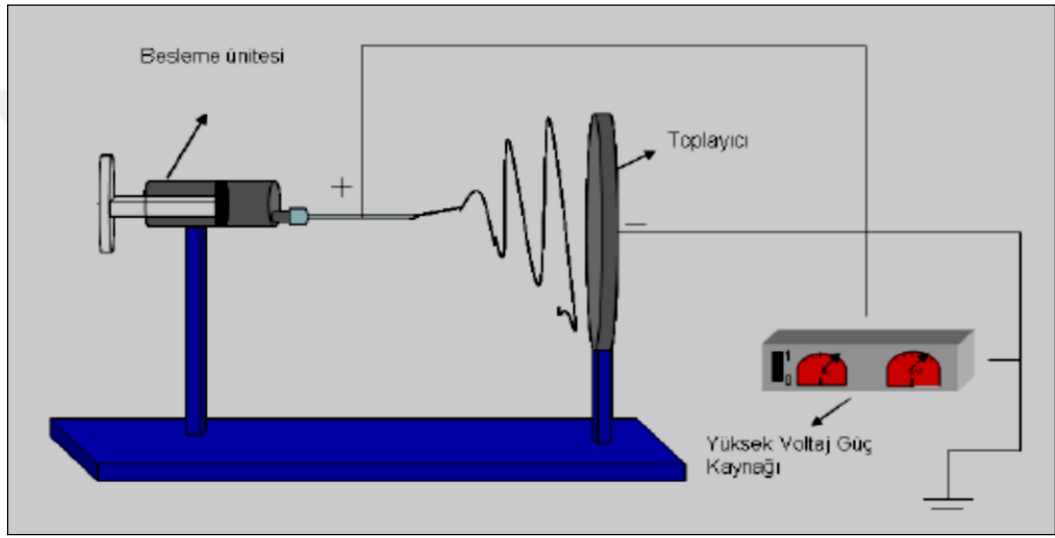
Polimer çözeltileri veya eriyikler gibi yüksek viskoziteli sıvılar için ise, kırılmalar yerine topraklanmış hedefe doğru hareket eden jet oluşumu gözlenmektedir. İki ya da

daha küçük jet püskürtmeler veya kararsız dönüşümler, radyal yükün itilmesinden dolayı görülmektedir. İletken polimerlerin elektriksel ve optiksel özellikleri katkılanma/katkılanmama işlemi ile tersinir olarak değişebildiğinden, sıradan polimerler ile kıyaslandıklarında iletken polimer nanoyapılar geniş yüzey alanlarına sahip olması nedeniyle kimyasal, optik ve biyosensör olarak yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. Önceki çalışmalar, PEDOT (Jang vd., 2005) yada PANI nanoliflere (Virji vd., 2004) dayalı gaz sensörlerin geniş yüzey alanlarından dolayı duyarlılıklarının daha yüksek ve cevap sürelerinin daha kısa olduğunu göstermiştir. İyi hizalanmış PANI, PPy ve PEDOT nanoyapılar ışık saçan diyotlar (Boroumand vd., 2005) alan emisyon (Yan vd., 2006) ve elektrokromik göstergelerde (Cho vd., 2005) kullanılmaktadır. İletken polimer nanoyapılar üzerine yapılan elektrokimyasal çalışmalar bu nanoyapıların spesifik kapasitans değerlerinin daha yüksek olduğunu ve yeni-nesil enerji depolama cihazlarının gelişiminde faydalı olabileceklerini göstermiştir. PANI nanoliflerin artan yüzey alanlarından dolayı daha simetrik yük döngüsü ve daha yüksek kapasitans değerleri gösterdiği açıklanmıştır (Zhang vd., 2004).

Çözücünün buharlaştırılması ile polimer çözeltilerinden elde edilen sıvı jet çok ince fiberlerinin sürekli orjinal uzunlukta üretilmesine olanak sağlamaktadır. Bu işlem, "elektrospin (elektro eğirme)" olarak adlandırılmakta ve alt-mikrometre ölçek çapa sahip polimer fiberler üretilebilmektedir. Elektrospin, polimer çözeltisi ya da polimer eriyiğinden elektrik yüklü jet yoluyla nanolifler üreten bir işlemdir (Subbiah vd.2005). Elektrospin, pozitif veya negatif polariteye sahip bir yüksek voltaj elektrik kaynağı, çözeltilerin akışını sağlayan şırınga pompası, şırınga veya pipetten çözeltiyi taşıyan kılcallar ve iletken toplayıcıdan oluşan basit bir yapıya sahiptir. Birçok araştırmacı, ince fiberler üretmek için çeşitli spin işlem parametrelerinin modifikasyonlarını gerçekleştirmeye yönelik bir cihaz kullanmışlardır (Kızıldağ 2011).

Tungsten oksit (WO_3) nanolifler elektrospin yöntemiyle elektrokromik uygulamalar için ITO kaplı cam üzerine kaplanmıştır. Tungsten oksit nanoliflerin elektrokromik özellikleri bir dizi iyonik sıvılar, klasik $LiClO_4$ -PC sistem ve değişik elektrolitlerin varlığında araştırılmıştır. İyonik sıvı bazlı jel elektrolit ile elektrokromik cihaz, önemli bir optik modülasyon 760 nm'de geri dönüşümlü % 20.82 renklenme ve $64.58 \text{ cm}^2/\text{C}$ verimlilikle nanolifler elde edilmiş (Dulgerbaki vd.2015).

Bu çalışmada, poli(3,4-etilendoksitiyofen)/tungsten oksit (PEDOT/WO₃) hibrid nanolifler elektrospin yöntemiyle oluşturulup elektrokromik cihaz uygulamaları üzerinde durulmuştur. Nanogözenekli WO₃ filmler, başlangıçta elektron Pt tabaka üzerinde sentezlendi. Farklı iyonik sıvılar varlığında WO₃ nanogözenekli ana çerçevenin mevcudiyetinde PEDOT tüm yüzeye elektrokimyasal olarak kaplanmıştır. Elektrokromik cihaz +3 ve -3 volt elektrik uygulanarak renk değişimleri gözlenmiştir. Farklı iyonik sıvılar varlığında hazırlanan bu elektrokromik cihazda % 47.89 maksimum optik modülasyon, 363.72 cm²/C renklenme verimliliği elde edilmiştir (Dulgerbaki vd., 2016).



Şekil 2.5. Elektrospin cihazının şematik yöntemi (Kozanoğlu, 2006; Dinç, 2013)

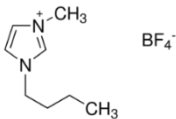
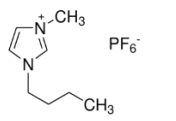
3. MATERİYAL VE METOT

3.1. Kimyasal Malzemeler, Aletler ve Cihazlar

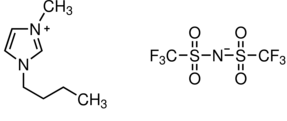
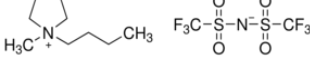
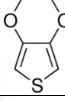
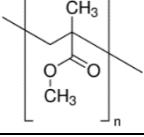
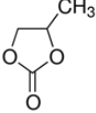
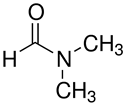
3.1.1. Kimyasal Malzemeler

Tez çalışmasında hibrit malzemelerin elektrokimyasal sentezi için elektrolit olarak 4 farklı iyonik sıvı kullanılmıştır. Bunlar; BMIMBF₄, BMIMPF₆, BMIMTFSI, ve BMPTFSI Sigma-Aldrich firmasından temin edilmiştir. WO₃ (% 99.5, SkySpring) tozu başlangıç malzemesi olarak kullanılmıştır. EDOT (97%, Sigma-Aldrich) ve pirol (98%, Sigma-Aldrich) monomer olarak kullanılmıştır. Malzemelerin kaplanmasında şeffaf iletken tabaka olarak kullanılan ITO substratlar PlazmaTek (Süleyman Demirel Üniversitesi, Teknokent, Isparta) firmasından temin edilmiştir. Elektrokromik katı cihaz için jel elektrolit hazırlanmasında organik polielektrolit olarak polimetilmetakrilat (PMMA, SigmaAldrich), plastifiyan madde olarak propilen karbonat (99.7%, PC, SigmaAldrich), iyonik iletken tuz olarak lityum perklorat (99.9%, LiClO₄, SigmaAldrich), çözgen olarak asetonitril (ACN, Fluka) kullanılmıştır. Elektrospin ile lif yapımı için kullanılacak hibrit malzemenin çözünmesinde N-metil pirolidon (%99.5, NMP, Merck), elektrospin için kullanılacak destek polimerin çözünmesinde di-metil formamid (%99.8, DMF, Merck) çözücü olarak kullanılmıştır.

Çizelge 3.1. Kullanılan malzemelerin Molekül yapıları ve özellikleri

Kimyasal	Molekül Yapısı	Molekül (g/mol)	Ağırlığı	Kullanım amacı
1-bütil-3-metil-imidazolyum tetrafloroborat (BMIMBF₄) (Sigma-Aldrich, %98)		226.02		Elektrolit
1-bütil-3-metil-imidazolyum hekzaflorofosfat (BMIMPF₆) (Sigma-Aldrich, %97)		284.18		Elektrolit

Çizelge 3.1. Kullanılan malzemelerin Molekül yapıları ve özellikleri (Devamı)

1-bütil-3-metil-imidazolyum bis triflorometil sulfonil imid (BMIMTFSI) (Sigma-Aldrich, %98)		419.36	Elektrolit
1-bütil-1-metil-pirolidinyum bis triflorometil sulfonil imid (BMPTFSI) (Sigma-Aldrich, %98)		422.41	Elektrolit
Etilendioksitiyofen (EDOT) (Sigma-Aldrich, %97)		142.18	Monomer
Pirol (Py) (Sigma-Aldrich, %98)		67.09	Monomer
Polimetilmetakrilat (PMMA) (Alfa Aesar)		550.000	Jel elektrolit bileşeni
Propilen Karbonat (PC) (Sigma-Aldrich, %99.7)		102.09	Jel elektrolit bileşeni
Lityum perklorat (LiClO₄) (Sigma-Aldrich, %99.9)	LiClO ₄	106.39	Jel elektrolit bileşeni
Asetonitril (ACN) (Fluka, %99.8)	CH ₃ CN	41.05	Jel elektrolit bileşeni
N-metil pirolidon (NMP) (Merck, %99.5)		99.13	Çözücü
Di-metil formamid (DMF) (Merck, %99.8)		73.10	Çözücü

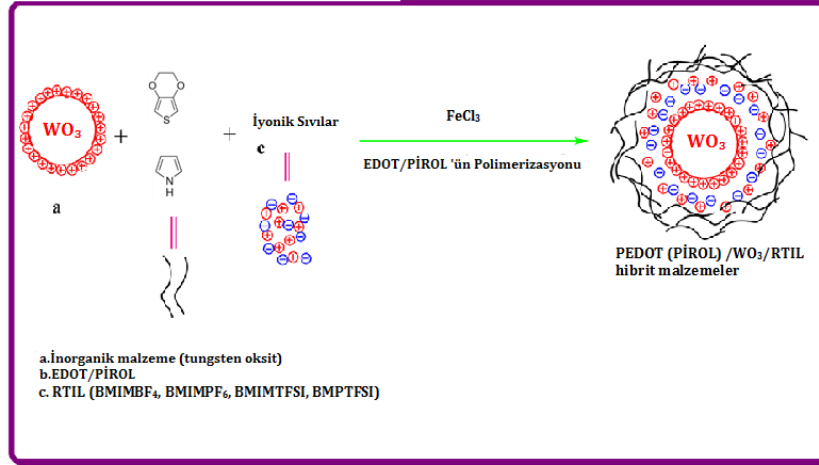
3.2. Deneysel alıřmalar

3.2.1. PEDOT/WO₃ kompozitlerinin sentezi

Farklı iyonik sıvılar varlığında PEDOT/WO₃ kompozitlerinin sentezi için kimyasal polimerizasyon metodu uygulandı; monomer olarak EDOT, oksidant olarak demir (III) klorür kullanıldı. 5 ml iyonik sıvıda 2.1 g WO₃ tozu dispers edildi, 0.1 M EDOT monomer 300 µl ilave edildi Azot altında 20 dk karıştırıldı. Polimerizasyon süreci için 5 ml iyonik sıvıda özünmüş 1M FeCl₃ özeltisi damla damla eklendi. Oda sıcaklığında 4 saat karıştırıldı. Metanol ile yıkandı, süzölüp 80 °C de 24 saat kurutuldu.

3.2.2. PPy/WO₃ kompozitlerinin sentezi

İyonik sıvılar kullanarak PPy/WO₃ kompozitlerinin sentezi için kimyasal polimerizasyon metodu uygulandı; monomer olarak Pirol, oksidant olarak demir (III) klorür kullanıldı. 5 ml iyonik sıvıda 2.1 g WO₃ tozu dispers edildi, 0.1 M Pirol monomer 420 µl ilave edildi Azot altında 20 dk karıştırıldı. Polimerizasyon süresi boyunca 5 ml iyonik sıvıda özünmüş 1M FeCl₃ özeltisi damla damla eklendi. Oda sıcaklığında 4 saat karıştırıldı. Metanol ile yıkandı, süzölüp 80 °C de 24 saat kurutuldu.



Şekil.3.1. PEDOT(PPy)/WO₃ Kompozitlerinin sentezinin şematik gösterimi

3.2.3. WO₃/PEDOT/PMMA kompozit nanoliflerinin hazırlanması

Kimyasal olarak sentezlenen PEDOT/WO₃ (0.25 g) hibrit kompozit, 5 mL NMP de 1 hafta boyunca homojen karışım sağlanana kadar karıştırıldı. Oluşan çözelti PMMA/DMF çözeltisi ile optimize edilmiş 1:1(PEDOT/WO₃-PMMA/DMF) oranında iki saat karıştırılmıştır. Karışımın 4 mL si şırıngaya alınarak elektrospin için kullanılmıştır. Şırınga ucu ile ITO kaplı cam arasındaki mesafe 5 cm olacak şekilde, 15 kV voltaj ve 15 µl/h akış hızında nanolifler ITO cam üzerinde biriktirilmiştir.

3.2.4. PPy/WO₃/PMMA kompozit nanoliflerinin hazırlanması

Kimyasal sentez yardımıyla elde ettiğimiz PPy/WO₃ (0.25 g) hibrit kompozit, 5 mL NMP de 1 hafta boyunca homojen karışım sağlanana kadar karıştırıldı. Oluşan çözelti PMMA/DMF çözeltisi ile optimize edilmiş 1:1(PPy/WO₃-PMMA/DMF) oranında iki saat karıştırılmıştır. Karışımın homojenlik sağlaması için oda sıcaklığında 2 saat karıştırılmıştır. Karışımın 4 mL si şırıngaya alınarak elektrospin için kullanılmıştır. Şırınga ucu ile ITO kaplı cam arasındaki mesafe 5 cm olacak şekilde, 15 kV voltaj ve 15 µl/h akış hızında nanolifler ITO cam üzerinde biriktirilmiştir.

3.2.5. Elektrokromik katı cihaz yapımı

Öncelikle jel elektrolit hazırlanmıştır. Ağırlıkça 3:70:7:20 oranlarında LiClO_4 (LityumPerklorat)/ACN(Asetonitril)/PMMA(Polimetilmetakrilat)/PC(Propilen Karbonat) kullanılmıştır. Öncelikle PMMA, propilen karbonat içerisine eklenir. ACN içerisinde çözülmüş olan elektrolit yukarıdaki karışıma eklenir ve arada bir karıştırılarak karışım ısıtılır. Isıtma işlemi neredeyse ACN'in tamamı uçana kadar gerçekleştirilir. Soğuduğunda vizkoz hale gelen karışım katı cihaz yapımında kullanılmıştır. İletken kısımları birbirlerine bakacak şekilde araya jel elektrolit konularak kompozit nanolif kaplı ITO ve boş ITO birbirlerine yapıştırılır. ITO üzerine kaplı malzeme elektrokromik tabaka, boş ITO karşıt olarak olarak kullanılmıştır. İki gün boyunca jel elektrolitin kuruması beklendikten sonra elektrokromik cihaz ölçümleri alınmıştır.

3.3. Kullanılan Yöntemler

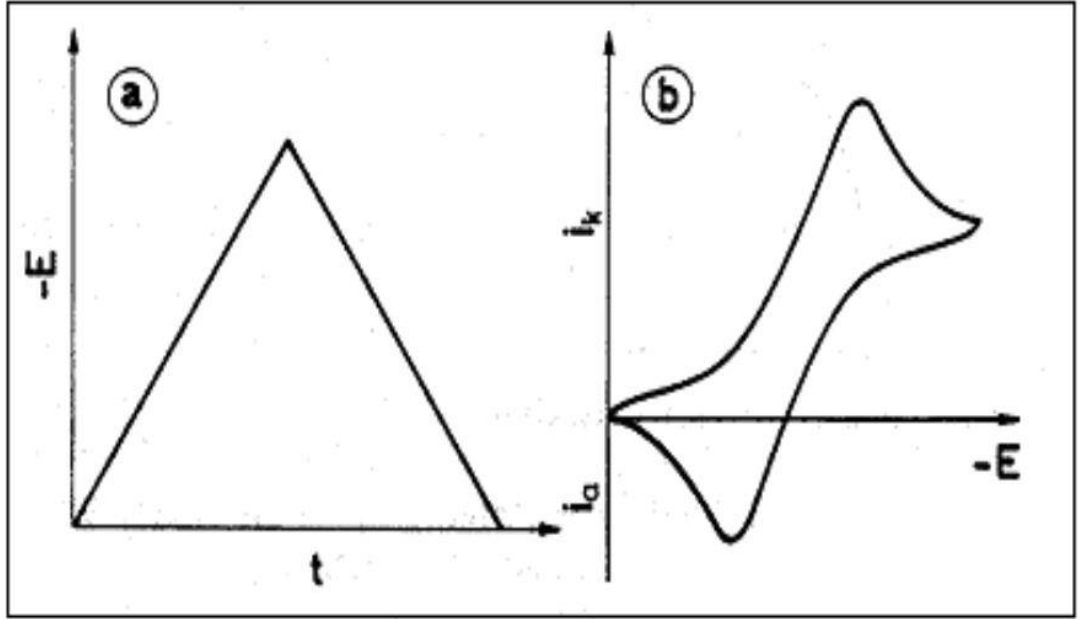
3.3.1. Dönüşümlü Voltametri

İletken polimer/ WO_3 hibrit nanokompozit liflerin elektrokimyasal özellikleri Gamry PC14/300 model potansiyostat kullanılarak dönüşümlü voltametri yöntemi ile üç elektrotlu (çalışma, karşıt ve referans elektrot) sistemde incelenmiştir. Hibrit malzeme kaplı ITO elektrot çalışma elektrodu, Pt tel karşıt elektrot, Ag/AgCl referans elektrot olarak kullanılmıştır.

CV çalışmalarında, çalışma elektrotun potansiyeli zamana karşı taranırken, devreden geçen akım, potansiyele karşı kaydedilerek voltamogramlar elde edilmektedir. Geçen akım elektroaktif türlerin elektrot yüzeyine difüzyonuna, transfer edilen elektronların sayısına, elektrot alanına ve voltaj tarama hızına bağlıdır. Akımda gözlenen artışın tepe noktası, monomerin elektron aktarımı potansiyelini yani çalışma potansiyelini verir. CV tekniği ile hem indirgenme hem de yükseltgenme potansiyeli ölçümü yapılabilir.

İleri ve geri yöndeki gerilim tarama hızları aynı tutulabildiği gibi, istendiğinde farklı tarama hızları da kullanılabilir. Ayrıca ileri ve geri yöndeki tarama bir kez yapılabilir (tek döngülü voltametri), birçok kez de uygulanabilir (çok döngülü voltametri). Şekil 3.2'de dönüşümlü voltametrde elektroda uygulanan gerilim

programı ile elde edilen tipik bir dönüşümlü voltamogram görülmektedir (Skoog vd., 1996).



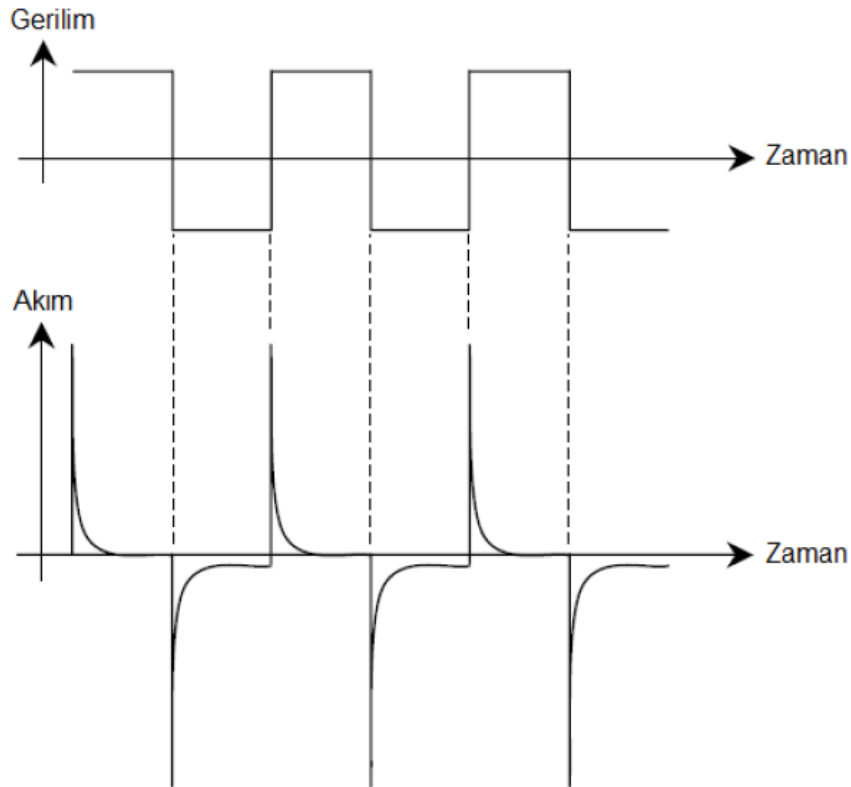
Şekil 3.2. İndirgenme ve yükseltgenme piklerinin görüldüğü tipik bir dönüşümlü voltamogram

3.3.2. Optik geçirgenlik ölçümleri

Elektrokromik hibrit nanolif bazlı katı cihazların optik özellikleri potansiyostat sisteminin 200–1100 nm dalga boyu aralığına sahip optik spektrofotometreye (Ocean optics HR 4000, MikropackHalogenLight Source HL-2000-FHSA) bağlanmasıyla ölçülmüştür (PlazmaTek, Isparta).

3.3.3. Kronoamperometri

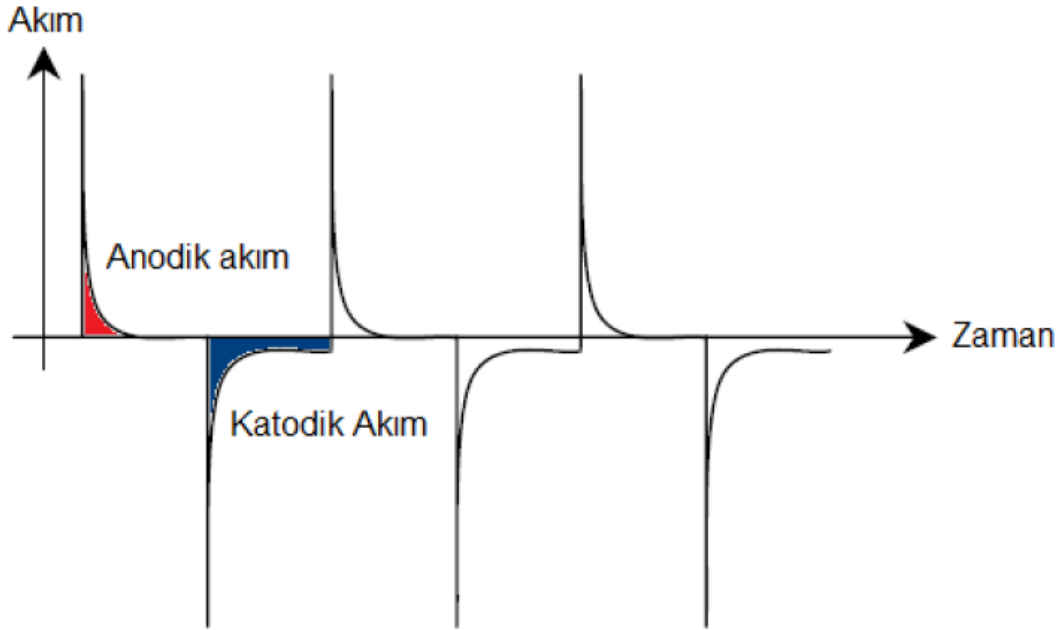
Amperometrik elektrotlar sabit voltaj altında çalışan hücreden ibarettir. Elektrota sabit potansiyel uygulanarak sistemin termodinamik dengesi bozulur. Sistemde buna tepki olarak elektrotun daldırıldığı çözeltide bulunan tayin edilecek maddenin elektrot yüzeyinde indirgenmesi veya yükseltgenmesi sonucu bir akım oluşur. Amperometrinin esası oluşan bu akımın ölçülmesine dayanır. Durgun çözeltide çalışma elektrotu ile karşılaştırma elektrotu arasına incelenen sistemin voltamogramında plato bölgesinde sabit gerilim değeri uygulanırsa basit elektrot tepkimesi için zamanın karekökü ile azalan bir akım oluşur. Uygulanan sabit bir gerilimde akımın zamanla değişiminin ölçüldüğü bu yöntem kronoamperometri adını alır.



Şekil 3.3. Uygulanan gerilim ve bu gerilim ile elektrokromik malzemede zamanla değişen akım değeri

3.3.4. Renklenme Verimliliğinin Hesaplanması

Renklenme verimliliği genellikle akım – zaman (CA) ölçümlerinden elde edilen eğrilerden, renk değişimini oluşturan yük miktarının bulunması ile hesaplanır. Bunun için malzeme renklenirken elde edilen CA eğrisinin altında kalan alan hesaplanır. Bu değer Q değerini verecektir. Şekil 3.3 de verilen akım – zaman grafiğine göre pozitif akımlar anodik akım, negatif akımlar ise katodik akım olarak değerlendirilmektedir. Malzemenin anodik veya katodik elektrokromik malzeme olmasına göre, kırmızı veya mavi ile gösterilen alanlar malzeme renklenirken malzemeye giren/çıkan yük miktarını verecektir. Hesaplanan yük miktarı çalışma elektroduna bağlanmış olan elektrokromik malzemenin, elektrolit içerisinde kalan alanına bölünmektedir (Bard ve Faulkner, 2001).



Şekil 3.4. Tipik bir kronoamperometri eğrisi

3.3.5. Taramalı elektron mikroskobu (SEM)

Kimyasal polimerizasyon yöntemi ile elde edilen hibritlerin yüzey morfolojileri SEM-FEIQANTAFEG250 model taramalı elektron mikroskobu ile incelenmiştir. Taramalı Elektron Mikroskobunda (SEM) görüntü, yüksek voltaj ile hızlandırılmış elektronların numune üzerine odaklanması, bu elektron demetinin numune yüzeyinde taratılması sırasında elektron ve numune atomları arasında oluşan çeşitli girişimler

sonucunda meydana gelen etkilerin uygun algılayıcılarda toplanması ve sinyal güçlendiricilerinden geçirildikten sonra bir katot ışınları tüpünün ekranına aktarılmasıyla elde edilir. Modern sistemlerde bu algılayıcılardan gelen sinyaller dijital sinyallere çevrilip bilgisayar monitörüne verilmektedir.

3.3.6. Elektrospin yöntemi

Elektrospin yöntemi ile polimer çözeltisi ya da eriyiğinden lif çekiminde, yüksek bir potansiyel gerilim kullanılarak polimer elektriksel olarak yüklenmekte, ince jet düzesinden çıkan polimer jeti, düzeneğin karşısına yerleştirilmiş olan topraklanmış hedefe doğru akmaktadır. Bu akım sırasında polimer jeti çok ince lifler halinde saçılmakta ve bu sayede nano seviyede çapa sahip lifler elde edilebilmektedir (Greiner ve Wendorff, 2007).

Elektrospin, polimer çözeltisi ya da polimer eriyiğinden elektrik yüklü jet yoluyla nanolifler üreten bir işlemdir (Subbiah vd., 2005).

Elektrospin, pozitif veya negatif polariteye sahip bir yüksek voltaj elektrik kaynağı, çözeltilerin akışını sağlayan şırınga pompası, şırınga veya pipetten çözeltiyi taşıyan kılcallar ve iletken toplayıcıdan oluşan basit bir yapıya sahiptir. Birçok araştırmacı, ince fiberler üretmek için çeşitli spin işlem parametrelerinin modifikasyonlarını gerçekleştirmeye yönelik bir cihaz kullanmışlardır (Kızıldağ, 2011).

PEDOT/ WO_3 ve PPy/ WO_3 hibrit nanolifler yüksek voltaj DC (doğru akım) dönüştürücü (EMCO 4300) model elektrospin cihazı ile elde edildi. Polimer çözeltisinin akış hızı New EraPumpSystemInc. model şırınga pompası ile kontrol edildi. Yüksek voltajın oluşturduğu (10-24 kV) bir elektrik alan içerisine yerleştirilmiş olan şırıngaya polimer çözeltisi yüklendi. Bu polimer çözeltisinin, toplayıcı (kollektör) olarak adlandırılan, topraklanmış bir metal plaka yüzeyine doğru spin hareketi yapması ile, nanometre boyutlarında lif oluşumu gerçekleştirildi. Dikey kurulumlu elektrospin sistemi, lif üretimi için kullanıldı (Şekil 3.5.). Yüksek gerilim DC dönüştürücü (4300 EMCO), DC güç kaynağı olarak kullanıldı.

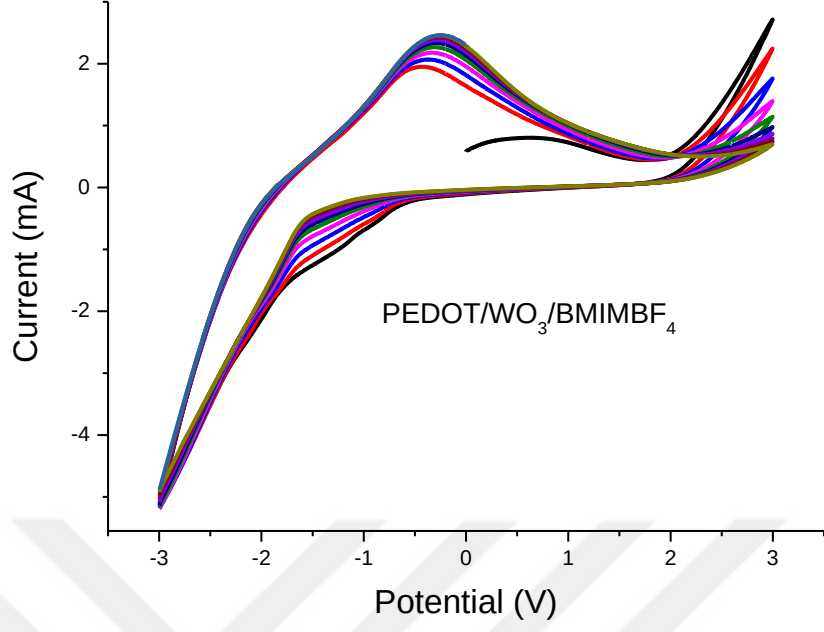


Şekil 3.5. Tez çalışmasında kullanılan elektrospin sistemi

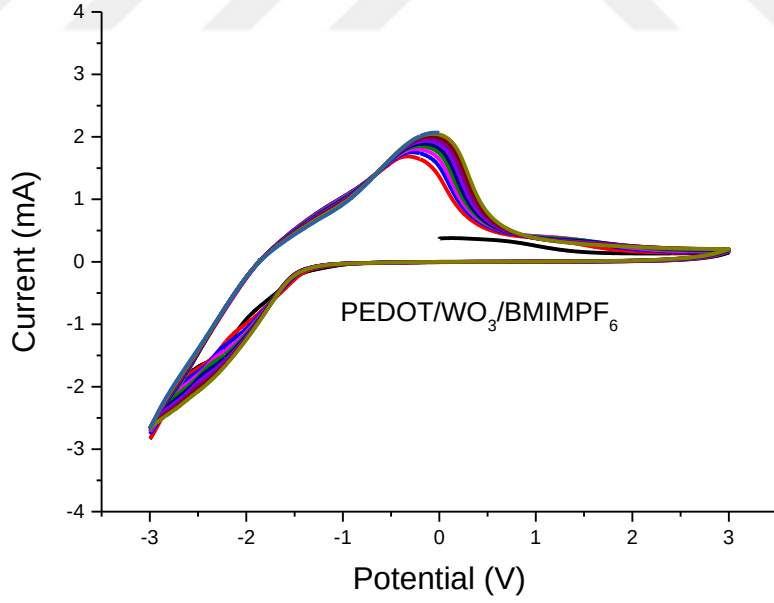
4. ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA

4.1. PEDOT/WO₃ nanokompozit liflerin dönüşümlü voltametri (CV) sonuçları

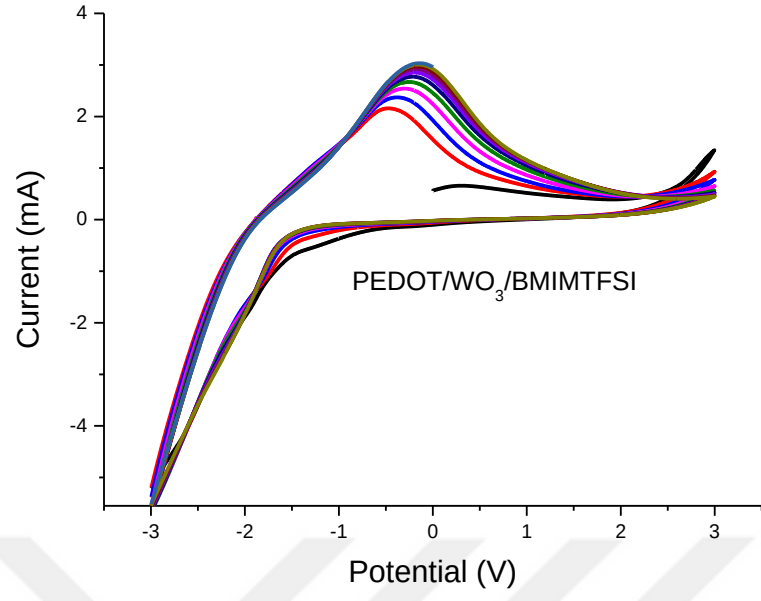
Kimyasal yöntemle sentezlenen PEDOT/WO₃ hibritlerden elde edilen nanoliflerin elektroaktivitelerini detaylı olarak incelemek için, nanoliflerin 1 M LiClO₄-PC ortamında dönüşümlü voltametri analizleri yapılmıştır. Anodik potansiyel taraması, nanoliflerin renksizleşmesini sağlayarak, Li⁺ çıkışına neden olmaktadır, katodik tarama ise eş zamanlı Li⁺ ve e⁻ girişini sağlayarak, filmin renklenmesine neden olmaktadır. Birbirini takip eden döngüler, CV eğrisinde herhangi bir bozunma olmadan üstüste gelmiştir bu da elektrokimyasal iyon giriş-çıkışının tersinir olduğunu göstermektedir. Bu döngüler boyunca, nanoliflerin katodik pikleri ile ilişkili olarak renk değişimleri gözlemlenmiştir. Şekil 1(a-d) PEDOT/WO₃ hibrit liflerinin Li-PC ortamındaki elektrokimyasal davranışlarını göstermektedir. CV lerde görüldüğü gibi dört farklı iyonik sıvıda sentezlenmiş olan PEDOT/WO₃ nanolifleri elektrokimyasal olarak tersinir aktivite göstermektedir (Janáky C. vd.,2012). Elektrokimyasal davranışlar benzer olmasına rağmen, BMIMTFSI varlığında kimyasal olarak sentezlenen PEDOT/WO₃ hibrit nanolifin dönüşümlü voltamogramlarda en yüksek akım değerine sahip olduğu gözlenmiştir.



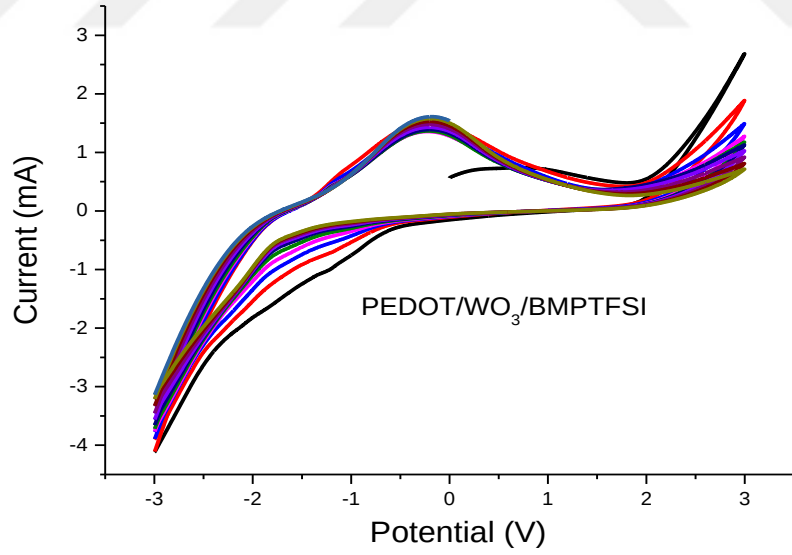
Şekil 1a. PEDOT/WO₃/BMIMBF₄ kompozit nanoliflerin 1M Li-PC de 10 döngü alınan dönüşümlü voltamagramları



Şekil 1b. PEDOT/WO₃/BMIMPF₆ kompozit nanoliflerinin 1M Li-PC de 10 döngü alınan dönüşümlü voltamagramları



Şekil 1c. PEDOT/WO₃/BMIMTFSI kompozit nanoliflerin 1M Li-PC de 10 döngü alınan dönüşümlü voltamagramları



Şekil 1d. PEDOT/WO₃/BMPTFSI kompozit nanoliflerin 1M Li-PC de 10 döngü alınan dönüşümlü voltamagramları

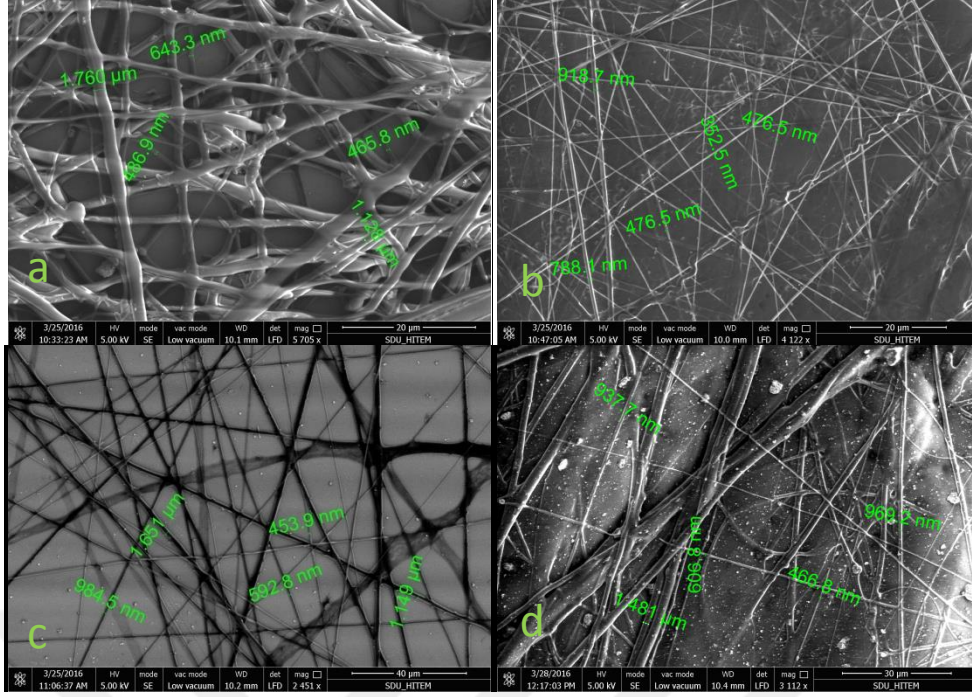
	BMIMBF ₄		BMIMPF ₆		BMIMTFSI		BMPTFSI	
	V _{ac} (V)	I _{ac} (mA)	V _{ac} (V)	I _{ac} (mA)	V _{ac} (V)	I _{ac} (mA)	V _{ac} (V)	I _{ac} (mA)
PEDOT/WO₃	-0.24	2.48	-0.15	3.06	-0.15	3.2	-0.18	1.62

Çizelge 4.1. PEDOT/WO₃ hibrit nanolifleri için elektrokimyasal veriler

PEDOT/WO₃ hibrit nanolifleri için farklı iyonik sıvı ortamlarında alınan elektrokimyasal veriler Çizelge 4.1’de verilmiştir. Dönüşümlü voltamogramlarda gözlenen yükseltgenme-indirgenme potansiyellerinde iyonik sıvı türüne bağlı olarak farklılıklar gözlenmiştir. Yükseltgenme potansiyel değerleri (V_{ac}) ve yükseltgenme akım değerleri (I_{ac}), iyonik sıvı türü ve dopant iyon büyüklüğüne bağlı olarak farklılıklar göstermiştir (Pringle vd., 2004).

4.2. PEDOT/WO₃ nanokompozit liflerin morfolojik analizleri

Kimyasal olarak sentezlenmiş PEDOT/WO₃/BMIMBF₄, EDOT/WO₃/BMIMPF₆, PEDOT/WO₃/BMIMTFSI ve PEDOT/WO₃/BMPTFSI’nın destek polimer PMMA kullanılarak farklı çaplara sahip nanolifleri elektroçirgeme yöntemi ile ITO camlar üzerine kaplanarak elde edilmiştir. SEM ve enine kesit görüntüleri Şekil 1(a-d)’de verilmiştir. SEM görüntülerine bakıldığında en homojen lif PEDOT/WO₃/BMIMPF₆’da görülmüştür. PEDOT/WO₃ hibrit bazlı liflerin ortalama çapları ve standart sapmaları hesaplanmıştır. PEDOT/WO₃/BMIMBF₄, PEDOT/WO₃/BMIMPF₆, PEDOT/WO₃/BMIMTFSI ve PEDOT/WO₃/BMPTFSI liflerin ortalama çapları ve standart sapmaları sırasıyla; 896.8 ± 493.2 nm , 602.5 ± 213.8 nm, 966.2 ± 425.3 nm ve 892.3 ± 351.3 nm olarak bulunmuştur (Liao vd., 2011)



Şekil 1. (a) PEDOT/WO₃/BMIMBF₄, (b) PEDOT/WO₃/BMIMPF₆, (c) PEDOT/WO₃/BMIMTFSI, (d) PEDOT/WO₃/BMPTFSI nanolif örneklerinin SEM görüntüleri

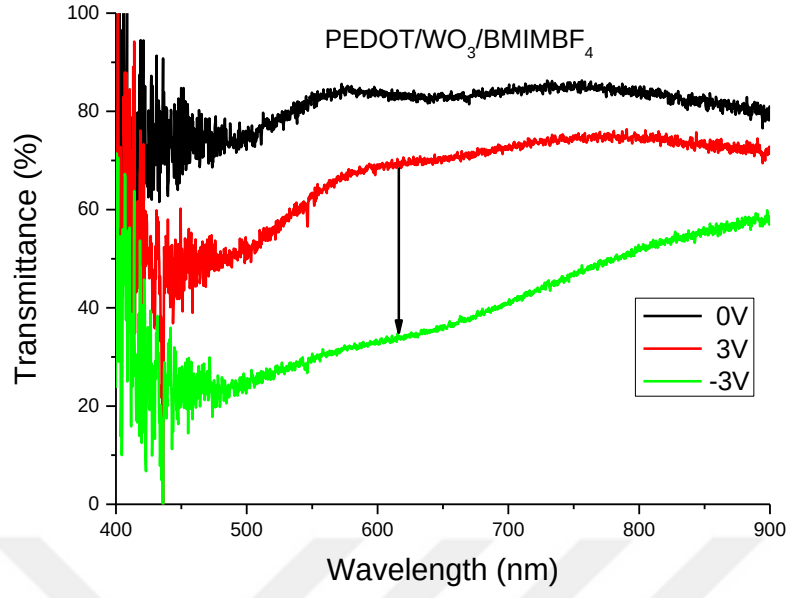
Hibrit nanoliflerin kimyasal yüzey bileşimlerini incelemek için EDX analizleri alınmıştır. Ağırlıkça % element sonuçları çizelge 4.2 ' de verilmiştir. Elde edilen EDX sonuçlarına göre nanohibrit yapısında, S ve W elementlerinin görülmesi WO₃ ve PEDOT'un varlığını desteklemektedir. Nanohibrit yapılarında en yüksek W oranı PEDOT/WO₃/BMPTFSI' de görülmüştür.

Çizelge 4.2. PEDOT/WO₃ hibrit nanoliflerine dayalı nanoliflerin EDX bileşimleri

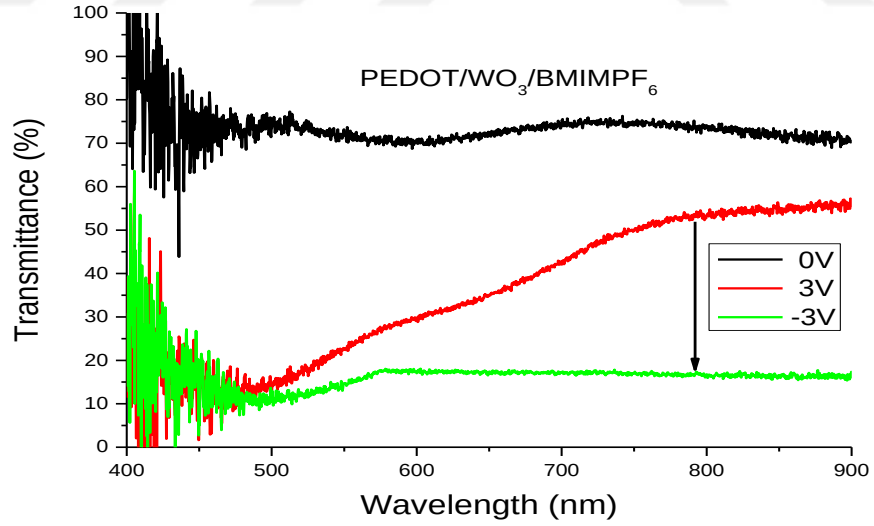
Malzeme	% Ağırlık			
	C	O	S	W
PEDOT/WO ₃ /BMIMBF ₄	66.58	11.33	0.17	1.62
PEDOT/WO ₃ /BMIMPF ₆	38.58	25.09	0.17	3.25
PEDOT/WO ₃ /BMIMTFSI	9.87	23.78	0.09	1.82
PEDOT/WO ₃ /BMPTFSI	64.50	26.76	0.52	8.22

4.3. PEDOT/WO₃ nanokompozit liflerin katı cihazlarının elektrokromik sonuçları

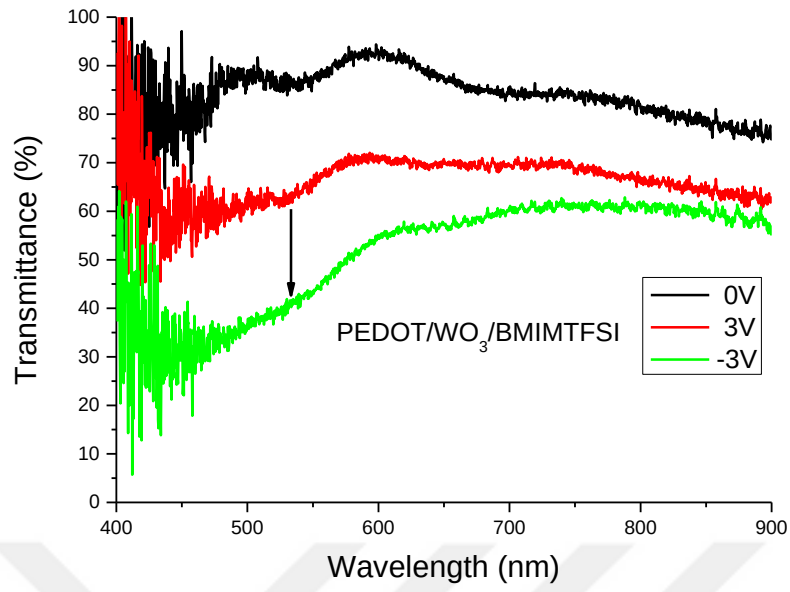
BMIMBF₄, BMIMPF₆, BMIMTFSI ve BMPTFSI ile kimyasal olarak sentezlenen PEDOT/WO₃ hibritlerden elde edilen nanoliflerin +3.0 ve -3.0 V'daki optik geçirgenlik spektrumları Şekil 2(a-d) de verilmiştir. Potansiyel uygulanırken, elektrolit, katı cihazda iyon geçişini sağlamaktadır; bir tabaka pozitif elektrot (örneğin ITO/cam) olarak davranmakta, diğer tabaka ise negatif elektrot (PEDOT/WO₃nanolif/ITO/cam) olarak görev yapmaktadır. Renkli hal ve renksiz hal arasındaki geçirgenlik değişimi, elektrokromik cihazların ışık geçiş kapasitesini göstermektedir (Rodrigues L.C. vd., 2009). BMIMBF₄ ve BMIMPF₆ bazlı cihazların geçirgenlik değişimi (ΔT) %34.35 ve %37.66 olarak görülürken, BMIMTFSI ve BMPTFSI bazlı cihazların optik kontrast değerleri sırasıyla %25.67 ve %25.90 olarak hesaplanmıştır. Tüm PEDOT/WO₃ nanolif bazlı cihazların elektrokromik parametreleri çizelge 4.3' de verilmiştir.



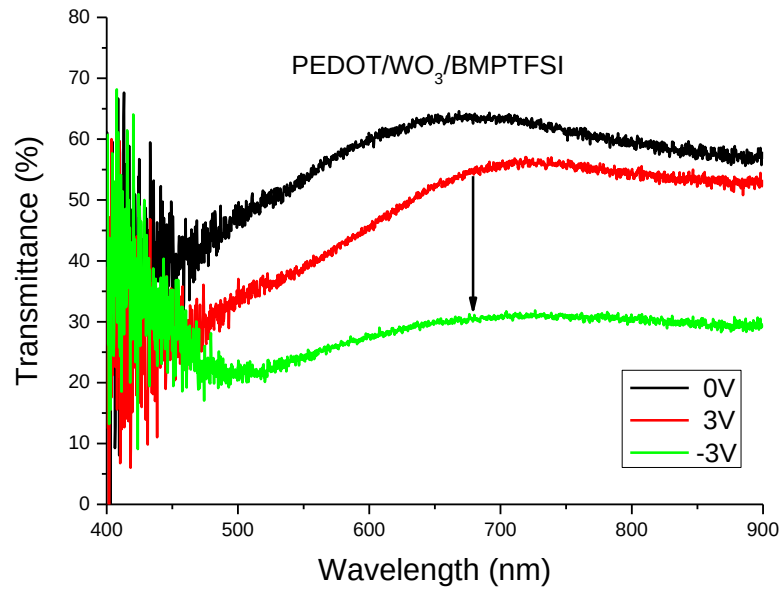
Şekil 2a. PEDOT/WO₃/BMIMBF₄ kompozit nanolif bazlı ECD nin 0, ± 3 V da optiksel geçirgenlik spektrumları



Şekil 2b. PEDOT/WO₃/BMIMPF₆ kompozit nanolif bazlı ECD nin 0, ± 3 V da optiksel geçirgenlik spektrumları



Şekil 2c. PEDOT/WO₃/BMIMTFSI kompozit nanolif bazlı ECD nin 0, ± 3 V da optiksel geçirgenlik spektrumları



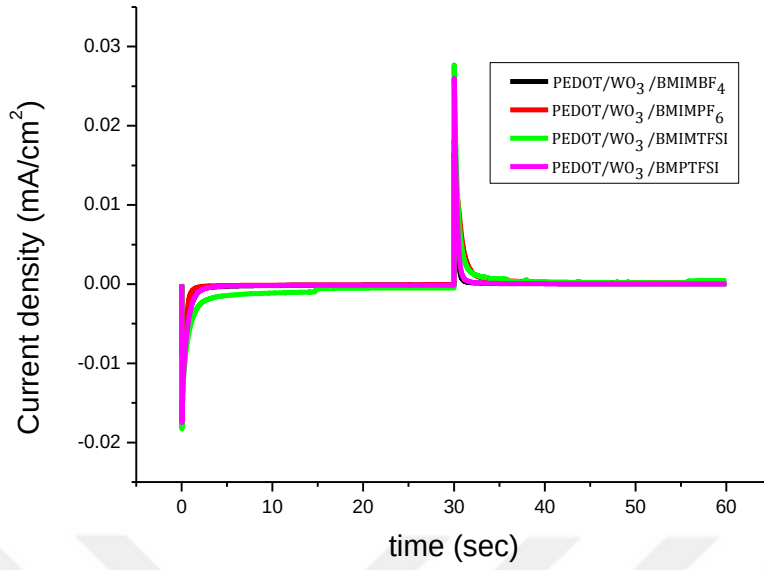
Şekil 2d. PEDOT/WO₃/BMPTFSI kompozit nanolif bazlı ECD nin 0, ± 3 V da optiksel geçirgenlik spektrumları

Çizelge 4.3. Tüm PEDOT/WO₃ nanolifbazlı cihazların elektrokromik parametreleri

	T _{bleached} (%)	T _{colored} (%)	ΔT	ΔOD	η(cm ² C ⁻¹)	t _b (s)	t _c (s)
PEDOT/WO₃/BMIMBF₄	70.48	36.13	34.35	0.29	208.95	0.63	3.09
PEDOT/WO₃/BMIMPF₆	53.84	16.18	37.66	0.52	251.84	1.71	1.75
PEDOT/WO₃/BMIMTFSI	62.39	36.72	25.67	0.23	143.92	1.12	2.27
PEDOT/WO₃/BMPTFSI	56.51	30.61	25.90	0.26	157.68	0.66	1.36

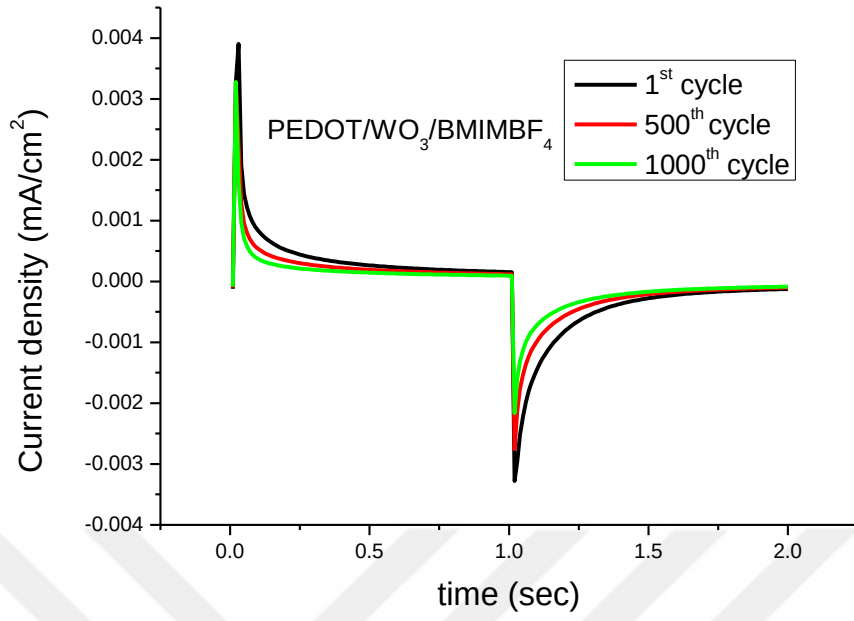
Renk verimi (η) belli bir dalga boyunda renkli (T_c) ve renksiz (T_b) hallerde filmin optiksel yoğunluk değişiminin (ΔOD) birim alana giren (çıkan) yük yoğunluğuna (Q) oranı olarak tanımlanmaktadır. Yük yoğunluğu kronoamperometri ölçümleri ile I-t eğrisinin integrali alınarak hesaplanmıştır. Hem optiksel yoğunluk değişimi hem de renk verimi renklenme-şeffaflaşma süresince optiksel değişim kapasitesini göstermektedir fakat renk verimi enerji tüketimi ile ilgilidir. Yüksek renk verimi az miktarda giren çıkan yük sayesinde büyük optiksel değişim sağlamaktadır. $CE = \Delta OD / Q$ $\Delta OD = \log(T_b / T_c)$ eşitliklerinden hesaplanır (Cai G.F. vd.,2013).

BMIMPF₆ ve BMIMTFSI-bazlı cihazların renk verimi 251.84 ve 143.92 cm²/C bulunurken, BMIMBF₄ ve BMPTFSI-bazlı cihazların renk verimi değerleri sırasıyla 208.95 ve 157.68 cm²/C olarak hesaplanmıştır. Elektrokromik malzemelerin en önemli özelliklerinden birisi olan anahtarlanma süresi, kronoamperometrik yanıtın 90% ına ulaşmak için gereken süre olarak tanımlanmaktadır (Reyes-Gil K. R. vd., 2015). Şekil 3(a-d) hibrit malzemelerin voltaj ±3 V arasında 30 s değiştirildiği zaman alınan akım-zaman (I-t) eğrilerini göstermektedir. Katodik akımlarda proton ve elektronların hibrit nanoliflere girişi olduğundan malzemeler kahve renk alırken, anodik akımlarda şeffaf olmaktadır. PEDOT/WO₃/BMIMBF₄ bazlı ECD'nin anahtarlanma süreleri şeffaflaşma için 0.63 s, renklenme için 3.09 s iken, PEDOT/WO₃/BMIMPF₆ bazlı ECD nin renklenme ve şeffaflaşma süreleri sırasıyla 1.75 ve 1.71 s bulunmuştur. PEDOT/WO₃/BMIMTFSI bazlı ECD'nin renklenme süresi 2.27 s ve şeffaflaşma süresi 1.12 s iken, PEDOT/WO₃/BMPTFSI nanolif bazlı ECD nin şeffaflaşma süresi (renklenme) 0.66 s (1.36 s) olarak bulunmuştur.



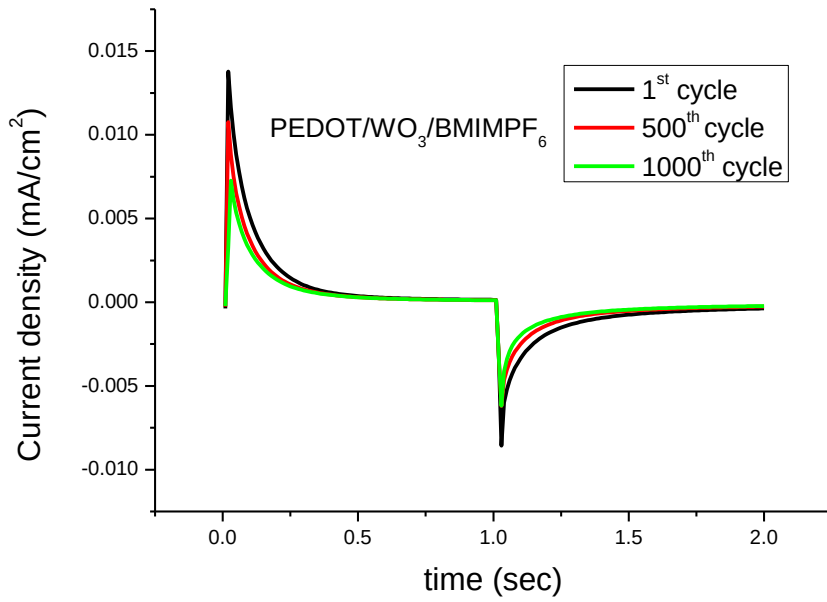
Şekil 3. PEDOT/WO₃ kompozit nanolif bazlı ECD lerin ± 3 V aralığında akım yoğunluğu zaman (I-t) eğrileri

Redox kararlılığı elektrokromik malzemeler ve elektrokromik katı cihazları için önemli bir özelliktir. Çoklu redox anahtarlamaına karşı cihazların kararlılığı, elektrokromik malzemelerin elektrokromik cihaz kullanımındaki uygulamalarını genellikle sınırlamaktadır (Wang G. vd., 2014). Bu özellikleri tam olarak incelemek için, PEDOT/WO₃ hibrit nanolif bazlı elektrokromik cihazlar; tekrarlayan kronoamperometri yöntemi kullanılarak, +3 ve -3 V arasında tekrarlayan potansiyeller ile anahtarlama yapılmıştır. Şekil 4(a-d) sırasıyla BMIMBF₄, BMIMPF₆, BMIMTFSI ve BMPTFSI ile sentezlenen PEDOT/WO₃ hibrit nanolif bazlı ECDlerin 1, 500 ve 1000 döngü sonrası kronoamperometrik davranışlarını göstermektedir. 500 ve 1000 döngü sonrasında akım/zaman eğrisinin neredeyse hiç değişmediği görülmektedir. Elektrokromik cihazların 1000 döngü sonrasında bile, kararlı ve tekrarlanabilir redox davranışları gösterdiği gözlenmiştir.

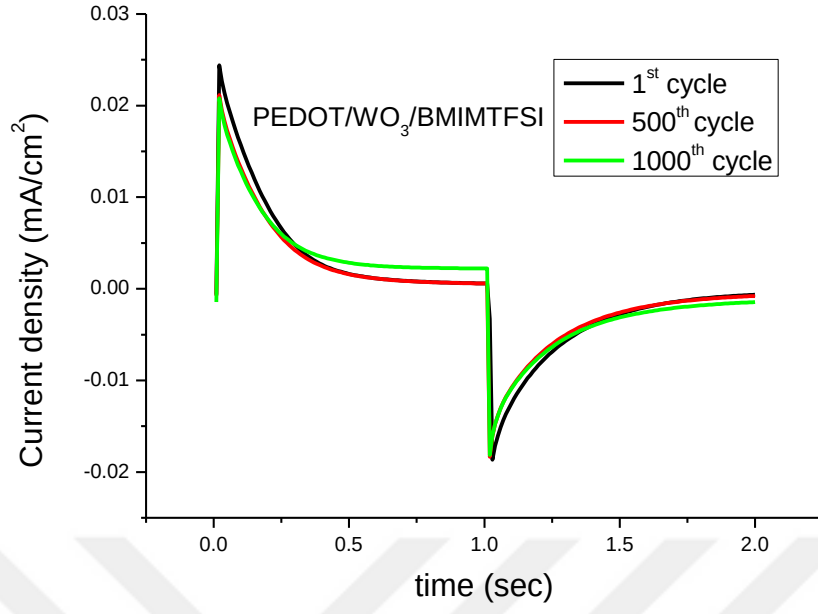


Şekil

Şekil 4a. PEDOT/WO₃/BMIMBF₄ kompozit nanolif bazlı cihazın +3 ve -3V aralığında kronoamperometri eğrisi

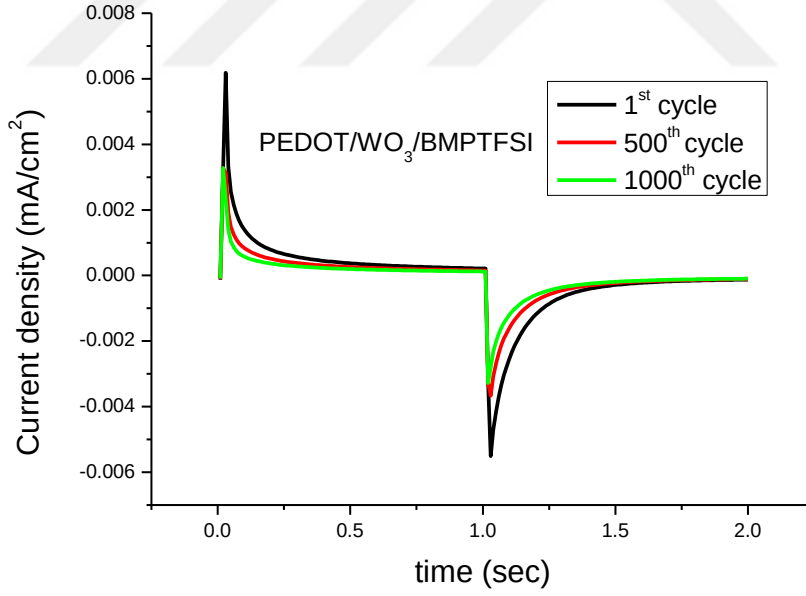


Şekil 4b. PEDOT/WO₃/BMIMPF₆ kompozit nanolif bazlı cihazın +3 ve -3V aralığında kronoamperometri eğrisi

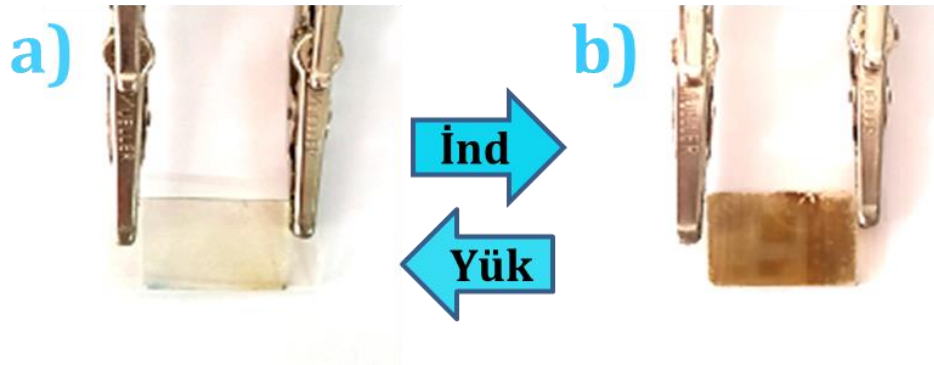


Şekil

Şekil 4c. PEDOT/WO₃/BMIMTFSI kompozit nanolif bazlı cihazın +3 ve -3V aralığında kronoamperometri eğrisi



Şekil 4d. PEDOT/WO₃/BMPTFSI kompozit nanolif bazlı cihazın +3 ve -3V aralığında kronoamperometri eğrisi



Şekil 5. PEDOT/WO₃ hibrit nanolif bazlı katı cihazın (a) şeffaf halde (+3 V) (b) renkli halde (-3 V) fotoğrafları

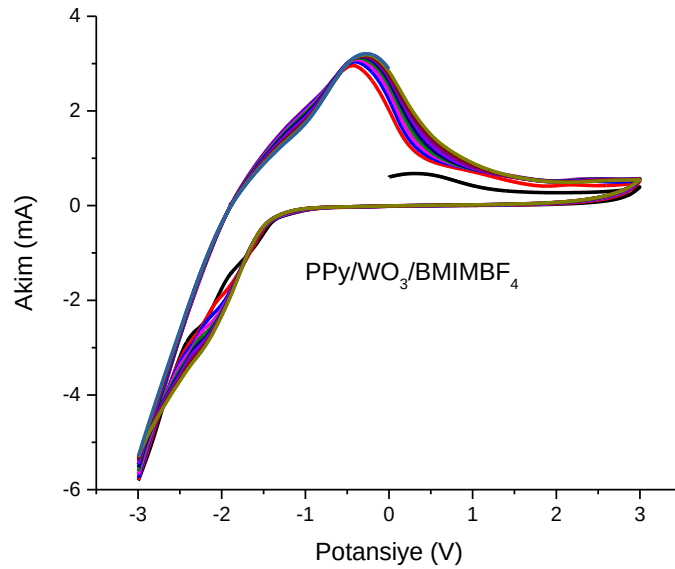
Nanolif bazlı elektrokromik cihazın renksiz ve renkli halleri Şekil 5 a ve b de görülmektedir. Cihaz yükseltgenmiş halde (3.0 V) transparan iken, indirgenmiş halde (-3.0 V) açık kahve renk almaktadır. Tungsten oksit lityum iyonları (Li⁺) ya da proton (H⁺) girişi ile transparandan açık maviye renk değiştirirken, PEDOT un rengi açık maviden koyu maviye değişmektedir (Lee vd.,2006). Hem WO₃ hem de PEDOT nanolif bazlı hibrit cihazın uç noktalarındaki renklerine katkı sağlamıştır. Renklenen elektrokromik birim Li iyonları çıkışı ile transparan hal almıştır. Hibrit yapıdaki nanoboyutlu porlar yüzey alanını artırmanın yanında elektrolite kanallar sağlamak ve Li iyonları için gerekli difüzyon mesafesini kısaltmaktadır. Bu nedenle hibrit yapıdaki porlar iyon giriş kinetiğini hızlandırmaktadır ve EC performans için kritik önem taşımaktadır (Wu. vd.,2010).

Çizelge 4.4. İyonik sıvıların fiziksel özellikleri (Jin vd., 2008; Zhang vd., 2006)

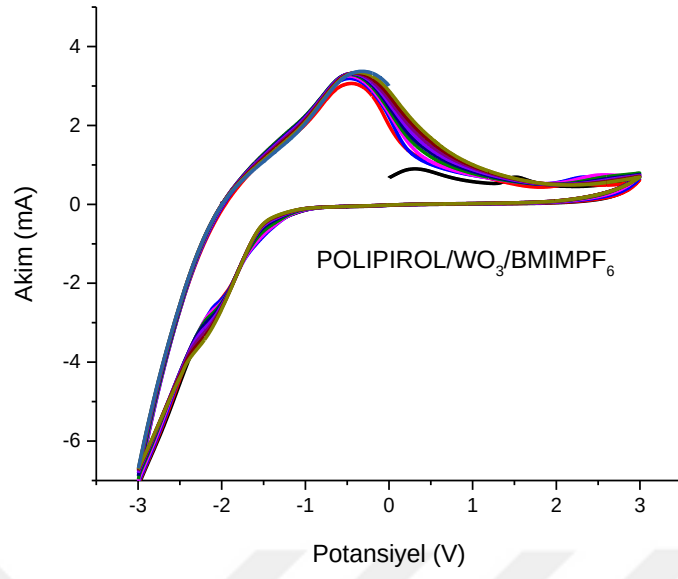
	İyon yarıçapı (Å)	Viskozite (cP)	Molar iletkenlik (S cm ² mol ⁻¹)
BMIMBF₄	BMIM ⁺ : 3.39 BF ₄ ⁻ : 2.29	219	0.77
BMIMPF₆	BMIM ⁺ : 3.39 PF ₆ ⁻ : 2.72	450	0.41
BMIMTFSI	BMIM ⁺ : 3.39 TFSI ⁻ : 3.39	54	1.70
BMPTFSI	BMP ⁺ : 3.47 TFSI ⁻ : 3.39	85	1.15

4.4. PPy/WO₃ kompozit nanoliflerinin dönüşümlü (CV) voltametri sonuçları

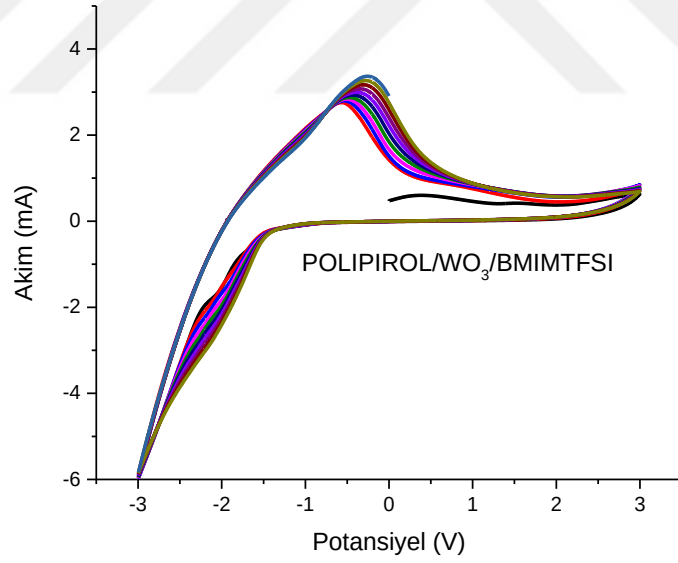
PPy/WO₃ hibrit nanoliflerin elektrokimyasal davranışları 1 M Li-PC ortamında dönüşümlü voltametri ile incelenmiştir. PPy/WO₃/BMIMBF₄, PPy/WO₃/BMIMPF₆, PPy/WO₃/BMIMTFSI ve PPy/WO₃/BMPTFSI hibrit nanoliflerin Li-PC ortamındaki dönüşümlü voltamogramları Şekil 1 (a-d)' de görülmektedir. CV sonuçları, tüm malzemelerin çalışılan potansiyel aralığında elektrokimyasal olarak aktif olduğunu göstermektedir. Tekrarlayan döngülerin CV eğrilerinde üstüste gelmesi malzemelerin tersinir elektrokimyasal davranışını göstermektedir. Katodik süreçler, hibrit nanoliflere Li⁺ girişi ve anodik süreçler hibrit nanoliflerden Li⁺ çıkışı ile açıklanabilir. CV süreçleri esnasında, nanolifler katodik döngülerde renkli, anodik döngülerde renksiz haldedir. Benzer elektrokimyasal davranışlar görülmesine rağmen, BMIMBF₄ varlığında sentezlenen PPy/WO₃ hibrit nanolifin dönüşümlü voltamogramlarda en yüksek akım değerine sahip olduğu gözlenmiştir.



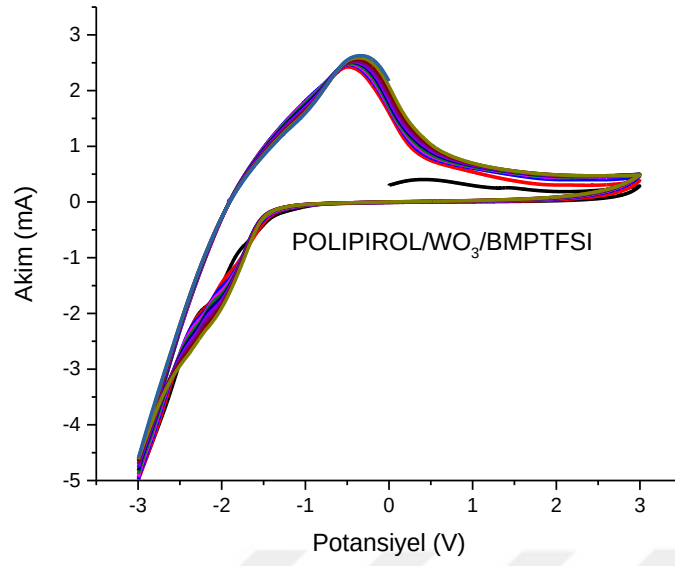
Şekil 1a. PPy/WO₃/BMIMBF₄ kompozit nanoliflerin 1M Li-PC de 10 döngü alınan dönüşümlü voltamogramları



Şekil 2a. PPy/WO₃/BMIMPF₆ kompozit nanoliflerin 1M Li-PC de 10 döngü alınan dönüşümlü voltamagramları



Şekil 3a. PPy/WO₃/BMIMTFSI kompozit nanoliflerin 1M Li-PC de 10 döngü Alınan dönüşümlü voltamagramları



Şekil 4a. PPY/WO₃/BMPTFSI kompozit nanoliflerin 1M Li-PC de 10 döngü alınan dönüşümlü voltamogramları

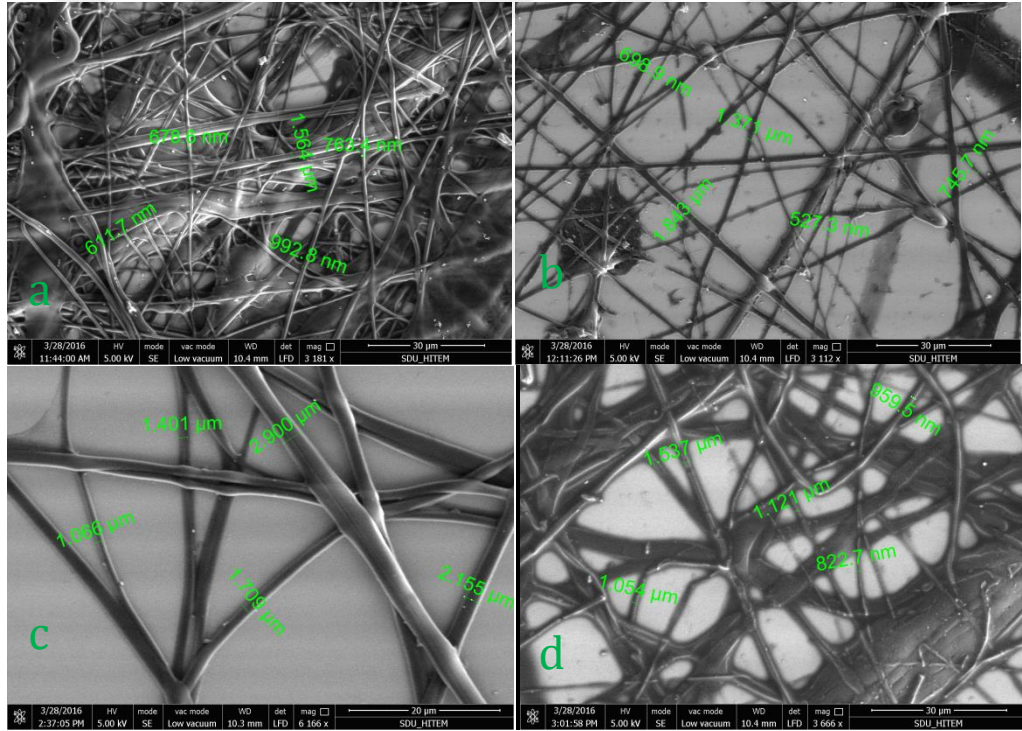
	BMIMBF ₄		BMIMPF ₆		BMIMTFSI		BMPTFSI	
	V _{ac} (V)	I _{ac} (mA)	V _{ac} (V)	I _{ac} (mA)	V _{ac} (V)	I _{ac} (mA)	V _{ac} (V)	I _{ac} (mA)
PPy/WO₃	-0.26	3.26	-0.32	3.42	-0.26	3.39	-0.33	2.65

Çizelge 4.5. PPy/WO₃ hibrit nanolifleri için elektrokimyasal veriler

PPy/WO₃ hibritleri için farklı iyonik sıvı ortamlarında alınan elektrokimyasal veriler Çizelge 4.5’de verilmiştir. Dönüşümlü voltamogramlarda gözlenen yükseltgenme-indirgenme potansiyelleri iyonik sıvı türüne bağlı olarak farklılıklar göstermiştir. Yükseltgenme potansiyel değerlerinde iyonik sıvı türü ve dopant iyon büyüklüğüne bağlı olarak farklılıklar gözlenmiştir (Pringle vd., 2004).

4.5. PPy/WO₃ kompozit nanoliflerinin morfolojik analizleri

Kimyasal olarak sentezlenmiş PPy/WO₃/BMIMBF₄, PPy/WO₃/BMIMPF₆, PPy/WO₃/BMIMTFSI ve PPy/WO₃/BMPTFSI'nın destek polimer PMMA kullanılarak farklı çaplara sahip nanolifleri elektroğirme yöntemi ile ITO camlar üzerine kaplanarak elde edilmiştir. SEM ve enine kesit görüntüleri Şekil 1(a-d)'de verilmiştir. SEM görüntülerine bakıldığında en homojen lifler PPy/WO₃/BMIMPF₆ ve PPy/WO₃/BMIMTFSI' de görülmüştür. PPy/WO₃ hibrit bazlı liflerin ortalama çapları ve standart sapmaları hesaplanmıştır. PPy/WO₃/BMIMBF₄, PPy/WO₃/BMIMPF₆, PPy/WO₃/BMIMTFSI ve PPy/WO₃/BMPTFSI liflerin ortalama çapları ve standart sapmaları sırasıyla; 922.1 ± 345.7 nm , 1037.2 ± 493.9 nm, 1846.2 ± 637.4 nm ve 1098.8 ± 240.9 nm olarak bulunmuştur (Liao vd., 2011).



Şekil1.(a)PPy/WO₃/BMIMBF₄, (b)PPy/WO₃/BMIMPF₆, (c)PPy/WO₃/BMIMTFSI, (d) PPy/WO₃/BMPTFSI nanolif örneklerinin SEM görüntüleri

Hibrit nanoliflerin kimyasal yüzey bileşimlerini incelemek için EDX analizleri alınmıştır. Ağırlıkça % element sonuçları çizelge 4.2 ' de verilmiştir. Elde edilen EDX sonuçlarına göre nanohibrit yapısında, N ve W elementlerinin görülmesi WO₃ ve PPy' ün varlığını desteklemektedir. Naohibrit yapılarında en yüksek W oranı PPy/WO₃/BMIMPF₆' de görülmüştür.

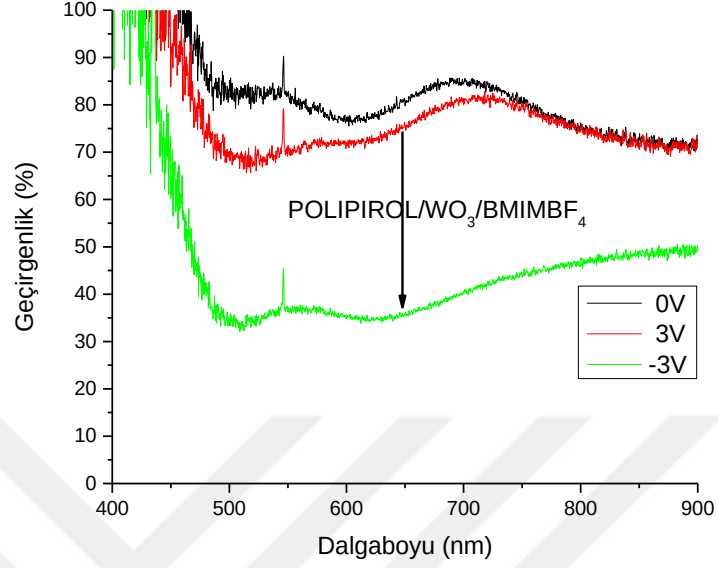
Çizelge 4.6. PPy/WO₃ kompozitlerine dayalı nanoliflerin EDX bileşimleri

Malzeme	% Ağırlık			
	C	O	N	W
PPy/WO ₃ /BMIMBF ₄	66.94	26.98	3.19	2.89
PPy/WO ₃ /BMIMPF ₆	16.47	25.46	2.14	3.09
PPy/WO ₃ /BMIMTFSI	11.95	24.07	2.14	2.49
PPy/WO ₃ /BMPTFSI	36.16	24.11	1.23	1.67

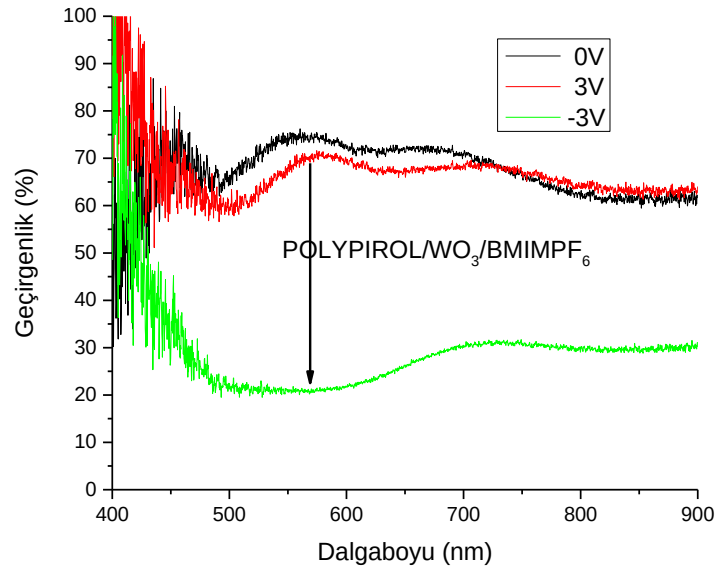
4.6. PPy/WO₃ kompozit nanolif katı cihazların elektrokromik ölçümleri

Şekil 2. (a-d) BMIMBF₄, BMIMPF₆, BMIMTFSI, BMPTFSI ortamlarında elektrokimyasal olarak sentezlenen PPy/WO₃ hibritlerden elde edilen nanolifler ile yapılan elektrokromik cihazların optik geçirgenlik spektrumlarını göstermektedir. Uygulanan voltaj +3.0 den -3.0 V'e değiştirildiği zaman, hibrit elektrokromik cihazlar şeffaftan kahverenge dönüşmektedir. Tb ve Tc, sırasıyla renksiz ve renkli hallerde belli dalga boyundaki ışık geçirgenliğidir. PPy/WO₃/BMIMBF₄ hibrit nanolif için %ΔT=40.47, PPy/WO₃/BMIMPF₆ hibrit nanolif için %ΔT= 38.3 iken, PPy/WO₃/BMIMTFSI hibrit nanolif için %ΔT=37.096 olarak bulunmuştur. BMPTFS ortamında sentezlenen hibritte ise max optiksel değişim %ΔT=31.882 olarak hesaplanmıştır. PPy/WO₃ hibrit bazlı elektrokromik cihazların optiksel değişim değerleri kullanılan iyonik sıvıya göre farklılık göstermiştir. Bu farklar iyonik sıvıların viskozite, dopant iyon gibi özelliklerinden kaynaklanabilir. Tüm

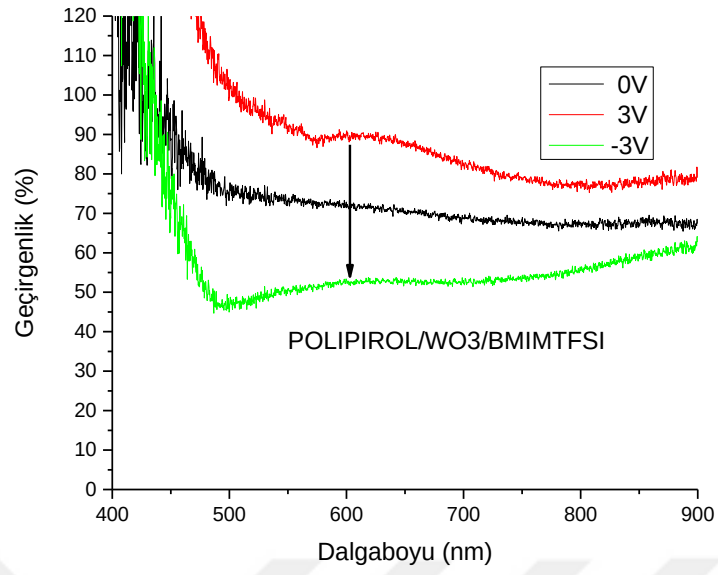
PPy/WO₃ hibrit nanolif bazlı cihazların elektrokromik parametreleri Çizelge 4.7' de verilmiştir.



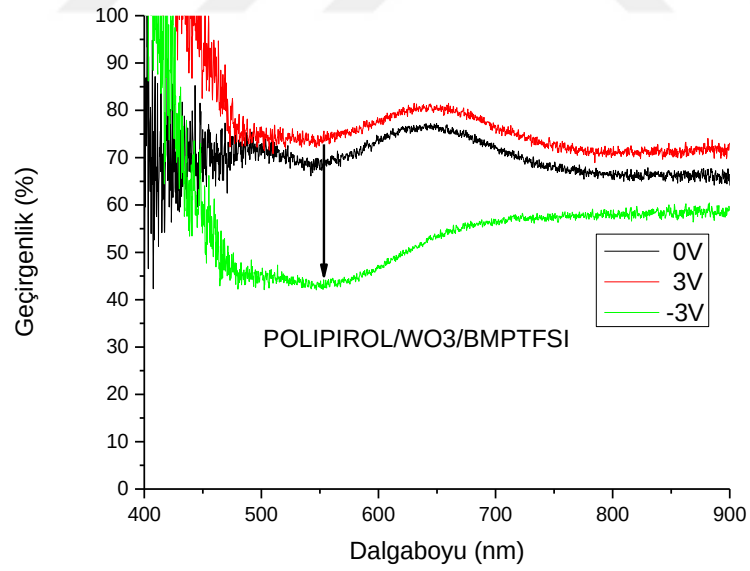
Şekil 2a. PPy/WO₃/BMIMBF₄ nanolif bazlı ECD nin 0, ± 3 V da optiksel geçirgenlik spektrumları



Şekil 2b. PPy/WO₃/BMIMPF₆ nanolif bazlı ECD nin 0, ± 3 V da optiksel geçirgenlik spektrumları



Şekil 2c. PPy/WO₃/BMIMTFSI nanolifbazlı ECD nin 0, ± 3 V da optiksel geçirgenlik spektrumları



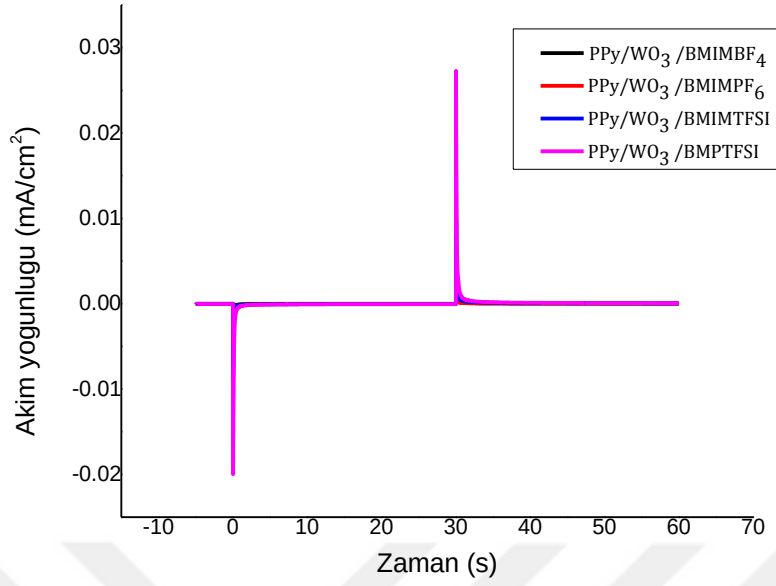
Şekil 2d. PPy/WO₃/BMPTFSI nanolifbazlı ECD nin 0, ± 3 V da optiksel geçirgenlik spektrumları

Çizelge 4.7. Tüm PPy/WO₃ nanolif bazlı cihazların elektrokromik parametreleri

	T _{bleached} (%)	T _{colored} (%)	ΔT	ΔOD	η(cm ² C ⁻¹)	t _b (s)	t _c (s)
PPy/WO ₃ /BMIMBF ₄	80.49	40.07	40.47	0.302	856.98	6.53	0.31
PPy/WO ₃ /BMIMPF ₆	69.09	30.79	38.3	0.309	637.11	0.18	0.21
PPy/WO ₃ /BMIMTFSI	90.003	52.907	37.096	0.23	139.6	0.85	0.45
PPy/WO ₃ /BMPTFSI	75.508	43.626	31.882	0.238	95.31	1.7	0.86

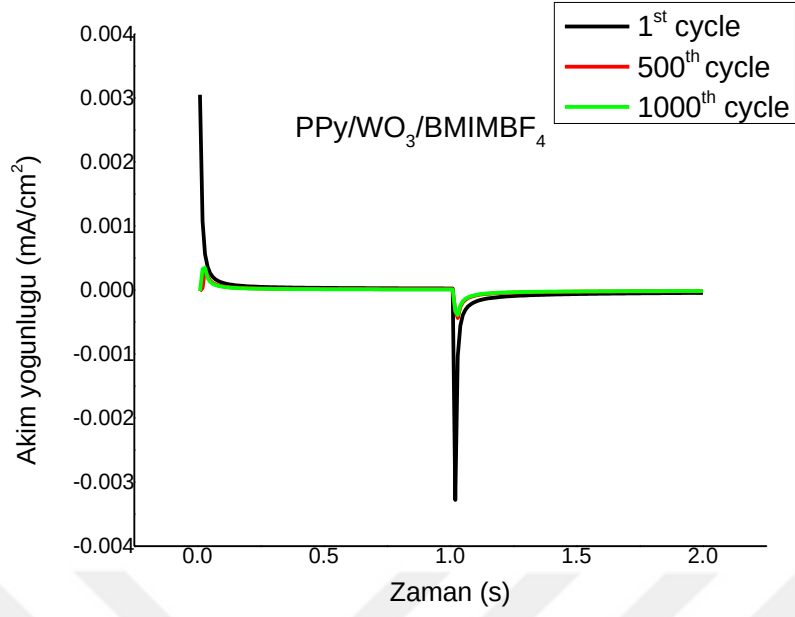
BMIMTFSI ve BMPTFSI-bazlı cihazların renk verimi 139.6 ve 95.31 cm²/C bulunmuştur, BMIMBF₄ ve BMIMPF₆-bazlı cihazların renk verimi değerleri sırasıyla 856.98 ve 637.11 cm²/C olarak hesaplanmıştır. Renk verimi değerleri optiksel değişim değerleri ile doğru orantılıdır. En yüksek optik modülasyon gösteren PPy/WO₃/BMIMBF₄ hibrit nanolifin renk verimi değeri de en yüksek bulunmuştur.

Cihazların anahtarlama süresini tahmin etmek için çift potansiyel adımlı kronoamperometri çalışması yapılmıştır. PPy/WO₃ hibrit nanolif bazlı elektrokromik cihazlar, Şekil 7’de görüldüğü gibi 30 s zaman aralığı ile indirgenme (-3.0 V) ve yükseltgenme (+3.0 V) arasında anahtarlama yapılmıştır. BMIMBF₄ ve BMIMPF₆ bazlı cihazlar için anahtarlama süreleri renksizden renkli hale geçerken 6.58 ve 0.31 s, renkliden renksiz hale geçerken 0.18 ve 0.2 s bulunmuştur. BMIMTFSI ve BMPTFSI bazlı cihazlar için anahtarlama süreleri ise, renksizden renkli hale geçerken 0.85 ve 0.45 s, renkliden renksiz hale geçerken 1.7 ve 0.86 s bulunmuştur.

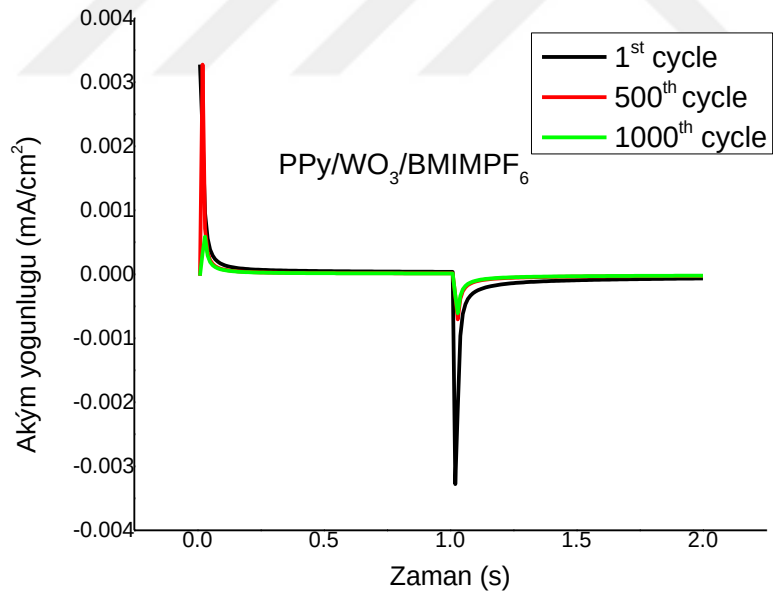


Şekil 3. PPy/WO₃ hibrit nanolifbazlı ECD lerin ± 3 V aralığında akım yoğunluğu zaman (I-t) eğrileri

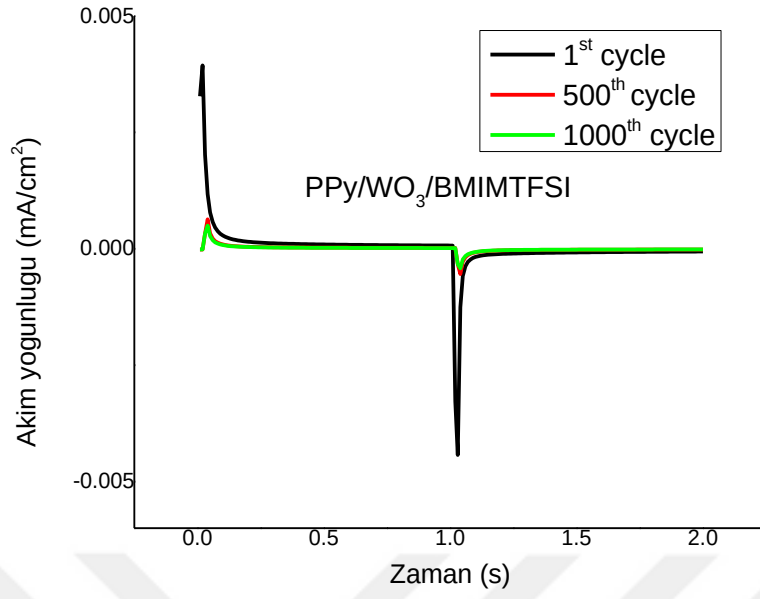
PPy/WO₃ hibrit ECD lerin kararlılığını gözlemlemek için tekrarlayan kronoamperometri yöntemi kullanılmıştır. Şekil 4(a-d), sırasıyla BMIMBF₄, BMIMPF₆, BMIMTFSI ve BMPTFSI ile sentezlenen PPy/WO₃ hibrit nanoliflerin, 1 s zaman aralığı ile ± 3 V döngüsel potansiyele karşılık veren ECD lerinin 1, 500 ve 1000 döngü sonrası kronoamperometrik davranışlarını göstermektedir. 500 ve 1000 döngü sonrasında, PPy/WO₃ hibrit nanolif bazlı cihazlarda, akım vs zaman eğrilerinin neredeyse aynı kalması elektrokromik cihazların kararlı redox davranışları gösterdiğini kanıtlamaktadır (Li vd.,2014).



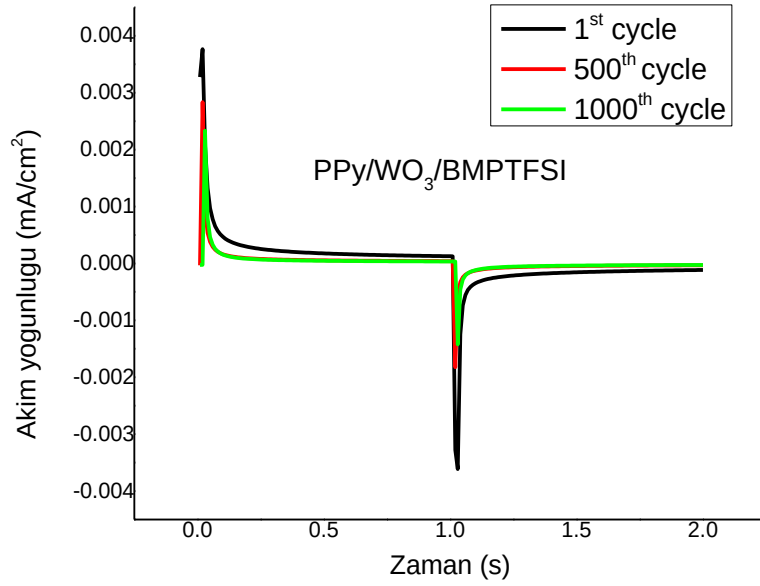
Şekil 4a. PPy/WO₃/BMIMBF₄ hibrit nanolif bazlı cihazın +3 ve -3V aralığında kronoamperometri eğrisi



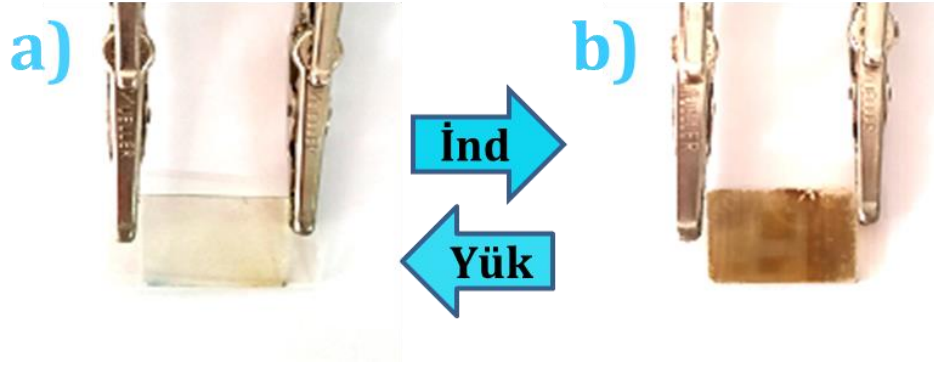
Şekil 4b. PPy/WO₃/BMIMPF₆ hibrit nanolif bazlı cihazın +3 ve -3V aralığında kronoamperometri eğrisi



Şekil 4c. PPy/WO₃/BMIMTFSI hibrit nanolif bazlı cihazın +3 ve -3V aralığında kronoamperometri eğrisi



Şekil 4d. PPy/WO₃/BMPTFSI hibrit nanolif bazlı cihazın +3 ve -3V aralığında kronoamperometri eğrisi



Şekil 6. PPY/WO₃ hibrit nanolif bazlı katı cihazın (a) şeffaf halde (+3 V) (b) renkli halde (-3 V) fotoğrafları

Nanolif bazlı elektrokromik cihazın renksiz ve renkli halleri Şekil 6 a ve b de görülmektedir. Cihaz indirgenmiş halde (-3.0 V) açık kahve renk iken, yükseltgenmiş halde (3.0 V) transparan renk almaktadır. Hem WO₃ hem de PPy nanolif bazlı hibrit cihazın uç noktalarındaki renklerine katkı sağlamıştır. Renklenen elektrokromik birim Li iyonları çıkışı ile transparan hal almıştır. Hibrit yapıdaki nanoboyutlu porlar yüzey alanını artırmanın yanında elektrolite kanallar sağlamakta ve Li iyonları için gerekli difüzyon mesafesini kısaltmaktadır. Bu nedenle hibrit yapıdaki porlar iyon giriş kinetiğini hızlandırmaktadır ve EC performans için kritik önem taşımaktadır (Wu vd., 2010).

5. SONUÇ VE ÖNERİLER

1. Tez kapsamında ilk kez PEDOT/WO₃ ve PPy/WO₃ hibrit nanolifleri farklı iyonik sıvılar kullanılarak kimyasal yöntemle sentezlenmiştir. Bu çalışmada sentezlenen hibrit malzemelerden nanolif üretimi ve bu malzemelerin elektrokromik cihaz tasarımına uygulanması gerek elektrokromik cihaz araştırmalarına vereceği katkı gerekse çeşitliliği artırması açısından önemlidir. Bu nedenle deneysel çalışmada elde edilen cihazlar nanolif yapılarla yeniden üretilerek incelendi ve nanoboyutun cihazların optimize edilen özelliklerine (optik modülasyon, renk verimi, kararlılık, anahtarlanma süreleri) etkileri de ayrıca çalışıldı. Bütün bu çalışmalar, daha verimli hibrit elektrokromik cihaz elde etme amacına yönelik olarak yapılan tez çalışmasının ışığında TÜBİTAK-COST projesi kapsamında desteklendi .

2. Hibrit nanoliflerin dönüşümlü voltamogramları, hibrit malzemelerin iyonik sıvılar varlığında sentezlendiğinde elektrokimyasal sinyal şiddetinin büyük ölçüde arttığı gözlenmiştir. Bu sonuç hibrit malzemelerin PEDOT, PPy ya da WO₃'den daha yüksek elektrokimyasal aktiviteye sahip olduğunu göstermektedir. Bu iki şekilde açıklanabilir. Birincisi, polimer ve WO₃'in sinerjik etkisidir. Diğeri, p-n heterojunction etkisidir. WO₃ n-tipi yarı iletken, polimer p tipi yarı iletken gibi davranmaktadır. Bu nedenle, n-tipi WO₃, polimer ile p-n junction oluşturmuştur. P-n heterojunction, nanokompozit filmin polimer filme göre daha yüksek yük yoğunluğuna sahip olmasını sağlamaktadır.

3. Hibrit liflerin elektrokimyasal karakterizasyonları sonrası, hibrit lifler ile elektrokromik cihaz tasarımına geçilmiş ve cihazların optik modülasyon, renk verimi, anahtarlanma süresi ve kararlılık gibi elektrokromik parametreleri detaylı olarak incelenmiştir. PEDOT/WO₃ hibritlerde en yüksek optik modülasyon (%37.66) ve en yüksek renk verimi (251.84cm²/C) BMIMPF₆ bazlı yapıda gözlenmiştir. PPy/WO₃ hibritlerde ise en yüksek optik kontrast ve renk verimi BMIMBF₄ bazlı yapıda gözlenmiştir. PPy/WO₃/BMIMBF₄ kompoziti % 40.47 optik modülasyon ve 856.98 cm²/C renk verimi değerine sahiptir. PEDOT/WO₃ hibritlerde en hızlı renklenme süresi (1.36 s) BMPTFSI bazlı yapıda gözlenirken, en hızlı şeffaflaşma süresi (0.63 s) BMIMBF₄ bazlı yapıda gözlenmiştir. PPy/WO₃/BMIMPF₆ en hızlı renklenme süresine (0.21 s) sahipken, PPy/WO₃/BMIMPF₆ en hızlı şeffaflaşma süresi (0.18 s) göstermiştir. Elektrokromik parametrelerde gözlenen bu farklılıklar,

iyonik sıvıların viskozite, iletkenlik ve iyon büyüklüklerinin farklı olmasından kaynaklanmıştır. Düşük viskozite ve yüksek iletkenliğe sahip BMIMTFSI (54 cP, 1.70 Scm²/mol) ve BMPTFSI (85 cP, 1.15 Scm²/mol) iyonik sıvıları ile hazırlanan hibritlerde optik modülasyon değerleri daha yüksek gözlenmiştir.

4. Elektrokromik cihazların kararlılıkları uygulama bakımından önemli bir parametre olduğundan, cihazlar ortam koşullarında sürekli olarak maksimum yükseltgenme ve indirgenme yani maksimum şeffaflaşma ve renklenme durumları arasında 1000 döngü boyunca kronoamperometri metodu ile analiz edilmiştir. Cihazların 1000 döngü sonrasında bile, kararlı ve tekrarlanabilir redoks davranışları gösterdiği gözlenmiştir. PEDOT/WO₃/BMIMBF₄ ve PPy/WO₃/BMIMBF₄ ile hazırlanan elektrokromik cihazların en düşük döngüsel kararlılığa sahip olduğu gözlenmiştir.

5. Elektrokromik cihazların ayrıca dönüşümlü voltametri analizleri yapılarak elektrokimyasal davranışları incelenmiştir. Cihazların yükseltgenme ve indirgenmesi sırasında gözlenen pikler elektrokromik tabakaya Li⁺ iyon ve elektron giriş-çıkışlarından dolayıdır. Dönüşümlü voltamogramlarda birbirini takip eden döngülerin üstüste gelmesi cihazların redoks kararlılığının yüksek olduğunu, etkin yük dengeleme yeteneğine sahip olduklarını ve elektrokimyasal süreçlerin tersinir gerçekleştiğini kanıtlamaktadır.

7. Farklı iyonik sıvılarda hazırlanan kompozit filmler farklı morfolojik davranışlar göstermiştir. PEDOT/WO₃/BMIMPF₆, PPy/WO₃/BMIMPF₆ ve PPy/WO₃/BMIMTFSI hibritlerde lif yapıları daha sık, ince ve düzenli gözlenmiştir ve elektrokromik özellikleri en iyi bulunmuştur.

8. İyonik sıvı ortamında organik ve inorganik yapıyı içeren yeni hibrit malzemeler geliştirilerek elektrokromik uygulamalarda kullanılabilirliği kanıtlanmıştır ve bu malzemeler günlük hayatımızı kolaylaştıran, kullanımı gün geçtikçe artan elektrokromik teknolojiye katkı sağlayacaktır.

Çizelge 5.1. Elektrokromik katı cihazların renk verimlilikleri ve karşılaştırılması

Katot	Elektrolit	Anot	% ΔT	Renk Verimliliği (cm ² /C)	Kaynaklar
WO ₃ -TiO ₂	PMMA-(Li ⁺)	ITO	66.86	41.60	Cai vd., 2013
WO ₃	PMMA-(Li ⁺)	CeO ₂	62.27	57.01	Bhosale vd., 2009
WO ₃ -PEDOT	PMMA-(Li ⁺)	ITO	60.05	85.88	Dulgerbaki ve Oksuz, 2015
PEDOT	ACN-PC	ITO	-	46.5	Singh ve Kumar, 2016
WO ₃ -PEDOT	PMMA-(Li ⁺)	ITO	47.89	363.72	Dulgerbaki vd., 2016

KAYNAKLAR

- Ahmad S., Deepa M. 2007. Ionogels encompassing ionic liquid with liquid like performance preferable for fast solid state electrochromic devices, *Electrochem. Commun.*, 9, 1635-1638.
- Azens A., Granqvist C.G., 2003. Electrochromic smart windows: energy efficiency and devices aspects. *Journal of Solid State Electrochemistry*, 7, 64-68.
- Bard, A.J., Faulkner, L.R., 2001. *Electrochemical methods; fundamentals and applications*. Wiley Interscience Publications, 55-70.
- Baucke F.G.K., 1987. Electrochromic mirrors with variable reflectance. *Solar Energy Materials*, 16, 67-77.
- Besserguenev, A., Pope, M.T., 2005. Salts of a sandwich-type bis 9 tungstoarsenate (III) tris (oxorhenate(V)) polyoxoanion as precursors to tungsten-rhenium bronzes. *C. R. Chimie*, 8, 933-955.
- Bhosale, A.K., Tarwal, N.L., Shinde, P.S., Kadam, P.M., Patil, R.S., Barman, S.R., Patil, P.S., 2009. Effective utilization of spray pyrolyzed CeO₂ as optically passive counter electrode for enhancing optical modulation of WO₃. *Solid State Ionics*, 180, 1324-1331.
- Boroumand F.A., Fry P.W., Lidzey D.G., 2005. Nanoscale conjugated-polymer light-emitting diodes, *Nano Letters*, 5, 67-71.
- Campos T.L.A., Kersting D.F., Ferreira C.A., 1999. Chemical Synthesis of Polyaniline Using Sulphanilic Acid as Dopant Agent Into the Reactional Medium. *Surface and Coatings Technology*, 122; 3-5.
- Cai G.F., Zhou D., Xiong Q.Q., Zhang J.H., Wang X.L., Gu C.D., Tu J.P., 2013. Efficient electrochromic materials based on TiO₂/WO₃ core/shell nanorod arrays. *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 117, 231-238
- Chiang, Y.T., Huang, C.M., Tsai, H.C., 2014. The reversibility of ionic transport in PEDOT with application to a complementary electrochromic device. *Applied Surface Science*, 308, 293-300.
- Cho S. I., Choi D. H., Kim S. H., Lee S. B., 2005. Electrochemical synthesis and fast electrochromics of poly(3,4-ethylenedioxythiophene) nanotubes in

- flexible substrate, *Chemistry of Materials*, 17, 4564-4566.
- Çoğal, S., Kiristi, M., Ocakoglu, K., Oksuz, L., Oksuz, A.U., 2015. Electrochromic properties of electrochemically synthesized porphyrin/3-substituted polythiophene copolymers. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 31, 551- 560.
- Dall'Olio A., Dascola G., Varacco V., Bocchi V., 1968. Electron Paramagnetic Resonance and Conductivity of an Electrolytic Oxypyrrole [(polypyrrole polymer)] black. *C R Acad Sci Ser C* , 267 : 433 – 435.
- Ding, B., Wang, M., Wang, X., Yu, J., Sun, G., 2010 . Electrospun Nanomaterials for Ultrasensitive Sensors, *Materialstoday*. 13, 16-17.
- Dulgerbaki Ç., Maslakci N.N., Komur A.İ., Oksuz A.U., 2015. Electrochromic devices based on electrospun WO₃ Nanofibers, *Materials Research Bulletin*, 72, 70-76.
- Dulgerbaki Ç., Maslakci N.N., Komur A.İ., Oksuz A.U., 2016. PEDOT/WO₃ Hybrid Nanofiber Architectures for High Performance Electrochromic Devices, *Electroanalysis*, 28, 1873–1879.
- Dulgerbaki Ç., Oksuz A.U., 2014. Efficient electrochromic materials based on PEDOT/WO₃ composites synthesized in ionic liquid media, *Electroanalysis*, 26, 2501–2512.
- Dulgerbaki Ç., Oksuz A.U., 2015. Fabricating polypyrrole/tungsten oxide hybrid based electrochromic devices using different ionic liquids, *Polym. Adv. Technol*, 27, 73-81.
- Dzenis. Y.. 2004. *Material Science. Spinning Continuous Fibers for Nanotechnology Science*, 304, 1917- 1919.
- Fahmi A., Pietsch T., Mendoza C., Cheval N., 2009. Functional hybrid materials. *Materialstoday*, 12, 5, 44-50.
- Freund, M. S. ve Deore, B. A. 2007. *Self-Doped Conducting Polymers*. John Wiley & Sons, Ltd., England.
- Granqvist C.G., 1990. Chromogenic materials for transmittance control of large-area windows. *Crit. Rev. Solid State Mater. Sci.*, 16, 291-308.
- Granqvist, C.G., 1995. *Handbook of inorganic electrochromic materials*. Elsevier,

663. Amsterdam.

Granqvist, C.G., 2000. Electrochromic tungsten oxide films: Review of progress 1993-1998. *Solar Energy Materials and Cells*, 60(3), 201-262.

Granqvist C. G., 2012. Oxide electrochromics: An introduction to devices and materials. *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 99, 1-13.

Granqvist, C.G., 2014. Electrochromics for smart windows: oxide-based thin films and devices. *Thin Solid Films*, 564, 1-38.

Guimard N.K., Gomez N., Schmidt C.E., 2007. Conducting Polymers in Biomedical Engineering. *Progress in Polymer Science*, 32: 876-921.

Greiner A., Wendorff J. H., 2007. Electrospinning: A Fascinating Method for the Preparation of Ultrathin Fibers. *Angewandte Chemie International Edition*, 46, 5670-5703.

Gupta K. M., Chen Y., Hu Z., Jiang J., 2012. Metal–organic framework supported ionic liquid membranes for CO₂ capture : anion effects. *Physical Chemistry Physics*, 14, 5785-5794.

Jang J., Chang M., Yoon H., 2005. Chemical sensors based on highly conductive poly(3,4- ethylenedioxythiophene) nanorods, *Advanced Materials*, 17, 1616-1620.

Janaky, C., de Tacconi, N. R., Chanmanee, W. Rajeshwar, K., 2012. Bringing Conjugated Polymers and Oxide Nanoarchitectures into Intimate Contact: Light-Induced Electrodeposition of Polypyrrole and Polyaniline on Nanoporous WO₃ or TiO₂ Nanotube Array. *Journal of Physical Chemistry C*, 116, 19145-19155.

Jin H., O'Hare B., Dong J., Arzhantsev S., Baker G. A., Wishart J. F., Benesi A. J., Maroncelli M., 2008. Physical Properties of Ionic Liquids Consisting of the 1-Butyl-3-Methylimidazolium Cation with Various Anions and the Bis(trifluoromethylsulfonyl)imide Anion with Various Cations. *The Journal of Physical Chemistry B*, 112, 81-92.

Kateb, M., Ahmadi, V., Mohseni, M., 2013. Fast switching and high contrast Electrochromic device based on PEDOT nanotube grown on ZnO Nanowires, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 112, 57-64.

Kızıldağ, N., 2011. İpek Proteini Fibroinden Elektrospin Yöntemi ile Üretilen Nanoweb'in Özelliklerinin İyileştirilmesi, *İstanbul Teknik Üniversitesi,*

- Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 119s, İstanbul.
- Kirchmeyer S., Reuter K., 2005. Scientific importance, properties and growing applications of poly(3,4-ethylenedioxythiophene), *Journal of Materials Chemistry*, 15, 2077- 2088.
- Lampert C.M., 1998. Smart switchable glazing for solar energy and daylight control, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, 52, 207-221.
- Lee S. H., Deshpande R., Parilla P. A., Jones K. M., To B., Mahan A. H., Dillon A. C., 2006. Crystalline WO₃ Nanoparticles for Highly Improved Electrochromic Applications. *Advanced Materials*, 18, 763-766.
- Li M., Wei Y., Zheng J., Zhu D., Xu C., 2014. Highly contrasted and stable electrochromic device based on well-matched viologen and triphenylamine. *Organic Electronics*, 15, 428-434.
- Liao Y., Zhang C., Zhang Y., Strong V., Tang J., Li X. G, Kalantar-Zadeh K., Hoek E. M. V, Wang K. L., Kaner R. B., 2011. Carbon Nanotube/Polyaniline Composite Nanofibers: Facile Synthesis and Chemosensors. *Nano Letters*, 11, 954-959.
- Lin, S.-Y., Chen, Y.-C., Wang, C.M., Wen, C.Y., Shih, T.-Y., 2012. Study of MoO₃-NiO complementary electrochromic devices using a gel polymer electrolyte. *Solid State Ionic*, 212, 81-87.
- Lu W., Fadeev A.G., Mattes B.R. 2004. Fabricating conducting polymer electrochromic devices using ionic liquids, *J. Electrochem. Soc.*, 151, 33-39.
- Malinauskas A., 2001. Chemical Deposition of Conducting Polymers. *Polymer*, 42; 3957-3972.
- Mortimer R. J., Dyer A. L., Reynolds J. R., 2006. Electrochromic and organic polymeric materials for display applications. *Displays*, 27, 2-18.
- Monk, P. M. S., Mortimer, R. J., Rosseinsky, D. R., 1995. *Electrochromism: Fundamentals and Applications*. VCH, Weinheim, Germany.
- Österholm A., Kvarnström C., Ivaska A., 2011. Ionic liquids in electrosynthesis and characterization of a polyazulene-fullerene composite. *Electrochimica Acta*, 56, 1490-1497.
- 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., 2004. Electrochemical synthesis of polypyrrole in ionic liquids. *Polymer*, 45, 1447-1453.
- Pringle J.M., Forsyth M., MacFarlane D.R. 2005. The influence of the monomer and the ionic liquid on the electrochemical preparation of polythiophene, *Polymer*, 46, 2047-2058.
- Reichardt, C., 1992. Solvatochromism, thermochromism, piezochromism, halochromism and chri-solvatochromism of pyridinium N-phenoxide betaine dyes. *Chem. Soc. Rev.*, 21, 147-153.
- Reyes-Gil K. R., Stephens Z. D., Stavila V., Robinson D. B., 2015. Composite WO₃/TiO₂ Nanostructures for High Electrochromic Activity. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 7, 2202-2213.
- Rodrigues L.C., Barbosa P.C., Silva M.M., Smith M.J., Gonçalves A., Fortunato E., 2009. Application of hybrid materials in solid-state electrochromic devices. *Optical Materials*, 31, 1467-1471.
- Sekiguchi K., Fuchigami T. 2002. Electropolymerization of pyrrole in 1-ethyl-3-methylimidazolium trifluoromethanesulfonate room temperature ionic liquid, *Electrochem Commun.*, 4, 881-885.
- Singh R., Kumar A., 2016. Effect of electrode surface on the electrochromic properties of electropolymerized poly(3,4-ethylenedioxythiophene) thin films, 30, 67-75.
- Singh, R., Kumar, A., 2015. Effect of electrode surface on the electrochromic Properties of electropolymerized poly(3,4-ethlyenedioxythiophene) thin Films. *Organic Electronics*, 30, 67-75.
- Skoog, D.A., West, D.M. Holler, F.J., 1996. *Fundamentals of Analytical Chemistry*, 7th Edition, Saunders College Publishing, Orlando, Florida.
- Subbiah, T., Bhat, G.S., Tock, R.W., Parameswaran, S., Ramkumar, S.S., 2005. Electrospinning of Nanofibers, *Journal of Applied Polymer*, 96,557-569.
- Su P.G., Peng Y.T., 2014. Fabrication of a room-temperature H₂S gas sensor based on PPy/WO₃ nanocomposite films by in-situ photopolymerization,

- Sensors and Actuators B: Chemical, 193, 637-643.
- Song H.K., Palmore G. T. R., 2006. Redox-Active Polypyrrole: Toward Polymer-Based Batteries, *Advanced Materials*, 18, 1764-1768.
- Thompson B.C., Schottland P., Zong K.W., Reynolds J.R., 2000. In situ colorimetric Analysis of electrochromic polymers and devices, *Chemistry of Materials*, 12, 1563-1571.
- Thakur, V.K., Ding, G., Ma, J., Lee, P.S., Lu, X. 2012. Hybrid Materials and Polymer Electrolytes for Electrochromic Devices Applications. *Adv. Mater.* 2012, 24, 4071-4096.
- Türktaş B.E., 2006. İletken Polimer-Kil Kompozitlerinin Sentezi ve Bu Kompozitlerin Adsorpsiyon Özelliklerinin İncelenmesi. Yüksek Lisans Tezi, Süleyman Demirel Üniversitesi, Isparta.
- Virji S., Huang J., Kaner R. B., Weiller B. H., 2004. Polyaniline nanofiber gas sensors: examination of response mechanism, *Nano Letters*, 4, 491-496.
- Wagner M., Kvarnström C., Ivaska A., 2010. Room temperature ionic liquids in electrosynthesis and spectroelectrochemical characterization of poly(para-phenylene). *Electrochimica Acta*, 55, 2527-2535.
- Wang G., Fu X., He L., Huang X., Miao Q., 2014. Synthesis, electrochemical and electrochromic properties of novel 2,4,6-Tri(pyridine-4-yl) pyridinium derivatives. *Organic Electronics*, 15, 622-630.
- Wilkes J.S. 2004. Properties of ionic liquid solvents for catalysis, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 214, 11-17.
- Wu W. T., Liao W. P., Chen J. S., Wu J. J., 2010. An Efficient Route to Nanostructured Tungsten Oxide Films with Improved Electrochromic Properties. *ChemPhysChem*, 11, 3306-3312.
- Yan H. L., Zhang L., Shen J. Y., Chen Z. J., Shi G. Q., Zhang B. L., 2006. Synthesis, property and field-emission behavior of amorphous polypyrrole and field-emission behavior of amorphous polypyrrole nanowires, *nanotechnology*, 17, 3446-3450.
- Yang Z., Zhang J., Kintner-Meyer M., Lu X., Choi D., Lemmon J., Liu J., 2011.

Electrochemical energy storage for green grid, Chem. Rev.,
111, 3577-3613.

Yılmaz M., 2008. Çözünür Polianilin, Poli(N-etilanilin), Poli(N-metilanilin) Sentezi,
Karaterizasyonu ve Membran Uygulamaları. Yüksek Lisans Tezi,
Anadolu Üniversitesi, Türkiye.

Zhang X. Y., Goux W. J., Manohar S. K., 2004. Synthesis of polyaniline nanofibers
by“nanofiber seeding”. Journal of the American Chemical Society,
126, 4502-4503.

Zhang S., Sun N., He X., Lu X., Zhang X., 2006. Physical Properties of Ionic
Liquids: Database and Evaluation. Journal of Physical and
Chemical Reference Data, 35, 1475-1517.

ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı : Ali İhsan KÖMÜR
Doğum Yeri ve Yılı : Burdur-Bucak, 1992
Medeni Hali : Bekar
Yabancı Dili : İngilizce
E-posta : aliihsankomur@gmail.com



Eğitim Durumu

Lise : Antalya, Necati Dölen Lisesi, 201
Lisans : SDÜ, Fen-Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü

Mesleki Deneyim

TUBİTAK-COST Project number: 114Z3212014-2016 (in progress)

Suleyman Demirel University

Project Title: Electrochromic Nanofibers prepared in the presence of ionic liquids

Proje Başlığı : İyonik sıvılar varlığında hazırlanan Elektrokromik Nanolifler

The Project work is an unique study in terms of synthesis of novel conducting polymer/WO₃ nanocomposite fibers in the presence of different ionic liquids, nanofiber production from these nanocomposites and application of these materials to electrochromic device designs.

TUBİTAK-COST-114Z321

SÜLEYMAN DEMİREL ÜNİVERSİTESİ Bilimsel Araştırma Projeleri

Project Title: Electrochromic Properties Tungsten Oxide/Conducting Polymer Hybride NanoFibers

Proje Başlığı : Tungsten Oksit/İletken Polimer Hibrit Nanoliflerinin Elektrokromik Özellikleri

Teknik Beceriler

Electrospinningsystem

Potentiostat

Thermogravimetricanalyses (TGA)

Fourprobeconductivity-meter

Scanning Electron Microscopy/Energy-dispersive X-ray spectroscopy (SEM/EDS)

Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR)

Spectrophotometers

Electronbeam system and various plasma techniques (rfplasma,magnetronsputtering)

Üye olunan Dernek ve Kuruluşlar

COST (EUROPEAN COOPERATION IN SCIENCE AND TECHNOLOGY)

Yapılan Yayınlar

Cigdem Dulgerbaki, Neslihan Nohut Maslakci, Ali Ihsan Komur, Aysegul Uygun Oksuz, Chemical synthesis and characterization of poly(3,4-ethylenedioxythiophene)/tungsten composite materials in the presence of ionic liquids,Composite Interfaces, 23 (2016) 297-307

Ahmed Hala, Gozde Yurdabak Karaca, Esin Eren, Lutfi Oksuz, Ferhat Bozduman, Melek Kiristi, Ali Ihsan Komur ,Ali Gulec, Aysegul Uygun Oksuz , Surface Properties of Plasma Treated Wool and Denim Fabrics, The Research Journal of Textile and Apparel , submitted

Cigdem Dulgerbaki, Neslihan Nohut Maslakci, Ali Ihsan Komur, Aysegul Uygun Oksuz, PEDOT/WO₃ Hybrid Nanofiber Architectures for High Performance Electrochromic Devices, Electroanalysis,28 (2016) 1-9. DOI : 10.1002/elan.201501154

CigdemDulgerbaki, Neslihan Nohut Maslakci, Ali Ihsan Komur, Aysegul Uygun Oksuz, Electrochromic device based on electrospun WO₃ nanofibers, Materials Research Bulletin 72 (2015) 70–76

Esin Eren , Lutfi Oksuz , Ali Ihsan Komur ,Ferhat Bozduman, Neslihan Nohut Maslakci , Aysegul Uygun Oksuz ,Atmospheric pressure plasma treatment of wool fabric structures, Journal of Electrostatics 77 (2015) 69-75

Konferans ve Seminerler

Cigdem Dulgerbaki, Neslihan Nohut Maslakci, Ali Ihsan Komur, Aysegul Uygun Oksuz, WO₃ ve PEDOT Bazlı Hibrit Elektrokromik Nanolifler, 5. Fiziksel Kimya Kongresi, 16-19 Mayıs 2015, KONYA

Ali Ihsan Komur,Cigdem Dulgerbaki, Neslihan Nohut Maslakci,Aysegul Uygun Oksuz, WO₃ Nanolif Bazlı Elektrokromik Cihazlar, 5. Fiziksel Kimya Kongresi, 16-19 Mayıs 2015, KONYA

Ferhat Bozduman,Ali Ihsan Komur, Seyhan Ulusoy, Lutfi Oksuz, Melek Kiristi, Aysegul Uygun Oksuz, Atmospheric Pen Plasma Sterilizing Help Paper Surface,International Conference of Plasma Science (ICOPS 2015),24-28 Mayıs,Belek,Antalya

Cigdem Dulgerbaki, Neslihan Nohut Maslakci, Ali Ihsan Komur, Lutfi Oksuz Aysegul Uygun Oksuz, Highly Efficient Electrochromic Devices Based on Electrospun PEDOT/WO₃ Hybrid Nanofibers, Annual CM1402 Crystallize COST meeting, 6-8 April 2016, PORTUGAL

Cigdem Dulgerbaki, Neslihan Nohut Maslakci, Ali Ihsan Komur, Aysegul Uygun Oksuz, Ultrathin Tungsten Oxide/Conducting Polymer Hybrid Nanofiber Assemblies for Electrochromic Devices, European Advanced Materials Congress 2016 , 23-25 August 2016, SWEDEN

Cigdem Dulgerbaki, Neslihan Nohut Maslakci, Ali Ihsan Komur, Aysegul Uygun Oksuz, Polipirol/WO₃ Hibrit Nanolif Bazlı Elektrokromik Cihazlar, VI. Ulusal Polimer Bilim ve Teknolojisi Kongresi, 4-7 Eylül 2016, ANKARA

Ali Ihsan Komur,Cigdem Dulgerbaki, Neslihan Nohut Maslakci, Aysegul Uygun Oksuz, WO₃ / PEDOT Hibrit Nanolif Bazlı Elektrokromik Cihazlar, VI. Ulusal Polimer Bilim ve Teknolojisi Kongresi, 4-7 Eylül 2016, ANKARA

Dulgerbaki C., Maslakci Nohut N., Komur A. I., Oksuz Uygun A., 2016. Tungsten Oxide–Organic Framework Thin Films Composed of Hybrid Nanofibers Exhibiting Reversible Electrochromism. Science and Applications of Thin Films, Conference & Exhibition (SATF), 19-23 September 2016, Çeşme, İZMİR.

Oksuz Uygun A., Dulgerbaki C., Maslakci Nohut N., Komur A. I., 2016. Synergistic Tungsten Oxide/Conducting Polymer Hybrid Nanofiber Assemblies for Highly Efficient Electrochromic Devices. Science and Applications of Thin Films, Conference & Exhibition (SATF), 19-23 September 2016, Çeşme, İZMİR.



Referans

Prof. Dr. Aysegul Uygun Oksuz(M.S. Supervisor)

Süleyman Demirel Üniversitesi,Kimya Bölümü

Phone: +90246 2114082

aysegul.uygun@yahoo.com