

T.C.
ÇANAKKALE ONSEKİZ MART ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
YÜKSEK LİSANS TEZİ

ÇOK TABAKALI ELEKTROKROMİK
YÜZEY MALZEMELERİ VE ÖZELLİKLERİ

Gülizar Elif DEMİR

Biyomühendislik ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı

Tezin Sunulduğu Tarih: 14/01/2016

Tez Danışmanı:

Doç. Dr. Mehmet YILDIRIM

ÇANAKKALE

Gülizar Elif DEMİR tarafından Doç. Dr. Mehmet YILDIRIM yönetiminde hazırlanan ve **14/01/2016** tarihinde aşağıdaki jüri karşısında sunulan “**Çok Tabakalı Elektrokromik Yüzey Malzemeleri Ve Özellikleri**” başlıklı çalışma, Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü **Biyomühendislik ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı**’nda **YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak oybirliği/oyçokluğu ile kabul edilmiştir.

JÜRİ

Doç. Dr. Mehmet YILDIRIM

Başkan

Yard. Doç. Dr. Uğur CENGİZ

Üye

Yard. Doç. Dr. Ruhan BENLİKAYA

Üye

Prof. Dr. Levent GENÇ

Müdür

Fen Bilimleri Enstitüsü

Sıra No:.....

Bu tez çalışması TUBİTAK tarafından 113Z246 no'lu projeden desteklenmiştir.

İNTİHAL (AŞIRMA) BEYAN SAYFASI

Bu tezde görsel, işitsel ve yazılı biçimde sunulan tüm bilgi ve sonuçların akademik ve etik kurallara uyularak tarafımdan elde edildiğini, tez içinde yer alan ancak bu çalışmaya özgü olmayan tüm sonuç ve bilgileri tezde kaynak göstererek belirttiğimi beyan ederim.

Gülizar Elif DEMİR

TEŞEKKÜR

Çalışmalarımın her aşamasında bilgi ve tecrübelerini aktararak beni yönlendiren, gelişmeye katkıda bulunan, yaptığım çalışmalarda bana güvenerek laboratuvar imkanlarından sınırsız bir şekilde yararlanmamı sağlayan danışman hocam sayın Doç. Dr. Mehmet YILDIRIM'a,

Çalışmalarım esnasında ihtiyaç duyduğum bilgi ve tecrübelerini benden esirgemeyen sayın Yrd. Doç. Dr. Uğur CENGİZ'e,

Rahat bir çalışma ortamı ve zengin bir laboratuvar imkanı sunan, tecrübe ve birikimlerinden istifade ettiğim sayın Prof. Dr. İsmet KAYA'ya, laboratuvar arkadaşım Aysel ÇAĞLAR'a, deneylerim sırasında karşılaştığım sorunların çözümünde yardımlarını ve dostluğunu esirgemeyen Dr. Kevser TEMİZKAN, Esra KILAVUZ ve Nilay TEZEL'e

Tez çalışmalarımı destekleyen Türkiye Bilim ve Teknoloji Araştırma Kurumu (TÜBİTAK)'a

Çalışmalarımın her aşamasında yanımda olan ve desteğini benden esirgemeyen sevgili eşim Abdulkerim DEMİR'e

Çalışmalarım esnasında manevi desteklerini her zaman hissettiğim değerli aileme teşekkür ederim.

Gülizar Elif DEMİR
Çanakkale, Ocak 2016

SİMGELER VE KISALTMALAR

γ	Yüzey Gerilimi
η	Verim
θ	Temas Açısı
$^{\circ}$	Derece
$^{\circ}\text{C}$	Derece Celcius
<	Küçüktür
=	Eşittir
ϕ	Sıvı/Katı Yüzey Alanının Oranı
r	Pürüzlülük Faktörü
F	Flor
C	Karbon
N	Azot
H	Hidrojen
Ag	Gümüş
Pt	Platin
eV	Elektron-volt
S	Siemens
m	Metre
cm	Santimetre
μm	Mikrometre
nm	Nanometre
mN	Milnewton
mL	Mililitre
μL	Mikrolitre
M	Molarite
V	Volt
s	Saniye
FeCl_3	Demir (III) klorür
FeCl_2	Demir (II) klorür
HCl	Hidrojen Klorür
WO_3	Tungsten Trioksit
IrO_2	Iridyum Dioksit

LiClO ₄	Lityum Perklorat
Nb ₂ O ₅	Niobyum Pentaoksit
ITO	İndiyum Kalay Oksit
Py	Pirol
Carb	Karbazol
Th	Tiyofen
EDOT	3,4-etilendioksitiyofen
EDOP	3,4-etilendioksipirol
PPy	Polipirol
PCarb	Polikarbazol
PTh	Politiyofen
PEDOT	Poli(3,4-etilendioksitiyofen)
PEDOP	Poli(3,4-etilendioksipirol)
ProDOP	3,4-propilendioksipirol
PSS	Poli(stiren sülfonat)
PNMPy	Poli(N-metil pirol)
PMT	Poli(3- metil tiyofen)
MeCN	Asetonitril
FTMA	4,4'-(9H-floren-9,9-diil)bis(N-(tiyofen-2-ilmetilen)anilin)
EC	Elektrokromik
ECD	Elektrokromik Cihazlar
LBL	Tabaka-Tabaka
RGB	Kırmızı-Yeşil-Mavi
T	Geçirgenlik
UV	Ultraviyole
vis	Görünür
KS	Katı-Sıvı
SB	Sıvı-Buhar
KB	Katı-Buhar
TA	Kayma Açısı
SFE	Serbest Yüzey Enerjisi
SEM	Taramalı Elektron Mikroskobu
AFM	Atomik Kuvvet Mikroskobu
CV	Döngüsel Voltametri

ÖZET

ÇOK TABAKALI ELEKTROKROMİK YÜZEY MALZEMELERİ VE ÖZELLİKLERİ

Gülizar Elif DEMİR

Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Biyomühendislik ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı Yüksek Lisans Tezi

Danışman: Doç. Dr. Mehmet YILDIRIM

14.01.2016, 58

Polimerik tabanlı elektrokromik (EC) malzemelerin kullanım alanlarındaki çeşitlilik ve getirdiği avantajlar bu konu ile ilgili çalışmaların sayısını günden güne arttırmaktadır. Bu çalışmalarda polikarbazol (PCarb), politiyofen (PTh), polipirol (PPy) vb. iletken polimer ana iskeletine sahip türlerin farklı süstitüe gruplarla modifiye edilerek EC özellikleri (renk skalaları, optiksel karşıtlık ve EC kararlılık gibi) çeşitlendirilmektedir. Polimerik EC yüzeylerin ıslanabilirlik özellikleri de incelenmekte ve hidrofobik-süperhidrofobik özellikli türler geliştirilerek kendi kendini temizleyen EC yüzey malzemeleri geliştirilmeye çalışılmaktadır.

İletken polimerik filmlerde EC özelliklerin çeşitlendirilmesi için farklı bir yöntem olarak tabaka-tabaka (LBL) elektrokimyasal kaplama yöntemi kullanılarak çok tabakalı EC filmler elde edilebilir. Bu şekilde hazırlanacak çok tabakalı EC polimer filmlerin bileşenlerine ait tek tabakalı türlerine göre daha farklı renk değişim özelliklerine, EC karakteristiklere ve pürüzlülük ve ıslanabilirlik gibi yüzey özelliklerine sahip olmaları beklenir.

Bu amaçla bu çalışmada LBL elektrokimyasal kaplama tekniği ile tiyofen (Th), pirol (Py), karbazol (Carb), 3,4-etilendioksitiyofen (EDOT) ve 3,4-etilendioksipirol (EDOP) monomerlerinin ITO kaplı cam elektrotlar üzerine farklı kombinasyonlarda kaplanması gerçekleştirildi. Her filmde PPy en alt tabaka olarak kaplandı ve ikinci ve üçüncü tabakalar değiştirildi. Elde edilen tabakalı filmlerin optiksel özellikleri UV-vis ve spektroeletrokimyasal analiz yöntemleriyle belirlendi. Aynı zamanda yüzey temas açısı ölçümü ile yüzey ıslanabilirlik özellikleri belirlendi. Atomik kuvvet mikroskobu (AFM) ile yüzey pürüzlülüğü ile ıslanma özellikleri arası ilişki incelendi. Taramalı elektron

mikroskobu (SEM) ile tabaka kalınlıkları belirlendi. EC polimerik tabakaların değiştirilmesiyle redoks durumlarındaki (yükseltgenmiş ve nötral formlar) görünür bölge absorpsiyon bandlarında belirgin farklılıklar elde edildi. Buna göre çok tabakalı EC filmler kullanılarak farklı EC özelliklere sahip polimerik filmlerin EC cihaz (ECD) tasarımında kullanılabilceği gösterildi. Denge temas açısı ölçümü sonuçları çok tabakalı filmlerde hidrofilik poli(3,4-etilendioksitiyofen)'in (PEDOT) kullanılmasıyla temas açısında düşüş olduğunu gösterdi. Ancak hidrofobik PCarb tabakası filmlerin temas açısı değerlerini artırdı. Ayrıca poli(3,4-etilendiokspiro)l'ün (PEDOP) kullanıldığı türlerde EC kararlılığın düştüğü ve genellikle ECD yapımına uygun olmayan türlerin elde edilmesine sebep olduğu belirlendi.

Anahtar Kelimeler: Elektrokromizm, Tabaka-Tabaka Kaplama, Çok Tabakalı Yüzeyler, Islanabilirlik

ABSTRACT

MULTILAYER ELECTROCHROMIC SURFACE METERIALS AND PROPERTIES

Gülizar Elif DEMİR

Çanakkale Onsekiz Mart University

Natural And Applied Sciences

Bioengineering and Materials Science Engineering Thesis of Master of Science

Advisor: Doç. Dr. Mehmet YILDIRIM

14.01.2016, 58

The diversity in fields where polymeric-based electrochromic (EC) materials are used and their advantages are increase the number of studies on this subject. In these studies, the EC properties (i.e, colour scales, optical contrast and EC stability etc.) of the types of substances (i.e, types) having conducting polymer framework, such as polycarbazole (PCarb), polythiophene (PTh), polypyrrole (PPy) are diversily increased by modifying them with different substituted groups. The wettability properties of polymeric EC surfaces have been studied and self-cleaning EC surface materials are being developed at the moment by developing the types having hydrophobic-superhydrophobic properties.

As a different method for diversification of EC properties in conducting polymeric films, multilayer EC films can be obtained by using layer-by layer (LBL) electrochemical coating method. It is expected that layer-by-layer EC polymer films to be deposited in this way have more different colour change properties, EC characteristics and surface properties, such as roughness and wettability according to mono layer types belonging to their component.

In this study, for above mentioned purposes, the coating process of thiophene (Th), Pyrrole (Py), carbazole (Carb), 3,4-ethylenedioxythiophene (EDOT) and 3,4-ethylenedioxyppyrole (EDOP) monomers have been performed at different combinations onto ITO-coated glass electrodes by LBL electrochemical coating technique. For every film, PPy has been coated as bottom layer and the second and the third layers were changed. Optical properties of multilayer films obtained were determined by UV-vis and spectroelectrochemical analysis methods. At the same time surface wettability properties were determined by using the surface contact angle measurements. The relation between

wettability properties and surface roughness were studied with Atomic Force Microscope (AFM). Layer thickness was studied with Scanning Electron Microscope (SEM). By replacing EC polymeric layers, the significant differences were observed between the visible region absorption bands in redox states (e.g oxidized and neutral forms). It was proven that polymeric films with different EC properties can be used in EC device design by using multilayer EC films. The results for the equilibrium contact angle measurements showed that there were decreases in contact angle by using hydrophilic poly(3,4-ethylenedioxythiophene) (PEDOT) in multilayer EC films. But hydrophobic PCarb layer increased the contact angle value for films. In types of films where poly(3,4-ethylenedioxy pyrrole) (PEDOP) was used, it was observed that there was a decrease in stability and that the use of PEDOP caused the types of films not suitable for ECD construction to exist.

Keywords: Electrochromism, Layer-by-Layer Deposition, Multilayer Surfaces, Wettability

İÇİNDEKİLER

	Sayfa No
TEZ SINAVI SONUÇ FORMU	ii
İNTİHAL BEYAN SAYFASI	iii
TEŞEKKÜR	iv
SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ	v
ÖZET	viii
ABSTRACT	x
ŞEKİLLER DİZİNİ	xiv
ÇİZELGELER DİZİNİ	xvii
BÖLÜM 1 - GİRİŞ	1
1.1. İletken Polimerler	1
1.1.1. İletkenlik Mekanizması ve Katkılama (Doplama)	2
1.1.2. İletken Polimerlerin Sentezi	4
1.2. Elektrokromizm	6
1.2.1. Polimerik Elektrokromikler	7
1.2.2. Elektrokromik Cihazlar (ECD)	8
1.2.3. Elektrokromik Cihazların Karakterizasyonu	8
1.3. Yüzeylerde Islanabilirlik	9
1.3.1 Islanmayı Etkileyen Faktörler	10
BÖLÜM 2 – ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR	17
BÖLÜM 3 – MATERYAL VE YÖNTEM	25
3.1. Materyal	25
3.1.1. Kullanılan Kimyasal Maddeler	25
3.1.2. Kullanılan Cihaz ve Ekipmanlar	25
3.2. Yöntem	25
3.2.1. Tabaka-Tabaka (LBL) Elektrokimyasal Kaplama Tekniği İle Çok Tabakalı Elektrokromik Filmlerin Hazırlanması	25
3.2.2. Spektroelektrokimyasal Ölçümler	28
3.2.3. Film Kalınlığının Belirlenmesi	29
3.2.4. Yüzey Morfolojisi ve AFM Analizi	29
3.2.5. Yüzey Temas Açısı Ölçümü	29
BÖLÜM 4 – ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA	31
4.1. Optiksel Özellikler	31
4.2. Elektrokromik Özellikler	34
4.3. Spektroelektrokimyasal Kararlılık	41
4.4. Film Kalınlıkları	47

4.5. Yüzey Karakterizasyonu	48
BÖLÜM 5 – SONUÇ VE ÖNERİLER	53
KAYNAKLAR	54
EKLER.....	I
EK-1: TEZ KAYNAKLI ULUSLARARASI YAYIN.....	I
EK-2: YAYINLANMIŞ BİLDİRİ	XIV
ÖZGEÇMİŞ.....	XVI

ŞEKİLLER DİZİNİ

Sayfa No

Şekil 1.1. Polipirolün FeCl ₃ ile oksidatif polimerizasyonu (Wallace ve ark., 2003)	4
Şekil 1.2. Politiyofenin elektrokimyasal polimerizasyon için önerilen reaksiyon mekanizması (a) radikal-monomer bağlanması (b) radikal-radikal bağlanması (Mortimer, 2006).....	6
Şekil 1.3. Elektrokromik cihazların şematik gösterimi.....	8
Şekil 1.4. Yüzeze bırakılan sıvı damlasını etkileyen kuvvetler ve temas açısı	9
Şekil 1.5. (a) Nelumbo nucifera yaprağı, (b) Viola tricolor, (c) Dolomedes triton	10
Şekil 1.6. Pürüzlü yüzey üzerindeki su damlası (a) Wenzel durumu, (b) Cassie-Baxter durumu	13
Şekil 1.7. EDOP ve ProDOP monomerlerinden oluşan polimer yapıları sırasıyla (a) ve (b), yüzeylerin SEM görüntüleri (x25000) (c) ve (d) (Darmanin, 2009)	14
Şekil 1.8. Değişen alkil zincir uzunluklarında EDOP polimeri yapısı (Darmanin, 2012)...	15
Şekil 1.9. Amit grubunun yüzeyin ıslanabilirliğine etkisinin değerlendirildiği polimerlerin yapıları ile SEM görüntüleri (x10000) (Darmanin ve Guittard, 2013).....	16
Şekil 2.1. EDOTSO ₂ yapısı (Çamurlu ve ark., 2011).....	17
Şekil 2.2. (a) Nötral ve yükseltgen formda P(EDOTSO ₂), (b) Çeşitli potansiyel değerlerinde P(EDOTSO ₂ -EDOT), (c) Hazırlanan ECD renk değişimi (Çamurlu ve ark., 2011)	17
Şekil 2.3. P(PE/EDOT) kopolimerinin gösterilen potansiyel değerlerindeki renk görüntüleri (Hu ve ark., 2012)	18
Şekil 2.4. ITO kaplı cam üzerine kaplanmış PTBPPQ polimerik filminin farklı potansiyel değerlerindeki spektrumları (Celebi ve ark., 2009)	19
Şekil 2.5. PMT/Elektrolit/PEDOT filminin (a) -1.5 V (b) +1.5 V gösterimi (Rios ve ark., 2010)	19
Şekil 2.6. Sentezlenen poliamit yapısı ve bağlanan gruplar (Hsiao ve ark., 2013)	20
Şekil 2.7. 5d yapısındaki poliamitin spektroeletrokimyasal ölçüm sonuçları (Hsiao ve ark., 2013)	20
Şekil 2.8. Sentezlenen Tiyofen ve Pirol yapılarını içeren kopolimerler (Yıldırım ve ark., 2013)	21
Şekil 2.9. (a) PS-Carb makromonomerinin oksidasyon mekanizması, (b) poli(PS-Carb)/PEDOT materyalinin spektroeletrokimyasal ölçümleri, (c) poli(PS-Carb)/PEDOT materyalinin tekrarlanan voltaj değişimine bağlı kararlı optiksel absorbans değişimi (d) poli(PS-Carb)/PEDOT materyalinin nötral ve yükseltgenmiş halinin fotografik gösterimi (Oral ve ark., 2009).....	22
Şekil 2.10. (a) Nötral durumda kırmızı süperhidrofobik yüzey, (b) Doplanmış durumda mavi-yeşil süperhidrofilik yüzey, (c) nötral ve doplanmış durumdaki filmlerin absorbans spektrumları (Xu ve ark., 2013).....	24
Şekil 3.1. Elektropolimerizasyon düzeneğine bir örnek	26
Şekil 3.2. Elektropolimerizasyonda kullanılan monomer yapıları	26
Şekil 3.3. Hazırlanan üç tabakalı bir film örneğinin üst ve yan kesitten şematik gösterimi	27
Şekil 3.4. Hazırlanan iki ve üç tabakalı filmler	28
Şekil 3.5. Spektroeletrokimyasal ölçümler için kullanılan deney düzeneği	28
Şekil 3.6. Yüzey temas açısı ölçüm cihazı.....	30
Şekil 4.1. Tek tabakalı PPy, iki tabakalı PPy/PEDOT ve üç tabakalı PPy/PEDOT/PTh, PPy/PEDOT/PCarb, PPy/PEDOT/PEDOP filmlerinin UV-vis spektrumları...	32
Şekil 4.2. Tek tabakalı PPy, iki tabakalı PPy/PEDOP ve üç tabakalı PPy/PEDOP/PTh, PPy/PEDOP/PCarb, PPy/PEDOP/PEDOT filmlerinin UV-vis spektrumları...	33

Şekil 4.3. Tek tabakalı PPy, iki tabakalı PPy/PCarb ve üç tabakalı PPy/PCarb/PEDOP filmlerinin UV-vis spektrumları	33
Şekil 4.4. Tek tabakalı PPy, iki tabakalı PPy/PTh ve üç tabakalı PPy/PTh/PCarb, PPy/PTh/PEDOT filmlerinin UV-vis spektrumları	34
Şekil 4.5. PPy/PEDOT iki tabakalı filminin spektroeletrokimyasal değişimi (a) 2D (b) 3D	36
Şekil 4.6. PPy/PEDOT/PCarb üç tabakalı filminin spektroeletrokimyasal değişimi (a) 2D (b) 3D	36
Şekil 4.7. PPy/PEDOT/PTh üç tabakalı filminin spektroeletrokimyasal değişimi (a) 2D (b) 3D	37
Şekil 4.8. PPy/PEDOT/PEDOP üç tabakalı filminin spektroeletrokimyasal değişimi (a) 2D (b) 3D	37
Şekil 4.9. PPy/PEDOP iki tabakalı filminin spektroeletrokimyasal değişimi (a) 2D (b) 3D	38
Şekil 4.10. PPy/PEDOP/PCarb üç tabakalı filminin spektroeletrokimyasal değişimi (a) 2D (b) 3D	38
Şekil 4.11. PPy/PEDOP/PTh üç tabakalı filminin spektroeletrokimyasal değişimi (a) 2D (b) 3D	39
Şekil 4.12. PPy/PEDOP/PEDOT üç tabakalı filminin spektroeletrokimyasal değişimi (a) 2D (b) 3D	39
Şekil 4.13. PPy/PCarb/PEDOP üç tabakalı filminin spektroeletrokimyasal değişimi (a) 2D (b) 3D	40
Şekil 4.14. PPy/PTh/PCarb üç tabakalı filminin spektroeletrokimyasal değişimi (a) 2D (b) 3D	40
Şekil 4.15. PPy/PTh/PEDOT üç tabakalı filminin spektroeletrokimyasal değişimi (a) 2D (b) 3D	41
Şekil 4.16. PPy/PEDOT filminin spektroeletrokimyasal kararlılığı	42
Şekil 4.17. PPy/PEDOT/PTh filminin spektroeletrokimyasal kararlılığı	42
Şekil 4.18. PPy/PEDOT/PCarb filminin spektroeletrokimyasal kararlılığı	43
Şekil 4.19. PPy/PEDOT/PEDOP filminin spektroeletrokimyasal kararlılığı	43
Şekil 4.20. PPy/PEDOP filminin spektroeletrokimyasal kararlılığı	44
Şekil 4.21. PPy/PEDOP/PEDOT filminin spektroeletrokimyasal kararlılığı	44
Şekil 4.22. PPy/PEDOP/PCarb filminin spektroeletrokimyasal kararlılığı	45
Şekil 4.23. PPy/PEDOP/PTh filminin spektroeletrokimyasal kararlılığı	45
Şekil 4.24. PPy/PCarb/PEDOP filminin spektroeletrokimyasal kararlılığı	46
Şekil 4.25. PPy/PTh/PCarb filminin spektroeletrokimyasal kararlılığı	46
Şekil 4.26. PPy/PTh/PEDOT filminin spektroeletrokimyasal kararlılığı	47
Şekil 4.27. Film kalınlıklarının ölçüldüğü SEM görüntüleri (a) PPy filmi, (b) PPy/PEDOT filmi, (c) PPy/PEDOP filmi, (d) PPy/PEDOT/PCarb filmi, (e) PPy/PEDOP/PEDOT filmi	48
Şekil 4.28. Temas açısı görüntüleri (a) PPy/PEDOT, (b) PPy/PEDOT/PCarb, (c) PPy/PTh/PCarb	49
Şekil 4.29. Bazı filmlerin AFM görüntüleri (a) PPy/PEDOP, (b) PPy/PEDOT	51
Şekil 4.30. Bazı filmlerin AFM görüntüleri (a) PPy/PEDOP/PEDOT, (b) PPy/PEDOT/PCarb	52

ÇİZELGELER DİZİNİ

Sayfa No

Çizelge 1.1. Bazı iletken polimerler, keşfedilme yılları, yapıları, band boşlukları ve iletkenlikleri	2
Çizelge 1.2. Etkileşim gücünün ıslaklık derecesine ve buna bağlı olarak temas açısı değerine etkisi	11
Çizelge 1.3. Bazı sıvıların verilen sıcaklıktaki yüzey gerilimi değerleri.....	12
Çizelge 4.1. Hazırlanan filmlerin su ile denge temas açısı ölçüm sonuçları	49
Çizelge 4.2. Bazı filmlerin su ile denge temas açısı ve pürüzlülük değerleri.....	50

BÖLÜM 1

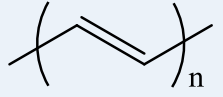
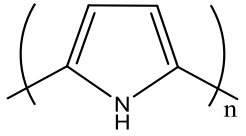
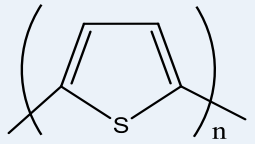
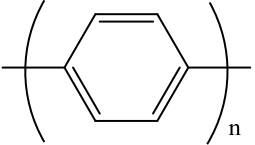
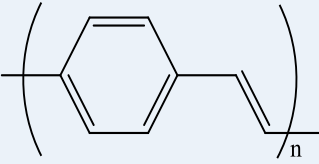
GİRİŞ

Elektrokromik yüzey malzemeleri endüstriyel olarak akıllı camlar ve ekran teknolojisi gibi uygulama alanlarına sahip, uygulanan elektriksel potansiyel ile renk değişimine uğrayan güncel önemi yüksek malzemelerdir. Günlük kullanımda inorganik malzeme temelli çeşitli elektrokromik malzemeler kullanılıyor olsa da özellikle daha ekonomik, üretimi ve kullanımı kolay olması açısından polimerik tabanlı elektrokromik malzemeler son yılların dikkat çeken araştırma konusudur. Bu alanda yapılan pek çok çalışmada yapısal modifikasyonlar kullanılarak çeşitli renk ve renk değişimlerine sahip, optiksel kararlılığı yüksek polimerik elektrokromikler elde edilmiştir. Özellikle tiyofen, pirol ve karbazol temelli pek çok elektroaktif monomer türü sentezlenerek elektropolimerizasyon tekniğiyle elektrokromik özellikli polimerlerine dönüştürülmüştür. Bu polimerik yüzeylerin uygulanan potansiyele bağlı olarak renk değişimleri farklı farklı olmaktadır. Pratik uygulamada bu tür malzemelerin dış etkilere maruz kaldığında kirlenme-aşınma problemi de ortaya çıkacaktır. Bu nedenle EC yüzeylerin hidrofobitesini artırmaya dönük çalışmalar da bulunmaktadır.

1.1. İletken Polimerler

Polimerlerin iletkenliğinin incelenmesine yönelik çalışmalar 1960'larda başladı. 1977 yılında poliasetilenin doplanmasıyla iletkenliğinin artırılması bu alanda atılan ilk önemli adım oldu (Chiang, 1977). Ardından 1987 yılında, Mac Diarmid'in sentezlediği saf poliasetilenin iletkenliğinin artırılmasıyla ilgili çalışmada ilk olarak iletken polimer terimi kullanıldı (Zuo, 1987). Bir metalin elektriksel ve kendine özgü metalik özelliklerini göstermesine rağmen optik özelliklerini ve işlenebilirliğini koruyan organik polimerler iletken polimerler olarak tanımlandı. Ancak poliasetilenin endüstriyel olarak işleme ve çözünürlük problemi araştırmacıları yeni iletken polimerlerin keşfine yönlendirdi. Bu konuda yapılan çalışmalar sonucunda günümüze kadar pek çok yeni iletken polimer sentezlendi (Zhen, 2014; Udum, 2015; Shahhosseini, 2015). Çizelge 1.1'de bazı iletken polimerler, keşfedilme yılları, yapıları, band boşlukları ve iletkenlikleri verilmiştir.

Çizelge 1.1. Bazı iletken polimerler, keşfedilme yılları, yapıları, band boşlukları ve iletkenlikleri

Polimer (Keşif Tarihi)	Yapı	Band boşluğu (eV)	İletkenlik (S/cm)
Poliasetilen (1977)		1.5	$10^3-1.7 \times 10^5$
Polipirol (1979)		3.1	$10^2-7.5 \times 10^3$
Politiyofen (1981)		2.0	$10-10^3$
Polifenilen (1979)		3.0	10^2-10^3
Poli(p-fenilen vinilen) (1979)		2.5	$3-5 \times 10^3$

1.1.1. İletkenlik Mekanizması ve Katkılama (Doplama)

Polimerlerde iletkenlik temel olarak, tek ve çiftli bağların ardışık olarak polimer zinciri boyunca sıralanması (konjugasyon) sonucu oluşur (Glarum, 1963). Çiftli bağda oldukça güçlü bir bağ olan sigma bağı ve daha az lokalize olmuş pi bağı bulunur. π -elektronu komşu karbon atomları tarafından çekilerek delokalize olursa polimerde iletkenlik sağlanmış olur (Berets, 1968; Abacı, 2013). Ayrıca polimerin yapısında bulunan heteroatomlar da (kükürt, azot vb.) konjugasyonu sağlayarak iletkenliğe katkıda bulunur. Konjuge polimerlerin iletkenliği $10^{-10} - 10^7$ S/cm gibi oldukça geniş bir aralıkta değişebilmektedir.

Polimerde iletkenliğin sağlanabilmesinde yük taşıyıcılarının hareket yetenekleri ve konsantrasyonları önemlidir. Konjuge polimerlerin bağ yapıları iletkenlik için uygun olsa da sahip olduğu band boşluğu fazla olduğundan yük taşıyıcılarının konsantrasyonu düşüktür. Band boşluğunun artışı yük taşıyıcıların konsantrasyonunu üssel olarak azaltmaktadır (Saçak, 2004). Termal uyarılmayla yeni yük taşıyıcıları oluşturulabilmektedir. Ancak

oluşan yeni yük taşıyıcılarının konsantrasyonu yeterli olmadığından iletkenlik seviyesi yalıtkan maddelerin iletkenlik seviyesine yakın bir değerde kalmaktadır. Bu iki değeri artırabilmek için dopant kullanmak daha etkili bir yöntemdir (Mazeikiene ve Malinauskas, 2000; Acar, 2008).

Polimerin yükseltgenme (elektronların yapıdan alınarak karşıt yüklerle iletkenliğin sağlanması) veya indirgenme (polimerin yapısına iletkenliğin üzerinden akmasını sağlayacak elektronların verilmesi) ile uygun bir molekül ya da atomla etkileştirilerek iletken hale getirilmesi işlemine katkılama (doplama) denir. Yükseltgenme durumu p-tipi doplama, indirgenme durumu ise n-tipi doplama olarak adlandırılır. Bu işlem için kullanılan molekül ya da atomlara dopant adı verilir. Dopantlar polimerdeki elektronların enerji kabuklarındaki geçişlerine yardımcı olan güçlü yükseltgen veya güçlü indirgen maddelerdir (Mazeikiene ve Malinauskas, 2000). Ayrıca, iletkenliğin kontrolünde kullanılan dopant miktarı önemlidir. Dopant konsantrasyonu arttıkça elektronik iletkenlik de artar. Doplanmış ve iletkenlik kazanmış polimerin tekrar yalıtkan hale dönüştürülmesi işlemi ise andoplama olarak adlandırılır (Cowie, 1991).

İletken polimerlerdeki elektriksel iletkenlik kuramsal bir temel olan band teorisi ile açıklanır. Enerji bandları, büyük moleküllerde bulunan bağ ve anti bağ enerji düzeylerinde bulunan orbitaller arası enerji seviyelerinin kaybolup, sürekli bir band gibi görünmesiyle oluşur. Moleküldeki bağ oluşumuyla elektronlar bağ ve anti bağ enerji düzeylerine yerleşirler. Dolu bağ orbitallerinin en üst seviyesindeki banda değerlik bandı denir. Değerlik bandının üzerindeki, antibağ orbitallerinin oluşturduğu en düşük seviyedeki boş banda ise iletkenlik bandı adı verilir. Bu iki band arasındaki enerji farklılığı band boşluğu olarak adlandırılır. Valans bandında bulunan bir elektronun iletkenlik bandına geçişiyle elektriksel iletkenlik sağlanır. Elektriksel iletkenlik için değerlik bandı, iletkenlik bandı veya band boşluğunda yeni bir enerji düzeyinde çiftlenmemiş elektron bulunması gerekir (Cowie, 1991; Dai, 2004; Saçak, 2004).

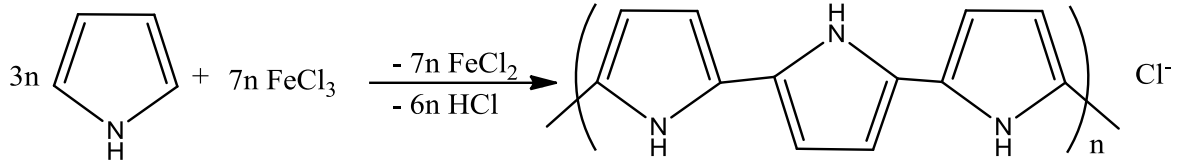
Yalıtkan maddelerde band boşluğu oldukça geniş, yarı-iletkenlerde daha dar ve iletkenlerde ise oldukça dardır. İletken maddelerde elektron hareketine engel band boşluğu bulunmadığından ve bağ bandının kısmen dolu oluşundan elektron hareketi oldukça kolaydır. Yalıtkan maddelerde ısı ve ışık uyarısıyla serbest elektronlar oluşturulsa da elektronlar band boşluğunu aşamadığı için iletkenlik sağlanamaz. Bilinen polimerlerin çoğu dolu değerlik bandına ve tamamen boş iletkenlik bandına sahip olduklarından yalıtkanlardır (Saçak, 2004). İletken polimerler ise dar band boşluğuna sahip olduğundan doplamayla değerlik bandından elektron alarak (p-doping) veya iletkenlik bandına elektron ekleyerek (n-

doping) band yapıları değiştirebilir (Dai, 2004; Saçak, 2004). İletken bir polimerde değerlik bandından bir elektronun iletkenlik bandına geçişiyle iletkenlik bandı kısmen dolu hale gelir. Bu durum polimerde polaron yapı olarak adlandırılır (Dai, 2004; Monk ve ark., 2007).

1.1.2. İletken Polimerlerin Sentezi

İletken polimerler kimyasal ve elektrokimyasal polimerizasyon başta olmak üzere, fotokimyasal polimerizasyon, plazma polimerizasyonu, piroliz yöntemleriyle de sentezlenebilir.

Kimyasal polimerizasyonda en çok kullanılan yöntem oksidatif kimyasal polimerizasyondur. Bu yöntemde monomerin geçiş metal klorürleri ile yükseltgenmesiyle veya 2,5-Dihaloheterohalkalı bileşiklerin katalizlediği Grignard reaksiyonu ile polimerleştirilmesiyle iletken polimer elde edilir. Geçiş metal klorürlerden en yaygın kullanılanı demir (III) klorür (FeCl_3)'dür. Monomerin yükseltgenmesiyle radikalik katyonlar oluşur ve oluşan radikalik katyonların reaksiyonu sonucu polimerleşme meydana gelir. Polipirolün oksidatif polimerizasyonu şematik olarak Şekil 1.1'de verilmektedir (Malinauskas, 2001). Kimyasal polimerizasyonla elde edilen polimer yalıtkan haldedir. İletken hale geçmesi için kimyasal veya elektrokimyasal olarak uyarılması gerekir (Toshima, 1995; Monk ve ark., 2007).

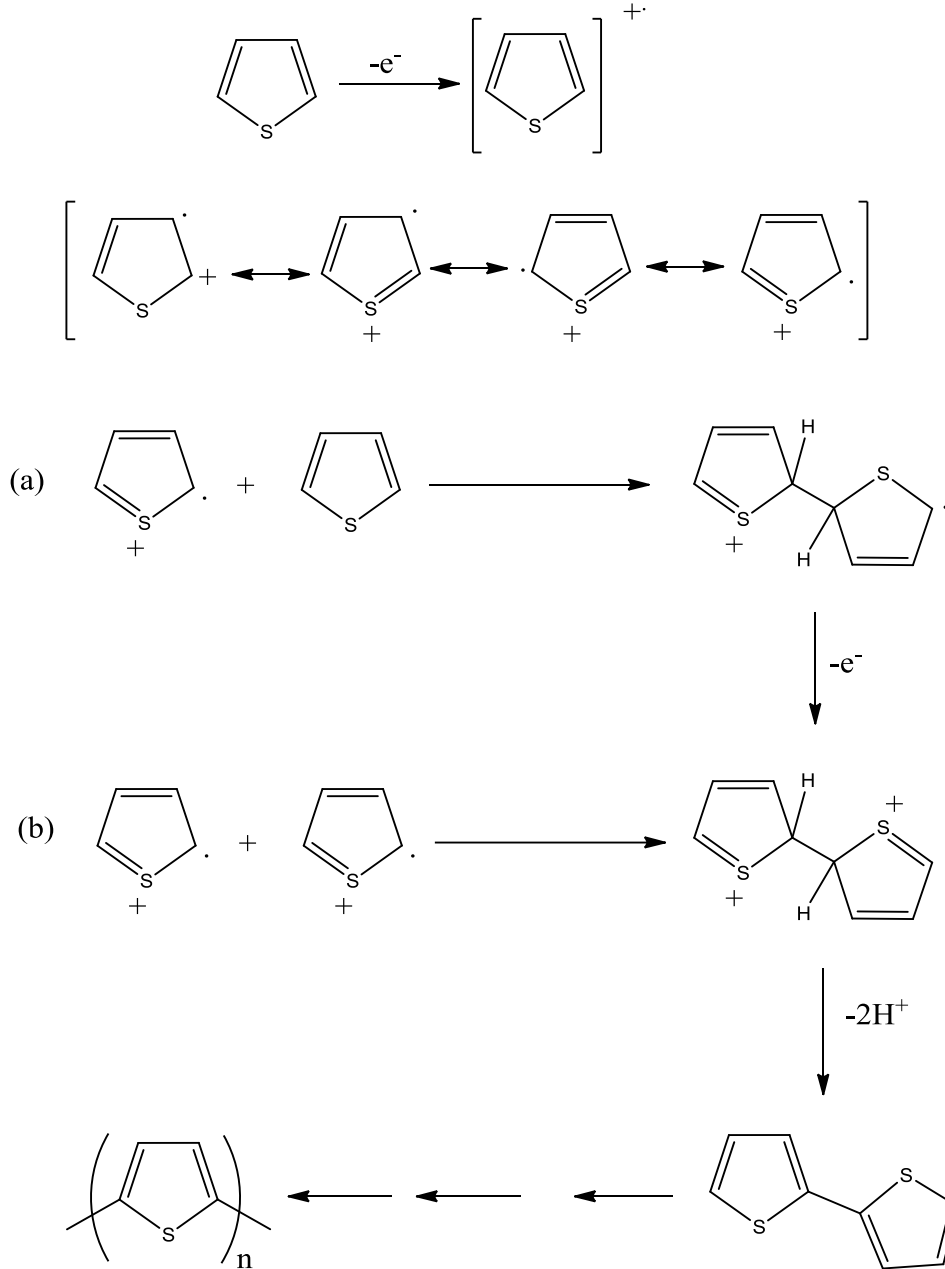


Şekil 1.1. Polipirolün FeCl_3 ile oksidatif polimerizasyonu (Wallace ve ark., 2003)

İletken polimerler daha çok elektropolimerizasyon yöntemiyle elde edilirler. Bu yöntemle elektrokimyasal olarak aktif ve iletken polimer filmin hazırlanması daha kolaydır. Hazırlanan film doğrudan elektrot yüzeyine birikir ve elde edilen film de batarya veya sensörlerde işlem görmeden kullanılabilir. Reaksiyon sonrasında saflaştırma işlemine ihtiyaç duyulmamaktadır. Homojen bir film elde edilebilir. Kimyasal yöntemlerle aktivasyonu mümkün olmayan monomerler (ketonlar, aldehitler vb.) elektrot potansiyeli ile kolayca aktifleştirilebilir. Ayrıca filmin kalınlığı, morfolojisi ve iletkenliği uygulanan potansiyel, polimerizasyon süresi ve elektrokimyasal tarama hızıyla kontrol edilebilir

(Mortimer, 2006; Skotheim, 2006). Elektropolimerizasyon koşullarının elde edilen polimerin yapısını ve özelliklerini etkilediği de tespit edilmiştir (Çağlar ve ark., 2015).

Elektropolimerizasyon, elektrokimyasal-kimyasal-elektrokimyasal reaksiyon (ECE) mekanizmasına göre yürür (Şekil 1.2). Elektropolimerizasyonda ilk adım monomerin yükseltgenerek radikal katyonun oluşmasıdır. Bu aşamadan sonra polimerizasyon iki radikal katyonun bağlanmasıyla veya radikal katyonun heterosiklik monomere bağlanmasıyla devam edebilir. Radikal-radikal bağlanmasında, ikinci adım iki radikalın dihidro dimer dikatyon üretmesidir. Oluşan bu yapı protonlarını kaybeder ve tekrar aromatik dimer yapı elde edilir. Proton kaybı kimyasal adım için yürütücü kuvvet oluşturur. Uygulanan potansiyelden dolayı monomerden daha kolay yükseltgenen dimer radikallerini oluşturur ve reaksiyon zincir büyümesiyle devam ederek tamamlanır. Radikal-monomer bağlanma mekanizmasında, radikal katyon için monomerle reaksiyona girer ve elektron ve proton vererek nötral dimer oluşturur. Yükseltgenen dimer başka bir monomere bağlanarak trimer yapıyı meydana getirir. Elektropolimerizasyon bu şekilde polimer çözünmez hale gelip de elektrot yüzeyine yapışmaya kadar devam eder (Somani, 2002; Mortimer, 2006; Skotheim, 2006).



Şekil 1.2. Politiyofenin elektrokimyasal polimerizasyon için önerilen reaksiyon mekanizması (a) radikal-monomer bağlanması (b) radikal-radikal bağlanması (Mortimer, 2006)

1.2. Elektrokromizm

Elektrokromizm malzemenin redoks durumları arasında geri dönüştürülebilir optiksel değişim olarak tanımlanabilir. Elektrokromik bir malzemenin renksiz ve renkli veya iki farklı renk arasında renk değişimine sahip olması beklenir. Elektrokromik malzemenin ikiden fazla redoks durumuna sahip olması durumunda ise birden fazla renk dönüşümü gözlemlenebilir. Bu tür malzemeler polielektrokromik malzemeler olarak adlandırılır. Ancak

günümüzde elektrokromizmin uygulaması infrared bölgesindeki radyasyonun modülasyonunu, termal infrared ve mikrodalga bölgelerini de içermektedir. Bu dalga boylarındaki değişimin gözle görülmesi mümkün olmayıp ancak detektörlerle incelenmesi mümkündür. Bu yüzden elektrokromizmin de tanımı genişletilmiştir (Rosseinsky, 2001; Rowley, 2002; Monk ve ark., 2007).

1.2.1. Polimerik Elektrokromikler

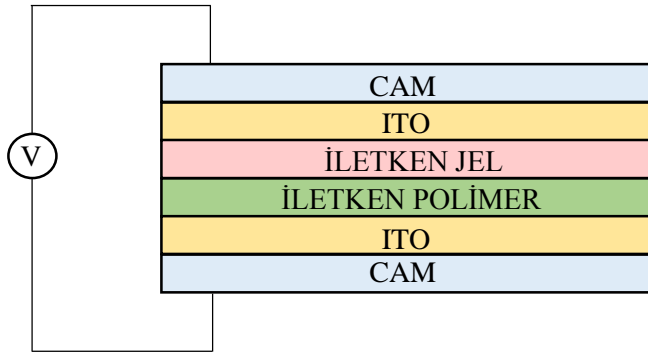
Tungsten trioksit (WO_3) ve Iridyum dioksit (Ir_2O) gibi inorganik temelli elektrokromik malzemelerin (Rosseinsky, 2001; Sönmez, 2004) yüksek maliyeti, üretim zorluğu, yüzeylere vakum altında uygulanması ve yanıt süresinin uzunluğu araştırmacıları organik-polimerik yapıli elektrokromik malzemelerin tasarlanmasına yöneltmiştir. Polimerik elektrokromikler renk verimliliğinin çok iyi olması, hızlı renk değiştirme kapasitesi, aynı materyale ait pek çok rengin meydana gelmesi gibi birçok avantajından dolayı inorganik bileşiklere göre daha üstündür.

İletken polimerler elektroniksel optiksel durumlarına göre üç grupta sınıflandırılmıştır. İlk grup tek renk ve şeffaf renk dönüşümlü malzemeleri içerir. Bu malzemeler genellikle akıllı camlar gibi absorbsiyon/geçirimlilik türü cihaz uygulamalarında kullanılır. İkinci grup iki ayrı renge sahip malzemeleri içerir. Yükseltgenerek kırmızıdan maviye renk geçişi gösteren poli(3-metiltiyofen) bu gruptaki polimerlerdendir. Üçüncü grupta ise malzemenin renk durumuna bağlı iki renk gösteren malzemeler bulunur. Bu gruptaki iletken polimerler karışım, laminat ve kopolimer oluşturma özelliklerine sahiptir (Tarkuç, 2006).

Elektrokromik polimerlerle ilgili çeşitli araştırmalar olmasına rağmen istenilen düzeyde endüstriyel kullanıma geçilememiştir. Bunun önündeki en önemli engellerden biri polimerik elektrokromiklerde üç temel renkten (RGB/ kırmızı-yeşil-mavi) biri olan yeşil rengin elde edilememesiydi. Daha önce yapılan çalışmalarda bazı polimerler için nötral basamaklarda kırmızı ve mavi rengin elde edilmesine rağmen 2004 yılına kadar yeşil renk elde edilememiştir. Çünkü görünür bölgede yeşil renge ait absorbsiyonun gözlenebilmesi zordur (Sönmez, 2004). Elektrokromik polimerlerde yeşil rengin elde edilmesi araştırmacıları bu konuya yöneltmiş ve yeşil renkli elektrokromik polimerlerin elde edilebildiği çeşitli çalışmalar yayınlanmaya başlamıştır. Günümüzde elektrokromik yüzeylerle ilgili pek çok çalışma bulunmaktadır.

1.2.2. Elektrokromik Cihazlar (ECD)

Elektrokromik maddeler elektrokimyasal olarak yükseltgendiklerinde veya indirgendiklerinde optiksel değişime uğrarlar. Bu değişimin tersinir ve tekrarlanabilir olması malzemenin kullanımında önemlidir. Geçiş metal oksitleri (akıllı camlar, uyduların termal kontrolü), viologenler (araçların dikiz aymaları, ekranlar), Prussian mavisi sistemleri (ekranlar), iletken polimerler (akıllı camlar, ekranlar), geçiş metalleri ve lantanit koordinasyon kompleksleri ve metalopolimerler (değiştirilebilir aynalar, yakın-infrared değişimi) ve metal ftalosiyanimler (ekranlar) en çok bilinen elektrokromik özellik gösteren malzemelerdir (Rowley, 2002). İnorganik temelli elektrokromiklere kıyasla iletken polimerlerin elektrokromik cihazlarda kullanımı daha avantajlıdır (Rosseinsky, 2001; Somani, 2002; Mortimer, 2006; Thakur, 2012).



Şekil 1.3. Elektrokromik cihazların şematik gösterimi

Elektrokromik bir cihaz (Şekil 1.3) indiyum kalay oksit (ITO) kaplı, çalışma elektrodu ve karşıt elektrot olmak üzere iki cam elektrottan, bir cam elektrot üzerine kaplanmış iletken bir polimerden ve iletken bir jelden oluşur. Uygulanan potansiyelle iletken polimerin indirgenerek ve yükseltgenerek renk değişimi göstermesi sağlanır. İletken jel (Agnihotry, 1999; Mahbor, 2002; Cirpan, 2003) şeffaf olmalıdır ve cihazdaki görevi iyon geçişlerini sağlamaktır.

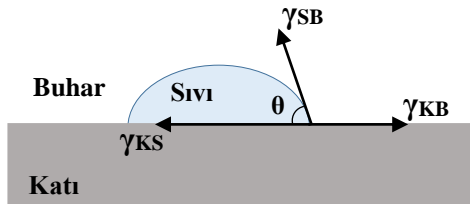
1.2.3. Elektrokromik Cihazların Karakterizasyonu

Elektrokromik cihazlarda elektrokromizmin daha iyi anlaşılması için karakterizasyon yöntemleri geliştirilmiştir. İletken polimerlerin karakterizasyonunda spektroeletrokimya yaygın olarak kullanılmaktadır. Buna ek olarak optiksel karşıtlık, anahtarlama hızı ve kararlılık da karakterizasyon için önemlidir. Optiksel karşıtlık değeri, polimerin daha önceden belirlenmiş en yüksek optiksel karşıtlığa sahip olduğu dalga boyundaki %

geçirgenlik değerindeki değişimin bir ölçüsüdür. Anahtarlanma süresi, polimerin renkli ve şeffaf veya iki renk arasındaki dönüşümü için gerekli zamandır. Filmin kararlılığını ise artan anahtarlama sayısı ile % geçirgenlik değerinin sabit bir değere sahip olup olmaması belirler (Monk ve ark., 2007).

1.3. Yüzeylerde Islanabilirlik

Yüzeylerin ıslanabilirliği, yüzeyin sıvı damlasını itme veya yayma yeteneğiyle karakterize edilir. Yüzeyden alınan temas açısı değerleri bu karakterizasyonun bir ölçüsüdür. Sıvı damlası yüzeye bırakıldığında, sıvı-sıvı ve katı sıvı etkileşimden kaynaklanan katı-sıvı (KS), sıvı-buhar (SB) ve katı-buhar (KB) ara yüzey gerilimi (γ) kuvvetlerini dengeleyecek şekilde durur. Temas açısı (θ) ise üçlü fazın (katı, sıvı ve gaz) kesiştiği noktadan sıvı damlasına teğet alınan açıdır (Şekil 1.4). Su ile 90° temas açısı değerinden küçük değere sahip yüzeyler hidrofilik (su seven), 90° ' den büyük temas açısı değerine sahip yüzeyler hidrofobik (su itici) özelliktedir. Yağ ile 90° temas açısı değerinden küçük değere sahip yüzeyler ise oleofilik (yağ seven), 90° ' den büyük temas açısı değerine sahip yüzeyler oleofobik (yağ itici) özelliktedir. Süperhidrofobik veya süperoleofobik yüzey ise sıvı ile 150° ve üzeri sıvı temas açısı ve düşük kayma açısı ($TA < 5^\circ$) veren yüzeyler olarak tanımlanır (Erbil, 2006; Celia, 2013; Bellanger, 2014).



Şekil 1.4. Yüzeye bırakılan sıvı damlasını etkileyen kuvvetler ve temas açısı

İdeal bir yüzey için (homojen, pürüzsüz) temas açısı hesabı ilk kez Thomas Young tarafından tanımlanmıştır (Young, 1805) Young önerdiği denklem ile temas açısının ideal yüzeyler için eşitliğini açıklamıştır (Denklem 1.1).

$$\cos \theta_c = \frac{\gamma_{KB} - \gamma_{KS}}{\gamma_{SB}} \quad (1.1)$$

Denklem 1.1'de; γ_{KB} katı ve hava arasındaki yüzey gerilimini, γ_{KS} katı ile sıvı arasındaki yüzey gerilimini, γ_{SB} sıvı ile hava arasındaki yüzey gerilimini göstermektedir. θ_c ise hesaplanmak istenen temas açısı değeridir.

Doğada da süperhidrofobik özellikli canlılar bulunmaktadır. Örneğin; *Viola tricolor* taç yapraklarında 169° temas açısı ölçülmüştür. Balıkçı örümcek *Dolomedes triton* da süperhidrofobik eklembacaklılardır. *Nelumbo nucifera* yaprağı su itici özelliğinin yanında yağ itici özelliğe de sahiptir (Şekil 1.5). Doğada bulunan bu tür canlılardan yola çıkarak bu alandaki çalışmalar geliştirilmiştir (Schulte, 2011).



Şekil 1.5. (a) *Nelumbo nucifera* yaprağı, (b) *Viola tricolor*, (c) *Dolomedes triton*

1.3.1 Islanmayı Etkileyen Faktörler

Temas açısı değerlerini yüzeye damlatılan sıvının kendi içerisindeki sıvı-sıvı etkileşimleri (kohezyon kuvvetleri) ve damlatılan sıvı ile yüzey arasındaki katı-sıvı etkileşimleri (adezyon kuvvetleri) belirler. Çizelge 1.2'de etkileşim gücünün ıslaklık derecesine ve buna bağlı olarak temas açısı değerine etkisi değerlendirilmiştir (Ballenger, 2014; Darmanin, 2014).

Çizelge 1.2. Etkileşim gücünün ıslaklık derecesine ve buna bağlı olarak temas açısı değerine etkisi

Temas Açısı	Islaklık Derecesi	Etkileşim Gücü	
		Katı/Sıvı Etkileşimleri	Sıvı/Sıvı Etkileşimleri
$\theta = 0$	Çok yüksek ıslaklık	Güçlü	Zayıf
$0 < \theta < 90^\circ$	Yüksek ıslaklık	Güçlü	Güçlü
		Zayıf	Zayıf
$90^\circ \leq \theta \leq 150^\circ$	Zayıf itici	Zayıf	Güçlü
$\theta > 150^\circ$	Çok güçlü itici	Zayıf	Güçlü

Hidrofobik bir yüzey elde etmek için adezyon kuvvetleri zayıf, kohezyon kuvvetleri güçlü olmalıdır. Kohezyon kuvvetlerinin güçlü olması sıvının yüzey gerilimini de belirler. Yani hidrofobik bir yüzey elde etmek için katının düşük serbest yüzey enerjisine (SFE) ve sıvının yüksek yüzey gerilimine ihtiyaç vardır. Çizelge 1.3’de bazı sıvıların yüzey gerilimi değerleri verilmiştir. Sıcaklık artışı sıvının yüzey gerilimini azaltır. Bu yüzden sıvının yüzey geriliminin ölçüldüğü ve kullanıldığı sıcaklık önemlidir. Suyun yüzey gerilimi 25 °C’de 72 mN/m, hegzadekanın ise 27,6 mN/m’dir.

Sıvıların yüzey gerilimlerine göre bir katı yüzeyindeki iticilikleri değerlendirildiğinde, sıvı yüzey gerilimi düştükçe sıvının katı yüzeye yayılma isteği artar. Bu durumda su damlası (72,8 mN/m) ile herhangi bir yağ damlası (örneğin; salata yağı, 35 mN/m) karşılaştırıldığı zaman yağ damlasının yüzeyde daha çok yayıldığı dolayısıyla daha çok kirlettiği görülmektedir. Herhangi bir yüzeyin bir sıvıya karşı (yağ veya su) süperitici özellik göstermesi için i: yüzeyin serbest yüzey enerjisi düşürülmeli ii: yüzey pürüzlendirilmelidir (Erbil, 2006). Serbest yüzey enerjisinin düşürülmesi, yüzeyin flor grupları içeren yapılarla kaplanması ile mümkündür. Ancak pürüzsüz bir yüzey için maksimum su temas açısı 120° dir ve pürüzsüz bir yüzeyin su temas açısı bu değer üzerine çıkamaz (Nishino, 1999). Yani minimum yüzey enerjili bir yüzeyde bile pürüzsüz ise yüzey süperhidrofob olmaz. Bu yüzeyin bir yağ sıvısı ile temas açısı değeri ise yağ sıvısının yüzey gerilimine bağlı olarak değişir. Bu durumda, her iki koşulun da gerçekleşmesi gerekmektedir.

Çizelge 1.3. Bazı sıvıların verilen sıcaklıktaki yüzey gerilimi değerleri

Sıvı	Sıcaklık (⁰ C)	Yüzey Gerilimi (γ , mN/m)
Civa	15	487
Su	25	72
Su	50	68
Gliserol	20	63
Hegzadekan	25	27.6
Etanol	20	22.27
Dietil eter	20	17

Tsujii ve arkadaşları 1997 yılında yaptıkları çalışmada pürüzsüz bir yüzeyde 90° temas açısı elde edilmesi için katı SFE değerinin, sıvı yüzey geriliminin dörtte biri olması gerektiği yaklaşımında bulunmuşlardır (Tsujii, 1997). Süperhidrofobisite incelendiğinde yüzey gerilimi bilinen suya (72,8 mN/m) karşı iticilik değerlendirilir. Ancak oleofobisite incelendiğinde genel olarak yağ adı altında gruptandığımız çeşitli yüzey gerilimlerine sahip sıvılar bulunmaktadır. Örneğin; salata yağı yüzey gerilimi 35 mN/m' dir. Bu yüzey gerilimi bir sıvı ile pürüzsüz bir yüzeyde 90°'lik bir temas açısı elde etmek için, yüzeyin SFE değerinin Tsujii yaklaşımına göre yaklaşık 9 mN/m olması gerekir. Bu kadar düşük bir SFE değerine sahip yüzey ise literatürde oldukça azdır. Sonuç olarak; pürüzsüz yüzeylerde florlu yüzeyler de dahil olmak üzere tüm yüzeyler oleofiliktir genellemesi yapılabilir.

Pürüzlü yüzeylerde sıvı damlasının yüzeyde iki farklı şekilde konumlanması söz konusudur (Ballenger, 2014). İlk durum olarak Wenzel sıvının pürüzlü yüzeyleri tamamen doldurduğunu (Şekil 1.5) kabul etmiş ve buna bağlı olarak bir denklik geliştirmiştir (Denklem 1.2).

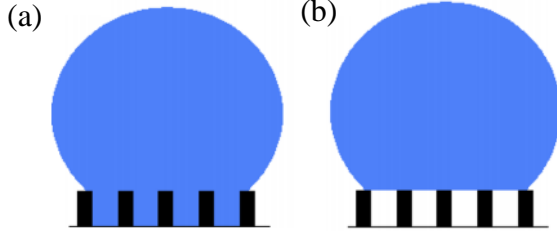
$$\cos \theta^* = r \cos \theta_c \quad (1.2)$$

Denklem 1.2'de; θ^* pürüzlü yüzeydeki temas açısını, θ_c Young temas açısını, r ise pürüzlülük faktörünü (katı yüzeyin gerçek alanı/görünür alanı) ifade etmektedir.

Cassie-Baxter ise pürüzler arasında hava paketçiklerinin hapsoldüğünü ve bu paketçiklerin sıvıyı yukarıya doğru ittiğini kabul ederek ikinci bir durum oluşturmuştur (Şekil 1.6). Wenzel denkliğinin geliştirilmesiyle bu durum için yeni bir denklik ortaya çıkmıştır (Denklem 1.3).

$$\cos \theta^* = \varphi (\cos \theta_c + 1) - 1 \quad (1.3)$$

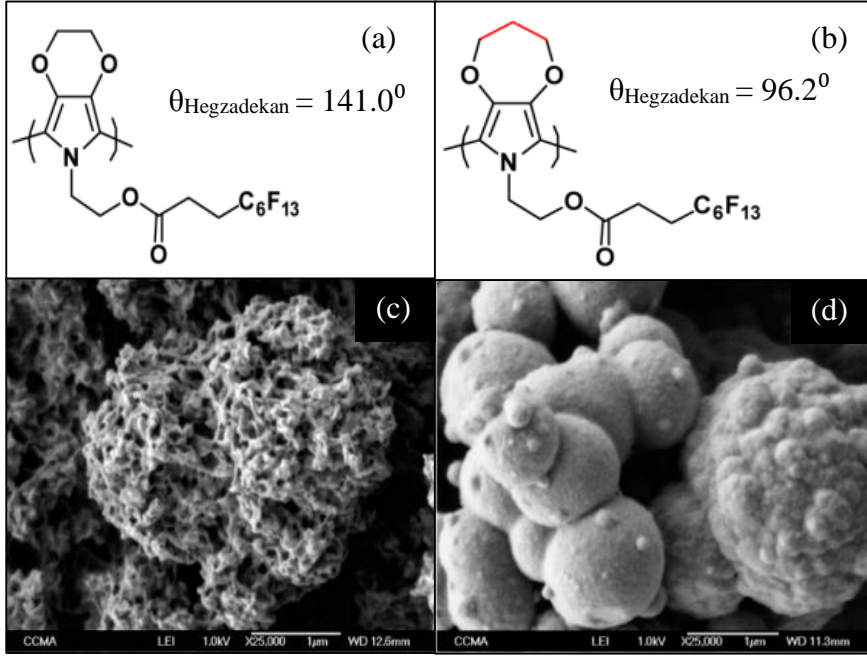
Bu denklikte; θ^* pürüzlü yüzeydeki temas açısını, θ_c Young temas açısını, φ sıvı/katı yüzey alanının oranını ifade etmektedir.



Şekil 1.6. Pürüzlü yüzey üzerindeki su damlası (a) Wenzel durumu, (b) Cassie-Baxter durumu

Islanmayı etkileyen diğer bir faktör ise yüzeyin kimyasal bileşimidir. Özellikle Flor (F) grupları içeren yüzeyler oldukça itici özelliğe sahiptir.

Darmanin ve ark., yaptıkları birçok çalışmada süperhidrofobik, süperoleofobik iletken polimer yüzeyler elde etmişlerdir (Bellanger, 2014; Darmanin, 2014). Örneğin bir çalışmada moleküler yapının oleofobisiteye etkisini değerlendirmek amacıyla, aynı uzunlukta perfloroalkil yan gruplara sahip iki farklı molekül yapısındaki EDOP ve 3,4-propilendioksiprol (ProDOP) monomerleriyle oluşturulan polimerik yüzeyleri incelemiştir. Perfloroalkil zincir uzunluğu aynı olsa da kullanılan monomere bağlı polimerik yüzeylerin morfolojileri değişiklik göstermiştir (Darmanin, 2009).



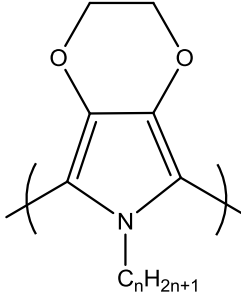
Şekil 1.7. EDOP ve ProDOP monomerlerinden oluşan polimer yapıları sırasıyla (a) ve (b), yüzeylerin SEM görüntüleri (x25000) (c) ve (d) (Darmanin, 2009)

Bu çalışmada kullanılan polimerlerin yapıları ve elde edilen yüzeylerin SEM görüntüleri Şekil 1.8’de verilmiştir. SEM görüntüleri incelenirse EDOP monomeriyle oluşturulan polimerik yüzeyin daha pürüzlü bir yapıya sahip olduğu görülmektedir. Araştırmacılar hegzadekan ile temas açısı değerini 141° ölçmüşlerdir. Bu değer hegzadekana karşı oleofobik bir yüzey elde edildiğini göstermektedir. ProDOP monomeriyle elde edilen yüzeyin temas açısı değerini ise hegzadekan ile $96,2^\circ$ ölçmüşler ve oleofobik bir yüzey elde edilmişlerdir.

Ancak; flor gruplarının iticilik avantajının yanında dezavantajları da vardır. En önemli dezavantajları zehirli olmaları, biyolojik birikim potansiyelleri ve gıda kontaminasyonudur. Perflorlu yapıların gösterdiği biyobirikimlilik potansiyeli florlu zincir uzunluğuna yüksek oranda bağlıdır. Bu potansiyel yedi karbon ve altı için düşük seviyededir. Bu çalışmadan sonra araştırmalar florsuz veya en fazla yedi karbonlu perfloroalkil zinciriyle süperoleofobik yüzeylerin elde edilmesi yönünde ilerlemiştir (Darmanin, 2009).

Yapısında flor bulunmayan N-alkil EDOP monomerinden türetilen farklı alkil zincir uzunluğuna sahip polimerlerde alkil zincir uzunluğunun yüzeyin ıslanabilirliğine etkisi olduğu Darmanin ve ark. tarafından yapılan çalışmalarla gösterilmiştir (Darmanin, 2012). Yapılan çalışmada EDOP monomerine 2’den 12 karbona (C) kadar alkil zincirleri

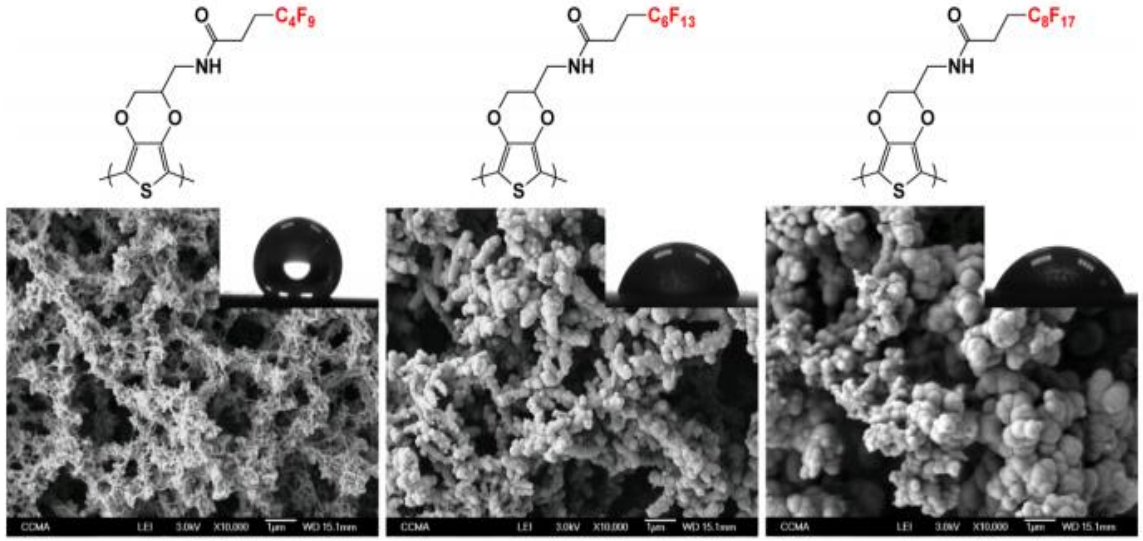
bağlanarak (Şekil 1.9) elektropolimerizasyon yöntemiyle polimerleştirilmiş ve her monomerin polimerik filmi elde edilmiştir.



Şekil 1.8. Değişen alkil zincir uzunluklarında PEDOP polimeri yapısı (Darmanin, 2012)

Hazırlanan yüzeylerin su ile temas açısı değerleri alınmıştır. Araştırmacılar 10 karbon ve üzeri karbon sayısında temas açısı değerlerinde değişme olmadığını göstermişlerdir. En yüksek temas açısı değerini 161° olarak elde etmişler ve hazırlanan yüzeyin süperhidrofobik özellikte olduğunu göstermişlerdir.

Florsuz alkil zincir uzunluğu oleofobisiteye ulaşmak için yetersiz kalmıştır. Darmanin ve Guittard yaptıkları çalışmada (2013) EDOT monomerine amit içeren zincir bağlamışlardır. Ardından bu zincire 4, 6 ve 8 karbon uzunluklarında perfloroalkil zincirleri bağlayarak (Şekil 1.10) yüzeyin ıslanabilirlik özelliklerini incelemişlerdir. SEM görüntüleri alınan yüzeylerin en pürüzlü yapıya dört karbonlu flor zincirine sahip polimerik yüzeyin sahip olduğu görülmüştür. Bu polimer yüzeyinde su ile 160° , hegzadekan ile 120° temas açısı değeriyle en yüksek iticilik bu yüzeyde sağlanmıştır. Bu değerler süperhidrofobik ve oleofobik bir yüzey elde edildiğini göstermektedir. Altı ve sekiz karbonlu flor zincirine sahip polimerik yüzeylerde hegzadekan ile temas açısı sırasıyla $60,8^\circ$ ve $59,8^\circ$ 'dir. Dört, altı ve sekiz karbonlu flor zincirine sahip polimerik yüzeylerin pürüzsüz yüzeydeki hegzadekan ile temas açısı değerleri sırasıyla $41,8^\circ$, $52,6^\circ$ ve $59,6^\circ$ 'dir. Pürüzsüz yüzey temas açılarından, pürüzlü yüzeyde en yüksek temas açısı sekiz karbonlu yapıda beklenmektedir, ancak tam tersi bir durum söz konusudur. Bu sonuç polimerik filmlerde morfolojinin önemini vurgulamaktadır.

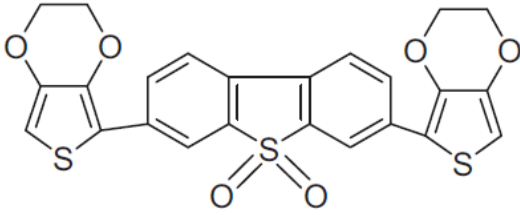


Şekil 1.9. Amit grubunun yüzeyin ıslanabilirliğine etkisinin değerlendirildiği polimerlerin yapıları ile SEM görüntüleri (x10000) (Darmanin ve Guittard, 2013)

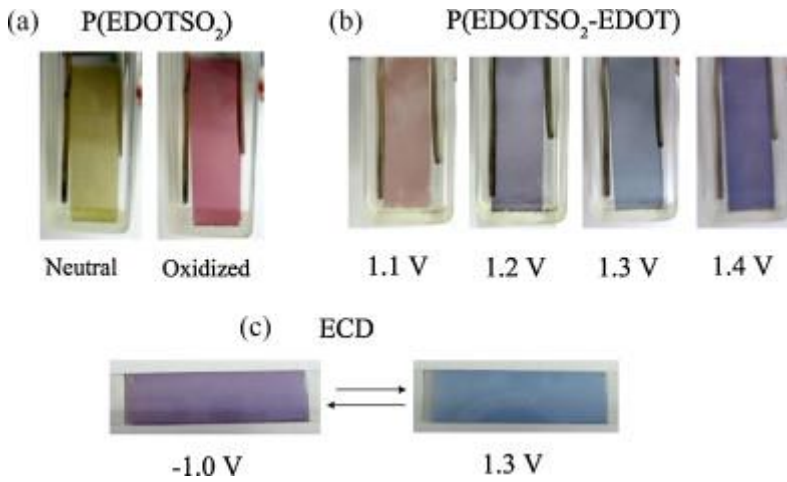
BÖLÜM 2

ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

Polimerik elektrokromik cihazlarla ilgili çalışmalar daha çok farklı renk ve renk değişimlerine sahip yeni polimerik yüzeylerin hazırlanması yönündedir. Polimer yapısındaki küçük değişiklikler spektroeletrokimyasal özelliklerde büyük farklılıklar oluşturabilir. Bu yüzden yapısında azot, kükürt ve alkoksi grupları içeren pek çok polimerik elektrokromiklerle yeni yüzeyler hazırlanarak farklı spektroeletrokimyasal özellikler elde edilmiştir. Örneğin; Çamurlu ve ark. (2011) bir çalışmalarında yapısında EDOT bulunan 3,7-di(2,3-dihidrotyieno[3,4-b][1,4]dioksin-7-il) dibenzotiyofen-S,S-dioksit (EDOTSO₂) (Şekil 2.1) kopolimerini sentezlemiş (P(EDOTSO₂)) ve sentezlenen polimerin uygulanan potansiyelle yükseltgen halde sarıdan mor renge geçiş yaptığı görülmüştür (Şekil 2.2). Ardından EDOTSO₂ elektropolimerizasyonda EDOT ile kopolimerleştirilmiş (P(EDOTSO₂-EDOT)) ve elde edilen yüzeylerin uygulanan potansiyelle açık mordan mavi renge dönüştüğü raporlanmıştır (Şekil 2.2).

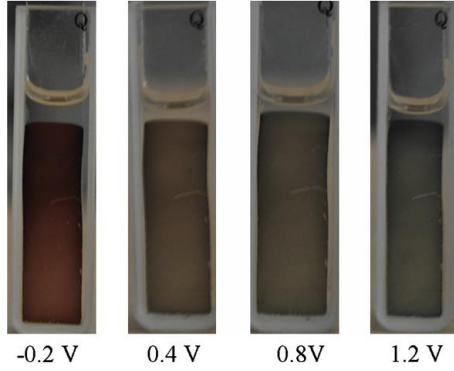


Şekil 2.1. EDOTSO₂ yapısı (Çamurlu ve ark., 2011)



Şekil 2.2. (a) Nötr ve yükseltgen formda P(EDOTSO₂), (b) Çeşitli potansiyel değerlerinde P(EDOTSO₂-EDOT), (c) Hazırlanan ECD renk değişimi (Çamurlu ve ark., 2011)

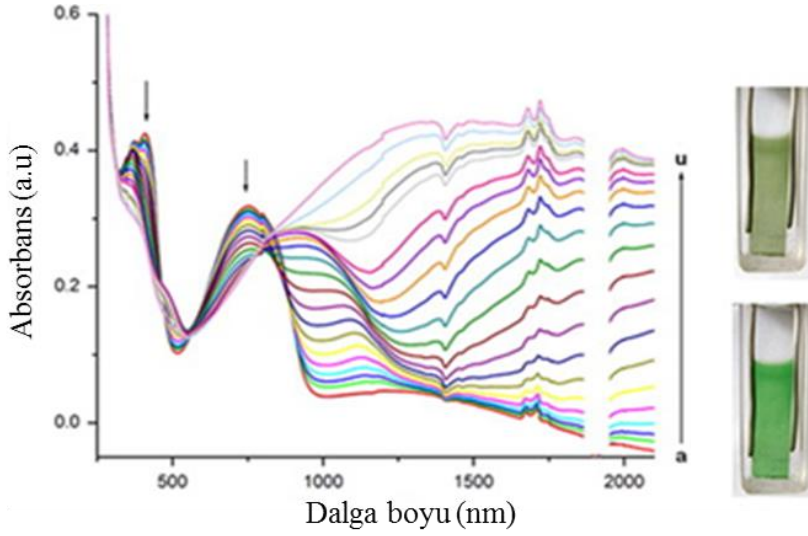
Çamurlu ve arkadaşlarının çalışmasına benzer şekilde, Hu ve arkadaşları da (2012) EDOT monomerini perilen (PE) ile kopolimerleştirerek (P(PE/EDOT)) kırmızımsı kahverengiden açık yeşile dört farklı potansiyelde farklı renkler elde etmiştir (Şekil 2.3). Polimerik filmin 516 nm (%25) ve 1100 nm'de (%42) yüksek optiksel zıtlığa sahip olduğu raporlanmıştır. Ayrıca polimerin anahtarlanma süresi 0,2 s ile oldukça iyi bir değerdedir.



Şekil 2.3. P(PE/EDOT) kopolimerinin gösterilen potansiyel değerlerindeki renk görüntüleri (Hu ve ark., 2012)

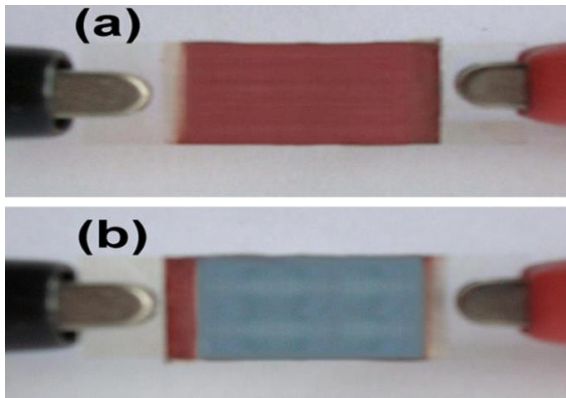
Bulut ve arkadaşlarının yaptığı bir çalışmada (Bulut, 2004), 3-[(3-Tienilkarbonil)oksi]-2,2-bis{[(3- tienilkarbonil)oksi]}propil 3-tiyofen karboksilat (TOTPT) ile tiyofenin elektropolimerizasyon yöntemiyle kopolimerini sentezlemiştir. Sentezlenen polimerin elektrokromik özellikli politiyofenden farkı incelenmiştir. Çalışma sonucunda; politiyofenin indirgenmiş formda kırmızımsı renkli, yükseltgenmiş formda ise soluk mavi renkli olduğu, sentezlenen tiyofen kopolimerinin P(TOTPT-co-Th), indirgenmiş halde turuncu, yükseltgenmiş halde ise yeşilimsi mavi renkte olduğu gözlenmiştir.

2009 yılında, Celebi ve arkadaşları, polimerik malzemelerde az görülen nötral halde yeşil renk özelliği gösteren, donör grup olarak Py ve akseptör grup olarak pirazin türü bir bileşik kullanarak donör-akseptör tipi elektrokromik bir polimer (poli (2,3-bis(4-tert-butilfenil)-5,8-di(1H-pirol-2-il) quinoksalin) (PTBPPQ)). Yapılan çalışmada polimerin yeşil rengi spektrumlarına 408 nm ve 745 nm'de iki pikin gözlenmesiyle yansımıştır. Potansiyel artışı devam edip yük taşıyıcıları oluştuğunda bu iki pik sönümlenmeye başlamış ve araştırmacılar, 1100 nm ve 1480 nm civarında yeni iki pik gözlemlemiştir (Şekil 2.4). Bu durum polimerik filmde koyu yeşilden kahverengimsi yeşile renk dönüşümüne neden olmuştur. Polimerin % Geçirgenlik değeri ve yanıt süresi sırasıyla 408 nm için % 21 ve 0,3 s, 745 nm için % 12 ve 0,6 s'dir.



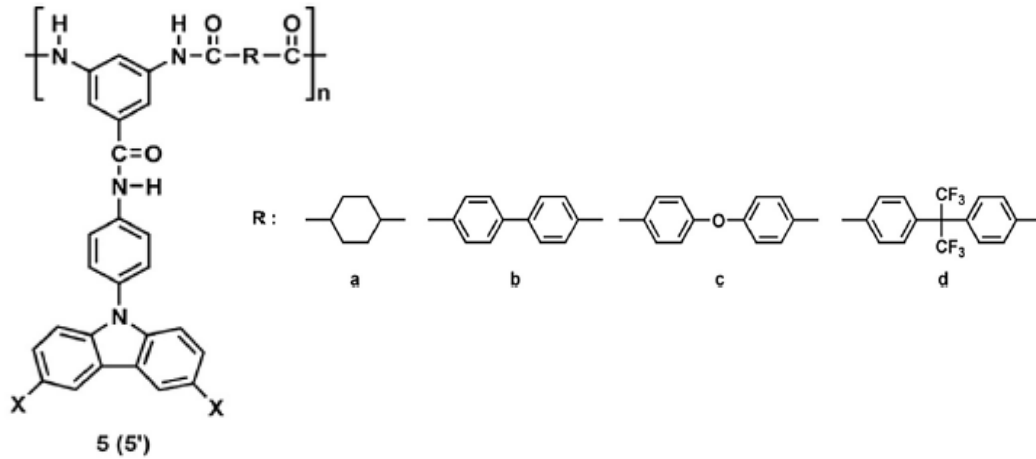
Şekil 2.4. ITO kaplı cam üzerine kaplanmış PTBPPQ polimerik filminin farklı potansiyel değerlerindeki spektrumları (Celebi ve ark., 2009)

Rios ve arkadaşlarının yaptığı bir çalışmada (2010) ise poli(3,4-etilendioksitiyofen) (PEDOT) ve niobyum pentaoksit (Nb_2O_5) filmleri ITO üzerine spin-coating yöntemiyle kaplanmıştır. Kaplanan filmler üzerine ve ITO yüzeyine ise galvanostatik elektrokimyasal birikim yöntemiyle poli(3- metil tiyofen) (PMT) filmi kaplanmıştır. Potansiyelin -1,5 V ve +1,5 V arasında değiştirilmesiyle filmlerin renginin kırmızıdan maviye değiştiği görülmüştür (Şekil 2.5). Elektrokromik verimliliğin (η) PEDOT ($\eta=110 \text{ cm}^2/\text{C}$) ve Nb_2O_5 ($\eta=126 \text{ cm}^2/\text{C}$) kaplı yüzeylerde ITO ($\eta=92 \text{ cm}^2/\text{C}$) yüzeye göre daha yüksek olduğu görülmüştür.

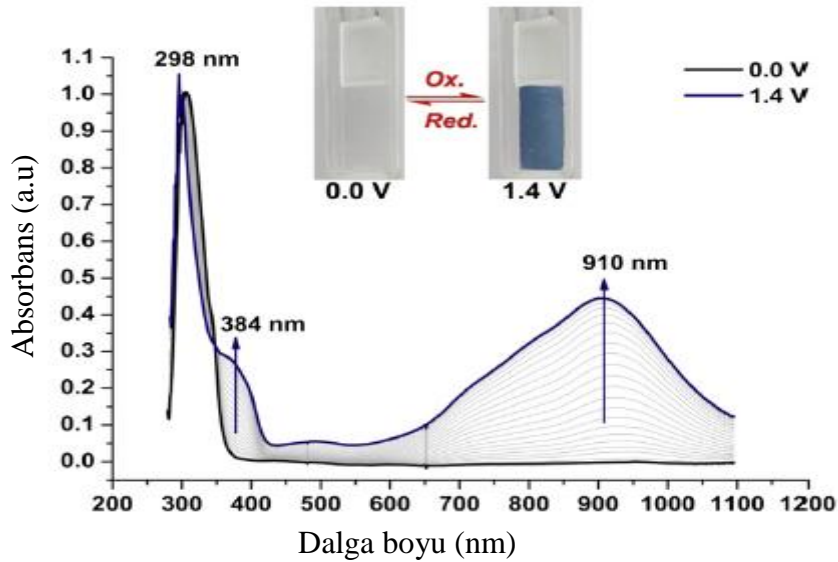


Şekil 2.5. PMT/Elektrolit/PEDOT filminin (a) -1.5 V (b) +1.5 V gösterimi (Rios ve ark., 2010)

Hsiao ve çalışma grubu 2013 yılında yapısında karbazol grubu bulunan poliamitin iki farklı türevine (Şekil 2.6) farklı gruplar bağlayarak yeni yapılar elde etmişlerdir. Araştırmacıların elde ettikleri yapılardan 5 d yapısı tersinir elektrokimyasal özellik göstermiştir. Bu yapı nötral formda renksizken yükseltildiğinde mavi renge dönüşmektedir. Şekil 2.7’ de asetonitril içerisindeki 0,1 M Bu₄NCIO₄ elektrolit çözeltisinde 50 mV/s tarama hızıyla ITO yüzeyine kaplanan 5d poliamid yapısının spektroeletrokimyasal sonuçları görülmektedir.

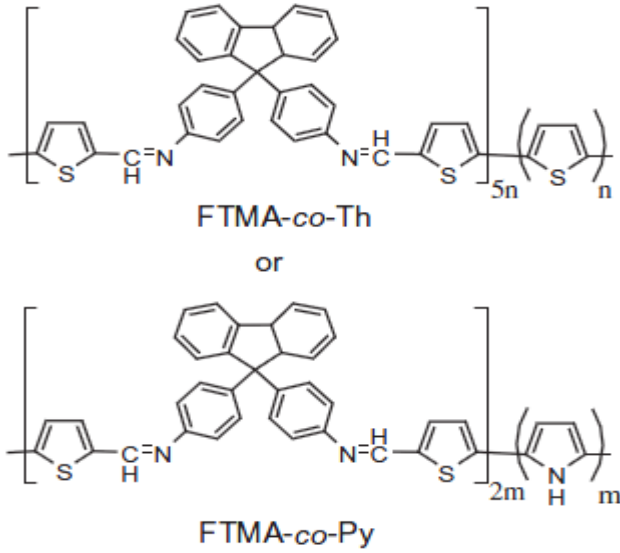


Şekil 2.6. Sentezlenen poliamit yapısı ve bağlanan gruplar (Hsiao ve ark., 2013)



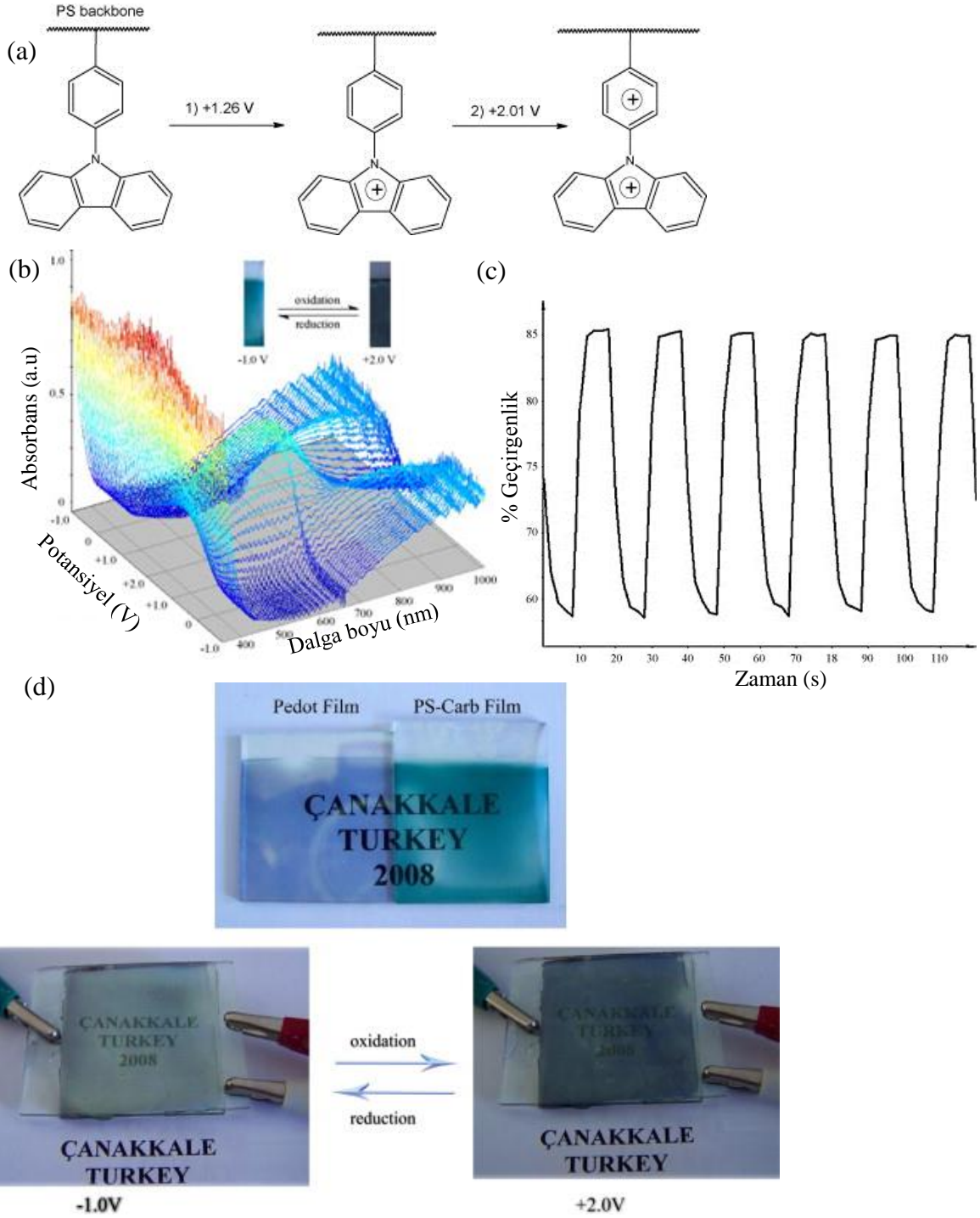
Şekil 2.7. 5d yapısındaki poliamitin spektroeletrokimyasal ölçüm sonuçları (Hsiao ve ark., 2013)

Yıldırım ve arkadaşlarının yaptıkları çalışmada (2013) ise 4,4'-(9H-floren-9,9-diil)bis(N-(tiyofen-2-ilmetlen)anilin) (FTMA) ile tiyofen ve pirolün kopolimerleri sentezlenmiştir (Şekil 2.8). Sentezlenen FTMA-co-Th kopolimeri düşük potansiyelde kırmızı, yüksek potansiyelde mavi FTMA-co-Py kopolimeri ise düşük potansiyelde mor, yüksek potansiyelde koyu gri renk göstermiştir.



Şekil 2.8. Sentezlenen Tiyofen ve Pirol yapılarını içeren kopolimerler (Yıldırım ve ark., 2013)

Oral ve arkadaşlarının yaptığı (2009) başka bir çalışmada ise, polistiren (PS) ile fonksiyonlu hale getirilmiş karbazol makromonomeri ITO cam yüzeyinde elektrokimyasal yöntemle polimerleştirilmiş ve polimer filmin elektrokromik ve spektroeletrokimyasal özellikleri araştırılmıştır. Yeşilimsi mavi renkli film, uygulanan potansiyelle birlikte koyu mavi renge dönmüştür. Polistiren-karbazol/poli(3,4-etilendioksitiyofen) (PS-Carb/PEDOT) elektrokromik cihazı sandviç konfigürasyonu içinde şu şekilde hazırlanmıştır: ITO kaplı cam/anodik olarak renk veren polimer (PS-Carb)/ jel elektrolit/ katodik olarak renk veren polimer (PEDOT) / ITO-kaplı cam (Şekil 2.9). Bu materyalin kinetik çalışmalarına göre optiksel karışıklık değeri 640 nm'de -1,0 V ve +2,0 V arasında %38 olarak bulunmuş ve anahtarlama zamanı 1,1 saniye olarak ölçülmüştür.



Şekil 2.9. (a) PS-Carb makromonomerinin oksidasyon mekanizması, (b) poli(PS-Carb)/PEDOT materyalinin spektroeletrokimyasal ölçümleri, (c) poli(PS-Carb)/PEDOT materyalinin tekrarlanan voltaj değişimine bağlı kararlı optiksel absorbans değişimi (d) poli(PS-Carb)/PEDOT materyalinin nötral ve yükseltgenmiş halinin fotografik gösterimi (Oral ve ark., 2009)

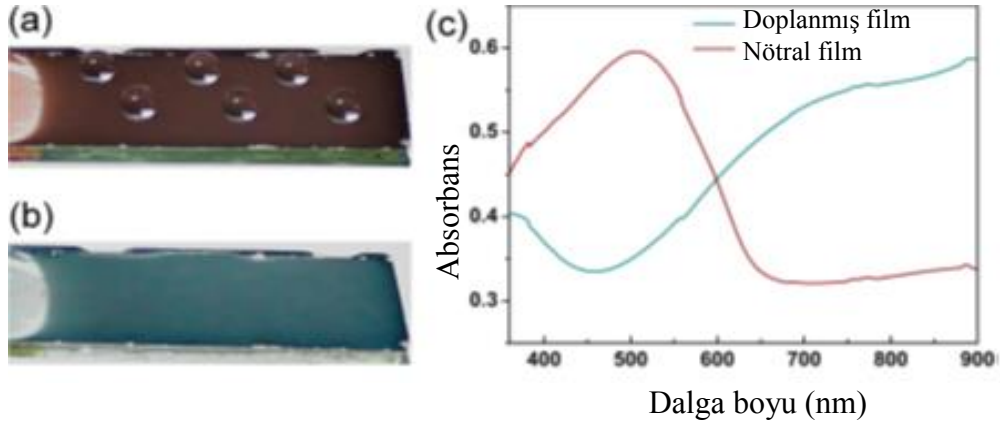
LBL elektrokimyasal kaplama tekniği, farklı renklerde polimerik ECD elde etmek için kullanılabilen yöntemlerden biridir (Gao, 2014). 1995’den bu yana (Fou ve Rubner, 1995), LBL tekniği ile farklı özelliklerde iletken polimerlerle hazırlanan çok tabakalı filmler elde edilmiştir. Bu çalışmalarda en çok kullanılan polimerler PEDOT ve poli(stiren sülfonat) (PSS)’tır. Örneğin; Wakizaka ve arkadaşları (2004) tabaka-tabaka kaplama tekniği ile nanometre boyutunda ultra ince iletken film elde etmişlerdir. Çalışmalarında PEDOT/PSS ile 5 nm kalınlığında iki tabakalı film hazırlamışlardır.

2011 yılında, Aradilla ve arkadaşları, ilk tabaka olarak PEDOT ve ikinci tabaka olarak poli(N-metil piro) (PNMPy) elektropolimerizasyon yöntemiyle kaplayarak iki tabakalı film oluşturmuştur. Elde ettikleri iki tabakalı film ve tek tabakalı PEDOT filmlerinin elektroaktiviteleri ve yüzey pürüzlülüklerini incelemişlerdir. İki tabakalı filmin elektroaktivitesinin ve elektrokimyasal kararlılığının daha yüksek olduğu sonucuna ulaşmıştır.

Son yıllarda yüzeyin ıslanabilirlik özellikleriyle ilgili çalışmalar oldukça artış göstermiştir. “Islanmayı Etkileyen Faktörler” başlığı altında genişçe anlatıldığı gibi yüzeyin ıslanabilirliği pürüzlülük ve kimyasal heterojenlik ile değiştirilebilir. Cengiz ve Erbil (2014) yaptıkları bir çalışmada, sentezledikleri perfloroalkil polimeriyle pürüzsüz ve mikro/nano boyutta pürüzlülüğe sahip yüzeyler hazırlamışlardır. Mikro/nano boyutta pürüzlülüğe sahip yüzeyin süperhidrofobik ve oleofobik özellikte olduğu çalışma sonucunda raporlanmıştır.

Su veya yağ temelli kirlilik polimerik ECD uygulamalarında karşılaşılan önemli problemlerden biridir. Son zamanlarda bu konuyla ilgili çalışmalar yapılmaktadır. Çağlar ve ark. 2015 yılında yaptıkları bir çalışmada, PPy, PEDOT ve PCarb filmleri farklı kalınlıklarda elektropolimerizasyon yöntemiyle oluşturmuş ve filmlerin ıslanabilirlik özelliklerini değerlendirmişlerdir. PCarb filminin hidrofobik karakterde olduğu ve PEDOT filminin ise hidrofilik karakterde olduğu raporlanmıştır. Filmlerin bu özelliği uygulanan elektriksel potansiyelle artan yüzey pürüzlülük parametresine bağlı olarak değişmiştir.

Xu ve arkadaşları (2014) ayarlanabilir süperhidrofobik/süperoleofilik özellikli iki tabakalı elektrokromik yüzey hazırlamıştır. Çalışmalarında, ITO kaplı cam yüzey üzerine yüksek pürüzlülükte PEDOT filmini ilk tabaka olarak elektropolimerizasyon yöntemiyle kaplamışlardır. İkinci tabaka olarak düşük yüzey enerjisine sahip poli(3-metil tiyofen)’i elektropolimerizasyon yöntemiyle kaplamışlardır. Nötral durumda kırmızı süperhidrofobik yüzey, doplanmış durumda mavi-yeşil süperhidrofilik yüzey elde etmişlerdir (Şekil 2.5). Sonuç olarak, polimerik elektrokromik yüzeyler sadece renk özellikleriyle değil yüzey kirlilik parametreleriyle de değerlendirilmiştir.



Şekil 2.10. (a) Nötral durumda kırmızı süperhidrofobik yüzey, (b) Doplanmış durumda mavi-yeşil süperhidrofilik yüzey, (c) nötral ve doplanmış durumdaki filmlerin absorbanans spektrumları (Xu ve ark., 2013)

İletken polimerik filmlerde EC özelliklerin çeşitlendirilmesi için farklı bir yöntem olarak tabaka-tabaka (LBL) elektrokimyasal kaplama yöntemi kullanılarak çok tabakalı EC filmler elde edilebilir. Bu şekilde hazırlanacak çok tabakalı EC polimer filmlerin bileşenlerine ait tek tabakalı türlerine göre daha farklı renk değişim özelliklerine, EC karakteristiklere ve pürüzlülük ve ıslanabilirlik gibi yüzey özelliklerine sahip olmaları beklenir. Bu amaçla bu çalışmada LBL elektrokimyasal kaplama tekniği ile Th, Py, Carb, EDOT ve EDOP monomerlerinin ITO kaplı cam elektrotlar üzerine farklı kombinasyonlarda kaplanması gerçekleştirildi. Her filmde PPy en alt tabaka olarak kaplandı ve ikinci ve üçüncü tabakalar değiştirildi. Elde edilen tabakalı filmlerin optiksel özellikleri UV-vis ve spektroeletrokimyasal analiz yöntemleriyle belirlendi. Aynı zamanda yüzey temas açısı ölçümü ile yüzey ıslanabilirlik özellikleri belirlendi. AFM ile yüzey pürüzlülüğü ile ıslanma özellikleri arası ilişki incelendi. SEM ile tabaka kalınlıkları belirlendi.

BÖLÜM 3

MATERYAL VE YÖNTEM

3.1. Materyal

3.1.1. Kullanılan Kimyasal Maddeler

Py, Carb, EDOT, EDOP, lityumperklorat (LiClO_4) ve ITO kaplı cam elektrotlar (yüzey direnci 70-100 ohm) Aldrich Chemical Co. (USA) firmasından temin edildi ve alındığı gibi kullanıldı. Asetonitril (MeCN) ise Merck Chemical Co. (Almanya) firmasından temin edildi.

3.1.2. Kullanılan Cihaz ve Ekipmanlar

Elektrokimyasal polimerizasyon ortamında kullanılan iletken çözeltinin hazırlanmasında balon joje ve tartım işlemi için AND GF600 marka elektronik terazi kullanıldı. Tüm filmler üç elektrot sistemli CHI 660 C Electrochemical Analyzer (CH Instruments, USA) cihazı ile hazırlandı.

Hazırlanan filmlerin spektroeletrokimyasal ölçümleri CHI 660 C Electrochemical Analyzer ve tek ışın yollu Analitikjena Specord S600 marka diyot dizi dedektörlü spektrofotometrenin ortak kullanımıyla gerçekleştirildi.

Temas açısı ölçümleri KSV-Attension Theta ($\pm 1^\circ$ hassasiyet ile PC kontrollü şırınga) marka temas açısı ölçüm cihazıyla gerçekleştirildi.

Polimerik filmlerin topografi ve 3D görüntüleri için Alpha 300 A (WITec, Ulm, Germany) marka Atomik Kuvvet Mikroskopu (AFM) kullanıldı. Film kalınlıkları için ise JEOL JSM-7100F SEM (Taramalı Elektron Mikroskopu) kullanıldı. AFM ve SEM ölçümleri Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi Bilim ve Teknoloji Uygulama ve Araştırma Merkezi Merkez Laboratuvarı'nda gerçekleştirildi.

3.2. Yöntem

3.2.1. Tabaka-Tabaka (LBL) Elektrokimyasal Kaplama Tekniği İle Çok

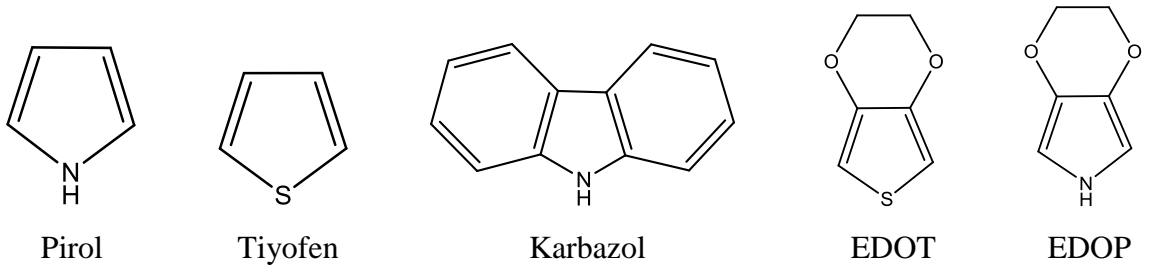
Tabakalı Elektrokromik Filmlerin Hazırlanması

Elektrokromik filmler elektropolimerizasyon yöntemiyle LBL tekniği kullanılarak hazırlandı. Elektropolimerizasyon işleminde karşıt elektrot olarak platin (Pt) tel, referans elektrot olarak gümüş (Ag) tel ve çalışma elektrodu olarak ise indiyum kalay oksit (ITO) kaplı cam yüzey kullanıldı. Elektrokimyasal hücre içerisine 0,1 M LiClO_4 'ın 20 mL MeCN içerisinde çözeltisi ve 0,01 M monomer eklendi. Uygulanacak potansiyelin belirlenmesinde

literatürden yararlanıldı (Çağlar ve ark, 2015). Literatürde belirtildiği gibi, daha pürüzlü bir yüzey elde edilmesi adına monomerlerin yükseltgenme potansiyelinden daha yüksek bir potansiyel değerinde çalışıldı (Yıldız ve ark., 2008). Elektropolimerizasyon için bulk elektroliz yöntemi kullanıldı ve sabit potansiyel olarak 2,5 V uygulandı. Reaksiyon süresi her tabaka için 50 saniye olarak sabit tutuldu. Elektropolimerizasyon için kullanılan düzenek Şekil 3.1’de örneklendirilmiştir.



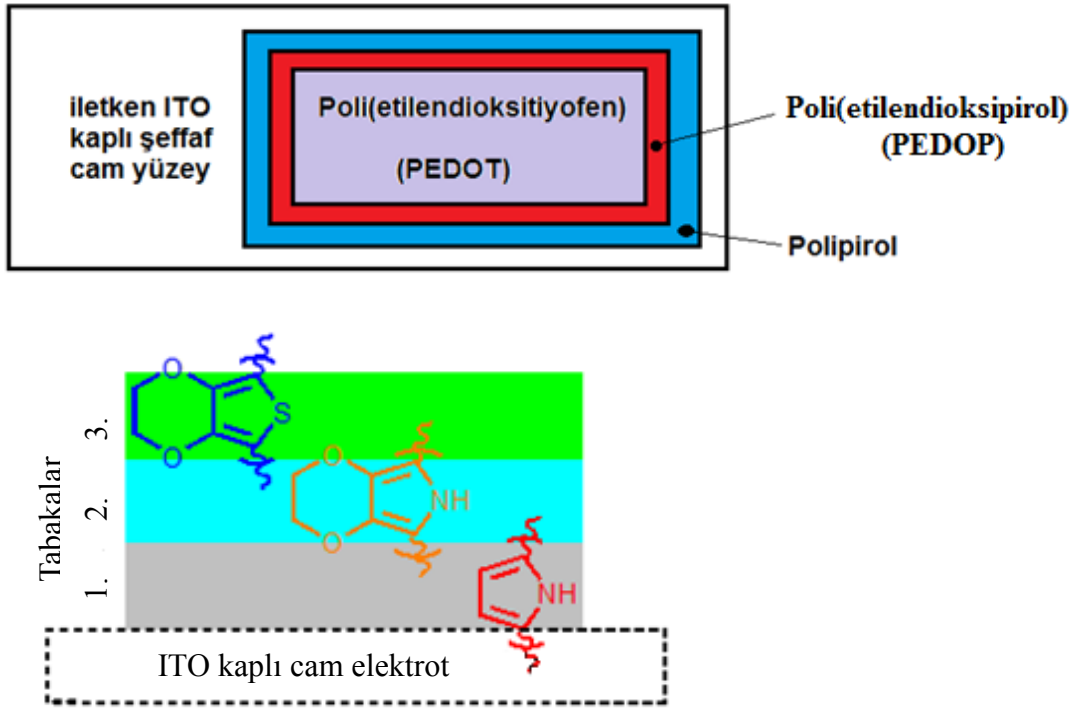
Şekil 3.1. Elektropolimerizasyon düzenğine bir örnek



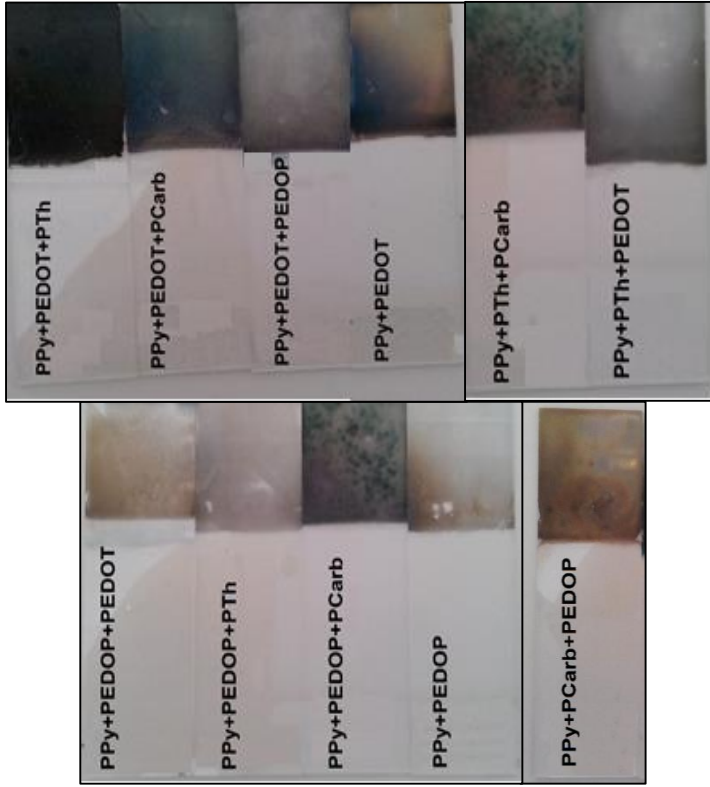
Şekil 3.2. Elektropolimerizasyonda kullanılan monomer yapıları

Polimerizasyon hücresine her bir tabaka kaplamada 0,01 M monomer eklendi. Elektropolimerizasyonda kullanılan monomer yapıları Şekil 3.2’de görülmektedir. Yapılan çok tabakalı kaplamalarda uygulanan yüksek potansiyele karşı kararlı mekanik dayanıma sahip PPy (Ratautaite, 2013) ilk polimer tabakası olarak kaplandı (50 s, 2,5 V). Kaplanan film reaksiyon ortamından çıkarılıp MeCN ile yıkanarak LiOCl₄ ve monomer kalıntılarında arındırıldı. PPy kaplı ITO-cam elektrot başka bir monomerin (EDOT, Carb, Th veya EDOP)

20 mL 0,1 M LiClO₄/MeCN çözeltisi içerisinde daldırılarak yine 50 s, 2,5 V potansiyel uygulandı ve 2. polimerik tabaka oluşturuldu. Daha sonra çıkarılıp yeniden MeCN ile yıkanan 2 tabakalı polimer filmi, başka bir polimerden oluşan 3. tabaka kaplama için tekrar ayrı bir monomerin elektrolit çözeltisi içerisinde daldırılarak aynı şartlarda polimerizasyon gerçekleştirildi. Bu şekilde çeşitli kombinasyonlarda 2 ve 3 tabakalı çok sayıda elektrokromik yüzey elde edildi. Hazırlanan çok tabakalı filmlere bir örnek Şekil 3.3’de şematik olarak görülmektedir. Her yüzey için kaplama alanı 875 mm² (25 mm x 35 mm) olarak sabit tutulmuştur. Hazırlanan filmlerin görüntüsü Şekil 3.4’de verilmektedir.



Şekil 3.3. Hazırlanan üç tabakalı bir film örneğinin üst ve yan kesitten şematik gösterimi



Şekil 3.4. Hazırlanan iki ve üç tabakalı filmler

3.2.2. Spektroelektrokimyasal Ölçümler

Hazırlanan filmlerin elektrokromik özellikleri spektroelektrokimyasal ölçümlerle incelendi. Ölçümler için tek ışın yollu Analytikjena Specord S600 marka diyot dizi dedektörlü spektrofotometre ve CHI 660 C Electrochemical Analyzer cihazı ortak kullanıldı. Potansiyel değişimi döngüsel voltametri (CV) tekniğinin uygulanmasıyla sağlandı. Şekil 3.5’de kullanılan deney düzeneği görülmektedir.



Şekil 3.5. Spektroelektrokimyasal ölçümler için kullanılan deney düzeneği

Ölçüm işleminde karşıt elektrot olarak Pt tel, referans elektrot olarak Ag tel ve çalışma elektrodu olarak ise üzerinde polimer film bulunan ITO kaplı cam yüzey kullanıldı. Spektroelektrokimyasal hücre içerisine 0,1 M LiClO₄'ın MeCN içerisindeki çözeltisi konuldu. Ölçümler +2,4/-2,4 V potansiyel aralığında spektrofotometre ile 2 saniyede bir ölçüm alınarak gerçekleştirildi. Filmlerin spektroelektrokimyasal kararlılıkları +2,4/-2,4 V potansiyel değerlerinde anahtarlama ile % Geçirgenlik değerindeki değişimin takip edilmesiyle belirlendi.

3.2.3. Film Kalınlığının Belirlenmesi

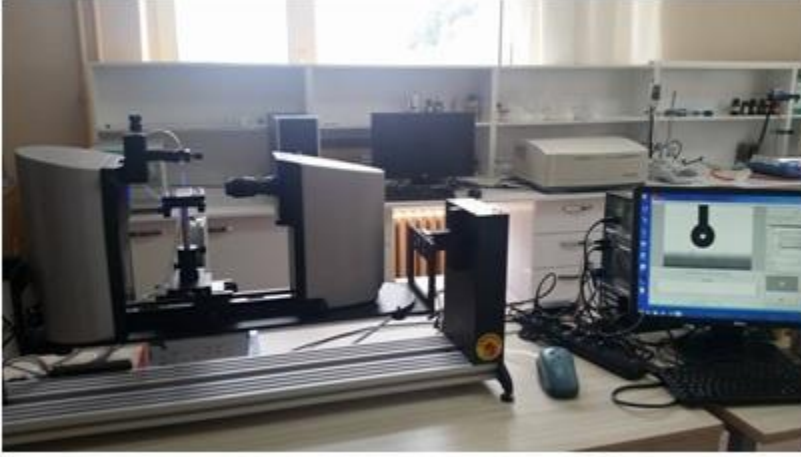
Hazırlanan filmlerin kalınlık ölçümleri JEOL JSM-7100F SEM cihazıyla, filmin yan kesitinden alınan SEM görüntülerinden ölçüldü.

3.2.4. Yüzey Morfolojisi ve AFM Analizi

Polimerik filmlerin topografi ve 3D görüntüleri için Alpha 300 A (WITec, Ulm, Germany) marka Atomik Kuvvet Mikroskobu (AFM) kullanıldı. Ölçümler alınmadan önce filmler 2 saat süre ile 40 °C vakum altında bekletildi. Belirlenen yüzey cantilever yardımıyla yüzeye temas etmeden açisal olarak tarandı (AC, 42 N/m, 285 kHz).

3.2.5. Yüzey Temas Açısı Ölçümü

Temas açısı ölçümlerinde KSV-Attention Theta ($\pm 1^\circ$ hassasiyet ile PC kontrollü şırınga) marka temas açısı ölçüm cihazı kullanıldı (Şekil 3.6). Ölçüm için şırınga yardımıyla yüzeye 3 μ L deiyonize su bırakıldı ve cihaz ile denge temas açısı hesaplandı. Buharlaşımadan kaynaklanan hataları önlemek amacıyla, su yüzeye bırakıldıktan sonraki 2 s boyunca kaydedilen değerler kullanıldı. Temas açısı değeri olarak film yüzeyinin farklı bölgelerinden alınan değerlerin ortalaması kullanıldı.



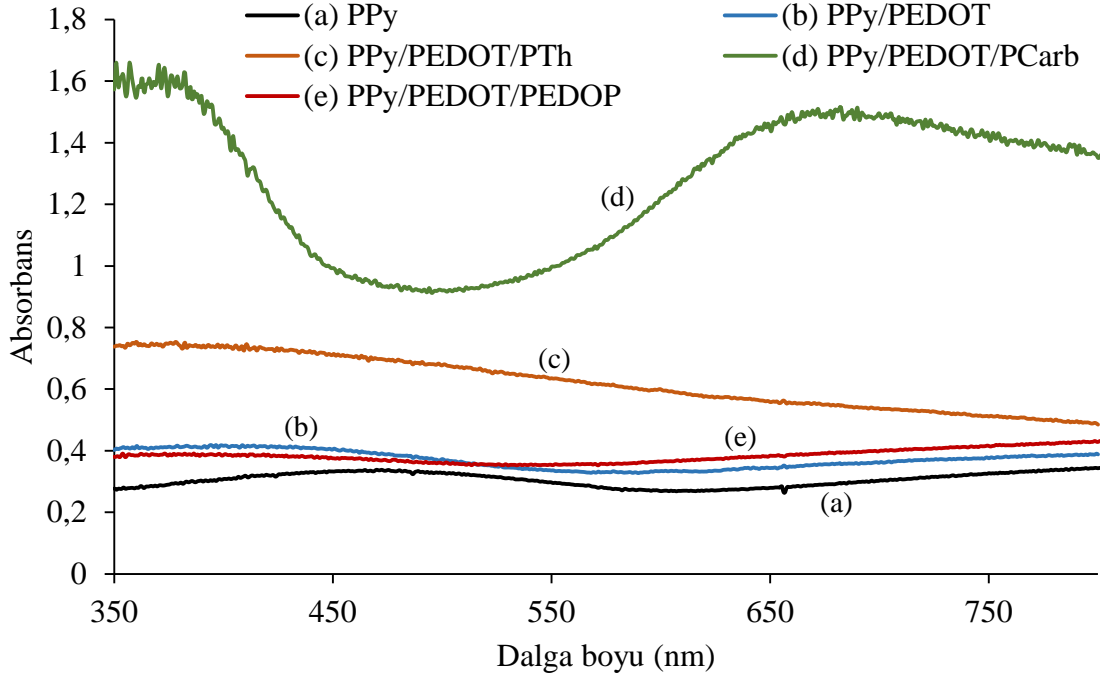
Şekil 3.6. Yüzey temas açısı ölçüm cihazı

BÖLÜM 4

ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA

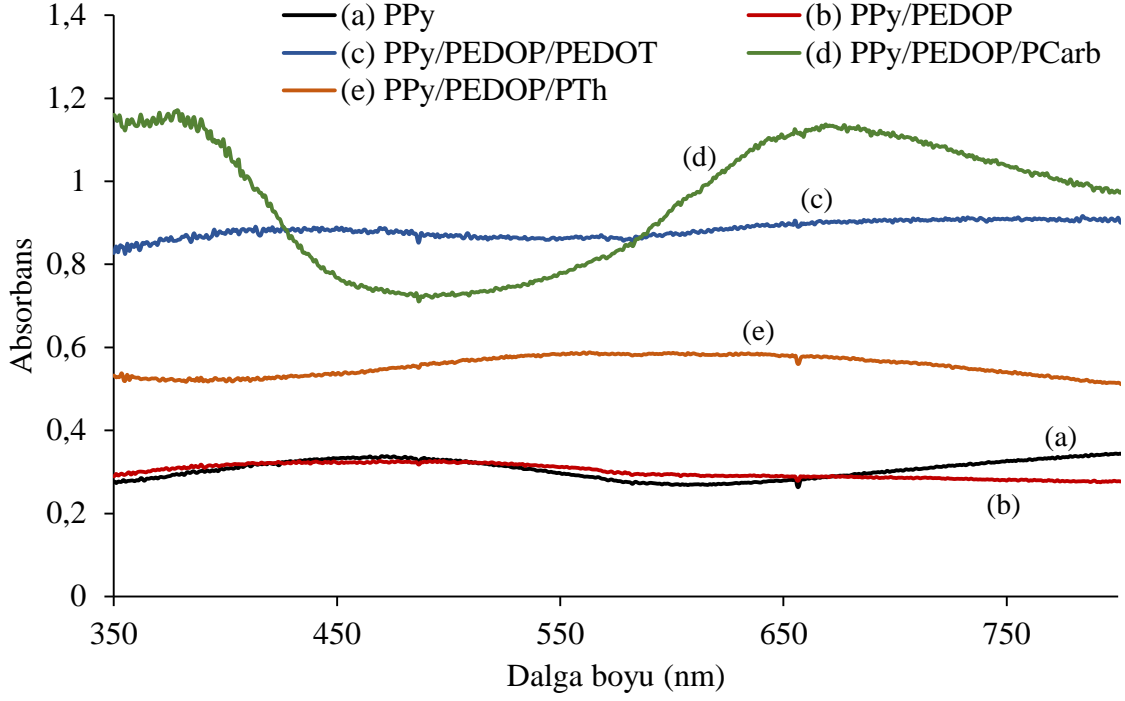
4.1. Optiksel Özellikler

Çok tabakalı polimerik filmler elektrokimyasal olarak kaplanırken tek ışın yollu Analitikjena Specord S600 marka diyot dizi dedektörlü spektrofotometre ile her bir tabaka kaplama sonrası UV-vis spektrumu alındı. Böylece her bir tabakanın UV-vis spektrumu elde edildi. Şekil 4.1' de tek tabakalı PPy, PPy üzerine PEDOT kaplanmasıyla elde edilen iki tabakalı PPy/PEDOT ve PPy/PEDOT filminin üzerine PTh, PCarb, PEDOP kaplanmasıyla elde edilen üç tabakalı filmlerin UV-vis spektrumları görülmektedir. Ölçüm sonuçlarına göre her bir tabaka kaplamayla absorpsiyon artışı hedeflenen polimer filminin yüzeye kaplandığını göstermektedir. PPy/PEDOT filminin üzerine PEDOP kaplanmasıyla oluşan PPy/PEDOT/PEDOP filminde, PPy/PEDOT iki tabakalı filmine göre az miktar absorpsiyon artışı gözlemlenmiştir. Bu sonuç PEDOP filminin üçüncü tabakala olarak oldukça ince bir film halinde kaplandığını göstermektedir. İki tabakalı PPy/PEDOT filminin üzerine PTh kaplanmasıyla absorpsiyonda yaklaşık 0,4 birimlik absorpsiyon artışı görülmüştür. Bu sonuç üçüncü tabaka olarak PEDOP filmine göre daha kalın bir film tabakasının elde edildiğini göstermektedir. İki tabakalı PPy/PEDOT filminin üzerine PCarb kaplanmasıyla elde edilen film ise beklendiği gibi PCarb'den gelen yeşil renk özelliği kazanmıştır. Bu durum spektruma 360 nm ve 650 nm civarında iki pikin oluşumuyla yansımıştır. Absorpsiyon artışı ise oldukça kalın bir üçüncü tabakanın oluştuğunu göstermektedir.

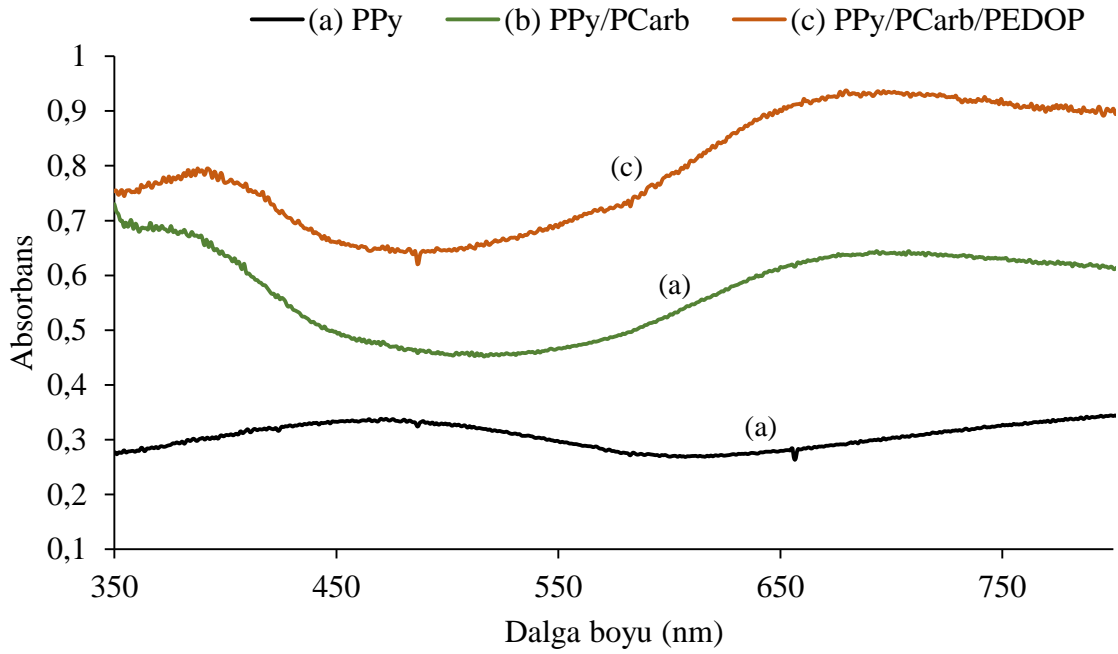


Şekil 4.1. Tek tabakalı PPy, iki tabakalı PPy/PEDOT ve üç tabakalı PPy/PEDOT/PTh, PPy/PEDOT/PCarb, PPy/PEDOT/PEDOP filmlerinin UV-vis spektrumları

Şekil 4.2' de tek tabakalı PPy, PPy üzerine PEDOP kaplanmasıyla elde edilen iki tabakalı PPy/PEDOP, PPy/PEDOP filminin üzerine PTh, PCarb, PEDOT kaplanmasıyla elde edilen üç tabakalı filmlerin spektrumları görülmektedir. Elde edilen spektrumlardan PPy üzerine ikinci tabaka olarak kaplanan PEDOP filminin çok ince bir tabaka olarak kaplandığı görülmektedir. İki tabakalı filmin üzerine PTh, PEDOT veya PCarb kaplandığında absorbanslarda artış görülmüştür. PPy/PEDOP/PTh filminde 560 nm civarında geniş tek bir pik görülmüştür. En yüksek absorbans üç tabakalı PPy/PEDOP/PCarb filminde elde edilmiştir. Bu filmde görünür bölgede 380 ve 650 nm civarında gözlenen iki absorpsiyon bandı PCarb'ün karakteristik yeşil renginden ileri gelmektedir.

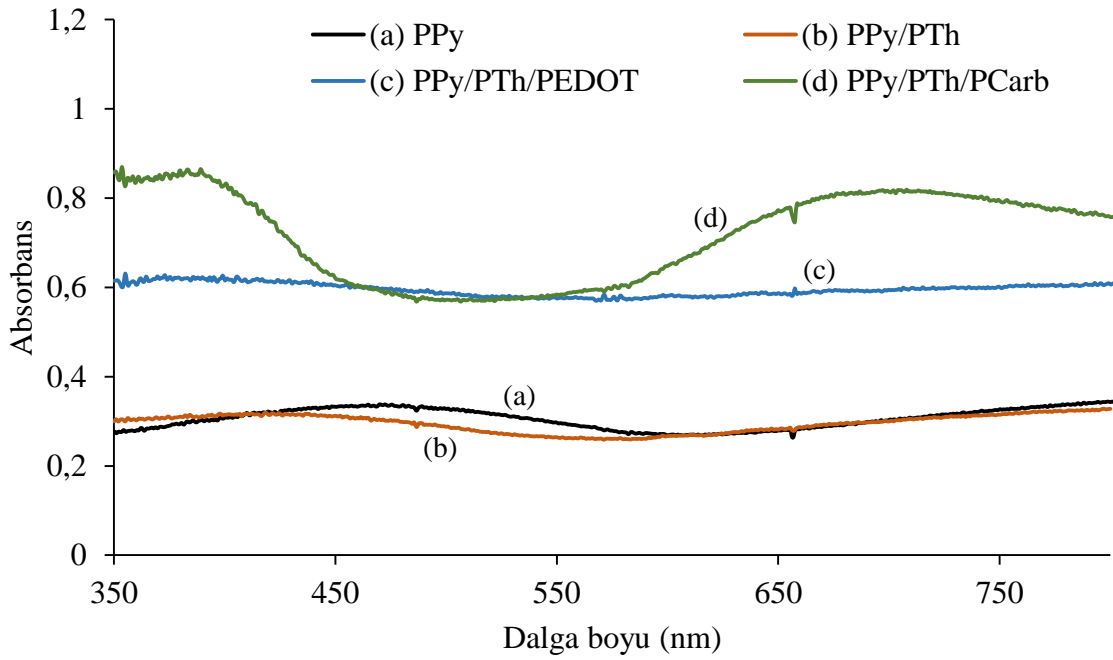


Şekil 4.2. Tek tabakalı PPy, iki tabakalı PPy/PEDOP ve üç tabakalı PPy/PEDOP/PTh, PPy/PEDOP/PCarb, PPy/PEDOP/PEDOT filmlerinin UV-vis spektrumları



Şekil 4.3. Tek tabakalı PPy, iki tabakalı PPy/PCarb ve üç tabakalı PPy/PCarb/PEDOP filmlerinin UV-vis spektrumları

Tek tabakalı PPy, PPy üzerine PCarb kaplanmasıyla elde edilen iki tabakalı PPy/PCarb ve üçüncü tabaka olarak PEDOP kaplanmasıyla elde edilen PPy/PCarb/PEDOP filmlerinin UV-vis spektrumları Şekil 4.3’de görülmektedir. İki tabakalı PPy/PCarb filminin absorbansı oldukça yüksektir. Bu yüzden üçüncü tabaka olarak ince bir tabaka halinde kaplanan PEDOP kaplanmıştır. PEDOP tabakasının kaplanmasıyla filmin yeşil renk özelliğini kaybetmediği görülmektedir.



Şekil 4.4. Tek tabakalı PPy, iki tabakalı PPy/PTh ve üç tabakalı PPy/PTh/PCarb, PPy/PTh/PEDOT filmlerinin UV-vis spektrumları

Şekil 4.4’de tek tabakalı PPy filmi, iki tabakalı PPy/PTh ve üçüncü tabaka olarak üç farklı kombinasyonda hazırlanan filmlerin spektrumları görülmektedir. Tek tabakalı PPy filmi üzerine PTh filmi ince bir tabaka halinde kaplanmıştır. Üçüncü tabaka olan PEDOT veya PCarb polimerlerinin kaplanmasıyla oluşan absorbans artışı spektrumlarda görülmektedir. En yüksek absorbans PPy/PTh/PCarb filminde görülmüştür.

4.2. Elektrokromik Özellikler

Filmlerin optiksel özelliklerinin belirlenmesinin ardından spektroeletrokimyasal ölçüm ile elektrokromik özellikleri incelendi. Şekil 4.5 ile Şekil 4.15 arasında hazırlanan her bir filmin spektroeletrokimyasal ölçüm sonuçları verilmektedir. Çok tabakalı filmler tek

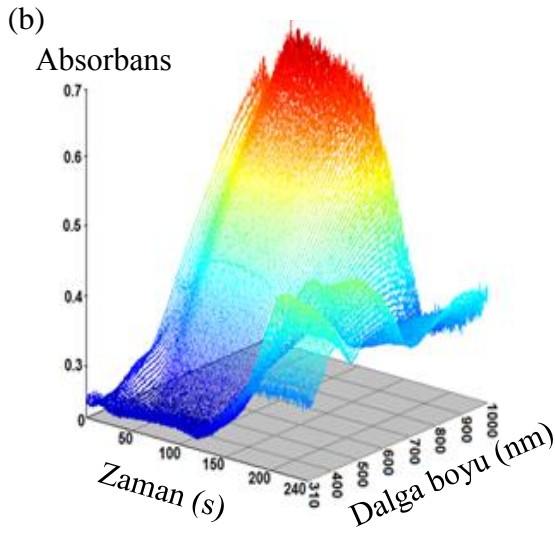
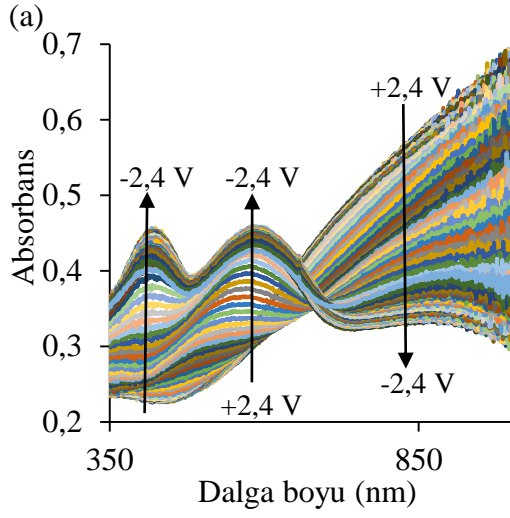
tabakalı polimerlerine göre farklı spektroeletrokimyasal özellikler göstermiştir. PPy ve PEDOT'nin literatürde sırasıyla 380 nm ve 585 nm'de spektral dalgalanmaya sahip olduğu bilinmektedir (Çağlar ve ark., 2015). Hazırlanan iki tabakalı PPy/PEDOT filminde nötral halde 423 ve 581 nm'de iki pik gözlenmiştir.

Üç tabakalı PPy/PEDOT/PCarb filminde polaron durumunda PCarb benzer şekilde 397 nm ve 800 nm'de iki pik görülmektedir. Ancak aynı filmin nötral halinde 576 nm'de yeni bir band oluşmuştur.

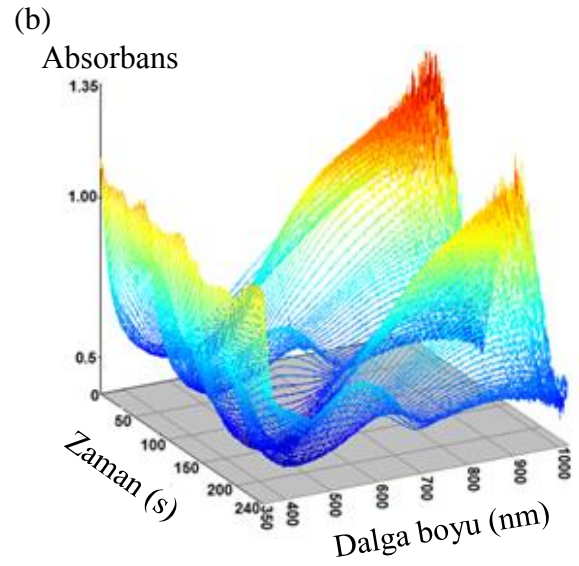
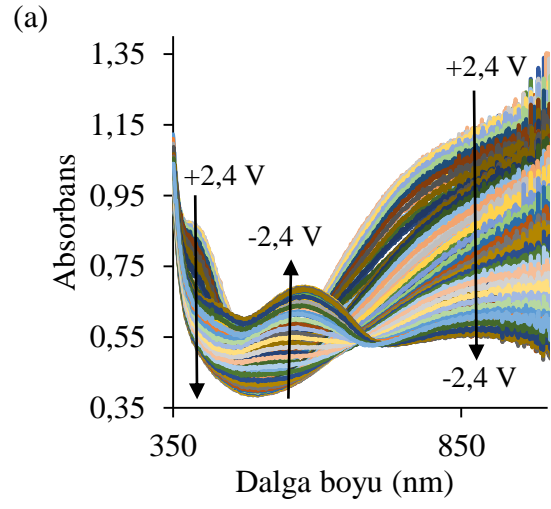
PPy/PEDOP iki tabakalı filminde uygulanan potansiyele bağlı anahtarlama ile film tersinmez EC özellik göstermiştir. Uygulanan ilk pozitif potansiyel ile görünür bölgede geniş bir polaron band göstermiştir. Ancak potansiyel negatif bölgeye ilerlediğinde band kaybolmuş ve potansiyelin pozitif bölgeye dönüşüyle tekrar geri gelmemiştir. Bu durum filmin spektroeletrokimyasal olarak kararsız olduğunu ve ECD tasarımı için uygun olmadığını göstermektedir.

PPy/PEDOP/PEDOT üç tabakalı filminin +2,4/-2,4 V potansiyel taramasında absorpsiyon spektrumlarına göre -2,4 V, -1,0 V ve +2,4 V potansiyel değerlerinde üç farklı renk görülmektedir. PPy/PEDOT/PEDOP filminin de spektroeletrokimyasal özellikleri aynıdır.

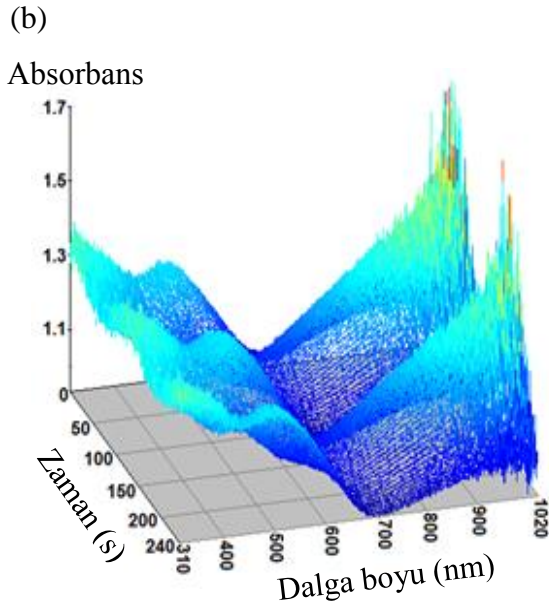
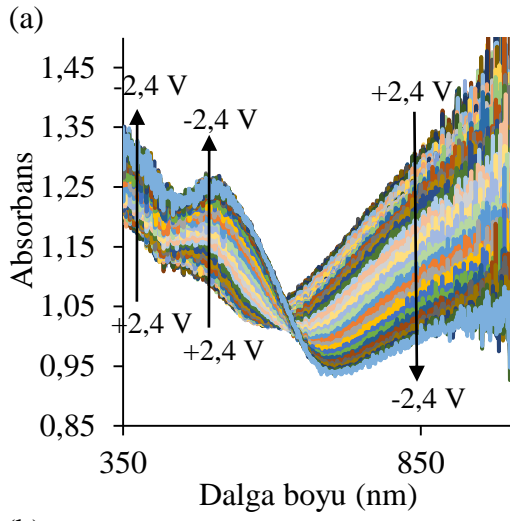
PPy/PEDOT/PTh üç tabakalı filminde tek tabakalı PEDOT filmine benzer şekilde nötral halde tek bir band görülürken, potansiyelin pozitif yönde artışıyla 360 nm ve 500 nm'de iki pik görülmüştür.



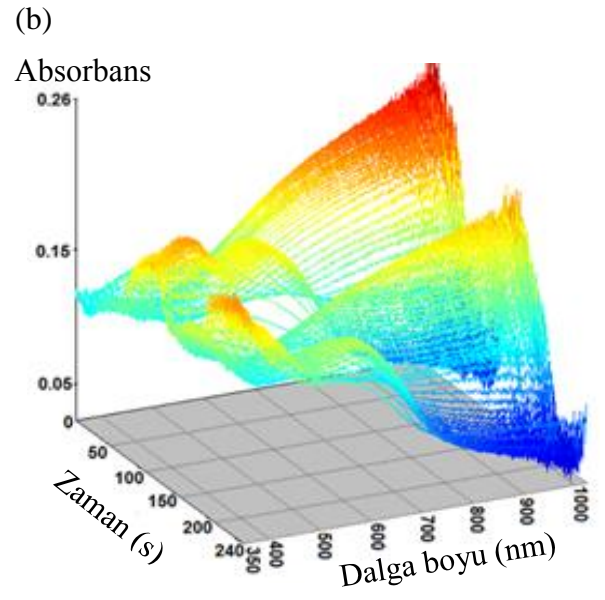
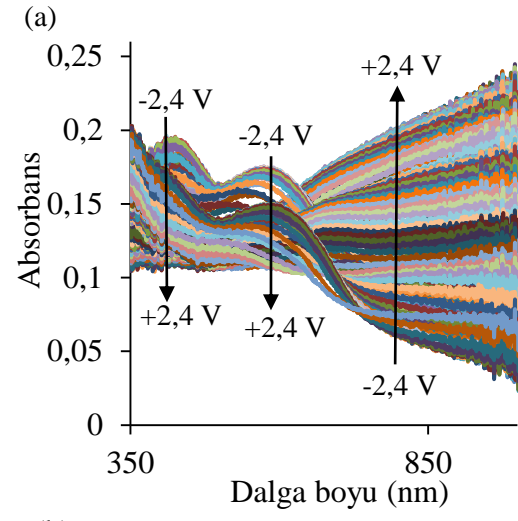
Şekil 4.5. PPy/PEDOT iki tabakalı filminin spektroeletrokimyasal değişimi
(a) 2D (b) 3D



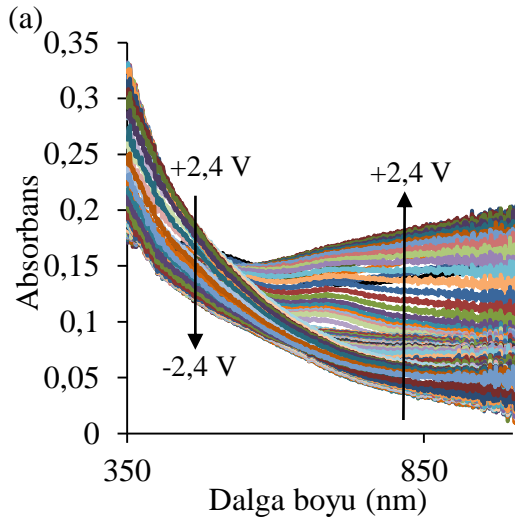
Şekil 4.6. PPy/PEDOT/PCarb üç tabakalı filminin spektroeletrokimyasal değişimi
(a) 2D (b) 3D



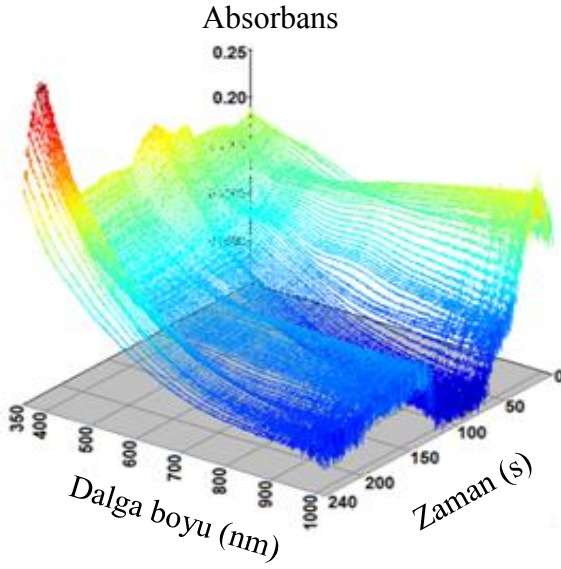
Şekil 4.7. PPy/PEDOT/PTh üç tabakalı filminin spektroeletrokimyasal değişimi (a) 2D (b) 3D



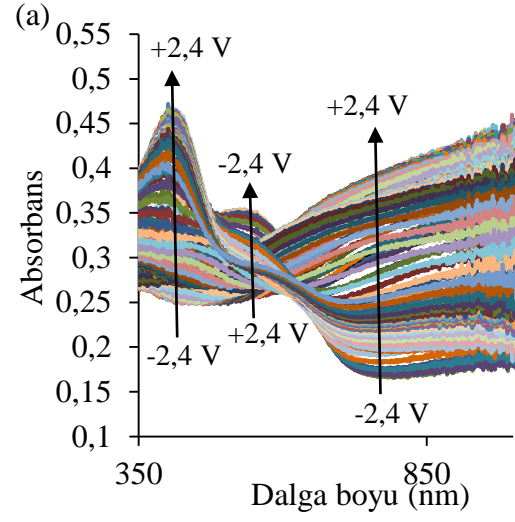
Şekil 4.8. PPy/PEDOT/PEDOP üç tabakalı filminin spektroeletrokimyasal değişimi (a) 2D (b) 3D



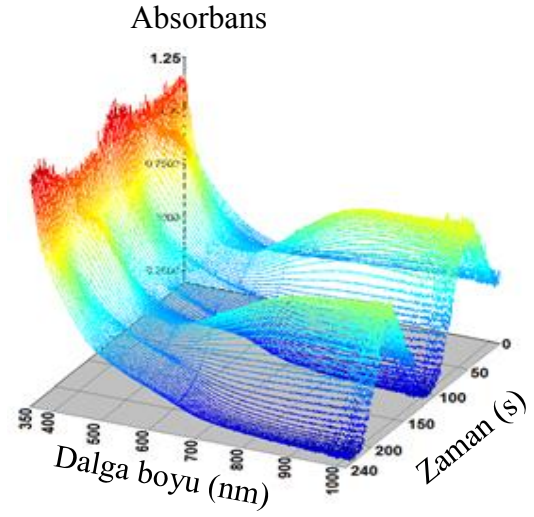
(b)



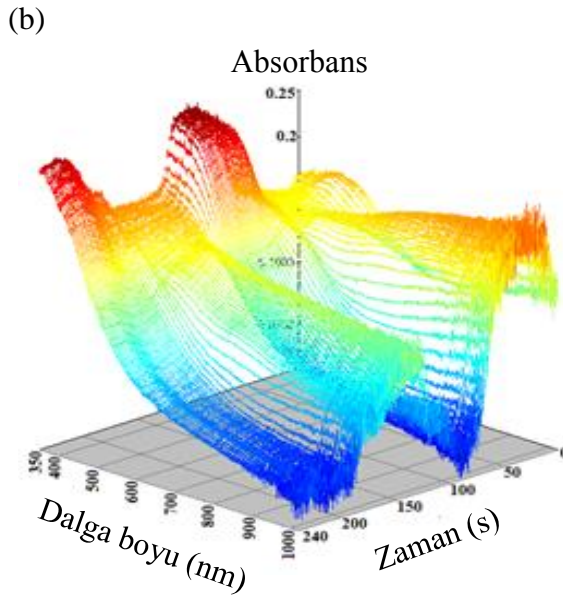
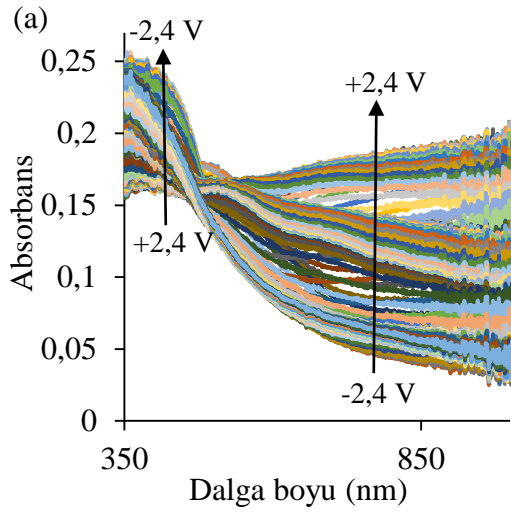
Şekil 4.9. PPy/PEDOP iki tabakalı filminin spektroeletrokimyasal değişimi (a) 2D (b) 3D



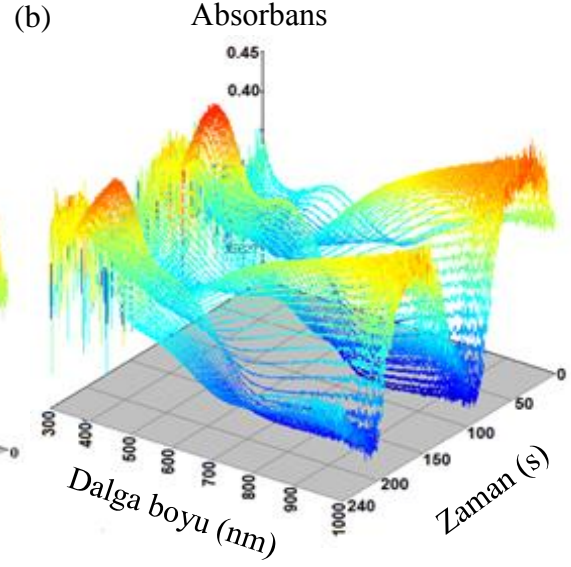
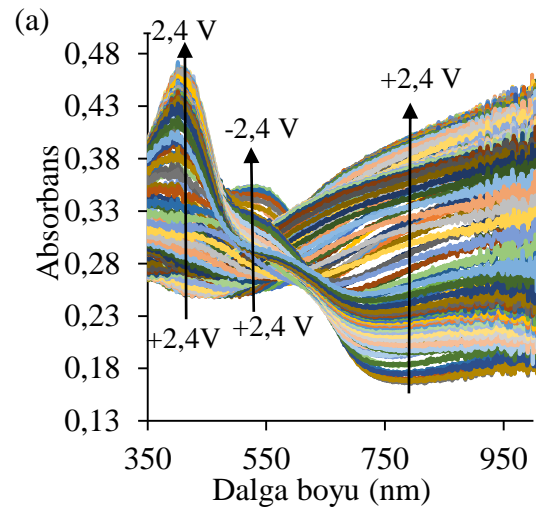
(b)



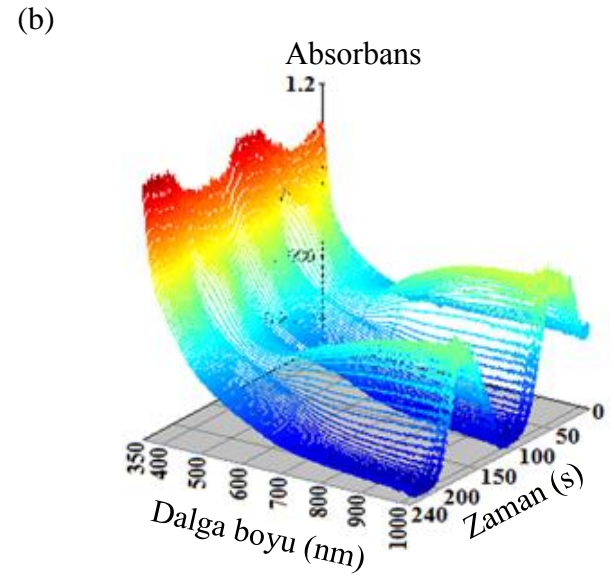
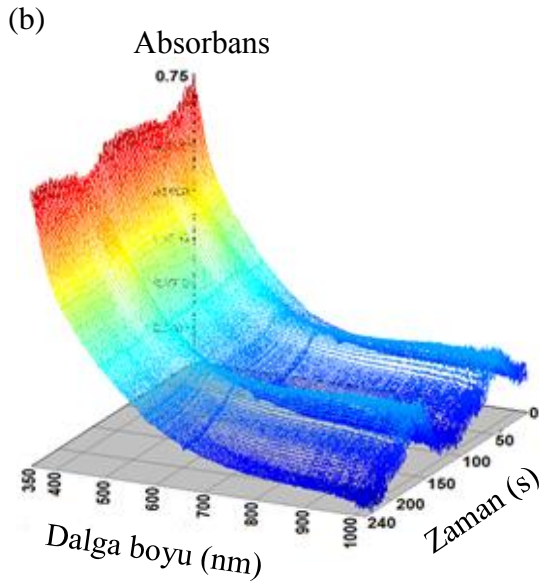
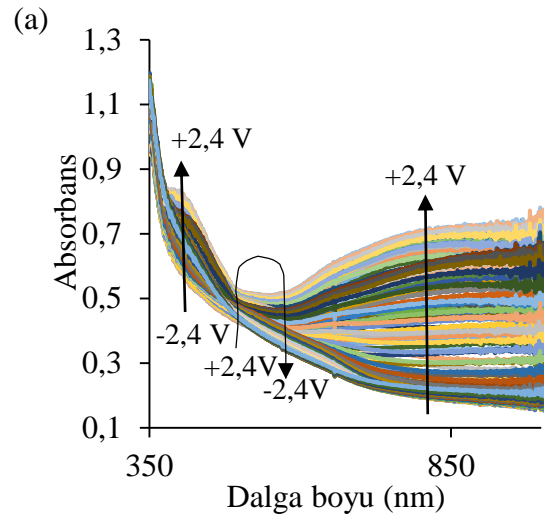
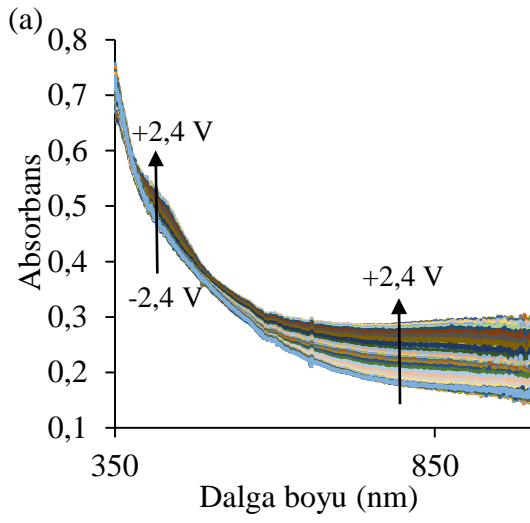
Şekil 4.10. PPy/PEDOP/PCarb üç tabakalı filminin spektroeletrokimyasal değişimi (a) 2D (b) 3D



Şekil 4.11. PPy/PEDOP/PTh üç tabakalı filminin spektroeletrokimyasal değişimi (a) 2D (b) 3D

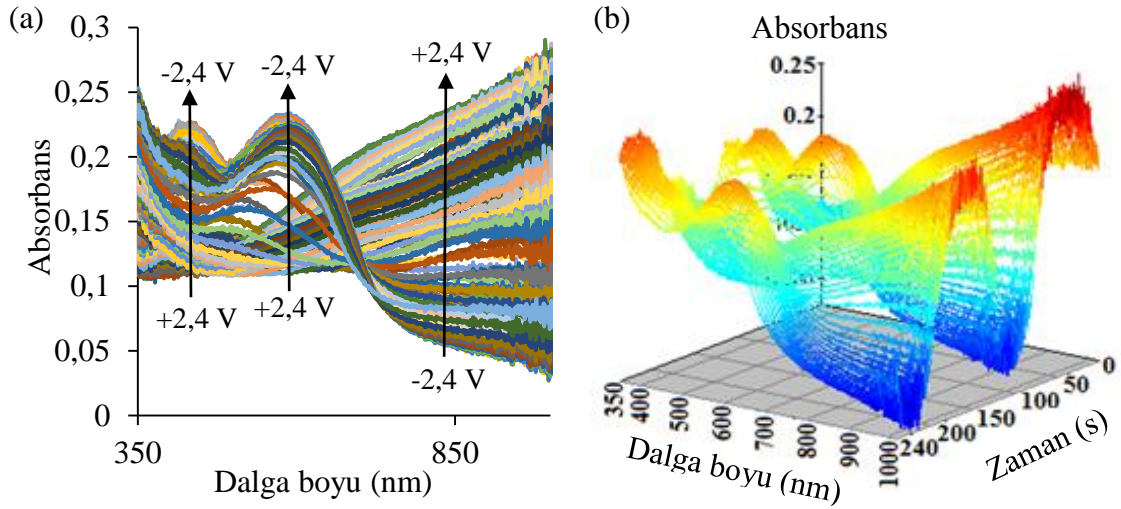


Şekil 4.12. PPy/PEDOP/PEDOT üç tabakalı filminin spektroeletrokimyasal değişimi (a) 2D (b) 3D



Şekil 4.13. PPy/PCarb/PEDOP üç tabakalı filminin spektroeletrokimyasal değişimi
(a) 2D (b) 3D

Şekil 4.14. PPy/PTh/PCarb üç tabakalı filminin spektroeletrokimyasal değişimi
(a) 2D (b) 3D



Şekil 4.15. PPy/PTh/PEDOT üç tabakalı filminin spektroeletrokimyasal değişimi (a) 2D (b) 3D

4.3. Spektroeletrokimyasal Kararlılık

Filmlerin spektroeletrokimyasal kararlılık ölçümlerinde +2,4/-2,4 V potansiyel değerlerinde anahtarlama ile % Geçirgenlik (%T) değişim değerleri değerlendirilmiştir. Tüm filmlerin spektroeletrokimyasal kararlılık ölçümleri Şekil 4.16 ile Şekil 4.26 arasında verilmektedir.

PEDOP yapısında bulunduğu çok tabakalı filmlere yeni renk özelliği kazandırmıştır. Ancak, PEDOP özellikle en üst tabaka olarak kaplandığında genellikle kararsız filmler elde edilmiştir (Bkz. Şekil 4.19 ve 4.24)

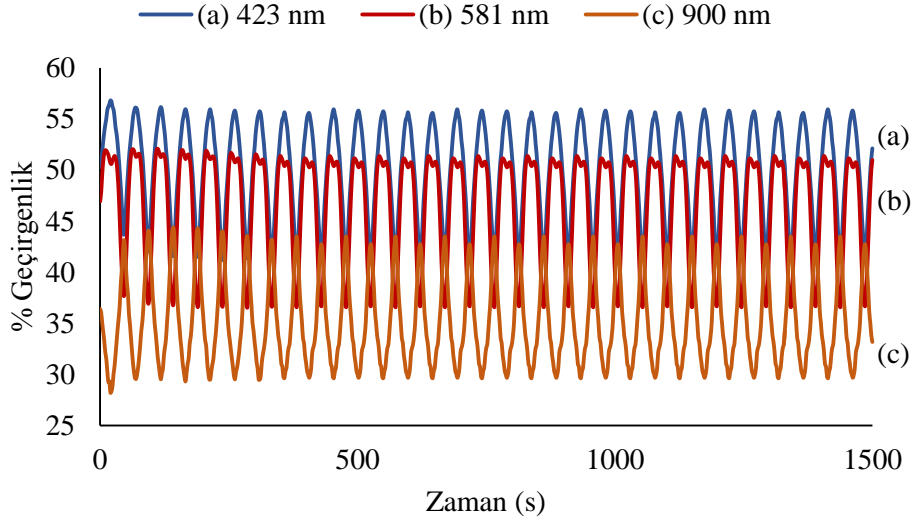
PPy/PEDOT iki tabakalı filminde gayet kararlı EC özellik elde edilmiştir. Şekil 4.16'da görüleceği gibi 423, 581 ve 900 nm'de yaklaşık %10-15 civarı optiksel karışıklık gözlenmektedir.

Yine PPy/PEDOT/PCarb filmi 397, 576 ve 800 nm'deki %T değişimi ölçümlerinde oldukça iyi kararlılık göstermiştir (Şekil 4.18). Filmin % Geçirgenlik değişimi % 15 civarıdır.

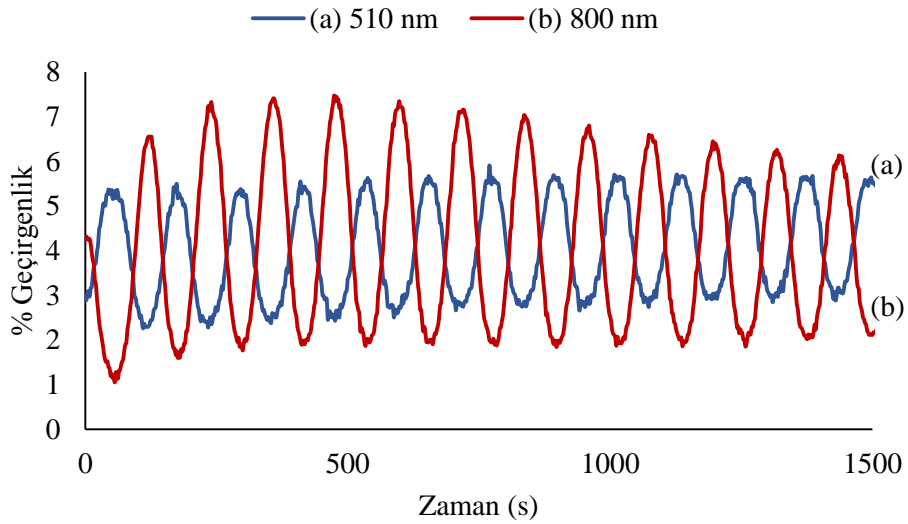
PPy/PEDOP/PEDOT üç tabakalı filminde kararsız PPy/PEDOP iki tabakalı filminin üzerine PEDOT tabakasını kaplamak filmin kararlılığını artırmıştır. Ancak; polaron bandından da açıkça görüldüğü gibi birkaç tarama sonrasında 800 nm'deki bandın tekrarlanan % Geçirgenlik değerinde azalma görülmüştür. Bu durumun ikinci tabaka olarak bulunan PEDOP tabakasından kaynaklandığı düşünülmektedir. Bu durumdan dolayı film ECD yapımı için uygun değildir.

Diğer yandan PPy/PEDOT/PTh üç tabakalı filminin de %T değişimi çok düşük olduğundan ECD yapımına uygun değildir.

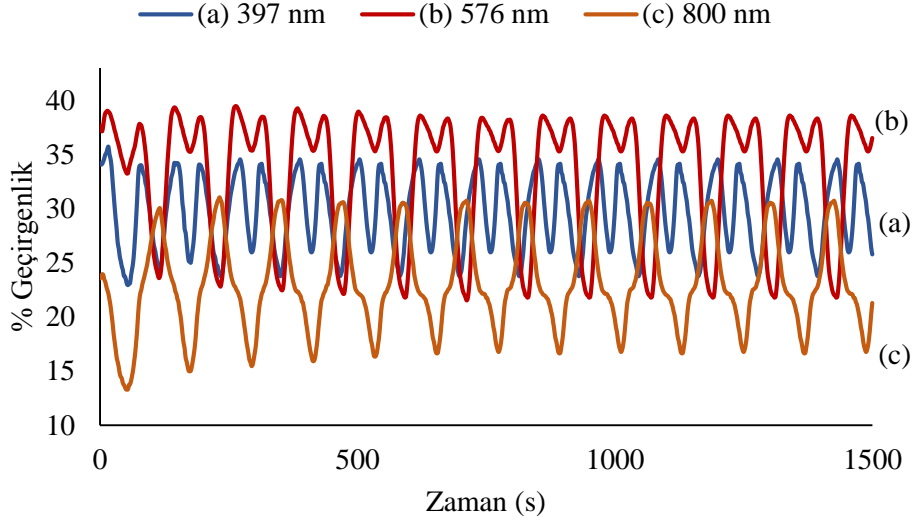
Sonuç olarak; hazırlanan iki ve üç tabakalı EC filmlerden %T değişiminin (redoks durumları arasındaki optiksel karşıtlık) yeterli düzeyde olduğu ve çok sayıda tekrarlanan +2,4/-2,4 V'luk anahtarlanma sonrası kararlı EC özellikleri nedeniyle ECD yapımına en uygun türler PPy/PEDOT ve PPy/PEDOT/PCarb'dür.



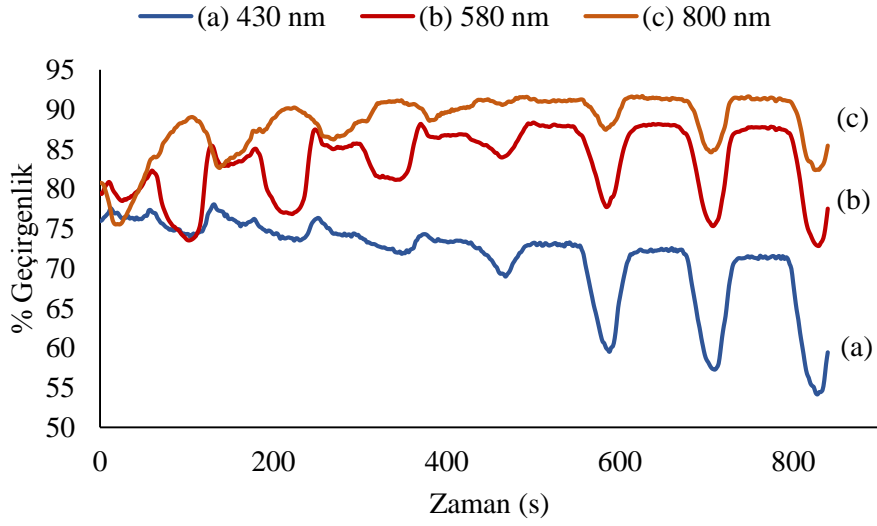
Şekil 4.16. PPy/PEDOT filminin spektroeletrokimyasal kararlılığı



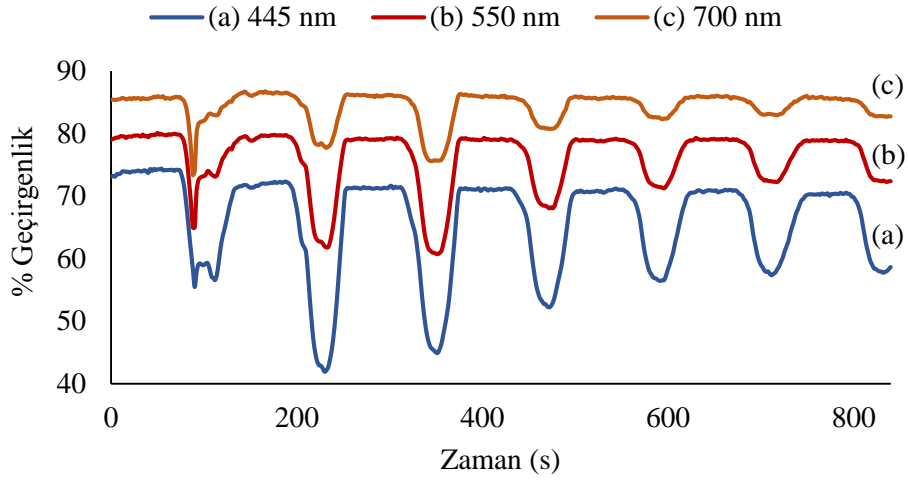
Şekil 4.17. PPy/PEDOT/PTh filminin spektroeletrokimyasal kararlılığı



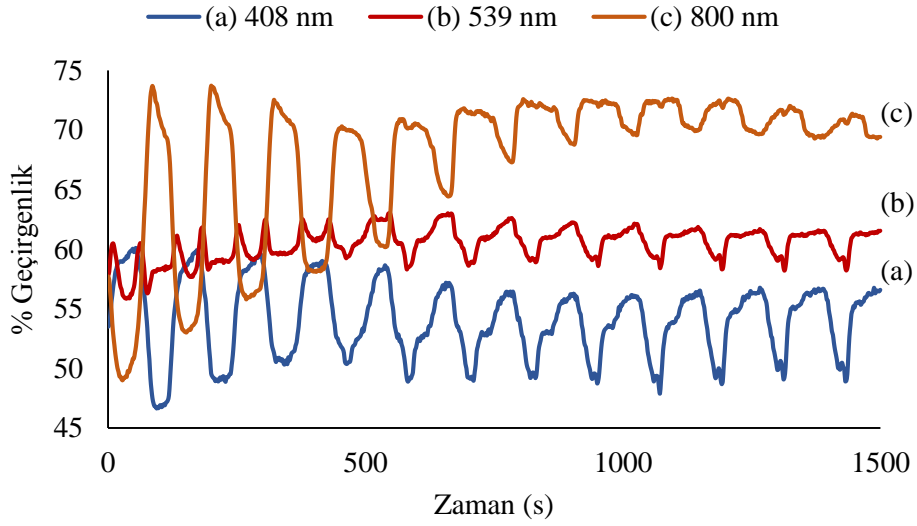
Şekil 4.18. PPy/PEDOT/PCarb filminin spektroeletrokimyasal kararlılığı



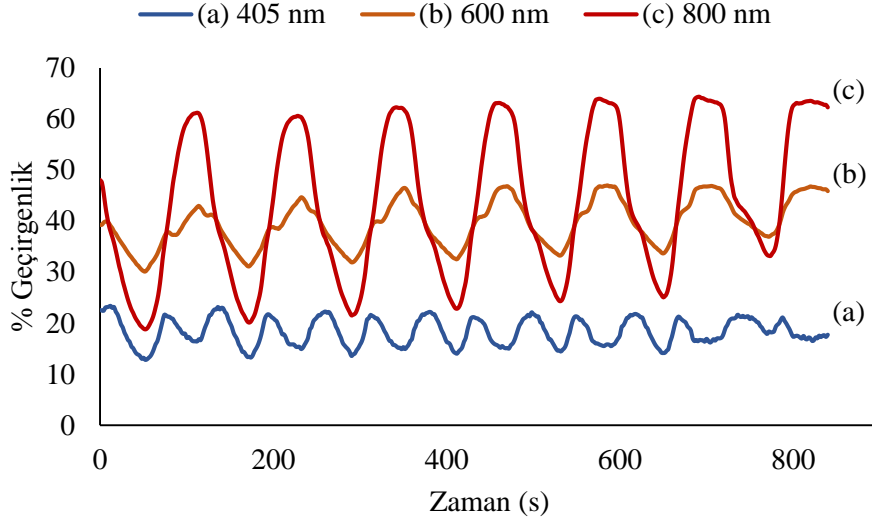
Şekil 4.19. PPy/PEDOT/PEDOP filminin spektroeletrokimyasal kararlılığı



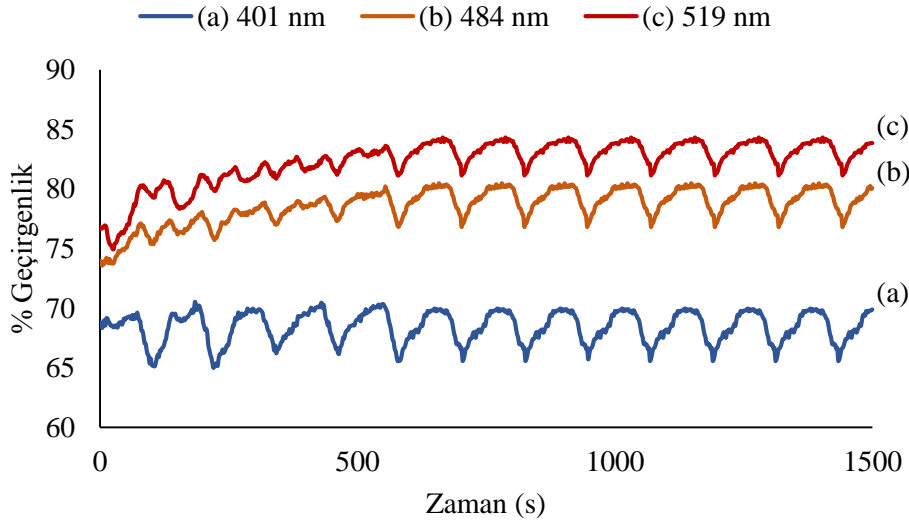
Şekil 4.20. PPy/PEDOP filminin spektroeletrokimyasal kararlılığı



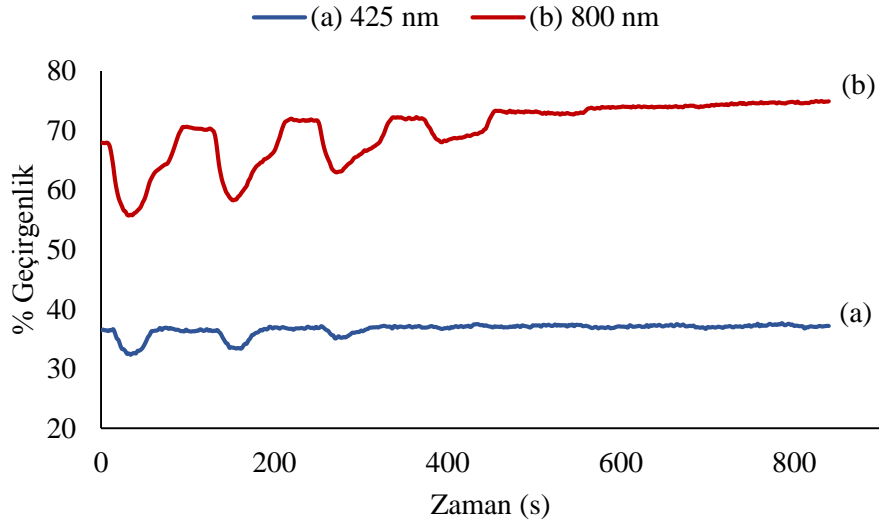
Şekil 4.21. PPy/PEDOP/PEDOT filminin spektroeletrokimyasal kararlılığı



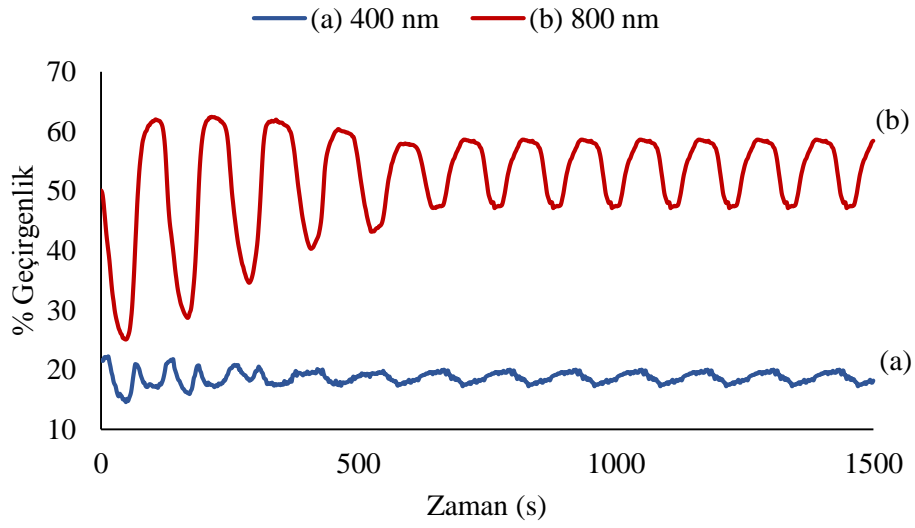
Şekil 4.22. PPy/PEDOP/PCarb filminin spektroeletrokimyasal kararlılığı



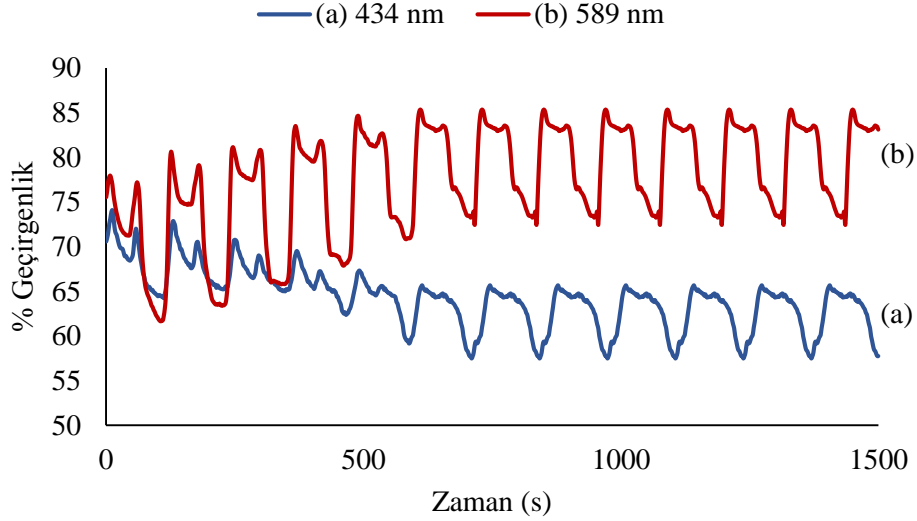
Şekil 4.23. PPy/PEDOP/PTh filminin spektroeletrokimyasal kararlılığı



Şekil 4.24. PPy/PCarb/PEDOP filminin spektroeletrokimyasal kararlılığı



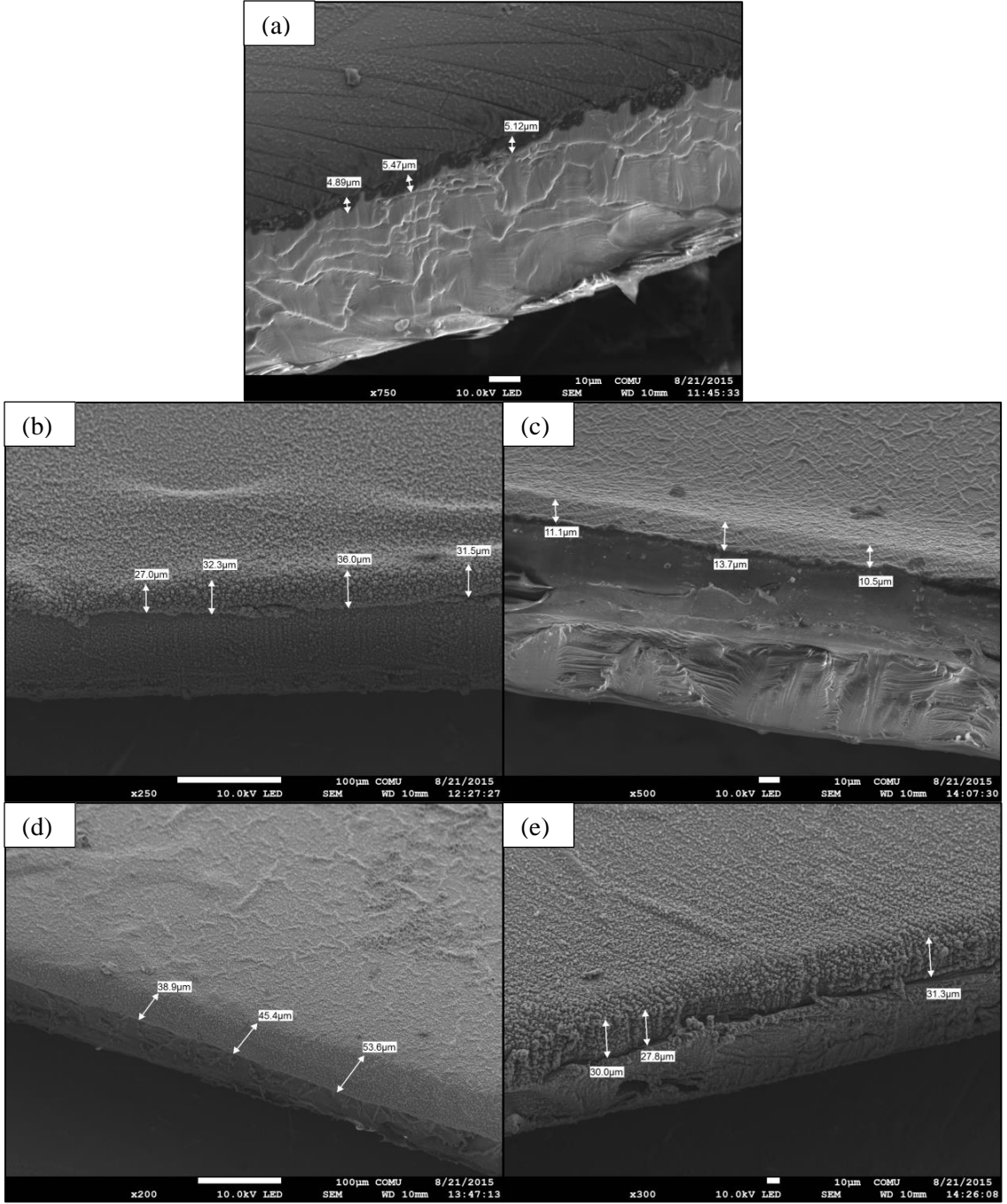
Şekil 4.25. PPy/PTh/PCarb filminin spektroeletrokimyasal kararlılığı



Şekil 4.26. PPy/PTh/PEDOT filminin spektroelektrokimyasal kararlılığı

4.4. Film Kalınlıkları

Hazırlanan filmlerin kalınlıkları SEM cihazıyla alınan yan kesit görüntülerinden elde edilmiştir. Kalınlık ölçümü tek tabakalı PPy, iki tabakalı PPy/PEDOT ve PPy/PEDOP, üç tabakalı PPy/PEDOT/PCarb ve PPy/PEDOP/PEDOT filmlerinden yapılmıştır. Film kalınlığı tek tabakalı PPy filminde $5 \pm 0,7 \mu\text{m}$ olarak ölçülürken iki tabakalı PPy/PEDOT filminde $31 \pm 2,5 \mu\text{m}$ ölçülmüş ve üç tabakalı PPy/PEDOT/PCarb filminde $45 \pm 5,5 \mu\text{m}$ ölçülmüştür. İki tabakalı PPy/PEDOP filmindeki kalınlık $11 \pm 0,9 \mu\text{m}$ ölçülürken üçüncü PEDOT tabakasının kaplanmasıyla elde edilen PPy/PEDOP/PEDOT filminde $30 \pm 1,7 \mu\text{m}$ ölçülmüştür. Dolayısıyla filmlerdeki tabaka sayısının artışı film kalınlığındaki artışla da kanıtlanmıştır. Aynı şartlarda polipirol ve poli(3,4-etilendioksipirol) ince film oluştururken polikarbazol ve poli(3,4-etilendioksitiyofen) daha kalın film oluşturmuştur. Ayrıca bu sonuçlar “Optiksel Özellikler” başlığı altında verilen UV-vis spektrumlarını da desteklemektedir. Ölçümü alınan filmlerin SEM görüntüleri Şekil 4.27’de görülmektedir.



Şekil 4.27. Film kalınlıklarının ölçüldüğü SEM görüntüleri (a) PPy filmi, (b) PPy/PEDOT filmi, (c) PPy/PEDOP filmi, (d) PPy/PEDOT/PCarb filmi, (e) PPy/PEDOP/PEDOT filmi

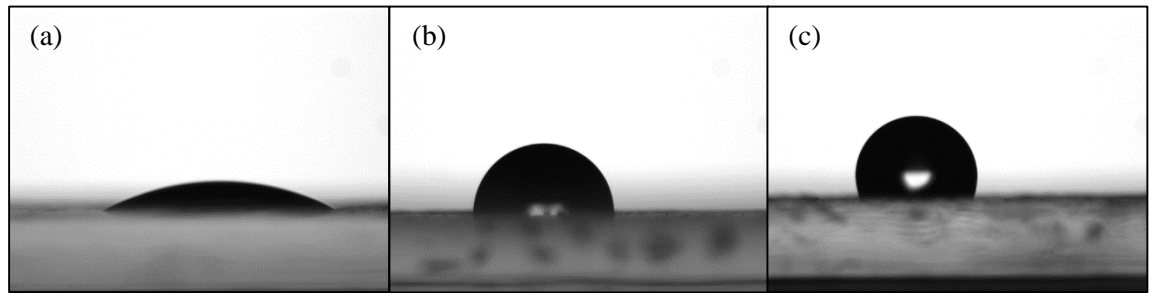
4.5. Yüze Karakterizasyonu

Yüze karakterizasyonu denge temas açısı ölçümü ve bazı filmlerde AFM ölçümüyle yapıldı. Hazırlanan filmlerin su ile denge temas açısı ölçüm sonuçları Çizelge 4.1’de, bazı filmlerin temas açısı görüntüleri de Şekil 4.28’de verilmektedir. AFM ölçümü iki tabakalı PPy/PEDOT ve PPy/PEDOP, üç tabakalı PPy/PEDOT/PCarb ve PPy/PEDOP/PEDOT

filmlerinden yapılmıştır. Bu filmlerin AFM ölçümüyle elde edilen pürüzlülük değeri ve denge temas açısı değerleri Çizelge 4.2’de verilmektedir. Ayrıca AFM görüntüleri de Şekil 4.30’de görülmektedir.

Çizelge 4.1. Hazırlanan filmlerin su ile denge temas açısı ölçüm sonuçları

Polimer Filmleri	Denge Temas Açısı (°-Su)
PPy/PEDOT	27 ⁰
PPy/PEDOT/PTh	87 ⁰
PPy/PEDOT/PEDOP	66 ⁰
PPY/PEDOT/PCarb	93 ⁰
PPy/PEDOP	56 ⁰
PPy/PEDOP/PCarb	97 ⁰
PPy/PEDOP/PTh	71 ⁰
PPy/PEDOP/PEDOT	68 ⁰
PPy/PTh	73 ⁰
PPy/PTh/PCarb	113 ⁰
PPy/PTh/PEDOT	69 ⁰
PPy/PCarb	78 ⁰
PPy/PCarb/PEDOP	93 ⁰



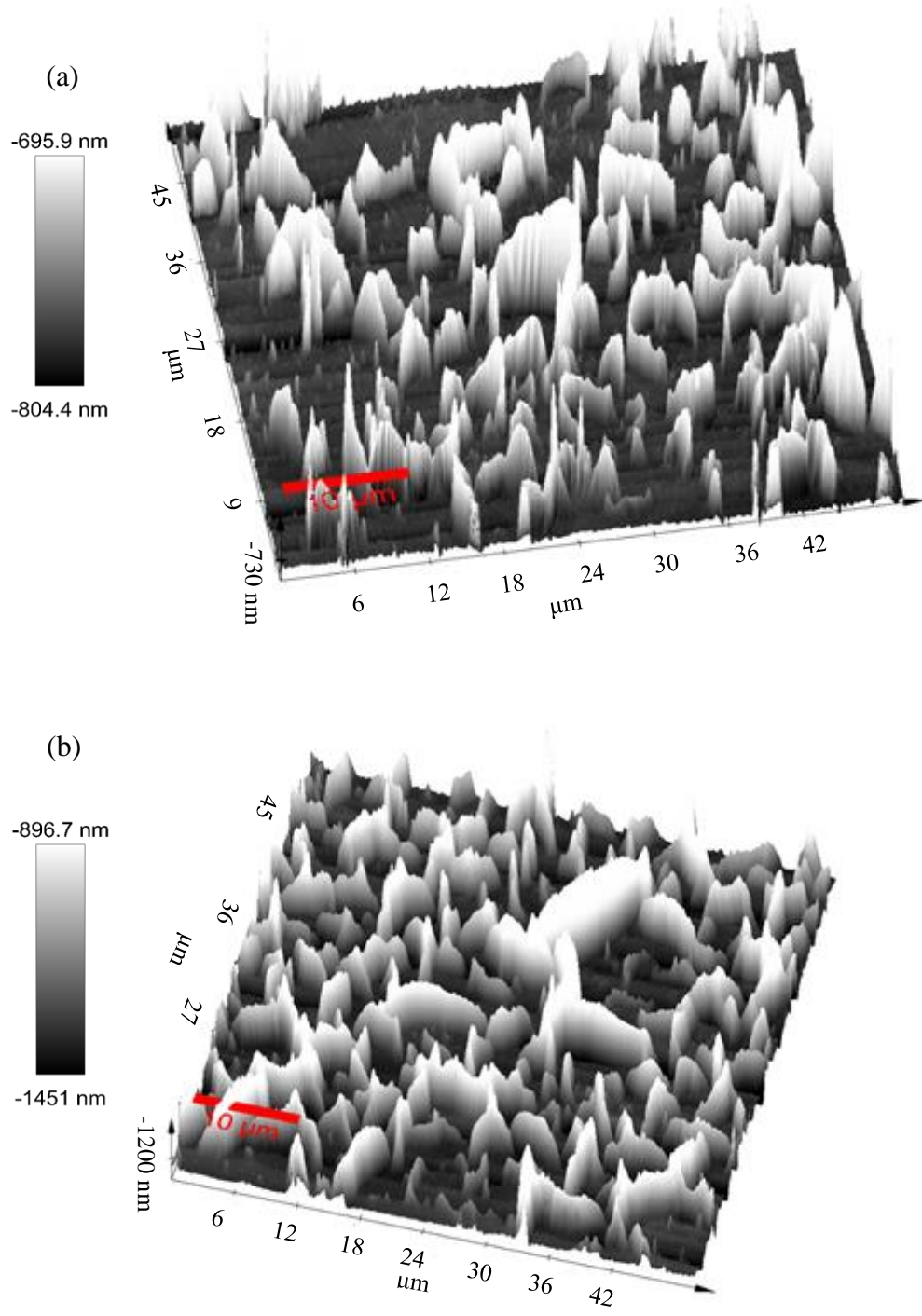
Şekil 4.28. Temas açısı görüntüleri (a) PPy/PEDOT, (b) PPy/PEDOT/PCarb, (c) PPy/PTh/PCarb

Literatürden alınan sonuçlara göre PPy, PEDOT ve PCarb tek tabakalı filmlerinin su temas açısı sırasıyla 80°, 40° ve 105°’dir. Hidrofilik olduğu bilinen (Darmanin, 2008) PEDOT filminin pürüzlülüğünün artışıyla temas açısında da düşüş beklenmektedir (Çağlar ve ark., 2015). Filmlerde oluşturulan ikinci ve üçüncü tabakalar Çizelge 4.2’de de görüldüğü

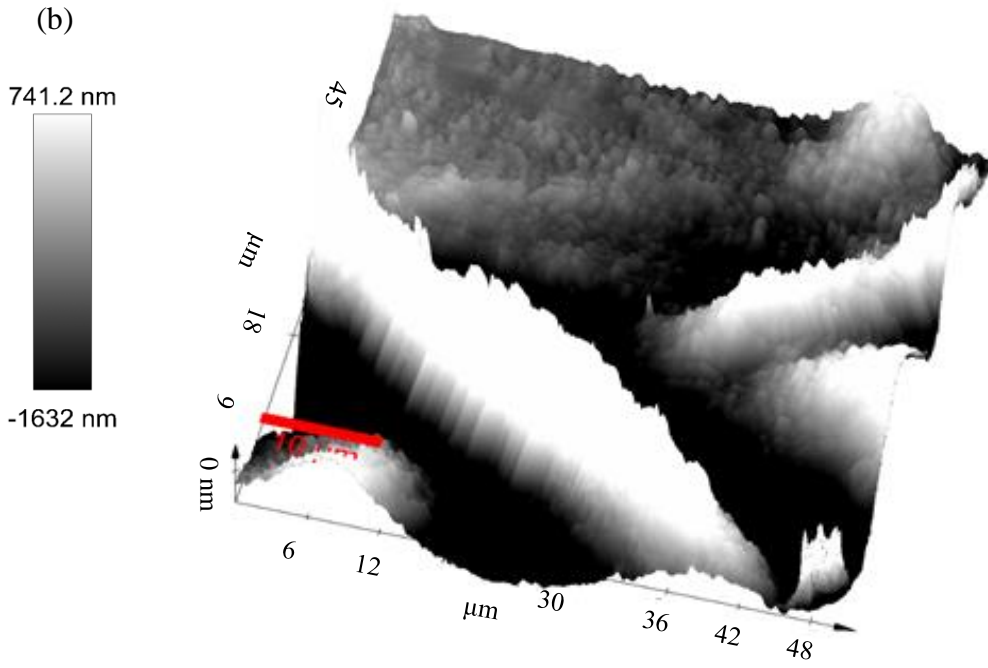
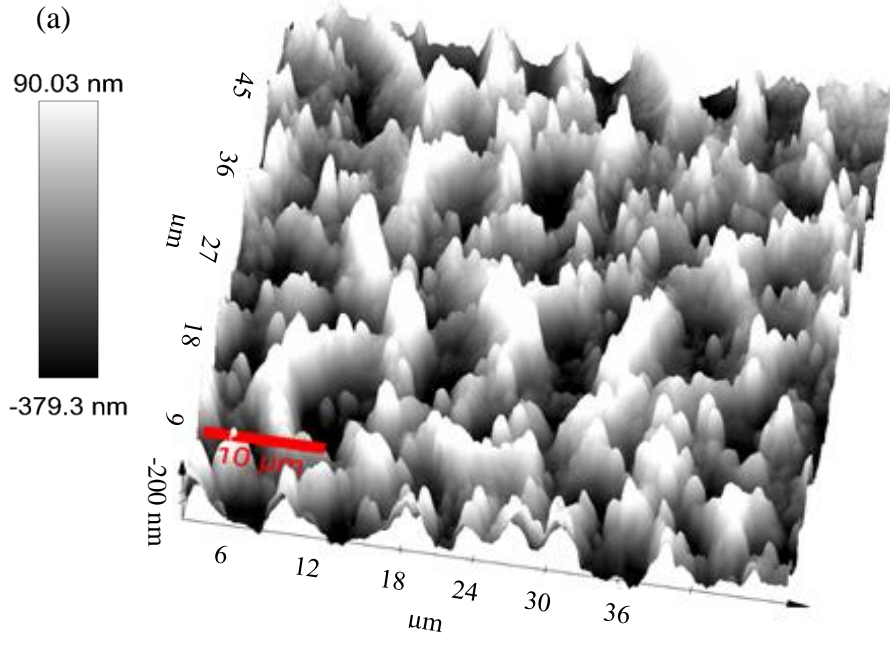
gibi pürüzlülük değerini artırmaktadır. Buna bağlı olarak PPy/PEDOT filminde denge temas açısı su ile 27° olarak ölçülmüştür. Benzer şartlarda tek tabakalı PEDOT filminin su temas açısı değeri 40° iken PPy üzerine kaplanan PEDOT için bu değerin 27°'ye düşmesi PPy alt tabakanın pürüzlülüğü artırmasının bir sonucudur. PPy/PEDOT/PCarb filminde suyun denge temas açısı 93° ölçülmüştür. İki film arasındaki bu açı artışı PPy/PEDOT filminin üzerine PCarb filminin tamamen kaplandığını göstermektedir. Bu artış PCarb'ün hidrofobik özelliğinden kaynaklanmaktadır. Üç tabakalı filmin, benzer şartlardaki tek tabakalı PCarb filminin su temas açısı değerinden düşük olması tek tabakalı filmin pürüzlülük değerine ulaşamadığını göstermektedir. PPy/PEDOP/PEDOT filminde ise beklenenin aksine denge temas açısında artış görülmüştür. Şekil 4.29 (c)'de görülen AFM görüntüsünden yüzeyde PEDOP polimerlerinin de bulunduğu bu yüzden temas açısında beklendiği gibi düşüş olmadığı sonucuna ulaşılmıştır.

Çizelge 4.2. Bazı filmlerin su ile denge temas açısı ve pürüzlülük değerleri

Polimer Filmleri	Denge Temas Açısı (Su-°)	Pürüzlülük (RMS-nm)
PPy/PEDOT	27	397
PPy/PEDOT/PCarb	93	2332
PPy/PEDOP	50	228
PPy/PEDOP/PEDOT	66	743



Şekil 4.29. Bazı filmlerin AFM görüntüleri (a) PPy/PEDOP, (b) PPy/PEDOT



Şekil 4.30. Bazı filmlerin AFM görüntüleri (a) PPy/PEDOP/PEDOT, (b) PPy/PEDOT/PCarb

BÖLÜM 5

SONUÇ VE ÖNERİLER

Bu tez çalışmasında PPy, PTh, PCarb, PEDOT ve PEDOP polimerlerinin LBL elektrokimyasal kaplama tekniği ile tabakalar halinde kaplanmasıyla çeşitli kombinasyonlarda çok tabakalı polimerik EC filmler hazırlanmıştır. Spektroelektrokimyasal analiz sonuçları hazırlanan iki ve üç tabakalı polimer filmlerinin kendisini oluşturan bileşenlerin tek tabakalı formlarından ve birbirlerinden farklı EC özelliklere sahip olduklarını ve farklı renk seçenekleri sunduklarını gösterdi. Hazırlanan bu filmlerin spektrokimyasal analizleri, PPy/PEDOT ve PPy/PEDOT/PCarb filmlerinin redoks durumları arasındaki optiksel karışıklık (%T değişimi) ve kararlı ve tersinir spektral değişimleri nedeniyle ECD yapımı için en uygun türler olduğunu göstermiştir. Özellikle PEDOP filminin en üst tabaka olarak bulunduğu filmlerin spektrokimyasal kararlılığının düşük olması nedeniyle ECD kullanımı için uygun olmadıkları görülmektedir. Tek tabakalı PEDOT hidrofilik özellik gösterirken PCarb hidrofobik özellik göstermektedir. Bu nedenle EDOT ve Carb monomerlerinden elde edilen çeşitli EC filmlerde yüzeylerin ıslanabilirlik özelliklerinin bu türlerden etkilendiği, PCarb yapıları yüzeylerde hidrofobik karakterin baskın olduğu, PEDOT yapıları yüzeylerde ise hidrofilik özelliklerin görüldüğü su ile denge temas açısı ölçümlerinden anlaşılmaktadır. Elde edilen sonuçlar EC çok tabakalı yüzeylerin tabakaları oluşturan polimerik türlerin karakteristik yapılarına bağlı olarak farklı renk özelliğinin yanı sıra farklı yüzey özellikleri kazandığını da göstermektedir. Özellikle iki tabakalı PPy/PEDOT ve üç tabakalı PPy/PEDOT/PCarb filmlerinin, tek tabakalı PPy, PEDOT ve PCarb filmlerinden farklı ve kararlı EC özellikleriyle yeni tür ECD yapımında kullanılacağı öngörülmektedir.

KAYNAKLAR

- Abacı U., 2013. Polipirol, Polianilin, Polietilendioksitiyofen İçeren Tabakalı Elektrokromik Cihaz (ECD) Üretimi ve Özelliklerinin Araştırılması. Doktora Tezi. Kocaeli Üniversitesi, Türkiye.
- Acar H., 2008. Potasyum Persülfat Yükseltgeni Kullanılarak İletken Polipirol/Poliakrilonitril Kompozit Lif Hazırlanması ve Karakterizasyonu. Yüksek Lisans Tezi, Ankara Üniversitesi, Türkiye.
- Agnihotry S., Pradeep A., Sekhon S.S., 1999. PMMA Based Gel Electrolyte For EC Smart Windows. *Electrochim. Acta.*; 44(18): 3121-6.
- Aradilla D., Estrany F., Aleman C., 2011. Different Properties for Poly(3,4-ethylenedioxythiophene) Films Derived from Single or Multiple Polymerization Steps. *J. Appl. Polym. Sci.* 121: 1982-1991.
- Bellanger H., Darmanin T., Givenchy E.T., Guittard F., 2014. Chemical and Physical Pathways for the Preparation of Superoleophobic Surfaces and Related Wetting Theories. *Chem. Rev.*, 114: 2694-2716.
- Berets D.J., Smith D.S., 1968. Electrical Properties Of Linear Polyacetylene. *Trans. Faraday Soc.*, 64: 823-828.
- Bulut U., Yilmaz F., Yagci Y., Toppare L., 2004. Synthesis, Characterization And Electrochromic Properties Of Conducting Copolymers Of 3-[(3-thienylcarbonyl)oxy]-2,2-bis{[(3-thienylcarbonyl)oxy]}propyl 3-thiophene Carboxylate With Thiophene And Pyrrole. *React. Funct. Polym.*, 61: 63-70.
- Çamurlu P., Duraka T., Balan A., Toppare L., 2011. Electronic And Optical Properties of Dibenzothiophen-S,S-Dioxide And EDOT Based Conducting Polymers, *Synth. Met.*, 161: 1898-1905.
- Celebi S., Balan A., Epik B., Baran D., Toppare L., 2009. Donor Acceptor Type Neutral State Green Polymer Bearing Pyrrole as the Donor Unit. *Org. Electron.*, 10: 631–636.
- Celia E., Darmanin T., Taffin de Givenchy E., Amigoni S., Guittard F., 2013. Recent Advances In Designing Superhydrophobic Surfaces. *J. Colloid Interface Sci.*, 402: 1-18.

- Cengiz U., Erbil H.Y., 2014. Superhydrophobic Perfluoropolymer Surfaces Having Heterogeneous Roughness Created by Dip-Coating From Solutions Containing a Nonsolvent. *Appl. Surf. Sci.*, 292: 591-597.
- Chiang C.K., Fincher C.R., Park Y.W., Heeger A.J., Shirakawa H., Louis E.J., Gau S.C., MacDiarmid A.G., 1977. Electrical Conductivity in Doped Polyacetylene. *Phys. Rev. Lett.*, 39: 1098.
- Cirpan A., Argun A.A., Grenier C.R.G., Reeves B.D., Reynolds J.R., 2003. Electrochromic Devices Based On Soluble And Processable Dioxothiophene Polymers. *J Mater Chem.*; 13(10): 2422-8.
- Cowie J.M.G., 1991. *Polymers: Chemistry and Physics of Modern Materials* (2nd ed.). Chapman & Hall, UK.
- Çağlar A., Cengiz U., Yıldırım M., Kaya I., 2015. Effect Of Deposition Charges On The Wettability Performance Of electrochromic Polymers. *Appl. Surf. Sci.*, 331: 262-270.
- Dai L., 2004. *Intelligent Macromolecules for Smart Devices : From Materials Synthesis to Device Applications*, Springer, USA.
- Darmanin T., Guittard F. 2014. Wettability Of Conducting Polymers: From superhydrophilicity To Superoleophobicity. *Prog. Polym. Sci.*, 39: 656-682.
- Darmanin T., Guittard F., Nicolas M., 2008. Electrodeposited Polymer Films With Both Superhydrophobicity And Superoleophilicity , *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 10: 4322-4326.
- Darmanin T., Guittard F., 2009. Molecular Design of Conductive Polymers To Modulate Superoleophobic Properties. *J. Am. Chem. Soc.*, 131: 7928-7933.
- Darmanin T., Guittard F., 2013. Superoleophobic Surfaces With Short Fluorinated Chains?. *Soft Matter*, 9: 5982-5990.
- Darmanin T., Guittard F., 2012. Tunable Surface Nanoporosity by Electropolymerization of N -Alkyl-3,4-Ethylenedioxyppyroles With Different Alkyl Chain Lengths. *Macromol. Chem. Phys.*, 213: 2492-2497.
- Erbil H.Y., 2006. *Surface Chemistry of Solid and Liquid Interfaces*. Blackwell Publishing, Oxford.

- Fou A.C., Rubner M.F., 1995. Molecular-Level Processing of Conjugated Polymers. 2. Layer-by-Layer Manipulation of In-Situ Polymerized p - Type Doped Conducting Polymers. *Macromol.*, 28: 7115-7120.
- Gao M., Xu Y., Bai Y., Jin S., 2014. Effect Of Electropolymerization Time On The Performance of Poly(3,4-Ethylenedioxythiophene) Counter Electrode For dye-Sensitized Solar Cells. *Appl. Surf. Sci.*, 289:145-149.
- Hsiao S., Wang H., Lin J., Guo W., Kung Y., Leu C., Lee T., 2013. Synthesis And Electrochromic Properties Of Polyamides Having Pendent Carbazole Groups. *Mater. Chem. Phys.*, 665-673.
- Hu B., Zhang Y., Lv X., Ouyang M., Fu Z., Zhang C., 2012. Electrochemical and Electrochromic Properties Of A Novel Copolymer Based On Perylene And EDOT. *Opt. Mater.*, 34: 1529-1534.
- Mahbor K.M., 2002. Investigation on PMMA-based gel electrolyte for Electrochromic devices. *Solid State Ionics: Trends in the New Millennium. Proceedings*, 321-8.
- Malinauskas A., 2001. Chemical Deposition of Conducting Polymers. *Polymer*, 42: 3957-3972.
- Mazeikiene R., Malinauskas A., 2000. Doping of Polyaniline by Some Redox Active Organic Anions. *Eur. Polym. J.*, 36: 1347-1353.
- Monk P.M.S., Mortimer R.J., Rosseinsky D.R., 2007. *Electrochromism And Electrochromic Devices*. Cambridge University Press, UK.
- Mortimer R.J., Dyer A.L., Reynolds J.R., 2006. Electrochromic Organic And Polymeric Materials For Display Applications. *Displays*, 27: 2-18.
- Nishino Y., Meguro M., Nakamae K., Matsushita M., Ueda Y., 1999. The Lowest Surface Free Energy Based on -CF₃ Alignment. *Langmuir*, 15: 4321-4323.
- Oral A., Koyuncu S., Kaya I., 2009. Polystyrene Functionalized Carbazole And Electrochromic Device Applications. *Synthetic Met.*, 159: 1620-27.
- Ratautaite V., Ramanaviciene A., Oztekin Y., Voronovic J., Balevicius Z., Mikoliunaite L., Ramanavicius A., 2013. Electrochemical Stability And Repulsion Of Polypyrrole Film. *Colloid Surf. A*, 418: 16-21.

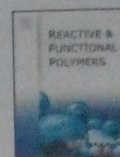
- Rios E., Rosario A., Nogueira A., Micaroni L., 2010. Electrochromic Devices Based On Poly(3-Methylthiophene) And Various Secondary Electrochromic Materials. *Sol. Energ. Mat. Sol. Cells*, 94: 1338-1345.
- Rosseinsky D.R., Mortimer R.J., 2001. Electrochromic Systems And The Prospects For Devices, *Adv. Mater.*, 13:783.
- Rowley N.M., Mortimer R.J., 2002. New Electrochromic Materials, *Sci. Prog.*, 85 (3): 243-262.
- Saçak, M.; 2004. *Polimer Kimyası*. Gazi Kitabevi, Ankara.
- Shahhosseini L., Nateghi M.R., Kazemipour M., Zarandi M.B., 2015. Electrochemical Synthesis Of Polymer Based On 4-(2-furyl)benzenamine: Electrochemical Properties, Characterization and Applications. *Prog. Org. Coat.*, 88: 272-282.
- Skotheim T.A., Reynolds J.R., 2006. *Handbook of Conducting Polymers* (3rd ed.). CRC Press, USA.
- Somani P.R., Radhakrishnan S., 2002. Electrochromic Materials And Devices: Present And Future. *Mater. Chem. Phys.*, 77: 117-133.
- Sönmez G., Sönmez H.B., Shen C.K.E., Wudl F., 2004. Red, Green, And Blue Colors In Polymeric Electrochromics, *Adv. Mater.*, 16: 1905-8.
- Schulte A.J., Damian M.D., 2011. Hierarchically Structured Superhydrophobic flowers With Low Hysteresis Of The Wild Pansy (*Viola Tricolor*) – New Design Principles For Biomimetic Materials. *Beilstein J. Nanotechnol*, 2: 228-236.
- Tarkuç S., 2006. Synthesis And Characterization Of A New Soluble Polythiophene Derivative And Its Electrochromic Application. The Degree Of Master (Yüksek Lisans Tezi), Middle East Technical University, Turkey.
- Thakur V.K., Ding G., Ma J., Lee P.S., Lu X., 2012. Hybrid Materials and Polymer Electrolytes for Electrochromic Device Applications. *Adv. Mater.*, 24: 4071-4096.
- Toshima N., Hara S., 1995. Direct Synthesis Of Conducting Polymers From Simple Monomers, *Hog. Polym. Sci.*, 20: 155-183.

- Tsujii K., Yamamoto T., Onda T., Shibuichi S., 1997. Super Oil-Repellent Surfaces. *Angew. Chem., Int. Ed.*, 9: 36.
- Udum Y., Hizlataş C.G., Ergün Y. Toppare L., 2015. Electrosynthesis and Characterization Of An Electrochromic Material Containing Biscarbazole–Oxadiazole Units And Its Application In An Electrochromic Device. *Thin Solid Films*, 595: 61-67.
- Wakizaka D., Fushimi T., Ohkita H., Ito S., 2004. Hole Transport in Conducting Ultrathin Films of PEDOT/PSS Prepared by Layer-by-Layer Deposition Technique. *Polymer*, 45: 8561-8565.
- Wallace G.G., Spinks G.M., Kane-Maguire L.A.P., Teasdale P.R., 2003. *Conductive Electroactive Polymers*. CRC Press, New York.
- Xu L., Ye Q., Lu X., Lu Q., 2014. Electro-Responsively Reversible Transition of Polythiophene Films from Superhydrophobicity to Superhydrophilicity. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 6: 14736-14743.
- Yıldız E., Camurlu P., Tanyeli C., Akhmedov I., Toppare L., 2008. A Soluble Conducting Polymer of 4-(2,5-di(thiophen-2-yl)-1H-pyrrol-1-yl) benzenamine and its Multichromic Copolymer with EDOT. *J. Electroanal. Chem.* 612: 247-256.
- Yıldırım M., Kaya İ., Aydın A., 2013. Azomethine Coupled Fluorene–Thiophene–Pyrrole Based Copolymers: Electrochromic Applications. *React. Func. Polym.*, 73: 1167-1174.
- Young T., 1805. An Essay on the Cohesion of Fluids. *Phil. Trans. R. Soc. Lond.*, 95: 65-87.
- Zhen S., Xu J., Lu B., Zhang S., Zhao L., Li J., 2014. Tuning The Optoelectronic Properties Of Polyfuran By Design Of Furan-EDOT Monomers And Free-Standing Films With Enhanced Redox Stability And Electrochromic Performances. *Electrochim. Acta*, 146: 666-678.
- Zuo, F., Epstein, A.J., Arbuckle G., MacDiarmid, A.G., 1987. Transport And Magnetic Studies Of Segmented Polyacetylene. *Synth. Metals*, 17: 433-438.

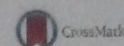


Contents lists available at ScienceDirect

Reactive and Functional Polymers

Journal homepage: www.elsevier.com/locate/react

Multilayer electrochromic surfaces derived from conventional conducting polymers: Optical and surface properties

Gülizar Elif Demir^{a,b}, Mehmet Yıldırım^{a,c,*}, Uğur Cengiz^d, İsmet Kaya^a^a Polymer Synthesis and Analysis Laboratory, Department of Chemistry, Faculty of Science and Arts, Canakkale Onsekiz Mart University, 17020 Canakkale, Turkey^b Department of Bioengineering & Materials Science Engineering, Canakkale Onsekiz Mart University, 17020 Canakkale, Turkey^c Department of Materials Science & Engineering, Faculty of Engineering, Canakkale Onsekiz Mart University, 17020 Canakkale, Turkey^d Department of Chemical Engineering, Faculty of Engineering, Canakkale Onsekiz Mart University, 17020 Canakkale, Turkey

article info

Article history:

Received 29 July 2015

Received in revised form 16 October 2015

Accepted 17 October 2015

Available online 19 October 2015

Keywords:

Electrochromism

LBL deposition
Multilayer surfaces

abstract

In this study, some kinds of multilayer (double and triple) electrochromic (EC) surfaces were prepared using layer-by-layer (LBL) electrodeposition techniques. Polypyrrole (PPy) was deposited as the first layer and the upper layers were changed. EC characteristics were investigated by spectroelectrochemical measurements. Surface roughness parameters (Root Mean Square-RMS) were determined using atomic force microscopy (AFM) technique. The results showed that different color options may be obtained by altering LBL deposition of EC polymers.

Equilibrium water contact angle (θ_{water}) measurements showed that incorporation of hydrophilic poly(3,4-ethylenedioxythiophene) PEDOT in LBL EC surfaces resulted in a decrease in the contact angle. However, the $\theta_{\text{water}}^{\text{eq}}$ of multilayer films increased with the incorporation of the hydrophobic polycarbazole (PCarb) layer.

© 2015 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

Conducting polymers have been widely used since their discovery via the synthesis of polyacetylene [1,2]. They have been promising for several applications such as light-emitting diodes (LEDs) [3,4], photovoltaics [5–7], chemiresistors [8], electrochromic devices (ECDs) [9–13]. Electrochromism can be defined as reversible optical change of any material between the redox states. Recently, the use of conducting polymers in ECDs has attracted more attention of researchers than traditional inorganic material-based electrochromics, because of their advantages [14–16].

The studies on polymeric ECDs have mainly focused on the production of polymeric surfaces having different colors and color changes. Even minor changes in the structure can cause major effects on the spectroelectrochemical properties. Hence, many studies have been conducted on the polymeric electrochromics having nitrogen, sulfur, and alkoxy groups in their structure. Electrocopolymerization of such kinds of monomers has been performed to vary the color options [17–21]. Layer-by-layer (LBL) electrodeposition technique could be another way to obtain different colored polymeric ECDs with various RGB scales using the well-known starting materials such as pyrrole, carbazole, thio- phene, and ethylenedioxythiophene [22]. Since 1995, several kinds of conducting polymer-based multilayer films have been produced using

LBL technique. [23–27] Electrostatic self-assembly of poly(3,4-ethylenedioxythiophene) (PEDOT) and poly(styrene sulfonate) is the most studied topic in this subject [27–29]. In 2010, Aradilla and co-workers [30] synthesized multilayer films from PEDOT and poly(N-methylpyrrole) (PNMPy) by electrodepositing them as the first and second layer, respectively. They compared electroactivities and surface roughnesses of monolayer PEDOT films and the multilayer film.

Water- or oil- based contamination could be an important problem in the practical application of polymeric ECDs. Thus, in some recent studies, wettability of electrochromic (EC) surfaces has been investigated [31–33]. Accordingly, polycarbazole (PCarb) and PEDOT films have had hydrophobic and hydrophilic surfaces, respectively. These properties of the films have depended on the surface roughness parameters, whose values increase with the application of electrical charge [33]. The surface wettability is defined by the use of contact angle (θ) of a liquid droplet on the surface [34–37]. The hydrophobic and oleophobic surfaces were described as having water-contact angle $\theta > 90^\circ$. It is well-known that wettability of a surface can be controlled by changing surface roughness and chemical heterogeneity [34–39]. Several studies have investigated the enhancement of hydrophobic/oleophobic properties of the surfaces [38,40,41]. Xu and coworkers [32] prepared bilayer EC surface with tunable superhydrophobic/superhydrophilic properties. They electrodeposited PEDOT film with high porosity on indium tin oxide (ITO)-coated glass surface as the first layer. Then, they electrodeposited poly(3-methylthiophene) P(3-MTH) as the second layer for low surface energy. They obtained reddish superhydrophobic surface at dedoped conditions and bluish-green superhydrophilic surface at doped conditions. As a result, recently, polymeric EC surfaces have

* Corresponding author at: Polymer Synthesis and Analysis Laboratory, Department of Chemistry, Faculty of Science and Arts, Canakkale Onsekiz Mart University, 17020 Canakkale, Turkey.

E-mail address: mehmetyildirim@comu.edu.tr (M. Yıldırım).

been investigated in terms of not only color options but also surface contamination effects.

The main goal of this study is to investigate the optical and surface properties of some multilayer EC surfaces prepared by LBL deposition technique. Accordingly, various color options and color changes between redox states are characterized by spectroelectrochemical measurements. PPy is chosen as the first layer in all coatings because of its high mechanical stability, and the upper layers are changed. In several studies, PPy was used as a highly stable conducting polymer layer because of its stable mechanical properties even at highly oxidizing conditions [42]. EC switching studies show that the films involving PEDOP layer are optically unstable and useless for ECD production. Surface properties are also characterized by AFM and contact angle measurements.

1. Experimental

1.1. Materials

Pyrrrole, carbazole, 3,4-ethylenedioxythiophene, 3,4-ethylenedioxy-pyrrole, lithium perchlorate (LiClO_4) and ITO coated glass plates (surface resistivity 70–100 Ω) were used as-received from Aldrich Chemical Co. (USA). Acetonitrile (MeCN) and all other solvents were supplied from Merck Chemical Co. (Germany).

1.2. EC multilayer surface production by LBL deposition

EC surfaces were produced using LBL electropolymerization technique. Electrochemical polymerizations were conducted using CHI 660 C Electrochemical Analyzer (CH Instruments, USA). Three electrode systems including platinum (Pt) wire as the counter-electrode (CE), silver (Ag) wire as the reference electrode (RE), and ITO-coated glass plate as the working electrode (WE) were used for electropolymerizations. Twenty milliliters of anhydrous acetonitrile (MeCN) containing 0.1 M lithium perchlorate (LiClO_4) and 0.01 M monomer was introduced in the electrochemical cell. Monomers used in these experiments can be electropolymerized at low potentials, that is, 1.0 V for PPy and 1.6 V for PEDOT. However, roughness of some surface is due to the application of over potential which increases the porosity and clearly affects other surface characteristics such as hydrophobicity [32,33]. Possibility of defect formation at a higher electrodeposition potential (2.5 V) has been previously investigated for PEDOT-PPy, and no particular defect has been reported [33]. Therefore, in order to obtain rough EC multilayer surfaces with bulk electrolysis, the procedure was conducted at a constant potential of 2.5 V. Reaction time was adjusted to 50 s per layer. Therefore, reactions times of 50, 100, and 150 s were used for producing surfaces with mono-, bi- and trilayers, respectively. An 875 mm² (25 × 35 mm) of electrode area was electrodeposited in all samples. Polypyrrole (PPy) was electrochemically deposited as the first layer in all experiments, and the other layers (middle and top) were changed. After the deposition of each polymeric layer, the film was washed with MeCN to remove the residual monomer. Each layer was deposited in its individual solution (Py, EDOT, Carb or EDOP) without mixing of monomers. A schematic illustration of LBL electrodeposition of triple-layer EC surface is shown in Fig. 1.

1.3. Spectroelectrochemical measurements

Spectroelectrochemistry is a well-known characterization technique for ECDs. EC properties of the prepared multilayer polymeric films were clarified by spectroelectrochemical measurements. Measurements were made in a quartz ultraviolet (UV) cuvette as potential change was introduced by cyclic voltammetry (CV) technique. Ag wire, Pt wire, and the polymer film-coated ITO/glass were used as RE, CE, and transparent WE in the spectroelectrochemical cell, respectively. The measurements were made in 0.1 M LiClO_4 as a supporting electrolyte in MeCN. Potential scans were run in the voltage range of +2.4 to

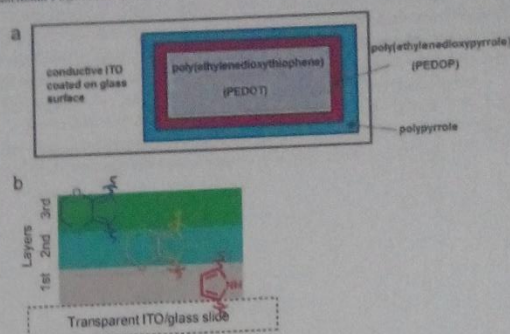


Fig. 1. Schematic of a trilayer electrochromic surface: a) Top view, b) side view.

–2.4 V, and the absorption spectra were recorded every 2 s by Analytik Jena Specord S600 single-beam diode array spectrophotometer. EC switching stabilities were also displayed at the absorption bands corresponding to the color change during consecutive potential scan application.

1.4. Surface measurements

Topography and three-dimensional (3D) images of the polymeric films were monitored using atomic force microscopy (AFM) Alpha 300 A (WITec, Ulm, Germany). Contact angles on EC polymer surfaces under air were measured using an Attension Theta contact angle meter with a PC-controlled motorized syringe within $\pm 1^\circ$ precision. The details of the contact angle and AFM measurements were clearly provided in a previous study [33].

2. Results and discussion

2.1. Optical and spectroelectrochemical characteristics

Polymeric layers deposited on the ITO/glass surface using LBL electrodeposition technique are monitored by individual UV–Vis spectra of the films. For this purpose UV–Vis spectra are obtained after each step during the LBL deposition process. The spectra of monolayer PPy, bilayer PPy/PEDOT, and trilayer PPy/PEDOT/PCarb films are depicted in Fig. 2 a, d and e, respectively. These spectra clearly indicated the LBL deposition of the polymeric surfaces as absorption increases in particular bands. For instance, PCarb layer as a green-colored polymer displays particular increases in two bands around 360 and 650 nm. The spectra

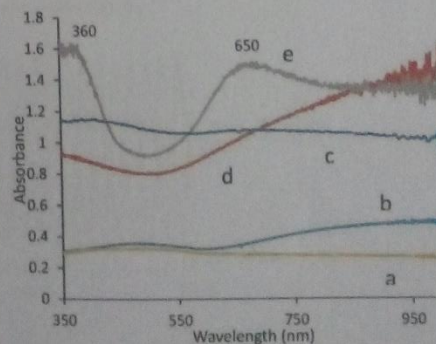


Fig. 2. UV–Vis spectra of monolayer PPy (a), bilayer PPy/PEDOT (b), trilayer PPy/PEDOT/PEDOP (c), bilayer PPy/PEDOT (d), and trilayer PPy/PEDOT/PCarb (e) films.

IV

of PPy/PEDOP and PPy/PEDOP/PEDOT films are also depicted in Fig. 2 b and c. According to these spectra, only a thin layer of PEDOP is deposited onto PPy surface, but the upper layer, PEDOT, is thicker.

Film thickness parameters of all individual layers can be estimated from scanning electron microscopy (SEM) images of side elevations. For this purpose, SEM images of mono-, bi- and trilayer films are obtained, and their thicknesses are measured from side elevations (Fig. S1). The obtained results showed an increase of thickness from approximately 5 to 32 and 45 μm from monolayer PPy to bilayer PPy/PEDOT

and trilayer PPy/PEDOT/PCarb films, respectively. In addition, a particular change from approximately 5 to 12 and 30 μm for monolayer PPy to bilayer PPy/PEDOP and trilayer PPy/PEDOP/PEDOT films are obtained, respectively. These results supported the multilayer electrodepositions as well as UV-Vis spectra of the films. Moreover, PPy and PEDOP form thin layers whereas PEDOT and PCarb are deposited as thick layers.

Monolayer deposition of PPy, PEDOT, PCarb and PEDOP films has been extensively investigated in terms of EC properties and colors [43-46]. Spectroelectrochemistry has been widely used to monitor the

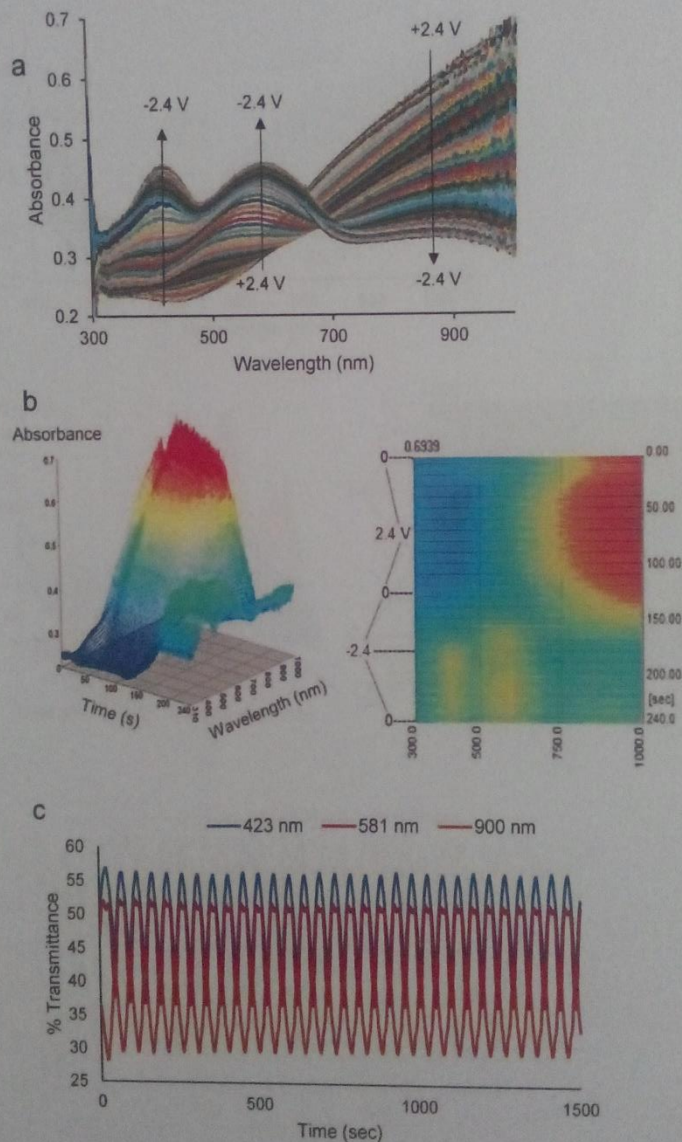


Fig. 3. Spectroelectrochemical changes of PPy/PEDOT bilayer film during applied potential scan in the presence of 0.1 M LiClO₄/MeCN electrolyte solution: (a) 2D view, (b) 3D view and spectroelectrochemical map (right), and (c) electrochromic switching of PPy/PEDOT film monitored at 423, 581, and 900 nm.

spectral changes of any ECD at applied potentials [47]. In this study, EC multilayer films display many spectroelectrochemical differences with respect to the monolayer kinds. The results of spectroelectrochemical measurement of PPy/PEDOT bilayer surface are shown in Fig. 3. As reported earlier, between the redox states of monolayer PPy and PEDOT, main spectral changes at the absorption bands were observed at 380 and 585 nm, respectively. However, Fig. 3 distinctly shows two particular bands at 423 and 581 nm at the neutral state of bilayer PPy/PEDOT, while a similar polaron band ranging from 700 to 1000 nm exists. Transmittance changes of these three bands are displayed for EC

switching study at applied potentials (Fig. 3c). Accordingly, the synthesized bilayer ECD is stable after several repetitive potential scans. A 10–15% transmittance change is observed in the absorption bands. Fig. 3b depicts the 3D view of spectral change and spectroelectrochemical color map, from which the color change fields can be determined at applied potentials.

The results of spectroelectrochemical measurements of trilayer PPy/PEDOT/PCarb film are also presented in Fig. 4. At the doped state (polaron form), this film has two particular bands at 397 and 800 nm similar to PCarb films [33], however, at the neutral form, a new band appears

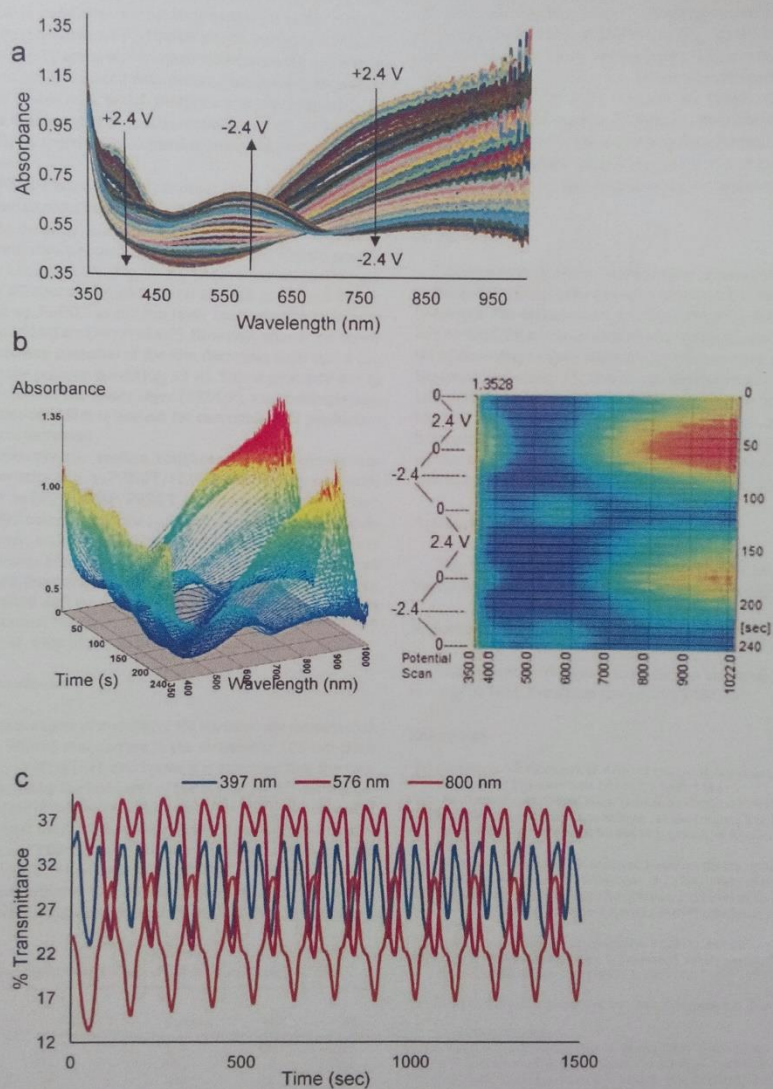


Fig. 4. Spectroelectrochemical changes of PPy/PEDOT/PCarb trilayer film during applied potential scan in the presence of 0.1 M LiClO₄/MeCN electrolyte solution: (a) 2D view, (b) 3D view and spectroelectrochemical map (right), and (c) electrochromic switching of PPy/PEDOT/PCarb film monitored at 397, 576, and 800 nm.

at 576 nm. On the contrary, PCarb film has two bands at about 390 and 685 nm, appearing green at oxidized state and colorless at neutral state with no particular absorption band. As a result, the obtained trilayer ECD differs from monolayer PCarb surfaces in terms of color in redox states. EC switching study of trilayer PPy/PEDOT/PCarb film displays good absorption recovery with approximately 15% of transmittance change observed at 397, 576, and 800 nm (Fig. 4d). Spectroelectrochemical map showing two particular color fields effectively is also provided in Fig. 4c.

PEDOP, as a layer of multilayer depositions provides new color options for ECDs. However, it is understood from the spectroelectrochemistry of several electrodeposited films that, in general, the presence of PEDOP in multilayer, particularly as the top layer, leads to unstable EC switching behaviors. PPy/PEDOP bilayer surface exhibits irreversible switching properties under consecutive potential scans (Fig. S2). During the first positive scan, a wide polaron band appears ranging in the full scale of visible area, which disappears as the potential was decreased to -2.4 V, although it cannot be recovered again. It indicates that this bilayer film is spectroelectrochemically unstable and not useful for ECD applications.

PPy/PEDOP/PEDOT is examined as another EC multilayer film. The results of spectroelectrochemistry of this trilayer film are plotted in Fig. S3. During the potential scan in the range of $+2.4$ to -2.4 , three particularly different colors according to the absorption spectra are obtained at -2.4 , -1.0 , and 2.4 V (Fig. S3-b). These color transitions are also visible in the 3D spectroelectrochemical analysis graph and the related map (Fig. S3-c). PEDOT as the top layer increases the switching stability of the ground layers (PPy/PEDOP). However, after a few repetitive scans, the recovery potential of the film decreases such that it can be clearly seen in the polaron band (Fig. S3-d). This is probably due to the unstable structure of the lower layer (PEDOP), and consequently, the obtained multicolored film is useless for reversible ECD production unless its stability is increased.

In order to compare the surface roughness and spectroelectrochemical characteristics of PPy/PEDOT/PEDOP trilayer film, is considered to be similar to PPy/PEDOP/PEDOT film. Accordingly, these two films display similar color transitions in the range of applied potentials (Fig. S4-a). However, switching stability of the former is quite lower than the latter, because of its top layer (PEDOP). In addition, as observed in Fig. S4-c, during a few scans, an increase of transmittance is visible at the polaron band (800 nm) for neutral state, which then decreases. According to the obtained results, multilayer ECDs derived from PEDOP layer are devoid of EC switching stability, and are not useful in ECDs.

1.1. Surface characterization

The static contact angles of multilayer EC surfaces are presented in Table 1. It is well known that surface is the outermost 100-nm-thick layer of the sample coating [37], and hence it is expected that the contact angle was affected by the last layer of the multilayer EC coating because of the formation of micrometer thickness. After 50 s adjustment of reaction time for each individual surface, the contact angles of single-layer PPy, PEDOT, and PCarb EC surfaces are measured as 80° , 40° and 105° , respectively. Thus, when hydrophilic PEDOT is coated as the uppermost layer, the multilayer film may behave hydrophilic and an increase of the surface roughness results in a decrease of the water

Table 1
Equilibrium water contact angle and AFM results of multilayer electrochromic films.

Polymer Layers	^a θ_{eq} water (°)	^b Sq (nm)	^c SSK	^d SKU
PPy/PEDOT	27	397	0.5	2.3
PPy/PEDOT/PCarb	93	2332	1.8	5.4
PPy/PEDOP	50	228	0.7	2.5
PPy/PEDOP/PEDOT	66	743	1.4	3.5

^aEquilibrium water contact angle, ^bRMS roughness, ^cSkewness parameter, ^dKurtosis parameter.

contact angle, which is comparable to the previous study [33]. Although PPy/PEDOT bilayer surface shows hydrophilic character, the trilayer PPy/PEDOP/PEDOT surface does not hold this property because of the presence of second layer of PEDOP films (Table 1). The AFM images of PPy/PEDOT and PPy/PEDOP/PEDOT multilayer films show that the PEDOP layer has penetrated the PEDOT layer of PPy/PEDOP/PEDOT film (Fig. S5-a and b). These results indicate that incorporation of PEDOP into the multilayer films results in a higher water contact angle with respect to PEDOT films. Furthermore, incorporation of the hydrophobic PCarb layer into the multilayer films shows that the water contact angle increases from 27° to 93° with respect to PPy/PEDOT film. The AFM image of PPy/PEDOT/PCarb multilayer film, depicted in Fig. S5-c, shows that, PCarb layer completely envelops the PEDOT layer as compared to the PPy/PEDOT films (Fig. S5-a). Thus, the water drop is affected by hydrophobic PCarb layer, which results in a higher contact angle (Table 1). However, it is found that the contact angle decreases from 105° to 93° with respect to PCarb single-layer [33] and PPy/PEDOT/PCarb multilayer films, which is attributed to the hydrophilic PEDOT layer of PPy/PEDOT/PCarb films. On the basis of these results, it is speculated that the wettability properties of multilayer films are not dependent on the polymer properties of the uppermost layer.

2. Conclusions

Multilayer EC surfaces were prepared using LBL electrodeposition technique to obtain different color options with well-known conducting polymers. The obtained results showed that multilayer PPy/PEDOT and PPy/PEDOT/PCarb films were promising for the production of novel useful ECDs owing to their fine absorption recovery and color variations. However, switching stability of any multilayer ECD could decrease significantly with the presence of PEDOP among the layers. The hydrophobic and hydrophilic EC multilayer films were obtained by altering hydrophilic EDOT and hydrophobic Carb monomers. The results indicated that multilayer EC surfaces gain not only a wide range of colors, but also tunable surface characteristics by interlayer changes.

Acknowledgments

This study was financially supported by the Scientific and Technological Research Council of Turkey (TUBITAK, Project 113Z246).

Appendix A. Supplementary data

Supplementary data to this article can be found online at <http://dx.doi.org/10.1016/j.reactfunctpolym.2015.10.010>.

References

- [1] C.K. Chiang, C.R. Fincher, Y.W. Park, A.J. Heeger, H. Shirakawa, E.J. Louis, S.C. Gau, A.G. MacDiarmid, *Phys. Rev. Lett.* 39 (1977) 1098-1101.
- [2] T.K. Das, S. Prusty, *Polym. Plast. Technol.* 51 (2012) 1487-1500.
- [3] R.H. Friend, R.W. Gymer, A.B. Holmes, J.H. Burroughes, R.N. Marks, C. Taliani, D.D.C. Bradley, D.A. Dos Santos, J.L. Bredas, M. Logdlund, W.R. Salaneck, *Nature* 397 (1999) 121-128.
- [4] P.L. Burn, S.C. Lo, I.D.W. Samuel, *Adv. Mater.* 19 (2007) 1675-1688.
- [5] H. Hoppe, N.S. Sariciftci, *J. Mater. Res.* 19 (2004) 1924-1945.
- [6] K.M. Coakley, M.D. McGehee, *Chem. Mater.* 16 (2004) 4533-4542.
- [7] M. Lanzil, L. Paganin, F. Pierini, F. Errani, F.P. Di-Nicola, *React. Funct. Polym.* 83 (2014) 33-41.
- [8] N. Barsan, U. Weimar, *J. Electroceram.* 7 (2001) 143-167.
- [9] I. Schwendeman, R. Hickman, G. Sonmez, P. Schottland, K. Zong, D.M. Welsh, J.R. Reynolds, *Chem. Mater.* 14 (2002) 3118-3122.
- [10] H. Meng, D. Tucker, S. Chaffins, Y.S. Chen, R. Helgeson, B. Dunn, F. Wudl, *Adv. Mater.* 15 (2003) 146-149.
- [11] A. Cihaner, F. Algi, *Electrochim. Acta* 53 (2008) 2574-2578.
- [12] M. Yildirim, I. Kaya, A. Aydin, *React. Funct. Polym.* 73 (2013) 1167-1174.
- [13] P. Camurlu, N. Karagoren, *React. Funct. Polym.* 73 (2013) 847-853.
- [14] D.R. Rosseinsky, R.J. Mortimer, *Adv. Mater.* 13 (2001) 783-793.
- [15] V.K. Thakur, G.Q. Ding, J. Ma, P.S. Lee, X.H. Lu, *Adv. Mater.* 24 (2012) 4071-4096.
- [16] R.J. Mortimer, A.L. Dyer, J.R. Reynolds, *Displays* 27 (2006) 2-18.
- [17] S. Celebi, A. Balan, B. Epik, D. Baran, L. Toppare, *Org. Electron.* 10 (2009) 631-636.

- [18] P. Camurlo, T. Durak, A. Balan, L. Toppare, *Synth. Met.* 161 (2011) 1898-1905.
- [19] B. Hu, Y.J. Zhang, X.J. Lv, M. Ouyang, Z.Y. Fu, C. Zhang, *Opt. Mater.* 34 (2012) 1529-1534.
- [20] S. Ozdemir, A. Balan, D. Baran, O. Dogan, L. Toppare, *React. Funct. Polym.* 71 (2011) 168-174.
- [21] U. Bulut, F. Yilmaz, Y. Yagci, L. Toppare, *React. Funct. Polym.* 61 (2004) 63-70.
- [22] M.Q. Gao, Y.L. Xu, Y. Bai, S.H. Jin, *Appl. Surf. Sci.* 289 (2014) 145-149.
- [23] A.C. Fou, M.F. Rubner, *Macromolecules* 28 (1995) 7115-7120.
- [24] F. Huguenin, M. Ferreira, V. Zucolotto, F.C. Nart, R.M. Torresi, O.N. Oliveira, *Chem. Mater.* 16 (2004) 2293-2299.
- [25] G. Zotti, B. Vercelli, A. Berlin, *Acc. Chem. Res.* 41 (2008) 1098-1109.
- [26] D.M. DeLongchamp, M. Kastantin, P.T. Hammond, *Chem. Mater.* 15 (2003) 1575-1586.
- [27] G.Q. Jiang, A. Baba, R. Advincula, *Langmuir* 23 (2007) 817-825.
- [28] D. Wakizaka, T. Fushimi, H. Ohkita, S. Ito, *Polymer* 45 (2004) 8561-8565.
- [29] R.R. Smith, A.P. Smith, J.T. Stricker, B.E. Taylor, M.F. Durstock, *Macromolecules* 39 (2006) 6071-6074.
- [30] D. Aradilla, F. Estrany, C. Aleman, *J. Appl. Polym. Sci.* 121 (2011) 1982-1991.
- [31] I. Schwendeman, C.L. Gaupp, J.M. Hancock, L. Groenendaal, J.R. Reynolds, *Adv. Funct. Mater.* 13 (2003) 541-547.
- [32] H.F. Zhu, J. Hou, R. Qiu, J. Zhao, J.K. Xu, *J. Appl. Polym. Sci.* 131 (2014).
- [33] A. Çaglar, U. Cengiz, M. Yildirim, I. Kaya, *Appl. Surf. Sci.* 331 (2015) 262-270.
- [34] U. Cengiz, H.Y. Erbil, *Appl. Surf. Sci.* 292 (2014) 591-597.
- [35] U. Cengiz, M.Z. Avci, H.Y. Erbil, A.S. Sarac, *Appl. Surf. Sci.* 258 (2012) 5815-5821.
- [36] E. Celia, T. Darmanin, E.T. de Givenchy, S. Amigoni, F. Guittard, *J. Colloid Interface Sci.* 402 (2013) 1-18.
- [37] H.Y. Erbil, *Surface Chemistry of Solid and Liquid Interfaces*, Oxford, Blackwell Publishing, 2006.
- [38] P. Conte, T. Darmanin, F. Guittard, *React. Funct. Polym.* 74 (2014) 46-51.
- [39] H. Bellanger, T. Darmanin, E.T. de Givenchy, F. Guittard, *Chem. Rev.* 114 (2014) 26941-27
- [40] T. Darmanin, M. Nicolas, F. Guittard, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 10 (2008) 4322-4326.
- [41] S. Taleb, T. Darmanin, F. Guittard, *ACS Appl. Mater. Interfaces* 6 (2014) 7953-7960.
- [42] V. Ratautaitė, A. Ramanaviciene, Y. Oztekin, J. Voronovic, Z. Balevicius, L. Mikoliunaitė, A. Ramanavicius, *Colloid Surf. A* 418 (2013) 16-21.
- [43] F. Tavoli, N. Alizadeh, *J. Electroanal. Chem.* 720 (2014) 128-133.
- [44] M.M. Verghese, M.K. Ram, H. Vardhan, S.M. Ashraf, B.D. Malhotra, *Adv. Mater. Opt. Electron.* 6 (1996) 399-402.
- [45] R. Vergaz, D. Barrios, J.M.S. Pena, C. Marcos, C. Pozo, J.A. Pomposo, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 92 (2008) 107-111.
- [46] P. Schottland, K. Zong, C.L. Gaupp, B.C. Thompson, C.A. Thomas, I. Giurgiu, R. Hickman, K.A. Abboud, J.R. Reynolds, *Macromolecules* 33 (2000) 7051-7061.
- [47] Y.A. Udum, H.B. Yildiz, H. Azak, E. Sahin, O. Talaz, A. Cirpan, L. Toppare, *J. Appl. Polym. Sci.* 131 (2014).

Supplementary Material:

Multilayer Electrochromic Surfaces Derived from Conventional Conducting Polymers: Optical and Surface Properties

Gülizar Elif Demir^{a,b}, Mehmet Yıldırım^{a,c}, Uğur Cengiz^d, İsmet Kaya^a*

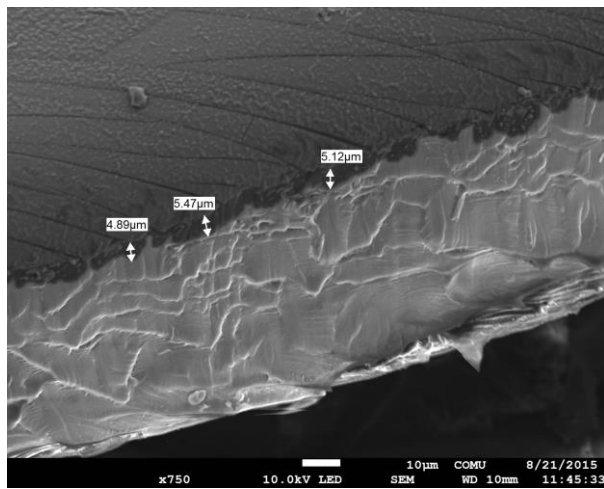
^a Polymer Synthesis and Analysis Laboratory, Department of Chemistry, Faculty of Science and Arts, Canakkale Onsekiz Mart University, 17020, Canakkale, Turkey

^b Department of Bioengineering & Materials Science Engineering, Canakkale Onsekiz Mart University, 17020, Canakkale, Turkey

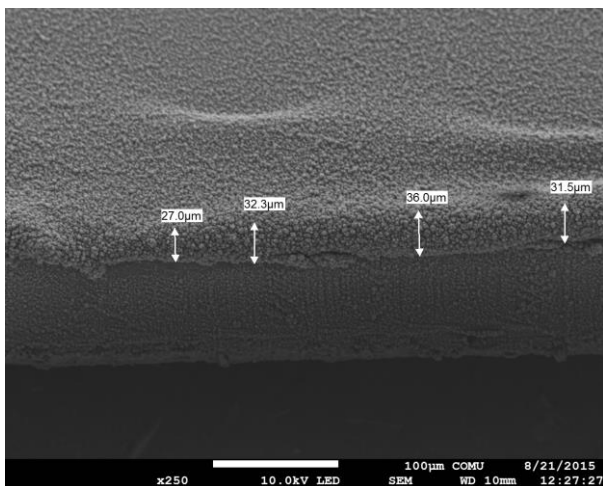
^c Department of Materials Science & Engineering, Faculty of Engineering, Canakkale Onsekiz Mart University, 17020, Canakkale, Turkey

^d Department of Chemical Engineering, Faculty of Engineering, Canakkale Onsekiz Mart University, 17020, Canakkale, Turkey

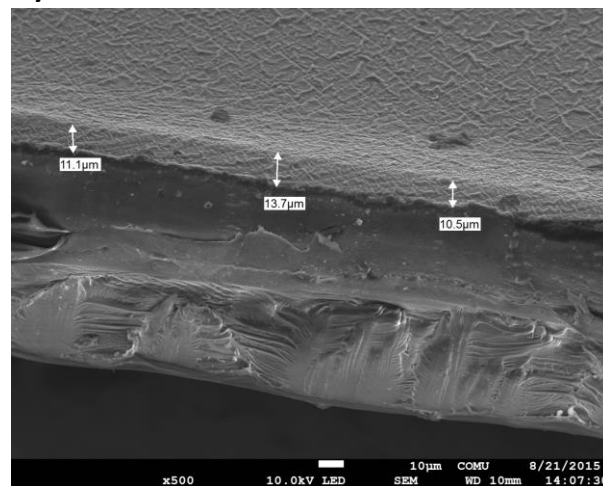
*Corresponding author: E-mail: mehmetyildirim@comu.edu.tr



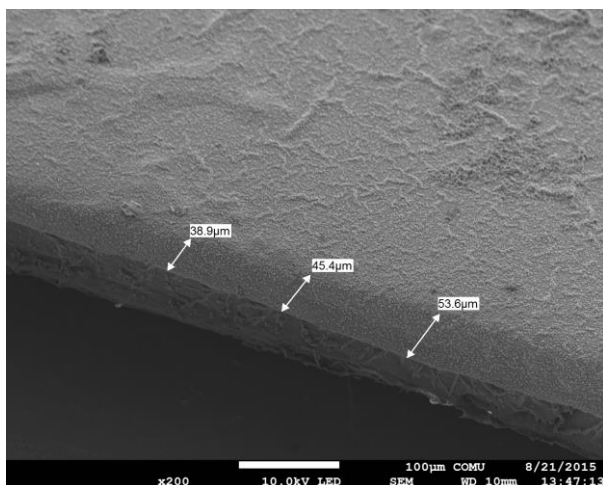
PPy



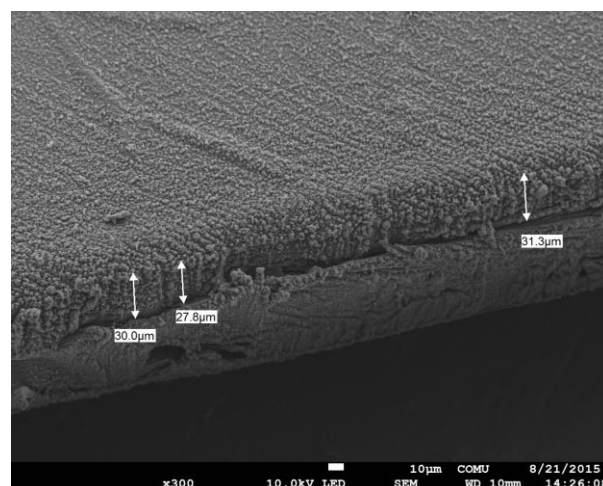
PPy/PEDOT



PPy/PEDOP

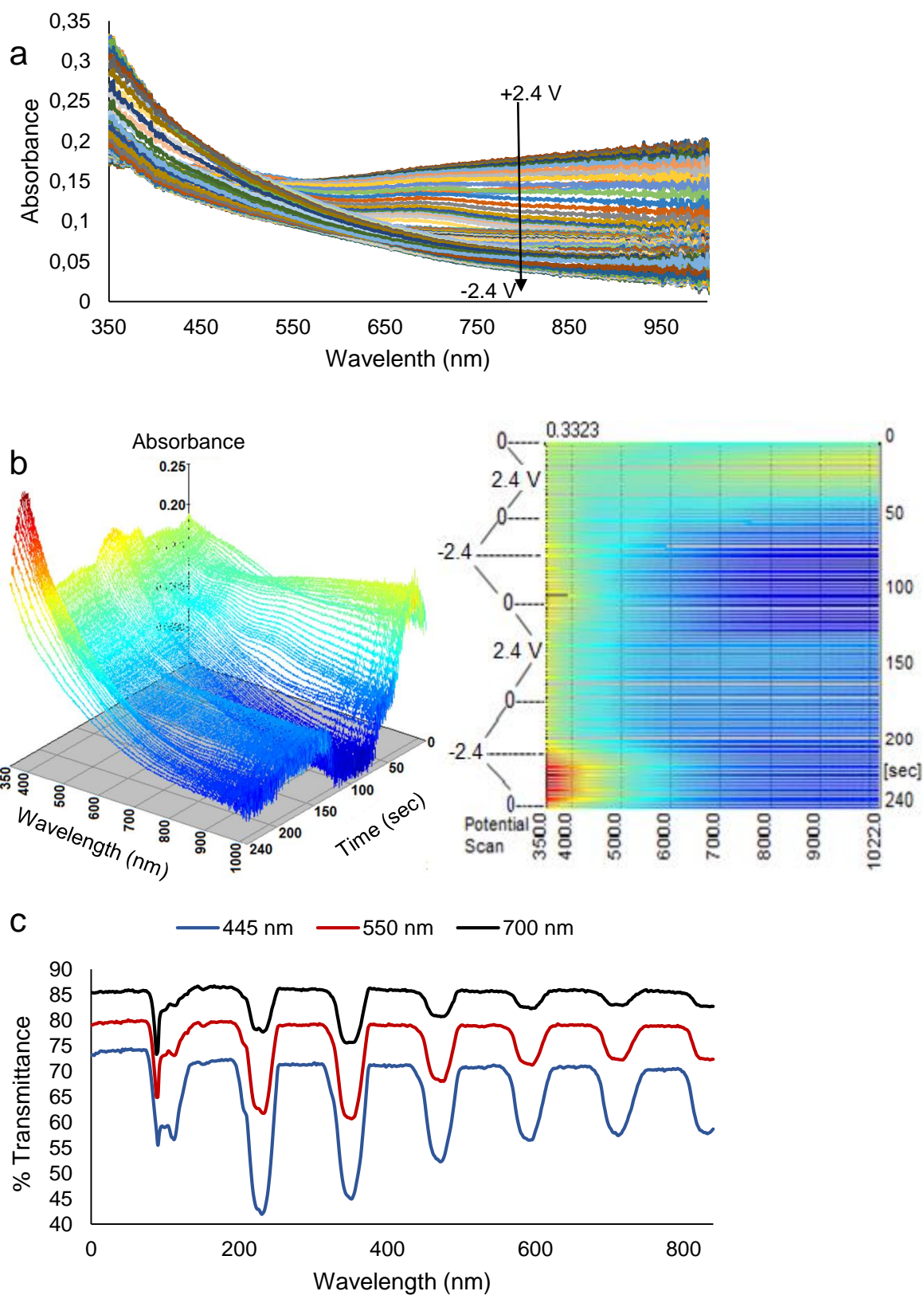


PPy/PEDOT/PCarb

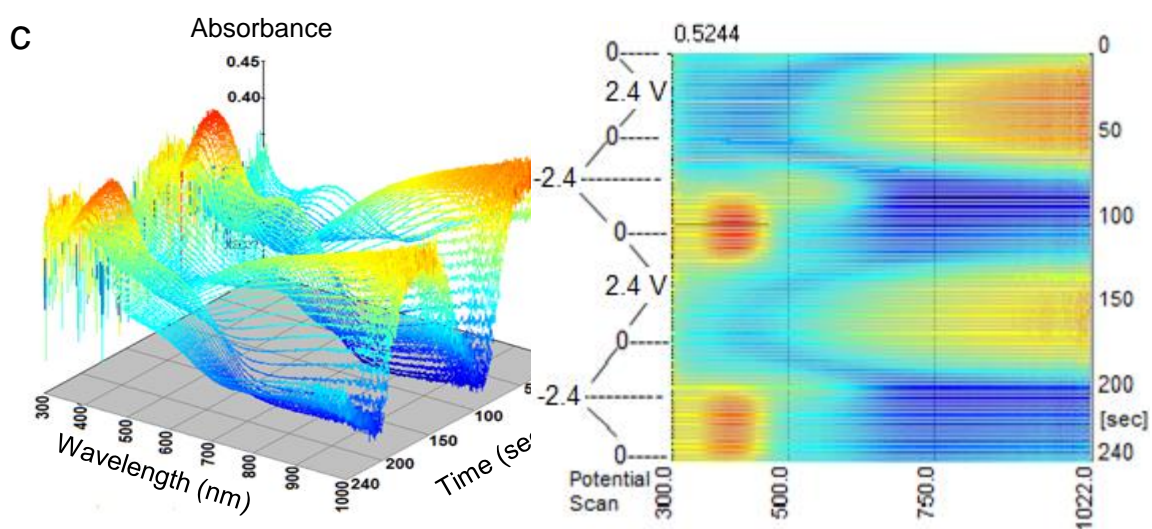
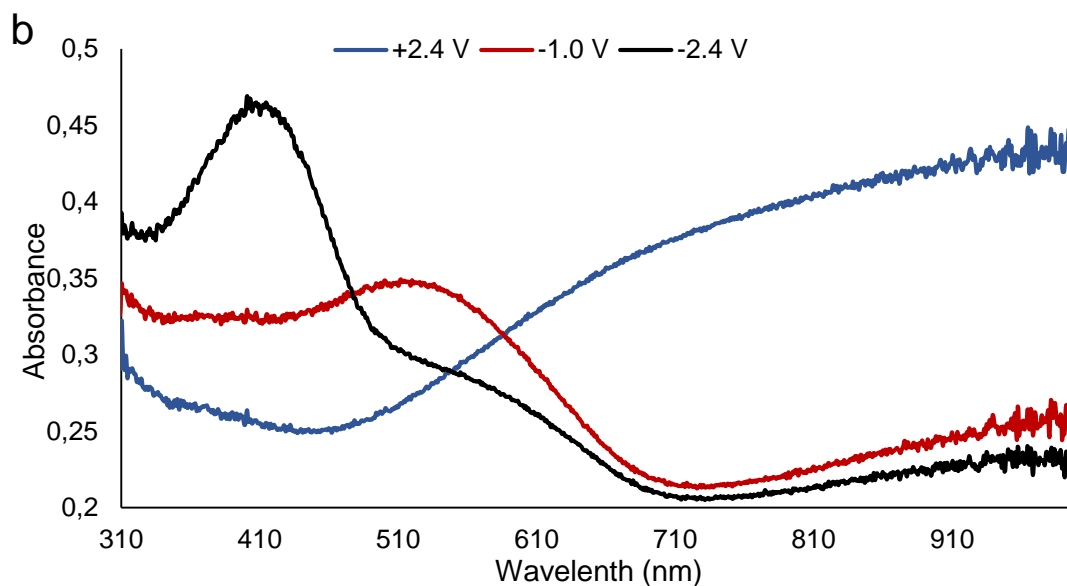
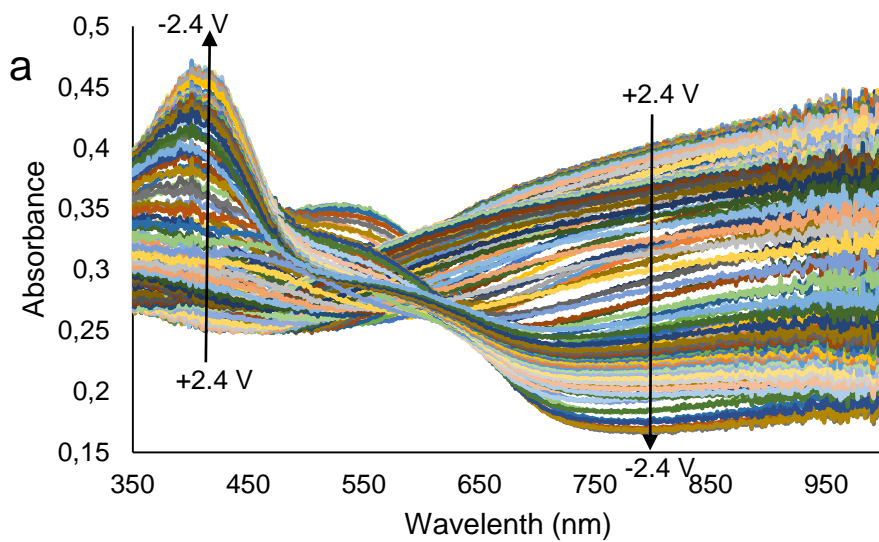


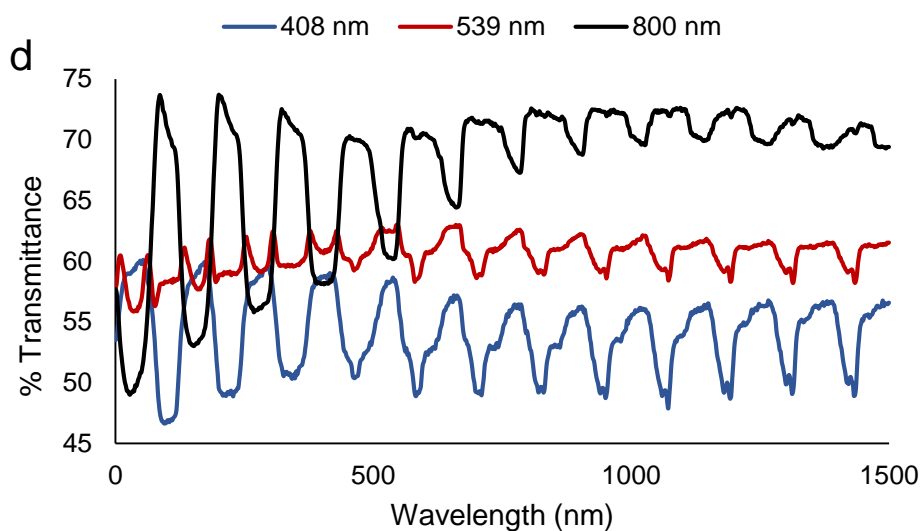
PPy/PEDOP/PEDOT

Supplementary Material- Figure 1. SEM images of the films obtained from side elevations.

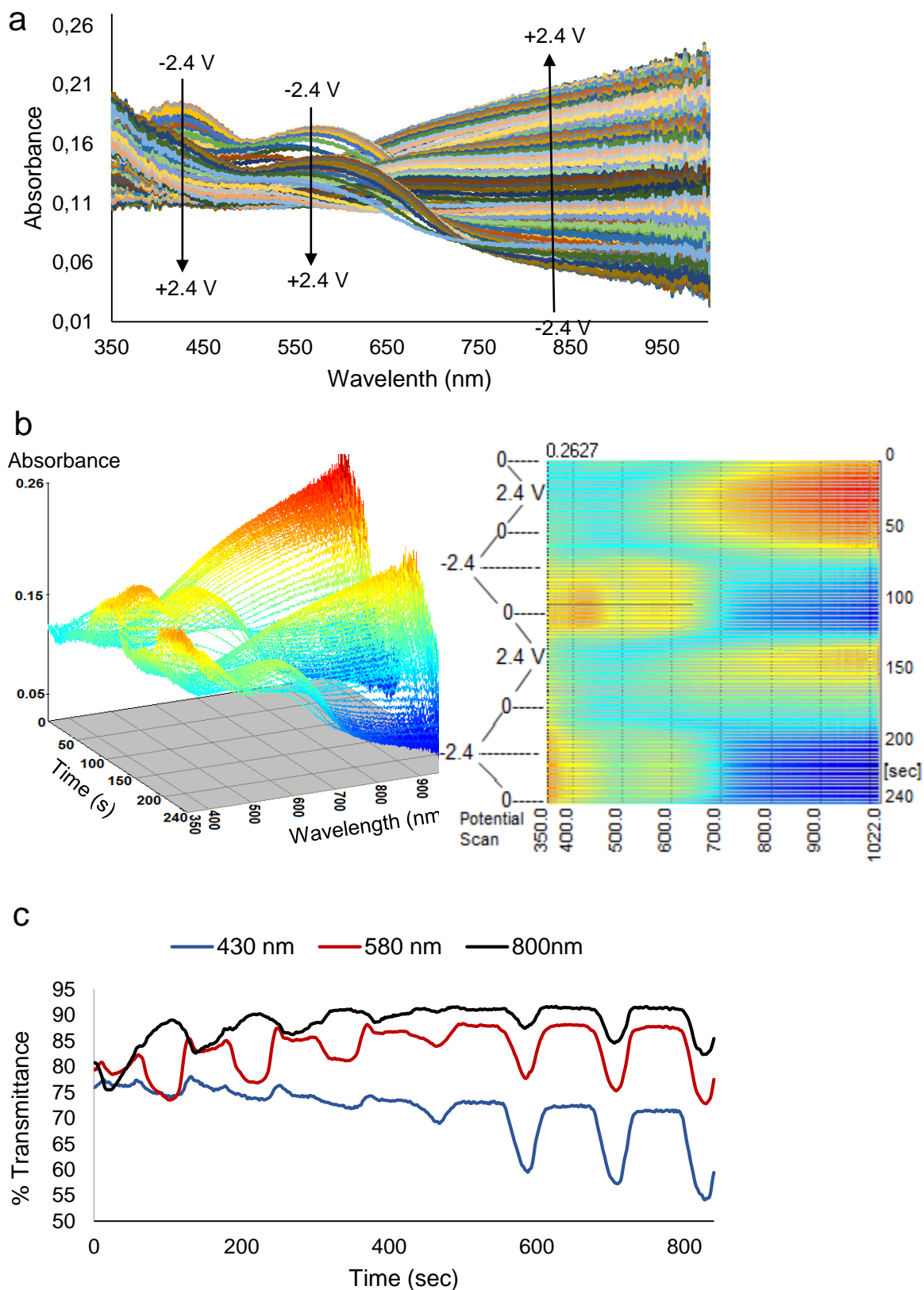


Supplementary Material- Figure 2. Spectroelectrochemical changes of PPy/PEDOP bilayer film upon applied potential scan in the presence of 0.1 M LiClO₄/MeCN electrolyte solution: (a) 2D view, (b) 3D view and spectroelectrochemical map (right side), (c) electrochromic switching of PPy/PEDOP monitored at 445, 550 and 700 nm.

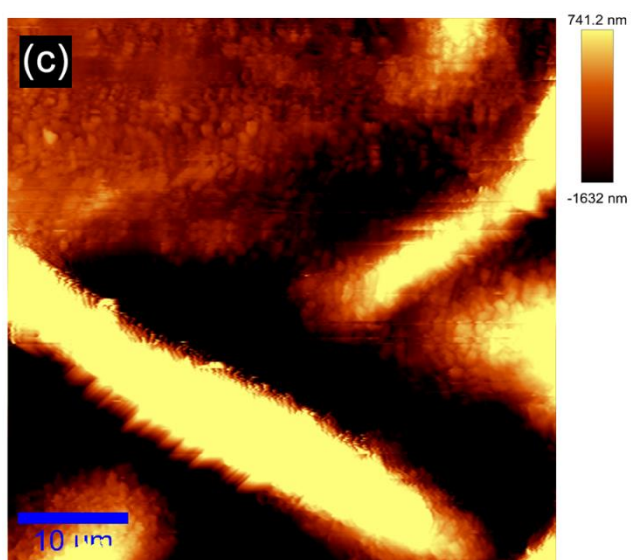
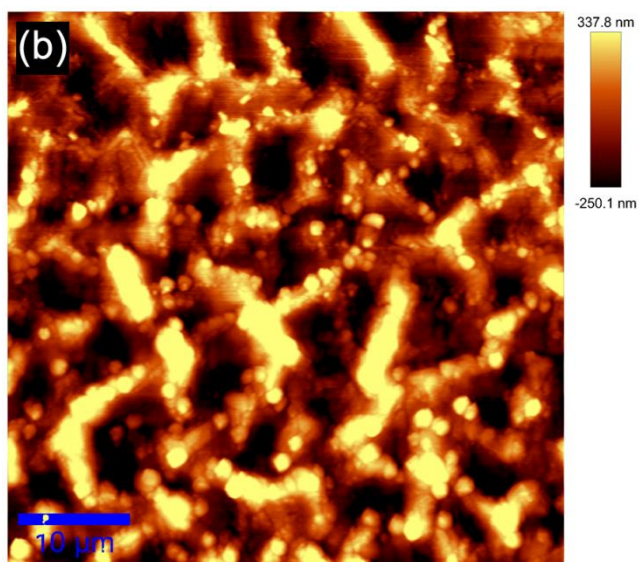
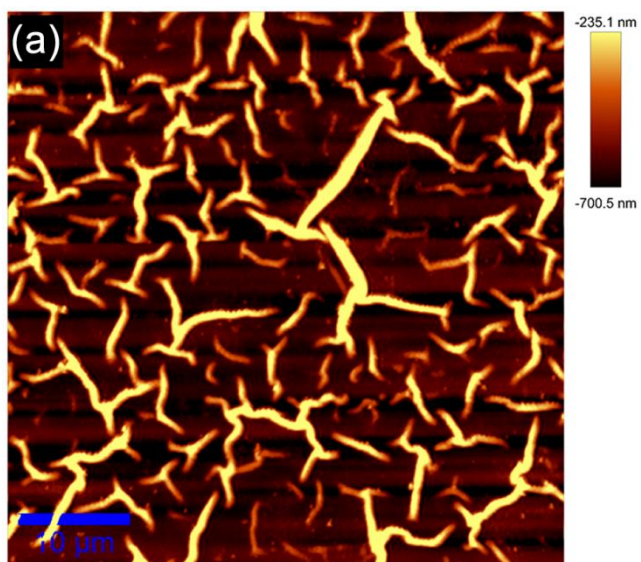




Supplementary Material- Figure 3. Spectroelectrochemical changes of PPy/PEDOP/PEDOT triple layer film upon applied potential scan in the presence of 0.1 M LiClO₄/MeCN electrolyte solution: (a) 2D view, (b) absorption spectra corresponding to different colors at -2.4, -1.0 and +2.4 V, c) 3D view and spectroelectrochemical map (right side), (d) electrochromic switching of PPy/PEDOP/PEDOT monitored at 408, 539 and 800 nm.



Supplementary Material- Figure 4. Spectroelectrochemical changes of PPy/PEDOT/PEDOP triple layer film upon applied potential scan in the presence of 0.1 M LiClO₄/MeCN electrolyte solution: (a) 2D view, (b) 3D view and spectroelectrochemical map (right side), (c) electrochromic switching of PPy/PEDOT/PEDOP monitored at 430, 580 and 800 nm.



Supplementary Material- Figure 5. The AFM images of (a) PPy/PEDOT (b) PPy/PEDOD/PEDOT and (c) PPy/PEDOT/PCarb multilayer electrochromic films.

ÇOK TABAKALI ELEKTROKROMİK YÜZEYLER

Gülizar Elif ÖZEL^{a,*}, Mehmet YILDIRIM^b, Uğur CENGİZ^c, İsmet KAYA^d

^a*Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Biyomühendislik ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı, ÇANAKKALE,*

^b*Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Bölümü, ÇANAKKALE*

^c*Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Kimya Mühendisliği Bölümü, ÇANAKKALE,*
^d*Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü, Polimer Sentez ve Analiz Lab., ÇANAKKALE*

* *gulizarelifozel@hotmail.com*

ÖZET

Elektrokromik yüzey malzemeleri endüstriyel olarak akıllı camlar ve ekran teknolojisi gibi uygulama alanlarına sahip, uygulanan elektriksel potansiyel ile renk değişimine uğrayan güncel önemi yüksek malzemelerdir. Polimerik tabanlı elektrokromik malzemelerin avantajları bu konu ile ilgili çalışmaları oldukça arttırmıştır. Bu alanda yapılan çalışmalar genellikle yeni tür elektrokromik polimerlerin sentezi ve optiksel özelliklerinin ve kararlılıklarının belirlenmesi yönündedir. Ancak, pratik uygulamada bu tür malzemelerin dış etkilere maruz kaldığında kirlenme-aşınma problemi de ortaya çıkacaktır. Dış etkenlerin neden olduğu bu tür kirlenmelerin önüne geçebilmek için elektrokromik yüzeylerin hidrofobisite-oleofobisitesini arttıracak modifikasyonların yapılması gereklidir. Bu çalışmada tiyofen, pirol, karbazol, 3,4-etilendioksitiyofen (EDOT) ve 3,4-etilendiokspiro (EDOP) monomerlerinin tek bir yüzey üzerine farklı kombinasyonlarda tabakalı olarak kaplanması gerçekleştirildi ve elde edilen tabakalı filmlerin optiksel özelliklerinin yanı sıra yüzey temas açısı ölçümü ile hidrofobisiteyi belirlendi. Ayrıca atomik kuvvet mikroskobu (AFM) ile yüzey pürüzlülüğünün polimerik tabakalara bağlılığı ve hidrofobisiteyle ilişkisi incelendi.

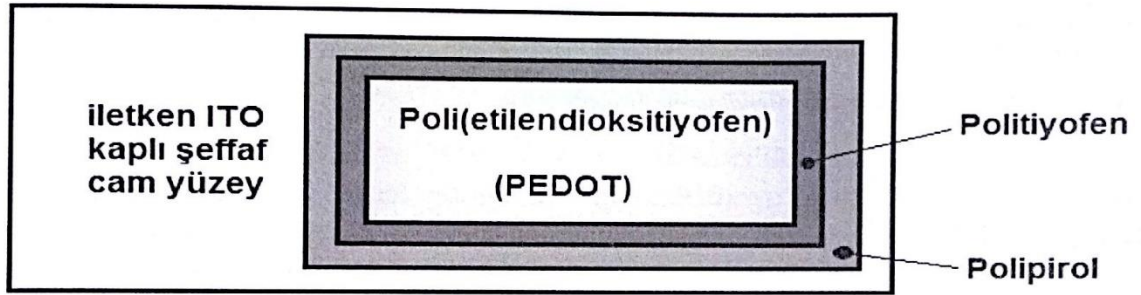
Anahtar Kelimeler: Elektrokromizm, Elektrokromik yüzeyler, Hidrofobisite, Elektropolimerizasyon

1. GİRİŞ

Elektrokromizm maddenin elektrokimyasal olarak yükseltgendiğinde veya indirgendiğinde optiksel değişime uğraması ve buna bağlı olarak renk değişimine uğramasıdır. Bu değişimin tersinir ve tekrarlanabilir olması (spektroelektrokimyasal kararlılık) elektrokromik malzeme olarak kullanılması adına önemlidir. Günlük kullanımda inorganik malzeme temelli çeşitli elektrokromik malzemeler kullanılıyor olsa da polimerik elektrokromikler renk verimliliğinin yüksek olması, hızlı renk değiştirme kapasitesi, aynı materyale ait pek çok rengin meydana gelmesi ve kimyasal yapının modifikasyonu ile bant boşluğu değerlerinin ayarlanabilmesi gibi birçok avantajından dolayı inorganik bileşiklere göre daha üstündür [1]. Bu alanda yapılan pek çok çalışmada yapısal modifikasyonlar kullanılarak çeşitli renk ve renk değişimlerine sahip, optiksel kararlılığı yüksek polimerik elektrokromikler elde edilmiştir [2]. Özellikle tiyofen, pirol ve karbazol temelli pek çok elektroaktif monomer türü sentezlenerek elektropolimerizasyon tekniğiyle elektrokromik özellikli polimerlerine dönüştürülmüştür. Bu polimerik yüzeylerin uygulanan potansiyele bağlı olarak renk değişimleri de farklı olmaktadır [3]. Yapılan bu çalışmada tiyofen, pirol, karbazol, EDOT ve EDOP monomerlerinin tek bir yüzey üzerine farklı kombinasyonlarla tabakalı olarak kaplanması gerçekleştirildi ve elde edilen yüzeylerin optiksel ve yüzey özellikleri araştırıldı.

2. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

Polimer filmlerinin oluşturulmasında elektropolimerizasyon yöntemi kullanıldı. Elektropolimerizasyonda üçlü elektrot sistemi kullanılarak bulk elektroliz yöntemiyle kaplamalar yapıldı. Polimerizasyon sisteminde çalışma elektrodu olarak indiyum kalay oksit (ITO) kaplı cam yüzey, referans elektrot olarak gümüş tel ve karşıt elektrot olarak ise platin elektrot kullanılarak polimerik yüzeyler hazırlandı. Polimerizasyon işleminde elektrolit çözeltisi olarak lityum perkloratın (LiClO_4) asetonitril içerisindeki çözeltisi (0,1 M) kullanıldı. Yapılan çok tabakalı kaplamalarda polipirol ilk polimer tabakası olarak kaplandı, üzerine çeşitli diğer elektrokromik polimerler ayrı ayrı kaplanarak 2 ve 3 tabakalı çok sayıda elektrokromik yüzey elde edildi (Şekil 1). Elde edilen yüzeylerin pürüzlülüğü ve kalınlığı AFM tekniğiyle, hidrofobik özellikleri de yüzey temas açısı ölçüm yöntemiyle belirlendi.



Şekil 1. Hazırlanan çok tabakalı elektrokromik polimerik yüzeylere bir örnek.

3. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

Yapılan ölçümler sonucunda çok tabakalı polimerik yüzeylerin spektroeletrokimyasal davranışlarının tek tabakalı polimerlerin literatürdeki davranışlarından farklı olduğu gözlemlendi. Polimer filmlerinin kalınlıkları ve pürüzlülük AFM ile belirlendi. Ayrıca hazırlanan yüzeylerin hidrofobik özellikleri de yüzey temas açısı ölçüm cihazı ile tayin edildi ve böylece bu yüzeylerin su bazlı aşınma-kirlenme özellikleri belirlendi. AFM görüntüleri incelenerek yüzey pürüzlülüğünün, gözenekliliğinin ve kullanılan monomerin hidrofobisite üzerine etkisi değerlendirildi.

TEŞEKKÜR

Bu çalışma 113Z246 numaralı TÜBİTAK projesi tarafından desteklenmiştir.

KAYNAKLAR

- [1] R. J. Mortimer, L. A. Dyer, R. J. Reynolds, Electrochromic organic and polymeric materials for display applications, Displays, 27 (2006) 2–18.
- [2] G. Sonmez, H.B. Sonmez, C.K.E. Shen, F. Wudl, Red, green, and blue colors in polymeric electrochromics, Adv. Mater., 16 (2004) 1905-8.
- [3] M. N. Rowley, R. J. Mortimer, New electrochromic materials, Science Progress, 85(3) (2002) 243–262.

ÖZGEÇMİŞ

KİŞİSEL BİLGİLER

Adı Soyadı: Gülizar Elif DEMİR

Doğum Yeri: Çanakkale, TÜRKİYE

Doğum Tarihi: 27.07.1990

EĞİTİM DURUMU

Lisans Öğrenimi: Kocaeli Üniversitesi, Kimya Mühendisliği Bölümü (2008-2012)

Yüksek Lisans Öğrenimi: Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi, Biyomühendislik ve Malzeme Mühendisliği Bölümü (2013-2016)

Bildiği Yabancı Diller: İngilizce

BİLİMSEL FAALİYETLERİ

Yayınlar -SCI –Diğer:

Demir G.E., Yildirim M., Cengiz U., Kaya İ., "Multilayer electrochromic surfaces derived from conventional conducting polymers: Optical and surface properties", REACTIVE & FUNCTIONAL POLYMERS, vol.97, pp.63-68, 2015.

Bildiriler -Uluslararası –Ulusal:

Özel G.E., Çağlar A., Yildirim M., Cengiz U., Kaya İ., "Süperhidrofobik/Oleofobik Elektrokromik Kompozit Yüzey Malzemeleri ", 5. Fiziksel Kimya Kongresi, KONYA, TÜRKİYE, 16-19 Mayıs 2015, ss.146-146.

Yildirim M., Çağlar A., Özel G.E., Cengiz U., Kaya İ., "Self-Cleaning Polymeric Electrochromic Surfaces By Lbl Deposition ", 1st International Conference on Organic Electronic Material Technologies (OEMT2015), ELAZIĞ, TÜRKİYE, 25-28 Mart 2015, pp.158-159.

Çağlar A., Özel G.E., Yildirim M., Cengiz U., Kaya İ., "Kopolimer Yapılı Süperoleofobik Elektrokromik Yüzeyler", 5. Fiziksel Kimya Kongresi, KONYA, TÜRKİYE, 16-19 Mayıs 2015, ss.32-32.

Çağlar A., Özel G.E., Yildirim M., Cengiz U., Kaya İ., "Elektrokromik Yüzeylerde Islanabilirlik: Hidrofilik Yüzeylerden Oleofobik Yüzeylere", 27. Ulusal Kimya Kongresi, ÇANAKKALE, TÜRKİYE, 23-28 Ağustos 2015, ss.595-595.

Yildirim M., Çağlar A., Özel G.E., Cengiz U., Kaya İ., "Self-Cleaning Electrochromic Polymer Surfaces And Optimization", Frontiers in Polymer Science, Riva del Garda, ITALYA, 20-22 Mayıs 2015, pp.P3.177-P3.177.

Yildirim M., Özel G.E., Çağlar A., Cengiz U., Kaya İ., "Elektrokromik Yüzeyler Üzerine Süperoleofobik Kaplamalar", 5. Fiziksel Kimya Kongresi, KONYA, TÜRKİYE, 16-19 Mayıs 2015, ss.145-145.

Özel G.E., Yıldırım M., Cengiz U., Kaya İ., "Çok Tabakalı Elektrokromik Yüzeyler", 11. Ulusal Kimya Mühendisliği Kongresi, ESKİŞEHİR, TÜRKİYE, 2-5 Eylül 2014, ss.334-335.

Özel G.E., Yıldırım M., Cengiz U., Kaya İ., "Poli(N-Vinil Karbazol-Ko-Perflorobütiletilen) Kopolimerinin Sentezi", 16. Ulusal Optik, Elektro-Optik ve Fotonik Çalıştayı, KOCAELİ, TÜRKİYE, 5-5 Eylül 2014, ss.27-27.

Katıldığı Projeler:

Süper Yağ İtici, Elektrokromik Yüzey Malzemelerinin Sentez Ve Karakterizasyonu ", TÜBİTAK Projesi, KBAG-113Z246.

İLETİŞİM

E-posta Adresi: gulizarelifozel@hotmail.com