



T.C.

ÇANAKKALE ONSEKİZ MART ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

YÜKSEK LİSANS TEZİ



AKILLI CAM UYGULAMALARINDA KULLANILABİLECEK

SİLOKSAN FONKSİYONLANDIRILMIŞ KARBAZOL

POLİMERLERİ

Zeynep GÜNGÖR

Enerji Kaynakları ve Yönetimi Anabilim Dalı

ÇANAKKALE

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

AKILLI CAM UYGULAMALARINDA KULLANILABİLECEK
SİLOKSAN FONKSİYONLANDIRILMIŞ KARBAZOL
POLİMERLERİ

Zeynep GÜNGÖR

Enerji Kaynakları ve Yönetimi Anabilim Dalı

Tezin Sunulduğu Tarih: 23/06/2017

Tez Danışmanı:

Doç. Dr. Sermet KOYUNCU

ÇANAKKALE

Zeynep GÜNGÖR tarafından Doç. Dr. Sermet KOYUNCU yönetiminde hazırlanan ve 23/06/2017 tarihinde aşağıdaki jüri karşısında sunulan “Akıllı Cam Uygulamalarında Kullanılabilecek Siloksan Fonksiyonlandırılmış Karbazol Polimerleri” başlıklı çalışma, Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü **Enerji Kaynakları ve Yönetimi Anabilim Dalı’nda YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak oybirliği ile kabul edilmiştir.

JÜRİ

Doç. Dr. Sermet KOYUNCU

.....

Başkan

Doç. Dr. Uğur CENGİZ

.....

Üye

Yrd. Doç. Dr. Burak GÜLTEKİN

.....

Üye

Prof. Dr. Levent GENÇ

Müdür

Fen Bilimleri Enstitüsü

Sıra No:.....

Bu çalışma Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koodinasyon Birimince Desteklenmiştir. Proje Numarası: FYL-2016-726

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.

Zeynep GÜNGÖR

TEŞEKKÜR

Bu tezin gerçekleştirilmesinde, çalışmam boyunca bilgi ve tecrübeleriyle yardımlarını esirgemeyen saygı değer danışman hocam Doç. Dr. Sermet KOYUNCU, Çanakkale serüvenimin başlamasına vesile olan sonrasında da desteğini hiç esirgemeyen değerli hocam Arş. Gör. Cihangir BOZTEPE'ye, ilk yüksek lisans eğitimine yanında başladığım değerli hocam, eskimeyen danışmanım Fırat Üniversitesi öğretim üyesi Yrd. Doç. Ramazan ORHAN ve yine aynı üniversitede görev yapan deneyimleriyle ve iyi dilekleriyle hep yanımda hissettiğim Arş. Gör. Şeyda TAŞAR'a, alışma sürecimde tecrübelerini benimle paylaşarak yüksek lisans eğitimim boyunca bana destek veren değerli hocam Yrd. Doç. Dr. Özgür ÖZAY'a, ve yine bilgi ve tecrübesini paylaşmaktan geri durmayan Dr. Emre SEFER'e, birlikte çalışması büyük bir zevk olan mesai arkadaşım Betül ÇOLAK'a, Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı yüksek lisans öğrencisi arkadaşlarım olan Ceylan DOYRANLI, Ahmet BÜYÜKKOYUNCU ve Çağla MERİÇ'e teşekkür ederim.

Bana bir insanın sonradan kolay kolay kazanamayacağı değerler katıp bugünlere getiren, hayatımın her döneminde olduğu gibi tez çalışma sürecimde de desteklerini hiç esirgemeyen çok kıymetli canım aileme, ve hayatımın en güzel sürprizini yapıp bir anda hayatıma giren ve beni dünyanın en şanslı kadını yapan sevgili eşime sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Zeynep GÜNGÖR
Çanakkale, Haziran 2017

SİMGELER VE KISALTMALAR

°C	Derece Celcius
cm	Santimetre
g	Gram
dak	Dakika
rpm	Dakikada devir sayısı
M	Molarite
s	Saniye
dak	Dakika
nm	Nanometre
ml	Mililitre
mm	Milimetre
IPA	Izo propil alkol
PMMA	Poli metil metakrilat
AFM	Atomik Kuvvet mikroskobu
UV	Ultraviyole
Eg	Optik bant boşluğu
eV	Elektron Volt
HOMO	En yüksek enerjili dolu orbital (High occupied Molecular Orbital)
LUMO	En düşük enerjili boş orbital (Lowest Unoccupied Molecular Orbital)
T	Sıcaklık
HCl	Hidroklorik asit
IR	Kızıl ötesi
UV	Ultraviyole
nm	Nanometre
E	Enerji
λ	Dalga boyu
V	Volt
CHCl ₃	Kloroform
ACN	Asetonitril
FT-IR	Fourier dönüşümlü kızıl ötesi spektroskopisi

CHCl ₃ -d	Dötero-kloroform
NMR	Nükleer Manyetik Rezonans spektroskopisi
CV	Döngüsel voltametri (Cyclic Voltammetry)
M	Molar
m	Metre
kcal	Kilokalori
ITO	İndiyum kalay oksit
RGB	Kırmızı yeşil mavi (red green blue)
OH	Hidroksil grubu
US	Birleşik milletler (United States)
USSR	Sovyet Sosyalist Cumhuriyetleri Birliği (Union of Soviet Socialist Republics)
AB	Avrupa Birliği
ΔT	Optik kontrast
%Y	Göreceli parlaklık
OLED	Organik ışık yayan diyot (Organic Light Emitting Diode)
ΔOD	Renklenme etkinliği
ΔA	Optik yoğunluk değişimini
T _{ox}	Renkli durumların geçirgenlik miktarı
T _{neut}	Şeffaf durumların geçirgenlik miktarı
ZnO	Çinko oksit
CR	Kontrast oranı
\$	Dolar
NVK	N-vinilkarbazol
PVK	Poli(N-vinilkarbazol)
TNF	2,4,7-trinitro-9-floren
AIBN	2,2_-azobisisobutyronitril
PMSSQ-PTPA	Poli (metilsilseskioksan) -poli (N, N-di-4-metilfenilamino stiren)
Si	Silisyum
C _n H _{2n+1} Si(OEt) ₃	Alkiltrioksisisilanların
WO ₃	Tungsten trioksit
IrO ₂	İridyum dioksit
EDOT	3,4-etilendioksitiyofen
RGB	Kırmızı, yeşil ve mavi renkler

PCbz	Karbazol polimeri
PXDOT	Poly(3,4-alkilendioksitiyofen) türevleri
EQCM	Elektrokimyasal kuartz kristal mikrobalsans (Electrochemical Quartz Crystal Microbalance)
mM	Mikromolar
MTMS	Metiltrimetoksilan
PHMS	Feniltrimetoksilan
ODTMS	Oktadesiltrimetoksilan
MTMS	Metiltrimetoksilan
MPTMS	3-merkaptopropiltrimetoksilan
OFET	Organik alan etkili transistörler (Organic Field Effect Transistors)
TFAcOH	Trifloroasetik asit
MTEOS	Metiltrietoksilan
ATR	Zayıflamış toplam yansıma (Attenuated Total Reflection)
HCl	Hidroklorik asit
RMS	Yüzey pürüzlülüğündeki değişim
TFA	Trifloroasetik asit
K ₂ CO ₃	Potasyum karbonat
H ₂ O	Su
Pd(PPh ₃) ₄	Palladium-tetrakis(triphenylphosphine)
PC	Propilen karbonat
LiClO ₄	Lityumperklorat
NH ₄ OH	Amonyum hidroksit
H ₂ O ₂	Hidrojen peroksit
PEDOT:PSS	Poli(3,4-etilendioksitiyofen)- polistiren sülfonat (Poly(3,4-ethylenedioxythiophene) polystyrene sulfonate)
FT-IR	Fourier Dönüşümlü İnfrared Spektroskopisi
GPC	Jel geçirgenlik kromatografisi
KP-2S	Siloksan yan gruplara sahip karbazol polimer
KP-2	Alil yan gruplara sahip karbazol polimer

ÖZET

AKILLI CAM UYGULAMALARINDA KULLANILABİLECEK SİLOKSAN FONKSİYONLANDIRILMIŞ KARBAZOL POLİMERLERİ

Zeynep GÜNGÖR

Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Enerji Kaynakları ve Yönetimi Anabilim Dalı Yüksek Lisans Tezi

Danışman : Doç. Dr. Sermet KOYUNCU

23/06/2017, 77

Bu tez çalışmasında, elektrokromik uygulamalarda kullanılabilecek siloksan alkil gruplarına sahip karbazol türevli polimerler sentezlenmiştir. Bu tür bir polimer ana zincirdeki elektroaktif karbazol polimerinin görünür bölgede absorpsiyonu olmadığından dolayı nötral basamakta şeffaflık gibi elektrokromik uygulamalar için çok önemli bir özelliğe sahiptir. Yapıya yan zincir olarak ise film fazında kendiliğinden organize olma özelliğine sahip siloksan uç gruplar içeren alkil zincirleri eklenerek özellikle kararlılık gibi özellikleri iyileştirilmesiyle elektrokromik performansın artırılması amaçlanmıştır. Siloksan fonksiyonlandırılmış karbazol polimeri döndürerek kaplama yöntemiyle, yarı iletken substrat yüzeyine kaplandıktan sonra cihaz performansını artırmaya dayalı farklı yöntemler kullanılarak Cam / ITO / polimer / Jel elektrolit / PEDOT :PSS / ITO / Cam konfigürasyonunda 5cmx5cm boyutunda elektrokromik cihazlar hazırlanarak performansları incelenmiştir.

Anahtar sözcükler: Elektrokromik Polimerler, Siloksan Yan Gruplu Polimerler, Akıllı Cam Uygulamaları.

ABSTRACT

INVESTIGATION OF THE ELECTROCHROMIC PROPERTIES OF SILOXANE FUNCTIONALIZED CARBAZOLE POLYMERS

Zeynep GÜNGÖR

Çanakkale Onsekiz Mart University

Graduate School of Natural and Applied Sciences

Master of science thesis in department of energy and resources manage

Advisor : Doç. Dr. Sermet KOYUNCU

23/06/2017, 77

In this thesis, carbazole-derived polymers with siloxane alkyl groups, which can be used in electrochromic applications, have been synthesized. Kind of polymer has a very important speciality for electrochromic applications such as transparency in the neutral step because the main chain electroactive carbazole polymer is absorptive in the visible division. As the structural side chain, it is aimed to improve the electrochromic performance by improving the properties such as stability especially by adding alkyl chains containing siloxane end groups which are self-organizing in the film phase. Electrochromic devices 5cmx5cm were prepared and evaluated in Glass / ITO / Polymer / Jel electrolyte / PEDOT : PSS / ITO / Glass with dimensions of configuration by using different methods based on increasing the device performance after coating on the semiconductor substrate surface by siloxane functionalized carbazole polymer spin coating method.

Keywords: Electrochromic Polymers, Siloxane Side Group Polymers, Smart Glass Applications.

İÇİNDEKİLER

Sayfa No

TEZ SINAVI SONUÇ FORMU.....	ii
İNTİHAL (AŞIRMA) BEYAN SAYFASI.....	iii
TEŞEKKÜR.....	iv
SİMGELER VE KISALTMALAR	v
ÖZET	viii
ABSTRACT.....	ix
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	xv
BÖLÜM 1	
GİRİŞ	16
1.1. Çevresel Radyasyon Ve Akıllı Camların Gerekliliği.....	17
1.2. Enerji Verimi Ve Akıllı Camların Diğer Faydalarına Dair Bazı Açıklamalar.....	19
1.3. Elektrokromik Camların Tarihi Ve Uygulamaları	19
1.4. Elektrokromik Camların Özellikleri	21
1.4.1. Optik Kontrast	21
1.4.2. Cevap Zamanı.....	21
1.4.3. Hafıza Kapasitesi.....	22
1.4.4. Renklenme Etkinliği.....	22
2.1. Elektrokromik Cihazların Üretimi	22
2.2. Kaplama Ve Basma Yöntemleri.....	22
2.3. Elektrokimyasal Polimerizasyon Yöntemi.....	24
3.1. Elektrokromik Camların Çalışma Sistemi	24
4.1. Karbazol Polimerleri	27
4.2. Monomerler.....	27
4.2.1. N-Vinilkarbazolü.....	27
4.2.2. Liner Olmayan Optik Yan Zincir Monomerleri	28
4.3. Polimerizasyon.....	29
4.3.1. Poli(N-vinilkarbazol).....	29
4.3.2. Kopolimerler.....	30
4.3.2.1. Tiyoferen kopolimerleri.....	30
5.1. Polisiloksanlar	30
BÖLÜM 2	
ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR	33

BÖLÜM 3	
MATERYAL VE METOT	53
3.1. Materyal	53
3.1.1. Deneylerde kullanılan malzemeler	53
3.1.2. Deneylerde Kullanılan Cihazlar	53
3.1.2.1 Fourier Dönüşümlü İnfrared Spektroskopisi (FT-IR)	53
3.1.2.2. ¹ H-NMR Spektroskopisi.....	53
3.1.2.3. Elektrokimyasal Çalışma Ünitesi	53
3.1.2.4. Döndürme Yöntemiyle Kaplama Cihazı	54
3.1.2.5. UV-vis cihazı.....	55
3.1.2.6. Atomik Kuvvet Mikroskobu (AFM)	55
3.1.2.7. Vakum etüvü	56
3.1.2.8. Ozon Cleaner	56
3.2. Yöntem.....	57
3.2.1. Siloksan yan gruplu karbazol polimerlerin sentezi	57
3.2.2. Siloksan yan gruplu karbazol polimer çözeltilerinin hazırlanması	57
3.2.3. ITO Temizliği.....	57
3.2.4. Dönerek Kaplama (Spin Coater)	57
3.2.5. Optimum kalınlıktaki filmin seçilmesi.....	58
3.2.6. Optimum kalınlıkta kaplanan filmlerin TFA ile muamele edilmesi	58
3.2.7. PEDOTların Kaplanması.....	59
3.2.8. Elektrokromik Cihazların Hazırlanması.....	59
BÖLÜM 4.....	61
ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA	61
4.1.Karakterizasyonlar	61
4.1.1. Kimyasal Yapı Karakterizasyonları	61
4.1.2. Optik ve Elektrokimyasal Karakterizasyon.....	64
4.1.3. Yüzey karakterizasyonları	67
4.1.3.1. Atomik güç mikroskobu (AFM).....	67
4.2. Elektrokromik Cihaz Denemeleri	68
BÖLÜM 5	72
SONUÇLAR VE ÖNERİLER.....	72
KAYNAKLAR	74
ÖZGEÇMİŞ.....	I

ŞEKİLLER DİZİNİ

Sayfa No

Şekil 1.1. a) Beş sıcaklık için siyah cisim spektrumu, bunlardan biri güneşin yüzey sıcaklığını göstermektedir, b) açık havada ve deniz seviyesindeki güneş ışımasının ve insan gözünün adapte olabildiği aralığın gösterimi	18
Şekil 1.2. EC akıllı cam örnekleri. yukarıdaki Amerika'daki Uluslararası Lawrence Berkeley laboratuvarında Sage Elektrokromikler tarafından üretilen EC akıllı camların bir uygulaması aşağıdaki resim ise İsveçre Uppsala'daki şirket binasında Chromo Genics AB tarafından üretilen paneller gösterilmektedir.....	20
Şekil 1.3. Elektrokromik cihaz üretiminde yaygın şekilde kullanılan kaplama ve baskı yöntemleri.....	23
Şekil 1.4. Akıllı camların renkli ve şeffaf durumdaki çalışma sistemi.....	24
Şekil 1.5. Elektrokromik bir camın enine kesiti.....	25
Şekil 1.6. N-vinilkarbazol (NVK) polimerleri ve kopolimerleri için kullanılan monomerler.....	28
Şekil 1.7. Liner olmayan optik uygulamalar için kullanılan monomerler.....	29
Şekil 1.8. Akoksil gruplar içeren çeşitli bileşikler ve Si-O-Si bağlı alkoksil grupların oluşmasını sağlayan reaksiyonlar.....	31
Şekil 1.9. Hidrolize edilmiş alkoksiklorasilanların oluşum şeması a) katmanlı silica b) siloksan köprülü katmanlar.....	32
Şekil 1.10. Hidroliz edilen alkiltrioksasilanların kendi kendine organize olmasıyla hybrid lamellerin oluşumu.....	32
Şekil 2.1. Toppare tarafından elde edilen polimerin yapıları ve renk değişimleri.....	34
Şekil 2.2. a) Sentezlenen polimer yapısı b) Polimerin spektroeletrokimyasal çalışması c) Kaplanan film yüzeyinde meydana gelen renk değişimi.....	34
Şekil 2.3. Sentezlenen polimer yapılarının karıştırılmasıyla elde edilen renklerin absorpsiyon bandlarına bağlı olarak renk değişimi.....	35
Şekil 2.4. Spektro elektrokimyasal ölçümler ve ITO yüzeyinde elektrokimyasal yöntemle oluşturulan oligomer filmlerin kararlılık ölçümleri a) poly-CBP-1 b) poly-CBP-2.....	36
Şekil 2.5. Sentezlenen monomerlerin belirtilen potansiyel aralıklarında spektroeletrokimyasal özellikleri ve renk değişimleri (a) P(PhCz-2Cz) (b) P(TPA-2Cz) c) P(PhCz-2Cz)'in transmittans ölçümleri.....	37
Şekil 2.6. Poly(BCO) filmlerinin spektroeletrokimyasal çalışmaları ve renk değişimleri.....	38
Şekil 2.7. a) Karbazol yan gruplu SNS polimerinin spektroeletrokimyasal davranışı ve b) hazırlanan elektrokromik cihaz.....	38
Şekil 2.8. Sentezlenen polimerin spektrokimyası ve renk değişimi. a) 0.05M AN/LiClO ₄ çözücü ve elektrolit çözeltisi, b) Bire bir hacimde AN/BF ₃ Et ve LiClO ₄ yardımcı elektroliti.....	39
Şekil 2.9. Karbazol türevli dendrimerik yapıdan hazırlanan çok katmanlı elektrokromik camın elektrokromik davranışı.....	40
Şekil 2.10. PCbz polimer yapıdan çok katmanlı nötral basamakta şeffaf özellik gösteren elektrokromik cihaz yapısı elektrokromik davranışı.....	41
Şekil 2.11. a) SFC monomerinin yapısı b) SFC polimerinin spektro elektrokimyasal davranışı ve b) hazırlanan elektrokromik cihaz.....	41
Şekil 2.12. Sentezlenen PVBEC polimerinin uygulanan potansiyeller karşısındaki	

absorpsiyon band değişimi ve spectroelektrokimyasal davranışları b)PCMS, c)PCEA, d)PVBEC.....	42
Şekil 2.13. ProDOT polimerinde suda çözünürlük ve film yüzeyinde yan grupta -COO ⁻ K ⁺ - COOH modifikasyonu.....	43
Şekil 2.14. Film yüzeyinde çapraz bağlanmanın elektrokromik cihaz dayanıklılığı üzerine etkisi.....	43
Şekil 2.15. Kuartz kristal mikrobals (EQCM) ve döngüsel voltametri (CV) ölçümleri a)PEDOT, b)PProDOT, c)PProDOT-Me ₂ , d)PProDOT-Et.....	44
Şekil 2.16.i) PXDOT filmlerinin SEM görüntüleri a)PEDOT b)PProDOT c)PProDOT-Me ₂ d)PProDOT-Et ₂ , ii) LiClO ₄ /DMF içerisinde -0.9 ve 0.3V arasında PXDOT filmlerinin transmittans ölçümleri a)PEDOT b)PProDOT c)PProDOT-Me ₂ d)PProDOT-Et ₂	45
Şekil 2.17.Farklı kalınlıklarda hazırlanan ProDOT filmler ve AFM yüzey görüntüleri.....	46
Şekil 2.18.a) Sentezlenen 3,4-propilendioksitiyofen-diketopirolopirol polimer yapısı b)farklı kalınlıklarda hazırlanan filmlerin optik mikroskop görüntüleri c)AFM yüzey görüntüleri.....	47
Şekil 2.19. ITO yüzeyinde kendi kendine organize olabilen çeşitli silan molekülleri, feniltrimetoksilan(PHMS),oktadesiltrimetoksilan(ODTMS), metiltrimetoksilan (MTMS), ve 3-merkaptopropiltrimetoksilan(MPTMS).....	48
Şekil 2.20. Siloksan yan zincir içeren indigo polimerinden hazırlanan organik alan etkili transistör.....	49
Şekil 2.21. 1(1)TS- tek bir su molekülü , 1(2)TS- dimer su molekülü tarafından disiloksanın hidrolizindeki geçiş durumları; 1(4)RC reaktif kompleks 1(1)TS ve ürün kompleksi 1(4)PC, tetramer su molekülü tarafından hidroliziyle reaktif kompleksin yapısı ve geçiş durumları.(siyah renkli yapılar Si,koyu gri; C, gri;O beyaz halkalar ise H gri;O beyaz halkalar ise H atomlarını temsil etmektedirler).....	50
Şekil 2.22. Su moleküllerinin geriden 1H(1)RC-b ve önden 1H(1)RC-f yapısına yaklaşmasıyla 1H protonlu disiloksanın hidrolizinin enerji profili.....	51
Şekil 2.23. Zamana bağlı IR ATR ölçümleri a) MTEOS/HCl, b) MTEOS/TFAcOH çözeltileri.....	52
Şekil 3.1. Elektrokimyasal çalışma ünitesi.....	54
Şekil 3.2. Substrat yüzeyine polimer filmin kaplandığı döndürme yöntemiyle kaplama cihazı.....	54
Şekil 3.3. Specord analytikjena marka UV-vis cihazı.....	55
Şekil 3.4. Atomik kuvvet mikroskobu.....	55
Şekil 3.5. Selecta markalı “Vaciotem- T” vakum etüvü.....	56
Şekil 3.6. Bioforce marka UV/OzoneProcleaner cihazı.....	56
Şekil 3.7. a) i: K ₂ CO ₃ , Toluen/Su, Pd(PPh ₃) ₄ ; ii: Brombenzen, fenilboronik asit,K ₂ CO ₃ , Toluen/Su, Pd(PPh ₃) ₄ , b) Trietoksi silan, Karsteth katalizörü, Toluen, 70 °C, 5 saat.....	57
Şekil 3.8. Döndürme yöntemiyle kaplanmış film örnekleri.....	58
Şekil 3.9. Döndürme yöntemiyle kaplanmış UV lamba altında bakılan film örnekleri.....	58
Şekil 3.10. Spray kaplama metoduna ait aparat ve PEDOTların spray kaplama metoduyla kaplanması.....	59
Şekil 3.11. Jel elektrolitin manyetik karıştırıcıda ısıtılarak hazırlanması.....	59
Şekil 3.12. Yapılan elektrokromik cihazların bir gün boyunca bekletilmeye bırakılması.....	60
Şekil 4.1. Siloksan yan gruplara sahip karbazol polimerinin KP-2 ve KP-2S polimerlerinin	

FTIR sonuçları.....	61
Şekil 4.2. Siloksan yan gruplara sahip karbazol polimerinin KP-2 polimerinin NMR sonuçları.....	62
Şekil 4.3. Siloksan yan gruplara sahip karbazol polimerinin KP-2S polimerinin NMR.....	63
Şekil 4.4. Siloksan yan gruplara sahip karbazol polimerinin KP-2 polimerinin GPC sonuçları.....	63
Şekil 4.5. Siloksan yan gruplara sahip karbazol polimerinin KP-2S polimerinin GPC sonuçları.....	64
Şekil 4.6. KP-2 ve KP-2S polimerlerinin döngüsel voltametri ölçümleri.....	65
Şekil 4.7. KP-2 ve KP-2S polimer çözeltilerinin UV-görünür bölge absorpsiyon spektrumu.....	66
Şekil 4.8. KP-2 ve KP-2S polimer filmlerinin spektrofotometre ölçüm sonuçları ve elektrokimyasal yöntemle kaplanmış filmin görüntüsü.....	67
Şekil 4.9. KP-2 polimer filminin AFM görüntüsü i) topografi görüntüsü ii) yüzey şeklinin görüntüsü.....	68
Şekil 4.10. KP-2S filminin AFM görüntüsü i) topografi görüntüsü ii) yüzey şeklinin görüntüsü.....	68
Şekil 4.11. ITO/Cam//KP-2S (330 nm)/Jel Elektrolit/PEDOT:PSS (130 nm)/ITO/Cam konfigürasyonunda çok tabakalı elektrokromik cihaz gösterimi.....	69
Şekil 4.12. i) ITO/Cam//elektrokromik polimer (330 nm)/Jel Elektrolit/PEDOT:PSS (130 nm)/ITO/Cam konfigürasyonunda çok tabakalı elektrokromik cihazın spektrofotometre ölçüm sonucu a) KP-2 polimerine ait ölçüm b) KP-2S polimerine ait ölçüm, ii) KP-2S cihazının uygulanan potansiyele karşı optik davranışı.....	70
Şekil 4.13. ITO/Cam//KP-2 (330 nm)/Jel Elektrolit/PEDOT:PSS (130 nm)/ITO/Cam konfigürasyonunda çok tabakalı elektrokromik cihazın transmittans ölçümü.....	71
Şekil 4.14. ITO/Cam//KP-2S (330 nm)/Jel Elektrolit/PEDOT:PSS (130 nm)/ITO/Cam konfigürasyonunda çok tabakalı elektrokromik cihazın transmittans ölçümü.....	71

ÇİZELGELER DİZİNİ

Sayfa No

Çizelge 2.1. Silanlı ve silansız ITO yüzeylerinin CV ve direnç ölçümlerinin sonuçları....	49
Çizelge 5.1. Elektrokromik cihazlarına ait elektroaktivitelerine ait veriler.....	72



BÖLÜM 1

GİRİŞ

Yirmi birinci yüzyılın en önemli konularından biri dünyanın enerji kıtlığıyla yüz yüze gelmesidir (Lee C. ve ark. , 2011). Dünya nüfusu 1800’lerde yaklaşık bir milyarken 1950’de iki buçuk milyara yükselmiş 2014 yılında ise yedi milyara ulaşmıştır. 2100 yılına kadar ise büyümenin ne boyutta olacağı tahmin edilememektedir. Bu büyümeye paralel olarak yaşama standartları artmakta fakir ülkelerdeki insanlarda hızla daha refah ülkelerin imkanlarına sahip olmaktadır. Bu değişimin sonucu olarak; enerji, su, mineral gibi çeşitli kaynaklar üzerindeki karşılanılamaz bir talebin var olması global kaynakların üzerinde inanılmaz derecede zorlanma meydana getirmektedir. Enerji başlıca; kömür ve petrolün yanmasından elde edilmektedir ve bunun sonucu olarak havaya CO₂ yaymaktadır. Atmosferdeki bu değişim küresel ısınma, deniz seviyesinin yükselmesi, sert hava koşulları, hastalıkların yayılma ihtimalinin artması, toplu göç, küresel yiyecek güvenliği üzerine negatif etkileri, biyosferdeki ani değişimler gibi tehlikelerin ortaya çıkmasına yol açmaktadır. Dünya nüfusunun yarısı şehirlerde yaşamakta ve büyük şehirlerin artışıyla sera etkisi yaratan CO₂ gibi gazlarında artışıyla küresel ısınmanın kötüleşmesi, sıcaklıkları birkaç derece daha artırmıştır (Granqvist C.G., 2014).

Hızla yaklaşan enerji krizi ve küresel ısınmayı ele almak adına son on yılda güneş, rüzgar, yağmur, akıntı, biokütle ve jeotermal gibi yenilenebilir enerji kaynaklarından yararlanabilmek için birçok girişimde bulunmaktadır. Ayrıca gündemin odak noktası; sonlu enerji kaynaklarının enerjinin verimli kullanılması, daha düşük oranlarda enerji tüketimi, enerjinin depolanması ve korunması gibi daha verimli hale nasıl getirilebilir olduğuyla alakalıdır. Son zamanlarda bu bağlamda, çevresel şartlara göre cevap verebilen akıllı camlar; enerjide tasarruf adına potansiyel bir alternatif olarak ilgi uyandırmaktadır (Lee C. ve ark. , 2011).

Dünya’nın birincil enerjisinin %30 ila 40’ı binaların ısınması, soğuması, aydınlatılması, havalandırılmasında harcanmaktadır ve daha zengin ülkelerde bu oran %70’lere kadar yükselebilmektedir. Amerika için yapılan bir çalışmada 2010 yılında binalar için harcanan enerjinin birincil enerjinin %41 ‘ini, 1980,1990 ve 2000 yıllarında ise sırasıyla %34,36 ve 38’ini kapsadığı görülmüştür. Bir diğer çalışmada ise binalarda tüketilen enerjinin spesifik dağılımı araştırılmış; ısınma ve soğuma için sırasıyla %23, %15 ve aydınlanma için ise %14 oranında olduğu görülmüştür. Binalar için tüketilen enerji sektörü

oldukça büyük ve enerji tasarrufunda büyük bir potansiyel oluşturmaktadır (Granqvist C.G., 2014).

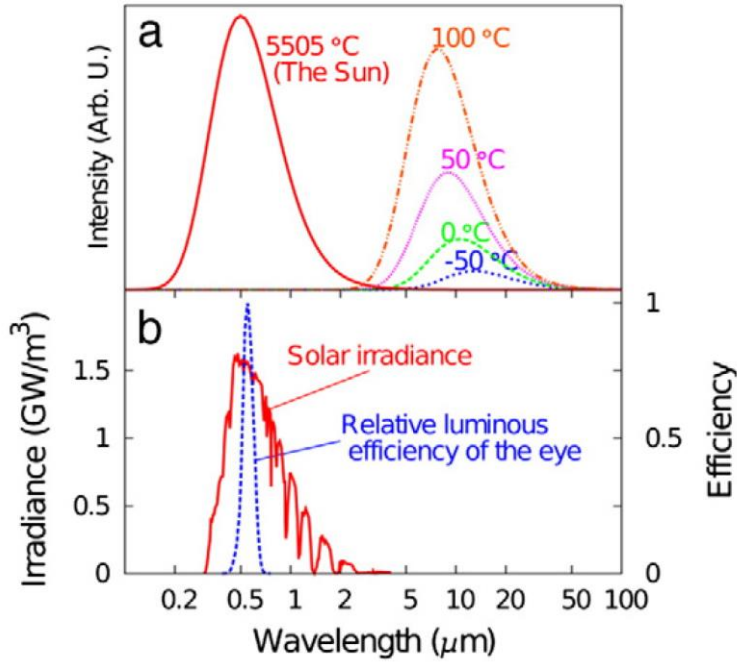
Akıllı camlar; ev çatısı, ışıklık, mimari ve araç camları gibi pratik uygulamalara yol açabilir. Ayrıca evin içine giren güneş ışığından kaynaklanan ısıyı kontrol edebildiği için ısı ya da klima aracılığıyla gereksiz enerji kullanımını az çok ortadan kaldırabilir. Örneğin yazın gelen güneş ışığının büyük bir kısmını yansıtarak binanın içinin ısınmasını engelleyebilirler. Alternatif olarak kışında güneş ışığını absorplayarak odanın ısınmasına yardımcı olabilirler. Prensipte olarak, akıllı camların optik anahtarlanması, askıda kalan yüklerin dağılması ve sıvı kristallerin hizalanmasıyla ışığın kontrol edilmesiyle gerçekleşir ya da elektrik yükü veya sıcaklık değişimlerine cevaben oksidasyon ve indirgenmeyle kromoforların dönüşmesiyle gerçekleşir (Lee C. ve ark. , 2011).

2016 yılındaki ölçümlere göre binalar için cam üretimi 9.2 milyar metrekare gibi çarpıcı bir rakama ulaşıldı. Akıllı camlar için bu piyasanın çok küçük bir kısmı bile ince film teknolojisi için kocaman bir market alanı oluşturacaktır(Granqvist C.G., 2014).

Bu tez çalışmasında da büyük bir gelecek vaat eden bu teknolojiye dair, inorganik elektrokromik malzemelere göre daha düşük maliyetli, kolay üretilen, renk ayarlanmasına imkan tanıyan, yüksek kontrastlara sahip organik bir polimer üzerine çalışılmıştır. Kullandığımız polimer nötral basamakta şeffaf olup yükseltgendiğinde renkli olan alil yan gruplara sahip karbazol polimeri ve bu polimerin yan gruplarının siloksan gruplara dönüştürülmesiyle elde edilen silanlı karbazol polimeridir. Siloksan grupların kendi kendine organize olabilmeye ve daha düzgün bir film yüzeyi oluşturmasıyla meydana gelen morfolijideki iyileşme doğrultusunda elektrokromik cam performansındaki etkiler araştırılmıştır. Elde edilen sonuçların daha kararlı ve performansı yüksek elektrokromik cihaz eldesinde büyük bir basamak olacağı düşünülmektedir.

1.1.Çevresel Radyasyon Ve Akıllı Camların Gerekliliği

Çevremizde maddeye bağlı bir yayınım olan ve siyah cisim spektrumuyla verilen termal radyasyonla başlayan bir elektromanyetik radyasyon oluşur. Şekil 1’de gösterildiği gibi siyah cisim ışıması -50 ve $+100$ oC sıcaklıkları arasında $3 < \lambda < 50$ μm aralığında sınırlandırılır. Aynı şekilde gösterilen güneş radyasyonu ise $0.3 < \lambda < 3$ μm aralığında siyah cisim ışımasına göre daha kısa dalga boylarındadır. İnsan gözü Şekil 1.1’de gösterilen 0.55 μm teki bir pikle ve $0.4 < \lambda < 0.7$ μm aralığındaki çan eğrisiyle gösterildiği gibi güneş spektrumunun sadece bir kısmını algılar.



Şekil 1.1. a) Beş sıcaklık için siyah cisim spektrumu, bunlardan biri güneşin yüzey sıcaklığını göstermektedir, b) açık havada ve deniz seviyesindeki güneş ışımalarının ve insan gözünün adapte olabildiği aralığın gösterimi

Şekil 1’de görüldüğü gibi çevresel radyasyon spektral olarak seçicidir ve bu yüzden seçimli yüzeyler tasarlanmalıdır. Örneğin isteğe göre termal ve güneş ışınları için farklı optik özelliklere sahip yüzeyler tasarlanabilir.

Bizler biliyoruz ki çevresel şartlar yılın farklı zamanlarında, günün farklı periyotlarında değişebilir. Bu durum maddelerin özelliklerinde dışsal uyarılar yoluyla tekrarlı ve tersinir bir şekilde değişimlerin olabilmesini gerektirir. Bu değişimlere cevap verebilen malzemeler ‘kromojenik’ olarak adlandırılırlar. Bu materyaller ayrıca ‘akıllı’, ‘anahtarlanabilen’ gibi isimlerle de anılır. Kromojeniklerin çeşitli türleri vardır. Bu materyallerin en önemli üyesi fotokromiklerdir. Onların optik geçirgenlikleri radyasyonun meydana geldiği durumlarda normal değerlerine döner ultraviyole radyasyon (UV) altında ise geçirgenlikleri düşer. Fotokromik cam ve plastikler güneş gözlüklerindeki kullanımlarıyla bilinirler. Termokromik materyaller ise sıcaklığa göre farklı optik özelliklere sahiptirler ve son zamanlarda camlarla ilişkili çalışmalar yapılmaktadır.

Elektrokromik materyaller ise son zamanlarda en ayrıntılı bir şekilde incelenen tartışma konusudur. Elektrokromik materyaller, belirli bir elektrik akımı ve voltaj

uygulandığında uygulanan değere göre özelliklerinde değişim gözlenen malzemelerdir (Granqvist, C.G., 2014).

1.2.Enerji Verimi Ve Akıllı Camların Diğer Faydalarına Dair Bazı Açıklamalar

Binalarda ki enerji verimi bildiğimiz üzere kötü bir üne sahiptir. Bu kişiden kişiye değişen termal konfor gibi yönlerle de sıkı sıkıya bağlı olan bir durumdur. Bununla beraber elektrokromik akıllı camların (EC) enerji verimi birçok tartışmada olumlu etkileriyle anılmıştır. Güneş ışınlamına bağlı basit bir hesaba göre binalarda akıllı cam kullanımı ortamı serinletmek için gerekli olan enerjiyi azalttığından yıllık metrekare başına yaklaşık 170 kWh enerji tasarrufu sağlanmaktadır ve bu enerji %17'lik verimle çalışan bir güneş panelinin ürettiği enerjiyle aynı değerdedir. Diğer tahminler, ticari binaların enerji tasarrufunun detaylı simülasyonuna dayanır. Klima sistemlerinin küçülmesi, aydınlanmada ki faydaları, kullanıcı memnuniyeti gibi açılardan sağladığı imkanlar gibi destekleyici sonuçlar verir. Bir diğer çalışma enerji performansı ile ilgili, Orta ve Kuzey Avrupa'da modern ticari bir binada EC akıllı camlar kullanılarak havayla ortamın serinletilmesine ihtiyaç duyulmaksızın ortamın sıcaklığı düşürülmüştür. Ayrıca bir araştırmada USA'deki ticari ve rezidans tarzı binalarda akıllı camların kullanımı yaklaşık %4.5 oranlarında enerjinin boşa harcanmasını engellediği belirtilmiştir. Diğer yandan küresel ısınmayla artan sıcaklıklar klima ihtiyaçlarını artıracaktır.

EC akıllı camların enerjiye olan faydaları ciddi bir şekilde onların kontrol sistemleriyle bağlantılıdır ve insanların onlarla kaplanmış odalarda yaşamayı isteyip istemediği araştırılmaktadır. Kontrollerinin otomatik değil de elle ayarlanılıyor olması daha çok tercih edilmesi ve kullanıcıların memnuniyeti için önemli bir faktördür. Gelecekte günlük aydınlanma sistemleri, optik fiberlerle ya da ortamın elektrik maliyetini düşürmek, gelen ışığı dengeleyebilmek için akıllı camlarla bağlantılı sistemler kullanılabilir. Ayrıca enerji tasarrufu sağlayabilmek için; su akışlı camlar, ileri derecede yalıtım sağlayan vakumlu camlarla bağlantılı EC akıllı camlar kullanılabilir.

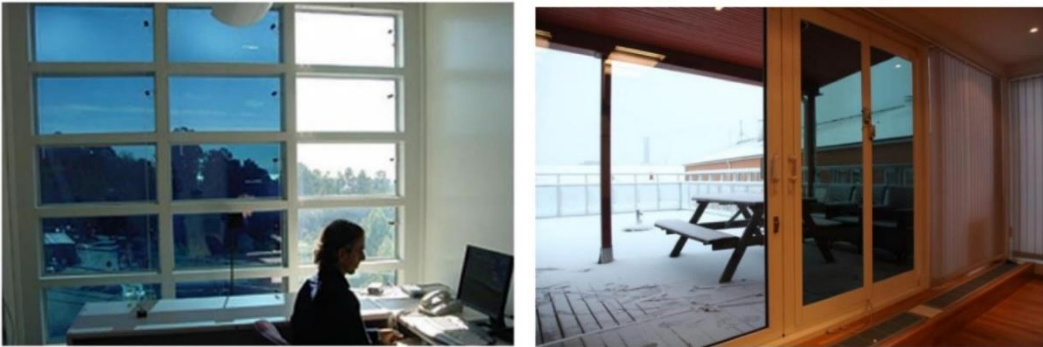
1.3.Elektrokromik Camların Tarihi Ve Uygulamaları

Metal oksit ince filmlerde elektrokromizm, birçok bağımsız çalışmada keşfedilmiştir 1953 te Liechtenstein deki Balzers AG'deki dökümanlarda sülfürik asite batırılmış tungsten oksitin elektriksel renk değişimi belirtilmiş, inorganik EC materyaller kitabında bu yazıdan alıntı yapılmıştır. 1960 da ise Amerikan Cyanamide şirketinde Deb tarafından yapılan çalışmada tungsten oksit filmleri için benzer sonuçlar alınmış, 1969 ve 1973'te ufuk açıcı

iki yeni makale yayınlanmıştır. Bu yayınlar EC cihazların gelişimi ve araştırılması için başlangıç noktası olarak kabul görmektedir. Sovyetler birliğinde de benzer gelişmeler olmuş ve niobiyum oksit üzerine 1963 yılına dayalı Malyuk ve arkadaşları tarafından gerçekleştirilen çalışma 1974'te 'USSR Makale Yazarları Sertifikası' alınmıştır.

US, Sovyetler Birliği, Japonya ve Avrupa'da yapılan ilk çalışmalar, bilgi cihazlarında elektrokromizmin uygulamalarına odaklanmış ve Amerikan Cyanamide şirketi, İsviçre'de Brown Boveri , Hollanda'da Philips, Japonya'da Canon, US'de Zenith Radio ve IBM gibi çeşitli büyük şirketler tarafından 1970'lerin ilk yarısında çok güçlü araştırma çalışmaları yapılmıştır. 1970'lere kadar devam eden bu çalışmalar daha sonra sıvı kristal temelli cihazların baskın olmaya başlamasıyla sona ermiştir. Bu günlerde ise EC bazlı araçlar tekrardan canlanmaya başlamıştır. Örneğin, mükemmel renk konsantrasyonuna sahip organik temelli elektronik kağıt gibi çok sayıda uygulamalara odaklanılmıştır. Bu uygulamalar arasında akıllı camlar, EC temelli sensörler, güneş gözlükleri, bina içi araçlar gibi alanlar ilgi uyandırmaktadır. Almanya Schott'ta 1977'nin başlarından başlayarak arabalar ve büyük taşıtlar için EC temelli dikiz aynaları, diğer endüstrilerle ilişkili alanlar ve birçok otomotiv sektöründe gerçekleşen uygulamalar günümüzde de devam etmektedir.

Elektrokromikler enerji veriminin büyük önem taşımaya başladığı 1980'lerin ilk yarısında hızla kabul görmüş ve 1984-1985 yıllarında akıllı camlar icat edilmiş sadece bilim dünyasının değil, medya ve halk tarafından dikkatleri üzerine toplamıştır (Şekil 1.2).



Şekil 1.2. EC akıllı cam örnekleri. Yukarıdaki Amerika'da ki Uluslararası Lawrence Berkeley laboratuvarında Sage Electrochromikler tarafından üretilen EC akıllı camların bir uygulaması aşağıdaki resim ise İsviçre Uppsala'daki şirket binasında ChromoGenics AB tarafından üretilen paneller gösterilmektedir

Ayrıca bulunduğumuz son on yılda fotokromik gözlüklerde ilgi çekmektedir. Fotokromik camlar, geniş çapta güneş gözlüklerinde ve sualtı gözlüklerinde uygulama alanı bulmuştur ancak cevap süreleri çok uzun olduğundan binalarda kullanılamamaktadır.

Yukarıda bahsedilmiş olan uygulamalar merak uyandırıcı uğraşlar değil, insanlığın renk değiştiren sistemler icat etmesinde katalizör görevindedir ve son zamanlarda bahsedilen potansiyel uygulamalar; elektrokromikleri içeren optik kayıt teknolojisi, kırılım temelli görüntüleme, kameralar için ‘optik iris’ uygulamaları, kimlik doğrulama ve adli tıp cihazlarında parmak izinin güçlendirilmesi, moda ve kamuflaj için tayt yapımını kapsamaktadır (Granqvist C.G., 2014).

1.4.Elektrokromik Camların Özellikleri

1.4.1.Optik Kontrast

Bir elektrokromik cihazın iki redoks basamağı (genellikle renkli ve şeffaf durum arasındaki durum) arasındaki geçirgenlik farklılıkları optik kontrast (ΔT) olarak adlandırılır. Optik kontrast, bir elektrokromik bileşiğin açık (on) ve kapalı (off) dönüşümlerinde ne kadar iyi olduğuyla ilgilidir. Optik kontrast bilindiği üzere uygulanan potansiyeldeki maksimum absorpsiyon pikine (Abs_{max}) ait olan dalga boyuyla ölçülebilir ayrıca fotopik kontrast, göreceli parlaklık (%Y) ve renk zıtlığı kaydedilerek uyaranların gözdeki cevabı da hesaplanabilir. Arzu edilen yüksek bir kontrast değerinin renkli durumdan renksiz duruma eşit oranlarda geçiş yapabildiğini göstermediği dikkate alınmalıdır. Çünkü optik kontrast maksimum absorpsiyonun gerçekleştiği bölge dışındaki spektrumun diğer bölgeleri hakkında bilgi vermez. Maksimum absorpsiyon pikinin şiddetli olmasına rağmen redoks tepkimeleriyle bozulabilir, spektrumun diğer kısımları değişebilir ve elektromanyetik spektrumun yakın infrared bölgelerinin sonlarında şeffaf haldeki durumu tamamen bozulabilir.

1.4.2. Cevap Zamanı

Cevap zamanı anahtarlama hızı olarakta adlandırılır ve uygulanan bir potansiyele karşı verilen cevap için gerekli zamanla transmittans arasındaki ilişkiyle elde edilir. Cevap zamanı akıllı camın kullanım alanıyla ilgilidir. Örneğin perdeler, büyük bilboardlarda birkaç dakika ve üzerinde değişimler istenirken, saatler, ekran teknolojileri gibi alanlarda saniye biriminde cevap süreleri istenir.

Ayrıca EC cihazlardaki cevap zamanı birkaç bileşenden etkilenir. Onlardan biri yarı iletken ve poli(metil metakrilat), poli(etilenoksit) ya da bunların aksine asetonitril, propilen

karbanot temelli daha düşük viskoziteye sahip katı polimer jel arasındaki yük geçişinin dengesidir. Cevap zamanı iyonik harekete de bağlıdır iyonların hareketi ise elektrolitin viskozitesinden etkilenir. İyonların büyüklükleri, polimerin konsantrasyonu gibi önemli faktörlerde polimer zincirleri ve iyonlar arasındaki bağı etkiler.

1.4.3. Hafıza Kapasitesi

Elektrokromik bileşiklerin ya da cihazların hafıza kapasitesi üzerinden akım geçtiğinde gerçekleşen indirgenme basamağındaki durumunu sürdürebilme yeteneğidir. EC cihaz teknolojileri hafıza kapasitesi sayesinde, OLED gibi sürekli üzerine enerji uygulanması gereken teknolojiler gibi değildir onlar herhangi bir güç uygulanmadan da renklerini koruyabilirler.

Hafıza kapasitesi kimyasal ortamı oluşturan elektrokromik polimere bağlıdır ve yalnızca maddenin özelliklerinden etkilenmez. En az iki faktör etkilidir. Bunlardan birincisi, elektrokromik cihazlar karşıt (counter) türler -sekonder polimer gibi- ve elektrokromik polimer arasındaki dengeye bağlı elektromotor kuvvetle oluşan elektrokromik hücredir dolayısıyla polimerin hafıza kapasitesi bu hücreyi oluşturan yapılardan etkilenir. İkincisi, akım sırasında elektrokimyasal reaksiyon engellenir, elektrolit içindeki yük taşıyıcılar tersinir indirgenme reaksiyonları için tek seçenektir ve bu yük taşıyıcıların difüzyonu elektrolitin viskozitesinden, kalınlığından ve içeriğinden etkilenir (Jensen ve ark., 2015).

1.4.4. Renklenme Etkinliği

Renklenme etkinliği, optik yoğunluk değişimini (ΔOD ya da ΔA) gerçekleştirmek için gerekli elektriksel yük (Q_d) miktarıdır. Elektrokromik materyalde absorplanmanın gerçekleştiği dalga boyu ve Lambert- beer yasasına göre ifade edilen:

$$CE = \frac{\Delta A}{Q_d} = \frac{\log \frac{T_{yük}}{T_{ind}}}{Q_d} \quad (1.2)$$

eşitlik ile belirlenir (Beaujuge ve ark., 2010).

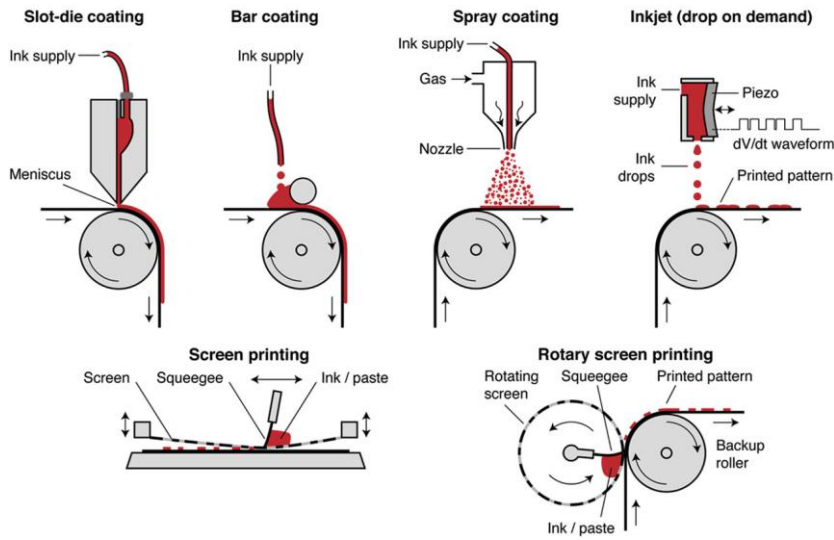
2. Elektrokromik Cihazların Üretimi

2.1. Kaplama ve Basma Yöntemleri

Elektrokromik cihazlar, fonksiyonel tabakaların oluşturulabildiği kaplama ve basma(printing) metotlarında kullanılabilen çözelti formuna getirilebilen polimerlere

dayanır. Organik çözücülerde çözünmesi için polimerin alkil ya da alkoksi yan zincirleri içermesi gerekir. Genelde çözelti temelli biriktirme yöntemleri, uygun çözeltide polimerin çözülmesiyle substrat üzerine biriktirilerek ve çözücünün buharlaştırılmasıyla ince polimer filmin oluşturulmasıdır.

Elektrokromik cihazın kullanılacak olduğu alana ve büyüklüğüne göre farklı ince film elde etme yöntemleri vardır. Bunlar; spin kaplama, spreycaplama, ekran baskısı (screen printing), püskürtmeli baskı (inkjet printing), fleksografik baskı (flexographic printing), büyük alan kaplama metotları, slot-die kaplama teknikleridir (Şekil 1.3).



Şekil 1.3. Elektrokromik cihaz üretiminde yaygın şekilde kullanılan kaplama ve baskı yöntemleri

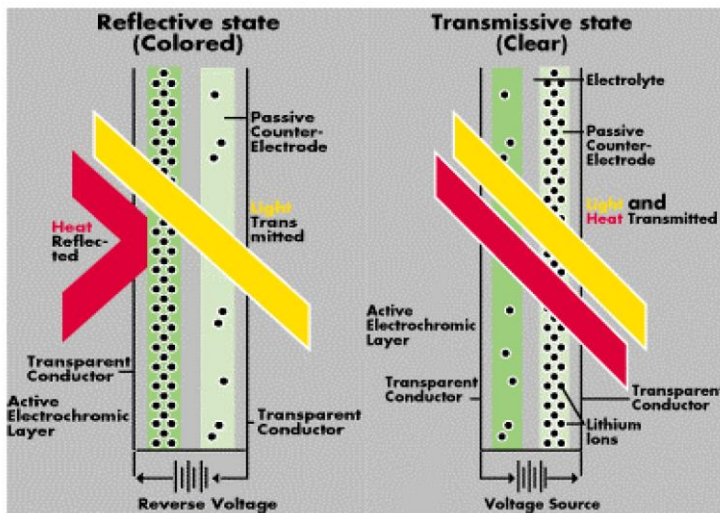
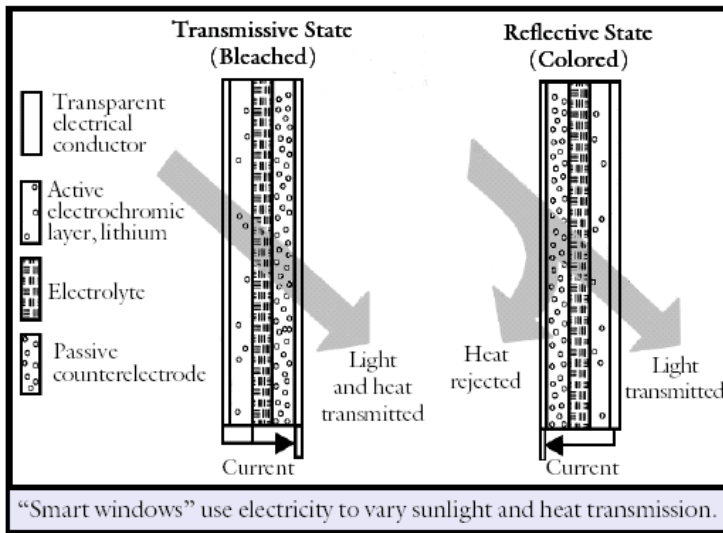
Döndürme yöntemiyle kaplama, nispeten basit ekipmanların kullanılması açısından hızlı ve kolay bir tekniktir. Spin kaplama içi substrat vakum aracılığıyla döndürme yöntemiyle kaplama cihazına tutturulur. Substrat dönerken veya öncesinde polimer çözeltisi substratın üzerine uygulanır. Santrifüj kuvvetiyle polimer çözeltisi substrat yüzeyinden itilir ve ıslak polimer filmi oluşur. Buharlaşmanın ardından ince katı bir film oluşur. Spin kaplamanın bir avantajı; belirli kalınlık ve morfolojide verimli filmlerin elde edilebiliyor olması ve bu sonuçların tekrarlanabiliyor olmasıdır. Bu avantajlar spin kaplamayı laboratuvar ortamında küçük boyutlarda üretimler için mükemmel bir teknik yapmaktadır. Dezavantajı ise film kaplanırken çözeltinin büyük bir miktarının boşa gidiyor olması, büyük alanlar için uygulanamıyor oluşudur.

2.2.Elektrokimyasal Polimerizasyon Yöntemi

Büyük bir farkla, konjuge elektrokromik polimerlerinin elektrot substrat üzerine filmin oluşturulmasının en popüler yöntemi elektrokimyasal polimerizasyondur. Fakat üretilen işin hacmi, tekrar üretilebilirliğinin zor olması, materyal tüketimi, büyük alanlardaki film kalitesi ve film üretim kolaylığı düşünüldüğünde uygun bir seçenek değildir (Jensen ve ark., 2015).

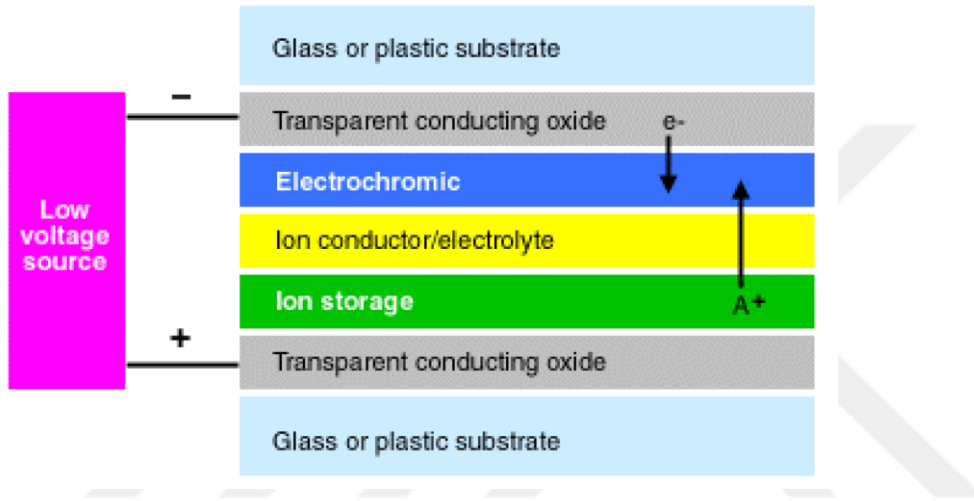
3.Elektrokromik Camların Çalışma Sistemi

Elektrokromik camlar, çevresel bir uyarana (ısı, ışık) karşı renklenme ya da şeffaflaşma gibi değişimlerin gerçekleştiği, akıllı camlar diye de bilinen teknolojinin yeni bir alanıdır.



Şekil 1.4. Akıllı camların renkli ve şeffaf durumdaki çalışma sistemi

Bir akıllı cam dizaynı yapısı iki cam plaka arasında çeşitli fonksiyonlardaki yapıların bir araya getirilmesiyle gerçekleştirilir. Sandviç şeklindeki elektrokromik tabakadaki iyonlar renkli durumdan şeffafa duruma geçişi sağlar. Bu iyonlar ışığın absorplanmasıyla ortaya çıkarlar ve bir enerji kaynağıyla iki iletken yapı arasında hareket ederler. Dışarıdan bir güç uygulandığında iyonlar depolandıkları tabakadan iletim tabakasına doğru hareket ederler ve bu hareket sayesinde cam şeffaflaşır. Verilen enerjinin kesilmesiyle iyonlar elektrokromik tabakadan depolandıkları tabakaya doğru ilerlerler.



Şekil 1.5. Elektrokromik bir camın enine kesiti

Şekil 1.5’de gösterilen elektrokromik camın enine kesitinde dışarıdan belli bir miktar voltaj uygulandığında şeffaf iletken oksit tabakalar arasında hidrojen veya lityum anyonlarının (A^+) elektrokromik tabakalar içerisine girdiği görülür.

Şu anda kullanılan elektrokromik cihazlar iki kategori altında toplanır bunların birincisi indirgendiğinde ve yükseltgendiğinde farklı renklere dönüşebilen organik ya da inorganik polimerlerle kaplanmış iletken camlardan yapılmış olanlardır. Tercihen iki materyal tamamlayıcı bir elektrokromizm sergilemelidir yani ilk elektrotta oksidasyon sonucu meydana gelen renk değişimi ikinci elektrot yüzeyinde indirgenmeyle meydana gelen renk değişimiyle aynı olmalıdır. Bu tip montajlar elektrokromik cam örneklerinde kullanılır ve bistable olarak adlandırılırlar. Bunlar voltaj uygulanmadığında bile cihaz renkli durumda kalabilir. Bu tip sistemlerde renk değişim yavaşlığı vardır ve bunun sonucu olarak bulk polimerlerdeki karşıt iyonların göç oranı sınırlıdır. Ayrıca parlak renkler yada güçlü renk değişimleri elde etmek zordur.

İkinci tip sistemde ise iki tamamlayıcı elektrokromik moleküller bir çözeltide

çözdürölür ve oksidasyon ve indirgenme sonucu farklı renkler oluşur. Bu tip sistemler kolay oluşturulan sistemlerdir koyu ya da parlak renkleri üretmek kolaydır. Bununla birlikte renkli halde kalmasını sağlamak için güçlü bir elektriksel akım gereklidir. Çünkü iki çeşit renkli molekül sistem boyunca hareket eder ve şeffaf hale geri dönmeye karşı tepki oluştururlar dolayısıyla pilli cihazlar ya da büyük alanlar için kullanışlı değillerdir.

Merkezde üç tabaka şeffaf iletken oksit materyalinin iki tabaka arasına sandviç edilmesiyle oluşur. Bütün elektrikli cihazlar için ana sorun şeffaf iletkenlerin maliyetidir. Örneğin (ITO) olarak bilinen In_2O_3 ; Sn ve SnO_2 ; F. Şeffaf iletkenler değişebilen camlar ve bu tip tüm cihazlar için gereklidir ve önemli bir maliyete sahiptir.

Düşük sıcaklıklarda plastik yüzeylere depolanan şeffaf iletken olan ITO ya da ZnO düşük özdirenclere getirilmesinde önemli gelişmeler mevcuttur. Low-c surfaces için üretilmiş Tech Glass (LOF Glass, Toledo, OH), KGlass (Pilkington Glass, UK) gibi oldukça yeni kaplı yüzeyler üretilmekte ve substratlar elektrokromik cihazlar için kullanılabilir. Bu substratların metrekaresi yaklaşık 15 dolar ve ITO lardan önemli derecede daha düşük maliyetlidir. ITO lar piroliz edilmiş tinoksidin cam yüzeyine doplanmasıyla oluşturulurlar. Pilkington firması elektrokromik cam prototiplerinde bunu kullanmaktadır ve Asahi glass (Yokohama, Japan) firması da düşük frekans ve 1 ohm/square ile 2 m^2 nin üzerinde ITO lar üretmişler ancak yüksek bir maliyet ortaya çıkmıştır. Ayrıca sandviç gibi iki şeffaf iletken arasında, elektrokromik cam üretiminde kullanılan diğer beş tabakayı koruma işlevinde sahiptirler ve bu tabakaların hepsi görünür ışıktaki şeffaflardır. Elektrokromik camlar pencerenin iki bölmesi arasına sandviç halinde birkaç tabakanın eklenmesiyle elde edilir Bir elektrokromik camı incelediğimizde

- Cam ya da plastik panel
- İletken oksit
- Elektrokromik, WO_3
- İyon iletici , elektrolit
- İyonların depolandığı tabaka
- İkinci bir oksit ileten tabaka
- İkinci bir cam ya da plastik tabaka

Geniş bina uygulamaları için elektrokromik materyallerin performans hedefleri:

- Şeffaf ve renkli durum arasında sürekli bir aralıkta optik absorbans, reflektans ve transmittansaya sahip olması,
- Kontrast oranı (CR) en az %20

- Anahtarlanma hızının bir kaç dakika olması
- Çalışma yüzey sıcaklıklarında -20 °C -80 °C
- 1-5 V aralığında anahtarlanma
- Açık devre hafızası birkaç saatlik
- Kabul edilebilir nötral renk
- Mükemmel optik netlikte büyük alanlar
- 20-30 yıldan fazla sürekli performans
- Kabuledilebilir maliyet (\$100/m²) gibi başlıklardan oluşur (Licciulli A., Lisi D., 2002).

4. Karbazol Polimerleri

Karbazol polimerleri kabaca ana zincirde karbazol grup içeren ve askıda karbazol grup içeren polimerler olarak ikiye ayrılabilir. Özel bir çeşidi ise konjuge gruplu karbazol polimerleridir.

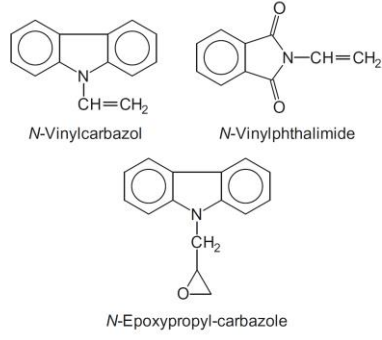
En önemli sınıf N-vinilkarbazol(NVK) temelli polimerlerdir. Poli(N-vinilkarbazol)(PVK) ve ilişkili polimerler fotoiletken özelliğe sahip olduğundan; elektrofotografide, elektrokromik cihazlarda, polimerik ışık yayan diyotlarda, organik fotorefraktif materyallerde ve fotovoltaiik cihazlarda uygulama alanı bulurlar.1940'ların başında iyi bir dielektrik özelliğe sahip olduğundan elektrik kapasitörlerde ve diğer elektrik uygulamalarında kullanılmış. 1970'te ise Shattuck and Vahtra tarafından 2,4,7-trinitro-9-floren(TNF) li yük transfer kompleksi Poli(N-vinilkarbazol) (PVK) ticarileştirilmiştir.

4.1.Monomerler

Karbazol; kömür katranının distilasyon artıklarından üretilir ve çeşitli yöntemlerle kimyasal olarak modifiye edilebilir.

4.1.1.N-Vinilkarbazölü

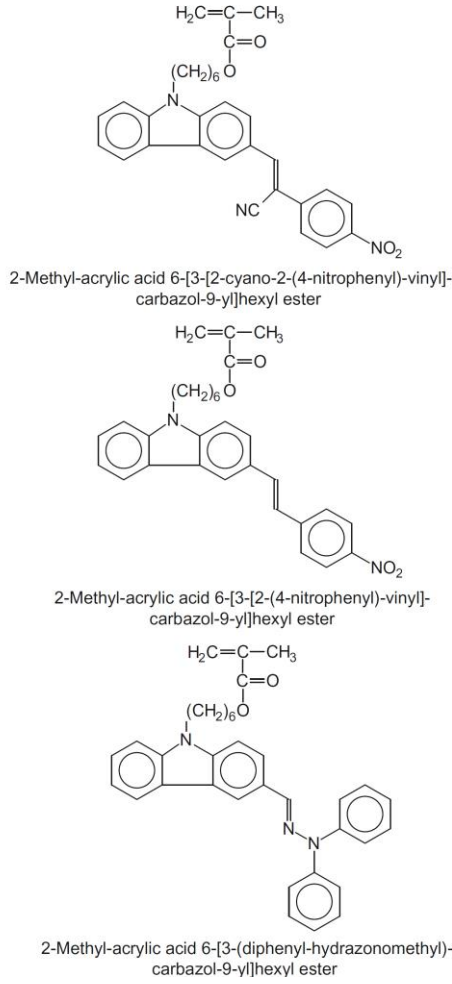
Vinil grup karbazölün asetilenle reaksiyonundan oluşturulabilir. NVK 63 °C erime sıcaklığına sahip açık kahverengine sahip kristal bir katıdır. PVK çoğu zaman tek tip bir monomerden oluşmaz genelde komonomerlerde içerir (Şekil 1.6).



Şekil 1.6. N-vinilkarbazol(NVK) polimerleri ve kopolimerleri için kullanılan monomerler

4.1.2. Liner Olmayan Optik Yan Zincir Monomerleri

Multifonksiyonel monomerler kullanılarak hem optik hemde fotoiletken özellik sergileyeyebilen polimerler sentezlenebilir. Bu işlevler standart organik kimyasal reaksiyonlarla kazandırılabilir örneğin başlatıcı olarak 2,2-azobisisobutyronitril(AIBN) kullanıldığı serbest radikal polimerizasyonu ile Şekil 1.7’de verilen monomerlerden polimerler elde edilebilir.



Şekil 1.7. Liner olmayan optik uygulamalar için kullanılan monomerler

4.2. Polimerizasyon

N-vinil karbazol (NVK)'ün ve ilişkili monomerlerin polimerizasyonu; kontrollü radikal polimerizasyon metotları, atom transfer radikal polimerizasyonu gibi yöntemlerle gerçekleştirilebilir.

4.2.1. Poli(N-vinilkarbazol)

PVK bilinen en eski ve en yaygın karakterize edilmiş polimerik fotokondüktördür. NVK radikal başlatıcılarla polimerize edilir ayrıca Ziegler-Natta katalizörüyle, yük transfer polimerizasyonu, ışıma polimerizasyonu ve elektrokimyasal polimerizasyon yöntemiyle elde edilebilir.

4.2.2. Kopolimerler

4.2.2.1. Tiyofen kopolimerleri

N-vinilkarbazol ve tiyofenden oluşan bir kopolimer, poli(2,7-bi-2-tienil-9-vinil-9-H-karbazol), radikal polimerizasyon ve Suzuki reaksiyonu ile sentezlenebilir. Vinilkarbazol ve tiyofen gruplar mükemmel termal ve optik özelliklere sahip kopolimerler oluştururlar.

Polisiloksanlar, hollerin taşınabildiği polivinilkarbazollere iyi bir alternatiftir. Siloksan polimerinin düşük geçiş sıcaklığı, plastikleştirici eklenmeksizin polimerleşmesine izin verir (Fink J.K., 2014).

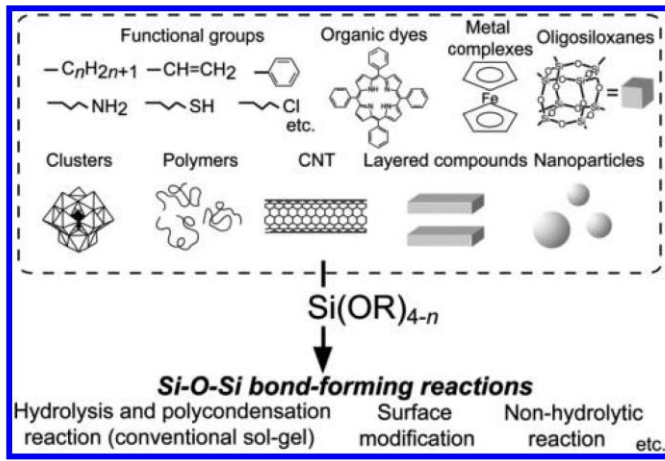
5. Polisiloksanlar

Son birkaç yıldır silika temelli materyaller çeşitli alanlarda birçok uygulama alanı bulmaktadır. Polisiloksanlar organik polimer yarı iletkenlerin fiziksel ve elektronik özelliklerinin optimize edilmesinde oldukça fazla kullanılmaktadır. Polisiloksanlar; ısı, radyasyon ve kimyasal bozulmalara karşı mükemmel direnç, organik çözücülerde iyi çözünbilme ve film oluşturabilme yeteneği, çeşitli substratlarla düzgün bir adhezyon, dengeli mekanik özellikler ve nontoksik bir yapı gibi arzu edilen özelliklere sahip olmakla organosilikon polimerlerin hayranlık uyandıran bir sınıfıdır. Genellikle polisiloksanlar düşük dielektrik sabitleriyle bilinirler. Bu özellikleri düşünüldüğünde, polisiloksanlar; fonksiyonel grupları eklemek için makromolekül olarak kullanıldığında yarı iletkenlerin elektronik özellikleri üzerinde ihmal edilebilir bir etkiye sahiptir. Bu yüzden, çoğunlukla polisiloksanın ana zincirleri içerisinde ya da aktif elektronik materyal üzerinde birleşmesi; organik yarı iletkenlerin moleküller arası etkileşimlerde, fiziksel durumları, termal ve mekanik özellikleri ve çözünabilirliğin ayarlanmasında uygulanır. Örneğin; Stroehriegl ve arkadaşları polisiloksan ana zincir ve karbazol polimerli yan zincir sentezlemiş ve bu yapı polivinilkarbazolden daha iyi performansta, daha büyük konformasyonel serbestlikte alanlar ve işlenebilirlikte ekranlar oluşturmuştur. Theato ve arkadaşları ise potansiyel hol enjekte eden tabaka olarak ilk kez poli (metilsilseskioksan) -poli (N, N-di-4-metilfenilamino stiren) (PMSSQ-PTPA) sentezlemişlerdir. Donnio ve arkadaşları hidrosilasyon reaksiyonu ile ana zincirde sıvı kristal elastomer polimer içeren çeşitli oligomer siloksanlar oluşturmuşlardır (Ren Z., 2016).

Alkoksilanlar ise polisiloksanlar arasında öncü olan bileşiklerdir. Son zamanlarda silika temelli materyallerin; yapısal kontrollerini ayarlama, yeni ve var olan özelliklerin iyileştirilmesinde önemi artmaktadır. Alkoksijen gruplar genellikle soljel yönteminde sadece eliminasyon grup olarak kullanılırken son araştırmalar moleküllerin yapısal

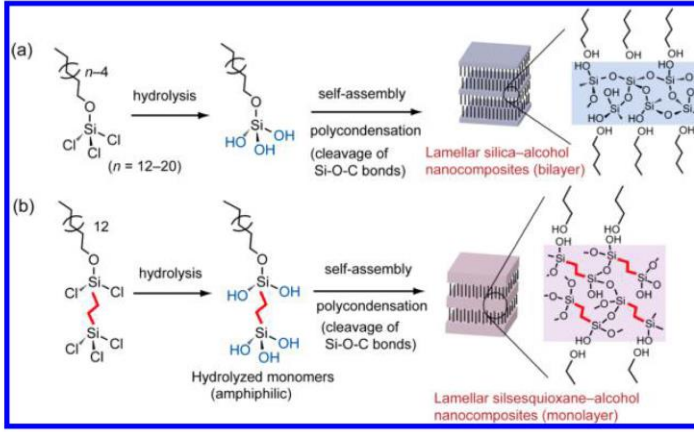
organizasyonunda, por üretiminde, nanoyapılı blokların bağlarında ve yeni oligosiloksan bileşiklerin sentezinde kullanışlı olduğunu göstermiştir. Ayrıca organoalkoksisilanlar inorganik materyallerin modifikasyonunda, kimyasal reaksiyonların yapı iskelesinde ve çeşitli yüzey özelliklerinin sağlanmasında da kullanılabilir.

Alkoksi grupların en önemli rollerinden biri Si-O-Si bağlarının oluşmasını sağlamalarıdır. Bu bağ; hidroliz, polikondenzasyon reaksiyonları, nonhidrolitik reaksiyonlar, nonhidrolitik reaksiyonlar içeren soljel yöntemi, Piers- Rubinastajın reaksiyonu, ve silan çifti içeren ajanlar kullanılarak yüzey modifikasyonları gibi yöntemlerle oluşturulurlar (Şekil 1.8)(Kuroda ve ark., 2013).



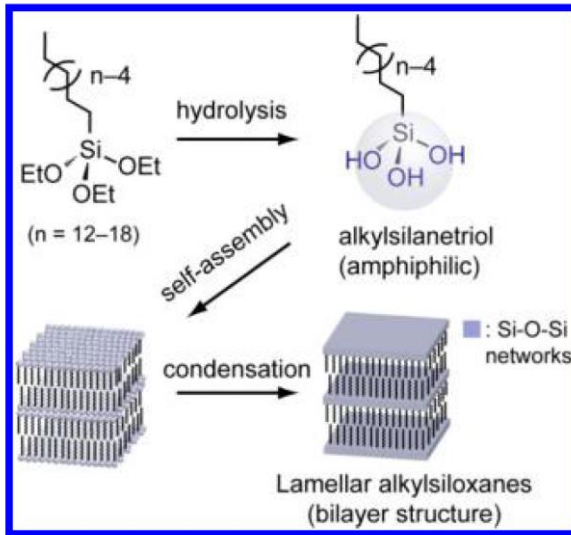
Şekil 1.8. Alkoksil gruplar içeren çeşitli bileşikler ve Si-O-Si bağlı alkoksil grupların oluşmasını sağlayan reaksiyonlar

Genellikle hidroliz ve kondenzasyon reaksiyonları eş zamanlı gerçekleşir. Uygun ve kontrollü reaksiyon şartlarıyla kondenzasyon reaksiyonları baskılanarak alkoksil gruplar silanol gruplara dönüştürülebilir. Çeşitli organosilanollar (örneğin; RSi(OH)₃, (HO)₃Si-R-Si(OH)₃ (R=organik grup)) karşılıklı alkoksi grupların hidrolizi yoluyla kristal katı olarak ayrılabilir (Şekil 1.9).



Şekil 1.9. Hidrolize edilmiş alkoksiklorasilanların oluşum şeması a) katmanlı silika b) siloksan köprülü katmanlar

En yaygın bilinen örnek alkiltrietoksisilanların ($C_nH_{2n+1}Si(OEt)_3$, $n = 12, 14, 16$, and 18) hidroliziyle alkilsiloksan katmanlarının oluşma reaksiyonudur. Zayıf asidik reaksiyon şartları alkilsilanetrollerin ($C_nH_{2n+1}Si(OEt)_3$) oluşmasına sebep olur. Silanol gruplar seçilen sıcaklıkta yavaş yavaş polikondenzasyona uğrar ve kuyruk kuyruğa ve baş başa gelecek şekilde düzenlenirler (Şekil 1.10) (Kuroda K. ve ark., 2013).



Şekil 1.10. Hidroliz edilen alkiltrietoksisilanların kendi kendine organize olmasıyla hybrid lamellerin oluşumu

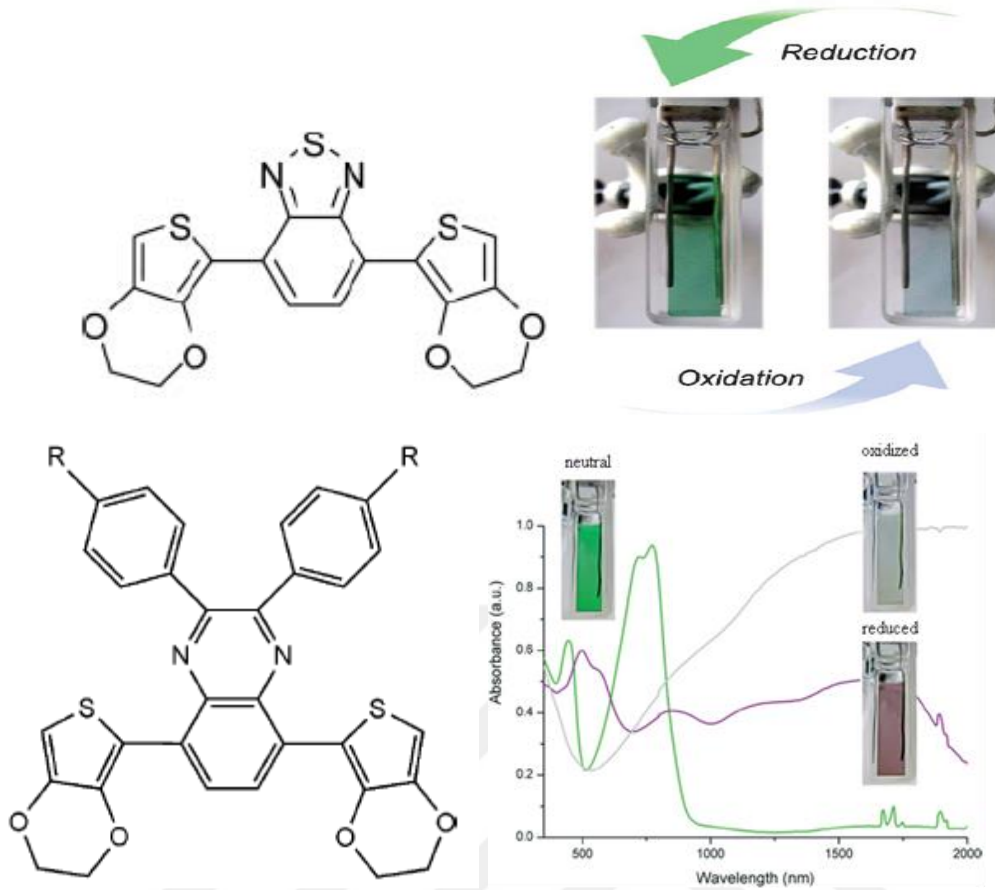
BÖLÜM 2

ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

Elektrokromik malzemeler hakkında başlangıçta inorganik bileşikler üzerine çalışılmıştır. Bu inorganik malzemelere Tungsten trioksit (WO_3) ve İridyum dioksit (IrO_2) örnek verilebilir (Crandall ve ark., 1976). İnorganik malzemelerden sonra organik olan elektrokromik malzemeler kullanılmaya başlanmış ve inorganik malzemelere göre daha üstün performanslar gösterdiği görülünce bu konu üzerine çalışmalar artmaya başlamıştır (Barna ve ark., 1981). Organik malzemelere elektrik verildiğinde farklı yükseltgenme ve indirgenme basamakları arasında birçok rengin gözlenebilmesi en ilgi uyandıran tarafları olmuştur (Sönmez ve ark., 2004). Ayrıca organik elektrokromik malzemelerin kontrastının diğerlerinden daha yüksek olması, hızlı renklenme ve renk değiştirme kapasitesi ve kimyasal yapının değiştirilmesiyle bant boşluğu değerlerinin ayarlanabiliyor olması gibi birçok üstünlüklerinden dolayı inorganik bileşiklere göre daha kullanışlı bir teknolojiyi vaat etmektedir. Ayrıca polimerlerin moleküler yapısı değiştirilerek renk ayarlamasında yapılabilmektedir. (Beaujuge ve Reynolds, 2010). Bir polimerin optoelektronik teknolojiye uygulanabilmesi için ilk önce temel hal (HOMO) ile uyarılmış hal (LUMO) enerji seviyelerinin ayarlanabilmesinin yanında, düzgün film oluşturabilmeleri ve mekanik özelliklerinin de iyi olması zorunluluğu vardır (Roncali, 2007).

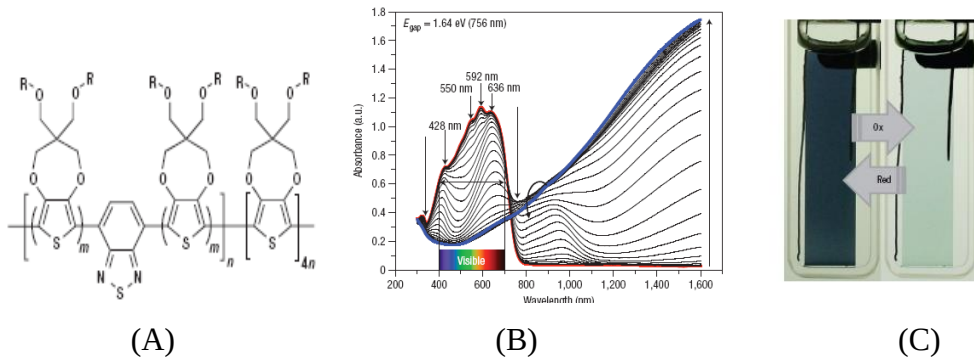
Organik yapıdaki polimerik elektrokromiklerde temel renk eksikliği problemi yeşil renkli konjuge polimerin elde edilmesiyle aşılmıştır. Daha önceki çalışmalarda elde edilen kırmızı ve mavi renk sentezinden sonraki 14 yıl içerisinde yeşil renge hiç rastlanılmamıştır. Nötral basamakta yeşil renkli polimer oldukça zor elde edilmiştir sebebi ise malzemenin görünür bölgede mavi ile kırmızıyı absorblayıp yeşil rengi yansıtma zorunluluğu işleminin güçlüğüdür. 2004 yılında Gürsel Sönmez ve ekibi tarafından yeşil renk elde edilmiş ve polimerin özellikleri açıklanmıştır. Polimerin elektrokimyasal ve optik özellikleri incelenmiş ve polimerin kararlı bir yapıya sahip olduğu belirlenmiştir. Böylelikle temel renk skalası bazı eksiklikler olsa da aşılmıştır.

Toppare ve ekibi 2008 yılındaki çalışmalarında, 3,4-etilendioksitiyofen (EDOT) bulunduran donör-akseptör yapılarla yeşil renkli polimer sentezlemiştir ve bu sentezledikleri polimerin Gürsel Sönmez'in sentezlediğinden daha fazla iyi performansa sahip olduğunu saptamışlardır (Şekil 2.1) (Toppare ve ark., 2008).



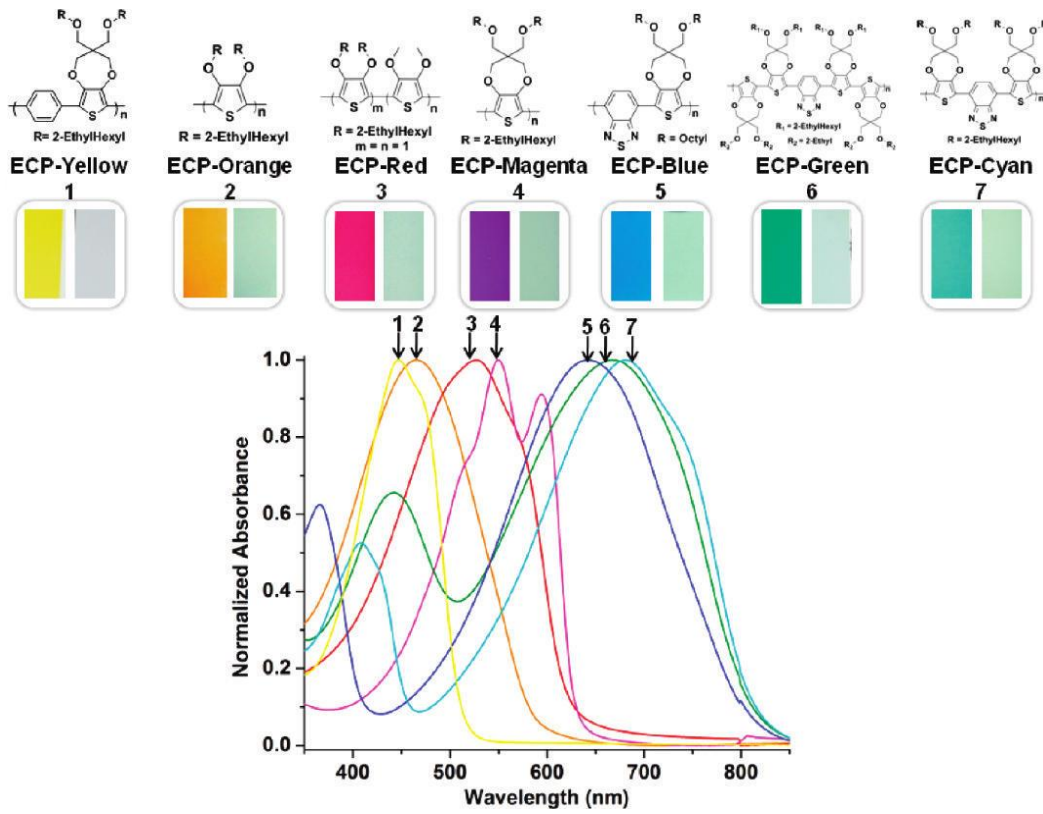
Şekil 2.1. Toppare tarafından elde edilen polimerin yapıları ve renk değişimleri

Reynolds ve arkadaşları tarafından yapılan bir çalışmada ise nötral basamakta siyah renkte film ilk kez elde edilmiştir. Siyah renkli polimer filmin yükseltgenme basamağında yüksek kontrast oranında şeffaf ve geçirgen hale gelebildiği tespit edilmiştir (Şekil 2.3) (Reynolds ve ark., 2011).



Şekil 2.2. a) Sentezlenen polimer yapısı b) Polimerin spektroeletrokimyasal çalışması c)Kaplanan film yüzeyinde meydana gelen renk değişimi

Elektrokromik malzeme teknolojisi için ana renkler büyük önem arz etmektedir. Ancak kırmızı, yeşil ve mavi renkler (RGB) önemli olduğu kadar ara renkler de önemlidir. Ara renkleri cam göbeği, menekşe, sarı ve siyah renkler oluşturur. Bu renkler CMYK olarak isimlendirilir. 2011 yılında bu renk skalasının son üyesi olan sarı renkli polimer elde edilmiştir. Tüm bu polimerlerin ortak özelliği yükseltgenme basamağında şeffaf formda oluşlarıdır. Bu sayede renklerin karıştırılmasıyla birçok farklı renk tonu elde edilebilmiştir (Şekil 2.4) (Reynolds ve ark., 2011).



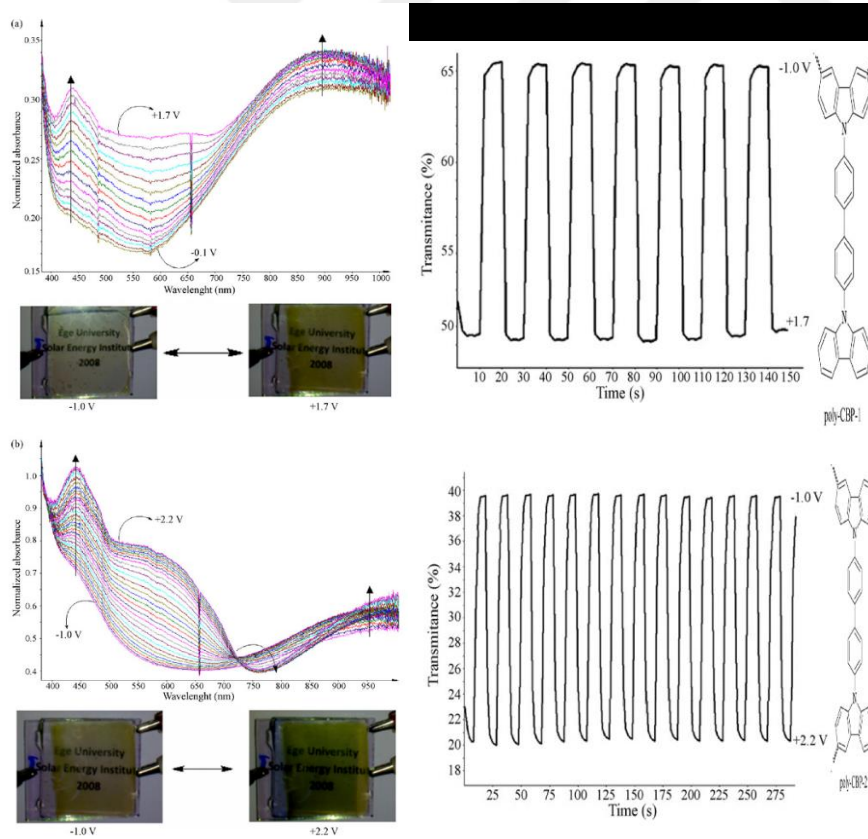
Şekil 2.3. Sentezlenen polimer yapılarının karıştırılmasıyla elde edilen renklerin absorpsiyon bandlarına bağlı olarak renk değişimi

Karbazol polimeri yüksek yük taşıma mobilitesi, termal ve fotokimyasal kararlılığının yüksek oluşu, yan zincirde kolayca fonksiyonlandırılabilir oluşu ışık iletimi, yüklerin etkili bir şekilde taşınabildiği tabakalar içermesi gibi özelliklere sahip bir polimer olarak ilgi uyandırmış ve elektrokromik özellikleri üzerine bir çok çalışma yapılmıştır. Ayrıca kararlı oluşu ve nötral basamakta renksiz oluşuyla elektrokromik cihaz uygulamalarında büyük bir avantaj sağladığından gelecek vadede bir polimerdir.

Karbazol polimerinin radikal birimlere sahip oluşu elektrokimyasal polimerizasyonunu oldukça kolay kılar. Karbazolün elektropolimerizasyonuna ilişkin ilk

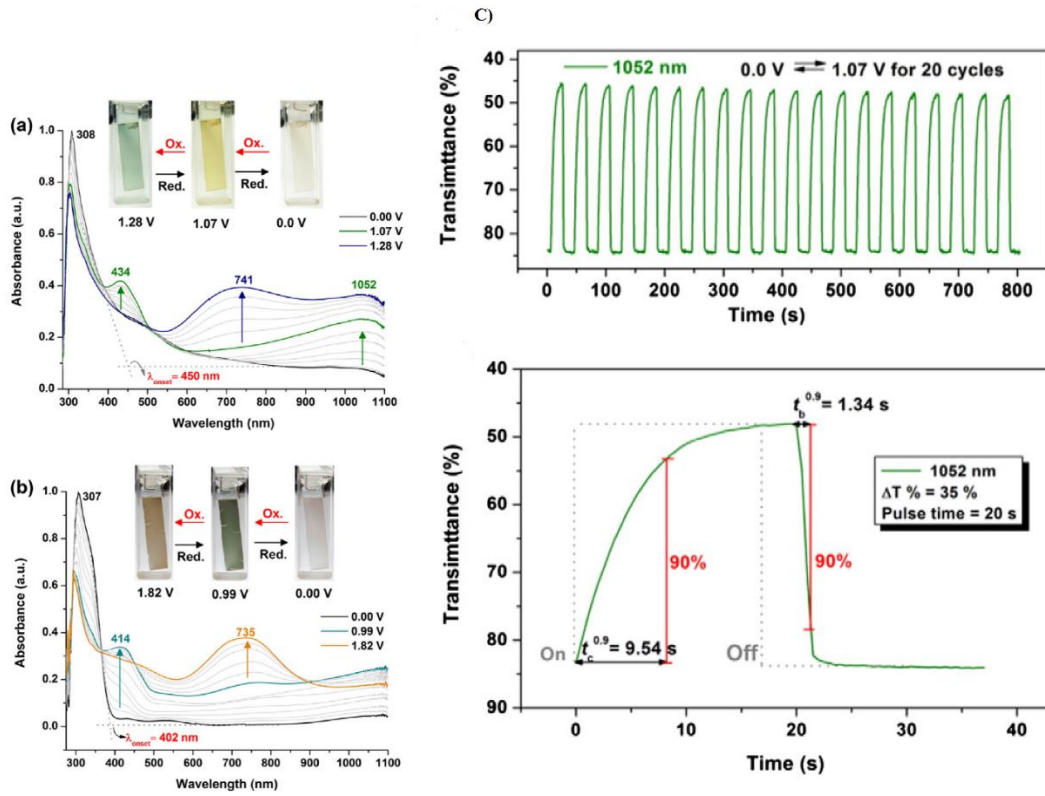
rapor Ambrose ve Nelson tarafından yayınlanmıştır. Polivinil karbazolün elektrokromik özellikleri ise ilk kez 1980 yılında Desbene-Monvernay ve Chevrot arkadaşları tarafından incelenmiş ve nötral durumda renksiz yükseltgendiğinde ise yeşil renge sahip olduğunu belirtmişlerdir (Koyuncu ve ark.,2009). Karbazol polimerinin kolaylıkla fonksiyonlandırılabilir olduğundan literatürde çeşitli yan gruplara sahip karbazol temelli bir çok polimerin elektrokromik özellikleri incelenmiş ve bazılarında elektrokromik cihaz yapılarak cihaz performansıda araştırılmıştır.

Bu çalışmalardan biri Koyuncu ve arkadaşlarının 2009'da yayınlamış olduğu bifenil köprülü dikarbazol monomerinin elektrokromik özelliklerinin incelenmesi üzerine yapılan çalışmadır. Çalışmada bifenil köprülü dikarbazol monomer elektrokimyasal yöntemle ITO yüzeyine kaplanmış ve spektroeletrokimyasal ve elektrokromik özellikleri araştırılarak iki indirgenme basamağı olduğu ve iki farklı oligomerik filmin oluştuğu saptanmıştır. Kinetik çalışmalarından ise %23 ve %17 kontrast oranı 2.2 ve 2.4s gibi cevap süreleriyle makul elektrokromik özellikler sergilediği belirtilmiştir (Şekil 2.4)(Koyuncu ve ark., 2009).



Şekil 2.4. Spektro elektrokimyasal ölçümler ve ITO yüzeyinde elektrokimyasal yöntemle oluşturulan oligomer filmlerin kararlılık ölçümleri a)poly-CBP-1 b)poly-CBP-2

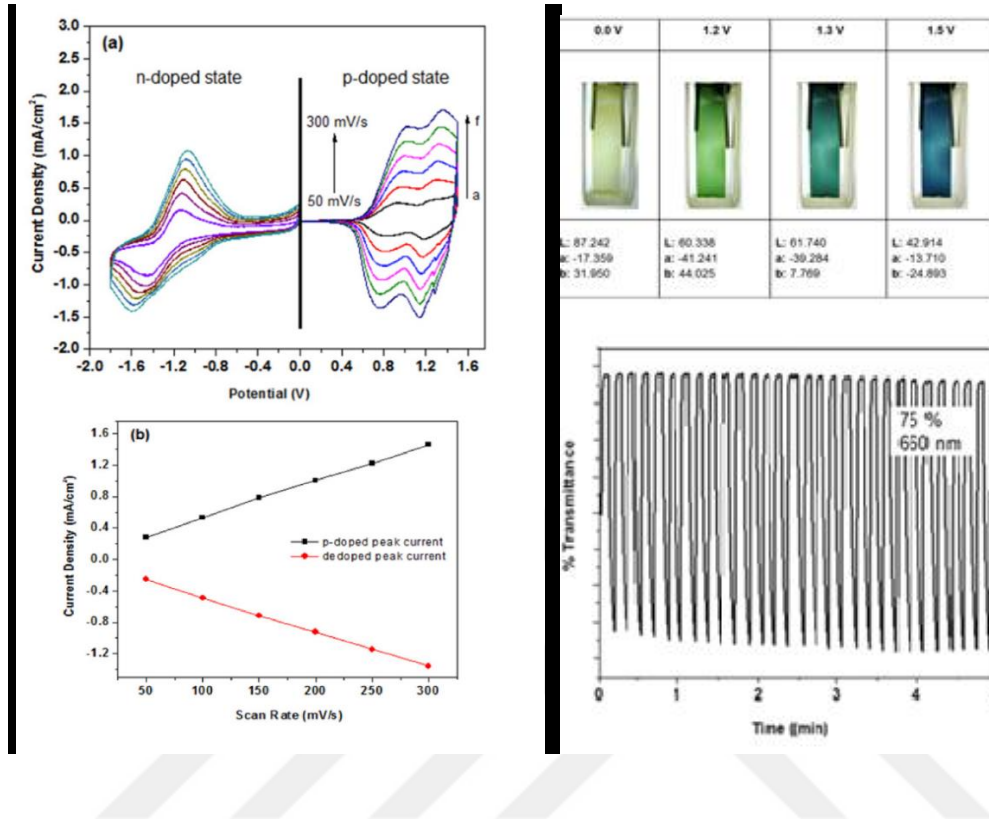
Sheng-Huei Hsiao ve arkadaşları tarafından yapılan bir çalışmada merkezinde N-fenil karbazol ve trifenil amin içeren iki farklı monomer sentezleyip elektropolimerizasyonu gerçekleştirilerek elektrokimyasal ve spektroeletrokimyasal özellikleri incelenmiş fenil karbazollü polimerlerin trifenil amin içeren polimere göre daha hızlı anahtarlanma ve daha kararlı olmak gibi daha üstün özelliklere sahip olduğu ve bu özellikleriyle elektrokromik cihazlarda kullanılabilirliğini yüksek olduğu belirtilmiştir (Şekil 2.5) (Sheng-Huei Hsiao, 2015).



Şekil 2.5. Sentezlenen monomerlerin belirtilen potansiyel aralıklarında spektroeletrokimyasal özellikleri ve renk değişimleri (a) P(PhCz-2Cz) (b) P(TPA-2Cz) c) P(PhCz-2Cz)'ın transmittans ölçümleri

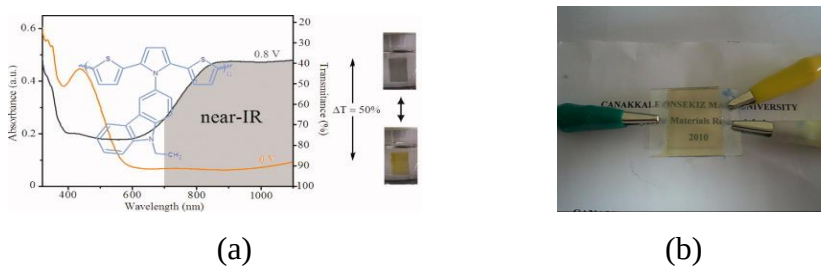
Yasemin Arslan Udum ve arkadaşlarının yaptığı bir çalışmada ise bimetil karbazol oksadiazol birimleri içeren polimer filmler oluşturulmuş ve spektroeletrokimyasal özellikleri incelendiğinde elektronca zengin karbazol ve elektronca fakir oksadiazol gruplara sahip olmasıyla hem p hemde n tipi doplanabildiği bu şekilde sadece n tipi özellik gösteren polimerlerin oksijenle tepkimeye girme probleminde aşılabacağı belirtilmiştir. Kinetik çalışmalarında ise %75 gibi yüksek bir kontrast oranına ve 0.9 s hızlı cevap süresi gibi üstün

özelliklere sahip oldukça kararlı bir yapıya sahip olduğu gösterilmiştir (Şekil 2.6) (Uduma ve ark.,2015).



Şekil 2.6. Poly(BCO) filmlerinin spektroeletrokimyasal çalışmaları ve renk değişimleri

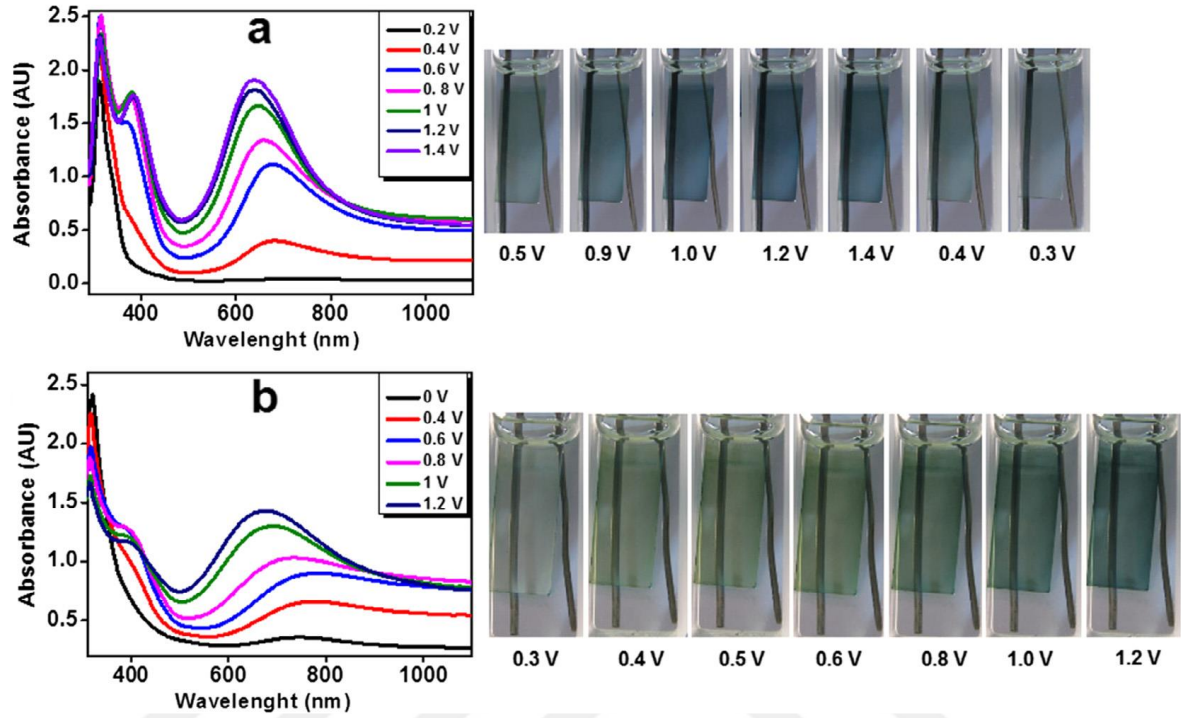
Koyuncu ve arkadaşları tarafından yapılan bir diğer çalışmada, yan grupta karbazol gibi ikinci bir elektroaktif grup içeren tiyofen-pirol-tiyofen (SNS) türü bir polimer sentezlenmiş ve elektrokromik cihaz uygulaması gerçekleştirilmiştir. Sentezlenen polimerin, özellikle yakın-IR bölgede aktif bir davranış sergilediği ve çok hızlı cevap zamanıyla oldukça kararlı olduğu tespit edilmiştir. (Şekil 2.7) (Koyuncu ve ark., 2010).



Şekil 2.7. a) Karbazol yan grulu SNS polimerinin spektroeletrokimyasal davranışı ve b) hazırlanan elektrokromik cihaz

Aysel Aydın Kocaerenin yaptığı bir çalışmada da karbazol ve tiyofen birimler içeren

polimerler sentezlenmiş ve 0 ve 1.2 V gibi düşük potansiyelerde anahtarlanabilen kararlı bir yapıya sahip olduğundan elektrokromik cihaz uygulamalarında da kullanılabilecek yeni bir polimer olduğu belirtilmiştir (Şekil 2.8) (Kocaeren Aydın, 2015).

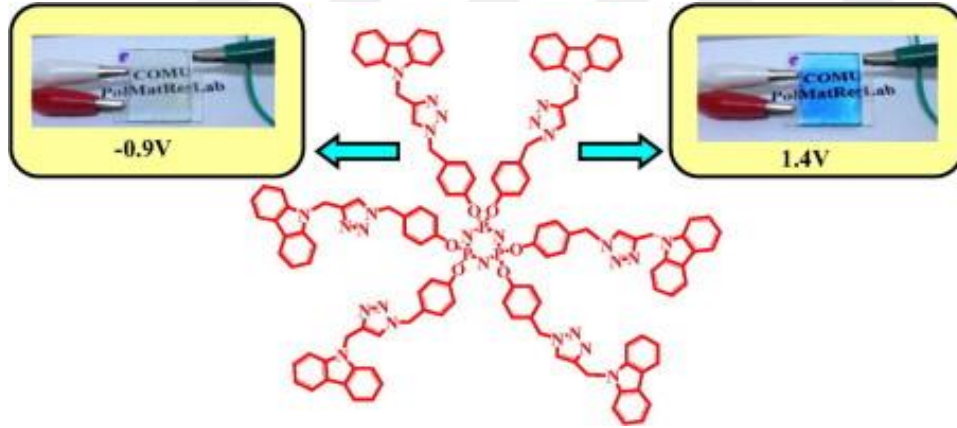


Şekil 2.8. Sentezlenen polimerin spektrokimyası ve renk değişimi. a) 0.05M AN/LiClO₄ çözücü ve elektrolit çözeltisi, b) Bire bir hacimde AN/BF₃Et ve LiClO₄ yardımcı elektroliti

Literatürde poliasetilen, polipirol, polianilin, politiyofen yapıları üzerine birçok çalışma yapılmış olmasına karşın, bu malzemelerin bazı dezavantajları söz konusudur. Bu tür konjuge polimerler kullanılarak nötral basamakta kırmızıdan maviye kadar tüm ana ve ara renkler elde edilebilmektedir (Sönmez, 2004; Beaujuge, 2008; Amb, 2011). Bu polimerlerin birçoğu yükseltgenme basamağında şeffaf olabilmektedirler. Yükseltgenme basamağında şeffaf olması bir elektrokromik cihaz için daha fazla enerji tüketmesi anlamına gelir. Çünkü günlük yaşamda kullandığımız camlar şeffaf formdadır ve bu tür polimerlerden hazırlanan akıllı camları şeffaf formda tutabilmek için sürekli bir potansiyel uygulamak gerekmektedir. Bu da malzemede dayanıklılık problemine sebep olacağı gibi sürekli bir enerji tüketimine de yol açacaktır. Nötral basamakta şeffaf özellik gösterip de potansiyel uygulandığında renklenen türde polimerler bu sebeplerden dolayı akıllı cam uygulamaları için büyük bir önem arz etmektedirler (Usluer, 2011).

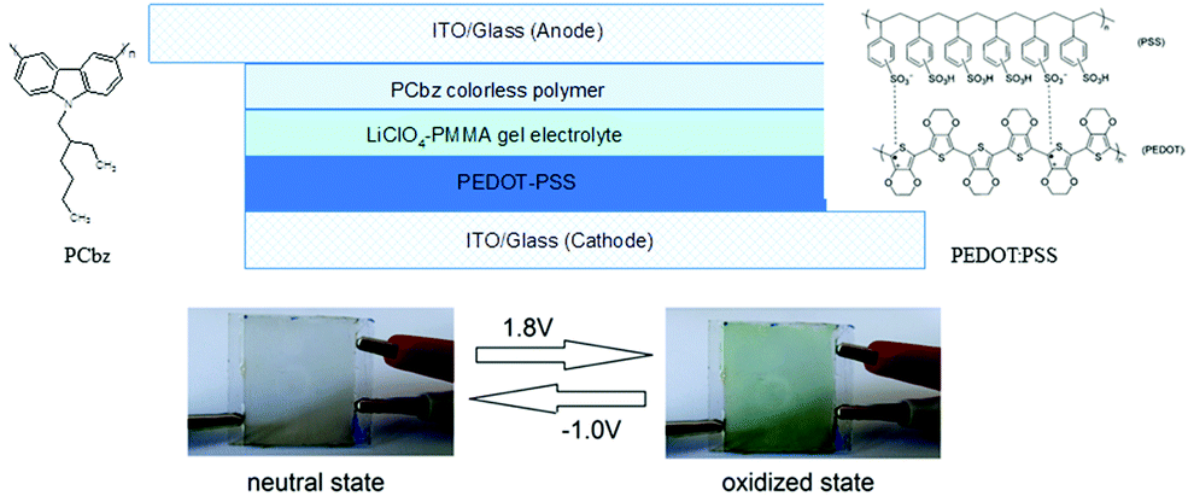
Karbazol polimerinin nötral basamakta şeffaf özellik gösteriyor olması akıllı cam uygulamalarında kullanılabilmesi için büyük bir avantaj sağlamaktadır. Bilindiği gibi günlük hayatta kullandığımız camlar şeffaf formdadır ve bu tür polimerlerden hazırlanan akıllı camları şeffaf formda tutabilmek için sürekli potansiyel altında tutmak gerekmektedir. Bu da malzemede dayanıklılık problemine sebep olacağı gibi sürekli bir enerji tüketimine de yol açacaktır. Nötral basamakta şeffaf özellik gösterip de potansiyel uygulandığında renklenene türde polimerler bu sebeplerden dolayı akıllı cam uygulamaları için büyük önem arz etmektedirler (Usluer ve ark., 2011).

2015 yılında Koyuncu ve arkadaşları tarafından yapılan bir çalışmada fosfazen merkezli dendrimerik bir karbazol molekülü sentezlenmiş ve molekülün substrat yüzeyine tutunması elektrokimyasal polimerizasyon yöntemiyle gerçekleştirilmiştir. Bu polimer filminden hazırlanan elektrokromik camın nötral basamakta şeffaf olduğu ve yükseltgenme basamağında turkuaz rene dönüştüğü belirtilmiştir. 0.5 s gibi düşük bir anahtarlama zamanına sahip olan cihazın yapılan elektrokromik kararlılık testlerinde oldukça kararlı olduğu belirtilmiştir (Şekil 2.9) (Koyuncu ve ark., 2015).



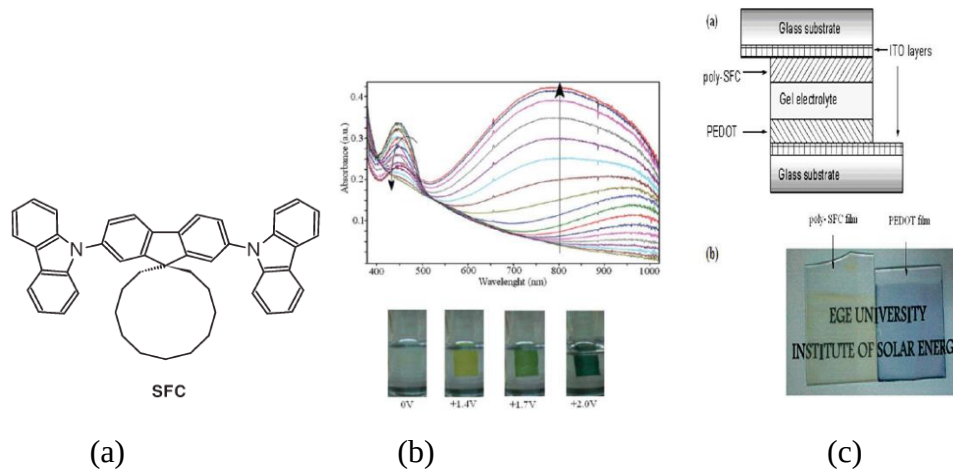
Şekil 2.9. Karbazol türevli dendrimerik yapıdan hazırlanan çok katmanlı elektrokromik camın elektrokromik davranışı

2016 yılında Koyuncu ve arkadaşları tarafından yapılan bir çalışmada, nötral basamakta şeffaf aynı zamanda yapısındaki alkil zincirlerinden dolayı organik çözücülerde çözünebilen türde elektroaktif karbazol polimeri (PCbz) sentezlenmiştir. ITO/PCbz/LiClO₄-PMMAjelElektrolit/PEDOT:PSS/ITO konfigürasyonunda 5cmx4cm boyutlarında çözelti prosesiyle hazırlanan elektrokromik camın, film kalınlıklarına bağlı olarak elektrokromik performansındaki değişimler incelenmiştir (Şekil 2.10) (Koyuncu ve ark., 2016).



Şekil 2.10. PCbzpolimer yapıdan çok katmanlı nötral basamakta şeffaf özellik gösteren elektrokromik cihaz yapısı elektrokromik davranışı

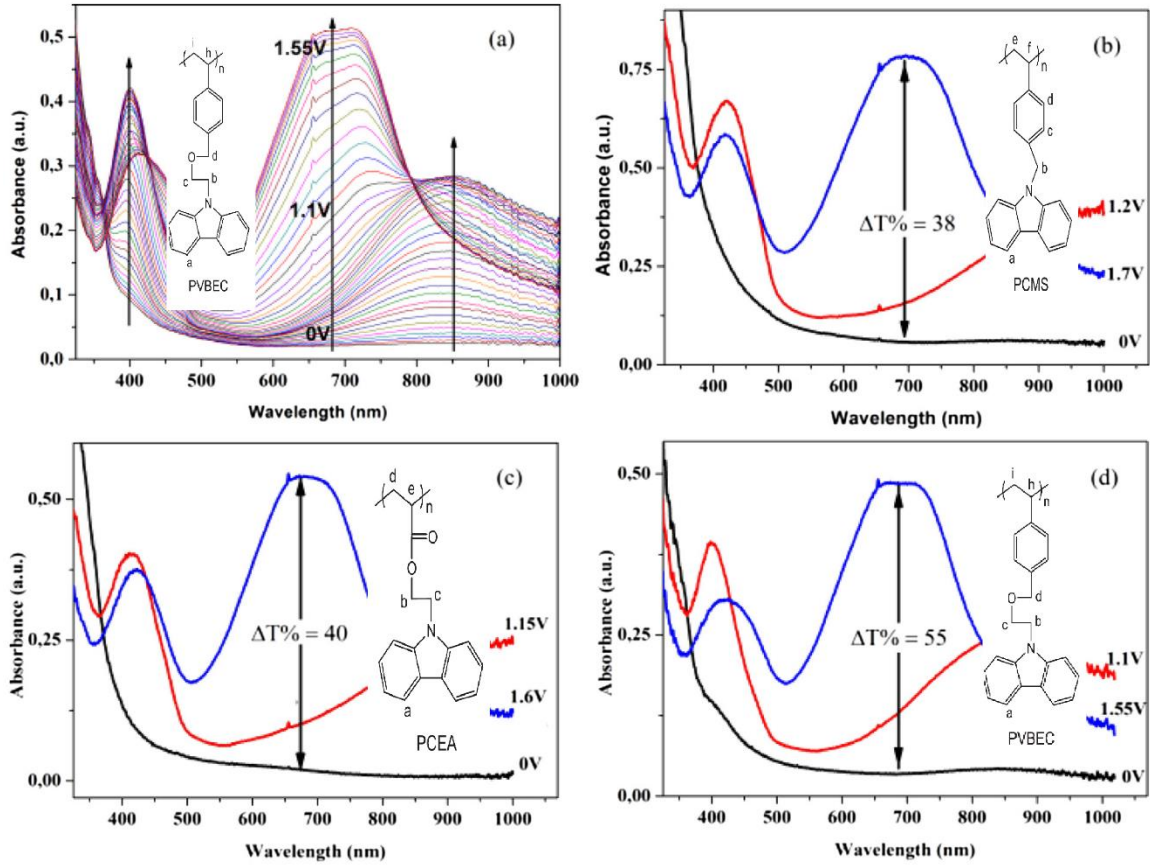
Nötral basamakta şeffaf özellik gösteren polimerler üzerine Koyuncu ve çalışma grubu tarafından yapılan bir başka çalışmada, floren köprülü bikarbazol elektroaktif molekül sentezlenerek elektrokimyasal yöntemle ITO/Cam yüzeyine polimerleştirilmiştir. Sentezlenen polimerin özellikle nötral basamakta şeffaf olması, yan gruptaki spiro-alkil grubu sayesinde üç boyut kazanmasıyla yüzde geçirgenlik değişiminin ($\% \Delta T$) çok yüksek olması gibi birçok avantajı göze çarpmaktadır (Şekil 2.11) (Koyuncu ve ark. 2009).



Şekil 2.11. a) SFC monomerinin yapısı b) SFC polimerinin spektro elektrokimyasal davranışı ve b) hazırlanan elektrokromik cihaz

Damla Gülfıdan ve arkadaşlarının yaptığı bir çalışmada ise nötral basamakta renksiz, uç kısımlarda karbazol gibi elektronca zengin bir kısma sahip stiren ve akrilik temelli

polimerler sentezlenip ana zincir ve karbazol arasında boşluk molekül birimlerin elektrokromik performans üzerine oldukça etkileri incelenmiştir. Ana zincir ve karbazol arasında benzoksi gibi bir birimin olduğu PVBEC polimerinin diğer polimerlere göre %55 gibi yüksek bir kontrast oranına ve 2.1 s cevap süresine sahip olduğu ve 1000 döngü sonrasında bile performansının %94.3 oranında koruduğu belirtilmiştir (Şekil 2.12) (Gülfıdan D,2014).

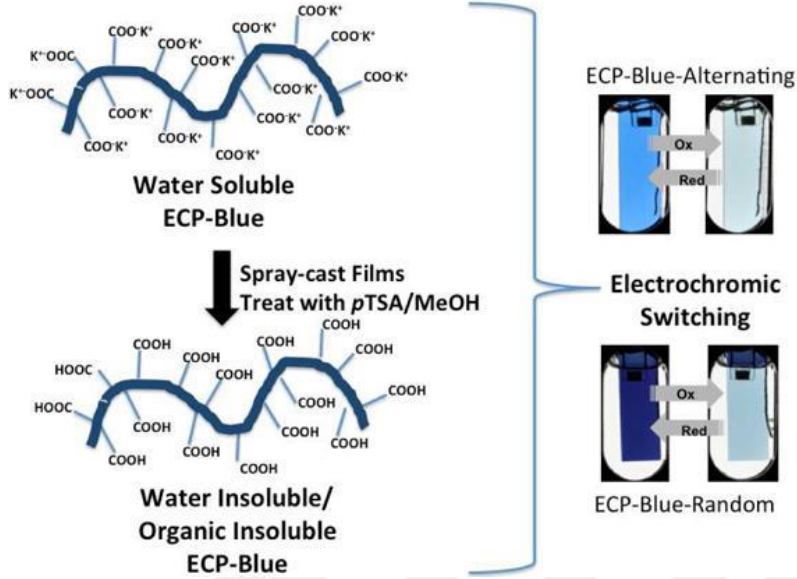


Şekil 2.12. Sentezlenen PVBEC polimerinin uygulanan potansiyeller karşısındaki absorpsiyon band değişimi ve spectroelektrokimyasal davranışları b)PCMS c)PCEA d)PVBEC

Literatürde, polimer zincirindeki yan grubun elektrokromik performans üzerine büyük etkileri olduğu yönündeki çalışmalar da mevcuttur.

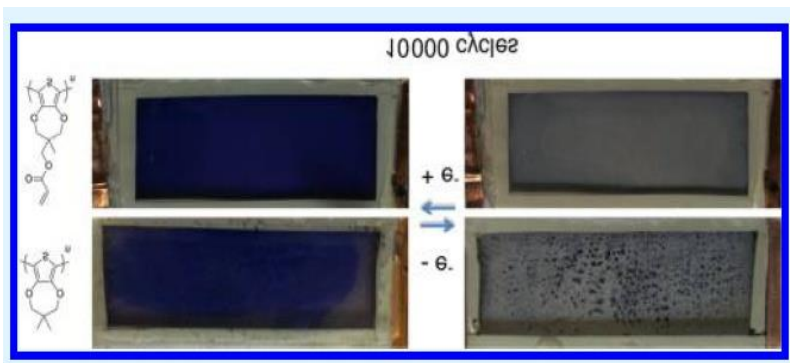
Reynolds ve arkadaşlarının bir diğer çalışmasında, yine nötr basamakta mavi renkte 3,4-propilendioksitiyofen elektrokromik polimerin yan grubuna $-\text{COO}^-\text{K}^+$ tuz yapısı eklenmesi ile suda çözünür olabildiği belirtilmiştir. $-\text{COO}^-\text{K}^+$ tuz yapısının film yüzeyinde

basit bir yöntemle -COOH yapısına dönüşmesiyle polimer, film yüzeyinde çözünmez hale gelmiş ve özellikle kararlılık noktasında ilerleme kaydedilmiştir (Şekil 2.13) (Reynolds ve ark., 2009).



Şekil 2.13. ProDOT polimerinde suda çözünürlük ve film yüzeyinde yan grupta -COO⁻K⁺ - ---COOH modifikasyonu

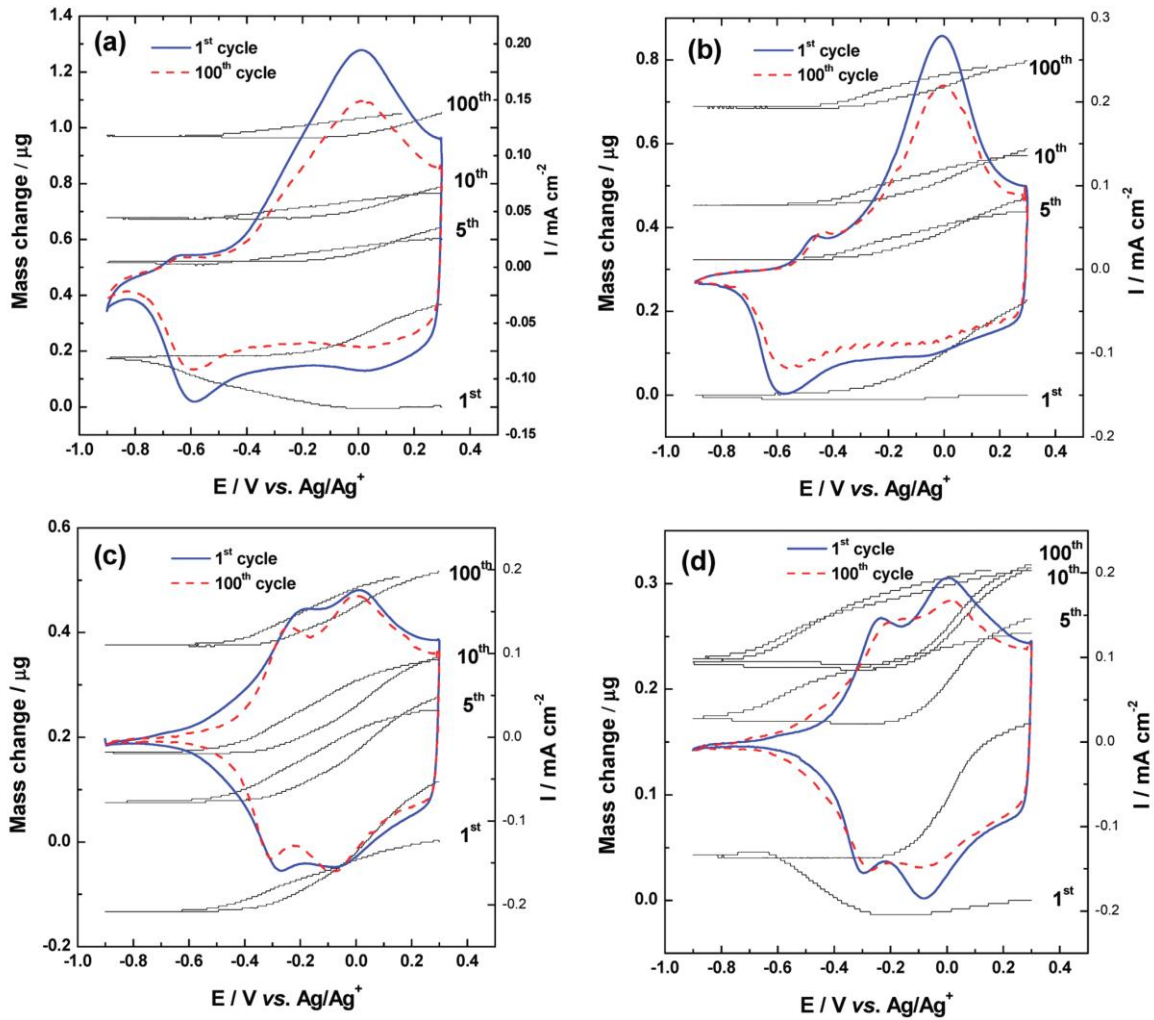
Sotzing ve arkadaşları tarafının gerçekleştirdikleri bir çalışmada 3,4-propilendioksi tiyofen içeren bir polimerin yan grubuna çapraz bağlanabilir bir vinil uç ekleyerek gerçekleştirdikleri çapraz bağlanma reaksiyonu sonucunda hazırlanan elektrokromik cihazın kararlılığını oldukça artırdığı tespit edilmiştir (Şekil 2.14) (Sotzing ve ark., 2014).



Şekil 2.14. Film yüzeyinde çapraz bağlanmanın elektrokromik cihaz dayanıklılığı üzerine etkisi

Elektrokromik performansın etkileyen bir önemli faktör ise yüzey morfolojisi ve

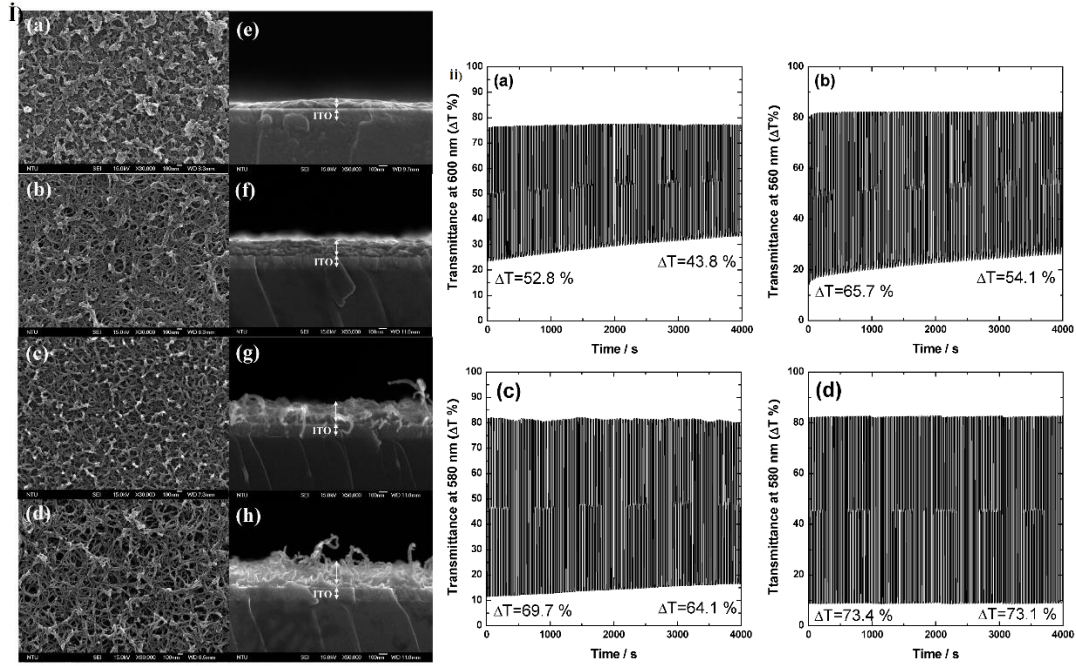
verimli yük transferidir. Bu etkiler üzerine de çalışmalar yapılmıştır. Bunlardan biri Huang ve arkadaşlarının 2010 yılında farklı poly(3,4-alkilendioksitiyofen) PxDOT türevlerinin elektrokromik performansı üzerine yükün yapıda kalma süresinin incelendiği çalışmadır. Çalışmada PEDOT, PProDOT, PProDOT-Me2 ve PProDOT-Et2 polimer filmlerin kimyasal yapısının elektrokromik özellikleri üzerine etkisi kuartz kristal mikrobals (EQCM) kullanılarak incelenmiştir. Yük transferi ve kantitatif analizler için ise (EQCM) ve döngüsel voltametri (CV) kullanılmıştır (Şekil 2.15).



Şekil 2.15. Kuartz kristal mikrobals (EQCM) ve döngüsel voltametri (CV) ölçümleri a)PEDOT b)PProDOT c)PProDOT-Me2 d)PProDOT-Et2

Yapılan ölçümler sonucu büyük sübsitasyonların PxDOT türevlerinin porozitesini artırdığı, dolayısıyla indirgenme sürecinden sonra polimer zincirler arasında hapsolan iyonların sayısının azaldığı ve bu olayın polimer üzerine elektrokimyasal, elektrokromik kararlılık olarak yansıdığı belirtilmiştir. Belirtilen özelliklere sahip PProDOT-Et2 polimer

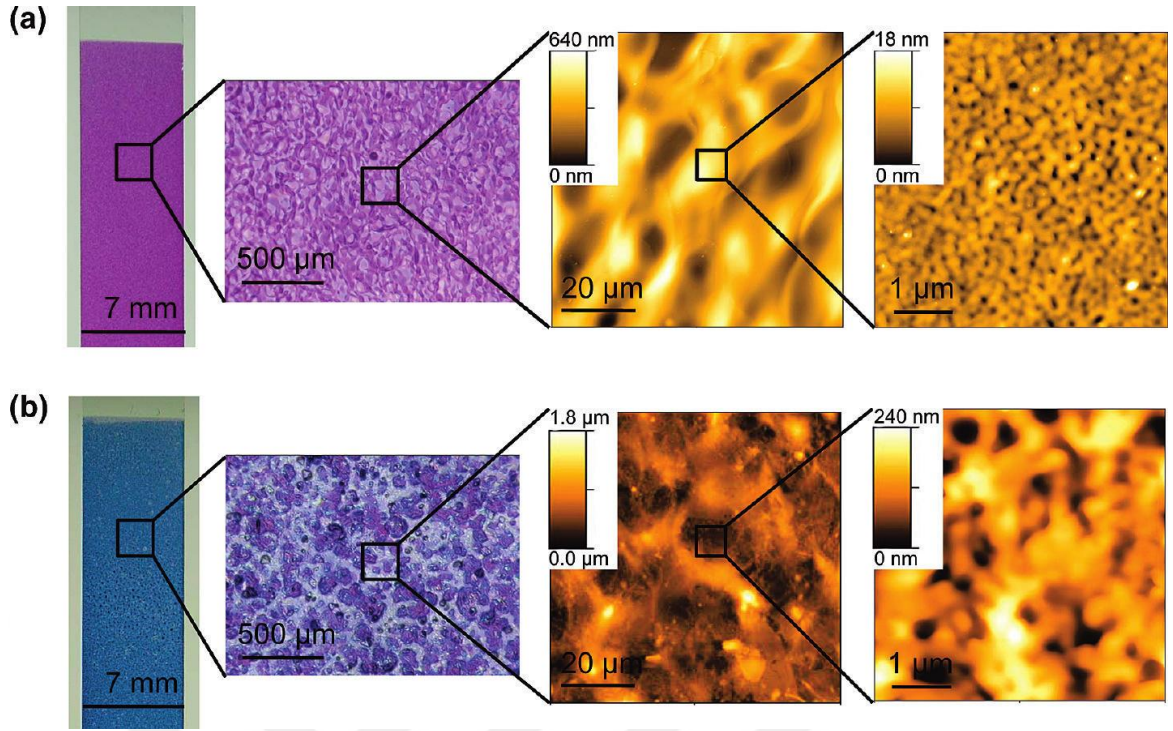
filmlerin 4000 döngüden sonra bile bozulmadan kararlı bir yapı ve yüksek bir performans sergilediği görülmüştür (Şekil 2.16) (Huang ve ark.2010).



Şekil 2.16. i) PXDOT filmlerinin SEM görüntüleri a)PEDOT b)PProDOT c)PProDOT-Me₂ d)PProDOT-Et₂, ii) LiClO₄/DMF içerisinde -0.9 ve 0.3V arasında PXDOT filmlerinin transmittans ölçümleri a)PEDOT b)PProDOT c)PProDOT-Me₂ d)PProDOT-Et₂

Polimer filminin kalitesinin elektrokromik performans üzerinde etkili sonuçlar doğurduğu saptanmış ve gerekli çalışmalar son yıllarda yapılmaya başlanmıştır ve literatürde çok sınırlı sayıdadır.

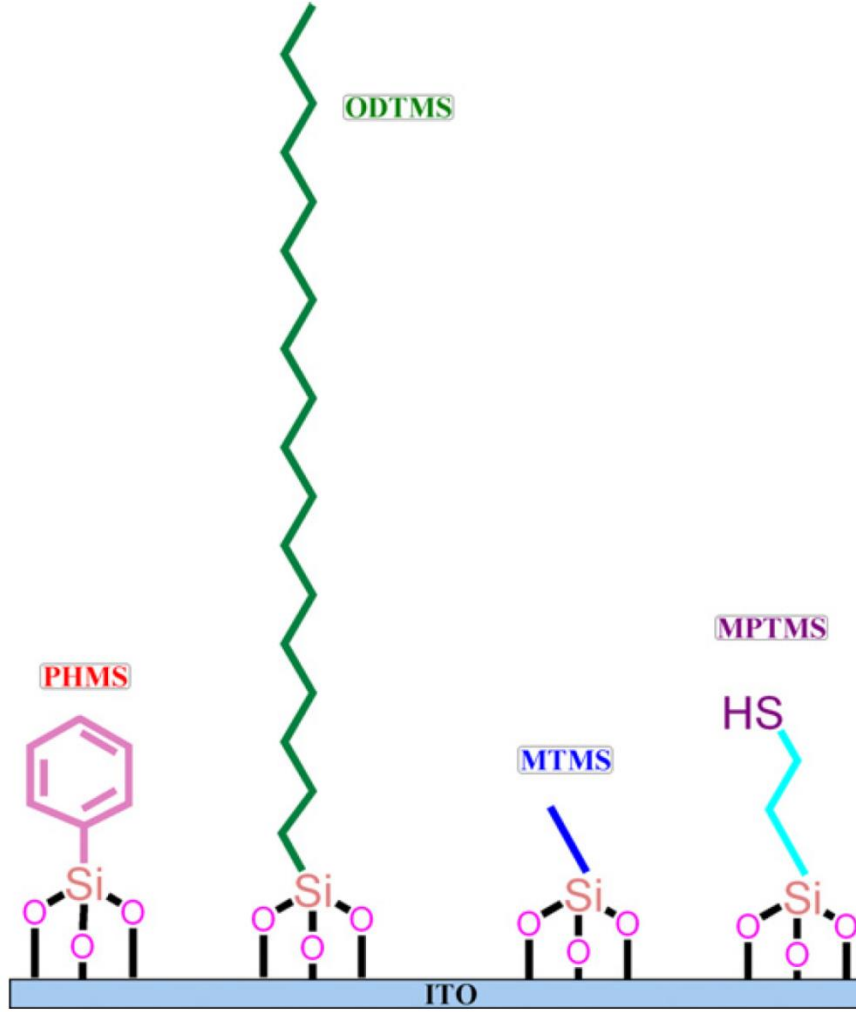
2012 yılında Reynolds ve arkadaşları tarafından gerçekleştirilen bir çalışmada, mavi renkli bir polimer spreycaplama yöntemi ile ITO/Cam yüzeyine kaplanmıştır. Bu polimer film nötral basamakta mavi renkte, çözünabilir standart bir polimer olan 3,4-propylenedioxythiophene polimeridir. Çalışmada farklı kalınlıklarda polimer film hazırlanmış ve bu polimer filmlerin yüzey morfolojisine bakılmıştır. Farklı film kalınlıklarının cihaz performansında önemli değişikliklere sebep olduğu tespit edilmiştir (Şekil 2.17) (Reynolds ve ark., 2012).



Şekil 2.17. Farklı kalınlıklarda hazırlanan ProDOT filmler ve AFM yüzey görüntüleri

2015 yılında Xu ve arkadaşlarının gerçekleştirdiği bir çalışmada ise, 3,4-propilendioksitiyofen-diketopirolopirol türevli donor-akseptör polimer sentezlenmiş ve döndürme ile kaplama yöntemiyle farklı kalınlıklarda ince filmler hazırlanmıştır. Elde edilen ince filmlerin kalınlığa ve morfolojisine bağlı olarak elektrokromik performanslarındaki değişimler incelenmiştir (Şekil 2.18) (Xu ve ark., 2015).

diğer aromatik gruplara ve boşluk gruplarına sahip silanlı filmlerden daha iletken olduğu belirtilmiştir (Çizelge 1.1) (Muthurasu, 2012).

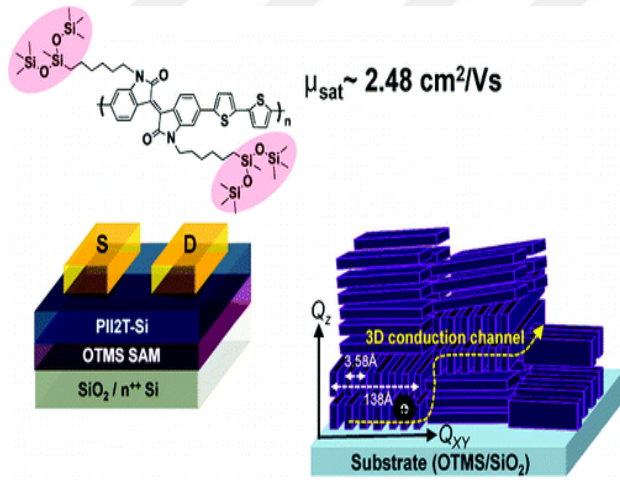


Şekil 2.19. ITO yüzeyinde kendi kendine organize olabilen çeşitli silan molekülleri, Feniltrimetoksilan(PHMS),oktadesiltrimetoksilan(ODTMS), metiltrimetoksilan (MTMS), ve 3-merkaptopropiltrimetoksilan(MPTMS)

Çizelge 2.1. Silanlı ve silansız ITO yüzeylerinin CV ve direnç ölçümlerinin sonuçları

Örnek	Rct (X cm ²)	Yüzey kapsaması (θ_{cv})	Yüzey kapsaması (θ_{imp})	Hız sabiti k_{app} (cm/s)
Kaplama yapılmayan ITO	17.6478	-	-	0.1508
ODTMS	9.4054×10^4	0.9930	0.9998	2.8296×10^{-5}
MPTES	5.4373×10^4	0.9881	0.9997	4.8947×10^{-5}
PHMS	1.1891×10^3	0.9579	0.9888	2.238×10^{-3}
MTMS	0.6530×10^3	0.7612	0.9729	4.0756×10^{-3}

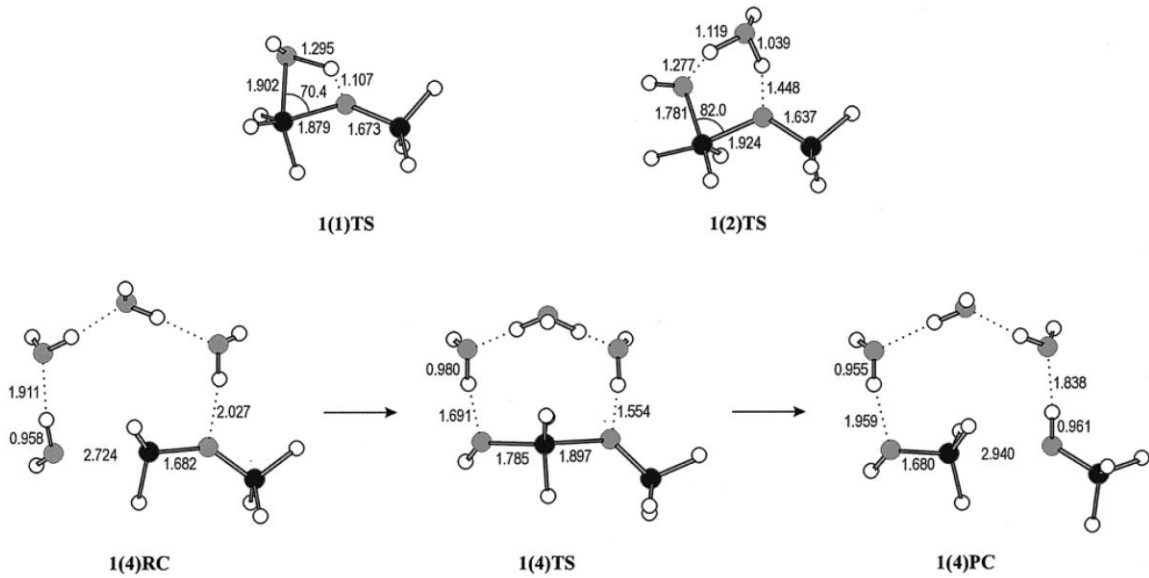
Mei ve diğ. tarafından 2011 yılında yayımlanan çalışmada siloksan köprülü indigo polimeri sentezlenmiş ve standart alkil yan zincir içeren polimer ile alan etkili transistördeki hol mobiliteleri karşılaştırılmıştır. Alkil yan zincir içeren standart polimerden hazırlanan OFET'den $0,57 \text{ cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$ mobilite değeri elde edilmiştir. Alkil yan zincire siloksan uç grupların substitute edilmesiyle mobilite değeri yaklaşık 4 kat artış göstermiş ve elde edilen $2,48 \text{ cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$ mobilite değeri o tarihte konjuge polimerlerden üretilen alan etkili transistörler için en yüksek değer olarak göze çarpmıştır (Şekil 2.20) (Mei ve ark., 2011).



Şekil 2.20. Siloksan yan zincir içeren indigo polimerinden hazırlanan organik alan etkili transistor

Çalışmamızda Si yan gruplarının yüzeye daha iyi tutunup daha düzgün morfolojiye sahip filmler elde edebilmek için silanlı filmler asitle muamele edilerek Si-O-Si ağ yapısını oluşturulmaya çalışılmıştır. Literatürde de Si-OR gruplarının hidroliziyle ilgili çalışmalar bulunmaktadır.

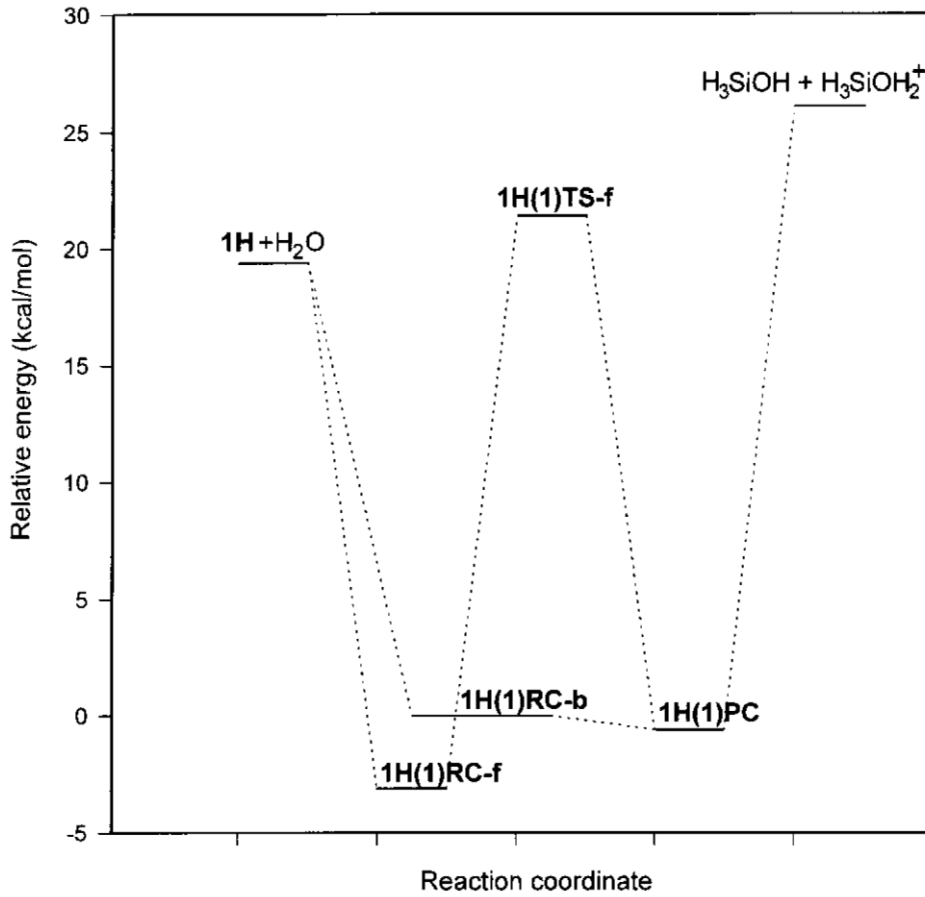
Cypriak ve Apeloig 2001’de siloksan ve siloksanollerdeki Si-O bağlarının asit katalizörlü reaksiyonlarla nasıl kırıldığına dair teorik bir çalışma yaparak nötral ve asidik şartlarda bu bağların kırılmasını Gaussian 98 programı kullanarak simule etmişlerdir. Disiloksanol ve basit yapılı disiloksan kullanılarak asit protonlamasıyla ve nötral şartlar altında hidrolize katılan su molekülleri tarafından Si-O bağlarının hidroliz enerjisi hesaplanmıştır. Dimer su moleküllerinin hidrolize katılmasıyla bağ enerjisinin yaklaşık 10 kcal/mol düştüğü ancak su moleküllerinin sayısının daha da arttırılmasının enerji seviyesini sadece 2 kcal/mol düşürdüğü görülmüştür(Şekil 2.21).



Şekil 2.21. 1(1)TS- tek bir su molekülü , 1(2)TS- dimer su molekülü tarafından disiloksanın hidrolizindeki geçiş durumları; 1(4)RC reaktif kompleks 1(1)TS ve ürün kompleksi 1(4)PC, tetramer su molekülü tarafından hidroliziyle reaktif kompleksin yapısı ve geçiş durumları. (siyah renkli yapılar Si,koyu gri; C, gri;O beyaz halkalar ise H atomlarını temsil etmektedirler)

Kinetik çalışmalar, protonasyonun Si-O bağ kırılma enerjisini oldukça düşürdüğü ve bu prosesin hızını etkileyen en önemli faktör olduğunu göstermiş, diğer önemli faktörün ise ortama nükleofilden ayrılan gruplara proton transferi sağlayan su komplekslerinin katılması

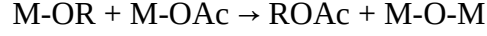
sayesinde gerçekleştiği belirtilmiştir (şekil 2.22) (Cypryk ve Apeloig 2001).



şekil 2.22. Su moleküllerinin geriden 1H(1)RC-b ve nden 1H(1)RC-f yapısına yaklaşmasıyla 1H protonlu disiloksanın hidrolizinin enerji profile

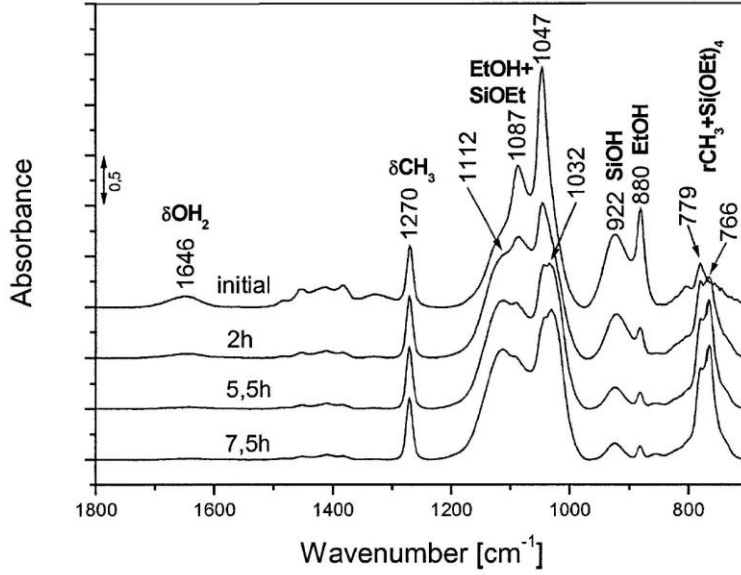
Orel ve arkadaşlarının 2004 yılında gerçekleştirdiği bir çalışmada ise trifloro asetik asitle (TFAcOH) katalizlenmiş metil trietoksilanın (MTEOS) IR spektrumuyla hidro klorikasitle (HCl) katalizlenmiş metil trietoksilanın (MTEOS) IR lmleri karşılaştırılmış. Trifloro asetik asitin silester oluşumuna yol açtığı, birinci adımda Et(OH) (eşitlik 1a), daha sonraki adım olan solvoliz reaksiyonunda ise ester oluşturduğu (eşitlik1d), hidroklorikasit katalizörlüğündeki sollerin ise hidroliz sonucu oluşan Et(OH)’un buharlaşmamaması sebebiyle jelleşmenin gerçekleşmediği belirtilmiş.



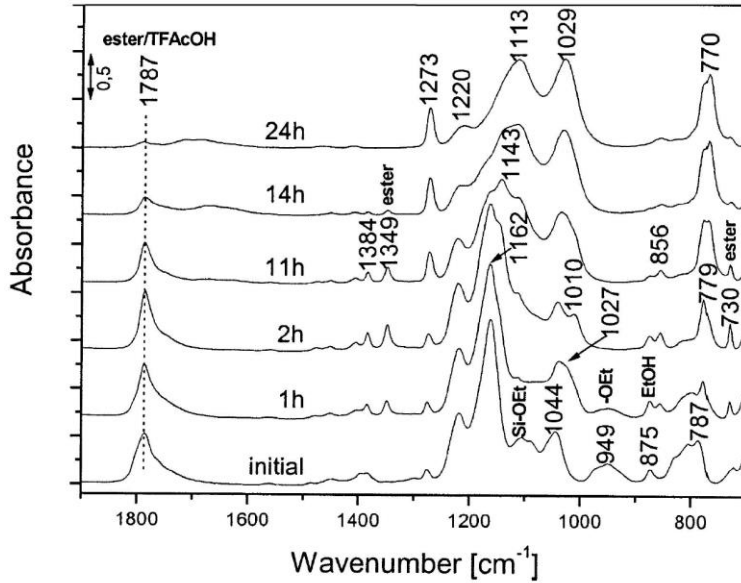


eşitlik (1d)

MTEOS/TFAcOH ve MTEOS/HCl 'ın hidroliz ve solvoliz reaksiyonları sonucu değişen fonksiyonel gruplar IR ATR ölçümleriyle belirlenmiştir (Şekil 2.23) (Orel ve ark., 2004).



(a)



(b)

Şekil 2.23. Zamana bağlı IR ATR ölçümleri a) MTEOS/HCl, b) MTEOS/TFAcOH çözeltileri

BÖLÜM 3

MATERYAL VE METOT

3.1. Materyal

3.1.1. Deneylerde kullanılan malzemeler

Çalışmamızda kullandığımız karbazol polimeri (KP-2) ve siloksan yan gruplara sahip karbazol polimeri (KP-2S) üniversitemizin Fen Edebiyat Fakültesi Kimya bölümü Polimer Laboratuvarı çalışanları tarafından sentezlenmiş ve elektrokromik cihaz uygulamaları Kimya Mühendisliği laboratuvarında tarafımdan gerçekleştirilmiştir. Kullanılan malzemeler ise şu şekildedir, potasyum karbonat, toluen, su, tetrakis(trifenilfosfin paladyum) brombenzen, fenilboronik asit, trietoksi silan, Karsteth katalizörü, kloroform , aseton, izopropilalkol, diklorometen, asetonitril, poly(3,4-etilenedioksitiyofen polistiren sülfonat),propilen karbonat, lityumperklorat, tetrabütilamonyumhekzaflorofosfat.

3.1.2. Deneylerde Kullanılan Cihazlar

3.1.2.1 Fourier Dönüşümlü İnfrared Spektroskopisi (FT-IR)

Gerçekleştirilen reaksiyonların takibi için Perkin Elmer Spektrum-One model spektrometreden yararlanılmıştır. Suzuki yöntemiyle sentezlenen KP-2 polimerinin aktif alil yan grupları ‘Karsteth katalizörü’ varlığında siloksan grubuna dönüştürülme reaksiyonunda ürünlerdeki değişimler (bağ oluşumu ve bağ kaybolması) bu yöntemle belirlenmiştir.

3.1.2.2. ¹H-NMR Spektroskopisi

Bu analiz yöntemi için Bruker Avance DPX-400 model NMR cihazı kullanılmıştır. Sonuç ürünlerinin yapıları ayrıntılı olarak incelenmiştir.

3.1.2.3. Elektrokimyasal Çalışma Ünitesi

”CH Instrument 617E” elektrokimyasal çalışma ünitesinden, polimerlerin çözelti fazında uygulanan potansiyel ile polimer yapısında meydana gelen yükseltgenme ve indirgenmelerin, hangi potansiyelde gerçekleştiği ve bu davranışının tersinir olup olmadığını belirlenmiştir (Şekil 3.1).



Şekil 3.1. Elektrokimyasal çalışma ünitesi

3.1.2.4. Döndürme Yöntemiyle Kaplama Cihazı

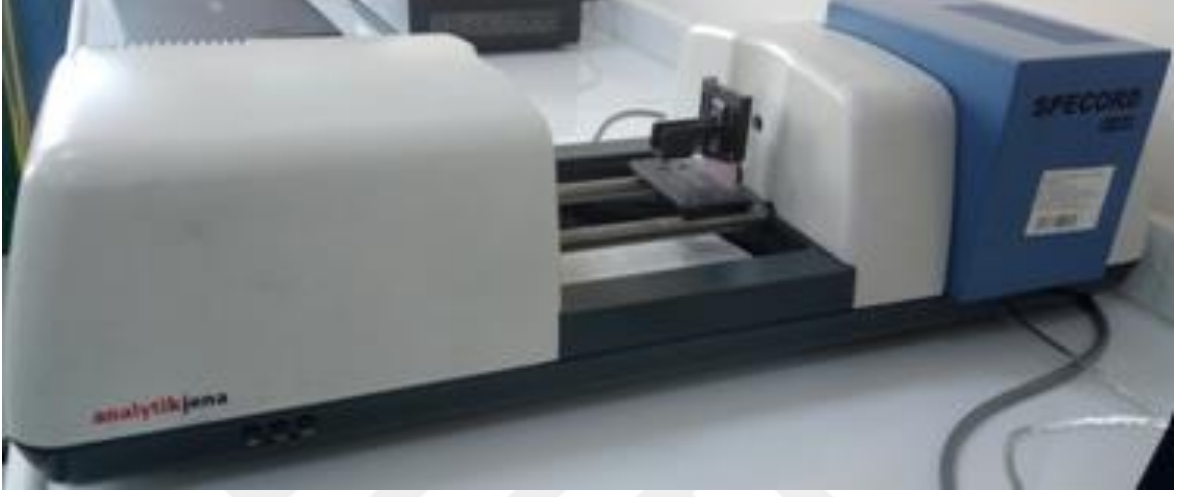
Döndürerek kaplama yönteminde ‘‘Laurell marka model WS-400 BZ-6NPP/LITE döndürme yöntemiyle kaplama cihazı kullanılarak ITO yüzeyine kaplamalar yapılmıştır (Şekil 3.2).



Şekil 3.2. Substrat yüzeyine polimer filmin kaplandığı döndürme yöntemiyle kaplama cihazı

3.1.2.5. UV-vis cihazı

Cam lamellerin transparanlığı “Specord S600 Plus” UV-vis cihazı kullanılarak belirlenmiştir (Şekil 3.3). Cihaz 300-900 nm dalga boyu arasında tarama yaparak, polimer kaplı filmlerin hangi dalga boyları arasında absorplama yaptığı, yüzde geçirgenliği ve filmlerin kararlılıkları belirlenmiştir.



Şekil 3.3. Specord analytikjena marka UV-vis cihazı

3.2.2.6. Atomik Kuvvet Mikroskobu (AFM)

“Nanasurf Naio” Model ATomik Kuvvet Mikroskobu (AFM) tekniği, polimerik ince filmlerin morfololoji analizlerinde kullanılmıştır. Triflora asetik asitle muamele edilen KP-2S polimer filmlerin ve asitle işleme tabi tutulmamış standart KP-2S filmlerin morfolojik yapıları ve film yüzey pürüzlülük farkları bu cihazla gözlemlenebilmiştir.



Şekil 3.4. Atomik kuvvet mikroskobu

3.1.2.7. Vakum etüvü

Kaplama yapılacak substratların temizlik sonrası kurutulması Selecta markalı “Vaciotem- T” vakum etüvde gerçekleştirilmiştir (Şekil 3.5).



Şekil 3.5. Selecta markalı “Vaciotem- T” vakum etüvü

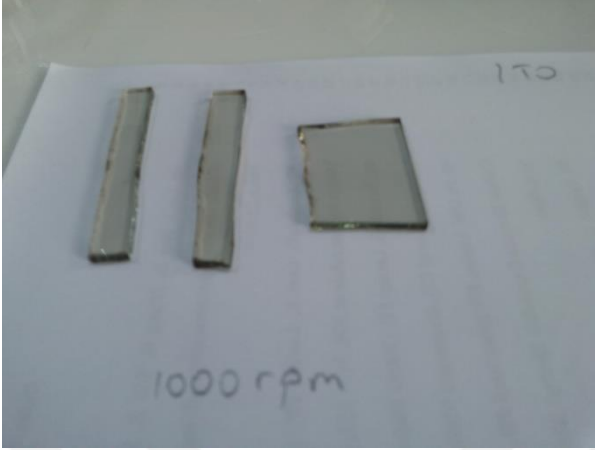
3.1.2.8. Ozon Cleaner

Yüzey temizliğinde ayrıca vakum etüvünden sonra substrat yüzeylerinin dahada temiz şartlarda olması için Bioforce marka UV/OzoneProcleaner cihazı kullanılmıştır (Şekil 3.6).



Şekil 3.6. Bioforce marka UV/OzoneProcleaner cihazı

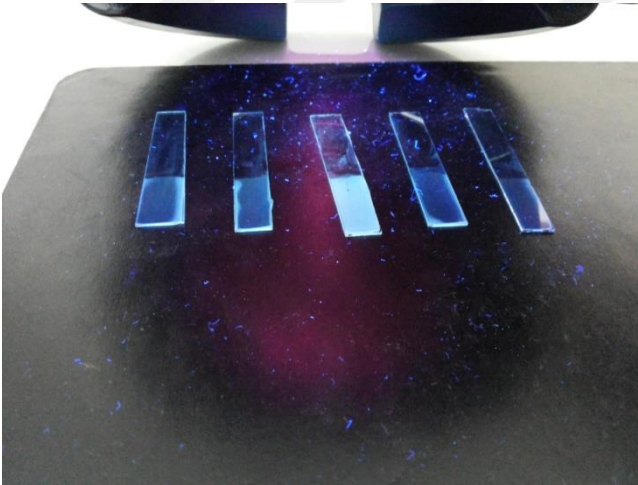
çözeltisinin yüzeye damlatılarak oda sıcaklığında, farklı rpm'lerde ve 1 dakika boyunca dönmesi sonucu kaplanmıştır.



Şekil 3.8. Döndürme yöntemiyle kaplanmış film örnekleri

3.2.5. Optimum Kalınlıktaki Filmin Seçilmesi

Kaplı filmler spektroeletrokimyasal ölçümlere tabi tutularak absorbands ve transmitans ölçümlerine göre en uygun kalınlıktaki filme karar verilmiştir.



Şekil 3.9. Döndürme yöntemiyle kaplanmış UV lamba altında bakılan film örnekleri

3.2.6. Optimum Kalınlıkta Kaplanan Filmlerin TFA ile Muamele Edilmesi

Si-OC₂H₅ gruplarının sırasıyla Si-OH grubuna dönüşümünün ve sonrasında su çıkması sonucunda film yüzeyinde çapraz bağlanmanın sağlanması ile Si-O-Si ağ yapısını oluşturmak için kaplı filmler 30 s TFA çözeltisi içerisinde daldırılarak sonrasında 60°C de 15 dakika bekletildi. Daha sonra filmler, yüzeyde kalan TFA'yı temizlemek için önce aseton ve daha sonra diklorometan ve alkolle yıkanmıştır.

3.2.7. PEDOTların Kaplanması

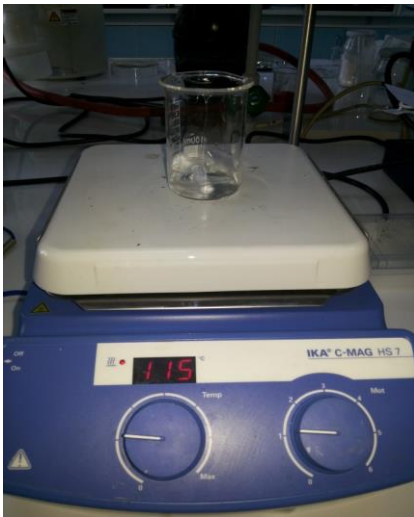
PEDOTlar 9 s süreyle 30 cm mesafeden spreycaplama yöntemiyle kaplanmıştır (Şekil 3.10).



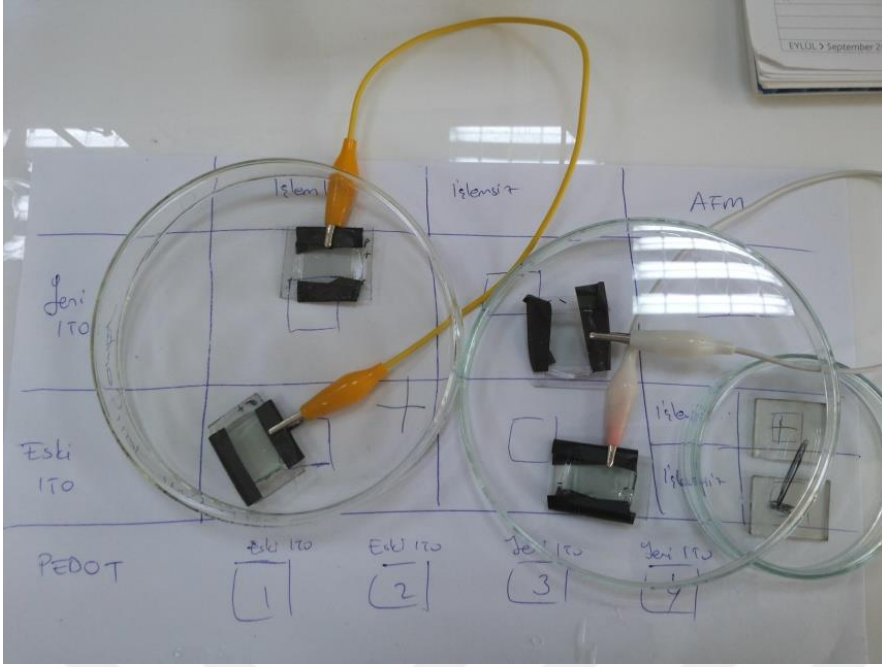
Şekil 3.10. Spreycaplama metoduna ait aparat ve PEDOTların spreycaplama metoduyla kaplanması

3.2.8. Elektrokromik Cihazların Hazırlanması

PEDOT ve polimer çözeltisiyle kaplı iki substrat her işlem sonunda, sandviç modelinde iki tabaka arasına Lityum perklorat (LiClO_4):1 g, asetonytril (ACN):23.33 ml, PMMA:2.33 g, propilenkarbonat(PC):6.66 g oranlarında hazırlanan jel elektrolit sürülerek yalıtımlı halde bir gün bekletildikten sonra performans ölçümlerine geçilmiştir.



Şekil 3.11. Jel elektrolitin manyetik karıştırıcıda ısıtılarak hazırlanması



Şekil 3.12. Yapılan elektrokromik cihazların bir gün boyunca bekletilmeye bırakılması

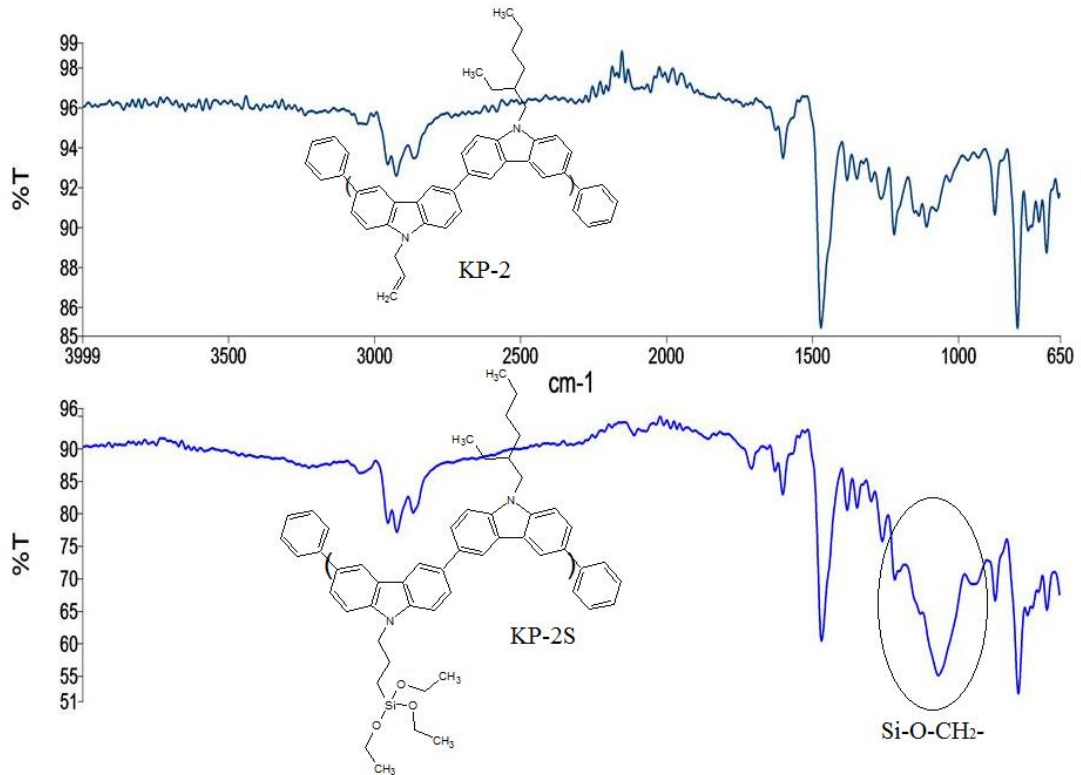
BÖLÜM 4

ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA

4.1.Karakterizasyonlar

4.1.1. Kimyasal Yapı Karakterizasyonları

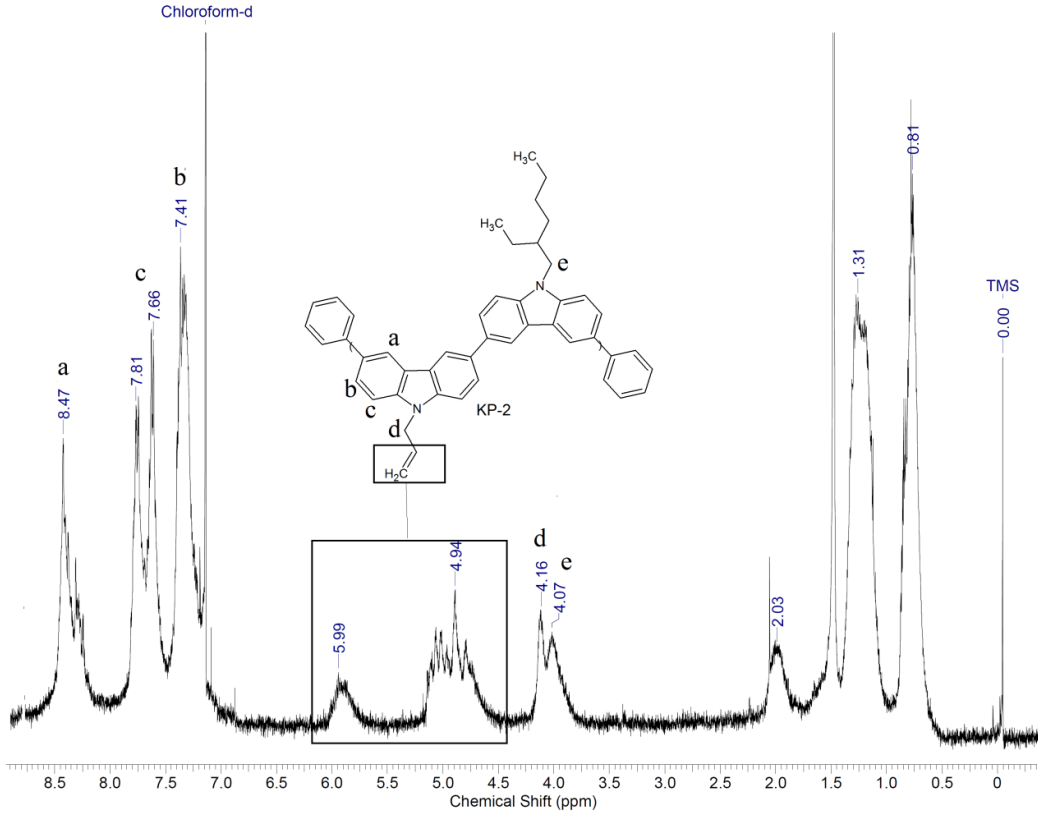
Şekil 4.1’de KP-2 ve KP-2S polimerlerinin FTIR sonuçları görülmektedir. FTIR sonuçlarına göre polimer birimindeki fonksiyonlu gruplar açıkça tayin edilebilmektedir. Ana zincirdeki karbazol aromatik yapıya ait C-H gerilme pikleri yaklaşık olarak 3050 cm^{-1} ’de gözlenirken alkil yan zincirlere ait pikler daha şiddetli olarak 3 lü bir şekilde 2980, 2870, 2720 cm^{-1} ’de açıkça gözlenmiştir. Bunun haricinde KP-2 polimerinin siloksan grupları ile fonksiyonlandırılması sonucunda Si-O-C₂H₅ grubuna ait titreşim 1080 cm^{-1} de oldukça şiddetli ve geniş olarak gözlenmiştir. Gözlenen bu titreşim KP-2 polimerinin Siloksan grupları ile başarılı bir şekilde fonksiyonlandırıldığını göstermektedir.



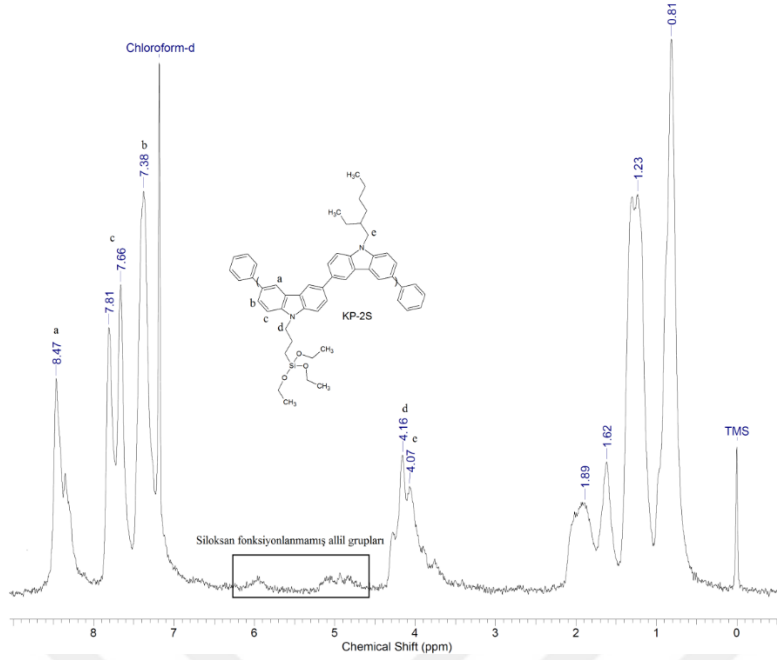
Şekil 4.1. Siloksan yan gruplara sahip karbazol polimerinin KP-2 ve KP-2S polimerlerinin FTIR sonuçları

Şekil 4.2’de KP-2, Şekil 4.3’de ise KP-2S’in $^1\text{H-NMR}$ sonuçları verilmiştir. KP-2 polimerinde ana zincirdeki tüm protonlar spektrum üzerinde işaretlenmiştir. $^1\text{H-NMR}$

spektrumuna göre, KP-2 polimeri yan zincirindeki allil grubuna ait pikler 5.99 ve 4.94 ppm'de çoklu olarak gözlenmiştir (Şekil 4.2). Allil yan grupların siloksan ile fonksiyonlandırılması sonucunda bu bölgedeki pilerin şiddeti büyük bir oranda kaybolmuş ve meydana gelen Si-O-C₂H₅ gruplarına ait pikler de 1.62 ve 1.23 ppm'de açıkça gözlenmiştir (Şekil 4.3). Sonuç olarak FT-IR ve NMR sonuçları bize KP-2 ve KP-2S polimerlerinin başarıyla sentezlendiğini ortaya koymuştur.

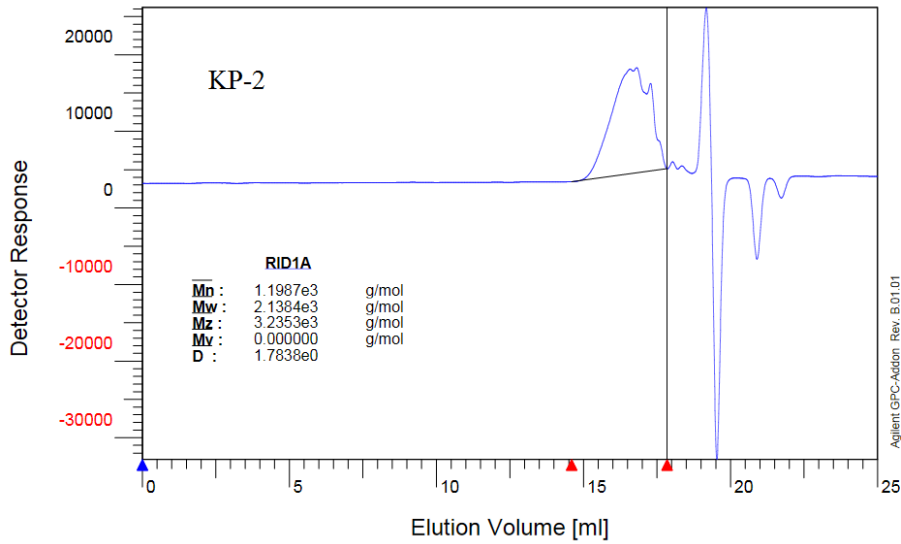


Şekil 4.2. Siloksan yan gruplara sahip karbazol polimerinin KP-2 polimerinin NMR sonuçları

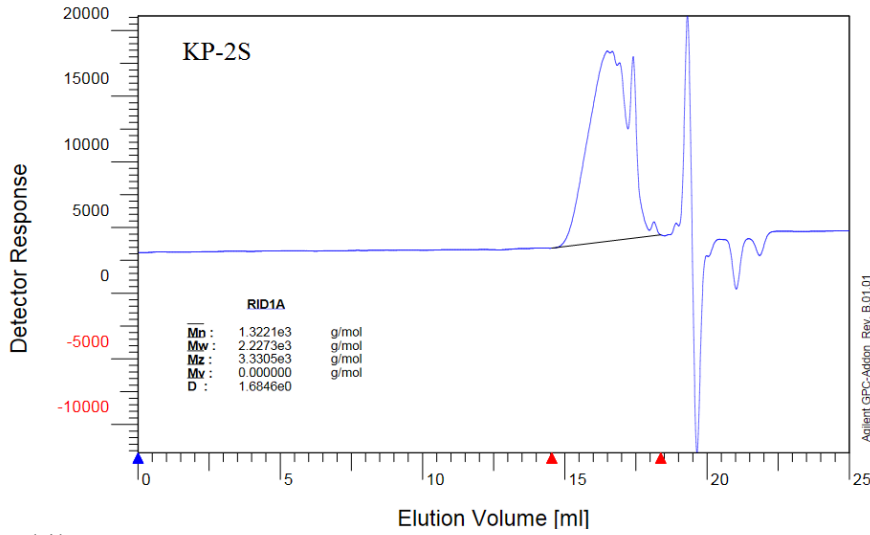


Şekil 4.3. Siloksan yan gruplara sahip karbazol polimerinin KP-2S polimerinin NMR

KP-2 ve KP-2S'in sayıca ortalama molekül ağırlığı (M_n), Ağırlıkça ortalama molekül ağırlığı (M_w) ve heterojenlik GPC sonuçları Şekil 4.4 ve Şekil 4.5'de verilmiştir. Bu sonuçlara göre her iki polimerin de ağırlıkça ortalama molekül ağırlığı değeri 2100-2200 g/mol olarak bulunmuş ve buna göre polimerin 4-5 tekrarlanan birimden oluştuğu sonucuna varılmıştır. Heterojenlik indeksi değerinin 1.7 civarında olması polimerin nispeten dar bir molekül ağırlığı dağılımına sahip olduğunun göstergesidir.



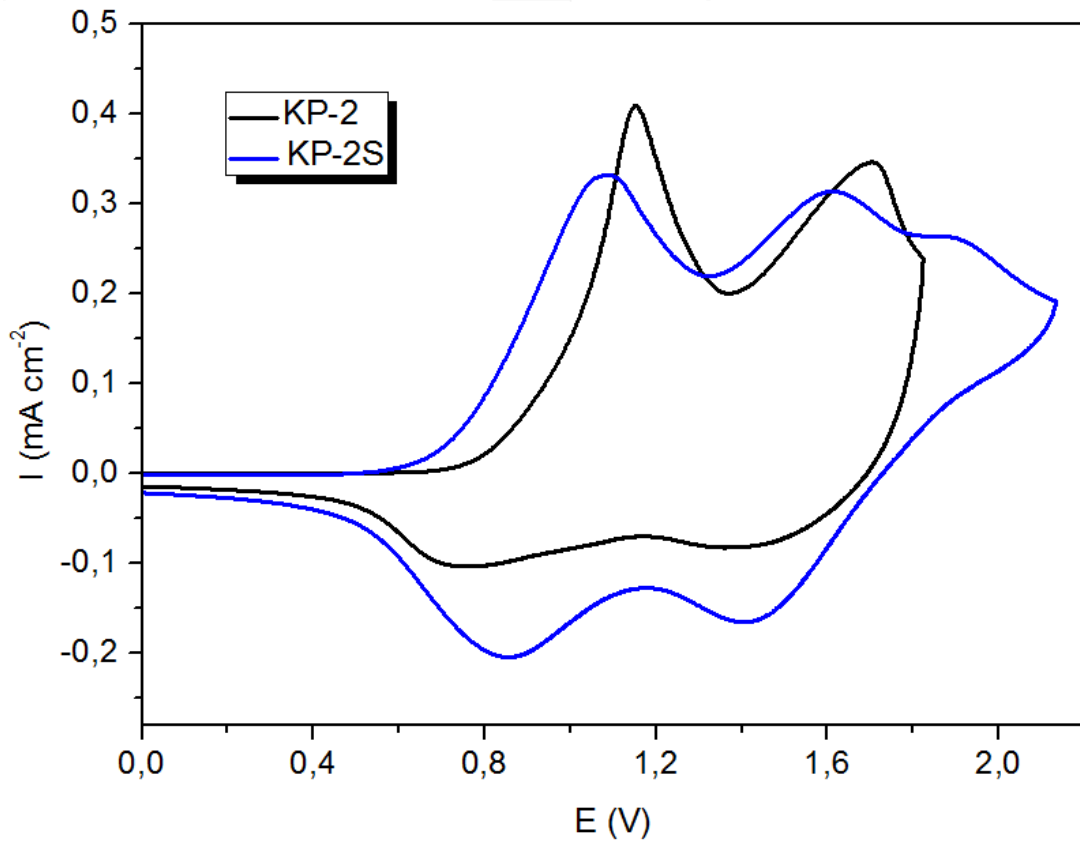
Şekil 4.4. Siloksan yan gruplara sahip karbazol polimerinin KP-2 polimerinin GPC sonuçları



Şekil 4.5. Siloksan yan gruplara sahip karbazol polimerinin KP-2S polimerinin GPC sonuçları

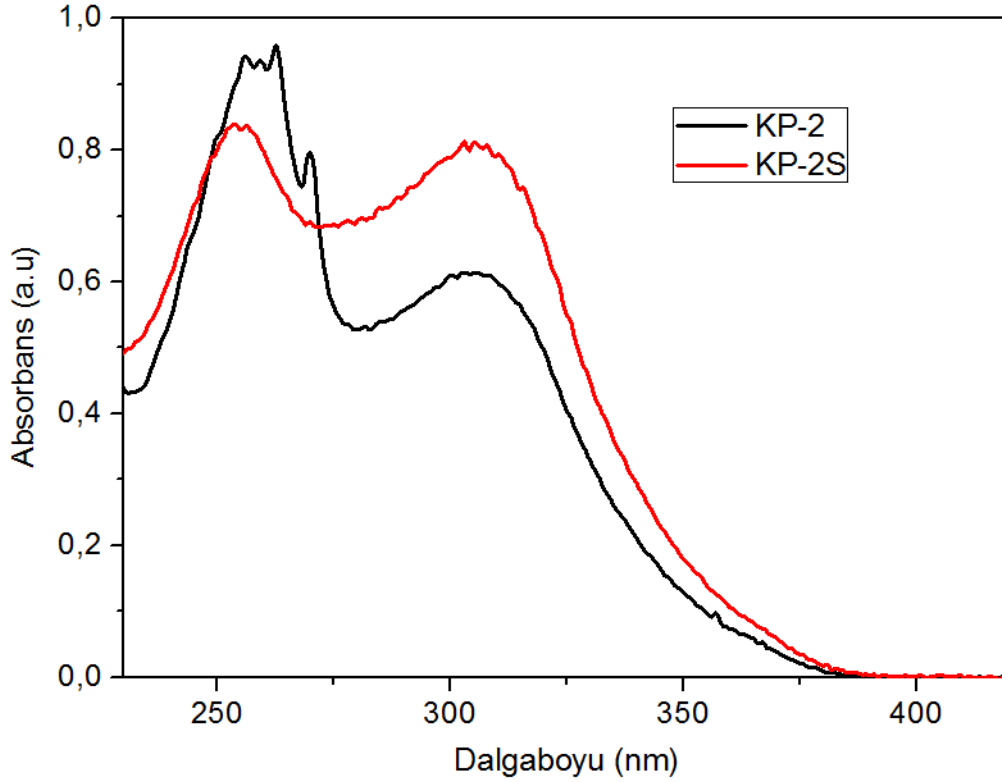
4.1.2. Optik ve Elektrokimyasal Karakterizasyon

KP-2 ve KP-2S polimerlerinin elektrokimyasal karakterizasyonları döngüsel volyametri (CV) tekniği kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Ölçümler için 5 mg/1 ml; polimer/kloroform çözeltisi hazırlanmıştır. Hazırlanan çözeltiler Pt elektrot yüzeyine damlatılarak çözeltinin uçması beklendikten sonra 0,1 M asetonitril-tetrahütilamonyumhekzaflorofosfat elektrolit çözeltisinde, ölçümden önce elektrolit çözelti argon gazınca doyurularak voltametrik ölçümler gerçekleştirilmiştir. Şekil 4.6’da görüldüğü üzere KP-2 ve KP-2S polimerleri ana zincirdeki polaronik (radikal katyon) ve bipolaronik yapı (diradikal katyon) oluşumu dolayısıyla iki basamaklı tersinir bir yükseltgenme davranışına sahiptirler. KP-2S polimerinin yükseltgenme basamağı beklenildiği gibi daha düşük potansiyelde gerçekleşmiştir. Bunun sebebi siloksan yan grupların kendi kendine organize olup hedeflenildiği şekilde substrat yüzeyinde düzgün bir morfoloji oluşturmaları ve aynı zamanda KP-2S polimerindeki siloksan yan gruplar ile ana zincirdeki konjuge π sistemi arasındaki etkileşimden kaynaklanmaktadır. KP-2 polimerinde 1,8 V’a kadar elektroaktivite gözlenirken, 1,8 V’un üzerindeki potansiyellere çıkıldığında bozunma gözlenmiştir. Bu polimerin siloksan ile fonksiyonlandırılması sonucu elde edilen KP-2S polimerinde ise hem 2.1 V’a kadar çıkılabilmiş hem de yükseltgenme davranışının tersinir özelliğinin daha belirgin olduğu gözlenmiştir. Piklerin tersinir oluşu, polimer yapısına alınan yükün tekrar kolaylıkla geri verilebildiğinin bir göstergesidir. Bu tersinir elektroaktivite sayesinde bu polimerin optoelektronik uygulamalarda daha iyi bir performansa sahip olacağının açık bir göstergesidir.



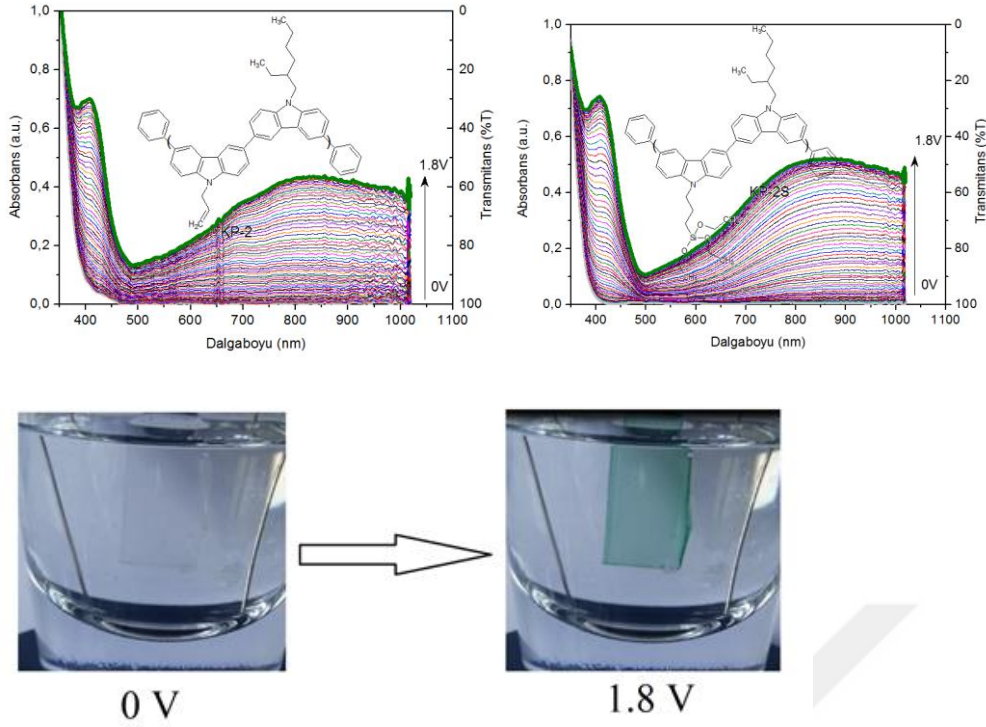
Şekil 4.6. KP-2 ve KP-2S polimerlerinin döngüsel voltametri ölçümleri

Polimerlerin UV-vis ölçümleri, kloroform içerisindeki çözeltileri hazırlanarak alınmıştır. Şekil 4.7’de ki ölçüm sonuçlarından da görüldüğü gibi KP-2 ve KP-2S polimerinin her ikisinde 400-700 nm aralığındaki görünür bölgede absorpsiyonu yoktur. Bu durum nötralde şeffaf renge sahip olduğunu gösterir. KP-2S polimerinin 315 nm’de daha şiddetli pik verdiği görülmüş ve aynı zamanda bu pikin bir miktar kırmızı bölgeye kaydığı gözlenmiştir. KP-2S polimerinin sahip olduğu siloksan yan gruplarının ana zincirdeki konjuge yapı ile etkileşimi sonucunda $\pi - \pi^*$ geçişlerinin etkilenmesi sonucunda meydana gelen band şiddetlenerek, bir miktar kırmızıya kayma (red-shift) meydana gelmiştir.



Şekil 4.7. KP-2 ve KP-2S polimer çözeltilerinin UV-görünür bölge absorpsiyon spektrumu

ITO/Cam şeffaf elektrot yüzeyine kaplanmış KP-2S polimer filme uygulanan potansiyele bağlı olarak filmin renginde meydana gelen değişimler (elektrokromik davranış) spektroelettrokimyasal ölçümlerle belirlenmiştir. Döngüsel voltametri ölçümlerinde görüldüğü gibi çalışmamızdaki karbazol polimerleri iki farklı yükseltgenme basamağına sahiptir (Şekil 4.6). Birinci yükseltgenme basamağı, Şekil 4.8’de görüldüğü üzere 825 nm dalga boyunda bir absorpsiyon pikinin oluşmasına sebep olurken, ikinci yükseltgenme basamağı absorpsiyon pikinin 675 nm civarına kaymasına sebep olmuştur. UV-görünür bölge spektrumunda görünür bölgede herhangi bir geçişin olmaması sebebiyle polimer filmin rengi başlangıçta şeffafken uygulanan potansiyel arttıkça renklerinin yeşile dönüştüğü görülmüştür(Şekil 4.7). KP-2 polimer filmi maksimum transmitans değişiminin gözlemlendiği 800 nm civarında yaklaşık olarak %40’lık bir değişim gösterirken, daha düzgün bir morfolojiye sahip KP-2S polimer filme ait transmitans değişiminin %55 civarlarına kadar yükseldiği gözlenmiştir.

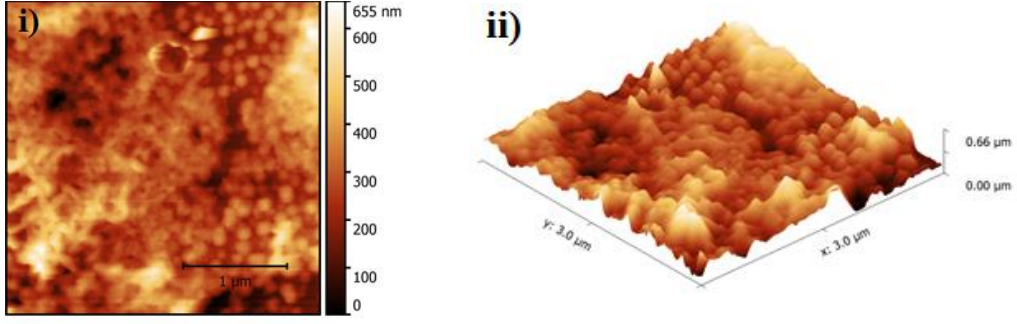


Şekil 4.8. KP-2 ve KP-2S polimer filmlerinin spektrofotometre ölçüm sonuçları ve elektrokimyasal yöntemle kaplanmış filmin görüntüsü

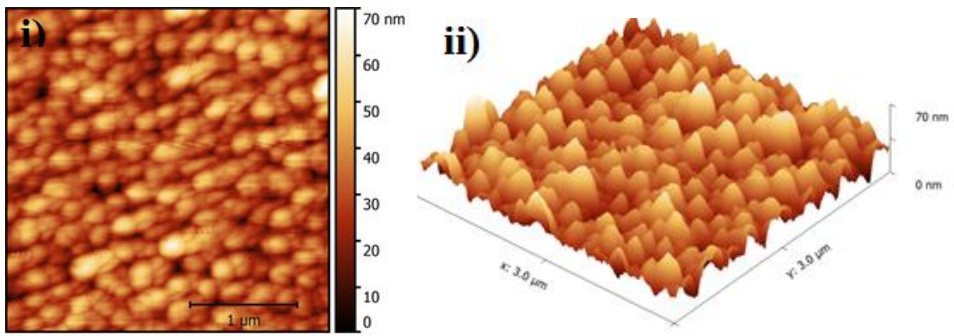
4.1.3.Yüzey Karakterizasyonları

4.1.3.1.Atomik Güç Mikroskobu (AFM)

Çalışmamızın başında da belirtildiği gibi elektrokromik performansta yüzey morfolojisi önemli bir etkiye sahiptir. Siloksan yan grupların kendi kendine organize olabilmesi ve ayrıca silanlı karbazol polimeri KP-2S'in TFA ile muamele edilerek Si-O-Si ağ yapısında çapraz bağlanmanın gerçekleştirilmesi amaçlanmıştır. ITO/Cam şeffaf elektrot yüzeyine kaplanmış KP-2 ve KP-2S polimer filmlerinin AFM görüntüleri alınarak KP-2 polimer filmin yüzey pürüzlülüğü (RMS) değerinin 52 nm olduğu görülürken, siloksan yan gruplara sahip KP-2S polimer filmin yüzey pürüzlülüğü (RMS) değerinin 6 nm olduğu, RMS değerinin yaklaşık on kat azaldığı tespit edilmiştir. Yüzey pürüzlülük değerinin KP-2S polimerinin kendi kendine organize olabilen Si gruplarının, Si-O-Si ağ yapısında oluşturmasıyla film morfolojisinin KP-2 polimerine göre çok daha iyi olduğu açık bir şekilde görülmektedir (Şekil 4.9). Elde edilen ve düzgün bir morfolojiye sahip olan KP-2S polimeri elektronların tabakalar arasında sönümlenmeden taşınabildiği mesafe olarak bilinen 20-100 nm eksiton difüzyon aralığında bir faz ayrımının olduğu açıkça görülmektedir (Şekil 4.10).



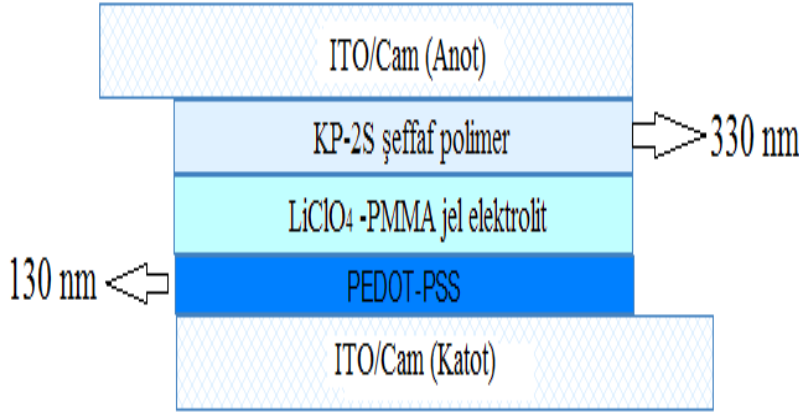
Şekil 4.9. KP-2 polimer filminin AFM görüntüsü i) topografi görüntüsü ii) yüzey şeklinin görüntüsü



Şekil 4.10. KP-2S filminin AFM görüntüsü i) topografi görüntüsü ii) yüzey şeklinin görüntüsü

4.2.Elektrokromik Cihaz Denemeleri

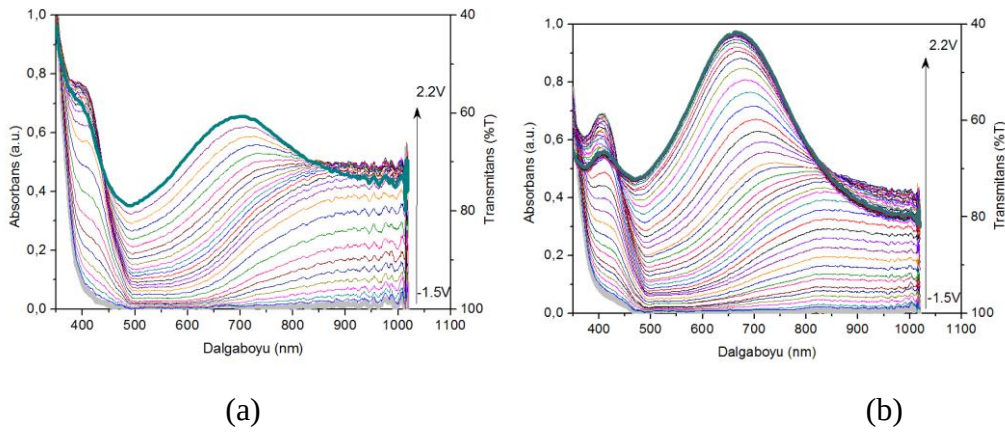
ITO/Cam//Elektrokromik polimer (330 nm)/Jel Elektrolit/PEDOT:PSS (130 nm)//ITO/Cam konfigürasyonunda 5cmx4cm boyutunda çok tabakalı elektrokromik cihaz hazırlanmıştır (Şekil 4.11).



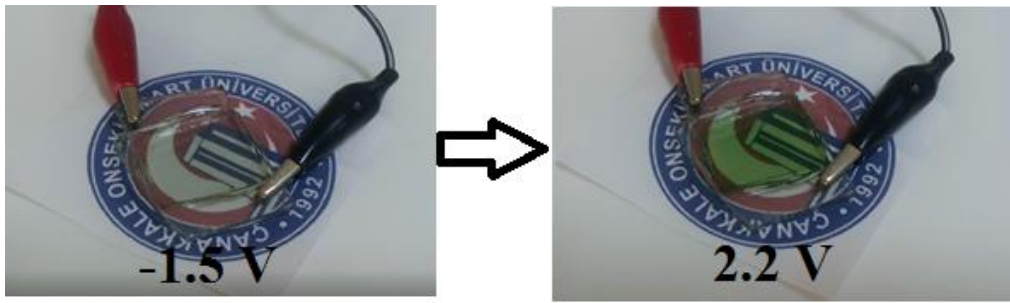
Şekil 4.11. ITO/Cam//KP-2S (330 nm)/Jel Elektrolit/PEDOT:PSS (130 nm)//ITO/Cam konfigürasyonunda çok tabakalı elektrokromik cihaz gösterimi

Hazırlanan elektrokromik cihaz performansları spektroeletrokimyasal ölçümler ile incelenmiştir. Cihaz oluşumunda katmanlar arasındaki jel elektrolitin varlığı ve aktif alanın büyümesi sebebiyle uyarılan iyonların merkeze tamamen ulaşmasını sağlamak ve yükseltgenmenin tam anlamıyla gerçekleşebilmesi adına, yükseltgenme potansiyeli olan 1.8 V değeri 2.2 V'a kadar çıkartılmıştır. Cihazların uygulanan potansiyel karşısında verdikleri optik cevap UV-Vis absorpsiyon spektrofotometre (UV-Vis) cihazıyla incelenmiştir. KP-2 ve KP-2S ile oluşturulan her iki cihazın da nötral basamakta şeffaf oldukları görülmektedir. Cihazlara uygulanan pozitif potansiyel varlığında eş zamanlı bir şekilde karbazollü polimerin yükseltgenmesi PEDOT: PSS tabakasının indirgenmesi ile 420 nm ve 825 nm dalga boylarında absorpsiyon piki şiddetlenmeye başlamış ve cihaz koyu yeşil renge dönüşmüştür (Şekil 4.12ii). Yükseltgenme basamağındaki elektrokromik cihazların tekrar indirgenip şeffaf hale dönebilmeleri için ise -1.5 V potansiyele kadar düşülmüştür. KP-2S polimeriyle oluşturulan cihaz, yapısındaki siloksanlı yan gruplar sayesinde daha düzgün bir morfoloji oluşturduğu, döngüsel voltametri ölçüm sonuçlarında ve UV-görünür bölge absorpsiyon spektrumu ölçümlerinde bahsedildiği sebepler doğrultusunda daha yüksek bir kontrast geçişi göstermiş ve daha iyi bir renk verimine sahip olduğu görülmüştür (Şekil 4.12b). En yüksek kontrast geçişinin meydana geldiği 675 nm'deki absorpsiyon bandında, polimerlerin renk geçişine dair bilgi veren yüzde geçirgenlik değişimi KP-2 cihazında yaklaşık %42'ler değerinde iken, KP-2S cihazında %49'lara ulaşmıştır(Şekil 4.12a,b).

i)



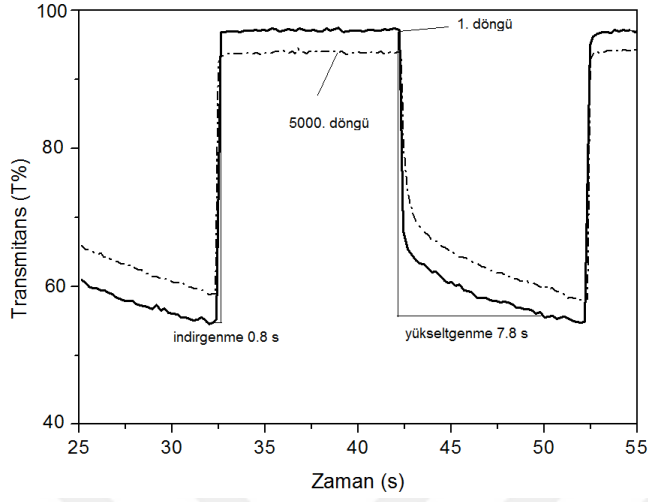
ii)



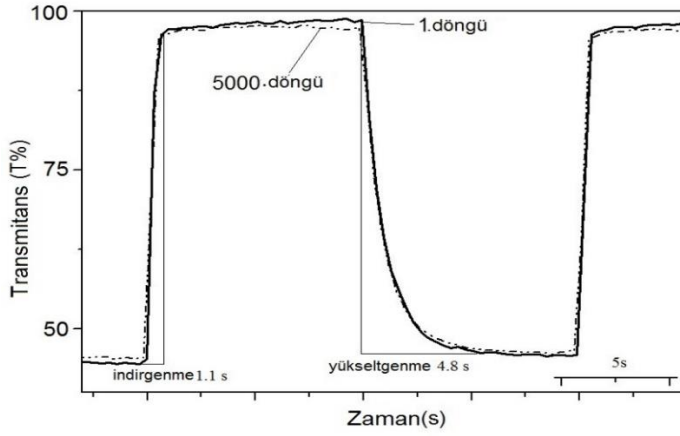
Şekil 4.12. i) ITO/Cam//elektrokromik polimer (330 nm)/Jel Elektrolit/PEDOT:PSS (130 nm)//ITO/Cam konfigürasyonunda çok tabakalı elektrokromik cihazın spektrofotometre ölçüm sonucu a) KP-2 polimerine ait ölçüm b) KP-2S polimerine ait ölçüm, ii) KP-2S cihazının uygulanan potansiyele karşı optik davranışı

Elektrokromik cihaz uygulamalarının kararlılık testleride CV ve UV-Vis teknikleri eşzamanlı uygulanmıştır. Cihazlara 10'ar saniye periyotlarla -1.5 V ve 2.2 V değerleri uygulanarak artma ve azalmanın gerçekleştiği 675 nm absorpsiyon pikinde gerçekleşen transmittans değişimleri incelenmiştir. KP-2 elektrokromik cihazın şeffaf formdan yeşil renge geçiş süresi 0.8 s, yeşil renkten tekrar şeffaf forma geçiş süresi ise 7.8 s olarak tespit edilmiştir ve 10'ar saniye aralıklarla -2.2 ve 2.2 V uygulanması ile yapılan 5000 tarama sonucunda, optikçe %80 ne yakın bir oranda kararlılığını koruduğu saptanmıştır (Şekil 4.13). KP-2S cihazının ise şeffaf formdan yeşil renge geçiş süresi 1.1 s, yeşil renkten tekrar şeffaf forma geçiş süresi ise 4.8 s olarak tespit edilmiştir ve aynı potansiyel değerlerinin 10'ar saniye aralıklarla uygulanmasıyla 5000 tarama sonucunda, cihazın optikçe %98'den büyük bir oranda kararlılığını koruduğu saptanmıştır (Şekil 4.14). KP-2S polimerinin diğer fonksiyonlandırılmamış KP-2 polimerine nazaran daha iyi bir elektrokromik aktivite

göstermesinin sebebinin düzgün bir film morfolojisine sahip olması dolayısıyla uygulanan potansiyel varlığında elektrolit iyonlarının rahatça polimer birimine girip çıkabilmesidir.



Şekil 4.13. ITO/Cam//KP-2 (330 nm)/Jel Elektrolit/PEDOT:PSS (130 nm)//ITO/Cam konfigürasyonunda çok tabakalı elektrokromik cihazın transmittans ölçümü



Şekil 4.14. ITO/Cam//KP-2S (330 nm)/Jel Elektrolit/PEDOT:PSS (130 nm)//ITO/Cam konfigürasyonunda çok tabakalı elektrokromik cihazın transmittans ölçümü

BÖLÜM 5

SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Günümüz şartlarında enerjinin daha verimli kullanılabileceği ve tasarruf vaat eden teknolojilerin gerekliliği kabul görmüş önemli toplumsal konulardandır. Binaların enerji tüketim miktarı toplam enerji tüketiminde yüksek bir paya sahiptir. Tasarruflu bina tasarımlarında büyük bir etkiye sahip olacak akıllı cam teknolojisi, bu alandaki ilerlemeler için büyük önem ve gelecek vaat etmektedir.

Bu tez çalışmasında da özellikle akıllı cam uygulamaları için büyük bir öneme sahip nötral basamakta şeffaf özellik gösterebilen alil yan gruplara sahip KP-2 polimeri ve alil yan gruplarının siloksan gruplara dönüştürülmesiyle elde edilen KP-2S polimerlerinin ITO yüzeyine kaplanmasıyla elektrokromik cihaz uygulamaları gerçekleştirilmiş ve performansları karşılaştırılmıştır (Çizelge 5.1).

Çizelge 5.1. Elektrokromik cihazlarına ait elektroaktivitelerine ait veriler

Elektrokromik cihaz	Optik kontrast değişimi (%T)	Cevap zamanı (s)	5000 döngü sonrasındaki optik aktivite (%)
KP-2	675nm %42	Yükseltgenme: 0.8 İndirgenme: 7.8	~ 80
KP-2S	675 nm %49	Yükseltgenme: 1.1 İndirgenme: 4.8	>98

Literatürde genelde nötral basamakta renkli yükseltgendiğinde şeffaflaşan polimerler üzerine çalışılmıştır. Günlük hayatta bilindiği gibi çamlar şeffaf formda kullanılırlar. Nötralde renkli olan bir polimerden oluşturulan bir akıllı camı şeffaf formda tutabilmek için bir potansiyel uygulamak gerekmektedir. Bu da iki farklı handikapa yol açar. Bunlardan birincisi enerji tasarrufu için imal edilen bir camı şeffaf formda tutabilmek için tekrar enerji harcama gereksinimidir. İkincisi ise şeffaf formda tutabilmek için sürekli yükseltgenme basamağında tutulan bir camın aktif tabakasında kullanılan polimerde meydana gelebilecek dayanıklılık problemleridir. Bu sebeple, bu tez çalışmasında kullanılan karbazol gruplara sahip polimerlerin nötralde şeffaf oluşları elektrokromik cam uygulamalarında büyük öneme sahiptir.

Çalışmamızda kararlılığı yüksek, nötral basamakta şeffaf renge sahip olması gibi avantajlara sahip KP-2 karbazol polimerine kendi kendine organize olabilen ve substrat yüzeyinde düzgün istiflenmeyi sağlayan siloksan yan gruplar eklenerek daha yüksek elektroaktiviteye sahip KP-2S polimeri oluşturulmuştur. Şekil 4.9 ve Şekil 4.10'da verilen sırasıyla KP-2 ve KP-2S polimerlerine ait AFM görüntülerinde yapıya eklenen siloksan gruplarının ve bu siloksan grupların TFA ile muamele edilmesiyle oluşan Si-O-Si ağ yapısının film morfolojisini iyileştirdiği açık bir şekilde görülmüştür. Uyarılan eksitonların sönmürlenmeden bir üst tabakaya taşınabildiği optimum mesafe olan 20-100 nm uzaklığı daha pürüzsüz bir yüzeye sahip KP-2S filmde oluşarak eksitonların sönmürlenmeden taşınabilmesini sağlanmıştır. Ayrıca cihaz yapısındaki jel elektrolitteki iyonlar KP-2S polimerinin substrat yüzeyinde oluşturduğu yapıyla cihaz yapısındaki elektrolit iyonlarının polimer birimine rahat girip çıkmasıyla daha tersinir ve daha kararlı bir elektroaktivite göstermiştir. KP-2S filmi Çizelge 5.1' de verilen elde edilen sonuçlar ışığında siloksan grupların film morfolojisinde sağladığı iyileşmeyle film elektroaktivitesini artırdığı söylenebilir.

5cmx4cm boyutunda ITO/Cam//elektrokromik polimer (330 nm)/Jel Elektrolit/PEDOT:PSS (130 nm)//ITO/Cam kararlılık, konu üzerine araştırmaların devam ettirilmesiyle daha büyük ebatlarda da sprete konfigürasyonunda çok tabakalı elektrokromik cihazlarda elde edilen 5000 döngü sonrasında % 98'den büyük bir kaplama yöntemleriyle hazırlanacak akıllı cam uygulamalarının, daha az maliyetle günlük hayatlarımızda da kullanılabilir bir teknoloji olmasında büyük bir rol oynayacağı düşünülmektedir.

KAYNAKLAR

- Amb, C. M., Dyer, A. L., Reynolds, J. R., 2011. Navigating the color palette of solution processable electrochromic polymers, *Chemistry of Materials*, 23, 397-415.
- Barna G.G., Fish J.G., 1998. An improved electrochromic display using an asymmetrical viologen, *Journal of The Electrochemical Society*, 128, 1290-1292.
- Beaujuge P.M., Ellinger S., Reynolds J.R., 2008. Spray processable green to highlytransmissive electrochromics via chemically polymerizable donor-acceptor heterocyclic pentamers, *Advanced Materials*, 20, 2772-2773.
- Beaujuge P. M., Reynolds J. R. 2010. Color Control in pi-Conjugated Organic Polymers for Use in Electrochromic Devices. *Chemical Reviews*, 110, 268-320.
- Crandall ve ark., 1976). Crandall R.S., Faughnan B.W., 1976. Dynamics of coloration of amorphous electrochromic films of WO₃ at low voltages, *Applied Physics Letters*, 28, 95-97.
- Cypryk M., Apeloig Y., 2001. Mechanism of the Acid-Catalyzed Si-O Bond Cleavage in Siloxanes and Siloxanols. A Theoretical Study, *Organometallics*, 21, 2165-2175.
- Durmus A., Gunbas G., Camurlu P., Toppare L. A., 2007. Neutral state green polymer with a superior transmissive light blue oxidized state, *Chemical Communications*, 31, 3246-3248. b) Gunbas G., Durmus A., Toppare L., 2008. Could Green be Greener Novel Donor-Acceptor-Type Electrochromic Polymers:Towards Excellent Neutral Green Materials with Exceptional Transmissive Oxidized States for Completion of RGB Color Space, *Advanced Materials*, 20, 691-695.
- Fink J.K., 2014. High performance polymer (second edition) , William Andrew, 1-42.
- Granqvist C.G., 2014. Electrochromics Fors Mart Windows: Oxide-Based Thin Films And Devices, *Thin Solid Film*, 564, 1-38.
- Gülfidan D., Sefer E., Koyuncu S., Acar M.H., 2014. Neutral state colorless electrochromic polymer network effect on electrochromic, *Polymer*, 55, 5998-6005.
- Hsiao S., Hsueh J., 2015., Electrochemical synthesis and electrochromic properties of new conjugated polycarbazoles from di(carbazol-9-yl)- substituted triphenylamine and N-

- phenylcarbazole derivatives, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 758, 100-110.
- Huang J., Hsu C., Hu C., Chu C., Ho K., 2010. The Influence of Charge Trapping on the Electrochromic Performance of Poly(3,4-alkylenedioxythiophene) Derivatives, *Applied Materials And Interfaces*, 2, 351-359.
- Jensen J., Hösel M., Dyer A. L., Krebs F. C., 2015. Development and Manufacture of Polymer-Based Electrochromic Devices, *Advanced functional materials*, 25, 2073-2090.
- Karon K., Lapkowski M., 2015. Carbazole electrochemistry: a short review, *J Solid State Electrochem*, 19, 2601–2610.
- Kocaeren A.A., 2015. Electrochemical synthesis and electrochromic application of a novel polymer based on carbazole, *Original Research Article*, 24, 219-226.
- Koyuncu S., Gultekin B., Zafer C., Bilgili H., Can M., Demic Ş., Kaya İ., Icli S., 2009. Electrochemical and optical properties of biphenyl bridged-dicarbazole oligomer films: Electropolymerization and electrochromism, *Electrochimica Acta*, 54, 5694-5702.
- Kuroda K., Shimojima A., Kawahara K., Wakabayashi R., Tamura Y., Asakura Y., Kitahara M. 2014. Utilization of Alkoxysilyl Groups for the Creation of Structurally Controlled Siloxane-Based Nanomaterials, *Chemistry of Materials*, 26, 211–220.
- Lee C.H., Lim H.S., Kim J., Cho J.H., 2011. Counterion-Induced Reversibly Switchable Transparency in Smart Windows, *ACS Nano*, 5, 7397-7403.
- Licciulli A., Lisi D., 2001/2002. Electrochromic Glass *Scienza e Tecnologia dei Materiali Ceramici*; Corso di laurea in Ingegneria dei Materiali A.A.
- Mortimer R.J., Graham K.R., Greiner C.R., Reynolds J.R., 2009. Influence of the Film Thickness and Morphology on the Colorimetric Properties of Spray-Coated Electrochromic Disubstituted 3,4 Propylenedioxythiophene Polymers, 1 (10), 2269-2276.
- Muthurasu A., Ganesh V., 2012. Electrochemical characterization of Self-assembled Monolayers (SAMs) of silanes on indium tin oxide (ITO) electrodes – Tuning electron transfer behaviour across electrode–electrolyte interface, *Journal of Colloid*

and Interface Science, 374, 241-249

- Orel B., Jese R., Aljaz V. , Lavren U., Stangar C., 2004. Hydrolysis and Solvolysis of Methyltriethoxysilane Catalyzed with hcl or Trifluoroacetic Acid: IR Spectroscopic and Surface Energy Studies, *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 34, 251-265.
- Otley MT, Alamer FA, Zhu Y, Singhaviranon A, Zhang X, Li M, Kumar A, Sotzing GA., Acrylated poly(3,4-propylenedioxythiophene) for enhancement of lifetime and optical properties for single-layer electrochromic devices, *ACS Appl Mater Interfaces*. 12, 1734-1739, 2014.
- Ren Z., Yan S., 2016. Polysiloxanes for optoelectronic applications, *Progress in Materials Science*, 83, 383-416.
- Roncali J. 2007. Molecular engineering of the band gap of pi-conjugated systems: Facing technological applications, *Macromolecular Rapid Communications*, 28, 1761-1775
- Sezgin M., Ozay M., Koyuncu S., Ozay H., Koyuncu F.B., 2015. A neutral state colorless phosphazene/carbazole hybriide dendron and its electrochromic device application, *Chemical Engineering Journal* , 274, 282-290.
- Shi P., Amb C.M., Dyer A.L., Reynolds J.R., 2012. Fast Switching Water Processable Electrochromic Polymers, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 4, 6512–6521.
- Sonmez G., Shen C.K. F., Rubin Y., Wudl F. A., 2004. Red, green, and blue (RGB) polymeric electrochromic device (PECD): The dawning of the PECD era, *Angewandte Chemie-International Edition*, 43, 1498-1502
- Tahtali G., Has Z., Doyranli C., Varlikli C., Koyuncu, S., 2016. Solution processable neutral state colourless electrochromic devices: effect of the layer thickness on the electrochromic performance, *Journal of Materials Chemistry C*, 4 (42),10090-10094.
- Uduma Y.A., Hizliateş C.G., Ergün Y., Toppare L., 2015. Electrosynthesis and characterization of an electrochromic materialcontaining biscarbazole-oxadiazoleunits and its application in anelectrochromic device, *Thin Solid Films*, 595, 61-67.
- Usluer O., Koyuncu S., Demic S., Janssen R. A. J., 2011. A Novel High-Contrast Ratio

Electrochromic Material from Spiro[cyclododecane-1,9'-fluorene]bicarbazole. J Polym Sci Pol Phys, 49, 333-341.

Xua C., Zhaoa J.,*, Wangb M., Wangb Z., Cuia C., Kongc Y., Zhanga X., 2015.

Electrosynthesis and characterization of a neutrally colorless electrochromic material from poly(1,3-bis(9H-carbazol-9-yl)benzene) and its application in electrochromic devices, Electrochimica Acta, 75, 28-34.



ÖZGEÇMİŞ

KİŞİSEL BİLGİLER

Adı Soyadı : Zeynep GÜNGÖR

Doğum Yeri : MALATYA

Doğum Tarihi : 05.05.1990

EĞİTİM DURUMU

Lisans Öğrenimi : İnönü Üniversitesi Mühendislik :Fakültesi Kimya Mühendisliği Bölümü
– Malatya

Yüksek Lisans Öğrenimi : Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü
Enerji Kaynakları ve Yönetimi Anabilim Dalı

Bildiği Yabancı Diller : İngilizce

BİLİMSEL FAALİYETLERİ

a) Yayınlar -SCI

Tahtali G., Has Z., Doyranli C., Varlikli C., Koyuncu, S., 2016. Solution processable neutral state colourless electrochromic devices: effect of the layer thickness on the electrochromic performance, Journal of Materials Chemistry C, 4 (42),10090-10094.

b) Bildiriler -Uluslararası -Ulusal

Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi Trakya Üniversiteler Birliği (TÜB) Lisansüstü Öğrenci Kongresinde 'Akıllı Cam Uygulamalarında Fonksiyonlandırılmış Karbazol Polimerleri' başlıklı sözlü sunum

Hacettepe Üniversitesi 6. Ulusal Polimer Bilim ve Teknoloji Kongresinde 'Nötral Basamakta Şeffaf Özellik Gösteren Siloksan Yan Gruplu İşlenebilir Karbazol Polimerinin Elektrokromik Uygulamaları'adlı poster sunumu

Ankara Üniversitesi 2.Uluslararası Kimya Mühendisliği Öğrenci Kongresinde 'Çapraz Bağlı Anyonik Poliakrilamid Hidrojellerinin Boyar Madde İle Etkileşimlerinin Ve Adsorpsiyon Kinetiğinin İncelenmesi' adlı poster sunumu

c) Katıldığı Projeler

Kendiliğinden Organize Olabilen Donör-Akseptör Tipi Konjuge Polimerler ve Fotovoltaik Uygulamaları adlı Tübitak projesinde 01/03/2015 - 01 /09 /2016 tarihleri arasında burslu proje asistanlığı

Akıllı Cam Uygulamalarında Kullanılabilecek Siloksan Fonksiyonlandırılmış Karbazol Polimeri adlı BAP projesi

İLETİŞİM

E-posta Adresi : zynp.has@gmail.com