Elektrokromik Nano Sensör

Omar Thaer Haqi Albayati

YÜKSEK LİSANS TEZI

Fizik Anabilim Dalı

Temmuz 2022

Electrochromik Nano Sensor

Omar Thaer Haqi Albayati

MASTER OF SCIENCE THESIS

Department of Physics

July 2022

Elektrokromik Nano Sensör

Omar Thaer Haqi Albayati

Eskişehir Osmangazi Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Lisansüstü Yönetmeliği Uyarınca

Fizik Anabilim Dalı

Yüksek Enerji ve Plazma Fiziği Bilim Dalında

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Olarak Hazırlanmıştır

Danışman: Prof. Dr. Suat Pat

Temmuz 2022

ETİK BEYAN

Eskişehir Osmangazi üniversitesi fen bilimleri enstitüsü tez yazım kılavuzuna göre, Prof. Dr. Suat PAT danışmanlığında hazırlamış olduğum “Elektrokromik Nano Sensör” başlıklı YÜKSEK LİSANS tezimin özgün ve bağımsız bir çalışma olduğunu; tez çalışmamın tüm aşamasında bilimsel etik ilke kurallarına uygun davrandığımı; tezimde sunduğum bilgileri, verileri akademik ve bilimsel etik kurallarına uygun olarak elde ettiğimi ve tez çalışmamda yararlandığım eserlere kaynak gösterdiğimi, bilgi, belge ve sonuçları bilimsel etik kurallarına uygun sunduğumu beyan ederim. 18/07/2022

Omar Thaer Haqi Albayati

ÖZET

Bu tez çalışmasında, CuO-SnO nanokompozit ince filmlerin filmlerin elektrokromik nano sensör olabilme özellikleri incelenmiştir. Reaktif olmayan bir TVA tekniği kullanılarak CuO-SnO nanokompozit ince filmlerin hazırlandı. CuO-SnO nanokompozit ince filmlerin optik ve yüzey özellikleri UV-Vis spektrofotometrisi ve AFM kullanılarak analiz edildi. UV-Vis spektrofotometre kullanılarak biriktirilen filmlerin geçirgenlik, absorbans, yansıma, kırılma indisi ve optik bant aralığı belirlendi. AFM ve alan emisyon taramalı elektron mikroskobu ölçümleri kullanılarak, biriken tabakaların kompaktlık, homojenlik ve düşük pürüzlülük sergilediği bulunmuştur. Bant aralığının büyüklüğü, biriktirme, renklendirme ve ağartma sırasında da elde edildi. CuO-SnO nanokompozit ince filmler için empedans değerlerinin gerçek ve görüntüleme kısımları arasında, aralarındaki ilişkinin neredeyse doğrusal olduğu bir Nyquist grafiği elde edildi. Empedans vs frekans keskin bir düşüş gösterdi. CuO-SnO nanokompozit ince filmlerin kronoamperometri tepkisi, akım tepelerinde bir miktar dalgalanma ile tepki süresinin yaklaşık 10s olduğu yerde incelenmiştir. Elektrokimyasal çalışma, CuO-SnO numuneleri için çok hızlı renk-ağartıcı kinetiği, iyi tersinirlik ve renklendirme verimliliği gösterdi.

Anahtar Kelimeler: Elektrokromizm, elektrokromik aygıt, ince film, CuO-SnO nanokompozit.

SUMMARY

In this thesis work, the electrochromic nanosensor properties of CuO-SnO nanocomposite thin films were studied. CuO-SnO nanocomposite thin films were prepared using the non-reactive thermionic vacuum arc technique. The analysis of the optical, and surface properties of CuO-SnO nanocomposite thin films was carried out using UV–Vis spectrophotometry, and atomic force microscopy (AFM). The transmittance, absorbance, reflectance, refractive index, and optical band gap of the deposited films were determined by using UV–Vis spectrophotometer. Using the atomic force microscopy and field emission scanning electron microscopy measurements, it is found that the deposited layer shows compactness, homogeneousity, and low roughness. The magnitude of the band gap were also obtained at as-deposition, coloration, and bleaching. A Nyquist plot was obtained between real and imaging parts of impedance values for the CuO-SnO nanocomposite thin films, where the relationship between them is almost linear. The impedance vs frequency showed a sharp decrease. Chronoamperometry response of CuO-SnO nanocomposite thin films was studied, where the response time was approximately 10s with some fluctuation in the current peaks. The electrochemical study showed very fast color-bleach kinetics, good reversibility, and coloration efficiency for CuO-SnO samples.

Keywords: Electrochromism, electrochromic device, thin film, CuO-SnO nanocomposite.

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖZET ..... **v**
SUMMARY ..... **vi**
İÇİNDEKİLER ..... **vii**
ŞEKİLLER DİZİNİ ..... **x**
ÇİZELGELER DİZİNİ ..... **xiii**
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ ..... **xiv**
1. GİRİŞ VE AMAÇ **1**
2. LİTERATÜR ARAŞTIRMASI **4**
3. ELEKTROKROMİZM VE ELEKTROKROMİK AYGITLAR **9**
3.1. Elektrokromizm 9
3.2. Elektrokromik (EC) Cihazı 9
3.2.1. Substrat (Alttaş) 10
3.2.2. Şeffaf iletken elektrot 10
3.2.3. İyon depolama katmanı 11
3.2.4. Elektrolit 11
3.2.4. Elektrokromik tabakası 12
3.3. Elektrokromik Malzemeler 12
3.3.1. İnorganik elektrokromik malzemeler 12
3.3.2. Organik elektrokromik malzemeler 15
3.4. Akıllı (Değiştirilebilir) Camlar 17
3.4.1. Pasif cam sistemi 17
3.4.1.1. Termokromik camlar 18
3.4.1.2. Fotokromik camlar 18
3.4.2. Aktif cam sistemi 19
3.4.2.1. Elektrokromik camlar 19
3.4.2.2. Nanokristal cam içi elektrokromik 20
3.4.2.3. Gazokromik cam 21

Sayfa

3.4.2.4. Sıvı kristaller camlar 22
3.4.2.5. Askıya alınmış parçacık cihazları 23
3.4.2.6. Elektrokinetik piksel camları 24
3.4.2.7. Elastomer-deformasyon ayarlanabilir cam 25
3.4.2.8. Akışkan doldurulmuş cam teknolojisi 25
3.5. Elektrokromik sensörler 26
3.5.1. Cihaz yapısı 26
3.5.2. Elektrokromik sensörlerdeki güç kaynakları 28
3.5.2.1. Harici olarak çalışan sensörler 28
3.5.2.2. Kendi kendine çalışan sensörler 29
4. KULLANILAN YÖNTEMLER VE CİHAZLAR 30
4.1. Termiyonik Vakum Ark (TVA) 30
4.2. Atomik Kuvvet Mikroskobu (AFM) 32
4.2.1. Temas mod 34
4.2.2. Temassız (çekim) mod 34
4.2.3. Tıklatma (kesikli) mod 35
4.3. Ultraviyole Görünür (UV-Vis) Spektroskopisi 36
4.3.1. Elektromanyetik spektrum 36
4.3.2. Elektronik geçişi 38
4.3.3. Spektrofotometre prensibi 39
4.3.4. UV-VİS Spektrofotometre enstrümantasyon 40
4.3.4.1. Radyan enerji kaynakları 41
4.3.4.2. Dalga boyu seçiciler 41
4.3.4.3. Örnek konteynerler 41
4.3.4.4. Dedektör cihazları 42
4.3.4.5. Amplifikasyon ve okuma 42
4.4. Potansiyostat (Gamry Reference 3000 ve Elektrokromik Testler) 42
4.4.1 Potansiyostatın üç elektrot sistemi 42
4.4.1.1 Çalışma elektrodu 43
4.4.1.2 Referans elektrot 44

Sayfa

4.4.1.3 Karşı elektrot 44
4.4.2. Potansiyostatın çalışma prensipleri 44
4.5. Elektrokromik Hesaplamalar 45
4.5.1. Çevrimsel voltametri (CV) 45
4.5.2. Kronoamperometri (CA) 48
4.5.3. Kronokoülometri (CC) 49
4.5.4. Elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS) 50
5. BULGULAR VE TARTIŞMA 54
5.1. Termiyonik Vakum Ark (TVA) Sonuçları 54
5.2. Atomik Kuvvet Mikroskobu (AFM) Sonuçları 55
5.3. UV-Vis Spektroskopi Sonuçları 57
5.4. Elektrokromik Sonuçları 62
5.4.1. Çevrimsel voltametri (CV) ölçümleri 62
5.4.3. Kronoamperometri (CA) ölçümleri 64
5.4.2. Nyquist grafiği 66
5.4.4. Yükü grafiği 67
6. SONUÇ VE ÖNERİLER 70
7. KAYNAKLAR DİZİNİ 72

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil **Sayfa**

2. 1. Elektrokromik malzeme geliştirme yol haritası. 4
3. 1. Elektrokromik uygulama örnekleri (a) Elektrokromik cam (b) Otomatik kararan araba dikiz aynası (c) Uçaklarda kullanılan optik geçirgenliği ayarlanabilir akıllı cam (d) Elektrokromik gözlük (e) Prelonic Teknolojileri ve (f) Siemens'in bir ürünü..... 9
3. 2. Elektrokromik cihaz yapısı. 10
3. 3. Katodik ve anodik renklendirmeye sahip geçiş metal oksitleri için periyodik tablonun elemanları. 13
3. 4. Viologen moleküllerinin elektrokimyasal geçişleri 15
3. 5. Bis-terpiridin ligandlarından (a) ve iki değerli geçiş metal iyonlarından (b) metal-süpramoleküler polielektrolitlerin (MEPE) (c) kendiliğinden montajı 16
3. 6. Termokromik cam işlemi. 18
3. 7. Fotokromik cam işlemi. 19
3. 8. Elektrokromik cam çalışma şeması. 20
3. 9. Nanokristal cam kompozit. 21
3. 10. Gazokromik cam kompozisyonu. 22
3. 11. Sıvı kristal cam işlemi. 23
3. 12. Askıya alınmış parçacık cihazlarının çalışması. 23
3. 13. Elektrokinetik piksel cam kompozisyonu. 24
3. 14. Elastomer deformasyonu ayarlanabilir cam işlemi. 25
3. 15. Akışkan doldurulmuş cam teknolojisi. 26
3. 16. Elektrokromik cihazların ana şeması: (a) Konvansiyonel elektrokromik cihazı (b) Elektrokromik sensör cihazı. 28
4. 1. TVA sisteminin şeması. 30
4. 2. Anot ve katot potansiyel düşüşün dağılımı. 31
4. 3. AFM çalışma prensiplerinin şematik diyagramı. 33
4. 4. AFM için kuvvet ve mesafe eğrisi. 34
4. 5. AFM modları: (a) Temas modu (b) Temassız mod (c) Tıklatma Modu. 36
4. 6. Elektromanyetik radyasyon ve elektromanyetik spektrumun sinüs dalgası gösterimi. 37

Şekil **Sayfa**

4. 7. UV-Vis spektroskopisinde bağlanma ve anti-bağlama elektronik durumları arasındaki farklı geçişler..... 39
4. 8. Spektrofotometrenin temel enstrümantasyonu. 40
4. 9. Üç elektrotlu bir sistemin basitleştirilmiş şeması 43
4. 10. Üç elektrotlu sisteme eşdeğer devre 44
4. 11. Çevrimsel voltametride kullanılan (a) üçgen uygulamalı potansiyel dalga biçimini ve (b) uygulanan potansiyele karşı akımın sonuç çıktısını gösteren diyagramlar..... 46
4. 12. Tipik kronoamperometrik şeması 48
4. 13. Adsorplanmış bir elektrokimyasal tür için CC'nin (yüke karşı zaman$^{1/2}$) temsili. 49
4. 14. (a) Sinüsoidal voltaj pertürbasyonu ve akım yanıtı, (b) karmaşık düzlemde empedans gösterimi. 51
4. 15. Empedans verilerinin sunumu için Nyquist grafikleri. 52
4. 16. İdeal bir davranış için Klasik Randles elektrik eşdeğer devresi. 52
5. 1. Cam alt tabaka üzerinde biriktirilmiş CuO-SnO nanokompozit ince filmlerin 2D görüntüsü. 56
5. 2. Cam alt tabaka üzerinde biriktirilmiş CuO-SnO nanokompozit ince filmlerin 3D görüntüsü. 56
5. 3. Cam alt tabaka üzerine biriktirilen CuO-SnO nanokompozit ince filmlerin yükseklik dağılım grafiği. 57
5. 4. CuO-SnO ince filmlerinin geçirgenlik grafiği. 59
5. 5. CuO-SnO ince filmlerinin absorbans grafiği. 59
5. 6. CuO-SnO ince filmlerinin optik bant aralığı grafiği. 60
5. 7. CuO-SnO ince filmin yansıma ile dalgaboyu değişimi. 61
5. 8. CuO-SnO ince filmlerin kırılma indisi ile dalgaboyu değişimi. 61
5. 9. CuO-SnO nanokompozit ince filmlerinin 100 mV/s tarama hızındaki CV eğrisi. 62
5. 10. CuO-SnO nanokompozit ince filmlerinin 200 mV/s tarama hızındaki CV eğrisi. 63
5. 11. CuO-SnO nanokompozit ince filmlerinin 300 mV/s tarama hızındaki CV eğrisi. 63
5. 12. CuO-SnO nanokompozit ince filmlerin CA eğrisi. 65
5. 13. CuO-SnO nanokompozit ince filmlerin RCA eğrisi. 65

Şekil **Sayfa**

5. 14. CuO-SnO nanokompozit ince filmlerin Nyquist grafiği. 67
5. 15. CuO-SnO nanokompozit ince filmler için Z(mod)-frekans grafiği. 67
5. 16. CuO-SnO nanokompozit ince filmlerin yük yuğunluk grafiğı. 68

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge **Sayfa**

5. 1. CuO-SnO nanokompozit için deşarj parametreleri. 54
5. 2. Cam alt tabaka üzerindeki CuO-SnO filmlerinin yüzey özellikleri. 57
5. 3. CuO-SnO nanocomposite thin film EC cihazları için hesaplanan renklenme verimliliği (η) değerleri. 69

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

Simgeler	**Açıklama**
C	Coulomb
d	Kalınlık
Eg	Enerji bant aralığı
eV	Elektronvolt
h	Planck sabiti
n	Kırma indisi
R	Yanısma
T%	Geçirgenlik
α	Absorpsiyon katsayısı
η	Renklenme verimliliği
λ	Dalga boyu

Kısaltmalar	**Açıklama**
ABS	Absorbans
AFM	Atomik kuvvet mikroskobuv
CA	Kronoamperometrik
CC	Kronokoülometri
CuO	Bakır(II) Oksit
CV	Çevrimsel voltametri
FTO	Flor kalay oksit
$LiClO_4$	Lityum perklorat
PC	Propilen karbonat
Q_{di}	İnterkalasyonsuz yük yoğunluğu
Q_i	İnterkalasyonlu yük yoğunluğu
RCA	Tekrarlamalı kronoamperometrik
SnO	Kalay(II) oksit
TVA	Termiyonik vakum ark

1. GİRİŞ VE AMAÇ

Dünya Enerji Konseyi'nin "Dünya Enerji Sorunları Monitörü 2022"ye göre (World Energy Council, 2022), enerji arzı günümüzün en kritik konularından biridir. Sürekli artan nüfus ve ekonominin gelişmesiyle birlikte, insan toplumu artık ciddi enerji ve çevre sorunlarıyla karşı karşıyadır. Yenilenemeyen enerji kaynaklarının büyük miktarlarda tüketilmesi, enerji krizine ve çevre düzensizliğine yol açan kilit noktadır. Günümüzde enerji, esas olarak karbondioksit (CO_2) ve diğer hava kirleticilerinin atmosfere salınmasıyla kömür, fosil, petrol ve gazın yakılmasından elde edilmektedir. Atmosferdeki bu değişiklik, iklim değişikliği, yükselen deniz seviyesi ve kaynak kıtlığı gibi seri sonuçlara yol açar. Bu nedenle güneş, rüzgar, okyanus (dalga ve gel-git) ve biyoenerji gibi temiz ve yenilenebilir enerji aramak ve geliştirmek önemlidir.

Son on yılda, Amerika Birleşik Devletleri'nde bina enerji kullanımının toplam birincil enerji tüketiminin %41'ini oluşturduğu görüldü. Ayrıca, küresel enerji ile ilgili CO_2 emisyonlarının %30'u bina sektöründeki enerji tüketimiyle bağlantılıdır[1] (Larsen vd., 2020). Bu nedenle ısıtma, soğutma ve aydınlatma kaynaklı bina enerji tüketimini azaltabilecek yeni teknolojilerin ve sürdürülebilir malzemelerin geliştirilmesi önemlidir. Çevre dostu yapı malzemeleri olarak başlıca uygulamaları olan bir araştırma alanı elektrokromik geliştirmedir.

Elektrokromizm olgusu, yeni bir “akıllı” malzeme sınıfı olarak kullandığımız malzemelerin ve cihazların tasarımını geliştirme kapasitesine sahiptir. Tanım olarak, elektrokromik özellikler sergileyen malzemeler, bir voltaj uygulaması yoluyla optik özelliklerinde (renk ve şeffaflık gibi) bir değişiklik gösterebilen malzemelerdir (Somani vd., 2003). Bununla birlikte, elektrokromik malzemeler, termokromik malzemeler gibi kendiliğinden oluşan bir dış uyarana bağımlı olmanın aksine, kolayca ayarlanabilme avantajına sahiptir. Ek olarak, bu malzemeler tipik olarak çok az uygulanan voltajla elektrokromik geçişlerine maruz kalabilirler ve bu durumu, elektrokromik bellek olarak bilinen bir fenomen olan ilave uyaran olmadan sürdürebilirler. Sonuç olarak, elektrokromik malzemeler, “akıllı” camlar gibi çevre dostu yapı malzemeleri için yoğun bir şekilde araştırılmıştır (Phan vd., 2021). Ek olarak, elektrokromik malzemeler, ekranlar (Wang vd.,

2019), akıllı camlar (Chang vd., 2020), göz kamaştırıcı aynalar (Xiao, 2011), ve optik sensörler (Ma vd., 2019) gibi diğer uygulamalar için kullanılma potansiyeline sahiptir.

İnce film, bir nanometre ila birkaç mikrometre aralığında bir kalınlığa sahip bir malzeme tabakasıdır (Ho, 2015). Farklı biriktirme yöntemlerini kullanarak ince filmler oluşturmak birçok endüstrinin temelidir. İnce film kaplama, bir substrat (alttaş) malzemesi üzerinde ince filmler oluşturma ve biriktirme işlemidir. Bu kaplamalar, metallerden oksitlere ve bileşiklere kadar çeşitli malzemelerden yapılabilir. İnce film kaplamalar ayrıca, alt tabaka performansının bazı unsurlarını değiştirmek veya iyileştirmek için kullanılan birçok farklı özelliğe sahiptir. Örneğin bazıları şeffaf, bazıları çok dayanıklı ve çizilmeye karşı dayanıklı, bazıları ise elektrik iletkenliğini veya sinyal iletimini arttırır veya azaltır.

Son yıllarda, bir bakır oksit bileşiği, bir yarı iletken malzeme olarak kapsamlı bir şekilde incelenmiştir. Bu yarı iletkenin en yaygın ve kararlı fazları monoklinik kafesli tenorit (CuO) ve kübik yapılı kuprittir (Cu_2O). Her iki oksit de makul optik özelliklerinden dolayı fotovoltaik uygulamalar olarak araştırılmaktadır. CuO, çeşitli verilere göre 1,2 ila 2,1 eV bant aralığına, yüksek absorpsiyon katsayısına (10^5 cm^{-1}, 300 K), iyi termal iletkenliğe (76,5 W mK^{-1}) ve elektrik direncine (10 ila 10^5 Ω cm) sahip p-tipi bir yarı iletkendir (Naveena vd., 2019). Fiziksel özelliklerinden dolayı bakır oksit (CuO) filmler, lityum pillerin oluşturulması (Deng vd., 2018), gaz sensörleri (Ehsani vd., 2017), güneş pilleri (Dolai vd., 2017), kapasitörler (Hilman vd., 2017), kızılötesi fotodetektörler (Wang vd., 2011), kataliz (Zhou vd., 2012), süper iletkenlik (Ehsani vd., 2017) gibi bilim ve teknolojinin çeşitli alanlarında kullanılmaktadır.

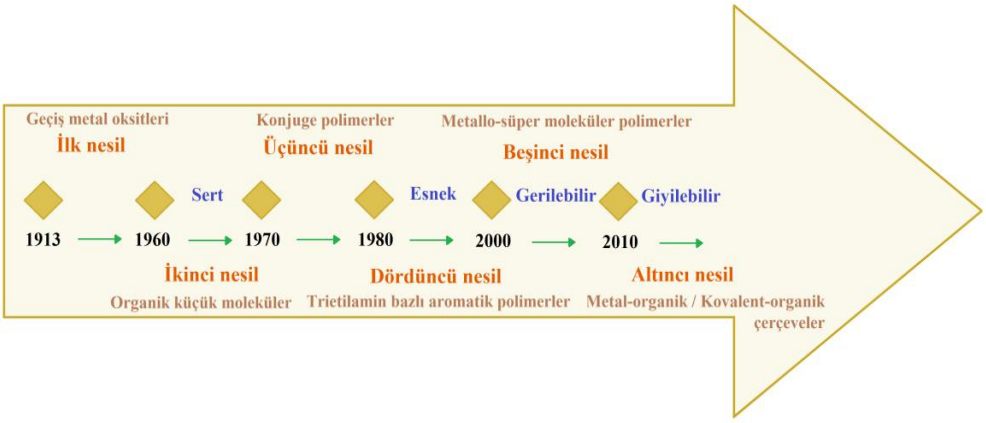
Kalay(II) oksit (SnO), geniş doğrudan bant aralığı (2,7 − 3,0 eV), p-tipi iletimi ve büyük varsayımsal spesifik kapasitesi nedeniyle elektronik ve optoelektronik uygulamalar için en yaygın olarak kabul edilen ticari geniş bant boşluklarından biridir (Yang vd., 2015). Kalay iyonu SnO, kalay(IV) oksitten (SnO_2) önemli ölçüde farklı fizikokimyasal özelliklere ve kullanımlara sahiptir (Diallo vd., 2016). Ayrıca, SnO ekonomiktir, ve bol miktarda doğal olarak bulunur, yüksek şeffaflığa (~ %90) ve düşük elektrik direncine (25 mΩ cm) sahiptir. Bu nedenle, bu özellikler SnO'yu gelecek nesil şeffaf esnek elektronikler için umut verici bir malzeme haline getirir (Petti vd., 2016). Ayrıca güneş pillerinde, elektrokromik cihazlarda ve şeffaf iletken oksit olarak kullanım için iyi bir adaydır (Jiang vd., 2020). Ayrıca SnO, düşük gaz konsantrasyonlarına karşı yüksek hassasiyeti sebebiyle bir gaz sensörü olarak kullanılır (Seal vd., 2002).

Bu çalışmada, termodinamik vakum ark (TVA) yöntemi ile flor kalay oksit (FTO) kaplı cam altlıklar üzerinde CuO-SnO kompozit ince film hazırlanmıştır. Elde edilen CuO-SnO nano kompozit ince filmlerin yapısal, kimyasal bileşimi, optik ve elektriksel özellikleri atomik kuvvet mikroskobu (AFM), UV-Vis spektroskopisi ve potansiyostat (Gamry Reference 3000) ile incelenmiştir.

Bu çalışmanın ikinci bölümünde literatür taramasına yer verilmiştir. Üçüncü bölümde, elektrokromizm olgusu ve elektrokromik aygıtları, özellikle çalışma prensibi, bileşenleri, alt tabakaları ve içinde kullanılan malzemeler incelenmiştir. Aynı zamanda, akıllı camlar, elektrikli sensörler ve bunların elektrokromik aygıtlarla ilişkisi de incelendi. Dördüncü bölümde, termiyonik vakum ark tekniği, atomik kuvvet mikroskobu, Uv-Vis spektroskopi ve Potentiostat başta olmak üzere bu deneyde kullanılan yöntem ve cihazlar hakkında bilgi verildi. Elektrokromik hesaplama yöntemleride anlatılmıştır. Tezin beşinci bölümünde deneysel çalışma anlatılmış ve sonuçlar alınmış, hesaplamalar yapılmıştır. Son bölümde elde edilen sonuçlar tartışılmıştır.

2. LİTERATÜR ARAŞTIRMASI

Elektrokromizm kelimesi Platt, (1961) tarafından "termokromizm" ve "fotokromizm"e benzetilerek icat edilmiştir. Bununla birlikte, elektrokromik fenomen, 1815 gibi erken bir tarihte on dokuzuncu yüzyıla kadar izlenebilir. Berzelius, indirgeme sırasında bir kuru hidrojen gazı akışı altında ısıtıldığında saf tungsten trioksitin (WO_3) renk değişimini gözlemledi. Daha sonra 1913'ten 1957'ye kadar bazı patentler, WO_3'e dayalı en eski elektrokromik cihaz formunu tanımladı. Bundan sonra, elektrokromizm teknolojisi, özellikle birçok elektrokromik malzeme sınıfının keşfi olmak üzere hızlı bir gelişme göstermeye başladı. Şekil 2.1, elektrokromik malzemeleri geliştirme yol haritasını göstermektedir.



Şekil 2. 1. Elektrokromik malzeme geliştirme yol haritası (Meng, 2021).

Birinci nesil elektrokromik malzeme, geçiş metal oksitleridir (TMO'lar) (örneğin, WO_3, NiO ve Prusya mavisi PB). Bunlar arasında, WO_3 elektrokromizm alanında önemli bir rol oynar; ilk kurulan elektrokromik malzeme olarak akıllı pencere uygulamasında ticarileşmeyi gerçekleştirmiştir. PB, 1704'te Diesbach tarafından bir boya olarak keşfedildi ve daha sonra PB'nin elektrokimyasal davranışı ve elektrokromik performansı ilk olarak Neff, (1978) tarafından rapor edildi. Bu inorganik TMO'ların yapı stabilitesinden ve tersinir redoks işleminden yararlanan, ince film TMO'lara dayanan elektrokromizm, yeni TMO malzemelerinin geliştirilmesi, yeni nano yapıların tanıtımı ve farklı element katkıları dahil olmak üzere geniş çapta araştırılmaktadır.

İlk nesilden sonra, 1970'den beri organik küçük moleküllü elektrokromik malzemeleri ortaya çıktı ve ikinci nesil olarak belirienmiştir. Bunlar arasında en temsili küçük molekül olarak viologen ilk olarak Michaelis vd. (1933) tarafından keşfedildi ve redüksiyon üzerindeki menekşe rengi nedeniyle , bu 1,1'-disübstitüe-4,4'-bipiridin bileşikleri "viologen" olarak adlandırıldı. Daha sonra Schoot vd. (1973) heptyl viologen kullanarak yeni bir düz alfanümerik ekran yaptı; bu, elektrokromizm için viologen kullanımının başlangıcı olarak kabul edilebilir.

Üçüncü nesil elektrokromik malzemeleri konjuge polimerlerdir. Garnier vd. (1983), heterosiklik olan beş üyeli poli(pirol), poli(tiyofen), poli(3-metiltiyofen), poli(3,4-dimetiltiyofen) ve poli(2,2'-ditiyofen) elektrokromik özelliklerini tanımladılar. O zamandan beri, konjuge polimerlerin yeni bir elektrokromizm sınıfı olarak hızla ortaya çıkmasına neden oldu. Bugüne kadar, konjuge polimer EC sistemi, mekanizmaların daha iyi anlaşılmasından çözünür veya elektro-birikimli polimerlerle tamamlanmış renk paletine ve hatta tam renkli ekran numunelerine veya rulodan ruloya fabrikasyon esnek cihazlara kadar iyi bir şekilde geliştirilmiştir.

Daha sonra, 2000'in başlarında, triarilamin (TA) bazlı poliimidler (PI'ler) ve poliamidler (PA'ler), dördüncü nesil elektrokromik malzemeler olarak araştırma camiasından büyük ilgi gördü. On yıl sonra, Zheng vd. (2001), renksiz maddelerden aşamalı olarak renklenme süreci gösteren poli(eter naftalimid)lerin ilk elektrokromik davranışını bildirmiştir. sırasıyla nötr, radikal anyon ve dianyon türlerine karşılık gelen kırmızıya ve koyu maviye. İlk TA bazlı poliamid PA, Oishi vd. (1990) tarafından sentezlendi ve TA grupları içeren ilginç elektrokromik özellikleri birleştiren ilk aromatik poliimidler Cheng vd. (2005) trafından açıklandı. O zamandan beri, Liou, vd. çok sayıda TA tabanlı elektrokromik PI/PA geliştirmiştir. PI'lerin/PA'ların çoğu çözelti ile işlenebilir ve indiyum kalay oksit kaplı cam elektrot ile mükemmel yapışma ile termal olarak kararlıdır ve iyi elektrokimyasal stabiliteye sahiptir. Günümüzde, Uygun oksidasyon potansiyelleri, elektrokimyasal stabiliteleri ve ince filmlerin şekillendirilebilirliği nedeniyle, TPA bazlı PI'ler/PA'lar büyük anodik elektrokromik malzemeler olarak kabul edilmektedir.

Organik polimerlerin gelişmesiyle metalo-süpermoleküler polimerler, beşinci nesil elektrokromik malzemeler olarak metal merkezleri sentetik polimer zincirlerine dahil ederek geliştirildi. İlk metal içeren polimer, poli(vinil-ferrosen), gibi erken bir tarihte Haven vd. (1955) trafından rapor edilmiştir. O zamandan beri, metallo-süper moleküler polimerler, hem

organik hem de inorganik malzemelerin faydalı özelliklerinin avantajları ile elektrokromik alanda geniş çapta araştırılmaya başlandı. Özellikle, geçiş metali kompleksleri genellikle iyi tanımlanmış redoks olayları ve NIR bölgesinde yoğun yük transfer geçişleri sergilediğinden, metalo-süper moleküler polimerler genellikle NIR elektrokromik uygulamasında potansiyeller gösterir.

Daha yakın zamanlarda, kristalli ve gözenekli metal-organik çerçeveler (MOF'ler) ve kovalent-organik çerçeveler (COF'ler) üzerine aktif araştırmalarla, altıncı nesil MOF'ler/COF'ler elektrokromik malzemeler ortaya çıkmıştır. Organik bağlayıcı olarak naftalin diimid (NDI) kullanan MOF'lerin ilk elektrokromik özellikleri, Wade vd. (2013) tarafından rapor edildi. TPA'yı yapı taşı olarak kullanan ilk COF elektrokromik malzemesi Hao vd. (2019) tarafından ortaya çıkarıldı. Sonuç olarak, MOF'lerin/COF'lerin bazı temel özellikleri, onlara elektrokromikte, tasarlanabilir ve kesin moleküler yapı, basit kendi kendine montaj sentezi ve elektrolit iyonlarının taşınmasını kolaylaştıran gözenekli yapı dahil avantajlar sağlar.

Shrividhya vd. (2014), bakır öncülünün $CuSO_4$ konsantrasyonunu değiştirerek cam substratlar üzerinde CuO ince filmler kapladı. CuO ince filmlerinin FESEM mikrografları, artan $CuSO_4$ molar konsantrasyonu ile parçacık boyutunun arttığını göstermiştir. 400 ila 800 nm arasında ışığın görünür bölgesinde yüksek absorpsiyon gözlenir ve bu da onu yarı iletken absorberler için uygun bir malzeme yapar. CuO ince filmlerin bant aralığı, filmler için farklı $CuSO_4$ konsantrasyonlarında değişmedi ve 1,3 eV olarak bulundu. 5 mM $CuSO_4$ konsantrasyonu için kırılma indisi (n), sönme katsayısı (k), fotoiletkenlik (r), gerçek ve hayali dielektrik sabitleri (e) optik sabitleri sırasıyla 2,13, 0,06, $2{,}29\times10^{13}$, 4,5 ve 0,25 idi. Bu, CuO sisteminin güneş pili ve optoelektronik cihazlardaki uygulamalar için çekici bir seçenek olduğunu gösterir.

Korkmaz vd. (2016), 75 W ve 100 W'da bir radyo frekansı (RF) magnetron püskürtme sistemi vasıtasıyla bakır oksit (CuO/Cu_2O) nanoparçacıklarından ince filmler biriktirmiştir. Elde edilen numunelerin yüzey, optik, bileşim ve yapısal özellikleri incelenmiştir. atomik kuvvet mikroskobu (AFM), UV–Vis spektrofotometre, alan emisyon taramalı elektron mikroskobu (FESEM) kullanılarak karakterize edilir. Üretilen filmlerin optik bant boşlukları 75W ve 100W için 2,05 eV ve 1,83 eV olarak hesaplanmıştır. Katman kalınlıkları Filmmetrics F20 kullanılarak 20 nm ve 50 nm olarak ölçüldü. Numunelerin FESEM görüntüleri, AFM görüntülerinin değişimini kanıtlamakta ve ayrıca ince filmlerin

homojenliğini ve güç değişimine göre varyasyonu göstermekte, böylece homojen modda numunelerin yüzeyini bozduğunu ortaya koymaktadır.

Shinde vd. (2019), süper kapasitör uygulamaları için flor katkılı kalay oksit (FTO) kaplı cam substratlar üzerinde farklı biriktirme sıcaklıklarında bakır oksit (CuO) ince filmler üretti. Sonuçlar, biriktirme sıcaklığının yapısal, morfolojik ve süper kapasitör özelliklerini etkilediğini gösterdi. Nanoparçacık benzeri CuO ince filmlerin daha yüksek özgül kapasitansı ve kapsamlı şarj/deşarj kapasitesi, elektrokimyasal uygulamalarda seçkin adaylar olarak uygunluklarını göstermiştir. Değerlendirilen spesifik kapasitans, biriktirme sıcaklığının CuO elektrotlarının süper kapasitör performansı üzerindeki etkisini daha da doğruladı; 300, 350 ve 400 °C'de sentezlenen ince filmler için değerleri, 2M Na_2SO_4 sulu elektrolitte 5 mV s^{-1} tarama hızında sırasıyla 363, 691 ve 487 F g^{-1} idi. Bu nedenle, bu çalışma, malzemelerin yüzey morfolojisi ve elektrokimyasal süper kapasitif özelliklerinin CuO ince filmlerin biriktirme sıcaklığına bağlı olduğunu göstermektedir.

Pat vd. (2021), termodinamik vakum ark tekniği ile bir cam substrat üzerinde Al katkılı bir CuO ince film biriktirdi. Mikroyapısal, morfolojik ve optik özellikler araştırıldı. X-ışını kırınım desenlerine göre, Al katkılama elemanı vasıtasıyla polikristal CuO malzemesi elde edilmiştir. Scherrer formülü kullanılarak hesaplanan kristalit boyut değerleri farklı yansıma düzlemlerinde 11 ile 28 nm arasındadır. Filmin kalınlığı 50 nm idi. Optik analizde ortalama geçirgenlik, absorbans ve kırılma indeksi sırasıyla %74, 0,13 ve 2,05 idi. Optik bant aralığı, fotolüminesans sonucu ile iyi bir uyum içinde olan 2,13 eV idi. Son olarak, ince film güneş pili uygulaması için umut verici bir malzeme olarak görülmektedir.

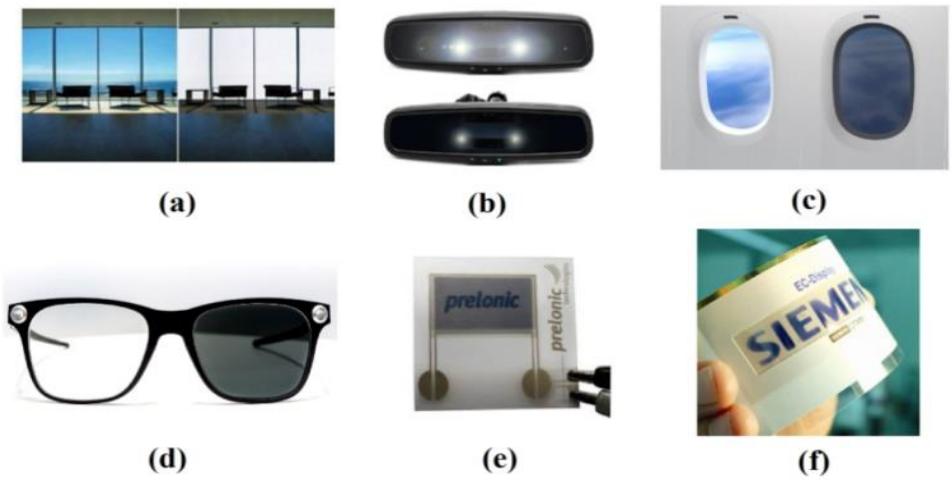
Zhao vd. (2006), 0,5 ila 0,1 mol/l arasında değişen SnO_2 sollarının daldırma kaplama işlemiyle oluşturulan ince SnO_2 filmlerinin alkolün yanı sıra aseton algılama özelliklerini de inceledi. Yazarlar, SnO2'nin ortalama partikül boyutunun 87 nm (0,5 mol/L) ve 5 nm (0,1 mol/L) olduğunu ve kaplama katmanları arttıkça UV filmlerinin absorpsiyonunun da lineer olarak arttığını bildirmiştir. İnce filmlerin ortam sıcaklığında propanol, aseton, metanol ve etanole duyarlı hale getirildiğini ve bu sıcaklıkta SnO2 sol konsantrasyonunun film şekli ve duyarlılığı üzerindeki etkilerinin araştırıldığını bildirmişlerdir. Ayrıca, sol konsantrasyonundaki bir azalmanın, aseton ve etanolün gaz algılama kalitelerinde bir artışa ek olarak tane boyutundaki partiküllerde bir azalma ile sonuçlandığını da belirtmişlerdir.

Marikkannan vd. (2015), optoelektronik uygulamalarda kullanılmak üzere bir sol-jel yaklaşımı kullanarak ortam sıcaklığında cam substratlar üzerinde kararlı olan eşkenar dörtgen kalay oksit ince filmler sentezledi. XRD modellerinin, yarı kararlı bir ortorombik kristal yapısında kombine SnO ve SnO_2 fazlarını içeren hazırlanması için kullanılan çözücüden bağımsız olarak, tüm filmlerin doğada polikristal olduğunu doğruladığını bildirdiler. Sn = O ve Sn–O'nun varlığı, her numunede Fourier dönüşümü kızılötesi (FTIR) spektrumları ile doğrulandı. Yazarlar, PL spektrumunun her çözücü için 380 nm'de (3.25 eV) odaklanmış bir macenta bant emisyonu gösterdiğini bildirdi. UV-Vis spektrumları, SnO-IPA ve SnO-MeOH'nin ince film numuneleri için yaklaşık %97'lik bir maksimum ortalama iletimin saptanmasına ek olarak, 332 nm'de bir absorpsiyon tepe bandı gösterdi. Ayrıca yazarlar, SnO ince filmlerin optik ve yapısal özelliklerinin bu kalay oksit üretim tekniğinin cesaret verici olduğunu kanıtladığını doğruladı.

3. ELEKTROKROMİZM VE ELEKTROKROMİK AYGITLAR

3.1. Elektrokromizm

Elektrokromizm, malzemelerin optik özelliklerinin (yansıma, geçirgenlik ve absorpsiyon) harici bir elektrik alanının etkisi altında kararlı ve tersinir renk değişimlerine uğraması ve görünümün renk ve şeffaflıkta tersinir değişiklikler olarak ortaya çıkması olgusunu ifade eder (Korgel, 2013). Optik anahtarlama davranışı sayesinde, elektrokromik malzemeler, akıllı camlar, çok renkli çift durumlu ekranlar ve renk ayarlı optik elemanlar dahil olmak üzere çeşitli enerji tasarrufu ve renk ayarlama uygulamaları için büyük fırsatlar sunar (Zhang vd., 2020). Elektrokromik aygıtların bazı uygulamaları Şekil 3.1'de gösterilmiştir.

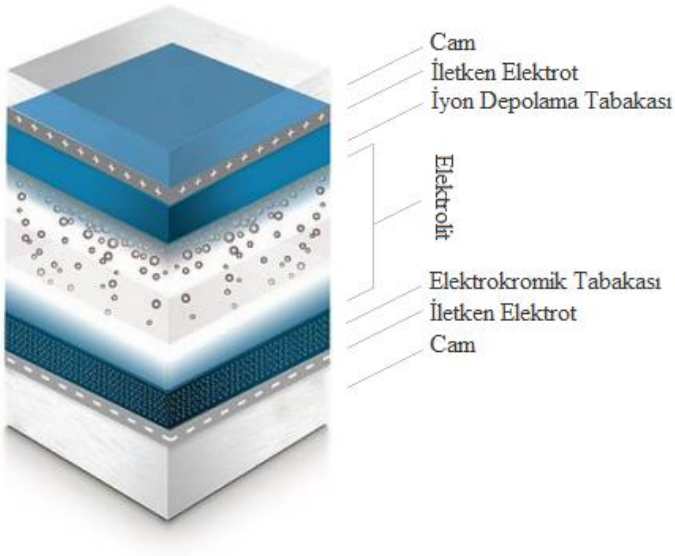


Şekil 3. 1. Elektrokromik uygulama örnekleri (a) Elektrokromik cam (b) Otomatik kararan araba dikiz aynası (c) Uçaklarda kullanılan optik geçirgenliği ayarlanabilir akıllı cam (d) Elektrokromik gözlük (e) Prelonic Teknolojileri ve (f) Siemens'in bir ürünü.

3.2. Elektrokromik (EC) Cihazı

Bir elektrik alanının etkisi altında, elektroaktif olan bir elektrokromik malzeme, elektron kazanmak veya kaybetmek için bir elektrokimyasal redoks reaksiyonuna girer, bu da malzemenin enerji seviyesini değiştirir ve renginde bir değişikliğe neden olur. Şekil 3.2, tipik bir elektrokromik cihazın tasarımını göstermektedir. Cihazın yapısı, iki substrat (alttaş)

cam veya plastik tabakası arasına sıkıştırılmış beş ana katmandan oluşur. Bu katmanlar şeffaf bir iletken katmandan (indiyum kalay oksit (ITO) veya flor katkılı kalay oksit (FTO) gibi), bir iyon depolama katmanından, bir elektrolit katmanından, bir elektrokromik katmandan ve tekrar şeffaf bir iletken katmandan oluşur. Elektrokromik cihazın her katmanı hakkında daha fazla ayrıntı aşağıda tartışılacaktır.



Şekil 3. 2. Elektrokromik cihaz yapısı.

3.2.1. Substrat (Alttaş)

Elektrokromik cihazlarda substrat genellikle cam veya şeffaf plastikten yapılır (Granqvist, 2007). Plastik substrat üzerindeki işlemler, camdan daha pratik ve daha ucuzdur. Bu nedenle plastik substrat iyi bir seçimdir. Ancak, elektrokromik cihazlar için yeterli koruma sağlamaz, bu da kolayca cihazların zarar görmesine sebep olur. Bu nedenle plastik substrat yerine cam substrat kullanılması tercih edilir (Gillaspie vd., 2010).

3.2.2. Şeffaf iletken elektrot

Düşük NIR absorpsiyonu ve yansıması sergileyen şeffaf iletken elektrot, güneş pilleri, güneş kontrol camları ve elektrokromik camlar için pratiktir (Granqvist, 2007). TCE, yüksek geçirgenliğe ve düşük elektrik direncine sahip olduğu için elektronların cihazın içine

ve dışına aktarılmasından sorumludur. TCE, iyi optik ve elektriksel özelliklere sahip olduğu için genellikle indiyum kalay oksit (ITO) veya flor katkılı kalay oksit (FTO)'dan oluşur (Lampert, 1981). ITO ve FTO, fiziksel ve kimyasal buhar biriktirme işlemi ile hazırlanır. ITO, yüksek iletkenliği (~104 S/cm) ve ışık geçirgenliği nedeniyle daha yaygın olarak kullanılmaktadır (Mattox, 2007). Öte yandan, yüksek işlem sıcaklığı (>300 °C) ve yüksek elektrokimyasal kararlılık gerektiren fabrikasyon işlemleri için FTO, ITO'ya göre tercih edilir (Radhakrisnan vd., 1997).

3.2.3. İyon depolama katmanı

Karşı elektrot olarak da adlandırılan iyon depolama katmanı, ana elektrokromik katmanı tamamlayan uygun malzemelerden yapılmalıdır. Bu katmanda, elektrokimyasal reaksiyonlar sırasında reaksiyonlar çok hızlı olmalı ve elektrik yüklerini depolamak için büyük bir elektrik kapasitesine sahip olmalıdır. Karşı elektrot, CeO_2 (Al-Kahlout vd., 2006) durumunda olduğu gibi her iki redoks reaksiyonu için şeffaf kalarak pasif olabilir veya NiO (Huang vd., 2011) durumunda olduğu gibi iyon ekstraksiyonuna yanıt olarak elektrokromik olabilir.

3.2.4. Elektrolit

Elektrolit tabakası, iyonların elektrokromik tabaka ile iyon depolama tabakası arasında hareket etmesine izin veren, ancak elektronların geçmesini engelleyen bir tabaka veya zardır (Granqvist vd., 2003). Elektrokromik cihazlar söz konusu olduğunda, hidrojen protonu (H^+) ve lityum iyonları (Li^+) gibi küçük yüklerin dahil edilmesi tercih edilir (Aegerter vd., 1991). Elektrolit, oksidasyon ve indirgeme işlemi sırasında stabil kalan ve elektrokromik katman veya iyon depolama katmanı ile reaksiyona girmeyen inert bir malzemeden yapılmalıdır.

Elektrolitler türlerine göre katı, sıvı ve jel olarak sınıflandırılır. Katı elektrolitler söz konusu olduğunda, organik ve inorganik olmak üzere iki kategoriye ayrılırlar. Organik elektrolit, bir polimer elektrolit veya polielektrolitlerden oluşur (Monk vd., 1995). İnorganik elektrolitler esas olarak Ta_2O_5 ve TiO_2 gibi inorganik oksitlerdeki iyonlardan oluşur (Macêdo vd., 1994). Sıvı elektrolitler söz konusu olduğunda, esas olarak $LiClO_4$ ve $LiBF_4$

gibi iyonik tuzlardan oluşur (Di-Noto vd., 2011). Tipik olarak bir jel elektrolit durumunda, bir polimer matrisindeki sıvı bir elektrolitin Li^+ gibi tuz iyonları ile karıştırılmasıyla oluşturulur (Silva vd., 2010).

3.2.4. Elektrokromik tabakası

Elektrokromik (EC) tabakası, düşük voltaj uygulanması üzerine optik özelliklerinde tersinir değişiklikleri sürdürebilen bir elektrokromik malzemedir. Bu EC tabakası, EC cihazların ana parçasıdır ve cihazın nihai performansını doğrudan etkiler.

EC tabakası, iyonların yanı sıra elektronları da iletme kabiliyetine sahip olduğu için karışık bir iletkendir. Optik varyasyon, elektronlar elektrolitten giren yük dengeleyici iyonlarla birlikte şeffaf iletkenlerden EC tabakasına hareket ettiğinde meydana gelir. İyonların hareketli olabilmesi için küçük olması gerekir, normalde protonlar (H^+), lityum (Li^+), sodyum (Na^+) ve potasyum (K^+) iyonları tercih edilir.

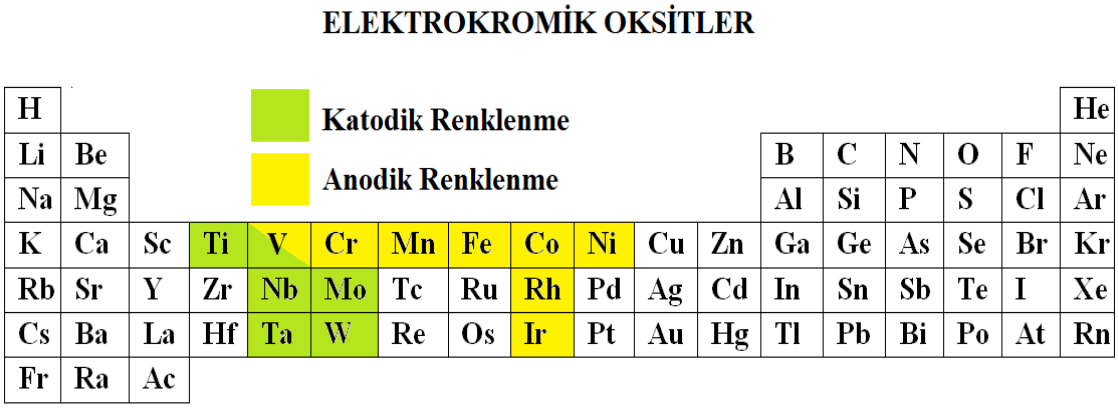
3.3. Elektrokromik Malzemeler

Genel olarak, inorganik ve organik elektrokromik malzemeleri içeren kimyasal bileşim açısından iki farklı elektrokromik malzeme kategorisi vardır (Bange vd., 1990). Organik elektrokromik malzemeler arasında organik moleküller (Wang vd., 2019), polimerler (Wang vd., 2020) ve kovalent organik çerçeveler (Xiong vd., 2020) geniş çapta araştırılmaktadır. Bu organik elektrokromik malzeme sınıfları, zengin renk paletleri, hızlı tepkileri ve çözelti işleme yoluyla üretim kolaylığı ile karakterize edilir (Han vd., 2007). Bununla birlikte, inorganik elektrokromik muadilleri ile karşılaştırıldığında, organik elektrokromik malzemeler daha düşük termal ve kimyasal stabiliteler sergilemektedir (Zhang vd., 2020), bu nedenle pratik kullanımlarını sınırlandırmaktadır.

3.3.1. İnorganik elektrokromik malzemeler

İnorganik elektrokromik malzemeler esas olarak metal oksitler ve Prusya mavisi olarak sınıflandırılır. İnorganik elektrokromik malzemelerde, geçiş metal oksitleri önemli bir rol oynar, çünkü bunların çoğu, optik aralıklı yük transferi nedeniyle güçlü bir elektronik

absorpsiyon bandı ile elektrokimyasal olarak stokiyometrik olmayan redoks durumlarına geçirilebilir (Patel vd., 2017). Renklendirme mekanizmalarına göre sınıflandırılan başlıca iki farklı elektrokromik geçiş metali oksit türü vardır: konuk iyon girişi altında renklendirilen katodik elektrokromik malzemeler (indirgeme işlemi); ve konuk katyon ekstraksiyonu (oksidasyon işlemi) altında renklendirilen anodik elektrokromik malzemeler (Yang vd., 2016). Katodik ve anodik renklendirmeye sahip geçiş metal oksitleri için periyodik tablonun elemanları Şekil 3.3'te gösterilmiştir.



Şekil 3. 3. Katodik ve anodik renklendirmeye sahip geçiş metal oksitleri için periyodik tablonun elemanları.

Şekil 3.2'den anlaşılabileceği gibi, WO_3, TiO_2, Nb_2O_5, MoO_3 ve Ta_2O_5, katodik renklendirme etkisi sergiler, bu da bu oksitlerin bir indirgeme veya katyon interkalasyonu yoluyla renklendirilebileceği anlamına gelir (Ong vd., 2020). Bu oksitler yaygın olarak yüksek oranda bozulmuş MO_6 oktahedra kristal yapısından oluşur (Cong vd., 2016), burada M geçiş metal atomunu temsil eder. Kenar ve köşeyi paylaşan MO_6 oktahedra tarafından oluşturulan katmanlı yapı, kanallar veya ara yerlerin zincirleri yoluyla iyon taşınmasını kolaylaştırır (Li vd., 2019). WO3, en yaygın olarak kullanılan ve üzerinde çalışılan katodik elektrokromik malzemelerden biridir ve akıllı elektrokromik camların üretiminde kullanılmaktadır. WO_3 tabakası oksidasyon durumunda şeffaftır, oysa aşağıdaki reaksiyon yoluyla WO_3 yapılarına katyonlar enjekte edildiğinde maviye renklendirilebilir.

$$WO_3(\text{şeffaf}) + xe^- + xM^+ \leftrightarrow M_xWO_3(\text{mavi})\ (0 < x < 1) \qquad (3.1)$$

burada M^+, H^+ veya Li^+, Na^+, K^+, Al^{3+} veya yakın zamanda bildirilen Zn^{2+} gibi bir alkali metal iyonu olabilir (McRae vd., 2019). Kullanılan tek değerli iyonlarla (H^+, Li^+, K^+ ve Na^+ gibi) karşılaştırıldığında, çok değerlikli iyonların (Mg^{2+}, Al^{3+}, Zn^{2+} gibi) hızlı elektrokromik anahtarlama süreleri için redoks reaksiyonlarını hızlandırmak için çoklu yükler sağlaması beklenir (Zhang vd., 2018). Çok değerlikli iyonların, özellikle Zn^{2+}'nın bir diğer önemli avantajı, yeni geliştirilen Zn bazlı elektrokromik cihazların oluşumunu kolaylaştıran sulu elektrolitlerle uyumlu olmalarıdır (Firby, vd., 2019).

Diğer yandan NiO, IrO_2, Cr_2O_5, MnO_2, FeO_2 ve Co_3O_4'te anodik renklenme etkisi gözlenmektedir (Yang vd., 2018). Bu tür anodik elektrokromik oksitler genellikle tamamlayıcı bir cihazda bir katodik elektrokromik elektrot ile birlikte kullanılan bir karşı elektrot görevi görür (Liu vd., 2019). NiO en çok çalışılan elektrokromik malzemedir. Li^+ iyon elektrolitlerinde döngülenen NiO_x'in şematik reaksiyonu aşağıdaki gibi özetlenebilir (Liu vd., 2018):

$$NiO_x + \alpha e^- + \alpha Li^+ \rightarrow Li_\alpha NiO_x \ (1 < x < 1{,}5) \tag{3.2}$$

$$Li_\alpha NiO_x(\text{şeffaf}) \leftrightarrow \gamma Li^+ + \gamma e^- + Li_\beta NiO_x(\text{gri}), (\alpha = \gamma + \beta) \tag{3.3}$$

Tersinir olmayan reaksiyon (yani denklem 3.2), NiOx'in ilk döngüsündeki bir aktivasyon sürecini ifade eder. Denklem 3.3 ile temsil edilen tersine çevrilebilir reaksiyon, iyon ekleme/çıkarma işlemine eşlik eden renk değiştirme işlemlerini gösterir. Ni^{2+} ve Ni^{3+} arasındaki nikel iyonlarının dönüşümü nedeniyle, OH^-'nin eklenmesi veya çıkarılması da oksidasyona veya indirgemeye neden olabilir (Bouessay vd., 2005). Bu süreç şu şekilde özetlenebilir (Liang vd., 2019):

$$NiO\ (\text{şeffaf}) - e^- + OH^- \leftrightarrow NiOOH\ (\text{renkli}) \tag{3.4}$$

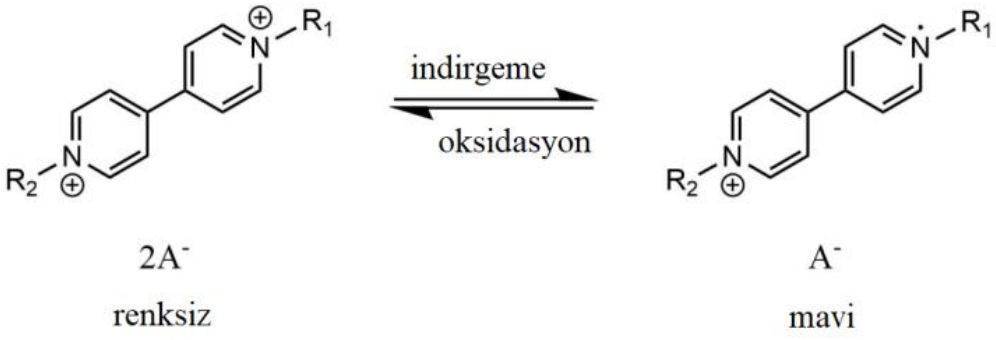
Yukarıda bahsedilen katodik ve anodik elektrokromik malzemelere ek olarak, vanadyum oksitler (örneğin, V_2O_3, V_3O_7, ve V_2O_5), bir tür iki işlevli elektrokromik malzeme olarak kabul edilir, çünkü çok renkli değişim özelliklerine sahiptir (Kang vd., 2014).

Yukarıda bahsedilen geçiş metali oksitleriyle birlikte, ($Fe_4[Fe(CN)_6]_3\ nH_2O$) olarak temsil edilen Prusya mavisi (PB) ve analogları (örneğin, $KFe[FeCN_6]$ and $Na_2Fe[FeCN_6]$) diğer bir önemli inorganik elektrokromik malzeme türüdür. Genellikle PB oksitlenmiş halde mavi görünür, elektrokimyasal redoks reaksiyonları meydana geldiğinde renksiz hale getirilebilir (Qian vd., 2018).

Son zamanlarda dikkat çeken başka bir elektrokromik malzeme sınıfı MXene'ye dayanmaktadır. MXene'ler, enerji depolama ve çeşitli optoelektronik uygulamalar için kullanılan geniş bir 2D geçiş metali karbürleri ve nitrür ailesini temsil eder (Anasori vd., 2017).

3.3.2. Organik elektrokromik malzemeler

Viologenler (depiridinyum tuzları), oksidasyon durumuna ve elektriksel geçiş üzerine nitrojenin kimyasal bağının doğasına karşılık gelen farklı renkler gösterir. Şekil 3. 4, viologenlerin iki fiziksel redoks durumu için genel kimyasal formülü gösterir. Burada, organik iyon, koyu mavi bir renkle sonuçlanan bir A+ radikali oluşturmak için hücre katodundan bir elektron emebilir. Ayrıca, ikinci bir reaksiyon meydana gelebilir, bu da bir A oluşturur ve ona sarı bir renk verir, bu da tekrar daha fazla A+ oluşturmak üzere A2+ ile reaksiyona girer. Sonuç, suda çözünmeyen bir bromür tuzunun mor-mavi bir katot tabakasıdır (Rosseinsky vd., 2015). WO_3 gibi ticari olarak temin edilebilen metal oksit elektrokromik malzemelerin pahalı işlenmesi, tipik olarak yüksek vakumlu bir püskürtme işlemini içerir. Öte yandan, viologen elektrokromik teknolojisi, birçok pratik uygulama için cazip kılan ve düşük maliyetli vakumsuz üretime dayanmaktadır.

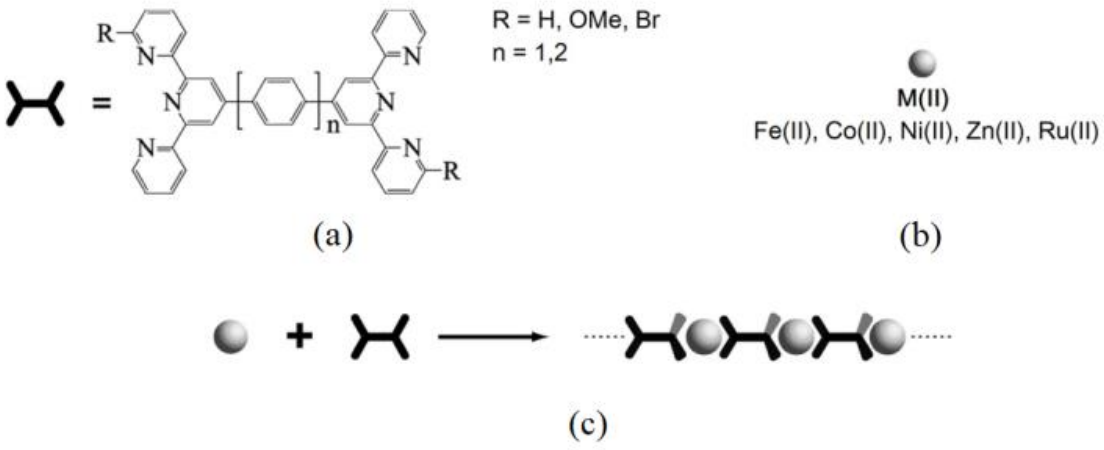


Şekil 3. 4. Viologen moleküllerinin elektrokimyasal geçişleri (Rosseinsky vd., 2015).

Ticari olarak, Gentex Corporation tarafından üretilen NVS aynaları en başarılı elektrokromik ürünler arasındadır. Bu ayna tipi iki elektrottan oluşur, birinci elektrot İTO cam anottur ve ikinci elektrot yansıtıcı metal katottur. Elektrotlar arasında, biri oksidasyon

durumunda ve diğeri indirgeme durumunda olmak üzere iki tür viologen vardır. İndirgeme işleminde viologenin birinci türü (katot) renklendirilirken, oksidasyon durumunda ikinci türü (anot) renklendirilir. Aynanın karartılması yalnızca sabit doğrudan voltaj altında kalır ve bir elektrik kesintisi durumunda otomatik olarak aydınlanır (Monk vd., 2007).

Diğer organik elektrokromik malzeme türü, metal permoleküler elektrolitlerdir (MEPE). MEPE, Şekil 3.5'te gösterildiği gibi organik bağlarla çevrili bir metal iyonundan oluşur. Yapı, metal iyonunun neden olduğu kendi kendine bir araya gelme işlemi kullanılarak oluşturulabilir (Fu vd., 2008) MEPE'nin yapısı metal iyonları ve bağları değiştirilerek değiştirilebilir, bu da renk durumunu değiştirebileceği anlamına gelir. Renk durumu, metalden bağlara yük aktarımı ile ilgilidir. MEPE ince filmler, daldırma kaplama veya katman katman biriktirme kullanılarak kolayca üretilebilir. MEPE çalışma elektrotlu elektrikli cihazlar, kısa tepki süreleri ve düşük çalışma voltajları ile yüksek elektriksel kontrast sağlar (Schott vd., 2019).



Şekil 3. 5. Bis-terpiridin ligandlarından (a) ve iki değerli geçiş metal iyonlarından (b) metal-süpramoleküler polielektrolitlerin (MEPE) (c) kendiliğinden montajı (Fu vd., 2008).

Bir başka organik elektrokromik malzeme grubu, hekzasiyanoferratlar ve ftalosiyaninler gibi geçiş metali komplekslerini içerir. Elektrokromik malzemelerin ikinci sınıfı, merkezi bir geçiş metal iyonu etrafında koordine edilen ftalosiyanin ligandlarından oluşur. Bu malzemelerin elektrokromik özellikleri, yoğun bir renklenme ve yüksek bir redoks aktivitesi ile karakterize edilir. Renk değişimi, metalden ligana yük aktarımına,

aralıklı yük aktarımına, ligand içi uyarmaya veya görünür aralıktaki elektronik geçişlere dayanır. Polimerik geçiş metali kompleksleri, bipiridin veya terpiridin gibi çok dişli şelat ligandları ile hazırlanabilir ve metal iyonunun oksidasyonu üzerine geri dönüşümlü olarak kaybolan, indirgenmiş durumda yoğun bir metal-ligand yük transfer bandı gösterir. elektrokromik ince filmler, komplekslerin vinil veya halojen ikameli piridil ligandları ile indirgeyici elektropolimerizasyonu ile üretilebilir. Elektrokimyasal indirgeme, bir elektrot üzerinde ince bir film olarak biriktirilebilen çözünmeyen oligomerler üretir. Düşük çözünürlüklerinden dolayı geçiş metali kompleksleri, mükemmel elektrokromik özelliklerine rağmen elektrokromik uygulamalar için küçük bir rol oynar (Yao vd., 2011).

Organik elektrokromik malzemelerin son türü konjuge polimerlerdir. Bu malzemeler iyi elektriksel, manyetik ve optik özelliklere sahiptir. Bu konjuge polimerler çok çeşitli renklere, hızlı tepki sürelerine ve %60'ın üzerinde bir ışık iletim varyansına sahiptir (Granqvist vd., 2018). Ayrıca genellikle geniş alanlı, yüksek verimli işlemlerle uyumludur ve bu nedenle ıslak kimyasal yöntemlerle esnek plastik yüzeyler üzerine kaplanabildiğinden elektrostatik cihazlar için düşük maliyetli bir çözümdür (Macher vd., 2020).

3.4. Akıllı (Değiştirilebilir) Camlar

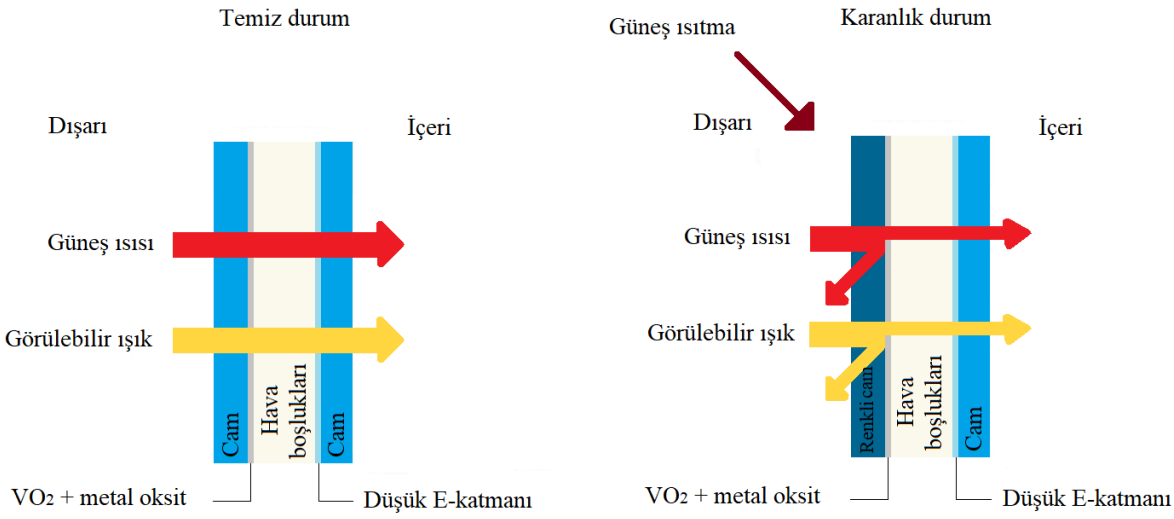
Bu camlar, optik özelliklerini değiştirme ve böylece güneş ışığı kazanımlarını veya iç mekanların gün ışığını yansıtarak veya soğurarak modüle etme kabiliyetine sahiptir (Tällberg vd., 2019). Akıllı cam teknolojileri iki ana kategoride sınıflandırılmaktadır:

3.4.1. Pasif cam sistemi

Pasif cam sistemi ayrıca içsel olarak da adlandırılır; bu, anahtarlama mekanizmasının sıcaklık veya güneş radyasyonu gibi doğal bir uyaran tarafından bağımsız olarak etkinleştirildiği anlamına gelir. Bu, termokromik ve faz değiştiren malzeme (ısı uyaranları) ve fotokromik (ışık uyaranları) camlama için geçerlidir.

3.4.1.1. Termokromik camlar

Termokromik camlar, sıcaklığa bağlı olarak renklerini berraktan karanlığa değiştirebilir. Aslında bu tür pencereler, pencereden iletilen ışık ve güneş ısısını sıcaklığının bir fonksiyonu olarak modüle etme yeteneğine sahiptir (Tällberg vd., 2019). İki cam levha arasına termokromik bir tabaka malzemesi yerleştirilir. Belirli bir sıcaklık eşiğinin üzerinde metalik bir renk tonu belirir ve termokromik malzemeyi kızıl ötesi radyasyonları yansıtır hale getirir. Sonuç, yaz aylarında güneş enerjisi kazanımlarının kontrol edilmesi ve daha düşük soğutma talebine izin vermesidir. Aslında bu tür bir teknolojiyi kullanarak performansı tamamen dış iklim koşullarına bağlıdır. Bu nedenle, metal oksitler çoğunlukla bina cephelerinde ve özellikle bina uygulamalarına uygun bu metal oksidin sıcaklık geçişini ayarlamak için tungsten iyonları veya flor ile katkılı VO_2 için kullanılır. Genellikle, iç cam panelin yanına düşük emisyonlu bir kaplama yerleştirilir (Costanzo vd., 2016). Aşağıdaki Şekil 3.6, termokromik camın çalışma modunu anlamaya yardımcı olur ve Costanzo'nun en son teknolojisinden esinlenmiştir.

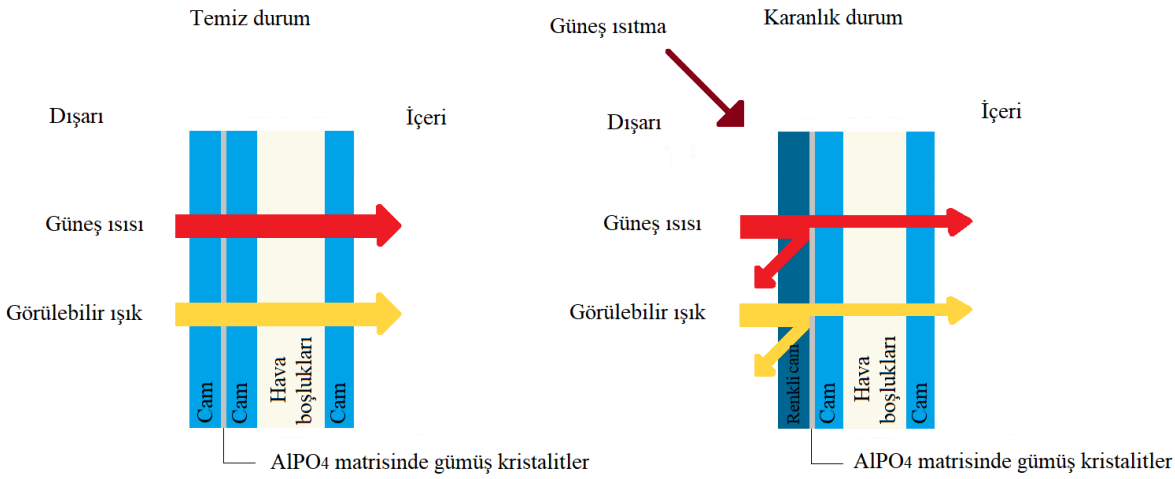


Şekil 3. 6. Termokromik cam işlemi.

3.4.1.2. Fotokromik camlar

Fotokromik camlar, termokromik camlarla aynı şekilde çalışır. Ancak, sıcaklık yerine güneş ışınımına bağlı olarak ışık iletimini ve iletilen güneş ısısını modüle edebilirler (Tällberg vd., 2019) Şekil 3.7. Çoğu zaman, fotokromik tabaka bir $AlPO_4$ veya borosilikat

matrisine gömülü gümüş kristalitlerden yapılır. Renkli camın rengi gümüş kristalitlerin boyutuna bağlıdır.



Şekil 3. 7. Fotokromik cam işlemi.

3.4.2. Aktif cam sistemi

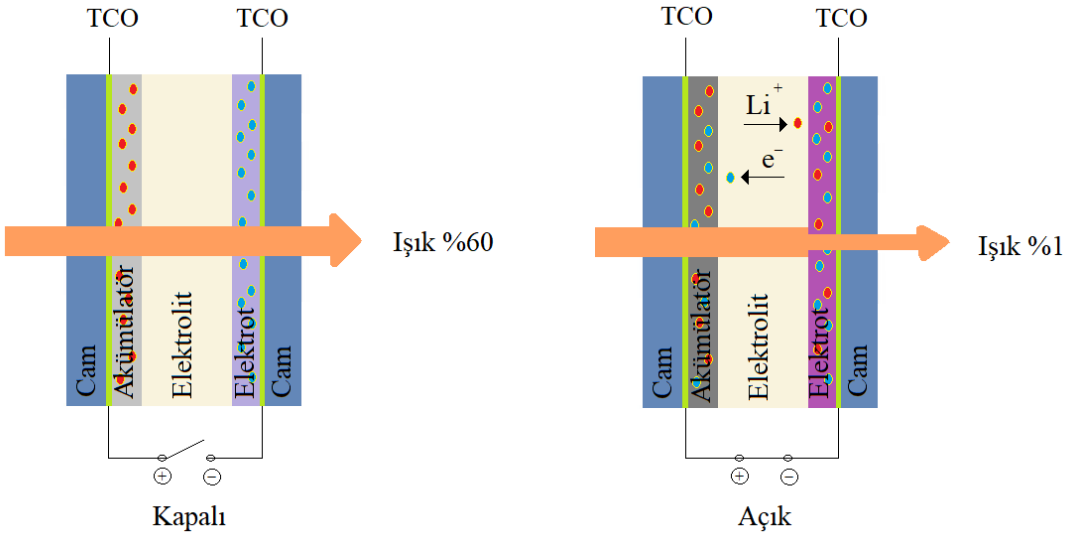
Aktif cam sistemi ayrıca dışsal olarak da adlandırılır. Bu, mekanizmayı değiştirmek için harici bir uyarana ihtiyaç olduğu anlamına gelir. Bu değiştirilebilir camlar enerji tasarrufu açısından daha uygundur.

3.4.2.1. Elektrokromik camlar

Elektrokromik camlar, dış elektriksel uyaranlara bir yanıt olarak indirgeme veya oksidasyon reaksiyonları ile renklerini berraktan koyu bir duruma değiştirebilir. Bu, camdan iletilen ışık ve güneş ısısını azaltmaya yardımcı olacaktır. Elektrokromik camlar beş katmandan oluşur. Bunlar şunlardan oluşur (Casini, 2018);

- Şeffaf iletken oksitten yapılmış dış katman
- Karşı elektrot görevi gören elektron biriktirme katmanı ($LixV_2O_5$)
- İyon iletken tabakası veya elektrolit (genellikle $LiAlF_4$)
- Elektrot katmanı (genellikle WO_3 veya Nb_2O_5)
- Şeffaf iletken oksitten yapılmış dış katman

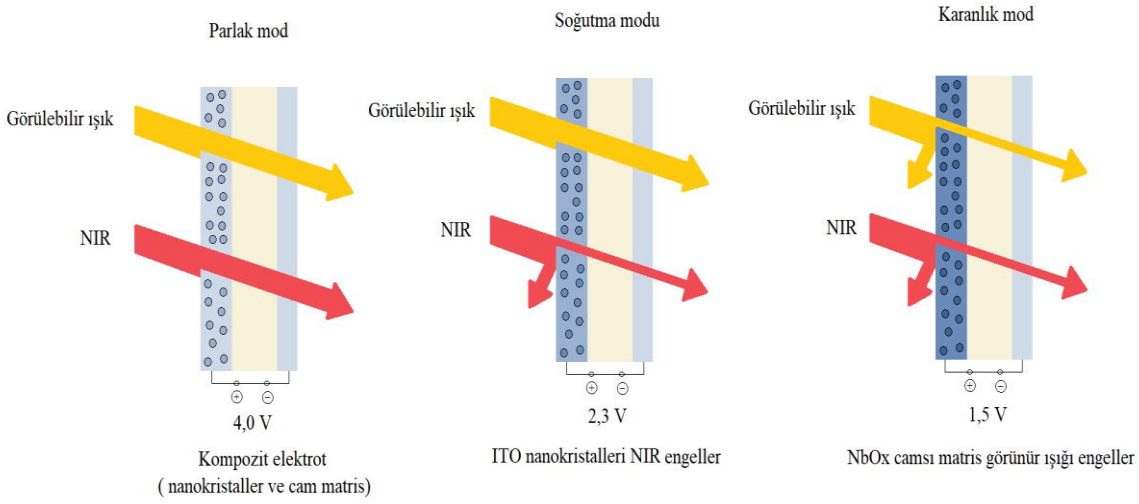
Bir voltaj uygulanarak, Li^+ iyonları birikim katmanından elektrota aktarılır ve rengi koyu hale getirir (Iuliano vd., 2016). Bu, kullanılan elektrokromik malzemelere bağlı olarak birikim katmanında (iyon kaybı nedeniyle anodik renklenme) veya elektrot katmanında (iyon kazancı nedeniyle katodik renklenme) yapılır. Tekrar voltaj uygulanarak iyonlar elektrottan birikim katmanına geri döner ve cihaz tekrar şeffaf hale getirilir. Şekil 3.8, elektrokromik camın çalışma şemasını göstermektedir.



Şekil 3. 8. Elektrokromik cam çalışma şeması.

3.4.2.2. Nanokristal cam içi elektrokromik

Nanokristal cam içi elektrokromik, niyobyum oksitten yapılmış bir cam matris içine gömülü İndiyum oksit nanokristalinden oluşur. Elektrokromik camlamanın aksine, cam içinde nanokristal hem Li+ iyonlarını emerek hem de verici katmandan elektronları kaybederek çalışır. Birinci indirgeme voltajı, ince oksit nanokristallerindeki iyon taşıyıcılarını arttırır ve Şekil 3.9'da gösterilen Soğuma durumunu verir. Güneş ısısı engellenir, ancak ışık hala camdan iletilir. Daha sonra voltaj düşürülerek cam matrisin niyobyum oksitinin indirgenmesi üretilir ve karanlık duruma ulaşılır. Bu durum, güneş ısısı kazanımlarının yanı sıra ışık iletimini de engeller (Casini, 2018).

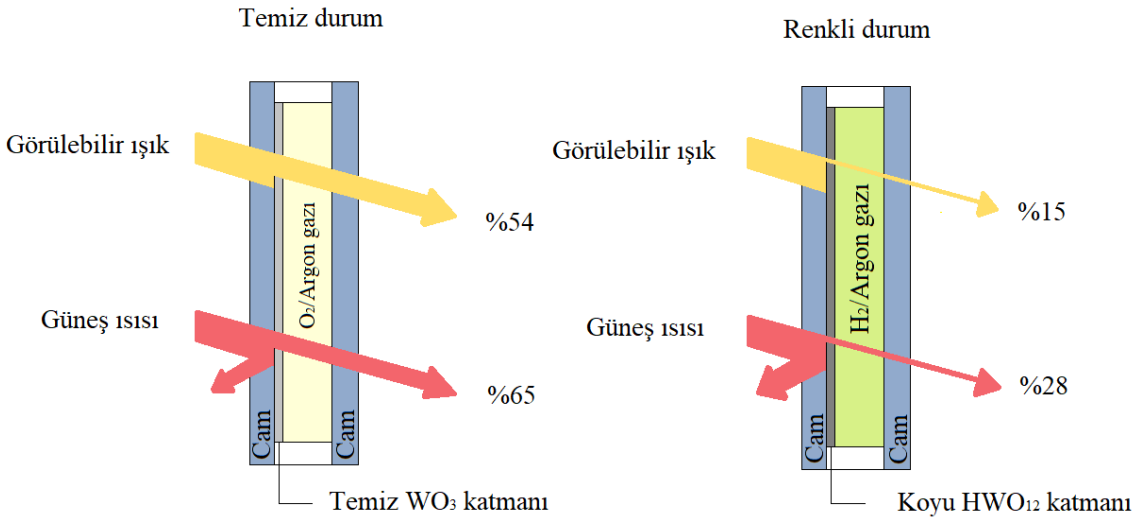


Şekil 3. 9. Nanokristal cam kompozit.

3.4.2.3. Gazokromik cam

Gazokromik camlar, piyasadaki en uygun ikinci değiştirilebilir camdır. Bu teknoloji elektrokromik camdan daha ucuzdur çünkü platin veya paladyum katalizörü ile kaplanmış sadece bir ince WO_3 tabakasına ihtiyaç duyar (Casini, 2018). Diğer bir avantaj, gazokromiğin herhangi bir şeffaf alt tabaka üzerine kaplanabilmesidir; bu, alt tabakanın camdan farklı olabileceği anlamına gelir. Bu kemokromik malzeme, gaza duyarlı bir katmanı Ar ve H_2 karışımına maruz bırakarak karanlık bir duruma geçer. Aksine, O_2'nin eklenmesiyle, net durum H_2O'ya geri döndürülür (Feng vd., 2016). H_2 moleküllerinin hızlı bir şekilde taşınmasını sağlamak için tungsten film tabakasında yapısal suya ihtiyaç vardır. H_2 konsantrasyonu ne kadar yüksek olursa, renk o kadar koyu olur. Bu, aşağıdaki Şekil 3.10'da temsil edilmektedir.

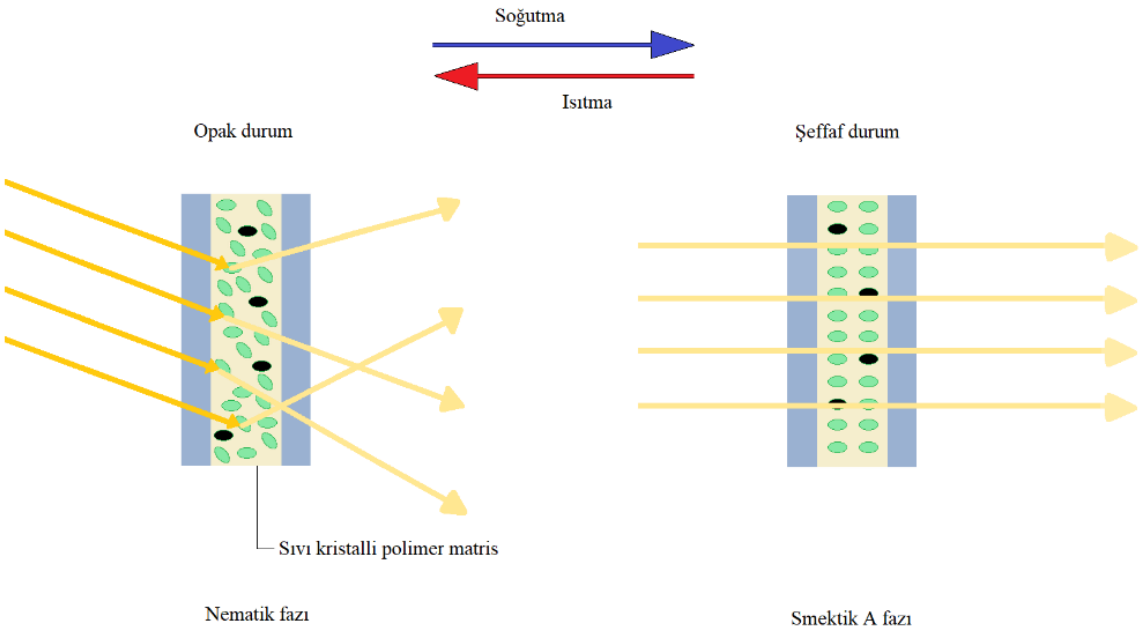
Gazokromik cam, üretim süreci ve daha basit bir montaj nedeniyle de daha ucuzdur. Anahtarlama süresi, elektrokromik camlara göre daha hızlıdır. Elektrokromik cam olarak, durumları değiştirmek için küçük bir güç tüketimi gerekir, ancak kimyasal çalışması nedeniyle, sabit bir renk tonu tutmak için herhangi bir güce ihtiyaç yoktur (Casini, 2018).



Şekil 3. 10. Gazokromik cam kompozisyonu.

3.4.2.4. Sıvı kristaller camlar

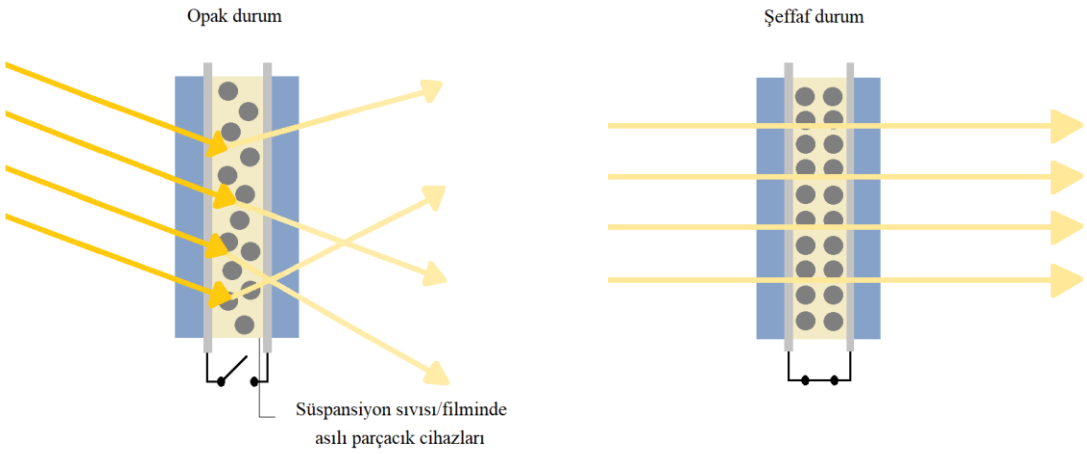
Sıvı kristal camlar, camın yarı saydamlığını kontrol edebilen bir camın boşluğunda bulunan polarize parçacıklardır (Oh vd., 2018). İçeride, küçük sıvı kristal damlacıkları, iki cam levha substratı arasına yerleştirilmiş bir polimer matrisinde süspanse edilir. Rastgele bir konumda bulunan bu parçacıkların "kapalı" durumunda, nematik fazda opak ve karanlık durum elde edilir. Bazı dışsal sıvı kristaller aygıtı için bir voltaj uygulayarak veya içsel bir sıvı kristal aygıtı için onu soğutarak, sıvı kristaller, sıvı kristaller ve polimer arasındaki kırılma indisini hizalama ve düşürme eğilimindedir. Bu, Şekil 3.11'de gösterilen smektik fazdır. Böylece berrak ve yarı saydam duruma ulaşılır. Değiştirilebilir pencerelerin çoğunun aksine, harici sıvı kristal cihazlar durumu temiz tutmak için sürekli bir voltaja ihtiyaç duyar. Birkaç tip polimer dağılmış sıvı kristal mevcuttur, ancak en bilineni ve kullanılanı Smektik faz A'ya dayanmaktadır (Gardiner vd., 2009).



Şekil 3. 11. Sıvı kristal cam işlemi.

3.4.2.5. <u>Askıya alınmış parçacık cihazları</u>

Askıya alınmış parçacık aygıtları, sıvı kristal aygıtlarla aynı şekilde çalışır, ancak sıvı süspansiyon damlacıkları vardır (Favoino vd., 2018). Bir voltaj uygulanarak, asılı parçacıklar polarize edilir ve alanla hizalanmaya zorlanır. Aslında, bir iletim kaplamasında bulunan asılı parçacık cihazları elektrikle temas ettiğinde, onları hizalar ve ışığın camdan akmasına izin verir. Elektrik olmadan, asılı parçacıklar rastgele konumlandırılır ve yönlendirilir (Oltean, 2006). Bu işlem Şekil 3.12'de gösterilmektedir.

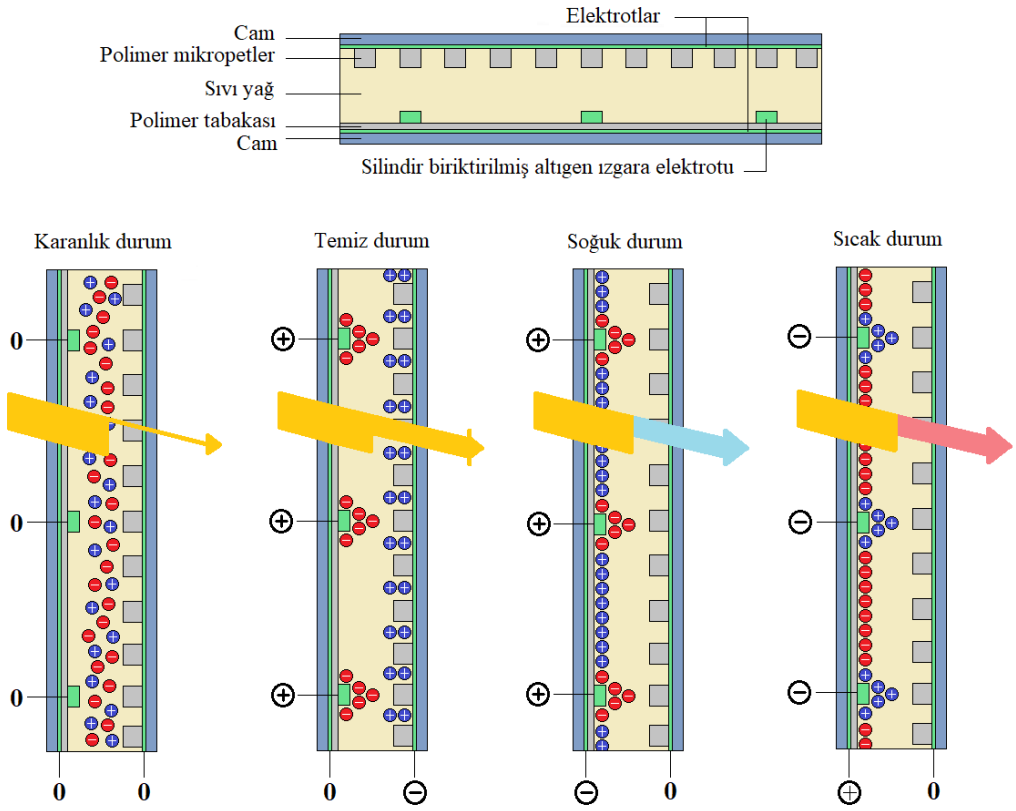


Şekil 3. 12. Askıya alınmış parçacık cihazlarının çalışması.

3.4.2.6. Elektrokinetik piksel camları

Elektrokinetik piksel camı, görünür ışıktan gelen tonu ve sıcaklığı modüle etme yeteneğine sahiptir. Şekil 3.13, elektrokinetik piksel cam bileşimini göstermektedir.

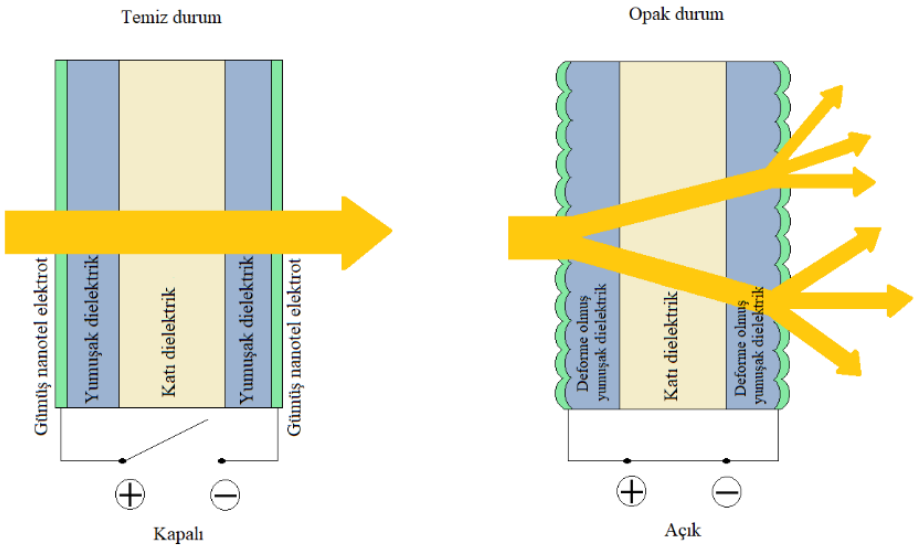
Tamamlayıcı renklerin (örneğin mavi/sarı) elektroforetik dağılımını kontrol etmek için iki düzlemsel elektrot kullanılır. Bunlar zıt elektrik yükleriyle karakterize edilir ve sağlanan yükün negatif veya pozitif işaretine göre renk parçacıkları alt, üst veya çevre elektrota doğru hareket eder. Ek olarak, üçüncü bir elektrot bir ağ oluşturur ve ara katman boşluğuna yerleştirilir. Ayrıca, alt elektrot, renk parçacıklarını yakalayabilen ve yayılmalarını engelleyebilen polimer kopyalı mikro çukurlar sunar. Elektrotlar yüklü olmadığında karanlık durum elde edilir ve bu nedenle renk parçacıkları eşit olarak dağılır. Net durum, renk parçacıkları çevreye ve alt elektrotlara doğru yoğunlaştığında elde edilir. Bu teknolojinin özelliklerinden biri, sarı parçacıklar dağıldığında ve mavi parçacıklar çevre elektrotu etrafında sıkıştırıldığında daha sıcak olabilen veya zıt işlem ortaya çıkarsa daha soğuk olabilen rengin kontrolüdür (Casini, 2018).



Şekil 3. 13. Elektrokinetik piksel cam kompozisyonu.

3.4.2.7. Elastomer-deformasyon ayarlanabilir cam

Bu cam türü, ışığı yayarak berrak bir durumdan opak bir duruma geçme yeteneği sunan elektrokromik cama bir alternatiftir. Bu mekanokromik teknoloji, tonu opak veya net duruma getirerek ışık difüzyonunu kontrol etmek için cam yüzeyin geometrik deformasyonunu kullanır. Bu, şeffaf ve dielektrik olan iki elastomer katman arasına bir polimer panel yerleştirilerek elde edilir. Bunlar, gözle görülmeyen ve yine de ışık iletimine izin veren elektriksel olarak iletken gümüş nanotellerle püskürtülür. Bir voltaj uygulayarak, nanoteller, aşağıdaki iki elastomer katmanı deforme etme eğiliminde olan elektrotlara döner. Yüzeyleri pürüzlü ve düzensiz hale gelir ve bu da mükemmel bir nötr rengi korurken ışık iletimini azaltır. Elastomer tabakaların eğriliği, voltajın yoğunluğuna bağlıdır ve bu nedenle renk tonu az ya da çok opak olabilir (Casini, 2018). Aşağıdaki Şekil 3.14, elastomer deformasyonu ayarlanabilir camların nasıl çalıştığını göstermektedir.

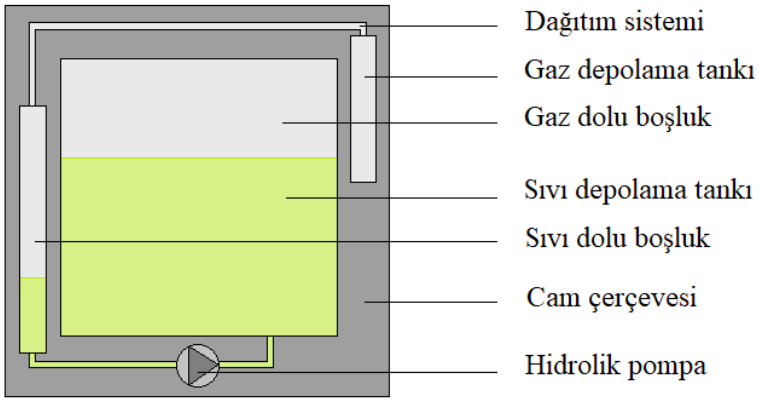


Şekil 3. 14. Elastomer deformasyonu ayarlanabilir cam işlemi.

3.4.2.8. Akışkan doldurulmuş cam teknolojisi

Başka bir prototip cihaz, akışkan doldurulmuş cam teknolojisidir. Bu teknoloji, sıvıları üçlü camlı yalıtımlı cam ünitesinin içine veya dışına pompalayarak ışık iletimini azaltır. Aslında, gaz özel bir tanka çıkarılırken bir gölgeleme sıvısı ikinci boşluğun altından

yukarısına pompalanır. İlk boşluk ısı yalıtımı görevi görür. Sonunda, bu teknoloji istenmeyen ışığı ve güneş ısısını engelleyebilir (Casini, 2018). Bu, Şekil 3.15'te gösterilmektedir.



Şekil 3. 15. Akışkan doldurulmuş cam teknolojisi.

3.5. Elektrokromik sensörler

Elektriksel olarak aktif moleküllerin çoğu bir elektrokromizm analiz şeklidir. Bu, biyoalgılamada tipik olarak kullanılan redoks aracılarını içerir (Kausaite-Minkstimiene vd., 2014); çoğunlukla enzimler olmak üzere çeşitli biyoreseptörler için tuzak matrisi olarak kullanılan PEDOT, PANI ve py gibi iletken polimerler (Cosnier, 1999); veya gaz sensörlerinin (Wang vd., 2000) yapımında kullanılan WO_3 ve NiO (Niklasson vd., 2007) gibi metal oksitler. Elektrokromik sensörlerindeki elektrokromik malzeme, literatürde açıklandığı gibi iyi optik özelliklerinden dolayı optik bir verici görevi görebilir. Ayrıca, elektrokimyasal algılama reaksiyonlarına da katılabilir. Bu elektrokromik sensörlerin en az iki işlevi bir araya getirebileceği anlamına gelir. Bu elektrokromik sensörler, yapıları, enerji kaynakları ve renk değişiklikleri sayesinde optik bilgileri kolayca iletebilir.

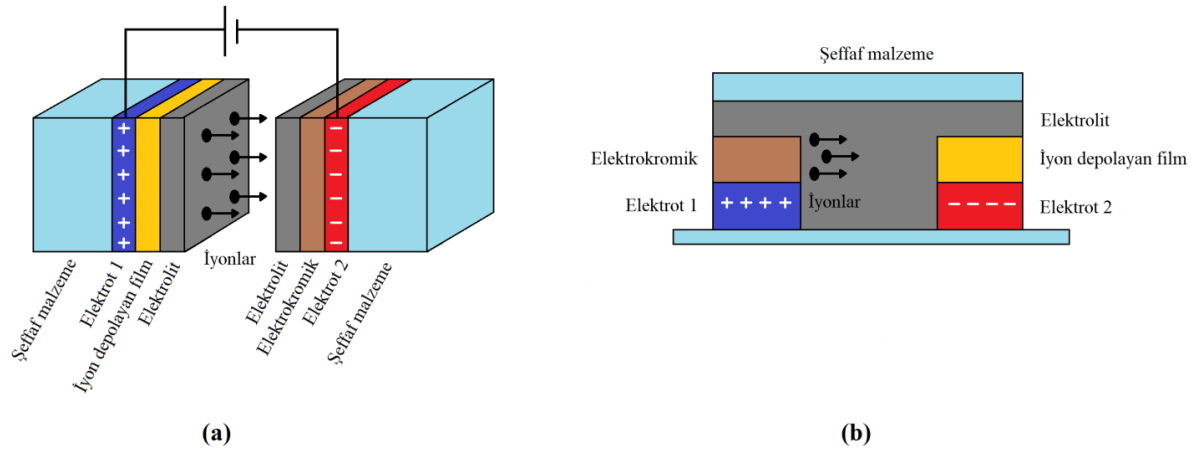
3.5.1. Cihaz yapısı

Bir elektrokromik sensörün yapısı, diğer elektrokromik cihazlardan çok farklı değildir. Şekil 3.16a'da gösterilen elektrokromik cihazlar kavramsal olarak basittir: Pillere

ve yakıt hücrelerine (Bagotsky vd., 2015) benzer şekilde uygun bir elektrolit içeren, ancak en az bir şeffaf elektrot içeren iki elektrotlu sistemlerdir.

Geleneksel elektrokromik cihazlar ve elektrokromik sensör cihazlar arasındaki iki ana düzenek, sırasıyla Şekil 3.16a ve 3.16b'de gösterilmektedir. İki cihaz arasındaki temel fark, geleneksel elektrokromik cihazın sandviç konfigürasyona sahip olması (Granqvist, 2006) ve elektrotların iç içe geçmiş olmasıdır (Coleman vd., 1999). Elektrokromik sensör cihaz ise paralel bir plakadır (Granqvist, 2006) ve elektrotlar birbirinden ayrılmıştır (Coleman vd., 1999). Konvansiyonel elektrokromik cihazlarda sandviçlerin tercih edilmesinin nedeni, elektrokromik sensör cihazlara göre iç direncin azalması ve renk değişim sürelerinin daha hızlı olmasıdır. Bununla birlikte, sensörler durumunda her iki yapı da eşit olarak uygulanır. Elektrokromik malzeme seçimi açısından, geleneksel elektrokromik cihazlarda olduğu gibi, en az dört yönün dikkate alınmasını gerektirir: (i) kimyasal yapısı, (ii) oksidasyon durumlarının çözünürlüğü, (iii) renk değiştirme potansiyeli ve (iv) renklendirme sürecinin polaritesi.

Elektromanyetizma genellikle elektrokromik ve elektrolit arasındaki iyon değişimini içerdiğinden, uygun elektrolitlerin aralığı elektrokromiğin kimyasal doğası tarafından belirlenir (Rosseinsky vd., 2015). Buna karşılık elektrolit, elektrokromik malzemenin tersine çevrilebilirliğini ve cihazın uzun vadeli stabilitesini etkiler. Ardından, elektrokromun çeşitli renkli hallerindeki çözünürlüğünün de dikkate alınması gerekir (Mortimer, 2011). Farklı oksidasyon durumlarında, elektrokromik, hızlı tepki ve optimal görüntü belirlemeyi kolaylaştırmak için çözünür olmamaldır. Ayrıca çözünmeyen bir elektrokromik malzeme, cihazdan numuneye malzemelerin sızmasını önleyerek sensör güvenliğini artıracaktır. Son olarak, renk değiştirme potansiyelini ve ilgili renkli durumun hücreyi ve sensörün karşı elektrot reaksiyonunu yapılandırmak için indirgenmiş veya oksitlenmiş form olup olmadığını bilmek önemlidir. Konvansiyonel elektrokromik cihazlar tasarlanırken önce elektrokromik malzeme, ardından karşı tepki seçilir. Elektrokromik sensörlerde ise tam tersi olmalıdır. Yani önce algılama işlemi gerçekleşir ve ardından elektrokromik malzeme seçilirmelidir.



Şekil 3. 16. Elektrokromik cihazların ana şeması: (a) Konvansiyonel elektrokromik cihazı. (B) Elektrokromik sensör cihazı.

3.5.2. Elektrokromik sensörlerdeki güç kaynakları

Elektrokromizm potansiyele bağlı bir fenomen olduğundan, elektrokromik sensörler, yapısını önemli ölçüde basitleştiren basit bir güç kaynağı ile çalıştırılabilir. Kullanılan güç kaynağına bağlı olarak iki ana elektrokromik sensör kategorisi ayırt edilebilir: harici olarak beslenen sensörler ve kendi kendine çalışan sensörler.

3.5.2.1. Harici olarak çalışan sensörler

Bir elektrokromik sensörü kontrol etmenin bariz yolu, bir potansiyostat (Xu vd., 2017) veya geleneksel bir voltaj dönüştürücü (Chow vd., 2010) kullanmaktır, ancak literatürde pillere (Xu vd., 2016) ve yakıt hücrelerine dayanan örnekler de bulunabilir (Pinyou vd., 2015).

Sensörü daha doğru ve güçlü hale getirmek için bağımsız bir güç kaynağına bağlanması gerekir ve bu da sensörlerin üretimini daha karmaşık hale getirir. Bu soruna en iyi çözüm, sensör boyunca bir pil veya yakıt hücresi entegre etmektir (Liu vd., 2012).

Özellikle ilgi çekici bir durum, bipolar elektrotlara dayalı elektrokromik sensörlerdir (Zhang vd., 2016). Bipolar elektrotlar, uçlarında veya kutuplarında farklı reaksiyonların bir arada bulunmasını sağlayarak, yüzeyleri üzerinde bir potansiyel farkı koruyabilir (Crooks, 2016). Dipollere dayalı elektrokromik sensörler, üç elektrokromik elektrot gerektirir: gerekli

potansiyel farkını oluşturmak için iki elektrokromik elektrotu, ve dipolün kendisi elektrolit ile doğrudan temas halindedir. Bu, bazı çalışanları, tamamen öyle olmasalar bile, bu sistemlere yanıltıcı bir şekilde 'kablosuz' (Koefoed vd., 2017) olarak atıfta bulunmaya teşvik etti. Bu tür sistemlerdeki ana dezavantajlardan biri, yüksek bir elektrik voltajı gerektirmesi, yani 1.5 volttan daha fazla bir elektrik voltajı gerektirmesidir (Xu vd., 2016). Ayrıca, kendi kendine çalışan sensör sistemlerinde 1,5 volttan daha düşük voltajlar elektorokromiik sensörlerini çalıştırabilir (Pellitero vd., 2017).

3.5.2.2. Kendi kendine çalışan sensörler

Numuneden ve çevresinden enerji temizlemenin başka yolları olmasına rağmen (Wang, 2014), bu bölüm elektrokimyasal (Grattieri vd., 2018) ve fotoelektrokimyasal (Grätzel, 2001) sistemlere odaklanmaktadır. Kendi kendine çalışan elektrokromik cihazları söz konusu olduğunda, tüm fonksiyonları tek bir hücreye entegre edilmiştir, bu da güç kaynağı, algılama ve görüntüleme ünitesini tek bir elektrokimyasal hücrede birleştirdiği için daha çekici ve kullanımı kolay hale getirir. Bu tür cihazlarda bir katoda bağlı bir anottan oluşur. Genellikle anot askorbik asidin oksidasyonu içindir, katot ise PB katodudur. (Zloczewska vd., 2014).

Esas olarak bipolar elektrotlara dayanan harici olarak çalışan sensörlerde daha önce bahsedildiği gibi, bu elektrotlar kendi kendine çalışan biyoelektrik sensörlere de yol açabilir. Bu tür bir glikoz sensörü dizisi, sürücü elektrotları olmayan tek bir bipolar elektrota dayalı olarak sunuldu (Zhang vd., 2016). Bu durumda, elektrotun Prusya mavi ucunu azaltmak için gereken ağartma sürelerinden kimyasal bilgi elde edildi.

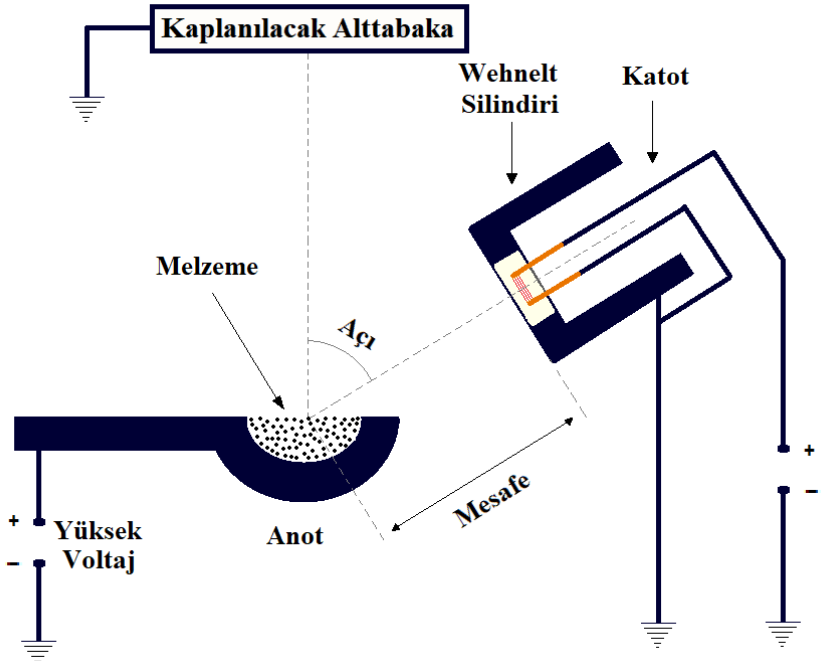
Son olarak, fotoelektrokimyasal sistemlere dayalı olarak elektrokromik biyosensörler de geliştirilebilir (Kim vd., 2018). Yakın zamanda, bir PB katoduna bağlı ZnO nanorod anotunda glikozun fotooksidasyonuna dayanan bir glikoz sensörü rapor edilmiştir (Wang vd., 2018). Üretilen güç $\mu W\ cm^{-2}$ aralığında olmasına rağmen, katottaki renk değişimlerinden glikoz konsantrasyonu okunabiliyordu. Bu, kendi kendine güç sağlayan elektrokromik biyosensörlerle ilgili bir başka ilginç şey: Üretilen gücün çok yüksek olması gerekmez, çünkü elektrokromdaki potansiyel yeterli olduğu sürece renk değişimi devam eder. Hızlı yanıt süreleri ve ek sistem bileşenlerini çalıştırma yeteneği, daha yüksek güç seviyeleri sunabilen sistemlerden bir tür fayda sağlar.

4. KULLANILAN YÖNTEMLER VE CİHAZLAR

4.1. Termiyonik Vakum Ark (TVA)

Termiyonik vakum arkı (TVA), yönlendirilmiş enerji ile iyon içeren plazma üreten yeni bir plazma kaynağıdır. TVA deşarjları, malzeme içeren ısıtılmış bir katot (elektron tabancası) ile bir anot (tungsten pota) arasında yüksek vakum koşulları altında ateşlenebilir. Anot üzerine gelen hızlandırılmış elektron ışını, potayı ve içeriğini yüksek sıcaklıklara ısıtır. Buharlaşmış anot malzeme atomlarının kararlı durum yoğunluğu oluşturulduktan sonra ve uygulanan voltaj yeterince yüksek olduğunda, elektrotlar arasında parlak bir deşarj ateşlenir. İyonlar, sadece substrat üzerinde biriken atomlarınkilerdir (Musa vd., 2005). Böylece, substrat bombardıman iyonları, yalnızca biriktiren malzemenin atomlarından üretilir, işlem sırasında vakum odasında başka hiçbir gaz bulunmamaktadır.

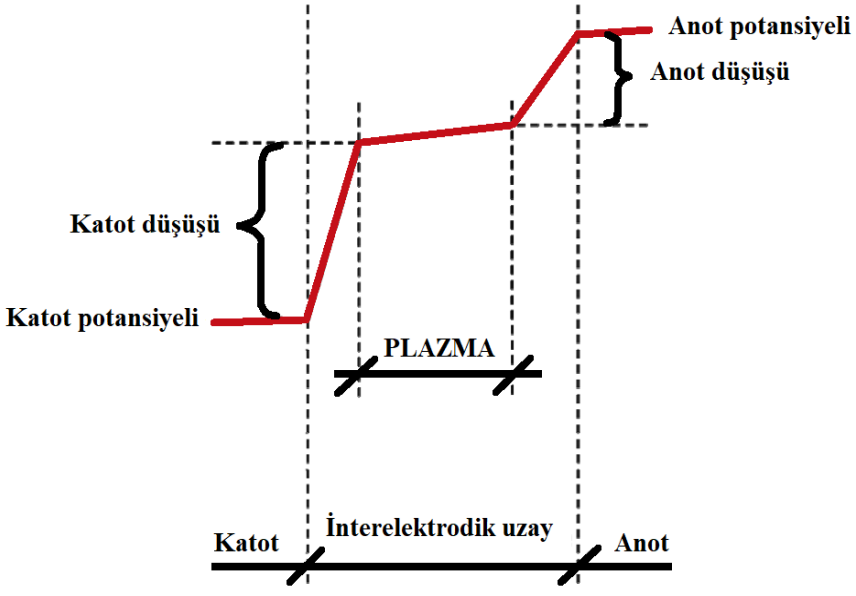
Şekil 4.1'de TVA sisteminin şematik diyagramı gösterilmiştir. Anot veya katot için herhangi bir soğutma sistemi yoktur, çünkü biriktirme sürecindeki enerji kaybını en aza indirmek için elektrotların herhangi bir şekilde soğutulmasından mümkün olduğunca kaçınmak önemlidir.



Şekil 4. 1. TVA sisteminin şeması.

Deşarj işlemi sırasında anot, katodun önüne küçük bir mesafeye yerleştirilebilir. Katot ve anot boyunca uygun şekilde uygulanan DC voltajı için, anot yüzeyinde erimiş bir nokta belirir ve katottan yayılan ve anot üzerine gelen hızlandırılmış elektronlar nedeniyle anot malzemesinin bu erimiş noktadan sürekli buharlaşması sağlanır. Sonuç olarak, elektrotlar arasındaki boşluğa yerleştirilen metalin buhar yoğunluğu sabit bir durumda görünür. Metalik buharların eşdeğer basıncının esas olarak bağlı olduğu sıcak katot tarafından hızlandırılan elektron ışınının gücüdür.

Uygulanan yüksek voltajın daha da artmasıyla, anot malzemesinin buharlarındaki interelektrodik boşlukta, elektrotlar üzerindeki voltaj düşüşünün aynı anda azalması ve akımın önemli bir şekilde artmasıyla birlikte aniden parlak bir deşarj ortaya çıkar. TVA'nın katodu toprak potansiyelinde ve aynı zamanda vakum kabında olduğundan, plazmanın vakum kabı duvarına doğru potansiyel bir hızlandırıcı iyona sahip olduğu sonucuna varılır. Şekil 4.2'den de anlaşılacağı gibi, bu potansiyel büyük ölçüde azalır ve neredeyse katot voltajına eşittir.



Şekil 4. 2. Anot ve katot potansiyel düşüşün dağılımı.

Bu durumlarda, numune üzerinde buharlaştırılmış nötr atomların yanı sıra, gelen enerjili iyonlar da vardır. Böylece, İyon bombardımanı işlemi sırasında biriken malzemeden ince bir film oluşur. Bu, yüksek saflıkta ince filmler elde etmede büyük bir avantajdır, çünkü deşarj vakumda ateşlenir ve film, büyümesi sırasında iyonize olan kendi atomlarıyla bombardımana tutulur (Kadam vd., 2018).

İnce film biriktirme işleminde kullanılan TVA teknolojisinin bazı özellikleri aşağıda özetlenebilir:

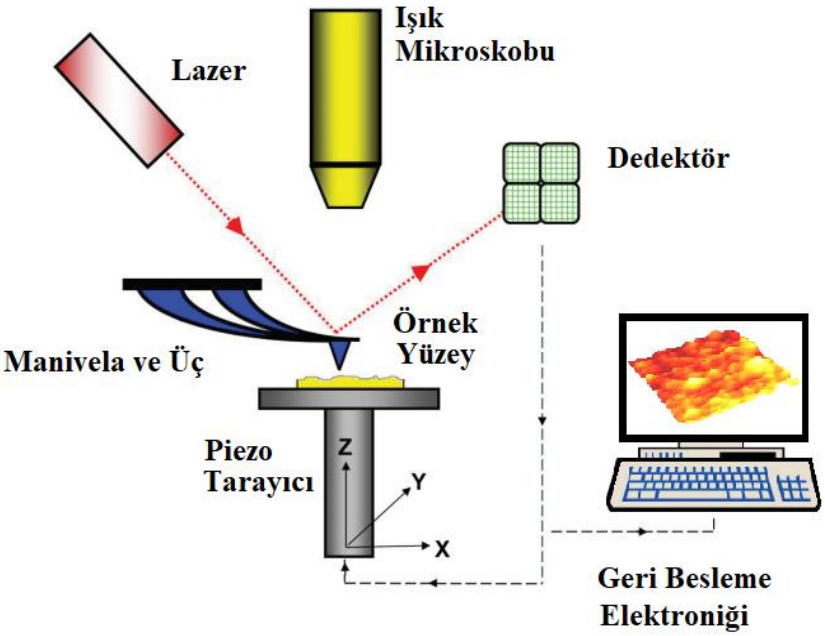
- Biriktirme işlemi sırasında buharlaşma hızı çok yüksektir.
- Biriktirme işlemi sırasında bir yalıtkan gazın varlığını gerektirmez.
- Isı transfer süreci çok düşüktür.
- Birikmiş ince filmler pürüzsüz, son derece incedir ve kirlilik içermez.
- Biriken tabakanın yapışması çok iyidir.

4.2. Atomik Kuvvet Mikroskobu (AFM)

Atomik kuvvet mikroskobu (AFM), prob ile numunenin yüzeyi arasındaki belirli etkileşimleri tespit etmek için özel olarak tasarlanmış küçük problar kullanan Taramalı Prob Mikroskobunun (SPM) bir dalıdır (Binnig vd., 1986). Bu yöntem esas olarak seramik (Lang vd., 2019), metalik (Guo vd., 2011), polymer (Kalinin vd., 2018) organik veya inorganik kompozitler (Barrera vd., 2019) gibi bir dizi malzemede tanelerin, fazların ve yüzey tabakalarının özelliklerini araştırmak için uygulanmaktadır.

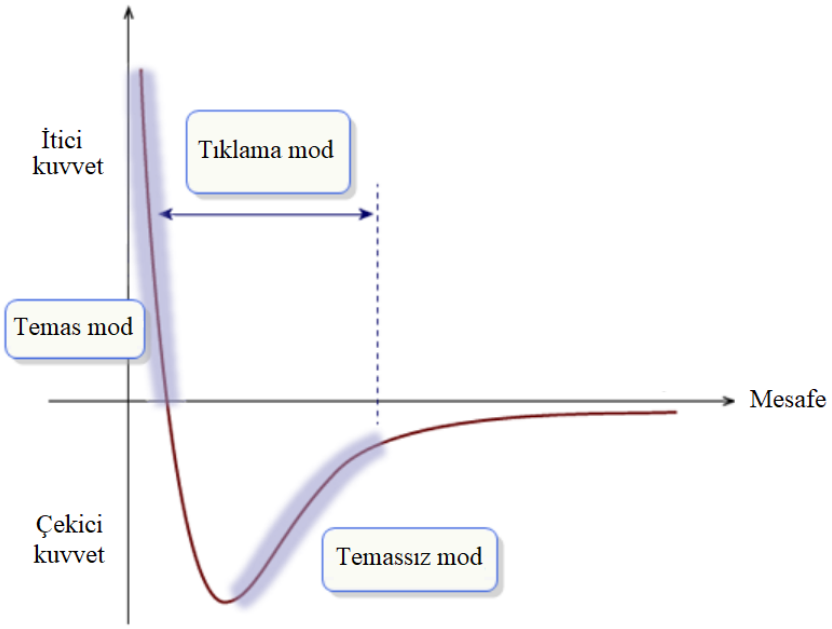
AFM sisteminin bileşenleri Şekil 4.3'te gösterilmiştir. Sistem, bir mikro prob, probun hareketini algılamak için bir dedektör, probun çalışmasını izlemek için bir geri besleme döngüsü, numuneleri taramak için bir tarayıcı, topografik görüntü elde etmek için bir sistem, ve bu görüntüler bir işleme ile kontrol eden bir bilgisayardan oluşmaktadır. Çalışma prensibi, mikro konsolun zayıf kuvvete karşı son derece hassas olan bir ucunu sabitlemek, diğer ucunu ise numune ile yakınlaştıran prob içinde sabitlemektir (Wang vd., 2018). Bu yapıldıktan sonra, probun uç atomu ile numune yüzeyinin atomları arasında itici veya çekici olabilen çok zayıf bir kuvvet vardır. Kullanılan numunenin taranması durumunda, kuvvet dağılım konumları hakkında yeterli bilgi elde etmek ve bunlardaki değişiklikleri tespit etmek için çok hassas sensörler kullanılır, bu da iyi nanometre doğruluğu ile yüzey yapısı bilgilerinin

elde edilmesini sağlar. AFM tarayıcı tüm yatay ve dikey (X, Y, Z) yönlerde hareket edebilir. Yatay yönlerde (X, Y) kat edilen mesafe, tarayıcının hareket ettiği mesafeye bağlıdır, yani tarayıcıya göre değişir. Dikey yönde (Z) kat edilen mesafeye gelince, genellikle çok küçüktür, yani birkaç mikrondur. Ayrıca, piezoelektrik seramik tarama tüpünün konumu dikey ve yatay yönlerde yeniden oluşturularak taranacak numunenin morfolojik görüntüsü elde edilebilir.



Şekil 4. 3. AFM çalışma prensiplerinin şematik diyagramı.

AFM sisteminde, herhangi bir sıradan mikroskop gibi, uygun görüntüleme modu ve parametrelerinin seçiminin, numune ile probun ucu arasındaki temas kuvveti miktarına bağlı olduğu birkaç modda numunenin bir görüntüsünü oluşturabilir (Jalili vd., 2004). Şekil 4.4, biri itici, diğeri çekici olan iki kuvvetin varlığını göstermektedir. Probun ucundaki atomlar ile numune yüzeyi arasındaki mesafe yakın olduğunda, atomlar bir itme kuvvetine maruz kalır. Ancak probun ucundaki atomlar ile numune yüzeyi arasındaki mesafe uzak olduğunda, atomlar çekici bir kuvvete maruz kalır. AFM sisteminde üç temel görüntüleme modu vardır: temas modu, temassız veya çekim modu, tıklatma (veya kesikli modu, bu modlar aşağıda detaylı olarak incelenecektir.



Şekil 4. 4. AFM için kuvvet ve mesafe eğrisi.

4.2.1. Temas mod

Temas modu, AFM sisteminde geliştirilen ilk moddur. Numune yüzeyinde gerçekleşen tarama işlemi sırasında temas modunda veya salınımsız mod olarak adlandırılan modda, prob numune ile doğrudan temas halindedir, yani numune yüzeyinde probun salınımı yoktur (Şekil 4.3a). Yüzey topografisi, ya doğrudan konsol sapması ya da sabit konsol konumunu korumak için gereken geri besleme sinyali ile hayal edilir. Bu modun dezavantajlarından biri, tarama işlemi sırasında prob ucunun yüzeye uyguladığı yanal kesme kuvveti nedeniyle numune yüzeyinde istenmeyen hasarlara veya deformasyona neden olabilmesidir. Bu nedenle, sert veya kırılgan olmayan yüzeyleri taramak için probun düşük sertlikte olması tercih edilir (Choi vd., 2017).

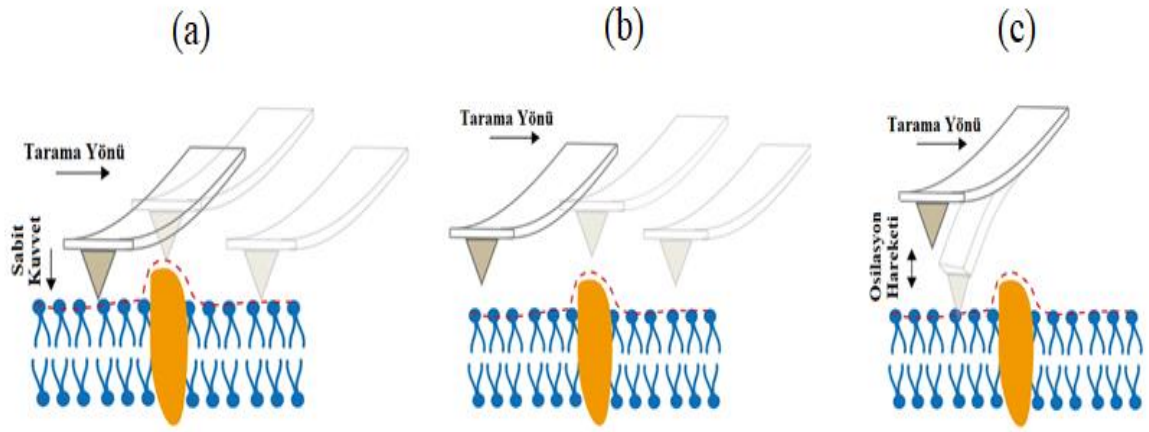
4.2.2. Temassız (çekim) mod

Çekim modu olarak da adlandırılan temassız modda, prob ile numune yüzeyi arasında doğrudan bir temas yoktur. Prob, numune yüzeyinden hafifçe (birkaç milimetre) uzağa hareket ettirilir (Şekil 4.3b). Bir numune yüzeyi, uç-yüzey etkileşimi konsol salınımının sönümlenmesini indükleyecektir. Bu, bir kuvvet dönüştürücü tarafından

kaydedilen frekans, genlik veya fazdaki salınımın azalmasına yol açar. Bu modda, geri besleme döngü sistemi ile birlikte, sabit bir genlik veya frekansı korumak için prob ucundan numune yüzeyine olan ortalama mesafe ayarlanır. Her bir veri noktasında uçtan örneğe mesafenin ölçülmesi, örnek yüzeyinin topografik bir görüntüsünün oluşturulmasına izin verir. Temassız mod durumunda, konsolun yalnızca kuvvet-mesafe eğrisinin çekici rejiminde tutulması için genellikle küçük bir salınım genliği (genellikle 10 nm (Eaton vd., 2010) mertebesinde) uygulanır. Bu mod, algılama için genellikle frekans modülasyonunu kullanır, bu nedenle temassız mod, frekans modülasyonu modu olarak da adlandırılır. Bu modda, prob ucu ile numune yüzeyi arasında doğrudan temas olmadığından tarama işlemi büyük bir numune grubu üzerinde gerçekleştirilir ve bu moddaki tarama işlemi genellikle polimerler (Kumaki, 2016), ve biyolojik (Dufrêne vd., 2017) gibi yumuşak yüzeyler, ve Kirliliğe duyarlı yüzeylerin gerçekleştirilir. Temassız mod genellikle yüksek vakum koşullarında (Giessibl, 2003) ve ayrıca çözeltilerde (Yang vd., 2007) uygulanırken, havada görüntüleme için, su veya nem adsorpsiyonu nedeniyle çoğu numune yüzeyinde sıklıkla bir kontaminasyon tabakası sunulur. prob ve kontaminasyon tabakası arasında kılcal kuvvetleri indükler ve uç-yüzey etkileşimini olumsuz yönde etkiler (Eaton vd., 2010).

4.2.3. Tıklatma (kesikli) mod

Sıklıkla yarı temas modu olarak da bilinen tıklatma modu, daha büyük bir salınım genliği kullanır (tipik olarak birkaç ila 200 nm aralığında (García vd., 2002)) (Şekil 4.3c), bu sırada uç-örnek etkileşimleri, numune yüzeyinden uzak konumlardan (uç-numune etkileşimi yok) kapatmak için hareket eder. Bu modda temas, mesafe boyunca bir çekim ve itme kuvvetidir. Aralıklı temas modunda geri besleme sistemi genellikle genlik modülasyonuna dayanır, bu nedenle bu moda genlik modülasyonu modu denir. Bu modda, yumuşak ve kırılgan numuneler taranır, çünkü bu moddaki temas işlemi hava ve sıvı içinde gerçekleşebilir. Bu aralıklı temas modunun çok yönlülüğü, çoğunlukla şu gerçeklere atfedilir: 1) temas modunda büyük sorunlara neden olan yanal kuvvetlerden kaçınılır, bu nedenle tarama sırasında numune veya uç hasarı minimum olur; 2) aralıklı temas modundaki prob ucu, ilgilenilen gerçek yüzeyi algılamak için havada görüntüleme sırasında kontaminasyon katmanından geçebilir (Eaton vd., 2010).



Şekil 4. 5. AFM modları (Eaton vd., 2010): (a) Temas modu. (b) Temassız mod. (c) Tıklatma Modu.

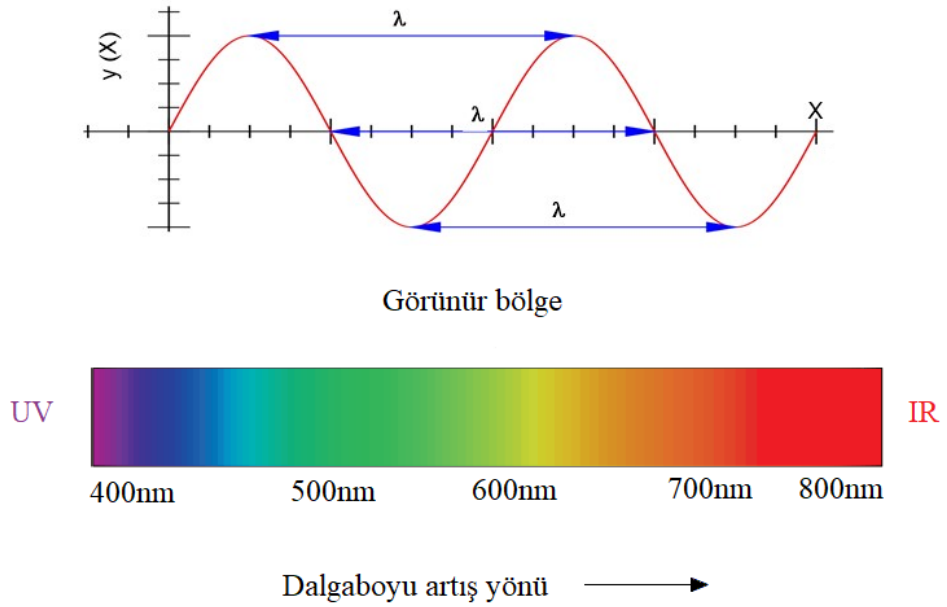
4.3. Ultraviyole Görünür (UV-Vis) Spektroskopisi

Ultraviyole görünür (UV-Vis) spektroskopisi, her türlü malzeme hakkında karakteristik bilgi sağlamak için yaygın olarak kullanılmaktadır. Örneğin, UV-Vis spektroskopisi organik veya inorganik, organik molekül ve fonksiyonel grup gibi katı veya sıvı grupları, kaplamalar, boyalar, tekstiller için yansıma ölçümleri, biyokimyasal analiz, çözünme kinetiği, bant aralığı ölçümlerini gözlemlemek için kullanılabilir. Bu bilgiler, farklı dalga boylarındaki ışın ışığının absorbans veya geçirgenlik derecesine ve numunelerin farklı tepkisine bağlı olarak UV-Vis tarafından sağlanır (Thomas vd., 2022).

4.3.1. Elektromanyetik spektrum

Spektroskopik süreçler, elektromanyetik radyasyonun atomlar ve moleküller ile farklı şekillerde etkileşime girerek karakteristik absorpsiyon veya emisyon profilleri üretmesine dayanır. Algılanan renk aralığını belirleyen elektromanyetik radyasyonun özelliği dalga boyudur. Elektromanyetik spektrumun gözün algılayabildiği kısmı görünür bölge olarak bilinir. Elektromanyetik radyasyon basitçe bir sinüs dalgası olarak temsil edilebilir. Bu görünür dalga boyları, yaklaşık 400 ila 800 nm arasında bir aralığı kapsar (Thomas vd., 2022).

Temel olarak, spektrofotometreler kullanılarak optik yoğunluğu ölçerken, görünür ışık belirli bir dalga boyuna veya renge karşılık gelir, emilir ve kaybolur. Bu renkten yoksun kalan ışık, kalan renk karışımını beyaz olmayan ışık olarak gösterir. Şekil 4.6'da, emilen ışığın dalga boyları ile iletilen dalga boyları arasındaki yaklaşık tamamlayıcı ilişkiyi göstermektedir. Örneğin, mavi bir maddede, ışığın tamamlayıcı (renk çarkında zıttı) rengi olan turuncunun güçlü bir soğurulması olacaktır (Sommer, 2012).



Şekil 4. 6. Elektromanyetik radyasyon ve elektromanyetik spektrumun sinüs dalgası gösterimi.

Dalga boyu, bitişik tepeler veya çukurlar arasındaki mesafedir. Elektromanyetik radyasyonun dalga boyu (λ), frekansının (v) ve ışık hızının (c) bir fonksiyonu olarak aşağıdaki basit denklemle ifade edilebilir:

$$v = \frac{c}{\lambda} \tag{4.1}$$

Elektromanyetik radyasyon bir parçacık ve bir dalga gibi davranır (ışığın ikili doğası) ve böyle bir parçacığın, bir fotonun dalga boyu, aşağıdaki denklemle enerji ile ilişkilidir:

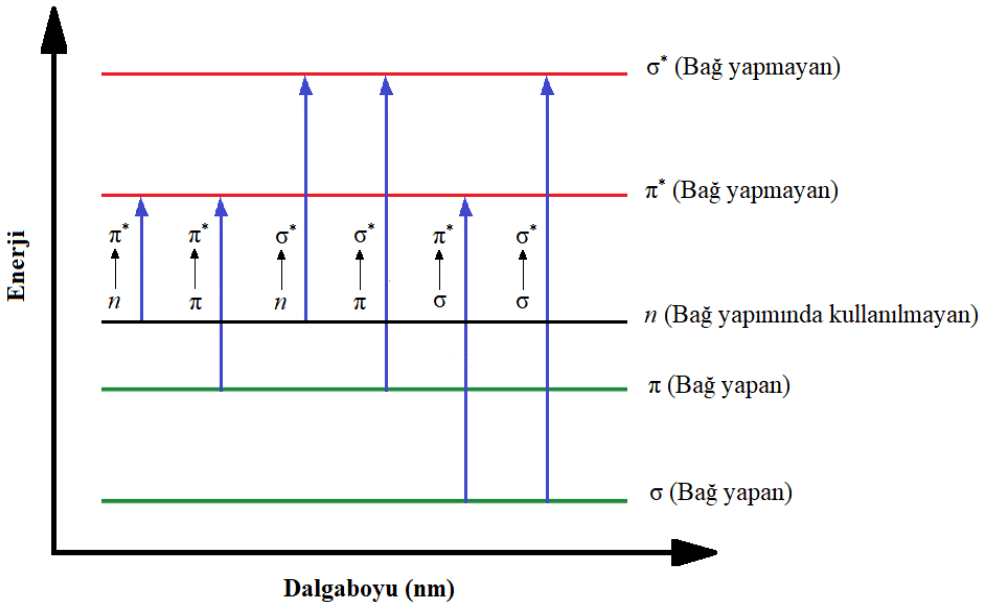
$$E = \frac{hc}{\lambda} \times 10^9 \tag{4.2}$$

burada h, Planck sabiti (6.63 x 10^{-34} Js), c, ışığın boşluktaki hızı (2.998 x 10^{8} ms^{-1}), E, fotonun enerjisi ve nm cinsinden dalga boyudur.

4.3.2. Elektronik geçişi

UV-Vis spektroskopisi, değerlik elektronları içindeki elektronik geçişleri araştırır. π-elektron sistemleri, aromatik bileşiklerin elektronik yapısı vb. hakkında bilgi sağlar. Karbonlu bir bileşik UV-Vis ışığını emdiğinde, bir elektron dolu bir moleküler orbitalden (genellikle bağ yapmayan bir n veya bağ yapan σ, π orbitali) boş bir moleküler orbitale (anti-bağ bir π^* veya σ^* orbitali) yükseltilir.

Olası en düşük geçiş, bir elektronun en yüksek dolu moleküler orbitalden (HOMO) en düşük boş moleküler orbitale (LUMO) terfisini içeriyor gibi görünebilir, ancak Şekil 4.7'de gösterildiği gibi, molekül içinde birkaç olası elektronik geçiş vardır. $\sigma - \sigma^*$ doymuş alifatik hidrokarbonlarda mevcut tek geçiştir. Genelde sigma bağları çok güçlüdür, dolayısıyla bu yüksek enerjili bir süreçtir ve bu geçişler çok kısa dalga boyunda (< 150 nm) gözlenir. $\sigma - \pi^*$ ve $\pi - \sigma^*$ geçişleri genellikle düşük geçiş olasılıklarına sahiptir, yani bantlar çok düşük veya sıfır şiddete sahiptir. Gözlenen absorpsiyonların çoğu sadece $\pi - \pi^*$, $n - \sigma^*$, $n - \pi^*$ geçişlerini içerir (Faust, 1997). $\pi - \pi^*$ geçişi, yaklaşık 170 nm'ye kadar olan radyasyonları emer, alt enerji limiti poliaromatik tabakanın delokalizasyon derecesine ve/veya kusurların varlığına bağlıdır. Bu geçiş, doymamış merkezli bileşiklerde bulunur, örneğin basit alkenler, aromatikler, karbonil bileşikleri, vb. $n - \sigma^*$ geçişi, paylaşılmamış elektron çifti olan bir hetero atomlu doymuş bileşikleri içerir. Bu geçiş hidrojen bağına duyarlıdır. $n - \pi^*$ geçişi, π-elektronunu sağlamak için molekülde doymamış bir gruba ihtiyaç duyar.



Şekil 4. 7. UV-Vis spektroskopisinde bağlanma ve anti-bağlama elektronik durumları arasındaki farklı geçişler.

4.3.3. Spektrofotometre prensibi

Beer Yasası, absorbe edilen ışık miktarının çözeltideki çözünenin konsantrasyonu ile doğru orantılı olduğunu belirtir.

$$\log_{10}\frac{I_0}{I_t} = a_s c \tag{4.3}$$

burada a_s, emicilik indeksidir; c, çözelti konsantrasyonudur; I_0, gelen ışığın yoğunluğudur; ve I_t, iletilen ışığın yoğunluğudur.

Lambert yasası, absorbe edilen ışık miktarının analiz edilen çözeltinin uzunluğu ve kalınlığı ile doğru orantılı olduğunu belirtir.

$$A = \log_{10}\frac{I_0}{I_t} = a_s b \tag{4.4}$$

burada, A testin Absorbansıdır, a_s standardın Absorbansıdır, ve b çözeltinin uzunluğu / kalınlığıdır.

Beer-Lambert yasasının birleşik formunun matematiksel gösterimi aşağıdaki gibidir:

$$\log_{10}\frac{I_0}{I_t} = a_s bc \tag{4.5}$$

Küvet veya standart hücre uygulanarak b sabit tutulursa,

$$\log_{10}\frac{I_0}{I_t} = a_s c \tag{4.6}$$

Emicilik indeksi a_s şu şekilde tanımlanır:

$$a_s = \frac{A}{cl} \tag{4.7}$$

burada c, soğuran materyalin konsantrasyonudur (gm/litre olarak); ve *l*, ışığın çözelti içinde kat ettiği mesafedir (cm olarak).

Basitleştirilmiş formda, Spektrofotometrenin çalışma prensibi, bir renk çözeltisi tarafından emilen ışık miktarının çözeltinin konsantrasyonu ve çözeltiden geçen ışık yolunun uzunluğu ile doğru orantılı olduğunu belirten Beer-Lambert yasasına dayanmaktadır.

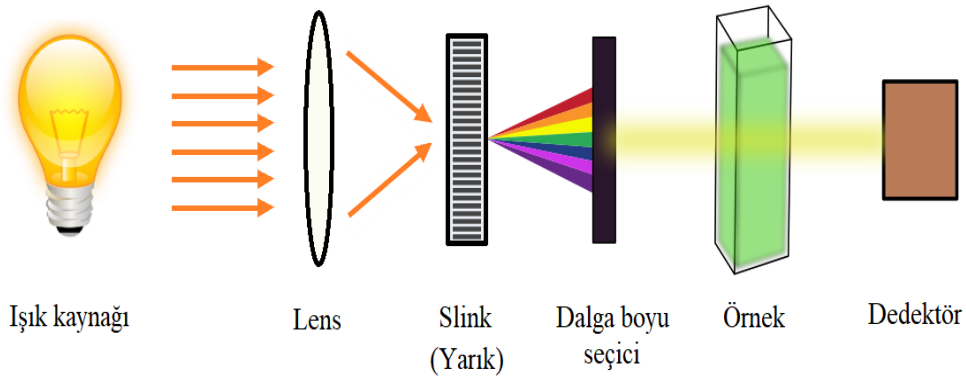
$$A \propto cl \tag{4.8}$$

veya

$$A = \varepsilon cl \tag{4.9}$$

4.3.4. UV-VİS Spektrofotometre enstrümantasyon

Şekil 4.8'de gösterildiği gibi, bir UV-VİS spektrofotometrenin ana bileşenleri şunları içerir:



Şekil 4. 8. Spektrofotometrenin temel enstrümantasyonu.

4.3.4.1. Radyan enerji kaynakları

Ultraviyole radyasyon kaynakları: Hidrojen lambası, ultraviyole ışınlarının en yaygın kaynaklarından biridir.

Görünür radyasyon kaynakları: Görünür radyasyon kaynaklarında en yaygın olarak kullanılan tungsten filaman lambasıdır.

IR radyasyon kaynakları: "Nernst Glower" ve "Global" lambaları, en yaygın kızılötesi radyasyon kaynaklarıdır.

4.3.4.2. Dalga boyu seçiciler

Filtreler: "Jelatin" filtreler, organik boyalarla renklendirilmiş ve cam plakalar arasında sızdırmaz hale getirilmiş jelatin tabakasından yapılmıştır.

Monokromatörler: Bir monokromatör, polikromatik radyasyonu dalga boylarına ayırır. Bu dalga boylarını çok dar bantlara ayırır. Bir monokromatörün temel bileşenleri şunlardır: i) Giriş fişi, kaynaktan gelen polikromatik ışığı kabul eder. ii) Yönlendirme cihazı, polikromatik ışığı dispersiyon cihazının üzerine hizalar. iii) Prizm (kaynaktan gelen polikromatik ışığı, farklı dalga boylarını farklı bir ölçüde yansıtma yeteneği altında, kendisini oluşturan dalga boylarına dağıtır) veya yarık (genellikle ultraviyole, görünür ve kızılötesi bölgeleri çalıştıran spektrofotometrelerin monokromatörlerinde kullanılır) gibi dalga boyu çözümleme cihazı. iv) Bir odaklama lensi veya bir ayna. v) Bir çıkış kayması, monokromatik ışının kaçmasına izin verir.

4.3.4.3. Örnek konteynerler

Görünür veya ultraviyole bölgede optik olarak analiz edilecek numuneler genellikle cam veya solüsyonlardır. Bu numuneler küvet olarak bilinen hücrelere yerleştirilir. Bu küvetler genellikle normal camdan ve bazen de kuvarstan yapılır. Bir çözücü seçiminde ana faktör, çözücünün çözünen ile aynı alanda emilmemesidir. Yani, optik olarak şeffaftır.

4.3.4.4. Dedektör cihazları

UV-VIS Spektrofotometresindeki dedektörler temel olarak fotoelektrik etkiye dayanmaktadır. Dedektörde yerine getirilmesi gereken temel koşullar arasında şunlar bulunmaktadır: düşük radyasyon enerji seviyelerini tespit etmek için yüksek hassasiyet, kısa tepki süresi, uzun vadeli istikrar, ve kolay tipik okuma için güçlendirilmiş elektrik sinyali.

4.3.4.5. Amplifikasyon ve okuma

Radyasyon dedektörleri, yayılan ışıkla orantılı elektronik sinyaller üretir. Bu sinyaller kolayca yorumlanabilir bir forma çevrilmelidir. Amplifikatörler, Ampermetreler, Potansiyometreler ve Potansiyometrik kaydediciler kullanılarak gerçekleştirilir.

4.4. Potansiyostat (Gamry Reference 3000 ve Elektrokromik Testler)

Bir potansiyostat, iki elektrot arasındaki voltaj farkını kontrol eden elektronik bir donanım cihazıdır; çalışma elektrodu ve referans elektrodu. Üçüncü bir elektrot olan karşı elektrottan çalışan elektrota bir iyonik akım akar. Elektrotların tümü elektrolitik hücre ile temas halindedir. Bir potansiyostatın birincil kullanımı, elektrolitik hücredeki potansiyeli kontrol ederken sayaçtan çalışma elektroduna giden akımı ölçmektir. Referans elektrot ile çalışma elektrotu arasındaki voltaj farkının algılanması, karşı elektrottan gelen akımı ayarlayarak hücredeki voltajın düzenlenmesini sağlar.

4.4.1 Potansiyostatın üç elektrot sistemi

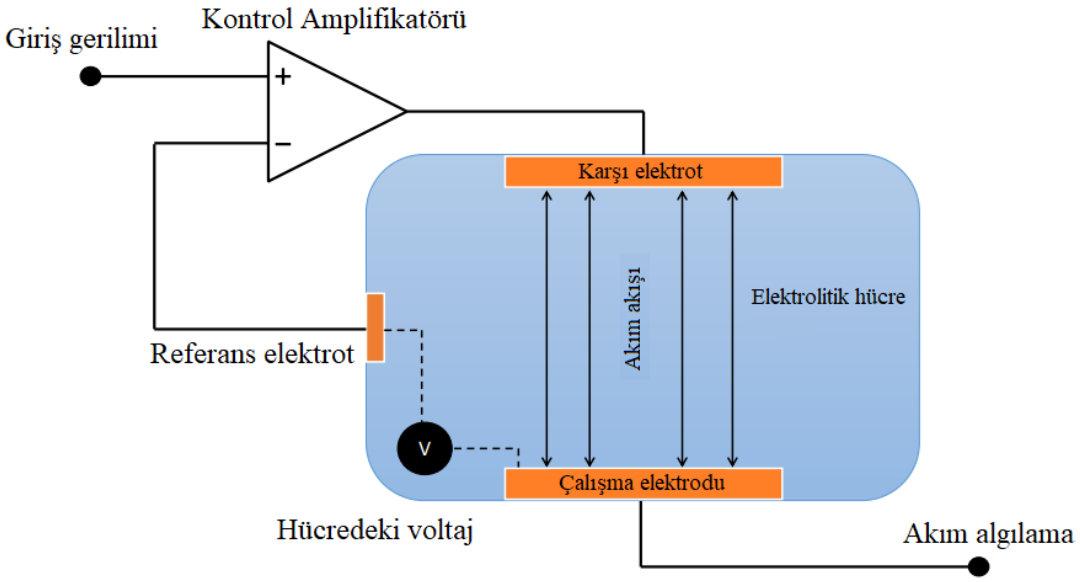
Elektroanalitik deneylerin başarılabilmesi için en az iki yarım hücreye (iki elektrot) ihtiyacı vardır. Elektrolitik hücre üzerine bir voltaj uygulayarak elektrotlar arasında hücre içinden bir iyonik akım akacaktır. Yalnızca iki elektrot kullanıldığında sorun, uygulanan voltajın Ohm yasası nedeniyle akıma bağlı olmasıdır: $U = R \times I$. Bu nedenle, uygulanan voltajın kontrol edilmesinde zorluklar olacaktır.

Bu sorunu önlemek için yaygın bir yöntem, üç elektrot kullanmaktır. Genel prensip, akımın karşı elektrot ile çalışma elektrotu arasında akacağıdır (Şekil 4.9), referans elektrot

ise elektrottan herhangi bir akım akmadan hücre üzerindeki voltajı algılar (yüksek giriş empedansı).

Gerilimi algılayarak, referans elektrot ölçülen gerilimi bir kontrol yükselticisine geri besler. Kontrol amplifikatörünün iki girişi vardır; pozitif girişte istenen voltaj uygulanır; negatif girişte, referans elektrotun geri beslemesi uygulanır. Kontrol yükselticisinin çıkışı, iki giriş arasındaki farktır. Sonuç olarak, üç elektrotlu konfigürasyon, iki elektrotlu bir sisteme karşı referans elektrot nedeniyle voltajı düzenleyebilir.

Elektrotların amacına hizmet etmesi için elektrot geometrisi ve malzemesi ile ilgili bazı seçeneklere ihtiyaç vardır. Malzeme, atıl metaller (ör. altın veya platin) veya atıl karbon malzemeler (ör. camsı karbon) gibi atıl bir malzeme olmalıdır. Bir referans elektrot, içinden akım geçmediğinde sabit bir elektrokimyasal potansiyele sahip olmalıdır. Ag/AgCl, yaygın bir malzeme seçimidir (Grimnes vd., 2015).



Şekil 4. 9. Üç elektrotlu bir sistemin basitleştirilmiş şeması (Umar vd., 2018).

4.4.1.1 Çalışma elektrodu

Çalışma elektrodu, akımın ölçüldüğü ve elektrokimyasal reaksiyonun meydana geldiği elektrottur. Amacı analite ve analitten yük transfer etmektir.

4.4.1.2 Referans elektrot

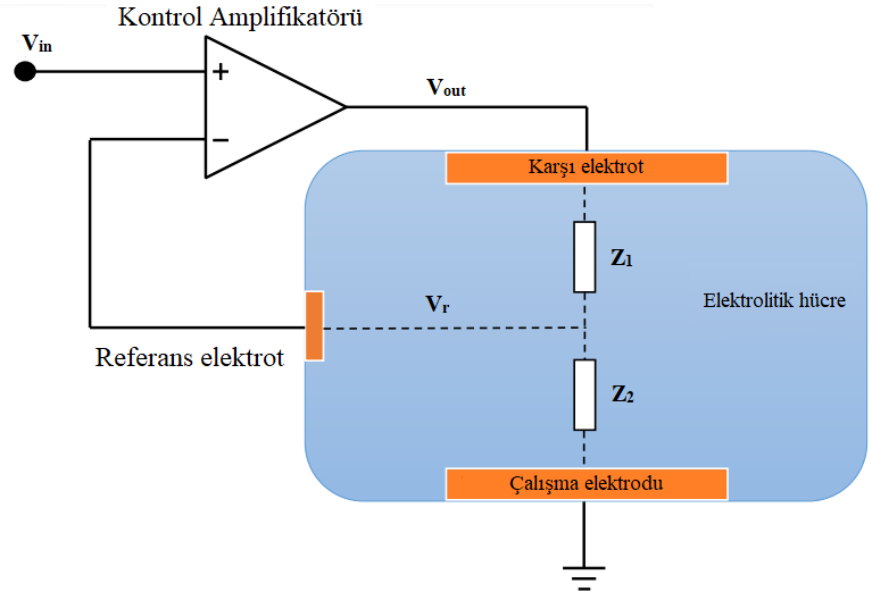
Referans elektrotların amacı, hücredeki potansiyeli algılamaktır. Elektrot çok yüksek empedansa sahip olmalıdır, böylece içinden sonsuz miktarda akım geçer. Kontrol yükselticisinin girişi, ideal olarak sonsuz giriş empedansına sahip olan yüksek empedansı elde eder. Elektrot, bilinen bir yarı hücre potansiyeline sahip olmalı ve hücrede meydana gelen reaksiyonlardan etkilenmemelidir.

4.4.1.3 Karşı elektrot

Karşı elektrotların amacı devreyi tamamlamaktır. Çalışan elektrottan akım geçtiğinde, çalışma elektrotu ile referans elektrot arasındaki voltaj farkı değişir. Potansiyostat, karşı elektrot aracılığıyla elektrolitik hücreye eşit miktarda akımı geri pompalayarak bir düzenleme döngüsündeki bu değişikliği anında düzenler. Bu düzenleme nedeniyle potansiyostat, hücredeki voltajı kontrol eder.

4.4.2. Potansiyostatın çalışma prensipleri

Üç elektrotlu sistem, Şekil 4.10'da eşdeğer devre olarak görselleştirilmiştir. V_{in} istenen uygulanan voltajdır, V_{out} kontrol yükselticisinden gelen çıkış voltajıdır, V_r referans voltajıdır, Z_1 ve Z_2 referans elektrot için bir voltaj bölücüdür ve çalışma elektrotu tüm sistem için ortak referans olarak toprağa (dönüş yolu) sahiptir.



Şekil 4. 10. Üç elektrotlu sisteme eşdeğer devre (Umar vd., 2018).

Elektrolitik hücreden akan akım, karşı elektrottan kaynaklanır, Z_1 ve Z_2 üzerinden çalışma elektrotuna ve toprağa akar. Daha önce belirtildiği gibi, ideal olarak referans elektrottan akan sıfır akım vardır.

Voltaj bölücü nedeniyle V_r, denklem 4.10'daki gibi yazılabilir:

$$V_r = \frac{Z_2}{Z_1 - Z_2} \times V_{out} \tag{4.10}$$

Kontrol amplifikatörünün bir amplifikasyonu vardır (A ile gösterilir). Halbuki, kontrol amplifikatörünün çıkışı, pozitif ve negatif giriş arasındaki farktır. Bu, denklem 4.11'de özetler:

$$V_{out} = A \times (V_{in} - V_r) \tag{4.11}$$

Denklem 4.10 ve 4.11'i birleştirerek ve $\beta = \frac{Z_2}{Z_1 - Z_2}$'yı ifade ederek, denklem 4.12'yi verir:

$$V_r = \beta . A\,(V_{in} - V_r) \rightarrow \frac{V_r}{V_{in}} = \frac{1}{1 + \frac{1}{A\beta}} \tag{4.12}$$

Denklem 4.12, V_r ve V_{in} arasındaki ilişkinin yalnızca kontrol amplifikatörünün (A) maksimum amplifikasyonuna ve hücredeki empedans serisine bağlı olduğunun bir kanıtıdır. İlişki aşağıdaki gibidir:

$$A\beta \gg 1 \Rightarrow \frac{V_r}{V_{in}} \rightarrow 1 \Rightarrow V_r = V_{in} \tag{4.13}$$

Denklem 4.13, kontrol yükselticisinin referans elektrot ile çalışma elektrotu arasındaki voltajı uygulanan voltaja yakın tutacağını gösterir. Bu denklem potansiyostatın nasıl çalıştığının özüdür (Umar vd., 2018).

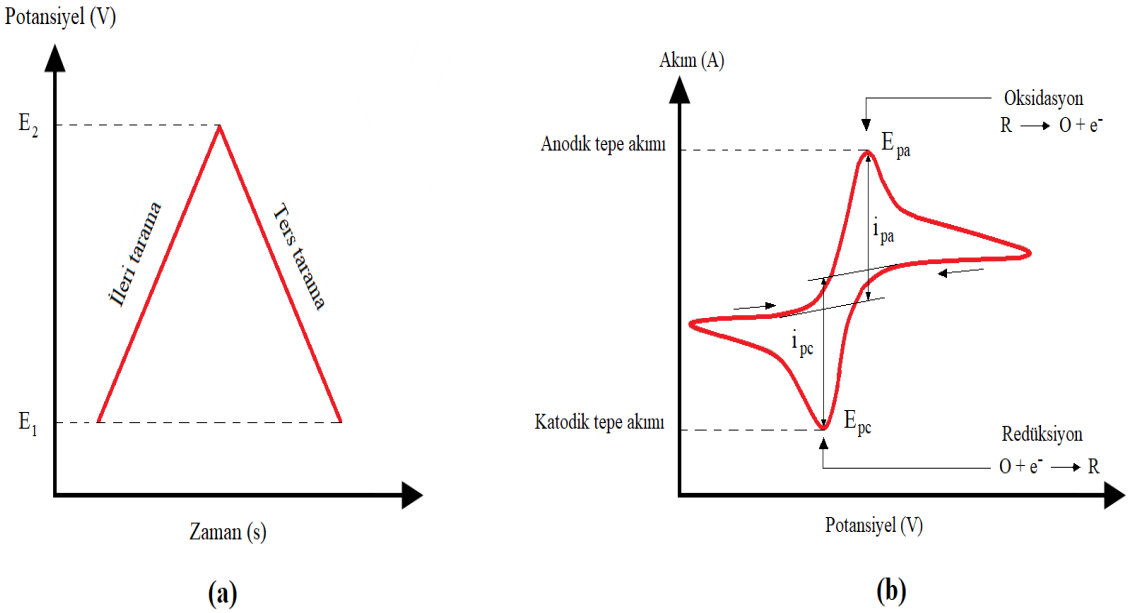
4.5. Elektrokromik Hesaplamalar

4.5.1. Çevrimsel voltametri (CV)

Çevrimsel voltmetre (CV), bir elektrokimyasal üzerinde reaksiyonun meydana geldiği çalışma elektrotu potansiyelindeki sürekli bir değişime bir elektrik akımının tepkisinin kaydedildiği bir elektrokimyasal tekniktir. Çevrimsel voltajları ölçerken, voltaj sabit bir hızda ve sıklıkla devirme potansiyelleri olarak adlandırılan iki sınır arasında değişir.

İki terim arasında bir gidiş-dönüş olduğu için çevrimsel olarak adlandırılır. Sonuç genellikle akımla ilgili voltajın cevabının grafiği çizilerek gösterilir. Bunun için önemli bir ampirik faktör, tarama hızı (saniyede volt) olarak adlandırılan voltaj değişiminin hızıdır (Compton vd., 2011).

Çevrimsel voltametri, Şekil 4.11a'da gösterildiği gibi tek bir çalışmada birden çok kez çevrilebilen üçgen bir potansiyel dalga biçimi içerir. Tersinir bir reaksiyon için ortaya çıkan yanıt Şekil 4.11b'de gösterilmektedir.



Şekil 4. 11. Çevrimsel voltametride kullanılan (a) üçgen uygulamalı potansiyel dalga biçimini ve (b) uygulanan potansiyele karşı akımın sonuç çıktısını gösteren diyagramlar (Compton vd., 2011).

Katodik ve anodik tepe potansiyeli orta noktası (Denklem 4.14) ile hesaplanabilir; elde edilen değer, tersinir bir çift için standart indirgeme potansiyeli, *E*° olarak adlandırılır. Bir redoks çiftinin iki tepe potansiyeli arasındaki fark, elektrot reaksiyonunda aktarılan elektronların sayısını gösterebilen basitleştirilmiş Nernst denklemi (Denklem 4.15) ile ilgilidir (Denklem 4.16);

$$E^{\circ} = \frac{E_{pa} + E_{pc}}{2} \tag{4.14}$$

$$E = E^{\circ} + \frac{0{,}0592}{n} \log\left(\frac{c_o}{c_R}\right) \tag{4.15}$$

$$\Delta E_p = E_{pa} - E_{pc} \approx \frac{0,059}{n} \quad (4.16)$$

burda E_{pa}, anodik tepe potansiyeli; E_{pc}, katodik tepe potansiyeli; E, elektrot potansiyeli; n, aktarılan elektron sayısı; c_o oksitlenmiş türlerin konsantrasyonu; c_R azaltılmış türlerin konsantrasyonu; ΔE_p, tepe potansiyelindeki değişikliğidir.

Anodik ve katodik tepe potansiyelleri, tersinir bir redoks çifti için yakın olmalıdır; Denklem 4.17 (Kissinger vd., 1983). Çevrimsel voltametride tersinir reaksiyonlar, tarama hızına göre hızlı olan elektrot kinetiğinin karakteristiğidir.

$$\frac{i_{pa}}{i_{pc}} \approx 1 \quad (4.17)$$

burda i_{pa}, anodık tepe akımı; i_{pc}, katodik tepe akımıdır.

Tersinir bir çift için hem çevrimsel voltametride (CV) hem de doğrusal süpürme voltametrisinde (LSV) birinci ileri süpürmenin tepe akımı (i_p) Randles-Sevcik denklemi (Kissinger vd., 1983) ile tanımlanır; (Denklem 4.18). Bir dizi tarama hızında tepe akımı ölçen bir tarama hızı çalışması, akımın bir fonksiyonu olarak çizildiğinde kütle taşıma modunun belirlenmesi için özellikle bilgilendirici olabilir (Westmacott vd., 2018). Daha önce bahsedildiği gibi, tersinir bir sistemdeki tepe potansiyelleri tarama hızından bağımsızdır, oysa yarı tersinir bir sistemde bunlar tarama hızı ile değişecektir. Bir reaksiyonun tamamen geri döndürülemez olduğu durumlarda, döngüsel voltametri için ters taramada karşılık gelen hiçbir tepe görülmeyecektir. Ancak çoğu redoks çifti sınırlı elektrot kinetiği sergiler, bu nedenle tarama hızına göre daha yavaştırlar; yarı-tersinir bir çift için tepe akımı (Denklem 4.19) ile tanımlanır; her iki denklem de hız belirleme adımındaki elektron sayısını belirlemek için kullanışlıdır.

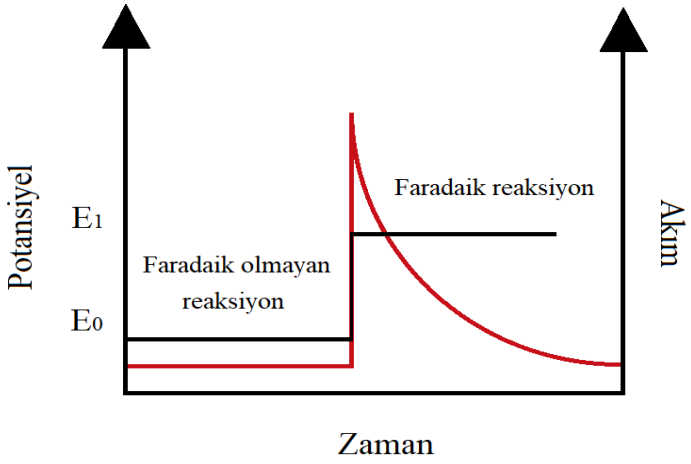
$$i_p = (2,69 \times 10^5)\, n^{\frac{3}{2}}\, A C D^{\frac{1}{2}}\, v^{\frac{1}{2}} \quad (4.18)$$

$$i_p = (2,69 \times 10^5)\, n\, (\propto n_a)^{\frac{1}{2}}\, A C D^{\frac{1}{2}}\, v^{\frac{1}{2}} \quad (4.19)$$

burda A, elektrot alanı; $\propto$, aktarım katsayısı; n_a, hız kısıtlayıcı basamaktan önceki aktarım edilen toplam elektron sayısıdır C, konsantrasyon; D, difüzyon katsayısı ve v, tarama hızıdır.

4.5.2. Kronoamperometri (CA)

Kronoamperometri (CA), sabit bir potansiyel uygulamaktan ve akımı zaman içinde ölçmekten oluşan deneysel tekniktir. CA, elektrot yüzeyinde meydana gelen difüzyon sürecini karakterize etmeye ve anlamaya yardımcı olan bir elektroliz yöntemidir. Faradaik sürecin gerçekleşmediği potansiyeli tutarak ve ardından akımı ölçerken reaksiyonun kendiliğinden ilerleyebileceği bir potansiyele kaydırarak, elektroaktif türün konsantrasyonuyla doğrudan ilgili tepe akımında gözle görülür bir değişiklik olacaktır (Şekil 4.12).



Şekil 4. 12. Tipik kronoamperometrik şeması

Akım-zaman grafiği, zaman ilerledikçe grafikte de görülen, reaktandaki azalmayla ilişkili difüzyon katmanındaki artış dahil olmak üzere elektrot yüzeyindeki analitin konsantrasyonundaki değişikliği gösterir. Akımdaki bir azalma, elektrokimyasal türlerin akışının yüzeyde hızla reaksiyona girebildiği elektrot yüzeyinde bir konsantrasyon gradyanının yaratılmasından kaynaklanmaktadır, bu da Cottrell'in denklemi (Bard vd., 2022) ile uyumludur. Zamanın bir fonksiyonu olarak akım (sonsuz boyutta bir düzlemsel elektrotta):

$$I(t) = \frac{nFACD^{\frac{1}{2}}}{\sqrt{\pi t}} \tag{4.20}$$

burada n, elektron sayısı; F, Faraday sabiti; A, elektrotun elektroaktif alanı; C, elektroaktif türlerin konsantrasyonu ve D, difüzyon katsayısıdır.

Çift katmanlı akım sadece başlangıçta önemlidir, toplam akıma da katkıda bulunur, ancak zaman fonksiyonu ($t^{1/2}$) ile azalmaktadır.

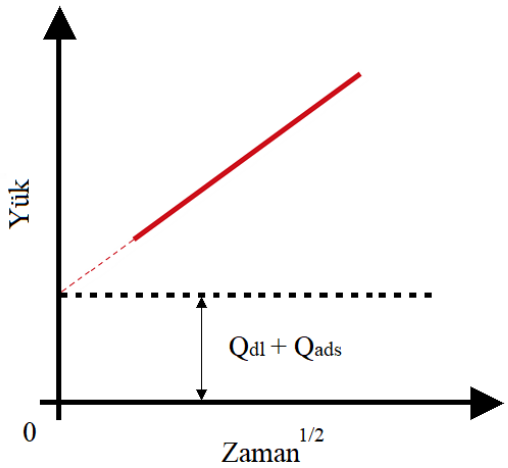
Potansiyel adım deneyi, potansiyel adımdan kaydedilen akımın entegrasyonu nedeniyle (ve çift katman ve adsorbe edilen türler nedeniyle yük için düzeltmeler dahil) yüke karşı zaman ilişkisini incelemek için kullanılabilir (Wang, 2006):

$$Q = \frac{2nFA_{real}C\sqrt{Dt}}{\sqrt{\pi}} + Q_{dl} + Q_{ads} \qquad (4.21)$$

burada Q, yük; n, elektrokimyasal reaksiyondaki elektron sayısı; A_{real}, elektroaktif alan; F, Faraday sabiti; C, konsantrasyon; D, difüzyon katsayısı; Q_{dl}, çift katmanlı kapasitans ve Q_{ads}, adsorbe türlerden gelen kapasitanstır. Q_{ads}, $nFA_{real}\Gamma_0$ olarak tanımlanabilir, burada Γ_0, adsorbe edilen reaktantın (mol cm^{-2}) kapsamıdır.

4.5.3. Kronokoülometri (CC)

Kronokoülometri (CC), birim zamandaki yükün ölçümüdür. Bu teknikte deney, reaksiyonun olmadığı bir potansiyelde başlar ve oksidasyon veya indirgemenin gerçekleştiği bir potansiyele anında adım atar. Bu adım sırasında ölçülen yük, daha sonra bir yüke karşı zaman$^{1/2}$ grafiğinde çizilir (Figure 4.13). Grafiği oluşturduktan sonra elektrotun yüzey alanı Cottrell denklemi ile belirlenebilir.



Şekil 4. 13. Adsorplanmış bir elektrokimyasal tür için CC'nin (yüke karşı zaman$^{1/2}$) temsili.

4.5.4. Elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS)

Elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS), sisteme sinüzoidal bir pertürbasyon uygulanarak yapılan bir frekans alanı ölçümüdür (Şekil 4.14a). Bu pertürbasyon genellikle uygulanan bir voltaj, akım veya ışık yoğunluğu gibi çok çeşitli parametrelerden kaynaklanabilir.

Elektrokimyasal hücreye bir frekansta (ω) uygulanan bir voltajdan kaynaklanan bozulma dikkate alınırsa:

$$V(t) = V_0 \sin \omega t \tag{4.22}$$

burada V(t), t zamanındaki voltajdır, V_0 voltaj genliğidir. Akım tepkisi, θ ile gösterilen bir faz kayması ile denklem (4.23)'teki formu alacaktır:

$$I(t) = I_0 \sin(\omega t + \theta) \tag{4.23}$$

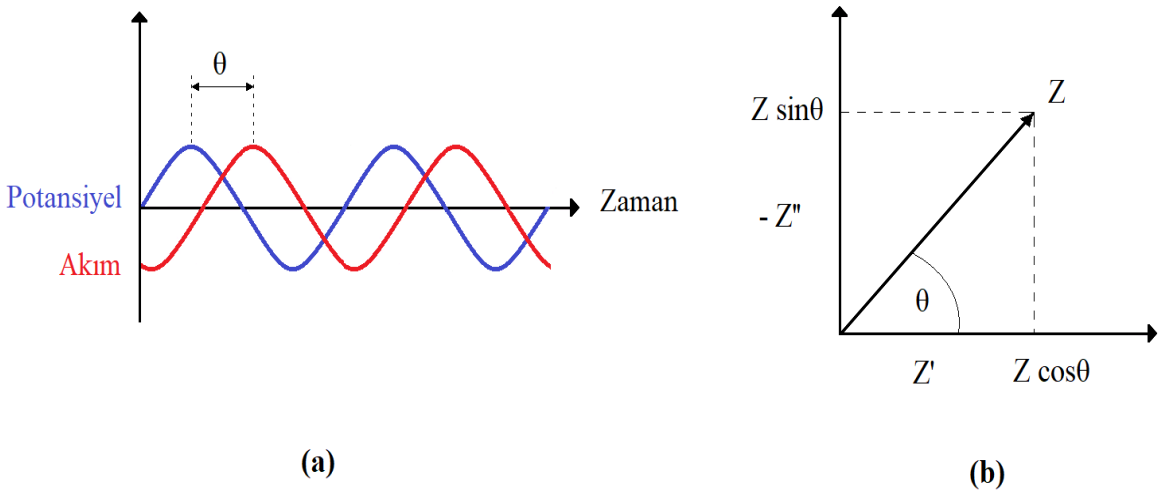
burada I(t), t zamanındaki akımdır, I_0 akım genliğidir, ve θ faz kaymasıdır. Sistemin empedansı şu orandır:

$$Z = \frac{V_t}{I_t} \tag{4.24}$$

Bir büyüklük ($Z_0 = V_0 / I_0$) ve bir faz kayması (θ) ile ve böylece kendisini bir vektör miktarı olarak sunar. Empedans için karmaşık gösterim daha sonra şöyle olacaktır (Şekil 4.14b):

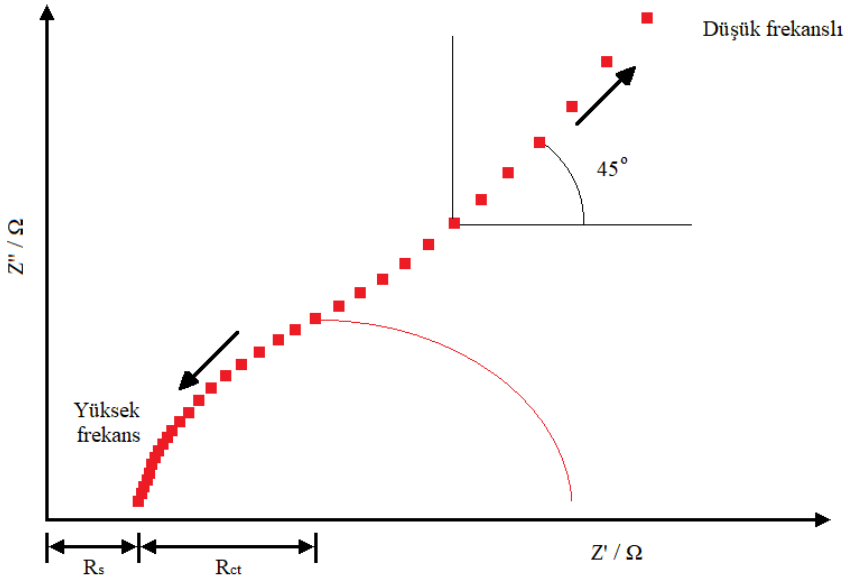
$$Z = Z_0(\cos \theta + j \sin \theta) = Z' + Z'' \tag{4.25}$$

burada $j = \sqrt{(-1)}$, Z' reel kısım ve Z'' sanal kısımdır.



Şekil 4. 14. (a) Sinüsoidal voltaj pertürbasyonu ve akım yanıtı, (b) karmaşık düzlemde empedans gösterimi.

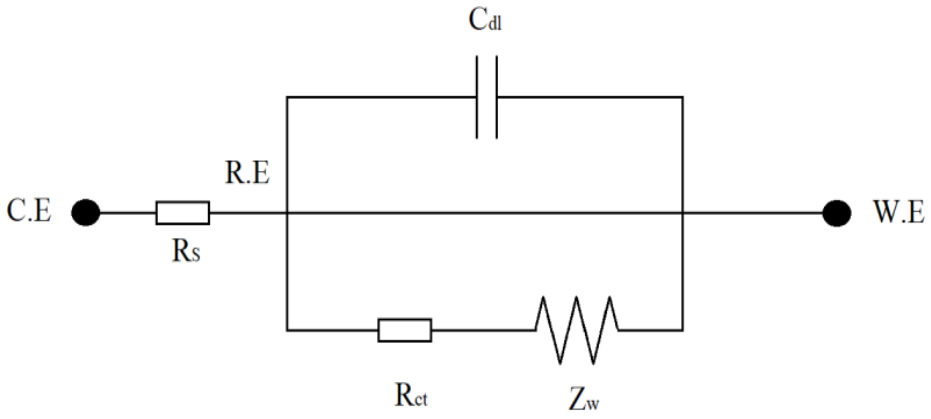
Ölçülen empedans verilerinin grafiksel sunumu genellikle Nyquist veya Kompleks düzlem çizimleri olarak sunulur. Karmaşık empedansın (Z) x ve y eksenleri olarak, bazen sırasıyla "direnç" ve "reaktans" olarak adlandırılan gerçek ($Z^{'}$) ve sanal ($-Z^{''}$) kısımlarının çizimlerinden oluşur. Nyquist diyagramı Şekil 4.15'te gösterilmiştir. Bu diyagram, yükün yarım daire bölgesinden düz çizgi bölgesine aktarılması sürecini göstermektedir. Düz çizgi Warburg direnci olarak bilinir ve yaya bağlıdır. Yarım daire şeklindeki yay bölgesindeki frekanslar yüksek, düz çizgi bölgesinde ise düşüktür. Yüksek frekanslar bölgesine kısa sürelerde yük aktarımı hakimdir, yüksek frekanslarda ise; difüzyon uzun süre baskın rol oynar ve faz açısı 45°'ye doğru yükselir. Yüksek frekanslarda, akımlar küçük olduğundan ve sürekli işaret değiştirdiğinden, reaktiflerin elektrota ve elektrottan difüzyonu önemli değildir. Açıklanan spektrumlar, elektron difüzyon ve transfer kinetiği ve özellikleri hakkında bilgi çıkarmak için kullanılabilir. Hızlı elektron transferi için, spektrum Warburg tarafından tamamen boğulurken, ağır bir elektron transferi için büyük bir yarım daire arkı hakimdir. Yarım daire yayının çapı, elektron transfer direncine (R_{ct}) eşittir.



Şekil 4. 15. Empedans verilerinin sunumu için Nyquist grafikleri.

Bir elektrokimyasal sistemde ölçülen verileri yorumlamak için genellikle eşdeğer elektrik devreleri kullanılır.

Şekil 4.16, referans ve çalışma elektrotları (Rs) arasındaki elektrolit çözeltisi direnci, kapasitif çift katman (Cdl) olarak ifade edilen elektrokimyasal çift katman, yük transfer direnci (Rct) ve Warburg direncinden (Zw) oluşan bir eşdeğer devreyi göstermektedir.



Şekil 4. 16. İdeal bir davranış için Klasik Randles elektrik eşdeğer devresi.

Şekil 4.16, seri olarak çözelti direnci (R_s) ile çift katmanlı kapasitans (C_{dl}) ile paralel kombinasyon halinde olan yük transfer süreci (R_{ct}) ve Warburg empedansının (Z_w) bir dizi düzenlemesini açıklamaktadır.

Şekil 4.16, dirençler ve kapasitörler gibi ideal devre elemanlarından oluşmaktadır, ancak gerçek sistemlerin empedans tepkisini yeterince tanımlamak için ideal devre elemanlarına ek olarak dağıtılmış devre elemanlarına ihtiyaç vardır. Tüm gerçek sistemlerde ideal davranıştan bir miktar sapma gözlemlenebilir. Makroskopik bir sisteme bir voltaj uygulanırsa, elektrotlarda başlayan ve biten akımlar, mikroskobik akım filamentlerinin toplamıdır. Elektrot yüzeyleri pürüzlüyse veya sistemdeki bir veya daha fazla dielektrik malzeme homojen değilse, tüm bu mikroskobik akım filamentleri farklı olacaktır. Küçük bir genlik uyarı sinyaline yanıt olarak, bu, genellikle basit dağıtılmış devre elemanları ile modellenebilen frekansa bağlı etkilere yol açacaktır. Empedans spektrumlarının modellenmesinde yaygın olarak kullanılan bu elementlerden biri, sabit faz elementidir (CPE). Bir CPE şu şekilde tanımlanır:

$$Z_{CPE} = \frac{1}{[Q(j\omega)^n]} \tag{4.26}$$

burada Q, arayüzle ilgili frekanstan bağımsız sabittir, $j=\sqrt{-1}$, ω radyal frekanstır, n üssü log Z ile log f arasındaki eğimden doğar (ve $-1 \leq n \leq 1$ değerlerine sahiptir). n = 0 ise, CPE saf bir direnç gibi davranır; n = 1, CPE saf bir kapasitör gibi davranır, n = –1 CPE bir indüktör gibi davranır; n = 0,5 ise iyonların difüzyonundan kaynaklanan kütle taşıma kontrolü alanıyla ilişkili Warburg empedansına (Z_w) karşılık gelir.

5. BULGULAR VE TARTIŞMA

5.1. Termiyonik Vakum Ark (TVA) Sonuçları

Eskişehir Osmangazi Üniversitesi, Fizik Bölümü, Plazma Fiziği ve Teknolojileri Araştırma Laboratuvarı'nda ince film büyütme için termiyonik vakum ark (TVA) sistemi kullanılmıştır. Hazırlanan CuO-SnO nanokompozit ince filmlerin yüzey, optik ve elektrokimyasal özellikleri incelenmiştir. Alttaş olarak, ticari Flor Kalay Oksit (FTO) ile kaplı cam kullanılmış ve parametreleri Çizelge 5.1'de verilmiştir.

Çizelge 5. 1. CuO-SnO nanokompozit için deşarj parametreleri.

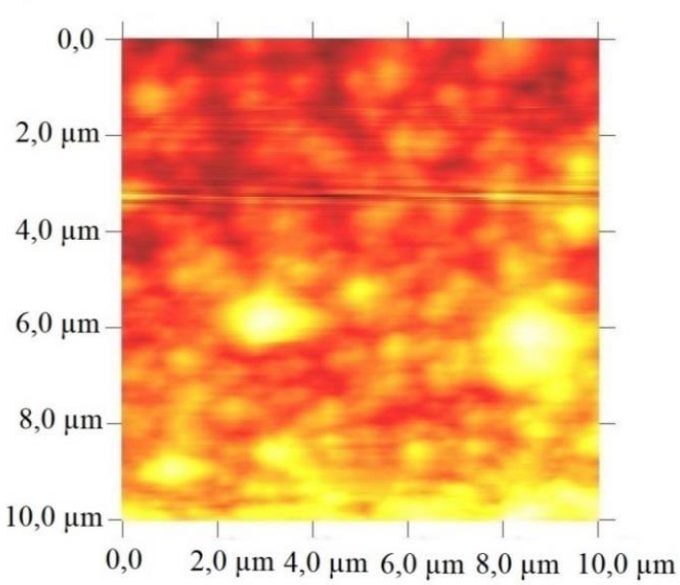
Numune	Değeri (Birim)
Filaman akımı	18,8 (A)
Uygulanan gerilim	200 (V)
Deşarj akımı	0,4 (A)
Kaplama süresi	50 (s)
Çalışma basıncı	2×10^{-4} (Torr)

Biriktirme işlemine başlamadan önce, cam yüzeyler saf su ve aseton ile temizlenmiştir. Ardından iyice kurutularak ultrasonik banyo temizleyicisinde 15 dakika bekletilmiştir. Anot ve katot, standart bir TVA sisteminin iki elektrotudur. Maddeyi buharlaştırmak için katot olarak 21,3 A yüksek alternatif akıma sahip bir elektron tabancası kullanıldı. Anot olarak bir tungsten buharlaştırma teknesi kullanıldı. Buharlaştırma teknesine CuO-SnO parçacıkları yerleştirildi. Tungsten filamentinde, filamandan geçerken AC akımı ve yüzeyinde üretilen termoelektronlar nedeniyle Termiyonik emisyon meydana gelir. Bu elektronlar, üretildikten sonra Wehnelt silindiri kullanılarak malzemeler üzerinde yoğunlaştırılır. Termoelektronlar, TVA elektrotlarının katodu ve anodu arasına bir DC voltajı uygulanarak hızlandırılır. Tüm elektrotları içermek için bir vakum odası kullanıldı. Vakum odası, ince film biriktirmeden önce yaklaşık 9×10^{-5} torr'luk bir taban basıncına itildi. Elektron tabancası, ince bir film birikimi için elektronları çıkarır. Yüksek bir DC voltajı,

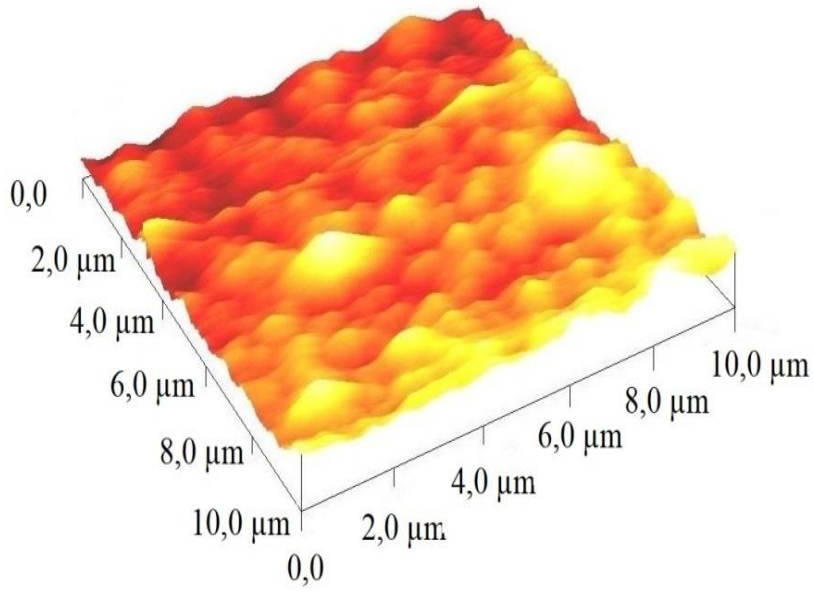
serbest bırakılan elektronları anot malzemelerine (CuO-SnO) doğru hızlandırır. Elektronların emisyonu malzemelerin buharlaşmasına neden olur. Yeterli buhar basıncını elde etmek için DC yüksek voltaj kullanılır. Elektrotlar arası bölgede parlak bir ark deşarjı görülebilir. Plazma ateşlemesini takiben, uygulanan voltaj daha düşük bir seviyeye düşer, ancak aynı zamanda bombardıman akımı daha yüksek bir seviyeye yükselir. Bu akıma deşarj akımı denir. Diğer fiziksel buhar biriktirme yöntemleri, kimyasal buhar biriktirme prosedürleri göz önüne alındığında, plazma ortamında biriktirme hızı son derece yüksek olacaktır. Filmlerin kalitesi açısından TVA tarafından yatırılan ince filmlerin kullanılmasının bazı avantajları olacaktır. Yarı iletkendeki safsızlık, özellikle duvar ve öncü safsızlık, kalitesi üzerinde önemli bir etkiye sahiptir (Pat vd., 2011). TVA prosesinde bir öncü veya tampon gaza ihtiyaç yoktur. Sonuç olarak, bu kirlilik izi film bileşiminde saptanamaz.

5.2. Atomik Kuvvet Mikroskobu (AFM) Sonuçları

CuO-SnO nanokompozit ince filmin yüzey özellikleri atomik kuvvet mikroskobu (AFM) kullanılarak değerlendirildi. AFM tarafından 10 µm × 10 µm ölçeğinde üretilen CuO-SnO filmlerinin 2 boyutlu ve 3 boyutlu resimleri şekil 5.2 ve 5.3'te gösterilmektedir. Temassız modda tüm ölçümler oda sıcaklığında gerçekleştirilmiştir. Tarama açısı ve tarama frekansı sırasıyla 0 ve 5 Hz olarak ayarlandı. Üretilen ince filmlerin pürüzlülük (Ssk), basıklık (Skr) ve tepe-vadi değerleri, ortalama karekök (RMS) yöntemi kullanılarak ölçülmüştür. Çizelge 5.2'de elde edilen sonuçları göstermektedir. CuO-SnO nanokompozit ince filmin RMS değeri 73 nm olarak bulunmuştur. Bir filmin yüzeyinde meydana gelen değişikliklerin simetrisi kadar yüzey dağılımının biçimi de bir Ssk değeri ile açıklanmıştır. Üretilen filmin yüzey düzensizliği (yüksek tepeler veya derin vadiler) bu parametrelerden kaynaklanır. Ssk sıfıra eşitse simetrik bir normal dağılım oluşur. Negatif ve pozitifin Ssk değerleri ile gösterilen ortalama çizgi için aşağı ve yukarı yönlendirme. Skr değeri belirtilir. Bu değer, cihaz tarafından tanımlanan ortalama çizginin üstünde ve altında ince filmlerin kaplanmasından sonra başak benzeri büyümeyi tanımlar. Değer ayrıca yüzey şişmanlığının gösterimini de gösterir. Ssk ve Skr değerleri sırasıyla 0,587 ve 0,237 olarak ölçülmüştür. Şekil 5.1, bu grafiğin ortalama yüksekliğinin 234 nm ve ortalama sapmasının 58 nm olduğu yükseklik dağılım grafiğini göstermektedir.



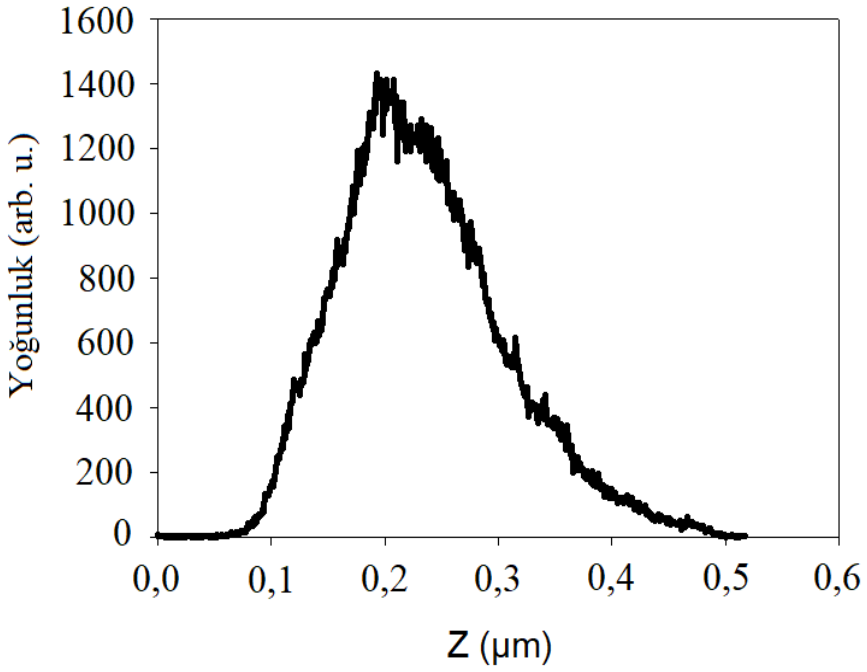
Şekil 5. 1. Cam alt tabaka üzerinde biriktirilmiş CuO-SnO nanokompozit ince filmlerin 2D görüntüsü.



Şekil 5. 2. Cam alt tabaka üzerinde biriktirilmiş CuO-SnO nanokompozit ince filmlerin 3D görüntüsü.

Çizelge 5. 2. Cam alt tabaka üzerindeki CuO-SnO filmlerinin yüzey özellikleri.

Numuneler	Değeri (Birim)
RMS	73 (nm)
Pürüzlülük	0,587 (Ssk)
Basıklık	0,237 (Skr)



Şekil 5. 3. Cam alt tabaka üzerine biriktirilen CuO-SnO nanokompozit ince filmlerin yükseklik dağılım grafiği.

5.3. UV-Vis Spektroskopi Sonuçları

Bir UV-Vis spektrofotometresi, 200-1100 nm dalga boyu aralığında biriktirilen filmlerin geçirgenlik ve absorbans grafiklerini ölçmek için kullanıldı. Şekil 5.4 ve 5.5, elde edilen geçirgenlik ve absorbans eğrilerini göstermektedir. Birikmiş CuO-SnO nanokompozit ince filmin optik bant aralığı, iyi bilinen Tauc formülü (Korkmaz vd., 2016) kullanılarak elde edilmiştir:

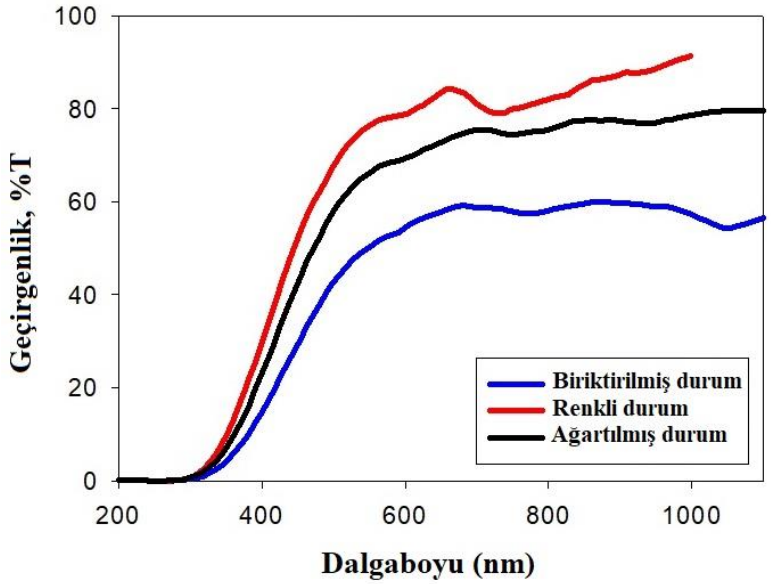
$$ahv = A(hv - Eg)^n \quad (5.1)$$

burada α, absorbans katsayısıdır; h, Planck sabitidir; v, gelen fotonun frekansıdır; A, sabittir; Eg, yarı iletken malzemenin bir enerji boşluğudur; ve n, tam sayı bir yarı iletkenin doğrudan izinli geçiş için n=1/2, dolaylı izin verilen geçiş için n=2, doğrudan yasak geçiş için n=3 ve n=3/2 dolaylı yasak geçiş için bir sabittir. Aşağıdaki bağıntıdan hesaplanan numunelerin optik absorpsiyon katsayısı:

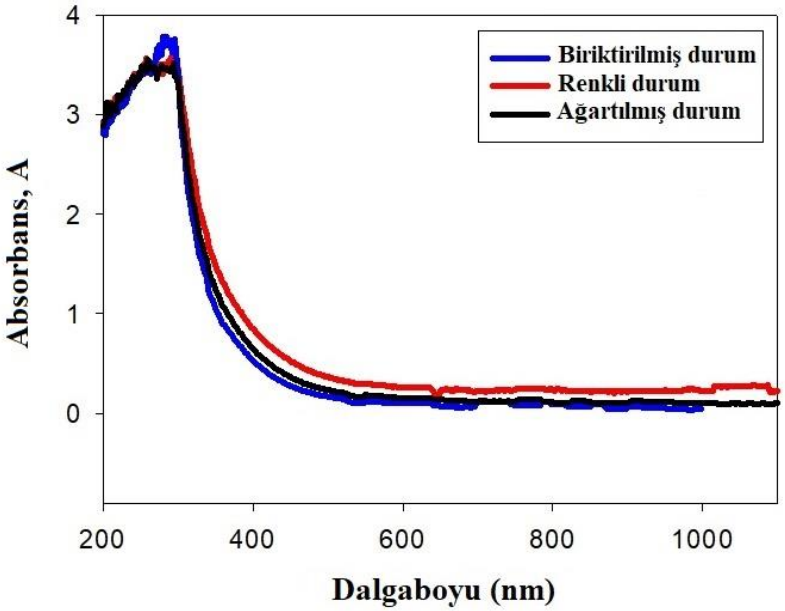
$$\alpha = 2.303 \frac{ABS}{d} \quad (5.2)$$

burada ABS, UV–Vis spektrofotometre kullanılarak ölçülen absorbanstır; ve d, Filmetrics F20 ince film ölçüm sisteminden elde edilen biriken filmlerin kalınlığıdır.

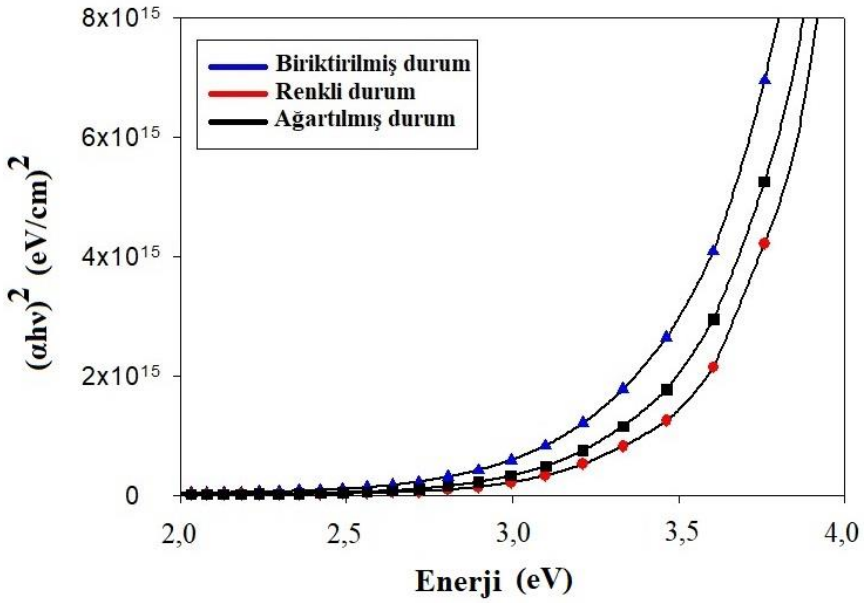
Aşağıdaki şekillerde, CuO-SnO nanokompozit ince filmlerin biriktirme, ağartma ve renklendirme durumları için geçirgenlik, absorbans ve bant aralığı grafikleri gösterilmiştir. CuO-SnO nanokompozit ince filmler elektrokromik cihaz uygulamalarında test edilmiştir. CuO-SnO nanokompozit ince filmlerin biriktirme, ağartma ve renklendirme durumu için dalga boyuna (nm) karşı geçirgenlik spektrum varyasyonları Şekil 5.4'te çizilmiştir. CuO-SnO nanokompozit ince filmlerin ağartma ve renklendirme durumları, elektrokromik (EC) testlerinde Li^+ iyon interkalasyon/deinterkalasyon işleminden elde edildi. EC testleri için 0.1M $LiClO_4$ polikarbonat (PC) solüsyonu kullanıldı. Şekil 5.4'te görüldüğü gibi, CuO-SnO nanokompozit ince filmlere Li^+ iyonları girmiş ve 60 saniyede geçirgenlik değeri %57'den %80'e yükselmiştir, ardından CuO-SnO nanokompozit ince filmlerden Li^+ iyonu çıkarıldığında geçirgenlik değeri %80'den yaklaşık %70'e düştü. Bu sonuçlar, bazı Li^+ iyonlarının nanokompozit ince filmlerin kristal yapısını çıkaramadığını gösterdi. Böylece, absorbans değerleri Li^+ iyonlarının girişi/çıkışı ile değiştirildi ve Şekil 5.5'te gösterilmektedir. Bant aralığı ilişkileri, Şekil 5.6'de gösterildiği gibi UV–Vis spektrofotometre kullanılarak hesaplanan absorbans değerlerinden elde edildi. CuO-SnO nanokompozit ince filmlerin biriktirilmiş, renkli ve ağartılmış hali için bant aralığı değerleri sırasıyla yaklaşık 3,40 eV, 3,68 eV ve 3,56 eV olarak bulundu. CuO ince filmin optik bant aralığı 1,2 – 2,1 eV aralığındadır. SnO ise oda sıcaklığında 3,0 eV'lik bir bant aralığına sahiptir. Li^+ iyonlarının interkalasyonu/deinterkalasyonu, CuO-SnO nanokompozit ince filmin optik bant aralığını değiştirdi. Şekil 5.6'den görülebileceği gibi, CuO-SnO nanokompozit filmlerin bant aralıkları farklıdır.



Şekil 5. 4. CuO-SnO ince filmlerinin geçirgenlik grafiği.



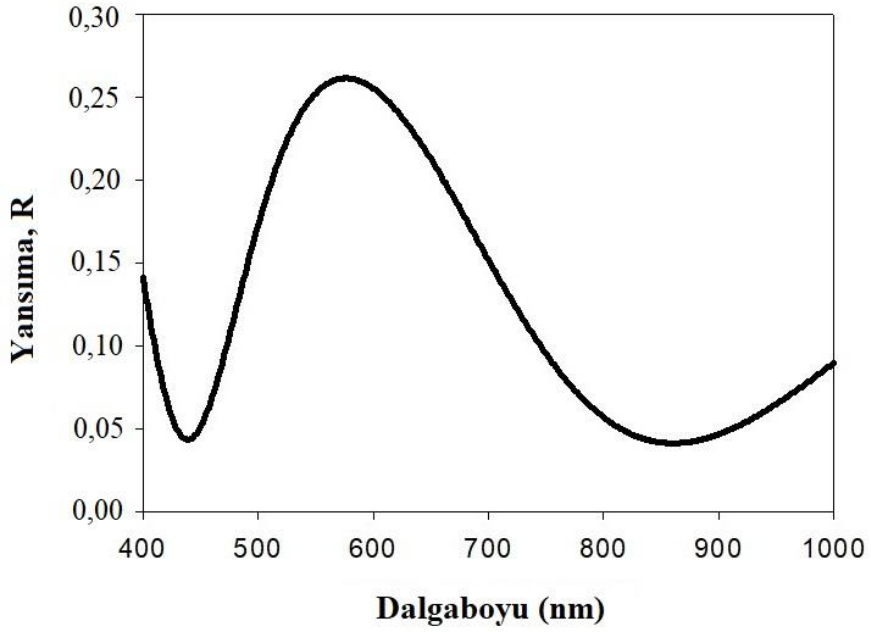
Şekil 5. 5. CuO-SnO ince filmlerinin absorbans grafiği.



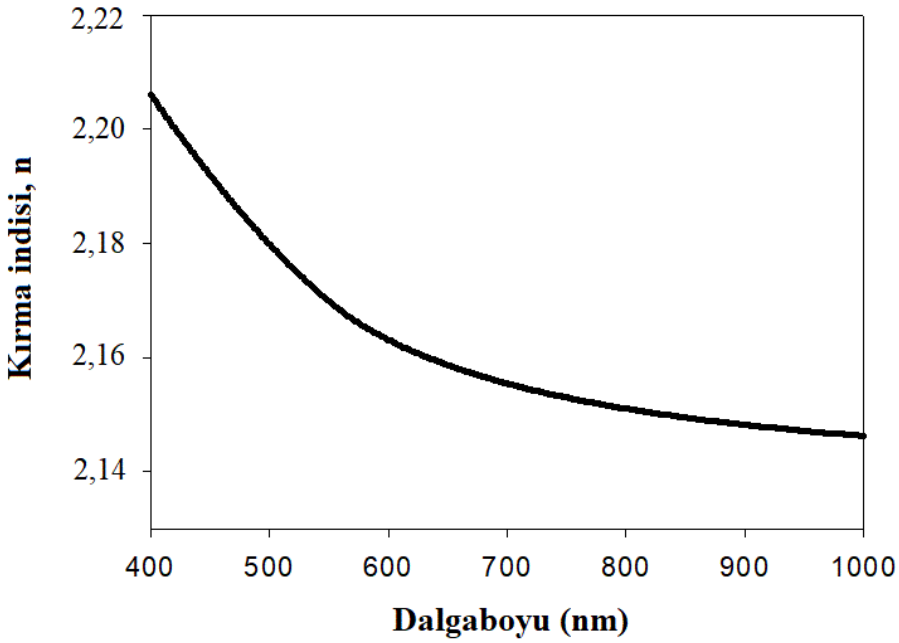
Şekil 5. 6. CuO-SnO ince filmlerinin optik bant aralığı grafiği.

İnce filmlerin yansıma ve kırılma indisinin optik karakterizasyonu için Filmetrics F20 cihazı kullanıldı. Kırılma indeksi ve yansıma için veriler, Cauchy modeli kullanılarak fitlenen eğriler için kaydedilmiştir.

Sonuçlar, bu ölçümlerin 400-1000 nm aralığında alındığı Şekil 5.7 ve 5.8'de gösterilmiştir. Şekil 5.7'deki yansıma grafiğine göre kaplama sonrası yapılan ölçümlerde 450 nm civarındaki yansıma değerinin %5'in altına düştüğü görülmüştür. Bu değer kaplamasız camın yansıtma değerinden yaklaşık olarak daha azdır. Spektrumun kenarlarına doğru hareket ettikçe yansıma değerleri artar. Ayrıca, Şekil 5.8'de Cauchy modeli tarafından tahmin edildiği gibi, kırılma indisi *n* artan dalga boyu ile azalmaktadır.



Şekil 5. 7. CuO-SnO ince filmin yansıma ile dalgaboyu değişimi.

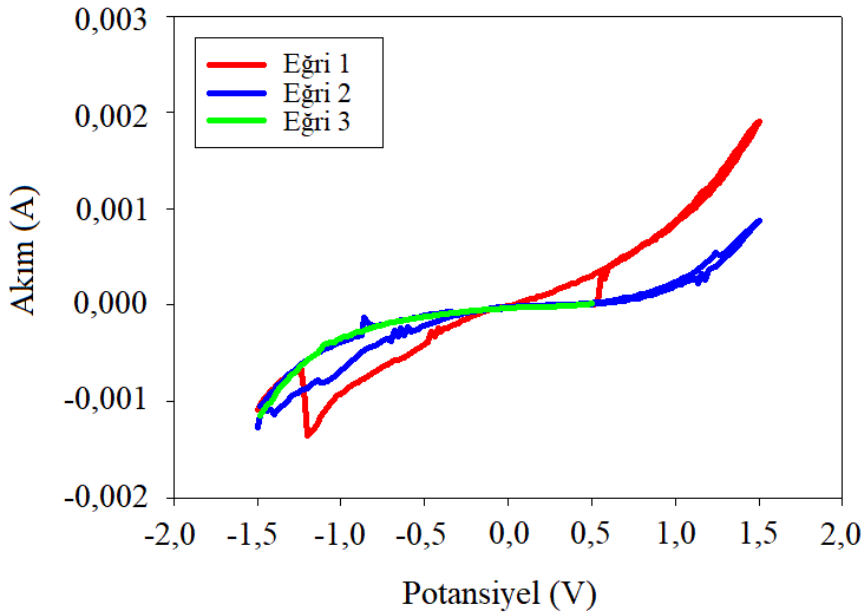


Şekil 5. 8. CuO-SnO ince filmlerin kırılma indisi ile dalgaboyu değişimi.

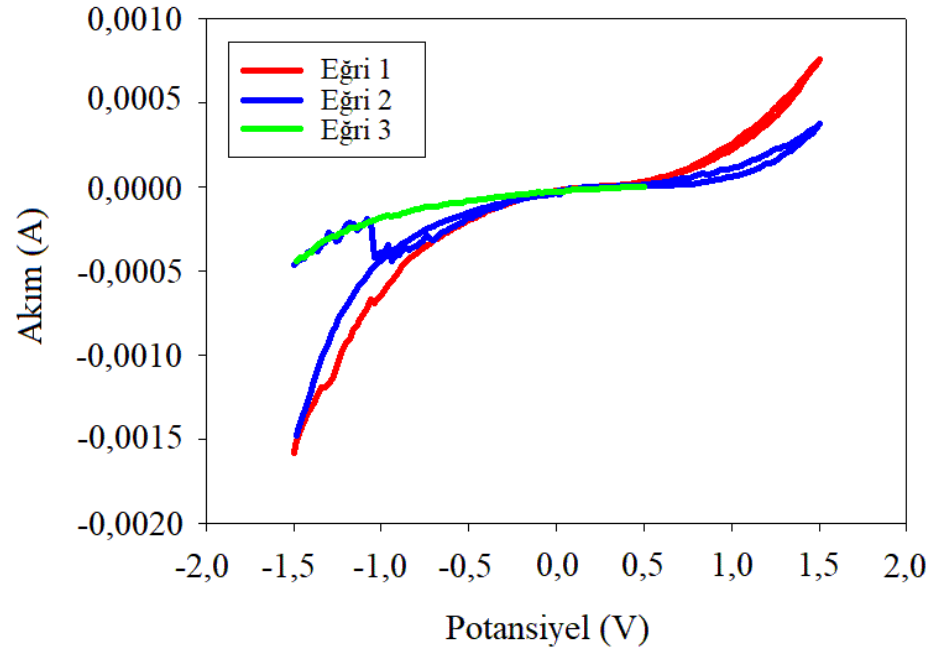
5.4. Elektrokromik Sonuçları

5.4.1. Çevrimsel voltametri (CV) ölçümleri

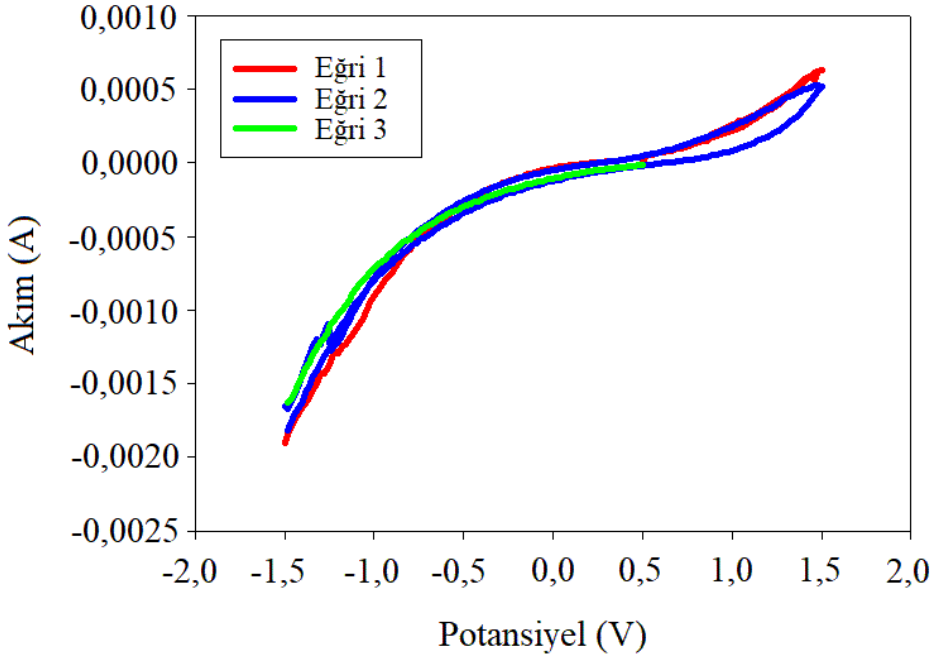
Çevrimsel voltametri (CV), oksitlenmiş ve indirgenmiş formlar kararlı olduğunda, voltaj diyagramını (voltaj akım eğrisi) elde etmek için gereken süre boyunca bir yarı reaksiyonun formal potansiyelini ölçmek için basit bir yöntemdir. CuO-SnO nanokompozit ince filmlerin elektrokromik özelliklerinin incelenmesi için (CV) analizleri yapılmıştır. Şekil 5.9, 5.10 ve 5.11'de gösterildiği gibi, tüm ölçümler oda sıcaklığında ± 1,5 V potansiyel aralığında ve 100 mV/s, 200 mV/s ve 300 mV/s tarama hızında gerçekleştirilmiştir.



Şekil 5. 9. CuO-SnO nanokompozit ince filmlerinin 100 mV/s tarama hızındaki CV eğrisi.



Şekil 5. 10. CuO-SnO nanokompozit ince filmlerinin 200 mV/s tarama hızındaki CV eğrisi.

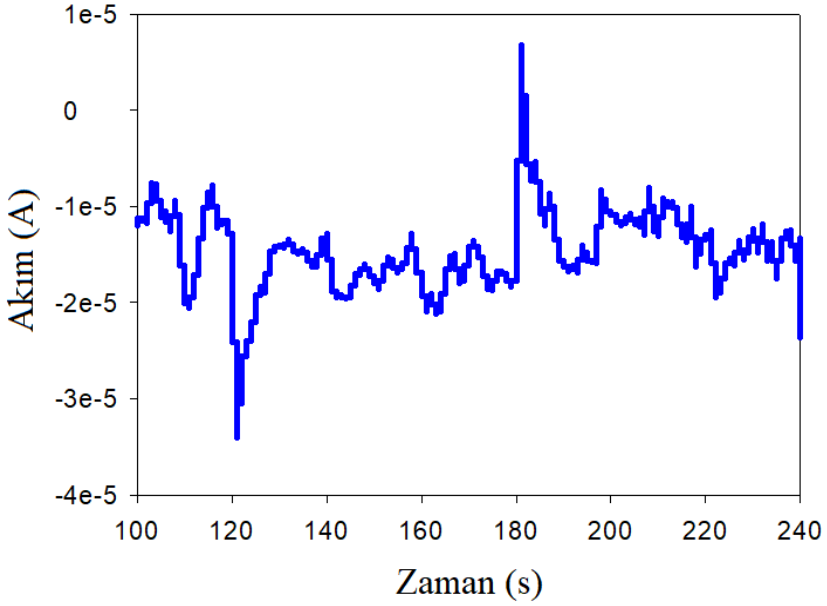


Şekil 5. 11. CuO-SnO nanokompozit ince filmlerinin 300 mV/s tarama hızındaki CV eğrisi.

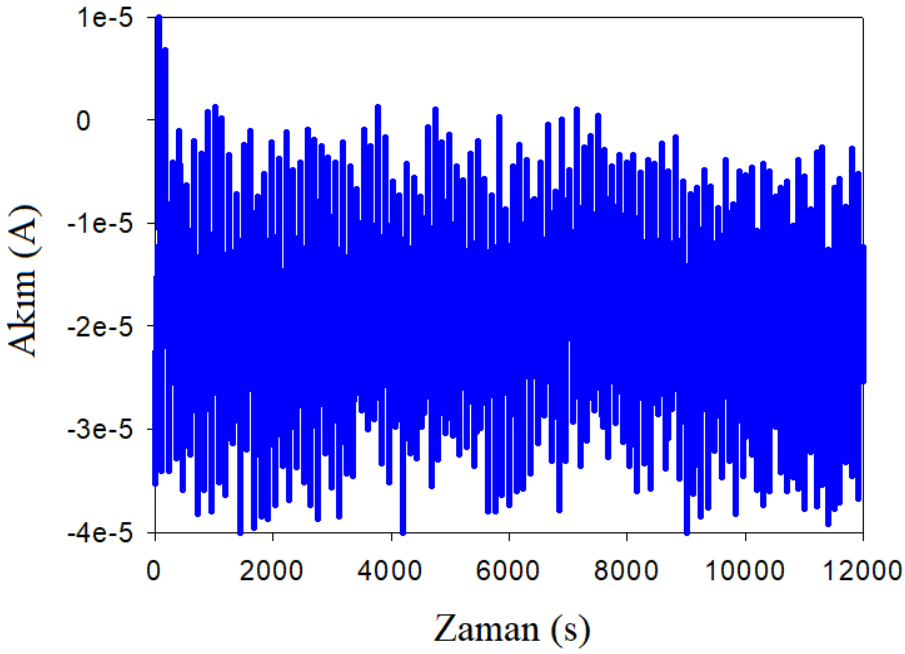
Ölçümden elde edilen grafiklerden de görülebileceği gibi, FTO kaplı cam alttaş üzerine kaplanmış olan CuO-SnO nanokompozit filmlerde, iki birincil katodik ve anodik tepe belirdi. Bunlar CuO-SnO nanokompozit ince filmlerin indirgeme ve oksidasyon zirvelerini temsil eder. Tüm CV grafiklerinin nerdeyse aynı şekle sahiptir. Ancak katodik tepelerin yoğunluğu tarama hızına bağlıdır. Gözlenen bu pikler, katot durumunda elektrot yüzeyine ulaşan bileşenleri azaltacak kadar negatif, anot durumunda ise oksitlenecek kadar pozitif olduklarını göstermektedir.

5.4.3. Kronoamperometri (CA) ölçümleri

Kronoamperometri (CA), ince filmlerin tepki süresini belirlemeye yönelik bir yöntemdir. CuO-SnO nanokompozit ince filmler için Kronoamperometrik ve tekrarlamalı kronoamperometrik (RCA) eğrileri Şekil 5.12 ve 5.13'da verilmiştir. Potansiyel, ölçüm boyunca 60 s'de +1,5 V'tan -1,5 V'ye (renklendirme) ve tekrar 60 s'de +1,5 V'a (şeffaflaşma) ayarlanmıştır. Filme giren ve çıkan yük miktarı, CV ve CA ölçümlerinden hesaplanabilir. Genel olarak, CV ölçümleri basit sistemlerde, yani hızlı ve geri dönüşümlü reaksiyonla kullanılır. Ancak, kompleks elektriksel parametreler genellikle CA eğrilerinden hesaplanır. Aşağıdaki şekillerden de anlaşılacağı gibi, uygulanan voltajın zamana göre değiştirilmesiyle zaman-akım grafiği elde edilmekte ve bu akım değerinin integrali alınarak filme giren ve çıkan yük miktarı bulunabilmektedir.



Şekil 5. 12. CuO-SnO nanokompozit ince filmlerin CA eğrisi.



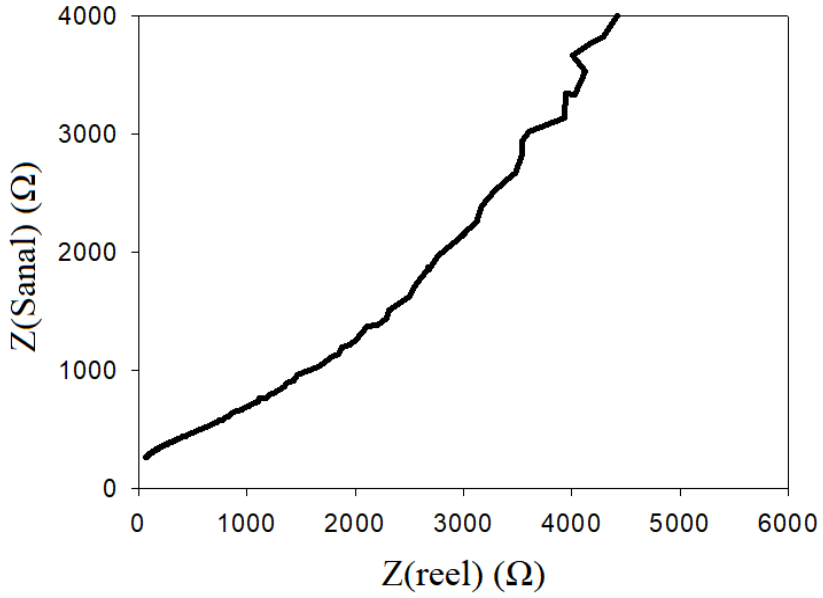
Şekil 5. 13. CuO-SnO nanokompozit ince filmlerin RCA eğrisi.

5.4.2. Nyquist grafiği

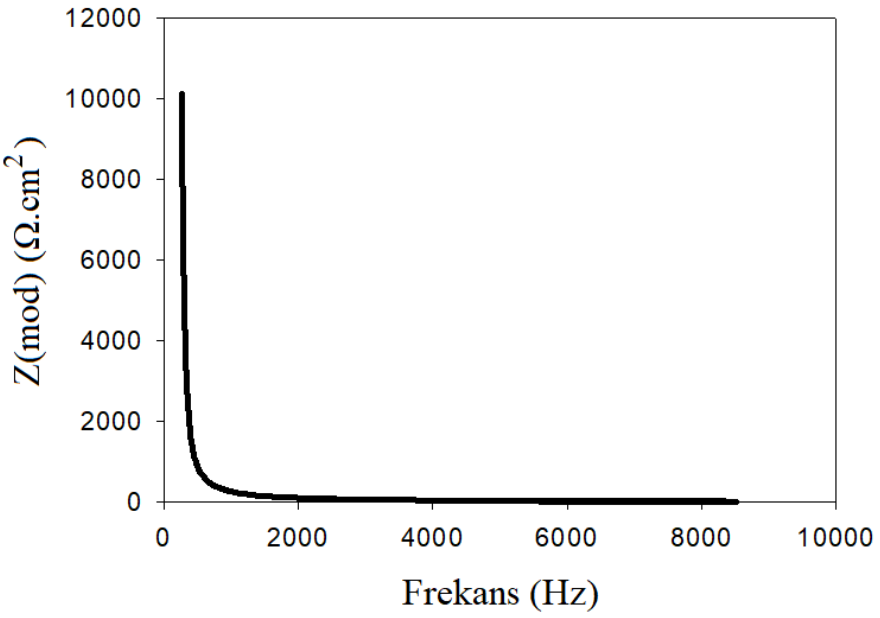
Nyquist Grafiği, doğrusal bir sistemin frekans yanıtını temsil eden bir yöntemdir. Şekil 5.14, CuO-SnO nanokompozit ince filmleri deşarj durumunda elektrotun Nyquist grafiğini göstermektedir. Burda, deşarj/şarj işlemi 1,5 voltta gerçekleştirildi. Nyquist diyagramı, yüksek frekanslı bir yarım daire (HFS) ve bir orta frekanslı yarım dairenin (MHS) üst üste geldiği bastırılmış bir yarım daireden ve uzun bir düşük frekanslı çizgiden (LFL) oluşmaktadır. Elektrot 1,5 V'tan daha düşük bir değere deşarj edildiğinde, bu bastırılmış yarım daire biraz küçülür ve HFS ile MFS'nin ayrımı daha belirgin hale gelir. Ayrıca eğik çizgi hayali eksene doğru hareket eder. Yani elektrot potansiyeli ne kadar düşükse, MFS üstel olarak genişler ve LFL azalan bir eğim gösterir ve gerçek eksene doğru hareket eder.

Genel olarak, yüksek frekanstaki bastırılmış yarım daire, yüzey pasifleştirici tabakanın direnci ile ilgilidir. Orta frekanstaki küçük yarım daire, katı/elektrolit arayüzleri üzerindeki yük transferinin direncine endekslidir ve aşağıdaki eğimli çizgi, katı malzemede Li^+ difüzyonunun Warburg empedansına karşılık gelir. Nyquist grafiklerinin farklı durumlardaki özellikleri, deşarj-yük süreci sırasındaki kinetik değişikliklerini yansıtabilir. Bununla birlikte, Şekil 5.14'te gösterilen Nyquist grafikleri, özellikle yüksek-orta frekans bölgesinde, analiz için biraz karmaşıktır. Yüzey pasifleştirici katman boyunca lityum iyon göçü ve katı/elektrolit arayüzü üzerindeki yük transferi gibi kinetik adımları yalnızca Nyquist grafiklerinin şeklini karşılaştırarak doğru bir şekilde tanımlamak zordur. Bu nedenle, CuO-SnO nanokompozit ince filmlerin elektrotunun elektrokimyasal empedansını kurmak ve hesaba katmak için eşdeğer devre modeli gereklidir.

Grandle vd., (1994) ve Akbarinezhad vd., (2009) gibi yazarlar, bir kaplamanın performansını değerlendirmek için en faydalı parametrenin düşük frekanslarda maksimum empedans değeri olduğunu belirtmişlerdir. Bu değer, Şekil 5.14'te gösterilen, direnç Z'nin 1000 Hz'de neredeyse sıfıra ulaştığını ve 2000 Hz ve sonrası tamamen sıfır olana kadar ilk 500 Hz sırasında keskin bir şekilde azaldığı ve frekansla direncin değişimi elde edilmiştir. Bu azalmanın nedeni, agresif iyonların numune yüzeyine nüfuz etmesi nedeniyle kaplamanın bozulması olabilir.



Şekil 5. 14. CuO-SnO nanokompozit ince filmlerin Nyquist grafiği.



Şekil 5. 15. CuO-SnO nanokompozit ince filmler için Z(mod)-frekans grafiği.

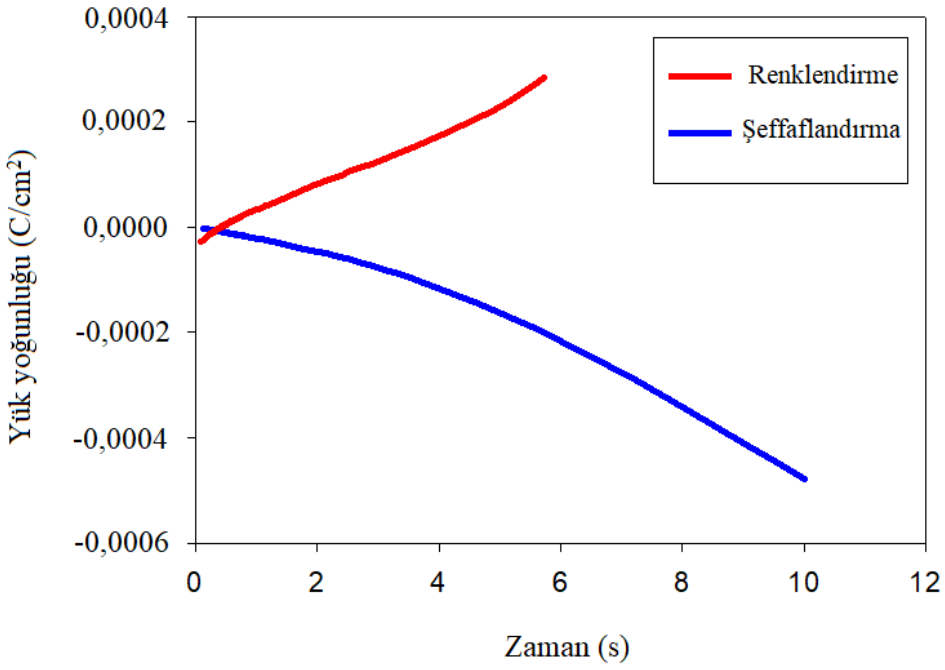
5.4.4. Yükü grafiği

CuO-SnO nanokompozit ince filmin renklenmesinin ve şeffaflanmasının tersine çevrilebilirliği, elektrolitteki Li^+ iyonlarının sayısındaki değişiklik ile ilişkilidir. Kronokoülometri (CC) ölçümü, yerleştirme ve yerleştirme sırasında Li^+ iyonlarının yük

yoğunluğundaki değişimi araştırmak için iyi bir yöntemdir. Şekil 5.16'de gösterildiği gibi, pozitif bir potansiyel uygulandığında, elektrolitin yük yoğunluğu 6 saniyede hızla 0,288537 C/cm^2'ye (Q_i) yükselir. Şeffaf CuO-SnO nanokompozit ince film renkli hale gelir. Uygulanan pozitif potansiyel negatif bir potansiyele çevrildiğinde, yük yoğunluğu 10 saniyede hızla 0,477505 C/cm^2'ye (Q_{di}) düşer. Renkli CuO-SnO nanokompozit ince film tekrar şeffaf durumuna geri döner. R(%) = Q_{di}/Q_i ile belirlenebilen CuO-SnO nanokompozit ince filmin tersinirliği %60'tır. Ayrıca, renklendirme verimliliği (η) aşağıdaki ifadeyi kullanılarak hesaplanmıştır:

$$\eta = \frac{\ln\left(T_{şeffaflaşma}/T_{renklendirme}\right)}{Q_i} \tag{5.3}$$

burada, $T_{şeffaflaşma}$ ve $T_{renklendirme}$ sırasıyla şeffaflaşma ve renklendirme durumda örneğin geçirgenlikleridir. $T_{şeffaflaşma}$ ve $T_{renklendirme}$ değerleri UV-Vis spektroskopisinden ölçülmüştür. Ayrıca, CuO-SnO nanokompozite ince film EC cihazları için hesaplanan renklenme verimliliği (η) değerleri Çizelge 5.3'te verilmiştir.



Şekil 5. 16. CuO-SnO nanokompozit ince filmlerin yük yuğunluk grafiği.

Çizelge 5. 3. CuO-SnO nanokompozite ince film EC cihazları için hesaplanan renklenme verimliliği (η) değerleri.

Dalgaboyu λ (nm)	$T_{şeffaflaşma}$	$T_{renklendirme}$	Renklenme verimliliği η (cm^2/C)
400	22	29	60
500	58	67	35
600	69	79	29
700	75	77	4
800	77	80	9
900	77	87	27
1000	78	90	33

6. SONUÇ VE ÖNERİLER

Bilim ve teknolojinin hızlı gelişimi ile elektrokromik cihaz pazarı da büyük bir gelişme yaşıyor. global elektrokromik malzemeler pazar büyüklüğünün bu yıl 2147,3 milyon ABD Doları değerinde olacağı ve 2028 yılına kadar %6,1 bileşik yıllık büyüme oranıyla 3063,3 milyon ABD Doları olarak ulaşması tahmin edilmektedir. Optik anahtarlama davranışı sayesinde, elektrokromik malzemeler enerji tasarrufu uygulamaları için büyük fırsatlar sunar.

Bu çalışmada, ilk kez, FTO ile kaplanmış bir cam substrat (alttaş) üzerinde ince CuO-SnO nanokompozit filmleri biriktirildi. Biriktirme işlemi için, reaktif olmayan TVA tekniği kullanıldı. Yüzey morfolojisi AFM kullanılarak incelenmiş ve yüzey pürüzlülüğünün 73 nm olduğu görülmüştür. Optik ölçümler ve hesaplamalar ile CuO-SnO nanokompozitinin geçirgenliği belirlenmiştir. CuO-SnO nanokompozitinin geçirgenlik değeri Li^+ iyonları eklendiğinde %80'e çıkmıştır. Li^+ iyonları ondan uzaklaştırıldığında yaklaşık %70'e düşmüştür. Buna dayanarak, Li^+ iyonlarının nanokompozitlerin ince filmlerinin kristal yapısını çıkaramadığı sonucu elde edilmiştir.

Bant aralığı, UV-Vis spektrofotometre kullanılarak absorpsiyon değerlerinden elde edildi. Burada bant aralığı değerlerinin biriktirilmiş durum için 3,40 volt, renkli durum için 3,68 volt ve ağartılmış durum için 3,56 volt olduğuna dikkat edilerek, CuO ince filminin optik enerji aralığı 1,30 ila 1,42 volt arasındadır ve enerji aralığı SnO ince filmin optik enerji aralığı 3,6 volttur. Bu değişikliğin nedeni Li^+ iyonlarının giriş/çıkış sürecinden kaynaklanmaktadır.

CuO-SnO ince filmler için empedans değerlerinin gerçek ve resimsel kısımları arasındaki Nyquist grafiği, doğrusal bir ilişki gösterirken frekansa karşı direnç ilk 500 Hz içinde sıfıra keskin bir düşüş gösterdi ve ardından sıfır değerine ulaştı.

İnce film CuO-SnO nanokompozitinin zamanlama tepkisi incelenmiştir. Ağartmadan renkli duruma geçişin 60 saniyelik aralıklarla gerçekleştiği yerdir. Tepki süresi, mevcut tepe noktalarında bir miktar dalgalanma ile yaklaşık 10 saniyedir. Elektrokimyasal çalışma, CuO-SnO numunelerinin çok hızlı renk ağartma kinetiğini, tersine çevrilebilirliğini ve boyama verimliliğini doğrulayarak onları elektrokromik uygulama için uygun hale getirdi.

Günümüzde, elektrokromik malzemelerin nano ölçekte anlaşılmasının ve elektrokromik cihazların büyük ölçekte işleme uyumluluğunun önemi, enerji tasarrufu ve kirlilikten çevre korumanın en önemli konularından biridir. Elektrokromik malzemeler, elektrokromik cihazlarda bir dayanak noktasıdır. Enerji tasarruflu cam endüstrisinin gelişimi, elektrokromik cihazları rakiplerine göre belirgin avantajlara sahip ilginç bir ticari ürün haline getiren modern elektrokromik nanomalzemeler olmadan imkansızdır. Bu bağlamda, gelecekteki çabalar, gerçek dünya uygulamalarını karşılamak için elektrokromik cihazları aydınlatmalıdır. Bazı tahminlere göre, önümüzdeki birkaç yıl içinde akıllı elektrokromik cam pazarı önemli bir genişlemeye ve artan talebe ve ayrıca tüm dünyadaki şirketler ve bilimsel laboratuvarlar tarafından elektrokromik bilim üzerine kapsamlı araştırmalara tanık olacaktır.

7. KAYNAKLAR DİZİNİ

Aegerter, M. A., Gomes, M. A. B., Bulhöes, L. O., Carlos, S., & Carlos, S. (1991). Transparent storage layers for H+ and Li+ ions prepared by sol-gel technique. *Society of Photo-Optical Instrumentation Engineers (SPIE)*, *1536*, 48–62. https://doi.org/10.1117/12.49213

Akbarinezhad, E., Bahremandi, M., Faridi, H. R., & Rezaei, F. (2009). Another approach for ranking and evaluating organic paint coatings via electrochemical impedance spectroscopy. *Corrosion Science*, *51*(2), 356–363. https://doi.org/10.1016/j.corsci.2008.10.029

Al-Kahlout, A., Pawlicka, A., & Aegerter, M. (2006). Brown coloring electrochromic devices based on NiO-TiO2 layers. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, *90*(20), 3583–3601. https://doi.org/10.1016/j.solmat.2006.06.053

Anasori, B., Lukatskaya, M. R., & Gogotsi, Y. (2017). 2D metal carbides and nitrides (MXenes) for energy storage. *Nature Reviews Materials*, *2*(2). https://doi.org/10.1038/natrevmats.2016.98

Bagotsky, V. S., Skundin, A. M., & Volfkovich, Y. M. (2015). *Electrochemical power sources: batteries, fuel cells, and supercapacitors*. John Wiley & Sons.

Bange, K., & Gambke, T. (1990). Electrochromic Materials for optical switching devices. *Advanced Materials*, *2*(1), 10–16. https://doi.org/10.1002/adma.19900020103

Bard, A. J., Faulkner, L. R., & White, H. S. (2022). *Electrochemical methods: fundamentals and applications*. John Wiley & Sons.

Barrera, G. N., Méndez-Méndez, J., Arzate-Vázquez, I., Calderón-Domínguez, G., & Ribotta, P. D. (2019). Nano- and micro-mechanical properties of wheat grain by atomic force microscopy (AFM) and nano-indentation (IIT) and their relationship with the mechanical properties evaluated by uniaxial compression test. *Journal of Cereal Science*, *90*(September), 102830. https://doi.org/10.1016/j.jcs.2019.102830

Binnig, G., Quate, C. F., & Gerber, C. (1986). Atomic force microscope. *Physical Review Letters*, *56*(9), 930. https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.56.930

Bouessay, I., Rougier, A., Poizot, P., Moscovici, J., Michalowicz, A., & Tarascon, J. M. (2005). Electrochromic degradation in nickel oxide thin film: A self-discharge and dissolution phenomenon. *Electrochimica Acta*, *50*(18), 3737–3745. https://doi.org/10.1016/j.electacta.2005.01.020

Casini, M. (2018). Active dynamic windows for buildings: A review. *Renewable Energy*, *119*, 923–934. https://doi.org/10.1016/j.renene.2017.12.049

Chang, M., Chen, W., Xue, H., Liang, D., Lu, X., & Zhou, G. (2020). Conjugation-extended viologens with thiophene derivative bridges: Near-infrared electrochromism, electrofluorochromism, and smart window applications. *Journal of Materials Chemistry C*, *8*(45), 16129–16142. https://doi.org/10.1039/d0tc03680c

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

Cheng, S. H., Hsiao, S. H., Su, T. H., & Liou, G. S. (2005). Novel aromatic poly(amine-imide)s bearing a pendent triphenylamine group: Synthesis, thermal, photophysical, electrochemical, and electrochromic characteristics. *Macromolecules*, *38*(2), 307–316. https://doi.org/10.1021/ma048774d

Choi, W., Shehzad, M. A., Park, S., & Seo, Y. (2017). Influence of removing PMMA residues on surface of CVD graphene using a contact-mode atomic force microscope. *RSC Advances*, *7*(12), 6943–6949. https://doi.org/10.1039/c6ra27436f

Chow, K. F., Chang, B. Y., Zaccheo, B. A., Mavré, F., & Crooks, R. M. (2010). A sensing platform based on electrodissolution of a Ag bipolar electrode. *Journal of the American Chemical Society*, *132*(27), 9228–9229. https://doi.org/10.1021/ja103715u

Coleman, J. P., Lynch, A. T., Madhukar, P., & Wagenknecht, J. H. (1999). Printed, flexible electrochromic displays using interdigitated electrodes. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, *56*(3–4), 395–418. https://doi.org/10.1016/S0927-0248(98)00144-5

Compton, R., & Banks, C. (2011). *Understanding voltammetry., by Imperial College Press*. London.

Cong, S., Geng, F., & Zhao, Z. (2016). Tungsten Oxide Materials for Optoelectronic Applications. *Advanced Materials*, *28*(47), 10518–10528. https://doi.org/10.1002/adma.201601109

Cosnier, S. (1999). Biomolecule immobilization on electrode surfaces by entrapment or attachment to electrochemically polymerized films. A review. *Biosensors and Bioelectronics*, *14*(5), 443–456. https://doi.org/10.1016/S0956-5663(99)00024-X

Costanzo, V., Evola, G., & Marletta, L. (2016). Thermal and visual performance of real and theoretical thermochromic glazing solutions for office buildings. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, *149*, 110–120. https://doi.org/10.1016/j.solmat.2016.01.008

Crooks, R. M. (2016). Principles of Bipolar Electrochemistry. *ChemElectroChem*, *3*(3), 357–359. https://doi.org/10.1002/celc.201500549

Deng, Z., Ma, Z., Li, Y., Li, Y., Chen, L., Yang, X., Wang, H. E., & Su, B. L. (2018). Boosting Lithium-Ion Storage Capability in CuO Nanosheets via Synergistic Engineering of Defects and Pores. *Frontiers in Chemistry*, *6*(September), 1–9. https://doi.org/10.3389/fchem.2018.00428

Di Noto, V., Lavina, S., Giffin, G. A., Negro, E., & Scrosati, B. (2011). Polymer electrolytes: Present, past and future. In *Electrochimica Acta* (Vol. 57, pp. 4–13). Elsevier. https://doi.org/10.1016/j.electacta.2011.08.048

Diallo, A., Manikandan, E., Rajendran, V., & Maaza, M. (2016). Physical & enhanced photocatalytic properties of green synthesized SnO2 nanoparticles via Aspalathus linearis. *Journal of Alloys and Compounds*, *681*, 561–570.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

Dolai, S., Dey, R., Das, S., Hussain, S., Bhar, R., & Pal, A. K. (2017). Cupric oxide (CuO) thin films prepared by reactive d.c. magnetron sputtering technique for photovoltaic application. *Journal of Alloys and Compounds*, *724*, 456–464. https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.07.061

Dufrêne, Y. F., Ando, T., Garcia, R., Alsteens, D., Martinez-Martin, D., Engel, A., Gerber, C., & Müller, D. J. (2017). Imaging modes of atomic force microscopy for application in molecular and cell biology. *Nature Nanotechnology*, *12*(4), 295–307. https://doi.org/10.1038/nnano.2017.45

Eaton, P., & West, P. (2010). *Atomic force microscopy*. Oxford university press.

Ehsani, M., Chaichi, M. J., & Nezammeddin Hosseini, S. (2017). Comparison of CuO nanoparticle and CuO/MWCNT nanocomposite for amplification of chemiluminescence immunoassay for detection of the hepatitis B surface antigen in biological samples. *Sensors and Actuators, B: Chemical*, *247*, 319–328. https://doi.org/10.1016/j.snb.2017.02.019

Faust, B. (1997). *Modern Chemical Techniques: An Essential Reference for Students and Teachers*.

Favoino, F., Loonen, R. C. G. M., Doya, M., Goia, F., Bedon, C., & Babich, F. (2018). Building performance simulation and characterisation of adaptive facades – Adaptive Facade Network. In *TU Delft Open* (Issue 2018). http://tu1403.eu/wp-content/uploads/Vol-3-2_for-web-Open-Access_9789463661119.pdf

Feng, W., Zou, L., Gao, G., Wu, G., Shen, J., & Li, W. (2016). Gasochromic smart window: Optical and thermal properties, energy simulation and feasibility analysis. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, *144*, 316–323. https://doi.org/10.1016/j.solmat.2015.09.029

Fu, S. H., Higuchi, M., & Kurth, D. G. (2008). Metallosupramolecular polyelectrolytes self-assembled from various pyridine ring-substituted bisterpyridines and metal ions: Photophysical, electrochemical, and electrochromic properties. *Journal of the American Chemical Society*, *130*(6), 2073–2081. https://doi.org/10.1021/ja710380a

García, R., & Pérez, R. (2002). Dynamic atomic force microscopy methods. In *Surface Science Reports* (Vol. 47, Issues 6–8). https://doi.org/10.1016/s0167-5729(02)00077-8

Gardiner, D. J., Morris, S. M., & Coles, H. J. (2009). High-efficiency multistable switchable glazing using smectic A liquid crystals. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, *93*(3), 301–306. https://doi.org/10.1016/j.solmat.2008.10.023

Garnier, F., Tourillon, G., Gazard, M., & Dubois, J. C. (1983). Organic conducting polymers derived from substituted thiophenes as electrochromic material. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, *148*(2), 299–303. https://doi.org/10.1016/S0022-0728(83)80406-9

Giessibl, F. J. (2003). Advances in atomic force microscopy. *Reviews of Modern Physics*, *75*(3), 949–983. https://doi.org/10.1103/RevModPhys.75.949

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

Gillaspie, D. T., Tenent, R. C., & Dillon, A. C. (2010). Metal-oxide films for electrochromic applications : present technology and future directions. *Journal of Materials Chemistry*, *5*, 9585–9592. https://doi.org/10.1039/c0jm00604a

Grandle, J. A., & Taylor, S. R. (1994). Electrochemical impedance spectroscopy of coated aluminum beverage containers: Part 1 - determination of an optimal parameter for large sample evaluation. *Corrosion*, *50*(10), 792–803. https://doi.org/10.5006/1.3293469

Granqvist, C.-G. (2006). Out of a niche. *Nature Materials*, *5*(2), 89–90. https://doi.org/10.1038/nmat1577

Granqvist, C. G. (2007). Transparent conductors as solar energy materials : A panoramic review. *Science Direct*, *91*, 1529–1598. https://doi.org/10.1016/j.solmat.2007.04.031

Granqvist, C. G., Avendano, E., & Azens, A. (2003). Electrochromic coatings and devices : survey of some recent advances. *Thin Solid Films*, *442*(03), 201–211. https://doi.org/10.1016/S0040-6090(03)00983-0

Granqvist, C. G., Bayrak Pehlivan, İ., & Niklasson, G. A. (2018). Electrochromics on a roll: Web-coating and lamination for smart windows. *Surface and Coatings Technology*, *336*, 133–138. https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2017.08.006

Grattieri, M., & Minteer, S. D. (2018). Self-Powered Biosensors. *ACS Sensors*, *3*(1), 44–53. https://doi.org/10.1021/acssensors.7b00818

Grätzel, M. (2001). Photoelectrochemical cells. *Nature*, *414*(November), 338–344. https://doi.org/10.1142/9789814317665_0003

Grimnes, S., & Martinsen, O. G. (2015). *Bioimpedance and Bioelectricity Basics Third Edition*. Elsevier Ltd London.

Guo, Q., Zhang, L., Zeiger, A. S., Li, Y., Van Vliet, K. J., & Thompson, C. V. (2011). Compositional dependence of Young's moduli for amorphous Cu–Zr films measured using combinatorial deposition on microscale cantilever arrays. *Scripta Materialia*, *64*(1), 41–44. https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2010.08.061

Han, F. S., Higuchi, M., & Kurth, D. G. (2007). Metallo-supramolecular polymers based on functionalized bis-terpyridines as novel electrochromic materials. *Advanced Materials*, *19*(22), 3928–3931. https://doi.org/10.1002/adma.200700931

Hao, Q., Li, Z. J., Lu, C., Sun, B., Zhong, Y. W., Wan, L. J., & Wang, D. (2019). Oriented Two-Dimensional Covalent Organic Framework Films for Near-Infrared Electrochromic Application. *Journal of the American Chemical Society*, *141*(50), 19831–19838. https://doi.org/10.1021/jacs.9b09956

Haven, A. C., & Arimoto, F. S. (1955). *Derivates of Dicyclopentadienylrion*. *Xiii*, 2–4.

Hilman, J., Yost, A. J., Tang, J., Leonard, B., & Chien, T. Y. (2017). Low temperature growth of CuO nanowires through direct oxidation. *Nano-Structures and Nano-Objects*, *11*, 124–128. https://doi.org/10.1016/j.nanoso.2017.08.004

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

Ho, S. M. (2015). Ho, S. M. (2015). UV-Visible studies of chemical bath deposited Ni3 Pb2 S2 films. *Journal of Chemical and Pharmaceutical Research*, *7*(9), 50–55.

Huang, H., Tian, J., Zhang, W. K., Gan, Y. P., Tao, X. Y., Xia, X. H., & Tu, J. P. (2011). Electrochromic properties of porous NiO thin film as a counter electrode for NiO/WO3 complementary electrochromic window. *Electrochimica Acta*, *56*, 4281–4286. https://doi.org/10.1016/j.electacta.2011.01.078

Iuliano, G., Rosato, A., Sibilio, S., Scorpio, M., Vanoli, G. P., & de Rossi, F. (2016). Electrochromic Windows: State of Art and Future Developments. *XVI° Congresso Nazionale CIRIAF*.

Jalili, N., & Laxminarayana, K. (2004). A review of atomic force microscopy imaging systems: Application to molecular metrology and biological sciences. *Mechatronics*, *14*(8), 907–945. https://doi.org/10.1016/j.mechatronics.2004.04.005

Jiang, P., Jing, J., Wang, Y., Li, H., He, X., Chen, Y., & Liu, W. (2020). Facilely transforming bulk materials to SnO/pristine graphene 2D-2D heterostructures for stable and fast lithium storage. *Journal of Alloys and Compounds*, *812*, 152114. https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2019.152114

Kadam, A. V, & Patil, S. B. (2018). Polyaniline globules as a catalyst for WO3 nanoparticles for supercapacitor application. *Materials Research Express*, *5*(8), 85036.

Kalinin, A., Atepalikhin, V., Pakhomov, O., Kholkin, A. L., & Tselev, A. (2018). An atomic force microscopy mode for nondestructive electromechanical studies and its application to diphenylalanine peptide nanotubes. *Ultramicroscopy*, *185*, 49–54. https://doi.org/10.1016/j.ultramic.2017.11.009

Kang, W., Yan, C., Wang, X., Foo, C. Y., Ming Tan, A. W., Zhi Chee, K. J., & Lee, P. S. (2014). Green synthesis of nanobelt-membrane hybrid structured vanadium oxide with high electrochromic contrast. *Journal of Materials Chemistry C*, *2*(24), 4727–4732. https://doi.org/10.1039/c4tc00158c

Kausaite-Minkstimiene, A., Mazeiko, V., Ramanaviciene, A., Oztekin, Y., OsmanSolak, A., & Ramanavicius, A. (2014). Evaluation of Some Redox Mediators in the Design of Reagentless Amperometric Glucose Biosensor. *Electroanalysis*, *26*(7), 1528–1535. https://doi.org/10.1002/elan.201400023

Kim, K., Kim, H., Jang, H., Park, J., Jung, G. Y., & Kim, M. G. (2018). Self-Powered Biosensors Using Various Light Sources in Daily Life Environments: Integration of p-n Heterojunction Photodetectors and Colorimetric Reactions for Biomolecule Detection. *ACS Applied Materials and Interfaces*, *10*(46), 39487–39493. https://doi.org/10.1021/acsami.8b13457

Kissinger, P. T., & Heineman, W. R. (1983). Cyclic voltammetry. *Journal of Chemical Education*, *60*(9), 702.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

Koefoed, L., Pedersen, S. U., & Daasbjerg, K. (2017). Bipolar electrochemistry—A wireless approach for electrode reactions. *Current Opinion in Electrochemistry*, *2*(1), 13–17. https://doi.org/10.1016/j.coelec.2017.02.001

Korgel, B. A. (2013). Composite for smarter windows. *Nature*, *500*, 278–279. https://doi.org/10.1038/500278a

Korkmaz, Ş., Geçici, B., Korkmaz, S. D., Mohammadigharehbagh, R., Pat, S., Özen, S., Şenay, V., & Yudar, H. H. (2016). Morphology, composition, structure and optical properties of CuO/Cu2O thin films prepared by RF sputtering method. *Vacuum*, *131*, 142–146. https://doi.org/10.1016/j.vacuum.2016.06.010

Kumaki, J. (2016). Observation of polymer chain structures in two-dimensional films by atomic force microscopy. *Polymer Journal*, *48*(1), 3–14. https://doi.org/10.1038/pj.2015.67

Lampert, C. M. (1981). Heat mirror coatings for energy conserving windows. *Solar Energy Materials*, *6*, 1–41. https://doi.org/10.1016/0165-1633(81)90047-2

Lang, S. Y., Shi, Y., Hu, X. C., Yan, H. J., Wen, R., & Wan, L. J. (2019). Recent progress in the application of in situ atomic force microscopy for rechargeable batteries. *Current Opinion in Electrochemistry*, *17*, 134–142. https://doi.org/10.1016/j.coelec.2019.05.004

Larsen, M. A. D., Petrović, S., Radoszynski, A. M., McKenna, R., & Balyk, O. (2020). Climate change impacts on trends and extremes in future heating and cooling demands over Europe. *Energy and Buildings*, *226*. https://doi.org/10.1016/j.enbuild.2020.110397

Li, H., Firby, C. J., & Elezzabi, A. Y. (2019). Rechargeable Aqueous Hybrid Zn2+/Al3+ Electrochromic Batteries. *Joule*, *3*(9), 2268–2278. https://doi.org/10.1016/j.joule.2019.06.021

Li, H., McRae, L., Firby, C. J., & Elezzabi, A. Y. (2019). Rechargeable Aqueous Electrochromic Batteries Utilizing Ti-Substituted Tungsten Molybdenum Oxide Based Zn 2+ Ion Intercalation Cathodes. *Advanced Materials*, *31*(15), 1–9. https://doi.org/10.1002/adma.201807065

Li, X., Perera, K., He, J., Gumyusenge, A., & Mei, J. (2019). Solution-processable electrochromic materials and devices: Roadblocks and strategies towards large-scale applications. *Journal of Materials Chemistry C*, *7*(41), 12761–12789. https://doi.org/10.1039/c9tc02861g

Liang, H., Li, R., Li, C., Hou, C., Li, Y., Zhang, Q., & Wang, H. (2019). Regulation of carbon content in MOF-derived hierarchical-porous NiO@C films for high-performance electrochromism. *Materials Horizons*, *6*(3), 571–579. https://doi.org/10.1039/c8mh01091a

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

Liu, H., & Crooks, R. M. (2012). Paper-based electrochemical sensing platform with integral battery and electrochromic read-out. *Analytical Chemistry*, *84*(5), 2528–2532. https://doi.org/10.1021/ac203457h

Liu, L., Du, K., He, Z., Wang, T., Zhong, X., Ma, T., Yang, J., He, Y., Dong, G., Wang, S., & Diao, X. (2019). High-temperature adaptive and robust ultra-thin inorganic all-solid-state smart electrochromic energy storage devices. *Nano Energy*, *62*, 46–54. https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2019.04.079

Liu, Q., Chen, Q., Zhang, Q., Xiao, Y., Zhong, X., Dong, G., Delplancke-Ogletree, M. P., Terryn, H., Baert, K., Reniers, F., & Diao, X. (2018). In situ electrochromic efficiency of a nickel oxide thin film: Origin of electrochemical process and electrochromic degradation. *Journal of Materials Chemistry C*, *6*(3), 646–653. https://doi.org/10.1039/c7tc04696k

Ma, Y., Shen, L., She, P., Hou, Y., Yu, Y., Zhao, J., Liu, S., & Zhao, Q. (2019). Constructing Multi-Stimuli-Responsive Luminescent Materials through Outer Sphere Electron Transfer in Ion Pairs. *Advanced Optical Materials*, *7*(8), 1–8. https://doi.org/10.1002/adom.201801657

Macêdo, M. A., & Aegerter, M. A. (1994). Sol-gel electrochromic device. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, *2*(1–3), 667–671. https://doi.org/10.1007/BF00486329

Macher, S., Schott, M., Sassi, M., Facchinetti, I., Ruffo, R., Patriarca, G., Beverina, L., Posset, U., Giffin, G. A., & Löbmann, P. (2020). New Roll-to-Roll Processable PEDOT-Based Polymer with Colorless Bleached State for Flexible Electrochromic Devices. *Advanced Functional Materials*, *30*(6). https://doi.org/10.1002/adfm.201906254

Marikkannan, M., Vishnukanthan, V., Vijayshankar, A., Mayandi, J., & Pearce, J. M. (2015). A novel synthesis of tin oxide thin films by the sol-gel process for optoelectronic applications. *AIP Advances*, *5*(2), 0–8. https://doi.org/10.1063/1.4909542

Mattox, D., & Mattox, V. (2007). Review of transparent conductive oxides (TCO). *Society of Vacuum Coaters*.

Meng, H. (2021). *Organic Electronics for Electrochromic Materials and Devices*. Wiley. https://books.google.com.tr/books?id=wOEmEAAAQBAJ

Michaelis, L., & Hill, E. S. (1933). The viologen indicators. *Journal of General Physiology*, *16*(6), 859–873. https://doi.org/10.1085/jgp.16.6.859

Monk, P. M. S., Mortimer, R. J., & Rosseinsky, D. R. (1995). *Electrochromism, VCH*. Verlag, Weinheim,(month unavailable).

Monk, P., Mortimer, R., & Rosseinsky, D. (2007). *Electrochromism and electrochromic devices*. Cambridge university press.

Mortimer, R. J. (2011). Electrochromic materials. *Annual Review of Materials Research*, *41*, 241–268. https://doi.org/10.1146/annurev-matsci-062910-100344

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

Musa, G., Mustata, I., Blideran, M., Ciupina, V., Vladoiu, R., Prodan, G., Vasile, E., & Ehrich, H. (2005). Thermioniv vacuum arc - New technique for high purity carbon thin film deposition. *Acta Physica Slovaca*, *55*(4), 417–421.

Naveena, D., Logu, T., Dhanabal, R., Sethuraman, K., & Bose, A. C. (2019). Comparative study of effective photoabsorber CuO thin films prepared via different precursors using chemical spray pyrolysis for solar cell application. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, *30*(1), 561–572. https://doi.org/10.1007/s10854-018-0322-4

Neff, V. D. (1978). Electrochemical Oxidation and Reduction of Thin Films of Prussian Blue. *Journal of The Electrochemical Society*, *125*(6), 886–887. https://doi.org/10.1149/1.2131575

Niklasson, G. A., & Granqvist, C. G. (2007). Electrochromics for smart windows: Thin films of tungsten oxide and nickel oxide, and devices based on these. *Journal of Materials Chemistry*, *17*(2), 127–156. https://doi.org/10.1039/b612174h

Oh, S. W., Kim, S. H., Baek, J. M., & Yoon, T. H. (2018). Optical and Thermal Switching of Liquid Crystals for Self-Shading Windows. *Advanced Sustainable Systems*, *2*(5), 1–6. https://doi.org/10.1002/adsu.201700164

Oishi, Y., Takado, H., & Yoneyama, M. (1990). *Preparation and properties of new aromatic polyamides from 4,4'-diaminotriphenylamine and aromatic dicarboxylic acids*. *28*(I), 1763–1769.

Oltean, M. (2006). Switchable glass: A possible medium for Evolvable Hardware. *Proceedings - First NASA/ESA Conference on Adaptive Hardware and Systems, AHS 2006*, *2006*, 81–87. https://doi.org/10.1109/AHS.2006.69

Ong, G. K., Saez Cabezas, C. A., Dominguez, M. N., Skjærvø, S. L., Heo, S., & Milliron, D. J. (2020). Electrochromic Niobium Oxide Nanorods. *Chemistry of Materials*, *32*(1), 468–475. https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.9b04061

Pat, S., Mohammadigharehbagh, R., Musaoglu, C., Özen, S., & Korkmaz, Ş. (2021). Investigation of Al-doped CuO thin film deposition by the thermionic vacuum arc technique. *Transactions of the IMF*, *99*(6), 286–291. https://doi.org/10.1080/00202967.2021.1974754

Pat, S., Temel, S., Ekem, N., Korkmaz, Ş., Özkan, M., & Balbağ, M. Z. (2011). Diamond-like carbon coated on polyethylene terephthalate by Thermionic Vacuum Arc. *Journal of Plastic Film and Sheeting*, *27*(1–2), 127–137. https://doi.org/10.1177/8756087911399893

Patel, K. J., Bhatt, G. G., Ray, J. R., Suryavanshi, P., & Panchal, C. J. (2017). All-inorganic solid-state electrochromic devices: a review. *Journal of Solid State Electrochemistry*, *21*(2), 337–347. https://doi.org/10.1007/s10008-016-3408-z

Pellitero, M. A., Guimerà, A., Kitsara, M., Villa, R., Rubio, C., Lakard, B., Doche, M. L., Hihn, J. Y., & Del Campo, F. J. (2017). Quantitative self-powered electrochromic biosensors. *Chemical Science*, *8*(3), 1995–2002. https://doi.org/10.1039/c6sc04469g

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

Petti, L., Münzenrieder, N., Vogt, C., Faber, H., Büthe, L., Cantarella, G., Bottacchi, F., Anthopoulos, T. D., & Tröster, G. (2016). Metal oxide semiconductor thin-film transistors for flexible electronics. *Applied Physics Reviews*, *3*(2). https://doi.org/10.1063/1.4953034

Phan, G. T., Pham, D. Van, Patil, R. A., Tsai, C. H., Lai, C. C., Yeh, W. C., Liou, Y., & Ma, Y. R. (2021). Fast-switching electrochromic smart windows based on NiO-nanorods counter electrode. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, *231*(June), 111306. https://doi.org/10.1016/j.solmat.2021.111306

Pinyou, P., Conzuelo, F., Sliozberg, K., Vivekananthan, J., Contin, A., Pöller, S., Plumeré, N., & Schuhmann, W. (2015). Coupling of an enzymatic biofuel cell to an electrochemical cell for self-powered glucose sensing with optical readout. *Bioelectrochemistry*, *106*, 22–27. https://doi.org/10.1016/j.bioelechem.2015.04.003

Platt, J. R. (1961). Electroehromism, a possible change of color producible in dyes by an electric field. *The Journal of Chemical Physics*, *34*(3), 862–863. https://doi.org/10.1063/1.1731686

Qian, J., Ma, D., Xu, Z., Li, D., & Wang, J. (2018). Electrochromic properties of hydrothermally grown Prussian blue film and device. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, *177*(December 2016), 9–14. https://doi.org/10.1016/j.solmat.2017.08.016

Radhakrisnan, S., Unde, S., & Mandale, A. B. (1997). Source of instability in solid state polymeric electrochromic cells : the deterioration of indium tin oxide electrodes. *Materials Chemistry and Physics*, *48*, 268–271. https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0254-0584(96)01900-1

Rosseinsky, D. R., Monk, P. M. S., & Mortimer, R. J. (2015). *Electrochromic materials and devices*. John Wiley & Sons.

Schoot, C. J., Ponjee, J. J., Van Dam, H. T., Van Doorn, R. A., & Bolwijn, P. T. (1973). New electrochromic memory display. *Applied Physics Letters*, *23*(2), 64–65. https://doi.org/10.1063/1.1654808

Schott, M., Niklaus, L., Clade, J., & Posset, U. (2019). Electrochromic metallo-supramolecular polymers showing visible and near-infrared light transmittance modulation. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, *200*(June), 110001. https://doi.org/10.1016/j.solmat.2019.110001

Seal, S., & Shukla, S. (2002). Nanocrystalline SnO gas sensors in view of surface reactions and modifications. *Jom*, *54*(9), 35–38. https://doi.org/10.1007/bf02709091

Shinde, S. K., Mohite, S. M., Kadam, A. A., Yadav, H. M., Ghodake, G. S., Rajpure, K. Y., Lee, D. S., & Kim, D. Y. (2019). Effect of deposition parameters on spray pyrolysis synthesized CuO nanoparticle thin films for higher supercapacitor performance. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, *850*, 113433. https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2019.113433

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

Shrividhya, T., Ravi, G., Hayakawa, Y., & Mahalingam, T. (2014). Determination of structural and optical parameters of CuO thin films prepared by double dip technique. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, *25*(9), 3885–3894. https://doi.org/10.1007/s10854-014-2103-z

Silva, M. M., Barbosa, P. C., Rodrigues, L. C., Gonçalves, A., Costa, C., & Fortunato, E. (2010). Gelatin in electrochromic devices. *Optical Materials*, *32*(6), 719–722. https://doi.org/10.1016/j.optmat.2009.08.013

Somani, P. R., & Radhakrishnan, S. (2003). Electrochromic materials and devices: present and future. *Materials Chemistry and Physics*, *77*(1), 117–133. https://doi.org/10.1016/S0254-0584(01)00575-2

Sommer, L. (2012). *Analytical absorption spectrophotometry in the visible and ultraviolet: the principles*. Elsevier.

Tällberg, R., Jelle, B. P., Loonen, R., Gao, T., & Hamdy, M. (2019). Comparison of the energy saving potential of adaptive and controllable smart windows: A state-of-the-art review and simulation studies of thermochromic, photochromic and electrochromic technologies. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, *200*(February), 109828. https://doi.org/10.1016/j.solmat.2019.02.041

Thomas, O., & Causse, J. (2022). Chapter 3 - From spectra to qualitative and quantitative results. In *UV-Visible Spectrophotometry of Waters and Soils* (pp. 59–94). Elsevier. https://doi.org/10.1016/B978-0-323-90994-5.00011-3

Umar, S. N. H., Bakar, E. A., Kamaruddin, N. M., & Uchiyama, N. (2018). A LOW COST POTENTIOSTAT DEVICE FOR MONITORING AQUEOUS. *MATEC Web Conf.*, *217*, 8. https://doi.org/10.1051/matecconf/201821704001

Wade, C. R., Li, M., & Dincă, M. (2013). Facile deposition of multicolored electrochromic metal-organic framework thin films. *Angewandte Chemie - International Edition*, *52*(50), 13377–13381. https://doi.org/10.1002/anie.201306162

Wang, J. (2006). Analytical electrochemistry. *New York, USA: Wiley*, *10*, 471790303.

Wang, S. B., Hsiao, C. H., Chang, S. J., Lam, K. T., Wen, K. H., Hung, S. C., Young, S. J., & Huang, B. R. (2011). A CuO nanowire infrared photodetector. *Sensors and Actuators, A: Physical*, *171*(2), 207–211. https://doi.org/10.1016/j.sna.2011.09.011

Wang, X., Chen, K., de Vasconcelos, L. S., He, J., Shin, Y. C., Mei, J., & Zhao, K. (2020). Mechanical breathing in organic electrochromics. *Nature Communications*, *11*(1), 1–10. https://doi.org/10.1038/s41467-019-14047-8

Wang, X., Miura, N., & Yamazoe, N. (2000). Study of WO3-based sensing materials for NH3 and NO detection. *Sensors and Actuators, B: Chemical*, *66*(1), 74–76. https://doi.org/10.1016/S0925-4005(99)00410-4

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

Wang, Y. an, Li, X. L., Mo, Y. Z., Fan, C. M., Tang, L., Xiong, F., Guo, C., Xiang, B., Zhou, M., Ma, J., Huang, X., Wu, X., Li, Y., Li, G. Y., Zeng, Z. yang, & Xiong, W. (2018). Effects of tumor metabolic microenvironment on regulatory T cells. *Molecular Cancer*, *17*(1), 1–15. https://doi.org/10.1186/s12943-018-0913-y

Wang, Y., Wang, S., Wang, X., Zhang, W., Zheng, W., Zhang, Y. M., & Zhang, S. X. A. (2019). A multicolour bistable electronic shelf label based on intramolecular proton-coupled electron transfer. *Nature Materials*, *18*(12), 1335–1342. https://doi.org/10.1038/s41563-019-0471-8

Wang, Y., Zhang, L., Cui, K., Xu, C., Li, H., Liu, H., & Yu, J. (2018). Solar driven electrochromic photoelectrochemical fuel cells for simultaneous energy conversion, storage and self-powered sensing. *Nanoscale*, *10*(7), 3421–3428. https://doi.org/10.1039/c7nr09275j

Wang, Z. L. (2014). Triboelectric nanogenerators as new energy technology and self-powered sensors - Principles, problems and perspectives. *Faraday Discussions*, *176*(Xx), 447–458. https://doi.org/10.1039/c4fd00159a

Westmacott, K. L., Crew, A., Doran, O., & Hart, J. P. (2018). A novel electroanalytical approach to the measurement of B vitamins in food supplements based on screen-printed carbon sensors. *Talanta*, *181*(December 2017), 13–18. https://doi.org/10.1016/j.talanta.2017.12.074

World Energy Council. (2022). *World Energy Issues Monitor*. 72. https://www.worldenergy.org/assets/downloads/World_Energy_Issues_Monitor_2022_-_Global_Report.pdf?v=1646945650

Xiao, X. F. (2011). Jingtai: The world's leading supplier of anti-glare rearview mirrors and camera-based active safety systems. *Commer. Veh*, *3*, 92–95.

Xiong, S., Wang, Y., Wang, X., Chu, J., Zhang, R., Gong, M., Wu, B., & Li, Z. (2020). Schiff base type conjugated organic framework nanofibers: Solvothermal synthesis and electrochromic properties. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, *209*(January), 110438. https://doi.org/10.1016/j.solmat.2020.110438

Xu, W., Fu, K., & Bohn, P. W. (2017). Electrochromic sensor for multiplex detection of metabolites enabled by closed bipolar electrode coupling. *ACS Sensors*, *2*(7), 1020–1026. https://doi.org/10.1021/acssensors.7b00292

Xu, W., Fu, K., Ma, C., & Bohn, P. W. (2016). Closed bipolar electrode-enabled dual-cell electrochromic detectors for chemical sensing. *Analyst*, *141*(21), 6018–6024. https://doi.org/10.1039/c6an01415a

Yang, C. W., Hwang, I. S., Chen, Y. F., Chang, C. S., & Tsai, D. P. (2007). Imaging of soft matter with tapping-mode atomic force microscopy and non-contact-mode atomic force microscopy. *Nanotechnology*, *18*(8). https://doi.org/10.1088/0957-4484/18/8/084009

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

Yang, H., Yu, J. H., Seo, H. J., Jeong, R. H., & Boo, J. H. (2018). Improved electrochromic properties of nanoporous NiO film by NiO flake with thickness controlled by aluminum. *Applied Surface Science*, *461*, 88–92. https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2018.05.231

Yang, P., Sun, P., & Mai, W. (2016). Electrochromic energy storage devices. *Materials Today*, *19*(7), 394–402. https://doi.org/10.1016/j.mattod.2015.11.007

Yang, T., Zhao, J., Li, X., Gao, X., Xue, C., Wu, Y., & Tai, R. (2015). Preparation and characterization of p-type transparent conducting SnO thin films. *Materials Letters*, *139*, 39–41. https://doi.org/10.1016/j.matlet.2014.10.040

Yao, C. J., Yao, J., & Zhong, Y. W. (2011). Electronic communication between two amine redox centers bridged by a bis(terpyridine)ruthenium(II) complex. *Inorganic Chemistry*, *50*(15), 6847–6849. https://doi.org/10.1021/ic200701j

Zhang, S., Cao, S., Zhang, T., Fisher, A., & Lee, J. Y. (2018). Al3+ intercalation/de-intercalation-enabled dual-band electrochromic smart windows with a high optical modulation, quick response and long cycle life. *Energy and Environmental Science*, *11*(10), 2884–2892. https://doi.org/10.1039/c8ee01718b

Zhang, S., Cao, S., Zhang, T., & Lee, J. Y. (2020). Plasmonic Oxygen-Deficient TiO 2 - x Nanocrystals for Dual-Band Electrochromic Smart Windows with Efficient Energy Recycling. *Advanced Materials*, *2004686*, 2–9. https://doi.org/10.1002/adma.202004686

Zhang, W., Li, H., Yu, W. W., & Elezzabi, A. Y. (2020). Transparent inorganic multicolour displays enabled by zinc-based electrochromic devices. *Light: Science and Applications*, *9*(1). https://doi.org/10.1038/s41377-020-00366-9

Zhang, X., Zhang, L., Zhai, Q., Gu, W., Li, J., & Wang, E. (2016). Self-Powered Bipolar Electrochromic Electrode Arrays for Direct Displaying Applications. *Analytical Chemistry*, *88*(5), 2543–2547. https://doi.org/10.1021/acs.analchem.6b00054

Zheng, H. B., Lu, W., & Wang, Z. Y. (2001). Electrochemical and electrochromic properties of poly(ether naphthalimide)s and related model compounds. *Polymer*, *42*(8), 3745–3750. https://doi.org/10.1016/S0032-3861(00)00764-3

Zhou, K., & Li, Y. (2012). Catalysis based on nanocrystals with well-defined facets. *Angewandte Chemie - International Edition*, *51*(3), 602–613. https://doi.org/10.1002/anie.201102619

Zloczewska, A., Celebanska, A., Szot, K., Tomaszewska, D., Opallo, M., & Jönsson-Niedziolka, M. (2014). Self-powered biosensor for ascorbic acid with a Prussian blue electrochromic display. *Biosensors and Bioelectronics*, *54*, 455–461. https://doi.org/10.1016/j.bios.2013.11.033