

**ALKALİ TUZLARIYLA KATKILI KATI KARŞI  
ELEKTROT FİLMLEİNİN SOL-JEL TEKNİĞİ İLE  
HAZIRLANMASI VE İNCELENMESİ**

**GÜLSÜM ESRA KUZDERE**

**MERSİN ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**KİMYA BÖLÜMÜ  
ANA BİLİM DALI**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**MERSİN  
TEMMUZ – 2013**

**ALKALİ TUZLARIYLA KATKILI KATI KARŞI  
ELEKTROT FİLMLEİNİN SOL-JEL TEKNİĞİ İLE  
HAZIRLANMASI VE İNCELENMESİ**

**GÜLSÜM ESRA KUZDERE**

**MERSİN ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**KİMYA BÖLÜMÜ  
ANA BİLİM DALI**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**Danışman  
Prof. Dr. Nevzat KÜLCÜ**

**MERSİN  
TEMMUZ – 2013**

Gülsüm Esra KUZDERE tarafından Prof. Dr. Nevzat KÜLCÜ danışmanlığında hazırlanan “Alkali Tuzlarıyla Katkılı Katı Karşı Elektrot Filmlerinin Sol-Jel Tekniği İle Hazırlanması ve İncelenmesi” başlıklı bu çalışma aşağıda imzaları bulunan jüri üyeleri tarafından oy birliği ile Yüksek Lisans Tezi olarak kabul edilmiştir.

İmza

Prof. Dr. Nevzat KÜLCÜ



Doç. Dr. Meltem DÜDÜKÇÜ



Doç. Dr. Hülya METİN



Yukarıdaki Jüri kararı Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun 20.08./2013 tarih ve 2013.15./241 sayılı kararıyla onaylanmıştır.

  
Doç. Dr. Mehmet KÜÇÜKASLAN  
Enstitü Müdürü

*Bu tezde kullanılan özgün bilgiler, şekil, çizelge ve fotoğraflardan kaynak göstermeden alıntı yapmak 5846 sayılı Fikir ve Sanat Eserleri Kanunu hükümlerine tabidir.*

## **ALKALİ TUZLARIYLA KATKILI KATI KARŞI ELEKTROT FİMLERİNİN SOL-JEL TEKNİĞİ İLE HAZIRLANMASI VE İNCELENMESİ**

**Gülsüm Esra KUZDERE**

### **ÖZ**

Karşı elektrot olarak kullanılan iyon depolama tabakaları günümüzde güneş panelleri, otomotiv endüstrisi, mimari ve diğer optoelektronik cihazlar gibi çeşitli alanlarda tercih edilir hale gelmiştir. Özellikle elektrokromik aletlerde iyon depolama tabakaları ön plana çıkmaya başlamıştır.

Akıllı camlarda, iyon depolama tabakası oldukça önemli bir bileşendir. Bu sistemde, iyon depolama tabakası yük dengesini sağlar. Bu tabakaların yük yoğunlukları olabildiğince yüksek olmalıdır. Bu nedenle, araştırmacılar birçok farklı bileşimli filmler geliştirmeye yönelmişlerdir.

Bu çalışmada karşı elektrot olarak kullanılmak üzere değişik oranlarda seryum tuzu, titanyum ve zirkonyum alkoksitleri, katalizör olarak HCl, lityum tuzu ve farklı çözücü çeşitleri kullanılarak karşı elektrot filmleri hazırlanmıştır. Daha sonra bu filmlerin akıllı cam teknolojisinde karşı elektrot olarak kullanılabilirliği incelenmiştir. Bu amaçla hazırlanan iyon depolama tabakalarının beklenen özellikleri sağlayıp sağlamadığı sistematik olarak araştırılmıştır. Hazırlanan bu elektrolitler uygun tekniklerle karakterize edilmiştir.

**Anahtar Kelimeler:** İyon Depolama Tabakası, Karşı Elektrot, İnce film

**Danışman:** Prof. Dr. Nevzat KÜLCÜ, Mersin Üniversitesi, Kimya Bölümü

## **PREPARATION AND CHARACTERIZATION OF ALKALI SALTS DOPED SOLID COUNTER ELECTRODE FILMS BY SOL-GEL TECHNIQUE**

**Gülsüm Esra KUZDERE**

### **ABSTRACT**

Nowadays, the ion storage layers have been preferred as a counter electrode in various fields such as sun panels, automotive industry, architecture and other electrooptical devices. In particular, ion storage layers are outstanding in the electrochromic devices.

In smart windows, ion storage layers are an important component. Ion storage layer provide charge balance in the system. This layer's charge density must be as high as possible. For this reason, researchers tend to develop lots of films with different compositions.

In this study, the counter electrode films were prepared by different amount of cerium salt, titanium and zirconium alkoxides, HCl as a catalyst, lithium salt and solvent variations to be used as counter electrode in the smart windows. Afterwards, the useability of these films in the smart window technology as counter electrode was investigated. The ion storage layers which were prepared for this purpose were investigated systematically whether they could provide expected characteristics or not. The layers were characterized by appropriate physical techniques.

**Keywords:** Ion Storage Layer, Counter Electrode, Thin Film

**Advisor:** Prof. Dr. Nevzat KULCU, Mersin University, Department of Chemistry

## **TEŞEKKÜR**

Yüksek lisans tezi olarak sunduğum bu alışma, Mersin Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri birimi (Proje No:BAP-FBE KB (GEK) 2012-5 YL) ve TÜBİTAK (Proje No:111T132) tarafından desteklenen bir araştırma projesi olup, Prof. Dr. Nevzat KÜLCÜ yöneticiliğinde gerçekleştirilmiştir.

Öğrenim ve tez çalışmam boyunca her konuda benden desteğini esirgemeyen, tez çalışmalarımnda bilgisi ve tecrübesiyle beni yönlendiren tez danışmanım Sayın Prof. Dr. Nevzat KÜLCÜ'ye,

Yardımlarını esirgemeyen değerli hocalarım Sayın Yrd. Doç. Dr. Göktürk AVŞAR'a, Sayın Doç. Dr. Kasım OCAKOĞLU'na ve Sayın Doç. Dr. Hülya METİN'e,

Katkılarından dolayı, Duygu GÜLER'e, Ramazan ALTINKAYA'ya, Sevda SÖNMEZ'e ve Ferhat ÖZMUTAF'a,

Deneysel çalışmalarımnda değerli fikir ve bilgilerini benden esirgemeyen Arş. Gör. Emrah MAMUR ve Arş. Gör. Anya BEYTAROĞLU'na,

Karakterizasyon çalışmalarımın daha hızlı ilerleyebilmesinde bana yardımcı olan MEİTAM (Mersin İleri Teknoloji ve Araştırma Merkezi) alışanlarından, Uzman Aynur GÜRBÜZ, Uzman Tuncay İNCE'ye, Uzman Fadile YALDIZ'a ve Ersan HARPOTLU'ya

Tüm Kimya Bölümü öğretim üyelerine, meslektaşlarıma, Fen Bilimleri Enstitü Müdürü Sayın Doç. Dr. Mehmet KÜÇÜKASLAN'A, başta Sayın Nazmiye GÖKÇEL olmak üzere, Sayın Aslan TUFAN'a, Sayın Vedat KÜRAKÇI'ya ve Tüm Fen Bilimleri Enstitüsü Personeline teşekkürlerimi sunarım.

Tüm yaşamımda beni maddi, manevi hep destekleyen, beni hiçbir zaman yalnız bırakmayan ve ilgilerini eksik etmeyen çok değerli aileme teşekkür ederim.

## İÇİNDEKİLER

	Sayfa
<b>ÖZ</b> .....	<b>I</b>
<b>ABSTRACT</b> .....	<b>II</b>
<b>TEŞEKKÜR</b> .....	<b>III</b>
<b>İÇİNDEKİLER</b> .....	<b>IV</b>
<b>ÇİZELGELER DİZİNİ</b> .....	<b>VI</b>
<b>ŞEKİLLER DİZİNİ</b> .....	<b>VII</b>
<b>SİMGELER VE KISALTMALAR</b> .....	<b>VIII</b>
<b>1. GİRİŞ</b> .....	<b>1</b>
<b>2. KAYNAK ARAŞTIRMASI</b> .....	<b>3</b>
<b>2.1. ELEKTROKROMİK CAMLAR</b> .....	<b>3</b>
2.1.1. Elektrokromik Tabaka (EC).....	4
2.1.2. Elektrolit (E).....	4
2.1.3. İyon Depolama Tabakası (IS) .....	5
<b>2.2. SOL JEL YÖNTEMİ</b> .....	<b>5</b>
2.2.1. Kolloid Tanımı .....	5
2.2.2. Sol Tanımı .....	6
2.2.3. Jel Tanımı.....	6
2.2.4. Solün Hazırlanması .....	6
2.2.5. Sol ve Jel Dönüşümü.....	6
2.2.6. Sol Jel Yönteminin Basamakları .....	7
2.2.6.1. Alkoksit hidrolizi .....	8
2.2.6.2. Polimerleşme.....	8
2.2.6.3. Jelleşme .....	9
2.2.6.4. Kalsinasyon ve sinterleme .....	10
2.2.7. Sol Oluşumunu Etkileyen Faktörler .....	11
2.2.7.1. Katalizör etkisi .....	11
2.2.7.2. Suyun etkisi .....	11
2.2.8. Sol Jel Yönteminin Avantajları ve Dezavantajları.....	11
<b>2.3. SOL JEL YÖNTEMİ İLE YAPILAN KAPLAMA YÖNTEMLERİ</b> .....	<b>12</b>
2.3.1. Püskürtme ile Kaplama Yöntemi .....	12
2.3.2. Döndürme ile Kaplama Yöntemi .....	13
2.3.3. Akış ile Kaplama Yöntemi.....	13
2.3.4. Daldırma ile Kaplama Yöntemi .....	14
<b>2.4. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR</b> .....	<b>14</b>

2.5. TEZİN AMACI.....	18
2.6. TEZİN ÖNEMİ.....	18
<b>3. MATERYAL VE YÖNTEM.....</b>	<b>19</b>
3.1. MATERYAL .....	19
3.1.1. Kullanılan Kimyasallar .....	19
3.1.2. Kullanılan Cihazlar .....	20
3.1.2.1. X-ışınları toz difraktometresi .....	20
3.1.2.2. Taramalı elektron mikroskobu (SEM) .....	21
3.1.2.3. Atomik kuvvet mikroskobu (AFM) .....	23
3.1.2.4. Diferansiyel termal/termogravimetrik analiz (DTA/TG).....	24
3.1.2.5. UV-visible spektrofotometresi .....	25
3.1.2.6. Potansiyostat/galvanostat .....	25
3.2. YÖNTEM.....	33
3.2.1. Kaplama Yüzeyinin Seçimi ve Kaplamaya Hazırlanması .....	33
3.2.2. Kaplama Çözeltilerinin Hazırlanması .....	34
3.2.3. Film Kaplama İşlemleri.....	35
<b>4. TARTIŞMA VE BULGULAR.....</b>	<b>36</b>
4.1. ELEKTROLİT FİLMLERİN KARAKTERİZASYONU.....	37
4.1.1. XRD Ölçümleri .....	37
4.1.2. SEM Görüntüleri ve EDX sonuçları .....	39
4.1.3. Filmlerin AFM Görüntüleri.....	41
4.1.4. DTA/TG Eğrilerinin İncelenmesi .....	42
4.1.5. Optik Geçirgenlik Ölçümleri.....	43
4.1.6. Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi (EIS) Ölçümleri .....	44
4.1.7. Döngülü Voltametri (CV) Ölçümleri .....	47
4.1.8. Kronokulometri (CC) Ölçümleri.....	49
<b>5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER .....</b>	<b>51</b>
<b>KAYNAKLAR .....</b>	<b>53</b>
<b>EKLER.....</b>	<b>60</b>
<b>ÖZGEÇMİŞ VE ESERLER LİSTESİ.....</b>	<b>62</b>



## ÇİZELGELER DİZİNİ

	<b><u>Sayfa</u></b>
Çizelge 4.1. Hazırlanan film bileşimleri ve kodlamaları .....	37
Çizelge 4.2. Daha önce kodları verilen filmlerin optik geçirgenlikleri .....	44
Çizelge 4.3. Hazırlanan filmlerin iletkenlik değerleri (S/cm) .....	46
Çizelge 4.4. Li iyonu katkılı filmlerin yük yoğunlukları .....	50

## ŞEKİLLER DİZİNİ

	<b><u>Sayfa</u></b>
Şekil 2.1. Elektrokromik düzeneğin şematik olarak gösterimi .....	3
Şekil 2.2. Metal alkoksitlerinin hidrolizlemesi .....	8
Şekil 2.3. Kondensasyon tepkimeleri; a)su kondensasyon tepkimesi; b) alkol kondensasyon tepkimesi.....	9
Şekil 2.4. Sol-jel yönteminde iki sentez aşaması; (a) kolloidal solden film ve toz madde eldesi; (b) koloidal solden jele dönüşüm .....	10
Şekil 2.5. Püskürtme ile kaplama yönteminin gösterimi.....	12
Şekil 2.6. Döndürme ile kaplama yönteminin gösterimi.....	13
Şekil 2.7. Daldırma ile kaplama yönteminin gösterimi.....	14
Şekil 3.1. X-ışınlarının kristal düzlemlerinde kırınımına uğraması .....	21
Şekil 3.2. SEM cihazının şematik yapısı.....	23
Şekil 3.3. AFM'nin çalışma mekanizması .....	24
Şekil 3.4. Üç elektrotlu elektrokimyasal hücre örneği .....	28
Şekil 3.5. CV uyarma sinyalleri .....	29
Şekil 3.6. Elektron alış-verişli sistemi temsil eden döngülü voltametri eğrileri .....	29
Şekil 3.7. Kronokulometride potansiyel-zaman ilişkisi .....	31
Şekil 3.8. Kronokulometride yük-zaman ilişkisi.....	31
Şekil 3.9. Frekansa bağlı sinüzoidal dalga sayısı.....	33
Şekil 3.10. Empedans spektroskopisinde faz farkını gösteren sinüzoidal akımlar ....	33
Şekil 4.1. Bileşen oranı 50/50 (n/n) olan Ce/Zr oksit filminin XRD toz deseni .....	38
Şekil 4.2. Bileşen oranı 50/20/30 (n/n) olan Ce/Ti/Zr oksit filminin XRD toz deseni .....	38
Şekil 4.3. Bileşen oranı 50/40/10 (n/n) olan Ce/Ti/Zr oksit filminin XRD toz deseni .....	38
Şekil 4.4. Amorf bir Ce/Ti/Zr oksit filminin farklı ölçeklerde SEM görüntüleri a) 100 nm b)200 nm c) 1µm.....	40

Şekil 4.5. SEM görüntülerindeki lekelerin bulunduğu, numaralandırılmış bölgelere ait EDX yöntemi ile belirlenen element dağılımları .....	40
Şekil 4.6. Ce/Ti/Zr oksit filmlerinin AFM yüzey görüntüleri; a) Homojen kaplanmış filmin 3 µm ölçekli yüzey görüntüsü, b) Yüzeydeki gözeneklerin boyutları, c) Düzenli sıralanmış gözeneklerin 50 nm ölçekli yüzey görüntüsü, d) Dar gözenekli bölgeden seçilmiş işaretli bölgedeki gözenek boyutları.....	41
Şekil 4.7. Bir Ce/Ti/Zr oksit filminin (CTZ6) farklı açılardan alınmış 3 boyutlu AFM kalınlık görüntüleri.....	42
Şekil 4.8. Lityum iyonu katkılı bir CTZ oksit filminin DTA/TGA/D-TGA eğrileri ...	43
Şekil 4.9. Hazırlanan filmlerin dalga boyuna karşı optik geçirgenlikleri .....	44
Şekil 4.10. FTO camı üzerine kaplanmış CT1 filmine ait Nyquist eğrisi.....	45
Şekil 4.11. FTO camı üzerine kaplanmış CTZ1 filmine ait Nyquist eğrisi .....	45
Şekil 4.12. Boş FTO camına ait Nyquist Eğrisi .....	46
Şekil 4.13. FTO cam üzerine kaplanmış, Li katkılı CZ filminin CV ölçümüne ait bir akım-potansiyel eğrisi .....	47
Şekil 4.14. FTO cam üzerine kaplanmış, Li katkılı CT filminin CV ölçümüne ait bir akım-potansiyel eğrisi .....	47
Şekil 4.15. FTO cam üzerine kaplanmış, Li katkılı CTZ filminin CV ölçümüne ait bir akım-potansiyel eğrisi .....	48
Şekil 4.16. FTO cam üzerine kaplanmış, Li katkılı CTZ filmlerini temsil eden 7 adet 450 segmentlik çevrimden oluşan akım-potansiyel eğrileri.....	49
Şekil 4.17. FTO camı üzerine kaplanmış, Li iyonu katkılı CTZ filminin kronokulometri eğrileri .....	50

## **SİMGELER VE KISALTMALAR**

EC: Elektrokromik Tabaka

IS: İyon Depolama Tabakası

E: Elektrolit

ITO: İndiyum Kalay Oksit

FTO: Flor Katkılı Kalay Oksit

PMMA: Polimetilmetakrilat

PAN: Poliakrilonitril

M: Metal Madde

R: Alkil Grubu

CV: Döngülü Voltametri

T: Optik Geçirgenlik

AC: Alternatif Akım

DC: Doğru Akım

XRD: X-ışınları difraktometresi

SEM: Taramalı elektron mikroskobu

AFM: Atomik kuvvet mikroskobu

FEG: Alan Emisyonlu Tabanca

TA: Termal Analiz

DTA: Diferansiyel Termal Analiz

TG: Termogravimetrik Analiz

SHE: Standart Hidrojen Elektrot

$I_{pc}$ : Katodik Akım

$I_{pa}$ : Anodik Akım

$E_{pc}$ : Katodik Potansiyel

$E_{pa}$ : Anodik Potansiyel

CC: Kronokulometri

EIS: Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi

CTZ: Ce/Ti/Zr oksit filmleri

CT: Ce/Ti oksit filmleri

CZ: Ce/Zr oksit filmleri

## 1. GİRİŞ

Elektrokromik camlar, komut ile rengi değişen, güneş panelleri, otomotiv sanayi, mimari uygulamalar, diğer elektrooptik uygulama alanları ve akıllı cam teknolojilerinde kullanılabilen, enerji-koruyucu bir düzenektir. Bunlar akıllı cam teknolojilerinde kullanıldığında, kapalı mekanlarda ısı ve ışık düzenlemesi açısından yüksek oranda enerji tasarrufu sağlayabilmektedirler.

Uygulanan dış potansiyel sayesinde optik geçirgenlikleri değişen ve uygulanan potansiyelin işareti değiştirildiğinde tekrar önceki geçirgenlik değerine dönebilen cihazlara elektrokromik camlar denilmektedir. Elektrik akımı verildiği zaman bir elektrik alanı yaratılır ve elektrokromik (EC) tabaka, morötesi ve bazı görülebilir dalga boylarını emerek camın renklenmesine yol açar. Elektrik akımının verilme süresi uzadıkça, rengin tonu artar. Bu özellik, elektrokromik camların tabakalı yapısından kaynaklanır. Elektrokromik tabaka (EC) ile iyon depolama tabakası (IS) arasında katı, jel ya da sıvı halde olabilecek ve iyon iletkenliği sağlayacak bir elektrolit (E) tabakası bulunmaktadır. Saydam ve iletken olan ITO (indiyum kalay oksit) ya da FTO (flor katkılı kalay oksit) camlarına akım uygulandığında iyon depolama tabakasında bulunan iyonlar, elektrolit tarafından, aktif EC tabakasına taşınarak filmde bir redoks tepkimesine neden olur ve bu da filmin renklenmesine yol açar. Basit bir elektrokromik cam düzeneği *kaynak araştırması* kısmında şekil 2.1’de gösterilmektedir.

IS tabakası, elektrokromik camlarda karşı elektrot olarak kullanılmakta ve EC tabakasına yük aktarımı yaparak elektrokromik camlarda yük dengesini sağlamaktadır. Karşı elektrot, çalışma elektrodunun aksine, yapısına  $Li^+$  gibi alkali metal iyonları ya da  $H^+$  iyonunu aldığı zaman şeffaflığını koruyabilmeli, görünür bölgede yüksek optik geçirgenlik göstermeli ve yapısına iyon girdiğinde geçirgenliğindeki değişim minimum olmalıdır [1]. Ayrıca bir IS tabakası uygulanan potansiyel ve sıcaklık aralığında yük yoğunluğunu koruyabilmelidir. *İyon depolama tabakası* iki katogoriye ayrılır: Biri lityumun giriş çıkış sürecinde renklenme gösteren

*aktif IS tabakası* diğerı ise elektrokromik camlarda renklenme göstermeyen *pasif IS tabakası*dır [2].

Genellikle elektrokromik camlarda pasif IS tabakası tercih edilmektedir; çünkü IS tabakasındaki renklenme elektrokromik tabakadaki (EC) renklenmeyi bozabilmektedir. Ayrıca, lityumun giriş çıkış sürecinin hızlı olabilmesi için, IS tabakasının anodik ve katodik yük yoğunlukları oranı olabildiğince bire yakın ve yük kapasitesi de yüksek olmalıdır. Başka bir deyişle, elektrottaki yük aktarımı tersinir olmalıdır.

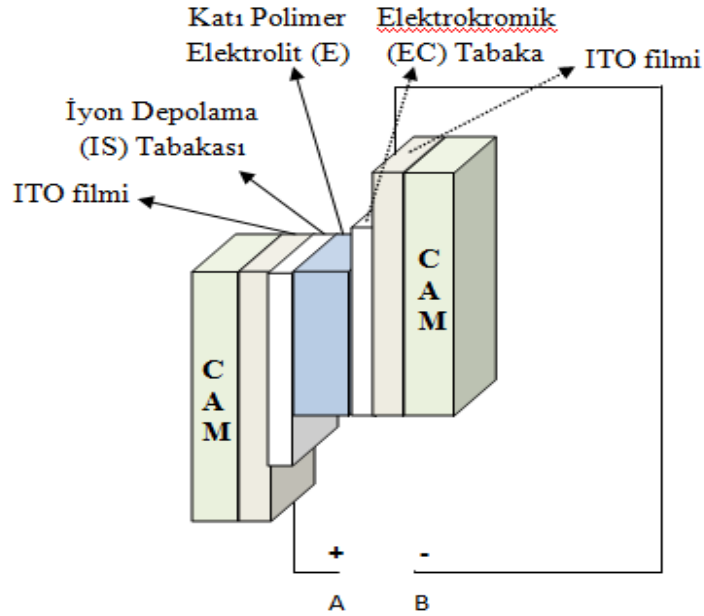
Bu çalışmada, iyon depolama tabakasının özelliklerini geliştirmek amacı ile IS tabakası olarak farklı oranlarda  $CeO_2-TiO_2$ ,  $CeO_2-ZrO_2$  ve  $CeO_2-TiO_2-ZrO_2$  filmleri hazırlandı ve bu filmler  $LiCF_3SO_3$  tuzu ile katkılanarak, elektrokimyasal özellikleri incelendi. Sol-jel tekniği ile metal alkoksitlerinin, asit veya bazların katalizörlüğünde hidrolizlenmesiyle kaplama çözeltileri hazırlandı, ITO ve FTO camları bu çözeltilerle kaplandı.

## 2. KAYNAK ARAŞTIRMASI

Camın yapısına uygun bir elektrik potansiyeli uygulanmasıyla optik geçirgenliklerini değiştiren ve kapalı mekanlarda ısı ve ışık düzenlemesi açısından yüksek oranda enerji tasarrufu sağlayabilen cihazlara elektrokromik camlar denilmektedir [3]. Bu özellikleri sebebiyle akıllı cam teknolojileri, güneş panelleri, otomotiv sanayii, mimari gibi uygulama alanlarında yoğun şekilde kullanılmaktadır [4-6]. Elektrokromik camlarda, IS tabakası, karşı elektrot olarak kullanılmakta ve çalışma elektrotu olarak görev yapan elektrokromik tabakaya (EC), elektrolit (E) üzerinden yük aktarımını sağlamaktadır [7].

### 2.1. ELEKTROKROMİK CAMLAR

Çok katmanlı yapıda olan elektrokromik camlar, iki iletken cam yüzeyinden birinin iyon depolama tabakası, diğerinin elektrokromik film tabakası olarak kaplanması ve bu iki tabakanın iletken bir elektrolit filmle birleştirilmesiyle oluşturulan ve belirli bir potansiyel uygulandığında renk değiştirebilen özel düzeneklerdir (şekil 2.1).



Şekil 2.1. Elektrokromik düzeneğin şematik olarak gösterimi.



Bu düzeneklerde, elektrokromik tabaka (EC) ile iyon depolama tabakası (IS) arasında, bu iki tabakayı bir arada tutan ve iletkenliği sağlayan katı/sıvı/jel halinde bir elektrolit (E) tabakası bulunmaktadır. Saydam şekilde kaplanmış iletken camlara (ITO cam), akım uygulandığında iyon depolama tabakasında bulunan iyonlar, elektrolit tarafından EC tabakasına taşınarak buradaki filmde bir redoks tepkimesine neden olur ve bu da EC tabakasının renklenmesine yol açar.

#### 2.1.1. Elektrokromik Tabaka (EC)

Elektrokromik camlarda, çalışma elektrotu olarak görev yapan EC tabakası, yapısına  $Li^+$  gibi alkali metal iyonları ya da  $H^+$  iyonu aldığı anda, şeffaftan tabakayı oluşturan bileşenlere bağlı olarak farklı bir renge bürünmektedir. Tabaka yüzeyinde gerçekleşen indirgenme ve yükseltgenme tepkimeleri bu renk değişimine neden olmaktadır ve ters tepkime yaratıldığında akıllı cam yeniden şeffaflaşmaktadır.

#### 2.1.2. Elektrolit (E)

Elektrokromik camlarda aktif elektrot ve iyon depolama tabakası kadar kullanılacak elektrolit de çok önemlidir. Literatürde çalışmalar genellikle akışkan elektrolitlerle yapılmakta, sanayi uygulamalarında ise bu akışkan elektrolit sızma ve reaksiyona girme gibi riskler taşınması nedeniyle uygulamada problemler yaratmaktadır. Bu nedenle araştırmacılar jel ya da katı polimer elektrolit geliştirmeye yönelmişlerdir. PMMA (polimetilmetakrilat) ya da PAN (poliakrilonitril) polimerleri hazırlanan sıvı elektrolitlere belirli oranlarda eklenerek elektrolitin viskozitesini arttırırken iletkenliğini biraz düşürmektedir [8–10]. Bunun yanında, akıllı cam teknolojilerinde kullanılan katı polimer elektrolitler, iyi bir elektrot-elektrolit kontağı sağlaması, basitçe hazırlanabilmesi, mekanik ve bağlayıcı özelliklerinin iyi olması nedeniyle önemli iyonik iletken malzeme olarak kabul görmektedirler [6].

### 2.1.3. İyon Depolama Tabakası (IS)

İyon depolama tabakası (IS), akıllı camlarda karşı elektrot olarak görev yapar ve çalışma elektrodu işlevine sahip elektrokromik (EC) tabakaya yük aktarımı yaparak yük dengesini sağlar. Bu tabaka ilke olarak görünür bölgede yüksek optik geçirgenliğe sahip olmalı ve elektrokromik cihazın renklenme-renksizleşme sürecinde kendisi renksiz kalmalıdır. Ayrıca uygulanan potansiyel ya da sıcaklık aralığında yük kapasitesini de koruyabilmelidir. Elektrokromik düzeneklerde gerçekleşen redoks tepkimeleri sırasında, iyon giriş-çıkış süreçlerinin hızlı olabilmesi için yük kapasitesi yüksek, anodik/katodik yük yoğunluk oranı olabildiğince bire yakın olmalıdır. Bunların yanı sıra, yüksek çevrim sayısına sahip düzenek elde edebilmek için, EC tabakası gibi IS tabakasındaki iyon ve yük değişimi de tersinir olmalıdır.

## 2.2. SOL-JEL YÖNTEMİ

Sol-jel yöntemi, organik ve genellikle kullanılan alkoksit bileşiklerinin hidrolizi veya başka bir kimyasal reaksiyonla jelleşebilir polimerik ürünlerin oluşturulması ve jelleşmeden sonra bu jel ürünlerin uygun ısıl işlemle oksitlere dönüştürülmesidir [12].

Sol jel yöntemi bir süspansiyonun jelleşebildiği tüm sistemleri içermektedir. Sol jel yönteminde, kullanılan malzemelerin mikron altı boyutta, saf reaktif ve düşük sıcaklıklarda sinterlenebilir olması istenir. Sol jel yöntemi ile nano boyutlu seramik tozlar sentezlenebilir, ince film seramik kaplamaları yapılabilir, seramik esaslı malzemeler ve fiberler üretilebilir [13].

### 2.2.1. Kolloid Tanımı

Kolloid en az iki farklı fazın (katı, sıvı veya gaz) nano boyutlarda karıştırılmış halidir. Kolloid sürekli bir faz ve bu sürekli fazın içerisinde dağılmış olan disperse faz ya da fazlardan oluşur.

### 2.2.2. Sol Tanımı

Sol jel terimi, sıvı içerisinde dağılmış nanoboyutlu katı partiküllerin (sol) tanecik boyutu büyütme işlemi (aglomerasyon) sonrasında sıvı içerisinde üç boyutlu ve sürekli bir ağ yapısı oluşturma (jel) prosesi olarak tanımlanabilir [14].

Sol, sıvı fazda dağılmış katı fazlı yapılardır. Sollere örnek olarak boyalar verilebilir. Eğer, sıvı faz içerisinde disperse olmuş nano boyutlu katı parçacıklar anında çökelmiyorsa, yapı sol olarak tanımlanır.

### 2.2.3. Jel Tanımı

Jel, katı fazda dağılmış sıvı fazlı yapılardır. Jelatin ve jöle bu yapılara örnek olarak gösterilebilir. İçerisinde katı ağ yapısını oluşturan nanoparçacıkların üç boyutlu olarak yerleştiği katıya benzer, ıslak malzemelerdir (şekil 2.4). Jeller, hem katılara hem de sıvılara ait özellikler gösterirler. Yoğunlukları sıvılara daha yakındır ancak, katılarda olduğu gibi atomlar arasında belirli etkileşimler mevcuttur.

### 2.2.4. Solün Hazırlanması

Sıvı içerisinde çözülmüş olan moleküller sıvıların karıştırılması sonunda daha büyük boyutlu moleküllere dönüşürler. Oluşan makromoleküller, daha sonra, nano boyutlarda katı partikülleri haline gelirler. SiO<sub>2</sub> (silica) esaslı nano-soller buna örnek olarak verilebilir.

### 2.2.5. Sol ve Jel Dönüşümü

Solün jele dönüşümü için, sol içerisinde dağılmış olan katı nanoparçacıkların biraraya gelerek ağ yapısı oluşturmaları gerekir. Ağ yapısının oluşabilmesi için yapıda bulunan katı parçacıkların sıvı içerisinde, sıcaklığın etkisiyle rastlantısal “Brown hareketi” yapmaları ve bu hareket sonucu çarpışarak birbirlerine bağlanmaları gereklidir. Bağlanma işlemi, yüzeylerinde reaktif gruplar bulunan katı

partiküller için çok daha kolaydır. Çünkü çarpışma sonrasında reaktif gruplar biraraya gelerek kimyasal bağ oluşturabilirler. Yüzeylerinde reaktif grup bulunmayan katı parçacıklarda bağlanma gerçekleşmeyeceği için bu tür nanoparçacıkların yüzeylerinin modifiye edilmesi ya da katkı malzemesiyle reaktif hale getirilmesi gerekmektedir. Sonuç olarak reaktif olmayan parçacıklar, çarpışma sonunda oluşacak bağ yapısı veya elektrostatik kuvvetlerle biraraya gelebilecek (reaktif) hale getirilirler.

Sol, jelle dönüşürken yapının viskozitesi artar ve jelleşme noktasında yapı akışkanlığını kaybeder. Jelleşme noktasında parçacıkların oluşturduğu ağı yapı, hacmin bütünü içerisinde hapsolmuş olması nedeniyle, sıvı akma kabiliyetini yitirmiştir. Solün içine jelleştiricinin karıştırılmasından, jel oluşumunun tamamlanmasına kadar geçen süreye *jelleşme süresi* adı verilir.

Sol jel kimyasında, kolloid sisteminin pH değeri, çözücünün cinsi, sıcaklık ve ısı; zaman, asit veya baz katalizörlerin kullanımı ve karıştırma işlemleri, bu süreci etkileyen faktörlerdendir.

Sol jel uygulamasında metal alkoksit çözeltileri, nitrat, hidroksit, oksit gibi inorganik metal tozları, belirli oranlarda su ve asitle karıştırılarak bir çözelti meydana getirilir. Çözeltinin belirli sıcaklıklarda karıştırılması ile birbirini izleyen bir dizi kimyasal tepkime oluşur. Taneciklerin sahip olduğu yüzey yükleri nedeniyle bir ağ meydana gelir ve bu sürece jelleşme adı verilir. Bu ağın gitgide büyüyüp sistem içerisindeki bütün noktalara ulaşarak bütüncül bir yapı meydana getirmesiyle jel elde edilir [14-16].

#### 2.2.6. Sol Jel Yönteminin Basamakları

Sol jel süreci, aşağıdaki ardı ardına yürüyen basamaklardan meydana gelir.

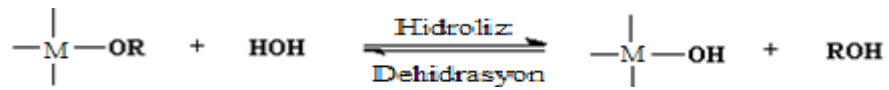
- Alkoksit hidrolizi
- Polimerleşme (Peptidleşme)
- Jel eldesi
- Kalsinasyon ve sinterleşme

Çözelti oluşturma, sol jel sentezinde ilk adımdır. Bu adımda çeşitli başlangıç maddeleri, uygun çözücülerle karıştırılarak homojen çözeltiler haline getirilir. Sol jel prosesi, çözelti hazırlandıktan sonra son ürüne kadar hidroliz, polimerizasyon, jelleşme ve kalsinasyon/ sinterleme adımlarıyla yürütülür.

#### 2.2.6.1. Alkoksit hidrolizi

Sol oluşturmak için başlangıç maddesi olarak  $M(OR)_n$  formülü ile gösterilen alkoksitler kullanılır. Burada,  $M$ ; metal maddeyi,  $R$ ; alkil grubunu,  $n$ ; metalin değerine göre değişen alkoksi grubunun sayısını ifade eder. OR grubunun elektronegatif heteroatom içermesi sebebiyle, metal alkoksitler iyi birer reaktiftirler. OR'deki alkil grupları değiştirilerek fiziksel özellikler kontrol edilebilir.

Su miktarı, katalizörün cinsi, çözücünün derişimi, sıcaklık gibi faktörler hidrolizin hızını etkiler. Normal olarak alkoksitler alkolde çözünür ve asidik, bazik ya da nötr şartlarda su ile hidrolize uğrarlar. Asit katalizörler, polimerleri zayıf bağlarla bağlarken, bazik (alkali) katalizörler daha kuvvetli bağlarla bağlarlar. Destile su ile sıcak ortamda ( $>80$  °C) çalışıldığında daha kararlı bir kolloidal yapı oluşur [13-16]. Hidroliz tepkimesi sırasında, sudaki  $OH^-$  iyonu ile alkoksit grubundaki  $OR^-$  iyonu yer değışirler.

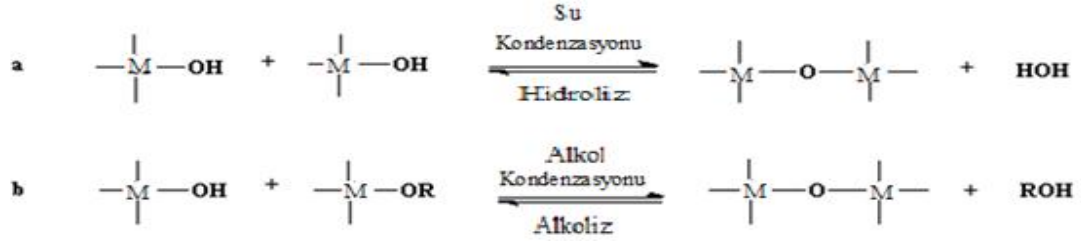


Şekil 2.2. Metal alkoksitlerinin hidrolizlemesi.

#### 2.2.6.2. Polimerleşme

Polimerleşme aşamasında hidrolizlenmiş  $M-OH$  molekülleri iki farklı tepkimeyle  $M-O-M$  bağlarını oluşturur (şekil 2.3. a ve b). Bu sırada oluşan işlem “kondensasyon” olarak tanımlanır. Kondensasyon işlemi, su kondensasyonu ve alkol kondensasyonu olmak üzere iki şekilde yürür. Su kondensasyonunda  $M-OH$  moleküllerinin,  $M-O-M$  moleküllerine dönüşümü sırasında  $H_2O$  açığa çıkarken (şekil

2.3a), alkol kondensasyonunda ROH grubu açığa çıkar (şekil 2.3b). Hidroliz ve kondensasyon reaksiyonları ile polimerik oksit yapısı oluşur. Çözeltideki polimerler kondensasyon reaksiyonu ile büyürler. Bu solden jele geçiş noktasıdır ve çözeltinin viskozitesindeki artış ile belli olur.



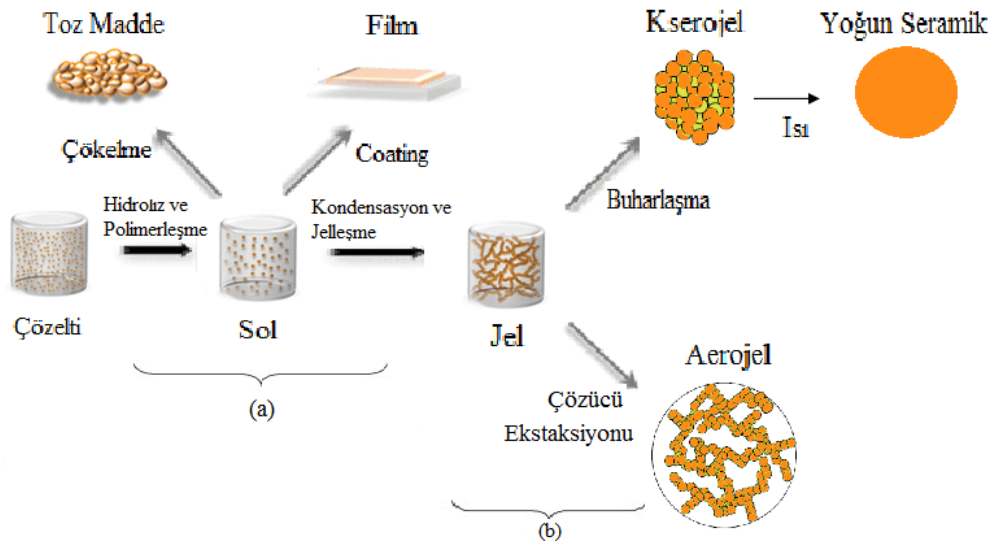
Şekil 2.3. Kondensasyon tepkimeleri; a) su kondensasyon tepkimesi; b) alkol kondensasyon tepkimesi.

Polimerizasyon sırasında oluşan çözeltiler, eklenen bir çözücünün katkısıyla dağıtılarak sol hazırlanır. Polimerleşmede kullanılan elektrolitler, koloidal taneciklerin yüzeyine tutunarak onların aynı cins yükle yüklenmesine neden olur. Aynı yüklü tanecikler birbirini iteceklerinden koloidal tanecikler birleşemez ve kararlı asıltılar halinde ortamda kalır. Kullanılacak asit miktarı ise ortamın pH değeri ile ayarlanır. Polimerizasyon bir dekoagülasyon olayıdır. (*Koagülasyon*; koloidal taneciklerin elektrik yükünün nötrlenmesi sonucu birleşip büyüyerek çökmesidir). Çözelti, negatif yüklü koloidal bir çözelti oluşturuyorsa, OH<sup>-</sup> iyonları ile (bazlarla), pozitif yüklü bir koloidal çözelti oluşturuyorsa, H<sup>+</sup> iyonları ile (asitlerle) polimerleştirilir. Çözeltiye verilen elektrolit gereğinden az veya çok olursa, peptitleşme meydana gelmez. Yüksek derişimdeki elektrolit, taneleri yüksüz bırakarak peptitleşmeyi önler. Az miktarda kullanıldığında ise verdiği yük yeterli olmayacağından çökelti durumu devam eder [15-16]. Seçilen asitin cinsi de peptitleşmeyi etkileyen önemli faktörlerden biridir. Asit derişimi çok düşük olduğunda, elektrik yükünün etkisi sağlanamaz. Bu şart birkaç kuvvetli asidin dışında hemen hemen tüm diğer organik asitlerin sol jel prosesinde kullanımını imkansız kılar.

### 2.2.6.3. Jelleşme

Sol içerisinde polimerizasyon ile oluşan monomerler bir araya gelerek nanoparçacıkları oluşturmaya başlarlar [16]. Jelleşme olayı, koloidal taneciklerin

şekilleri ile yakından ilgilidir. Jeli oluşturan moleküller birbirine zayıf veya kuvvetli bağlarla bağlanarak, aralarındaki boşluklarda sıvı bulunan iskelet şeklinde dokular oluştururlar. Bu dokular jel yapısını meydana getirir. Jel oluşumu, hazırlanmış olan çözelti için yeterli küçüklükte sol tanelerini oluşturur. Bu tanecikler yüzey yüklerinin elektrokimyasal etkileşimi ile bir ağısı yapısı meydana getirerek, çöktürülmüş katı taneciklerden jel oluşmasını sağlar. Daha sonra bu ağısı yapıdaki jeller gittikçe bütün yapıya yayılarak üç boyutta bir jel oluşumu sağlanmış olur [15-16].



Şekil 2.4. Sol-jel yönteminde iki sentez aşaması; (a) kolloidal solden film ve toz madde eldesi; (b) kolloidal solden jele dönüşüm.

#### 2.2.6.4. Kalsinasyon ve sinterleşme

Jel kurutulursa, daha yoğun malzeme elde edilir ve bu nedenle ısıl işlem den geçirilir [17]. Jelin yapısına ve oluşum şartlarına göre, ısıl işlem esnasında şu tepkimeler meydana gelir:

- Tuzların bozunması,
- Karbonlaşma veya atık organiklerin yanması,
- Kimyasal suyun uzaklaşması,
- Mikro gözeneklerin kaybolması,
- Yoğunlaşma.

Jelleşen yapı her malzeme grubuna göre ergime olmaksızın belli sıcaklıkta ısıtılarak kalsine edilir. Malzemede tanecikler arası boşluklar azalır. Kalsinasyon ve sinterleşme ile malzemenin mekanik dayanıklılığı da artmış olur.

## 2.2.7. Sol Oluşumunu Etkileyen Faktörler

### 2.2.7.1. Katalizör etkisi

Alkoksit içeren sol-jel tepkimeleri, tepkimenin hızını arttırmak amacıyla genellikle asit veya baz katalizörü varlığında gerçekleştirilir. Katalizör olarak asit kullanılması durumunda, OR grubunun protonlanması sağlanacağından, hidroliz basamağının hızı artacaktır. Baz kullanılması halindeyse hidroliz basamağı yavaşlayacaktır. Sonuçta oluşacak ürün de kullanılan katalizöre göre değişir. Asit katalizörü kullanıldığında daha doğrusal bir ağ yapı elde edilirken, baz katalizörü kullanıldığında yüksek dallanmaya sahip bir ağ yapısı elde edilir.

### 2.4.7.2. Suyun etkisi

Sol-jel sürecinde, su hem tepkime hızını hem de sonuçta oluşacak ürünü etkiler. Hidroliz reaksiyonun hızı, su miktarına birinci dereceden bağlıdır. Ortamdaki su miktarının artması ürünün dallanmış yapıda oluşmasını sağlar.

## 2.2.8. Sol Jel Yönteminin Avantajları ve Dezavantajları

Avantajları:

- Yüksek yüzey alanı ve serbest enerjiye sahip katılar daha düşük sıcaklıkta sinterleşir.
- Metal-alkoksit çözeltilerinin kullanımı ile fiber üretimi sağlanır (  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$ - $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Na}_2\text{OZr-SiO}_2$  ).
- Sıvı fazdan soğutma ile elde edilemeyen amorf yapıdaki katı cam malzemelerin üretimine imkan sağlanır (  $\text{CaO-SiO}_2$ ,  $\text{SrO-SiO}_2$ ,  $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ ,  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  ).



- Cam üzerinde ince  $\text{SiO}_2$  ve  $\text{TiO}_2$  ( $\leq 1\mu$ ) kaplamaların üretimine olanaklı hale gelir. Kaplanan yüzeylerin, kimyasal, elektrik ve optik özelliklerinin iyileştirilmesi sol-jel yöntemi ile sağlanır.
- Kontrol edilebilir şekil ve boyutlarda toz üretimi sağlanır (silika tozları).
- İkinci fazların ana faz içinde homojen dağılması sağlanabilir ( %0,3  $\text{TiO}_2$ - $\text{SnO}_2$  )

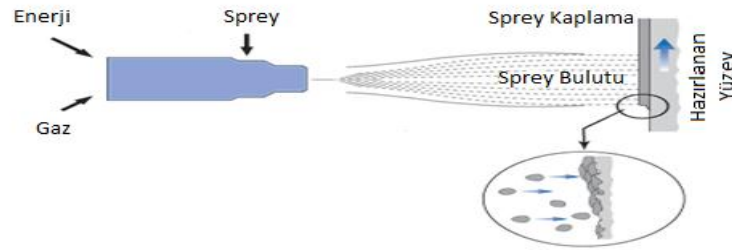
#### Dezavantajları:

- Üretilen tozların maliyeti yüksektir.
- Süreç uzundur ve işlem esnasında büzülme miktarı yüksektir.
- İnce gözenekler yapıda yer alabilir.
- Yapıda kalıntı hidroksit ya da kalıntı karbona rastlanabilir.

### 2.3. SOL-JEL PROSESİ İLE YAPILAN KAPLAMA YÖNTEMLERİ

#### 2.3.1. Püskürtme İle Kaplama Yöntemi

Kompleks şekilli camlar veya lambalar gibi eşyalar bu yöntemle kolayca kaplanabilmektedir. Püskürtme ile kaplama işlemi, hazırlanan aerosol çözeltisinin bir püskürtücü tabanca vasıtasıyla cam yüzeyine püskürtülmesi ile yürütülür (şekil 2.5).



Şekil 2.5. Püskürtme ile kaplama yönteminin gösterimi [18].

Püskürtme işlemi sırasında kaplanacak yüzeyin her noktasına aynı miktarda çözeltinin ulaşması sağlanmalıdır. Aksi takdirde kaplama kalınlığı farklılıkları ortaya çıkar. Püskürtme ile kaplama yöntemi daldırma yöntemine göre yaklaşık 10 kat daha hızlıdır ve bu yöntemle homojen kaplamalar yapılabilmektedir. Ancak, diğer kaplama yöntemlerine göre çözeltinin viskozitesi daha düşük olmalıdır. Bu sayede

oluşturulan küçük damlacıklar ile püskürtme işlemi daha etkili ve kaplama da daha verimli olacaktır.

### 2.3.2. Döndürme İle Kaplama Yöntemi

Döndürme ile kaplama yönteminde, kaplanacak camın arka yüzeyine vakum uygulanarak yüzey sabitlenir. 1.000-6.000 rpm arasında bir hız ile dönen camın ortasına çözelti damlatılarak 1-60s arasında döndürülmeye devam edilir. Çözelti, merkezkaç kuvvetinin etkisi ile camın ortasından kenarına doğru hareket eder. Elde edilen kaplama filmleri, döndürme hızı ve süresi ile orantılı olarak inceler. Homojen bir kaplamanın sağlanması için kaplanacak taşıyıcı yüzeyin dairesel olmasında fayda vardır. Döndürme yöntemi, mikroelektronik, optik lensler ve gözlük camlarının kaplanmasında kullanılmaktadır.



Şekil 2.6. Döndürme ile kaplama yönteminin gösterimi

### 2.5.3. Akış ile Kaplama Yöntemi

Akış yöntemi ile kaplama işlemi, eğimli bir şekilde duran taşıyıcı yüzeyine çözelti dökülmesiyle yapılmaktadır. Kaplama kalınlığı camın duruş eğimine, çözeltinin viskozitesine ve uçucuların sistemden uzaklaşma hızına bağlıdır. Bu yöntem ile büyük yüzey alanına sahip camlar rahatlıkla kaplanabilmektedir. Kaplama kalınlığının üstten alta doğru artması nedeniyle bu yöntem dezavantajlı olabilmektedir.



IS filmlerinde kullanılan  $\text{CeO}_2$  yüksek kırılma indisine sahiptir. Anodik ve katodik yük yoğunluğu yüksektir ve elektrokimyasal tepkimenin tersinir olması nedeni ile IS tabakalarında tercih edilir. Sol-jel metodu ile saydam şekilde hazırlanan  $\text{CeO}_2$  filmi, birçok araştırma grubu tarafından elektrokromik aletlerde iyon depolama tabakası olarak kullanılmıştır. Yapılan çalışmalarda,  $\text{CeO}_2/\text{LiClO}_4$  sisteminin elektrokimyasal olarak tersinir olduğu gözlenmiştir.  $\text{CeO}_2$  ince filminin yük depolama kapasitesi yaklaşık olarak  $14 \text{ mC/cm}^2$  civarındadır [23].

Fakat  $\text{CeO}_2$  filmleri uygulanan potansiyele ve sıcaklığa karşı dayanıksızdır [21]. İyon depolama tabakası kimyasal olarak dayanıklı olmalıdır. Bu yüzden  $\text{CeO}_2$  elektrokromik aletler için uygun bir karşı elektrot değildir.  $\text{CeO}_2$ 'nin dayanıklılığını arttırmak için birçok çalışma yapılmıştır ve bu nedenle,  $\text{CeO}_2$  filmleri; Ti, Si, Zr, Sn gibi metallerin oksitleri ile katkılanarak özellikleri araştırılmıştır [23-25]. Bahsi geçen elementlerinin iyonik yarı çapları küçüktür; bu da film kalınlığının istenilen incelikte olmasını sağladığından lityumun gidiş yolunu kısaltır [26-29].

IS tabakası olarak  $\text{CeO}_2\text{-SiO}_2$  ince filminin kullanıldığı çalışmalarda,  $\text{CeO}_2$  içine eklenen silisyum miktarı arttıkça iyon depolama kapasitesinin arttığı görülmüştür. Ayrıca  $\text{Li}^+$  iyonu giriş çıkışı sırasında filmin görünür bölge aralığında renksiz kaldığı ve filmin ortalama optik geçirgenliğinin %80 olduğu tespit edilmiştir. Sonuçta, bu filmin optikçe pasif ve yüksek iyon depolama kapasiteli bir karşı elektrot olarak elektrokromik camlarda kullanılabileceği belirtilmektedir [23].

Titanyum dioksit,  $1850^\circ \text{C}$  gibi çok yüksek erime sıcaklığına sahip olduğundan ötürü optik kaplama malzemesi olarak yaygın olarak kullanılmaktadır. Daha önce  $\text{CeO}_2$  ile çalışan araştırma gruplarından bazıları,  $\text{TiO}_2$  eklenmiş filmlerin yük kapasitesinde önemli derecede iyileşme gözlemlemişler ve artan  $\text{TiO}_2$  miktarı ile yüzey pürüzlülüğünün azaldığı görülmüştür.  $\text{CeO}_2$  filmi nanokristalin yapı oluştururken  $\text{TiO}_2$  eklenmesi ile filmler amorflaşmıştır [30]. Optiksel ve elektrokromiksel yapıları incelenen  $\text{TiO}_2\text{-CeO}_2$  filmlerinin, elektrokimyasal kararlılıkları nedeniyle, pasif ve tersinir özellikte bir iyon depolama tabakası için mükemmel bir tercih olabileceği belirtilmektedir [30-32].

Katkılanmış Ce-Ti oksit filmi, EC tabakası olarak hazırlanan katodik tungsten oksit yapısına karşı iyon depolama tabakası olarak kullanıldığında, elektrokromik aletin daha uzun süreli dayanıklılığa sahip olduğu ve tersinirlik gösterdiği tespit edilmiştir [31,32]. Başlangıç bileşenleri olarak belirli oranlarda  $Ti(OC_3H_7)_4$  ve  $CeCl_3 \cdot 7H_2O$ 'ın asetik asitin katalizörlüğünde kullanılmasıyla elde edilen  $CeO_2-TiO_2$  filmlerinde mükemmel iletim ve dayanıklılığa sahip şeffaf filmler elde edilmiştir. Bu filmlerin, görünür bölgede iyon depolama kapasitesi yaklaşık  $18.36 \text{ mC.cm}^{-2}$  dir. Bu çalışmalarda,  $CeO_2$  mol oranına eşdeğer olarak eklenen  $TiO_2$  ile elektrokromik özelliklerde iyileşmeler gözlenmiştir [1].

Zirkonyum dioksit,  $1727 \text{ }^\circ\text{C}$ 'nin altındaki sıcaklıklarda kimyasal kararlılığa sahip tek oksitidir. Daha yüksek sıcaklıklarda  $ZrO_2$ 'in bir kısmı  $ZrO$ 'e dönüşür ve oksijen açığa çıkar. Yüksek erime noktasına ( $2680 \pm 15 \text{ }^\circ\text{C}$ ), yüksek kırılma indisine, düşük termal iletkenliğe, yüksek elektriksel dirence ve yüksek sıcaklıkta iyonik iletkenliğe sahiptir.

Zirkonyum metali korozyona karşı dayanıklılığı ve nötron yakalama kesitinin az olması nedeniyle nükleer reaktörlerde yapı malzemesi olarak, erime noktasının yüksek olması nedeniyle ateşe dayanıklı malzemelerin yapımında, cam ve seramik endüstrisinde, düşük sıcaklıklarda süperiletken özelliği nedeniyle zirkonyum-niobyum alaşımları olarak süperiletken mıknatısların yapımında kullanılmaktadır [33].

Zirkonyum, ilginç geçiş metallere birisidir ve mükemmel özelliklerinden dolayı geniş kullanım alanı mevcuttur.  $ZrO_2$  geniş bant aralığına sahiptir ve görünür bölge ile yakın infrared bölgesinde saydamdır [34].  $ZrO_2$  filminin kırılma indisi yüksektir, dielektrik filmlerde katı elektrolit materyali, süperiletkenlerde tampon tabaka, koruma filmi olarak kullanılabilen ve IS tabakası olarak kullanıma da uygundur. Filmin maksimum optik geçirgenliği %93'tür [35, 36].

Seryum nitrat heksahidrat ve zirkonyum nitratın başlangıç maddesi olarak kullanılması ile hazırlanan  $CeO_2-ZrO_2$  ince filmi çalışmalarında, flor katkılı kalay oksit (FTO) iletken cam tabakası üzerinde ~543–598 nm kalınlığında saydam filmler oluşturulmuştur.  $CeO_2$  içine eklenen,  $ZrO_2$  'in kristalinliği arttırdığı ve filmlerin geçirgenliklerinin oldukça yüksek olduğu gözlenmiştir ( $T \sim 92\%$ ). En yüksek iyon depolama kapasitesinin hacimce %5 Zr içeren, 584 nm kalınlığındaki  $CeO_2-ZrO_2$  ince filmine ait olduğu ve film tabakasının 10000 çevrime dayanan elektrokromik kararlılığa sahip olduğu görülmüştür [37]. Film iletkenliğinin, katkılanan iyon ve onun derişimine bağlı olduğu,  $CeO_2-ZrO_2$  ince filminin, optikçe pasif karşı elektrot olarak elektrokromik aletlerde kullanılabileceği ve indirgenme/yükseltgenme süreçleri boyunca şeffaf kaldığı belirtilmiştir [37-39].

Ce, Ti, Zr oksitlerinin birleşimi ile çalışan bazı araştırma grupları, başlangıç maddeleri olarak  $Ce(NH_4)_2(NO_3)_6$  tuzu,  $Ti(OPr)_4$  ve  $Zr(OPr)_4$  çözeltileri ile izopropil alkol içerisinde hazırlayıp, sonik karıştırıcıda karıştırdıkları kaplama çözeltisini ITO cam üzerine kaplayarak ısıl işlem uygulamışlardır. Önce  $80^\circ C$ 'de 15 dakika bekletilen ve ardından yine 15 dakika  $450^\circ C$ 'de fırınladığı belirtilen  $CeO_2-TiO_2-ZrO_2$  filmine, lityum iyonları eklenmesiyle, iyon giriş çıkış sürecinin hızlandığı ve tersinirliğin arttığı gözlemlenmiştir. 100 nm kalınlığındaki tek bir uygulama ile kaplanmış film için yük yoğunluğu  $6 \text{ mC/cm}^2$  iken filmin 1800 çevrime kadar bozulmadan kaldığı ve filmin elektrokromik aletler için karşı elektrot olarak kullanılabileceği gösterilmiştir [40].

Yapılan çalışmalarda, filmlerin ışık geçirgenlikleri UV spektrometresi, yüzey morfolojileri AFM (atomik kuvvet mikroskobu), yapısal özellikleri X-Ray difraktometresi ile tespit edilmiş ve CV (döngülü voltametri) ölçümleri de alınmıştır. Anodik/katodik yük kapasitesi oranı 0,95 olarak bulunmuştur ve yüksek yük kapasitesi ile elektrokromik aletler için iyi bir karşı elektrot olarak kullanılabilirliği kanıtlanmıştır [41].

Sol jel metodu, düşük maliyetle geniş yüzeylere kolay uygulanabilmesi ve mikroyapı kontrolü sağlaması, düşük sıcaklıkta basit başlangıç maddelerinden,

oldukça homojen ve geniş yüzeye dağılabilen karışımlara olanak sağlaması nedeniyle, birçok metal oksit filminin hazırlanmasında tercih edilmektedir [42-44]. Sol-jel metoduyla hazırlanan filmlerin mikroyapı ve optik özelliklerini etkileyen birçok parametre vardır. Bunlar; solün kimyasal bileşimi ve derişimi, kaplama parametreleri, film kalınlığı, kaplama sıcaklığı ve nemi, kurutma süresi ve son ısıl işlem sıcaklığıdır [45]. Yapılan çalışmalarda, ısıl işlemin filmin elektrokromik, optik ve yapısal özelliklerini etkilediği belirlenmiştir. 100°C ile 500°C arasında ısıl işlem uygulanmasıyla, örneklerin yük yoğunluklarının 8,8'den 14,8 mC/cm<sup>2</sup> 'ye kadar arttığı görülmüştür [46].

## 2.5. TEZİN AMACI

Bu çalışmanın amacı, yüksek iyon depolama özelliği olan, Li<sup>+</sup> katkılı CeO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>, CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> ve CeO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> filmlerini iyon depolama tabakası olarak hazırlamak ve elektrokromik camlarda karşıt elektrot olarak kullanmaktır. Sol jel yöntemiyle hazırlanan çözeltilerden oluşturulacak bu tabakanın, eklenen başlangıç maddelerine bağlı olarak iyon depolama-taşıma kabiliyeti, filmlerin elektrokromik, optik ve yapısal özellikleri incelenecektir.

## 2.6. TEZİN ÖNEMİ

Bu çalışma ile, literatürdeki IS tabakalarının elektrokromiksel özelliklerinin geliştirilmesine bağlı olarak, kapalı mekanlarda ısı ve ışık düzenlemesi açısından yüksek oranda enerji tasarrufu sağlayabilen elektrokromik camların performans parametrelerinde artış sağlanacaktır.

### 3. MATERYAL VE YÖNTEM

#### 3.1. MATERYAL

##### 3.1.1. Kullanılan Kimyasallar

Amonyum seryum(IV) nitrat:

Kapalı formülü,  $Ce(NH_4)_2(NO_3)_6$ , molekül kütlesi 548,22 g/mol olan Merck markalı ve 102276 kodlu bileşik, deneylerde sol-jel yöntemiyle seryum dioksit oluşturma amacıyla kullanıldı.

Titanyum (IV) Propoksit:

Kapalı formülü  $Ti(C_3H_7O)_4$ , molekül kütlesi 284,22 g/mol olan Aldrich marka 253081 ürün kodlu, % 98 saflıktaki şeffaf ve viskoz sıvı, deneylerde sol-jel yöntemiyle titanyum dioksit oluşturmak için kullanıldı.

Zirkonyum (IV) propoksit çözeltisi:

Kapalı formülü  $Zr(C_3H_7O)_4$ , molekül kütlesi 327,57 olan Aldrich markalı ve 333972 kodlu, 1-propanol içerisinde çözündürülmüş ağırlıkça % 70'lik olarak hazırlanmış alınan viskoz sıvı, sol-jel yöntemiyle zirkonyum dioksit oluşturmak için kullanıldı.

Lityum Triflorometilsülfonat:

$LiCF_3SO_3$  kapalı formüllü, Aldrich markalı 282669 kodlu %96 saflıktaki lityum tuzu, sol çözeltilerine katkılanarak kullanıldı.

1-propanol:

Kapalı formülü  $C_3H_8O$  olan Merck markalı 100997 kodlu yüksek saflıktaki bileşik, titanyum ve zirkonyum propoksitleri çözerek sol çözeltisi hazırlamak için kullanılmıştır.



2-propanol:

$C_3H_8O$  kapalı formüllü, Merck marka 101040 kodlu, kaynama noktası 82,5 °C olan yüksek saflıktaki ürün, amonyum seryum (IV) nitrat çözeltisi hazırlamak için çözücü olarak kullanılmıştır.

Etil alkol:

$C_2H_6O$  kapalı formüllü, Merck marka 100983 kodlu, molekül kütlesi 46 g/mol ve kaynama noktası 78,3°C olan yüksek saflıktaki ürün, hazırlanan sol çözeltilerinde çözücü olarak kullanılmıştır.

### 3.1.2. Kullanılan Cihazlar

#### 3.1.2.1. X-ışınları toz difraktometresi (XRD):

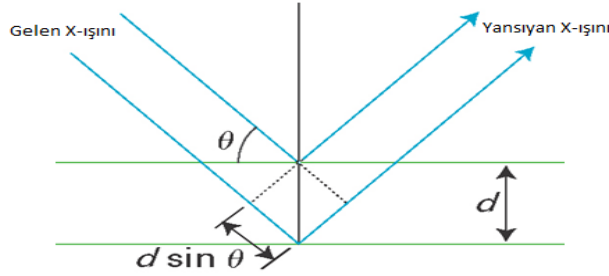
Sentezlenen filmlerin faz analizleri ve filmlerin amorf olup olmadığını kontrol için kullanılmıştır. Çalışmalarda Bruker marka D8 model cihaz kullanılarak X-ışınları toz kırınım desenleri ölçülmüş ve desenlerin tanısı için WinXpow paket programı kullanılmıştır.

Filmlerin iyon transferine uygunluğu, onların kristalin veya amorf oluşlarına bağlı olarak değiştiğinden öncelikle bunların amorf olup olmadıkları, şayet kristalin özellik gösteriyorlarsa, kristalin fazların niteliğinden emin olmak için bunların XRD ölçümleri yapılmıştır. Filmlerin yapısında kristalin fazlar varsa bunların oluşumunu önleyecek hazırlama yöntemleri geliştirilmeye çalışılmıştır. Çünkü amorf filmlerde gözeneklilik derecesi (yapısal serbest hacim) daha yüksek olduğu için iyon iletimi daha kolay gerçekleşmektedir.

Kırınım, birincil kaynak ışının, ışın yolu üzerindeki maddeyle etkileşmesi ile oluşan ikincil ışın dalgalarının birbiriyle girişim yapması ile meydana gelir. X-ışınları, atomlara ait elektronlar tarafından saçılır; kırınım, saçılmaya sebep olan ve aralarında kullanılan ışının dalga boyuna (~ 100 pm) yakın d mesafeleri bulunan periyodik düzenlilikteki örgü düzlemlerinin bulunması durumunda gerçekleşir. Saçılmayı, aralarındaki mesafe d kadar olan komşu paralel düzlemlerden olan

yansımaya eşdeğer sayarsak (şekil 3.1), birbiriyle destekleyici girişim yapan  $\lambda$  dalga boyuna sahip ışınların yansıma açısı, Bragg eşitliği (3.1) yardımı ile hesaplanabilir:

$$2d \sin\theta = \lambda \quad (3.1.)$$



Şekil 3.1. X-ışınlarının kristal düzlemlerinde kırınımına uğraması [51].

Oluşan kırınım desenlerinin şiddeti, kristalin yapının ayrıntısına ve içindeki atomların cinsine bağlıdır, çünkü atomun kırınım gücü sahip olduğu elektron sayısına ve onun hücre içindeki konumuna bağlıdır. Yansıma açıları ( $\theta$ ) ve şiddetlerinin ( $I$ ) elde edilmesi, gerisin geriye kristalin yapısı hakkında bilgi verir. Başlıca iki türlü x-ışınları kırınım tekniği vardır. Biri birkaç mikrometre veya daha küçük boyuttaki kristalitlerden meydana gelen polikristalin bir madde ile çalışan x-ışınları toz kırınım yöntemidir. Diğeri maddenin birkaç mikrometre veya daha büyük tek kristalleri ile çalışan x-ışınları tek kristal kırınım yöntemidir [47].

#### 3.1.2.2. Taramalı elektron mikroskobu (SEM):

Hazırlanan film yüzeylerinin morfolojisi, tanecik boyutları ve bunların dağılımı, film kalınlıkları, film yüzeyindeki gözenekler, düzensizlikler gibi yüzey kusurları SEM ölçümleriyle incelenebilmektedir. Bu filmlerin analizinde bilgisayar kontrollü ve EDX ataçmanlı Zeiss marka Supra 55 model dijital taramalı elektron mikroskobu (SEM) kullanılmıştır.

SEM ölçümlerinde, yüksek elektrik alanında hızlandırılmış elektron demeti yüzeye odaklanmakta ve bu elektron demeti ile yüzey taranmaktadır. Tarama sırasında elektron demeti ile yüzeydeki atom ve moleküller arasında meydana gelen etkileşim sinyalleri, sensörler yardımıyla algılanıp güçlendirilmekte ve bu sinyaller

katot ışını tüpünün ekranına aktararak görüntüye dönüştürülmektedir. Modern sistemlerde bu algılayıcılardan gelen sinyaller dijital sinyallere çevrilip bilgisayar monitörüne aktarılmaktadır.

Temel olarak taramalı elektron mikroskobu, tungsten, lantan hekzaborür katottan veya alan emisyonlu tabancadan (FEG) çıkan elektron demetleri ile, malzeme yüzeyinin taranması ve tarama sırasında elektron demetlerinin malzeme yüzeyi ile etkileşimine dayanır. Bu elektron enerjisi 200-300 eV'dan 100 keV'a kadar değişebilir. Bu amaçla, yoğunlaştırıcı elektromanyetik merceklerle toplanan, objektif merceği ile odaklanan elektron demeti, elektromanyetik saptırıcı bobinlerle örnek yüzeyine ulaşarak tarama işlemi gerçekleşir. Bir taramalı elektron mikroskobunda görüntü oluşumu temel olarak; elektron demetinin incelenen örneğin yüzeyi ile yaptığı fiziksel etkileşmelerin (elastik, elastik olmayan çarpışmalar ve diğerleri) sonucunda ortaya çıkan sinyallerin toplanması ve incelenmesi ilkesine dayanır.

Bunlardan ilki, gelen elektron demetindeki elektronların, malzemedeki atomlarla yapmış olduğu elastik olmayan çarpışma sonucu (yani örnek yüzeyinde bulunan atomlardaki elektronlara enerjilerini transfer etmesi ile) ortaya çıkan ikincil elektronlardır (secondary electrons). Bu elektronlar örnek yüzeyinin yaklaşık ilk 10 nm'lik bir derinliğinde ortaya çıkarlar ve bunların tipik enerjileri en fazla 50 eV civarındadır. İkincil elektronlar fotoçoğaltıcı tüp yardımıyla toplanıp, örneğin tarama sinyali konumuyla ilişkilendirilerek yüzey görüntüsü elde edilir.

Elektron demeti ile incelenen örnek yüzeyindeki malzeme arasındaki etkileşimde ortaya çıkan diğer bir elektron grubu ise geri saçılan elektronlar (backscattered electrons) adı verilen elektronlardır (bu elektronlar, yüzeye gelen elektron demeti ile aynı doğrultuda saçılırlar). Geri saçılma elektronları, bir fotoçoğaltıcı tüp tarafından tespit edilemeyecek kadar yüksek enerjiye sahip olduklarından, genellikle quadrant foto dedektörlerle (yani katihal dedektörleri) yardımıyla tespit edilirler. Bilindiği üzere bu tür dedektörler üzerine gelen

elektronların indüklediği elektrik akımın şiddetine göre çıkış sinyali verirler. Sonuç olarak ikincil elektronlar incelenen örneğin bileşimi hakkında bilgi verir [48].



Şekil 3.2. SEM cihazının şematik yapısı [49].

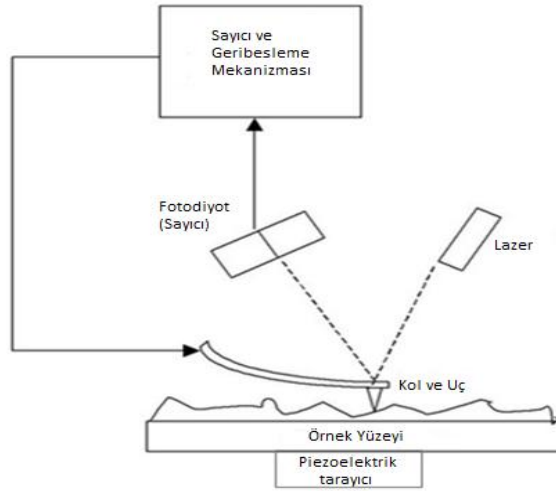
### 3.1.2.3. Atomik kuvvet mikroskobu (AFM):

Filmlerin gözenek boyutlarının ölçülmesi ve kaplama kalınlıklarını belirlemek amacıyla Park systems marka, XE-100E model AFM cihazı kullanılmış ve ölçümler non-contact modda film-cam sınır şeridi üzerinde tarama yapılarak alınmıştır.

AFM, çözünürlüğü çok yüksek bir kuvvet mikroskobudur. Esnek bir kol ve buna bağlı sivri bir uçtan oluşur. Uç, film yüzeyine yakın bir mesafeye getirilince, uç ile film yüzeyi arasında oluşan etkileşim kuvvetleri Hooke kanunu uyarınca kol ve ona bağlı ucun hareketine yol açar. Genellikle koldaki hareketlilik, kolun bir ucundan dedektöre (bir dizi fotodiyot) yansıtılan bir lazer ışını sayesinde ölçülür. Yüzey taraması temassız (noncontact), temaslı (contact) ve tıklama (tapping) modlarından birisiyle taranarak yüzeyin topografyası çıkarılır.

Eğer uç sabit bir yükseklikte tarama yaparsa, yüzeye çarpıp hasar oluşturma riski doğar. Bu nedenle genellikle uç ile yüzey arasındaki kuvveti sabit tutmak ve mesafeyi ayarlamak amacıyla bir negatif geri besleme mekanizması kullanılır. Tipik olarak numune, “z” yönünde hareket edip yüksekliği ayarlayan, “x” ve “y” yönünde

hareket edip taramayı sağlayan bir dizi piezoelektrik düzenek aracılığıyla taranır. Buna alternatif olarak, herbiri x,y,z yönlerine karşılık gelen üç piezokristalin üç-ayaklı düzeneği sayesinde tarama yapılabilir. Bu düzenek tüp tarayıcılarda görülen bozulmaları da ortadan kaldırır. Daha yeni düzeneklerde, tarama ucu dikey piezo tarayıcıya monte edilirken, incelenen örnek başka bir piezo grubu kullanarak x,y doğrultusunda taranır. Açığa çıkan  $z = f(x,y)$  haritası yüzeyin topoğrafyasını temsil eder [50-51].



Şekil 3.3. AFM'nin çalışma mekanizması [52].

#### 3.1.2.4. Diferansiyel termal/termogravimetrik analiz (DTA/TG)

Sol çözeltilerinden kaplanan camların, çözücüsünün uzaklaştırılması ve olgunlaşması için gereken sıcaklıklar veya elde edilecek filmlerin termal kararlılıklarının belirlenebilmesi için DTA/TG ölçümleri yapılmıştır. Ölçümler 10°C/dk ısıtma hızıyla 1200 °C'ye kadar Shimadzu marka TA-60 model DTA/TG cihazı kullanılarak yapılmıştır.

Termal analiz (TA), belirli bir maddenin sıcaklığını spesifik bir programa bağlı olarak ısıtırken maddenin fiziksel ve kimyasal özelliklerinde sıcaklığa bağlı olarak meydana gelen değişiklikleri izlemeye yarayan bir dizi ölçme tekniğidir.

DTA ile fiziksel ve kimyasal dönüşümlerdeki ısı alışverişleri ölçülür. İncelenecek örnek ve referans maddesi, eş zamanlı ve aynı koşullarda olmak üzere

bir fırında ısıtılır. Bu sırada fırın sıcaklığının lineer olarak artması sağlanır. Örnek maddesi ve referans maddesinin içinde birer termal çift bulunur. Termal çiftler birbirine bağlanırken örnek ve referans maddeleri arasındaki potansiyel farklarını ve dolayısı ile sıcaklık farkını ( $\Delta T$ ) ölçecek şekilde birbirlerine ters olarak bağlanırlar.

Örnek maddesi içinde ısı soğuran veya salan bir dönüşüm meydana gelmediği sürece örnek ve referans maddelerinin sıcaklıkları aynıdır ( $T_{\delta} = T_r$ ) ve ölçüm cihazında herhangi bir termal gerilimin meydana gelmemesi nedeni ile  $\Delta T = T_{\delta} - T_r = 0$  olarak ölçülür. Örnek maddesi içinde endotermik bir dönüşüm meydana gelirse, örnek maddesinin sıcaklığı  $T_{\delta}$  referans maddesinininkinin gerisinde kalır:  $T_{\delta 1} < T_{r1}$  ve ölçüm cihazı  $\Delta T_1 = T_{\delta 1} - T_{r1}$  değerine karşılık bir termal gerilim gösterecektir. Tam tersine ekzotermik bir tepkimede örnek maddesinin sıcaklığı ( $T_{\delta 2}$ ), referans maddesinin sıcaklığından daha yüksek olacaktır. Ölçüm cihazında  $\Delta T_2 = T_{\delta 2} - T_{r2}$  farkına karşılık olan bir gerilim ölçülür; ancak bu defa tersine bir ön işaretlerle. Kısaca incelenen sistemde meydana gelen endotermik ve ekzotermik dönüşümler kaydedilebilir. Ölçü aletinin çıkışı bir yazıcıya veya bir bilgisayara bağlandığında sıcaklık farkı, zamanın veya (ısıtma lineer ise) sıcaklığın bir fonksiyonu olarak izlenebilir [53].

### 3.1.2.5. UV-visible spektrofotometresi

Film optik geçirgenliğinin tespiti için görünür bölgede Analytik Jena marka, Specord 210 Plus model Uv-Vis spektrofotometresiyle ölçülmüş ve karşılaştırmalarda  $\lambda=550$  nm'deki ışık geçirgenlikleri esas alınmıştır.

### 3.1.2.6. Potansiyostat / Galvanostat

#### *Elektrokimyasal Analiz*

Elektrokimya, genel anlamda elektrik enerjisi üreten veya harcayan redoks (indirgenme-yükseltgenme) tepkimelerini inceler. Elektrokimyasal tekniklerde, elektrot-çözelti sistemine bir elektriksel etki uygulanarak sistemin verdiği yanıt ölçülür. Daha çok akım olarak ortaya çıkan bu yanıt, sistemin özellikleri hakkında bilgi verir. Hemen hemen bütün elektrokimyasal tekniklerde potansiyel, akım ve zaman parametreleri bulunur. Bu parametrelere tekniğin adında yer verilir. Örneğin,

voltametri, kronoamperometri, kronokulometri gibi adlandırmalarda sırasıyla potansiyel-akım, zaman-akım ve zaman-yük parametrelerinden teknik hakkında kabaca bilgi edinilebilir.

### *Voltametri*

Voltametri, Volt-am(pero)-metri kelimesinden türetilmiş olup, elektrokimyasal bir hücreye uygulanan potansiyelin sonucu olarak kimyasal değişim nedeniyle hücreden geçen akımın ölçüldüğü tekniklerin genel adıdır. Elde edilen akım-potansiyel eğrisine voltamogram adı verilmektedir. Hücrede elektrolizin ortaya çıkmasına neden olan potansiyel, uyarıcı sinyal olarak nitelendirilebilir ve sinyalin zamana bağlı olarak değişmesi sinyale dalga şeklini verir.

Voltametri deneyleri üçlü elektrot sisteminde gerçekleşir. Potansiyeli değişen elektrot, *çalışma elektrodu* adını alır. Çalışma elektrodu; incelenen elektrokimyasal olayın gerçekleştiği elektrottur ve işlevi elektrokimyasal ölçüm bölgesini oluşturmaktır. Çalışma elektrodu üzerinde maddelerin indirgenmesinden dolayı oluşan akıma *katodik akım*, yükseltgenmesinden dolayı oluşan akıma *anodik akım* denir. Bu elektrotlar amaca bağlı olarak soy (inert) veya soy olmayan metallere seçilebilir.

Potansiyeli deney süresince sabit kalan elektrot, *referans elektrottur*. Bu elektrot polarizlenmeyen elektrot olarak da tanımlanır. Referans elektrodun potansiyeli yeterince sabit olup, pil hücresinde potansiyeli ölçülen diğer elektrotlara kıyasla bir karşılaştırma görevi görür. Yeterince sabit teriminden kasıt, potansiyelindeki değişimin; akım, zaman ve değişkenlerdeki değişimlerden minimum ölçüde etkilenmesidir. Bu elektrotlar genel olarak ikinci türden metalik elektrotlar olarak bilinirler. Referans elektrot olarak  $Ag/Ag^+$ ,  $Ag/AgCl$ , SHE ve SCE yaygın şekilde kullanılır.

Üçüncü elektrot *yardımcı elektrottur*, bir diğer ifadeyle *karşı elektrottur*. Görevi, elektronlar için kaynak veya havuz oluşturmak ve böylece pil devresinden

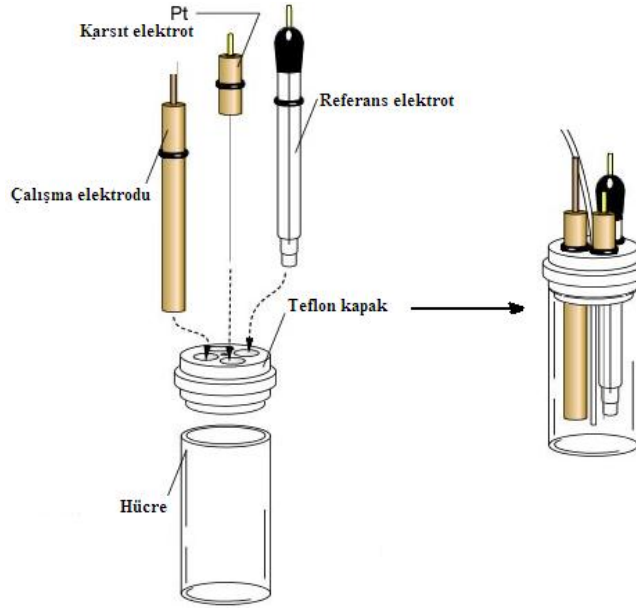
akımın geçmesini sağlamaktır. Çoğunlukla potansiyeli ölçülmez ve bilinmez. Genellikle soy metallerden seçilir.

Dengedeki bir elektrokimyasal hücreye dışarıdan denge potansiyelinden farklı bir potansiyel uygulanırsa, sistem yeniden dengeye ulaşmaya çalışır ve bu sırada çalışma elektrodunda bir tepkime meydana gelir, yani devreden akım geçer. *Bir voltametrik hücrede yer alan ve alanı çok küçük tutulan bir mikro çalışma elektrodu ile karşı elektrot arasına uygulanan ve değeri zamanla değiştirilen potansiyele karşı, çalışma elektrodu ile karşı elektrot arasında gözlenen akım ölçülür.* Voltametrde, herhangi bir maddenin elektrokimyasal davranışını incelemek için elektroda uygulanabilecek potansiyel aralığının sınırları, kullanılan çalışma elektrodu, çözücü ve elektrolitin türüne bağlıdır [54].

#### *Elektrokimyasal Hücreler*

Elektrokimyasal hücreler iki elektrotlu ve üç elektrotlu olmak üzere sınıflandırılabilir. İki elektrotlu hücrelerde bir çalışma elektrodu ile referans elektrodu bulunur. Referans elektrot uygun seçilmişse, potansiyeli çözülden akım geçmesiyle değişmez. Ancak bazı durumlarda referans elektrodun potansiyeli özellikle çözülti direncinden dolayı değişmektedir. Bu nedenle direnci düşük çözültinin kullanılması veya elektrodun birbirine çok yakın yerleştirilmesi gereklidir. Bu problemlerin ortadan kaldırılması için üç elektrotlu hücreler geliştirilmiştir. Üç elektrotlu sistemde çalışma elektrodu, referans elektrot ve karşıt elektrot bulunur (şekil 3.4). Üç elektrotlu hücrelerde çalışma elektrodu ve referans elektrodun yerleşme düzeni oldukça esnektir. Ek olarak diğer bir avantajı, akım referans elektrot üzerinden geçmez. Ek bir devreyle potansiyel çalışma elektrodu ile referans elektrot arasında kontrol edilirken, çalışma elektrodu ile karşıt elektrot arasındaki hücrenin akımı ölçülür [54].





Şekil 3.4. Üç elektrotlu elektrokimyasal hücre örneği

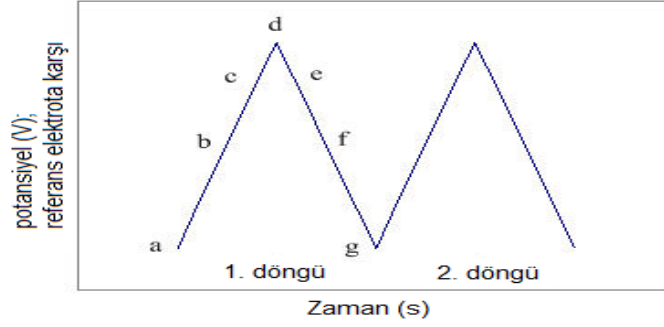
CHI marka 660D model potansiyostat cihazı ile yapılan ölçümler;

#### Döngülü Voltametri (CV)

Elde edilen filmlerin akım-potansiyel eğrilerinden, filmlerde meydana gelen redoks tepkimelerinin tersinirliğinin kontrolü ve çevrim sayılarının incelenmesi için *döngülü voltametri* (CV) ölçümleri, 3 elektrotlu sistemde, elektrotların  $\text{LiClO}_4$ 'ın propilen karbonat içerisindeki 0,1 M'lık çözeltisine daldırılması ve 50 mV/s tarama hızıyla, -1,8 V ile 1,8 V aralığında potansiyel taraması yapılarak alınmıştır.

Döngülü voltametri, gerilime bağlı olarak elektrokimyasal hücrede akımın ölçülmesi prensibine dayanan elektrokimyasal bir yöntemdir ve çalışma elektrodunun çevrimsel potansiyeline bağlı olarak bir akım ölçülür. Çalışma elektrodunun potansiyeli, sabit potansiyele sahip referans elektrota karşı ölçülür. Uygulanan potansiyele bağlı olarak şekil 3.5'teki gibi bir uyarma sinyali elde edilir. Bu gösterime sahip bir grafikte, tarama pozitiften başlanıp negatif yönde yürütülür: yani ve büyük (a) potansiyeli ile başlanır ve daha düşük (d) potansiyeline kadar taramaya devam edilir. Analitin indirgenmesi ve yükseltgenmesi için yeterli voltaja ulaşıldığı anı temsil eden potansiyel "d" ile temsil edilmektedir. Ters yönlü taramada ise, d değerinden g değerine kadar negatif potansiyelden pozitif potansiyele doğru

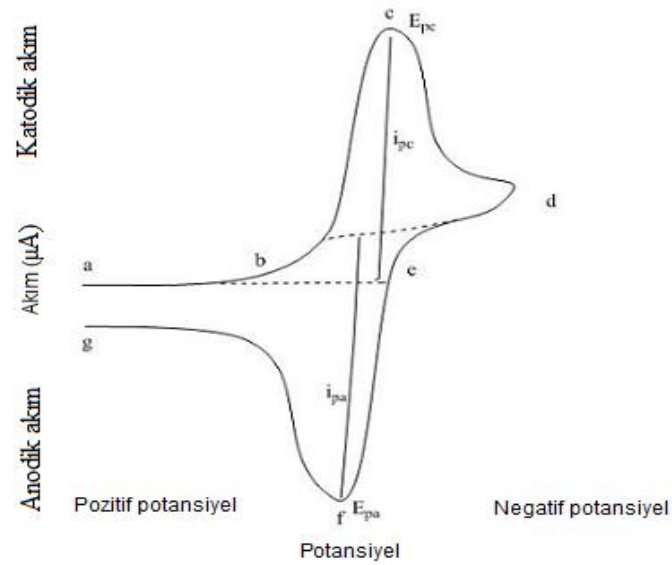
tarama yürütülür. Şekil 3.5'teki gösterimde, a noktasından d noktasına doğru indirgenme olayı, d noktasından g noktasına doğruysa yükseltgenme olayı gerçekleşmektedir.



Şekil 3.5. CV uyarma sinyalleri [55].

Bilinmelidir ki, başlangıçta pozitif tarama yapılırsa, ilk olarak yükseltgenme gerçekleşmektedir. Bu döngü tekrar edilebilir ve tarama hızı değiştirilebilir. Ayrıca, uyarma sinyalinin eğimi, kullanılan tarama hızını verir [56].

$M^+ + e^- \leftrightarrow M$  tersinir tepkimesindeki bir elektronun alınıp verilmesi, yani indirgenme ve yükseltgenme olayları sırasında elde edilen temsili bir döngülü voltametri grafiği şekil 3.6'da görülmektedir.



Şekil 3.6. Elektron alış-verişli sistemi temsil eden döngülü voltametri eğrileri

Şekil 3.6'daki gibi pozitif bölgeden negatif bölgeye doğru yapılan bir potansiyel tarama eğrisinde, başlangıç potansiyelinden (a), dönüm potansiyeline (d) kadar olan kısımda, *indirgenme olayı* gerçekleşmektedir ve elde edilen akım, *katodik akım* ( $I_{pc}$ ) olarak isimlendirilir. Bu akıma uygun düşen noktadaki potansiyel de *katodik potansiyel* ( $E_{pc}$ ) adını alır. Elektrot yüzeyindeki tüm maddeler indirgendiğinde  $E_{pc}$  potansiyeline ulaşılır. Dönüm potansiyeline (d) ulaşıldıktan sonra, potansiyel taraması negatif bölgeden pozitif bölgeye doğru ilerler ve g noktasında tarama tamamlanmış olur. Bu tarama yönünde *anodik akım* ( $I_{pa}$ ) oluşturulmuş olur ve *yükseltgenme olayı* gerçekleşir. Bununla bağlantılı olarak, f noktasındaki pik potansiyeli anodik pik potansiyeli ( $E_{pc}$ ) olarak adlandırılır ve bu potansiyelde elektrot yüzeyindeki tüm maddeler yükseltgenmiş haldedir.

Bir CV eğrisi incelenirken, öncelikli olarak taramanın negatiften pozitifte doğru mu, yoksa pozitiften negatife doğru mu yapıldığına dikkat edilmelidir. Şayet şekil 3.6'dakinin tersine, yani negatif potansiyel bölgesinden pozitif potansiyel bölgesine doğru tarama yapılmışsa, a'dan d'ye kadar olan kısımda yükseltgenme gerçekleşecek ve dolayısıyla elde edilen pik akımı anodik pik akımı ( $I_{pa}$ ), ilgili pik potansiyeli de anodik pik potansiyeli ( $E_{pa}$ ) olacaktır. Dönüm noktasından (d) sonra, negatif potansiyel bölgesine doğru dönerken indirgenme olayı gerçekleşeceğinden, elde edilen pik akımı katodik pik akımı ( $I_{pc}$ ), ilgili pik potansiyeli de katodik pik potansiyeli ( $E_{pc}$ ) olacaktır.

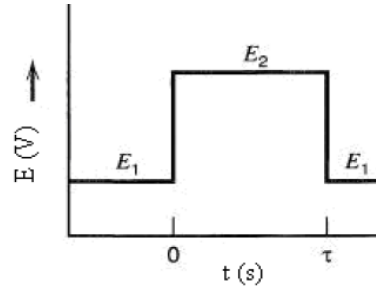
#### *Kronokulometri (CC)*

Anodik-katodik yük kapasitelerinin incelenmesi için yapılan kronokulometri ölçümleri, yine -1,8 V ile 1,8 V aralığında sınırlı potansiyellerde tarama yapılmış ve puls noktası olarak da 60 s esas alınmıştır.

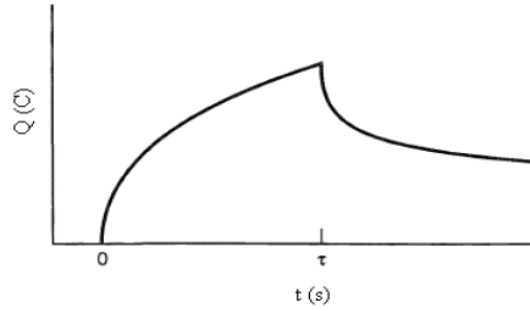
Kronokulometride öncelikle çalışma elektroduna herhangi bir indirgenmenin olmadığı bir E1 potansiyeli uygulanır. Sonra uygulanan potansiyel aniden E2 potansiyeline değiştirilir. E1 ve E2 potansiyeli seçilirken önce maddenin DC polarogramı veya CV'si alınır. Başlangıç potansiyeli (E1) olarak akımın henüz gözlenmediği artık akım bölgesindeki potansiyel seçilir. CV' nin pik potansiyelinin

biraz daha ilerisindeki bir potansiyel  $E_2$  potansiyeli olarak seçilir. Potansiyel  $E_2$  değerinde bir süre sabit tutulur. Ancak, deneyin güvenilir olabilmesi için  $E_1$  ve  $E_2$  potansiyelleri arasındaki zaman aralığının geniş tutulması gerekir. 100-300 ms'lik zaman aralığı deney için yeterlidir. Pratikte 1 ms-1000 ms arasındaki zaman aralığında tarama yapılır. Şekil 3.7'de kronokulometride potansiyel-zaman ilişkisi ve şekil 3.8'de kronokulometride yük-zaman ilişkisi gösterilmiştir.

Kronokulometri (CC) tekniğinde, deney süresince oluşan akım zamana karşı grafiğe geçirilir. Matematiksel metotla bu grafiğin integralinin alınması sonucunda toplam yük bulunur [57].



Şekil 3.7. Kronokulometride potansiyel-zaman ilişkisi



Şekil 3.8. Kronokulometride yük-zaman ilişkisi

#### *Empedans Spektroskopisi (EIS)*

Nyquist eğrilerindeki direnç değerlerine bağlı olarak iletkenliğin hesaplanabilmesi için empedans (EIS) ölçümleri, 10 Hz - 2E+6 Hz frekans aralığında ve 5 mV'luk genlik değerinde yürütülmüştür. Daha yüksek genlik değerleri film yüzeyini deforme ettiğinden bu değer bilerek düşük tutulmuştur.

Elektrik akımına karşı direnç gösterme tüm devre elemanlarının ortak bir davranışdır. Ohm yasası, bu gerçeklik üzerine kurulur; direnç elektrik potansiyeli (E) ile akım şiddeti (I) arasındaki orantı katsayısını ifade eder.

$$R = E/I \quad (3.2)$$

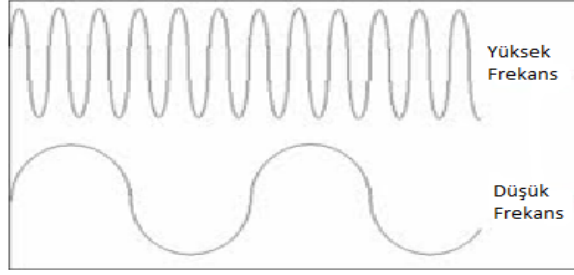
Buna göre her devre elemanına bir tür direnç gözüyle bakılabilir. İdeal bir dirençte;

1. Akım ve voltaj değerleri Ohm yasasıyla birbirine bağlıdır.
2. Direncin değeri, frekanstan bağımsızdır.
3. Direnç üzerindeki akım ve voltaj aynı fazdadır.

Fizik, çok fazla karmaşık davranış sergileyen devre elemanlarını içerir. Bu elemanlar, basit direnç kavramının tanımlanmasını zorunlu kılmıştır. Onun yerine daha genel bir devre parametresi olan *empedans* kullanılabilir. Direnç gibi empedans da, akıma karşı gösterilen direnci davranışın bir ölçüsüdür denilebilir.

Elektrokimyasal empedans belirlenirken elektrokimyasal hücreye AC potansiyeli uygulanarak ölçüm süresince akım şiddeti ölçülür. Hücre sinüzoidal bir potansiyel ile uyarıldığı için; bu potansiyele yanıt, bir AC akım sinyalidir. Bu akım sinyali Fourier serisinin toplamı olarak çözümlenebilmektedir [58].

Empedans spektroskopisinde direnci ölçebilmek için sisteme sabit bir potansiyel değerinde, belirli bir frekansta sinüzoidal bir akım verilir. Frekansın değeri arttıkça gönderilen sinüzoidal dalganın sayısı artar ve sistemin verdiği yanıtın süresi kısalmaya başlar (şekil 3.9). Ancak gönderilen akım ile sistemin verdiği yanıt arasında belirli bir gecikme meydana gelebilir. Bu gecikme faz farkı olarak adlandırılır. Şekil 3.10'da gösterilen genlik eğrisinde de görüldüğü gibi yeşil çizgiyle gösterilen sinüzoidal dalga gönderilen akıma aittir ve bu Nyquist eğrisinde beklenen direnci, yani hayali (imajiner) direnci temsil eder. Mavi çizgiyle gösterilen sinüzoidal dalga ise kaydedilen akımı gösterir, yani sistemin Nyquist eğrisinde ölçülen gerçek (reel) direnci temsil eder.



Şekil 3.9. Frekansa bağlı sinüzoidal dalga sayısı



Şekil 3.10. Empedans spektroskopisinde faz farkını gösteren sinüzoidal akımlar

Empedans spektroskopisiyle geniş bir frekans aralığında empedans ölçümleri yapıldıktan sonra, elde edilen veriler yardımıyla iletkenlik, kapasite, empedansın gerçek ve sanal kısımları gibi parametreler ayrı ayrı hesaplanabilmektedir.

## 3.2. YÖNTEM

### 3.2.1. Kaplama Yüzeyinin Seçimi ve Kaplamaya Hazırlanması

Kaplama yüzeyi olarak ön denemelerde mikroskop camı ve nihai denemelerde ise ITO camı tercih edilmiştir. Empedans ölçümleri ITO camları üzerine kaplanmış filmlerde yürütülmüştür. Çünkü empedans ölçümleri için iletken bir yüzeye ihtiyaç vardır. Kullanılan ITO camlarının, optik geçirgenlikleri %95 düzeyindedir.

Deneme çalışmaları sırasında, SEM, XRD, UV-Vis, AFM gibi tekniklerle karakterizasyon çalışmaları yapılırken, ölçümler mikroskop camı üzerine kaplanmış ince filmlerle yürütülmüştür.

Sol çözeltisinin cam yüzeyine daha iyi tutunabilmesi için cam yüzeyleri bir ön temizleme işlemiyle kaplamaya hazır hale getirilmiştir. Camlar temizlenirken %15'lik KOH çözeltisi içerisinde eldivenle ovulmuş, ardından saf su ile temizlenmiştir. Hemen sonrasında, %5'lik HNO<sub>3</sub> çözeltisi içerisinde yine eldivenle ovulmuş ve saf suyla durulanmıştır. Temizlenen camlar oda koşullarında ve temiz bir yerde dik konumda kurumaya bırakılmıştır.

### 3.2.2. Kaplama Çözeltilerinin Hazırlanması

Bu çalışmada, ilk aşamada, amonyum seryum(IV) nitrat, titanyum(IV) propoksit ve zirkonyum(IV) propoksit gibi başlangıç maddelerin önceden belirlenen stokiyometrik oranlarda, 1-propanol, 2-propanol veya etil alkol içerisinde çözüldü. İkinci basamakta, eklenen bu başlangıç maddelerinin toplam mol sayısının 2 katı kadar H<sub>2</sub>O ve yine baştaki toplam mol sayısının 1/5'i kadar HCl çözeltisi, başlangıç maddelerinin üzerine eklendi. Son olarak, baştaki giriş maddelerinin toplam mol sayısının % 10'u kadar lityum tuzu da çözeltiye eklenerek sol çözeltisi hazırlandı.

Burada, solün toplam derişimi 0.22 M olacak şekilde hesaplama yapılarak buna göre çözücü ortama eklendi. Elde edilen berrak koyu kırmızı sol çözeltisi, oda koşullarında ve aydınlık bir ortamda ağzı kapalı olarak, solün rengi berrak sarıya dönünceye kadar (ortalama 3 gün) jelleşmeye bırakıldı. Bu süreçte sol içerisindeki Ce<sup>4+</sup> iyonları, Ce<sup>3+</sup> iyonlarına indirgenmektedir ve sonuç olarak çözeltinin rengi kırmızıdan sarıya dönmektedir. Rengi sarıya dönen jelleşmiş vizkoz çözelti kaplamaya hazır hale gelmiş demektir.

### 3.2.3. Film Kaplama İşlemleri

Kısım 3.2.1’de belirtilen şekilde temizlenen camlar, kısım 2.3.4’te belirtilen şekilde hazırlanan ve kaplama ünitesine yerleştirilen kaplama çözeltilerinin içine, 10 cm/dk’lık bir hızla daldırılıp aynı hızla geri çekilerek kaplandı.

Kaplamada taşıyıcı yüzey olarak iletken cam kullanılmışsa, kaplama işlemi yapıldıktan sonra yalıtkan yüzeyi, şayet kaplamada mikroskop camı kullanılmışsa yüzeylerden birisi önce % 2’lik HF çözeltisiyle ardından saf su ile temizlendi. Bu şekilde tek yüzü kaplanmış camlar elde edildi. Filmlerin içindeki çözücünün yavaş yavaş buharlaşarak kuruması için, kül fırınında yavaş bir ısıtma hızıyla önce 100°C’de 15 dk, daha sonra filmlerin olgunlaşması için 450 °C’de yine 15 dk süreyle ısıtıldı. Ardından, oda sıcaklığına kadar kontrollü olarak soğutulan camlar, kül fırınından çıkarıldıktan sonra gerekli ölçümlerin yapılacağı zamana kadar tozsuz ve nemsiz bir ortamda beklemeye bırakıldı.



## 2. TARTIŞMA VE BULGULAR

Bu çalışmada, elektrokromik camlarda iyon depolama tabakası olarak kullanılmak üzere, sol jel yöntemi kullanılarak, Ce, Ti, Zr, gibi elementleri içeren başlangıç maddelerinden ince filmler hazırlandı. IS tabakasının özelliklerini geliştirmek amacıyla, *kısım 3.2.2*'de anlatılan miktarlarda H<sub>2</sub>O ve HCl içeren, molce % 10 LiCF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub> katkılı, farklı oranlarda hazırlanan CeO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>, CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> ve CeO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> filmleri, mikroskop camı, ITO ve FTO camları üzerine kaplandı. Çözücü olarak, eklenen oranlardaki Ce(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>6</sub> tuzunu çözebilecek kadar 2-propanol eklenip, gerekli çözelti hacimleri 1-propanol ile tamamlanmıştır. Başlangıç maddelerine bağlı olarak iyon depolama-taşıma kabiliyetinin incelenmesi ve yüksek iyon depolama kabiliyetine sahip filmlerin karakterize edilmesi için, filmlerin optiksel, fiziksel ve elektrokimyasal özellikleri incelendi.

Mikroskop camı, ITO ve FTO yüzeyine kaplanmış filmlerin kalınlıkları ve yüzey görüntüleri SEM ve elementel analizleri ise EDX tekniği kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Hazırlanan filmlerin amorf olup olmadığının tespiti için XRD desenleri alınarak en uygun amorf filmler belirlenmiştir. Görünür bölgedeki optik geçirgenlikleri UV-vis spektrofotometresi ile belirlenmiş ve  $\lambda=550$  nm'deki geçirgenlikler baz alınmıştır. Yüzey gözenekliliği ve film kalınlıkları AFM ölçümleriyle tespit edilmiş ve filmlerin termal kararlılıkları ise DTA/TG tekniği ile yapılan ölçümlerle belirlenmiştir. ITO veya FTO yüzeyine kaplanarak hazırlanan filmlerin, döngülü voltametri, kronokulometri ve empedans ölçümleri alınmış, (4.1) eşitliği kullanılarak empedans tekniği ile iletkenlikleri hesaplanmıştır;

$$\sigma = \frac{d}{l} \frac{1}{R} \quad (4.1.)$$

Burada  $\sigma$ ; filmin iletkenliğini,  $d$ ; filmin kalınlığını,  $l$  = ölçüm alınan yüzeyin alanını,  $R$ ; filmin direncini temsil etmektedir.

Çalışmalarda çözelti içindeki katkıların oranları ve kodları çizelge 4.1’de verilmektedir. Bu sol çözeltileri kullanılarak kaplanan ITO, FTO ve mikroskop camları üzerindeki filmlerin karakterizasyonu aşağıda irdelenmiştir.

Çizelge 4.1. Hazırlanan film bileşimleri ve kodlamaları.

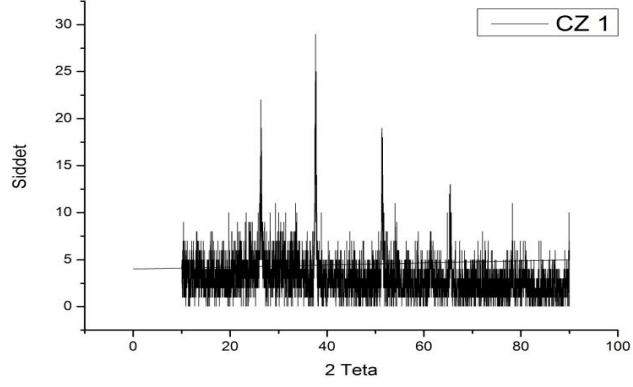
BİLEŞENLER	Hazırlanan İnce Filmler	
	Ce, Ti, Zr Oksitin mol oranları (n/n)	Kodu
Ce/Ti	60/40	CT1
	50/50	CT2
Ce/Zr	50/50	CZ1
Ce/Te/Zr	50/10/40	CTZ1
	50/20/30	CTZ2
	50/30/20	CTZ3
	50/40/10	CTZ4
	23/45/32	CTZ5
	25/35/40	CTZ6

#### 4.1. IS FİLMLEİNİN KARAKTERİZASYONU

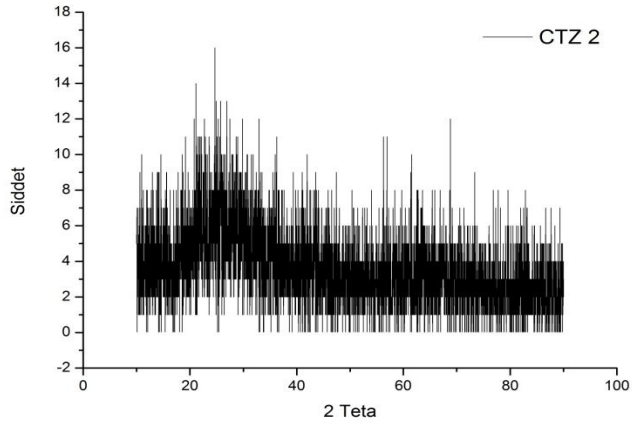
##### 4.1.1. XRD Ölçümleri

Farklı oranlarla hazırlanmış, ancak lityum tuzu katkı oranı hepsinde aynı tutulmuş bazı filmlerin XRD toz desenleri şekil 4.1-4.2-4.3’de görülmektedir. Grafiklerden de anlaşılacağı gibi Ce, Ti ve Zr oksit filmlerinin yapısı genellikle istenilen şekilde amorf özellik göstermektedir. Ancak filmlerde zirkonyum oksit oranının artırılmasıyla, filmlerde kristalin fazlar görülmeye başlanmıştır. Bunun aksine, titanyum oksit oranı artırıldığında yapıların giderek amorf olduğu görülmektedir. Bunun yanında amorf filmlerin XRD deseninde lityum tuzlarından kaynaklı ufak kristalin fazlar bulunabilmektedir.

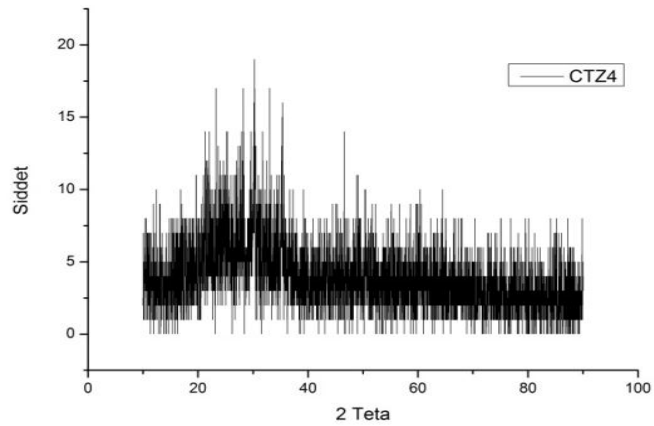
Şekil 4.3’de görüldüğü gibi  $TiO_2$  oranının molce % 40 olduğu Ce-Ti-Zr karışımlarından hazırlanan bir filmin XRD toz deseni, yapının istenildiği gibi amorf olduğunu göstermektedir.



Şekil 4.1. Bileşen oranı 50/50 (n/n) olan Ce/Zr oksit filminin XRD toz deseni



Şekil 4.2. Bileşen oranı 50/20/30 (n/n) olan Ce/Ti/Zr oksit filminin XRD toz deseni



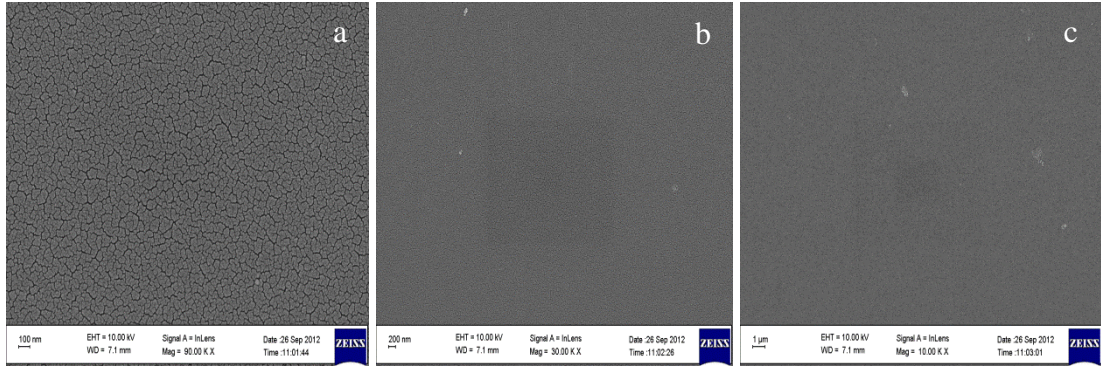
Şekil 4.3. Bileşen oranı 50/40/10 (n/n) olan Ce/Ti/Zr oksit filminin XRD toz deseni

Titanyum içermeyen CZ1 filminin, XRD toz deseninde geniş bir  $2\theta$  aralığına yayılmış tepenin bulunmayışı, aksine net net yansımaların bulunması filmin kristalin faz(lar) içerdiğini göstermektedir. Zirkonyum miktarı fazla ince filmlerde yapı kristalin özellik göstermektedir. CZ1 filmindeki Ce miktarı sabit tutulup, sırasıyla %20 ve %40 oranında titanyumun eklenerek oluşturulan filmlerde (CTZ2 ve CTZ4) giderek yayvan toz desenlerinin oluştuğu ( $2\theta$ : 10-40 arasına varan) ve net yansımaların kaybolmaya başladığı görülmektedir (şekil 4.2 ve 4.3). Ayrıca, Ti artışıyla birlikte amorfliğe işaret eden yayvan tepenin şiddetinin de arttığı gözlenmiştir. XRD analizleri sonunda, CTZ2, CTZ3, CTZ4, CTZ5 ve CTZ6 olmak üzere hemen hemen tüm Ce/Ti/Zr oksit filmlerinin amorf olduğu görülmüştür.

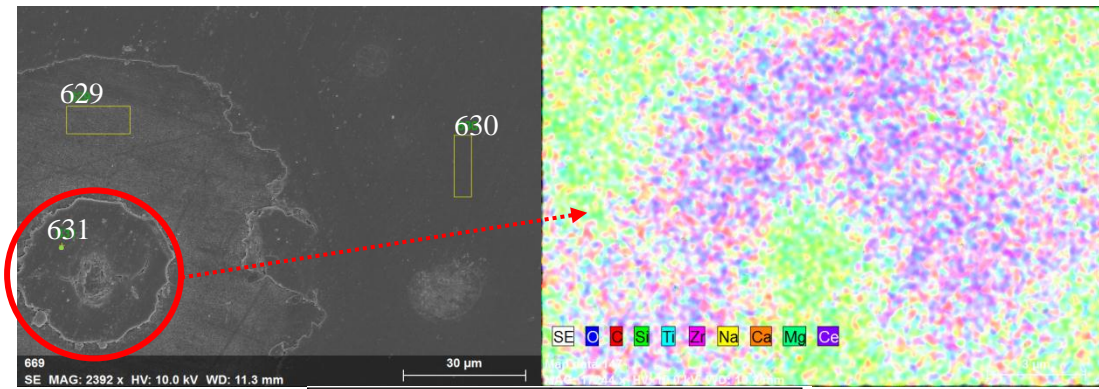
#### 4.1.2. SEM Görüntüleri ve EDX sonuçları

Hazırlanan ince filmlerin yüzey profilleri incelenerek yüzey yapılarının homojen olup olmadığı SEM görüntüleriyle belirlenmiştir. Şekil 4.4'te bazı filmlere ait SEM görüntüleri verilmiştir. SEM görüntülerinden (şekil 4.4 ve EK 1) kolayca görülebileceği gibi filmler homojen bir yapıya sahiptirler. Ancak bazı filmlerde dar alanlarda lekelenmeler mevcuttur (şekil 4.5). Az da olsa lekelenmeler bir olasılıkla yeterli bir karıştırma yapılmaksızın kaplanmasından ya da kaplanacak yüzeyin yeterince temizlenememiş olmamasından kaynaklanabilir. Ayrıca kaplamadan sonra filmlerin kurutma işleminin gereğinden daha hızlı yürütülmesi halinde, çözücünün hızlı buharlaşması ile oluşan buhar kabarcıklarından kaynaklanabileceği de düşünülmektedir. Bu SEM görüntülerine ait filmlerin XRD toz desenleri, filmlerin ileri derecede amorf olduğunu ve kristalin fazlar içermediğini göstermektedir.

SEM tekniği ile yüzeyinde lekelenmeler tespit edilen CTZ filmlerinde lekelerin bulunduğu konumlarda yapılan element analizleri ve EDX yöntemleri kullanılarak incelenmiş ve lekelerin içerdiği Ce, Ti, Zr elementlerinin dağılımı belirlenmiştir (şekil 4.5).



Şekil 4.4. Amorf bir Ce/Ti/Zr oksit filminin farklı ölçeklerde SEM görüntüleri a) 100 nm b)200 nm c) 1μm



Örnek No	% Kütle Oranı		
	Ce	Ti	Zr
629	5,63	-	0,00
630	14,24	2,18	0,00
631	24,99	4,74	2,20
<b>Ortalama Değer</b>	<b>14,95</b>	<b>3,46</b>	<b>0,73</b>

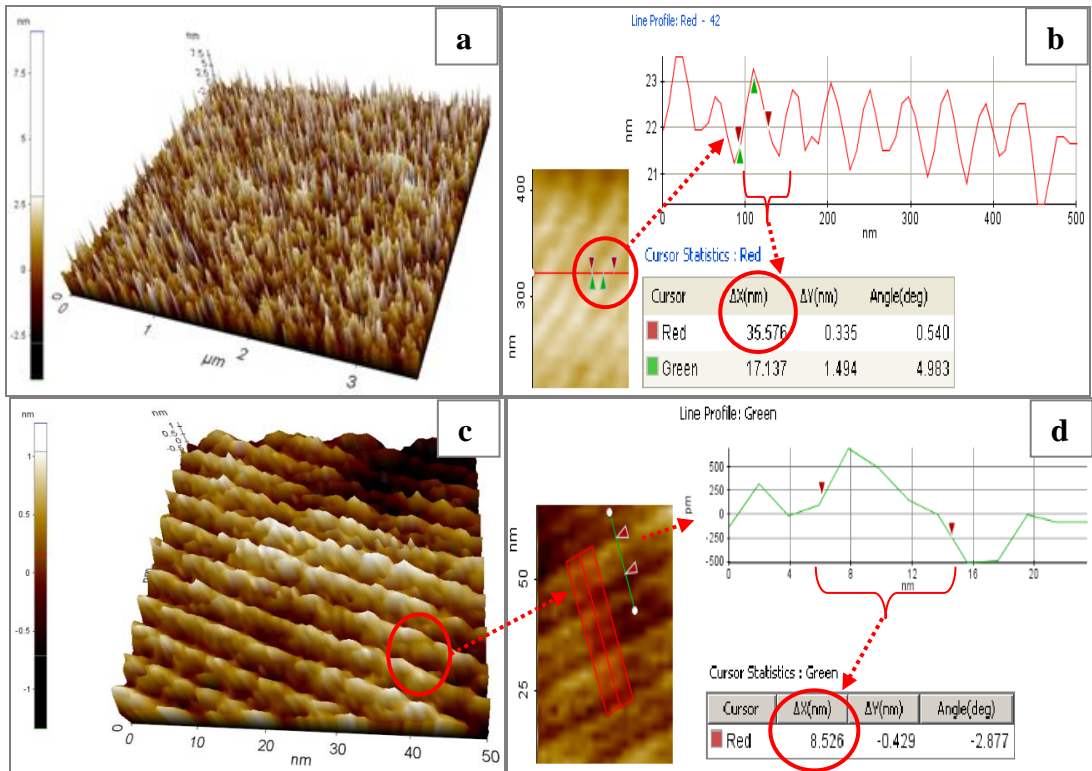
Şekil 4.5. SEM görüntülerindeki lekelerin bulunduğu, numaralandırılmış bölgelere ait EDX yöntemi ile belirlenen element dağılımları

Şekil 4.5'te verilen kütle oran değerlerinden, Ce, Ti ve Zr elementlerinin 631 numaralı bölgede yoğunlaştığı görülmektedir. 629 nolu bölgede ise, camın yapısından kaynaklanan Si, Mg gibi elementlere daha yoğun olarak rastlandığı ve kaplama maddelerinin cam yüzeyine fazla tutunamadıkları anlaşılmaktadır. Dolayısıyla, bu bölgedeki lekelerin kirlilikten kaynaklı olduğu öne sürülebilir. Bu tür lekelenmelerin giderilmesi için filmler daha uzun temizleme işleminden geçirilmiş ve daha dikkatli ovulmuştur. Gözenekli film oluşumlarının önlenmesi için de ısıtma uygulamaları daha yavaş bir hızla yürütülmüştür.

#### 4.1.3. Filmlerin AFM Görüntüleri

Filmlerin gözenek boyutlarının  $Li^+$  iyonlarının geçişine izin verecek kadar büyük olup olmadığının belirlenmesi ve kaplama kalınlıklarının belirlenmesi için temassız (non-contact) modda AFM görüntüleri alınmıştır. Kaplama kalınlığının tespiti için yapılan ölçümlerde, filmin taşıyıcı yüzeyle sınır oluşturduğu bölgelerde ölçümler alınmıştır.

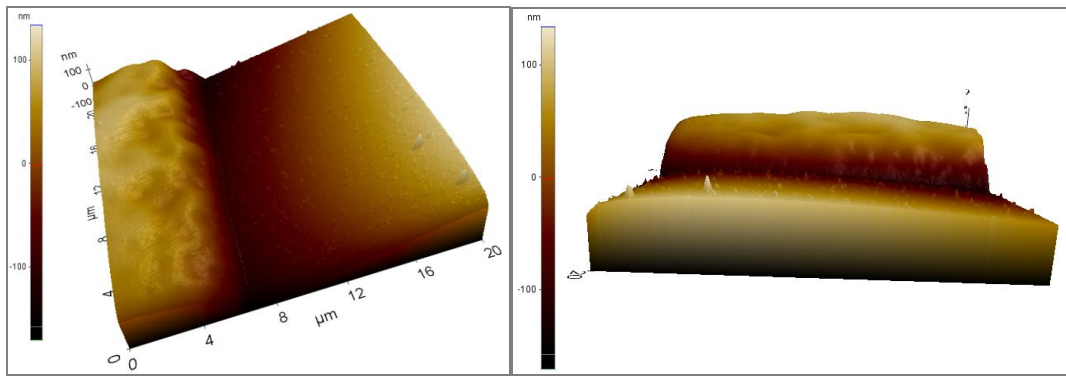
AFM görüntüleri yapının homojen olduğunu (şekil 4.6a) ve düzenli sıralanmış gözeneklerin (şekil 4.6c) boyutlarının yaklaşık 8-35 nm arasında değiştiğini (şekil 4.6b ve d) göstermektedir.



Şekil 4.6. Ce/Ti/Zr oksit filmlerinin AFM yüzey görüntüleri; a) Homojen kaplanmış filmin 3 µm ölçekli yüzey görüntüsü, b) Yüzeydeki gözeneklerin boyutları, c) Düzenli sıralanmış gözeneklerin 50 nm ölçekli yüzey görüntüsü, d) Dar gözenekli bölgeden seçilmiş işaretli bölgedeki gözenek boyutları

İşretli bölgelerdeki gözenek boyutları,  $\Delta x$  simgesiyle şekil üzerinde vurgulanmıştır. Tespit edilen bu gözenek boyutları, elektrolit üzerinden gelen ve pikometre mertebesinde yarıçapa sahip  $\text{Li}^+$  ve  $\text{CF}_3\text{SO}_3^-$  iyonlarının rahatça hareketine izin verecek büyüklüktedir. Bu da hazırlanan filmlerin yapı olarak karşı elektrota uygunluğunun bir göstergesidir.

Filmlerin kalınlık incelemeleri AFM tekniği ile gerçekleştirilmiş ve değişik bileşime sahip Ce/Ti/Zr oksit filmlerini temsilen kalınlık ölçümün sonuçları ve görüntüleri şekil 4.7’de verilmiştir.



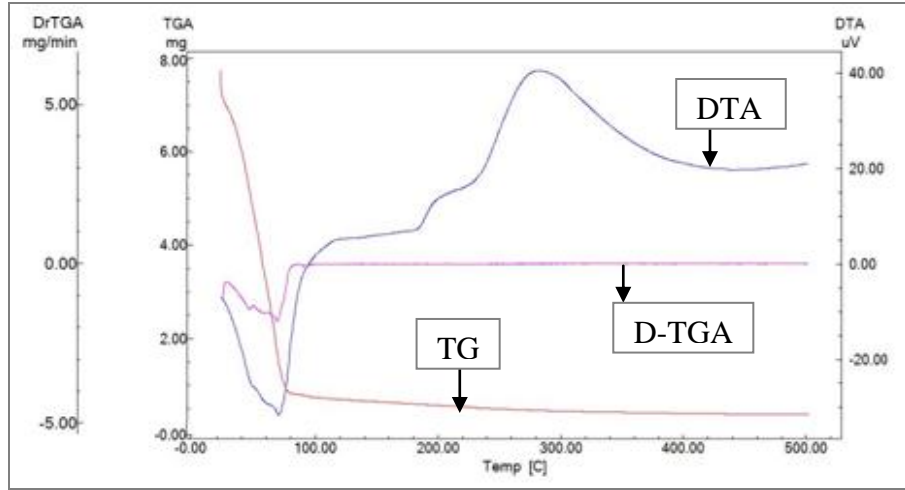
Şekil 4.7. Bir Ce/Ti/Zr oksit filminin (CTZ6) farklı açılardan alınmış 3 boyutlu AFM kalınlık görüntüleri

Yukarıdaki gibi kaplama ve cam sınırından yapılan bir ölçümde, film kalınlığının 200 nm civarında olduğu belirlenmiştir. Bunun yanında, hazırlanan filmlerin kalınlığının 40 nm ile 1,4  $\mu\text{m}$  aralığında değiştiği görülmüştür (kısım 4.6, çizelge 4.3). Bu kalınlık değerleri ve empedans tekniği ile elde edilen direnç değerleri kullanılarak filmlerin iletkenlikleri hesaplanmıştır (kısım 4.6). Ancak, kaplama sınırının net olmaması ya da kaplamaların farklı noktalarda aşırı kalınlık farkı göstermesi nedeniyle, bazı filmlerin kalınlığı AFM tekniği ile belirlenememiştir.

#### 4.1.4. DTA/TG Eğrilerinin İncelenmesi

Filmlerin termal kararlılıkları onların kullanım aralığı bakımından önemli olduğu için hazırlanan filmlerin termal kararlılıkları da incelenmiştir. Değişik

bileşime sahip Ce/Ti/Zr oksit sol çözeltilerinden hazırlanan filmleri temsilen bazı filmlere ait bir DTA/TG diyagramı şekil 4.8’de verilmiş ve literatürde verilen ölçümlere benzer şekilde bazı endotermik ve ekzotermik pikler gözlenmiştir [40].



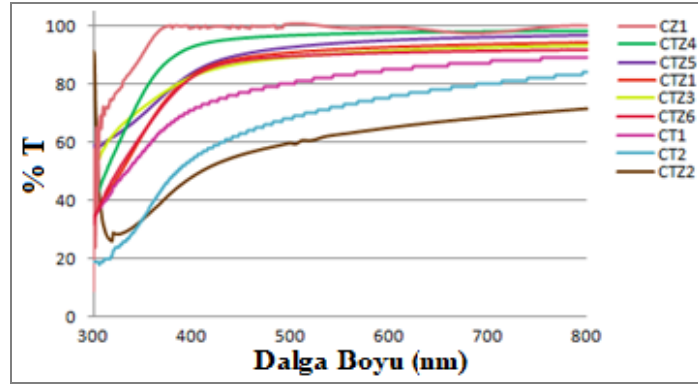
Şekil 4.8. Lityum iyonu katkılı bir CTZ oksit filminin DTA/TGA/D-TGA eğrileri

Şekil 4.8’deki TG eğrisinin türevi olan D-TGA eğrisinden görüleceği gibi film bozunması tek aşamada gerçekleşmekte ve kütlece %90 civarında bir kütle kaybına uğramaktadır. Bu durum DTA eğrisinde yaklaşık 90°C’de endotermik bir pik olarak kendini göstermektedir. Bu kütle kaybı seryum tuzunun kondensasyonu sonucu uzaklaşan su ve organik türlerden kaynaklanmaktadır. Yaklaşık 290°C’de görülen ekzotermik pik ise literatürde de belirtildiği gibi amorf seryum oksitin kristallenmesinden kaynaklanıyor olabilir ancak 290°C’nin üzerine çıkıldıktan sonra alınan XRD ölçümleri oksit karışımında kristalin bir fazın varlığını doğrulamamaktadır.

#### 4.1.5. Optik Geçirgenlik Ölçümleri

Elektrokromik düzeneklerde ışık geçirgenliğinin renksiz halde olabildiğince yüksek ve renkli halde iken ise olabildiğince düşük olması arzu edilir. İyon depolama tabakasının da çalışma elektrodundaki renklenme-solma süreçlerinde yüksek ışık geçirgenliğini koruması ve kendisinin renklenmeye katkı vermemesi tercih edilir. Bu çalışmada, bu yüzden filmlerin optik geçirgenlikleri de incelenmiştir. Bu filmlerin dalga boyuna karşı ölçülen optik geçirgenlik grafikleri şekil 4.9’da görülmektedir.





Şekil 4.9. Hazırlanan filmlerin dalga boyuna karşı optik geçirgenlikleri

Ce/Ti/Zr filmlerinin ışık geçirgenlikleri tüm görünür bölgede ölçülmüş ve  $\lambda=550$  nm dalga boyundaki film geçirgenlikleri çizelge 4.2'de birlikte verilmiştir.

Çizelge 4.2. Daha önce kodları verilen filmlerin optik geçirgenlikleri.

İnce Film Kodu	$\lambda=550$ nm'deki optik geçirgenlik (%)
CT1	83,0
CT2	72,0
CZ1	99,2
CTZ1	91,8
CTZ2	62,8
CTZ3	90,5
CTZ4	97,5
CTZ5	93,9
CTZ6	90,3

#### 4.1.6. Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi (EIS) Ölçümleri

EIS tekniği ile ölçülen veriler kullanılarak filmlerin iletkenlik değerlerinin hesabında;

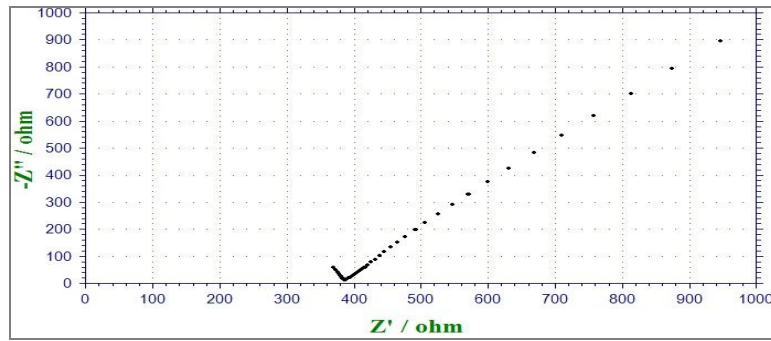
$$\sigma = \frac{d}{l} \frac{1}{R} \quad (4.1.)$$

formülü kullanılmıştır. Burada,  $\sigma$  iletkenlik,  $d$  filmin kalınlığı,  $l$  ölçülen yüzeyin alanı,  $R$  filmin direncini temsil etmektedir. Direnç değerleri empedans ölçümlerinde Nyquist eğrilerinden (4.10, 4.11, gibi), film kalınlıkları ise AFM ölçümleriyle

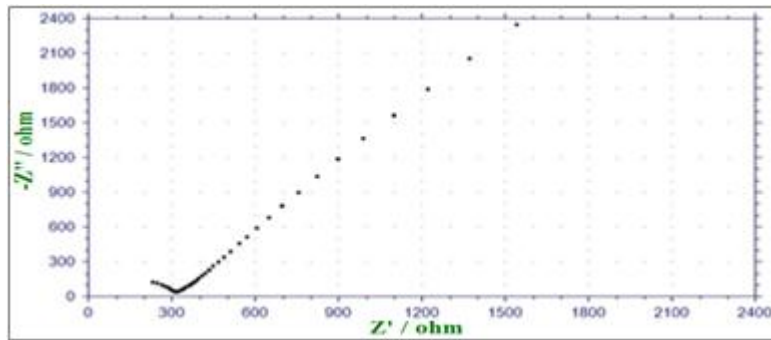
belirlenerek filmlerin iletkenlik değerleri hesaplanmıştır. Ölçümler sırasında yüzey büyüklüğü  $l=1 \text{ cm}^2$  lik kaplamalar yapılarak tüm filmlerde sabit tutulmuştur.

Empedans spektroskopisi ölçümlerinden elde edilen Nyquist grafiklerinde, y eksenindeki  $Z''$  ifadesi sistemden beklenen direnci temsil eder ve *hayali direnç* olarak isimlendirilir. Sistemden ölçülen *gerçek direnç* ise absis ekseninde  $Z'$  ile temsil edilir. Dolayısıyla, formül 4.1'de filmlerin direnç değerleri ( $R$ ) yerine yazılırken, absis ekseninde verilen  $Z'$  değerleri dikkate alınmalıdır.

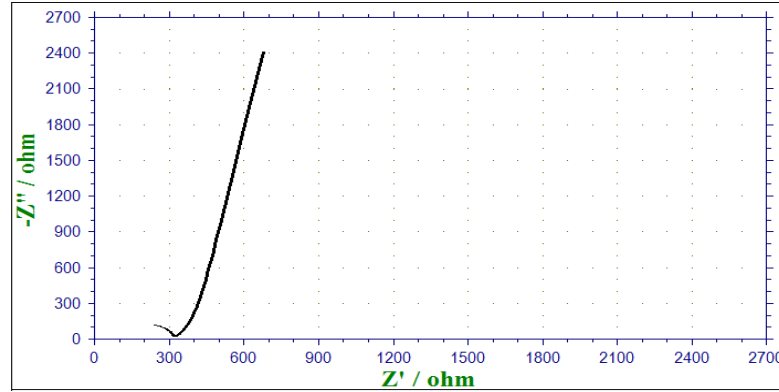
Nyquist eğrilerinin  $Z'$  ekseninde, "0 ohm" değerinden dönüm noktasına kadar olan kısım (şekil 4.10'da yaklaşık 380 ohm'a kadar), elektrotların içine daldırıldığı çözeltinin direncine karşılık gelir. Bu dönüm noktasından sonraki değerler ise, filmin kendisine ait direnç değerlerini temsil eder. Formülde direnç değeri yazılırken, dönüm noktasındaki  $Z'$  değeri (şekil 4.10'da  $\sim 380 \Omega = 3,8 \cdot 10^2 \text{ S}^{-1}$ ) esas alınır.



Şekil 4.10. FTO camı üzerine kaplanmış CT1 filmine ait Nyquist eğrisi



Şekil 4.11. FTO camı üzerine kaplanmış CTZ1 filmine ait Nyquist eğrisi



Şekil 4.12. Boş FTO camına ait Nyquist eğrisi

Empedans ölçümlerinde boş FTO camın direnç değeri hakkında fikir sahibi olmak adına, şekil 4.12’de hiçbir film kaplaması yapılmamış FTO camın empedans ölçümü de verilmiştir. Bu ölçüme ait Nyquist eğrisinden elde edilen direnç değeri  $3.21 \cdot 10^2 \text{ S}^{-1}$ ’dir.

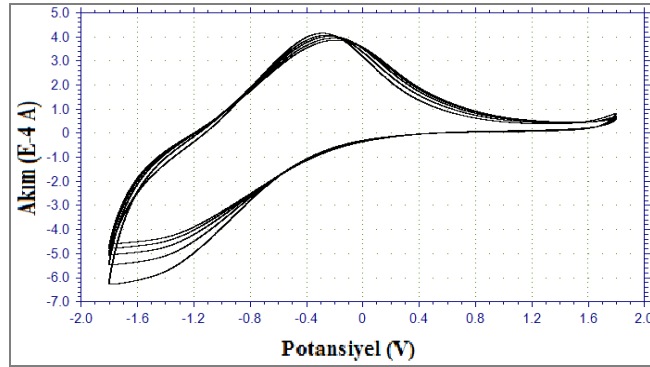
Çizelge 4.3. Hazırlanan filmlerin iletkenlik değerleri (S/cm); (“-“ ile gösterilen filmin kalınlığı AFM tekniği ile ölçülememiştir).

İnce Film Kodu	AFM ile Ölçülen Kalınlık ( $\mu\text{m}$ )	Nyquist Eğrisinden Elde Edilen R Değeri ( $\text{S}^{-1}$ )	Hesaplanan İletkenlik (S/cm)
CT1	1,00	$3,86 \cdot 10^2$	$2,59 \cdot 10^{-6}$
CT2	-	-	-
CZ1	1,25	$2,13 \cdot 10^2$	$5,86 \cdot 10^{-6}$
CTZ1	1,40	$3,16 \cdot 10^2$	$4,13 \cdot 10^{-6}$
CTZ2	0,40	$2,91 \cdot 10^2$	$1,37 \cdot 10^{-7}$
CTZ3	0,75	$2,18 \cdot 10^2$	$3,44 \cdot 10^{-6}$
CTZ4	0,04	$3,87 \cdot 10^2$	$1,03 \cdot 10^{-8}$
CTZ5	0,20	$1,62 \cdot 10^2$	$1,23 \cdot 10^{-7}$
CTZ6	0,40	$2,54 \cdot 10^2$	$1,57 \cdot 10^{-7}$

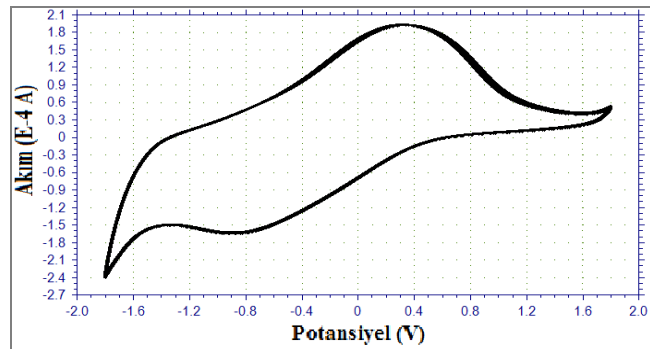
Çizelge 4.3’teki verilere göre hesaplanan film iletkenlikleri genel olarak  $10^{-6}$  mertebesinde ve bu değerler iyon depolama tabakası için beklenen iletkenlik düzeyindedir. Çizelgedeki kalınlık değerlerine bakıldığında, kalınlığın film iletkenliklerini doğrudan ve olumlu şekilde etkilediği de görülmüştür. Yaklaşık 700 nm veya daha kalın filmlerin oluşturulması ile iletkenliklerin optimum seviyelerde tutulabileceği söylenebilir.

#### 4.1.7. Döngülü Voltametri (CV) Ölçümleri

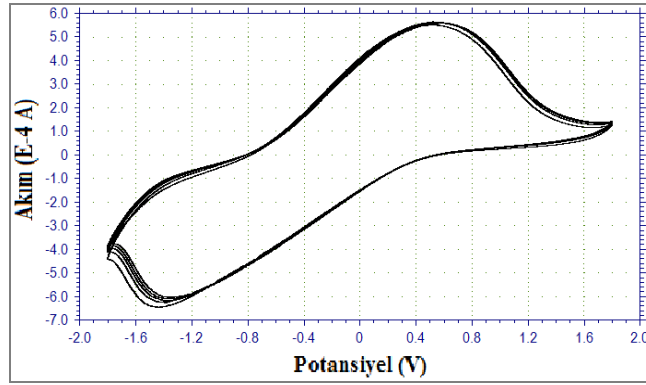
Elde edilen filmlerin akım-potansiyel eğrileri, filmlerde meydana gelen redoks tepkimelerinin tersinirliğini kontrol etmek ve çevrim sayılarını belirlemek için (CV) ölçümleri gerçekleştirilmiştir. Bu ölçümler sırasında, 3 elektrotlu bir sistem kullanılmış, elektrotlar  $\text{LiClO}_4$ 'ın propilen karbonat içerisindeki 0,1 M'lık çözeltisine daldırılmış ve 50 mV/s'lik bir hızla -1,8 V ile 1,8 V potansiyel aralığında alınmıştır. Ölçümler sırasında, hazırlanan film, çalışma elektrotu olarak bağlanmış, referans elektrot olarak Ag/AgCl elektrodu ve karşı elektrot olarak da platin tel kullanılmıştır. Ölçümlerde taramalar, negatif potansiyel bölgesinden pozitif potansiyel bölgesine doğru yapılmıştır. Bu yönde yapılan taramalarda, pozitif akım bölgesi anodik akımı, negatif akım bölgesi ise katodik akımı işaret etmektedir. CT, CZ ve CTZ filmlerinin temsili döngülü voltametri ölçümleri şekil 4.13, 4.14 ve 4.15'te görülmektedir.



Şekil 4.13. FTO cam üzerine kaplanmış, Li katkılı CZ filminin CV ölçümüne ait bir akım-potansiyel eğrisi

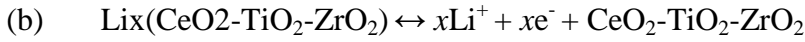
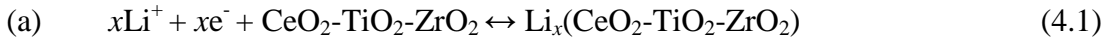


Şekil 4.14. FTO cam üzerine kaplanmış, Li katkılı CT filminin CV ölçümüne ait bir akım-potansiyel eğrisi



Şekil 4.15. FTO cam üzerine kaplanmış, Li katkılı CTZ filminin CV ölçümüne ait bir akım-potansiyel eğrisi

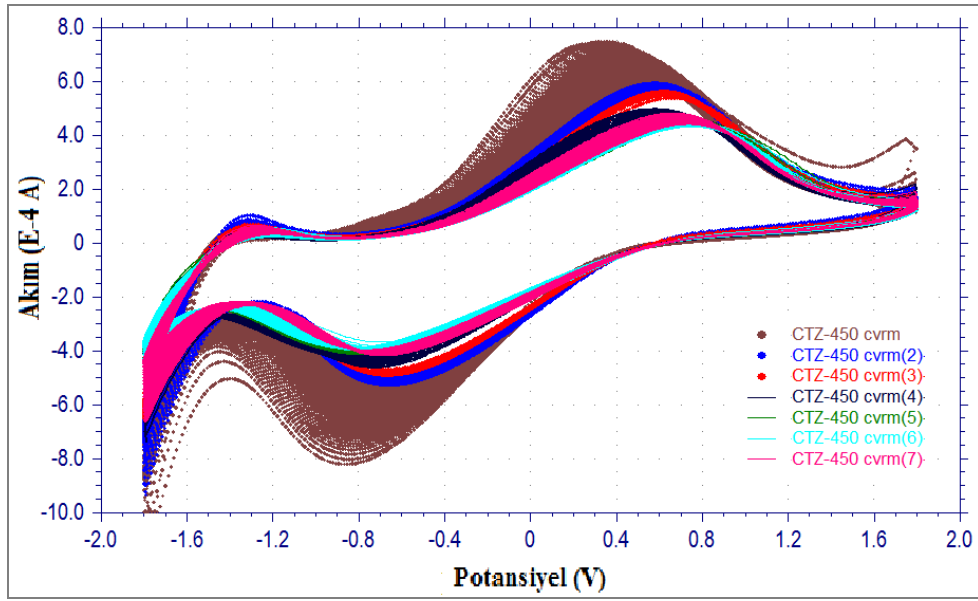
Üç elektrotlu bir ölçüm hücresinde, katodik (a) ve anodik (b) bölgelerde meydana gelen tepkimeler aşağıdaki eşitliklerle temsil edilebilir:



Katodik bölgede, yaklaşık olarak -1,2 V ile -1,6 V arasında gerçekleşen indirgenme olayı, denklem 4.1a ile verilen tepkime sebebiyle, film örgüsüne  $\text{Li}^+$  iyonu girişinden, anodik bölgede yaklaşık 0,3 V ile 0,8 V arasında gerçekleşen yükseltgenme olayı ise, film örgüsünden  $\text{Li}^+$  iyonunun ayrılmasından kaynaklanmaktadır (eşitlik 4.1b) [40, 59]. CV eğrilerinde gözlenen  $E_{pa}$  potansiyelinin, bazı film eğrilerinde daha pozitif değerlerde oluşu, bu filmlerde gerçekleşen yükseltgenme olayınının *daha negatif  $E_{pa}$  değerli filmdeki yükseltgenme olayına göre yavaş yürüdüğüne* işaret etmektedir. Bunun yanında  $E_{pc}$  potansiyelinin daha pozitif değerler alıyor olması, indirgenme olayının karşılaştırılan filme göre daha hızlı gerçekleştiğini göstermektedir. Tüm CV verilerinden görülmektedir ki, hazırlanan iyon depolama tabakalarındaki tepkimeler tersinirdir.

CTZ filmlerinin çevrim sayısını tespit edebilmek için, örnek olarak seçilen bir CTZ filmine ardı ardına sürekli potansiyel taraması uygulanmıştır. Döngülü voltametri bilgisayar programının en fazla 450 segmentlik ölçüm alması nedeniyle, grafikteki her bir renk 450 segmenti göstermektedir. Segment sayısının sınırlı oluşu,

sürekli bir ölçüme engel olduğundan ölçüm süresini dolaylı olarak uzatmaktadır ve bu nedenle hazırlanan filmler için şu ana kadar 3.150 çevrim uygulanmıştır. Şekil 4.16'dan görülmektedir ki, iyon depolama tabakası olarak hazırlanan CTZ filmleri en az 3.150 çevrime kadar kararlı durumdadır ve halen indirgenme-yükseltgenme tepkimeleri tersinirliğini korumaktadır. Anodik ve katodik akım değerlerinin henüz sıfırlanmamış olması, filmlerin daha yüksek sayılı çevrimlere de dayanabileceğini göstermektedir.

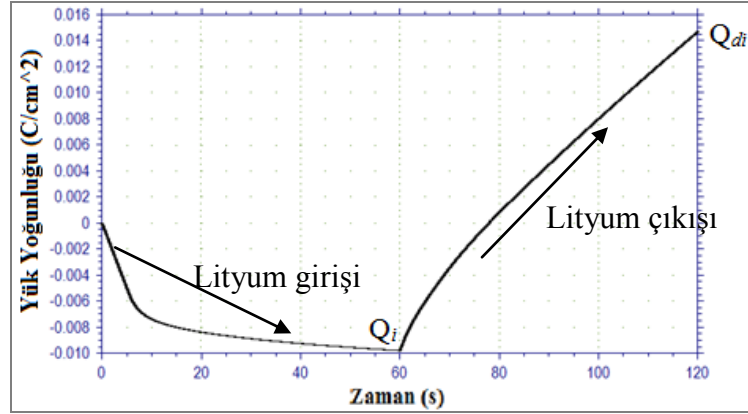


Şekil 4.16. FTO cam üzerine kaplanmış, Li katkılı CTZ filmlerini temsil eden 7 adet 450 segmentlik çevrimden oluşan akım-potansiyel eğrileri

#### 4.1.8. Kronokulometri (CC) Ölçümleri

Anodik-katodik yük kapasitelerinin incelenmesi için kronokulometri ölçümleri, CV ölçümleri dikkate alınarak, -1,8 V ile 1,8 V arasında sınırlı bir potansiyel aralığında yürütülmüş ve puls noktası olarak da 60 s esas alınmıştır. Döngülü voltametri ölçümlerindeki potansiyel değerleri arasında, katodik bölgede örgüye  $\text{Li}^+$  girişi (interkalasyon) gerçekleşirken indirgenme gözlenmekte ve bu bölgedeki yük yoğunluğu, *katodik yük yoğunluğu* ( $Q_i$  ya da  $Q_c$ ) şeklinde ifade edilmektedir. Anodik bölgede ise, örgüden  $\text{Li}^+$  çıkışı (deinterkalasyon) sebebiyle yükseltgenme gözlenmekte ve bu bölgedeki yük yoğunluğu *anodik yük yoğunluğu* ( $Q_{di}$  ya da  $Q_a$ ) olarak adlandırılmaktadır. Şekil 4.17'de lityum katkılı bir CTZ filminin kronokulometri (CC) ölçümünden katodik ve anodik yük yoğunluklarının

çıkarılışı gösterilmektedir. Yük yoğunlukları mutlak değerlerle ifade edilmektedir ve bu anodik-katodik yük yoğunluklarının eşit mutlak değerler alıyor olması, film yüzeyindeki indirgenme-yükseltgenme olaylarının aynı hızda gerçekleştiğini belirtmektedir.



Şekil 14.17. FTO camı üzerine kaplanmış, Li iyonu katkı CTZ filminin kronokulometri eğrileri

Şekil 14.17'deki eğrilerden, katodik yük yoğunluğu  $Q_i=9,79 \text{ mC/cm}^2$  olarak, anodik yük yoğunluğu ise  $Q_{di} = 24,48 \text{ mC/cm}^2$  olarak belirlenmiştir. Filmin yük kapasitesi oldukça yüksektir ancak, katodik-anodik yük yoğunlukları birbirine çok yakın değerlerde değildir. Bu nedenle, tersinir tepkimelerdeki indirgenme-yükseltgenme olaylarının eşit zamanlarda gerçekleşmediği düşünülmektedir. Diğer filmlerin anodik katodik yük yoğunlukları çizelge 4.4'te verilmiştir.

Çizelge 4.4. Li iyonu katkı filmlerin yük yoğunlukları

Hazırlanan İnce Filmin Kodu	$Q_i$ Katodik Yük Yoğunluğu ( $\text{mC/cm}^2$ )	$Q_{di}$ Anodik Yük Yoğunluğu ( $\text{mC/cm}^2$ )	$Q_{top}$ Toplam Yük Yoğunluğu ( $\text{mC/cm}^2$ )
CT1	9,79	24,48	34,27
CT2	-	-	-
CZ1	2,46	8,3	10,76
CTZ1	2,66	3,78	6,44
CTZ2	2,60	5,59	8,19
CTZ3	2,44	6,33	8,77
CTZ4	4,24	9,21	13,45
CTZ5	2,69	2,95	5,64
CTZ6	3,85	7,87	11,72

### 3. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Bu çalışmada akıllı cam teknolojilerinde iyon depolama tabakası olarak kullanılmak üzere karşı elektrot filmleri hazırlanmış ve bu filmlerin optik geçirgenlik, gözeneklilik, homojenlik, termal kararlılık, kalınlık, iletkenlik, tersinirlik ve yük yoğunluğu incelemeleri yapılmıştır.

Bu amaçla seryum tuzu ve Ti, Zr alkoksitlerini içeren başlangıç maddeleri, asit katalizörlüğünde, alkol içerisinde çözülüp,  $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$  tuzu katkılanarak sol çözeltileri hazırlanmış, sonra bu çözeltiler kaplama çözeltisi olarak, uygun şekilde temizlenmiş İTO ve mikroskop camlarının yüzeylerine daldırma yöntemiyle kaplanmış ve böylece karşı elektrot filmleri hazırlanmıştır. Hazırlanan filmlerin amorfluğu XRD, yüzey homojenliği SEM, elementel analizleri EDX, film gözenekliliği ve kalınlıkları AFM, termal kararlılıkları DTA/TG, iletkenlikleri empedans (EIS), tersinirlikleri döngülü voltametri (CV) ve yük yoğunlukları kronokulometri (CC) teknikleriyle incelenmiştir.

Yapılan ölçümler, Ce/Zr oksit (CZ) filmleri hariç, tüm CT ve CTZ filmlerinin amorf yapılı olduğunu göstermiştir. Bu amorf yapıların,  $\text{Li}^+$  ve  $\text{H}^+$  gibi iyonların rahatça geçişine izin verecek büyüklükte (ortalama 20 nm) gözenekler içerdiği gözlenmiştir. Görünür bölgedeki optik geçirgenlikleri incelenen filmlerin çoğunun oldukça yüksek olduğu, geri kalanlarının da kabul edilebilir bir geçirgenliğe sahip oldukları görülmüştür.

Filmlerin termal kararlılıkları DTA/TG teknikleriyle incelenmiş ve filmlerin  $290^\circ\text{C}$ 'ye kadar kararlı olduğu tespit edilmiştir. Bu sıcaklık değerinin hazırlanan karşı elektrot filmlerinin kullanım alanı için yeterince yüksek olduğu anlaşılmaktadır.

SEM görüntülerinde gözlenen lekelenmelerin, homojen bir karıştırma, kaplama yüzeyinin dikkatlice temizlenmesi, kaplama çözeltisinin karıştırma süresinin yeterince uzun tutulması ile önlenemediği görülmüştür. Ayrıca, çözücünün filmlerden aniden uzaklaşıp ardında kabarcıklar bırakmaması için, kurutma



sıcaklığına kadar filmlerin yeterince yavaş ısıtılması ve ani soğutmalardan kaçınılması ile yüzeyde kristallenmelerin engellenebileceği görülmüştür.

Yapılan hesaplamalardan,  $10^{-7}$  S/cm mertebesindeki CTZ2, CTZ4, CTZ5, CTZ6 olarak kodlanmış bileşimler haricindeki filmlerin iletkenliklerinin  $10^{-6}$  S/cm mertebesinde olduğu belirlenmiştir. Bu filmler arasında en iyi iletkenliğe sahip olanlar aşağıda sıralanmıştır:

$$\text{Ce/Zr} : 50/50 \text{ (CZ1)} \rightarrow 5,86 \cdot 10^{-6} \text{ S/cm,}$$

$$\text{Ce/Ti/Zr} : 50/10/40 \text{ (CTZ1)} \rightarrow 4,13 \cdot 10^{-6} \text{ S/cm}$$

$$\text{Ce/Ti/Zr} : 50/30/20 \text{ (CTZ3)} \rightarrow 3,44 \cdot 10^{-6} \text{ S/cm}$$

Bu filmler arasından en uygun filmlerin belirlenmesi için, toplam yük yoğunluklarının da ( $Q_t$ ) karşılaştırılması gerekmektedir. Toplam yük yoğunluğu en iyi olan filmler sıralandığında;

$$\text{Ce/Ti} : 60/40 \text{ (CT1)} \rightarrow 34,27 \text{ mC/cm}^2$$

$$\text{Ce/Ti/Zr} : 50/40/10 \text{ (CTZ4)} \rightarrow 13,45 \text{ mC/cm}^2$$

$$\text{Ce/Ti/Zr} : 25/35/40 \text{ (CTZ6)} \rightarrow 11,72 \text{ mC/cm}^2$$

filmleri öne çıkmaktadır. Bu sonuçlar, iyon depolama tabakası olarak kullanılmaya en uygun bileşimin, yüksek yük kapasitesi ve iletkenliği nedeniyle amorf Ce/Ti:60/40 (CT1) filminin olduğunu göstermektedir. Üçlü oksit karışımlarından oluşturulan filmler incelendiğinde ise Ce/Ti/Zr : 50/10/40 (CTZ1) ve Ce/Ti/Zr : 25/30/20 (CTZ3) filmlerinin hem iletkenlik hem de yük kapasiteleri nedeniyle tercih edilebileceği görülmüştür. Bu sonuçlara göre, TiO<sub>2</sub> içeren filmlerin beklenen özelliklere daha uygun yapılar oluşturduğu görülmüştür. En iyi iletkenlik değerine sahip Ce/Zr : 50/50 (CZ1) filmi amorf yapıda olmayışı nedeniyle, elektrokromik camlarda karşı elektrot olarak kullanılmaya uygun bulunmamıştır.

## KAYNAKLAR

- [1] Verma, A., Samanta, S.B., Mehra, N.C., Bakhshi, A.K., Agnihotry, S.A., ‘‘Sol-gel derived nanocrystalline CeO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> coatings for electrochromic windows’’, *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 86: 85-103, (2005).
- [2] Kim, C.Y., Cho, S.G., Lim, T.Y., ‘‘Cycle test and degradation analysis of WO<sub>3</sub>/PC+LiClO<sub>4</sub>/CeO<sub>2</sub> center dot TiO<sub>2</sub> electrochromic device’’, *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 93: 2056–2061, (2009)
- [3] Heusing, S., Aegerter, M.A., ‘‘Applications of sol–gel technology’’, Kluwer, (Editor: Sakka Sumio), Boston, 719, (2005).
- [4] Monk, P.M.S., Mortimer, R.J., Rosseinsky, D.R., ‘‘Electrochromism: Fundamentals and Applications’’, VCH, Weinheim, (1995).
- [5] Granqvist, G., Avendano, E., Azens, A., ‘‘Electrochromic Coatings and Devices: Survey of Some Recent Advances’’, *Thin Solid Films*, 442: 201-211, (2003).
- [6] MacCallum, J.R., ‘‘Polymer Electrolyte Reviews, vols. 1 and 2’’, Elsevier Applied Sciences, (Editor: Vincent, C.A.), London, 2, (1987-1989).
- [7] Monk, P.M.S., Mortimer, R.J., Rosseinsky, D.R., ‘‘Elektrocromism and Electrochromic Devices’’, Cambridge, (2007).
- [8] Agnihotry, S.A., Pradeep, Sekhon, S.S., ‘‘PMMA based gel electrolyte for EC smart windows’’, *Electrochimica Acta*, 44:3121-3126, (1999).
- [9] Sekhon, S.S., Arora, N., Agnihotry, S.A., ‘‘PAN-based gel electrolyte with lithium salts’’, *Solid State Ionics*, 136-137: 1201-1204, (2000).

- [10] Agnihotry, S.A., Nidhi, Pradeep, Sekhon, S.S., “Li<sup>+</sup> conducting gel electrolyte for electrochromic windows”, Solid State Ionics, 136-137: 573-576 s., (2000).
- [11] Kaşgöz, A., “Bazı Metaloksit-Silisyumdioksit (MxOy-SiO<sub>2</sub>) Sistemlerinin Sol-Gel Metodu ile Oluşumunun ve Bazı Özelliklerinin İncelenmesi, Çukurova Üniversitesi Doktora Tezi (1992).
- [12] Evcin, A., “Sol Jel Prosesleri Ders Notları”, Afyon Kocatepe Üniversitesi, Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Bölümü, <http://www2.aku.edu.tr/~evcin/>.
- [13] Reed, J.S., “Principles of Ceramics Processing”, 2nd edition, (1995).
- [14] Pierre, A.C., “Introduction to sol gel processing, 1<sup>st</sup> ed.”, Springer Publishing, (1998).
- [15] Wright, J.D., Sommerdijk, N.A.J.M., “Sol gel materials chemistry and applications, 1<sup>st</sup> ed.”, Taylor and Francis Group, (2000).
- [16] Znaidi, L., “Sol-gel deposited ZnO films”, Material Science and Engineering, 174: 18-30, (2010).
- [17] Güler, D., “Lityum Katkılı Katı Polimer İyonik İletken Elektrolitlerin Hazırlanması ve Karakterizasyonu”, Mersin Üniversitesi Yüksek Lisans Tezi, (2012).
- [18] Wang, Z.L., Feng, X.D., ”Polyhedral shapes of CeO<sub>2</sub> nanoparticles”, J. Phys. Chem. B, 107: 13563-13566, (2003).
- [19] Luo, L., Wu, X.D., Dye, R.C., ”A-axis oriented YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-x</sub> thin-films on Si with CeO<sub>2</sub> buffer layers”, Appl. Phys. Lett., 59 : 2043-2045, (1991).
- [20] Azens, A., Kullman, L., “Electrochromism in oxide films based on lanthanides”, Sol. Energy Mater. Sol. Cells, 56: 193-203, (1999).

- [21] Granqvist, C.G., Azens, A., Hjelm, A., Kullman, L., ” Recent advances in electrochromics for smart windows applications ”, *Sol. Energy*, 63: 199-216, (1998).
- [22] Avellaneda, C.O., Berton, M.A.C., Bulhoes, L.O.S., “Optical and electrochemical properties of CeO<sub>2</sub> thin film prepared by an alkoxide route”, *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 92 : 240–244, (2008).
- [23] Berton, M.A.C., Avellaneda, C.O., Bulhoes, L.O.S., ‘Thin film of CeO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub>: A new ion storage layer for smart windows’”, *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 80: 443-449, (2003).
- [24] Verma, A., Bakhshi, A.K., Agnihotry, S.A., ‘Effect of different precursor sols on the properties of CeO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> films for electrochromic window applications’”, *Electrochimica Acta*, 51, 4639-4648, (2006).
- [25] Ivanova, T., Harizanova, A., Koutzarova, T., Krins, N., Vertruyen, B., ‘Electrochromic TiO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub> and TiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> thin films by dip-coating method’”, *Materials Science and Engineering B*, 165: 212-216, (2009).
- [26] El Idrissi, B., Addou, M., Outzourhit, A., ‘Sprayed CeO<sub>2</sub> thin films for electrochromic applications”, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, 69 : 1-8, (2001).
- [27] Avellaneda, C.O., Pawlicka A., “Preparation of transparent CeO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> coatings for electrochromic devices”, *Thin Solid Films*, 335: 245-248, (1998).
- [28] Pawlicka, A., Avellaneda, C.O., “Thin film sol-gel of CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>: the candidate for counter electrode in electrochromic devices”, *J. Mol. Cryst. Liquid Cryst.*, 354 : 1051-1061, (2000).

- [29] Liu, B., Zhao, X., Zhang, N., Zhao, Q., He, X., Feng, J., ‘‘Photocatalytic mechanism of  $\text{TiO}_2\text{-CeO}_2$  films prepared by magnetron sputtering under UV and visible light’’, *Surface Science* 595: 203–211, (2005).
- [30] Verma, A., Samanta, S.B., Bakhshi, A.K, ‘‘Optimization of  $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$  composition for fast switching kinetics and improved Li ion storage capacity’’, *Solid State Ionics*, 171: 81-90, (2004).
- [31] Ghodsi, F.E., Tepehan, F.Z., Tepehan, G.G., ‘‘Optical and electrochromic properties of sol-gel made  $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$  thin films’’, *Electrochimica Acta* 44: 3127-3136, (1999).
- [32] Kim, C.Y., Cho, S.G., Lim, T.Y., Choi, D.K., ‘‘Anomalous lithium ion diffusion into  $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$  thin film by film thickness variations’’, *J Solid State Electrochem*, 13:1165–1170, (2009).
- [33] Coşkun, S., ‘‘ $\text{ZrO}_2$  ve  $\text{Al}_2\text{O}_3$  katkılı biyoseramik tozların üretimi ve karakterizasyonu’’, Afyon Kocatepe Üniv., (2007).
- [34] Ivanova, T., Harizanova, A., Koutzarova, T., Vertruyen, B., ‘‘Effect of annealing temperatures on properties of sol-gel grown ZnO-  $\text{ZrO}_2$  films’’, *Cryst. Res. Technol.* 45, 11: 1154 – 1160, (2010).
- [35] Gao, P.T., Meng, L.J., dos Santos, M.P., ‘‘Characterisation of  $\text{ZrO}_2$  films prepared by rf reactive sputtering at different  $\text{O}^{-2}$  concentrations in the sputtering gases’’, *Vacuum*, 56 : 143-148, (2000).
- [36] Gao, P.T., Meng, L.J., dos Santos, M.P., ‘‘Study of  $\text{ZrO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  multilayers’’, *Vacuum*, 64: 267-273, (2002).

- [37] Bhosale, A.K., Shinde, P.S., Tarwal, N.L., “Synthesis and characterization of highly stable optically passive CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> counter electrode “, *Electrochimica Acta*, 55: 1900-1906, (2010).
- [38] Tan, G.L., Wu, X.J., “Electronic conductivity of a ZrO<sub>2</sub> thin film as an oxygen sensor “, *Thin Solid Films*, 330 : 59-61, (1998).
- [39] Luo, X., Zhu, B., Xia, C., “Transparent ion-conducting ceria-zirconia films made by sol-gel technology”, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 53: 341-347, (1998).
- [40] Avellaneda, C.O., Luis, O.S., Bulhoes, Pawlicka, A., “The CeO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> sol-gel film: a counter-electrode for electrochromic devices”, *Thin Solid Films*, 471: 100-104, (2005).
- [41] Ghodsi, F.E., Tepehan, F.Z., Tepehan, G.G., “Optical and structural properties of sol-gel made Ce/Ti/Zr mixed oxide thin films as transparent counter electrode for electrochromic devices “, *Optical Materials*, 31: 63-67, (2008).
- [42] Bole, M.P., Patil, D.S., “Effect of annealing temperature on the optical constants of zinc oxide films”, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 70: 466-47, (2009).
- [43] Atkarskaya, A.B., Zaitseva, M.I., “Film formation in binary sol-gel systems”, *Glass and Ceramics*, 62: 272-275, (2005).
- [44] Guo, H., Qiao, Y., “Preparation, structural and photoluminescent properties of CeO<sub>2</sub>:Eu<sup>3+</sup> films derived by Pechini sol-gel process”, *Applied Surface Science* 254: 1961-1965, (2008).

- [45] Musat, V., Teixeira, B., Fortunato, E., “Effect of post-heat treatment on the electrical and optical properties of ZnO:Al thin films”, Thin Solid Films, 502: 219-222, (2006).
- [46] Ghodsi, F.E., Tepehan, F.Z, Tepehan, G.G., “Electrochromic properties of heat-treated thin films of CeO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> prepared by sol-gel route”, Solar Energy Materials & Solar Cells 92: 234-239, (2008).
- [47] Külcü, N., “İnorganik Kimyada Fiziksel Teknikler”, Mersin Üniversitesi, 5-9 s., (2012).
- [48] Türkiye Atom Enerjisi Kurumu (TAEK), <http://www.taek.gov.tr/malzeme-teknolojisi/595-taramali-elektron-mikroskobu-sem-nasil-calisir.html>, (14.09.2009).
- [49] Australian Microscopy and Microanalysis Research Facility (AMMRF), <http://www.ammrf.org.au/myscope/sem/background/> (09.2012).
- [50] Wikipedi, [http://tr.wikipedia.org/wiki/Atomik\\_kuvvet\\_mikroskobu](http://tr.wikipedia.org/wiki/Atomik_kuvvet_mikroskobu).
- [51] Binnig, G., Quate, C.F., Gerber, C., “Atomic force microscope”, Physical Review Letters, 56:930-933, (1986).
- [52] ED informatics, Education fort the information age, [http://www.edinformatics.com/nanotechnology/atomic\\_force\\_microscope.htm](http://www.edinformatics.com/nanotechnology/atomic_force_microscope.htm).
- [53] Külcü, N., “Termal Analiz Yöntemleri”, Mersin Üniversitesi, (2012).
- [54] Marmara Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Kimya Mühendisliği Bölümü, ” Elektrokimyasal Prosesler Dersi” Kmm 479.

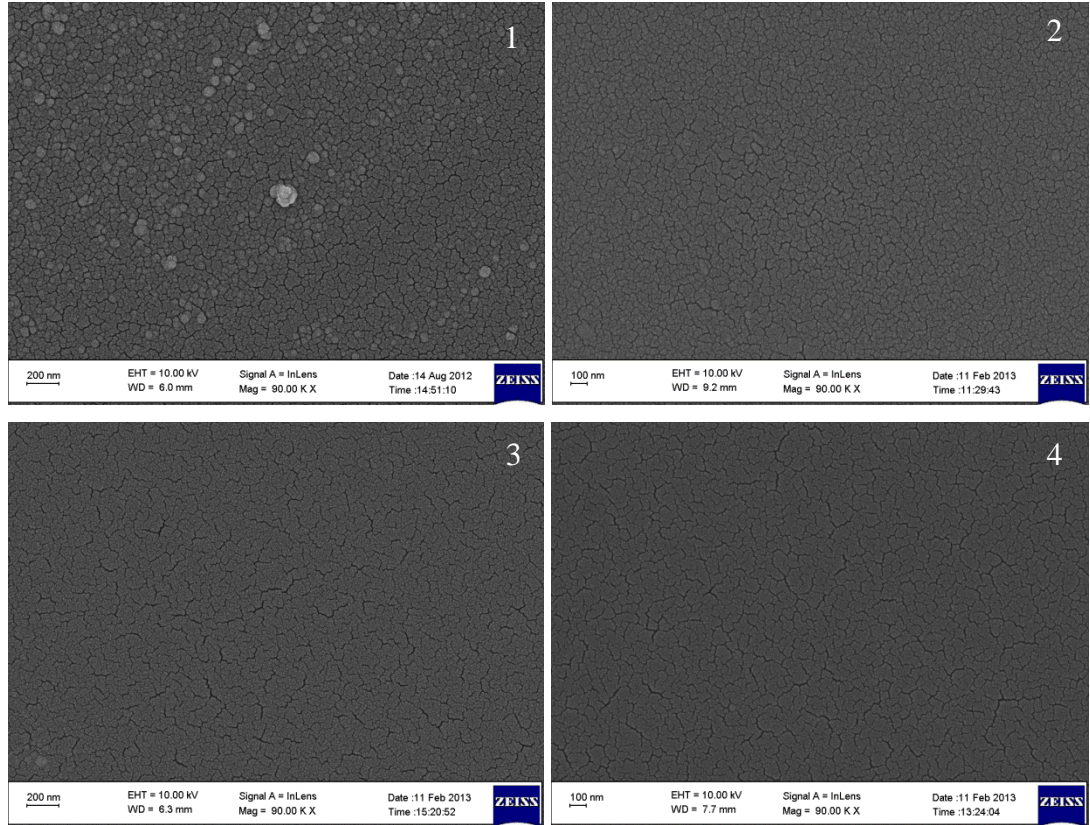
- [55] Skoog, D., Holler, F., Crouch, S., “Principles of Instrumental Analysis”, (2007).
- [56] Kissinger, P.T., Heineman, W.R., “Cyclic Voltammetry”, Journal of Chemical Education, 60:702, (1983).
- [57] Tekin, S., “Platin Elektrot Yüzeilerine Tutturulmuş Organik Moleküllerin Elektrokimyasal Tekniklerle pKa Değerlerinin Tayini”, Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, (2006).
- [58] Azak, F., “Katmanlı Ferroelektrik TlGaSe<sub>2</sub> Kristalinin Yüksek Sıcaklıklarda İletkenlik Mekanizmasının İncelenmesi”, Sakarya Üniversitesi Fen bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, (2008).
- [59] Janke, N., Bieberle, A., Weißmann R., “Characterization of sputter-deposited WO<sub>3</sub> and CeO<sub>2</sub>.xTiO<sub>2</sub> thin films for electrochromic applications”, Thin Solid Films 392: 134-141 (2001).

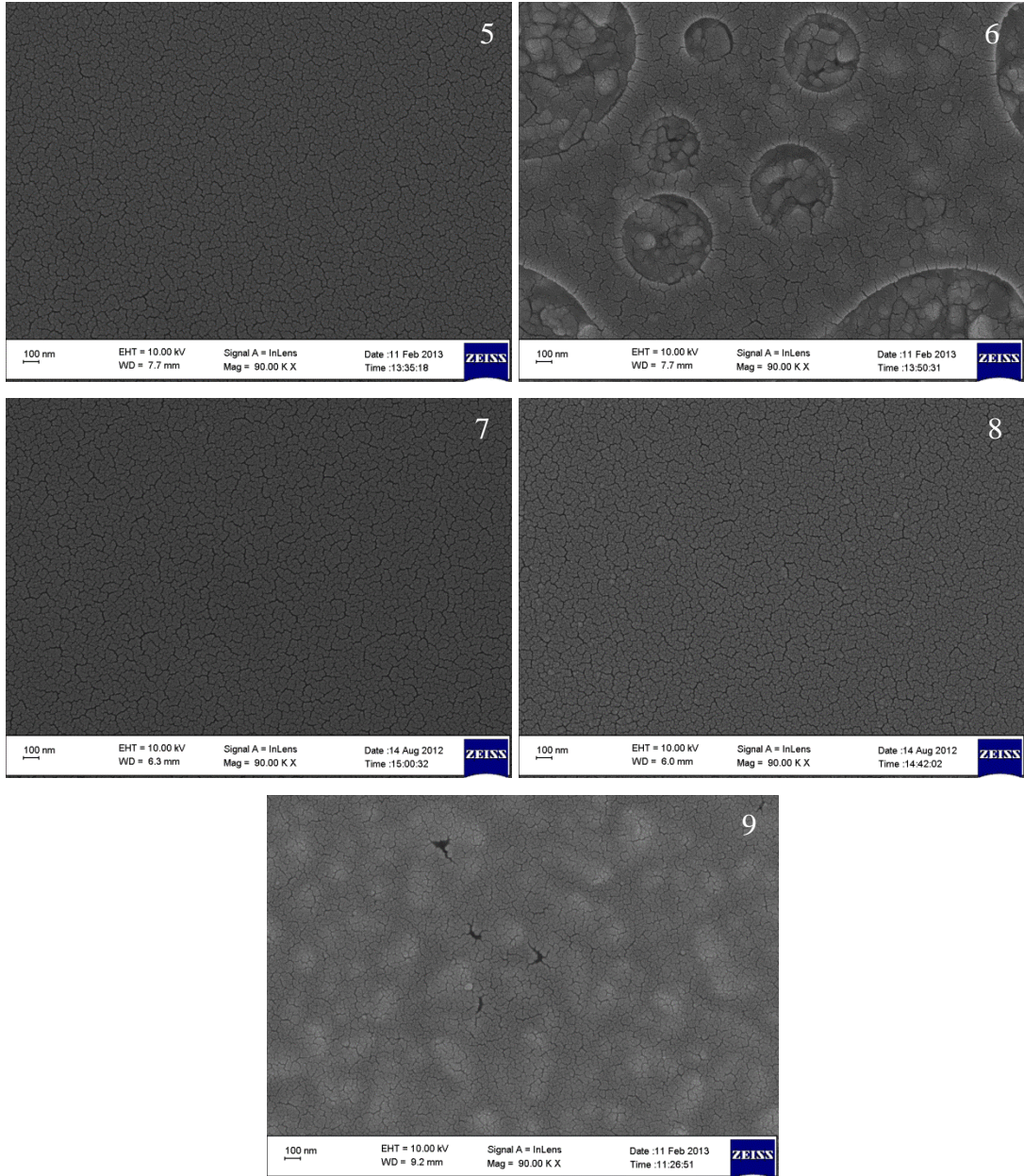


## EKLER

### EK1. SEM GÖRÜNTÜLERİ

KARIŞIM	Hazırlanan İnce Filmler		SEM Numaraları
	Ce, Ti, Zr Oksit mol oranları (n/n)	Kodlama	
Ce/Ti	60/40	CT1	1
	50/50	CT2	2
Ce/Zr	50/50	CZ1	3
Ce/Te/Zr	50/10/40	CTZ1	4
	50/20/30	CTZ2	5
	50/30/20	CTZ3	6
	50/40/10	CTZ4	7
	23/45/32	CTZ5	8
	25/35/40	CTZ6	9





## ÖZGEÇMİŞ VE ESERLER LİSTESİ

**Adı Soyadı:** Gülsüm Esra KUZDERE

**Doğum Tarihi:** 19/ 02 /1987

**Öğrenim Durumu:**

Derece	Bölüm/Program	Üniversite	Yıl
Lisans	Kimya Bölümü	Mersin Üniversitesi	2005-2011
Yüksek Lisans	Kimya Bölümü	Mersin Üniversitesi	2011-2013

### ESERLER (Kongre Bildirileri)

1. Esra Kuzdere, Fatih Mehmet Emen, Nevzat Külcü, “Hidrotermal yöntemle  $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{3+}$  kırmızı ışımaya fazının sentezi ve ışımaya özelliklerinin incelenmesi” II. Ulusal Anorganik Kimya Kongresi, Elazığ, 16-19 Mayıs 2009.
2. Serkan İpek, Esra Kuzdere, Fatih Mehmet Emen, Nevzat Külcü, Vural Emir Kafadar, Ahmet Necmeddin Yazıcı, “Hidrotermal yöntemle  $\text{CdZnSi}_2\text{O}_6:\text{Mn,Dy}$  ışıldarının sentezlenmesi ve ışımaya özelliklerinin incelenmesi”, III. Ulusal Termoluminesans Kongresi, LÜMİDOZ III, Bodrum, 28-30 Eylül 2009.
3. Esra Kuzdere, Duygu Güler, Nevzat Külcü, “Preparation and characterization of Ce-Ti-Zr Oxide thin films layers for ion-storage electrodes”, 8th Nanoscience and Nanotechnology Congress, Ankara, 25-29 Haziran 2012.
4. Duygu Güler, Esra Kuzdere, Nevzat Külcü, “The Effect Of Lithium On The Conductivity Of Solid Polymer Electrolyte Used In Electrochromic Device”, 8th Nanoscience and Nanotechnology Congress, Ankara, 25-29 Haziran 2012.

5. Gülsüm Esra Kuzdere, Duygu Güler, Nevzat Külçü, “CeO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> Nano İnce Filmlerin Sol-Jel Yöntemiyle Sentezlenmesi Ve Fiziksel Özelliklerinin İncelenmesi”, 4. Ulusal Anorganik Kimya Kongresi, Tokat, 30 Mayıs-2 Haziran 2013.
6. Duygu Güler, Gülsüm Esra Kuzdere, Nevzat Külçü, “Elektrokromik Aletler İçin Lityum Tuzu Katkılı PVB:PEG Katı Polimer Elektrolit Filmlerinin Hazırlanması ve İletkenliklerinin İncelenmesi”, 4. Ulusal Anorganik Kimya Kongresi, Tokat, 30 Mayıs-2 Haziran 2013.
7. Duygu Güler, Y. Emre Katıranıcı, G. Esra Kuzdere, Göktürk Avşar, Nevzat Külçü, “PVB:PC:LiCF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub> Katı Polimer Elektrolit Filmlerinin Hazırlanması ve İletkenliklerinin İncelenmesi”, 4. Ulusal Anorganik Kimya Kongresi, Tokat, 30 Mayıs-2 Haziran 2013.
8. G. Esra Kuzdere, Duygu Güler, Nevzat Külçü “The Charge Densities of CeO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> (% 60/40, n/n) Nano Thin Films”, 44th World Chemistry Congress, İstanbul, 11-16 Ağustos 2013.
9. Duygu Güler, G. Esra Kuzdere, Nevzat Külçü, “Preparation and Characterization of the Solid Polymer PVB:PMMA Electrolyte Films Doped With Lithium Ions”, 44th World Chemistry Congress, İstanbul, 11-16 Ağustos 2013.
10. G. Esra Kuzdere, Duygu Güler, Nevzat Külçü, “Ce-Ti-Zr (%50/10/40, n/n/n) Oxide Nano-Thin Films For Ion-Storage Electrodes”, IUPAC 9<sup>th</sup> International Conference on Novel Materials and Synthesis (NMS-IX) & 23<sup>rd</sup> International Symposium on Fine Chemistry and Functional Polymers (FCFP-XXIII), Şangay, 17-22 Ekim 2013.

11. Duygu Güler, G. Esra Kuzdere, Nevzat Külcü, “A Novel PVB : PEO : LiCF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub> Solid Polymer Electrolyte For Electrochromic Devices”, IUPAC 9<sup>th</sup> International Conference on Novel Materials and Synthesis (NMS-IX) & 23<sup>rd</sup> International Symposium on Fine Chemistry and Functional Polymers (FCFP-XXIII), Şangay, 17-22 Ekim 2013.