

T.C.
ERZİNCAN BİNALİ YILDIRIM ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
FİZİK ANABİLİM DALI

ŞARJ EDİLEBİLİR ELEKTROKROMİK ENERJİ DEPOLAMA CİHAZLARI İÇİN
Li₄Ti₅O₁₂ (LTO) TABANLI ELEKTROKROMİK YAPILARININ FARKLI
ŞARTLARDA SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU

Burak ŞAHİN

Danışman: Doç. Dr. Sibel MORKOÇ KARADENİZ

TEZ JÜRİ ÜYELERİ
Doç. Dr. Sibel MORKOÇ KARADENİZ
Prof. Dr. Ali Ercan EKİNCİ
Dr. Öğr. Üyesi EMRE YAVUZ

DOKTORA TEZİ
ERZİNCAN, 2026

© 2026 [Burak ŞAHİN]. Tüm hakları saklıdır.

Kabul ve Onay Sayfası

Doç. Dr. Sibel MORKOÇ KARADENİZ danışmanlığında, Burak ŞAHİN tarafından hazırlanan bu çalışma 21/01/2026 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Fizik Anabilim Dalı'nda Doktora Tezi olarak kabul oybirliği/oy çokluğu (.../...) ile kabul edilmiştir.

Başkan : Prof. Dr. Ali Ercan EKİNCİ

İmza:

Üye : Prof. Dr. Mehmet ERTUĞRUL

İmza:

Üye : Prof. Dr. Demet İSKENDEROĞLU

İmza:

Üye : Doç. Dr. Sibel MORKOÇ KARADENİZ

İmza:

Üye : Dr. Öğr. Üyesi Emre YAVUZ

İmza:

Yukarıdaki Doktora Tezi Enstitü Yönetim Kurulunun / / 2026 tarih ve/..... sayılı kararı ile onaylanmıştır.

Doç. Dr. Kemal Volkan ÖZDOKUR
Enstitü Müdür V.

Not: Bu tezde kullanılan özgün ve başka kaynaklardan yapılan bildirişlerin, şekil ve tabloların kaynak olarak kullanımı, 5846 sayılı Fikir ve Sanat Eserleri Kanunundaki hükümlere tabidir.

Bilimsel Etiğe Uygunluk Sayfası

“Şarj Edilebilir Elektrokromik Enerji Depolama Cihazları İçin $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (LTO) Tabanlı Elektrokromik Yapılarının Farklı Şartlarda Sentezi ve Karakterizasyonu” isimli “Doktora” tezini tarafımda intihal tespit programı ile incelenmiştir. Buna göre tezimde bilimsel etik ihlali ve intihal olarak nitelendirilebilecek herhangi bir durum olmadığını taahhüt ederim.

Bu çalışmadaki tüm bilgilerin, akademik ve etik kurallara uygun bir biçimde elde edildiğini; aynı zamanda bu kural ve davranışların gerektirdiğı gibi, bu çalışmanın özünde olmayan tüm materyal ve sonuçları tam olarak aktardığımı ve referans gösterdiğimi beyan ederim. 21/01/2026

(İmza)

Burak ŞAHİN

ÖZET

ŞARJ EDİLEBİLİR ELEKTROKROMİK ENERJİ DEPOLAMA CİHAZLARI İÇİN Li₄Ti₅O₁₂ (LTO) TABANLI ELEKTROKROMİK YAPILARININ FARKLI ŞARTLARDA SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU

Burak ŞAHİN

Doktora Tezi, Erzincan Binali Yıldırım Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü,

Fizik Anabilim Dalı

Danışman: Doç. Dr. Sibel MORKOÇ KARADENİZ

2026, 88 sayfa

Günümüzde enerji depolama teknolojilerinin gelişimi, yalnızca yüksek kapasiteli sistemlerin elde edilmesini değil, aynı zamanda bu sistemlere optik, işlevsel ve estetik özelliklerin kazandırılmasını da zorunlu hâle getirmiştir. Bu bağlamda yürütülen bu araştırmada, hem enerji depolama hem de optik anahtarlama işlevlerini aynı yapı içerisinde birleştirebilen yenilikçi bir Li₄Ti₅O₁₂ (LTO) tabanlı elektrokromik enerji depolama cihazları için LTO elektrot geliştirilmiştir ve Nikel Oksit (NiO) elektrokromik tabanlı yapılar için karşıt elektrod olarak kullanılması durumundaki elektrokromik performansı değerlendirilmiştir. Çalışmada, yüksek yapısal kararlılığı ve uzun çevrim ömrüyle bilinen bilinen LTO ince filmleri, FTO cam altlıklar üzerine 1/1, 1.5/1 ve 2/1 Li/Ti oranlarında sol-jel/spin-coating yöntemiyle sentezlenmiş; redoks açısından aktif NiO ince filmleri ise 120–160 °C sıcaklık ve 4–6 saat süre aralıklarında hidrotermal yöntemle üretilmiştir. Elde edilen numunelerin XRD, SEM-EDX, UV-Vis analizleri ile yapısal ve optik özellikleri oraya koyularak CV ve CA analizleri ile elektrokromik performansları değerlendirilmiştir. Gerçekleştirilen ölçümler, LTO-NiO sisteminin yüksek optik modülasyon, hızlı tepki süresi ve tekrarlanabilir elektro-kimyasal kararlılığa sahip olduğunu göstermiştir. Bu çalışmada, klasik enerji depolama yaklaşımlarına yenilikçi bir bakış kazandırarak, enerji depolama kapasitesi ile optik performansı aynı yapıda birleştiren çok işlevli cihazların geliştirilmesi yönünde önemli bir adım atılmış; bu kapsamda, kolay ve ekonomik bir yöntem olan spin-coating tekniği ile elektrokromik ve enerji depolama özelliği olan LTO elektrotlar üretilmiştir.

Anahtar Kelimeler: Li₄Ti₅O₁₂, spin-coating, hidrotermal, elektrokromik, FTO

ABSTRACT

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (LTO) BASED ELECTROCHROMIC STRUCTURES FOR RECHARGEABLE ELECTROCHROMIC ENERGY STORAGE DEVICES UNDER DIFFERENT CONDITIONS

Burak ŞAHİN

**Doctoral Thesis, Erzincan Binali Yıldırım University, Institute of Science and
Technology,
Department of Physics**

Advisor: Doç. Dr. Sibel MORKOÇ KARADENİZ

2026, 88 pages

The development of modern energy storage technologies requires not only the achievement of high-capacity systems but also the integration of optical, functional, and aesthetic properties into these systems. In this context, the present study focuses on the development of $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (LTO) electrodes for innovative LTO-based electrochromic energy storage devices that are capable of combining both energy storage and optical switching functions within a single architecture, and on the evaluation of their electrochromic performance when used in conjunction with nickel oxide (NiO)-based electrochromic structures as counter electrodes. In this study, LTO thin films, known for their high structural stability and long cycle life, were synthesized on FTO glass substrates via the sol-gel/spin-coating method with Li/Ti ratios of 1/1, 1.5/1, and 2/1, while redox-active NiO thin films were fabricated by a hydrothermal method at temperatures ranging from 120 to 160 °C for durations of 4 to 6 h. The structural and optical properties of the obtained samples were characterized by XRD, SEM-EDX, and UV-Vis analyses, and their electrochromic performances were evaluated using CV and CA analyses. The experimental results demonstrate that the LTO-NiO system exhibits high optical modulation, fast response times, and reproducible electrochemical stability. Overall, this study represents an important step toward the development of multifunctional devices that integrate energy storage capability and optical performance within a single platform, and demonstrates that electrochromic and energy storage LTO electrodes can be successfully fabricated using the simple and cost-effective spin-coating technique.

Keywords: $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, spin-coating, hydrothermal, electrochromic, FTO

TEŞEKKÜR

Bu tez çalışmasının hazırlanması sürecinde, bilgi ve deneyimiyle her aşamada yol gösteren, değerli katkıları ve desteği için danışmanım Doç. Dr. Sibel MORKOÇ KARADENİZ'e, Çalışmalarım sırasında her türlü kolaylığı sağlayan ve yeri geldiğinde değerli görüş ve düşüncelerini esirgemeyen Prof. Dr. Ali Ercan EKİNCİ'ye, Dr. Öğr. Üyesi Emre YAVUZ'a, hiçbir zaman desteklerini ve tecrübelerini esirgemeyen Doç. Dr. Sevtap ÇAĞLAR YAVUZ'a, Öğr. Gör. Dr. Çiğdem EDEN'e, Prof. Dr. Çağrı ÇIRAK'a, Doç. Dr. Kemal Volkan ÖZDOKUR'a, Prof. Dr. Harun GÜNEY'e, yönlendirici değerlendirmeleriyle çalışmama katkı sağlayan Prof. Dr. Mehmet ERTUĞRUL'a, Prof. Dr. Demet İSKENDERÖĞLU'na ve desteği ile yardımı dokunan tüm çalışma arkadaşlarıma,

Deneysel ölçümlerin gerçekleştirilmesi sürecinde büyük bir nezaket ve sabırla her zaman yardımcı olan Erzincan Binali Yıldırım Üniversitesi Temel Bilimler Uygulama ve Araştırma Merkezi Abdulaziz GÜNEŞ ve Harun ASLANER'e,

Çalışmalarım boyunca bana vermiş oldukları yoğun destek, teşvik ve yardımlarından dolayı çok değerli ailem Düzgün ŞAHİN, Sevgi ŞAHİN ve Berkay ŞAHİN'e sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Bu tez çalışması, Erzincan Binali Yıldırım Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinasyon Birimi tarafından FDK-2023-933 numaralı proje ile ve Türkiye Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Kurumu (TÜBİTAK) tarafından 2211-C programı kapsamında, 1649B032205924 proje numarasıyla desteklenmiştir. İlgili kurumlara desteklerinden dolayı teşekkür ederim.

Burak ŞAHİN

Ocak, 2026

İÇİNDEKİLER

ÖZET	i
ABSTRACT	ii
TEŞEKKÜR	iii
İÇİNDEKİLER.....	iv
TABLolar DİZİNİ.....	v
ŞEKİLLER DİZİNİ	vi
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	ix
1.GİRİŞ.....	1
1.1. Araştırmanın Amacı	1
1.3. Araştırmanın Önemi	2
1.4. Varsayımlar	4
1.5. Sınırlılıklar.....	5
2. KAVRAMSAL ÇERÇEVE VE İLGİLİ ÇALIŞMALAR.....	7
2.1. Kuramsal Temeller	7
2.2. Kaynak Özetleri.....	17
3. YÖNTEM.....	27
3.1. $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (LTO) Elektrotu Üretimi	27
3.2. NiO Elektrokromik Film Üretimi	30
3.3. Elektrokromik Enerji Depolama Cihazları (EESD) İçin Tasarlanan NiO-LTO Elektrokromik Sistemi.....	32
4. BULGULAR	33
4.1. Karakterizasyon.....	33
4.1.1. SEM Analizleri.....	34
4.1.2. EDX Analizleri.....	40
4.1.3. XRD Analizleri.....	43
4.1.4. UV-ViS Analizleri.....	46
4.1.5. CV-CA Analizleri.....	54
5. SONUÇLAR, TARTIŞMA VE SONUÇ, SONUÇ ve ÖNERİLER	64
KAYNAKÇA	68
EKLER	87
ÖZGEÇMİŞ.....	88

TABLÖLAR DİZİNİ

Tablo 1. Scherrer eşitliği yardımı hesaplanan LTO ve NiO numunelerine ait (D) parçacık boyutları.	46
--	----



ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1. $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ ve NiO ile entegre edilmiş elektrokromik enerji depolama cihazının şarj/deşarj süreci, renklendirme ve ağartma durumları arasında gerçekleşen tersinir geçişe ilişkin şematik diyagram.....	15
Şekil 2. Taban malzemelerinin temizlenme sürecinde kullanılan ultrasonik banyo cihazına ait bir görsel.....	27
Şekil 3. LTO elektrotlarının üretiminde kullanılan spin-coating cihazına ait bir görsel.....	28
Şekil 4. Tavlama esnasında kullanılan fırına ait bir görsel.....	28
Şekil 5. LTO ince filmleri için solüsyon hazırlama süreci	29
Şekil 6. LTO ince filmleri için spin coating süreci.....	29
Şekil 7. NiO filmlerin üretiminde kullanılan hidrotermal sentez sistemine ait bir görsel.	30
Şekil 8. Hidrotermal Sentezleme için solüsyon hazırlama süreci	31
Şekil 9. NiO ince filmler için hidrotermal sentez süreci	31
Şekil 10. LTO-NiO ince filmleri kullanılarak hazırlanmış olan elektrokromik enerji depolama cihazları için tasarlanan sistem.	32
Şekil 11. 1/1 Li/Ti oranında hazırlanmış $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ numunesi.	33
Şekil 12. a) 4 süreyle 140 °C reaksiyon süresiyle, b) 4 saat süreyle 160 °C reaksiyon süresiyle, c) 5 saat süreyle 160 °C reaksiyon süresiyle d) 4 saat süreyle 120 °C reaksiyon süresiyle hazırlanmış olan numuneler	34
Şekil 13. Numunelerin yüzey morfolojisinin incelenmesi için kullanılmış olan taramalı elektron mikroskopuna ait bir görsel	34
Şekil 14. Li/Ti oranı 1/1 olan LTO ince film kaplı numuneye ait SEM görüntüleri.....	35
Şekil 15. Li/Ti oranı 1.5/1 olan LTO ince film kaplı numuneye ait SEM görüntüleri.....	36
Şekil 16. Li/Ti oranı 2/1 olan LTO ince film kaplı numuneye ait SEM görüntüleri.....	36
Şekil 17. 120 °C sıcaklıkta 4 saat hidrotermal sentez işlemi uygulanmış olan NiO ince film kaplı numuneye ait SEM görüntüleri.....	37
Şekil 18. 140 °C sıcaklıkta 4 saat hidrotermal sentez işlemi uygulanmış olan NiO ince film kaplı numuneye ait SEM görüntüleri.....	38
Şekil 19. 160 °C sıcaklıkta 4 saat hidrotermal sentez işlemi uygulanmış olan NiO ince film kaplı numuneye ait SEM görüntüleri	38
Şekil 20. 160 °C sıcaklıkta 5 saat hidrotermal sentez işlemi uygulanmış olan NiO ince film kaplı numuneye ait SEM görüntüleri	39

Şekil 21. 160 °C sıcaklıkta 6 saat hidrotermal sentez işlemi uygulanmış olan NiO ince film kaplı numuneye ait SEM görüntüleri	39
Şekil 22. 1/1 Li/Ti oranıyla sentezlenen LTO ince filmine ait EDX analiz sonuçları	40
Şekil 23. 1,5/1 Li/Ti oranıyla sentezlenen LTO ince filmine ait EDX analiz sonuçları .	40
Şekil 24. 2/1 Li/Ti oranıyla sentezlenen LTO ince filmine ait EDX analiz sonuçları	41
Şekil 25. 4 saat süreyle 120 °C sıcaklıkta hidrotermal sentez süreci uygulanmış NiO numunesine ait EDX analiz sonuçları	41
Şekil 26. 4 saat süreyle 140 °C sıcaklıkta hidrotermal sentez süreci uygulanmış NiO numunesine ait EDX analiz sonuçları	42
Şekil 27. 4 saat süreyle 160 °C sıcaklıkta hidrotermal sentez süreci uygulanmış NiO numunesine ait EDX analiz sonuçları	42
Şekil 28. 5 saat süreyle 160 °C sıcaklıkta hidrotermal sentez süreci uygulanmış NiO numunesine ait EDX analiz sonuçları	43
Şekil 29. 6 saat süreyle 160 oC sıcaklıkta hidrotermal sentez süreci uygulanmış NiO numunesine ait EDX analiz sonuçları.	43
Şekil 30. Farklı Li/Ti oranlarında hazırlanmış olan LTO ince film kaplı numunelere ait XRD analiz sonuçları.....	44
Şekil 31. Farklı hidrotermal sentez sıcaklığı değerlerinde sentezlenmiş olan NiO ince film kaplı olan numunelere ait XRD spektrumu	45
Şekil 32. Farklı hidrotermal sentez sürelerinde sentezlenmiş olan NiO ince film kaplı olan numunelere ait XRD spektrumu	46
Şekil 33. Kaplanmamış haldeki FTO altlık malzemesine ve 1/1 Li/Ti oranında sentezlenmiş olan LTO ince filmine ait Uv-Vis geçirgenlik spektrumları.....	48
Şekil 34. Kaplanmamış haldeki FTO altlık malzemesine ve 1.5/1 Li/Ti oranında sentezlenmiş olan LTO ince filmine ait Uv-Vis geçirgenlik spektrumları.....	48
Şekil 35. 1/1 Li/Ti oranına sahip LTO kaplı numuneye ait a) Ağarma ve b) Renklenme durumları	49
Şekil 36. 4 saat süreyle 160 °C sıcaklıkta hidrotermal sentez süreci uygulanmış NiO kaplı numuneye ait Uv-Vis geçirgenlik spektrumları.....	50
Şekil 37. 5 saat süreyle 160 °C sıcaklıkta hidrotermal sentez süreci uygulanmış NiO kaplı numuneye ait Uv-Vis geçirgenlik spektrumları.....	50
Şekil 38. 6 saat süreyle 160 °C sıcaklıkta hidrotermal sentez süreci uygulanmış NiO kaplı numuneye ait Uv-Vis geçirgenlik spektrumları.....	51

Şekil 39. 4 saat süreyle 140 °C sıcaklıkta hidrotermal sentez süreci uygulanmış NiO kaplı numuneye ait Uv-Vis geçirgenlik spektrumları.....	51
Şekil 40. a) 4 saat süreyle 160 °C sıcaklıkta hidrotermal sentez süreci uygulanmış NiO kaplı numuneye ait renklenme durumu, b) 4 saat süreyle 160 °C sıcaklıkta hidrotermal sentez süreci uygulanmış NiO kaplı numuneye ait ağarma durumu	52
Şekil 41. LTO-NiO elektrokromik enerji depolama sistemine ait Uv-Vis geçirgenlik spektrumları.....	53
Şekil 42. LTO-NiO elektrokromik enerji depolama sistemine ait a) Renklenme durumu, b) Ağarma durumu.....	53
Şekil 43. FTO altlık malzeme üzerine farklı Li/Ti oranlarında sentezlenmiş olan LTO ince filmlerine ait CV eğrileri	56
Şekil 44. 1/1 Li/Ti oranı ile hazırlanmış $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ ince filmlerine ait 100 döngülük CA analiz sonuçları	56
Şekil 45. 1.5/1 Li/Ti oranı ile hazırlanmış $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ ince filmlerine ait 100 döngülük CA analiz sonuçları	57
Şekil 46. 4 saat süreyle 160 °C sıcaklıkta hidrotermal sentez süreci uygulanmış NiO kaplı numuneye ait CV eğrileri	58
Şekil 47. 5 saat süreyle 160 °C sıcaklıkta hidrotermal sentez süreci uygulanmış NiO kaplı numuneye ait CV eğrileri	59
Şekil 48. 6 saat süreyle 160 °C sıcaklıkta hidrotermal sentez süreci uygulanmış NiO kaplı numuneye ait CV eğrileri	59
Şekil 49. 4 saat süreyle 140 °C sıcaklıkta hidrotermal sentez süreci uygulanmış NiO kaplı numuneye ait CV eğrileri	60
Şekil 50. 4 saat süreyle 160 °C sıcaklıkta hidrotermal sentez süreci uygulanmış NiO kaplı numuneye ait 20 döngü için CA analiz sonuçları.....	61
Şekil 51. 5 saat süreyle 160 °C sıcaklıkta hidrotermal sentez süreci uygulanmış NiO kaplı numuneye ait 20 döngü için CA analiz sonuçları.....	61
Şekil 52. 6 saat süreyle 160 °C sıcaklıkta hidrotermal sentez süreci uygulanmış NiO kaplı numuneye ait 20 döngü için CA analiz sonuçları.....	62
Şekil 53. 4 saat süreyle 140 °C sıcaklıkta hidrotermal sentez süreci uygulanmış NiO kaplı numuneye ait 20 döngü için CA analiz sonuçları.....	62
Şekil 54. LTO-NiO elektrokromik enerji depolama sistemine ait kronoamperometri analiz sonuçları.....	63

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

TÜBİTAK	Türkiye Bilimsel ve Teknik Araştırma Kurumu
%	Yüzde
EC	Elektrokromik
LTO	$\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$
NiO	Nikel Oksit
FTO	Flor Katkılı Kalay Oksit Cam
M	Molar
LiClO_4	Lityum Perklorat
Li^+	Lityum İyon
$^{\circ}\text{C}$	Celsius
Li	Lityum
Ti	Titanyum
UV	Ultraviyole
UV-Vis	Ultraviyole-Görünür Bölge Spektroskopisi
SEM	Taramalı Elektron Mikroskobu
XRD	X-ışını kırınımı tekniği
ECD	Elektrokromik Cihaz
WO_3	Tungsten Trioksit
TiO_2	Titanyum Dioksit
OH^-	Hidroksit İyonu

$NiOOH$	Nikel Oksihidroksit
Ni^{2+}/Ni^{3+}	+2 ve +3 Yüklü Nikel İyonları
Ti^{4+}/Ti^{3+}	+4 ve +3 Yüklü Titanyum İyonları
e^{-}	Elektron
$\sim$	Yaklaşık
V	Volt
$Li_4Ti_5O_{12}$	Lityum Titanat
$mAhg^{-1}$	Miliamper Saat Bölü Gram
$\text{\AA}$	Angström
$mAh\ cm^{-1}$	Miliamper Saat Bölü Santimetre
nm	Nanometre
LIB	Lityum İyon Batarya
IR	Kızılötesi
NH_4^{+}	Amonyum İyonu
$mWh\ m^{-2}$	Miliwatt Saat Bölü Metre Kare
PB	Prusya Mavisi
NIR	Yakın Kızılötesi
ITO	İndiyum Kalay Oksit
μm	Mikrometre
LMO	$LiMn_2O_4$ (Lityum Manganat)
C	Coulomb

TBT	Tetrabütil Titanat
PW	Prusya Beyazı
Ω/sq	Kare Başına Ohm
<i>mM</i>	Milimolar
<i>rpm</i>	Dakika Başına Devir
EDX	Enerji Dağılım X-Işını Spektroskopisi
C ₂ H ₆ O	Etanol
Ni(NO ₃) ₂ 6H ₂ O	Nikel nitrat heksahidrat
CH ₃ (CH ₂) ₁₅ N(Br)(CH ₃) ₃	Hekzadesiltrimetilamonyum bromür
CH ₃ COOLi	Lityum Asetat Dihidrat
C ₁₂ H ₂₈ O ₄ Ti	Titanyum İzopropoksit
HCl	Hidroklorik Asit
CV	Döngüsel Voltametri
JCPDS	Joint Committee on Powder Diffraction Standards (Toz Kırınım Standartları Ortak Komitesi)
ICSD Yapı Veritabanı)	Inorganic Crystal Structure Database (İnorganik Kristal Yapı Veritabanı)
AgCl	Gümüş Klörür
<i>mC</i>	Milicoulomb
<i>mA</i>	Miliamper
<i>I_p</i>	Peak current (tepe akımı)
<i>D</i>	Difüzyon Katsayısı

n	Elektron Sayısı
A	Elektrot Yüzey Alanı
C	Konsantrasyon
v	Tarama Hızı
cm^2	Santimetre Kare
s	Saniye
tc	Renklenme süresi
tb	Ağarma Süresi
CA	Kronoamperometri
$C_{12}H_{22}O_{11}$	Sakkaroz
KOH	Potasyum Hidroksit
V	Vanadyum
TBT	Tetrabütil titanat
$LiAlO_2$	Lityum Alüminat
$LiTaO_3$	Lityum Tantalat
$LiNbO_3$	Lityum Niyobat

1. GİRİŞ

Elektrokromik (EC) cihazların enerji verimli cihazlar olduğu ve bu nedenle bu cihazlar üzerine yoğun ilgi bulunduğu bilinmektedir. Bununla birlikte literatürde elektrokromik performansı etkilemeden enerjiyi depolama ve dönüştürme amacı olarak elektrokromik aygıt dizaynı için lityum iyon pillerinde kullanılan lityum titanat oksit [$\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (LTO)] yapısının elektrokromik aygıtlarda enerji depolama amaçlı karşıt tabaka olarak kullanılması ile ilgili çok sınırlı sayıda bilimsel çalışma mevcuttur. Enerjinin verimli kullanılmasına da yardımcı olan EC aygıtlar yıllardan beri geliştirilmesine rağmen enerji depolayabilen elektrokromik cihaz tasarımı son yıllarda öne çıkmış olup çok sınırlı sayıda çalışma olması bu çalışmanın önemini ortaya koymaktadır.

1.1. Araştırmanın Amacı

Günümüz dünyasında hızla artan enerji ihtiyacı, geleneksel enerji üretim ve depolama yöntemlerinin sürdürülebilirlik açısından yeniden değerlendirilmesini zorunlu kılmaktadır. Özellikle taşınabilir elektronik sistemlerin, elektrikli araçların ve akıllı mimari uygulamaların yaygınlaşması, yüksek enerji yoğunluğuna sahip, çevre dostu ve uzun ömürlü enerji depolama sistemlerine olan gereksinimi her geçen gün daha da artırmaktadır. Bununla birlikte, enerji depolama sistemlerinin yalnızca elektriksel performansla sınırlı kalmaması; görsel, optik veya işlevsel bir geri bildirim mekanizması da sunabilmesi, geleceğin çok işlevli akıllı cihazlarının temelini oluşturmaktadır. Bu bağlamda, elektrokromik enerji depolama sistemleri, hem enerji depolama hem de renk değişimi yoluyla optik bilgi aktarımı sağlayabilmeleri nedeniyle, yeni nesil çok amaçlı cihazların geliştirilmesinde öncü bir konuma sahiptir.

Bu araştırmanın temel amacı, optoelektrokimyasal olarak aktif iki malzeme olan nikel oksit (NiO) ve lityum titanat ($\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, LTO) ince filmlerinin FTO cam altlıklar üzerinde sentezlenmesi ve bu malzemelerin birlikte kullanımıyla çift işlevli bir elektrokromik sistem elde edilmesi üzerinden yola çıkarak; enerji depolama cihazları için çalışabilen basit ve ekonomik spin coating tekniği ile sentezlenmiş LTO elektrotların literatüre kazandırılmasıdır. Çalışmada, NiO'nun yüksek redoks aktivitesi ile LTO'nun olağanüstü yapısal kararlılığı bir araya getirilerek, hem optik geçirgenlikte kontrollü değişim sağlayabilen hem de aynı anda elektrik enerjisi depolayabilen yenilikçi bir sistemin geliştirilmesi hedeflenmiştir. Bu kapsamda, cihazın temel işlevi, lityum iyonlarının elektrotlar arasında gerçekleşen interkalasyon ve

deinterkalasyon süreçleri yoluyla hem renk değişimini (elektrokromik etkiyi) hem de enerji depolama davranışını eşzamanlı biçimde ortaya koymaktır.

Bu bağlamda araştırma, iki temel hedef üzerine inşa edilmiştir. İlk olarak, hidrotermal yöntemle sentezlenen NiO ve sol-jel/spin-coating yöntemiyle elde edilen LTO ince filmlerin, farklı sıcaklık ve süre parametreleri altında morfolojik, yapısal ve optik özelliklerinin optimize edilmesi amaçlanmıştır. Böylece, film homojenliği, kristal faz oluşumu ve yüzey morfolojisinin cihazın elektrokimyasal etkinliği üzerindeki etkileri detaylı biçimde incelenmiştir. İkinci aşamada ise, optimize edilen bu filmlerin bir araya getirilmesiyle oluşturulan LTO–NiO tabanlı elektrokromik enerji depolama sisteminin optik geçirgenlik, döngüsel voltametri, krontamperometri ve döngüsel kararlılık analizleri üzerinden performans değerlendirmesi gerçekleştirilmiştir.

Bu çalışma yalnızca bir malzeme sentez ve karakterizasyon araştırması olmanın ötesinde, fonksiyonel enerji depolama teknolojilerine yenilikçi bir bakış açısı kazandırmayı hedeflemektedir. NiO ve LTO elektrotlarının sinerjik etkileşimi sayesinde, sistemin hem görünür bölgede yüksek optik kontrasta hem de uzun çevrim ömrüyle kararlı bir enerji depolama kapasitesine ulaşması amaçlanmıştır. Böylece geliştirilen sistem, klasik elektrokromik pencerelerden farklı olarak yalnızca renk değişimi değil, aynı zamanda enerji depolama yeteneği de sergileyerek çok fonksiyonlu bir enerji dönüşüm platformu sunmaktadır.

Sonuç olarak, bu araştırma; optik geçirgenliği voltaj kontrollü biçimde değiştirilebilen, iyon geçişine dayalı elektrokimyasal süreçleriyle enerji depolayabilen ve yapısal olarak kararlı NiO–LTO temelli bir sistemin geliştirilmesini amaçlamaktadır. Çalışmanın uzun vadeli hedefi, bu tür cihazların akıllı pencereler, şeffaf bataryalar, taşınabilir optoelektronik sistemler ve enerji verimliliği odaklı mimari uygulamalarda kullanılabilmesi için bilimsel bir altyapı oluşturmaktır. Bu yönüyle çalışma, enerji depolama teknolojileri ile elektrokromik sistemlerin kesişim noktasında yer alan özgün bir yaklaşım ortaya koymakta ve geleceğin çok işlevli enerji yönetim cihazlarına giden yolda önemli bir adımı temsil etmektedir.

1.3. Araştırmanın Önemi

Enerji dönüşümü ve depolama teknolojilerinde son yıllarda yaşanan hızlı ilerleme, hem endüstriyel hem de akademik alanlarda çok yönlü malzemelerin geliştirilmesini zorunlu hâle

getirmiştir. Sürdürülebilir enerji politikalarının küresel ölçekte öncelik hâline geldiği günümüzde, enerji depolama sistemlerinin yalnızca yüksek performanslı olmaları değil, aynı zamanda çevresel açıdan güvenli, uzun ömürlü ve ekonomik olmaları da beklenmektedir. Bu bağlamda, elektrokromik enerji depolama sistemleri, hem görsel bilgi sağlayabilme hem de enerji depolama yeteneğini bir arada sunabilme özellikleriyle klasik enerji teknolojilerinden ayrılmakta; bu özellikleriyle modern çağın “akıllı enerji yönetimi” anlayışına yeni bir boyut kazandırmaktadır.

Bu araştırma, enerji depolama ve optik anahtarlama işlevlerini tek bir sistemde bütünleştirmesi bakımından, malzeme bilimi, elektrokimya ve fotonik alanlarının kesişiminde yer alan önemli bir bilimsel girişimdir. Geliştirilen NiO–LTO tabanlı sistem, yalnızca bir elektrokromik sistem olarak değil, aynı zamanda yüksek kararlılığa sahip bir enerji depolama platformu olarak da işlev görmektedir. Böylelikle çalışma, enerji depolama teknolojilerinde verimlilik ve estetiği birleştiren yeni nesil çok işlevli sistemlerin geliştirilmesine öncülük etmektedir. Özellikle akıllı cam teknolojileri, şeffaf bataryalar ve görsel enerji izleme sistemleri gibi uygulamalarda, bu tür sistemlerin cihazlara dönüştürülmesi ile, enerji yönetimini sadece teknik bir süreç olmaktan çıkarıp kullanıcıyla etkileşime geçebilen bir yapıya dönüştürmektedir.

NiO ve LTO ince filmlerinin birlikte kullanıldığı bu çalışma, iki farklı malzemenin karakteristik avantajlarını birleştirerek yeni bir sinerjik etki ortaya koymaktadır. NiO’nun yüksek redoks aktivitesi ve optik renklenme kapasitesi, LTO’nun olağanüstü yapısal kararlılığı ve uzun çevrim ömrüyle bir araya geldiğinde, hem optik kontrast hem de enerji depolama performansı bakımından üst düzey bir sistem elde edilmiştir. Bu yönüyle çalışma, sadece bir malzeme geliştirme süreci değil, aynı zamanda çok fonksiyonlu enerji sistemlerinin tasarımına yönelik yenilikçi bir yaklaşım örneğidir. Böyle bir yapı, gelecekte sürdürülebilir enerji teknolojilerinde çevreyle uyumlu, dayanıklı ve kullanıcı odaklı çözümlerin önünü açacaktır.

Araştırmanın bir diğer önemi, kullanılan üretim tekniklerinin (hidrotermal ve sol-jel/spin-coating) basit, ölçeklenebilir ve düşük maliyetli yöntemler olmasıdır. Bu sayede laboratuvar düzeyinde elde edilen başarıların endüstriyel üretime aktarılması mümkün hâle gelmekte; yüksek performanslı ince film tabanlı sistemlerin ticari uygulanabilirliği artmaktadır. Ayrıca çalışmada elde edilen bulgular, benzer yapıya sahip diğer elektrokromik veya enerji depolama malzemelerinin geliştirilmesinde de yol gösterici niteliktedir.

Bu araştırma, yalnızca malzeme sentezi ve karakterizasyonuna yönelik bir adım olmanın ötesinde, disiplinler arası bilimsel iş birliğinin somut bir örneğini temsil etmektedir. Malzeme bilimi, nanoteknoloji, elektrokimya ve optoelektronik alanlarında elde edilen bilgiler bir araya getirilerek, fonksiyonel ve çok yönlü sistemlerin nasıl optimize edilebileceğine dair kapsamlı bir model sunulmuştur. Bu yönüyle çalışma, geleceğin akıllı enerji depolama teknolojilerinin temellerini oluşturabilecek nitelikte özgün bir bilgi birikimi kazandırmaktadır.

Ayrıca, geliştirilen sistemin görünür ışık bölgesine duyarlı optik yanıtı, enerji depolama süreciyle doğrudan ilişkilendirildiğinden, sistemin performansı görsel olarak izlenebilmekte ve kullanıcıya anlık geri bildirim sağlayabilmektedir. Bu özellik, enerji yönetimi alanında şeffaflık, güvenilirlik ve etkileşim odaklı bir anlayışın kapılarını aralamaktadır. Böylelikle, enerji depolama sistemleri artık yalnızca teknik cihazlar olmaktan çıkıp, kullanıcıyla doğrudan iletişim kurabilen, çevreye ve enerji farkındalığına katkı sağlayan akıllı sistemler hâline gelmektedir.

Sonuç olarak bu araştırma, NiO–LTO temelli elektrokromik enerji depolama sisteminin geliştirilmesiyle birlikte, enerji depolama teknolojilerinde cihaz tasarımına yeni bir bakış açısı sunmaktadır. Çalışmanın önemi, yalnızca mevcut teknolojilere alternatif bir sistem ortaya koymasında değil, aynı zamanda enerji ve optiğin bütünleşik kullanımına dayalı geleceğin enerji ekosistemine yön verecek temel bilgileri sağlamasında yatmaktadır. Bu yönüyle araştırma, hem bilimsel literatüre katkı sağlayan hem de sürdürülebilir, işlevsel ve estetik enerji çözümlerine giden yolu aydınlatan nitelikte stratejik bir çalışmadır.

1.4. Varsayımlar

Bu araştırma, deneysel süreçlerin doğruluğunu ve elde edilen verilerin güvenilirliğini sağlamak amacıyla belirli bilimsel kabuller üzerine inşa edilmiştir. Araştırmanın temel varsayımı, kullanılan kimyasal öncüllerin saflık derecelerinin yüksek olduğu ve reaksiyon süreci boyunca kimyasal bileşimlerinde istenmeyen bir değişim meydana gelmediğidir. FTO cam altlıkların kaplama öncesinde belirlenen prosedürlere uygun olarak temizlendiği, yüzeylerinde herhangi bir organik veya inorganik kalıntının bulunmadığı ve elektriksel iletkenliklerinin yüzey boyunca homojen olduğu kabul edilmiştir. Ayrıca sol-jel spin coating ve hidrotermal yöntemlerle sentezlenen çözeltilerin kararlılığını koruduğu, çözelti içerisindeki iyonik bileşimin reaksiyon boyunca sabit kaldığı varsayılmıştır.

Deneysel çalışmalar sırasında kullanılan 0.5 M LiClO₄/Propilen karbonat elektrolit çözeltisinin elektrokimyasal olarak kararlı olduğu, iyon iletkenliğinin ölçümler süresince değişmediği ve Li⁺ iyonlarının interkalasyon–deinterkalasyon süreçlerine etkide bulunabilecek herhangi bir bozunma göstermediği kabul edilmiştir. Tavlama işlemleri esnasında uygulanan sıcaklık değerlerinin numune yüzeyinde homojen bir şekilde dağıldığı ve her bir film tabakasının ısıtıl işlemlerden eşit düzeyde etkilendiği varsayılmıştır. Bu kapsamda, sistemin sıcaklık gradyanlarından, basınç farklılıklarından veya ortam neminden kaynaklanabilecek olası etkilerinin ihmal edilebilir düzeyde olduğu düşünülmüştür. Ayrıca, elektrokimyasal ölçümlerde kullanılan potansiyostat, spektrofotometre ve diğer karakterizasyon cihazlarının kalibrasyonlarının doğru yapıldığı ve ölçüm hatalarının çalışma sonuçlarını anlamlı biçimde etkilemeyecek düzeyde olduğu varsayılmıştır.

NiO ve LTO tabakalarının FTO altlık üzerine kaplanmasıyla elde edilen ince filmlerin, yüzey boyunca homojen bir kalınlıkta dağıldığı ve her iki tabaka arasında etkin bir temasın sağlandığı kabul edilmiştir. Bu iki tabaka arasındaki arayüzün, iyon taşınımı açısından yeterli geçirgenliğe ve düşük direnç karakterine sahip olduğu varsayılmıştır. Ayrıca, Li⁺ iyonlarının interkalasyon ve deinterkalasyon süreçlerinin elektrokimyasal olarak geri dönüşümlü biçimde gerçekleştiği, bu süreçlerin sistemin enerji depolama ve elektrokromik davranışlarını sınırlayacak bir bozulmaya yol açmadığı kabul edilmiştir. Tüm bu varsayımlar doğrultusunda, elde edilen sonuçların deneysel parametreler çerçevesinde güvenilir, tekrarlanabilir ve bilimsel olarak geçerli olduğu öngörülmüştür.

1.5. Sınırlılıklar

Bu araştırma, belirli deneysel koşullar ve parametreler çerçevesinde yürütülmüş olup, elde edilen bulgular yalnızca bu koşullar altında geçerlidir. Çalışmanın temel sınırlılıklarından biri, hem NiO hem de LTO ince filmlerinin belirli üretim parametreleri ile sınırlandırılmış olmasıdır. NiO ince filmleri için yalnızca üç farklı sıcaklık (120 °C, 140 °C, 160 °C) ve üç farklı süre (4, 5, 6 saat) değerleri incelenmiş, bu aralıkların dışında kalan parametrelerin etkileri araştırma kapsamı dışında bırakılmıştır. Benzer şekilde, LTO ince filmleri için yalnızca üç farklı Li/Ti oranı (1/1, 1.5/1 ve 2/1) seçilmiş; bu oranların dışındaki kimyasal bileşimlerin veya farklı öncül maddelerin etkileri değerlendirilmemiştir. Ayrıca her iki malzemenin üretiminde belirli yöntemler tercih edilmiştir: NiO için hidrotermal yöntem, LTO için ise sol-jel/spin-coating

yöntemi uygulanmış; alternatif kaplama teknikleri (örneğin püskürtme pirolizi, elektrodepozisyon, pulsed laser deposition vb.) çalışma kapsamı dışında tutulmuştur.

Çalışmanın elektrokimyasal analizleri yalnızca 0.5 M LiClO₄/Propilen karbonat elektrolit sistemi kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Farklı elektrolit tuzları, çözücüler veya konsantrasyon oranlarının sistem performansı üzerindeki etkileri incelenmemiştir. Bu nedenle, elde edilen sonuçlar yalnızca bu spesifik elektrolit ortamı için geçerlidir.

DeneySEL süreçler boyunca tüm ölçümler kontrollü laboratuvar koşullarında, sabit sıcaklık ve basınç ortamında gerçekleştirilmiştir. Gerçek çevresel koşullar (örneğin sıcaklık değişimleri, nem oranı, UV ışınımı, atmosferik oksijen varlığı gibi faktörler) dikkate alınmamış; bu nedenle, sistemin dış ortam etkilerine karşı tepkisi değerlendirilmemiştir. Aynı şekilde, elektrot tabakalarının ölçeklenebilirliği, geniş alan kaplama davranışı veya endüstriyel üretim koşullarında tekrarlanabilirliği üzerine herhangi bir analiz yapılmamıştır. Araştırma yalnızca laboratuvar ölçeğinde gerçekleştirilmiş olup, elde edilen veriler pilot veya endüstriyel üretime doğrudan genellenemez niteliktedir.

Çalışmada kullanılan cihazların (potansiyostat, UV-Vis spektrofotometre, SEM, XRD vb.) kalibrasyonlarının doğru olduğu ve ölçüm hatalarının ihmal edilebilir düzeyde bulunduğu varsayılmıştır. Ancak bu durum, ölçüm sistemlerinden kaynaklanabilecek sistematik hataların tamamen yok sayıldığı anlamına gelmemektedir.

Sonuç olarak, bu araştırmadan elde edilen bulgular; belirlenen sıcaklık, süre ve Li/Ti oranı aralıklarıyla sınırlı olup, yalnızca kullanılan yöntem, elektrolit sistemi ve laboratuvar koşulları kapsamında geçerlidir. Bu sınırlar dışında farklı üretim teknikleri, iyonik ortamlar, çevresel koşullar veya malzeme bileşimlerinin değerlendirilmesi, gelecekte yapılacak çalışmalar için potansiyel araştırma konularını oluşturmaktadır.

2. KAVRAMSAL ÇERÇEVE VE İLGİLİ ÇALIŞMALAR

2.1. Kuramsal Temeller

Elektronikten etkin enerji geri kazanımı, enerji tüketimini azaltarak ve enerji dönüşümünü teşvik ederek enerji krizinin aşmak açısından büyük bir öneme sahiptir (Y. Huang vd., 2016; H. Li, McRae, Firby, & Elezzabi, 2019; Simon & Gogotsi, 2008; Tie & Tan, 2013; Jinmin Wang vd., 2014). Elektronikte etkin bir şekilde enerji geri kazanımı, güç tüketimini azaltarak ve enerji geri dönüşümünü teşvik ederek enerji krizinin üstesinden gelmek için büyük önem taşımaktadır (Cai vd., 2015; M. Li vd., 2019; Pei vd., 2017; Simon & Gogotsi, 2008; Tie & Tan, 2013). Elektrokimyasal enerji tasarrufu ve enerji depolama cihazları, elektrokromik cihazlar, lityum iyon piller ve süperkapasitörler gibi, giderek artan bir ilgi çekmektedir (D. Mandal, Routh, & Nandi, 2018; D. Wei vd., 2012).

Kromizm, malzemenin çeşitli uyarıcı etkenler sonucunda tersinir olarak optik özelliklerinin değişikliğe uğramasıdır. Elektrokromizm ise, bir malzeme elektrokimyasal olarak oksitlendiğinde bu malzemenin optik özelliklerinde meydana gelebilecek tersinir değişikliktir. Diğer bir deyişle elektrokromizm, uygulanan elektrik alanın etkisiyle malzeme iç yapısında meydana gelen değişikliklerin, optik özelliklerinde (geçirgenlik, absorpsiyon, yansıtma oranları vb.) değişikliklere yol açtığı bir olgudur (Patil & Kadam, 2002; Xia vd., 2008). Bu özellik hem akademide hem de ticari alanlarda büyük ilgi görmektedir. Malzemeler belirgin ve görünür bir şekilde renk değişiklikleri sergilediklerinde bu malzemelerin elektrokromik olduğu düşünülmüştür. Renk değişimi genellikle şeffaf (ağartılmış) bir durum ile renkli bir durum arasında veya iki renkli durum arasında olmak üzere iki farklı şekilde gözlemlenmektedir. Elektrokimyasal olarak ikiden fazla redoks durumunun mevcut olduğu durumlarda, elektrokromik malzeme birden fazla renk sergileyebilmektedir ve bu durum polielektrokromik olarak tanımlanmaktadır.

Geçtiğimiz birkaç on yıl içerisinde, dünyanın dört bir yanındaki araştırmacılar bu alanda derinlemesine çalışmalar yapmışlar ve bazı sonuçlar 'akıllı cam' olarak binalarda ve ulaşım araçlarında uygulanmıştır (Yi vd., 2010). Bununla birlikte, elektrokromizmin çalışma tanımı artık yakın kızılötesi, termal kızılötesi ve mikrodalga bölgelerinde radyasyon modülasyonu için olan cihazları da içerecek şekilde genişletilmiştir, bu da rengin artık sadece insan gözü tarafından değil, bu dalga boylarındaki dedektörler tarafından da algılanabileceği anlamına gelebilmektedir (Sudhakar, Gobi, & Senthilkumar, 2008). Ancak, elektrokromik ürünlerin

fonksiyonlarının sınırlı kalması nedeniyle, bu ürünler genellikle gösterim projeleri olarak kalmakta ve geniş çapta yaygınlaşmaları zorlaşmaktadır (X. Li vd., 2020; Luo vd., 2020; Ma vd., 2018; Patil & Kadam, 2002; Xia vd., 2008). Elektrokromik cihazlar akıllı pencere, dikiz aynaları, görüntüleme ve elektronik kağıt gibi uygulama alanlarındaki umut verici performansları nedeniyle her daim dikkat çekmiştir (S. K. Deb, 1973; Roger J. Mortimer, 1997; Rosseinsky ve Roger J. Mortimer, 2001; Granqvist vd., 2003; Argazzi vd., 2004; Mortimer vd., 2006; Niklasson ve Granqvist, 2005; Kanu ve Binions., 2010).

Elektrokromik (EC) malzemeler, uyarana duyarlı akıllı malzemelerin tipik bir örneği olup yaklaşık 60 yıllık bir araştırma geçmişine sahiptir. 1961 yılında J. R. Platt, bazı boyaların soğurma spektrumlarının güçlü bir elektrik alan altında kayabileceği olgusunu “elektrokromizm” olarak tanımlamış ve bu tanım ilgili alanların doğuşu olarak kabul edilmiştir (Platt, 1961). Daha sonra S. K. Deb, WO₃ tabanlı EC ince filmleri hazırlamış ve bu malzemeler üzerine kapsamlı çalışmalar yürütmüştür (Deb, 1969, 1973). 1984 yılında ise Claes G. Granqvist ve Carl M. Lampert, WO₃ tabanlı EC malzemelerin enerji verimli pencerelerde (akıllı pencereler) nasıl kullanılabileceği fikrini ortaya koymuş ve bunu deneysel olarak göstermiştir (Lampert, 1984; Svensson & Granqvist, 1984). Elektrokromizmin en önemli uygulamalarından biri olan akıllı pencerelerin, enerji tasarrufu sağlaması ve yaşam konforunu artırması beklenmektedir. Günümüzde de bu konu dünya genelinde yoğun araştırma ilgisi görmeye devam etmekte olup ilgili ticarileşme süreci istikrarlı bir şekilde ilerlemektedir. Aynı zamanda, organik EC malzemeler de zamanla ortaya çıkmış ve bazı çalışmalarda kapsamlı biçimde ele alınmıştır (Beaujuge & Reynolds, 2010; Mortimer, 1999; Mortimer vd., 2006; Roncali, 1992). Öncü araştırmacıların aralıksız çabaları sayesinde, elektrokromizm alanı son yıllarda kayda değer bir gelişme göstermiş ve bu alandaki yayın sayısı hızla artmıştır (C.G Granqvist, 1999, 2000; Groenendaal, Jonas, Freitag, Pielartzik, & Reynolds, 2000; Gu, Jia, Zhang, & Zhang, 2022; Mortimer, 1997; Oi, 1986; Rowley & Mortimer, 2002).

Yıllar içerisinde elektrokromizm; inorganik malzemeleri (WO₃, NiO, VO_x, TiO₂, Prusya mavisi (PB) vb.), küçük organik molekülleri (viologenler, organik redoks boyaları vb.), iletken polimerleri (CP'ler) (örneğin polianilin ve politiyofen), ve metal–organik kompleksleri kapsayacak şekilde genişlemiştir (Argazzi vd., 2004; Assis vd., 2016; Bange, 1999; Cai vd., 2015b; Chernova vd., 2009; Das & Prusty, 2012; Gunbas & Toppare, 2012; Kanazawa vd., 2016; Khan vd., 2021; Kirchmeyer & Reuter, 2005; Lahav & van der Boom, 2018; J. Li vd., 2021; R. Li vd., 2021; X. Li vd., 2020; Lv vd., 2022; Madasamy vd., 2019; Maeda vd., 2017; Neo vd., 2016; Shen vd., 2016; Takada vd., 2015; Thompson vd., 2006; Y. Wei vd., 2015;

Williams vd., 2002). İlgili malzemeler ile bunların avantaj ve dezavantajları daha önce birçok çalışmada sistematik olarak tartışılmış ve özetlenmiştir (Amb, Dyer, & Reynolds, 2011; Gu vd., 2022; Shah, Wang, Soo, & Xu, 2019; W. Wu, Wang, Ma, Cao, & Deng, 2018; Yen & Liou, 2018, 2019). Örneğin, inorganik EC malzemeler mükemmel fotostabiliteye sahip olmalarına rağmen, tepki hızları ve renk ayarlanabilirlikleri görece sınırlıdır. Küçük organik moleküller parlak renklere ve iyi bir renk ayarlanabilirliğine sahipken, düşük molekül boyutları ve ağırlıkları nedeniyle cihazlarda istenmeyen termal difüzyon ve zayıf kararlılık sorunları ortaya çıkabilmektedir (Gu vd., 2022). İletken polimerler yüksek elektriksel iletkenlikleri ve çözelti tabanlı yöntemlerle cihaz üretimine elverişli olmaları açısından cazip olsa da, spektral saflıklarının yeterli olmaması, renkli (hatta tam renkli) ekranlardaki uygulamalarını sınırlayan önemli bir sorun olmaya devam etmektedir. Metal–organik veya inorganik–organik kompleksler ise her iki malzeme sınıfının avantajlarını belirli ölçüde birleştirebilmektedir; ancak bu malzemelerde de örneğin yetersiz film oluşturma kabiliyeti gibi acil çözüm bekleyen problemler mevcuttur (Gu vd., 2022).

Mevcut EC malzemeler, redoks modlarına göre katodik ve anodik malzemeler olarak da sınıflandırılabilir. Örneğin, viologenlerin dikasyonik formu (başlangıç durumu), elektrokimyasal indirgenme altında belirgin bir renk değişimi gösterir; bu özellik katodik EC malzemeleri (elektrokimyasal indirgenme modu) tanımlamak için kullanılmaktadır. Buna karşılık, 1,4-fenilendiamin türevleri elektrokimyasal yükseltgenme yoluyla renksiz hâlden renkli hâle geçer; bu özellik ise anodik EC malzemeleri (elektrokimyasal yükseltgenme modu) tanımlamakta kullanılmaktadır (Gu vd., 2022; Lauw, Xu, & Webster, 2015). Buna ek olarak, Pierre M. Beaujuge ve John R. Reynolds renk değişimine dayalı başka bir sınıflandırma sistemi önermiştir: (i) en az bir renkli ve bir ağarmış durum, (ii) iki farklı renkli durum ve (iii) çok renkli elektrokromikler (Beaujuge & Reynolds, 2010b). Çözünürlük esasına dayalı bir diğer sınıflandırma sistemi de önerilmiştir (Mortimer, 2011). Bu sistem üç kategori içermektedir: (i) indirgenmiş ve yükseltgenmiş durumların her ikisinin de çözünebilir olduğu sistemler (çoğu küçük organik molekül bu gruptadır), (ii) redoks durumlarından yalnızca birinin çözünebilir olduğu sistemler (örneğin Ag^+ , Cu^{2+} , Bi^{3+} gibi türlere dayalı elektrodepozisyonla hazırlanan EC malzemeler/cihazlar) ve (iii) redoks durumlarının tamamının çözünmez olduğu sistemler (çoğu metal oksit, örneğin WO_3 , ile CP'ler bu gruba dahildir). Son yıllarda Sean X.-A. Zhang ve çalışma arkadaşları, elektrokromizmi (i) doğrudan redoks modu ve (ii) dolaylı redoks modu olmak üzere iki ana başlık altında özetlemiştir (Y. Wang vd., 2021). Bu sınıflandırma, redoks aktif birimler ile kromoforlar arasındaki ilişkiye dayanmaktadır. Çoğu EC malzemede redoks

aktif birimler ile kromoforlar aynıdır; yani renk değişimi, kromoforların elektrokimyasal olarak uyarılan redoks sürecinden kaynaklanır (doğrudan redoks modu). Dolaylı redoks moduna sahip EC malzemelerde ise redoks aktif birimler ile kromoforlar birbirinden ayrıdır. Elektrokimyasal olarak uyarılan redoks süreci gerçekleştiğinde, proton transferi (veya enerji transferi) ve koordinasyon etkileşimleri oluşur ve bu etkileşimler kromoforların renk değişimini dolaylı olarak tetikler(Nakamura, Kanazawa, & Kobayashi, 2011). Genel olarak bu sınıflandırma sistemleri farklı problemlere odaklanmakta olup, dolayısıyla kendi bağlamlarında farklı ve önemli roller üstlenmektedir(Gu vd., 2022).

Günümüzde, birçok seçkin araştırmacının ortak çabaları sayesinde EC malzemeler ve cihazlar üzerine yapılan çalışmalar, yalnızca çıplak gözle gözlemlenebilen renk değişimleriyle sınırlı kalmamıştır. Örneğin, yakın kızılötesi ve kızılötesi bölgelerdeki optik modülasyon da kapsamlı biçimde incelenmiştir (Chang vd., 2015; Davy vd., 2017; Dyer, Grenier, & Reynolds, 2007; García-Cañadas, Meacham, Peter, & Ward, 2003; Niu vd., 2021). Ayrıca, tipik ECD'lerle aynı çalışma prensibine dayalı olarak, tamamen katı hâl cihazlar, yarı katı veya jel bazlı cihazlar ve sıvı elektrolitli cihazlar gibi farklı cihaz yapıları da geliştirilebilmektedir (Alesanco vd., 2018; Branco vd., 2013; Cruz vd., 2017; Gu vd., 2022; Kim vd., 2021; W. Li vd., 2020; W. Li vd., 2020; Liu vd., 2018; Oh vd., 2017; D. Zhou vd., 2017; Zhu vd., 2020).

Elektrokromik cihazlar (ECD'ler), renk değiştirerek enerji tüketimini verimli bir şekilde azaltabilir ve iç mekan konforunu artırabilir. Elektrokromik cihazlar, renk geçişlerini gerçekleştirebilmek için harici bir voltaj veya akım gerektirmekte olup, bu durum onların enerji tüketim özelliklerine sahip olmalarını sağlamaktadır (Cao vd., 2018; Chen vd., 2018; M. Li vd., 2019; J. Mandal vd., 2018; Roeder vd., 2016; Tang vd., 2014). Elektrokromik (EC) cihazlar, kromatik geçişleri sağlayabilmek için harici bir voltaj veya akıma ihtiyaç duymaktadırlar ve bu da onlara enerji tüketimi özellikleri kazandırmaktadır (C. G. Granqvist vd., 2018; Rezaei, Shannigrahi, & Ramakrishna, 2017).

Temelde, elektrokromik cihazlar lityum iyon pilleriyle benzer bir elektrokimyasal mekanizmayı paylaşmaktadır; uygun katyonların (genellikle lityum iyonlarının) eklenmesiyle bir veya daha fazla redoks reaksiyonu gerçekleşmektedir. Bu benzerlik, elektrokromik cihazların elektrokimyasal enerji depolayarak piller gibi çalışabilmesini sağlamaktadır (Paolella vd., 2017). Bu durum, elektrokromizmi ve enerji depolama özelliklerini birleştirme fırsatları sunmaktadır. Buna göre, renklendirme veya ağartma işlemini gerçekleştirmek için kullanılan enerjinin bir kısmı depolanabilir ve daha sonra ters işlem ile geri kazanılabilir (C. G.

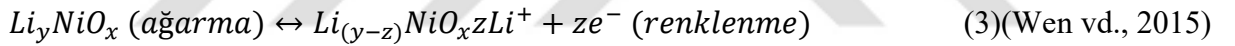
Granqvist vd., 2018). Katyonların tersinir olarak eklenip çıkarılmasına dayanan klasik bir mekanizma göz önüne alındığında, EC işlevin, enerji depolama ve aktif materyallerin serbest bırakılması ile aynı elektrokimyasal redoks reaksiyonunu paylaşmakta olduğu görülmektedir (Cong, Tian, Li, Zhao, & Geng, 2014; M. S. Song, Benayad, Choi, & Park, 2012). Dolayısıyla, renklendirme veya ağartma işlemi için kullanılan enerjinin bir kısmı depolanabilir ve daha sonrasında bunun tersi bir işlemde geri dönüştürülebilir.

Lityum iyon pil araştırmalarındaki birçok standart elektrot malzemesi, iyon enterkalasyonu ile bir renk değişikliği göstermektedir. İnce film piller ile belirli elektrokromik cihaz türleri arasında birçok benzerlik mevcuttur (Heckner & Kraft, 2002.). Elektrokromik malzemelerin ince film halleri, yük ekleme ve çıkarma işlemleri sonucu optik absorpsiyonlarını görünür aralıkta değiştirmektedir. Genel olarak, cihazın elektrokromik uygulamalar açısından ilgi çekici olması için bu enterkalasyon işlemlerinin çok hızlı olması gerekmektedir (Roeder vd., 2016).

Piller için bazı yüksek kapasiteli malzemeler de EC davranışı gösterebilmekte ve şeffaf akım toplayıcılara entegre edildiğinde şarj/deşarj süreçlerine karşılık olarak bir takım renk değişimleri açıkça gözlemlenebilmektedir (Cao vd., 2018; Roeder vd., 2016). Mevcut elektrokromik araştırmalar hâlâ çoğunlukla tungsten oksit, nikel oksit, Prusya mavisi ve polianilin gibi malzemelere odaklanmaktadır. Boya molekülleri ve polimerlere ek olarak tungsten trioksit (WO_3), nikel oksit (NiO), titanyum dioksit (TiO_2) ve vanadyum pentoksit (V_2O_5) gibi inorganik geçiş metali oksitleri tipik elektrokromik malzemelerdir (Argazzi vd., 2004; Benmoussa vd., 2001; Xia vd., 2008). Ancak, elektrokromik özelliklere sahip diğer fonksiyonel malzemeler üzerine çok az araştırma yapılmıştır.

Nikel oksit (NiO) en yaygın çalışılan inorganik anotik EC malzemelerden biri olarak dikkat çekici pek çok özelliğe sahiptir. NiO 'nun rengi uygun bir elektrokimyasal pencere içinde koyu gri (veya kahverengi) ile şeffaf (veya açık kahverengi) arasında tersinir şekilde değiştirilebilir; ayrıca yüksek optik kontrast sergiler ve hammadde olarak kolay temin edilebilir (Cai vd., 2016; Dong vd., 2020; J. Zhao vd., 2019). Bugüne kadar NiO temelli EC filmler; elektrodpozisyon, magnetron sıçratma, sprej pirolizi, sol-jel yöntemleri ve hidrotermal yöntemler dahil olmak üzere birçok teknikle üretilmiştir (Acuña vd., 2021; Browne vd., 2016; Chen vd., 2013; Dalavi vd., 2013; Martinez-Luevanos vd., 2017; Nair vd., 2017; Qi vd., 2015; Rakibuddin vd., 2020; Sonavane vd., 2010; Xu vd., 2021; Xue vd., 2021; F. Zhao vd., 2022; Y. Zhao vd., 2017, 2021). Bunlar arasında hidrotermal yöntem, ürünlerin mikro yapısını kontrol etme avantajlarından dolayı öne çıkmaktadır. Ayrıca kolay uygulanabilir olması ve pahalı ekipman gerektirmemesi

sebebiyle bu çalışmada hidrotermal sentez yöntemi tercih edilmiştir. Sheet NiO nanoparçacıkları, çözücü olarak aseton kullanılan bir solvotermal işlemle başarıyla sentezlenebilmekte ve bu yaklaşım, morfolojinin kontrol edilmesine olanak tanımaktadır (Kwak, Choi, Ji, Park, & Kang, 2012). Tane boyutunun NiO filmlerinin elektrokromik özellikleri üzerindeki etkisi de geniş kapsamlı şekilde araştırılmıştır; zira tane boyutu, optik kontrast, renk değiştirme hızı ve döngü ömrü gibi temel parametreleri doğrudan etkilemektedir (Jin vd., 2020). Literatürde kabul gören NiO'nun elektrokromik mekanizması Eşitlik (1), (2) ve (3) ile ifade edilmektedir (F. Zhao vd., 2022). Renklendirme sürecinde, uygulanan voltaj altında NiO elektrolitteki OH⁻ iyonlarıyla tepkimeye girerek filmin koyu kahverengiye dönüşmesine neden olur. Ağartma sürecinde ise uygulanan voltajın etkisiyle OH⁻ iyonları elektrolite geri döner ve film yeniden şeffaf hâle gelir (Gao vd., 2023) (Eşitlik 1, 2). Benzer şekilde ağartılmış Li_yNiO_x ile renkli Li_(y-z)NiO_x arasında tersinir bir şekilde gerçekleşen redox reaksiyonu da, aşağıda Eşitlik (3) ile açıklanmıştır (Wen vd., 2015);



Tam da bu noktada, NiO'nun LTO ile birlikte kullanılması için önemli bir bilimsel gerekçe ortaya çıkmaktadır. NiO, LTO'nun renklenme davranışını tamamlayan bir elektrokromik tepkiye sahip olup, şeffaf hâlden renkli hâle dönüşümlerinde Ni²⁺/Ni³⁺ redoks çiftini kullanır. Bu özellik, LTO'nun lityasyon sırasında gerçekleşen Ti⁴⁺/Ti³⁺ dönüşümüyle eş zamanlı çalışarak cihazın hem katotta hem anotta renklenmesini sağlar. Böylece sistemde optik kontrast belirgin şekilde artar (Lin, Nordlund, Weng, Moore, vd., 2013; Liu vd., 2016).

Elektrokromik cihazlar, pil türü enerji depolama cihazları ile aynı sandviç yapısına ve benzer elektrokimyasal prensiplere sahiptir (Cai vd., 2016; Deneuille & Gerard, 1978; Granqvist, 2000; Green & Pita, 1996; Lee & Lee, 2018; Liang vd., 2013; Liu vd., 2018; Tsai vd., 2014; W. Wang vd., 2018; Wen vd., 2015; Yang vd., 2016; Zhang vd., 2015, 2018; Ziebarth vd., 2014). Dolayısıyla bataryalar için kullanılan bazı yüksek kapasiteli malzemeler de elektrokromik (EC) davranış sergileyebilmektedir. Şeffaf akım toplayıcılarına entegre edildiklerinde, şarj/deşarj süreçlerine yanıt olarak renk değişimleri net bir şekilde

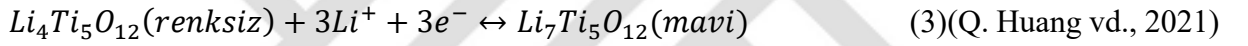
gözlemlenebilmektedir. Bu durum, uygun aktif malzeme seçimi ve cihazın titiz tasarımı ile optik modülasyon ve enerji depolama dengesini tek bir platformda, yani elektrokromik bataryada, bir araya getirebilme konusunda büyük olanaklar sunmaktadır (Q. Huang, Dong, Xiao, & Diao, 2017; Lin, Nordlund, Weng, Sokaras, vd., 2013). Eğer enerji depolama alanında hâlihazırda kullanılan malzemeler doğrudan elektrokromik işlevler için kullanılabilirse, bu durum araştırma maliyetlerini büyük ölçüde azaltacak ve toplumun fonksiyon entegrasyonuna olan talebini karşılayacaktır (Ma vd., 2018). Son yıllarda elektrokromik davranış ile enerji depolama davranışını tek bir platformda entegre etmek üzerine birtakım çalışmalar literatürde mevcuttur. Bu kapsamda, LTO ile birlikte NiO kullanımı sadece optik açıdan değil, elektrokimyasal açıdan da bir avantaj sağlamaktadır. NiO'nun redoks aralığı LTO ile uyumludur ve iki elektrot birlikte ~0-3 V civarı yüksek bir çalışma voltajı oluşturabilmektedir. Bu durum, cihazın enerji geri kazanım kapasitesini artırmakta ve pratik uygulamalarda daha yüksek verimlilik sunmaktadır (Q. Huang vd., 2021).

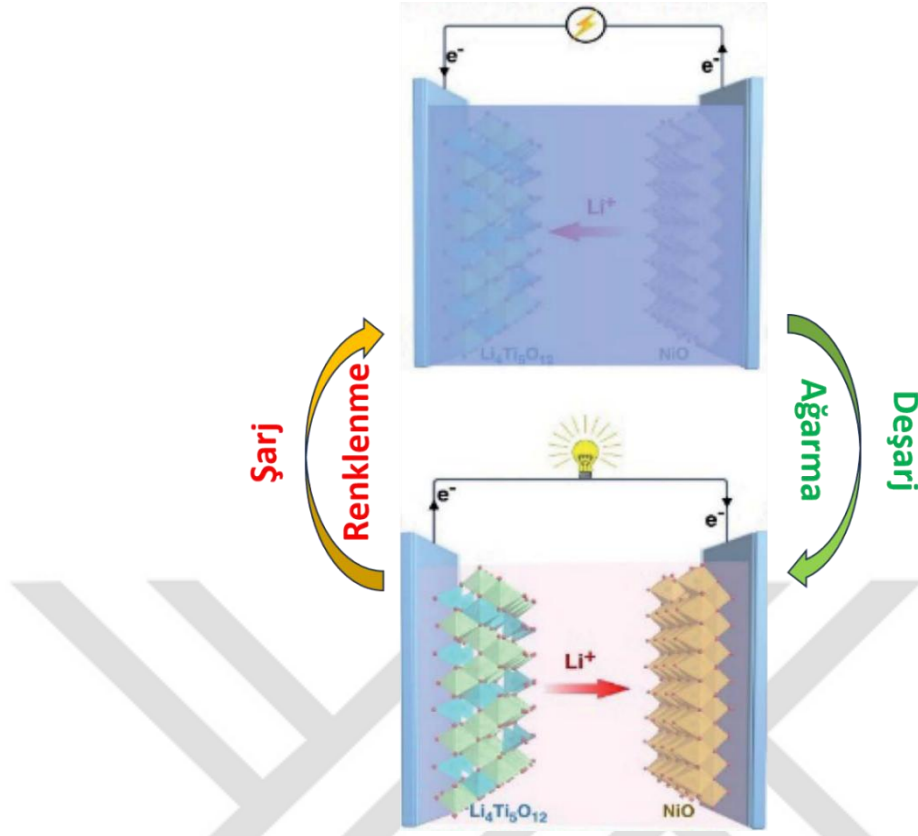
Geniş optik modülasyon ve verimli enerji depolama arasındaki orantısızlık nedeniyle EESD'lerde etkin enerji geri kazanımı nadiren araştırılmıştır. Öncelikle, çoğu EC malzemesi yüksek kapasite özelliğine sahip olmadığından cihazlarda düşük enerji yoğunluğuna neden olmaktadır. İkincisi, EC cihazlarındaki aktif malzeme filmleri, yüksek şeffaflık ve yüksek anahtarlama hızı elde etmek amacıyla tipik olarak çok incedir. Bu durum da depolanan enerji miktarını daha da azaltmaktadır. Bu nedenden dolayı, etkili geri enerji kazanımının elde edilmesi amacıyla tek bir EC cihazda hem yüksek enerji yoğunluğunu hem de büyük optik kontrastı elde etmek hala mevcut olan bir zorluktur (Q. Huang vd., 2021). Son zamanlarda, enerji depolama elektrotları olarak tungsten trioksit (WO_3) (Bi vd., 2017; Cai vd., 2015) ve polianilin (PANI) gibi bilindik EC malzemeleri kullanılarak genellikle EC süper kapasitörleri olarak adlandırılmakta olan iki işlevli cihazların oluşturulmasına yönelik yoğun çalışmalar yapılmaktadır (Zhou vd., 2018).

Lityum iyon bataryalar (LIB'ler) için en umut verici anot malzemelerinden biri olan spinel $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 'nin, görünür ve kızılötesi bölgelerde mükemmel geniş bant EC özellikleri sergilediği bulunmuştur (Liu vd., 2018; Shin vd., 2016). WO_3 'e benzer şekilde, titanyum oksitin elektrokromik mekanizmasının, lityum iyonu eklenmesiyle Ti^{4+} 'ün Ti^{3+} 'e indirgenerek mavi renge büründüğü düşünülmekte olup, aynı zamanda $\text{Ti}^{3+}/\text{Ti}^{4+}$ 'ün Li/Li^+ 'a karşı ölçülü redoks potansiyeli ve yüksek özgül kapasitesi, titanyum oksidi elektrokromik enerji depolama cihazları için cazip bir elektrot malzemesi haline getirmektedir (Paolella vd., 2017). Çeşitli titanyum oksit türleri arasında, spinel $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ mükemmel geri dönüşümü ve uzun çevrim ömrü

nedeniyle lityum iyon pilleri için en umut verici anot malzemelerinden biri olarak kabul edilmektedir. Lityum iyon hareketliliği son derece iyidir ve şarj-deşarj döngüsü sırasında neredeyse hiçbir yapısal değişiklik göstermemektedir (sıfır-gerinimli yerleştirme malzemesi) (Ariyoshi vd., 2003; Cheng vd., 2006; Du Pasquier vd., 2004; Mosa vd., 2012; Ohzuku vd., 1995).

Mükemmel lityum iyonu depolama performansına ek olarak, LTO ayrıca Ti^{4+}/Ti^{3+} redoksu nedeniyle önemli bir elektrokromik özellik göstermektedir. Tipik olarak renksiz olan $Li_4Ti_5O_{12}$, lityasyon sırasında molekül başına üç Li^+ iyonunu kabul ederek renkli $Li_7Ti_5O_{12}$ 'yi oluşturmaktadır ve bu da 175 mAhg^{-1} 'lik yüksek bir teorik gravimetrik kapasiteye yol açmaktadır (Zhijie Chen vd., 2018; Tang vd., 2014). Bir spinel birim hücresi ($Li[Li_{1/3}Ti_{5/3}]O_4$)₈ için kafes parametresi 8.36 Å 'dir, bu da elde edilebilecek maksimum hacimsel kapasitenin 610 mAh cm^{-1} olduğu anlamına gelmektedir (Bai, Wang, Wu, Wu, & Bao, 2008; Oudenhoven, Baggetto, & Notten, 2011). LTO malzemesinin sergilediği elektrokromik davranışa ait şematik reaksiyon şu denklemle gösterilebilmektedir (X. Wu vd., 2013);





Şekil 1. $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ ve NiO ile entegre edilmiş elektrokromik enerji depolama cihazının şarj/deşarj süreci, renklendirme ve ağartma durumları arasında gerçekleşen tersinir geçişe ilişkin şematik diyagram (Q. Huang vd., 2021).

Bu şematik süreçte, NiO 'nun rolü özellikle kritiktir. NiO , başlangıçta Ni^{2+} ağırlıklı şeffaf bir yapıya sahipken, oksidasyonla birlikte Ni^{3+} oluşumu artar ve malzeme renklenir. LTO lityasyonla renklenirken NiO 'nun oksidasyonla renklenmesi, cihazın şarj hâlindeyken maksimum opaklık elde etmesini sağlar. Bu tamamlayıcı elektrokromik davranış, çift taraflı renklenme sayesinde %50'yi aşan optik modülasyonu mümkün kılar (Q. Huang vd., 2021; Lin vd., 2013; Liu vd., 2016).

Lityum titanatın enerji depolama performansı üzerine çok sayıda çalışma yapılmıştır, ancak 2010 yılına kadar elektrokromik performansı ilk kez rapor edilmiştir (Yu vd., 2010). Hem pil enerji depolama hem de elektrokromik özellikleri bir arada bulundurması nedeniyle, lityum titanat bu iki alanda da bu malzeme yeni bir araştırma odağı haline gelme potansiyeline sahiptir (Guo vd., 2015; Roeder vd., 2016). Mandal ve Li gibi araştırmacılar, $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 'nin kızılötesi modülasyon özelliklerini incelemiş ve onun bir elektrokromik enerji tasarruf cihazı olarak kullanılma potansiyelini kanıtlamışlardır. Ancak bu çalışmalar sadece geçirgenlik modülasyonu

ve kızılötesi özelliklerin karakterizasyonunu ele almıştır (Joshi vd., 2020; M. Li vd., 2019; J. Mandal vd., 2018).

$\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ malzemesi, lityum katkılanması ile $\text{Li}_7\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ fazına dönüştürülebilmektedir (Du Pasquier vd., 2004; Harrison, Edwards, & Goodenough, 1985; Ohzuku vd., 1995). Lityum katkılanması ile beyaz $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ parçacıklarının koyu mavi renge büründüğü belirtilmiş olup 300 ila 2000 nm arasında değişen dalga boylarında absorpsiyon yapmadığı da rapor edilmiştir. Ayrıca 0.02 mol lityum katkılanmasından sonra, ultraviyole-görünür (UV-vis) spektrumunda 250-2000 nm aralığında güçlü geniş absorpsiyon bantları görüldüğü bildirilmiştir (Kanamura vd., 2001; Scharner vd., 1999). Tüm bu bulgular, $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ malzemesinin elektrokromik olarak aktif bir malzeme olduğu açık birer göstergesidir.

Lityum iyon piller (LIB'ler) için en umut verici anodik malzemelerden biri olan spinel $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 'nin görünür ve kızılötesi bölgelerde mükemmel geniş bant EC özellikleri gösterdiği ifade edilmiştir (M. Li vd., 2019; J. Mandal vd., 2018). Genel olarak, renksiz $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, litiasyon sırasında renkli $\text{Li}_7\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ oluşturmak için molekül başına üç Li^+ iyonu barındırabilmekte ve bu da teorik olarak 175 mAhg^{-1} gibi yüksek bir spesifik kapasiteye yol açmaktadır (Zhijie Chen vd., 2018; Tang vd., 2014). Ayrıca, istenen bir sıfır gerilimli malzeme olarak $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, lityum interkalasyon işlemi esnasında son derece hafif bir hacim genişlemesi göstermekte olup, bu da iyi elektrokimyasal tersinirliğe katkıda bulunmanın yanısıra çalışma sırasında güvenliği de artırmaktadır (Aravindan, Lee, & Madhavi, 2015; Mauger & Julien, 2015; Y. Y. Song, Gao, Wang, Xia, & Lynch, 2011). Sonuç olarak $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ malzemesi, sahip olduğu geniş optik modülasyon, yüksek özgül kapasite, düşük maliyet ve çevre dostu olması gibi özellikleri nedeniyle etkili enerji geri kazanım davranışı sergileyen elektrokromik pillerin yapımı için ilgi çekici bir malzeme adaydır.

$\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 'nin üretiminde sıklıkla kullanılan sentez yöntemi, daha kolay ve maliyet açısından etkili olduğu için katı hal sentezidir; ancak bu yöntemde, parçacık boyutunu, parçacık boyutu dağılımını ayarlamak zor olup, stokiometrik kontrol eksikliği yaşanabilir (HAO, LAI, XU, LIU, & JI, 2005; Hao vd., 2006; Y. Purwamargapratala, Sudaryanto, Kartini, & Manawan, 2018; Sandhya, John, & Gouri, 2014). Parçacık boyutu, malzemenin performansını etkileyebileceğinden, bu sorunu çözebilecek alternatif sentez yöntemlerine ihtiyaç vardır. Sol-jel spin coating tekniği, parçacıkları daha küçük ve daha homojen bir şekilde dağıtabilen bir sentez yöntemidir (Sandhya vd., 2014).

Bu çalışmada literatürde bulunan çalışmalara ek olarak farklı parametrelerde ve ucuz olan uygulanabilir bir Sol-Gel spin coating yöntemi kullanılarak flor katkılı kalay oksit (FTO) camlar üzerine iyi kristal yapısına sahip $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, basit bir hidrotermal sentez yöntemi kullanılarak da yine flor katkılı kalay oksit (FTO) camlar üzerine NiO ince filmler hazırlanmış ve kristal yapısı, yüzey morfolojisi, elektrokimyasal karakterizasyonu ve UV-görünür ışık spektrofotometresinin kullanılmasıyla elektrokromik performansları karakterize edilmiştir. Ardından bu iki elektrod malzemesi kullanılarak bir elektrokromik enerji depolama malzemesi tasarımı ortaya çıkarılmıştır.

2.2. Kaynak Özetleri

Huang ve arkadaşlarının (2021) gerçekleştirdiği çalışmada, enerji geri kazanımı sağlayabilen yenilikçi ve şarj edilebilir bir elektrokromik enerji depolama cihazı (EESD) geliştirilmiştir. Araştırma ekibi, klasik kapasitif EC malzemeleri yerine hem yüksek teorik kapasitesi hem de mükemmel görünür-IR bölge elektrokromik özellikleriyle dikkat çeken spinel $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (LTO) malzemesini katot olarak kullanmış; buna tamamlayıcı bir anod olarak ise reaktif magnetron saçırma yöntemi ile ITO altlık üzerine sentezlenen NiO ince filmlerini entegre etmiştir. LTO filmleri sol-jel spin coating yöntemiyle FTO altlık üzerine başarıyla kaplanmış, ardından NiO ince filmleri ile birlikte LiClO_4 içeren jel elektrolit tabakasının sandviç yapıda birleştirilmesiyle tam cihaz mimarisi oluşturulmuştur. Cihazın şarjlı durumda koyu gri, deşarjlı durumda tamamen renksiz hâle geçmesi sayesinde optik durum ile enerji seviyesi eşzamanlı olarak izlenebilmiştir. Ayrıca araştırmacılar, geliştirdikleri cihazı akıllı pencere prototipine entegre ederek güneşli bir günde renklendirme için harcanan enerjinin gece bir lamba aydınlatmasında geri kazanılabileceğini göstermiş, böylece gerçek uygulamalara yönelik güçlü bir enerji geri kazanım potansiyeli ortaya koymuşlardır (Q. Huang vd., 2021).

Wang ve çalışma arkadaşlarının (2025) gerçekleştirdiği çalışmada, elektrokromik pencereler ve görünür enerji seviyesine sahip akıllı sistemlerde kullanılmak üzere yüksek kararlılıklı ve yüksek enerji yoğunluklu bir elektrokromik aköz batarya tasarlanmıştır. Araştırma ekibi, anod malzemesi olarak düşük redoks potansiyeli ve NH_4^+ iyonlarıyla yüksek çevrim kararlılığı sunan spinel $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (LTO) ince filmlerini kullanmış; bu anodu katot olarak seçilen Prusya Mavisi (PB) elektrodu ve $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$ 'ce zengin bir amonyum-tuz elektroliti ile birleştirerek tamamlayıcı bir EAB mimarisi oluşturmuştur. Bu yapı sayesinde cihaz 1.04 V ortalama deşarj

voltajı, 63.21 mWh m⁻² enerji yoğunluğu ve 73.3 % optik kontrast gibi literatürdeki EAB sistemleriyle kıyaslandığında oldukça yüksek performans değerleri sergilemiştir. Ayrıca geliştirilen sistem 10.000 çevrim üzerinde üstün kararlılık, büyük alanlarda homojen renklenme ve hızlı anahtarlama süreleri göstermiş; NH₄⁺ iyonlarının her iki elektrotla olan tersinir etkileşimleri ve sakaroz katkılı elektrolitin yüksek voltaj altında kararlı kalması cihazın enerji depolama verimliliğini güçlendirmiştir. Elde edilen bulgular, LTO-tabanlı aköz elektrokromik bataryaların akıllı pencere teknolojileri için yüksek performanslı bir tasarım paradigması sunduğunu göstermektedir (Jinxiao Wang vd., 2025).

Joshi ve çalışma arkadaşlarının (2020) gerçekleştirdiği araştırmada, spinel yapılı Li₄Ti₅O₁₂ (LTO) ince filmlerinin lityum iyonu de/interkalasyonu sırasında geçirdiği faz dönüşümü ile buna bağlı elektrokromik davranışın temel fiziksel mekanizması derinlemesine incelenmiştir. Araştırma ekibi, platin kaplı altlıklar üzerine rf-ion beam sputtering yöntemiyle yüksek kristal kalitesine sahip LTO filmleri üretmiş ve bu filmlerin Li₄Ti₅O₁₂ → Li₇Ti₅O₁₂ dönüşümündeki optik cevabını analiz etmiştir. Çalışmada, lityasyon ilerledikçe LTO'nun optik yansıtılabilirliğinin büyük ölçüde azaldığı, Li₇Ti₅O₁₂ fazının ise görünür-NIR bölgesinde belirgin soğurma özellikleri sergileyerek malzemenin elektrokromik geçişini belirlediği gösterilmiştir. Elde edilen optik veriler, faz dönüşümünün tabaka şeklinde ilerlemediğini, bunun yerine lityumun öncelikle tane sınırlarında birikerek iletken Li₇Ti₅O₁₂ fazının burada oluştuğunu ve daha sonra tane içlerine doğru yayıldığını ortaya koymuştur. Bu mekanizma, LTO ince filmlerinin literatürde tartışılan hızlı şarj-deşarj kabiliyetini açıklayan kritik bir bulgu olarak değerlendirilmiştir (Joshi vd., 2020).

Fang ve çalışma arkadaşları (2016), lityum-iyon piller için Li₄Ti₅O₁₂ (LTO) anot malzemesinin oran performansını ve elektrokimyasal tersinirliğini geliştirmek amacıyla, düşük maliyetli katı hâl yöntemiyle in-situ olarak modifiye edilmiş Li₇Ti₅O₁₂-LiAlO₂ kompozit anotlar sentezlemiştir. XRD analizleri, LiAlO₂ modifikasyonunun LTO'nun spinel kristal yapısını bozmadığını, ancak Al³⁺ iyonlarının Ti⁴⁺ iyonlarının yerine kısmen ikame olarak örgü parametresini azalttığını ve Al katkılı Li₇Ti₅O₁₂-LiAlO₂ kompozitlerin oluştuğunu göstermiştir. SEM ve TEM gözlemleri, tüm numunelerin yaklaşık 1-2 µm boyutunda düzensiz şekilli birincil partiküllerden oluştuğunu ve yaklaşık 6 nm kalınlığında LiAlO₂ tabakasının LTO partiküllerinin yüzeyini homojen biçimde kapladığını ortaya koymuştur. CV ve EIS ölçümleri, Al katkısı ve yüzeyde oluşan LiAlO₂ fazının elektrot polarizasyonunu ve yük transfer direncini azalttığını, lityum iyon difüzyon katsayısını artırdığını ve redoks tepkimelerinin tersinirliğini iyileştirdiğini göstermiştir. Galvanostatik şarj-deşarj testlerinde, %5 ağırlık oranında LiAlO₂

içeren kompozit anot için 0.1 C oranında 315.9 mAhg⁻¹ başlangıç deşarj kapasitesi elde edilmiş; bu numunenin farklı C oranlarında daha yüksek oran kabiliyeti ve daha iyi döngü kararlılığı sergilediği rapor edilmiştir. Elde edilen sonuçlar, LiAlO₂ ile uygun düzeyde modifikasyonun Li₇Ti₅O₁₂ anotların elektrokimyasal performansını önemli ölçüde iyileştirdiğini göstermektedir (Fang, Zhu, Yi, & Xie, 2016).

Xiao ve çalışma arkadaşları (2024), görünür ve kızılötesi (IR) dalga boyu aralıklarında eş zamanlı optik ve termal düzenleme sağlayabilen geniş bantlı bir elektrokromik sistem geliştirmek amacıyla, Li₄Ti₅O₁₂ (LTO) ve WO₃ tabanlı tamamen katı hâl bir elektrokromik cihaz (ECD) tasarlamış ve performansını ayrıntılı biçimde incelemiştir. Çalışmada, RF magnetron sputtering yöntemi kullanılarak ITO/NiO/LiTaO₃/Li₄Ti₅O₁₂/WO₃/ITO çok katmanlı mimariye sahip altı katmanlı bir ECD üretilmiş; LiTaO₃ katı elektrolit, NiO iyon depolama katmanı ve LTO/WO₃ kompozit elektrokromik katmanının birlikte çalışması değerlendirilmiştir. Yapısal ve morfolojik analizler, LTO ve WO₃ filmlerinin amorf yapıda olduğunu ve düzgün, yoğun bir morfoloji sergilediğini ortaya koymuştur. Elektrokimyasal uyarım altında LTO/WO₃ kompozit katmanın sinerjik bir etki gösterdiği belirlenmiş; LTO film kalınlığının IR emisyon özellikleri üzerinde doğrusal olmayan bir etki yarattığı gösterilmiştir. Özellikle 120 nm kalınlığındaki LTO filmi içeren cihaz için 2.5-25 µm dalga boyu aralığında 0.34 IR emisyon modülasyonu elde edilmiş; 400-1100 nm aralığında ise ortalama %60'ın üzerinde optik geçirgenlik modülasyonu rapor edilmiştir. Lityum iyonlarının eklenmesiyle LTO'nun Li₄Ti₅O₁₂'den Li₇Ti₅O₁₂ fazına dönüşmesi ve WO₃'ün eş zamanlı indirgenmesi, cihazın hem görünür hem de IR bölgede belirgin optik değişim göstermesinden sorumlu tutulmuştur. Elde edilen sonuçlar, Li₄Ti₅O₁₂/WO₃ kompozitine dayalı tamamen katı hâl elektrokromik cihazların akıllı pencere ve termal yönetim uygulamaları için geniş bantlı ve yüksek performanslı bir yaklaşım sunduğunu göstermektedir (Xiao vd., 2024).

Wu ve çalışma arkadaşları (2022), sulu elektrokromik bataryalarda geleneksel elektrokromik malzemeler ile elektrolitler arasındaki uyumsuzluktan kaynaklanan çevrim kararlılığı problemini aşmak amacıyla, Li₄Ti₅O₁₂ (LTO) elektrodu ve hibrit Al³⁺/Zn²⁺ elektrolitinden oluşan son derece kararlı bir aköz elektrokromik batarya sistemi geliştirmiştir. Sol-jel spin kaplama yöntemiyle FTO kaplı cam üzerine hazırlanan gözenekli LTO ince filmler, [TiO₆] oktahedral ağ yapısının yüksek yapısal kararlılığı sayesinde çok değerli iyonların tersinir ara yerleşimine olanak tanımıştır. Elektrokimyasal ve optik ölçümler, Al³⁺ iyonlarının Ti⁴⁺'ün Ti³⁺/Ti²⁺'ye indirgenmesini sağlayarak renklenmeden sorumlu ana aktif tür olduğunu, Zn²⁺ iyonlarının ise düşük indirgenme potansiyeli sayesinde ağarma sırasında hidrojen gazı

oluşumunu baskılayarak düşük voltajda yüksek tersinirlik sağladığını ortaya koymuştur. $\text{Al}^{3+}/\text{Zn}^{2+}$ hibrit elektroliti ile çalışan sistem, 0-0.8 V dar potansiyel aralığında 800 nm’de yaklaşık %74.73 optik kontrast, 4.35 s ağarma ve 7.65 s renklenme süreleri ile hızlı elektrokromik tepki sergilemiş; optik modülasyonda 12500 döngü boyunca fark edilebilir bozulma göstermemiştir. Galvanostatik ölçümlerde cihaz, 0.5 mA cm^{-2} akım yoğunluğunda $151.94 \text{ mAh m}^{-2}$ deşarj alan kapasitesi sunmuş ve 4000 döngü sonunda kapasitesinin %82.6’sını korumuştur. Uzun süreli döngüler sırasında Al^{3+} iyonlarının kademeli olarak Li^{+} iyonlarının yerini almasına rağmen $[\text{TiO}_6]$ oktahedral çerçevenin kimyasal olarak aktif kalması, sistemin olağanüstü çevrim kararlılığının temel nedeni olarak tanımlanmışlardır. Çalışma, LTO– $\text{Al}^{3+}/\text{Zn}^{2+}$ tabanlı elektrokromik bataryaların yüksek güvenli, düşük maliyetli ve uzun ömürlü akıllı pencere ve görünür enerji seviyesine sahip cihazlar için güçlü bir tasarım yaklaşımı sunduğunu göstermektedir (Z. Wu vd., 2022).

Yudar ve çalışma arkadaşları (2017), katı hâl lityum piller ve elektrokromik uygulamalar için şeffaf anot katmanı olarak kullanılabilecek $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (LTO) ince filmlerini, farklı RF güçlerinde (75 ve 85 W) argon atmosferinde RF magnetron sputtering yöntemiyle cam altlıklar üzerine sentezlemiş ve filmlerin optik, yüzeysel ve mikroyapısal özelliklerini incelemiştir. XRD analizleri, biriktirilen filmlerin (311) ve (222) düzlemlerine karşılık gelen karakteristik LTO fazlarını içerdiğini ve ortalama kristalit boyutlarının yaklaşık 20-32 nm aralığında değiştiğini göstermiştir. AFM ölçümleri, artan RF gücüyle birlikte yüzey pürüzlülüğünün azaldığını ve filmlerin daha homojen ve düzgün bir morfoloji kazandığını ortaya koymuştur. UV–Vis ölçümleri, filmlerin görünür bölgede yüksek geçirgenlik (%88-90), düşük soğurma (≈ 0.048 -0.053) ve yaklaşık 3.8 eV doğrudan optik bant aralığı sergilediğini göstermiştir. İnterferometrik ölçümlerden elde edilen kırılma indisi değerleri 550 nm’de yaklaşık 1.44–1.51 aralığında belirlenmiş, yansıma oranlarının ise %3–4 seviyelerinde olduğu rapor edilmiştir. Film kalınlıkları RF gücüne bağlı olarak yaklaşık 50-140 nm arasında değişirken, EDX analizleri filmlerin oksijen ve titanyum içeriğini doğrulamıştır. Çalışma, RF magnetron sputtering yöntemiyle üretilen ince, homojen ve yüksek optik geçirgenliğe sahip LTO filmlerinin, şeffaf katı hâl lityum pilleri ve elektrokromik cihazlarda anot katmanı olarak kullanılmaya uygun özellikler sunduğunu göstermektedir (Yudar, Pat, Korkmaz, Özen, & Pat, 2018).

Julien ve Mauger’in (2024) gerçekleştirdiği kapsamlı derleme çalışmasında, spinel yapılı $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (LTO) malzemesinin lityum-iyon pillerde anot olarak kullanılmasına yönelik son

yıllardaki sentez stratejileri, kristal yapı–performans ilişkisi ve yapısal tasarım ilkeleri ayrıntılı biçimde ele alınmıştır. Araştırmacılar, LTO’nun 1.55 V’luk güvenli çalışma potansiyeli, sıfır-gerinimli (zero-strain) lityasyon/delityasyon davranışı ve yüksek Li^+ difüzyon katsayısı gibi avantajlarının, grafit anotlara kıyasla çok daha güvenli ve uzun ömürlü hücre mimarileri sunduğunu vurgulamış; buna karşın çok düşük elektronik iletkenliğinin performansı sınırlayan temel zayıf nokta olduğunu belirtmişlerdir. Bu doğrultuda, farklı araştırma grupları tarafından uygulanan katı hâl reaksiyonu, hidrotermal–solvotermal sentez, sol-jel kimyası, spreylendirme, mikrodalga, çözelti yanma, elektrodepozisyon ve şablon yöntemleri gibi çok sayıda üretim tekniği değerlendirilmiş; öncü reaktiflerin seçimi, partikül boyutunun kontrolü, katkılama (doping) stratejileri, karbon veya metal oksitlerle kompozit oluşturma ve ara faz dönüşümleri gibi parametrelerin LTO’nun iyon/e⁻ taşınımını ve yüksek hızlı şarj–deşarj kabiliyetini belirleyici olduğu aktarılmıştır. Çalışmada ayrıca, 0D–3D nano-mimariler (nanotüp, nanorod, nanosheet, hollow sphere, 3D macroporous yapı vb.) ile tasarlanan LTO türevlerinin yüzey alanını artırarak elektrolit temasını güçlendirdiği ve bunun yüksek C oranlarında kapasite korunumuna büyük katkı sağladığı gösterilmiştir. Derleme genel olarak, LTO’nun uygun sentez yöntemi, morfoloji mühendisliği ve elektronik iletken faz entegrasyonu ile grafit yerine yüksek güvenli anot olarak geniş ölçekli enerji depolama, elektrikli araçlar ve şebeke dengeleme uygulamalarında güçlü bir aday hâline geldiğini ortaya koymaktadır (Julien & Mauger, 2024).

Wang ve çalışma arkadaşlarının (2021) gerçekleştirdiği çalışmada, görünürden yakın kızılötesine uzanan geniş bir optik modülasyon aralığına sahip elektrokromik akıllı pencerelerin geliştirilmesine yönelik olarak sol–jel spin coating yöntemiyle yüksek kristallinite ve yüksek geçirgenliğe sahip $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (LTO) ince filmleri üretilmiştir. Araştırma ekibi, farklı kalınlıklarda hazırladıkları LTO filmlerinin elektrokromik performansını UV–Vis ve elektrokimyasal ölçümlerle ayrıntılı biçimde inceleyerek kalınlık değişiminin optik modülasyon, başlangıç geçirgenliği, tepki süreleri, uygun çalışma voltaj aralığı ve çevrim dayanımı üzerindeki belirleyici etkilerini ortaya koymuştur. Bunun ardından araştırmacılar, optimize edilmiş LTO filmi üzerine magnetron sputtering yöntemiyle LiNbO_3 , NiO_x ve ITO tabakalarını ardışık olarak kaplayarak Glass/FTO/LTO/ LiNbO_3 / NiO_x /ITO mimarisine sahip tamamen inorganik, tüm-katı-hâl bir elektrokromik cihaz üretmiş ve bu yapının gri–mavi renk geçişleriyle yüksek optik kontrast, güçlü kararlılık ve geniş NIR modülasyon kabiliyeti sergilediğini göstermiştir. Elde edilen sonuçlar, LTO ince filmlerinin yalnızca bir batarya anodu olarak değil, aynı zamanda akıllı pencere uygulamaları için enerji tasarrufu sağlayan güçlü bir elektrokromik malzeme adayı olduğunu kanıtlamaktadır (T. Wang vd., 2021).

Purwamargapratala ve çalışma arkadaşlarının (2019) gerçekleştirdiği çalışmada, lityum-iyon bataryalar için güvenli ve uzun ömürlü bir anot malzemesi olan spinel $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (LTO), sol-jel yöntemi kullanılarak sentezlenmiş ve elde edilen ürünün ticari LTO ile yapısal ve elektrokimyasal açıdan karşılaştırılması amaçlanmıştır. Araştırma ekibi, titanyum kaynağı olarak titanyum butoksit ve lityum kaynağı olarak lityum asetat dihidrat kullanmış; partikül boyutunu küçültmek ve homojen dağılım sağlamak üzere oksalik asidi şelatlayıcı olarak reaksiyona dâhil etmiştir. Sol-jel yaklaşımıyla üretilen LTO tozu, 80 °C’de kurutma, ardından 200-800 °C arasında çok kademeli ısıtma işlem süreçlerinden geçirilmiş ve XRD analizleri sonucunda 99 % saflıkta $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ fazının elde edildiği bildirilmiştir. SEM incelemeleri, sol-jel LTO’nun yaklaşık 1 µm boyutunda tabaka benzeri morfolojiye, ticari LTO’nun ise 30 µm’lik granüler yapıya sahip olduğunu göstermiştir. Elektrokimyasal empedans ölçümleri her iki malzemenin benzer iletkenlikte olduğunu ortaya koysa da, batarya testleri sol-jel LTO anotunun ticari LTO’ya kıyasla çok daha üstün performans verdiğini göstermiş; özellikle ilk döngüde 25.9 %, beşinci döngüde ise 110 % daha yüksek kapasite sunduğu raporlanmıştır. Coulombic verimliliğin hızlı biçimde 96-99 % seviyelerine yükselmesi, sol-jel yöntemiyle üretilen LTO’nun hem daha kararlı hem de uzun çevrim ömrüne sahip bir anot malzemesi olduğunu doğrulamaktadır. Bu sonuçlar, oksalik asit destekli sol-jel sentezinin yüksek saflıkta, küçük taneli ve elektrokimyasal olarak üstün LTO üretimi için etkili bir yöntem olduğunu göstermektedir (Yustinus Purwamargapratala, Sujatno, Sabayu, & Kartini, 2019).

Obaida ve çalışma arkadaşları (2022), çevre dostu sulu bir öncül çözeltisi kullanarak darbeli püskürtme pirolizi yöntemiyle cam ve FTO kaplı cam altlıklar üzerinde sentezlenen NiO ince filmlerinin yapısal, optik ve elektrokromik özelliklerini incelemiştir. Çalışmada, nikel asetilasetonat bazlı 0.2 M sulu çözelti kullanılarak farklı altlık sıcaklıkları (400–500 °C) ve püskürtme sürelerinde (10–50 dk) elde edilen filmlerin, düşük sıcaklık ve kısa sürelerde amorf, yüksek sıcaklık ve uzun sürelerde ise kübik fazlı polikristalin yapıda olduğu XRD ve FESEM analizleriyle gösterilmiştir. Filmlerin kalınlıklarının yaklaşık 192 – 403 nm aralığında değiştiği, bant aralığı enerjilerinin ise optik ölçümlerden 3.52–3.89 eV arasında hesaplandığı rapor edilmiştir. Elektrokromik özellikler, 0.1 M KOH elektroliti içeren üç elektrotlu bir hücrede gerçekleştirilen döngüsel voltametri ve kronoamperometri analizleriyle değerlendirilmiş; NiO filmlerinin şeffaf durumdan koyu renkli duruma tersinir olarak geçiş gösterdiği ve redoks sürecinin NiO/NiOOH dönüşümüne dayandığı belirtilmiştir. En yüksek yük yoğunluğu 400 °C’de 30 dk süreyle biriktirilen ve yaklaşık 360 nm kalınlığa sahip film için 98.0 mC cm⁻² olarak elde edilirken, çoğu numunede çevrim sayısı arttıkça elektrokimyasal kararlılığın

iyileştiği ve 500 döngü sonrasında dahi iyi reversibilite sergilendiği gösterilmiştir. Bu sonuçlar, darbeli püskürtme piroliziyle üretilen katkısız NiO ince filmlerinin elektrokromik uygulamalar için uygun yapısal ve elektrokimyasal özellikler sunduğunu ortaya koymaktadır (Obaida, Fathi, Moussa, & Afify, 2022).

Sonavane ve çalışma arkadaşları (2010), elektrokromik uygulamalar için nikel oksit (NiO) ince filmlerini flor katkılı kalay oksit (FTO) kaplı cam altlıklar üzerine oda sıcaklığında ve tek adımda katodik elektrodepozisyon yöntemiyle sentezlemiş ve film kalınlığının yapısal, morfolojik, optik ve elektrokromik özellikler üzerindeki etkisini incelemiştir. Çalışmada, 20-50 dakika arasında değişen biriktirme süreleriyle elde edilen NiO filmlerinin kalınlıklarının yaklaşık 104-615 nm aralığında değiştiği, X-ışını kırınımı analizleriyle tüm filmlerin kübik fazlı polikristalin NiO yapısında olduğu ve kristallenmenin film kalınlığı arttıkça iyileştiği gösterilmiştir. Optik soğurma ölçümlerinden optik geçirgenliğin film kalınlığı arttıkça azaldığı rapor edilmiştir. Taramalı elektron mikroskobu görüntüleri, 20 dakika biriktirilen filmlerin homojen, granüler ve gözenekli bir morfolojiye sahip olduğunu, daha uzun sürelerde ise filmlerin kompaktlaştığını ve kalınlığın artmasıyla çatlak oluşumunun belirgin hale geldiğini ortaya koymuştur. Elektrokromik ölçümler, 0.1 M KOH elektroliti içeren üç elektrotlu hücrede gerçekleştirilmiş ve tüm filmlerin OH⁻ iyonlarının tersinir olarak ara yerleşmesiyle NiO/NiOOH dönüşümüne dayanan anodik elektrokromizm sergilediği gösterilmiştir. En yüksek renklenme verimi 107 cm² C⁻¹ değerıyla 20 dakika biriktirilen ve 104 nm kalınlığa sahip film için elde edilirken, bu filmin 10⁴ renklenme/ağarma döngüsüne kadar elektrokimyasal kararlılığını koruduğu rapor edilmiştir (Sonavane vd., 2010).

Roeder ve çalışma arkadaşlarının (2016) gerçekleştirdiği çalışmada, tamamen şeffaf elektrokimyasal cihazlar ve yüksek güçlü ince film mikro-bataryalar için spinel Li₄Ti₅O₁₂ (LTO) anotları ile LiMn₂O₄ (LMO) katotları, FTO kaplı cam altlıklar üzerine sol-jel dip-coating yöntemiyle başarıyla hazırlanmıştır. Araştırma ekibi, düşük maliyetli ve büyük yüzeylere uygulanabilir LTO filmlerini 600 °C, LMO filmlerini ise 400 °C'de ısıl işlemden geçirerek hedeflenen spinel kristal fazlarını elde etmiştir. XRD ve SEM analizleri her iki ince filmin de saf fazda ve nanometre ölçeğinde gözenekli bir mikro-yapıya sahip olduğunu ortaya koyarken, ellipsometrik porozimetri LTO filminde yaklaşık 17% porozite bulunduğunu göstermiştir. Elektrokimyasal karakterizasyon sonuçları, hem LTO hem de LMO ince filmlerin 1-100C gibi aşırı yüksek akım oranlarında dahi kapasitelerini büyük oranda koruyarak olağanüstü yüksek güç kabiliyeti sergilediğini, ayrıca 100 döngü boyunca kararlı redoks

davranışını sürdürebildiğini ortaya koymuştur. Optik ölçümlerde LTO filminin şarj durumunda renksiz halden koyu maviye, LMO filminin ise açık yeşilden turuncuya dönüşerek belirgin elektrokromik renk değişimleri gösterdiği belirlenmiştir. Çalışma genel olarak sol-jel dip-coating tekniğinin, hem tüm-katı-hâl ince film bataryalarda hem de elektrokromik cihazlarda çift işlevli, düşük maliyetli ve yüksek performanslı şeffaf elektrot üretimi için güçlü bir strateji olduğunu göstermiştir (Roeder vd., 2016).

Usha ve çalışma arkadaşları (2024), akıllı pencere uygulamaları için yüksek hızlı anahtarlama özelliklerine sahip elektrokromik nikel oksit (NiO) ince filmlerini RF magnetron sputtering yöntemiyle FTO kaplı cam altlıklar üzerine oda sıcaklığında sentezlemiş ve yapısal, morfolojik, optik ve elektrokimyasal özelliklerini ayrıntılı olarak incelemiştir. XRD analizleri, filmlerin kübik fazlı ancak düşük kristaliniteye sahip, neredeyse amorf bir yapıda olduğunu ortaya koyarken, AFM ölçümleri yaklaşık 0.736 nm RMS pürüzlülüğe sahip homojen ve gözenek içermeyen bir yüzey morfolojisi gösterdiği rapor edilmiştir. Raman ve XPS analizleri, Ni^{2+} iyonlarıyla birlikte Ni^{3+} iyonlarının ve nikel boşlukları gibi yapısal kusurların varlığını doğrulamış; bu kusurların iyon ara yerleşimini kolaylaştırdığı belirtilmiştir. Optik ölçümlerde filmlerin ortalama %85 geçirgenliğe sahip olduğu rapor edilmiştir. Elektrokromik performans, propiyonik asit (H^+ iyonları) ve LiClO_4/PC (Li^+ iyonları) elektrolitleri kullanılarak değerlendirilmiş; özellikle 0.5 M propiyonik asit elektrolitiyle çevrimlenen filmler için %60 optik modülasyon, 0.55 s ağarma ve 0.95 s renklenme süreleri elde edilmiştir. Karşılaştırmalı analizler, H^+ iyonlarının daha küçük iyonik yarıçapları nedeniyle Li^+ iyonlarına kıyasla daha hızlı ve tersinir elektrokromik tepki sağladığını göstermiş; ayrıca 1000 çevrimlik dayanıklılık testlerinde sistemin kararlı performans sergilediği bildirilmiştir. Çalışma, kusurca zengin ve düşük kristalinli NiO ince filmlerinin hızlı anahtarlama ve yüksek optik modülasyon gerektiren elektrokromik akıllı pencere uygulamaları için uygun olduğunu ortaya koymaktadır (Usha, Lee, Sivakumar, & Sanjeeviraja, 2024).

Zhan ve çalışma arkadaşları (2022), elektrokromik performansı artırmak amacıyla ITO kaplı cam altlıklar üzerinde hidrotermal yöntemle iki boyutlu gözenekli yapıya sahip Vanadyum (V) katkılı NiO ince filmleri sentezlemiş ve vanadyum katkısının yapısal, morfolojik, kimyasal ve elektrokromik özellikler üzerindeki etkisini sistematik olarak incelemiştir. XRD, XPS, SEM ve TEM analizleri, V^{5+} iyonlarının NiO kristal örgüsüne ikame yoluyla başarıyla dahil edildiğini, tane boyutunun küçüldüğünü ve gözenekli nanoyapının özgül yüzey alanını artırdığını göstermiştir. Farklı katkı oranlarının karşılaştırılması sonucunda, %3 atomik V katkılı NiO filminin OH^- iyonlarının difüzyonunu hızlandırarak en uygun elektro-kimyasal kinetiği

sunduğu belirlenmiştir. Elektrokromik ölçümler 1 M KOH elektrolitinde gerçekleştirilmiş ve NiO/NiOOH dönüşümüne dayalı anodik elektrokromik davranış sergilendiği rapor edilmiştir. %3 V katkılı NiO filmi için 600 nm’de %81.9 optik modülasyon, 1.2 s renklenme ve 0.9 s ağarma süreleri elde edilmiş; bu değerlerin katkısız NiO filmlerine kıyasla belirgin biçimde iyileştiği gösterilmiştir. Ayrıca 990 çevrim sonrasında %90.6 çevrim kararlılığı korunmuş ve aşırı V katkısının iyon taşınımını engelleyerek performansı düşürdüğü ortaya konmuştur. Çalışma, uygun miktarda V katkısı ve iki boyutlu gözenekli mimarinin NiO ince filmlerinin elektrokromik özelliklerini önemli ölçüde geliştirdiğini ortaya koymaktadır (Zhan, Gao, Zhuang, Zhang, & Dang, 2022).

Kang ve çalışma arkadaşları (2021), sol–jel yöntemiyle iki farklı titanyum kaynağı anatase TiO₂ ve tetrabütil titanat (TBT) kullanarak spinel Li₄Ti₅O₁₂ (LTO) anot malzemeleri sentezlemiş ve öncül seçiminin malzeme özellikleri üzerindeki etkisini kapsamlı biçimde incelemiştir. XRD ve Raman analizleri her iki numunenin de yüksek saflıkta spinel fazında oluştuğunu doğrularken, SEM ve yüzey alanı ölçümleri TBT kaynağıyla üretilen LTO’nun daha küçük partikül boyutu, daha iyi dağılabilirlik ve daha düşük aglomerasyon eğilimi sergilediğini göstermiştir. Bu morfolojik avantajlar TBT-LTO elektrodunun Li⁺ difüzyon katsayısını artırmış, elektrot polarizasyonunu azaltmış ve özellikle yüksek akım oranlarında kapasiteyi belirgin şekilde iyileştirmiştir. Galvanostatik testlerde TBT-LTO, 1 – 10C aralığında TiO₂-LTO’ya kıyasla daha yüksek özgül kapasite değerleri sunarken, her iki elektrot da 50 çevrim boyunca yüksek Coulomb verimliliği ve kararlı döngü performansı göstermiştir. Çalışma, kullanılan titanyum öncülünün LTO’nun mikro-yapısını, iyon taşınım kinetiğini ve dolayısıyla elektrokimyasal performansını doğrudan belirlediğini ortaya koymuştur (Kang, Krajewski, & Lin, 2021).

Sun ve çalışma arkadaşları (2021), tamamlayıcı elektrokromik özelliklere sahip Prussian White (PW) katodunu ve Li₄Ti₅O₁₂ (LTO) anodunu bir araya getirerek çok işlevli bir elektrokromik enerji depolama cihazı geliştirmiştir. Sol–jel yöntemiyle hazırlanmış mesogözenekli LTO filmi, hızlı iyon iletimi ve hacim değişimi göstermeyen yapısı sayesinde hem kararlı enerji depolama hem de geniş spektrumlu elektrokromik tepki sunarken; elektrodpozisyon ile elde edilen PW filmi güçlü optik geçişleri ve uygun potansiyel penceresi ile LTO ile başarılı bir eşleşme sağlamıştır. Bu iki malzemenin tamamlayıcı elektrokimyasal davranışı, cihazın şarj–deşarj süreci boyunca senkronize renk değişimleri göstermesine ve yüksek optik kontrastı korurken kararlı enerji depolama performansı sergilemesine olanak tanımıştır. Çalışma genel olarak PW/LTO çift katmanlı mimarinin akıllı pencereler, çok işlevli ekranlar ve entegre enerji

depolama-elektrokromik sistemleri için son derece uygun, verimli ve kararlı bir yaklaşım sunduğunu ortaya koymaktadır (Sun vd., 2021).

Yu ve çalışma arkadaşları (2010), FTO kaplı cam üzerine darbeli lazer biriktirme yöntemiyle şeffaf ve kristal yapıda $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (LTO) ince film elektrot hazırlayarak bu malzemenin elektro-kromik davranışını incelemiştir. Çalışma, LTO'nun lityum iyonu alıp verme sürecinde renksiz halden koyu maviye dönüşen belirgin bir optik değişim sergilediğini ve bunun hızlı, tersinir ve kararlı bir mekanizma olduğunu göstermiştir. İnce filmin görünür ve yakın kızılötesi bölgede yüksek geçirgenlik sunması, lityasyon sonrasında ise geniş bir spektrum aralığında ışığı güçlü şekilde soğurması, malzemenin elektrokromik uygulamalar için uygun olduğunu ortaya koymuştur. Döngüsel voltametri ve UV-vis ölçümleri, LTO'nun $\text{Ti}^{3+}/\text{Ti}^{4+}$ redoks çiftine bağlı olarak kararlı bir renk değişimi sağladığını, potansiyel adımı deneyleri ise renklendirme-açılma süreçlerinin hızlı gerçekleştiğini göstermiştir. Genel olarak çalışma, LTO ince filmlerinin hem yüksek optik şeffaflığı hem de hızlı ve kararlı elektrokromik tepki özellikleri sayesinde akıllı pencereler ve optoelektronik sistemlerde kullanılabilecek umut vadeden bir elektrokromik malzeme olduğunu ortaya koymuştur (Yu vd., 2010).

3. YÖNTEM

3.1. $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (LTO) Elektrokromik Film Üretimi

Çalışmada taban malzemesi olarak $1 \text{ cm} \times 4 \text{ cm}$ ölçülerinde kesilmiş ve yüzey direnci $\sim 13 \Omega / \text{sq}$ olan flor katkılı kalay oksit (FTO) cam malzemeler kullanılmıştır. Öncelikle FTO altlık malzemeler ultrasonik banyo cihazı ile sırasıyla aseton, izopropanol ve deiyonize su işlem basamaklarından geçirilerek temizlenmiş ve etüvde kurutulmuştur. Daha sonra sol-gel spin coating işlemi için kullanılacak olan solüsyonun hazırlanması aşamasına geçilmiştir. Kaynak malzemeler olarak farklı oranlarıda lityum asetat dihidrat (CH_3COOLi) (Aldrich, $\geq 99.00\%$) ve titanyum izopropoksit ($\text{C}_{12}\text{H}_{28}\text{O}_4\text{Ti}$) (Aldrich, 99.99%) kullanılmıştır. İlk önce 120 mM etanol ($\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$) (Honeywell, $\geq 99.8\%$), 10 mM asetik asit glacial (CH_3COOH) (Carlo Erba) karıştırılmış ve ardından lityum kaynağı eklenmiştir. Lityum tamamen çözüldükten sonra 5 mM titanyum izopropoksit eklenmiştir. Li ve Ti oranları 2/1, 1.5/1 ve 1/1 olacak şekilde üç farklı çözelti hazırlanmıştır. Ardından 13 mM deiyonize su ve 0.1 mM hidroklorik asit (HCl) (ISOLAB, 37%) eklenmiştir (Mosa vd., 2012). Hazırlanan çözelti manyetik karıştırıcı ile oda sıcaklığında 2 saat karışması için bırakılmış, şeffaf ve berrak bir çözelti elde edilmiştir (Şekil 5). Ardından hazırlanan çözelti ile önceden kesilmiş ve temizlenmiş olan FTO camlar üzerine 6000 rpm ve 30 saniye süreyle spin coating işlemi uygulanmıştır. Kaplama kalınlığını arttırmak amacıyla bu işlem tüm numuneler için dört kez tekrarlanmış her bir kaplama sonrası numunelere, atmosfer ortamında, 5'er dakika süreyle, 100°C sıcaklık değerinde ısıtıl işlem uygulanmıştır. Son olarak kaplamalarda kristal yapının elde edilmesi amacıyla numuneler hava ortamında 1 saat süreyle 600°C 'de tavlanmıştır.



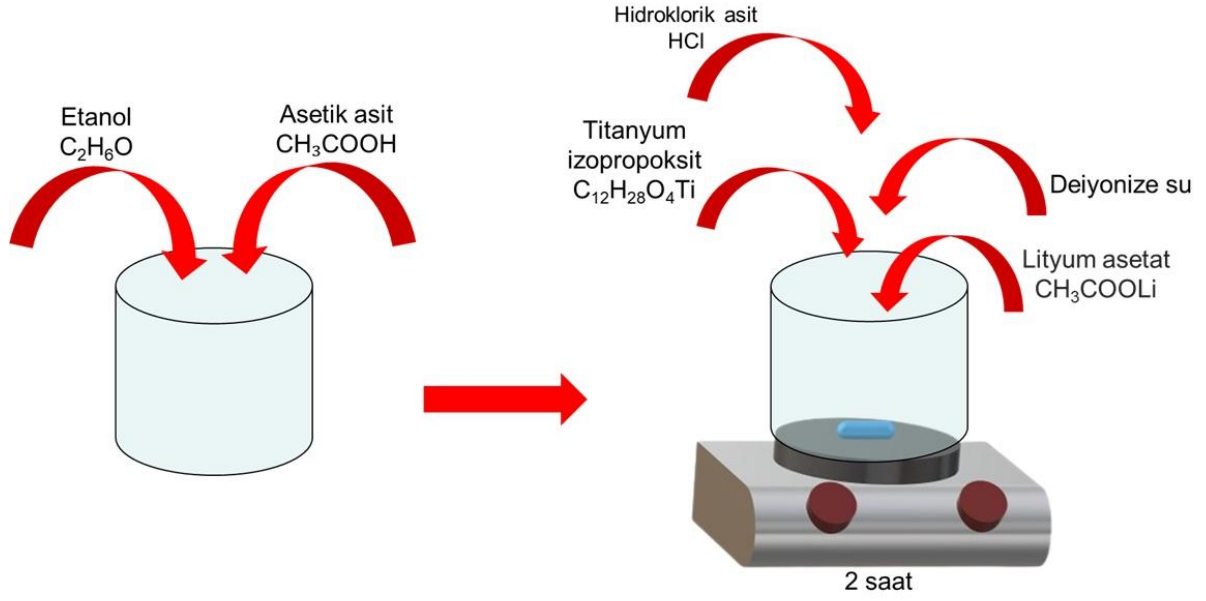
Şekil 2. Taban malzemelerinin temizlenme sürecinde kullanılan ultrasonik banyo cihazına ait bir görsel.



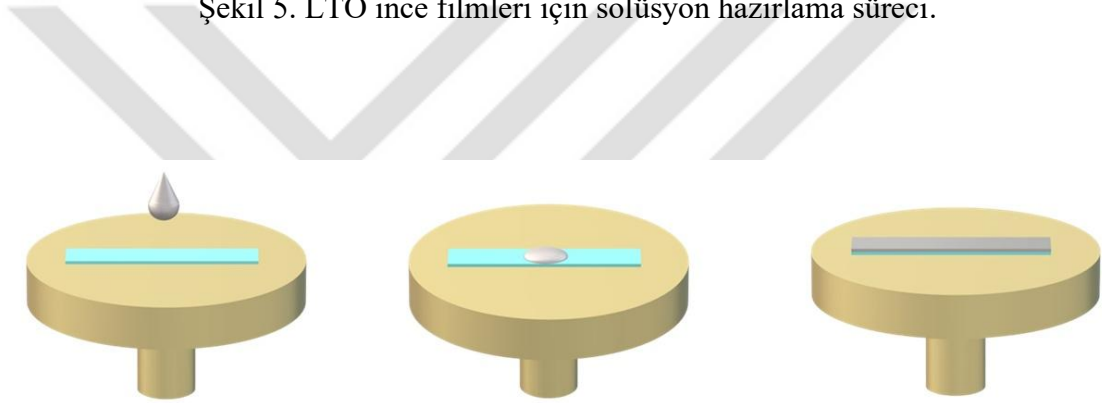
Şekil 3. LTO elektrotlarının üretiminde kullanılan spin-coating sistemine ait bir görsel.



Şekil 4. Tavlama esnasında kullanılan fırına ait bir görsel.



Şekil 5. LTO ince filmleri için solüsyon hazırlama süreci.

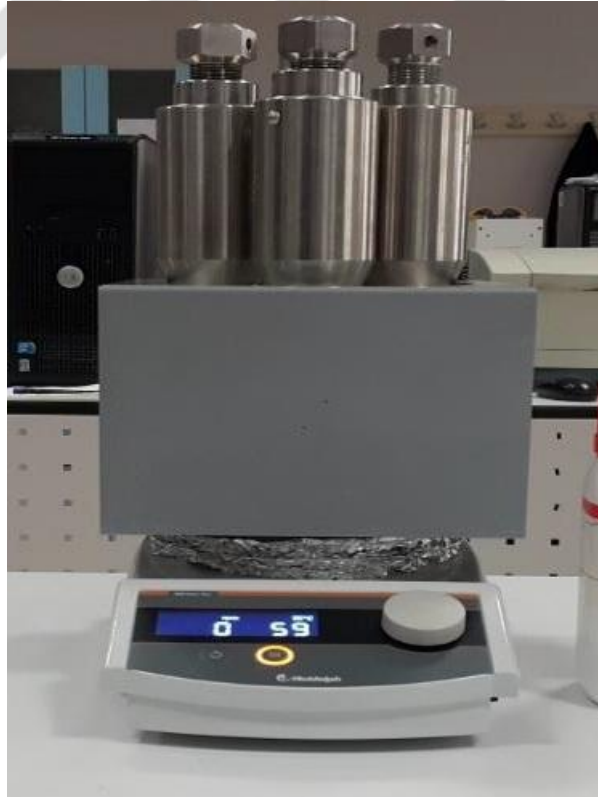


Şekil 6. LTO ince filmleri için spin coating süreci.

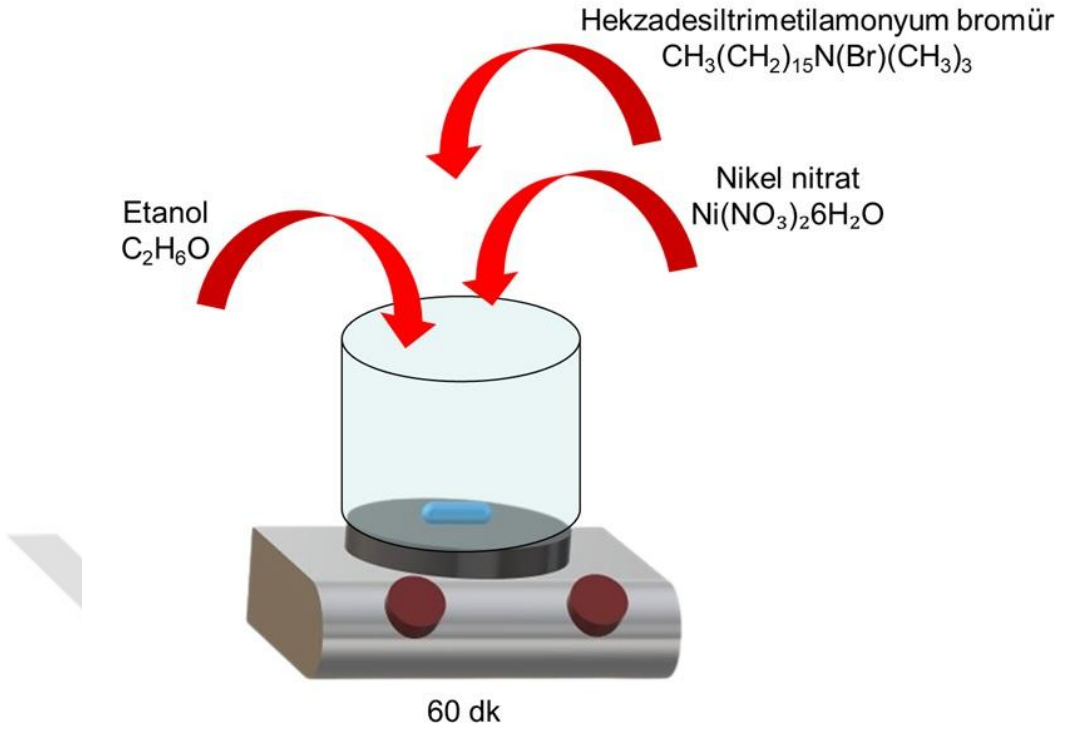
Bu işlemlerin tamamlanmasının ardından FTO altlık malzemelerinin üzerinde şeffaf $Li_4T_5O_{12}$ ince filmi başarı ile elde edilmiştir. Elde edilen kaplamaların bir taramalı elektron mikroskobu (SEM, FEI, QUANTA FEG 450) vasıtasıyla morfolojik özellikleri ve enerji dağılımlı spektroskopisi (EDX Spectroscopy) ile elementel kimyasal analizi yapılmıştır. Numune yüzeylerinde elde edilen kaplamaların kristal yapısının incelenmesi için bir X-Işını Difraksiyon Cihazından (XRD, PANALYTICAL, EMPYREAN) faydalanılmıştır. Optik özellikleri, UV-VIS spektrofotometre cihazı (Lambda 35 Perkin-Elmer UV-Vis spectrophotometer) kullanılarak incelenmiştir. Yine elde edilen kaplamaya ait elektrokromik analizler bir Potansiyostat/Galvonastat cihazı (GAMRY, REFERENCE 3000) kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

3.2. NiO Elektrokromik Film Üretimi

NiO tabakasının FTO malzeme üzerinde sentezi için tipik bir hidrotermal sentez yönteminden faydalanılmıştır. Bunun için Etanol (C_2H_6O), Nikel nitrat heksahidrat ($Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$) ve Hekzadesiltrimetilamonyum bromür $CH_3(CH_2)_{15}N(Br)(CH_3)_3$ kullanılarak bir hidrotermal sentez çözeltisi hazırlanmıştır. Sonrasında bu çözelti 60 dk karıştırılarak bir hidrotermal sentez çözeltisi oluşturulmuştur. Farklı parametrelerde çözeltiler oluşturularak birden fazla numune hazırlanmıştır. Hazırlanan çözelti, ultrasonik temizleyici ile 15 dk aseton, 15 dk izopropanol ve 15 dk deiyonize su işlem basamaklarından geçirilerek temizlenmiş olan FTO cam altlık malzemesi ile birlikte paslanmaz çelik otoklavın içerisine yerleştirilmiştir. FTO altlık malzeme, iletken yüzeyi aşağı bakacak şekilde otoklavın içine yerleştirilerek $160\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'de 4 saat hidrotermal işleme maruz bırakılmıştır. Hidrotermal işlemin sonlanmasının ardından numune otoklavdan çıkartılarak sırasıyla deiyonize su ve etanol ile yıkanmış ve $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'de 1 saat süreyle kurumaya bırakılmıştır. Sonrasında $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ sıcaklıkta 2 saat süreyle tavlama işleminden geçirilmiştir. Deney parametreleri değiştirilerek birden fazla numune hazırlanmıştır. $160\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'de 4, 5 ve 6 saatlik hidrotermal sentez süreleri ve 4 saatlik hidrotermal sentez süresi ile $120\text{ }^{\circ}\text{C}$, $140\text{ }^{\circ}\text{C}$, $160\text{ }^{\circ}\text{C}$ sıcaklık değerleri parametreleri ayrıca uygulanmış ve elde edilen sonuçlar yorumlanmıştır.



Şekil 7. NiO elektrotlarının üretiminde kullanılan hidrotermal sentez sistemine ait bir görsel.



Şekil 8. Hidrotermal Sentezleme için solüsyon hazırlama süreci.

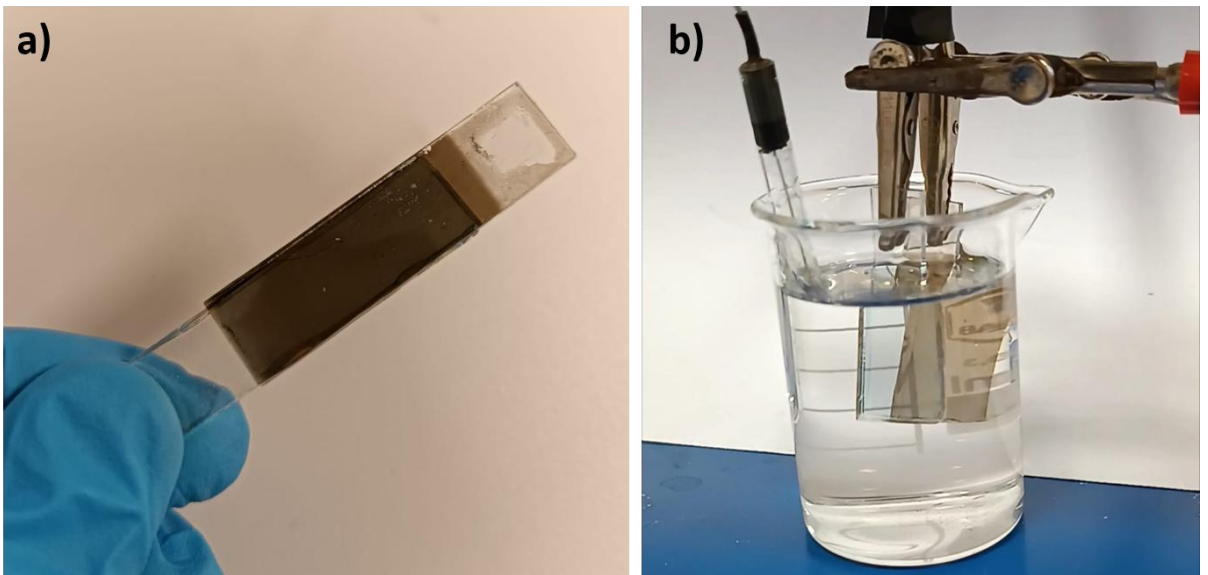


Şekil 9. NiO ince filmler için hidrotermal sentez süreci.

Son olarak hazırlanan numunelerin bir taramalı elektron mikroskobu (SEM, FEI, QUANTA FEG 450) vasıtasıyla morfolojik özellikleri ve enerji dağılımlı spektroskopisi (EDX Spectroscopy) ile elementel kimyasal analizi yapılmıştır. Numune yüzeylerinde elde edilen kaplamaların kristal yapısının incelenmesi için bir X-Işını Difraksiyon Cihazından (XRD, PANALYTICAL, EMPYREAN) faydalanılmıştır. Optik özellikleri, UV-VIS spektrofotometre cihazı (Lambda 35 Perkin-Elmer UV-Vis spectrophotometer) kullanılarak incelenmiştir. Yine elde edilen kaplamalara ait elektrokromik analizler bir Potansiyostat/Galvonostat cihazı (GAMRY, REFERENCE 3000) kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

3.3. Elektrokromik Enerji Depolama Cihazları (EESD) İçin Tasarlanan NiO-LTO Elektrokromik Sistemi

NiO ve LTO tabakalarının FTO malzeme üzerinde sentezinin başarılı bir şekilde gerçekleştirilmesinin ardından söz konusu malzemeler ile birlikte NiO-LTO sistem tasarım aşamasına geçilmiştir. Bu uygulama 0,5 M LiClO_4 /Propilen karbonat elektrolit çözeltisi ortamında, bir potansiyometre kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Karşıt elektrot olarak önceden hazırlanmış olan 1/1 Li/Ti oranında hazırlanarak FTO malzeme üzerine kaplanmış $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (LTO) ince film, referans elektrot olarak AgCl ve çalışma elektrotu olarak yine önceden hazırlanmış olan FTO malzeme üzerine 160 °C'de 4 saat hidrotermal işleme maruz bırakılarak kaplanmış olan NiO ince filmleri kullanılmıştır (Şekil 10b.).



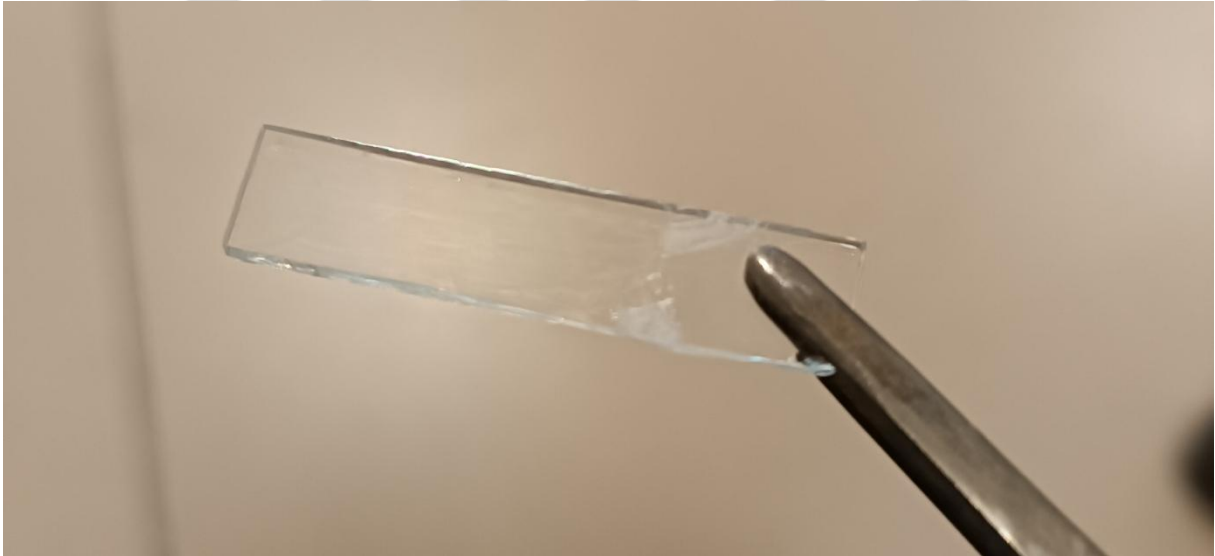
Şekil 10. LTO-NiO ince filmleri kullanılarak hazırlanmış olan elektrokromik enerji depolama cihazları için tasarlanan sistem.

4. BULGULAR

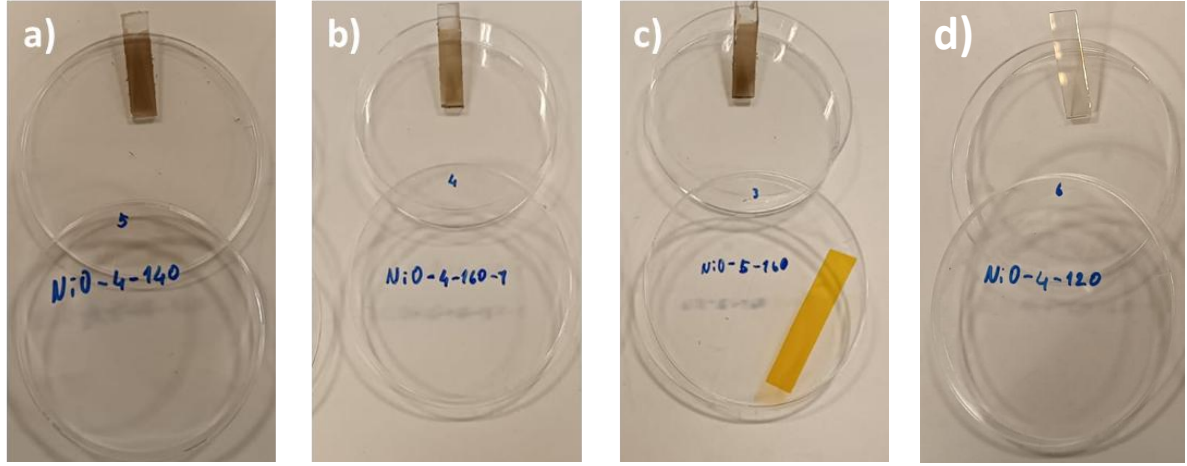
4.1. Karakterizasyon

LTO ince filmlerinin ilk önce homojenlikleri değerlendirilmiş ve üretilen filmlerin son derece homojen ve hem tavlama işlemi öncesi hem de tavlama işlemi sonrası şeffaf bir yapıya sahip oldukları gözlemlenmiş ve bu durum ve görünüşün bütün numuneler için aynı olduğu görülmüştür (Şekil 11).

NiO ince filmleri tek katmanlı elektrotlar olarak kullanılabilmesi amacıyla FTO cam altlık malzemeler üzerine sentezlenmişlerdir. NiO ince filmleri tavlama öncesi hafif yeşilimsi bir tonda görünmekteydi. Ancak tavlama işleminin ardından NiO ince filmlerinin kahverengi bir tona büründüğü gözlemlenmiştir. Tüm numuneler için bu durum değişmez iken 4 saat süre ile 120 °C’de üretilen filmde tavlama öncesi veya sonrasında diğerlerinde olduğu gibi belirgin bir renklenme görülmemiştir. Bunun yanında 160 °C’de üretilen tüm numuneler için sıcaklığın artışıyla birlikte tavlama sonra oluşan kahverengi tonun gözle görülür şekilde koyulaştığı da ayrıca gözlemlenmiştir (Şekil 12).



Şekil 11. 1/1 Li/Ti oranında hazırlanmış $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ numunesi.



Şekil 12. a) 4 süreyle 140 °C reaksiyon süresiyle, b) 4 saat süreyle 160 °C reaksiyon süresiyle, c) 5 saat süreyle 160 °C reaksiyon süresiyle d) 4 saat süreyle 120 °C reaksiyon süresiyle hazırlanmış olan numuneler.

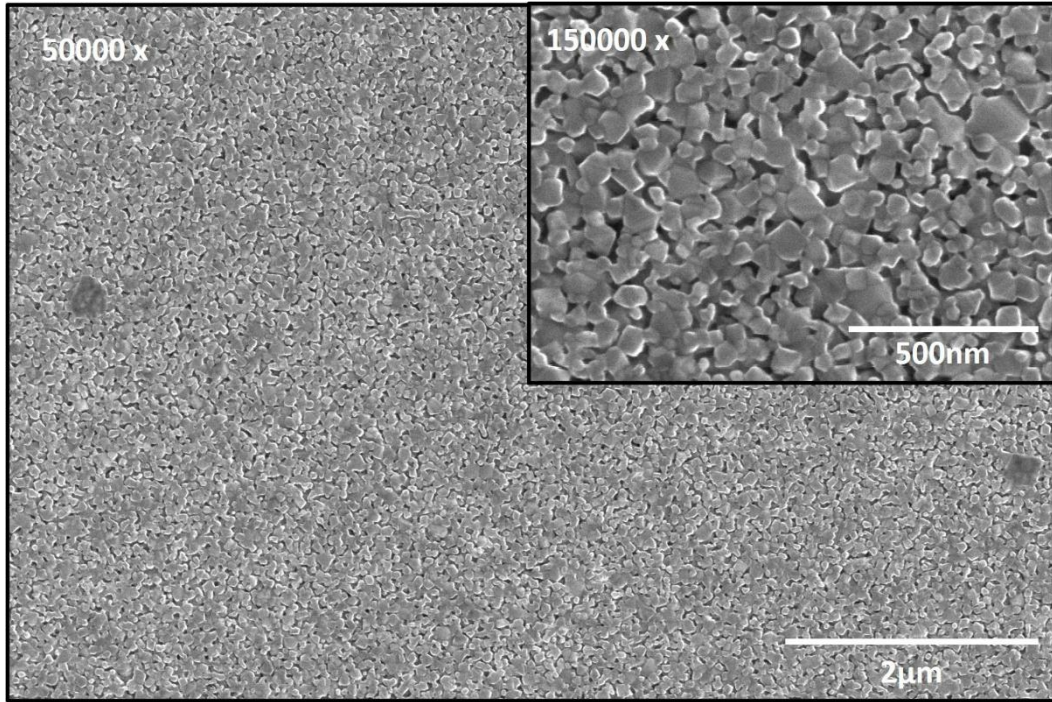
4.1.1. SEM Analizleri

FTO altlık malzeme yüzeyine kaplanmış olan LTO ince film yapılarının yüzey morfolojisinin incelenmesi için taramalı elektron mikroskopisi (SEM) yönteminden faydalanılmıştır.

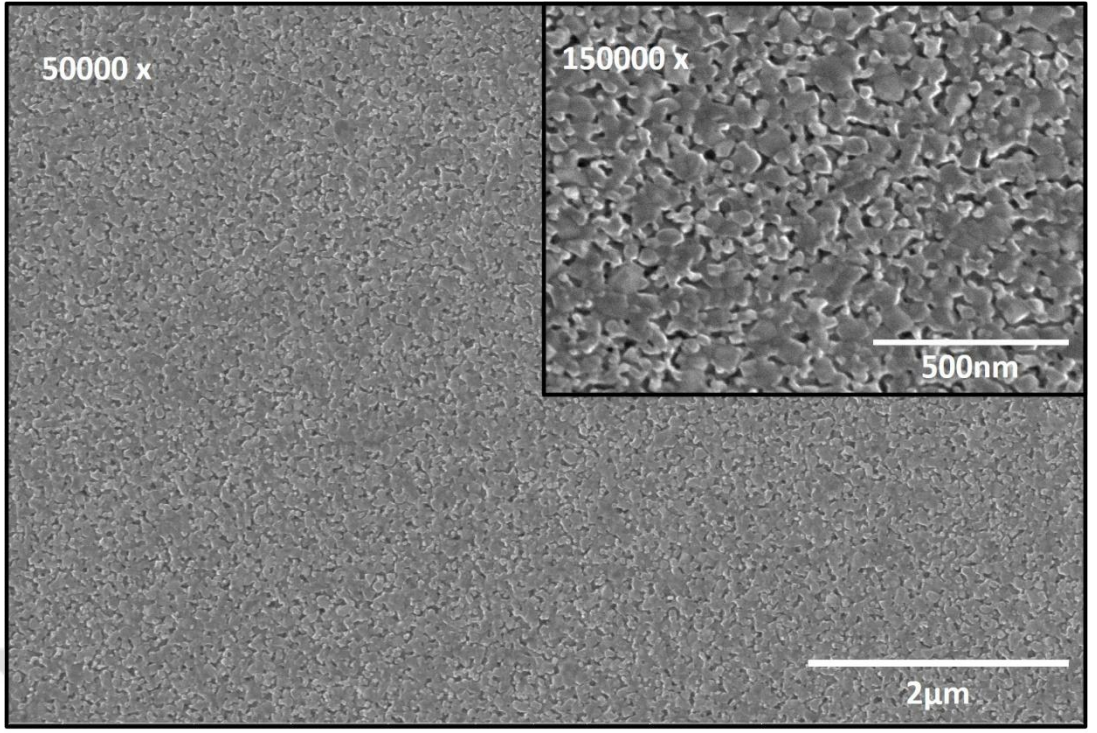


Şekil 13. Numunelerin yüzey morfolojisinin incelenmesi için kullanılmış olan taramalı elektron mikroskobuna ait bir görsel.

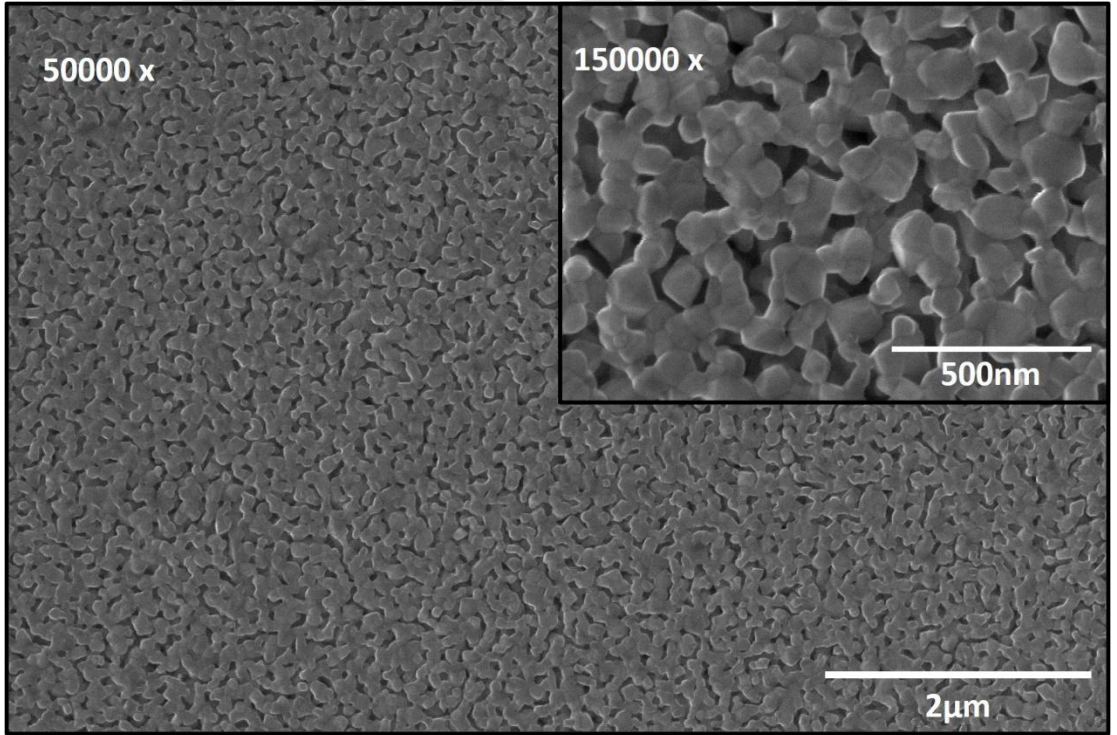
LTO ince film kaplamasına ait SEM görüntüleri incelendiğinde numune yüzeyinde nano çakıl taşlarının olduğu bir yüzey morfolojisi görülmüştür. Bu yapıların Li/Ti oranının artışı ile birlikte diğer numunelerde adeta birbirlerine kaynamaya başlamış gibi nispeten daha büyük nano çakıl taşlarının olduğu gözlemlenmiştir. SEM görüntüleri dikkatli bir şekilde incelendiğinde açıkça görülmektedir ki 1.5/1 Li/Ti oranında üretilmiş olan numunede birbirinden bağımsız halde duran küçük nano çakıl taşlarının hala mevcut olmasına rağmen sanki bu küçük nano çakıl taşlarının bir araya gelmesiyle oluşmuş gibi bir izlenim veren daha büyük yapılar görülmüştür. 2/1 Li/Ti oranında üretilmiş olan numune yüzeyinde ise artık sadece boyutları 60 nm ila 150 nm arasında değişen diğer numunelere kıyasla daha büyük nano çakıl taşları görülmüştür. Bu durum göz önünde bulundurulduğunda Li oranı artışının aglomerasyon eğilimini artırdığı net olarak söylenebilir. Aglomerasyon eğiliminin etkin yüzey alanını düşürerek difüzyonu yavaşlattığı, elektrot malzemelerinde iletkenlik ve kapasite performansında azalmaya sebep olduğu bilinmektedir (Kang vd., 2021). Tüm numunelerde sahip oldukları morfolojilerin yüzeylerine oldukça homojen bir şekilde dağıldığı da gözlemlenmiştir (Şekil 14,15,16). Homojen ve farklı geometrilere sahip bu yüzey morfolojisi malzemenin tüm yüzeyi boyunca stabil, tutarlı, pil döngüleri sırasında daha az bozulma ve dolayısıyla uzun ömürlü bir elektrokimyasal davranış sağlama potansiyeline işaret ettiği düşünülmektedir(Koch, Fill, & Birke, 2018).



Şekil 14. Li/Ti oranı 1/1 olan LTO ince film kaplı numuneye ait SEM görüntüleri.

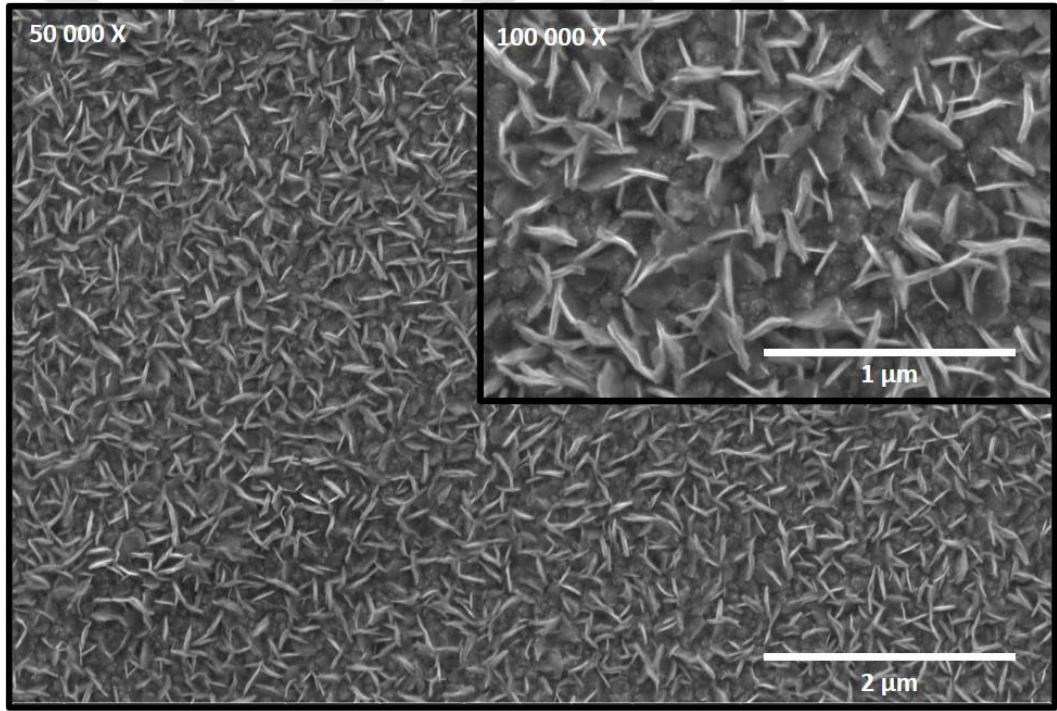


Şekil 15. Li/Ti oranı 1.5/1 olan LTO ince film kaplı numuneye ait SEM görüntüleri.

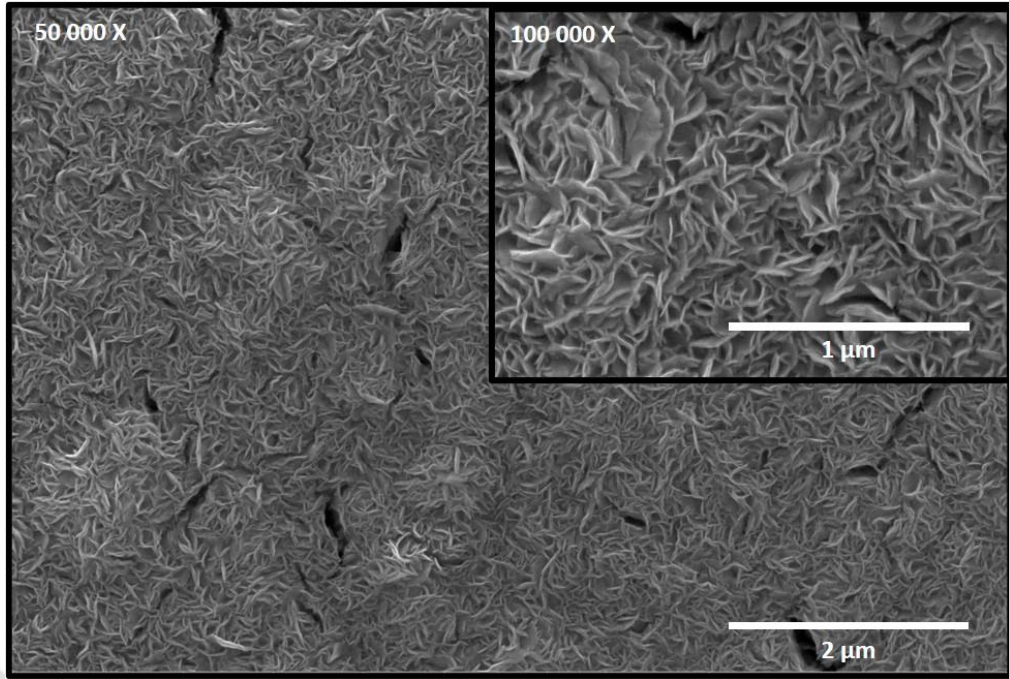


Şekil 16. Li/Ti oranı 2/1 olan LTO ince film kaplı numuneye ait SEM görüntüleri.

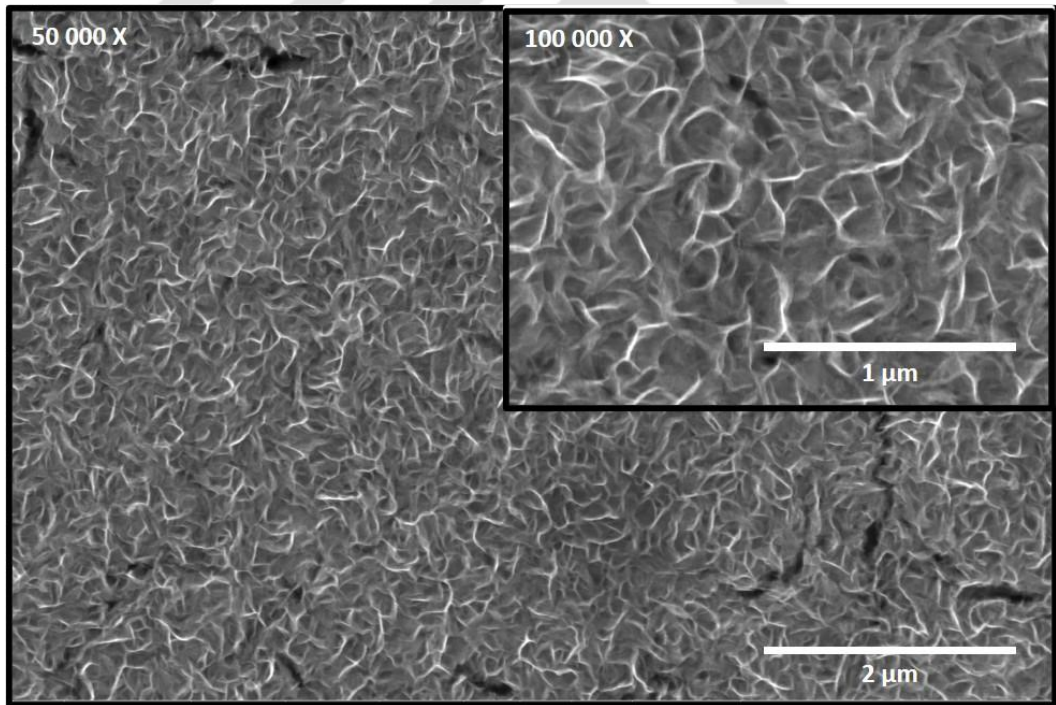
FTO altlık malzeme yüzeyine kaplanmış olan NiO ince film yapılarının yüzey morfolojisinin incelenmesi için de yine taramalı elektron mikroskopisi (SEM) yönteminden faydalanılmıştır. NiO ince film kaplamasına ait SEM görüntüleri incelendiğinde numune yüzeylerinde homojen bir şekilde dağılmış ve rastgele doğrultularda büyümüş olan nano duvarların elde edildiği görülmüştür. Şekil 17. İncelendiğinde görülmektedir ki 120 °C sıcaklık değeri istenilen düzeyde nano duvarların oluşumu için yeterli olmamıştır. Numune yüzeyine ait SEM görüntüleri diğerleri ile kıyaslandığında taban malzeme olan FTO yüzeyi net bir şekilde görülebilmektedir. Oldukça seyrek ve küçük boyutlarda nano duvarlar gözlemlenmektedir. Buna karşın daha yüksek sıcaklık değerlerinde yüzey üzerinde daha yoğun ve daha büyük yüzey alanına sahip nano duvarlar görülmüştür. 4, 5 ve 6 saat hidrotermal sentez süreci uygulanmış numunelere bakıldığında reaksiyon süresinin artışıyla birlikte aşırı yoğun, daha keskin ve katı hatlara sahip nano duvarların oluştuğu görülmüştür.



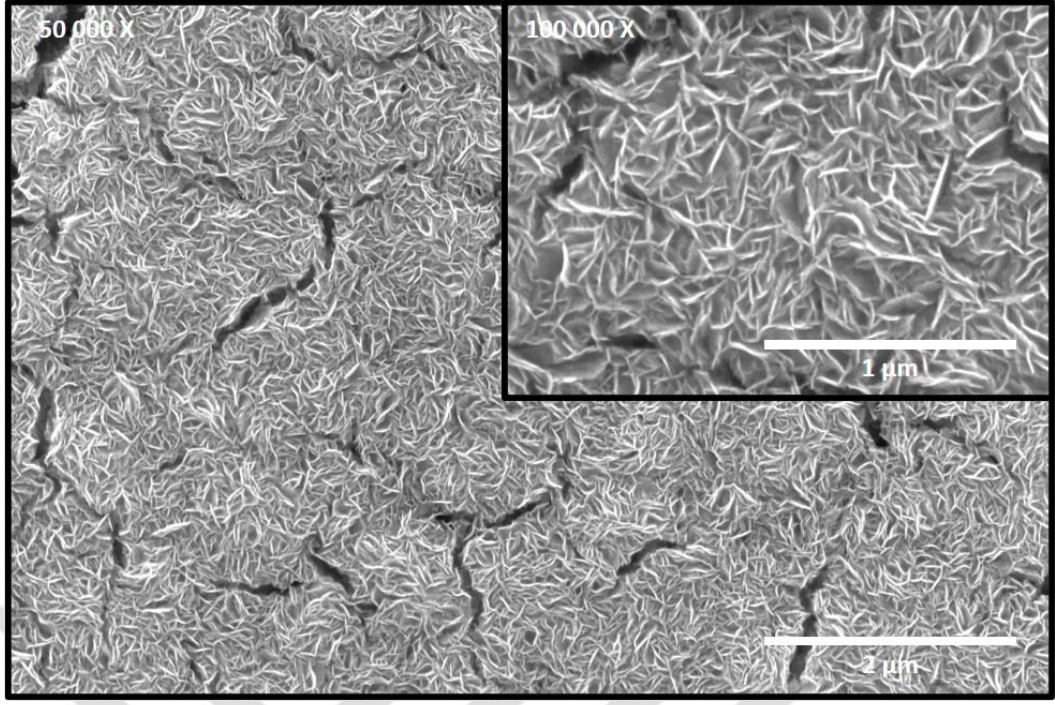
Şekil 17. 120 °C sıcaklıkta 4 saat hidrotermal sentez işlemi uygulanmış olan NiO ince film kaplı numuneye ait SEM görüntüleri.



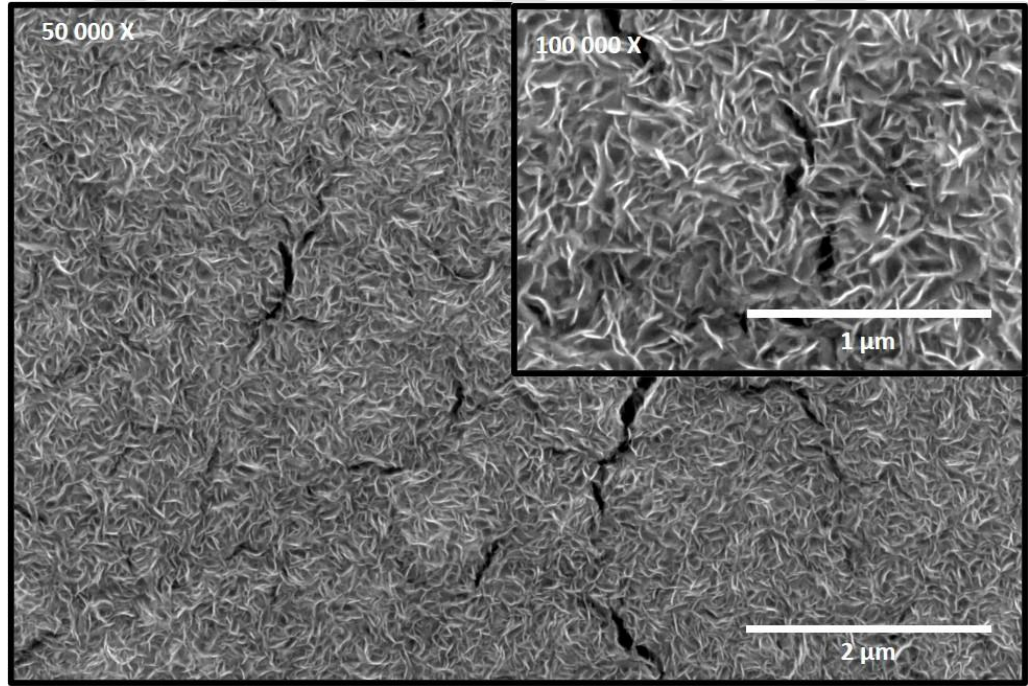
Şekil 18. 140 °C sıcaklıkta 4 saat hidrotermal sentez işlemi uygulanmış olan NiO ince film kaplı numuneye ait SEM görüntüleri.



Şekil 19. 160 °C sıcaklıkta 4 saat hidrotermal sentez işlemi uygulanmış olan NiO ince film kaplı numuneye ait SEM görüntüleri.



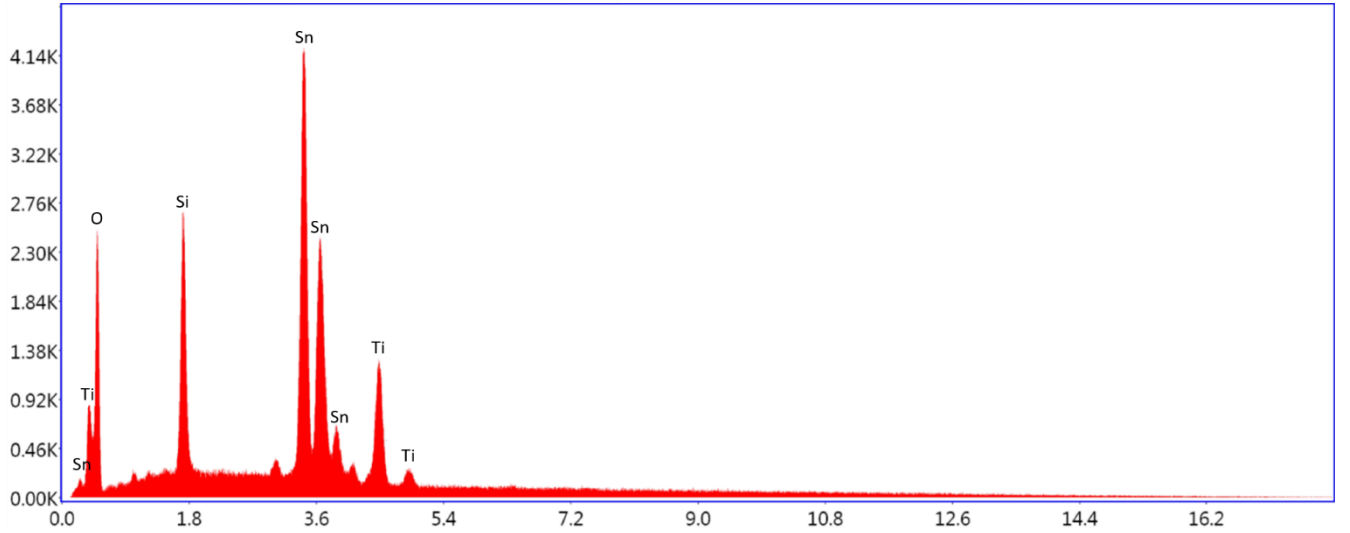
Şekil 20. 160 °C sıcaklıkta 5 saat hidrotermal sentez işlemi uygulanmış olan NiO ince film kaplı numuneye ait SEM görüntüleri.



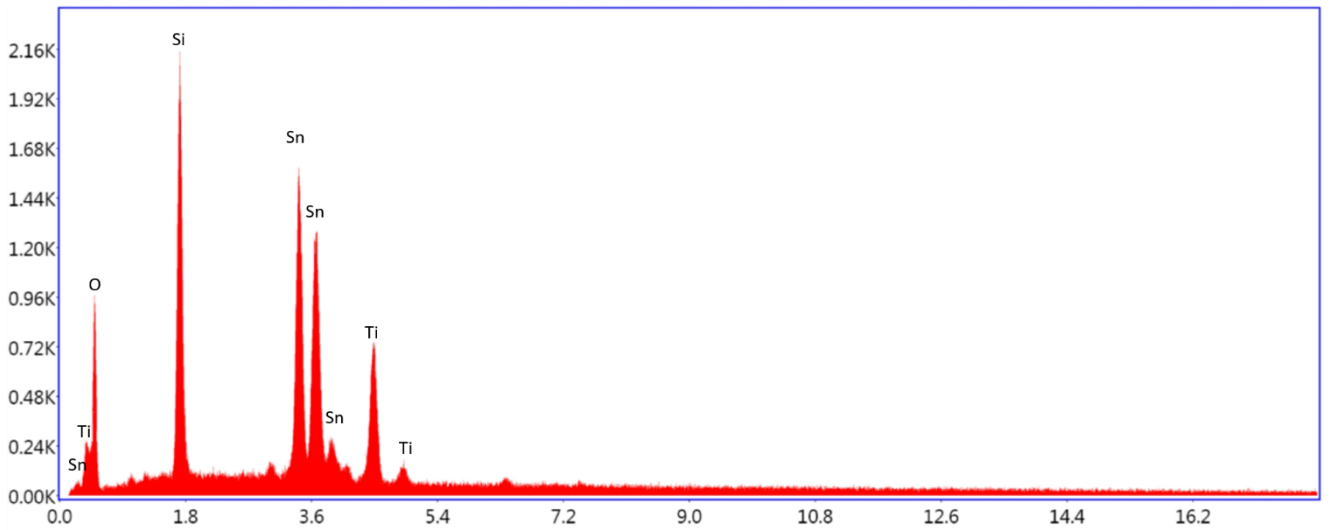
Şekil 21. 160 °C sıcaklıkta 6 saat hidrotermal sentez işlemi uygulanmış olan NiO ince film kaplı numuneye ait SEM görüntüleri.

4.1.2. EDX Analizleri,

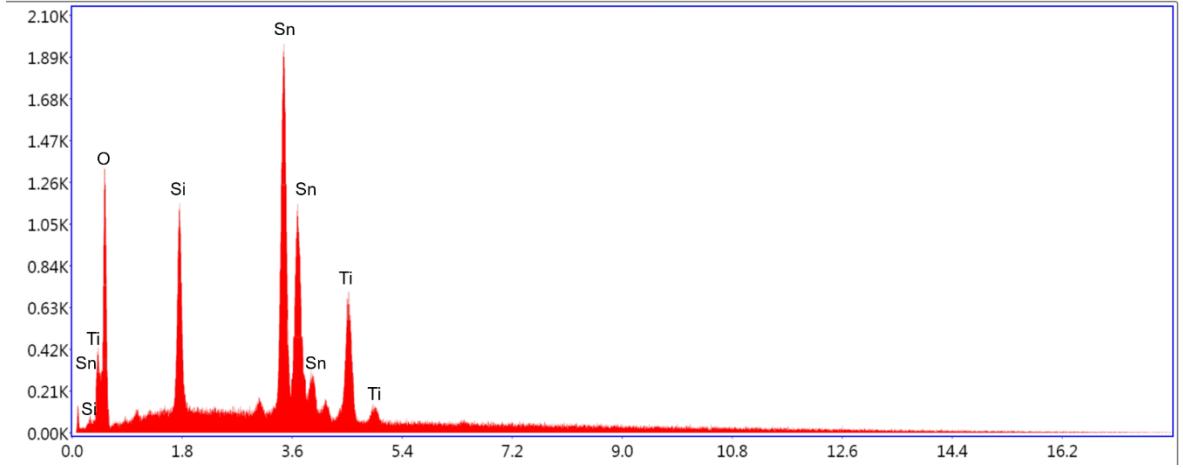
EDX analizi, sentezlenen filmlerin kimyasal bileşimini ve saflık düzeyini incelemek amacıyla gerçekleştirilmiştir. Şekil 22, 23, 24, FTO altlıklar üzerinde sentezlenen LTO ince filmlerine ait EDX analiz sonuçlarını sunmakta olup, bu sonuçlar filmlerde Ti ve O elementlerinin varlığını ortaya koymaktadır. EDX verilerinin incelenmesi sonucunda, beklendiği üzere $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ filminin FTO cam altlık üzerine başarıyla kaplandığı ve analizde hem kaplama malzemelerine ait Ti ve O elementlerinin hem de altlık malzemelerine ait Sn ve Si elementlerinin tespit edildiği belirlenmiştir. Bu bulgular, kaplama işleminin başarıyla gerçekleştirildiğini doğrulamaktadır. EDX sonuçlarında Li elementinin tespit edilememesi ise, lityumun oldukça hafif bir element olması ve karakteristik radyasyon enerjisinin EDX analizinin algılama sınırının altında bulunmasından kaynaklanmaktadır (Goldstein vd., 2018).



Şekil 22. 1/1 Li/Ti oranıyla sentezlenen LTO ince filmine ait EDX analiz sonuçları.

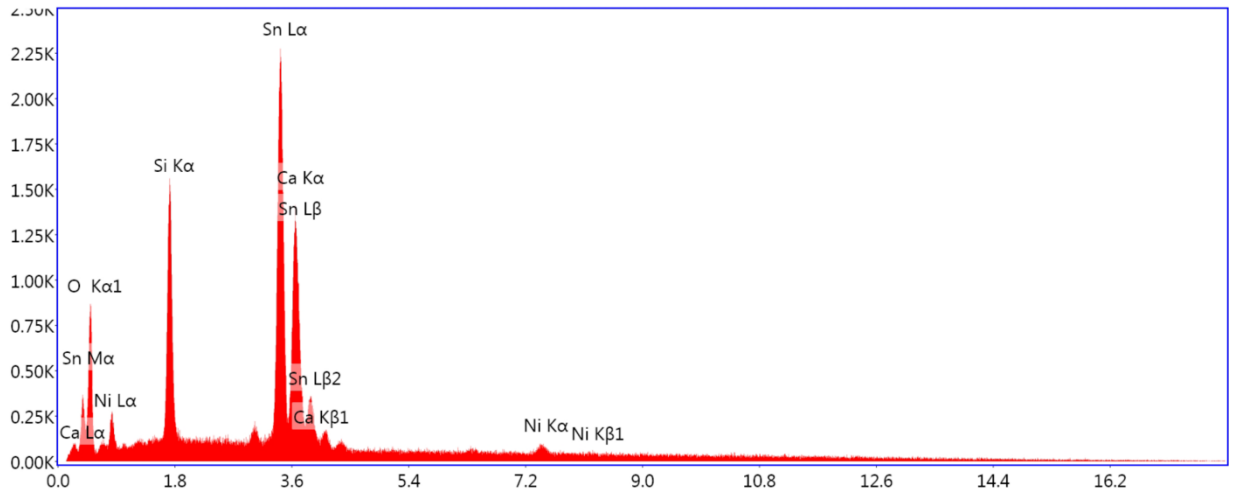


Şekil 23. 1,5/1 Li/Ti oranıyla sentezlenen LTO ince filmine ait EDX analiz sonuçları.

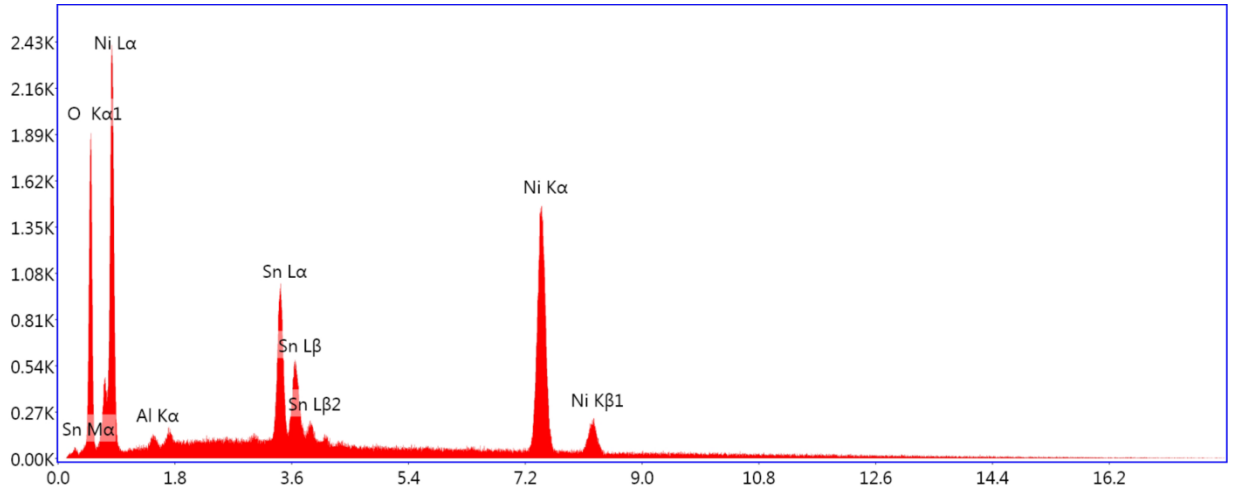


Şekil 24. 2/1 Li/Ti oranıyla sentezlenen LTO ince filmine ait EDX analiz sonuçları.

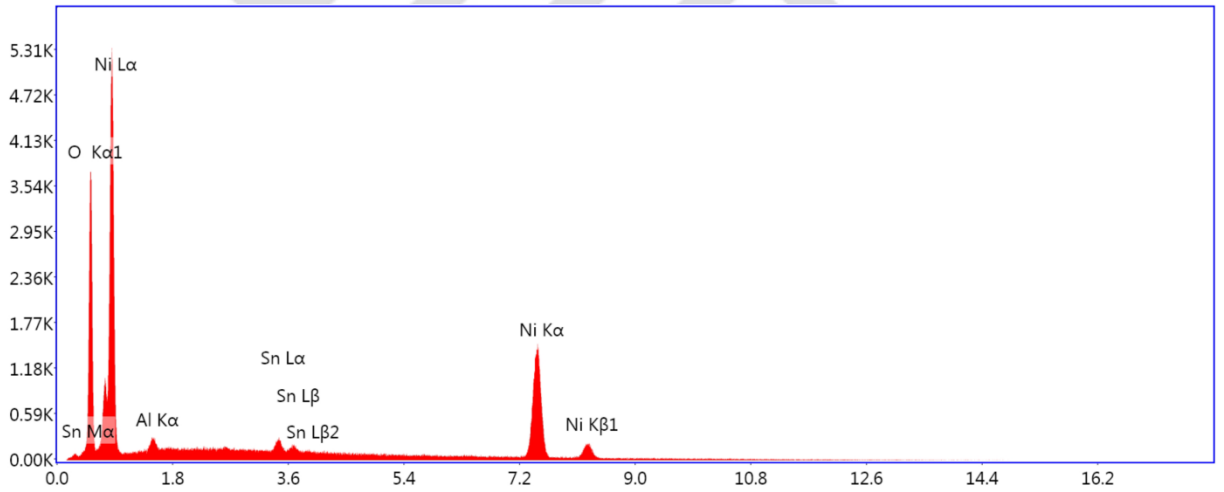
Şekil 25, Şekil 26, Şekil 27, Şekil 28, Şekil 29’da FTO altlık malzemeler üzerine sentezlenmiş olan NiO ince filmlere ait Ni ve O elementlerinin varlığını gösteren EDX analizi sonuçları verilmiştir. Verilen EDX analiz sonuçları incelendiğinde NiO filminin bulunduğu tüm numunelerde Ni ve O pikleri elde edilmiş olup atomik oranlar sonuç ve tartışma bölümünde değerlendirilmiştir. Bununla birlikte EDX spektrumunda ortaya çıkan Sn pikleri altlık malzemeden gelmektedir. 4 saat süreyle 120 °C sıcaklıkta hidrotermal sentez süreci uygulanmış numuneye ait EDX analiz sonuçları incelendiğinde özellikle Ni piklerinde belirgin bir düşüş görülmüştür (Şekil 25.).



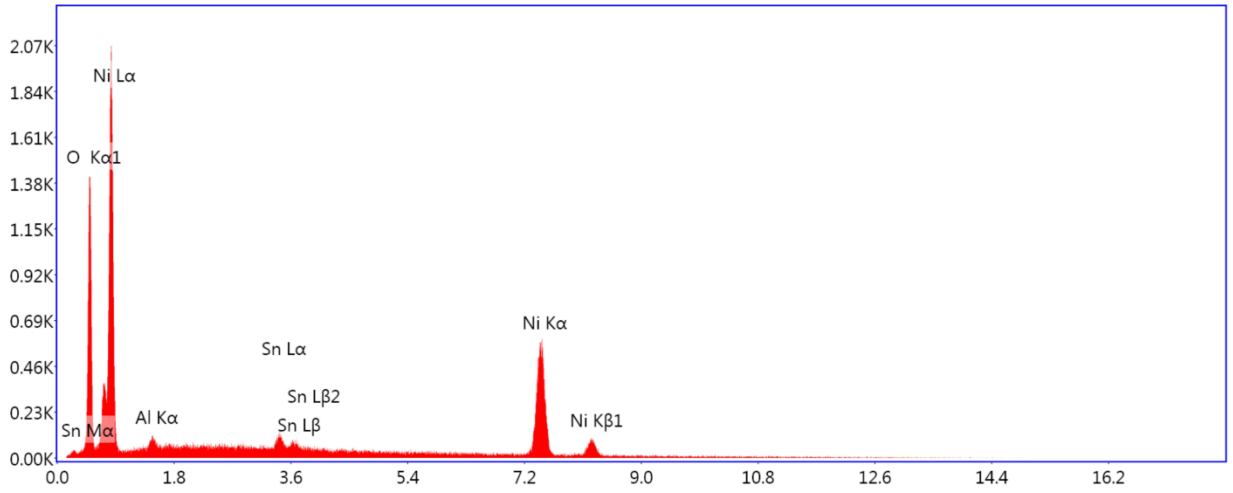
Şekil 25. 4 saat süreyle 120 °C sıcaklıkta hidrotermal sentez süreci uygulanmış NiO numunesine ait EDX analiz sonuçları.



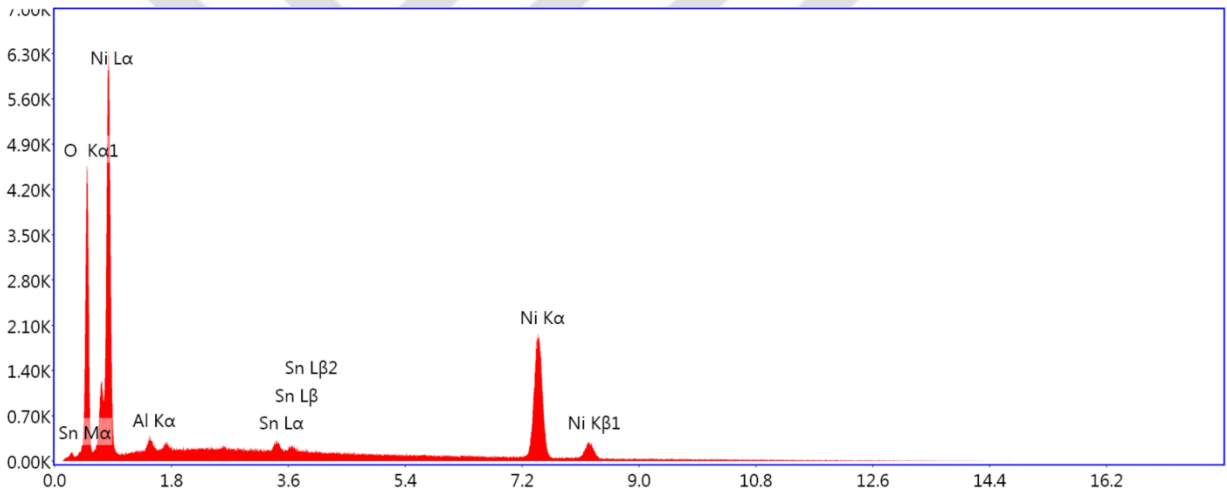
Şekil 26. 4 saat süreyle 140 °C sıcaklıkta hidrotermal sentez süreci uygulanmış NiO numunesine ait EDX analiz sonuçları.



Şekil 27. 4 saat süreyle 160 °C sıcaklıkta hidrotermal sentez süreci uygulanmış NiO numunesine ait EDX analiz sonuçları.



Şekil 28. 5 saat süreyle 160 °C sıcaklıkta hidrotermal sentez süreci uygulanmış NiO numunesine ait EDX analiz sonuçları.



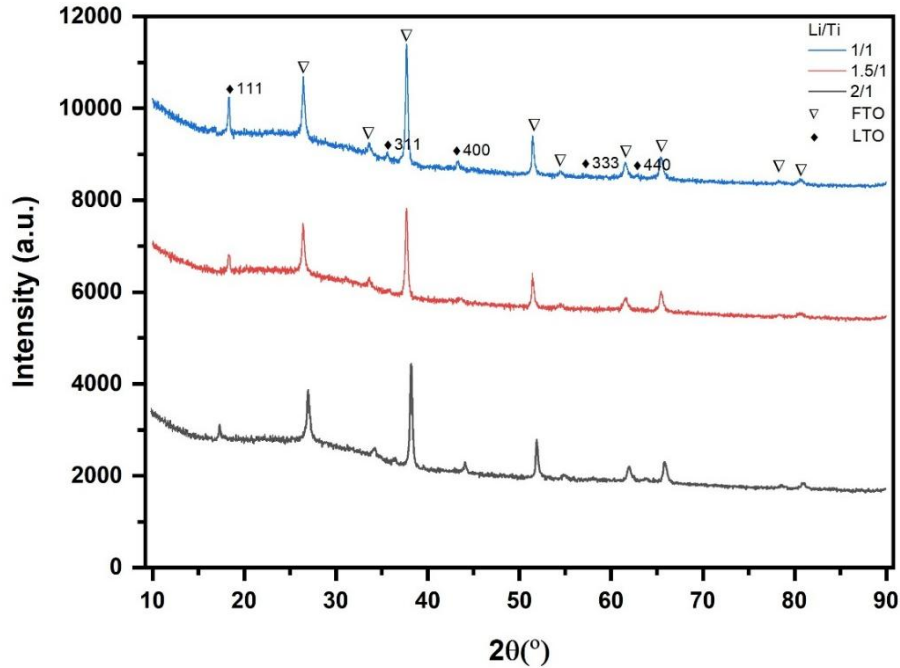
Şekil 29. 6 saat süreyle 160 °C sıcaklıkta hidrotermal sentez süreci uygulanmış NiO numunesine ait EDX analiz sonuçları.

4.1.3. XRD Analizleri

Kaplamaların kristal yapısının anlaşılması için X-ışını difraksiyonu yönteminden faydalanılmıştır. Şekil 30'da farklı Li/Ti oranlarına sahip $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (LTO) ile kaplanmış üç farklı numuneye ait XRD analiz sonuçları görülmektedir. XRD analiz sonuçlarındaki LTO ince filmine ait karakteristik (111), (311), (400), (333), ve (440) düzlemleri tüm örnekler için

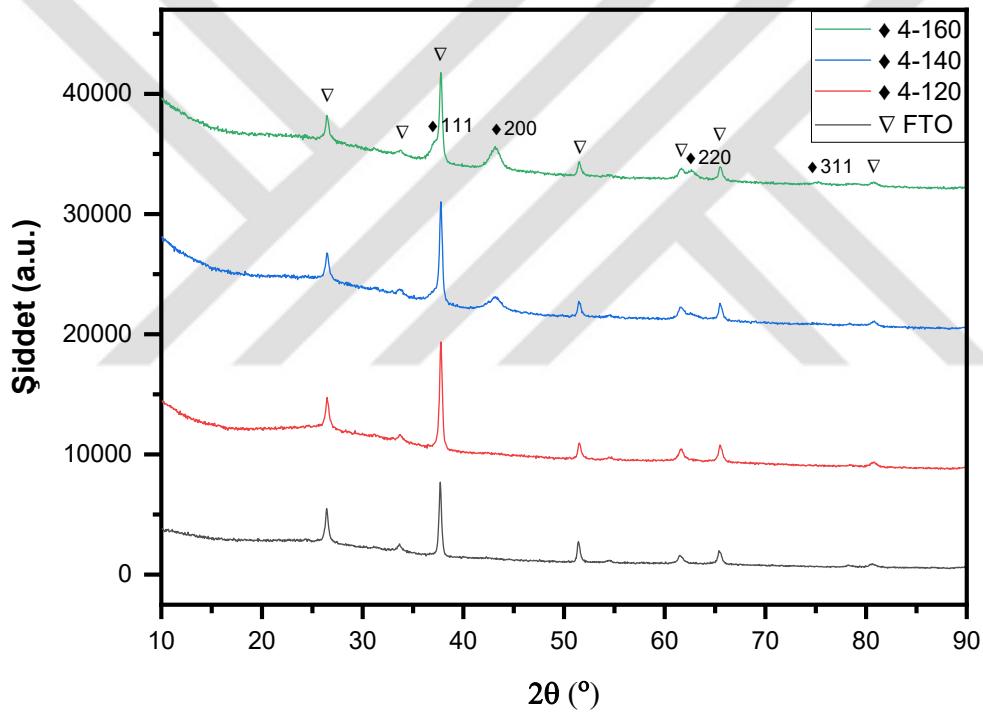
belirgin bir şekilde gözlenmekte olup, bu pikler LTO'nun yüzey merkezli kübik spinel yapısına işaret etmektedir (JCPDS # 49-0207) (Q. Huang vd., 2021). FTO'ya ait pikler ters üçgen sembolleriyle belirgin şekilde işaretlenmiştir. Bu piklerin varlığı, kullanılan camın yapısal katkısını gözlemlememize olanak sağlamakta ve sonuçların sadece LTO'dan kaynaklanmadığını açıkça belirtmektedir. 1/1 Li/Ti oranında üretilmiş olan numunenin LTO yapısına ait tüm karakteristik pikleri net, yüksek ve keskin pikler halinde gösterdiği görülmüştür. 1.5/1 Li/Ti oranına sahip numunenin ise LTO fazına ait pikleri belirgin şekilde koruduğu, fakat pik şiddetinin bir miktar düştüğü görülmektedir. 2/1 Li/Ti oranına sahip numunede ise özellikle (111) pik şiddetinde büyük bir düşüş görülmekle beraber bu durumun kristal boyutundaki değişimi işaret ettiği düşünülmektedir. Yüksek yoğunluktaki pikler, numunenin daha fazla düzenli yapıya sahip olduğunu ifade etmektedir. Li/Ti oranındaki değişimin XRD desenine etkisinin oldukça minimal olduğu görülmüştür. Bu da malzemenin yapısal olarak sabit kaldığını göstermektedir. Ancak piklerin yoğunluklarındaki farklılıklar, farklı oranların kristal yapı olgunluğunu etkileyebileceğini göstermektedir. Scherrer eşitliği yardımı ile LTO ve NiO numunelerine ait (*D*) parçacık boyutları da ayrıca hesaplanmış ve Tablo 1'de verilmiştir. Tablo 1'de verilmiş olan *d* (Å) iki kristal düzlemi arası uzaklığı ifade etmektedir. Burada *k*, Scherrer sabiti, λ , X-ışını dalga boyunu, β , pik genişliğini, θ , bragg açısının yarısını, ifade etmektedir.

$$D = \frac{k\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (4)$$

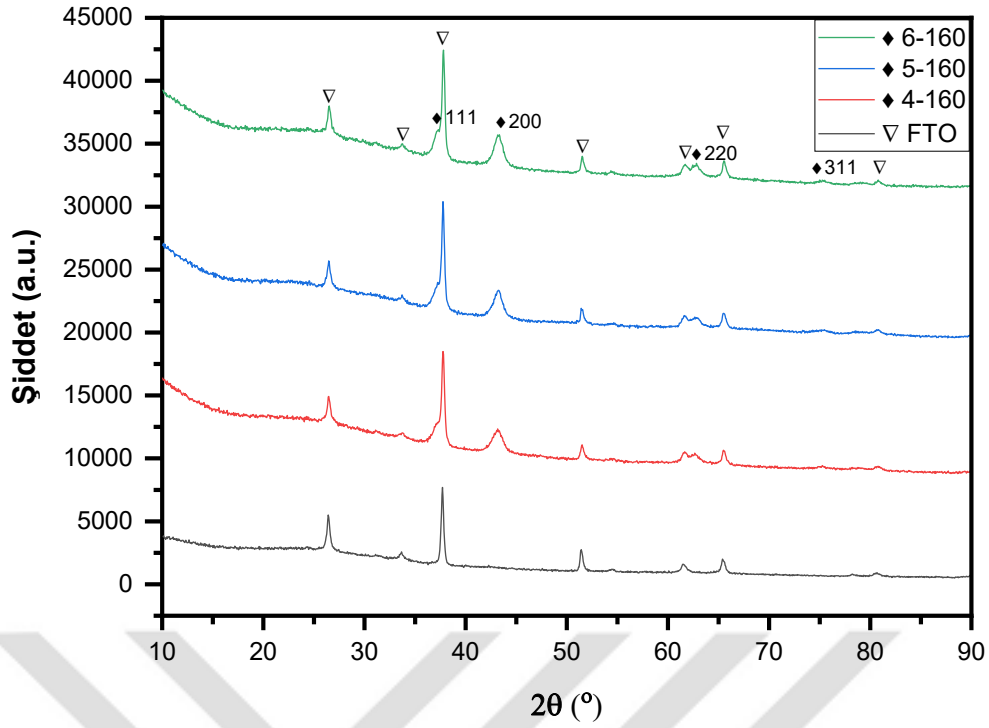


Şekil 30. Farklı Li/Ti oranlarında hazırlanmış olan LTO ince film kaplı numunelere ait XRD analiz sonuçları.

Şekil 31. ve Şekil 32.'da 120 °C, 140 °C ve 160 °C sıcaklık değerleri ve 4, 5 ve 6 saat olmak üzere farklı hidrotermal sentez sürelerinde sentezlenmiş olan NiO ince filmlerine ait XRD spektrumları görülmektedir. NiO ince film tabakasına ait XRD analiz sonuçlarında görülmekte olan pikler (111, 200, 220, 311) literatür ile uyum içerisindedir. Ayrıca kübik Fm-3m uzay grubunun oluşumunu doğrulayan ICSD standart kart referans kodu 98-000-9866 ile de uyumludur (Gao vd., 2023). Şekil 31. İncelendiğinde NiO kristal yapısına ait piklerin 140°C ve sonrasında belirginleşmeye başladığı görülmüştür. Bu durum sıcaklık faktörünün NiO kristal yapılarının oluşumu üzerindeki etkisini net bir şekilde göstermektedir. Şekil 32. incelendiğinde ise 6 saat hidrotermal sentez süreci uygulanmış olan numunede 4 ve 5 saatlik numunelere kıyasla daha keskin pikler gözlemlenmiştir.



Şekil 31. Farklı hidrotermal sentez sıcaklığı değerlerinde sentezlenmiş olan NiO ince film kaplı olan numunelere ait XRD spektrumu.



Şekil 32. Farklı hidrotermal sentez sürelerinde sentezlenmiş olan NiO ince film kaplı olan numunelere ait XRD spektrumu.

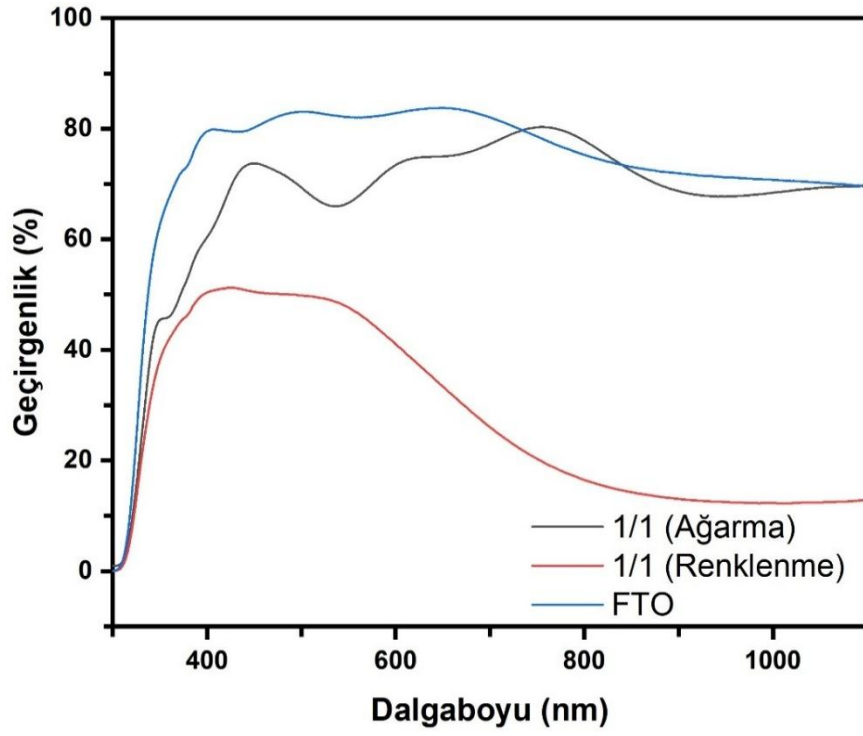
Tablo 1. Tablo adı Scherrer eşitliği yardımı hesaplanan LTO ve NiO numunelerine ait (D) parçacık boyutları.

	d (Å)	λ	β (°)	$\cos 2\theta$ (°)	D (nm)
LTO: 1/1	4.85	1.54	0.29	18.28	27.74
LTO: 1.5/1	4.84	1.54	0.28	18.31	28.73
LTO: 2/1	4.54	1.54	0.20	19.53	40.30
NiO: 4-120	2.09	1.54	1.80	44.76	4.78
NiO: 4-140	2.09	1.54	1.40	43.18	6.10
NiO: 4-160	2.10	1.54	1.32	43.14	6.47
NiO: 5-160	2.09	1.54	1.03	43.16	8.29
NiO: 6-160	2.09	1.54	0.78	43.21	10.95

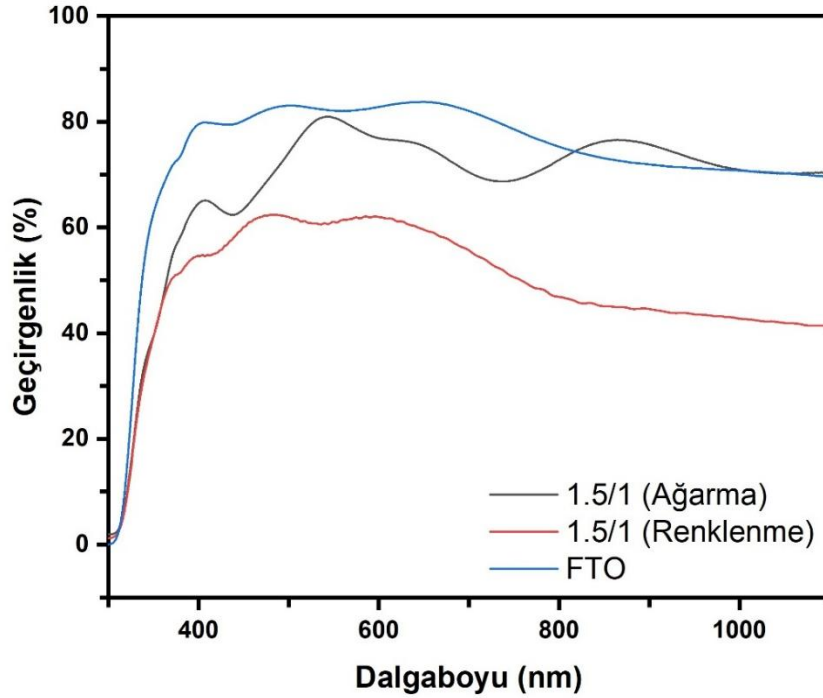
4.1.4. UV-Vis Analizleri

Malzemelerin optik özelliklerinin incelenmesi için UV-VIS spektroskopi yönteminden yararlanılmıştır. Şekil 33.'de 1/1 Li/Ti oranlarına sahip, Şekil 34.'de ise 1.5/1 Li/Ti oranlarına sahip $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ malzemesine ait filmlerin "ağarma" ve "renklenme" durumlarına ait geçirgenlik

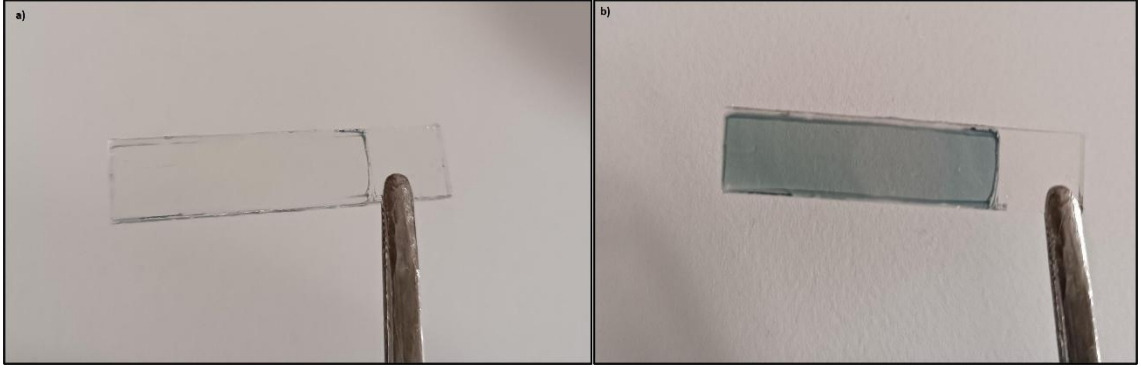
spektrumları bulunmaktadır. İki farklı Li/Ti oranı kullanılarak elde edilen filmlerin, spektrum üzerinde anlamlı farklılıklar sergilediği görülmüştür. Farklı Li/Ti oranlarının üretilen $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ filmlerinin optik özellikleri üzerindeki etkisi incelenmiştir. 1/1 Li/Ti oranına sahip numunenin ağarma durumunda 400 - 700 nm aralığındaki en yüksek geçirgenlik değerinin 77% olduğu ve bu değer 700 nm sonrası 67% değerine kadar gerilediği gözlemlenmiştir. 1.5/1 Li/Ti oranına sahip numunenin ise 400 - 700 nm aralığındaki geçirgenlik değerinin 80% değerine kadar ulaştığı 700 nm sonrasında ise bu değer 68% civarına kadar düşebildiği görülmüştür. Buradan yola çıkarak Li miktarındaki artışın daha şeffaf bir kaplama elde etme konusunda küçük bir katkısı olduğundan söz edilebilir. Ancak genel olarak her iki film de ağarma durumunda iyi bir optik geçirgenlik göstermektedir. Dolayısıyla filmler şeffaf bir yapı sergilemiştir. Bu şeffaf yapı, bu malzemeleri akıllı camlar, elektrokromik cihazlar gibi optik uygulamalar için uygun olduğunu göstermektedir. Numunelerin renklenme durumları incelendiği zaman açıkça görülmektedir ki her iki numunede de renklenme durumunda geçirgenlik değerleri belirgin şekilde azalmıştır. Bu da malzemenin ışığı daha fazla absorbe ettiğine ve daha opak hale geldiğine işaret etmektedir. 1/1 Li/Ti oranına sahip numunenin renklenme durumunda 400 - 700 nm aralığında geçirgenlik değerinin 26% seviyesine kadar düştüğü gözlemlenmiştir. 700 nm sonrasında ise bu değer 12% seviyelerine kadar indiği görülmüştür. 1.5/1 Li/Ti oranına sahip numunenin renklenme durumu incelendiğinde ise 400 - 700 nm aralığında geçirgenlik değerinin en fazla 55% seviyesine kadar indiği, bu aralıktan sonra ise 40% seviyelerine kadar düşmeye devam ettiği gözlemlenmiştir. Ağarma ve renklenme durumları arasında dalga boyu üzerinde belirgin farklar mevcuttur. Ağarma durumunda malzemeler daha geniş bir dalga boyu aralığında yüksek geçirgenlik sergilerken, renklenme durumunda geçirgenlikte belirgin bir azalma söz konusudur. Bu durum değerlendirildiğinde 1/1 Li/Ti oranına sahip numunenin, 1.5/1 Li/Ti oranına sahip numuneye kıyasla renklenme ve ağarma durumlarının geçirgenlik seviyeleri arasındaki farkın çok daha büyük olduğu görülmektedir. Bu farklılığın, $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ malzemesinin elektrokromik performansı ve iyonik iletkenliği ile ilişkili olduğu düşünülmektedir. 2/1 Li/Ti oranına sahip numunenin elektrokromik analizlerde herhangi bir elektrokromik özellik göstermemesinden dolayı, sadece 1/1 ve 1.5/1 Li/Ti oranına sahip numunelere ait UV ölçüm sonuçları aşağıda gösterilmiştir.



Şekil 33. Kaplanmamış haldeki FTO altlık malzemesine ve 1/1 Li/Ti oranında sentezlenmiş olan LTO ince filmine ait Uv-Vis geçirgenlik spektrumları.

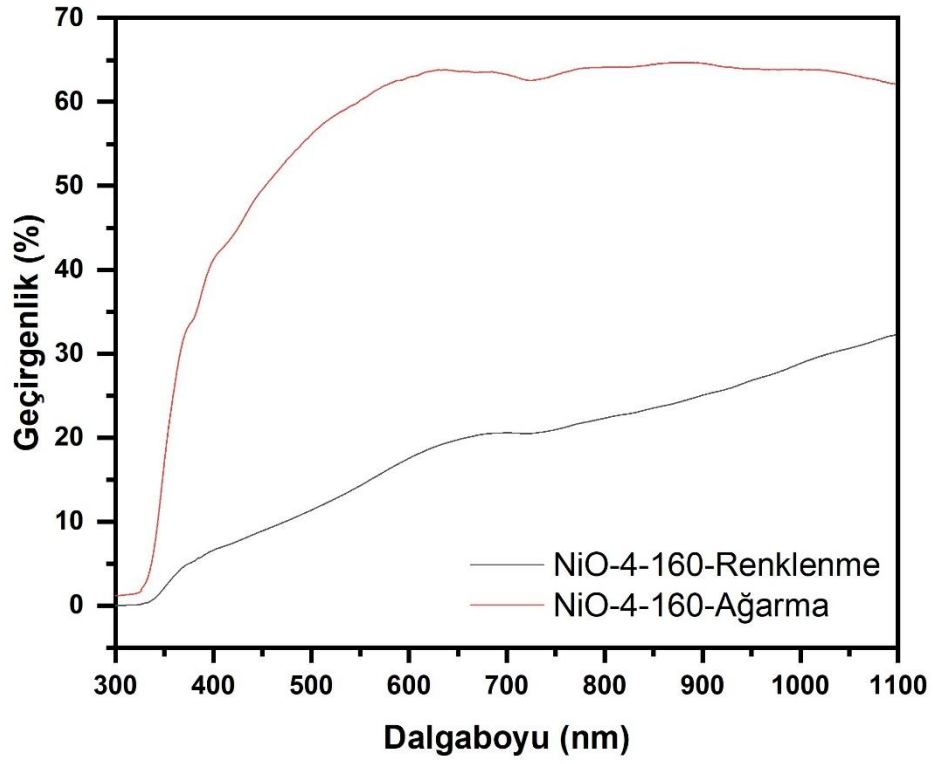


Şekil 34. Kaplanmamış haldeki FTO altlık malzemesine ve 1.5/1 Li/Ti oranında sentezlenmiş olan LTO ince filmine ait Uv-Vis geçirgenlik spektrumları.

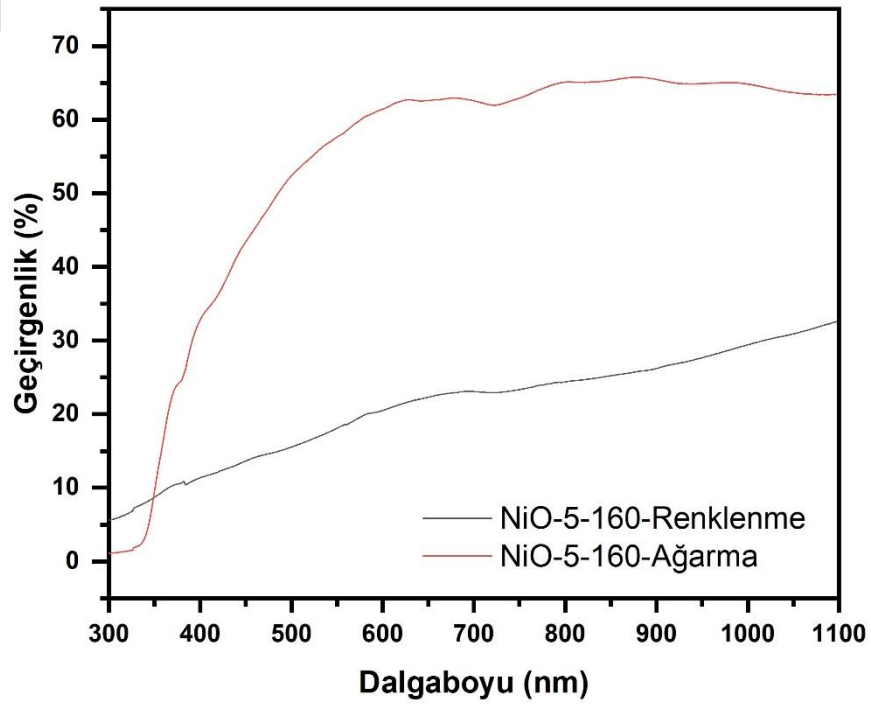


Şekil 35. 1/1 Li/Ti oranına sahip LTO kaplı numuneye ait a) Ağarma ve b) Renklenme durumları.

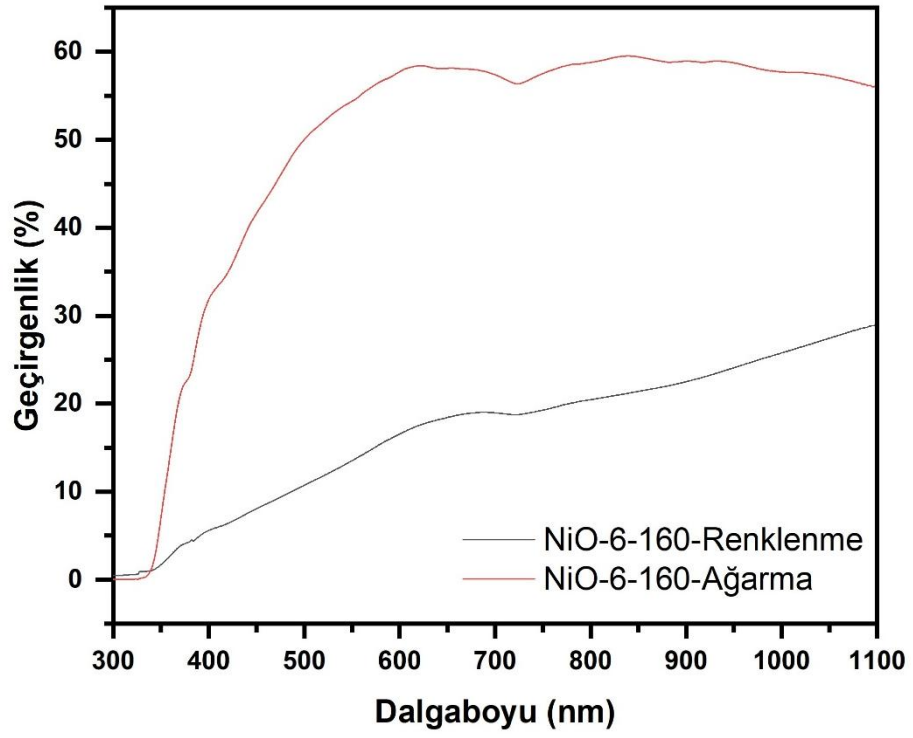
Şekil 36, 37, 38, 39.'da UV spektroskopi yöntemiyle farklı parametrelerde FTO altlık malzeme üzerinde üretilmiş olan NiO ince filmlerine ait geçirgenlik spektrumu analiz sonuçları gösterilmiştir. Tüm numunelere renklenme (c) ve ağarma (b) durumlarına ait geçirgenlik spektrumu analiz sonuçları ayrı ayrı verilmiş ancak 4 saat süreyle 120 °C sıcaklıkta hidrotermal sentez süreci uygulanmış NiO numune elektrokromik analizlerde herhangi bir renklenme durumu göstermediğinden dolayı geçirgenlik spektrumu analizinde bu numuneye yer verilmemiştir. Numunelere ait geçirgenlik spektrumu sonuçları incelendiğinde renklenme anındaki en düşük geçirgenliğin 28,08% ile 6 saat süreyle 160 °C sıcaklıkta hidrotermal sentez süreci uygulanmış numune olduğu (Şekil 38.), ağarma anında en yüksek geçirgenliğe sahip numunenin ise 68,59% ile 4 saat süreyle 140 °C sıcaklıkta hidrotermal sentez süreci uygulanmış numune olduğu görülmektedir (Şekil 39.). Ağarma ve renklenme durumları arasındaki geçirgenlik farkı düşünüldüğünde 5 saat süreyle 160 °C sıcaklıkta hidrotermal sentez süreci uygulanmış numunenin renklenme açısından en iyi sonucu verdiğini söylemek mümkündür (Şekil 37.). Söz konusu numunenin ağarma anında geçirgenliğinin 875 nm civarında 65,75% ile tepe noktasına ulaştığı, renklenme anında ise maksimum geçirgenlik değerinin 1100 nm civarında 32,46% değerinde olduğu gözlemlenmiştir.



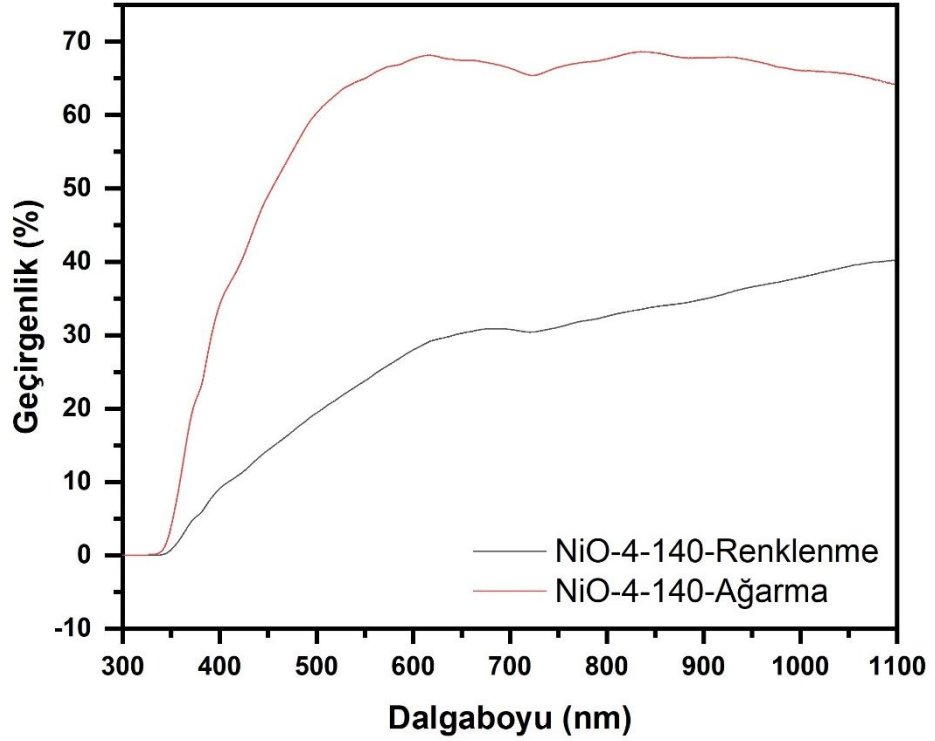
Şekil 36. 4 saat süreyle 160 °C sıcaklıkta hidrotermal sentez süreci uygulanmış NiO kaplı numuneye ait Uv-Vis geçirgenlik spektrumları.



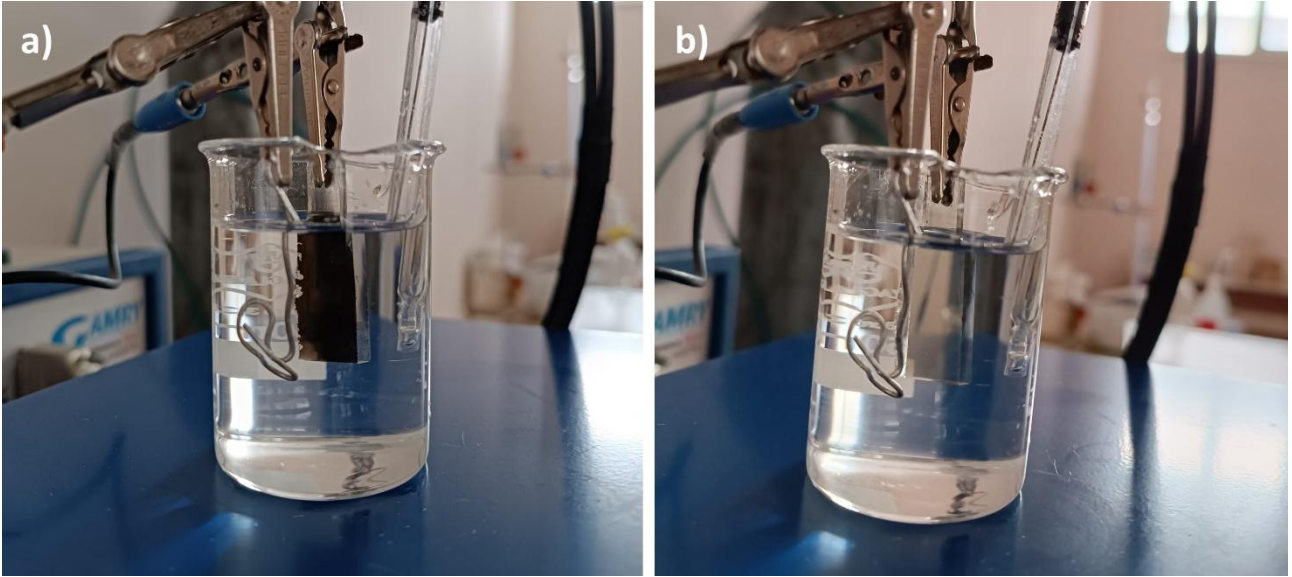
Şekil 37. 5 saat süreyle 160 °C sıcaklıkta hidrotermal sentez süreci uygulanmış NiO kaplı numuneye ait Uv-Vis geçirgenlik spektrumları.



Şekil 38. 6 saat süreyle 160 °C sıcaklıkta hidrotermal sentez süreci uygulanmış NiO kaplı numuneye ait Uv-Vis geçirgenlik spektrumları.



Şekil 39. 4 saat süreyle 140 °C sıcaklıkta hidrotermal sentez süreci uygulanmış NiO kaplı numuneye ait Uv-Vis geçirgenlik spektrumları.

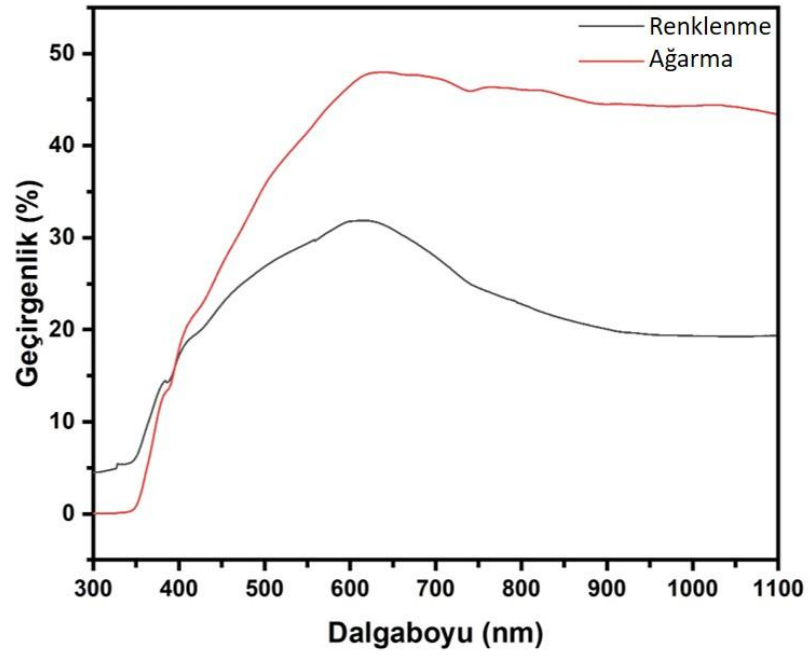


Şekil 40. a) 4 saat süreyle 160 °C sıcaklıkta hidrotermal sentez süreci uygulanmış NiO kaplı numuneye ait renklenme durumu, b) 4 saat süreyle 160 °C sıcaklıkta hidrotermal sentez süreci uygulanmış NiO kaplı numuneye ait ağarma durumu.

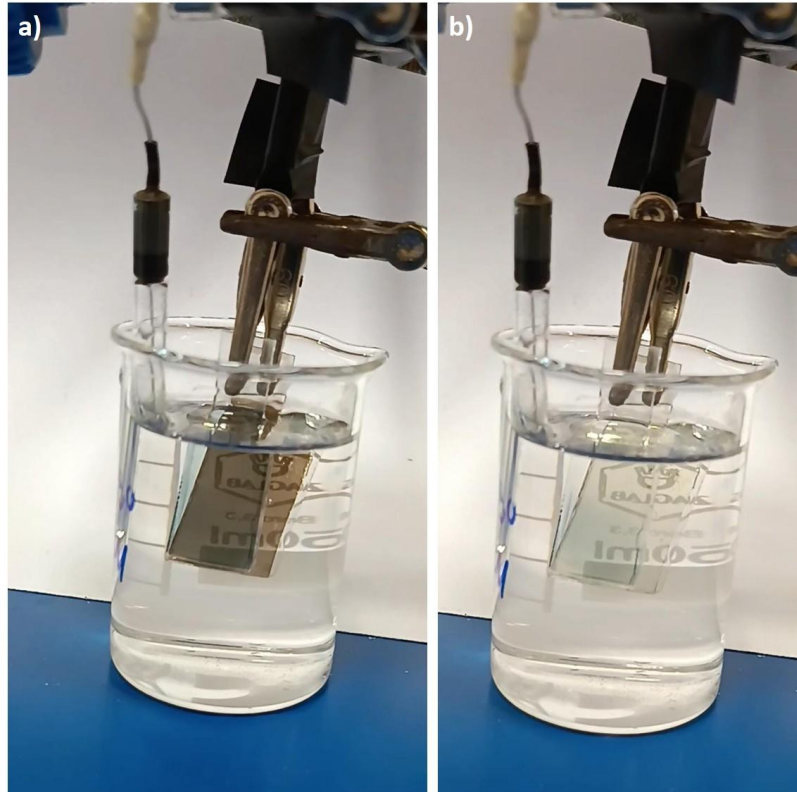
Şekil 41’de, FTO camı üzerine sırasıyla spinel yapılı $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (LTO) ve NiO elektrotlarının kaplanmasıyla elde edilen çift elektrotlu elektrokromik pencereye ait geçirgenlik spektrumları sunulmuştur. Ölçümler, sistemin renklenme ve ağarma durumları için gerçekleştirilmiş olup, sistemin optik geçirgenliği değerlendirilmiştir.

Ağarmış durumda sistemin geçirgenliği geniş bir dalgaboyu aralığında yüksek seyretmektedir. Özellikle 500 - 800 nm aralığında %45’in üzerinde sabitlenen geçirgenlik değerleri, sistemin şeffaf hâlde iyi bir görünürlük sunduğunu göstermektedir. Renklenmiş durumda ise geçirgenlik, aynı spektral aralıkta belirgin şekilde azalmış, özellikle maksimum absorpsiyonun gözlendiği 600 - 700 nm civarında yaklaşık %30’a kadar düşmüştür. Bu durum, elektrotlar arasında gerçekleşen lityum iyon transferine bağlı olarak sistemin görünür bölgede renk değiştirme kapasitesine sahip olduğunu ortaya koymaktadır.

Genel olarak, LTO ince filminin yüksek yapısal kararlılığı ile NiO ince filminin belirgin redoks aktivitesi, sistemin uzun vadeli optik performansını desteklemektedir. Elde edilen elektrokromik davranış, bu sistemin görünür bölgeye duyarlı elektrokromik pencere uygulamalarında potansiyel bir aday olduğunu göstermektedir.



Şekil 41. LTO-NiO elektrokromik enerji depolama sistemine ait Uv-Vis geçirgenlik spektrumları.



Şekil 42. LTO-NiO elektrokromik enerji depolama sistemine ait a) Renklenme durumu, b) Ağarma durumu.

4.1.5. CV-CA Analizleri

LTO ve NiO kaplı numunelerin EC (Elektrokromik) performansları, bir potansiyometre kullanılarak döngüsel voltametri (CV) ve kronoamperometri (CA) yöntemleri kullanılarak incelenmiştir. LTO ince filmleri için elde edilen CV eğrileri, 0 ila -2V arasında doğrusal bir potansiyel tarama ile Şekil 43.'de gösterilmektedir. Li^+ iyonlarının interkalasyon (eklenme) ve deinterkalasyon (çıkarılma) işlemi 0.5 M LiClO_4 / Propilen karbonat elektrolit çözeltisi kullanılarak gerçekleştirilmiştir ve karşıt elektrot olarak Platin, referans elektrot olarak AgCl ve çalışma elektrotu olarak LTO ince filmleri kullanılmıştır. LTO ince filmlerinin elektrokromik performans sergilediği görülmüştür. 5 mV/s tarama hızında yapılan analizde döngü sırasında toplam yük geçişinin 1/1 Li/Ti oranına sahip numune için 53.30 mC, 1.5/1 Li/Ti oranına sahip numune için ise 44.42 mC olduğu görülmüştür. Döngü esnasında numunelerin renklenme aralığı 1.5/1 Li/Ti oranına sahip numune için -1.006 mA ila -0.391 mA, 1/1 Li/Ti oranına sahip numune için -2.013 mA ila -0.414 mA olarak belirlenmiştir. Bu aralıkta numuneler mavi bir tonda renklenerek elektrokromik özellik sergilemişlerdir (Şekil 43). Numuneler için akımın pik değeri (I_p), 1/1 Li/Ti oranına sahip numune için -2.013 mA, 1.5/1 Li/Ti oranına sahip numune için ise -1.006 mA olarak ölçülmüştür. Bu da 1/1 Li/Ti oranına sahip numune için Li^+ iyonlarının daha yüksek oranda interkalasyon ve deinterkalasyon yapabildiğini göstermektedir. Genel olarak elde edilen CV eğrilerine bakıldığında her iki malzeme içinde belirgin oksidasyon ve indirgenme pikleri görülmüştür. Bu da malzemelerin iyi bir elektrokimyasal aktiviteye sahip olduğuna işaret etmektedir. 1/1 Li/Ti oranına sahip numunenin 1.5/1 Li/Ti oranına sahip numuneye kıyasla daha yüksek ve geniş piklere, dolayısıyla daha yavaş ve kontrol edilebilir redoks reaksiyonlarına ve bu reaksiyonlar esnasında daha fazla yük taşıma performansına sahip olduğu görülmektedir (Bard & Faulkner, 1980; He vd., 2023). Numunelere ait difüzyon katsayısının da (D) ayrıca hesaplanması için Randles-Sevcik eşitliğinden yararlanılmıştır;

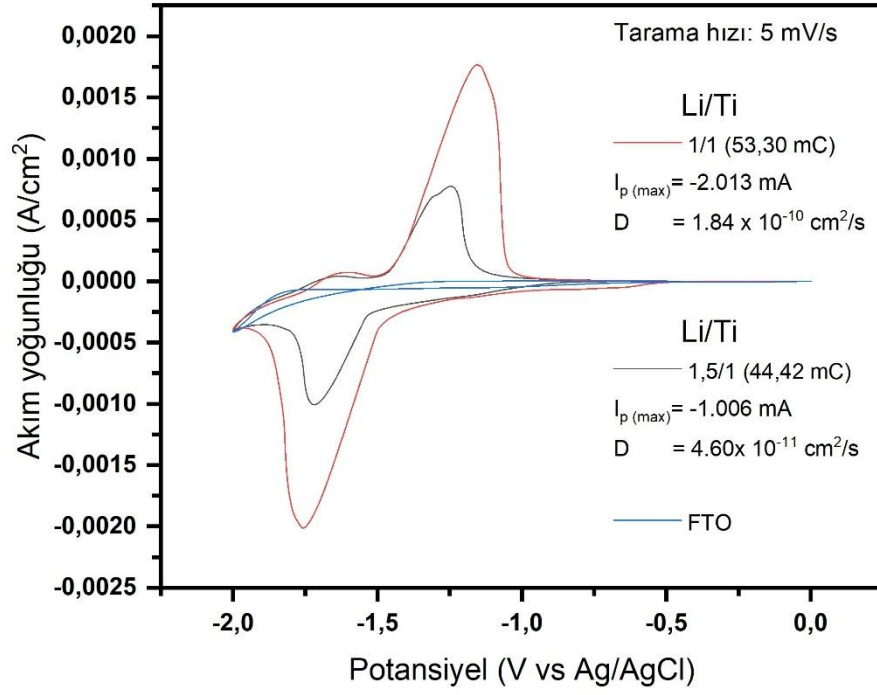
$$I_p = (2.69 \times 10^5) n^{3/2} A D^{1/2} C v^{1/2} \quad (5)(\text{pinereserch, 2025})$$

Bu eşitlikten yola çıkılarak 1/1 Li/Ti oranına sahip numune için difüzyon katsayısı (D), $1.84 \times 10^{-10} \text{ cm}^2/\text{s}$, 1.5/1 Li/Ti oranına sahip numune için difüzyon katsayısı (D) ise, $4.60 \times 10^{-11} \text{ cm}^2/\text{s}$ olarak hesaplanmış ve Li^+ iyonlarının 1/1 Li/Ti oranına sahip numune içerisinde daha hızlı hareket edebildiğini göstermiştir (Yi, Yang, & Xie, 2015). CV eğrilerinde ayrıca taban malzeme olarak kullanılmış olan kaplanmamış halde FTO malzemesine de yer verilmiş ve

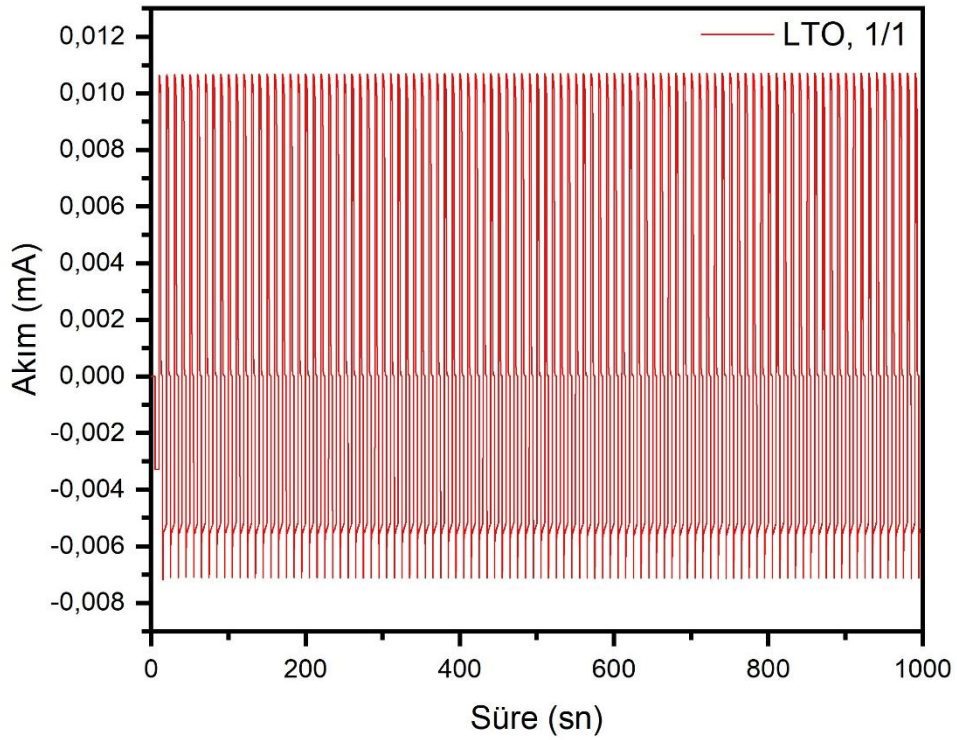
kayda değer bir akım yoğunluğuna veya önemli bir interkalasyon ve deinterkalasyon işlemine rastlanmamıştır.

Şekil 45’de verilen kronoamperometri analizinde 1.5/1 Li/Ti oranına sahip numunenin anlık akım değerlerinin daha yüksek olduğu görülmüşse de bu fark, yüzeydeki fazladan Li miktarından kaynaklanan kapasitif etkilerle ilişkilendirilmektedir. Kronoamperometri döngüleri boyunca gözlenen akım genliği, 1.5/1 Li/Ti oranına sahip numunede daha büyük olsa da iyonların yapıya interkalasyon-deinterkalasyon hızları daha düşük difüzyon katsayısıyla sınırlanmıştır. Buna karşın, 1/1 Li/Ti oranına sahip numunenin daha düşük ama kararlı akım yanıtlarıyla birlikte yüksek iyon taşıma kabiliyeti ve yük geçişi sergilediği gözlemlenmiştir (Şekil 44). Bu sonuçlar göstermektedir ki, LTO filmlerinde Li/Ti oranının, özellikle uzun çevrim ömrü ve hızlı elektrokromik yanıt gerektiren uygulamalarda kritik öneme sahip olduğu açıktır.

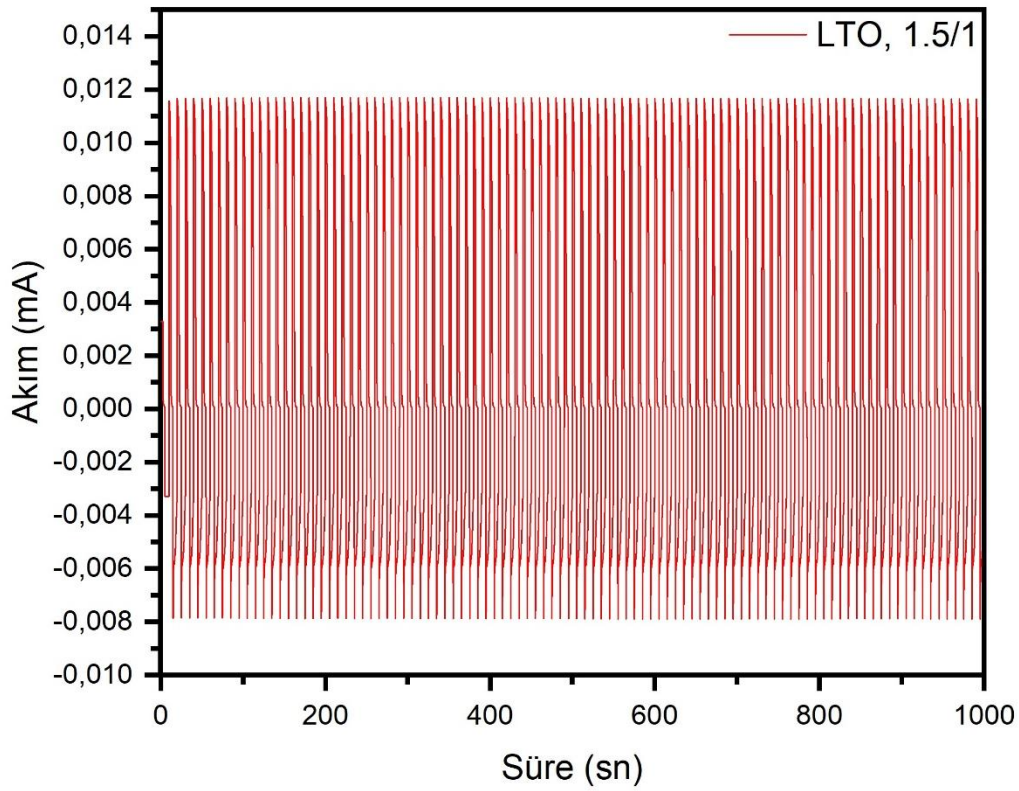
Sonuç olarak, 1/1 Li/Ti oranına sahip LTO ince filmi, daha yüksek Li^+ difüzyon katsayısı, daha büyük yük geçiş kapasitesi ve belirgin redoks özellikleriyle üstün performans sergilemiştir. Bu yapı, hem hızlı renklenme/şeffaflaşma geçişlerini sağlayabilmekte hem de bu süreçler sırasında daha fazla enerji depolayabilmektedir. Buna karşın, 1.5/1 Li/Ti oranına sahip numune anlık olarak daha yüksek akım değerleri sunsa da, düşük difüzyon katsayısı nedeniyle Li^+ iyonlarının yapıda daha yavaş hareket ettiği ve bu nedenle enerji depolama kapasitesinin 1/1 Li/Ti oranına sahip numuneye kıyasla sınırlı olduğu anlaşılmaktadır. Dolayısıyla 1/1 Li/Ti oranına sahip LTO elektrodu, hem optik hem de elektrokimyasal açıdan daha dengeli ve verimli bir performans sergileyerek elektrokromik enerji depolama cihazları için daha uygun bir aday olarak öne çıkmaktadır. 2/1 Li/Ti oranına sahip numune herhangi bir elektrokromik özellik göstermediğinden dolayı bu ölçüm sonuçlarında bu numuneye yer verilmeye gerek duyulmamış, sadece 1/1 ve 1.5/1 Li/Ti oranına sahip numunelere ait CV ölçüm sonuçları paylaşılmıştır.



Şekil 43. FTO altlık malzeme üzerine farklı Li/Ti oranlarında sentezlenmiş olan LTO ince filmlerine ait CV eğrileri.



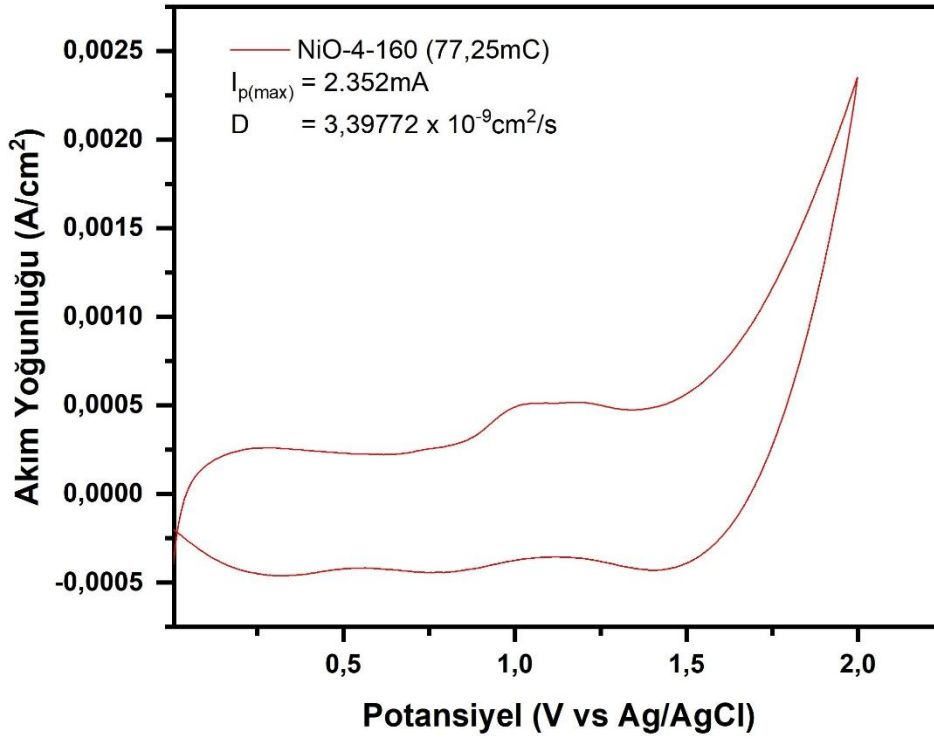
Şekil 44. 1/1 Li/Ti oranı ile hazırlanmış $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ ince filmlerine ait 100 döngülük CA analiz sonuçları.



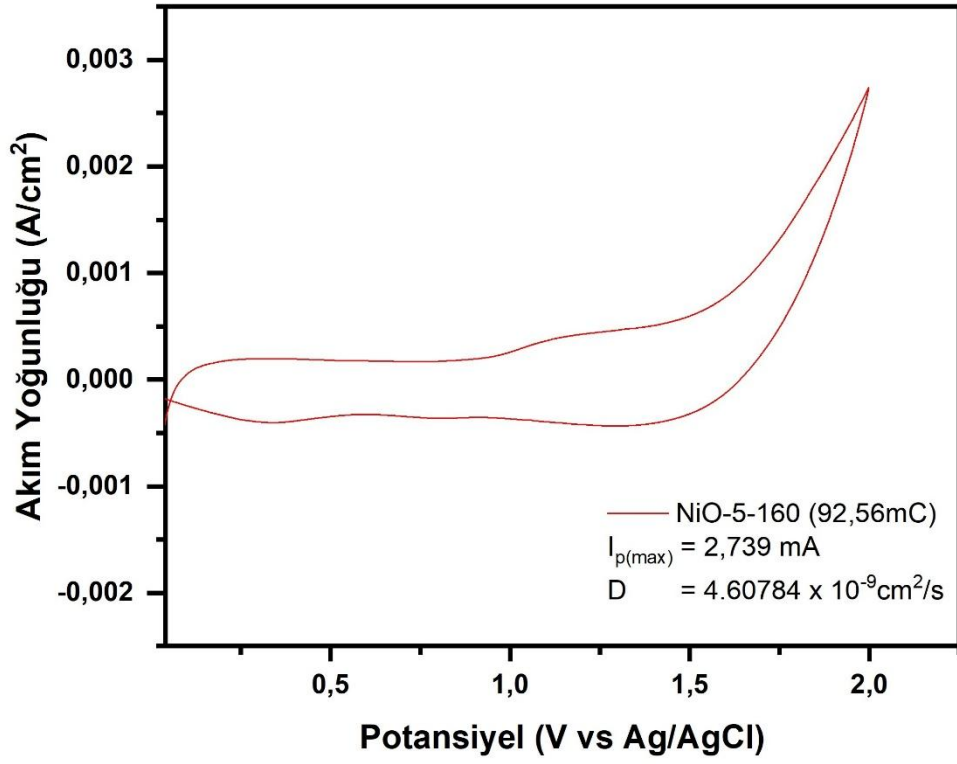
Şekil 45. 1.5/1 Li/Ti oranı ile hazırlanmış $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ ince filmlerine ait 100 döngülik CA analiz sonuçları.

NiO ince filmleri için elde edilen CV eğrileri, -0.5V ila 2V arasında doğrusal bir potansiyel tarama ile Şekil 46, 47, 48, 49’da gösterilmektedir. Li^+ iyonlarının interkalasyon ve deinterkalasyon işlemleri 0,5 M LiClO_4 /Propilen karbonat elektrolit çözeltisi kullanılarak gerçekleştirilmiştir ve karşıt elektrot olarak Platin, referans elektrot olarak AgCl ve çalışma elektrotu olarak NiO ince filmleri kullanılmıştır. 10 mV/s tarama hızında yapılan analizlerde, döngü sırasında toplam yük geçişi 4 saat süreyle 160 °C sıcaklıkta hidrotermal sentez süreci uygulanmış numune için (4-160) 77,25 mC (Şekil 46), 5 saat süreyle 160 °C sıcaklıkta hidrotermal sentez süreci uygulanmış numune için (5-160) 92,56 mC (Şekil 47), 6 saat süreyle 160 °C sıcaklıkta hidrotermal sentez süreci uygulanmış numune için (6-160) 103,8 mC (Şekil 48), 4 saat süreyle 140 °C sıcaklıkta hidrotermal sentez süreci uygulanmış numune için (4-140) 57,63 mC (Şekil 49) olarak ölçülmüştür. Döngü esnasında numunelerin renklenme aralığı 4 - 160 numunesi için 0,4917 mA ila -0,226 mA, 5-160 numunesi için 0,5734 mA ila -0,2142 mA, 6-160 numunesi için 0,7117 mA ila -0,2013 mA, 4-140 numunesi için 0,5138 mA ila -0,2029 mA olarak ölçülmüş ve numunelerin anodik renklenme verdiği gözlemlenmiştir.

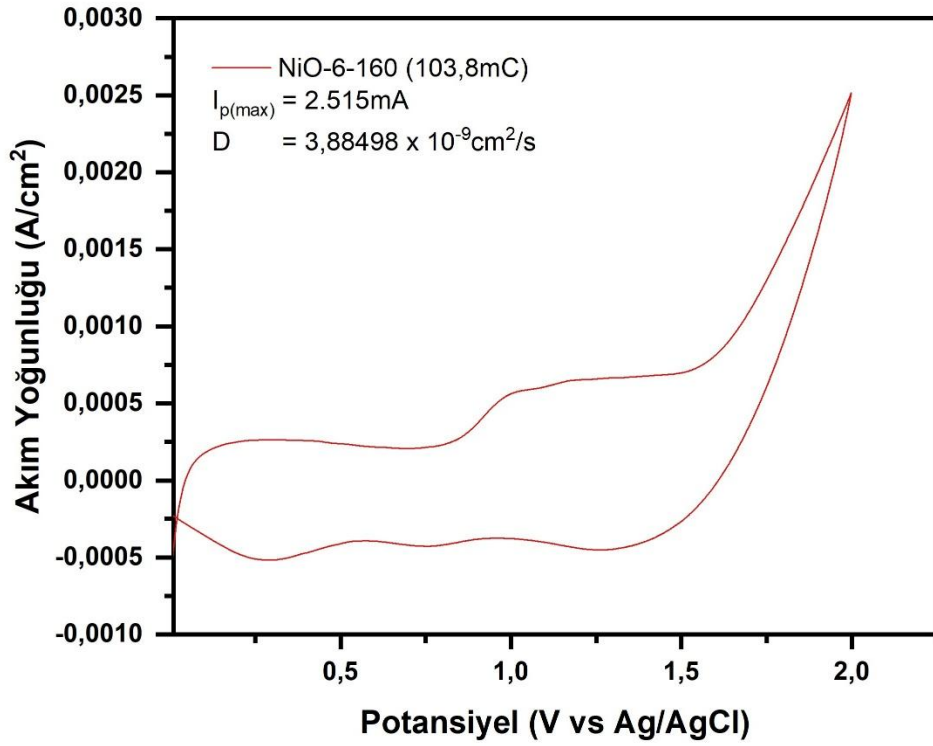
Numuneler için akımın pik değeri (I_p), 4 - 160 numunesi için 2,352 mA, 5-160 numunesi için 2,739 mA, 6-160 numunesi için 2,515 mA, 4-140 numunesi için 2,211 mA olarak ölçülmüştür. Genel olarak elde edilen CV eğrilerine bakıldığında 5-160 numunesinin en yüksek akım yoğunluğuna, 4-140 numunesinin ise en düşük akım yoğunluğuna sahip numune olduğu görülmektedir. 4-140 numunesi diğer numuneler ile kıyaslandığında daha düşük bir akım yoğunluğu göstermiştir. Bu da daha zayıf bir elektrokimyasal aktivite gösterdiğine işaret etmektedir. Bunun yanında en güçlü elektrokimyasal aktiviteyi gösteren numunenin 5 saat süreyle 160 °C sıcaklıkta hidrotermal sentez süreci uygulanmış numune olduğu görülmektedir. Numunelere ait difüzyon katsayısının da (D) ayrıca hesaplanması için Randles-Sevcik eşitliğinden yararlanılmıştır(5).



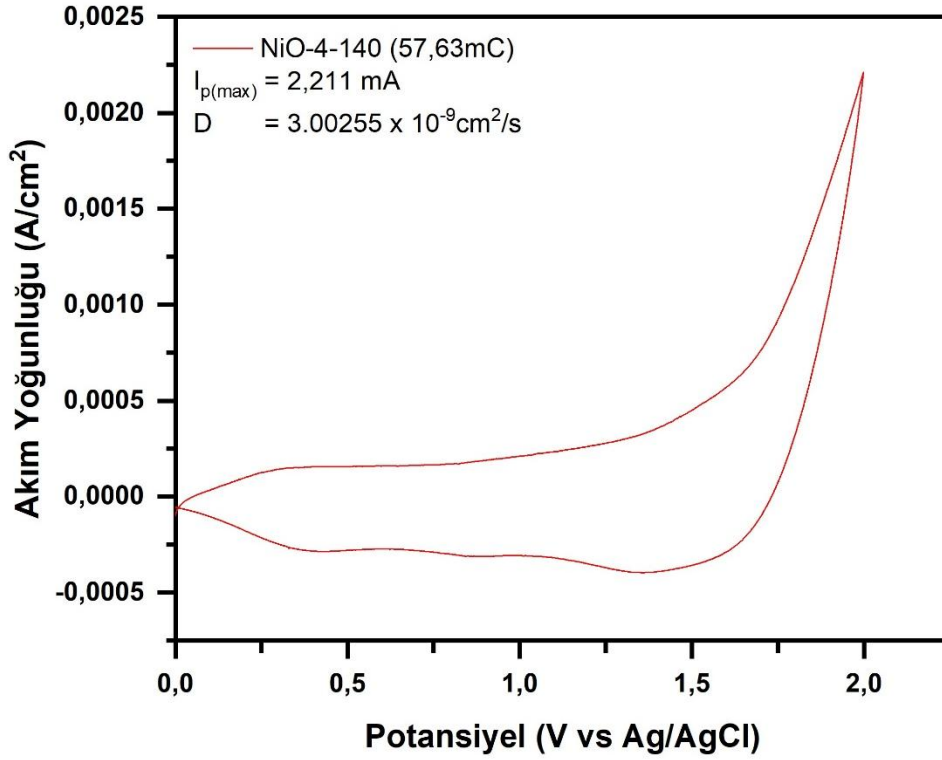
Şekil 46. 4 saat süreyle 160 °C sıcaklıkta hidrotermal sentez süreci uygulanmış NiO kaplı numuneye ait CV eğrileri.



Şekil 47. 5 saat süreyle 160 °C sıcaklıkta hidrotermal sentez süreci uygulanmış NiO kaplı numuneye ait CV eğrileri.



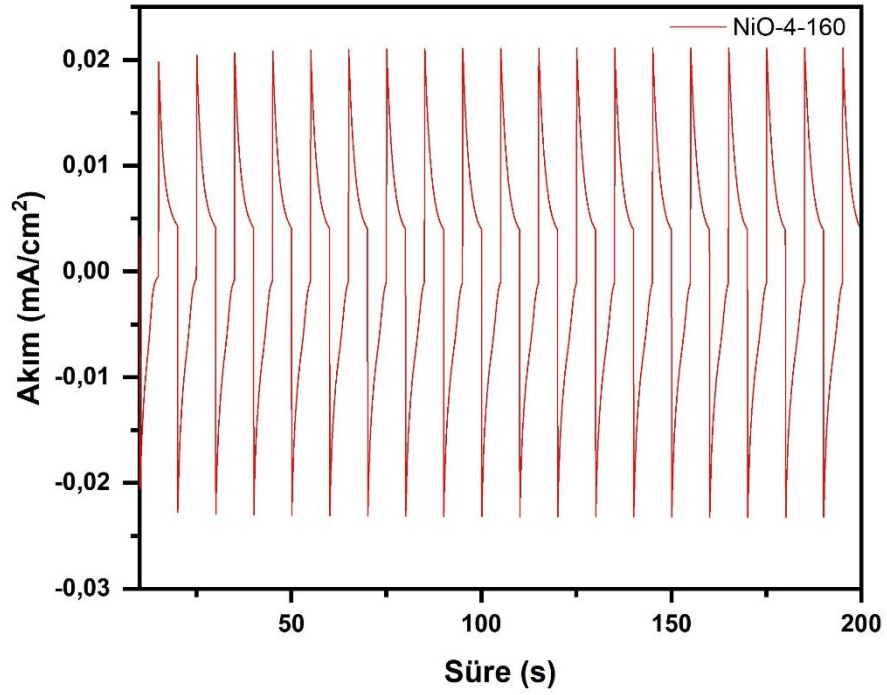
Şekil 48. 6 saat süreyle 160 °C sıcaklıkta hidrotermal sentez süreci uygulanmış NiO kaplı numuneye ait CV eğrileri.



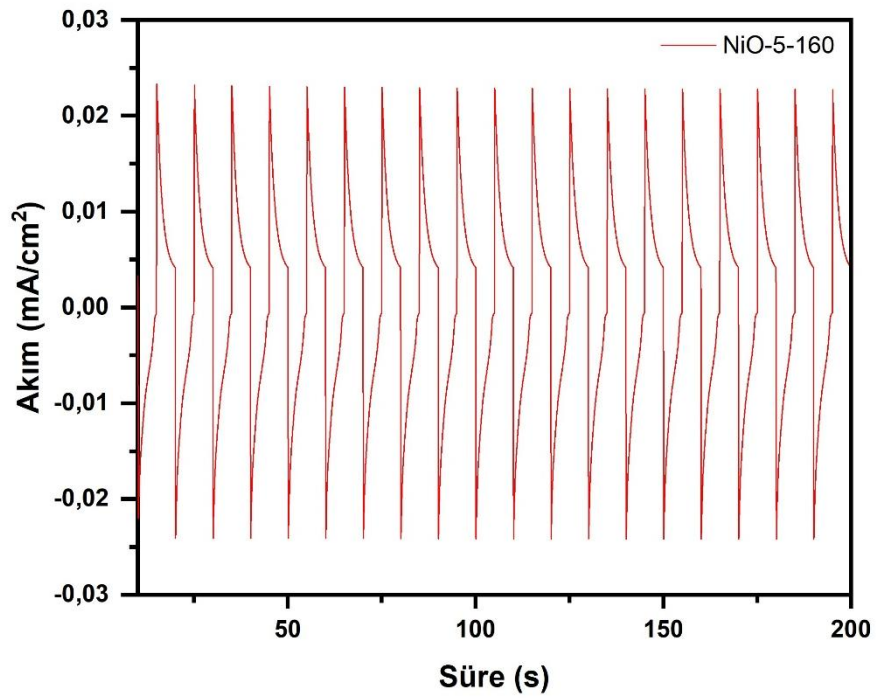
Şekil 49. 4 saat süreyle 140 °C sıcaklıkta hidrotermal sentez süreci uygulanmış NiO kaplı numuneye ait CV eğrileri.

NiO numunelerine ait CV analiz sonuçlarında görüldüğü üzere numunelere ait difüzyon katsayıları (D) 4-160 için $3.39772 \times 10^{-9} \text{ cm}^2/\text{s}$, 5-160 için $4.60784 \times 10^{-9} \text{ cm}^2/\text{s}$, 6-160 için $3.88498 \times 10^{-9} \text{ cm}^2/\text{s}$, 4-140 için $3.00255 \times 10^{-9} \text{ cm}^2/\text{s}$ olarak hesaplanmıştır. Tüm numunelere ait ayrıca CA analizleri de ayrıca alınmıştır (Şekil 50, 51, 52, 53.). Alınan ölçümler göstermektedir ki Elde edilen numunelerin döngüsel stabilite ve dayanıklılıkları iyi, performansları tutarlıdır. CA analizleri kullanılarak her bir numuneye ait renklenme (t_c) ve ağarma (t_b) süreleri ayrı ayrı hesaplanmıştır. Bu değerler 4-140 numunesi için t_c : 2.3s, t_b : 1.8s (Şekil 53), 4-160 numunesi için t_c : 2s, t_b : 2.7s (Şekil 50), 5-160 numunesi için t_c : 2.1s, t_b : 1.5s (Şekil 51), 6-160 numunesi için t_c : 2.5s, t_b : 1.4s (Şekil 52) olarak not edilmiştir. 4-140 haricindeki tüm numunelerde akım yoğunluğu maksimum değere ulaştıktan sonra sabit bir değerde kalmayarak hemen düşüşe geçmektedir. Bu durum elektrokimyasal sistemdeki hızlı bir renk değişimine işaret etmektedir. Tüm numuneler arasında en düşük t_c değerine sahip numunenin 2s ile 4-160 en düşük t_b değerine sahip numunenin 1.4s ile 6-160 numunesi olduğu görülmektedir. Tüm bu elektrokimyasal ölçüm ve analizler 4 saat süreyle 120 °C sıcaklıkta hidrotermal sentez süreci uygulanmış numune NiO ince film tabakası numunesi için de ayrıca gerçekleştirilmiştir. Fakat

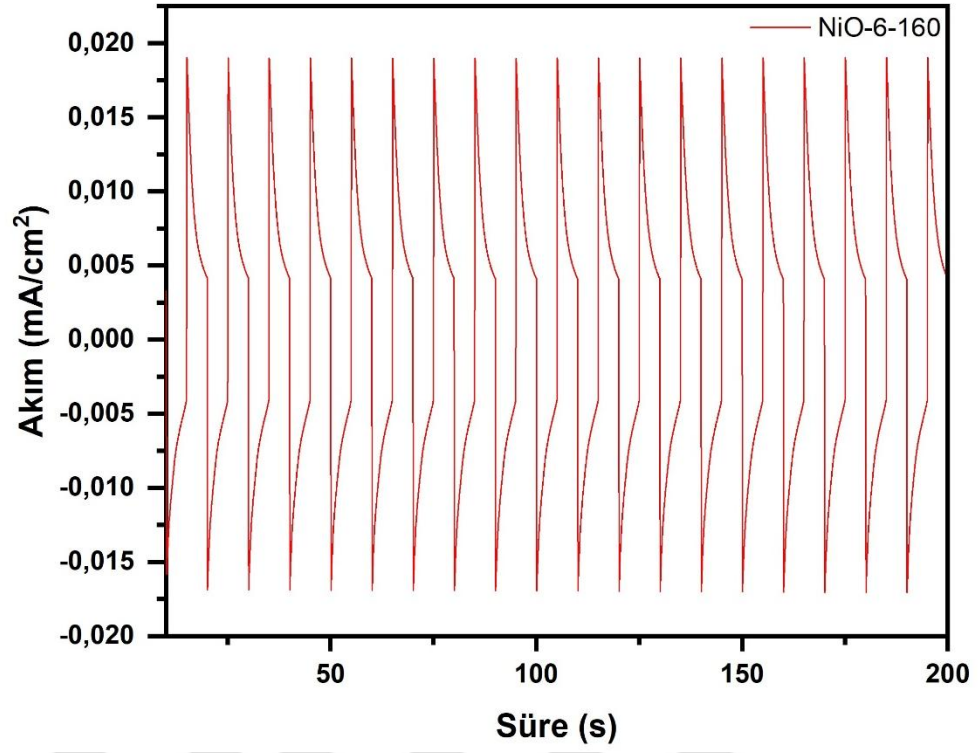
söz konusu ölçümler sırasında herhangi bir elektrokromik davranış göstermediğinden dolayı burada numuneye ait sonuçlara yer verilmemiştir.



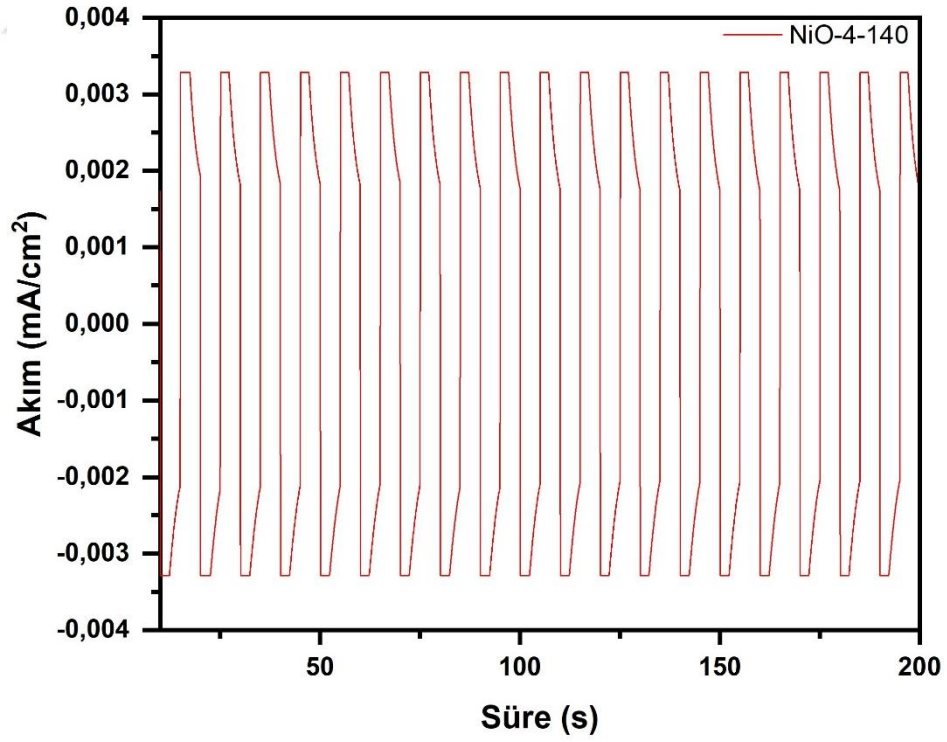
Şekil 50. 4 saat süreyle 160 °C sıcaklıkta hidrotermal sentez süreci uygulanmış NiO kaplı numuneye ait 20 döngü için CA analiz sonuçları.



Şekil 51. 5 saat süreyle 160 °C sıcaklıkta hidrotermal sentez süreci uygulanmış NiO kaplı numuneye ait 20 döngü için CA analiz sonuçları.



Şekil 52. 6 saat süreyle 160 °C sıcaklıkta hidrotermal sentez süreci uygulanmış NiO kaplı numuneye ait 20 döngü için CA analiz sonuçları.

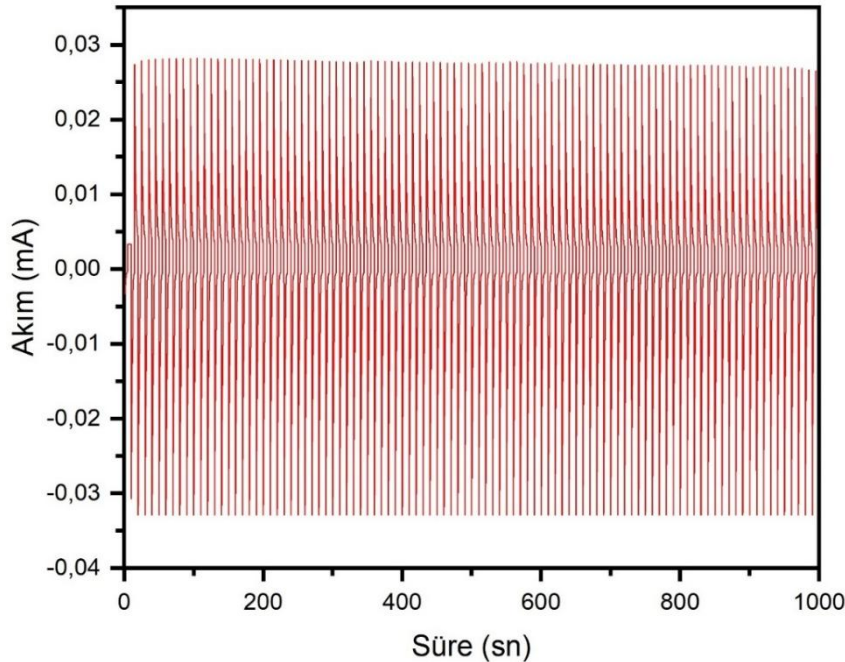


Şekil 53. 4 saat süreyle 140 °C sıcaklıkta hidrotermal sentez süreci uygulanmış NiO kaplı numuneye ait 20 döngü için CA analiz sonuçları.

Şekil 54’de, FTO camı üzerine kaplanan spinel yapılu $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (LTO) ince filmi ve NiO ince filmi içeren çift elektrotlu elektrokromik pencere sistemine ait 100 döngülük CA verileri sunulmaktadır. Bu analiz, sistemin uzun döngülü elektro-optik kararlılığını değerlendirmek amacıyla gerçekleştirilmiştir. Ölçümler, 0.5 M LiClO_4/PC elektrolit ortamında, -0.5 V ve +1.8 V potansiyel sınırları arasında, 5 saniyelik sürelerde uygulanmıştır. Elektrotların aktif alanları 2 cm^2 olup, LTO filmine ait kütle 0,0262 g’dır.

Uygulanan potansiyel darbelerine karşılık elde edilen akım-zaman profilleri, yüksek derecede tekrarlanabilirlik göstermektedir. Her bir döngüde gözlenen düzenli ve simetrik akım tepkileri, elektrotlar arasında gerçekleşen lityum iyonlarının redoks geçişlerinin elektro-kimyasal olarak geri dönüşümlü olduğunu ortaya koymaktadır. Ayrıca 100 döngü boyunca gözlenen akım değerlerinin zamanla belirgin bir azalma göstermemesi, sistemin yüksek çevrim kararlılığına ve yapısal bütünlüğe sahip olduğunu göstermektedir.

Özellikle negatif potansiyel bölgesinde LTO ince filmi üzerinde Li^+ iyonlarının interkalasyonu ile birlikte renklenme; pozitif potansiyel bölgesinde ise NiO ince filmde oksidatif deinterkalasyon yoluyla ağarma gerçekleşmektedir. Döngü boyunca elde edilen akım tepkileri, hem LTO’nun hem de NiO’nun redoks süreçlerine aktif olarak katıldığını ve sistemin etkili bir elektrokromik davranışa sahip olduğunu göstermektedir.



Şekil 54. LTO-NiO elektrokromik enerji depolama sistemine ait kronoamperometri analiz sonuçları.

5. SONUÇLAR, TARTIŞMA VE SONUÇ, SONUÇ ve ÖNERİLER

Bu tez çalışmasında, FTO altlık malzemeler üzerinde $\text{Li}_4\text{T}_5\text{O}_{12}$ (LTO) nano çakıl taşı yapılı elektrotlar, titanyum izopropoksit ve lityum asetat öncülleri kullanılarak sol-jel spin coating yöntemiyle sentezlenmiştir. SEM görüntüleri değerlendirildiğinde numune yüzeyinde farklı geometrilere sahip nano çakıl taşlarının oluştuğu görülmüştür. 1/1 Li/Ti oranındaki numune, rastgele dağılmış nano çakıl taşları içerirken, Li/Ti oranının artışıyla birlikte daha küçük nano çakıl taşlarının sayısında nispeten bir azalma, daha büyük nano çakıl taşlarının sayısında ise artış görülmüştür. 2/1 Li/Ti oranındaki $\text{Li}_4\text{T}_5\text{O}_{12}$ (LTO) elektrokromik filminin yüzey morfolojisinin daha büyük ve yoğun nano çakıl taşlarından oluştuğunu görülmüştür. Bu sonuçlardan yola çıkıldığında Li oranındaki artışın aglomerasyon eğiliminde artışa yol açtığı açıktır. Ayrıca 2/1 Li/Ti oranındaki $\text{Li}_4\text{T}_5\text{O}_{12}$ (LTO) elektrokromik filmin elektrokromik özellik göstermemesi, malzemenin aktif yüzey alanıyla elektrokromik performansın doğrudan ilişkili olduğuna atfedilebilir.

X-ışını difraksiyonu (XRD) analiz sonuçlarında tüm yapılar için kübik kristal yapılar elde edilmiştir. Bununla birlikte 1/1 Li/Ti oranında sentezlenmiş olan filmin en yüksek pik şiddetine sahip olduğu görülmüştür. Döngüsel voltametri (CV) eğrileri incelendiğinde 1/1 Li/Ti ve 1.5/1 Li/Ti oranında sentezlenmiş filmlerin sırasıyla 53.30 mC ve 44.42 mC yük geçişleri gösterdiği, -2.013 mA ila -4.14 mA ve -1.006 mA ila -3.91 mA renklenme aralıklarına elektrokromik özellik sergiledikleri görülmüştür. Pik akımlarının, -2.013 mA ve -1.006 mA olarak belirlendiği numuneleri difüzyon katsayıları sırasıyla $1.84 \times 10^{-10} \text{ cm}^2/\text{s}$ ve $4.60 \times 10^{-11} \text{ cm}^2/\text{s}$ olarak hesaplanmıştır. 1/1 Li/Ti oranına sahip film, daha yüksek bir akım yoğunluğu ve difüzyon katsayısı gösterdiğinden, elektrokimyasal açıdan daha aktif ve daha verimli olduğu sonucuna varılmıştır. Her iki numunede de Li^+ iyonlarının interkalasyon ve deinterkalasyon süreçleri etkin bir şekilde gerçekleşmekte, ancak daha düşük Li oranı (1/1 Li/Ti) daha iyi sonuç vermektedir. 2/1 Li/Ti oranına sahip olan numunede herhangi bir elektrokromik özellik gözlemlenmemiştir. 1/1 ve 1.5/1 Li/Ti oranlarına sahip numunelerin şeffaf durumdaki geçirgenlikleri arasında büyük bir fark gözlenmezken, renklenme ve ağarma durumları arasındaki geçirgenlik farkının 1/1 Li/Ti oranına sahip numunede daha büyük olduğu gözlemlenmiştir. Renklenme durumunda her iki numunede de geçirgenlik değerlerinde belirgin bir düşüş olduğu kaydedilmiştir.

FTO altlık malzeme üzerinde ince film formunda NiO elektrokromik filmler, $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$ ve $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{15}\text{N}(\text{Br})(\text{CH}_3)_3$ öncülleri kullanılarak hidrotermal yöntemle

sentezlenmiştir. Sentez sonrasında elde edilen filmlerin homojen ve düzgün bir şekilde altlık yüzeyine kaplandığı gözlemlenmiştir. Tavlama işlemi öncesinde filmler açık yeşilimsi bir renkte iken, 300 °C’de iki saat süreyle gerçekleştirilen tavlama işleminden sonra kahverengimsi bir tona dönüştükleri saptanmıştır. 120 °C’de sentezlenen film, zayıf renklenme göstermiş ve optik görünümü diğerlerine kıyasla daha silik kalmıştır. Buna karşın sıcaklığın 160 °C’ye çıkarılmasıyla birlikte filmlerin renginde belirgin bir koyulaşma ve yüzey yoğunluğunda artış gözlenmiştir.

SEM görüntüleri, film yüzeylerinde rastgele yönelmiş nano duvarların oluştuğunu ortaya koymaktadır. 120 °C’de sentezlenen filmde nano duvar oluşumunun oldukça sınırlı olduğu, yüzeyde FTO tabanının yer yer görülebildiği tespit edilmiştir. 140 °C ve 160 °C sıcaklıklarında sentezlenen numunelerde ise daha yoğun, geniş yüzey alanına sahip ve keskin hatlı nano duvarlar oluşmuştur.

NiO ince filmlerinde yapılan EDX analizleri, Ni/O atomik oranının sentez sıcaklığı ve süresi ile değiştiğini göstermiştir. 4 saatlik sentez süresinde 140 °C’de elde edilen numunede Ni/O oranı 0.7720 iken, sıcaklığın 160 °C’ye çıkarılmasıyla bu oran 1.1208’e yükselmiştir. Bu durum, artan sıcaklığın NiO atomik oranındaki artış ile oksijence fakir bir yapının elde edildiğini göstermektedir. Benzer şekilde 160 °C’de sentez süresinde Ni/O oranının 5 saat için 1.1638 ve 6 saat için 1.2428 değerlerine yükseldiği görülmektedir. Genel olarak sonuçlar, hidrotermal sentez parametrelerinin NiO ince filmlerinin kimyasal bileşimini doğrudan kontrol edebildiğini göstermektedir. Bununla birlikte 120 °C’de sentezlenen numunede Ni pik şiddetinde belirgin bir azalma görülmüştür.

XRD analizleri, filmlerin Fm-3m kübik uzay grubuna ait NiO fazında kristalleştiğini göstermiş, (111), (200), (220) ve (311) düzlemlerine karşılık gelen karakteristik piklerin özellikle 140 °C ve 160 °C’de belirginleştiği gözlemlenmiştir. 160 °C’de 6 saat boyunca sentezlenen numune, daha keskin pikleriyle daha yüksek kristal kalitesine işaret etmektedir.

Optik ölçümler, 120 °C’de sentezlenen filmin herhangi bir elektrokromik davranış göstermediğini ortaya koymuştur. Diğer numunelerde ise renklenme ve ağarma durumları arasında belirgin geçirgenlik farkları gözlenmiştir. En düşük geçirgenlik değeri (%28,08) 160 °C’de 6 saat boyunca sentezlenen numunede, en yüksek geçirgenlik değeri (%68,59) ise 140 °C’de 4 saat boyunca sentezlenen numunede kaydedilmiştir. 160 °C’de 5 saat boyunca

sentezlenen numunenin renklenme sırasında geçirgenliğinin 32,46%'ya kadar düştüğü, ağarma durumunda ise 65,75%'a yükseldiği görülmüştür.

Döngüsel voltametri (CV) ölçümleri, -0.5 V ila 2 V potansiyel aralığında gerçekleştirilmiştir. Li^+ iyonlarının interkalasyon ve deinterkalasyon süreçlerinin 0.5 M LiClO_4 /propilen karbonat elektroliti içinde etkin bir şekilde gerçekleştiği görülmüştür. 160 °C'de sentezlenen filmlerden 5 saat süreyle işlem gören numune, 92.56 mC yük geçişi, 2.739 mA pik akım değeri ve $4.60 \times 10^{-9} \text{ cm}^2/\text{s}$ difüzyon katsayısı ile en iyi elektrokimyasal performansı sergilemiştir. Buna karşılık 140 °C'de sentezlenen numune, daha düşük akım yoğunluğu (2.211 mA) ve $3.00 \times 10^{-9} \text{ cm}^2/\text{s}$ difüzyon katsayısı ile daha zayıf bir elektrokimyasal aktivite göstermiştir.

Elektrokimyasal döngüsel stabiliteyi değerlendirmek amacıyla yapılan kronoamporemetri (CA) analizlerinde, tüm numunelerin tekrarlanabilir renk değişimi gösterdiği tespit edilmiştir. 160 °C'de sentezlenen numunelerde renklenme ve ağarma süreleri sırasıyla 2.0 - 2.5 s ve 1.4 - 2.7 s aralığında değişmiştir. En hızlı renklenme 4 saat 160 °C'de sentezlenen numunede (2.0 s), en hızlı ağarma ise 6 saat 160 °C'de sentezlenen numunede (1.4 s) gerçekleşmiştir.

FTO cam altlıklar üzerine sırasıyla kaplanan spinel yapılı $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (LTO) ince filmi ve NiO ince filmi kullanılarak, 0.5 M LiClO_4 /propilen karbonat elektrolit ortamında çift elektrotlu bir elektrokromik enerji depolama sistemi başarıyla oluşturulmuştur. Bu sistemde çalışma elektrodu olarak 160 °C'de 4 saat hidrotermal işlemle sentezlenmiş NiO ince film, karşıt elektrot olarak ise 1/1 Li/Ti oranında sentezlenmiş ve spin coating yöntemiyle FTO üzerine kaplanmış LTO ince film kullanılmıştır.

Optik özelliklerin değerlendirilmesi amacıyla yapılan geçirgenlik (UV-Vis) analizleri, sistemin görünür bölgeye duyarlı belirgin bir elektrokromik davranış sergilediğini göstermiştir. Ağarmış durumda sistemin geçirgenliği geniş bir dalgaboyu aralığında yüksek olup, özellikle 500 - 800 nm aralığında %45'in üzerinde sabitlenmiştir. Bu durum, şeffaf hâlde sistemin oldukça iyi bir optik görünürlük sunduğunu göstermektedir. Renklenmiş durumda ise geçirgenlik değerleri aynı spektral aralıkta %30 civarına kadar düşmüş, özellikle 600 - 700 nm aralığında maksimum absorpsiyon gözlenmiştir. Bu fark, elektrotlar arasında gerçekleşen lityum iyonu geçişlerinin optik modülasyon kapasitesini açıkça ortaya koymaktadır.

Sistemin uzun süreli elektro-optik kararlılığını değerlendirmek için gerçekleştirilen 100 döngü CA analizlerinde, potansiyel sınırları -0.5 V ile +1.8 V arasında tutulmuş ve her bir döngü 5 saniyelik darbeler hâlinde uygulanmıştır. Elde edilen akım-zaman eğrileri yüksek

derecede tekrarlanabilirlik göstermiştir. Her döngüde gözlenen simetrik ve düzenli akım tepkileri, elektrotlar arasında gerçekleşen Li^+ iyon geçişlerinin elektrokimyasal olarak geri dönüşümlü olduğunu kanıtlamaktadır. Ayrıca, 100 döngü boyunca akım değerlerinde belirgin bir azalma gözlenmemesi, sistemin yüksek çevrim kararlılığına ve yapısal bütünlüğüne sahip olduğunu ortaya koymuştur.

Elektrokimyasal süreçler incelendiğinde, negatif potansiyel bölgesinde LTO ince filmi üzerinde Li^+ iyonlarının interkalasyonu sonucu renklenme meydana gelirken; pozitif potansiyel bölgesinde NiO ince filminde oksidatif deinterkalasyon yoluyla ağarma gerçekleşmiştir. Bu mekanizma, her iki elektrodun da redoks süreçlerine aktif biçimde katıldığını göstermektedir. Elde edilen sonuçlar, LTO ince filminin yüksek yapısal kararlılığı ile NiO ince filminin belirgin redoks aktivitesinin sinerjik bir şekilde çalışarak sistemin hem enerji depolama hem de optik modülasyon performansını artırdığını göstermektedir. Bu veriler doğrultusunda, LTO–NiO tabanlı elektrokromik enerji depolama sistemi, görünür bölgeye duyarlı, optik olarak anahtarlabilir ve uzun ömürlü enerji depolama sistemlerinin geliştirilmesi için oldukça umut verici bir aday olarak değerlendirilebilmektedir.

Bu tez çalışması, literatürdeki mevcut yaklaşımlardan farklı olarak, hidrotermal yöntemle sentezlenen NiO ve sol-jel spin-coating yöntemiyle üretilen LTO ince filmlerin aynı sistem mimarisi içerisinde birlikte ele alınmasını ve bu iki ince filmin karşılıklı etkileşimiyle çalışan entegre bir elektrokromik enerji depolama sisteminin geliştirilmesini kapsamaktadır. NiO için sentez sıcaklığı ve süresinin, LTO için ise Li/Ti oranının sistematik olarak değiştirilmesi sayesinde, bu parametrelerin yapısal, kimyasal, optik ve elektrokromik özellikler üzerindeki etkileri ortaya konmuştur. Bu bağlamda elde edilen sonuçlar, elektrokromik davranış ile enerji depolama performansının aynı platform üzerinde birlikte optimize edilebileceğini göstererek, çok işlevli ince film tabanlı sistemlere yönelik kolay uygulanabilir ve ekonomik bir yöntem olan spin coating tekniği ile elektrokromik ve enerji depolama özelliklerine sahip LTO elektrotlar üretilmiş; bu elektrotların elektrokromik sistemlerde kullanılabilirliği gösterilerek literatüre özgün bir katkı sağlanmıştır.

KAYNAKÇA

- Acuña, J. R. A., Perez, I., Sosa, V., Gamboa, F., Elizalde, J. T., Farías, R., ... Mani, P. (2021). Sputtering power effects on the electrochromic properties of NiO films. *Optik*, 231, 166509. <https://doi.org/10.1016/j.ijleo.2021.166509>
- Alesanco, Y., Viñuales, A., Rodriguez, J., & Tena-Zaera, R. (2018). All-in-One Gel-Based Electrochromic Devices: Strengths and Recent Developments. *Materials*, 11(3), 414. <https://doi.org/10.3390/ma11030414>
- Amb, C. M., Dyer, A. L., & Reynolds, J. R. (2011). Navigating the Color Palette of Solution-Processable Electrochromic Polymers. *Chemistry of Materials*, 23(3), 397-415. <https://doi.org/10.1021/cm1021245>
- Aravindan, V., Lee, Y. S., & Madhavi, S. (2015, Temmuz 1). Research Progress on Negative Electrodes for Practical Li-Ion Batteries: Beyond Carbonaceous Anodes. *Advanced Energy Materials*, C. 5. Wiley-VCH Verlag. <https://doi.org/10.1002/aenm.201402225>
- Argazzi, R., Murakami Iha, N. Y., Zabri, H., Odobel, F., & Bignozzi, C. A. (2004a). Design of molecular dyes for application in photoelectrochemical and electrochromic devices based on nanocrystalline metal oxide semiconductors. *Coordination Chemistry Reviews*, 248(13-14), 1299-1316. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2004.03.026>
- Argazzi, R., Murakami Iha, N. Y., Zabri, H., Odobel, F., & Bignozzi, C. A. (2004b, Temmuz). Design of molecular dyes for application in photoelectrochemical and electrochromic devices based on nanocrystalline metal oxide semiconductors. *Coordination Chemistry Reviews*, C. 248, ss. 1299-1316. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2004.03.026>
- Ariyoshi, K., Yamamoto, S., & Ohzuku, T. (2003). Three-volt lithium-ion battery with $\text{Li}[\text{Ni}_{1/2}\text{Mn}_{3/2}]\text{O}_4$ and the zero-strain insertion material of $\text{Li}[\text{Li}_{1/3}\text{Ti}_{5/3}]\text{O}_4$. *Journal of Power Sources*, 119-121, 959-963. [https://doi.org/10.1016/S0378-7753\(03\)00298-2](https://doi.org/10.1016/S0378-7753(03)00298-2)
- Assis, L. M. N., Leones, R., Kanicki, J., Pawlicka, A., & Silva, M. M. (2016). Prussian blue for electrochromic devices. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 777, 33-39. <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2016.05.007>
- Bai, Y., Wang, F., Wu, F., Wu, C., & Bao, L. ying. (2008). Influence of composite LiCl-KCl molten salt on microstructure and electrochemical performance of spinel $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$. *Electrochimica Acta*, 54(2), 322-327. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2008.07.076>
- Bange, K. (1999). Colouration of tungsten oxide films: A model for optically active coatings. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 58(1), 1-131. [https://doi.org/10.1016/S0927-0248\(98\)00196-2](https://doi.org/10.1016/S0927-0248(98)00196-2)

- Bard, A. J. ., & Faulkner, L. R. . (1980). *Electrochemical methods: fundamentals and applications*. Wiley.
- Beaujuge, P. M., & Reynolds, J. R. (2010a). Color Control in π -Conjugated Organic Polymers for Use in Electrochromic Devices. *Chemical Reviews*, 110(1), 268-320. <https://doi.org/10.1021/cr900129a>
- Beaujuge, P. M., & Reynolds, J. R. (2010b). Color Control in π -Conjugated Organic Polymers for Use in Electrochromic Devices. *Chemical Reviews*, 110(1), 268-320. <https://doi.org/10.1021/cr900129a>
- Benmoussa_vd_2001. (t.y.).
- Bi, Z., Li, X., Chen, Y., He, X., Xu, X., & Gao, X. (2017). Large-Scale Multifunctional Electrochromic-Energy Storage Device Based on Tungsten Trioxide Monohydrate Nanosheets and Prussian White. *ACS Applied Materials and Interfaces*, 9(35), 29872-29880. <https://doi.org/10.1021/acsami.7b08656>
- Branco, A., Belchior, J., Branco, L. C., & Pina, F. (2013). Intrinsically electrochromic ionic liquids based on vanadium oxides: illustrating liquid electrochromic cells. *RSC Advances*, 3(48), 25627. <https://doi.org/10.1039/c3ra42460j>
- Browne, M. P., Nolan, H., Berner, N. C., Duesberg, G. S., Colavita, P. E., & Lyons, M. E. G. (2016). Electrochromic Nickel Oxide Films for Smart Window Applications. *International Journal of Electrochemical Science*, 11(8), 6636-6647. <https://doi.org/10.20964/2016.08.38>
- Cai, G., Darmawan, P., Cui, M., Wang, J., Chen, J., Magdassi, S., & Lee, P. S. (2016). Highly Stable Transparent Conductive Silver Grid/PEDOT:PSS Electrodes for Integrated Bifunctional Flexible Electrochromic Supercapacitors. *Advanced Energy Materials*, 6(4). <https://doi.org/10.1002/aenm.201501882>
- Cai, G., Wang, J., & Lee, P. S. (2016). Next-Generation Multifunctional Electrochromic Devices. *Accounts of Chemical Research*, 49(8), 1469-1476. <https://doi.org/10.1021/acs.accounts.6b00183>
- Cai, G., Wang, X., Cui, M., Darmawan, P., Wang, J., Eh, A. L. S., & Lee, P. S. (2015a). Electrochromo-supercapacitor based on direct growth of NiO nanoparticles. *Nano Energy*, 12, 258-267. <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2014.12.031>
- Cai, G., Wang, X., Cui, M., Darmawan, P., Wang, J., Eh, A. L.-S., & Lee, P. S. (2015b). Electrochromo-supercapacitor based on direct growth of NiO nanoparticles. *Nano Energy*, 12, 258-267. <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2014.12.031>

- Cao, S., Zhang, S., Zhang, T., & Lee, J. Y. (2018). Fluoride-Assisted Synthesis of Plasmonic Colloidal Ta-Doped TiO₂ Nanocrystals for Near-Infrared and Visible-Light Selective Electrochromic Modulation. *Chemistry of Materials*, 30(14), 4838-4846. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.8b02196>
- Chang, C.-M., Chern, J., Chen, M.-Y., Huang, K.-F., Chen, C.-H., Yang, Y.-L., & Wu, S.-H. (2015). Correction to “Avenaciolides: Potential MurA-Targeted Inhibitors Against Peptidoglycan Biosynthesis in Methicillin-Resistant *Staphylococcus aureus* (MRSA)”. *Journal of the American Chemical Society*, 137(10), 3717-3717. <https://doi.org/10.1021/jacs.5b01029>
- Chen, Z., Xiao, A., Chen, Y., Zuo, C., Zhou, S., & Li, L. (2013). Highly porous nickel oxide thin films prepared by a hydrothermal synthesis method for electrochromic application. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 74(11), 1522-1526. <https://doi.org/10.1016/j.jpcs.2013.05.015>
- Chen, Zhijie, Li, H., Wu, L., Lu, X., & Zhang, X. (2018, Mart 1). Li₄Ti₅O₁₂ Anode: Structural Design from Material to Electrode and the Construction of Energy Storage Devices. *Chemical Record*, C. 18, ss. 350-380. John Wiley and Sons Inc. <https://doi.org/10.1002/tcr.201700042>
- Cheng, L., Liu, H.-J., Zhang, J.-J., Xiong, H.-M., & Xia, Y.-Y. (2006). Nanosized Li₄Ti₅O₁₂ Prepared by Molten Salt Method as an Electrode Material for Hybrid Electrochemical Supercapacitors. *Journal of The Electrochemical Society*, 153(8), A1472. <https://doi.org/10.1149/1.2204872>
- Chernova, N. A., Roppolo, M., Dillon, A. C., & Whittingham, M. S. (2009). Layered vanadium and molybdenum oxides: batteries and electrochromics. *Journal of Materials Chemistry*, 19(17), 2526. <https://doi.org/10.1039/b819629j>
- Cong, S., Tian, Y., Li, Q., Zhao, Z., & Geng, F. (2014). Single-crystalline tungsten oxide quantum dots for fast pseudocapacitor and electrochromic applications. *Advanced Materials*, 26(25), 4260-4267. <https://doi.org/10.1002/adma.201400447>
- Cruz, H., Jordão, N., & Branco, L. C. (2017). Deep eutectic solvents (DESs) as low-cost and green electrolytes for electrochromic devices. *Green Chemistry*, 19(7), 1653-1658. <https://doi.org/10.1039/C7GC00347A>
- Dalavi, D. S., Devan, R. S., Patil, R. S., Ma, Y.-R., & Patil, P. S. (2013). Electrochromic performance of sol-gel deposited NiO thin film. *Materials Letters*, 90, 60-63. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2012.08.108>

- Das, T. K., & Prusty, S. (2012). Review on Conducting Polymers and Their Applications. *Polymer-Plastics Technology and Engineering*, 51(14), 1487-1500. <https://doi.org/10.1080/03602559.2012.710697>
- Davy, N. C., Sezen-Edmonds, M., Gao, J., Lin, X., Liu, A., Yao, N., ... Loo, Y.-L. (2017). Pairing of near-ultraviolet solar cells with electrochromic windows for smart management of the solar spectrum. *Nature Energy*, 2(8), 17104. <https://doi.org/10.1038/nenergy.2017.104>
- Deb, S. K. (1969). A Novel Electrophotographic System. *Applied Optics*, 8(S1), 192. <https://doi.org/10.1364/AO.8.S1.000192>
- Deb, S. K. (1973a). Optical and photoelectric properties and colour centres in thin films of tungsten oxide. *Philosophical Magazine*, 27(4), 801-822. <https://doi.org/10.1080/14786437308227562>
- Deb, S. K. (1973b). Optical and photoelectric properties and colour centres in thin films of tungsten oxide. *Philosophical Magazine*, 27(4), 801-822. <https://doi.org/10.1080/14786437308227562>
- Deneuve, A., & Gérard, P. (1978). INFLUENCE OF SUBSTOICHIOMETRY, HYDROGEN CONTENT AND CRYSTALLINITY ON THE OPTICAL AND ELECTRICAL PROPERTIES OF H₂O THIN FILMS ~ x. İçinde *Journal of Electronic Materials* (C. 7).
- Dong, D., Djaoued, H., Vienneau, G., Robichaud, J., Brown, D., Brüning, R., & Djaoued, Y. (2020). Electrochromic and colorimetric properties of anodic NiO thin films: Uncovering electrochromic mechanism of NiO. *Electrochimica Acta*, 335, 135648. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2020.135648>
- Du Pasquier, A., Laforgue, A., & Simon, P. (2004). Li₄Ti₅O₁₂/poly(methyl)thiophene asymmetric hybrid electrochemical device. *Journal of Power Sources*, 125(1), 95-102. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2003.07.015>
- Dyer, A. L., Grenier, C. R. G., & Reynolds, J. R. (2007). A Poly(3,4-alkylenedioxythiophene) Electrochromic Variable Optical Attenuator with Near-Infrared Reflectivity Tuned Independently of the Visible Region. *Advanced Functional Materials*, 17(9), 1480-1486. <https://doi.org/10.1002/adfm.200601145>
- Fang, Z. K., Zhu, Y. R., Yi, T. F., & Xie, Y. (2016). Li₄Ti₅O₁₂-LiAlO₂ Composite as High Performance Anode Material for Lithium-Ion Battery. *ACS Sustainable Chemistry and Engineering*, 4(4), 1994-2003. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.5b01271>
- Gao, L., Hou, J., Li, Z., Gu, X., Huang, M., & Su, G. (2023). Improved electrochromic performance of nickel oxide porous films by regulating their semiconductor type by

- titanium doping. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 174. <https://doi.org/10.1016/j.jpcs.2022.111168>
- García-Cañadas, J., Meacham, A. P., Peter, L. M., & Ward, M. D. (2003). A Near-Infrared Electrochromic Window Based on an Sb-Doped SnO₂ Electrode Modified with a Ru–Dioxolene Complex. *Angewandte Chemie International Edition*, 42(26), 3011-3014. <https://doi.org/10.1002/anie.200351338>
- Goldstein, J. I., Newbury, D. E., Michael, J. R., Ritchie, N. W. M., Scott, J. H. J., & Joy, D. C. (2018). *Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis*. New York, NY: Springer New York. <https://doi.org/10.1007/978-1-4939-6676-9>
- Granqvist, C. G. (t.y.). *Electrochromic tungsten oxide "lms: Review of progress 1993}1998*.
- Granqvist, C. G., Arvizu, M. A., Bayrak Pehlivan, Qu, H. Y., Wen, R. T., & Niklasson, G. A. (2018). Electrochromic materials and devices for energy efficiency and human comfort in buildings: A critical review. *Electrochimica Acta*, 259, 1170-1182. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2017.11.169>
- Granqvist, C.G. (1999). Progress in electrochromics: tungsten oxide revisited. *Electrochimica Acta*, 44(18), 3005-3015. [https://doi.org/10.1016/S0013-4686\(99\)00016-X](https://doi.org/10.1016/S0013-4686(99)00016-X)
- Granqvist, C.G. (2000). Electrochromic tungsten oxide films: Review of progress 1993–1998. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 60(3), 201-262. [https://doi.org/10.1016/S0927-0248\(99\)00088-4](https://doi.org/10.1016/S0927-0248(99)00088-4)
- Granqvist, Claes Goran. (2005). Electrochromic devices. *Journal of the European Ceramic Society*, 25(12 SPEC. ISS.), 2907-2912. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2005.03.162>
- Green, M., & Pita, K. (1996). Non-stoichiometry in thin film dilute tungsten bronzes: M_xWO_{3-y}. İçinde *Solar Energy Materials and Solar Cells* (C. 43).
- Groenendaal, L., Jonas, F., Freitag, D., Pielartzik, H., & Reynolds, J. R. (2000). Poly(3,4-ethylenedioxythiophene) and Its Derivatives: Past, Present, and Future. *Advanced Materials*, 12(7), 481-494. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1521-4095\(200004\)12:7<481::AID-ADMA481>3.0.CO;2-C](https://doi.org/10.1002/(SICI)1521-4095(200004)12:7<481::AID-ADMA481>3.0.CO;2-C)
- Gu, C., Jia, A.-B., Zhang, Y.-M., & Zhang, S. X.-A. (2022). Emerging Electrochromic Materials and Devices for Future Displays. *Chemical Reviews*, 122(18), 14679-14721. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.1c01055>
- Gunbas, G., & Toppare, L. (2012). Electrochromic conjugated polyheterocycles and derivatives—highlights from the last decade towards realization of long lived aspirations. *Chem. Commun.*, 48(8), 1083-1101. <https://doi.org/10.1039/C1CC14992J>

- Guo, Z. F., Pan, K., & Wang, X. J. (2015). Electrochromic & magnetic properties of electrode materials for lithium ion batteries. *Chinese Physics B*, 25(1). <https://doi.org/10.1088/1674-1056/25/1/017801>
- HAO, Y., LAI, Q., XU, Z., LIU, X., & JI, X. (2005). Synthesis by TEA sol–gel method and electrochemical properties of LiTiO anode material for lithium-ion battery. *Solid State Ionics*, 176(13-14), 1201-1206. <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2005.02.010>
- Hao, Y.-J., Lai, Q.-Y., Lu, J.-Z., Wang, H.-L., Chen, Y.-D., & Ji, X.-Y. (2006). Synthesis and characterization of spinel Li₄Ti₅O₁₂ anode material by oxalic acid-assisted sol–gel method. *Journal of Power Sources*, 158(2), 1358-1364. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2005.09.063>
- Harrison, M. R., Edwards, P. P., & Goodenough, J. B. (1985). The superconductor-semiconductor transition in the Li_{1+x}Ti_{2-x}O₄ spinel system. *Philosophical Magazine B: Physics of Condensed Matter; Statistical Mechanics, Electronic, Optical and Magnetic Properties*, 52(3), 679-699. <https://doi.org/10.1080/13642818508240629>
- He, K., Chen, T., Wu, H., Zhou, D., Song, J., & Guo, J. (2023). Li₄Ti₅O₁₂ prepared by Sr-doped for Li-ion batteries with enhanced electrochemical performance. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 34(25). <https://doi.org/10.1007/s10854-023-11182-3>
- Heckner, K.-H., & Kraft, A. (t.y.). *Similarities between electrochromic windows and thin film batteries*. Geliş tarihi gönderen www.elsevier.com/locate/ssi
- Huang, Q., Dong, G., Xiao, Y., & Diao, X. (2017). Electrochemical studies of silicon nitride electron blocking layer for all-solid-state inorganic electrochromic device. *Electrochimica Acta*, 252, 331-337. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2017.08.177>
- Huang, Q., Wang, J., Gong, H., Zhang, Q., Wang, M., Wang, W., ... Diao, X. (2021). A rechargeable electrochromic energy storage device enabling effective energy recovery. *Journal of Materials Chemistry A*, 9(10), 6451-6459. <https://doi.org/10.1039/d0ta11234h>
- Huang, Y., Zhu, M., Huang, Y., Pei, Z., Li, H., Wang, Z., ... Zhi, C. (2016, Ekim 12). Multifunctional Energy Storage and Conversion Devices. *Advanced Materials*, C. 28, ss. 8344-8364. Wiley-VCH Verlag. <https://doi.org/10.1002/adma.201601928>
- Jin, S., Wen, S., Li, M., Zhong, H., Chen, Y., & Wang, H. (2020). Effect of the grain size on the electrochromic properties of NiO films. *Optical Materials*, 109, 110280. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2020.110280>
- Joshi, Y., Saksena, A., Hadjixenophontos, E., Schneider, J. M., & Schmitz, G. (2020a). Electrochromic Behavior and Phase Transformation in Li_{4+x}Ti₅O₁₂ upon Lithium-

- Ion Deintercalation/Intercalation. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 12(9), 10616-10625. <https://doi.org/10.1021/acsami.9b19683>
- Joshi, Y., Saksena, A., Hadjixenophontos, E., Schneider, J. M., & Schmitz, G. (2020b). Electrochromic Behavior and Phase Transformation in $\text{Li}_{4+x}\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ upon Lithium-Ion Deintercalation/Intercalation. *ACS Applied Materials and Interfaces*, 12(9), 10616-10625. <https://doi.org/10.1021/acsami.9b19683>
- Julien, C. M., & Mauger, A. (2024). Fabrication of $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (LTO) as Anode Material for Li-Ion Batteries. *Micromachines*, 15(3), 310. <https://doi.org/10.3390/mi15030310>
- Kanamura, K., Umegaki, T., Naito, H., Takehara, Z., & Yao, T. (t.y.). *Structural and electrochemical characteristics of $\text{Li}_{4/3}\text{Ti}_{5/3}\text{O}_4$ as an anode material for rechargeable lithium batteries*.
- Kanazawa, K., Nakamura, K., & Kobayashi, N. (2016). Electroswitchable optical device enabling both luminescence and coloration control consisted of fluoran dye and 1,4-benzoquinone. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 145, 42-53. <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2015.06.061>
- Kang, C.-Y., Krajewski, M., & Lin, J.-Y. (2021). Impact of titanium precursors on formation and electrochemical properties of $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ anode materials for lithium-ion batteries. *Journal of Solid State Electrochemistry*, 25(2), 575-582. <https://doi.org/10.1007/s10008-020-04831-8>
- Kanu, S. S., & Binions, R. (2010, Ocak 8). Thin films for solar control applications. *Proceedings of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, C. 466, ss. 19-44. Royal Society. <https://doi.org/10.1098/rspa.2009.0259>
- Khan, Z., Singh, P., Ansari, S. A., Manippady, S. R., Jaiswal, A., & Saxena, M. (2021). VO 2 Nanostructures for Batteries and Supercapacitors: A Review. *Small*, 17(4). <https://doi.org/10.1002/smll.202006651>
- Kim, Y. M., Choi, W. Y., Kwon, J. H., Lee, J. K., & Moon, H. C. (2021). Functional Ion Gels: Versatile Electrolyte Platforms for Electrochemical Applications. *Chemistry of Materials*, 33(8), 2683-2705. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.1c00330>
- Kirchmeyer, S., & Reuter, K. (2005). Scientific importance, properties and growing applications of poly(3,4-ethylenedioxythiophene). *Journal of Materials Chemistry*, 15(21), 2077. <https://doi.org/10.1039/b417803n>
- Koch, S., Fill, A., & Birke, K. P. (2018). Comprehensive gas analysis on large scale automotive lithium-ion cells in thermal runaway. *Journal of Power Sources*, 398, 106-112. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2018.07.051>

- Kwak, B. S., Choi, B.-H., Ji, M.-J., Park, S.-M., & Kang, M. (2012). Synthesis of spherical NiO nanoparticles using a solvothermal treatment with acetone solvent. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 18(1), 11-15. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2011.11.047>
- Lahav, M., & van der Boom, M. E. (2018). Polypyridyl Metallo-Organic Assemblies for Electrochromic Applications. *Advanced Materials*, 30(41). <https://doi.org/10.1002/adma.201706641>
- Lampert, C. M. (1984). Electrochromic materials and devices for energy efficient windows. *Solar Energy Materials*, 11(1-2), 1-27. [https://doi.org/10.1016/0165-1633\(84\)90024-8](https://doi.org/10.1016/0165-1633(84)90024-8)
- Lauw, S. J. L., Xu, X., & Webster, R. D. (2015). Primary-Colored Electrochromism of 1,4-Phenylenediamines. *ChemPlusChem*, 80(8), 1288-1297. <https://doi.org/10.1002/cplu.201500247>
- Lee, C. H., & Lee, S. U. (2018). P - And n -type Doping Effects on the Electrical and Ionic Conductivities of Li₄Ti₅O₁₂ Anode Materials. *Journal of Physical Chemistry C*, 122(27), 15155-15162. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.8b03995>
- Li, H., McRae, L., Firby, C. J., & Elezzabi, A. Y. (2019). Rechargeable Aqueous Electrochromic Batteries Utilizing Ti-Substituted Tungsten Molybdenum Oxide Based Zn²⁺ Ion Intercalation Cathodes. *Advanced Materials*, 31(15). <https://doi.org/10.1002/adma.201807065>
- Li, J., Li, J., Li, H., Wang, C., Sheng, M., Zhang, L., & Fu, S. (2021). Bistable Elastic Electrochromic Ionic Gels for Energy-Saving Displays. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 13(23), 27200-27208. <https://doi.org/10.1021/acsami.1c05768>
- Li, M., Gould, T., Su, Z., Li, S., Pan, F., & Zhang, S. (2019a). Electrochromic properties of Li₄Ti₅O₁₂: From visible to infrared spectrum. *Applied Physics Letters*, 115(7). <https://doi.org/10.1063/1.5099330>
- Li, M., Gould, T., Su, Z., Li, S., Pan, F., & Zhang, S. (2019b). Electrochromic properties of Li₄Ti₅O₁₂: From visible to infrared spectrum. *Applied Physics Letters*, 115(7). <https://doi.org/10.1063/1.5099330>
- Li, R., Ma, X., Li, J., Cao, J., Gao, H., Li, T., ... Ling, X. (2021). Flexible and high-performance electrochromic devices enabled by self-assembled 2D TiO₂/MXene heterostructures. *Nature Communications*, 12(1), 1587. <https://doi.org/10.1038/s41467-021-21852-7>
- Li, W., Zhang, X., Chen, X., Zhao, Y., Wang, L., Chen, M., ... Li, Y. (2020a). Lithiation of WO₃ films by evaporation method for all-solid-state electrochromic devices. *Electrochimica Acta*, 355, 136817. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2020.136817>

- Li, W., Zhang, X., Chen, X., Zhao, Y., Wang, L., Chen, M., ... Zhang, Y. (2020b). Effect of independently controllable electrolyte ion content on the performance of all-solid-state electrochromic devices. *Chemical Engineering Journal*, 398, 125628. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.125628>
- Li, Xinlin, Yun, T. Y., Kim, K.-W., Kim, S. H., & Moon, H. C. (2020). Voltage-Tunable Dual Image of Electrostatic Force-Assisted Dispensing Printed, Tungsten Trioxide-Based Electrochromic Devices with a Symmetric Configuration. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 12(3), 4022-4030. <https://doi.org/10.1021/acsami.9b21254>
- Li, Xue, Chu, J., Cheng, Y., Yang, F., & Xiong, S. (2020). Novel prussian blue@Carbon-dots hybrid thin film: The impact of carbon-dots on material structure and electrochromic performance. *Electrochimica Acta*, 355. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2020.136659>
- Liang, L., Zhang, J., Zhou, Y., Xie, J., Zhang, X., Guan, M., ... Xie, Y. (2013). High-performance flexible electrochromic device based on facile semiconductor-To-metal transition realized by WO₃·2H₂O ultrathin nanosheets. *Scientific Reports*, 3. <https://doi.org/10.1038/srep01936>
- Lin, F., Nordlund, D., Weng, T.-C., Moore, R. G., Gillaspie, D. T., Dillon, A. C., ... Engtrakul, C. (2013). Hole Doping in Al-Containing Nickel Oxide Materials To Improve Electrochromic Performance. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 5(2), 301-309. <https://doi.org/10.1021/am302097b>
- Lin, F., Nordlund, D., Weng, T.-C., Sokaras, D., Jones, K. M., Reed, R. B., ... Engtrakul, C. (2013). Origin of Electrochromism in High-Performing Nanocomposite Nickel Oxide. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 5(9), 3643-3649. <https://doi.org/10.1021/am400105y>
- Liu, Q., Chen, Q., Zhang, Q., Dong, G., Zhong, X., Xiao, Y., ... Diao, X. (2018). Dynamic behaviors of inorganic all-solid-state electrochromic device: Role of potential. *Electrochimica Acta*, 269, 617-623. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2018.02.050>
- Liu, Q., Chen, Q., Zhang, Q., Xiao, Y., Zhong, X., Dong, G., ... Diao, X. (2018). *In situ* electrochromic efficiency of a nickel oxide thin film: origin of electrochemical process and electrochromic degradation. *Journal of Materials Chemistry C*, 6(3), 646-653. <https://doi.org/10.1039/C7TC04696K>
- Liu, Q., Dong, G., Chen, Q., Guo, J., Xiao, Y., Delplancke-Ogletree, M.-P., ... Diao, X. (2018). Charge-transfer kinetics and cyclic properties of inorganic all-solid-state electrochromic device with remarkably improved optical memory. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 174, 545-553. <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2017.09.012>

- Liu, Q., Dong, G., Xiao, Y., Delplancke-Ogletree, M.-P., Reniers, F., & Diao, X. (2016). Electrolytes-relevant cyclic durability of nickel oxide thin films as an ion-storage layer in an all-solid-state complementary electrochromic device. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 157, 844-852. <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2016.07.022>
- Luo, Z., Liu, L., Yang, X., Luo, X., Bi, P., Fu, Z., ... Yi, Y. (2020). Revealing the Charge Storage Mechanism of Nickel Oxide Electrochromic Supercapacitors. *ACS Applied Materials and Interfaces*, 12(35), 39098-39107. <https://doi.org/10.1021/acsami.0c09606>
- Lv, X., Li, J., Zhang, L., Ouyang, M., Tameev, A., Nekrasov, A., ... Zhang, C. (2022). High-performance electrochromic supercapacitor based on quinacridone dye with good specific capacitance, fast switching time and robust stability. *Chemical Engineering Journal*, 431, 133733. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2021.133733>
- Ma, D., Li, T., Xu, Z., Wang, L., & Wang, J. (2018). Electrochromic devices based on tungsten oxide films with honeycomb-like nanostructures and nanoribbons array. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 177, 51-56. <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2017.06.009>
- Madasamy, K., Velayutham, D., Suryanarayanan, V., Kathiresan, M., & Ho, K.-C. (2019). Viologen-based electrochromic materials and devices. *Journal of Materials Chemistry C*, 7(16), 4622-4637. <https://doi.org/10.1039/C9TC00416E>
- Maeda, H., Sakamoto, R., & Nishihara, H. (2017). Interfacial synthesis of electrofunctional coordination nanowires and nanosheets of bis(terpyridine) complexes. *Coordination Chemistry Reviews*, 346, 139-149. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2017.02.013>
- Mandal, D., Routh, P., & Nandi, A. K. (2018). A New Facile Synthesis of Tungsten Oxide from Tungsten Disulfide: Structure Dependent Supercapacitor and Negative Differential Resistance Properties. *Small*, 14(4). <https://doi.org/10.1002/smll.201702881>
- Mandal, J., Du, S., Dontigny, M., Zaghib, K., Yu, N., & Yang, Y. (2018). Li₄Ti₅O₁₂: A Visible-to-Infrared Broadband Electrochromic Material for Optical and Thermal Management. *Advanced Functional Materials*, 28(36). <https://doi.org/10.1002/adfm.201802180>
- Martinez-Luevanos, A., Oliva, J., Garcia, C. R., Avalos-Belmontes, F., & Garcia-Lobato, M. A. (2017). Effect of cobalt on the electrochromic properties of NiO films deposited by spray pyrolysis. *Applied Physics A*, 123(5), 349. <https://doi.org/10.1007/s00339-017-0974-6>
- Mauger, A., & Julien, C. M. (2015). Nanoscience supporting the research on the negative electrodes of Li-ion batteries. *Nanomaterials*, 5(4), 2279-2301. <https://doi.org/10.3390/nano5042279>
- Mortimer, R. J. (1997). Electrochromic materials. *Chemical Society Reviews*, 26(3), 147. <https://doi.org/10.1039/cs9972600147>

- Mortimer, R. J. (1999). Organic electrochromic materials. *Electrochimica Acta*, 44(18), 2971-2981. [https://doi.org/10.1016/S0013-4686\(99\)00046-8](https://doi.org/10.1016/S0013-4686(99)00046-8)
- Mortimer, R. J. (2011). Electrochromic Materials. *Annual Review of Materials Research*, 41(1), 241-268. <https://doi.org/10.1146/annurev-matsci-062910-100344>
- Mortimer, R. J., Dyer, A. L., & Reynolds, J. R. (2006a). Electrochromic organic and polymeric materials for display applications. *Displays*, 27(1), 2-18. <https://doi.org/10.1016/j.displa.2005.03.003>
- Mortimer, R. J., Dyer, A. L., & Reynolds, J. R. (2006b, Ocak). Electrochromic organic and polymeric materials for display applications. *Displays*, C. 27, ss. 2-18. <https://doi.org/10.1016/j.displa.2005.03.003>
- Mosa, J., Vélez, J. F., Lorite, I., Arconada, N., & Aparicio, M. (2012a). Film-shaped sol-gel Li₄Ti₅O₁₂ electrode for lithium-ion microbatteries. *Journal of Power Sources*, 205, 491-494. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2012.01.090>
- Mosa, J., Vélez, J. F., Lorite, I., Arconada, N., & Aparicio, M. (2012b). Film-shaped sol-gel Li₄Ti₅O₁₂ electrode for lithium-ion microbatteries. *Journal of Power Sources*, 205, 491-494. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2012.01.090>
- Nair, L. S., Chandran, D., Anandakumar, V. M., & Rajendra Babu, K. (2017). Structure and room-temperature ferromagnetism evolution of Sn and Mn-doped NiO synthesized by a sol-gel process. *Ceramics International*, 43(14), 11090-11096. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2017.05.155>
- Nakamura, K., Kanazawa, K., & Kobayashi, N. (2011). Electrochemically controllable emission and coloration by using europium(iii) complex and viologen derivatives. *Chemical Communications*, 47(36), 10064. <https://doi.org/10.1039/c1cc13855c>
- Neo, W. T., Ye, Q., Chua, S.-J., & Xu, J. (2016). Conjugated polymer-based electrochromics: materials, device fabrication and application prospects. *Journal of Materials Chemistry C*, 4(31), 7364-7376. <https://doi.org/10.1039/C6TC01150K>
- Niklasson, G. A., & Granqvist, C. G. (2007). Electrochromics for smart windows: Thin films of tungsten oxide and nickel oxide, and devices based on these. *Journal of Materials Chemistry*, 17(2), 127-156. <https://doi.org/10.1039/b612174h>
- Niu, J., Wang, Y., Zou, X., Tan, Y., Jia, C., Weng, X., & Deng, L. (2021). Infrared electrochromic materials, devices and applications. *Applied Materials Today*, 24, 101073. <https://doi.org/10.1016/j.apmt.2021.101073>
- Obaida, M., Fathi, A. M., Moussa, I., & Afify, H. H. (2022). Characterization and electrochromic properties of NiO thin films prepared using a green aqueous solution by

- pulsed spray pyrolysis technique. *Journal of Materials Research*, 37(14), 2282-2292. <https://doi.org/10.1557/s43578-022-00627-w>
- Oh, H., Seo, D. G., Yun, T. Y., Kim, C. Y., & Moon, H. C. (2017). Voltage-Tunable Multicolor, Sub-1.5 V, Flexible Electrochromic Devices Based on Ion Gels. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 9(8), 7658-7665. <https://doi.org/10.1021/acsami.7b00624>
- Ohzuku, T., Ueda, A., & Yamamoto, N. (1995). Zero-Strain Insertion Material of Li [Li₁ / 3Ti₅ / 3] O₄ for Rechargeable Lithium Cells. *Journal of The Electrochemical Society*, 142(5), 1431-1435. <https://doi.org/10.1149/1.2048592>
- Oi, T. (1986). Electrochromic Materials. *Annual Review of Materials Science*, 16(1), 185-201. <https://doi.org/10.1146/annurev.ms.16.080186.001153>
- Oudenhoven, J. F. M., Baggetto, L., & Notten, P. H. L. (2011, Ocak 1). All-solid-state lithium-ion microbatteries: A review of various three-dimensional concepts. *Advanced Energy Materials*, C. 1, ss. 10-33. <https://doi.org/10.1002/aenm.201000002>
- Paolella, A., Faure, C., Timoshevskii, V., Marras, S., Bertoni, G., Guerfi, A., ... Zaghbi, K. (2017). A review on hexacyanoferrate-based materials for energy storage and smart windows: Challenges and perspectives. *Journal of Materials Chemistry A*, C. 5, ss. 18919-18932. Royal Society of Chemistry. <https://doi.org/10.1039/c7ta05121b>
- Patil, P. S., & Kadam, L. D. (t.y.). *Preparation and characterization of spray pyrolyzed nickel oxide (NiO) thin films*.
- Pei, Z., Li, H., Huang, Y., Xue, Q., Huang, Y., Zhu, M., ... Zhi, C. (2017). Texturing in situ: N,S-enriched hierarchically porous carbon as a highly active reversible oxygen electrocatalyst. *Energy and Environmental Science*, 10(3), 742-749. <https://doi.org/10.1039/c6ee03265f>
- Platt, J. R. (1961). Electrochromism, a Possible Change of Color Producing in Dyes by an Electric Field. *The Journal of Chemical Physics*, 34(3), 862-863. <https://doi.org/10.1063/1.1731686>
- Purwamargapratala, Y., Sudaryanto, S., Kartini, E., & Manawan, M. (2018). Synthesis of Li₄Ti₅O₁₂-Sn by ultrasonic method as anode materials for lithium ion battery. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, 432(1). Institute of Physics Publishing. <https://doi.org/10.1088/1757-899X/432/1/012062>
- Purwamargapratala, Yustinus, Sujatno, A., Sabayu, Y. L., & Kartini, E. (2019). Synthesis of Li₄Ti₅O₁₂ (LTO) by Sol-Gel Method for Lithium Ion Battery Anode. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, 553(1), 012062. <https://doi.org/10.1088/1757-899X/553/1/012062>

- Qi, X., Su, G., Bo, G., Cao, L., & Liu, W. (2015). Synthesis of NiO and NiO/TiO₂ films with electrochromic and photocatalytic activities. *Surface and Coatings Technology*, 272, 79-85. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2015.04.020>
- Rakibuddin, M., Shinde, M. A., & Kim, H. (2020). Sol-gel fabrication of NiO and NiO/WO₃ based electrochromic device on ITO and flexible substrate. *Ceramics International*, 46(7), 8631-8639. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.12.096>
- Rezaei, S. D., Shannigrahi, S., & Ramakrishna, S. (2017). A review of conventional, advanced, and smart glazing technologies and materials for improving indoor environment. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 159, 26-51. <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2016.08.026>
- Roeder, M., Beleke, A. B., Guntow, U., Buensow, J., Guerfi, A., Posset, U., ... Sextl, G. (2016a). Li₄Ti₅O₁₂ and LiMn₂O₄ thin-film electrodes on transparent conducting oxides for all-solid-state and electrochromic applications. *Journal of Power Sources*, 301, 35-40. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2015.09.063>
- Roeder, M., Beleke, A. B., Guntow, U., Buensow, J., Guerfi, A., Posset, U., ... Sextl, G. (2016b). Li₄Ti₅O₁₂ and LiMn₂O₄ thin-film electrodes on transparent conducting oxides for all-solid-state and electrochromic applications. *Journal of Power Sources*, 301, 35-40. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2015.09.063>
- Roeder, M., Beleke, A. B., Guntow, U., Buensow, J., Guerfi, A., Posset, U., ... Sextl, G. (2016c). Li₄Ti₅O₁₂ and LiMn₂O₄ thin-film electrodes on transparent conducting oxides for all-solid-state and electrochromic applications. *Journal of Power Sources*, 301, 35-40. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2015.09.063>
- Roger_J._Mortimer_1997. (t.y.).
- Roncali, J. (1992). Conjugated poly(thiophenes): synthesis, functionalization, and applications. *Chemical Reviews*, 92(4), 711-738. <https://doi.org/10.1021/cr00012a009>
- Rosseinsky, D. R., & Mortimer, R. J. (t.y.). *Electrochromic Systems and the Prospects for Devices***.
- Rowley, N. M., & Mortimer, R. J. (2002). New Electrochromic Materials. *Science Progress*, 85(3), 243-262. <https://doi.org/10.3184/003685002783238816>
- Sandhya, C. P., John, B., & Gouri, C. (2014). Lithium titanate as anode material for lithium-ion cells: A review. *Ionics*, C. 20, ss. 601-620. Institute for Ionics. <https://doi.org/10.1007/s11581-014-1113-4>
- Scharner, S., Weppner, W., & Schmid-Beurmann, P. (1999). *Evidence of Two-Phase Formation upon Lithium Insertion into the Li_{1.33}Ti_{1.67}O₄ Spinel*.

- Shah, K. W., Wang, S.-X., Soo, D. X. Y., & Xu, J. (2019). Viologen-Based Electrochromic Materials: From Small Molecules, Polymers and Composites to Their Applications. *Polymers*, 11(11), 1839. <https://doi.org/10.3390/polym11111839>
- Shen, L., Du, L., Tan, S., Zang, Z., Zhao, C., & Mai, W. (2016). Flexible electrochromic supercapacitor hybrid electrodes based on tungsten oxide films and silver nanowires. *Chemical Communications*, 52(37), 6296-6299. <https://doi.org/10.1039/C6CC01139J>
- Shin, H., Seo, S., Park, C., Na, J., Han, M., & Kim, E. (2016). Energy saving electrochromic windows from bistable low-HOMO level conjugated polymers. *Energy & Environmental Science*, 9(1), 117-122. <https://doi.org/10.1039/C5EE03160E>
- Simon, P., & Gogotsi, Y. (2008). Materials for electrochemical capacitors. *Nature Materials*, 7(11). <https://doi.org/10.1038/nmat2297>
- Sonavane, A. C., Inamdar, A. I., Shinde, P. S., Deshmukh, H. P., Patil, R. S., & Patil, P. S. (2010a). Efficient electrochromic nickel oxide thin films by electrodeposition. *Journal of Alloys and Compounds*, 489(2), 667-673. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2009.09.146>
- Sonavane, A. C., Inamdar, A. I., Shinde, P. S., Deshmukh, H. P., Patil, R. S., & Patil, P. S. (2010b). Efficient electrochromic nickel oxide thin films by electrodeposition. *Journal of Alloys and Compounds*, 489(2), 667-673. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2009.09.146>
- Song, M. S., Benayad, A., Choi, Y. M., & Park, K. S. (2012). Does Li₄Ti₅O₁₂ need carbon in lithium ion batteries? Carbon-free electrode with exceptionally high electrode capacity. *Chemical Communications*, 48(4), 516-518. <https://doi.org/10.1039/c1cc16462g>
- Song, Y. Y., Gao, Z. Da, Wang, J. H., Xia, X. H., & Lynch, R. (2011). Multistage coloring electrochromic device based on TiO₂ nanotube arrays modified with WO₃ nanoparticles. *Advanced Functional Materials*, 21(10), 1941-1946. <https://doi.org/10.1002/adfm.201002258>
- Sudhakar, P., Gobi, N., & Senthilkumar, M. (2008). Camouflage fabrics for military protective clothing. *Çinde Military Textiles* (ss. 293-318). Elsevier Ltd. <https://doi.org/10.1533/9781845694517.2.293>
- Sun, B., Liu, Z., Li, W., Huang, H., Xia, Y., Gan, Y., ... Zhang, J. (2021). A high-performance electrochromic battery based on complementary Prussian white/Li₄Ti₅O₁₂ thin film electrodes. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 231. <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2021.111314>
- Svensson, J. S. E. M., & Granqvist, C. G. (1984). Electrochromic tungsten oxide films for energy efficient windows. *Solar Energy Materials*, 11(1-2), 29-34. [https://doi.org/10.1016/0165-1633\(84\)90025-X](https://doi.org/10.1016/0165-1633(84)90025-X)

- Takada, K., Sakamoto, R., Yi, S.-T., Katagiri, S., Kambe, T., & Nishihara, H. (2015). Electrochromic Bis(terpyridine)metal Complex Nanosheets. *Journal of the American Chemical Society*, 137(14), 4681-4689. <https://doi.org/10.1021/ja510788b>
- Tang, Y., Zhang, Y., Deng, J., Wei, J., Tam, H. Le, Chandran, B. K., ... Chen, X. (2014). Mechanical force-driven growth of elongated bending TiO₂-based nanotubular materials for ultrafast rechargeable lithium ion batteries. *Advanced Materials*, 26(35), 6111-6118. <https://doi.org/10.1002/adma.201402000>
- Thompson, B. C., Kim, Y.-G., McCarley, T. D., & Reynolds, J. R. (2006). Soluble Narrow Band Gap and Blue Propylenedioxythiophene-Cyanovinylene Polymers as Multifunctional Materials for Photovoltaic and Electrochromic Applications. *Journal of the American Chemical Society*, 128(39), 12714-12725. <https://doi.org/10.1021/ja061274a>
- Tie, S. F., & Tan, C. W. (2013). A review of energy sources and energy management system in electric vehicles. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, C. 20, ss. 82-102. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2012.11.077>
- Tsai, P., Hsu, W.-D., & Lin, S. (2014). Atomistic Structure and Ab Initio Electrochemical Properties of Li₄Ti₅O₁₂ Defect Spinel for Li Ion Batteries. *Journal of The Electrochemical Society*, 161(3), A439-A444. <https://doi.org/10.1149/2.095403jes>
- Usha, K. S., Lee, S. Y., Sivakumar, R., & Sanjeeviraja, C. (2024). Ultra-fast switching of energy efficient electrochromic nickel oxide thin films for smart window applications. *Ceramics International*, 50(19), 36651-36665. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2024.07.054>
- Wang, Jinmin, Zhang, L., Yu, L., Jiao, Z., Xie, H., Lou, X. W., & Wei Sun, X. (2014). A bi-functional device for self-powered electrochromic window and self-rechargeable transparent battery applications. *Nature Communications*, 5. <https://doi.org/10.1038/ncomms5921>
- Wang, Jinxiao, Wu, Z., Lian, Z., Li, J., Xu, J., Chen, S., ... Ng, K. W. (2025). High-performance electrochromic aqueous batteries enabled by Li₄Ti₅O₁₂ anodes: Bridging Electrochromism and efficient energy storage. *Journal of Colloid and Interface Science*, 699, 138241. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2025.138241>
- Wang, T., Wang, M., Huang, Q., Yang, J., Wang, S., & Diao, X. (2021). Preparation of Lithium Titanate Thin Film for Electrochromic Smart Window by Sol-Gel Spin Coating Method. *Wuji Cailiao Xuebao/Journal of Inorganic Materials*, 36(5), 471-478. <https://doi.org/10.15541/jim20200584>

- Wang, W., Peelaers, H., Shen, J. X., & Van De Walle, C. G. (2018). Carrier-induced absorption as a mechanism for electrochromism in tungsten trioxide. *MRS Communications*, 8(3), 926-931. <https://doi.org/10.1557/mrc.2018.115>
- Wang, Y., Nie, H., Han, J., An, Y., Zhang, Y.-M., & Zhang, S. X.-A. (2021). Green revolution in electronic displays expected to ease energy and health crises. *Light: Science & Applications*, 10(1), 33. <https://doi.org/10.1038/s41377-020-00455-9>
- Wei, D., Scherer, M. R. J., Bower, C., Andrew, P., Ryhänen, T., & Steiner, U. (2012). A nanostructured electrochromic supercapacitor. *Nano Letters*, 12(4), 1857-1862. <https://doi.org/10.1021/nl2042112>
- Wei, Y., Zhou, J., Zheng, J., & Xu, C. (2015). Improved stability of electrochromic devices using Ti-doped V₂O₅ film. *Electrochimica Acta*, 166, 277-284. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2015.03.087>
- Wen, R. T., Granqvist, C. G., & Niklasson, G. A. (2015a). Anodic electrochromism for energy-efficient windows: Cation/anion-based surface processes and effects of crystal facets in nickel oxide thin films. *Advanced Functional Materials*, 25(22), 3359-3370. <https://doi.org/10.1002/adfm.201500676>
- Wen, R. T., Granqvist, C. G., & Niklasson, G. A. (2015b). Eliminating degradation and uncovering ion-trapping dynamics in electrochromic WO₃ thin films. *Nature Materials*, 14(10), 996-1001. <https://doi.org/10.1038/nmat4368>
- Williams, R. M., Cola, L. De, Hartl, F., Lagref, J.-J., Planeix, J.-M., Cian, A. De, & Hosseini, M. W. (2002). Photophysical, electrochemical and electrochromic properties of copper-bis(4,4'-dimethyl-6,6'-diphenyl-2,2'-bipyridine) complexes. *Coordination Chemistry Reviews*, 230(1-2), 253-261. [https://doi.org/10.1016/S0010-8545\(02\)00046-2](https://doi.org/10.1016/S0010-8545(02)00046-2)
- Wu, W., Wang, M., Ma, J., Cao, Y., & Deng, Y. (2018). Electrochromic Metal Oxides: Recent Progress and Prospect. *Advanced Electronic Materials*, 4(8). <https://doi.org/10.1002/aelm.201800185>
- Wu, X., Deng, W., Qian, J., Cao, Y., Ai, X., & Yang, H. (2013). Single-crystal FeFe(CN)₆ nanoparticles: a high capacity and high rate cathode for Na-ion batteries. *Journal of Materials Chemistry A*, 1(35), 10130. <https://doi.org/10.1039/c3ta12036h>
- Wu, Z., Lian, Z., Yan, S., Li, J., Xu, J., Chen, S., ... Ng, K. W. (2022). Extraordinarily Stable Aqueous Electrochromic Battery Based on Li₄Ti₅O₁₂ and Hybrid Al³⁺/Zn²⁺ Electrolyte. *ACS Nano*, 16(8), 13199-13210. <https://doi.org/10.1021/acsnano.2c06479>
- Xia, X. H., Tu, J. P., Zhang, J., Huang, X. H., Wang, X. L., Zhang, W. K., & Huang, H. (2008). Enhanced electrochromics of nanoporous cobalt oxide thin film prepared by a facile

- chemical bath deposition. *Electrochemistry Communications*, 10(11), 1815-1818. <https://doi.org/10.1016/j.elecom.2008.09.025>
- Xia, X. H., Tu, J. P., Zhang, J., Wang, X. L., Zhang, W. K., & Huang, H. (2008). Electrochromic properties of porous NiO thin films prepared by a chemical bath deposition. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 92(6), 628-633. <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2008.01.009>
- Xiao, Y., Zhang, X., Li, Z., Chen, M., Sun, W., Deng, J., & Zhao, J. (2024). A visible-to-infrared broadband all-solid-state electrochromic device based Li₄Ti₅O₁₂/WO₃ for optical and thermal management. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 268. <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2024.112735>
- Xu, X., Zhang, H., Tong, Y., Sun, Y., Fang, X., Xu, J., & Wang, X. (2021). Tuning Ni³⁺ quantity of NiO via doping of cations with varied valence states: The key role of Ni³⁺ on the reactivity. *Applied Surface Science*, 550, 149316. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2021.149316>
- Xue, J., Li, W., Song, Y., Li, Y., & Zhao, J. (2021). Visualization electrochromic-supercapacitor device based on porous Co doped NiO films. *Journal of Alloys and Compounds*, 857, 158087. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.158087>
- Yang, P., Sun, P., & Mai, W. (2016, Eylül 1). Electrochromic energy storage devices. *Materials Today*, C. 19, ss. 394-402. Elsevier B.V. <https://doi.org/10.1016/j.mattod.2015.11.007>
- Yen, H.-J., & Liou, G.-S. (2018). Recent advances in triphenylamine-based electrochromic derivatives and polymers. *Polymer Chemistry*, 9(22), 3001-3018. <https://doi.org/10.1039/C8PY00367J>
- Yen, H.-J., & Liou, G.-S. (2019). Design and preparation of triphenylamine-based polymeric materials towards emergent optoelectronic applications. *Progress in Polymer Science*, 89, 250-287. <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2018.12.001>
- Yi, T. F., Jiang, L. J., Shu, J., Yue, C. B., Zhu, R. S., & Qiao, H. Bin. (2010). Recent development and application of Li₄Ti₅O₁₂ as anode material of lithium ion battery. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 71(9), 1236-1242. <https://doi.org/10.1016/j.jpcs.2010.05.001>
- Yi, T. F., Yang, S. Y., & Xie, Y. (2015). Recent advances of Li₄Ti₅O₁₂ as a promising next generation anode material for high power lithium-ion batteries. *Journal of Materials Chemistry A*, 3(11), 5750-5777. <https://doi.org/10.1039/c4ta06882c>
- Yu, X., Wang, R., He, Y., Hu, Y., Li, H., & Huang, X. (2010a). Electrochromic behavior of transparent Li₄Ti₅O₁₂/FTO electrode. *Electrochemical and Solid-State Letters*, 13(8). <https://doi.org/10.1149/1.3430658>

- Yu, X., Wang, R., He, Y., Hu, Y., Li, H., & Huang, X. (2010b). Electrochromic Behavior of Transparent $\text{Li}_{4}\text{Ti}_{5}\text{O}_{12}$ /FTO Electrode. *Electrochemical and Solid-State Letters*, 13(8), J99. <https://doi.org/10.1149/1.3430658>
- Yudar, H. H., Pat, S., Korkmaz, Ş., Özen, S., & Pat, Z. (2018). Optical, surface, and microstructural properties of $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ thin films coated by RF magnetron sputtering. *Particulate Science and Technology*, 36(8), 1037-1042. <https://doi.org/10.1080/02726351.2017.1340378>
- Zhan, X., Gao, F., Zhuang, Q., Zhang, Y., & Dang, J. (2022). Two-Dimensional Porous Structure of V-Doped NiO with Enhanced Electrochromic Properties. *ACS Omega*, 7(10), 8960-8967. <https://doi.org/10.1021/acsomega.1c07370>
- Zhang, Qianqian, Liu, Q., Kang, J., Huang, Q., Liu, Z., Diao, X., & Zhai, J. (2018). Robust Sandwich-Structured Nanofluidic Diodes Modulating Ionic Transport for an Enhanced Electrochromic Performance. *Advanced Science*, 5(9). <https://doi.org/10.1002/advs.201800163>
- Zhang, Qianyu, Verde, M. G., Seo, J. K., Li, X., & Meng, Y. S. (2015). Structural and electrochemical properties of Gd-doped $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ as anode material with improved rate capability for lithium-ion batteries. *Journal of Power Sources*, 280, 355-362. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2015.01.124>
- Zhao, F., He, H., Cheng, Z., Tang, Y., Li, G., Xu, G., ... Han, G. (2022). Improving electrochromic performance of porous nickel oxide electrode via Cu doping. *Electrochimica Acta*, 417, 140332. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2022.140332>
- Zhao, J., Tian, Y., Liu, A., Song, L., & Zhao, Z. (2019). The NiO electrode materials in electrochemical capacitor: A review. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 96, 78-90. <https://doi.org/10.1016/j.mssp.2019.02.024>
- Zhao, Yang, Wang, H., Gong, X., Wang, J., Li, H., Tang, M., & Li, X. (2017). Effect of lithium-ion doping concentration on structural and optical properties of NiO films fabricated by magnetron sputtering. *Vacuum*, 137, 56-59. <https://doi.org/10.1016/j.vacuum.2016.12.027>
- Zhao, Yingming, Zhang, X., Chen, X., Li, W., Wang, L., Li, Z., ... Li, Y. (2021). Preparation of Sn-NiO films and all-solid-state devices with enhanced electrochromic properties by magnetron sputtering method. *Electrochimica Acta*, 367, 137457. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2020.137457>
- Zhou, D., Xie, D., Xia, X., Wang, X., Gu, C., & Tu, J. (2017). All-solid-state electrochromic devices based on WO_3/NiO films: material developments and future applications. *Science China Chemistry*, 60(1), 3-12. <https://doi.org/10.1007/s11426-016-0279-3>

- Zhou, K. L., Wang, H., Jiu, J. T., Liu, J. B., Yan, H., & Suganuma, K. (2018). Polyaniline films with modified nanostructure for bifunctional flexible multicolor electrochromic and supercapacitor applications. *Chemical Engineering Journal*, 345, 290-299. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2018.03.175>
- Zhu, Y., Xie, L., Chang, T., Huang, A., Jin, P., & Bao, S. (2020). Synergistic Effect of Al³⁺/Li⁺-Based All-Solid-State Electrochromic Devices with Robust Performance. *ACS Applied Electronic Materials*, 2(7), 2171-2179. <https://doi.org/10.1021/acsaelm.0c00376>
- Ziebarth, B., Klinsmann, M., Eckl, T., & Elsässer, C. (2014). Lithium diffusion in the spinel phase Li₄Ti₅O₁₂ and in the rocksalt phase Li₇Ti₅O₁₂ of lithium titanate from first principles. *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*, 89(17). <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.89.174301>
- <https://pineresearch.com/support-article/randles-sevcik-equation/>

EKLER

Ek A. Tez Çalışması Süresince Yapılan Akademik Çalışmalar

"Effect of Reaction Time on Li doped TiO₂Nanostructures Synthesized by Hydrothermal Method", IV. International Conference On Natural Sciences And Technologies (ICONAT 2022), Antalya/Türkiye, 24-26 Ağustos 2022, 129-OP

ISBN: 978-605-73552-2-5 129-OP

Sağlam, H. K., İskenderoğlu, D., Güldüren, M. E., Güney, H., Şahin, B., & Ertuğrul, M. (2023). Analyses of Cu impurity effects on the USP grown MgO thin films: Structural, optical and photocatalytic assessments. *Optical Materials*, 145, 114499.

<https://doi.org/10.1016/j.optmat.2023.114499>

"Şarj Edilebilir Elektrokromik Enerji Depolama Cihazları İçin Li₄Ti₅O₁₂ (LTO) Tabanlı Elektrokromik Yapılarının Farklı Şartlarda Sentezi ve Karakterizasyonu", Erzincan Binali Yıldırım Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projesi (EÜBAP), FDK-2023-933, Araştırmacı, 2024.

Şahin, B., Morkoç Karadeniz, S. (2026). Synthesis And Characterization Of Li₄Ti₅O₁₂ Electrochromic Thin Film Electrodes By Sol-Gel Spin Coating Method. *Iğdır Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*. (Accepted)

ÖZGEÇMİŞ

İlk ve orta öğrenimini Erzincan Ziya Gökalp İlköğretim Okulu'nda, lise öğrenimini ise Erzincan Kazım Karabekir Lisesi'nin yabancı dil ağırlıklı programında tamamladı. 2009 yılında Erzincan Binali Yıldırım Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Fizik Bölümünü kazanarak 2014 yılında lisans eğitimini tamamladı. Ardından Erzincan Binali Yıldırım Üniversitesi Eğitim Fakültesi Pedagojik Formasyon Programı'nı başarıyla bitirdi. Erzincan Binali Yıldırım Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Fizik Anabilim Dalı Yüksek Lisans Programından 2018 yılında mezun oldu. 2020 yılında Erzincan Binali Yıldırım Üniversitesi'nde doktora eğitimine başladı.

