




**T.C.**

**SELÇUK ÜNİVERSİTESİ**

**FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

# İŞLEVSEL POLİOKSOMETALATLARIN (POM) ELDESİ ve İNCE FİLM ELEKTRONİK DEVRELERDE UYGULANABİLİRLİĞİNİN ARAŞTIRILMASI

**Yasemin TORLAK**

**DOKTORA TEZİ**

**Kimya Anabilim Dalı**

**Ağustos-2016**
**KONYA**
**Her Hakkı Saklıdır**

# ÖZET

## DOKTORA TEZİ

## İŞLEVSEL POLİOKSOMETALATLARIN(POM) ELDESİ ve İNCE FİLM ELEKTRONİK DEVRELERDE UYGULANABİLİRLİĞİNİN ARAŞTIRILMASI

**Yasemin TORLAK**

**Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü**
**Kimya Anabilim Dalı**

**Danışman: Prof. Dr. Mustafa ERSÖZ**
**Doç. Dr. Mahmut KUŞ**

**2016, 90 Sayfa**

**Jüri**
**Prof. Dr. Mustafa ERSÖZ**
**Doç. Dr. Cem TOZLU**
**Doç. Dr. Haluk BİNGÖL**
**Doç. Dr. Gülşin Arslan**
**Doç. Dr. İ. Hilal GÜBBÜK**

Bilindiği üzere, gösterdikleri yüksek verimlilikleri, kolay üretilebilirlikleri ve düşük maliyetleri nedeni ile POM elektronik devre teknolojileri arasında son zamanlarda araştırma konusu haline gelmiştir. POM'ların gösterdikleri üstün elektrokimyasal davranışlar ve optoelektronik teknolojilerdeki uygulamaları bu malzemeleri son dönemlerin çok fazla ilgi çeken materyalleri haline getirmiştir.

Bu tez çalışmasında; işlevsel hale getirilmiş Polioksometalat türevlerinin sentezi ve karakterizasyonları yapılarak literatürde daha önce rapor edilmemiş geometrilere sahip organik ışık yayan diyod (OLED) ve güneş hücrelerinde elektron transfer malzemesi olarak kullanılabilirliği araştırılmıştır. Bu çalışmada değişik POM (tek ve üç boşluklu farklı Keggin yapıda polioksotungstat (B-1,2,3,15,16,17) ve polioksomolibdat (B-1 Mo) sentezi yapılmıştır. Yapısal karakterizasyonları yaninda optik ve elektrokimyasal özellikleride incelenerek detaylandırılmış ve enerji düzeyleri belirlenerek uygun geometrideki OLED ve Güneş hücrelerinde performansları tayin edilmiştir. OLED'lerde elektron transfer tabakası olarak POMlar kullanıldığında ışık parlaklığının %50–60 oranında arttığı gözlemlenmiştir. Güneş Hücrelerinde yapılan çalışmalarda PBCM yerine P3HT ile POM'ların karışımı hazırlanarak uygulama yapılmıştır. Sonuç olarak POM'ların n tipi yarıiletken özellikleri ile bu tip çalışmalar için umut verici malzemeler olduğu gözlemlenmiştir.

**Anahtar Kelimeler:** OLED, Güneş hücresi, n tipi yarıiletken, Polioksometalat

# ABSTRACT

## Ph.D THESIS

## SYNTHESIS of FUNCTIONAL POLYOXOMETALATES (POM) and INVESTIGATION of APPLICABILITY of THIN-FILM ELECTRONIC CIRCUITS

**Yasemin TORLAK**

**THE GRADUATE SCHOOL OF NATURAL AND APPLIED SCIENCE OF SELÇUK UNIVERSITY**
**THE DEGREE OF DOCTOR OF PHILOSOPHY**
**IN CHEMİSTRY DEPARTMENT**

**Advisor: Prof. Dr. Mustafa ERSÖZ**
**Doç. Dr. Mahmut KUŞ**

**2016, 90 Pages**

**Jury**
**Prof. Dr. Mustafa ERSÖZ**
**Doç. Dr. Cem TOZLU**
**Doç. Dr. Haluk BİNGÖL**
**Doç. Dr. Gülşin Arslan**
**Doç. Dr. İ. Hilal GÜBBÜK**

As known, POMs show high efficiency, easy manufacturability and lower costs, thus, Polyoxometalates has recently become the subject of research in electronics technologies. POM materials show superior electrochemical behavior and application opportunities in optoelectronic technology made them attract a lot interest in this kind of materials. In this thesis study; the synthesis and characterizations of with functional polyoxometalates and geometry has not been reported previously made of organic light emitting diode (OLED) and the availability of materials in solar cells as electron transfer was investigated. In this study, different POM types (one and three lacunary of different Keggin structure polyoxotungstate (B-1,2,3,15,16,17) and polyoxomolibdate (B-1 Mo) were synthesized. Structural characterization of optical and electrochemical properties are examined besides also detailed and determining energy levels were determined performance in OLED and solar cells in the appropriate geometry. When OLEDs are used POMs as an electron transport layer has been observed to increase by 50-60% of the light brightness. In solar cell studies; P3HT mixture of POM preparation used instead of PCBM is performed in practice. As a result, the n-type semiconductor properties of POMs with such promising materials for work that has been observed.

**Keywords:** OLED, Solar cell, n-type semiconductor**,** Polyoxometalate

# ÖNSÖZ

Doktora çalışmalarım boyunca benden hiçbir yardımı esirgemeyen saygı değer tez danışmanım sayın Prof. Dr. Mustafa ERSÖZ'e teşekkürü bir borç bilirim. Tez çalışmalarım sırasında göstermiş olduğu sabır, kolaylıklar ve bilimsel çalışmanın temellerini öğrettiği için ikinci tez danışmanım sayın Doç. Dr. Mahmut KUŞ'a teşekkür ederim.

Eğitimim sırasında laboratuvar çalışmalarımda yardımcı olan ve desteğini esirgemeyen arkadaşlarıma ve ILTEK çalışanlarına teşekkür ederim.

Selçuk Üniversitesi BAP 14201047 nolu projesi ve TÜBİTAK'a (2211-C "Öncelikli Alanlara Yönelik Yurtiçi Doktora Burs Programı") teşekkür ederim.

Bu güne kadar, büyük sabır göstererek bana maddi manevi her türlü desteği veren biricik eşim İlker TORLAK'a can-ı gönülden teşekkür ederim.

Son olarak da, bu günlere gelmemde büyük pay sahibi olan, hiçbir zaman desteklerini esirgemeyen değerli annem, babam ve kız kardeşlerime şükranlarımı sunarım.

Yasemin TORLAK
KONYA-2016

# İÇİNDEKİLER

**ÖZET** ..... **iv**

**ABSTRACT** ..... **v**

**ÖNSÖZ** ..... **vi**

**İÇİNDEKİLER** ..... **vii**

**SİMGELER VE KISALTMALAR** ..... **ix**

**1. GİRİŞ** ..... **1**

1.1. Polioksometalatların tarihi ..... 2
1.2. Polioksometalatların sınıflandırılması ..... 3
1.2.1. İzopolianyonlar (IPA) ..... 3
1.2.2. Heteropolianyonlar (HPA) ..... 3
1.2.3. Molibden mavisi ve molibden kahverengisi temelli POM kümeleri ..... 4
1.3. İso- ve heteropolioksometalat yapıları ..... 4
1.4. Polioksometalatların genel sentez yöntemleri ..... 5

**2. KAYNAK ARAŞTIRMASI** ..... **17**

2.1. POM'ların işlevsel hale getirilmesi ..... 17
2.2. Keggin Polianyonlarının ince film elektronik devrelerde uygulamaları ..... 18

**3. MATERYAL VE YÖNTEM** ..... **23**

3.1. Kimyasallar ve çözücüler ..... 23
3.2. Yöntem ..... 23
3.2.1. Schlenk yöntemi ile Polioksometalat sentezi ..... 23
3.2.1.2. $\alpha$-$K_{7-x}(Na_xPW_{11}O_{39})_4H_2O$ bileşiğinin sentezi (B-1) ..... 25
3.2.1.3. $\alpha$-$K_{7-x}(Na_xPWMo_{11}O_{39})_4H_2O$ bileşiğinin sentezi (B1-Mo) ..... 26
3.2.1.4. $\alpha$-$K_9PW_9O_{34}.16H_2O$, A bileşiğinin sentezi (B-2) ..... 26
3.2.1.5. $\alpha$-A-$(nBu_4N)_3[PW_9O_{34}(tBuSiOH)_3]^-0.5MeCN_2$ bileşiğinin sentezi (B-3) ..... 26
3.2.1.6. $Cl_3(Ge(CH_2)_2COOH)_4$ bileşiğinin sentezi (B-13) ..... 27
3.2.1.9. 1-(4-İyodofenil)-3,3-dietiltriazen bileşiğinin sentezi (B-16) ..... 28
3.2.1.10. $(Nbu_4)_3[PW_9O_{34}(t\text{BuSiO})_3Ge(CH_2)_2C(O)NHCH_2C{\equiv}CC_6H_4N_3Et_2]$ bileşiğinin sentezi (B-17) ..... 28

**4. ARAŞTIRMA SONUÇLARI VE TARTIŞMA ..... 30**

4.1. Sentezlenen bileşiklerin yapısal analizlerine ilişkin sonuçlar ..... 30
4.2. Kullanılan Cihazlar ..... 30
4.3. Sentez ve karakterizasyon ..... 30
4.3.1. Infrared (FT-IR) spektroskopisi sonuçları ..... 30
4.3.1.2. NMR (Nükleer Manyetik Rezonans) spektroskopisi sonuçları ..... 38
4.3.1.3.1. CV (Döngüsel Voltametri) sonuçları ..... 46
4.3.1.4. UV-VIS (Ultraviole-Visible) spektroskopisi sonuçları ..... 48
4.3.1.5. TGA (Termogravimetrik Analiz) sonuçları ..... 49
4.3.1.6. Taramalı elektron mikroskobu (SEM) analizi sonuçları ..... 50
4.3.1.7. Atomik kuvvet mikroskobu – Kelvin prob mikroskobu (AFM – KPM) ..... 51
4.4. İşlevsel Polioksometalatların optoelektronik uygulamaları (Güneş hücresi ve OLED Denemeleri) OLED aygıtının hazırlanma basamakları ..... 53
4.5. Güneş hücrelerinin hazırlanma basamakları ..... 56
4.6. OLED aygıt deneme sonuçları ..... 59
4.7. Güneş hücresi sonuçları ..... 62

**5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER ..... 69**

5.1 Sonuçlar ..... 69
5.2 Öneriler ..... 70

**KAYNAKLAR ..... 72**

**EKLER ..... 78**

EK-1 ..... 78

**ÖZGEÇMİŞ ..... 78**

EK-2 YAYINLAR ..... 79

# SİMGELER VE KISALTMALAR

## Simgeler

| | |
|---|---|
| $^oC$ | : Santigrat derece |
| Al | : Alüminyum |
| $Al_2O_3$ | : Alüminyum oksit |
| eV | : Elektron volt |
| Ge | : Germanyum |
| Mg | : Magnezyum |

## Kısaltmalar

| | |
|---|---|
| AFM | : Atomik kuvvet mikroskobu |
| AC | : Alternatif akım |
| AMOLED | : Aktif matris organik ışık yayan diyot |
| Cd | : Kandela |
| $Cm^2$ | : Santimetre kare |
| SEM | : Taramalı elektron mikroskobu |
| PVD | : Fiziksel buhar biriktirme |
| LED | : Işık yayan diyot |
| V | : Volt |
| rpm | : Dakikada dönme sayısı |
| s | : Saniye |
| nm | : Nano metre |
| OFET | : Organik alan etkili transistör |
| OLED | : Organik ışık yayan diyot |
| OPV | : Organik fotovoltaik hücre |
| POM | :Polioksometalat |
| DD | :12 karbon zincirli diamin |
| P3HT | : Poli(3-hekziltiyofen-2,5-dil) |
| PCBM | : [6,6]-fenil-C61-bütirik asit metil ester |
| PEDOT:PSS | : Poli(3,4-etilendioksityofen):Poli(stirensülfonat) |
| PFO | : Poli-floren |
| PPV | : Poly-fenilen vinilen |
| PVP | : Polivinilprolidon |
| m | : Metre |
| $m^2$ | : Metre kare |
| mg | : Miligram |
| HOMO | : En yüksek enerjili doldurulmuş moleküler orbital |
| LUMO | : En düşük enerjili boş moleküler orbital |
| ITO | : İndiyum-kalay-oksit |
| µm | : Mikro metre |

# 1. GİRİŞ

Çok yönlü ve değişik yapılar içeren M = V, Nb, Ta, Mo, W gibi ilk geçiş metalleri ile oluşturulan bileşikler Polioksometalatlar olarak tanımlanmaktadır. Polioksometalatlar (POM) 19. yüzyılın başlarından beri bilinmektedir ve bu sınıfın bilinen ilk bileşiği $(NH_4)_3PMo_{12}O_{40}$'dır. Geçiş metallerinin ilk bölümünde bulunan elementlerin okso küme bileşikleri, hızlı büyüyen bileşik sınıfları içinde yer alır. Yapısal açıdan polioksometalatlar, genellikle, bir veya daha fazla sayıda oksijen atomu ile köprü konumuna sahip anyonik formdaki geçiş metallerinin okso bileşikleridir. Lindqvist, Anderson, Keggin ve Dawson tipindeki Polioksometalat bileşikleri en bilinen okso bileşikleri arasındadırlar. Polioksometalatlar (POM) poliatomik bir iyondur (genellikle anyon) ve birbirlerine oksijen köprüsüyle bağlı üç veya daha fazla sayıda geçiş metal iyonundan oluşmaktadırlar. POM bileşikleri çok güçlü elektron alma-verme özelliğine sahip olduğundan organik moleküllerle etkileşerek farklı özellikte türevler oluşturma özelliğine sahiptirler. Polioksometalat bileşiklerinin aktivitesini arttırmak için organik moleküllerle modifiye edilmektedirler. Bu çalışmada polimerik yapıdaki organik-inorganik kovalent bağlı hibrit bileşiklerinin sentezi için Keggin tipi POM bileşiği kullanılmıştır. Son zamanlarda modern yüksek çözünürlüklü ve ileri teknoloji ürünü cihazların bulunması bu tür bileşiklerin sayısını arttırmıştır. Son yirmi-yirmibeş yılda rapor edilen POM içeren bileşiklerin (kimya, fizik, biyoloji ve malzeme bilimi/mühendisliği) bilimsel yayınlarının sayısı, hızla artış göstermektedir.

En az iki metal içeren karışık oksitler (Schimanke ve ark., 2005; Landau ve ark., 2005) ve inorganik bileşikler sınıfından olan Polioksometalatlar (Kamata ve ark., 2011); kataliz, biyokimya, moleküler manyetizm ve gelişmiş malzeme bilimi, kromojenik maddelerin hazırlanması (Baeck ve ark., 2004) ve heterojen kataliz alanında çok fazla sayıdaki uygulamalarda kullanılmaktadır. Bu malzemeler, farklı metallerin bağıl oranı ve fonksiyonelleştirilmesiyle istenen özelliğinin ayarlanabilmesi yanında reaktivitesi, ışık absorpsiyonu vb. özellikleri ile oldukça dikkat çekmektedir. Ancak, elde edilmeleri sırasında kullanılan püskürtme ve CVD yöntemleri gibi atomik seviyede homojen olarak metal düzenlemesi temeline dayanan tekniklerde bazı problemlere neden olabilmektedir (Kunert ve ark. 2004). Bu problemlerin çözümü için oksit yüzey ve substratlar arasındaki etkileşim ile POM'ların katalitik uygulamalarda kullanılması için "moleküler ölçek" model oluşturulmaktadır (Masure ve ark., 1989; Mizuno, 1994). Birçok araştırma grubu, daha kontrollü olarak, istenilen büyüklükte ve temel düzende

bu moleküllerin sentezleri ile dünya çapında uzmanlaşmış ve bu malzeme üzerine eğilmişlerdir (Gouzerh ve Proust, 1998). Malzeme geliştirilirken karşılaşılan sorunlardan biri, organometalik başlangıç maddelerinin hava ve suya genelde duyarlı olması, bunun yanında organik çözgenlerde çökelme eğilimleridir (Gouzerh ve Proust, 1998; Proust ve ark., 1993). Bu tip sorunların çözümü için basit organik parçaların tamamlanmamış okso kümeler üzerine aşılanması farklı bir metod olarak önerilmiştir (Proust ve ark., 2008). Çok az karşılaşılmasına rağmen, yapı taşlarının hidrotermal sentezleri de başka bir alternatif olarak öne sürülmüştür. POM yapılarındaki organometalik kısımlar oldukça dikkat çekmektedir. Çünkü bu kısım, moleküle yeni reaktiflik verebilme özelliği ile tüm diğer inorganik türevlerine göre farklı özellikler katmaktadır (Gouzerh ve Proust, 1998; Proust ve ark., 1993; Proust ve ark., 2008; Oshihara ve ark., 2001; Dolbecq ve Secheresse, 2002; Süs-Fink ve ark., 1998). Polioksometalatlar (POM) ile ilgili ilk veriler Berzelius'a (1826) kadar uzanır. Bu tür bileşikler, Werner ile diğer saygın koordinasyon kimyacılarına meydan okuyan önemli kavramsal ve deneysel unsurlar içerirler (Dolbecq ve ark., 2010). Hem patent hem de literatürlerdeki araştırmaların çoğu POM'ların katalitik aktivitelerini veya onların tıptaki uygulamalarını (örneğin virüs önler ve tümör önler aktivitesi gibi) kapsamaktadır (Long ve ark., 2010).

### 1.1. Polioksometalatların tarihi

d-orbitalinde elektron taşıma özelliğine ve yüksek oksidasyon haline sahip ilk geçiş metalleri (V, Nb, Ta, Mo, W)'nin metal-oksijen kümeleri Polioksoanyonlar ya da Polioksometalatlar (POM) olarak isimlendirilir (Gouzerh ve Proust, 1998). Polioksometalatlar, çekirdekleri, boyutları ve şekilleri açısından birbirinden farlılık göstermektedir. Polioksometalatlar $\{MO_X\}$ polihedra (çok yüzlü) şeklinde birbirleriyle küme (cluster) oluşturmaktadır, M; genel olarak yüksek oksidasyon basamağına sahip VlV, V, MoVl veya WVl d-blok elementidir (Dolbecq ve ark., 2010). 1826 yılında Berzelius tarafından bu sınıfın ilk bileşiği bularak ($PMo_{12}O_{40}^{3-}$ anyonunun amonyum tuzu) tarihe geçmiştir. Keggin ise 1934 yılında fosfotungustik anyon yapısını belirlemiş ve uzun yıllar boyunca bu bileşiklere ilişkin gelişmeler sadece laboratuar çalışmaları olarak kalmıştır. 1970'li yılların sonuna doğru dünyanın pek çok yerinde araştırma grupları tarafından ortaya konularak aydınlatılmıştır (Putaj ve Lefebyre, 2011). Bu

türler yaklaşık iki yüzyıldır bilinmelerine rağmen temel bilim uygulamalarında hala dikkat çekmektedir.

Bu Polioksometalat kümeleri, fiziksel ve kimyasal özellikleri açısından benzersiz ve kendine has üstün özelliğe sahip olan yeni maddelerin oluşumunda kullanılmaktadır (Long ve ark., 2010). Polioksometalatlar, elektrokimya, fotokromizm, biyokimya (elektron taşıma inhibisyonu) manyetizma, kataliz, tıp, gibi birçok alanda kullanılmaktadır (Pope ve Müller, 1991). POM'lar organik-inorganik hibritler materyaller konusunda özellikle son 10 yılda çok fazla ilerleme kaydetmiştir (Pope ve Müller, 1991; Dolbecq ve ark., 2010).

### 1.2. Polioksometalatların sınıflandırılması

Polioksometalatlar genel olarak üç gruba ayrılır.

#### 1.2.1. İzopolianyonlar (IPA)

Yüksek oksidasyon değerlikli Grup 5 veya Grup 6 geçiş metal iyonlarının sadece tek çeşit ($d_0$ metal katyonları) oksitleridir. $[M_mO_y]^{q-}$ şeklinde formüllendirilmekte ve izopolioksometalatlar olarakta isimlendirilmektedir (Liu ve Tang, 2010; Vilà-Nadal ve ark., 2009).

#### 1.2.2. Heteropolianyonlar (HPA)

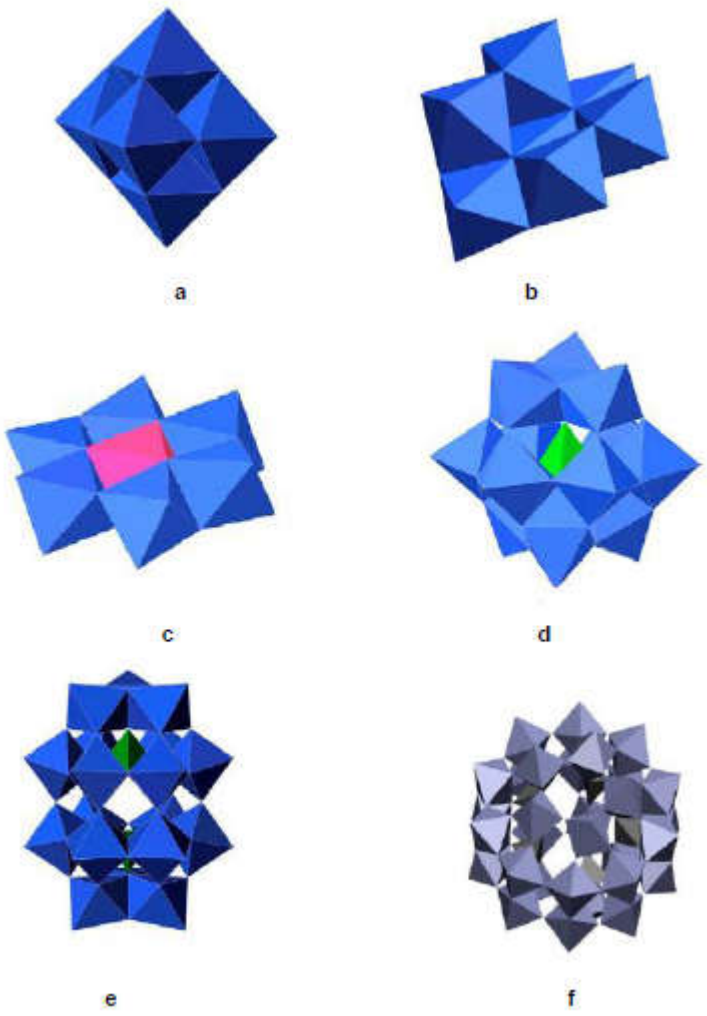
Heteropolianyonlar $[X_rM_mO_y]^{q-}$ şeklinde formüllendirilirler. (Burada X heteroatom olarak tanımlanır; bir veya birden çok p, d, f-blok elementi içeren "heteroatom" olarak gösterilmektedir). Ayrıca diğer iyonları da içermektedir (Vilà-Nadal ve ark., 2009; Rhule ve ark., 1998). "Ek atomlar" olarak adlandırılan yapıda tek tip geçiş metal atomunun yüksek atomik oranını ve heteroatomların diğer türlerinin daha küçük oranını içeren farklı türde heteropolianyonlar bulunmaktadır. Bazı metal olmayan element ile birlikte Geçiş metalleri ve 60'dan fazla metal olmayan element dahil olmak üzere, heteroatom olarak işlev yapabilmektedir (Liu ve Tang, 2010).

### 1.2.3. Molibden mavisi ve molibden kahverengisi temelli POM kümeleri

POM kümelerine ilk örnek olarak 1783 yılında Scheele tarafından bildirilen molibden mavisi türleri verilebilmektedir. Bu türler tanımlanacak olursa, molibden mavisi çözeltisinden kristali oluşturan halka şeklinde çok çekirdekli küme bileşikleridir. Müller ve arkadaşları tarafından 1995 yılından sonra bu kümelerin sentezi yapılarak yapısal karakterizasyonu hakkında yorum getirilmiştir. Yapısal olarak 30 tane $[MoV_2O_4(CH_3COO)]^+$ bağlayıcı grupla birleşen bir hedronun köşelerini belirleyen 12 pentagonal $\{(Mo)Mo_5O_{21}\}$ grup tarafından oluşmaktadır (Müller ve ark., 1995). pH değerinin değişimi, artan indirgeyici ajan miktarı ve beraberinde asetat ligandlarının katılımıyla $\{Mo_{132}\}$ küresel kümenin oluşumunu kolaylaştırmaktadır (Long ve ark., 2010). Aynı zamanda Müller tarafından ilk küresel nanoyapılı Keplerat küme bileşiğinin yapısı $\{Mo_{132}\}$ $[Mo_{132}O_{372}(CH_3COO)_{30}(H_2O)_{72}]$, 1998 yılında keşfedilmiştir.

## 1.3. İso- ve heteropolioksometalat yapıları

Genel olarak bilinen Polioksometalatların yapıları Şekil 2.1'de gösterilmiştir. Lindqvist türde POM yapısı (Şekil 2.1a) $[M_6O_{19}]^{n-}$ formülüne sahiptir. 4d ve 5d polianyon oluşturan metal iyonları hem (NbV, TaV, MoVI ve WVI) çeşitlerinden birini kapsamakta hem de Grup 5 ve Grup 6 metallerinin karışımını içeren bileşikleri de içermektedir (Liu ve Tang, 2010). Lindqvist polianyonlarda bulunan 19 oksijen atomu üç gruba ayrılır: Tek bir metal atomuna bağlı altı adet terminal oksijen atomu ($O_t$), oniki μ2 köprü oksijen atomu ($O_b$), merkezi bir oksijen atomu ($O_c$) ise altı metal atomuyla çevrilidir. Ayrıca her bir metal atomu bir terminal oksijen ve 4 farklı oksijen atomuyla birbirine bağlanmış biçimdedir (Bannani ve ark., 2007).

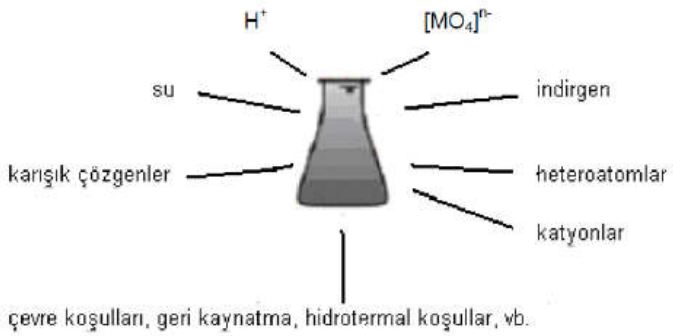



**Şekil 1.1**. Farklı polioksometalatların basit polihedral gösterimleri a. $[M_6O_{19}]^{n-}$ (Lindqvist yapı), b. $[Mo_7O_{24}]^{6-}$, c. $[XM_6O_{24}]^{n-}$ (Anderson yapı), d. $[XM_{12}O_{40}]^{n-}$ (Keggin yapı), e. $[X_2M_{18}O_{62}]^{n-}$ (Dawson yapı) [24]. f. $[XP_5W_{30}O_{110}]$ (Preyssler yapı) (López ve ark., 2011).

## 1.4. Polioksometalatların genel sentez yöntemleri

Polioksometalatlar tek çekirdekli metalat türleri ve çoklu oksitler arasında geniş bir aralığı kapsar. Heteroatom şablonlar, heterometalik merkezler, tamamlanmamış yapı blokları, protonasyon durumu, katyonlar ve ligantların hepsi tüm yapıyı önemli ölçüde etkilemektedir. Yapı ilkeleri tamamen deneysel olarak temellendirilmiştir ve sentezlerde metalatların pH'a bağlı özelliklerinin değerlendirilmesinde sıklıkla temel başlangıç noktası olmaktadır (Long ve ark., 2010). Genellikle bu özellikler, çeşitli molibdat ve tungstat oksoanyonları içeren (Vanadatlar yüksek pH'larda senteze eğilimlidir) sulu çözeltinin asitlendirmesinden oluşan, POM merkezli basit kümeleri üretmek için kullanılmaktadırlar. POM sistemleri binlerce kombinasyonda olası yapısal şekillere sahip kompleks yapılar olmaları nedeniyle, her bir yapı taşı, mümkün izomerleri

uygulama alanı bulabilmektedir. Fonksiyonel olarak yeni bir POM grubu üretmenin yolu, bir ya da birkaç adım gerektiren çok basit sentez uygulamalarıdır (Şekil 2.2). Örneğin, bir sodyum molibdat çözeltisinin asitlendirilmesi, çözeltinin pH'ının azalması, çekirdekliliğinin artması metal oksit parçalarını meydana getirecektir. Bunun anlamı geleneksel olarak POM kümelerinin su ortamında sentezlerinin standart olduğu ve basit metal katyonların varlığında gerçekleşebildiğidir. Bununla birlikte bu yaklaşım organik katyonlara ve çözgen sistemi örneğin su/$CH_3CN$ karışımı gibi sulu/organik çözgen karışımına kadar genişletilebilmektedir (Long ve ark., 2010).




**Şekil 1.2**. Çok parametreli tek-adım yöntemi kullanarak, yeni POM kümelerinin sentezi/izolasyonunda sıklıkla ayarlanabilir parametreler (Long ve ark., 2010).

Yeni POM kümelerinin sentezindeki çok önemli değişkenler;

**1)** Konsantrasyon / Metal oksit anyonun türü

**2)** pH ve asidin türü,

**3)** İyonik kuvvet (elektrolitin tipi ve konsantrasyonu),

**4)** Heteroatom türü / konsantrasyonu,

**5)** Eklenen ligantların varlığı,

**6)** İndirgen madde (özellikle molibden sistemleri olduğu durumlarda),

**7)** Reaksiyon ısısı ve işlemler gibi diğer ana parametreler (örn: mikrodalga, hidrotermal, geri kaynatma

Polioksometalatların (POM) elektronik ve optoelektronik devreler üzerindeki etkileri konusunda birçok çalışmalar yapılmış ve halen bu çalışmalar devam etmektedir.

Son yıllarda POM'lar, katı fazdaki çeşitli optik, elektriksel, fotoelektrik ve manyetik özellikleri nedeniyle, akademik ve endüstriyel araştırmalarda çok büyük ilgi uyandırmıştır. Bu malzemelerin kullanımı, fabrikasyonu toksik olmadığından ve üretimi daha ucuz hale getirdiğinden, POM bazlı elektronikler modern teknolojide önemli bir kilit taşı haline gelmiştir. POM'lar sensörler, güneş hücreleri, alan etkili transistörler, optik veri depolayıcıları, organik elektrolüminesans cihazlar ve daha bir çok alanda uygulama imkanı bulmuştur (Yang ve ark., 2012; Horng ve Meng, 2011; Leona ve ark., 2013; Palilis ve ark., 2013; Tountas ve ark., 2016).

POM'ların genel uygulamaları Şekil 1.3'te uygulama alanına göre kategorilere ayrılmıştır (Katsoulis, 1998).




**Şekil 1.3**. POM'ların uygulamalarının sınıflandırılması.
(Kataliz ve tıp alanında kullanımları hariç bir gruplandırma yapılmıştır)

POM içeren bileşiklerin sayıları rasyonel sentez metotlarıyla arttırılabilmektedir. Bu elzem moleküler özellikler; kendine has molekül yapıları, büyüklük, biçim, yük yoğunluğu, redoks potansiyeli, asitlik ve çözünürlük gibi özelliklerdir. Karşıt iyon seçimini doğru yaparak POM'ların sulu ortamdan hidrokarbonlara kadar geniş bir çözücü yelpazesi içerisinde çözünürleştirilebilmeleri mümkündür.

Moleküler elektronik sistemlerde görülen gelişmeler organik moleküllerin elektron transfer özelliklerini arttıracak moleküler yapıların sentezlenmesi gerekliliğini ortaya çıkarmıştır. Moleküllerin elektron donör-akseptör grupları arasında enerji ve elektron transferinin yanında fotoaktif olan maddenin bir redoks aktif madde ile elektron alışverişi yapabilme özelliği de uygulamalar açısından önem kazanmıştır.

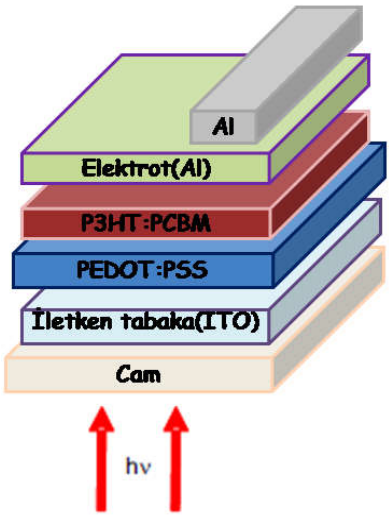
**1.5. Güneş hücreleri**

İlk fotovoltaik etki, 1839 yılında Becquerel'in elektrolit üzerine düşen ışığa bağımlı olarak, elektrotlar arasındaki gerilim değiştiğini gözlemlemesiyle ortaya çıkmıştır. Fotovoltaik etkinin keşfinden sonra katı ve sıvı malzemeler üzerinde birçok çalışma yapılmıştır. 1914 yılına kadar ancak % 1 verimliliğe ulaşan fotovoltaik piller, 1954 yılında Chapin ve arkadaşlarının silikon piller üzerine yaptıkları çalışmalarla %6 verimliliğe ulaşmışlardır ve bu buluştan sonra fotovoltaik çalışmalar üzerine eğilim iyice artmıştır (Becquerel, 1839; Chapin ve ark., 1954). Günümüze kadar fotovoltaik etki ve Güneş hücreleri üzerine birçok çalışmalar yapılmıştır. Bu çalışmalar kapsamında, organik, hibrid ve boya duyarlı Güneş hücrelerinde % 12'lere, inorganik Güneş hücrelerinde % 27.6 ve son olarak % 44.7 ile en yüksek verimlere ulaşılmıştır. Güneş hücreleri yarı iletken diye tabir ettiğimiz maddelerden oluşur. Bu yarı iletken malzemeler yasak enerji aralığı ile ayrılan valans bandı ve iletkenlik bandını içerirler. Bu yasak enerji aralığına, yarı iletken tarafından eşit veya daha büyük enerjili bir foton soğurulduğunda enerjisini valans bandındaki bir elektrona vererek, elektronun iletkenlik bandına çıkmasını sağlayarak elektron-boşluk çifti oluşturmaktadır. Bu olay, p-n eklem Güneş hücresinin ara yüzeyinde meydana gelmiş ise elektron-boşluk çiftleri buradaki elektrik alan tarafından birbirlerinden ayrılır. Bu şekilde Güneş hücresi, elektronları n bölgesine, boşluklarıda p bölgesine iten bir pompa gibi çalışır. Birbirlerinden ayrılan elektron-boşluk çiftleri, güneş pilinin uçlarında iyi yönde bir güç çıkışı oluştururlar. Bu süreç yeniden bir fotonun hücrenin yüzeyine çarpmasıyla aynı şekilde devam eder. Başka bir deyişle; Güneş hücreleri, yarı iletken malzeme vasıtası ile ışığı doğrudan elektrik akımına çeviren araçlardır. Güneş hücresi yarı iletken bir diyot gibi çalışarak güneş ışığının taşıdığı enerjiyi iç fotoelektrik reaksiyonu ile doğrudan elektrik enerjisine dönüştüren devrelerdir (Dimroth ve ark., 2014).

Güneş hücreleri çok farklı şekillerde sınıflandırılabilmekle beraber aşağıda yapısına ve kullanılan malzemelere bağlı olarak farklı başlıklar halinde incelenmiştir.

### 1.5.1. Organik Güneş hücreleri

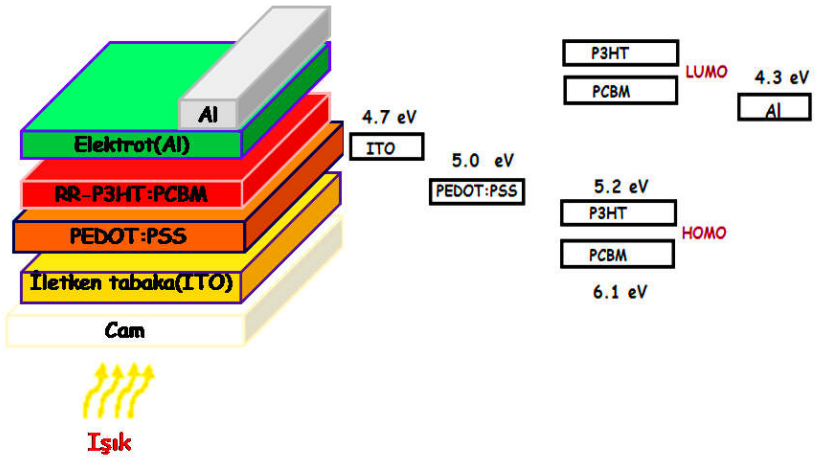
Aktif tabakaların tamamının yarı iletken organik polimerlerden veya küçük moleküllerden oluştuğu Güneş hücreleridir. İlk olarak Tang tarafından çift tabaka halinde perilen ve fitalosiyanin türevlerinden oluşan yapı literatüre kazandırılmış ilerleyen yıllarda Sariciftci ve arkadaşları tarafından polimer-küçük molekül karışımlarından elde edilen polimer Güneş hücreleri rapor edilmiştir. Organik Güneş hücreleri'ni oluşturan aktif tabakalar ayrı katmanlar halinde kaplanabildiği gibi, birbiri ile karıştırılıp tek katman olarakta kaplanabilmektedir. Günümüze kadar organik Güneş hücrelerinden maksimum % 12 verim elde edilmiştir. Şekil 5'te P3HT:PCBM organik Güneş hücresi şematik olarak gösterilmiştir (Tang ve Ark, 1986; Sariçiftci ve ark., 1993).




**Şekil 1.4.** Örnek bir organik (P3HT:PCBM) Güneş hücresi şematik gösterimi (Tang ve Ark, 1986; Sariçiftci ve ark., 1993)

Organik Güneş hücreleri; maliyetin düşük olması, kolay üretilebilmesi ve esnek, farklı altlık malzemeleri kullanılarak hazırlanabilmesi gibi özelliklerinden dolayı oldukça dikkat çekmiştir. Sıklıkla konjuge bir polimer olan ve yüksek elektron ilgisinden dolayı [6,6]-fenil-C61-bütirikasit metil esteri (PCBM) ve kırmızı bölgede 650 nm'ye kadar uzanan geniş soğurma aralığına sahip poli (3-hekzil tiyofen) (P3HT) yaygın olarak

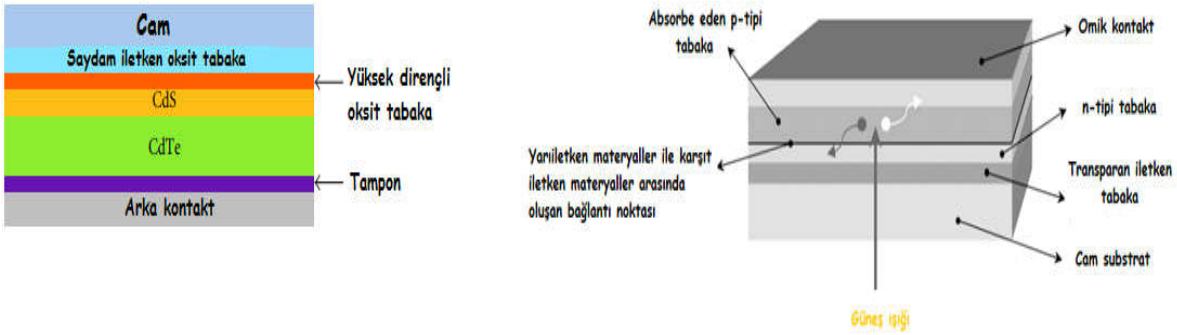
kullanılmaktadır. Tipik organik fotovoltaik aygıt ve buna bağlı olan malzemelerin enerji seviyeleri (eV) Şekil 6'da gösterilmiştir (Ourida ve ark., 2011). Verimlerinin hala % 5'ten daha az olduğu bilinmekle birlikte devre hazırlığındaki karışım oranlarının, aktif tabaka morfolojisini etkileyen faktörlerin rol aldığı da bilinmektedir.




**Şekil 1.5.** Organik Güneş hücresi ve enerji band diyagramı (Ourida ve ark., 2011)

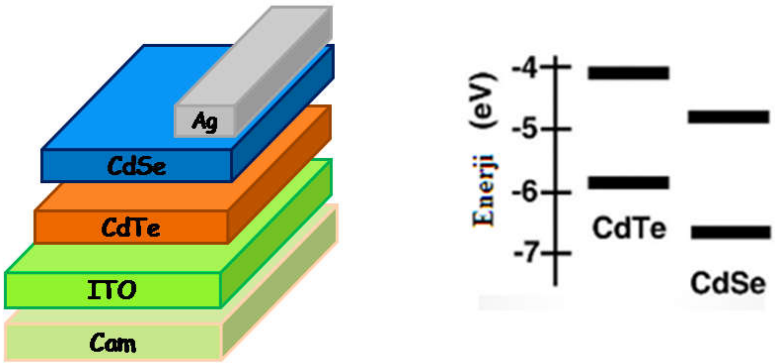
### 1.5.2. İnorganik Güneş hücreleri

Aktif tabakaların tamamının inorganik maddelerden oluştuğu Güneş hücreleridir. Silikon, CdTe, CuInGaSe, CuInSe, CuInS, $Cu_2ZnSnS_4$ vb. gibi birçok çeşitleri vardırve literatürde hali hazırda ticari olarak kullanılan en verimli Güneş hücreleridir. Son yıllarda, doğada bol bulunan elementlerden oluşması, bant aralıklarının ideal olması ve yüksek absorbsiyon katsayısından dolayı $Cu_2ZnSnS_4$ maddesi üzerine çalışmalar yoğunlaşmıştır. Şekil 7'de örnek bir CdTe/CdS inorganik Güneş hücresi şematik olarak gösterilmiştir (Slaoui ve ark., 2007).




**Şekil 1.6.** Örnek bir CdTe/CdS inorganik Güneş hücresinin şematik gösterimi (Slaoui ve ark., 2007)

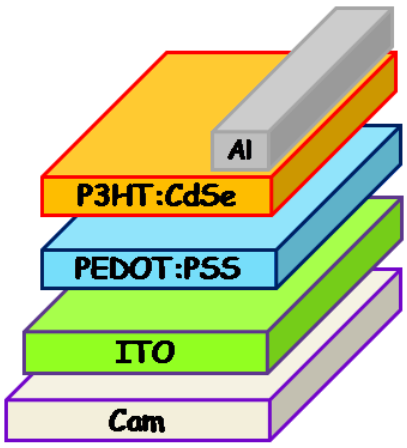
Şekil 8'de görülen Güneş hücresi geometrisi sadece inorganik yarıiletkenlerden oluşmuş organik güneş pillere göre daha dayanıklı olduğu bilinmektedir **(**Gur ve ark., 2005)




**Şekil 1.7.** Tamamen inorganik materyallerden oluşan Güneş hücresi ve enerji band diyagramı **(**Gur ve ark., 2005)

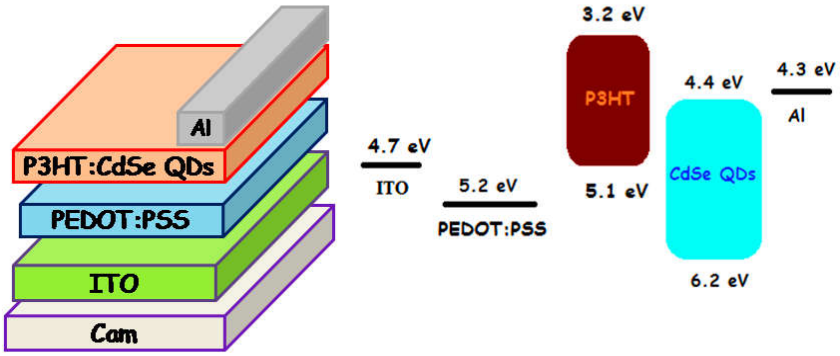
### 1.5.3. Hibrid Güneş hücreleri

Organik ve inorganik maddelerin aynı anda aktif tabakaları oluşturduğu Güneş hücreleridir. Diğer bir deyişle, pili oluşturan p ve n tipi malzemelerin birisinin organik diğerinin inorganik madde olduğu Güneş hücreleridir. Hali hazırda verimleri düşüktür ve ağır metal içermeleri bir dezavantaj teşkil etmektedir. Şekil 9'da P3HT:CdSe hibrid Güneş hücresi şematik olarak gösterilmiştir (Fu ve ark., 2012).




**Şekil 1.8.** P3HT:CdSe karışımından oluşan örnek bir hibrid Güneş hücresinin şematik gösterimi (Fu ve ark., 2012)

Hibrit Güneş hücreleri polimer matriks içinde kuantum nanokristallerin kullanıldığı organik-inorganik Güneş hücreleridir. Organik polimer malzemeler ile inorganik yarıiletken nanopartiküllerin eşsiz özelliklerini birleştirerek "hibrit güneş pili" (HSC) olarak adlandırılmıştır. Düşük maliyetli sentezi, işlenebilirliği ve ince film cihazların çok yönlü üretimi gibi özellikler bu pilleri cazip hale getirmiştir.




**Şekil 1.9.** Hibrit Güneş hücresinin şematik gösterimi ve enerji band diyagramı (Fu ve ark., 2012)

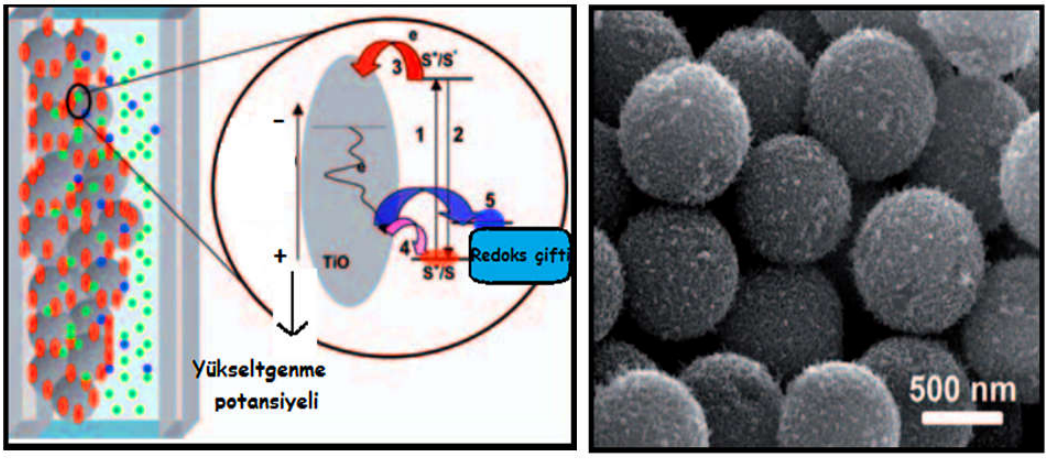
Şekil 10'da görülen bu yapılarda sayaç elektroda boşluk taşıyan PEDOT:PSS gibi bir polimerik iletken tabaka ve transparan yarı iletken oksit (ITO) tabaka bulunmaktadır. Organik malzemeler bir akseptör olarak oluşan boşluklarla ışığı absorplarken inorganik maddeler elektron taşıyıcı donör olarak hareket ederler. Işıkla uyarılmasıyla oluşturulan ara yüzeyde yük taşıyıcılar birbirinden ayrılır ve yüksek elektron ilgisine sahip yarıiletken nanokristal tarafına; boşluklar ise daha düşük iyonlaşma potansiyeline sahip elektron verici organik polimer tarafına gitmektedir (Günes ve ark., 2008).

Polimerler içerisindeki küresel CdSe QD (kuantum dot)'lerinin kullanıldığı hibrit Güneş hücreleri ilk kez 1996'da rapor edilmiş ve pil veriminin yaklaşık % 0.1 bulunmuştur.

Bununla birlikte CdSe (Ginger ve ark., 1999; Huynh ve ark., 2002), CdTe (Gur ve ark., 2005), $CuInS_2$ (Arıcı ve ark., 2003) gibi inorganik yarıiletkenler kullanarak nanogeçirgen metal oksit elektrotlar veya nanokristal/konjuge polimer karışımı yaklaşımlarıyla hibrit Güneş hücreleri çalışılmış ve QD'lerin kristal şeklini, birçok ligand ve QD kalınlığını değiştirerek verimin % 3,0' e kadar arttığı gözlenmiştir (Fu ve ark. 2012). Fotoaktif tabaka malzemelerin farklı kombinasyonları da kullanılarak daha fazla verimliliğe sahip olunduğu bilinmektedir (Günes ve ark., 2008).

### 1.5.4. Boya duyarlı Güneş hücreleri

Boya duyarlı Güneş hücreleri ilk olarak Gratzel ve arkadaşları tarafından rapor edilmiştir. Sıvı bir elektrolit, organometalik boya ve $TiO_2$ katmanlardan oluşan bir geometriye sahip olan Güneş hücresi çeşididir. (Arıcı ve ark., 2003). Günümüzde Gratzel ve ekibi tarafından % 13 verime ulaşılmıştır (O'regan ve ark., 1991). Sıvı elektrolitin getirdiği olumsuzluklar yüzünden katı elektrolit ihtiva eden geometriler üzerine yoğun çalışmalar sürmektedir. Şekil 11'de örnek bir boya duyarlı Güneş hücresi şematik olarak gösterilmiştir.

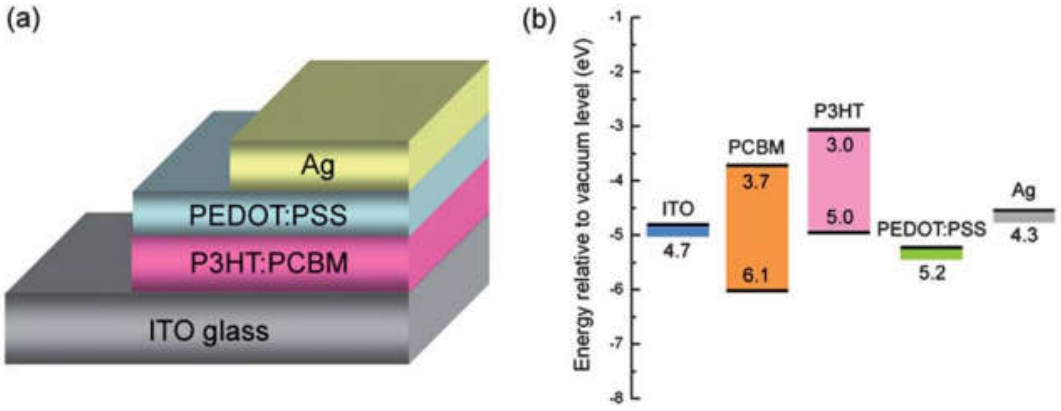



**Şekil 1.10.** Örnek bir boya duyarlı Güneş hücresinin şematik gösterimi (sol) ve $TiO_2$'nin poröz yapısı (sağ) (O'regan ve ark., 1991)

### 1.5.5. Organik ters çevrilmiş (Inverted) Güneş hücreleri

Organik ters çevrilmiş Güneş hücreleri hiçbir elektron seçici tabakaya gerek kalmadan üretilmektedir ve onların verimi % 1.46 ile % 4.10 arasında değişmektedir. X-Ray

fotoelektron spektroskopi karakterizasyonu hücrenin ara yüzeyindeki ayırımın analizini içermekte ve akım yoğunluğu gerilim ölçümlerini açıklamaktadır. Işığa maruz kalan cihazların geleneksel cihazlarla kıyaslandığında daha uzun ömürlü ve daha az maliyetli olduğu bulunmuştur (Wang ve ark., 2011).




**Şekil 2.11.** Ters çevrilmiş güneş pilinin a) şematik gösterimi ve b) enerji band diyagramı (Wang ve ark., 2011).

Geleneksel Güneş hücreleri havada kolayca okside olduğunda düşük çalışma fonksiyonu meydana gelir. Bu yüzden bu cihazlar havaya karşı kararlılıkları çok azdır. Donör ve akseptörlerin dikey dağılımında ITO kısmında akseptörün daha yüksek konsantrasyonu görülür ki bu istenmeyen bir durumdur. Bu problemin üstesinden gelebilmek için ters çevrilmiş yapı kullanılır ve kararlı elektrotlar daha yüksek iş fonksiyonu özelliği göstermektedir. Ters güneş pilinde elektron geçişini kolaylaştırmak için sezyum karbonat ($Cs_2CO_3$), titanyum dioksit ($TiO_2$) ve çinko oksit (ZnO) elektron seçici tabaka olarak kullanılmaktadır. ITO/P3HT:PCBM/PEDOT:PSS/Ag aygıt konfigürasyonu kullanılarak % 1.46 ile % 4.10 arasında değişen verimlere ulaşılmıştır.

### 1.5.6. Birleşik (Tandem) Güneş hücreleri

Bu hücreler geleneksel Güneş hücrelerinde meydana gelen problemlerin üstesinden gelebilmek için geliştirilmiştir. Her bir aktif materyal belli dalgaboyunda ışığı elektriğe çevirmek için kullanılır. Daha iyi absorpsiyon etkinliği elde etmek için farklı bant boşluklara sahip iki veya daha fazla aktif materyal Güneş hücresine bağlanarak oluşturulur. Hücre verimini arttırmada ışığı soğurma karakterine sahip olan iki farklı aktif katmanın seri bağlanmasıyla elde edilen hücre yapısıdır (Şekil 14). Bu hücre yapısında farklı dalga boylarındaki ışığın soğurulması ve hücre veriminin dahada artması sağlanmaktadır. Bu tip hücrelere birleşik (tandem) Güneş hücresi adı verilmektedir. Literatürde, inorganik aktif katmanın üzerine organik katman

kaplanmasıyla oluşturulan hibrit tandem hücreler mevcuttur. Fakat tamamen organik bir tandem Güneş hücresi üretildiği zaman en yüksek hücre performansına farklı bant boşluğuna sahip iki değişik bütünleşik aktif katmanın seri olarak bağlanarak oluşturulduğunda ulaşılmıştır. 1.9 ve 1.0 eV band boşluğuna sahip iki farklı hücreden oluşan birleşik Güneş hücrelerinde ve 2.3, 1.4 ve 0.8 eV band boşluğuna sahip üç farklı hücreden birleşik Güneş hücrelerinde maksimum verim hesaplanmıştır. Deneysel çalışmalarda verim GaInP/GaInAs/GaInAs % 33.8 ve % 38.9 bulunmuştur (Vatansever ve ark., 2012).

Yarı iletken bir diyot olarak çalışan Güneş hücresi, güneş ışığının taşıdığı enerjiyi iç fotoelektrik reaksiyondan faydalanarak doğrudan elektrik enerjisine dönüştüren devrelerdir. Güneş hücreleri, iletim hatlarıyla elektriğin taşınmasının zor veya yüksek maliyetli olduğu orman gözetleme kuleleri, deniz fenerleri, yerleşim merkezlerinden uzakta olan evler, tarlalar, meteoroloji gözetleme istasyonları gibi yerlerde; yeni nesil akıllı binalarda, metalik yapıların korozyona karşı korunmasında, trafikte ışıklı uyarıcı levhalarda, cep telefonu dizüstü bilgisayar gibi elektronik cihazların şarj edilmesinde ve daha birçok alanda taşınabilir elektrik kaynağı olarak kullanılmaktadır (Yang ve ark., 2012; Horng ve Meng, 2011).

### 1.6. OLED (Organik ışık yayan diyot)

OLED (Organik ışık yayan diyot) ise cihazına gerilim uygulandığında, $h^{+}$'lar anodun HOMO düzeyinden radikal katyonlar halinde, $e^{-}$'lar katodun LUMO düzeyinden radikal anyonlar halinde transfer olurlar. Anyon ve katyonlar elektrik alan etkisi ile hareket ederler. Radikal anyon ve katyonlar emisyon tabakasının herhangi bir yerinde karşılaştıkları zaman $e^{-}$'lar ile $h^{+}$'lar birleşerek (electron-hole recombination) ışık emisyonu meydana getirirler. Işık yayan organik diyotlar (OLED), son zamanlarda elektronik cihazların gösterge panellerinde kullanılan yeni bir teknoloji olarak ilgi kazanmıştır. Düşük çalışma gerilimleri ve güç tüketimleri, yüksek parlaklıkları, elde edilen renklerinin çeşitliliği, kolay fabrikasyonu, ekran arka aydınlatması gerektirmemeleri ve görüntünün açıya bağlı olmaması gibi pek çok nedenle çekici hale gelmişlerdir (Tountas ve ark., 2016; Palilis ve ark., 2010). Elektron iletim materyali, katottan $e^{-}$'ların kabulü, $e^{-}$'ların enjeksiyonu ve emisyon tabakasına iletimini kolaylaştırmada büyük rol oynar. Bu materyaller aynı zamanda $h^{+}$ iletimini bloke ederek, bunların ışık yayan tabakadan kaçışını engeller. Elektron iletim materyali

tersinir katodik indirgenmeyle kararlı anyon radikalleri oluşturmalı ve yüksek $e^-$ taşıma hızına sahip olmalıdır (Tountas ve ark., 2016; Palilis ve ark., 2010).

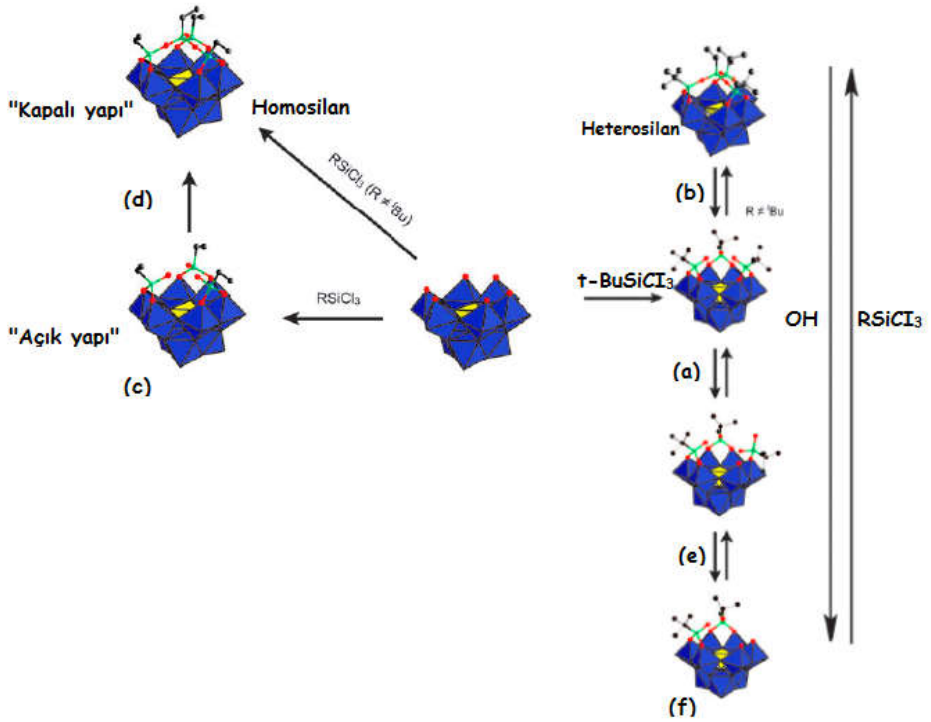
Bu tez çalışmasında bazı POM türevlerinin sentezi ve yapısal karakterizasyonu yanında optoelektronik sistemlerde kullanılabilirliği ve performansları araştırılmıştır. Bu kapsamda farklı fonksiyonelleştirme yöntemleri ile B-1, B-1-Mo, B-2, B-3, B-15, B-16, B-17 bileşikleri sentezlenmiş ve karakterizasyonları (FT-IR, UV, $^{1}$H-NMR, $^{31}$P-NMR, TGA, SEM, AFM ve Döngüsel Voltametri) yapılmıştır. Sentezlenen POM'lar organik ışık yayan diyotlar (OLED) ve Güneş hücrelerinde elektron transfer tabakası olarak kullanılmış ve umut vaad eden sonuçlar elde edilmiştir.

# 2. KAYNAK ARAŞTIRMASI

## 2.1. POM'ların işlevsel hale getirilmesi

Çok boşluklu heteropolitungstat ile organosilanların reaktivitesi ilk kez 2007 yılında Proust ve grubu tarafından araştırılmıştır. POM'ların sentezlenmesinin önemli olduğu kadar yüzeylerinin işlevsel hale getirilebilmesi de oldukça önemlidir. Çünkü POM'lar kullanım alanlarına göre belli maddeler ile etkileşime girebilmektedir ve bu etkleşimlerden istenilen yönde faydalanabilmek için yüzeylerini işlevsel hale getirmek gerekmektedir. Fonksiyonelleştirme işlemi, basit organik parçaların tamamlanmamış okso kümeler üzerine aşılanmasıdır. Fonsiyonelleştirilen POM'lar inorganik veya organik diğer ligandlarla yer değiştiren bazı okso ligant türleri olarak tanımlanabilmektedir (Li, 2002).

Üç boşluğa sahip olan α-A-$[XW_9O_{34}]^{n-}$ anyonu ile triklorosilanların ($RSiCl_3$) reaksiyonu sonucu α-A-$[XW_9O_{34}(RSiO)_3(RSi)]^{n-}$ (X= Si, P; R = H, Me, $C_2H_3$, Et, *n*Bu; *n* = 3, 4 ) farklı silanlarla işlevsel hale getirilmektedir.

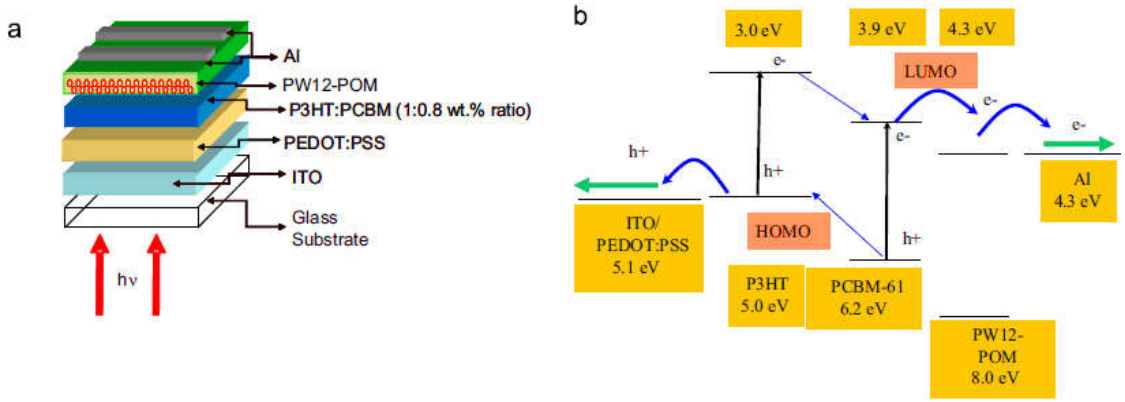



**Şekil 2.1**. α-A-$[PW_9O_{34}]^{7-}$ anyonik kökünden elde edilen organosilan türevleri (a) α-A-$[PW_9O_{34}(t\text{BuSiOH})_3]^{3-}$,(b)α-A-$[PW_9O_{34}(t\text{BuSiO})_3(\text{SiEt})]^{3-}$,(c) α-A-$[PW_9O_{34}(\text{EtSiOH})_3]$3-, (d) α-A-$[PW_9O_{34}(\text{EtSiO})_3(\text{SiEt})]^{3-}$, (e) α-A-$[PW_9O_{34}(t\text{BuSiOH})_2\{t\text{BuSi(OH)}_2\}]^{4-}$, (f) α-A-$[PW_9O_{34}(t\text{BuSiOH})]^{5-}$. Renk kodları: $MoO_6$ oktahedra, mavi; $PO_4$ tetrahedron, sarı; organik Si, yeşil; C, siyah (Agustin ve ark., 2007).

## 2.6. Keggin Polianyonlarının ince film elektronik devrelerde uygulamaları

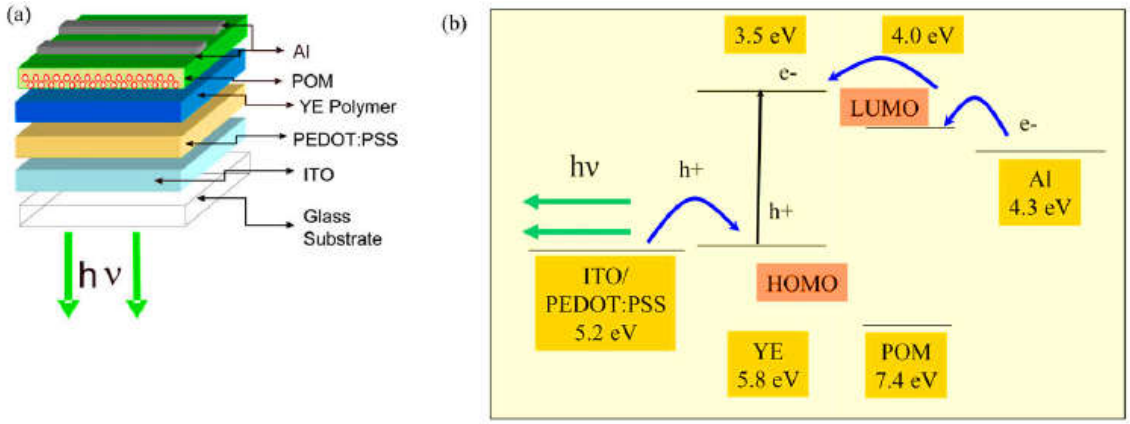
Keggin tipi, POM kimyasında önemli yapılardan birisidir. Çok fazla ilgi çekme sebepleri, onların benzersiz karakteristik özellikleri; yüksek bazlıkları ve yüksek yüzey yükü vermeleridir. Ayrıca potansiyel uygulamaları olarak örneğin nükleer atık arıtma, virüs ile ilgili uygulama alanı ve baz katalizörlüğünde biyokirleticilerin parçalanması gibi alanlar örnek verilebilir. Polioksotungstatlar, Polioksomolibdatlar ve Polioksovanadatların ile yapısal ve özellik çeşitlilikleri yönünden karşılaştırıldıklarında, tungstat türlerin inertlikleri nedeniyle üzerine çok fazla araştırma yapılmamıştır. Çoğunlukla $[Nb_6O_{19}]^{8-}$ Lindqvist tip Polioksoanyon birimlerine göre daha fazla ön plana çıkmaktadır (Sazani ve Pope, 2004; Flatt ve ark., 2005).

Keggin tip kümeler ve onların fonsiyonelleştirilen bileşiklerinin etkileyici kimyasal özellikleri, fotokimyasal özellikleri ve çeşitli pratik uygulamaları vardır. Yeni Polioksometalatlar bazı ilginç redoks özelliklere ve ince film optik devreler için potansiyel uygulamalara sahiptir. Örneğin; POM ile hibrid Güneş hücreleri uygulamalarda n tipi yarıiletken olarak kullanıldığında verimi artırdığı görülmektedir (Wang ve ark., 2006; Chen ve ark., 2010). Elektronik devrelerin verimliliğinin artırılması çalışmalarından farklı olarak elektronik devrelerde aktif katman içerisine katkılama veya ayrı bir katman halinde POM kaplayarak devre verimliliğinin artırılabileceğine dair birçok çalışma yapılmıştır. POM'lar yüksek oranda ayarlanabilir yapısal özelliklere, elektron kabul etme/taşıma özelliğine, alkol/su bazlı çözücülerde çözünme, görünür bölgede şeffaf olması ve nanoyapıda morfolojiye sahip olması gibi birçok avantaj sunmaktadır. Tungsten Polioksometalat $H_3PW_{12}O_{40}$ (PW12-POM) etkin katot katmanı olarak poli(3-hekziltiyofen):[6,6]-fenil-C61-bütirik asit metil ester (P3HT:PCBM-61) katmanı üzerine kaplanarak (Şekil 2.2) polimer güneş pilinde Voc değerini (0.61'den 0.65'e) % 40 oranında, dolum faktörünü 0.36'dan 0.41'e, Güneş hücresi verimliliğini ise % 70 oranında artırdığı rapor edilmiştir (Palilis ve ark., 2013).




**Şekil 2.2**. (a)Hibrit organik güneş pilinin şematik gösterimi ve (b) enerji diyagramı.

Son yıllarda Şekil 2.3'te görüldüğü gibi geçiş metal oksitleri inorganik elektronik cihazlara dahil edilmektedir. Daha çok tercih edilen Keggin yapıda fosfotungstik asit ($H_3PW_{12}O_{40}$), hibrit organik ışık yayan diyotlarda etkin elekron transport olarak kullanılmış ve lüminesans veriminin arttığını rapor edilmiştir (Wang ve ark., 2006).




**Şekil 2.3**. (a) POM katkılı hibrit ışık yayan diyotun şematik gösterimi ve (b) enerji diyagramı (Wang ve ark., 2006).

POM kimyası üzerine gelişmeler devam etmektedir hem kimya hem de malzeme bilimi (Li ve ark., 2009), Nanoteknoloji (Coquelard ve ark., 2010), biyoloji (Schaming ve ark., 2010; Schaming ve ark., 2011), antikanser ve antiviral malzeme (Anderson ve ark., 2004), yüzey kimyası (Poverenov ve ark., 2008), kataliz (Barats ve ark., 2008), supramoleküler malzeme (Bassil ve ark., 2008), kolloid bilim (Ritchie ve ark., 2006), manyetizm (Huang ve ark., 2001), moleküler malzeme (Rhule ve ark., 1998), sensörler (Long ve Cronin, 2006) ve elektrofotokromik sistemleri içeren elektronik malzemelerde (Zou ve ark., 2008) kullanılarak farklı uygulama alanlarında yeni boyutlar

kazanmaktadır. Mikroelektronik endüstrisi başlıca metal-oksit yarıiletken alan etkili transistör (MOSFET) (Metal-Oxide Semiconductor Field-Effect Transistor) minyatürize edilerek son zamanlarda çok fazla gelişme göstermiştir (Fleming ve ark., 2008). International Technology Roadmap for Semiconductors (ITRS)'e göre devam eden bu süreçte 2020'li yıllarda çok iyi verimliliğe ulaşılacağı öngörülmektedir (Moore, 1965). MOSFET'in tahmini fiziksel boyutunun 7 nm olacağından dolayı MOSFET ile farklı cihazlar atomik ölçütte boyutlandırılacak ve bu anlayış teknolojiyi yeni mikroelektronik çağa hazırlayacaktır (ITRS, 2005). Bu plan gerçekleştirildiğinde hem malzeme hem de uygulama olarak araştırmacılara teorik problemin yanı sıra teknolojik sorunlarına da cevap bulunabilecektir. Şekil 2.6.'da bir başka örnek görülmektedir. Bu çalışmada moleküler elektronik devre uygulamalarında fosfotungstik asitin ($H_3PW_{12}O_{40}$-POM) etkileri incelenmiştir. Litografik performansının yanı sıra POM'a dayalı materyalin elektriksel özellikleri araştırılmıştır. Moleküler boyutta moleküller arası net mesafe 1-1.5 nm dir. POM mükemmel elektron havuzu özelliği göstererek yüksek indirgenme potansiyeline ve ilginç optik özelliklere sahip olmaktadır. Böylece son yıllarda POM organik/inorganik moleküller ve fotofonksiyonel yarıiletken nanoyapılarla hibridize edilerek etkili fotoelektrokimyasal ve fotokatalizörler için önemli bir bileşen haline gelmiştir.

Yapılan literatür çalışmasında POM'dan türetilen çeşitli moleküller ve nanokompozitlerin gelişimi, fotokatalitik, hidrojen üretimi, $CO_2$ indirgemesi ve fotoelektrokimyasal Güneş hücreleriyle ilişkisi tartışılmaktadır. POM bazlı kompozitlerin fotokatalitik aktivitelerinin etkisi güneş enerjisinin elektrik ve yakıta dönüşümü için görülür bölgede yapay fotosentetik sistemlerin ileri jenerasyonunda kullanılmasında çok faydalı olacağı öngörülmektedir.

POM homojen sistemlerde iyi fotokatalitik aktivite göstermesine rağmen pratik uygulamada dezavantajı, onların düşük yüzey alanı ve suda yüksek çözünürlüğünden dolayı reaksiyon karışımından ayrılmasının zor olmasıdır. Pratik uygulamalar için çeşitli destek üzerine POM bileşiği immobilize edilerek heterojen fotokatalitik sistemi geliştirilmesi istenmektedir (Tans ve ark., 1998; Coquelard ve ark., 2010). Bu uygulamalardan farklı olarak polimerik malzeme ile oluşan ince filmlerde elektrostatik etkileşim, hidrojen bağı ve kendi aralarındaki kimyasal etkileşimler temel alınarak mikroküreciklер halinde seçimli olarak silan veya tiyol bileşikleri ile hazırlanmış,

kendiliğinden toplanmış tabaka yüzeyler üzerine depozisyonu yapılması ile de fonksiyonel malzemeler üretilmiştir. Ayrıca inorganik yapılar (zeolit, silika, ZnO, kristalleri vs.) fonksiyonel halde silanlaştırılmış tabakalar üzerine desenlenmiştir (Yamase, 2003; Hasenknopf ve ark., 2002). Zeolit kristalleri ve katı yüzey arasında farklı kovalent bağlayıcılar ile silikon yüzeyler üzerine silan bileşikleri tek tabaka olarak farklı metodlar ile hazırlanmıştır (Hasenknopf ve ark., 2002). Geniş bir perspektifte değerlendirilecek olursa fonksiyonel makroskopik yapıların içine mikrometre boyutta inorganik kristallerin düzenlenmesi üzerine yoğun çalışma yapılmakta özellikle bu malzemelerin daha geniş alanda kullanılması sağlanmaktadır (Palilis ve ark., 2010). Kendiliğinden toplanan tabakaların hazırlanması ve fonksiyonelleştirilmesi için yeni kovalent bağlayıcı bileşiklerin sentezlenmesi ve hetero gruplu fonksiyonel yapıların hazırlanması gerekmektedir. Yeni heterofonksiyonel bağlayıcı yapılar ile inorganik yapıların litografik yöntemle desenlenmiş yüzeylere bağlanması ile mikrogözenekli kristal yapılar elde edilmesi önemlidir. Bu özellikleri nedeniyle elektromekaniksel aygıt, mikroakışkan, biyo ve kimyasal sensör amaçlı ayırma teknolojisinde kullanılabilmektedir (Dablemont ve ark., 2005).

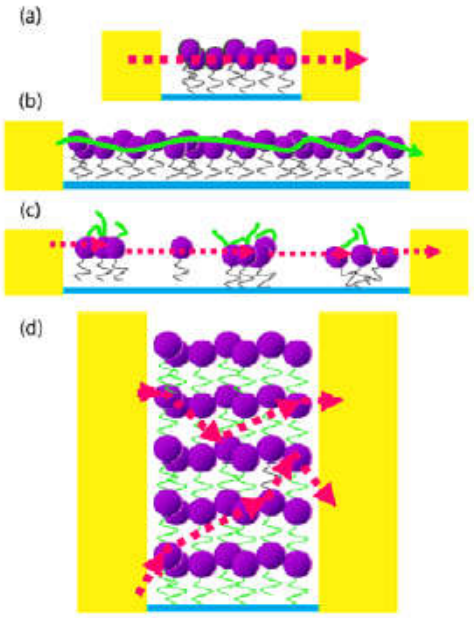
Literatürde fonksiyonel sistemlerin tasarımında kendiliğinden organize nanoyapıların analizini mümkün kılan son gelişmeler üzerine odaklanılmaktadır (Dennler ve Sariciftci, 2005; Moore, 1965). Literatürde POM organik hibridlerinin özellikleri (Lindqvist'ten Dawson yapı tiplerine kadar) rapor edilmiştir. POMun sahip olduğu elektronlar kolay bir şekilde ligandlara iletilmektedir. Bu ligandlar POM bazlı sensörlerin tasarımı ve organik kısımları farklı kullanım alanları için kolaylıkla ayarlanabilmektedir (Fleming ve ark., 2008). POM'ların önemli özelliklerinden biri de çeşitli çözeltilerde çözünebilir olmasıdır. Bu yüzden kararlı ve iyi düzenlenmiş film oluşturmak için (örneğin, Langmuir-Blodgett (LB) filmleri veya Layer-by-Layer (LbL) filmleri) (Himeno ve ark., 2006; Douvas ve ark., 2008) çok uygun bileşiklerdir. Keggin yapıda 3-aminopropiltrietoksisilan modifiyeli silikon yüzeyi üzerine 1,12-diaminododeka)[($H_3PW_{12}O_{40}$]) bileşiğinin kaplanması ile oluşturulan LbL moleküler filminin elektronik özellikleri incelenerek literatüre kazandırılmıştır (Douvas ve ark., 2008). Şekil 2.6'da görüldüğü gibi Douvas ve arkadaşlarının ulaştığı sonuca göre elektron geçişi POM molekülleri aracılığıyla meydana gelir:

(a) elektrotlar arasındaki boşluk 50 nanometreden daha kısa olduğu zaman uygulanan gerilim yeterlidir ve elektronlar diğer elektroda tünel aracılığıyla geçebilir.

(b)Boşluk 150 nanometreden daha geniş ise bir elektrottan diğerine elektron geçişi için sızıntı olacağından dolayı yeterli enerji sağlanamaz.

(c) 12 karbon zincirli diamin (DD) sonlu filmlerin varlığından dolayı bant genişliğinden bağımsızdır.

(d)Yapıya daha fazla katman eklendiğinde Fowler-Nordheim geçişi meydana gelmekte ve elektronlara alternatif yollar sunmaktadır.




**Şekil 2.4**. POM ilave edilmiş filmlerin POM aracılığıyla gerçekleşen geçiş mekanizmasının şematik diyagramı (Douvas ve ark., 2008).

Douvas ve arkadaşları tarafından 2008 yılında elektronik geçiş özellikleri bir veya beş kattan oluşan filmler için kullanılan 50 ve 150 nanometre elektrot boşluğu olan filmlerin karakterizasyonu yapılmıştır (Himeno ve ark., 2006; Douvas ve ark., 2008).

# 3. MATERYAL VE YÖNTEM

## 3.1. Kimyasallar ve çözücüler

Fosforik ($H_3PO_4$, % 98 vol.), poli(3-hekziltiyofen) (P3HT), [6,6]-fenil-$C_{61}$-bütirik asit metil ester (PCBM), ultra saf su, methanol (Carlo Erba, HPLC grade saflıkta), aseton (Aldrich), kloroform(Aldrich), 0,1 M tetrabütilamonyumhekzafloroborat, $Mg_2SO_4$ (Carlo Erba), trietilamin (% 99.5), izobutilkloroformiat(% 98) alındıkları gibi kullanıldı. Hidroflorik asit (% 1 HF), toluen, asetonitril, su, N,N-dimetilformamid (DMF, % 99.8), Sodyum tungstat dihidrat ($Na_2WO_4.2H_2O$), tetrabütilamonyum bromid ($Bu_4NBr$), (tümü Aldrich) herhangi bir saflaştırma yapılmadan alındıkları gibi kullanılmıştır. Geri kalan çözgenler ise standart yöntemlerle kurutuldu (eter ve THF, Na/K alaşımı; asetonitril moleküler sieve ile), argon atmosferi altında distillenerek kullanıldı.

## 3.2. Yöntem

Anyonik organometalik Keggin tip Polioksometalik (grup 6 metalleri) bileşikleri $Na_2WO_4$ tuzlarının 1:1(w/w) stokiyometrik oranda asidik sulu ortamda seçici olarak kondenzasyonu ile doğrudan hazırlanmıştır.

Yeni karışık türde Keggin-tip Polioksometalik bileşikler B-1, B-1-Mo, B-2, B-3, B-13, B-14, B-15, B-16 ve B-17 aynı yöntemle, bileşiklerin birbirleri ile olan konden-zasyonuyla hazırlanmıştır. Tüm bileşikler yüksek saflık ve verimde elde edilmiştir. Elde edilen bileşiğin rengi fonksiyonel grupların bağlanmasına bağlı olarak, beyazdan çok açık sarıya kadar değişmektedir. Ürünün metalik malzemelerle doğrudan teması (örneğin spatül veya şırınga iğneleri) bileşiğin indirgenerek daha farklı bir renk almasına yol açmaktadır. Bu nedenle sentezlerde metalik malzeme kullanımından kaçınılmıştır.

### 3.2.1. Schlenk yöntemi ile Polioksometalat sentezi

Genel olarak POM bazlı kümeler üretmede kullanılan yöntemler çok basittir. Molibdat ve tungstat oksoanyonları (vanadatlar yüksek pH da sentezlenme eğiliminden dolayı) içeren asitli bir çözeltiden oluşan POM sistemleri çok sayıda kombinasyona sahip olduğundan biraz karmaşıktır. Bu tip kümelerin sentezinde çok büyük değişiklikler gözlemlenmektedir. Bu değişiklikler konsantrasyon/metal-oksit anyonunun

tipi, pH, iyonik güç, heteroatom tipi/konsantrasyon, eklenen ligandların varlığı, indirgenen yapılar, reaksiyon sıcaklığı (mikrodalga, hidrotermal, vb) olarak sayılabilmektedir. Özellikle POM'un sentez yöntemini geliştirilmesine yönelik yeni POM kümeleri (ITRS, 2005) hibridleri (Zhang ve ark., 2008) ve materyalleri (Hasenknopf ve ark., 2008) kullanılmaktadır. Bu stratejiler aşağıda verilmiştir.

1-) Protonlanan organik amonyum katyonlarını bağlamak için kullanılmaktadır.

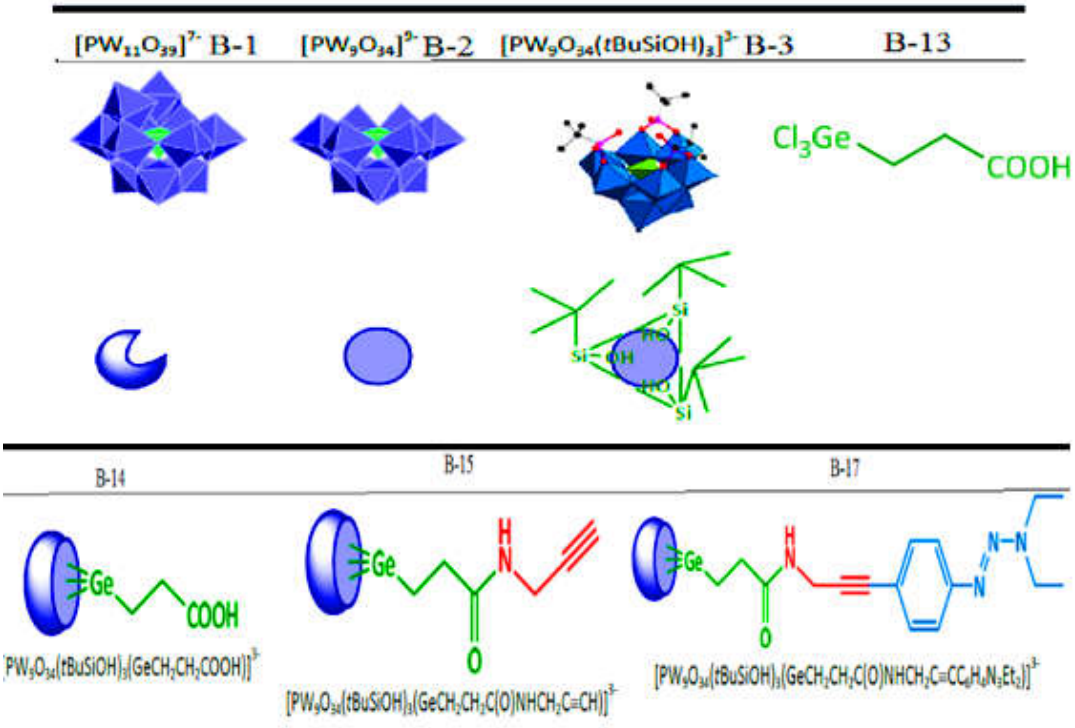
2-) Çözelti karışımı stratejilerinin uygulanmasında yeni kümeler olarak örneğin sülfit bazlı Polioksomolibdat ve Polioksotungstatın $[(P_2O_7)W_{17}O_{51}]^{4-}$ (Himeno ve ark., 2006) izolasyonunu sağlamaktadır.

3-) Hidrotermal işlem özellikle daha çok kontrol edilebilir olmakta ve POM bazlı koordinasyon polimerleri daha işlevsel hale gelmektedir.

4-) POM'un doğrudan bağlanması için çözücü/katyon türleri olarak iyonik sıvılar kullanılmaktadır (Ritchie ve ark., 2006).

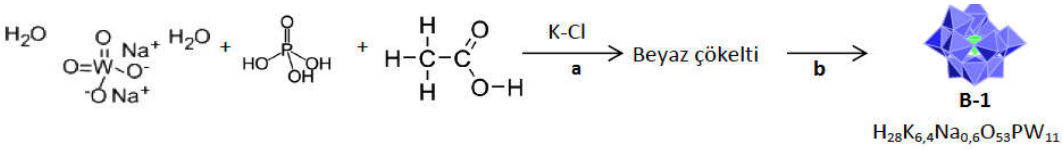
Çıkış maddelerinin sentezlerine ilişkin yapılan tüm işlemler ve hazırlıklar Schlenk tekniği ile oksijensiz ortamda argon atmosferi kullanılarak gerçekleştirilmiştir (Agustin ve ark., 2004). Tüm cam malzemeler 120 °C'de etüvde temizlenmiştir. Başlangıç maddesi olarak $Na_2WO_4.2H_2O$ (sodyum tungstat dihidrat tuzu) Tablo 3.1'de tanımlandığı gibi literatüre bağlı olarak sentezlenmiştir (Agustin ve ark., 2004; Proust ve ark., 2008). Bu çalışmada fonksiyonelleştirilen POM'ların sentezinde Schlenk tekniği kullanılmıştır. Aşağıda POM sentezinde kullanılan genel yöntemler ve detaylı açıklamalar verilmiştir.

**Tablo 3. 1**. $[PW_{11}O_{39}]^{7-}$ (B-1), $[PW_9O_{34}]^{9-}$ (B-2), $[PW_9O_{34}(t\text{BuSiOH})_3]^{3-}$ (B-3), B-13, B-14, B-15 ve B-17 anyonlarının polihedral gösterimi (Agustin ve ark., 2004; Proust ve ark., 2008; Kutanis, 2002; Rocchiccioli Deltcheff ve Fournier, 1991; Gharah ve ark., 2008).




### 3.2.1.2. α-$K_{7-x}(Na_xPW_{11}O_{39})_4H_2O$ bileşiğinin sentezi (B-1)

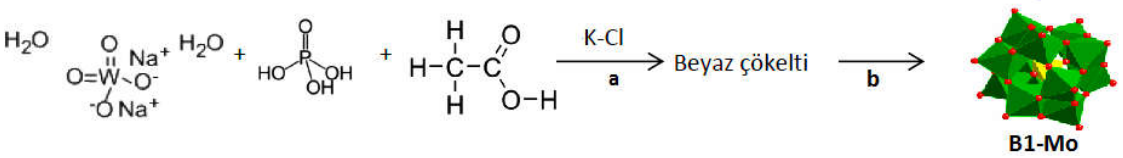
$Na_2WO_4\ 2H_2O$ (181.5 g, 0.550 mol) 300 mL suda çözülerek 50 mL 1M $H_3PO_4$ daha sonrada 88 mL $CH_3COOH$ ilave edilir. Çözelti 1 saat geri soğutucu altında 115°C'de ısıtıldıktan sonra sonra KCl (60 g, 0.805 mol) eklenir. Oluşan beyaz kalıntı filtre edilerek suyla yıkanır daha sonra kurutularak B-1 elde edilmiştir (Verim: 104.4 g, % 58) (Agustin ve ark., 2004).




(**a:** 1 saat geri soğutucu yardımıyla ısıtıldıktan sonra KCI ilave edilir. **b:** Süzülür ve soğuk su ile yıkanır, kurutulur.)

### 3.2.1.3. α-$K_{7-x}(Na_xPWMo_{11}O_{39})_4H_2O$ bileşiğinin sentezi (B1-Mo)

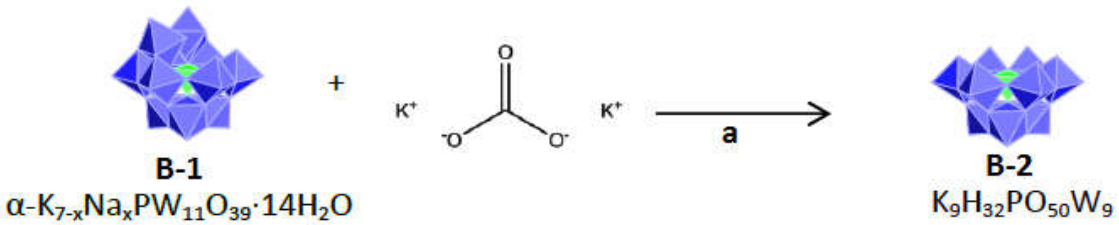
$Na_2MoO_4$ $2H_2O$ (0.550 mol) 300 mL suda çözülerek 50 mL 1M $H_3PO_4$, daha sonrada 88 mL $CH_3COOH$ ilave edilir. Çözelti 1 saat geri soğutucu altında 115°C'de ısıtıldıktan sonra KCl (0.805 mol) eklenerek oluşan beyaz kalıntı filtre edilir ve saf suyla yıkanıp kurutularak B- 1-Mo bileşiği elde edilmiştir (Verim: 104.4 g, % 58) (Agustin ve ark., 2004).




(**a:** 1 saat geri soğutucu yardımıyla ısıtıldıktan sonra KCI ilave edilir. **b:** Süzülür ve soğuk su ile yıkanır, kurutulur.)

### 3.2.1.4. α-$K_9PW_9O_{34}.16H_2O$, A bileşiğinin sentezi (B-2)

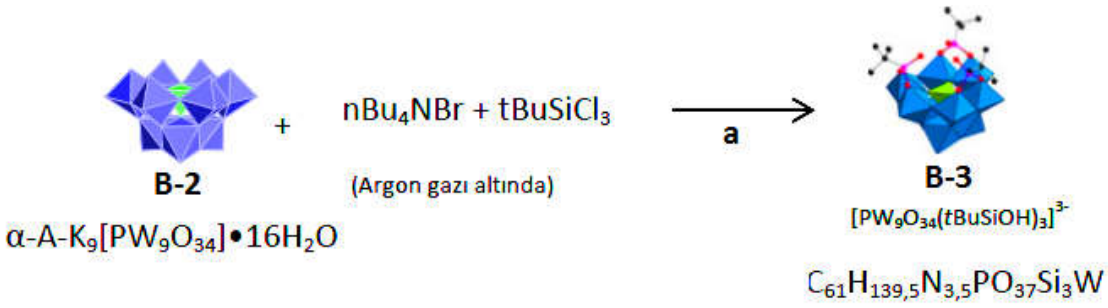
64 g α-$K_{7-x}Na_xPW_{11}O_{39}$ $14H_2O$ 200 mL suda çözülür. 60 mL 2M $K_2CO_3$ eklendikten sonra filtre edilir. Etil alkolle yıkama işleminden sonra kurutularak beyaz renk görünümünde B-2 bileşiği elde edilmiştir (Verim:46.4 g, % 80) (Agustin ve ark., 2004).




(**a:** Süzülür, etanol ile yıkanır, kurutulur.)

### 3.2.1.5. α-A-$(nBu_4N)_3[PW_9O_{34}(tBuSiOH)_3]^-0.5MeCN_2$ bileşiğinin sentezi (B-3)

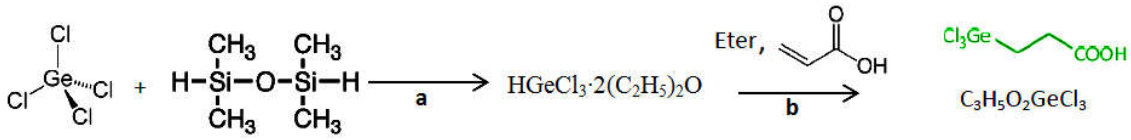
Argün gazı altında kuru MeCN (200 mL) içinde α-A-$K_9[PW_9O_{34}].16H_2O$ (10 g, 3.48 mmol) bileşiğinin iyice karıştırılmış olan süspansiyonu katı $nBu_4NBr$ (6 g, 18.6 mmol ve sonra $tBuSiCl_3$ (2.1 g, 10.1 mmol) eklenir. Karışım 0°C de bir gece karıştırıldıktan sonra iki faza ayrılan bu çözeltinin üzerinde oluşan $(nBu_4N)_3[PW_9O_{34}(tBuSiOH)_3]$ nin beyaz katı kısmı (KCl + KBr) ayrıldıktan sonra B-3 bileşiği elde edilmiştir (Verim: 6.7 g, % 59) (Kutanis, 2002; Mazeaud ve ark., 1996).




**(a:** $0^0$C'de 24 saat karıştırılır, ikiye ayrılan faz (üst faz B-3, alt faz KCI+KBr) dekantasyon yolu ile ayrılır.

### 3.2.1.6. $Cl_3(Ge(CH_2)_2COOH)_4$ bileşiğinin sentezi (B-13)

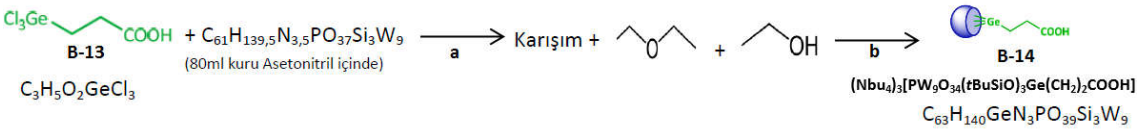
Germanyum tetraklorür (8.0 mL, 0.069 mol) iki boyunlu yuvarlak dipli balonda 40 ml eter içinde çözülür ve reflaks edilir. Tetrametildisiloksan (12.0 mL, 0.069 mol 4-5 saat oda sıcaklığında homojen bir çözelti elde edene kadar karıştırılr ve reaksiyonu hızlandırmak için bu balon sıcak su banyosuna konulur. Reaksiyon tamamlandıktan sonra karışım iki tabakaya ayrılır. Yeşilimsi sarı renkteki eter kompleksini içeren $HGeCl_3$ $2(C_2H_5)_2O$ daha fazla reaksiyona girmesi için hemen kullanılır ve üstteki aşırı eter tabakası karışımdan ayrılır. Akrilik asit (6.0 mL, 0.086 mol), 2.6 g (0.069 mol) $HGeCl_3$ $2(C_2H_5)_2O$ kompleksine damla damla eklenir ve daha sonra 12 saat boyunca karıştırılır. Buharlaştırılarak kloroformla ekstrakte edilerek B-13 bileşiği elde edilmiştir (Verim: 11.9 g, % 55) (Rocchiccioli Deltcheff ve Fournier, 1991).




**(a:** Oda sıcaklığında 4-5 saat karıştırılır, ikiye ayrılan faz şırınga yardımıyla diğer fazdan ayrılır. 0 $^oC$'ye getirilerek damla damla akrilik asit eklenir, 12 saat karıştırılır. **b:** Eter ilave edilerek evaporatör yardımıyla B-13 ayırılır.)

### 3.2.1.7. $(Nbu_4)_3[PW_9O_{34}(t\text{BuSiO})_3Ge(CH_2)_2COOH]$ bileşiğinin sentezi (B-14)

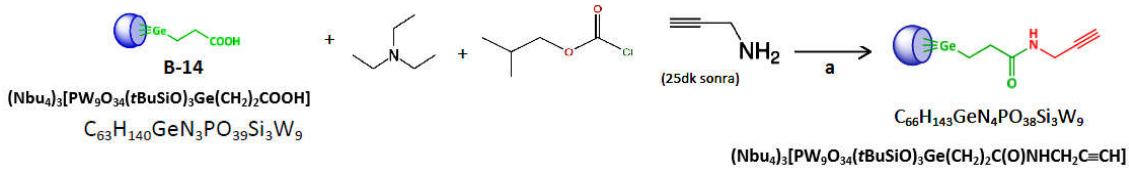
B-13'ün aşırısı (0.801 g, 3.170 mmol) asetonitrildeki (80 mL), B- 3 (2.016 g, 0.633 mmol) çözeltisine eklenir. Reaksiyon karışımı oda sıcaklığında bir gece bekletildikten sonra vakum altında uzaklaştırılır. Kalan asetonda(10 mL) çözülerek B-14 dietil eter ve etanol karışımı (10:1) eklenerek süzülür. Daha sonra açık havada kurutularak (1.8 g, % 83) renksiz kristal görünümünde B-14 bileşiği elde edilmiştir (Rocchiccioli Deltcheff ve Fournier, 1991).




**(a:** Oda sıcaklığında 24 saat karıştırılır, **b:** aseton eklenir, süzülür ve kurutulur.)

### 3.2.1.8. $(Nbu_4)_3[PW_9O_{34}(tBuSiO)_3Ge(CH_2)C(O)NHCH_2C{\equiv}CH]$ bileşiğinin sentezi (B-15)

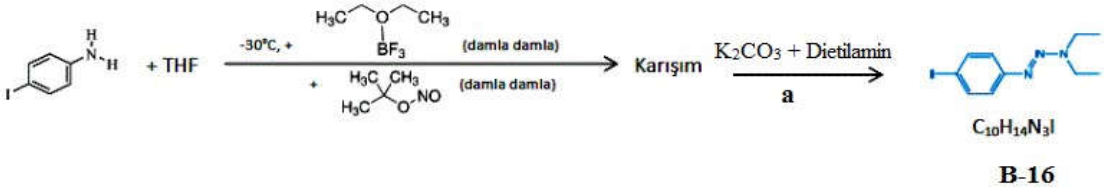
Trietilamin (43 µL, 0.307 mmol), izobütilkoroformiat (40 µL, 0.307 mmol) ve 25 dakika sonra propargilamin (36 µL, 0.521 mmol) , asetonitrilde (10 mL) B-14 bileşiğinin çözeltisine eklenir. Çözelti iyice karıştırıldıktan sonra buharlaştırılır. Kalanı asetonda (10 mL) çözülerek B-15 bileşiği dietil eter/etanol (10:1) karışımı eklenerek süzülür ve açık havada kurutularak beyaz toz görünümünde B-15 bileşiği elde edilmiştir (0.67 g, % 74) (Rocchiccioli Deltcheff ve Fournier, 1991).




**(a:** Oda sıcaklığında 24 saat karıştırılır, evaparatör ile çözücü uzaklaştırılır.)

### 3.2.1.9. 1-(4-İyodofenil)-3,3-dietiltriazen bileşiğinin sentezi (B-16)

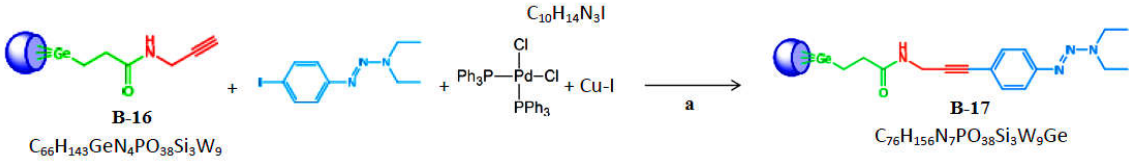
4-İyodoanilin (5.00 g, 22.83 mmol) üzerine 250 mL'lik balon jojede THF (25 mL) eklenir ve reaksiyon -30 °C ye kadar soğutulur. Borontriflorür dietileterat (11.57 mL, 91.32 mmol) eklendikten sonra *t*-bütilnitrit (9.50 mL, 79.91 mmol) ilave edilir. Reaksiyon oda sıcaklığına geldiğinde $Et_2O$ (150 mL) eklendikten sonra karışım vakum altında filtrelenir ve $Et_2O$ ile yıkandıktan sonra $CH_3CN$ (80 mL) de çözülerek 0 °C ye kadar soğutulur. Çözeltiye $H_2O$ (40 mL), $K_2CO_3$ (8.34 g, 60.41 mmol), ve dietilamin (4.20 mL, 40.27 mmol) eklendikten sonra çözeltinin rengi kırmızıya döner. Karışım $H_2O$ da ve (3×) $CH_2Cl_2$ yıkanır, susuz $MgSO_4$ kullanılarak kurutulur. Saflaştırma işlemi için kolon kromatografisi kullanılarak (silika jel 3:1 $CH_2Cl_2$/hekzan B-16 bileşiği elde edilmiştir (Gharah ve ark., 2008).



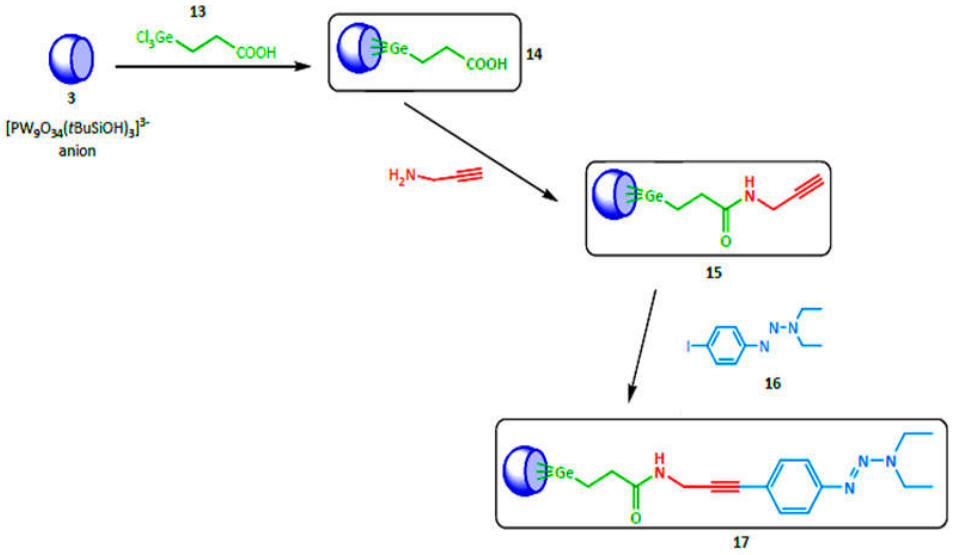

**(a:** Kloroform ile üç defa ekstrakte edilir, $MgSO_4$ ile kurutulur, (3:1) $CH_2CI_2$:Hegzan karışımı hazırlanarak kolon kromatografisi ile saflaştırma işlemi yapılır.)

### 3.2.1.10. $(Nbu_4)_3[PW_9O_{34}(tBuSiO)_3Ge(CH_2)_2C(O)NHCH_2C{\equiv}CC_6H_4N_3Et_2]$ bileşiğinin sentezi (B-17)

B-15 karışımı(0.80, 0.232 mmol), 4-iyodofenildietil triazen (91.55 mg, 0.302 mmol), $Pd(PPh_3)_2Cl_2$ (7 mg, 0.01 mmol), CuI (3 mg, 0.02 mmol), trietilamin (42 µL, 0.302 mmol) ve asetonitril (10 mL) argon gazı altında oda sıcaklığında 24 saat karıştırılır. Kalan sarı çözelti filtreden geçirilir. Filtrelenen çözelti yaklaşık 3 mL konsantrasyonuna sahiptir ve dietil eter eklenerek süzülür. Açık havada kurutularak sarı toz görünümünde B-17 bileşiği elde edilmiştir (Verim: 0.655g, % 78) (Gharah ve ark., 2008).




(**a:**Oda sıcaklığında 25 saat karıştırılır, süzülür, kalıntıya dietil eter eklenir, oluşan sarı çökeltinin üstündeki sıvı şırınga yardımıyla alınır.)




**Şekil 3. 1**. $[PW_9O_{34}(t\text{BuSiOH})_3]^{3-}$ anyonundan türevlenen organogerman bileşiklerinin genel sentez şeması.

# 4. ARAŞTIRMA SONUÇLARI VE TARTIŞMA

## 4.1. Sentezlenen bileşiklerin yapısal analizlerine ilişkin sonuçlar

Sentezlenen bileşiklerin yapısal analizleri $^{31}$P-NMR, $^{1}$H-NMR, TGA ve FT-IR, optik özellikleri UV, elektrokimyasal özellikleri dönüşümlü voltametri, yüzey özellikleri ise SEM ve AFM teknikleri ile araştırılmıştır.

## 4.2. Kullanılan Cihazlar

Sentezlenen polioksometalatların yapılarının aydınlatmasında FT-IR (Bruker Vertex 70), UV-vis (Hitachi-U4100), SEM (ZeissEvo LS10), AFM (NT-MDT, Ntegra Solaris), $^{31}$P-NMR, $^{1}$H-NMR (Varian ASW-400, Dönüşümlü Voltametri (CV) (CH instruments 660B Electrochemical workstation) cihazları kullanılmıştır.

## 4.3. Sentez ve karakterizasyon

### 4.3.1. Infrared (FT-IR) spektroskopisi sonuçları

Infrared (FT-IR) spektroskopisi; moleküllerdeki çeşitli bağların titreşim frekanslarını ölçer ve moleküldeki fonksiyonel gruplar hakkında bilgi verir. Polioksoanyonlar için özellikle Keggin anyonlar $[XM_{12}O_{40}]^{n}$ (M = Mo, W) için yüksek simetride oldukları zaman FT-IR iyi bir karakterizasyon aracıdır [97]. Bu anyonların tuzları için gözlemlenen titreşimlerin sayısı $O_h$ uzay grubu ile aynıdır ve bu durumda, deneysel ve hesaplanan spektrumlar arasında bir ilişki kurulabilir. Eğer M–$O_b$, M'–$O_b$ ve M''–$O_b$ asimetrik ortalaması alınırsa bu sistemlerinin simetrisi, ideal bir $C_{2v}$ simetrisinden $C_2$'ye indirgenir. Tüm ölçümler, KBr pelet kullanımıyla 4000-400 cm$^{-1}$'de yapılmıştır. Tüm bileşikler için, terminal M′=$O_t$ ve M″=$O_t$ titreşimleri (gözlenen 950-1000 cm$^{-1}$), M $O_b$ M titreşimlerinden (gözlenen 750-890 cm$^{-1}$) daha yüksek frekansa sahiptir. Mo ile W yer değiştirdiğinde birçok bant yüksek dalga sayılarına kaymıştır (Huang ve ark., 2008).

Tetrabütilamonyum $(Bu_4N)^{+}$ tuzlarında $[PW_{11}O_{39}]^{7-}$ anyonları için gözlenen titreşim frekansları farklı tuzlar için gözlenenlere göre, anyonların elektronik özelliklerinden dolayı çok yakındır. Monolacunary (tek boşluklu) α-$K_{7-x}Na_x[PW_{11}O_{39}]$ $14H_2O$ (B-1) ve trilacunary (üç boşluklu) Keggin yapıda

Polioksometalat A,α-$K_9[PW_9O_{34}]$ $16H_2O$ (B-2) Contant'ın metoduna göre hazırlanmaktadır. Infrared spektroskopi analizinde B-1 için 1086 ve 1043 $cm^{-1}$'de ve B-2 için 1054 ve 1003 $cm^{-1}$ (Şekil 4.1 ve Şekil 4.2'de görüldüğü gibi) literatür verileriyle uyumlu olan $PO_4$ tetrahedron merkezinde gözlemlenen P-$O_i$ gerilimi B-1 ve B-2 bileşiği için bazı frekanslar Tablo 2'de gösterilmektedir.

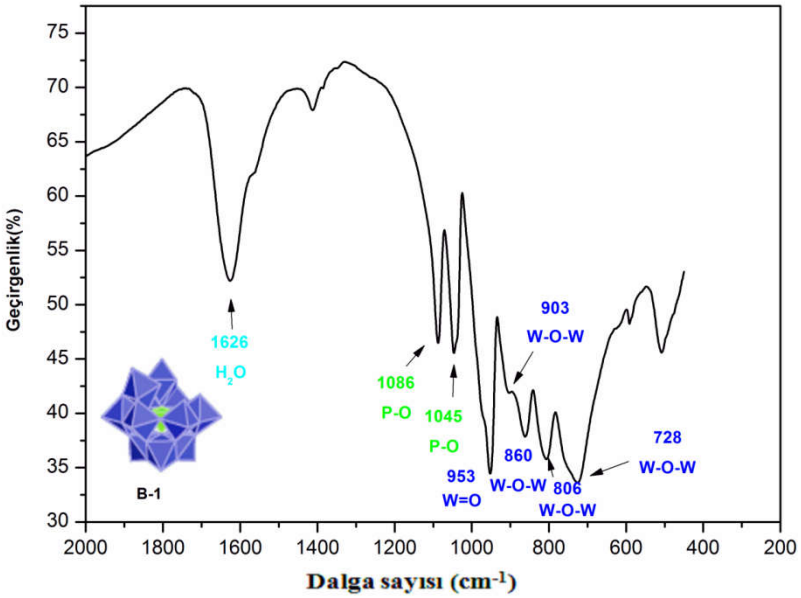
$WO_4^{2-}$ oksoanyonunun sulu çözeltideki asidifikasyonunuyla oluşan B- 1 (Denklem 4.1), ve B-1 in kontrol edilebilen alkalizasyonuyla oluşan B-2 (Denklem 4.2) sırayla gösterilmektedir (Agustin ve ark., 2004).

$$11[WO_4]^{2-} + H_3PO_4 + 15H^+ \rightarrow [PW_{11}O_{39}]^{7-} + 9H_2O \quad (4.1)$$

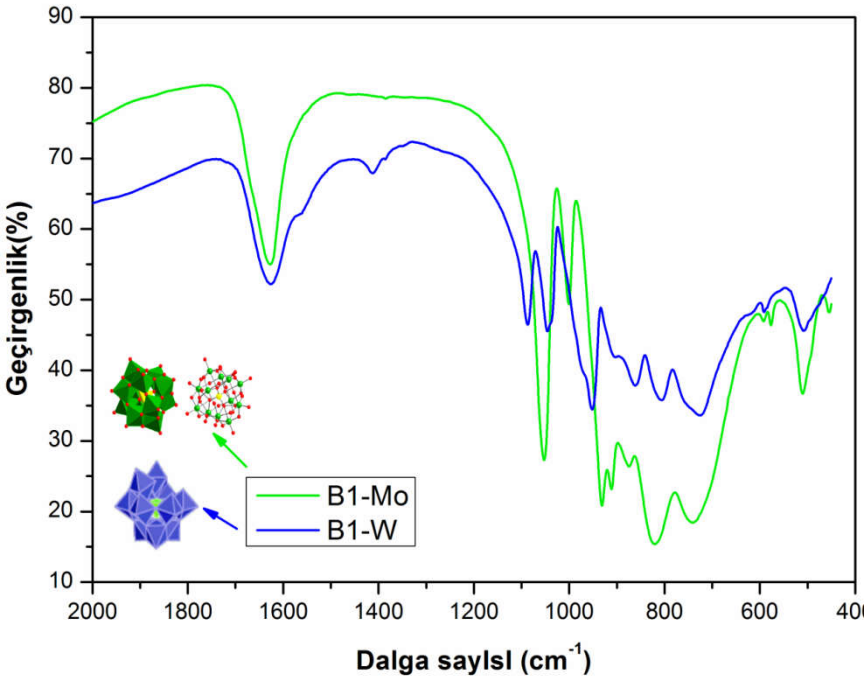
$$[PW_{11}O_{39}]^{7-} + 6OH^- \rightarrow [PW_9O_{34}]^{9-} + 2[WO_4]^{2-} + 3H_2O \quad (4.2)$$

**Tablo 4. 1**. α-$K_{7-x}Na_xPW_{11}O_{39}$ $14H_2O$ (B-1) ve α-$K_9PW_9O_{34}$ $16H_2O$ (B-2) bileşikleri için seçilmiş FT-IR absorpsiyonları (700–1100 $cm^{-1}$ bölgesinde gözlenen M–O titreşimleri).

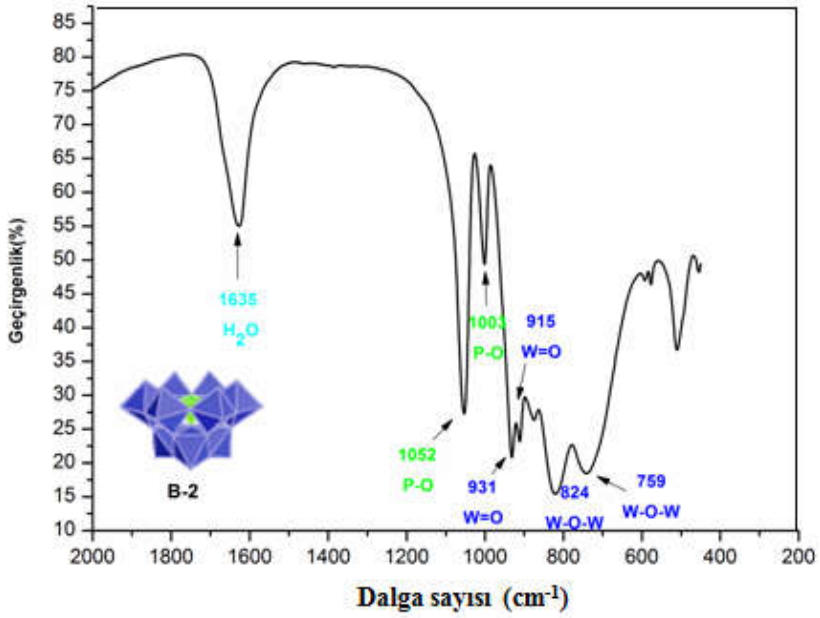
| **Bileşik** | $\nu_{as}$**(P-Oi)** | $\nu_{as}$**(W -$O_t$)** | $\nu_{as}$**(W-O-W)** |
|---|---|---|---|
| **B-1** | 1086,1043 | 952 | 903,858,810,730 |
| **B-2** | 1054,1003 | 929,909 | 821,733 |




**Şekil 4.1**. α-$K_{7-x}Na_xPW_{11}O_{39}$ $14H_2O$ (B-1) bileşiğinin FT-IR spekrumu.




**Şekil 4.2**. α-$K_{7-x}Na_xPW_{11}O_{39}$ $14H_2O$ (B-1) ve α-$K_{7-x}Na_xPMo_{11}O_{39}$ $14H_2O$ (B1-Mo) bileşiklerinin FT-IR spekrumlarının karşılaştırılması

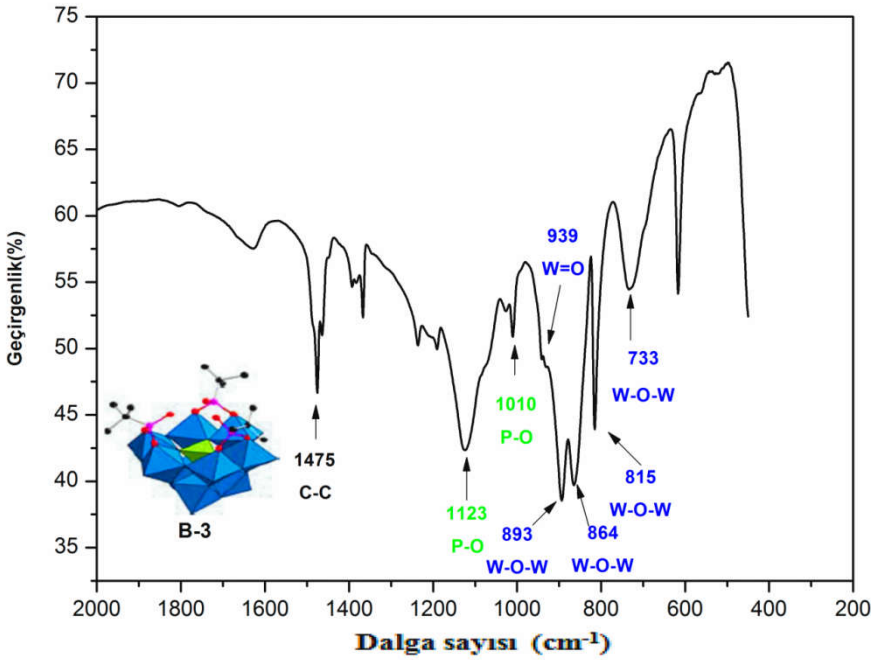



**Şekil 4.3**. A, α-$K_9PW_9O_{34}$ $16H_2O$ (B-2) bileşiğinin FT-IR spekrumu.

$$3t\text{BuSiCl}_3 + 9H_2O \rightarrow 3t\text{BuSi(OH)}_3 + 9HCl \quad (4.3)$$

$$A\text{-}[PW_9O_{34}]^{9-} + 3t\text{BuSiCl}_3 + 3H_2O \rightarrow [PW_9O_{34}(t\text{BuSiOH})_3]^{3-} + 6Cl^- + 3HCl \quad (4.4)$$

$[PW_9O_{34}(t\text{BuSiOH})_3]^{3-}$ (B-3) anyonunun yapısı *t*BuSiOH kısmı üzerine bağlanan üç boşluklu α-A-Keggin $\{PW_9O_{34}\}$ bağı tarafından oluşturulur. Bu parçaların her biri iki tane Keggin yapısındaki üçlü metal grubuna μ-okso Si-O-W bağları aracılığıyla bağlanır. İnfrared spektroskopisi analizi B-3'ün titreşim bantlarının B-2 ye göre daha yüksek enerjiye kaydığını göstermektedir (Şekil 4.4).

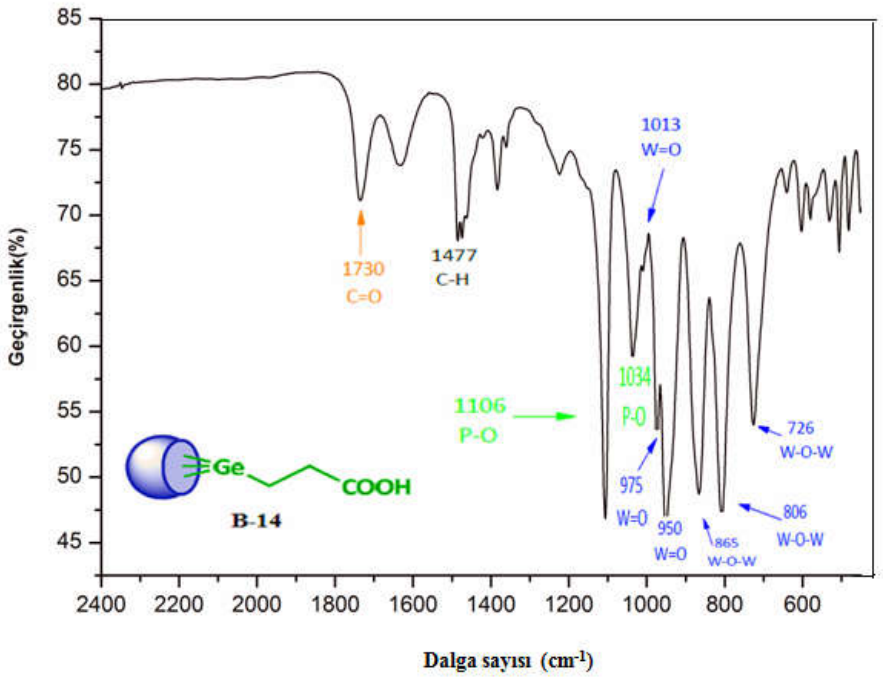



**Şekil 4.4**. $(NBu_4)_3[PW_9O_{34}(tBuSiOH)_3]$ (B-3) bileşiğinin FT-IR spekrumu.

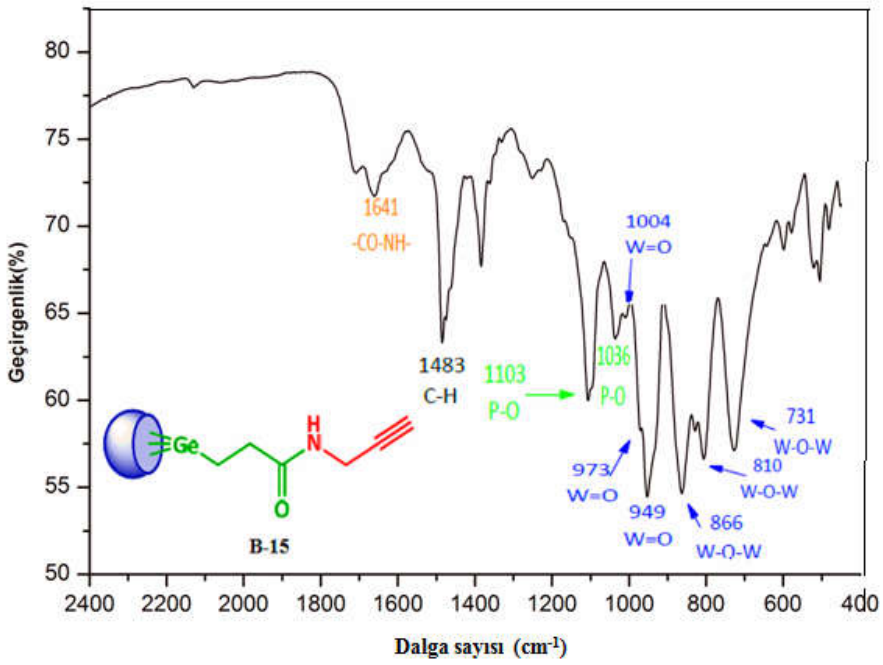
B-2'deki bu titreşim bantları B-3'te de gözlenir. Metal-oksijen gerilme bölgesinde (B-3 bileşiği için) gözlenen FT-IR spektrumları gösterilmiştir ve en önemli absorpsiyonlar (deneysel) Tablo 4.3'te listelenmiştir.

**Tablo 4.2**. $((NBu_4)_3[PW_9O_{34}(tBuSiOH)_3]$ (3) bileşiği için seçilmiş FT-IR absorpsiyonları (200–2000 $cm^{-1}$ bölgesinde gözlenen M–O titreşimleri).

| ***Bileşik*** | $\nu_{as}$***(P-Oi)*** | $\nu_{as}$***(W -Ot)*** | $\nu_{as}$***(W-O-W)*** |
|---|---|---|---|
| **B-3** | 1010,1123 | 939 | 893,864,733 |




**Şekil 4.5**. $(Nbu_4)_3[PW_9O_{34}(t\text{BuSiO})_3Ge(CH_2)_2COOH]$ (B-14) bileşiğinin FT-IR spekrumu.




**Şekil 4.6**. $[PW_9O_{34}(t\text{BuSiO})_3Ge(CH_2)_2CONHCH_2\text{-}C{\equiv}CH]^{3-}$ (B-15) bileşiğinin FT-IR spekrumu.

1200-400 $cm^{-1}$ aralığında, bütün bileşikler $[PW_9O_{34}(t\text{BuSiOH})_3]^{3-}$ **(B-3)** anyonuna benzer spektrum gösterirler. Gerilme titreşim kısmında daha yüksek dalgaboyuna kayması, organogerman gruplarının bağlanarak sature hale gelen polioksometalat yapısının kararlığını gösterir. $[PW_9O_{34}(t\text{BuSiO})_3(CH_2)_2CO_2H]^{3-}$

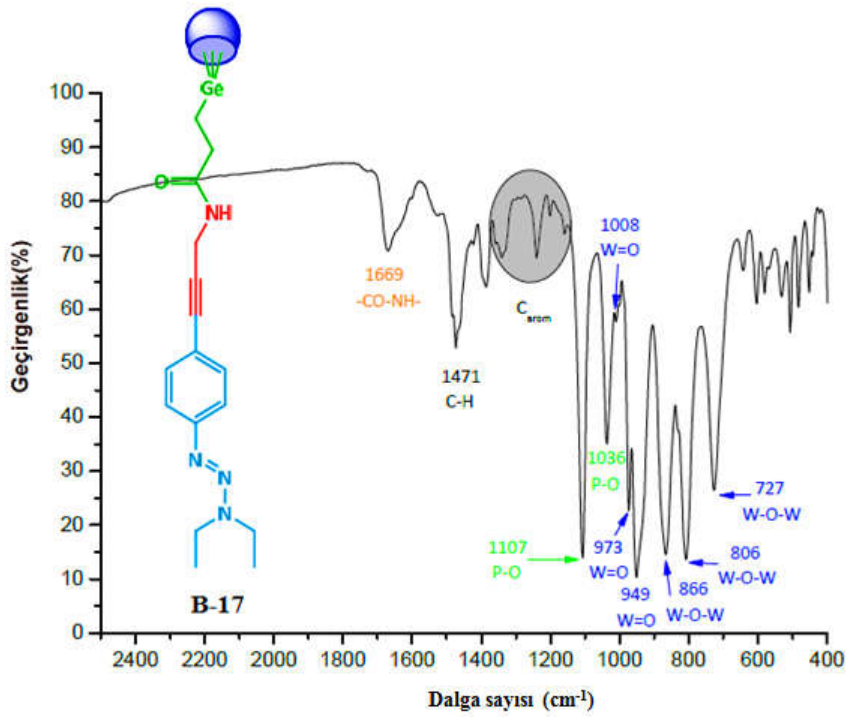
anyonuna ilişkin, B-15 ve B-17 bileşiklerinde W-O gerilme bölgesinde hiçbir değişiklik gözlemlenmemiştir; ayrıca fonksiyonelleştirme sırasında {PW9} bağında modifiye olmadığı için inorganik iskeletinde kimyasal dönüşüm meydana gelmemiştir. B-15'in FT-IR spektrumunda görülmeyen 1730 $cm^{-1}$'deki bant ν(C=O) B-14'ün karboksilik gruplarından gelen gerilme titreşimine aittir, aynı zamanda 1653 $cm^{-1}$'de ν(C(O)NH) bandı ve 3312 $cm^{-1}$'de ν(≡C-H) bandı görülmektedir. B-17 için ν(≡C-H) 3312 $cm^{-1}$'de bantın olmaması ve 1238 $cm^{-1}$'de ν(N-N) iyodotriazen B-16 ve -C≡CH sonlu gruba sahip B-15 bileşiğinin oluştuğunun göstergesidir. ν(N=N) titreşim bant pozisyonundaki triazen grubundan gelen 1416 $cm^{-1}$ civarındaki bant, *t*Bu gruplarının gerilme titreşim bandı altında gizlenen ν(C-H) olarak da tanımlanmaktadır (Şekil 4.6). Daha fazla spektroskopik araştırmalar (UV, $^{1}$H-NMR, $^{31}$P-NMR ve TGA gibi) bu varsayımları desteklemek için yapılmıştır.

**Tablo 4.3**. Bileşik 3,14,15 ve 17 için seçilmiş FT-IR absorpsiyonları (200–2000 $cm^{-1}$ bölgesinde gözlenen M–O titreşimleri)

| Bileşik | ν(C-H) | ν(COO) | ν(C=O) | ν(CO-NH) | ν(N-N) | ν(P-O) | ν(W=O) | ν(W-O-W) |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| **B-3** | - | - | - | - | - | 1000<br>1034 | 1003<br>969,940 | 864<br>837,727 |
| **B-14** | - | - | 1730 | - | - | 1106<br>1034 | 1013<br>975,950 | 865<br>806,727 |
| **B-15** | 3312 | - | - | 1653 | - | 1103<br>1036 | 1004<br>937,949 | 866<br>810,731 |
| **B-17** | - | - | - | 1669 | 1238 | 1103<br>1036 | 1004<br>973,949 | 866<br>837,727 |

$[PW_9O_{34}(t\text{BuSiOH})_3]^{3-}$ (B-3) ve $Cl_3Ge(CH_2)_2CO_2H$'ün reaksiyonu tarafından oluşturulan $[PW_9O_{34}(t\text{BuSiO})_3Ge(CH_2)_2CO_2H]^{3-}$ (B-14) $^{31}$P NMR'ındaki δ = -16.34 ppm sinyali tarafından kontrol edilmiştir.

B-14 bileşiğinin $^{1}$H NMR spektrumunda tetrabutilamonyum katyonlarından gelen 4 multiple ve hibrid anyonlarından gelen (*t*Bu) 0.99 ppm'de tekli singlet ve AA'XX' için iki adet 2.57 and 1.55 ppm'de kompleks multipletler görülmektedir ki bunlar sırayla $CO_2H$ ve Ge'a bağlı metilen gruplarına atfedilmektedir. Çeşitli multipletlerin bağıl integrasyonları kimyasal formülüyle (örneğin bir hibrit anyonu için üç tane $NBu^{4+}$ katyonlara sahip olduğu gibi) uyum içindedir.




**Şekil 4.7**. $[PW_9O_{34}(t\text{BuSiO})_3Ge(CH_2)_2CONHCH_2\text{-}C{\equiv}C\text{-}C_6H_4\text{-}N_3Et_2]^{3-}$ (B-17) bileşiğinin IR spekrumu

Infrared spektroskopisi POM yapısındaki en küçük modifikasyonları gözlemlemek için çok hassas bir metottur. FT-IR spektrumunda $PO_4$ tetrahedronun merkezindeki 1086 ve 1043 $cm^{-1}$ civarında iki bant B-3'teki $[PW_9O_{34}(t\text{BuSiOH})_3]^{3-}$ anyonunda (1010 and 1123 $cm^{-1}$) bantlara yakın olarak gözlemlenen P-O gerilimine atfedilir. Bu SiR grubu üzerine aşılanan fosforun etrafındaki $C_{3v}$ lokal simetriyi göstermektedir. 1000-700 $cm^{-1}$ bölgesinde W=O ve W-O-W gerilimine sahip bantların çoğu $[PW_9O_{34}(t\text{BuSiOH})_3]^{3-}$ ile kıyaslandığında daha yüksek dalga sayısına kaymaktadır. Aynı zamanda bu yüksek frekanstaki kaymalar silan gruplarının aşılanmasının sonucu olarak yapınının sature olmasının karakteristik özelliğini göstermektedir. B-3 teki "açık yapı"sına göre RSi grubunun aşılanması ile Si-O-Si titreşiminde 1120 $cm^{-1}$ civarında keskin güçlü bir banta karşılık gelmektedir. Düşük frekansta IR spektrumunda ($\nu < 400$ $cm^{-1}$) yaklaşık olarak 390 ve 340 $cm^{-1}$ deki iki bant α izomer karakteristiğinde "kapalı yapı" türevlerinin sentezi sırasında hiçbir izomerizasyonun gerçekleşmediğini göstermektedir. $[PW_{11}O_{39}]^{-}$ anyonları için seçilmiş IR absorpsiyonları Tablo 4.3'te verilmiştir. $((NBu_4)_3[PW_9O_{34}(t\text{BuSiOH})_3]$ (B-3) bileşiği için gözlenen 939s $cm^{-1}$ deki bant (M=O) titreşimine, diğer bantlar 893s, 864s ve 733sh $cm^{-1}$ de $\nu$(M-O-M) titreşimine atfedilmektedir. Tüm bu gözlemler literatürlerde ifade

edilen titreşimlerle uyum içerisindedir (Agustin ve ark., 2007; Agustin ve ark., 2004; Kutanis, 2002).

Terminal M'=$O_t$ ve M''=$O_t$ titreşimleri 950-1000 $cm^{-1}$ de gözlenmiştir, buna karşılık $O_b$ atomları titreşimleri 750–850 $cm^{-1}$ aralığını kapsamaktadır. Dört terminal metal–okso (M'=$O_t$ ve M''=$O_t$) titreşimi beklenmektedir. Bunlardan biri νs(M'=O), çok zayıftır çünkü iki bağ gerçekte eşit doğrusaldır ve buna bağlı olarak toplam dipol moment değişimi fazla değildir. 12 metal-(köprü O atomu) bağları prensip olarak 12 moddadır. Fakat altı asimetrik titreşimin yalnız üç tanesi spektrumda tipik "parmak izi" bölgesinde gözlenir. Bu simetrik titreşimler daha düşük bölgede yer alır ve diğer tip titreşimlerle birliktedir. Bu bantlar, bir veya iki metalin direkt olarak bağlanması durumunda (Mo'den W'a doğru) yüksek frekansa kaymaktadırlar. Deneysel olarak, organometalik kısmın değiştirilmesinde neredeyse hiçbir etki gözlenmezken, inorganik metalin değişmesi sonucu bu bölgede önemli değişiklikler gözlenmektedir. Buna karşılık ν[$M_t$–O–$M_t$] bandı için, ana katkı M' ve M'' metallerden gelir, M in değişiminden kaynaklanan ikincil etki küçüktür. Tüm gözlenen bantlar, M–$O_b$, M'–$O_b$ veya M''–$O_b$ kombinasyonunu içermektedir. Bu yüzden, birincil ve ikincil etkilerin bir ayrımı mümkün değildir (Agustin ve ark., 2007; Agustin ve ark., 2004; Kutanis, 2002).

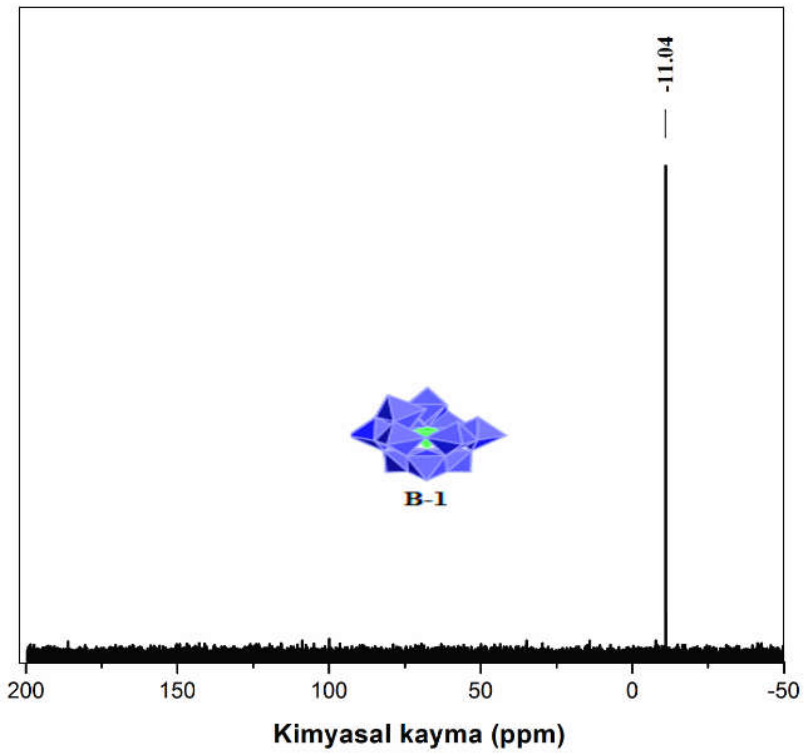
#### 4.3.1.2. NMR (Nükleer Manyetik Rezonans) spektroskopisi sonuçları

NMR spektrumu, moleküldeki çekirdeğin sayısı, hangi türe sahip olduğu ve bulunduğu kimyasal çevresi hakkında bilgi verir. Çeşitli NMR teknikleri moleküle bağlı olan fonksiyonel grupların varlığı ve onların stereokimyaları hakkında bilgi verir. Çekirdeklerin 4-900 MHz radyo frekansı aralığındaki elektromanyetik ışınları absorplaması sonucu dönme enerji seviyelerine uyarılmalarının ölçümüne dayanır. NMR spektroskopisi kovalent bileşiklerin yapılarının aydınlatılmasında kullanılmaktadır.

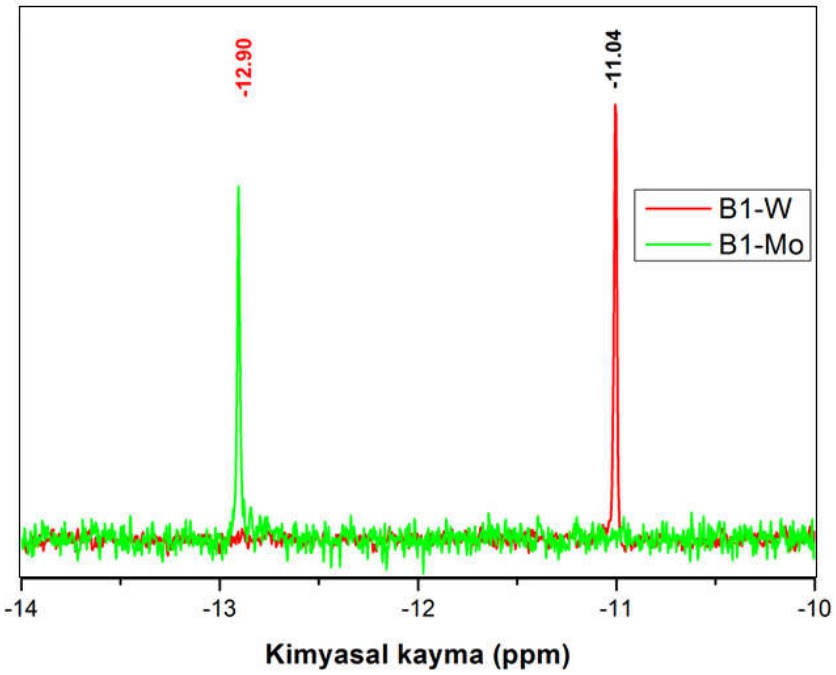
İzole edilmiş tetrabütilamonyum tuzlarının ($(NBu_4)_3[PW_9O_{34}(t\text{BuSiOH})_3]$) (B-3), dötero asetonitrilde($CD_3CN$) ve polioksotungstat ile Polioksomolibdat anyonlarının dötero suda ($D_2O$) alınan $^1$H-NMR $^{31}$P-NMR ve spektrumları Şekil 4.12 ve 4.8'de görülmektedir. Katyon rezonansına ek olarak (metil protonları δ 0.92 ve üç metilen sinyali δ 1.42 ve 2.13-2.20), çözücü ve suyun (δ 3.3), $[PW_9O_{34}]^{9-}$ grubuna ilişkin pikleri δ 2.2 (Mo ile bağlıyken) veya δ 2.4'de (W ile bağlıyken) görülmektedir. $Bu_4N^+$

tuzundan izole edilen bileşiklerin ($CD_3CN$) asetonitrilde alınan $^{31}$P-NMR spektrumları $((NBu_4)_3[PW_9O_{34}(t\text{BuSiOH})_3]$ (B-3) Şekil 4.8'de verilmektedir. Fosfonyum tuzlarının $^{31}$P-NMR spektrumlarında beklenen katyon rezonansı $Bu_4N^+$ için 35.0'de görülmektedir. Bu değer tüm bileşiklerde aynıdır. $^{31}$P-NMR fosfo-polioksometalatları karakterize etmek için sıkça kullanılmakta ve Keggin polyoksoanyonlarındaki kimyasal kaymayı göstermektedir. Ayrıca polioksoanyonun yapısal değişikliğinde (örneğin substitüsyon) çok hassastır. {PW11}'in dötero su içerisinde alınan $^{31}$P NMR spektrumu $\delta$ = - 11.04 ppmde bir rezonans vermektedir ve literatürdeki verilerle uyumludur (Şekil 4.8) (Agustin ve ark., 2004).

Sentezlenen Keggin yapısında POM'lara ve bunların W, Mo türevlerine ait elde edilen $^1$H-NMR ve $^{31}$P-NMR sonuçları aşağıda verilmiştir. Kimyasal kayma değerleri spektrumların üstünde belirtilmiştir.



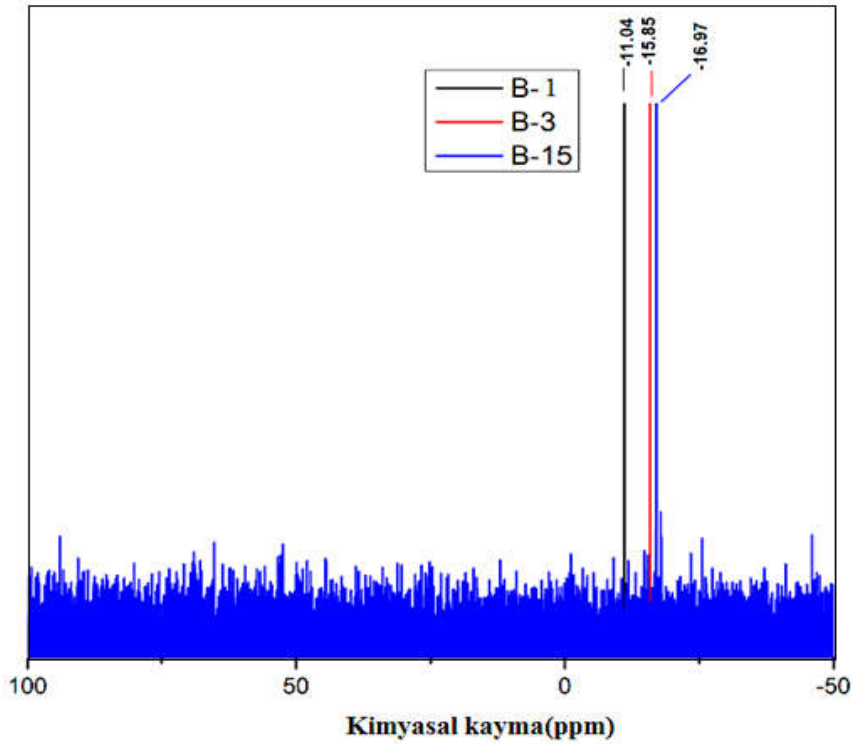

**Şekil 4.8**. B-1'nin oda sıcaklığında $DH_2O$-d6 içerisindeki $^{31}$P NMR (121.49 MHz, $D_2O$) spektrumu.



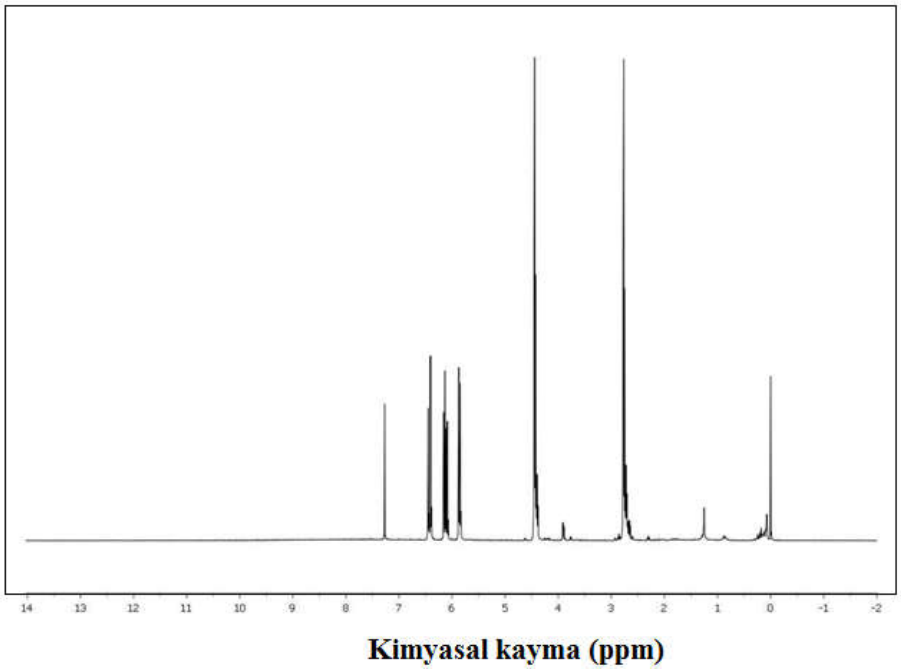

**Şekil 4.9**. B1 ve B1-Mo bileşiklerinin oda sıcaklığında $DH_2O$-d6 içerisindeki $^{31}P$ NMR (121.49 MHz, $D_2O$) spektrumlarının karşılaştırılması

Dıştan manyetik alan uygulandığında çekirdeği saran elektron bulutunda dış manyetik alana ters yönde bir manyetik alan oluşmaktadır. Elektronlar bu alandan etkilendiği için farklı kimyasal çevreye sahip olan $^{31}P$ çekirdekleri negatif manyetik alanında rezonansa girmekte ve POM bileşiklerinin spektrumları negatif bölgede görülmektedir.

Bu hibrit anyonlar 1996 yılında Thouvenot ve arkadaşları tarafından rapor edilen $[PW_9O_{34}]^{9-}$ anyonu üç boşluklu türevleriyle triklorosilanların reaksiyonu tarafından elde edilmektedir. Elde edilen bu anyonlar altı tane Si-O-W bağlarının oluşumu tarafından doyurulan polioksometalat yüzeyi üzerine organosilan gruplarının aşılanması tarafından oluşturulmaktadır. A-$[PW_9O^{34}]^{9-}$ anyonu ile *t*$BuSiCl_3$'nın reaksiyonu çoğunlukla sterik etkiden dolayı açık yapısı Denklem (4.3) ve (4.4)'te verilmiştir. $^{31}P$ NMR spektrumu polioksotungstatın doyma durumuna bağlıdır. B-3 bileşiğinde fosfor için sinyal $\delta$ = -15.7 ppm'de gözlemlenmiştir (Şekil 4.8).

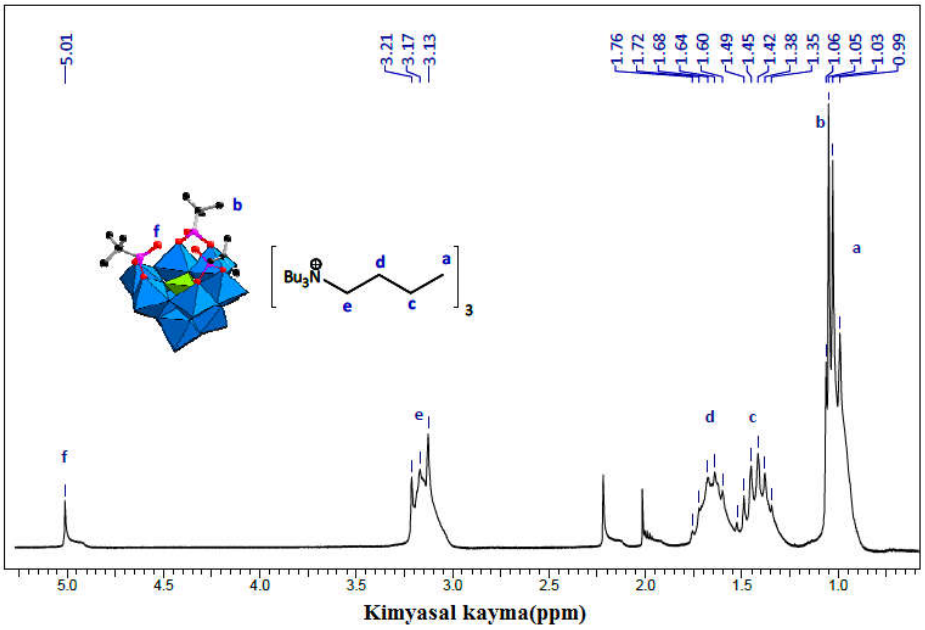



**Şekil 4. 10**. B-1,3,15'in farklı dötero çözücülerde alınan $^{31}P$ NMR spektrumları




**Şekil 4.11**. $C_3H_5O_2GeCl_3$ B-13'ün oda DöteroAseton-d6'da alınan (121.49 MHz, $((CD_3)_2CO)$ $^1H$ NMR spektrumu.

$(NBu_4)_3[PW_9O_{34}(t\text{BuSiOH})_3]$ kompleksinin $^1H$ NMR spektrumunda açığa çıkan pikler; metil protonları [δ 0.94], üç metilen sinyali [δ 1.33, 1.60, 3.17] ve karakteristik rezonansı [δ 2.25]'de görülmektedir (Şekil 4.12) (Proust ve ark., 1993).



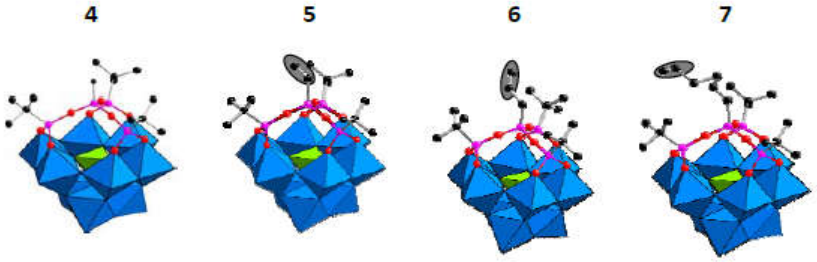

**Şekil 4.12**. $(NBu_4)_3[PW_9O_{34}(t\text{BuSiOH})_3]$ B-3'ün oda DöteroAseton-d6'da alınan (121.49 MHz, $((CD_3)_2CO)$ $^1H$ NMR spektrumu

$[nBu_4N]^+$ nın rezonansına ek olarak B-3'ün $^1H$ NMR spektrumu 5.01 ve 1.05 ppm'de sırayla Si-OH ve *t*BuSi iki adet singlet piki göstermektedir. Bu sinyallere bağlı integrasyon $[PW_9O_{34}]^{9-}$ anyonu üzerine üç adet *t*BuSiOH'nın ve $[nBu_4N]^+$ katyonlarının aşılandığını gösteren denklem ile uyumludur. Üç tane *t*Bu grubunun 27 protonu için singletlerin varlığı 9 tane metil grubunun varlığını gösterir. Bu bilgi literatürdeki verilerle uyumludur (Kutanis, 2002).

$[PW_9O_{34}(t\text{BuSiOH})_3]^{3-}$ (B-3) anyonunu "açık yapı"sı asetonitrilde çözünen ve genel formülü $[PW_9O_{34}(t\text{BuSiO})_3(SiR)]^{3-}$ (R = -H(4), $-CH{=}CH_2$(5), $-CH_2{-}CH{=}CH_2$ (6), $-(CH_2)_4{-}CH{=}CH_2$ (**7**)) olan heterosilan hibrit bileşikleri bulunan $RSiCl_3$'nün türevleriyle ile reaksiyona girebilir. Üç boşluklu polioksotungstat ile triklorosilanların reaktivitesi sırayla Denklem 4.5'te gösterilmekte ve denklemdeki reaksiyon bu bileşiklerin karakterizasyonu ile desteklenmektedir.

$$\alpha\text{-A-}[PW_9O_{34}(t\text{BuSiOH})_3]^{3-} + RSiCl_3 \rightarrow \alpha\text{-A-}[PW_9O_{34}(t\text{BuSiO})_3(SiR)]^{3-} + HCl \qquad (4.5)$$

Hibrit anyonun yapısı α-A-Keggin $\{PW_9O_{34}\}$bağı üzerine *t*BuSiO parçasının aşılanması tarafından oluşturulur.




**Şekil 4.13**. B-3'ün polihedral yapısının temsili gösterimi. Renk kodları: $WO_6$ oktahedron, mavi; $PO_4$ tetrahedron, yeşil; organik silan, pembe; C, siyah; O, kırmızı (Yang ve ark., 2012).

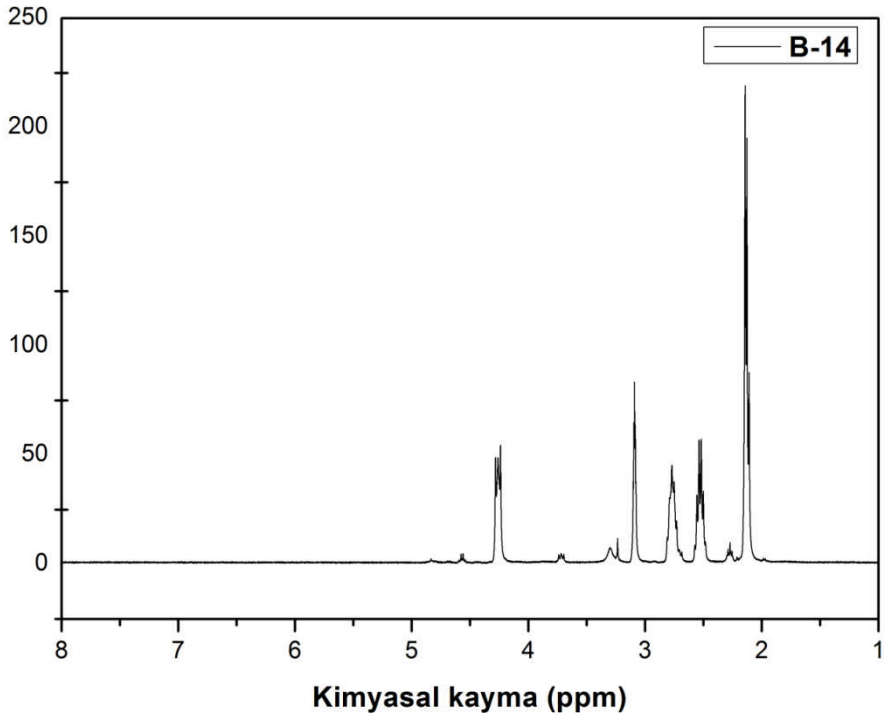
Dötero aseton içerisinde alınan δ = -16.4 ± 0.1 deki bütün bileşiklerin $^{31}$P NMR spektrumu δ = -15.6 rezonansa sahip B-3'e göre daha düşük frekansa kaymıştır.

$$A\text{-}[PW_9O_{34}]^{9-} + 3RSiCl_3 + 3H_2O \rightarrow [PW_9O_{34}(RSiOH)_3]^{3-} + 6Cl^- + 3HCl \qquad (4.6)$$

α-A-$[PW_9O_{34}(RSiOH)_3]^{3-}$ homosilan türevlerini elde etmek için sentez ve triklororganosilanların ($RSiCl_3$) reaktivitesi kontrol edilmeye çalışılmıştır. α-A-{$PW_9$} ve $RSiCl_3$ 1:3 oranında susuz asetonitril çözücüsünde reaksiyona girmektedir. $[PW_9O_{34}(RSiO)_3(RSi)]^{3-}$ türevlerin oluşumu iki basamakta meydana gelmektedir: i)"açık yapı"nın oluşumuna yol açan üç boşluklu yapıya üç tane {RSi} gruplarının kimyasal aşılanması (Denklem (4.6) bu aşılanmayı takiben dört tane {RSi} grubuyla yapının kapanması (Denklem (4.7). $NBu_4OH$ metanol ile olan çözeltisinin (tetra-n bütilamonyum hidroksit) reaksiyon karışımına eklenerek alkalinizasyon kontrol edilerek ilk basamak tamamlandıktan sonra reaksiyon durdurulmaya çalışıldı.

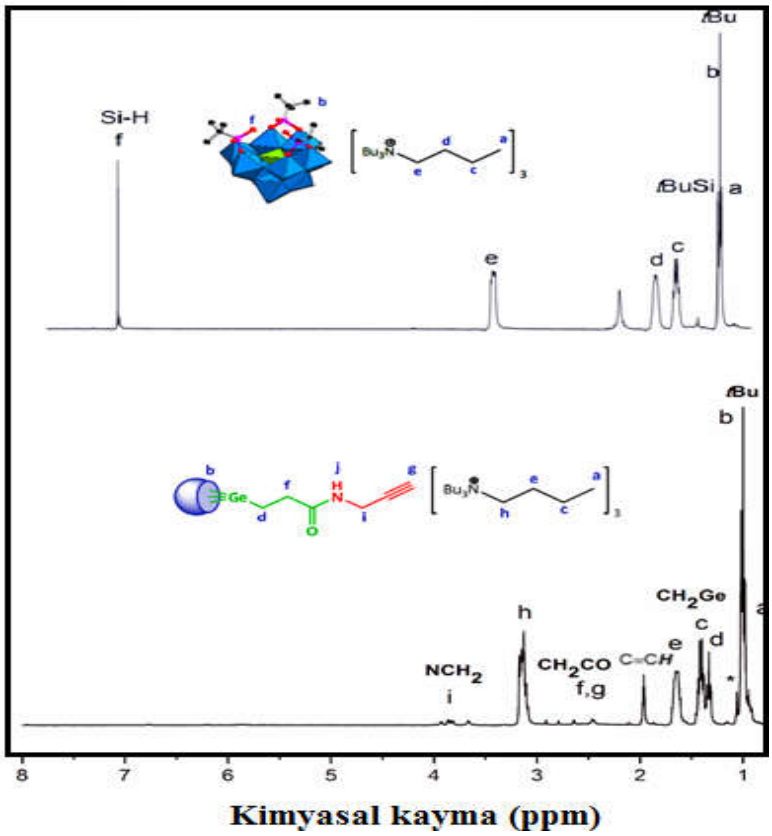
$$\alpha\text{-}A\text{-}[PW_9O_{34}(RSiOH)_3]^{3-} + RSiCl_3 \rightarrow \alpha\text{-}A\text{-}[PW_9O_{34}(RSiO)_3(RSi)]^{3-} + 3HCl \qquad (4.7)$$

($R \neq t$Bu, R = $-CH{=}CH_2$, $-CH_2{-}CH{=}CH_2$, $-CH_2{-}CH_3$)




**Şekil 4.14**. B-14'ün oda sıcaklığında dötero asetonitril içerisindeki $^{1}H$ NMR (200 MHz, $CD_3CN$) spektrumu

B-14 B-15'e dönüşürken {PW9} iskelet yapısından uzakta bir reaksiyon gerçekleştiği için$^{31}P$ NMR'ında δ = -16.35 ppm'deki sinyalinin kaymadığı görülür. Amit bağı reaksiyonunun tamamlandığı $^{1}H$ NMR spektroskopisiyle görülmektedir (Şekil 4.14). Amit ve etinil protonları, propargilik protonlarla bağlanmasından dolayı (kompleks multiplet, 3.91 ppm) sırasıyla 6.69 ve 2.42 ppm'de triplet verir. Sırasıyla CO ve Ge'a bağlı (2.45 ve 1.55 ppmde merkezlenen kompleksin multipleri), *t*Bu grupları(singlet, 1.02 ppm) ve metilen grupları bu bağlanmadan çok fazla etkilenmemektedirler.




**Şekil 4.15**. B-3 ve B-15' in oda sıcaklığında dötero asetonitril içerisindeki $^{1}$H NMR (500 MHz, $CD_3CN$) spektrumu(*=dietileter).

B-15 ve 4-iyodofenil triazen arasındaki Sonogashira reaksiyonu Şekil 4.15'de görüldüğü gibi $^{1}$H NMR spektroskopisi tarafından doğrulandı. B-17'nin spektrumunda metilen gruplarının sinyali NH'a yakın 4.13 ppm'de dublet olur. Triazenin metilen grubundan gelen 3.8 ppm'de quadruplet ve (güçlü bir şekilde bağlanan sistem) aromatik halkanın dört protonundan gelen 7.4 ppm'de psedo dublet görülür. Güçlü bağların meydana gelmesinin göstergesi ise yaklaşık olarak 2.4 ppm'deki tripletin kaybolması etinil protonlarına atfedilir. Ancak, etinil protonlarının yokluğu CO'ya bağlı olan metilen multiplerine yakın olduğu için bu sinyali anlamak biraz zordur. Yine de bütün bu sinyallerin integrasyonu polioksometalat anyonu ve üç adet $NBu^{+}$ katyonları ile tahmin edilen yapı uyum içerisindedir. $(NBu_4)_3[PW_9O_{34}(t\text{-}BuSiO)_3Ge(CH_2)_2CO_2H].H_2O$ bileşiğinin kristal yapısı belirlenmiştir. B-14'ün renksiz kristalleri oda sıcaklığında DMF çözeltisi içerisinde evapore edilmesiyle oluşmuştur.

$$\alpha\text{-}[PW_{11}O_{39}]^{7-} + Cl_3Ge(CH_2)_2COOH \rightarrow \alpha\text{-}[PW_{11}O_{39}\{Ge(CH_2)_2COOH\}]^{4-} + 3Cl^{-} \quad (4.8)$$

$$\alpha\text{-}[PW_{11}O_{39}\{Ge(CH_2)_2COOH\}]^{4-} + NH_2CH_2C{\equiv}CH \rightarrow \alpha\text{-}[PW_{11}O_{39}\{Ge(CH_2)_2CO(O)CH_2C{\equiv}CH\}]^{4-} \quad (4.9)$$

#### 4.3.1.3.1. CV (Döngüsel Voltametri) sonuçları

Sentezi gerçekleştirilen malzemelerin uygun çözücülerde çözüldükten sonra üç elektrotlu sistemde elektrokimyasal ölçümleri yapılmıştır. Bu ölçümler esnasında CHI 400A potansiyostat kullanılmıştır. Döngüsel voltametri sonuçlarından sentezlenen maddelerin yükseltgenme ve indirgenme potansiyelleri belirlenmiştir. Yükseltgenme potansiyeli döngüde ileri yönde görülen akım-potansiyel pikinin tepe noktasına denk gelen potansiyeldir. İndirgenme potansiyeli ise geri yönde görülen pikin maksimum akım değerine denk gelen potansiyeldir. Leonat L. ve arkadaşları tarafından bu potansiyeller arasındaki fark kullanılarak HOMO-LUMO değerlerininin hesaplanmasına ait formül şöyle verilmiştir (Mazeaud ve ark., 1996).

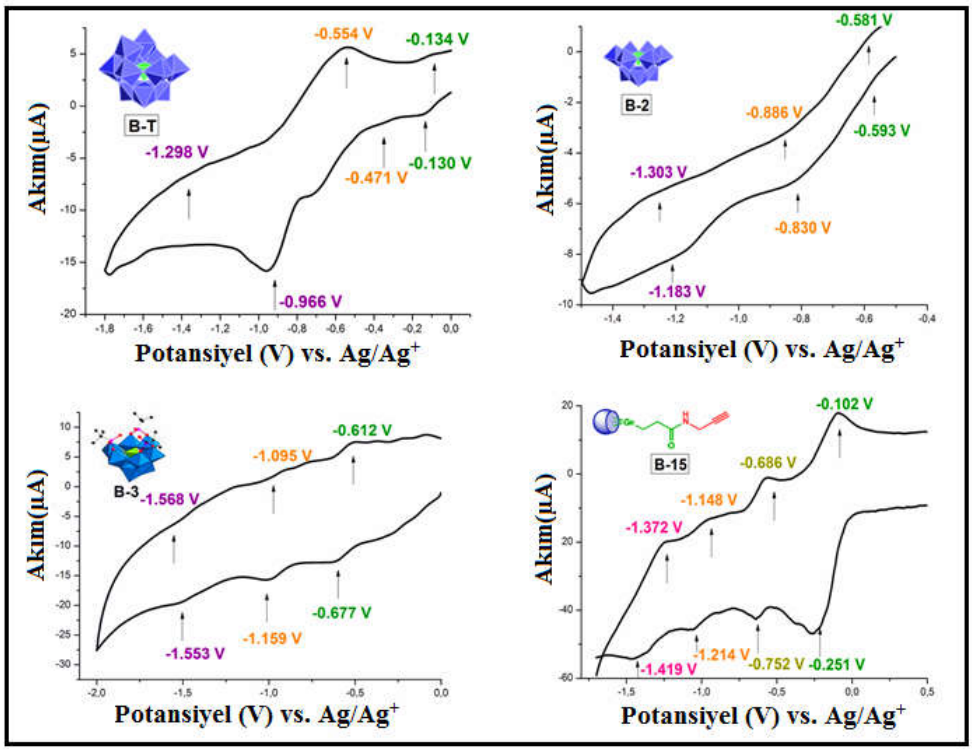
Formül: $E_{LUMO} = [(E_{ind} - E_{1/2(ferrosen)}) + 4.8]\ eV$

$E_{HOMO} = [(E_{yük} - E_{1/2(ferrosen)}) + 4.8]\ eV$

Çalışma elektrodu olarak camsı karbon elektrodu ve karşıt elektrot olarak Pt levha elektrot, referans elektrot olarak ise $Ag/Ag^+$ elektrodu kullanılmıştır. Destek elektrolit olarak 0,1M Tetra-n-bütilamonyumtetrafluoroborat ($Bu_4NBF_4$) kullanılmıştır. Destek elektrolit içinde çözünebilen POM'lar çözelti fazında, çözünemeyenler ise çalışma elektrodu üzerine damlatıp kurutularak çalışılmıştır. Bu çalışmada Şekil 4.16'da görüldüğü gibi birden çok katodik pik gözlenmiştir.

İletkenlik mekanizmasının açıklanması için kullanılan "band kuramı"na göre dolu molekül orbitalleri (HOMO) ile boş molekül orbitalleri (LUMO) arasındaki enerji düzeyinin (Eg) artışı elektronların dolu molekül orbitallerinden boş molekül orbitallerine geçişini zorlaştırdığından iletkenliğin azalmasına sebep olmaktadır. Polioksometalatlar geri dönüşümlü olarak hızlı bir şeklinde ilk aşamada bir ve iki elektronla indirgenirler. Daha sonra tersinmez olarak indirgeme işlemi olmaktadır.

Döngüsel voltametrik verilerde german türevlerinin(B-15) silan türevlerine (B-3) kıyasla 0.0 ve -2.5 V potansiyelleri arasında diğerlerinden farklı olarak -1.4 V civarındaki pikle beraber Şekil 4.16'da görüldüğü gibi toplam dört tane redoks piki göstermektedir. Karakteristik voltamogramları aşağıda gösterilmiştir ve redoks piklerinden formal potansiyelleri Tablo 4.4'te gösterilmiştir.



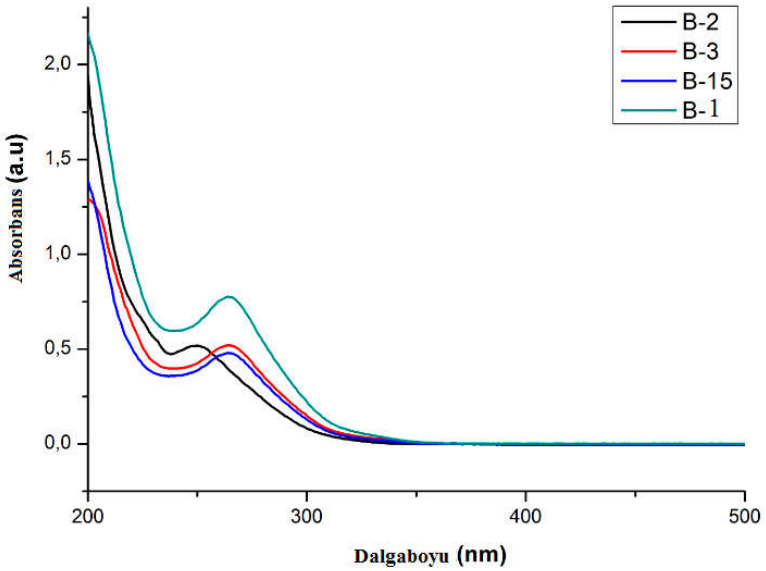

**Şekil 4.16**. $10^{-1}$ M tetrabutilamonyumtetrafloroboratın ($Bu_4NBF_4$) asetonitril içinde hazırlanan $1\times10^{-3}$ M destek elektrolit ile camsı karbon çalışma elektrodunda ölçülen Bileşik-1,2,3 ve 15'in dönüşümlü voltamogramı. Tarama hızı: 100 mV/s.

**Tablo 4.4**. B-1, 2, 3, 15 bileşiğinin $Ag/Ag^+$ elektrottaki döngüsel voltametri verileri ve hesaplanan LUMO enerji düzeyi

| Bileşik | $E_{ind}$ (V) | $E_{yük}$ (V) | LUMO (eV) |
|---|---|---|---|
| B-1 | -0.130 V<br>-0.471 V<br>-0.966 V | -0.134 V<br>-0.554 V<br>-1.298 V | -4.931 |
| **B-2** | -0.593 V<br>-0.830 V<br>-1.183 V | -0.581 V<br>-0.886 V<br>-1.303 V | -4.468 |
| **B-3** | -0.677 V<br>-1.159 V<br>-1.553 V | -0.612 V<br>-1.095 V<br>-1.568 V | -4.384 |
| **B-15** | -0.251 V<br>-0.752 V<br>-1.214 V<br>-1.419 V | -0.102 V<br>-0.686 V<br>-1.148 V<br>-1.372 V | -4.810 |

### 4.1.1.4. UV-VIS (Ultraviole-Visible) spektroskopisi sonuçları

UV-VIS (Ultraviole-Visible) spektroskopisi veya diğer bir isimle moleküler absorpsiyon spektroskopisi 160 ile 780 nm dalga boylarına sahip bir ışığın b ışın yoluna sahip bir hücredeki çözeltinin geçirgenliğinin (T) veya absorbansının (A) ölçümüne dayanır. Bu absorpsiyon ölçümü daha çok moleküllerdeki bağ elektronlarının uyarılmasıyla sonuçlanarak moleküler absorpsiyon spektroskopisi ile bir moleküldeki sahip olduğu fonksiyonel grupların tanımlanmasında ve bu fonksiyonel grupları taşıyan bileşiklerin nicel tayininde kullanılmaktadır. UV/Vis spektroskopisi yöntemi çok sayıda organik ve inorganik bileşiğin analizinde kullanılan karakterizasyon metotlarından biridir ve bu metod sentezlenen POM bileşiklerinin optik davranışlarının belirlenmesinde kullanılmıştır.

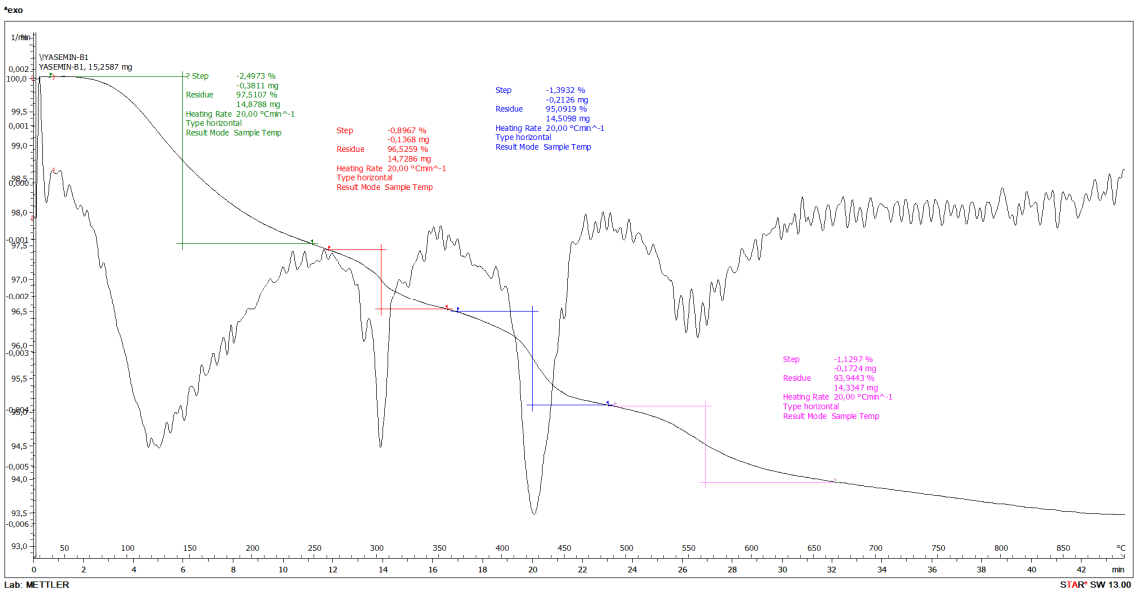


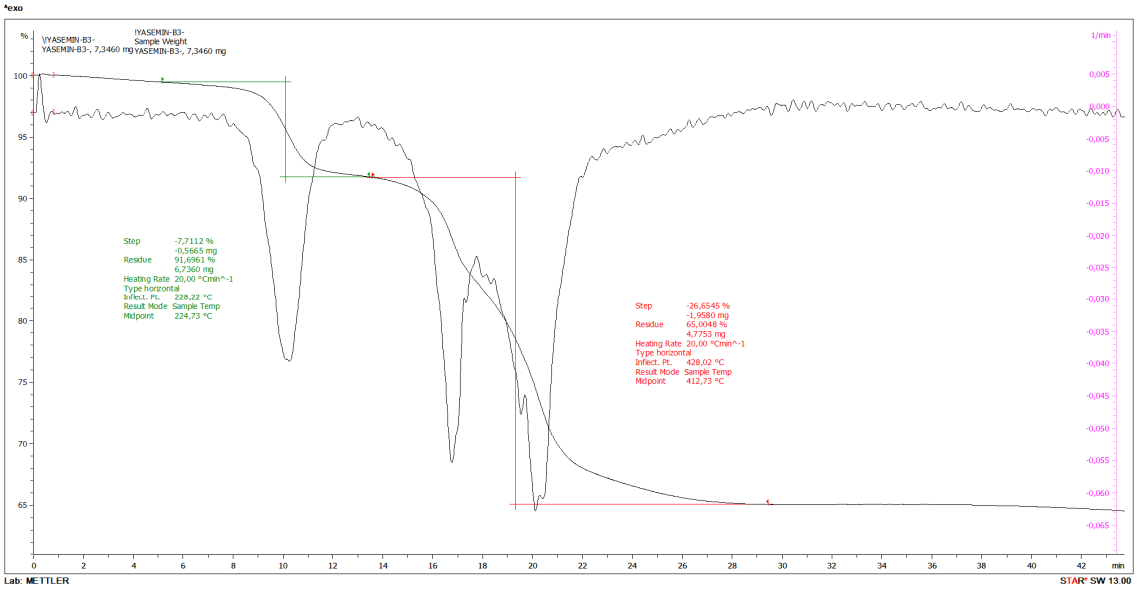

**Şekil 4.17**. B-1,2,3 ve 15'in UV-Vis absorpsiyon spektrumu.

Saf su ve asetonitril içerisinde alınan şeffaf renkte çözeltisi hazırlanan POM bileşiklerinin UV spektrumları incelenmiştir. Genel itibari ile tüm sentezlenen POM türevleri UV bölgede absorpsiyon vermektedir. Bu özellik onlara görünür bölgede saydamlık sağlaması yanında optoelektronik uygulamalarda n tipi yarıiletken olarak kullanımlarında avantaj sağlamaktadır. Özellikle güneş pili uygulamasında n tipi yarı iletkenin ışığı absorplaması tercih edilmez. LED lerde ise ışık veren tabakanın verdiği ışığın n tipi yarıiletken tarafından absoplamıyor olması bir avantajdır.

### 4.1.1.5. TGA (Termogravimetrik Analiz) sonuçları

TGA ölçümleri; her örnek bir miktar nikel/platin alaşımı krozeye yerleştirilmiş ve 0.83 $K.s^{-1}$'de yeniden düzenlenen hava akımında, 600 veya 800 K'e kadar ısıtılmıştır. Havada yapılan termogravimetrik deneylerde, bileşikler 600°C'ın üstüne ısıtıldığında tüm bileşikler organik kısımlarını ayrıca $PW_{12}H$ 370°C'den sonra dayanıklılıklarını kaybettiklerinde teorik ve deneysel kütle kayıplarının Şekil 41'de görüldüğü gibi iyi bir uyum içersinde olduğu gözlenmiştir. Tungsten içeren bileşiklerin kararlılığında moleküllerin kristal suyu önemli rol oynamaktadır. POM bileşiğinin kristallerinin TGA analizleri Şekil 4.18'de görülmektedir. Bileşiğin 376°C'tan 492.5°C'a sıcaklık aralığında gerçekleşen kütle kaybı, 4Bu ve $PW_{12}H$ gruplarına karşılık gelmektedir (hesaplanan % 20.3; bulunan % 20.0). Dehidrasyon işleminde $PW_{12}H$'ın oluşumu ve Keggin yapısındaki tungstenin serbest kalmasıyla ayrışma meydana gelmektedir. Ayrıca Keggin yapıdaki bileşikler diğer yapıdaki bileşik türlerine göre daha dayanaklıdır (Leona ve ark., 2013).

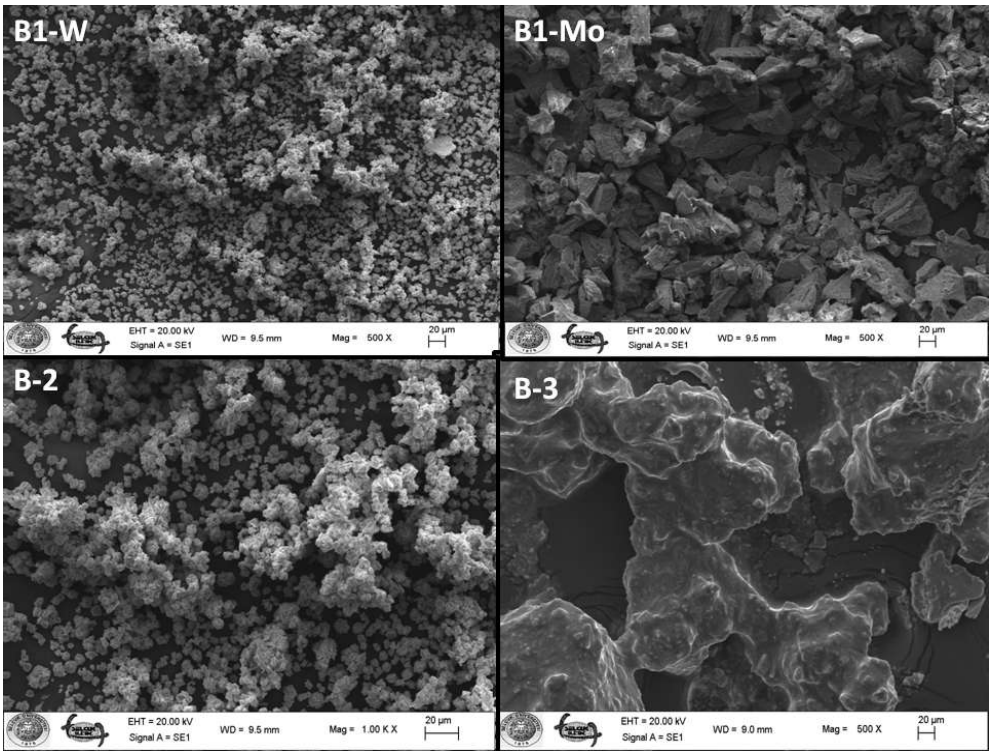





**Şekil 4.18**. B-1(üst) ve B-3(alt) bileşiğinin TGA spektrumu.

### 4.1.1.6. Taramalı elektron mikroskobu (SEM) analizi sonuçları

Yüzey topografisi; morfolojisi ve sentezlenen maddenin morfolojilerini nicel olarak değerlendiren bir diğer yöntem olan SEM tekniği, elektronların nesneden geçmediği bir elektron mikroskobu çeşididir. Bu teknik ile POM bileşiklerinin toz haldeki görüntüleri incelenmiştir. Elektron mikroskobu çalışmaları ile elde edilen fotoğraflardan elde edilen tanecik boyut dağılımları Şekil 4.19'da verilmiştir.




**Şekil 4.19**. Toz halde haldeki POM'a ait SEM görüntüsü

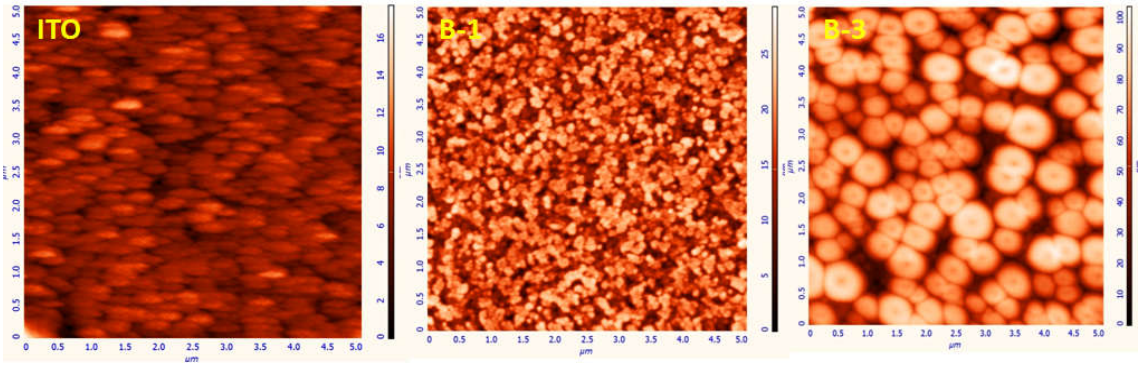
Şekil 4.19'da farklı POM türevlerinin tanecik boyut dağılımlarına bakıldığında, poröz yapıda değilde birbirine biraz daha bağlı bir yapı oluşturduğu için elektronik aygıt hazırlama esnasında ince film oluştururken uygun bileşiğin B-3 olabileceği öngörülmektedir. B1-Mo bileşiğinin ise tungsten ihtiva eden bileşiklerine göre daha farklı bir yapıya sahip olduğu görülmektedir (Agustin ve ark., 2004; Kutanis, 2002; Mazeaud ve ark., 1996)

### 4.1.1.7. Atomik kuvvet mikroskobu – Kelvin prob mikroskobu (AFM – KPM)

AFM taramalı prob mikroskopisi temel olarak birkaç atomdan oluşan bir iğnenin piezo elektrik kontrol elemanları aracılığıyla yüzeye yakınlaşıp incelenmesi istenen yüzey üzerinde 3 boyutlu hareket ettirilmesine dayanan, iğnenin ucundaki bozulmalar bir lazer ışığı tarafından algılanarak büyütülerek yüzey topografisi hakkında bilgi edinmek için nanometre seviyesinde belirlenmiş olan bir yüzey inceleme tekniğidir. Atomik Kuvvet Mikroskobu (AFM) ve Kelvin Prop Mikroskobu (KPM) yarıiletken uygulamaları için uygun iki yüzey karakterizasyon yöntemleridir. POM bileşikleri su, metanol ve asetoniril çözücüleri içerisinde hazırlanmış %1'lik çözeltisi 1000 rpm'de döngüsel kaplama ile

kaplanarak ince film haline getirilmiştir. Elde edilen ince filmin topoğrafik karakterizasyonu yapılmıştır. Şekil 4.20'de AFM, Şekil 4.21'de KPM resmi görülmektedir.

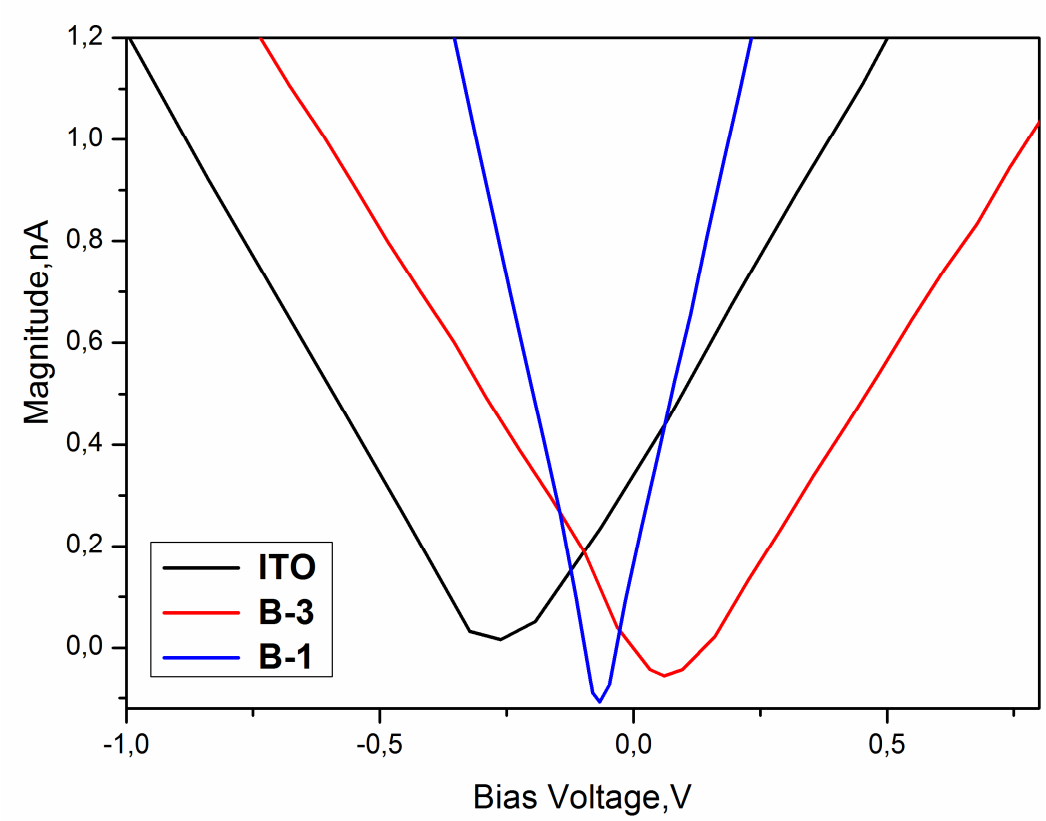
Yarıiletken uygulamaları için uygun iki yüzey karakterizasyon yöntem olan AFM tekniği, elektronların nesneden geçmediği bir elektron mikroskobu çeşididir. Bu teknik ile POM bileşiklerinin döngüsel kaplama ile kaplanarak ince film haline getirilmiş görüntüleri incelenmiştir. AFM çalışmaları ile elde edilen fotoğraflardan elde edilen görüntüler Şekil 4.20'de verilmiştir.




**Şekil 4.20**. POM kaplanmış yüzeye ait AFM topografi görüntüleri.

Başlangıç bileşiği olarak sentezlenen B-1 daha küçük agregatlar verirken B-3 daha yoğun ve daha büyük agregatlar vermiştir. Ortalama pürüzlülük değerleri boş ITO yaklaşık 1.5 nanometre iken B-1 kaplandığında 3.68 nanometre, B-3 kaplandığında ise 10 nanometreye kadar ulaşmaktadır. POM'un nanoyapıya sahip olması, yüksek polaritesi istenilen yüzey potansiyelini sağlar ve daha fazla elektron injeksiyonuna neden olur. Dolayısıyla OLED'lerde çok daha yüksek akım yoğunluğuna sahip olmasına katkıda bulunmaktadır.

Ayrıca Şekil 4.21'de görüldüğü gibi KPM yöntemi ile yüzey potansiyelleri belirlenmiştir.




**Şekil 4.21**. POM ile modifiye edilmiş yüzeye ait KPM görüntüleri.

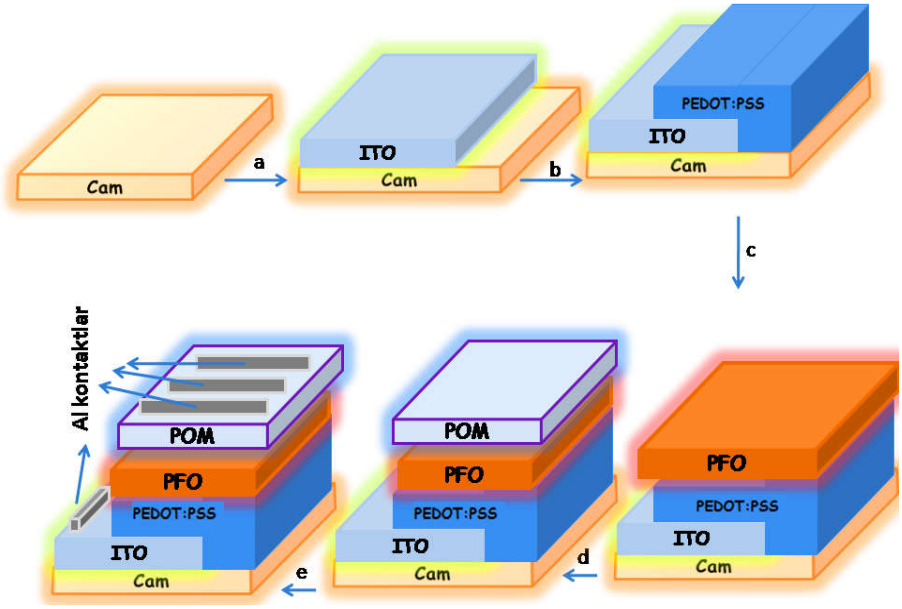
Kelvin prob ölçümlerinde görüleceği üzere yüzey potansiyelinde değişimler söz konusudur. Bu da POM'ların ITO veya benzeri bir yüzey üzerine kaplandığında enerji düzeyini ayarlamada kullanılabileceğini göstermektedir. Bu özellikle optoelektronik uygulamalar icin bir avantajdır. İletken elektrodların iş fonksiyonu ya da yarı iletken malzemelerin enerji düzeyleri POM'lar kullanılarak değiştirilebilmektedir.

### 4.4. İşlevsel Polioksometalatların optoelektronik uygulamaları (Güneş pili ve OLED Denemeleri) OLED aygıtının hazırlanma basamakları

Aygıtların hazırlanmasında Laurell marka döngüsel kaplama sistemi, Nanovak marka fiziksel buhar biriktirme cihazı, Vaksis marka plazma kaplama ve fiziksel kaplama cihazı, el yapımı cam kesme makinesi kullanılmıştır. Aygıtların üretim ve karakterizasyonu Mbraun marka entegre eldivenli kutu (glove box, $O_2$ ve $H_2O \leq 0.1$ ppm) sistemi içinde yapılmıştır. Bu çalışmada hazırlanan POM hibrit yarıiletken fotodiyotların elektriksel karakterizasyonunu yapmak amacıyla, ve Ocean Optics Q65000 spektro metre, Keithley 2400 akım ölçer ile glove box sistemi içinde ölçüm alınmıştır ve OLED ölçümlerine ait sonuçlar Şekil 4.27, 4.28, 4.29 ve 4.30'da ışınım şiddeti- akım

yoğunluğu grafikleri ile, Güneş hücresi ölçümlerine ait sonuçlar ise Şekil 4.31, 4.33 ve 4.34'te verilmiştir.

Şekil 4.22'deki şematik gösterimde, çalışmalarımızda kullandığımız örnek bir OLED aygıt hazırlama şeması görülmektedir.




**Şekil 4.22**. OLED aygıt hazırlama şeması

Aygıtlar, yukarıda gösterilen kaplanma sırasına göre işlemlerden geçirilerek ölçüme hazır hale getirilmiştir. Bu işlemler sırasıyla;

a-) Dağlama ve Uv ozon işlemi (Kısa devre olmaması için asit yardımıyla ($HNO_3$-HCl -Su) aygıtlarımızın bir kısmının iletken tabakası kaldırılır.) Anot için cam üzerine kaplı ITO kullanılır. OLED aygıtı yapımında ITO elektrotlar 1,5 cm x 1,5 cm boyutlarında kesilerek 0,3-0,5 cm'lik bir kenarı kimyasal aşındırma yöntemi ile kaldırılır. Hazırlanan altlıklar sırasıyla aseton, isopropil alkol ve saf su ile 15'er dakika ultrasonik banyoda temizlenip, azot tabancası ile kurutulur. Uv ozon işlemi (Temizleme etkisi, mor ötesi spektrum aralığında yeterli enerji oluşturabilecek uygun ampuller ile yüzey üzerine bu ışınların saçılmasıyla oluşur. Bu reaktif ozon ile atomlarına ayrılmış oksijenin organik kirlilikleri uzaklaştırması işlemidir. Böylece yüzeyden açığa çıkan uçucu hidrokarbonlar dışarı atılır. Temizlenen camların yüzeyindeki nano boyuttaki kirlerden arındırmak ve organik moleküllerin yüzeye daha iyi yapışabilmesini sağlayan (oksijen) μ-oxo grubu arttırmak için 2 dakika boyunca 60 Watt'ta ve 5cc'lik oksijen

plazma uygulanır. Yüzeyden hidrokarbonların ayrılması ile nm kalınlık mertebesinde ıslanabilirliği yüksek ultra temiz ITO kaplı yüzeyler elde edilir ve kullanılmaya hazır hale getirilir.)

b-) İnce filmlerin kaplanması. Uv-ozon ile hidrofilik özelliği artırılmış ITO camlar kaplama işlemine başlamadan önce cam yüzeyleri temiz plastik bir pens yardımı ile tutularak basınçlı azot ile temizlenmekte ve hemen döngüsel kaplama cihazına yerleştirilmektedir. Camın yüzeyi tamamen kapanacak şekilde boşluk iletim malzemesi olarak yüksek iletkenlik özelliğindeki Poli(3,4-etilendioksitiyofen) poli(stirensülfonat) (PEDOT:PSS) kullanılır. 0,45μm'lik filtrelerden geçirildikten sonra ITO üzerine döngü kaplama metoduyla 4000 rpm'de 40 saniye boyunca kaplanır. Kaplanan camlar temiz bir cam yüzeyine konulur ve su ile ıslatılmış pamuklu çubuk ile ITO-PEDOT katmanı içeren bölgesinden 3 mm kadar silinerek PEDOT:PSS temizlenmiştir. PEDOT:PSS in 3 mm kadar temizlenmesinin nedeni bu kısma alt elektrotun gelecek olması ve buranın Al ile kaplanacak olmasıdır. PEDOT:PSS (40 nm) kaplanma ve temizlenme işlemi bittikten sonra camlar 120°C'de vakum altında bırakılarak kurutulur.

c-) Işık yayan tabakanın kaplanması. Organik materyallerin 10 mg/ml lik çözeltileri kullanılmıştır. Hazırlanan OLED aygıtı değişik katmanlar içerdiğinden bazı katmanlar döngüsel (spin) kaplama bazıları ise vakum buharlaştırma gerektirmektedir. Işık yayan tabaka olarak (PFO) (100 nm) döngüsel kaplama ile 1000 rpm'de kaplanır. PFO gibi organik çözücülerde çözünen malzemeler PEDOT:PSS katmanı üzerine rahatlıkla döngüsel kaplama ile kaplanabilmekte ancak kaplanan bir tabakanın üzeri yine aynı sınıf çözücüde çözünen bir diğer materyal ile kaplanamaması gerektiğinde bu aşamada vakum buharlaştırma sistemi tercih edilmiştir. Farklı geometrilerde ise Şekil 4.4.1b'de TPD üzerine termal buharlaştırma yöntemiyle $Alq_3$, Şekil 4.4.1c'de ise F8BT, PVK, OXD-7 ve FIrpic üzerine POM kaplanır. PFO katmanının bir kısımları silinmiştir (Anot kontak alabilmek için).

d) Elektron akseptör yani n tipi yarıiletken olan POM'un kaplanması. POM'un 10 mg/mL' lik çözeltileri kullanılmıştır. 4000 rpm'de 40 saniye boyunca döngüsel kaplama ile kaplanır. Anot kontak alabilmek için bu katmanlar her bir kaplama yapıldıktan sonra kendi çözgenleri ile (su, metanol, asetonitril) bir pamuk yardımıyla bir kısımları silinmiştir. Temizlenme işlemi bittikten sonra camlar 120°C'de vakum altında bırakılarak kurutulur.

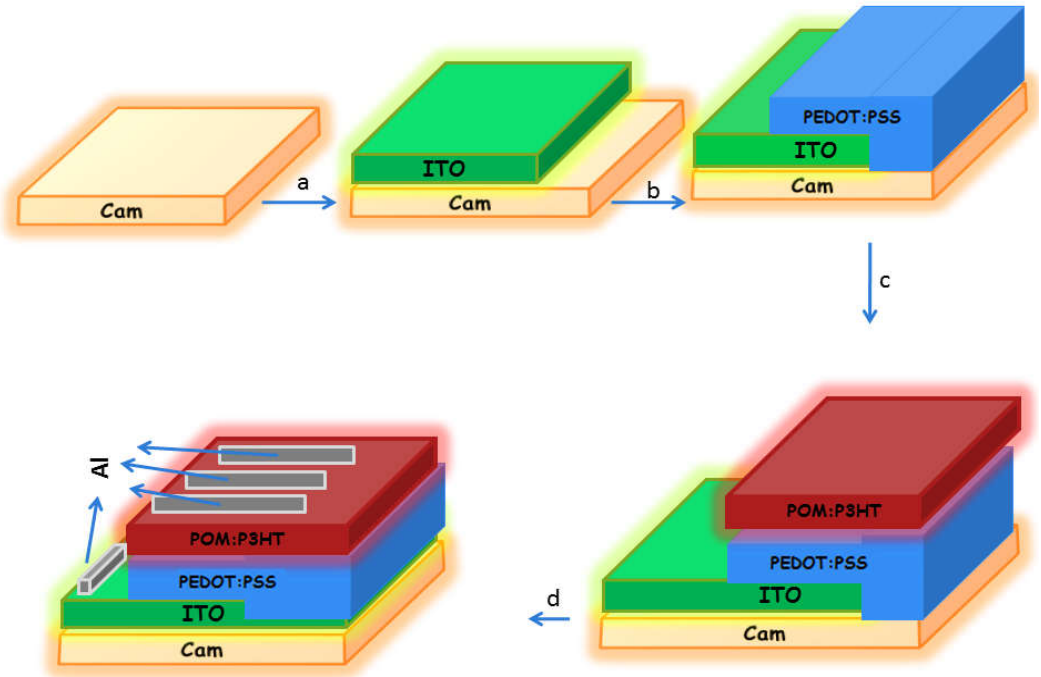
e) Son olarak katot (Al) kontaklar azot atmosferinde ısıl metal buharlaştırma sistemi (PVD) ile 100 nm kalınlıkta olacak şekilde kaplanır.

OLED aygıtına ait ölçüm sonuçları Bölüm 4.6'da verilmiştir.

### 4.5. Güneş hücrelerinin hazırlanma basamakları

POM'ların güneş hücrelerinde kullanılabilirliğine ilişkin olarak 2 temel Güneş hücresi yapısı seçilmiştir. İlk olarak POM/P3HT karışımından oluşan polimer Güneş hücresi (ITO/PEDOT:PSS/POM:P3HT/Al) ikincide ise küçük organik moleküllerden oluşan düzlemsel yapıda (ITO/POM/$C_{60}$/DBP/$MoO_3$/Al ve ITO/POM/P3HT:PCBM/$MoO_3$/Al) Güneş hücreleridir. Bu hücrelerin hazırlanma basamakları aşağıda özetlenmiştir.

Şekil 4.23'teki şematik gösterimde, POM/P3HT polimer Güneş hücresi hazırlanma aşamaları verilmiştir.




**Şekil 4.23** POM katkılanmış Güneş hücresinin hazırlama aşamaları

Aygıtlar, yukarıda gösterilen sıraya göre işlemlerden geçirilerek ölçüme hazır hale getirilmiştir. Bu işlemler sırasıyla;

**a-)** Camların hazırlanma ve temizlenme prosesleri OLED aygıtında olduğu gibi burada da yapılır.

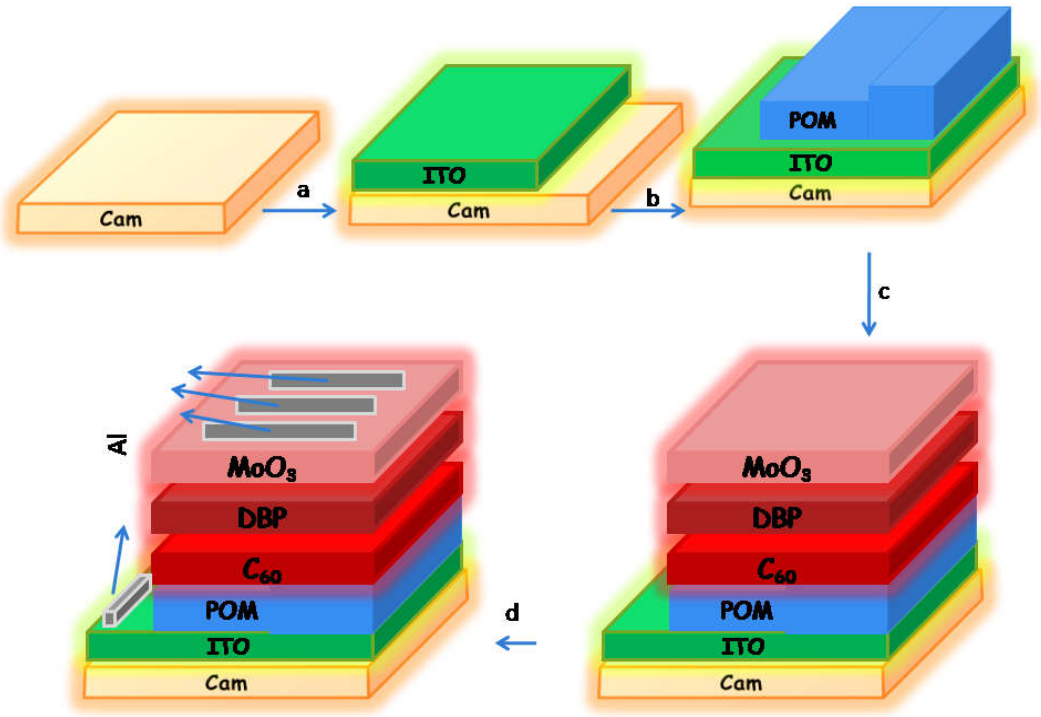
**b-)** 40 saniye 4000 rpmde PEDOT:PSS kaplanır ve PEDOT:PSS kaplandıktan sonra filmler 120°C'de 20 dakika sıcak yüzey üzerinde tutulur.

**c-)** İkinci katman için ışığı absorplayıcı p tipi yarıiltken malzeme olan POM:P3HT karışımı kullanılmıştır. Bu karışımın klorobenzen çözeltisiyle 20 mg/mL hazırlanıp 1200 rpm de 30 saniye boyunca döndürerek kaplama yapılır. Yine 3 mm lik kısmı klorbenzenle ıslatılmış pamuklu çubuk yardımı ile POM:P3HT den temizlenir. POM:P3HT karışımını içeren çözelti 1200 rpm'de 1 dakika kaplanır ve POM:P3HT kaplandıktan sonra $150^0$C'de 15 dakika sıcaklık ile muamele edilir.

**d-)** Son olarak polimer katmanı üzerine hole toplayıcı katman olarak katod kaplaması 100 nm kalınlıkta olacak şekilde buhar kaplama yöntemiyle kaplanır.

POM katkılı Güneş hücresine ait sonuçlar Şekil 4.31, 4.33 ve 4.34'te verilmiştir.

İkinci güneş hücresi geometrisi ise küçük organik moleküllerden oluşan yapıdır. Bu yapının hazırlanma aşamaları aşağıda verilmiştir.




**Şekil 4.23**. Küçük organik moleküllerden oluşan POM katkılanmış Güneş hücresinin hazırlama aşamaları

Aygıtlar, yukarıda gösterilen sıraya göre işlemlerden geçirilerek ölçüme hazır hale getirilmiştir. Bu işlemler sırasıyla;

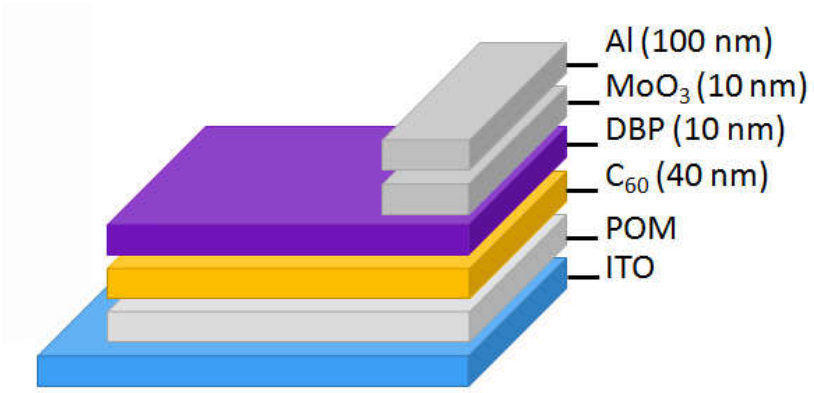
**a-)** Camların hazırlanma ve temizlenme prosesleri diğer aygıtlarda olduğu gibi burada da yapılır.

**b-)** Elektron akseptör yani n tipi yarıiletken olan POM'un (B-3) kaplanması. POM'un 10 mg/mL lik çözeltileri kullanılmıştır. 4000 rpm'de 40 saniye boyunca döngüsel kaplama ile kaplanır. Anot kontak alabilmek için bu katmanlar her bir kaplama yapıldıktan sonra kendi çözgeni ile (asetonitril) bir pamuk yardımıyla bir kısımları silinmiştir.

**c-)** İkinci katman için ışığı absorplayıcı p tipi yarıiltken malzeme olarak küçük organik moleküller ($C_{60}$ ve DBP) kullanılmıştır. Bu moleküllerin klorobenzen çözeltisiyle 10 mg/mL hazırlanarak sırayla kaplanmıştır. 3 mm lik kısmı klorbenzenle ıslatılmış pamuklu çubuk yardımı ile temizlenir. Kaplama işlemi bittikten sonra $150^0$C'de 15 dakika sıcaklık ile muamele edilir.

**d-)** Son olarak polimer katmanı üzerine $MoO_3$ ve boşluk toplayıcı katman olarak katod kaplaması 100 nm kalınlıkta olacak şekilde buhar kaplama yöntemiyle kaplanır.

Şekil 4.25'te ise Güneş hücresinin tabakalarını gösterir şema verilmiştir.

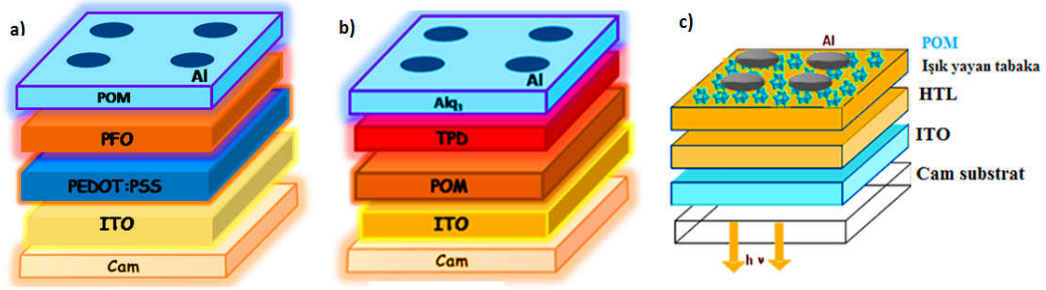



**Şekil 4.24**. Küçük organik moleküllerden oluşan POM katkılanmış Güneş hücresinin şematik gösterimi

Küçük organik moleküllerden oluşan POM katkılanmış Güneş hücresine ait sonuçlar Şekil 4.34'te verilmiştir.

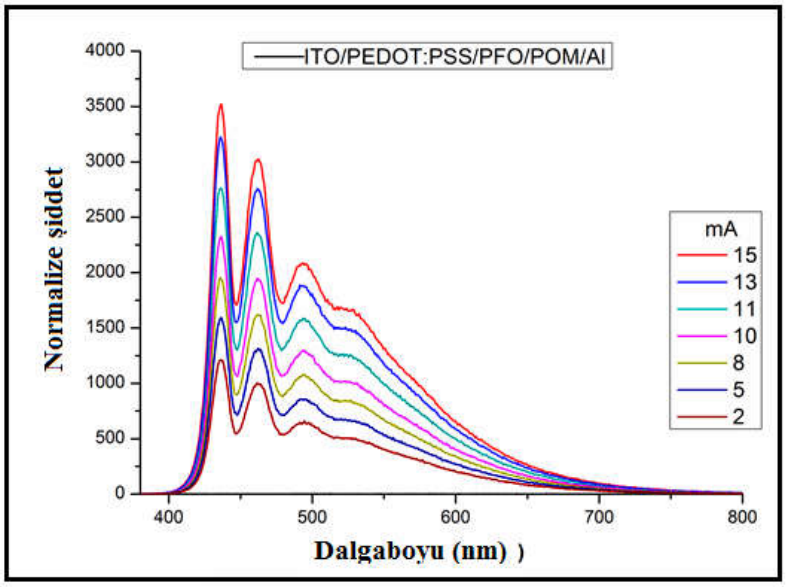
## 4.6. OLED aygıt deneme sonuçları

POM yapıların OLED lerde kullanılabilirliğine ilişkin çalışmalarda farklı geometrilerde OLED yapıları seçilmiş ve bunlar aşağıda özetlenmiştir.



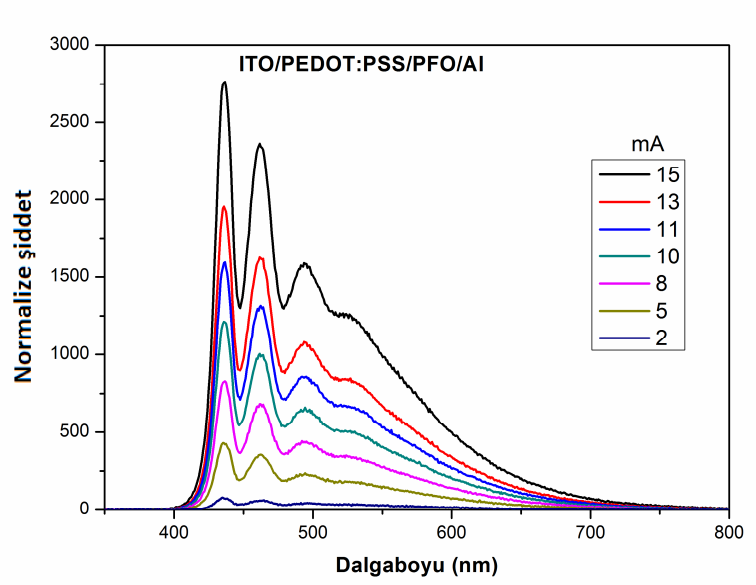

**Şekil 4.26**. a-c. a) PFO [88], b) TPD ve $Alq_3$ c) F8BT, PVK, OXD-7, ve FIrpic aktif katmanı içeren OLED

Yapılan çalışmalarda elde edilen sonuçlar sırası ile aşağıda incelenmiştir. Şekil 4.26.a'da PFO aktif katmanı içeren ve yapısı Şekil 4.27'de verilen OLED'in akım değerlerine karşı elektrolüminesans grafiği verilmiştir.




**Şekil 4.25**. Farklı akım şiddetlerinde POM katkılanmış PFO bazlı OLED' lere ait elektrolüminesas grafiği

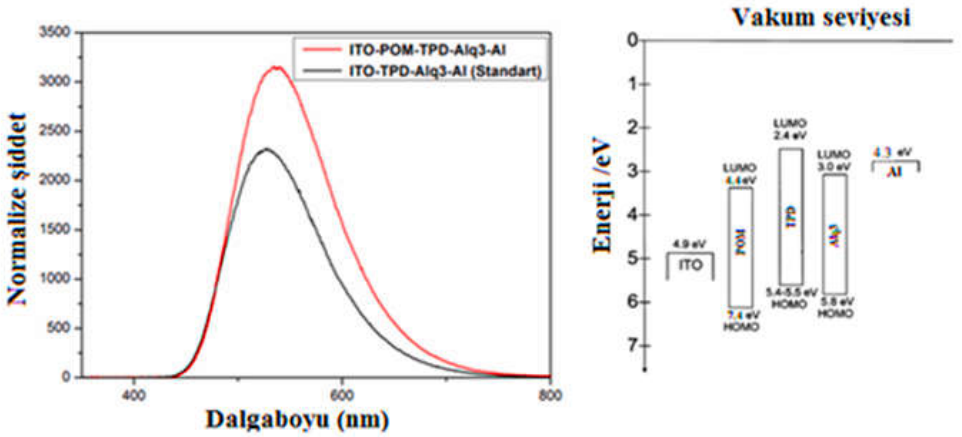
Şekil 4.27'de görüleceği üzere 15 mA'lik akım yoğunluğunda yapılan ölçümlerde kararlı bir elektrolüminesans artışı gözlemlenmiştir. Aynı akım değeri için POM içermeyen referans OLED yapısının karşılaştırmalı grafiği Şekil 4.28'de verilmiştir.




**Şekil 4.26**. Farklı akım şiddetlerinde POM katkılanmamış PFO bazlı OLED' lere ait elektrolüminesas grafiği

Şekil 4.27 ve Şekil 4.28'de 4000 rpm'de spin ile kaplanmış POM ilaveli ve ilavesiz OLED'lerin karşılaştırmalı ışınım şiddeti – akım yoğunluğu grafikleri verilmiştir. POM ilaveli OLED ilave edilmemiş OLED'e göre; katkılanmamış OLED yapısında en yüksek 2.700 cd/m$^2$ civarında olarak gözlemlenen ışık şiddeti, POM ilavesiyle 3.500 cd/m$^2$ civarında bir değere ulaşmıştır. Bu yaklaşık % 23'e yakın bir artışa karşılık gelmektedir.

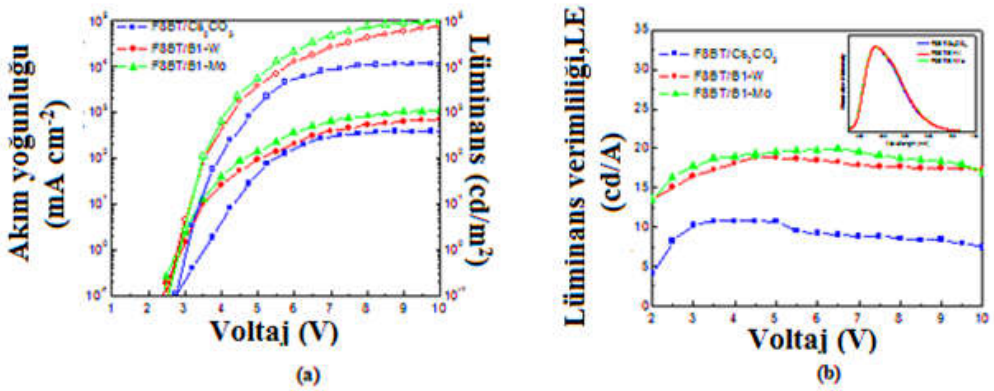
Şekil 4.29'da ikinci OLED yapısı görülmektedir. 4000 rpm'de spin ile kaplanmış POM ilaveli ve ilavesiz OLED'lerin karşılaştırmalı ışınım şiddeti–akım yoğunluğu grafikleri verilmiştir.




**Şekil 4.27**. POM katkılanmış bir OLED'e ait elektrolüminesas grafiği(sol) ve enerji diyagramı(sağ)

POM ilaveli OLED ilave edilmemiş OLED'e göre; katkılanmamış OLED yapısında en yüksek 2.000 cd/$m^2$ civarında olarak gözlemlenen ışık şiddeti, POM ilavesiyle 3.000 cd/$m^2$ civarında bir değere ulaşmıştır. Bu yaklaşık % 50'ye yakın bir artışa karşılık gelmektedir.

Şekil 4.30'da üçüncü OLED yapısı görülmektedir. Bu çalışma Nanobilim ve Nanoteknoloji Enstitüsü (INN)Yunanistan'dan Dr. Maria Vasilopoulou ve arkadaşları ile ortak çalışma olarak yapılmış OLED üretimi ve karakterizasyonu Yunanistan'da gerçekleştirilmiştir. Şekil 4.30'da POM ilaveli ve ilavesiz OLED'lerin karşılaştırmalı akım yoğunluğu ve lüminesans verimliliği-voltaj karakteristikleri gösterilmiştir. Floresans OLED aygıtında boşluk iletim malzemesi olarak $MoO_x$, EML olarak F8BT elektron injeksiyon/transport tabaka olarak POM veya $Cs_2CO_3$ kullanılmıştır. Fosforesans OLED aygıtında ise boşluk iletim malzemesi olarak s-$MoO_x$, , EML olarak PVK:OXD-7:FIrpic ve elektron iletim tabakası olarak POM veya TmPyPB **(**1,3,5-Tris (3-piridil-3-fenil) benzen) kullanılmıştır.




**Şekil 4.28**. **a)** Akım yoğunluğu ve **b)** Lüminans verimliliği-voltaj karakteristikleri [20]

Şekil 4.30'da POM ilaveli ve ilavesiz ($Cs_2CO_3$ referans olarak kullanılmıştır) OLED'lerin karşılaştırmalı ışınım şiddeti – akım yoğunluğu grafikleri verilmiştir. Üç farklı elektron transport katman kullanılan OLED'in verimliliği; 13.0 lm $W^{-1}$(B1-W), 5 lm $W^{-1}$ (B1-Mo) ve 5.0 lm $W^{-1}$ ($Cs_2CO_3$) ve lüminesans verimlilikleri sırayla 19.0 cd $A^{-1}$, 20.0 cd $A^{-1}$ ve 7.5 cd $A^{-1}$ gösterilmektedir. B1-Mo'nun referanstan 3 kat daha fazla verimliliğe (530 nanometrede ortalama eksiton ömrü sırayla; B1-W 1.90 nanosaniye, B1-Mo 1.96 nanosaniye, Zno:$CsCO_3$ (referans) 1.83 nanosaniye) sahiptir. Sadece POM

ile olan aygıtın akım yoğunluğu $Cs_2CO_3$ ile olan aygıtın verimliliğinden daha yüksektir. POM'un elektron mobilitesi Time-of-flight (TOF) tekniği ile 337 nanometrede nitrojen lazeri kullanılarak ölçülmüştür. B1-W elektron mobilitesi $2.10^5$- $6.10^5$ V/cm elekrik alanında $8.10^{-3}$ $cm^2$/V.s, B1-Mo bileşiğinin elektron mobilitesi $6.10^5$ V/cm elektrik alanında $10^{-2}$ $cm^2$/V.s olarak ölçülmüştür. POM'ların bu özelliği sayesinde elektron akışı arttırılmaktadır. Bu sonuç POM'un olağanüstü elektron mobilite özelliği ve enerji seviyelerine sahip olduğunu açıkça göstermektedir. POM'lar düşük elektron afinitesine (3.0 eV) sahip oldukları için etkili elektron injeksiyonu sağlamaktadırlar. Yüksek iyonlaşma enerjisine (7.5 eV) sahip olduklArı için boşlukları bloke etme özelliğine sahiptirler.

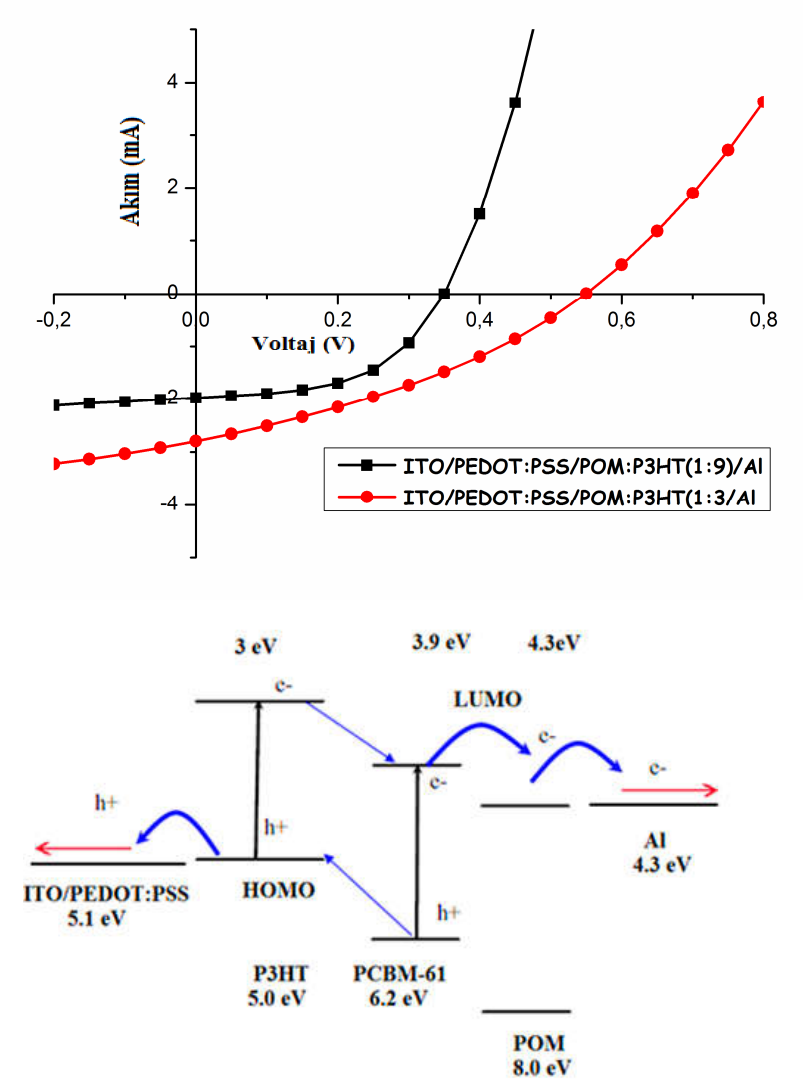
Kararlılık çalışmaları yaygın olarak floresans OLED teknolojisinde kullanılan sezyum karbonat ile kıyaslandığında inorganik yapısı ile dikkat çeken POM'un üstün elektronik davranışlar göstermiştir. POM kullanılarak oluşturulan OLED referansa göre 1000 saat sonra bile aynı lüminesans verimliliği hesaplanmıştır. Ayrıca POM üzerine kaplanan F8BT'nin eksiton ömrü tek başına F8BT'den daha uzun olduğu görülmüştür. Bu durumda F8BT/POM arayüzey eksiton ömrünün arttığı ve eksiton sönüm olayını azalttığının kanıtıdır. Katkılanmamış OLED'lerde 8.5 (lm $W^{-1}$) olarak gözlenen ışık şiddeti tungsten içerikli POM katkılanmış OLED'lerde 17.0 (lm $W^{-1}$) molibden içerikli POM katkılanmış OLED'lerde ise 19.5 (lm $W^{-1}$) olarak gözlemlenmiştir. Işık şiddetindeki artış % 56 dolaylarında hesaplanmıştır. Elde edilen bu sonuçların özellikle OLED esaslı aydınlatma ve ekran teknolojilerine yönelik ciddi bir katkısının olacağı öngörülmektedir.

### 4.7. Güneş hücresi sonuçları

Güneş hücrelerinin karakterizasyonu karanlık ve aydınlık (A.M. 1.5 aydınlanma) altında akım-voltaj analizleri Keithley 2400 SMU kullanılarak yapılmıştır.

Bu çalışmada literatürde herhangi bir örneğine rastlanmamış POM/P3HT (Polioksometalat/Poli(hekziltiyofen) in farklı oranlarda karışımından elde edilen yapının Güneş hücrelerindeki (Şekil 4.31, 4.33. ve 4.34) performansı araştırılmıştır. POM /P3HT oranları sırasıyla 1:3 ve 1:9 olarak ayarlanmıştır. Metod kısmında detayları verildiği şekilde güneş hücreleri hazırlanmış gerek dogrudan gerekse ısıl işlem uygulanarak karşılaştırma yapılmıştır. Isıl işlem için belirlenen değerler 150 °C'de 30

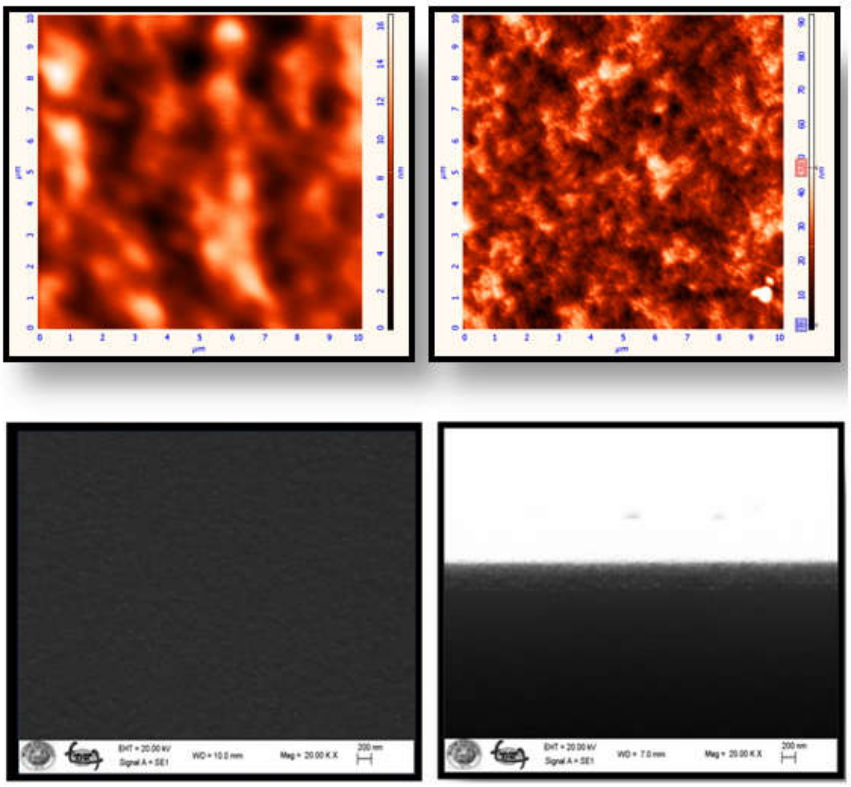
dakikadır. Isıl işlem uygulanan ve uygulanmaya güneş hücrelerine ait I-V grafikleride Şekil 4.31, 4.33 ve 4.34'de verilmiştir.




**Şekil 4.29**. POM katkılı Güneş hücresinin farklı oranlarda katkılama sonuçlarını gösteren akım-voltaj grafiği ve enerji diyagramı

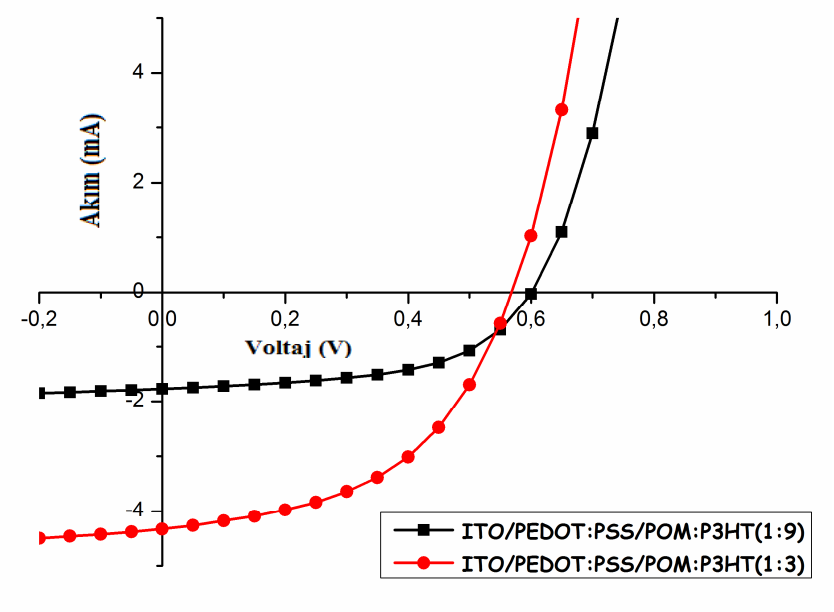
Isıl işlemin mikrofaz ayrımına sebep olduğu bilinmektedir. Bu şekilde POM ve P3HT molekülleri kendilerini oluşturan fazlara doğru hareket ederek yüklerin daha kolay elektrodlara ulaşmasını sağlar ve rekombinasyonun önüne geçilmiş olur. Mikrofaz ayrımı maksimum POM/P3HT temas alanı yanında POM ve P3HT'lerin birbiri ile temas halinde oldukları noktaya kadar devam etmelidir. Daha fazla faz

ayrımına izin verilmesi aktif temas alanının azaltacağından hücre verimini olumsuz etkiler.



**Şekil 4.30**. POM:P3HT Güneş hücresinin SEM ve SEM (Çapraz kesit) görüntüleri(alttaki), 150°C'de 15 dakika ısıl işleme maruz bırakmadan önceki ve sonraki AFM görüntüleri(üstteki)[19]

Şekil 4.32'de POM:P3HT Güneş hücresinin SEM görüntüleri(üstte) verilmiştir. Şekil 4.32'de (altta) POM:P3HT Güneş hücresinin 150°C'de 15 dakika ısıl işleme maruz bırakmadan önceki ve sonraki AFM resimleri görülmektedir. AFM resminde POM:P3HT Güneş hücresinin ısıl işlem öncesinde gelişi güzel dizildiği görülmektedir. Isıl işlem sonrasındaki AFM resminde ise mikrofaz ayrımın olmasından dolayı Güneş hücresinin katmanlarının düzgün bir şekilde dizildiği gözlenmektedir.

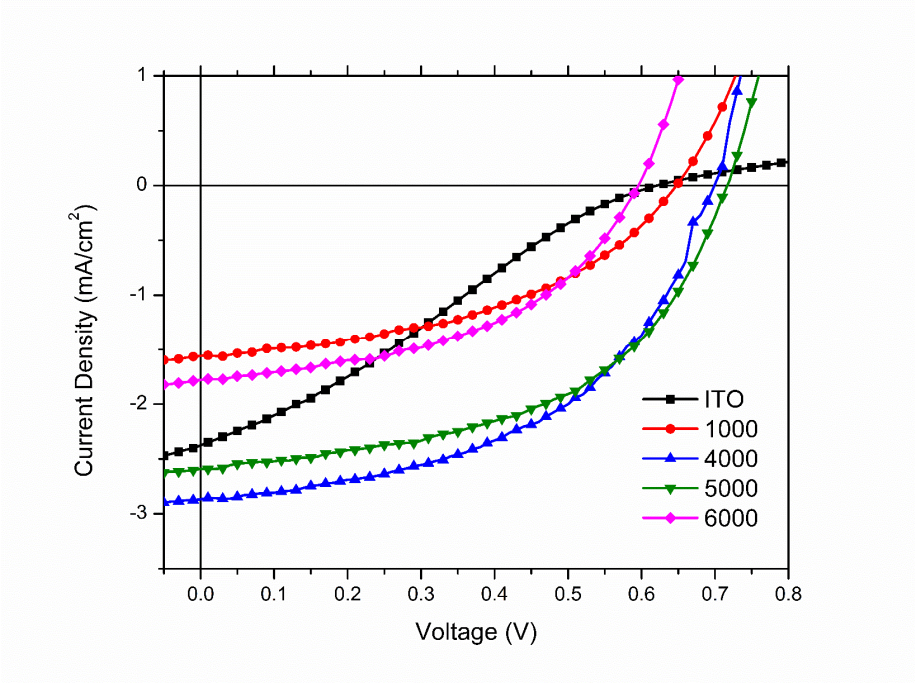



**Şekil 4.31**. POM katkılı Güneş hücresinin ısıl işlemden sonra farklı oranlarda katkılama sonuçlarını gösteren Akım-Voltaj grafiği

Şekil 4.33'te 1:3 ve 1:9 katkılama oranı ile hazırlanmış POM:P3HT organik Güneş hücrelerinde ısıl işlemden sonraki akım-voltaj karakteristikleri verilmiştir.

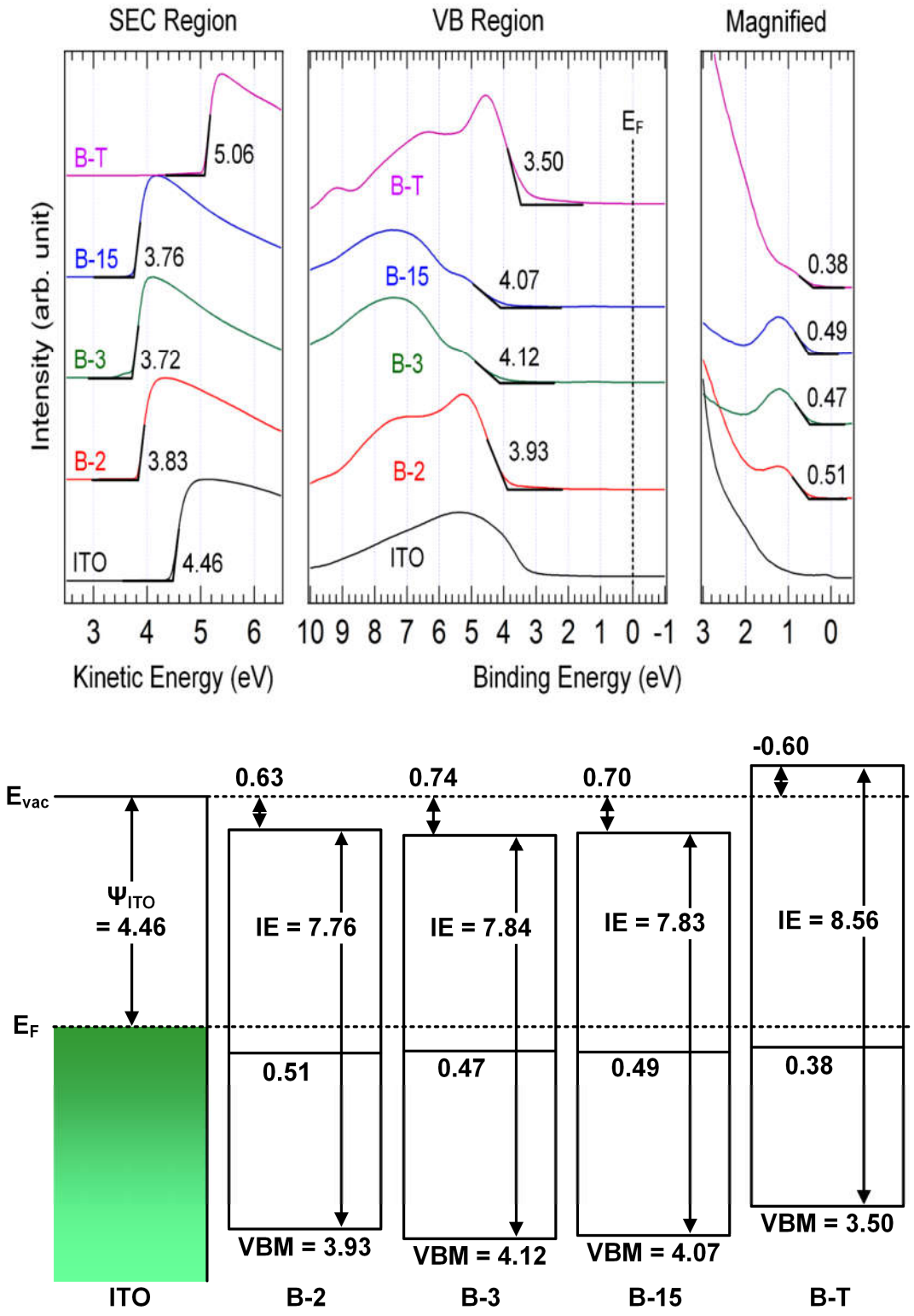
Güneş hücresi üretimi sırasında tavlama işleminin Güneş hücresi karakteristiğine etkisi incelenmiş, dolum faktörünün ve verimin en yüksek olduğu $150^0$C'de 30 dakikada olduğu sonucuna varılmıştır (Yang ve ark., 2012; Horng ve Meng, 2011). Bu işlemle aynı zamanda termal kararlılığı arttırmış, seri direnci düşürmüştür. Optiksel absorpsiyon tavlamayla arttırılmıştır. Aktif tabaka ve yarıiletken anot arayüzeyinde elektrik alan genliği yarıiletkene yakın biryerde absorpsiyona bağlı olarak termal tavlamadan sonra arttırılmıştır. Katkılama ile hazırlanan güneş hücresinde kısa devre akımı 2.79 mA/cm$^2$, açık devre gerilimi 550 mV iken verimlilik % 0.7 olarak hesaplanmıştır. Isıl işlemden sonra mikrofaz ayrımı gerçekleştiği için verimde % 44 oranında artış olduğu gözlemlenmiştir. Elde edilen verimlilik artışları umut verici sonuçlar olarak değerlendirilmiştir.

İkinci güneş hücresi yapısına ait I-V grafikleri Şekil 4.34'te verilmiştir.




**Şekil 4.32**. Diğer Güneş hücresimodeline ait akım-voltaj karakteristikleri

Bu yapıda bir öncekinden farklı olarak polimer yerine küçük moleküller kullanılmıştır. Farklı kaplama hızlarında optimizasyon yapılmış ve en uygun üretim koşulu belirlenmeye çalışılmıştır. Şekil 4.34'te görüldüğü üzere en iyi sonuç B-3 kodlu POM yapısı ile elde edilmiştir. Bu yapının kaplama hızlarına bağlı verimlilik değerlerine bakıldığında en iyi sonucun 4000 rpm de yapılan kaplama ile elde edildiği görülmektedir. UPS (Ultraviyole Fotoelektron Spektroskopisi) ölçümleri ile belirlenen enerji seviyeleri Şekil 4.35'te verilmiştir. İkinci tip güneş hücresine ait çalışmalar University of Massachusetts ABD'den Dr. Alejandro Briseno ile ortak bir çalışma olarak gerçekleştirilmiş ve ölçümler Dr. Briseno'nun laboratuvarlarında alınmıştır.




**Şekil 4.33**. POM türevlerinin UPS ölçümleri (üst) ile belirlenen enerji seviye diyagramları (alt)

UPS ölçümleri için UV ozona maruz bırakılmış ITO üzerine önce 500 rpm sonra 4000 rpm 1 dakika boyunca POM kaplandı. UPS ölçümleri de Güneş hücrelerindeki verimlilik değerleri ile uyum içindedir. Şekil 4.35'e bakıldığında bütün POM'lar geniş iyonlaşma enerjisi aralığına ve n tipi yarıiletken karakteristiğine sahip olduğu görülmektedir. POM'un çalışma fonksiyonları 3.8 eV civarındadır. Enerji düzeyleri kontrol edildiğinde B-3 molekülünün iletkenlik band düzeyi 0.47 eV Fermi düzeyinde çıkmaktadır. Diğer moleküller ile karşılaştırıldığında en uygun heteroeklemi bu molekül oluşturmakta dolayısıyla en iyi verimi vermektedir.

Güneş hücresi çalışmalarından elde edilen sonuçlar umut verici olup POM'ların hibrit yapılarda kullanılabileceği gösterilmiştir.

# 5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

## 5.1 Sonuçlar

Bu tez çalışmasında elde edilen sonuçlar maddeler halinde aşağıda özetlenmiştir.

**1-)** POM literatürle (Coquelard ve ark., 2010; Schaming ve ark., 2010; Schaming ve ark., 2011; Anderson ve ark., 2004; Poverenov ve ark., 2008) uyumlu bir şekilde sentezlenmiştir ve bunların elektronik devrelerde uygulanabilirliği ile elekrokimyasal özellikleri araştırılmıştır.

**2-)** Komplekslerin karakterizasyonu farklı analiz, yöntem ve spektroskopilerle gerçekleştirilmiştir. İlk olarak Infrared spektroskopisi (FT-IR) daha sonra Nükleer Manyetik Rezonans ($^{1}$H NMR,$^{31}$P NMR) karakterizasyon yöntemi ile belirlenmiştir. Tüm bu kompleksler $n$Bu$_4$N$^+$ katyonunun kullanımıyla tuzları olarak izole edilmişlerdir. $Na_2M'O_4$ (M' = Mo,W) tuzlarının asidik ($H_3PO_4$) sulu ortamda reaksiyonu, anyonik Keggin-tip organometalik karışık-metal oksitlerini vermiştir. Bu bileşikler ortorombik ve eşyapılıdır. POM türevlerinin tümünde, M O$_b$ M titreşimlerine göre (gözlenen 750 890 cm$^{-1}$), terminal M′=O$_t$ ve M″=O$_t$ titreşimleri (gözlenen, 950 1000 cm$^{-1}$) yüksek frekanslarda gözlenmiştir. İzole edilen yeni anyonik POM'ların su ve asetonitrilde alınan $^{1}$H NMR spektrumlarında (W'e bağlı iken) belirli noktalarda kimyasal kaymaları görülmüştür. Fosfonyum tuzlarının $^{31}$P NMR spektrumunda beklenen katyon rezonansı Ph$_4$P$^+$ için δ=23.4 ve Bu$_4$P$^+$ için δ=35.1'dedir. Bileşiklerin karakteristik M=O ve M O M titreşimleri IR spektrumlarında görülmektedir. Tüm anyonik bileşikler termal davranışları açısından havada termogravimetrik analizlerle (TGA) incelenmiştir. Tetrabutilamonyum (Bu$_4$N$^+$) tuzunun 500°C üzerinde ısıtılmasıyla, organik kısmın tamamen ayrılması ile karışık metal trioksitler oluşmuştur. Hazırlanacak olan optoelektronik malzemelerin yüksek termal kararlılığa sahip olması istenmektedir. Sentezlenen POMun termal karakterizasyonunda termogravimetrik analiz (TGA) teknikleri kullanılmıştır ve bileşiklerin 500 °C üzerinde ısı ile bozulması sonucu, ısıya dayanıklı oldukları ayrıca heterometalik kompleksler halinde iki metalin beklenildiği gibi homojen düzenlenmesi, heterojen kataliz ve kromojenik uygulamalarda metalin etkisine ilişkin çalışmalar için ilgi çekici olabileceği düşünülmüştür.

**3-)** Elektrokimyasal çalışmalarla moleküllerin enerji düzeyleri belirlenmiştir. Bu sayede hangi aygıt tipi için ne tür POM ların uygulamada kullanılabileceği öngörülebilmektedir.

**4-)** Sentezlenen POMlar ile farklı geometrilerde daha önce literatürde rapor edilmeyen POM içerikli güneş hücreleri denenmiştir. Elde edilen sonuçlar POM ların n tipi yarıiletken olarak özellikle PCBM'e bir alternatif olabileceği, bunun yanında yüzeylerin işlevsel hale getirilmeleri içinde (ara katman) olarak kullanılabileceği görülmüştür.

**5-)** Bu tez çalışmasının en önemli sonuçlarından biri OLED'lerde POM (B-1 ve B-1-Mo) kullanıldığında verimde % 50-60 artışın gözlemlenmesidir. Elde edilen bu sonuçların özellikle OLED esaslı aydınlatma ve ekran teknolojilerine yönelik ciddi bir katkısının olacağı öngörülmektedir. Bu çalışma ile ucuz, çözelti esaslı, toksik olmayan endüstriyel ölçüde üretimde rahatlıkla uygulanabilecek bir yöntem sunulmuştur. POMun katkısı ile OLED'de umut verici artışlar gözlemlenmiştir. Bu sonuçların araştırma ve geliştirme çalışmaları hala devam etmektedir.

## 5.2 Öneriler

**1-)** Bu çalışmada, $[PW_{11}O_{39}]^{7-}$ (M= Mo, W) türünde yeni Keggin-tip Grup 6 polianyonların, yeni, kolay ve uygun sentezlerini içermektedir. Yeni komplekslere ilişkin bazı katalitik çalışmaların yapılabilmesi, yeşil kimyanın prensiplerine uygun olarak, daha temiz ve güvenli katalitik yöntemlerin geliştirilmesine katkıda bulunabilir. Yeni kompleksler epoksidasyon ve/veya oksidasyon reaksiyonlarında katalizör olarak ilgi çekebilir (Palilis ve ark., 2013).

**2-)** Aynı zamanda bu yeni POM bileşikleri, elektrokimyasal işlemlerde uygulama potansiyeline sahiptir (Mazeaud ve ark., 1996). Polioksometalatlar(POM) dönüşümlü voltametri tekniği ile alınan ölçüm sonuçlarına göre; HOMO-LUMO bant boşluğu değerlerinin kolaylıkla ayarlanabilmesi, farklı redoks geçişleri ve yüksek yük aktarım kapasitelerinden dolayı optoelektronik teknoloji için hem de bu teknolojide kullanılan inorganik tabanlı malzemelere dayalı cihazlarının ticarileştirilebilmesi için geniş alanda üretilebilirliğinin araştırılması önerilmektedir. POM tabanlı fonksiyonel nanoyapılı filmlerin alanında büyük bir başarı sağlanılacağı düşünülmektedir.

**3-)** Tipleri, şekilleri, boyutu, inorganik veya organik benzerleri değiştirilerek ve farklı hazırlama metodları seçilerek nanokompozitlerin fotokromik ve elektrokromik davranışı istenilen yönde optimize edilecektir. Bu çalışmada iletken bir destek yüzeyi üzerine POM immobilize edildiğinde heterojen fotokatalitik sistemide geliştirerek pratik uygulamalar için bu sorun daha fazla çözülecektir. Bu yüzden POM bazlı moleküler/nanokompozitlerin fotokimyasal aktivitelerinin ışığında çevrede güneş enerjisine ve yakıta dönüştürmede bilime ve teknolojiye katkıda bulunulacağı öngörülmektedir.

**4-)** Bu çalışmada özellikle çözelti halinde POM esaslı elektronik aygıtlar üzerinde etkileri araştırılmış ve olumlu sonuçlar alınmıştır. Bu aşamadan sonra özellikle endüstriyel ölçüde üretime geçebilecek şekilde geniş alan OLED çalışmalarının yapılması ve farklı yöntemler geliştirilerek ekran teknolojilerinin son yıllarda dikkat çeken uygulama alanı AMOLED ekran üretimine yönelik yeni yaklaşımlar sağlanmış olacaktır. Aynı zamanda aydınlatma amaçlı OLED sistemlerininde seri üretiminde yeni yöntemlerin geliştirilmesine olanak sağlayacaktır.

# KAYNAKLAR


Agustin D., Coelho C., Mazeaud A., Herson P., Proust A., Thouvenot R.Z., 2004, Synthesis and Spectroscopic Characterization of the Heterosilylated Anions $[PW_9O_{34}(tBuSiO)_3(SiR)]^{3-}$ (R = $-CH_3$, $-CH=CH_2$, $-CH_2-CH=CH_2$, $-(CH_2)_4-CH=CH_2$) - X-ray Crystal Structure of $[nBu_4N]_3[PW_9O_{34}(tBuSiO)_3(SiCH_2-CH=CH_2)]$ , Anorg. Allg. Chem. 830, 2049-2053.

Agustin D., Dallery J., Coelho C., Proust A., Thouvenot R., 2007, Synthesis, Characterisation and Study of the Chromogenic Properties of the Hybrid Polyoxometalates $[PW_{11}O_{39}(SiR)_2O]^{3-}$ (R = Et,$(CH_2)_nCH=CH_2$(n=0,1,4), $CH_2CH_2SiEt_3$,$CH_2CH_2SiMe_2Ph$) ,J. Organomet. Chem., 692, 746-754.

Anderson T.M., Neiwert W.A, Kirk M.L., Piccoli P.M.B., Schultz A.J., Koetzle T.F., Musaev D.G., Morokuma K., Cao R., Hill C.L., 2004, A late-transition metal oxo complex: $K_7Na_9[O=PtIV(H_2O)L_2]$, L = $[PW_9O_{34}]^{9-}$, Science, 306, 2074-2077.

Arici, E., Sariciftci, N.S. and Meissner, D. 2003, Hybrid Solar Cells Based on Nanoparticles of CuInS2 in Organic Matrices, *Advanced Functional Materials,* vol 13, no.2, pp. 165-171.

Baeck S. H., Jaramillo T. F., Jeong D. H., Mcfarland E. W., 2004, Parallel synthesis and characterzation of photoelectrochemically and electrochromically active tungsten molybdenum oxides,Chem. Commun., 390-391.

Bannani F., Driss H., Thouvenot R., Debbabi M., 2007., Structural determination by X-Ray diffraction and $^{183}W$ NMR spectroscopy of mono substituted hexatungstates $[(n\text{-}C_4H_9)_4N]_3 MW_5 O_{19}$ (M = Nb, V), *J. Chem. Cryst.,* Vol. 37, No. 1, 37-48.

Barats D., Leitus G., Popovitz-Biro R., Shimon L.J.W., Neumann R., 2008, A stable "end-on" iron(III)-hydroperoxo complex in water derived from a multi-iron(II)-substituted polyoxometalate and molecular oxygen, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 47, 9908-9912.

Bassil B.S., Mal S.S., Dickman M.H., Kortz U., Oelrich H., Walder L., 2008, 6-Peroxo-6-zirconium crown and its hafnium analogue embedded in a triangular polyanion: $[M_6(O_2)_6(OH)6(gamma\text{-}SiW_{10}O_{36})_3]^{18-}$ (M = Zr, Hf), *J. Am. Chem. Soc.*, 130, 6696 – 6697.

Becquerel, "Recherches sur les effets de la radiation chimique de la lumiere solaire au moyen des courants electriques",Comptes Rendus de L´Academie des Sciences, vol. 9, pp. 145-149, 1839.

Chapin, C. S. Fuller, and G. L. Pearson, 1954, A New Silicon P-N Junction Photocell for Converting Solar Radiation into Electrical Power, *J. App. Phys*. 676–677.

Chen G., Wang C., Ma P., Wang J., Niu J., 2010, A Novel Organic-Inorganic Hybrid Polyoxoniobate Constructed from $\{[Cu(en)(H_2O)][HNb_6O_{19}]\}^{(5-)}$ Polyoxoanions and Methane-like $\{K_4Na\}^{(5+)}$ Cations, *J. Clust. Sci.,* 21:121-131.

Coquelard C.C., Sorgues S., Ruhlmann L., 2010, Photocatalysis with polyoxometalates associated to porphyrins under visible light: An application of charge transfer in electrostatic complexes, *J. Phys. Chem.* A 114, 6394.

Dablemont C., Proust A., Thouvenot R., Afonso C., Fournier F., Tabet J.C., 2005, Investigation of the reactivity of arylamines, organo-hydrazines and tolylisocyanate towards $[PW_{12-x}M_xO_{40}]n$- Keggin anions, Dalton Trans., 1831-1841.

Dennler, G. ve Sariciftci, N. S., 2005, Flexible Conjugated Polymer-Based Plastic Solar Cells: From Basics to Applications. Proceed. of the IEEE, 93 (8): 1429-1439.

Dimroth, T. Roesener, S. Essig, C. Weuffen, A. Wekkeli, E. Oliva, G. Siefer, K. Volz, T. Hannappel, D. Haussler, W. Jager and A.W. Bett, 2014, Wafer bonded four-junction GaInP/GaAs//GaInAsP/GaInAs concentrator solar cells with 44.7% efficiency, Journal of Photovoltaics, 4(2), 620-625.

Dolbecq A., Dumas E., Mayer C. R., Mialane P., 2010, Hybrid organic-inorganic polyoxometalate compounds: from structural diversity to applications *Chem. Rev.,* 110, 6009-6048.

Dolbecq A., Secheresse F., 2002, Wheel-Shaped Polyoxo- and Polyoxothiometalates. From Molecular Level to Nanostructures, *Adv. Inorg. Chem.*, 53, 1-40.

Douvas A.M., Makarona E., Glezos N., Argitis P., Mielczarski J.A., Mielczarski E., 2008, Polyoxometalate-Based Layered Structures for Charge Transport Control in Molecular Devices, *ACS NANO, 2,* 733-742.

Flatt A.K., Chen B., Tour J.M., 2005, Fabrication of Carbon Nanotube-Molecule-Silicon Junctions, *J. Am. Chem. Soc*, *127*, 8918-8919.

Fleming C., Long D.L., McMillan N., Johnston J., Bovet N., Dhanak V., Gadegaard N., Gerler P.K., Cronin L., Kadodwala M., 2008, Highly Efficient Electron Beam Induced Enantioselective Surface Chemistry, *Journal of Physical Chemistry C*, 112(47), pp. 18299-18302.

Fu, W., Shi, Y. Qiu, W. Wang, L. Nan, Y. Shi, M. Li, H., Chen, H., 2012, High efficiency hybrid solar cells using post-deposition ligand exchange by monothiolsw, *Phys. Chem.,*14, 12094–12098.

Gharah N., Chowdhury K., Mukherjee M., Bhattacharyya R., 2008, Synthesis and crystal structure of a mixed valence heteropoly green compound, $(PPh_4)_4[PMo_{12}O_{40}]$, and its use as a catalyst in olefin epoxidation, *Transition Met Chem.,* 33: 635-642.

Ginger, D.S., Greenham, N.C., 1999, Photoinduced electron transfer from conjugated polymers to CdSe nanocrystals, *Physical Review B,* 59, 16, 10622-10629.

Gouzerh P., Proust A., 1998, Main-group element, organic, and organometallic derivatives of Polyoxometalatex *Chem. Rev.,* 98, 77-111.

Gur, I., Fromer, N.A., Geier, M.L. and Alivisatos, A.P., 2005, Air-Stable All-Inorganic Nanocrystal Solar Cells Processed from Solution, *Science,* 310, 5747, 462-465.

Günes, S., ve Sariciftci, N. S., 2008, Hybrid solar cells, *Inorganica Chimica Acta*, *361*(3), 581–588.

Hasenknopf B., Delmont R., Herson P., Gouzerh P., 2002, Anderson-Type Heteropolymolybdates Containing Tris(alkoxo) Ligands: Synthesis and Structural Characterization *Eur. J. Inorg. Chem.,* 1081-1087.

Hasenknopf B., Micoine K., Lac te E., Thorimbert S., Malacria M., Thouvenot R., 2008, Chirality in polyoxometalate chemistry, Eur. *J. Inorg. Chem*., 5001-5013.

Himeno S., Katsuta T., Takamoto M., Hashimoto M., Bull., 2006, Preparation, Structure, and Characterization of a Novel Diphosphoheptadecatungstate Complex, $[(P_2O_7)W_{17}O_{51}]^{4-}$,*Chem. Soc. Jpn*., 79, 100 – 105.

Horng, H.Meng, 2011, Efficient inverted organic solar cells without an electron selective layer, J. Mater. Chem., 21, 5723.

Huang B-Q., Wang L., Shi K., Xie Z-X., Zheng L-S., 2008, A new strategy for the fabrication of the phospor polyoxomolybdate modified electrode from ionic liquid solutions and its electrocatalytic activities, *J. of Electroanalytical Chem.,* 615, 19-24.

Huang, Y., Duan, X., Wei, Q. and Lieber, C.M., 2001, Directed assembly of one-dimensional nanostructures into functional Networks, Directed Assembly of One-Dimensional Nanostructures into Functional Networks, *Science,* 291, 630.

Huynh, W.U., Dittmer, J.J. and Alivisatos, A.P., 2002, Hybrid Nanorod-Polymer Solar Cells, *Science,* 295, 5564, 2425-2427.

International Technology Roadmap for Semiconductors 2005 ed. *ITRS 2005*, Executive Summary, page 63.

Kamata K., Sugahara K., Yonehara K., Ishimoto R., Mizuno N., 2011, Efficient Epoxidation of Electron-Deficient Alkenes with Hydrogen Peroxide Catalyzed by $[\gamma\text{-}PW_{10}O_{38}V_2(\mu\text{-}OH)_2]^3$ , Chem. Eur. *J.,* 17, 7549-7559**.**

Katsoulis D.E., 1998, A survey of applications of polyoxometalate, *Chem. Rev.,* 98, 359-387.

Kunert J., Drochner A., Ott J., Vogel H., Fuess H., 2004, A Comparison of Taguchi's Product Array and the Combined Array in Robust Parameter Design, Appl. Catal. A 269, 53-61.

Kutanis, S., 2002, "Poli (Etileen Teraftalat) Dokumalar Üzerine Anilinin Kimyasal Polimerizasyonu", Yüksek Lisans Tezi, *Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Ankara, Sayfa 31-33.

Landau, M. V., Vradman, L., Wolfson, A., Rao, P. M., Herskowitz, 2005, Dispersions of transition-metal-based phases in mesostructured silica matrixes: preparation of high-performance catalytic materials, M. *C. R.* Chim., *8*, 679-691.

Leona, L., Sbarcea, G., Branzoi, I. V.,2013, Cyclic Voltammetry for Energy Levels Estimation of Organic Materials, U.P.B. Sci. Bull., Series B, Vol. 75, Iss. 3.

Li J., 2002, Electronic Structures, (d-p)π Conjugation Effects, and Spectroscopic Properties of Polyoxometalates: M6O192 (M=Cr, Mo, W), Journal of Cluster Science, Vol. 13, No. 1, 137-163.

Li N.H., Zou L.X., Song, Y., Liu C. and Chen F., 2009, Tetraaquabis (pyridine-*N*)cobalt(II) bis[4-amino-*N*-(6-chloropyridazin-3-yl)benzene sulfonamidate], *Acta Cryst.* Volume 65, Part 12.

Liu S. and Tang Z., 2010, Polyoxometalates-based functional nanostructured films:Current progress and future prospects*, Nano Today* 5, 267-281.

Long D.L. and Cronin L., 2006, Towards polyoxometalate-integrated nanosystems, *Chem.–Eur. J.,* , 12, 3698.

Long D.-L., Tsunashima R., Cronin L., 2010, Polyoxometalates: Building Blocks for Functional Nanoscale Systems *Angew. Chem. Int. Ed.,* 49, 1736-1758.

López X., Miró P., Carbó J.J., Rodríguez-Fortea A., Bo C., Poblet J. M., 2011,Current trends in the computational modelling of polyoxometalates, *Theor Chem Acc* 128: 393-404.

Mathew, A.Yella, P. Gao, R. Humphry-Baker, B.F. E. Curchod, N. Ashari-Astani, I.Tavernelli, U. Rothlisberger, M.Nazeeruddin ,M.Grätzel, 2014, Dye-sensitized solar cells with 13% efficiency achieved through the molecular engineering of porphyrin sensitizers,,*Nature Chemistry,*6,242–247.

Masure D., Chaquin P., Louis C., Che M., Fournier M., 1989, Polyoxometalates as model for oxide catalyst, J. Catal., *119*, 415-425.

Mazeaud A., Ammani N., Robert F., Thovenot R., Coordination Chemistry of Polyoxometalates: Rational Synthesis of the Mixed Organosilyl Derivatives of Trivacant Polyoxotungstates α-A-$[PW_9O_{34}(t\text{BuSiO})_3(\text{RSi})]^{3-}$ and α-B$[AsW_9O_{33}(\text{tBuSiO})_3(\text{HSi})]^{3-}$, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* 1996, 35, 1961-1964.

Mizuno N., 1994, Photo-induced peptide cleavage in the green-to-red conversion of a fluorescent protein, Trends Phys. Chem., 4, 349-362.

Moore, G., 1965, Cramming more components onto integrated circuits, *Electronics*, 38, 114.

Müller A., Krickemeyer E., Meyer J., Bögge H., Peters F., Plass W., Diemann E., Dillinger S., Nonnenbruch F., Randerath M., Menke C., 1995, $[Mo_{154}(NO)_{14}O_{420}(OH)_{28}(H_2O)_{70}]^{(25\pm5)-}$: A Water-Soluble Big Wheel with More than 700 Atoms and a Relative Molecular Mass of About 24 000 *Angew. Chem*., 107, 2293-2295, 1995; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 34, 2122-2126.

New Functionalized Polyoxometalates (POMs) for Molecular Memory Devices Compatible with a CMOS Processing, 2011, PhD Thesis, Nicoleta Joo, page,66.

O'regan, M. Gratzel, 1991, A low-cost, high-efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal $TiO_2$ films, *Nature* 353, 737 – 740.

Oshihara K., Hisano T., Ueda W., 2001,Catalytic Oxidative Activation of Light Alkanes Over Mo-V-Based Oxides Having Controlled Surface, Top. Catal., 15 (2-4), 153-160.

Ourida, O., ve Said, B.M., 2011, Influence of Blend Concentration of P3HT:PCBM in the Performances of BHJ Solar Cell, 1, 90-92.

Palilis L.C., Vasilopoulou M., Douvas A.M., Georgiadou D.G., Kennou S., Stathopoulos N.A., Constantoudis V., Argitis P., 2013, Solution processable tungsten polyoxometalate as highly effective cathode interlayer for improved efficiency and stability polymer solar cells, Solar energy Materials and Solar cells114, 205-213.

Palilis L.C., Vasilopoulou M., Georgiadou D.G., Argitis P., 2010, A water soluble inorganic molecular oxide as a novel efficient electron injection layer for hybrid light-emitting diodes (HyLEDs), Organic Electronics 11, 887–894.

Pope M. T., and Müller A., 1991, Polyoxometalate Chemistry: An Old Field with New Dimensions in Several Disciplines Angew. Chem. Inter. Edition in English, 30, 34-48.

Poverenov E., Efremenko I., Frenkel A.I., Ben-David Y., Shimon L.J.W., Leitus G., Konstantinovski L., Martin J.M.L., Milstein D., 2008, Evidence for a Terminal Pt(IV)-Oxo Complex Exhibiting Diverse Reactivity, *Nature,* 455, 1093-1096.

Proust A., Gouzerh P., Robert F., 1993, Molybdenum oxo nitrosyl complexes. 1. Defect Lindqvist compounds of the type [Mo5O13(OR)4(NO)]3- (R = CH3, C2H5). Solid-state interactions with alkali-metal cation, *Inorg. Chem.*, *32*, 5291-5298.

Proust A., Thouvenot R., Gouzerh P., 2008, Functionalization of polyoxometalates: towards advanced applications in catalysis and materials science, *Chem. Commun.,* 1837-1852.

Putaj P., Lefebvre F., 2011, Polyoxometalates containing late transition and noble metal atoms *Coord. Chem. Rev.,* 255, 1642-168.

Rhule J.T., Hill C.L., Judd D.A., 1998, Polyoxometalates in Medicine. *Chem. Rev.,* 98, 327-357.

Ritchie C., Burkholder E., Gerler P.K., Cronin L., 2006, Inorganic Crown Ethers: The Host-Guest Chemistry of A High Nuclearity 'Celtic-Ring' Isopolyoxotungstate $[H_{12}W_{36}O_{120}]^{12-}$, *Dalton Trans*., 1712-1714.

Ritchie C., Burkholder E., Gerler P.K., Cronin L., 2006, Unsymmetrical surface modification of a heteropolyoxotungstate via in-situ generation of monomeric and dimeric copper(II) species, *Dalton Trans*., 1712-1714.

Rocchiccioli Deltcheff C., Fournier M., 1991, Catalysis by Polyoxometalates, Influence of vanadium(V) on the thermal stability of 12-metallophosphoric acids from *in situ* infrared studies, *J. Chem. Soc. Faraday Trans*., 87(24), 3913392.

Sariciftci, D. Braun, C. Zhang, V. I. Srdanov, A. J. Heeger, G. Stucky, F. Wudl Appl. Phys. Lett. (1993), Semiconducting polymer buckminsterfullerene heterojunctions: Diodes, photodiodes, and photovoltaic cells, App. Phys. Lett., 62 (6): 585–587.doi:10.1063/1.108863.).

Sazani G., Pope M.T., 2004, Organotin and organogermanium linkers for simple, direct functionalization of polyoxotungstates, *Dalton Trans*, 1989-1994.

Schaming D., Allain C., Farha R., Goldmann M., Lobstein S., Giraudeau A., Hasenknopf B., Ruhlmann L., 2010, Synthesis and photocatalytic properties of mixed polyoxometalate-porphyrin copolymers obtained from Anderson-type polyoxomolybdates, Langmuir 26,5101**.**

Schaming D., Farha R., Xu H., Goldmann M., Ruhlmann L., 2011, Formation and photocatalytic properties of nanocomposite films containing both tetracobalt Dawson-derived sandwich polyanions and tetracationic porphyrins, Langmuir 27, 132.

Schimanke G., Martin M., Kunert J., Vogel H., *Z.***,** 2005, Characterization of Mo-V-W Mixed Oxide Catalysts by ex situ and in situ X-Ray Absorption Spectroscopy, Anorg. Allg. Chem., *631*, 1289-1296.

Slaoui, R. T. Collins, 2007, *MRS Bull*., 32, 211.

Süss-Fink G., Plasseraud L., Ferrand V., Stanislas S., Neels A., Stoeckli-Evans H., Henry M., 108, Laurenczy G., Roulet R., 1998, Amphiphilic organoruthenium oxomolybdenum and oxovanadium clusters *Polyhedron* Vol. 17, No. 17 pp. 2817-2827.

Tang, Two-layer organic photovoltaic cell,1986, Appl. Phys. Lett. 48 (2): 183–185.doi:10.1063/1.96937.

Tans, S.J., Verschueren, A.R.M. and Dekker, C., 1998, Room-temperature transistor based on a single carbon nanotube, Nature 393, 49.

Tountas M., Topal Y., Kus M., Ersöz M., Fakis M., Vasilopoulou M., 2016, Water-Soluble Lacunary Polyoxometalates with Excellent Electron Mobilities and Hole Blocking Capabilities for High Efficiency Fluorescence and Phosphorescent Organic Light Emitting Diodes, *Adv. Funct. Mater***.**, 26.

Vatansever, D., Siores, E., & Shah, T., 2012, Alternative Resources for Renewable Energy : Piezoelectric and Photovoltaic Smart Structures, licensee InTech, 263-290.

Vilà-Nadal L., Rodríguez-Fortea A., Poblet J.M., 2009, Nucleation Mechanisms of Molecular Oxides: A Study of the Assembly–Dissassembly of $[W_6O_{19}]^{2}$ by Theory and Mass Spectrometry,*Eur. J. Inorg. Chem.,* 5125-5133.

Wang X., Zhou B., Zhong C., Ji M., 2006, Crystal structure and electrochemical behavior of a novel polyoxometalate $[Ni(bpy)_3]_2[W_4V_2O_{19}]$ with Lindqvist-type structure *Cryst. Res. Technol.* 41, No. 9, 874-879.

J.Wang, C.Lu, J.Hsu, M.Lee, Y.Hong,T.Perng, S. Horng, H.Meng, 2011, Efficient inverted organic solar cells without an electron selective layer , J. Mater. Chem., 21, 5723.

Yamase T., 2003, Photoredox chemistry of polyoxometalates as a photocatalyst, *Catal. Surv. Asia*,7,203.

Yang T., Wang M., Duan C., Hu X., Huang L., Peng J., Huang F., Gong X., 2012, Inverted polymer solar cells with 8.4% efficiency by conjugated Polyelectrolyte, *Energy Environ. Sci*., 5, 8208.

Zhang Y., Gamble T.C., Neumann A., Lopez G.P., Brueck S.R.J., Petsev D.N., 2008, Electric field control and analyte transport in $Si/SiO_2$ fluidic nanochannels, *Lab on a Chip,* vol 8 no. 10 pp. 1671-1675.

Zou N., Chen W.L., Li Y.G., Liu W.L., Wang E.B., 2008, Chiral 3D Architectures With Helical Channels Constructed From Polyoxometalate Clusters and Copper-Amino Acid Complexes, Inorg. Chem.Commun., 11, 1367-1370.

# EKLER

**EK-1**

## ÖZGEÇMİŞ

### KİŞİSEL BİLGİLER


| | | |
|---|---|---|
| **Adı Soyadı** | **:** | Yasemin TORLAK |
| **Uyruğu** | **:** | T.C. |
| **Doğum Yeri ve Tarihi** | **:** | Altındağ – 17.07.1988 |
| **Telefon** | **:** | 05078011349 |
| **Faks** | **:** | |
| **e-mail** | **:** | yasemin_topal_88@hotmail.com |


### EĞİTİM

| **Derece** | | **Adı, İlçe, İl** | **Bitirme Yılı** |
|---|---|---|---|
| Lise | : | Uluğbey Anadolu Lisesi, Altındağ, Ankara | 2006 |
| Üniversite | : | Niğde Üniversitesi, Niğde | 2010 |
| Yüksek Lisans | : | Niğde Üniversitesi, Niğde | 2012 |
| Doktora | : | Selçuk Üniversitesi, Konya | 2016 (Devam ediyor) |

### İŞ DENEYİMLERİ

| **Yıl** | **Kurum** | **Görevi** |
|---|---|---|
| 2016- | Pamukkale Üniversitesi | Öğretim Görevlisi |

### UZMANLIK ALANI

YARIİLETKEN İNORGANİK NANOMATERYALLER

ORGANİK VE HİBRİD ELEKTRONİK DEVRELER

### YABANCI DİLLER

İngilizce (YDS 63.75 )

### BELİRTMEK İSTEĞİNİZ DİĞER ÖZELLİKLER

## EK-2 YAYINLAR

1- Water-Soluble Lacunary Polyoxometalates with Excellent Electron Mobilities and Hole Blocking Capabilities for High Efficiency Fluorescence and Phosphorescent Organic Light Emitting Diodes, Marinos Tountas, **Yasemin Topal,** Mahmut Kus, Mustafa Ersöz, Mihalis Fakis, Maria Vasilopoulou, *Adv. Funct. Mater.*, 2016, 26, (Doktora Tezinden yapılmıştır).

2- Synthesis of Thiophenyl-Substituted Unsymmetrical Anthracene Derivatives and Their Properties, Arif Kivrak, Hatice Çalış, **Yasemin Topal,** Hilal Kivrak, Mahmut Kuş, 2016 (submitted).

**Uluslar arası bilimsel toplantılarda sunulan ve bildiri kitabında (Proceeding) basılan sözlü ve posterli bildiriler.**

1- Organosilyl/-Germyl Polyoxotungstate Hybrıds Used ın The Modification of ITO Surface for Thin Films**, Yasemin Topal**, Funda Demirhan, Sumeyra Buyukcelebi, Mahmut Kuş, Mustafa Ersoz, International Workshop on Flexıble,Bıo- and Organic Printed Electronics, 2014,Rıxos Hotel,Konya (Poster)

2- Synthesis of Hybrid Organic-Inorganic Polyoxometalate Compounds via Sonogashira Coupling Reactions and their Applications in Photovoltaic Cells, **Yasemin Topal** Mahmut Kus, Mustafa ERSOZ, ACSOC 2015, Antalya(Poster)

3- Fabricatıon of Polyoxotungstate/Oxy-Graphene Nanocomposite Multilayer Films as Catalyst for Hydrogen Evolution Reaction, **Yasemin Topal**, Emre Çıtak, Mehmet Gürsoy, Emre Aslan, İmren Hatay Patır, Mustafa Karaman, Mahmut Kus, Mustafa ERSOZ, European Material Research Society Spring Meeting Conference (E-MRS), 2015, Lille/Fransa(Poster)

4- POM/P3HT Poymer Hybrid Solar Cells as A Novel Concept, Tuğbahan Yılmaz Alıç, **Yasemin Topal**, Koray Kara, Mahmut Kus, Mustafa ERSOZ, European Material Research Society Spring Meeting Conference (E-MRS),2015, Lille/Fransa(Poster)

5- A novel water-soluble polyoxometalates as a novel efficient electron injection layer for hybrid light-emitting diodes (HyLEDs), Yasemin Topal, Mahmut Kus, Mustafa ERSOZ, European Material Research Society Spring Meeting Conference (E-MRS), 2015, Lille/Fransa(Poster)

6- Modification of Mesoporous $TiO_2$ Surface by Polyoxometalate for Uniform Perovskite Layer Formation, Çisem Kırbıyık , **Yasemin Topal** , Koray Kara, Duygu Akın Kara, Esma Yenel , Mahmut Kuş , Mustafa Ersoz, European Material Research Society Spring Meeting Conference (E-MRS) 2015 , Lille/Fransa(Poster)

7- Lacunary Polyoxometalates as Effective Electron Conducting Layers for Improving Efficiency in Organic Optoelectronics, **Yasemin Topal**, Marinos Tountas, Maria Vasilopoulou, Mahmut Kus, Mustafa Ersöz, European Material Research Society Spring Meeting Conference (E-MRS) (2016) ,E-MRS,USA(Poster)

8- Modification of Scaffold Layer Surfaces for Preventing from Hysterisis in Perovskite Solar Cell, Esma Yenel, **Yasemin Topal**, Mustafa Ersöz, Mahmut Kuş, European

Material Research Society Spring Meeting Conference (E-MRS) (2016), E-MRS, USA(Poster)

9- Organic Inorganic Hybrid Interfaces for New Generation Organic and Perovskite Solar Cells, Mahmut Kus, Koray Kara, Esma Yenel, Cisem Kirbiyik, Duygu Akin Kara, **Yasemin Topal**, Sumeyra Buyukcelebi, Mustafa Ersoz, European Material Research Society Spring Meeting Conference (E-MRS) (2016) ,E-MRS, USA(Sözlü)

10- On the electronic devices based on inorganic polyoxometalate molecules, International Workshop on Advanced Materials and Processes for Energy Applications, **Yasemin TOPAL**, 20-24 April, Istanbul-TURKEY (Sözlü)

11- Synthesis of Novel Anthracene Derivates and Their Electrochemical and Optical Properties, **Yasemin TOPAL**, Mahmut Kuş, Mustafa Ersoz, Arif Kivrak, International Conference on Engineering and Natural Sciences (ICENS 2016), Sarajevo,(Poster)

12- Synthesis, characterization and photocatalytic activity of a novel porphyrin–polyoxotungstate hybrid material, **Yasemin TOPAL,** Mahmut Kus, Mustafa ERSOZ, International Conference on Engineering and Natural Sciences (ICENS 2016), Sarajevo, (Poster)