İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

KARBON ELYAF İÇİN İLETKEN POLİMERLERLE ELEKTROKAPLAMA GELİŞTİRİLMESİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Keziban HÜNER

Kimya Anabilim Dalı

Kimya Yüksek Lisans Programı

HAZİRAN 2013

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

KARBON ELYAF İÇİN İLETKEN POLİMERLERLE ELEKTROKAPLAMA GELİŞTİRİLMESİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Keziban HÜNER
(509101064)

Kimya Anabilim Dalı

Kimya Yüksek Lisans Programı

Tez Danışmanı: Prof. Dr. A. Sezai SARAÇ

Haziran 2013

İTÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü'nün 509101064 numaralı Yüksek Lisans Öğrencisi **Keziban HÜNER**, ilgili yönetmeliklerin belirlediği gerekli tüm şartları yerine getirdikten sonra hazırladığı **"KARBON ELYAF İÇİN İLETKEN POLİMERLERLE ELEKTROKAPLAMA GELİŞTİRİLMESİ"** başlıklı tezini aşağıda imzaları olan jüri önünde başarı ile sunmuştur.

Tez Danışmanı : **Prof. Dr. A. Sezai SARAÇ** .
İstanbul Teknik Üniversitesi

Jüri Üyeleri : **Prof. Dr. Esma SEZER**
İstanbul Teknik Üniversitesi

Prof. Dr. Yücel ŞAHİN
Yıldız Teknik Üniversitesi

Teslim Tarihi : **3 Mayıs 2013**
Savunma Tarihi : **3 Haziran 2013**

ÖNSÖZ

Yüksek lisans tez çalışmalarım boyunca bana yol gösteren ve her konuda yardımcı olan saygıdeğer tez danışmanım Prof. Dr. A. Sezai SARAÇ'a göstermiş olduğu anlayış, sabır ve destek için teşekkürlerimi sunarım.

Arkadaşlarım Diğdem GİRAY, Başak DEMİRCİOĞLU, Burcu ARMAN , Selda ŞEN, Cem ÜNSAL, Timuçin BALKAN, Zeliha GÜLER, M. Giray ERSÖZOĞLU, M. Tolga SATICI, Dilek SUADİYE, Ömer EROĞLU, P. Selcan GÜNGÖR, Nurullah UYKUN, Aslı GENÇTÜRK, İlknur GERGİN, Derya ÇETECİOĞLU, Hacer DOLAŞ, Ezgi İŞMAR, ve Necla BEKTAŞ 'a sonsuz teşekkürler.

Bilgi ve deneyimini benimle paylaşan ve yardımlarını esirgemeyen sevgili Argun

GÖKÇEÖREN'e teşekkürler.

Ve hayattaki en büyük şansım olarak gördüğüm, bana tüm hayatım boyunca destek olan canım aileme özellikle sevgili babam Sabri HÜNER'e teşekkürü bir borç bilirim..

Mayıs 2013 Keziban Hüner

(Kimyager)

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖNSÖZ ..... **v**
İÇİNDEKİLER ..... **vii**
KISALTMALAR ..... **ix**
ÇİZELGE LİSTESİ ..... **xi**
ŞEKİL LİSTESİ ..... **xiii**
ÖZET ..... **xvii**
SUMMARY ..... **xix**
1. GİRİŞ **1**
1.1 İletken Polimerler 1
1.1.1 Poli (3,4-etilendioksitiyofen) 2
1.1.2 İletkenlik Mekanizması 4
1.1.3 Band Teorisi ve Doping 4
1.1.4 Elektrokimyasal polimerizasyon 6
1.1.4.1 Elektroliz 7
1.1.4.2 Döngülü Voltametri (DV) 8
1.2 Elektrokimyasal Empedans spektroskopisi (EIS) 9
1.2.1 Eşdeğer Devre Modellemesi 9
1.3 Karbon Fiber 14
2. DENEYSEL BÖLÜM **19**
2.1 Kullanılan Kimyasal Malzemeler 19
2.2 Kullanılan Alet ve Cihazlar 19
2.2.1 Potansiyostat 19
2.2.2 Döngülü Voltametri (DV) Sistemi 19
2.2.3 İnfrared Spektroskopi (IR) 19
2.2.4 Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) 20
2.2.5 Atomik Güç Mikroskobu (AFM) 20
3. SONUÇLAR VE TARTIŞMA **21**
3.1.Boyutlandırıcı Maddenin İletken Polimer ve Karbon Elyafa Etkisi 21
3.1.1 Edot ve Edot/Boyutlandırıcı Maddenin Sabit Potansiyel Elektrolizi 21
3.1.2 Döngülü Voltametride Alınan Sonuçlar: 24
3.1.3. Boyutlandırıcı Maddenin Edot ve Karbon Elyafa Etkisinin Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi ile İncelenmesi 30
3.1.4.Monomer konsantrasyonunun elektrokimyasal polimerizasyona etkisi 34
3.1.5. Elektrokimyasal polimerizasyon yöntemiyle PEDOT ve PEDOT-BM kaplanmış fiberlerin kaplanmamış fiberlerle elektrokimyasal empedans spektroskopisi karşılaştırması 38
3.1.6. FTIR-ATR Spektrumları 41
3.1.7. EDX Sonuçları 42
3.1.8. Morfolojik Karakterizasyon 44
3.2. EDOT/ p-TSP kopolimerinin elektrokimyasal sentezi 47

3.2.1. Poli(3,4-etilendioksitiyofen) ve Poli(3,4-etilendioksitiyofen-ko-p-tolil sülfonil pirol) Kaplanmış Fiberlerin Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi 52
3.2.2. Eşdeğer Devre Modellemesi 55
3.2.3. Poli(3,4-etilendioksitiyofen-ko-p-tolil sülfonil pirol) Kopolimerinin SEM Görüntüleri 58
3.2.4. Poli(3,4-etilendioksitiyofen-ko-p-tolil sülfonil pirol) Kopolimerinin EDX Sonuçları 60
4. SONUÇ VE ÖNERİLER 61
KAYNAKLAR 63
ÖZGEÇMİŞ 69

KISALTMALAR

ACN : Asetonitril
AFM : Atomik Kuvvet Mikroskobu
ATR-FTIR : Attenuated Total Reflectance Fourier Transform Infrared
B.M : Boyutlandırıcı Madde
C_{dl} : Çift Tabaka Kapasitans
CP : İletken polimer
DV : Döngülü Voltametri
EDOT : 3, 4-etilendioksitiyofen
EDX : Enerji Dağıtıcı X-ışını
EIS : Elektrokimyasal Empedans Spektrokopisi
ITO : Indiyum Tin Oksit
$NaClO_4$: Sodyum perklorat
PC : Propilen Karbonat
PEDOT : Poli (3,4-etilendioksitiyofen)
p-TSP : para-Tolil Sülfonil Pirol
SEM : Taramalı Elektron Mikroskobu
$TBAPF_6$: Tetrabütil amonyum hekzaflorofosfat
THF : Tetrahidrofuran
TKFME : Tek Karbon Fiber Mikro Elektrot

ÇİZELGE LİSTESİ

Çizelge 1.1: İletken Polimerler 1
Çizelge 3.1: Elde edilen kaplamaların EDX sonuçları. 42
Çizelge 3.2: B. M varlığında ve yokluğunda elde edilen kaplamaların yüzey pürüzlülük değerleri.....47
Çizelge 3.3: Çözücü ve çözücü karışımlarının dielektrik sabitleri.....47
Çizelge 3.4: Farklı çözücü ortamlarında elde edilen kaplamaların C_{lf} ve C_{dl} değerleri. 54
Çizelge 3.5: Farklı çözücü dielektrik sabitine sahip çözelti içerisinde elde edilen kopolimer kaplı karbon fiber elektrodun Şekil 3.33' te yer alan devreye göre hesaplanmış parametre değerleri.....57
Çizelge 3.6: Farklı çözücü dielektrik sabitine sahip çözelti içerisinde elde edilen PEDOT kaplı karbon fiber elektrodun Şekil 3.33' te yer alan devreye göre hesaplanmış parametre değerleri.....58
Çizelge 3.7: Farklı çözücü/çözücü karışımları varlığında elde edilen poli (edot-ko-ptsp) kopolimerinin EDX analizi sonucu elde edilen elementlerin ağırlıkça yüzdeleri. 60

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 1.1: a. EDOT ve b. PEDOT' un kimyasal yapısı. 2
Şekil 1.2: PEDOT'un a. SEM görüntüsü ve b. FT-IR ATR görüntüsü [8]. 2
Şekil 1.3: EDOT monomerinin kimyasal polimerizasyonu..... 3
Şekil 1.4: Polimer moleküllerinde bağ ve karşı bağ orbitallerinin oluşumu [19]. 5
Şekil 1.5: İletken, yarıiletken ve yalıtkanlarda band aralığının gösterimi [19]..... 6
Şekil 1.6: a. Döngülü voltametride elektroda uygulanan potansiyel program, b. Elde edilen akım-gerilim eğrileri..... 8
Şekil 1.7: Karbon içeren kompozitlerde yapılan mekanik test sonrası SEM görüntüleri. 17
Şekil 3.1: 10 mM 3,4-etilendioksitiyofenin 0,1 M Borik asit elektrolit çözeltisinde farklı potansiyellerde yapılan elektrokimyasal polimerizasyonu. 22
Şekil 3.2: 10 mM 3,4-etilendioksitiyofenin 0,1 M Borik asit elektrolit çözeltisinde farklı potansiyellerdeki elektropolimerizasyonu sonucunda elde edilen PEDOT'un kütlesi ve maksimum akım değerleri. 23
Şekil 3.3: 50 mM 3,4-etilendioksitiyofenin 0,1 M Sülfürik asit elektrolit çözeltisinde polimerleşmesinin zamana karşı akım grafiği. 23
Şekil 3.4: 50 mM 3,4-etilendioksitiyofenin farklı elektrolit çözeltilerinde farklı boyutlandırıcı madde miktarlarına karşı maksimum akım değerleri ile kaplanan madde miktarı grafiği. 24
Şekil 3.5: 10mM EDOT_0,1M $NaClO_4$/ACN 50mV/s _LSV grafiği 25
Şekil 3.6: EDOT monomerinin farklı boyutlandırıcı madde ortamında elde edilmiş DV grafikleri.....27
Şekil 3.7: Farklı miktarda boyutlandırıcı madde içeren B.M/PEDOT/KF sisteminin monomersiz $NaClO_4$/ACN elektrolitik çözeltisinde farklı tarama hızında alınmış voltamogramları. 28
Şekil 3.8: Farklı boyutlandırıcı madde miktarları kullanılarak elde edilen kaplamaların monomersiz ortamdaki döngülü voltamogram sonucu yükseltgenme-indirgenme akım değerlerinin tarama hızının kare kökü ile ilişkisi 29
Şekil 3.9 : Farklı ortamlarda elde edilmiş PEDOT'un empedans grafikleri.....32
Şekil 3.10: Çift tabaka kapasitans değerinin ortam ve boyutlandırıcı madde miktarına göre değişim grafiği. 33
Şekil 3.11: Düşük frekans kapasitans değerinin farklı elektrolitik çözelti ve boyutlandırıcı madde miktarına göre değişim grafiği.....34
Şekil 3.12: Monomer Konsantrasyonunun Toplam yüke etkisi.....35
Şekil 3.13: Monomer Konsantrasyonun kaplama kalınlığına etkisi. 36
Şekil 3.14: Konsantrasyonun Clf' ye etkisi 37
Şekil 3.15: Monomer Konsantrasyonun Cdl'ye etkisi. 37
Şekil 3.16: Empedans Kıyaslama Grafiği (Polimer Kaplanmış ve Kaplanmamış Karbon Fiberler). 40

Şekil 3.17: Elektrokimyasal polimerizasyon yöntemi ile kaplanmış fiberlerin kaplanmamış karbon fiberler ile yapısal olarak kıyaslandığı FTIR-ATR spektrumu. 41
Şekil 3.18: PEDOT ve PEDOT-B.M ile kaplanan karbon fiberlerin EDX sonuçları 43
Şekil 3.19: 2.5mM EDOT çözeltisinden elde edilen PEDOT kaplı tek karbon fiberin SEM görüntüleri 44
Şekil 3.20: 0.25mM EDOT içeren çözeltiden tek karbon fiber ile elde edilen PEDOT kaplamalar 45
Şekil 3.21: 5mM EDOT'un elektropolimerizasyon yöntemi ile 0.1M $NaClO_4$/ACN içerisinde İTOPET üzerinde elde edilen AFM görüntüleri..... 46
Şekil 3.22: 3,4-etilendioksitiyofenin 0,1 M $TBAPF_6$/ACN elektrolit çözeltisinde yapılan elektrokimyasal polimerizasyonu. İçteki grafik: 0,1 M $TBAPF_6$/ACN elektrolit çözeltisinde elektrokimyasal polimerizasyonu tamamlanmış 3,4-etilendioksitiyofenin monomersiz ortamda ki DV grafiği 48
Şekil 3.23: 3,4-etilendioksitiyofenin 0,1 M $TBAPF_6$/PC elektrolit çözeltisinde elektrokimyasal polimerizasyonu. İçteki grafik: 0,1 M $TBAPF_6$/PC elektrolit çözeltisinde elektrokimyasal polimerizasyonu tamamlanmış 3,4-etilendioksitiyofenin monomersiz ortamda farklı tarama hızları uygulanarak elde edilen oksidasyon ve redüksiyon pikleri. 48
Şekil 3.24: 3,4-etilendioksitiyofenin 0,1 M $TBAPF_6$/THF elektrolit çözeltisinde elektrokimyasal polimerizasyonu. İçteki grafik: Monomersiz 0,1 M $TBAPF_6$/THF elektrolit çözeltisinde pedot kaplı fiberin farklı tarama hızlarında ki voltamogramı. 49
Şekil 3.25: Poli(3,4-etilendioksitiyofen-ko-p-Tolisülfonilpirol) 0,1 M $TBAPF_6$/ACN elektrolit çözeltisinde yapılan elektrokimyasal polimerizasyonu.İçteki grafik: 0,1 M $TBAPF_6$/ACN elektrolit çözeltisinde elektrokimyasal polimerizasyonu tamamlanmış Poli(3,4-etilendioksitiyofen-ko-p-Tolisülfonilpirol) kopolimerinin monomersiz ortamda farklı tarama hızları uygulanarak elde edilen oksidasyon ve redüksiyon pikleri. 49
Şekil 3.26: Poli(3,4-etilendioksitiyofen-ko-p-Tolisülfonilpirol) kopolimerinin 0,1 M $TBAPF_6$/PC elektrolit çözeltisinde yapılan elektrokimyasal polimerizasyonu. İçteki grafik: kopolimer kaplı karbon fiberin monomersiz 0,1 M $TBAPF_6$/PC elektrolit çözeltisinde farklı tarama hızlarında ki döngülü voltamogramı. 50
Şekil 3.27: Poli(3,4-etilendioksitiyofen-ko-p-Tolisülfonilpirol) kopolimerinin 0,1 M $TBAPF_6$/THF elektrolit çözeltisinde yapılan elektrokimyasal polimerizasyonu. İçteki grafik: 0,1 M $TBAPF_6$/THF elektrolit çözeltisinde elektrokimyasal polimerizasyonu tamamlanmış Poli(3,4-etilendioksitiyofen-ko-p-Tolisülfonilpirol) kopolimerinin monomersiz ortamda farklı tarama hızları uygulanarak elde edilen oksidasyon ve redüksiyon pikleri 50
Şekil 3.28: PEDOT ve kopolimer kaplı karbon fiberlerin monomersiz ortamdaki döngülü voltamogram sonucu yükseltgenme-indirgenme akım değerlerinin tarama hızının kare kökü ile ilişkisi. 52
Şekil 3.29: Nyquist grafiği 53
Şekil 3.30: Bode magnitut grafiği 53
Şekil 3.31: PEDOT ve kopolimerin bode faz açısı grafiği. 54
Şekil 3.32: Karşılaştırma için kullanılan elektriksel devre modeli. 55

Şekil 3.33: Rs ve Rct dirençlerinin kopolimerin elde edildiği farklı ortamların dielektrik sabitine karşı grafiği.....55
Şekil 3.34: Kopolimer film kapasitansının farklı çözücü dielektrik sabitine karşı grafiği.....56
Şekil 3.35: Rs ve Rct dirençlerinin PEDOT'un elde edildiği farklı ortamların dielektrik sabitine karşı grafiği.....56
Şekil 3.36: PEDOT film kapasitansının farklı çözücü dielektrik sabitine karşı grafiği.....57
Şekil 3.37: Farklı çözücü ve çözücü karışımları kullanılarak elde edilen poli(3,4-etilendioksitiyofen-ko-p-tolilsülfonilpirol) kaplı tek karbon fiberin SEM görüntüleri.....59

KARBON ELYAF İÇİN İLETKEN POLİMERLERLE ELEKTROKAPLAMA GELİŞTİRİLMESİ

ÖZET

Bu çalışmada, 3,4-etilendioksitiyofen (EDOT) monomeri boyutlandırıcı madde bulanan ortamda karbon fiber mikro elektrodu üzerine elektropolimerizasyonu gerçekleştirilmiş ve karakterizasyonu incelenmiştir. Ayrıca poli(3,4-etilendioksitiyofen-ko-p-tolilsülfonil pirol) elektropolimerizasyon yöntemi ile sentezlenmiştir. Elektrokimyasal polimerizasyon yöntemi ile kaplanan karbon fiberler kaplanmamış karbon fiberlerle karşılaştırılmıştır.

3,4-etilendioksitiyofen monomeri boyutlandırıcı madde varlığında ve yokluğunda 0.1 M $NaClO_4$/ACN elektrolitik çözeltisi içinde elektrokimyasal polimerizasyonu gerçekleştirilmiştir. 3,4-etilendioksitiyofen ile p-tolil sülfonil pirolün kopolimeri farklı elektrolitik çözeltilerde elde edilmiştir. Elektropolimerizasyon işleminde tarama hızı ve devir sayısı parametreleri sabit tutulurken, substrat olarak iletken ve hafif bir malzeme olan karbon fiber mikro elektrot tercih edilmiştir.

Karbon fiber bir çeşit grafit formu olarak tanımlanırken, grafit ise saf karbon olarak adlandırılabilir. Grafit yapısında karbon atomları düzlemsel yapı üzerinde bulunan hekzagonal halkalar şeklindedir.

Porlu bir yapıya sahip olan karbon, geniş yüzey alanı sağlama ve iyi polarize olması açısından süper kapasitör uygulamalarında tercih edilen bir malzemedir. Bunun yanında, birçok durumda metal elektrotlara nazaran daha iyi sonuçlar verdikleri saptanmıştır.

Elde edilen polimer ve kopolimer filmlerin incelenmesinde öncelikle elektrokimyasal yöntemler kullanılmıştır. Bu yöntemlerden biri döngülü voltametridir. Bu yöntemde amaç karbon fiber mikro elektrot üzerine kaplanmış polimer filmin çözelti ortamındaki redoks davranışını ve elektrokimyasal yöntem ile kaplanmamış karbon fibere göre değişen özelliklerini incelemektir.

Anotta polimerin elde edilebilmesi için polimerizasyon sırasında elektrokimyasal koşullar önemlidir. İlk olarak polimeri elde edilecek monomerin oksidasyon potansiyeli yaklaşık 2 V'un altında olmalıdır. Oksidasyon potasiyeli 2 V'un üzerinde olduğu zaman çözücünün ve/veya destek elektrolitin oksidasyonu söz konusu olabilir. İkinci olarak polimerizasyon sırasında anot elektrod etrafında oluşan radikal katyonun kararlılığı düşünülmelidir. Bu oluşan anodik ürünler elekrokimyasal olarak polimerleşip elektrod yüzeyinde görülmelidir. Oluşan radikal katyonlar çözelti içine difüzlenmemelidir. Radikal katyon kararlılığı kullanılan çözücüye bağlıdır. Elektrot yüzeyinde polimerin birikebilmesi için uygun çözücü seçimi önemlidir.

Bu çalışmada EDOT monomeri farklı elektrolitik çözeltilerde elektropolimerizasyon yöntemiyle sentezlenmiş ve aynı ortamlarda boyutlandırıcı madde varlığının PEDOT kaplı karbon elyafa etkisi incelenmiştir. Farklı ortamlarda elektrokimyasal polimerizasyon ile kaplanmış karbon fiberler kaplanmamış ve

elektropolimerizasyona uğratılmadan reçine ile kaplanmış fiberler ile elektrokimyasal özellikleri kıyaslanmıştır. Elektrokarakterizasyon yöntemlerinden bir diğeri ise Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisidir. Empedans ölçümleri 100 kHz-10 mHz frekans aralığında, 10 mV genliğinde, açık devre potansiyelinde ve döngülü voltametri ölçümlerinde kullanılan çözeltilerle çalışılmıştır. Empedans değerlerinden kapasitans değerleri hesaplanmıştır. Elektrokimyasal karakterizasyon yöntemlerinin yanında spektroskopik ve mikroskopik yöntemlerden de faydalanılmıştır. Spekroskopik yöntem olarak İnfrared Spektroskopi uygulanmıştır. Bu yöntemler kullanılarak polimer filmlerin oluşumu desteklenmiştir.

Son olarak polimer filmlerin morfolojisinin incelenmesin de Taramalı Elektron Mikroskobu ve Atomik Kuvvet Mikroskobundan faydalanılmıştır. Yüzey yapılarının incelenmesi ile hem elektropolimerizasyon ortamının elektrot yüzeyinde oluşan polimer film üzerinde görsel olarak farklılıları ortaya konmakta hem de gözenekliliğin incelenmesi ile elektroaktif yüzey alanının genişlemesi ve buna bağlı olarak elektrodun kapasitans değerlerinin artışı arasında bağlantı kurulmaktadır.

DEVELOPMENT OF CONDUCTING POLYMERS FOR CARBON FIBER ELECTROCOATING

SUMMARY

In this study, 3,4-ethylenedioxythiophene (EDOT) monomer in the presence of sizing agent on the carbon fiber micro-electrodes carried electropolymerization was investigated. Also poly (3,4-ethylenedioxythiophene-co-p-tolylsulfonyl pyrrole) was synthesized by electropolymerization techniques. Carbon fibers coated with the electrochemical polymerization process compared with the uncoated fibers.

Electropolymerization of edot was carried out the presence and absence of sizing agent in 0.1 M $NaClO_4$/ACN electrolytic solution. 3,4-ethylenedioxythiophene and p-tolylsulfonyl pyrrole copolymer was obtained in different electrolytic solutions. Electropolymerization of 3,4-ethylenedioxythiophene was realized in 0.1 M tetrabuthylammoniumhexafluorophosphate solution. During the polymerization cycle number and scan rate parameters were fixed, only the potential range was changed according to type of monomer.

Carbon fiber micro electrode which is lightewight and conductive was prefered as substrate because the weight decrease in batteries play an inportant role in increasing the specific energy. Carbon fiber is made from graphite which is a form of pure carbon. In graphite, the carbon atoms are arranged into big sheets of aromatic ring and porous carbon is the most frequently selected electrode material which offers a large surface area. Due to porosity, carbon is one of the most promising electrode material for supercapacitor application. Carbon fiber micro electrodes shows superior performance in electrochemical studies due to their micron size and cylindrical structure. Its disposable character having a new surface area at each time rather than Pt or ITO electrodes. For many cases carbon fiber electrodes reveals better reversibilities than the other electrodes.

Electrochemical methods was used to investigate the polymer and copolymer films. In this study, the aim was to characterize redox behaviour the polymer film in solvent media. In order to obtain products as forms of anodic precipitates, we must consider the following electrochemical conditions. First, the polymeric materials obtained on the anode have been only prepared from aromatic monomers which have anodic peak potentials of below 2V. With potentials above 2V, the possibility of oxidation of solvents and of supporting electrolytes increases with the increase in anodic potential. Second, we have to consider the stability of radical cations formed around

the the anode. These anodic products as precipitates can be obtained from electropolymerization of radical cations formed around the anodic electrode. Thus

radical cations must not be diffused to bulk solution until they are polymerized. The

proper stability of radical cations is related to the solvent effect. In this way, it is possible to find the best electroactivity in which solvent and electrolyte. The increase in the electroactivity can give information about the doping property of conductive polymer films. In this work, redox parameters of the polymer films was investigated

in the 0.1 M $TBAPF_6$/ACN, 0.1 M $TBAPF_6$/PC, 0.1 M $TBAPF_6$/ACN-PC(4:1), 0.1 M $TBAPF_6$/ACN-PC(3:2), 0.1 M $TBAPF_6$/ACN-PC(2:3).

PEDOT and its derivatives are interesting materials in view of their pronounced chemical stability among the organic conducting polymers currently available. PEDOT is of special interest because of the possibility to produce materials with linear chains due to the blocking of the 3,4-positions of thiophene ring. PEDOT stands out for its high degree of visible light transitivity and high environmental stability in the conducting state, along with a propensity toward multiple redox switches due to its ease of oxidation.

Copolymerization is often used to prepare a new polymer with properties different from the constituent homopolymers. Generally speaking, the physical and chemical properties of a copolymer are in between those of the respective homopolymers but significantly distinct from those of a composite and a blend. Regarding the unique properties of PEDOT, copolymerizations of EDOT and other monomers such as 3-methylthiophene N-ethylcarbazole, pyrrole and N-substituted carbazole have been reported.

Electropolymerization and characterization of 3,4-ethylenedioxy thiophene, p-tolysulfonylpyrrole and sizing was investigated. Cyclic Voltammetry (CV) is an electrochemical technique which measures the current that develops in an electrochemical cell under conditions where voltage is in excess of that predicted by the Nernst equation. CV is performed by cycling the potential of a working electrode, and measuring the resulting current. CV is performed by cycling the potential of a working electrode, and measuring the resulting current.

Impedance measurements was realized between 100 kHz-10 mHz frequence range, 10 mV amplitude, at open circuit potential. Using the impedance values, capacitance values were determined.

The EIS data were fitted with an equivalent electrical circuit in order to characterize the electrochemical properties of copolymer. The electrochemical impedance spectroscopy (EIS) is one of the most effective and the reliable method to extract information about electrochemical characteristics of electrochemical systems. The double-layer capacitance, diffusion impedance, determination of the rate of the charge transfer and charge transport processes, solution resistance and some other information can be easily determined by EIS. EIS was also used to explain behavior of the polymer coated electrodes by established theories employing two models which are known as uniform and porous medium.

The electrochemical parameters of the CFME/Polymer/ electrolyte system were evaluated by employing the ZSimp-Win software from Princeton Applied Research. Observed excellent agreement between experimental results and the parameters obtained from the best fitting electrical equivalent circuit model, if the chi-squared (χ^2) minimized below 10^{-4}. χ^2 is the function defined as the sum of the squares of the residuals. An electrical equivalent circuit was used in simulation of impedance behavior of the film from the experimentally obtained impedance data. R(C(RQ)) model was built using series components; the first one is the solution resistance of the polymer electrode and the electrolyte, R_S, second one the parallel combination of the double layer capacitance, C_{dl}, and, R is the charge transfer resistance in between polymer electrode and electrolyte interface. Q is the capacitance of the polymer film.

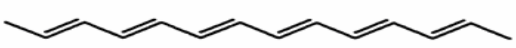
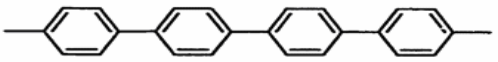
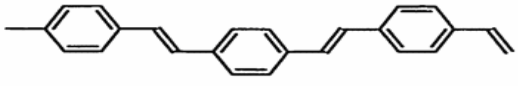
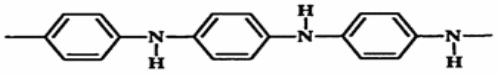
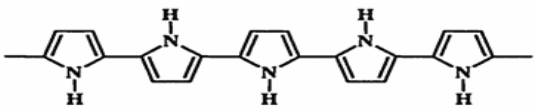
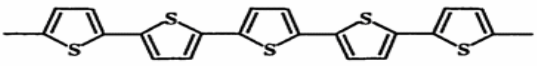
Beside the electrochemical methods, spectrocopic and microscopic methods was also used for the charactherization. Infrared Spectroscopy was used as the spectroscopic method. Using this method the polymer film formation was supported with the theoretical information. Finally, the morphology of the deposited polymer film was investigated by using Scanning Electron Microscopy. The porosity of deposited polymer films can provide information about the relation of the electroactive surface area and the electrode capacitance increase.

1. GİRİŞ

1.1 İletken Polimerler

Polimerler genel olarak yalıtkan malzeme olarak düşünülmüş ve elektrik iletmeleri arzu edilmeyen bir durum olarak kabul edilmiştir [1]. 1970' lerde yüksek elektrik iletkenliğe sahip yeni tip iletken polimerler keşfedilmiştir. İletken polimerlerin ortaya çıkması modern analitik kimyada önemli bir dönüm noktası oluşturmuştur [2]. iletken polimerlerin en yaygın nötral formları yalıtkan olarak adlandırılan konjüge polimerlerdir. Bununla birlikte bu konjuge polimerler kimyasal veya elektrokimyasal yolla iletken veya yarı iletkenlere dönüştürülebilirler. Yapıya katkı olmadan konjuge polimer omurgasında çift bağların değişmesiyle meydana gelen yüklenmiş türler yoluyla karbon zinciri boyunca elektronlar taşınır ve malzeme elektronik iletkenlik kazanır. İletken polimerlerin performanslarını geliştirmek için bu polimerler diğer fonksiyonel materyallerle doplanmış kompozit malzeme oluştururlar. Bu malzemelerin genel özellikleri son zamanlarda incelenmiştir [3,4].

Çizelge 1.1: İletken Polimerler.

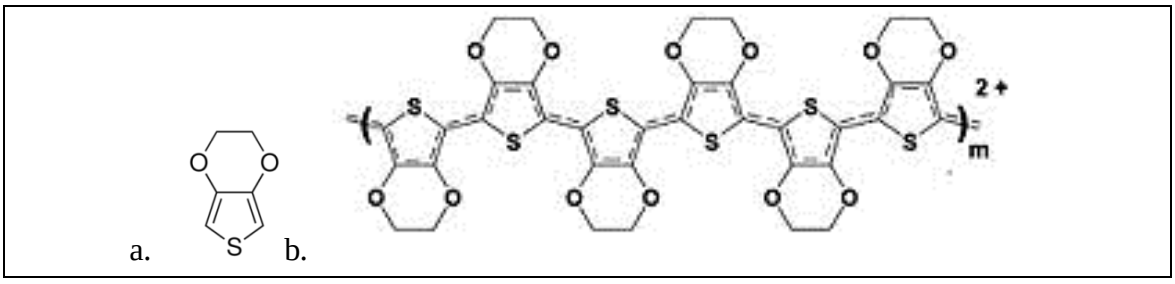
	Poliasetilen (σ = 1000 S/ cm)
	Poli (*p*-fenilen) (σ = 500 S/ cm)
	Poli (*p*- fenilen vinilen) (σ = 10000 S/ cm)
	Polianilin (σ = 300 S/ cm)
	Polipirol (σ = 200 S/ cm)
	Politiyofen (σ = 100 S/ cm)

σ = iletkenlik

İletken polimerler eşsiz iletkenlik özellikleri nedeniyle kaplama olarak otomotiv endüstrisinde [5], elektrokromik cam yapımında, şarj edilebilen pillerde ve yarı iletken cihazlarda [6] iyon seçici elektrot yapımında, gaz, kimyasal ve biyosensörlerde, ışığı dışarı yayan cihaz yapımında, metal ve yarı iletkenlerde korozyon önleyici olarak [7] kullanılmaktadır.

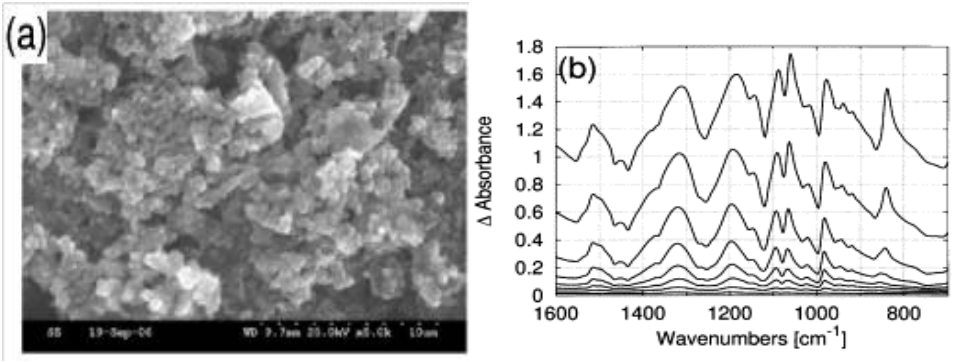
1.1.1 Poli (3,4-etilendioksitiyofen)

PEDOT endüstride mükemmel iletkenliği, optik transparanlığı, yüksek termal kararlılığı, düşük bant aralığı ve tiyofene kıyasla düşük redox potansiyeline sahip olmasıyla bilinir. 3,4-Etilendioksitiyofen (EDOT) monomeri, organik ve sulu çözeltilerinde rahatlıkla polimerleşen bir maddedir. Şekil 1.1'de EDOT monomeri ve polimerinin kimyasal yapısı verilmiştir.



Şekil 1.1: a. EDOT ve b. PEDOT'un kimyasal yapısı.

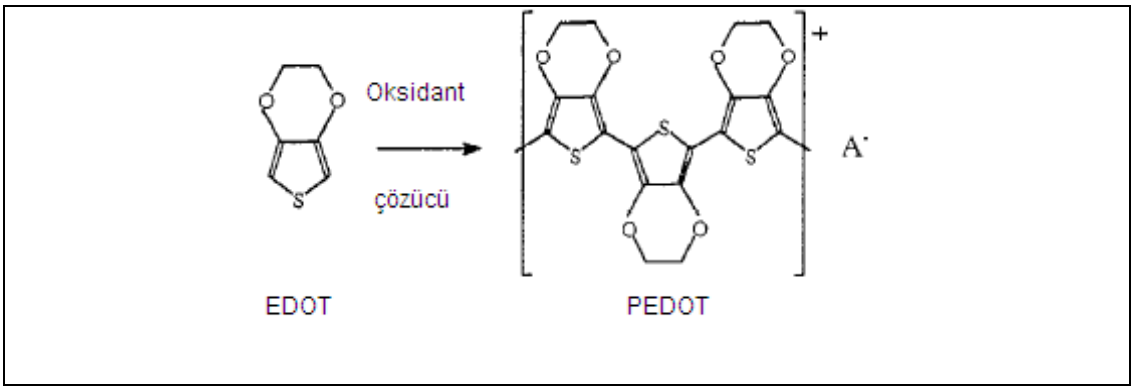
Yapı tayinine yönelik yapılan çalışmada PEDOT'a ait SEM görüntüsü ile FT-IR pikler Şekil 1.2'de verilmektedir.



Şekil 1.2: PEDOT'un a. SEM görüntüsü ve b. FT-IR ATR görüntüsü [8].

Ayrıca PEDOT, mükemmel özelliklerinden dolayı, elektrokromik uygulamalarda antistatik kaplamalarda, ışık yayan diyotlarda ve sensörlerde kullanılır. PEDOT içeren kopolimer filmin iletkenliğinin, oksidatif kimyasal kopolimerizasyonla geliştiği ispatlanmıştır. İlk olarak Inganas ve arkadaşları, uyarılmış PEDOT'un bant aralık enerjisinin yaklaşık 1,6 eV olduğunu ve elektrokimyasal döngünün indirgenme ve yükseltgenme halinin arasında gerçekleştiğini bulmuşlardır. İletken PEDOT filmlerinin yapımında ise spin-coating yönteminden önemli ölçüde faydalanılmıştır [9]. Endüstride yaygın olarak kullanılan PEDOT:PSS, poli(3,4-etilendioksitiyofen) ve poli(stirensülfonat) iyonomerlerinin karışımından oluşan kopolimerdir. Kaynama noktası yüksek olan çözücüler (örneğin; metilpirolidon, dimetilsülfoksit, sorbitol...) ile karıştırıldıklarında iletkenlikleri artar ve tarnsparan elektrot uygulamaları için kullanılırlar [10]. Yapılan çalışmalar göstermektedir ki, yüksek iletkenlikte PEDOT film elde etmenin bir diğer yolu da Vakumlu Buhar Fazı Polimerizasyonudur (Vacuum vapour phase polymerization). Çalışma prensibi, monomerin buharının cihazın içine gönderilmesi ve polimerizasyon esnasında monomerin buharının protonları tutmasıyla açıklanabilir. Bu yöntemle yüksek iletkenliğe sahip PEDOT filmleri elde edilmiştir [11].

Bir diğer çalışmada EDOT monomerinin faklı oksidantlarla yapılan polimerizasyonlarının verimleri karşılaştırılmıştır. Oksidant olarak $FeCl_3$, $(NH_4)_2Ce(NO_3)_6$ ve $Ce(SO_4)_2$ kullanılmış ve $FeCl_3$ oksidantıyla yapılan sentezinde en yüksek verime ulaşılmıştır [12].



Şekil 1.3: EDOT monomerinin kimyasal polimerizasyonu.

PEDOT polimeri $Fe_2(SO_4)_3$ kullanılarak emülsiyon polimerizasyonuyla [13], potasyum persülfat (KPS) kullanılarak kimyasal polimerizasyonuyla [14] elde edilmiştir. EDOT monomerinin kimyasal polimerizasyonu kadar elektrokimyasal

polimerizasyonu da önemlidir. İletken bir polimer olan ve sülfonat alkoksi EDOT ile doplanmış PEDOT polimerik ince filminin yüzey morfolojisinin pürüzlü ve film kalınlığının birikim zamanı ile değiştiği görülmüştür [15]. Öte yandan EDOT monomerinin değişik elektrokimyasal polimerizasyonları da yapılmıştır [16]. Bir diğer çalışmada ise PEDOT/TiO_2 nanokompoziti elektrokromik elektrot olarak kullanılmıştır. ITO (Indiyumtinoksit) üzerine PEDOT kaplanmış ve bu polimerik yapıdaki ince filmin uzun zamanlı kararlılık sergilediği gözlenmiştir [17]. PEDOT polimerinin yüksek iletkenliği, mükemmel optik transparanlığı, oksitlenmiş durumlardaki yüksek kararlılığı, ölçülü bant aralığı ve düşük redoks potansiyeli olduğu bilinmektedir. Bu özelliklerinden dolayı, elektrokromik uygulamalarda, antistatik kaplamalarda, ışık yayan diyotlarda ve sensörlerde kullanılır.

1.1.2 İletkenlik mekanizması

İletken, yarıiletken ve yalıtkanlarda olduğu gibi organik polimerlerde de iletkenlik band teorisi ile açıklanabilir. Maddelerin elektriksel özelliğini gösteren elektronik yapılarını en iyi anlatan teori band teorisidir.

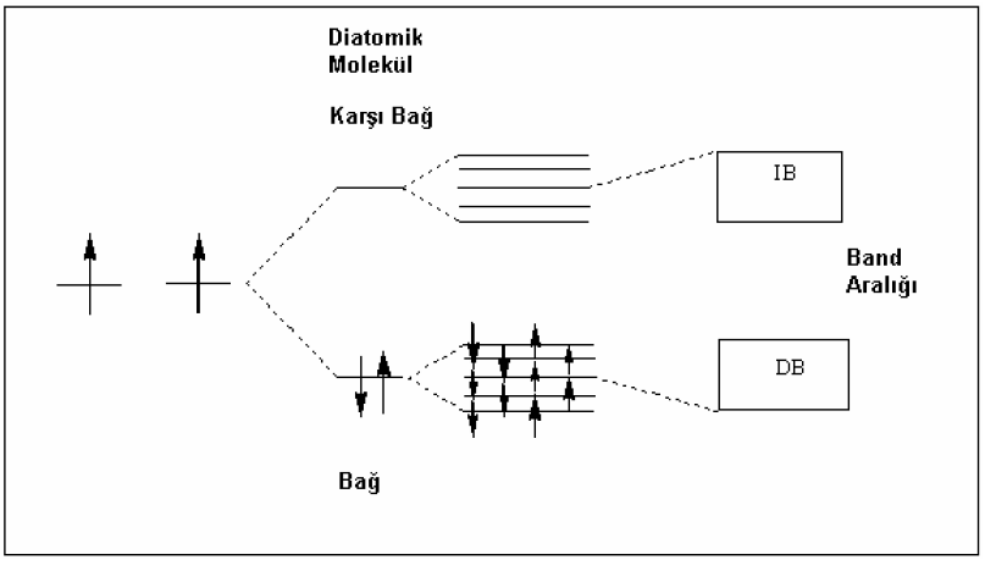
1.1.3 Band teorisi ve doping

Yarı iletken polimerlerin elektriksel iletkenliği, dış kaynak yardımıyla ortama elektronların eklenmesi veya uzaklaştırılması ile sağlanır. Polimer zincirine elektron eklenmesi, elektrokimyasal hücrede indirgenme veya elektron veren moleküllerin ilavesiyle; elektron uzaklaştırılması ise elektrokimyasal yükseltgenme veya elektron alıcı maddelerle polimer molekülünün muamele edilmesi şeklinde gerçekleşir. Yarıiletken materyallerin iletkenlik değeri ise 10^{-5} – 10^{+2} S/cm arasındadır. Oda sıcaklığında iletkenlik değeri 10^{-12} – 10^{-5} S/cm arasında olan materyaller yarıiletken davranış gösterirler. İletkenlik seviyeleri düşük olduğu için elektronik cihazlarda kullanılamazlar.

Polimerlerdeki elektriksel iletkenlik mekanizması polaron/bipolaron teorisi ile açıklanmaktadır. Elektrokimyasal doplama yükseltgen (p-doping) veya indirgen (n-doping) bir maddenin uygulanması ile sağlanmaktadır. Eğer polimer “dopan” olarak adlandırılan oksitleyici bir malzeme ile muamele edilirse yük taşıyıcı olarak ifade edilen “polaron” lar polimer iskelet boyunca oluşur. Polaron (+) veya radikal katyon,

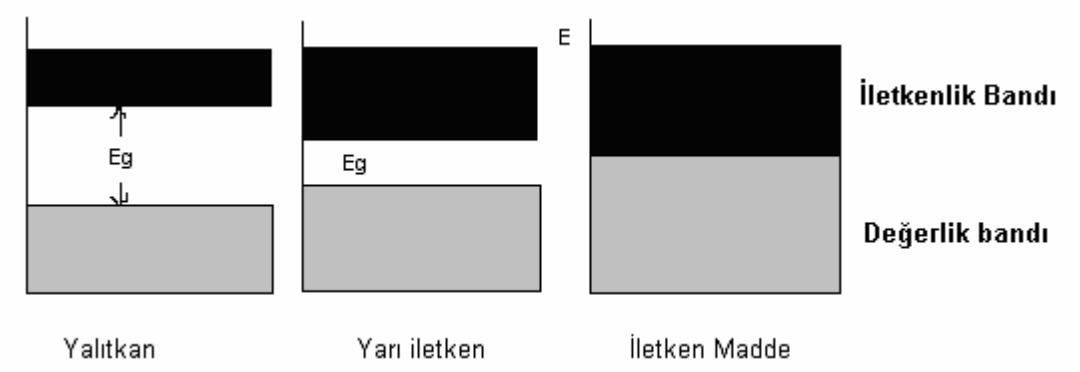
konjuge polimerden dopan moleküle elektron transferi ile gerçekleşir, direkt transfer sonucunda ise çiftleşmemiş elektronlar da pozitif yükler ile eşleşmektedir. Yüksek seviyedeki doplamada ise bipolaron yani iki adet yük taşıyan yapılar oluşmaktadır. Doplama mekanizmasından sonra yük taşıyıcılar polimer iskelet boyunca yerleşik olmadığından iletken polimer yapısı meydana gelmektedir [18].

Çok sayıda monomerden oluşan polimer moleküllerini oluşturan atomların sayısının fazla olması bağ ve karşı bağ orbital sayısını artırmaktadır. Bağ orbitallerinin kaynaşmasıyla değerlik bandı, karşı bağ orbitallerinin kaynaşmasıyla da iletkenlik bandı oluşur. Klasik band teorisine göre değerlik bandı ile iletkenlik bandı arasındaki enerji boşluğuna band aralığı denir (Şekil 1.4).



Şekil 1.4: Polimer moleküllerinde bağ ve karşı bağ orbitallerinin oluşumu [19].

İletken, yalıtkan ve yarı iletken materyaller için bant aralıkları sekil 1.6'da verilmistir. Değerlik bandı ile iletkenlik bandı arasındaki enerji seviyesi 4 eV ise bu materyaller yalıtkandır. Ancak bu enerji farkı 1 eV'nin altında ise, ısı etkisi ile elektronlar hareket edebilir. Bu durumda materyal gerçek bir yarı iletkendir. 0.25 eV'lik bir enerji boşluğunda iletken özellik gösteren materyallerde, elektronların hareketi daha kolay gerçekleşir. Yarı iletkenlerin elektron geçişine karşı gösterdikleri direnç 10^{-3}-10^{9} ohm arasında, yalıtkan veiletken için direnç değeri ise sırasıyla 10^{22} ohm ve 10^{-6} ohm civarındadır.



Şekil 1.5: İletken, yarıiletken ve yalıtkanlarda band aralığının gösterimi [19].

Tek elektronlu metaller başka bir metal atomuyla kovalent bağ yapmazlar. Bu nedenle metallerin değerlik bandı ile iletkenlik bandı arasında enerji aralığı yoktur. Elektron aktarımı, kısmen dolu değerlik bandından iletkenlik bandına kolaylıkla sağlanır. Metallerde elektronların bir enerji seviyesi bulmaları için band aralığını geçmeleri gerekmez. 10^{+2} $S.cm^{-1}$ den daha yüksek iletkenlik gösteren materyaller metalik özellik gösterirler. Yalıtkan materyallerde değerlik bandı tamamen elektronlarla dolu olup, iletkenlik bandı ile belli büyüklükte bir enerji aralığı ile ayrılmıştır. Bu da elektronların bir yöne akımını zorlaştırır. Yarı iletkenlerde, değerlik bandından iletkenlik bandına elektronların akışı yeterli enerji ile gerçekleşir. Yapıda bulunan çiftleşmemiş elektronlar, ısı ve ışık etkisi ile değerlik bandının en üst seviyesinden, iletkenlik bandının en düşük seviyesine geçebilirler. Band eşik enerjisi, yalıtkanlardan daha küçük olan yarı iletkenler 10^{-6}-10^{2} S/cm arasında iletkenlik değerine sahiptir. Polimer molekül atomları birbirine kovalent bağlarla bağlanırlar. Aralarında zayıf moleküllerarası etkileşimler olduğu için, band teorisi polimerler için tam uygun değildir. Bu yüzden makroskobik düzeydeki iletkenlik, elektron hareketi ile sağlanır. Bu da hem zincir boyunca hem de zincirden diğer zincire doğru olur.

1.1.4 Elektrokimyasal polimerizasyon

Elektrokimyasal polimerizasyon, bir elektrot yüzeyinde yürüyen reaksiyonlarda oluşan ürünlerin başlattığı polimerizasyon olarak tanımlanmaktadır. Birçok konjuge monomerler elektrokimyasal olarak yükseltgenebilirler. Heterosiklik monomerlerin elektrokimyasal olarak polimerizasyonlarının hazırlanması monomerlerin oksidasyon potansiyeline bağlıdır [20]. Bu yöntemde elektrot zincir büyümesini katalitik olarak başlatır. Elektrokimyasal polimerizasyonda kullanılan başlatıcı, polimerizasyon ortamındaki monomerin veya elektroliz çözeltisinin yükseltgenmiş veya indirgenmiş

şekli olabilir [21]. Bu yöntemde monomerin yükseltgenme veya indirgenme potansiyelinde çözücü, destek elektrolit ve elektrotlarla reaksiyon vermemesine dikkat edilmelidir. İletken polimerlerin sentezinde elektrokimyasal polimerizasyon film kalınlığı ve morfolojisinin daha iyi kontrolü ve homojen polimerlerin oluşumu, polimerizasyonun oda sıcaklığında gerçekleştirilebilmesi, polimerik örneklerin elektrot yüzeyinde oluşmasından dolayı kimyasal yönteme göre daha çok tercih edilir. Ayrıca doping prosesi ve polimerizasyonun aynı anda yürümesi, istenilen dopantın kullanılabilir oluşu ve potansiyel kontrolü ile kopolimer oluşumuna izin vermesi de tercih sebebidir. Elektrokimyasal polimerizasyon elektroliz ve döngülü voltametri (DV) teknikleri kullanılarak gerçekleştirilir.

1.1.4.1 Elektroliz

Elektrokimyasal polimerizasyon reaksiyonları genellikle, sabit akım elektrolizi ve sabit potansiyel elektroliz teknikleri kullanılarak gerçekleştirilir.

Sabit akım elektrolizi:
Sabit akım elektrolizinde, akım sabit tutulup potansiyel değişimine izin verilir. İki elektrotlu elektroliz hücresi kullanılır. Potansiyel değişimi nedeniyle elektroliz hücresindeki çözücü, elektrolit ve monomer sistemlerinin istenmeyen indirgenme ve yükseltgenme değerlerine ulaşması sonucu, istenmeyen ürünlerin meydana gelmesine neden olur.

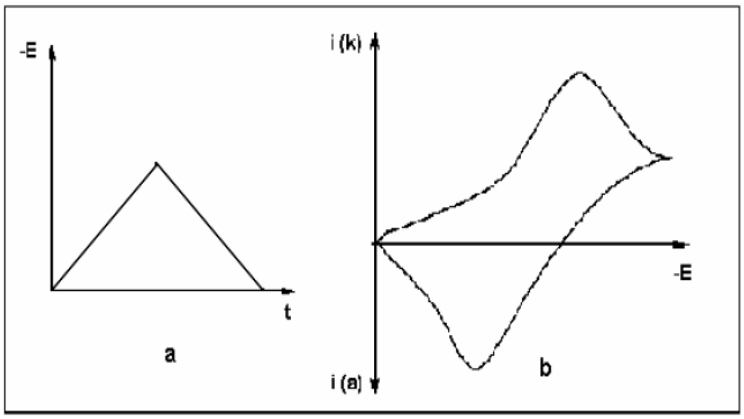
Sabit potansiyel elektrolizi:
Sabit potansiyel elektrolizinde, potansiyel sabit tutulurken akım değişimine izin verilir. Bu tip elektrolizde polimerizasyon, potansiyeli sabit tutulan elektrot yüzeyinde ilerler. Sabit potansiyel elektrolizinde, üç elektrotlu (çalışma, karşıt ve referans) hücre kullanılmaktadır.

Çalışma elektrodun potansiyeli potansiyostat ile referans elektroda göre istenilen değere ayarlanabilmektedir. Çalışma ve referans elektrot arasındaki bu potansiyel polimerizasyon potansiyeli olarak adlandırılır. Bu yöntem sabit potansiyel altında gerçekleştiği için istenilmeyen radikal veya iyonların oluşumu önlenmiş olunur. Sabit potansiyel elektrolizinde üçlü elektrot sisteminin kullanılmasının avantajları vardır.

Bunlar; uygun referans elektrot kullanılarak çalışma elektrotundaki istenilen potansiyeli sabit tutmak, elektroliz hücresindeki IR düşüşünü ortadan kaldırmak ve referans elektrottan geçen aşırı akıma engel olmaktır.

1.1.4.2 Döngülü voltametri (DV)

Döngülü voltametri tekniği; elektrokimyasal reaksiyonlarda nitel bilgi elde etmek için en sık kullanılan yöntemdir. Bu yöntem polimer, monomer ve polimerizasyon ortamında bulunan diğer elektroaktif türlerin elektrokimyasal davranışlarını incelemede kullanılır. DV yöntemi ile indirgenme ve yükseltgenme potansiyeli ölçülür. Bu metotta, akım potansiyele karşı grafiğe geçirilir ve akımın potansiyelle değişimi incelenir. Şekil 1.6'da potansiyel taraması bir E_1 başlangıç potansiyeli ve E_2 potansiyeli arasında yapılır ve E_2 potansiyeline ulaşıldığında aynı tarama hızıyla ilk tarama yönüne göre ters yönde bir tarama yapılır. Ters taramada potansiyel E_1'de sonuçlandırılabileceği gibi, farklı bir E_3 potansiyeline de götürülebilir. İleri taramada indirgenme olmuşsa, ters taramada yükseltgenme meydana gelir. Çalışma elektroduna uygulanan potansiyel elektroliz hücresi içinde bulunan elektroaktif maddenin yükseltgenme veya indirgenme potansiyeline ulaşınca elektrot yüzeyindeki madde hızla tükenir. Çalışma ve karşıt elektrotlar arasındaki ölçülen akım artar. Bunun sonucunda elektrot yüzeyi ile çözelti arasında oluşan derişim farkı, çözeltiden elektrot yüzeyine kütle aktarımına neden olur. Kütle aktarımı hızı, elektronların aktarım hızından düşük olduğundan akımda düşüş gözlenir ve bir pik elde edilir. Oluşan bu pikin tepe noktasına karşılık gelen potansiyele oksidasyon veya redüksiyon pik potansiyeli denir.



Şekil 1.6: a) Döngülü voltametride elektroda uygulanan potansiyel program, b) Elde edilen akım-gerilim eğrileri.

Döngülü voltametri yönteminde tersinir bir elektrot tepkimesi için anodik pik potansiyeli Ep(a) ile katodik pik potansiyeli Ep(k) arasında (0.059 /n) volt'luk bir potansiyel farkı olmalıdır. Bu piklerin ortalaması redoks tepkimesinin potansiyeline eşittir. Anodik pik akım katodik pik akımına oranı 1 oldugunda ileri yöndeki tarama sırasında oluşan ürün kararlıdır. Ürünün kararlı olmadığı durumda anodik pik akımının değeri katodik pik akımının değerine göre daha küçük ve ürün tamamen tükendiğinde pik tamamen yok olur.

1.2 Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi (EIS)

Elektrokimyasal empedans spektroskopisi, elektrokimyasal tekniklerden farklı olarak, hem hacim araştırmalarında hem de dakikalardan mikrosaniyelere uzanan zaman sabitleriyle bağlantılı arayüzey işlemlerinde kullanılabilmektedir [23]. Empedans potansiyelin akımla değişim oranıdır ve resistans gibi elektriksel akıma karşı gösterilen direnç olarak da bilinir [24].

$$Z=E / I \qquad \textbf{(1.1)}$$

Çözelti direnci elektrokimyasal bir hücrenin elektrokimyasal empedans ölçümlerinde önemli bir faktördür. Üç elektrotlu bir sistemde çözelti direnci potansiyostatta yardımcı elektrot ile referans elektrot arasında ölçülür. Bununla birlikte referans elektrotla çalışan elektrot arasında çözelti direnci de dikkate alınmalıdır [25].

1.2.1 Eşdeğer devre modellemesi

Eşdeğer devre ve bileşenleri: EIS sonuçları genellikle kompleks empedans'ın (Z) frekansa (f) göre çizilmesiyle verilir. Bu empedans spektrumu iki gerçek büyüklüğün (Mutlak değer |Z| ve faz farkı φ) frekansa bağımlılığıdır [26-28]. Genelde bu spektrum Bode çizimiyle, yani log|Z| ve φ'nin logf'e göre çizimiyle verilir.

Empedans spektrumu genelde eşdeğer devreler (EC) ile incelenir. Bir EC'deki her bir eleman ve onların bağlanışları fiziksel bir olaya işaret eder. Her bir eleman üç farklı şekilde olabilir [26-28]:

Dirençler (R). (|Z|=R ve φ=0). Bunlar Bode çiziminde plato şeklinde görünür.

Kapasitörler (C). (|Z|=1/2πfC ve φ=90^{o}). |Z|, -1 eğime sahip düz bir çizgi şeklindedir.

Difüzyon ve redoks-etkin türlerle alakalı elemanlar. Bunlar Warburg empedansının çeşitli modifikasyonları şeklindedir. İkincisinde faz farkı 45°'dir ve |Z|=-1/2 eğimli çizgi şeklindedir. |Z| şu şekilde ifade edilir:

$$|Z| = Z_w = \frac{1}{Y_o\sqrt{2\pi f}} \tag{1.2}$$

Burada Y_o ortama ait karakteristik bir değişkendir. Tersinir, her bir türün aynı D ve K değerlerine sahip olduğu ve aynı derişime sahip bir redoks çiftinde, Y_o şu şekilde verilmektedir:

$$Y_o = \frac{F^2}{4RT} C_{ro} AK\sqrt{D} \tag{1.3}$$

Y_o ile alakalı başka genel ifadeler verilebilir [26-28]. Redoks-etkin ve redoks-etkin olmayan türler arasındaki temel fark şudur: Redoks-etkin türler sabit bir gerilim altında, elektrot yüzeyindeki derişimlere bağlı bir akım üretir. Etkin olmayan türler ise elektrik çift tabakada dengeye ulaşmak için bir yük miktarında sonlu bir değişime neden olur. Dolayısıyla; etkin türler direnç, etkin olmayan türlerse kapasitör gibi davranmaktadır.

İki akım aynı toplam gerilim altında, farklı hatlar üzerinde paralel şekilde taşındığında, her iki paralel hat üzerindeki (EC'de) empedanslar Faradayik ve Faradaik olmayan iki kola ayrılır. Üstteki paralel kol, aktif olmayan iyonlardan (Destek elektroliti) kaynaklanan Faradayik olmayan empedansı; alttaki de Faradayik empedansı göstermektedir. Her iki kol da seri olarak bir dirence, Rs'ye, bağlanmıştır. Bu direnç, çalışma ve referans elektrot arasında sağlanan gerilim ile gerçek gerilim arasındaki düşüşün nedeni olan çözelti ve tel gerilimlerini temsil eder.

Elektrot ve çözeltiyi ayıran bir filmin varlığı nedeniyle, her iki kol da çeşitli elemanları içermektedir. Faradaik olmayan kolda, gerilim düşmesi elektrot yüzeyindeki film ve elektriksel çift tabadaka gerçekleşir. Film bir kapasitör ve direncin seri bağlanmış hali gibi düşünülebilir. Buradaki kapasitör özelliği, filmin çevresinden farklı olarak yalıtkan özelliğinden kaynaklanır. Filme uygulanacak bir gerilim, filmin polarize olmasına ve her iki yüzeyinde zıt yüklerin geçici olarak birikmesine neden olur. Fakat filmin direnci sınırlı olduğundan, yükler film boyunca

difüzlenir ve tekrar birleşirler. Bu nedenle film, sızdıran bir kapasitör, Cm gibi düşünülebilir. Bu kapasitör ve direnç (Rm) paralel bağlıdır ve her ikisi de çift tabaka kapasitörüne (Cdl) seri olarak bağlıdır. Bu tür elektrik devresi şeklindeki tasarımlar; boyama ve kaplamaların [29], iyon kanalları içeren lipid çift tabakaların [30-31], kendinden düzenlenebilen (Self-assembly) tek tabakaların [32] ve sentetik ayırma membranlarının [33-35] empedans analizinde kullanımı bildirilmiştir.

Çok bileşenli bir karışımdaki Rm'nin değeri şu şekilde verilir [28, 36]:

$$R_m = \frac{RT}{F^2}\frac{1}{A\sum \omega_i c_i} = \frac{RT}{F^2}\frac{\delta}{A}\frac{1}{\sum D_i K_i c_i} \quad \textbf{(1.4)}$$

Burada toplamlar, yalnızca hareketli iyonlar içindir ve sabit yükleri kapsamaz.

Film kapasitansı (Cm) için ifade polarizasyon mekanizmasına bağlıdır. Eğer düzlemsel, homojen bir film söz konusu ise, elektrostatiğin şu klasik formülü ile verilir [28, 36]:

$$C_m = \varepsilon\varepsilon_o \frac{A}{\delta} \quad \textbf{(1.5)}$$

Burada ε filmin dielektrik sabitidir. Bu ifade, genelde metal üzerindeki kaplama ve boyaların analizi için kullanılır [37] ve kompozit ayırma membranlarının etkin tabakası için uygulanır [33, 34]. RO ve NF membranlarının poliamit tabakaları gibi düzgün olmayan filmler için, ki burada poliamitin sadece bir kısmı iyon taşınımı için gerçek bir bariyer gibi davranır, etkin kalınlık (δ_{ef}) bilinmeli ve kullanılmalıdır. Elbette bu tür filmlerde sulu ve kuru hallerinin oldukça farklı olacağı göz özüne alınmalıdır.

Faradayik kolun kullanımı membran biliminde nadirdir. Bu kolun yapısı, Faradayik akımın (Toplam elektrot tepkimesi), difüzyon ve tepkime kinetikleri olan iki seri bağlı direnç tarafından kontrol edildiğini gösterir. Tepkime kinetikleri, yük transfer direncinin (Rct) difüzyon empedansı ile seri bağlı hali şeklinde gösterilir [26-28]. Bu redoks türlerinin derişimleriyle ters orantılıdır ve $Fe(CN)_6^{3-} \leftrightarrow Fe(CN)_6^{4-}$ dönüşümü gibi hızlı tersinir tepkimelerde küçük değer alır.

Difüzyon empedansı iki durum için (Homojen olmayan veya pürüzlü fimler) ifade edilir. Birincisi, filmin kalınlığı bilinmektedir. Warburg (Sonsuz kalınlıklı bir tabaka için geçerlidir) değeri, porlu Warburg veya O-elemanı ile değiştirilmelidir [26, 38]. Bu düzenlenmiş ifade, katı elektroda tutturulmuş homojen filmler için başarılı bir şekilde uygulanabilmektedir [26, 39]. Analitik olarak, O-elemanı kompleks bir hiperbolik tanjant fonksiyonu olarak ifade edilebilir [38]:

$$Z_o = \frac{1}{Y_o\sqrt{2\pi fj}}\tanh\left(B\sqrt{2\pi fj}\right) \qquad \textbf{(1.6)}$$

Bu Yo bilinen Warburg ve B = δ / √D ile ifade edilenle aynıdır. B^2, film boyunca difüzyonun karakterstik zamanıdır. Yüksek frekanslı durumlarda, Zo normal Warburg empedansı Zw ile aynı hale gelir. Ancak düşük frekanslarda ($f << B^{-2}$) Z_o filmin kararlı-durum difüzyon direnci ile alakalı olur:

$$R_o = \frac{B}{Y_o} = \frac{4RT}{F^2}\frac{\delta}{A}\frac{1}{D_{ro}K_{ro}c_{ro}} = \frac{4RT}{F^2A}\frac{1}{\omega_{ro}c_{ro}} \qquad \textbf{(1.7)}$$

Önemli olarak, yüksek frekanslarda Z_o, Z_w'ye yaklaşık olarak eşittir ve $K_{ro}\sqrt{(D_{ro})}$ ile verilir. Düşük frekanslarda Zo, Ro'a yaklaşık olarak eşittir ve mutlak geçirgenlik olarak

$$\omega_{ro}=D_{ro}\,K_{ro}/\delta \qquad \textbf{(1.8)}$$

verilir. Buradaki ikinci nokta, filmin elektrot yüzeyine tam olarak eklenememesi nedeniyle oluşabilecek boşlukların ilk defa inceleniyor olmasıdır. Bu boşluklar yalnızca hazırlama hatasından kaynaklanmaz, aynı zamanda filmin yapısından da kaynaklanabilir. Sonuç olarak önemli miktarda çözelti bu boşluklarda, film ve elektrot arasında hapsolabilir. Benzer bir durum, filmin homojen olmadığı ve elektrotlara değen iç kısımlarının dış kısımlarına göre daha gevşek ve geçirgen olduğu durumlarda da gözlenebilir.

Film ve boşluk düzlemsel bir çift tabaka gibi düşünülebilir. Bazı genel ve uygulaması zor formüller bu durumu incelemek için önceden üretilmişti [40-42]. Bunlar, çözelti tabakasının direncinin film tabakasınınkinden büyük olduğu düşünülür. Mesela, eğer filmin çözeltiye bakan tarafına eklenen küçük bir direnç, çözelti karıştırılmadığında

ihmal edilebilir. Fakat aksine, bu tür bir sistem basitçe bağlı Warburg veya film empedansı Zo'a paralel bağlı T-bileşeni (Z_T) gibidir. Z_T için formül Z_o'a benzemekle beraber, hiperbolik tanjant yerine hiperbolik kotanjant gelir:

$$Z_T = \frac{1}{Y_o\sqrt{2\pi fj}} \coth\left(B\sqrt{2\pi fj}\right) \tag{1.9}$$

Burada Yo ve B, önceki eşitlik ile aynı olmakla beraber K, D ve δ boşluk tabakasına aittir. Silindirik ve küresel geometriler için O- ve T- elemanlarının analitik çözümleri bildirilmiştir [38]. Bunlar kırılma veya delikler gibi, filmden difüzyonu etkileyebilecek bozuklukların incelenmesinde önemlidir [43] ancak burada değerlendirmeye alınmamıştır.

Hesaplamalar, 0,1 – 1 mikrometreden kalın bir çözelti boşluğunun (K = 1) alındığı (Aksi halde film kopup ayrılabilir) durumlarda, boşluktan geçme frekansının (B_T^{-2}=D/(δ_T^2)) enstrümantel sınırlara yaklaştığı (10^5-10^6 Hz) ve tüm f aralığında Z_T'nin kapasitans gibi davrandığı durumlarda:

$$C_T = BY_o = \frac{F^2}{4RT} A\delta_T c_{ro} \tag{1.10}$$

Bu kapasitans, boşluğa hapsolan redoks türlerinden kaynaklanır. Eğer bunlar, potansiyel çevrimi boyunca, filme difüzlenirse bir sorun ortaya çıkar. Bunu EIS dilinde boşluk empedansı $|Z_T| = 1/2\pi fC_T$, Z_o'dan küçük olması şeklinde de ifade edilebilir. Bu durumda Z_T Faradayik akımın büyük çoğunluğunu alır ve Z_o gözlenemez hale gelir. Burada boşluktan kaynaklanan direnç parametrelerinin, filmdekilere kıyasla önemsiz olduğunu ve Faradayik olmayan kola etki etmeyeceğini unutmamak gerekir. Ancak C_T, filmin karakterizasyonunda güçlü bir şekilde girişim yapabilir. Bu durumun farkında olmak veri analizinde oldukça önem taşıdığı gibi, neden elektrot ve film arasındaki boşluğu minimum olan sistemler hazırlanması gerektiğini de ortaya koyar.

1.3 Karbon Fiber

Karbon fiber veya karbon elyaf düşük ağırlık, yüksek mukavemet ve dayanım gibi mekanik özelliklere sahip olduğundan dolayı, uzay ve çoğu endüstri alanında kullanılan yüksek performanslı reçine kompozitlerinde güçlendirici malzeme olarak kullanılmaktadır [44-49].

Farklı allotropları, değişik boyutları ve bulunma şekilleri (toz, fiber, köpük, kompozit) nedeni ile elektrokimyasal uygulamalarda, özellikle de enerji depolamada oldukça önem kazanan bir malzemedir. Karbon elektrot kolaylıkla polarize olmakta, bu nedenle elektriksel iletkenliği ısıl işlem, hibrid yapısı, hetero atom içeriğine göre değişmektedir. Ayrıca, karbon malzemeler çevre dostu malzemelerdir [50-51]. Karbon lifi ilk defa karbonun iyi bir elektrik iletkeni olduğunun bilinmesinden dolayı üretilmiştir. Karbon elyafları çok yüksek ısıl işleme tabi tutulduğunda tam anlamıyla karbonlaşırlar ve bu elyaflara grafit elyafı denir. Günümüzde ise bu fark ortadan kalkmıştır ve karbon elyafı da grafit elyafı da aynı malzemeyi tanımlamaktadır. Karbon elyafının üretimi çok pahalı olduğu için ancak uçak sanayinde, spor gereçlerinde veya tıbbi malzemelerin yüksek değerli uygulamalarında kullanılmaktadır.

Karbon elyafı çoğunlukla iki malzemeden elde edilir;

• Zift

• Poliakrilonitril (PAN)

Zift tabanlı karbon elyafları göreceli olarak daha düşük mekanik özelliklere sahiptir. Buna bağlı olarak yapısal uygulamalarda nadiren kullanılırlar. Ancak PAN esaslı karbon elyaflar daha çok çalışılan ve kullanılan fiber türüdür.

PAN'ın karbon elyafına dönüşümü birbirini takip eden dört aşamayı içerir.

a. Oksidasyon: Bu aşamada elyaflar hava ortamında 300 derecede ısıtılır. Bu işlem, elyaftan hidrojenin ayrılmasını daha uçucu olan oksijenin eklenmesini sağlar. Polimer düz zincirli yapıdan daha kararlı olan halka yapıya geçiş sağlar. Bu işlem sırasında elyafın rengi beyazdan kahverengiye, ardından siyah olur.

b. Karbonizasyon: Elyafların azot gibi inert bir atmosferde yüksek sıcaklıklara kadar ısıtılmasıyla liflerin 100% karbonlaşma sağlanması aşamasıdır. Karbonizasyon işleminde uygulanan sıcaklık üretilen elyafın sınıfını belirler.

c. Yüzey İyileştirmesi karbonun yüzeyinin temizlenmesi ve elyafın kompozit malzemenin reçinesine daha iyi yapışabilmesi için elektrolitik banyoya daldırılır.

d. Kaplama; Elyafı sonraki işlemlerden (prepreg gibi) korumak için yapılan nötr bir sonlandırma işlemidir. Elyaf reçine ile kaplanır. Genellikle bu kaplama işlemi için epoksi kullanılır. Kompozit malzemede kullanılacak olan reçine ile elyaf arasında bir ara yüz görevi görür.

Karbon elyafının tüm diğer elyaflara göre en önemli avantajı yüksek Young Modülüs özelliğidir. Bu nedenle bilinen tüm malzemelerle eşit ağırlıklı olarak karşılaştırıldığında en sert malzemedir.

Karbon fiberler birçok sanayi alanında güçlendirici malzeme olarak görüldüğünden dolayı çoğu alanda çeşitli matrislerle kompozit şeklinde hazırlanarak kullanılır. Ancak bu noktada önemli olan iyi mekanik özelliklere sahip karbon fiberler tarafından güçlendirilmiş kompozit geliştirmektir. Kompozit malzeme mekanik özelliklerinin iyileştirilmesi ara yüzeyin kontrolü ile mümkündür. Bunun için ise her bir fiber/matris sistemine özgü olan tutunma mekanizmasının anlaşılması ve ara yüzeyin fiziko-kimyasal karakterizasyonu gereklidir. Tutunma olayı mekanik etkileşim, adsorpsiyon ve ıslanma, elektrostatik çekim, kimyasal bağ, reaksiyon bağı ve takas reaksiyonu bağı gibi mekanizmalara bağlıdır. Temel mekanizmaların yanı sıra, hidrojen bağı, Van der Waals kuvvetleri ve diğer düşük enerjili kuvvetler de göz önüne alınabilir. Son dönemdeki pek çok çalışmada, kompozitlerdeki ara yüzey bağının ıslanabilirlik yönünden değerlendirilmesi, serbest yüzey enerjisini de önemli bir ölçüt haline getirmiştir. Bunları, fiber yüzey işlemleri ya da matris modifikasyonu yoluyla ara yüzeyde değişiklik yaratarak fiber ve matris ara yüzey bağını arttırmayı amaçlayan çalışmalar izlemiştir.

Kompozitlerin mekanik özellikleri elyafın ve matrisin özelliklerine bağlıdır. Elyaf ve matris arasında oluşacak ara yüzey, kompozitin tabakalar arası makaslama ve darbe mukavemeti gibi mekanik özelliklerini kontrol etmede önemli rol oynar. Elyaf-matris bağ mukavemetini geliştirmek, matris ve elyaf arasında hidrojen, kovalent bağlar ve polar etkileşimleri içeren bağların oluşumuyla ilgilidir. Ancak bu bağlar elyaf yüzeyinin matris reçinesiyle teması sağlanmadan mümkün olamaz. Elyafın kompozit oluşumu sırasında sıvı polimerik yüzeyle ıslanması gerekir. Bu nedenle elyafın ve polimerik yüzeyin yapısı buna uygun olmalı dolayısıyla yüzeydeki hidrofilik ve

hidrofobik gruplar ve London-polar etkileşimleri oluşturacak gruplar bu noktada belirleyici rol oynar. Güçlü ve dayanıklı bir ara yüzey, yükü matristen elyafa etkin bir şekilde transfer edebilir. Elyaf/matris etkileşimi elyaf yüzeyindeki hidroksil ve karboksil gibi polar gruplar ile matris reçinesinde bulunan aktif gruplar arasındaki etkileşimden oluşan kimyasal bağlara dayandırılmaktadır [52-54].

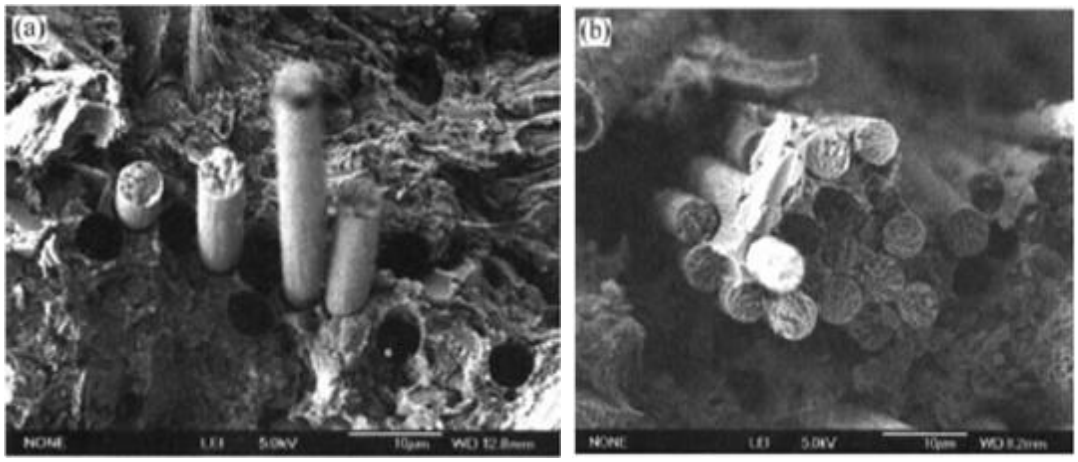
Elyaf yüzeyinde fonksiyonel grup sayısını ve elyaf yüzey ıslanabilirliğini artıran çeşitli yöntemler geliştirilmiştir [55-58]. Elektrokimyasal oksitleme, [59-61] ve nitrik ya da fosforik asit gibi asidik ortamda oksitleme [62-67], plazma [68-70] ve radyasyon ortamında muamele [71, 72] gibi yöntemler, elyaf ve matris arasındaki ara yüzey performansını geliştirmek üzere kullanılmaktadır.

Bir diğer modifiye etme işlemi ince polimer film ile kaplamadır [73, 74-76]. Elektrokimyasal kaplama yöntemi ile film kalınlığı kontrol edilebilir ve oluşan kaplamanın fonksiyonelliği proses parametrelerine göre oluşturulabilir (akım yoğunluğu, potansiyel, monomer konsantrasyonu, sıcaklık vb.) [73-82].

Literatürde karbon elyafların elde edilirken çeşitli maddelerle boyutlandırma (sizing) işlemine tabi tutulduğu belirtilmiştir. Ayrıca boyutlandırma maddesinin elyafın yüzey pürüzlülüğüne, yüzey reaktif grup sayısına ve ıslanabilirliğine etkisi incelenmiştir [83]. Poliakrilonitril esaslı karbon elyaflar (CF300), J4 ve A436 emülsiyon tipi boyutlandırma maddesiyle boyutlandırma işlemine tabi tutulduğunda Ra değerlerinde (ortalama yüzeyin pürüzlülüğü) düşüş gözlenmiştir. Öyle ki, boyutlandırılmamış karbon elyaf yüzeyi 88.493 nm pürüzlülük değerine sahipken, J4 ve A436 ile boyutlandırılmış karbon elyaflar sırasıyla 71.698 nm ve 58.877 nm değerlerine sahiptir. Bu bir dezavantajdır. Çünkü yüzey alanındaki düşüş elyaf ve matris arasında temas noktası azalacağından matris ve karbon elyaf arasındaki ara yüzey etkileşimi azalacaktır. Genel olarak oksijen içeren fonksiyonel grupların asidik olduğu kabul edilir [84,85]. Asidik dolgu malzemeleri epoksi matrisi ile daha iyi etkileşim mukavemeti gösterir [86, 55, 87]. Boyutlandırma elyaf yüzey pürüzsüzlüğünü artırmakta ve elyaf üzerindeki uzunlamasına çizgilerin daha sığ olmasına neden olmaktadır. Bu da elyaf yüzeyindeki çizgilerin (striation) işlem sırasında örtüldüğü kaplandığı anlamına gelir [88]. Bu yüzden boyutlandırma sonrası elyafın yüzeyinin pürüzsüz olması mekanik kenetlenmelerde olumsuz etki oluşturur.

Yapılan bir çalışmada karbon elyafın yüzey özelliklerini geliştirmek için yapıda –OH, $–NH_2$ veya –COOH gibi gruplar bulunduran monomerlerle döngülü voltametri ya da kronoamperometri kullanılarak elektropolimerizasyon işlemi yapılmıştır. Bu işlem sonucunda karbon elyaflar boyutlandırılmıştır (size edilebilir) [89]. Temas açısı elektropolimerle boyutlandırılmış karbon elyafın yüzey serbest enerjisi ve ıslatma performansını karakterize eden bir parametredir. Size edilmemiş karbon elyafın temas açısı suda 85.6^o, diiodometanda 52.2^o iken, elektropolimerle size edildikçe temas açısı suda düşmektedir. 40 dk sonunda fenolle size etmede 75^o lik açıya erişilmiştir.

Elektropolimerle karbon elyaf boyutlandırıldıkça kompozitin mekanik mukavemeti artmaktadır. m-fenilendiamin elektropolimeriyle boyutlandırılmış karbon elyafla güçlendirilmiş fenolik reçine kompozitinin darbe, bükülme ve tabakalar arası makaslama mukavemeti %44, %68 ve %87 iken fenol elektro polimeri ile güçlendirilen kompozitte bu mukavemet %66, %100 ve %112 değerini alır. SEM görüntüleri incelendiğinde boyutlandırılmamış karbon elyafla yapılan kompozitlerde mekanik test sırasında matris reçinesinden karbon elyafların çıkmasıyla oluşmuş boşluklar gözlenebilir (Şekil 1.7) [90].



Şekil 1.7: Karbon içeren kompozitlerde yapılan mekanik test sonrası SEM görüntüleri.

Bu davranış boyutlandırılmamış karbon elyafın yüzeyinde matrise iyi bir şekilde tutunacak uygun gruplar içermediğinden kaynaklanmaktadır. Elektropolimerle boyutlandırılmış karbon elyaflardan hazırlanan kompozitlerde bu sorun yok denecek kadar azdır.

Sonuç olarak bir kompozit sistemde kullanılmak üzere karbon elyaf boyutlandırma işlemi için elektropolimerizasyonun uygun bir yöntem olduğu ortaya çıkmıştır [89] .

Kompozit sistemde karbon elyaf ve epoksi matrisi arasında kontrollü bir ara yüzey elde etmek için elektropolimerik kaplama ile karbon elyafın yüzeyi kullanılan matris reçinesiyle uygun oranda ıslanabilecek koşulları sağlayan yeterli yüzey serbest enerjisine ve morfolojiye sahip olması için boyutlandırılabilir. Bu elektropolimerik kaplama sırasında yüzey de oluşabilecek –OH, $-NH_2$ ve –COOH gruplar yüzey yapısına dâhil olacağından, matrisle elyaf arasındaki ara yüzey etkileşimini artıracaktır. Elektrokimyasal olarak polimerle kaplı karbon elyaflarla güçlendirilmiş kompozitin enine-uzunlamasına gerilme ve tabakalar arası makaslama mukavemeti döngü sayısıyla değişmektedir [91]. Bu mukavemette 90 döngüye kadar artış gözlenirken sonrasında düşme eğilimindedir. Elyaf/Kaplama ve Kaplama/matris ara yüzeyinde kaplamanın varlığı kompozitlerin mekanik özelliklerini kontrol etmede önemli bir rol oynar. Kaplama maddesi ile işleme tabi tutulmuş karbon elyafın SEM görüntüleri yüzeyde uzunlamasına çizik ve yarıkların var olduğunu göstermektedir. Ancak kaplama maddesinin miktarına göre bu yarıkların derinliği değişmektedir [92].

2. DENEYSEL BÖLÜM

2.1 Kullanılan Kimyasal Malzemeler

3,4-Etilendioksitiyofen (Aldrich), p-Tolilsülfonilpirol (Sigma), Boyutlandırıcı madde, Sodyum perklorat ($NaClO_4$) (Fluka), Tetrabütilamonyumhekzaflorofosfat (Aldrich), Acetonitril (CH_3CN) (Aldrich), Propilen karbonat (Aldrich), Tetrahidrofuran (Merck), hepsi yüksek saflıkta olup herhangi bir işlem yapılmadan kullanılmıştır.

2.2 Kullanılan Alet ve Cihazlar

2.2.1 Potansiyostat

Elektrokimyasal polimerizasyon, sabit potansiyel elektrolizi Wenking Model LB 81, döngülü voltametri tekniği bilgisayar kontrollü PARSTAT 2263 Model Software Potansiyostat kullanılarak gerçekleştirildi.

2.2.2 Döngülü Voltametri (DV) Sistemi

Elektrokimyasal polimerizasyonun da kullanılan monomer, çözücü, elektrolit ve polimer bileşiklerinin elektrokimyasal davranışları ve değişik asit çözeltilerindeki polimer örnekleri döngülü voltametri tekniği (DV) ile incelendi. Döngülü voltametri elektrot sisteminde, yaklaşık $2.19x10^{-3}cm^2$ alanına sahip tek karbon fiber mikro elektrot çalışma elektrodu, platin tel karşıt elektrot ve ince gümüş tel referans elektrot olarak kullanıldı.

2.2.3 Infrared Spektroskopi (IR)

FTIR-ATR spektrofotometre cihazı olarak Perkin Elmer FTIR-ATR Spectrometer Spectrum One (with a universal ATR attachment with a diamond and ZnSe crystal) cihazı kullanılmaktadır.

Yavaş tarama-sapma şebeke (GRATING) kullanımında yetersizdir. Fourier transform spektrumu aynı anda tüm spektral alanı tarar.

Bu metotların bazı avantajları vardır. İlk olarak çok hızlıdır. Dakikanın yerine saniyede tüm spektrum kaydedilir. Diğer bir avantajı seyreltik ve çok küçük örneklerinde incelenmesine olanak sağlar.

2.2.4 Taramalı elektron mikroskobu (SEM)

Karbon fiber mikro elektrotların morfolojik ölçümü QUANTA 400F Field Emission SEM ile yapılmıştır.

2.2.5 Atomik kuvvet mikroskobu (AFM)

Yüzey morfolojik ölçümleri, Nanosurf EasyScan2 STM atomik güç mikroskobu ile yapılmıştır.

3. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

3.1. Boyutlandırıcı Maddenin İletken Polimer ve Karbon Elyafa Etkisi

Poliakrilonitril esaslı karbon elyaf (CF) farklı aşamalardan geçirilerek ticari olarak üretilmektedir. Yüzeyi etkinleştirmek için elektrolitik bir banyoda muamele edilen karbon elyaf, daha sonra elyaf kaplama banyosunda epoksi esaslı bir emülsiyon çözelti ile boyutlandırma işlemi yapılmaktadır. Prosesin en sonunda ise karbon elyaf sarıcılarda bobinlere sarılmaktadır. Kompozit güçlendirilmesinde kullanılan karbon elyafın yüzeyinin özelliklerine göre bulunduğu matrisle etkileşimi değişebilmektedir. Yüzey özellikleri, matrisle elyaf arasındaki etkileşimi güçlendirmek için kullanılacak bir özelliktir. Elyaf yüzeyine uygun yöntemle çeşitli grupların bağlanması ve pürüzlülüğün değişmesi halinde bu etkileşimin daha da artması beklenmektedir. Dolayısıyla, karbon elyafların yüzeyinin elektrokimyasal yöntemle iletken polimer filmle kaplanması ve böylece yüzeye pürüzlülük ve fonksiyonellik kazandırılıp bulunabileceği matris içerisinde daha iyi etkileşim göstermesine yardımcı olmaktır.

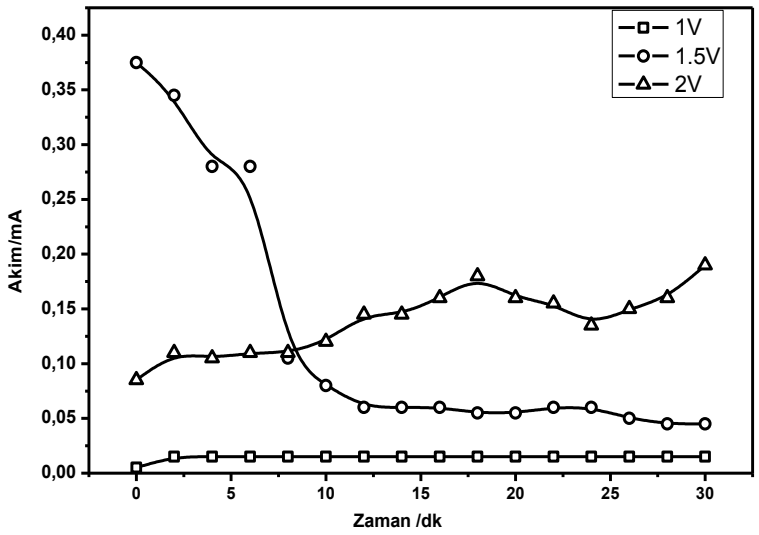
3.1.1 EDOT ve EDOT/Boyutlandırıcı maddenin sabit potansiyel elektrolizi

Elektropolimerizasyon işlemi Potentiostat (Laboratory Potentiostat Wenking Model LB81) cihazı kullanılarak sabit potansiyelde yürütülmüştür.

Referans elektrodu (pseudo-ref) Ag tel, tamamlayıcı elektrodu Pt tel ve çalışma elektrodu olarak karbon fiber kullanılmıştır. Polimerizasyona başlamak için bütün elektrotlar özenle (Polishing suspension agglomerate free-0.05 mikron türü: CR85S) temizlenmiş ve elektrolit çözeltisinin çözücüsüyle yıkanmıştır. Ag ve Pt telin parlak olmalarına özen gösterilmiştir.Yapılan deneylerde karbon fiberin uzunluğu yaklaşık 6 cm olarak sabit tutulmuştur. Ağırlık olarak iki farklı ağırlıkta (0.003 (± 0.0005) g ve 0.03 (± 0.005) g) karbon fiber kullanılmıştır. Uygun elektrot haline getirilmesi için tartılan karbon fiberler bakır telle sarılmıştır.

Deneylerde çözücü olarak su ve asetonitril seçilmiştir. Elektrolit olarak ise sulu ortamda borik asit (0.1 M BA) ve sülfürik asit (0.1 M H_2SO_4); asetonitril ortamında ise sodyum perklorat tuzu (0.1 M $NaClO_4$) kullanılmıştır. Boyutlandırıcı maddenin elektropolimerizasyona etkisini incelemek için farklı oranlarda %0, %0.18 ve %1.8 olacak şekilde boyutlandırıcı madde kullanılmıştır. Elektropolimerizasyon sonrasında

kaplanan fiberler uygun çözücü ile yıkanmış ve kurutulmuştur. Sonrasında karbon fiberlerdeki ağırlık artışının tespiti yapılmıştır.



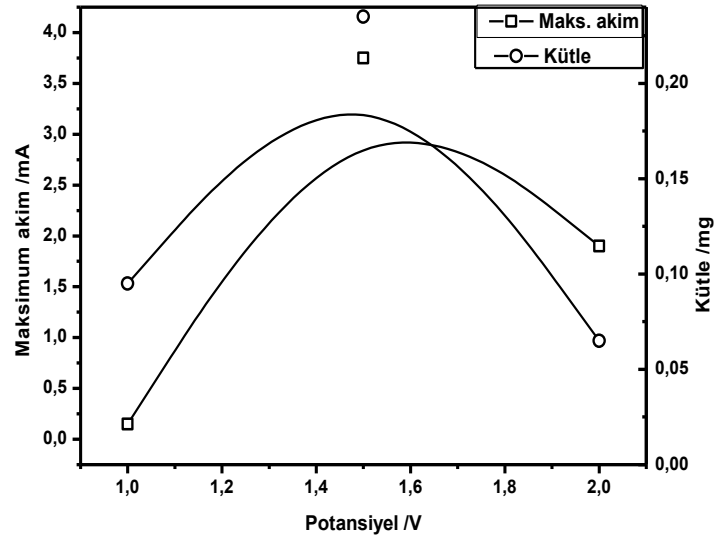
Şekil 3.1: 10 mM 3,4-etilendioksitiyofenin 0,1 M borik asit elektrolit çözeltisinde farklı potansiyellerde yapılan elektrokimyasal polimerizasyonu.

Kaplama için en uygun ve verimli potansiyel aralığını tespit etmek için değişik potansiyel değerleri uygulanmıştır. Bu çalışma EDOT ile yürütülmüştür.

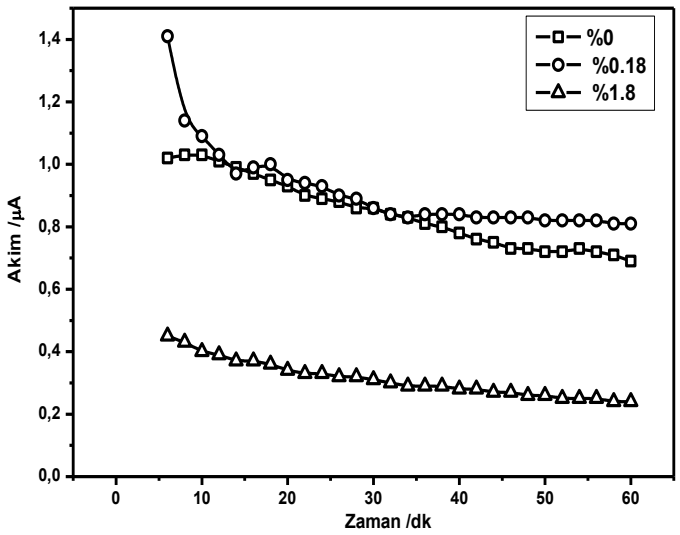
Elde edilen sonuçlar Şekil 3.1'de verilmiştir. Bu sonuçlara göre, 1 V EDOT'un oksidasyon potansiyelinden düşük olması nedeni ile sistemden geçen akımda değişiklik olmazken, 2 V ile karalı bir yükseliş gözlenmektedir.

Sisteme 1.5 V uygulandığında ise yüksek akımla başlayıp sonrasında azalan ve zamanla değişmeyen bir akım gözlenmektedir. 1.5 V'ta EDOT hızla polimerleşir ve elektrot yüzeyinde çözünmelerin olması nedeni ile akım düşer.

Bu voltajlarda 10 mM 3,4-etilendioksitiyofenin 0,1 M borik asit elektrolit çözeltisinde elektropolimerizasyonu sonucunda elde edilen madde miktarı ve sistemden geçen maksimum akım değerlerini gösteren Şekil 3.2 deki grafiğe göre, 1.5 V ile 0.23 mg madde ile en yüksek kaplama ağırlığı elde edilmiştir. Bu durumda kaplama voltajı olarak diğer deneyler için 1.5 V kullanılarak yapılmıştır.



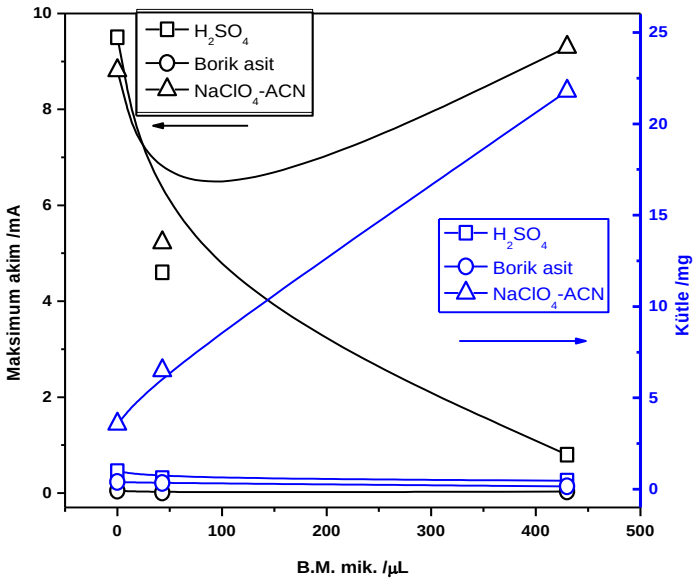
Şekil 3.2: 10 mM 3,4-etilendioksitiyofenin 0,1 M borik asit elektrolit çözeltisinde farklı potansiyellerdeki elektropolimerizasyonu sonucunda elde edilen PEDOT'un kütlesi ve maksimum akım değerleri**.**



Şekil 3.3: 50 mM 3,4-etilendioksitiyofenin 0,1 M sülfürik asit elektrolit çözeltisinde polimerleşmesinin zamana karşı akım grafiği.

Boyutlandırıcı madde miktarının kaplama üzerine etkisini görmek için yapılan deneylerde elde edilen sonuçlar Şekil 3.3'de verilmiştir. Buna göre, EDOT monomer kullanılarak boyutlandırıcı madde ortamda %0 ve %0.18 bulunurken akım da az bir değişme olmuş fakat boyutlandırıcı madde %1.8 iken akımda bir düşüş görülmüştür.

PEDOT'la kaplamada boyutlandırıcı madde miktarındaki artışla akımın azalışı boyutlandırıcı maddenin kaplama esnasında polimerin yapısındaki elektron hareketliliğini engellemesi ile açıklanabilir.



Şekil 3.4: 50 mM 3,4-etilendioksitiyofenin farklı elektrolit çözeltilerinde farklı boyutlandırıcı madde (BM) miktarlarına karşı maksimum akım değerleri ile kaplanan madde miktarı grafiği.

Şekil 3.4 farklı elektrolitik ortamlarda yapılan kaplamalara ilişkin devreden geçen maksimum akım değeri ve elde edilen kaplamanın ağırlığını kıyaslamalı olarak göstermektedir. Bu durumda grafik incelendiğinde $NaClO_4$/ACN ortamının EDOT monomeri için ağırlık ve akım bakımından uygun koşul oluşturduğu görülmektedir.

3.1.2 Döngülü Voltametride Alınan Sonuçlar

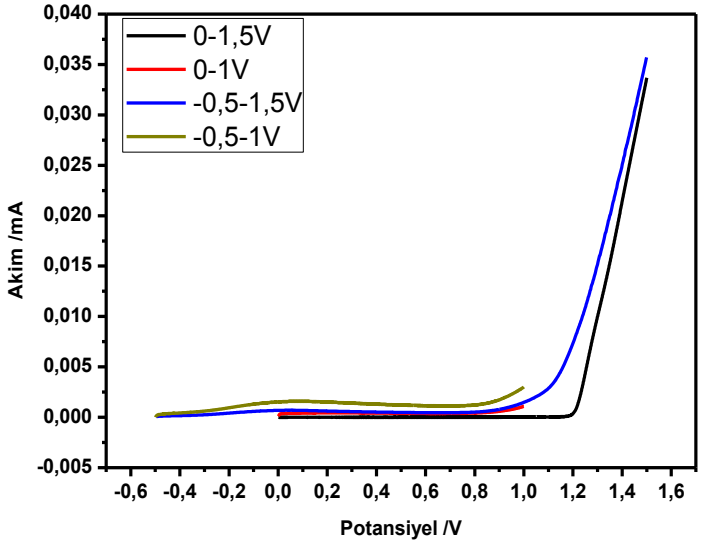
Dinamik potansiyel-akım tekniği olan döngülü voltametri ile kaplama koşulları incelenmiş ve elde edilen grafiksel sonuçlar kıyaslanıp elektrokimyasal açıdan irdelenmiştir.

Bu teknikte çalışma elektrodu olarak bakır tel ucunda çözeltiye yaklaşık 1 cm batırılmış tek karbon fiber bulunmaktadır. Referans elektrot olarak gümüş tel tamamlayıcı elektrot olarak platin tel kullanılmıştır.

Elektrolitik çözelti olarak sodyum perkloratın asetonitrildeki çözeltisi, sülfürik asitin ve borik asitin sulu çözeltisi kullanılmıştır.

Sülfürik asit-su ve borik asit-su ortamında yapılan elektropolimerizasyon sonucu elde edilen voltamogramlar da oksidasyon ve redüksiyon pikleri sodyum perklorat-asetonitril ortamındaki kadar belirgin olmamıştır. Boyutlandırıcı madde varlığında borik asitin sulu çözeltisinde elektrotlarda aşırı yükleme meydana geldiği için çalışılamamıştır.

Monomersiz ortam grafiklerinde elde edilen sonuçlara göre H_2SO_4-H_2O ortamında elde edilen kaplamaların tarama hızıyla akım cevabının söndüğü gözlenmektedir. 50 mV/s tarama hızında ulaşılan akım değeri tarama hızının artırılmasıyla elde edilen akım değerlerine göre büyüktür.



Şekil 3.5: 10 mM EDOT/0,1M $NaClO_4$/ACN 50mV/s /LSV grafiği.

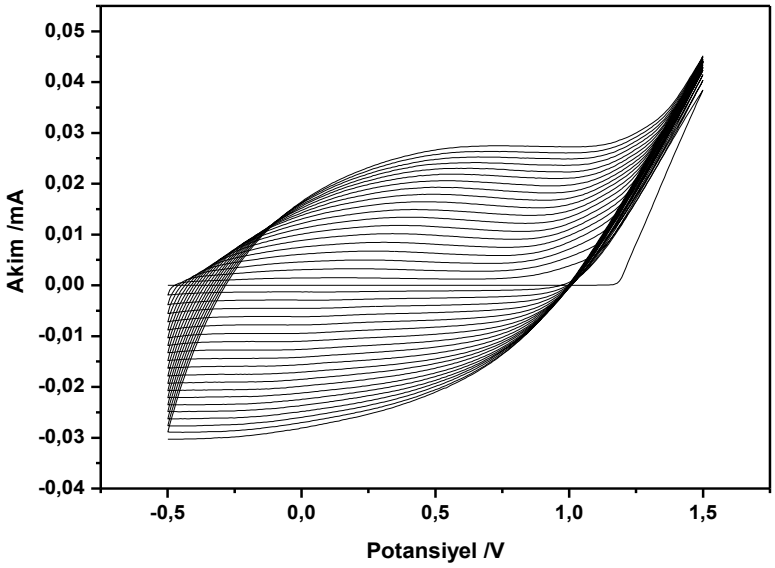
Döngülü voltametride tarama voltaj aralığı, kaplama hız ve kalınlığını en çok etkileyen faktörlerdendir. Bu nedenle en uygun voltaj aralığını bulabilmek için farklı voltajlarda monomer doğrusal voltametri (Lineer sweep voltametri-LSV) tekniği ile sadece yükseltgenmeye uğratılıp kaplama olup olmadığı araştırılmıştır. 10 mM EDOT monomeri 0.1 M $NaClO_4$-ACN ortamında 50 mV/s tarama hızında gerçekleştirilmiştir.

Şekil 3.5'de görüleceği gibi 0-1 V ve -0.5-1 V aralığında monomer bu koşullar kullanılarak yükseltgenmeye uğratılamamıştır. Bu nedenle fiberin kaplanması söz konusu olmamıştır. Ancak -0.5 -1.5 V ve 0-1.5 V aralığında eğrinin yaklaşık 1.2

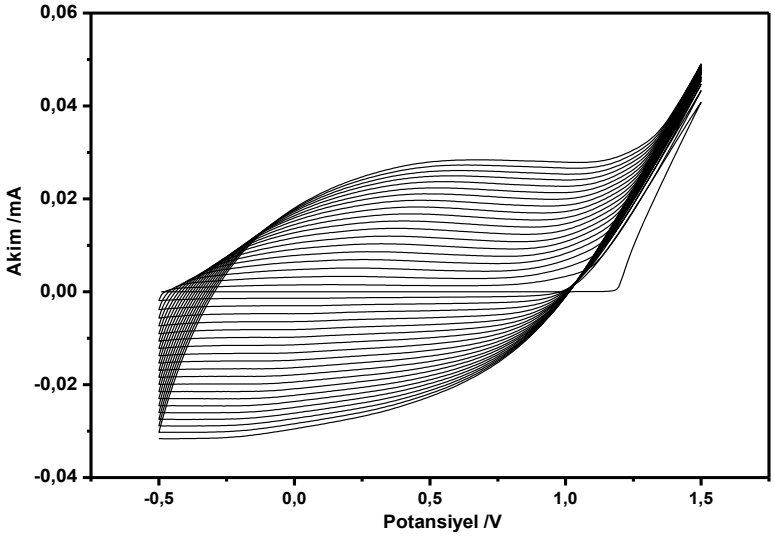
V'daki yükselişinden monomerin yükseltgenmeye uğradığını ve fiberin polimerle kaplandığı görülmektedir.

Uygun voltaj belirlendikten sonra döngülü voltametri tekniği ile kaplama işlemine geçilmiştir. Tüm kaplamalar -0.5-1.5 V aralığında 50 mV/s tarama hızı kullanılarak yapılmıştır.

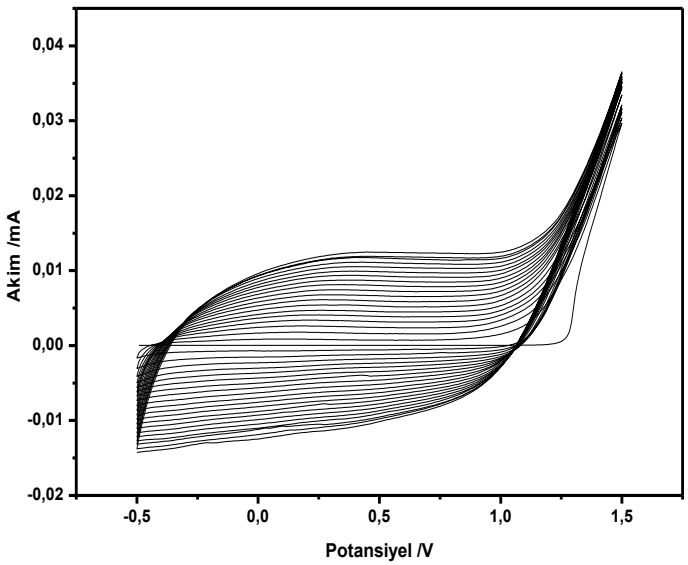
Farklı boyutlandırıcı madde miktrları kullanılarak yapılan elektropolimerizasyonun potansiyele karşı akım grafikleri Şekil 3.6'da verilmektedir.



a. %0 boyutlandırıcı madde



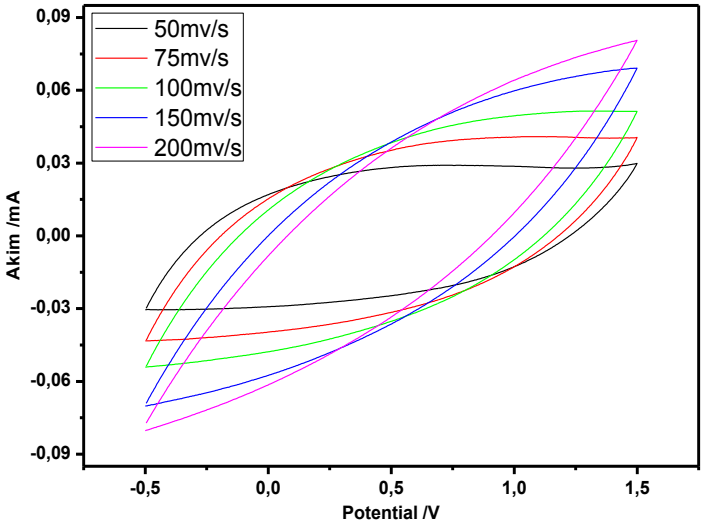
b. %0.18 boyutlandırıcı Madde



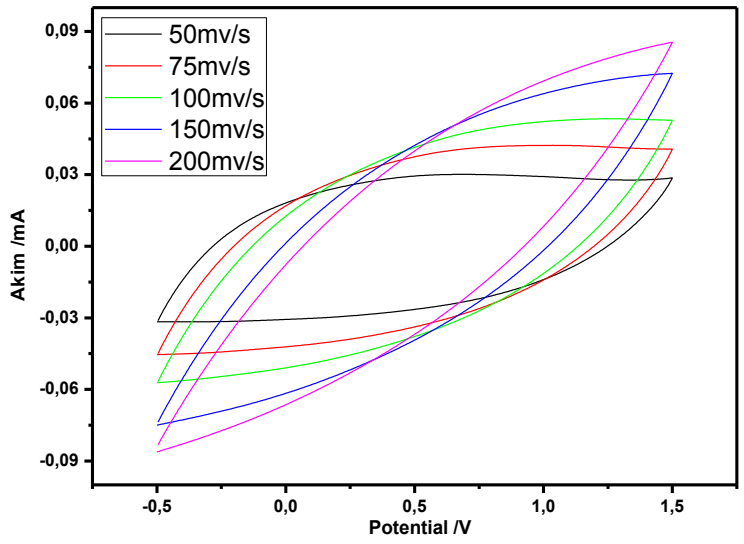
c.%1.8 boyutlandırıcı Madde

Şekil 3.6: EDOT monomerinin farklı boyutlandırıcı madde ortamında elde edilmiş döngülü voltamogramları.

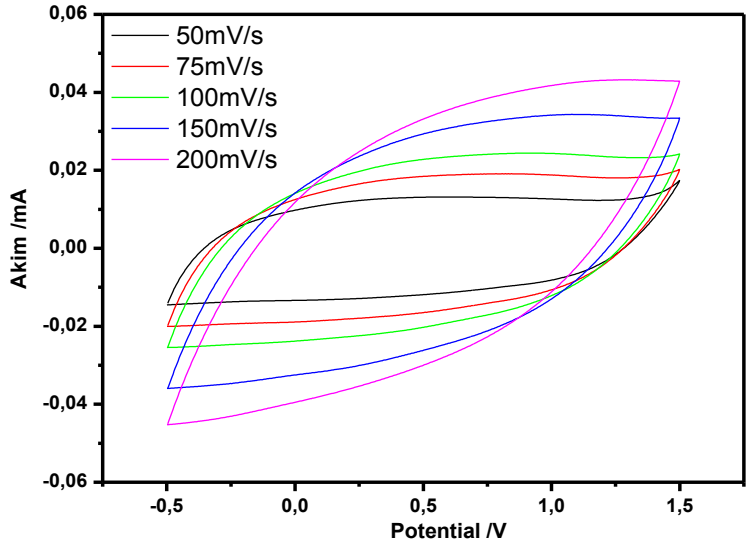
Şekil 3.6'daki voltamogramlara göre ortamda boyutlandırıcı madde yokken anodik akım değeri 0,027 mA, %0,18 boyutlandırıcı madde varken 0,0029 mA, %1,8 boyutlandırıcı madde bulunan ortamda ise anodik akım değeri 0,013 mA'e düşmektedir. Boyutlandırıcı madde miktarının %0,18'den fazla olması akımı düşürmektedir. Karbon fiber mikro elektrot üzerine kaplama yapmak için elektrokimyasal büyüme reaksiyonu sırasında sisteme verilmesi gereken toplam yük %0 boyutlandırıcı madde varlığında 30,59 mC, %0,18 boyutlandırıcı madde varlığında 31,81 mC iken %1,8 boyutlandırıcı madde varlığında 17,14 mC'dur.



a. %0 boyutlandırıcı madde



b. %0.18 boyutlandırıcı madde



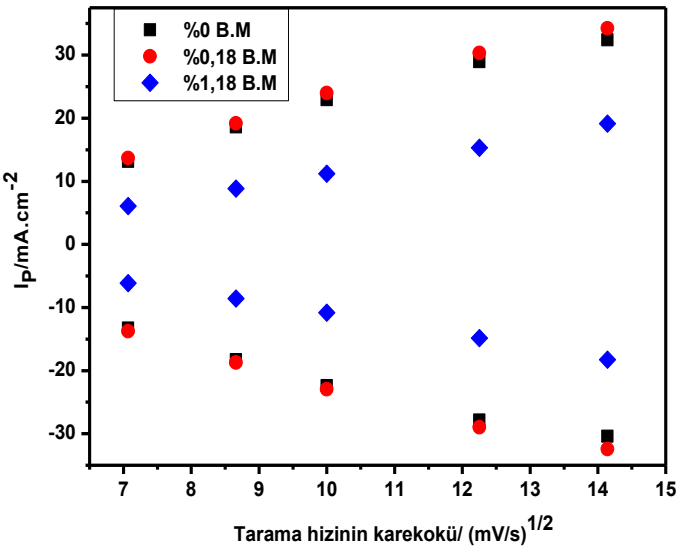
c. %1.8 boyutlandırıcı madde

Şekil 3.7: Farklı miktarda boyutlandırıcı madde içeren B.M/PEDOT/KF sisteminin monomersiz $NaClO_4$/ACN elektrolitik çözeltisinde farklı tarama hızında alınmış voltamogramları.

Şekil 3.7 farklı ortamlarda elde edilen polimerin elektrolit ortamda yükseltgendiği ve bu esnada polimerin doplanma-doplanmama işleminin gerçekleştiği monomersiz ortam grafikleridir. %0, %0,18 ve %1,8 boyutlandırıcı madde varlığında elde edilen PEDOT kaplamaların elektroaktif olduğu söylenebilir. Tarama hızının artması ile

akımında artması elde edilen kaplamaların tekrar yüklenebilir olduğunu göstermektedir.

Boyutlandırıcı madde miktarının %0, %0,18 ve %1,8 bulunduğu ortamlarda yapılan elektropolimerizasyon sonucu elde edilen tek karbon fiber mikro elektrodun monomersiz ortamda farklı tarama hızlarında yükseltgenme ve indirgenme pikleri Şekil 3.8 de verilmektedir.



Şekil 3.8: Farklı boyutlandırıcı madde miktarları kullanılarak elde edilen kaplamaların monomersiz ortamdaki döngülü voltamogram sonucu yükseltgenme-indirgenme akım değerlerinin tarama hızının kare kökü ile ilişkisi.

$$I_P = (2{,}69x108)\, n^{3/2}\, C_o\, D^{1/2}\, v^{1/2} \qquad \textbf{(3.1)}$$

l_o: Akım yoğunluğu (A/cm^2)

C_o: Konsantrasyon (mol/cm^3)

v: Tarama hızı (V/s)

D: Difüzyon katsayısı (cm^2/s)

n: Alınan verilen elektron sayısı

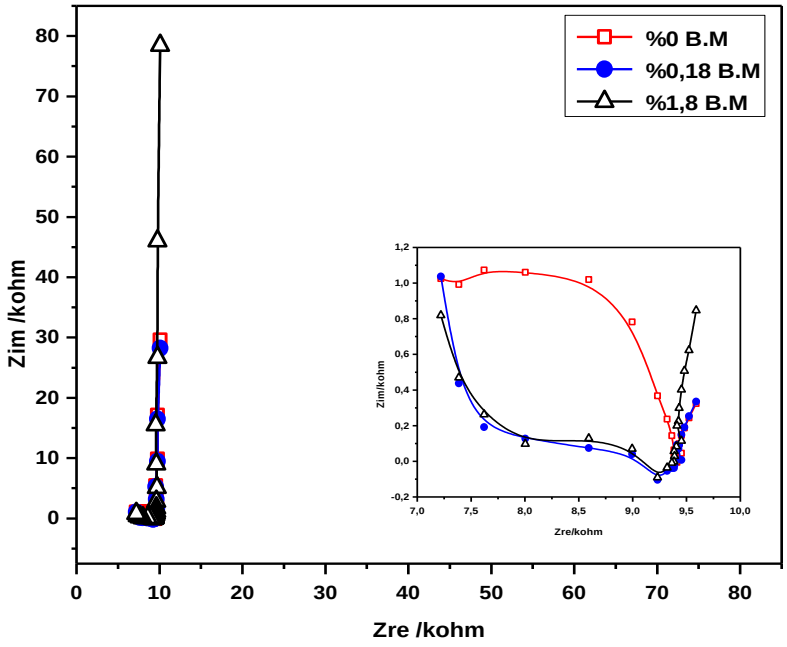
Difüzyon kontrollü proseslerde Randles Sevcik (3.1) eşitliği geçerlidir [90].

Döngülü voltamogramda anodik ve katodik akım piki oranları 1'e yakın fakat pik potansiyelleri arasında fark mevcuttur. Farklı elektrolitik çözeltilerde yapılan

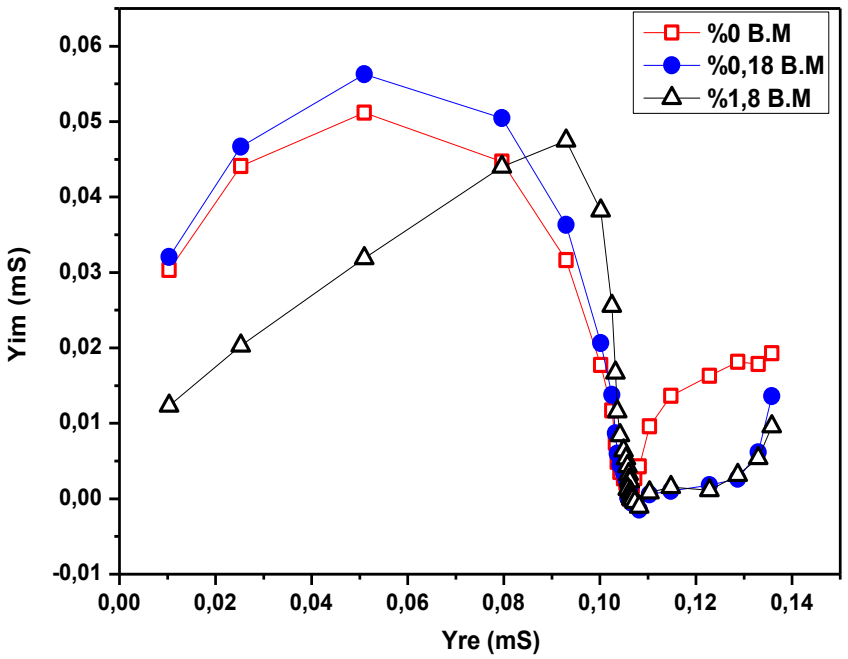
kaplamalarda anodik ve katodik akım piki oranının 1'e yakın olması ileri yönde oluşan ürünün kararlı olduğunu gösterir. Boyutlandırıcı madde miktarının farklı olduğu ortamlardan elde edilen anodik ve katodik pikler tarama hızının karekökü ile orantılıdır. Bu da sistemin difüzyon kontrollü olduğunu gösterir. Boyutlandırıcı madde miktarının %1.18 olduğu ortamdan elde edilen anodik ve katodik akım değerleri boyutlandırıcı madde miktarının %0 ve %0.18 olduğu ortamlara göre daha düşüktür. Anodik ve katodik pikler elektroaktif türlerin film içindeki etkileşimine göre değişir. Boyutlandırıcı madde miktarının yüksek olması bu elektroaktif türlerin film içindeki etkileşimini etkilemektedir.

3.1.3. Boyutlandırıcı maddenin PEDOT kaplı elyafa etkisinin elektrokimyasal empedans spektroskopisi ile incelenmesi

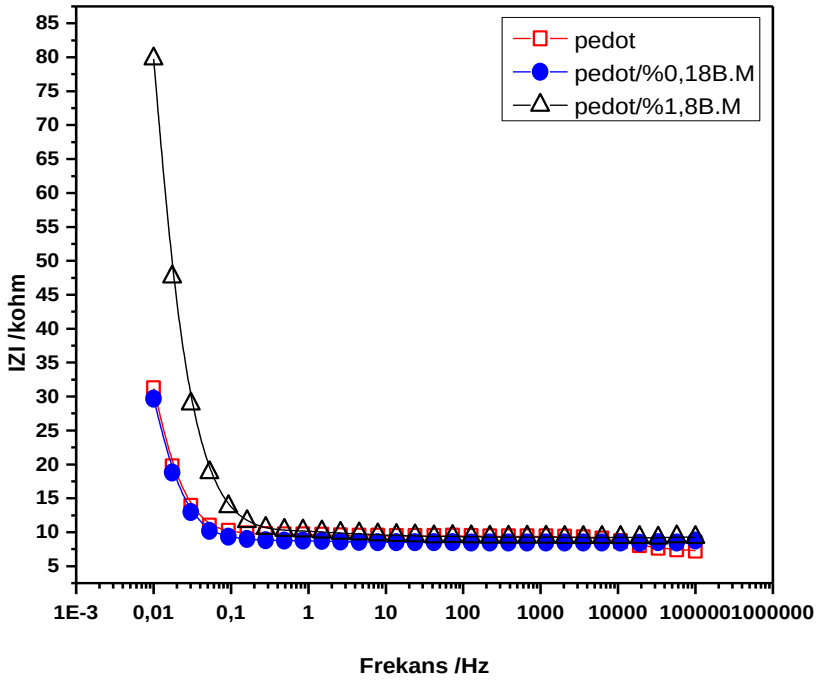
$NaClO_4$/ACN ortamında 3,4-etilendioksitiyofen ile %0, %0.18 ve %1.8 boyutlandırıcı madde varlığında elde edilen kaplamalar boyutlandırıcı maddenin ve monomerin bulunmadığı elektrolitik çözeltilerde elektrokimyasal empedans spektroskopisi incelenmiştir. Admitans, bode magnitut, bode faz açısı ve nyquist grafikleri Şekil 3.9'da verilmiştir.



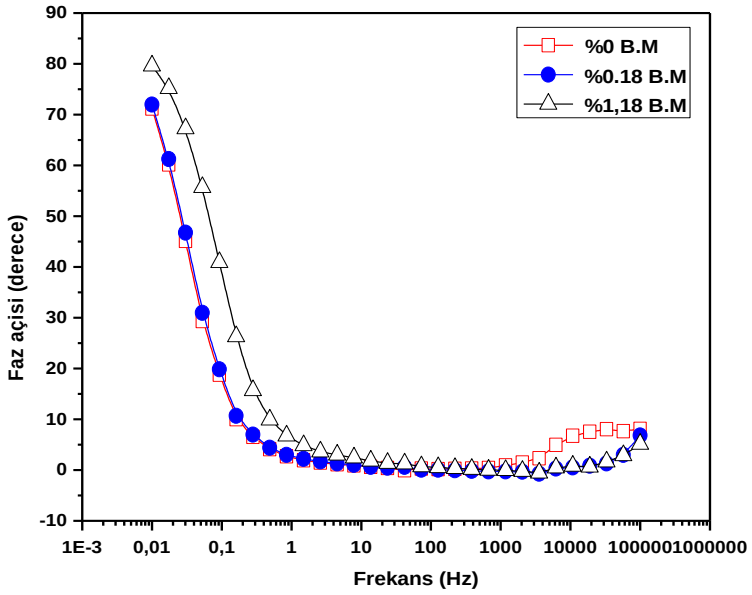
a. Nyquist grafiği



b. Admitans grafiği



c. Bode Magnitut grafiği



d. Bode Faz Açısı grafiği

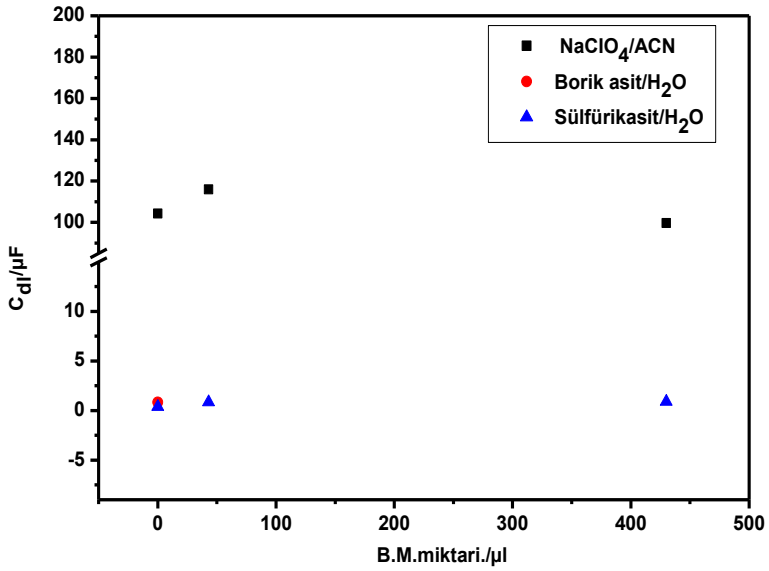
Şekil 3.9: Farklı ortamlarda elde edilmiş PEDOT'un empedans grafikleri.

Nyguist grafiği (Şekil 3.9a) yapılan kaplamanın kapasitifliği hakkında bilgi veren grafiklerden biridir. Bu grafikteki doğrunun y eksenine yakınlığı arttıkça kaplamanın kapasitif özelliği artmaktadır. Diğer yandan bu grafikte yüksek frekanslarda görülebilecek yarım daire şeklin çapı bize yüzeyin pürüzlülük direnci hakkında bilgi verirken başlangıç noktası ise çözelti direnci hakkında bilgi vermektedir. Buna göre çözelti direnci 7.22 kohm gözlenmektedir.

Bode-faz grafiği ise yapılan kaplamanın faz farkını açı cinsinden vermektedir. Dolayısıyla kapasitiflik arttıkça faz açısının artması beklenir ki, yapılan kaplamanın kapasitif özellik gösterdiği verdiği 70-80^{o} aralığındaki açı değişimiyle bunu göstermektedir (Şekil 3.9b).

Şekil 3.9c Bode-magnitude değişiminin boyutlandırıcı maddeye karşı gösterdiği değişimi vermektedir. Bu grafikten frekansın 1 olduğu noktadan okunan empedans değerinin tersi çift tabaka kapasitansına (Cdl) dair bilgi vermektedir.

Farklı elektrolitik ortamlarda %0, %0.18 ve %1.8 boyutlandırıcı madde varlığında elde edilen kaplamalar boyutlandırıcı maddenin ve monomerin bulunmadığı elektrolitik çözeltilerde elektrokimyasal empedans spektroskopisi incelenmiştir. EES grafiklerinden elde edilen C_{dl} ve C_{lf} sonuçları Şekil 3.10' da verilmiştir.



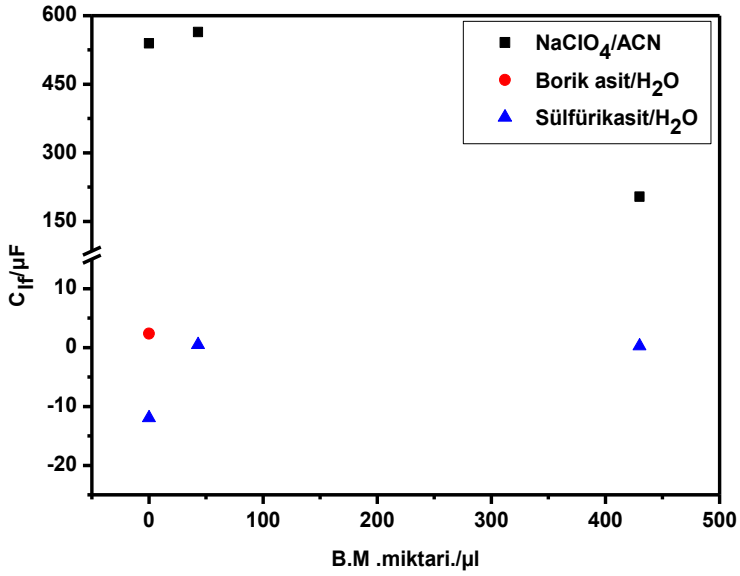
Şekil 3.10: Çift tabaka kapasitans değerinin ortam ve boyutlandırıcı madde miktarına göre değişim grafiği.

Çift tabaka kapasitansı elektrot ve elektrolit çözeltisi arasında bulunur. Elektrot yüzeyi çözeltide bulunan zıt yükteki yük değeri kadar yüklenir. Denge kurulur. Çift tabaka kapasitansı bode magnitut grafiğinde 1Hz frekansına karşılık gelen empedansın tersi alınarak hesaplanmıştır.

Sülfürik asit ve borik asit ortamında elde edilen kaplamaların çift tabaka kapasitansı oldukça düşüktür. Borik asitli ortamda boyutlandırıcı madde varlığında çalışılamamıştır.

Elektrolitik ortam olarak $NaClO_4$-ACN kullanıldığında kapasitans artmıştır.

Bu ortamda boyutlandırıcı madde miktarının %0.18 olduğu durumda çift tabaka kapasitansının arttırdığını ancak %1.8 lik boyutlandırıcı maddenin ortamda bulunmasıyla kapasitansın azaldığı görülmektedir.



Şekil 3.11: Düşük frekans kapasitans değerinin farklı elektrolitik çözelti ve boyutlandırıcı madde miktarına göre değişim grafiği.

Nyquist grafiğindeki en düşük frekans değerinden elde edilen empedans (Z_{im}) değerinin

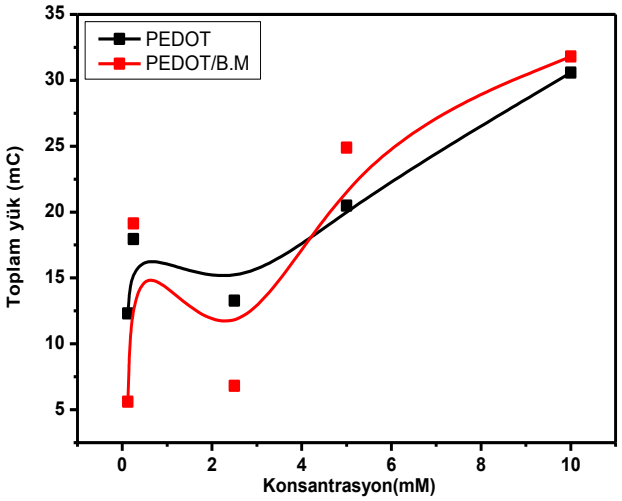
$$C_{lf} = \frac{1}{2\pi f Zim} \quad \textbf{(3.2)}$$

denklemi kullanılarak elde edilen C_{lf} değerlerinin boyutlandırıcı madde miktarı ile değişimi Şekil 3.11' de verilmektedir. Bu kapasitans değeri de C_{dl} gibi $NaClO_4$-ACN ortamında en yüksek değerleri vermiştir. Nyguist grafikleri (Şekil 3.9a) yapılan kaplamanın kapasitifliği hakkında bilgi veren grafiklerden biridir. Bu grafikteki doğrunun y eksenine yakınlığı arttıkça kaplamanın kapasitif özelliği artmaktadır. Diğer yandan bu grafikte yüksek frekanslarda görülebilecek yarım daire şeklin çapı bize yüzeyin pürüzlülük direnci hakkında bilgi verirken başlangıç noktası ise çözelti direnci hakkında bilgi vermektedir. Buna göre çözelti direnci 7.22 kohm gözlenmektedir.

3.1.4. Monomer konsantrasyonunun elektrokimyasal polimerizasyona etkisi

Monomer konsantrasyonun toplam yüke,kaplama kalınlığına ve empedansa etkisini görmek için sodyumperklorat-asetonitril ortamında 5 farklı konsantrasyon değerinde (10 mM, 5 mM, 2.5 mM, 0.25 mM ve 0.125 mM) hazırlanan EDOT monomeri

ayrıca aynı konsantrasyonlarda %0,18 boyutlandırıcı madde varlığında da polimerleştirilmiştir.

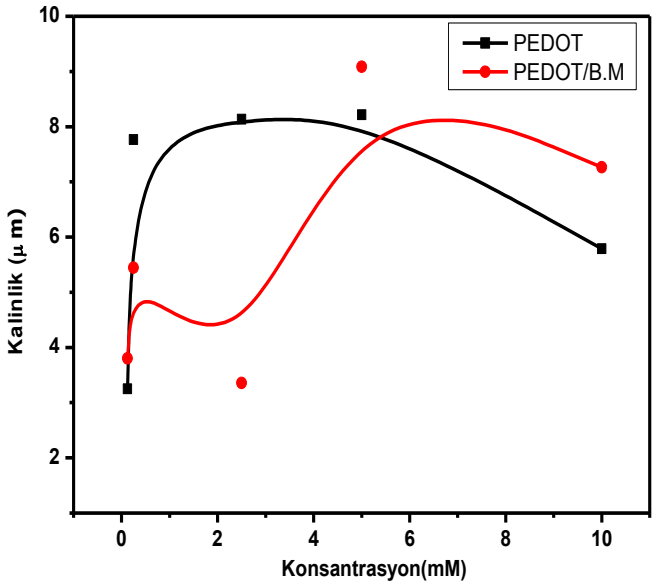


Şekil 3.12: Monomer konsantrasyonunun toplam yüke etkisi.

Monomer Konsantrasyonun sisteme uygulanan toplam yüke etkisi ise Şekil 3.12' de verilmektedir. Elde edilen verilere göre, konsantrasyon arttıkça kaplama yapmak için elektropolimerizasyon sırasında sisteme verilen toplam yük miktarı artmaktadır. Monomer konsantrasyonu artıkça elektrot çevresinde elektroaktif madde miktarı artmaktadır. Böylece sistemden geçen akım ve yük miktarı artar.

PEDOT ile yapılan kaplamalarda EDOT konsantrasyonu artıkça elektropolimerizasyon boyunca verilmesi gereken yük miktarı atmaktadır. %0.18 boyutlandırıcı madde bulunan ortamda da EDOT konsantrasyonu artıkça toplam yük artmaktadır. PEDOT ve PEDOT-B.M ile yapılan kaplamalar kıyaslandığında EDOT'un düşük konsantrasyonlarında sisteme verilmesi gereken toplam yük PEDOT'ta daha yüksektir. EDOT konsantrasyonu artıkça PEDOT-B.M ile yapılan kaplamaların toplam yükü PEDOT ile yapılandan daha yüksek çıkmıştır.

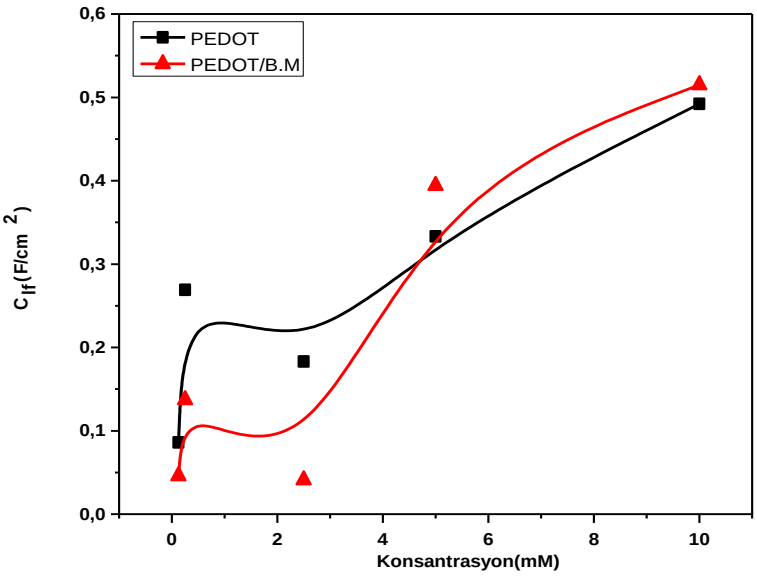
Yük miktarı arttıkça kalınlığın arttığı ancak çok yüksek konsantrasyonlarda oligomer oluşumu ve bunun çözünerek çözeltiye geçmesi nedeniyle kalınlık artışında bir azalma gözlenmiştir.



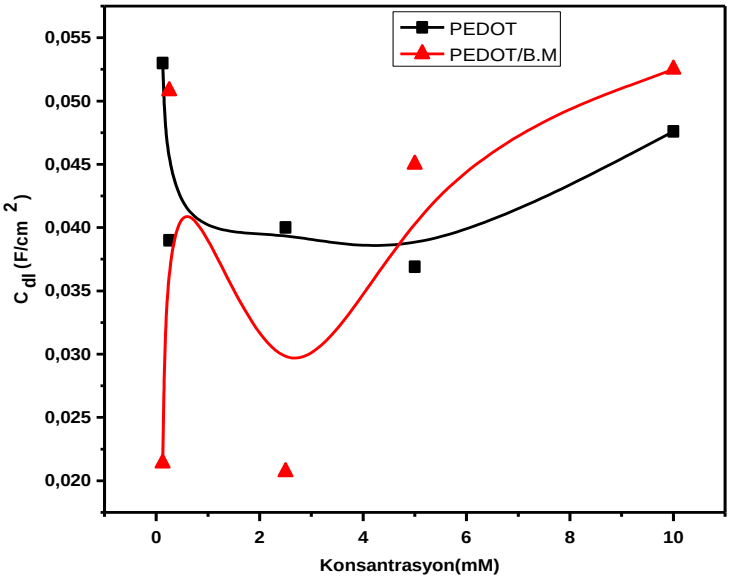
Şekil 3.13: Monomer konsantrasyonun kaplama kalınlığına etkisi**.**

Monomer konsantrasyonun kalınlığa etkisi ise Şekil 3.13'de verilmektedir. Kalınlığın yüksek konsantrasyonda arttığı gözlenmektedir. Yüksek monomer konsantrasyonu nedeniyle daha fazla radikalik katyon oluşumu gerçekleşmektedir. Bu da polimerleşmenin dolayısıyla kalınlığın artması şeklinde gözlenmektedir. Fakat PEDOT ile yapılan kaplamalarda monomer konsantrasyonu 0.125 mM'dan 2.5 mM'a kadar arttırıldığında filmin kalınlığıda artmaktadır. Monomer konsantrasyonunun 10 mM olması ile elde edilen kaplamanın kalınlığında düşüş gözlenmektedir. Bu oluşan filmin elektropolimerizasyon sırasında çözünmesinden yada elektropolimerizasyon sonrasında fiber yüzeyindeki filmde dökülmeler olmasından kaynaklanabilir. PEDOT-B.M ile yapılan kaplamalarda elde edilen filmin kalınlığı monomer konsantrasyonu artıkça artmaktadır.

Yukarıda sözü edilen kaplama kalınlıkları kaplı karbon fiberin Adobe x Pro Image Analyses programı ile SEM görüntülerinden ölçülmüş çaplarından boş karbon fiberin çapının çıkarılıp elde edilen sonucun ikiye bölünmesi ile elde edilen verilerdir. Monomer konsantrasyon artışıyla kapasitans değerleri artma eğilimi göstermiştir.



Şekil 3.14: Konsantrasyonun Clf'ye etkisi



Şekil 3.15: Monomer konsantrasyonun Cdl' ye etkisi.

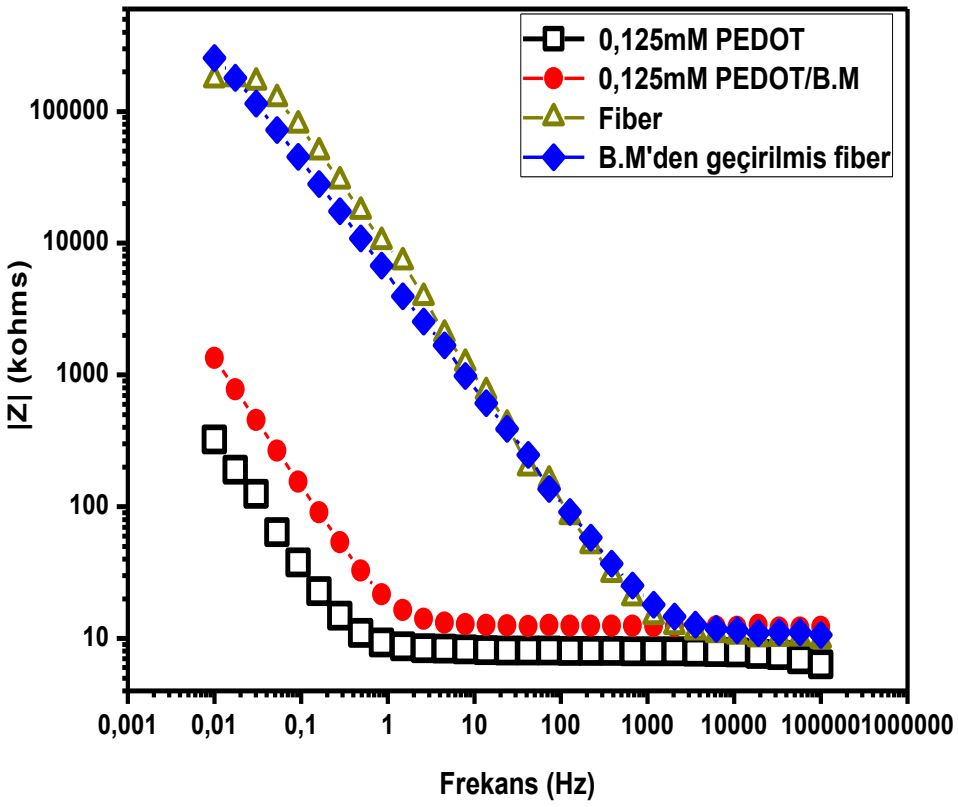
Elde edilen kaplamanın nyquist grafiğinin en düşük frekans noktasından elde edilen Düşük Frekans Kapasitans (C_{lf}) değerine monomer konsantrasyonunun etkisi Şekil 3.14' de verilmektedir. Buna göre, konsantrasyon arttıkça C_{lf} değeri yükselmektedir. Aynı şekilde Bode Magnitude grafiklerinde frekansın 1 olduğu noktadan elde edilen Çift Tabaka Kapasitansı (C_{dl}) da yükselme göstermektedir (Şekil 3.15). 82 mF/cm^2 olan C_{lf} 489 mF/cm^2 değerine; Cdl ise 38 mF/cm^2' den 47 mF/cm^2' ye yükselirken; B.M varlığında bu değerler, 21 mF/cm^2' den 52 mF/cm^2' ye yükselmektedir.

Boyutlandırıcı madde varlığında elektrostatik veya iyonik etkileşimin artış göstererek kapasitifliği artırdığı düşünülmektedir.

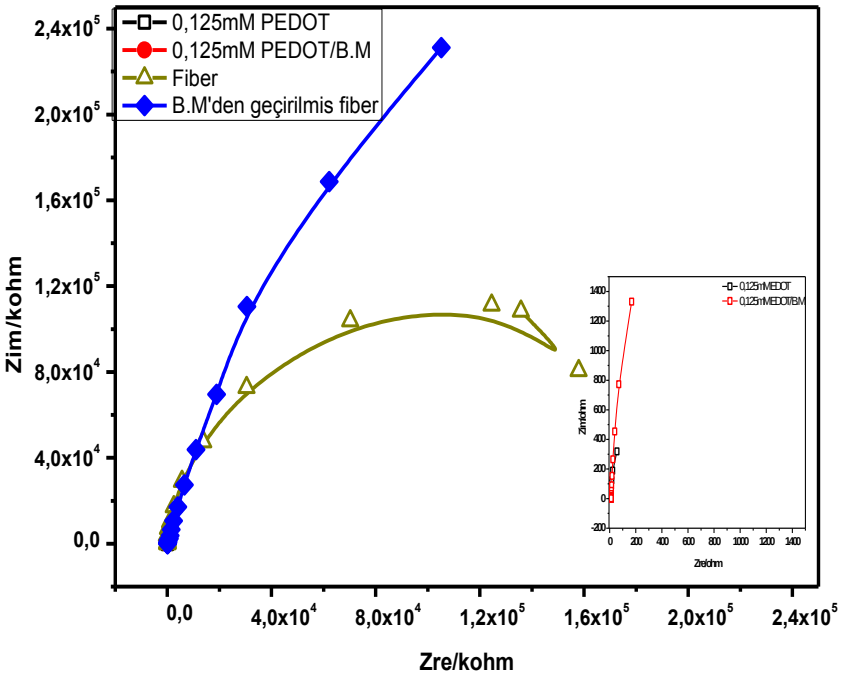
3.1.5. Elektrokimyasal polimerizasyon yöntemiyle PEDOT ve PEDOT-BM kaplanmış fiberlerin kaplanmamış fiberlerle elektrokimyasal empedans spektroskopisi karşılaştırması

Matris ve karbon elyaflarla kompozit oluşturma işleminde kompozitin dayanımı karbon elyafların morfolojisine büyük ölçüde bağlıdır. Elektrokimyasal olarak boyutlandırma işleminde polimerle kaplanan karbon fiberlerin morfolojisi değişmektedir. Karbon fiber elektrokimyasal olarak kaplanmış ve bu kaplamanın karbon fibere kapasitiflik özelliği kazandırdığı ayrıca yüzeyine pürüzlülük kattığı görülmektedir.

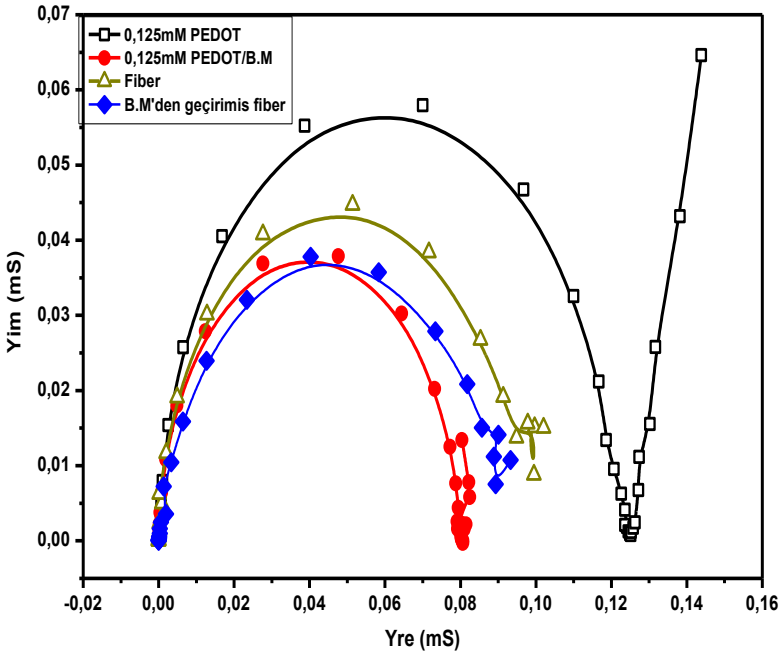
0,125 mM EDOT ve %0,18 boyutlandırıcı madde 0,1M $NaClO_4$/ACN çözeltisinde 50mV/s tarama hızında 5 döngü olacak şekilde kaplama yapılmıştır.



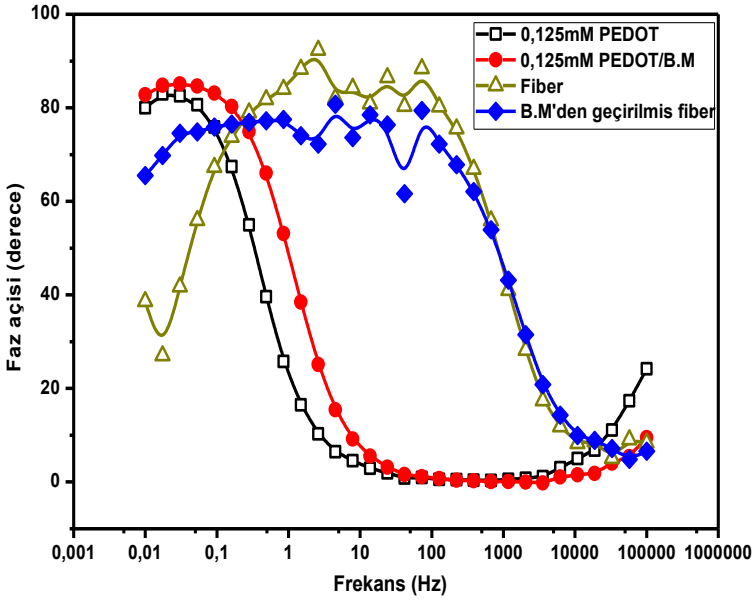
a. Bode-Magnitude grafiği



b. Nyquist grafiği



c. Admitans grafiği



d. Faz açısı grafiği

Şekil 3.16: Empedans Kıyaslama Grafiği (Polimer Kaplanmış ve Kaplanmamış Karbon Fiberler).

Boyutlandırma maddesi(Epoksi) ile işlem görmüş ve işleme tabi tutulmamış karbon fiberler arasındaki kapasitans kıyaslamasını görmek için elde edilen empedans verileri Şekil 3.16 de verilmektedir.

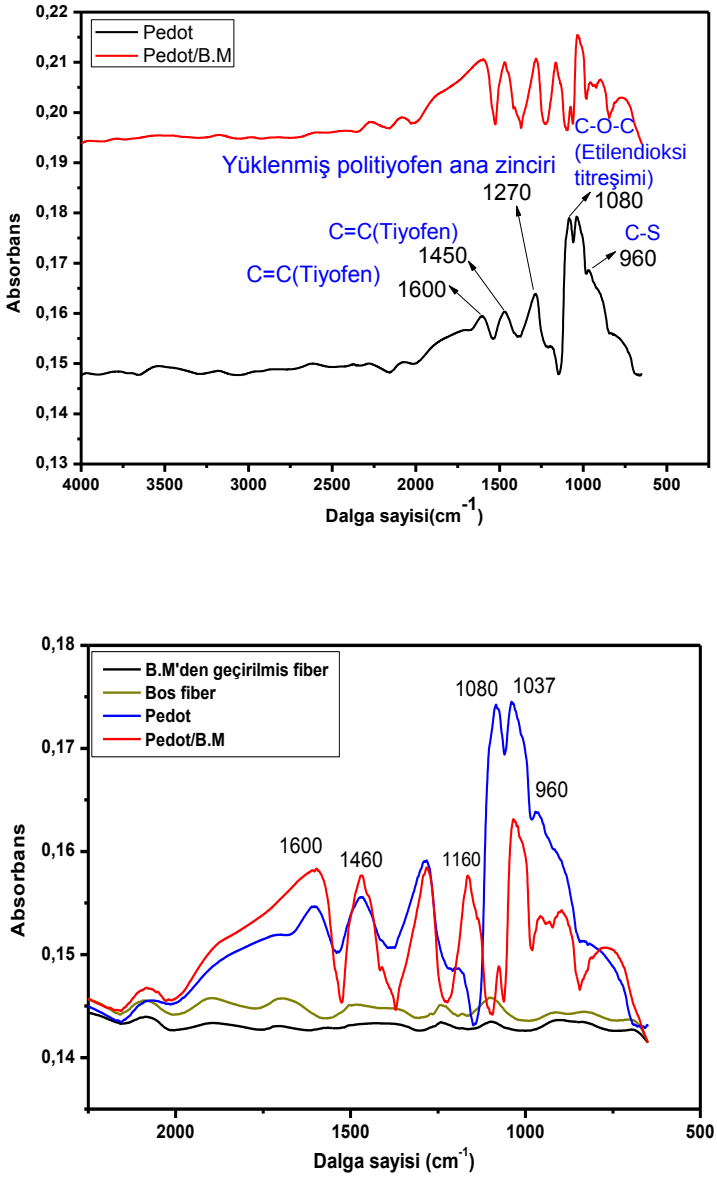
Bode magnitut grafinden elde edilen Cdl değerleri PEDOT ile yapılan kaplama için 0,1 mF, PEDOT+BM için 0,047 mF, kaplanmamış fiber için $0{,}01.10^{-3}$ mF ve boyutlandırıcı maddeden geçirilmiş fiber için 0,17 mF'dır. PEDOT ve PEDOT+BM ile elde edilen kaplamaların kapasitans değerleri kaplanmamış ve boyutlandırıcı maddeden geçirilen fibere göre daha yüksektir.

Admitans grafiğinde maksimum değerler okunarak iletkenlik değerlerine bakıldığında PEDOT kaplı karbon fiber için 0,056 mS, kaplı olmayan çıplak fiber için 0,043 mS, PEDOT+B.M ile kaplanan karbon fiberin ve boyutlandırıcı maddeden geçirilmiş fiberin iletkenliği 0,038 mS'tir. Boyutlandırıcı maddenin yalıtkan olmasından dolayı, B.M ile işlem görmüş fiberlerin iletkenliği düşük çıkmıştır.

Faz farkını faz açısı cinsinden veren Bode faz açısı grafiğine göre PEDOT ve PEDOT+B.M ile kaplanmış fiberler düşük frekansta (0,01-10 Hz) kapasitif davranış gösterirken, kaplanmamış ve boyutlandırıcı maddeden geçirilmiş fiberler orta frekansta (10-1000 Hz) kapasitif özellik göstermiştir.

3.1.6. FTIR-ATR spektrumları

EDOT ve EDOT-boyutlandırıcı maddenin $NaClO_4$/ACN elektrolitik çözeltisinde elektrokimyasal polimerizasyon ile kaplanmış karbon fiberlerin ve kaplanmamış fiberlerin FTIR-ATR Spektrumları incelenmiştir.



Şekil 3.17: Elektrokimyasal polimerizasyon yöntemi ile kaplanmış fiberlerin kaplanmamış karbon fiberler ile yapısal olarak kıyaslandığı FTIR-ATR spektrumu.

Elektrokimyasal polimerizasyon yöntemiyle elde edilen kaplamaların yapısal yüzey karakterizasyonu için FTIR-ATR analizi yapılmıştır.

FTIR-ATR spektrumlarına göre tiyofen halkasına ait C-C, C=C bağlarına ait titreşim piki 1519 cm^{-1} dalga sayısında [2] ve 1336 cm^{-1} dalga sayısında [2],1339 cm^{-1} dalga sayısında [3], tiyofen halkalarının bir araya gelerek oluşturduğu konjuge bağları gösteren(quinoidal tiyofen halkası) pik 1362 cm^{-1} dalga sayısında [4] yüklenen politiyofen ana zincirine ait pik 1260, 1150, 1110 cm^{-1} dalga boyunda[5], etilendioksi grubuna ait C-O-C titreşimi 1080 cm^{-1} dalga sayısında [6], 1089 cm^{-1} dalga sayısında [4], tiyofen halkasındaki C-S bağı 977, 833, 682 cm^{-1} dalga sayılarında [4], etilendioksi grubunun deformasyonunu gösteren pik 920 cm^{-1} dalga sayısında [2] görülmüştür.

PEDOT ve PEDOT/B.M kaplı fiberlerin spektrumlarına bakıldığında 1080 cm^{-1}'deki etilen dioksi titreşim pikinde azalma olmuştur.

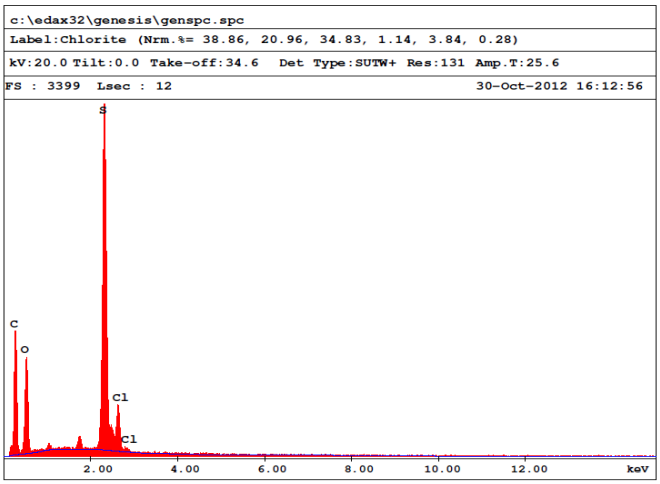
3.1.7. EDX sonuçları

Farklı konsantrasyonlarda kullanılan EDOT monomeri $NaClO_4$/ACN elektrolitik çözeltisinde %0,18 boyutlandırıcı maddenin kullanıldığı ve kullanılmadığı ortamlarda elektrokimyasal polimerizasyon gerçekleştirilmiştir. Tek karbon fiber mikro elektrot kullanılarak yapılan bu kaplamaların elementel analizi için EDX kullanılmıştır.

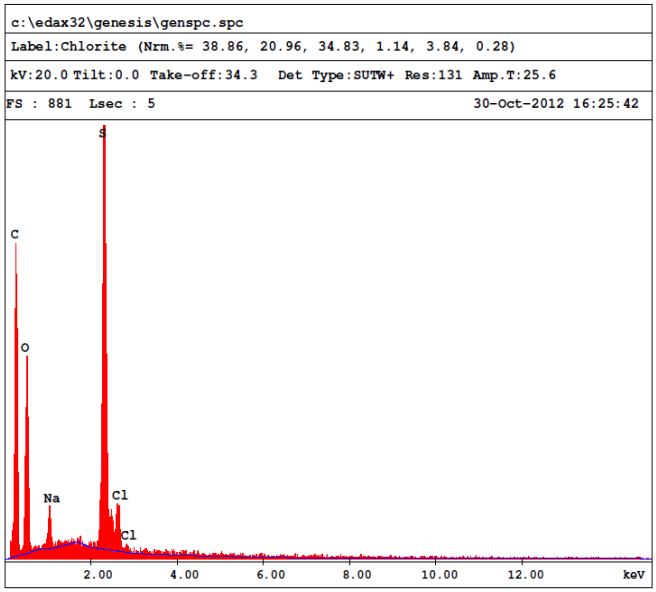
Çizelge 3.1: Elde edilen kaplamaların EDX sonuçları.

Element	2.5mM		5mM		10mM	
	PEDOT	PEDOT-B.M	PEDOT	PEDOT-B.M	PEDOT	PEDOT-B.M
C	59.69	63.85	58.85	58.61	60.96	61.65
O	20.54	21.29	19.57	18.16	22.29	18.13
S	17.01	11.70	19.21	19.08	14.69	17.29
Cl	2.76	1.64	2.37	3.39	2.06	2.40
Na	-	1.53	-	0.76	-	0.53
C/S	3.5	5.45	3.06	3.07	4.15	3.56

B.M' nin yapıya ne kadar dâhil olduğunu anlayabilmek için EDX ölçümleri alınmıştır. Şekil 3.18 EDX spektrumlarını göstermektedir. Tablo 3.1 ise EDX den elde edilen rakamsal değerleri ve C/S oranını vermektedir. Bu değerlere göre, C/S oranı monomerin düşük konsantrasyon koşulunda elektrolit ortamında B.M ortamda yokken 3.5 iken; B.M varlığında bu değer 5.45 değerine yükselmektedir. Konsantrasyon arttıkça bu etki kendini göstermemektedir. Bu etkinin sebebi, B.M' nin polimer oluşumu sırasında yapıya katılımı olduğu düşünülmektedir.



a. 2,5m M EDOT kaplanmış karbon fiberin EDX spektrumu



b. 2.5m M EDOT-%0,18 B.M ile kaplanmış karbon fiberin EDX spektrumu.

Şekil 3.18: a) PEDOT b) PEDOT-B.M ile kaplanan karbon fiberlerin EDX sonuçları.

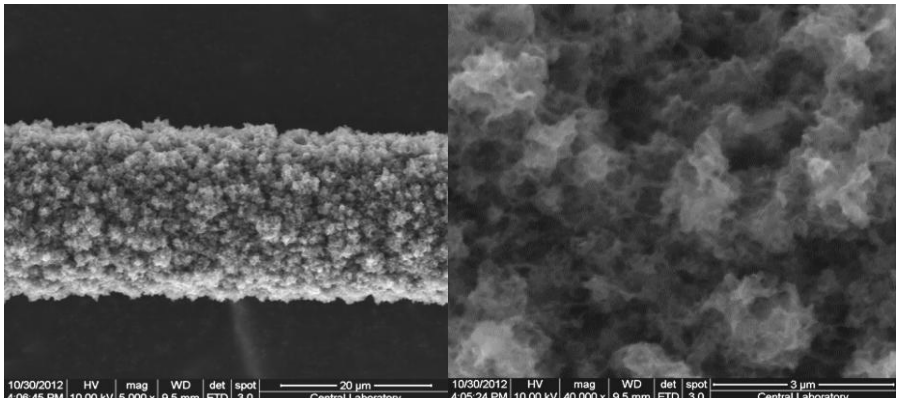
Şekil 3.18a PEDOT ile kaplanan karbon fiberin EDX spektrumunu göstermektedir. C, O ve S elementi EDOT monomerinde bulunmaktadır. Klor elementi ise $NaClO_4$ elektrolitinden dolayı görülmektedir. Şekil 3.18b PEDOT-B.M ile kaplanmış fiberde ise C ve O spektrumları hem PEDOT hemde boyutlandırıcı maddeden dolayı görülmektedir. Kükürt ise yalnızca PEDOT'ta bulunur. Na ve CI spektrumları elektrolittin elektropolimerizasyon sırasında yapıya girdiğini göstermektedir.

3.1.8. Morfolojik karakterizasyon

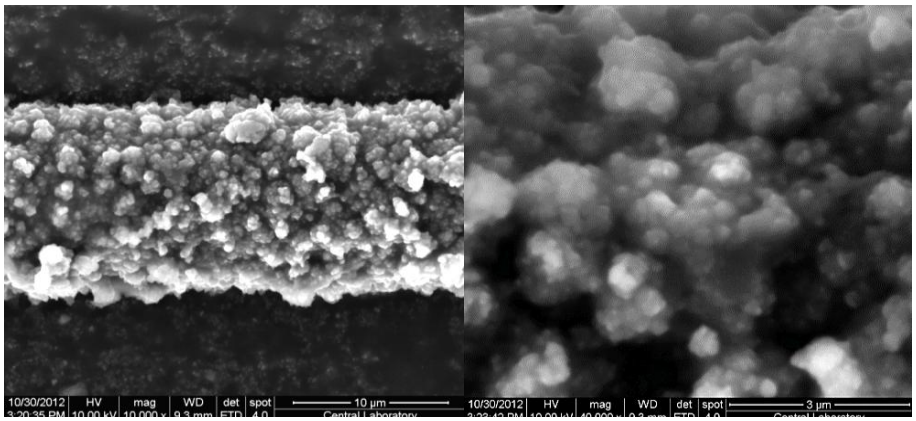
Sem görüntüleri

Elde edilen kaplamaların ve kalınlık ölçümlerinin belirtildiği SEM görüntüleri Şekil 3.19 ve 3.20'de verilmektedir. PEDOT ve PEDOT/B.M kaplı fiber ile kaplanmamış fiberin SEM görüntüleride Şekil 20'de verilmektedir.

Buna göre Şekil 3.19 a, 2.5mM EDOT çözeltisinden elde edilen PEDOT kaplamalarının SEM görüntülerini içermektedir. Şekil 3.19 b ise aynı çözeltide B.M varlığında yapılan kaplamanın görüntülerini vermektedir.

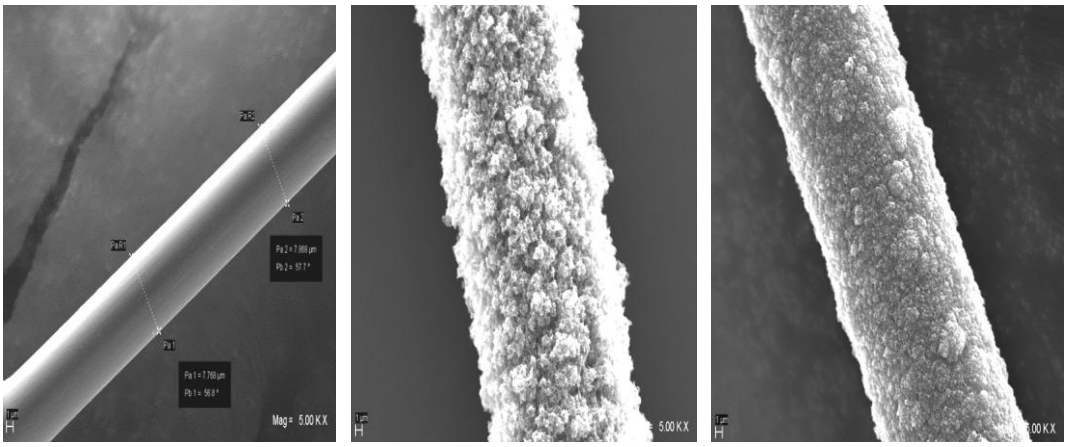


a. B.M yokken



b. B.M varlığında

Şekil 3.19: 2.5mM EDOT çözeltisinden elde edilen PEDOT kaplı tek karbon fiberin SEM görüntüleri.



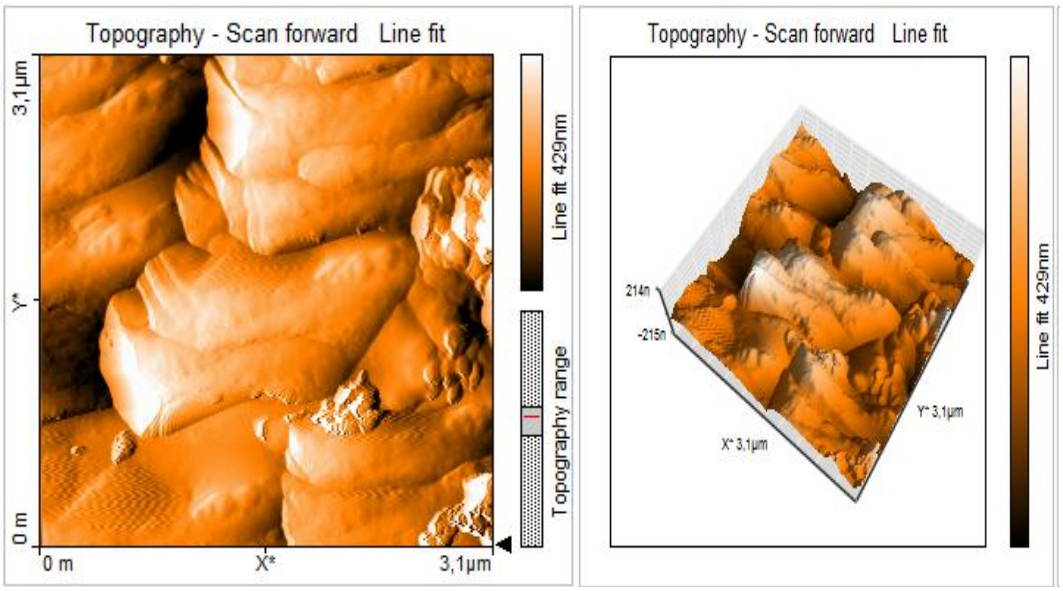
a. Kaplanmamış karbon fiber b. PEDOT/KF c. PEDOT/B.M/KF

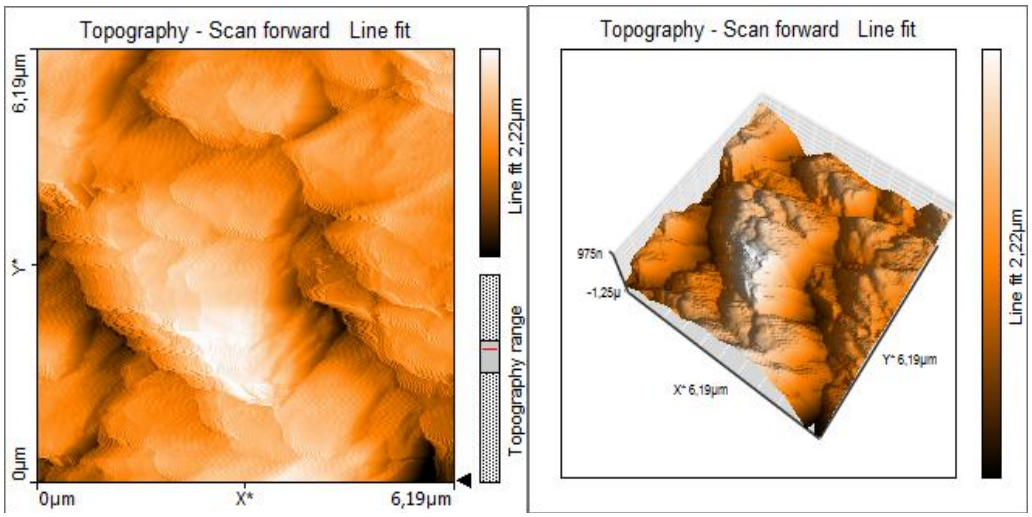
Şekil 3.20: 0.25mM EDOT içeren çözeltiden tek karbon fiber ile elde edilen PEDOT kaplamalar.

PEDOT ile yapılan kaplamalarda gözenekli film oluşurken boyutlandırıcı maddenin bulunduğu ortamda yapılan kaplamalarda gözenekler azalmaktadır. Düşük monomer konsantrasyonların B.M içeren kaplamalarda B.M nin varlığının daha istifli bir yapı oluşuma neden olduğu SEM görüntülerinden gözlenebilmektedir. Ancak bu yüksek konsantrasyonlar için geçerli olmamaktadır.

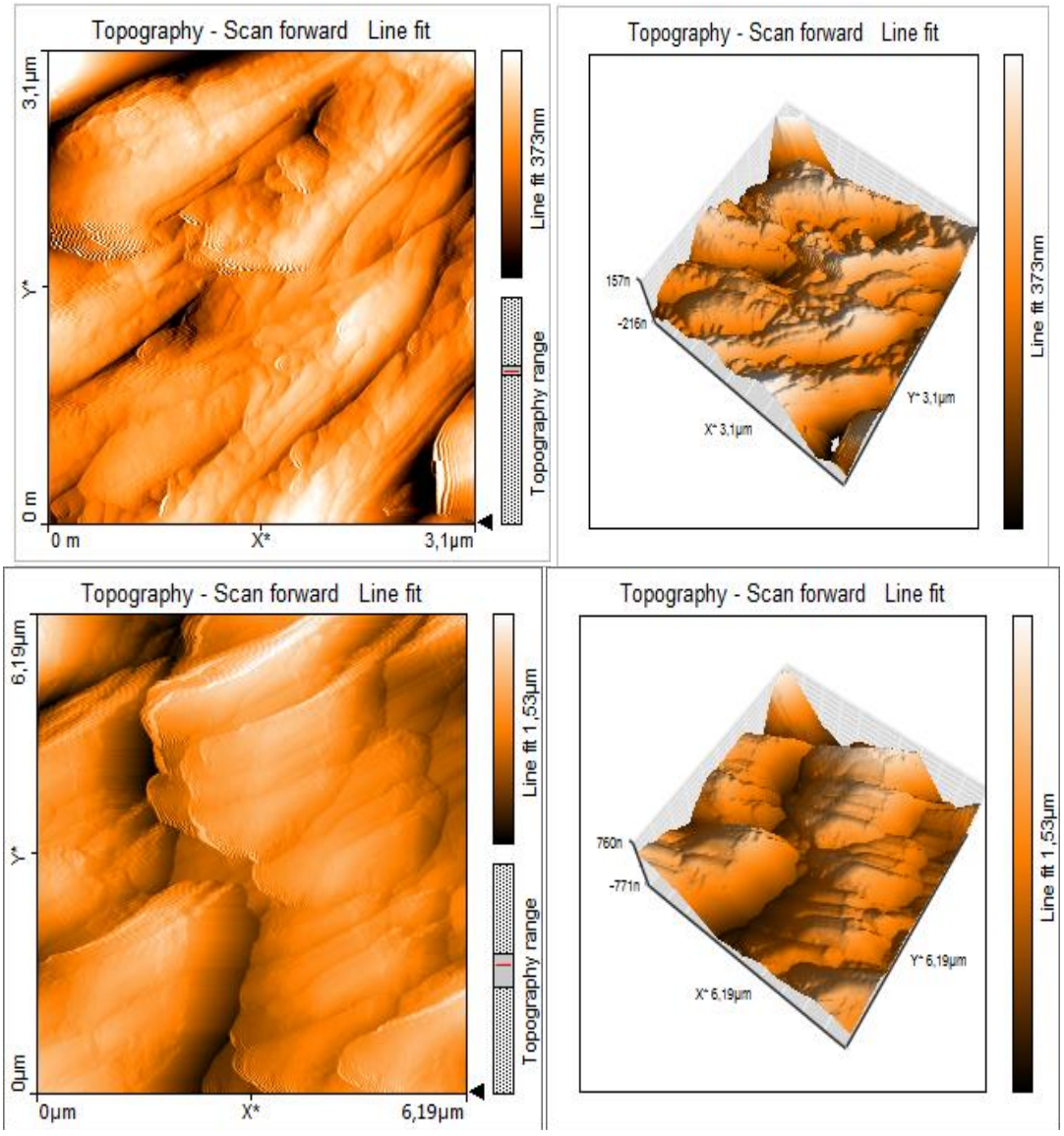
AFM görüntüleri

Yüzeyin topografik incelenmesi AFM ile yapılmıştır. Boyutlandırıcı madde bulunan ve bulunmayan ortamda ito-pet üzerine kaplnan PEDOT'un AFM görüntüleri Şekil 3.21'de verilmektedir.





a.B.M yokken



b.B.M varlığında

Şekil 3.21: 5mM EDOT'ın elektropolimerizasyon yöntemi ile 0.1M $NaClO_4$/ACN içerisinde ITO-PET üzerinde elde edilen AFM görüntüleri.

Çizelge 3.2: B. M varlığında ve yokluğunda elde edilen kaplamaların yüzey pürüzlülük değerleri.

Alan(pm^2)	Yüzey pürüzlülük değeri (nm)	
	PEDOT	**PEDOT-B.M**
9,65	56,24	43,04
38,62	294,78	190,11

Tablo 3.2 ise AFM görüntülerinden elde edilen yüzey pürüzlülük değerleri verilmektedir. Buna göre B.M varlığında yapılan kaplamaların yüzeyi daha pürüzsüz, kaplamalar daha istifli ve kompakt bir hal almaktadır.

AFM görüntülerine göre PEDOT'un gözenekli yapısının boyutlandırıcı maddenin varlığında azaldığı görülmüştür.

3.2. EDOT/ p-TSP Kopolimerinin Elektrokimyasal Sentezi

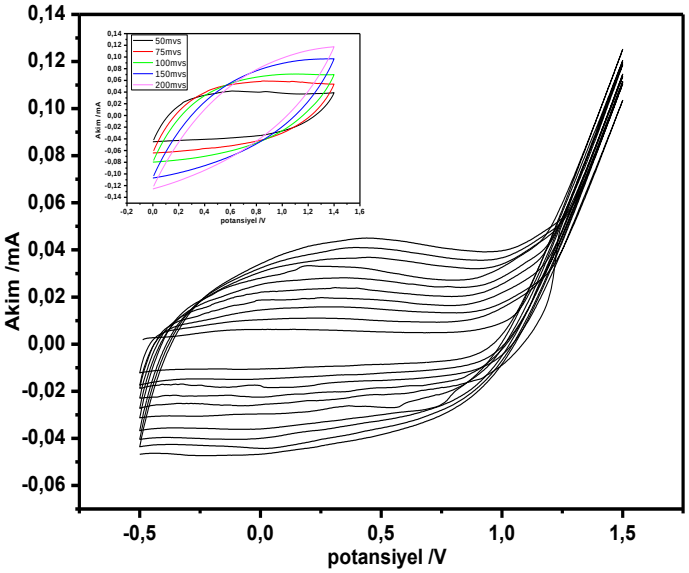
Döngülü voltametri tekniği ile tek karbon fiber üzerinde Pedot ve poli(Edot-ko-p-TSP) polimerleştirilmiştir. Tüm kaplamalar optimum koşul olarak belirlenen -0.5-1.5V aralığında 50 mv/s tarama hızı kullanılarak yapılmıştır. Çözücü karışımlarının dielektrik sabiti değerlerini hesaplamak için kullanılan eşitlik;

$$\varepsilon_m = \varepsilon_1 x_1 + \varepsilon_2 x_2 \qquad \textbf{(3.3)}$$

Burada ε_1 1. çözücünün dielektrik sabiti, x_1 aynı çözücünün hacim fraksiyonu, ε_2 2. çözücünün dielektrik sabiti ve x_2 2. çözücünün hacim fraksiyonu [91].

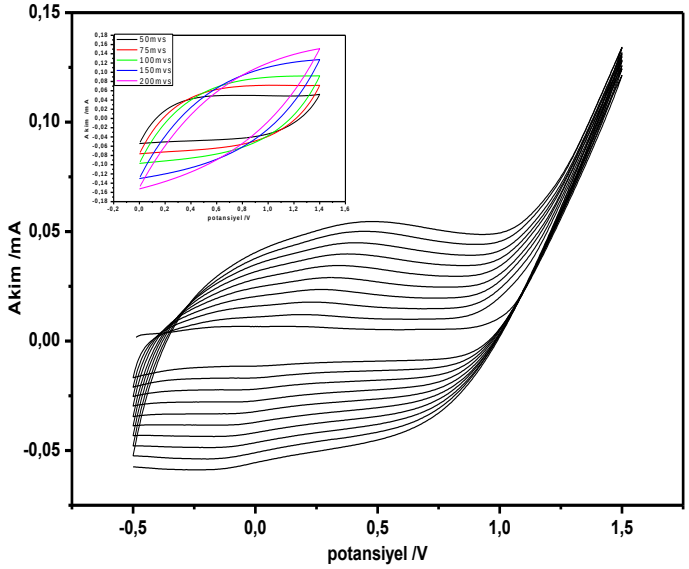
Çizelge 3.3: Çözücü ve çözücü karışımlarının dielektrik sabitleri.

ÇÖZÜCÜLER	ORAN	DİELEKTRİK SABİTİ (ε)
ACN	1	35.9
PC	1	64.9
THF	1	7.58
ACN-PC	1:4	59.1
ACN-PC	3:2	47.5
ACN-PC	4:1	41.7
ACN-PC	2-3	53.
PC-THF	4:1	53.44
ACN-THF	4:1	30.24



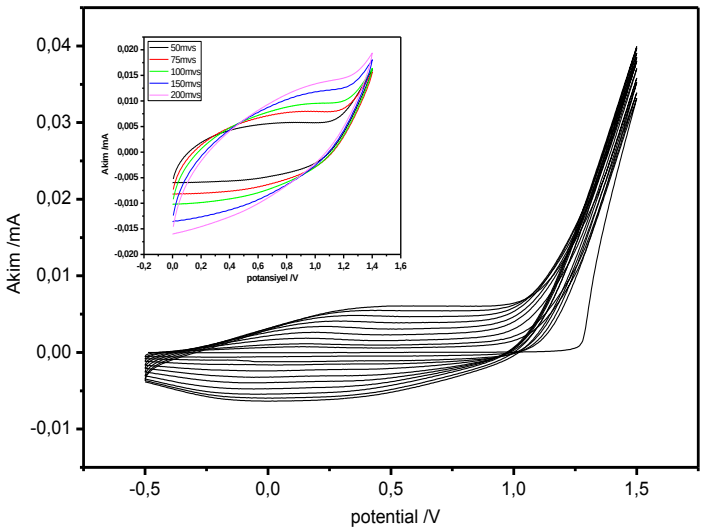
Şekil 3.22: 3,4-etilendioksitiyofenin 0,1 M $TBAPF_6$/ACN elektrolit çözeltisinde yapılan elektrokimyasal polimerizasyonu. İçteki grafik: 0,1 M $TBAPF_6$/ACN elektrolit çözeltisinde elektrokimyasal polimerizasyonu tamamlanmış 3,4-etilendioksitiyofenin monomersiz ortamdaki DV grafiği.

Şekil 3.22'ye göre asetonitril ortamında elde edilen PEDOT'un anodik akım değeri 0,043 mA'dir. Monomersiz ortamda farklı tarama hızlarında gerçekleştirilen döngülü voltamogram tarama hızının artırılması ile akımın artığını göstermektedir. Bu da oluşan filmin elektroaktif olduğunu gösterir.



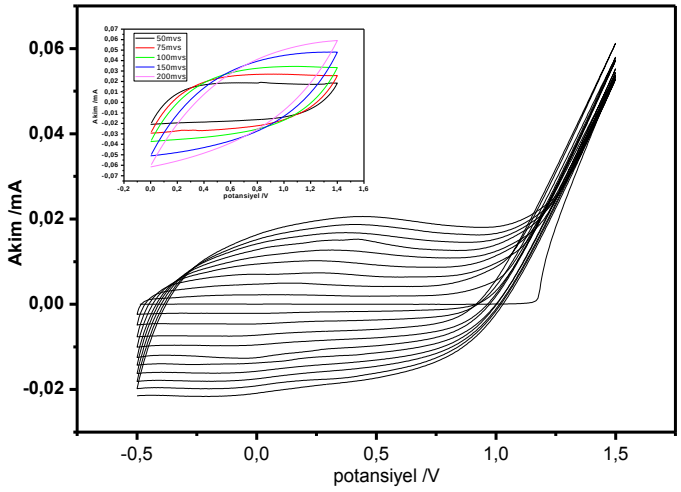
Şekil 3.23: 3,4-etilendioksitiyofenin 0,1 M $TBAPF_6$/PC elektrolit çözeltisinde elektrokimyasal polimerizasyonu. İçteki grafik: 0,1 M $TBAPF_6$/PC elektrolit çözeltisinde elektrokimyasal polimerizasyonu tamamlanmış 3,4-etilendioksitiyofenin monomersiz ortamda farklı tarama hızları uygulanarak elde edilen oksidasyon ve redüksiyon pikleri.

Şekil 3.23 PEDOT'ın propilen karbonat ortamında elektropolimerizasyonu sonucu anodik akım pikini 0,053 mA göstermektedir. Monomersiz ortamda elde edilen voltamogram filmin redoks aktif olduğunu göstermektedir.



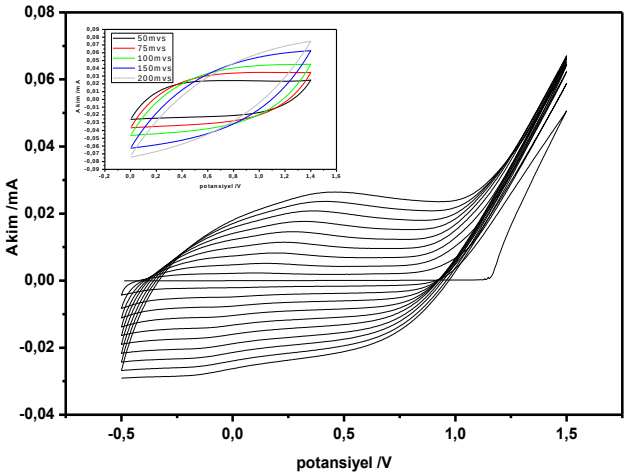
Şekil 3.24: 3,4-etilendioksitiyofenin 0,1 M $TBAPF_6$/THF elektrolit çözeltisinde elektrokimyasal polimerizasyonu. İçteki grafik: Monomersiz 0,1 M $TBAPF_6$/THF elektrolit çözeltisinde pedot kaplı fiberin farklı tarama hızlarındaki voltamogramı.

Şekil 3.24 THF ortamında EDOT'ın elektropolimerizasyonunu göstermektedir. Artan döngü sayısı ile akımda artmakta karbon fiber üzerinde elektroaktif film oluşmaktadır. Filmin yükseltgenme indirgenme pikleri monomersiz elektrolit çözeltisinde farklı tarama hızlarında gerçekleştirilmiştir.



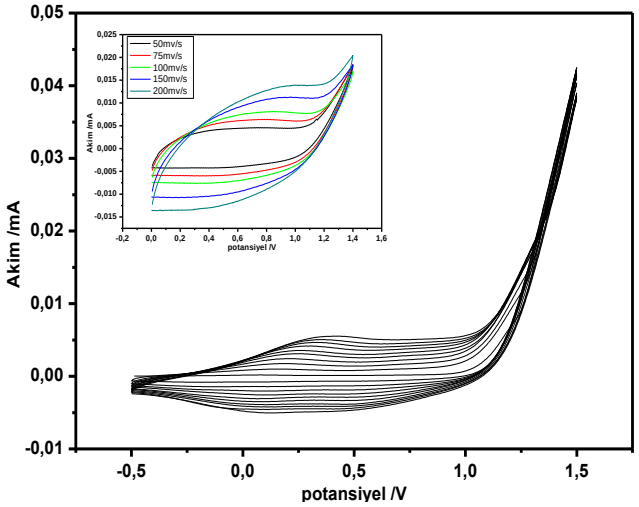
Şekil 3.25: Poli(3,4-etilendioksitiyofen-ko-p-Tolisülfonilpirol) 0,1 M $TBAPF_6$/ACN elektrolit çözeltisinde yapılan elektrokimyasal polimerizasyonu.İçteki grafik: 0,1 M $TBAPF_6$/ACN elektrolit çözeltisinde elektrokimyasal polimerizasyonu tamamlanmış Poli(3,4-etilendioksitiyofen-ko-p-Tolisülfonilpirol) kopolimerinin monomersiz ortamda farklı tarama hızları uygulanarak elde edilen oksidasyon ve redüksiyon pikleri.

Asetonitril ortamında elde edilen kopolimerin anodik akım değeri 0,02 mA olup artan sayısı ile akım artmaktadır. Asetonitril ortamında elde edilen kopolimer kaplı karbon fiber monomer içermeyen elektrolitik çözeltide farklı tarama hızlarında incelenmiştir.



Şekil 3.26: Poli(3,4-etilendioksitiyofen-ko-p-tolisülfonilpirol) kopolimerinin 0,1 M $TBAPF_6$/PC elektrolit çözeltisinde yapılan elektrokimyasal polimerizasyonu. İçteki grafik: kopolimer kaplı karbon fiberin monomersiz 0,1 M $TBAPF_6$/PC elektrolit çözeltisinde farklı tarama hızlarında ki döngülü voltamogramı.

Şekil 3.26 kopolimerin propilen karbonat çözücüsü varlığında döngülü voltametri tekniği ile elektropolimerizasyonunu göstermektedir. Anodik akım değeri 0,023 mA'dir. 20 döngü sonrası elde edilen kopolimer kaplı karbon fiberin yükseltgenme indirgenme pikleri monomersiz ortamda 0,1 M $TBAPF_6$/PC çözeltisinde incelenmiştir.



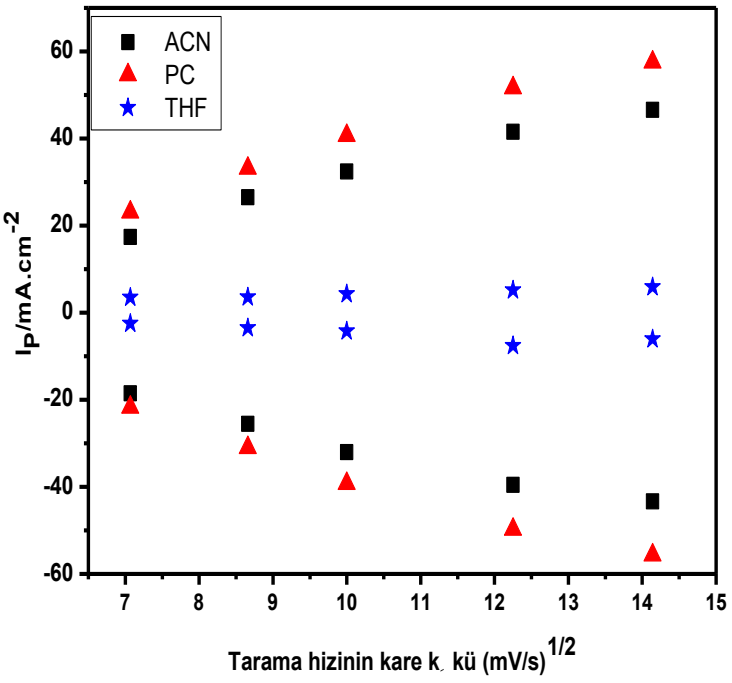
Şekil 3.27: Poli(3,4-etilendioksitiyofen-ko-p-tolisülfonilpirol) kopolimerinin 0,1 M $TBAPF_6$/THF elektrolit çözeltisinde yapılan elektrokimyasal polimerizasyonu. İçteki grafik: 0,1 M $TBAPF_6$/THF elektrolit çözeltisinde elektrokimyasal polimerizasyonu tamamlanmış Poli(3,4-etilendioksitiyofen-ko-p-Tolisülfonilpirol) kopolimerinin

monomersiz ortamda farklı tarama hızları uygulanarak elde edilen oksidasyon ve redüksiyon pikleri.

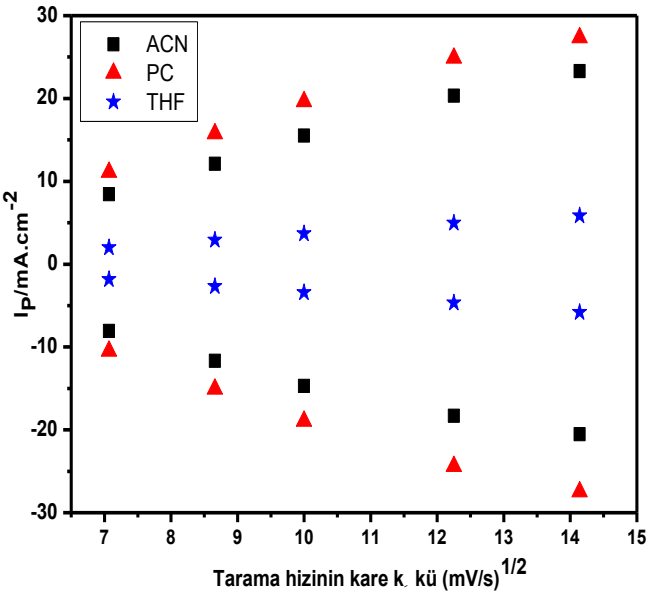
Şekil 3.27 $TBAPF_6$/THF elektrolitik çözeltisinde 3,4-etilendioksitiyofen ve p-tolisülfonilpirolün elektrokimyasal polimerizasyonunu gösteren döngülü voltamogramdır. Kopolimer ile kaplanan tek karbon fiber monomer içermeyen elektrolitik ortamda farklı tarama hızları uygulanarak oksidasyon redüksiyon davranışı incelenmiştir.

$TBAPF_6$/THF elektrolitik çözeltisinde kopolimerin 20. döngüdeki anodik akım piki 0,005 mA'dir.

Üç farklı (ACN, PC, THF) dielektrik sabitine sahip çözücü ortamlarında elde edilen PEDOT'un anodik akım değerinin en yüksek propilen karbonatta en düşük değerinin ise tetrahidrofuranda çıktığı görülmüştür. Bu ortamlarda elde edilen poli(3,4-etilendioksitiyofen-ko-p-tolisülfonilpirol) kopolimeri içinde en yüksek akım değeri PC ortamında en düşük değerin ise THF ortamında olduğu görülmüştür. PEDOT ve kopolimer karşılaştırıldığında PC ortamında PEDOT için anodik akım değerinin 0,053 mA kopolimer için ise 0,023 mA olduğu görülmüştür. p-TSP'nin yapıya girmesi ile akım düşmüştür. Self dopant olan p-tolilsülfonilpirol'ün bu etkisi ACN ve THF ortamları içinde aynıdır.



a. PEDOT



b. Kopolimer

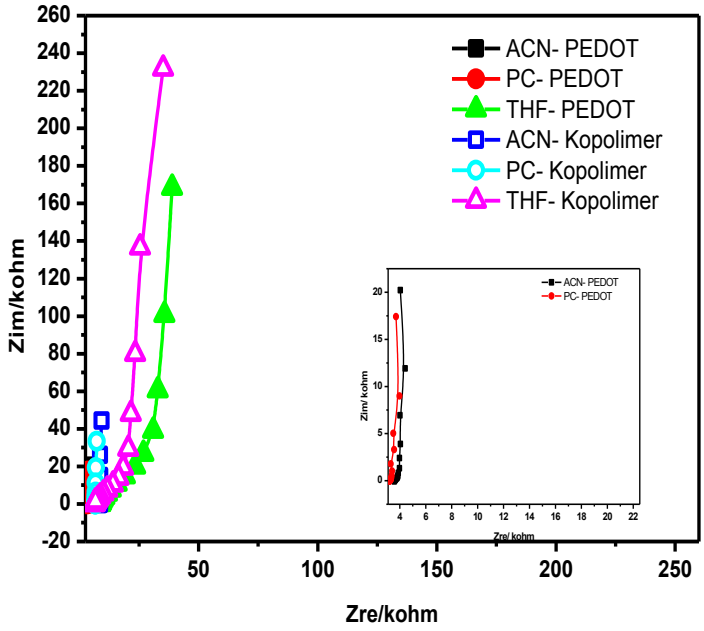
Şekil 3.28: PEDOT ve kopolimer kaplı karbon fiberlerin monomersiz ortamdaki döngülü voltamogram sonucu yükseltgenme-indirgenme akım değerlerinin tarama hızının kare kökü ile ilişkisi.

PEDOT ve kopolimer için yükseltgenme-indirgenme akım değerlerinin tarama hızının kare kökü ile doğru orantılı olması sistemin difüzyon kontrollü olduğunu göstermektedir. Bu da elektropolimerizasyon esnasında iyon transfer hızının elektron transfer hızından düşük olmasından dolayıdır.

Anodik akım yoğunluk değerleri PEDOT ve kopolimer için propilen karbonat çözeltisi içinde en yüksek tetrahidrofuran ortamında en düşük çıkmıştır. Propilen karbonatın dielektrik sabiti (64.9, 20°C' de), asetonitrilin dielektrik sabitinden (37.9, 20°C' de) ve tetrahidrofuranın dielektrik sabitinden (7.5, 20°C' de) daha yüksektir. Bu nedenle çözelti dielektrik sabitinin yüksek olması PEDOT ve kopolimer için uygundur.

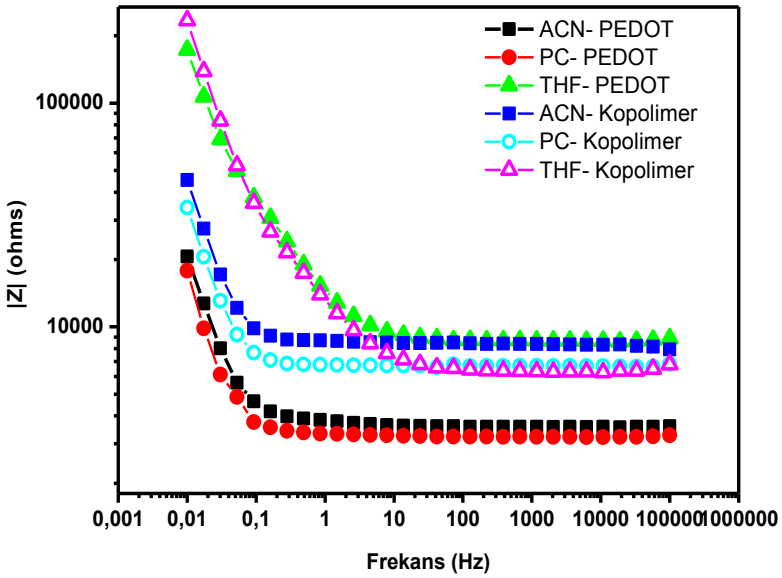
3.2.1. Poli(3,4-etilendioksitiyofen) ve poli(3,4-etilendioksitiyofen-ko-p-tolil sülfonil pirol) kaplanmış fiberlerin elektrokimyasal empedans spektroskopisi

PEDOT ve Poli(EDOT-ko-p-TSP) farklı elektrolitik çözeltilerde elektrokimyasal polimerizasyon tekniği ile sentezlenmiştir. Elde edilen PEDOT ve kopolimer kaplı karbon fiberler monomer içermeyen elektrolitik ortamda EIS incelenmiştir.

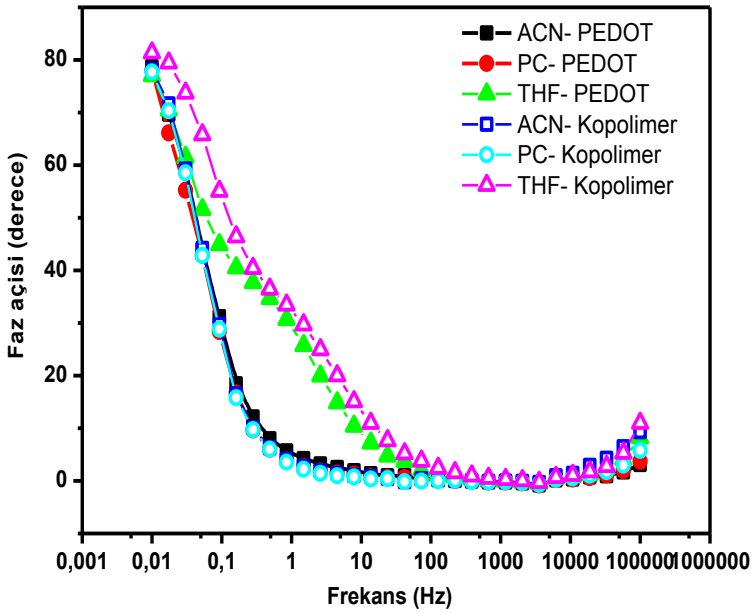


Şekil 3.29: Nyquist grafiği.

Asetonitril ve propilen karbonat ortamında elde edilen PEDOT'un empedans değerleri diğerlerine göre oldukça düşük olduğu için içteki grafikte gösterilmiştir. Nyquist grafiğinden elde edilen Clf değerleri Çizelge 3.4'te verilmiştir.



Şekil 3.30: Bode magnitut grafiği.



Şekil 3.31: PEDOT ve kopolimerin bode faz açısı grafiği.

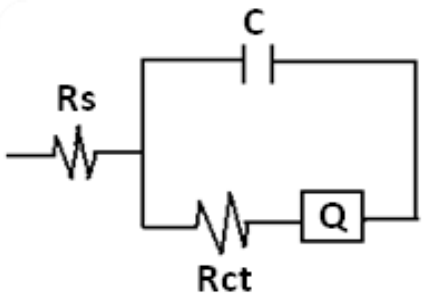
Çizelge 3.4: Farklı çözücü ortamlarında elde edilen kaplamaların C_{lf} ve C_{dl} değerleri.

Kapasitans	**ACN**		**PC**		**THF**	
	PEDOT	Kopolimer	PEDOT	Kopolimer	PEDOT	Kopolimer
C_{lf} (mF)	0.787	0.359	0.915	0.478	0.094	0.068
C_{dl} (mF)	0.254	0.114	0.307	0.148	0.068	0.071

Poli (3,4-etilendioksitiyofen-ko-p-tolil sülfonil pirol) için elde edilen C_{lf} ve C_{dl} değerleri koyu renk ile verilmiştir. PEDOT ve poli(3,4-etilendioksitiyofen-ko-p-tolil sülfonilpirol) kopolimeri en yüksek spesifik kapasitans ve çift tabaka kapasitansı $TBAPF_6$/PC ortamında polimerleştirilmesi ile vermiştir. p-Tolil sülfonil pirol monomerinin ortamda bulunması C_{lf} ve C_{dl} değerlerinin değişmesine neden olmuştur. ACN ve PC çözücülerinin kullanıldığı elektrolit çözeltilerinde p-TSP'nin bulunması elde edilen polimerin kapasitifliğini azaltmıştır.

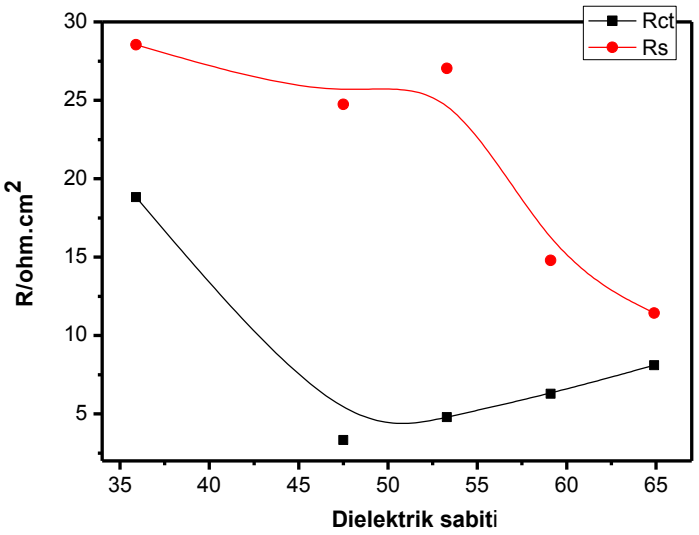
3.2.2. Eşdeğer devre modellemesi

PEDOT ve Poli(EDOT-ko-p-TSP) farklı dielektrik sabitine sahip çözücülerin kullanıldığı elektrolitik çözeltilerde elektrokimyasal polimerizasyon tekniği ile sentezlenmiştir. İletken polimer kaplı elektrotların elektrokimyasal parametreleri ZsimpWin programı ile değerlendirilmiştir. Deneysel işlemler sonucunda elde edilen veriler ile elektriksel devre modellerinin daha önceden hesaplanmış sonuçları karşılaştırılmıştır. Bu karşılaştırmalardan elde edilen $\chi 2$ (Chi Squared) değeri 10^{-4}'e eşit veya daha küçük ise devrenin deney sonuçlarına uyduğunu ifade etmektedir. $\chi 2$ değeri ise karelerin toplamından geriye kalan fonksiyon olarak ifade edilir.



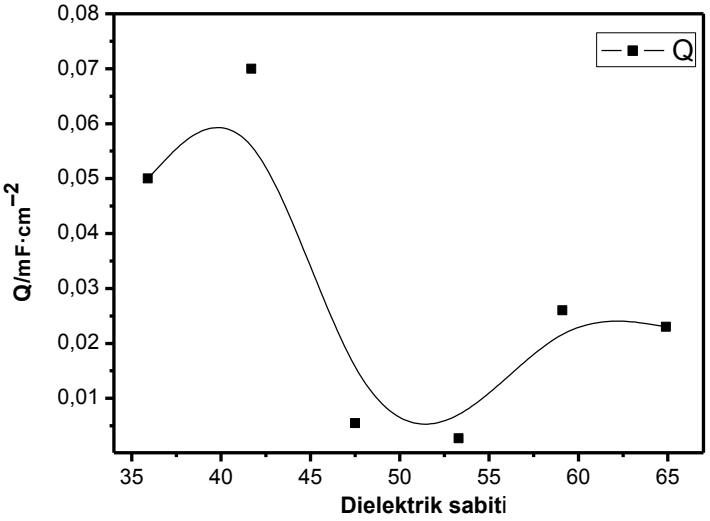
Şekil 3.32: Karşılaştırma için kullanılan elektriksel devre modeli.

Şekil 3.32'de deneysel sonuçların karşılaştırıldığı elektriksel devre yer almaktadır. Bu devrede yer alan R_S polimerin ve çözeltinin meydana getirdiği toplam dirençtir. R_{ct} ise yük transferinin oluşturduğu dirence karşılık gelmektedir. C çift tabaka kapasitansı, Q filmin kapasitansıdır.



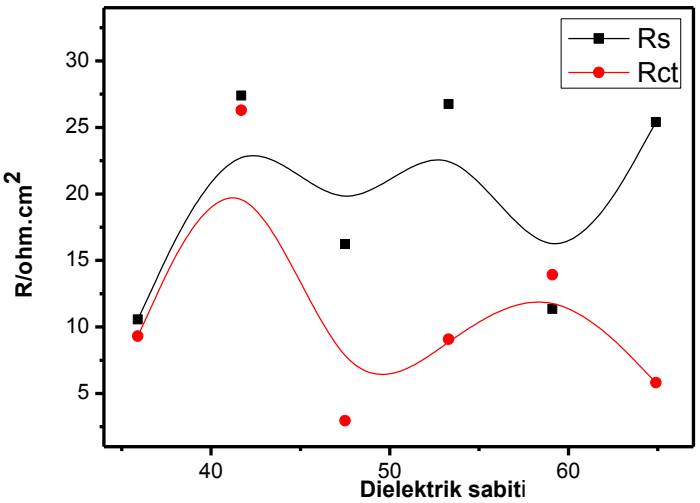
Şekil 3.33: Rs ve Rct dirençlerinin kopolimerin elde edildiği farklı ortamların dielektrik sabitine karşı grafiği.

Kopolimer filminin elde edildiği farklı çözücü dielektrik sabitine karşı eşdeğer devre modellemesi sonucu elde edilen çözelti ve yük transfer direncinin grafiği Şekil 3.33'de verilmiştir. Çözelti direnci, çözücü dielektrik sabiti 35.9'dan 47.5'e artırıldığında azalmakta, 47.5'den 64.9'a çıktığında ise artmaktadır. Yük transfer direnci ise çözücü dielektrik sabitinin artması ile azalmaktadır.



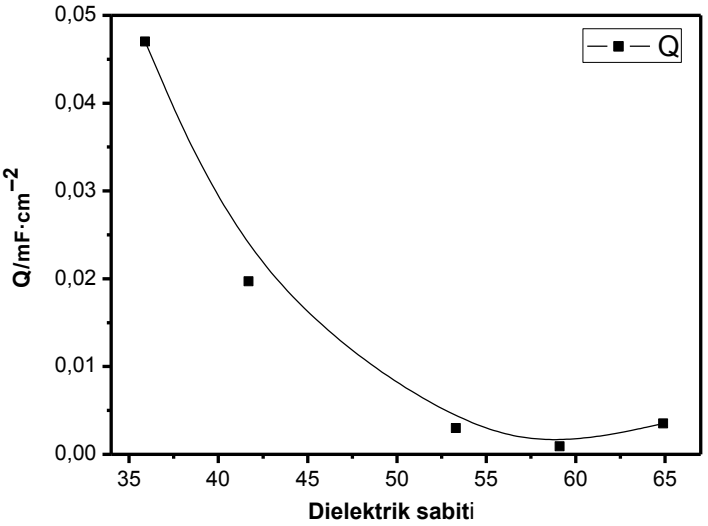
Şekil 3.34: Kopolimer film kapasitansının farklı çözücü dielektrik sabitine karşı grafiği.

Şekil 3.34'de Kopolimer filminin kapasitans değeri elektropolimerizasyon ortamında kullanılan farklı çözücü dielektrik sabitlerine karşı garfiğe geçirilmiştir. Filmin kapasitansı, çözücü dielektrik sabiti 35.9'dan 47.5'e artırıldığında azalmakta, 47.5'den 64.9'a çıktığında ise küçük bir artış göstermektedir.



Şekil 3.35: R_s ve R_{ct} dirençlerinin PEDOT'un elde edildiği farklı ortamların dielektrik sabitine karşı grafiği.

PEDOT'un farklı çözücü dielektrik sabitine sahip elektrolitik çözeltilerde elektropolimerizasyonu sonucu elde edilen elektriksel sonuçlar eşdeğer devre modellemesi ile incelenmiştir. Eşdeğer devre modellemesinden elde edile çözelti ve yük transfer direncinin çözücü dielektrik sabitine karşı grafiği Şekil 3.35'de verilmektedir. Çözücü dielektrik sabiti 35.9'dan 64.9'a kadar artırıldığında yük transfer direnci azalırken çözelti direnci artmaktadır.



Şekil 3.36: PEDOT film kapasitansının farklı çözücü dielektrik sabitine karşı grafiği.

Şekil 3.36 PEDOT filminin kapasitans değeri çözücü dielektrik sabitinin artması ile azaldığı görülmektedir. Film kapasitansı dielektrik sabiti 35.9 olan asetonitril ortamında en yüksek, dielektrik sabiti 64,9 olan propilen karbonat ortamında en düşük değeri vermektedir.

Çizelge 3.5: Farklı çözücü dielektrik sabitine sahip çözelti içerisinde elde edilen kopolimer kaplı karbon fiber elektrodun Şekil 3.33' te yer alan devreye göre hesaplanmış parametre değerleri.

Element	**ε:35.9**	**ε:41.7**	**ε:47.5**	**ε:53.3**	**ε:59.1**	**ε:64.9**
R_S [$\Omega \cdot cm^2$]	28,54	3,504E-6	24,74	27,04	14,79	11,43
C [$mF \cdot cm^{-2}$]	5,03E-5	8,03E-6	5,60E-1	2,93E-1	5,125E-3	6,8E-5
R [$\Omega \cdot cm^2$]	18,82	22,14	3,32	4,79	6,28	8,10
$Q/Y0$ [$\mu S \cdot s^{-n} \cdot cm^{-2}$]	0,05	0,07	5,5E-3	2,73E-3	0,026	0,023

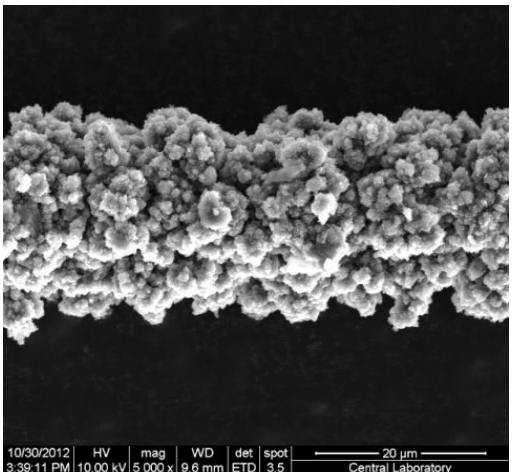
n	0,8098	0,9747	0,9574	0,9476	0,9575	0,9485
Chi Squred, $\chi 2$	1.098e-02	4.232e-04	1.615e-03	2.520e-03	1.320e-03	1.266e-03

Çizelge 3.6: Farklı çözücü dielektrik sabitine sahip çözelti içerisinde elde edilen PEDOT kaplı karbon fiber elektrodun Şekil 3.33' te yer alan devreye göre hesaplanmış parametre değerleri.

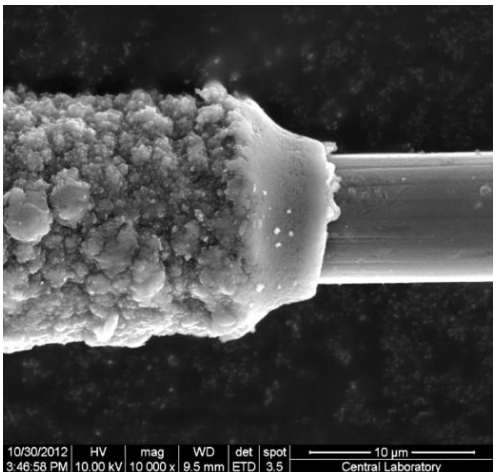
Element	**ε:35.9**	**ε:41.7**	**ε:47.5**	**ε:53.3**	**ε:59.1**	**ε:64.9**
R_S [Ω•cm^2]	10,57	27,4	16,228	26,76	11.35	25.4
C [mF·cm^{-2}]	0,00716	0,0062	0,2849	0,4474	0,00598	0,0034
R [Ω·cm^2]	9,314	26,3	2,95	9,068	13,932	5,808
Q/Y0 [μS·s^{-n}·cm^{-2}]	0,047	0,0197	8,865	0,0029	0,00088	0,0035
n	0,9547	0,8885	0,9629	0,9483	0,9529	0,9552
Chi Squred, $\chi 2$	2,942E-3	6,638E-3	1,617E-3	4,940E-3	9,351E-3	5,196E-3

3.2.3. Poli(3,4-etilendioksitiyofen-ko-p-tolil sülfonil pirol) kopolimerinin SEM görüntüleri

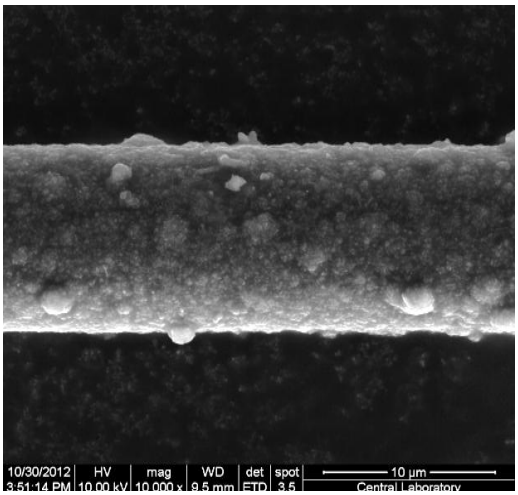
TKFME üzerinde farklı dielektrik sabitine sahip çözücülerin kullanılması ile polimerleştirilen poli(3,4-etilendioksitiyofen-ko-p-tolil sülfonil pirol) kopolimerinin sem görüntüleri Şekil 3.31'de verilmektedir.



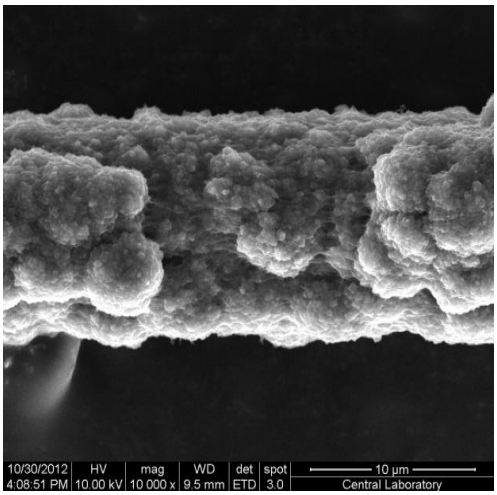
a. 0,1 M $TBAPF_6$ / ACN



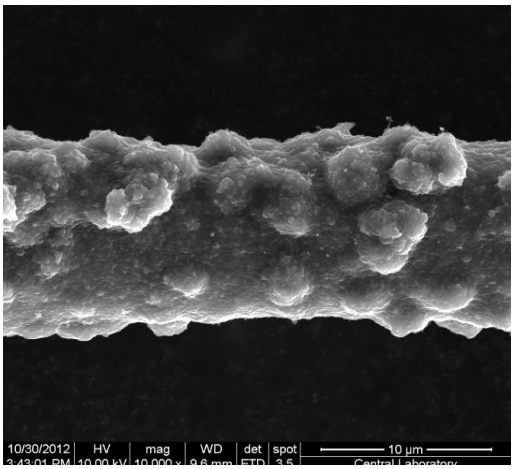
b. 0,1 M $TBAPF_6$ / ACN-PC(4:1)



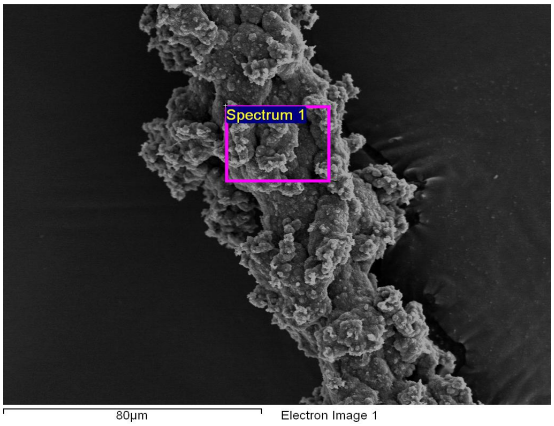
c. 0,1 M $TBAPF_6$ / ACN-PC(3:2)



d. 0,1 M $TBAPF_6$ / ACN-PC(1:4)



e. 0,1 M $TBAPF_6$ / PC



f. 0,1 M $TBAPF_6$ / ACN-THF(4:1)

Şekil 3.37: Farklı çözücü ve çözücü karışımları kullanılarak elde edilen poli(3,4-etilendioksitiyofen-ko-p-tolilsülfonilpirol) kaplı tek karbon fiberin SEM görüntüleri.

3.2.4. Poli(3,4-etilendioksitiyofen-ko-p-tolil sülfonil pirol) kopolimerinin EDX sonuçları

2 mM EDOT ve 40 mM p-TSP monomerlerinin tetrabütilamonyumhekzaflorofosfat elektroliti varlığın da PC, THF ve ACN çözücü/çözücü karışımları kullanılarak TKFME üzerinde elde poli(Edot-ko-p-TSP) kopolimerinin EDX elementel analiz sonuçları Tablo 3.5'de verilmiştir.

Çizelge 3.7: Farklı çözücü/çözücü karışımları varlığında elde edilen poli (edot-ko-ptsp) kopolimerinin EDX analizi sonucu elde edilen elementlerin ağırlıkça yüzdeleri.

Element	PC	ACN-PC (4:1)	PC-THF(4-1)	ACN-THF(4-1)
C	44.78	43.77	47.94	48.01
N	0.68	-	-	-
O	18.47	21.85	20.66	18.35
F	16.68	17.54	12.25	12.68
S	15.61	16.84	19.15	20.96

C ve O elementleri Edot ve p-TSP monomerlerin de bulunmaktadır. Kükürt elementi ise EDOT monomerinde bulunan bir elementtir. Azot p-TSP'nin yapısında bulunmaktadır. Flor elementi elektropolimerizasyon ortamında elektrolit olarak kullanılan tetra bütilhekzaflorofosfatın kopolimer oluşumu esnasında yapıya doplanmasından dolayı bulunmaktadır. Ayrıca ACN ortamında elde edilen kaplama %3.78 'lik safsızlık içermektedir. Bu sonuçlar kopolimerin $TBAPF_6$/PC ortamında elde edildiğini göstermektedir.

4. SONUÇ VE ÖNERİLER

Bu tez çalışması iki ana bölümden meydana gelmektedir. Birinci bölüm EDOT monomerinin farklı elektrolitik çözeltilerde elektrokimyasal polimerizasyonu ile EDOT'un boyutlandırıcı madde varlığında farklı elektrolitik çözeltilerde karbon fiber mikro elektrot üzerine elektropolimerizasyonu ve karakterizasyonudur. İkinci bölümde ise EDOT monomerinin p-TSP monomeri ile farklı elektrolitik ortamlarda kopolimerizasyonu ve karakterizasyonudur.

EDOT ve EDOT-B.M asetonitril ve su ortamlarında elektropolimerizasyonları gerçekleştirilmiş ve suyun polimerin elektrot yüzeyinde film oluşumunu radikal katyonun bu ortamda daha kararlı olmasından dolayı engellediği görülmüştür. Uygun elektrolitik çözelti belirlendikten sonra monomer konsantrasyonunu belirlemek için farklı konsantrasyonlarda EDOT monomeri kullanılarak elektropolimerizasyon gerçekleştirilmiştir.

Boyutlandırıcı maddenin elektropolimerizasyona etkisi elektrokimyasal sonuçlar ve spektroskopik sonuçlar ile incelenmiştir. Boyutlandırıcı maddenin bulunduğu ortamlardan elde edilen kaplamaların farklı kapasitif ve iletken özellik gösterdiği döngülü voltamogram ve EES sonuçları ile görülmüştür. Boyutlandırıcı maddenin elektropolimerizasyon sonrasında elde edilen filmin morfolojisine etkisi ise AFM ve SEM görüntüleri ile incelenmiştir. Ayrıca elektrokimyasal polimerizasyon

yöntemiyle elde edilen karbon fiber mikro elektrotların kaplanmamış fiberlerin elektrokimyasal empedans spektroskopisi sonuçları EIS sonuçları ile karşılaştırılmıştır.

PEDOT ve p-TSP'nin farklı çözücü ve çözücü karşımları içeren elektrolitik ortamlarda polimerizasyonu yapılmış ve elde edilen kaplamalar EIS, EDS ve SEM ile incelenmiştir.

Uçak sanayii gibi önemli alanlarda kullanımı olan karbon fiber (elyafının) (reinforcement) polimer kompozitinin daha dayanıklı hale gelmesi için karbon fiber ile polimer matriksi arasındaki arayüzeyin (nanometre veya micron kalınlıkta) fonksiyonel gruplarla ve dolayısıyla elektrokimyasal olarak kovalent bağlanması, bu grupların daha sonra polimer matriksi ile etkileşimini kolaylaştırmaktadır.

KAYNAKLAR

[1] Linford, R.G., (1987). Electrochemical Science and Technology of Polymers, Elsevier, England.

[2] M. Trojanowicz, (2003) Microchim. Acta 143 75.

[3] R. Strumpler, J. Glatz-Reichenbach, (1999) J. Electroceram. 3, 329

[4] R. Holze, (2009) J. Appl. Electrochem. 39 953.

[5] Tüken T (2006) Polypyrrole films on stainless steel, Surface and Coatings Technology, 200, pp.4713-4719.

[6] Jin S, Liu X, Zhang W, Lu Y, and Xue G (2000) Elektrochemical Copolymerization of Pyrrole and styrene, Macromolecules,33, pp. 4805-4808.

[7] Genies E.M, Bidan G (1983) Spectroelectrochemical Study of Polypyrrole Films, J. Electroanal. Chem.,149, s.101-113.

[8] C Kvarnström, H Neugebauer, A Ivaska, (2000) N.S Sariciftci "Vibrational signatures of electrochemical p- and n-doping of poly(3,4-ethylenedioxythiophene) films: an in situ attenuated total reflection Fourier transform infrared (ATR-FTIR) study" Journal of Molecular Structure, Volume 521, Issues 1–3, 28 March, Pages 271–277.

[9] S. Vinod Selvaganesh, J. Mathiyarasu, K. L. N. Phani, (2007) V. Yegnaraman; Nanoscale Res Lett 2:546–549.

[10] Jui Hung Chen,1 Chi-an dai,Wen-Yen Chiu; (2008) Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry, Vol. 46, 1662–1673.

[11] Louwet, L. Groenendaal, J. Dhaen, J. Manca, J. Van Luppen, E. Verdonck, L. Leenders; (2003) Synthetic Metals 135–136 115–117.

[12] R. Corradi and S. P. Armes; (1997) Synthetic Metals ;84 453-454.

[13] Yasuo Kudoh, Kenji Akami, Yasue Matsuya; (1998) Synthetic Metals 98, 65-70

[14] K.I. Seo, I.J. Chung; (2000) Polymer 41, 4491–4499.

[15] Laura Pigani, Ara´nzazu Heras, A´ lvaro Colina, Renato Seeber, Jesu´s Lo´pez-Palacios; (2004) Electrochemistry Communications 6 , 1192–1198

[16] A. Vadivel Murugan; (2005) Electrochimica Acta 50, 4627–4636

[17] LongJian Maa, YongXiang Li , XiaoFeng Yu , QunBao Yang , Chang-Ho Noh ; (2008) 0927-0248/ - see front matter &Elsevier

[18] Ustamehmetoğlu, B., Sezer and E., Saraç, A.S., (2001) Oxidative Polymerization of N-vinylcarbazole in Polymer Matrix, Poly Int, 728-733.

[19] Saçak M (2002) Polimer Kimyası.2.Basım, Gazi Kitapevi Yayımları, Fersa Matbaacılık, Ankara, 525

[20] Özkara S, Saraç S ve Sezen E (2004) _ndolün Tiyofen ile elektrokimyasal

kopolimerizasyonu, _tüdergisi/c, fen bilimleri, Cilt:2, Sayı:1, 55-60.

[21] Funt, B. L. and Blain, T. J. (1970) ‘‘Electroactive Polymers’’ Journal of Polymers Science A-1, 8, 3339.

[22] Macit H (1999), İletken Polikarbozolün Elektrokimyasal Sentezi ve Karakterizasyonu, Bilim uzmanlık tezi, Yüksek Lisans tezi (yayımlanmamış), ZKÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, Zonguldak, 82 s.

[23] Bard, A.J. and Faulkner, L.R. (2001). Electrochemical Methods, 2nd Ed, John Wiley and Sons, Inc. New York.

[24] Walter, G.W., (1986) A Review of Impedance Plot Methods Used for Corrosion Performance Analysis of Painted Metals, Corrosion Science, 26, 681.

[25] Robert Cottis and Stephen Turgoose, Electrochemical Impedance Noise, NACE International, 1440 South Creek Drive, Houston, TX 77084-4906.

[26] A.J. Bard, L.F. Faulkner, (2000)Electrochemical Methods, Wiley Interscience.

[27] E. Gileadi, (1993)Electrode Kinetics for Chemists, Chemical Engineers and Materials Scientists, VCH Publishers.

[28] E. Barsoukov, J.R. Macdonald (Eds.), (2005) Impedance Spectroscopy: Theory, Experiment, and Applications, 2nd ed., Wiley Interscience.

[**29] G.G. Olveira, M.G.S. Ferreira,** (2003) Ranking high-quality paint systems using EIS. Part I. Intact coatings, Corros. Sci. 45, 123.

[30] S. Terrettaz, M. Mayer, H. Vogel, (2003) Highly electrically insulation tethered lipid bilayers for probing the function of channel proteins, Langmuir 5567.

[31] J.M. Ward, (1997) Patch-clamping and other molecular approaches for the study of plasma membrane transporters demystified, Plant Physiol. 114, 1151.

[32] E. Boubour, R.B. Lennox, (2000) Insulating properties of self-assembled monolayers monitored by impedance spectroscopy, Langmuir 16, 4222.

[33] K. Asaka, (1990) Dielectric properties of cellulose acetate reverse osmosis membranes in aqueous salt solutions, J. Membr. Sci. 50, 71.

[34] H.G.L. Coster, K.J. Kim, K. Dahlan, J.R. Smith, C.J.D. Fell, (1992) Characterisation of ultrafiltration membranes by impedance spectroscopy. I. Determination of the separate electrical parameters and porosity of the skin and sublayers, J. Membr. Sci. 66, 19.

[35] J. Benavente, J.M. Garc´ıa, J.G. de la Campa, J. de Abajo, (1996) Determination of some electrical parameters for two novel aliphatic–aromatic polyamide membranes, J. Membr. Sci. 114, 51.

[36] R.P. Buck, C. Mundt, (1998) Origins of finite transmission lines for exact representations of transport by the Nernst–Planck equations for each charge carrier, Electrochim. Acta 44, 1999.

[37] G.G. Olveira, M.G.S. Ferreira, (2003) Ranking high-quality paint systems using EIS. Part I. Intact coatings, Corros. Sci. 45, 123.

[38] T. Jacobsen, K.West, (1995) Diffusion impedance in planar, cylindrical and spherical symmetry, Electrochim. Acta 40, 255.

[39] I. Rubinstein, J. Rishpon, S. Gottesfeld, (1986) An AC-impedance study of electrochemical processes in Nafion-coated electrodes, J. Electrochem. Soc. 133, 729.

[40] J. Hubrecht, M. Embrechts, W. Bogaerts, (1993) The metal/coating/electrolyte interfacial impedance and its global fractal model, Electrochim. Acta 38, 1867.

[41] J.-P. Diard, N. Glandut, C. Montella, J.-Y. Sanchez, (2005) One layer, two layers, etc. An introduction to the EIS study of multilayer electrodes. Part 1. Theory, J. Electroanal. Chem. 578, 247.

[42] V. Freger, (2005) Diffusion impedance and equivalent circuit of a multilayer film, Electrochem. Commun. 7, 957.

[43] H.O. Finklea, D.A. Snider, J. Fedyk, E. Sabatani, Y. Gafni, I. Rubinstein, (1993) Characterization of octadecanethiol-coated gold electrodes as microarray electrodes by cyclic voltammetry and ac impedance spectroscopy, Langmuir 9, 3660.

[44] Donnet J B, Bansal R C. (1990) Carbon Fibers[M]. 2nd ed. New York: Dekker.

[45] Liu RM, Liang DK. (2010) Experimental study of carbon fiber reinforced plastic with embedded optical fibers. Mater Des;31:994–8.

[46] Guo H, Huang YD, Liu L, Shi XH. (2010) Effect of epoxy coatings on carbon fibers during manufacture of carbon fiber reinforced resin matrix composites. Mater Des;31:1186–90.

[47] Rezaei F, Yunus R, Ibrahim NA. (2009) Effect of fiber length on thermomechanical properties of short carbon fiber reinforced polypropylene composites. Mater Des 2009;30:260–3.

[48] Bai YP, Wang Z, Feng LQ. (2010) Interface properties of carbon fiber/epoxy resin composite improved by supercritical water and oxygen in supercritical water. Mater Des;31:1613–6

[49] M.A. Montes-Morán, W. Gauthier, A. Martínez-Alonso, J.M.D. Tascón, (2004) 1275 Mechanical properties of high-strength carbon fibers validation of an end-effect model for describing experimental data, Carbon 42 –1278.

[50] Iroh, J. O. and Jordan, K. MS., 2000. Surf Eng., 303

[51] Park, J.M., Kim, Y.M. and Yoon, D.J., (2000), J. Colloid Interface Sci., 231,14.

[52] Park S J, Jang Y S. (2001)Interfacial characteristics and fracture toughness of electrolytically Ni-plated carbon-fiber-reinforced phenolic resin matrix composites[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 237: 91-97.

[53] Choi M H, Jeon B H, Chung I J, (2000) The effect of coupling agent on electrical and mechanical properties of carbon fiber/phenolic resin composites[J]. Polymer, 41 : 3243-3252.

[54] Park S J, Kim M H, Lee J R Choi S. (2000) Effect of fiber-polymer interactions on fracture toughness behavior of carbon fiber-reinforced epoxy matrix composites[J]. Journal of Colloid and Interface Science, ,228: 287-291.

[55] U. Zielke, K.J. Hüttinger, W.P. Hoffman, (1996) Surface-oxidized carbon fibers: I. Surface structure and chemistry, Carbon 34, 983–998.

[56] C.U. Pittman Jr., G.R. He, B. Wu, S.D. Gardner, (1997) Chemical modification of carbon fiber surfaces by nitric acid oxidation followed by reaction with tetraethylenepentamine, Carbon 35, 317–331.

[57] J.D.H. Hughes, (1991) The carbon fibre/epoxy interface—a review, Compos. Sci. Technol. 41 13–45.

[58] H. Sarraf, L. ˇSkarpová, P. Louda, (2007) Surface modification of carbon fibers, J. Achiev. Mater. Manuf. Eng. 25 24–30.

[59] Z.R. Yue, W. Jiang, L. Wang, S.D. Gardner, C.U. Pittman Jr., (1999) Surface characterization of electrochemically oxidized carbon fibers, Carbon 37, 1785–1796.

[60] J. Gulyás, E. Földes, A. Lázár, B. Pukánszky, (2001) Electrochemical oxidation of carbon fibres: surface chemistry and adhesion, Compos. A 32, 353–360.

[61] S. Febo, F. Leonardo, P. Mario, P. Luca, (2002) Chemical modification of carbon fiber surfaces, Carbon 40735–741.

[62] Seo MK, Park SJ, (2009) Surface characteristics of carbon fibers modified by direct oxyfluorination. J Colloid Interf Sci;330:237–42.

[63] Li J. (2008)Interfacial studies on the O3 modified carbon fiber-reinforced polyamide 6 composites. Appl Surf Sci;255:2822–4.

[64] Zhang XR, Pei XQ, Zhang JP, Wang QH. (2009)Effects of carbon fiber surface treatment on the friction and wear behavior of 2D woven carbon fabric/phenolic composites. Colloid Surf A: Physicochem Eng Aspects;339:7–12.

[65] Park SJ, Kim MH. (2000) Effect of acidic anode treatment on carbon fibers for increasing fiber–matrix adhesion and its relationship to interlaminar shear strength of composites. J Mater Sci;35:1901–5.

[66] Fjeldly A, Olsen T, Rysjedal JH, Berg JE. (2001)Influence of the fiber surface treatment and hot–wet environment on the mechanical behavior of carbon/epoxy composites. Composites Part A;32:373–8.

[67] Ramanathan T, Bismarck A, Schultz E, Subramamian K. (2001) Investigation of the influence of acidic and basic surface groups on carbon fibers on the interfacial shear strength in an epoxy matrix by means of single fiber pull-out test. Compos Sci Technol;61:599–605.

[68] M.A. Montes-Morán, A. Martínez-Alonso, J.M.D. Tascón, R.J. Young, (2001) Effects of plasma oxidation on the surface and interfacial properties of ultra-high modulus carbon fibres, Composites 32, 361–371.

[69] N. Dilsiz, N.K. Erinc, E. Bayramli, G. Akovali, (1995) Surface energy and mechanical properties of plasma-modified carbon fibers, Carbon 33 853–858.

[70] H. Bubert, X. Ai, S. Haiber, M. Heintze, V. Brüser, E. Pasch, W. Brandle, G. Marginean, (2002) Basic analytical investigation of plasma-chemically modified carbon fibers, Spectrochim. Acta B 57 1601–1610.

[71] J. Li, Y. Huang, Z. Xu, Z. Wang, (2005) High-energy radiation technique treat on the surface of carbon fiber, Mater. Chem. Phys. 94, 315–321.

[72] Z. Xu, Y. Huang, C. Zhang, L. Liu, Y. Zhang, L. Wang, (2007) Effect of X-ray irradiation grafting on the carbon fibers and interfacial adhesion of epoxy composites, Compos. Sci. Technol. 67, 3261–3270.

[73] Sarac AS, Bardavit Y. (2004) Electrografiing of copolymer of poly[N-vinylcarbazole-co-styrene] and poly[N-vinylcarbazole-coacrylonitrile] onto carbon fiber: cyclovoltammetric(CV), spectroscopic (UN-Vis, FT-IR-ATR), and morphological study (SEM)[J]. Progress in Organic Coating, ,49: 85-94.

[74] Blackketter DM, Upadhyaya D, King TR, King JA. (1993) Evaluation of fiber surface treatment and sizing on the shear and transverse tensile strengths of carbon fiber-reinforced thermoset and thermoplastic matrix composites. Polym Compos;14:430–6.

[75] Yumitori S, Wang D, Jones FR. (1994) The role of sizing resins in carbon fiberreinforced polyethersulfone (PES). Composites;25:698–705.

[76] Reis MJ, Botelho Do Rego AM, Lopes Da Silva JD. An XPS study of the fiber–matrix interface using sized carbon fibers as a model. J Mater Sci;30:118–26.

[77] Lu W, Smela E, Adams P, Zuccarello G Mattes B R. (1995) Development of solid-in-hollow electrochemical linear actuators using highly conductive polyaniline[J]. Chem Mater, 2004, 16:161 5-1621,

[78] Fukuhara T, Akiyama Y, Yoneda N, Tada T, Hara S. (2002) Effective synthesis of difluorocyclohexadienones by electrochemical oxidation of phenols[J]. Tetrahedron Letters.43: 6583-6585.

[79] Matsushita M, Kuramitz H, Tanaka S. (2005) Electrochemical oxidation for low concentration of aniline in neutral pH medium: Application to the removal of aniline based on the electrochemical polymerization on a carbon fiber[J]. Environ Sci Technol, 39: 3805-38 10.

[80] Cao H, Huang Y, Zhiqian, Sun J. (2005) Uniform modification of carbon fibers surface in 3-D fabrics using intermittent electrochemical treatrnent[J]. Composites Science and Technology, 65: 1655-1662.

[81] Hua S, Briseno A L, Shi X, Mah D A, Zhou F. (2002) Polyelectrolyte-coated nanosphere lithographic patterning of surfaces: Fabrication and characterization of electropolymerized thin polaniline honeycomb films[J]. J Phys Chem B, 106:6465-6472

[82] Kumru EM, Springer J, Sarac AS, Bismark A. (2001) Electrografiing of thiophene, carbazole, pyrrole and their copolymers onto carbon fibers: electrokinetic mearements, surface composition and morphology[J]. Synthetic Metals, 123: 391-402.

[83] Yunfeng Luo, Yan Zhao, Yuexin Duan, Shanyi Du, (2011) "Surface and wettability property analysis of CCF300 carbon fibers with different sizing or without sizing", Materials and Design 32, 941–946).

[84] Van Oss CJ. (1994) Interfacial force in aqueous media. New York: Marcel Dekker.

[85] Kim TH, Vijayalakshmi S, Son SJ, Ryu SK, Kim JD. (2003) A combined study of preparation and characterization of carbon molecular sieves for carbon dioxide adsorption from coals of different origin. J Ind Eng Chem;9:481–7.

[86] Park S J, Jang Y S. (2001) Interfacial characteristics and fracture toughness of electrolytically Ni-plated carbon-fiber-reinforced phenolic resin matrix composites[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 237: 91-97.

[87] Dilsiz N, Weightman JP. (1999) Surface analysis of unsized and sized carbon fibers. Carbon;37:1105–14.

[88] Li Jin, Fan Qun, Chen Zhen-hua, Huang Kai-bing, Cheng Ying-liang. (2006) Effect of electropolymer sizing of carbon fiber on mechanical properties of phenolic resin composites", Trans. Nonferrous Met. SOC. China 16, s457-s461.

[89] Jin LI, Qun FAN, Zhen-hua CHEN, Kai-bing HUANG, Ying-liang CHENG "Effect of electropolymer sizing of carbon fiber on mechanical

properties of phenolic resin composites" , Transactions of Nonferrous Metals Society of China DOI:10.1016/S1003-6326(06)60233-1

[90] Kai-Bing Hung, Jin Li, Qun Fan, Zhen-Hua Chen, (2008) "The enhancement of carbon fiber modified with electropolymer coating to the mechanical properties of epoxy resin composites", Composites: Part A 39, 1133–1140

[91] R.L. Zhang, Y.D. Huang, L. Liu, Y.R. Tang, D. Su, L.W. Xu, (2011) "Effect of the molecular weight of sizing agent on the surface of carbon fibres and interface of its composites", Applied Surface Science 257, 1840–1844.

ÖZGEÇMİŞ

Ad Soyad: Keziban HÜNER

E-Posta : hunerk@itu.edu.tr

Lisans : Trakya Üniversitesi (2007-2010)

Adnan Menderes Üniversitesi (2006-2007)

TEZDEN TÜRETİLEN YAYINLAR/SUNUMLAR

- Keziban HUNER, Hacer DOLAS and A. Sezai SARAC, "The effect of dielectric constant of solvent on electrochemical properties of Poly (3,4-Ethylenedioxythiophene)", International Conference on Nanoscience + Technology (ICN+T 2012), 23-27 Temmuz 2012, Paris.