İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

ENERJİ DEPOLAMADA POLİMER MODİFİYE KARBON FİBER MİKRO ELEKTROT GELİŞTİRİLMESİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ
Kim. Sezer KÖYLÜ TOKGÖZ

Anabilim Dalı: KİMYA

Programı: KİMYA

OCAK 2008

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

ENERJİ DEPOLAMADA POLİMER MODİFİYE KARBON FİBER MİKRO ELEKTROT GELİŞTİRİLMESİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ
Kim. Sezer KÖYLÜ TOKGÖZ
(509041219)

Tezin Enstitüye Verildiği Tarih: 24 Aralık 2007
Tezin Savunulduğu Tarih: 29 Ocak 2008

Tez Danışmanı : **Prof. Dr. A. Sezai SARAÇ**
Diğer Jüri Üyeleri : **Prof. Dr. Huceste GİZ (İ.T.Ü.)**
Yrd. Doç. Dr. Ramazan KIZIL (İ.T.Ü.)

OCAK 2008

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.

Sevgili arkadaşım Aslı Gençtürk' e özellikle deneysel çalışmalarımdaki yardımları ve ayrıca tez hazırlama süresince sağlamış olduğu tüm içten yardımları için teşekkür ederim.

Arkadaşlarım Koray YILMAZ ve Can Metehan TURHAN' a da her türlü yardımlarından dolayı çok teşekkür ederim.

Ayrıca, TÜBİTAK MAM Enerji Enstitüsü çalışanlarını yüksek lisans ve doktora yapmaya teşvik eden ve imkan sağlayan TÜBİTAK MAM Enerji Enstitüsü Müdürü Sn. Doç. Dr. Mustafa TIRIS' a teşekkür ederim.

Bana tüm hayatım boyunca destek olan anneme, abime ve şu anda hayatta olmayan fakat her zaman manevi olarak varlığını yanımda hissetiğim canım babama, bugünlere gelmemi sağladıkları için teşekkürü bir borç bilirim.

Ve sevgili eşim Bora TOKGÖZ' e hayatımın her anında olduğu gibi tez çalışmam boyunca da bana verdiği destek, moral ve güç için sonsuz teşekkür ederim. İyi ki varsın....

Ocak 2008 Sezer KÖYLÜ TOKGÖZ

İÇİNDEKİLER

ÖNSÖZ **ii**
İÇİNDEKİLER **iii**
KISALTMALAR **v**
TABLO LİSTESİ **vi**
ŞEKİL LİSTESİ **viii**
ÖZET **xii**
SUMMARY **xiii**

1. GİRİŞ 1
1.1 İletken Polimerler 1
1.1.1 Katkılama (Doplama) ve Elektriksel İletkenlik 2
1.1.2 Tiyofen 3
1.1.3 Tiyofenler Türevleri 5
1.2 Elektropolimerizasyon 6
1.3 Karbon Fiber Mikroelektrot 7
1.4 Bataryalar (Piller) 8
1.4.1 Lityum Hücre 10
1.4.2 Şarj Edilebilir Bataryalar için Elektrokimyasal Aktif Polimerler 11
1.4.3 Politiyofen Elektrot 12
1.5 Elektrokimyasal Empedans Spektroskopi 13
1.5.1 Eşdeğer Devre Elemanları 15
1.6 Karakterizasyon 17
1.6.1 Infrared (IR) Spektroskopi 17
1.6.2 Taramalı Elektron Mikroskopu (SEM) 18
2. DENEYSEL KISIM 20
2.1 Kimyasallar 20
2.2 Karbon Fiber Mikro Elektrot ve Hazırlanması 20
2.3 Elektrokimyasal Deneyler ve Karakterizasyon 20
2.3.1 Elektropolimerizasyon 20
2.3.2 Elektrokimyasal Empedans Spektroskopi 21
2.3.3 FTIR-ATR Spektroskopi 21
2.3.4 Taramalı Elektron Mikroskop 21
3. SONUÇLAR VE TARTIŞMA 22
3.1 Tiyofenin Karbon Fiber Mikro Elektrot Üzerine Elektropolimerizasyonu ve Karakterizasyonu 22
3.1.1 Tiyofenin Elektrokimyasal Büyümesi Ve Farklı Çözeltiler İçindeki Redoks Parametreleri 22
3.1.2 Tiyofenin FTIR-ATR Spektrokopisi 29
3.2 2-Feniltiyofenin Karbon Fiber Mikro Elektrot Üzerine Elektropolimerizasyonu ve Karakterizasyonu 30

3.2.1 2-Feniltiyofenin Elektrokimyasal Büyümesi Ve Farklı Çözeltiler İçindeki Redoks Parametreleri 31
3.2.2 2-Feniltiyofenin FTIR-ATR Spektrokopisi 38
3.3 2-Feniltiyofen ile Tiyofen Kopolimerinin Karbon Fiber Mikro Elektrot Üzerine Elektropolimerizasyonu ve Karakterizasyonu 39
3.3.1 0.1M 2-Feniltiyofen ile 0.1M Tiyofen Kopolimerinin Elektrokimyasal Büyümesi Ve Farklı Çözeltiler İçindeki Redoks Parametreleri 40
3.3.2 P(PhTh-ko-Th)[PhTh]:[Th]/[0.1M]:[0.1M]' in FTIR-ATR Spektrokopisi 43
3.3.3 0.3M 2-Feniltiyofen ile 0.1M Tiyofen Kopolimerinin Elektrokimyasal Büyümesi Ve Farklı Çözeltiler İçindeki Redoks Parametreleri 44
3.3.4 P(PhTh-ko-Th)[PhTh]:[Th]/[0.3M]:[0.1M]' in FTIR-ATR Spektrokopisi 47
3.3.5 0.5M 2-Feniltiyofen ile 0.1M Tiyofen Kopolimerinin Elektrokimyasal Büyümesi Ve Farklı Çözeltiler İçindeki Redoks Parametreleri 48
3.3.6 P(PhTh-ko-Th)[PhTh]:[Th]/[0.5M]:[0.1M]' in FTIR-ATR Spektrokopisi 51
3.4 Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi 52
3.4.1 EIS Tiyofen 52
3.4.2 EIS 2-Feniltiyofen 55
3.4.3 EIS P(PhTh-ko-Th)[PhTh]:[Th]/[0.1M]:[0.1M 58
3.4.4 EIS P(PhTh-ko-Th)[PhTh]:[Th]/[0.3M]:[0.1M] 61
3.4.5 EIS P(PhTh-ko-Th)[PhTh]:[Th]/[0.5M]:[0.1M] 64
3.4.6 Elektriksel Eşdeğer Devre 67
3.5 Polimer Film Kaplı Elektrotların Morfolojisi 69
3.5.1 Politiyofen Kaplı Karbon Fiber Mikro Elektrodun Morfolojisi 69
3.5.2 Poli(2-feniltiyofen) Kaplı Karbon Fiber Mikro Elektrodun Morfolojisi 69
3.5.3 P(PhTh-ko-Th)[PhTh]:[Th]/[0.1M]:[0.1M] Kaplı Karbon Fiber Mikro Elektrodun Morfolojisi 70
3.5.4 P(PhTh-ko-Th)[PhTh]:[Th]/[0.3M]:[0.1M] Kaplı Karbon Fiber Mikro Elektrodun Morfolojisi 70
3.5.5 P(PhTh-ko-Th)[PhTh]:[Th]/[0.5M]:[0.1M] Kaplı Karbon Fiber Mikro Elektrodun Morfolojisi 71
4. VARGI 72
5. KAYNAKLAR 74
6. EKLER 77
7. ÖZGEÇMİŞ 82

KISALTMALAR

ACN	: Asetonitril
Bu_4NPF_6	: Tetrabütilamonyumhegzaflorofosfat
C_{dl}	: Çift Tabaka Kapasitans
C_{PE}	: Sabit Faz Elementi
CRT	: Katot Işın Tüpü
CV	: Döngülü Voltametri
DMF	: Dimetilformamid
EIS	: Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi
FTIR-ATR	: Azaltılmış Toplam Yansıma Fourier Dönüşümlü İnfrared Spektroskopi
IR	: Infrared
$KClO_4$	: Sodyum Perklorat
$LiClO_4$	: Lityum Perklorat
$NaClO_4$	: Sodyum Perklorat
PAN	: Poliakrilonitril
PC	: Propilenkarbonat
PhTh	: 2-Feniltiyofen
PTh	: Politiyofen
PPhTh	: Poli(2-feniltiyofen)
P(PhTh-ko-Th)	: Poli(2-feniltiyofen-ko-tiyofen)
P(PhTh-ko-Th)[PhTh]:[Th]/[0.1M]:[0.1M]	: Poli(2-feniltiyofen-ko-tiyofen) (0.1M/0.1M)
P(PhTh-ko-Th)[PhTh]:[Th]/[0.3M]:[0.1M]	: Poli(2-feniltiyofen-ko-tiyofen) (0.3M/0.1M)
P(PhTh-ko-Th)[PhTh]:[Th]/[0.5M]:[0.1M]	: Poli(2-feniltiyofen-ko-tiyofen) (0.5M/0.1M)
R_p	: Polarizasyon Direnci
R_s	: Elektrolit Direnci
SEM	: Taramalı Elektron Mikroskop
TEM	: Transmission Electron Microscope
Th	: Tiyofen
W	: Difüzyon

TABLO LİSTESİ

Sayfa No

Tablo 1.1 : Eşdeğer devre elemanları……..... 15

Tablo 3.1 : Tiyofenin 0.1M Bu_4NPF_6/ACN çözeltisi içinde elektrokimyasal büyüme reaksiyonuna ait redoks parametreleri (20. çevrim)……. 23

Tablo 3.2 : Politiyofen filmin monomersiz farklı çözetiler içindeki redoks parameteleri (Tarama hızı: 60 mV/s)……..... 27

Tablo 3.3 : 0.1 M Bu_4NPF_6/ACN çözeltisi içinde ve karbon fiber mikro elektrot üzerinde 0-1.9 V potansiyel aralığında ve 50 mV/s tarama hızında elde edilmiş politiyofen filme ait FTIR-ATR absorpsiyon pik değerleri……..... 29

Tablo 3.4 : 2-Feniltiyofenin 0.1M Bu_4NPF_6/ACN çözeltisi içinde elektrokimyasal büyüme reaksiyonuna ait redoks parametreleri (20. çevrim)……..... 32

Tablo 3.5 : Poli(2-feniltiyofen) filmin monomersiz farklı çözetiler içindeki redoks parameteleri (Tarama hızı: 40 mV/s)…..... 36

Tablo 3.6 : 0.1 M Bu_4NPF_6/ACN çözeltisi içinde ve karbon fiber mikro elektrot üzerinde 0.5-1.3 V potansiyel aralığında ve 50 mV/s tarama hızında elde edilmiş PPhTh filme ait FTIR-ATR absorpsiyon pik değerleri…..... 38

Tablo 3.7 : 0.1M 2-Feniltiyofen ile 0.1M tiyofen kopolimerinin 0.1M Bu_4NPF_6/ACN çözeltisi içinde elektrokimyasal büyüme reaksiyonuna ait redoks parametreleri (20. çevrim)……... 40

Tablo 3.8 : P(PhTh-ko-Th)[PhTh]:[Th]/[0.1M]:[0.1M] filmin monomersiz farklı çözetiler içindeki redoks parameteleri (20 mV/s)…… 42

Tablo 3.9 : 0.1 M Bu_4NPF_6/ACN çözeltisi içinde ve karbon fiber mikro elektrot üzerinde 0.4-1.4 V potansiyel aralığında ve 50 mV/s tarama hızında elde edilmiş P(PhTh-ko-Th) [PhTh]:[Th]/[0.1M]:[0.1M] filme ait FTIR-ATR absorpsiyon pik değerleri…..……..... 43

Tablo 3.10 : 0.3M 2-Feniltiyofen ile 0.1M tiyofen kopolimerinin 0.1M Bu_4NPF_6/ACN çözeltisi içinde elektrokimyasal büyüme reaksiyonuna ait redoks parametreleri (20. çevrim)……..…… 44

Tablo 3.11 : P(PhTh-ko-Th)[PhTh]:[Th]/[0.3M]:[0.1M] filmin monomersiz farklı çözetiler içindeki redoks parameteleri (20 mV/s)…..……... 46

Tablo 3.12 : 0.1 M Bu_4NPF_6/ACN çözeltisi içinde ve karbon fiber mikro elektrot üzerinde 0.4-1.4 V potansiyel aralığında ve 50 mV/s tarama hızında elde edilmiş P(PhTh-ko-Th) [PhTh]:[Th]/[0.3M]:[0.1M] filme ait FTIR-ATR absorpsiyon pik değerleri…..……..... 47

Tablo 3.13 : 0.3M 2-Feniltiyofen ile 0.1M tiyofen' in 0.1M Bu_4NPF_6/ACN çözeltisi içinde elektrokimyasal büyüme reaksiyonuna ait redoks parametreleri (20. çevrim)…..……..... 48

Tablo 3.14 : P(PhTh-ko-Th)[PhTh]:[Th]/[0.5M]:[0.1M] filmin monomersiz farklı çözetiler içindeki redoks parameteleri (20 mV/s)……..... 50

Tablo 3.15 : 0.1 M Bu_4NPF_6/ACN çözeltisi içinde ve karbon fiber mikro elektrot üzerinde 0.4-1.4 V potansiyel aralığında ve 50 mV/s tarama hızında elde edilmiş P(PhTh-ko-Th) [PhTh]:[Th]/[0.5M]:[0.1M] filme ait FTIR-ATR absorpsiyon pik değerleri..... 51
Tablo 3.16 : Politiyofen kaplı karbon fiber mikro elektrodun farklı çözeltiler içindeki EIS ölçümüne ait kapasitans değerleri..... 55
Tablo 3.17 : Poli(2-feniltiyofen) kaplı karbon fiber mikro elektrodun farklı çözeltiler içindeki EIS ölçümüne ait kapasitans değerleri……. 58
Tablo 3.18 : P(PhTh-ko-Th)[PhTh]:[Th]/[0.1M]:[0.1M] kopolimer kaplı karbon fiber mikro elektrodun farklı çözeltiler içindeki EIS ölçümüne ait kapasitans değerleri…..... 61
Tablo 3.19 : P(PhTh-ko-Th)[PhTh]:[Th]/[0.3M]:[0.1M] kopolimer film kaplı karbon fiber mikro elektrodun farklı çözeltiler içindeki EIS ölçümüne ait kapasitans değerleri…….. 64
Tablo 3.20 : P(PhTh-ko-Th)[PhTh]:[Th]/[0.5M]:[0.1M] film kaplı karbon fiber mikro elektrodun farklı çözeltiler içindeki EIS ölçümüne ait kapasitans değerleri…….……. 67
Tablo 3.21 : PTh film kaplı karbon fiber elektrodun farklı çözeltiler içinde (0.1 M $LiClO_4$/ACN, 0.1 M $NaClO_4$/ACN, 0.1 M $KClO_4$/ACN, 0.1 M $LiClO_4$/PC, 0.1 M $NaClO_4$/PC, 0.1 M $KClO_4$/PC) Şekil 3.45' te yer alan devreye göre hesaplanmış parametre değerleri... 68

ŞEKİL LİSTESİ

		Sayfa No
Şekil 1.1	: Bazı iletken polimerlerin bilinen iletken malzemelere göre iletkenlik karşılaştırması.....	1
Şekil 1.2	: Çeşitli iletken polimer yapıları…….....	2
Şekil 1.3	: İletken yapı oluşturabilmek için poliasetilenin indirgenmesi ve yükseltgenmesi.....…….....	3
Şekil 1.4	: Tiyofenin yükseltgen polimerizasyonu.....	4
Şekil 1.5	: Lityum hücre çalışma prensibi.....	10
Şekil 1.6	: Uygulanan potansiyel ile meydana gelen akımın alternatif dalga formları.....	14
Şekil 1.7	: (a) X ve Y koordinatlarının vektörel gösterimi (b) θ açısı ve |Z| büyüklüğünün açısal gösterimi (c) Gerçel (I') ve sanal (I'') koordinatların açısal gösterimi ……..….....	14
Şekil 3.1	: Tiyofen monomeri …….	22
Şekil 3.2	: Tiyofen oksidasyonu ve büyüme mekanizması.....	22
Şekil 3.3	: Tiyofenin 0.1 M Bu_4NPF_6/ACN çözeltisi içinde kabron fiber mikro elektrot üzerine potansiyodinamik polimerizasyonu. (Tarama hızı: 50 mV/s; [Th]: 0.5M, Çevrim sayısı: 20, Referans elektrot: Ag/AgCl)…….....	23
Şekil 3.4	: Politiyofenin monomersiz çözelti içindeki 20 mV/s, 40 mV/s, 60 mV/s, 80 mV/s, 100 mV/s, 120 mV/s, 150 mV/s tarama hızlarındaki döngülü voltamogramları; (a) 0.1 M $LiClO_4$/ACN (b) 0.1 M $LiClO_4$/PC…….....	24
Şekil 3.5	: Politiyofenin monomersiz çözelti içindeki 20 mV/s, 40 mV/s, 60 mV/s, 80 mV/s, 100 mV/s, 120 mV/s, 150 mV/s tarama hızlarındaki döngülü voltamogramları; (a) 0.1 M $NaClO_4$/ACN (b) 0.1 M $NaClO_4$/PC.....	25
Şekil 3.6	: Politiyofenin monomersiz çözelti içindeki 20 mV/s, 40 mV/s, 60 mV/s, 80 mV/s, 100 mV/s, 120 mV/s, 150 mV/s tarama hızlarındaki döngülü voltamogramları; (a) 0.1 M $KClO_4$/ACN (b) 0.1 M $KClO_4$/PC.....	26
Şekil 3.7	: Politiyofen filmin tarama hızına karşı akım yoğunluğu (a) 0.1 M $LiClO_4$/ACN, 0.1 M $NaClO_4$/ACN, 0.1 M $KClO_4$/ACN (b) 0.1 M $LiClO_4$/PC, 0.1 M $NaClO_4$/PC, 0.1 $KClO_4$/PC.....	28
Şekil 3.8	: 0.1 M Bu_4NPF_6/ACN çözeltisi içinde ve karbon fiber mikro elektrot üzerinde elde edilmiş politiyofen filmin FTIR-ATR spektrumu.....	29
Şekil 3.9	: 2-feniltiyofen monomeri.....	30
Şekil 3.10	: Poli(2-feniltiyofen)' in büyüme mekanizması.....	31

Şekil 3.11 : 2-Feniltiyofenin 0.1 M Bu_4NPF_6/ACN çözeltisi içinde karbon fiber mikro elektrot üzerine potansiyodinamik polimerizasyonu. (Tarama hızı: 50 mV/s, [PhTh]: 0.1M, Çevrim sayısı: 20, Referans elektrot: Ag/AgCl)…… 32

Şekil 3.12 : Poli(2-feniltiyofen)' in monomersiz çözelti içindeki 20 mV/s, 40 mV/s, 60 mV/s, 80 mV/s, 100 mV/s, 120 mV/s, 150 mV/s tarama hızlarındaki döngülü voltamogramları; (a) 0.1 M $LiClO_4$/ACN (b) 0.1 M $LiClO_4$/PC..... 33

Şekil 3.13 : Poli(2-feniltiyofen)' in monomersiz çözelti içindeki 20 mV/s, 40 mV/s, 60 mV/s, 80 mV/s, 100 mV/s, 120 mV/s, 150 mV/s tarama hızlarındaki döngülü voltamogramları; (a) 0.1 M $NaClO_4$/ACN (b) 0.1 M $NaClO_4$/PC....…….. 34

Şekil 3.14 : Poli(2-feniltiyofen)' in monomersiz çözelti içindeki 20 mV/s, 40 mV/s, 60 mV/s, 80 mV/s, 100 mV/s, 120 mV/s, 150 mV/s tarama hızlarındaki döngülü voltamogramları; (a) 0.1 M $KClO_4$/ACN (b) 0.1 M $KClO_4$/PC..... 35

Şekil 3.15 : Poli(2-feniltiyofen) filmin tarama hızına karşı akım yoğunluğu (a) 0.1 M $LiClO_4$/ACN, 0.1 M $NaClO_4$/ACN, 0.1 M $KClO_4$/ACN (b) 0.1 M $LiClO_4$/PC, 0.1 M $NaClO_4$/PC, 0.1 M $KClO_4$/PC..... 37

Şekil 3.16 : 0.1 M Bu_4NPF_6/ACN çözeltisi içinde ve karbon fiber mikro elektrot üzerinde elde edilmiş PPhTh filmin FTIR-ATR spektrumu..... 38

Şekil 3.17 : P(PhTh-Th) kopolimerinin tahmin edilen büyüme mekanizması..... 39

Şekil 3.18 : P(PhTh-ko-Th)[PhTh]:[Th]/[0.1M]:[0.1M] kopolimer filmin 0.1 M Bu_4NPF_6/ACN çözeltisi içinde karbon fiber mikro elektrot üzerine potansiyodinamik polimerizasyonu, tarama hızı: 50 mV/s, [Th]: 0.1M, [PhTh]: 0.1M, çevrim sayısı: 20, referans elektrot: Ag/AgCl.. 40

Şekil 3.19 : P(PhTh-ko-Th)[PhTh]:[Th]/[0.1M]:[0.1M]' in monomersiz çözelti içindeki 20 mV/s, 40 mV/s, 60 mV/s, 80 mV/s, 100 mV/s, 120 mV/s, 150 mV/s tarama hızlarındaki döngülü voltamogramları; (a) 0.1 M $LiClO_4$/ACN (b) 0.1 M $NaClO_4$/ACN (c) 0.1 M $KClO_4$/ACN.. 41

Şekil 3.20 : P(PhTh-ko-Th)[PhTh]:[Th]/[0.1M]:[0.1M] filmin tarama hızına karşı akım yoğunluğu (a) 0.1 M $LiClO_4$/ACN, 0.1 M $NaClO_4$/ACN, 0.1 M $KClO_4$/ACN……..... 42

Şekil 3.21 : 0.1 M Bu_4NPF_6/ACN çözeltisi içinde ve karbon fiber mikro elektrot üzerinde elde edilmiş P(PhTh-ko-Th)[PhTh]:[Th]/[0.1M]:[0.1M] filmin FTIR-ATR spektrumu..... 43

Şekil 3.22 : P(PhTh-ko-Th)[PhTh]:[Th]/[0.3M]:[0.1M] filmin 0.1 M Bu_4NPF_6/ACN çözeltisi içinde karbon fiber mikro elektrot üzerine potansiyodinamik polimerizasyonu, tarama hızı: 50 mV/s, [Th]: 0.1M, [PhTh]: 0.3M, çevrim sayısı: 20, referans elektrot: Ag/AgCl.. 44

Şekil 3.23 : P(PhTh-ko-Th)[PhTh]:[Th]/[0.3M]:[0.1M] filmin monomersiz çözelti içindeki 20 mV/s, 40 mV/s, 60 mV/s, 80 mV/s, 100 mV/s, 120 mV/s, 150 mV/s tarama hızlarındaki döngülü voltamogramları; (a) 0.1 M $LiClO_4$/ACN (b) 0.1 M $NaClO_4$/ACN (c) 0.1 M $KClO_4$/ACN…….. 45

Şekil 3.24 : P(PhTh-ko-Th)[PhTh]:[Th]/[0.3M]:[0.1M] filmin tarama hızına karşı akım yoğunluğu; 0.1 M $LiClO_4$/ACN, 0.1 M $NaClO_4$/ACN, 0.1 M $KClO_4$/ACN……..... 46

Şekil 3.25 : 0.1 M Bu_4NPF_6/ACN çözeltisi içinde ve karbon fiber mikro elektrot üzerinde elde edilmiş P(PhTh-ko-Th)[PhTh]:[Th]/[0.3M]:[0.1M] filmin FTIR-ATR spektrumu..... 47

Şekil 3.26 : P(PhTh-ko-Th)[PhTh]:[Th]/[0.5M]:[0.1M] filmin 0.1 M Bu_4NPF_6/ACN çözeltisi içinde karbon fiber mikro elektrot üzerine potansiyodinamik polimerizasyonu, tarama hızı: 50 mV/s, [Th]: 0.1M, [PhTh]: 0.5M, çevrim sayısı: 20, referans elektrot: Ag/AgCl.. 48

Şekil 3.27 : P(PhTh-ko-Th)[PhTh]:[Th]/[0.5M]:[0.1M] filmin monomersiz çözelti içindeki 20 mV/s, 40 mV/s, 60 mV/s, 80 mV/s, 100 mV/s, 120 mV/s, 150 mV/s tarama hızlarındaki döngülü voltamogramları; (a) 0.1 M $LiClO_4$/ACN (b) 0.1 M $NaClO_4$/ACN (c) 0.1 M $KClO_4$/ACN…….. 49

Şekil 3.28 : P(PhTh-ko-Th)[PhTh]:[Th]/[0.5M]:[0.1M] filmin tarama hızına karşı akım yoğunluğu; 0.1 M $LiClO_4$/ACN, 0.1 M $NaClO_4$/ACN, 0.1 M $KClO_4$/ACN..... 50

Şekil 3.29 : 0.1 M Bu_4NPF_6/ACN çözeltisi içinde ve karbon fiber mikro elektrot üzerinde elde edilmiş P(PhTh-ko-Th)[PhTh]:[Th]/[0.5M]:[0.1M] filmin FTIR-ATR spektrumu..... 51

Şekil 3.30 : Politiyofen kaplı karbon fiber mikro elektrodun farklı çözeltiler içindeki EIS ölçümüne ait Frekans-|Z| grafiği..... 52

Şekil 3.31 : Politiyofen kaplı karbon fiber mikro elektrodun farklı çözeltiler içindeki EIS ölçümüne ait Frekans-Faz Açısı grafiği..... 53

Şekil 3.32 : Politiyofen kaplı karbon fiber mikro elektrodun farklı çözeltiler içindeki [(a) 0.1 M $LiClO_4$/ACN, 0.1 M $NaClO_4$/ACN, 0.1 M $KClO_4$/ACN (b) 0.1 M $LiClO_4$/PC, 0.1 M $NaClO_4$/PC, 0.1 M $KClO_4$/PC] EIS ölçümüne ait Z(re)-Z(im) grafiği..... 54

Şekil 3.33 : PPhTh kaplı karbon fiber mikro elektrodun farklı çözeltiler içindeki EIS ölçümüne ait Frekans-|Z| grafiği 55

Şekil 3.34 : PPhTh kaplı karbon fiber mikro elektrodun farklı çözeltiler içindeki EIS ölçümüne ait Frekans-Faz Açısı grafiği..... 56

Şekil 3.35 : PPhTh kaplı karbon fiber mikro elektrodun farklı çözeltiler içindeki [(a) 0.1 M $LiClO_4$/ACN, 0.1 M $NaClO_4$/ACN, 0.1 M $KClO_4$/ACN (b) 0.1 M $LiClO_4$/PC, 0.1 M $NaClO_4$/PC, 0.1 M $KClO_4$/PC] EIS ölçümüne ait Z(re)-Z(im) grafiği..... 57

Şekil 3.36 : P(PhTh-ko-Th)[PhTh]:[Th]/[0.1M]:[0.1M] kaplı karbon fiber mikro elektrodun farklı çözeltiler içindeki EIS ölçümüne ait Frekans-|Z| grafiği..... 58

Şekil 3.37 : P(PhTh-ko-Th)[PhTh]:[Th]/[0.1M]:[0.1M] kaplı karbon fiber mikro elektrodun farklı çözeltiler içindeki EIS ölçümüne ait Frekans-Faz Açısı grafiği..... 59

Şekil 3.38 : P(PhTh-ko-Th)[PhTh]:[Th]/[0.1M]:[0.1M] kaplı karbon fiber mikro elektrodun farklı çözeltiler içindeki [(a) 0.1 M $LiClO_4$/ACN, 0.1 M $NaClO_4$/ACN, 0.1 M $KClO_4$/ACN (b) 0.1 M $LiClO_4$/PC, 0.1 M $NaClO_4$/PC, 0.1 M $KClO_4$/PC] EIS ölçümüne ait Z(re)-Z(im) grafiği 60

Şekil 3.39 : P(PhTh-ko-Th)[PhTh]:[Th]/[0.3M]:[0.1M] kaplı karbon fiber mikro elektrodun farklı çözeltiler içindeki EIS ölçümüne ait Frekans-|Z| grafiği..... 61

Şekil 3.40 : P(PhTh-ko-Th)[PhTh]:[Th]/[0.3M]:[0.1M] kaplı karbon fiber mikro elektrodun farklı çözeltiler içindeki EIS ölçümüne ait Frekans-Faz Açısı grafiği…….. 62

Şekil 3.41 : P(PhTh-ko-Th)[PhTh]:[Th]/[0.3M]:[0.1M] kaplı karbon fiber mikro elektrodun farklı çözeltiler içindeki [(a) 0.1 M $LiClO_4$/ACN, 0.1 M $NaClO_4$/ACN, 0.1 M $KClO_4$/ACN (b) 0.1 M $LiClO_4$/PC, 0.1 M $NaClO_4$/PC, 0.1 M $KClO_4$/PC] EIS ölçümüne ait Z(re)-Z(im) grafiği 63

Şekil 3.42 : P(PhTh-ko-Th)[PhTh]:[Th]/[0.5M]:[0.1M] kaplı karbon fiber mikro elektrodun farklı çözeltiler içindeki EIS ölçümüne ait Frekans-|Z| grafiği..... 64
Şekil 3.43 : P(PhTh-ko-Th)[PhTh]:[Th]/[0.5M]:[0.1M] kaplı karbon fiber mikro elektrodun farklı çözeltiler içindeki EIS ölçümüne ait Frekans-Faz Açısı grafiği..... 65
Şekil 3.44 : P(PhTh-ko-Th)[PhTh]:[Th]/[0.5M]:[0.1M] kaplı karbon fiber mikro elektrodun farklı çözeltiler içindeki [(a) 0.1 M $LiClO_4$/ACN, 0.1 M $NaClO_4$/ACN, 0.1 M $KClO_4$/ACN (b) 0.1 M $LiClO_4$/PC, 0.1 M $NaClO_4$/PC, 0.1 M $KClO_4$/PC] EIS ölçümüne ait Z(re)-Z(im) grafiği 66
Şekil 3.45 : Karşılaştırma için kullanılan elektriksel devre modeli..... 67
Şekil 3.46 : Politiyofen filmin ×500 büyütülmüş SEM görüntüsü…….. 69
Şekil 3.47 : PPhTh filmin ×10,000 büyütülmüş taramalı elektron mikro görüntüsü…….. 69
Şekil 3.48 : P(PhTh-ko-Th)[PhTh]:[Th]/[0.1M]:[0.1M] filmin ×10,000 büyütülmüş taramalı elektron mikro görüntüsü..... 70
Şekil 3.49 : P(PhTh-ko-Th)[PhTh]:[Th]/[0.3M]:[0.1M] filmin ×10,000 büyütülmüş taramalı elektron mikro görüntüsü..... 70
Şekil 3.50 : P(PhTh-ko-Th)[PhTh]:[Th]/[0.5M]:[0.1M] filmin ×3,500 büyütülmüş taramalı elektron mikro görüntüsü……..... 71

ENERJİ DEPOLAMADA POLİMER MODİFİYE KARBON FİBER MİKRO ELEKTROT GELİŞTİRİLMESİ

ÖZET

Bu çalışma da tiyofen, tiyofen türevi ve 3 değişik tiyofen-tiyofen türevi karışımlarının elektropolimerizasyonu ve karakterizasyonu incelenmiştir. Elde edilen polimer elektrodun lityum bataryalar (piller) için uygunluğu tartışılmıştır.

Tiyofen, 2-feniltiyofen ile 0.1 M tiyofen-0.1 M 2-feniltiyofen, 0.1 M tiyofen-0.3 M 2-feniltiyofen, 0.1 M tiyofen-0.5 M 2-feniltiyofen karışımlarının elektropolimerizasyonları 0.1 M Tetrabütilamonyumhegzaflorofosfat çözeltisi içinde gerçekleştirilmiştir. Polimerizasyon işleminde tarama hızı ve devir sayısı parametreleri sabit tutulurken, monomerin türüne göre potansiyel aralığında değişiklikler yapılmıştır. Substrat olarak iletken ve hafif bir malzeme olan karbon fiber mikro elektrot tercih edilmiştir. Çünkü pillerde özgül enerjinin arttırılma yöntemlerinden biri pil ağırlığının azaltılmasıdır.

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 incelemektir. Bu sayede hangi çözücü ve hangi elektrolit ortamında daha elektroaktif davranış gösterdiği tespit edilebilmektedir. Elektroaktivitenin artması iletken filmin katkılama özelliğini açıklamakta ve böylece pillerde kullanılacak polimer elektrodun çevrim sayısı hakkında bilgi vermektedir. Bu çalışmada 0.1 M $LiClO_4$/ACN, 0.1 M $NaClO_4$/ACN, 0.1 M $KClO_4$/ACN, 0.1 M $LiClO_4$/PC, 0.1 M $NaClO_4$/PC, 0.1 M $KClO_4$/PC olmak üzere altı farklı çözeltide içindeki redoks davranışlar incelemiştir.

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. Bataryalarda kullanabilecek elektrotların en yüksek kapasitans değerine sahip olanı tercih edilebilmektedir.

Elektrokimyasal karakterizasyon yöntemlerinin yanında spektroskopik ve mikroskopik yöntemlerden de faydalanılmıştır. Spekroskopik yöntem olarak İnfrared Spektroskopi uygulanmıştır. Bu yöntemler kullanılarak polimer filmlerin oluşumu desteklenmiştir. Özellikle bu sayede kopolimer filmlerin kendisini oluşturan monomerlerden farklılıkları tespit edilmiştir.

Son olarak polimer filmlerin morfolojisinin incelenmesin de Taramalı Elektron Mikroskop' tan faydalanılmıştır. Yüzey yapılarının incelenmesi ile hem kopolimerlerin kendilerinin meydana getiren monomerlerin polimerlerinden 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 POLYMER MODIFIED CARBON FIBER MICRO ELECTRODE FOR ENERGY STORAGE

SUMMARY

In this study, electropolymerization and characterization of thiophene, thiophene derivative and thiophene-thiophen derivative combinations was investigated. And the suitability of thiophene polymers for battery appications was explored.

Electropolymerization of thiophene, 2-phenylthiophene and 0.1 M thiophene-0.1 M 2-phenylthiophene, 0.1 M thiophene-0.3 M 2-phenylthiophene, 0.1 M thiophene-0.5 M 2-phenylthiophene 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.

Electrochemical methods was used to investigate the polymer and copolymer films. Cyclic voltammetry is the selected electrochemical methods. In this study, the aim was to characterize redox behaviour the polymer film in solvent media. 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. Thus, additional information about the cycle number of the polymer electrode which is used in the batteries can be obtained. In this work, redox parameters of the polymer films was investigated in the 0.1 M $LiClO_4$/ACN, 0.1 M $NaClO_4$/ACN, 0.1 M $KClO_4$/ACN, 0.1 M $LiClO_4$/PC, 0.1 M $NaClO_4$/PC, 0.1 M $KClO_4$/PC solutions.

Electrochemical Impedance Spectroscopy is another electrocharactherization method. Impedance measurements was realized between 100 kHz-10 mHz frequence range, 10 mV amplitude, at open circuit potential and in the 0.1 M $LiClO_4$/ACN, 0.1 M $NaClO_4$/ACN, 0.1 M $KClO_4$/ACN, 0.1 M $LiClO_4$/PC, 0.1 M $NaClO_4$/PC, 0.1 M $KClO_4$/PC solutions. Using the impedance values, capacitance values were determined. The electrode which can be used in the batteries can be related the best capacitance value.

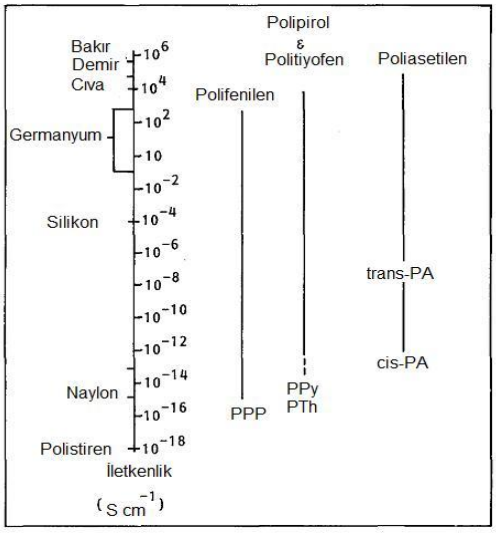
Beside the electrochemical methods, spectrocopic and microscopic methods was also used for the charactherization. Infrared Spectroscopy was used as the spectroscopic method. Using this method the polymer film formation was supported with the theoretical information. Especially the difference was investigated between copolymer films and monomer which form these copolymers.

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

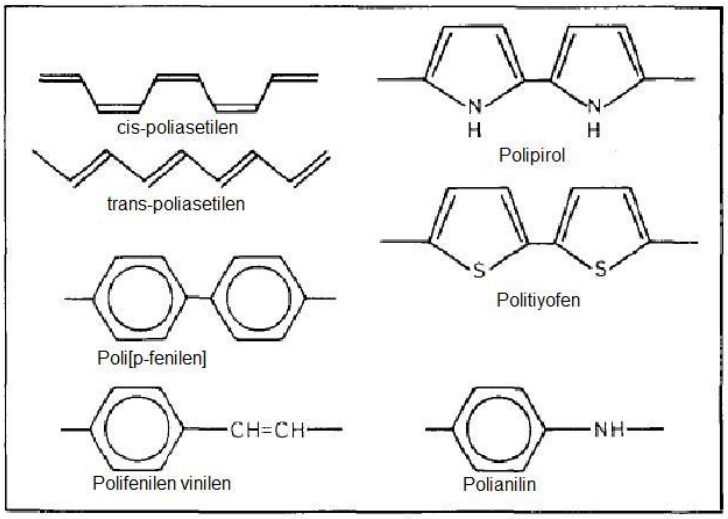
1.1 İletken Polimerler

Polimerler genel olarak yalıtkan malzeme olarak düşünülmüş ve elektrik iletmeleri arzu edilmeyen bir durum olarak kabul edilmiştir [1]. 1970' ler de ise sürpriz bir şekilde yüksek elektrik iletkenliğe sahip yeni tip iletken polimerler keşfedilmiştir (Şekil 1.1). Bu yeni malzemeler ilginç ve beklenmedik özelliklerinden dolayı polimer, sentetik, malzeme, organik, analitik kimya alanlarında uygulama bulmuşlardır [2-4]. Sonuç olarak iyon ve/veya elektron ileten plastik malzemeler ile ilgili gelişmeler olmuştur [5].



Şekil 1.1: Bazı iletken polimerlerin bilinen iletken malzemelere gore iletkenlik karşılaştırması.

İletken polimerler, genellikle "sentetik metal" olarak bilinen konjuge sistemlerdir ve π-orbital sistemine sahiptir. Bu sayede elektronlar hareket edebilmektedir. Diğer polimerlerin sahip olmadığı elektrik, elektronik, manyetik ve optik özellikleri içermektedir [6]. Şekil 1.2' de bazı iletken polimer yapıları yer almaktadır.



Şekil 1.2: Çeşitli iletken polimer yapıları.

En basit yapı tek ve çift bağların ardarda gelmesi gerekliliğini sağlayan poliasetilendir. Cis-trans izomerisinden dolayı tahmin edildiğinden daha da karışık özellikleri olmasına rağmen, en fazla teorik analiz konusu olmuştur. Fakat pratik uygulamalarda poliasetilen polipirol türevi polimerler ile yer değiştirmiştir. Polipirole benzer iki önemli polimer ise politiyofen ve polianilindir [7].

En basit durumda, izole polimer molekülleri karbon atomlarından meydana gelen bir iskelete sahiptir ve bunlar birbirine σ-bağları ile bağlıdır. Eğer tüm karbon atomları doygun ise her birine bağlı iki yan grup bulunmaktadır. Basitçe her bir karbon atomuna bağlı iki hidrojen atomu yer almakta ve bu polimer polietilen olarak adlandırılmaktadır. Polietilende π bağları bulunmamaktadır. σ-bağ yapısı nedeni ile polietilende yüksek miktarda elektronik bant genişliği oluşmakta ve bu değer 8 eV' tan yüksek olması nedeniyle yalıtkan bir malzeme olarak davranmaktadır [8].

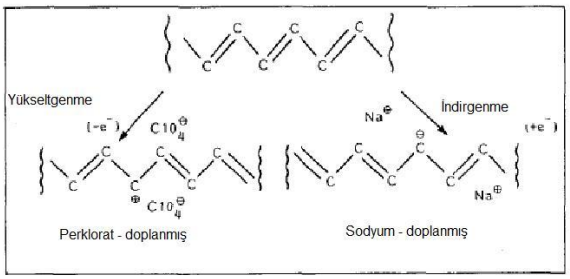
Konjuge polimer zincirleri polimer iskelet boyunca delokalize π bağları içermektedir. Konjuge molekül zincirleri 1.5 ile 3 eV arasında değişen küçük elektronik bant genişliğine sahiptir [8].

1.1.1 Katkılama (Doplama) ve Elektriksel İletkenlik

İletken polimerler, sistemi yükseltgeyen elektronları iletken orbitallere iten kimyasal reaktantların ilavesi ile doplanmaktadır. İletken polimerlerin doplanması için iki yöntem vardır ve her ikisi de redoks yöntemdir. Birinci yöntem polimerin yükseltgen veya indirgen bir malzemeye maruz kalmasını sağlayan kimyasal doplamadır.

İkinci yöntem ise polimer kaplı bir elektrodun, referans ve karşıt elektrot içeren elektrolit çözelti içine daldırılması ile elde edilen elektrokimyasal katkılamadır. Elektrotlar arasında bir potansiyel farkı oluşmasıyla elektronların polimere dahil olması (n doping) veya polimerden ayrılması (p doping) şeklinde yük değişimine neden olmaktadır [6].

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 [9].

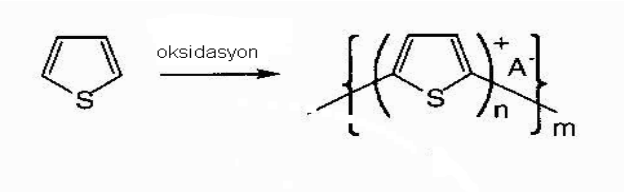


Şekil 1.3: İletken yapı oluşturabilmek için poliasetilenin indirgenmesi ve yükseltgenmesi.

İletken polimerlerin şarj ve deşarj olma yetenekleri pillerde elektrot olarak kullanılmalarını sağlamıştır. Poliasetilen iletken hale gelmek için hem indirgenmekte hem de yükseltgenmekte, böylece yarı hücre reaksiyonları gerçekleşmektedir (Şekil 1.3). Günümüzde iletken polimerler kullanılarak farklı prototip bataryalar geliştirilmiştir [7].

1.1.2 Tiyofen

Politiyofen kimyasal veya elektrokimyasal olarak sentezlenebilmektedir. Şekil 1.4' te politiyofenin basit olarak yükseltgenme süreci yer almaktadır.



Şekil 1.4: Tiyofenin yükseltgen polimerizasyonu

Bu şekilde yer alan n sayısı 2 ile 4 arasında değişmekte, A^- polimer büyümesi sırasında polimerin yükünü dengeleyen ve polimer ile birleşen karşıt iyondur, m ise polimerin moleküler ağırlığına göre değişen bir parametredir.

Politiyofenin polimerizasyon mekanizması ilk olarak radikal katyon oluşumu ile başlamaktadır. Polimerleşme için gereken potansiyel değerinde, meydana gelen politiyofen de kendi içinde okside olmaktadır. Sabit akım ve sabit potansiyel polimerizasyonlarında oluşan ürün politiyofen ve aşırı yükseltgenmiş politiyofen karışımıdır [10].

Politiyofen ilk defa 1981 yılında elektrokimyasal olarak sentezlenmiştir ve 10^{-3} ile 10^{-1} Scm^{-1} iletkenlik göstermektedir. Tiyofenden ince film oluştumak için çeşitli elektrolitler kullanılarak çalışmalar yapılmış ve en sonunda asetonitril, benzonitril gibi su içermeyen çözücüler ile başarı sağlanmıştır.

Politiyofen tiyofenin oksidayonu ile meydana gelen, fakat polimerleşmesi için gereken yüksek potansiyellerde aşırı okside olması nedeni ile zayıf bir malzemedir. En iyi sonuçlar daha kolay okside olan 3-metiltiyofen ve bitiyofen ile elde edilmiştir. Polimer çoğunlukla 2 ve 5 pozisyonlardan polimerize olmaktadır.

En iletken politiyofenler asetonitril , benzonitril, nitrobenzen ve propilen karbonat gibi düşük nükleofilik özellik gösteren ve yüksek dielektrik sabitine sahip olan susuz aprotik solvent içinde hazırlanmaktadır. Asetonitril içinde ise daha kırılgan ve toz halinde bir biriktirme meydana gelmekte ve iletkenliği politiyofen için 0.02 ile 10 Scm^{-1}, poli(3-metiltiyofen) için ise 0.1 ile 50 Scm^{-1} değerleri arasında yer almaktadır. Benzonitril, nitrobenzen ve propilen karbonat içinde meydana gelen polimerlerin iletkenlik değerleri ise 100 Scm^{-1} değerini aşmaktadır [11].

Politiyofenler genellikle lityum ve tetraalkilamonyum gibi katyonların ve perklorat, tetrafloroborat ve hegzaflorofosfat gibi anyonların bulunduğu elektrolit ortamlarda etkili olarak polimerleşmektedir. Anyonun yapısı asetonitril içinde hazırlanmış olan politiyofenin morfolojisi ve elektrokimyasal özelliklerini etkilemektedir.

Ayrıca reaksiyon sıcaklığı da elektropolimerizasyonu etkileyerek polimerin elektriksel ve optik özelliklerini değiştirmektedir. Örneğin politiyofenin 40 °C' de hazırlanması ile elde edilen polimer 5 °C' de hazırlanan polimere göre daha düşük konjugasyon özelliği göstermektedir [11].

Elektrokimyasal yöntemler arasında galvanostatik kontrol ile daha homojen ve daha iletken bir film elde edilmektedir. Elektropolimerizasyon sırasında kullanılan düşük akım yoğunluğu ile elde edilen film, yüksek akım yoğunlukları ile elde edilen filmlere göre daha yüksek kalitededir. İyi iletken polimerler çok sayıda çekirdeklenme noktası oluşturmaktadır. Elektriksel durum aynı zamanda politiyofenin mekanik özelliğini de etkilemektedir [11]. Polimerizasyon prosesi ve oluşan malzemenin iletkenliği kullanılan monomerin konsantrasyonuna bağlı olarak değişmektedir. Eğer çok düşük konsantrasyonda monomer kullanılırsa galvanostatik polimerizasyonda polimerin aşırı oksidasyonu önlenebilir. Düşük sıcaklıklardaki sentezde yine aşırı oksidayonu önlemekte ve meydana gelen malzemenin iletkenliğini arttırmaktadır. Ayrıca monomer üzerinde alkil gruplarınında bulunması ile aşırı oksidasyonu önlenmektedir [10].

1.1.3 Tiyofen Türevleri

Esnek hidrokarbon zincirlerinin konjuge politiyofen zinciri üzerine bağlanması ile çözünürlüğü çok yüksek yapılar elde edilmektedir. Bu nedenle alkil sübstitüye polimerler üzerine çalışmalar yapılmıştır. Alkil grubunun zincir uzunluğu arttıkça monomerin oksidasyon potansiyeli azalma göstermektedir. Sonuç olarak polimer malzeme aşırı oksidasyona karşı daha stabil özellik göstermeye başlamaktadır. Metil grubundan daha uzun sübstitüentlere sahip monomerler ile daha kısa zincirli oligomerler oluşmaktadır. Alkil sübstitüentin boyutları arttıkça polimer giderek daha fazla çözünürlük göstermektedir.

Aril grupları ile oluşan tiyofen türevleri ise değişik bir özellik göstermekte, çünkü aril grupları da fonksiyonel sonlara sahip alanlar içermektedir. Örneğin poli(3-feniltiyofen) elektrokimyasal olarak elde edilmektedir. Fenil grubu üzerindeki sübstitüsyona bağlı olarak iletkenlik değeri 2×10^{-3} ile 140 Scm^{-1} arasında değişmektedir. p- ve n- doplamaya bağlı olarak değişen potansiyel ayarı ile 4-fenil sübstitüye 3-feniltiyofenler çeşitli elektron verici ve alıcı grupları ile elektrokimyasal olarak polimerize edilmektedir [11].

1.2 Elektropolimerizasyon

Elektropolimerizasyon reaksiyonları elektrokimyasal stokiyometriye sahip olmaları nedeniyle diğer polimerizasyon reaksiyonlarından farklı özellik göstermekte ve elektrot yüzeyinde gerçekleşmektedir. Buna ilave olarak, birçok organik elektrosentez reaksiyonunda elektrot yüzeyini kaplayan ve elektrodu passive eden kaplamaya karşın elektropolimerizasyon reaksiyonunun ürünü olan film elektroaktivite ve elektriksel iletkenliğe sahiptir. Ayrıca birçok film ticari olarak bulunan kimyasallardan elde edilmekte ve normal koşullarda elektriksel ve mekanik özelliklerinde çok az bir bozulma olmakla birlikte, oldukça kararlıdır.

Aromatik grup içeren monomerler ortalama anodik potansiyel değerinde elektronik iletken film oluşturmak üzere polimerize olmaktadır. Polimerizasyon reaksiyonu aromatik yapıyı koruyan ve radikal katyon ara ürünü ile ilerleyen elektrofilik sübstitüsyon reaksiyonudur. Pirolün polimerizasyonunda ilk adım pirol monomerinin oksidasyonu ile radikal katyonun oluşumudur. Pirol radikal katyonunun nötral monomer ile birleşmesi ile radikal katyon dimeri oluşmakta ve sonraki reaksiyonlar zincir oluşturacak şekilde devam etmektedir. Eğer proses çözeltide yer alan türlerden birini içerirse zincir oluşturma reaksiyonu sona erecektir. Belli bir noktadan sonra polipirol oligomerlerinin çözünürlüğünün azalması gerekmektedir, böylece elektrot yüzeyindeki çökeltinin çekirdeklenme alanlarının genişlemesinin sağlamaktadır. Daha sonra bu çekirdekler çökelti oligomerlere ait radikal katyonları birleşmesi ile büyümekte çözelti içindeki monomerler elektrot yüzeyine doğru diffüze olmaktadır. Hızlı bir şekilde büyüyen yapılar sürekli bir film elde etmek üzere çakışmakta ve film üniform olarak büyümektedir. Eğer elektropolimerizasyon bir çözelti içinde meydana gelirse monomer elektrot yüzeyinde adsorbe olmakta ve film düzgün olarak birikmektedir. Bir başka durum ise radikal katyon ara ürünlerin diğer radikal katyonlar ile reaksiyona girerek dimer ve yüksek oligomerlerin oluşmasıdır.

İletken polimer filmin polimerizasyonu ve birikmesi birçok çekirdeklenme ve büyüme adımlarından meydana gelmektedir. Döngüsel voltametri, kulometri...vs. yöntemleri kullanılarak yapılan çalışmalarda polipirolün sulu çözelti ortamında meydana gelen biriktirmenin gelişimi üç adımdan meydana gelmektedir.

İlk olarak yüzeyde yer alan dağınık konumlarda oluşan nükleasyonu, birleşme ve üniform üç boyutlu büyüme izlemektedir. Aynı basamaklar tiyofenin elektropolimerizasyonunda da meydana gelmektedir.

Elektrokaplamanın koşulları bazı genel karakteristiklere sahip iletken film oluşmasını sağlamaktadır.

1. Potansiyel: Elektropolimerizasyonda çözücü, elektrolit ve polimer filmin ayrışmasını engellemek için ortalama bir potansiyelde çalışılmalıdır. Polimerizasyon potansiyeli aynı zamanda ara ürünün stabilitesini tanımlamaktadır.

2. Elektrolit ve Çözücü: Elektropolimerizasyon reaksiyonu çözücü ve elektrolitin nükleofilik özelliklerine karşı duyarlıdır. Bu nedenden dolayı birçok film asetonitril gibi zayıf nükleofil olan aprotik solvent içinde hazırlanmaktadır.

3. Substrat: Filmler genellikle platin veya altın gibi inert malzemeler üzerine kaplamaktadır. Fakat indiyum kalay oksit, n-tipi polikristalin silikon, galyum arsenik, grafit gibi yarı iletken malzemeler de kullanılmaktadır. Çoğunlukla potansiyel veya çözeltinin nükleofilik özellikleri ile ilgili sınırlamalar olmadıkça polimer film kolaylıkla oluşur [5].

1.3 Karbon Fiber Mikro Elektrot

Yüksek dayanımlı karbon ve grafit fiber kompozitler 1960' larda ortaya çıkmıştır. Karbon fiber ilk olarak Edison tarafından elektrik ışığının gelişiminin ilk yıllarında ince lif halinde kullanılmıştır. Fiber ürünlerin önemi ise uzay ve otomotiv endüstrisinin ilerlemesi ile daha da önem kazanmıştır.

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 [12-13].

Poliakrilonitril (PAN) fiberler, karbon fiberler için en önemli kaynaklardan biridir. PAN içindeki %1 ile %5 arasındaki metil metakrilat oranı yapıda farklılıklara neden olmaktadır. Oksidasyon ve karbonizasyon sırasındaki PAN uzunluğundaki değişim kopolimer içeriğine bağlıdır.

PAN fiberlerin veya kopolimerlerinin inert atmosfer altında ve 1000°C' de direkt olarak ısıtılması ile kırılgan ve dayanıklılığı az bir ürün elde edilmektedir. Bu aşamadan sonra gerçekleştirilen 220°C ile 225°C arasındaki bir sıcaklıktaki oksidasyon işlemi ile daha dayanıklı fiberler elde edilmektedir.

Yüksek gerilme kuvvetine sahip fiberlerin hazırlanmasında PAN öncülleri bir saniyeden daha az aralıklarla fiberlere dokundurularak yüzey sıcaklığı 200 ile 400°C arasında olan hadde üzerinde okside edilir. Okside eden havanın sıcaklığı haddenin sıcaklığından düşük olmalıdır. Okside edilen fiber daha sonra sıcaklığı 800°C' nin üzerindeki okside özelliği olmayan atmosferde karbonize edilir [14].

Karbon fiber malzemeler yeni nesil yüksek dayanımlı malzemelerdir ve karbon fiber kuvvetlendirilmiş plastikler, karbon-karbon kompozitler, karbon fiber kuvvetlendirilmiş malzemeler ve karbon fiber kuvvetlendirilmiş çimento başlıca kullanım alanlarıdır. Karbon fiberler özellikle dayanıklılık, sertlik ve hafiflik istenen uygulamalarda tercih edilmektedir. Ayrıca yüksek sıcaklık, kimyasal dayanıklılığının yanında iyi elektrik iletimi, ısıl iletkenliği ve düşük termal genleşme katsayısına sahip olması da diğer önemli özellikleridir [15].

İletken polimerlerin karbon fiber substrat üzerine elektrokimyasal biriktirme işlemi, iletken polimerlerin mekaniksel özelliklerinin iyileştirilmesi amacı ile kullanılmaktadır. Bu yolla elde edilen elektrotlar batarya, sensör ve kapasitör gibi farklı alanlarda kullanılmaktadır. Bu nedenle homojen ince film meydana getiren, karbon elektroda kuvvetlice bağlanmış polimer ve kopolimerlerin karakterize edilmesi önem taşımaktadır. Karbon fiber malzeme üzerine polimer ve kopolimer elektropolimerizasyonu yapılan çalışmalar arasında yer almaktadır [16-19].

1.4 Bataryalar (Piller)

Bataryalar, aktif maddeyi içinde barındıran ve kimyasal enerjiyi elektrokimyasal yükseltgenme-indirgenme yolu ile elektriksel enerjiye çeviren sistemlerdir. Tekrar şarj edilebilir bir sistem olmasından dolayı tersinir bir proses ile yeniden şarj edilebilirler. Bu tip bir reaksiyon, bir malzeme ile diğeri arasında bulunan elektrik akımı yolu ile elektron transferi sonucunda gerçekleşir. Paslanma ve yanma gibi elektrokimyasal olmayan redoks reaksiyonlarda elektron transferi direkt olarak gerçekleşir ve sadece ısı oluşur.

Bataryalar kimyasal enerjiyi elektrik enerjisine elektrokimyasal yol ile çevirdiği için termodinamiğin ikinci kanununda yer alan Carnot çevriminin sınırlamalarından etkilenmez. Bu nedenle bataryalar yüksek enerji dönüştürme verimliliğine sahiptirler.

Zaman zaman batarya terimi basit elektrokimyasal ünite olan hücre terimi yerine kullanılmaktadır. Batarya istenilen çıkış gerilim veya kapasite değerine bağlı olarak hücrelerin paralel veya seri olarak ya da hem paralel hem de seri olarak bağlanması ile oluşmaktadır.

Hücre üç adet ana bileşenden oluşmaktadır.

1. Anot (negatif elektrot) - indirgen ya da yakıt elektrot - dış devreye elektron sağlar ve elektrokimyasal reaksiyon sırasında yükseltgenir.

2. Katot (pozitif elektrot) - yükseltgen elektrot - dış devreden elektron kabul eder ve elektrokimyasal reaksiyon sırasında indirgenir.

3. Elektrolit - iyonik iletken - iyon gibi yüklü yapıların transferini sağlayan bir ortam oluşturur. Tuz, asit veya bazların su veya başka çözücüler içinde çözünmesi ile elde edilir.

En avantajlı anot ve katot malzemesi kombinasyonu ise hafif, yüksek gerilim ve kapasiteye sahip olanlardır. Fakat bazı kombinasyonlar diğer hücre bileşenleri ile reaksiyona girmesi, polarizasyon, işleme zorluğu, yüksek maliyet ve diğer eksikliklerden dolayı her zaman uygun sonuç vermeyebilir.

Pratik olarak anot malzemesi şu özellikler dikkate alınarak seçilmelidir; iyi indirgen, yüksek kulombik çıkış (Ah/g), iyi iletken, kararlı, kolay üretilebilen ve düşük maliyetli. Genellikle metaller anot malzemesi olarak kullanılmaktadır. Lityum (Li) ise en hafif metal ve yüksek elektrokimyasal eşdeğere sahip olmasından dolayı anot malzemesi olarak dikkat çekmektedir.

Katot ise yükseltgen malzeme olmalı, elektrolit ile etkileşim halinde ise kararlı davranmalı ve kullanılabilir çalışma gerilimine sahip olmalıdır. Genel olarak katot malzemesi olarak metal oksitler kullanılmaktadır. Halojenler, sülfür ve oksitleri gibi diğer katot malzemeleri özel batarya sistemlerinde kullanılmaktadır.

Deşarj esnasında, hücre dış bir yüke bağlandığında, elektronlar anottan ayrılır ve anot yükseltgenir daha sonra elektronlar dış devre üzerinden geçer ve katot tarafından kabul edilir, katot ise indirgenir.

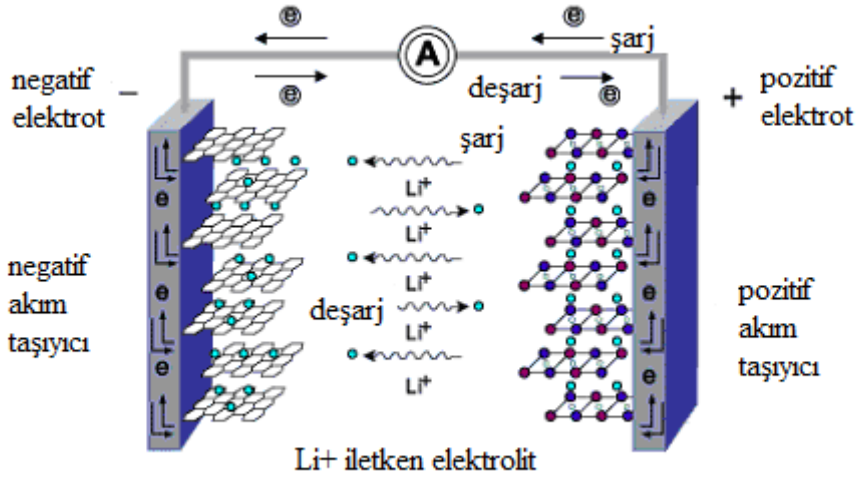
Elektrik devresi elektrolitte anyonların anoda ve katyonların katoda doğru akışı ile tamamlanır. Tekrar şarj edilebilir hücrelerde şarj esnasında akımın akış yönü ters döndürülür ve yükseltgenme pozitif elektrotta, indirgenme ise negatif elektrotta gerçekleşir [20].

1.4.1 Lityum Hücre

Lityum metali yüksek elektrokimyasal potansiyele (3.04 V) ve en düşük atomik kütleye (6.94 g/mol) sahiptir, bu sayede 3 V' luk bir akü hücresi ile uygun bir pozitif elektrotun birleştirilmesine olanak sağlar. Hücrede akım şarj sürecinde pozitif elektrottan (katot) negatif elektroda (anot) ve deşarj sürecinde negatiften pozitife Li iyonlarıyla taşınır. Bu süreçte Li metalik olarak ayrışmadığından güvenlikle ilgili sorunlar büyük oranda indirgenir. Burada Li iyonları oldukça küçüktür ve elektrot materyalini oluşturan metal yapının içine yerleşir. Tipik bir $LiCoO_2$ katot ve grafit anot için hücrenin şarj ve deşarj reaksiyonu şu şekildedir.

$$6C + LiCoO_2 \longleftrightarrow Li_xC_6 + Li_{(1-x)}CoO_2 \qquad (1.1)$$

Sağa doğru şarj ve sola doğru deşarj süreci işlemektedir. Şarj sürecinde Li iyonlar kobalttan ayrılarak karbona gitmektedir. Ancak yukarıdaki formülde gösterildiği gibi tüm Li iyonları ayrılmamaktadır. Bu nedenle x tanımlanmış olup $0 < x < 1$ şeklindedir. Şekil 1.5' te lityum hücrenin çalışma prensibi yer almaktadır [20].



Şekil 1.5: Lityum hücre çalışma prensibi.

1.4.2 Şarj Edilebilir Bataryalar için Elektrokimyasal Aktif Polimerler

Elektrokimyasal enerji depolama sistemleri olan bataryalar teknik uygulamalarda önemli role sahiptir. Bilgisayarlar, komünikasyon cihazları, elektrikli araçlar, uzay araçları ve laboratuar ekipmanları gibi birçok uygulama alanına sahiptir. Ayrıca taşınabilir cihazlar, uzaktan kontrol ve solar güç uygulamalarında da çok büyük öneme sahiptir. Bu nedenle günümüzde yüksek enerji yoğunluğu ve güce sahip bataryalara ihtiyaç duyulmaktadır. Bu uygulama alanlarından biri de iletken organik polimerlerin şarj edilebilir bataryalarda elektrot olarak kullanılmasıdır.

Polimerlerin spesifik şarjlarının teorik değerleri metal oksit elektrotlarla karşılaştırılabilir fakat bu değerler bataryalarda kullanılan normal metal elektrotlarının birçoğuna göre yüksek değildir. Bu nedenle klasik batarya tasarımlarında iletken polimer pozitif elektrot olarak Li, Na, Mg, Zn, MeH_x gibi negatif elektrotlara karşı kullanılmaktadır.

İletken polimerlerin çoğu şarj ve deşarj esnasında anyon değişimi yapmaktadır. Bu nedenle çevrim sırasında elektrolit konsantrasyonu değişmekte (deşarj sırasında negatif elektrodun anyonları ile pozitif elektrodun katyonları biraraya gelerek tuz yapısını oluşturmakta ve bu tuzun çözünebilmesi için yeterli miktarda çözücüye ihtiyaç duyulmaktadır) ve bu durum spesifik enerji ile bataryanın çalışmasında istenmeyen bir durumdur. Fakat böyle bir sistemde dahi ortalama hücre gerilimi 3.5 V değerinde olan yüksek enerjili bataryalar yapılabilir.

Elektrokimyasal oksidasyon ve redüksiyon sırasında, malzemenin elektronötralitesini korumak amacı ile pozitif elektrot iyonları alabilmeli ve tekrar bırakabilmelidir. Doplama iyonların girme prosesidir ve redoks durumu ile elektronik iletkenliği arttırmaktadır. Şarj dengeleyici iyonlar polimerin içine doğru hareket etmektedir. Böylece polimer iyonik iletkenliğin yanında elektronik olarak da iletken özellik göstermektedir.

Klasik bataryalarda deşarj ve şarjın sonu nispeten sabit potansiyelin kesilmesi ile anlaşılmaktadır. Bu nedenle şarj ve deşarjın ara durumları potansiyel ölçümü ile belirlenemez ancak derin deşarj farklı bir potansiyel değişimine neden olmaktadır. Polimer elektrotlar için deşarj karakteristiği eğilimi olmasına rağmen potansiyel şarj ve deşarj durumunun bir göstergesidir.

Elektroaktif polimerin spesifik yükü (Ah/kg) ve yük yoğunluğu (Ah/dm^3) her değişebilen yük için (1 Faraday ~ 96487 C/mol ~ 26.8 Ah/mol) polimer ağırlığı veya hacminden hesaplanır. Polimerin eşdeğer ağırlığı polimerin tekrarlayan ünitesinin ağırlığının değişen elektron sayısına bölünmesi veya bir elektronu değiştirebilen polimer set biriminin ağırlığı ile tanımlanır.

Bu nedenle sonuçların karşılaştırılmasında dikkat edilmesi gereken temeller aşağıda yer almaktadır:

1) Polimerin eşdeğer ağırlığını temel alan özgül yük,

2) Polimerin eşdeğer ağırlığı ve yük dengelenmesi için ihtiyaç olan karşıt iyonun eşdeğer ağırlığını temel alan spesifik yük,

3) Polimerin eşdeğer ağırlığı ve değişim reaksiyonunda ihtiva eden tüm elektrolit ve çözücü moleküllerinin eşdeğer ağırlığını temel alan spesifik yük,

4) 2 ve 3 de yer alan fakat karbon, bağlayıcı gibi diğer aktif olmayan bileşenleri de içine dahil eden spesifik yük,

5) Karşıt elektrot ve elektrolit (tuz, çözücü) ağırlığını da içine alan spesifik yük.

İletken polimerlerin batarya elektrot malzemesi olarak kullanıldığında bildirilmesi gereken önemli performans parametreleri: Şarj yoğunluğu, istenen 200 Ah/kg; gerilim farkı, istenen 2 V; Kulombik verim, ~ %100; Gerilim verimi, ~ %80; Devir ömrü, ~ 500 devir, olarak belirlenebilir.

En yüksek spesifik enerji değerlerine sahip hücre ve bataryaların Li, Na, Mg, Al veya Zn gibi yüksek spesifik yük değerine sahip metal elektrotların katyon değiştirerek çalışan polimerler ile elde edilmesi umulmaktadır. Genel olarak ise teorik spesifik yük değeri yüksek olan lityum elektrotlar polimer bataryalarda negatif elektrot olarak tercih edilmektedir [21].

1.4.3 Politiyofen Elektrot

Tiyofen, oligomerleri ve türevleri kimyasal ve elektrokimyasal olarak polimerize olmaktadır. Monomerlerin $(C_4H_9)_4NClO_4$, $LiClO_4$ gibi tuzları içeren asetonitril, propilen karbonat, CH_2Cl_2 ve $C_6H_5NO_2$ su içermeyen çözeltilerde iletken bir substrat üzerinde elektrokimyasal oksidasyonu yöntemi ile polimer film oluşturulabilir.

Polimer filmin oluşabilmesi için 1.6 V (Standart Kalomel Elektrot (SCE)' a karşı)' tun üzerinde bir potansiyel uygulanmalıdır.

Politiyofen film sentezlendiğinde 100 Scm^{-1} değerini aşan iletkenlik göstermektedir. Doplanmış bu malzeme ile çalışılması durumunda oluşan filmin hava ile su ve metanol gibi protik ortamlarda kararlı olmadığı belirtilmiştir.

İyi kalite politiyofenin hazırlanmasında kuru çözelti kullanılmalıdır. Yaklaşık 1M H_2O içeren çözeltilerde elektrokimyasal olarak polimer oluşması mümkün değildir [21].

1.5 Elektrokimyasal Empedans Spektroskopi

Elektrokimyasal empedans spektroskopi elektrokimyasal sistemler hakkında kinetik ve mekanistik olarak doğru sonuçlar vermektedir. Bu nedenle korozyon, bataryalar, elektrosentez ve elektrokaplama gibi birçok alanda kullanılmaktadır.

Elektrokimyasal empedans frekansın fonksiyonu olan alternatif gerilim uygulanarak bu gerilim değerlerine bir devrenin verdiği alternatif akım (ac) yanıtı olarak değerlendirilebilir. Doğru akım (dc) uygulanması durumunda direnç Ohm Kanunu ile tanımlanır:

$$E=IR \tag{1.2}$$

Eğer dc potansiyel uygulanırsa akım ölçülür ve direnç değeri hesaplanabilir. Yani dc devrede elektronların akışına engel olan sadece dirençtir.

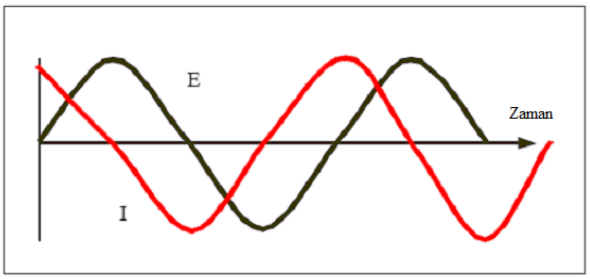
Alternatif akım uygulanması halinde ise frekans değeri sıfır değildir. Bu durumda denklem:

$$E=IZ \tag{1.3}$$

halini almaktadır. Burada E potansiyel, I akım değerini ifade ederken, Z empedans yani ac devredeki dirençtir. Rezistöre ilave olarak kapasitör ve indüktör de elektron akışını engellemektedir.

Şekil 1.6' da devreye uygulanan potansiyel sinüs dalgası (E) ile meydana gelen alternatif akım dalga formu yer almaktadır. Bu iki dalga arasında sadece genlik farkı değil aynı zamanda faz farkı da bulunmaktadır.

Birbirlerine göre faz dışında yer almaktadır. Tamamen rezistif bir ortamda iki dalga arasında kayma meydana gelmemektedir.



Şekil 1.6: Uygulanan potansiyel ile meydana gelen akımın alternatif dalga formları.

Akım sinüs dalga formu aşağıda yer alan denklem ile ifade edilmektedir:

$$I(t) = A \sin (wt + \theta) \quad (1.4)$$

I(t) = Anlık akım (1.5)

A = Maksimum genlik (1.6)

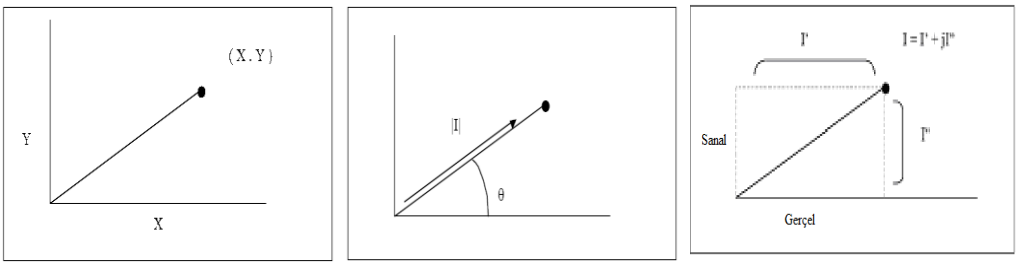
w = Her saniye için açısal frekans = $2\pi f$ (f = frekans/Hz) (1.7)

t = Zaman (1.8)

θ = faz açısı (1.9)

Vektör analizi ac dalgaları karakterize etmek için uygulanan uygun bir yöntemdir.

Şekil 1.7' de Şekil 1.6' da yer alan dalga fonksiyonlarının vektörel gösterimleri yer almaktadır. Kompleks sayılar kullanılarak ac akım gerçel ve sanal bileşenler olarak tanımlanabilir:



Şekil 1.7: (a) X ve Y koordinatlarının vektörel gösterimi (b) θ açısı ve |Z| büyüklüğünün açısal gösterimi (c) Gerçel (I') ve sanal (I'') koordinatların açısal gösterimi.

$$I_{total} = (I' + I''j) \quad (j = (-1)^{1/2}) \tag{1.10}$$

$$E_{total} = (E' + E''j) \tag{1.11}$$

$$Z_{total} = (E' + E''j) / (I' + I''j) \tag{1.12}$$

$$Z_{total} = (Z' + Z''j) \tag{1.13}$$

Bu denklemlere dayanarak empedansın büyüklük değeri;

$$|Z| = (Z'^2 + Z''^2)^{1/2} \tag{1.14}$$

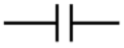
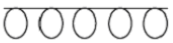
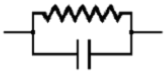
faz açısı ise:

$$\tan \theta = Z'' / Z' \tag{1.15}$$

olarak ifade edilmektedir [22-24].

1.5.1 Eşdeğer Devre Elemanları

Tablo 1.1: Eşdeğer devre elemanları

DEVRE ELEMALARI	EMPEDANS DENKLEMLERİ
	$Z = R + 0j$ $\quad j = \sqrt{-1}$
	$Z = 0 - j / \omega C$ $\quad \omega = 2\pi f$
	$Z = 0 + j\,\omega L$ $\quad \omega = 2\pi f$
	$Z = \frac{R}{1+\omega^2C^2R^2} - \frac{j\omega CR^2}{1+\omega^2C^2R^2}$

Tablo 1.1' de bazı basit devre elemanları ve bunlara ait empedans denklemleri yer almaktadır. Rezistörün empedansının sanal bileşeni bulunmamaktadır. Faz açısı sıfırdır ve akım ile gerilim aynı fazdadır. Hem akım hem de empedans frekanstan bağımsızdır.

Kapasitörün ise gerçel bileşeni yoktur ve sanal kısmı hem akım hem de frekansın fonksiyonudur. Akım ile gerilim arasında 90 derece faz açısı farkı vardır.

Empedans frekansa bağlı olarak değişmekte, yüksek frekanslarda kısa devre olarak davranmakta ve empedans sıfıra doğru gitmektedir. Düşük frekanslarda ise açık devre potansiyeli davranışı göstermekte ve empedansı sonsuza doğru gitmektedir.

Üçüncü devre ise indüktördür. Kapasitöre benzer şekilde gerilim ile 90 derece faz açısına sahiptir. Fakat faz kayması tam tersi yöndedir, akım gerilimin arkasında kalmaktadır.

Toplam empedans basit elementlerin toplamından meydana gelmektedir. Eğer iki eleman seri olarak bir araya gelirse her birinin empedans değerlerinin toplamı alınır.

$$Z_s = Z_1 + Z_2 \tag{1.16}$$

Kompleks sayı olarak düşünüldüğünde gerçel ve sanal kısımlar ayrı ayrı toplanmaktadır.

$$Z_s' + jZ_s'' = (Z_1' + Z_2') + j(Z_1'' + Z_2'') \tag{1.17}$$

Eğer devreler paralel olarak bir araya gelirse:

$$1/Z_p = 1/Z^1 + 1/Z^2 \tag{1.18}$$

olarak hesaplanmaktadır.

Elektrolit Direnci (R_s): Çözelti direnci elektrokimyasal hücrenin empedansında önemli bir faktördür. Üç elektrotlu potansiyostatik hücrede karşıt elektrot ile referans elektrot arasındaki direnci kompanse etmektedir. Bu nedenle her türlü çözeltide referans ile çalışan elektrot arasındaki empedans dikkate alınmalıdır.

İyonik bir çözeltinin direnci iyonik konsantrasyona, iyon tipine, sıcaklığa ve akım taşıyan geometrik alana bağlı olarak değişmektedir.

Çift Tabaka Kapasitansı (C_{dl}): Elektriksel çift tabaka kapasitans, elektrot ile onu çevreleyen elektrolit ara yüzünde oluşmaktadır. Bu çift tabaka kapasitans çözeltiden elektrot yüzeyine doğru oluşmaktadır. Çift tabakadaki elektrottan angstrom düzeyindeki uzaklıkta iyonların yükü elektrotun sahip olduğu yükün tersidir .

Polarizasyon Direnci (R_p): Eğer bir elektrotun potansiyel değeri açık devre potansiyelinden farklı bir değere gelmeye zorlanırsa elektrot polarize olur. Bir elektrot polarize olduğunda ise akım elektrot yüzeyinde akar.

Akım miktarı ise reaksiyon kinetiği veya elektrot yüzeyinden veya yüzeyine doğru reaktanların difüzyonu ile kontrol edilir.

Bir hücre içinde elektrot açık devre potansiyelinde korozyona uğruyorsa potansiyel iki elektrokimyasal yarı hücre reaksiyonu arasındaki denge ile kontrol edilmektedir. Bunlardan biri anodik diğeri ise katodik akımdır. Açık devre potansiyeli anodik ve katodik akımların eşitlendiği yerde sonlanmaktadır. Bu potansiyel karışımı olarak bilinmektedir. Her bir reaksiyon için akım değeri korozyon akımı olarak bilinmekte ve yeni bir parametre olan polarizasyon direnci (R_p) ortaya çıkmaktadır.

Difüzyon (W): Difüzyon, Warburg empedansı olarak bilinen empedansı meydana getirmektedir. Bu empedans değeri potansiyel bozulması frekansına bağlı olarak değişmektedir. Yüksek frekanslarda Warburg empedansı küçüktür çünkü difüzyon reaktanları çok uzağa doğru hareket edemezler. Düşük frekanslarda ise reaktanlar daha uzağa difüze olduklarından dolayı Warburg empedansları artmaktadır.

Sabit Faz Elementi (C_{PE}): Kapasitör bazı EIS deneylerinde ideal davranış göstermemektedir. Bu durumda sabit faz elementi (constant phase element – CPE) olarak tanımlanmaktadır. Gerçek hücrelerde çift tabaka kapasitör, kapasitör olarak değilde CPE olarak davranmaktadır. Çift tabakanın ideal olmayan davranışını açıklamak için birçok teori önerilse de hiçbiri kabul edilmemiştir. Bu nedenle birçok durumda deneysel bir sabit olarak değerlendirilmektedir [25-27].

1.6 Karakterizasyon

1.6.1 Infrared (IR) Spektroskopi

Orta bölge-IR alanı 4000 cm^{-1} ile 400 cm^{-1} arasında yer almaktadır. 400 cm^{-1} ile 10 cm^{-1} arasında kalan uzak bölge-IR ile 12500 cm^{-1} ile 4000 cm^{-1} arasındaki yakın IR ile çevrili durumdadır. İnfrared spektroskopi en çok kullanılan titreşimli spektroskopik yöntemdir. Bunun nedeni oldukça hızlı, hassas, kolay kullanılabiliyor olması, katı, sıvı ve gaz olmak üzere birçok numune için analiz yapmayı mümkün kılmaktadır. IR yöntemi ile hem kalitatif hem de kantitatif tayin yapmak mümkündür. IR spektrumlarının standart formatı transmittansa (%T) karşı dalga boyudur (cm^{-1}). IUPAC' ın önersine göre spektrumlarda dalga boyu değeri sağ el yönüne doğru azalmaktadır. IR spektrumlarının özelliği (IR bantlarının sayısı, şiddeti ve şekilleri) bileşiğin molekül yapısına doğrudan bağlıdır.

IR spektrumu her bileşik için o bileşiğe özel bir fiziksel özelliktir, bu nedenle bileşiğin parmak izi olarak adlandırılır. IR bölgesi bağlı atomların temel vibrasyonlarını içermektedir. Bu bağlar IR enerjisini absorbe ettiğinde titreşime uğrar ve IR absorpsiyon bağları oluşur. Vibrasyon sırasında normal vibrasyonlar IR aktif olmalı ve böylece moleküler dipol momenti değişime uğramalıdır.

Vibrasyon hareketinin yönüne bağlı olarak gerilme vibrasyonları (bağ uzunluğu değişimi) ve vibrasyon deformasyonu (bağ açılarının değişimi) tanımlanabilir. Deformasyon vibrasyonlar makaslama, sallanma, salınma ve burkulma olmak üzere dörde ayrılabilir. Ayrıca simetrik veya simetrik olmayan diye iki gruba da ayrılır.

IR spektrumlarındaki sorunları bağımsız bantların üst üste çakışması, ilave bantların görülmesi, overtone ve kombinasyon bantlarının görülmesidir. Yakın IR bölgede tüm bantlar overtone ve kombinasyon bantlarıdır. Temel bantlara göre daha düşük şiddettedir.

Karakteristik vibrasyonlar poliatomik moleküller için kalitatif tayinde kullanılmaktadır. Organik bileşikler için karakteristik vibrasyonlar, 4000 cm^{-1} ile 1500 cm^{-1} arasında yer almaktadır. Anorganik bileşikler ise daha ağır atomlar içerdiklerinden dolayı daha düşük frekanslarda vibrasyon göstermektedir. Vibrasyon karakteristikleri genelde gerilme vibrasyonlarına bağlıdır ve fonksiyonel grupların yerleştikleri yere göre tipik karakteristikleridir. Bu nedenle tek bağlar bir molekülü tanımlamada yetersiz kalmaktadır. Organik bileşikler için 1500 cm^{-1} in altında tüm frekanslar moleküler vibrasyona aittir ve tüm molekülün büyük bir kısmının parmak izi olarak tanımlanabilir. Bilinmeyen bir bileşiğin spektrumunu bilinen bir spektrum ile karşılaştırmak kalitatif tayin için çok iyi bir yöntemdir. Günümüzde bunu sağlayan birçok program mevcuttur. Saf bileşiğin bant şiddeti ile karışım içindeki bileşiğin şiddeti konsantrasyon ile orantılıdır. Ölçülmüş şiddetler ile konsantrasyon arasındaki ilişki Lambert-Beer yasası ile ifade edilir. Böylece şiddetlerin integrasyonu yöntemi veya bant yüksekliği ile kantitatif olarak tayin yapılabilir [28-29].

1.6.2 Taramalı Elektron Mikroskopu (SEM)

Geleneksel olarak küçük boyuttaki malzemelerin karakterizasyonunda ilk akla gelen cihaz optik mikroskoptur. Optik mikroskoplar birçok malzeme için ilk bakışta bilgi vermektedir. Fakat malzeme üzerine odaklanma gerektiğinde yetersiz kalmaktadır.

Daha detaylı görüntüler istendiği takdirde “Transmission Electron Microscope (TEM)” veya “Scanning Electron Microcope (SEM)” kullanılmalıdır. Kabul edilebilir fiyatı ve geniş bir aralıkta bilgi sağlaması nedeni ile SEM tercih edilmektedir [30].

Bu yöntem çoğu zaman numune yüzeylerinin topografik görüntüsünün sağlanması amacı ile kullanılmaktadır. Fakat elektron sadece yüzeyin en üst kısmı ile sınırlı olmamalı ve numunenin derinlikleriyle de etkileşmelidir. Sonuç olarak SEM ile numunenin farklı yüzey derinlikleri ile ilgili bilgi sağlamaktadır [31]. SEM’ in çözünürlüğü birkaç nm’ye kadar ulaşmakta ve 10× - 300.000× arasında büyütmede çalışabilmektedir. SEM ile topografik bilgilerin yanında malzemenin yüzeyine yakın bölgelerindeki kompozisyonu hakkında da bilgi vermektedir.

SEM cihazının temel çalışma prensibinde elektron kaynağının vakum altında ızgaralı ince bir prob içine ve numune yüzeyine odaklanmasıdır.

Elektron yüzey içine girince birçok etkileşimler meydana gelmekte ve malzemenin yüzeyinden elektron ya da foton emisyonu meydana gelmektedir. Yayılan elektronları kabul edilebilir bir oranı dedektör tarafından toplanır ve çıkış katot ışın tüpünün (CRT) parlaklığını ayarlamada kullanılır. Böylece CRT’ de bir görüntü oluşur ve her nokta bir ekranda görüntülenir.

SEM için ihtiyaç duyulan numune miktarı çok azdır ve vakum ile uyumlu olmalıdır. Eğer malzeme iletkense tek problem numune odacığına yerleştirilmesidir. Fakat numune yalıtkan ise cihazda kullanılabilmesi için farklı bir yöntem uygulanmalıdır. Bunun en iyi uygulaması malzemenin ince (10 nm) iletken karbon, altın veya bazı diğer metaller ile kaplanmasıdır [30].

2. DENEYSEL KISIM

2.1 Kimyasallar

Deneysel çalışmalarda %99+ saflıkta Sigma Aldrich tiyofen (Th) ile %95 saflıktaki Aldrich 2-feniltiyofen (PhTh) monomerleri kullanılmıştır. Çözücü olarak Riedel de Haen marka asetonitril (ACN) ve propilenkarbonat (PC), Aldrich marka dimetilformamid (DMF); elektrolit olarak ise Riedel de Haen marka sodyum perklorat ($NaClO_4$), Fluka marka lityum perklorat ($LiClO_4$), sodyum perklorat ($KClO_4$) ve tetrabütilamonyumhegzaflorofosfat (Bu_4NPF_6) kullanılmıştır.

2.2 Karbon Fiber Mikro Elektrot ve Hazırlanması

Çalışan elektrot olarak SGL Carbon Group' a ait yüksek elektrik iletkenliğine sahip "SIGRAFIL C FIBER HM 48" karbon fiber malzeme kullanılmıştır. Elektrotların hazırlaması sırasında karbon fiber malzeme bakır tel ile birleştirildi ve her iki malzemenin birleştiği kısım teflon bant ile sarıldı. Hazırlanan karbon fiber elektrotlarda bulunan fiber sayısı mikroskop altında sayıldı. Elektrotlar kullanılmadan önce 3 cm boyunda kesildi ve yaklaşık 1 cm' lik kısmı çözelti içine daldırıldı. Çözelti içine daldırılmadan önce tüm fiber elektrotlar ultrasonik banyoda ACN çözeltisi içinde yıkandı.

2.3 Elektrokimyasal Deneyler ve Karakterizasyon

2.3.1 Elektropolimerizasyon

Elektrokimyasal analizler de "Princeton Applied Research, Parstat 2263" model potansiyostat kullanıldı. Ayrıca, Bass Cell Stand C3' den de test düzeneği olarak faydalanıldı. Elektrokaplama Döngülü Voltametri (Cyclic Voltammetry-CV) yöntemi ile gerçekleştirildi. Her bir kaplama 0.1 M Bu_4NPF_6/ACN çözeltisi içinde, 50 mV/s tarama hızında ve 20 devir uygulanarak hazırlandı.

Fakat farklı monomerler için farklı potansiyel aralıklarından faydalanıldı. Elektropolimerizasyon işlemi üç elektrotlu sistemde yapıldı. Karbon fiber mikro elektrot çalışan elektrot olarak, platin tel karşıt elektrot olarak ve Ag/AgCl elektrot ise referans elektrot olarak kullanıldı, her bir elektrot ise birbirinden yaklaşık 1 cm uzağa yerleştirildi.

2.3.2 Elektrokimyasal Empedans Spektroskopi

Elektrokimyasal empedans ölçümleri oda sıcaklığında (25 °C) ve üç elektrotlu (Çalışan elektrot: karbon fiber, Karşıt elektrot: platin tel, Referans elektrot: Ag/AgCl) sistemde gerçekleştirildi. Elektrokimyasal hücre Princeton Applied Research, Parstat 2263 cihazına bağlandı ve PowerSuit programında, PowerSine yazılımı ile test programları oluşturuldu. Empedans ölçümleri 100kHz ile 10mHz frekans aralığında gerçekleştirildi. Elektrokimyasal deneylerin sonuçları ise ZsimpWin V3.10 programı ile değerlendirildi.

2.3.3 FTIR-ATR Spektroskopi

Elektropolimerizasyon yöntemi ile iletken polimer film kaplanan yüzeyler FTIR-ATR spektroskop ile analiz edilmiştir (Perkin Elmer, Spectrum One; elmas ve ZnSe kristali ile bağlı C70951Universal ATR).

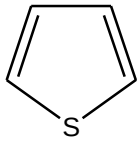
2.3.4 Taramalı Elektron Mikroskop

Elektrokimyasal yöntem ile iletken polimer film kaplanan karbon fiber malzemelerin yüzeylerinin morfolojik olarak incelenmesi TÜBİTAK-MAM Malzeme Enstüsü'nde bulunan JEOL JSM 6335F Taramalı Elektron Mikroskop (Scanning Electron Microscopy-SEM) ile gerçekleştirilmiştir.

3. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

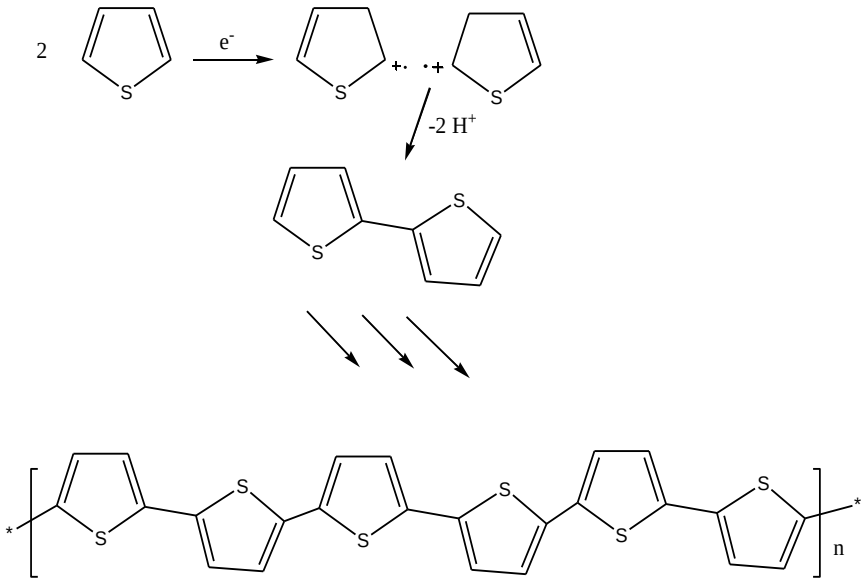
3.1 Tiyofenin Karbon Fiber Mikro Elektrot Üzerine Elektropolimerizasyonu ve Karakterizasyonu

Politiyofen (PTh) film, karbon fiber mikro elektrot üzerine elektrokimyasal olarak sentezlenmiştir. Sentezlenen politiyofen film Azaltılmış Toplam Yansıma Fourier Dönüşümlü İnfrared Spektroskopi (Attenuated Total Reflection Fourier Transform Spectroscopy - FTIR-ATR) ve Taramalı Elektron Mikroskop (Scanning Electron Microscope - SEM) ile analiz edilmiştir. Tiyofen monomeri Şekil 3.1' de yer almaktadır.



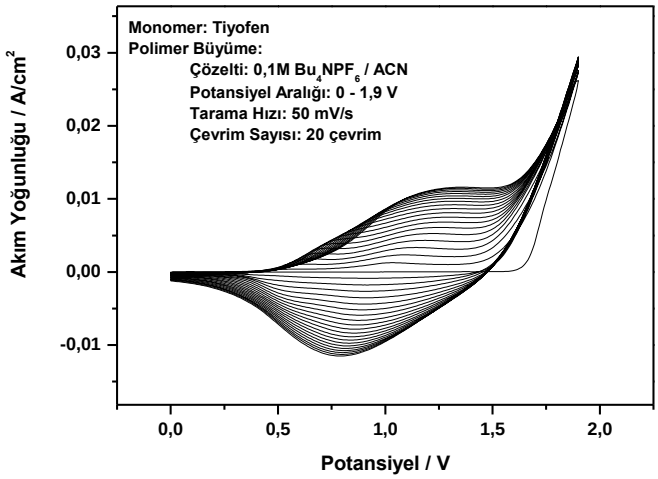
Şekil 3.1: Tiyofen monomeri.

3.1.1 Tiyofenin Elektrokimyasal Büyümesi Ve Farklı Çözeltiler İçindeki Redoks Parametreleri



Şekil 3.2: Tiyofenin oksidasyonu ve politiyofenin büyüme mekanizması.

Tiyofenin elektrokimyasal polimerizasyonu 0.1 M Bu_4NPF_6\ACN çözeltisi içinde gerçekleştirilmiştir. Kullanılan elektrokimyasal yöntem döngülü voltametridir. 0 ile 1.9 V potansiyel değerleri arasında, 50 mV/s tarama hızında ve 20 çevrim boyunca ince film kaplama yapılmıştır. Kullanılan tiyofen monomerinin konsantrasyonu ise 0.5 M' dır. Politiyofene ait polimer büyüme mekanizması Şekil 3.2' de, tiyofenin polimer büyümesine ait döngülü voltamogramı ise Şekil 3.3' te yer almaktadır.



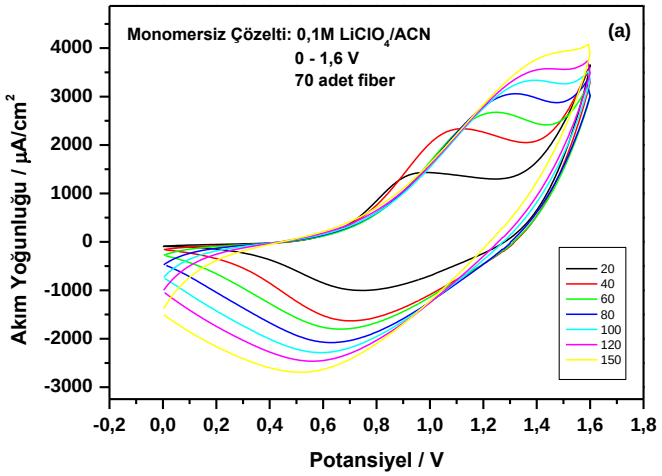
Şekil 3.3: Tiyofenin 0.1 M Bu_4NPF_6/ACN çözeltisi içinde kabron fiber mikro elektrot üzerine potansiyodinamik polimerizasyonu (Tarama hızı: 50 mV/s; [Th]: 0.5M, Çevrim sayısı: 20, Referans elektrot: Ag/AgCl).

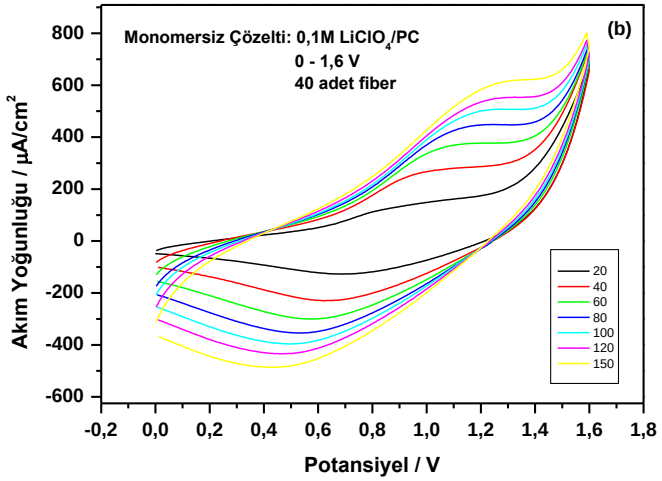
Tablo 3.1' de tiyofenin 0.1M Bu_4NPF_6/ACN çözeltisi içindeki 20. çevrime ait polimer film oluşum redoks parametreleri yer almaktadır.

Tablo 3.1: Tiyofenin 0.1M Bu_4NPF_6/ACN çözeltisi içinde elektrokimyasal büyüme reaksiyonuna ait redoks parametreleri (20. çevrim).

E_a/V	E_c/V	I_a/A	I_c/A
1.34	0.77	0.0013	0.0013

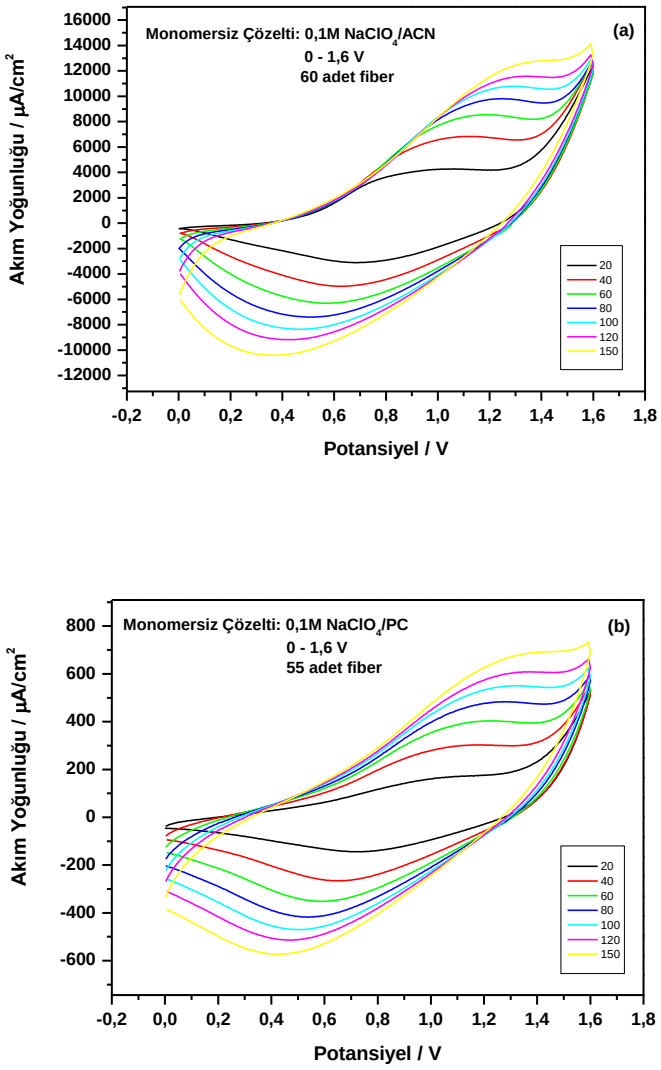
Şekil 3.4, Şekil 3.5 ve Şekil 3.6' da 0.1 M Bu_4NPF_6/ACN çözeltisi içinde 50 mV/s tarama hızı ile karbon fiber üzerine kaplanmış olan politiyofen filmin monomer içermeyen 0.1 M $LiClO_4$/ACN, 0.1 M $LiClO_4$/PC, 0.1 M $NaClO_4$/ACN, 0.1 M $NaClO_4$/PC, 0.1 M $KClO_4$/ACN, 0.1 M $KClO_4$/PC çözeltileri içinde 20 mV/s, 40 mV/s, 60 mV/s, 80 mV/s, 100 mV/s, 120 mV/s, 150 mV/s tarama hızlarındaki döngülü voltamogramları yer almaktadır.





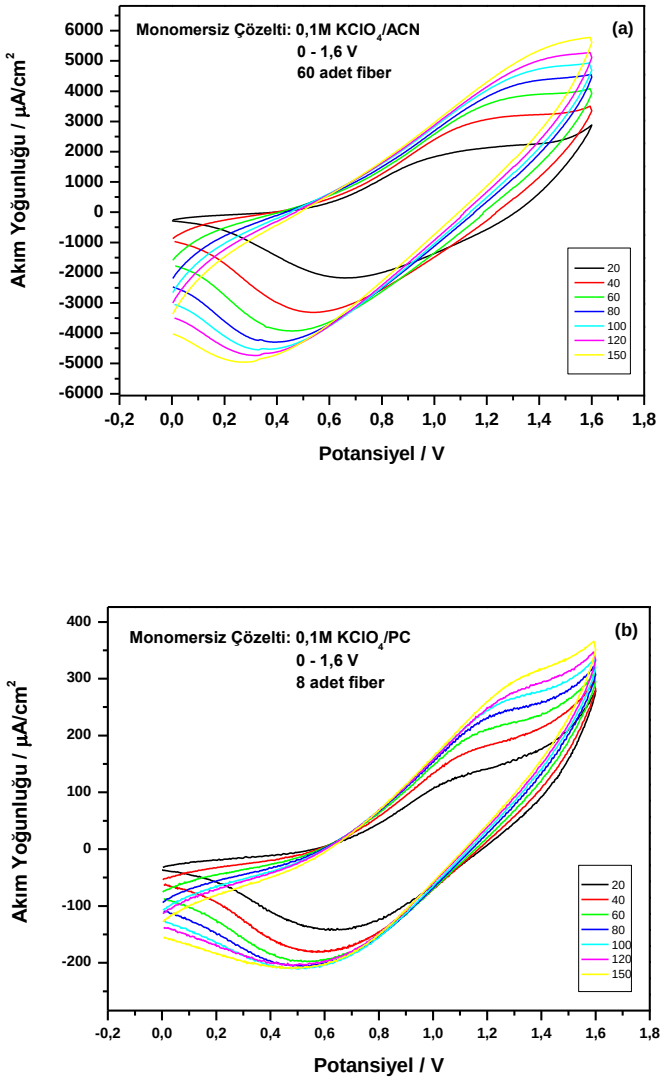
Şekil 3.4: Politiyofenin monomersiz çözelti içindeki 20 mV/s, 40 mV/s, 60 mV/s, 80 mV/s, 100 mV/s, 120 mV/s, 150 mV/s tarama hızlarındaki döngülü voltamogramları; (a) 0.1 M $LiClO_4$/ACN (b) 0.1 M $LiClO_4$/PC.

Politiyofen 0.1 M $LiClO_4$/ACN ve 0.1 M $LiClO_4$/PC çözeltilerinin her ikisinde de tersinir davranış göstermektedir. Fakat 0.1 M $LiClO_4$/ACN çözeltisinde elde edilen akım yoğunluğu, 0.1 M $LiClO_4$/PC çözeltisi içindeki akım yoğunluğu değerlerine göre daha yüksek olduğundan, elektroaktivitesi daha yüksektir.



Şekil 3.5: Politiyofenin monomersiz çözelti içindeki 20 mV/s, 40 mV/s, 60 mV/s, 80 mV/s, 100 mV/s, 120 mV/s, 150 mV/s tarama hızlarındaki döngülü voltamogramları; (a) 0.1 M $NaClO_4$/ACN (b) 0.1 M $NaClO_4$/PC.

Şekil 3.5'e göre politiyofenin 0.1 M $NaClO_4$/ACN çözeltisindeki elektroaktivitesi 0.1 M $NaClO_4$/PC çözeltisi içindeki elektroaktivitesine göre daha yüksektir.



Şekil 3.6: Politiyofenin monomersiz çözelti içindeki 20 mV/s, 40 mV/s, 60 mV/s, 80 mV/s, 100 mV/s, 120 mV/s, 150 mV/s tarama hızlarındaki döngülü voltamogramları; (a) 0.1 M $KClO_4$/ACN (b) 0.1 M $KClO_4$/PC.

Şekil 3.6' ya göre ise politiyofen 0.1 M $KClO_4$/ACN çözeltisindeki elektroaktivitesi 0.1 M $KClO_4$/PC çözeltisi içindeki elektroaktivitesive göre daha yüksektir.

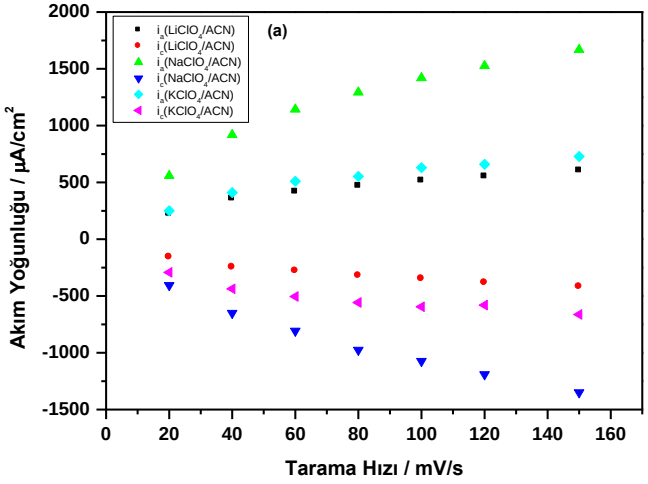
Politiyofenin monomersiz çözeltilerdeki potansiyel-akım yoğunluğu grafiklerine göre asetonitril çözeltisi içindeki redoks davranışı propilen karbonat çözeltisi içindeki redoks davranışına göre daha yüksektir. Asetonitrilin dielektrik sabiti (37.5, 20°C' de), propilen karbonatın dielektrik sabitinden (64.9, 20°C' de) daha düşüktür [32,33]. Bu nedenle çözeltide bulunan Li^+, Na^+ ve K^+ iyonları ile daha zayıf etkileşime girerek bu iyonların hareket kabiliyetlerine daha az engel olmaktadır.

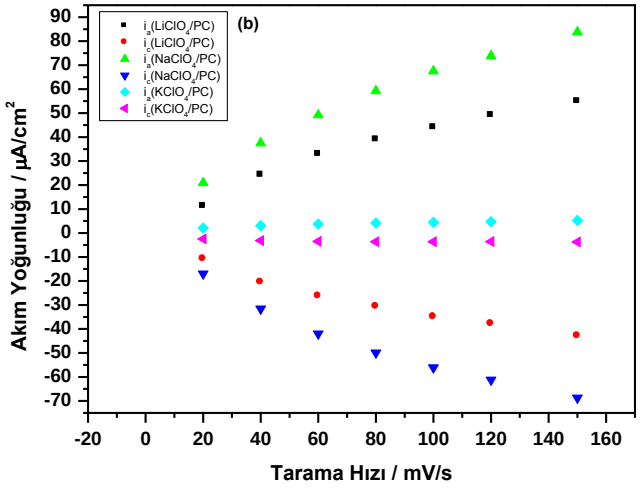
Farklı elektrolit içeren asetonitril çözeltileri içindeki redoks davranışı ele alındığında ise sırasıyla $NaClO_4$>$KClO_4$>$LiClO_4$ içindeki elektroaktivitesinin yüksek olduğu gözlenmektedir. Tablo 3.2' de politiyofenin monomersiz çözeltiler içindeki akım yoğunluğu /potansiyel [($\mu A/cm^2$)/V] grafiklerinden elde edilmiş redoks parametreleri yer almaktadır.

Tablo 3.2: Politiyofen filmin monomersiz farklı çözetiler içindeki redoks parameteleri (Tarama hızı: 60 mV/s).

Çözelti	**E_a/V**	**E_c/V**	**I_a/µA**	**I_c/µA**
$LiClO_4$/ACN	1.25	0.66	413.18	275.81
$LiClO_4$/PC	1.13	0.56	33.19	26.48
$NaClO_4$/ACN	1.16	0.53	1153.37	824.15
$NaClO_4$/PC	1.17	0.58	48.87	42.81
$KClO_4$/ACN	1.32	0.43	503.65	514.43
$KClO_4$/PC	1.22	0.52	3.73	3.46

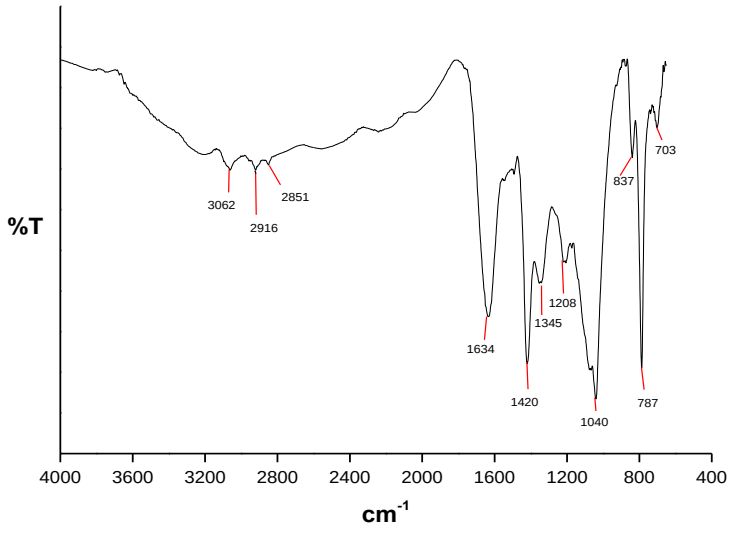
Şekil 3.7' de tarama hızlarına karşı akım yoğunluklarını içeren grafikler yer almaktadır.





Şekil 3.7: Politiyofen filmin tarama hızına karşı akım yoğunluğu (a) 0.1 M $LiClO_4$/ACN, 0.1 M $NaClO_4$/ACN, 0.1 M $KClO_4$/ACN (b) 0.1 M $LiClO_4$/PC, 0.1 M $NaClO_4$/PC, 0.1 M $KClO_4$/PC.

3.1.2 Tiyofenin FTIR-ATR Spektroskopisi



Şekil 3.8: 0.1 M Bu_4NPF_6/ACN çözeltisi içinde ve karbon fiber mikro elektrot üzerinde elde edilmiş politiyofen filmin FTIR-ATR spektrumu.

Tablo 3.3: 0.1 M Bu_4NPF_6/ACN çözeltisi içinde ve karbon fiber mikro elektrot üzerinde 0-1.9 V potansiyel aralığında ve 50 mV/s tarama hızında elde edilmiş politiyofen filme ait FTIR-ATR absorpsiyon pik değerleri.

Frekans Aralığı / cm^{-1}	**Bileşik Tipi**	**Bağ**
3062	Politiyofen	Aromatik C-H Gerilmesi
1634	Politiyofen	Aromatik C=C Halka Gerilmesi
1420	Politiyofen	Aromatik C=C Gerilmesi
1345	Politiyofen	Aromatik C-C Halka Gerilmesi
1208	Politiyofen	Aromatik C-H düzlem deformasyonu
837	Politiyofen	C-S Gerilmesi
787-703	Politiyofen	Aromatik C-H düzlem dışı
1040	Bu_4NPF_6	PF^{6-}

Politiyofen film kaplı karbon fiber mikro elektrot üzerinde uygulanan FTIR-ATR ölçümleri 4000-650 cm^{-1} frekans aralığında gerçekleştirilmiştir.

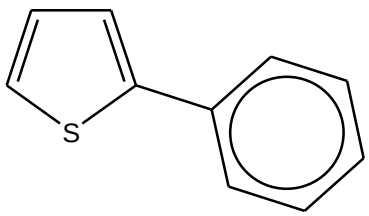
Politiyofene ait karakteristik pikler 3063 cm^{-1} aromatik C-H gerilmesi, 1491-1453-1441 cm^{-1} aromatik C=C gerilmesi, 1287 cm^{-1} aromatik C-H düzlem deformasyonu ve aromatik C-H düzlem dışı gerilmesi 788-697 cm^{-1} değer aralığında gözlenmektedir. 1638-1665 cm^{-1} C=C halka gerilmesi ve 1300 cm^{-1} C-C halka gerilmelerine ait verilerdir.

Ayrıca tiyofen halkasında yer alan C-S gerilmesine ait pik ise 833-825 cm^{-1} değerleri arasında yer almaktadır. PF^{6-} grubu ise 1048-1017cm^{-1} de absorpsiyon göstermektedir [34-36].

Tablo 3.3' te ise 0.1 M Bu_4NPF_6/ACN çözeltisi içinde ve karbon fiber mikro elektrot üzerinde kaplanmış politiyofen filme ait FTIR-ATR absorpsiyon pik değerleri yer almaktadır. Potiyofene ait belirgin pikler gözlenmektedir.

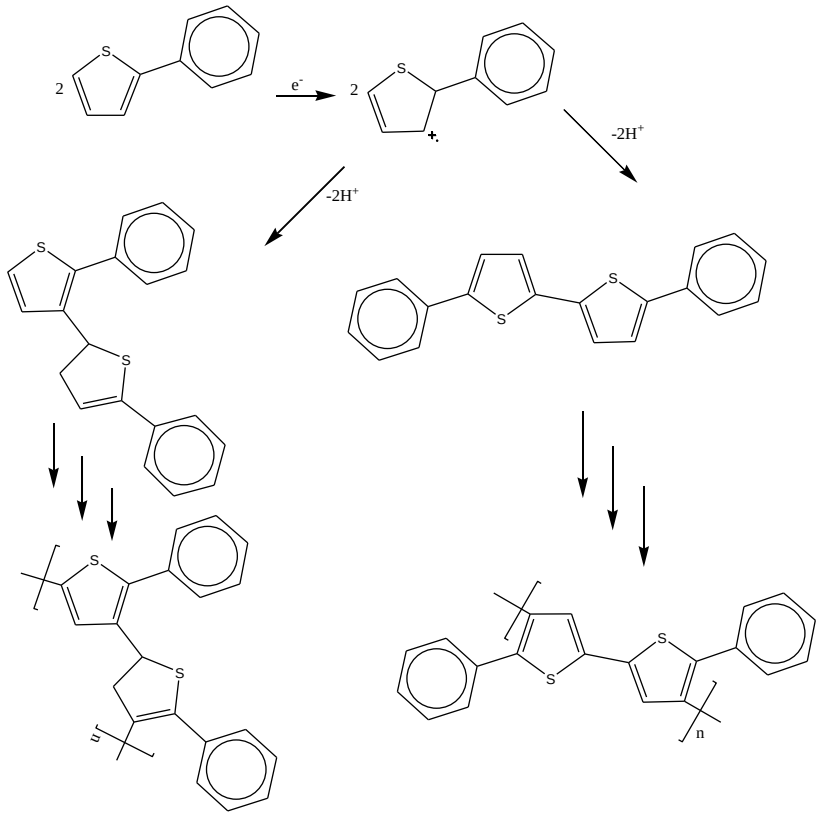
3.2 2-Feniltiyofenin Karbon Fiber Mikro Elektrot Üzerine Elektropolimerizasyonu ve Karakterizasyonu

Poli(2-feniltiyofen) (PPhTh) karbon fiber mikro elektrot üzerine elektrokimyasal olarak sentezlenmiştir. Sentezlenen poli(2-feniltiyofen) film FTIR-ATR ve SEM ile analiz edilmiştir. 2-feniltiyofen monomeri Şekil 3.9' da yer almaktadır.



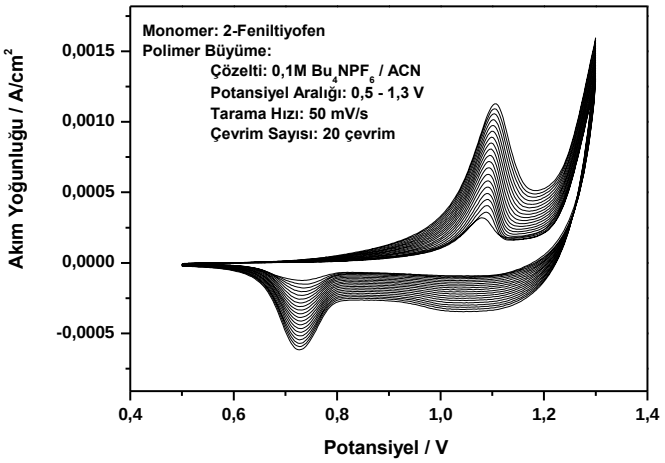
Şekil 3.9: 2-feniltiyofen monomeri.

3.2.1 2-Feniltiyofenin Elektrokimyasal Büyümesi Ve Farklı Çözeltiler İçindeki Redoks Parametreleri



Şekil 3.10: Poli(2-feniltiyofen)' in büyüme mekanizması.

2-Feniltiyofenin (PhTh) elektrokimyasal polimerizasyonu 0.1 M Bu_4NPF_6\ACN çözeltisi içinde gerçekleştirilmiştir. Bu polimerizasyona ait büyüme mekanizması Şekil 3.10' da yer almaktadır. Kullanılan elektrokimyasal yöntem döngülü voltametridir. 0,5 ile 1,3 V potansiyel değerleri arasında, 50 mV/s tarama hızında ve 20 çevrim boyunca ince film kaplama yapılmıştır (Şekil 3.11). Kullanılan 2-feniltiyofen monomerinin konsantrasyonu ise 0.1 M' dır. Tablo 3.4' te poli(2-feniltiyofen)' in büyüme grafiğine ait redoks parametreleri yer almaktadır.

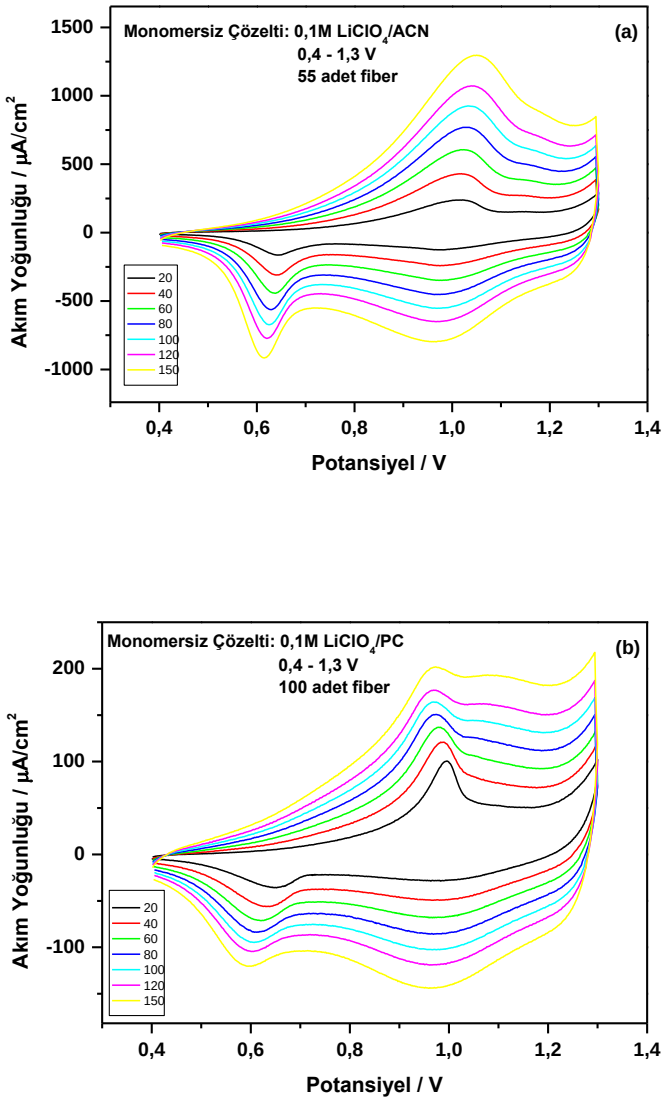


Şekil 3.11: 2-Feniltiyofenin 0.1 M Bu_4NPF_6/ACN çözeltisi içinde karbon fiber mikro elektrot üzerine potansiyodinamik polimerizasyonu. (Tarama hızı: 50 mV/s, [PhTh]: 0.1M, Çevrim sayısı: 20, Referans elektrot: Ag/AgCl.

Tablo 3.4: 2-Feniltiyofenin 0.1M Bu_4NPF_6/ACN çözeltisi içinde elektrokimyasal büyüme reaksiyonuna ait redoks parametreleri (20. çevrim).

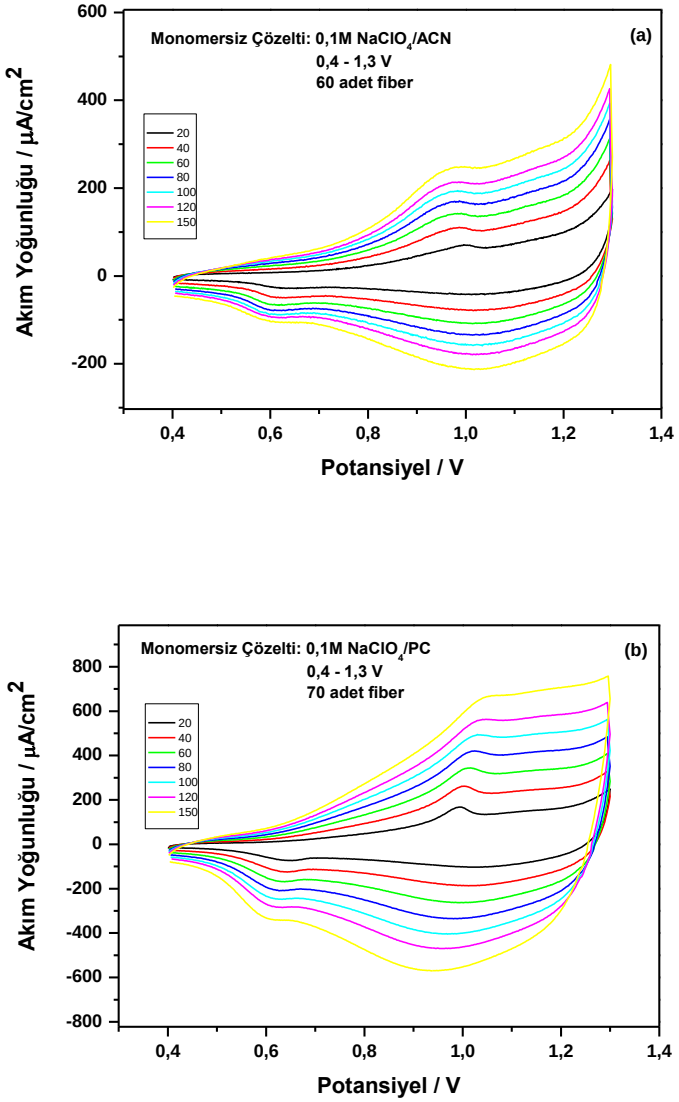
E_a/V	E_c/V	I_a/A	I_c/A
1.11	0.72	0.000123	0.0000673

Şekil 3.12, Şekil 3.13 ve Şekil 3.14' te 0.1 M Bu_4NPF_6/ACN çözeltisi içinde 50 mV/s tarama hızı ile karbon fiber üzerine kaplanmış olan poli(2-feniltiyofen) filmin monomer içermeyen 0.1 M $LiClO_4$/ACN, 0.1 M $LiClO_4$/PC, 0.1 M $NaClO_4$/ACN, 0.1 M $NaClO_4$/PC, 0.1 M $KClO_4$/ACN, 0.1 M $KClO_4$/PC çözeltileri içinde 20 mV/s, 40 mV/s, 60 mV/s, 80 mV/s, 100 mV/s, 120 mV/s, 150 mV/s tarama hızlarındaki döngülü voltamogramları yer almaktadır.



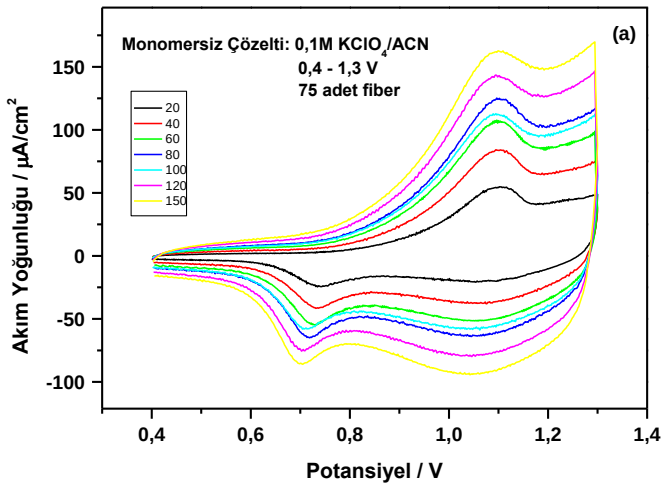
Şekil 3.12: Poli(2-feniltiyofen)' in monomersiz çözelti içindeki 20 mV/s, 40 mV/s, 60 mV/s, 80 mV/s, 100 mV/s, 120 mV/s, 150 mV/s tarama hızlarındaki döngülü voltamogramları; (a) 0.1 M $LiClO_4$/ACN (b) 0.1 M $LiClO_4$/PC.

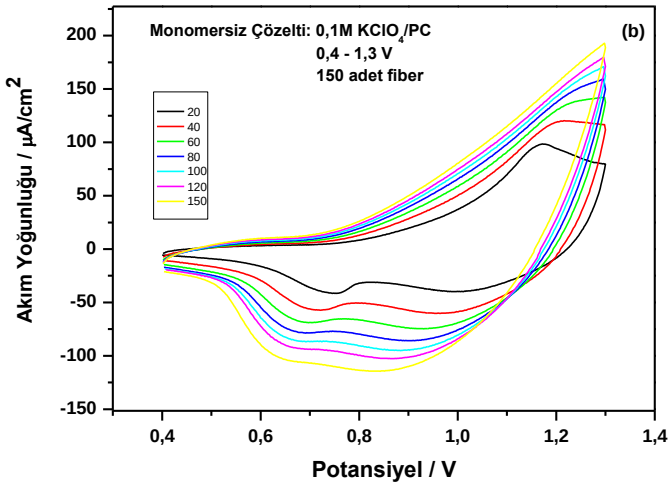
Poli(2-feniltiyofen)' in 0.1 M $LiClO_4$/ACN çözeltisindeki elektroaktivitesi 0.1 M $LiClO_4$/PC çözeltisi içindeki elektroaktivitesive göre daha yüksektir.



Şekil 3.13: Poli(2-feniltiyofen)' in monomersiz çözelti içindeki 20 mV/s, 40 mV/s, 60 mV/s, 80 mV/s, 100 mV/s, 120 mV/s, 150 mV/s tarama hızlarındaki döngülü voltamogramları; (a) 0.1 M $NaClO_4$/ACN (b) 0.1 M $NaClO_4$/PC.

Poli(2-feniltiyofen)' in 0.1 M $NaClO_4$/PC çözeltisindeki elektroaktivitesi 0.1 M $NaClO_4$/ACN çözeltisi içindeki elektroaktivitesive göre daha yüksektir.





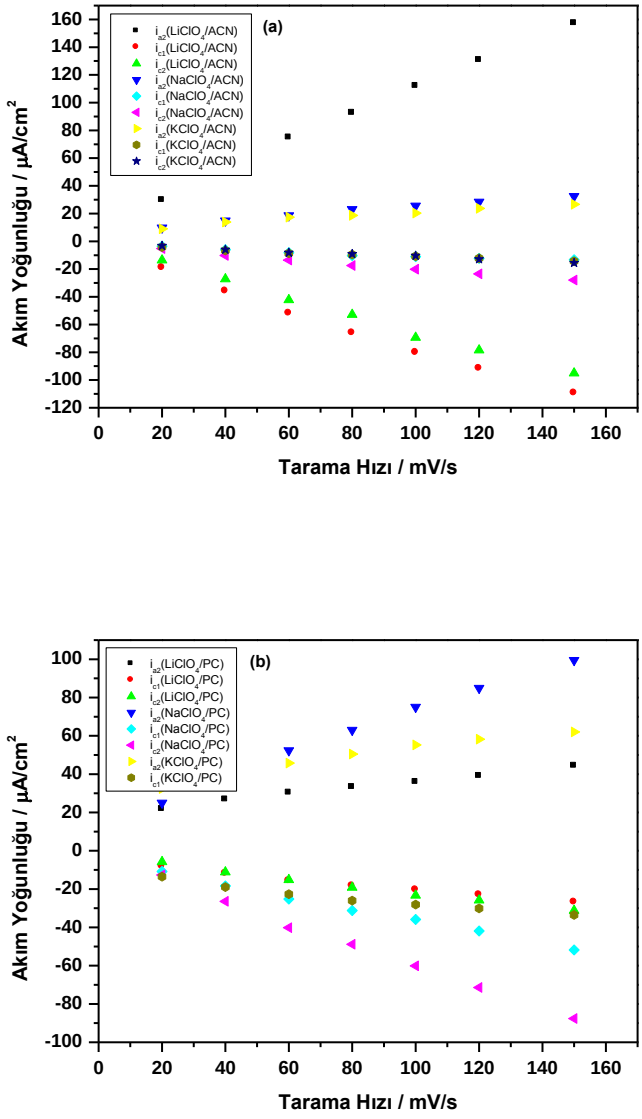
Şekil 3.14: Poli(2-feniltiyofen)' in monomersiz çözelti içindeki 20 mV/s, 40 mV/s, 60 mV/s, 80 mV/s, 100 mV/s, 120 mV/s, 150 mV/s tarama hızlarındaki döngülü voltamogramları; (a) 0.1 M $KClO_4$/ACN (b) 0.1 M $KClO_4$/PC.

Poli(2-feniltiyofen)' in 0.1 M $KClO_4$/ACN çözeltisindeki tersinir özelliği 0.1 M $KClO_4$/PC çözeltisi içindeki tersinir davranışına göre daha iyidir. PPhTh' nin monomersiz çözeltiler içindeki redoks davranışları incelendiğinde en yüksek değerler 0.1 M $KClO_4$/ACN içindedir ve bu redoks davranışlara ait parametreler Tablo 3.5' te yer almaktadır.

Tablo 3.5: Poli(2-feniltiyofen) filmin monomersiz farklı çözetiler içindeki redoks parameteleri (Tarama hızı: 40 mV/s).

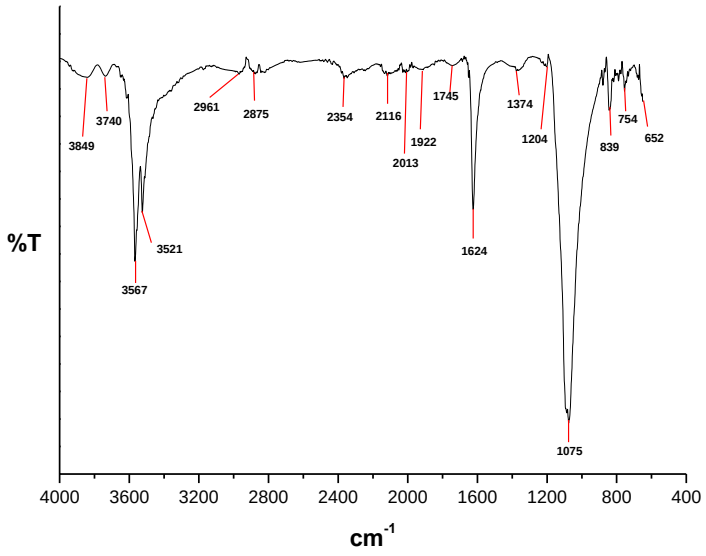
Çözelti	**E_{c1}/V**	**E_{a2}/V**	**E_{c2}/V**	**I_{c1}/µA**	**I_{a2}/µA**	**I_{c2}/µA**
$LiClO_4$/ACN	0.63	1.01	0.98	35.62	51.72	27.63
$LiClO_4$/PC	0.62	0.98	0.98	11.95	25.95	10.23
$NaClO_4$/ACN	0.62	0.98	1.01	6.22	14.47	10.06
$NaClO_4$/PC	0.63	1.00	1.01	18.86	39.69	28.90
$KClO_4$/ACN	0.73	1.10	1.06	6.65	13.59	6.17
$KClO_4$/PC	0.69	1.20	0.96	18.25	39.04	19.94

Şekil 3.15' te ise tarama hızlarına karşı akım yoğunlukları yer almaktadır



Şekil 3.15: Poli(2-feniltiyofen) filmin tarama hızına karşı akım yoğunluğu (a) 0.1 M $LiClO_4$/ACN, 0.1 M $NaClO_4$/ACN, 0.1 M $KClO_4$/ACN (b) 0.1 M $LiClO_4$/PC, 0.1 M $NaClO_4$/PC, 0.1 M $KClO_4$/PC

3.2.2 2-Feniltiyofenin FTIR-ATR Spektroskopisi



Şekil 3.16: 0.1 M Bu_4NPF_6/ACN çözeltisi içinde ve karbon fiber mikro elektrot üzerinde elde edilmiş PPhTh filmin FTIR-ATR spektrumu.

Tablo 3.6: 0.1 M Bu_4NPF_6/ACN çözeltisi içinde ve karbon fiber mikro elektrot üzerinde 0.5-1.3 V potansiyel aralığında ve 50 mV/s tarama hızında elde edilmiş PPhTh filme ait FTIR-ATR absorpsiyon pik değerleri.

Frekans Aralığı/cm^{-1}	**Bileşik Tipi**	**Bağ**
2961	PPhTh	Aromatik C-H Gerilmesi
1624	PPhTh	Aromatik C=C Halka Gerilmesi
1374	PPhTh	Aromatik C-C Halka Gerilmesi
1204	PPhTh	C-H düzlem deformasyonu
839	PPhTh	C-S Gerilmesi
754	PPhTh	Aromatik C-H düzlem dışı
1075	Bu_4NPF_6	PF_6^-
1745	Fenil	Aromatik C=C Gerilmesi
3567 - 3521 - 652	Fenil	Aromatih C-H Gerilmesi

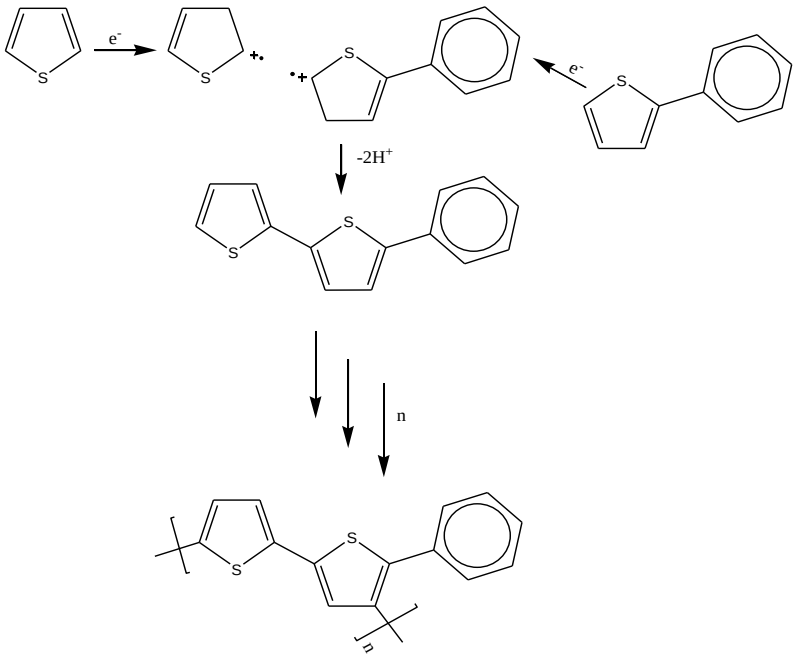
PPhTh film kaplı karbon fiber mikro elektrot üzerinde uygulanan FTIR-ATR ölçümleri 4000-650 cm^{-1} frekans aralığında gerçekleştirilmiştir (Şekil 3.16).

Politiyofene ait karakteristik piklerin yanında (3063 cm^{-1} aromatik C-H gerilmesi, 1491-1453-1441 cm^{-1} aromatik C=C gerilmesi, 1287 cm^{-1} aromatik C-H düzlem deformasyonu, aromatik C-H düzlem dışı gerilmesi 788-697 cm^{-1}, 1638-1665 cm^{-1} C=C halka gerilmesi ve 1300 cm^{-1} C-C halka gerilmesi, fenil grubuna ait aromatik C=C gerilmeleri 1500-1600 cm^{-1} değerleri arasında, aromatik C-H gerilmeleri ise 3010-3100 cm^{-1} ile 690-900 cm^{-1} arasında yer almaktadır. Ayrıca tiyofen halkasında yer alan C-S gerilmesi ve PF^{6-} grubuna ait absorpsiyon pikleri de bulunmaktadır [5, 34-36].

Tablo 3.6' da ise 0.1 M Bu_4NPF_6/ACN çözeltisi içinde ve karbon fiber mikro elektrot üzerinde kaplanmış poli(2-feniltiyofen) filme ait FTIR-ATR absorpsiyon pik değerleri yer almaktadır.

3.3 2-Feniltiyofen ile Tiyofen Kopolimerinin Karbon Fiber Mikro Elektrot Üzerine Elektropolimerizasyonu ve Karakterizasyonu

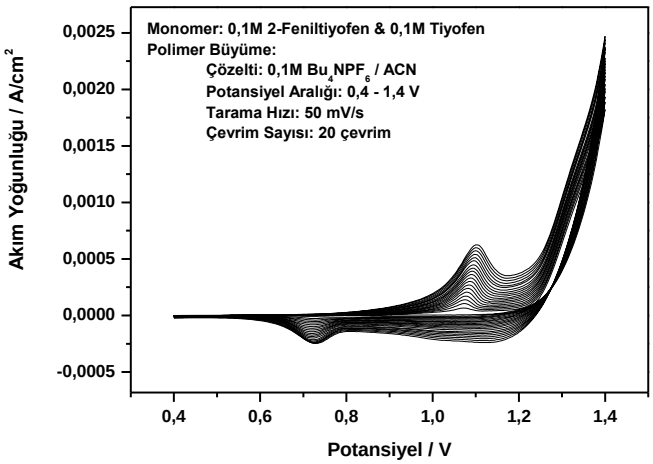
Poli(2-feniltiyofen-ko-tiyofen) [P(PhTh-ko-Th)] kopolimer film karbon fiber mikro elektrot üzerine elektrokimyasal olarak sentezlenmiştir. Sentezlenen [P(PhTh-ko-Th)] kopolimer film FTIR-ATR ve SEM ile analiz edilmiştir. Şekil 3.17' de P(PhTh-ko-Th) kopolimerinin tahmin edilen büyüme mekanizması yer almaktadır.



Şekil 3.17: P(PhTh-ko-Th) kopolimerinin tahmin edilen büyüme mekanizması.

3.3.1 0.1M 2-Feniltiyofen ile 0.1M Tiyofen Kopolimerinin Elektrokimyasal Büyümesi Ve Farklı Çözeltiler İçindeki Redoks Parametreleri

Poli(2-feniltiyofen-ko-tiyofen) {P(PhTh)-ko-Th)[PhTh]:[Th]/[0.1M]:[0.1M]} kopolimer filmin elektrokimyasal polimerizasyonu 0.1 M Bu_4NPF_6\ACN çözeltisi içinde gerçekleştirilmiştir. Kullanılan elektrokimyasal yöntem döngülü voltametridir. 0,4 ile 1.4 V potansiyel değerleri arasında, 50 mV/s tarama hızında ve 20 çevrim boyunca ince film kaplama yapılmıştır (Şekil 3.18). Kullanılan 2-feniltiyofen monomerinin konsantrasyonu 0.1 M, tiyofen monomerinin konsantrasyonu ise 0.1 M' dır.

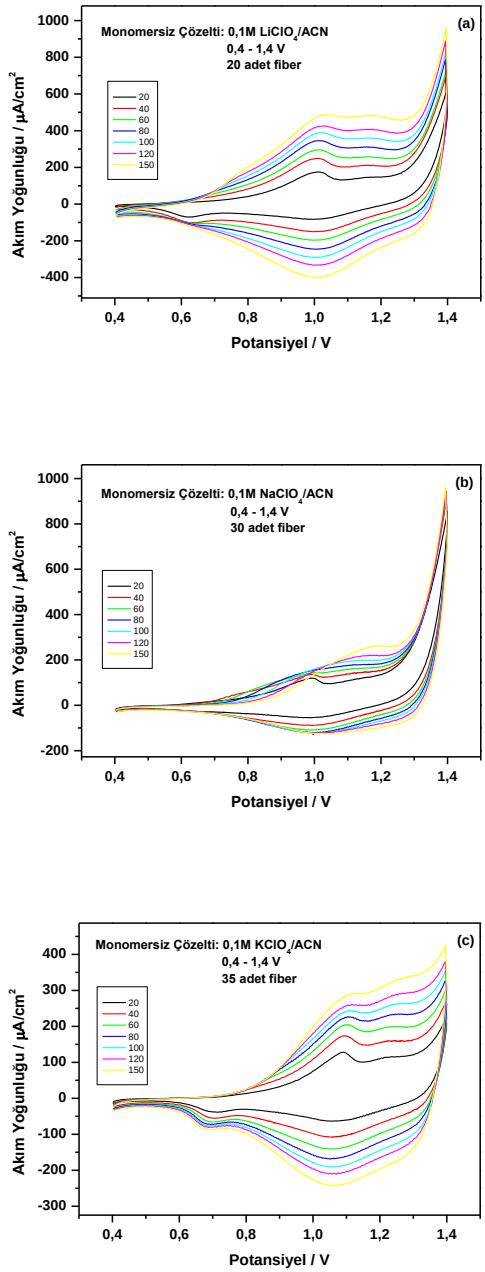


Şekil 3.18: P(PhTh-ko-Th)[PhTh]:[Th]/[0.1M]:[0.1M] kopolimer filmin 0.1 M Bu_4NPF_6/ACN çözeltisi içinde karbon fiber mikro elektrot üzerine potansiyodinamik polimerizasyonu, tarama hızı: 50 mV/s, [Th]: 0.1M, [PhTh]: 0.1M, çevrim sayısı: 20, referans elektrot: Ag/AgCl.

Tablo 3.7: 0.1M 2-Feniltiyofen ile 0.1M tiyofen kopolimerinin 0.1M Bu_4NPF_6/ACN çözeltisi içinde elektrokimyasal büyüme reaksiyonuna ait redoks parametreleri (20. çevrim).

E_a/V	E_c/V	I_a/µA	I_c/µA
1.10	0.73	27.53	10.76

Şekil 3.19' da 0.1 M Bu_4NPF_6/ACN çözeltisi içinde 50 mV/s tarama hızı ile karbon fiber üzerine kaplanmış olan P(PhTh-ko-Th)[PhTh]:[Th]/[0.1M]:[0.1M] filmin monomer içermeyen 0.1 M $LiClO_4$/ACN, 0.1 M $NaClO_4$/ACN, 0.1 M $KClO_4$/ACN çözeltileri içinde 20 mV/s, 40 mV/s, 60 mV/s, 80 mV/s, 100 mV/s, 120 mV/s, 150 mV/s tarama hızlarındaki döngülü voltamogramları ile Tablo 3.8' de ise P(PhTh-ko-Th)[PhTh]:[Th]/[0.1M]:[0.1M] filmin monomersiz farklı çözetiler içindeki ve 20 mV/s' deki tarama hızlarına ait redoks parameteleri yer almaktadır.

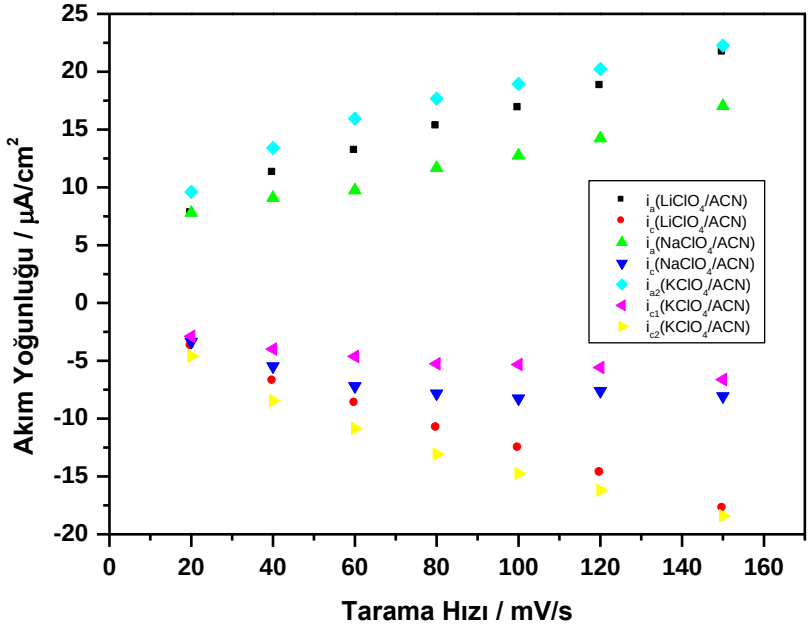


Şekil 3.19: P(PhTh-ko-Th)[PhTh]:[Th]/[0.1M]:[0.1M]' in monomersiz çözelti içindeki 20 mV/s, 40 mV/s, 60 mV/s, 80 mV/s, 100 mV/s, 120 mV/s, 150 mV/s tarama hızlarındaki döngülü voltamogramları; (a) 0.1 M $LiClO_4$/ACN (b) 0.1 M $NaClO_4$/ACN (c) 0.1 M $KClO_4$/ACN

Tablo 3.8: P(PhTh-ko-Th)[PhTh]:[Th]/[0.1M]:[0.1M] filmin monomersiz farklı çözetiler içindeki redoks parameteleri (20 mV/s).

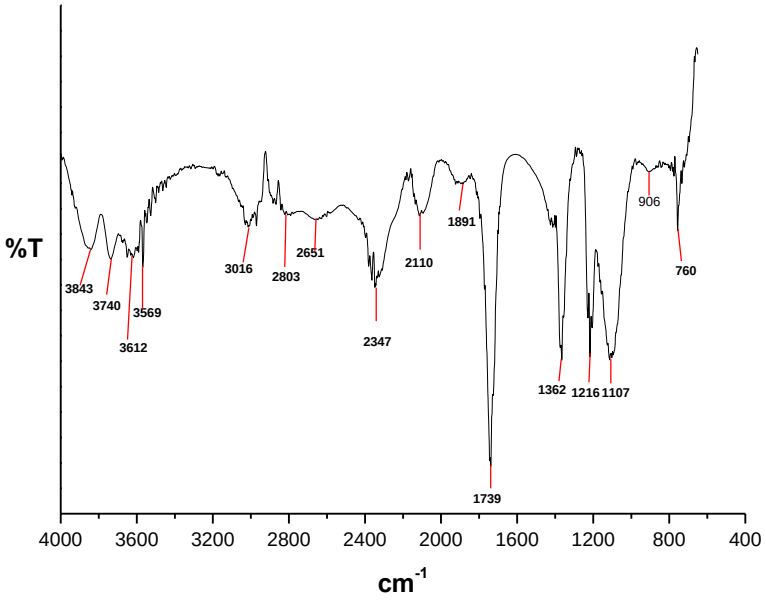
Çözelti	E_{c1}/V	E_{a2}/V	E_{c2}/V	I_{c1}/µA	I_{a2}/µA	I_{c2}/µA
$LiClO_4$/ACN	0.61	1.01	1.01	4.06	11.16	6.44
$NaClO_4$/ACN	-	0.98	0.98	-	9.12	5.52
$KClO_4$/ACN	0.69	1.09	1.05	4.15	13.56	8.25

Şekil 3.20' de ise tarama hızlarına karşı akım yoğunlukları yer almaktadır.



Şekil 3.20: P(PhTh-ko-Th)[PhTh]:[Th]/[0.1M]:[0.1M] filmin tarama hızına karşı akım yoğunluğu (a) 0.1 M $LiClO_4$/ACN, 0.1 M $NaClO_4$/ACN, 0.1 M $KClO_4$/ACN.

3.3.2 P(PhTh-ko-Th)[PhTh]:[Th]/[0.1M]:[0.1M]' in FTIR-ATR Spektrokopisi



Şekil 3.21: 0.1 M Bu_4NPF_6/ACN çözeltisi içinde ve karbon fiber mikro elektrot üzerinde elde edilmiş P(PhTh-ko-Th)[PhTh]:[Th]/[0.1M]:[0.1M] filmin FTIR-ATR spektrumu.

Tablo 3.9: 0.1 M Bu_4NPF_6/ACN çözeltisi içinde ve karbon fiber mikro elektrot üzerinde 0.4-1.4 V potansiyel aralığında ve 50 mV/s tarama hızında elde edilmiş P(PhTh-ko-Th)[PhTh]:[Th]/[0.1M]:[0.1M] filme ait FTIR-ATR absorpsiyon pik değerleri.

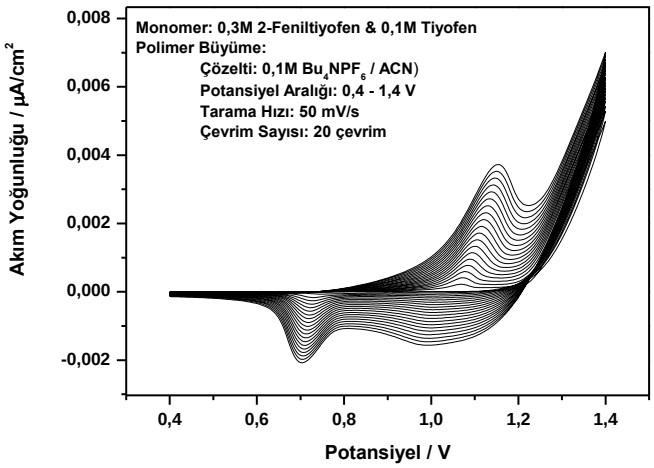
Frekans Aralığı/cm^{-1}	**Bileşik Tipi**	**Bağ**
3016	P(PhTh-ko-Th)	Aromatik C-H Gerilmesi
1362	P(PhTh-ko-Th)	Aromatik C-C Halka Gerilmesi
1216	P(PhTh-ko-Th)	C-H düzlem deformasyonu
906	P(PhTh-ko-Th)	C-S Gerilmesi
760	P(PhTh-ko-Th)	Aromatik C-H düzlem dışı
1107	Bu_4NPF_6	PF^{6-}
1739	Fenil	Aromatik C=C Gerilmesi
3569-3612	Fenil	Aromatik C-H Gerilmesi

P(PhTh-ko-Th)[PhTh]:[Th]/[0.1M]:[0.1M] film kaplı karbon fiber mikro elektrot üzerinde uygulanan FTIR-ATR ölçümleri 4000-650 cm^{-1} frekans aralığında gerçekleştirilmiştir (Şekil 3.21).

Tablo 3.9' da ise 0.1 M Bu_4NPF_6/ACN çözeltisi içinde ve karbon fiber mikro elektrot üzerinde kaplanmış P(PhTh-ko-Th)[PhTh]:[Th]/[0.1M]:[0.1M] kopolimer filme ait FTIR-ATR absorpsiyon pik değerleri yer almaktadır.

3.3.3 0.3M 2-Feniltiyofen ile 0.1 M Tiyofen Kopolimerinin Elektrokimyasal Büyümesi Ve Farklı Çözeltiler İçindeki Redoks Parametreleri

Poli(2-feniltiyofen-ko-tiyofen) {P(PhTh-ko-Th)[PhTh]:[Th]/[0.3M]:[0.1M]} filmin kopolimerinin elektrokimyasal polimerizasyonu 0.1 M Bu_4NPF_6\ACN çözeltisi içinde gerçekleştirilmiştir. Kullanılan elektrokimyasal yöntem döngülü voltametridir. 0,4 ile 1.4 V potansiyel değerleri arasında, 50 mV/s tarama hızında ve 20 çevrim boyunca ince film kaplama yapılmıştır (Şekil 3.22). Kullanılan 2-feniltiyofen konsantrasyonu 0.3M, tiyofen monomerinin konsantrasyonu ise 0.1 M' dır.

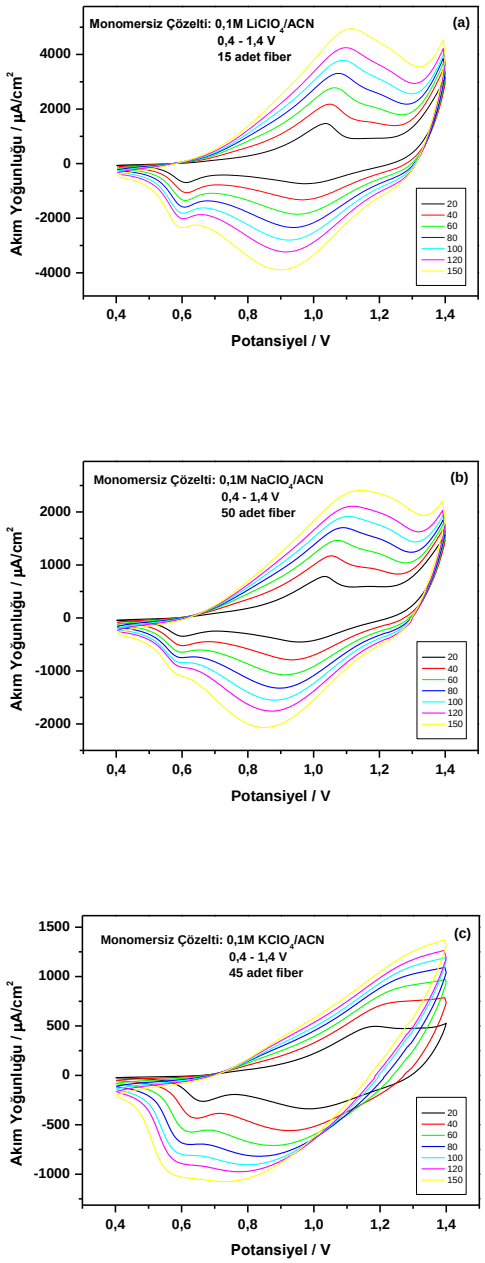


Şekil 3.22: P(PhTh-ko-Th)[PhTh]:[Th]/[0.3M]:[0.1M] filmin 0.1 M Bu_4NPF_6/ACN çözeltisi içinde karbon fiber mikro elektrot üzerine potansiyodinamik polimerizasyonu, tarama hızı: 50 mV/s, [Th]: 0.1M, [PhTh]: 0.3M, çevrim sayısı: 20, referans elektrot: Ag/AgCl.

Tablo 3.10: 0.3M 2-Feniltiyofen ile 0.1M tiyofen kopolimerinin 0.1M Bu_4NPF_6/ACN çözeltisi içinde elektrokimyasal büyüme reaksiyonuna ait redoks parametreleri (20. çevrim).

E_{c1}/V	E_{a2}/V	E_{c2}/V	I_{c1}/µA	I_{a2}/µA	I_{c2}/µA
0.69	1.15	0.99	67.76	121.2	52.38

Şekil 3.23' de 0.1 M Bu_4NPF_6/ACN çözeltisi içinde 50 mV/s tarama hızı ile karbon fiber üzerine kaplanmış olan P(PhTh-ko-Th)[PhTh]:[Th]/[0.3M]:[0.1M] filmin monomer içermeyen 0.1 M $LiClO_4$/ACN, 0.1 M $NaClO_4$/ACN, 0.1 M $KClO_4$/ACN çözeltileri içinde 20 mV/s, 40 mV/s, 60 mV/s, 80 mV/s, 100 mV/s, 120 mV/s, 150 mV/s tarama hızlarındaki döngülü voltamogramları yer almaktadır.



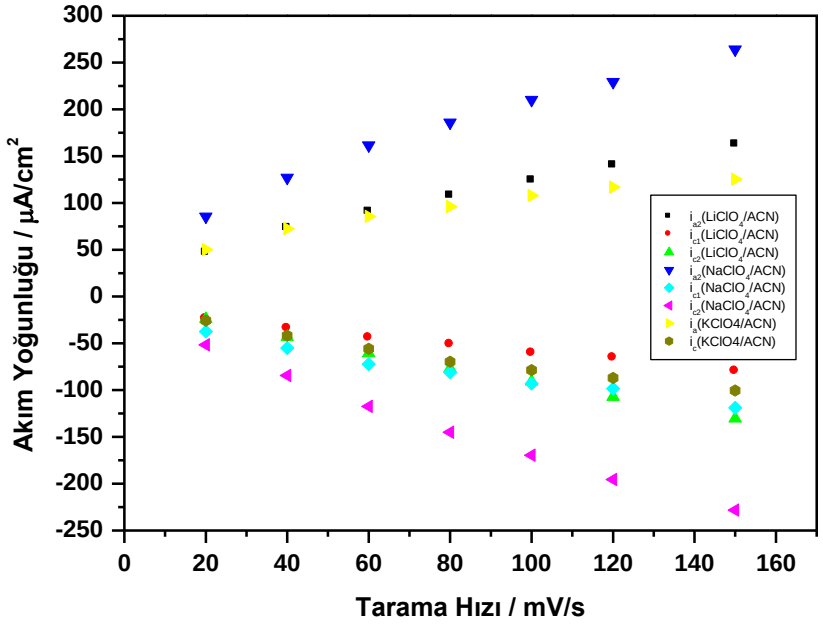
Şekil 3.23: P(PhTh-ko-Th)[PhTh]:[Th]/[0.3M]:[0.1M] filmin monomersiz çözelti içindeki 20 mV/s, 40 mV/s, 60 mV/s, 80 mV/s, 100 mV/s, 120 mV/s, 150 mV/s tarama hızlarındaki döngülü voltamogramları; (a) 0.1 M $LiClO_4$/ACN (b) 0.1 M $NaClO_4$/ACN (c) 0.1 M $KClO_4$/ACN

P(PhTh-ko-Th)[PhTh]:[Th]/[0.3M]:[0.1M] filmin en iyi redoks davranışı sırasıyla $NaClO_4$>$KClO_4$>$LiClO_4$ içindeki elektroaktivitesinin yüksek olduğu gözlenmektedir.

Tablo 3.11: P(PhTh-ko-Th)[PhTh]:[Th]/[0.3M]:[0.1M] filmin monomersiz farklı çözetiler içindeki redoks parameteleri (20 mV/s).

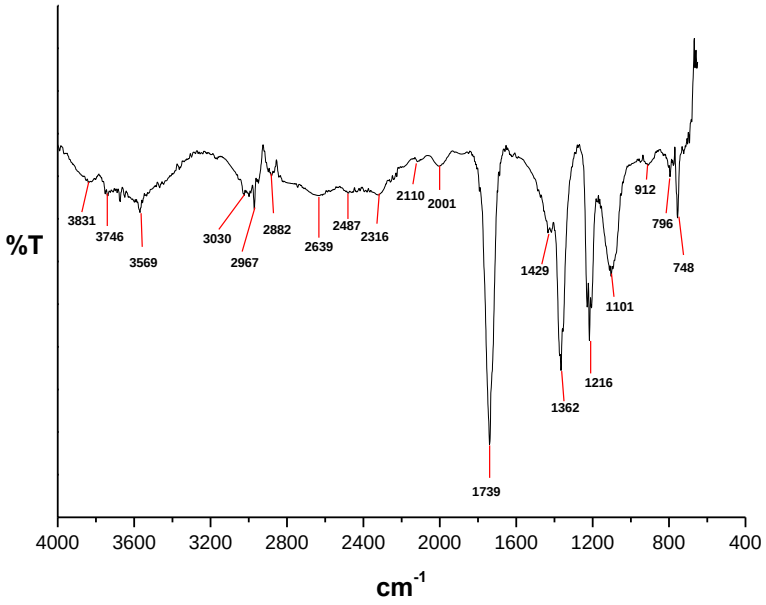
Çözelti	**E_{c1}/V**	**E_{a2}/V**	**E_{c2}/V**	**I_{c1}/µA**	**I_{a2}/Ma**	**I_{c2}/µA**
$LiClO_4$/ACN	0.61	1.03	0.98	21.86	49.09	23.39
$NaClO_4$/ACN	0.60	1.03	0.96	38.01	87.14	48.90
$KClO_4$/ACN	0.66	1.17	0.98	24.70	47.66	33.87

Şekil 3.24' te ise tarama hızlarına karşı akım yoğunlukları yer almaktadır.



Şekil 3.24: P(PhTh-ko-Th)[PhTh]:[Th]/[0.3M]:[0.1M] filmin tarama hızına karşı akım yoğunluğu; 0.1 M $LiClO_4$/ACN, 0.1 M $NaClO_4$/ACN, 0.1 M $KClO_4$/ACN.

3.3.4 P(PhTh-ko-Th)[PhTh]:[Th]/[0.3M]:[0.1M]' in FTIR-ATR Spektrokopisi



Şekil 3.25: 0.1 M Bu_4NPF_6/ACN çözeltisi içinde ve karbon fiber mikro elektrot üzerinde elde edilmiş P(PhTh-ko-Th)[PhTh]:[Th]/[0.3M]:[0.1M] filmin FTIR-ATR spektrumu.

Tablo 3.12: 0.1 M Bu_4NPF_6/ACN çözeltisi içinde ve karbon fiber mikro elektrot üzerinde 0.4-1.4 V potansiyel aralığında ve 50 mV/s tarama hızında elde edilmiş P(PhTh-ko-Th)[PhTh]:[Th]/[0.3M]:[0.1M] filme ait FTIR-ATR absorpsiyon pik değerleri.

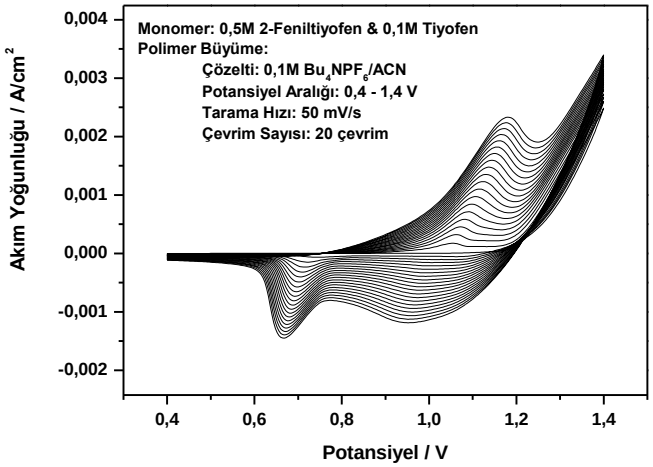
Frekans Aralığı/cm^{-1}	**Bileşik Tipi**	**Bağ**
3030	P(PhTh-ko-Th)	Aromatik C-H Gerilmesi
1429	P(PhTh-ko-Th)	Aromatik C=C Gerilmesi
1362	P(PhTh-ko-Th)	Aromatik C-C Halka Gerilmesi
1216	P(PhTh-ko-Th)	C-H düzlem deformasyonu
912	P(PhTh-ko-Th)	C-S Gerilmesi
796-748	P(PhTh-ko-Th)	Aromatik C-H düzlem dışı
1101	Bu_4NPF_6	PF^{6-}
1739	Fenil	Aromatik C=C Gerilmesi
3569	Fenil	Aromatik C-H Gerilmesi

P(PhTh-ko-Th)[PhTh]:[Th]/[0.3M]:[0.1M] film kaplı karbon fiber mikro elektrot üzerinde uygulanan FTIR-ATR ölçümleri 4000-650 cm^{-1} frekans aralığında gerçekleştirilmiştir (Şekil 3.25).

Tablo 3.12' de ise 0.1 M Bu_4NPF_6/ACN çözeltisi içinde ve karbon fiber mikro elektrot üzerinde kaplanmış P(PhTh-ko-Th)[PhTh]:[Th]/[0.3M]:[0.1M] filme ait FTIR-ATR absorpsiyon pik değerleri yer almaktadır.

3.3.5 0.5M 2-Feniltiyofen ile 0.1M Tiyofen Kopolimerinin Elektrokimyasal Büyümesi Ve Farklı Çözeltiler İçindeki Redoks Parametreleri

Poli(2-feniltiyofen-ko-tiyofen) {P(PhTh-ko-Th)[PhTh]:[Th]/[0.5M]:[0.1M]} filmin elektrokimyasal polimerizasyonu 0.1 M Bu_4NPF_6\ACN çözeltisi içinde gerçekleştirilmiştir. Kullanılan elektrokimyasal yöntem döngülü voltametridir. 0,4 ile 1.4 V potansiyel değerleri arasında, 50 mV/s tarama hızında ve 20 çevrim boyunca ince film kaplama yapılmıştır (Şekil 3.26).

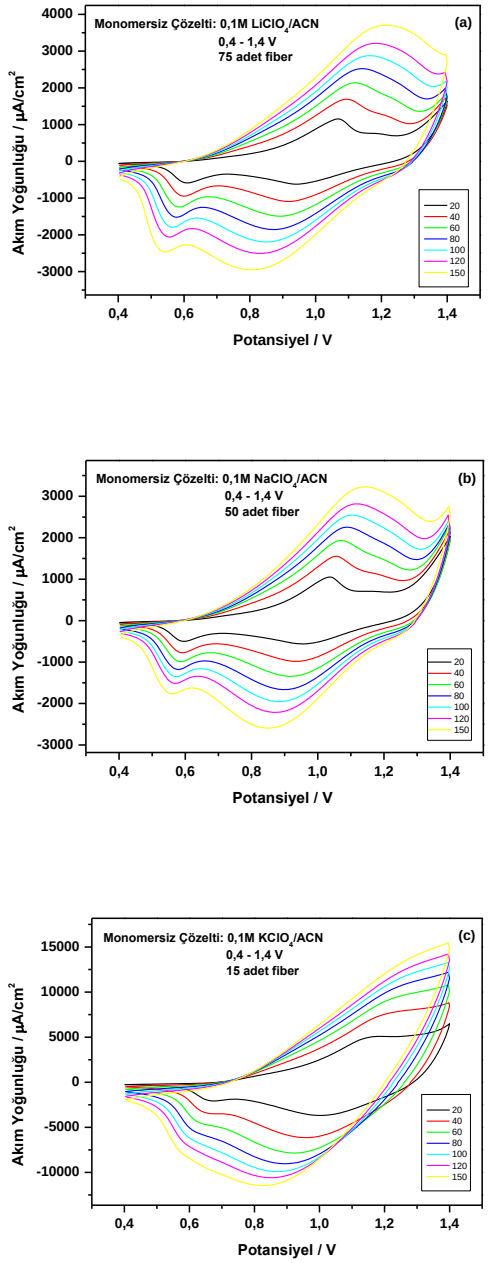


Şekil 3.26: P(PhTh-ko-Th)[PhTh]:[Th]/[0.5M]:[0.1M] filmin 0.1 M Bu_4NPF_6/ACN çözeltisi içinde karbon fiber mikro elektrot üzerine potansiyodinamik polimerizasyonu, tarama hızı: 50 mV/s, [Th]: 0.1M, [PhTh]: 0.5M, çevrim sayısı: 20, referans elektrot: Ag/AgCl.

Tablo 3.13: 0.3M 2-Feniltiyofen ile 0.1M tiyofen'in 0.1M Bu_4NPF_6/ACN çözeltisi içinde elektrokimyasal büyüme reaksiyonuna ait redoks parametreleri (20. çevrim).

E_{c1}/V	E_{a2}/V	E_{c2}/V	I_{c1}/µA	I_{a2}/µA	I_{c2}/µA
0.66	1.17	0.95	238.70	384.21	198.53

Şekil 3.27' da 0.1 M Bu_4NPF_6/ACN çözeltisi içinde 50 mV/s tarama hızı ile karbon fiber üzerine kaplanmış olan P(PhTh-ko-Th)[PhTh]:[Th]/[0.5M]:[0.1M] filmin monomer içermeyen 0.1 M $LiClO_4$/ACN, 0.1 M $NaClO_4$/ACN, 0.1 M $KClO_4$/ACN çözeltileri içinde 20 mV/s, 40 mV/s, 60 mV/s, 80 mV/s, 100 mV/s, 120 mV/s, 150 mV/s tarama hızlarındaki döngülü voltamogramları yer almaktadır.



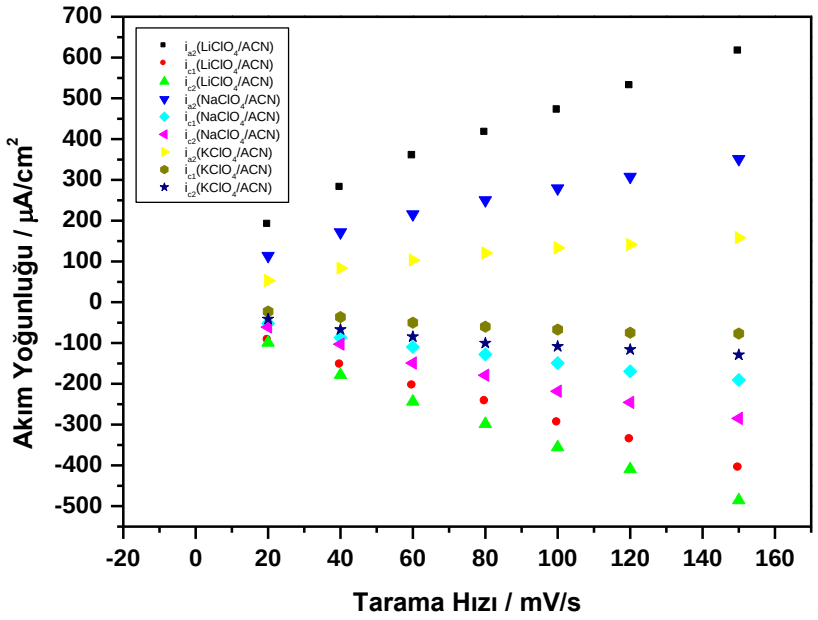
Şekil 3.27: P(PhTh-ko-Th)[PhTh]:[Th]/[0.5M]:[0.1M] filmin monomersiz çözelti içindeki 20 mV/s, 40 mV/s, 60 mV/s, 80 mV/s, 100 mV/s, 120 mV/s, 150 mV/s tarama hızlarındaki döngülü voltamogramları; (a) 0.1 M $LiClO_4$/ACN (b) 0.1 M $NaClO_4$/ACN (c) 0.1 M $KClO_4$/ACN.

P(PhTh-ko-Th)[PhTh]:[Th]/[0.5M]:[0.1M]' in en iyi redoks davranışı sırasıyla $LiClO_4$>$NaClO_4$>$KClO_4$ içindeki elektroaktivitesinin yüksek olduğu gözlenmektedir.

Tablo 3.14: P(PhTh-ko-Th)[PhTh]:[Th]/[0.5M]:[0.1M] filmin monomersiz farklı çözetiler içindeki redoks parameteleri (20 mV/s).

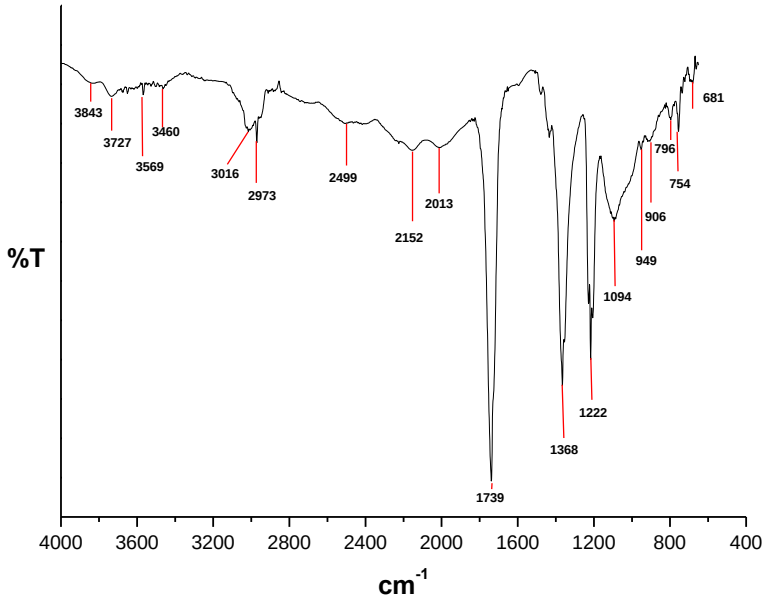
Çözelti	**Ec1/V**	**E_{a2}/V**	**E_{c2}/V**	**I_{c1}/µA**	**I_{a2}/µA**	**I_{c2}/µA**
$LiClO_4$/ACN	0.61	1.07	0.95	92.62	190.34	98.33
$NaClO_4$/ACN	0.59	1.03	0.95	53.73	116.26	60.76
$KClO_4$/ACN	0.67	1.15	1.00	22.92	56.43	40.33

Şekil 3.28' de ise tarama hızlarına karşı akım yoğunlukları yer almaktadır.



Şekil 3.28: P(PhTh-ko-Th)[PhTh]:[Th]/[0.5M]:[0.1M] filmin tarama hızına karşı akım yoğunluğu; 0.1 M $LiClO_4$/ACN, 0.1 M $NaClO_4$/ACN, 0.1 M $KClO_4$/ACN.

3.3.6 P(PhTh-ko-Th)[PhTh]:[Th]/[0.5M]:[0.1M]' in FTIR-ATR Spektrokopisi



Şekil 3.29: 0.1 M Bu_4NPF_6/ACN çözeltisi içinde ve karbon fiber mikro elektrot üzerinde elde edilmiş P(PhTh-ko-Th)[PhTh]:[Th]/[0.5M]:[0.1M] filmin FTIR-ATR spektrumu.

Tablo 3.15: 0.1 M Bu_4NPF_6/ACN çözeltisi içinde ve karbon fiber mikro elektrot üzerinde 0.4-1.4 V potansiyel aralığında ve 50 mV/s tarama hızında elde edilmiş P(PhTh-ko-Th)[PhTh]:[Th]/[0.5M]:[0.1M] filme ait FTIR-ATR absorpsiyon pik değerleri.

Frekans Aralığı/cm^{-1}	**Bileşik Tipi**	**Bağ**
3016	PPhTh	Aromatik C-H Gerilmesi
1368	PTh	Aromatik C-C Halka Gerilmesi
1222	PPhTh	C-H düzlem deformasyonu
906	PPhTh	C-S Gerilmesi
796-754	PPhTh	Aromatik C-H düzlem dışı
1094	Bu_4NPF_6	PF^{6-}
1739	Fenil	Aromatik C=C Gerilmesi
3569 - 681	Fenil	Aromatik C-H Gerilmesi

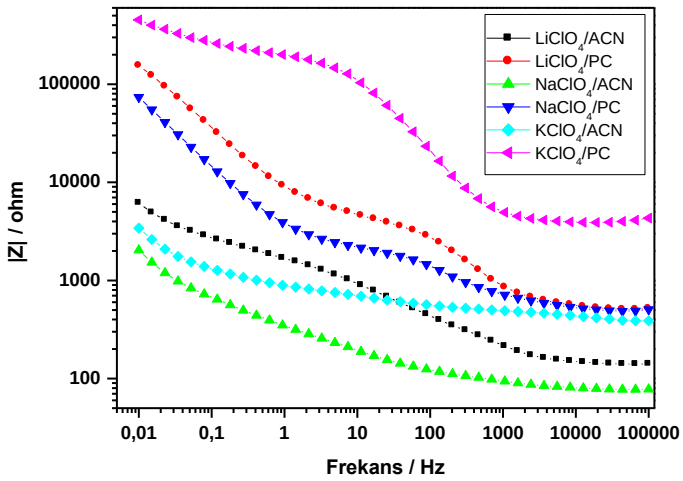
P(PhTh-ko-Th)[PhTh]:[Th]/[0.5M]:[0.1M] film kaplı karbon fiber mikro elektrot üzerinde uygulanan FTIR-ATR ölçümleri 4000-650 cm^{-1} frekans aralığında gerçekleştirilmiştir (Şekil 3.29).

Tablo 3.15' te ise 0.1 M Bu_4NPF_6/ACN çözeltisi içinde ve karbon fiber mikro elektrot üzerinde kaplanmış P(PhTh-ko-Th)[PhTh]:[Th]/[0.5M]:[0.1M] kopolimer filme ait FTIR-ATR absorpsiyon pik değerleri yer almaktadır.

3.4 Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi

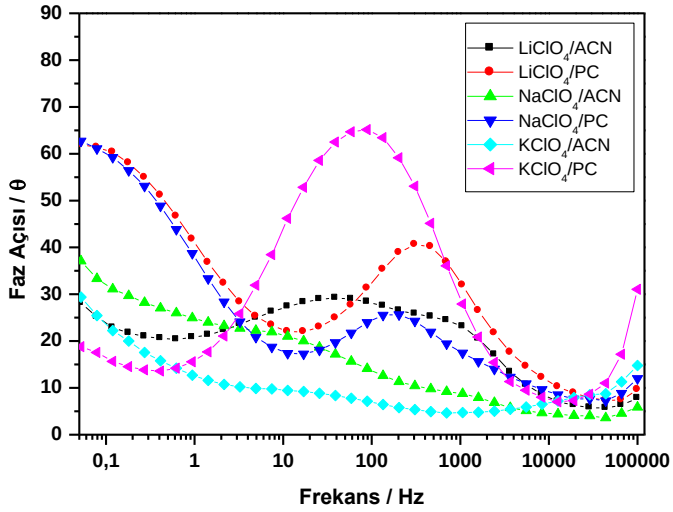
Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi (Electrochemical Impedance Spectroscopy - EIS) ölçümleri 100 kHz - 10 mHz frekans aralığında, 10 mV genliğinde ve açık devre potansiyelinde gerçekleştirilmiştir. Ölçümler 0.1 M $LiClO_4$/ACN, 0.1 M $NaClO_4$/ACN, 0.1 M $KClO_4$/ACN, 0.1 M $LiClO_4$/PC, 0.1 M $NaClO_4$/PC, 0.1 M $KClO_4$/PC olmak üzere altı farklı çözeltide yapılmıştır.

3.4.1 EIS Tiyofen



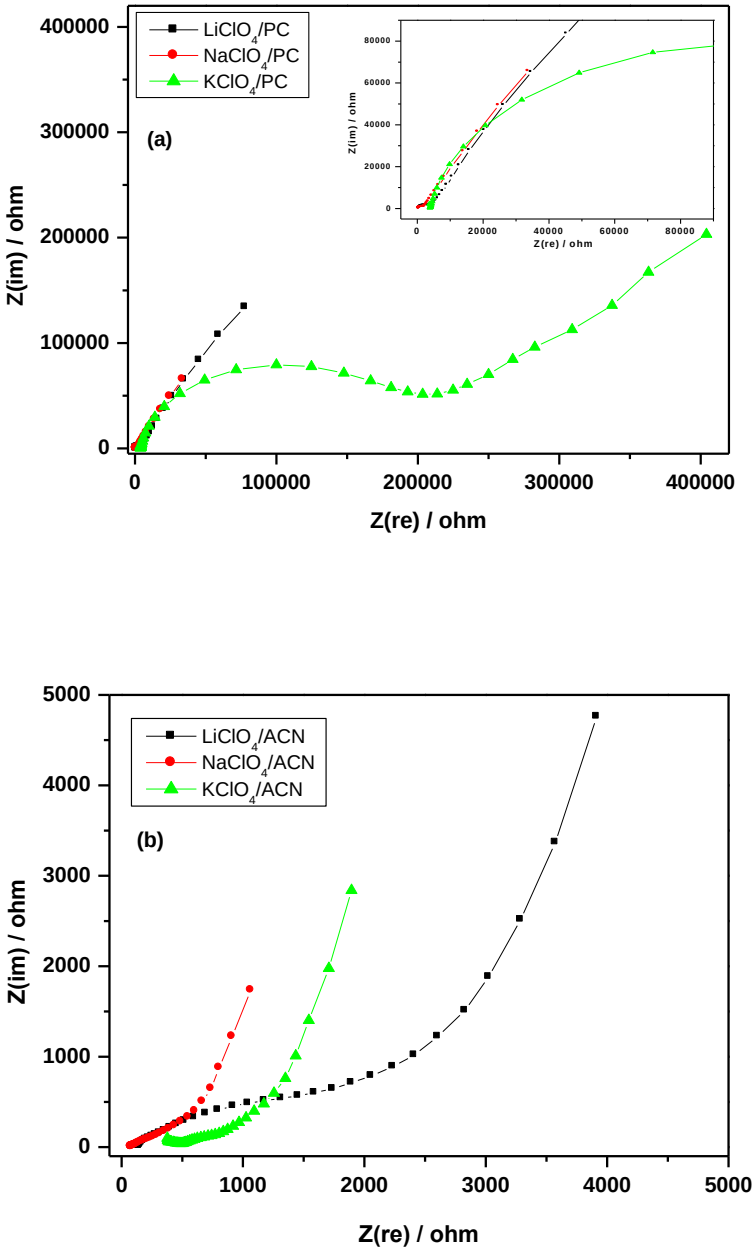
Şekil 3.30: Politiyofen kaplı karbon fiber mikro elektrodun farklı çözeltiler içindeki EIS ölçümüne ait Frekans-|Z| grafiği.

Şekil 3.30'a göre asetonitril çözeltisi içindeki empedans değerleri propilen karbonat çözeltisi içindeki empedans değerlerine göre daha iyidir. Ayrıca yüksek frekans değerlerindeki empedans değerleri sıralaması $NaClO_4$/ACN > $LiClO_4$/ACN > $KClO_4$/ACN > $NaClO_4$/PC > $LiClO_4$/PC > $KClO_4$/PC olarak, düşük frekans değerlerinde ise $NaClO_4$/ACN > $KClO_4$/ACN > $LiClO_4$/ACN > $NaClO_4$/PC > $LiClO_4$/PC > $KClO_4$/PC olarak sıralanmaktadır.



Şekil: 3.31: Politiyofen kaplı karbon fiber mikro elektrodun farklı çözeltiler içindeki EIS ölçümüne ait Frekans-Faz Açısı grafiği.

Şekil 3.31' e göre yüksek frekanslarda faz derecesi tüm çözeltiler içinde sıfıra yakındır. Orta frekans değerlerinde (10-1000 Hz) en yüksek faz açısı $KClO_4$/PC çözeltisinde elde edilmektedir. Düşük frekanslarda ise $NaClO_4$/PC ve $LiClO_4$/PC çözeltilerindeki faz açısı dikkat çekmektedir.



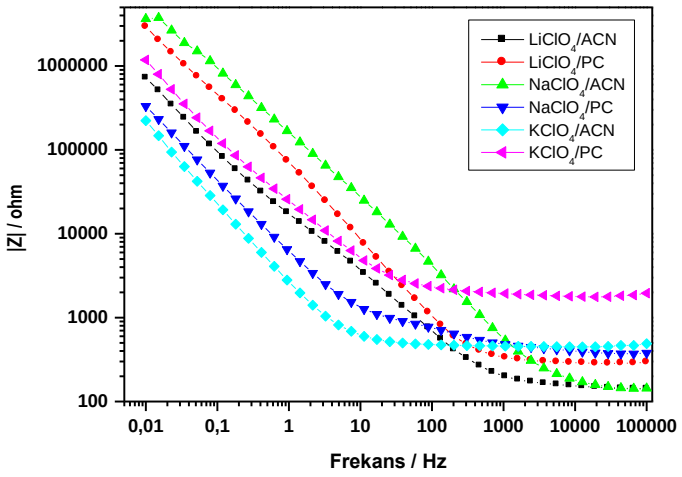
Şekil 3.32: Politiyofen kaplı karbon fiber mikro elektrodun farklı çözeltiler içindeki [(a) 0.1 M $LiClO_4$/ACN, 0.1 M $NaClO_4$/ACN, 0.1 M $KClO_4$/ACN (b) 0.1 M $LiClO_4$/PC, 0.1 M $NaClO_4$/PC, 0.1 M $KClO_4$/PC] EIS ölçümüne ait Z(re)-Z(im) grafiği.

Şekil 3.32' de empedanslar (a) grafiğinde $NaClO_4$/PC > $LiClO_4$/PC > $KClO_4$/PC, (b) grafiğinde ise $NaClO_4$/ACN > $KClO_4$/ACN > $LiClO_4$/ACN şeklinde sıralanmaktadır. Tablo 3.16' da ise politiyofen filme ait kapasitans değerleri yer almaktadır. Bu tabloya göre en yüksek kapasitans $NaClO_4$/PC > $LiClO_4$/PC > $KClO_4$/PC > $NaClO_4$/ACN > $KClO_4$/ACN > $LiClO_4$/ACN sırası ile elde edilmektedir.

Tablo 3.16: Politiyofen kaplı karbon fiber mikro elektrodun farklı çözeltiler içindeki EIS ölçümüne ait kapasitans değerleri.

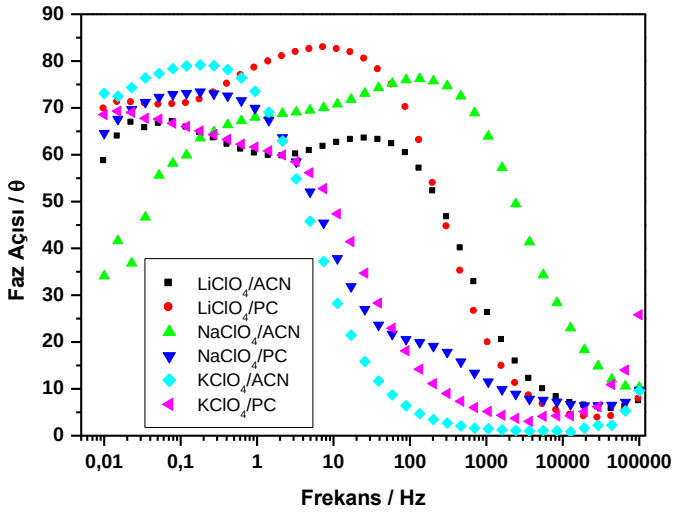
Çözelti	Kapasitans (µF)
$LiClO_4$/ACN	3.34
$LiClO_4$/PC	118.70
$NaClO_4$/ACN	9.17
$NaClO_4$/PC	242.50
$KClO_4$/ACN	5.61
$KClO_4$/PC	78.35

3.4.2 EIS 2-Feniltiyofen



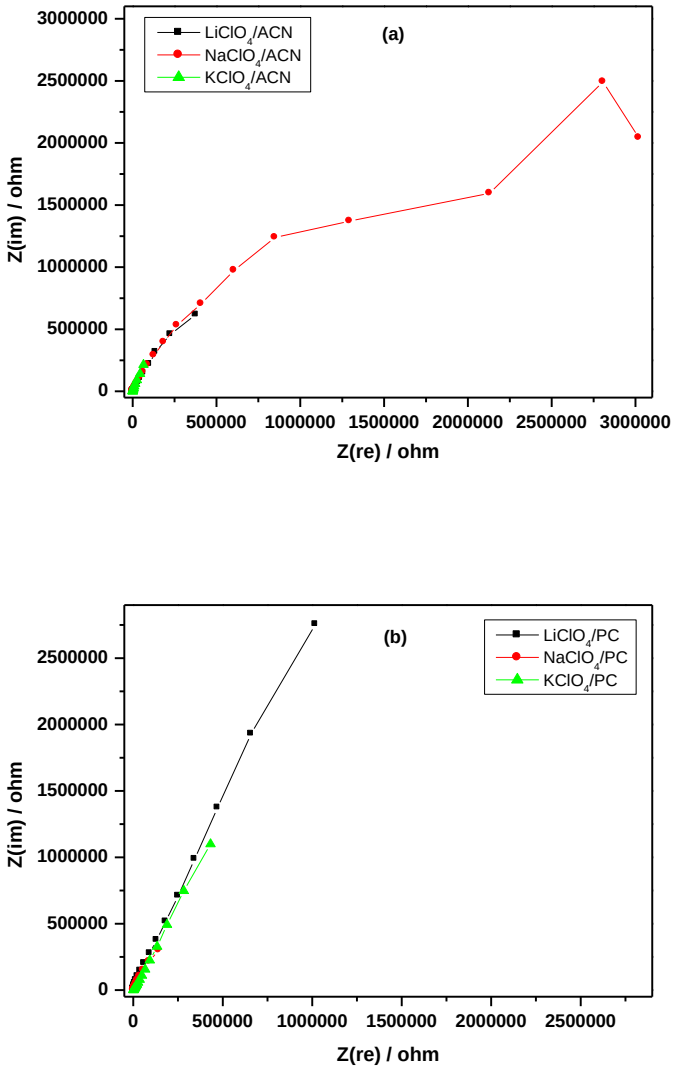
Şekil 3.33: PPhTh kaplı karbon fiber mikro elektrodun farklı çözeltiler içindeki EIS ölçümüne ait Frekans-|Z| grafiği.

Şekil 3.33' e göre yüksek frekans değerlerindeki empedans değerleri sıralaması $LiClO_4$/ACN > $NaClO_4$/ACN > $LiClO_4$/PC > $NaClO_4$/PC > $KClO_4$/ACN > $KClO_4$/PC olarak, düşük frekans değerlerinde ise $KClO_4$/ACN > $NaClO_4$/PC > $LiClO_4$/ACN > $KClO_4$/PC > $LiClO_4$/PC > $NaClO_4$/ACN olarak yer almaktadır.



Şekil: 3.34: PPhTh kaplı karbon fiber mikro elektrodun farklı çözeltiler içindeki EIS ölçümüne ait Frekans-Faz Açısı grafiği.

Şekil 3.34' e göre en yüksek faz açısı $LiClO_4$/PC çözeltisinde elde edilmiştir.



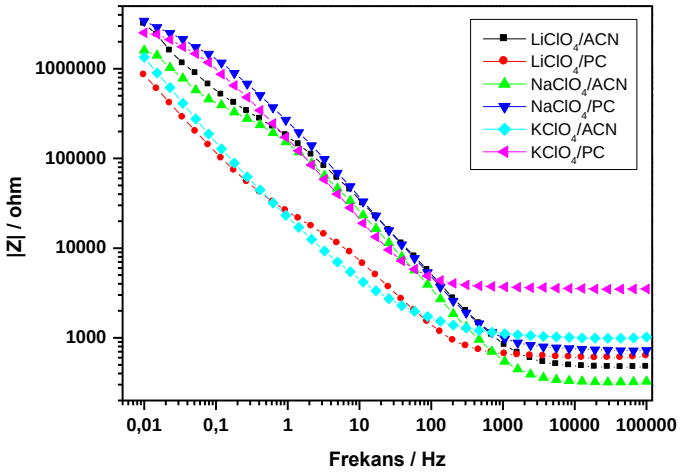
Şekil 3.35: PPhTh kaplı karbon fiber mikro elektrodun farklı çözeltiler içindeki [(a) 0.1 M $LiClO_4$/ACN, 0.1 M $NaClO_4$/ACN, 0.1 M $KClO_4$/ACN (b) 0.1 M $LiClO_4$/PC, 0.1 M $NaClO_4$/PC, 0.1 M $KClO_4$/PC] EIS ölçümüne ait Z(re)-Z(im) grafiği.

Tablo 3.17' de ise PPhTh filme ait kapasitans değerleri yer almaktadır. Bu tabloya göre en yüksek kapasitans $KClO_4$/ACN > $NaClO_4$/PC > $LiClO_4$/ACN > $KClO_4$/PC > $NaClO_4$/ACN > $LiClO_4$/PC sırası ile elde edilmektedir.

Tablo 3.17: Poli(2-feniltiyofen) kaplı karbon fiber mikro elektrodun farklı çözeltiler içindeki EIS ölçümüne ait kapasitans değerleri.

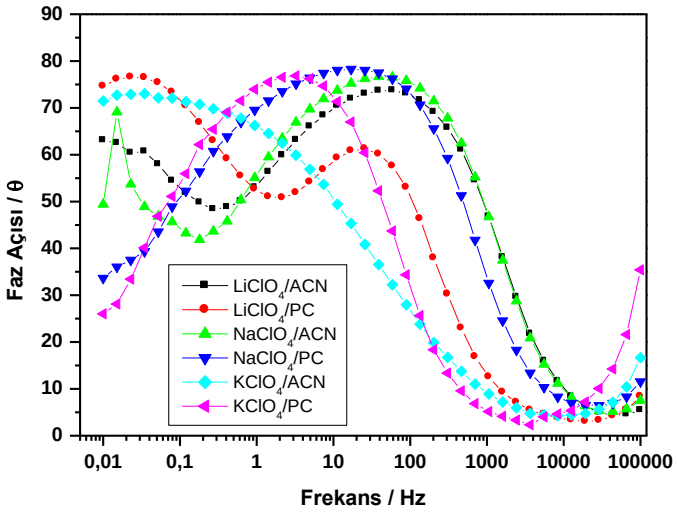
Çözelti	Kapasitans (µF)
$LiClO_4$/ACN	25.78
$LiClO_4$/PC	5.78
$NaClO_4$/ACN	7.79
$NaClO_4$/PC	52.98
$KClO_4$/ACN	74.48
$KClO_4$/PC	14.47

3.4.3 EIS P(PhTh-co-Th)[PhTh]:[Th]/[0.1M]:[0.1M]



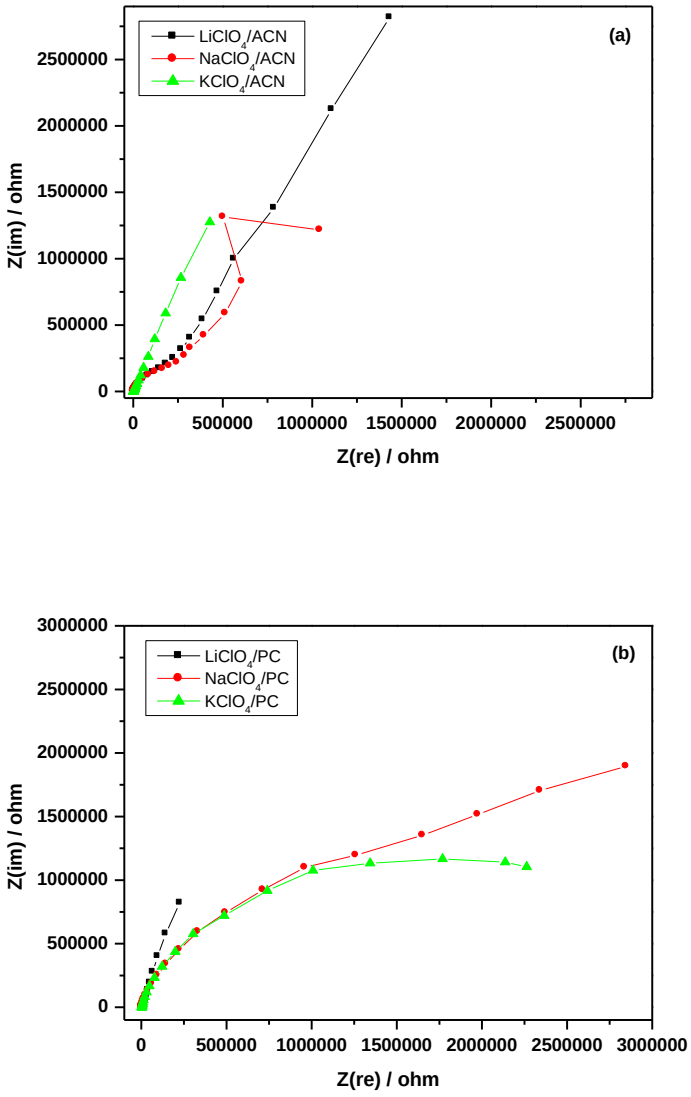
Şekil 3.36: P(PhTh-co-Th)[PhTh]:[Th]/[0.1M]:[0.1M] kaplı karbon fiber mikro elektrodun farklı çözeltiler içindeki EIS ölçümüne ait Frekans-|Z| grafiği.

Şekil 3.36' ye göre yüksek frekans değerlerindeki empedans değerleri sıralaması $NaClO_4$/ACN > $LiClO_4$/ACN > $LiClO_4$/PC > $NaClO_4$/PC > $KClO_4$/ACN > $KClO_4$/PC olarak, düşük frekans değerlerinde ise $LiClO_4$/PC > $KClO_4$/ACN > $NaClO_4$/ACN > $LiClO_4$/ACN> $KClO_4$/PC > $NaClO_4$/PC olarak sıralanmaktadır.



Şekil: 3.37: P(PhTh-ko-Th)[PhTh]:[Th]/[0.1M]:[0.1M] kaplı karbon fiber mikro elektrodun farklı çözeltiler içindeki EIS ölçümüne ait Frekans-Faz Açısı grafiği.

Şekil 3.37' ye göre P(PhTh-ko-Th)[PhTh]:[Th]/[0.1M]:[0.1M] filmin tüm çözeltiler içinde farklı frekans değerlerinde en fazla 80 derece faz açısına ulaşabilmektedir.



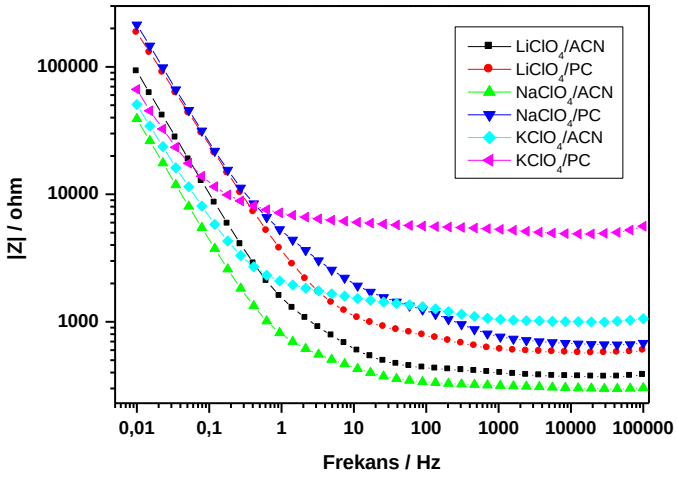
Şekil 3.38: P(PhTh-ko-Th)[PhTh]:[Th]/[0.1M]:[0.1M] kaplı karbon fiber mikro elektrodun farklı çözeltiler içindeki [(a) 0.1 M $LiClO_4$/ACN, 0.1 M $NaClO_4$/ACN, 0.1 M $KClO_4$/ACN (b) 0.1 M $LiClO_4$/PC, 0.1 M $NaClO_4$/PC, 0.1 M $KClO_4$/PC] EIS ölçümüne ait Z(re)-Z(im) grafiği.

Tablo 3.18' te ise P(PhTh-ko-Th)[PhTh]:[Th]/[0.1M]:[0.1M] filme ait kapasitans değerleri yer almaktadır. Bu tabloya göre en yüksek kapasitans $KClO_4$/PC > $LiClO_4$/PC > $NaClO_4$/ACN > $KClO_4$ACN > $NaClO_4$/PC > $LiClO_4$/ACN sırası ile elde edilmektedir.

Tablo 3.18: P(PhTh-ko-Th)[PhTh]:[Th]/[0.1M]:[0.1M] kopolimer kaplı karbon fiber mikro elektrodun farklı çözeltiler içindeki EIS ölçümüne ait kapasitans değerleri.

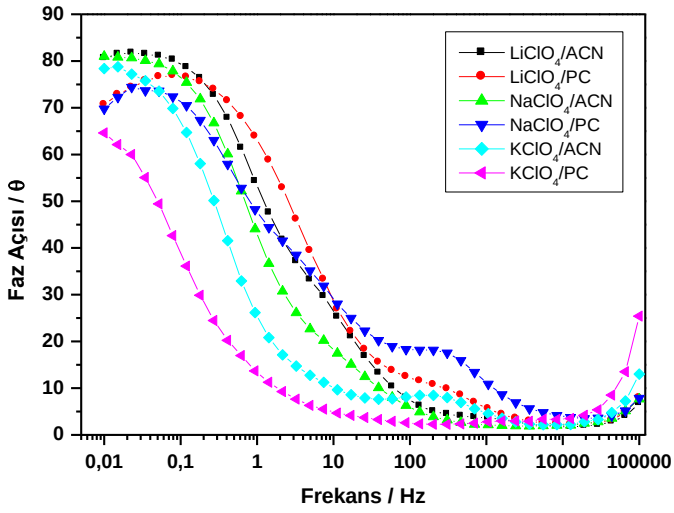
Çözelti	Kapasitans (µF)
$LiClO_4$/ACN	5.65
$LiClO_4$/PC	13.38
$NaClO_4$/ACN	13.08
$NaClO_4$/PC	8.39
$KClO_4$/ACN	12.48
$KClO_4$/PC	14.42

3.4.4 EIS P(PhTh-ko-Th)[PhTh]:[Th]/[0.3M]:[0.1M]



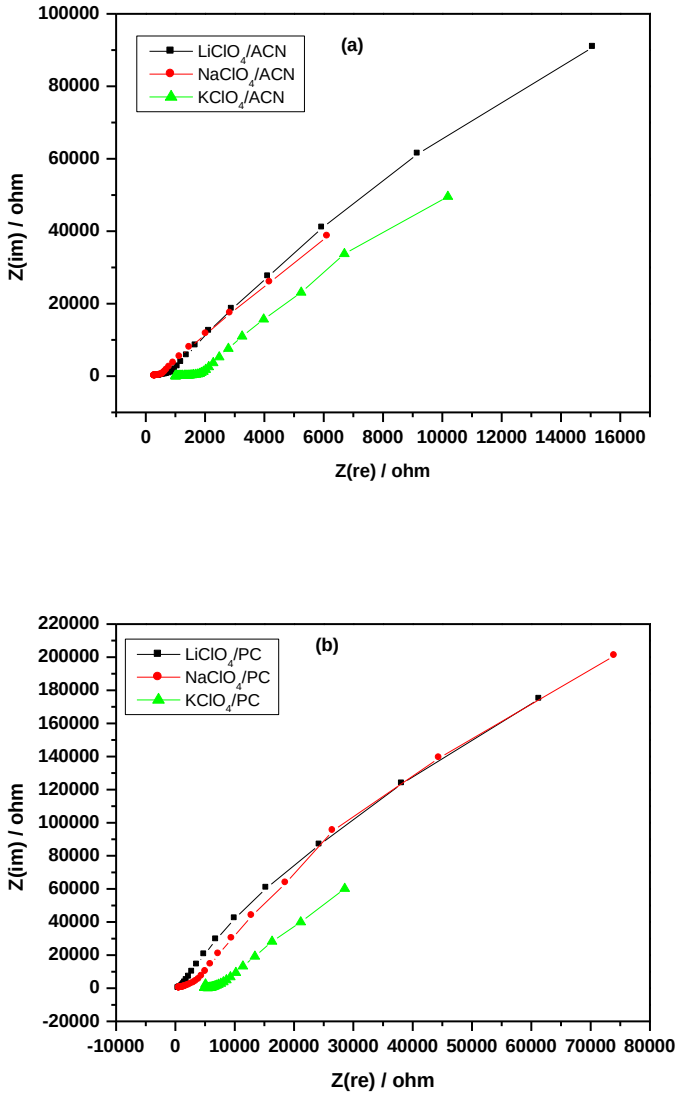
Şekil 3.39: P(PhTh-ko-Th)[PhTh]:[Th]/[0.3M]:[0.1M] kaplı karbon fiber mikro elektrodun farklı çözeltiler içindeki EIS ölçümüne ait Frekans-|Z| grafiği.

Şekil 3.39' a göre yüksek frekans değerlerindeki empedans değerleri sıralaması $NaClO_4$/ACN > $LiClO_4$/ACN > $LiClO_4$/PC > $NaClO_4$/PC > $KClO_4$/ACN > $KClO_4$/PC olarak, düşük frekans değerlerinde ise $NaClO_4$/ACN > $KClO_4$/ACN > $KClO_4$/PC > $LiClO_4$/ACN > $LiClO_4$/PC > $NaClO_4$/PC olarak sıralanmaktadır.



Şekil 3.40: P(PhTh-ko-Th)[PhTh]:[Th]/[0.3M]:[0.1M] kaplı karbon fiber mikro elektrodun farklı çözeltiler içindeki EIS ölçümüne ait Frekans-Faz Açısı grafiği.

P(PhTh-ko-Th)[PhTh]:[Th]/[0.3M]:[0.1M] kaplı karbon fiber mikro elektrodun beş farklı çözelti içindeki faz açıları yaklaşık olarak 70-85 derece arasında değişmektedir. Fakat $KClO_4$/PC çözeltisindeki değeri 70 derecenin altında kalmaktadır.



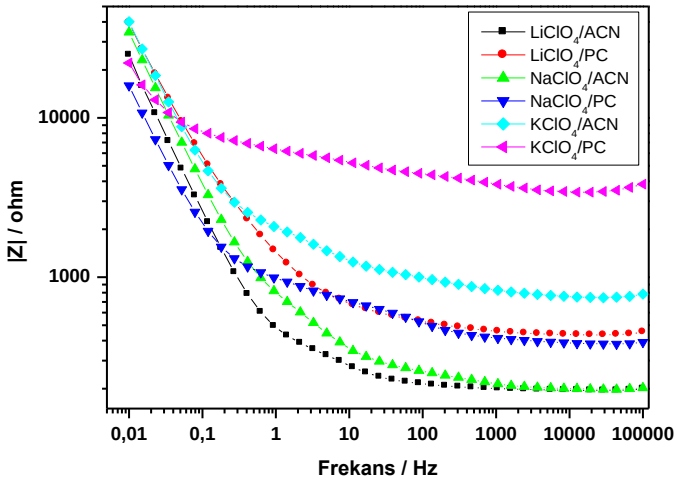
Şekil 3.41: P(PhTh-ko-Th)[PhTh]:[Th]/[0.3M]:[0.1M] kaplı karbon fiber mikro elektrodun farklı çözeltiler içindeki [(a) 0.1 M $LiClO_4$/ACN, 0.1 M $NaClO_4$/ACN, 0.1 M $KClO_4$/ACN (b) 0.1 M $LiClO_4$/PC, 0.1 M $NaClO_4$/PC, 0.1 M $KClO_4$/PC] EIS ölçümüne ait Z(re)-Z(im) grafiği.

Tablo 3.19' da ise P(PhTh-ko-Th)[PhTh]:[Th]/[0.3M]:[0.1M] filme ait kapasitans değerleri yer almaktadır. Bu tabloya göre en yüksek kapasitans $NaClO_4$/ACN > $KClO_4$/ACN > $KClO_4$/PC > $LiClO_4$ACN > $LiClO_4$/PC > $NaClO_4$/PC sırası ile elde edilmektedir.

Tablo 3.19: P(PhTh-ko-Th)[PhTh]:[Th]/[0.3M]:[0.1M] kopolimer film kaplı karbon fiber mikro elektrodun farklı çözeltiler içindeki EIS ölçümüne ait kapasitans değerleri.

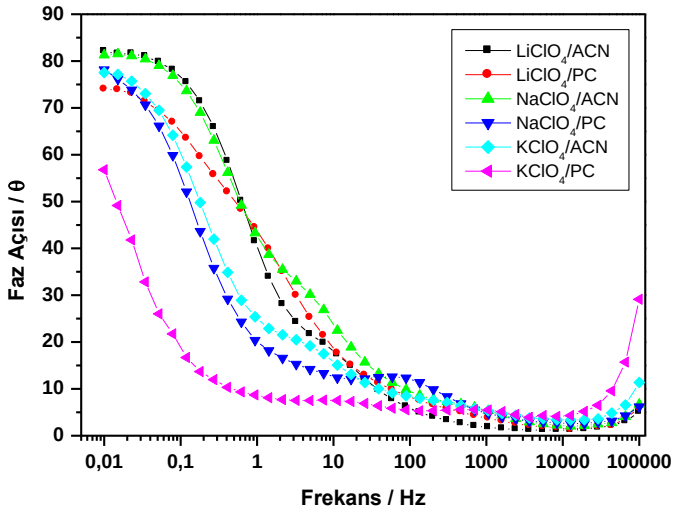
Çözelti	Kapasitans (µF)
$LiClO_4$/ACN	175.20
$LiClO_4$/PC	91.05
$NaClO_4$/ACN	412.60
$NaClO_4$/PC	79.22
$KClO_4$/ACN	321.10
$KClO_4$/PC	264.60

3.4.5 EIS P(PhTh-ko-Th)[PhTh]:[Th]/[0.5M]:[0.1M]

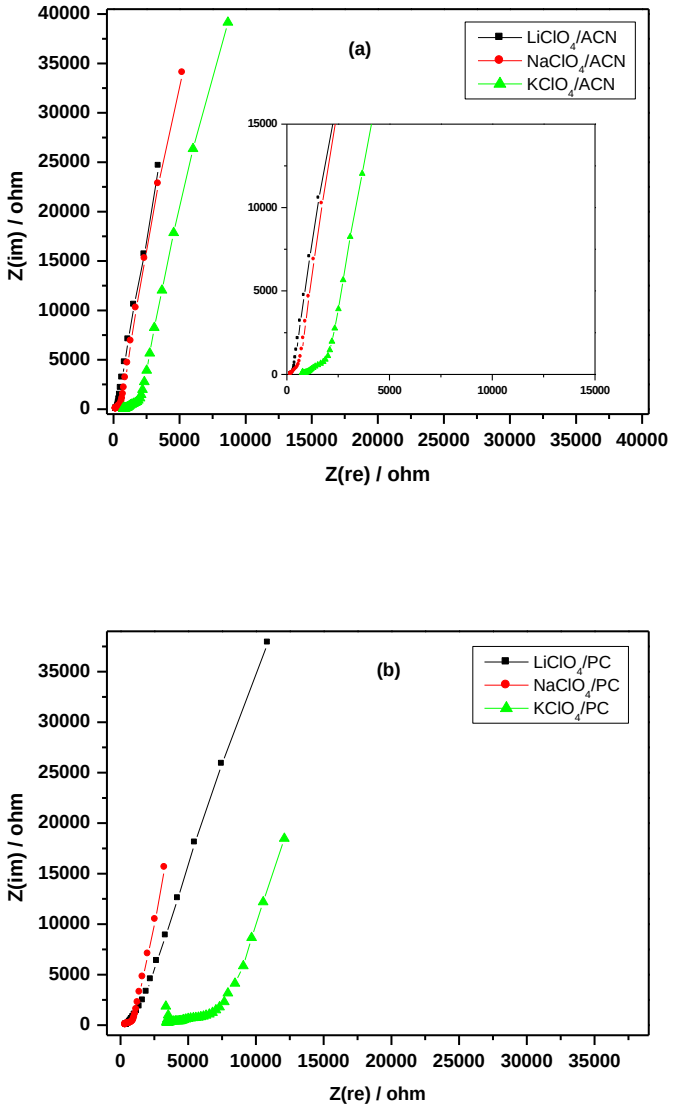


Şekil 3.42: P(PhTh-ko-Th)[PhTh]:[Th]/[0.5M]:[0.1M] kaplı karbon fiber mikro elektrodun farklı çözeltiler içindeki EIS ölçümüne ait Frekans-|Z| grafiği.

Şekil 3.42' ye göre yüksek frekans değerlerindeki empedans değerleri sıralaması $LiClO_4$/ACN > $NaClO_4$/ACN > $NaClO_4$/PC > $LiClO_4$/PC > $KClO_4$/ACN > $KClO_4$/PC olarak sıralanırken düşük frekans değerlerinde sonuçlar birbirine çok yakındır.



Şekil: 3.43: P(PhTh-ko-Th)[PhTh]:[Th]/[0.5M]:[0.1M] kaplı karbon fiber mikro elektrodun farklı çözeltiler içindeki EIS ölçümüne ait Frekans-Faz Açısı grafiği.



Şekil 3.44: P(PhTh-ko-Th)[PhTh]:[Th]/[0.5M]:[0.1M] kaplı karbon fiber mikro elektrodun farklı çözeltiler içindeki [(a) 0.1 M $LiClO_4$/ACN, 0.1 M $NaClO_4$/ACN, 0.1 M $KClO_4$/ACN (b) 0.1 M $LiClO_4$/PC, 0.1 M $NaClO_4$/PC, 0.1 M $KClO_4$/PC] EIS ölçümüne ait Z(re)-Z(im) grafiği.

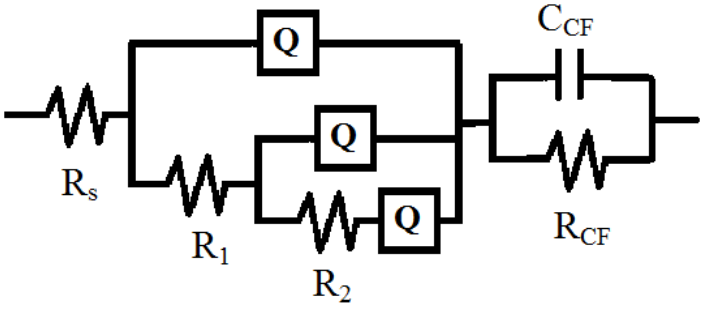
Tablo 3.20' de ise P(PhTh-ko-Th)[PhTh]:[Th]/[0.5M]:[0.1M] filme ait kapasitans değerleri yer almaktadır. Bu tabloya göre en yüksek kapasitans $NaClO_4$/PC > $KClO_4$/PC > $LiClO_4$/ACN > $NaClO_4$ACN > $LiClO_4$/PC > $KClO_4$/ACN sırası ile elde edilmektedir.

Tablo 3.20: P(PhTh-ko-Th)[PhTh]:[Th]/[0.5M]:[0.1M] film kaplı karbon fiber mikro elektrodun farklı çözeltiler içindeki EIS ölçümüne ait kapasitans değerleri.

Çözelti	Kapasitans (µF)
$LiClO_4$/ACN	646.40
$LiClO_4$/PC	420.30
$NaClO_4$/ACN	467.50
$NaClO_4$/PC	1.02
$KClO_4$/ACN	406.50
$KClO_4$/PC	861.50

3.4.6 Elektriksel Eşdeğer Devre

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 χ^2 (Chi Squared) değeri 10^{-4} e eşit veya daha küçük ise devrenin deney sonuçlarına uyduğunu ifade etmektedir. χ^2 değeri ise karelerin toplamından geriye kalan fonksiyon olarak ifade edilir.



Şekil 3.45: Karşılaştırma için kullanılan elektriksel devre modeli.

Şekil 3.45' de deneysel sonuçların karşılaştırıldığı elektriksel devre yer almaktadır. Bu devrede yer alan R_S polimerin ve çözeltinin meydana getirdiği toplam dirençtir. R_1 çözeltinin, R_2 ise yük transferinin oluşturduğu dirençlere karşılık gelmektedir. C_{FC} karbon fiberin kapasitansı, R_{CF} de karbon fiberin direncidir. Q sabit faz elementi olarak tanımlanmakta ve kapasitörün ideal davranış göstermediği durumlarda kabul edilen sabit değerdir.

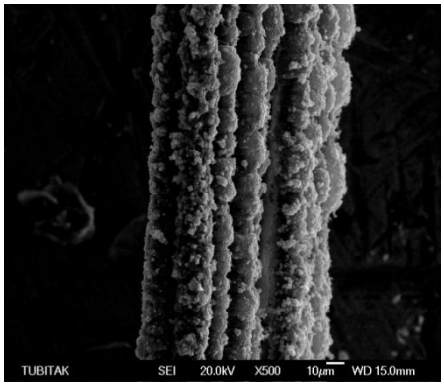
Tablo 3.21’ de PTh kaplı karbon fiber mikro elektrotların empedans verilerine dayanarak Şekil 3.45’ te yer alan elektriksel devre ile karşılaştırma sonuçları yer almaktadır.

Tablo 3.21: PTh film kaplı karbon fiber elektrodun 0.1 M $LiClO_4$/ACN çözeltisi içinde Şekil 3.45’ te yer alan devreye göre hesaplanmış parametre değerleri

	$LiClO_4$/ACN
R_s / Ohm	135
Q / Y_o/Ss^{-n}	$1{,}817e^{-5}$
n	0,6977
R_1/ Ohm	447,4
Q / Y_o/Ss^{-n}	$1{,}442e^{-5}$
n	0,8661
R_2 / Ohm	$1{,}001e^{-7}$
Q / Y_o/Ss^{-n}	0,0005188
n	0,2088
C_{CF} / F	0,004483
R_{CF} / Ohm	$9{,}829e^{4}$
Chi Squared (χ^2)	$4.272e^{-04}$

3.5 Polimer Film Kaplı Elektrotları Morfolojisi

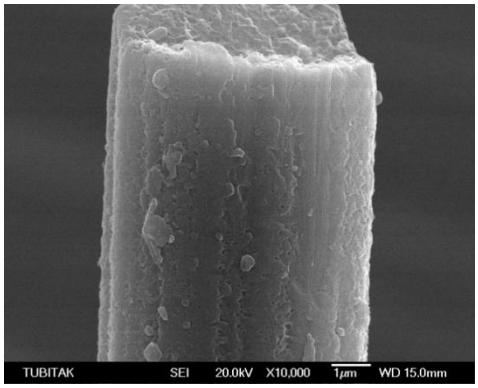
3.5.1 Politiyofen Kaplı Karbon Fiber Mikro Elektrodun Morfolojisi



Şekil 3.46: Politiyofen filmin ×500 büyütülmüş SEM görüntüsü.

Politiyofen kaplı karbon fiber mikro elektrot 0.1 M tiyofen monomeri içeren 0.1 M Bu_4NPF_6/ACN çözeltisi içinde 20 çevrim ve 50 mV/s tarama hızında elde edilmiştir. Bu elektrotun morfolojisinin belirlenmesi için SEM analizi uygulanmıştır (Şekil 3.46). Elde edilen SEM görüntüsünde tiyofenin yoğun olarak kaplandığı gözlenmektedir.

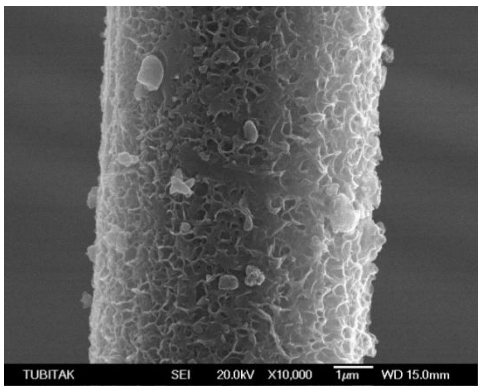
3.5.2 Poli(2-feniltiyofen) Kaplı Karbon Fiber Mikro Elektrodun Morfolojisi



Şekil 3.47: PPhTh filmin ×10,000 büyütülmüş taramalı elektron mikro görüntüsü.

PPhTh kaplı karbon fiber mikro elektrot 0.1 M 2-feniltiyofen (PhTh) monomeri içeren 0.1 M Bu_4NPF_6/ACN çözeltisi içinde 20 çevrim ve 50 mV/s tarama hızında elde edilmiştir. Bu elektrotun morfolojisinin belirlenmesi için SEM analizi uygulanmıştır (Şekil 3.47). PTh ile PPhTh karşılaştırıldığında morfolojilerinin çok farklı olduğu söylenebilir. PTh daha gözenekli bir yapıya sahiptir.

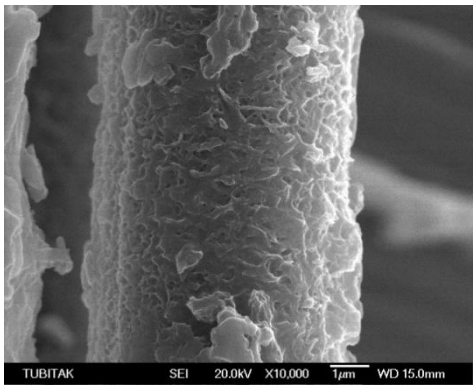
3.5.3 P(PhTh-ko-Th)[PhTh]:[Th]/[0.1M]:[0.1M] Kaplı Karbon Fiber Mikro Elektrodun Morfolojisi



Şekil 3.48: P(PhTh-ko-Th)[PhTh]:[Th]/[0.3M]:[0.1M] filmin ×10,000 büyütülmüş taramalı elektron mikro görüntüsü.

P(PhTh-ko-Th)[PhTh]:[Th]/[0.3M]:[0.1M] kaplı karbon fiber mikro elektrot 0.1 M 2-feniltiyofen ve 0.1 M tiyofen monomeri içeren 0.1 M Bu_4NPF_6/ACN çözeltisi içinde 20 çevrim ve 50 mV/s tarama hızında elde edilmiştir. Bu elektrotun morfolojisinin belirlenmesi için SEM analizi uygulanmıştır (Şekil 3.48). Bu yapı hem PTh hem de PPhTh' den farklıdır. PPhTh ye göre daha gönenekli bir görüntü almıştır.

3.5.4 P(PhTh-ko-Th)[PhTh]:[Th]/[0.3M]:[0.1M] Kaplı Karbon Fiber Mikro Elektrodun Morfolojisi

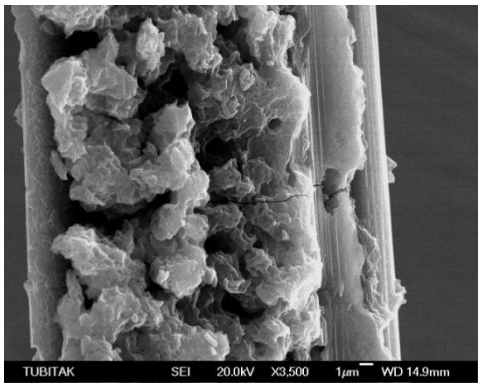


Şekil 3.49: P(PhTh-ko-Th)[PhTh]:[Th]/[0.3M]:[0.1M] filmin ×10,000 büyütülmüş taramalı elektron mikro görüntüsü.

P(PhTh-ko-Th)[PhTh]:[Th]/[0.3M]:[0.1M] kaplı karbon fiber mikro elektrot 0.1 M tiyofen monomeri içeren 0.1 M Bu_4NPF_6/ACN çözeltisi içinde 20 çevrim ve 50 mV/s tarama hızında elde edilmiştir.

Bu elektrotun morfolojisinin belirlenmesi için SEM analizi uygulanmıştır (Şekil 3.49). P(PhTh-ko-Th)[PhTh]:[Th]/[0.3M]:[0.1M] filmde gözenekliliğin artması yanında farklı yapıda kütlelerin oluşmu gözlenmektedir. Gözenekli yapıyı ise PTh sağlamaktadır.

3.5.5 P(PhTh-ko-Th)[PhTh]:[Th]/[0.5M]:[0.1M] Kaplı Karbon Fiber Mikro Elektrodun Morfolojisi



Şekil 3.50: P(PhTh-ko-Th)[PhTh]:[Th]/[0.5M]:[0.1M] filmin ×3,500 büyütülmüş taramalı elektron mikro görüntüsü.

P(PhTh-ko-Th)[PhTh]:[Th]/[0.5M]:[0.1M] kaplı karbon fiber mikro elektrot 0.5 2-feniltiyofen ile 0.1 M tiyofen monomeri içeren 0.1 M Bu_4NPF_6/ACN çözeltisi içinde 20 çevrim ve 50 mV/s tarama hızında elde edilmiştir. Bu elektrotun morfolojisinin belirlenmesi için SEM analizi uygulanmıştır (Şekil 3.50). P(PhTh-ko-Th)[PhTh]:[Th]/[0.5M]:[0.1M] filmde, filmde oluşumu gözlenen kütlelerin arttığı gözlenmektedir. Yani kopolimer içindeki 2-feniltiyofen konsantrasyonunun artması ile PPhTh' in morfolojisine benzemeye başlamaktadır.

4. VARGI

Bu tez çalışması iki ana bölümden meydana gelmektedir. Birinci bölüm tiyofen, 2-feniltiyofen monomerlerinin ve farklı konsantrasyondaki tiyofen – 2-feniltiyofen monomer karışımının karbon fiber mikro elektrot üzerine elektropolimerizasyonudur. İkinci bölümde ise meydana gelen ince polimer filmin elektrokimyasal, spektroskopik ve mikroskopik yöntemlerle karakterizasyonu gerçekleştirilmiştir. Ayrıca polimer kaplı karbon fiber elektrotların lityum iyon bataryalarda uygulanabilirliği incelenmiştir.

Tiyofen, 2-feniltiyofen monomerleri ve farklı konsantrasyondaki tiyofen – 2-feniltiyofen monomer karışımları ile yapılan çalışmalar sonucunda politiyofen, poli(2-feniltiyofen) ile tiyofen konsantrasyonu sabit tutularak 2-feniltiyofen konsantrasyonunun arttırılmasıyla elde edilen üç farklı karışım başarı ile polimer film haline getirilmiştir.

Elde edilen polimer filmler FTIR-ATR ile analiz edilmiş ve bu veriler doğrultusunda meydana gelen yapıların oluşması beklenen yapılar ile uyum gösterdiği belirlenmiştir.

İlk olarak, polimer filmler kullanılarak elektrokimyasal karakterizasyon çalışması yapılmıştır. Polimer filmlerin, çözücü ve elektrolit türü farklı altı çözelti içindeki davranışları döngülü voltametri ile incelenmiş ve sonuç olarak her çözelti içinde farklı elektroaktivite göstermesi nedeniyle pillere uygulanacak sistemin elektroaktivite olarak en uygun olanı tercih edilmesi gerekliliğini ortaya koymaktadır.

Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi yöntemi ile polimer kaplı karbon fiber mikro elektrotların yine altı farklı çözelti içindeki empedansları ve empedans değerlerine bağlı olarak kapasitansları karakterize edilmiştir. Pillerde en önemli parametrelerden biri olan kapasite, pilin ömrü üzerine önemli etkilere sahiptir. Bu nedenle lityum bataryalarda çözelti olarak kullanılan $LiClO_4$/PC' de en yüksek kapasitans özelliği gösteren P(PhTh-ko-Th)[PhTh]:[Th]/[0.5M]:[0.1M] kopolimeri tercih edilmelidir.

Empedans ölçümlerine bağlı olarak bir ön çalışma niteliğinde elektrokimyasal devrelerin karşılığı olabilecek eşdeğer bir elektriksel devre belirlenmeye çalışılmış ve her bir polimer film için altı farklı çözelti içindeki davranışlarının teorik hesaplarla olan karşılaştırması hesaplatılmıştır bu eşdeğer devre ile ilgili çalışmalar devam ettirilmektedir.

Son olarak her bir polimer filmin morfolojisi mikroskopik yöntem ile görüntülenmiştir. Bu görüntülere dayanarak kopolimer filmlerde tiyofenin yapıya gözeneklilik sağladığı gözlenmiştir.

KAYNAKLAR

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

[2] **Stokheim, T.A,** 1986. Handbook of Conducting Polymers, M. Dekker, New York, **1-2**.

[3] **Fujihira, M., Fry, A.J. and Britton,** 1986. Topics in Organic Electrochemistry, Plenum Press, New York, 225.

[4] **Forster, R.J. and Vos, J.G.,** 1992. Comprehensive Analytical Chemistry, Elsevier, Amsterdam, **27**.

[5] **Scrosati, B.,** 1993. Application of Electroactive Polymers, Chapman Hill, London, **1**, 36-40.

[6] http://www.answers.com/topic/conductive-polymer.

[7] **Walton, D.J.,** 1990. Electrically Conducting Polymers, Material & Design, **11**, 3, 142.

[8] **Salaneck, W.R., Sato, N., Lazzaroni, R. and Lögdlund, M.,** 1990. *Electronic and Chemical Structure of Conjugated Polymer 'Surfaces'*, Vacuum, **41**, 7-9, 1648-1650.

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

[10] **Wallance, G.G., Spinks, G.M., Kane-Maguire, L.A.P. and Teasdale, P.R.,** 2003. Conductive Electroactive Polymers, Intelligent Material Systemes, CRC PRESS, Second edition, 179-180,194.

[11] **Nalwa, H.S.,** 1997. Handbook of Organic Conductive Molecules and Polymers, Conductive Polymers: Transport, Photophysics and Applications, **2**, 144-145.

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

[13] **Park, J.M., Kim, Y.M. and Yoon, D.J.,** 2000, *J. Colloid Interface Sci.*, **231**,14.

[14] **Delmonte, J.,** Technology of Carbon and Graphite Fiber Composites, Van.

[15] **Donne, J.B. and Bansal, R.C.,** 1990. Carbon Fibers, Marcell Decker Inc., NewYork.

[16] **Bismarck, A., Menner, A., Barner, J., Lee, A.F., Wilson, K., Springer, J.,Rabe, J.P. and Sarac, A.S.,** 2001, Electrografting of 3-methylthiophene and carbazole randon copolymer onto carbon fiber: characterization by FTIR-ATR, SEM, EDX, *Surf. Coat. Technol.*, **145**, 164-175.

[17] **Sezer, E. and Sarac, A.S.,** 2003. *Int. J. Polym. Mater*.

[18] **Bismarck, A., Menner, A., Kumru, E., Sarac, A.S., Bistriz, M. and Shul E.,** 2002. *J. Mater. Sci.*, **37**, 461-471.

[19] **Sarac, A.S., Sönmez, G. and Cebeci, F.C.,** 2003. *J. Appl. Electrochem.*, **33** (3-4), 295-301.

[20] **Linden, D. and Reddy, T.B.,** 2002. Handbook of Batteries, Third Edition, McGraw-Hill, New York.

[21] **Novák, P., Müller, K., Santhanam, K.S.V. and Haas, O.,** 1997. Electrochemically Active Polymers for Rechargeable Batteries, *Chemical Reviews*, **97**, 1.

[22] **Macdonald, D. D.,** 1997. Transient Techniques in Electrochemistry; Plenum: NewYork.

[23] **Macdonald, J. R.,** 1997. Impedance Spectroscopy: Ernphasizing Solid Materials and Systems; John Wiley & Sons: New York.

[24] **Bard, A.J. and Faulkner, L.R.**, 2001. Electrochemical Methods, Wiley & Sons, New York.

[25] **Schmickler, W.,** 1996. Interfacial Electrochemistry, Oxford University Press, Oxford.

[26] **Bagotsky, V.S.,** 2006. Fundamentals of Electrochemistry, Second Edition, Wiley & Sons, New Jersey.

[27] **Brett, C.M.A. and Brett, A.M.O.,**1993. Electrochemistry: Principles, Methods, and Applications, Oxford University Press, Oxford

[28] **Gauglitz, G. and Dinh, T.,** 2003. Handbook of Spectroscopy, WILEY-VCH GmbH & Co. KGaA, Weinheim.

[29] **Campbell, D. and White, J.R.,** 1989. Polymer characterization: Physical Techniques, Chapman & Hall, London.

[30] **Brundle, C.R., Evans, Jr.C.A. and Wilson, S.,** 1992. Encyclopedia of Materials Characterization; Surface, Interface, Thin Films, Butterworth-Heinemann Greenwich.

[31] **Fahlman, B.D.,** 2007. Materials Chemistry, Springer, Netherland.

[32] http://macro.lsu.edu/HowTo/solvents/acetonitrile.htm

[33] http://macro.lsu.edu/howto/solvents/Propylene%20Carbonate.htm

[34] **C.L. Gaupp, D.M. Welsh and J.R. Reynolds,** 2002. *Macromol. Rapid Commun.*, **23**, 885-889.

[35] **A.S. Sarac. and J. Springer**, 2002. *Surface and Coatings Technology*, **160**, 227–238.

[36] **Skoog, D.A., Holler, F.J. and Nieman, T.A,** 1998. Principles of Instrumental Analysis, Harcout Brace College Publishers.

EKLER

Ek.1: PTh film kaplı karbon fiber elektrodun farklı çözeltiler içinde (0.1 M $LiClO_4$/ACN, 0.1 M $NaClO_4$/ACN, 0.1 M $KClO_4$/ACN, 0.1 M $LiClO_4$/PC, 0.1 M $NaClO_4$/PC, 0.1 M $KClO_4$/PC) Şekil 3.45' te yer alan devreye göre hesaplanmış parametre değerleri.

	$LiClO_4$/ACN	**$LiClO_4$/PC**	**$NaClO_4$/ACN**	**$NaClO_4$/PC**	**$KClO_4$/ACN**	**$KClO_4$/PC**
Rs / Ohm	135	0,001183	0,009971	9,996E-5	344	1,001E-7
Q / Y_o/Ss^{-n}	1,817E-5	1,191E-9	3,156E-9	6,968E-6	0,001242	1,524E-7
n	0,6977	0,9156	0,9348	0,6589	0,1905	0,9008
R1/ Ohm	447,4	489,4	0,001008	737,9	5,703E-6	1,724E5
Q / Y_o/Ss^{-n}	1,442E-5	1,695E-5	0,0006292	6,65E-7	2,596E-8	1,115E-5
n	0,8661	0,5816	3,054E-8	1	1	0,4421
R2 / Ohm	1,001E-7	5260	76,4	1086	5,845E6	1,003E15
Q / Y_o/Ss^{-n}	0,0005188	2,406E-5	0,001392	9,572E-5	1,95E-20	1,945E-13
n	0,2088	0,8018	0,3785	0,7403	8,037E-7	0,9734
C_{CF} / F	0,004483	7,524E-7	0,01062	5,688E-10	0,006457	1,668E-10
R_{CF} / Ohm	9,829E4	1437	1,601E4	466	1,959E4	3948
Chi Squared (χ^2)	4.272e-04	1.006e-03	2.153e-04	1.886e-04	1.212e-03	4.876e-04

Ek.2: PPhTh film kaplı karbon fiber elektrodun farklı çözeltiler içinde (0.1 M $LiClO_4$/ACN, 0.1 M $NaClO_4$/ACN, 0.1 M $KClO_4$/ACN, 0.1 M $LiClO_4$/PC, 0.1 M $NaClO_4$/PC, 0.1 M $KClO_4$/PC) Şekil 3.45' te yer alan devreye göre hesaplanmış parametre değerleri.

	$LiClO_4$/ACN	**$LiClO_4$/PC**	**$NaClO_4$/ACN**	**$NaClO_4$/PC**	**$KClO_4$/ACN**	**$KClO_4$/PC**
Rs / Ohm	145,3	205,8	132,2	0,009866	0,1574	0,03632
$Q / Y_o/Ss^{-n}$	1,192E-5	1,095E-6	7,196E-7	1,066E-5	4,29E-10	8,053E-10
n	0,7756	0,6364	0,902	1,421E-6	1	0,9313
Rs / Ohm	1,425E4	92,6	7,675E4	355,8	456,5	1860
$Q / Y_o/Ss^{-n}$	2,732E-5	2,016E-6	1,795E-7	6,066E-5	0,0004899	1,652E-5
n	2,333E-8	0,942	2,774E-7	0,5144	0,6579	0,6973
Rs / Ohm	271,8	396,6	0,5796	1159	8850	6,754E4
$Q / Y_o/Ss^{-n}$	2,607E-5	4,56E-7	7,39E-7	2,787E-5	202,1	1,067E23
n	0,7176	1	0,7255	0,9052	0,5263	9,341E-7
C_{CF} / F	2,145E-5	1,051E-5	2,788E-7	5,054E-5	7,527E-5	1,417E-5
R_{CF} / Ohm	1,265E6	5,176E4	29,4	7,147E5	5,844E5	2,703E6
Chi Squared (χ^2)	3.149e-03	3.283e-04	4.017e-03	1.421e-03	2.370e-03	4.234e-03

Ek.3: P(PhTh-co-Th)/(0.1M/0.1M) film kaplı karbon fiber elektrodun farklıçözeltiler içinde (0.1 M $LiClO_4$/ACN, 0.1 M $NaClO_4$/ACN, 0.1 M $KClO_4$/ACN, 0.1 M $LiClO_4$/PC, 0.1 M $NaClO_4$/PC, 0.1 M $KClO_4$/PC) Şekil 3.45' te yer alan devreye göre hesaplanmış parametre değerleri.

	$LiClO_4$/ACN	**$LiClO_4$/PC**	**$NaClO_4$/ACN**	**$NaClO_4$/PC**	**$KClO_4$/ACN**	**$KClO_4$/PC**
Rs / Ohm	0,001001	0,01	316,1	9,989E-5	305,5	0,003447
Q / Y_o/Ss^{-n}	2,281E-10	3,456E-6	8,868E-7	5,305E-7	5,026E-6	1,06E-6
n	1	0,8627	0,9053	0,8826	0,7953	0,9226
Rs / Ohm	454,9	2,324E4	0,01794	385,7	2734	0,02725
Q / Y_o/Ss^{-n}	2,664E-6	7,723E-6	2,025E-6	9,431E-8	2,646E-6	2,447E-7
n	0,2226	0,8469	0,2452	1	0,9272	4,298E-14
Rs / Ohm	9,923	1,524E5	7,675E5	31,8	4,434E4	1,016E6
Q / Y_o/Ss^{-n}	6,894E-7	2,037E-6	5,112E-6	5,529E-7	1,814E-6	4,712E-7
n	0,8862	1	2,224E-5	0,2723	0,9932	0,4687
C_{CF} / F	5,58E-6	3,869E-10	9,661E-6	4,161E-10	9,264E-10	2,597E-10
R_{CF} / Ohm	7,614E6	602,9	3,85E6	714,1	706,4	3622
Chi Squared (χ^2)	5.948e-04	4.809e-04	3.822e-03	2.341e-04	6.359e-03	6.866e-04

Ek.4: P(PhTh-co-Th)/(0.3M/0.1M) film kaplı karbon fiber elektrodun farklı çözeltiler içinde (0.1 M $LiClO_4$/ACN, 0.1 M $NaClO_4$/ACN, 0.1 M $KClO_4$/ACN, 0.1 M $LiClO_4$/PC, 0.1 M $NaClO_4$/PC, 0.1 M $KClO_4$/PC) Şekil 3.45' te yer alan devreye göre hesaplanmış parametre değerleri.

	$LiClO_4$/ACN	**$LiClO_4$/PC**	**$NaClO_4$/ACN**	**$NaClO_4$/PC**	**$KClO_4$/ACN**	**$KClO_4$/PC**
Rs / Ohm	373,9	1,972E-7	1E-7	538,5	995	0,01216
Q / Y_o/Ss^{-n}	6,752E-5	2,812E-6	5,17E-6	0,0001584	1,471E-5	1,045E-10
n	0,9061	0,3262	0,3432	0,2858	0,7321	1
Rs / Ohm	1184	613,8	326,6	327,7	524,1	4985
Q / Y_o/Ss^{-n}	8,398E-5	3,496E-5	0,0001198	4,716E-7	0,0002301	0,0002403
n	0,9709	0,9212	0,8731	0,9944	0,9167	0,3035
Rs / Ohm	1,423E6	2382	247,2	2948	2,719E9	2,148E11
Q / Y_o/Ss^{-n}	0,033	2,403E-5	0,0002324	6,369E-6	1,028E-20	0,0001242
n	6,181E-9	0,8844	0,9946	0,8852	0,09977	0,02416
C_{CF} / F	3,798E-6	4,337E-6	0,0005472	7,546E-5	0,000132	0,0002761
R_{CF} / Ohm	51,87	199,6	143,2	5,955E5	318,5	1,822E5
Chi Squared (χ^2)	7.731e-04	5.192e-04	3.301e-04	5.403e-04	1.201e-03	1.191e-03

Ek.5 P(PhTh-co-Th)/(0.5M/0.1M) film kaplı karbon fiber elektrodun farklı çözeltiler içinde (0.1 M $LiClO_4$/ACN, 0.1 M $NaClO_4$/ACN, 0.1 M $KClO_4$/ACN, 0.1 M $LiClO_4$/PC, 0.1 M $NaClO_4$/PC, 0.1 M $KClO_4$/PC) Şekil 3.45' te yer alan devreye göre hesaplanmış parametre değerleri.

	$LiClO_4$/ACN	**$LiClO_4$/PC**	**$NaClO_4$/ACN**	**$NaClO_4$/PC**	**$KClO_4$/ACN**	**$KClO_4$/PC**
Rs / Ohm	9,929E-5	434,1	85,62	305,8	0,0002574	1,005E-5
$Q / Y_o/Ss^{-n}$	0,001344	4,905E-5	3,856E-5	6,98E-5	8,295E-7	4,954E-7
n	0,03007	0,7124	0,7898	0,6558	0,4268	0,912
Rs / Ohm	308,9	166,9	96,79	446,2	820,4	828,3
$Q / Y_o/Ss^{-n}$	0,0001721	0,0001351	0,0001394	0,0002357	8,428E-5	7,083E-5
n	0,7729	0,8756	0,8791	0,9522	0,7937	0,5498
Rs / Ohm	645,5	6047	902,7	578,8	1697	3795
$Q / Y_o/Ss^{-n}$	0,0009451	9,663E-5	0,0002215	0,0005244	0,0002333	0,0004488
n	0,896	0,9153	0,9929	0,9448	0,952	0,8775
C_{CF} / F	0,0006676	0,0001233	2,639E-9	1,167E-8	3,501E-6	1,75E-10
R_{CF} / Ohm	1,787E5	108,2	113,8	79,16	187	3497
Chi Squared (χ^2)	3.097e-04	4.310e-04	5.255e-04	2.867e-04	6.953e-04	9.729e-04

ÖZGEÇMİŞ

1979 yılında İstanbul' da doğdu. İlk öğrenimini Fatih İlkokulu' nda, orta ve lise öğrenimini ise Galatasaray Lisesi' nde tamamladı. 1999 yılında başladığı İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü' nde bir sene ingilizce hazırlık öğreniminin ardından 2004 yılında Kimya Bölüm ikincisi olarak mezun oldu.

2004 yılında İstanbul Teknik Üniversitesi Kimya Bölümü' nde yüksek lisans eğitimine başladı. 2005 yılı Ocak ayında TÜBİTAK MAM Enerji Enstitüsü bünyesinde bulunan Batarya Teknolojileri Grubu ile çalışmaya başladı. Halen Enerji enstitüsünde araştırmacı olarak görevine devam etmektedir.