

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**BOR TRİFLORÜR DİETİL ETİLAT'IN TİYOFEN(Th) VE TÜREVLERİNİN
ELEKTROPOLİMERİZASYONUNA ETKİSİ: ELEKTROKİMYASAL
EMPEDANS ÇALIŞMASI**

DOKTORA TEZİ

**Hacer DOLAŞ
(509072211)**

Kimya Anabilim Dalı

Kimya Programı

Tez Danışmanı: Prof. Dr. A. Sezai SARAÇ

TEMMUZ 2013

İTÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü'nün 509072211 numaralı Doktora Öğrencisi **Hacer DOLAŞ**, ilgili yönetmeliklerin belirlediği gerekli tüm şartları yerine getirdikten sonra hazırladığı “**Bor TriFlorür DiEtil Eterat'ın Tiyofen(Th) ve türevlerinin Elektropolimerizasyonuna Etkisi: Elektrokimyasal Empedans Çalışması.**” başlıklı tezini aşağıda imzaları olan jüri önünde başarı ile sunmuştur.

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

Jüri Üyeleri : **Prof. Dr. A. Sezai SARAÇ**
İstanbul Teknik Üniversitesi

Prof. Dr. A. Nusret BULUTÇU
İstanbul Teknik Üniversitesi

Prof. Dr. Esmâ SEZER
İstanbul Teknik Üniversitesi

Prof. Dr. Mustafa ÖKSÜZ
Marmara Üniversitesi

Prof. Dr. Mehmet SAÇAK
Ankara Üniversitesi

Teslim Tarihi : **28 Mayıs 2013**
Savunma Tarihi : **01 Temmuz 2013**

Bir işe girişip o işi başarabilmek bazen gerçekten çok zorlaşabiliyor ve sen herşeyden vazgeçebiliyorsun gözünü kırpmadan arkana bakmadan gidebilirim diyebiliyorsun; ama aslında vazgeçilemeyen şeyler var ve bunlarla sabırla uğraşıp iyi tarafından bakmak herşeyi daha kolaylaştırabilir aslında...

Belki de vazgeçmeden önce inanıp başarılabilir yapılabilir demek lazım 😊

ÖNSÖZ

Tezimde emeği geçen başta kıymetli danışman hocam Prof. Dr. A.Sezai SARAÇ'a, yardımlarını esirgemeyen Prof. Dr. Esmâ SEZER'e, Prof. Dr. Belkıs USTAMEHMETOĞLU'na, Prof. Dr. Turan ÖZTÜRK'e, Prof. Dr. Ömer ŞAHİN'e

Gerek sohbet ve gerek se varlıklarıyla manevi destek sağlayan başta ailem olmak üzere, oda arkadaşım Uzm. Necla BEKTAŞ'a Araş. Gör. Ceyda NUR'a, Araş. Gör. Sibel SEZGİN DALGAKIRAN'a, Araş. Gör. Timur BALKAN'a, Burcu SAYINLI ve tüm grup arkadaşlarıma arkadaşlarıma

Sonsuz teşekkürler...

Temmuz 2013

Hacer DOLAŞ
(Yüksek Kimyager)

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖNSÖZ.....	vii
İÇİNDEKİLER	ix
KISALTMALAR	xi
ÇİZELGE LİSTESİ.....	xiii
ŞEKİL LİSTESİ.....	xv
ÖZET.....	xxi
SUMMARY	xxiii
1. GİRİŞ.....	1
1.1 İletken Polimerler	4
1.1.1 İletken polimerlerin tarihçesi	4
1.1.2 İletken polimerlerin yapısı	5
1.2 Band Teorisi	6
1.3 Katkılama ve Katkılama Sisteminin Geliştirilmesi	9
1.3.1 Poliasetilende iletkenlik mekanizması	9
1.4 Kullanım alanları	12
1.4.1 Politiyofen Poli(Th)	13
1.5 Hammet sabitleri	16
1.6 Yükseltgenme Elektropolimerizasyon Teknikleri.....	17
1.6.1 Kimyasal polimerizasyon.....	17
1.6.2 Elektrokimyasal polimerizasyon.....	19
1.6.2.1 Doğrusal Tarama (DTV) ve Döngülü Voltametri (DV)	21
1.6.2.2 Empedans Spektroskopisi (IS)	22
2. BÖLÜM.....	25
2.1 Literatür Araştırması	25
2.2 Tezin Amacı	29
3. MATERYAL VE METOT	31
3.1 Kullanılan Kimyasallar	31
3.2 Kullanılan cihazlar	31
3.2.1 Doğrusal taramalı voltametri (DTV) - döngülü voltametri (DV)	31
3.2.2 Elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS) ve eşdeğer devre modellemesi (EDM)	32
3.2.3 Fourier transform infrared-attenuated reflectance (FTIR-ATR) spektroskopisi ölçümleri.....	32
3.2.4 Taramalı elektron mikroskobu (SEM)	32
3.2.5 Atomik kuvvet mikroskobu (AFM)	32
4. SONUÇLAR	33
4.1 BFEE'nin Monomerlerin Yükseltgenme Potansiyeline Etkisi:	33
4.1.1 Farklı BFEE ortamında Th'in yükseltgenme potansiyelinin incelenmesi	35
4.1.2 Farklı BFEE ortamında 3-dTh'in yükseltgenme potansiyelinin incelenmesi	35

4.1.4 3-mTh nin yükseltgenme potansiyeline BFEE nin etkisi.....	37
4.1.5 3-dTh nin yükseltgenme potansiyeline BFEE nin etkisi	38
4.2 BFEE nin Polimerlerin Elektrokimyasal Empedans Parametrelerine Etkisi	43
4.2.1 Poli(Th) ve türevlerinin EIS ölçüm sonuçları	44
4.2.2 Farklı oranlarda BFEE içeren ortamlarda elde edilen Poli(Th) filmlerin EIS ölçümleri	52
4.2.3 Farklı oranlarda BFEE içeren ortamlarda elde edilen Poli(3-dTh) filmlerin EIS ölçümleri	57
4.3 BFEE nin Elektriksel, Yapısal, ve Morfolojik Özelliklere Etkisi	62
4.4 BFEE Ortamında Elde Edilen Polimerin Empedans Parametrelerine Döngü Sayısının Etkisi	72
4.5 Uygulanan Potansiyelin BFEE Ortamında Elde Edilen Polimerlerin Empedans Parametrelerine Etkisi.....	87
4.6 Poli (3-dTh) nin Eşdeğer Devre Modellemesi.....	96
4.7 Tri-Tiyofenil İmidazol [Im(Th) ₃] Komonomerinin Sentezi	101
4.7.1 2,3,4,- tri-Bromoimidazol[Im(Br) ₃] monpomerinin sentezi.....	101
4.7.2 Tri-tiyofenil İmidazol [Im(Th) ₃] Komonomerinin Sentezi	102
4.7.3 Tri-Tiyofenil imidazol [Im(Th) ₃] komonomerinin elektropolimerizasyonu	105
KAYNAKLAR.....	125
ÖZGEÇMİŞ.....	133

KISALTMALAR

AC	: Alternatif akım
ACN	: Asetonitril
AFM	: Atomik Kuvvet Mikroskobu
An	: Anilinin
B	: Susseptans
BF₄⁻	: Tetrafloroborat
BF₃	: Bor tri-Florür
BFEE	: Bor triflorür dietil eterat
BNCT	: Bor Neutron Capture Therapy
BrTh	: Brom tiyofen
C_{dl}	: Çift tabaka kapasitans
CF	: Karbon Fiber
C_{sp}	: Spesifik kapasitans
DBrTh	: Dibrom tiyofen
DCM	: Diklormetan
DMF	: Dimetil Formamid
DTV	: Doğrusal Tarama
DV	: Döngülü Voltametri
E	: Uygulanan potansiyel
EDM	: Eşdeğer Devre Modellemesi
EDOT	: Etilen dioksi tiyofen
Eg	: Band aralığı (Band Gap)
EIS	: Elektro Kimyasal Spektroskopisi
ENBTE	: EDOT– nonilbitiazol– EDOT
FeCl₃	: Demir Klorür
FPeChPhT	: 3-[2-floro-4-(4-pentil-siklohekzil)-fenil]-tiyofen
FTIR-ATR	: Fourier Transform Infrared-Attenuated Reflectance
HOMO	: En yüksek dolu moleküler orbital
I_p, I	: Akım
Im(Br)₃	: 2, 3, 4-tri-Bromoimidazol
Im(Th)₃	: Tri-Tiyofenil İmidazol
In	: Indol
IS	: Empedans spektroskopisi
ITOPET	: İndiyum Kalay Oksit kaplı Polietilen Teraftalat
IUPAC	: International Union of Pure and Applied Chemistry
JPE	: Jel polimer elektrolit
k	: Hız sabitini
K	: Denge sabiti
KHCO₃	: Potasyum bikarbonat
LUMO	: En düşük boş moleküler orbital
MA-PTHF	: Monometakrilat-politetrahidrofuran
NaClO₄	: Sodyum perklorat
NaOH	: Sodyum Hidroksit

Ni(PPh₃)₄	: Nikel tetrakis tri-Fenil Fosfin
PA	: Poliasetilen
PAN	: Poliakrilonitril
PAn	: Polianilin
PBFe	: Poli(9-bromflore)
PC	: Propilen karbonat
PCz	: Poli(karbazol)
Pd(Acac)₂	: Palladyum bis asetil asetonat
Pd(carboxylate)₂	: Palladyum karboksilat
PE	: Polietilen
PeChPhT	: 3-[4-(4-pentil sikloheksil)-fenil]-tiyofen
PEDOT	: Poli(etilen dioksi tiyofen)
PEG	: Poli(etilen glikol)
PF	: Poli(furan)
PICA	: Poly(indole-5-carboxylic acid)
Poli (Th)	: Politiyofen
PP	: Polipropilen
PPP	: Poli(p-fenilen)
PPV	: Poli(fenilen vinilen)
PPy	: Polipirol
PS	: Polistren
PVC	: Polivinil klorür
R_{ct}	: Yük Transfer Direnci
R_p	: Gözenek Direnci
R_s	: Çözelti Direnci
SEM	: Taramalı Elektron Mikroskobu
SFE	: Sabit Faz Elementi
TBAP	: Tetra-Butil Amonyum perklorat
TBAPF₆	: Tetra-Butil Amonyum hekza-Florofosfat
TBATFB	: Tetra Butil Amonyum Tetra Floro Borat (Bu ₄ NBF ₄ -)
TEABF₄	: Tetra-Etil Amonyum tetra-Floro Borat (Et ₄ NBF ₄)
TFA	: Tri-Floro Asetik asit
TLC	: İnce Tabaka Kromatografisi
TNBTT	: bis(tiyofen)-(4,4-dinonil-2,2-bitiazol)
v	: Tarama Hızı
W	: Warburg Empedansı
X	: Reaktans
Y	: Adimitans
Z	: Empedans
σ	: İletkenlik
n	: Maddenin yük taşıyıcılarının sayısı
μ	: Yüklerin hareket yeteneğine
ρ	: Reaksiyon sabiti (Hammet)
σ	: Sübstitüent sabiti (Hammet)
3-dTh	: 3-dodesil tiyofen
3-hTh	: 3-heksil tiyofen
3-mTh	: 3-metil tiyofen

ÇİZELGE LİSTESİ

Sayfa

Çizelge 4.1 : Monomerlerin %0 ve %60 BFEE ortamlarında elde edilen oksidasyon potansiyelleri (Eox).....	34
Çizelge 4.2 : Poli(3-dTh) filmi için elde edilen difüzyon katsayılarının BFEE oranı ile değişimi	43
Çizelge 4.3 : %0 BFEE ortamında ITOPET üzerinde elde edilen polimerlerin 0.1 M NaClO ₄ -ACN ortamında elde edilen C _{LF} , faz ve C _{DL} değerleri.....	48
Çizelge 4.4 : Çizelge 4.1 : %100 BFEE ortamında ITOPET üzerinde elde edilen polimerlerin 0.1M NaClO ₄ -CAN ortamında elde edilen C _{LF} , faz, C _{DL} , R _s ve R _p değerleri.....	52
Çizelge 4.5 : Farklı oranlarda BFEE içeren ACN ortamında ITOPET üzerinde elde edilen Poli(Th)in 0.1 M NaClO ₄ -ACN ortamında elde edilen C _{LF} , faz ve C _{DL} değerleri.....	54
Çizelge 4.6 : Farklı oranlarda BFEE içeren ACN ortamında ITOPET üzerinde elde edilen Poli(3-dTh)in 0.1M NaClO ₄ -ACN ortamında elde edilen C _{LF} , faz ve C _{DL} değerleri.....	62
Çizelge 4.7 : Poli(3-dTh) nin FTIR-ATR analizinden elde edilen karakteristik pikler ve ait olduğu titreşim türü.....	63
Çizelge 4.8 : %100 BFEE ortamında hazırlanmış ITOPET üzerinde elde edilen Poli(Th)in 0.1M NaClO ₄ -ACN ortamında elde edilen C _{LF} , Faz, C _{DL} , R _s ve R _p değerlerinin döngü sayısı ile değişimi.....	74
Çizelge 4.9 : %100 BFEE ortamında hazırlanmış ITOPET üzerinde elde edilen Poli(3-dTh)in 0.1M NaClO ₄ -ACN ortamında elde edilen C _{LF} , Faz, C _{DL} , R _s ve R _p değerlerinin döngü sayısı ile değişimi.....	78
Çizelge 4.10 : %0 BFEE ortamında hazırlanmış ITOPET üzerinde elde edilen Poli(3-mTh)in 0.1M NaClO ₄ -ACN ortamında elde edilen C _{LF} , Faz, C _{DL} , R _s ve R _p değerlerinin döngü sayısı ile değişimi.....	82
Çizelge 4.11 : %0 BFEE ortamında hazırlanmış ITOPET üzerinde elde edilen Poli(3-hTh)in 0.1M NaClO ₄ -ACN ortamında elde edilen C _{LF} , Faz ve C _{DL} , değerlerinin döngü sayısı ile değişimi.....	87
Çizelge 4.12 : %0 BFEE ve %100 BFEE ortamında ITOPET üzerinde elde edilen Poli(3-mTh)in 0.1 M NaClO ₄ -ACN ortamında uygulanan potansiyele göre göstermiş olduğu C _{LF} ve C _{DL} değerleri.....	92
Çizelge 4.13 : %100 BFEE ortamında ITOPET üzerinde elde edilen Poli(3-dTh) polimerinin NaClO ₄ -ACN ortamından alınarak EDM hesaplarından elde edilen empedans parametreleri.....	100
Çizelge 4.14 : Tri- Tiyofenil Imidazol [Im(Th) ₃] komonomer ve kopolimerine ait FTIR-ATR spektrumlarındaki karakteristik pikler ve ait olduğu titreşimler.....	104

Çizelge 4.15 : ITOPET üzerinde elde edilen Poli(Im (Th) ₃) in 0.1M NaClO ₄ -ACN ortamında elde edilen C _{LF} , faz ve C _{DL} değerlerine BFEE nin etkisi.....	115
Çizelge 4.16 : %20 BFEE ortamında ITOPET üzerinde elde edilen Poli(Im(Th) ₃)in 0.1M NaClO ₄ -ACN ortamında uygulanan potansiyele göre göstermiş olduğu C _{LF} ve C _{DL} değerleri.....	119
Çizelge 4.17 : %0 BFEE ve %100 BFEE (parantez) ortamlarında elde edilen Poli(Th) ve türevlerinin elektrokimyasal özelliklerine BFEE'nin etkisinin karşılaştırması (*: %20 BFEE).....	122

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 1.1 : π -sistemi modeli.....	2
Şekil 1.2 : Bazı malzemelerin iletkenlik seviyeleri.....	3
Şekil 1.3 : Konjugasyon zincirinde p-Katkılama.....	6
Şekil 1.4 : HOMO-LUMO enerji seviyelerinin konjugasyon zincir uzunluğu ile değişimi.....	7
Şekil 1.5 : Metal, Yarı-İletken, Yalıtkan maddelerde enerji seviyeleri.....	8
Şekil 1.6 : Poliasetilende polaron (eksi polaron) ve bipolaron seviyeleri.....	10
Şekil 1.7 : Polipirrolde polaron (artı polaron) ve bipolaron seviyeleri.....	11
Şekil 1.8 : Yaygın olan konjuge polimerler (a) poli(asetilen), (b) poli(pirrol), (c) Poli(tiyofen), (d) poli(3,4-etilendioksi tiyofen), (e) poli(p-fenilen), (f) poli-(p-fenilen vinilen), (g) poli-(anilin), (h) poli-(florene), ve (i) poli-(karbazol).	13
Şekil 1.9 : Alkil substitue Th nin Lewis asiti ile polimerizasyonu.....	17
Şekil 1.10 : Kimyasal olarak yapılan yükseltgenme polimerizasyon sırasında pirolün mümkün olan kenetlenme reaksiyonu.....	18
Şekil 1.11 : Pirol mon. a) rezonans kararlılığı ve b) elektrokimyasal polimerizasyon mekanizması[64].....	19
Şekil 1.12 : Elektrokimyasal reaksiyonda yer alan adımlar.....	20
Şekil 4.1 : Th ve türevlerinin 0.1 M NaClO ₄ -ACN (%0 BFEE) ve %60 BFEE (iç grafik) içeren ortamlarda 50 mV/s tarama hızıyla elde edilen anodik polarizasyon eğrileri.	34
Şekil 4.2 : 0.1 M Th monomerinin farklı BFEE içeren ACN elektrolit ortamında 50 mV/s tarama hızı ile elde edilen anodik polarizasyon eğrileri.	35
Şekil 4.3 : 0.1M 3-dTh monomerinin farklı BFEE içeren ACN elektrolit ortamında 50 mV/s tarama hızı ile elde edilen anodik polarizasyon eğrileri	36
Şekil 4.4 : 0.1 M Th monomerinin %100 BFEE ve %0 BFEE-0.1M NaClO ₄ /ACN-(iç grafik) elektrolit ortamında 50 mV/s tarama hızı ile alınan döngülü voltamogramları.	37
Şekil 4.5 : 0.1 M 3-mTh monomerinin %100 BFEE ve %0 BFEE-0.1M NaClO ₄ /ACN- (iç grafik) elektrolit ortamında 50 mV/s tarama hızı ile alınan döngülü voltamogramları.....	38
Şekil 4.6 : 0.1 M 3-dTh monomerinin %100 BFEE ve %0 BFEE-0.1M NaClO ₄ /ACN- (iç grafik) elektrolit ortamında 50 mV/s tarama hızı ile alınan döngülü voltamogramları.....	39
Şekil 4.7 : %100 BFEE ve %0 BFEE (iç grafik).ortamlarında elde edilen Poli(3-dTh) nin tarama hızına bağlı akım-potansiyel grafiği	40
Şekil 4.8 : BFEE nin 3- dTh ve Poli[(3-dTh)]'in yükseltgenme potansiyeline etkisi.	41
Şekil 4.9 : %100 BFEE ve %0 BFEE ortamlarında elde edilen Poli(3-dTh) polimer filmlerinin yükseltgenme ve indirgenme pik akımlarının tarama hızının karekökünü ile değişimi	42

Şekil 4.10 : Fraklı BFEE ortamlarında elde edilen Poli(3-dTh) polimer filmlerinin yükseltgenme ve indirgenme pik akımlarının tarama hızının karekökünü ile değişimi.	43
Şekil 4.11 : %0 BFEE ortamında ITOPET üzerinde elde edilen Poli(Th) ve türevlerinin NaClO ₄ -ACN elektrolit ortamında ölçülen Nyquist grafikleri.	45
Şekil 4.12 : %0 BFEE ortamında ITOPET üzerinde elde edilen Poli(Th) ve türevlerinin NaClO ₄ -ACN elektrolit ortamında ölçülen Bode-faz grafiği.	46
Şekil 4.13 : %0 BFEE ortamında ITOPET üzerinde elde edilen Poli(Th) ve türevlerinin NaClO ₄ -ACN elektrolit ortamında ölçülen Bode-magnitude grafikleri.	47
Şekil 4.14 : %0 BFEE ortamında ITOPET üzerinde elde edilen Poli(Th) ve türevlerinin NaClO ₄ -ACN elektrolit ortamında ölçülen admitans grafikleri.	48
Şekil 4.15 : %100 BFEE ortamında ITOPET üzerinde elde edilen Poli(Th) ve türevlerinin NaClO ₄ -ACN elektrolit ortamında ölçülen Nyquist grafikleri.	49
Şekil 4.16 : %100 BFEE ortamında ITOPET üzerinde elde edilen Poli(Th) ve türevlerinin NaClO ₄ -ACN elektrolit ortamında ölçülen Bode-faz grafikleri.	50
Şekil 4.17 : %100 BFEE ortamında ITOPET üzerinde elde edilen Poli(Th) ve türevlerinin NaClO ₄ -ACN elektrolit ortamında ölçülen Bode-magnitude grafikleri.	51
Şekil 4.18 : Farklı BFEE-ACN ortamında ITOPET üzerinde elde edilen Poli(Th) filmlerin 0.1 M NaClO ₄ -ACN elektrolit ortamında ölçülen Nyquist grafikleri	52
Şekil 4.19 : Farklı BFEE-ACN ortamında ITOPET üzerinde elde edilen Poli(Th) filmlerin 0.1M NaClO ₄ -ACN elektrolit ortamında ölçülen Bode-faz grafikleri.	53
Şekil 4.20 : Farklı BFEE-ACN ortamında ITOPET üzerinde elde edilen Poli(Th) filmlerin 0.1 M NaClO ₄ -ACN elektrolit ortamında ölçülen Bode-magnitude grafikleri.	54
Şekil 4.21 : %0 BFEE ortamlarında elde edilen Poli(Th) ince filmlerin AFM görüntüleri.	55
Şekil 4.22 : %40 BFEE ortamlarında elde edilen Poli(Th) ince filmlerin AFM görüntüleri.	56
Şekil 4.23 : %80 BFEE ortamlarında elde edilen Poli(Th) ince filmlerin AFM görüntüleri.	56
Şekil 4.24 : %100 BFEE ortamlarında elde edilen Poli(Th) ince filmlerin AFM görüntüleri.	57
Şekil 4.25 : Farklı BFEE-ACN ortamında 4 döngü uygulanarak potansiyodinamik yöntemle ITOPET üzerinde elde edilen Poli(3-dTh) filmlerin 0.1 M NaClO ₄ -ACN elektrolit ortamında ölçülen Nyquist grafikleri.....	58
Şekil 4.26 : Farklı BFEE-ACN ortamında 4 döngü uygulanarak potansiyodinamik yöntemle ITOPET üzerinde elde edilen Poli(3-dTh) filmlerin 0.1 M NaClO ₄ -ACN elektrolit ortamında ölçülen Bode-faz grafikleri.....	59
Şekil 4.27 : Farklı BFEE-ACN ortamında 4 döngü uygulanarak potansiyodinamik yöntemle ITOPET üzerinde elde edilen Poli(3-dTh) filmlerin 0.1 M NaClO ₄ -ACN elektrolit ortamında ölçülen Bode-magnitude grafikleri..	60

Şekil 4.28 :	Farklı BFEE-ACN ortamında 4 döngü uygulanarak potansiyodinamik yöntemle ITOPET üzerinde elde edilen Poli(3-dTh) filmlerin 0.1 M NaClO ₄ -ACN elektrolit ortamında ölçülen Kapasitans grafikleri.....	61
Şekil 4.29 :	Farklı BFEE oranlarında elde edilen Poli(3-dTh) nin IR spektrumu.	63
Şekil 4.30 :	BFEE oranının elde edilen polimerin yüzey pürüzlülüğüne, FTIR-ATR pik oranına ve R _p değerine etkisi. [Poli(3-dTh)]......	64
Şekil 4.31 :	%20 BFEE ortamında ITOPET üzerinde elde edilmiş Poli(3-dTh) nin SEM ve AFM görüntüleri.	65
Şekil 4.32 :	%60 BFEE ortamında ITOPET üzerinde elde edilmiş Poli(3-dTh) nin SEM ve AFM görüntüleri.	65
Şekil 4.33 :	%100 BFEE ortamında ITOPET üzerinde elde edilmiş Poli(3-dTh) nin SEM ve AFM görüntüleri.	66
Şekil 4.34 :	Farklı BFEE oranlarında elde edilen Poli(3-mTh) nin FTIR-ATR spektrumu.	67
Şekil 4.35 :	BFEE oranının elde edilen polimerin yüzey pürüzlülüğüne, FTIR-ATR pikinin dalga sayısına ve SFE değerine etkisi. [Poli(3-mTh)].	68
Şekil 4.36 :	BFEE oranı ile SFE ve C _{DL} parametrelerinin ilişkilendirilmesi.[Poli(3-mTh)]......	69
Şekil 4.37 :	%0 BFEE ortamında ITOPET üzerinde elde edilen Poli(3-mTh) nin SEM görüntüleri.	70
Şekil 4.38 :	%20 BFEE ortamında ITOPET üzerinde elde edilen Poli(3-mTh) nin SEM görüntüleri.	70
Şekil 4.39 :	%80 BFEE ortamında ITOPET üzerinde elde edilen Poli(3-mTh) nin SEM görüntüleri.	71
Şekil 4.40 :	%100 BFEE ortamında ITOPET üzerinde elde edilen Poli(3-mTh) nin SEM görüntüleri.	71
Şekil 4.41 :	%100 BFEE ortamında değişik döngü sayılarında ITOPET üzerinde elde edilen Poli(Th) nin 0.1M NaClO ₄ -ACN ortamında elde edilen Nyquist grafikleri	72
Şekil 4.42 :	%100 BFEE ortamında değişik döngü sayılarında ITOPET üzerinde elde edilen Poli(Th) nin 0.1M NaClO ₄ -ACN ortamında elde edilen Bode-faz grafikleri.	73
Şekil 4.43 :	%100 BFEE ortamında değişik döngü sayılarında ITOPET üzerinde elde edilen Poli(Th) nin 0.1M NaClO ₄ -ACN ortamında elde edilen Bode-magnitude grafikleri.	74
Şekil 4.44 :	%100 BFEE ortamında değişik döngü sayılarında ITOPET üzerinde elde edilen Poli(3-dTh) nin 0.1M NaClO ₄ -ACN ortamında elde edilen Nyquist grafikleri.	75
Şekil 4.45 :	%100 BFEE ortamında değişik döngü sayılarında ITOPET üzerinde elde edilen Poli(3-dTh) nin 0.1M NaClO ₄ -ACN ortamında elde edilen Nyquist grafikleri.	76
Şekil 4.46 :	%100 BFEE ortamında değişik döngü sayılarında ITOPET üzerinde elde edilen Poli(3-dTh) nin 0.1M NaClO ₄ -ACN ortamında elde edilen Bode-magnitude grafikleri.	77
Şekil 4.47 :	%100 BFEE ortamında değişik döngü sayılarında ITOPET üzerinde elde edilen Poli(3-dTh) nin 0.1M NaClO ₄ -ACN ortamında elde edilen kapasitans grafikleri.	78
Şekil 4.48:	%0 BFEE (0.1M NaClO ₄ - ACN) ortamında değişik döngü sayılarında ITOPET üzerinde elde edilen Poli(3-mTh) nin 0.1M NaClO ₄ -ACN ortamında elde edilen Nyquist grafikleri.....	79

Şekil 4.49 : %0 BFEE (0.1M NaClO ₄ - ACN) ortamında değişik döngü sayılarında ITOPET üzerinde elde edilen Poli(3-mTh) nin 0.1M NaClO ₄ -ACN ortamında elde edilen Bode-faz grafikleri.	80
Şekil 4.50 : %0 BFEE (0.1M NaClO ₄ - ACN) ortamında değişik döngü sayılarında ITOPET üzerinde elde edilen Poli(3-mTh) nin 0.1M NaClO ₄ -ACN ortamında elde edilen Bode-magnitude grafikleri.	81
Şekil 4.51 : %0 BFEE (0.1M NaClO ₄ - ACN) ortamında değişik döngü sayılarında ITOPET üzerinde elde edilen Poli(3-mTh) nin 0.1M NaClO ₄ -ACN ortamında elde edilen admitans grafikleri.	82
Şekil 4.52 : %0 BFEE (0.1M NaClO ₄ - ACN) ortamında değişik döngü sayılarında ITOPET üzerinde elde edilen Poli(3-hTh) nin 0.1M NaClO ₄ -ACN ortamında elde edilen Nyquist grafikleri.	83
Şekil 4.53 : %0 BFEE (0.1M NaClO ₄ - ACN) ortamında değişik döngü sayılarında ITOPET üzerinde elde edilen Poli(3-hTh) nin 0.1M NaClO ₄ -ACN ortamında elde edilen Bode-faz grafikleri.	84
Şekil 4.54 : %0 BFEE (0.1M NaClO ₄ - ACN) ortamında değişik döngü sayılarında ITOPET üzerinde elde edilen Poli(3-hTh) nin 0.1M NaClO ₄ -ACN ortamında elde edilen Bode-magnitude grafikleri.	85
Şekil 4.55 : %0 BFEE (0.1M NaClO ₄ - ACN) ortamında değişik döngü sayılarında ITOPET üzerinde elde edilen Poli(3-hTh) nin 0.1M NaClO ₄ -ACN ortamında elde edilen admitans grafikleri.	86
Şekil 4.56 : %100 BFEE ortamında ITOPET üzerinde elde edilen Poli(3-mTh) nin 0.1M NaClO ₄ -ACN ortamında farklı potansiyel uygulayarak elde edilen Nyquist grafikleri.	88
Şekil 4.57 : %100 BFEE ortamında ITOPET üzerinde elde edilen Poli(3-mTh) nin 0.1M NaClO ₄ -ACN ortamında farklı potansiyel uygulayarak elde edilen Bode-faz grafikleri.	89
Şekil 4.58 : %100 BFEE ortamında ITOPET üzerinde elde edilen Poli(3-mTh) nin 0.1M NaClO ₄ -ACN ortamında farklı potansiyel uygulayarak elde edilen Bode-magnitude grafikleri.	90
Şekil 4.59 : %100 BFEE ortamında ITOPET üzerinde elde edilen Poli(3-mTh) nin 0.1M NaClO ₄ -ACN ortamında farklı potansiyel uygulayarak elde edilen Admitans grafikleri.	91
Şekil 4.60 : Poli(3mTh) nin C _{LF} ve değerlerinin uygulanan potansiyelle ve BFEE varlığı ile değişimi.	93
Şekil 4.61 : Poli(3mTh) nin C _{DL} ve değerlerinin uygulanan potansiyelle ve BFEE varlığı ile değişimi.	94
Şekil 4.62 : %100 BFEE ortamında elde edilen Poli(Th) ve türevlerinin C _{LF} ve değerlerinin uygulanan potansiyelle değişimi.	95
Şekil 4.63: %100 BFEE ortamında elde edilen Poli(Th) ve türevlerinin ve C _{DL} değerlerinin uygulanan potansiyelle değişimi.	96
Şekil 4.64: Farklı BFEE ortamlarında ITOPET üzerinde elde edilen Poli(3-dTh)in 0.1M NaClO ₄ -ACN ortamında elde edilen EIS ve EDM den elde edilen sonuçların kıyaslandığı Nyquist grafikleri.	97
Şekil 4.65 : Farklı BFEE ortamlarında ITOPET üzerinde elde edilen Poli(3-dTh)in 0.1M NaClO ₄ -ACN ortamında elde edilen EIS ve EDM den elde edilen sonuçların kıyaslandığı Bode-faz grafikleri.	98
Şekil 4.66 : Farklı BFEE ortamlarında ITOPET üzerinde elde edilen Poli(3-dTh)in 0.1M NaClO ₄ -ACN ortamında elde edilen EIS ve EDM den elde edilen sonuçların kıyaslandığı Bode-magnitude grafikleri.	99

Şekil 4.67 : Polimerizasyon sırasında monomer ve BFEE nin etkileşimine ilişkin önerilen mekanizma.	101
Şekil 4.68 : 2,4,5-tri Bromoimidazol (Im(Br) ₃) monomerinin eldesi.	102
Şekil 4.69 : Im(Br) ₃ monomerinin H-NMR spektrumu.	102
Şekil 4.70 : Tri-tiyofenil imidazol komonomeri [Im(Th) ₃]'nin sentezi.	103
Şekil 4.71 : Tri-Tiyofenil Imidazol[Im(Th) ₃] Komonomerinin H-NMR spektrumu.	103
Şekil 4.72 : Tri-Tiyofenil Imidazol[Im(Th) ₃] komonomer ve kopolimerinin FTIR-ATR spektrumları.	104
Şekil 4.73 : Anodik polarizasyon voltamogramı. (0.1 M Im(Th) ₃ 50mV/s 0.1M TBAP-DCM çözeltisi).	105
Şekil 4.74 : 0.1M Im(Th) ₃ komonomerinin Pt elektrot üzerinde 0.1M TBAP içeren DCM (%0 BFEE) ortamında gerçekleştirilen polimerizasyonu sırasında 50mV/s tarama hızı ile elde edilen döngülü voltamogramlar.	106
Şekil 4.75 : %0 BFEE ortamında elde edilen Poli(Im(Th) ₃) monomersiz ortamda farklı tarama hızı uygulanarak alınan döngülü voltamogram grafiği... ..	107
Şekil 4.76 : %0 BFEE ortamında elde edilen Poli(Im(Th) ₃) in yükseltgenme ve indirgenme akım değerinin tarama hızının kareköküne karşı grafiği. ..	108
Şekil 4.77 : Im(Th) ₃ komonomerinin % 20 BFEE ortamında alınan döngülü voltamogramı. (%20 BFEE, 50 mV/s tarama hızı, 0.1M Im(Th) ₃ , Pt tel).	109
Şekil 4.78 : %20 BFEE ortamında elde edilen Poli(Im(Th) ₃) monomersiz ortamda farklı tarama hızı uygulanarak alınan döngülü voltamogram grafiği... ..	110
Şekil 4.79 : %20 BFEE ortamında Poli(Im(Th) ₃)'nin yükseltgenme ve indirgenme akım değerinin tarama hızının kareköküyle değişim grafiği. (%20 BFEE, 50 mV/s tarama hızı, 0.1M Im(Th) ₃ , Pt tel).	111
Şekil 4.80 : %20 BFEE ve %0 BFEE (NaClO ₄ -ACN) ortamında Pt tel üzerinde elde edilen Poli(Im(Th) ₃) nin 0.1M NaClO ₄ -ACN ortamında elde edilen Nyquist grafikleri.	112
Şekil 4.81 : %20 BFEE ve %0 BFEE (NaClO ₄ -ACN) ortamında Pt tel üzerinde elde edilen Poli(Im(Th) ₃) nin 0.1M NaClO ₄ -ACN ortamında elde edilen Bode-faz grafikleri.	113
Şekil 4.82 : %20 BFEE ve %0 BFEE (NaClO ₄ -ACN) ortamında Pt tel üzerinde elde edilen Poli(Im(Th) ₃) nin 0.1M NaClO ₄ -ACN ortamında elde edilen Bode-magnitude grafikleri.	114
Şekil 4.83 : %20 BFEE ortamında ITOPET üzerinde elde edilen Poli(Im(Th) ₃)in 0.1M NaClO ₄ -ACN ortamında uygulanan potansiyele göre değişen Nyquist grafikleri.	116
Şekil 4.84 : %20 BFEE ortamında ITOPET üzerinde elde edilen Poli(Im(Th) ₃)in 0.1M NaClO ₄ -ACN ortamında uygulanan potansiyele göre değişen Bode-faz grafikleri.	117
Şekil 4.85 : %20 BFEE ortamında ITOPET üzerinde elde edilen Poli(Im(Th) ₃)in 0.1M NaClO ₄ -ACN ortamında uygulanan potansiyele göre değişen Bode-magnitude grafikler.	118
Şekil 4.86 : %20 BFEE ortamında ITOPET üzerinde elde edilen Poli(Im (Th) ₃)'in SEM görüntüsü.	119
Şekil 4.87 : %20 BFEE ortamında ITOPET üzerinde elde edilen Poli(Im(Th) ₃)'nin AFM görüntüsü.	120

BOR TRİ-FLORÜR Dİ-ETİL ETERAT'IN Th VE TÜREVLERİNİN ELEKTROPOLİMERİZASYONUNA ETKİSİ: ELEKTROKİMYASAL EMPEDANS ÇALIŞMASI

ÖZET

Bilinen iletken polimerler arasında Tiyofen (Th), yükseltgenme potansiyeli diğer iletken polimerlere nazaran yüksek değere sahip bir monomerdır. Elektropolimerizasyonu sırasında yüksek potansiyel uygulandığından dolayı, elde edilen polimer oluşum sırasında aşırı potansiyele maruz kalmakta ve konjuge yapı bozulabilmektedir. Böylece, polimerin iletkenlik özelliği azalmaktadır. Bu nedenle Th nin elektropolimerizasyonunun daha düşük potansiyel değerlerinde gerçekleştirilmesi için alternatif yöntemler geliştirilmektedir. Literatürde bu tür yüksek potansiyel gerektiren monomerlerin ya uygun alkil zincirli süstitüe türevlerini kullanarak ya yine uygun başka monomerlerle rastgele veya kenetlenme reaksiyonları ile komonomerlerini hazırlayarak ya da elektropolimerizasyon koşullarını kontrol ederek (çözelti ortamı, elektrolit, tarama hızı, tarama potansiyel aralığı, konsantrasyon, çalışma elektrodu gibi) yükseltgenme potansiyeli daha düşük değerlere çekilebilmekte ve polimerizasyon gerçekleştirilmektedir. Ayrıca son zamanlarda elde edilen polimerin kırılkan yapıda oluşu işlenebilirliğini sınırladığı için yüksek olan yükseltgenme potansiyelini daha düşük değerlere çekmenin yanında serbest işlenmesi şekil verilmesi kolay olan filmlerin de elde edilmeye başlanması önem arz etmiştir. Bunun için Bor triflorür dietileterat (BFEE) kullanımı son zamanlarda hız kazanmıştır. Çünkü BFEE içeren elektrolit ortamında elde edilen iletken polimerler hem daha düşük potansiyelde polimerleşirken, daha esnek, serbest ve parlak filmlere de sahip olunabilmektedir.

Bu tezde BFEE nin Th ve türevlerinin yükseltgenme potansiyelleri düşürmesi yanında yüzey morfolojisine ve değişen yüzey özelliklerinden dolayı bu iletken polimerlerle modifiye edilen elektrodun empedans parametrelerine, kapasitif özelliklerine dolayısıyla elektrokimyasal özelliklerine ne gibi bir değişiklik kattığını nasıl etkilediğini ve bu etkileşimin mekanizmasını yapıya girip girmemesi ile ilişkisinin araştırılması hedeflenmiştir. Bu amaçla Th ve türevleri olarak seçilen 3-metil Tiyofen (3-mTh), 3-heksil Tiyofen (3-hTh), 3-dodesil Tiyofen (3-dTh) ve Still kenetlenme Reaksiyonu ile kimyasal olarak sentezlenen ve 3 th halkası taşıyan tri-Tiyofen İmidazol [Im(Th)₃] komonomeri farklı BFEE içeren Asetonitril (ACN) çözeltisinde uygun elektrokimyasal koşullarda polimerizasyona uğratılmıştır. Bu işlem sırasında BFEE oranına bağlı olarak monomerlerin yükseltgenme potansiyelleri incelenmiştir. DV tekniği ile çalışma elektrotları farklı BFEE içeren çözeltide modifiye edilmiş ve elde edilen Elektrot/polimer/elektrolit sisteminin frekansa bağlı empedans değerlerinin değişimi ve kapasitanslık özelliği incelenmiştir. Bu değişimin % 0 BFEE ile % 100 BFEE ortamında elde edilen değerlerle kıyaslanması yapılmıştır. Hem türevler kendi arasında yükseltgenme potansiyeli ve Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi (EIS)' den elde edilen

parametreler açısından kıyaslanmış ve hem de monomerler kendi içlerinde farklı BFEE ortamına göre yine yükseltgenme potansiyeli ve empedans parametreleri bakımından irdelenmiştir. BFEE ortamında elde edilen farklı döngü sayısı ile kapasitansa ve empedans değerlerine etkinin yanında uygulanan potansiyelinde yine empedans verilerine etkisi incelenmiştir. Empedans verilerinin eşdeğer devre modellenmesi yapılarak EIS parametreleri hesaplatılmış bulunan parametrelerle yüzey pürüzlülüğü ve Fourier Transform Infra Red –Attenuated Transmittance Reflectance (FTIR-ATR) pikleri arasında BFEE oranına bağlı doğrusal bir ilişki olup olmadığı incelenmiştir.. Ayrıca tüm bu incelemeler her birimde 3 Th halkası taşıyan sentez maddesinde ayrıca incelenmiştir. Yüzeyin elektropolimerizasyon koşul ve monomerin yapısına nasıl değiştiği araştırılmıştır.

THE EFFECT OF BORON tri-FLORIDE di-ETHYL ETHERATE ON THE ELECTROPOLYMERIZATION OF Th AND THEIR DERIVATIVES: THE STUDY OF ELECTROCHEMICAL IMPEDANCE SPECTROSCOPY

SUMMARY

Polymers prepared from easily accesible or commercially available monomers, such as Thiophene and its derivatives, are of particular interest for use as electrochemical materials where complicated derivatives are not available. However, recent interest in these simple monomers has dwindled due to their high oxidation potential, which results in the irreversible over-oxidation of the polymer deposited on the electrode.

Several methods have been employed to overcome this problem. One such method is the polymerization of thiophene oligomers, such as 2,2'-bithiophene or 2,2-5,2''-terthiophene. Although thiophene oligomers can be electrochemically polimerized at lower potentials than the parent monomer, it was found that the resulting polymers exhibit low average conjugation lengths and poor mechanical properties.

A more synthetically demanding alternative, is the substitution of thiophene in the 3-position with substituents that decrease the monomer oxidation potential

In some studies, to decrease the high oxidation potential of a monomer, the composite of the monomer are prepared electrochemically with another low oxidation potential monomers.

For this reason having different electrical, optical, or other properties monomers are mixtured at convenient ratios and then electrochemically polymerized. Thus, the random copolymers of these monomers are prepared. In other way, firstly a comonomer is synthesized by convenient coupling reaction in suitable conditions. In copolymers prepared via this way, the arrangement of monomer units are more ordered in certain sequence.

The oxidation potential of a monomer is affected from electropolymerization conditions such as electrolyte, scan rate, the potential range of scan, concentration, working electrode, the surface of electrode.

In generally Conducting polymers are prepared in common organic solvents. The resulting polymers are brittle. The processability of these polymers are limited. Thus to overcome this problem researchers were used BFEE or BFEE/ organic solvent solvent mixture. Obtained polymers in these medium are shiny metallic, flexible and free standing films. So, BFEE medium affect the surface properties of obtained polymer such as grain radius or pore shape and radius. Macroscopically, the morphology are flat and compact. Microscopically, the polymer resembled a growth of aggregates shaped as blossoms. The growth of the nuclei was in the form of clusters. The film was also made of polymer grains with a grain size of several hundred nm. This morphology facilitated the movement of doping anions into and out of the polymer film during doping and dedoping and this agreed with the higher redox activity of conducting films in electrolyte solvent.

In this thesis, the effects of BFEE on the oxidation potential, electropolymerization, electro active properties, Electrochemical Impedance parameters, morphology of Th and their derivatives were investigated.

Firstly, the effect of BFEE on the oxidation potentials of monomers was investigated. For this reason, Th, 3-mTh, 3-hTh, 3-dTh were electropolymerized in 0.1M NaClO₄-ACN (named %0 BFEE) solution or %60 BFEE solution at the range of 0.0-2.0V potential and 50mV/s scan rate. Obtained anodic polarization curves (LSV) were given at Figure 1.

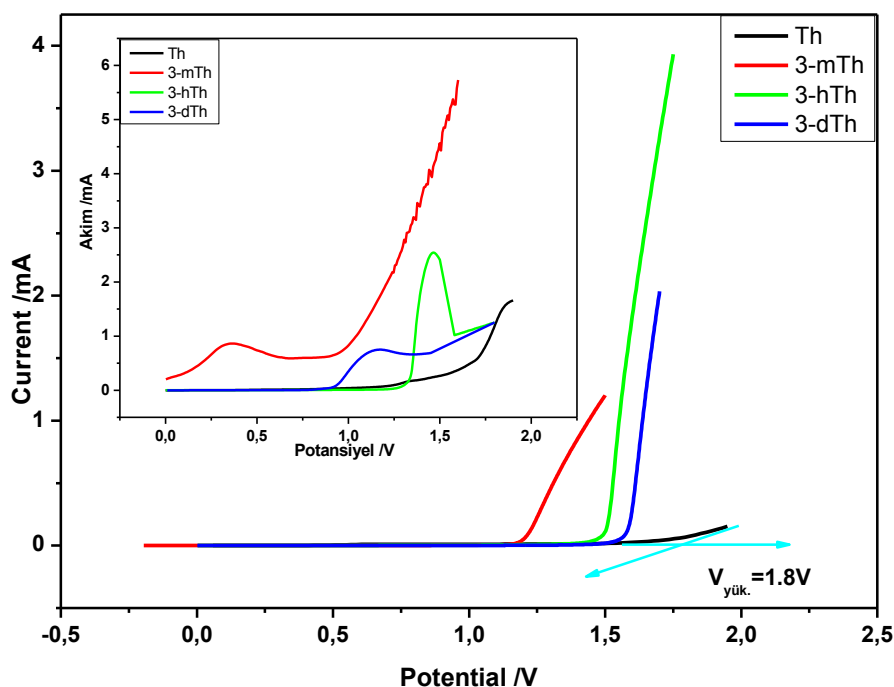


Figure 1 : The obtained anodic polarization curves of the Th and its derivatives in 0.1 M NaClO₄-ACN (%0 BFEE) or %60 BFEE (inset graph) by applying the 50 mV/s of scan rate.

Th was oxidized at 1.71 V in %60 BFEE solution; it was oxidized at 1.81V in %0 BFEE solution. For 3-mTh, 3-hTh ve 3-dTh The oxidation potentials (E_{ox}) 1.21 V, 1.52 V, 1.59 V in %0 BFEE; 1.01 V, 1.62 V, 1.45 V in %60 BFEE, respectively. As a result, it can be observed that Th and its derivatives were oxidized lower potential in BFEE solution than %0BFEE solution.

To see how the E_{ox} of Th monomer changes in different BFEE ratios included ACN solution, 0.1M Th was oxidized in different BFEE ratio solution. According to obtained results, Th was oxidized at 1.8V, 1.4V, 1.3V, 1.2V and 1.05V in %0 BFEE, %20 BFEE, %40 BFEE, %80 BFEE and %100 BFEE, respectively.

The electrodes coated with the related monomers were prepared electrochemically at suitable range of voltage and scan rate from different BFEE-ACN solutions by using CV technique.

From the obtained results it was seen that in %100 BFEE Th was oxidized at lower potential and was polymerized more regular structure on the surface of electrode than that in %0 BFEE. To see the polymer formation on the electrode surface, the potential must be increased at 2.0V in %0 BFEE solution. During the polymerization

observed the current value was higher 100 times in %100 BFEE than in %0 BFEE, approximately. According to this observation the polymer was accumulated more in %100 BFEE than in %0 BFEE.

The oxidation and reduction peak potential of the polymer were affected in electrolyte solution used during the polymerization. To investigate this effect, related experiments were carried out with 3-dTh monomer in %0 and %100 BFEE solutions, separately.

According to obtained results it was seen that The oxidation potentials of both monomer and polymer were affected from the presence of BFEE in electrolyte solution. Thus, 3-dTh was oxidized at 1.4V in %0 BFEE, at 0.79 V in % 100 BFEE. The Poly(3-dTh) was oxidized 0.36V in % 100 BFEE.

The oxidation potential of the polymer was lower than the monomer in the same BFEE ratio because of that the conjugation structure in the polymer more than in the monomer. Thus, the unit to affecting with the BFEE, sulfur atom number, more than monomer.

To determine the effect of BFEE on the EIS parameters of the system formed with these electrode, the EIS measurements of the electrodes were carried out in NaClO₄-ACN solution.

In Bode-phase graph Poly(3-mTh) has highest phase angle. Seen a new peak in the graph for Poly(Th) signs that the electrochemical process was controlled by charge transfer at 100-10000 Hz. So, Poly(Th) has capacitance behaviour at low frequency, but it has resistance behaviour at a certain frequency range. This situation was not observed for Poly(3-mTh) ve Poly(3-hTh).

When the calculated EIS parameters such as C_{LF} , C_{DL} , phase, R_s and R_p were investigated, the capacitance values for Poly(Th) and Poly(3-mTh) polymerized from 100% BFEE solution is lower than that of 0% BFEE. The reason of this situation can be that BFEE medium may cause deformation on structure and conjugation chain of polymer. The polarization resistance decreased depended on alkyl chain. This effect is the incorporating of BFEE in structure.

To investigate the effect of different BFEE ratio on EIS parameters (C_{LF} , C_{DL} and phase), EIS measurements were carried out with electrode coated Poly(Th) obtained from different ratio BFEE included ACN solution. According to obtained values, EIS parameters were showed the lowest values in 40% BFEE ratio for Poli(Th).

To understand how the EIS results depend on the polymer surface morphology, the roughness value of the surface was calculated from AFM images of the obtained polymer from different conditions by using the related software program.

The surface morphology of Poly(Th) from 40% BFEE shows rather more compact structure. Because of that the surface feature decreases the reaction of the surface of polymer to the solution, the capacitance values decreases.

To examine the BFEE incorporate to the polymer structure, FTIR-ATR measurements were taken depended on BFEE ratios (%20, 60 ve 100). The C-O-C, due to ether, C=C, due to conjugation, peak ratios and the porosity of the polymer surfacevs. BFEE ratio is given in Figure 2.

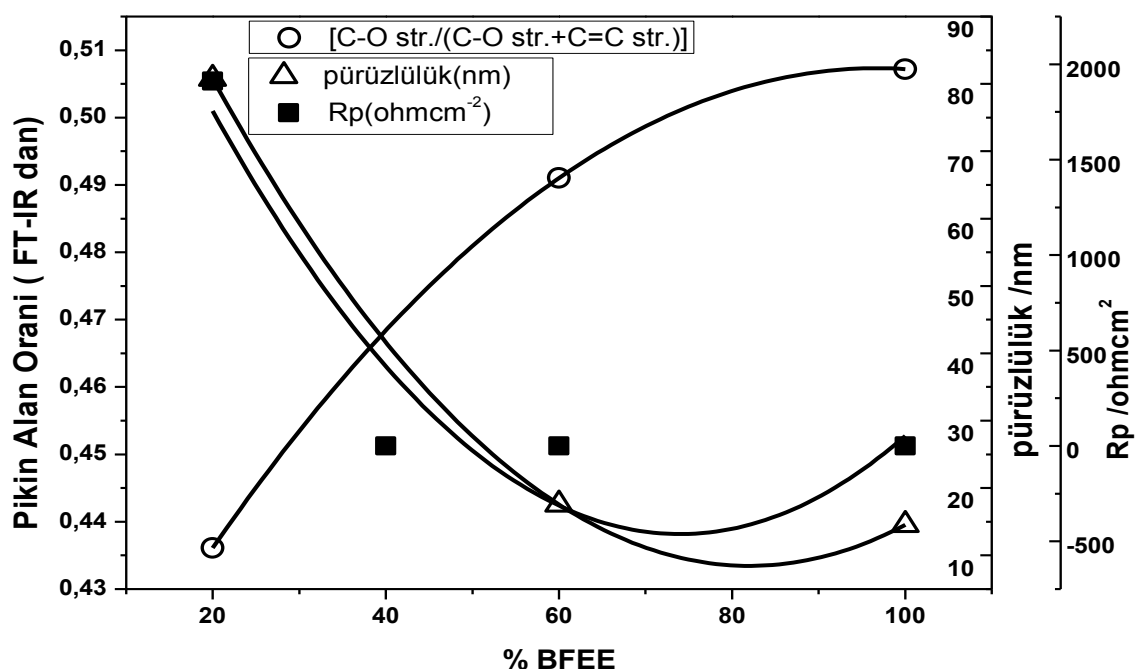


Figure 2 : The graph of the changing the surface porosity, FTIR-ATR peak ratio and R_p value with BFEE ratio. [Poli(3-dTh)].

In experiments carried out with Poly(3-mTh), it was seen that the porosity of the polymer, the C_{DL} and the SFE of the system formed from the polymer changed with BFEE ratio. As increase the ratio, as decrease the porosity, SFE and C_{DL} . It can be understood that as incorporate BFEE into the polymer structure, compact and inporous surface formed. it was found that the surface morphology of the modified electrodes was changed, which observed different size with grains on surface. As a result, these different surface properties caused the different EIS parameters for each of modified electrode conditions, due to different ion movement in or out of the polymer surface

On the other hand, Im and Th comonomer was synthesized by using Pd catalyst in dry THF medium (Still Coupling Reaction). The product was dark yellow color (Yield = %10). The characterization of he product was carried out with 1H-NMR and FTIR-ATR measurements. Syntesized copolymer [poly(Im(Th)₃)] was affected by adding BFEE in electropolymerization solution due to that the copolymer bears 3 Th ring on each comonomer unit.

To investigate the effect of BFEE on electropolymerization of the comonomer, the copolymerization was carried out at the range of 0-1.8 V in BFEE:ACN (20:80 v/v) electrolyte solution.

The oxidation potential of the comonomer was nearly the same value (0.8V) in the two conditions (0% and 20% BFEE). The current value obtained from the 20% BFEE was the higher than that from the 0% BFEE (0.1 NaClO₄ –ACN). According to the results from the graph of the current value obtained from monomer-free voltammograms vs. the square root of of scan rate, it can be understood from the slope of graph that the redox behaviour of the copolymer is controlled by difussion.

From carried out EIS measurements for the copolymer coated electrode, it was found that the phase angle increased, C_{LF} value decreased and C_{DL} value was rested in the same value almost, in the presence of BFEE. When the values were compared, the Poly(Im(Th)₃) films were more capacitive than Poly(Th) ones. They had the 87 mF of C_{LF} and 58 mF of C_{DL} . This result shows that the copolymer films is convenient for supercapacitor applications.

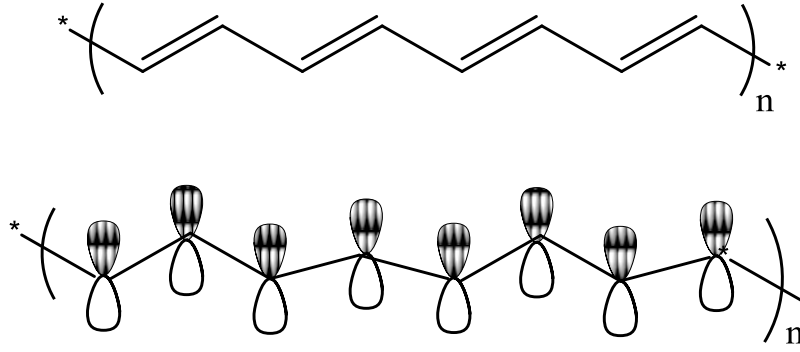
The SEM and AFM images of the copolymer obtained from 20% BFEE solution showed that macroscopically, the film had flat and compact surface, microscopically, it had the surface formed by granules with some nanometers radius. This structure will provide the contribution on the efficiency of the film at the electroactive applications.

1. GİRİŞ

Polimerler, birbirine kovalent bağlarla bağlı yapısal birimlerden oluşmuş makro moleküller olup günümüz endüstrisinde kullanılan en önemli malzemelerden biridir. Bu gruptaki malzemeler özelliklerinden dolayı büyük çeşitliliğe sahiptir. Fiberler, plastikler, kauçuklar ve boyalar bu malzemelerdendir. Polimerler evsel kullanımlardan tutun da tıp, ziraat, otomotiv endüstrisi, elektronik ve uzay araştırmalarına kadar günlük hayatın hemen her alanında kullanılan bir malzemedir. Protein, nükleik asit, ipek ve selüloz gibi doğal ve biyolojik polimerlerin yanı sıra sentetik kauçuk, bakalit, neopren, naylon, polivinil klorür (PVC), polistren (PS), polietilen (PE), polipropilen (PP), poliakrilonitril (PAN), silikon gibi sentetik polimerler de bulunmaktadır. Çevresel kararlılık, hafiflik ve iyi işlenebilirlik gibi özellikleri polimerleri çok faydalı malzeme haline getirmektedir.

Polimerler genelde yalıtkan veya elektriksel iletkenliği çok düşük olan organik yapılardır. Çünkü yapılarında elektronları bir yerden başka bir yere taşıyabilecek taşıyıcı niteliğinde bir fonksiyonellik yoktur. Polimerlerin yapısında bulunan karbon (C) atomu sahip olduğu sp , sp^2 ve sp^3 hibritleşmesi sonucunda meydana getirdiği doymamış (çift bağ)-doymuş (tek bağ)-doymamış (çift bağ) bağ sıralaması ile moleküle konjugasyon sağlamaktadır. Bu konjugasyon sayesinde moleküldeki elektronlar molekül (zincir) boyunca hareket ederler. Ayrıca bu konjugasyon sisteminde üzerlerinde serbest elektron taşıyan kükürt, azot, oksijen gibi heteroatomların elektronları da konjugasyona etki edebilmektedir.

Polimerin elektronik iletkenlik gösterebilmesi için polimer örgüsünde elektronların zincir boyunca taşınmasını sağlayan konjuge çift bağlara ihtiyaç duyulmaktadır. Böylelikle iletken polimerleri diğer polimerlerden ayıran ve iletken olmasını sağlayan temel özellik, zincir yapısında sırayla değişen tek ve çift bağlar bulundurması olduğu anlaşılmaktadır (Şekil 1.1).



Şekil 1.1 : π -sistemi modeli.

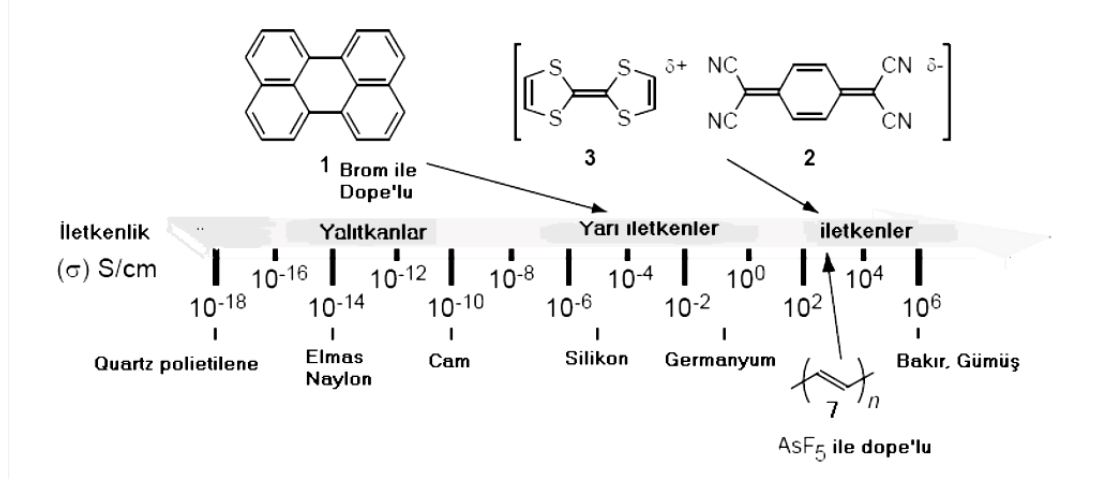
Teknolojik alanların geliştirilmesi ve oluşturulmasında iletkenlik önemli bir yer tutmaktadır. Bu nedenle iletkenlik sadece metaller ile sınırlı kalmayıp, metallerin yerini alabilecek özellikte organik ve polimerik iletkenlerin sentezlenmesi için yoğun bir şekilde çalışmalar yürütülmüştür. Bu çalışmalar doğrultusunda elde edilen malzemelerin özellikleri incelenerek iletkenlikleri sınıflandırılmıştır. Buna göre malzemeler; iletkenler, yarı iletkenler ve yalıtkanlar olmak üzere üç farklı grupta toplanabilmektedir. Bir elektriksel iletken (yarı iletken, iletken), iletkenliği (λ) 10^{-6} S/cm den büyük olan malzemelerdir. İletkenlik;

$$\lambda = n.m.e \quad (1.1)$$

eşitliği ile ifade edilir ve birimi Siemenscm⁻¹ dir (Scm⁻¹).

Bir maddenin iletkenliği (λ) maddenin yük taşıyıcılarının sayısı (n), yük taşıyıcıları (e) ve yüklerin kolay hareket yeteneğine(m) bağlıdır. İletkenlik aynı zamanda sıcaklığa da bağlıdır. Metalik malzemelerde sıcaklığın düşürülmesi ile iletkenlik artarken; sıcaklığın artırılması ile azalmaktadır. İletkenliğin azalmasının en önemli nedeni artan sıcaklık kristal örgü yapının bozulmasına neden olduğundan elektronların hareketi engellenmesidir. Diğer önemli bir neden ise rastgele hareket eden elektronlar enerjilerinin artırılması ile belirli bir doğrultuda yönlendirilmeleri zorlaşmaktadır. Diğer bir deyişle, elektronun metal içinde bir uçtan diğer bir uca iletilmesinin zorlaşmasıdır. İletkenlik değerleri 10^{-18} ile 10^{-10} S/cm aralığında olan bileşikler yalıtkan malzemelerdir. Plastik, selüloz benzeri organik bileşikler bu sınıfa girmektedir. Yarı iletken malzemelerin iletkenlikleri ise 10^{-3} ile 10^0 aralığındadır. Silikon (Si) ve Germanyum (Ge) gibi maddelerde bu sınıfa örnektir. IIIA- IVA geçiş grubu elementleri ve bunlardan oluşan inorganik bileşikler, elektronik alanlarda iletken malzeme olarak kullanılmaktadır. Metalik iletkenler 10^2 ile 10^6 aralığında

değişmektedir. Bu sınıfa giren bakır ve gümüş gibi metalik iletkenler oda sıcaklığında 10^6 Scm^{-1} değerine yakın bir iletkenlik değerine sahiptir. Bazı malzemelerin iletkenlik seviyeleri Şekil 1.2 de gösterilmiştir.



Şekil 1.2 : Bazı malzemelerin iletkenlik seviyeleri.

Metaller, elektriksel iletkenliği yüksek, üstün mekaniksel özelliklere sahip diğer bir madde grubudur. Ancak ağır, pahalı ve polimerler gibi kolayca şekil verilemezler. Son zamanlarda metal iletkenliği ile polimerlerin mekaniksel özelliklerinin birleştiği kompozit bir malzeme elde etmeye yönelik yapılan çalışmalar hız kazanmıştır. Denenen yollardan biri, polimere metal toz gibi parçacıkların katılması ve iletkenliğin polimer örgüsüne katılmış metal faz üzerinden sağlanması olmuştur.

Polimer içinde uygun bir tuz çözüp iyonik iletkenlikten yararlanmak ise bir diğer yoldur. Her iki yöntemde de polimer yalıtkanlık özelliğini korurken; iletken olan parçacıklar için sadece taşıyıcı ortam görevi görür [1, 2]. Elektriksel iletim polimerin kendisi tarafından oluşturulmaz. Bu yöntemlerle kompozite çok sınırlı bir şekilde iletkenlik kazandırılır. Bir polimerin doğrudan elektriği elektronlar üzerinden iletebileceği, ilk kez, poliasetilen üzerine yapılan çalışmalarda ortaya koyulmuştur.

İletken polimerler de denilen bu tür polimerler *sentetik metal* olarak da anılmaktadır ve iletkenlikleri yapılarında bulunan zincir boyunca uzanmış konjuge π - bağlarından ileri gelmektedir. Bu sayede iletken polimerler metaller gibi elektrik yükünü bir diğer birime transfer etme yeteneğine sahiptir. Metale benzeyen iletkenliğine veya yarı iletkenliğine ek olarak elastikiyet ve hafiflik gibi polimerik özellikleri de taşıyor olması iletken polimerleri çok kısa zamanda özellikle endüstriyel uygulamalarda vazgeçilmez bir malzeme haline getirmiştir. Böylece iletken polimerler, π -bağlı

makro moleküllerin temel kimyası ve fiziği anlama ve geliştirme yolunda yeni ufuklar açmış; yeni nesil polimerlerin ve/veya kompozitlerin üretilmesini teşvik etmiştir.

Poliasetilen uzun yıllardır iletkenliği olmadığı bilinen ve normalde siyah toz halinde elde edilen bir polimerdir. 1974 te Ziegler-Natta katalizörü kullanarak metalik görünümde ancak düşük iletkenlikteki filmler H. Shirakawa hazırlanmıştır. 1977 yılında H. Shirakawa, A.J. Heeger ve A.G. MacDiarmid sözü edilen poliasetilen filmlerin iyot, flor veya klor buharına tutularak yükseltgendiğinde, iletkenliğin 10^9 kat artarak 10^5 S/m düzeyine çıktığını gözlemişlerdir [3]. Bu değer, yalıtkan karakterli Teflon un iletkenliği olan 10^{-8} S/cm den oldukça yüksektir ve gümüş bakır gibi metallerin iletkenliği olan 10^6 S/cm düzeyine yakındır. Shirakawa, Heeger and MacDiarmid bu çalışmalarından dolayı 2000 yılı Kimya Nobel ödülünü almışlardır.

1.1 İletken Polimerler

1.1.1 İletken polimerlerin tarihçesi

İletken polimerlerin geçmişi doplu halinde iyi iletken özellik gösteren Poliasetilen (PA) nin keşfine dayanmaktadır [3].

Başlangıçta, konjuge polimerler bakır ve alüminyum gibi ticari önemi olan metaller için iyi birer alternatif olacağı ve hafif malzeme gerektiren uzay araştırmaları ve hava sanayi gibi alanlarda kullanılmak üzere çalışıldı. Bununla beraber, PA nin doplu halinin hatırı sayılır bir derecede iletkenlik göstermesi yanında normal koşullarda düşük kararlılık ve az çözünürlüğü onun özelliklerinin iyileştirilmesi konusunda birçok çalışma alanı açılmasına sebep olmuştur [4, 5].

PA'e yönelik elde edilen başarılı araştırmaların yanında PA'nin sınırlı kullanımı araştırmacıları daha işlenebilirliği ve çözünürlüğü iyileştirilebilen “sentetik metaller” i araştırmaya ve çalışmaya itmiştir.

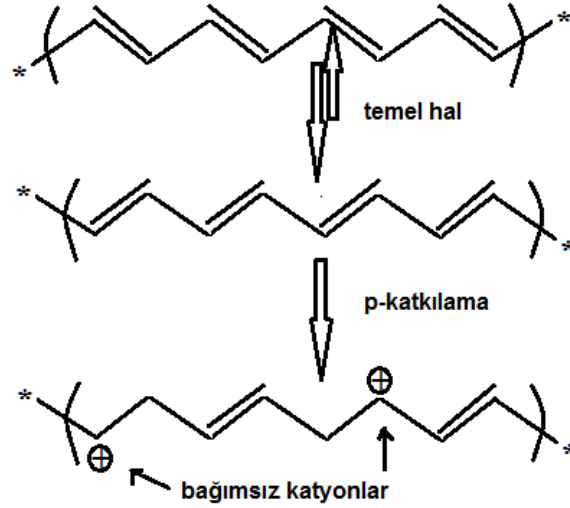
19. yy ın ortalarında, Letheby Anilinin (An) asidik ortamda elektrokimyasal ve kimyasal olarak yükseltgenme ürünlerini rapor etmiştir. Bunlar, yükseltgenmiş halde koyu mavi, indirgenmiş halde ise renksiz ürünlerdi. 20. yy ın başlarında ise Alman kimyacılar Anilin siyahı ve pearl siyahı adıyla üretilen bu iletken polimerleri

kullanmaya başlamıştır. Bu tür polimer siyahı maddeler ve onların kopolimerleri Melanin olarak adlandırıldı.

İlk yüksek iletken organik bileşikler yük transfer kompleksleriydi. 1950 lerde araştırmacılar polisiklik aromatik bileşiklerin halojenlerle yarı iletken yük transfer kompleks tuzlarını oluşturduğunu rapor etmiştir [6]. 1954 te Bell laboratuvarındaki araştırmacılar 8ohm-cm kadar küçük özdirence sahip organik yük transfer komplekslerini geliştirmiştir [1, 2]. 1963 te Avustralyalı Bolto, De Weist ve arkadaşları Polipirol (PPy) ü iyotla katkılayarak özdirenci 1ohm-cm kadar düşük iletken polimer elde etmiştir [7-9]. Daha sonraları DeSurville ve arkadaşları oldukça yüksek iletkenlik içeren Polianilin (PAn) ürettiklerini rapor etmişlerdir [10]. Yine 1980 de Diaz ve Logan Polianilin filmlerini elektrot olarak kullanmıştır [11].

1.1.2 İletken polimerlerin yapısı

Daha önceden de bahsedildiği gibi, bir polimerin elektronik iletkenlik gösterebilmesi için polimer örgüsünde elektronların zincir boyunca taşınmasını sağlayan uygun yerlerin bulunması gerekir. Bu koşulu ancak ana zincirinde konjüge çift bağlar bulunduran polimerler sağlar. Konjugasyonun sağladığı iletkenlik fazla değildir ancak katkılama işlemi ile bu iletkenlik artırılabilir. katkılama işlemiyle polimer yapısına iletkenliği sağlayacak olan elektronlar verilerek veya alınarak polimer örgüsünde artı yüklü boşluklar oluşturulur. Artı yüklü boşluğa başka bir yerden atlayan elektron, geldiği yerde de artı yüklü boşluk oluşturacaktır (Şekil 1.3). Bu işlemler ard arda zincir boyunca veya zincirler arasında yinelenerek elektrik iletilmektedir.



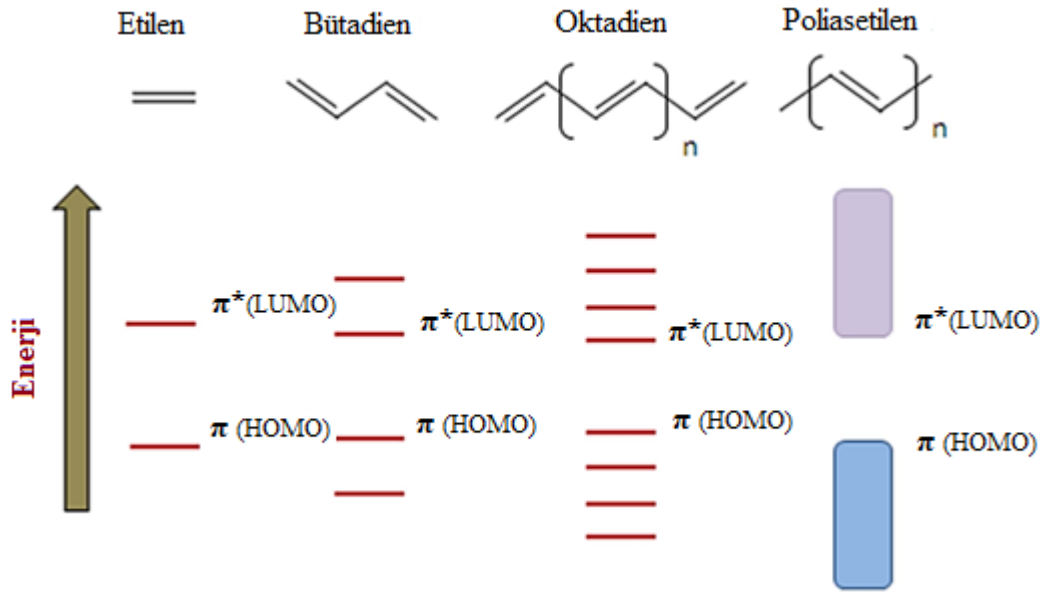
Şekil 1. 3 : Konjugasyon zincirinde p-Katkılama.

1.2 Band Teorisi

Elektrokimyasal veya fotokimyasal işlem sonucu olarak konjuge polimer yapısına elektronun giriş çıkışı band teorisiyle açıklanabilir.

Elektronik iletkenliğin açıklanmasına yönelik kuramsal yaklaşımlardan biri olan band teorisine göre organik maddeler yüksek enerjili elektronların bulunduğu band ile iletkenlik bandı arasında geniş enerji aralığına sahip delokalize elektronlara sahiptir ve bu nedenle yalıtkandır. Elektriksel iletkenliğin olabilmesi için iletkenlik bandındaki elektronların serbestçe hareket etmesi ve değerlik bandına geçebilmesi gerekir. Bu da dolu (değerlik) ve boş (iletkenlik) bantların birbirine mümkün olduğunca yakın olması ile sağlanabilir. Eğer bir maddede değerlik bandı elektronlarla tamamen dolu ve kendisinden sonra gelen boş enerji bandı ile arasındaki enerji farkı büyük ise söz konusu madde yalıtkandır. Metallerde bu enerji bandı olmadığı için elektronlar kolayca hareket edebilecek ve böylece iletkenlik sağlanmış olacaktır [12].

Bağ oluşumu sırasında iki yeni enerji düzeyi oluşur. Bunlar, iki elektronun bulunduğu bağ enerji düzeyi ve/veya bağ orbitali (*HOMO*; en yüksek dolu moleküler orbital) ve boş olan anti bağ enerji düzeyi ve/veya anti bağ orbitali (*LUMO*; en düşük boş moleküler orbital)'dir. Bu durum Şekil 1.4 te net bir şekilde gösterilmektedir.



Şekil 1.4 : HOMO-LUMO enerji seviyelerinin konjugasyon zincir uzunluğu ile değişimi.

Molekül büyüklüğü arttıkça bağ orbitallerinin sayısı artarken bu orbitaller arasındaki enerji düzeyleri arasındaki fark da azalmaktadır. Belli bir noktaya gelindiğinde birbirinden net bir şekilde ayrılmış enerji düzeyleri yerine sürekli görünümdeki değerlik (=valans) bandı oluşur. Elektronlar değerlik bandı içerisinde hareket ederek kolayca yer değiştirebilir.

HOMO ve LUMO enerji seviyeleri arasındaki mesafeye band aralığı (Band Boşluğu, Eg) denir. Bir malzemedeki iletkenlik, değerlik bandı ile iletkenlik bandı arasında elektronların serbest olarak geçmesi ile meydana gelir.

Sonuç olarak, bir malzemedeki iletkenlik, band seviyesine bağlı bir parametredir. Metallerin iyi birer elektrik iletkeni olmalarına karşılık yarı iletkenlerin düşük iletkenlik göstermeleri ve yalıtkanların ise iletkenlik göstermemeleri band kuramına dayanarak açıklanabilir (Şekil 1.5).



Şekil 1.5 : Metal, Yarı-İletken, Yalıtkan maddelerde enerji seviyeleri.

Metallerin değerlik bandı ve iletkenlik bandının üst üste kısmen çakışmaları sonucunda değerlik bandı tamamen dolmadığından elektron malzemede serbest olarak hareket edebilmektedir. Bu özellik sayesinde malzemede iletkenliğin gerçekleşmesi sağlanmaktadır. İnorganik malzemelerde ise değerlik bandı tamamen doludur. Bu tür malzemelerde iletkenlik, elektronun yüksek enerjili banda uyarılması ile gerçekleşmektedir. Band aralığı $0 < E_g < 3\text{eV}$ aralığında olan yarı iletkenler ısısal olarak elektronlarını iletkenlik bandına uyarabildiği halde, band aralığı 3eV üzerinde olan yalıtkan malzemeler elektronlarını iletkenlik bandına uyaramamaktadır. Diğer bir ifade ile değerlik bandı ile iletkenlik bandı arasında kalan aralık çok büyük olduğu için elektronlar dolu banttıan serbest olarak hareket edebilecekleri boş banda (iletkenlik bandı) geçemezler. Bu nedenle, elektron hareketi kısıtlanmış olduğundan yalıtkan malzemelerde iletkenlik söz konusu olamaz. Metallerde ise, değerlik bandları ile iletkenlik bandları çakışık oldukları için elektronlar çok küçük bir enerji ile daha yüksek enerji düzeyine kolaylıkla geçebilmektedirler. Bu nedenle metaller oda sıcaklığında iletken özellik göstermektedirler.

Yarı iletken malzemelerde sıcaklığın artırılması ile daha fazla elektronun iletkenlik bandına geçmesi ve buna bağlı olarak elektron boşluğunun artması ile iletkenlik artar. İletkenliğin geliştirilmesinde temel prensipler göz önünde bulundurularak birçok çalışma yapılmıştır. Özellikle metal özellik taşımayan organik moleküllerin yük transfer tuzları oluşturularak metalik özellik kazandırılması ile iletkenlik alanında yeni bir yol izlenmiştir. Bu tekniklerden biri de *katkılama tekniği* dir. Doplama olarak da bilinen katkılama tekniği bir malzemenin değerlik ve iletkenlik

bantları arasındaki seviyelerinin azalmasına neden olduğu için iletkenlik düzeyini etkiler.

1.3 Katkılama ve Katkılama Sisteminin Geliştirilmesi

Bir maddeye uygun bir yöntem ile elektron kazandırılması veya uzaklaştırılmasına *katkılama* denir. Katkılama amacıyla kullanılan kimyasallar ise katkılayıcı olarak adlandırılmaktadır. Katkılama ile yük taşıyıcıların sayısı artırılır. Organik süper iletkenlerde bu yöntem yük transfer tuzları oluşturularak yapılırken; iletken polimerde ise genelde AsF₅, I₂, Br₂, BF₃, HF gibi yükseltgeyiciler (p-doping) veya Li, K, Na gibi indirgeyiciler (n-doping) ile yük oluşturularak yapılmaktadır. Polimere yapılan katkılamaya bağlı olarak oluşturulan *polaron* veya *bipolaran* yapılarıdaki serbest elektronlar metaldeki elektron akımı oluşturan serbest elektronlara benzemektedir [13]. Polaron ile oluşturulan yüklerin akışı rezonans ile sağlandığı için metallerdeki yüklerin çarpışması polimerde bulunmamaktadır.

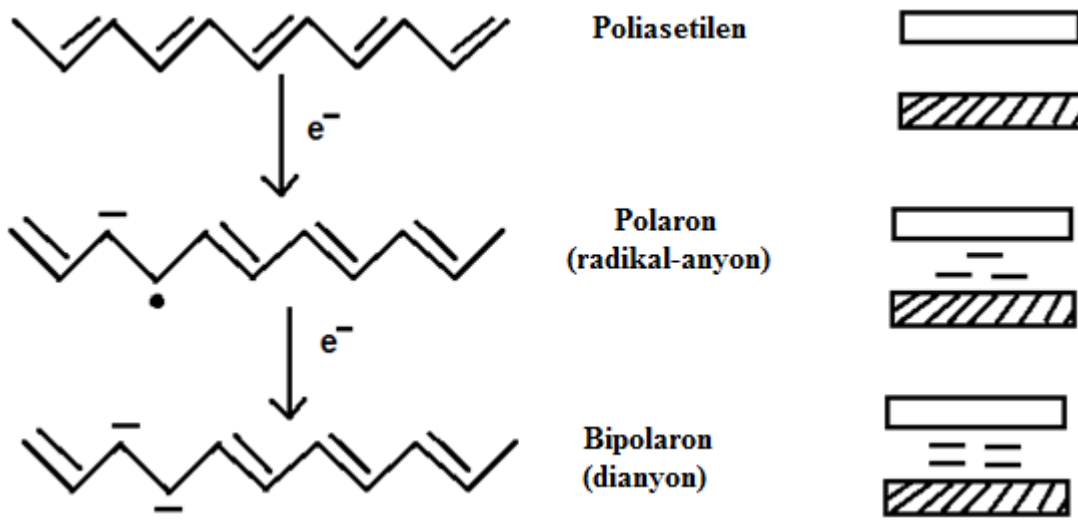
Aşağıda bu iletkenlik mekanizması ve katkılama asetilen üzerinden gösterilmektedir.

1.3.1 Poliasetilende iletkenlik mekanizması

Organik kimya açısından konjuge çift bağ ile izole tek çift bağ birbirinden farklıdır. Hückel kuramı, konjuge bağlarda tüm π -elektronlarının zincir boyunca delocalize olduğunu öne sürer. İzole tek çift bağda ise böyle bir durum söz konusu değildir. Bu varsayıma göre, poliasetilen zincir boyunca elektron hareketliliğine olanak sağlayan sürekli bir yarı dolu moleküler orbital (bağ bandı) bulunmalıdır. Bu durumda poliasetilenin yapısı metallere benzer ve katkılanmamış haliyle gösterdiği iletkenliği metallerin iletkenliğine yakın olması beklenir. Ancak, bunun aksine poliasetilen ancak doplandığında iletkenliği metal iletkenliğine yaklaşmaktadır. Bu davranış poliasetilenin zincirlerinde bulunan çift bağların lokalize olarak, kısa çift ve uzun tek bağlardan oluşmak üzere iki ayrı tip zincir verdiği varsayılarak açıklanır (*Pierl ayrılması*). Böyle bir sistem metal gibi davranamaz.

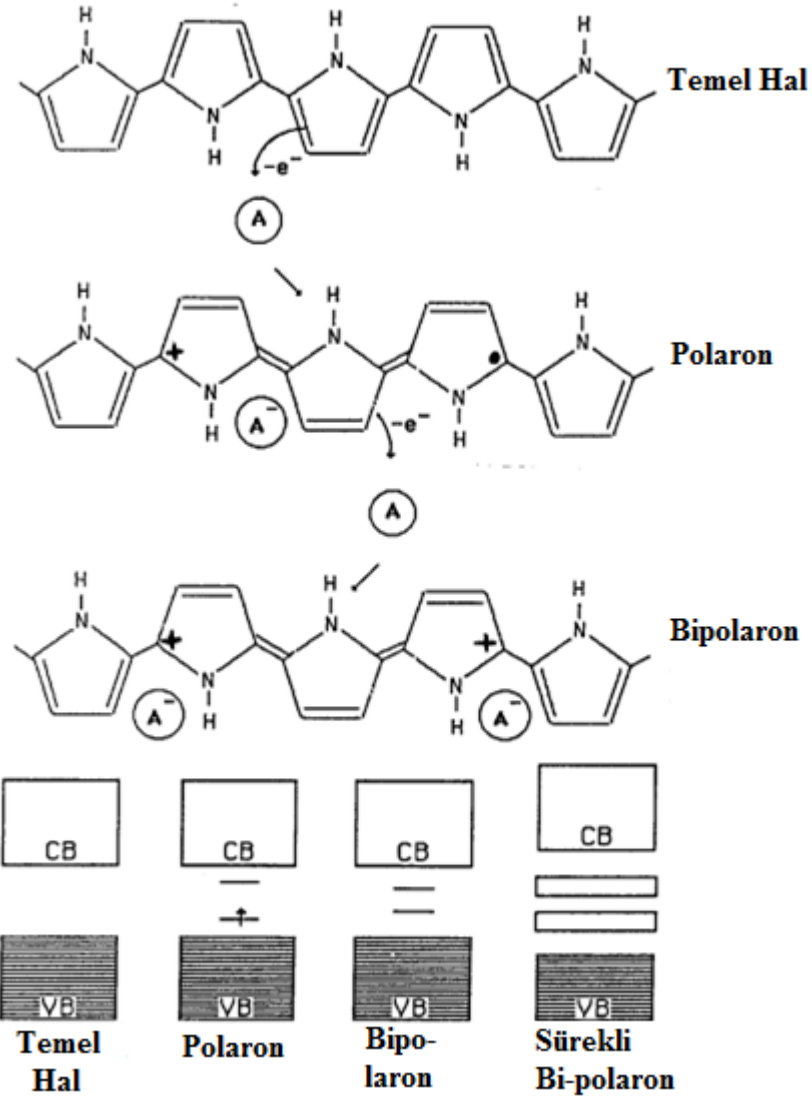
Poliasetilen iyot gibi bir kimyasalla yükseltgenirken (p-katkılama), alkali metallerle de indirgenebilir (n-katkılama). Poliasetilenin indirgenmesi sırasında polimere elektron verilir. Bu elektron iletkenlik bandının en alt enerji düzeyine yerleşir. Yükseltgenme sırasında ise polimerin değerlik (bağ) bandından elektron alınır. Geride iletkenliği sağlayacak artı yük boşluğu ve çiftlenmemiş elektronlar kalır.

Ancak yapılan bazı deneylerde bu açıklamalara ters sonuçlarla karşılaşılmıştır. Örneğin, katkılanmış poliasetilenin iletkenliğinin, polimerde bulunan çiftlenmemiş elektronların sağlayacağı iletkenlikten daha yüksek olduğu gözlenmiştir. Bu sonuç, elektriksel iletkenliğin polimer zinciri içindeki kusurlu yerler üzerinden ilerlediğini öngören spinsiz iletkenlik kavramıyla açıklanır. Bu kavrama göre, poliasetilene katkılama ile kazandırılan elektron iletkenlik bandına değil band aralığında bulunan ara enerji düzeyine yerleşir ve radikal anyon (*polaron-eksi polaron*) oluşur. (Şekil.1.6) ikinci bir elektronun polarona verilmesiyle *bipolaron* olarak adlandırılan *dianyon* oluşur.



Şekil 1.6 : Poliasetilen de polaron (eksi polaron) ve bipolaron seviyeleri.

Polimer yapısından bir elektron koparıldığında ise bir radikal-katyon (artı polaron), ikinci elektronun koparılmasıyla dikatyon (artı bipolaron) oluşur. Bu mekanizma polipirol (PPy) üzerinden Şekil 1.7 de anlatılmaktadır.



Şekil 1.7 : Polipirolde polaron (artı polaron) ve bipolaron seviyeleri.

Poliasetilenin iletkenliğini açıklama da, daha önce verilen cis- ve trans- rezonans yapısı düşünülerek bir başka yaklaşım daha yapılmaktadır. Bu iki rezonans yapı nedeniyle poliasetilen zincirleri, kararlı bir serbest radikal olan ve soliton (veya nötral soliton) denilen kusurlar içerir. Bu tür kusurlar oda sıcaklığında, cis-poliasetilenin trans forma izomerizasyonu sırasında oluşur. Nötral bir soliton zincirin herhangi bir yönüne hareket edebilse de tek başlarına yük taşıyıcı işlevi yapamaz. Katkılamayla oluşturulan solitonlar yük taşıma işlevi açısından çok daha önemlidir. Yapısı Şekil 6 da verilmiş olan bipolaron iki ayrı eksi solitona ayrılarak enerji düzeyini düşürür. Akım bu durumda ara enerji düzeyinde bulunan yüklü solitonlar tarafından taşınır [14].

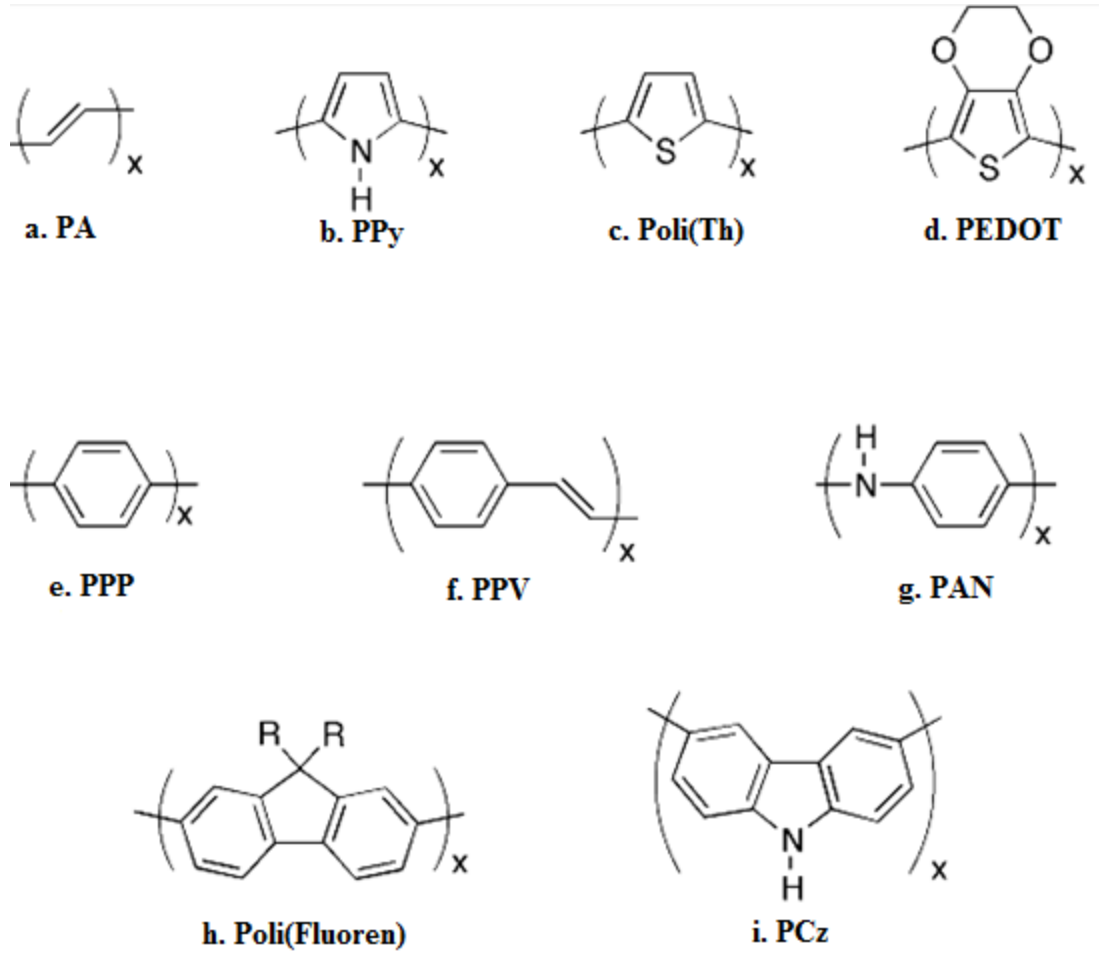
1.4 Kullanım alanları

İletken polimerler sahip oldukları yüksek iletkenlik nedeniyle, elektronik ya da elektro-optik aletlerin yapımı, organik transistörler [15], ışık saçan diyotlar [16, 17], hafıza cihazları [18-20], biyosensörler [21-23], modifiye elektrotlar [24], radar dalgalarına karşı görünmez olan araçlar (uçak veya denizaltı) [25], elektrokromik cihazlar [26] ve korozyon önleyici uygulamalara kadar pek çok alanda kullanılmaktadır:

- ✓ Elektromanyetik kalkan
- ✓ Elektrostatik boşalma
- ✓ Antistatik kaplama
- ✓ Enerji depolama, süperkapasitörler, lityum-iyon piller,
- ✓ Elektrokromik cihazlar,
- ✓ Biyosensörler,
- ✓ Gaz ayırıcı membranlar,
- ✓ İletken tekstiller,
- ✓ Korozyon önleyici kaplamalar,
- ✓ İletken yapıştırıcı ve mürekkepler.

Bazı iletken polimerlerin kararlılık ve proses edilebilme yetenekleri çizelge de özetlenmiştir. Özellikle politiyofen Poli(Th) ve PPy gerek iletkenliklerinin yüksek oluşu ve kararlılıklarının iyi olmasından dolayı yaygın bir şekilde kullanılmaktadır.

Poliasetilen dışında en dikkat çeken ve çalışılan iletken polimerler Poli(Th) [27, 28], Poli(furan) (PF)[29], Poli(pirol) (PPy) [13, 30, 31] ve Poli(3,4-etilendioksi tiyofen) (PEDOT) [12, 32, 33] gibi elektron zengini iletken polimerler ile Poli(p-fenilen) (PPP)[34], Poli(fenilen vinilen) (PPV) [35], Poli(fluoren) (PF) [36], Poli(anilin) (PANI) [37] ve Poli(karbazol) (PCz) [38] gibi aromatik halkaya sahip iletken polimerlerdir (Şekil 1.8).



Şekil 1.8 : Yaygın konjuge polimerler. (a) poli(asetilen), (b) poli(pirol), (c) poli(tiyofen), (d) poli(3,4-etilendioksi tiyofen), (e) poli(p-fenilen), (f) poli(p-fenilen vinilen), (g) poli(anilin), (h) poli(flören), and (i) poli(karbazol).

1.4.1 Politiyofen Poli(Th)

Politiyofen [Poli(Th)] de aynı Polipirol ve Polianilin gibi diğer polimerde olduğu üzere kimyasal ve elektrokimyasal olarak elde edilebilir. İletken polimer elde etmede kullanılan tiyofen ve türevlerini içeren monomerler özellikle elektrokromik özellik gösterdikleri için çok ilgi çekmektedir. Ancak uygulanan potansiyelin yüksek olması, tiyofen ve türevlerine gösterilen ilgiyi biraz azaltmıştır. Çünkü politiyofen elde etmek için monomeri içeren elektrolit ortamına yüksek potansiyel uygulanmakta ve bu yüksek potansiyel elektrot etrafında birikmiş olan polimerin geri dönüşümsüz aşırı yükseltgenmeye uğramasına sebep olmaktadır. Geri dönüşümsüz aşırı yükseltgenmeye maruz kalan iletken polimerik filmin ise düşük kaliteli işlenebilirliği az ve iletkenliği düşük olduğu gözlenmiştir. Bu problemi aşmak için uygulanan yöntemlerden biri 2, 2'-bitiyofen veya 2, 2'-5, 2'-tertiyofen gibi tiyofen

oligomerlerinin polimerizasyonudur. Bu tiyofen oligomer türlerinin tiyofene göre daha düşük potansiyelde yükseltgenmeye uğramasına rağmen elde edilen polimerlerin konjugasyon zincir uzunluğu kısa kalmış ve zayıf mekanik özellik sergilemiştir. [39, 40]. Ayrıca tertiyofen karbon fiber, altın ve platin gibi farklı çalışma elektrotlarına çeşitli destek elektrolit ortamında ve farklı tarama hızlarında elektropolimerizasyonu çalışılmıştır. Çalışmada değişen tarama hızıyla yüzeyin morfolojisinin nanometrik düzeyde değiştirilebileceği ve polimerizasyonun tetrabutylamonyum hekzaflorofosfat (TBAPF₆) elektrolitinde tetraetilamonyum tetrafloroborat (TEABF₄) ten 3-4 kat daha hızlı olduğu Asetonitril (ACN) çözücüsünün diğer çözücülerden daha etkin bir çözücü olduğu bulunmuştur [41].

Monomerin yükseltgenme potansiyelini daha düşük değerlere çekme amacıyla uygulanan bir diğer yöntem ise tiyofenin β -pozisyonunda (3-pozisyonu) yükseltgenme potansiyelini düşüren grupların süstitue olmuş monomerlerin elektropolimerizasyonudur. Süstitue grupların elektron verici olmaları monomerin yükseltgenme potansiyelini etkin bir şekilde etkiler. Böylece, süstitue grubun Hammet sabiti ile polimer veya monomerin yükseltgenme potansiyeli arasında doğrusal bir ilişki vardır. Örneğin, tiyofen Ag/Ag⁺ referans elektrotuna karşı 1.80V ta yükseltgenirken 3-pozisyonunda metil grubu içeren 3-metil tiyofen (3-mTh) aynı koşullarda 1.60V da oksidasyona uğramıştır [42, 43]. Poli(Th) ve Poli(3-mTh) kendi aralarında bilinen elektrokimyasal çözücülerle çok belirgin elektrokromizim özellik (potansiyel uygulandığında renk değişimi) sergilemesine rağmen elde edilen filmler kaliteli değildir. Yani, çok kırılkan yapıda olmakta bu nedenle işlenebilirliği mümkün olamamaktadır.

Elektron çeken grupların ise halkaya süstitüe olması durumunda tiyofen halkasının elektron yoğunluğunu düşürmesi dolayısıyla monomerin oksidasyon potansiyeli yükselir. Sonuç olarak, polimerizasyon sırasında istenmeyen yan reaksiyonlar oluşabilir. Waltman ve ark. Brom tiyofen (BrTh) ve dibrom tiyofen (DBrTh) in elektrokimyasal polimerizasyonunun çok zor olduğunu (BrTh için yükseltgenme potansiyeli 1.84 V iken DBrTh için 1.97V) oluşan ince filmin ise kısa zincirli oligomerlerden oluştuğunu rapor etmiştir [42]. Yine nitrobenzende BrTh nin elektropolimerizasyonu ise zayıf mekanik özellikli ince film tabakası ile sonuçlanmıştır. Daha önce bahsedildiği gibi, Tiyofenin polimerizasyonu zor

olduğundan dolayı ya sübstitüe türevleri ya da komonomerleri şeklinde türevleri ile çeşitli ortamlarda ve çalışma elektrotlarına elektropolimerizasyonu gerçekleştirilir.

Literatürde 3-alkil grubundan olan 3-mTh kapasitans özellikleri açısından da tercih edilen bir tiyofen türevidir. Dolayısıyla, 3-mTh ile aktif karbon ve bir jel polimer elektrolit (JPE) kullanılarak hibrit bir 18.54 F/g lık bir kapasitansa sahip süper kapasitör hazırlandı. JPE, poli etilen oksit-tetraetilamonyum tetrafloroborat (Et_4NBF_4)-propilen karbonat (PC)-etilen karbonat-nanokil kullanılarak hazırlanmıştır. Elde edilen süper kapasitör döngülü voltametri, yük dolumu/boşalımı döngüsü ve elektrokimyasal empedans spektroskopisi kullanılarak karakterize edildi [44].

Yine 3-alkil tiyofen türevlerinden olan 3-mTh, 3-hekzil tiyofen (3-hTh) elektrokromik özelliğinden dolayı oda sıcaklığında sıvı halde bulunan 1-butil-3-metil-imidazolyum hekzaflorofosfat iyonik sıvısı ve asetonitril karışımında elektropolimerizasyona uğratıldı. Elde edilen yüksek kaliteli filmler $230\text{-}250\text{ cm}^2/\text{C}$ lik elektrokromik verimlilik, %39-46 lık kromik kontrastlık (zıtlık) göstermiştir. Bortriflorür dietileterat (BFEE)'de elde edilen Poli(3-mTh) 1380 döngüye kadar elektroaktifliğini kaybetmeyen filmler elde edildi [45].

Uzun karbon zinciri taşıyan 3-dodesil tiyofen (3-dTh) de yine elektrokimyasal olarak incelenen tiyofen türevlerindendir [46]. yükseltgenme potansiyeli Sodyum perklorat (NaClO_4)-ACN ortamında 1.5V, spesifik kapasitans değeri (C_{SP}) $0.007\text{ }\mu\text{Fcm}^{-2}$, and çift tabaka kapasitans değeri ise (C_{DL}), $269\text{ }\mu\text{Fcm}^{-2}$ olarak bulunmuştur.

İyi iletkenlik ve yüksek kapasitiflik özellikleri gösteren ve önemli bir tiyofen türevi olan Poly(2,2-dimethyl-3,4-propylenedioxythiophene) TBAPF₆/ACN ortamında karbon fibere kaplanmış ve 85.6° lik faz açısıyla 18.527 mC/cm^2 lik kapasitif davranış gösterdiği bulunmuştur [47]. polimerine kıyasla Th monomerinin yüksek yükseltgenme potansiyeline sahip olması (1470mV Ag⁺/AgCl e karşı) degrade olmuş polimerik film elde edilmesine sebep olur.

İndol (In)'ün polimer yapısına dâhil edilmesi oksidasyon potansiyelini düşürdüğüne gözlemlenmesi [48], Th ile başka monomerlerin uygun yöntemlerle komonomerlerinin de hem Th nin daha düşük yükseltgenme potansiyelinde polimerizasyonunu sağlamakta ve hem de daha düzgün morfolojide polimerik yapılar elde edilebilmektedir. Bu uygulamalara örnek olarak elektron alıcı-verici türünde

kenetlenme türü komonomerler hazırlanması verilebilir. 3,4-Etilendioksi tiyofen (EDOT)– nonilbitiazol–EDOT (ENBTE) [49], 5,2-tiyofen indol [50], bis(tiyofen)-(4,4-dinonil-2,2-bitiazol) komonomer (TNBTT)[51].

p-türü elektron donör EDOT monomer ile termokromik, elektrokromik ve optik özelliklere sahip n-türü elektron akseptör nonilbitiazol monomeri kenetlenme reaksiyonu ile komonomer hazırlanmıştır. Karbon fiber mikro elektrotuna elektrokimyasal yöntemle kaplanmış ve bu şekilde hazırlanan elektrodun elektrokimyasal ve kapasitiflik özellikleri incelenmiştir. 5,2 In–Th komonomeri ile hazırlanan karbon fiber elektrotunda ise hem In ün hem de Th nin özellikleri görülmektedir. TNBTT filmi ile modifiye edilmiş karbon fiber farklı voltaj aralığında empedans değişimi incelendi. 1.1–1.4 V aralığında 100mHz frekans bölgesinde maksimum faz açısı (80°)vermiştir.

Suzuki kenetlenme reaksiyonu kullanılarak hazırlanmış 3-[4-(4-pentil sikloheksil)-fenil]-tiyofen (PeChPhT) ve 3-[2-floro-4-(4-pentil-sikloheksil)-fenil]-tiyofen (FPeChPhT) bunlardan bazılarıdır. Bu komonomerler BFEE ve etil eterin karışık çözeltisinde elektrokimyasal olarak polimerleştirilerek serbest filmleri hazırlanmıştır. Elde edilen kopolimerler poli(3-fenil tiyofen)den daha çözünür ve daha sıcaklık için kararlı oldukları gözlenmiştir [52].

Shi ve Jin [53] yüksek oksidasyon potansiyelli monomerlerin elektropolimerizasyonu için Bortriflorür dietileterat (BFEE, güçlü bir Lewis asiti)’ ı hem çözücü hem de elektrolit olarak kullanıldığı yeni bir metot geliştirdi. Böylece birçok monomer özellikle oksidasyon potansiyeli yüksek olan Th ve türevi BFEE içinde mekanik özellikleri yüksek olan ince filmler elde edildi. Bu elektrolitin kullanıldığı elektrokimyasal polimerizasyonlarda hem monomerin yükseltgenme potansiyeli düşürülmüş ve hem de elde edilen ince filmler serbest durabilen, kolaylıkla şekil verilebilen, düz ve farklı morfolojik özelliklere sahip filmler haline gelmiştir.

1.5 Hammet sabitleri

Bir önceki bölümde sübstitue grupların elektron verici olmaları halinde monomerin yükseltgenme potansiyelini etkin bir şekilde etkilediğinden bahsedilmiştir. Böylece, sübstitue grubun Hammet sabiti ile polimer veya monomerin yükseltgenme potansiyeli arasında doğrusal bir ilişkinin varlığından söz edilmektedir. Organik kimyacılar çeşitli reaksiyonlarda sübstituent etkisini çalıştı. Denge ve hız sabiti

arasındaki ilişkiyi korale ederek bu etkide Serbest enerjinin önemli rolü olduğunu buldular. Bu eşitliklerden biri Hammet Eşitliği dir. benzoik asit ile yapılan çalışmalarda

$$m \log \frac{K}{K_0} = \log \frac{k}{k_0}. \quad (1.2)$$

Burada K denge sabitini k ise hız sabitini simgeler. m iki süreç için alınan log-log grafiğinin eğimidir ve sabittir.

ΔH ve ΔS sabit olduğunda veya doğrusal değiştiğinde serbest enerji ilişkisi doğrusal olacaktır. Bu ilişki

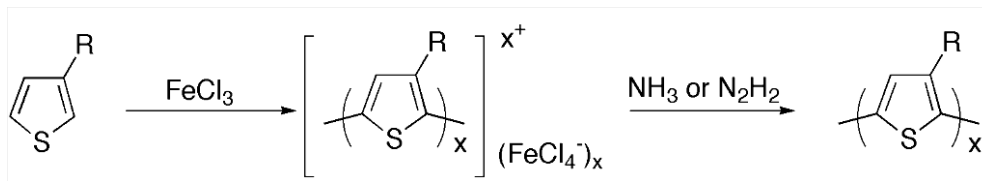
$$\log \frac{K}{K_0} = \sigma \rho \quad veya \quad \log \frac{k}{k_0} = \sigma \rho \quad (1.3)$$

Olarak verilir. Burada ρ ve σ sırasıyla reaksiyon ve süstitüent sabitlerini sembolize eder. Bu sabitler para ve meta konumunda toplam elektronik etkilerin (polar, indüktif ve rezonans etkiler) ölçümünü sağlar. Sterik etkiden dolayı -orto konum için faydalı değildir. [54]

1.6 Yükseltgenme Elektropolimerizasyon Teknikleri

1.6.1 Kimyasal polimerizasyon

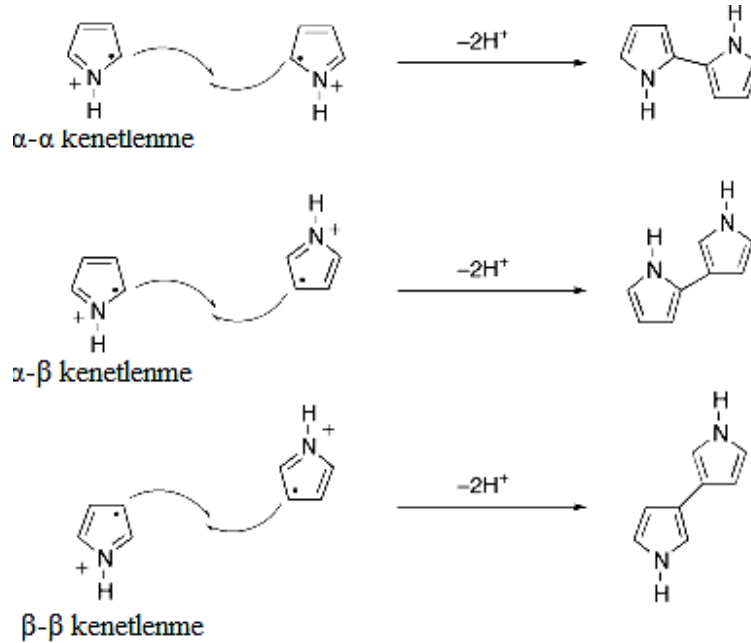
Kimyasal yolla yükseltgenme polimerizasyon tekniği iletken polimer hazırlamak için kullanılan en ucuz ve sık kullanılan metotlardan biridir [55, 56]. Bu yöntemde monomer yükseltgen madde ile muamele edilir ve ürün doplu iletken halde elde edilir. Bu durumda nötral halde ürün elde etmek için amonyak veya hidrazin gibi güçlü indirgen maddelerle ürünün muamele edilmesi gerekmektedir. (Şekil 1.9) Bu yöntem elektrokimyasal yöntemle çok benzediği düşünülür. Th ve türevleri gibi heterosiklik monomerlerin çoğu susuz $FeCl_3$ [57- 59] veya diğer Lewis asitleri ile polimerleştirilebilirler [56].



Şekil 1.9 : Alkil süstitüe Th nin Lewis asiti ile polimerizasyonu.

Kimyasal polimerizasyonun en büyük avantajı, sübstitue olmayan heterosiklik bileşiklerin aksine sübstitue bileşiklerden çözünürlüğü yüksek ürün elde edilebilmesidir. Ancak yine de bu yöntem de elde edilen ürünün işlenebilir özelliklere sahip olmaması gibi bir dezavantajı mevcuttur. Lewis asitleri ile yapılan polimerizasyonda elde edilen ürün tanecikli yapıda elde edilirken, diğer güçlü yükseltgenlerle ortamda aşırı potansiyel olduğu için polimerin yapısı oksitlenip bozulabilmektedir. Bu dezavantajlar elektrokimyasal polimerizasyon tekniği ile kontrol edilebilmektedir. [60- 62]

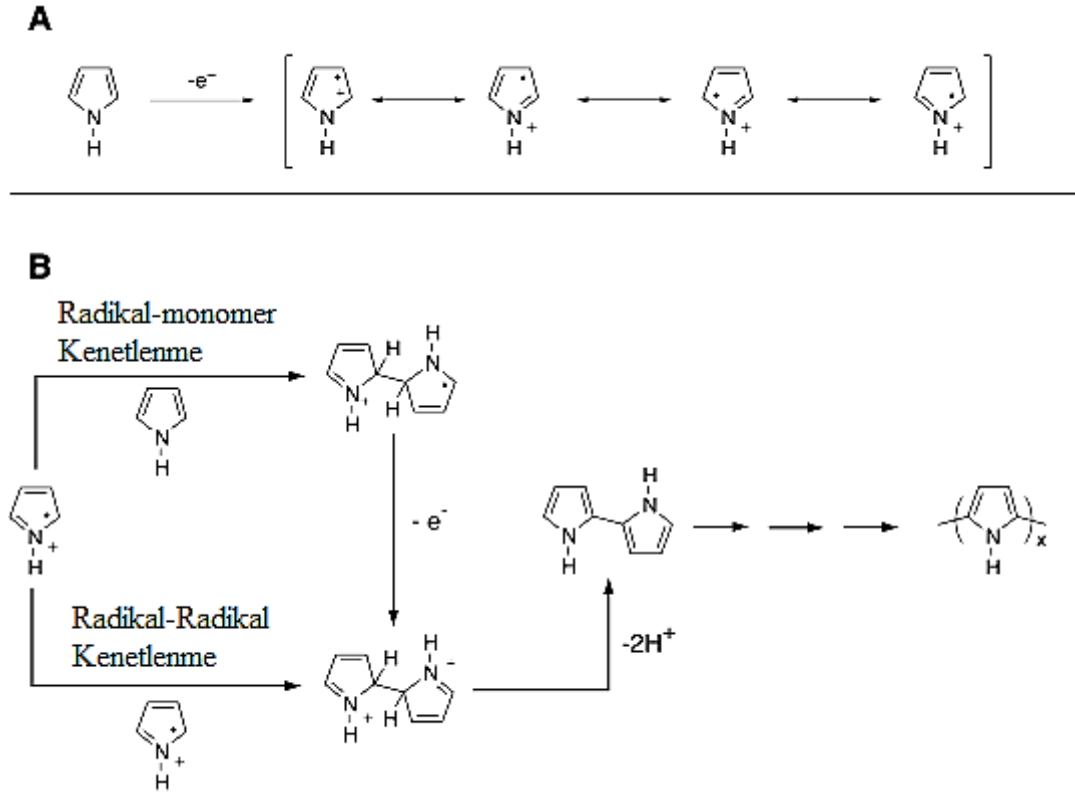
Th ve Py gibi sübstitue olmamış heterosiklik yapılar her iki yükseltgenme işlemine yönelik yöntem için de geçerli olmak üzere bir takım problemler taşır. Bunlar, polimer zinciri boyunca birleşme hatalarına yol açan bazı istenmeyen yan tepkimelerdir. Genelde 2-, 5- pozisyonlarında güçlü spin yoğunluğu bulunmakla birlikte 3-, 4- pozisyonları daha düşük spin yoğunluğu göstermektedir. Bu nedenle birleşmeler genelde 3-, 4- pozisyonlarından gerçekleşir. Bunun önüne geçmek için 3-, 4- konumları başka sübstitue gruplarla bloke edilir. Pirolün elektropolimerizasyonu sırasında mümkün değişik kenetlenme mekanizmaları Şekil 1.10 de verilmektedir.



Şekil 1.10 : Kimyasal olarak yapılan yükseltgenme polimerizasyon sırasında pirolün mümkün olan kenetlenme reaksiyonları.

1.6.2 Elektrokimyasal polimerizasyon

Elektropolimerizasyon tekniğinde radikal katyon oluşturmak üzere bir dış potansiyel uygulamak suretiyle destek elektrolit içinde çözünen bir monomerin yükseltgenmesini (okside olması) içerir (Şekil 1.11).



Şekil 1.11 : Piyrol mon. a) rezonans kararlılığı ve b) elektrokimyasal polimerizasyon mekanizması.[63]

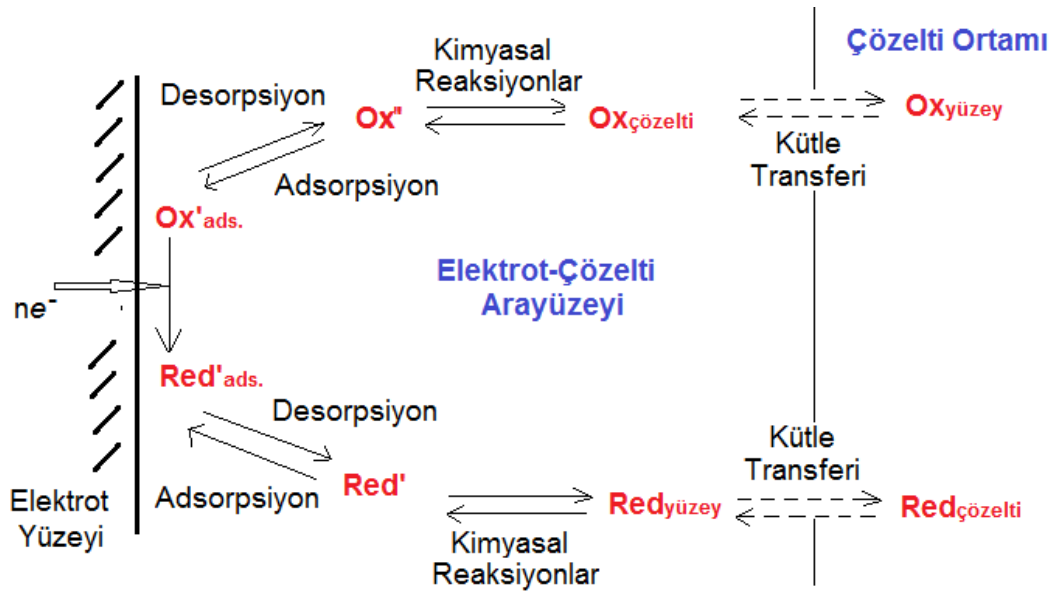
Elektrokimya iki farklı faz arasındaki ara yüzey boyunca oluşan yük geçişini içeren prosesleri kapsayan geniş bir alandır. Bir elektrolit çözelti içinde metal elektrottan redoks aktif bir yüzeye elektron transferi ve sulu bir fazdan su ile karışmayan organik bir faza iyonların transferi elektrokimyasal proseslere örnek oluşturmaktadır.

Basit bir elektrokimyasal hücre, tek elektrolit fazda iki elektrot içeren bir sistemdir. İki elektrot arasındaki potansiyel farkı ölçülebilir. Hücre potansiyeli bir dış devre aracılığıyla iki elektrot arasında gerçekleşen yük transferi sırasında sistemin enerjisinin bir ölçüsüdür. Ara yüzeydeki potansiyel farkın büyüklüğü hem elektron transferinin yönünü ve hem de kinetiğini kontrol eder. Böylece dinamik elektrokimya denelerinde hücre potansiyelinin ölçümü ve kontrolü önemlidir. Dinamik elektrokimya elektrot-çözelti ara yüzeyinde elektron transferini geliştirmek için çalışma elektroduna potansiyel uygulamayı içerir. Yani uygulanan potansiyel yük

transferi için gerekli sürücü kuvveti ifade ederken geçen akım reaksiyon hızının bir ölçüsüdür. Bu tür elektrokimyasal deneyler voltammetri ya da amperometri olarak sınıflandırılır. Bu teknikler çalışma elektroduna uygulanan potansiyel sinyalin şeklinde kütle transfer türünde ve ölçülen akım cevabı olarak farklılık gösterir. Örneğin döngülü voltametri zamana göre üçgen potansiyel dalga formunu kullanır. Sonuç sinyal potansiyele karşı akım olarak verilir. Akımın daha büyük ve geniş olduğu durumlarda yani daha geniş ve büyük elektrotlar kullanıldığında üçlü elektrot sistemi kullanılır.

Burada çalışma ve referans elektroda ek olarak karşıt elektrot bulundurulur. Potansiyel referans ve çalışma elektrodu arasına uygulanır. Referansa doğru akım akışı olmadığı için çalışma elektrodunun ihtiyacı olan akım akışını sağlayan karşıt elektrottur. Akım akışı karşıt elektrotta elektroliz olayıyla gerçekleşir. Böylece akım aşırı potansiyele ihtiyaç duyulmadan akar. Bu durumda karşıt elektrot çalışma elektrodundan daha fazla alana sahip olmalı. Uygulanan potansiyeldeki hataları en aza indirmek için referans elektrotu çalışma elektrotuna yakın yerleştirilmelidir [64]. Potansiyel uygulaması sırasında elektrotlar arasında görülen dengesiz direncin düşürülmesi için referans ve çalışma elektrotu mümkün olduğunca eşit yüzey alanına ve çapa sahip olmalıdır [65].

Elektrot yüzeyinde oluşan reaksiyon adımları Şekil 1.12 de verilmektedir.



Şekil 1.12 : Elektrot reaksiyonunda yer alan adımlar.

Buna göre,

1. Çözelti ve elektrot ara yüzeyinde türlerin kütle transferi,
2. Elektrot-çözelti ara yüzeyinde heterojenli elektron transferi,
3. Elektron transferi ile izlenen kimyasal reaksiyonlar,
4. Adsorpsiyon, desorpsiyon ve elektrokimyasal olarak biriktirme- çözünme gibi yüzey reaksiyonları.

En basit elektrot prosesleri 1 ve 2. adımı içerir. Örneğin $\text{Ru}(\text{NH}_3)_6^{2+/3+}$ çiftinde olduğu gibi. Kütle transferi difüzyon, migrasyon ve konveksiyon tarafından gerçekleşebilir. Difüzyon elektrokimyasal prosesler konsantrasyon değişim hızını içerdiğinden, anahtar transfer adımdır. Elektrot reaksiyonlarında reaksiyon hızını kütle transferi sınırlarsa elektrot prosesi için difüzyon kontrollü (sınırlı); aksine heterojenli elektron transferi yavaş adımsa reaksiyonun yüzey sınırlı bir düzende ilerlediği söylenebilir.

1.6.2.1 Doğrusal Tarama (DTV) ve Döngülü Voltametri (DV)

Polarografinin temelinde kullanılan elektroanalitik yöntemlerden [66, 67] bazıları voltametri tekniği olarak bilinir [68]. Başlangıçta Matheson ve Nichols[69] tarafından kullanılan teknik daha sonra Randles [70, 71] ve Sevcik [72] tarafından geliştirilmiştir. Bu teknikte çalışma elektrotuna uygulanan potansiyel belli bir aralıkta doğrusal bir şekilde değişirken (Tarama) akım ise kaydedilir.

Yapılan ilk denemelerde potansiyel değişimi çok hızlı olduğu için elektrik kaydedici cihazlar kullanıldı. Sonraları ise karakteristik üçgen tarama modu kullanılmaya başlandı ve teknik döngülü voltametri adını aldı. [73, 74]

Voltametrik teknik (volt-ampero-metrik) [75] , uygulanan potansiyel (E) zamanın doğrusal bir fonksiyonu olarak kontrollü bir şekilde uygulanırken, elektroda akan akımın (i) yine zamanın fonksiyonu olarak kaydedildiği bir tekniktir. Uyarılma sinyali tek bir doğrusal taramadan ibaret olabildiği gibi, çoklu taramalardan da oluşabilir. Tek tarama durumunda başlangıç ve son potansiyel arasında tek bir tarama gerçekleşir. Çoklu taramada ise başlangıç ve son potansiyeller arasında istenilen döngü sayısı kadar tarama tekrarlanabilir. Eğer tarama tek bir başlangıç ve son potansiyel arasında gerçekleştirilmiş ve yön değişmemiş son potansiyelde durdurulmuşsa bu Doğrusal Tarama Voltametrisi (DTV) adını alır. Ancak tarama yön değiştirip birkaç kez tekrarlanmışsa döngülü voltametre (DV) adını alır. Bu

teknikler International Union Pure and Applied Chemistry (IUPAC) tarafından verilen adlandırması sistemine göre DTV için Doğrusal Potansiyel Taramalı Kronoamperometri kullanılırken; DV için ise Döngülü üçgen dalga voltametri adını alır.

Başlangıç potansiyelinden son potansiyel değerine giderken potansiyelin zamanla değişimi *tarama hızı* olarak adlandırılmakta ve kullanılan prosedüre göre değişmektedir.

DTV diyagramında pik akım değerinin yarısında ($i_p/2$) okunan potansiyel o madde için yarı potansiyel pik değerini verir ($E_p/2$). Eğri kalitatif olarak şöyle açıklanabilir:

Denge halinde başladığı için akım geçişi ilk etapta oluşmaz. Tarama başladıkça madde yükseltgeneceği için c_{ox}/c_{red} oranında bir değişim oluşacak ve bu değişim akımla sonuçlanacaktır. İndirgenme ürünü elektrot yüzeyinin yakınında tükeneceği için çözelti ortamında elektrot çevresine difüze olurken ters yönde de yükseltgenme ürünü difüze olacaktır. Bu şekilde madde akışı akım akışını sürdürür. Bu olaylar devam ettikçe difüzyon tabakası gelişir.

Kantitatif olarak pik akımı (i_p) aşağıdaki eşitlikle [76] ile verilir.

$$i_p = nFAc\sqrt{aD\pi X} \quad (1.4)$$

$$\sqrt{\pi X} = 0.4463 \quad (1.5)$$

Eşitlik 1.5 T=298 K için Eşitlik 1.4 te yerine koyulursa, Eşitlik 1.4

$$i_p = (2.69 \times 10^5) n^{3/2} A c \sqrt{D} \quad (1.6)$$

şeklini alır. Bu eşitlik, Randles-Sevcik eşitliği olarak bilinir. i_p yi tarama hızının kareköküne doğru orantılı olarak bağlar. Yüksek tarama hızı için difüzyon kontrollü akım düşük tarama hızına kıyasla daha yüksektir. Bu konsantrasyon değişiminden (gradient) ve elektrot yüzeyine doğru olan madde akışının artan hızla artmasından ileri gelir.

1.6.2.2 Empedans Spektroskopisi (IS)

Empedans spektroskopisi (IS) malzemelerin elektriksel özelliklerini ve onların elektronik olarak iletken elektrotlarla ara yüzeyini karakterize etmede kullanılan yeni ve güçlü bir yöntemdir. Herhangi bir tür katı ya da sıvı malzemenin kendisinde ya da

ara yüzeyinde yer alan bağlı ya da hareketli yükün dinamiklerini incelemek için kullanılır. Bu malzemeler iyonik yarıiletken iyonik-elektronik ve hatta yalıtkan (dielektrik)bile olabilir. Ayrıca 10^{-4} ve 10^6 Hz aralığında küçük genlikte alternatif akım (AC) sinyale karşı verilen frekans cevabını ölçmek ve analiz etmek için kullanılır.

Elektrot ve/veya elektrolit malzemenin elektrokimyasal davranışlarını değerlendirmek için elektriksel ölçümler kullanılır. Genel yaklaşım elektrotta elektriksel bir sinyal (bilinen bir potansiyel veya akım) uygulamak ve cevabı (akım veya potansiyel) gözlemlemek. Bu yapılırken elektrot-malzeme sisteminin zamanla değişmediği kabul edilir. Bu sistemin özelliklerini, onların birbiriyle olan ilişkisini, sıcaklık, oksijen kısmi basıncı, uygulanan hidrostatik basınç ve uygulanan voltaj ve akım gibi değişkenlere bağılıklarını belirlemek IS nin temel amaçlarından biridir. Elektriksel olarak bir sinyal verildiğinde hücrede yer alan çok sayıda mikroskopik prosesler elektriksel olarak bir cevaba yol açar. Bu prosesler elektronik iletkenlerdeki elektron transferlerini elektrot-elektrolit ara yüzeyindeki elektron transferini, elektrolitteki bozulmalar yoluyla atomların yığılmasını içerir. Yüklü partiküllerin akış hızı elektrot ve elektrolitin ohmik direncine ve elektrot-elektrolit ara yüzeyindeki reaksiyon hızlarına bağlıdır.

Elektrot-malzeme sisteminin iletkenliğini etkileyen sisteme özgü olan özellikler IS ile çalışılabilir. IS spektrumundan türetilen parametreler iki kategoriye ayrılır: 1) iletkenlik, dielektrik sabiti, yüklerin hareketliliği, yüklü türlerin konsantrasyonu gibi sadece materyalin kendine özgü olanlar, 2) adsorpsiyon-reaksiyon hız sabiti, ara yüzey bölgesinin kapasitansı, elektrodun yapısındaki nötr türlerin difüzyon katsayısı gibi elektrot-materyal ara yüzeyine özgü olanlar.

Empedans AC empedansı ya da kompleks (karmaşık) empedans olarak tasarlanır. Empedans monokromatik (tek renkli) sinyalle ölçülen frekansa bağlı empedans uygulamasını ifade eder. Monokromatik sinyal $v(t)=V_m \sin(\omega t)$ kararlı hal akımı ise $i(t)=I_m \sin(\omega t + \theta)$ ile verilir. Burada θ , potansiyel ve akım arasındaki faz farkını ifade eder. Resesif (direnç) davranışı için 0(sıfır) a eşittir. Empedans

$$Z(\omega) = Z' + jZ'' \quad (1.7)$$

ile verilir. Koordinat ekseninde bu değerler tek başına,

$$Re(Z) = Z' = |Z| \cos(\theta) \text{ ve } Im(Z) = Z'' = |Z| \sin(\theta) \quad (1.8)$$

bu eşitliğe göre θ sifıra eşit olduğunda $Z(\omega)=Z'(\omega)$ ye eşit olur bu direnç davranışını gösterir.

IS de önemli rol oynayan empedansa bağlı ölçülen ve türetilen nicelikler vardır. Bunlar admitans olarak bilinir.

$$Y = Z^{-1} = Y' + Y'' \quad (1.9)$$

Karmaşık alanda $v=Zi$ veya $i=Yv$. Resesif veya kapasitif komponentlerle ifade etmek istersek,

$$Z = R_s(\omega) - jX_s(\omega) \text{ ve } Y = G_p(\omega) + jB_p(\omega) \quad (1.10)$$

burada $X_s=[\omega C_s(\omega)]^{-1}$ olup reaktansı, $B_p=\omega C_p(\omega)$ susseptansı belirtir. S alt indisi seriyi p alt indisi ise paralel bağıllığı ifade eder. Diğer iki miktar ise modulus M ve dielektrik geçirgenlik olarak tanımlanır.

2. BÖLÜM

2.1 Literatür Araştırması

Bor, periyodik tablonun 3A grubunda bulunan atom numarası 5 olan ve kimyasal sembolü B olan bir elementtir. Bor elementi yer kabuğunda ve yıldız sisteminde az bulunan elementlerden biridir. Suda çözünebilen Borat mineralleri şeklinde doğada bulunur. Boraks ve kernit en bilinenlerdir. Organik kimyada birçok bileşiğin sentezinde kullanılan Suzuki kenetlenme reaksiyonlarında boronik asit türevleri ve esterleri olarak sıklıkla kullanılır. Bor tıp uygulamalarında da geniş yer almıştır. Kötü huylu tümörlerin tedavisinde Bor Neutron Capture Therapy (BNCT) metodu kullanılır. Bu amaçla pek çok bor içeren nükleik asitlerin üretimi ve araştırması yapıldı. Bu nükleik asitler DNA'nın yapısına geçerek Tümörün gelişimini durdurabilmektedir. [the rationale for the development of boron containing nucleosides for boron neutron capture therapy] [77]. Ayrıca bazı kimyasal polimerizasyon tekniklerinde katalizör başlatıcı karışımı olarak kullanımı mevcuttur. Yapılmış bazı çalışmalar;

Monometakrilat-politetrahidrofuran (MA-PTHF) makromolekülleri BFEE başlatıcı olarak kullanıldığı katyonik halka açılması polimerizasyonu ile hazırlanmıştır. [78]

Bor triflorür norbornen'in polimerizasyonunda başlatıcı olarak kullanıldı. Nikel tetrakis tri-Fenil Fosfin $[Ni(PPh_3)_4]$ / BFEE sistemi norbornenin polimerizasyonunda oldukça aktif bulundu. Katalitik aktivitesi 4200 kg/(mol Ni) ve intrinsik viskozitesi 1.30 dl/g a kadar yükseldi. Katalitik aktivite, polimer verimi, polimer moleküler ağırlık reaksiyon parametrelerinin değişimi ile kontrol edilebilir. Norbornen polimerizasyonunda aktif türlerin $[Ni]-H$ türü maddeler olduğu bulundu [79].

Norbornen polimerizasyonunda Palladyum bis asetil asetonat $[Pd(Acac)_2]$ /BFEE sisteminin de oldukça aktif olduğu bulunmuştur. Katalitik aktivite 20,220 kg/(mol Pd) ye ve intrinsik viskozite de 2.64 dL/g e ulaşmıştır. Katalitik aktivite, polimer verimi ve polimer moleküler ağırlık reaksiyonun parametreleri ile kontrol edilebilir [80].

Palladyum karboksilat $[Pd(carboxylate)_2]/BFEE$ katalizör sistemi ile katalitik aktivite 154 100 kg/(mol Pd) a yükselmiştir. Ağırlık ortalama molar kütle 293 800 g/mol olarak hesaplanmıştır. Molar kütle dağılımı aktif katalizör türlerinin tek tarafta ve oldukça homojen karakterde olduğunu içerir [81].

Elektrokimya da ise Tetrafloroborat (BF_4^-) anyonu taşıyan çeşitli tuzlar şeklinde elektrolit olarak kullanılır. Bunun yanında son zamanlarda sıklıkla Bor tri-Florür ve eter kompleksi halinde %46.5-49.5 oranında BF_3 içeriğiyle Bor triFlorür Dietil Eterat (BFEE) adı altında elektrokimyasal polimerizasyon işlemlerinde hem çözücü ve hem de elektrolit olarak kullanılmaktadır. Yapılan bir çalışmada Th 0.1M Tetrabutylamonyum perklorat (TBAP)/Asetonitril (ACN) çözeltisinde 1.70 V da yükseltgenirken; BFEE içinde 1.45 V da yükseltgenmiştir. Hatta ACN çözeltisinde döngü devam ettikçe akım değeri düşmüş Pt elektrot etrafında polimer film gözlenmemiştir [45]. BFEE çözeltisi güçlü bir Lewis Asitidir. Aromatik monomerlerin elektrokimyasal polimerizasyonunda katalizör olarak kullanılmaktadır. Dietil eter içinde $[(C_2H_5)_2O^+]BF_4^-$ şeklinde polar molekül olarak bulunmaktadır. Bu polar molekül sayesinde iletken ortam oluşturulur. Bu çözelti elektrokimyasal olarak geniş bir potansiyel aralığında kararludur. Tiyofenin sülfür atomu BF_3 ile koordine olabilecek serbest elektron çifti bulundurur. BF_3 ün güçlü elektrofilik özelliği monomerin oksidasyon potansiyelinin düşmesine sebep olur. Tiyofende bu düşüş Ag/AgCl e karşı 1.65 V dan 1.0 V a olarak bulunmuştur [82].

Ayrıca güçlü lewis asidi, uçucu, toksin ve neme hassasiyet gibi özelliklerinden dolayı BFEE çözücü karışımı olarak da kullanıldı. Asetik asit [83], ACN, Dietileter gibi çözücülerle karışım sistemi oluşturularak kullanıldı. Bu sayede asitliği de biraz düşürülmüş oldu diğer çözücüyle kompleks oluşturup daha iletken hale geçtiği durumlara da rastlanılmıştır. Örneğin, asetik asit ve BFEE tek başına düşük iletkenliğe sahipken; ikisinin oluşturduğu karışım daha yüksek iletkenlik göstermiştir [84]. Asetik asit ve BFEE arasında hidrojen bağından daha güçlü bir etkileşim oluşur ve bu etkileşim sonucu asetik asitin nükleofililiğinin düşüşüne ve asetik asit ile BFEE nin oluşturduğu kompleks yapı iyonlaştığı için iletkenliğin artmasına sebep olabilir.

Lewis asidi olarak BF_3 birer lewis bazı olan tiyofen, benzen karbazol gibi monomerlerle etkileşebilir ve bu etkileşme sonucu bu bileşiklerin rezonans enerjileri düşer. Böylece bu bileşiklerden elektron koparmak daha kolaylaşır. Yalnız belli bir BFEE içeriğinden sonra hem monomerin çözünmesi hem de elektrolit karışımın

iletkenliği düştüğu için oksidasyon potansiyeli tekrar yükselebilmektedir. Naftalen de elektropolimerizasyonunda BFEE içeren karışım elektrolit kullanılan bir başka monomerdir. Burada Trifloro Asetik asit (TFA) ile BFEE karışımı kullanılmıştır. Asetonitril gibi nötr bir elektrolitte 1.55 V olan oksidasyon potansiyeli bu ortamda 1.0 V olarak bulunmuştur. 5% oranında poli(etilen glikol) (PEG) ilavesiyle ise bu potansiyel değeri 0.7 V a düşmüştür. Elde edilen serbest filmin iletkenlik değeri ise $5.9 \times 10^{-2} \text{ S cm}^{-1}$ olarak bulunmuştur [85].

Benzen hacimce 2:1 oranında BFEE ve TFA ten oluşan çözücü-elektrolit karışımında elektropolimerizasyona uğratılmış ve bu ortamda nötr ortama (2V) göre daha düşük potansiyelde (1.5V) yükseltgenme gerçekleşmiştir [86].

3-klorotiyofenin elektropolimerizasyonunda ise yine BFEE ve TFA karışımı kullanılmıştır. Yükseltgenme potansiyeli 2.18 V dan 1.54 V a gerilemiştir [87].

Poli(9-bromflorene) (PBFe) film de BFEE ve %15 TFA karışık çözeltisinde elektropolimerizasyon sonucu elde edilen bir film dir. Yükseltgenme potansiyeli ACN + 0.1 mol L⁻¹ Tetrabutylamonyum tetrafloroborat (Bu₄NBF₄-TBATFB) içinde 1.7 V iken; bu ortamda 1.3 V olarak bulunmuştur [88].

%26 BFEE ile %5 Poli(etilen glikol) (PEG, 400) içeren asetik asit çözeltisinde serbest polikarbazol filmler hazırlanmıştır. Bu filmler 10⁻² Scm⁻¹ lik iletkenlik göstermektedir. Karbazolun yükseltgenme potansiyeli 0.1 molL⁻¹ Bu₄NBF₄ içeren asetonitrilde 1.36 V iken, bu ortamda 0.89 V olarak ölçülmüştür [83].

BFEE ortamında elde edilen Poli(p-fenilen)(PPP) filmler oldukça homojen ve makasla kolaylıkla kesilip şekil verilebilecek düzeyde esnek yapıda filmler elde edilebilmektedir.

Serbest Poli(p-fenilen) (PPP) filmler benzenin BFEE ve TFA dan oluşan elektrolit karışımında benzenin yükseltgenmesi ile elde edildi. Monomerin yükseltgenmesi kullanılan ortamda yaygın kullanılan çözücü ortamlarına kıyasla daha düşük potansiyelde gerçekleşmiştir. Bu ortamda elde edilen filmler ayrıca daha parlak, esnek ve kolaylıkla şekil verilebilir durumdadır. [89]

10%, 18% and 26% BFEE içeren asetik asit çözeltisinde Karbazolun yükseltgenme potansiyeli 0.94, 0.93 ve 0.89 V olarak bulunmuştur. %32 de ise 0.9V olduğu gözlenmiştir.

Karbazol ve Noktilkarbazol, N-(6-bromoheksil)karbazol, 1,6-bis(karbazolil)hekzan gibi türevleri BFEE veya BFEE + Tri-klormetan (CHCl_3) karışık elektrolit ortamında anodik olarak elektropolimerizasyon yöntemiyle filmleri elde edildi. Elde edilen film monomersiz BFEE çözeltisinde iyi redoks davranış gösterdi. [90]

Aynı şekilde elde edilen Poli(İndol) (PIn) filmler de düz kaplandığı elektrot yüzeyinden rahatlıkla elle alınabilir serbest filmler halindedir. Bu filmin morfoloji analizi de yüzeyin nanometrik ölçeklerde olan taneciklerden oluştuğunu göstermektedir. ACN/su karışımında elde edilen filmlerin morfolojisi ise düzensiz tanecik gelişiminden ve çiçek ve karnabahar görünümlü topaklanmalardan ibaret bir yüzey olduğu ortaya koyulmuştur. bu morfolojide oluşan fark doplama ve dedoplama sırasında dopant anyonun polimer yapısına giriş çıkışını kolaylaştırır. Bu sayede elde edilen PIn filmi iyi redoks davranış sergiler. [91]

80% etil eter içeren BFEE ortamında elde edilen poly(indole-5-carboxylic acid) (PICA) filmlerin makroskopik olarak düz, sıkı ve metalik siyah renkte olduğu mikroskopik açıdan ise nanometre boyutundaki taneciklerden oluşan bir yüzeye sahip olduğu gözlenmiştir. Bu morfoloji katkılama anyonlarının polimer yapısına giriş-çıkış hareketini kolaylaştırmaktadır. [92]

BFEE ortamında elde edilen filmlerin morfolojisinin farklı oluşu yani morfolojiyi etkilemekte oluşu [46] bu ortamdaki empedans parametrelerini de etkilemektedir.

Bu nedenle, BFEE ortamında elde edilen filmlerin ve polimerlerin farklı hızlarda oluşan birkaç adım içeren elektrokimyasal işlemleri incelemek için AC empedans tekniği yaygın bir şekilde uygulanmıştır. Bu nedenle, Poli(floren) (PFO) filmlerin AC empedans spektroskopisi monomersiz BFEE de alınmıştır. BFEE nin $\text{BF}_3(\text{Et}_2\text{O})_3^-$ ve $(\text{Et}_2\text{O})^+$ şeklinde iyonlarına ayrışması zor olduğu için iletkenliği nispeten düşüktür (taze distillenmiş BFEE nin $400\mu\text{Scm}^{-1}$). Bu nedenle polimer film ve elektrolit yüksek dirence sahip olduğu bulunmuştur. Ayrıca uygulanan potansiyelin artması durumunda yüksek frekans bölgesinde oluşan yarı-dairenin daralması gözlenmiştir. Bode grafikte frekansa bağlı olarak empedans değeri düşerken, yüksek oksidasyon seviyesinde iki farklı hızla değişim gösterir. Çok yüksek potansiyelde zincir yapısını bozan aşırı potansiyel gözlenmekte ve düşük frekans bölgesinde empedans değerinde yükseliş kaydedilmiştir. Polimerin doplu ve

dedoplu hallerini sergileyen potansiyel aralıklarında empedans büyüklüğünde önmeli değişimler oluşmaktadır [93].

Elektro optik uygulamalar için 3-heksil tiyofen (3-hTh) karbon nanotüp –flor doplu-kalay oksit çalışma elektrodu kullanılarak elektropolimerizasyonu gerçekleştirilmiştir [94].

3-hTh monomer çalışma elektrodu olarak karbon fiber mikro elektrodu üzerinde çeşitli yöntemlerle karakterize edilmek üzere elektrokimyasal olarak polimerleştirilmiştir. Elektrokimyasal empedans spektroskopisi yöntemi ile Elektrolit/Poli(3-hTh)/Elektrot sisteminin düşük frekans kapasitans değeri (C_{LF}) 1.394 mF cm^{-2} bulunmuştur. Yapılan eşdeğer devre modellemesinde ise en iyi uyan modelin $R(QR(CR)(RW))(CR)$ olduğu tespit edilmiştir [95].

2.2 Tezin Amacı

Th'in elektrokimyasal polimerizasyonu için yüksek potansiyel uygulamak gerektiği bilinmektedir. Ancak uygulanan koşullara bağlı olarak polimerizasyonun gerçekleştiği potansiyel değeri değişiklik göstermektedir. Bunun yanında yapılan çalışmalarda elde edilen polimer yüzeylerinin morfolojisinin özellikle iyonların polimer yüzeyinde bulunan gözeneklerine giriş çıkışlarını kontrol edeceğinden yüzeyin bilinmesi ve kontrolünün önemli olduğu vurgulanmaktadır. Çünkü polimerin yüzeyine doğru olan iyon hareketi, polimerin doplanmasını ve dolayısıyla kapasitif özelliklerini etkilemektedir. Farklı BFEE oranlarını içeren ACN çözeltisinden elde edilen poli(3-dTh) nin düşük frekans kapasitans değeri (C_{LF}), BFEE oranı arttıkça düştüğü bulunmuştur. Bu, BFEE nin yapıya katılması ve morfolojinin değişmesiyle ilişkilendirilebilir [47] diğer taraftan yüzeyde oluşan gözenekli yapının ve taneciklerin şekline bağlı olarak dopant anyonun yapıya giriş çıkışını kolaylaştırdığı [90] ve bu sayede polimerik filmin ve elde edilen elektrolit /polimerik film/elektrot sisteminin empedansına ve kapasitans faz açısı gibi elektrokimyasal empedans parametrelerine etki edeceği öngörülmektedir. Bu bilgiler ışığında Th ve türevlerinin (3-mTh, 3-hTh, 3-dTh) yükseltgenme potansiyelinin ve elde edilen film yüzeylerinin kullanılan ortamdan nasıl değiştiği ve bu değişimin kapasitif özelliklerine ve empedansına nasıl etki edeceği araştırılmıştır. Elde edilen sonuçlarla kapasitifliğin kontrolü incelenmiştir. Bu amaçla Th ve türevleri farklı BFEE oranı içeren ACN çözeltisinde elektropolimerizasyona uğratılmış ve yükseltgenme potansiyelleri DTV

ile kıyaslanmıştır. Polimer oluşumları ise DV ile irdelenmiş ve elde edilen elektrolit/polimer/elektrot sisteminin $\text{NaClO}_4\text{-ACN}$ elektroliti içindeki empedans değişimi EIS ile karakterize edilmiştir. Ayrıca BFEE nin elektrolit olarak kullanılması durumunda elde edilen polimer yüzey özelliklerinin ve buna bağlı olarak empedans özelliklerinin nasıl değişeceğini ve bunun nasıl kontrol edilebileceğinin incelenmesi ve yüzey özellikleri ile dopant anyonun yapı ile etkileşimi ve/veya yapıya katılmasını ilişkilendirilmesi amaçlanmıştır.

Elektron verici ve alıcı monomerlerin kenetlenme tepkimeleri ile oluşturduğu komonomerler hazırlanarak ana monomerin yükseltgenme potansiyeli düşürülmektedir. Bu amaçla Th ile imidazol içeren komonomer hazırlanmış ve bu komonomerin BFEE ortamında yükseltgenme potansiyeli ve EIS parametrelerindeki değişim incelenmiştir.

3. MATERYAL VE METOT

3.1 Kullanılan Kimyasallar

Bu çalışmada monomer olarak; Tiyofen (Th, ALDRICH), 3-metil Tiyofen (3-mTh, ALDRICH 374024), 3- hekzil Tiyofen (3-hTh,) ve 3-dodesil Tiyofen (3-dTh, ALDRICH) satın alındıkları gibi 0.1M olarak hazırlanıp kullanılmıştır. Ayrıca elektrolit olarak 0.1M sodyum perklorat (NaClO_4 -98%-S1513), 0.1M Tetrabütülamonyum perklorat ve bortriflorür dietileterat (BFEE, %46.5-49.5 BF_3 içerikli, FLUKA 15720); çözücü olarak ise asetonitril (ACN, ALDRICH 34888) kullanılmıştır.

3.2 Kullanılan cihazlar

3.2.1 Doğrusal taramalı voltametri (DTV) - döngülü voltametri (DV)

Elektrokimyasal polimerizasyon (Doğrusal Taramalı Voltametri ve Döngülü Voltametri) ve empedans ölçümleri Princeton Applied Research marka 2263 model potentiostat/galvanostat cihazında yüklü olan PowerSuit programı kullanılarak alınmıştır. Polimerizasyon tek hücrede üçlü elektrot sistemi kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Bu sistemde karşıt elektrot olarak 0.5 mm çaplı Pt tel kullanılmıştır. Referans elektrot olarak Ag tel kullanılmış olup, bu elektrot ferrosene karşı kalibre edilmiştir. Çalışma elektrodu olarak ise incelenen etkiye göre, Pt tel, Altın (Au) tel, Karbon Fiber (CF) ve İndiyum Kalay Oksit kaplı Polietilen Teraftalat (ITOPET) kullanılmıştır. Kullanılan tüm elektrotlar alumina (Polishing suspension agglomerate free-0.05 micron Type: CR85S) tozları ile moleküler düzeyde parlatılmıştır. Daha sonra su ve aseton ile yıkanıp kurutulmuştur. Kaplama işlemi elektrotların 1 cm^2 lik alanda olmasına elektrotların birbirinden yaklaşık 1 cm lik mesafede durmasına özen gösterilmiştir.

3.2.2 Elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS) ve eşdeğer devre modellemesi (EDM)

Empedans ölçümleri oda koşullarında ve monomer içermeyen elektrolit ortamında alınmıştır. Bu ölçümler Elektrokimyasal empedans yazılım (PowerSine) programında 10 mHz ve 100kHz frekans aralığında ve 10 mV luk AC sinyal uygulanarak alınmıştır. Ölçümlerden alınan empedans verileri ise bir AC Empedans verileri Analiz Yazılım Programı olan ZSimpWin (Version 3. 10) kullanılarak değerlendirilmiştir.

3.2.3 Fourier transform infrared-attenuated reflectance (FTIR-ATR) spektroskopisi ölçümleri

Elektropolimerizasyon sırasında BFEE nin yapıya katılıp katılmadığını göstermek için elde edilen ince filmlerin yapı analizleri Fourier Transform Infrared-Attenuated Total Reflectance (FTIR-ATR) spektrofotometresi (Perkin-Elmer, Spektrum One, elmas ve ZnSe kristal C70951 içeren ATR başlığına sahip). Spektrum 650 ve 4000cm⁻¹ aralığında alındı.

3.2.4 Taramalı elektron mikroskobu (SEM)

İlgili koşullarda elde edilen ince film yada kaplamaların SEM görüntüleri Gemini Leo Supra 35 VP marka SEM cihazı kullanılarak elde edilmiştir. Bu görüntüler 30kV luk bir voltaj uygulanarak alınmıştır.

3.2.5 Atomik kuvvet mikroskobu (AFM)

Bu mikroskop görüntüleri ile yüzeyin topografik haritasını ve 3 boyutlu görüntüsünün yanında yüzeyin pürüzlük (Roughness, R) değeri de elde edilmektedir. Bu değer, yazılımın aşağıdaki eşitlik kullanılarak yaptığı hesaplamadan elde edilmiştir.

$$S_a = \frac{1}{MN} \sum_{k=0}^{M-1} \sum_{l=0}^{N-1} |z(x_k, y_l)| \quad (1.11)$$

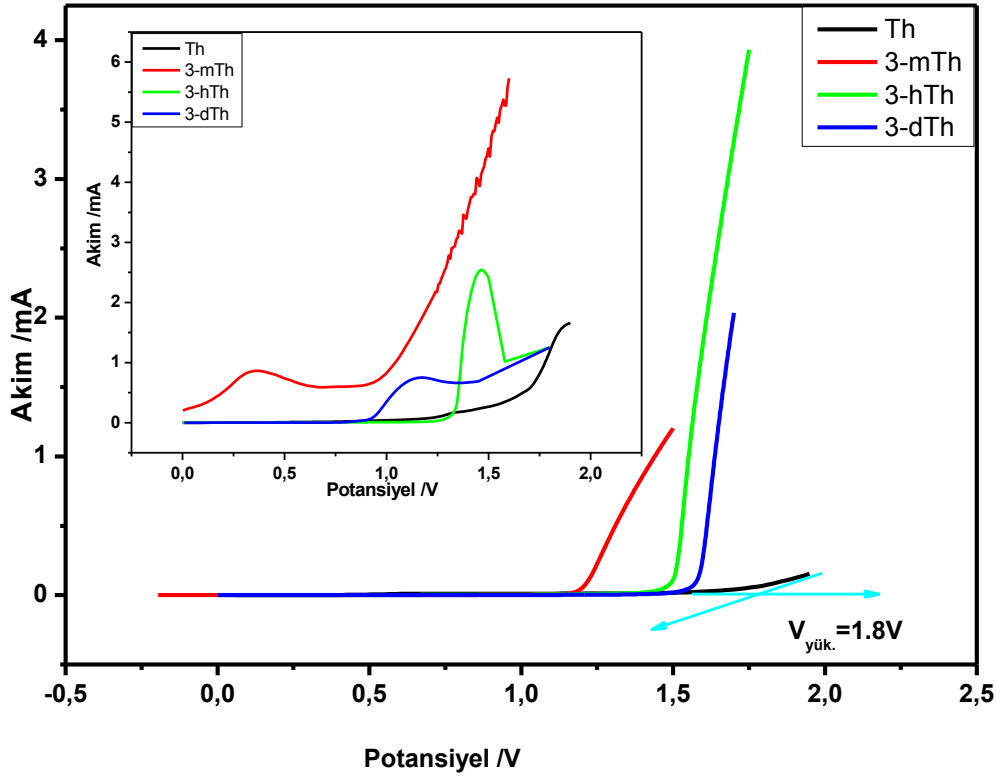
Bunun için 60 µm başlıklı Nanosurf EasyScan AFM kullanılmış olup, kullanılan yazılım EasyScan 2TM yazılımıdır. Tüm analizlerde Al kaplı yüksek rezonans frekans silikon tipler non-contact mod da kullanıldı. Tüm pürüzlülük değerleri ise analiz olan film yüzeyinin 5 farklı yerinden alınan pürüzlülük değerlerinin ortalaması alınarak belirlenmiştir

4. SONUÇLAR

Bu tez çalışmasında, ticari olarak alınan Th ve türevlerinin (3-mTh, 3-hTh ve 3-dTh) ve yeni sentezlenen 2,3,4-tritiyofenilimidazol [Im(Th)₃] komonomerinin 0.1M NaClO₄ içeren ACN (%0 BFEE) ortamındaki polimerizasyonları sırasında, elektrolit olarak ortama ilave edilen değişik oranlardaki BFEE' nin monomerlerin ve polimerlerin yükseltgenme potansiyelleri, elde edilen polimer filmlerin redoks davranışları, kapasitans özellikleri, morfolojik özellikleri üzerindeki etkileri sistematik olarak incelenmiştir. Bu amaçla ACN ortamına monomer ve amaca uygun olarak hacimce % 0, 20, 40, 60, 80 ve 100 oranında BFEE ilave edilmiş olup; karakterizasyon voltametrik, EIS, FTIR-ATR, AFM ve SEM ölçümleri ile yapılmıştır. % 0 BFEE ortamında elektrolit olarak 0.1 M NaClO₄ kullanılırken; diğer ortamlarda NaClO₄ kullanılmamıştır.

4.1 BFEE'nin Monomerlerin Yükseltgenme Potansiyeline Etkisi

Literatürde BFEE nin, özellikle Th ve türevlerinin yükseltgenme potansiyellerini düşürdüğü belirtilmektedir [82-87]. BFEE'nin literatürde de belirtilen bu etkisini göstermek için; Th, 3-mTh, 3-hTh ve 3-dTh monomerlerinin %0 BFEE (0.1M NaClO₄-ACN) ve %60 BFEE ortamlarında, 0.0-2.0 V potansiyel aralığında 50 mV/s tarama hızı anodik polarizasyon eğrileri elde edilmiş (Şekil 4.1) ve bu eğrilerden monomerlerin oksidasyon potansiyelleri (E_{ox}) elde edilerek kıyaslanmıştır. Sonuçlar Çizelge 4.1 de özetlenmiştir.



Şekil 4.1 : Th ve türevlerinin 0.1 M NaClO₄-ACN (%0 BFEE) ve %60 BFEE (iç grafik) içeren ortamlarda 50 mV/s tarama hızıyla elde edilen anodik polarizasyon eğrileri.

%0 BFEE ortamında Th'nin yükseltgenme potansiyeli 1.81 V iken; %60 BFEE ortamında yükseltgenme potansiyeli daha düşük potansiyel değerine (1.71V) kaymaktadır.

Çizelge 4.1 : Monomerlerin %0 ve %60 BFEE ortamlarında elde edilen oksidasyon potansiyelleri (E_{ox})

Monomer	E _{ox} , V	
	%0 BFEE	%60 BFEE
Th	1.81	1.71
3-mTh	1.21	1.01
3-hTh	1.52	1.62
3-dTh	1.59	1.45

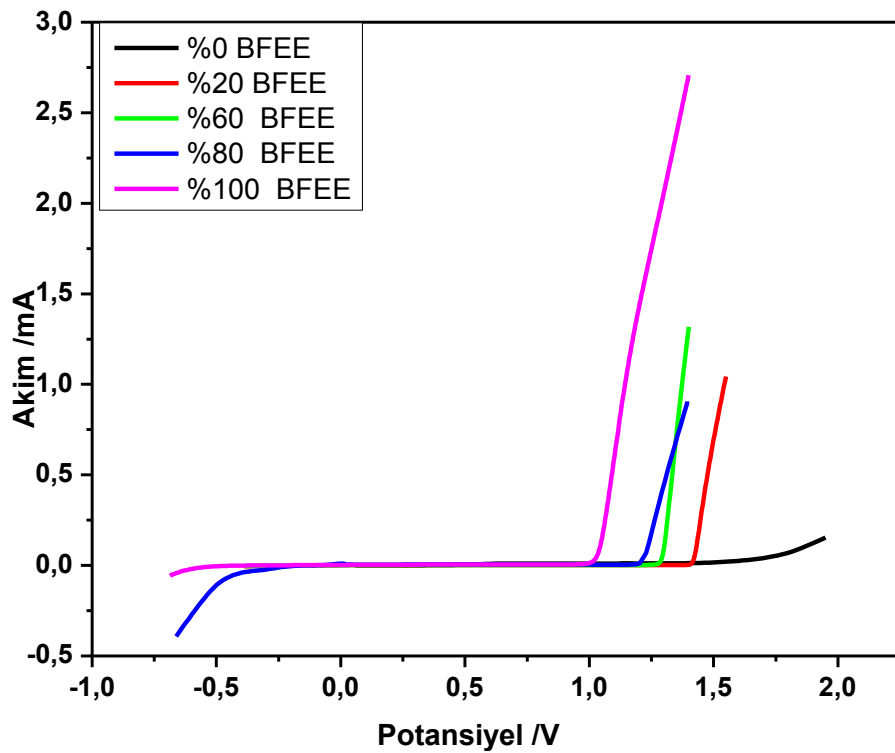
Alkil substitüe Th türevleri durumunda ise; %0 BFEE de, 3-mTh, 3-hTh ve 3-dTh için yükseltgenme potansiyelleri sırasıyla 1.21 V, 1.52 V, 1.59 V olarak belirlenirken; %60 BFEE ortamında, sırasıyla, 1.01 V, 1.62 V, 1.45 V olarak

belirlenmiştir. Sonuç olarak Th ve türevlerinin BFEE ortamında daha düşük potansiyelde yükseltgenbildiği gözlenmiştir.

Monomerlerin elektrokimyasal polimerizasyonları potansiyodinamik bir yöntem olan döngülü voltametri ile gerçekleştirilmiş, elde edilen sonuçlar aşağıda sunulmuştur.

4.1.1 Farklı BFEE ortamında Th'in yükseltgenme potansiyelinin incelenmesi

Şekil 4.2 de 0.1 M Th monomerinin farklı BFEE içeren ACN ortamında 50 mV/s tarama hızı ile elde edilen anodik polarizasyon eğrilerini gösterilmektedir. Bu %0 BFEE ortamında Th yükseltgenme potansiyeli 1.8 V olarak gözlenmiştir.



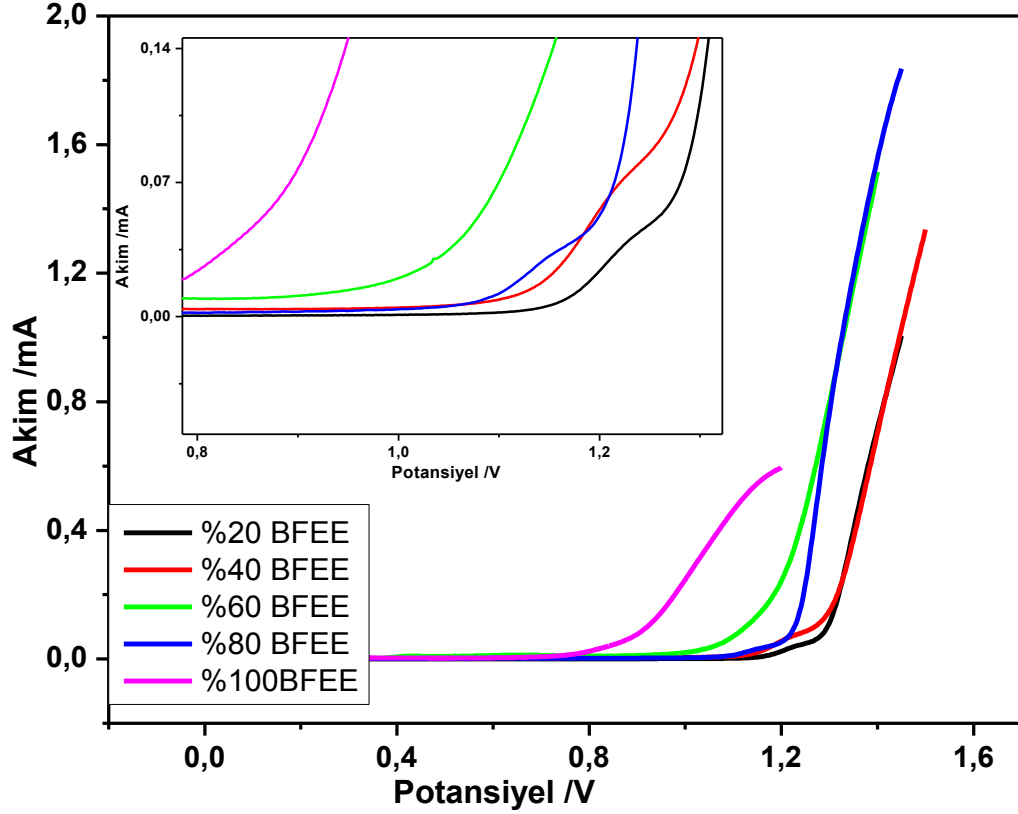
Şekil 4.2 : 0.1 M Th monomerinin farklı BFEE içeren ACN elektrolit ortamında 50 mV/s tarama hızı ile elde edilen anodik polarizasyon eğrileri.

Elde edilen voltamogramlara göre, BFEE oranı %0 iken 1.8 V olan yükseltgenme potansiyeli, %20 de 1.4V; %40 da 1.3V; %80 de 1.2V ve %100 BFEE de 1.05V olarak gözlemlenebilmektedir.

4.1.2 Farklı BFEE ortamında 3-dTh'in yükseltgenme potansiyelinin incelenmesi

BFEE nin, uzun alkil zinciri içeren 3-dTh nin yükseltgenme potansiyeli üzerindeki etkisini görmek için farklı oranlarda BFEE içeren ACN çözeltisinde polarizasyon eğrileri elde edilmiştir (Şekil 4.3). 3-dTh nin yükseltgenme potansiyeli, %20, 40, 60, 80 ve 100 BFEE içeren elektrolit karışımları için sırasıyla 1.16 V, 1.13 V, 0.97 V,

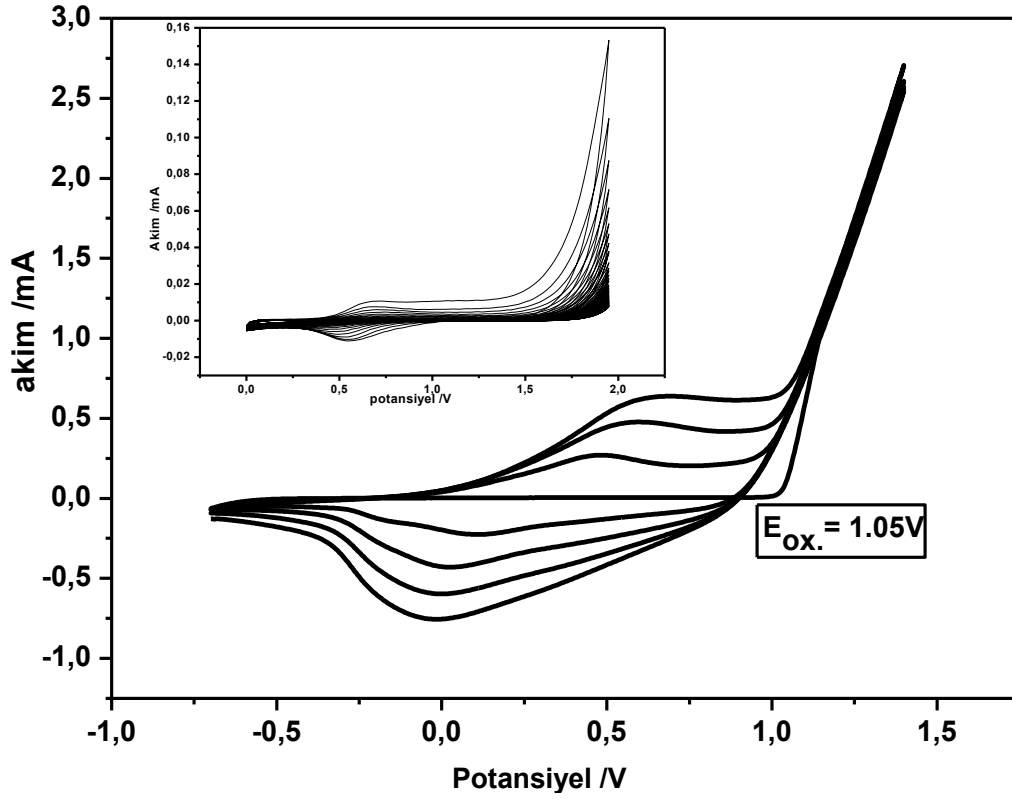
1.07 V ve 0.89V olarak değişim göstermiştir. Görüldüğü gibi BFEE oranı arttıkça yükseltgenme potansiyeli beklendiği gibi düşüş göstermektedir. 3-dTh monomeri için % 0 BFEE ortamında (0.1M NaClO₄-ACN) elektrot yüzeyinde polimerizasyon gözlenmemiştir. Bu nedenle, grafiklerde buna ait veriler verilememektedir.



Şekil 4.3 : 0.1M 3-dTh monomerinin farklı BFEE içeren ACN elektrolit ortamında 50 mV/s tarama hızı ile elde edilen anodik polarizasyon eğrileri

4.1.3 Th nin yükseltgenme potansiyeline BFEE nin etkisi

Şekil 4.4, 0.1M Th nin %100 ve %0 BFEE ortamlarında alınan döngülü voltamogramlarını göstermektedir.



Şekil 4.4 : 0.1 M Th monomerinin %100 BFEE ve %0 BFEE-0.1M NaClO₄/ACN-(iç grafik) elektrolit ortamında 50 mV/s tarama hızı ile alınan döngülü voltamogramları.

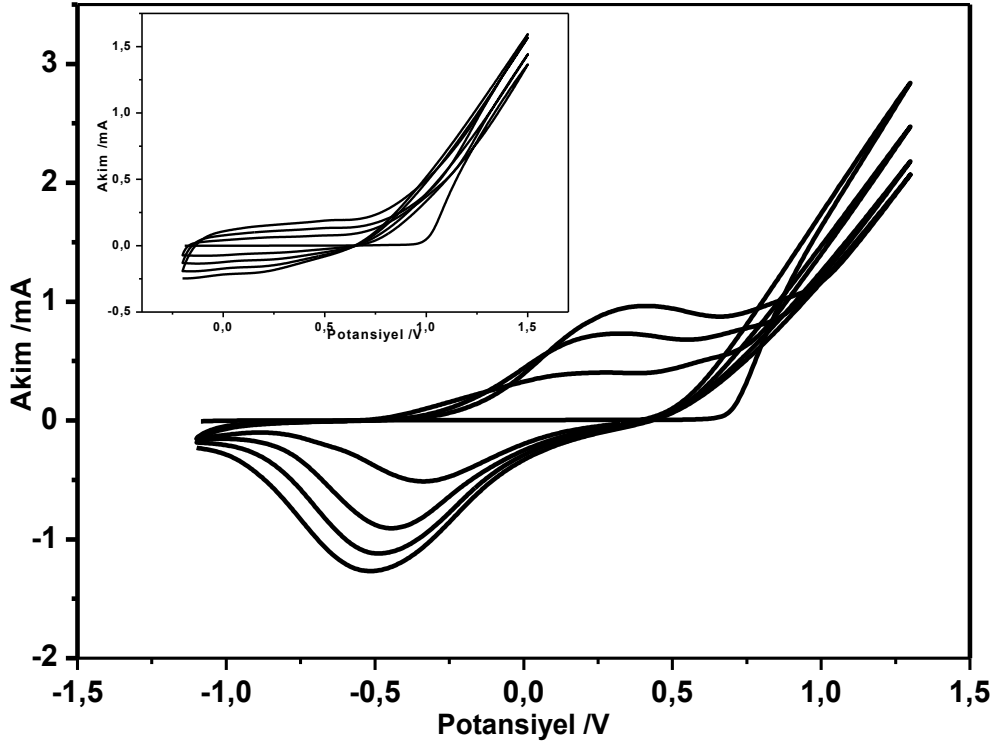
Görüldüğü gibi %100 BFEE ortamında Th'in daha düşük potansiyelde yükseltgenerek daha düzenli bir şekilde elektrot yüzeyinde polimerleştiği gözlenirken, %0 BFEE ortamında daha yüksek potansiyelde yükseltgendiğinden dolayı çalışma elektrodu yüzeyinde polimerleşme gözlenebilmesi için anodik limit potansiyelinin 2.0 V a yükseltilmesi gerektiği gözlenmektedir. Ayrıca %100 BFEE ortamında polimerizasyon sırasında gözlenen akım değerleri % 0 BFEE ortamına göre yaklaşık 100 kat daha yüksektir ve döngü sayısı arttıkça akım değerlerindeki artış daha yüksektir. Bu sonuç BFEE ortamında elektrot yüzeyinde daha fazla polimer biriktiğini göstermektedir.

Ayrıca ilk döngüden sonraki döngülerde görülebilen ve monomer yükseltgenme pikinin dışında ondan daha düşük potansiyel değerinde olan ve polimer oluşumunu belirten pikler ise polimerin yükseltgenmesini temsil etmekte olup, Poli(Th) için bu koşullarda yaklaşık 0.7V olarak gözlemlenebilmiştir.

4.1.4 3-mTh nin yükseltgenme potansiyeline BFEE nin etkisi

3-mTh monomerinin %100 BFEE ve %0 BFEE ortamında elde edilen döngülü voltamogramları Şekil 4.5 de verilmektedir. Görüldüğü gibi, aynı döngü sayısı esas

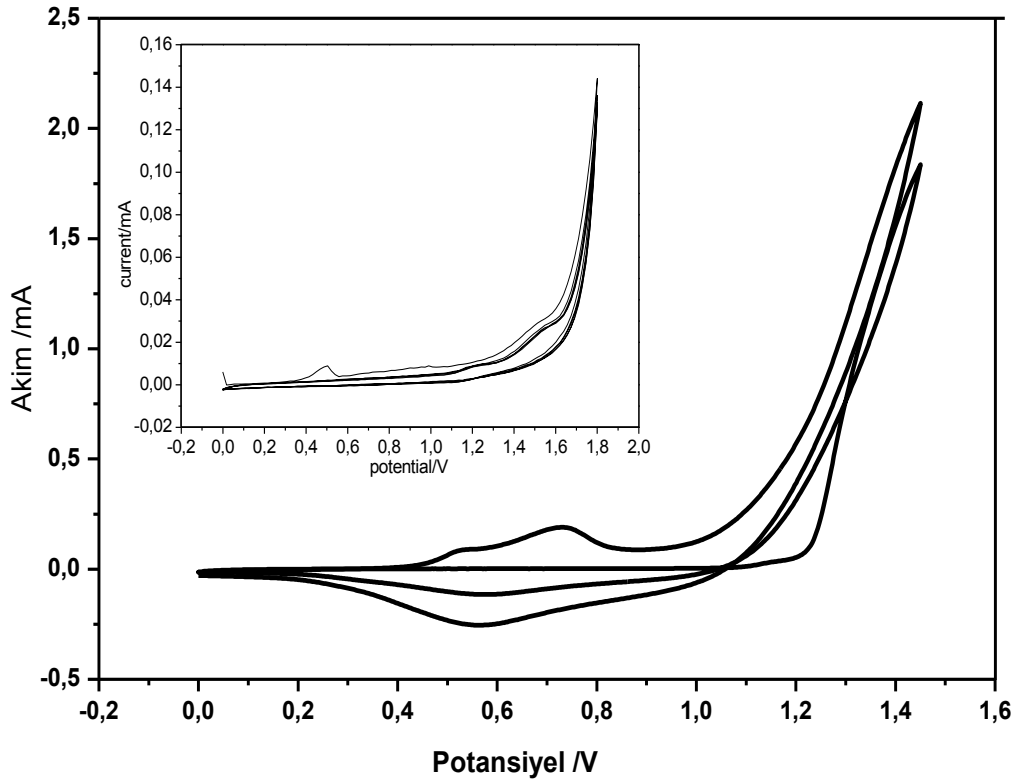
alındığında 3-mTh monomerinin elektropolimerizasyonu sırasında %0 BFEE ortamında %100 BFEE ortamına göre daha düşük akım değerleri gözlenirken aynı ortamında %100 BFEE ortamına göre daha yüksek potansiyelde yükseltgendiği gözlenmektedir.



Şekil 4.5 : 0.1 M 3-mTh monomerinin %100 BFEE ve %0 BFEE-0.1M NaClO₄/ACN- (iç grafik) elektrolit ortamında 50 mV/s tarama hızı ile alınan döngülü voltamogramları

4.1.5 3-dTh nin yükseltgenme potansiyeline BFEE nin etkisi

3-dTh monomeri ise %0 BFEE ortamında 1.8 V a kadar potansiyel uygulanmasına rağmen elektropolimerizasyonu gerçekleştirilememiştir. Şekil 4.6 daki iç grafik bu koşulda elde edilen döngülü voltamogramı gösterirken; dış grafik ise %100 BFEE ortamındaki elektropolimerizasyonun döngülü voltamogramını göstermektedir. bu ortamdaki polimerizasyon sırasında döngü sayısı artıkça akım değerinin arttığı ve bu koşulda elde edilen filmler yüzeyde daha kararlı bir polimer tabakası oluşturduğu gözlenmiştir.

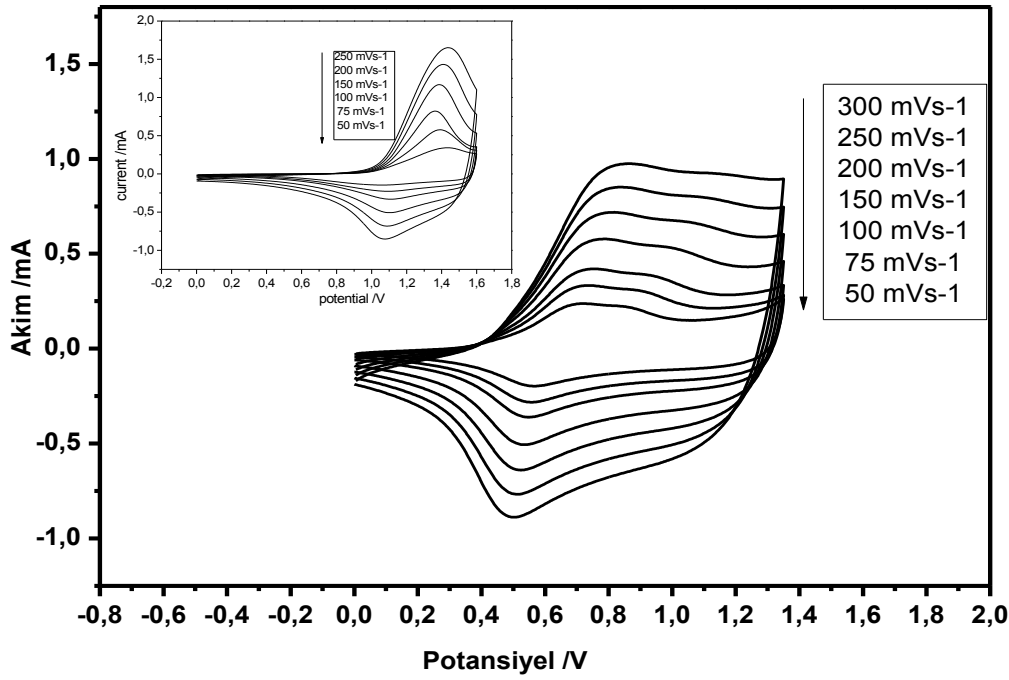


Şekil 4.6 : 0.1 M 3-dTh monomerinin %100 BFEE ve %0 BFEE-0.1M NaClO₄/ACN- (iç grafik) elektrolit ortamında 50 mV/s tarama hızı ile alınan döngülü voltamogramları.

Yine %0 BFEE ile %100 BFEE ortamında elde edilen akım değerleri kıyaslanırsa, %100 BFEE ortamında elde edilen akım değerleri %0 BFEE de elde edilen akım değerlerinden yaklaşık 10 kat daha yüksektir. Bunun yanında diğer monomerlerin polimerizasyonunda gözlemlendiği gibi 3-dTh monomeri de %100 BFEE ortamında daha düşük potansiyelde yükseltgenmiştir.

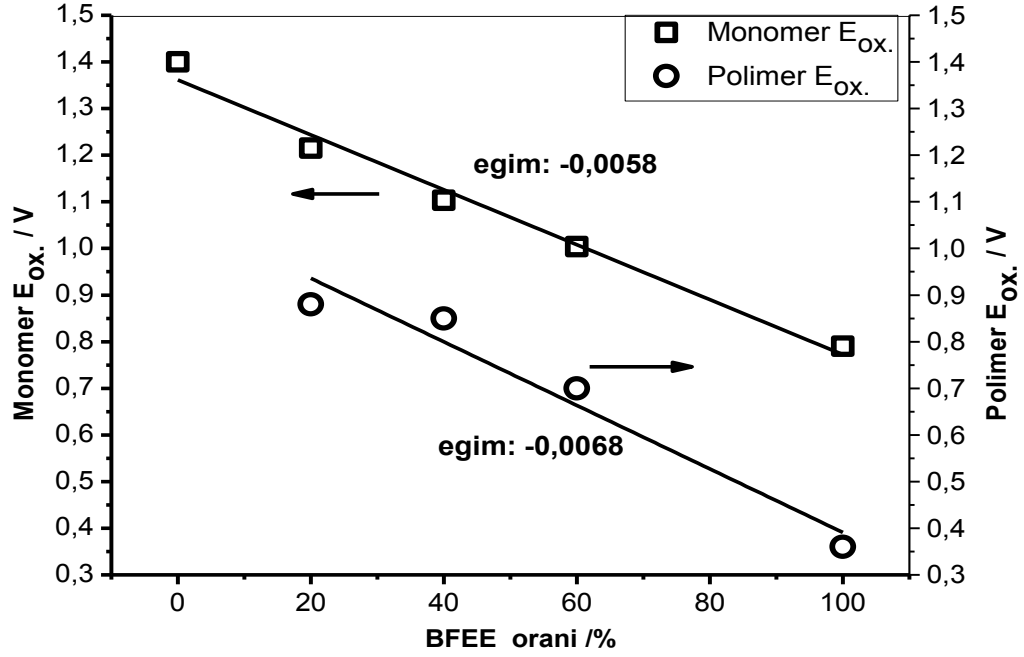
Elde edilen polimerin elektro aktifliğini incelemek için ise monomer içermeyen 0.1 M NaClO₄-ACN elektrolit ortamında farklı tarama hızlarına bağlı olarak akım-potansiyel grafikleri elde edilmiştir. Şekil 4.7 her iki ortamda elde edilen poli(3-dTh) nin farklı tarama hızlarına bağlı olarak alınan potansiyel-akım grafiğini göstermektedir.

Grafikler incelendiğinde % 100 BFEE ortamında elde edilen polimerin yükseltgenme ve indirgenme pik potansiyelleri %0 BFEE ortamında elde edilen polimerin yükseltgenme ve indirgenme pik potansiyellerinden daha düşük olduğu gözlemlenmiştir.



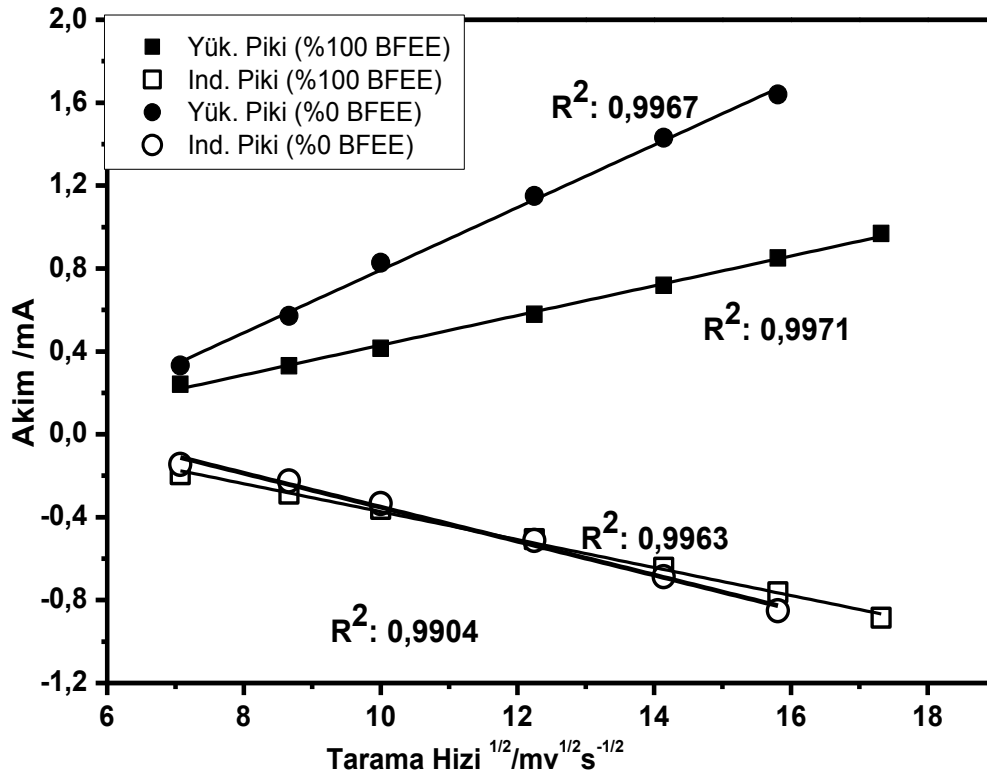
Şekil 4.7 : %100 BFEE ve %0 BFEE (iç grafik).ortamlarında elde edilen Poli(3-dTh) nin tarama hızına bağlı akım-potansiyel grafiği

Yapılan incelemelerden hem monomerin ve hem de polimerin yükseltgenme potansiyellerinin BFEE varlığından etkilendiği sonucuna varılmıştır. Öyle ki; %0 BFEE ortamında 3-dTh monomeri 1.4V da yükseltgenirken, %100 BFEE ortamında ise 0.79V da yükseltgenmiştir. Polimerin ise yükseltgenme ve indirgenme potansiyelinin % 100 BFE ortamında 0.36V olduğu gözlenmiştir (Şekil 4.8). Karşılaştırma yapabilmek için monomer ve polimerin yükseltgenme potansiyelindeki farklı BFEE oranlarına göre değişimi aynı grafikte gösterilmiştir. Görüldüğü gibi polimer durumunda konjugasyon arttığı için yükseltgenme potansiyelleri düşmüş ve bu düşüşte monomere göre daha yüksek bir eğim elde edilmiştir. Bu sonuç BFEE nin polimerin yükseltgenme potansiyeline daha çok etki ettiğini göstermektedir. Potansiyelin düşürmesine sebep olarak, Th deki sülfür atomu ile BFEE’ de bulunan bor atomunun etkileşimi gösterilmektedir [85]. Bundan dolayı, BFEE oranı arttıkça potansiyeldeki düşmenin ve polimerin yapısında daha fazla S atomu olduğu için bu azalmanın daha fazla olmasının aynı bu şekilde S atomu ile bor atomunun etkileşiminden kaynaklandığı düşünülmektedir.



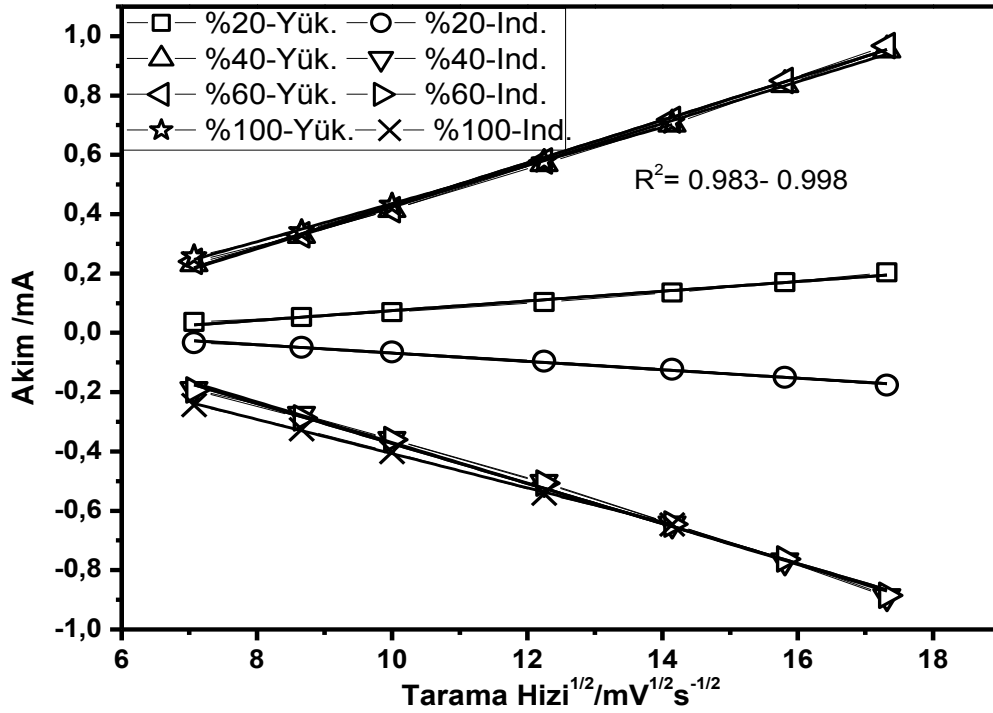
Şekil 4.8 : BFEE nin 3- dTh ve Poli[(3-dTh)]'in yükseltgenme potansiyeline etkisi.

Farklı tarama hızıyla elde edilen akım-potansiyel voltamogramlarından elde edilen yükseltgenme ve indirgenme pik akım değerlerinin (I_p) tarama hızının kareköküne karşılık grafiğe geçirilmesi ile polimerin redoks davranışının difüzyon kontrollü olup olmadığı anlaşılabilmektedir (Şekil 4.9). Böylece polimerin elektro aktifliğine ilişkin bilgiler elde etmek mümkün olmaktadır.



Şekil 4.9 : %100 BFEE ve %0 BFEE ortamlarında elde edilen Poli(3-dTh) polimer filmlerinin yükseltgenme ve indirgenme pik akımlarının tarama hızının karekökünü ile değişimi

Grafikten de görüldüğü gibi elde edilen doğruların R^2 değerleri 0.98-99 aralığındadır. Buna göre, %100 BFEE ve %0 BFEE içeren ortamlarda elektrokimyasal proses difüzyon kontrollüdür. Benzer şekilde diğer oranlarda elde edilen polimerlerin değişik tarama hızlarındaki voltamogramları kullanılarak akım- tarama hızı grafikleri çizilmiştir (Şekil 4.10).



Şekil 4.10 : Fraklı BFEE ortamlarında elde edilen Poli(3-dTh) polimer filmlerinin yükseltgenme ve indirgenme pik akımlarının tarama hızının karekökünü ile değişimi.

Bu grafiklerden yararlanarak Randles-Sevcik eşitliği kullanılarak difüzyon katsayıları elde edilmiştir (Çizelge 4.2). % 100 BFEE ortamında difüzyon katsayısının daha düşük olmasının dopant anyonun büyük olmasından kaynaklandığı düşünülmektedir.

Çizelge 4.2 : Poli(3-dTh) filmi için elde edilen difüzyon katsayılarının BFEE oranı ile değişimi

BFEE oranı %	0	20	40	60	100
D /cm ² s ⁻¹	0.310	0.036	0.067	0.073	0.057

4.2 BFEE nin Polimerlerin Elektrokimyasal Empedans Parametrelerine Etkisi

BFEE nin monomerlerin yükseltgenme potansiyel değişimine etkisi yukarıdaki grafiklerden gözlenebilmektedir. Aynı etkinin empedans değerlerini nasıl değiştirdiğini incelemek için ise farklı ortamlarda elde edilen polimer kaplı elektrodun 0.1 M NaClO₄-ACN elektrolit ortamında frekansa bağlı olarak empedans ölçümleri elde edilmiştir. BFEE nin polimerizasyon ortamında bulunmasıyla empedansta görülebilecek herhangi bir etkinin anlaşılabilmesi için öncelikle %0

BFEE ortamında elde edilen filmlerden oluşan Elektrolit/Polimer/Elektrolit sistemi nin empedansı incelenmiştir.

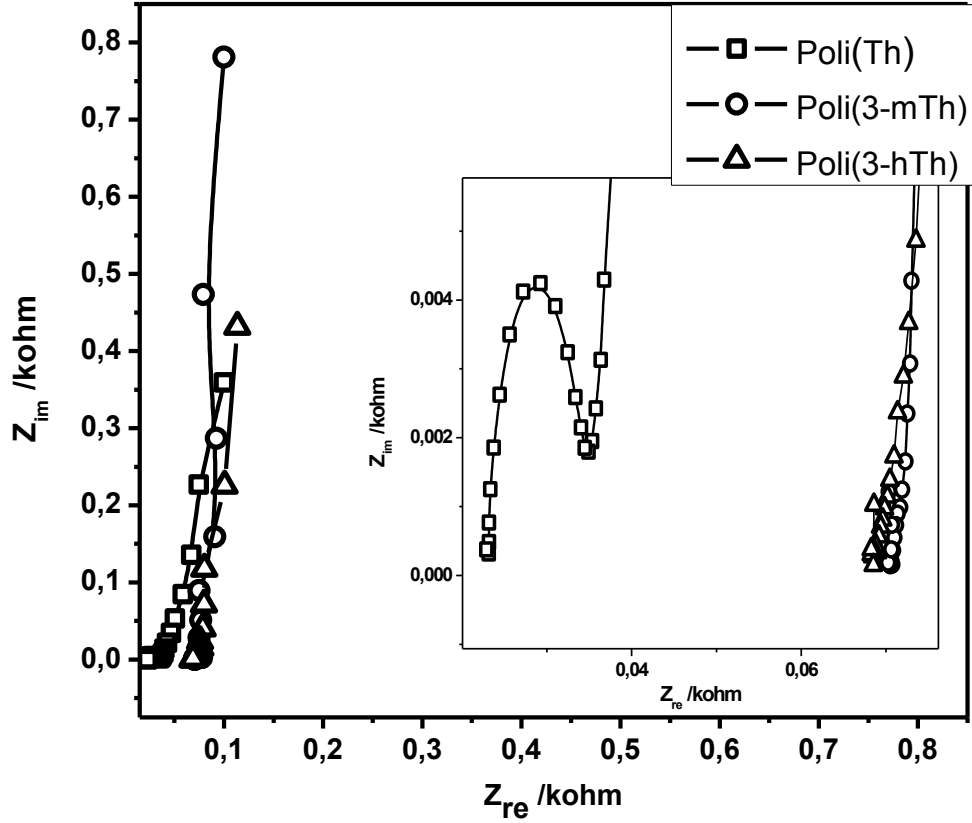
4.2.1 Poli(Th) ve türevlerinin EIS ölçüm sonuçları

Şekil 4.11, 12, 13 ve 14 % 0 BFEE ortamında elektrokimyasal olarak elde edilen Poli(Th), Poli(3-hTh) ve Poli(3-mTh) in NaClO₄-ACN ortamında alınan empedans ölçümlerinden elde edilen Nyquist, Bode-faz, Bode-magnitude ve admitans grafiklerini göstermektedir. Bu grafiklerden reel Z değerine karşılık imaginary Z değerini gösteren Nyquist grafikleri iletken polimerle belirli koşullarda modifiye edilmiş elektrodun kapasitifliği ya da direnci hakkında bilgi verir. Ayrıca eğrinin şekline göre elektrot-elektrolit ara yüzeyinde meydana gelen elektrokimyasal prosesi kontrol eden mekanizma hakkında yorum yapılabilir. Bu diyagramda gözlenen yarı-daire elektrot-elektrolit ara yüzeyinde yer alan elektrokimyasal prosesin yük transfer adımıyla; lineer davranış görüldüğünde ise iyon difüzyonu ile kontrol edildiğini göstermektedir. Bu durumda yük transferi iyon difüzyonundan daha hızlıdır. Ayrıca bu yarı-dairenin başlangıç noktası çözelti direnci hakkında bilgi verirken, yarı-dairenin çapı ise çözelti direnci ve polarizasyon direncinin toplamına eşit olmaktadır.

Şekil 4.11 %0 BFEE ortamında ITOPET üzerinde elde edilen Poli(Th), Poli(3-mTh) ve Poli(3-hTh) in 0.1M NaClO₄-ACN ortamında alınan Nyquist grafiklerini göstermektedir. Şekilden de görüleceği gibi her üç polimerin Nyquist grafiklerinde y eksenine yakın eğriler elde edilmiştir. Bu sonuç elde edilen polimerlerin kapasitif bir davranış sergilediğini göstermektedir. Polimerlerin düşük frekans kapasitans değerleri (C_{LF}) literatürde önerildiği gibi [46, 95], Nyquist grafiğinde 10 mHz deki Z_{im} değeri kullanılarak aşağıda verilen

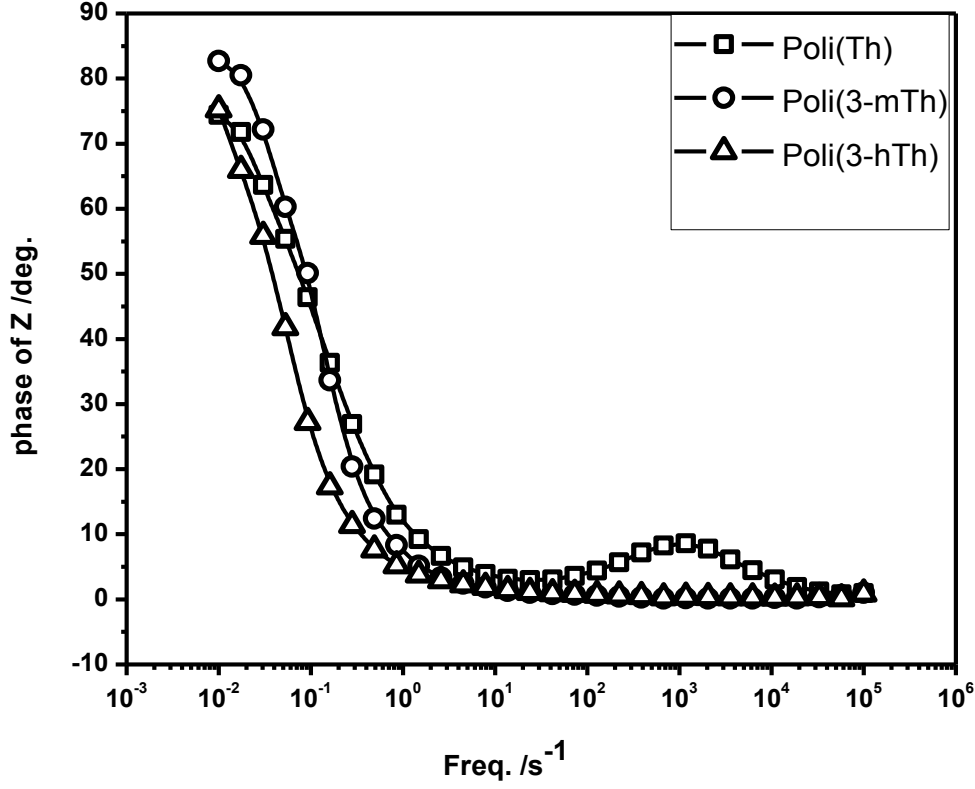
$$C_{LF} = \frac{1}{2\pi f Z_{im}} \quad (1. 12)$$

eşitlik ile hesaplanarak kıyaslanmıştır (Tablo 4.3). Buna göre, % 0 BFEE ortamında elde edilen Poli(Th)'in, diğerlerine göre daha yüksek kapasitans değerine sahip olduğu gözlenmektedir. Ancak, iç grafiğe bakılırsa Poli(Th) yüksek frekans bölgesinde yarı-daire verdiği için bu frekans aralığında elektrokimyasal proses yük transfer adımıyla kontrol edilmektedir (Şekil 4.11). Bu davranış Poli(3-hTh) ve Poli(3-mTh) durumunda gözlenmemektedir.



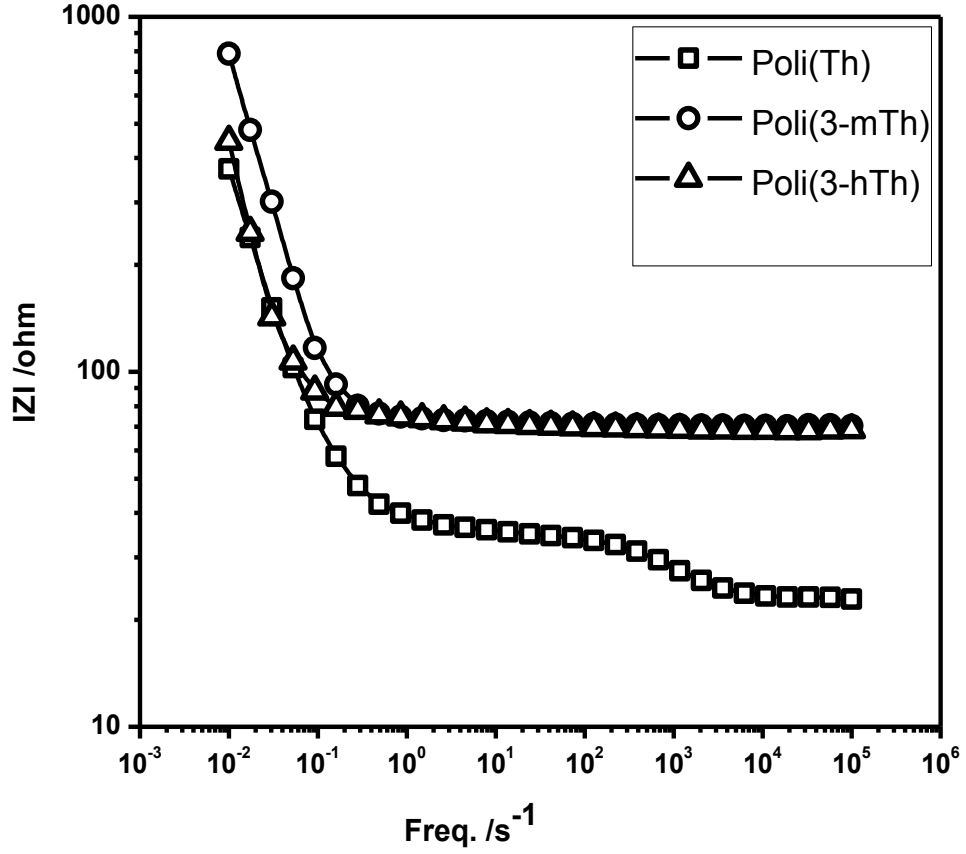
Şekil 4.11 : %0 BFEE ortamında ITOPET üzerinde elde edilen Poli(Th) ve türevlerinin NaClO₄-ACN elektrolit ortamında ölçülen Nyquist grafikleri.

Şekil 4.12 aynı koşullarda ölçülmüş Bode-faz grafiklerini vermektedir. Bu grafikteki düşük frekanstaki ilk aç değeri Nyquist grafiğindeki doğrunun eğim açısını ifade etmektedir. Buna göre en yüksek aç ile doğru veren Poli(3-mTh) dir. 100-10000 Hz frekans aralığında ise yeni bir pik ile Poli(Th) nin yarım daire vermesine işaret etmektedir. Bu sonuca göre Poli(Th) için elektrokimyasal prosesin bu frekans bölgesinde yük transfer kontrollü olduğu anlaşılmaktadır. Buna göre Poli(Th) düşük frekansta yüksek kapasitans gösterirken, belli bir frekans aralığından başlayarak direnç özelliği göstermeye başlamaktadır. Bu durum Poli(3-mTh) ve Poli(3-hTh) için geçerli değildir.



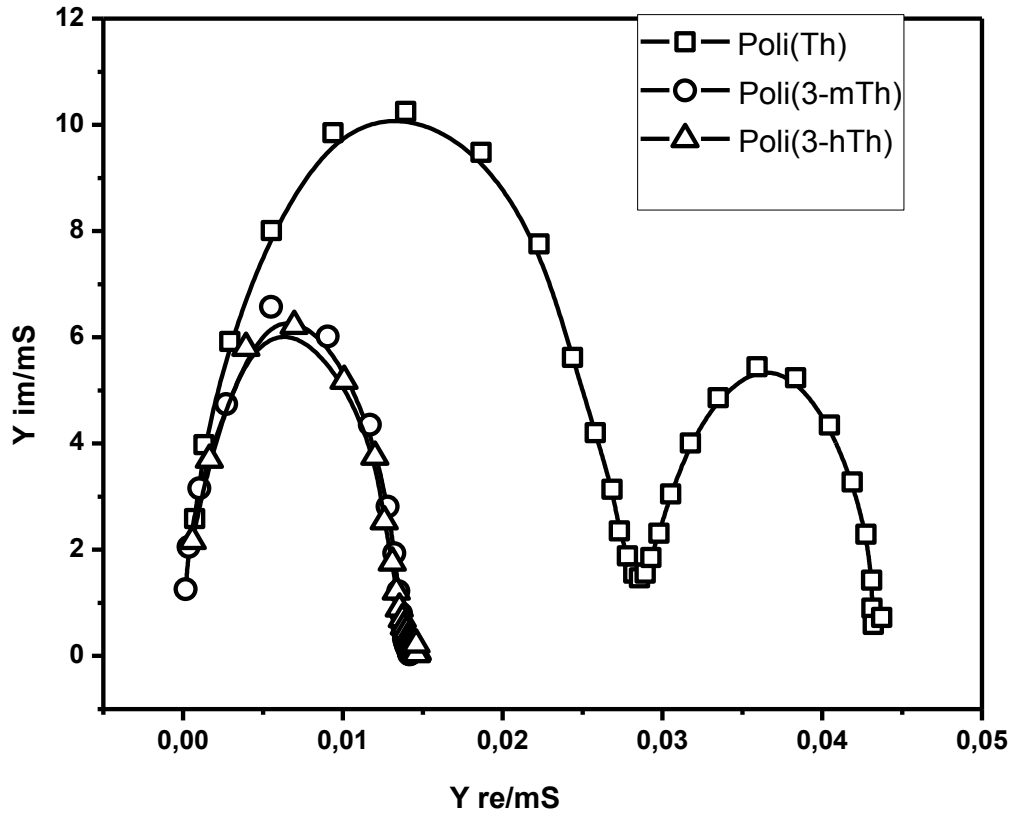
Şekil 4.12 : %0 BFEE ortamında ITOPET üzerinde elde edilen Poli(Th) ve türevlerinin NaClO₄-ACN elektrolit ortamında ölçülen Bode-faz grafiği.

İletken polimer kaplı yüzeyin elektrolite yakın olan kısmında kalınlığı polimere göre değişen bir çift tabaka oluşur ve bu tabakanın kapasitansı Şekil 4.13 de verilen Bode-magnitude grafiğinden hesaplanır. Bu grafiğin 1 Hz noktasından alınan Z değerinin tersi çift tabaka kapasitansı (C_{DL}) ile doğru orantılıdır.



Şekil 4.13: %0 BFEE ortamında ITOPET üzerinde elde edilen Poli(Th) ve türevlerinin NaClO₄-ACN elektrolit ortamında ölçülen Bode-magnitude grafikleri.

Buna göre, Poli(Th) yüksek C_{DL} değeri göstermektedir. Buna karşılık düşük empedans değerine sahiptir. Bu da bu polimerin bu koşullar altında diğerlerinden daha reaktif olduğunu göstermektedir. Şekil 4.14 aynı polimerlerin aynı ortamda ölçülmüş admitans grafiklerini göstermektedir. Bu grafikten poli(Th)'nin iki farklı pik verdiği ve iletkenliğinin diğerlerinden daha yüksek olduğu açıkça görülmektedir.



Şekil 4.14 : %0 BFEE ortamında ITOPET üzerinde elde edilen Poli(Th) ve türevlerinin NaClO₄-ACN elektrolit ortamında ölçülen admitans grafikleri.

%0 BFEE ortamında elde edilen polimerlerin empedans grafiklerinden hesaplanan ve elde edilen C_{LF} , faz açısı ve C_{DL} değerleri Çizelge 4.3 de verilmiştir.

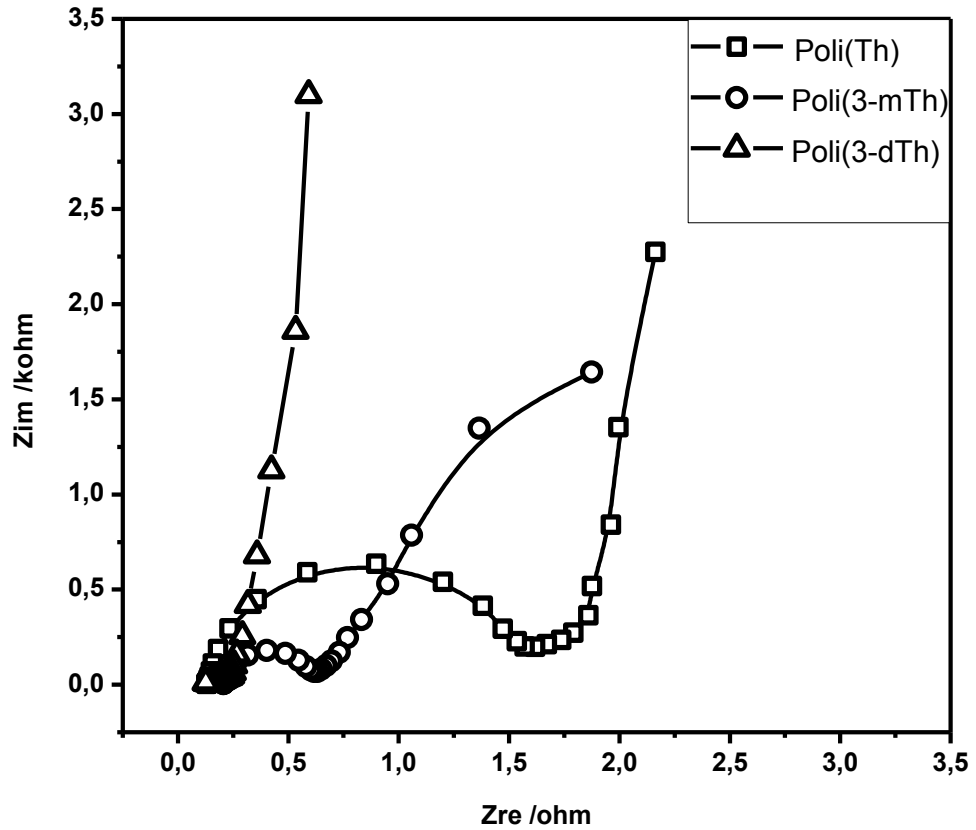
Çizelge 4.3 : %0 BFEE ortamında ITOPET üzerinde elde edilen polimerlerin 0.1 M NaClO₄-ACN ortamında elde edilen C_{LF} , faz, C_{DL} , R_s ve R_p değerleri.

Polimer	$C_{LF}/$ mF/cm^{-2}	Faz Açısı Θ /derece		$C_{DL}/mF/c$ m^2	R_s/ohm	R_p/ohm
		10mHz	10- 10 ⁴ Hz			
Poli(Th)	46	60	8.21	26	20	10
Poli(3-mTh)	21	75	0	13	70	-
Poli(3-dTh)	38	62	0	13	70	-

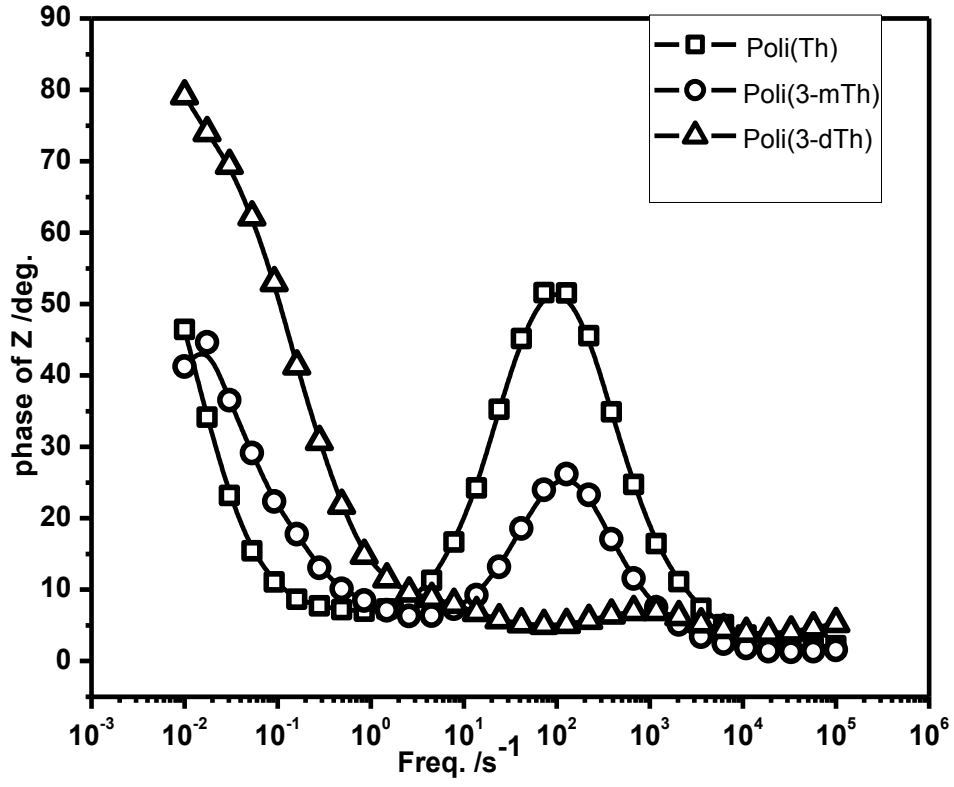
Polimerizasyon sırasında ortamda BFEE bulunması halinde sistemin empedansının nasıl etkileneceğini incelemek için, %100 BFEE ortamında elde edilen Poli (Th), Poli(3-mTh) ve Poli(3-dTh) ile kaplı çalışma elektrotları hazırlanmıştır. Bu

elektrotlar 0.1M NaClO₄-ACN den oluşan elektrolit ortamına daldırılmış ve oluşan sistemin empedansı ölçülmüştür. Şekil 4.15, 16 ve 17 bu ortamda alınan empedans grafiklerini vermektedir. % 100 BFEE ortamında Poli(3-hTh) elde edilememiştir. Bu nedenle bu polimere ait değerler verilememiştir.

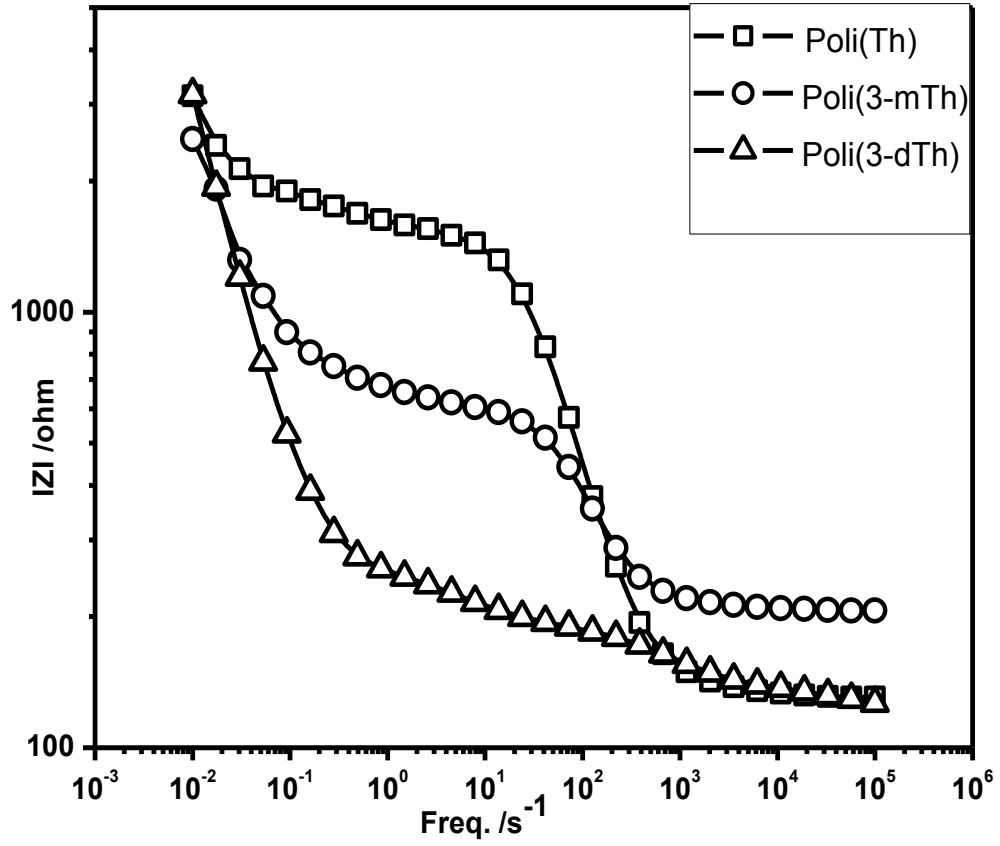
Şekil 4.15 %100 BFEE ortamında elde edilen ilgili polimer kaplı elektrotların EIS grafiklerini gösterirken, Çizelge 4.4'te bu grafiklerden elde edilen C_{LF}, C_{DL} ve Bode Faz açısı değerleri verilmiştir.



Şekil 4.15 : %100 BFEE ortamında ITOPET üzerinde elde edilen Poli(Th) ve türevlerinin NaClO₄-ACN elektrolit ortamında ölçülen Nyquist grafikleri.



Şekil 4.16 : %100 BFEE ortamında ITOPET üzerinde elde edilen Poli(Th) ve türevlerinin $\text{NaClO}_4\text{-ACN}$ elektrolit ortamında ölçülen Bode-faz grafikleri.



Şekil 4.17 : %100 BFEE ortamında ITOPET üzerinde elde edilen Poli(Th) ve türevlerinin NaClO₄-ACN elektrolit ortamında ölçülen Bode-magnitude grafikleri.

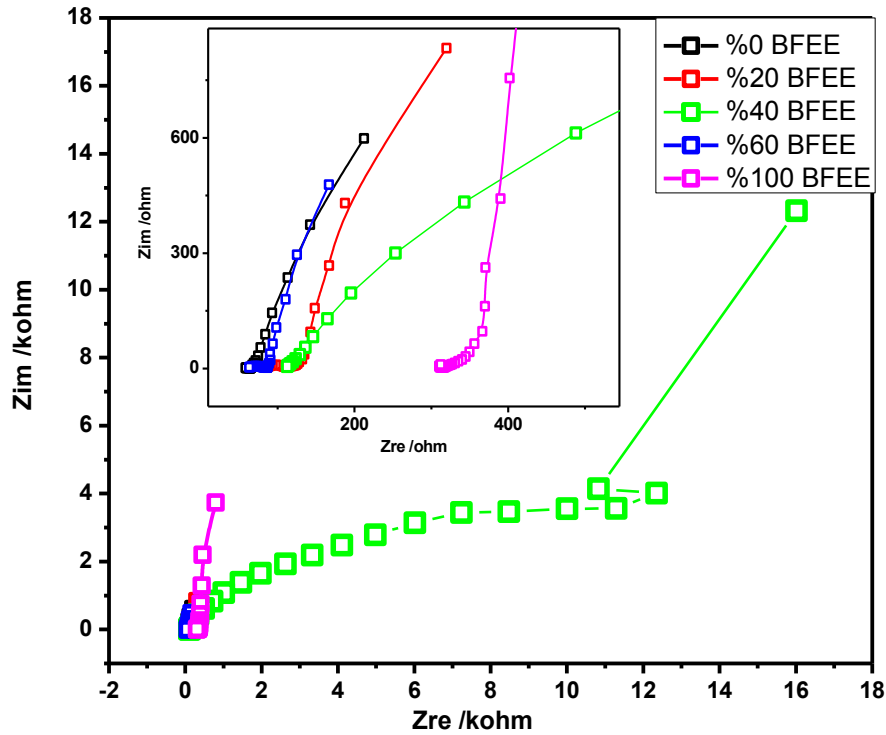
Şekil 4.15 ve Çizelge 4. 4 incelendiğinde görüldüğü gibi %100 BFEE ortamında elde edilen Poli(Th) ve Poli(3-mTh) filmlerinin kapasitans değerleri % 0 BFEE ortamında elde edilen değerlere göre daha düşüktür (Çizelge 4.3). Bunun nedeni; BFEE ortamının, polimerlerin yapısında ve konjugasyon zincirinde deformasyona sebep olması olabilir. Polarizasyon dirençleri karşılaştırıldığında ise, alkil zincir uzunluğuna bağlı olarak polarizasyon direnci düşmektedir. %0 BFEE ortamında ise bu direnç daha düşük gözlenmiştir. Bu etki ise BFEE nin yine yapıya katılması ile açıklanabilir.

Çizelge 4.4 : %100 BFEE ortamında ITOPET üzerinde elde edilen polimerlerin 0.1M NaClO₄-CAN ortamında elde edilen C_{LF}, faz, C_{DL}, R_s ve R_p değerleri.

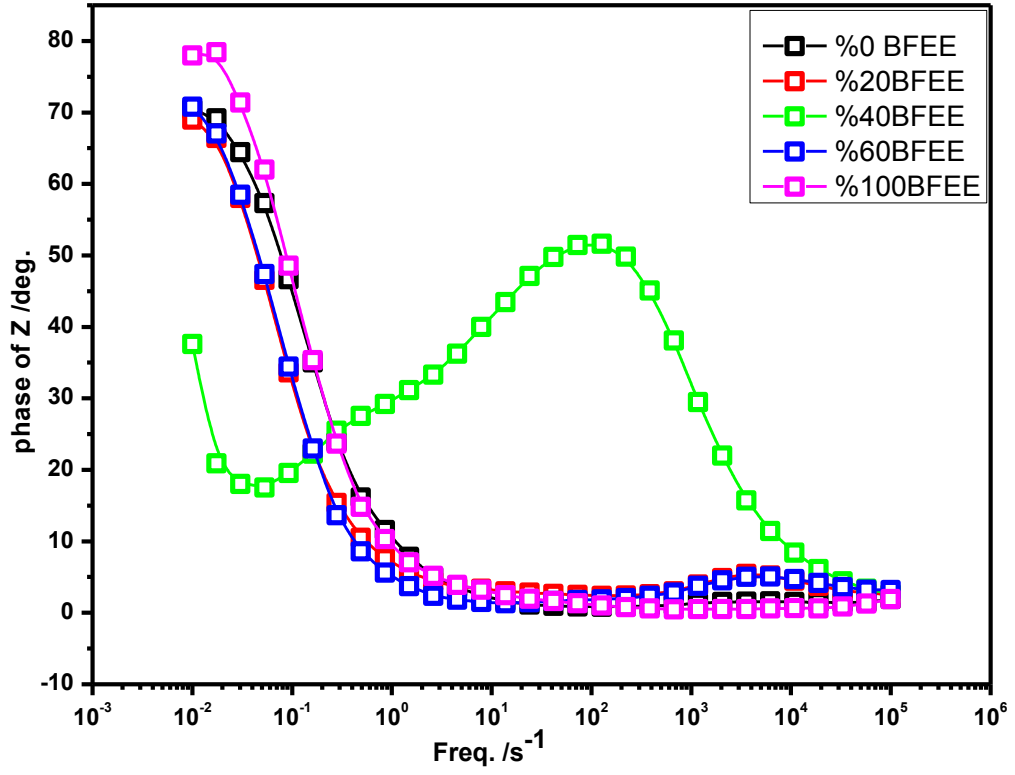
Polimer	C _{LF} / mF/cm ⁻²	Faz Açısı Θ/derece		C _{DL} / mF/cm ²	R _s /kohm	R _p /kohm
		10mHz	10- 10 ³ Hz			
Poli(Th)	7.4	46	55	0.6	0.1	1
Poli(3-mTh)	10.0	44	23	1.4	0.1	0.5
Poli(3-dTh)	5.3	79	8	4.0	0.1	-

4.2.2 Farklı oranlarda BFEE içeren ortamlarda elde edilen Poli(Th) filmlerin EIS ölçümleri

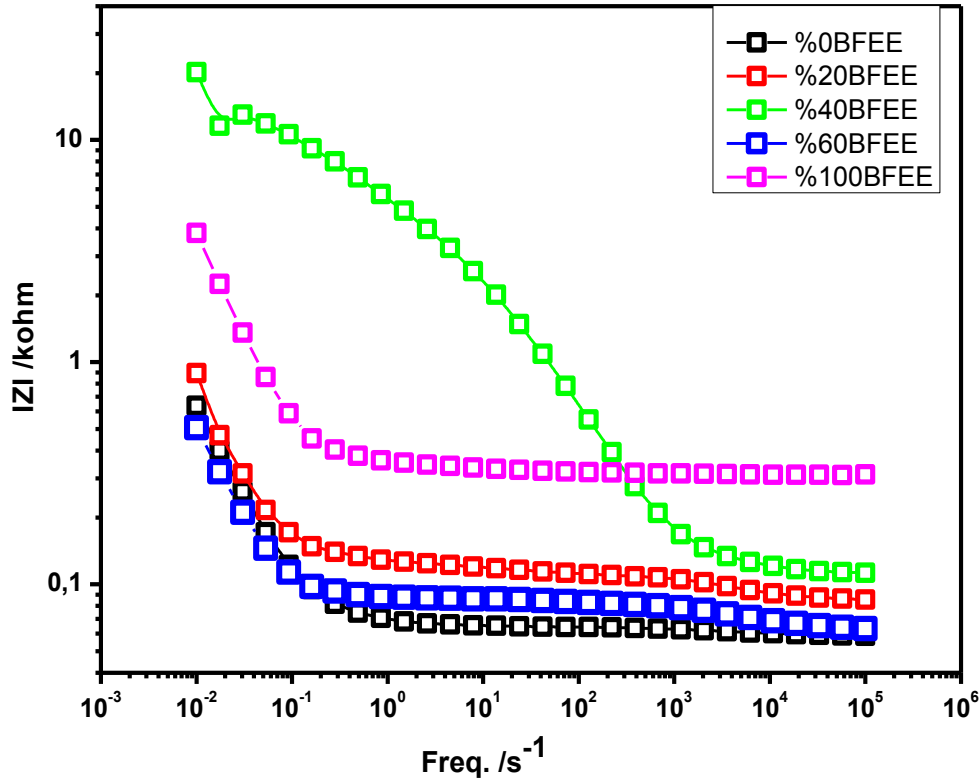
Polimerizasyon ortamında BFEE bulunması halinde elde edilen polimerlerin empedansının nasıl etkileneceğini incelemek için, farklı oranlarında BFEE (%0, 20, 40, 80 ve 100) içeren ACN ortamında yapılan elektro polimerizasyon ile elde edilen Poli(Th) kaplı ITOPET elektrotların 0.1M NaClO₄-ACN ortamına daldırılarak oluşturulan sistemin empedans ölçümleri alınmıştır. Elde edilen grafikler Şekil 4.18, 19 ve 20 de verilmektedir.



Şekil 4.18 : Farklı BFEE-ACN ortamında ITOPET üzerinde elde edilen Poli(Th) filmlerin 0.1 M NaClO₄-ACN elektrolit ortamında ölçülen Nyquist grafikleri



Şekil 4.19 : Farklı BFEE-ACN ortamında ITOPET üzerinde elde edilen Poli(Th) filmlerin 0.1M NaClO_4 -ACN elektrolit ortamında ölçülen Bode-faz grafikleri.



Şekil 4.20 : Farklı BFEE-ACN ortamında ITOPET üzerinde elde edilen Poli(Th) filmlerin 0.1 M NaClO₄-ACN elektrolit ortamında ölçülen Bode-magnitude grafikleri.

Bu grafikten elde edilen C_{LF} , C_{DL} ve faz değerleri ise Tablo 5 de verilmiştir.

Çizelge 4.5 : Farklı oranlarda BFEE içeren ACN ortamında ITOPET üzerinde elde edilen Poli(Th)in 0.1 M NaClO₄-ACN ortamında elde edilen CLF, faz ve CDL değerleri.

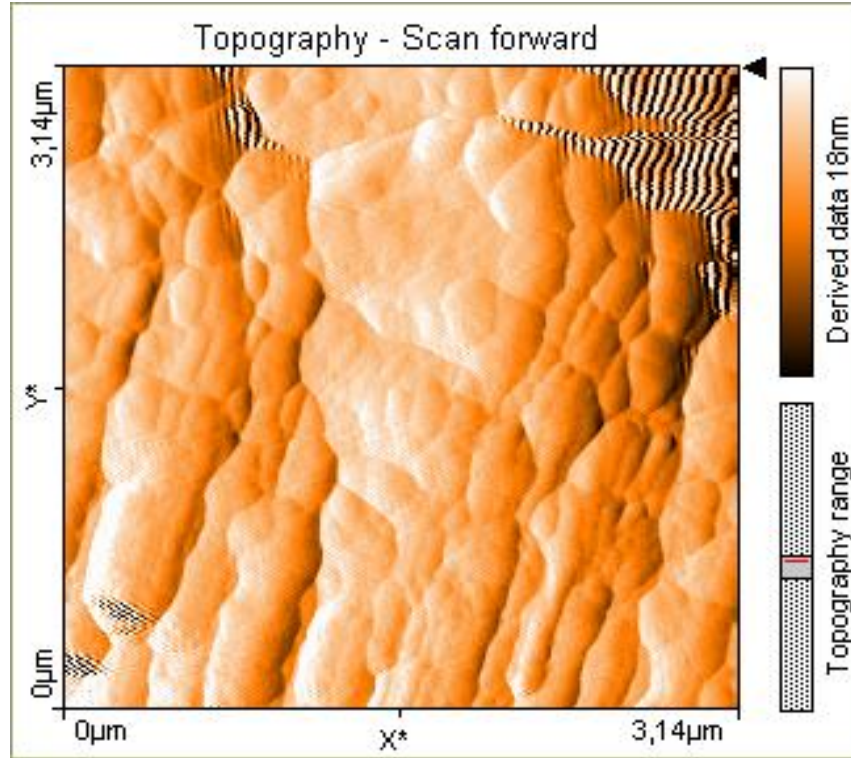
BFEE oranı	$C_{LF}/mFcm^{-2}$	Faz açısı /derece	$C_{DL}*1000 /mFcm^{-2}$
0	27.3	69.0	14,8
20	20.1	68.5	7.7
40	1.1	37.0	0,2
80	34.7	71.0	11.4
100	4.5	78.0	2.9

Buna göre, BFEE oranı ile C_{LF} ve C_{DL} kapasitansları benzer davranış sergilemekle birlikte Poli(Th) kaplı ITOPET elektrot için en düşük değerler C_{DL} ve faz açısı koşulunun %40 BFEE de elde edildiği gözlenmiştir.

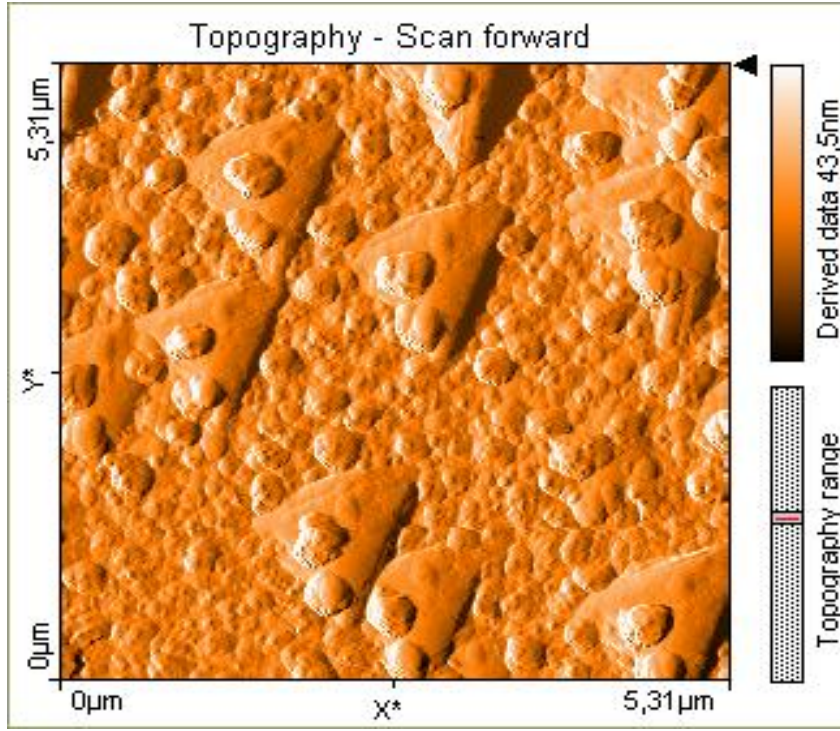
Empedans dopant anyonun yüzeyde bulunan gözeneklere doğru hareketinden etkilendiği için elde edilen polimer yüzeyin pürüzlülüğü ve gözenekli yapısı ile yakından ilişkilidir [46]. Çünkü bu anyonların yüzeye hareketliliği ile kapasitiflik veya direnç özellikleri açıklanabilmektedir. Böylece, elde edilen sonuçlardaki bu değişimin nedeni morfolojideki değişkenlik olabilir.

Empedans ölçümlerinden elde edilen sonuçların polimerin morfolojisine nasıl bağlı olduğunu görebilmek amacıyla polimerik filmlerin AFM görüntüleri elde edilmiştir. Şekil 4.21, 22, 23 ve 24 de farklı (%0, %40, %80 ve %100) BFEE ortamlarında elde edilmiş Poli(Th) filmlerin AFM görüntüleri verilmiştir.

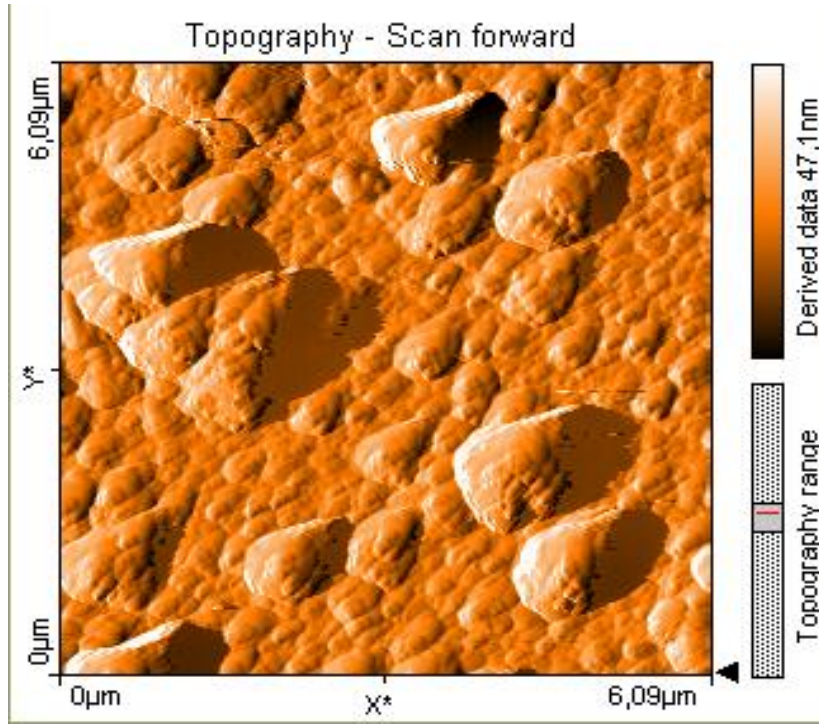
Farklı BFEE ortamı kullanılarak elde edilen polimerik ince filmlerin yüzey morfolojileri incelendiğinde % 40 lık BFEE ortamındaki empedasın değerlerindeki sapma açıklanabilmektedir. % 40 BFEE ortamında elde edilen polimerik ince filmlerin yüzey morfolojisi oldukça kompakt sıkı bir yapı göstermektedir (Şekil 4.14). Sıkı ve gözeneksiz yapının polimerik filmin çözelti ile etkileşimini azaltacağından kapasitans değerleri de diğer ortamlarda elde edilen değerlere göre daha düşük olmaktadır (Çizelge 4.5)



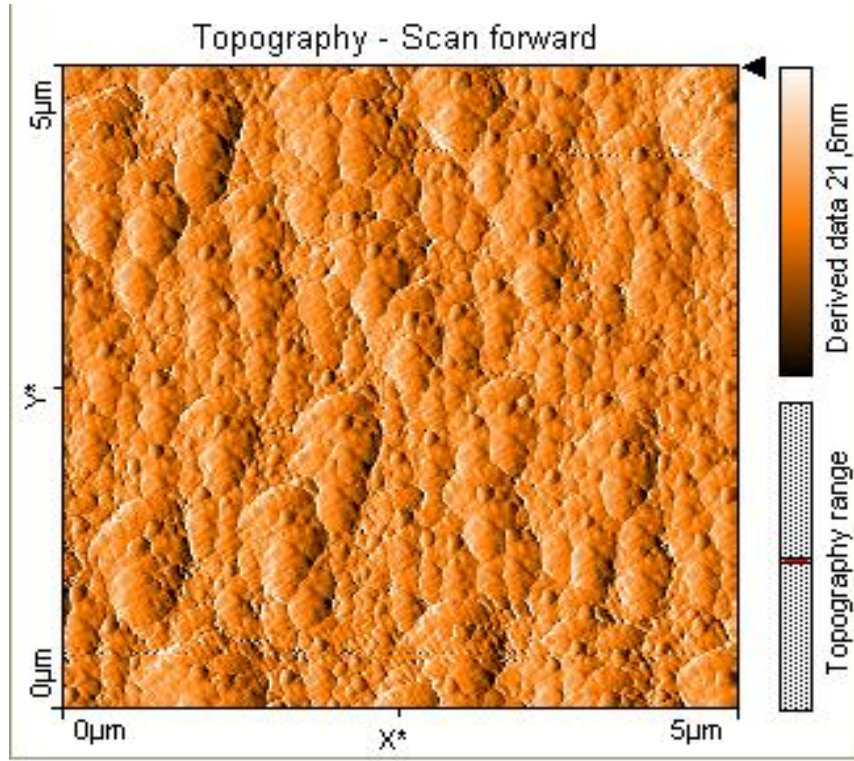
Şekil 4.21 : %0 BFEE ortamlarında elde edilen Poli(Th) ince filmlerin AFM görüntüleri.



Şekil 4.22 : %40 BFEE ortamlarında elde edilen Poli(Th) ince filmlerin AFM görüntüleri.



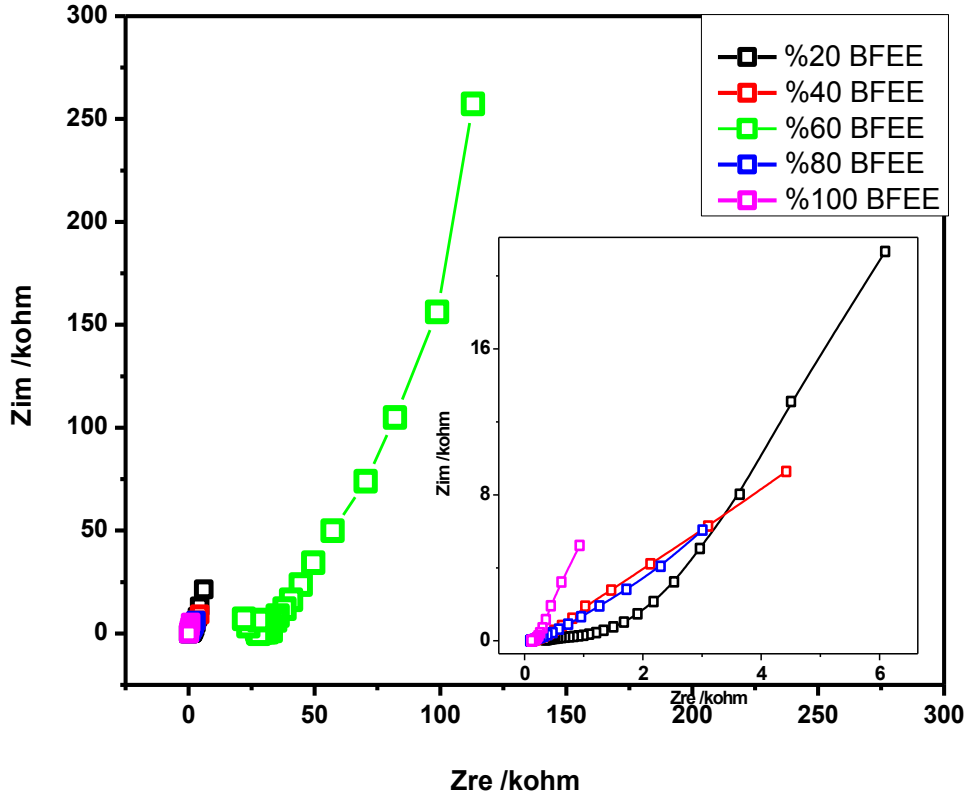
Şekil 4.23 : %80 BFEE ortamlarında elde edilen Poli(Th) ince filmlerin AFM görüntüleri.



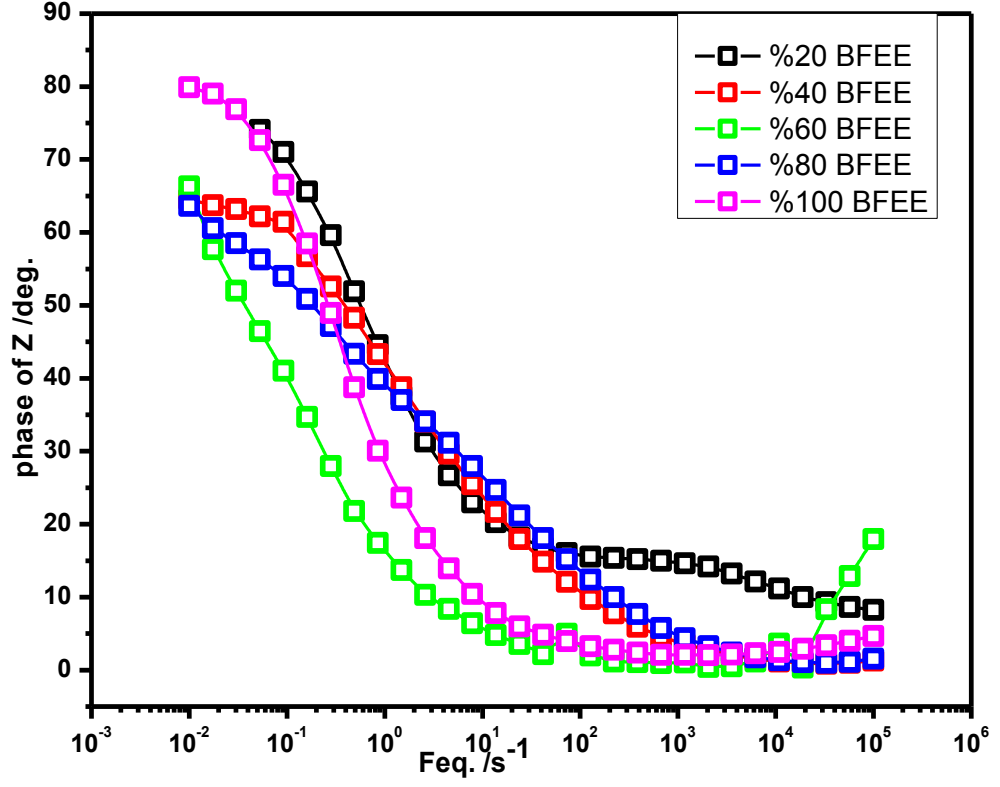
Şekil 4.24 : %100 BFEE ortamlarında elde edilen Poli(Th) ince filmlerin AFM görüntüleri.

4.2.3 Farklı oranlarda BFEE içeren ortamlarda elde edilen Poli(3-dTh) filmlerin EIS ölçümleri

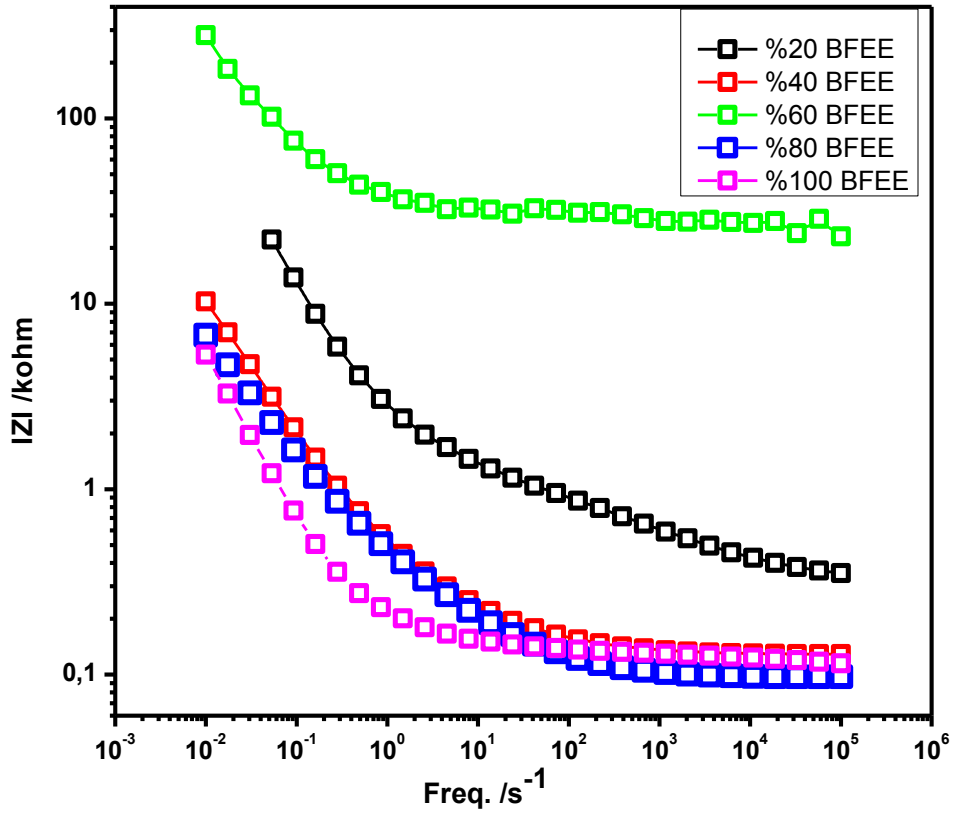
Poli(Th)'e benzer şekilde farklı BFEE ortamlarında poli(3-dTh) ile kaplı ITOPET elektrodunun 0.1M NaClO₄-ACN ortamına daldırılarak oluşturulan sistemin de empedans ölçümleri gerçekleştirilmiş ve elde edilen grafikler Şekil 4.25, 26, 27 ve 28 de verilmiştir.



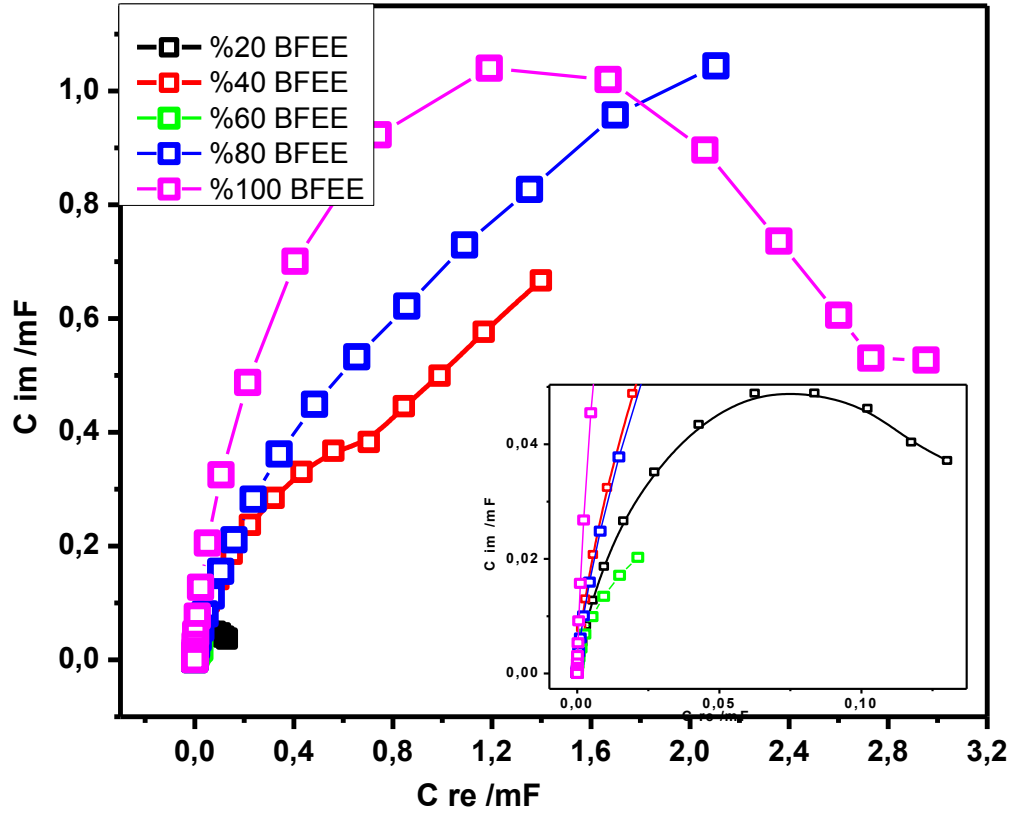
Şekil 4.25 : Farklı BFEE-ACN ortamında 4 döngü uygulanarak potansiyodinamik yöntemle ITOPET üzerinde elde edilen Poli(3-dTh) filmlerin 0.1 M NaClO₄-ACN elektrolit ortamında ölçülen Nyquist grafikleri.



Şekil 4.26 : Farklı BFEE-ACN ortamında 4 döngü uygulanarak potansiyodinamik yöntemle ITOPET üzerinde elde edilen Poli(3-dTh) filmlerin 0.1 M NaClO₄-ACN elektrolit ortamında ölçülen Bode-faz grafikleri.



Şekil 4.27 : Farklı BFEE-ACN ortamında 4 döngü uygulanarak potansiyodinamik yöntemle ITOPET üzerinde elde edilen Poli(3-dTh) filmlerin 0.1 M NaClO₄-ACN elektrolit ortamında ölçülen Bode-magnitude grafikleri.



Şekil 4.28 : Farklı BFEE-ACN ortamında 4 döngü uygulanarak potansiyodinamik yöntemle ITOPET üzerinde elde edilen Poli(3-dTh) filmlerin 0.1 M NaClO₄-ACN elektrolit ortamında ölçülen Kapasitans grafikleri.

Şekilden de görüleceği gibi BFEE oranı arttıkça aynı frekanstaki (10 mHz) Z_{im} değerleri sırasıyla %20, 40, 60, 80 ve 100 BFEE oranları için 22 kohm, 9 kohm, 257 kohm, 6 kohm, 5 kohm; faz açısı 75°, 64°, 65°, 62° ve 79°; IZI değerleri ise 2.9 kohm, 0.53 kohm, 40.5 kohm, 0.5kohm ve 0.2kohm olarak elde edilmiştir. Bu grafiklerden hesaplanan empedans parametreleri ise Çizelge 4.6’da verilmiştir.

Çizelge 4.6 : Farklı oranlarda BFEE içeren ACN ortamında ITOPET üzerinde elde edilen Poli(3-dTh)in 0.1M NaClO₄-ACN ortamında elde edilen C_{LF}, faz, C_{DL}, R_s ve R_p değerleri.

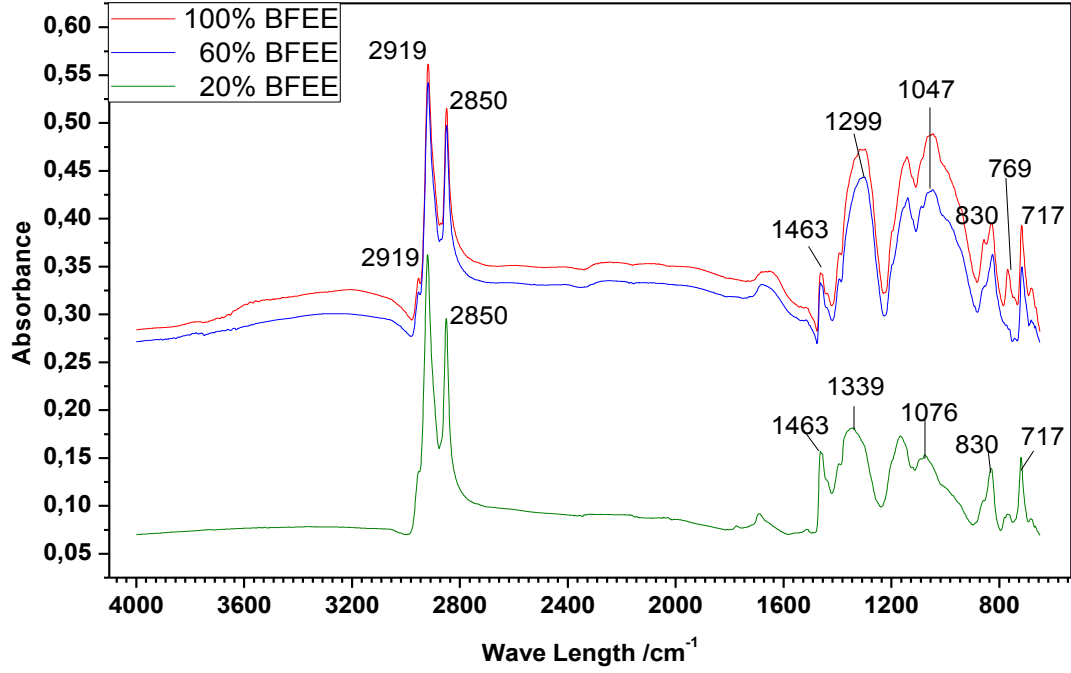
BFEE oranı	C _{LF} /mFcm ⁻²	Faz açısı/der.	C _{dl} *1000 /mFcm ⁻²	R _s /kohm	R _p /kohm
20	0.8	75.0	0.4	0.3	-
40	1.8	64.0	1.9	0.1	-
60	0.1	65.0	0.1	20.5	-
80	2.7	62.0	2.1	0.1	-
100	3.3	79.0	4.7	0.1	-

Buna göre, %60 lık BFEE koşullarında elde edilen Poli(3-dTh) filminin direnç (Z_{im} ve IZI) değerleri çok yüksek iken kapasitans ve admitans değerleri diğer koşullarda elde edilen filmlere göre düşüktür (Şekil 4.25-28 ve Çizelge 4.6).

4.3 BFEE nin Elektriksel, Yapısal, ve Morfolojik Özelliklere Etkisi

BFEE'nin polimerin özelliklerini nasıl etkilediğini ve yapıya katılıp katılmadığını anlayabilmek üzere farklı oranlarda BFEE içeren ortamlarda elde edilen polimerlerin ATR-FTIR spektrumları, empedans ve AFM ölçümlerinden elde edilen parametrelerle karşılaştırmalı olarak incelenmiş ve ilişkilendirilmiştir.

Farklı BFEE oranlarında (%20, 60 ve 100) elde edilen Poli(3-dTh)nin FTIR-ATR spektrumları Şekil 4.29 da, karakteristik pikler ise Çizelge 4.7 de verilmiştir.



Şekil 4.29 : Farklı BFEE oranlarında elde edilen Poli(3-dTh) nin IR spektrumu.

Farklı BFEE ortamında elde edilen Poli (3-dTh) nin spektrumunda gözlenen pikler 1420 ve 1460 cm^{-1} de (C=C bağı gerilme) [96] ve 830-890 cm^{-1} de (C-S bağı gerilme) poli(3-dTh) için karakteristik piklerdir. 1000 ve 1200 cm^{-1} de eter e ait C-O-C gerilme pikini verirken [96-100]; 1040-1080 cm^{-1} de gözlenen geniş pik ise polimer yapısına girmiş dopant anyondan kaynaklanmaktadır. Ayrıca, %100 BFEE için 769 cm^{-1} deki keskin pik B-F gerilmeye ait olabilmektedir.

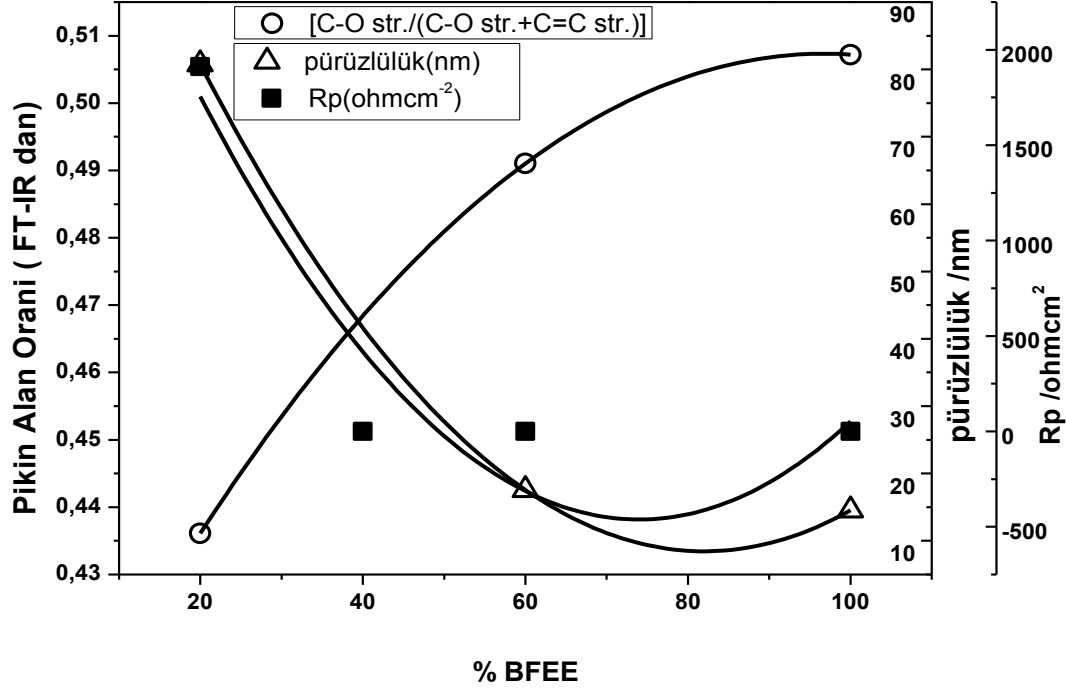
Çizelge 4.7 : Poli(3-dTh) nin FTIR-ATR analizinden elde edilen karakteristik pikler ve ait olduğu titreşim türü.

Dalga sayısı (cm^{-1})	Ait olduğu titreşim
1420-1460	C=C bağı gerilme [98]
1000-1200	C-O-C gerilme [98, 102]
1040-1080	Dopant anyon [47]
830-890	C-S bağı gerilme [99]

Şekil 4.29 da görüldüğü gibi, C-O-C' e ait olan piklerin şiddetleri BFEE oranı arttıkça artmaktadır ve bu sonuç Şekil 4.30 de verilmektedir.

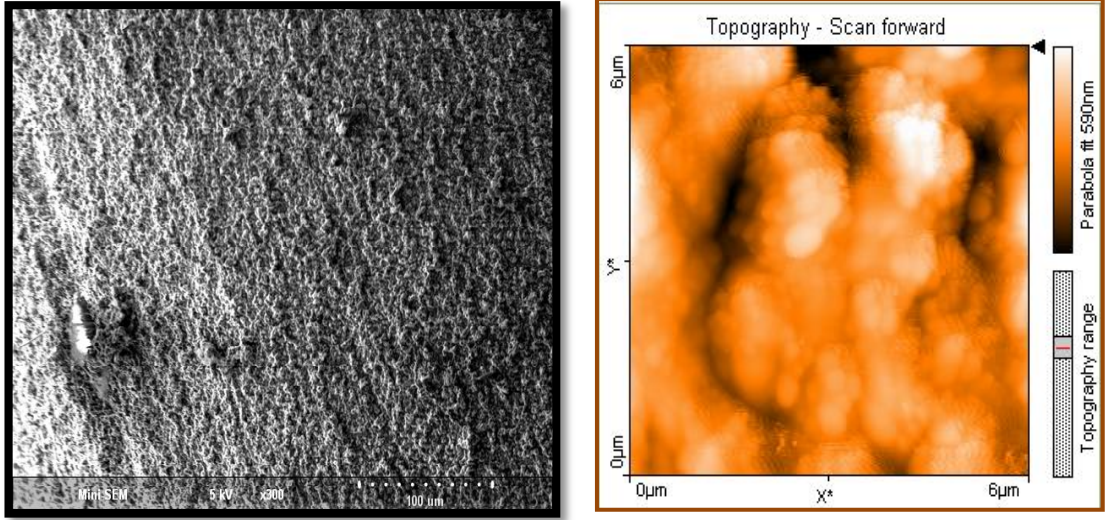
FTIR spektrumlarındaki eter den kaynaklanan C-O-C ve konjugasyondan kaynaklanan C=C pik oranları BFEE'nin polimerin yapıya girişiyle ilişkili

olduğundan ve aynı zamanda BFEE yapıya girdikçe polimerin porositesi değiştiğinden bu iki değer değişen BFEE miktarına karşı grafiğe geçirilmiştir (Şekil 4.30).

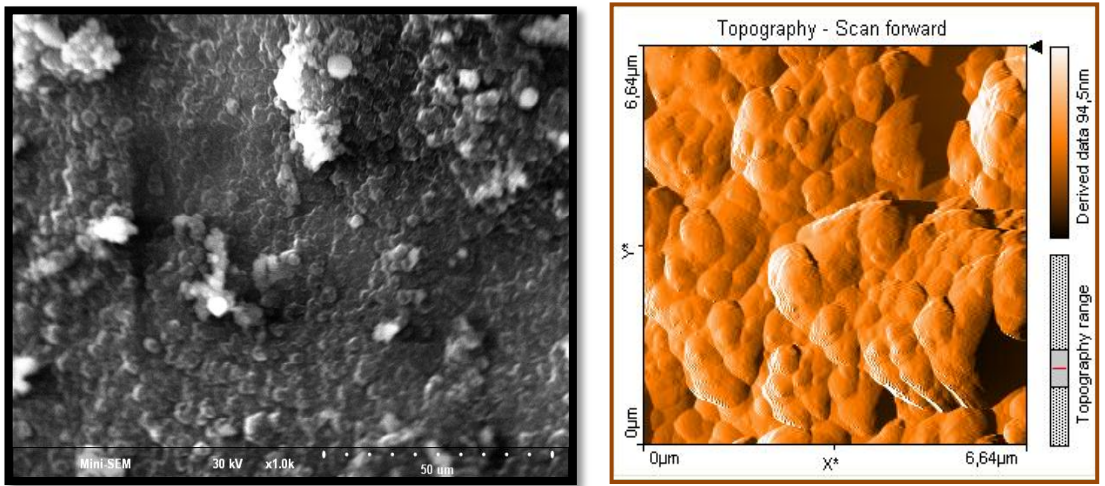


Şekil 4.30 : BFEE oranının elde edilen polimerin yüzey pürüzlülüğüne, FTIR-ATR pik oranına ve R_p değerine etkisi. [Poli(3-dTh)].

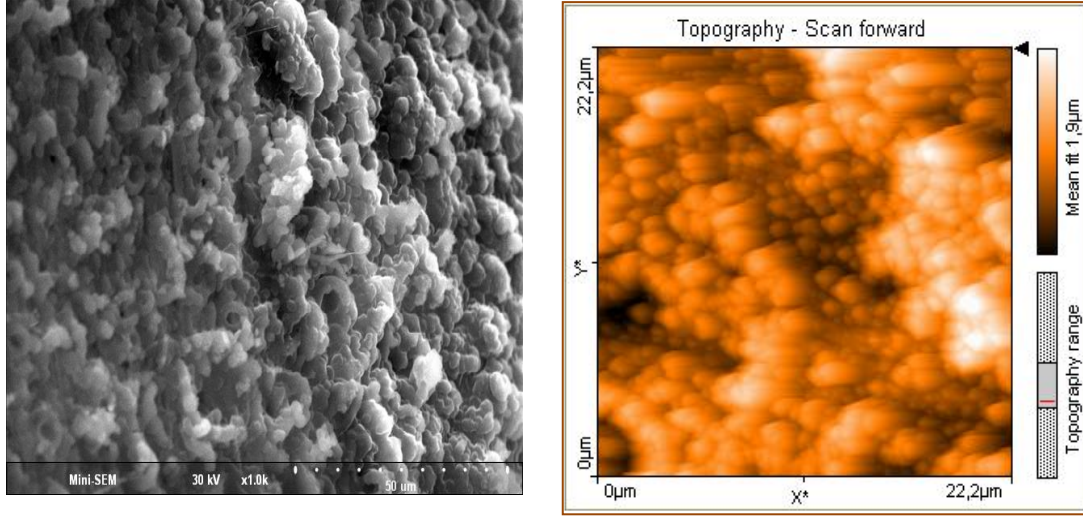
Benzer şekilde farklı BFEE oranlarında elde edilen Poli(3-dTh) nin SEM ve AFM ölçümleri gerçekleştirilmiş (Şekil 4.31-33) ve bu ölçümlerden elde edilen pürüzlülük ve gözenek direnci değerleri FTIR spektrumlarından elde edilen pik oranları ile ilişkilendirilmiştir. Bu ilişki Şekil 4.30 da verilmektedir. BFEE oranı arttıkça C-O-C ve C=C pik alanlarının birbirine oranının da arttığı pürüzlülük(roughness) ve gözenek direncinin ise azaldığı görülmektedir. Buna göre, BFEE oranı arttıkça yüzey pürüzlülüğü düşerken; R_p değeri de paralel olarak düşmektedir. Buna sebep BFEE nin yapıya girmesi ile yüzey özelliklerinin değişmesi olabilir. FTIR-ATR spektrumundan alınan ilgili pik oranlarının artışı bu görüşü destekler niteliktedir.



Şekil 4.31 : %20 BFEE ortamında ITOPET üzerinde elde edilmiş Poli(3-dTh) nin SEM ve AFM görüntüleri.



Şekil 4.32 : %60 BFEE ortamında ITOPET üzerinde elde edilmiş Poli(3-dTh) nin SEM ve AFM görüntüleri.

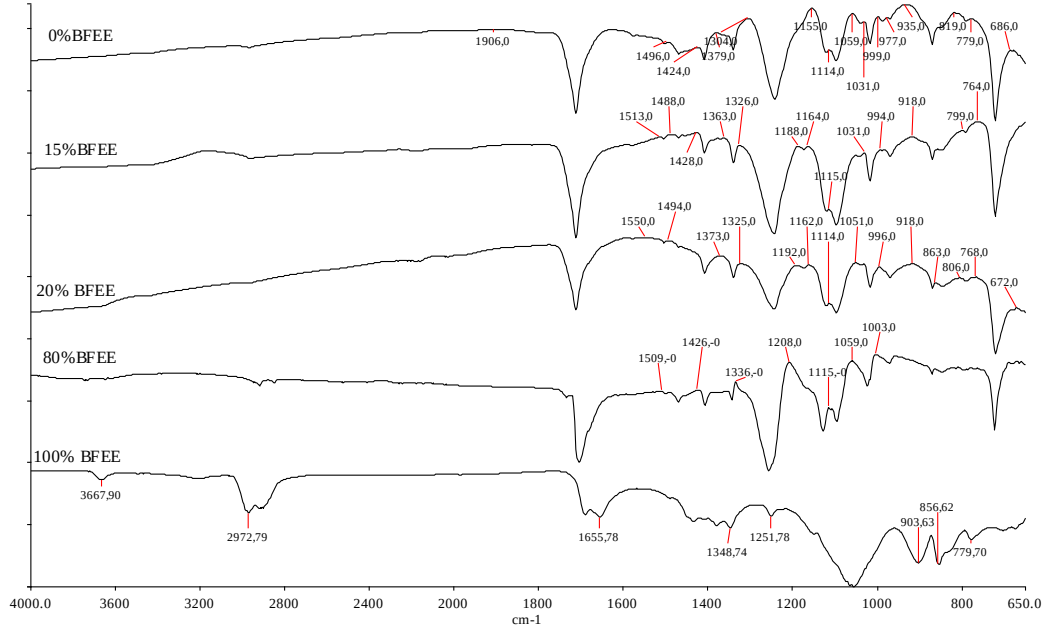


Şekil 4.33 : %100 BFEE ortamında ITOPET üzerinde elde edilmiş Poli(3-dTh) nin SEM ve AFM görüntüleri.

SEM görüntüleri incelendiğinde, % 20 BFEE deki nispeten gözenekli yapıya sahip olduğu görülmektedir. Bu yapı % 60 BFEE de daha istifli bir yapıya dönüştüğünden %60 BFEE de elde edilen düşük kapasitans değerini de açıklamaktadır.

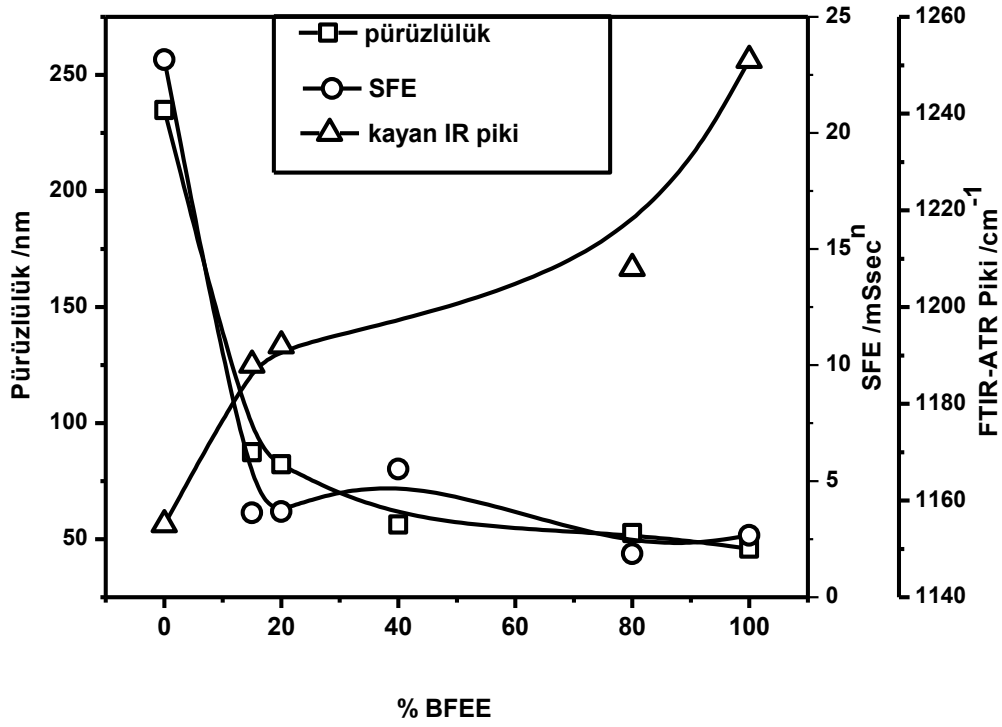
Polimerdeki alkil grubunun etkisini görebilmek amacıyla benzer karşılaştırmalar Poli(3-mTh) için de gerçekleştirilmiştir.

Şekil 4.34 farklı BFEE ortamında elde edilen Poli(3-mTh)nin FTIR-ATR spektrumunu karşılaştırmalı olarak göstermektedir. Elektrolit anyonunun etkisinden dolayı ortaya çıkan $1200-1400\text{ cm}^{-1}$ deki piklerde BFEE oranının artışıyla kayma gözlenmektedir.



Şekil 4.34 : Farklı BFEE oranlarında elde edilen Poli(3-mTh) nin FTIR-ATR spektrumu.

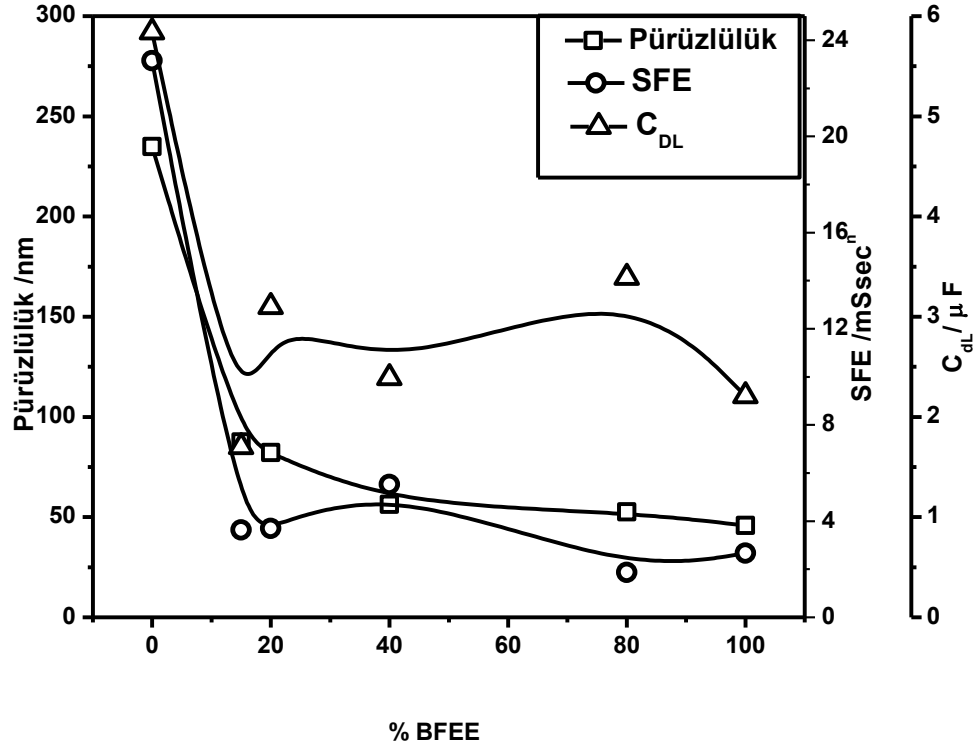
BFEE polimerin yüzey pürüzlülüğünü empedans parametrelerini ve yapısını etkilemektedir. Bu nedenle FTIR spektrumlarında %0 BFEE ortamında dopant anyonun yapıyla etkileşiminden kaynaklanan 1154 cm^{-1} de gözlenen karakteristik pik, %100 BFEE ortamında 1251 cm^{-1} e kaymıştır. Şekil 4.35, FTIR-ATR deki bu kaymayı, AFM spektrumlarından elde edilen pürüzlülük, Elektrolit/poli(3-mTh)/ITOPET sisteminin devre modellemesinden elde edilen yüzey heterojenliğini de simgeleyen SFE değeri ile birlikte BFEE oranıyla değişimini göstermektedir.



Şekil 4.35 : BFEE oranının elde edilen polimerin yüzey pürüzlülüğüne, FTIR-ATR pikinin dalga sayısına ve SFE değerine etkisi. [Poli(3-mTh)].

Buna göre, BFEE oranı arttıkça SFE ve pürüzlülük değeri düşerken FTIR-ATR piki daha büyük dalga sayılarına kaymaktadır.

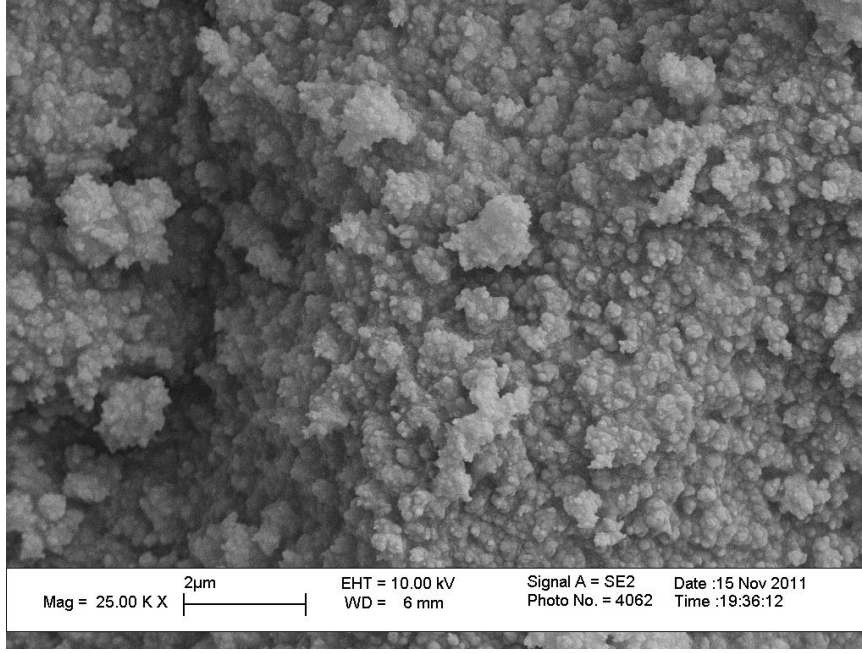
Benzer şekilde BFEE oranındaki değişimle pürüzlülük ve kapasitans değeri ile değişimi Şekil 4.36 de de gösterilmiştir.



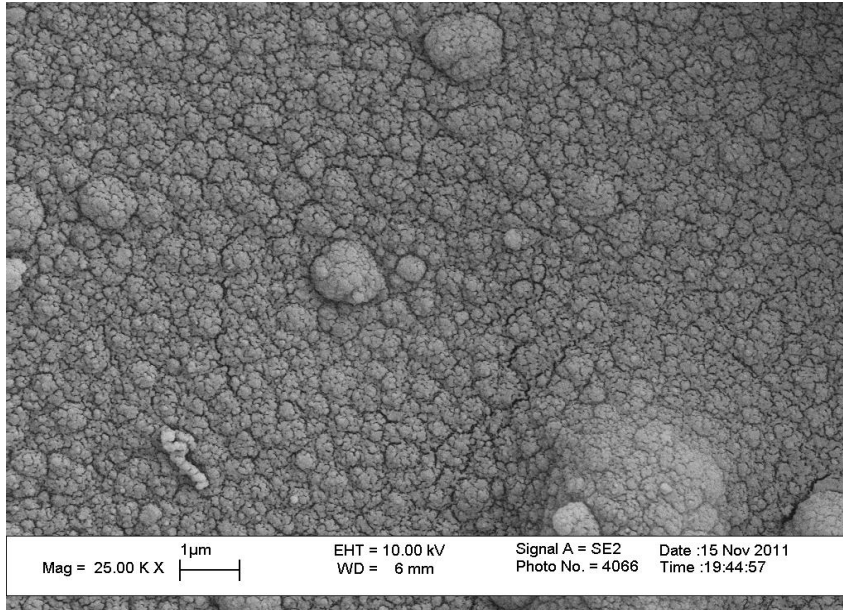
Şekil 4.36 : BFEE oranı ile SFE ve C_{DL} parametrelerinin ilişkilendirilmesi.[Poli(3-mTh)].

Şekilden görülebileceği gibi BFEE oranı arttıkça pürüzlülük, SFE ve dolayısıyla C_{DL} değerinde düşüş gözlenmektedir. Bu sonuçlar BFEE'nin oluşan polimer filmin yapısı üzerinde etkili olduğu ve yapıya girdikçe daha sık istiflenmiş, daha az gözenekli yapılar oluştuğu anlaşılmaktadır.

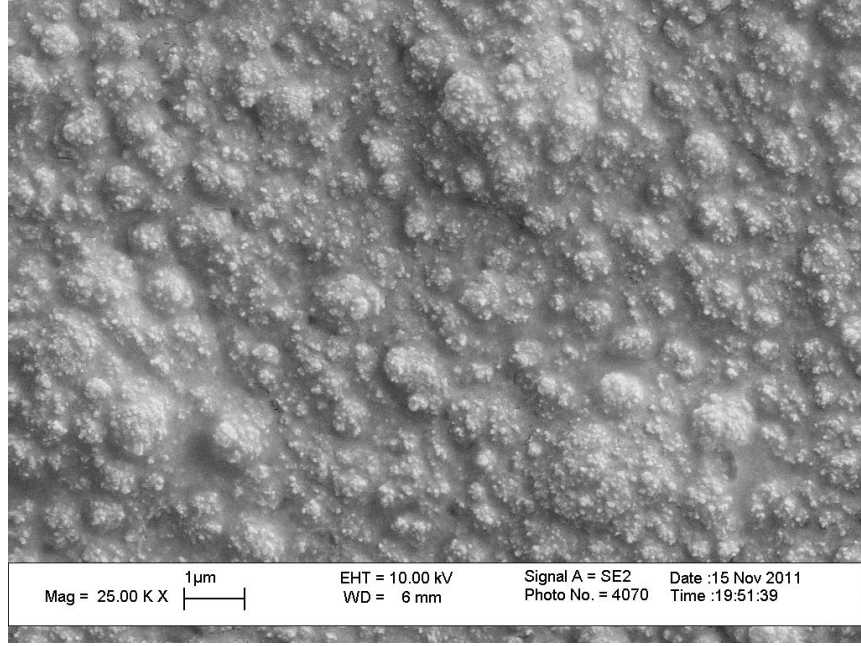
Bu sonucu desteklemek üzere farklı BFEE ortamında elde edilen Poli(3-mTh) ye ait SEM görüntüleri Şekil 4.37-40 de verilmiştir. BFEE siz ortamda elektrot yüzeyinde daha kırılğan yapıda [Poli(3-mTh)] elde edilmektedir ve görüntüsü karnabahar şeklindedir.



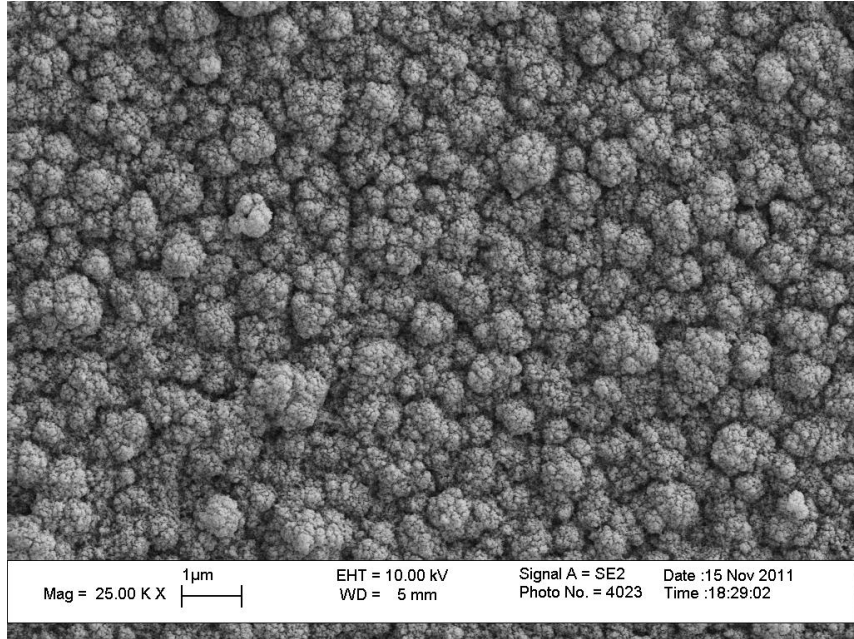
Şekil 4.37 : %0 BFEE ortamında ITOPET üzerinde elde edilen Poli(3-mTh) nin SEM görüntüleri.



Şekil 4.38 : %20 BFEE ortamında ITOPET üzerinde elde edilen Poli(3-mTh) nin SEM görüntüleri.



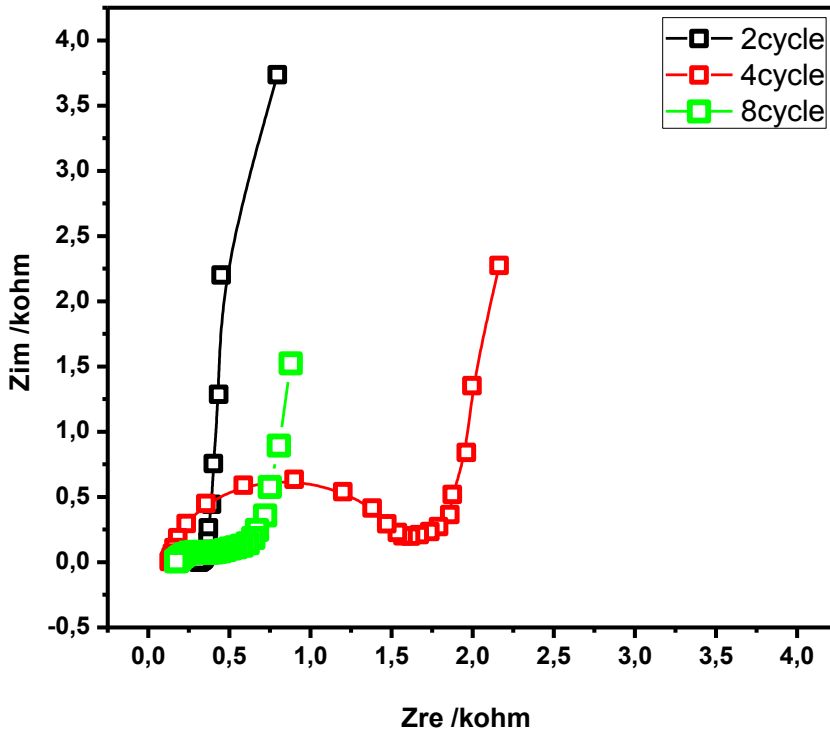
Şekil 4.39 : %80 BFEE ortamında ITOPET üzerinde elde edilen Poli(3-mTh) nin SEM görüntüleri.



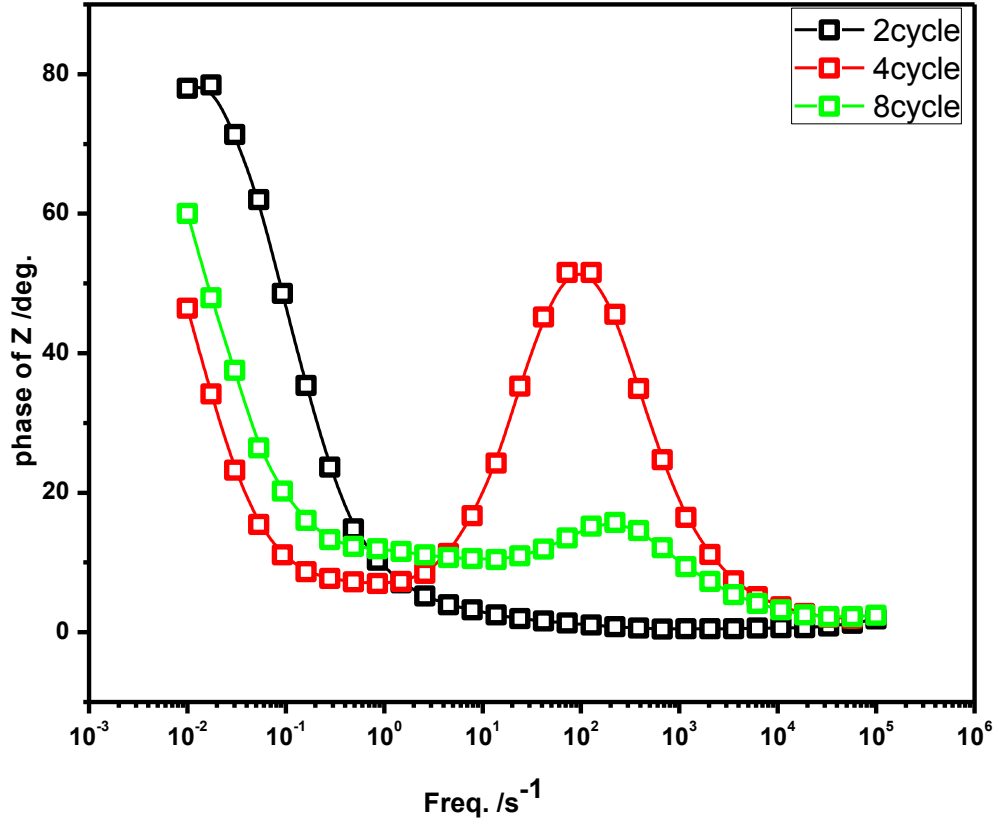
Şekil 4.40 : %100 BFEE ortamında ITOPET üzerinde elde edilen Poli(3-mTh) nin SEM görüntüleri.

4.4 BFEE Ortamında Elde Edilen Polimerin Empedans Parametrelerine Döngü Sayısının Etkisi

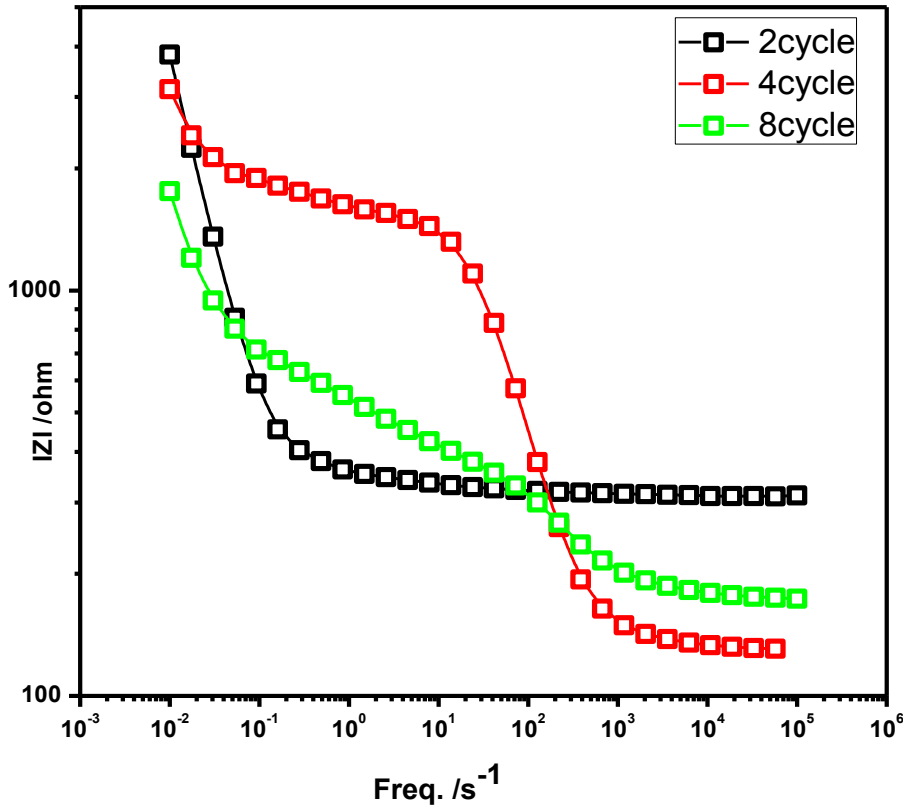
Polimerle modifiye edilen elektrotun empedans parametrelerine döngü sayısının dolayısıyla polimer kalınlığının etkisini görmek için, %100 BFEE ortamında farklı döngü sayılarında (2, 4, 8) elde edilen Poli(Th) ile kaplı ITOPET elektrotların empedans ölçümleri 0.1M NaClO₄-ACN ortamında gerçekleştirilmiş ve elde edilen empedans grafikleri Şekil 4.41-43 de verilmiştir.



Şekil 4.41 : %100 BFEE ortamında değişik döngü sayılarında ITOPET üzerinde elde edilen Poli(Th) nin 0.1M NaClO₄-ACN ortamında elde edilen Nyquist grafikleri



Şekil 4.42 : %100 BFEE ortamında değişik döngü sayılarında ITOPET üzerinde elde edilen Poli(Th) nin 0.1M NaClO₄-ACN ortamında elde edilen Bode-faz grafikleri.



Şekil 4.43 : %100 BFEE ortamında değişik döngü sayılarında ITOPET üzerinde elde edilen Poli(Th) nin 0.1M NaClO₄-ACN ortamında elde edilen Bode-magnitude grafikleri.

Bu grafiklerden faz açıları, çözelti direnci (R_s), polarizasyon direnci (R_p), düşük frekans kapasitansı (C_{LF}) ve çift tabaka kapasitans değerleri (C_{DL}) elde edilmiş ve Çizelge 4.8 de özetlenmiştir.

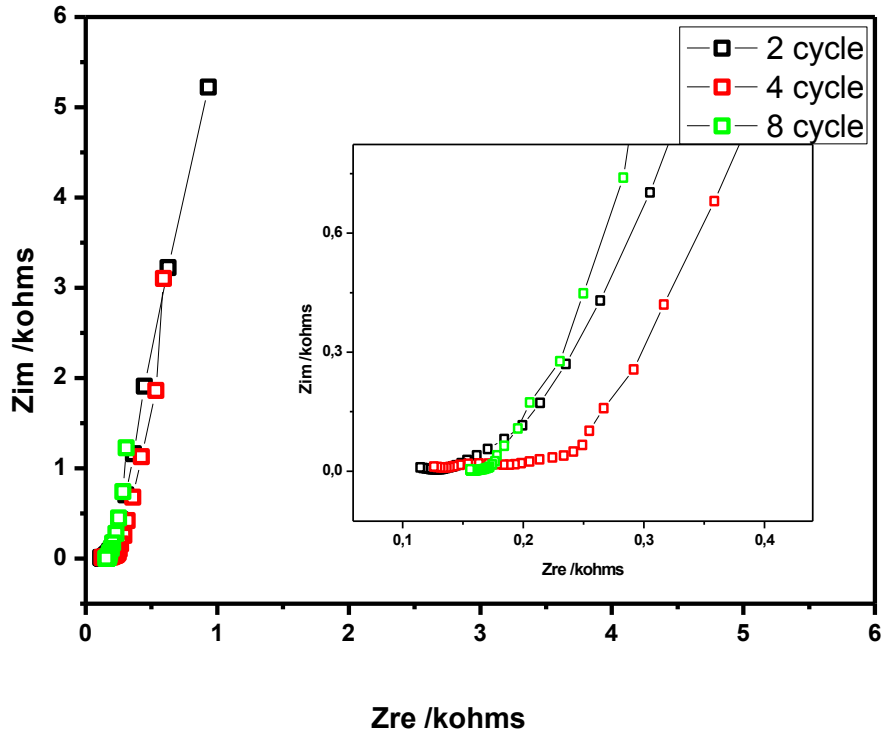
Çizelge 4.8 : %100 BFEE ortamında hazırlanmış ITOPET üzerinde elde edilen Poli(Th)in 0.1M NaClO₄-ACN ortamında elde edilen C_{LF} , Faz, C_{DL} , R_s ve R_p değerlerinin döngü sayısı ile değişimi.

Döngü sayısı	C_{lf} $\times 10^3/\text{mFcm}^{-2}$	Faz açısı/der.	$C_{dl} \times 10^3/\text{mFcm}^{-2}$	R_s/kohm	R_p/kohm
2	4	77.0	2.8	0.3	0.1
4	7	46.0	0.6	0.1	0.4
8	11	60.0	1.9	0.2	0.2

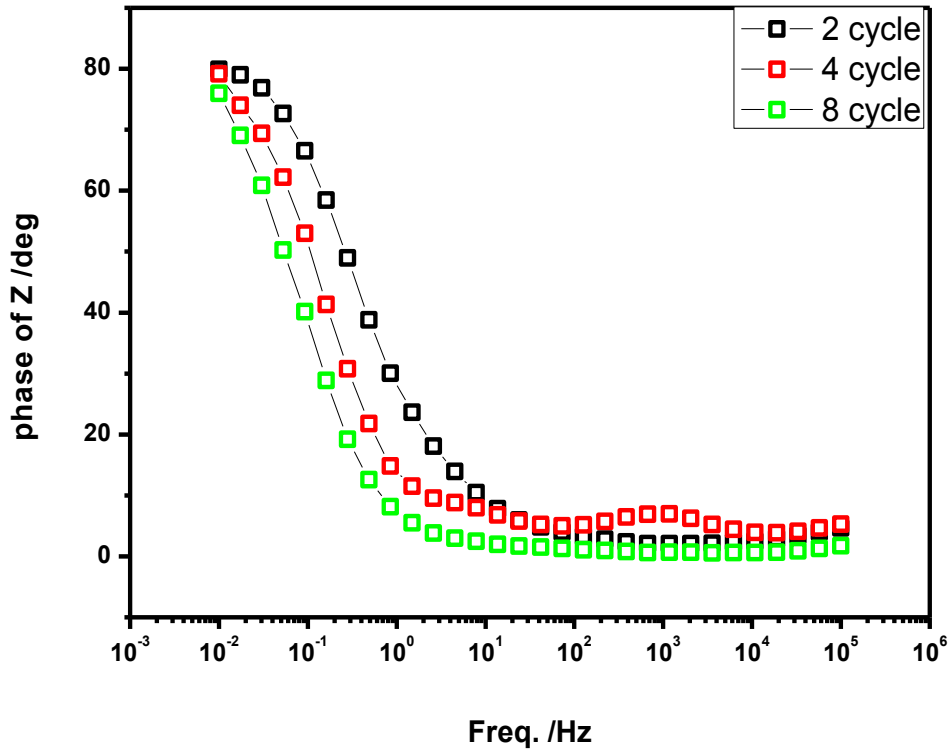
Döngü sayısı arttıkça C_{LF} değerinin arttığı, çözelti direncinin 0.1-0.3 kohm aralığında değişim gösterdiği, polarizasyon direncinin ise en yüksek 4 döngüde olduğu gözlenmektedir (Çizelge 4. 8). 4 döngüde elde edilen filmin en düşük faz açısına sahip olduğu, 10-1000 Hz lik bölgede ise yeni bir pik oluşumunun gözlemlendiğini

göstermektedir. Bu oluşum Nyquist grafiğindeki yarı-dairenin çapına bağlı olarak değişen bir nicelik olarak karşımıza çıkmaktadır. 8 döngüde bu yarı-dairenin çapının düşüşüyle pik deki azalış bu gözlemi desteklemektedir.

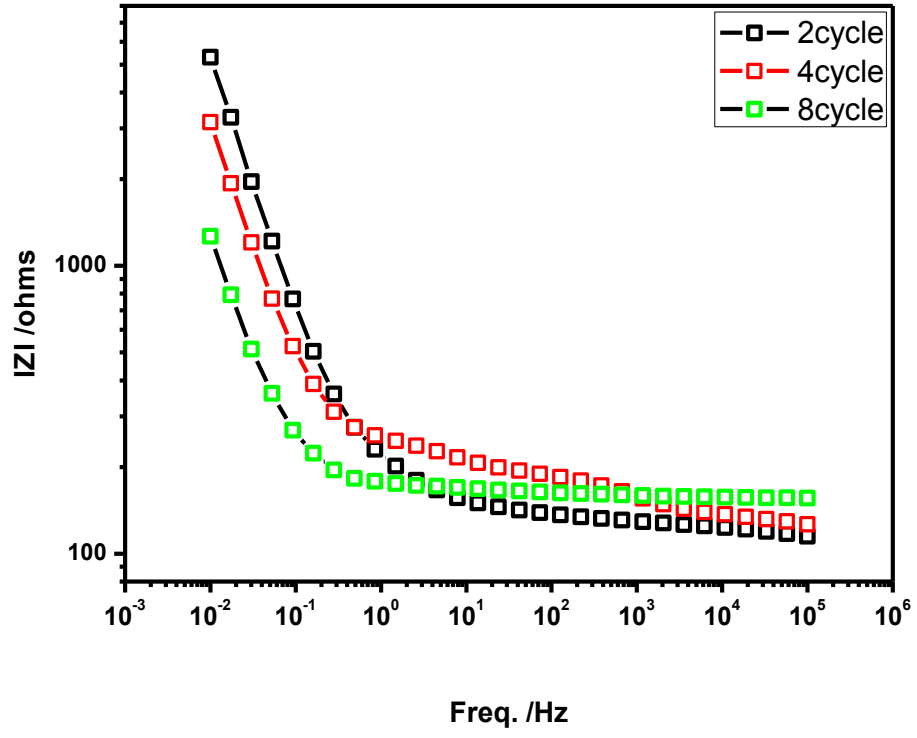
%100 BFEE içere ortamda ITOPET üzerine 2, 4, 8 döngü uygulanarak potansiyodinamik yöntemle kaplanan Poli(3-dTh)'in 0.1 M NaClO₄-ACN ortamında elde edilen empedans ölçüm sonuçları Şekil 4.44-47 de verilmiştir.



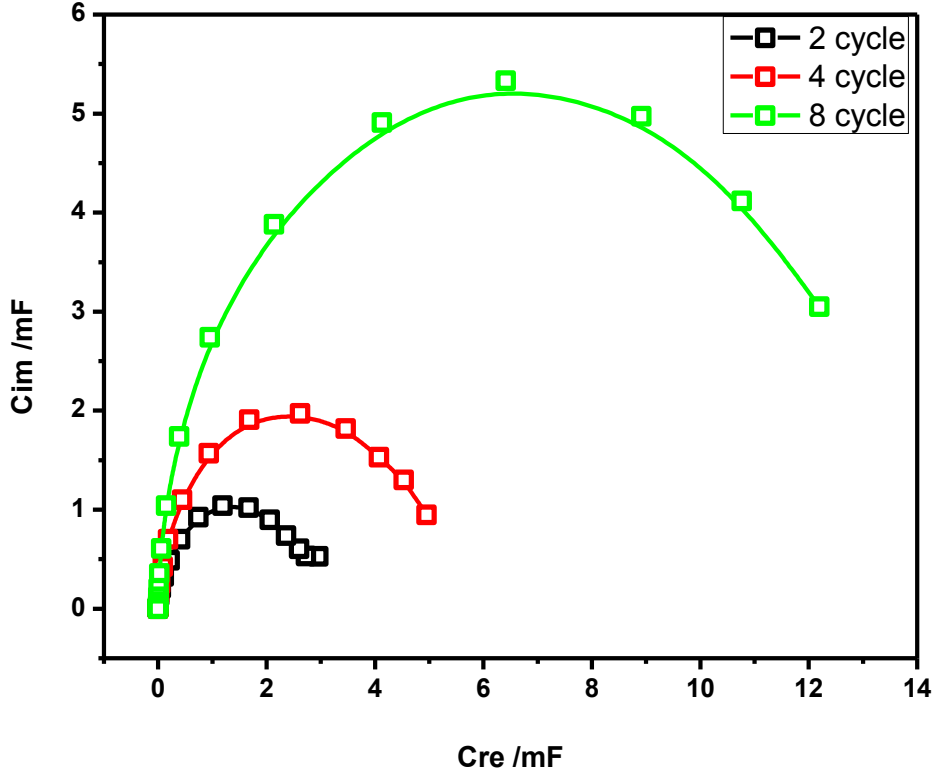
Şekil 4.44 : %100 BFEE ortamında değişik döngü sayılarında ITOPET üzerinde elde edilen Poli(3-dTh) nin 0.1M NaClO₄-ACN ortamında elde edilen Nyquist grafikleri.



Şekil 4.45 : %100 BFEE ortamında değişik döngü sayılarında ITOPET üzerinde elde edilen Poli(3-dTh) nin 0.1M NaClO₄-ACN ortamında elde edilen Nyquist grafikleri.



Şekil 4.46 : %100 BFEE ortamında değişik döngü sayılarında ITOPET üzerinde elde edilen Poli(3-dTh) nin 0.1M NaClO₄-ACN ortamında elde edilen Bode-magnitude grafikleri.



Şekil 4.47 : %100 BFEE ortamında değişik döngü sayılarında ITOPET üzerinde elde edilen Poli(3-dTh) nin 0.1M NaClO₄-ACN ortamında elde edilen kapasitans grafikleri.

Poli(3-dTh) e ait EIS grafiklerinden C_{LF} , Faz açısı, C_{dl} değerleri hesaplanmış ve Çizelge 4.9 da özetlenmiştir.

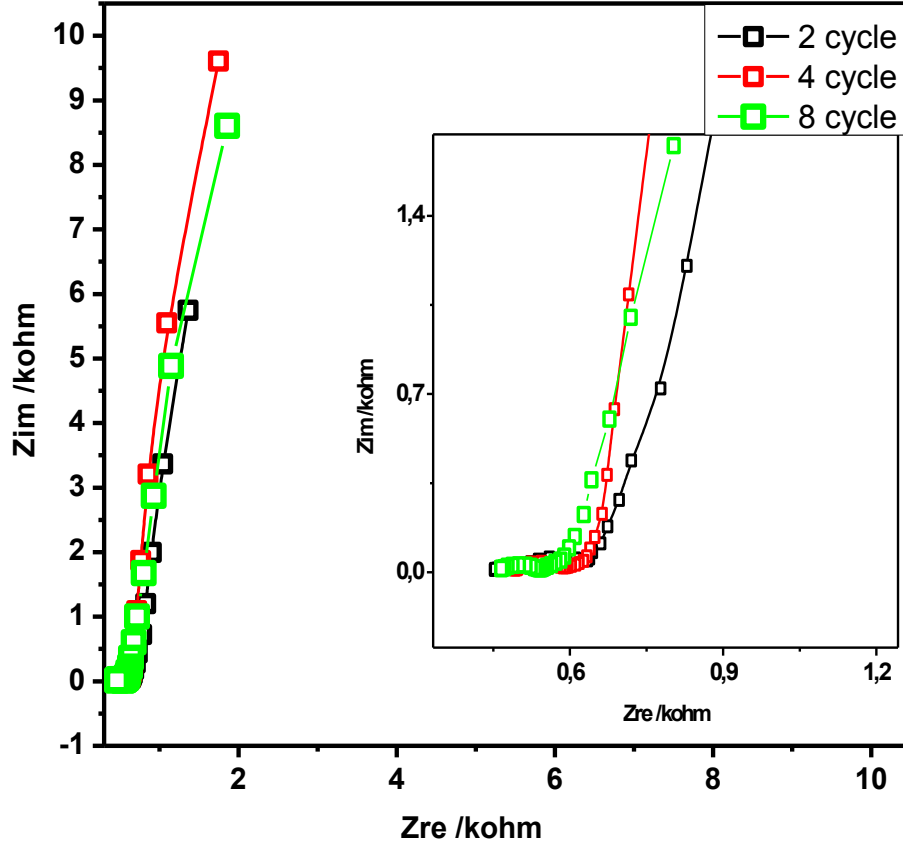
Çizelge 4.9 : %100 BFEE ortamında hazırlanmış ITOPET üzerinde elde edilen Poli(3-dTh)'in 0.1M NaClO₄-ACN ortamında elde edilen C_{LF} , Faz, C_{DL} , R_s ve R_p değerlerinin döngü sayısı ile değişimi.

Döngü sayısı	$C_{LF}/mFcm^{-2}$	Faz açısı /derece	$C_{dl}*1000/mF cm^{-2}$	$R_s/kohm$	R_p/ohm
2	3.2	80.0	4.63	0.1	20
4	5.3	79.0	4.07	0.1	60
8	13.8	75.0	5.81	0.2	20

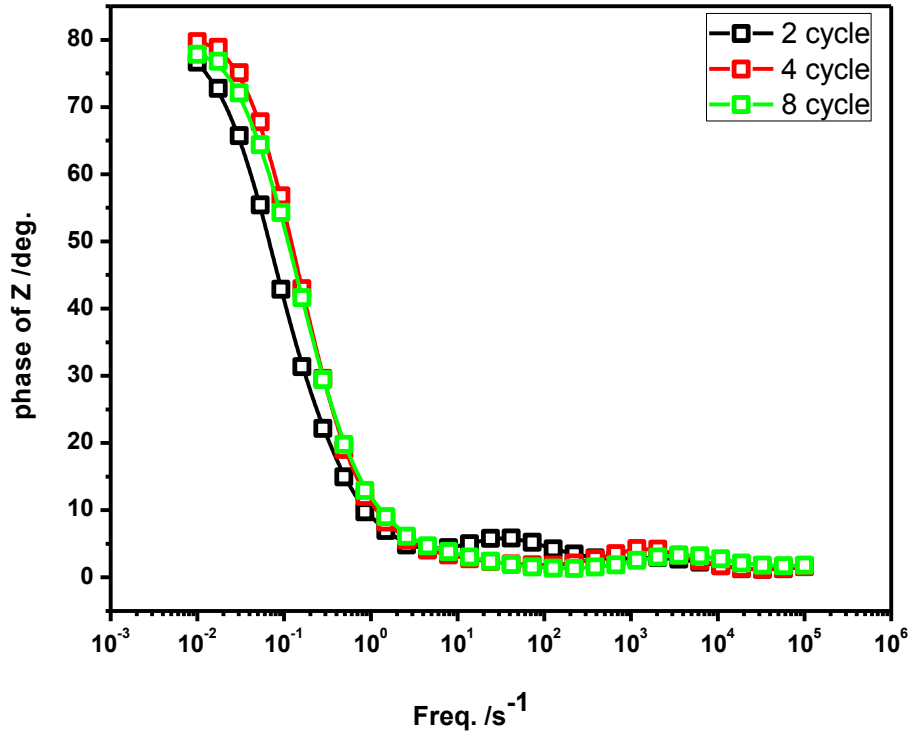
Döngü sayısı arttıkça C_{LF} değerinin arttığı ve C_{DL} değerinin ise neredeyse sabit kaldığı gözlenmektedir. 4 döngü kaplama ile elde edilmiş Poli(3-dTh)'in polarizasyon direncinin diğer döngülere kıyasla arttığı görülmektedir. Faz açısı grafiğinde (Şekil 4.45) yaklaşık 1000 Hz de pik oluşturması iki zaman sabitli bir oluşumun varlığını göstermektedir. Şekil 4.47 ise sistemin kapasitans değişimini

göstermektedir. Görüldüğü gibi sistemin kapasitansı döngü sayısı arttıkça artmaktadır.

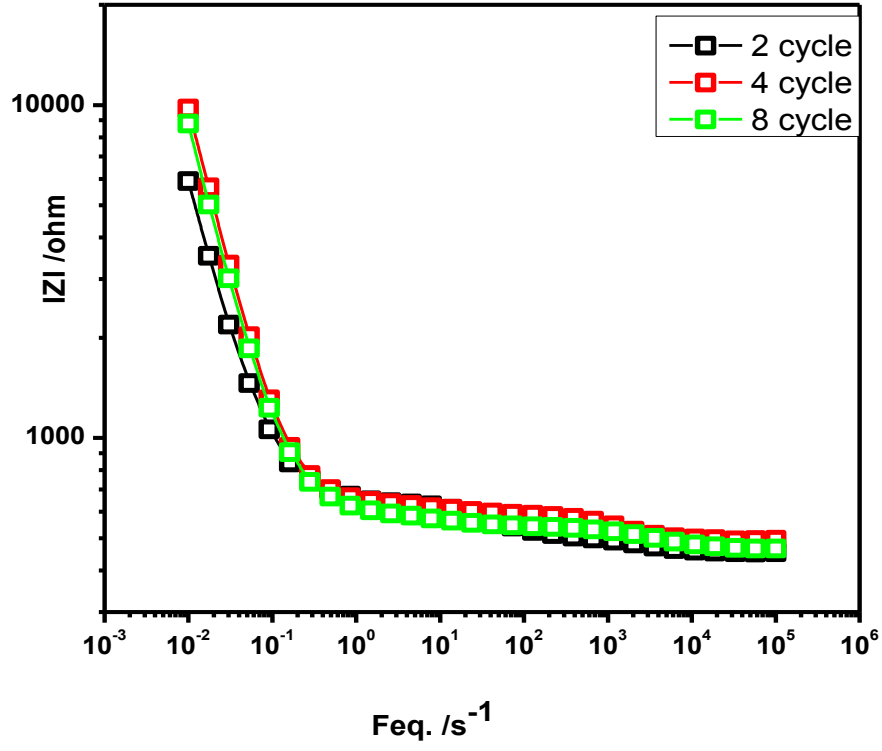
ITOPET üzerinde farklı döngülerde elde edilen Poli(3-mTh) ve Poli(3-hTh) ise %0 BFEE ortamında hazırlanmıştır. Empedans ölçümleri ise 0.1M NaClO₄-ACN ortamında yapılmıştır. Elde edilen grafikler ise sırasıyla Şekil 4.48-51 ve 4.52-55 de gösterilmektedir.



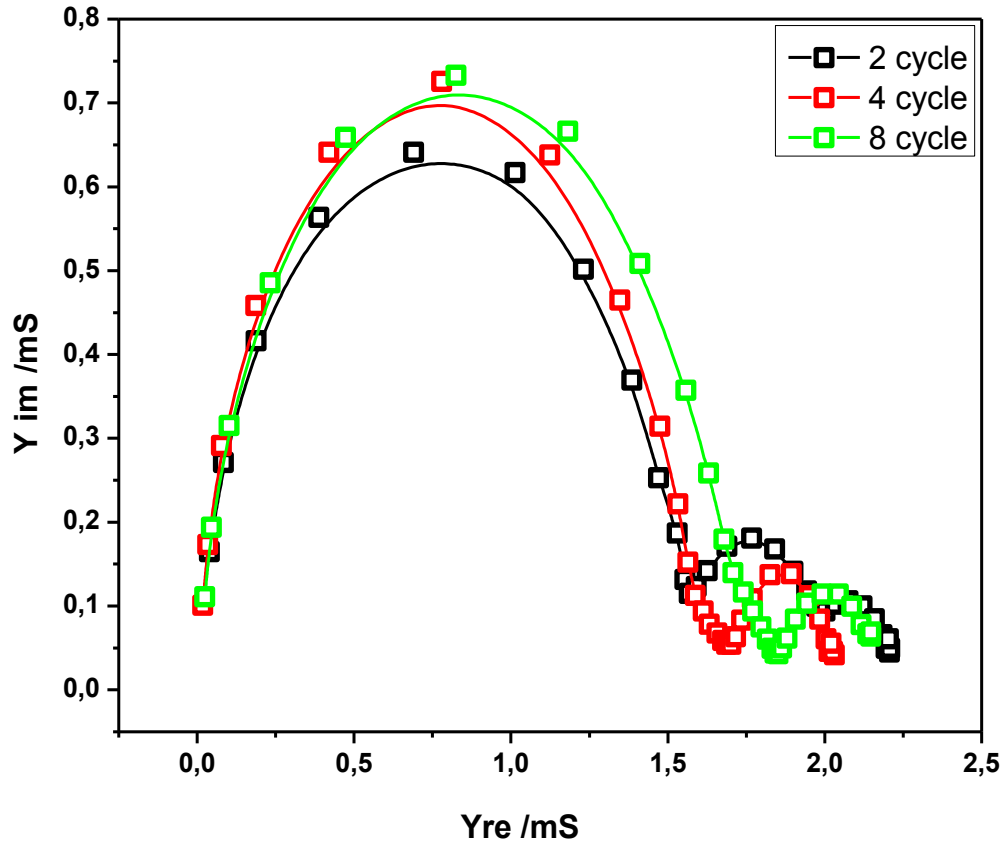
Şekil 4.48 : %0 BFEE (0.1M NaClO₄- ACN) ortamında değişik döngü sayılarında ITOPET üzerinde elde edilen Poli(3-mTh) nin 0.1M NaClO₄-ACN ortamında elde edilen Nyquist grafikleri.



Şekil 4.49 : %0 BFEE (0.1M NaClO₄- ACN) ortamında değişik döngü sayılarında ITOPET üzerinde elde edilen Poli(3-mTh) nin 0.1M NaClO₄-ACN ortamında elde edilen Bode-faz grafikleri.



Şekil 4.50 : %0 BFEE (0.1M NaClO₄- ACN) ortamında değişik döngü sayılarında ITOPET üzerinde elde edilen Poli(3-mTh) nin 0.1M NaClO₄-ACN ortamında elde edilen Bode-magnitude grafikleri.



Şekil 4.51 : %0 BFEE (0.1M NaClO₄- ACN) ortamında değişik döngü sayılarında ITOPET üzerinde elde edilen Poli(3-mTh) nin 0.1M NaClO₄-ACN ortamında elde edilen admitans grafikleri.

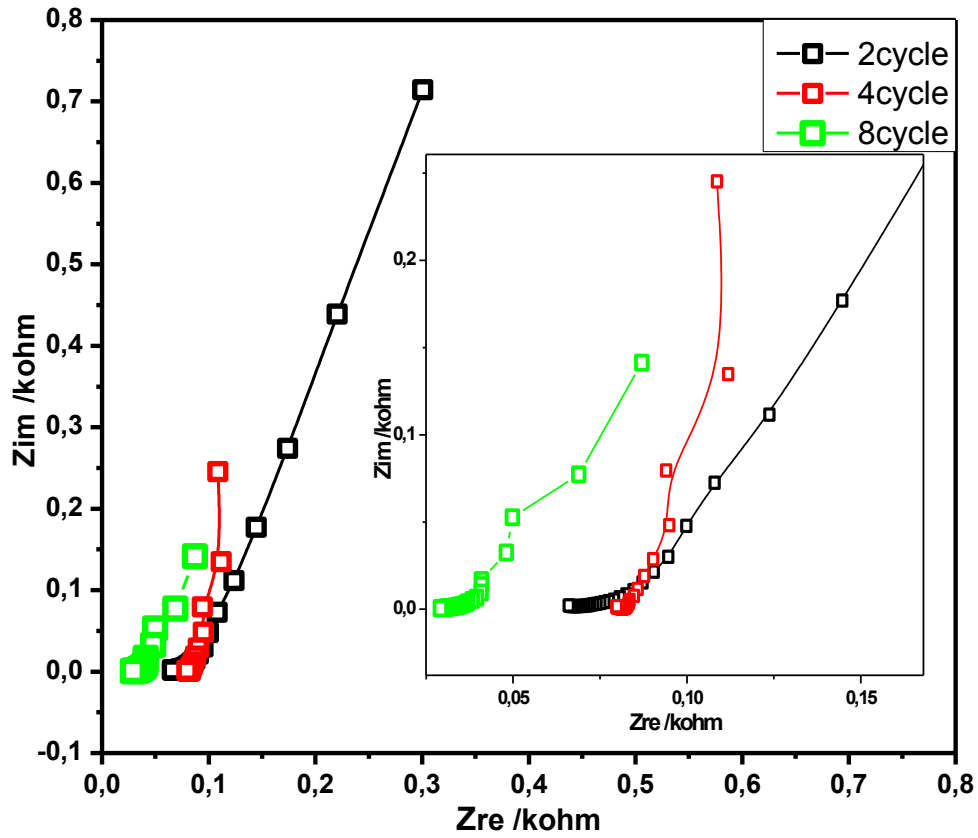
Bu grafiklerden elde edilen C_{LF} , Faz açısı ve C_{DL} değerlerinin döngü sayısı ile değişimi Çizelge 4.10 ve 4.11’de özetlenmiştir.

Çizelge 4.10 : %0 BFEE ortamında hazırlanmış ITOPET üzerinde elde edilen Poli(3-mTh)in 0.1M NaClO₄-ACN ortamında elde edilen C_{LF} , Faz, C_{DL} , R_s ve R_p değerlerinin döngü sayısı ile değişimi.

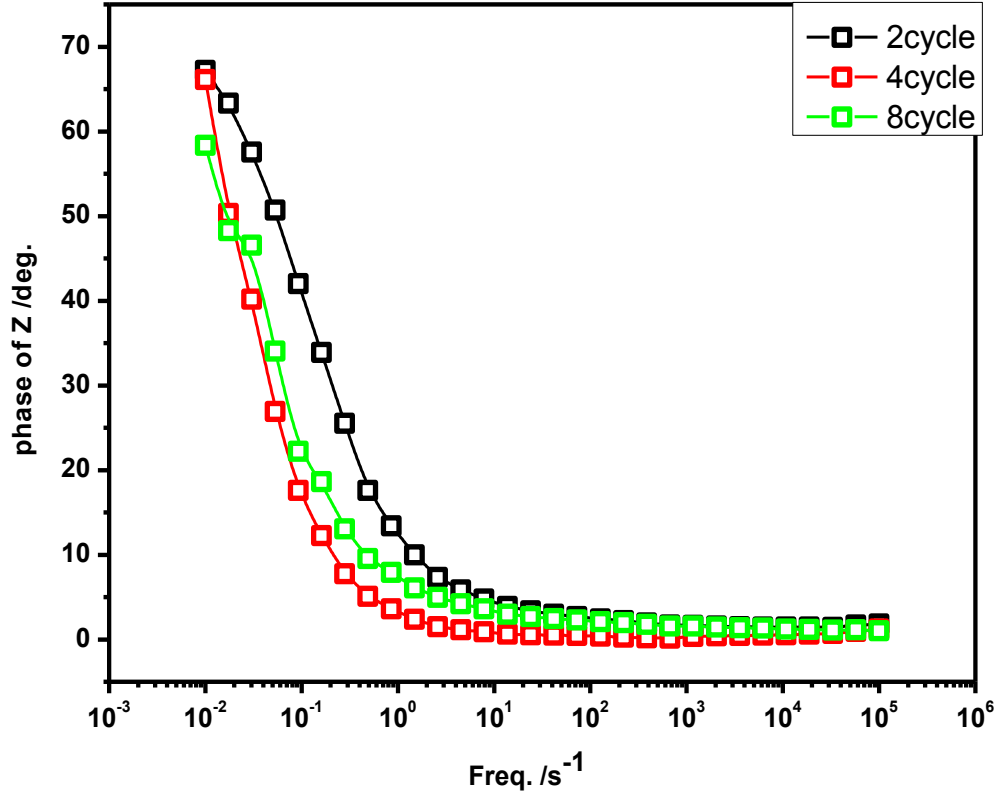
Döngü sayısı	$C_{LF}/mFcm^{-2}$	Faz açısı/derece	$C_{DL} \cdot 1000/mFcm^{-2}$	$R_s/kohm$	$R_p/kohm$
2	2.9	76.0	1.5	0.5	0.6
4	1.8	79.0	1.5	0.5	0.6
8	1.9	77.0	1.6	0.4	0.5

Döngü sayısı 2 den 4 e çıktığında kapasitansın önce azaldığı, döngü sayısı 8 olduğunda ise tekrar arttığı ancak bu değer 2 döngüde elde edilen değerden küçük olduğu gözlenmektedir (Çizelge 4.10). Bu değerler Poli(Th) nin %100 BFEE ortamında elde edilen kapasitans değerleri ile karşılaştırıldığında (Çizelge 4.8) %100

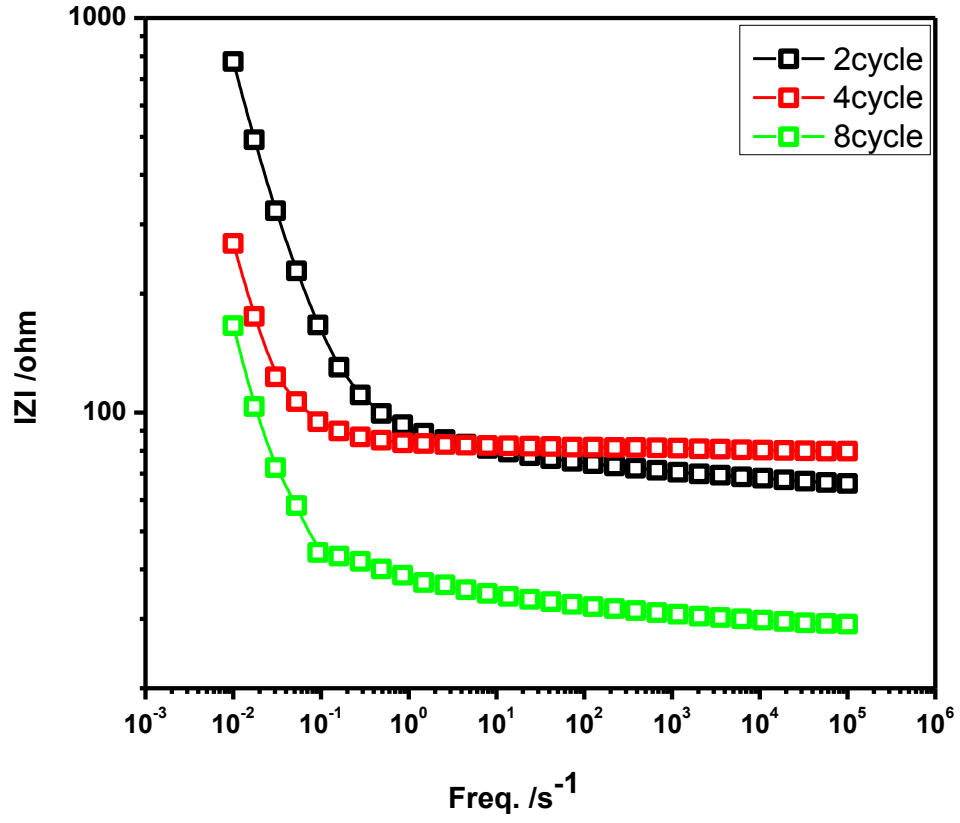
BFEE ortamında döngü sayısı arttıkça kapasitansın arttığı gözlenirken BFEE nin olmadığı ortamda bunun tersi bir davranış gözlenmektedir. Bu durum BFEE nin dopant gibi davranıp polimerin yüzey gözeneklerine girmesi ile kaplamanın kapasitesini arttırdığı yönünde değerlendirilebilir. Faz açısı ise bu sonuca paralellik göstermekle beraber $10-100 \text{ s}^{-1}(\text{Hz})$ aralığında görünen açının pik değeri döngü sayısı ile azalmakta ve yüksek frekanslara kaymaktadır. Admitans grafiği ise (Şekil 4.51) döngü sayısı ile iletkenliğin düşük frekans bölgesinde yükseldiğini ancak yüksek frekanslara gidildikçe düştüğünü göstermektedir.



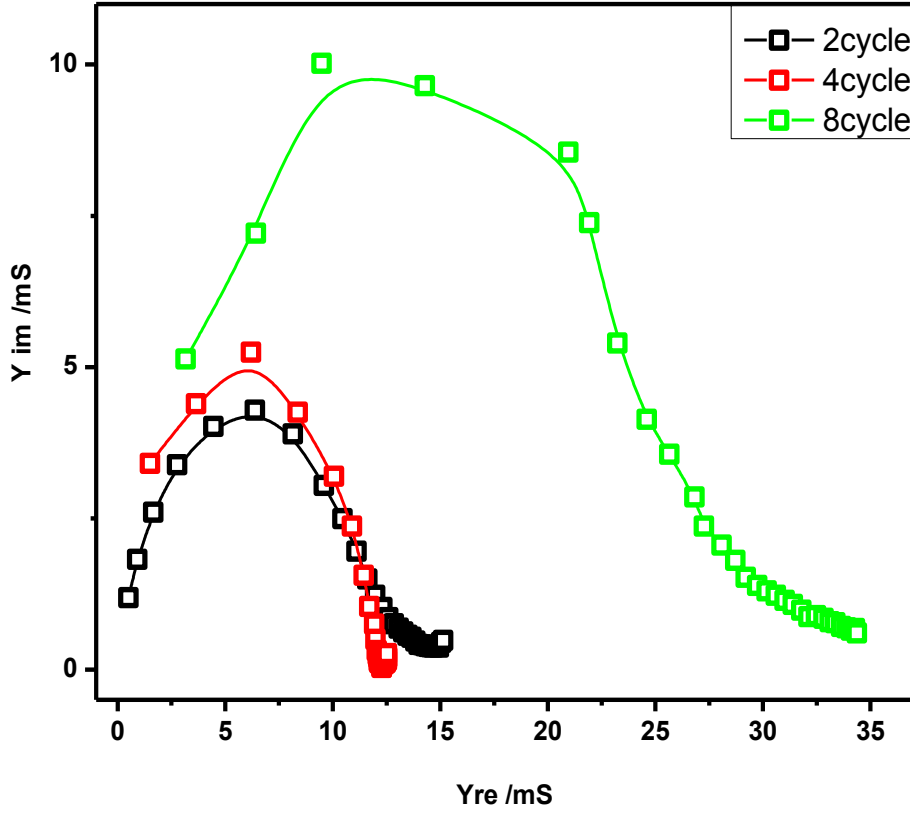
Şekil 4.52 : %0 BFEE (0.1M NaClO₄- ACN) ortamında değişik döngü sayılarında ITOPET üzerinde elde edilen Poli(3-hTh) nin 0.1M NaClO₄-ACN ortamında elde edilen Nyquist grafikleri.



Şekil 4.53 : %0 BFEE (0.1M NaClO₄- ACN) ortamında değişik döngü sayılarında ITOPET üzerinde elde edilen Poli(3-hTh) nin 0.1M NaClO₄-ACN ortamında elde edilen Bode-faz grafikleri.



Şekil 4.54 : %0 BFEE (0.1M NaClO₄- ACN) ortamında değişik döngü sayılarında ITOPET üzerinde elde edilen Poli(3-hTh) nin 0.1M NaClO₄-ACN ortamında elde edilen Bode-magnitude grafikleri.



Şekil 4.55 : %0 BFEE (0.1M NaClO₄- ACN) ortamında değişik döngü sayılarında ITOPET üzerinde elde edilen Poli(3-hTh) nin 0.1M NaClO₄-ACN ortamında elde edilen admitans grafikleri.

%0 BFEE ortamında Poli(3-hTh) polimeri ile modifiye edilmiş ITOPET elektrodunun empedans grafikleri incelendiğinde, döngü sayısı arttıkça düşük frekans kapasitansı artmaktadır. Bununla birlikte, Nyquist grafiğindeki yarı-daire oluşumu elektrokimyasal prosesin yük transfer adımıyla kontrol edildiğini yani proseste iyon difüzyonu yük transferinden daha hızlı olduğunu belirtmektedir. 4 döngüde daha belirgin olan lineer davranış ise prosesin iyon difüzyon kontrollü olduğunu yük transferinin iyon difüzyonundan daha hızlı olduğunu belirtmektedir. (Şekil 4.52) Benzer şekilde döngü sayısının arttıkça polimerik filmin admitans değerlerinin de arttığı gözlenmiştir (Şekil 4.55). Poli(3-mTh) polimeri durumunda bu artışı daha küçük olması (Şekil 4.51) alkil gruplarının uzunluğunun artmasının admitans değerini artırdığını göstermektedir.

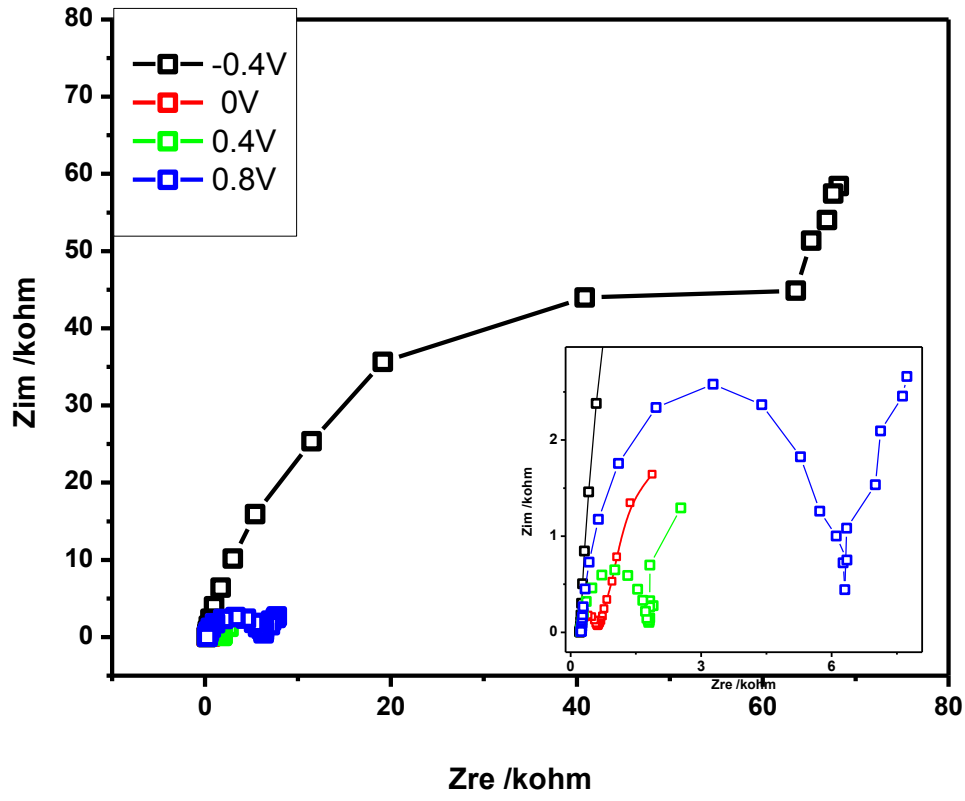
Çizelge 4.11 : %0 BFEE ortamında hazırlanmış ITOPET üzerinde elde edilen Poli(3-hTh)in 0.1M NaClO₄-ACN ortamında elde edilen C_{LF}, Faz, C_{DL}, R_s ve R_p değerlerinin döngü sayısı ile değişimi.

Döngü sayısı	C _{lf} /mFcm ⁻²	Faz açısı/derece	C _{dl} *1000/mFc m ⁻²	Rs/ohm	Rp/ohm
2	23.3	67.0	10.9	70	1.1
4	68.3	66.0	11.9	80	1.2
8	122.5	58.0	26.3	30	1.0

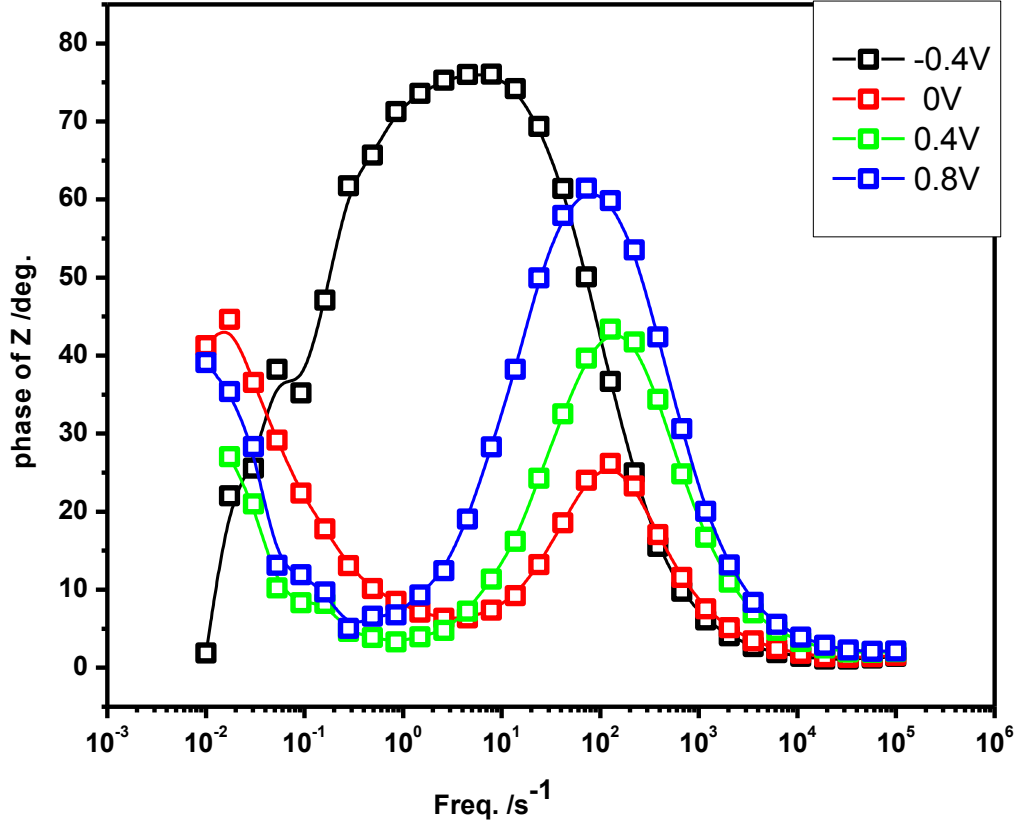
4.5 Uygulanan Potansiyelin BFEE Ortamında Elde Edilen Polimerlerin Empedans Parametrelerine Etkisi

Polimerin kapasitans özelliklerinin doplanma miktarı ile değiştiği bilinmektedir [46-51]. Polimerik filme değişik potansiyeller uygulayarak oksitlenme(doplanma) miktarı değiştirilebilmektedir. Bu amaçla polimerik filmlerin değişik DC potansiyel (Edc) uygulanarak empedans ölçümleri gerçekleştirilmiştir.

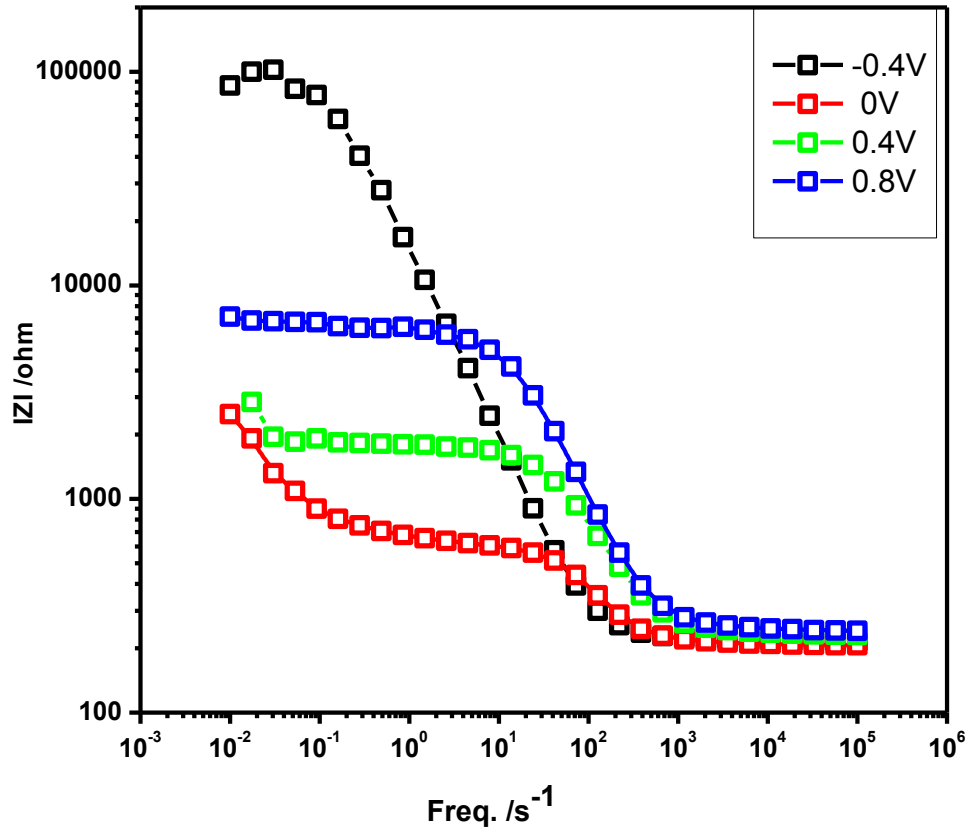
%0 BFEE ve % 100 BFEE ortamında ITOPET üzerinde elde edilen Poli(3-mTh) elektrodunun 0.1M NaClO₄-ACN elektrolit ortamına batırılarak hazırlanan sisteme farklı potansiyeller (Edc =-0.4 V, 0 V, 0.4 V ve 0,8V) uygulayarak elektrokimyasal empedans ölçümleri yapılmıştır. %100 BFEE ortamında elde edilen grafikler Şekil 4.56-59 da verilmiştir.



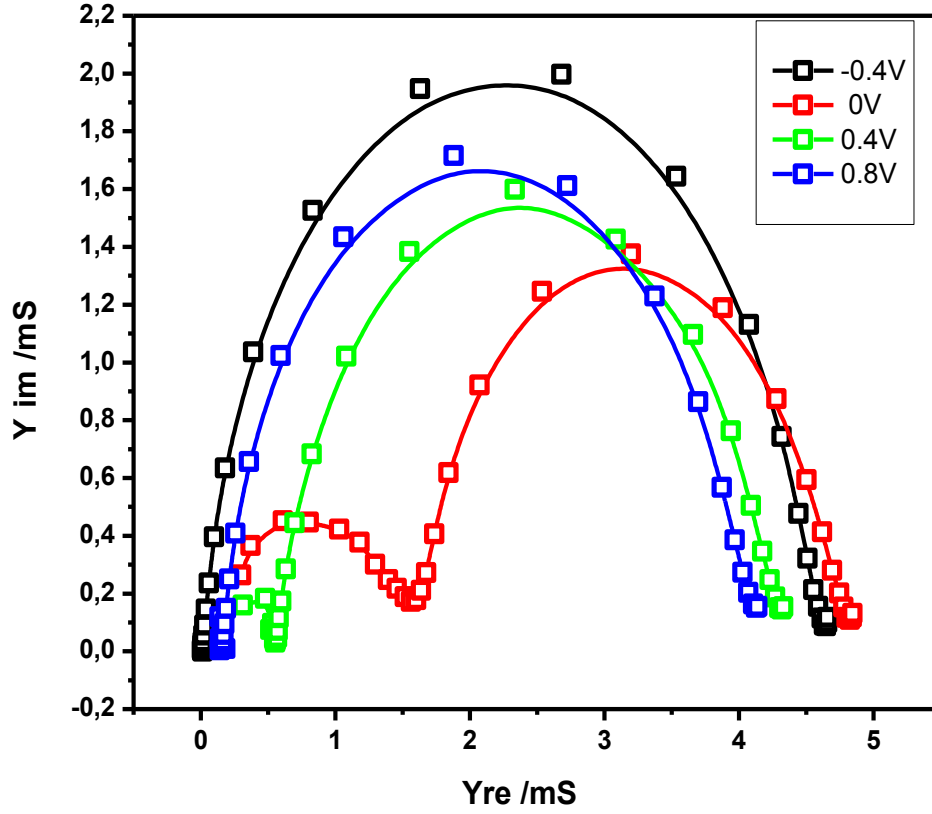
Şekil 4.56 : %100 BFEE ortamında ITOPET üzerinde elde edilen Poli(3-mTh) nin 0.1M NaClO₄-ACN ortamında farklı potansiyel uygulayarak elde edilen Nyquist grafikleri.



Şekil 4.57 : %100 BFEE ortamında ITOPET üzerinde elde edilen Poli(3-mTh) nin 0.1M NaClO₄-ACN ortamında farklı potansiyel uygulayarak elde edilen Bode-faz grafikleri.



Şekil 4.58 : %100 BFEE ortamında ITOPET üzerinde elde edilen Poli(3-mTh) nin 0.1M NaClO₄-ACN ortamında farklı potansiyel uygulayarak elde edilen Bode-magnitude grafikleri.



Şekil 4.59 : %100 BFEE ortamında ITOPET üzerinde elde edilen Poli(3-mTh) nin 0.1M NaClO₄-ACN ortamında farklı potansiyel uygulayarak elde edilen Admitans grafikleri.

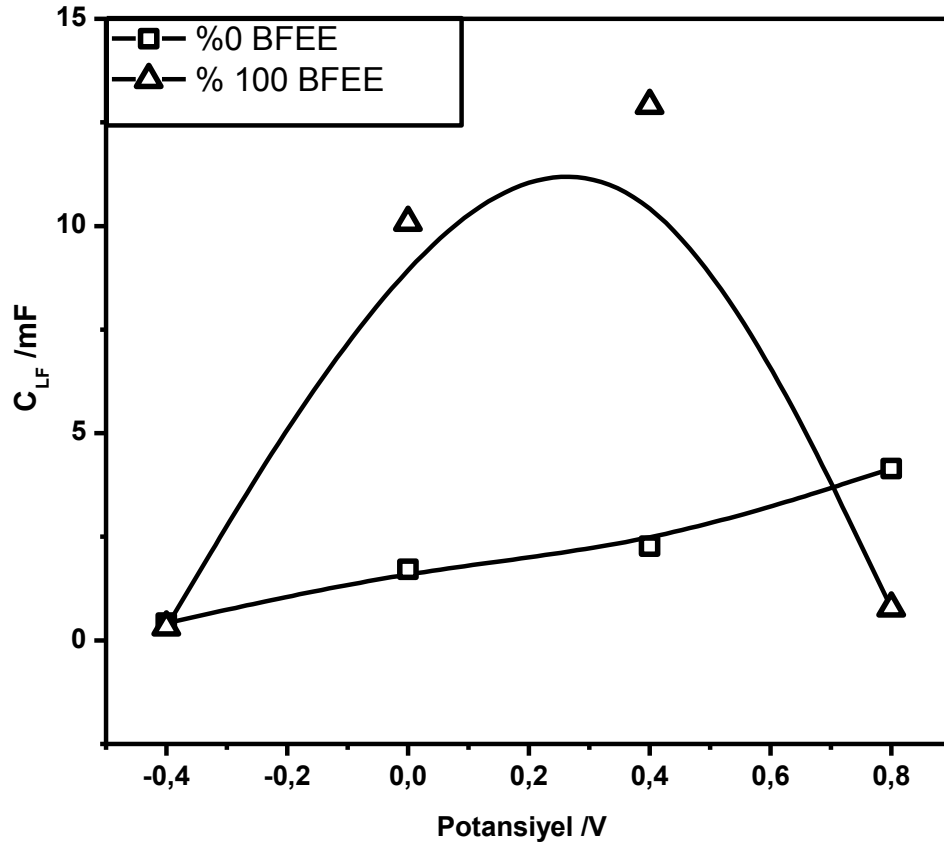
Edc= -0.4V elde edilen polimerin polarizasyon direnci (yarı-dairenin çapı) diğerlerinden yüksektir (Şekil 4.56). Elektrot direnç özelliği göstermekte ve C_{LF} değeri oldukça düşmektedir (Çizelge 4.12). Edc= 0.0 ve 0.4 V 'ta daha yüksek C_{LF} değeri ve düşük R_p değerlerinin gözlenmesi süperkapasitör uygulamaları için bu polimerin bu koşullarda kullanılmasının daha uygun olacağını göstermektedir.

Bu ölçümlerden (ve karşılaştırmak için %0 BFEE ortamından yapılan ölçümlerden) elde edilen C_{LF} , C_{DL} , faz açısı değerleri Çizelge 4.12 da verilmektedir.

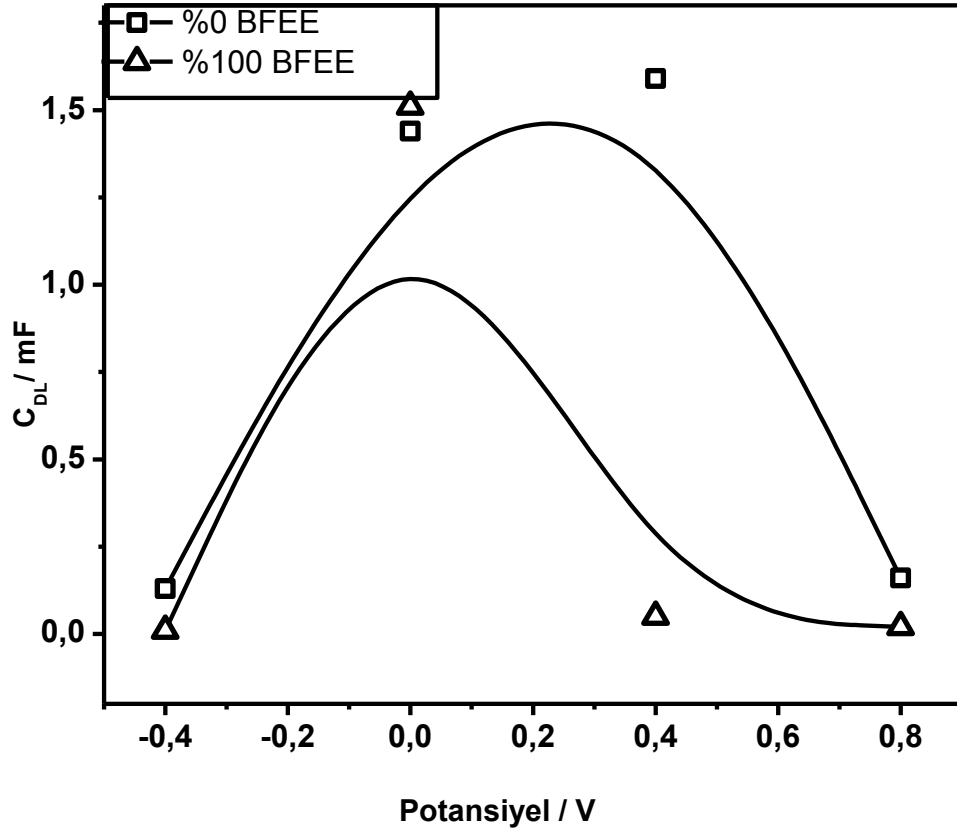
Çizelge 4.12 : %0 BFEE ve %100 BFEE ortamında ITOPET üzerinde elde edilen Poli(3-mTh)in 0.1 M NaClO₄-ACN ortamında uygulanan potansiyele göre göstermiş olduğu C_{LF} ve C_{DL} değerleri.

Uygulanan Potansiyel/E	C _{LF} /mF		C _{DL} /mF	
	%0 BFEE	%100 BFEE	%0 BFEE	%100 BFEE
-0.4	0.41	0.13	0.32	0.01
0	1.71	1.44	10.09	1.51
0.4	2.27	1.59	12.91	0.05
0.8	4.14	0.16	0.78	0.02

Ayrıca %0 ve %100 BFEE ortamlarında elde edilen Poli(3-mTh)'in C_{LF} ve C_{DL} değerlerinin uygulanan potansiyele göre değişimi karşılaştırmalı olarak sırasıyla Şekil 4.60 ve 61 de verilmiştir. Buna göre, %100 BFEE ortamında elde edilen filmlerin C_{LF} değerleri %0 BFEE ortamında elde edilen değerler göre önemli ölçüde yükselirken, C_{DL} değerlerinin %0 BFEE ortamında elde edilen değerlere göre daha düşük olduğu gözlenmektedir. Bu sonuçlara göre BFEE'nin kaplamanın yüzey pürüzlülüğünü değiştirdiği ve daha istifli bir kaplamanın oluşmasını sağladığı böylece kaplama etrafında oluşan çift tabaka kapasitans değerinin azalmasına sebep olduğu anlaşılmaktadır.

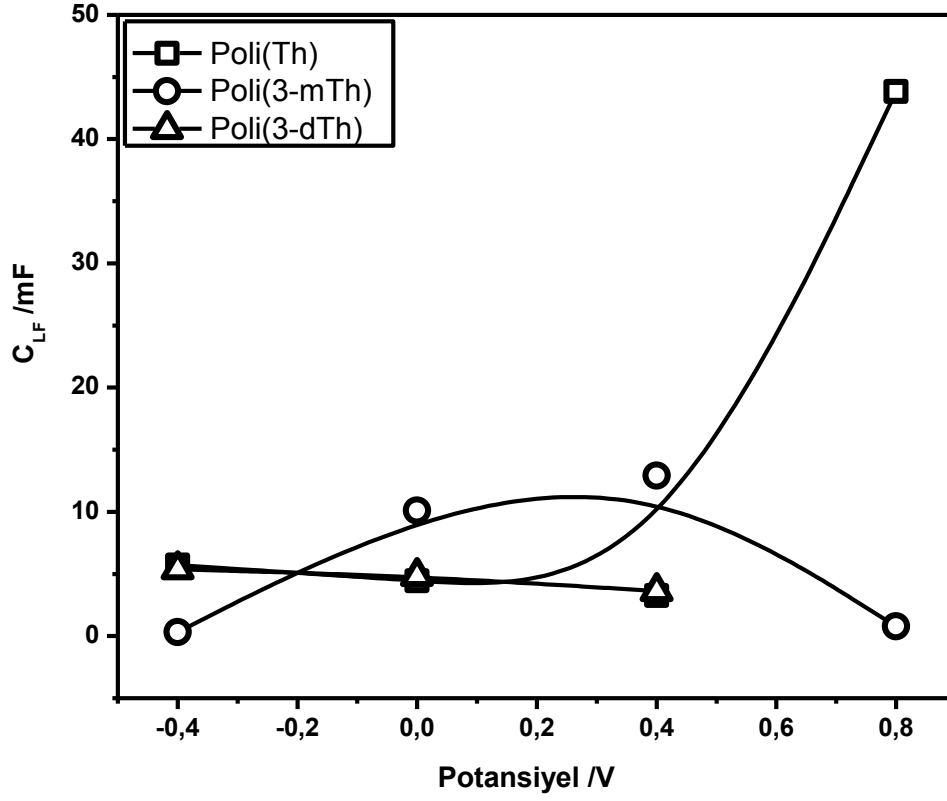


Şekil 4.60 : Poli(3mTh) nin C_{LF} ve değerlerinin uygulanan potansiyelle ve BFEE varlığı ile değişimi.



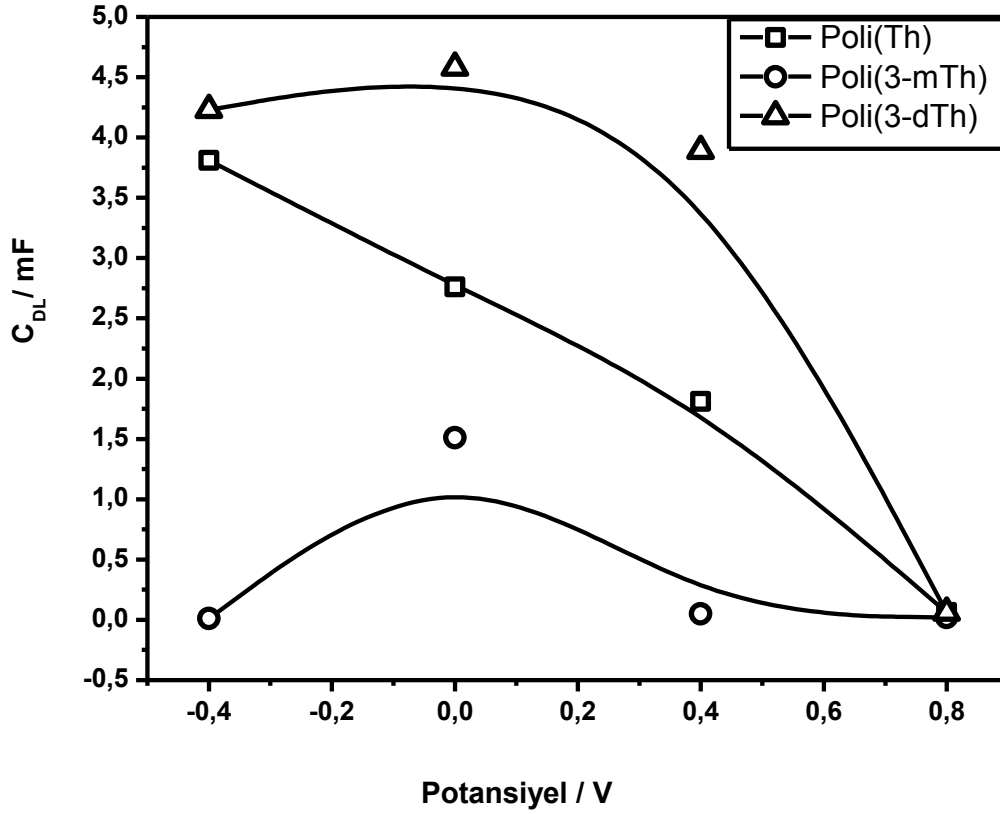
Şekil 4.61 : Poli(3mTh) nin C_{DL} ve değerlerinin uygulanan potansiyelle ve BFEE varlığı ile değişimi.

C_{DL} ve C_{LF} değerlerinin polimerin yapısındaki alkil grubunun uzunluğuna bağlı olarak potansiyel değişimiyle nasıl değiştiğini görebilmek için %100 BFEE ortamında elde edilen Poli(Th), Poli(3mTh) ve Poli(3dTh)'in kapasitans değerleri karşılaştırılmıştır (Şekil 4.62-63).



Şekil 4.62 : %100 BFEE ortamında elde edilen Poli(Th) ve türevlerinin C_{LF} ve değerlerinin uygulanan potansiyelle değişimi.

Görüldüğü gibi -0.4-0.4 V aralığında Poli(Th) ve Poli(3dTh) C_{LF} değerleri hemen hemen sabit kalırken Poli(3-mTh)'in bu aralıktaki değerleri uygulanan potansiyel ile artmaktadır. Potansiyel daha fazla yükseltildiğinde ise Poli(Th) için C_{LF} değeri hızlı bir şekilde yükselirken Poli(3-mTh)'in değeri düşmektedir.

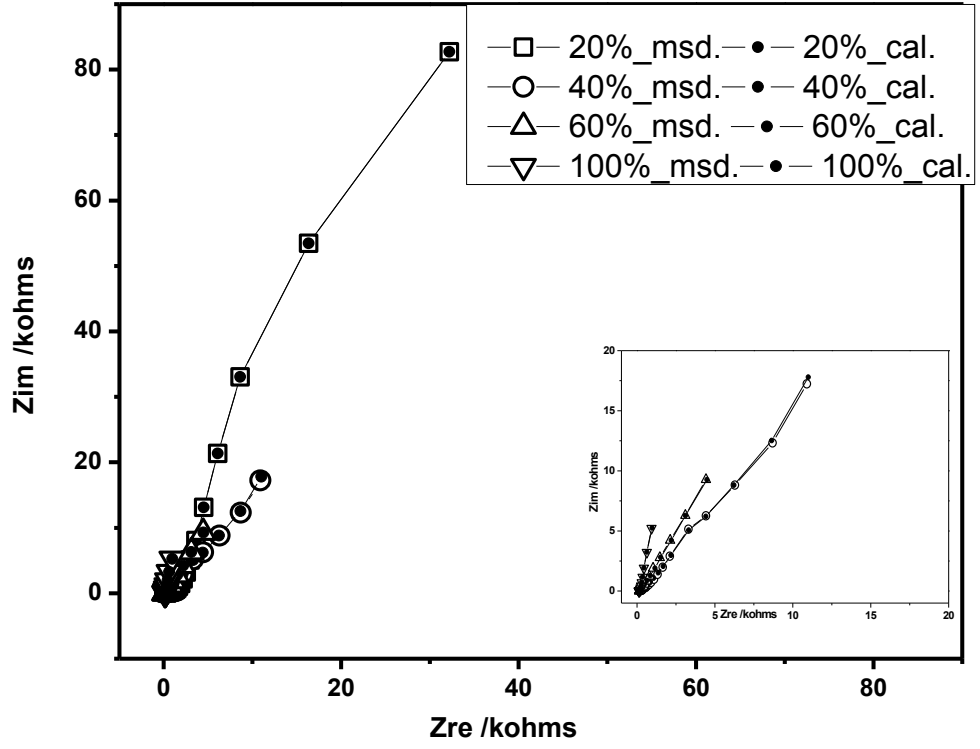


Şekil 4.63 : %100 BFEE ortamında elde edilen Poli(Th) ve türevlerinin ve C_{DL} değerlerinin uygulanan potansiyelle değişimi.

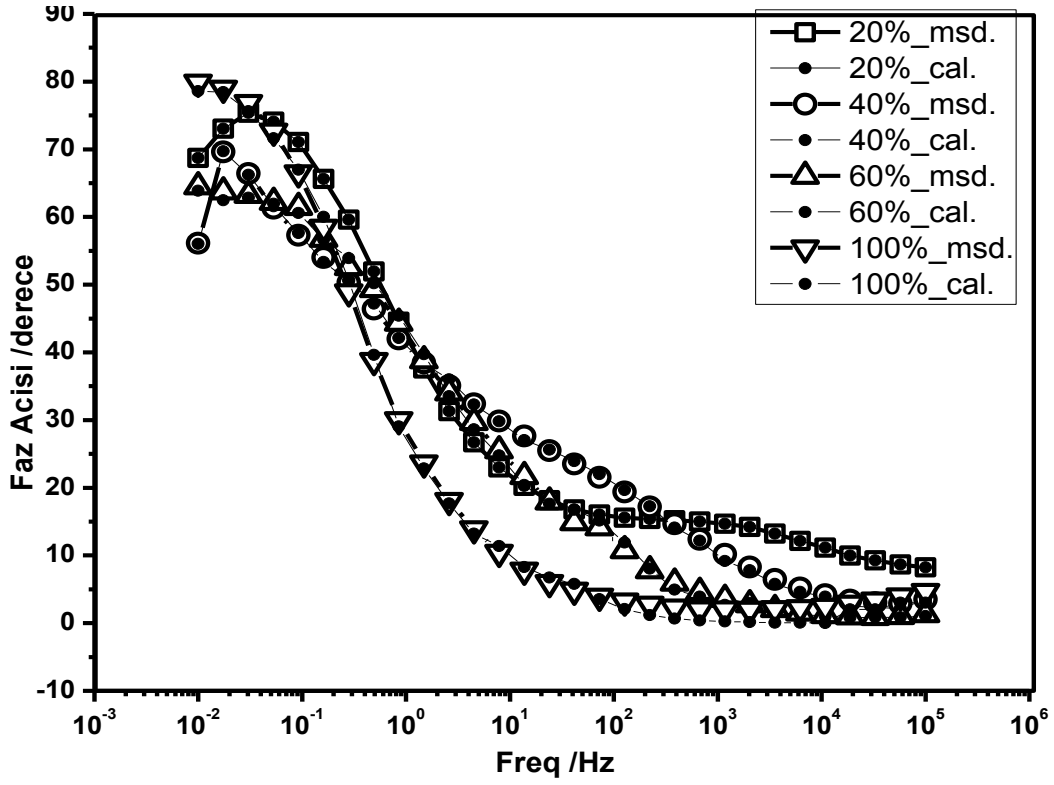
Potansiyel artışı her üç polimer durumunda çift tabaka kapasitans değerlerinin azalmasına sebep olmaktadır (Şekil 4.63). Bu sonuç uygulanan potansiyelin polimerin yüzey özelliklerini değiştirmesi ve pürüzlülüğünü azaltmasından kaynaklanmış olabilir.

4.6 Poli (3-dTh) nin Eşdeğer Devre Modellemesi

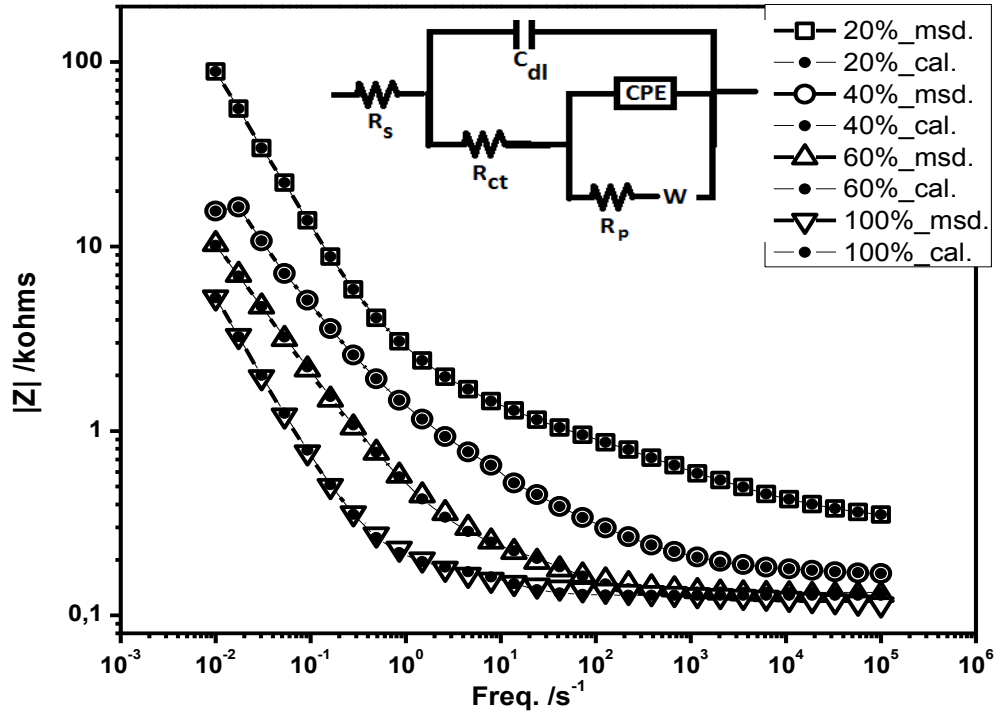
Elde edilen modifiye elektrotlarla oluşturulan Elektrolit/Polimer/Elektrot sisteminin elektrokimyasal parametrelerini test etmek üzere EIS ölçümlerinden elde edilen empedans verileri ile en iyi uyumu veren eşdeğer devre modeli (EDM) belirlendi. Poli(3-dTh) ile modifiye elektrot sisteminde yapılan bu çalışmadan elde edilen sonuçlar Şekil 4.64-66 ve Çizelge 4.13 de verilmektedir.



Şekil 4.64 : Farklı BFEE ortamlarında ITOPET üzerinde elde edilen Poli(3-dTh)in 0.1M NaClO₄-ACN ortamında elde edilen EIS ve EDM den elde edilen sonuçların kıyaslandığı Nyquist grafikleri.



Şekil 4.65 : Farklı BFE ortamlarında ITOPET üzerinde elde edilen Poli(3-dTh)in 0.1M NaClO₄-ACN ortamında elde edilen EIS ve EDM den elde edilen sonuçların kıyaslandığı Bode-faz grafikleri.



Şekil 4.66 : Farklı BFEE ortamlarında ITOPET üzerinde elde edilen Poli(3-dTh)in 0.1M NaClO₄-ACN ortamında elde edilen EIS ve EDM den elde edilen sonuçların kıyaslandığı Bode-magnitude grafikleri.

Önerilen modelde yer alan elementler ve bağlanma biçimi ise şöyle verilmektedir: ilk devre elemanı polimer kaplı elektrodun çözeltiye olan direncini tanımlayan Çözelti direncidir. (R_s). İkinci olarak, yük transfer direnci, R_{ct} ve çift tabaka kapasitansının, C_{DL} , birbirine paralel konumda bağlı olduğu bağlanma şekli gelmektedir. Bu elemanlar polimer elektrot ve elektrolit ara yüzeyindeki olayları temsil etmektedir. Yük transfer direncine seri bağlı ancak kendi aralarında paralel olan Sabit Faz Elementi (SFE) ve polimer kaplamanın gözenek direncini simgeleyen Gözenek Direnci, R_p , ve Warburg Empedansı, W , elemanları gelmektedir. Bu elemanlar iyonların elektroda difüzyon olayları temsil eden elemanlardır.

Çözelti direnci filmin gözeneklerindeki ve yüzeyindeki ve çözeltideki elektrolitten dolayı oluşan dirençtir. Bu değer BFEE oranı arttıkça azalış göstermiştir. Bu değişim yüzeydeki taneciklerin farklı büyüklükte olmasından kaynaklanır. Böylece iyonların difüzyonu değişeceğinden dolayı direnç de değişmektedir.

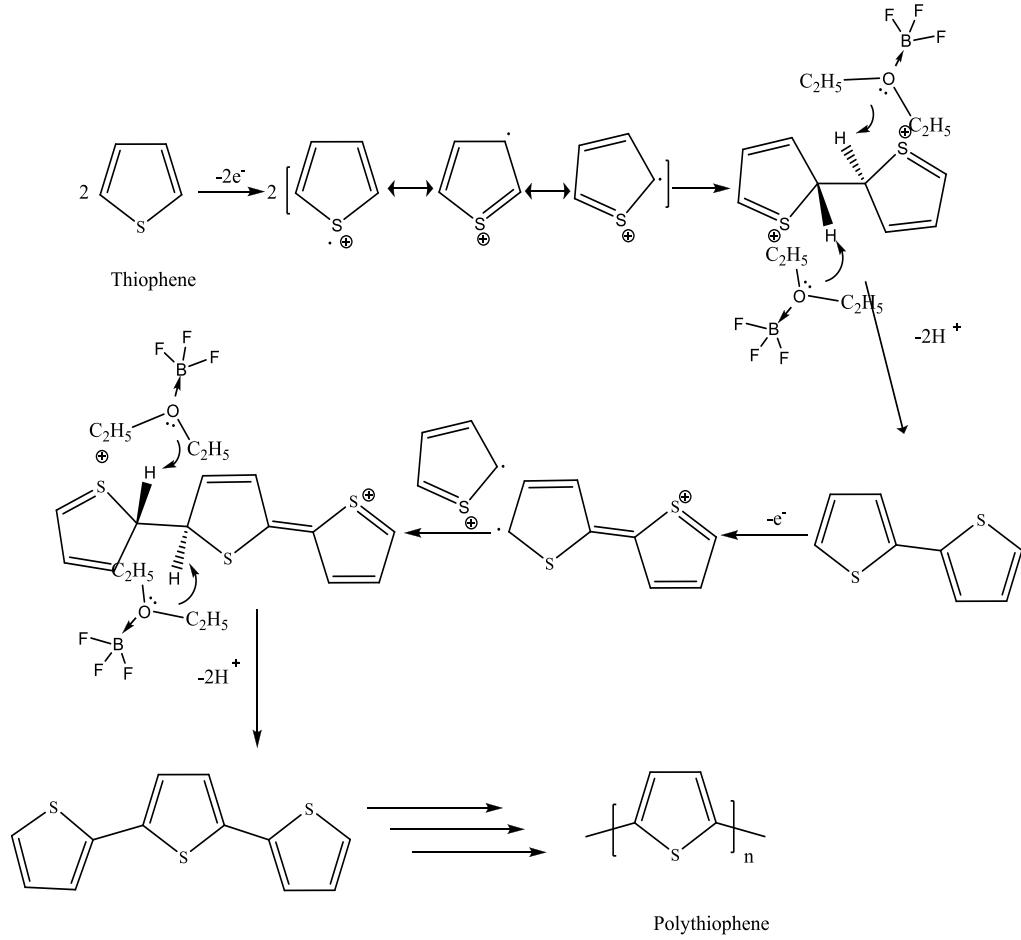
Sabit Faz Elementi (SFE)' nin varlığı elektrodun pürüzlülüğünden veya ortamın dielektrik sabiti ya da iletkenliğinin heterojen dağılımından kaynaklanabilir [46]. SFE'nin n değeri polimer filmin yüzey heterojenliğini de temsil eder ($0.70 < n < 0.90$) (Çizelge 4.13).

Çizelge 4.13 : %100 BFEE ortamında ITOPET üzerinde elde edilen Poli(3-dTh) polimerinin NaClO₄-ACN ortamından alınarak EDM hesaplarından elde edilen empedans parametreleri.

BFEE ORANI	20%	40%	60%	100%
$R_s / \Omega.cm^2$	130.9	133.5	158.3	128.6
$C_{dl} / \mu F.cm^{-2}$	17.7	34.4	268	269
$R_{ct} / \Omega.cm^2$	38.66	85.8	22.3	62.68
$CPE; Y_o / S.s^n.cm^{-2}$	5.47×10^{-4}	6.64×10^{-4}	4.88×10^{-6}	1.9×10^{-2}
n	0.701	0.71	0.88	0.90
$R_p / \Omega.cm^2$	1911	0.01155	0.01	0.01007
$W; Y_o / S.s^n.cm^{-2}$	1×10^{-20}	1×10^{-19}	1×10^{-20}	1×10^{-20}
χ^2	7.4×10^{-4}	2.6×10^{-4}	5.7×10^{-4}	4.7×10^{-4}

Elde edilen bu verilere dayanarak BFEE nin polimerizasyon olayını kolaylaştırmasına ilişkin aşağıdaki gibi bir mekanizma sunulmaktadır [46].

Literatürde Th ve türevlerinin elektropolimerizasyon sırasındaki radikal karbo katyon oluşumu üzerinden yürüdüğü bilinmektedir [101]. Şekil 4.67 olası mekanizmayı göstermektedir. BFEE nin monomerin yükseltgenme potansiyelini düşürmesine dimer oluşumu sırasında oluşan dehidratasyonun kolaylaştırmasından kaynaklandığı önerilmektedir. BFEE nin buradaki olayı kolaylaştırması halkanın kararlılığını artırması ve H⁺ iyonlarının kendi yapısında bulunan ortaklanmamış elektron çiftleri ile etkileşime girmesi ve kolaylıkla ortamdan çıkmasına yardımcı olduğu düşünülmektedir.



Şekil 4.67 : Polimerizasyon sırasında monomer ve BFEE nin etkileşimine ilişkin önerilen mekanizma.

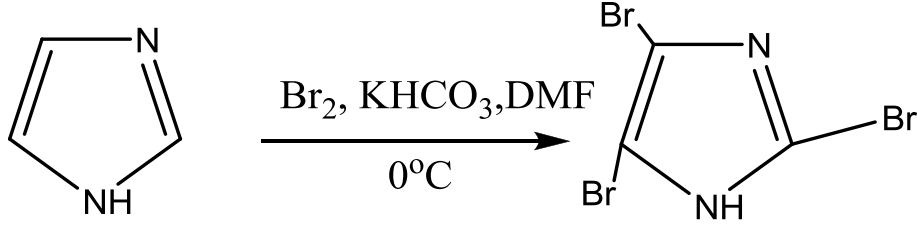
4.7 Tri-Tiyofenil İmidazol [Im(Th)₃] Komonomerinin Sentezi

Th monomerinin yükseltgenme potansiyelini düşürmek için uygulanan yöntemlerden biri de komonomerini hazırlamaktır. Bu çalışmada Stille çapraz kenetlenme reaksiyonu kullanılarak Th'in İmidazol (Im) ile komonomeri elde edilmiş ve polimerleştirilmiştir. Sonuçlar aşağıda sunulmuştur.

4.7.1 2,3,4,- tri-Bromoimidazol[Im(Br)₃] monpomerinin sentezi

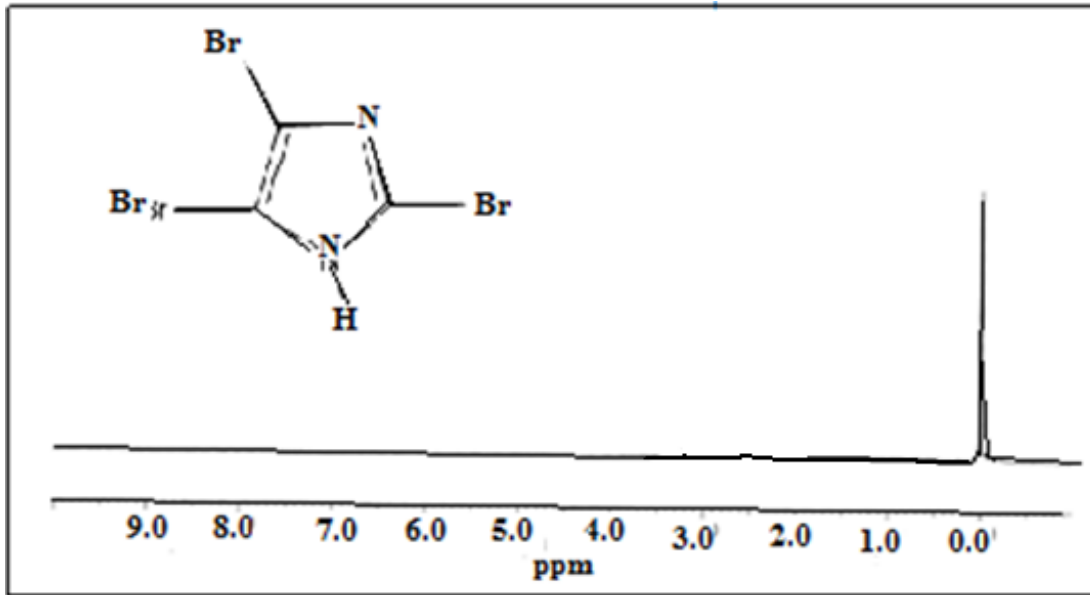
Başlangıç maddesi olarak 1-H-İmidazol monomeri literatürde önerildiği şekilde bromlanmıştır [102] (Şekil 4.68). Katı potasyum bikarbonat (KHCO₃, 0.3mol), 0,1 mol 1H-İmidazol içeren dimetil formamid (DMF) çözeltisine eklendi ve oluşan süspansiyon karışım 0°C ye soğutuldu. Daha sonra 0.3 mol brom 1 saat boyunca damla damla süspansiyon halindeki çözeltiye eklendi. Reaksiyon ortamı 100°C ye ısıtıldı ve reaksiyon tamamlanana kadar (ince tabaka kromatografisi, TLC ile kontrol edilerek) sürekli manyetik karıştırıcı yardımıyla karıştırıldı. Reaksiyon sonunda sarı

renkli bir ürün elde edildi. Soğutulduktan sonra, karışıma 150 mL soğuk su eklendi ve oluşan tanecikler %5 sodyum hidroksit (NaOH) ve arkasından %10 hidroklorik asit (HCl) ile muamele edildikten sonra suyla yıkandı. Süzme ve nötralleştirme işleminden sonra kurutuldu ve beyaz bir ürün elde edildi. (Verim=%60)



Şekil 4.68 : 2,4,5-tri Bromoimidazol (Im(Br)₃) monomerinin eldesi.

Elde edilen ürünün D-Kloroform da ¹H-NMR spektrumu alındı. İmidazol yapısında biri C–C–N bağındaki C ye bağlı H, diğeri N–C–N deki C ye bağlı H olmak üzere iki farklı H içerir. Bu H lerin NMR pikleri 6-8 ppm de gözlenmektedir. Elde edilen bromlanmış üründe ise bu piklerin bulunmaması imidazolün her üç pozisyonun da bromlandığını göstermektedir (Şekil 4.69). Spektrumdaki gözlenen 0 ppm deki pik ise standart pikine ait olmaktadır.

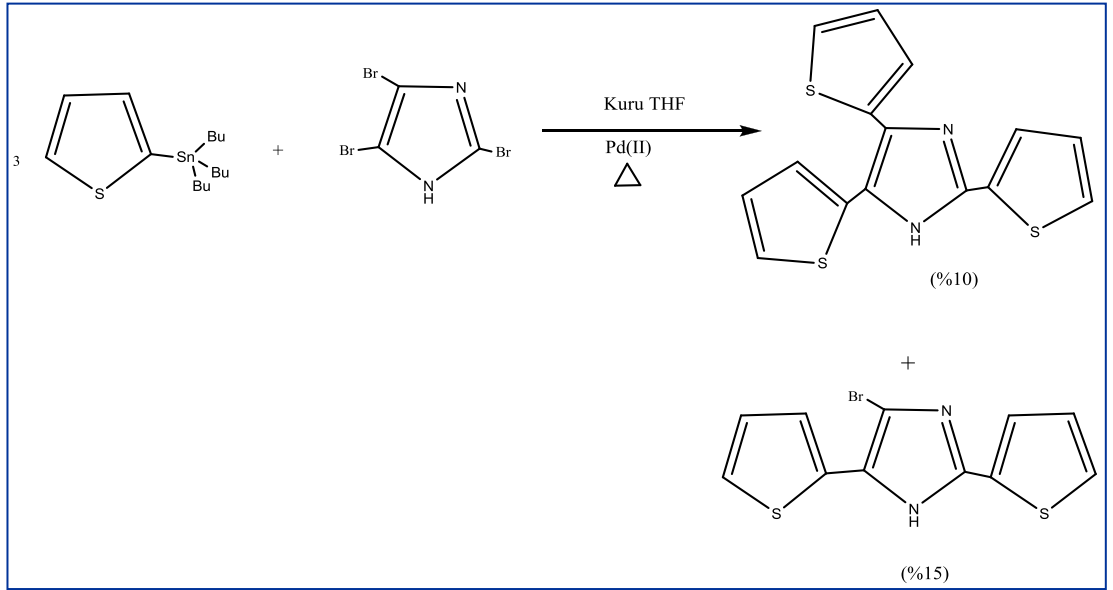


Şekil 4.69 : Im(Br)₃ monomerinin H-NMR spektrumu.

4.7.2 Tri-tiyofenil İmidazol [Im(Th)₃] Komonomerinin Sentezi

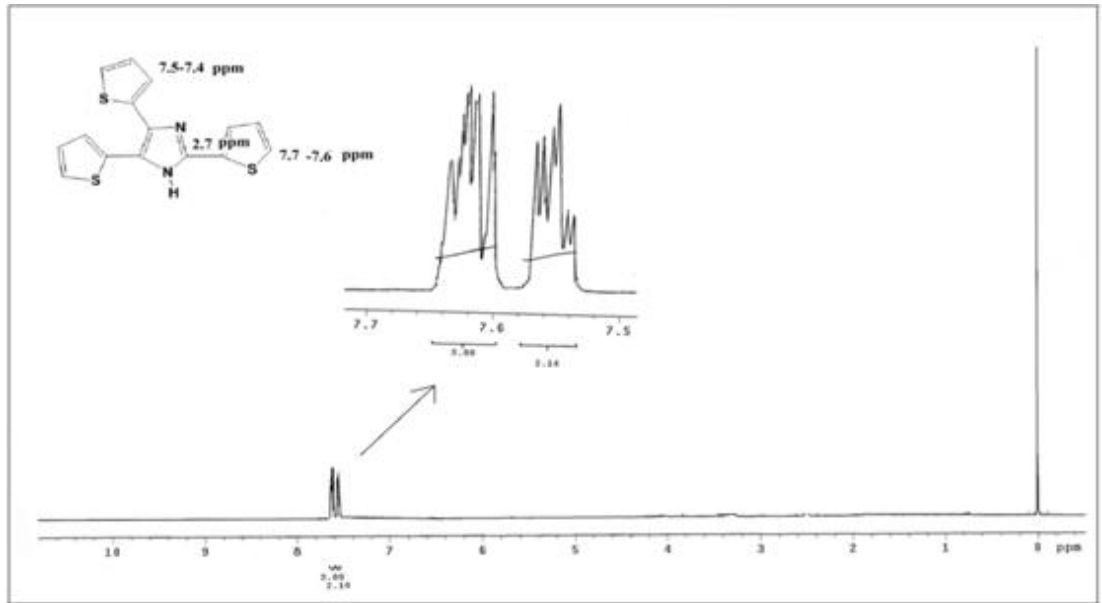
Ticari olarak satın alınan Tribütil tiyenil ve tribromo imidazol monomerleri kuru THF ortamında Pd katalizörü yardımıyla Still çapraz kenetlenme reaksiyonu

kullanılarak Şekil 4.70 de gösterildiği gibi sentezlenmiştir. Koyu sarı renkte bir ürün elde edilmiştir (Verim= %10).



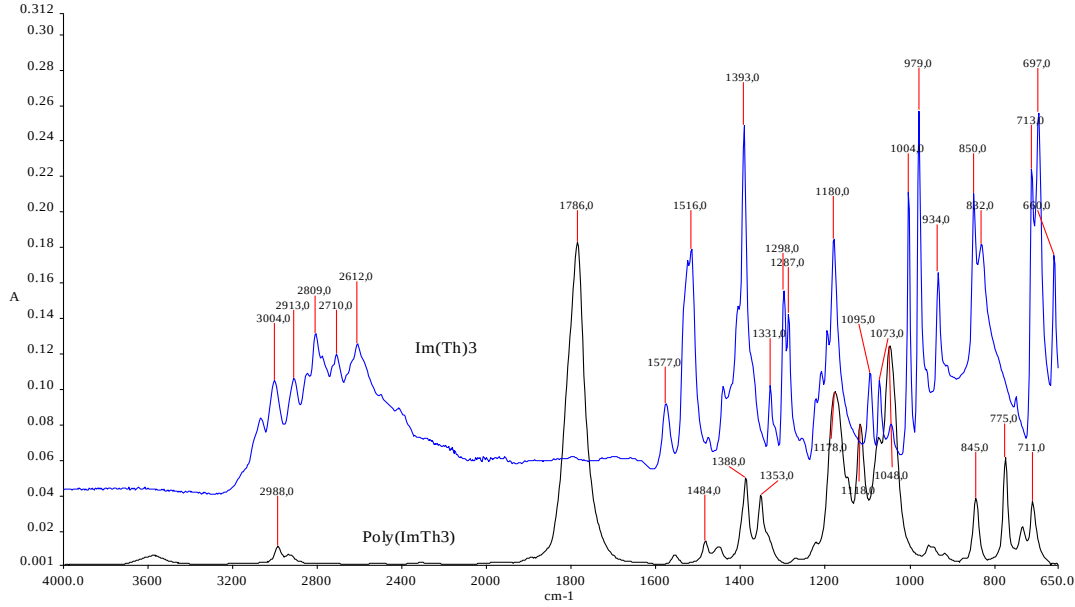
Şekil 4.70 : Tri-tiyofenil imidazol komonomeri [Im(Th)₃]'nin sentezi.

Ürünün karakterizasyonu ¹H-NMR and FTIR-ATR ölçümleri ile gerçekleştirilmiştir. Şekil 4.71 de elde edilen ürünün ¹H-NMR spektrumunu verilmiştir. 0 ppm de standarttan kaynaklanmaktadır. İmidazol halkasının 2, 4 ve 5 pozisyonlarına sübstütiye edilen Th halkalarına ait hidrojen piklerinin beklendiği gibi 7.7-7.5 ppm de gözlenmesi komonomerin sentezlendiğini göstermektedir.



Şekil 4.71 : Tri-Tiyofenil Imidazol[Im(Th)₃] Komonomerinin H-NMR spektrumu.

Şekil 4.72’da sentezlenen [Im(Th)₃] komonomerinin ve bunun Pt tel üzerine elektropolimerizasyonu ile elde edilen Poli[Im(Th)₃]’in karşılaştırmalı FTIR-ATR spektrumlarını gösterilmiştir.



Şekil 4.72 : Tri-Tiyofenil Imidazol[Im(Th)₃] komonomer ve kopolimerinin FTIR-ATR spektrumları.

Çizelge 4.14, bu spektrumlardan elde edilen karakteristik piklerin dalga sayısı ve ait olduğu titreşimleri göstermektedir.

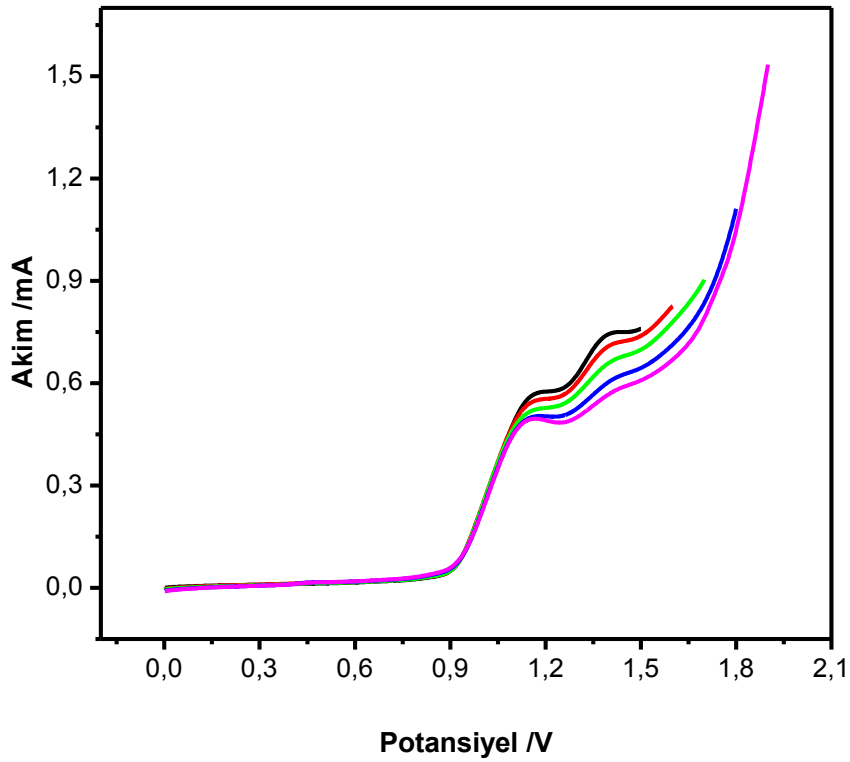
Çizelge 4.14 : Tri- Tiyofenil Imidazol [Im(Th)₃] komonomer ve kopolimerine ait FTIR-ATR spektrumlarındaki karakteristik pikler ve ait olduğu titreşimler

Pik /cm ⁻¹	Ait olduğu titreşim
3450-3300	-N-H gerilme
1620-1400	-C=C aromatik halka
1250-1226	-C-N gerilme
1050	-C-S gerilme
830-800	-C-H makaslama

3450-3300 cm⁻¹ de imidazol halkasındaki –NH grubuna ait ve 1050 cm⁻¹ de tiyofen halkasındaki -C-S bağından kaynaklanan titreşimler yapıda her iki grubun bulunduğunu göstermektedir.

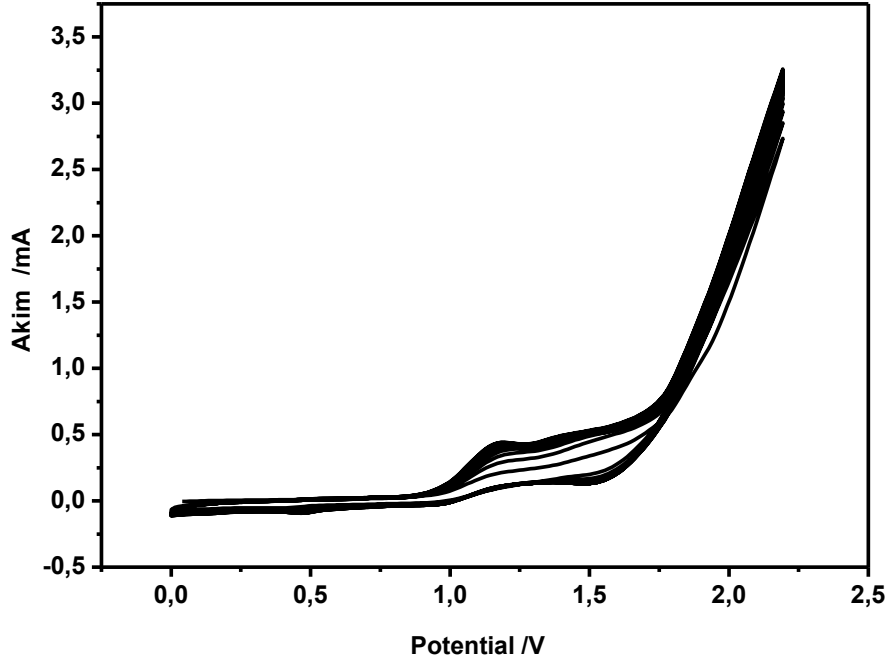
4.7.3 Tri-Tiyofenil imidazol [Im(Th)₃] komonomerinin elektropolimerizasyonu

Öncelikle elde edilen komonomerin elektropolimerizasyonu için uygun polimerizasyon koşulları belirlenmiştir. Sonuç olarak 0.1M Tetrabutil amonyum perklorat (TBAP) elektrolitini içeren diklormetan (DCM) çözücüsünün bu komonomer için en uygun elektrolit ortam olduğu bulunmuştur. Komonomerin yükseltgenme potansiyeli ve oksidasyon sırasında elektron transferinin kaç kademede gerçekleştiğini görebilmek amacıyla anodik limit potansiyeli 1.5 V; 1.6 V; 1.7 V; 1.8 V ve 1.9 V olmak üzere 5 farklı potansiyel olarak değiştirilerek anodik polarizasyon eğrileri elde edilmiştir (Şekil 4.73).



Şekil 4.73 : Anodik polarizasyon voltamogramı. (0.1 M Im(Th)₃ 50mV/s 0.1M TBAP-DCM çözeltisi).

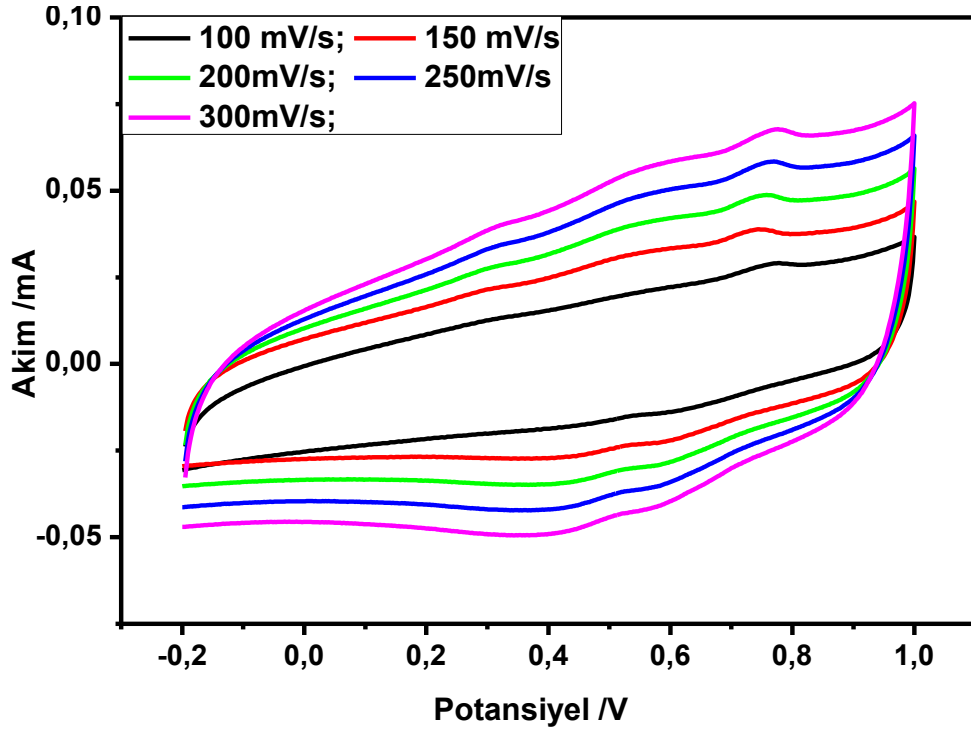
Pt üzerinde komonomerin yükseltgenme potansiyelinin 0.95V olduğu ve 1.05V ile 1.3V olmak üzere iki yükseltgenme pikine sahip olduğu gözlenmiştir. Ancak komonomerin yapısının büyük olması ve polimerizasyon sırasında sterik engel ve polimer birikmesinin yavaş olması nedeniyle polimerizasyonlar 0.0-2.1 V aralığında 50 mV/s tarama hızıyla gerçekleştirilmiştir. Şekil 4.74 polimerizasyon sırasında elde edilen voltamogramı göstermektedir.



Şekil 4.74 : 0.1M Im(Th)₃ komonomerinin Pt elektrot üzerinde 0.1M TBAP içeren DCM (%0 BFEE) ortamında gerçekleştirilen polimerizasyonu sırasında 50mV/s tarama hızı ile elde edilen döngülü voltamogramlar.

Komonomerin 0.95 V da yükseltgendiği, 1.05 ve 1.3V olmak üzere iki yükseltgenme ve 1.5V ile 1V olmak üzere de iki indirgenme piki olduğu gözlenmiştir. Döngü sayısı artıka pik akımlarının artması yüzeyde polimer oluştuğunu göstermektedir.

Şekil 4.75 ise elde edilen kopolimerin elektro aktif özelliklerini incelemek için monomersiz ortamda değişik tarama hızlarında elde edilend öngülü voltamogramlar gösterilmiştir. Poli[Im(Th)₃] filminin iki yükseltgenme (E_{pa} = 0.58 V ve 0.77 V) ve iki indirgenme basamağı (E_{pc} = 0.57 V ve 0.38 V) bulunmaktadır. Doplama prosesinin difüzyon kontrollü olup olmadığını anlamak üzere, bu grafikteki indirgenme ve yükseltgenme pik akımları tarama hızının kareköküne karşılık grafiği geçirilmiştir (Şekil 4.76).

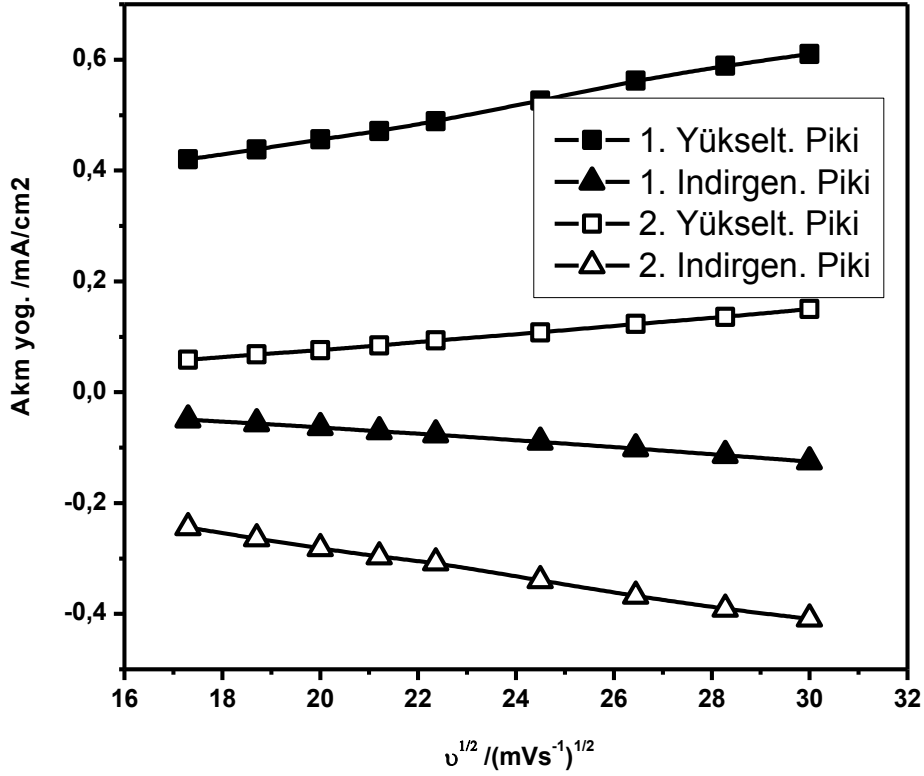


Şekil 4.75 : %0 BFEE ortamında elde edilen Poli(Im(Th)₃) monomersiz ortamda farklı tarama hızı uygulanarak alınan döngülü voltamogram grafiği.

Randles-Sevcik (Eşitlik 1.6) eşitliğine göre,

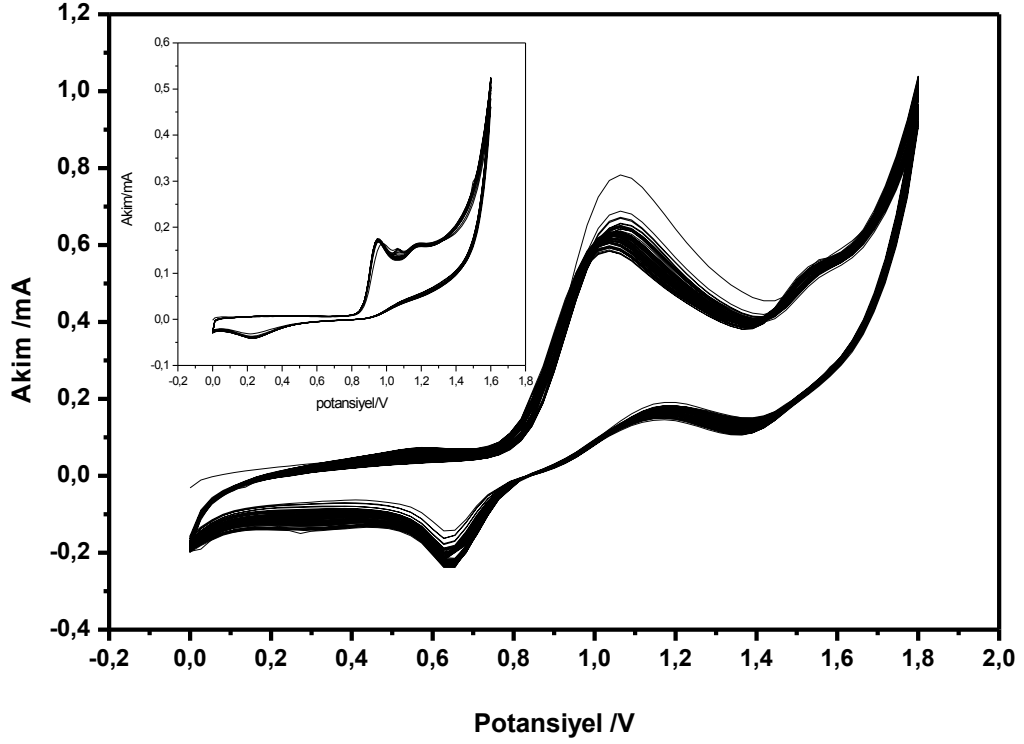
$$i_p = (2.69 \times 10^5) n^{3/2} A C D^{1/2} v^{1/2}$$

difüzyon kontrollü bir doplama prosesinde akım yoğunluğu ile tarama hızının karekökü doğrusal (R^2 : 0.98-0.99) bir grafik vermelidir. Poli[Im(Th)₃] polimeri için elde edilen grafiklerin lineer olması prosesin difüzyon kontrollü olduğunu göstermektedir.



Şekil 4.76 : %0 BFEE ortamında elde edilen Poli(Im(Th)₃) in yükseltgenme ve indirgenme akım değerinin tarama hızının kareköküne karşı grafiği.

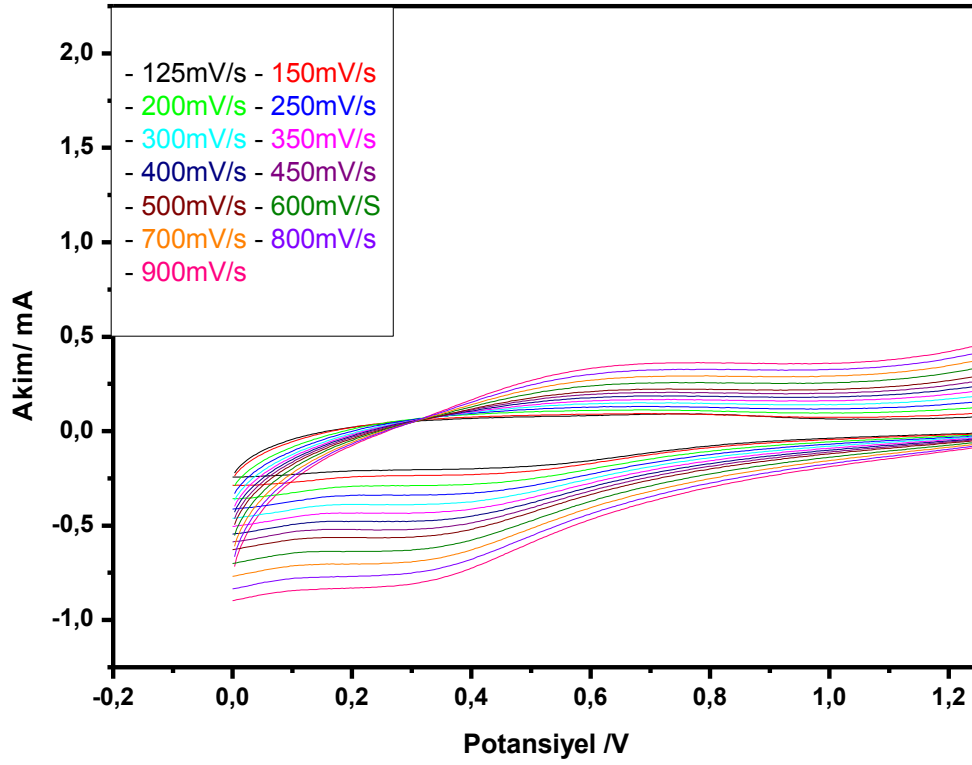
Komonomerin elektropolimerizasyonuna BFEE nin etkisini incelemek amacıyla BFEE:ACN (20:80 v/v) karışımı kullanılarak 0-1.8 V aralığında kaplamalar gerçekleştirilmiştir (Şekil 4.77). İç grafik ise aynı koşullarda 0.1 NaClO₄ içeren ACN (%0 BFEE) ortamında alınmış voltamogramı göstermektedir.



Şekil 4.77 : Im(Th)_3 komonomerinin % 20 BFEE ortamında alınan döngülü voltamogramı. (%20 BFEE, 50 mV/s tarama hızı, 0.1M Im(Th)_3 , Pt tel).

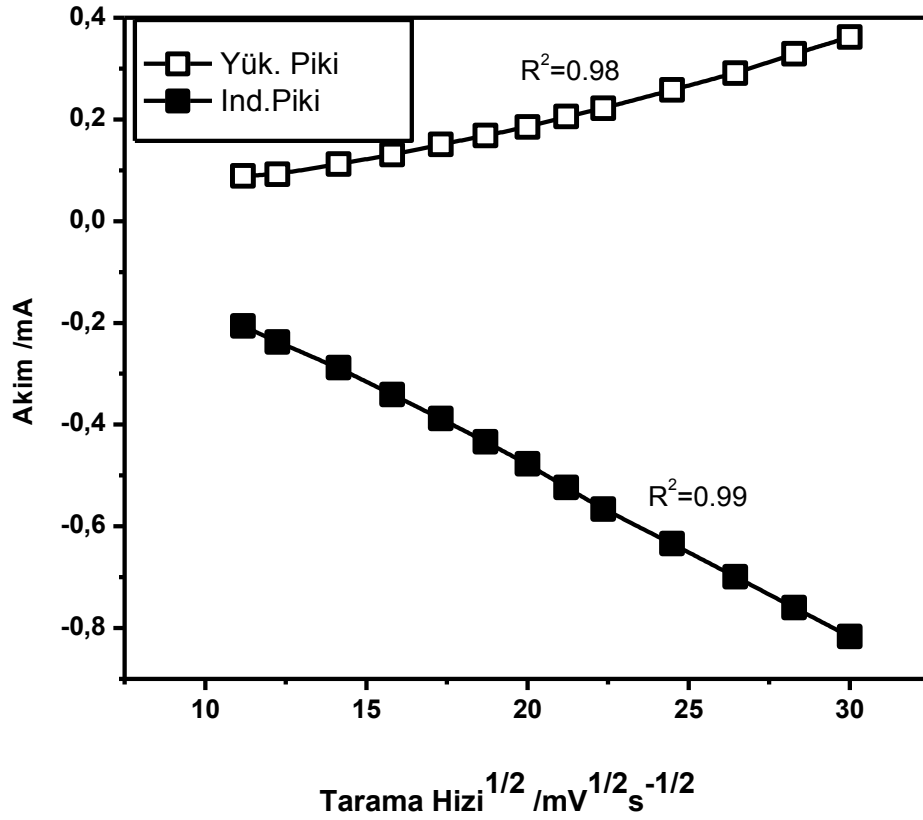
%20 BFEE içeren ortamda de elde edilen akım değerleri 0.1 NaClO_4 içeren ACN ortamında göre daha yüksek olmakla beraber her iki ortamda komonomerin oksidasyon potansiyeli yaklaşık 0.8 olarak bulunmuştur.

Şekil 4.78 %20 BFEE içeren ortamda elde edilmiş kopolimerin monomersiz ortamda (BFEE:ACN 20:80 v/v) elde edilen voltamogramlarını göstermektedir. Görüldüğü gibi %20 BFEE içeren ortamda kopolimer 0.1M TBAP içeren DCM ortamının tersine (Şekil 4.75) $E_{pa} = 0.66$ V ve $E_{pc} = 0.28$ V olmak üzere tek bir redoks davranışı sergilemektedir. Bu sonuç Th ve türevlerinde olduğu gibi yüzeyde BFEE varlığında daha sıkı istiflenen, daha az gözenekli bir polimer oluşmasından kaynaklanmış olabilir.



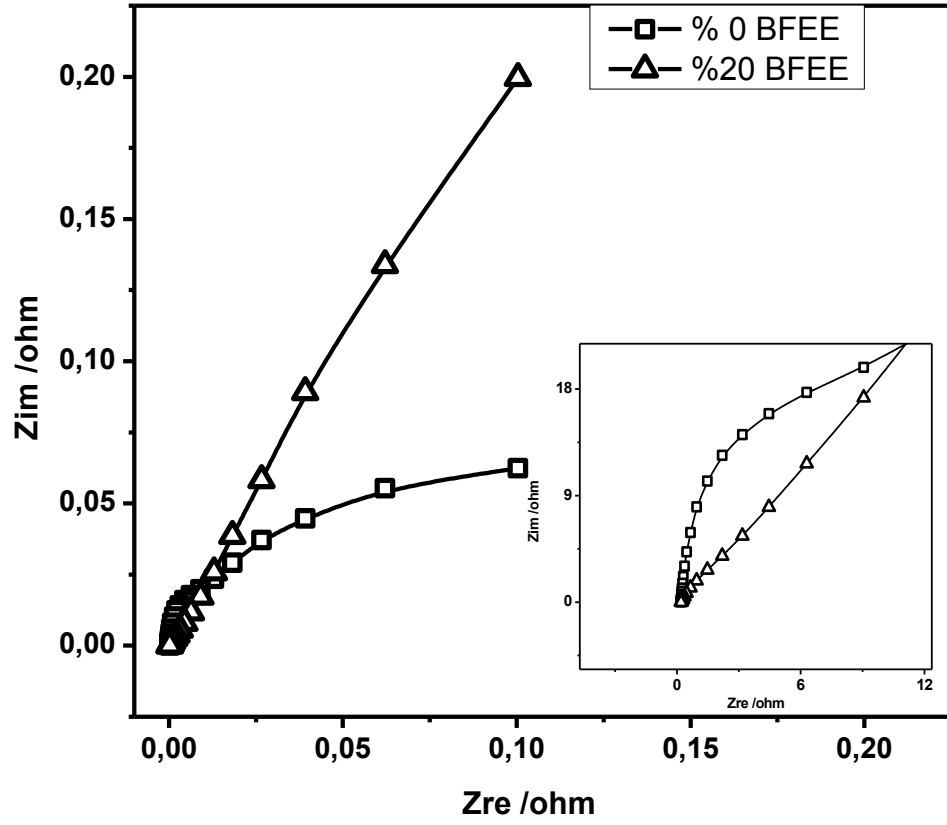
Şekil 4.78 : %20 BFEE ortamında elde edilen Poli(Im(Th)₃) monomersiz ortamda farklı tarama hızı uygulanarak alınan döngülü voltamogram grafiği.

Farklı tarama hızında elde edilen voltamogramlardaki pik akımları tarama hızının kareköküne karşı grafiğe geçirildiğinde ise kopolimerin redoks davranışının difüzyon kontrollü olduğunu anlaşılmaktadır (Şekil 4.79).

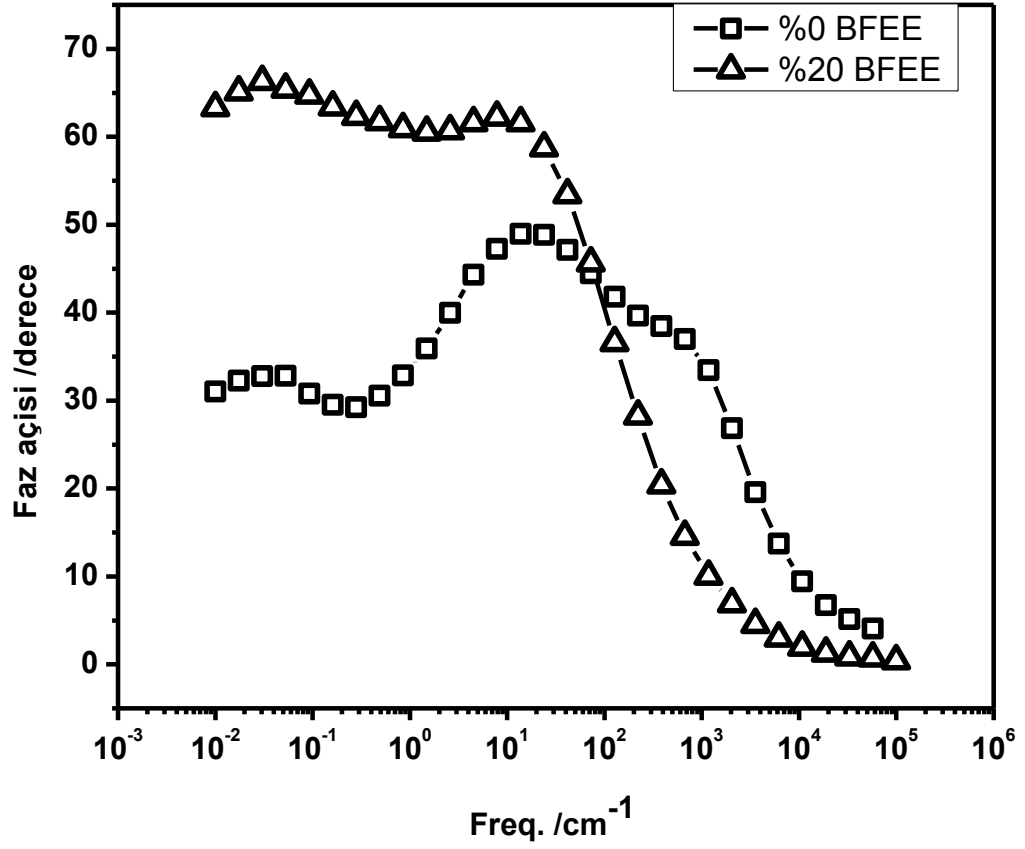


Şekil 4.79 : %20 BFEE ortamında Poli(Im(Th)₃)’nin yükseltgenme ve indirgenme akım değerinin tarama hızının kareköküyle değişim grafiği. (%20 BFEE, 50 mV/s tarama hızı, 0.1M Im(Th)₃, Pt tel).

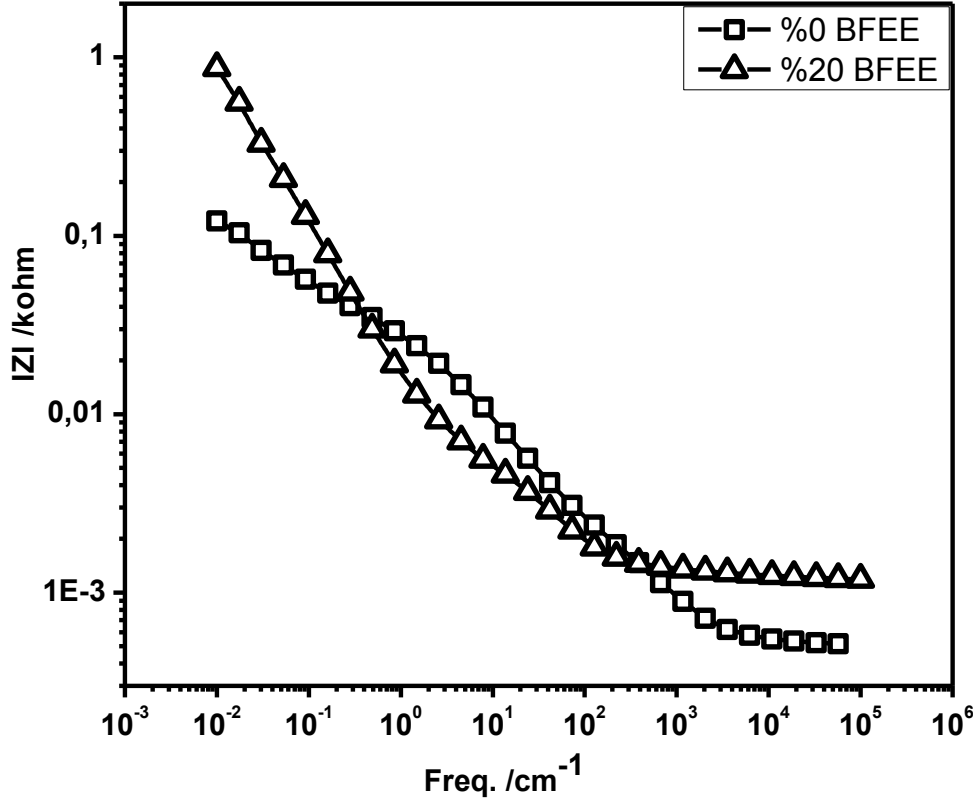
Şekil 4.80-82, %0 BFEE ve % 20 BFEE içeren 0.1 M NaClO₄-ACN ortamında ITOPET üzerinde kopolimerin 0.1 M NaClO₄-ACN ortamındaki empedans grafiklerini göstermektedir.



Şekil 4.80 : %20 BFEE ve %0 BFEE ($\text{NaClO}_4\text{-ACN}$) ortamında Pt tel üzerinde elde edilen Poli(Im(Th)₃) nin 0.1M $\text{NaClO}_4\text{-ACN}$ ortamında elde edilen Nyquist grafikleri.



Şekil 4.81 : %20 BFEE ve %0 BFEE (NaClO₄-ACN) ortamında Pt tel üzerinde elde edilen Poli(Im(Th)₃) nin 0.1M NaClO₄-ACN ortamında elde edilen Bode-faz grafikleri.



Şekil 4.82 : %20 BFEE ve %0 BFEE (NaClO₄-ACN) ortamında Pt tel üzerinde elde edilen Poli(Im(Th)₃) nin 0.1M NaClO₄-ACN ortamında elde edilen Bode-magnitude grafikleri.

Bu grafiklerden elde edilen empedans parametreleri ise Çizelge 4.15 de özetlenmiştir. Görüldüğü gibi BFEE varlığında elde edilen kopolimer için faz açısı artarken C_{LF} değeri düşmekte C_{DL} değeri ise hemen hemen sabit kalmaktadır.

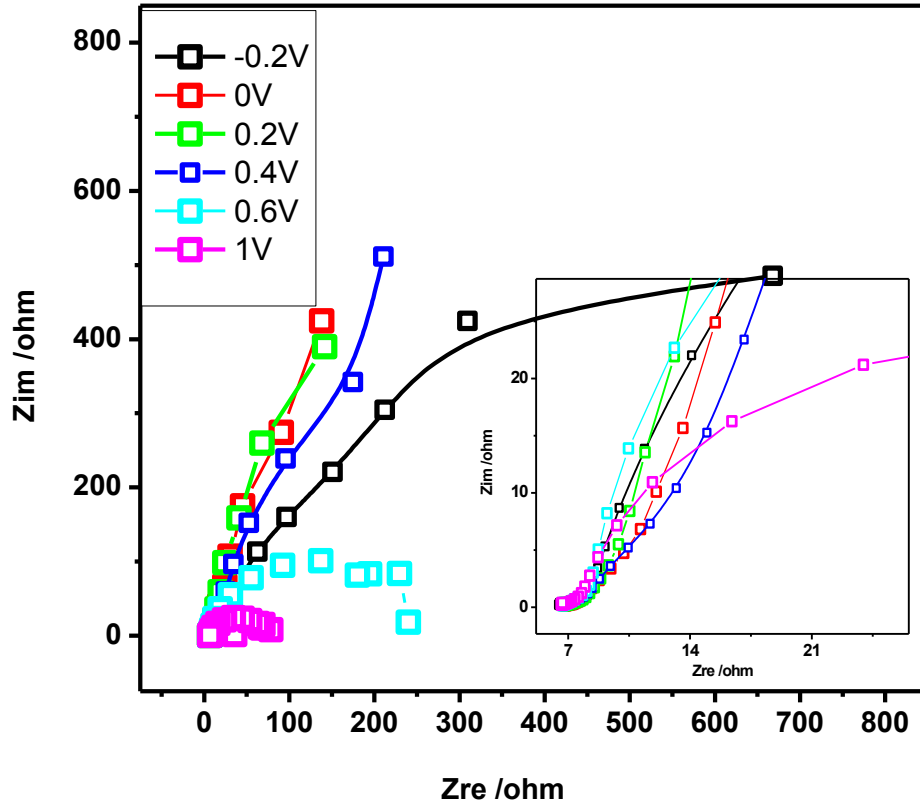
Bu değerler Poli(Th) için aynı ortamda elde edilen değerler ile karşılaştırıldığında (Şekil 4.18 ve Çizelge 4. 5) Poli(Im(Th)₃) filmlerin %20 lik BFEE ortamında 87 mF lık C_{LF} ve 58 mF lık C_{DL} değeri ile daha kapasitif bir film olduğu görülmektedir. Bu sonuç komonomer sentezlenerek elde edilen polimerin süperkapasitör uygulamaları için uygun olduğunu göstermektedir.

Çizelge 4.15 : ITOPET üzerinde elde edilen Poli(Im (Th)₃) in 0.1M NaClO₄-ACN ortamında elde edilen C_{LF}, faz, C_{DL} R_s ve R_p değerlerine BFEE nin etkisi.

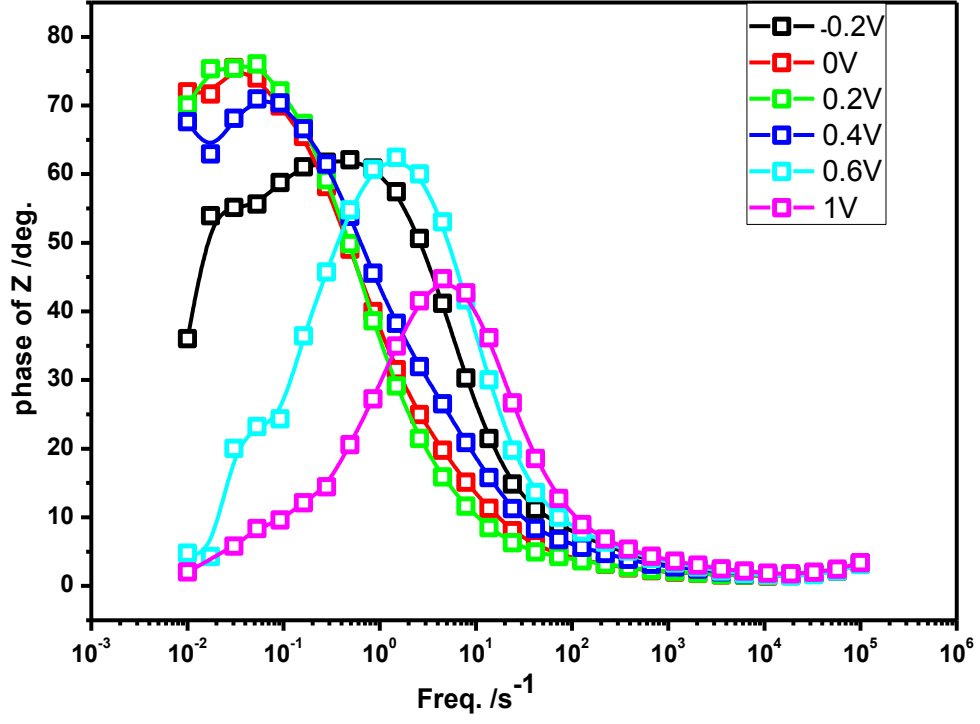
Elektrolit	C _{LF} /mFcm ⁻¹	Faz Açısı /derece	C _{DL} /mFcm ⁻¹	R _s /kohm	R _p /kohm
0.1 M NaClO ₄ - ACN	271	49	33	1.9	-
BFEE:ACN (20:80 v/v)	87	67	58	1.9	-

BFEE ortamında elde edilen kopolimerin empedans değerlerine uygulanan potansiyelin (Edc) etkisini görebilmek üzere 50 mV/s tarama hızı ile %20 BFEE içeren ortamda ITOPET üzerine kaplanan filmlerin Edc = 0.2 V ile 1.0 V aralığında potansiyel uygulamayla empedans ölçümleri gerçekleştirilmiş ve elde edilen grafikler Şekil 4.83-85 da verilmiştir.

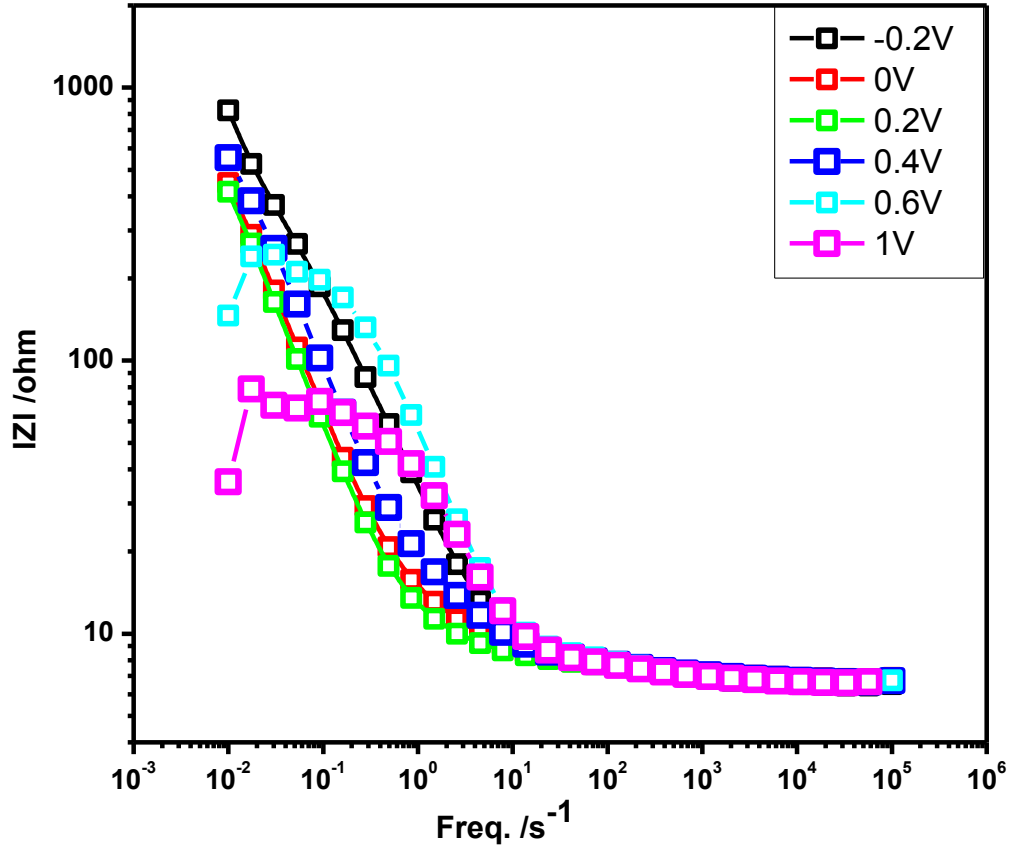
Nyquist grafiğinde uygulanan potansiyel değeri arttıkça yarı-daire oluşmaya başladığı ve Zre eksenile yapılan açının azaldığı görülmektedir (Şekil 4.83). Bu sonuca paralel olarak faz açısı düşmüş, en fazla düşme 1.0 V ta gözlenmiştir. Bu sonuç polimerik filmin bu potansiyelde bozunmuş olabileceğini göstermektedir. -0.2 V ta ise polimerik film indirgenmiş formda olduğundan diğer potansiyel uygulamalarına göre farklı bir davranış sergilemektedir.



Şekil 4.83 : %20 BFEE ortamında ITOPET üzerinde elde edilen $\text{Poli}(\text{Im}(\text{Th})_3)$ in 0.1M NaClO_4 -ACN ortamında uygulanan potansiyele göre değişen Nyquist grafikleri.



Şekil 4.84 : %20 BFEE ortamında ITOPET üzerinde elde edilen Polyl(Im(Th)₃)'in 0.1M NaClO₄-ACN ortamında uygulanan potansiyele göre değişen Bode-faz grafikleri.



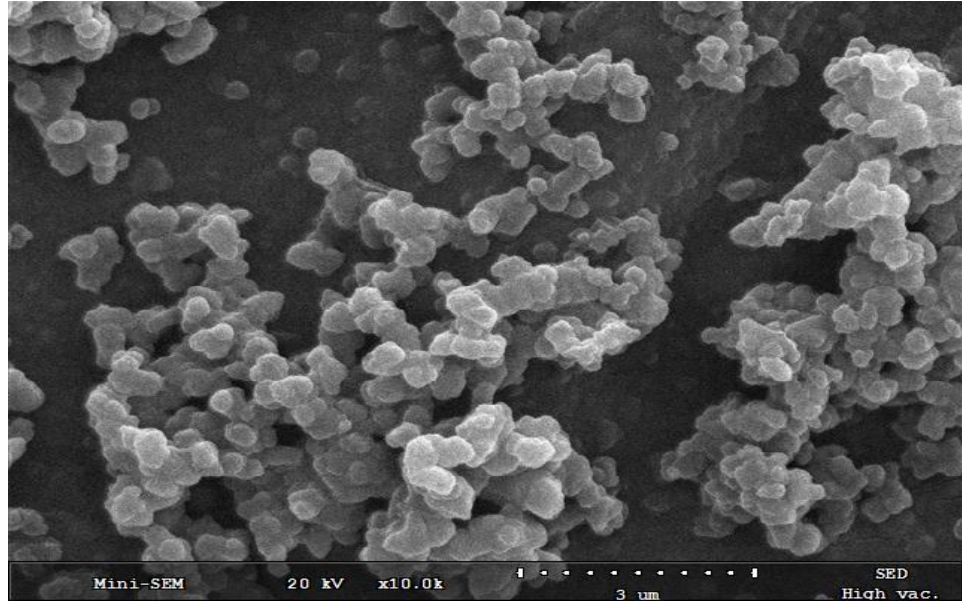
Şekil 4.85 : %20 BFEE ortamında ITOPET üzerinde elde edilen Poli(Im(Th)₃)in 0.1M NaClO₄-ACN ortamında uygulanan potansiyele göre değişen Bode-magnitude grafikler.

Grafiklerden elde edilen C_{LF} , faz ve C_{DL} değerleri ise Çizelge 4.16 da verilmiştir. Tablodan da görülebileceği gibi, uygulana potansiyel arttıkça kopolimerin C_{LF} değeri 42.3 mF'tan 27.3 mF'a; C_{DL} değeri ise 76.9 mF'tan 19.4mF a düşmüştür. Bu düşüşün yüksek potansiyel uygulamalarında kopolimerin konjugasyonundaki bozulmalardan kaynaklanmış olabileceği düşünülmektedir.

Çizelge 4.16 : %20 BFEE ortamında ITOPET üzerinde elde edilen Poli(Im(Th)₃)'in 0.1M NaClO₄-ACN ortamında uygulanan potansiyele göre göstermiş olduğu C_{LF}, Faz, C_{DL}, R_s ve R_p değerleri.

Uygulanan pot./ E	C _{lf} /mFcm ⁻²	Faz açısı/der.	C _{dl} /mFcm ⁻²	R _s / ohm	R _p /ohm
-0.2	34.3	36.0	27.5	6.9	-
0	38.8	73.0	62.5	6.9	-
0.2	42.3	71.0	76.9	6.9	-
0.4	27.3	68.0	50.0	6.9	-
0.6	-	5.0	19.4	6.9	55.1
1	-	2.0	19.4	6.9	173.1

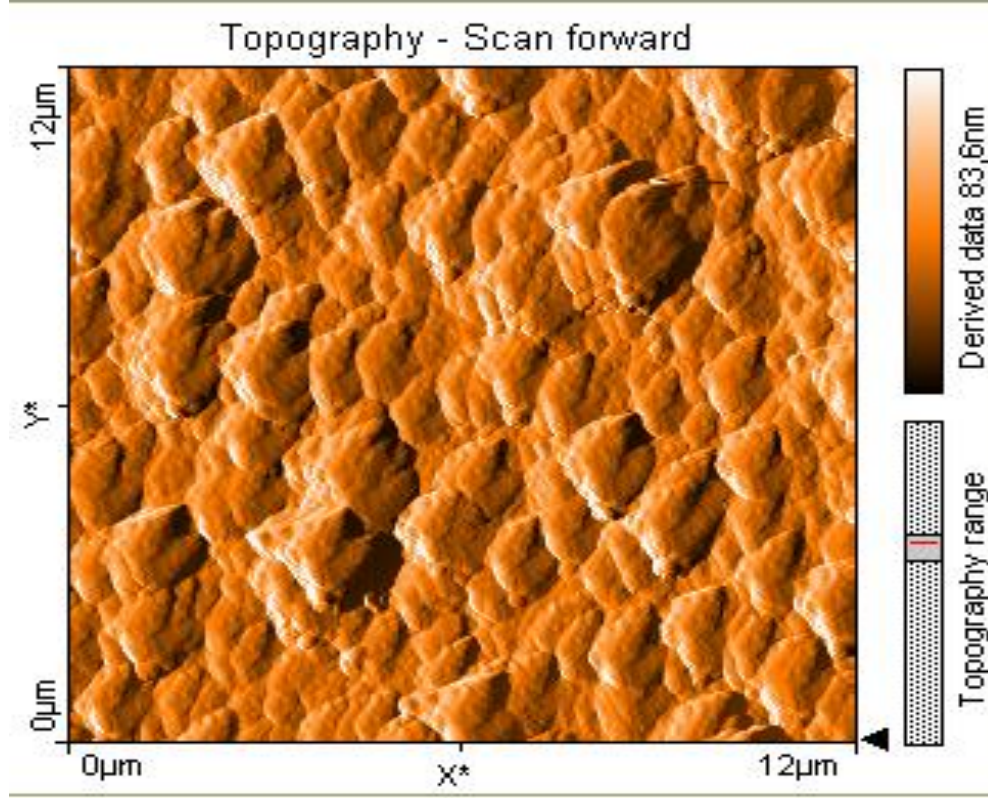
%20 BFEE ortamında elde edilen kopolimerin SEM görüntüsü Şekil 4.86 da verilmektedir. Sentezlenen film makroskopik olarak düz ve sık istifli olmakla beraber mikroskopik olarak yüzeyinde birkaç nanometrelik düzgün şekle sahip taneciklerden oluşmaktadır. Literatürde bu morfolojinin doplama ve dedoplama sırasında anyon gruplarının yüzeyin içine ve dışına hareketini kolaylaştırdığı belirtilmektedir [95, 103] ve bu sonuç polimerik filmin elektroaktif uygulamalardaki etkinliğine katkı sağlayacaktır.



Şekil 4.86 : %20 BFEE ortamında ITOPET üzerinde elde edilen Poli(Im (Th)₃)'in SEM görüntüsü.

Elde edilen filmin yüzey topografyasını verebilmek için elde edilen AFM görüntüsü ise Şekil 4.87 de verilmektedir. Bu görüntü film yüzeyindeki tanecik oluşumunu

yansıtmaktadır. Şekil 4.32 de gösterilen Poli(3-dTh) e ait tanecikli yapıya benzerliğinden dolayı kopolimerin birim yapısında Th halkalarının daha fazla oluşuyla bu tanecikli yapının oluşmasına sebep olduğu (Şekil 4.32 ye kıyasla) düşünülmektedir.



Şekil 4.87 : %20 BFEE ortamında ITOPET üzerinde elde edilen Poli(Im(Th)₃)’nin AFM görüntüsü.

Bütün deney sonuçları göz önüne alındığında aşağıdaki genel sonuçlara varılmıştır:

Yapılan deneylerde elektrolit çözelti ortamında BFEE oranının artışıyla yükseltgenme potansiyelinin düştüğü böylece elektropolimerizasyonun daha düşük potansiyellerde gerçekleştiği gözlenmiştir. Bu olayın Poli(Th) ve ticari türevlerinin polimerlerinin empedansına etkisi incelendiğinde ise;

- ✓ Polimerin uzun alkil grubu süstitüe olan Poli(3-dTh) nin BFEE oranı artışı ile C_{LF} ve C_{DL} değerlerinde artış gözlenmiştir.
- ✓ Poli(Th)nin sözkonusu değerlerinde ise BFEE oranı ile önce bir yükseliş sonra düşüş gözlenmekte % 60 BFEE oranının optimum BFEE oranı olarak verilebileceği gözlenmektedir.

- ✓ % 100 BFEE de döngü sayısı arttıkça, Th türevi olan Poli(3-dTh) ile modifiye edilmiş elektrodun C_{LF} ve C_{DL} değerlerinin daha yüksek olduğu gözlenmekte,
- ✓ % 0 BFEE oranında Poli(3-hTh) ile modifiye edilen elektrodun aynı koşullarda Poli(3-mTh) ile modifiye edilen elektrota göre daha yüksek C_{LF} ve C_{DL} değerlerine sahip olduğu gözlenmiş bulunmaktadır. Bu alkil gruplarının ve BFEE nin yapıya kararlılık katması ile açıklanabilir.
- ✓ Sisteme potansiyel uygulandığında ise yüksek potansiyel değerlerinde kapasitans değerlerinin düştüğü gözlenmektedir. BFEE ortamında ilgili polimerlerle modifiye edilen elektrotların empedansındaki bu değişikliklerin yüzey pürüzlülüğü ile bağlantılı olduğu anlaşılmıştır. Ayrıca pürüzlülüğün dopant anyon olarak BFEE nin polimerik yüzeydeki gözeneklere girmesi ve polimerizasyon sırasında oluşan polimer tabakalarının arasında kalması nedeniyle yapıya dâhil olmasını belirten ve FTIR-ATR spektrumlarından elde edilen pikler ile bir ilişki içinde olduğu bulunmuştur.
- ✓ Dopant anyon yapıya dahil oldukça yüzey pürüzlülüğünün düştüğü ve buna bağlı olarak bazı empedans değerlerinin düştüğü gözlenmiştir.

Diğer taraftan Th monomeri 1m ile 3 Th halkası taşıyacak şekilde komonomeri hazırlanmış ve bu monomerinde elektropolimerizasyon koşulları empedans özellikleri ve BFEE ile etkileşimi incelenmiştir. Yine elde edilen kopolimerle modifiye edilmiş elektrot yüzeyi ve morfolojisi incelenmiştir. Bu inceleme sonucunda;

- ✓ BFEE ortamında elde edilen kopolimerle modifiye edilmiş elektrot sisteminin daha kapasitif olduğu bulunmuştur. BFEE ortamında daha düşük yükseltgenme potansiyelinde kolaylıkla polimerizasyonu gözlenmiştir.
- ✓ İncelenen elektropolimerizasyon koşullarında BFEE ve ACN karışımlarının BFEE genel olarak Th ve türevleri için kapasitans kontrolü açısından önemli olduğu optimum koşulların her monomere göre değişebileceği gözlenmiştir.
- ✓ Çizelge 4.17, incelenen monomerlerin %0 ve %100 BFEE elektrolit ortamında elde edilen polimerlerinden oluşturulan elektrolit/polimer/elektrot sisteminin hem empedans parametrelerini hem de monomerlerinin yükseltgenme potansiyelleri ile Hammet sabiti değişimini karşılaştırmalı olarak göstermektedir. Parantez içindeki değerler, %100 BFEE ortamında elde edilmiş polimerlerden oluşturulan sisteme aittir. Veriler topluca ele

alındığında, BFEE nin polimerlerin yükseltgenme potansiyellerini düşürdüğü ve süstitüe olan gruba bağı olarak polimerin kapasitansını değıştirdiğı görölmektedir. Sunulan sonuçlara göre, BFEE bulunan ortamda elde edilen polimerlerin yüzey pürüzlölük özelliğı düşük olduğı için polimerin gözeneklilik yapısı da azalmakta ve bu özellik iyonların polimer gözeneklerine difüzyonunu engellemektedir. Bu nedenle bu ortamda elde edilen polimerlerin kapasitans değerleri nispeten düşmektedir.

Çizelge 4.17 : %0 BFEE ve %100 BFEE (parantez) ortamlarında elde edilen Poli(Th) ve türevlerinin elektrokimyasal özelliklerine BFEE'nin etkisinin karşılaştırması (*: %20 BFEE).

Parametre	Poli(Th)	Poli(3-mTh)	Poli(3-hTh)	Poli(3-dTh)	PoliIm(Th) ₃
$C_{lf}/mFcm^{-2}$	27.3 (4.5)	2.9(10.0)	23.3(-)	-(3.3)	271(87)*
Faz açısı	69.0 (78.0)	76.0(44.0)	67.0(-)	-(79.0)	49.0 (67.0)
$C_{dl}/mFcm^{-2}$	14.8 (2.9)	1.5(1.5)	11.0(-)	-(4.7)	33(58)*
$E_{ox, monomer}$	1.8 (1.7)	1.2(0.9)	1.5(1.6)	1.6(1.5)	0.95(0.8)
$\sigma_{monomer}$	-	0.07	0.25	0.37	-

Çizelge incelendiğinde, Th türevlerinin yükseltgenme potansiyelleri alkil grubuna göre Hammet sabitiyle bağlantılıdır. Ancak bu durum BFEE kullanılması durumunda gözlenememiş ve alkil grubunun uzamasıyla yükseltgenme potansiyelindeki düşüş doğrusal değildir. 3-mTh örneğinin dışında %0 BFEE durumunda süstitüe alkil grubundaki C sayısı arttıkça yükseltgenme potansiyeli artarken; %100 BFEE durumunda ise bu etki artış ve azalış şeklinde değışim göstermiştir. Ancak %0 BFEE durumundan %100 BFEE durumuna geçişlerde türevlerde 0.2V luk bir potansiyel düşüş gözlenmiştir.

Kapasitans değerlerinde ise, BFEE ortamında poli(3-mTh) hariç diğer incelenen polimerler sistemlerinde kapasitansın ilgili polimerin %0 BFEE ve % 100 BFEE çözeltiğinde elde edilmesi durumuna göre düştüğü ancak incelenen tüm türevlerin kendi aralarında düşünöldüğünde oldukça az bir değışim sergilediğı gözlenmektedir.

- ✓ Bu durumda BFEE nin ortamda % 100 bulunması koşulunda elde edilen filmin kapasitesinin düştüğü söylenebilir. Ancak literatür bilgisi ve deneyler sırasındaki gözlemlerden hareketle elde edilen ince filmlerin serbest film olması sebebiyle, kırılğan yapının uygun olmadığı uygulamalarda %100

BFEE kullanımı yerine her polimer sistemi için uygun olan bir optimum BFEE içeren çözelti ve/veya elektrolit karışımlarının kullanılabileceği söylenebilir. Örneğin; Th için bu karışım oranı %60 BFEE verilirken; Poli(3-dTh) için %100 olarak belirlenmiştir.

- ✓ Farklı BFEE içeriği kullanılarak elde edilen polimerlerin yüzey özellikleri %0 BFEE durumuna göre değişiklik göstermiştir. Polimerleşme sırasında yüzeyde oluşan gözeneklerin boyutlarında ve oluşan taneciklerin çapında azalma gözlenmiştir.
- ✓ BFEE nin dopant anyon olarak yapıya katıldığı FTIR-ATR spektrumuyla gözlenmiştir.

KAYNAKLAR

- [1] **Okamoto, Y. & Brenner, W.** (1964). *Organic Semiconductors*, Rheinhold.
- [2] **Akamatsu, H., Inokuchi, H. & Matsunaga, Y.** (1954). Electrical Conductivity of the Perylene–Bromine Complex. *Nature* volume, 173, 168.
- [3] **Shirakama, H., Lois, E. J., MacDiarmid, A. G., Chiang, C. K. & Heeger, A. J.** (1977). Synthesis of Electrically Conducting Organic Polymers: Halogen Derivatives of Polyacetylene, $(CH)_x$. *J. C. S., Chem. Comm.*, 578.
- [4] **Chien, J. C. W.** (1984). *Polyacetylene Chemistry, Physics and Material Science*, Academic Press, Harcourt Brace Jovanovich, Orlando.
- [5] **MacDiarmid, A. G., Kaner, R. B.** (1986) In *Handbook of Conducting Polymers*. Skotheim, T. A. (Ed. Chapter 20), Marcel Dekker: New York.
- [6] **Naarman, H.** (2002). Polymers. Electrically conducting In *Ullman's Encyclopedia of Industrial Chemistry* (Doi:10.1002/14356007.a21429). Wiley-VCH, Weinheim.
- [7] **Bolto, B. A., McNeill, R. & Weiss, D.E.** (1963). Electronic Conduction in Polymers. III. Electronic Properties of Polypyrrole. *Australian Journal of Chemistry*, 16(6) 1090.
- [8] **McNeill, R., Weiss, D.E. & Willis, D.** (1965). Electronic conduction in polymers. IV. Polymers from imidazole and pyridine. *Australian Journal of Chemistry*, 18, 477.
- [9] **Bolto, B.A., Weiss, D.E. & Willis, D.** (1965). Electronic conduction in polymers. V. Aromatic semiconducting polymers. *Australian Journal of Chemistry*, 18, 487.
- [10] **De Surville, R., Jozefowich, M., Yu, L.T., Pepichon, J. & Buvet, R.** (1968). Electrochemical chains using protolytic organic semiconductors. *Electrochimica Acta*, 13, 1451.
- [11] **Diaz A. F. & Logan, J.** (1980). Electroactive polyaniline films. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 11, 111.
- [12] **Bayer, A. G.** (1988). Process for the preparation of Polythiophenes. *Eur. Patent* 339,340.
- [13] **Diaz, A. F., Castillo, J. I., Logan, J. A. & Lee, W.** (1981) Electrochemistry of conducting Polypyrrole films. *J. Electroanal. Chem.and Interfacial Electrochem.*, 129, 115.
- [14] **Saçak, M.** (2006). İletken Polimerler. *Polimer Kimyası*(3. baskı), Gazi Kitabevi, Ankara.

- [15] **Horowitz, G.** (1998). Organic field-affect transistors, *AdvancedMaterials*, 10, 365-377.
- [16] **Kim, S. R., Choi, S. A., Kim, J. D., Kim, K. J., Lee, C. & Rhee, S. B.** (1995). Preparation of Polythiophene LB films and their gas sensitivities by the quartz crystal microbalance. *Synth. Met.*, 71, 2027-2028.
- [17] **Chan, H. S. O., Toh, C. S. & Gan, L. M.** (1995). Use of Polythiophene and Poly(thiophene-3 acetic acid) as charge-selective films for amperometric flow-cell detectors. *J. Mater. Chem.*, 5, 631-637.
- [18] **Ma, D., Aguiar, M., Freire, J .A. & Hummelgen, I. A.** (2000). Organic reversible switching devices for memory applications. *Adv. Mater.* 12, 1063-1066.
- [19] **Taylor, D. M. & Mills, C. A.** (2001). Memory effect in the current-voltage characteristic of a low band gap conjugated polymer. *J. Appl. Phys.*, 90, 306.
- [20] **Mushrush, M., Facchetti, A., Lefenfeld, M., Katz, H. E. & Marks, T. J.** (2003). Easily processable phenylene-thiophene-based organic field-effect transistors and solution-fabricated nonvolatile transistor memory elements. *J. Am. Chem. Soc.* 125, 9414-9423.
- [21] **Meruvia, S., Freire, J .A., Hummelgen, I. A., Gruber, J. & Graeff, C. F. O.** (2007). Magnetic field release of trapped charges in poly(fluorenylenevinylene)s *Org.Elect.*, 8, 695-701.
- [22] **Gruber, J., Li, R. W. C., Aguiar, L., Garcia, T. L., Oliveira H. P. M., Atvars, T. D. Z. & Nogueira, F.** (2006). Electrochemical synthesis, characterization and photophysics of a poly(fluorenylene vinylene) derivative. *Synthetic Metals*, 156, 104–109.
- [23] **Barta, P., Santra, J. & Zagorska, M.** (1998). Effeicient electroluminescence in regioregular polyalkylthiophene light-emmiting diodes. *Synth. Metals*, 94, 119.
- [24] **Liu, Y., Xu, Y. & Zhu, D.** (2001). Synthesis and characterization of Poly(3-alkylthiophene)s for light-emmiting diodes. *Macromol. Chem. And Phys.* (2001). 202, 1010.
- [25] **Boehme, J. L., Mudigonda, D. S. K. & Ferraris, J. P.** (2001). Electrochromic properties of laminate devices fabricated from Polyaniline, Poly(ethylenedioxythiophene), and Poly(*N*-methylpyrrole). *Chem. Mater.*, 13, 4469.
- [26] **Schwendeman, I., Hickman, R., Sonmez, G., Schottland, P., Zong, K., Welsh, D. M. & Reynolds, J. R.** (2002). Enhanced contrast dual polymer electrochromic devices. *Chem. Mater.*, 14, 3118.
- [27] **Diaz, A. F.** (1981). *Chem. Scr.*, 17, 142.
- [28] **Tourillon, G. & Garnier, F. J.** (1982). New electrochemically generated organic conducting polymers. *J.Electroanal. Chem.*, 135, 173.
- [29] **Gandini, A. & Belgancem, M. N.** (1997). Furans in polymer chemistry. *Progress in Polymer Science*, 22, 1203.

- [30] **Diaz, A. F., Kanazawa, K. K. & Gardini G. P.** (1979). Electrochemical polymerization of pyrrole. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 635.
- [31] **Lee, K. & Heeger, A. J.** (1997). Optical reflectance studies of conducting polymers on the metal-insulator boundary. *Synth. Met.*, 84, 715.
- [32] **Jonas, F. & Schrader, L.** (1991). Conductive modifications of polymers with poly-pyrroles and polythiophenes. *Synth. Met.*, 831, 41-43.
- [33] **Heywang, G. & Jonas, F.** (1992). Poly(alkylenedioxythiophene)s—new, very stable conducting polymers. *Adv. Mater.*, 4, 116.
- [34] **Grem, G., Leditzky, G., Ullrich, B. & Leising, G.** (1992). Realization of a blue-light-emitting device using poly(*p*-phenylene). *Adv. Mater.*, 4, 36.
- [35] **Burroughes, J. H., Bradley, D. D. C., Brown, A. R., Marks, R. N., MacKay, K., Friend, R. H., Burn, P. L. & Holmes, A. B.** (1990). Light-emitting diodes based on conjugated polymers. *Nature*, 347, 539.
- [36] **Rault-Berthelot, J. & Simonet, J.** (1985). The anodic oxidation of fluorene and some of its derivatives. Conditions for the formation of a new conducting polymer. *J. Electrochem. Soc.*, 182, 187.
- [37] **MacDiarmid, A. G. & Epstein, A. J.** (1989). Polyanilines: a novel class of conducting polymers. *Farad. Discuss. Chem. Soc.*, 88, 317.
- [38] **Desbene-Monvernay, A., Lacaze, P. C. & Dubois, J. E.** (1981). Polarographic (PMT) and IR, ESCA, EPR spectroscopic study of colored radical films formed by the electrochemical oxidation of carbazoles: Part I. Carbazole and N-ethyl, N-phenyl and N-carbazyl derivatives. *J. Electroanal. Chem.* 129, 229.
- [39] **Ferraris, J. P. & Hanlon, T. R.** (1989). Optical, electrical and electrochemical properties of heteroaromatic copolymers. *Polymer*, 30, 1319.
- [40] **Yassar, A., Roncali, J. & Garnier, F.** (1989). Conductivity and conjugation length in poly(3-methylthiophene) thin films. *Macromolecules*, 22, 804.
- [41] **Sarac, A. S., Evans, U., Serantoni, M., Clohessy, Vincent, J. & Cunnane, J.** (2004). Electrochemical and morphological study of the effect of polymerization conditions on poly(terthiophene), *Surface and Coatings Technology*, 182, 7–13.
- [42] **Waltman, R. J., Bargon, J. & Diaz, A. F.** (1983). Electrochemical studies of some conducting polythiophenes films. *J. Phys. Chem.*, 87, 1453.
- [43] **Krische, B. & Zagorska, M.** (1989). Overoxidation in conducting polymers. *Synth. Met.*, 28, C257.
- [44] **Sivaraman, P., Thakur, A., Kushwaha, R. K., Ratna, D. & Samuiz, A. B.** (2006). Poly(3-methyl thiophene)-Activated Carbon Hybrid Supercapacitor Based on Gel Polymer Electrolyte. *Electrochemical and Solid-State Letters*, 9, 9, A435-A438.

- [45] **Alkan, S., Coutler, C. & Reynolds, J. R.** (2003). High Quality Electrochromic Polythiophenes via $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ Electropolymerization, *Adv. Funct. Mater.*, 13, 4.
- [46] **Dolas, H., Sarac, A. S.** (2012). Electrosynthesis of Poly(3-dodecylthiophene) in Acetonitrile with Boron Trifluoride Diethyl Etherate: The Effect of The Electrolyte on Electrochemical Impedance and Morphology, *J of The Electrochemical Society*, 159 (1) D1-D8 (2012).
- [47] **Sarac, A. S., Gilsing, H-D., Gencturk, A. & Schulz, B.** (2007). Electrochemically polymerized 2,2-dimethyl-3,4-propylenedioxythiophene on carbon fiber for microsupercapacitor, *Progress in Organic Coatings*, 60, 281–286.
- [48] **Sarac, A. S., Ozkara, S. & Sezer, E.** (2003). In Electrocopolymerization of Indole and Thiophene: Conductivity-Peak Current Relationship and In Situ Spectroelectrochemical Investigation of Soluble Co- International Journal of Polymer Analysis and Characterization Oligomers. *International Journal of Polymer Analysis and Characterization*, 8, 6, 395- 409.
- [49] **Cebeci, F. C., Sezer, E. & Sarac, A. S.** (2007). Synthesis and electrochemical characterization of bis(3,4-ethylene-dioxythiophene)-(4,4_-dinonyl-2,2_-bithiazole) comonomer, *Electrochimica Acta*, 52, 2158–2165.
- [50] **Sarac, A. S., Ozkara Sarioglan, S., Dziomba, T. & Sezer, E.** (2007). Synthesis and electrocoating of indole–thiophene comonomer on carbon fiber microelectrode, and surface topography by AFM, *European Polymer Journal*, 43, 3392–3399.
- [51] **Cebeci, F. C., Geyik, H., Sezer, E. & Sarac, A. S.** (2007). Synthesis, electrochemical characterization and impedance studies on novel thiophene-nonylbithiazole-thiophene comonomer, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 610, 113–121.
- [52] **Zhang, Z., Tang, H., Liang, X. & Shi, G.** (2006). Electrosynthesis of soluble polythiophene derivatives with high thermal stability, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 587, 308–313.
- [53] **Shi, G., Jin, S. & Li, C.** (1995). A conducting polymer films stronger than aluminum. *Science*, 267, 994.
- [54] **Gokel, G. W.** (2004) *Dean's Handbook of Organic Chemistry*, (Second Ed.), McGraw Hill, New York.
- [55] **Okada, T., Ogata, T. & Ueda, M.** (1996). Synthesis and characterization of regiocontrolled Poly(2,5-di-n-butoxy-1,4-phenylene) by oxovanadium-catalyzed oxidative coupling polymerization. *Macromolecules*, 40, 3963.
- [56] **Toshima, N. & Hara, S.** (1995). Direct synthesis of conducting polymer from simple monomers. *Prog. Polym. Sci.* 20, 155.
- [57] **Yoshino, K., Hayashi, R. & Sugimoto, R.** (1984). Preparation and properties of conducting heterocyclic polymer films by chemical method. *J. Appl. Phys.* 23, L899.

- [58] **Sugimoto, R., Takeda, S., Gu, H. B. & Yoshino, K.** (1986). Preparation of soluble polythiophene derivatives utilizing transition metal halides as catalysts and their property. *Chem. Express*, 1, 635.
- [59] **Pomerantz, M., Tseng, J. J., Zhu, H., Sproull, S. J., Reynolds, J. R., Uitz, R. & Arnott, H. J.** (1991). Processable polymers and copolymers of 3-alkylthiophenes and their blends. *Synth. Met.*, 825, 41-43.
- [60] **Street, B. G., Clarke, T. C., Krounbi, M., Kanazawa, K., Lee, V., Pfluger, P., Scott, J. C. & Weiser, G.** (1982). *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 83, 1285.
- [61] **Salmon, M., Kanazawa, K. K., Diaz, F. F. & Krounbi, M.** (1982). A chemical route to pyrrole polymer films. *J. Polym. Sci.*, 20, 187.
- [62] **Shimidzu, T., Ohtani, A., Iyoda, T. & Honda, K.** (1986). Effective adsorption desorption of cations on a polypyrrole polymer anion composite electrode. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 18. 1415-1417.
- [63] **Gaupp, C. L.** (2002). *Structure-Property Relationships of Electrochromic 3,4-Alkylendioxyheterocycle-Based Polymers and Copolymers* (pHd thesis). University of Florida, ABD.
- [64] **Bard, A. J. & Faulkner, I. R.** (2001). *Electrochemical Methods*, (2nd ed., 27), Wiley, New York.
- [65] **Wang, J.** (2000). *Analytical Electrochemistry*, (2nd ed., 105), Wiley-VCH, New York.
- [66] **Heyrovsky, J.** (2012). Reproduced to: Heyrovsky, J. (1922). *Chem. Listy*, 16, 256-264. *Chem. Rec.* 12(1), 17-25.
- [67] **Heyrovsky, J.** (1925). Researches with the dropping mercury cathode: Part I. General introduction. *Recl. Trav. Chim.*, 44, 488-495.
- [68] **Eklund, J. C., Bond, A. M. & Alden, J. A.** (1999). Perspectives in modern voltammetry: basic concepts and mechanistic analysis. *Adv. Phys. Org. Chem.*, 32, 1-120.
- [69] **Matheson, L. A. & Nichols, N.** (1938). The cathode ray oscillograph applied to the dropping mercury electrode. *Trans. Electrochem. Soc.*, 73, 193-210.
- [70] **Randles, J. E. B.** (1948). A cathode ray polarograph. *Trans. Faraday Soc.*, 44, 322-327.
- [71] **Randles, J. E. B.** (1948). A cathode ray polarograph. Part II.- the current-voltage curves. *Trans. Faraday Soc.*, 44, 327-338.
- [72] **Sevcik, A.** (1948). Oscillographic polarography with periodical triangular voltage. *Collect. Czech. Chem. Work*, 13, 349-377.
- [73] **Will, F. G. & Knorr, C. A.** (1960). *Z. Electrochem.*, 64, 258-269.
- [74] **Binder, H., Köhling, A. & Sandstedt, G.** (1968). *Chem.-Ing.-Tech.*, 40, 543-548.

- [75] **Evans, D. H.** (1991). In *Microelectrodes: Theory and Applications*, (Eds.: M. I. Montenegro et al.), NATO ASI Ser., Ser. E, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, 197, 17-32.
- [76] **Nicholson, R. S. & Shain, I.** (1964). Theory of stationary electrode polarography. *Anal. Chem.*, 36, 706-723.
- [77] **Soloway, A. H., Tjarks, W., Anisuzzaman, A. K. M., Rong, F.-G., Lunato, A. J., Wyzlic, I. M. & Barth, R. F.** (1994). In *Current Topics in the chemistry of boron* (ed. George W. Kabalka, p.145), the royal society of chemistry, UK.
- [78] **Guan, Y., Zhang, W., Wan, G., Peng, Y., Ji, P., Xu, J., Ye, M. & Shi, L.** (2000). Preparation of Polytetrahydrofuran Monomethacrylate Macromonomers by Cationic Ring-Opening Polymerization of Tetrahydrofuran, *Journal of Applied Polymer Science*, 77, 810–815.
- [79] **Myagmarsuren, G., Jeong, O-Y. & Ihm, S-K.** (2003). Novel boron trifluoride cocatalyst for norbornene polymerization Tetrakis(triphenylphosphine)nickel/boron trifluoride etherate system, *Applied Catalysis A: General*, 255, 203–209.
- [80] **Myagmarsuren, G., Lee, K-S., Jeong, O-Y. & Ihm, S-K.** (2003). Novel bis(acetylacetonate)palladium/boron trifluoride etherate catalyst system for the polymerization of norbornene, *Catalysis Communications*, 4, 615–619.
- [81] **Myagmarsuren, G., Park, J-II. & Ihm, S-K.** (2006). Polymerization of norbornene using novel palladium carboxylate/boron trifluoride etherate catalyst system, *Polymer*, 47, 8474-8479.
- [82] **Shi, G., Li, C. & Liang, Y.** (1999). High-Strength Conducting Polymers Prepared by Electrochemical Polymerization in Boron Trifluoride Diethyl Etherate Solution, *Adv. Mater.*, 11, No. 13.
- [83] **Miao, H-M., Zhang, H-L., Xu, J-K., Fan, C-L., Dong, B., Zeng, L-Q. & Zhao, F.** (2008). Electrochemical Polymerization of Carbazole in Acetic Acid Containing Boron Trifluoride Diethyl Etherate *Chinese Journal of Chemistry*, 26, 1922-1928.
- [84] **Ma, C., Xu, J.K., Zhou, W.Q., & Du, Y.K.** (2006). *Acta Chim. Sinica*, 64, 1929 (in Chinese).
- [85] **Huang, Z., Qu, L., Shi, G., Chen, F. & Hong, X.** (2003). Electrochemical polymerization of naphthalene in the electrolyte of boron trifluoride diethyl etherate containing trifluoroacetic acid and polyethylene glycol oligomer, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 556, 159-165.
- [86] **Li, C., Shi, G. & Liang, Y.** (1998). Low potential electrochemical polymerization of benzene in a composite electrolyte of boron trifluoride diethyl etherate and trifluoroacetic acid, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 455, 1–4.
- [87] **Xu, J., Shi, G., Xu, Z., Chen, F. & Hong, X.** (2001). Low potential electrochemical polymerization of 3-chlorothiophene in mixed

electrolytes of boron trifluoride diethyl etherate and trifluoroacetic acid, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 514, 16–25.

- [88] Nie, G., Cai, T., Qu, L., Xu, J., Wei, Q. & Zhang, S. (2008). A novel polyfluorene derivative electrodeposited by direct anodic oxidation of 9-bromofluorene in boron trifluoride diethyl etherate and trifluoroacetic acid, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 612, 191–200.
- [89] Li, C., Chen, F., Shi, G., Xu, J. & Xu, Z. (2002). Electrosynthesis of Free-Standing Poly(*para*-phenylene) Films in Mixed Electrolytes of Boron Trifluoride Diethyl Etherate and Trifluoroacetic Acid on Stainless Steel Electrode, *Journal of Applied Polymer Science*, 83, 2462–2466.
- [90] Wei, Z., Xu, J., Nie, G., Du, Y. & Pu, S. (2006). Low-potential electrochemical polymerization of carbazole and its alkyl derivatives, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 589, 112–119.
- [91] Xu, J., Nie, G., Zhang, S., Han, X., Hou, J. & Pu, S. (2005). Electrosyntheses of Freestanding Polyindole Films in Boron Trifluoride Diethyl Etherate, *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry*, 43, 1444–1453.
- [92] Nie, G., Cai, T., Zhang, S., Bao, Q. & Xu, J. (2007). Electrodeposition of poly(indole-5-carboxylic acid) in boron trifluoride diethyl etherate containing additional diethyl ether, *Electrochimica Acta*, 52, 7097–7106.
- [93] Zhang, S., Nie, G., Han, X., Xu, J., Li, M. & Cai, T. (2006). Electrosyntheses of high quality free-standing poly(9-fluorenone) films in boron trifluoride diethyl etherate, *Electrochimica Acta*, 51, 5738–5745.
- [94] Patel, R. J., Tighe, T.B., Ivanov, I. N. & Hickner, M. A. (2011). Electro-optical properties of electropolymerized poly(3-hexylthiophene)/carbon nanotube composite thin films, *Journal of polymer Science Part B: Polymer Physics*, 49, 1269–1275.
- [95] Ates, M. & Karazehir, T. (2012). Micro-Capacitor Behavior of Poly(3-Hexyl Thiophene)/Carbon Fiber/Electrolyte System and Equivalent Circuit Model, *Polymer-Plastics Technology and Engineering*, 51, 1258–1265.
- [96] Kijima, M., Hasegawa, H. & Shirakawa, H. (1998). Syntheses and properties of liquid crystalline N-substituted pyrroles and their polymers. *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry*, Vol.36, 2691-2698.
- [97] Hasegawa, H., Kijima, M. & Shirakawa, H. (1997). Synthesis and properties of polypyrrole derivatives with liquid crystalline substituents. *Synth. Met.*, 84, 177-178.
- [98] Cauguis, G. & Genesis, M. (1967). *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 3220.
- [99] Salmon, M., Carbajal, M. E., Juarez, J. C., Diaz, A. & Rock, M. C. (1984). *J. Electrochem. Soc. Elecypchem. Sci. Technol.*, 131, 1802.

- [100] **Just, P. E., Chane-Ching, K. I., Lacroix, J. C. & Lacaze, P. C.** (1999). Anodic oxidation of dipyrrolyls linked with conjugated spacers: study of electronic interactions between the polypyrrole chain and the spacers. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 479, 3-11.
- [101] **Wei, Y., Chan, C-C., Tian, J., Jang, G-W. & Hsueh, K. F.** (1991). Electrochemical polymerization of thiophenes in the mechanism of the polymerization, *Chem. Mater.*, 3, 888-897.
- [102] **Bahnous, M., Mouats, C., Fort, Y. & Gros, P. C.** (1951). Convenient multi-gram scale synthesis of polybrominated imidazole building blocks, *Tetrahedron Letters*, 47, 1949.
- [103] **Fan, B., Qu, L., Shi, G.** (2005). Electrochemical polymerization of anthracene in boron trifluoride diethyl etherate, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 575, 287-292.

ÖZGEÇMİŞ

Ad Soyad: Hacer DOLAŞ

Doğum Yeri ve Tarihi: Şanlıurfa- 0.2.04.1977

Adres: Harran Üniversitesi Kimya Bölümü

E-Posta: hacerdolas@hotmail.com

Lisans: Harran Üniversitesi

Yüksek Lisans : Harran Üniversitesi

Mesleki Deneyim ve Ödüller:

Araştırma Görevliliği.

TEZDEN TÜRETİLEN YAYINLAR/SUNUMLAR

- **Dolas, H.,** Ates, M. & Sarac, A. S. (2008). Scan Rate and Scan Number Effect on Electropolymerization and Electrochemical Impedance Spectroscopy of Polycarbazole on Carbon Fiber Micro Electrode, *Nano-2008 9th International Conference on Nanostructured Materials*, p. 319. Rio de Janeiro-Brazil.
- **Dolas, H. & Sarac, A. S.** (2011). The Electrosynthesis of Poly(3-dodecylthiophene) in Boron Trifluoride Diethyl Etherate, *SMARTEx-Egypt 2011(World Textiles Conference)*, Kafrelsheikh University, Egypt.
- **Dolas, H. & Sarac, A. S.** (2012). The Voltage Effect on Impedance of Polythiophene Obtained from Boron Trifluoride Diethyl Etherate Solution, *International Conference on Nanoscience + Technology (ICN+T 2012)*, Paris.
- **Dolas, H.,** Sezer, E. & Sarac, A. S. (2010). Synthesis and Electropolymerization of Thiophene- Imidazole-Thiophene Comonomer, *Chemical Physics Congress IX*, Cesme, Izmir/Turkey.
- **Dolas, H. & Sarac, A. S.** (2011). Elektrokimyasal Yolla Elde Edilen Politiyofenin Empedansına ve Morfolojisine Bor Triflorür Dietileterin Etkisinin İncelenmesi, *Uluslar arası Katılımlı 25. Ulusal Kimya Kongresi*, Erzurum-Türkiye.

- **Dolas, H. & Sarac, A. S.** (2012). Poly (3-Dodesil Tiyofer) nin Atomik Kuvvet Mikroskobu ile Yapılan Morfolojik İncelenmesi, *4. Ulusal Polimer Bilim ve Teknoloji Kongresi*, Çanakkale.
- **Dolas, H., Sayınlı, B. & Sarac, A. S.** (2012). Bortriflorür Dietileter Çözeltisinden Elde Edilen Poli(Tiyofer Türevleri) nin Empedans İncelemesi, *4. Ulusal Polimer Bilim ve Teknoloji Kongresi*, Çanakkale.
- **Dolas, H. & Sarac, A. S.** (2012). Electrosynthesis of Poly(3-dodecylthiophene) in Acetonitrile with Boron Trifluoride Diethyl Etherate, *J of The Electrochemical Society*, 159 (1) D1-D8. [10.1149/2.005201jes](https://doi.org/10.1149/2.005201jes).
- **Dolas, H. & Sarac, A. S.** “An Impedance Study on Poly (3-methylthiophene) Coated Electrode Obtained from Boron Trifluoride Diethyl Etherate - Acetonitrile Solvent System”, (dergiye gönderilmek üzere)