

**$\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I}$ ,  $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{Br}$  ve  $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I}_{(1-x)}\text{Br}_x$   
KRİSTALLERİNİN ELEKTROKİMYASAL  
ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**

**SEVDA İLDAN ÖZMEN**

**MERSİN ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**KİMYA  
ANA BİLİM DALI**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**MERSİN  
HAZİRAN – 2011**

**$\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I}$ ,  $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{Br}$  ve  $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I}_{(1-x)}\text{Br}_x$   
KRİSTALLERİNİN ELEKTROKİMYASAL  
ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**

**SEVDA İLDAN ÖZMEN**

**MERSİN ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**KİMYA  
ANA BİLİM DALI**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**Danışman  
Yrd.Doç.Dr. Meltem DÜDÜKCÜ**

**MERSİN  
HAZİRAN – 2011**

Sevda İnan ÖZMEN tarafından Yrd. Doç. Dr. Meltem DÜDÜKCÜ danışmanlığında hazırlanan "Cu<sub>6</sub>PS<sub>4</sub>I, Cu<sub>6</sub>PS<sub>3</sub>Br ve Cu<sub>6</sub>PS<sub>2</sub>(I-x)Br<sub>x</sub> Kristallerinin Elektrokimyasal Özelliklerinin İncelenmesi" başlıklı bu çalışma aşağıda imzaları bulunan jüri üyeleri tarafından oy birliği ile Yüksek Lisans Tezi olarak kabul edilmiştir.

İmza

Prof. Dr. Fatih KÖLELİ

Prof. Dr. Mehmet ERBİL

Yrd. Doç. Dr. Meltem DÜDÜKCÜ



Yukarıdaki Jüri kararı Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun ~~02.07.2011~~ tarihli ve ~~2011/29~~ sayılı kararıyla onaylanmıştır.

Doç. Dr. K. Murat GİZİR  
Enstitü Müdürü



## **Cu<sub>6</sub>PS<sub>5</sub>I, Cu<sub>6</sub>PS<sub>5</sub>Br ve Cu<sub>6</sub>PS<sub>5</sub>I<sub>(1-x)</sub>Br<sub>x</sub> KRİSTALLERİNİN ELEKTROKİMYASAL ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**

**Sevda İLDAN ÖZMEN**

### **ÖZ**

Bu tez çalışmasında, süperiyonik Cu<sub>6</sub>PS<sub>5</sub>X (X = Br, I) mono ve Cu<sub>6</sub>PS<sub>5</sub>Br<sub>x</sub>I<sub>1-x</sub> (x = 0.25, 0.50, 0.75) kompozit kristallerinin elektrokimyasal özellikleri farklı ortam ve konsantrasyonlarda incelenmiştir. Kristallerin iletkenlik ölçümleri four-probe tekniği ile yapılmıştır.

Her bir kristalin elektrokimyasal davranışı bulunduğu elektrolite ve elektrolitin derişimine bağılı olarak incelenmiştir. Bu amaçla, Dönüşümlü Voltametri tekniği kullanılarak akım-potansiyel eğrileri elde edilmiştir. Kristallerin farklı ortamlarda benzer davranışlar sergilediği ve kristallerin Br süstitüsüyonu arttıkça akım yoğunluğu değerlerinde bir artış olduğu gözlenmiştir.

Kristallerin Nyquist eğrileri, Elektrokimyasal İmpedans Spektroskopisi yöntemiyle elde edilmiştir. Kristallerin impedans davranışları, bulunduğu elektrolit türüne, elektrolitin konsantrasyonuna ve uygulanan potansiyele bağılı olarak incelenmiştir. Nyquist diyagramları, Cu<sub>6</sub>PS<sub>5</sub>Br kristalinin en düşük, Cu<sub>6</sub>PS<sub>5</sub>I kristalinin ise en yüksek direnç değerlerine sahip olduğunu göstermiştir.

İncelenen elektrolit ortamlarında, kristallerin tümünde elde edilen akım değerlerinde derişime bağılı bir değışim gözlenirken, bu değışimin düzenli olmadığı belirlenmiştir.

**Anahtar Kelimeler:** Cu<sub>6</sub>PS<sub>5</sub>X (X = Br, I) kristalleri, Cu<sub>6</sub>PS<sub>5</sub>Br<sub>x</sub>I<sub>1-x</sub> (x = 0.25, 0.50, 0.75) kristalleri, dönüşümlü voltametri, elektrokimyasal spektroskopi

**Danışman:** Yrd.Doç.Dr. Meltem DÜDÜKCÜ, Mersin Üniversitesi, Kimya Ana Bilim Dalı

## THE INVESTIGATION OF ELECTROCHEMICAL PROPERTIES OF Cu<sub>6</sub>PS<sub>5</sub>I, Cu<sub>6</sub>PS<sub>5</sub>Br AND Cu<sub>6</sub>PS<sub>5</sub>I<sub>(1-x)</sub>Br<sub>x</sub> CRYSTALS

Sevda İLDAN ÖZMEN

### ABSTRACT

In this study, electrochemical properties of superionic single Cu<sub>6</sub>PS<sub>5</sub>X (X = Br, I) and mixed Cu<sub>6</sub>PS<sub>5</sub>Br<sub>x</sub>I<sub>1-x</sub> (x = 0.25, 0.50, 0.75) crystals were investigated at the different media and concentrations. The conductivity measurements of the crystals were made by four-probe technique.

The electrochemical behavior of each crystal was investigated depending on the type of electrolyte and the concentration of electrolyte. For this purpose, current-potential curves obtained by using Cyclic Voltammetry technique. It was determined that the crystals exhibited similar behavior in different media and current density values of the crystals were increased with an increase Br substitution in the crystals.

The Nyquist curves of the crystals were obtained by Electrochemical Impedance Spectroscopy method. The impedance behavior of the crystals were investigated depending on the type of electrolyte, electrolyte concentration and applied potential. The Nyquist diagrams showed that Cu<sub>6</sub>PS<sub>5</sub>Br crystals have the lowest and Cu<sub>6</sub>PS<sub>5</sub>I crystals have the highest resistance values.

It was determined that all of the crystals showed a change in the current values depending on concentration but these changes were not regular in the electrolyte environments.

**Key Words:** Cu<sub>6</sub>PS<sub>5</sub>X (X = Br, I) crystals, Cu<sub>6</sub>PS<sub>5</sub>Br<sub>x</sub>I<sub>1-x</sub> (x = 0.25, 0.50, 0.75) crystals, cyclic voltammetry, electrochemical impedance spectroscopy.

**Advisor:** Assist. Prof.Meltem DÜDÜKCÜ, University of Mersin, Department of Chemistry.

## **TEŞEKKÜR**

Araştırmamı yönlendiren, çalışmalarım süresince ilgisini ve desteğini benden esirgemeyen danışman hocam Sayın Yrd. Doç. Dr. Meltem DÜDÜKCÜ' ye ve Sayın Prof. Dr. Fatih KÖLELİ'ye, yardımlarından dolayı Arş. Gör. Anya BEYTAROĞLU' na, destekleriyle her zaman yanımda olan değerli arkadaşlarım Emrah MAMUR, Rukan SUNA ve Doğan ÇİRMİ'ye ve her zaman yanımda olduğunu hissettiren sevgili eşime ve aileme çok teşekkür ederim.

## İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
<b>ÖZ</b> .....	<b>i</b>
<b>ABSTRACT</b> .....	<b>ii</b>
<b>TEŞEKKÜR</b> .....	<b>iii</b>
<b>İÇİNDEKİLER</b> .....	<b>iv</b>
<b>ÇİZELGELER DİZİNİ</b> .....	<b>vi</b>
<b>ŞEKİLLER DİZİNİ</b> .....	<b>vii</b>
<b>SİMGE VE KISALTMALAR DİZİNİ</b>	<b>xii</b>
<b>1. GİRİŞ</b> .....	<b>1</b>
<b>2. KAYNAK ARAŞTIRMALARI</b> .....	<b>3</b>
2.1. ELEKTROKİMYASAL KARAKTERİZASYON YÖNTEMLERİ.....	3
2.1.1. Kısmi Stasyonere Denge.....	3
2.1.2. Dönüşümlü (Siklik) Voltametri-Elektrokimyasal Spektroskopisi.....	3
2.1.2.1. Dönüşümlü voltametri.....	4
2.1.2.2. Dönüşümlü voltamogram.....	10
2.1.3. İmpedans Spektroskopisi .....	11
2.1.3.1. Eşdeğer devre elemanları .....	13
2.1.3.2. Elektrolitik direnç.....	14
2.1.3.3. Çift faz kapasitansı.....	14
2.1.3.4. Yük transfer direnci.....	15
2.1.3.5. Difüzyon impedansı .....	16
2.1.3.6. Sabit faz elementi.....	17
2.1.3.7. Elektrokimyasal reaksiyonlar için impedans .....	14
2.2. $Cu_6PS_5X$ ( X= Br, I) KRİSTALLERİNİN GENEL ÖZELLİKLERİ .....	25
<b>3. MATERYAL ve METOD</b> .....	<b>31</b>
3.1. CİHAZLAR .....	31
3.2. ÜÇLÜ HÜCRE .....	31
3.3. ELEKTROTLAR.....	31
3.4. KİMYASALLAR.....	32
3.5. $Cu_6PS_5X$ ( X= Br, I) MONO ve $Cu_6PS_5Br_xI_{1-x}$ KOMPOZİT KRİSTALLERİNE AİT İLETKENLİK ÖLÇÜMLERİ .....	32
3.6. $Cu_6PS_5X$ ( X= Br, I) MONO ve $Cu_6PS_5Br_xI_{1-x}$ KOMPOZİT KRİSTALLERİNE AİT DÖNÜŞÜMLÜ VOLTAMOGRAMLAR .....	33

3.7. $Cu_6PS_5X$ ( X= Br, I) MONO ve $Cu_6PS_5Br_xI_{1-x}$ KOMPOZİT KRİSTALLERİNE AİT İMPEDANS DİYAGRAMLARI .....	33
<b>4. BULGULAR ve TARTIŞMA.....</b>	<b>34</b>
4.1. İLETKENLİK ÖLÇÜMLERİ.....	34
4.2. DÖNÜŞÜMLÜ VOLTAMOGRAMLAR.....	35
4.2.1. Temel Diyagramlar	35
4.2.2. $Cu_6PS_5Br$ Elektrodunun Farklı Çözelti Ortamlarındaki Davranışı.....	38
4.2.3. $Cu_6PS_5I$ Elektrodunun Farklı Çözelti Ortamlarındaki Davranışı.....	41
4.2.4. $Cu_6PS_5Br_{0.25}I_{0.75}$ Elektrodunun Farklı Çözelti Ortamlarındaki Davranışı.....	43
4.2.5. $Cu_6PS_5Br_{0.50}I_{0.50}$ Elektrodunun Farklı Çözelti Ortamlarındaki Davranışı.....	45
4.2.6. $Cu_6PS_5Br_{0.75}I_{0.25}$ Elektrodunun Farklı Çözelti Ortamlarındaki Davranışı.....	48
4.2.7. Aynı Ortamlarda Elektrotların Davranışlarının Karşılaştırılması.....	50
4.3. İMPEDANS DİYAGRAMLARI.....	53
4.3.1. $Cu_6PS_5Br$ Elektrot.....	54
4.3.2. $Cu_6PS_5I$ Elektrot.....	57
4.3.3. $Cu_6PS_5Br_{0.25}I_{0.75}$ Elektrot.....	60
4.3.4. $Cu_6PS_5Br_{0.50}I_{0.50}$ Elektrot.....	63
4.3.5. $Cu_6PS_5Br_{0.75}I_{0.25}$ Elektrot.....	66
4.3.6. Aynı Ortamlarda Kristallerin Nyquist Diyagramları.....	69
<b>5. SONUÇ ve ÖNERİLER.....</b>	<b>74</b>
<b>KAYNAKLAR .....</b>	<b>75</b>
<b>ÖZGEÇMİŞ.....</b>	<b>79</b>



## ÇİZELGELER DİZİNİ

	<b><u>Sayfa</u></b>
Çizelge 2.1. Eşdeğer devre elemanları için İmpedans Eşitlikleri.....	13
Çizelge 4.1. Cu <sub>6</sub> PS <sub>5</sub> Br, Cu <sub>6</sub> PS <sub>5</sub> I, Cu <sub>6</sub> PS <sub>5</sub> Br <sub>0.25</sub> I <sub>0.75</sub> , Cu <sub>6</sub> PS <sub>5</sub> Br <sub>0.50</sub> I <sub>0.50</sub> ve Cu <sub>6</sub> PS <sub>5</sub> Br <sub>0.75</sub> I <sub>0.25</sub> kristallerinin iletkenlik ölçümleri.....	34

## ŞEKİLLER DİZİNİ

### Sayfa

Şekil 2.1. Dönüşümlü Voltametri yöntemine göre çalışma elektrodundaki potansiyel-zaman diyagramı.....	4
Şekil 2.2. Dönüşümlü voltamogramda zamana bağlı olarak artan potansiyelle ortaya çıkan pikin kalitatif izahı.....	4
Şekil 2.3. 2.10.Eşitliğiyle ifade edilen $P[(E - E^o).n]$ fonksiyonunun grafiği.....	7
Şekil 2.4. Durağan bir elektrolit içinde bulunan tersinir bir sistemin ilk çevrimde elde edilen dönüşümlü voltamogramı.....	8
Şekil 2.5. Platin levha elektrodun 0.5 M $H_2SO_4$ içindeki voltamogramı.....	10
Şekil 2.6. Sisteme gönderilen dalga şeklindeki alternatif akım ve potansiyel.....	13
Şekil 2.7. Elektrot yüzeyindeki konsantrasyon değişimi.....	19
Şekil 2.8. Elektrot-elektrolit sisteminin toplam impedansını ifade eden eşdeğer devre.....	21
Şekil 2.9. Randles Doğrusu.....	21
Şekil 2.10. Difüzyonun engelini ihmal edildiği bir sistem için önerilen eşdeğer devre.....	22
Şekil.2.11. Nyquist diyagramı.....	23
Şekil 2.12. Bode eğrisi.....	23
Şekil 3.1. Süper iyonik kristal elektrodu.....	32
Şekil 4.1. $Cu_6PS_5Br$ elektrodunun 0.1 M $H_2SO_4$ çözeltisinde alınan temel diyagramı.....	35
Şekil 4.2. $Cu_6PS_5I$ elektrodunun 0.1 M $H_2SO_4$ çözeltisinde alınan temel diyagramı.....	36
Şekil 4.3. $Cu_6PS_5Br_{0,25}I_{0,75}$ elektrodunun 0.1 M $H_2SO_4$ çözeltisinde alınan temel diyagramı.....	36
Şekil 4.4. $Cu_6PS_5Br_{0,50}I_{0,50}$ elektrodunun 0.1 M $H_2SO_4$ çözeltisinde alınan temel diyagramı.....	37

Şekil 4.5. $Cu_6PS_5Br_{0,75}I_{0,25}$ elektrodunun 0.1 M $H_2SO_4$ çözeltisinde alınan temel diyagramı.....	38
Şekil 4.6. $Cu_6PS_5Br$ elektrodunun $1.10^{-3}M$ , $5.10^{-3}M$ , $1.10^{-2}M$ , $5.10^{-2}M$ , $1.10^{-1}M$ $3CdSO_4 \cdot 8H_2O$ içeren 0,1M $H_2SO_4$ çözeltilerinde alınan dönüşümlü voltamogramları.....	38
Şekil 4.7. $Cu_6PS_5Br$ elektrodunun $1.10^{-3}M$ , $5.10^{-3}M$ , $1.10^{-2}M$ , $5.10^{-2}M$ , $1.10^{-1}M$ $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ içeren 0,1M $H_2SO_4$ çözeltilerinde alınan dönüşümlü voltamogramları.....	39
Şekil 4.8. $Cu_6PS_5Br$ elektrodunun $1.10^{-3}M$ , $5.10^{-3}M$ , $1.10^{-2}M$ , $5.10^{-2}M$ , $1.10^{-1}M$ $NiSO_4 \cdot 6H_2O$ içeren 0,1M $H_2SO_4$ çözeltilerinde alınan dönüşümlü voltamogramları.....	39
Şekil 4.9. $Cu_6PS_5Br$ elektrodunun $1.10^{-3}M$ , $5.10^{-3}M$ , $1.10^{-2}M$ , $5.10^{-2}M$ , $1.10^{-1}M$ $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ içeren 0,1M $H_2SO_4$ çözeltilerinde alınan dönüşümlü voltamogramları.....	40
Şekil 4.10. $Cu_6PS_5I$ elektrodunun $1.10^{-3}M$ , $5.10^{-3}M$ , $1.10^{-2}M$ , $5.10^{-2}M$ , $1.10^{-1}M$ $3CdSO_4 \cdot 8H_2O$ içeren 0,1M $H_2SO_4$ çözeltilerinde alınan dönüşümlü voltamogramları.....	40
Şekil 4.11. $Cu_6PS_5I$ elektrodunun $1.10^{-3}M$ , $5.10^{-3}M$ , $1.10^{-2}M$ , $5.10^{-2}M$ , $1.10^{-1}M$ $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ içeren 0,1M $H_2SO_4$ çözeltilerinde alınan dönüşümlü voltamogramları.....	41
Şekil 4.12. $Cu_6PS_5I$ elektrodunun $1.10^{-3}M$ , $5.10^{-3}M$ , $1.10^{-2}M$ , $5.10^{-2}M$ , $1.10^{-1}M$ $NiSO_4 \cdot 6H_2O$ içeren 0,1M $H_2SO_4$ çözeltilerinde alınan dönüşümlü voltamogramları.....	41
Şekil 4.13. $Cu_6PS_5I$ elektrodunun $1.10^{-3}M$ , $5.10^{-3}M$ , $1.10^{-2}M$ , $5.10^{-2}M$ , $1.10^{-1}M$ $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ içeren 0,1M $H_2SO_4$ çözeltilerinde alınan dönüşümlü voltamogramları.....	42
Şekil 4.14. $Cu_6PS_5Br_{0,25}I_{0,75}$ elektrodunun $1.10^{-3}M$ , $5.10^{-3}M$ , $1.10^{-2}M$ , $5.10^{-2}M$ , $1.10^{-1}M$ $3CdSO_4 \cdot 8H_2O$ içeren 0,1M $H_2SO_4$ çözeltilerinde alınan dönüşümlü voltamogramları.....	43
Şekil 4.15. $Cu_6PS_5Br_{0,25}I_{0,75}$ elektrodunun $1.10^{-3}M$ , $5.10^{-3}M$ , $1.10^{-2}M$ , $5.10^{-2}M$ , $1.10^{-1}M$ $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ içeren 0,1M $H_2SO_4$ çözeltilerinde alınan dönüşümlü voltamogramları.....	43

Şekil 4.16. $Cu_6PS_5Br_{0.25}I_{0.75}$ elektrodunun $1.10^{-3}M$ , $5.10^{-3}M$ , $1.10^{-2}M$ , $5.10^{-2}M$ , $1.10^{-1}M$ $NiSO_4.6H_2O$ içeren $0,1M$ $H_2SO_4$ çözeltilerinde alınan dönüşümlü voltamogramları.....	44
Şekil 4.17. $Cu_6PS_5Br_{0.25}I_{0.75}$ elektrodunun $1.10^{-3}M$ , $5.10^{-3}M$ , $1.10^{-2}M$ , $5.10^{-2}M$ , $1.10^{-1}M$ $ZnSO_4.7H_2O$ içeren $0,1M$ $H_2SO_4$ çözeltilerinde alınan dönüşümlü voltamogramları.....	44
Şekil 4.18. $Cu_6PS_5Br_{0.50}I_{0.50}$ elektrodunun $1.10^{-3}M$ , $5.10^{-3}M$ , $1.10^{-2}M$ , $5.10^{-2}M$ , $1.10^{-1}M$ $3CdSO_4.8H_2O$ içeren $0,1M$ $H_2SO_4$ çözeltilerinde alınan dönüşümlü voltamogramları.....	45
Şekil 4.19. $Cu_6PS_5Br_{0.50}I_{0.50}$ elektrodunun $1.10^{-3}M$ , $5.10^{-3}M$ , $1.10^{-2}M$ , $5.10^{-2}M$ , $1.10^{-1}M$ $CuSO_4.5H_2O$ içeren $0,1M$ $H_2SO_4$ çözeltilerinde alınan dönüşümlü voltamogramları.....	46
Şekil 4.20. $Cu_6PS_5Br_{0.50}I_{0.50}$ elektrodunun $1.10^{-3}M$ , $5.10^{-3}M$ , $1.10^{-2}M$ , $5.10^{-2}M$ , $1.10^{-1}M$ $NiSO_4.6H_2O$ içeren $0,1M$ $H_2SO_4$ çözeltilerinde alınan dönüşümlü voltamogramları.....	46
Şekil 4.21. $Cu_6PS_5Br_{0.50}I_{0.50}$ elektrodunun $1.10^{-3}M$ , $5.10^{-3}M$ , $1.10^{-2}M$ , $5.10^{-2}M$ , $1.10^{-1}M$ $ZnSO_4.7H_2O$ içeren $0,1M$ $H_2SO_4$ çözeltilerinde alınan dönüşümlü voltamogramları.....	47
Şekil 4.22. $Cu_6PS_5Br_{0.75}I_{0.25}$ elektrodunun $1.10^{-3}M$ , $5.10^{-3}M$ , $1.10^{-2}M$ , $5.10^{-2}M$ , $1.10^{-1}M$ $3CdSO_4.8H_2O$ içeren $0,1M$ $H_2SO_4$ çözeltilerinde alınan dönüşümlü voltamogramları.....	48
Şekil 4.23. $Cu_6PS_5Br_{0.75}I_{0.25}$ elektrodunun $1.10^{-3}M$ , $5.10^{-3}M$ , $1.10^{-2}M$ , $5.10^{-2}M$ , $1.10^{-1}M$ $CuSO_4.5H_2O$ içeren $0,1M$ $H_2SO_4$ çözeltilerinde alınan dönüşümlü voltamogramları.....	48
Şekil 4.24. $Cu_6PS_5Br_{0.75}I_{0.25}$ elektrodunun $1.10^{-3}M$ , $5.10^{-3}M$ , $1.10^{-2}M$ , $5.10^{-2}M$ , $1.10^{-1}M$ $NiSO_4.6H_2O$ içeren $0,1M$ $H_2SO_4$ çözeltilerinde alınan dönüşümlü voltamogramları.....	49
Şekil 4.25. $Cu_6PS_5Br_{0.75}I_{0.25}$ elektrodunun $1.10^{-3}M$ , $5.10^{-3}M$ , $1.10^{-2}M$ , $5.10^{-2}M$ , $1.10^{-1}M$ $ZnSO_4.7H_2O$ içeren $0,1M$ $H_2SO_4$ çözeltilerinde alınan dönüşümlü voltamogramları.....	49
Şekil 4.26. Tüm kristallerin $1.10^{-2}M$ $CuSO_4.5H_2O$ içeren $0,1M$ $H_2SO_4$ çözeltilerinde alınan dönüşümlü voltamogramları.....	51

Şekil 4.27. Tüm kristallerin $5.10^{-2}$ M $CuSO_4.5H_2O$ içeren 0,1M $H_2SO_4$ çözeltilerinde alınan dönüşümlü voltamogramları.....	52
Şekil 4.28. İmpedans Ölçümleri için kullanılan Eşdeğer Devreler.....	53
Şekil 4.29. $Cu_6PS_5Br$ elektrodu için (a) $1.10^{-2}$ M (b) $5.10^{-2}$ M $3CdSO_4.8H_2O$ içeren 0,1M $H_2SO_4$ çözeltilerinde alınan Nyquist diyagramları.....	54
Şekil 4.30. $Cu_6PS_5Br$ elektrodu için (a) $1.10^{-2}$ M (b) $5.10^{-2}$ M $CuSO_4.5H_2O$ içeren 0,1M $H_2SO_4$ çözeltilerinde alınan Nyquist diyagramları.....	55
Şekil 4.31. $Cu_6PS_5Br$ elektrodu için (a) $1.10^{-2}$ M (b) $5.10^{-2}$ M $NiSO_4.6H_2O$ içeren 0,1M $H_2SO_4$ çözeltilerinde alınan Nyquist diyagramları.....	56
Şekil 4.32. $Cu_6PS_5Br$ elektrodu için (a) $1.10^{-2}$ M (b) $5.10^{-2}$ M $ZnSO_4.7H_2O$ içeren 0,1M $H_2SO_4$ çözeltilerinde alınan Nyquist diyagramları.....	57
Şekil 4.33. $Cu_6PS_5I$ elektrodu için (a) $1.10^{-2}$ M (b) $5.10^{-2}$ M $3CdSO_4.8H_2O$ içeren 0,1M $H_2SO_4$ çözeltilerinde alınan Nyquist diyagramları.....	58
Şekil 4.34. $Cu_6PS_5I$ elektrodu için (a) $1.10^{-2}$ M (b) $5.10^{-2}$ M $CuSO_4.5H_2O$ içeren 0,1M $H_2SO_4$ çözeltilerinde alınan Nyquist diyagramları.....	59
Şekil 4.35. $Cu_6PS_5I$ elektrodu için (a) $1.10^{-2}$ M (b) $5.10^{-2}$ M $NiSO_4.6H_2O$ içeren 0,1M $H_2SO_4$ çözeltilerinde alınan Nyquist diyagramları.....	59
Şekil 4.36. $Cu_6PS_5I$ elektrodu için (a) $1.10^{-2}$ M (b) $5.10^{-2}$ M $ZnSO_4.7H_2O$ içeren 0,1M $H_2SO_4$ çözeltilerinde alınan Nyquist diyagramları.....	60
Şekil 4.37. $Cu_6PS_5Br_{0.25}I_{0.75}$ elektrodu için (a) $1.10^{-2}$ M (b) $5.10^{-2}$ M $3CdSO_4.8H_2O$ içeren 0,1M $H_2SO_4$ çözeltilerinde alınan Nyquist diyagramları.....	61
Şekil 4.38. $Cu_6PS_5Br_{0.25}I_{0.75}$ elektrodu için (a) $1.10^{-2}$ M (b) $5.10^{-2}$ M $CuSO_4.5H_2O$ içeren 0,1M $H_2SO_4$ çözeltilerinde alınan Nyquist diyagramları.....	62
Şekil 4.39. $Cu_6PS_5Br_{0.25}I_{0.75}$ elektrodu için (a) $1.10^{-2}$ M (b) $5.10^{-2}$ M $NiSO_4.6H_2O$ içeren 0,1M $H_2SO_4$ çözeltilerinde alınan Nyquist diyagramları.....	62
Şekil 4.40. $Cu_6PS_5Br_{0.25}I_{0.75}$ elektrodu için (a) $1.10^{-2}$ M (b) $5.10^{-2}$ M $ZnSO_4.7H_2O$ içeren 0,1M $H_2SO_4$ çözeltilerinde alınan Nyquist diyagramları.....	63

Şekil 4.41. Cu <sub>6</sub> PS <sub>5</sub> Br <sub>0.50</sub> I <sub>0.50</sub> elektrodu için (a) 1.10 <sup>-2</sup> M (b) 5.10 <sup>-2</sup> M 3CdSO <sub>4</sub> .8H <sub>2</sub> O içeren 0,1M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> çözeltilerinde alınan Nyquist diyagramları.....	64
Şekil 4.42. Cu <sub>6</sub> PS <sub>5</sub> Br <sub>0.50</sub> I <sub>0.50</sub> elektrodu için (a) 1.10 <sup>-2</sup> M (b) 5.10 <sup>-2</sup> M CuSO <sub>4</sub> .5H <sub>2</sub> O içeren 0,1M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> çözeltilerinde alınan Nyquist diyagramları.....	65
Şekil 4.43 Cu <sub>6</sub> PS <sub>5</sub> Br <sub>0.50</sub> I <sub>0.50</sub> elektrodu için (a) 1.10 <sup>-2</sup> M (b) 5.10 <sup>-2</sup> M NiSO <sub>4</sub> .6H <sub>2</sub> O içeren 0,1M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> çözeltilerinde alınan Nyquist diyagramları.....	65
Şekil 4.44. Cu <sub>6</sub> PS <sub>5</sub> Br <sub>0.50</sub> I <sub>0.50</sub> elektrodu için (a) 1.10 <sup>-2</sup> M (b) 5.10 <sup>-2</sup> M ZnSO <sub>4</sub> .7H <sub>2</sub> O içeren 0,1M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> çözeltilerinde alınan Nyquist diyagramları.....	66
Şekil 4.45. Cu <sub>6</sub> PS <sub>5</sub> Br <sub>0.75</sub> I <sub>0.25</sub> elektrodu için (a) 1.10 <sup>-2</sup> M (b) 5.10 <sup>-2</sup> M 3CdSO <sub>4</sub> .8H <sub>2</sub> O içeren 0,1M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> çözeltilerinde alınan Nyquist diyagramları.....	67
Şekil 4.46. Cu <sub>6</sub> PS <sub>5</sub> Br <sub>0.75</sub> I <sub>0.25</sub> elektrodu için (a) 1.10 <sup>-2</sup> M (b) 5.10 <sup>-2</sup> M CuSO <sub>4</sub> .5H <sub>2</sub> O içeren 0,1M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> çözeltilerinde alınan Nyquist diyagramları.....	68
Şekil 4.47. Cu <sub>6</sub> PS <sub>5</sub> Br <sub>0.75</sub> I <sub>0.25</sub> elektrodu için (a) 1.10 <sup>-2</sup> M (b) 5.10 <sup>-2</sup> M NiSO <sub>4</sub> .6H <sub>2</sub> O içeren 0,1M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> çözeltilerinde alınan Nyquist diyagramları.....	68
Şekil 4.48. Cu <sub>6</sub> PS <sub>5</sub> Br <sub>0.75</sub> I <sub>0.25</sub> elektrodu için (a) 1.10 <sup>-2</sup> M (b) 5.10 <sup>-2</sup> M ZnSO <sub>4</sub> .7H <sub>2</sub> O içeren 0,1M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> çözeltilerinde alınan impedans diyagramları.....	69
Şekil 4.49. Kristallerin 0,01M CuSO <sub>4</sub> .5H <sub>2</sub> O içeren 0,1M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> çözeltilisinde (a) -0.2 V (b) -0.8 V (c) -1.4 V potansiyellerinde alınan Nyquist diyagramları.....	70
Şekil 4.50. Kristallerin 5.10 <sup>-2</sup> M CuSO <sub>4</sub> .5H <sub>2</sub> O içeren 0,1M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> çözeltilisinde (a) -0.2 V (b) -0.8 V (c) -1.4 V potansiyellerinde alınan Nyquist diyagramları.....	72

## **SİMGE VE KISALTMALAR DİZİNİ**

A : Amper

c : Konsantrasyon

D : Difüzyon Sabiti

F : Faraday Sabiti

Hz : Hertz

R : İdeal Gaz Sabiti

R<sub>E</sub> : Çözelti Direnci

V : Potansiyel

Z : İmpedans

Z<sup>I</sup> : Reel İmpedans

Z<sup>II</sup> : Hayali İmpedans

Ω : Ohm

η : Aşırı Gerilim

EIS : Elektrokimyasal İmpedans Spektroskopisi

CPE : Sabit Faz Elementi

## 1. GİRİŞ

$Cu_6PS_5X$  (  $X = Br, I$  ) kristalleri agrodit (argyrodite) olarak bilinen geniş bir ailenin üyesidir [1-3]. Tetrahedral kapalı paket yapıdadırlar ve oda sıcaklığında  $F\bar{4}3m$  yüzey merkezli kübik yapı gösterirler [4].

Bu kristaller, keskin uçlara ve yansıtıcı yüzeylere sahiptirler. Suda, organik çözücülerde ve derişik HCl'de çözünmezler. Ancak derişik oksitlerde çözünürler. Havada 300 °C'ye kadar kararlıdırlar. Kapalı bir sistemde 1000 °C civarında erirler.  $Cu_6PS_5Br$  turuncu,  $Cu_6PS_5I$  ise koyu kırmızı renktedir [1].

Simetrik olmayan yapıları, tamamlanmamış katyon bölgelerinin neden olduğu faz geçişleri ve iyonik iletkenlikleri bu kristalleri ilgi çekici kılmaktadır [5,6].

Süperiyonik katı elektrolitler olarak da bilinen bu kristaller, yüksek enerji yoğunluklu bataryalar, kapasitörler ve sensörler gibi uygulamalar için ilgi çekicidirler [7]. Literatürde bu kristallere ait çok sayıda çalışma bulunmaktadır. Bu çalışmalar daha çok kristallerin fiziksel özelliklerine yönelik araştırmalar ve ilgili sonuçları içermektedir.

Literatürde, yüksek iyonik iletkenliğe sahip olduğu bilinen  $Cu_6PS_5X$  ( $X=Br,I$ ) kristallerinin elektrokimyasal davranışlarının incelenmesine yönelik çalışmalar çok az sayıdadır. Katı halde iyonik iletkenliğe sahip olan bu süperiyonik iletkenlerin bataryalar, kapasitörler ve sensörler gibi uygulama alanlarında elektrokatalizör olarak kullanılabileceği düşünülerek mevcut çalışma başlatılmıştır.

Bu çalışma kapsamında,  $Cu_6PS_5X$  ( $X=Br, I$ ) ve  $Cu_6PS_5Br_xI_{1-x}$  (  $x = 0.25, 0.50, 0.75$  ) elektrokatalizörlerinin elektrokimyasal karakterizasyonu,  $Cu^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$  ve  $Zn^{2+}$  iyonlarını içeren elektrolit ortamlarında, dönüşümlü voltametri (CV) yöntemi kullanılarak yapılacaktır. Belirtilen iyonları içeren çözeltilerde, derişime bağlı olarak her kristalin davranışını ve belirli bir elektrolit ortamında, karşılaştırmalı olarak kristallerin davranışını gösteren akım-potansiyel diyagramları incelenecektir. Bu



kristallerin elektrokimyasal davranışları, Elektrokimyasal İmpedans Spektroskopisi (EIS) kullanılarak bulunduğu elektrolit türüne, elektrolitin derişimine, potansiyele bağılı olarak ve tek bir elektrolit ortamında birbirleriyle kıyaslanarak incelenecektir. Elde edilen impedans eğrileri simülasyon programı (ZView) ile simüle edilerek, eşdeğer devreler önerilecektir. Kristallerin iletkenlik ölçümleri four-probe kullanılarak alınacaktır.

## **2. KAYNAK ARAŞTIRMASI**

### **2.1. ELEKTROKİMYASAL KARAKTERİZASYON YÖNTEMLERİ**

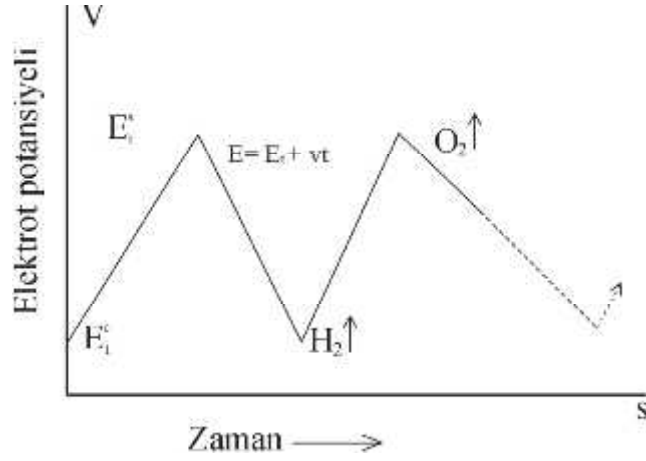
#### **2.1.1. Kısmi Stasyoner Denge**

Akım, potansiyel ve konsantrasyon gibi parametrelerin aniden değiştirilmesi sonucu elektrotlarda mevcut olan denge (stasyoner durum) bozulur ve sistemin tekrar dengeye gelebilmesi için en iyi şartlarda bile belli bir sürenin geçmesi gerekir. Oysa parametrelerin yavaş değiştirilmesi sonucu sistem kısmen de olsa denge durumuna doğru yaklaşacaktır. Ara durumlarda özellikle sisteme dışardan etki ederek, örneğin zamana bağlı olarak, lineer (potansiyodinamik yöntem) veya sinüs şeklindeki potansiyelin verilmesi sonucu elektrotlarda kısmi stasyoner durumun ortaya çıkması sağlanabilir [8].

#### **2.1.2. Siklik (Dönüşümlü) Voltametri – Elektrokimyasal Spektroskopi**

Dönüşümlü voltametrde, çalışma elektroduna üçgen şeklinde zamana bağlı olarak potansiyel sinyali gönderilir (Şekil 2.1) ve bir X-Y yazıcısıyla potansiyel-zaman diyagramı kaydedilir. Çalışma elektroduna verilen potansiyel belli bir alan içinde hem ileri hem de geriye doğru olabilecektir. Bunun için “potentiometer” adı verilen potansiyel tarayıcı cihaz kullanılır.

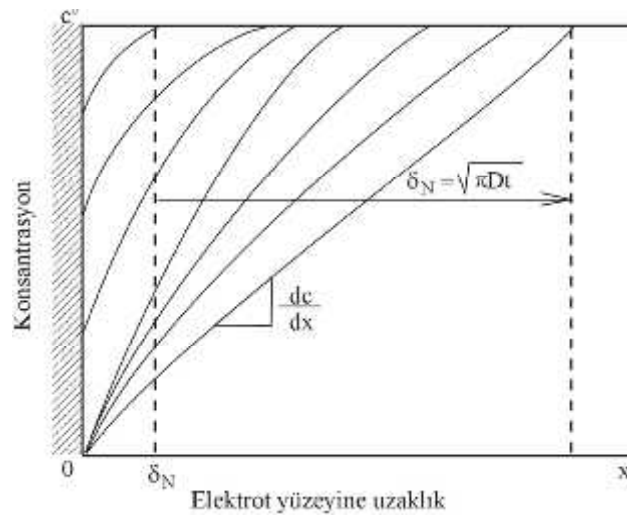
Sulu çözeltilerde potansiyel uç noktalarının, katodik kesimde hidrojen, anodik kesimde de oksijen çıkışına kadar uzanması oldukça pratiktir; bu gazların çıkmasıyla elektrot yüzeyinde olabilecek kirlilikler uzaklaştırılmaktadır.



Şekil 2.1. Dönüşümlü Voltametri yöntemine göre çalışma elektrodundaki potansiyel-zaman diyagramı

#### 2.1.2.1. Dönüşümlü voltametri

Bazı basit reaksiyonlar için dönüşümlü voltamogramda ortaya çıkacak pikin parametreleri hesaplanabilir. Bu durumda elektrotlardaki reaksiyonlar önce difüzyon daha sonra da yük geçişi etkisiyle oluşan tipten olmalıdırlar. Yalnız bu reaksiyonlarda, adsorpsiyonun elektrodun çeşitli şekillerde kaplanmasına etkisi de söz konusuysa, o zaman bir voltamogramın yorumu zorlaşacak veya imkansız hale gelecektir. Şekil 2.2’ de zamana bağlı olarak lineer artan bir potansiyel ile ortaya çıkan bir dalganın kalitatif izahı gösterilmektedir.



Şekil 2.2. Dönüşümlü voltamogramda zamana bağlı olarak artan potansiyelle ortaya çıkan pikin kalitatif izahı

Yukarıda belirtilen şartlarda bir oksidasyon pikinin ortaya çıkması, reaksiyona giren maddelerin oksidasyon potansiyellerine ulaşılmasından sonra, elektrot yüzeyindeki konsantrasyonun,  $c^s$ , artan potansiyele bağlı olarak reaksiyon sonucu  $c^s = c^o$  dan  $c^s = 0$  düzeyine düşmesiyle açıklanacaktır. Bu arada difüzyon tabakası gelişmeye başlayıp, akım şiddeti üzerinde etkili olacaktır.

$$\delta_N = \sqrt{\pi Dt} \quad \text{ile akım şiddeti} \quad (2.1)$$

$$j = nF \left. \frac{dc}{dx} \right|_{x=0} \quad \text{gereği maksimum düzeyden geçecektir.} \quad (2.2)$$

$S_{ox} + ne^- \rightleftharpoons S_{red}$  reaksiyonunda migrasyon olmaksızın potansiyelin bir sefer dönüşüm yaptığı düşünülerek, teorik açıklamalar için aşağıdaki eşitliklerin çözülmesi gerekir ( $\frac{\delta E}{\delta t} = \text{negatif} = \text{katodik dönü} = \dots$ ).

$$\frac{\partial c_{ox}}{\partial t} = D_{ox} \left( \frac{\partial^2 c_{ox}}{\partial x^2} \right) \quad (2.3)$$

$$\frac{\partial c_{red}}{\partial t} = D_{red} \left( \frac{\partial^2 c_{red}}{\partial x^2} \right) \quad (2.4)$$

Gerek anodik gerekse katodik şartlar için ek olarak

$$j = -nFD_{ox} \left( \frac{\partial c_{ox}}{\partial x} \right)_0 = nFD_{red} \left( \frac{\partial c_{red}}{\partial x} \right)_0 \quad (2.5)$$

geçerlidir. Çözüm için, reaksiyonun başlangıcında  $S_{red}$  olmadığı kabul edilirse

$$\begin{aligned} t = 0, \quad x \geq 0 : c_{red} &= c_{red}^o ; c_{ox} = 0 \\ t \geq 0, \quad x \rightarrow \infty : c_{red} &= c_{red}^o ; c_{ox} = 0 \end{aligned} \quad (2.6)$$

olacaktır. Diğer bir şart yük geçişinin hızı olacaktır. Bu durumda iki alternatif ortaya çıkmaktadır:

a) Yük geçişi engelinin olmadığı durum

Yük geçişinde engel bulunmadığı zaman, uygulanan potansiyel, elektrot yüzeyindeki denge konsantrasyonunu Nernst eşitliğine göre oluşturacaktır.

$$v = \frac{dE}{dt} \quad \text{ve} \quad E = E_t + vt \quad \text{ile} \quad (2.7)$$

( $E_t$  = potansiyelin dönüm noktasındaki değeri)

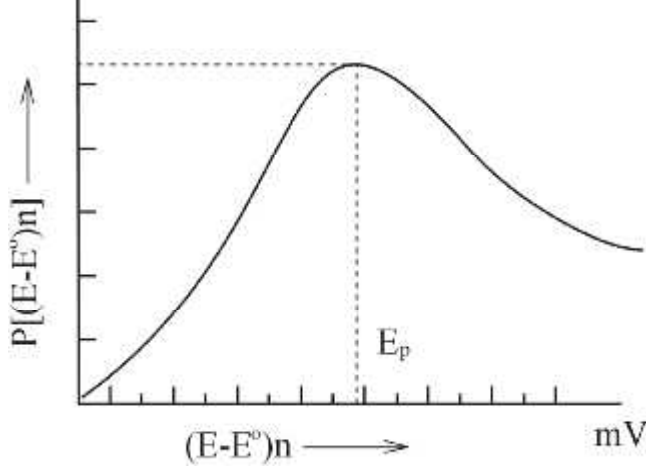
$$E = E_t + vt = E^o + \left( \frac{RT}{nF} \right) \ln \left( \frac{c_{ox}^s}{c_{red}^s} \right) \quad \text{olacak ve ilave bir şart ile} \quad (2.8)$$

$$x \geq 0, t > 0 : \left( \frac{c_{red}^s}{c_{ox}^s} \right) = \exp \left[ \frac{nF(E = E_t + vt - E^o)}{RT} \right] \quad \text{bulunacaktır.} \quad (2.9)$$

2.3 ve 2.4 numaralı diferansiyel eşitliklerin çözülmesi sonucu  $S_{ox} + ne^- \rightleftharpoons S_{red}$  reaksiyonu için akım şiddeti-potansiyel veya akım şiddeti-zaman fonksiyonu elde edilir.

$$j = nF \left( \frac{nFD_{red}}{RT} \right)^{1/2} \cdot c_{red} \cdot v^{1/2} \cdot P[(E - E^o) \cdot n] \quad (2.10)$$

Şekil 2.3' de verilen grafikte, P akım şiddetine ait maksimum gösterilmektedir.

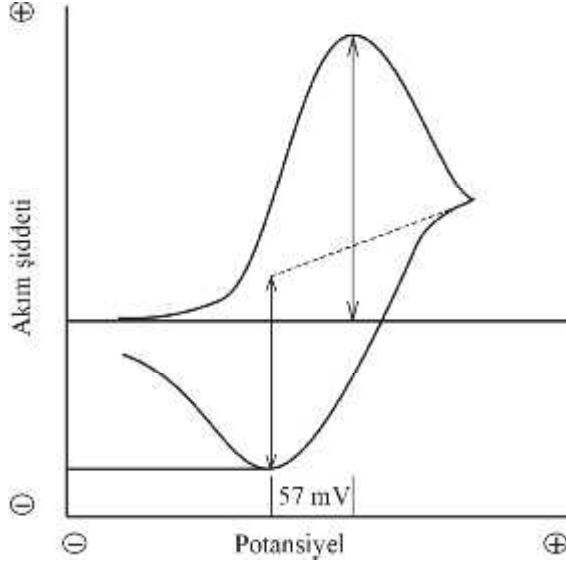


Şekil 2.3. 2.10.Eşitliğiyle ifade edilen  $P[(E - E^0).n]$  fonksiyonunun grafiği

Bir tek elektron geçişinin olduğu durumlarda grafiğin maksimumu (pik potansiyeli)  $25^{\circ}C$  da ve  $v$ 'ye bağımlı olmayacaktır. Dolayısıyla pik potansiyeli reaksiyona ait olan  $E^0$  değerinden  $28,5$  mV daha negatif olacaktır. Bu potansiyele denk düşen  $P$  değeri  $0.4463$  dür. Maksimum düzeydeki akım şiddeti,  $j_{max}$  eldeki sabitlerle

$$j_{max} = 2,69 \cdot 10^5 \cdot n^{3/2} \cdot (D_{red})^{1/2} \cdot c_{red}^0 \cdot v^{1/2} \quad (2.11)$$

formülüyle ifade edilebilecektir. Deneysel olarak  $v^{1/2}$  ile akım şiddetinde bir artış gözlenir. Pik potansiyelinin aşılmasından kısa bir süre sonra potansiyel geriye çevrilecek olursa, örneğin yükseltgen maddenin tekrar aynı akım şiddetiyle indirgendiği gözlenir (Şekil 2.4).



Şekil 2.4. Durağan bir elektrolit içinde bulunan tersinir bir sistemin ilk çevrimde elde edilen dönüşümlü voltamogramı

$n = 1$  için anodik ve katodik dalgalar arasındaki pik potansiyeli farkı 57 mV kadar olacaktır. Eğer reaksiyon sonrası ortaya çıkan maddelerden biri kimyasal bir reaksiyon sonucu başka maddelere dönüşerek ortamdan uzaklaşıyorsa, karşıtı olan elektrokimyasal reaksiyona denk düşen pikin akım şiddeti azalacaktır. Bu yolla değişik kinetik incelemeler yapmak mümkün olacaktır.

Potansiyel tarama hızı  $v$ 'nin hızlı değişimi ile daha önce belirtilen 2.8 numaralı eşitlikteki şart yerine getirilemeyeceği için anodik ve katodik dalgalar arasındaki mesafe 57 mV şartına da uymayacak ve büyüyecektir.

#### b) Yük geçişi engelini bulunduğu durum

Difüzyon ile yük geçişindeki engelli durumunun etkileşmesi halinde de, potansiyelin zamana bağlı olarak değişmesiyle akım şiddetinde bir maksimum seviyenin ortaya çıkması beklenir. Yük geçişi engelini bulunmadığı durumda pik maksimumunun yeri potansiyel açısından sabit idi; buradaysa tarama hızına bağlı olarak pik maksimumunun yeri de değişmektedir (Şekil 2.2'de belirtilen elektrot yüzeyindeki konsantrasyon dengeleri 2.8 numaralı eşitliğin gerektirdiği hızda

gerçekleşmeyecektir). Diğer taraftan yük geçişi faktörü  $\alpha'$  nın da akım şiddetiyle ilgili eşitlikte yer alması gerekmektedir.

$S_{ox}$  maddesinin indirgendiği reaksiyon tekrar ele alınacak olursa (geri yönlü reaksiyon ihmal edilsin), indirgenme hızı için

$$v_{red} = -\frac{j}{nF} = c_{ox(x=0)} \cdot k_{ox}^- \exp\left[-\frac{(1-\alpha)nF}{RT}(E_t - vt)\right] \quad (2.12)$$

olur.  $v_{red}$  her t zamanı için, elektroda gelerek reaksiyona giren maddelere ait olacaktır. Bunun sonucu olarak ortaya çıkan yeni şartlarla

$$t > 0, x = 0 : D_{ox} \left( \frac{\partial c_{ox}}{\partial x} \right)_0 = c_{ox} \cdot k_{ox}^- \exp\left[-\frac{(1-\alpha)nF}{RT}(E_t - vt)\right] \quad (2.13)$$

olacaktır. 2.3 ve 2.4 nolu diferansiyel eşitliklerin bu şartlar altında çözülmesi sonucu

$$j = \left( \frac{\pi(1-\alpha)nFvD_{ox}}{RT} \right)^{1/2} \cdot nFc_{ox}^o \cdot Q\left(\frac{(1-\alpha)nFvt}{RT}\right) \quad (2.14)$$

elde edilir. Bu eşitlikteki Q fonksiyonu, P fonksiyonu gibi bir gidişata sahiptir. 25°C da akım şiddetindeki maksimum için ( $Q=0.282$ )

$$j_{max} = 3,01 \cdot 10^5 \cdot n^{3/2} \cdot [(1-\alpha)D_{ox}]^{1/2} \cdot c_{ox}^o \cdot v^{1/2} \quad (2.15)$$

bulunur.  $j_{max}$  nin değerindeki değişme yük geçişi engelini bulduğu durumundaki gibi olmakla beraber, burada bir de  $(1-\alpha)^{1/2}$  faktörü ortaya çıkmaktadır. Örneğin  $v$  nin on kat artmasıyla,  $E_p$  değerinde 30 mV luk bir sapma hesaplanmaktadır.

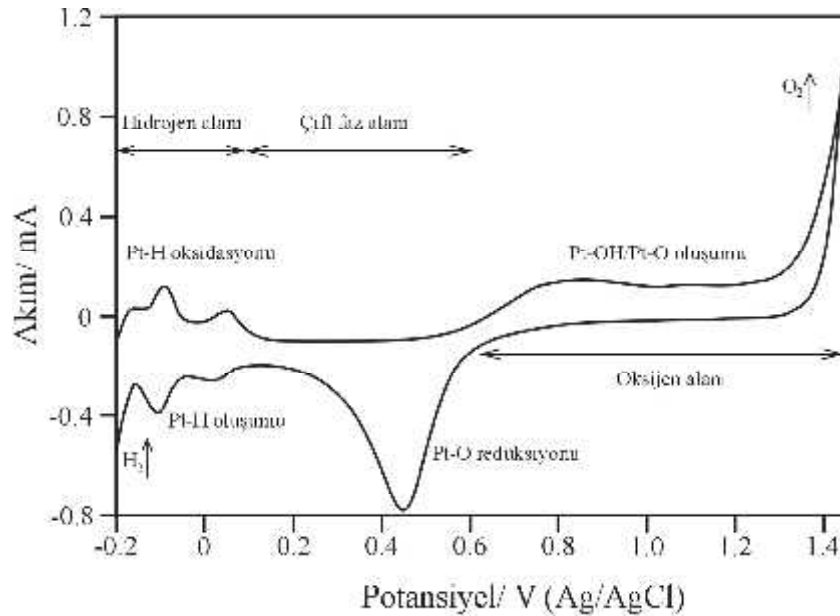
Dönüşümlü voltametriye ortaya çıkması beklenen piklerin kalitatif analizi mümkündür. Voltamogramlardaki pik maksimumlarının konsantrasyona, difüzyon sabitine ve potansiyel tarama hızına bağlı olduğu dikkati çekmektedir. Yalnız,



difüzyon ile yük geçişi parametreleri kıyaslanabilir durumdaysalar tarama hızına olan bağımlılık ihmal edilebilecek kadar küçülecektir. Yük geçişinin hızlı olduğu durumlarda pik potansiyelinin yeri sabit olacaktır. Yük geçişinin engelli olduğu durumlarda pik potansiyelinin yeri, tarama hızına bağlı olarak değişecek, ileri ve geriye doğru olan piklerin kıyaslanması sonucu elektrotlardaki kimyasal reaksiyonların kinetik parametreleri de elde edilebilecektir.

### 2.1.2.2. Dönüşümlü voltamogram

Potansiyelin uç noktalar arasındaki değişimi esnasında çözelti içinde elektro aktif maddeler bulunmuyorsa dönüşümlü voltamogramda gözlenen akım şiddetleri (örneğin sulu çözeltilerde), elektrot yüzeyinde oluşan hidrojen/oksijen kemisorpsiyon tabakalarının oluşup tekrar dağılmalarına ait olacak ve voltamogram elektrot materyaline bağlı olarak karakteristik özellikler gösterecektir (temel diyagram). Şekil 2.5’de 0,5 M  $H_2SO_4$  içinde alınmış platin levha elektrodun dönüşümlü voltamogramı görülmektedir [8].



Şekil 2.5. Platin levha elektrodun 0.5 M  $H_2SO_4$  içindeki dönüşümlü voltamogramı

Şekil 2.5' deki dönüşümlü voltamogramın yorumuna, akım şiddetinin en düşük olduğu 200 mV'dan başlanacak olursa, potansiyelin pozitif yönünde (ileri doğru) 600 mV'a kadar son derece düşük bir akım geçtiği gözlenmektedir. Bu akım şiddeti, çift faz tabakasının yüklenmesi için gerekli olan miktardır. Daha pozitif potansiyelerde (~800 mV) önce oksijen kemisorpsiyon tabakası oluşmaktadır. 1300 mV dan itibaren oksijen çıkışı başlamaktadır. Buna bağlı olarak da akım şiddeti aniden yükselmektedir. Kemisorpsiyon reaksiyonları için



yazılabilmektedir. Potansiyelin negatif yöne dönmesi ile beraber (geriye doğru) oksijen indirgenmekte, bu indirgenme işlemine ait olan pik, birkaç yüz mV' luk bir gecikmeyle gözlenmektedir. Daha sonra (200 mV) dar bir çift faz alanı gelmekte ve negatif potansiyellere doğru (100 mV dan itibaren) hidrojen kemisorpsiyon tabakası başlamaktadır (hidrojen alanı). Potansiyelin dönme noktasında hidrojen çıkışı gözlenmektedir.



Hidrojen alanında iki pikin bulunması, burada da en azından iki değişik adsorplanmış hidrojen atomunun bulunduğunu göstermektedir. Potansiyel tekrar ileri doğru döndüğünde hidrojen yükseltgenmeye başlamaktadır. 200 mV'a ulaşıldığında tüm adsorplanan atomlar elektrot yüzeyinden uzaklaşmakta ve akım şiddeti yine minimum düzeye, çift fazın yüklenmesi için gerekli akım miktarına kadar düşmektedir.

### 2.1.3. İmpedans Spektroskopisi

Kütle taşınımı, kimyasal reaksiyon, elektron transferi vb. elektrokimyasal reaksiyon basamakları, potansiyelde bir düşüşe neden olurlar. Hücreden doğru akım geçiyorsa, bu düşüş  $R_E$  (elektrolit) veya  $R_D$  (elektron transferi) dirençleriyle ifade edilmektedir. Hücreden alternatif akım geçtiği takdirde  $R_E$  gibi ohmik dirençler, kompleks veya frekansa bağlı dirençlere dönüşmektedirler. Bu gibi frekansa bağlı dirençler “impedans” olarak adlandırılmaktadır [8].

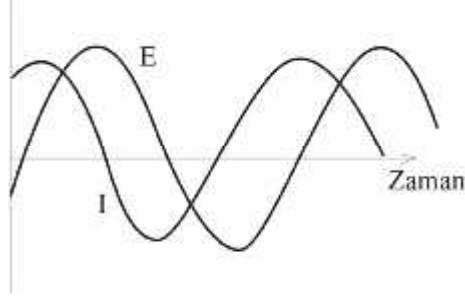
Doğru akım devrelerinde (frekans 0 Hz) resistans Ohm yasası ile ifade edilmektedir.

$$E = I.R \quad (2.19)$$

Ohm Yasası kullanılarak devreye uygulanan doğru potansiyel ve geçen akım ölçülerek resistans hesaplanabilir. Potansiyel volt (V), akım amper (A) ve resistans ohm ( $\Omega$ ) birimindedir. Bir doğru akım devresinde akıma yalnızca resistör direnç gösterir. Alternatif akım devrelerinde frekans 0' dan farklı olduğundan eşitlik aşağıdaki şekilde değişir.

$$E = I.Z \quad (2.20)$$

Eşitlik 2.19' da olduğu gibi E ve I, sırası ile potansiyeli ve akımı ifade etmektedir. İmpedans olarak adlandırılan Z alternatif akım devresinin direncidir ve birimi Ohm( $\Omega$ ) dur. Alternatif akım geçen bir sistemde potansiyel ve akım gibi periyodik fonksiyonlar  $A_o.e^{i\omega t} = A_o(\cos \omega t + i \sin \omega t)$  şeklinde ifade edilmektedir.  $i$ , kompleks sayı olan  $\sqrt{-1}$ ,  $\omega = 2\pi f$  şeklinde açısal frekanstır. Sisteme sinüs şeklindeki potansiyelin verilmesi sonucu elektrotlarda kısmi stasyonere denge kurulur. Elektrottan geçen akım,  $j = j_{mak}.e^{i\omega t}$  şeklinde gösterilmektedir.



Şekil 2.6. Sisteme gönderilen dalga şeklindeki alternatif akım ve potansiyel

### 2.1.3.1. Eşdeğer devre elemanları

Spektroskopik ölçümlerden elde edilen datalar eşdeğer devrelerin simülasyonu ile analiz edilirler. Bu devre elemanları elektrik devrelerindeki gibi dirençler, kapasitörler ve indüktörlerdir. Çizelge 2.1 de bu devre elemanları ve impedans eşitlikleri verilmiştir.

Çizelge 2.1. Eşdeğer devre elemanları için İmpedans Eşitlikleri

Eşdeğer Devre Elemanları	İmpedans
R (Direnç)	$R$
C (Kapasitör)	$1/j\omega C$
W (Difüzyon İmpedansı)	$\sigma(\omega)^{-1/2}(1-j)\tanh(\delta(j\omega/D)^{1/2})$
CPE (Sabit Faz Elementi)	$A(j\omega)^\alpha$

Çizelge 2.1' den görüldüğü üzere dirençte hayali kesim 0' a eşittir. Direnç için impedans frekanstan bağımsızdır. Kapasitörün impedansı reel kesime sahip değildir. İmpedansın hayali kesimi kapasitansın ve frekansın bir fonksiyonudur. Frekansın artması ile kapasitörün impedansı düşmektedir. Üçüncü element olan indüktörün impedansı da kapasitör gibi sadece hayali kesimden oluşmaktadır. Frekansın artması ile indüktörün impedansı da artmaktadır.

Elemanların kombine edilmesi ile elde edilen devrenin toplam impedansı devre elemanlarının impedans değerlerinin toplamı ile hesaplanır. İki devre elemanı seri bağlıysa toplam impedans

$$Z = Z_1 + Z_2 \quad (2.21)$$

şeklindedir. Devre elemanları paralel bağlıysa bu eşitlik

$$\frac{1}{Z} = \frac{1}{Z_1} + \frac{1}{Z_2} \quad \text{halini alır.} \quad (2.22)$$

Devredeki toplam impedans; resistörlerin, kapasitörlerin ve indüktörlerin elektron akışına toplam direncidir. Kapasitörlerin devrede oluşturdukları dirence kapasitif reaktans, indüktörlerin devrede oluşturdukları dirence de indüktif reaktans adı verilmiştir. X ile sembolize edilen reaktansın birimi Ohm ( $\Omega$ ) dur [8].

#### 2.1.3.2. Elektrolitik direnç

Elektrokimyasal bir hücrenin impedansında çözelti direnci önemli bir parametredir. Modern üç elektrotlu potansiyostatlar, karşı elektrot ile referans elektrot arasındaki elektrolitik direnci telafi etmektedir. Ancak çalışma elektrodu ile referans elektrot arasında oluşan elektrolitik direnç hesaplamalarda ihmal edilemez. İyonik çözeltilerin dirençleri, iyon tipine, konsantrasyona, sıcaklığa ve akımın geçtiği ya da taşındığı elektrolit alanının geometrisine bağlıdır.

$$R = \frac{\rho l}{A} \quad (2.23)$$

$\rho$ , çözeltinin direnç sabitini,  $l$ , elektrotlar arasındaki mesafeyi  $A$ , alanı ifade etmektedir. Çözelti direncinin hesaplanmasında daha çok 'k' çözeltinin iletkenlik sabiti kullanılmaktadır.

$$R = \frac{l}{kA} \quad (2.24)$$

### 2.1.3.3. Çift faz kapasitansı

Elektrot ve elektrolit arasında bir elektriksel çift faz tabakası mevcuttur. Bu tabaka elektrot yüzeyine tutunmuş olan elektrolit içerisindeki iyonlardan oluşmaktadır. Elektrot içindeki yükler ve iyonların yükleri Angstrom düzeyinde birbirlerinden ayrılmışlardır. Bu nedenle tabaka tıpkı bir kapasitör formundadır. Elektrolit içerisindeki elektrodun kapasitansı, yaklaşık olarak  $30\mu Fcm^{-2}$  dır.

Çift faz tabakası için kapasitans değerleri, elektrot potansiyeli, sıcaklık, konsantrasyon, iyon türü, oksit tabakaları, adsorpsiyon gibi bazı parametrelere bağlı olarak değişmektedir.

### 2.1.3.4. Yük transfer direnci

Kinetik kontrollü elektrokimyasal reaksiyonlarda ortaya çıkan bir başka direnç de yük transfer direncidir. Elektrolit ile temasta olan bir metal ( $Me \leftrightarrow Me^{n+} + ne^-$ ) elektrolit içerisinde çözünür. Yük transferi tepkimesinin hızı reaksiyona, sıcaklığa, konsantrasyona ve uygulanan potansiyele bağlı olarak değişmektedir. Potansiyel ile akım arasında

$$i = i_o \left[ \frac{c_o}{c_r} e^{\left(\frac{\alpha n F \eta}{RT}\right)} - \frac{c_r}{c_o} e^{-\left(\frac{-(1-\alpha) n F \eta}{RT}\right)} \right] \quad (2.25)$$

eşitliğince bir ilişki vardır. Elektrolitin derinliklerindeki madde konsantrasyonun, elektrot yüzeyindeki madde konsantrasyonuna eşit olduğu durumda yukarıdaki denklem

$$i = i_o \left[ e^{\left( \frac{\alpha n F \eta}{RT} \right)} - e^{-\left( \frac{-(1-\alpha) n F \eta}{RT} \right)} \right] \quad (2.26)$$

halini alır. Denklem Butler-Volmer eşitliği olarak da bilinmektedir. Polarizasyonun yük transfer kinetiğine bağlı olduğu durumlar için uygulanabilir. Aşırı gerilimin çok düşük olduğu ve sistemin denge durumunda yük transfer direnci

$$R_{ct} = \left( \frac{RT}{n F i_o} \right) \quad (2.27)$$

ile ifade edilmektedir. Yük transfer direnci bilindiği takdirde bu eşitlikten değişim akım yoğunluğu hesaplanabilmektedir.

#### 2.1.3.5. Difüzyon impedansı

Difüzyon engeli, elektrokimyasal bir tepkime için, Warburg impedansı olarak adlandırılan farklı bir direnç yaratmaktadır. Warburg impedansı frekansa bağlı olarak değişmektedir.

$$Z = \sigma(\omega)^{-1/2}(1 - j) \quad (2.28)$$

Eşitlik 2.28 gereğince hesaplanan impedans değerinin, yüksek frekans değerlerinde düşük olduğu, düşük frekans değerlerinde arttığı görülebilmektedir. Warburg sabitinin,  $\sigma$ , açılımı

$$\sigma = \frac{RT}{n^2 F^2 A \sqrt{2}} \left( \frac{1}{c_o \sqrt{D_o}} + \frac{1}{c_r \sqrt{D_r}} \right) \quad (2.29)$$

şeklinindedir. D, difüzyon sabiti, A, elektrodun yüzey alanı, n, transfer edilen elektron sayısı ve c, difüzleneren maddenin konsantrasyonudur. Warburg impedansının bu

şekli, sadece difüzyon tabakası kalınlığının sınırsız olduğu kabul edildiğinde geçerlidir. Difüzyon tabakası sınırlı olduğunda düşük frekanslardaki impedans

$$Z_o = \sigma(\omega)^{-1/2} (1-j) \tanh(\delta(j\omega/D)^{1/2}) \quad (2.30)$$

halini almaktadır. Difüzyon tabakası kalınlığı,  $\delta$  ve difüzyon sabiti,  $D$ ' dir.

Bu eşitlikten sonlu Warburg impedansı hesaplanmaktadır. Frekans sonsuza giderken ve difüzyon tabakası kalınlığı sınırsız olduğunda eşitlik sadeleşir ve sınırsız Warburg impedansını verir.

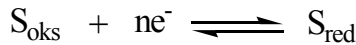
#### 2.1.3.6. Sabit faz elementi

İmpedans ölçümleri sırasında kapasitörler idealden sapmalar gösterebilirler ve sabit faz elementi gibi davranırlar. Bir kapasitörün impedansı

$$Z = A(j\omega)^\alpha \quad (2.31)$$

şeklinde hesaplanabilmektedir.  $A$ , kapasitansın tersidir,  $\alpha$  sabitinin 1'e eşit olduğu durumlarda eşitlik ideal bir kapasitör gibi davranırken  $\alpha$ ' nın 1' den küçük olduğu durumlarda eşitlik sabit faz elementi halini almaktadır [8].

#### 2.1.3.7. Elektrokimyasal reaksiyonlar için impedans



Reaksiyonu için taşınımı ifade eden diferansiyel eşitlikler

$$\frac{\partial c_{ox}}{\partial t} = D_{ox} \left( \frac{\partial^2 c_{ox}}{\partial x^2} \right) \text{ ve } \frac{\partial c_{red}}{\partial t} = D_{red} \left( \frac{\partial^2 c_{red}}{\partial x^2} \right) \text{ dir.} \quad (2.32)$$

Bu eşitliklerin sınır şartı



$$j = -nFD_{ox} \left( \frac{\partial c_{ox}}{\partial x} \right)_0 = nFD_{red} \left( \frac{\partial c_{red}}{\partial x} \right)_0 \text{ şeklindedir.} \quad (2.33)$$

Reaksiyonun difüzyon kontrollü olduğu durumda Butler-Volmer eşitliği aşağıdaki şekilde yazılmaktadır.

$$j(\eta) = j_o \left\{ \left( \frac{c_{red}^s}{c_{red}^o} \right) \exp \left[ \frac{\alpha n F \eta}{RT} \right] - \left( \frac{c_{ox}^s}{c_{ox}^o} \right) \exp \left[ -\frac{(1-\alpha)n F \eta}{RT} \right] \right\} \quad (2.34)$$

potansiyeldeki değişimin  $\Delta E \ll \frac{RT}{nF}$  olması durumunda

$$j(\Delta E) = \Delta j = j_o \left\{ \frac{n F \Delta E}{RT} + \frac{\Delta c_{red}^s}{c_{red}^o} - \frac{\Delta c_{ox}^s}{c_{ox}^o} \right\} \quad (2.35)$$

şeklini alır.  $\Delta c_{red}^s = c_{red}^s - c_{red}^o$ , elektrot yüzeyinde tutunmuş olan maddenin konsantrasyonundaki değişimi ifade eder.  $c_{red}^o = c_{oks}^o$  olduğu varsayıldığında  $\alpha = 1/2$  olacaktır. Küçük genlikteki potansiyel salınımları için  $\Delta c_{red}^s / c_{red}^o$  değerinin  $\Delta j$  ile doğru orantılı olarak değiştiği düşünüldüğünde eşitlik,

$$\Delta E = \frac{RT}{nF} \cdot \frac{1}{j_o + g + h} \Delta j \text{ olacaktır.} \quad (2.36)$$

$$g \equiv -\frac{(\Delta c_{red}^s / c_{red}^o)}{\Delta j} \text{ ve } h \equiv \frac{(\Delta c_{ox}^s / c_{ox}^o)}{\Delta j} \text{ dir.} \quad (2.37)$$

İmpedans  $\Delta E / \Delta j$  şeklinde ifade edildiğinde

$$Z \equiv \frac{\Delta E}{\Delta j} = \frac{RT}{nF j_o} + \frac{RT}{nF} (g + h) \quad (2.38)$$

şeklinde yazılabilir. Bu ifade frekanstan bağımsız bir kesim içermektedir.

$$R_D = \frac{RT}{nFj_o} \quad (2.39)$$

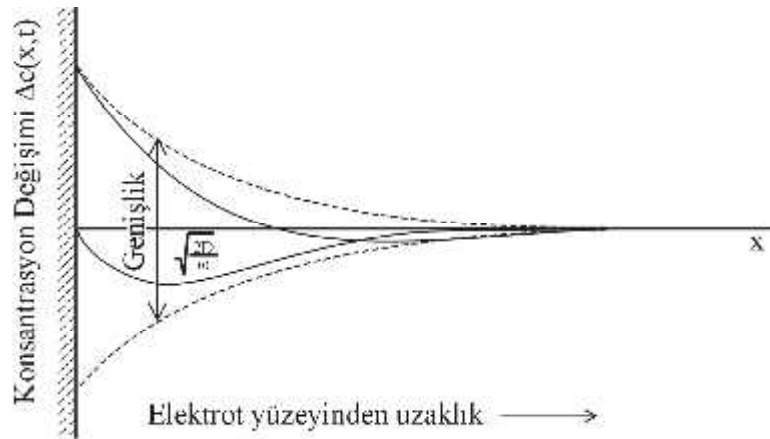
Eşitlik 2.39 da verilen  $R_D$  ifadesi, elektron transfer direnci olarak tanımlanmaktadır. Konsantrasyon impedansı olarak tanımlanan  $Z_\omega$ , g ve h sabitlerini içinde bulunduran ve frekansa bağlı olan bu büyüklük

$$Z_\omega = \frac{RT}{nF}(g + h) \text{ şeklinde ifade edilmektedir.} \quad (2.40)$$

2.32 nolu eşitlik 2.33 nolu eşitliğin sınır koşullarında,  $\Delta c_{red} = c_{red} - c_{red}^o$  ve  $\Delta c_{oks} = c_{oks} - c_{oks}^o$  şartlarıyla, doğrudan çözülebilmektedir. Bu durumda elektrot yüzeyinden herhangi bir  $x$  mesafesinde ve herhangi bir  $t$  zamanındaki konsantrasyon değişimi

$$\Delta c(x,t) = \pm \frac{(1-i)\Delta j_{max}}{nF(2D\omega)^{1/2}} \exp\left[-x\left(\frac{\omega}{2D}\right)^{1/2}\right] \cdot \exp\left\{i\left[\omega t - x\left(\frac{\omega}{2D}\right)^{1/2}\right]\right\} \quad (2.41)$$

şeklindeki genel halini alır (Şekil 2.7).



Şekil 2.7. Elektrot yüzeyindeki konsantrasyon değişimi

Elektrot yüzeyinde

$$\Delta c^s(t) = \pm \frac{(1-i)\Delta j_{\max}}{nF(2D\omega)^{1/2}} e^{i\omega t} = \pm \frac{(1-i)}{nF(2D\omega)^{1/2}} \Delta j \text{ olacaktır. Bu durumda}$$

$$g = h = \frac{(1-i)}{nF(2D\omega)^{1/2} c^o} \text{ ve } c^o = c_{red}^o = c_{oks}^o \text{ olarak düşünüldüğünde} \quad (2.42)$$

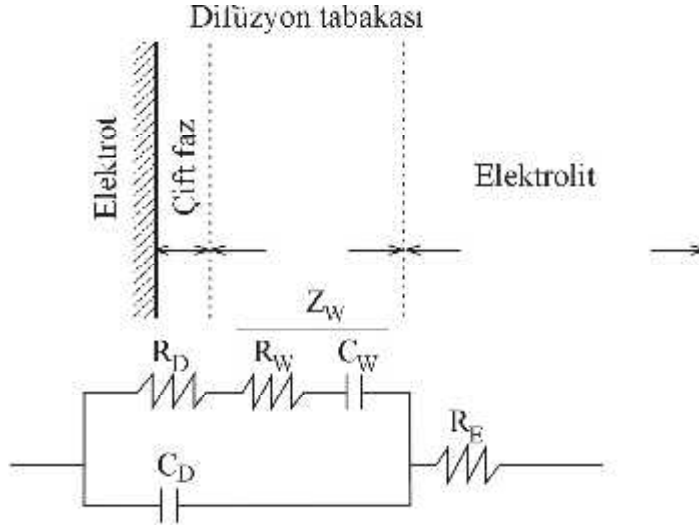
$$Z_w = R_w + \frac{1}{i\omega C_w} = \frac{RT(1-i)}{n^2 F^2 c^o (2\omega)^{1/2}} \left( \frac{1}{(D_{red})^{1/2}} + \frac{1}{(D_{ox})^{1/2}} \right) \text{ olacaktır.} \quad (2.43)$$

Bu impedans sadece taşınım ile ilgilidir ve Warburg impedansı olarak bilinmektedir. Bütün kompleks sayılar gibi büyüklük ve faza sahiptir. Faz değeri

$$\varphi = \tan^{-1}(\text{Hayali Kesim} / \text{Reel Kesim}) = \tan^{-1}(-1) = \frac{\pi}{4} \quad (2.44)$$

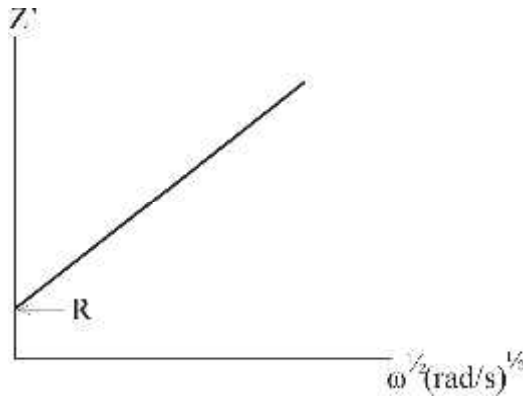
dir. Buradan faz kaymasının frekanstan bağımsız olduğu ve  $45^\circ$  lik bir değere sahip olduğu görülmektedir. Eşitlikten frekansın artmasıyla  $Z_w$ 'nin azaldığı görülmektedir. Yüksek frekanslarda elektrot yüzeyindeki denge reaksiyonlarının hızlı dönüşümü, çözelti içine fazla yayılmamış olan yükseltgen ve indirgen maddelerin konsantrasyonunda değişime neden olmaktadır. Bu nedenle difüzyon ile ilgili aşırı gerilim ortadan kaybolur. Yeterli yüksek frekansta elektron transfer kinetiği tek başına incelenebilmektedir [8].

Buraya kadar anlatılan devre elemanları, üzerinden alternatif akım geçen bir elektrodun, elektron transfer direncini ve bu dirence seri bağlı Warburg impedansını kapsamaktadır. Ancak böyle bir devreye çift faz kapasitansını ve elektrolitik direnci de eklemek gerekir. Böylece eşdeğer devre tamamlanmış olur (Şekil 2.8).



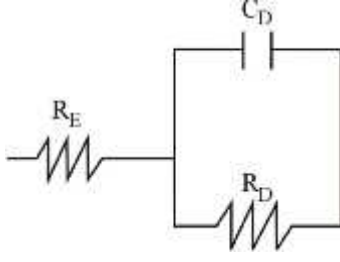
Şekil 2.8. Elektrot-elektrolit sisteminin toplam impedansını ifade eden eşdeğer devre

Devre elemanlarına ait değerler (büyüklükler) adım, adım incelenmelidir. İlk olarak elektrolitik direnç değeri platinlenmiş elektrotlar kullanarak ölçülür. Çift faz kapasitansı değeri hücrede herhangi bir redoks çifti yokken hesaplanır. Son olarak da  $R_D + |Z_\omega|$  değeri Randles eğrisinden hesaplanabilmektedir. Randles eğrisi  $Z - \omega^{-1/2}$  impedans ile açısal frekansın karekökü arasındaki ilişkiyi verir. Böyle bir eğri Şekil 2.9 da görülmektedir.



Şekil 2.9. Randles Doğrusu

Diğer taraftan Warburg impedansının yük transfer direncinden çok küçük olduğu durumlarda (hız belirleyen basamak elektron transfer basamağıdır) eşdeğer devre Şekil 2.10 daki halini almaktadır.



Şekil 2.10. Difüzyonun engelinin ihmal edildiği bir sistem için önerilen eşdeğer devre

Bu durumda paralel bağlı bir Randles devresi oluşmaktadır. Devrenin toplam impedansı standart yöntemler kullanılarak

$$Z = Z_p + R_E = \frac{1}{1/R_D + i\omega C_D} + R_E \quad (2.45)$$

şeklinde hesaplanır. Ardından

$$Z = R_E + \frac{R_D - i\omega R_D^2 C_D}{1 + \omega^2 R_D^2 C_D^2} \text{ bulunur.} \quad (2.46)$$

Buradan da impedansın reel  $\text{Re}(Z)$ , ve hayali kesimi  $\text{Im}(Z)$ ,

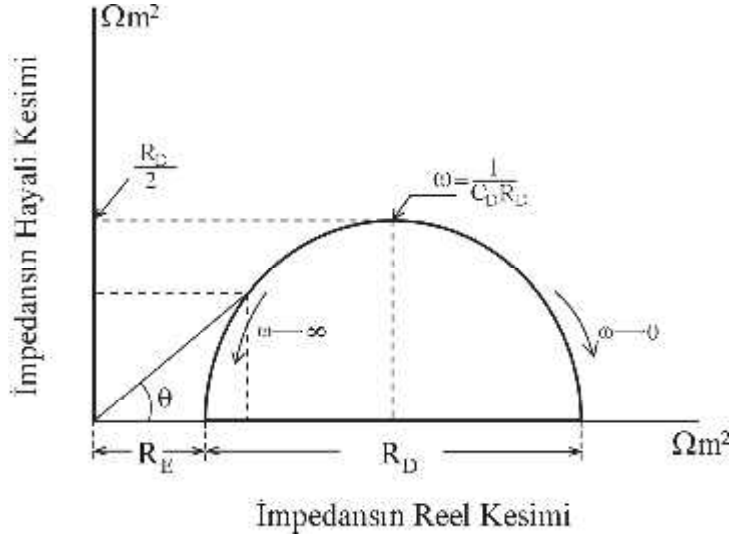
$$\text{Re}(Z) = R_E + \frac{R_D}{1 + \omega^2 R_D^2 C_D^2}; \quad |\text{Im}(Z)| = \frac{\omega R_D^2 C_D}{1 + \omega^2 R_D^2 C_D^2} \quad (2.47)$$

şeklinde bulunmaktadır.

$$\begin{aligned} \omega \rightarrow 0: \quad & \text{Re}(Z) \rightarrow R_E + R_D; & \text{Im}(Z) \rightarrow 0 \\ \omega \rightarrow \infty: \quad & \text{Re}(Z) \rightarrow R_E; & \text{Im}(Z) \rightarrow 0 \\ \omega = \frac{1}{R_D C_D}: \quad & \text{Re}(Z) = R_E + \frac{R_D}{2}; & \text{Im}(Z) = \frac{R_D}{2} \end{aligned} \quad (2.48)$$

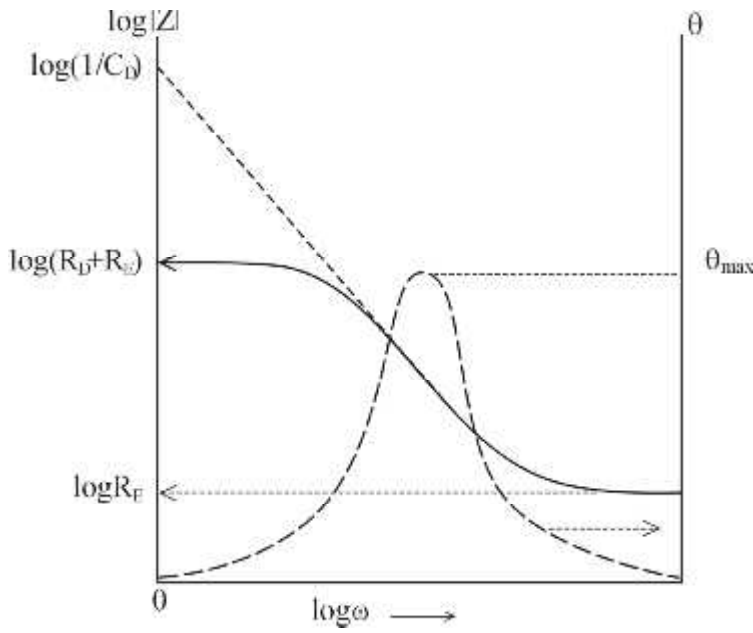
Eşitlik 2.47' ye ait bu sınır değerler Nyquist eğrisini akla getirmektedir. Nyquist eğrileri impedansın hayali kesiminin, reel kesimine karşı grafiğe geçirilmesi ile elde

edilmektedirler. Şekil 2.10' daki devreye ait Nyquist eğrisi Şekil 2.11'de görülmektedir.



Şekil.2.11. Nyquist diyagramı

İmpedansın frekansla değişimini Bode eğrileriyle görmek mümkündür. Böyle bir eğri üzerinde üç eksen vardır.  $\log|Z|$ ,  $\log(\omega)$  ve  $\theta$  dir.



Şekil 2.12. Bode eğrisi

Frekansa bağlı olmayan direnç,  $\log|Z| - \log(\omega)$  grafiği üzerinde, faz açısının bütün frekans değerleri için sıfır olduğu yerden çizilen doğrunun,  $\log|Z|$  eksenini kestiği noktadan hesaplanmaktadır. Şekil 2.10 da verilen eşdeğer devre için çizilen Bode eğrisi Şekil 2.12’de görülmektedir. Eşitlik 2.48, düşük frekanslarda  $\theta \rightarrow 0; |Z| \rightarrow R_D + R_E$ , yüksek frekanslarda  $\theta \rightarrow 0; |Z| \rightarrow R_E$  yi göstermektedir. Ara değerdeki frekanslar için lineer kesimin eğimi -1 i verir. Bu değer  $\log(\omega) = 0$  için ekstrapolasyon ile  $\log(1/C_D)$  yi vermektedir.

$$\omega(\theta_{\max}) = \frac{(1 + R_D / R_E)^{1/2}}{R_D C_D} \text{ dir. Yani faz kayması, açısız frekans ile değişmektedir [8].}$$

## 2.2. $Cu_6PS_5X$ ( X= Br, I) KRİSTALLERİNİN GENEL ÖZELLİKLERİ

$Cu_6PS_5X$  ( X= Br, I) kristalleri, isimlerini  $Ag_8GeS_6$  mineral agroditlerinden almaktadırlar. Genel formülleri  $A_{(12-n-x)/m}^{m+}B^{n+}X_{6-x}^{2-}Y_x^-$  (0  $x$  1) şeklindedir. n ve m, A ( $Cu^+$ ,  $Ag^+$ ,  $Cd^{2+}$  veya  $Hg^{2+}$ ) ve B ( $Ga^{3+}$ ,  $Si^{4+}$ ,  $Ge^{4+}$ ,  $P^{5+}$  veya  $As^{5+}$ ) kationlarının değerliğini belirtmektedir. X;  $S^{2-}$ ,  $Se^{2-}$  veya  $Te^{2-}$  ve Y;  $Cl^-$ ,  $Br^-$  veya  $I^-$  anyonlarıdır [10].

Fiziksel olarak keskin uçlara sahip olan bu kristallerin, yüzeyleri oldukça yansıtıcıdır. Havada 300 °C'ye kadar kararlıdırlar. Suda, organik çözücülerde ve derişik HCl'de çözünmezler. Fakat, derişik oksitler içerisinde çözünürler [1].

Tetrahedral kapalı - paket yapıdadırlar. Oda sıcaklığında, yüzey merkezli kübik  $Fm\bar{3}m$  yapıdadırlar. Düşük sıcaklıklarda, biri ferroelastik ( $T_C$ ) ve diğeri süper iyonik ( $T_S$ ) olmak üzere iki faz geçişi gösterirler [10].

Bu kristallerle ilgilenilmesinin nedeni; (a) non-stokiyometrik yapılarından kaynaklı fiziksel özellikleri, (b) A-kasyon bölgelerin tamamlanmamış olması, Cu ve Ag içeren bileşiklerde faz geçişlerine ve yüksek iyonik iletkenliğe neden olması (c) olası kimyasal süstitüsyonlarının geniş bir aralıkta olmasıdır [12].

S. Fiechter ve E. Gmelin,  $Cu_6PS_5Hal$  (Hal= Cl, Br, I) süper iyonik iletkenlerinin termokimyasal verilerine ulaşabilmek için çeşitli araştırmalar yapmışlardır. 2 ile 500 K sıcaklık aralığında  $Cu_6PS_5Hal$  kristallerinin molar ısı kapasitelerini ölçmüşlerdir. Bu verilerden, entropi, entalpi ve Gibbs serbest enerjisinin termodinamik standart verilerini hesaplamışlardır [11].

S. Fiechter ve E. Gmelin,  $ME_6PS_5HAL$  ve  $ME_7PS_6$  (ME = Cu, Ag; HAL = Cl, Br, I) argyrodit tipi iyonik iletkenlerin faz geçişlerini araştırmışlar ve termokimyasal veriler elde etmişlerdir.  $Cu_6PS_5HAL$  (HAL = Cl, Br, I) bileşiklerinin 241, 257 ve 270 K' de yapısal faz geçişleri ve 165 K' de  $Cu_6PS_5Cl$ ' da yeni bir ikinci faz geçişi gösterdiğini belirlemişlerdir. Bu faz geçişlerini termodinamik olarak tanımlamışlardır [12].



I.P. Studenyak ve ark., Cu<sub>6</sub>PS<sub>5</sub>Hal (Hal = Cl, Br, I) kristallerinin Raman dağılımlarına ilişkin çalışmalar yapmışlar ve 77 ve 295K’ de Cu<sub>6</sub>PS<sub>5</sub>Hal mono kristallerinin polarize olmamış Raman spektrumu elde etmişlerdir. Titreşim spektrumunda, ayrılmış grup bantların tüm kristaller için karakteristik olduğunu, düşük frekanslı grup bantlarının ( $\nu < 100 \text{ cm}^{-1}$ ) Cu-Hal bağlarının titreşimleriyle ilişkili olduğunu saptamışlardır. Oda sıcaklığında, bütün kristaller için 300  $\text{cm}^{-1}$  civarında bir grup şiddetli bant gözlemişlerdir. Bu bant gruplarının, PS<sub>4</sub><sup>3-</sup> tetrahedral gruplarının titreşimlerinin kaymasıyla ilişkili olduğunu ve kristale ait frekansların, anyon kütle artışı ile (I > Br > Cl) hafifçe yukarıya doğru kaydığını belirtmişlerdir [13].

I.P. Studenyak ve ark., Cu<sub>6</sub>PS<sub>5</sub>Br süperiyonik ferroelastiklerinin temel optiksel absorpsiyon şiddeti ve uyarım-titreşim (exciton-phonon) ilişkisini çalışmışlardır. Ekspansiyonel absorpsiyon şiddetine neden olan uyarım-titreşim ilişkisini açıklamışlardır. Cu<sup>+</sup> göçünden kaynaklanan dinamik yapısal düzensizlik ve kristal hazırlama prosedüründeki farklılıklardan kaynaklı statik düzensizlikler olmak üzere optiksel absorpsiyon kuyruğunu etkileyen iki tip yapısal düzensizlik saptamışlardır [14].

A. Haznar ve ark., Cu<sub>6</sub>PS<sub>5</sub>Br kristalinde süperiyonik faz geçişinin X-ray çalışmasını yürütmüşlerdir. Düşük sıcaklık geçişlerini DSC analizi ile çalışmışlar ve örgü parametrelerine dayanan sıcaklık ölçümlerini X-ray difraksiyonu Bond metodu kullanılarak yürütmüşlerdir. T<sub>S</sub> = 169K’ de süperiyonik geçişi DSC eğrisinde açıkça görüldüğünü belirtmişlerdir ve Cu<sub>6</sub>PS<sub>5</sub>Br kristalinin kübik (F-43m), süperiyonik faz yapısını 295 ve 420K’ de açıklamışlardır [15].

I.P. Studenyak ve ark., Cu<sub>6</sub>PS<sub>5</sub>X (X = Cl, Br, I) kristallerinde optiksel absorpsiyon şiddetine sıcaklık ve basıncın etkisini araştırmışlardır. Monokristalin Cu<sub>6</sub>PS<sub>5</sub>X süperiyonik ferroelastiklerin absorpsiyon şiddetini 77-303K sıcaklık aralığında çalışmışlar ve uyarım-titreşim ilişkisinin mekanizmasıyla sonuçlanan ekspansiyonel absorpsiyon şiddetini ve Urbach kuyruklarını analiz etmişlerdir. Basınç çalışmalarından elde ettikleri verilerle, Urbach absorpsiyon şiddetindeki sıcaklık kaymasına, uyarım-titreşim ilişkisinin önemli katkısı olduğunu saptamışlardır [16].

I.P. Studenyak ve ark., Cu<sub>6</sub>P(S<sub>1-x</sub>Se<sub>x</sub>)<sub>5</sub>I (0 <math>x</math> 1) kristallerinde bileşimsel düzensizliklerin optiksel absorpsiyon şiddetini nasıl etkilediği üzerine çalışmışlar ve bu kristallerde optiksel pseudogap genişliği, refraktif indeks ve kafes parametreleri arasındaki ilişkiyi analiz etmişlerdir [17].

I.P. Studenyak ve ark., Cu<sub>6</sub>P(S<sub>1-x</sub>Se<sub>x</sub>)<sub>5</sub>I kompozit kristallerinde (x=0.05, 0.1, 0.15, 0.2) temel absorpsiyon şiddetinin sıcaklık davranışını (4.2-320K) araştırmışlardır. Düşük sıcaklıklarda (T<T<sub>S</sub>) Cu<sub>6</sub>P(S<sub>0,95</sub>Se<sub>0,05</sub>)<sub>5</sub>I ve Cu<sub>6</sub>P(S<sub>0,9</sub>Se<sub>0,1</sub>)<sub>5</sub>I kristallerinin spektrumunda, üç farklı absorpsiyon bandı gözlemlenmiştir. Bantlardan ilkinin, bağlı ve serbest titreşimlerin oluşumu, ikincisinin ışık absorpsiyonu, üçüncüsünün ise Van Hove-Philips tipi interband ile ilişkili olduğunu belirtmişlerdir [4].

I.P. Studenyak ve ark., Cu<sub>6</sub>PSe<sub>5</sub>Br süperiyonik kristallerinde optiksel absorpsiyon şiddetine sıcaklığın (77-320K) etkisini araştırmışlardır. Absorpsiyon şiddetinin sıcaklığa bağlı davranışını, Urbach kuralı ile açıklamışlardır. Birinci dereceden süperiyonik faz geçişi aralığında, absorpsiyon şiddeti parametrelerinin farklı davranışlarına ulaşmışlardır [18].

D.I. Kaynts ve ark., Cu<sub>6</sub>PS<sub>5</sub>Br ve Cu<sub>6</sub>PS<sub>5</sub>I<sub>0,8</sub>Cl<sub>0,2</sub> kristallerinde ferroelektrik-ferroelastik yapının etkisini, polarize bir mikroskop kullanılarak araştırmışlardır. Cu<sub>6</sub>PS<sub>5</sub>I<sub>0,8</sub>Cl<sub>0,2</sub> ferroelastik faz geçiş sıcaklık noktasını belirlemişlerdir [19].

I.P. Studenyak ve ark., başka bir çalışmalarında nanoboyutlu Cu<sub>6</sub>PS<sub>5</sub>I süperiyonik iletkenlerinin lüminesans özelliklerini incelemişlerdir. Kristal boyutunun lüminesans özelliğine etkisini araştırmışlar ve kristalin nano boyuta küçülmesiyle, mavi bir bant kayması ve genlikte değişim olduğunu gözlemlenmiştir [7].

M. Kranjčec ve ark., Cu<sub>6</sub>P(S<sub>1-x</sub>Se<sub>x</sub>)<sub>5</sub>Br kompozit kristallerinin bileşimsel düzensizlikleri ve bazı yapısal, optiksel parametreleri üzerine çalışmalar yürütmüşlerdir. Bir seri Cu<sub>6</sub>P(S<sub>1-x</sub>Se<sub>x</sub>)<sub>5</sub>Br katı çözeltilisinin oda sıcaklığında bütün aralıklar içerisinde (0 <math>x</math> 1), X-ray difraksiyonu ve optiksel absorpsiyon ölçümlerini almışlardır. Bu kompozit kristallerin optiksel pseudogaplarının, absorpsiyon şiddeti enerji aralıklarının, kübik kafes parametreleri ve hesaplanan

yoğunluklarının, x bileşimi ile lineer olmayan değişim gösterdiğini bulmuşlardır [20].

I.P. Studenyak ve ark., Cu<sub>6+δ</sub>PS<sub>5</sub>I mono kristallerinde yapısal düzensizlikler üzerine bir çalışma yapmışlardır. Bu kristallerde Urbach absorpsiyon şiddeti üzerine yapılan çalışmalar sonucunda, Urbach şiddet parametrelerinde gözlenen değişikliklerin, stokiometrik bakır bileşimindeki sapmadan kaynaklanan yapısal bozukluklarla ilişkili olduğu bulunmuştur [21].

R.B. Beeken ve ark., yaptıkları araştırma sonucunda, oda sıcaklığından düşük sıcaklıklarda, Cu<sub>6</sub>PS<sub>5</sub>X kristallerindeki elektriksel iletkenliğe katyonik hareketliliğin neden olduğunu doğrulamışlardır. Yüksek sıcaklıklarda, toplam iletkenliğe elektronik katkının payının önemli derecede olduğunu ve oda sıcaklığının üzerindeki sıcaklıklarda katyon katkısını aştığını belirtmişlerdir [22].

M. Kranjčec ve ark., Cu<sub>6</sub>PS<sub>5</sub>I<sub>1-x</sub>Br<sub>x</sub> (x= 0,25; 0,50; 0,75) kompozit kristallerinde sıcaklığın (77-325K) optiksel absorpsiyon şiddetine etkisini araştırmışlar ve spektrumun sadece 215 – 325 K aralığında Urbach şekline sahip olduklarını görmüşlerdir. Uyarım-titreşim parametreleri üzerine, I Br anyonik süstitüsyon etkisini açıklamışlardır [23].

A. Gagor ve ark., Cu<sub>6</sub>PS<sub>5</sub>I mono kristallerinde, yapısal faz geçişi açısından Cu<sup>+</sup> iyonları için difüzyon yollarının oluşumunu araştırmışlardır. Cu<sup>+</sup> iyonlarının yüksek iyonik iletkenliğine yol açan yapısal dönüşümlerini anlamak için, X-ray difraksiyonuna dayanan yapısal analizleri detaylandırmışlardır. T<sub>C</sub> = (144-169) K'nin altında Cu<sub>6</sub>PS<sub>5</sub>I'un monoklinik yapıda olduğunu ve T<sub>C</sub>'nin üzerinde bakır iyonlarının dağılımının başladığını ve kristalin F-43c uzay gruplu kübik süper yapıli simetriye dönüştüğünü belirtmişlerdir. Son olarak T<sub>1</sub> = 274 K'nin üzerinde Cu<sup>+</sup> iyonlarının düzensizliğinin artışı ile F-43m simetrisine değiştiğini saptamışlardır [24].

M. Kranjčec ve ark., Cu<sub>6</sub>P(S<sub>1-x</sub>Se<sub>x</sub>)<sub>5</sub>Br<sub>1-y</sub>I<sub>y</sub> süperiyonik katı çözeltilerinde bileşimsel düzensizliğin Urbach absorpsiyon şiddetine etkisini çalışmışlardır. S Se ve Br I anyon süstitüsyonunun optiksel absorpsiyon prosesi üzerine etkisi ve

absorbsiyon şiddet spektrumunda gözlenen bileşimsel değişikliklerin spesifik özelliklerini araştırmışlardır [25].

M. Kranjčec ve ark., başka bir çalışmada ise Cu<sub>6</sub>PS<sub>5</sub>X (X=I,Br) nanokristallerinin yapısal özelliklerine ve Raman dağılımına yönelik araştırma yapmışlardır. Kristal boyutu küçüldükçe, Raman dağılım bantlarında düşük frekans kayması olduğunu, bu bantların genişliğinin ve yoğunluğunun azaldığını ifade etmişlerdir [26].

A. Gagor ve ark., Cu<sub>6</sub>PS<sub>5</sub>X (Cl, Br, I) kristalleri arasında Cu<sub>6</sub>PS<sub>5</sub>Cl'un en iyi iletkenlik özelliği gösterdiğini açıklamak için, X-ray mono kristal çalışması ve yapı gözlemleri yapmışlardır. Çalışmalar sonucunda, geniş bir sıcaklık aralığında (≈160 K'e kadar) kristallerin düzensiz kübik yapısına bağlı olarak süperiyonik özellikler gösterdikleri ve T<sub>c</sub>= 160 K'de monoklinik Cc fazına ferroelastik dönüşüm gerçekleştirdikleri belirtilmiştir [27].

A. F. Orliukas ve ark., Cu<sub>6</sub>PS<sub>5</sub>I süperiyonik kompozitlerin elektriksel iletkenliği ve dielektriksel özelliklerine yönelik çalışmalar yürütmüşlerdir. Bu amaçla, Cu<sub>6</sub>PS<sub>5</sub>I kristalini, polivinilasetat (PVA), epoksi ve iletken yapıştırıcı içerisine yerleştirerek kompozit örnekler hazırlamışlardır. Cu<sub>6</sub>PS<sub>5</sub>I içeren kompozitler içinde en yüksek elektrik iletkenliği, PVA kullanılarak hazırlananda gözlemlenmiştir [28].

I. P. Studenyak ve ark., Cu<sub>6</sub>PS<sub>5</sub>I<sub>0.8</sub>Cl<sub>0.2</sub> süperiyonik kompozit kristallerinde optiksel absorpsiyon şiddetine sıcaklığın etkisini incelemişler ve faz geçiş sıcaklıklarını belirtmişlerdir [29].

I.P. Studenyak ve ark., başka bir çalışmalarında, Raman spektroskopisini kullanarak Cu<sub>6</sub>PS<sub>5</sub>Br süperiyonik iletkenlerinin mikro- ve nano- tozlarının titreşim spektrumlarını incelemişlerdir. Kristal boyutunun azalmasından dolayı, Raman dağılım bantlarında temel düşük frekans kaymaları gözlemlenmiştir. Nanometrik süperiyonik iletkenlerin Raman spektrumlarının spesifik özelliklerini açıklamışlardır [30].

I.P. Studenyak ve ark., süperiyonik Cu<sub>6</sub>PS<sub>5</sub>Br iletkenlerinde Urbach absorpsiyon şiddeti üzerine iyon implantasyonun ve kristal kafes içerisinde oluşan düzenli-düzensiz proseslerin etkisini incelemiştir [31].

I.P. Studenyak ve ark., başka bir çalışmalarında Cu<sub>6</sub>PS<sub>5</sub>I süperiyonik kristallerinde iyon implantasyonunun faz geçişlerine etkisini araştırmışlardır. 77-320 K sıcaklık aralığında implant kristaller için optiksel absorpsiyon şiddetinin değişimini incelemiştir [32].

I.P. Studenyak ve ark., As<sub>2</sub>S<sub>3</sub> – Cu<sub>6</sub>PS<sub>5</sub>I kalkojenit camısı – süperiyonik iletken nanokompozitler hazırlanmışlar. Bu nanokompozitlerin Raman dağılım spektrumunu araştırmışlar ve nanokompozitlerin optiksel absorpsiyon şiddetinin sıcaklığa bağlılığını araştırmışlardır [33].

### **3.MATERYAL VE METOD**

#### **3.1. CİHAZLAR**

Elektrokimyasal ölçümler için  $\pm 250$  mA aralığında akım ve  $\pm 10$  V aralığında potansiyel uygulayabilen CHI 660 A marka Elektrokimyasal Çalışma Ünitesi kullanılmıştır.

#### **3.2. ÜÇLÜ HÜCRE**

Dönüşümlü voltametri ve Elektrokimyasal impedans ölçümleri, H-hücresi adı verilen hücrelerde katodik şartlarda gerçekleştirilmiştir. Çalışma, karşı ve referans elektrotlarının farklı bölmelerde bulunduğu üçlü hücrede, çalışma ve karşı elektrot arasında elektron geçişlerini sağlayan bir cam membran bulunmaktadır. Luggin kapileri ile çalışma elektroduna uygulanan potansiyel algılanmaktadır.

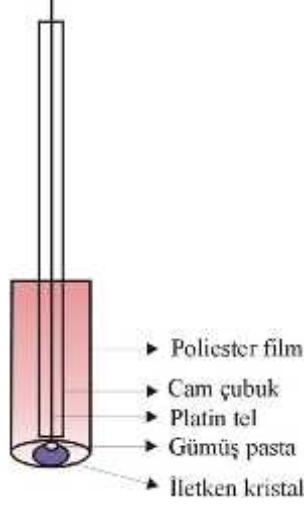
#### **3.3. ELEKTROTLAR**

Karşı elektrot olarak  $4 \text{ cm}^2$  yüzey alanına sahip platin levha elektrot kullanılmıştır. Tüm çalışmalar için referans elektrot olarak Ag/AgCl/Doymuş KCl (referans potansiyeli 196 mV [NHE]) elektrodu kullanılmıştır.

Çalışma elektrodu olarak ise Cu<sub>6</sub>PS<sub>5</sub>Br, Cu<sub>6</sub>PS<sub>5</sub>I, Cu<sub>6</sub>PS<sub>5</sub>Br<sub>0.25</sub>I<sub>0.75</sub>, Cu<sub>6</sub>PS<sub>5</sub>Br<sub>0.50</sub>I<sub>0.50</sub>, Cu<sub>6</sub>PS<sub>5</sub>Br<sub>0.75</sub>I<sub>0.25</sub> süperiyonik kristallerinden hazırlanan elektrotlar kullanılmıştır. Kristallerden elektrot hazırlamak için, öncelikle kristallerin kimyasal kararlılığı farklı pH'larda test edilmiştir. Asidik (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) ve nötral (Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, CH<sub>3</sub>OH+LiClO<sub>4</sub> gibi) elektrolit ortamlarında 2 gün bekletilerek kararlı oldukları belirlenmiştir. Daha sonra kristaller organik çözücülerle (aseton, kloroform) ve sonra da saf suyla yıkanmış, kurutulmuş ve 1mm kalınlıktaki Cu tele gümüş pasta yardımıyla yapıştırılmıştır. Gümüş pastanın sertleşmesi için bir gece bekletilen elektrot, poliester içine gömülerek dayanıklı hale getirilmiştir (Şekil 3.1.).

Yukarıda açıklandığı gibi hazırlanan çalışma elektrodundan poliesterin fazlası, ince bir zımpara yardımıyla uzaklaştırılarak kristal elektrodun yüzeyi ortaya

çıkarılmıştır. Her ölçümden önce yüzeydeki kirlilikler bir ıslak güderi yardımıyla (çizilmeyi önlemek amacıyla) temizlenmiş ve saf su ile yıkanmıştır.



Şekil 3.1. Süper iyonik kristal elektrodu

### 3.4.KİMYASALLAR

%99 saflıkta  $H_2SO_4$ (Merck) kullanılarak hazırlanan 0.1M  $H_2SO_4$  çözeltisi kullanılmıştır. Bu çözelti ortamında çözünebilen  $CuSO_4.5H_2O$ (Merck),  $3CdSO_4.8H_2O$ (Merck),  $ZnSO_4.7H_2O$ (Merck) ve  $NiSO_4.6H_2O$ (Merck) tuzları kullanılmıştır. Dönüşümlü voltametri ve impedans ölçümlerinin tamamı, bütün elektrokatalizörler için 0.1 M  $H_2SO_4$  elektrolit ortamında söz konusu tuzların farklı konsantrasyonlarında gerçekleştirilmiştir.

### 3.5. $Cu_6PS_5X$ ( X= Br, I) MONO ve $Cu_6PS_5Br_xI_{1-x}$ KOMPOZİT KRİSTALLERİNE AİT İLETKENLİK ÖLÇÜMLERİ

$Cu_6PS_5X$  ( X= Br, I) mono ve  $Cu_6PS_5Br_xI_{1-x}$  kompozit kristallerine ait iletkenlik ölçümleri four-probe kullanılarak alınmıştır ve bu ölçümler bir tablo halinde verilmiştir.

### 3.6. Cu<sub>6</sub>PS<sub>5</sub>X ( X= Br, I) MONO ve Cu<sub>6</sub>PS<sub>5</sub>Br<sub>x</sub>I<sub>1-x</sub> KOMPOZİT KRİSTALLERİNE AİT DÖNÜŞÜMLÜ VOLTAMOGRAMLAR

Cu<sub>6</sub>PS<sub>5</sub>X ( X= Br, I) mono ve Cu<sub>6</sub>PS<sub>5</sub>Br<sub>x</sub>I<sub>1-x</sub> kompozit kristallerinin dönüşümlü voltamogramları -2 V ile 0 V potansiyel aralığında ve 20 mV/s tarama hızı kullanılarak elde edilmiştir.

### 3.7. Cu<sub>6</sub>PS<sub>5</sub>X (X= Br, I) MONO ve Cu<sub>6</sub>PS<sub>5</sub>Br<sub>x</sub>I<sub>1-x</sub> KOMPOZİT KRİSTALLERİNE AİT İMPEDANS DİYAGRAMLARI

Cu<sub>6</sub>PS<sub>5</sub>X ( X= Br, I) mono ve Cu<sub>6</sub>PS<sub>5</sub>Br<sub>x</sub>I<sub>1-x</sub> kompozit kristallerinin impedans ölçümleri elektrokimyasal impedans spektroskopisiyle alınmıştır. İmpedans eğrileri, simülasyon programı (Zview) ile simüle edilerek, her bir kristal için farklı ortamlara uygun eşdeğer devreler önerilmiştir.

Cu<sub>6</sub>PS<sub>5</sub>X ( X= Br, I) mono ve Cu<sub>6</sub>PS<sub>5</sub>Br<sub>x</sub>I<sub>1-x</sub> kompozit kristallerinin impedans davranışı 100000 Hz ile 0.1 Hz aralığında incelenmiştir.



#### 4. BULGULAR VE TARTIŞMA

Bu çalışma kapsamında  $Cu_6PS_5X$  (X= Br, I) mono ve  $Cu_6PS_5Br_xI_{1-x}$  kompozit kristallerinin iletkenlikleri, four probe kullanılarak ölçülmüştür.  $Cu_6PS_5X$  (X = Br, I) mono ve  $Cu_6PS_5Br_xI_{1-x}$  kompozit kristalleriyle hazırlanan elektrokatalizörlerin elektrokimyasal özellikleri, dönüşümlü voltametri ve impedans spektroskopisi teknikleri kullanılarak  $Cu^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$  ve  $Cd^{2+}$  iyonlarını içeren 0,1M  $H_2SO_4$  ortamında konsantrasyona bağlı olarak incelenmiştir ve elektrokatalizörlerin davranışları karşılaştırılmıştır.

##### 4.1. İLETKENLİK ÖLÇÜMLERİ

$Cu_6PS_5X$  (X = Br, I) mono ve  $Cu_6PS_5Br_xI_{1-x}$  kompozit kristallerinin iletkenlik özellikleri, four probe tekniği ile ölçülmüştür. Ölçüm sonuçları Tablo 4.1.'de verilmiştir.

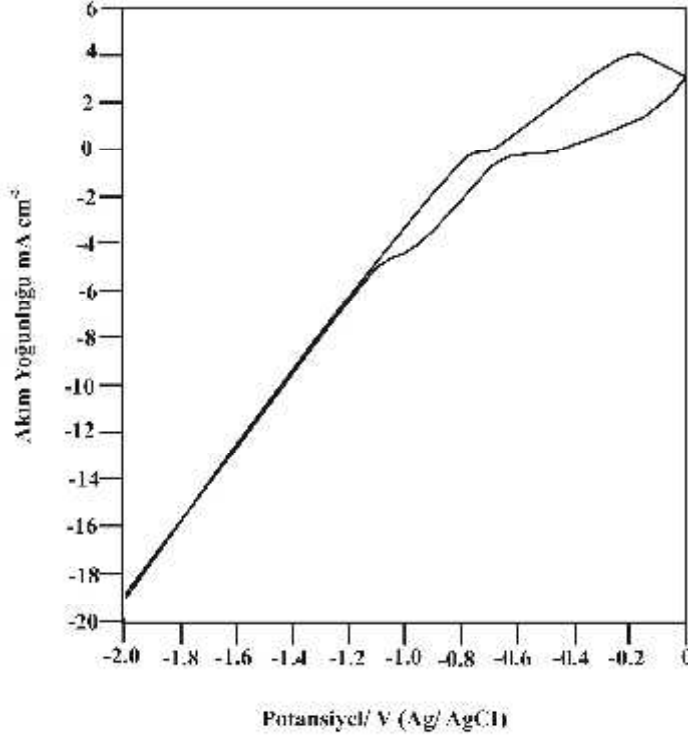
Çizelge 4.1.  $Cu_6PS_5Br$ ,  $Cu_6PS_5I$ ,  $Cu_6PS_5Br_{0.25}I_{0.75}$ ,  $Cu_6PS_5Br_{0.50}I_{0.50}$  ve  $Cu_6PS_5Br_{0.75}I_{0.25}$  kristallerinin iletkenlik ölçümleri

İLETKENLİK ÖLÇÜMLERİ	
Kristal	Four Probe / S cm <sup>-1</sup>
$Cu_6PS_5Br$	$2,55.10^{-6}$
$Cu_6PS_5I$	$8,90.10^{-4}$
$Cu_6PS_5Br_{0.25}I_{0.75}$	$1,54.10^{-4}$
$Cu_6PS_5Br_{0.50}I_{0.50}$	$1,19.10^{-6}$
$Cu_6PS_5Br_{0.75}I_{0.25}$	$1,14.10^{-6}$

## 4.2. DÖNÜŞÜMLÜ VOLTAMOGRAMLAR

### 4.2.1. Temel Diyagramlar

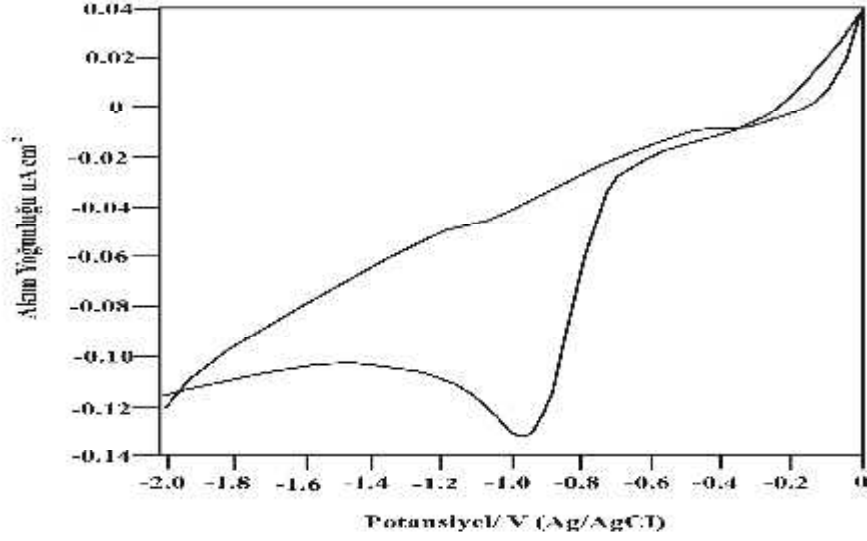
$Cu_6PS_5Br$  kristalinin temel diyagramı 0,1M  $H_2SO_4$  çözeltisinde, -2 V ile 0 V aralığında, 20 mV/s tarama hızında alınmıştır. Şekil 4.1'de  $Cu_6PS_5Br$  elektrodunun temel diyagramı görülmektedir.



Şekil 4.1.  $Cu_6PS_5Br$  elektrodunun 0.1 M  $H_2SO_4$  çözeltisinde alınan temel diyagramı,  $v = 20$  mV/s

$Cu_6PS_5Br$  elektrodunun temel diyagramında, ileri ve geri taramada iki dalga gözlenmiştir. İleri taramada -0,2 V'da gözlenen belirgin dalganın, kristal içindeki Cu(I) iyonlarının dönüşümüne (olası bir Cu(II)'ye yükseltgenme) bağlı bir akım değişimine ait olduğu düşünülebilir. Geri taramada (-0,6 V'dan negatif potansiyellerde) gözlenen akım artışının da ortamda ayrıışan bakırdan kaynaklandığı düşünülmektedir.

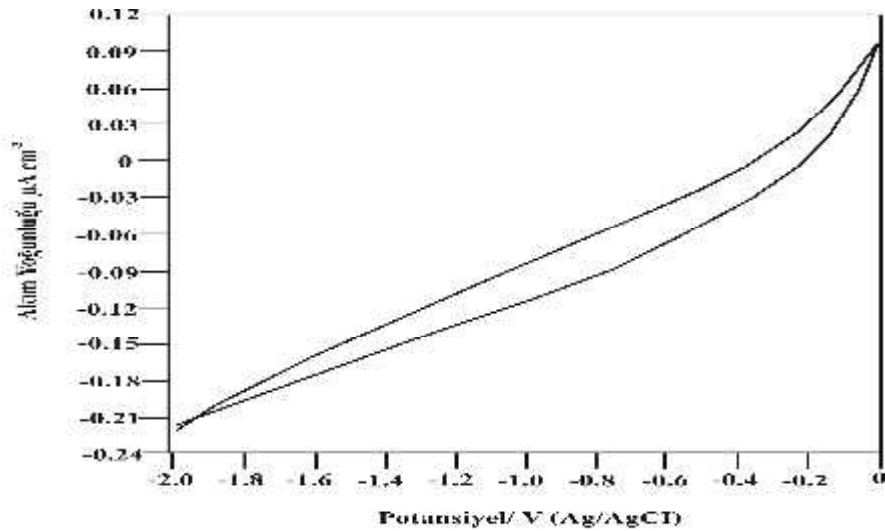
Şekil 4.2'de  $Cu_6PS_5I$  elektrodunun -2 V ile 0 V aralığında alınan dönüşümlü voltamogramı görülmektedir.



Şekil 4.2.  $Cu_6PS_5I$  elektrodunun 0.1 M  $H_2SO_4$  çözeltisinde alınan temel diyagramı,  $v = 20$  mV/s

$Cu_6PS_5I$  elektrodunun temel diyagramında geri taramada -1,0 V civarında belirgin bir dalga gözlenmektedir.  $Cu_6PS_5Br$  elektrodu ile kıyaslandığında, bu elektroda ait katodik akım değerinin oldukça düşük olduğu görülmektedir.

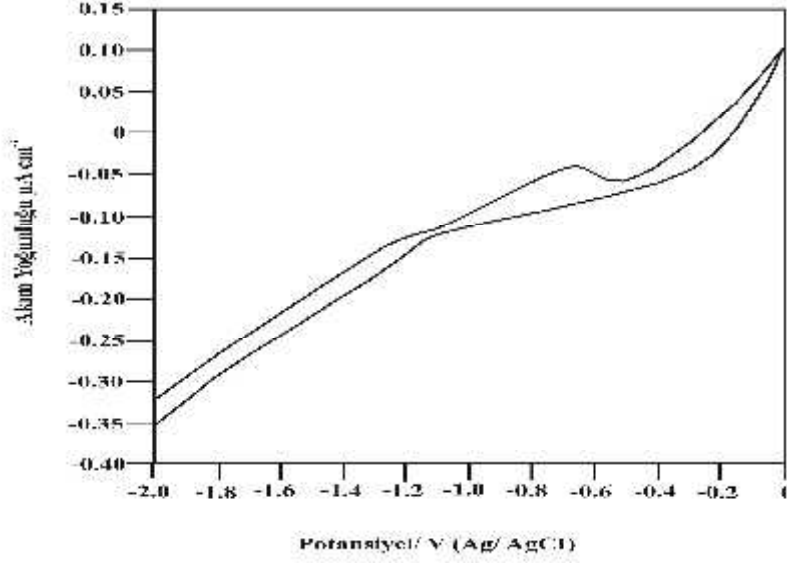
Şekil 4.3’de  $Cu_6PS_5Br_{0,25}I_{0,75}$  elektrodunun 0.1 M  $H_2SO_4$  çözeltisinde alınan dönüşümlü voltamogramı görülmektedir.



Şekil 4.3.  $Cu_6PS_5Br_{0,25}I_{0,75}$  elektrodunun 0.1 M  $H_2SO_4$  çözeltisinde alınan temel diyagramı,  $v = 20$  mV/s

$Cu_6PS_5Br_{0,25}I_{0,75}$  elektrodunun temel diyagramında belirgin bir dalga gözlenmemektedir. Akım değerleri,  $Cu_6PS_5I$  elektrodun voltamogramında gözlenen akım değerlerine yakındır.

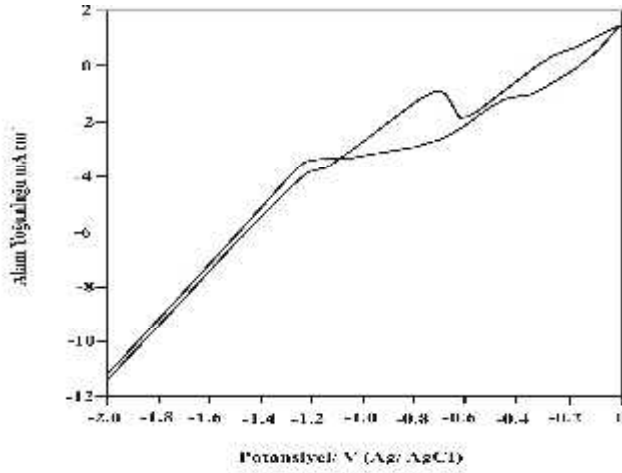
$Cu_6PS_5Br_{0,50}I_{0,50}$  elektrodunun dönüşümlü voltamogramı Şekil 4.4'de görülmektedir.



Şekil 4.4.  $Cu_6PS_5Br_{0,50}I_{0,50}$  elektrodunun 0.1 M  $H_2SO_4$  çözeltisinde alınan temel diyagramı,  $v = 20$  mV/s

$Cu_6PS_5Br_{0,50}I_{0,50}$  elektrodunun elektrokimyasal davranışı, daha çok  $Cu_6PS_5Br$  elektroduna benzemektedir. Ancak bu elektrotta elde edilen akım değerleri  $Cu_6PS_5Br$  elektrodunda gözlenen değerlere göre oldukça düşüktür.

Şekil 4.5' de  $Cu_6PS_5Br_{0,75}I_{0,25}$  elektrodunun dönüşümlü voltamogramı görülmektedir.

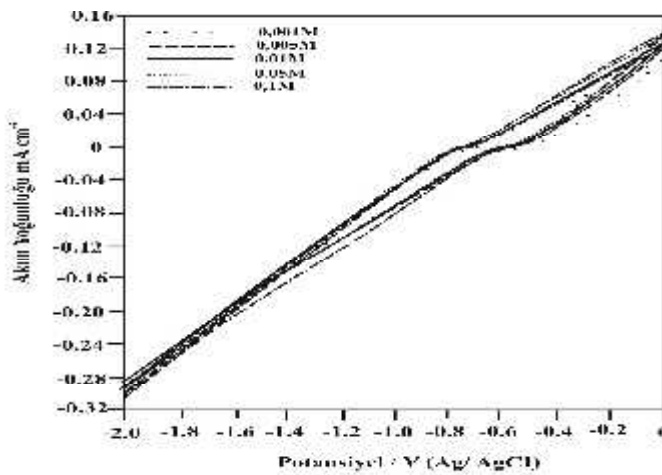


Şekil 4.5.  $Cu_6PS_5Br_{0.75}I_{0.25}$  elektrodunun 0.1 M  $H_2SO_4$  çözeltisinde alınan temel diyagramı,  $v = 20$  mV/s

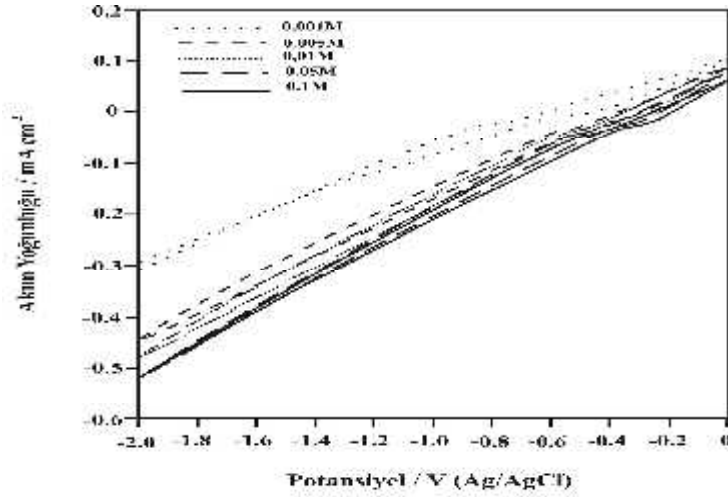
$Cu_6PS_5Br_{0.75}I_{0.25}$  elektrodunun temel diyagramında,  $Cu_6PS_5Br$  elektrotta olduğu gibi ileri ve geri taramada iki dalga gözlenmektedir. Bu elektrotta gözlenen akım değerleri  $Cu_6PS_5Br$  elektrotta elde edilen değerlere yakındır.

#### 4.2.2. $Cu_6PS_5Br$ Elektrodunun Farklı Çözelti Ortamlarındaki Davranışı

$Cu_6PS_5Br$  elektrodunun, farklı derişimlerde ( $1 \cdot 10^{-3}M$ ,  $5 \cdot 10^{-3}M$ ,  $1 \cdot 10^{-2}M$ ,  $5 \cdot 10^{-2}M$ ,  $1 \cdot 10^{-1}M$ )  $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ ,  $3CdSO_4 \cdot 8H_2O$ ,  $NiSO_4 \cdot 6H_2O$  ve  $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$  içeren 0,1M  $H_2SO_4$  çözeltilerinde,  $-2$  V ile  $0$  V aralığında elde edilen dönüşümlü voltamogramları aşağıdaki şekillerde görülmektedir.

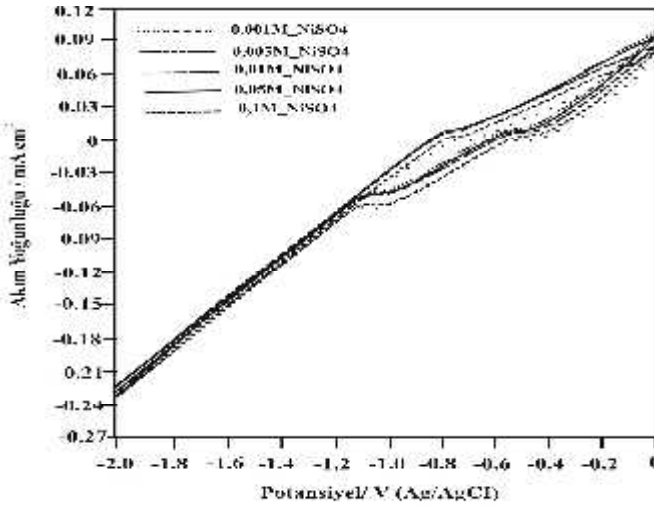


Şekil 4.6.  $Cu_6PS_5Br$  elektrodunun  $1 \cdot 10^{-3}M$ ,  $5 \cdot 10^{-3}M$ ,  $1 \cdot 10^{-2}M$ ,  $5 \cdot 10^{-2}M$ ,  $1 \cdot 10^{-1}M$   $3CdSO_4 \cdot 8H_2O$  içeren 0,1M  $H_2SO_4$  çözeltilerinde alınan dönüşümlü voltamogramları,  $v = 20$  mV/s

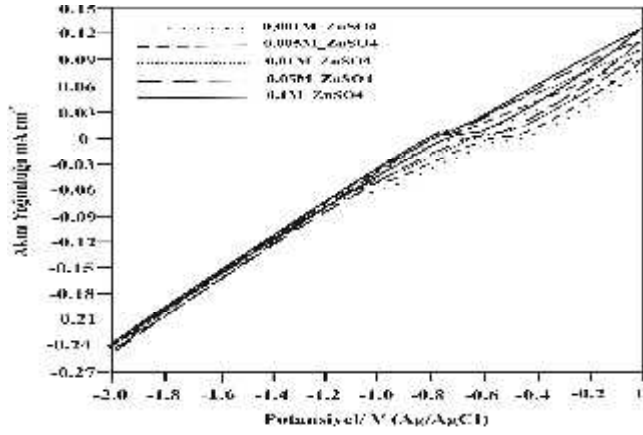


Şekil 4.7.  $Cu_6PS_5Br$  elektrodunun  $1.10^{-3}M$ ,  $5.10^{-3}M$ ,  $1.10^{-2}M$ ,  $5.10^{-2}M$ ,  $1.10^{-1}M$   $CuSO_4.5H_2O$  içeren  $0,1M H_2SO_4$  çözeltilerinde alınan dönüşümlü voltamogramları,  $v = 20 mV/s$

$Cu_6PS_5Br$  elektrodunun  $CuSO_4$  ortamında alınan diyagramı, temel diyagramdakine benzer olmakla birlikte, elektrottan geçen akım yoğunluğunda bir azalma meydana geldiği gözlenmektedir. Bu elektrodun, farklı derişimlerde  $CuSO_4$  içeren  $0,1M H_2SO_4$  çözeltilerinde alınan voltamogramları incelendiğinde, derişim arttıkça katodik akım yoğunluğunun arttığı görülmektedir.



Şekil 4.8.  $Cu_6PS_5Br$  elektrodunun  $1.10^{-3}M$ ,  $5.10^{-3}M$ ,  $1.10^{-2}M$ ,  $5.10^{-2}M$ ,  $1.10^{-1}M$   $NiSO_4.6H_2O$  içeren  $0,1M H_2SO_4$  çözeltilerinde alınan dönüşümlü voltamogramları,  $v = 20 mV/s$

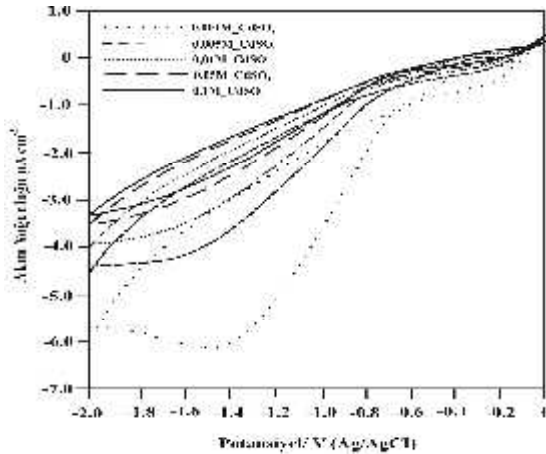


Şekil 4.9.  $Cu_6PS_5Br$  elektrodunun  $1.10^{-3}M$ ,  $5.10^{-3}M$ ,  $1.10^{-2}M$ ,  $5.10^{-2}M$ ,  $1.10^{-1}M$   $ZnSO_4.7H_2O$  içeren  $0,1M H_2SO_4$  çözeltilerinde alınan dönüşümlü voltamogramları,  $v = 20 mV/s$

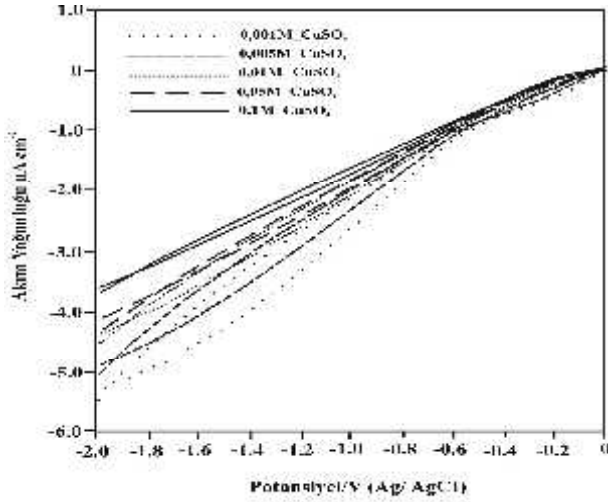
$Cu_6PS_5Br$  elektrodunun  $CdSO_4$ ,  $NiSO_4$  ve  $ZnSO_4$  ortamlarındaki voltamogramlarına bakıldığında, derişim arttıkça ileri yöndeki akım yoğunluğu da artmaktadır ve bu kristalin tüm bu çözeltilere karşı gösterdiği davranış birbirine benzemektedir.

#### 4.2.3. $Cu_6PS_5I$ Elektrodunun Farklı Çözelti Ortamlarındaki Davranışı

$Cu_6PS_5I$  elektrodunun, farklı derişimlerde ( $1.10^{-3}M$ ,  $5.10^{-3}M$ ,  $1.10^{-2}M$ ,  $5.10^{-2}M$ ,  $1.10^{-1}M$ )  $CuSO_4.5H_2O$ ,  $3CdSO_4.8H_2O$ ,  $NiSO_4.6H_2O$  ve  $ZnSO_4.7H_2O$  içeren  $0,1M H_2SO_4$  çözeltilerinde,  $-2 V$  ile  $0 V$  aralığında elde edilen dönüşümlü voltamogramları aşağıdaki şekillerde verilmiştir.

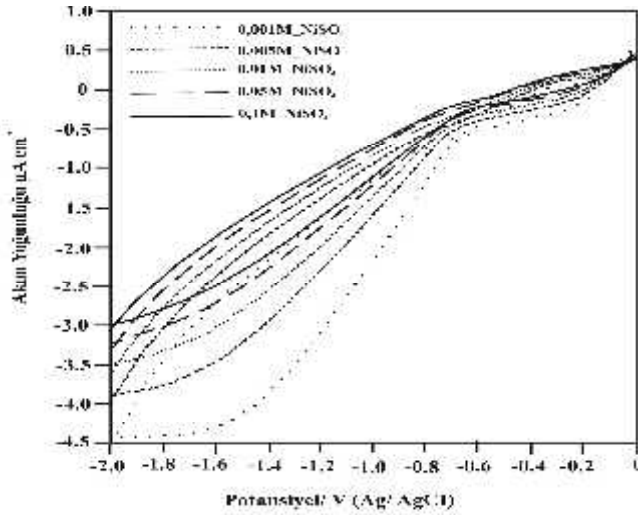


Şekil 4.10.  $Cu_6PS_5I$  elektrodunun  $1.10^{-3}M$ ,  $5.10^{-3}M$ ,  $1.10^{-2}M$ ,  $5.10^{-2}M$ ,  $1.10^{-1}M$   $3CdSO_4.8H_2O$  içeren  $0,1M H_2SO_4$  çözeltilerinde alınan dönüşümlü voltamogramları,  $v = 20 mV/s$



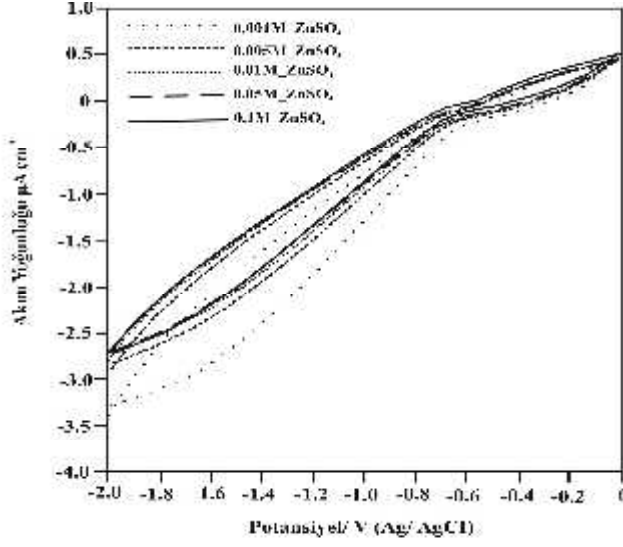
Şekil 4.11.  $Cu_6PS_5I$  elektrodunun  $1.10^{-3}M$ ,  $5.10^{-3}M$ ,  $1.10^{-2}M$ ,  $5.10^{-2}M$ ,  $1.10^{-1}M$   $CuSO_4 \cdot 5H_2O$  içeren 0,1M  $H_2SO_4$  çözeltilerinde alınan dönüşümlü voltamogramları,  $v = 20$  mV/s

$Cu_6PS_5I$  elektrodunun  $CuSO_4$  çözeltilerindeki voltamogramı, temel diyagram ile karşılaştırılacak olursa, geri taramada, daha negatif potansiyelerde akım yoğunluğu artmaktadır. Farklı derişimlerde  $CuSO_4$  içeren 0,1M  $H_2SO_4$  çözeltilerinde,  $Cu_6PS_5Br$  elektrotta gözlenenin aksine derişimin artmasıyla katodik akım yoğunluğunda belirgin bir azalma olduğu görülmektedir.



Şekil 4.12.  $Cu_6PS_5I$  elektrodunun  $1.10^{-3}M$ ,  $5.10^{-3}M$ ,  $1.10^{-2}M$ ,  $5.10^{-2}M$ ,  $1.10^{-1}M$   $NiSO_4 \cdot 6H_2O$  içeren 0,1M  $H_2SO_4$  çözeltilerinde alınan dönüşümlü voltamogramları,  $v = 20$  mV/s



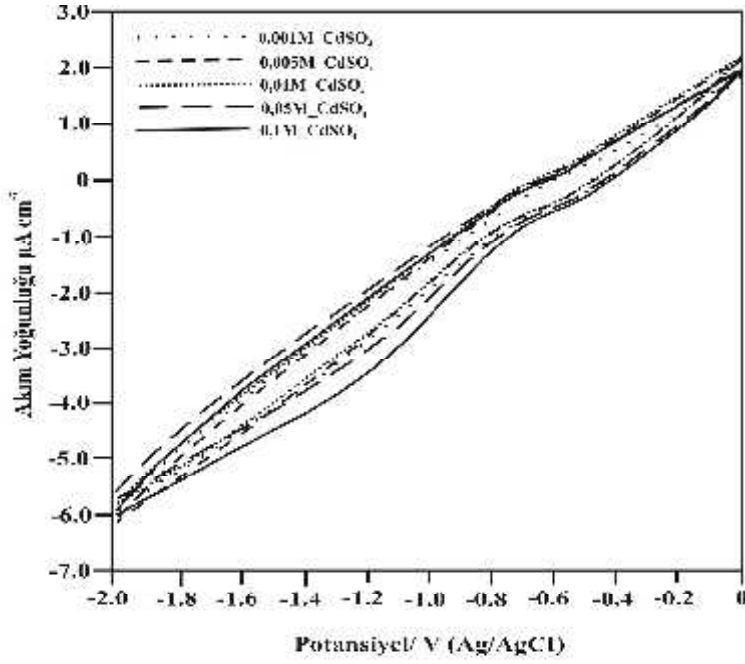


Şekil 4.13.  $Cu_6PS_5I$  elektrodunun  $1.10^{-3}M$ ,  $5.10^{-3}M$ ,  $1.10^{-2}M$ ,  $5.10^{-2}M$ ,  $1.10^{-1}M$   $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$  içeren  $0,1M H_2SO_4$  çözeltilerinde alınan dönüşümlü voltamogramları,  $v = 20 mV/s$

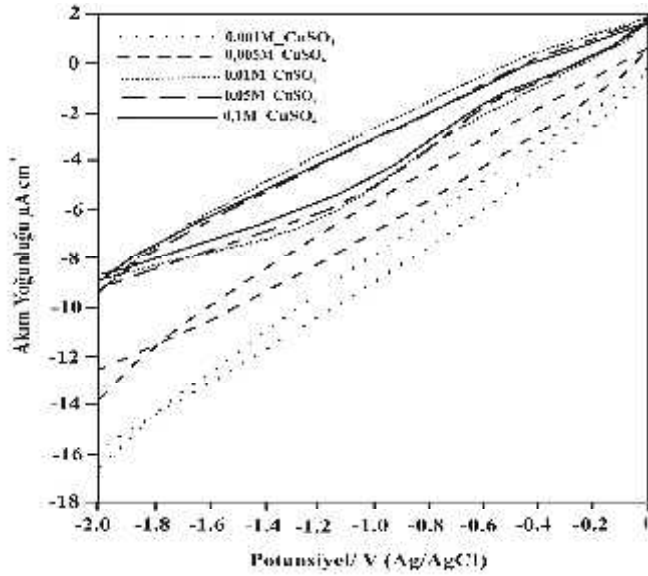
$Cu_6PS_5I$  elektrodunun  $CdSO_4$ ,  $NiSO_4$  ve  $ZnSO_4$  ortamlarında alınan voltamogramları incelendiğinde, derişime bağılı olarak her bir ortamda da geri yöndeki akım yoğunluğunun azaldığı, ileri yöndeki akım yoğunluğunun ise arttığı gözlenmiştir.

#### 4.2.4. $Cu_6PS_5Br_{0.25}I_{0.75}$ Elektrodunun Farklı Çözelti Ortamlarındaki Davranışı

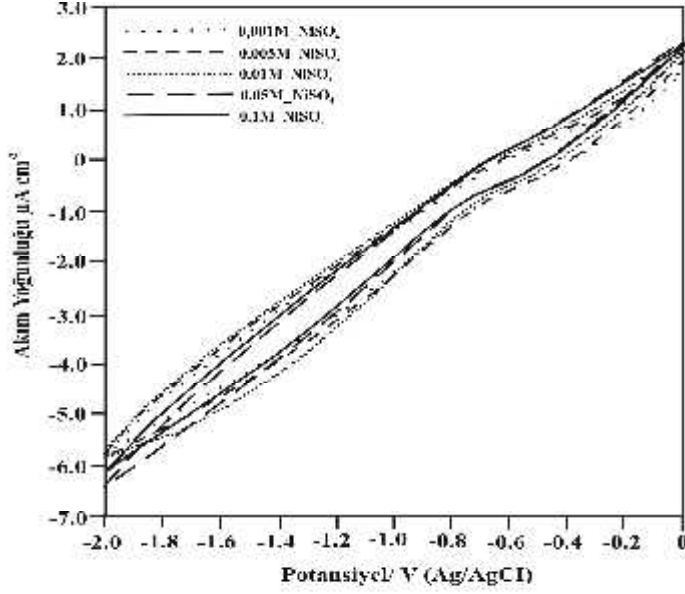
$Cu_6PS_5Br_{0.25}I_{0.75}$  elektrodunun farklı derişimlerde  $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ ,  $3CdSO_4 \cdot 8H_2O$ ,  $NiSO_4 \cdot 6H_2O$  ve  $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$  içeren  $0,1M H_2SO_4$  çözeltilerinde,  $-2 V$  ile  $0 V$  aralığında elde edilen dönüşümlü voltamogramları aşağıdaki şekillerde gösterilmektedir.



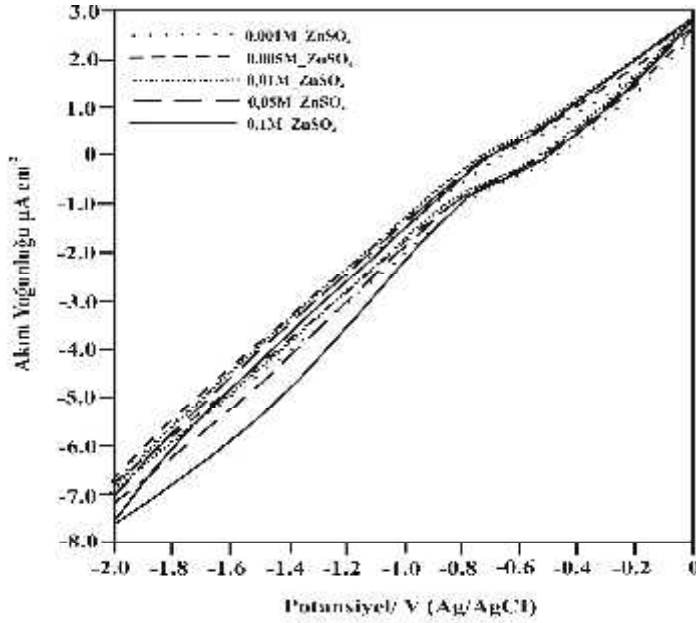
Şekil 4.14.  $Cu_6PS_5Br_{0.25}I_{0.75}$  elektrodunun  $1.10^{-3}M$ ,  $5.10^{-3}M$ ,  $1.10^{-2}M$ ,  $5.10^{-2}M$ ,  $1.10^{-1}M$   $3CdSO_4.8H_2O$  içeren  $0,1M H_2SO_4$  çözeltilerinde alınan dönüşümlü voltamogramları,  $v = 20$  mV/s



Şekil 4.15.  $Cu_6PS_5Br_{0.25}I_{0.75}$  elektrodunun  $1.10^{-3}M$ ,  $5.10^{-3}M$ ,  $1.10^{-2}M$ ,  $5.10^{-2}M$ ,  $1.10^{-1}M$   $CuSO_4.5H_2O$  içeren  $0,1M H_2SO_4$  çözeltilerinde alınan dönüşümlü voltamogramları,  $v = 20$  mV/s



Şekil 4.16.  $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{Br}_{0.25}\text{I}_{0.75}$  elektrodunun  $1.10^{-3}\text{M}$ ,  $5.10^{-3}\text{M}$ ,  $1.10^{-2}\text{M}$ ,  $5.10^{-2}\text{M}$ ,  $1.10^{-1}\text{M}$   $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  içeren 0,1M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  çözeltilerinde alınan dönüşümlü voltamogramları,  $v = 20 \text{ mV/s}$



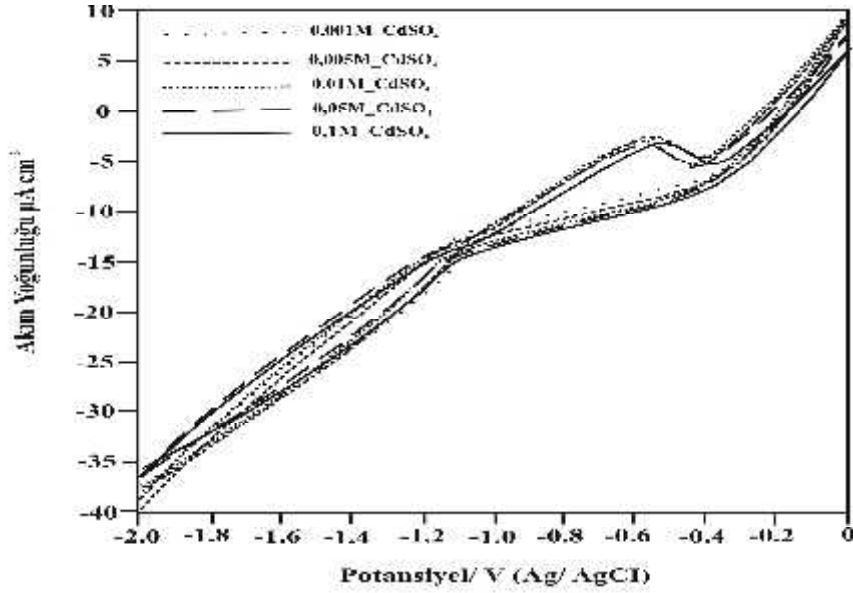
Şekil 4.17.  $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{Br}_{0.25}\text{I}_{0.75}$  elektrodunun  $1.10^{-3}\text{M}$ ,  $5.10^{-3}\text{M}$ ,  $1.10^{-2}\text{M}$ ,  $5.10^{-2}\text{M}$ ,  $1.10^{-1}\text{M}$   $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  içeren 0,1M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  çözeltilerinde alınan dönüşümlü voltamogramları,  $v = 20 \text{ mV/s}$

Elektrodun farklı derişimlerde  $\text{CuSO}_4$  içeren çözeltilerde elde edilen voltamogramı incelendiğinde (Şekil 4.15) derişim arttıkça katodik akım yoğunluğunun azaldığı gözlenmektedir. Elektrodun yüzeyinin bakırla kaplanarak

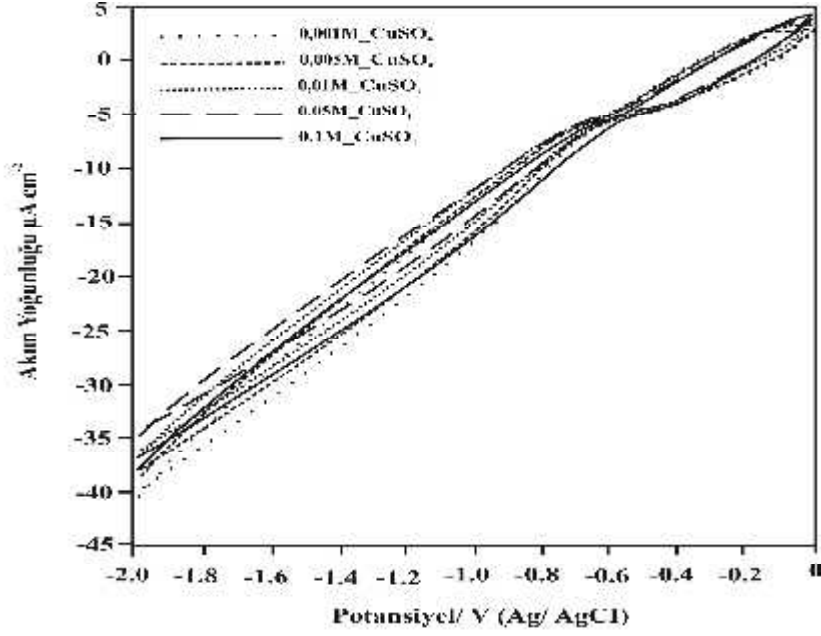
veya bakır atomlarının kristal içerisine yerleşerek akımı azalttığı düşünülmektedir. Diğer ortamlarda ( $CdSO_4$ ,  $NiSO_4$  ve  $ZnSO_4$ ) elde edilen voltamogramlarda derişimin değişmesiyle akım değerlerinde belirgin bir farklılık gözlenmemektedir.

#### 4.2.5. $Cu_6PS_5Br_{0.50}I_{0.50}$ Elektrodunun Farklı Çözelti Ortamlarındaki Davranışı

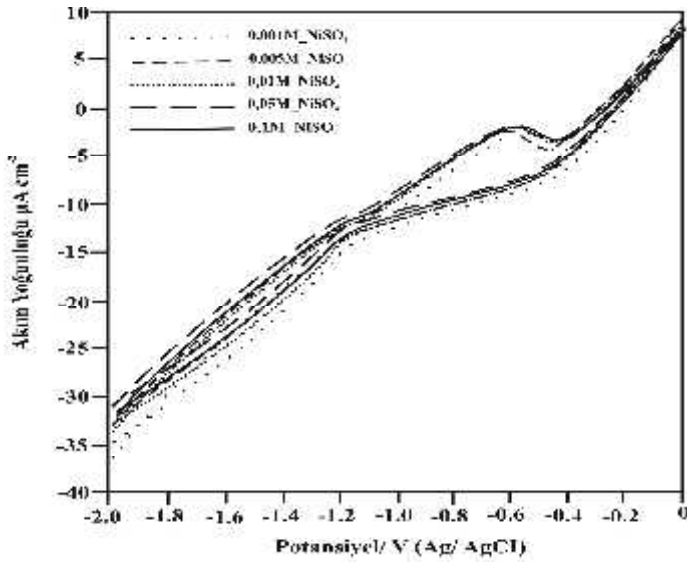
$Cu_6PS_5Br_{0.50}I_{0.50}$  elektrodunun, farklı derişimlerde  $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ ,  $3CdSO_4 \cdot 8H_2O$ ,  $NiSO_4 \cdot 6H_2O$  ve  $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$  bulunan 0,1M  $H_2SO_4$  çözeltilerinde, -2 V ile 0 V aralığında alınan dönüşümlü voltamogramları aşağıdaki şekillerde gösterilmektedir.



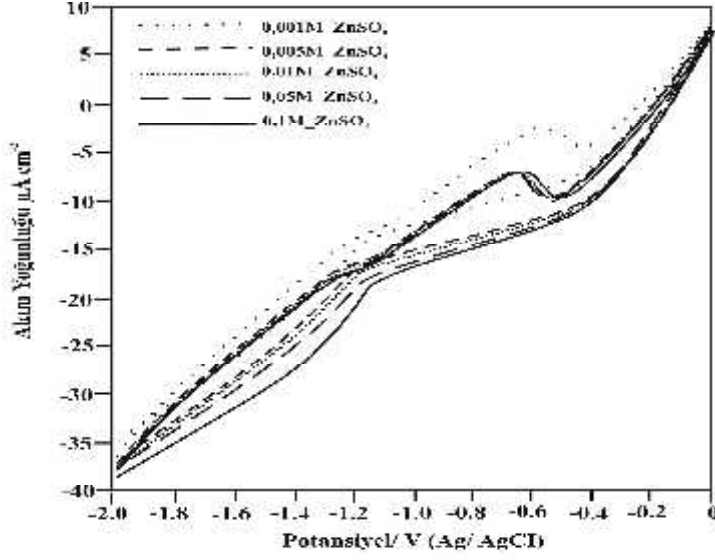
Şekil 4.18.  $Cu_6PS_5Br_{0.50}I_{0.50}$  elektrodunun  $1 \cdot 10^{-3}M$ ,  $5 \cdot 10^{-3}M$ ,  $1 \cdot 10^{-2}M$ ,  $5 \cdot 10^{-2}M$ ,  $1 \cdot 10^{-1}M$   $3CdSO_4 \cdot 8H_2O$  içeren 0,1M  $H_2SO_4$  çözeltilerinde alınan dönüşümlü voltamogramları,  $v = 20$  mV/s



Şekil 4.19.  $Cu_6PS_5Br_{0.50}I_{0.50}$  elektrodunun  $1.10^{-3}M$ ,  $5.10^{-3}M$ ,  $1.10^{-2}M$ ,  $5.10^{-2}M$ ,  $1.10^{-1}M$   $CuSO_4 \cdot 5H_2O$  içeren  $0,1M$   $H_2SO_4$  çözeltilerinde alınan dönüşümlü voltamogramları,  $v = 20$  mV/s



Şekil 4.20.  $Cu_6PS_5Br_{0.50}I_{0.50}$  elektrodunun  $1.10^{-3}M$ ,  $5.10^{-3}M$ ,  $1.10^{-2}M$ ,  $5.10^{-2}M$ ,  $1.10^{-1}M$   $NiSO_4 \cdot 6H_2O$  içeren  $0,1M$   $H_2SO_4$  çözeltilerinde alınan dönüşümlü voltamogramları,  $v = 20$  mV/s

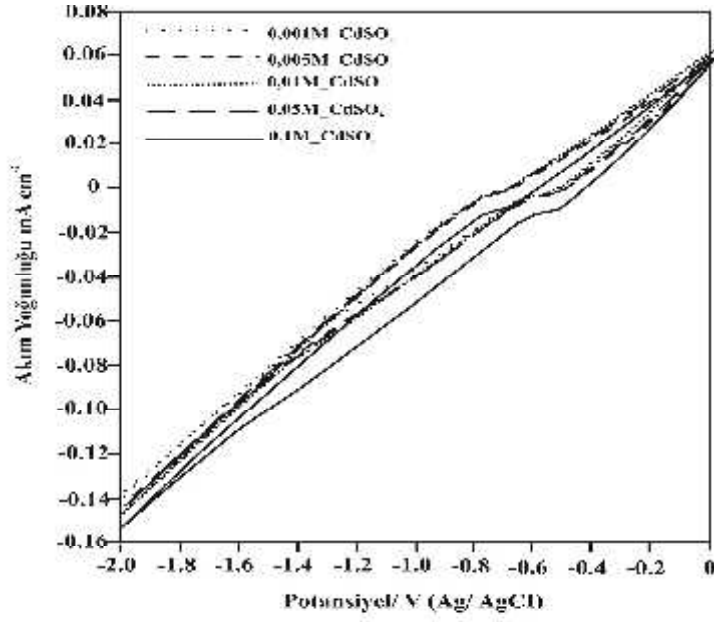


Şekil 4.21.  $Cu_6PS_5Br_{0.50}I_{0.50}$  elektrodunun  $1.10^{-3}M$ ,  $5.10^{-3}M$ ,  $1.10^{-2}M$ ,  $5.10^{-2}M$ ,  $1.10^{-1}M$   $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$  içeren  $0,1M$   $H_2SO_4$  çözeltilerinde alınan dönüşümlü voltamogramları,  $v = 20$  mV/s

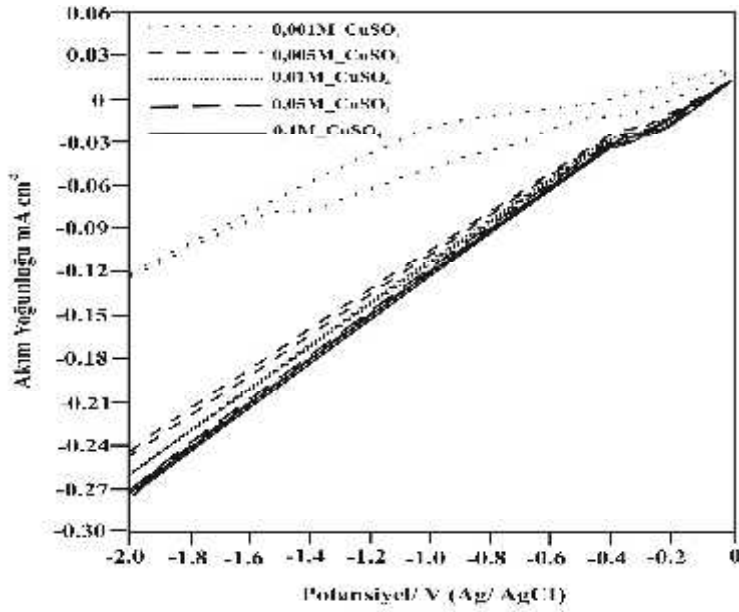
$Cu_6PS_5Br_{0.50}I_{0.50}$  elektrodunun akım-potansiyel diyagramları incelendiğinde,  $Cu_6PS_5Br$  ve  $Cu_6PS_5I$  elektrotlarında olduğu gibi  $CuSO_4$  çözeltisinde ileri taramada belirgin bir dalga gözlenmemiştir.  $CdSO_4$ ,  $NiSO_4$  ve  $ZnSO_4$  çözeltilerinde ise,  $Cu_6PS_5Br$  kristaline benzer davranış gösterdiği ancak akım yoğunluğunun  $Cu_6PS_5I$  kristalinin akım yoğunluğu değerine yakın olduğu gözlenmiştir.

#### 4.2.6. $Cu_6PS_5Br_{0.75}I_{0.25}$ Elektrodunun Farklı Çözelti Ortamlarındaki Davranışı

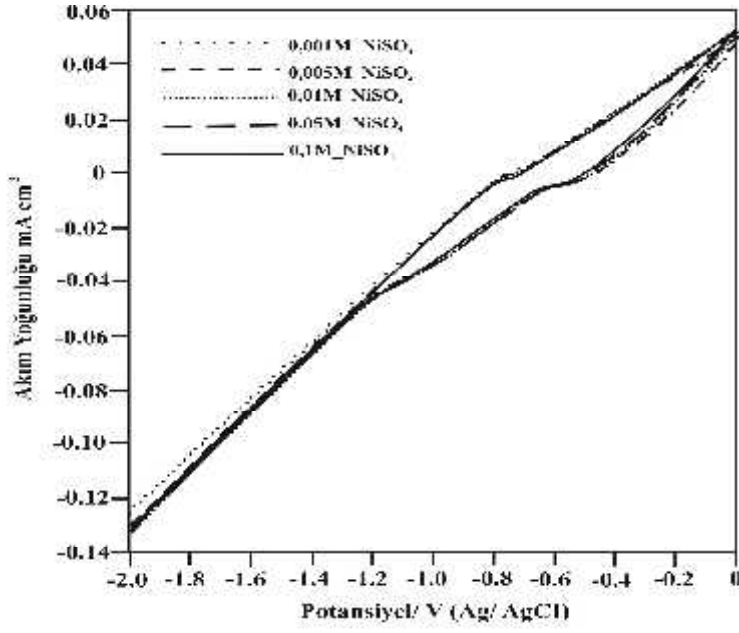
$Cu_6PS_5Br_{0.75}I_{0.25}$  elektrodunun farklı derişimlerde  $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ ,  $3CdSO_4 \cdot 8H_2O$ ,  $NiSO_4 \cdot 6H_2O$  ve  $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$  içeren  $0,1M$   $H_2SO_4$  çözeltilerinde,  $-2$  V ile  $0$  V aralığında alınan dönüşümlü voltamogramları aşağıdaki şekillerde gösterilmektedir.



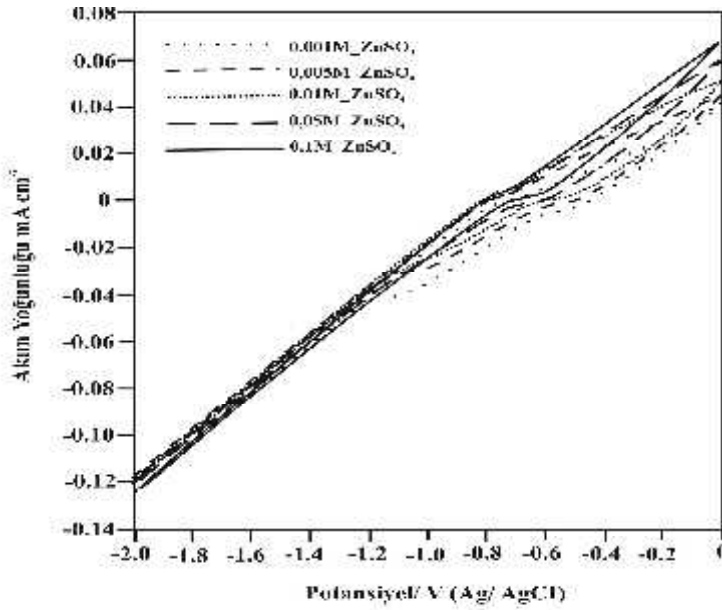
Şekil 4.22.  $Cu_6PS_5Br_{0.75}I_{0.25}$  elektrodunun  $1.10^{-3}M$ ,  $5.10^{-3}M$ ,  $1.10^{-2}M$ ,  $5.10^{-2}M$ ,  $1.10^{-1}M$   $3CdSO_4 \cdot 8H_2O$  içeren  $0,1M H_2SO_4$  çözeltilerinde alınan dönüşümlü voltamogramları,  $v = 20 mV/s$



Şekil 4.23.  $Cu_6PS_5Br_{0.75}I_{0.25}$  elektrodunun  $1.10^{-3}M$ ,  $5.10^{-3}M$ ,  $1.10^{-2}M$ ,  $5.10^{-2}M$ ,  $1.10^{-1}M$   $CuSO_4 \cdot 5H_2O$  içeren  $0,1M H_2SO_4$  çözeltilerinde alınan dönüşümlü voltamogramları,  $v = 20 mV/s$



Şekil 4.24.  $Cu_6PS_5Br_{0.75}I_{0.25}$  elektrodunun  $1.10^{-3}M$ ,  $5.10^{-3}M$ ,  $1.10^{-2}M$ ,  $5.10^{-2}M$ ,  $1.10^{-1}M$   $NiSO_4 \cdot 6H_2O$  içeren 0,1M  $H_2SO_4$  çözeltilerinde alınan dönüşümlü voltamogramları,  $v = 20$  mV/s



Şekil 4.25.  $Cu_6PS_5Br_{0.75}I_{0.25}$  elektrodunun  $1.10^{-3}M$ ,  $5.10^{-3}M$ ,  $1.10^{-2}M$ ,  $5.10^{-2}M$ ,  $1.10^{-1}M$   $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$  içeren 0,1M  $H_2SO_4$  çözeltilerinde alınan dönüşümlü voltamogramları,  $v = 20$  mV/s

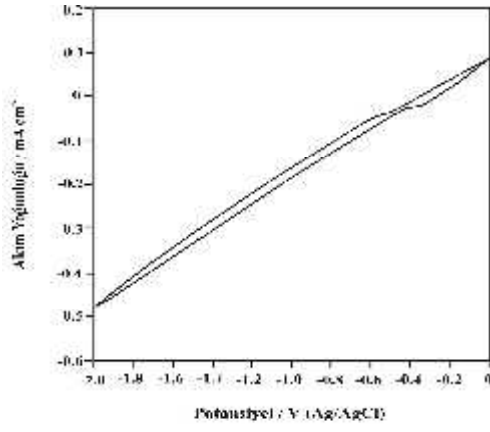
$Cu_6PS_5Br_{0.75}I_{0.25}$  elektrodunun voltamogramları incelendiğinde, diğer elektrotlarda olduğu gibi,  $1.10^{-3}M$   $CuSO_4$  çözeltisi hariç diğer konsantrasyonlardaki



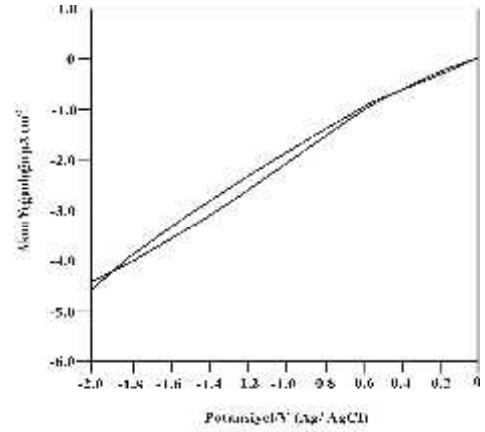
CuSO<sub>4</sub> çözeltilerinde belirgin bir dalga gözlenmemiştir. Cu<sub>6</sub>PS<sub>5</sub>Br<sub>0.75</sub>I<sub>0.25</sub> elektrodunun akım yoğunluğu değerlerinin Cu<sub>6</sub>PS<sub>5</sub>Br kristalinin değerlerine yakın olduğu görülmüştür.

#### 4.2.7. Aynı Ortamlarda Elektrotların Davranışlarının Karşılaştırılması

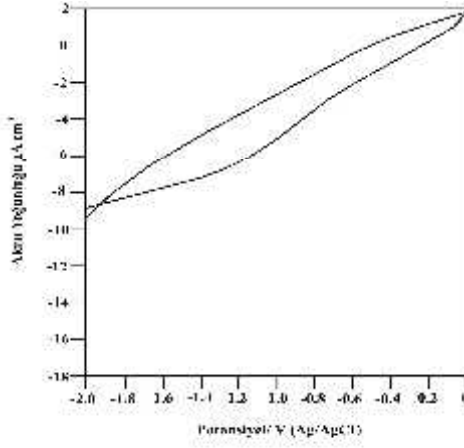
Tüm kristallerin, 1.10<sup>-2</sup> M ve 5.10<sup>-2</sup> M CuSO<sub>4</sub>.5H<sub>2</sub>O çözelti ortamlarındaki davranışını gösteren, -2 V ile 0 V aralığında alınan dönüşümlü voltamogramları aşağıdaki şekillerde gösterilmektedir.



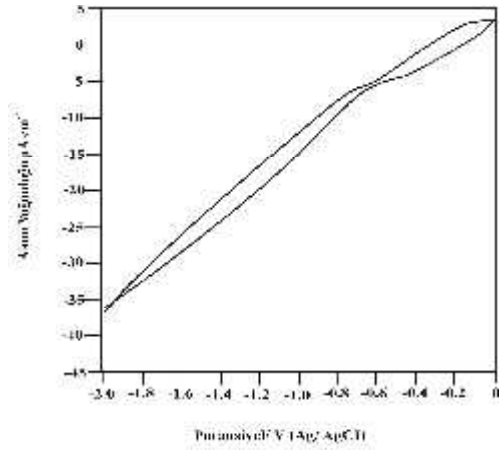
(a)  $Cu_6PS_5Br$



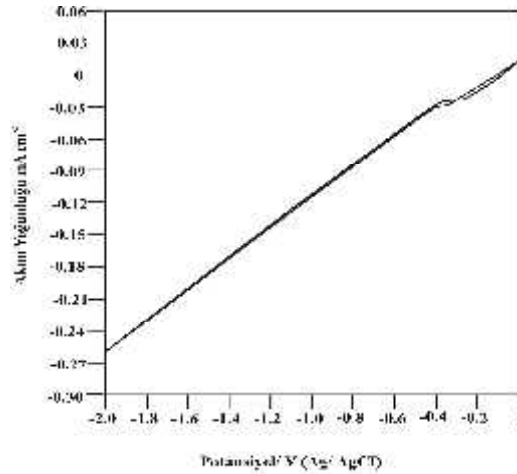
(b)  $Cu_6PS_5I$



(c)  $Cu_6PS_5Br_{0.25}I_{0.75}$

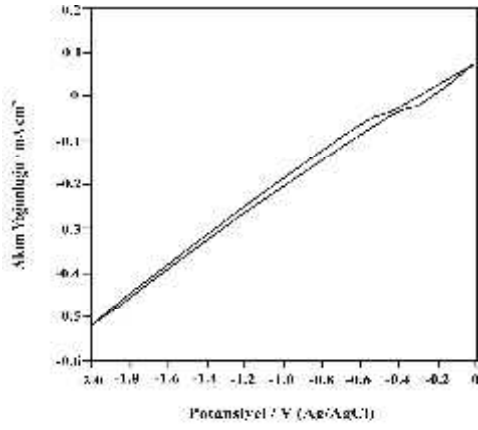


(d)  $Cu_6PS_5Br_{0.50}I_{0.50}$

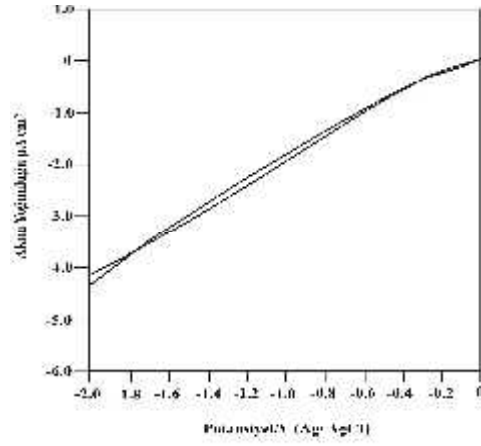


(e)  $Cu_6PS_5Br_{0.75}I_{0.25}$

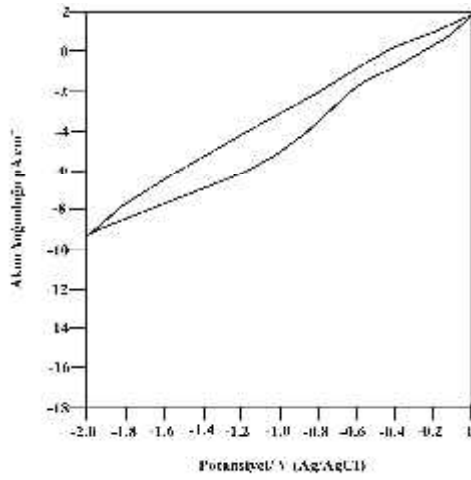
Şekil 4.26. Tüm kristallerin  $1.10^{-2}$  M  $CuSO_4.5H_2O$  içeren 0,1M  $H_2SO_4$  çözeltilerinde alınan dönüşümlü voltamogramları,  $v = 20$  mV/s



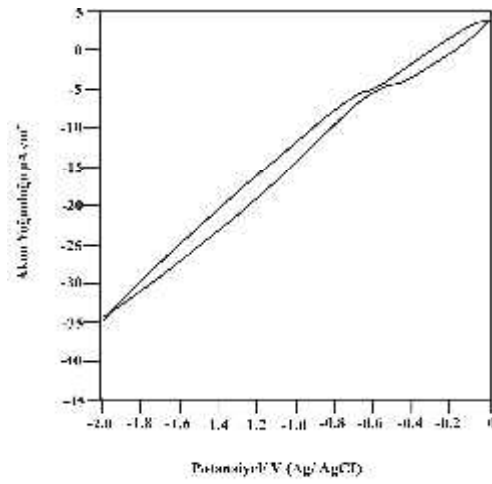
(a)  $Cu_6PS_5Br$



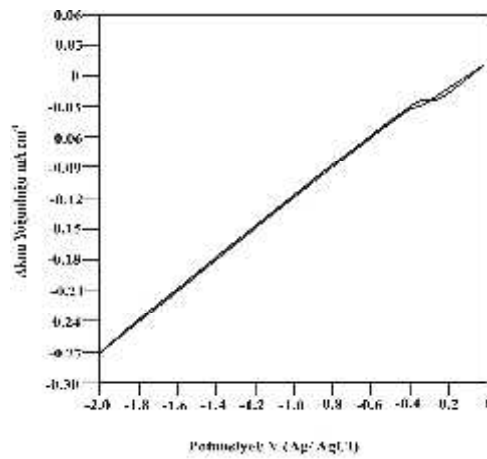
(b)  $Cu_6PS_5I$



(c)  $Cu_6PS_5Br_{0.25}I_{0.75}$



(d)  $Cu_6PS_5Br_{0.50}I_{0.50}$



(e)  $Cu_6PS_5Br_{0.75}I_{0.25}$

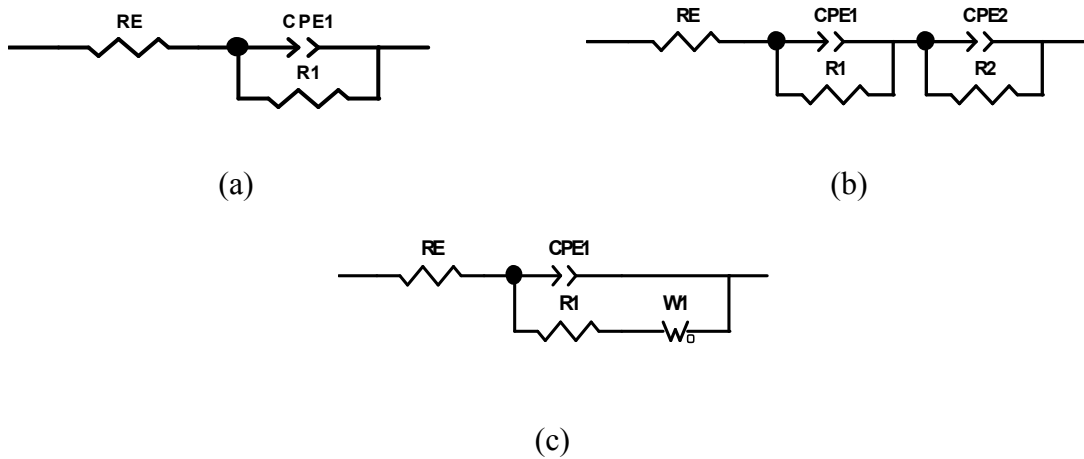
Şekil 4.27. Tüm kristallerin  $5.10^{-2}$  M  $CuSO_4.5H_2O$  içeren 0,1M  $H_2SO_4$  çözeltilerinde alınan dönüşümlü voltamogramları,  $v = 20$  mV/s

$Cu_6PS_5X$  (X= Br, I) mono ve  $Cu_6PS_5Br_xI_{1-x}$  kompozit kristallerinin farklı iyonlar içeren 0,1M  $H_2SO_4$  çözeltilerinde alınan akım-potansiyel diyagramları incelendiğinde  $CdSO_4$ ,  $NiSO_4$  ve  $ZnSO_4$  çözeltilerinde kristallerin davranışları benzerken,  $CuSO_4$  çözeltisinde kristallerin davranışlarında farklılık gözlenmiştir. Bu nedenle, kristalleri kıyaslamak için  $1.10^{-2}$  M ve  $5.10^{-2}$  M  $CuSO_4$  çözeltileri seçilmiş ve kristallerin bu ortamlarda alınan CV diyagramları yukarıda verilmiştir. Diyagramlar incelendiğinde,  $Cu_6PS_5I$  kristalinden  $Cu_6PS_5Br$  kristaline doğru (Br süstitüsyonunun artış sırasına göre) akım yoğunluğunda  $\mu A$ 'den mA'e doğru bir artış olduğu görülebilmektedir.

### 4.3. İMPEDANS DİYAGRAMLARI

Kristallerin impedans davranışları Randles eşdeğer devreleri ile yorumlanmıştır. Devrelerde  $R_E$  ile gösterilen direnç elektrolitten kaynaklanan elektrolitik dirençtir.  $R_1$  direncinin kristalin,  $R_2$ 'in ise kristal/elektrolit arayüzeyinin direnci olduğu düşünülmektedir. Devrede (b) , CPE1 ile gösterilen çift faz kapasitansının yanı sıra, düşük frekans kapasitansı CPE2 de mevcuttur. Şekil 4.28 c'de verilen devrede, W, Warburg impedansını belirtmektedir.

Devrelerin seçimi elektroda, elektrotların içinde bulunduğu elektrolit türüne, elektrolitin konsantrasyonuna ve uygulanan potansiyele bağlı olarak yapılmıştır.

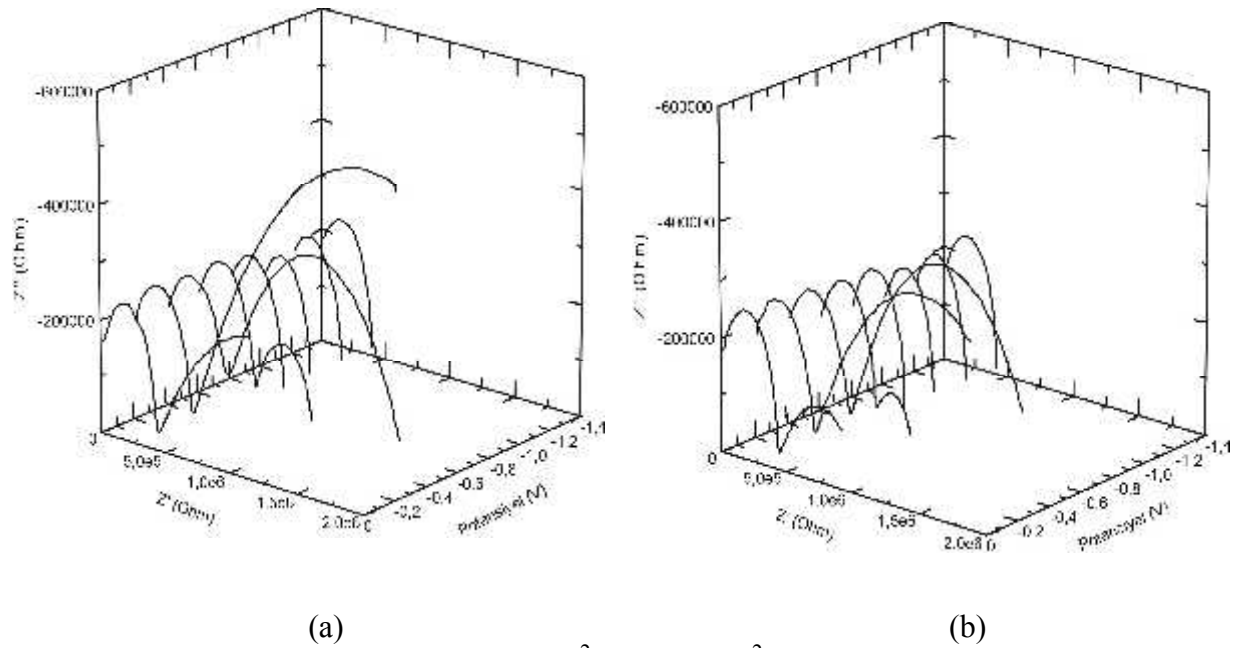


Şekil 4.28. İmpedans Ölçümleri için kullanılan Eşdeğer Devreler

#### 4.3.1. $Cu_6PS_5Br$ Elektrot

$Cu_6PS_5Br$  elektrodunun Nyquist diyagramları  $1.10^{-2}$  M ve  $5.10^{-2}$  M  $CuSO_4$ ,  $CdSO_4$ ,  $NiSO_4$ ,  $ZnSO_4$  çözelti ortamlarında incelenmiştir.

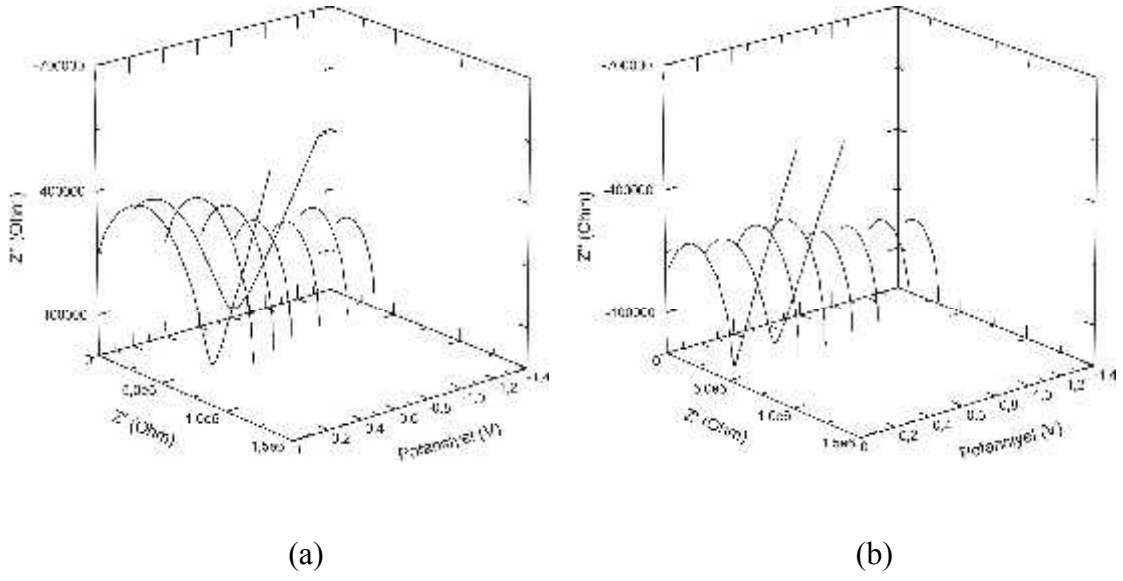
$Cu_6PS_5Br$  kristali için 0,01M ve 0,05M  $CdSO_4$  çözelti ortamlarında elde edilen impedans diyagramları aşağıda gösterilmektedir. İmpedans diyagramları, 0 V ile -1,4 V aralığında potansiyel ve  $10^5$  ile  $10^{-1}$  Hz aralığında frekans uygulanarak alınmıştır. Kristalin  $CdSO_4$  ortamında elde edilen Nyquist diyagramları için önerilen devreler Şekil 4.28 (a) ve (b) de belirtildiği gibidir.



Şekil 4.29.  $Cu_6PS_5Br$  elektrodu için (a)  $1.10^{-2}$  M (b)  $5.10^{-2}$  M  $3CdSO_4.8H_2O$  içeren 0,1M  $H_2SO_4$  çözeltilerinde alınan Nyquist diyagramları,  $\nu = 10^5 - 10^{-1}$  Hz

$Cu_6PS_5Br$  elektrodunun yukarıda gösterilen Nyquist diyagramlarında yüksek frekans bölgesinde, yarım dairesel direnç bölgeleri gözlenmektedir. Orta ve düşük frekans bölgelerinde gözlenen ikinci kapasitif etkinin,  $Cu_6PS_5Br$  elektrodunun  $CdSO_4$  çözeltisinde alınan akım-potansiyel diyagramında, aynı potansiyel aralığında gözlenen dalgaya karşılık geldiği görülmektedir.

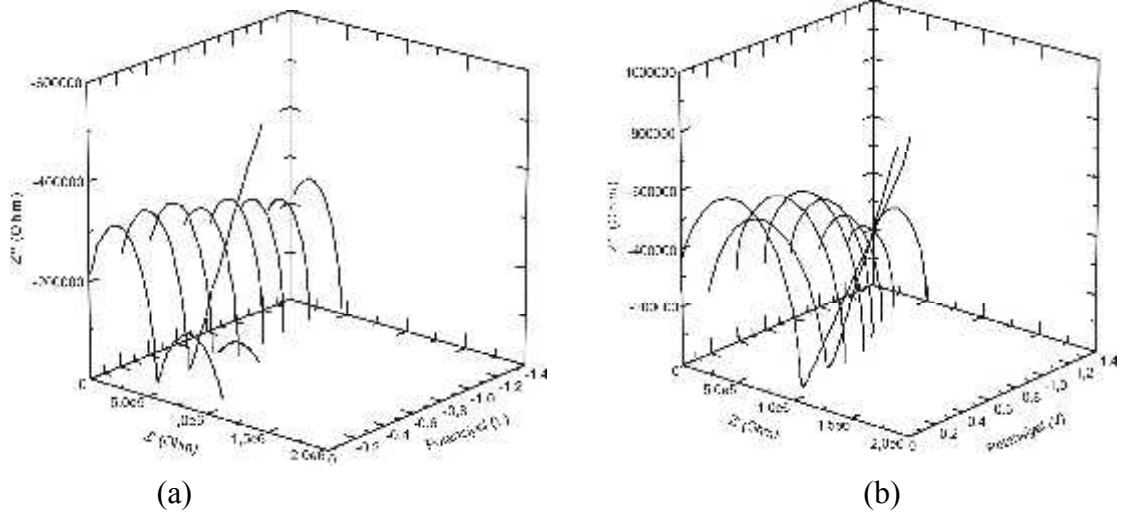
$Cu_6PS_5Br$  kristali için  $1.10^{-2}$  M ve  $5.10^{-2}$  M  $CuSO_4$  çözelti ortamlarında elde edilen impedans diyagramları aşağıda gösterilmektedir. Kristalin  $CuSO_4$  çözeltisinde elde edilen Nyquist diyagramları için önerilen devreler Şekil 4.28 (a), (b) ve (c) de belirtildiği gibidir.



Şekil 4.30.  $Cu_6PS_5Br$  elektrodu için (a)  $1.10^{-2}$  M (b)  $5.10^{-2}$  M  $CuSO_4.5H_2O$  içeren  $0,1M H_2SO_4$  çözeltilerinde alınan Nyquist diyagramları,  $\nu = 10^5 - 10^{-1}Hz$

$CuSO_4$  ortamında,  $Cu_6PS_5Br$  elektroduna 0 ve -0,2 V potansiyelleri uygulandığında yüksek frekansta yarım dairesel direnç bölgesi, orta ve düşük frekans bölgelerinde ise difüzyon etkisine bağlı olarak Warburg impedansı gözlenmektedir. -0,4 V ile -1,4 V arasında ise sadece kapasitif etki bulunmaktadır. -0,6 V' dan sonra her iki ortamda da direnç değerlerinde bir azalma gözlenmektedir.

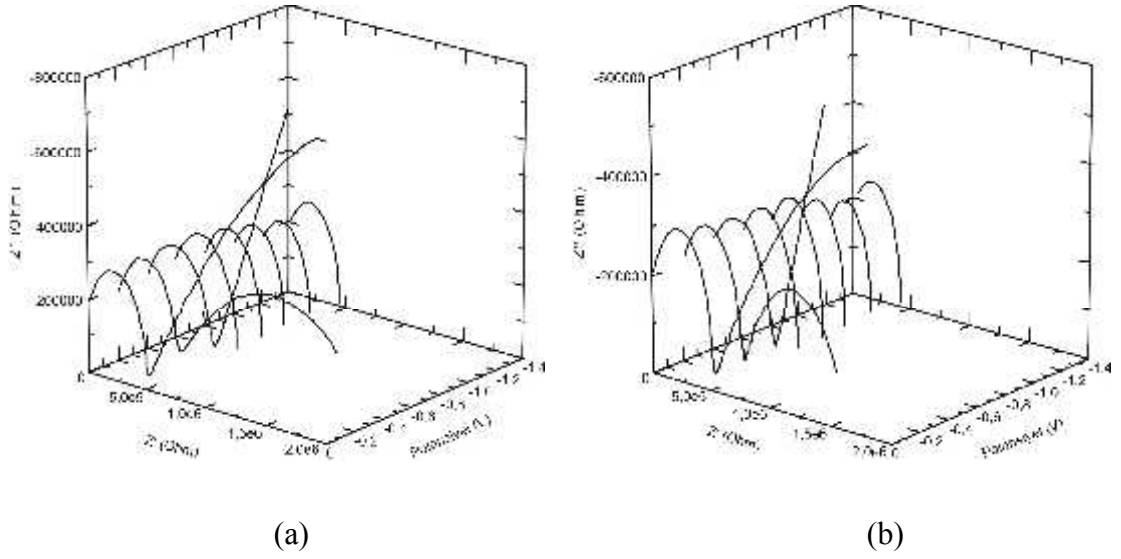
$Cu_6PS_5Br$  kristali için  $1.10^{-2}$  M ve  $5.10^{-2}$  M  $NiSO_4$  çözelti ortamlarında elde edilen Nyquist diyagramları aşağıda gösterilmektedir.  $NiSO_4$  çözeltisinde elde edilen Nyquist diyagramları için önerilen devreler Şekil 4.28 (a), (b) ve (c) de belirtildiği gibidir.



Şekil 4.31.  $Cu_6PS_5Br$  elektrodu için (a)  $1.10^{-2}$  M (b)  $5.10^{-2}$  M  $NiSO_4.6H_2O$  içeren  $0,1M H_2SO_4$  çözeltilerinde alınan Nyquist diyagramları,  $\nu = 10^5 - 10^{-1}Hz$

$Cu_6PS_5Br$  elektrodunun  $1.10^{-2}$  M  $NiSO_4$  ortamında  $0 V$  ve  $-0,4 V$ ' da biri yüksek frekans bölgesinde, diğeri orta ve düşük frekans bölgesinde iki kapasitif etki gözlenmektedir.  $-0,2 V$ ' da ise orta ve düşük frekans bölgesinde difüzyon etkisi gözlenmektedir.  $5.10^{-2}$  M  $NiSO_4$  ortamında ise yüksek frekans bölgelerinde kapasitif etki gözlenirken, orta ve düşük frekanslarda  $0 V$ ' da ikinci bir kapasitif etki ve  $-0,2 V$  potansiyelinde ise difüzyon etkisi gözlenmektedir.

$Cu_6PS_5Br$  kristali için  $1.10^{-2}$  M ve  $5.10^{-2}$  M  $ZnSO_4$  çözelti ortamlarında elde edilen Nyquist diyagramları aşağıda gösterilmektedir.  $Cu_6PS_5Br$  kristalinin  $ZnSO_4$  ortamında elde edilen Nyquist diyagramları için önerilen devreler Şekil 4.28 (a), (b) ve (c) de belirtildiği gibidir.



Şekil 4.32.  $Cu_6PS_5Br$  elektrodu için (a)  $1.10^{-2}$  M (b)  $5.10^{-2}$  M  $ZnSO_4.7H_2O$  içeren  $0,1M H_2SO_4$  çözeltilerinde alınan Nyquist diyagramları,  $\nu = 10^5 - 10^{-1}$  Hz

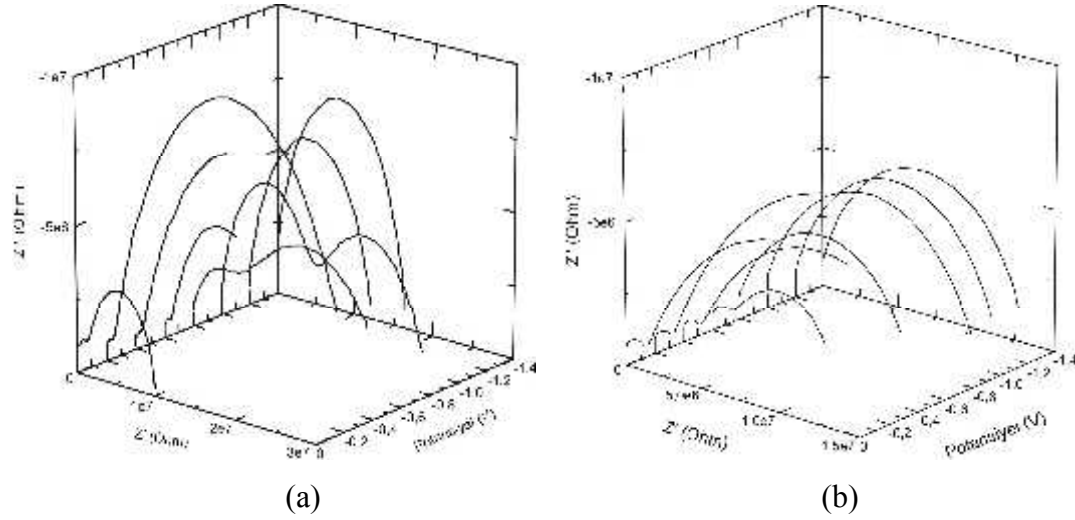
$Cu_6PS_5Br$  elektrodunun  $ZnSO_4$  ortamında da  $0$  V ve  $-0,2$  V yüksek ve düşük frekans bölgelerinde kapasitif etki,  $-0,4V$ 'da ise difüzyon etkisi gözlenmektedir.  $-0,4$  V' dan düşük potansiyellerde ise bu etki gözlenmemektedir.

#### 4.3.2. $Cu_6PS_5I$ Elektrot

$Cu_6PS_5I$  elektrodunun Nyquist diyagramları  $1.10^{-2}$  M ve  $5.10^{-2}$  M  $CuSO_4$ ,  $CdSO_4$ ,  $NiSO_4$ ,  $ZnSO_4$  çözelti ortamlarında incelenmiştir.

$Cu_6PS_5I$  kristali için  $1.10^{-2}$  M ve  $5.10^{-2}$  M  $CdSO_4$  çözelti ortamlarında elde edilen Nyquist diyagramları aşağıda gösterilmektedir.  $Cu_6PS_5I$  elektrodun  $CdSO_4$  ortamında elde edilen Nyquist diyagramları için önerilen devreler Şekil 4.28 (a) ve (b) de belirtildiği gibidir.

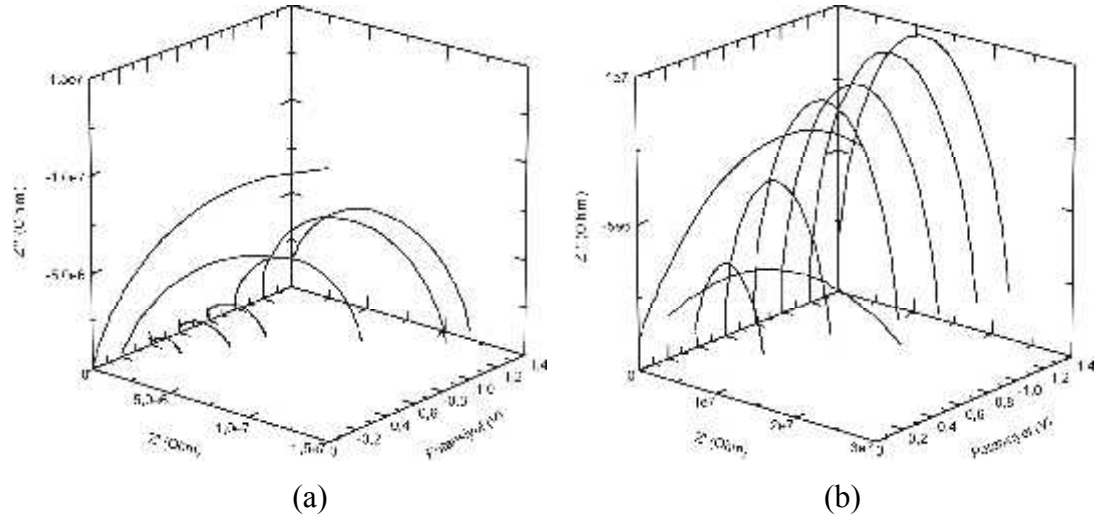




Şekil 4.33.  $Cu_6PS_5I$  elektrodu için (a)  $1.10^{-2}$  M (b)  $5.10^{-2}$  M  $3CdSO_4.8H_2O$  içeren  $0,1M H_2SO_4$  çözeltilerinde alınan Nyquist diyagramları,  $\nu = 10^5 - 10^{-1}$  Hz

$Cu_6PS_5I$  elektrodunun Nyquist diyagramlarına bakıldığında,  $1.10^{-2}$  M  $CdSO_4$  çözelti ortamında  $0 V - (-1,0) V$  potansiyel aralığında,  $5.10^{-2}$  M  $CdSO_4$  çözeltisinde ise  $0 V - (-0,6) V$  potansiyel aralığında yüksek ve orta frekans bölgelerinde iki yarım dairesel direnç bölgesi gözlenmiştir.  $1.10^{-2}$  M  $CdSO_4$  çözeltisinde yüksek frekans bölgesinde gözlenen kapasitif etkinin  $-0,8 V$  ve  $-1,0 V$ ' da daha belirgin olduğu görülmüştür.  $1.10^{-2}$  M  $CdSO_4$  çözeltisinde  $-1,2 V$  ve  $-1,4 V$ ' da,  $5.10^{-2}$  M  $CdSO_4$  çözeltisinde ise  $-0,6 V$ ' dan düşük potansiyellerde yüksek ve orta frekans bölgesinde sadece bir kapasitif etki gözlenmiştir.

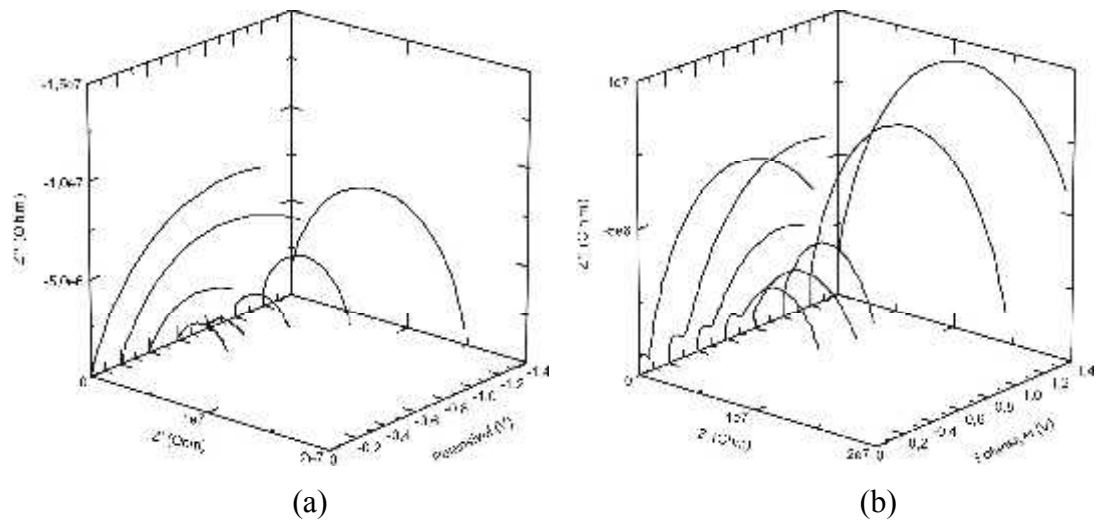
$Cu_6PS_5I$  kristali için  $1.10^{-2}$  M ve  $5.10^{-2}$  M  $CuSO_4$  çözelti ortamlarında elde edilen Nyquist diyagramları aşağıda gösterilmektedir.  $CuSO_4$  çözelti ortamlarında elde edilen Nyquist diyagramları için önerilen devreler Şekil 4.28 (a) ve (b) de belirtildiği gibidir.



Şekil 4.34.  $Cu_6PS_5I$  elektrodu için (a)  $1.10^{-2}$  M (b)  $5.10^{-2}$  M  $CuSO_4 \cdot 5H_2O$  içeren 0,1M  $H_2SO_4$  çözeltilerinde alınan Nyquist diyagramları,  $\nu = 10^5 - 10^{-1}$  Hz

$Cu_6PS_5I$  elektrodunun  $1.10^{-2}$  M ve  $5.10^{-2}$  M  $CuSO_4$  çözeltilerinde elde edilen Nyquist diyagramları incelendiğinde, her iki ortamda yüksek frekans bölgesinde kapasitif etki görülmüştür. Her iki çözelti ortamında -0,4 V' dan itibaren direncin negatif potansiyellere doğru arttığı gözlenmiştir.

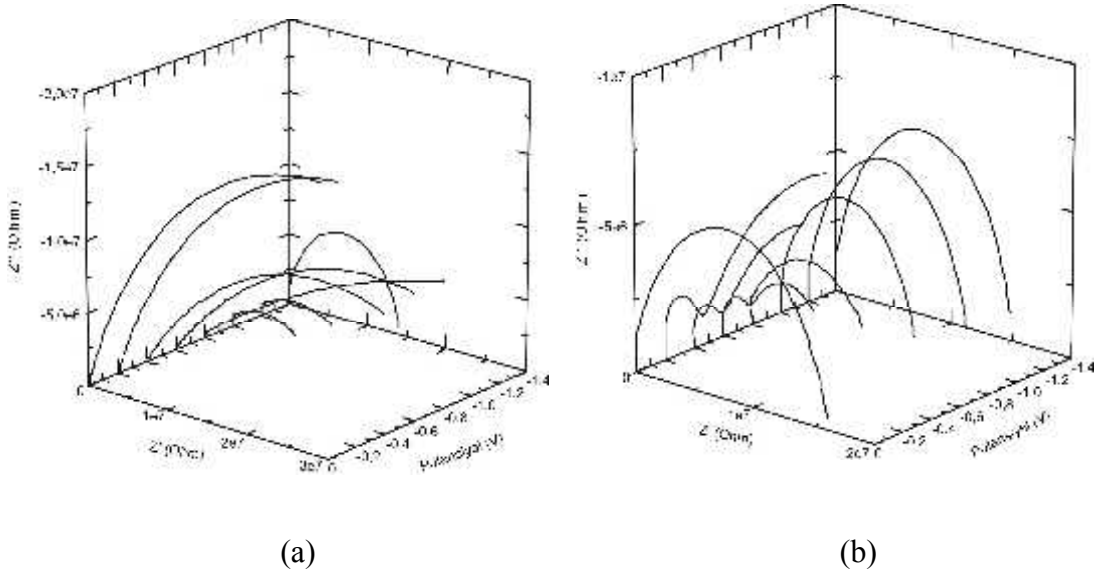
$Cu_6PS_5I$  kristali için  $1.10^{-2}$  M ve  $5.10^{-2}$  M  $NiSO_4$  çözelti ortamlarında elde edilen Nyquist diyagramları aşağıda gösterilmektedir.  $NiSO_4$  çözeltilerinde elde edilen Nyquist diyagramları için önerilen devreler 4.28 (a) ve (b) de belirtildiği gibidir.



Şekil 4.35.  $Cu_6PS_5I$  elektrodu için (a)  $1.10^{-2}$  M (b)  $5.10^{-2}$  M  $NiSO_4 \cdot 6H_2O$  içeren 0,1M  $H_2SO_4$  çözeltilerinde alınan Nyquist diyagramları,  $\nu = 10^5 - 10^{-1}$  Hz

$1.10^{-2}$  M ve  $5.10^{-2}$  M  $NiSO_4$  ortamlarında elde edilen diyagramlar incelendiğinde  $1.10^{-2}$  M  $NiSO_4$  çözeltisinde tüm potansiyellerde kapasitif etki gözlenmiştir.  $5.10^{-2}$  M  $NiSO_4$  çözeltisinde ise 0 V – (-1,4 V) potansiyel aralığında yüksek frekans bölgesinde ve 0 V – (-0,6 V) potansiyel aralığında düşük frekans bölgesinde kapasitif etki gözlenmiştir

$Cu_6PS_5I$  kristali için  $1.10^{-2}$  M ve  $5.10^{-2}$  M  $ZnSO_4$  çözelti ortamlarında elde edilen Nyquist diyagramları aşağıda gösterilmektedir.  $Cu_6PS_5I$  kristalinin  $ZnSO_4$  çözeltilerinde elde edilen Nyquist diyagramları için önerilen devreler Şekil 4.28 (a) ve (b) de belirtildiği gibidir.



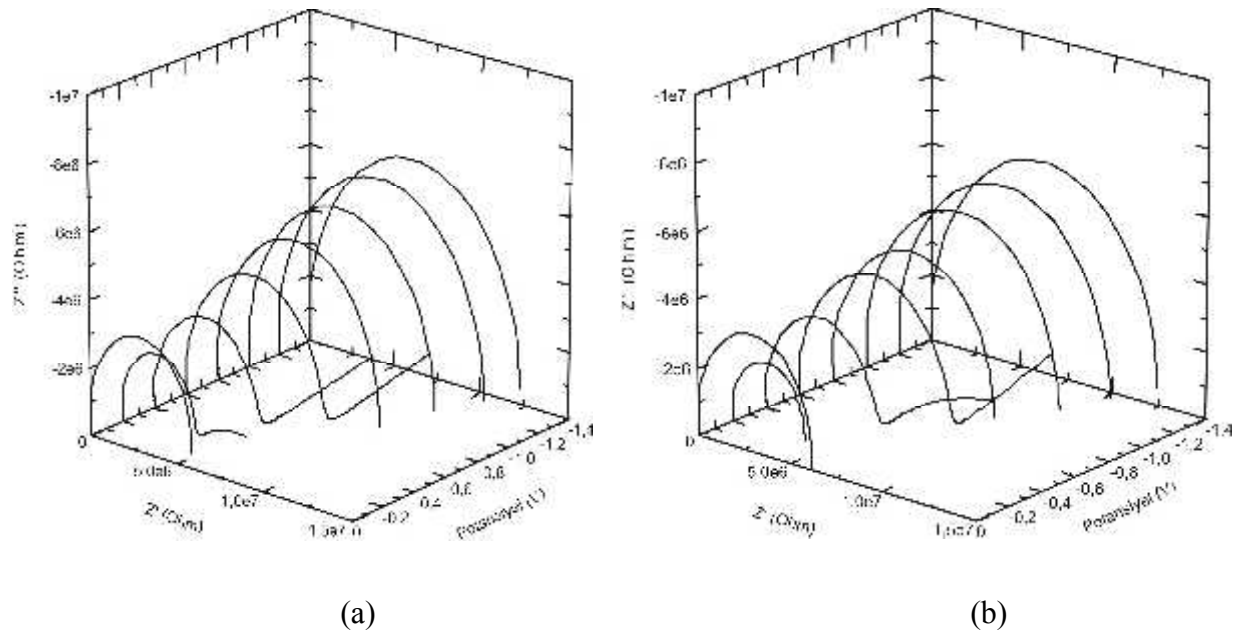
Şekil 4.36.  $Cu_6PS_5I$  elektrodu için (a)  $1.10^{-2}$  M (b)  $5.10^{-2}$  M  $ZnSO_4.7H_2O$  içeren 0,1M  $H_2SO_4$  çözeltilerinde alınan Nyquist diyagramları,  $\nu = 10^5 - 10^{-1}$  Hz

$Cu_6PS_5I$  kristalinin Nyquist diyagramları incelendiğinde,  $1.10^{-2}$  M  $ZnSO_4$  çözeltisinde -1,4 V'da tam, diğer potansiyellerde ise yarım dairesel direnç etkisi görülmüştür.  $5.10^{-2}$  M  $ZnSO_4$  çözeltisinde 0V, -0,8V, -1,0V, -1,2V ve -1,4V potansiyellerinde yüksek frekans bölgesinde tam dairesel bir direnç etkisi, -0,2V, -0,4V ve -0,6V potansiyellerinde ise biri yüksek, diğeri düşük frekans bölgesinde iki yarım dairesel direnç etkisi görülmüştür.

#### 4.3.3. $Cu_6PS_5Br_{0.25}I_{0.75}$ Elektrot

$Cu_6PS_5Br_{0.25}I_{0.75}$  elektrodunun Nyquist diyagramları  $1.10^{-2}$  M ve  $5.10^{-2}$  M  $CuSO_4$ ,  $CdSO_4$ ,  $NiSO_4$ ,  $ZnSO_4$  çözelti ortamlarında incelenmiştir.

$Cu_6PS_5Br_{0.25}I_{0.75}$  kristali için  $1.10^{-2}$  M ve  $5.10^{-2}$  M  $CdSO_4$  çözelti ortamlarında elde edilen Nyquist diyagramları aşağıda gösterilmektedir.  $CdSO_4$  çözeltisinde elde edilen Nyquist diyagramları için önerilen devreler Şekil 4.28 (a) ve (b) de belirtildiği gibidir.

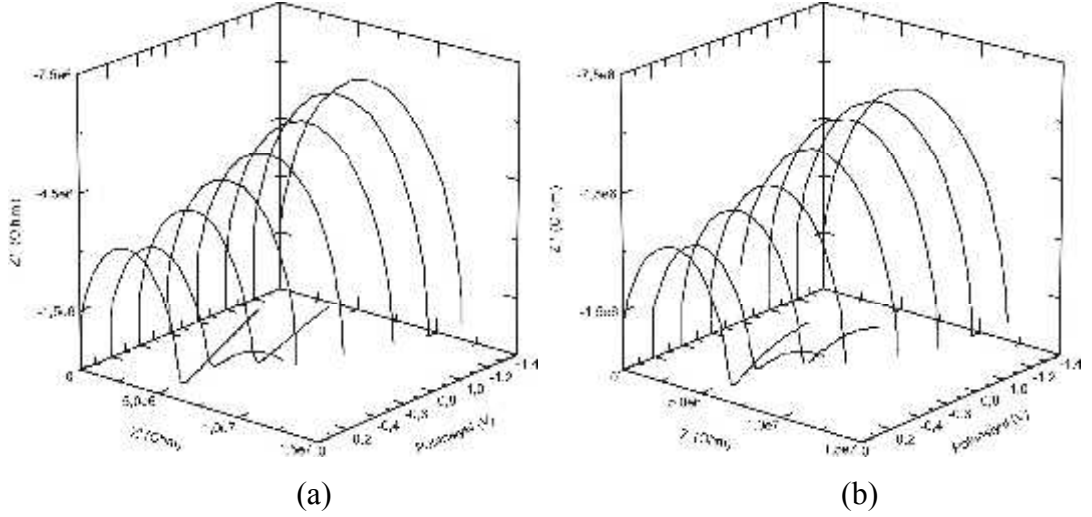


Şekil 4.37.  $Cu_6PS_5Br_{0.25}I_{0.75}$  elektrodu için (a)  $1.10^{-2}$  M (b)  $5.10^{-2}$  M  $3CdSO_4.8H_2O$  içeren  $0,1M H_2SO_4$  çözeltilerinde alınan Nyquist diyagramları,  $\nu = 10^5 - 10^{-1}$  Hz

$Cu_6PS_5Br_{0.25}I_{0.75}$  elektrodunun  $CdSO_4$  ortamındaki diyagramları incelendiğinde her iki derişimde de benzer Nyquist eğrileri elde edilmiştir. Ancak  $1.10^{-2}$  M  $CdSO_4$  da  $-0,2$  V,  $-0,4$  V ve  $-0,6$  V' da,  $5.10^{-2}$  M  $CdSO_4$  ortamında ise  $-0,4$  ve  $-0,6$  V potansiyellerinde düşük frekans bölgesinde de yüksek direnç değerlerine uzanan etki gözlenmektedir. Potansiyelin negatif yönde artışına bağlı olarak her iki konsantrasyonda da direncin arttığı görülmektedir.

$Cu_6PS_5Br_{0.25}I_{0.75}$  kristali için  $1.10^{-2}$  M ve  $5.10^{-2}$  M  $CuSO_4$  çözelti ortamlarında elde edilen Nyquist diyagramları aşağıda gösterilmektedir.  $CuSO_4$

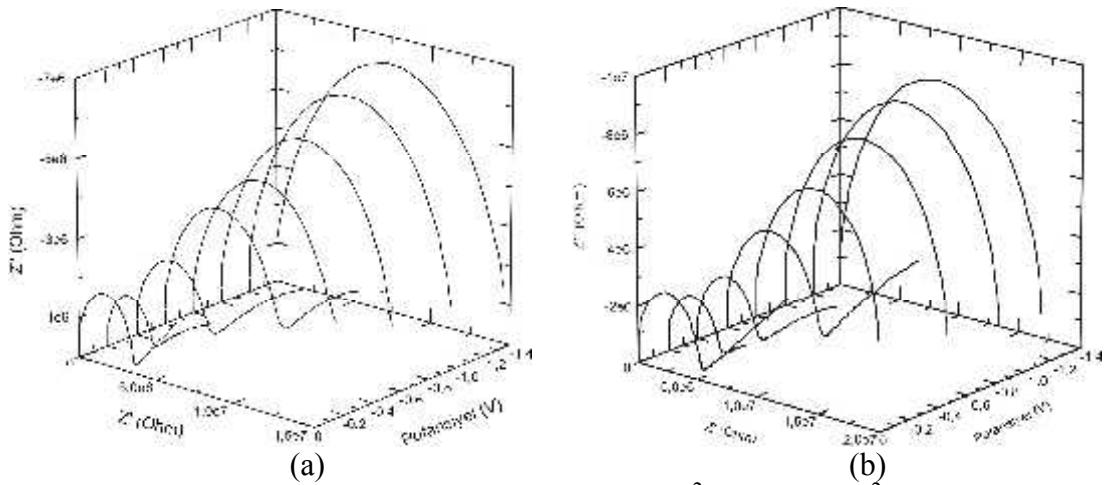
çözeltilerinde elde edilen Nyquist diyagramları için önerilen devreler Şekil 4.28 (a) ve (b) de belirtildiği gibidir.



Şekil 4.38.  $Cu_6PS_5Br_{0.25}I_{0.75}$  elektrodu için (a)  $1.10^{-2}$  M (b)  $5.10^{-2}$  M  $CuSO_4.5H_2O$  içeren 0,1M  $H_2SO_4$  çözeltilerinde alınan Nyquist diyagramları,  $\nu = 10^5 - 10^{-1}$  Hz

$Cu_6PS_5Br_{0.25}I_{0.75}$  elektrodunun  $CuSO_4$  ortamındaki diyagramları incelendiğinde, her iki derişimde de, potansiyelin negatif yönde artması ile direncin arttığı görülmektedir.

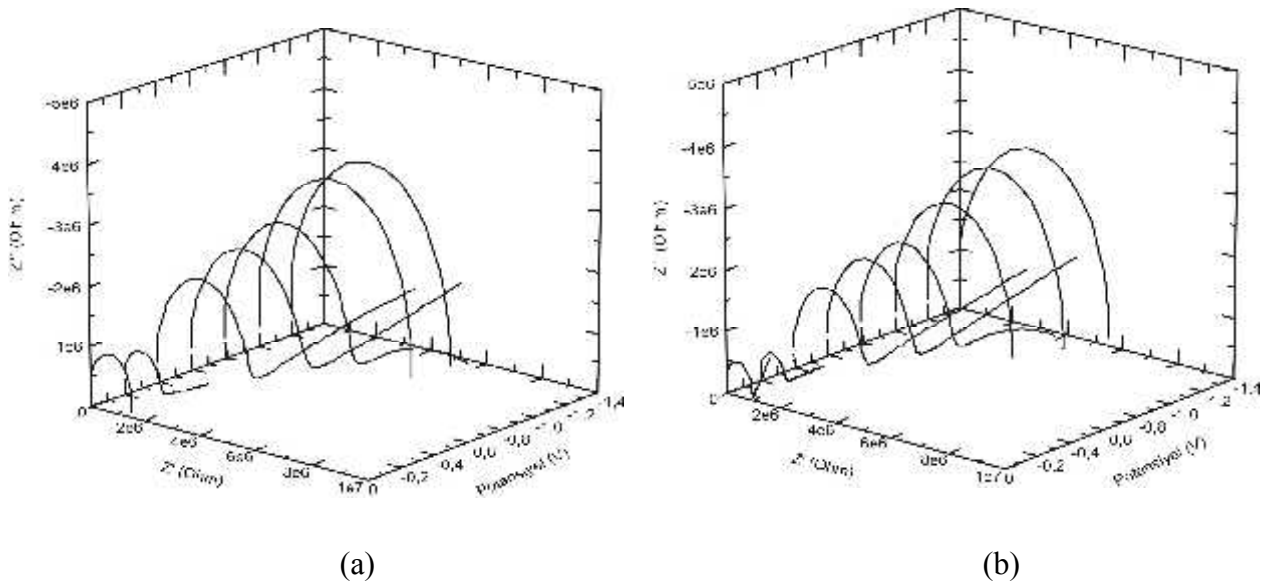
$Cu_6PS_5Br_{0.25}I_{0.75}$  kristali için  $1.10^{-2}$  M ve  $5.10^{-2}$  M  $NiSO_4$  çözelti ortamlarında elde edilen Nyquist diyagramları aşağıda gösterilmektedir.  $NiSO_4$  çözeltilerinde elde edilen Nyquist diyagramları için önerilen devreler Şekil 4.28 (a) ve (b) de belirtildiği gibidir.



Şekil 4.39.  $Cu_6PS_5Br_{0.25}I_{0.75}$  elektrodu için (a)  $1.10^{-2}$  M (b)  $5.10^{-2}$  M  $NiSO_4.6H_2O$  içeren 0,1M  $H_2SO_4$  çözeltilerinde alınan Nyquist diyagramları,  $\nu = 10^5 - 10^{-1}$

$Cu_6PS_5Br_{0.25}I_{0.75}$  elektrodunun  $NiSO_4$  ortamlarındaki diyagramları incelendiğinde, yüksek frekans bölgesinde her iki ortamda ve tüm potansiyellerde kapasitif etki gözlenmektedir. Düşük frekans bölgesinde ise  $-0,8V'$  a kadar kapasitif etki gözlenmektedir. Her iki ortamda da potansiyelin azalması ile direnç artmaktadır.

$Cu_6PS_5Br_{0.25}I_{0.75}$  kristali için  $1.10^{-2} M$  ve  $5.10^{-2} M$   $ZnSO_4$  çözelti ortamlarında elde edilen Nyquist diyagramları aşağıda gösterilmektedir.  $ZnSO_4$  çözeltilerinde elde edilen Nyquist diyagramları için önerilen devreler Şekil 4.28 (a) ve (b) de belirtildiği gibidir.

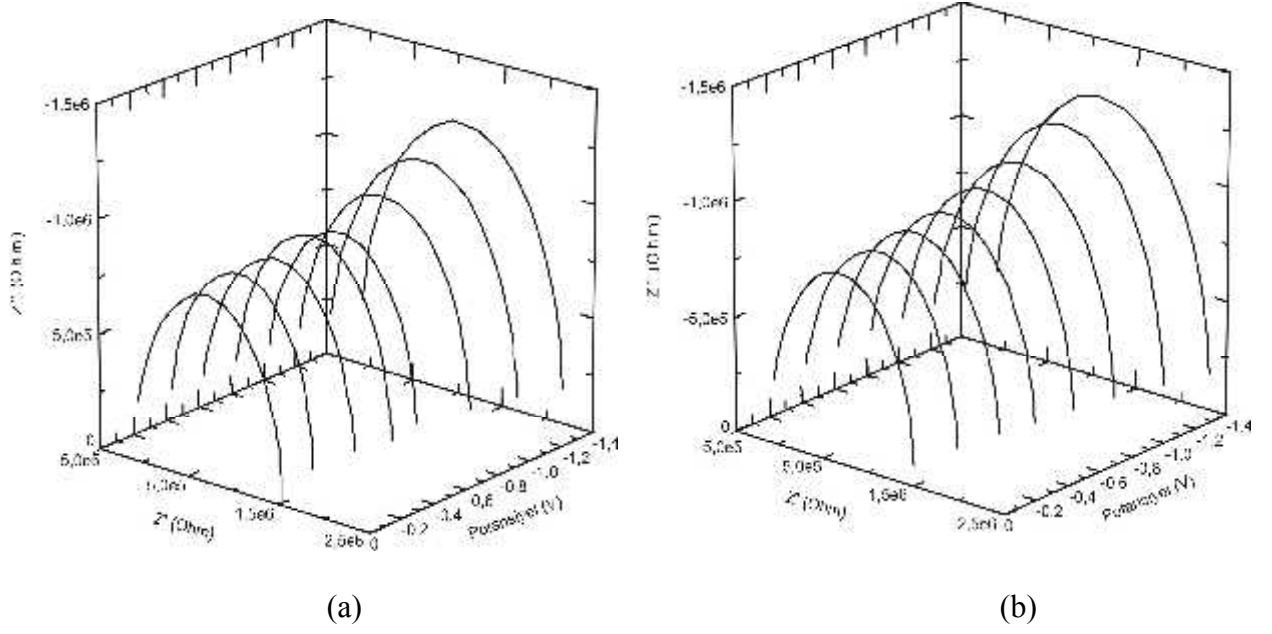


Şekil 4.40.  $Cu_6PS_5Br_{0.25}I_{0.75}$  elektrodu için (a)  $1.10^{-2} M$  (b)  $5.10^{-2} M$   $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$  içeren  $0,1M H_2SO_4$  çözeltilerinde alınan Nyquist diyagramları,  $\nu = 10^5 - 10^{-1} Hz$

$Cu_6PS_5Br_{0.25}I_{0.75}$  elektrodunun  $ZnSO_4$  ortamlarında, düşük frekansa ait kapasitif etkinin  $-0,8V'$  a kadar bulunduğu görülmektedir.  $ZnSO_4$  çözeltisinde de potansiyelin azalması ile direnç artmaktadır.

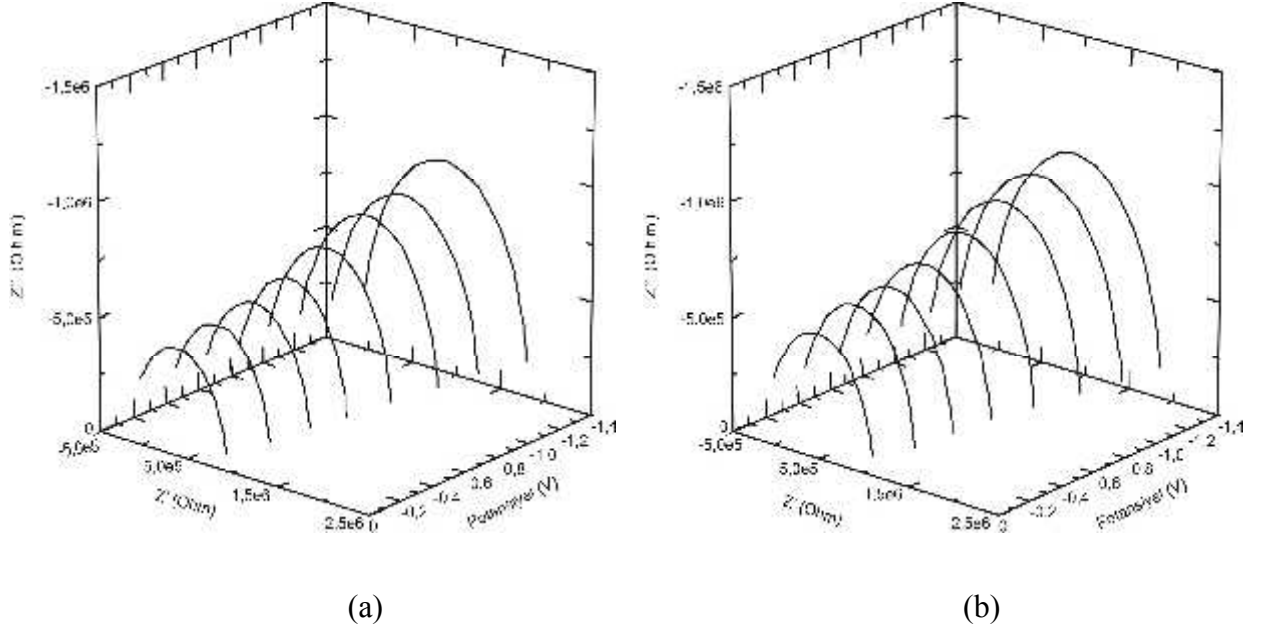
#### 4.3.4. $Cu_6PS_5Br_{0.50}I_{0.50}$ Elektrot

$Cu_6PS_5Br_{0.50}I_{0.50}$  elektrodunun impedans diyagramları  $0,01M$  ve  $0,05M$   $CuSO_4$ ,  $CdSO_4$ ,  $NiSO_4$ ,  $ZnSO_4$  çözelti ortamlarında incelenmiştir.



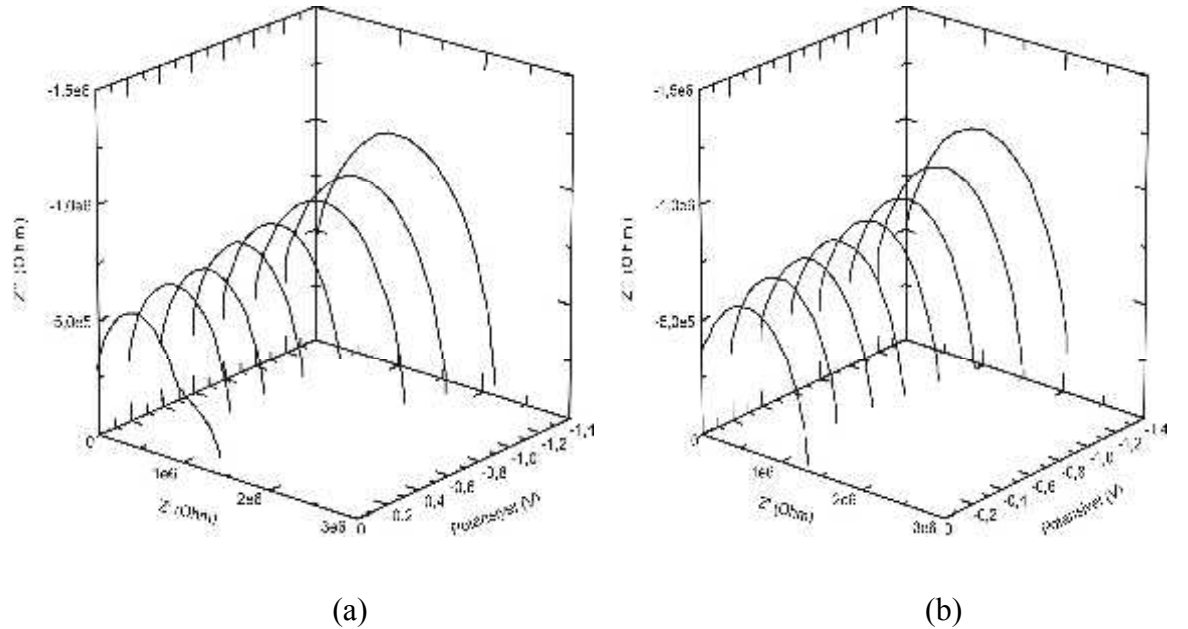
Şekil 4.41.  $Cu_6PS_5Br_{0.50}I_{0.50}$  elektrodu için (a)  $1.10^{-2}$  M (b)  $5.10^{-2}$  M  $3CdSO_4.8H_2O$  içeren  $0,1M H_2SO_4$  çözeltilerinde alınan Nyquist diyagramları,  $\nu = 10^5 - 10^{-1}$

$Cu_6PS_5Br_{0.50}I_{0.50}$  elektrodunda sadece yüksek frekans bölgesinde kapasitif etki gözlenmektedir. Düşük frekans bölgesinde herhangi bir etki gözlenmezken, deneysel verilerde bu bölgede saçılmalar olduğu gözlenmiştir. Her iki derişimde elde edilen diyagramlar incelendiğinde potansiyelin azalmasıyla birlikte direnç değerlerinde artış gözlenmiştir.



Şekil 4.42.  $Cu_6PS_5Br_{0.50}I_{0.50}$  elektrodu için (a)  $1.10^{-2}$  M (b)  $5.10^{-2}$  M  $CuSO_4.5H_2O$  içeren  $0,1M H_2SO_4$  çözeltilerinde alınan Nyquist diyagramları,  $\nu = 10^5 - 10^{-1}$  Hz

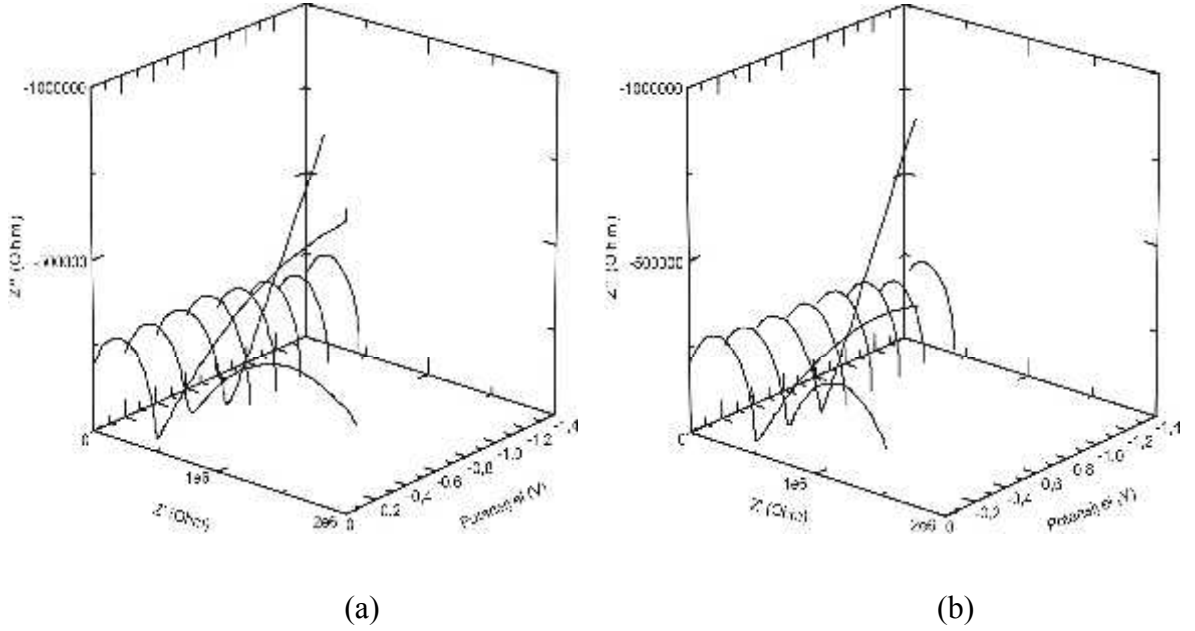
$Cu_6PS_5Br_{0.50}I_{0.50}$  elektrodunun  $CuSO_4$  ortamlarında da, sadece yüksek frekans bölgelerinde kapasitif etki olduğu ve potansiyelin azalmasıyla dirençte bir artış olduğu gözlenmektedir.



Şekil 4.43  $Cu_6PS_5Br_{0.50}I_{0.50}$  elektrodu için (a)  $1.10^{-2}$  M (b)  $5.10^{-2}$  M  $NiSO_4.6H_2O$  içeren  $0,1M H_2SO_4$  çözeltilerinde alınan Nyquist diyagramları,  $\nu = 10^5 - 10^{-1}$  Hz



$Cu_6PS_5Br_{0.50}I_{0.50}$  elektrodu  $NiSO_4$  ortamında,  $CdSO_4$  ve  $CuSO_4$  ortamlarındaki benzer davranış göstermektedir.



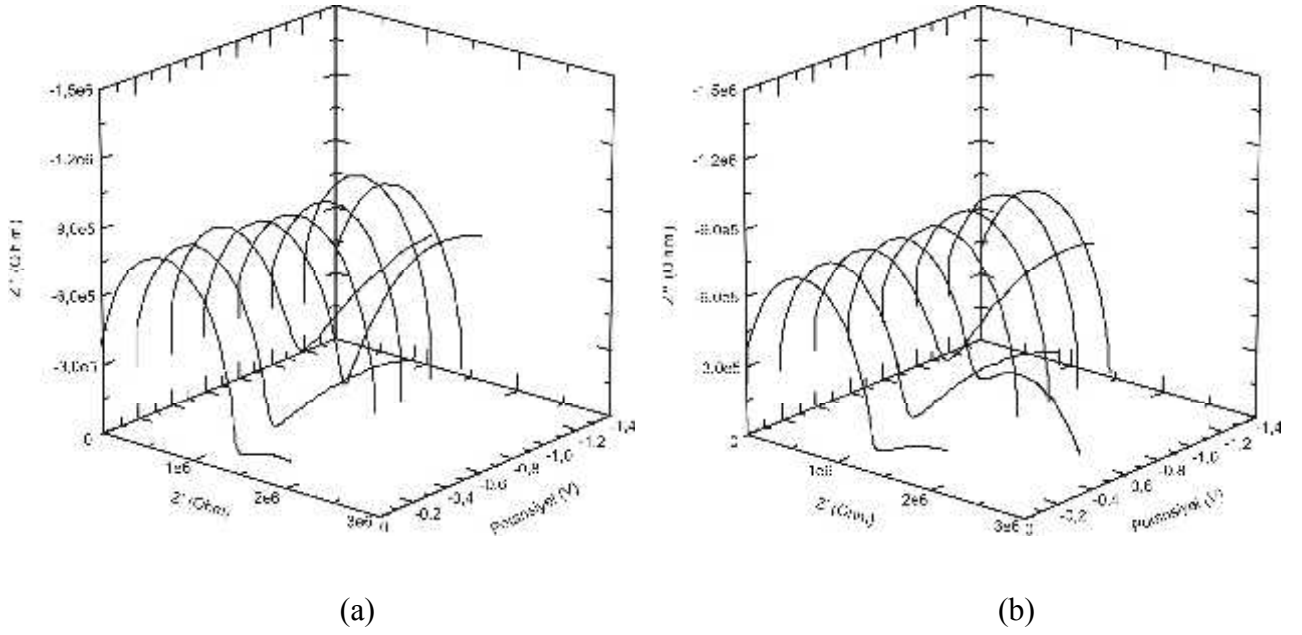
Şekil 4.44.  $Cu_6PS_5Br_{0.50}I_{0.50}$  elektrodu için (a)  $1.10^{-2}$  M (b)  $5.10^{-2}$  M  $ZnSO_4.7H_2O$  içeren  $0,1M H_2SO_4$  çözeltilerinde alınan Nyquist diyagramları,  $\nu = 10^5 - 10^{-1}$  Hz

$Cu_6PS_5Br_{0.50}I_{0.50}$  elektrodunun  $ZnSO_4$  ortamlarında yüksek frekans bölgesinde ve düşük frekanslarda  $0V$ ,  $-0,2V$ ' da kapasitif etki ve  $-0,4V$ ' da ise difüzyon etkisi gözlenmektedir. Potansiyele bağlı belirgin bir direnç değişimi gözlenmemektedir.

#### 4.3.5. $Cu_6PS_5Br_{0.75}I_{0.25}$ Elektrot

$Cu_6PS_5Br_{0.75}I_{0.25}$  elektrodunun impedans diyagramları  $1.10^{-2}$  M ve  $5.10^{-2}$  M  $CuSO_4$ ,  $CdSO_4$ ,  $NiSO_4$ ,  $ZnSO_4$  çözelti ortamlarında incelenmiştir.

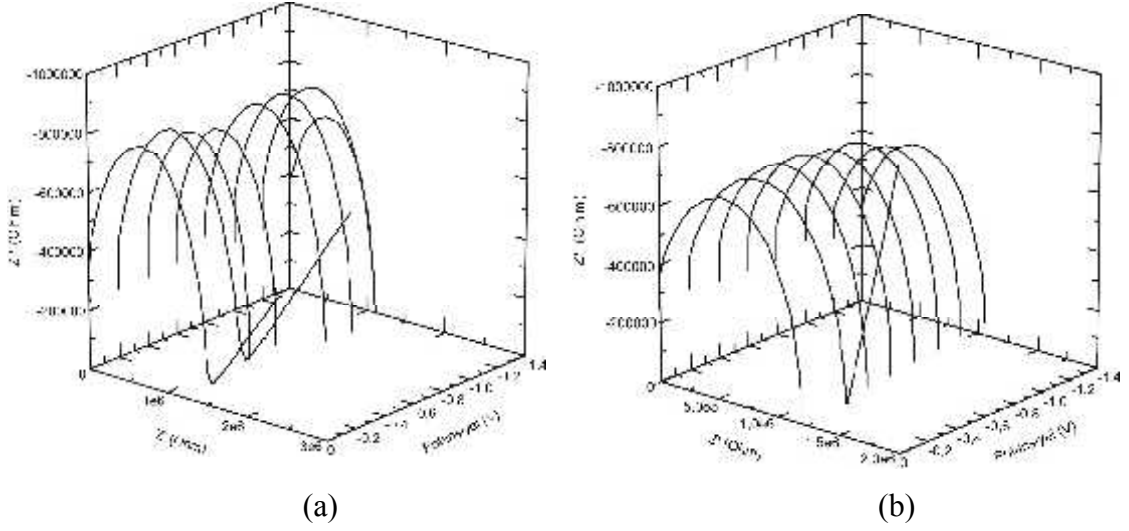
$Cu_6PS_5Br_{0.75}I_{0.25}$  kristali için  $1.10^{-2}$  M ve  $5.10^{-2}$  M  $CdSO_4$  çözelti ortamında elde edilen Nyquist diyagramları aşağıda gösterilmektedir.  $Cu_6PS_5Br_{0.75}I_{0.25}$  kristalinin  $CdSO_4$  çözeltisinde elde edilen Nyquist diyagramları için önerilen devreler Şekil 4.28 (a) ve (b) de belirtildiği gibidir.



Şekil 4.45.  $Cu_6PS_5Br_{0.75}I_{0.25}$  elektrodu için (a)  $1.10^{-2}$  M (b)  $5.10^{-2}$  M  $3CdSO_4.8H_2O$  içeren  $0,1M H_2SO_4$  çözeltilerinde alınan Nyquist diyagramları,  $\nu = 10^5 - 10^{-1}$  Hz

$Cu_6PS_5Br_{0.75}I_{0.25}$  elektrodunda  $0V$ ' dan  $-0,6V$ ' a kadar hem yüksek, hem de düşük frekans bölgelerinde kapasitif etki gözlenirken, diğer potansiyellerde sadece yüksek frekans bölgelerinde kapasitif etki gözlenmektedir. Her iki ortamda da potansiyele bağlı belirgin bir direnç değişimi gözlenmemektedir.

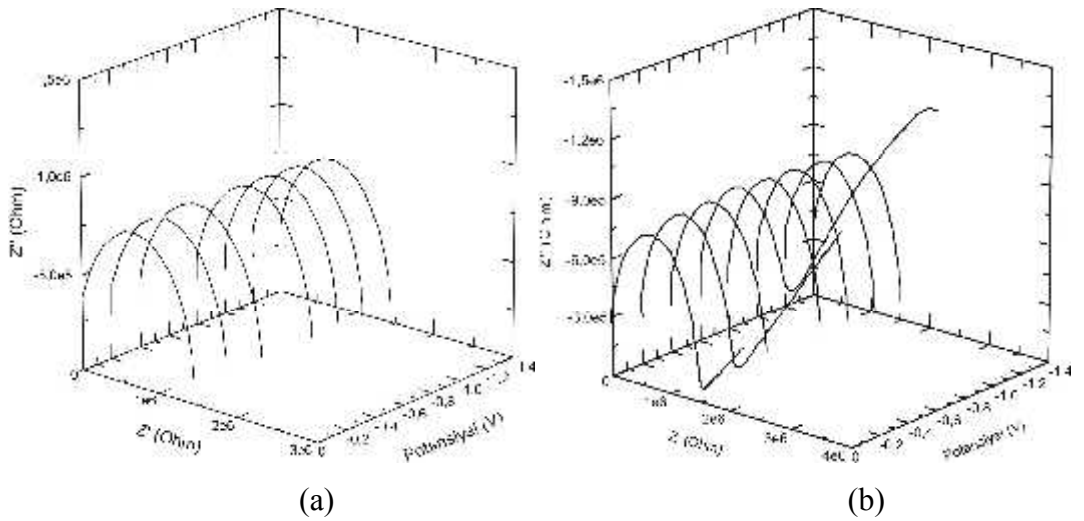
$Cu_6PS_5Br_{0.75}I_{0.25}$  kristali için  $1.10^{-2}$  M ve  $5.10^{-2}$  M  $CuSO_4$  çözelti ortamında elde edilen Nyquist diyagramları aşağıda gösterilmektedir.  $Cu_6PS_5Br_{0.75}I_{0.25}$  kristalinin  $CuSO_4$  çözeltisinde elde edilen Nyquist diyagramları için önerilen devreler Şekil 4.28 (a), (b) ve (c)'de belirtildiği gibidir.



Şekil 4.46.  $Cu_6PS_5Br_{0.75}I_{0.25}$  elektrodu için (a)  $1.10^{-2}$  M (b)  $5.10^{-2}$  M  $CuSO_4.5H_2O$  içeren  $0,1M$   $H_2SO_4$  çözeltilerinde alınan Nyquist diyagramları,  $\nu = 10^5 - 10^{-1}$  Hz

$Cu_6PS_5Br_{0.75}I_{0.25}$  elektrodunda her iki ortamda  $-0,2$  V' da difüzyon etkisi gözlenmektedir. Yüksek frekans bölgelerinde tüm potansiyellerde kapasitif etki mevcuttur. Derişimin artmasıyla, tüm potansiyellerde dirençte bir azalma gözlenmektedir.

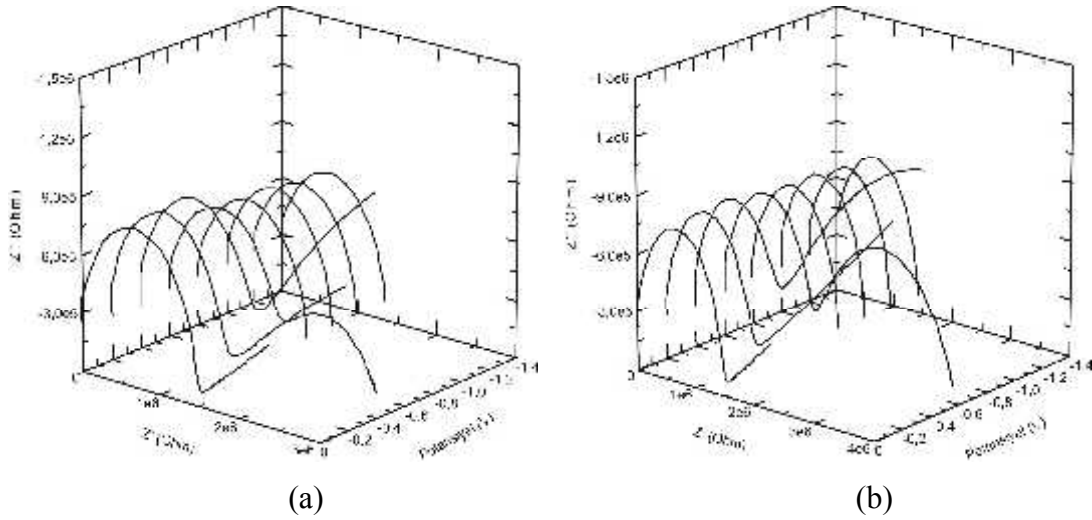
$Cu_6PS_5Br_{0.75}I_{0.25}$  kristali için  $1.10^{-2}$  M ve  $5.10^{-2}$  M  $NiSO_4$  çözelti ortamında elde edilen Nyquist diyagramları aşağıda gösterilmektedir.  $Cu_6PS_5Br_{0.75}I_{0.25}$  kristalinin  $NiSO_4$  çözeltisinde elde edilen Nyquist diyagramları için önerilen devreler Şekil 4.28 (a) ve (b)'de belirtildiği gibidir.



Şekil 4.47.  $Cu_6PS_5Br_{0.75}I_{0.25}$  elektrodu için (a)  $1.10^{-2}$  M (b)  $5.10^{-2}$  M  $NiSO_4.6H_2O$  içeren  $0,1M$   $H_2SO_4$  çözeltilerinde alınan Nyquist diyagramları,  $\nu = 10^5 - 10^{-1}$  Hz

$Cu_6PS_5Br_{0.75}I_{0.25}$  elektrodunun  $NiSO_4$  çözeltilerinden elde edilen Nyquist diyagramları incelendiğinde  $1.10^{-2}$  M  $NiSO_4$  çözeltisinde yüksek frekans bölgesinde kapasitif etki gözlenmiştir.  $5.10^{-2}$  M  $NiSO_4$  çözeltisinde ise yüksek frekans bölgesinde tüm potansiyellerde ve düşük frekans bölgesinde ise 0 V, -0,2 V, -0,6 V potansiyellerinde yarım dairesel değişim bölgeleri görülmüştür.

$Cu_6PS_5Br_{0.75}I_{0.25}$  kristali için  $1.10^{-2}$  M ve  $5.10^{-2}$  M  $ZnSO_4$  çözelti ortamında elde edilen Nyquist diyagramları aşağıda gösterilmektedir.  $Cu_6PS_5Br_{0.75}I_{0.25}$  kristalinin  $ZnSO_4$  çözeltisinde elde edilen Nyquist diyagramları için önerilen devreler Şekil 4.28 (a) ve (b)'de belirtildiği gibidir.

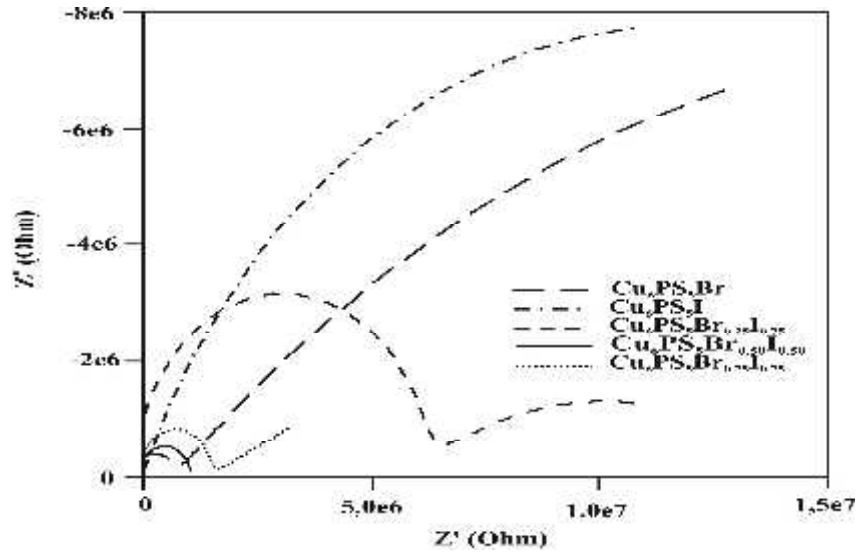


Şekil 4.48.  $Cu_6PS_5Br_{0.75}I_{0.25}$  elektrodu için (a)  $1.10^{-2}$  M (b)  $5.10^{-2}$  M  $ZnSO_4.7H_2O$  içeren 0,1M  $H_2SO_4$  çözeltilerinde alınan impedans diyagramları,  $\nu = 10^5 - 10^{-1}$  Hz

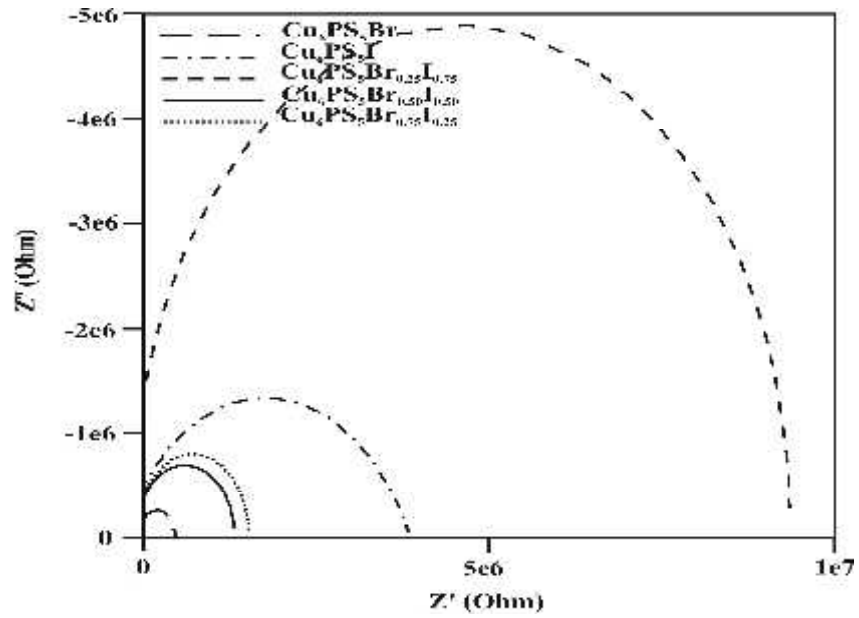
$Cu_6PS_5Br_{0.75}I_{0.25}$  elektrodunun  $1.10^{-2}$  M ve  $5.10^{-2}$  M  $ZnSO_4$  çözeltilerinde yüksek frekans bölgesinde tüm potansiyellerde, düşük frekans bölgelerinde ise 0 V ile -0,6 V potansiyelleri arasında kapasitif etki gözlenmiştir.

#### 4.3.6. Aynı Ortamlarda Kristallerin Nyquist Diyagramları

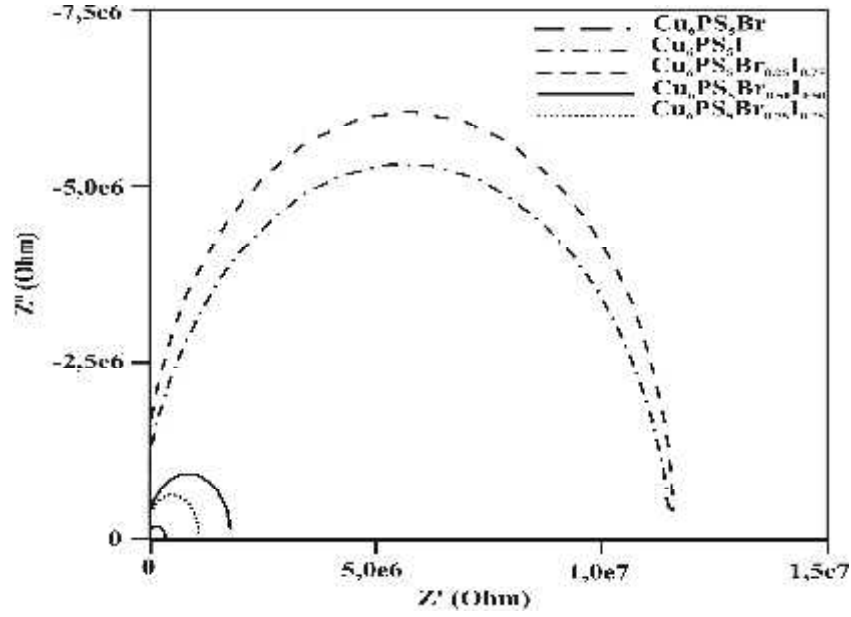
Tüm kristallerin  $1.10^{-2}$  M  $CuSO_4$  içeren 0,1 M  $H_2SO_4$  çözelti ortamında sırasıyla -0,2 V, -0,8 V ve -1,4 V' luk potansiyellerdeki karşılaştırmalı impedans diyagramları aşağıda gösterilmektedir. İmpedans diyagramları  $10^5$  ile  $10^{-1}$  Hz frekans aralığında alınmıştır.



(a)



(b)

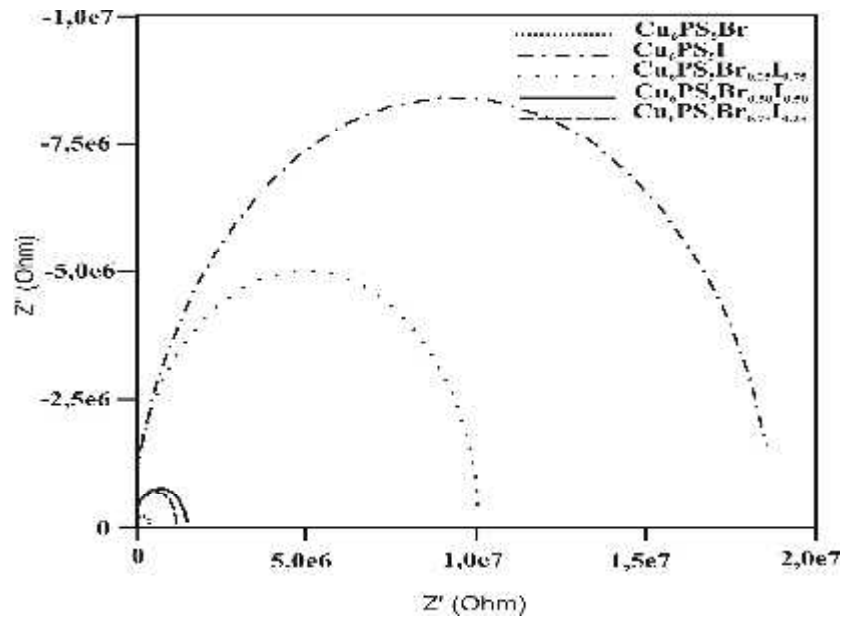
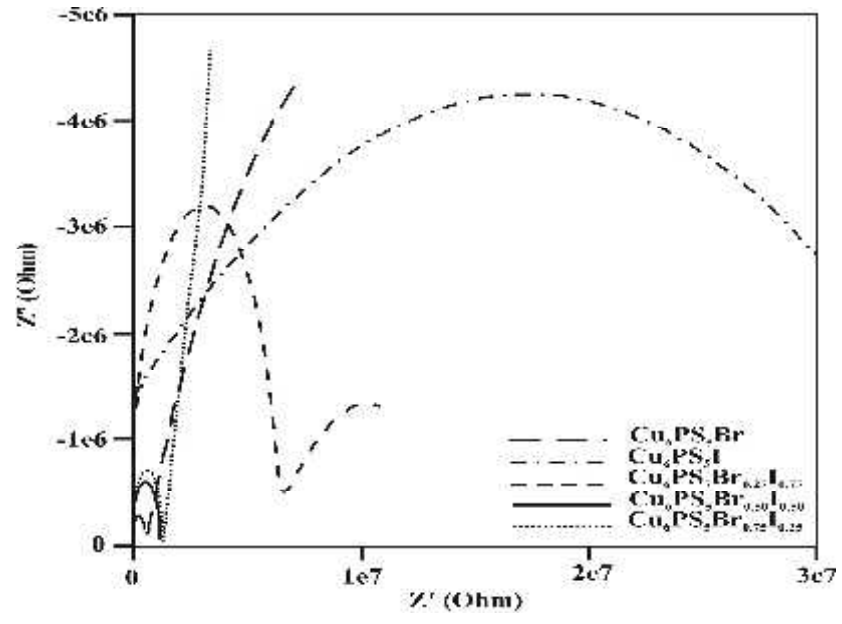


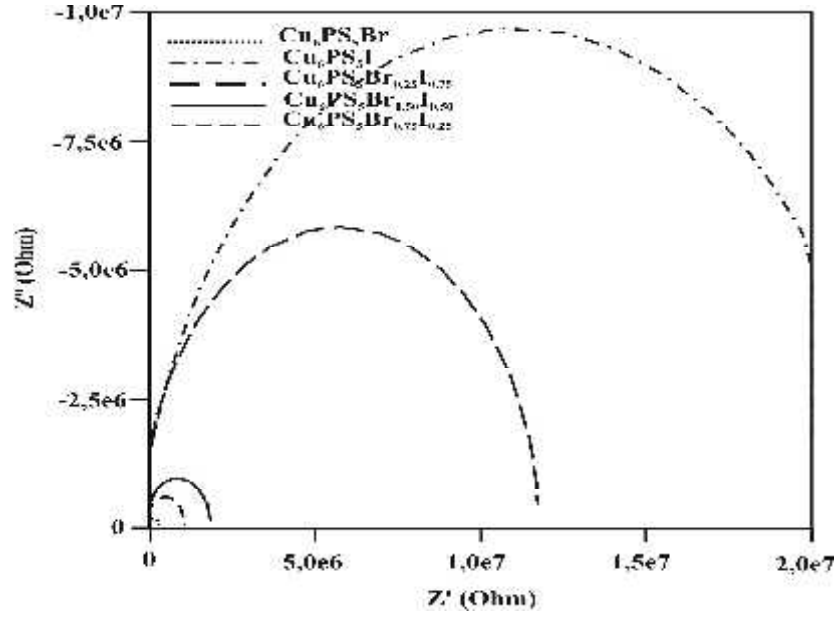
(c)

Şekil 4.49. Kristallerin 0,01M  $CuSO_4 \cdot 5H_2O$  içeren 0,1M  $H_2SO_4$  çözeltisinde (a) -0,2 V (b) -0,8 V (c) -1,4 V potansiyellerinde alınan impedans diyagramları,  $\nu = 10^5 - 10^{-1}Hz$

$1 \cdot 10^{-2}$  M  $CuSO_4$  çözeltisinde 3 farklı potansiyel seçilerek elektrotların impedans diyagramları yukarıdaki şekillerde gösterildiği gibi karşılaştırılmıştır. Buna göre, -0,2 V potansiyelinde  $Cu_6PS_5I$  kristalinin en yüksek dirence,  $Cu_6PS_5Br$  kristalinin ise en düşük dirence sahip olduğu gözlenmektedir. -0,8 V ve -1,4V' da  $Cu_6PS_5Br$  kristalinin en düşük dirence,  $Cu_6PS_5Br_{0.25}I_{0.75}$  kristalinin en yüksek dirence sahip olduğu görülmektedir.

Tüm kristallerin  $5 \cdot 10^{-2}$   $CuSO_4$  içeren 0,1 M  $H_2SO_4$  çözelti ortamında sırasıyla -0,2 V, -0,8 V ve -1,4 V' luk potansiyellerdeki karşılaştırmalı Nyquist diyagramları aşağıda gösterilmektedir.  $1 \cdot 10^{-2}$  M ve  $5 \cdot 10^{-2}$  M  $CuSO_4$  çözeltilerinde elde edilen Nyquist diyagramları için önerilen devreler Şekil 4.28 (a), (b) ve (c)'de belirtildiği gibidir.





(c)

Şekil 4.50. Kristallerin  $5.10^{-2}$  M  $CuSO_4.5H_2O$  içeren 0,1M  $H_2SO_4$  çözeltisinde (a) -0.2 V (b) -0.8 V (c) -1.4 V potansiyellerinde alınan Nyquist diyagramları,  $\nu = 10^5 - 10^{-1}$  Hz

Her üç potansiyelde de, en yüksek direnci  $Cu_6PS_5I$  kristali, en düşük direnci ise  $Cu_6PS_5Br$  kristali göstermektedir. Derişimin artması ile -0,8 V ve -1,4 V' da direnç değerlerinde gözlenmiştir.



## 5.SONUÇ VE ÖNERİLER

$Cu_6PS_5X$  ( $X = Br, I$ ) ve  $Cu_6PS_5Br_xI_{1-x}$  ( $x = 0,25; 0,50; 0,75$ ) kristallerinin elektrokimyasal özellikleri, dönüşümlü voltametri ve elektrokimyasal impedans spektroskopisi yöntemleri kullanılarak incelenmiştir.

Dönüşümlü voltametri yöntemiyle elde edilen akım-potansiyel diyagramları incelendiğinde, gözlenen akım yoğunluğu değerlerinin elektrolit ortamına ve elektrolitin derişimine bağılı olarak değıştığı gözlenmiştir. Kristallerin elektrokimyasal davranışları karşılaştırıldığında,  $Cu_6PS_5I$  ve  $Cu_6PS_5Br_{0,25}I_{0,75}$  kristallerinin benzer davranış gösterdiği gözlenmiştir.  $Cu_6PS_5Br_{0,50}I_{0,50}$ ,  $Cu_6PS_5Br_{0,75}I_{0,25}$ ,  $Cu_6PS_5Br$  kristallerinin de birbirine benzer davranış gösterdikleri, ancak  $Cu_6PS_5Br_{0,50}I_{0,50}$  kristalinin akım yoğunluğu değerinin diğer iki kristale göre oldukça düşük olduğu ve  $Cu_6PS_5I$  kristaline benzer bir akım yoğunluğuna sahip olduğu gözlenmiştir.

Kristaller arasında akım yoğunluğu değerleri kıyaslandığında, akım yoğunluğu değerlerinin sırasıyla (I Br)  $Cu_6PS_5I$ ,  $Cu_6PS_5Br_{0,25}I_{0,75}$ ,  $Cu_6PS_5Br_{0,50}I_{0,50}$ ,  $Cu_6PS_5Br_{0,75}I_{0,25}$ ,  $Cu_6PS_5Br$  a doğru arttığı görülmüştür.

Elektrokimyasal impedans spektroskopisi yöntemi ile elde edilen Nyquist diyagramları incelendiğinde,  $Cu_6PS_5I$  kristalinin en yüksek,  $Cu_6PS_5Br$  kristalinin ise en düşük direnç değerlerine sahip olduğu gözlenmiştir. Direnç değerlerinin kristale ve elektrolit türüne göre değıştığı görülmüştür. Genel olarak kristallerin akım potansiyel eğrilerinde elde edilen akım değerleri, impedans ölçümleri sonucunda elde edilen direnç değerleri ile uyumludur.

İncelenen elektrolit ortamlarında, kristallerin tümünde elde edilen akım değerlerinde derişime bağılı bir değışim gözlenirken, bu değışimin düzenli olmadığı belirlenmiştir. Bu nedenle incelenen kristallerin elektrokimyasal sensörlere yönelik uygulama alanlarında elektrokatalizör olarak kullanılmasının uygun olmadığı düşünölmektedir

## KAYNAKLAR

- [1] Kuhs, W.F., Nitsche, R., Scheunemann, K. “Vapour growth and lattice data of new compounds with icosahedral structure of the type Cu<sub>6</sub>PS<sub>5</sub>Hal ( Hal = Cl, Br, I)”, Mat. Res. Bull., **11**: 1115 (1976)
- [2] Kuhs, W.F., Nitsche, R., Scheunemann, K., Acta Cryst., **34**: 64 (1978)
- [3] Kuhs, W.F., Nitsche, R., Scheunemann, K., Mat. Res. Bull., **14**: 241 (1979)
- [4] Studenyak, I.P., Kranjčec, M., Kovacs, Gy. S., Desnica-Frankoviankovič, I.D., Panko, V.V., Slivka, V. Yu. "The excitonic processes and Urbach rule in Cu<sub>6</sub>P(S<sub>1-x</sub>Se<sub>x</sub>)<sub>5</sub>I crystals in the sulfur-rich region”, Mat. Res. Bull., **36**: 123-124 (2001)
- [5] Beeken, R.B., Garbe, J.J., Gillis, J.M., Petersen, N.R., Podoll, B.W., Stoneman, M.R. “Electrical conductivities of the Ag<sub>6</sub>PS<sub>5</sub>X and the Cu<sub>6</sub>PSe<sub>5</sub>X ( X = Br, I) argyrodites”, J. Phys. Chem. Solids, **66**: 882 (2005)
- [6] Fiechter, S., Eckstein, J. And Nitsche R. “Vapour Growth of argrodite-type ionic conductors Cu<sub>6</sub>PS<sub>5</sub>Hal”, J. Crystal Growth”, **61**: 275 (1983)
- [7] Studenyak, I.P., Buckuk, R.Yu., Stephanovich, V.O., Kökényesi, S., Kis-Varga, M., “Luminescent properties of Cu<sub>6</sub>PS<sub>5</sub>I nanosized superionic conductors”, Radiation Measurements, **42**: 788-791 (2007)
- [8] Köleli, F. “Elektrokimya”, (2006)
- [9] Nilges, T. and Pfittzner A. “A structural differentiation of quaternary copper argyrodites: Structure-property relations of high temperature ion conductors”, Z. Kristallogr., **220**: 281-294 (2005)
- [10] Studenyak, I.P., Kovacs, Gy. S., Orliukas, A.S., Kovacs Ye. T., Izv. AN: Ser Fiz., **56**: 86 (1992)
- [11] Fiechter, S., and Gmelin, E., “ Thermochemical data of Argyrodite-type ionic conductors : Cu<sub>6</sub>PS<sub>5</sub>Hal (Hal = Cl, Br, I)”, Thermochemica Acta, **85**: 155-168(1985)
- [12] Fiechter, S., and Gmelin, E., “Thermochemical data and phase transition of Cl, argyrodite-type ionic conductors Me<sub>6</sub>PS<sub>5</sub>Hal and Me<sub>7</sub>PS<sub>6</sub> (Me = Cu, Ag; Hal = Br, I)”, Thermochemica Acta, **87**: 319-334(1985)

- [13] Studenyak, I.P., Stephanovich, V.O., Kranjčec, M., Desnica, I.D., Azhnyuk, Yu. M., Kovacs, Gy. Sh., Panko, V.V., “Raman scattering studies of Cu<sub>6</sub>PS<sub>5</sub>Hal (Hal = Cl, Br and I) fast-ion conductors”, *Solid State Ionics*, **95**: 221-225 (1997)
- [14] Studenyak, I.P., Kranjčec, M., Kovacs, Gy. S., Panko, V.V., Azhnyuk, Yu. M., Desnica, I.D., Borets, O. M., Voroshilov Yu. V. “Fundamental optical absorption edge and exciton-phonon interaction in Cu<sub>6</sub>PS<sub>5</sub>Br süperionic ferroelastic”, *Materials Science&Engineering*, **B52**: 202-207 (1998)
- [15] Haznar, A., Pietraszko, A., Studenyak, I.P. “X-ray study of the superionic phase transition in Cu<sub>6</sub>PS<sub>5</sub>Br”, *Solid State Ionics*, **119**: 31-36 (1999)
- [16] Studenyak, I.P., Kranjčec, M., Kovacs, Gy. S., Panko, V.V., Desnica, I.D., Slivka, A.G., Guranich P.P. “The effect of temperature and pressure on the optical absorption edge in Cu<sub>6</sub>PS<sub>5</sub>X (X = Cl, Br, I) crystals”, *J. Phys. Chem. Solids*, **60**: 1897-1904 (1999)
- [17] Studenyak, I.P., Suslikov, L.M., Kovacs, Gy. Sh., Kranjčec, M., Tovt, V.V. “Interrelation between optical, refractometric, and lattice parameters of Cu<sub>6</sub>P(S<sub>1-x</sub>Se<sub>x</sub>)<sub>5</sub>I Crystals”, *Optics and Spectroscopy*, **90**: 538-541 (2001)
- [18] Studenyak, I.P., Kovacs, Gy. S., Panko, V.V., Mitrociij, Mykajlo, O.A., Stefanovich, V.O. “Optical absorbtion edge anomalies at superionic phase transition in Cu<sub>6</sub>PS<sub>5</sub>Br crystals”, *Ukr. J. Phys. Opt.*, **2**: 165 (2001)
- [19] Kaynts, D.I., Studenyak, I.P., Nebola, I.I., Horvat, A.A. “Ferroelastic domains in Cu<sub>6</sub>PS<sub>5</sub>X (X = Cl, Br, I) crystals”, *Ferroelastics*, **290**: 23-27 (2003)
- [20] Kranjčec, M., Studenyak, I.P., Kovacs, Gy. S., Mitrociij, V.V. “Compositional disordering and some structural and optical parameters of Cu<sub>6</sub>P(S<sub>1-x</sub>Se<sub>x</sub>)<sub>5</sub>Br mixed crystals”, *Material Science and Engineering*, **B95**: 107-110 (2002)
- [21] Studenyak, I.P., Kranjčec, M., Kovacs, Gy. S., Panko, V.V., Mitrociij, V.V., Mykajlo, O.A. “Structural disordering studies in Cu<sub>6+δ</sub>PS<sub>5</sub>I single crystals”, *Material Science and Engineering*, **B97**: 34-38 (2003)
- [22] Beeken, R.B., Garbe, J.J., Petersen, N.R. “Cation mobility in the Cu<sub>6</sub>PS<sub>5</sub>X (X = Cl, Br, I) argyrodites”, *J. Phys. Chem. Solids*, **64**: 1261-1264 (2003)

- [23] Kranjčec, M., Studenyak, I.P., Bilanchuk, V.V., Dyordyay, V.S., Panko, V.V. “Compositional behaviour of Urbach absorption edge and exciton-phonon interaction parameters in Cu<sub>6</sub>PS<sub>5</sub>I<sub>1-x</sub>Br<sub>x</sub> superionic mixed crystals”, *J. Phys. Chem. Solids*, **65**: 1015-1020 (2004)
- [24] Gagor, A., Pietraszko, A., Kaynts, D. “Diffusion paths formation for Cu<sup>+</sup> ions in superionic Cu<sub>6</sub>PS<sub>5</sub>I single crystals studied in terms of structural phase transition”, *J. Solid State Chem.*, **178**: 3366-3375 (2005)
- [25] Kranjčec, M., Studenyak, I.P., Kurik, M.V. “Urbach rule and disordering processes in Cu<sub>6</sub>P(S<sub>1-x</sub>Se<sub>x</sub>)<sub>5</sub>Br<sub>1-y</sub>I<sub>y</sub> superionic conductors”, *J. Phys. Chem. Solids*, **67**: 807-817 (2005)
- [26] Kranjčec, M., Studenyak, I.P., Buchuk, R.Yu., Stephanovich, V.O., Kökényesi, S., Kis-Varga, M. “Structural properties and Raman scattering in Cu<sub>6</sub>PS<sub>5</sub>X (X = Br, I) nanocrystalline solid electrolytes”, *Solid State Ionics*, **179**: 218-221 (2008)
- [27] Gagor, A., Pietraszko, A., Kaynts, D. “Structural aspects of fast copper mobility in Cu<sub>6</sub>PS<sub>5</sub>Cl-The best solid electrolyte from Cu<sub>6</sub>PS<sub>5</sub>X series”, *J. Solid State Chem.*, **181**: 777-782 (2008)
- [28] Orliukas, A.F., Kazakevicius, E., Kezionis, A., Salkus, T., Studenyak, I.P., Buchuk, R.Yu. “Preparation, electric conductivity and dielectrical properties of Cu<sub>6</sub>PS<sub>5</sub>I-based superionic composites”, *Solid State Ionics*, **180**: 183-186 (2009)
- [29] Studenyak, I.P., Izai, V.Yu., Panko, V.V., Orliukas, A.F., Kazakevicius, E., Köleli, F., Düdükçü, M., Aydın, R. “Temperature behaviour of optical absorption edge and phase transitions in Cu<sub>6</sub>PS<sub>5</sub>I<sub>0.8</sub>Cl<sub>0.2</sub> superionic mixed crystals”, *Lith. J. Phys.*, **49**: 209-214 (2009)
- [30] Studenyak, I.P., Buchuk, R.Yu., Kranjčec, M., Stephanovich, V.O., Panko, V.V., Kökényesi, S. “Peculiarities of Raman scattering in nanometric superionic conductors Cu<sub>6</sub>PS<sub>5</sub>Br”, *Ukr. J. Phys. Opt.*, **10**: 150-156 (2009)
- [31] Studenyak, I.P., Izai, V.Yu., Panko, V.V., Kúš, P., Plecenik, A. “Temperature studies of Urbach absorption edge in implanted Cu<sub>6</sub>PS<sub>5</sub>Br crystals”, *Ukr. J. Phys. Opt.*, **11**: 175-183 (2010)

- [32] Studenyak, I.P., Izai, V.Yu., Stephanovich, V.O., Panko, V.V., Kuš, P., Plecenik, A. “On the Urbach rule in sulphur-implanted Cu<sub>6</sub>PS<sub>5</sub>I superionic conductors”, J. Phys. Chem. Solids, **71**: 988-992 (2010)
- [33] Studenyak, I.P., Buchuk, R.Yu., Stephanovich, V.O., Makuaz, I.I., Vojnarovich, I.I., Daroezi, L., Kökényesi, S. “Preparation and Optical Studies of As<sub>2</sub>S<sub>3</sub>-Cu<sub>6</sub>PS<sub>5</sub>I chalcogenide glass-superionic conductr nanocomposites”, Phys. Chem. Solid State, **10**: 781-783 (2009)

## ÖZGEÇMİŞ

**Adı Soyadı:** Sevda İLDAN ÖZMEN

**Doğum Tarihi:** 22/06/1980

**Öğrenim Durumu:**

Derece	Bölüm/Program	Üniversite	Yıl
Lise	Sayısal	Bingöl Anadolu Lisesi	1995-1998
Lisans	Kimya	Mersin Üniversitesi	2005-2008
Yüksek Lisans	Kimya	Mersin Üniversitesi	2008-2011