

**2,2'-Bitiyofen, *N*-Metilpirol ve 3-(Oktiltiyofen) Monomerlerinin
Elektropolimerizasyonları, Elektrokimyasal Empedans
Spektroskopisi ve Eşdeğer Devre Modelleri**

Fatih ARICAN

Yüksek Lisans Tezi

Kimya Anabilim Dalı

Danışman: Doç. Dr. Murat ATEŞ

2013

T.C.
NAMIK KEMAL ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**2,2'-BİTİYOFEN, N-METİLPİROL VE 3-(OKTİLTİYOFEN) MONOMERLERİNİN
ELEKTROPOLİMERİZASYONLARI, ELEKTROKİMYASAL EMPEDANS
SPEKTROSKOPİSİ VE EŞDEĞER DEVRE MODELLERİ**

Fatih ARICAN

KİMYA ANABİLİM DALI

DANIŞMAN: Doç. Dr. Murat ATEŞ

TEKİRDAĞ-2013

Her hakkı saklıdır

Doç. Dr. Murat ATEŞ danışmanlığında, Fatih ARICAN tarafından hazırlanan “2,2'-Bitiyofen, N-Metilpirol ve 3-(Oktiltiyofen) Monomerlerinin Elektropolimerizasyonları, Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi ve Eşdeğer Devre Modelleri” isimli bu çalışma aşağıdaki jüri tarafından Kimya Anabilim Dalı'nda Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

Juri Başkanı :Prof. Dr. Bülent EKER

İmza :

Üye : Doç. Dr. Murat ATEŞ

İmza :

Üye : Yrd. Doç. Dr. Yelda Yalçın GÜRKAN

İmza :

Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu adına

Prof. Dr. Fatih KONUKCU

Enstitü Müdürü

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

2,2'-BİTİYOFEN, *N*-METİLPİROL VE 3-(OKİLTİYOFEN) MONOMERLERİNİN ELEKTROPOLİMERİZASYONLARI, ELEKTROKİMYASAL EMPEDANS SPEKTROSKOPİSİ VE EŞDEĞER DEVRE MODELLERİ

Fatih ARICAN

Namık Kemal Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Anabilim Dalı

Danışman: Doç. Dr. Murat ATEŞ

N-Metilpirol (*N*-MPy), 2,2'-Bitiyofen (BTh) ve 3-(Okiltiyofen) (OTh) döngülü voltametri (DV) ile camı karbon elektrot (CKE) üzerine elektrokimyasal yöntemle polimerleştirildi. Farklı konsantrasyonlardaki *N*-MPy, BTh ve OTh'in homopolimerler, $[N-MPy]_0/[BTh]_0$, $[BTh]_0/[N-MPy]_0$, $[N-MPy]_0/[OTh]_0$ ve $[BTh]_0/[OTh]_0 = 1/1, 1/2, 1/5$ ve $1/10$ farklı başlangıç oranlarındaki kopolimerler ve $[N-MPy]_0/[BTh]_0/[OTh]_0$ terpolimerler DV, Fourier Dönüşümlü Kızılötesi spektroskopi (FTIR-ATR), taramalı elektron mikroskopu (SEM), enerji dağılımlı X-ışını analizi (EDX) ve elektrokimyasal empedans spektroskopi (EES) ile karakterize edildi. Modifiye elektrotların kapasitif davranışları Nyquist, Bode - magnitud, Bode - faz, admitans ve kapasitans grafikleriyle bulundu. $Rs(C_{dl}(R_1(QR_2)))(C_{dl2}R_3)$ eşdeğer devre modeli ile teorik ve deneysel dataların çakışması gösterildi. 50 mM başlangıç monomer konsantrasyonlarında en yüksek düşük-frekanslı kapasitans (C_{LF}), P(*N*-MPy) için $C_{LF} = \sim 2.34 \times 10^{-4} \text{ mFcm}^{-2}$, P(BTh) için $C_{LF} = \sim 5.06 \times 10^{-4} \text{ mFcm}^{-2}$ ve P(OTh) için 75 mM başlangıç monomer konsantrasyonunda, $C_{LF} = \sim 6.96 \text{ mFcm}^{-2}$, terpolimer için ise $[N-MPy]_0/[BTh]_0/[OTh]_0 = 1/1/1$ $C_{LF} = \sim 3.78 \text{ mFcm}^{-2}$ olarak elde edildi.

Anahtar kelimeler: *N*-Metilpirol, 2,2'-bitiyofen, 3-(Okiltiyofen), Elektrokimyasal empedans spektroskopi, İletken polimerler, Devre modeli

2013, 104 sayfa

ABSTRACT

MSc. Thesis

ELECTROPOLYMERIZATIONS OF 2,2'-BITHIOPHENE, *N*-METHYLPYRROLE AND 3-(OCTYLTHIOPHENE) MONOMERS, ELECTROCHEMICAL IMPEDANCE SPECTROSCOPY AND EQUIVALENT CIRCUIT MODELS

Fatih ARICAN

Namık Kemal University
Graduate School of Natural and Applied Sciences
Department of Chemistry

Supervisor : Assoc.Prof.Dr. Murat ATES

N-Methylpyrrole (*N*-MPy), 2,2'-bithiophene (BTh) and 3-(Octylthiophene) were electrocopolymerised on glassy carbon electrode (GCE). The resulting homopolymers of *N*-MPy, BTh and OTh in different concentrations, copolymers in different initial feed ratios of $[N\text{-MPy}]_0/[B\text{Th}]_0$, $[B\text{Th}]_0/[N\text{-MPy}]_0$, $[N\text{-MPy}]_0/[O\text{Th}]_0$ and $[B\text{Th}]_0/[O\text{Th}]_0 = 1/1, 1/2, 1/5$ and $1/10$ and terpolymers of $[N\text{-MPy}]_0/[B\text{Th}]_0/[O\text{Th}]_0$ were characterised by CV, Fourier-transform infrared reflectance attenuated transmittance (FTIR-ATR), scanning electron microscopy (SEM), energy dispersive X-ray analysis (EDX), and electrochemical impedance spectroscopy (EIS). The capacitive behaviours of the modified electrodes were defined via Nyquist, Bode-magnitude, Bode-phase, Admittance and Capacitance plots. The equivalent circuit model of $Rs(C_{dl}(R_1(QR_2)))(C_{dl2}R_3)$ was performed to fit the theoretical and experimental data. The highest low-frequency capacitance (C_{LF}) were obtained from initial monomer concentrations of 50 mM as $C_{LF} = \sim 2.34 \times 10^{-4}$ mFcm⁻² for P(*N*-MPy), $C_{LF} = \sim 5.06 \times 10^{-4}$ mFcm⁻² for P(BTh), $C_{LF} = \sim 6.96$ mFcm⁻² for P(OTh) initial monomer concentration of 75 mM, and $C_{LF} = \sim 3.78$ mFcm⁻² for terpolymer in the initial feed ratio of $[N\text{-MPy}]_0/[B\text{Th}]_0/[O\text{Th}]_0 = 1/1/1$.

Keywords : *N*-Methylpyrrole, 2,2'-Bithiophene, 3-(Octylthiophene), Electrochemical impedance spectroscopy, Conducting polymers, Circuit model

2013, 104 pages

ÖNSÖZ

Tez kapsamında *N*-MPy, BTh ve OTh monomerlerinin farklı derişimlerde homopolimerleri, farklı başlangıç monomer konsantrasyon oranlarında kopolimerleri ve terpolimerleri elektrokimyasal olarak sentezlenmiştir. Elektropolimerleşmeler, camısı karbon elektrot (CKE) üzerine gerçekleştirilip, polimer film karakterizasyonları (FTIR-ATR, DV, SEM-EDX ve EES) gerçekleştirilmiştir. Ayrıca sentezlenen homopolimer, kopolimer ve terpolimerlerin eşdeğer devre model uygulaması $Rs(C_{dl1}(R_1(QR_2)))(C_{dl2}R_3)$ devresinde teorik ve deneysel sonuçların en iyi şekilde örtüşdüğü görülmüştür. Sonuç veriler, uluslararası bir dergide yayınlanmış ve ulusal bir kongrede sunulmuştur. Ayrıca, Bu çalışma Namık Kemal Üniversitesi Bilimsel Araştırma Destek Birimi tarafından NKUBAP.00.10.YL.12.02 nolu proje olarak desteklenmiştir. Tezin gerçekleştirilmesini sağlayan Namık Kemal Üniversitesi'ne sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Fatih ARICAN

SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

PET	P(etilen teraftalat)
BPO	Benzoil peroksit
AIBN	Azobisisobütironitril
İP	İletken polimerler
<i>N</i> -MPy	<i>N</i> -Metilpirol
BTh	2,2'-Bitiyofen
OTh	3-Oktiltiyofen
P(<i>N</i> -MPy)	P(<i>N</i> -Metilpirol)
P(BTh)	P(2,2'-Bitiyofen)
P(OTh)	P(3-Oktiltiyofen)
EES	Elektrokimyasal empedans spektroskopisi
SEM	Taramalı elektron mikroskopu
EDX	Enerji dağılım X-ışını analizi
PTh	Politiyofen
PEDOT	P(3,4-etilendioksitiyofen)
P(3HTh)	P(3-hekziltiyofen)
TT	Tiyeno[3,2-b]tiyofen
KFME	Karbon fiber mikro elektrot
CKE	Camsı karbon elektrot
DV	Döngülü voltametri
TEABF ₄	Tetraetil amonyum tetrafloroborat
NaClO ₄	Sodyum perklorat
CAN	Seryum amonyum (IV) nitrat
ACN	Asetonitril
FTIR-ATR	Fourier Dönüşümlü Kızılötesi spektroskopisi
K-K	Kramers-Kronig testi
E _{pa}	Anodik pik potansiyeli
E _{pk}	Katodik pik potansiyeli
C _{LF}	Düşük frekans kapasitans
C _{dl}	Çift katmanlı kapasitans

İÇİNDEKİLER

Sayfa No

ÖZET	i
ABSTRACT.....	ii
ÖNSÖZ.....	iii
SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ.....	iv
İÇİNDEKİLER.....	v
ŞEKİLLER DİZİNİ	viii
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	xvi
1. GİRİŞ.....	1
1.1. Polimerler Hakkında Genel Bilgiler.....	1
2. KURAMSAL TEMELLER.....	2
2.1. İletken Polimerler.....	2
2.2. İletkenlik Teorisi ve Katkılama.....	6
2.3. İletken Polimerlerin Sentezi.....	8
2.4. İletken Polimerlerin Kopolimerizasyonu ve Terpolimerizasyonu.....	11
2.5. Bazı İletken Polimerler.....	12
2.5.1. Politiyofenler.....	12
2.5.2. Polialkilendioksitiyofenler.....	12
2.5.3. P(2,2'-Bitiyofen).....	14
2.5.4. P(N-Metilpirol).....	15
2.5.5. P(3-Oktilyofen).....	16
2.6. Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi.....	17
2.7. Karbon Fiber Mikro Elektrot.....	18
2.8. Döngülü Voltametri.....	18
3. MATERYAL ve YÖNTEM.....	19
3.1. Malzemeler ve Metotlar.....	19
4. ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA.....	20
4.1. N-MPy/CKE Üzerine Elektropolimerleşme ve Karakterizasyonlar.....	20
4.1.1. N-MPy/CKE, 0.2 M NaClO ₄ /ACN Çözeltisinde Elektropolimerizasyonu Çalışması.....	20
4.1.2. N-MPy/CKE, 0.2 M NaClO ₄ /ACN Çözeltisinde Sırasıyla; 5, 10, 20 ve 50 mM için Monomersiz Ortamda Elektropolimerizasyonu, Tarama Hızı-Akım Yoğunluğu ve Tarama Hızı Karekökü-Akım Yoğunluğu Grafikleri.....	21
4.1.3. P(N-MPy)'ün FTIR-ATR Analizi.....	23
4.1.4. P(N-MPy)'ün SEM-EDX Analizi.....	24
4.1.5. P(N-MPy)/CKE, 0.2 M NaClO ₄ /ACN Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi Sonuçları.....	25
4.1.6. P(N-MPy)'ün Eşdeğer Devre Uygulaması.....	29
4.2. BTh/CKE Üzerine Elektropolimerleşme ve Karakterizasyonlar.....	30
4.2.1. BTh/CKE, 0.2 M NaClO ₄ /ACN Çözeltisinde Elektropolimerizasyonu Çalışması.....	30

4.2.2. BTh/CKE, 0.2 M NaClO ₄ /ACN Çözeltisinde Sırasıyla; 5, 10, 20 ve 50 mM için Monomersiz Ortamda Elektro-polimerizasyonu, Tarama Hızı-Akım Yoğunluğu ve Tarama Hızı Karekökü-Akım Yoğunluğu Grafikleri.....	31
4.2.3. P(BTh)'in FTIR-ATR Analizi.....	33
4.2.4. P(BTh)'in SEM-EDX Analizi.....	34
4.2.5. P(BTh)/CKE, 0.2 M NaClO ₄ /ACN Elektrokimyasal Empedans Spektroskopi Sonuçları.....	35
4.2.6. P(BTh)'in Eşdeğer Devre Uygulaması.....	37
4.3. OTh/CKE Üzerine Elektropolimerleşme ve Karakterizasyonlar.....	39
4.3.1. OTh/CKE, 0.1 M TEABF ₄ /ACN Çözeltisinde Elektropolimerizasyonu Çalışması.....	39
4.3.2. OTh/CKE, 0.1 M TEABF ₄ /ACN Çözeltisinde Sırasıyla; 50, 75, 100 ve 125 mM için Monomersiz Ortamda Elektro-polimerizasyonu, Tarama Hızı-Akım Yoğunluğu ve Tarama Hızı Karekökü-Akım Yoğunluğu Grafikleri.....	40
4.3.3. P(OTh)'in FTIR-ATR Analizi.....	42
4.3.4. P(OTh)'in SEM-EDX Analizi.....	43
4.3.5. P(OTh)/CKE, 0.1 M TEABF ₄ /ACN Elektrokimyasal Empedans spektroskopi Sonuçları.....	44
4.4. N-MPy-ko-BTh (1: 1-2-5-10)/CKE Üzerine Elektropolimerleşme ve Karakterizasyonlar.....	47
4.4.1. N-MPy-ko-BTh (1: 1-2-5-10)/CKE, 0.2 M NaClO ₄ /ACN Çözeltisinde Elektropolimerizasyonu Çalışması.....	47
4.4.2. N-MPy-ko-BTh/CKE, 0.2 M NaClO ₄ /ACN Çözeltisinde Sırasıyla; 1/1, 1/2, 1/5 ve 1/10 için Monomersiz Ortamda Elektro-polimerizasyonu, Tarama Hızı – Akım Yoğunluğu ve Tarama Hızı Karekökü-Akım Yoğunluğu Grafikleri.....	48
4.4.3. P(N-MPy-ko-BTh)'in FTIR-ATR Analizi.....	50
4.4.4. P(N-MPy-ko-BTh)'in SEM-EDX Analizi.....	51
4.4.5. P(N-MPy-ko-BTh) (1: 1-2-5-10)/CKE, 0.2 M NaClO ₄ /ACN Elektrokimyasal Empedans Spektroskopi Sonuçları.....	53
4.4.6. P(N-MPy-ko-BTh)'in Eşdeğer Devre Uygulaması.....	56
4.5. N-MPy-ko-BTh (1-2-5-10: 1)/CKE Üzerine Elektropolimerleşme ve Karakterizasyonlar.....	58
4.5.1. N-MPy-ko-BTh (1-2-5-10: 1)/CKE, 0.2 M NaClO ₄ /ACN Çözeltisinde Elektropolimerizasyonu Çalışması.....	58
4.5.2. N-MPy-ko-BTh/CKE, 0.2 M NaClO ₄ /ACN Çözeltisinde Sırasıyla; 1/1, 2/1, 5/1 ve 10/1 için Monomersiz Ortamda Elektropolimerizasyonu, Tarama Hızı - Akım Yoğunluğu ve Tarama Hızı Karekökü-Akım Yoğunluğu Grafikleri.....	59
4.5.3. P(N-MPy-ko-BTh) (1-2-5-10:1)/CKE, 0.2 M NaClO ₄ /ACN Elektrokimyasal Empedans Spektroskopi Sonuçları.....	61
4.6. N-MPy-ko-OTh (1: 1-2-5-10)/CKE Üzerine Elektropolimerleşme ve Karakterizasyonlar.....	64
4.6.1. N-MPy-ko-OTh (1: 1-2-5-10)/CKE, 0.2 M NaClO ₄ /ACN Çözeltisinde Elektropolimerizasyonu Çalışması.....	64

4.6.2. <i>N</i> -MPy-ko-OTh/CKE, 0.2 M NaClO ₄ /ACN Çözeltisinde Sırasıyla; 1/1, 1/2, 1/5 ve 1/10 için Monomersiz Ortamda Elektropolimerizasyonu, Tarama Hızı-Akım Yoğunluğu ve Tarama Hızı Karekökü-Akım Yoğunluğu Grafikleri.....	65
4.6.3. P(<i>N</i> -MPy-ko-OTh)'in FTIR-ATR Analizi.....	67
4.6.4. P(<i>N</i> -MPy-ko-OTh)'in SEM-EDX Analizi.....	68
4.6.5. P(<i>N</i> -MPy-ko-OTh) (1: 1-2-5-10)/CKE, 0.2 M NaClO ₄ /ACN Elektrokimyasal Empedans Spektroskopi Sonuçları.....	69
4.6.6. P(<i>N</i> -MPy-ko-OTh)'in Eşdeğer Devre Uygulaması.....	72
4.7. BTh-ko-OTh (1: 1-2-5-10)/CKE Üzerine Elektropolimerleşme ve Karakterizasyonlar.....	73
4.7.1. BTh-ko-OTh (1: 1-2-5-10)/CKE, 0.2 M NaClO ₄ /ACN Çözeltisinde Elektropolimerizasyonu Çalışması.....	73
4.7.2. BTh-ko-OTh/CKE, 0.2 M NaClO ₄ /ACN Çözeltisinde Sırasıyla; 1/1, 1/2, 1/5 ve 1/10 için Monomersiz Ortamda Elektropolimerizasyonu, Tarama Hızı-Akım Yoğunluğu ve Tarama Hızı Karekökü-Akım Yoğunluğu Grafikleri.....	74
4.7.3. P(BTh-ko-OTh)'in FTIR-ATR Analizi.....	76
4.7.4. P(BTh-ko-OTh)'in SEM-EDX Analizi.....	77
4.7.5. P(BTh-ko-OTh) (1: 1-2-5-10)/CKE, 0.2 M NaClO ₄ /ACN Elektrokimyasal Empedans Spektroskopi Sonuçları.....	78
4.8. <i>N</i> -MPy-ko-BTh-ko-OTh/CKE Üzerine Elektropolimerleşme ve Karakterizasyonlar.....	80
4.8.1. <i>N</i> -MPy-ko-BTh-ko-OTh/CKE, 0.2 M NaClO ₄ /ACN Çözeltisinde Elektropolimerizasyonu Çalışması.....	80
4.8.2. <i>N</i> -MPy-ko-BTh-ko-OTh/CKE, 0.2 M NaClO ₄ /ACN Çözeltisinde Sırasıyla; 1/1/1, 1/2/5 için Monomersiz Ortamda Elektropolimerizasyonu, Tarama Hızı-Akım Yoğunluğu ve Tarama Hızı Karekökü-Akım Yoğunluğu Grafikleri.....	81
4.8.3. P(<i>N</i> -MPy-ko-BTh-ko-OTh)'in FTIR-ATR Analizi.....	83
4.8.4. P(<i>N</i> -MPy-ko-BTh-ko-OTh)'in SEM-EDX Analizi.....	85
4.8.5. P(<i>N</i> -MPy-ko-BTh-ko-OTh)/CKE, 0.2 M NaClO ₄ /ACN Elektrokimyasal Empedans Spektroskopi Sonuçları.....	87
4.8.6. P(<i>N</i> -MPy-ko-BTh-ko-OTh)'in eşdeğer Devre Uygulaması.....	89
5. SONUÇ.....	91
6. KAYNAKLAR.....	92
ÖZGEÇMİŞ.....	103
TEŞEKKÜR.....	104

ŞEKİLLER DİZİNİ

Sayfa No

Şekil 1.1. Bazı basamaklı (kondenzasyon) polimerler; a) poliester; b) poliamit; c) poliüretan; d) poliimit; e) poliarilen; f) polikarbonat.....	1
Şekil 1.2. Bazı katılma polimerleri; a) polietilen; b) polistiren; c) poli (vinil klorür); d) poliakrilonitril; e) poli (vinil asetat); f) poli (viniliden klorür).....	2
Şekil 2.1. Değişik maddelerin oda sıcaklığındaki iletkenlik değerleri.....	4
Şekil 2.2. Bazı iletken polimerlerin (PTh, PEDOT ve PPy) 3 boyutlu gösterimi.....	4
Şekil 2.3. Bazı İP'in molekül yapıları; a) poliasetilen; b) politiyofen; c) polikarbazol; d) poli(3-alkiltiyofen); e) polianilin; f) politetrahidrofuran; g) polipirol.....	5
Şekil 2.4. İletkenlik band kuramının şematik gösterimi.....	7
Şekil 2.5. İletken polimerlerde konjugasyonun band boşluğuna etkisi.....	8
Şekil 2.6. Heterohalkalı bileşiklerin elektropolimerizasyonlarının ilk basamağı.....	9
Şekil 2.7. McCullough metodu ile poli(3-alkilendioksitiyofen) in kimyasal sentezi	10
Şekil 2.8. Elektrokimyasal sentez için üçlü elektrot sistemi: monomer ve elektrolit çözeltisinde dalmış olan referans, çalışma (polimerizasyonun meydana geldiği elektrot) ve karşıt elektrot.....	10
Şekil 2.9. P(N-MPy-ko-BTh)'in rastgele polimer zinciri yapısı.....	11
Şekil 2.10. P(N-MPy-ko-OTh)'in rastgele polimer zinciri yapısı.....	11
Şekil 2.11. P(BTh-ko-OTh)'in rastgele polimer zinciri yapısı.....	11
Şekil 2.12. P(N-MPy-ko-BTh-ko-OTh)'in rastgele polimer zinciri yapısı.....	11
Şekil 2.13. Politiyofen zincirinden iki elektronun ayrılmasıyla (p-doplama) oluşan bipolaron yapısı (McCullough ve ark. 1993).....	12
Şekil 2.14. P(BTh)'in molekül yapısı.....	14
Şekil 2.15. P(N-MPy)'ün molekül yapısı.....	15
Şekil 2.16. P(OTh)'in molekül yapısı.....	16
Şekil 4.1. N-MPy monomerinin CKE üzerine 0.2 M NaClO ₄ /ACN çözeltisinde a) 5 mM, (Q= 7.166 mC), b) 10 mM, (Q= 14.78 mC), c) 20 mM, (Q= 20.59 mC) d) 50 mM, (Q= 33.34 mC) başlangıç monomer konsantrasyonunda döngülü voltametri grafiği. Potansiyel aralığı: 0 V - 1.2 V. 8 Döngü, tarama hızı: 100 mV s ⁻¹	20

Şekil 4.2. <i>N</i> -MPy/CKE üzerine a) 5 mM, b) 10 mM, c) 20 mM d) 50 mM, başlangıç monomer konsantrasyonunda 0.2 M NaClO ₄ /ACN çözeltisinde monomersiz ortamda (a-d) 25-1000 mV s ⁻¹ tarama hızında döngülü voltametri grafiği. Potansiyel aralığı: 0 V - 1.2 V. Polimerleşme sırasında, 8 Döngü, tarama hızı: 100 mV s ⁻¹ . (Her satır aynı grafik için geçerlidir).....	22
Şekil 4.3. P(<i>N</i> -MPy)'ün FTIR-ATR analizi; P(<i>N</i> -MPy)/KFME, [<i>N</i> -MPy] ₀ = 20 mM, Potansiyel aralığı: 0 V - 1.2 V, tarama hızı: 100 mV s ⁻¹ , 0.2 M NaClO ₄ /ACN, 30 döngü, Q= 1.551 C.....	23
Şekil 4.4. P(<i>N</i> -MPy)/KFME, [<i>N</i> -MPy] ₀ = 20 mM, a) SEM nokta analizi, b) EDX analizi, Potansiyel aralığı: 0 V - 1.2 V, tarama hızı: 100 mVs ⁻¹ , 0.2 M NaClO ₄ /ACN, 30 döngü, Q= 655.4 mC.....	24
Şekil 4.5. P(<i>N</i> -MPy)/CKE, 0.2 M NaClO ₄ /ACN çözeltisinde, [<i>N</i> -MPy] ₀ = 5 mM, 10 mM, 20 mM ve 50 mM için Nyquist grafiği.....	25
Şekil 4.6. P(<i>N</i> -MPy)/CKE, 0.2 M NaClO ₄ /ACN çözeltisinde, [<i>N</i> -MPy] ₀ = 5 mM, 10 mM, 20 mM ve 50 mM için Bode - magnitude grafiği.....	26
Şekil 4.7. P(<i>N</i> -MPy)/CKE, 0.2 M NaClO ₄ /ACN çözeltisinde, [<i>N</i> -MPy] ₀ = 5 mM, 10 mM, 20 mM ve 50 mM için Bode - faz grafiği.....	27
Şekil 4.8. P(<i>N</i> -MPy)/CKE, 0.2 M NaClO ₄ /ACN çözeltisinde, [<i>N</i> -MPy] ₀ = 5 mM, 10 mM, 20 mM ve 50 mM için Admitans grafiği.....	27
Şekil 4.9. P(<i>N</i> -MPy)/CKE, 0.2 M NaClO ₄ /ACN çözeltisinde, [<i>N</i> -MPy] ₀ = 5 mM, 10 mM, 20 mM ve 50 mM için Kapasitans grafiği.....	28
Şekil 4.10. Bode-magnitude ve faz grafiği için, P(<i>N</i> -MPy), [<i>N</i> -MPy] ₀ = 20 mM, KFME üzerinde elektrokaplı $R_s(C_{dl1}(R_1(QR_2)))(C_{dl2}R_3)$ Eşdeğer devre modeli.....	29
Şekil 4.11. BTh monomerinin CKE üzerine 0.2 M NaClO ₄ /ACN çözeltisinde a) 5 mM, (Q= 10.64 mC), b) 10 mM, (Q= 27.58 mC), c) 20 mM, (Q= 50.05 mC) d) 50 mM, (Q= 62.47 mC) başlangıç monomer konsantrasyonunda döngülü voltametri grafiği. Potansiyel aralığı: 0 V - 1.4 V. 8 Döngü, tarama hızı: 100 mV s ⁻¹	30
Şekil 4.12. BTh/CKE üzerine a) 5 mM, b) 10 mM, c) 20 mM, d) 50 mM, başlangıç monomer konsantrasyonunda 0.2 M NaClO ₄ /ACN çözeltisinde monomersiz ortamda (a-c) 25-1000 mV s ⁻¹ (d) 25-500 mV s ⁻¹ tarama hızında döngülü voltametri grafiği. Potansiyel aralığı: 0 V - 1.2 V. Polimerleşme sırasında, 8 Döngü, tarama hızı: 100 mVs ⁻¹ (Her satır aynı grafik için geçerlidir).....	32
Şekil 4.13. P(BTh)'in FTIR-ATR analizi, P(BTh)/KFME, [BTh] ₀ = 20 mM Potansiyel aralığı: 0 V - 1.4 V, tarama hızı: 100 mVs ⁻¹ , 0.2 M NaClO ₄ /ACN, 30 döngü, Q= 2.082 C...33	33

Şekil 4.14. P(BTh)/KFME [BTh] ₀ = 20 mM, a) SEM görüntüsü, b) EDX analizi, Potansiyel aralığı: 0 V - 1.4 V, tarama hızı: 100 mVs ⁻¹ , 0.2 M NaClO ₄ /ACN, 30 döngü, Q= 1.060 C.....	34
Şekil 4.15. P(BTh)/CKE, 0.2 M NaClO ₄ /ACN çözeltisinde, [BTh] ₀ = 5 mM, 10 mM, 20 mM ve 50 mM için Nyquist grafiği.....	35
Şekil 4.16. P(BTh)/CKE, 0.2 M NaClO ₄ /ACN çözeltisinde, [BTh] ₀ = 5 mM, 10 mM, 20 mM ve 50 mM için Bode - magnitude grafiği.....	35
Şekil 4.17. P(BTh)/CKE, 0.2 M NaClO ₄ /ACN çözeltisinde, [BTh] ₀ = 5 mM, 10 mM, 20 mM ve 50 mM için Bode - faz grafiği.....	36
Şekil 4.18. P(BTh)/CKE, 0.2 M NaClO ₄ /ACN çözeltisinde, [BTh] ₀ = 5 mM, 10 mM, 20 mM ve 50 mM için Admitans grafiği.....	36
Şekil 4.19. P(BTh)/CKE, 0.2 M NaClO ₄ /ACN çözeltisinde, [BTh] ₀ = 5 mM, 10 mM, 20 mM ve 50 mM için Kapasitans grafiği.....	37
Şekil 4.20. Bode-magnitude ve faz grafiği için, P(BTh), [BTh] ₀ = 20 mM, KFME üzerinde elektrokaplı $Rs(C_{dl}(R_1(QR_2)))(C_{dl}R_3)$ Eşdeğer devre modeli.....	37
Şekil 4.21. OTh monomerinin CKE üzerine 0.1 M TEABF ₄ /ACN çözeltisinde a) [OTh] ₀ = 50 mM, b) [OTh] ₀ = 75 mM, c) [OTh] ₀ = 100 mM, d) [OTh] ₀ = 125 mM, döngülü voltametri grafiği. Potansiyel aralığı: 0.0 V – 2.0 V. 8 döngü, tarama hızı: 50 mVs ⁻¹	39
Şekil 4.22. OTh/CKE üzerine a) [OTh] ₀ = 50 mM, b) [OTh] ₀ = 75 mM, c) [OTh] ₀ = 100 mM, d) [OTh] ₀ = 125 mM, 0.1 M TEABF ₄ /ACN çözeltisinde monomersiz ortamda (a) 25-500 mVs ⁻¹ (b-c) 25-1000 mVs ⁻¹ (d) 25-250 mVs ⁻¹ tarama hızında döngülü voltametri grafiği. Potansiyel aralığı: 0 V - 2 V. Polimerleşme sırasında, 8 Döngü, tarama hızı: 50 mVs ⁻¹ . (Her satır aynı grafik için geçerlidir).....	41
Şekil 4.23. P(OTh)'in FTIR-ATR analizi, Seryum amonyum (IV) nitrat (CAN) radikal başlatıcı ile P(OTh) kimyasal sentezi.....	42
Şekil 4.24. P(OTh)'in SEM görüntüsü, a) mag: 5000; b) mag: 10000; c) mag: 25000; d) mag: 50000, 0.1 M TEABF ₄ /ACN, 30 döngü, potansiyel aralığı: 0-1.2 V, [OTh] ₀ = 125 mM.....	43
Şekil 4.25. P(OTh)'in EDX görüntüsü, 0.1 M TEABF ₄ /ACN, 30 döngü, potansiyel aralığı: 0-1.2 V, [OTh] ₀ = 125 mM.....	43
Şekil 4.26. P(OTh)/CKE, 0.1 M TEABF ₄ /ACN çözeltisinde, [OTh] ₀ = 50, 75, 100 ve 125 mM için Nyquist grafiği.....	44
Şekil 4.27. P(OTh)/CKE, 0.1 M TEABF ₄ /ACN çözeltisinde, [OTh] ₀ = 50, 75, 100 ve 125 mM için Bode - magnitude grafiği.....	45

Şekil 4.28. P(OTh)/CKE, 0.1 M TEABF ₄ /ACN çözeltisinde, [OTh] ₀ = 50, 75, 100 ve 125 mM için Bode - faz grafiği.....	45
Şekil 4.29. P(OTh)/CKE, 0.1 M TEABF ₄ /ACN çözeltisinde, [OTh] ₀ = 50, 75, 100 ve 125 mM için Admitans grafiği.....	46
Şekil 4.30. <i>N</i> -MPy-ko-BTh monomerinin CKE üzerine 0.2 M NaClO ₄ /ACN çözeltisinde a) 1/1 (Q= 25.02 mC), b) 1/2 (Q= 100.1 mC), c) 1/5, (Q= 21.71 mC) d) 1/10, (Q= 65.66 mC) başlangıç monomer konsantrasyonunda döngülü voltametri grafiği. Potansiyel aralığı: 0 V - 1.2 V. 8 Döngü, tarama hızı: 100 mVs ⁻¹	47
Şekil 4.31. <i>N</i> -MPy-ko-BTh/CKE üzerine a) 1/1, b) 1/2, c) 1/5, d) 1/10, başlangıç monomer konsantrasyonunda 0.2 M NaClO ₄ /ACN çözeltisinde monomersiz ortamda (a-c) 25-1000 mVs ⁻¹ (b-d) 25-500 mVs ⁻¹ tarama hızında döngülü voltametre grafiği. Potansiyel aralığı: 0 V - 1.2 V. Polimerleşme sırasında, 8 Döngü, tarama hızı: 100 mVs ⁻¹ . (Her satır aynı grafik için geçerlidir).....	49
Şekil 4.32. FTIR-ATR spektrumu: Potansiyel aralığı: 0 V - 1.2 V, tarama hızı: 100 mVs ⁻¹ , 0.2 M NaClO ₄ /ACN, 30 döngü, a) P(<i>N</i> -MPy-ko-BTh)/KFME, [<i>N</i> -MPy] ₀ = 20 mM, [BTh] ₀ = 20 mM, [<i>N</i> -MPy] ₀ /[BTh] ₀ = 1/1, Q= 1.489 C b) P(<i>N</i> -MPy-ko-BTh)/KFME, [<i>N</i> -MPy] ₀ = 20 mM, [BTh] ₀ = 40 mM, [<i>N</i> -MPy] ₀ /[BTh] ₀ = 1/2, Q= 1.057 C c) P(<i>N</i> -MPy-ko-BTh)/KFME, [<i>N</i> -MPy] ₀ = 20 mM, [BTh] ₀ = 100 mM, [<i>N</i> -MPy] ₀ /[BTh] ₀ = 1/5, Q= 2.732 C, d) P(<i>N</i> -MPy-ko-BTh)/KFME, [<i>N</i> -MPy] ₀ = 20mM, [BTh] ₀ = 200 mM, [<i>N</i> -MPy] ₀ /[BTh] ₀ = 1/10, Q= 0.807 C.....	50
Şekil 4.33. SEM nokta analizi; a) P(<i>N</i> -MPy-ko-BTh)/KFME, [<i>N</i> -MPy] ₀ /[BTh] ₀ = 1/1, Q= 1.489 C, b) P(<i>N</i> -MPy-ko-BTh)/KFME, [<i>N</i> -MPy] ₀ /[BTh] ₀ = 1/2, Q= 1.057 C, c) P(<i>N</i> -MPy-ko-BTh)/KFME, [<i>N</i> -MPy] ₀ /[BTh] ₀ = 1/5, Q= 2.732 C, d) P(<i>N</i> -MPy-ko-BTh)/KFME, [<i>N</i> -MPy] ₀ /[BTh] ₀ = 1/10, Potansiyel aralığı: 0 V - 1.2 V, tarama hızı: 100 mVs ⁻¹ , 0.2 M NaClO ₄ /ACN, 30 döngü, Q= 0.807 C.....	51
Şekil 4.34. EDX analizi; P(<i>N</i> -MPy-ko-BTh)/KFME [<i>N</i> -MPy] ₀ /[BTh] ₀ = 1/5, Potansiyel aralığı: 0 V - 1.2 V, tarama hızı: 100 mVs ⁻¹ , 0.2 M NaClO ₄ /ACN, 30 döngü, Q= 1.002 C.....	52
Şekil 4.35. P(<i>N</i> -MPy-ko-BTh)/CKE, 0.2 M NaClO ₄ /ACN çözeltisinde, [<i>N</i> -MPy] ₀ /[BTh] ₀ = 1/1, 1/2, 1/5 ve 1/10 için Nyquist grafiği.....	53
Şekil 4.36. P(<i>N</i> -MPy-ko-BTh)/CKE, 0.2 M NaClO ₄ /ACN çözeltisinde, [<i>N</i> -MPy] ₀ /[BTh] ₀ = 1/1, 1/2, 1/5 ve 1/10 için Bode - Magnitude grafiği.....	53
Şekil 4.37. P(<i>N</i> -MPy-ko-BTh)/CKE, 0.2 M NaClO ₄ /ACN çözeltisinde, [<i>N</i> -MPy] ₀ /[BTh] ₀ = 1/1, 1/2, 1/5 ve 1/10 için Bode - faz grafiği.....	54

Şekil 4.38. P(<i>N</i> -MPy-ko-BTh)/CKE, 0.2 M NaClO ₄ /ACN çözeltisinde, [<i>N</i> -MPy] ₀ /[BTh] ₀ = 1/1, 1/2, 1/5 ve 1/10 için Admitans grafiği.....	55
Şekil 4.39. P(<i>N</i> -MPy-ko-BTh)/CKE, 0.2 M NaClO ₄ /ACN çözeltisinde, [<i>N</i> -MPy] ₀ /[BTh] ₀ = 1/1, 1/2, 1/5 ve 1/10 için Kapasitans grafiği.....	55
Şekil 4.40. Bode-magnitude ve faz grafiği için, P(<i>N</i> -MPy-ko-BTh), KFME üzerinde elektrokaplı [<i>N</i> -MPy] ₀ /[BTh] ₀ = 1/5 ve $R_s(C_{dl}(R_1(QR_2)))(C_{dl2}R_3)$ Eşdeğer devre modeli.....	56
Şekil 4.41. <i>N</i> -MPy-ko-BTh monomerinin CKE üzerine 0.2 M NaClO ₄ /ACN çözeltisinde a) 1/1 (Q= 25.02 mC), b) 2/1 (Q= 12.89 mC), c) 5/1 (Q= 28.26 mC) d) 10/1 (Q= 35.74 mC) başlangıç monomer konsantrasyonunda döngülü voltametri grafiği. Potansiyel aralığı: 0 V - 1.2 V. 8 Döngü, tarama hızı: 100 mVs ⁻¹	58
Şekil 4.42. <i>N</i> -MPy-ko-BTh/CKE üzerine a) 1/1, b) 2/1, c) 5/1, d) 10/1, başlangıç monomer konsantrasyonunda 0.2 M NaClO ₄ /ACN çözeltisinde monomersiz ortamda (a-c) 25-1000 mVs ⁻¹ (d) 25-500 mVs ⁻¹ tarama hızında döngülü voltametre grafiği. Potansiyel aralığı: 0 V - 1.2 V. Polimerleşme sırasında, 8 Döngü, tarama hızı: 100 mVs ⁻¹ . (Her satır aynı grafik için geçerlidir).....	60
Şekil 4.43. P(<i>N</i> -MPy-ko-BTh)/CKE, 0.2 M NaClO ₄ /ACN çözeltisinde, [<i>N</i> -MPy] ₀ /[BTh] ₀ = 1/1, 2/1, 5/1, 10/1 için Nyquist grafiği.....	61
Şekil 4.44. P(<i>N</i> -MPy-ko-BTh)/CKE, 0.2 M NaClO ₄ /ACN çözeltisinde, [<i>N</i> -MPy] ₀ /[BTh] ₀ = 1/1, 2/1, 5/1, 10/1 için Bode -magnitude grafiği.....	62
Şekil 4.45. P(<i>N</i> -MPy-ko-BTh)/CKE, 0.2 M NaClO ₄ /ACN çözeltisinde, [<i>N</i> -MPy] ₀ /[BTh] ₀ = 1/1, 2/1, 5/1, 10/1 için Bode - faz grafiği.....	62
Şekil 4.46. P(<i>N</i> -MPy-ko-BTh)/CKE, 0.2 M NaClO ₄ /ACN çözeltisinde, [<i>N</i> -MPy] ₀ /[BTh] ₀ = 1/1, 2/1, 5/1, 10/1 için Admitans grafiği.....	63
Şekil 4.47. P(<i>N</i> -MPy-ko-BTh)/CKE, 0.2 M NaClO ₄ /ACN çözeltisinde, [<i>N</i> -MPy] ₀ /[BTh] ₀ = 1/1, 2/1, 5/1, 10/1 için Kapasitans grafiği.....	63
Şekil 4.48. <i>N</i> -MPy-ko-OTh monomerinin CKE üzerine 0.2 M NaClO ₄ /ACN çözeltisinde a) [<i>N</i> -MPy] ₀ /[OTh] ₀ = 1/1, b) [<i>N</i> -MPy] ₀ /[OTh] ₀ = 1/2, c) [<i>N</i> -MPy] ₀ /[OTh] ₀ = 1/5, d) [<i>N</i> -MPy] ₀ /[OTh] ₀ = 1/10, başlangıç monomer konsantrasyonunda döngülü voltametri grafiği. Potansiyel aralığı: 0.0 V – 1.2 V, döngü sayısı: 8, tarama hızı: 50 mVs ⁻¹	64

Şekil 4.49. <i>N</i> -MPy-ko-OTh/CKE üzerine a) $[N\text{-MPy}]_0/[O\text{Th}]_0 = 1/1$, b) $[N\text{-MPy}]_0/[O\text{Th}]_0 = 1/2$, c) $[N\text{-MPy}]_0/[O\text{Th}]_0 = 1/5$, d) $[N\text{-MPy}]_0/[O\text{Th}]_0 = 1/10$, 0.2 M NaClO ₄ /ACN çözeltisinde monomersiz ortamda 25-500 mVs ⁻¹ tarama hızlarında döngülü voltametri grafiği. Potansiyel aralığı: 0 V - 1.2 V. Polimerleşme sırasında; döngü sayısı: 8, tarama hızı: 50 mV s ⁻¹ . (Her satır aynı grafik için geçerlidir).....	66
Şekil 4.50. P(<i>N</i> -MPy-ko-OTh)'in FTIR-ATR spektrumu: Potansiyel aralığı: 0 V - 1.2 V, tarama hızı: 50 mVs ⁻¹ , 0.2 M NaClO ₄ /ACN, 30 döngü, P(<i>N</i> -MPy-ko-OTh)/KFME, $[N\text{-MPy}]_0 = 50$ mM, $[O\text{Th}]_0 = 250$ mM, $[N\text{-MPy}]_0/[O\text{Th}]_0 = 1/5$	67
Şekil 4.51. P(<i>N</i> -MPy-ko-OTh)'in SEM görüntüsü, a) mag: 400; b) mag: 10000; c) mag: 25000; d) mag: 50000, 0.2 M NaClO ₄ /ACN, 30 döngü, potansiyel aralığı: 0-1.2 V, P(<i>N</i> -MPy-ko-OTh)/KFME, $[N\text{-MPy}]_0 = 50$ mM, $[O\text{Th}]_0 = 250$ mM, $[N\text{-MPy}]_0/[O\text{Th}]_0 = 1/5$..	68
Şekil 4.52. P(<i>N</i> -MPy-ko-OTh)'in EDX görüntüsü, 0.2 M NaClO ₄ /ACN, 30 döngü, potansiyel aralığı: 0-1.2 V, P(<i>N</i> -MPy-ko-OTh)/KFME, $[N\text{-MPy}]_0 = 50$ mM, $[O\text{Th}]_0 = 250$ mM, $[N\text{-MPy}]_0/[O\text{Th}]_0 = 1/5$	68
Şekil 4.53. P(<i>N</i> -MPy-ko-OTh)/CKE, 0,2 M NaClO ₄ /ACN çözeltisinde, $[N\text{-MPy}]_0/[O\text{Th}]_0 = 1/1, 1/2, 1/5, 1/10$ için Nyquist grafiği.....	69
Şekil 4.54. P(<i>N</i> -MPy-ko-OTh)/CKE, 0,2 M NaClO ₄ /ACN çözeltisinde, $[N\text{-MPy}]_0/[O\text{Th}]_0 = 1/1, 1/2, 1/5, 1/10$ için Bode -magnitude grafiği.....	70
Şekil 4.55. P(<i>N</i> -MPy-ko-OTh)/CKE, 0,2 M NaClO ₄ /ACN çözeltisinde, $[N\text{-MPy}]_0/[O\text{Th}]_0 = 1/1, 1/2, 1/5, 1/10$ için Bode -faz grafiği.....	70
Şekil 4.56. P(<i>N</i> -MPy-ko-OTh)/CKE, 0,2 M NaClO ₄ /ACN çözeltisinde, $[N\text{-MPy}]_0/[O\text{Th}]_0 = 1/1, 1/2, 1/5, 1/10$ için Admitans grafiği.....	71
Şekil 4.57. Bode-magnitude ve faz grafiği için, P(<i>N</i> -MPy-ko-OTh), $[N\text{-MPy}]_0/[O\text{Th}]_0 = 1/2$, KFME üzerinde elektrokaplı $R_s(C_{dl}(R_1(QR_2)))(C_{dl2}R_3)$ Eşdeğer devre modeli.....	72
Şekil 4.58. BTh-ko-OTh monomerinin CKE üzerine 0.2 M NaClO ₄ /ACN çözeltisinde a) $[B\text{Th}]_0/[O\text{Th}]_0 = 1/1$, b) $[B\text{Th}]_0/[O\text{Th}]_0 = 1/2$, c) $[B\text{Th}]_0/[O\text{Th}]_0 = 1/5$, d) $[B\text{Th}]_0/[O\text{Th}]_0 = 1/10$, döngülü voltametri grafiği. Potansiyel aralığı: 0.0 V – 1.2 V, döngü sayısı: 8, tarama hızı: 50 mVs ⁻¹	73
Şekil 4.59. BTh-ko-OTh/CKE üzerine a) $[B\text{Th}]_0/[O\text{Th}]_0 = 1/1$, b) $[B\text{Th}]_0/[O\text{Th}]_0 = 1/2$, c) $[B\text{Th}]_0/[O\text{Th}]_0 = 1/5$, d) $[B\text{Th}]_0/[O\text{Th}]_0 = 1/10$, 0.2 M NaClO ₄ /ACN çözeltisinde monomersiz ortamda (a-b) 50-1000 mVs ⁻¹ , (c-d) 25-1000 mVs ⁻¹ tarama hızlarında döngülü voltametri grafiği. Potansiyel aralığı: 0 V - 1.2 V. Polimerleşme sırasında; döngü sayısı: 8, tarama hızı: 50 mV s ⁻¹ . (Her satır aynı grafik için geçerlidir).....	75

Şekil 4.60. P(BTh-ko-OTh)'in FTIR-ATR spektrumu: Potansiyel aralığı: 0 V - 1.2 V, tarama hızı: 50 mVs ⁻¹ , 0.2 M NaClO ₄ /ACN, 30 döngü, P(N-MPy-ko-OTh)/KFME, [BTh] ₀ = 50 mM, [OTh] ₀ = 500 mM, [BTh] ₀ /[OTh] ₀ = 1/10.....	76
Şekil 4.61. P(BTh-ko-OTh)'in SEM görüntüsü: Potansiyel aralığı: 0 V - 1.2 V, tarama hızı: 50 mVs ⁻¹ , 0.2 M NaClO ₄ /ACN, 30 döngü, P(N-MPy-ko-OTh)/KFME, [BTh] ₀ = 50 mM, [OTh] ₀ = 500 mM, [BTh] ₀ /[OTh] ₀ = 1/10.....	77
Şekil 4.62. P(BTh-ko-OTh)'in EDX görüntüsü: Potansiyel aralığı: 0 V - 1.2 V, tarama hızı: 50 mVs ⁻¹ , 0.2 M NaClO ₄ /ACN, 30 döngü, P(N-MPy-ko-OTh)/KFME, [BTh] ₀ = 50 mM, [OTh] ₀ = 500 mM, [BTh] ₀ /[OTh] ₀ = 1/10.....	77
Şekil 4.63. P(BTh-ko-OTh)/CKE, 0.2 M NaClO ₄ /ACN çözeltisinde, [BTh] ₀ /[OTh] ₀ = 1/1, 1/2, 1/5, 1/10 için Nyquist grafiği.....	78
Şekil 4.64. P(BTh-ko-OTh)/CKE, 0.2 M NaClO ₄ /ACN çözeltisinde, [BTh] ₀ /[OTh] ₀ = 1/1, 1/2, 1/5, 1/10 için Bode - magnitude grafiği.....	79
Şekil 4.65. P(BTh-ko-OTh)/CKE, 0.2 M NaClO ₄ /ACN çözeltisinde, [BTh] ₀ /[OTh] ₀ = 1/1, 1/2, 1/5, 1/10 için Bode -faz grafiği.....	79
Şekil 4.66. P(BTh-ko-OTh)/CKE, 0.2 M NaClO ₄ /ACN çözeltisinde, [BTh] ₀ /[OTh] ₀ = 1/1, 1/2, 1/5, 1/10 için Admitans grafiği.....	80
Şekil 4.67. N-MPy-ko-BTh-ko-OTh monomerinin CKE üzerine 0.2 M NaClO ₄ /ACN çözeltisinde a) 1/1/1, b) 1/2/5, başlangıç monomer konsantrasyonunda döngülü voltametri grafiği. Potansiyel aralığı: 0.0 V – 1.2 V, döngü sayısı: 8, tarama hızı: 50 mVs ⁻¹	80
Şekil 4.68. N-MPy-ko-BTh-ko-OTh/CKE üzerine a) 1/1/1, b) 1/2/5, başlangıç monomer konsantrasyonunda 0.2 M NaClO ₄ /ACN çözeltisinde monomersiz ortamda (a-b) 25-500 mVs ⁻¹ tarama hızlarında döngülü voltametri grafiği. Potansiyel aralığı: 0 V – 1.2 V. Polimerleşme sırasında; döngü sayısı: 8, tarama hızı: 50 mV s ⁻¹ . (Her satır aynı grafik için geçerlidir).....	82
Şekil 4.69. P(N-MPy-ko-BTh-ko-OTh)'in FTIR-ATR analizi, CAN radikal başlatıcı ile P(N-MPy-ko-BTh-ko-OTh) [N-MPy] ₀ /[BTh] ₀ /[OTh] ₀ = 1/1/1 kimyasal sentezi.....	83
Şekil 4.70. P(N-MPy-ko-BTh-ko-OTh)'in FTIR-ATR analizi, [N-MPy] ₀ /[BTh] ₀ /[OTh] ₀ = 1/2/5, [N-MPy] ₀ = 10 mM, [BTh] ₀ = 20 mM, [OTh] ₀ = 50 mM, 0.2 M NaClO ₄ /ACN, tarama hızı: 50 mVs ⁻¹ , döngü sayısı: 30.....	84
Şekil 4.71. P(N-MPy-ko-BTh-ko-OTh), [N-MPy] ₀ /[BTh] ₀ /[OTh] ₀ = 1/1/1, a) mag: 80; b) mag: 5000; c) mag: 25000; d) mag: 50000, 0.2 M NaClO ₄ /ACN, 30 cycle, 0-1.2 V, SEM görüntüsü.....	85

Şekil 4.72. P(<i>N</i> -MPy-ko-BTh-ko-OTh), [<i>N</i> -MPy] ₀ /[BTh] ₀ /[OTh] ₀ = 1/1/1, 0.2 M NaClO ₄ /ACN, 30 cycle, 0-1.2 V, EDX görüntüsü.....	85
Şekil 4.73. P(<i>N</i> -MPy-ko-BTh-ko-OTh), [<i>N</i> -MPy] ₀ /[BTh] ₀ /[OTh] ₀ = 1/2/5, a) mag: 2000; b) mag: 5000; c) mag: 10000; d) mag: 25000, 0.2 M NaClO ₄ /ACN, 30 cycle, 0-1.2 V, SEM görüntüsü.....	86
Şekil 4.74. P(<i>N</i> -MPy-ko-BTh-ko-OTh), [<i>N</i> -MPy] ₀ /[BTh] ₀ /[OTh] ₀ = 1/2/5, 0.2 M NaClO ₄ /ACN, 30 cycle, 0-1.2 V, EDX görüntüsü.....	86
Şekil 4.75. P(<i>N</i> -MPy-ko-BTh-ko-OTh)/CKE, 0.2 M NaClO ₄ /ACN çözeltisinde, 1/1/1 ve 1/2/5 için Nyquist grafiği.....	87
Şekil 4.76. P(<i>N</i> -MPy-ko-BTh-ko-OTh)/CKE, 0.2 M NaClO ₄ /ACN çözeltisinde, 1/1/1 ve 1/2/5 için Bode - magnitude grafiği.....	88
Şekil 4.77. P(<i>N</i> -MPy-ko-BTh-ko-OTh)/CKE, 0.2 M NaClO ₄ /ACN çözeltisinde, 1/1/1 ve 1/2/5 için Bode - faz grafiği.....	88
Şekil 4.78. P(<i>N</i> -MPy-ko-BTh-ko-OTh)/CKE, 0.2 M NaClO ₄ /ACN çözeltisinde, 1/1/1 ve 1/2/5 için Admitans grafiği.....	89
Şekil 4.79. Bode-magnitude ve faz grafiği için, P(<i>N</i> -MPy-ko-BTh-ko-OTh), [<i>N</i> -MPy] ₀ /[BTh] ₀ /[OTh] ₀ = 1/1/1, KFME üzerinde elektrokaplı $Rs(C_{dl1}(R_1(QR_2)))(C_{dl2}R_3)$ Eşdeğer devre modeli.....	89

ÇİZELGELER DİZİNİ

	Sayfa No
Çizelge 2.1. Bazı iletken polimerler ve yaklaşık olarak iletkenlikleri.....	6
Çizelge 4.1. <i>N</i> -MPy monomerinin farklı derişimlerde döngülü voltametri ile polimerleştirilmesiyle elde edilen sonuçlar.....	21
Çizelge 4.2. P(<i>N</i> -MPy)/KFME'in EDX analizi.....	25
Çizelge 4.3. $Rs(C_{dl1}(R_1(QR_2)))(C_{dl2}R_3)$ eşdeğer devre modeli, ZSimpWin programı ile P(<i>N</i> -MPy)/CKE elektrokimyasal olarak analiz edildi. 0.2 M NaClO ₄ /CH ₃ CN, tarama hızı: 100 mVs ⁻¹ , 8 döngü, CKE üzerinde elektro-kaplandı.....	29
Çizelge 4.4. BTh monomerinin farklı derişimlerde döngülü voltametri ile polimerleştirilmesiyle elde edilen sonuçlar.....	31
Çizelge 4.5. P(BTh)/KFME'in EDX analizi.....	34
Çizelge 4.6. $Rs(C_{dl1}(R_1(QR_2)))(C_{dl2}R_3)$ eşdeğer devre modeli, ZSimpWin programı ile P(BTh)/CKE elektrokimyasal olarak analiz edildi. 0.2 M NaClO ₄ /CH ₃ CN, tarama hızı: 100 mVs ⁻¹ , 8 döngü.....	38
Çizelge 4.7. OTh monomerinin farklı derişimlerde döngülü voltametri ile polimerleştirilmesiyle elde edilen sonuçlar.....	40
Çizelge 4.8. P(OTh)/ KFME'in EDX analizi.....	44
Çizelge 4.9. <i>N</i> -MPy-ko-BTh komonomerinin farklı oranlarda döngülü voltametri ile polimerleştirilmesiyle elde edilen sonuçlar.....	48
Çizelge 4.10. P(<i>N</i> -MPy-ko-BTh)'in EDX analizi.....	52
Çizelge 4.11. $Rs(C_{dl1}(R_1(QR_2)))(C_{dl2}R_3)$ eşdeğer devre modeli, ZSimpWin programı ile P(<i>N</i> -MPy-ko-BTh)/CKE elektrokimyasal olarak analiz edildi. 0.2 M NaClO ₄ /CH ₃ CN, tarama hızı: 100 mVs ⁻¹ , 8 döngü.....	57
Çizelge 4.12. <i>N</i> -MPy-ko-BTh komonomerinin farklı oranlarda döngülü voltametri ile polimerleştirilmesiyle elde edilen sonuçlar.....	59
Çizelge 4.13. <i>N</i> -MPy-ko-OTh monomerinin farklı derişimlerde döngülü voltametri ile polimerleştirilmesiyle elde edilen sonuçlar.....	65
Çizelge 4.14. P(<i>N</i> -MPy-ko-OTh)'in EDX Analizi.....	69
Çizelge 4.15. $Rs(C_{dl1}(R_1(QR_2)))(C_{dl2}R_3)$ eşdeğer devre modeli, ZSimpWin programı ile P(<i>N</i> -MPy-ko-OTh)/CKE elektrokimyasal olarak analiz edildi. 0.2 M NaClO ₄ /ACN, tarama hızı: 50 mVs ⁻¹ , 8 döngü.....	72

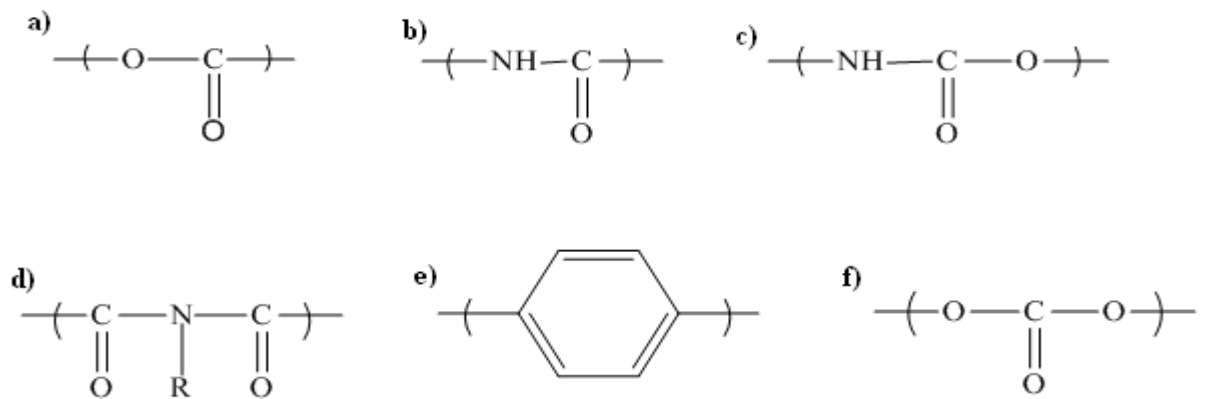
Çizelge 4.16. BTh-ko-OTh monomerinin farklı derişimlerde döngülü voltametri ile polimerleştirilmesiyle elde edilen sonuçlar.....	74
Çizelge 4.17. P(BTh-ko-OTh)'in EDX Analizi.....	78
Çizelge 4.18. N-MPy-ko-BTh-ko-OTh monomerinin farklı derişimlerde döngülü voltametri ile polimerleştirilmesiyle elde edilen sonuçlar.....	81
Çizelge 4.19. P(BTh-ko-OTh)'in EDX Analizi.....	87
Çizelge 4.20. $Rs(C_{dl1}(R_1(QR_2)))(C_{dl2}R_3)$ eşdeğer devre modeli, ZSimpWin programı ile P(N-MPy-ko-BTh-ko-OTh)/CKE elektrokimyasal olarak analiz edildi. 0.2 M NaClO ₄ /ACN, tarama hızı: 50 mVs ⁻¹ , 8 döngü.....	90

1.GİRİŞ

1.1. Polimerler Hakkında Genel Bilgiler

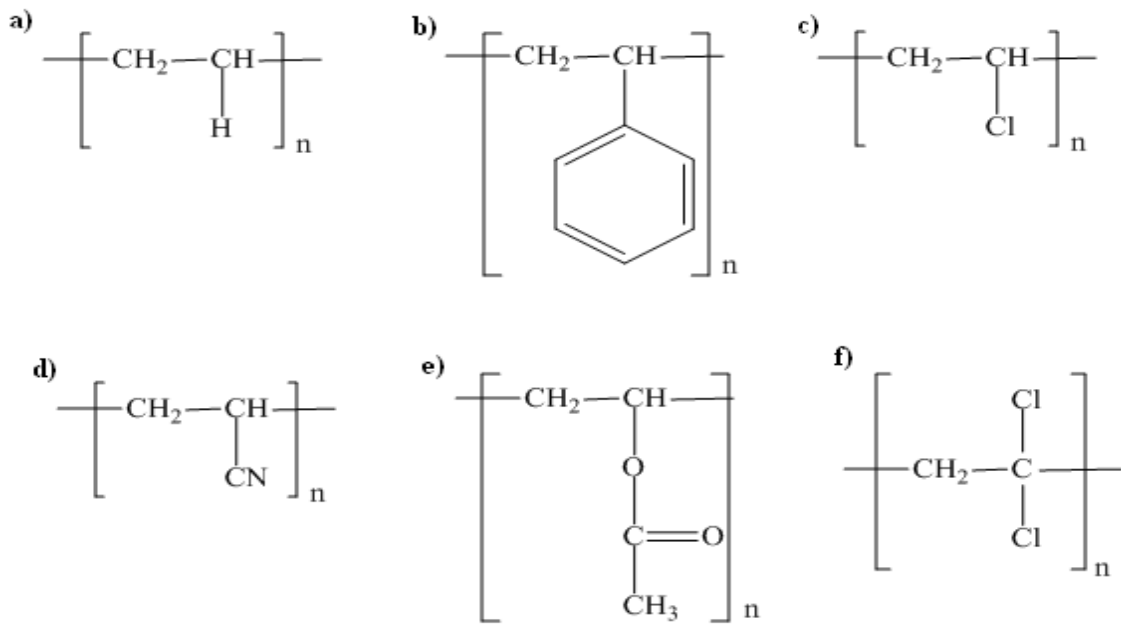
Plastikler, fiberler, elastomerler, kaplamalar, yapışkanlar, kauçuk, protein, selüloz vb. malzemeler polimer kimyasının büyüleyici dünyasını oluştururlar (Stevens 1999). Monomerler, birbirlerine kovalent bağlarla bağlanarak büyük moleküller oluşturabilen küçük mol kütleli maddelerdir (Sacak 2008). Polimer terimi ise, Yunan kelimesi “poly” ve çok parça anlamına gelen “meros” tan türetilmiştir. Diğer genel terimi ise basit bir ifadeyle “büyük molekül” anlamındaki “makromolekül” dür (Hiemenz ve ark. 1936). Polimerler, hafif, ucuz, mekanik özellikleri çoğu kez yeterli, kolay şekillendirilebilen, değişik amaçlarda kullanıma uygun, dekoratif, kimyasal açıdan inert ve korozyona uğramayan maddelerdir (Sacak 2005).

Polimerler değişik kimyasal tepkimelerden faydalanılarak sentezlenebilir (Chanda 2006). Bu tepkimeler basamaklı (kondenzasyon) polimerizasyon ve katılma polimerizasyonudur. Basamaklı polimerler; kondenzasyon, Micheal katılması, Friedel-Crafts, Diels-Alder katılması ile sentezlenebilir. Bu tepkimeler içinde en uygun ve en sık kullanılanı kondenzasyon tepkimeleridir. Kondenzasyon tepkimelerine katılan moleküllerde genellikle – OH, –COOH, –NH₂ gibi fonksiyonel gruplar bulunur ve kondenzasyon sırasında H₂O, HCl, NH₃ gibi küçük moleküller olarak ayrılır. Poliester, P(etilen teraftalat) (PET), P(hekzametilen adipamit) (Naylon 6-6, poliamit) önemli polikondenzasyon polimerleridir. Şekil 1.1. de bazı basamaklı (kondenzasyon) polimerleri örneklendirilmiştir.



Şekil 1.1. Bazı basamaklı (kondenzasyon) polimerler; a) poliester; b) poliamit; c) poliüretan; d) poliimmit; e) poliarilen; f) polikarbonat

Katılma polimerizasyonunda monomer molekülleri, büyümekte olan polimer zincirlerine birer birer ve hızla katılırlar. Katılma polimerizasyonunu başlatma yöntemlerinden birisi, serbest radikallerden (çiftleşmemiş elektronu bulunan bileşikler) yararlanmaktır. Kimyasal maddeler kullanılarak veya fiziksel etkenlerden yararlanılarak polimerizasyon ortamında serbest radikaller oluşturulabilir. Örneğin; benzoil peroksit (BPO) ve azobisisobütironitril (AIBN) türü bazı organik bileşikler ısı etkisiyle serbest radikaller verecek şekilde bozunurlar. Polietilen, Polistiren, polivinil klorür, poliakrilonitril, polivinilasetat ve poliviniliden klorür bazı katılma polimerleridir (Şekil 1.2.) (Sacak 2008).



Şekil 1.2. Bazı katılma polimerleri; a) polietilen; b) polistiren; c) poli (vinil klorür); d) poliakrilonitril; e) poli (vinil asetat); f) poli (viniliden klorür)

2. KURAMSAL TEMELLER

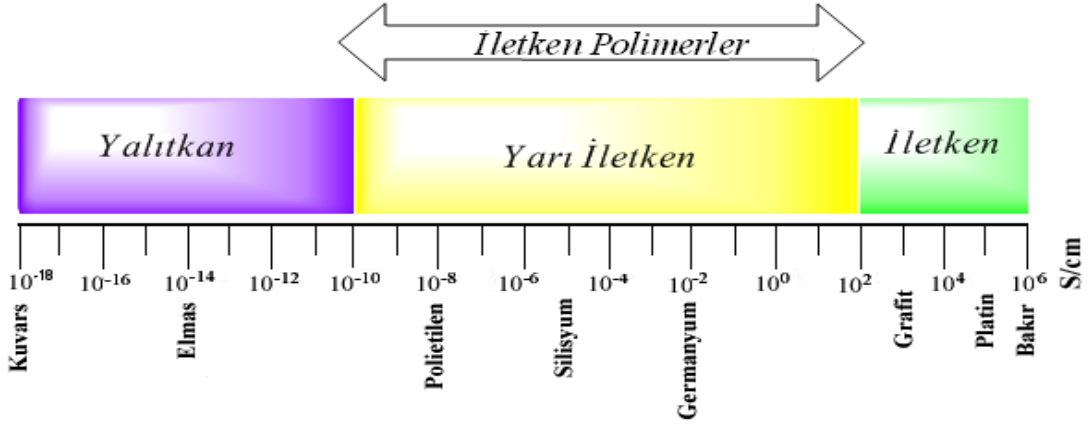
2.1. İletken Polimerler

İletken polimerler (İP) son yarım yüzyıla yakın bir süredir, bilim insanları tarafından birçok uygulama alanı bulmuştur. İlk defa Shirakawa ve çalışma grubu (Shirakawa ve ark. 1977) poliasetilen bazı doplama elementlerinin (Br₂, I₂, AsF₅ gibi) yapıya eklenmesiyle p-doplama veya n-doplama işlemlerine uğratılmış ve yalıtkan polimerlere göre yüksek elektriksel iletkenlik kazandırılabilmiştir (Ates 2011a). Böylece İP sentetik metaller olarak anılarak bilim insanlarının ilgi alanı olmuştur (Groenendaal ve ark. 2000). Bu alanda ilk

iletken polimer çalışmaları yapan, Alan Heeger ve Alan MacDiarmid 2000 yılında Kimya da Nobel Ödülü almışlardır (Groenendaal ve ark. 2003). İP' in değişik uygulamaları ile optiksel, elektriksel ve mekaniksel özelliklerin bileşimi olan cihazlar birçok yeni olanaklar ortaya çıkarmışlardır (Fonseca ve ark. 2006). Son zamanlarda İP'in düşük maliyeti, düşük ağırlığı ve esnek işlemlerdeki avantajlarından dolayı foto-elektrokimyasal hücreler için ilgi organik moleküllere kaymaktadır (Ma ve ark. 2005). Özellikle ışık absorbanlığı ve foto-yenilenen elektron haznesi üzerinde mükemmel davranışlar gösteren π -elektron sistemleri delokalizasyon sayesinde konjuge polimer yarı iletkenler organik foto-voltatik uygulamalarda büyük potansiyel gösterirler (Guenes ve ark. 2007 ve Chang ve ark. 2011).

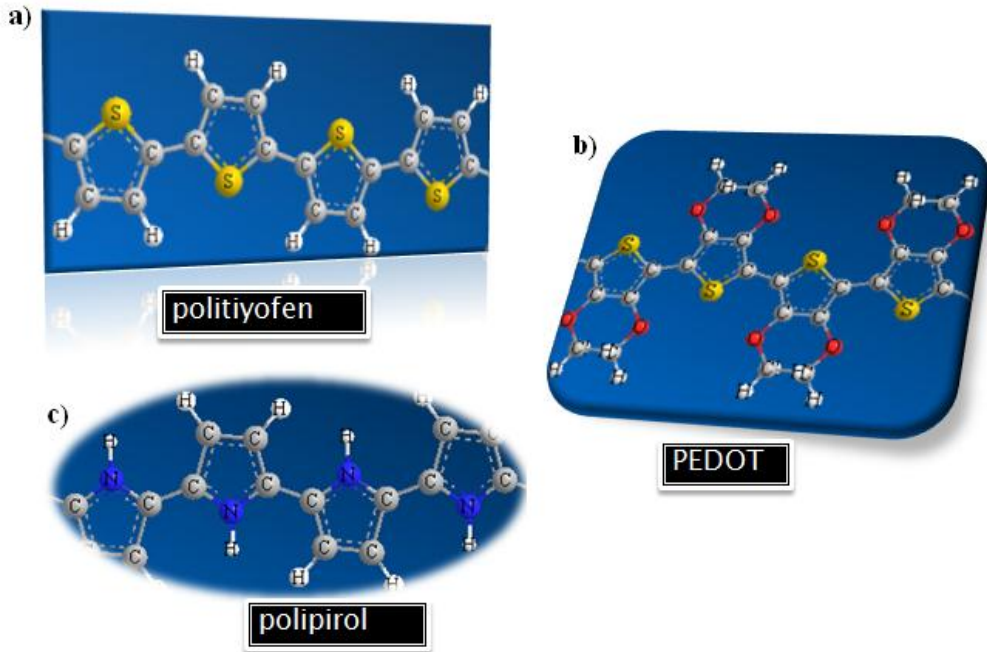
İP, polimerik zincirleri boyunca tek ve çift karbon-karbon bağlarını izleyen fonksiyonel polimerlerin bir sınıfıdır (Xia ve ark. 2010). Onlar, genellikle eritilemez ve yaygın çözücülerde çözünmezler (Ates ve Sarac 2009). Son 10 yıldan daha fazla bir süredir birçok araştırma grubu çözünür İP'in özelliklerini çalışmış ve sentezlemiştir. Araştırma gruplarının elde ettiği sonuçlara göre, monomer yapısı üzerinde çeşitli süstitüentlerin varlığı çözünürlüğü artırır ancak iletkenliği ise sıklıkla azaltır (Taoudi ve ark. 2001). Sonuç olarak aynı düzenle sıralı iletken polimerler bu sorunu azaltmak için sentezlenmiştir (Mengoli ve ark. 2008 ve Sarac ve ark. 2006a). İP'in sentezi kimyasal ve elektrokimyasal tekniklerin kullanılması ile gerçekleştirilebilmektedir. Elektrokimyasal polimerizasyon (EP) özellikle ürün özelliklerinin kontrolüne izin vermesinden dolayı kimyasal polimerizasyona göre çok daha sıklıkla kullanılmaktadır (Alvarez-Romero ve ark. 2006). İP elektronik özellikleri ile antistatik ve antikorozyon kaplamalar (Feliu ve ark. 1998 ve Bereket ve Duran 2006), sensörler (Ates ve ark. 2008) veya doğrudan metanol yakıt hücreleri ve hidrojen polimer yakıt hücreleri gibi düşük sıcaklık yakıt hücreleri (Escribano ve ark. 2009), piller (Baibarac ve 2007), süperkapasitörler (Vorotyntsev ve ark. 1999), ışık yayıcı diyotlar (Friend ve ark. 1999), elektrokromik cihazlar (Brotherston ve ark. 1999), enerji dönüşümü ve depolanması (Lanzi ve ark. 2011), ilaç dağıtım sistemleri ve saydam elektrot malzemelerini (Scrosati 1993) kapsayan çeşitli uygulamalarından dolayı çalışılmaktadır (Ates ve ark. 2011b). İP'in önemli özelliklerinden biri doplama işlemidir (Tolstopyatova ve ark. 2005). Genel olarak, bir İP doplandığı zaman izolator – yarı iletken – metal geçişi meydana gelir (Şekil 1.3.) (Turac 2010). Bu yüzden İP inorganik yarı iletkene çok benzer olan Schottky veya p-n birleşme diyotları gibi elektronik cihazları için yarı iletken özellikler sergileyen iletken polimerlere mükemmel bir adaydır (Shen ve Wan 1998). Doplama ve de-doplama halleri arasında bir İP'in elektrokimyasal akım vermesi İP içerisinde elektronik ve iyonik yüklerin taşınmasıyla

beraberinde olan polimerden ayrılması veya içine hem elektron hem de iyon katılmasını kapsar (Ding ve ark. 2001).



Şekil 2.1. Değişik maddelerin oda sıcaklığındaki iletkenlik değerleri

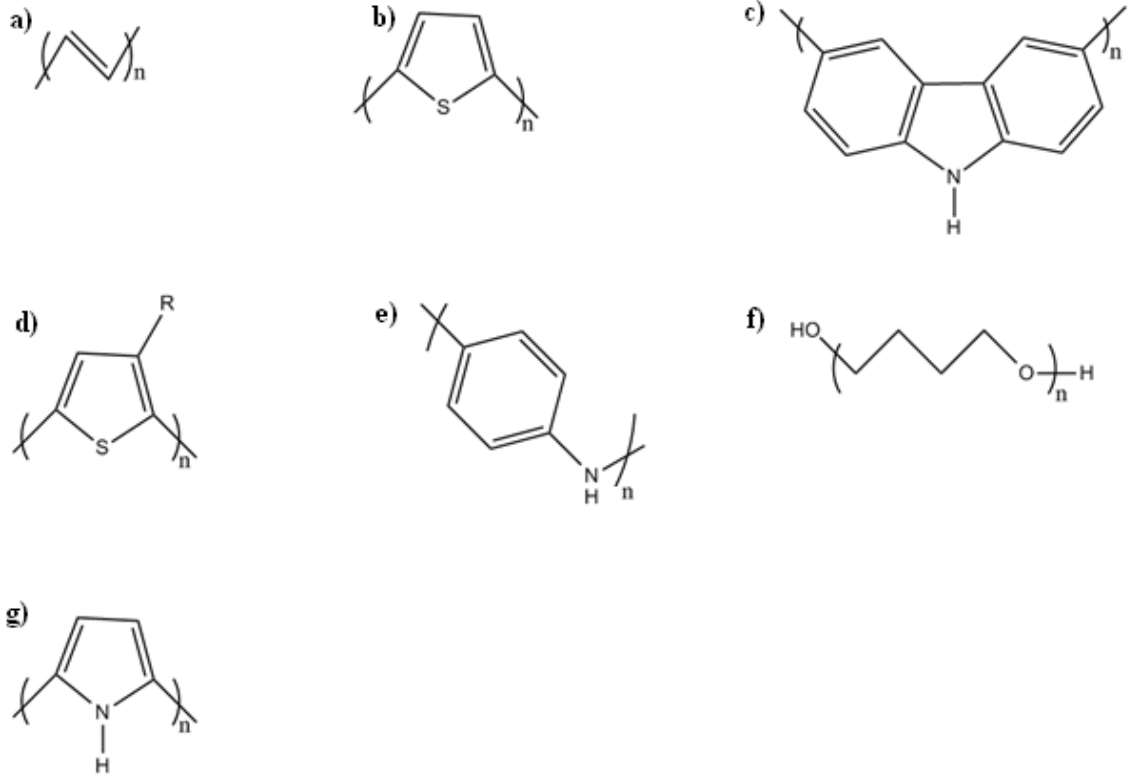
Elektrot yüzeyi üzerinde elektrokimyasal olarak biriken iletken polimerin iletkenliği değişen pH ortamı, elektrokimyasal potansiyel ve elektrolitle değişkenlik gösterebilir. Bu özellikleri ve diğer avantajlarından dolayı polianilin, politiyofen, polipirol ve onların türevleri gibi bir dizi İP biyosensör uygulama alanlarında yoğun bir şekilde incelenmiştir (Park ve Park 2009, Xia ve ark. 2010, Arya ve ark. 2011 ve Senel 2011).



Şekil 2.2. Bazı iletken polimerlerin (PTh, PEDOT ve PPy) 3 boyutlu gösterimi

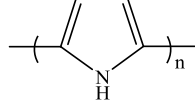
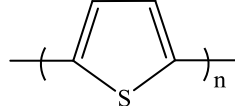
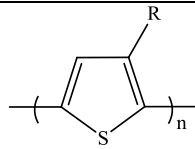
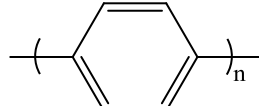
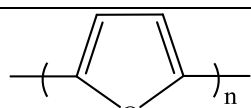
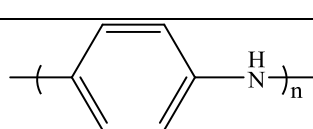
İP'in kapasitansı esasen bir çift katmanlı kapasitansla çiftleşmiş ve Faradik redoks işlemleriyle ilişkili redoks (pseudo) kapasitansı olarak tanımlanabilir. Süperkapasitörler ise elektrokimyasal çift katmanlı kapasitör ve redoks ya da pseudokapasitörleri kapsar ve genellikle geleneksel kapasitörler ve bataryalar arasında güç ve enerji yoğunlukları performansı ile karşılaştırıldığında hızlı yükleme ve boşalma yapabilen cihazlardır (Burke 2000, Lei ve ark. 2011 ve Sarac ve ark. 2010).

Potansiyel olarak faydalı malzemeler; organik polimerler, kopolimerler ve (polianilin (Osaka ve ark. 1989), polipirol (Novak ve Vielstich 1990), polikarbazol (Abe ve ark. 2007) ve politiyofen (Panero ve ark. 1986) gibi iletken polimerleri kapsar (Fonseca ve ark. 2006). Bazı İP'in molekül yapıları Şekil 2.3. de gösterilmiştir. Bazı iletken polimerler ve iletkenlikleri de (Çizelge 2.1.) verilmiştir.



Şekil 2.3. Bazı İP'in molekül yapıları; a) poliasetilen; b) politiyofen; c) polikarbazol; d) poli(3-alkiltiyofen); e) polianilin; f) politetrahidrofuran; g) polipirol

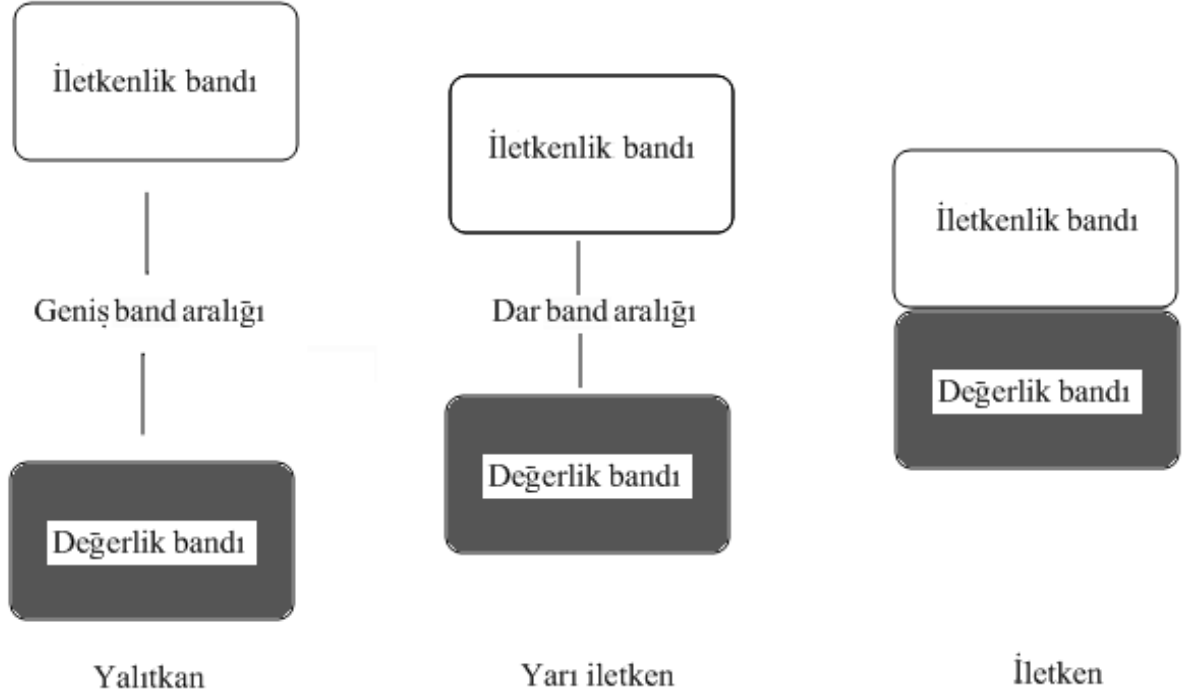
Çizelge 2.1. Bazı iletken polimerler ve yaklaşık olarak iletkenlikleri (Erdem 1997)

Polimerler	Molekül Yapısı	Doping Malzemesi	İletkenlikler (Siemens / cm)
Poliasetilen	$-(CH)_n-$	I_2, Br_2, Li, Na, AsF_5	≈ 10.000
Polipirol		BF_4^-, ClO_4^-	$\approx 500 - 7500$
Politiyofen		$BF_4^-, ClO_4^-, FeCl_4$	≈ 1000
Poli(3-alkiltiyofen)		BF_4^-, ClO_4^-	$\approx 1000 - 10.000$
Polifenilen		AsF_5, Li, K	≈ 1000
Polifuran		BF_4^-, ClO_4^-	≈ 100
Polianilin		HCl	≈ 200

2.2. İletkenlik Teorisi ve Katkılama

İP malzemelerin sentezleri, hem onların polimerizasyon mekanizmaları hem de iletken ve nötral halleri arasında redoks dönüşümlerindeki özellikleri nedeniyle yoğun bir şekilde çalışılmıştır (Nalwa 1997). Nötral (yüksüz) halinde, İP neredeyse iletken değildir (Langea ve Mirskyb 2011). İP'in kendine özgü iletkenliği konjuge yapılı monomerin yükseltgenmesi (p-doplama) veya indirgenmesi (n-doplama) durumunda taşınan yük sayesinde oluşmaktadır (Ates 2011).

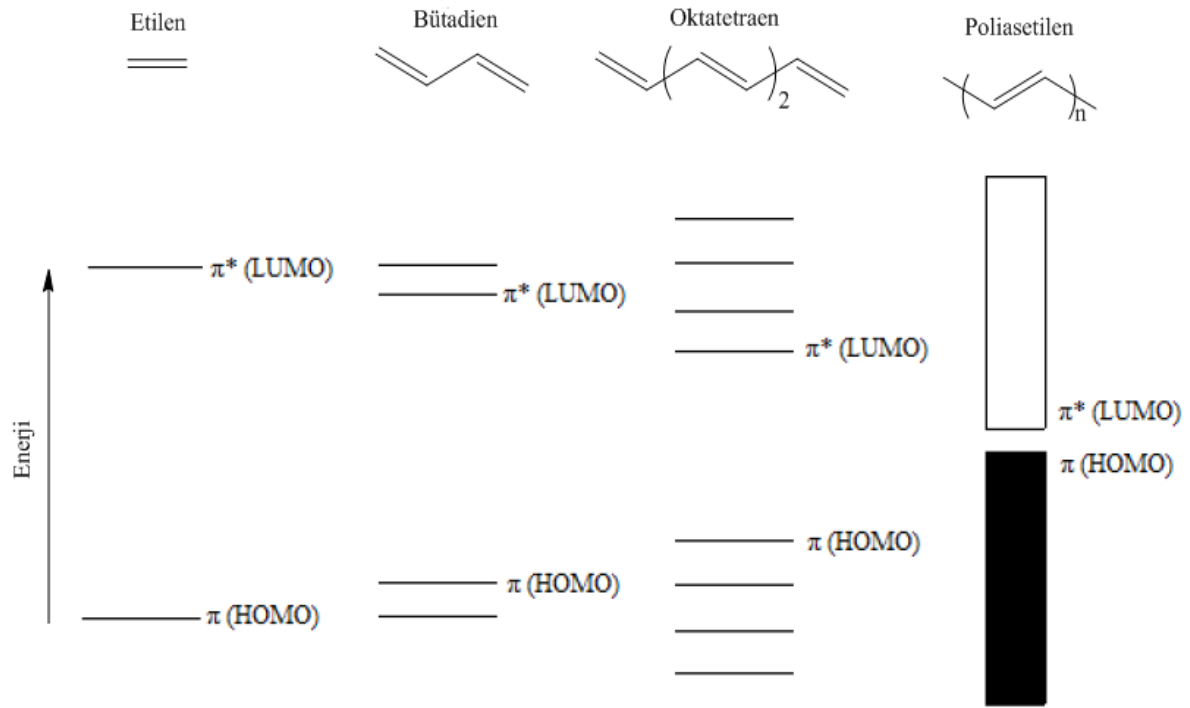
Elektrik akımı ya elektronik ya da iyonik olarak iletilir. Elektrik akımının elektronlarla iletilmesine elektronik (metalik) iletkenlik, iyonlar yardımıyla iletilmesine elektrolitik iletkenlik olarak adlandırılır. İletkenliğin birimi S/cm' dir. Metallerin iletkenliği elektronik iletkenliktir ve bu iletkenlik band teorisi ile açıklanabilir. Yalıtkanlık, yarı iletkenlik ve iletkenliği band kuramıyla açıklarsak;



Şekil 2.4. İletkenlik band kuramının şematik olarak gösterimi

Her enerji düzeyinin kendine özgü elektron bulundurma ve elektronları taşıma yeteneği vardır. Şekil 2.4. de görüldüğü gibi elektron bulunduran enerji düzeyine değerlik bandı, bu bandın üst kısmındaki enerji düzeyine ise iletkenlik bandı adı verilmektedir. İletkenliğin sağlanması için değerlik bandında bulunan elektronların iki band arasında var olan ve genellikle E_g olarak gösterilen band boşluğu aralığını aşarak iletkenlik bandına taşınması gerekmektedir. Eğer bu aralık elektronların aşamayacağı kadar büyükse (10 eV’tan büyük), elektronların iletkenlik bandına geçmesi zor olmakta ve bu maddeler oda sıcaklığında “yalıtkan” olarak isimlendirilirler. Eğer bu aralık küçükse (10 eV’tan küçük) ve geçiş bir uyarılma (termal uyarma, titreşimsel uyarma veya fotonlarla uyarma vb. yollarla) sonucu gerçekleşiyorsa bu tip maddelere “yarı iletken” denir. Metallerde ise değerlik bandı ve iletkenlik bandı üst üste olduğu için elektronların geçişi kolayca gerçekleşir ve iletkenlik sağlanmış olur ve bu maddelere ise “iletken” maddeler denir.

Poliasetilen, polianilin ve polipirol gibi konjuge polimerlerin optik absorpsiyon çalışmaları sonucunda, bu polimerlerin değerlik bandını iletkenlik bandından ayıran band boşluğu aralığının yarı iletkenlerde olduğu gibi 1.4 - 3 eV arasında olduğu anlaşılmıştır. İletken polimerler, metallerle yalıtkanlar arasında yer alan yarı iletken madde statüsüne girmektedir.



Şekil 2.5. İletken polimerlerde gerçekleşen konjugasyonun band boşluğuna etkisi (Arslan 2012)

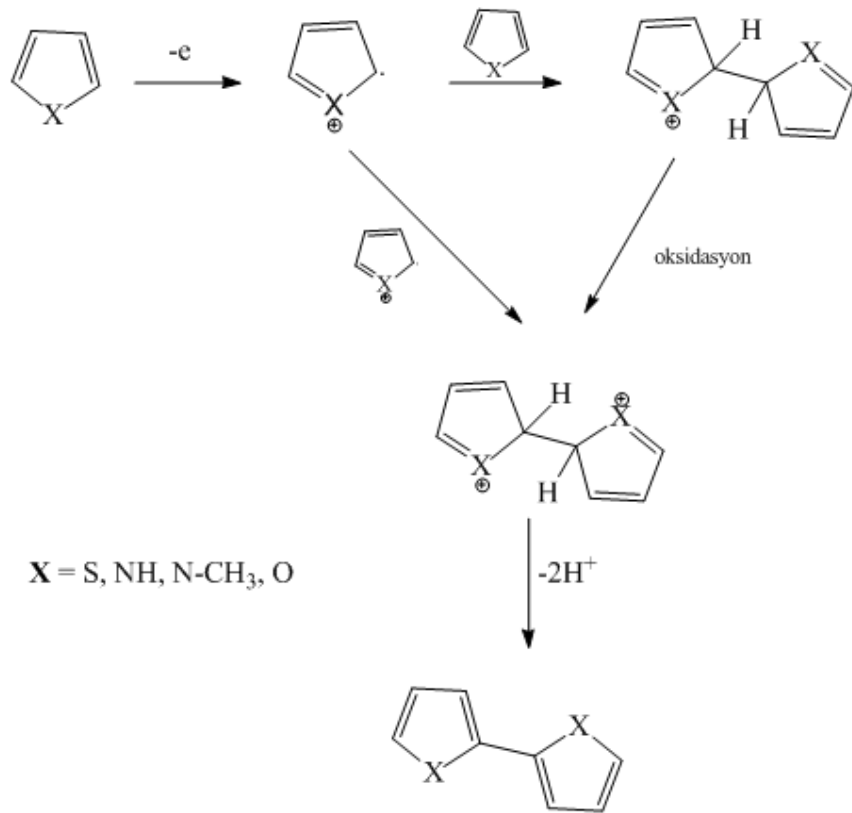
İletken polimerde elektronların taşınması fotokimyasal, indirgen ya da yükseltgen madde ile muamele edilerek ve katkılanma sonucunda gerçekleştirilebilir. Örneğin; fotokimyasal yöntemle elde edilen polimerler foto-iletken polimer olarak adlandırılır. Polikonjuge polimerlerde ise; normalde yalıtkan olmalarına rağmen indirgen veya yükseltgen madde ile muamele edilip tuzları hazırlandığı zaman iletkenlikleri metallerle yarışabilecek düzeye gelmektedir (Randriamahazaka ve ark. 2005). Sıcaklık artışıyla metallerin iletkenliği azalırken, yarı iletkenler gibi iletken polimerlerin de iletkenliği artmaktadır (Saçak 2004 ve Coşkun 2009).

2.3. İletken Polimerlerin Sentezi

İP'in sentezi için çeşitli yöntemler vardır. Elektrokimyasal sentez basitliği ve tekrarlanabilirliği nedeniyle elektriksel İP'i hazırlamak için tercih edilen yaygın bir metottur. Elektrokimyasal polimerizasyonun avantajı, oda sıcaklığında yapılabilen reaksiyonlar olmasıdır. İP'in elektrokimyasal polimerizasyonu genellikle (1) sabit akım veya galvanostatik; (2) sabit potansiyel veya potansiyostatik; (3) potansiyel tarama / döngü veya sıyırma metotları olarak kullanılmıştır. Bölünmüş bir hücreye uygulanan standart elektrokimyasal teknik bir çalışma elektrot, bir karşıt elektrot ve bir referans elektrotu içerir.

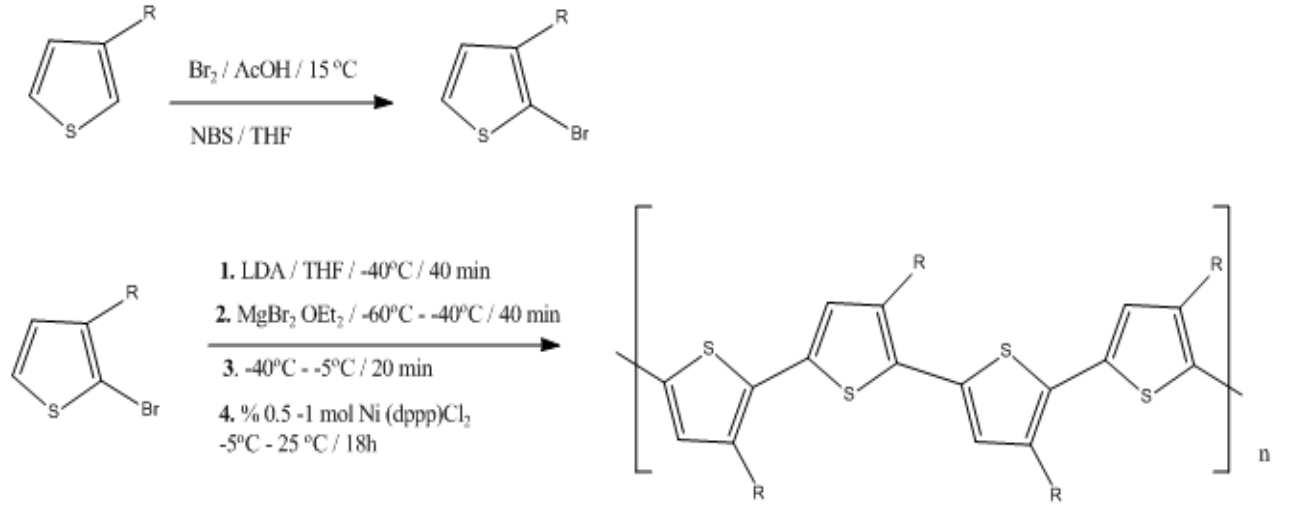
Çoğunlukla kullanılan anotlar krom, altın, nikel, palladyum, titanyum, platin ve indiyum-kalay oksit kaplı cam plakalardır (Gerard ve ark. 2002). Elektrokimyasal polimerizasyon monomer çözeltisi, uygun çözücü ve elektrolit (katkılıyıcı) de üç elektrot konfigürasyonu (çalışma, karşıt ve referans elektrotlar) kullanılarak uygulanmaktadır (Şekil 2.8.).

Beş üyeli heterohalkalı bileşiklerin oksidatif polimerizasyonu için genel olarak ya radikal-radikal ya da radikal-monomer çiftleştirmesi olarak dikkate alınan iki mekanizma Şekil 2.6. da gösterilmiştir (Sadki ve ark. 2000 ve Chen ve Xue 2005).



Şekil 2.6. Heterohalkalı bileşiklerin elektropolimerizasyonlarının ilk basamağı

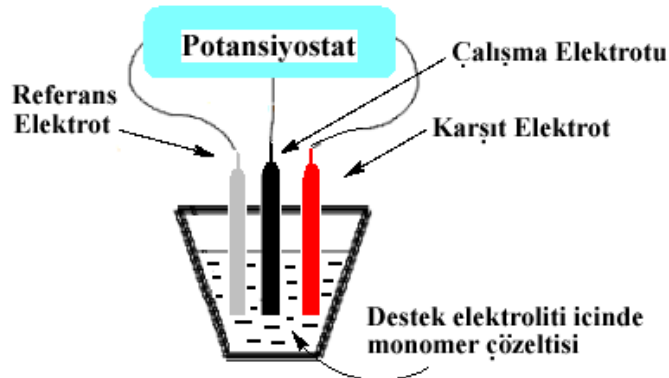
Kimyasal sentezin farklı metotları, ya kondenzasyon polimerizasyonu (basamakla büyüyen polimerizasyon) ya da katılma polimerizasyonu (zincir büyüme polimerizasyonu)'dur. Kondenzasyon polimerizasyonu hidroklorik asit veya su gibi küçük moleküllerin kayıplarıyla ilerler. Radikal, katyon ve anyon polimerizasyonları katılma polimerizasyonunun tüm örnekleridir (Guimarda ve ark. 2007).



Şekil 2.7. McCullough metodu ile poli(3-alkilendioksityofen) in kimyasal sentezi (McCullough 1992)

Elektrokimyasal polimerleşmenin kimyasal polimerleşmeye göre bazı avantajları vardır (Koyuncu 2011):

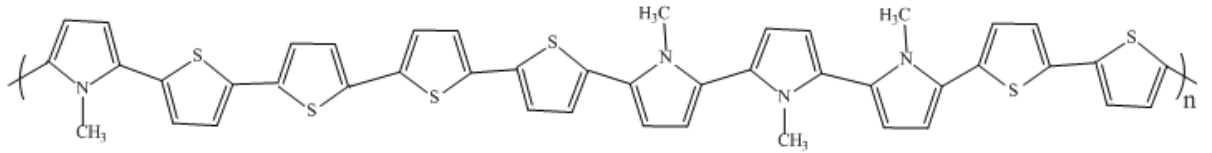
- Tepkime oda sıcaklığında gerçekleşir.
- Uygulanan gerilim veya akım değiştirilerek film kalınlığı kontrol edilebilir.
- Polimer filmleri doğrudan elektrot yüzeyinde oluşturulur.
- Homojen filmler elde edilir.
- İstenen iyon ile polimer doplaması, film oluşumu ile eş zamanlı olarak gerçekleştirilebilir.
- Kopolimer ve aşırı kopolimerleri elde edilir.
- Saflaştırma işlemlerine gerek yoktur.



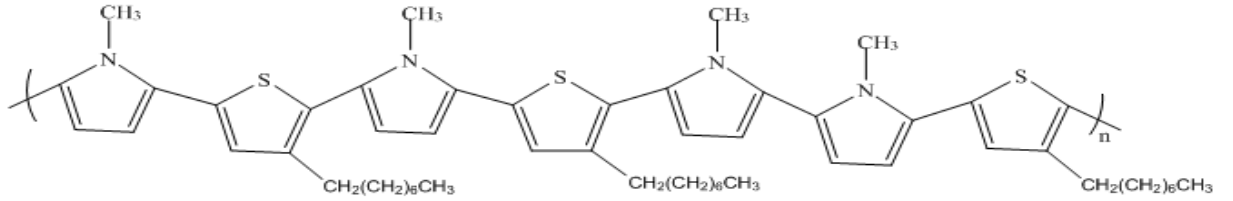
Şekil 2.8. Elektrokimyasal sentez için üçlü elektrot sistemi: monomer ve elektrolit çözeltisinde dalmış olan referans, çalışma (polimerizasyonun meydana geldiği elektrot) ve karşıt elektrot

2.4. İletken Polimerlerin Kopolimerizasyonu ve Terpolimerizasyonu

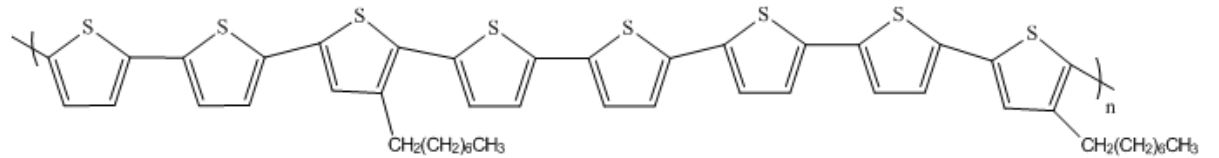
Kopolimerizasyon, homopolimerlerin gösterdiğinden daha iyi özellikler elde edilebilen malzemeler için ümit vaat eder. Bu amaçla, 0.2 M NaClO₄/ACN elektrolit ortamında 2,2'-Bitiyofen (BTh), *N*-Metilpirol (*N*-MPy) ve 3-oktiltiyofen (OTh) in farklı oranlardaki kopolimerleri elektrokimyasal olarak sentezlendi. *N*-MPy, BTh ve OTh'in elektrokopolimerizasyonu ve (*N*-MPy-ko-BTh-ko-OTh) terpolimerleri, homopolimerlerinin özelliklerini geliştirmek için çalışıldı. *N*-MPy, BTh ve OTh ve *N*-MPy-ko-BTh, *N*-MPy-ko-OTh, BTh-ko-OTh kopolimerleri ve *N*-MPy-ko-BTh-ko-OTh terpolimeri döngülü voltametri kullanılarak polimerleştirildi ve elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EES), taramalı elektron mikroskopu (SEM) ve FTIR ile karakterize edildi.



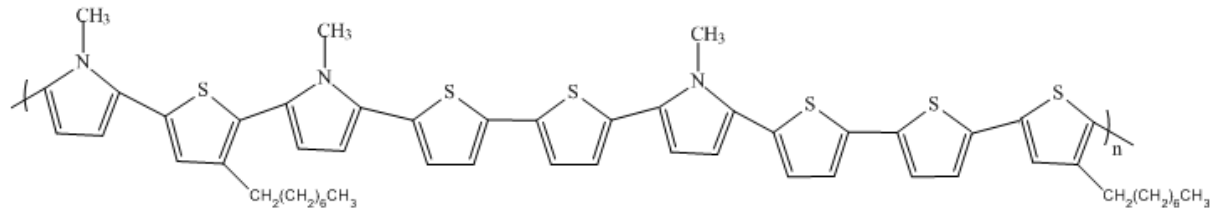
Şekil 2.9. P(*N*-MPy-ko-BTh)'in rastgele polimer zinciri yapısı



Şekil 2.10. P(*N*-MPy-ko-OTh)'in rastgele polimer zinciri yapısı



Şekil 2.11. P(BTh-ko-OTh)'in rastgele polimer zinciri yapısı



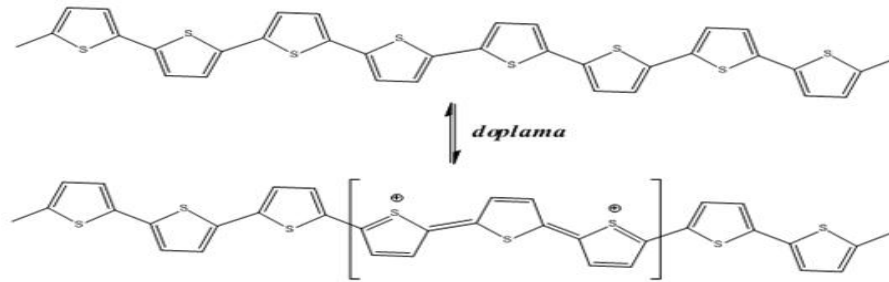
Şekil 2.12. P(*N*-MPy-ko-BTh-ko-OTh)'in rastgele polimer zinciri yapısı

2.5. Bazı İletken Polimerler

2.5.1. Politiyofenler

Politiyofen (PTh) ve türevleri en önemli ve en çok çalışılan İP arasındadır. PTh üzerine literatürdeki ilk çalışma 1981 yılında Street ve çalışma grubu tarafından yapılmıştır (Street ve Clarke 1981). Roncali ve çalışma grubu ise, 1992 yılında PTh i elektrokimyasal olarak sentezlemiş (Roncali 1992) ve 1997 yılında da sübsitüe politiyofenlerin elektronik özelliklerini incelemiştir (Roncali 1997). McCullough ve çalışma grubu 1998 yılında PTh in kimyasal sentezini yapmıştır (McCullough 1998).

Onların düşük maliyeti ve kolay hazırlanmasına ilaveten PTh ve türevleri yeni elektrokromik cihazları geliştirmek için kullanılmıştır. Bu yeni elektrokromik cihazlar şuan hesap makineleri, bilgisayarlar, araba aynaları, saatler, akıllı ve elektrokromik pencereler ve öncelikle sıvı kristal görüntülerde kullanılan diğer gereçlerde uygulanmıştır (Diasa ve ark. 2005). Çeşitli π - konjuge İP arasında PTh ve onların türevleri hem doplanmış hem de doplanmamış hallerinde çevresel kararlılıkları, onların yapısal değişkenliği, sensörler, piller, elektrokromik cihazlar ve ışık yayan diyotlar gibi çeşitli potansiyel uygulamalarından dolayı ilgi çekmiştir (Skotheim ve ark. 1997, Jang ve ark. 2004, Groenendaal ve ark. 2000 ve Mina ve ark. 2009).



Şekil 2.13. Politiyofen zincirinden iki elektronun ayrılmasıyla (p-doplama) oluşan bipolaron yapısı (McCullough ve ark. 1993).

2.5.2. Polialkilendioksitiyofenler

Çok sayıda iletken polimer arasında alkil-sübsitüentli tiyofen tabanlı polimerler onların iyi kararlılığı, yüksek iletkenliği, kolay hazırlanması ve pil elektrotlar, elektrokromik ve elektronik cihazlar gibi gelecek vadede uygulamaları nedeniyle ilgi çekici malzemelerin bir grubunu oluştururlar (Inzelt ve ark. 2000 ve Tolstopyatova ve ark. 2005). Bu polimerlerin

önemli yapısal özellikleri, onlar önemli derecede elektriksel ve optiksel özellikler ve hatta kromik davranışlar etkiğinden dolayı molekül ağırlığı ve zincir bölgesel düzenliliğidir (Gallazzia ve ark. 2002). Elektriksel olarak iletkenlik gösterebilen polimerler keşfedildiğinden beri onların ilginç iletkenlik veya elektro- optiksel özellikleri için π -konjuge polimerlerin tasarımı, sentezi ve çalışmasında birçok çalışma denenmiştir. Birçok polimer sentezlenmiş olmasına rağmen sadece çok azı ticarilemiştir. Bunlardan en başarılı polimerden biri Poli(3,4-etilendioksitiyofen) (PEDOT)'tır (Groenendaal ve ark. 2000 ve Zotti ve ark. 2002). PEDOT en iyi bilinen π -konjuge İP'den biridir. PEDOT yüksek iletkenliği ve mükemmel kararlılığı nedeniyle son yıllarda yoğun bir şekilde çalışılmıştır. PEDOT 1980'lerin sonlarında ilk olarak Bayer AG laboratuvarlarındaki bilim adamları tarafından sentezlenmiştir. PEDOT katmanları 300 S/cm yüksek iletkenliğe ulaştığı gibi oksitlenen halinin doplanmasında da olağanüstü kararlılık ve şeffaflık göstermiştir (Groenendaal ve ark. 2000). 1991'de çözünürlük sorunu polistirensülfonat varlığında EDOT'ın polimerizasyonu ile aşılmıştır (Nasybulin ve ark. 2011a).

PEDOT'ı hazırlamak için önemli bir metot onun monomerinin: 3,4-etilendioksitiyofen (EDOT)'ın elektropolimerizasyonudur. EDOT'ın elektropolimerizasyonu ve PEDOT'ın elektrokimyasal sentezi üzerine yapılan çoğu çalışma genellikle organik çözeltide (Randriamahazaka ve ark. 2009) ve ayrıca sulu çözeltilerde (Sakmeche ve ark. 2000)'de gerçekleştirilmiştir. PEDOT elektrokimyasal metot ile sentezlendiğinde çözücü, elektrot, destek elektrolit, polimerizasyon potansiyeli ve uygulanan elektropolimerizasyon yöntemi gibi elektropolimerizasyon şartları PEDOT filmlerinin özellikleri üzerinde önemli bir etkiye sahiptir (Dua ve Wang 2003). Elektrot yüzeyi özellikleri üzerine çalışmalar ise onun yüzey özelliklerine bağlı olan polimerin fiziksel ve elektrokimyasal özelliklerine bağlı olduğundan dolayı önemlidir (Patra ve ark. 2008).

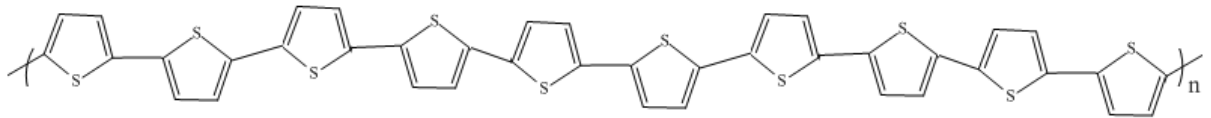
P(3-hekziltiyofen) P(3HTh) ve poli(3-oktiltiyofen) P(OTh) elektron donör malzemeler olarak güneş pili polimerlerinde kullanmak için iyi bilinen konjuge polimerlerdir (Khana ve ark. 2010 ve Han ve ark. 2011). P(3HTh) ve diğer malzemenin hibrid tabanlı güneş hücreleri hakkında literatürde birçok çalışma vardır (Brandenburg ve ark. 2011, Conings ve ark. 2011 ve Lek ve ark. 2011). Elsenbaumer ve çalışma grubu tarafından P(OTh) yaklaşık otuz yıl önce ilk kez sentezlenmiş olan poli(3-alkiltiyofen)'in bir üyesidir. O zamandan beri inert elektrolit çözeltilerde P3OT' in elektrokimyasal özellikleri birkaç grup tarafından araştırılmıştır (Bobacka ve ark. 1997). Tiyeno[3,2-b]tiyofen (TT), daha iyi yük hareketliliğinden dolayı halka yapılarında büyük dikkat çekmektedir (Heeney ve ark. 2005). TT yapı bloğu temelli birçok polimer sentezlendi ve organik alan-etki transitörleri ve polimer

güneş pillerinde (PGP) kullanıldı. TT temelli kopolimerler $0.6 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1}\text{s}^{-1}$ 'in yüksek hücre hareketliliği (McCulloch ve ark. 2006) ve % 4.13 yüksek foto-voltatik verimlilik gösterirler (Baek ve ark. 2008 ve Mina ve ark. 2011).

Konjuge polimerlerin bir sınıfını gösteren politiyofen ve türevleri yüksek elektriksel iletkenliği, iyi çevresel kararlılığı, elektrokromizm ve hetero-atomla birlikte ilginç redoks özelliklerinden dolayı büyük ilgiye sahiptir (Kham ve ark. 2004). 2,2':5',2''-Tertiyofen ve birçok türevi, HIV'i kapsayan virüsler, fungi, bakteri, balık ve su piresi gibi suda yaşayan organizmalar, bilhassa haşereler, çeşitli organizmalar ve çoğu hücresel sistemlere fototoksitesisi için yoğun bir şekilde çalışılmıştır (Kagan ve Liu 1996). İlginç bir şekilde sentezlendiğinde (Rossi ve ark. 1990) yüksek verimde erişilebilen bu bileşik politiyofeni anlamak için en göze çarpan malzemelerden biri olmasını kanıtlar (Inganas ve ark. 1985). α -T, yaklaşık olarak C_8 simetrisine sahip ve katı halinde ise neredeyse düzlemsel geometri konumunda olduğu biliniyor (van Bolhuis ve ark. 1989). Bu moleküldeki komşu tiyofen parçaları yaklaşık $6-9^\circ$ düzlem açısı dışında paralel olmayan şekilde yerleşmiştir. Başka bir deyişle, bu esnek molekül çözeltisindeki konformasyonel davranış hakkındaki deneysel veriler ihtilaflıdır (Ciofalo ve Manna 1996).

2.5.3. P(2,2'-Bitiyofen)

BTh monomerinin oksidasyon potansiyeli sübsitü olmayan veya 3-metil sübsitü tiyofenlerden daha düşük olması ve daha kolay elektrosentezi nedeniyle oldukça ilgi çekici malzemedir (Zhang ve ark. 1994 ve Waltman ve Bargon 1986). Aynı zamanda P(BTh), elektrokimyasal kararlılık ve faaliyet özellikleri gösterirler (Xu ve ark. 2010).



Şekil 2.14. P(BTh)'in molekül yapısı

O'Neil ve ark. (2012), P(BTh) ince film elektrotlarının redoks davranışı ve nanoskala özellikleri üzerine elektrokimyasal yöntemin etkilerini araştırmış ve sonuç olarak güneş pilleri ve organik elektroniklerin aksine yük depolama uygulamaları için önermiştir.

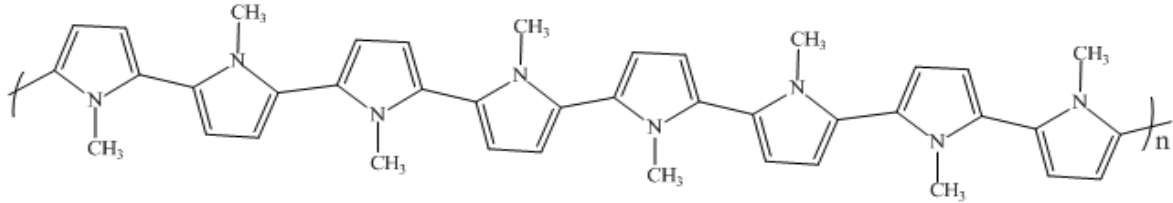
Nasybulin ve ark. (2011b), PEDOT/P(BTh)/ C_{60} 1 üç-katmanlı olarak biriktirerek elektrokimyasal yöntemle polimer güneş pili hazırlamıştır.

Cui ve ark. (2011), BTh ile 1.4-bis(2-tiyenil)-naftalin in multi elektrokromik kopolimerinin elektrosentezi ve karakterizasyonunu incelemiştir. Elektrokimyasal kopolimerizasyonu, destek elektrolit olarak sodyum perkloratı (NaClO₄) içine alan asetonitril (ACN) çözeltilisinde çalışmıştır. Döngülü voltametri (DV), UV-vis ve FT-IR analizleri ile meydana gelen polimerin bir kopolimer olduğu doğrulanmıştır. Elde edilen P(BTN-ko-BT) filmi çeşitli potansiyeller altında beş farklı renk (portakal sarısı, sarımsı yeşil, yeşil, yeşilimsi mavi ve mavi) göstermiştir.

Xu ve ark. (2010), 2,2'-bitiyofen ve piren tabanlı yeni elektrokromik ve floresan kopolimerlerin elektrosentezini ve karakterizasyonlarını incelemiştir. Kopolimerlerin UV-vis absorpsiyon pikleri kırmızıya kaydığını göstermiş ve floresans spektrum çalışmalarında kopolimerin iyi bir yeşil-ışık yayıcı olduğunu göstermiştir.

2.5.4. P(*N*-Metilpirol)

N-Metil sübsitü pirolün kullanılması azot üzerinden olabilecek olan polimerizasyonu önlemekte ve bu da sentezlenen kopolimerin konjugasyonunda oluşabilecek eksikliği önler (Sarac ve ark. 2006b).



Şekil 2.15. P(*N*-MPy)'ün molekül yapısı

Mahmoudian ve ark. (2011), Zn/Zn₅(OH)₈Cl₂.H₂O çiçek-gibi nanoyapıları 0.1 M Zn(NO₃)₂ ve 0.1 M KCl de P(*N*-MPy) ile kaplanmış Zn ye elektrobiriktirme yapmıştır. Zn/Zn₅(OH)₈Cl₂.H₂ nin yapı ve morfolojisi ise Alan Emisyon Taramalı Elektron Mikroskopu (AETEM), FT-IR spektroskopisi ve X-ray analizi ile karakterize edilmiştir.

Mahmoudian ve ark. (2011), P(*N*-MPy) ve o-toluidin ile kopolimerini okzalik asit ve DBSA (dodekil benzen sülfonik asit) elektrolitlerinin karışımında çelik üzerine elektrobirikme yapmıştır. Elektrot/kopolimer/elektrolit sistemi EES ile çalışılmıştır.

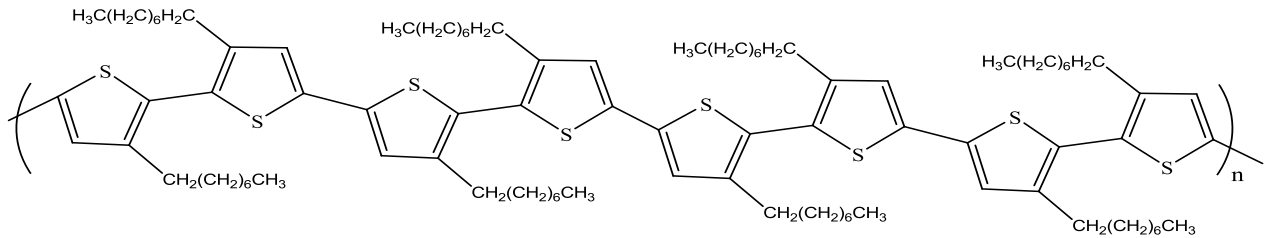
Tüken ve ark. (2007), yumuşak çelik koruması için P(*N*-MPy) ve pirol ile kopolimerini araştırmıştır. P(*N*-MPy) kaplama, yumuşak çelik üzerinde elektrokimyasal

olarak yapılmıştır ve onun korozyon performansı ise anodik polarizasyon eğrisi, açık devre potansiyel – zaman ilişkisi ve EES ile % 3.5 NaCl sulu çözeltisinde incelenmiştir.

Sarac ve ark. (2006), Karbon fiber mikro elektrot üzerine *N*-MPy ve *N*-Metilkarbazol'ün kopolimerini elektrokimyasal olarak sentezlemiş ve karakterize etmiştir. P[*N*-Metipirrol-ko-*N*-Metilkarbazol] P[*N*-MPy-ko-*N*-MCz] ün kopolimerizasyonu üzerine monomer konsantrasyonunun etkisi, karbon fiber üzerindeki birikme şartları ve elde edilen homopolimer ve kopolimerin elektrokimyası döngülü voltametri, FTIR-ATR, in-situ spektroeletrokimya, UV-vis spektrofotometre ve 4-nokta prob iletkenlik ölçer kullanarak çalışmıştır.

2.5.5. P(3-Oktiltiyofen)

P(3-oktiltiyofen) P(OTh), yaklaşık 20 yıl önce ilk kez Elsenbaumer ve ark. (1986) tarafından sentezlenenmiştir. O zamandan beri, inert elektrolit çözeltilerdeki elektrokimyasal özellikleri birçok grup tarafından incelenmiştir (Bobacka ve ark. 1997 ve Grzeszczuk ve ark. 1993).



Şekil 2.16. P(OTh)'in molekül yapısı

López-Elvira ve ark. (2011), poli(3-oktiltiyofen) ince filmlerinde nanoboyuttaki fotobozunmanın dalga boyuna bağımlılığını incelemiştir. Bu çalışmasını, poli(3-oktiltiyofen) ince filmlerinin fotobozunmasını Kelvin probe mikroskopu ve optiksel mikroskopun kombinasyonu ile yapmıştır.

Zhiyue ve ark. (2011), P(OTh)/kadmium sülfür nanokompozitinin sentezini ve güneş pili uygulamasını incelemiştir. Geçirgen elektron mikroskopu (TEM) ve taramalı elektron mikroskopu (SEM) ile numunelerin morfolojisini göstermiş ve elde edilen sonuçlar P(OTh)/CdS nanokompozitlerinin fotoelektrik uygulamalarda mükemmel performans özellikleriyle ümit verici malzemeler olduğunu göstermiştir.

2.6. Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi

Elektrokimyasal Empedans spektroskopisi (EES) hem redoks hem de İP'i kapsayan elektroaktif polimer filmlerinin kinetik çalışmaları için yaygın bir şekilde kullanılmaktadır (Sundfors ve ark. 2002). Empedans spektroskopik metotlar kullanılarak karbon yüzeylerinin elektrokimyasal özellikleri ile ilgili ise son yıllarda birçok çalışma yapılmıştır (Taberna ve ark. 2003, Ates 2011 ve Kumar ve ark. 2010). EES çözelti direnci, yük taşıma işlemleri, difüzyon empedansı ve çift katmanlı kapasitansı kapsayan elektrokimyasal sistemin elektrokimyasal özellikleri hakkında bilgi sağlamak için en etkili ve güvenilir metotlardan biridir (Barsoukov ve Macdonald 2005). EES iletken polimer elektrotların özelliklerinin analizi için en belli başlı tekniklerden biridir. EES tekniği çeşitli teorik modeller kullanılarak literatürde geniş olarak tartışılmıştır (Bisquert ve Compthe 2001 ve Ates 2011). Bu yüzden, İP'in empedans modeline iki temel yaklaşım vardır. Bu biri aynı ve homojen film (Vorotyntsev ve ark. 1996 ve Deslouis ve ark. 1995) iken diğeri gözenekli membranla ilgilidir (Ren ve Pickup 1997, Rossberg ve ark. 1998 ve Bisquert ve ark. 1999). Bu iki farklı yaklaşım polimer katmanlarının yapısına ilişkin iki farklı algı temellidir (Noel ve ark. 2003).

Metalik elektrotlar üzerinde kaplanmış olarak uygulanan İP'in empedans spektrumundaki yaygın bir özellik sırasıyla yeterince yüksek ve düşük frekanslarda $\approx 45^\circ$ (Warburg-tipi yanıt) den $\approx 90^\circ$ (kapasitif davranış) ye faz açısındaki bir kaymadır (Malev ve Kondratiev 2006 ve Hernández-Labrado ve ark. 2011). EES endüstriyel uygulamalar için elektrokimyasal sistemleri çalışma amacıyla iyi yapılanmış bir tekniktir. 1990'ların ilk yıllarından beri EES çözeltideki bakteriyel içeriğin miktarını belirlemek için kullanılmıştır. Bakteri kültürlerindeki metabolik ürünler bu tekniği kullanarak elektrolitler ve mikroorganizmaların aktivitesini gösterebilen elektrottan belirlenen direnç değişimleri olarak etki eder (Felice ve çalışma grubu 1999). Şimdiye kadar İP'in empedans çalışmaları çoğunlukla metalik örgüler (Lina ve ark. 2011) veya metal kaplı taşıyıcılar (Ehrenbeck ve Juttner 1996) üzerine biriken substrat-bağlı katmanlar ve membranlarla sınırlanmıştır (Roûberg ve Dunsch 1999). Son zamanlarda EES biyosensörler bir iletken elektrot üzerinde inceleme molekülünün bir katmanının immobilizesiyle belirlenen protein, oligo-nükleotid ve antikör için geliştirilmiştir. (Lina ve ark. 2008).

2.7. Karbon Fiber Mikro Elektrot

Elektrokaplı yüzeyler spektroskopik, morfolojik ve elektrokimyasal metotlar gibi çeşitli tekniklerle son zamanlarda karakterize edilmektedir (Jamal ve ark. 2004). Özellikle karbon fiber mikro elektrot (KFME)'lar üzerine elektrokimyasal olarak kaplanmış pirol, karbazol, tiyofen ve kopolimerler temelli polimerler detaylı bir şekilde çalışılmıştır (Serantoni ve ark. 2005, Sarac ve ark. 2007a ve Sarac ve ark. 2008).

Karbon fiber mikro elektrotlar, çalışma elektrotu olarak kullanılmaktadır. 3 cm uzunluğundaki karbon fiber (7 µm çaplı) kullanılarak hazırlanan tüm elektrotlar, teflon band la bakır bir kabloya tutturulmaktadır. Hazırlanan karbon fiberin ise sadece 1.0 cm si çözeltinin içine daldırılır ve üzerine elektrokimyasal olarak polimer kaplanır (Sarac ve ark. 2006).

2.8. Döngülü Voltametri

Döngülü voltametri (DV) elektrokimyasal karakterizasyon için kullanılan bir tekniktir. Potansiyel, düzenlenebilen potansiyel-akım konularından iki nokta arasında ileri ve geri, belirlenen tarama hızında tarar. İP veya diğer redoks aktif türler olan elektroaktif türlerin varlığında yükseltgenme ve indirgenme pikleri gözlemlenmiştir. Yük miktarına karşılık gelen her pik altındaki alanında redoks işlemleri boyunca verilmiştir. Pikin maksimum görüldüğü durumlardan da yükseltgenme ve indirgenme potansiyelleri tahmin edilebilmiştir. Küçük tersinir sistemlerle ilişkili pikler arasında daha büyük ayırım oluyorken klasik tersinir bir sistemde yükseltgenme ve indirgenme arasındaki fark çok küçüktür (Denuault ve ark. 2007). Ancak, İP'in DV'si genellikle geniş yükseltgenme ve indirgenme pikleri arasında önemli potansiyel ayırımdır (Wallace ve ark. 2009 ve Svirskis ve ark. 2010).

3. MATERYAL ve YÖNTEM

3.1. Malzemeler ve Metotlar

(*N*-MPy) (% 99), OTh (>99%), Tetraetil amonyum tetrafloroborat (TEABF₄) (>97%) ve Sodyum perklorat (NaClO₄), (% ≥ 98) Sigma-Aldrich firmasından tedarik edilmiştir. 2,2'-bitiyofen (BTh) (% >97) (Fluka), Alumina polishing (BAIKOWSKI) ve Asetonitril (ACN), (Merck) firmasından temin edildi.

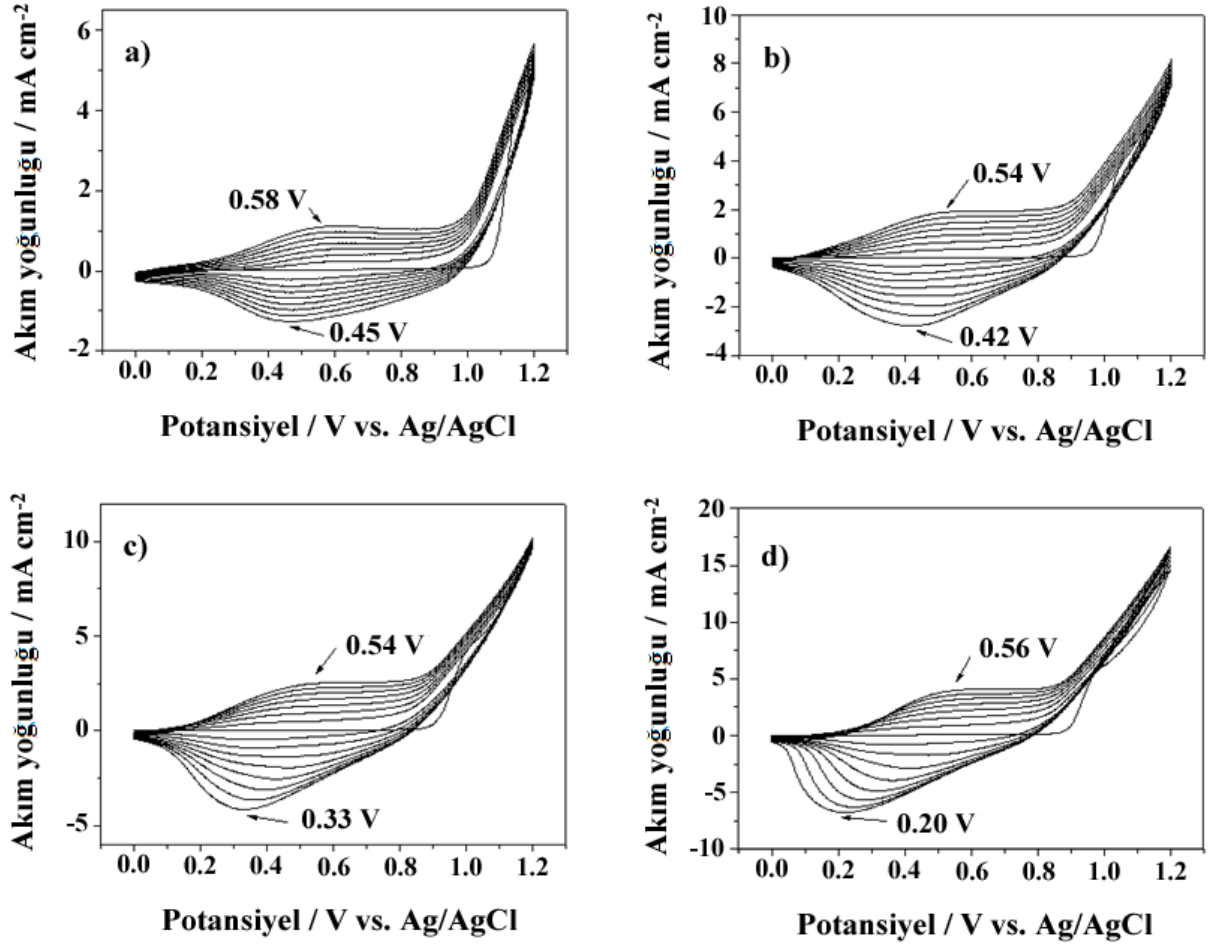
Döngülü Voltametri (DV), referans elektrot olarak Ag | AgCl | 0.3 M KCl, karşıt elektrot olarak platin tel ve çalışma elektrotu olarak ise camsı karbon elektrot (CKE) (alan: 0.07 cm²) kullanılarak uygulanan 3'lü elektrot sisteminde IVIUMSTAT-VERTEX model Potansiyostat/galvanostat ve PARSTAT 2273 (yazılım: powersuit ve Faraday kafesi: BASI Cell Sand C3) cihazı kullanılarak gerçekleştirildi. Çalışma elektrotu, her deneyden önce alumina bulamacıyla dikkatli bir şekilde parlatıldı ve ultrasonik banyo da temizlendi. Elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EES) ölçümleri, 0.2 M NaClO₄/CH₃CN de gerçekleştirildi. EES ölçümleri IVIUMSTAT-VERTEX model Potansiyostat/galvanostat ve PARSTAT 2273 model Potansiyostat / galvanostat ile 0.01 – 100.000 Hz frekans aralığında 10 mV r.m.s. genlikte monomersiz elektrolit çözeltisinde yapıldı. Fourier Dönüşümlü Kızılötesi spektroskopisi (FTIR-ATR), SEM, Enerji dağılım X-ışını analizi (EDX) ile karakterizasyon işlemleri yapıldı. KFME ile homopolimerler, kopolimerler ve terpolimerlerin FTIR ve SEM-EDX ölçümlerinde kullanıldı.

KFME'un Hazırlanması: SGL SIGRAFIL C 320 B (yüksek elektrik iletkenlikli karbon fiberler ile eşlenmiş yüksek güçlü ve yüksek genlikli elastik) (SGL Carbon Group) marka karbon fiberler çalışan elektrot olarak kullanıldı. Bütün elektrotlar yaklaşık 10 tek karbon fiber (Çapı yaklaşık 7 µm) bir bakır tel üzerine karbon fiberler Carbon cement (LEIT-C-Plast) ile tutturularak hazırlandı. Elektrot alanı yaklaşık 1 cm daldırma boyutu ile yaklaşık 0.022 cm² ye ayarlandı ve fiberin kalan kısmı teflon band ile sarıldı.

4. ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA

4.1. *N*-MPy/CKE Üzerine Elektropolimerleşme ve Karakterizasyonlar

4.1.1. *N*-MPy/CKE, 0.2 M NaClO₄/ACN Çözeltisinde Elektropolimerizasyonu Çalışması



Şekil 4.1. *N*-MPy monomerinin CKE üzerine 0.2 M NaClO₄/ACN çözeltisinde **a)** 5 mM, ($Q=7.166$ mC), **b)** 10 mM, ($Q=14.78$ mC), **c)** 20 mM, ($Q=20.59$ mC) **d)** 50 mM, ($Q=33.34$ mC) başlangıç monomer konsantrasyonunda döngülü voltametri grafiği. Potansiyel aralığı: 0 V - 1.2 V. 8 Döngü, tarama hızı: 100 mVs⁻¹

N-MPy'nin döngülü voltametrisine bakıldığında **a)** 5 mM, **b)** 10 mM, **c)** 20 mM ve **d)** 50 mM için sırasıyla oksidasyon pikleri 0.58, 0.54, 0.54 ve 0.56 V ve monomerin elektroaktivitesine sahip olan redüksiyon pikleri ise sırasıyla 0.45, 0.42, 0.33 ve 0.20 V olarak bulundu (Şekil 4.1.). Pik yoğunluklarındaki artış 8 döngü boyunca gözlemlendi. Konsantrasyon artışı ile *N*-MPy'nin redüksiyon piklerinde düzenli bir azalış görülmektedir.

Çizelge 4.1. *N*-MPy monomerinin farklı derişimlerde döngülü voltametri ile polimerleştirilmesiyle elde edilen sonuçlar

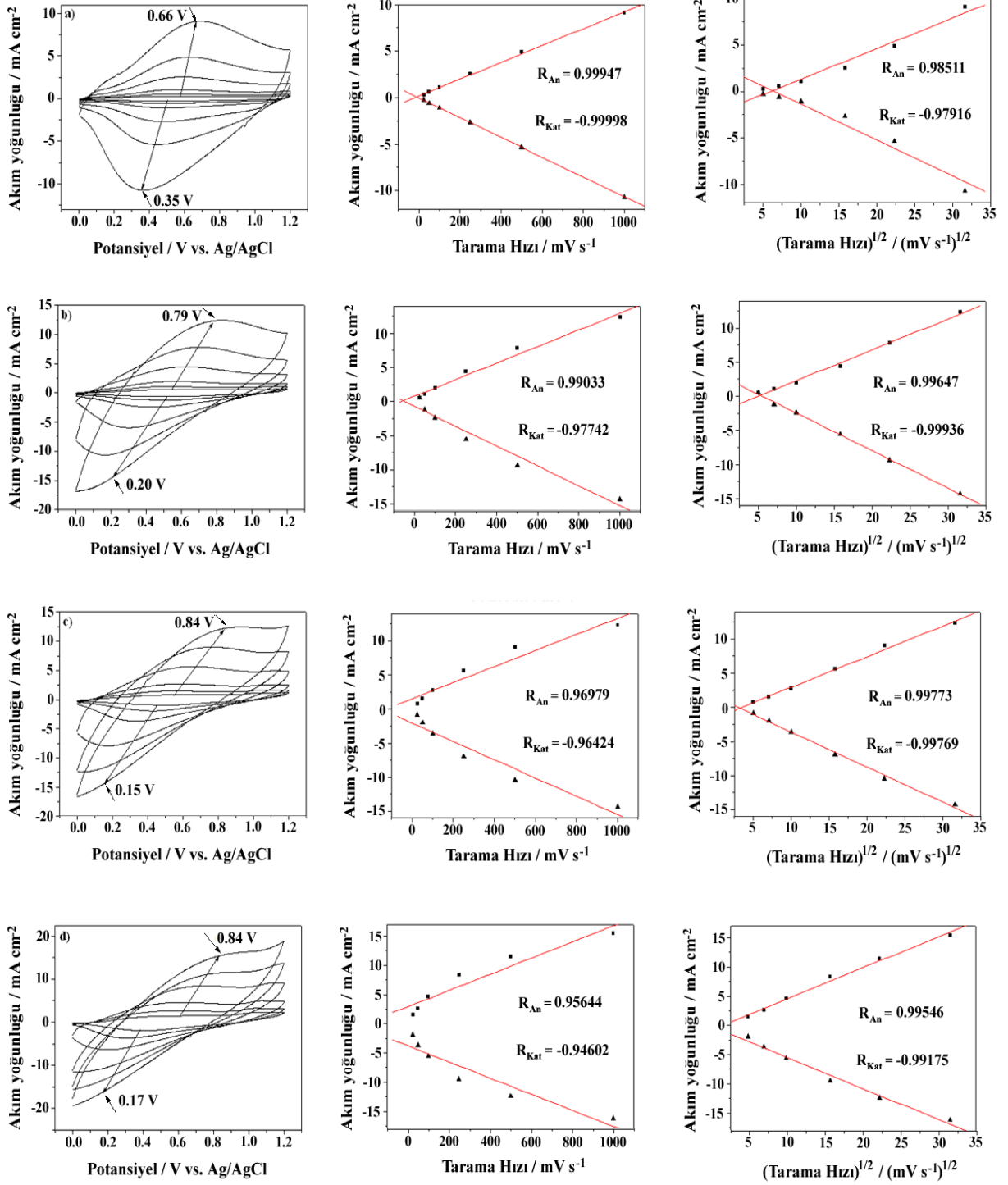
<i>N</i> -MPy				
	5 mM	10 mM	20 mM	50 mM
E_{An} / V	0.58	0.54	0.54	0.56
E_{Kat} / V	0.45	0.42	0.33	0.20
$\Delta E / V$	0.13	0.12	0.21	0.36
$i_{An} / mA cm^{-2}$	1.10	1.98	2.50	4.00
$i_{Kat} / mA cm^{-2}$	-1.28	-2.82	-4.18	-6.63
$Ii_{An} / i_{Kat}I$	0.86	0.70	0.59	0.60
$E_{1/2} / V$	0.51	0.48	0.43	0.38
$\Delta Q / mC$	7.16	14.78	20.59	33.34

N-MPy'nin döngülü voltametri grafiğinden elde edilen sonuçlara göre, **a)** 5 mM, **b)** 10 mM, **c)** 20 mM ve **d)** 50 mM için; i_{An} akım değerleri sırasıyla 1.10, 1.98, 2.50 ve 4.00 $mAcm^{-2}$, i_{Kat} akım değerleri ise sırasıyla -1.28, -2.82, -4.18, -6.63 $mAcm^{-2}$ elde edildi. $E_{1/2}$ sonuçlarına bakıldığında ise derişim arttıkça azaldığı görülmektedir (Çizelge 4.1.).

Anodik ve katodik pik potansiyelleri arasındaki fark ($\Delta E/V$) iyon transfer direnci ile birlikte redoks davranışları içinden elde edilir (Kakiuchi 1998 ve Cshok ve ark. 2000). Bir başka ifadeyle $\Delta E/V$ elektrotta iyon göçünün direncini ifade eder. ΔE 'nin değeri genellikle elektroda kaplı polimer filminin kalınlığı ile yükselir (Sarac ve ark. 2007b). Çizelge 4.1. de en yüksek $\Delta E = 0.36 V$ ile $[N-MPy]_0 = 50 mM$ koşullarında elde edilmiştir. Aynı zamanda elektro-büyüme sırasında en yüksek yük $\Delta Q = 33.34 mC$ elde edilmiş, SEM ile de kalınlığın bu şartlarda en yüksek olduğu izlenmiştir.

4.1.2. *N*-MPy/CKE, 0.2 M NaClO₄/ACN Çözeltisinde Sırasıyla; 5, 10, 20 ve 50 mM için Monomersiz Ortamda Elektropolimerizasyonu, Tarama Hızı-Akım Yoğunluğu ve Tarama Hızı Karekökü-Akım Yoğunluğu Grafikleri

a) 5 mM, **b)** 10 mM, **c)** 20 mM ve **d)** 50 mM için P(*N*-MPy)'ün 3'lü elektrot sisteminde, monomersiz elektrolit çözeltisinde elde edilen elektro-aktif film pik akım yoğunluğunun tarama hızına ve tarama hızının kareköküne bağımlılığı incelendi (Şekil 4.2.).



Şekil 4.2. *N*-MPy/CKE üzerine a) 5 mM, b) 10 mM, c) 20 mM d) 50 mM, başlangıç monomer konsantrasyonunda 0.2 M NaClO₄/ACN çözeltisinde monomersiz ortamda (a-d) 25-1000 mV s⁻¹ tarama hızında döngülü voltametri grafiği. Potansiyel aralığı: 0 V - 1.2 V. Polimerleşme sırasında, 8 Döngü, tarama hızı: 100 mV s⁻¹. (Her satır aynı grafik için geçerlidir)

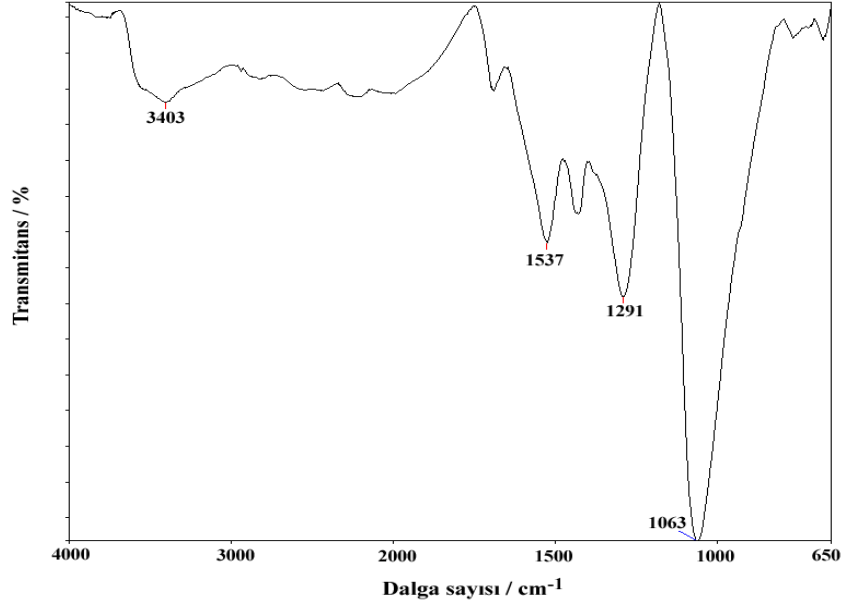
Elektro-aktif film pik akım yoğunluğunun tarama hızına bağımlılığı tersinir sistemde incelendi ve a) 5 mM, b) 10 mM, c) 20 mM ve d) 50 mM *N*-MPy için sırasıyla oksidasyon

pikleri ~0.66, 0.79, 0.84 ve 0.84 V ve redüksiyon pikleri ise sırasıyla ~-0.35, 0.20, 0.15 ve 0.17 V elde edildi (Şekil 4.2.). Standart oda sıcaklığında tersinir bir voltamogram için pik akım yoğunluğu (i_p) aşağıdaki gösterilen Randles – Sevcik eşitliğinde verildi (Ates ve ark. 2012):

$$i_p = (2.69 \times 10^5) \nu A \nu D^{1/2} \nu C_0 \nu v^{1/2}$$

burada (ν) tarama hızını, (A) elektrot alanını, (D) ise çözeltideki elektro-aktif türlerin difüzyon katsayısıdır. Anodik ve katodik pik akım yoğunluklarının tarama hızına bağımlılığı 25 mVs^{-1} den 1000 mVs^{-1} ile tarama hızlarına bağımlı lineer bir doğru gösterir. $20 \text{ mM P}(N\text{-MPy})$ için pik akım yoğunluğu – tarama hızı grafiğine bakıldığında $R_{An} = 0.96979$ ve $R_{Kat} = -0.96424$ ve yine aynı derişimdeki pik akım yoğunluğu – tarama hızının karekökü grafiğine bakıldığında ise $R_{An} = 0.99773$ ve $R_{Kat} = -0.99769$ olarak sonuçlar elde edildi.

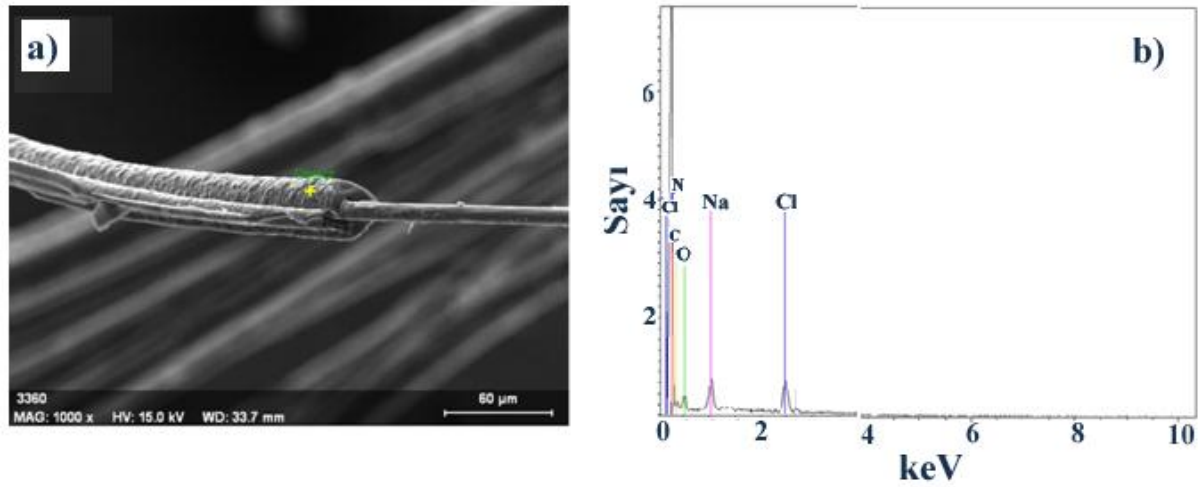
4.1.3. P(N-MPy)'ün FTIR-ATR Analizi



Şekil 4.3. P(N-MPy)'ün FTIR-ATR analizi; P(N-MPy)/KFME, $[N\text{-MPy}]_0 = 20 \text{ mM}$, Potansiyel aralığı: 0 V - 1.2 V, tarama hızı: 100 mVs^{-1} , 0.2 M $\text{NaClO}_4/\text{ACN}$, 30 döngü, $Q = 1.551 \text{ C}$

P(N-MPy)'ün karakteristik pikleri Şekil 4.3. de verildi: 1537 cm^{-1} (aromatik C=C); 1291 cm^{-1} (C-N); 1063 cm^{-1} (NaClO_4 elektrolitinden gelen dopant (ClO_4^-) piki). 3403 cm^{-1} de ki pik $-\text{CH}_3$ (sp^3 , C-H gerilmesi); N-MPy'ün C-N karakteristik piki 1291 cm^{-1} de gözlenmiştir (Saraç 2006).

4.1.4. P(N-MPy)'ün SEM-EDX Analizi



Şekil 4.4. P(N-MPy)/KFME, [N-MPy]₀= 20 mM, **a)** SEM nokta analizi, **b)** EDX analizi, Potansiyel aralığı: 0 V - 1.2 V, tarama hızı: 100 mVs⁻¹, 0.2 M NaClO₄/ACN, 30 döngü, Q= 655.4 mC

P(N-MPy)/KFME, elektrokimyasal olarak sentezlenen malzemelerin yüzey morfolojisi Şekil 4.4. de gösterildi. Mikro - küresel morfolojiyle kaplamalar 0.2 M NaClO₄/ACN çözeltisinde kullanılarak oluşturuldu. Önceki çalışmalarda, Diaz ve ark, filmlerin yüzey enerjilerini etkilemeyen elektrokimyasal polimerizasyonla oluşturulan film yüzeylerinin fiziksel yapı farklılıklarını rapor etmiştir (Diaz ve ark. 1984). Iroh ve ark. (1996) ise, sulu elektrokimyasal polimerizasyonla PPy ile kaplı karbon fiberlerin morfolojisi ve yüzey enerjisi arasında var olan bir ilişkiyi rapor etmiştir. Polimer konsantrasyonu, elektrolit konsantrasyonu, elektrolit tipleri, uygulanan voltaj ve polimerizasyon süresi gibi birçok parametreler karbon fiberlerin yüzey enerjisi üzerinde etkilidir. Şekil 4.4.'de görüldüğü üzere KFME yüzeyinde kaplı olan P(N-MPy)'ün varlığından bahsedilebilir.

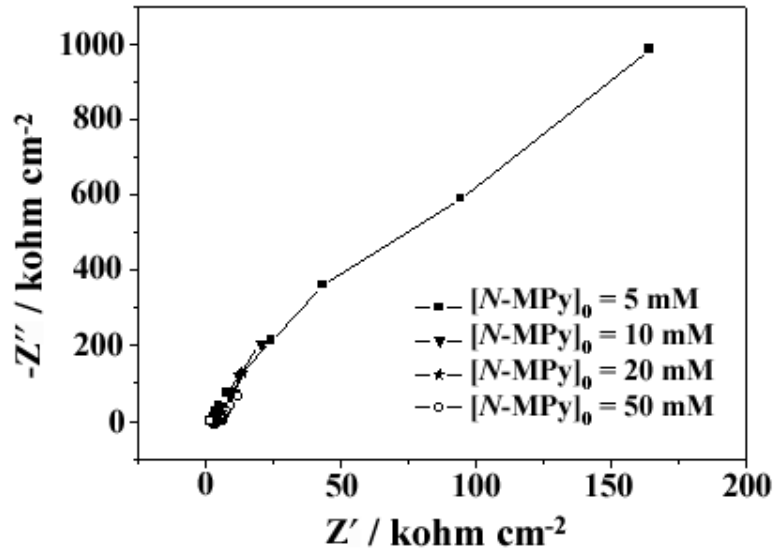
Şekil 4.4.b de gösterilen Enerji dağılımlı X – ışını analizleri (EDX) polimer filmlerinin oluşmasının önemli bir kanıtıdır. Aşağıda gösterilen Çizelge 4.2.'ye bakıldığında P(N-MPy)'nin yapısında azot elementi vardır. Sodyum ve klor elementlerinin varlığı ise polimer yapısında NaClO₄ elektrolitini kapsayan dopant iyonun (ClO₄⁻) varlığını kanıtlar.

Çizelge 4.2. P(N-MPy)/KFME'in EDX analizi

Elementler / K Serileri	P(N-MPy) / %
Karbon	48.33
Azot	21.63
Sodyum	3.38
Klor	3.51
Oksijen	23.14

4.1.5. P(N-MPy)/CKE, 0.2 M NaClO₄/ACN Elektrokimyasal Empedans Spektroskopi Sonuçları

Elde edilen polimer kaplı elektrotların elektrokimyasal davranışları EES metodu ile araştırıldı. EES ara yüzey proseslerin mekanik analizi için ve direnç, hız sabiti, kapasitansın değerlendirilmesinde güçlü bir tekniktir (Ates 2012).



Şekil 4.5. P(N-MPy)/CKE, 0.2 M NaClO₄/ACN çözeltisinde, [N-MPy]₀ = 5 mM, 10 mM, 20 mM ve 50 mM için Nyquist grafiği

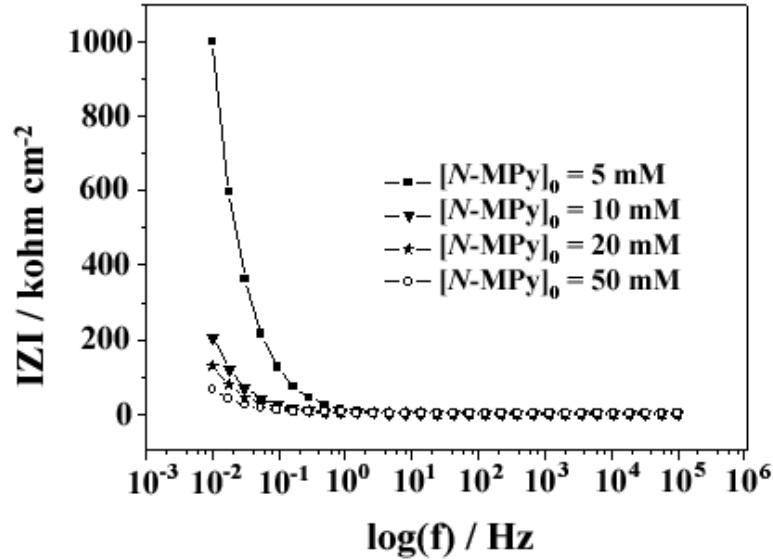
EES, genellikle elektrokimyasal hücreye uygulanan potansiyeli ve hücreden geçen akımı ölçer. Bir sinüsoidal potansiyel uyarımı için bu potansiyele cevap bir çıkış frekansı ve harmoniğini içeren AC akım sinyalidir. Bu akım sinyali sinüsoidal fonksiyonların bir toplamı olarak analiz edilebilir. Elektrokimyasal empedans normalde küçük bir uyarılan sinyali kullanarak ölçüm yapar. Bu hücrenin cevabı pseudo-lineer olduğunda yapılır. Lineer (ya da pseudo-lineer) sistemde, bir sinüsoidal potansiyele (E) cevap aynı frekansta fazı kaymış

olarak sinüsoidal bir akım (I) olacaktır. Sonuçta empedans (Z) kompleks bir sayıdır ve aşağıdaki gibi ifade edilir.

$$Z = E/I = Z_0 \exp(j \emptyset) = Z_0(\cos \emptyset + j \sin \emptyset)$$

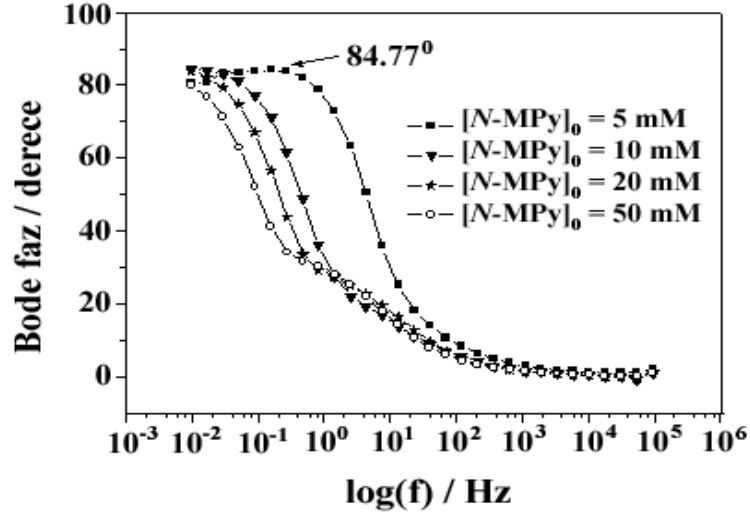
Empedans sıklıkla empedansın reel kısmına karşı imajiner kısmının çizildiği Nyquist grafiği ile verilir. İdeal bir kapasitör için Nyquist grafiği apsisin (empedansın reel kısmının) sıfır olduğu yalnızca ordinat eksenini boyunca apsis'e dik olan bir çizgiyi gösterir. Empedans $Z=1/(j\omega C)$ ile verilir. Bir direnç (R) serisi ile bağlı ideal bir kapasitör için Nyquist grafiği R miktarınca düşey apsis düzleminde kayar (Kotz 2000).

Düşük frekans kapasitans (C_{LF}) değerleri; $C_{LF}= 1/2\pi f z''$ eşitliği ile Nyquist grafiğinden elde edildi. P(N-MPy) için elde edilen C_{LF} değerleri sırasıyla 5, 10, 20 ve 50 mM için 0.16×10^{-4} , 0.77×10^{-4} , 1.23×10^{-4} , 2.34×10^{-4} mFcm⁻² dir. Elde edilen sonuçlara bakıldığında P(N-MPy) için düşük frekans kapasitans değerleri konsantrasyon artışı ile orantılıdır.



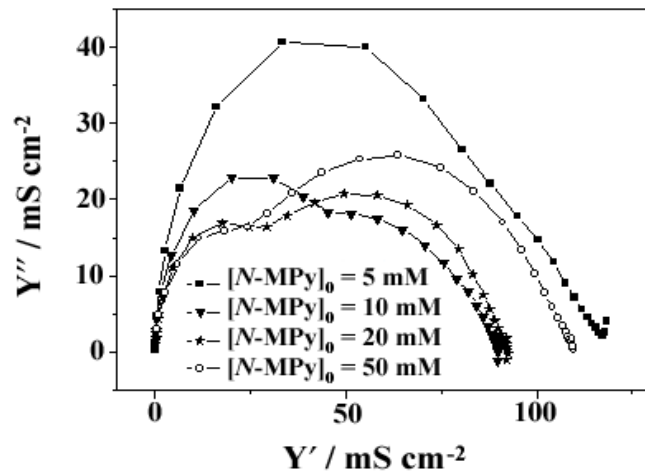
Şekil 4.6. P(N-MPy)/CKE, 0.2 M NaClO₄/ACN çözeltisinde, [N-MPy]₀ = 5 mM, 10 mM, 20 mM ve 50 mM için Bode - magnitude grafiği

Polimer yüzeyindeki hassas değişimleri belirlemek için EES kullanılır (Chen 2002). Çift katmanlı kapasitans (C_{dl}), $\omega = 1$ ($\log \omega = 0$) değeri için lineer kısım sonucuna ulaşılarak $IZI = 1/C_{dl}$ eşitliği ile Bode - magnitude grafiğinden hesaplandı. P(N-MPy) için elde edilen C_{dl} değerleri sırasıyla 5, 10, 20 ve 50 mM için 0.07, 0.23, 0.20 ve 0.23 μ Fcm⁻² dir.



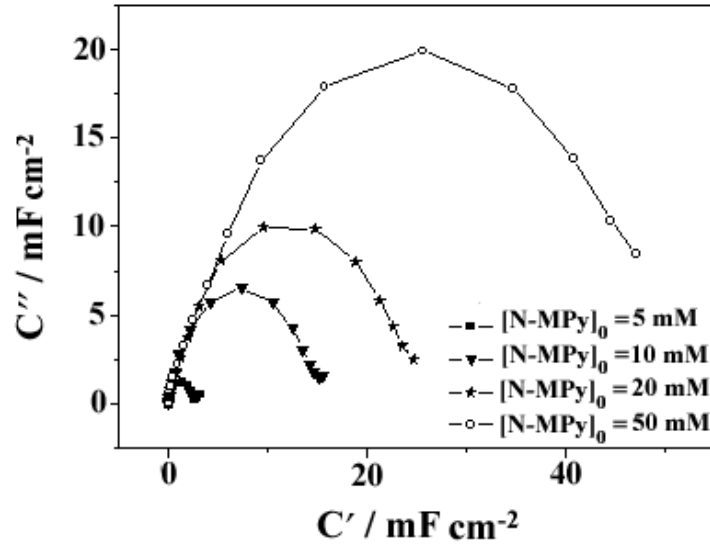
Şekil 4.7. P(N-MPy)/CKE, 0.2 M NaClO₄/ACN çözeltisinde, [N-MPy]₀ = 5 mM, 10 mM, 20 mM ve 50 mM için Bode - faz grafiği

Sistemin frekans değişimine bağlılığını gösteren Bode-faz açısı (θ : zamana bağlı potansiyel ve akım alternatif akımdaki faz farkı) ve Bode - magnitude grafiklerinde gösterilmektedir. Faz açısı 90° ye kadar yakın olduğunda yüksek kapasitans davranış gözlemlenebilmektedir. Farklı konsantrasyonlardaki P(N-MPy) için Faz açıları Şekil 4.7. de gösterilen Bode faz grafiğinden belirlendi. 5, 10, 20 ve 50 mM P(N-MPy) için sırasıyla 0.29 Hz frekansta $\sim 84.77^\circ$, 0.08 Hz frekansta $\sim 77.83^\circ$, 0.05 Hz frekansta $\sim 77.05^\circ$ ve ~ 1.507 Hz frekansta 28.34° olarak elde edildi. P(N-MPy) için en düşük faz açısı 20 mM derişimde 1420.3 Hz frekansta $\sim 0.7^\circ$ olduğu bulundu. P(N-MPy) için maksimum faz açısı ise 20 mM derişimde 0.009 Hz frekansta $\sim 84.96^\circ$ elde edildi.



Şekil 4.8. P(N-MPy)/CKE, 0.2 M NaClO₄/ACN çözeltisinde, [N-MPy]₀ = 5 mM, 10 mM, 20 mM ve 50 mM için Admitans grafiği

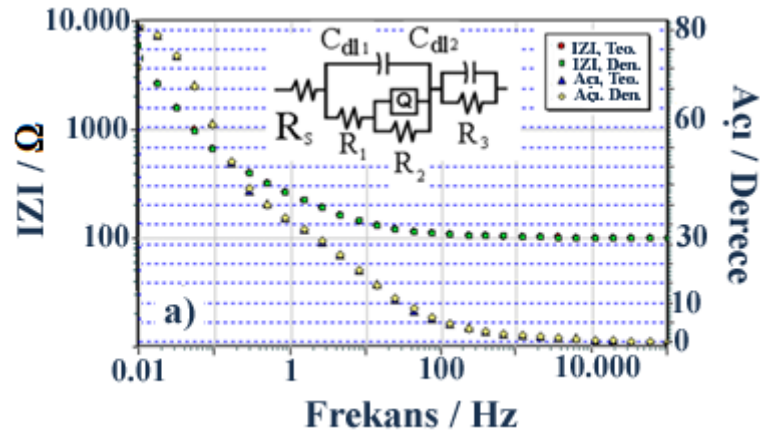
Admitans grafiği EES sonuçlarına göre polimer filminin iletkenliği hakkında bilgi verebilmektedir. Admitans grafiğine göre, 50 mS cm^{-2} için polimer filmin iletkenlikleri 5, 10, 20 ve 50 mM derişimlerde, $[N\text{-MPy}]_0 = 5 \text{ mM} > [N\text{-MPy}]_0 = 50 \text{ mM} > [N\text{-MPy}]_0 = 20 \text{ mM} > [N\text{-MPy}]_0 = 10 \text{ mM}$ şeklindedir. Buna göre, iletkenlik en düşük kapasitans değerinde elde edilen $[N\text{-MPy}]_0 = 5 \text{ mM}$ için en yüksektir (Şekil 4.8.). Bu sonuç elde edilen EES sonuçlarının tutarlı ve doğru olduğunu göstermektedir (Sarac 2008).



Şekil 4.9. P(N-MPy)/CKE, 0.2 M NaClO₄/ACN çözeltisinde, $[N\text{-MPy}]_0 = 5 \text{ mM}$, 10 mM, 20 mM ve 50 mM için Kapasitans grafiği

Polimer filmin kapasitansı 5, 10, 20 ve 50 mM için, $[N\text{-MPy}]_0 = 50 \text{ mM} > [N\text{-MPy}]_0 = 20 \text{ mM} > [N\text{-MPy}]_0 = 10 \text{ mM} > [N\text{-MPy}]_0 = 5 \text{ mM}$ şeklindedir. Şekil 2.24. de gösterilen Kapasitans grafiğinden konsantrasyon artışı ile kapasitansın doğru orantılı olarak arttığı görülmektedir. Bu sonuçlar Şekil 4.5 teki Nyquist grafiğinden elde edilen C_{LF} değerleriyle tutarlıdır.

4.1.6. P(N-MPy)'ün Eşdeğer Devre Uygulaması



Şekil 4.10. Bode-magnitude ve faz grafiği için, P(N-MPy), $[N-MPy]_0 = 20$ mM, KFME üzerinde elektrokaplı $Rs(C_{dl1}(R_1(QR_2)))(C_{dl2}R_3)$ Eşdeğer devre modeli

$Rs(C_{dl1}(R_1(QR_2)))(C_{dl2}R_3)$ eşdeğer elektriksel devre modeli 0.01 Hz – 100.000 Hz frekans aralığında elektrolit/P(N-MPy)/CKE sistemi için verildi. Princeton Uygulamalı Araştırma ile ZSimpWin 3.12 devre modeli programıyla teorik ve deneysel devreler karşılaştırılarak değerlendirildi. Kramers – Kronig (K-K) dönüşümleri kararlılık ve doğrusallık şartlarına ilişkin empedans verisinin analizlerinde uygulandı (Urquidi-Macdonald ve ark 1990).

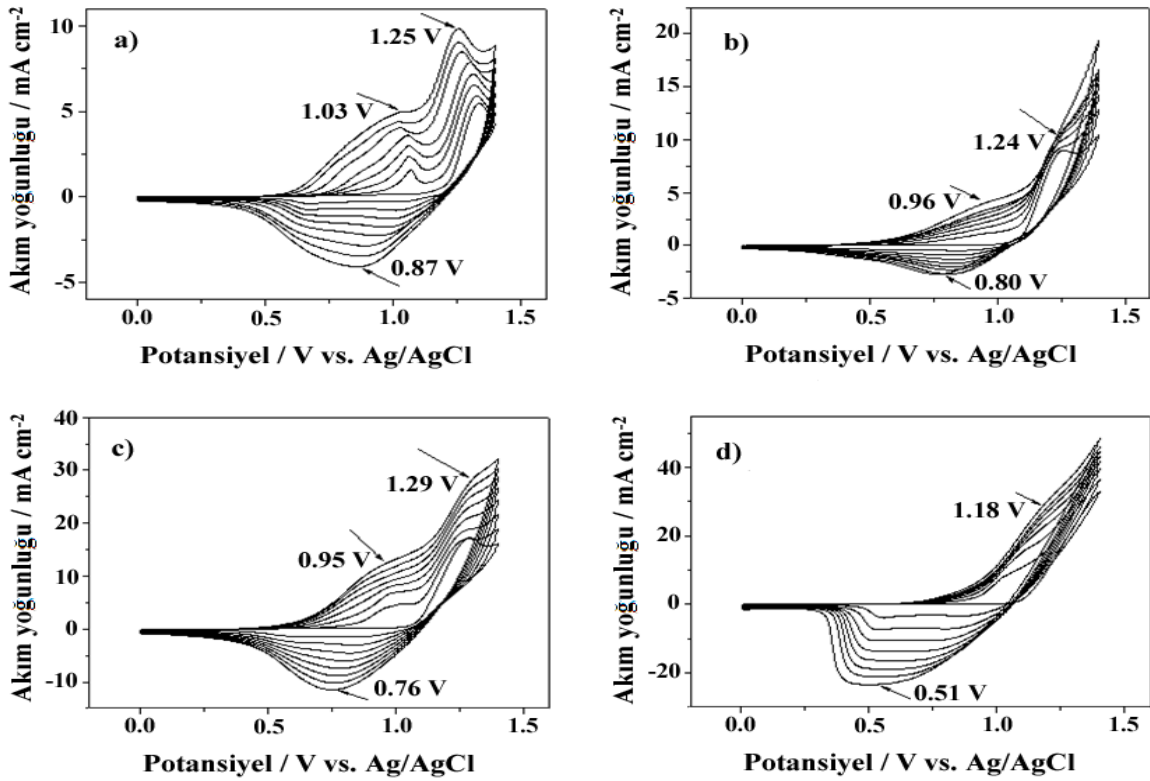
Çizelge 4.3. $Rs(C_{dl1}(R_1(QR_2)))(C_{dl2}R_3)$ eşdeğer devre modeli, ZSimpWin programı ile P(N-MPy)/CKE elektrokimyasal olarak analiz edildi. 0.2 M NaClO₄/CH₃CN, tarama hızı: 100 mVs⁻¹, 8 döngü, CKE üzerinde elektro-kaplandı

Bileşenler $Rs(C_{dl1}(R_1(QR_2)))(C_{dl2}R_3)$	P(N-MPy)
R_s / Ω	99.27
$C_1 / \mu F$	15.10
R_1 / Ω	3.94
$Q / mSxs^{-n}$	1.58
n	0.62
R_2 / Ω	364.10
C_2 / mF	3.57
R_3 / Ω	7.32×10^4
χ^2	7.18×10^{-3}

Şekil 4.10. da gösterildiği gibi P(N-MPy) için $R_s(C_{dl1}(R_1(QR_2)))(C_{dl2}R_3)$ devre modelini kullandık. Literatürde, kullandığımız devre modeli (Ateş ve ark 2011a) tarafından önceden kullanılmıştır. Burada, R_s modifiye elektrot ve NaClO_4 elektrolitinin çözelti direncidir. C_{11} , çift katmanlı kapasitans ve R_1 ise polimer film ve elektrolit ara yüzeyi arasındaki yük transfer direncidir. R_1 e seri bağlantı R_2 (polimer film direnci) ile paralel sabit faz elementi (Q) kullanılarak oluşturuldu. İkinci bileşenler, R_3 ve C_{dl2} kapasitör elemente ve CKE'dan yük transfer direncine aittir. Devre bileşenleri Çizelge 4.3. de verildi. P(N-MPy) için $R_s = 99.27 \Omega$ çözelti direnci elde edildi. İdeal elektrotlar için Q, C_{dl} ye eşit ve $n = 1$ dir. Genellikle n değeri 0.5 ile 1 arasında değişir. n değerinin değişimi yüzey pürüzlülüğünü ve yüzeyin heterojenliğini değiştirir (Vorotyntsev ve ark. 1999).

4.2. BTh/CKE Üzerine Elektropolimerleşme ve Karakterizasyonlar

4.2.1. BTh/CKE, 0.2 M $\text{NaClO}_4/\text{ACN}$ Çözeltisinde Elektropolimerizasyonu Çalışması



Şekil 4.11. BTh monomerinin CKE üzerine 0.2 M $\text{NaClO}_4/\text{ACN}$ çözeltisinde a) 5 mM, ($Q = 10.64 \text{ mC}$), b) 10 mM, ($Q = 27.58 \text{ mC}$), c) 20 mM, ($Q = 50.05 \text{ mC}$) d) 50 mM, ($Q = 62.47 \text{ mC}$) başlangıç monomer konsantrasyonunda döngülü voltametri grafiği. Potansiyel aralığı: 0 V - 1.4 V. 8 Döngü, tarama hızı: 100 mVs^{-1}

BTh'in döngülü voltametrisine bakıldığında **a)** 5 mM, **b)** 10 mM, **c)** 20 mM ve **d)** 50 mM için sırasıyla oksidasyon pikleri 1.03, 0.96, 0.95 ve 1.18 V ve monomerin elektro-aktivitesine sahip olan redüksiyon pikleri ise sırasıyla 0.87, 0.80, 0.76 ve 0.51 V olarak bulundu (Şekil 4.11.). Pik yoğunluklarındaki artış 8 döngü boyunca gözlemlendi. Konsantrasyon artışı ile BTh'in redüksiyon piklerinde düzenli bir azalış ve depoladıkları yükler (Q) ise **a)** 5 mM, **b)** 10 mM, **c)** 20 mM ve **d)** 50 mM için sırasıyla 10.64, 27.58, 50.05 ve 62.47 mC dur.

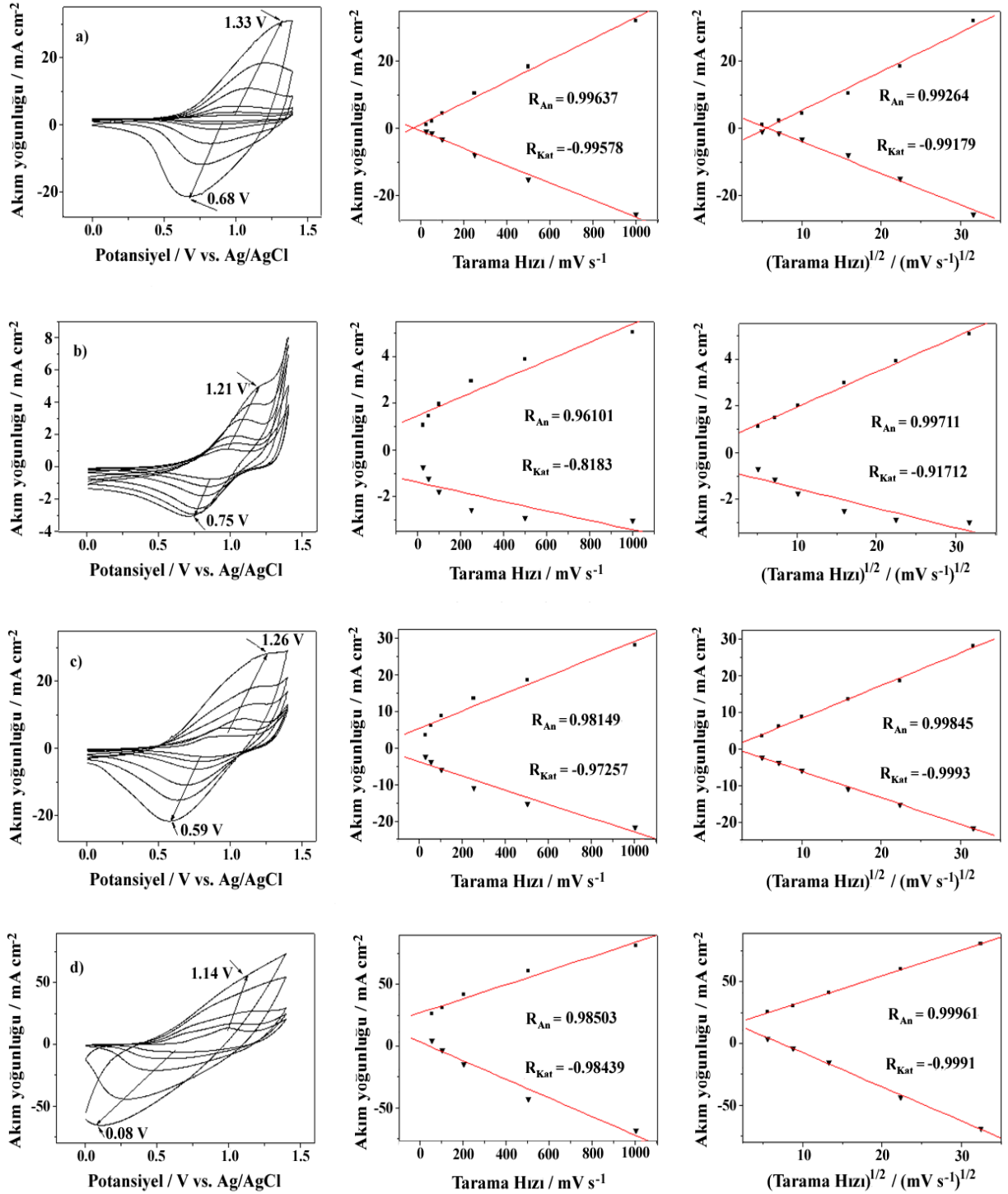
Çizelge 4.4. BTh monomerinin farklı derişimlerde döngülü voltametri ile polimerleştirilmesiyle elde edilen sonuçlar

BTh				
	5 mM	10 mM	20 mM	50 mM
E_{An} / V	1.03	0.96	0.95	1.18
E_{cat} / V	0.87	0.80	0.76	0.51
$\Delta E / V$	0.16	0.16	0.19	0.67
$i_{An} / mA\ cm^{-2}$	5.04	3.95	12.37	29.97
$i_{Kat} / mA\ cm^{-2}$	-4.09	-2.77	-11.47	-23.36
$Ii_{An} / i_{Kat}I$	1.23	1.42	1.07	1.28
$E_{1/2} / V$	0.95	0.88	0.85	0.84
$\Delta Q / mC$	10.64	27.58	50.05	62.47

BTh'in döngülü voltametri grafiğinden elde edilen sonuçlara göre, **a)** 5 mM, **b)** 10 mM, **c)** 20 mM ve **d)** 50 mM için; i_{An} akım değerleri sırasıyla 5.04, 3.95, 12.37 ve 29.97 $mAcm^{-2}$, i_{Kat} akım değerleri ise sırasıyla -4.09, -2.77, -11.47, -23.36 $mAcm^{-2}$ elde edildi. $E_{1/2}$ sonuçlarına bakıldığında ise derişim arttıkça azaldığı görülmektedir (Çizelge 4.4.).

4.2.2. BTh/CKE, 0.2 M NaClO₄/ACN Çözeltisinde Sırasıyla; 5, 10, 20 ve 50 mM için Monomersiz Ortamda Elektro-polimerizasyonu, Tarama Hızı-Akım Yoğunluğu ve Tarama Hızı Karekökü-Akım Yoğunluğu Grafikleri

P(BTh)'in farklı başlangıç monomer konsantrasyonlarında **a)** 5 mM, **b)** 10 mM, **c)** 20 mM ve **d)** 50 mM için 3'lü elektrot sisteminde, monomersiz elektrolit çözeltisinde elde edilen elektro-aktif film pik akım yoğunluğunun tarama hızına ve tarama hızının kareköküne bağımlılığı incelendi (Şekil 4.12.).

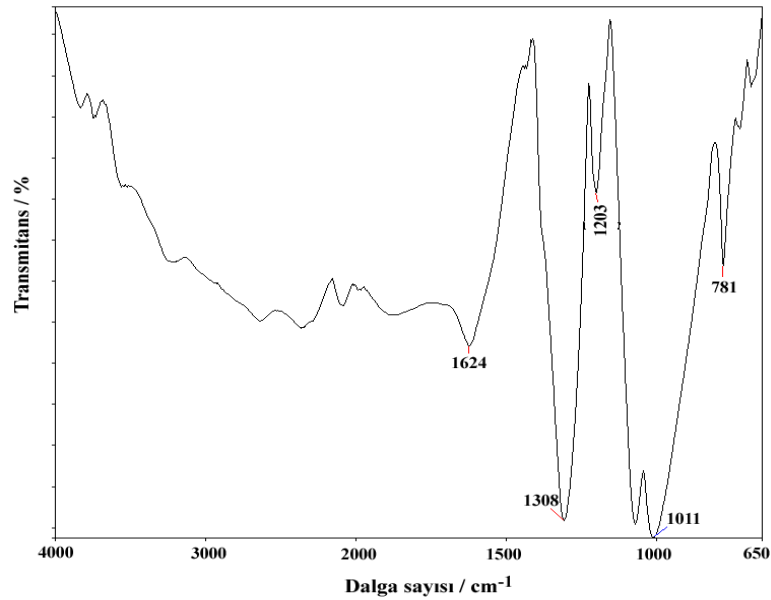


Şekil 4.12. BTh/CKE üzerine **a)** 5 mM, **b)** 10 mM, **c)** 20 mM, **d)** 50 mM, başlangıç monomer konsantrasyonunda 0.2 M NaClO₄/ACN çözeltisinde monomersiz ortamda (a-c) 25-1000 mV s⁻¹ (d) 25-500 mV s⁻¹ tarama hızında döngülü voltametri grafiği. Potansiyel aralığı: 0 V - 1.2 V. Polimerleşme sırasında, 8 Döngü, tarama hızı: 100 mV s⁻¹. (Her satır aynı grafik için geçerlidir)

Elektro-aktif film pik akım yoğunluğunun tarama hızına bağımlılığı tersinir sistemde incelendi ve **a)** [BTh]₀ = 5 mM, **b)** [BTh]₀ = 10 mM, **c)** [BTh]₀ = 20 mM ve **d)** [BTh]₀ = 50

mM BTh için sırasıyla oksidasyon pikleri $E_{pa} \sim 1.33, 1.21, 1.26$ ve 1.14 V ve redüksiyon pikleri ise sırasıyla $E_{pk} \sim 0.68, 0.75, 0.59$ ve 0.08 V elde edildi (Şekil 4.12.). Anodik ve katodik pik akım yoğunluklarının tarama hızına bağımlılığı 25 mVs^{-1} den 1000 mVs^{-1} ile tarama hızlarına bağımlı lineer bir doğru gösterir. 20 mM BTh için pik akım yoğunluğu – tarama hızı grafiğine bakıldığında $R_{An} = 0.98149$ ve $R_{Kat} = -0.97257$ ve yine aynı derişimdeki pik akım yoğunluğu – tarama hızının karekökü grafiğine bakıldığında ise $R_{An} = 0.99845$ ve $R_{Kat} = -0.9993$ olarak elde edildi. N-MPy ile BTh'in homopolimerleri karşılaştırıldıklarında BTh'in oksidasyon ve redüksiyon pikleri ~ 2 kez daha büyüktür.

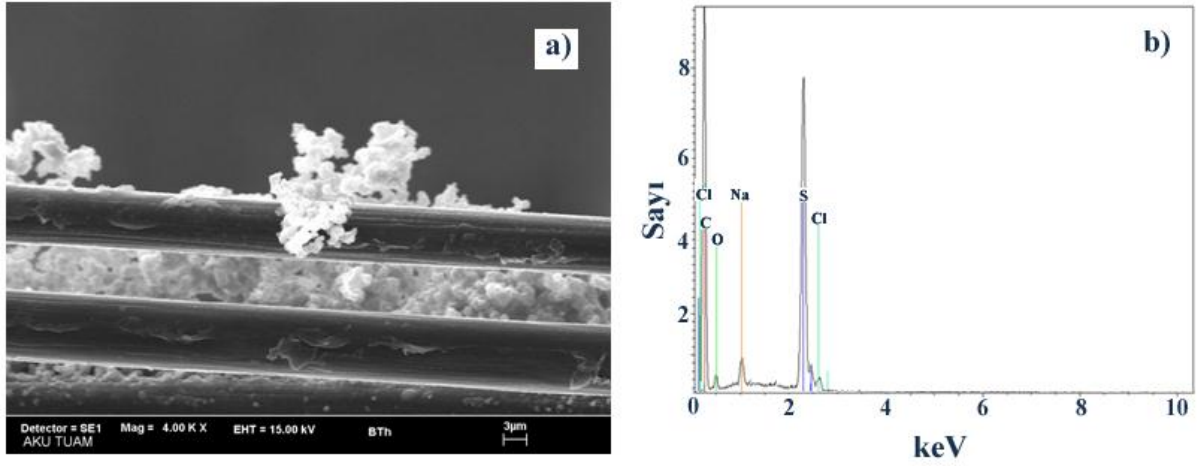
4.2.3. P(BTh)'in FTIR-ATR Analizi



Şekil 4.13. P(BTh)'in FTIR-ATR analizi, P(BTh)/KFME, $[BTh]_0 = 20$ mM Potansiyel aralığı: 0 V - 1.4 V, tarama hızı: 100 mVs^{-1} , 0.2 M $\text{NaClO}_4/\text{ACN}$, 30 döngü, $Q = 2.082$ C

Literatürde, 1,4-bis (2-tiyenil)-naftalin ile 2,2'-bitiyofen kopolimerinin FTIR spektrumuna bakıldığında P(BTh) için FTIR-ATR spektrumunda bizim bulduğumuz deneysel sonuçlara benzemektedir (Cui ve ark. 2011). BTh'in karakteristik pikleri Şekil 4.13. de verildi: 1624 cm^{-1} (aromatik C=C); 1308 cm^{-1} (aromatik C-C), 1203 cm^{-1} (aromatik C-H), 1011 cm^{-1} (NaClO_4 elektrolitinden gelen dopant (ClO_4^-) piki), 781 cm^{-1} (C-S). BTh için 781 cm^{-1} deki karakteristik pik C-S bağına atfedilmektedir.

4.2.4. P(BTh)'in SEM-EDX Analizi



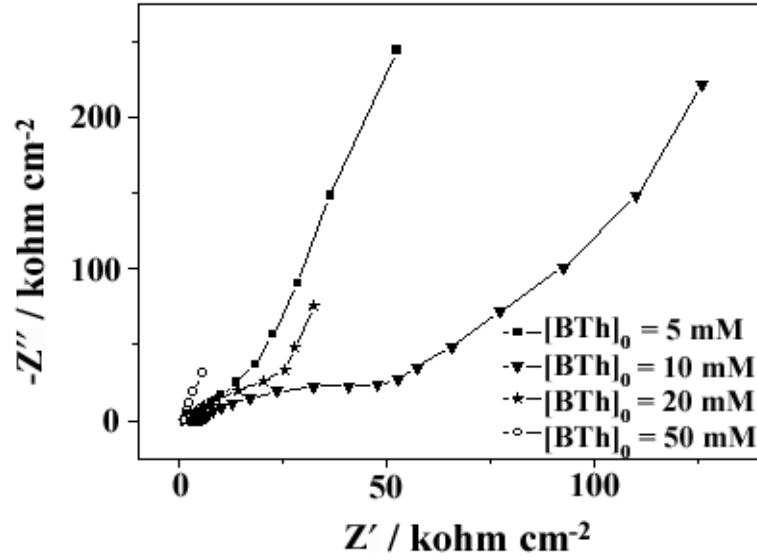
Şekil 4.14. P(BTh)/KFME [BTh]₀= 20 mM, **a)** SEM görüntüsü, **b)** EDX analizi, Potansiyel aralığı: 0 V - 1.4 V, tarama hızı: 100 mVs⁻¹, 0.2 M NaClO₄/ACN, 30 döngü, Q= 1.060 C

BTh'in KFME üzerine kaplanmasını Şekil 4.5. a ve b de sırasıyla SEM görüntüsü ve EDX analizleri kanıtlamıştır. Yapılan EDX analizine göre, element analizleri Tablo 3.4 de gösterilmektedir. Yapıda bulunan sülfürün varlığı bize P(BTh)'in varlığından söz ettirebilmektedir.

Çizelge 4.5. P(BTh)/KFME'in EDX analizi

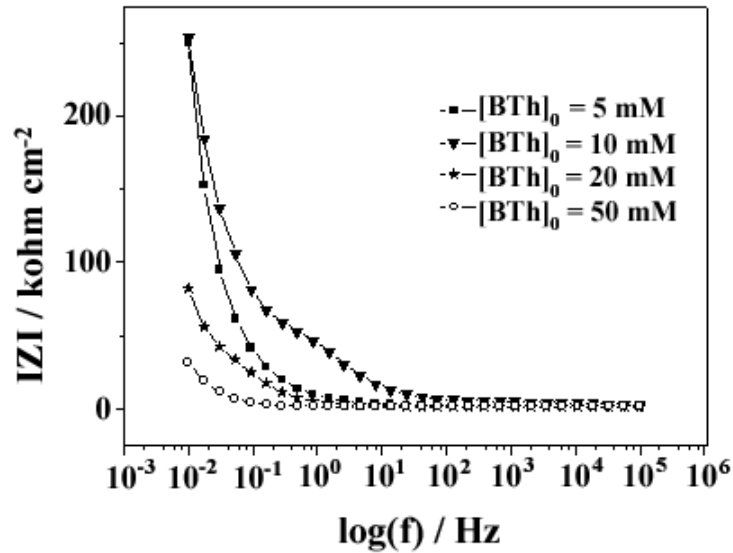
Elementler / K Serileri	P(BTh) / %
Karbon	58.91
Sülfür	14.86
Sodyum	1.79
Klor	0.95
Oksijen	23.50

4.2.5. P(BTh)/CKE, 0.2 M NaClO₄/ACN Elektrokimyasal Empedans Spektroskopi Sonuçları



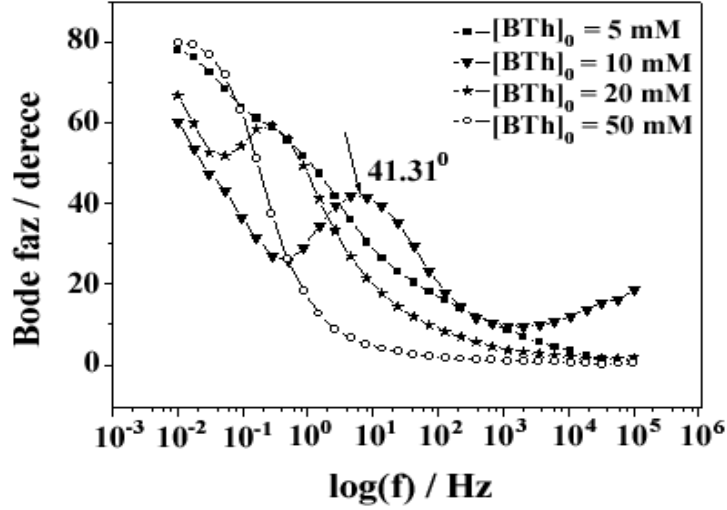
Şekil 4.15. P(BTh)/CKE, 0.2 M NaClO₄/ACN çözeltisinde, [BTh]₀ = 5 mM, 10 mM, 20 mM ve 50 mM için Nyquist grafiği

P(BTh) için elde edilen C_{LF} değerleri sırasıyla [BTh]₀ = 5, 10, 20 ve 50 mM için C_{LF} = 0.65x10⁻⁴, 0.72x10⁻⁴, 2.09x10⁻⁴ ve 5.06x10⁻⁴ mFcm⁻² dir. Elde edilen sonuçlara göre P(BTh) için konsantrasyon ile C_{LF} değerleri doğru orantılı olarak artmıştır.



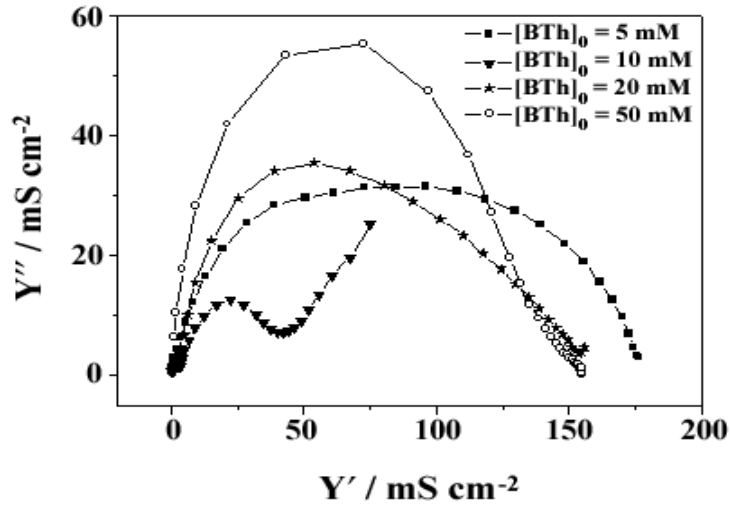
Şekil 4.16. P(BTh)/CKE, 0.2 M NaClO₄/ACN çözeltisinde, [BTh]₀ = 5 mM, 10 mM, 20 mM ve 50 mM için Bode - magnitude grafiği

P(BTh) için elde edilen C_{d1} değerleri sırasıyla [BTh]₀ = 5, 10, 20 ve 50 mM için C_{d1} = 0.10, 0.02, 0.17 ve 0.35 µFcm⁻² olarak bulunmuştur.



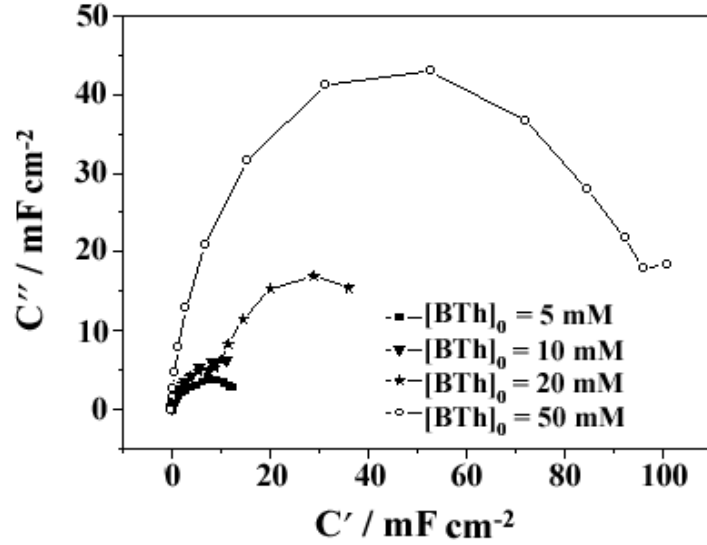
Şekil 4.17. P(BTh)/CKE, 0.2 M NaClO₄/ACN çözeltisinde, [BTh]₀ = 5 mM, 10 mM, 20 mM ve 50 mM için Bode faz grafiği

P(BTh) için farklı konsantrasyonlardaki faz açısı değerleri Şekil 4.12. de gösterilen Bode faz grafiğinden belirlendi. Sonuç olarak, P(BTh) için 5, 10, 20 ve 50 mM için faz açısı değerleri sırasıyla 0.28 Hz frekansta ~ 60.24°, 7.85 Hz frekansta ~ 41.31°, 0.28 Hz frekansta ~ 59.79° ve 0.05 Hz frekansta ~ 72.36° bulundu. P(BTh) için [BTh]₀ = 20 mM derişimde en düşük faz açısı değeri 1268 Hz frekans değerinde 4.2° olduğu bulundu. P(BTh) için maksimum faz açısı değeri ise 50 mM derişimde 0.009 Hz frekansta $\theta = \sim 80.23^\circ$ elde edildi.



Şekil 4.18. P(BTh)/CKE, 0.2 M NaClO₄/ACN çözeltisinde, [BTh]₀ = 5 mM, 10 mM, 20 mM ve 50 mM için Admitans grafiği

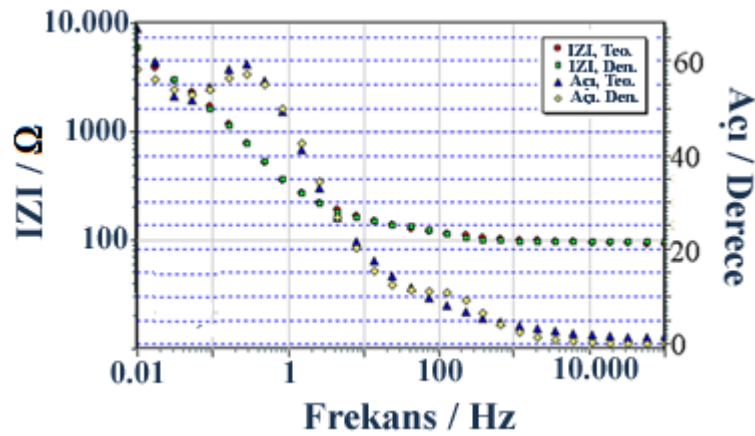
Polimer filmin iletkenlikleri 5, 10, 20 ve 50 mM için, 50 mScm⁻² de, [BTh]₀ = 50 mM > [BTh]₀ = 20 mM > [BTh]₀ = 5 mM > [BTh]₀ = 10 mM şeklindedir.



Şekil 4.19. P(BTh)/CKE, 0.2 M NaClO₄/ACN çözeltisinde, [BTh]₀ = 5 mM, 10 mM, 20 mM ve 50 mM için Kapasitans grafiği

Polimer filmin iletkenlikleri [BTh]₀ = 5, 10, 20 ve 50 mM için, [BTh]₀ = 50 mM > [BTh]₀ = 20 mM > [BTh]₀ = 10 mM > [BTh]₀ = 5 mM şeklindedir.

4.2.6. P(BTh)'in Eşdeğer Devre Uygulaması



Şekil 4.20. Bode-magnitude ve faz grafiği için, P(BTh), [BTh]₀ = 20 mM, KFME üzerinde elektrokaplı $Rs(C_{dl1}(R_1(QR_2)))(C_{dl2}R_3)$ Eşdeğer devre modeli

$Rs(C_{dl1}(R_1(QR_2)))(C_{dl2}R_3)$ eşdeğer elektriksel devre modeli 0.01 Hz – 100.000 Hz frekans aralığında elektrolit/P(BTh)/CKE sistemi için verildi. Princeton Uygulamalı Araştırma ile ZSimpWin 3.12 devre modeli programıyla teorik ve deneysel devreler

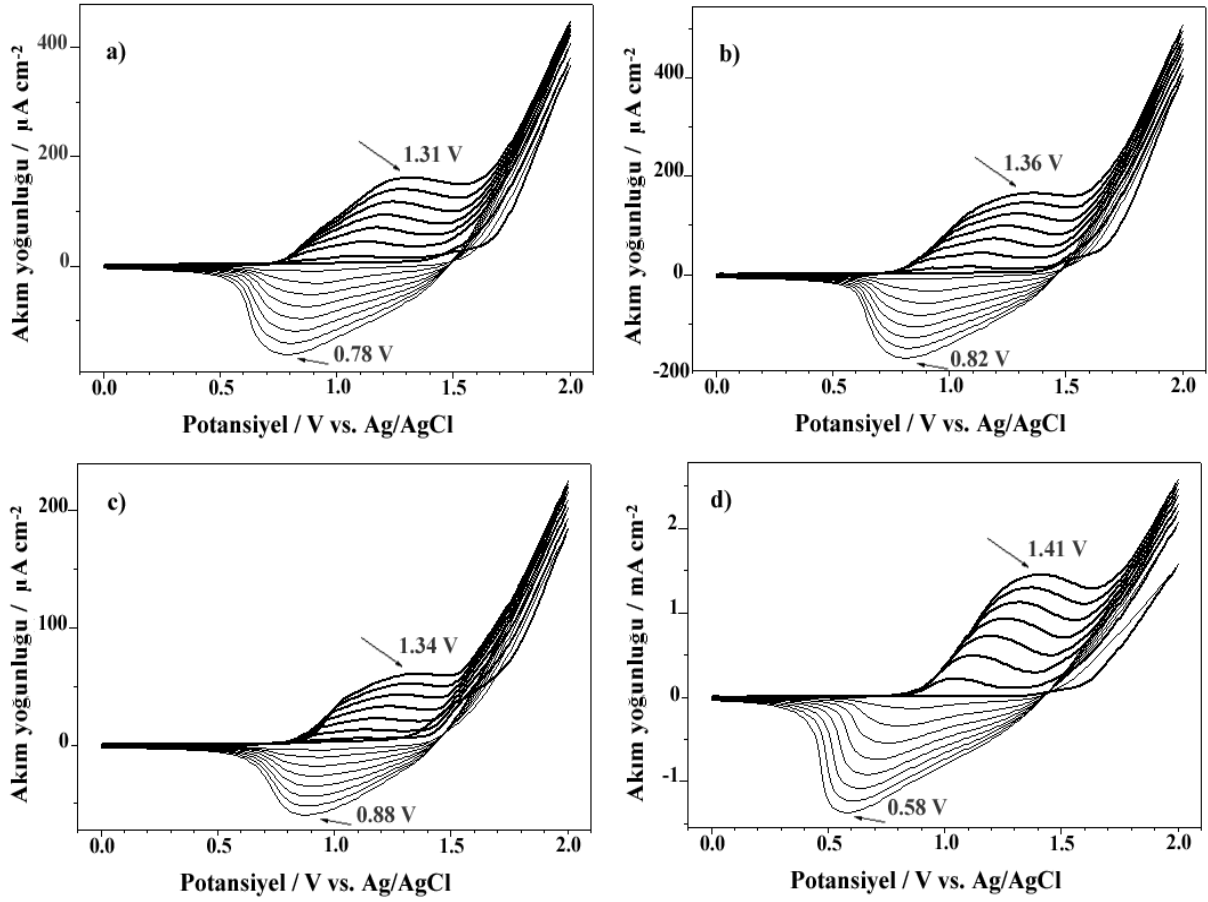
çakıştırılarak değerlendirildi. Elde edilen sonuçlara göre, Şekil 4.20. de görülen Bode-magnitude ve faz grafiğinde de teorik ve deneysel dataların çakıştığı görülmektedir.

Çizelge 4.6. $R_s(C_{dl1}(R_1(QR_2)))(C_{dl2}R_3)$ eşdeğer devre modeli, ZSimpWin programı ile P(BTh)/CKE elektrokimyasal olarak analiz edildi. 0.2 M NaClO₄/CH₃CN, tarama hızı: 100 mVs⁻¹, 8 döngü

Devre elemanları $R_s(C_{dl1}(R_1(QR_2)))(C_{dl2}R_3)$	P(BTh)
R_s / Ω	96.57
$C_1 / \mu\text{F}$	33.60
R_1 / Ω	39.58
Q / mSxs^{-n}	1.25
n	0.71
R_2 / Ω	6.41
C_2 / mF	2.53
R_3 / Ω	586.20
χ^2	3.87×10^{-3}

4.3. OTh/CKE Üzerine Elektropolimerleşme ve Karakterizasyonlar

4.3.1. OTh/CKE, 0.1 M TEABF₄/ACN Çözeltisinde Elektropolimerizasyonu Çalışması



Şekil 4.21. OTh monomerinin CKE üzerine 0.1 M TEABF₄/ACN çözeltisinde **a)** [OTh]₀ = 50 mM, **b)** [OTh]₀ = 75 mM, **c)** [OTh]₀ = 100 mM, **d)** [OTh]₀ = 125 mM, döngülü voltametri grafiği. Potansiyel aralığı: 0.0 V – 2.0 V. 8 döngü, tarama hızı: 50 mVs⁻¹

OTh'in döngülü voltametrisine bakıldığında **a)** 50 mM, **b)** 75 mM, **c)** 100 mM, **d)** 125 mM için sırasıyla oksidasyon pikleri $E_{pa} = 1.31, 1.36, 1.34$ ve 1.41 V ve monomerin elektroaktivitesine sahip olan redüksiyon pikleri ise sırasıyla $E_{pk} = 0.78, 0.82, 0.88$ ve 0.58 V olarak bulundu (Şekil 4.21.). Pik yoğunluklarındaki artış 8 döngü boyunca gözlemlendi.

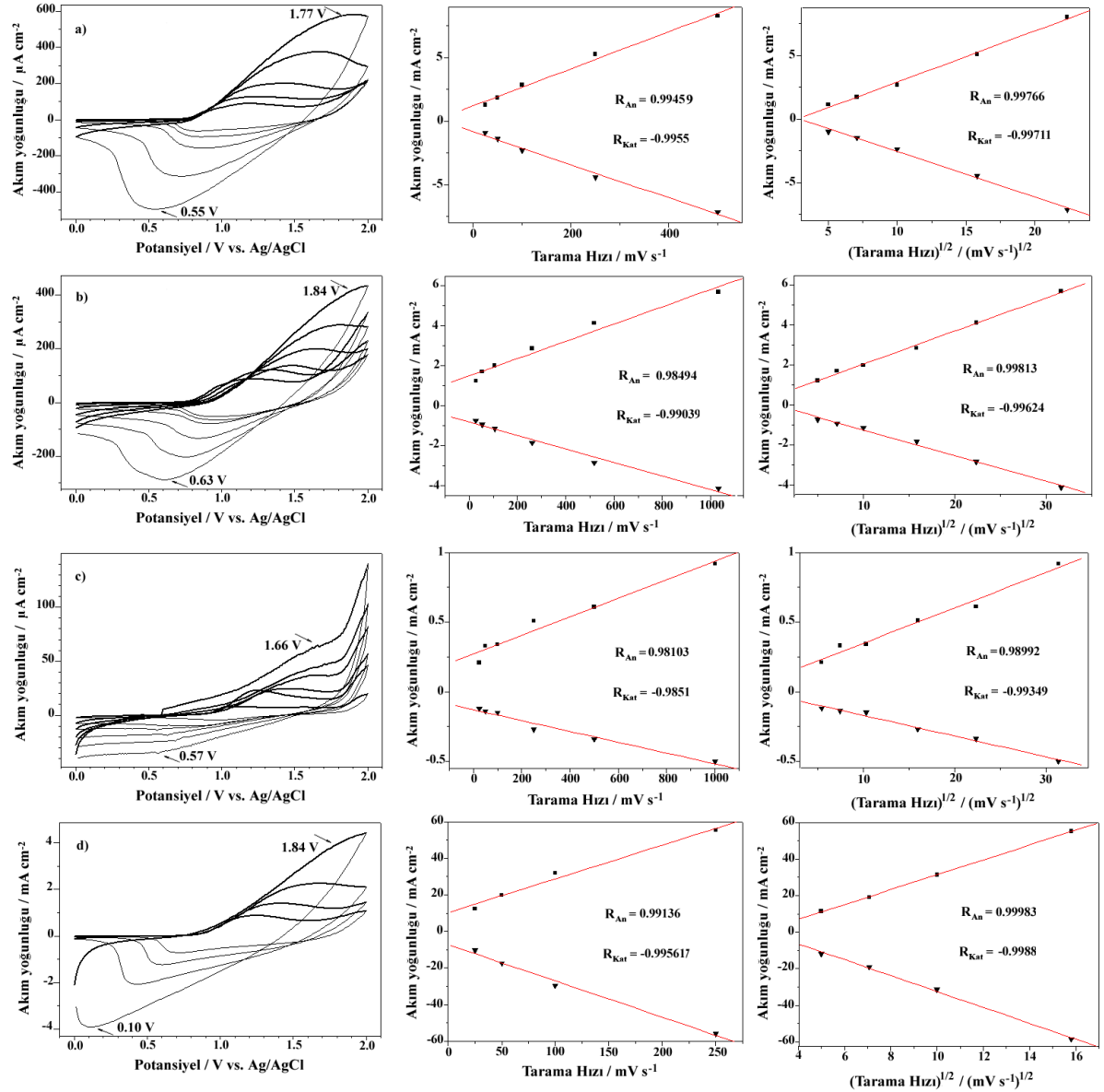
Çizelge 4.7. OTh monomerinin farklı derişimlerde döngülü voltametri ile polimerleştirilmesiyle elde edilen sonuçlar

OTh				
	50 mM	75 mM	100 mM	125 mM
E_{An} / V	1.31	1.36	1.34	1.41
E_{cat} / V	0.78	0.82	0.88	0.58
$\Delta E / V$	0.53	0.54	0.46	0.83
$i_{An} / mA\ cm^{-2}$	0.16	0.16	0.12	1.45
$i_{Kat} / mA\ cm^{-2}$	-0.16	-0.17	-0.12	-1.37
$Ii_{An} / i_{Kat}I$	1.0	0.94	1.0	1.06
$E_{1/2} / V$	1.04	1.09	1.11	0.99

OTh'in döngülü voltametri grafiğinden elde edilen sonuçlara göre, **a)** $[OTh]_0 = 50$ mM, **b)** $[OTh]_0 = 75$ mM, **c)** $[OTh]_0 = 100$ mM, **d)** $[OTh]_0 = 125$ mM için; i_{An} akım değerleri sırasıyla 0.16, 0.16, 0.12 ve 1.45 $mAcm^{-2}$, i_{Kat} akım değerleri ise sırasıyla -0.16, -0.17, -0.12, -1.37 $mAcm^{-2}$ ve $E_{1/2}$ değerleri sırasıyla 1.04, 1.09, 1.11 ve 0.99 V elde edildi (Çizelge 4.7.).

4.3.2. OTh/CKE, 0.1 M TEABF₄/ACN Çözeltisinde Sırasıyla; 50, 75, 100 ve 125 mM için Monomersiz Ortamda Elektro-polimerizasyonu, Tarama Hızı-Akım Yoğunluğu ve Tarama Hızı Karekökü-Akım Yoğunluğu Grafikleri

Şekil 4.22'deki farklı başlangıç monomer konsantrasyon miktarlarındaki **a)** 50 mM, **b)** 75 mM, **c)** 100 mM ve **d)** 125 mM için P(OTh)'in 3'lü elektrot sisteminde, monomersiz elektrolit çözeltisinde elde edilen elektro-aktif film pik akım yoğunluğunun tarama hızına ve tarama hızının kareköküne bağımlılığı incelendi (Şekil 4.22.).

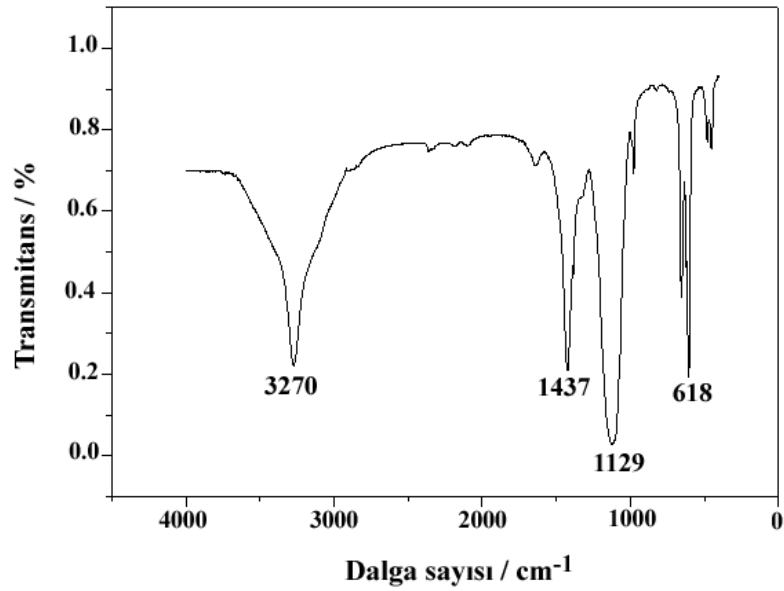


Şekil 4.22. OTh/CKE üzerine **a)** $[OTh]_0 = 50$ mM, **b)** $[OTh]_0 = 75$ mM, **c)** $[OTh]_0 = 100$ mM, **d)** $[OTh]_0 = 125$ mM, 0.1 M TEABF₄/ACN çözeltisinde monomersiz ortamda (a) 25-500 mVs⁻¹ (b-c) 25-1000 mVs⁻¹ (d) 25-250 mVs⁻¹ tarama hızında döngülü voltametri grafiği. Potansiyel aralığı: 0 V - 2 V. Polymerleşme sırasında, 8 Döngü, tarama hızı: 50 mVs⁻¹. (Her satır aynı grafik için geçerlidir)

Elektro-aktif film pik akım yoğunluğunun tarama hızına bağımlılığı tersinir sistemde incelendi ve **a)** $[OTh]_0 = 50$ mM, **b)** $[OTh]_0 = 75$ mM, **c)** $[OTh]_0 = 100$ mM ve **d)** $[OTh]_0 = 125$ mM OTh için sırasıyla oksidasyon pikleri $E_{pa} = \sim 1.77, 1.84, 1.66$ ve 1.84 V ve redüksiyon pikleri ise sırasıyla $E_{pk} = \sim 0.55, 0.63, 0.57$ ve 0.10 V elde edildi (Şekil 4.22.). Anodik ve katodik pik akım yoğunluklarının tarama hızına bağımlılığı 25 mVs⁻¹ den 1000 mVs⁻¹ ile tarama hızlarına bağımlı lineer bir doğru gösterir. $[OTh]_0 = 75$ mM için pik akım yoğunluğu – tarama hızı grafiğine bakıldığında $R_{An} = 0.98494$ ve $R_{Kat} = -0.99039$ ve yine aynı

derişimdeki pik akım yoğunluğu – tarama hızının karekoku grafiğine bakıldığında ise $R_{An} = 0.99813$ ve $R_{Kat} = -0.99624$ olarak sonuçlar elde edildi. 75 mM OTh için akım yoğunluğu – tarama hızının karekoku grafiklerine bakıldığında $R_{An} = 0.99813$ ve $R_{Kat} = -0.99624$ değerleri akım yoğunluğu – tarama hızı grafiğinde elde edilen $R_{An} = 0.98494$ ve $R_{Kat} = -0.99039$ değerlerinden bryk olduğu için anodik ve katodik olarak kaplamanın difzyon kontrollu olduğu belirlendi. $[OTh]_0 = 50, 100$ ve 125 mM derişimde kaplanan P(OTh)'lerde de kaplama difzyon kontrollu olarak geręekleřmiřtir. *N*-MPy, BTh ve OTh homopolimerleri karşılaştırdıklarında oksidasyon potansiyelleri arasındaki ilişkinin $N\text{-MPy} < BTh < OTh$ olduğu sonucuna varıldı.

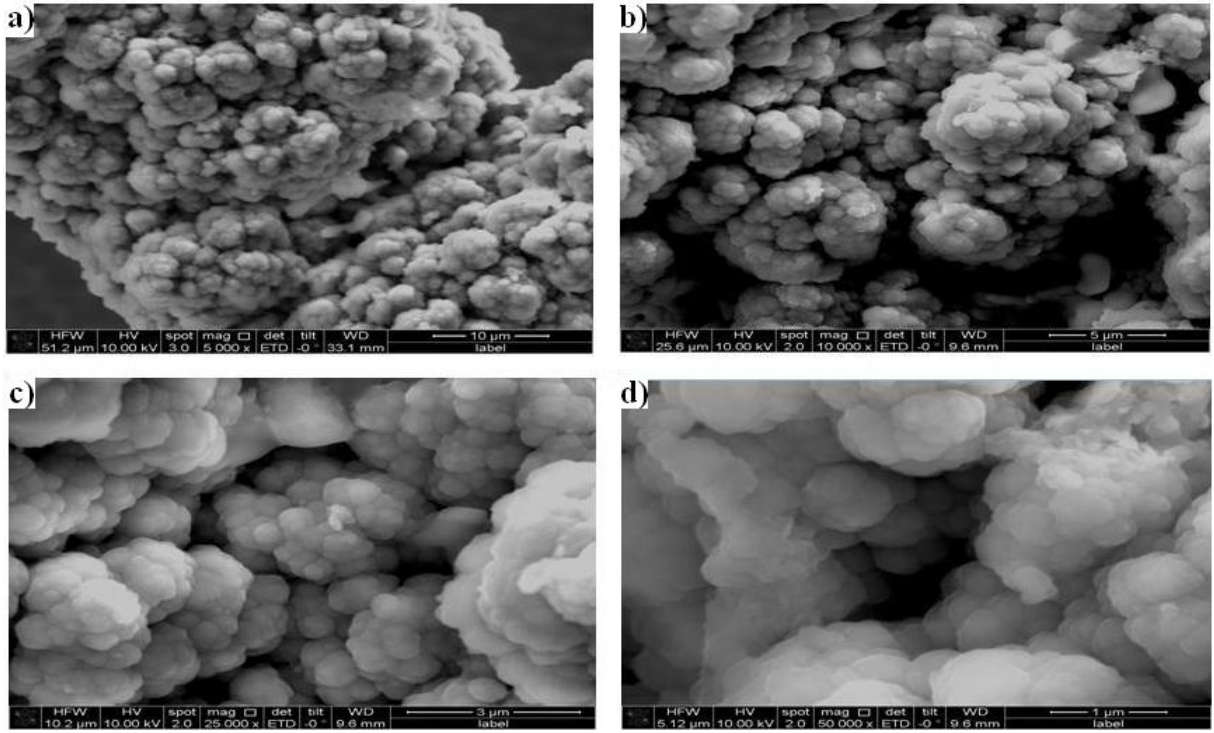
4.3.3. P(OTh)'in FTIR-ATR Analizi



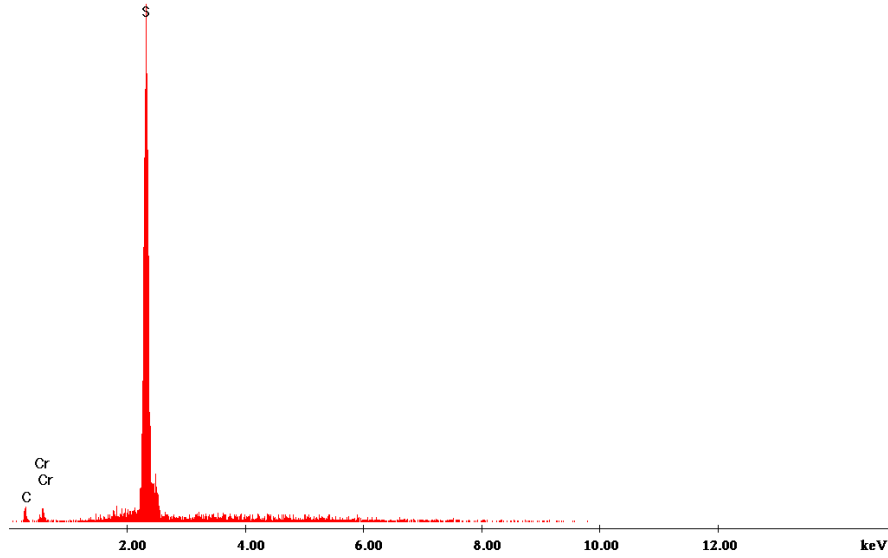
şekil 4.23. P(OTh)'in FTIR-ATR analizi, Seryum amonyum (IV) nitrat (CAN) radikal başlatıcı ile P(OTh) kimyasal sentezi

OTh'in karakteristik pikleri şekil 4.23. de verildi: 3270 cm^{-1} $-\text{CH}_3$ (sp^3 , C-H gerilmesi); 1437 cm^{-1} (CAN'dan gelen N-O piki), 1129 cm^{-1} (aromatik C-H), 618 cm^{-1} (C-S). bağına atfedilebilmektedir.

4.3.4. P(OTh)'in SEM-EDX Analizi



Şekil 4.24. P(OTh)'in SEM görüntüsü, **a)** mag: 5000; **b)** mag: 10000; **c)** mag: 25000; **d)** mag: 50000, 0.1 M TEABF₄/ACN, 30 döngü, potansiyel aralığı: 0-1.2 V, [OTh]₀ = 125 mM



Şekil 4.25. P(OTh)'in EDX görüntüsü, 0.1 M TEABF₄/ACN, 30 döngü, potansiyel aralığı: 0-1.2 V, [OTh]₀ = 125 mM

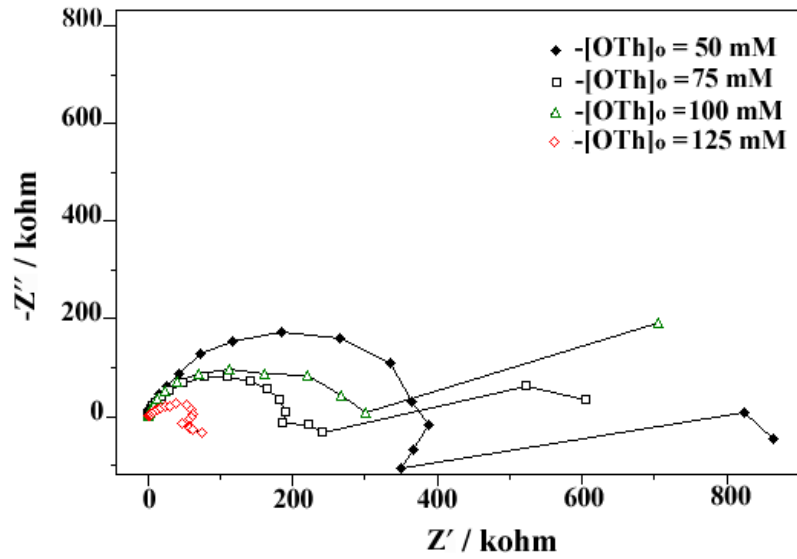
Şekil 4.24. **a-d** de gösterilen SEM görüntüleri polimer filmin kanıtıdır. Ayrıca EDX analizi ile de P(OTh)'in elementel analizi yapılmıştır. EDX analizi sonuçlarına göre ise yapıda

bulunan sülfürün varlığı nedeniyle P(OTh)'in varlığından bahsedilebilir (Çizelge 4.8.). Flor ve Boron un % değerleri çok düşük olması nedeniyle EDX görüntüsünde gözlenmemiştir.

Çizelge 4.8. P(OTh)/ KFME'in EDX analizi

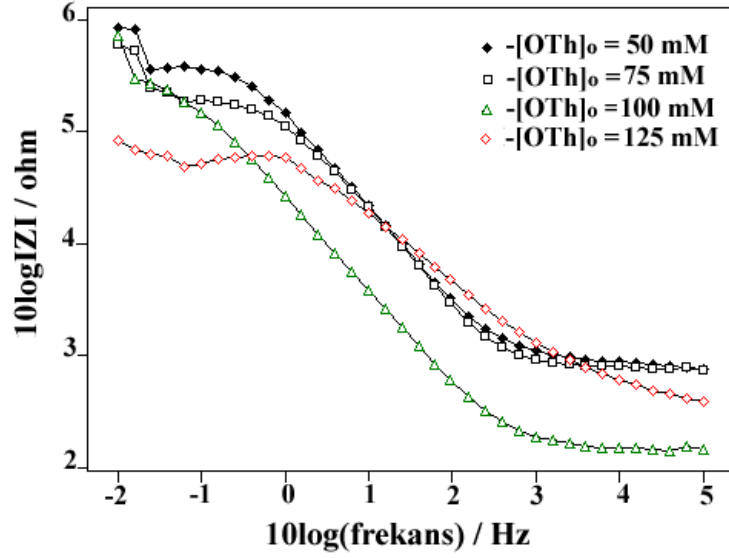
Elementler / K Serileri	P(OTh) / %
Karbon	29.38
Sülfür	56.84
Flor	0.05
Boron	0.01
Krom	13.72

4.3.5. P(OTh)/CKE, 0.1 M TEABF₄/ACN Elektrokimyasal Empedans spektroskopi Sonuçları



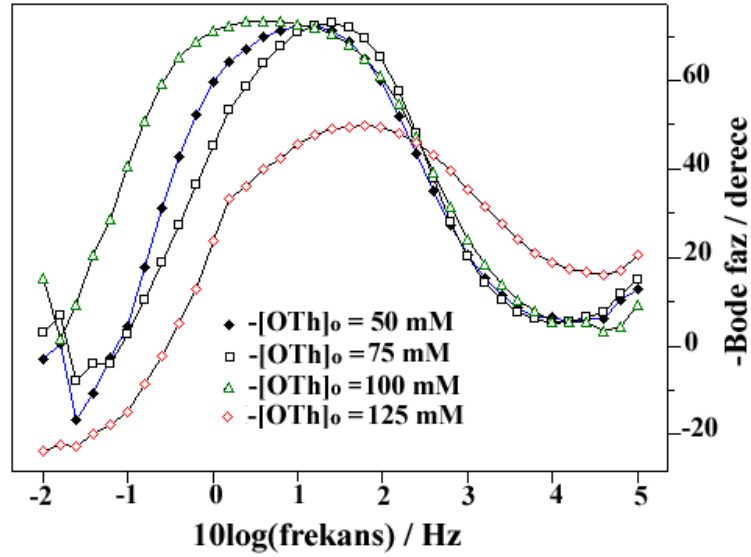
Şekil 4.26. P(OTh)/CKE, 0.1 M TEABF₄/ACN çözeltisinde, [OTh]₀ = 50, 75, 100 ve 125 mM için Nyquist grafiği

P(OTh) için elde edilen C_{LF} değerleri sırasıyla [OTh]₀ = 50, 75, 100 ve 125 mM için $C_{LF} = 5.07, 6.96, 1.19$ ve 6.85 mFcm^{-2} elde edildi. Elde edilen sonuçlara göre, P(OTh) için en yüksek düşük frekans kapasitans (C_{LF}) değeri [OTh]₀ = 75 mM derişimde bulundu.



Şekil 4.27. P(OTh)/CKE, 0.1 M TEABF₄/ACN çözeltisinde, [OTh]₀ = 50, 75, 100 ve 125 mM için Bode - magnitude grafiği

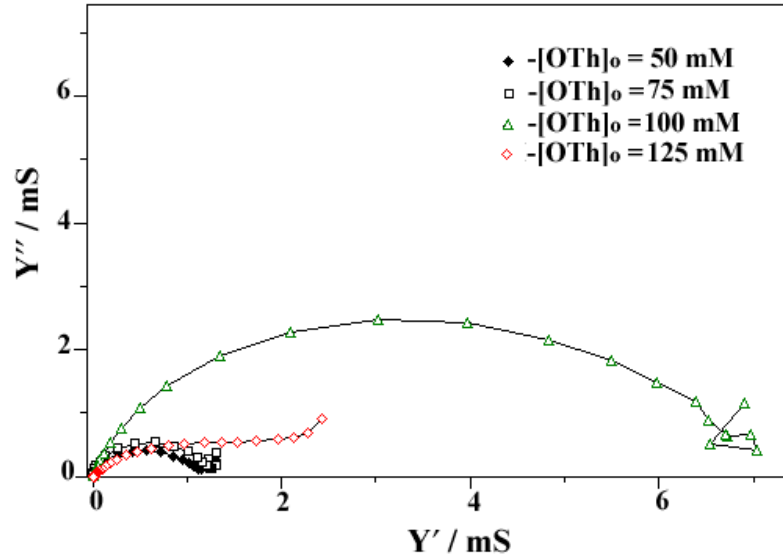
P(OTh) için elde edilen C_{dl} değerleri sırasıyla 50, 75, 100 ve 125 mM için 0.68, 0.72, 3.92 ve 1.07 mFcm⁻² olarak elde edildi. Elde edilen sonuçlara göre, P(OTh) için en yüksek çift katmanlı kapasitans (C_{dl}) değeri 100 mM derişimde bulundu.



Şekil 4.28. P(OTh)/CKE, 0.1 M TEABF₄/ACN çözeltisinde, [OTh]₀ = 50, 75, 100 ve 125 mM için Bode - faz grafiği

P(OTh) için farklı derişimlerde elde edilen faz açısı değerleri Şekil 4.28. de gösterilen Bode - faz grafiğinden belirlendi. Sonuç olarak, P(OTh) için 50, 75, 100 ve 125 mM da faz açısı değerleri sırasıyla 15.85 Hz frekansta $\theta = \sim 72^\circ$, 25.12 Hz frekansta $\theta = \sim 73^\circ$, 3.98 Hz

frekansta $\theta = \sim 75^\circ$ ve 63.10 Hz frekansta $\theta = \sim 48^\circ$ bulundu. P(OTh) için 125 mM derişimde en düşük faz açısı değeri, 100 mM derişimde ise maksimum faz açısı değeri elde edildi.

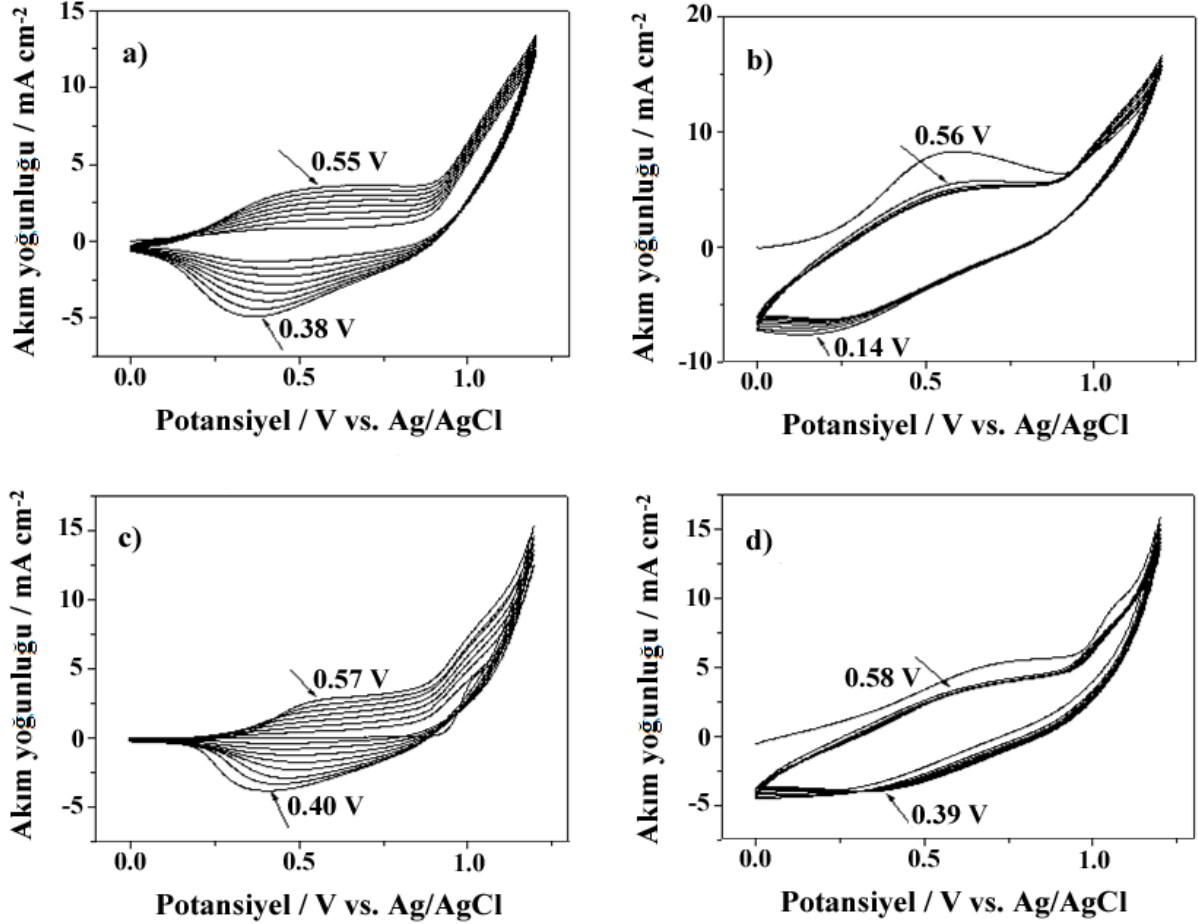


Şekil 4.29. P(OTh)/CCE, 0.1 M TEABF₄/ACN çözeltilisinde, [OTh]₀ = 50, 75, 100 ve 125 mM için Admitans grafiği

Polimer filmin iletkenlikleri $Y' = \sim 0.5 \text{ mS}$ de 50, 75, 100 ve 125 mM için, $[\text{OTh}]_0 = 100 \text{ mM} > [\text{OTh}]_0 = 75 \text{ mM} > [\text{OTh}]_0 = 125 \text{ mM} > [\text{OTh}]_0 = 50 \text{ mM}$ şeklinde elde edilmiştir.

4.4. *N*-MPy-ko-BTh (1: 1-2-5-10)/CKE Üzerine Elektropolimerleşme ve Karakterizasyonlar

4.4.1. *N*-MPy-ko-BTh (1: 1-2-5-10)/CKE, 0.2 M NaClO₄/ACN Çözeltisinde Elektropolimerizasyonu Çalışması



Şekil 4.30. *N*-MPy-ko-BTh monomerinin CKE üzerine 0.2 M NaClO₄/ACN çözeltisinde a) 1/1 ($Q= 25.02$ mC), b) 1/2 ($Q= 100.1$ mC), c) 1/5, ($Q= 21.71$ mC) d) 1/10, ($Q= 65.66$ mC) başlangıç monomer konsantrasyonunda döngülü voltametri grafiği. Potansiyel aralığı: 0 V - 1.2 V. 8 Döngü, tarama hızı: 100 mVs⁻¹

N-MPy-ko-BTh'in döngülü voltametrisine bakıldığında a) 1/1, b) 1/2, c) 1/5 ve d) 1/10 için sırasıyla oksidasyon pikleri $E_{pa} = \sim 0.55, 0.56, 0.57$ ve 0.58 V ve monomerin elektro-aktivitesine sahip olan redüksiyon pikleri ise sırasıyla $E_{pk} = \sim 0.38, 0.14, 0.40$ ve 0.39 V olarak bulundu. P(*N*-MPy-ko-BTh) için Şekil 4.30. a bakıldığında pik yoğunluklarındaki artış 8 döngü boyunca gözlemlendi. *N*-MPy-ko-BTh kopolimerinin oksidasyon piklerinde ise düzenli bir artış görüldü. Sonuçlar karşılaştırıldıklarında, $[N\text{-MPy}]_0/[BTh]_0 = 1/2$, $[N\text{-MPy}]_0/[BTh]_0 = 1/5$ ve $[N\text{-MPy}]_0/[BTh]_0 = 1/10$ için *N*-MPy-ko-BTh'in oksidasyon ve

redüksiyon pik potansiyelleri 10 ve 20 mM derişimdeki *N*-MPy ve BTh'in arasında olan pik değerlerine sahiptir.

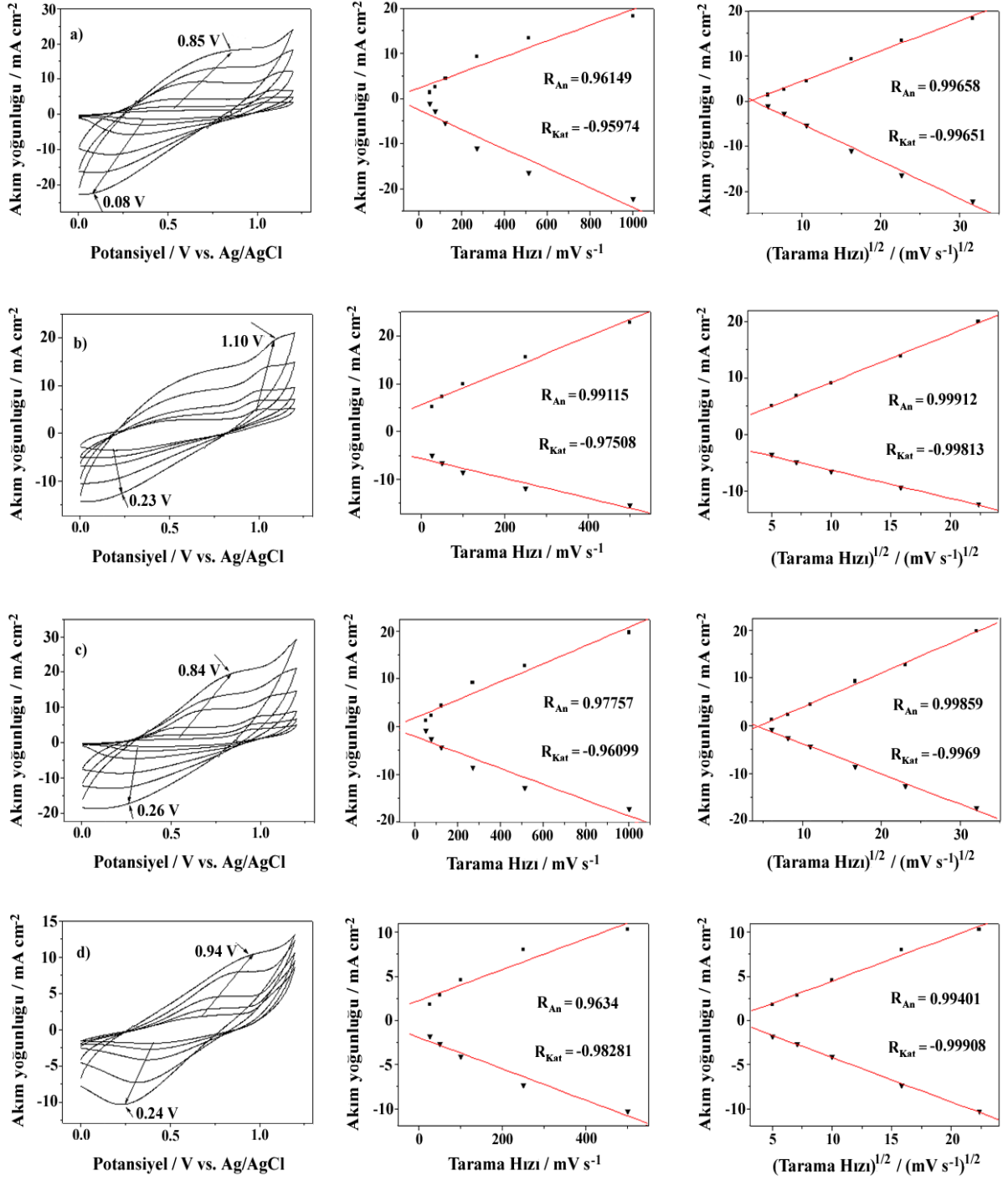
Çizelge 4.9. *N*-MPy-ko-BTh komonomerinin farklı oranlarda döngülü voltametri ile polimerleştirilmesiyle elde edilen sonuçlar

<i>N</i> -MPy-ko-BTh				
	1/1	1/2	1/5	1/10
E_{An} / V	0.55	0.56	0.57	0.58
E_{cat} / V	0.38	0.14	0.40	0.39
$\Delta E / V$	0.17	0.42	0.17	0.19
$i_{An} / mA cm^{-2}$	3.50	5.52	2.82	3.31
$i_{Kat} / mA cm^{-2}$	-4.85	-7.74	-3.72	-3.86
$Ii_{An} / i_{Kat}I$	0.72	0.71	0.75	0.85
$E_{1/2} / V$	0.46	0.35	0.48	0.48
$\Delta Q / mC$	25.02	100.1	21.71	65.66

N-MPy-ko-BTh kopolimerinin döngülü voltametri grafiğinden elde edilen sonuçlara göre, **a)** 1:1, **b)** 1:2, **c)** 1:5 ve **d)** 1:10 için; i_{An} akım değerleri sırasıyla 3.50, 5.52, 2.82 ve 3.31 $mAcm^{-2}$, i_{Kat} akım değerleri ise sırasıyla -4.85, -7.74, -3.72, -3.86 $mAcm^{-2}$ ve $E_{1/2}$ değerleri sırasıyla 0.46, 0.35, 0.48 ve 0.48 V elde edildi (Çizelge 4.9.).

4.4.2. *N*-MPy-ko-BTh/CKE, 0.2 M NaClO₄/ACN Çözeltisinde Sırasıyla; 1/1, 1/2, 1/5 ve 1/10 için Monomersiz Ortamda Elektro-polimerizasyonu, Tarama Hızı-Akım Yoğunluğu ve Tarama Hızı Karekökü-Akım Yoğunluğu Grafikleri

P(*N*-MPy-ko-BTh)/CKE üzerine **a)** 1/1, **b)** 1/2, **c)** 1/5 ve **d)** 1/10 derişim oranlarında çalışılan kopolimerlerin monomersiz elektrolit çözeltisinde elde edilen elektro-aktif film pik akım yoğunluğunun tarama hızına ve tarama hızının kareköküne bağımlılığı incelendi (Şekil 4.31.).

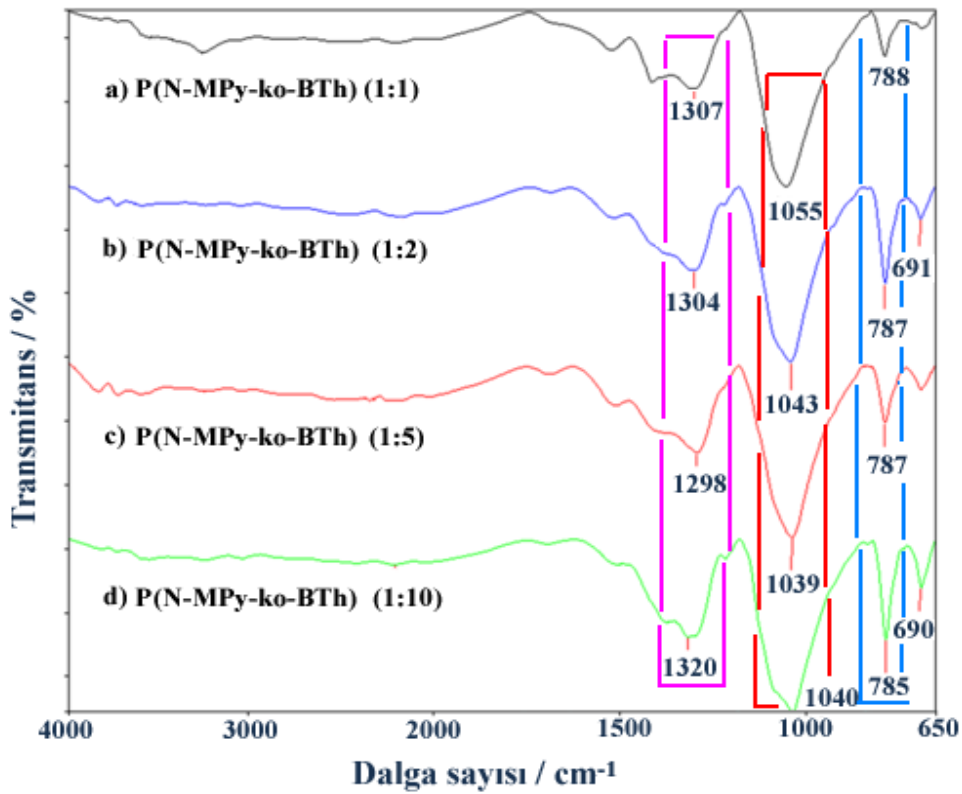


Şekil 4.31. *N*-MPy-ko-BTh/CKE üzerine **a)** 1/1, **b)** 1/2, **c)** 1/5, **d)** 1/10, başlangıç monomer konsantrasyonunda 0.2 M NaClO₄/ACN çözeltisinde monomersiz ortamda (a-c) 25-1000 mVs⁻¹ (b-d) 25-500 mVs⁻¹ tarama hızında döngülü voltametre grafiği. Potansiyel aralığı: 0 V - 1.2 V. Polimerleşme sırasında, 8 Döngü, tarama hızı: 100 mVs⁻¹. (Her satır aynı grafik için geçerlidir)

N-MPy-ko-BTh için elektro-aktif film pik akım yoğunluğunun tarama hızına bağımlılığı tersinir sistemde incelendi ve **a)** 1/1, **b)** 1/2, **c)** 1/5 ve **d)** 1/10 konsantrasyon

oranları için sırasıyla oksidasyon pikleri incelendi ve sonuçlar sırasıyla $E_{pa} = \sim 0.85, 1.10, 0.84$ ve 0.94 V elde edildi, redüksiyon pikleri ise sırasıyla $E_{pk} = \sim 0.08, 0.23, 0.26$ ve 0.24 V elde edildi. (Şekil 4.31.). Anodik ve katodik pik akım yoğunluklarının tarama hızına bağımlılığı 25 mVs^{-1} den 1000 mVs^{-1} ile tarama hızlarına bağımlı linear bir doğru gösterdi. $P(N\text{-MPy-ko-BTh})/\text{CKE}$, $[N\text{-MPy}]_0/[BTh]_0 = 1/5$ için $R_{An} = 0.97757$ ve $R_{Kat} = -0.96099$ sonuçları elde edildi. Pik akım yoğunluğu, 5 mVs^{-1} den 22.36 mVs^{-1} (Regression fit: $R_{An} = 0.99859$ ve $R_{Kat} = -0.9969$) e tarama hızının karekökünde $v^{1/2}$ ile orantılı olduğu belirlendi ki o da difüzyon kontrollü olduğunu gösterir (Vorotyntsev ve ark. 1994). Sonuç olarak, bu difüzyon kontrollü işlemlere sahip olan elektrokimyasal işlemi gösterir.

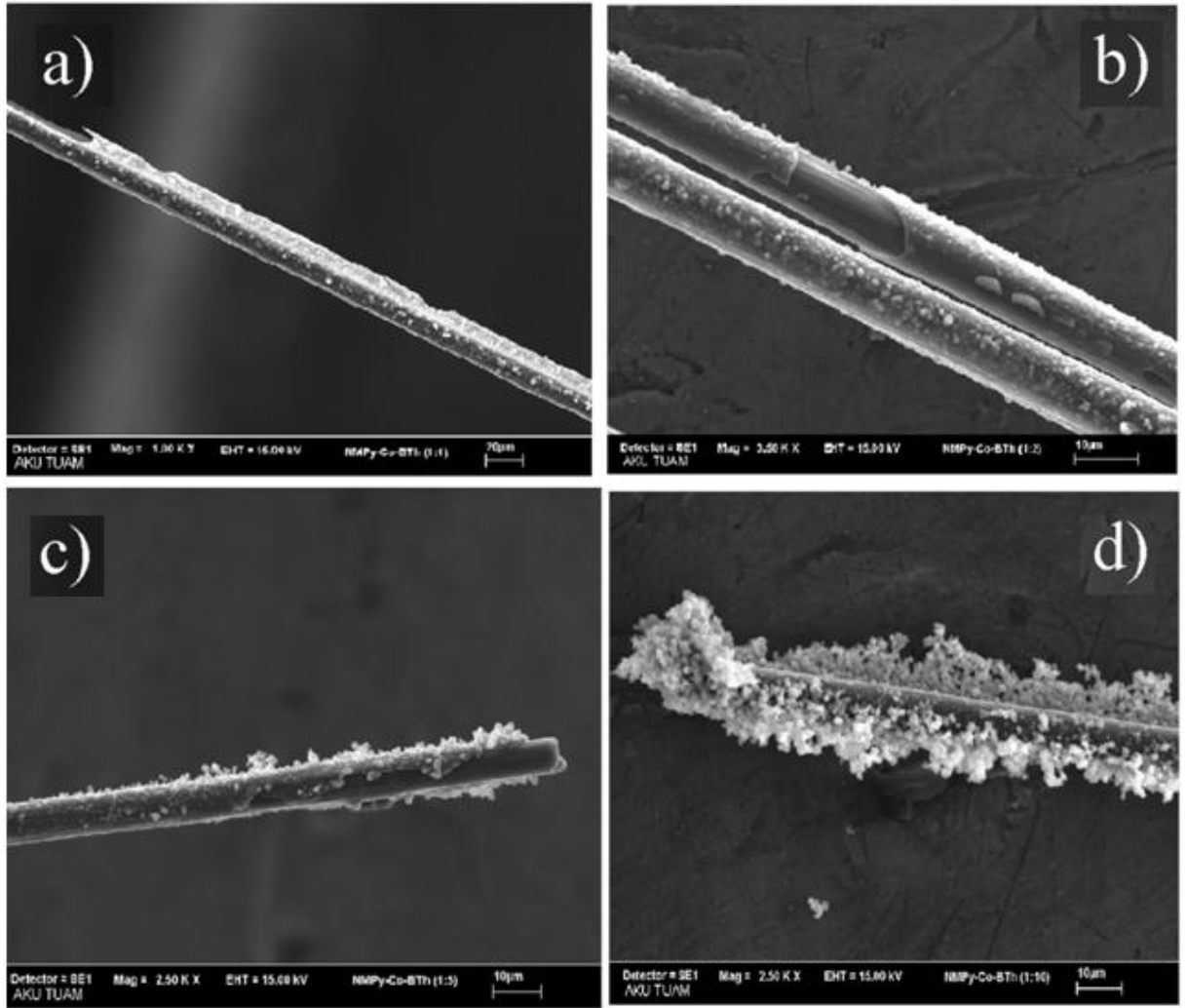
4.4.3. $P(N\text{-MPy-ko-BTh})$ 'in FTIR-ATR Analizi



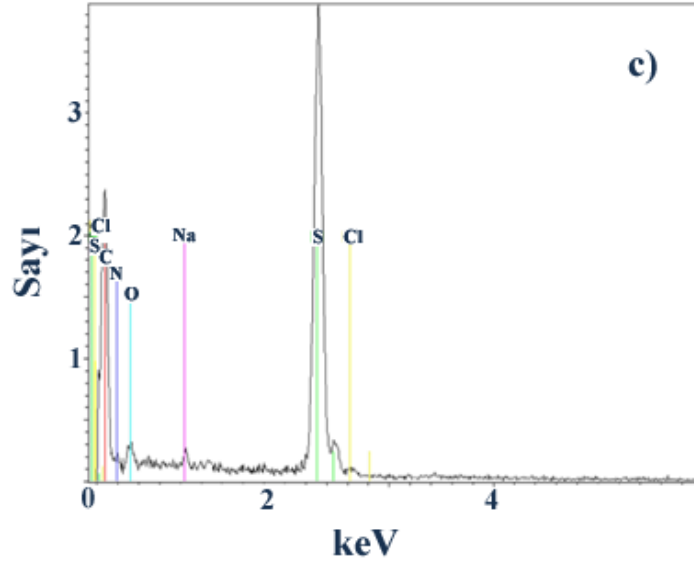
Şekil 4.32. FTIR-ATR spektrumu: Potansiyel aralığı: 0 V - 1.2 V, tarama hızı: 100 mVs^{-1} , 0.2 M $\text{NaClO}_4/\text{ACN}$, 30 döngü, **a)** $P(N\text{-MPy-ko-BTh})/\text{KFME}$, $[N\text{-MPy}]_0 = 20 \text{ mM}$, $[BTh]_0 = 20 \text{ mM}$, $[N\text{-MPy}]_0/[BTh]_0 = 1/1$, $Q = 1.489 \text{ C}$ **b)** $P(N\text{-MPy-ko-BTh})/\text{KFME}$, $[N\text{-MPy}]_0 = 20 \text{ mM}$, $[BTh]_0 = 40 \text{ mM}$, $[N\text{-MPy}]_0/[BTh]_0 = 1/2$, $Q = 1.057 \text{ C}$ **c)** $P(N\text{-MPy-ko-BTh})/\text{KFME}$, $[N\text{-MPy}]_0 = 20 \text{ mM}$, $[BTh]_0 = 100 \text{ mM}$, $[N\text{-MPy}]_0/[BTh]_0 = 1/5$, $Q = 2.732 \text{ C}$, **d)** $P(N\text{-MPy-ko-BTh})/\text{KFME}$, $[N\text{-MPy}]_0 = 20 \text{ mM}$, $[BTh]_0 = 200 \text{ mM}$, $[N\text{-MPy}]_0/[BTh]_0 = 1/10$, $Q = 0.807 \text{ C}$

Transmitans - dalga sayısı grafiğine bakıldığında P(*N*-MPy-ko-BTh) (1/1, 1/2, 1/5 ve 1/10) kopolimerleri için FTIR-ATR spektrumunun karakteristik pikleri Şekil 4.32. de verildi: Sırasıyla **a**) [*N*-MPy]₀/[BTh]₀= 1/1, **b**) [*N*-MPy]₀/[BTh]₀= 1/2, **c**) [*N*-MPy]₀/[BTh]₀= 1/5 ve **d**) [*N*-MPy]₀/[BTh]₀= 1/10 için; 1307, 1304, 1298 ve 1320 cm⁻¹ pikleri *N*-MPy için (C-N) karakteristik piklerini, 788, 787, 787 ve 785 cm⁻¹ pikleri ise BTh için (C-S) karakteristik pikleri verirken 1055, 1043, 1039 ve 1040 cm⁻¹ pikleri de dopant (NaClO₄ elektrolitinden gelen dopant (ClO₄⁻)) pikleridir.

4.4.4. P(*N*-MPy-ko-BTh)'in SEM-EDX Analizi



Şekil 4.33. SEM nokta analizi; **a**) P(*N*-MPy-ko-BTh)/KFME, [*N*-MPy]₀/[BTh]₀ = 1/1, Q= 1.489 C, **b**) P(*N*-MPy-ko-BTh)/KFME, [*N*-MPy]₀/[BTh]₀ = 1/2, Q= 1.057 C, **c**) P(*N*-MPy-ko-BTh)/KFME, [*N*-MPy]₀/[BTh]₀ = 1/5, Q= 2.732 C, **d**) P(*N*-MPy-ko-BTh)/KFME, [*N*-MPy]₀/[BTh]₀ = 1/10, Potansiyel aralığı: 0 V - 1.2 V, tarama hızı: 100 mVs⁻¹, 0.2 M NaClO₄/ACN, 30 döngü, Q= 0.807 C



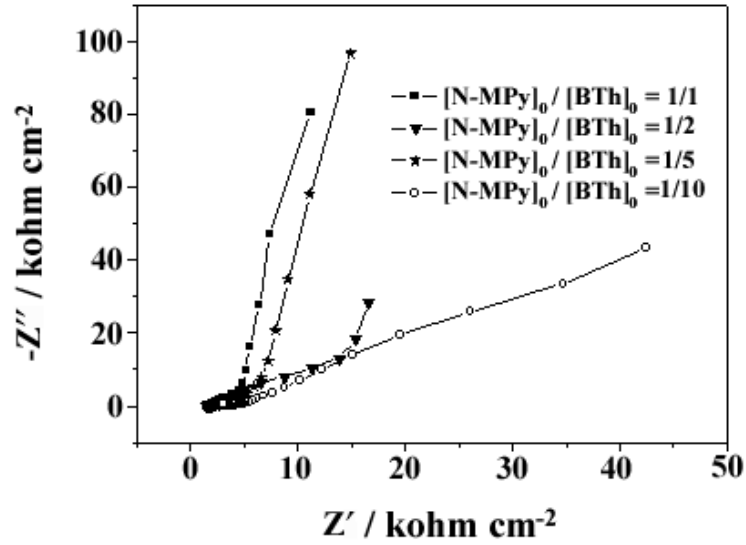
Şekil 4.34. EDX analizi; P(*N*-MPy-ko-BTh)/KFME [*N*-MPy]₀/[BTh]₀= 1/5, Potansiyel aralığı: 0 V - 1.2 V, tarama hızı: 100 mVs⁻¹, 0.2 M NaClO₄/ACN, 30 döngü, Q= 1.002 C

Çizelge 4.10. P(*N*-MPy-ko-BTh)'in EDX analizi

Elementler / K Serileri	P(<i>N</i> -MPy-ko-BTh)			
	[<i>N</i> -MPy] ₀ /[BTh] ₀ =1/1	[<i>N</i> -MPy] ₀ /[BTh] ₀ =1/2	[<i>N</i> -MPy] ₀ /[BTh] ₀ =1/5	[<i>N</i> -MPy] ₀ /[BTh] ₀ =1/10
Karbon	36.11	28.19	31.42	43.00
Azot	24.56	20.96	20.97	18.97
Oksijen	28.11	34.34	28.86	23.95
Sodyum	1.35	1.82	1.04	1.68
Klor	-	3.23	0.23	0.40
Sülfür	9.87	11.45	17.48	11.04

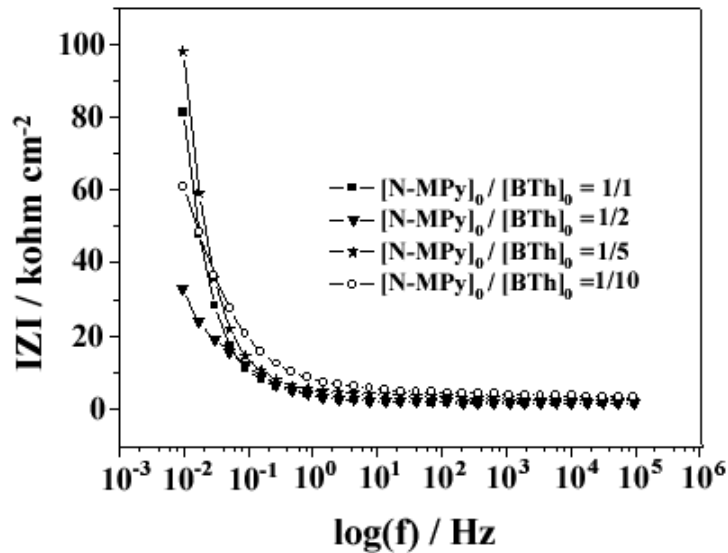
Şekil 4.33. a-d ye bakıldığında KFME üzerinde farklı oranlardaki kopolimerlerin kaplamaları görülmektedir. EDX analizi ile de kopolimerlerin yapılarında bulunan elementlerin varlığından söz edilebilir. Çizelge 4.10. da görüldüğü üzere *N*-MPy ve BTh'in yapılarında bulunan azot ve sülfür elementleri ve NaClO₄ den gelen dopant iyonun (ClO₄⁻) varlığından bahsedilebilmektedir.

4.4.5. P(N-MPy-ko-BTh) (1: 1-2-5-10)/CKE, 0.2 M NaClO₄/ACN Elektrokimyasal Empedans Spektroskopi Sonuçları



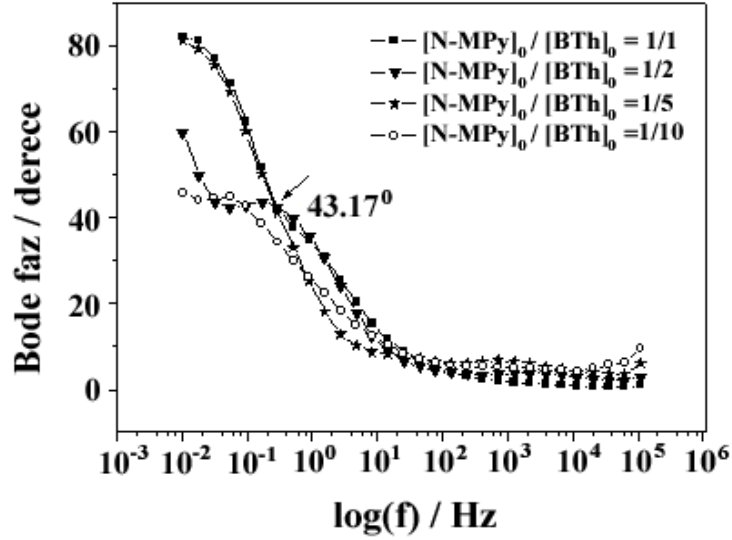
Şekil 4.35. P(N-MPy-ko-BTh)/CKE, 0.2 M NaClO₄/ACN çözeltisinde, [N-MPy]₀/[BTh]₀ = 1/1, 1/2, 1/5 ve 1/10 için Nyquist grafiği

P(N-MPy-ko-BTh) için elde edilen C_{LF} değerleri sırasıyla [N-MPy]₀/[BTh]₀ = 1/1, [N-MPy]₀/[BTh]₀ = 1/2, [N-MPy]₀/[BTh]₀ = 1/5 ve [N-MPy]₀/[BTh]₀ = 1/10 için 1.98x10⁻⁴, 5,54x10⁻⁴, 1.63x10⁻⁴ ve 3.65x10⁻⁴ mFcm⁻² sonuçları Şekil 4.35. deki Nyquist grafiğinden bulunmuştur.



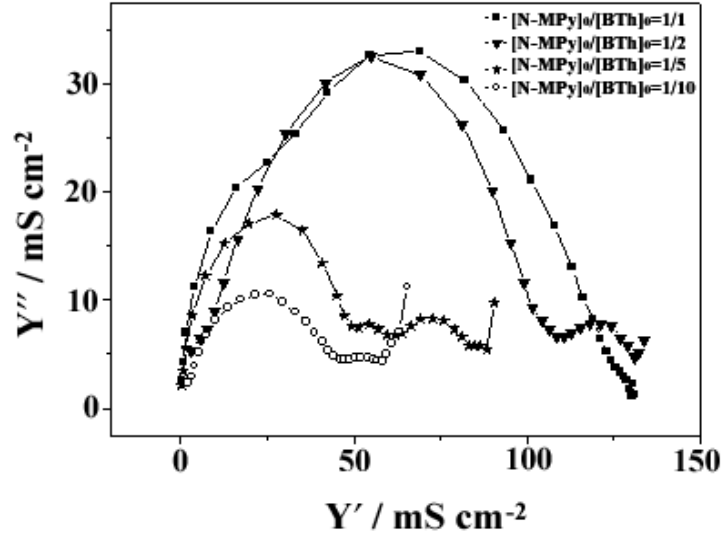
Şekil 4.36. P(N-MPy-ko-BTh)/CKE, 0.2 M NaClO₄/ACN çözeltisinde, [N-MPy]₀/[BTh]₀ = 1/1, 1/2, 1/5 ve 1/10 için Bode - Magnitude grafiği

P(N-MPy-ko-BTh) için elde edilen C_{dl} değerleri sırasıyla $[N-MPy]_0/[BTh]_0 = 1/1$, $[N-MPy]_0/[BTh]_0 = 1/2$, $[N-MPy]_0/[BTh]_0 = 1/5$ ve $[N-MPy]_0/[BTh]_0 = 1/10$ için $C_{dl} = 0.29, 0.27, 0.22$ ve $0.12 \mu F cm^{-2}$ dir. Bode - magnitude grafiğinden hesaplanan değerler kendi aralarında karşılaştırıldıklarında P(N-MPy-ko-BTh) kopolimeri için BTh'in artan derişimiyle C_{dl} değerleri doğru orantılı olarak azalmaktadır.



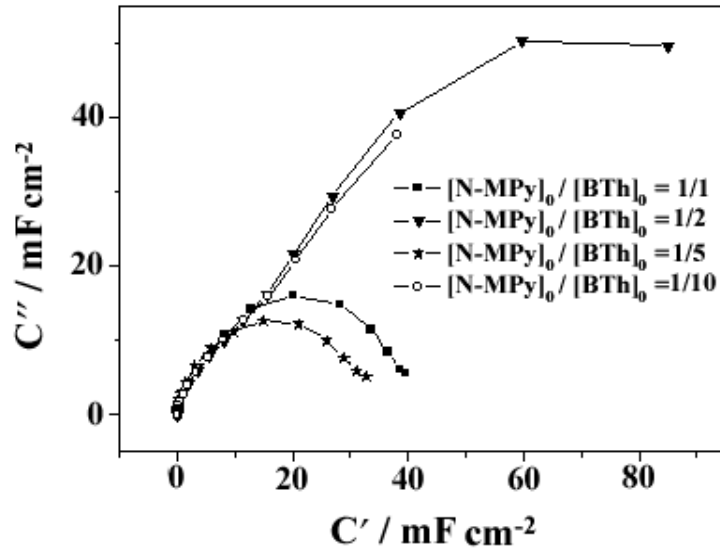
Şekil 4.37. P(N-MPy-ko-BTh)/CKE, 0.2 M NaClO₄/ACN çözeltisinde, $[N-MPy]_0/[BTh]_0 = 1/1, 1/2, 1/5$ ve $1/10$ için Bode - faz grafiği

P(N-MPy-ko-BTh) kopolimerinde bulunan faz açıları sırasıyla $[N-MPy]_0/[BTh]_0 = 1/1$, $[N-MPy]_0/[BTh]_0 = 1/2$, $[N-MPy]_0/[BTh]_0 = 1/5$ ve $[N-MPy]_0/[BTh]_0 = 1/10$ için 0.28 Hz frekansta $\theta = \sim 43.17^\circ$, 0.28 Hz frekansta $\theta = \sim 43.27^\circ$, 0.03 Hz frekansta $\theta = \sim 76.01^\circ$ ve 0.05 Hz frekansta da $\theta = \sim 45.11^\circ$ dir. $[N-MPy]_0/[BTh]_0 = 1/5$ için 1203 Hz frekansta faz açısı $\sim 6.49^\circ$ elde edildi ve maksimum faz açısı $[N-MPy]_0/[BTh]_0 = 1/1$ için 0.009 Hz frekansta $\theta = \sim 83.31^\circ$ olarak bulunmuştur.



Şekil 4.38. P(N-MPy-ko-BTh)/CKE, 0.2 M NaClO₄/ACN çözeltisinde, [N-MPy]₀/[BTh]₀ = 1/1, 1/2, 1/5 ve 1/10 için Admitans grafiği

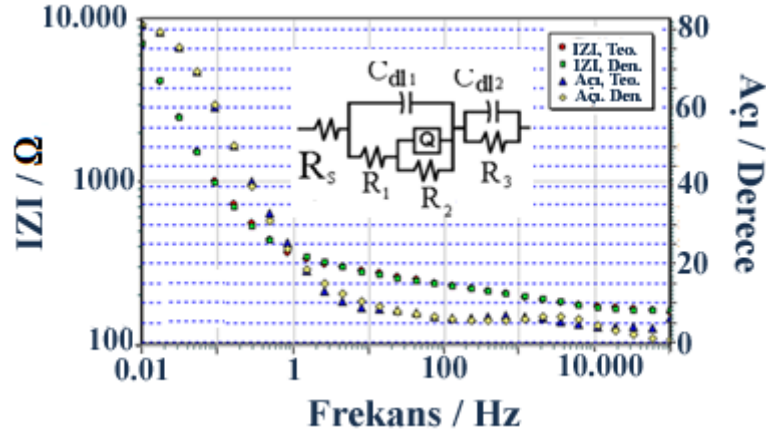
Kopolimer filmin iletkenlikleri, [N-MPy]₀/[BTh]₀ = 1/1, [N-MPy]₀/[BTh]₀ = 1/2, [N-MPy]₀/[BTh]₀ = 1/5 ve [N-MPy]₀/[BTh]₀ = 1/10 için aşağıdaki şekildedir. Kopolimerin iletkenlikleri arasındaki düzen Şekil 4.38. de gösterilen Admitans grafiğine göre; 50 mS cm⁻² de [N-MPy]₀/[BTh]₀ = 1/1 = [N-MPy]₀/[BTh]₀ = 1/2 > [N-MPy]₀/[BTh]₀ = 1/5 > [N-MPy]₀/[BTh]₀ = 1/10 sonuçları elde edilmiştir.



Şekil 4.39. P(N-MPy-ko-BTh)/CKE, 0.2 M NaClO₄/ACN çözeltisinde, [N-MPy]₀/[BTh]₀ = 1/1, 1/2, 1/5 ve 1/10 için Kapasitans grafiği

Kopolimer filmin kapasitansı, $[N-MPy]_0/[BTh]_0 = 1/1$, $[N-MPy]_0/[BTh]_0 = 1/2$, $[N-MPy]_0/[BTh]_0 = 1/5$ ve $[N-MPy]_0/[BTh]_0 = 1/10$ için aşağıdaki şekildedir. Kopolimerin kapasitansları arasındaki düzen Şekil 4.39. da gösterilen Kapasitans grafiğine göre; $[N-MPy]_0/[BTh]_0 = 1/2 > [N-MPy]_0/[BTh]_0 = 1/10 > [N-MPy]_0/[BTh]_0 = 1/1 > [N-MPy]_0/[BTh]_0 = 1/5$ sonuçları elde edilmiştir.

4.4.6. P(N-MPy-ko-BTh)'in Eşdeğer Devre Uygulaması



Şekil 4.40. Bode-magnitude ve faz grafiği için, P(N-MPy-ko-BTh), KFME üzerinde elektrokaplı $[N-MPy]_0/[BTh]_0 = 1/5$ ve $R_s(C_{dl1}(R_1(QR_2)))(C_{dl2}R_3)$ Eşdeğer devre modeli

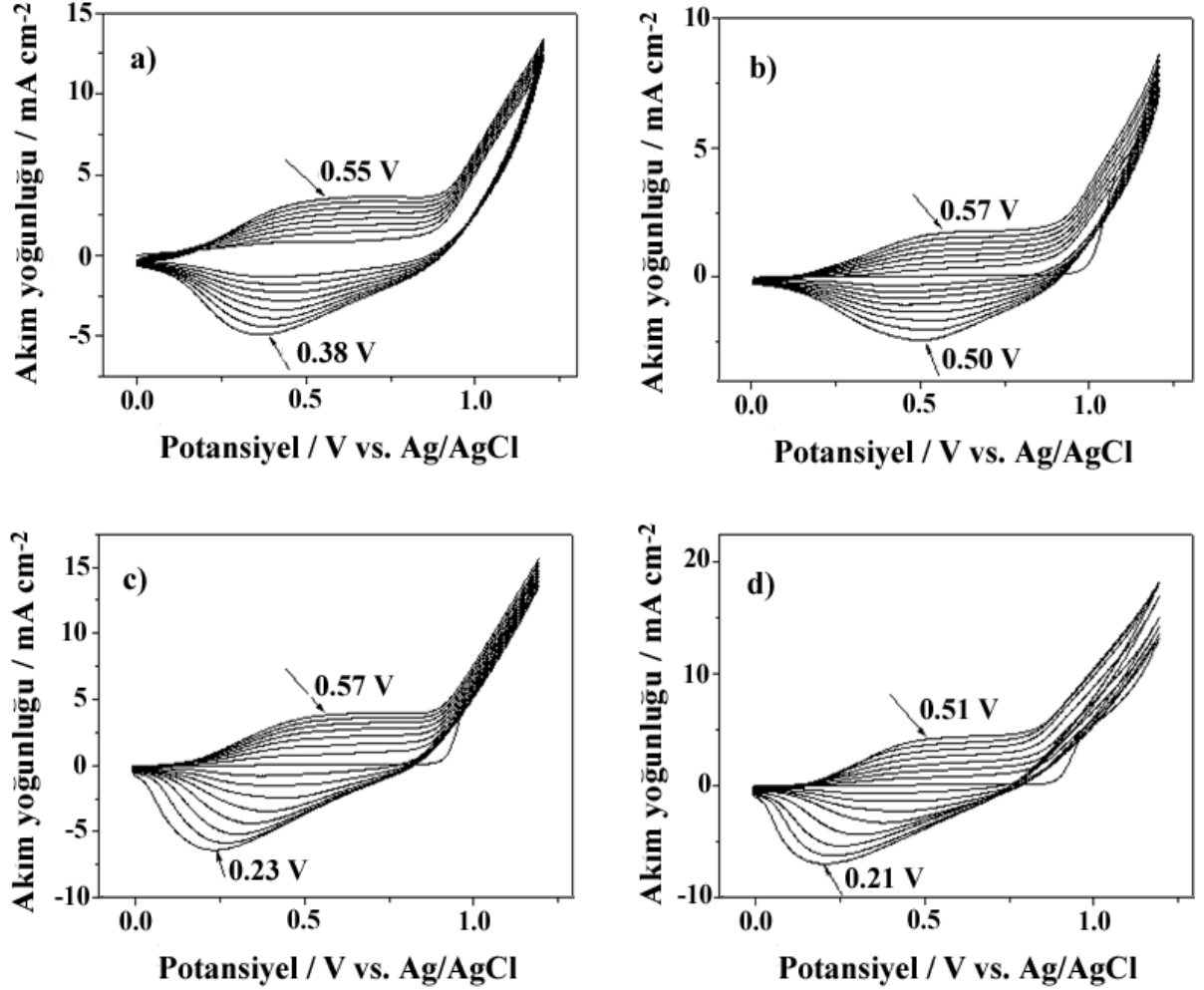
$R_s(C_{dl1}(R_1(QR_2)))(C_{dl2}R_3)$ eşdeğer elektriksel devre modeli 0.01 Hz – 100.000 Hz frekans aralığında elektrolit/P(N-MPy-ko-BTh)/CKE sistemi için verildi. Princeton Uygulamalı Araştırma ile ZSimpWin 3.12 devre modeli programıyla teorik ve deneysel devreler karşılaştırılarak değerlendirildi. Devre bileşenleri Çizelge 4.11. de verildi. P(N-MPy) için $R_s = 99.27 \Omega$ ve P(BTh) için $R_s = 96.57 \Omega$ olarak çözelti direnci yaklaşık olarak birbirleriyle aynı değerdedir. Kopolimerle sonuçları karşılaştırırsak, homopolimerlerden ~1.7 kere daha yüksektir. Homopolimerlerin çift katmanlı kapasitans değerleri ideal olmayan elektrot davranışları nedeniyle kopolimerden daha yüksektir. İdeal elektrotlar için Q , C_{dl} ye eşit ve $n = 1$ dir. Ancak, özellikle kopolimer için bizim polimer/elektrolit sisteminde 0.5 (kopolimer için $n = 0.26$) den daha azdır. Genellikle n değeri 0.5 ile 1 arasında değişir. C_2 değerleri yaklaşık olarak birbirleriyle aynıdır. Ancak, kopolimer için R_3 değeri homopolimerden daha yüksektir.

Çizelge 4.11. $Rs(C_{dl1}(R_1(QR_2)))(C_{dl2}R_3)$ eşdeğer devre modeli, ZSimpWin programı ile P(N-MPy-ko-BTh)/CKE elektrokimyasal olarak analiz edildi. 0.2 M NaClO₄/CH₃CN, tarama hızı: 100 mVs⁻¹, 8 döngü

Bileşenler $Rs(C_{dl1}(R_1(QR_2)))(C_{dl2}R_3)$	P(N-MPy-ko-BTh) [N-MPy] ₀ /[BTh] ₀ =1/5
R_s / Ω	162.30
$C_1 / \mu F$	0.91
R_1 / Ω	19.09
$Q / mSxs^{-n}$	3.49
n	0.26
R_2 / Ω	6.57
C_2 / mF	2.33
R_3 / Ω	1.20×10^{-3}
χ^2	1.63×10^{-4}

4.5. *N*-MPy-ko-BTh (1-2-5-10: 1)/CKE Üzerine Elektropolimerleşme ve Karakterizasyonlar

4.5.1. *N*-MPy-ko-BTh (1-2-5-10: 1)/CKE, 0.2 M NaClO₄/ACN Çözeltisinde Elektropolimerizasyonu Çalışması



Şekil 4.41. *N*-MPy-ko-BTh monomerinin CKE üzerine 0.2 M NaClO₄/ACN çözeltisinde a) 1/1 ($Q= 25.02$ mC), b) 2/1 ($Q= 12.89$ mC), c) 5/1 ($Q= 28.26$ mC) d) 10/1 ($Q= 35.74$ mC) başlangıç monomer konsantrasyonunda döngülü voltametri grafiği. Potansiyel aralığı: 0 V - 1.2 V. 8 Döngü, tarama hızı: 100 mVs⁻¹

N-MPy-ko-BTh'in döngülü voltametrisine bakıldığında a) $[N\text{-MPy}]_0/[BTh]_0 = 1/1$, b) $[N\text{-MPy}]_0/[BTh]_0 = 2/1$, c) $[N\text{-MPy}]_0/[BTh]_0 = 5/1$ ve d) $[N\text{-MPy}]_0/[BTh]_0 = 10/1$ için sırasıyla oksidasyon pikleri $E_{pa} = 0.55, 0.57, 0.57$ ve 0.51 V ve monomerin elektro-aktivitesine sahip olan redüksiyon pikleri ise sırasıyla $E_{pk} = 0.38, 0.50, 0.23$ ve 0.21 V olarak bulundu. *N*-MPy-ko-BTh için Şekil 4.41. e bakıldığında pik yoğunluklarındaki artış 8 döngü boyunca gözlemlendi. Sonuçlar karşılaştırıldıklarında, $[N\text{-MPy}]_0/[BTh]_0 = 2/1$ ve $[N\text{-MPy}]_0/[BTh]_0 =$

5/1 için *N*-MPy-ko-BTh'in oksidasyon ve redüksiyon pik potansiyelleri 10, 20 ve 50 mM derişimdeki *N*-MPy ve BTh'in arasında olan pik değerlerine sahiptir.

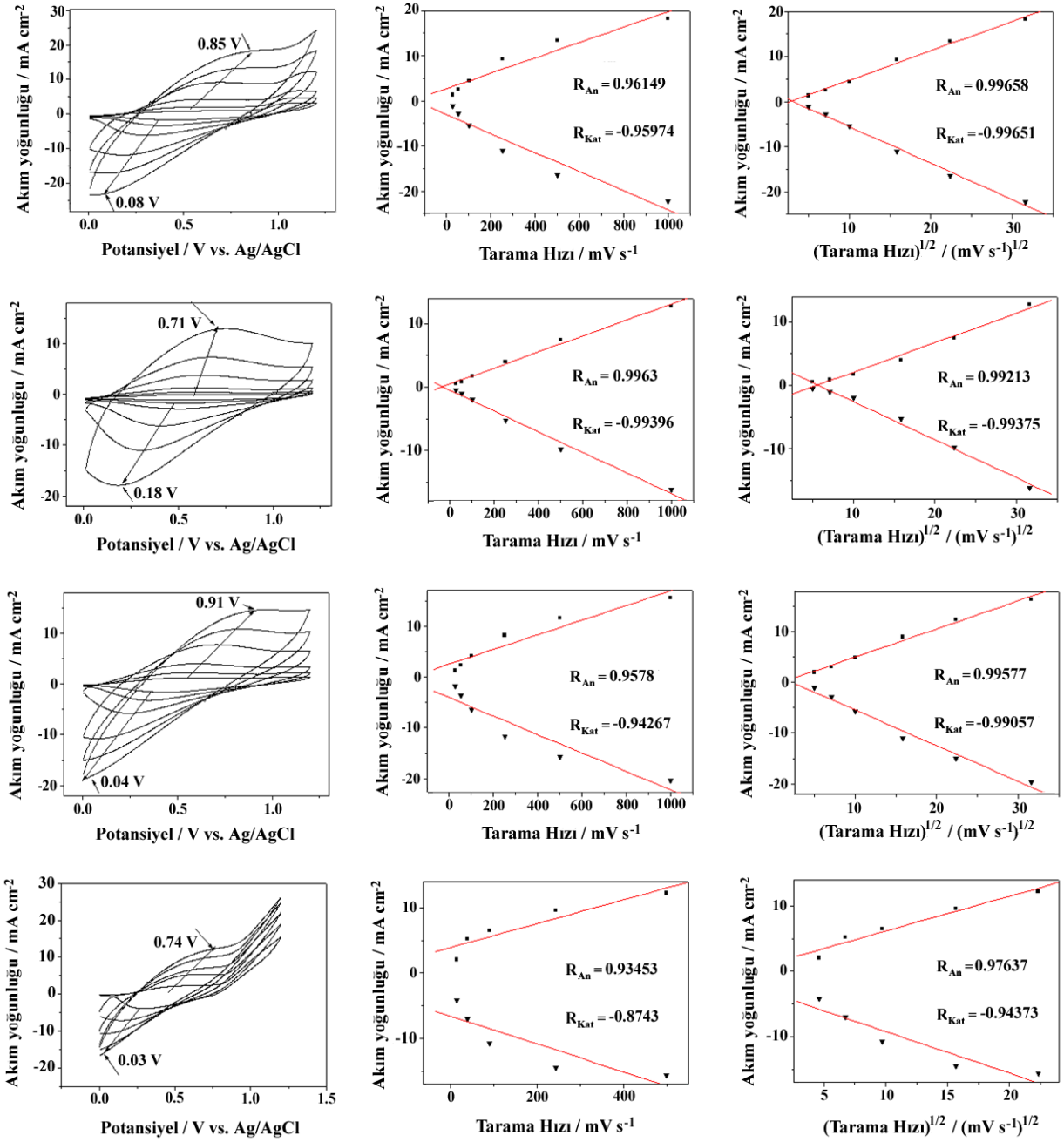
Çizelge 4.12. *N*-MPy-ko-BTh komonomerinin farklı oranlarda döngülü voltametri ile polimerleştirilmesiyle elde edilen sonuçlar

	<i>N</i> -MPy-ko-BTh			
	1/1	2/1	5/1	10/1
E_{An} / V	0.55	0.57	0.57	0.51
E_{cat} / V	0.38	0.50	0.23	0.21
$\Delta E / V$	0.17	0.07	0.34	0.3
$i_{An} / mA cm^{-2}$	3.50	1.74	3.84	4.24
$i_{Kat} / mA cm^{-2}$	-4.85	-2.43	-6.38	-6.91
$Ii_{An} / i_{Kat}I$	0.72	0.71	0.60	0.61
$E_{1/2} / V$	0.46	0.53	0.40	0.36
$\Delta Q / mC$	25.02	12.89	28.26	35.74

N-MPy-ko-BTh kopolimerinin döngülü voltametri grafiğinden elde edilen sonuçlara göre, **a)** $[N-MPy]_0/[BTh]_0 = 1/1$, **b)** $[N-MPy]_0/[BTh]_0 = 2/1$, **c)** $[N-MPy]_0/[BTh]_0 = 5/1$ ve **d)** $[N-MPy]_0/[BTh]_0 = 10/1$ için; i_{An} akım değerleri sırasıyla 3.50, 1.74, 3.84 ve 4.24 $mAcm^{-2}$, i_{Kat} akım değerleri ise sırasıyla -4.85, -2.43, -6.38, -6.91 $mAcm^{-2}$ ve $E_{1/2}$ değerleri sırasıyla 0.46, 0.53, 0.40 ve 0.36 V elde edildi (Çizelge 4.12.).

4.5.2. *N*-MPy-ko-BTh/CKE, 0.2 M NaClO₄/ACN Çözeltisinde Sırasıyla; 1/1, 2/1, 5/1 ve 10/1 için Monomersiz Ortamda Elektropolimerizasyonu, Tarama Hızı-Akım Yoğunluğu ve Tarama Hızı Karekökü-Akım Yoğunluğu Grafikleri

N-MPy-ko-BTh/CKE üzerine **a)** $[N-MPy]_0/[BTh]_0 = 1/1$, **b)** $[N-MPy]_0/[BTh]_0 = 2/1$, **c)** $[N-MPy]_0/[BTh]_0 = 5/1$ ve **d)** $[N-MPy]_0/[BTh]_0 = 10/1$ derişim oranlarında çalışılan kopolimerlerin monomersiz elektrolit çözeltisinde elde edilen elektro-aktif film pik akım yoğunluğunun tarama hızına ve tarama hızının kareköküne bağımlılığı incelendi (Şekil 4.42.).

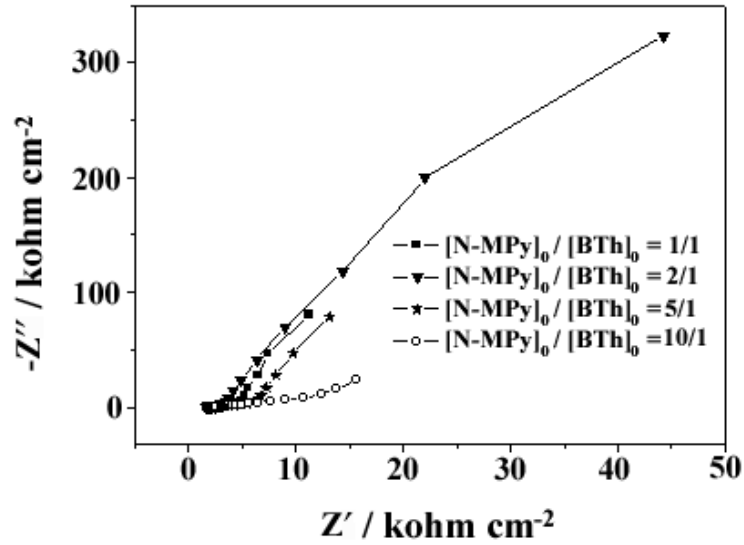


Şekil 4.42. *N*-MPy-ko-BTh/CKE üzerine a) $[N-MPy]_0/[BTh]_0 = 1/1$, b) $[N-MPy]_0/[BTh]_0 = 2/1$, c) $[N-MPy]_0/[BTh]_0 = 5/1$ ve d) $[N-MPy]_0/[BTh]_0 = 10/1$, 0.2 M NaClO₄/ACN çözeltisinde monomersiz ortamda (a-c) 25-1000 mVs⁻¹ (d) 25-500 mVs⁻¹ tarama hızında döngülü voltametre grafiği. Potansiyel aralığı: 0 V - 1.2 V. Polymerleşme sırasında, 8 Döngü, tarama hızı: 100 mVs⁻¹. (Her satır aynı grafik için geçerlidir)

N-MPy-ko-BTh için elektro-aktif film pik akım yoğunluğunun tarama hızına bağımlılığı tersinir sistemde incelendi ve a) $[N-MPy]_0/[BTh]_0 = 1/1$, b) $[N-MPy]_0/[BTh]_0 = 2/1$, c) $[N-MPy]_0/[BTh]_0 = 5/1$ ve d) $[N-MPy]_0/[BTh]_0 = 10/1$ konsantrasyon oranları için sırasıyla oksidasyon pikleri incelendi ve sonuçlar sırasıyla $E_{pa} = \sim 0.85, 0.71, 0.91$ ve 0.74 V elde edildi, redüksiyon pikleri ise sırasıyla $E_{pk} = \sim 0.08, 0.18, 0.04$ ve 0.03 V elde edildi (Şekil

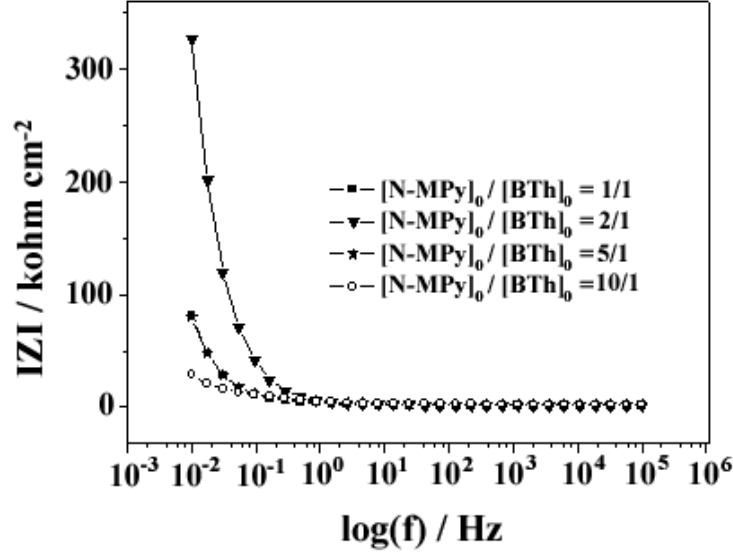
4.42.). Anodik ve katodik pik akım yoğunluklarının tarama hızına bağımlılığı Şekil 4.42.a-c için 25 mVs^{-1} den 1000 mVs^{-1} ve Şekil 4.42.d için ise 25 mVs^{-1} den 500 mVs^{-1} ile tarama hızlarına bağımlı linear bir doğru gösterdi. $P(N\text{-MPy-ko-BTh})/\text{CKE}$, $[N\text{-MPy}]_0/[BTh]_0 = 5/1$ için $R_{An} = 0.95780$ ve $R_{Kat} = -0.94267$ sonuçları elde edildi. $P(N\text{-MPy-ko-BTh})/\text{CKE}$, $[N\text{-MPy}]_0/[BTh]_0 = 5/1$ için pik akım yoğunluğu – tarama hızının karekökü grafiğine bakıldığında ise $R_{An} = 0.99577$ ve $R_{Kat} = -0.99057$ elde edildi.

4.5.3. $P(N\text{-MPy-ko-BTh})$ (1-2-5-10:1)/CKE, 0.2 M $\text{NaClO}_4/\text{ACN}$ Elektrokimyasal Empedans Spektroskopi Sonuçları



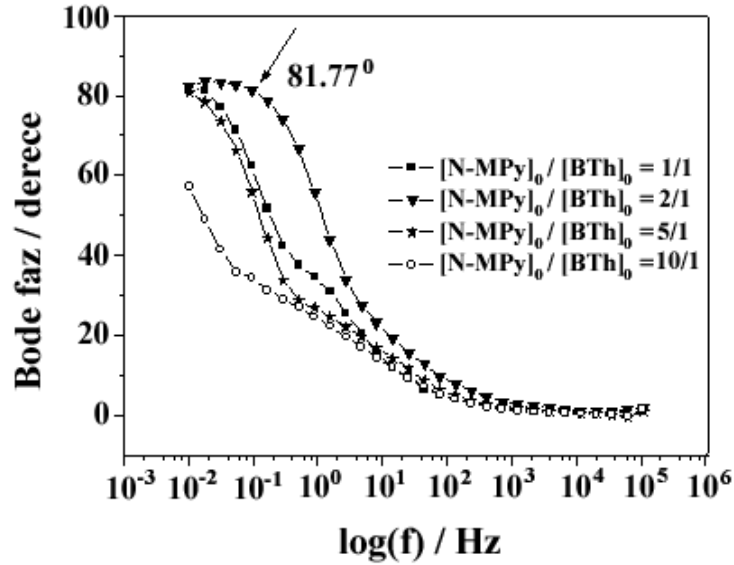
Şekil 4.43. $P(N\text{-MPy-ko-BTh})/\text{CKE}$, 0.2 M $\text{NaClO}_4/\text{ACN}$ çözeltisinde, $[N\text{-MPy}]_0/[BTh]_0 = 1/1, 2/1, 5/1, 10/1$ için Nyquist grafiği

$P(N\text{-MPy-ko-BTh})$ için elde edilen C_{LF} değerleri sırasıyla $[N\text{-MPy}]_0/[BTh]_0 = 1/1$, $[N\text{-MPy}]_0/[BTh]_0 = 2/1$, $[N\text{-MPy}]_0/[BTh]_0 = 5/1$ ve $[N\text{-MPy}]_0/[BTh]_0 = 10/1$ için $C_{LF} = 1.98 \times 10^{-4}$, 0.49×10^{-4} , 2.02×10^{-4} ve $6.30 \times 10^{-4} \text{ mFcm}^{-2}$ dir.



Şekil 4.44. P(N-MPy-ko-BTh)/CKE, 0.2 M NaClO₄/ACN çözeltisinde, [N-MPy]₀/[BTh]₀ = 1/1, 2/1, 5/1, 10/1 için Bode - magnitude grafiği

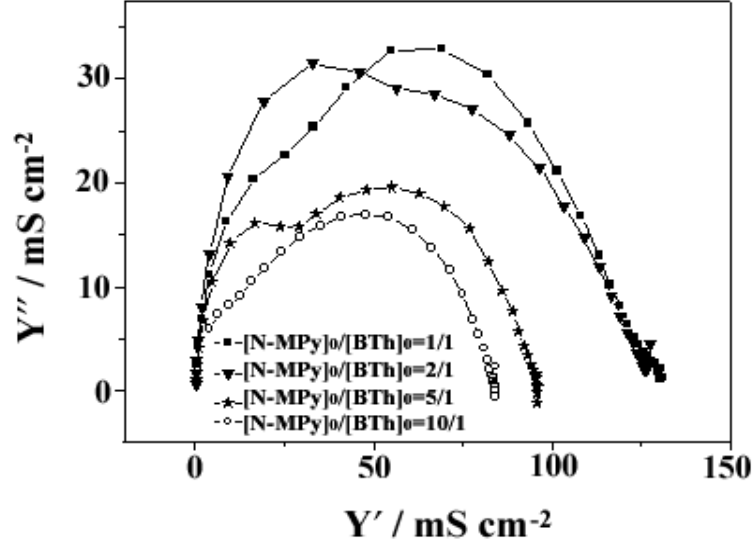
P(N-MPy-ko-BTh) için elde edilen C_{dl} değerleri sırasıyla [N-MPy]₀/[BTh]₀ = 1/1, [N-MPy]₀/[BTh]₀ = 2/1, [N-MPy]₀/[BTh]₀ = 5/1 ve [N-MPy]₀/[BTh]₀ = 10/1 için C_{dl} = 0.29, 0.18, 0.18 ve 0.20 µFcm⁻² dir.



Şekil 4.45. P(N-MPy-ko-BTh)/CKE, 0.2 M NaClO₄/ACN çözeltisinde, [N-MPy]₀/[BTh]₀ = 1/1, 2/1, 5/1, 10/1 için Bode - faz grafiği

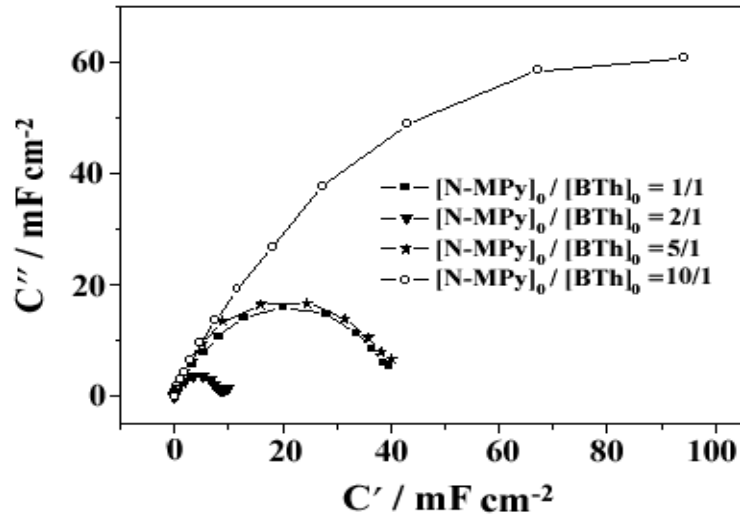
P(N-MPy-ko-BTh) kopolimerinde bulunan faz açıları sırasıyla [N-MPy]₀/[BTh]₀ = 1/1, [N-MPy]₀/[BTh]₀ = 2/1, [N-MPy]₀/[BTh]₀ = 5/1 ve [N-MPy]₀/[BTh]₀ = 10/1 için 0.28 Hz frekansta $\theta = \sim 43.17^\circ$, 0.16 Hz frekansta $\theta = \sim 79.67^\circ$, 0.02 Hz frekansta $\theta = \sim 79.38^\circ$ ve 0.09

Hz frekansta da $\theta = \sim 35.11^\circ$ dir. Maksimum faz açısı değeri ise $[N\text{-MPy}]_0/[BTh]_0 = 2/1$ için 0.017 Hz frekansta $\theta = \sim 84.62^\circ$ olarak bulunmuştur.



Şekil 4.46. P(N-MPy-ko-BTh)/CKE, 0.2 M NaClO₄/ACN çözeltisinde, $[N\text{-MPy}]_0/[BTh]_0 = 1/1, 2/1, 5/1, 10/1$ için Admitans grafiği

Kopolimer filmin admitansı, $[N\text{-MPy}]_0/[BTh]_0 = 1/1$, $[N\text{-MPy}]_0/[BTh]_0 = 2/1$, $[N\text{-MPy}]_0/[BTh]_0 = 5/1$ ve $[N\text{-MPy}]_0/[BTh]_0 = 10/1$ için aşağıdaki şekildedir. Kopolimerin admitansları arasındaki düzen Şekil 4.46. da gösterilen Admitans grafiğine göre; $Y' = \approx 55 \text{ mS cm}^{-2}$ de $[N\text{-MPy}]_0/[BTh]_0 = 1/1 > [N\text{-MPy}]_0/[BTh]_0 = 2/1 > [N\text{-MPy}]_0/[BTh]_0 = 5/1 > [N\text{-MPy}]_0/[BTh]_0 = 10/1$ sonuçları elde edilmiştir.

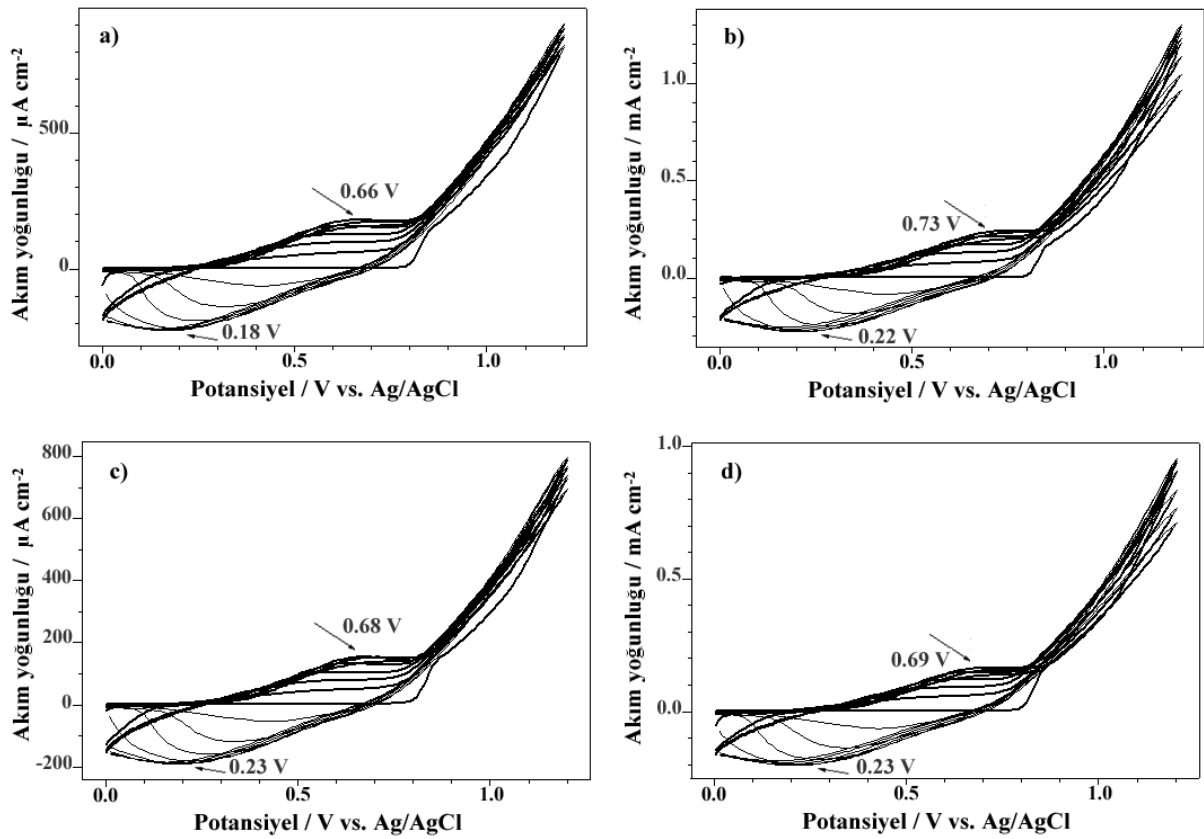


Şekil 4.47. P(N-MPy-ko-BTh)/CKE, 0.2 M NaClO₄/ACN çözeltisinde, $[N\text{-MPy}]_0/[BTh]_0 = 1/1, 2/1, 5/1, 10/1$ için Kapasitans grafiği

Kopolimer filmin kapasitansı, $[N\text{-MPy}]_0/[BTh]_0 = 1/1$, $[N\text{-MPy}]_0/[BTh]_0 = 2/1$, $[N\text{-MPy}]_0/[BTh]_0 = 5/1$ ve $[N\text{-MPy}]_0/[BTh]_0 = 10/1$ için aşağıdaki şekildedir. Kopolimerin kapasitansları arasındaki düzen Şekil 4.47. de gösterilen Kapasitans grafiğine göre; $[N\text{-MPy}]_0/[BTh]_0 = 10/1 > [N\text{-MPy}]_0/[BTh]_0 = 5/1 > [N\text{-MPy}]_0/[BTh]_0 = 1/1 > [N\text{-MPy}]_0/[BTh]_0 = 2/1$ sonuçları elde edilmiştir.

4.6. *N*-MPy-ko-OTh (1: 1-2-5-10)/CKE Üzerine Elektropolimerleşme ve Karakterizasyonlar

4.6.1. *N*-MPy-ko-OTh (1: 1-2-5-10)/CKE, 0.2 M NaClO₄/ACN Çözeltisinde Elektropolimerizasyonu Çalışması



Şekil 4.48. *N*-MPy-ko-OTh monomerinin CKE üzerine 0.2 M NaClO₄/ACN çözeltisinde **a)** $[N\text{-MPy}]_0/[OTh]_0 = 1/1$, **b)** $[N\text{-MPy}]_0/[OTh]_0 = 1/2$, **c)** $[N\text{-MPy}]_0/[OTh]_0 = 1/5$, **d)** $[N\text{-MPy}]_0/[OTh]_0 = 1/10$, başlangıç monomer konsantrasyonunda döngülü voltametri grafiği. Potansiyel aralığı: 0.0 V – 1.2 V, döngü sayısı: 8, tarama hızı: 50 mVs⁻¹

N-MPy-ko-OTh'in döngülü voltametrisine bakıldığında **a)** $[N\text{-MPy}]_0/[OTh]_0 = 1/1$, **b)** $[N\text{-MPy}]_0/[OTh]_0 = 1/2$, **c)** $[N\text{-MPy}]_0/[OTh]_0 = 1/5$, **d)** $[N\text{-MPy}]_0/[OTh]_0 = 1/10$ için sırasıyla oksidasyon pikleri $E_{pa} = 0.66, 1.73, 0.68$ ve 0.69 V ve monomerin elektro-aktivitesine sahip

olan redüksiyon pikleri ise sırasıyla $E_{pk} = 0.18, 0.22, 0.23$ ve 0.23 V olarak bulundu (Şekil 4.48.). Pik yoğunluklarındaki artış 8 döngü boyunca gözlemlendi.

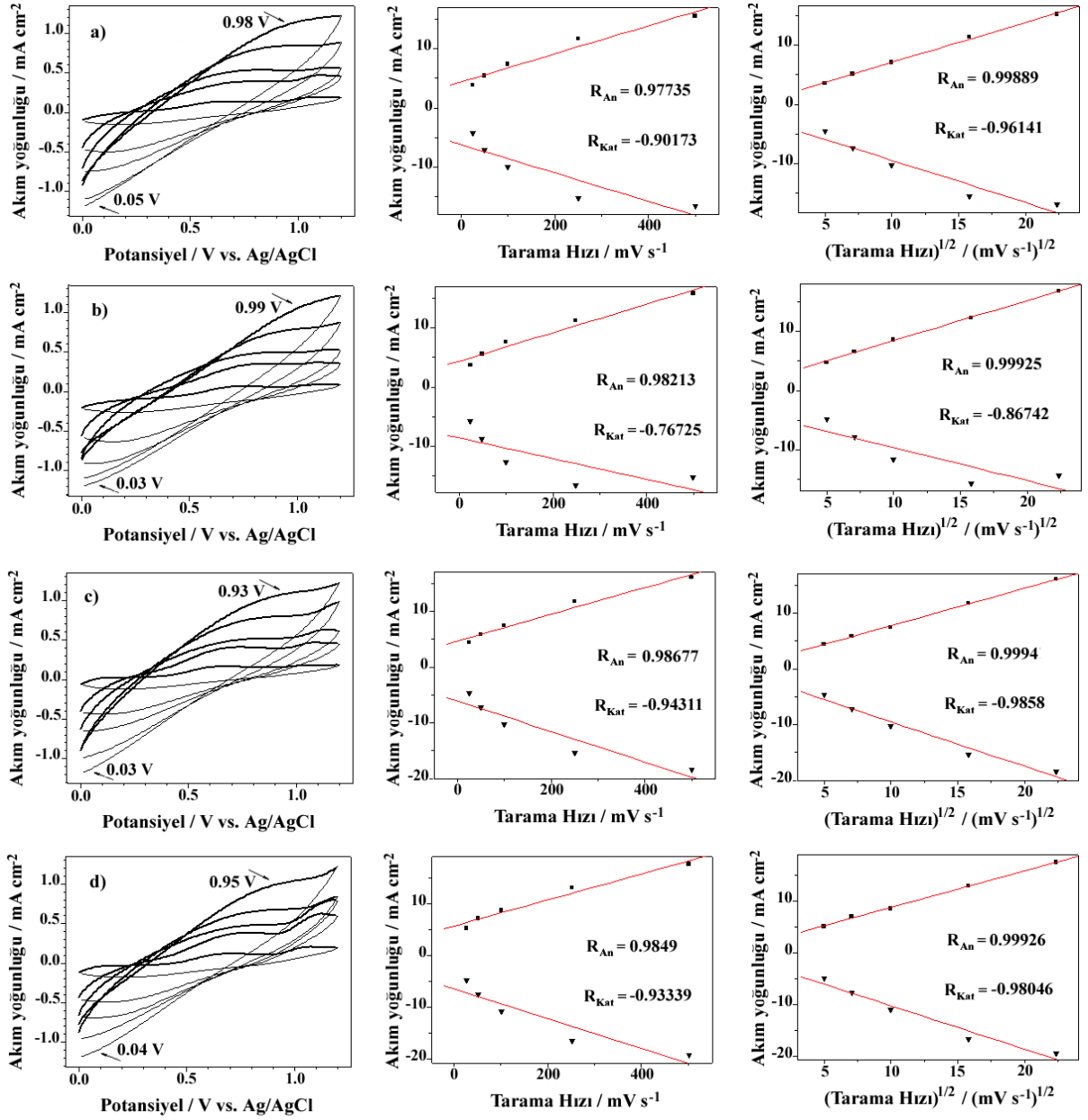
Çizelge 4.13. *N-MPy-ko-OTh* monomerinin farklı derişimlerde döngülü voltametri ile polimerleştirilmesiyle elde edilen sonuçlar

<i>N-MPy-ko-OTh</i>				
	1/1	1/2	1/5	1/10
E_{An} / V	0.66	0.73	0.68	0.69
E_{Kat} / V	0.18	0.22	0.23	0.23
$\Delta E / V$	0.48	0.51	0.45	0.46
$i_{An} / mA cm^{-2}$	5.18	6.87	4.38	4.72
$i_{Kat} / mA cm^{-2}$	-6.50	-7.91	-5.39	-5.71
$Ii_{An} / i_{Kat}I$	0.80	0.87	0.81	0.83
$E_{1/2} / V$	0.42	0.47	0.45	0.46

N-MPy-ko-OTh'in döngülü voltametri grafiğinden elde edilen sonuçlara göre, **a)** $[N-MPy]_0/[OTh]_0 = 1/1$, **b)** $[N-MPy]_0/[OTh]_0 = 1/2$, **c)** $[N-MPy]_0/[OTh]_0 = 1/5$, **d)** $[N-MPy]_0/[OTh]_0 = 1/10$ için; i_{An} akım değerleri sırasıyla 5.18, 6.87, 4.38 ve 4.72 $mAcm^{-2}$, i_{Kat} akım değerleri ise sırasıyla -6.50, -7.91, -5.39 ve -5.71 $mAcm^{-2}$ ve $E_{1/2}$ değerleri sırasıyla 0.42, 0.48, 0.46 ve 0.46 V elde edildi (Çizelge 4.13.).

4.6.2. *N-MPy-ko-OTh*/CKE, 0.2 M NaClO₄/ACN Çözeltisinde Sırasıyla; 1/1, 1/2, 1/5 ve 1/10 için Monomersiz Ortamda Elektropolimerizasyonu, Tarama Hızı-Akım Yoğunluğu ve Tarama Hızı Karekökü-Akım Yoğunluğu Grafikleri

P(N-MPy-ko-OTh)/CKE üzerine **a)** $[N-MPy]_0/[OTh]_0 = 1/1$, **b)** $[N-MPy]_0/[OTh]_0 = 1/2$, **c)** $[N-MPy]_0/[OTh]_0 = 1/5$, **d)** $[N-MPy]_0/[OTh]_0 = 1/10$ derişim oranlarında çalışılan kopolimerlerin monomersiz elektrolit çözeltisinde elde edilen elektro-aktif film pik akım yoğunluğunun tarama hızına ve tarama hızının kareköküne bağımlılığı incelendi (Şekil 4.49.).

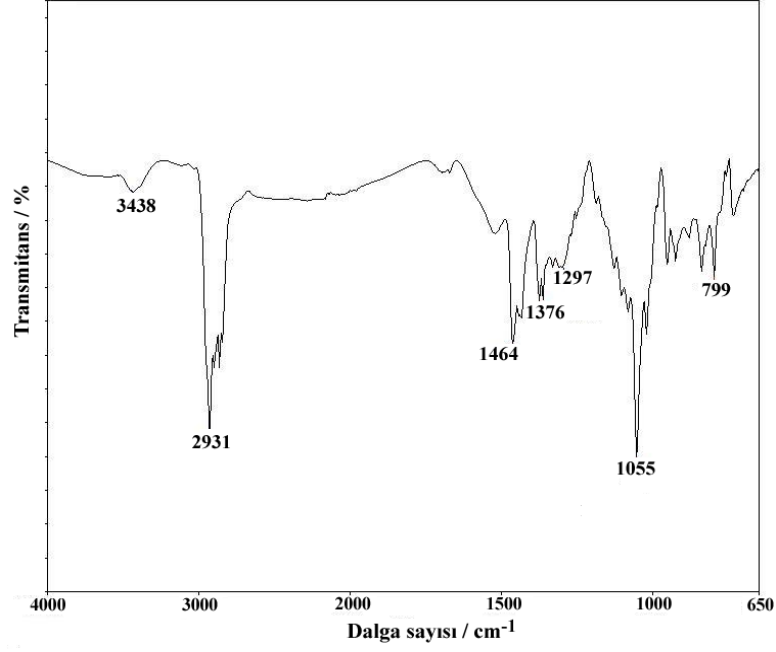


Şekil 4.49. *N*-MPy-ko-OTh/CKE üzerine a) $[N-MPy]_0/[OTh]_0 = 1/1$, b) $[N-MPy]_0/[OTh]_0 = 1/2$, c) $[N-MPy]_0/[OTh]_0 = 1/5$, d) $[N-MPy]_0/[OTh]_0 = 1/10$, 0.2 M NaClO₄/ACN çözeltisinde monomersiz ortamda 25-500 mVs⁻¹ tarama hızlarında döngülü voltametri grafiği. Potansiyel aralığı: 0 V - 1.2 V. Polimerleşme sırasında; döngü sayısı: 8, tarama hızı: 50 mV s⁻¹. (Her satır aynı grafik için geçerlidir)

N-MPy-ko-OTh için elektro-aktif film pik akım yoğunluğunun tarama hızına bağımlılığı tersinir sistemde incelendi ve a) $[N-MPy]_0/[OTh]_0 = 1/1$, b) $[N-MPy]_0/[OTh]_0 = 1/2$, c) $[N-MPy]_0/[OTh]_0 = 1/5$, d) $[N-MPy]_0/[OTh]_0 = 1/10$ konsantrasyon oranları için sırasıyla oksidasyon pikleri incelendi ve sonuçlar sırasıyla $E_{pa} = \sim 0.98, 0.99, 0.93$ ve 0.95 V elde edildi, redüksiyon pikleri ise sırasıyla $E_{pk} = \sim 0.05, 0.03, 0.03$ ve 0.04 V elde edildi. (Şekil 4.49.). P(*N*-MPy-ko-OTh)/CKE, $[N-MPy]_0/[OTh]_0 = 1/5$ için $R_{An} = 0.98677$ ve $R_{Kat} = -$

0.94311, pik akım yoğunluğu – tarama hızının karekökü grafiğine bakıldığında ise $[N\text{-MPy}]_0/[O\text{Th}]_0 = 1/5$ için $R_{\text{An}} = 0.9994$ ve $R_{\text{Kat}} = -0.9858$ elde edildi. Elde edilen sonuçlara bakıldığında $[N\text{-MPy}]_0/[O\text{Th}]_0 = 1/5$ için kaplamanın hem anodik hem de katodik olarak difüzyon kontrollü olduğunu söyleyebiliriz.

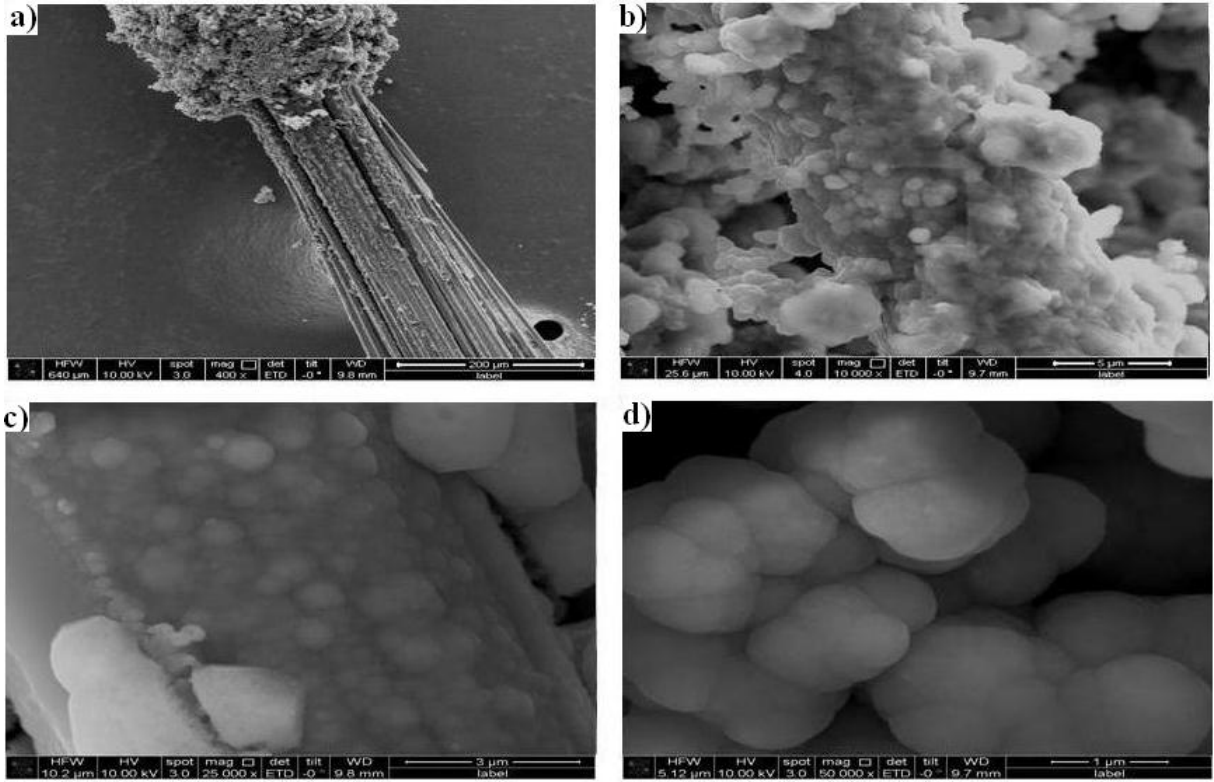
4.6.3. P(N-MPy-ko-OTh)'in FTIR-ATR Analizi



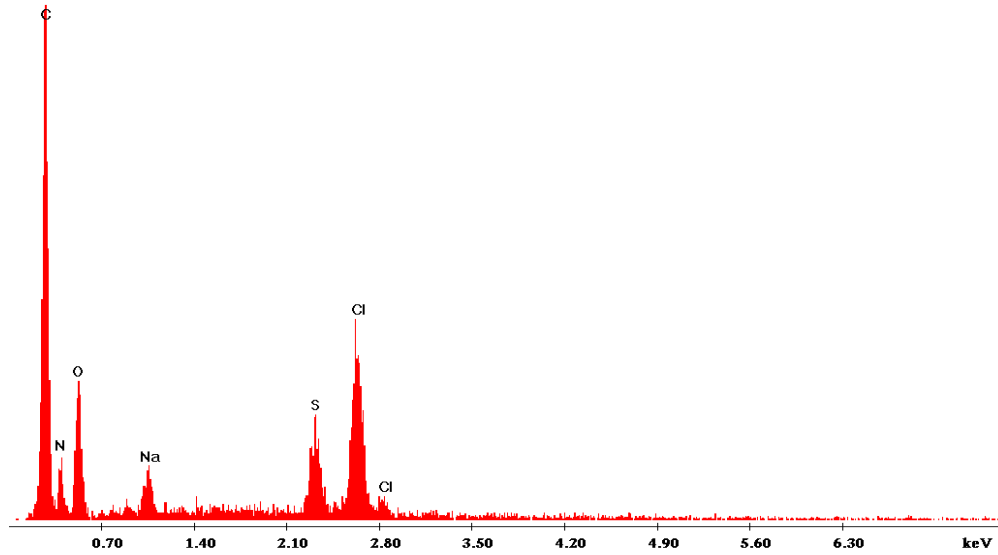
Şekil 4.50. P(N-MPy-ko-OTh)'in FTIR-ATR spektrumu: Potansiyel aralığı: 0 V - 1.2 V, tarama hızı: 50 mVs⁻¹, 0.2 M NaClO₄/ACN, 30 döngü, P(N-MPy-ko-OTh)/KFME, $[N\text{-MPy}]_0 = 50$ mM, $[O\text{Th}]_0 = 250$ mM, $[N\text{-MPy}]_0/[O\text{Th}]_0 = 1/5$

N-MPy-ko-OTh kopolimeri için spesifik kapasitansı en yüksek olan $[N\text{-MPy}]_0/[O\text{Th}]_0 = 1/5$ oranında FTIR analizi yapıldı. FTIR sonuçlarına göre, 799 cm⁻¹ OTh'in yapısında bulunan C-S bağına, 1055 cm⁻¹ dopant (ClO₄⁻) piki, 1297 cm⁻¹ (aromatik C-H pik), 1376 cm⁻¹ N-MPy'ün yapısında bulunan C-N bağına, 1464 cm⁻¹ (aromatik C=C pik), 2931 cm⁻¹ C-H gerilmesi ve 3438 cm⁻¹ ise CH₃ den gelen C-H pikine atfedilebilmektedir.

4.6.4. P(N-MPy-ko-OTh)'in SEM-EDX Analizi



Şekil 4.51. P(N-MPy-ko-OTh)'in SEM görüntüsü, **a)** mag: 400; **b)** mag: 10000; **c)** mag: 25000; **d)** mag: 50000, 0.2 M NaClO₄/ACN, 30 döngü, potansiyel aralığı: 0-1.2 V, P(N-MPy-ko-OTh)/KFME, [N-MPy]₀= 50 mM, [OTh]₀= 250 mM, [N-MPy]₀/[OTh]₀= 1/5



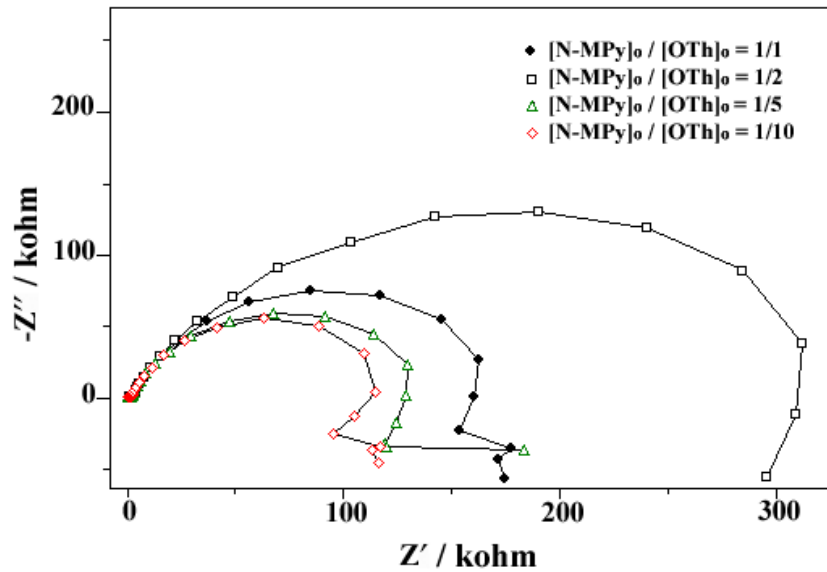
Şekil 4.52. P(N-MPy-ko-OTh)'in EDX görüntüsü, 0.2 M NaClO₄/ACN, 30 döngü, potansiyel aralığı: 0-1.2 V, P(N-MPy-ko-OTh)/KFME, [N-MPy]₀= 50 mM, [OTh]₀= 250 mM, [N-MPy]₀/[OTh]₀= 1/5

Şekil 4.51.a-d ye bakıldığında farklı büyüklüklerde gösterilen *N*-MPy-ko-OTh kopolimer filmin varlığından söz edilebilir. EDX analizine göre de yapıda bulunan elementlerin varlığından bahsedilebilir. P(*N*-MPy-ko-OTh) için EDX analiz sonuçlarına bakıldığında C: 56.00, N: 13.61, O: 13.85, Na: 1.62, Cl: 10.37 ve S: 3.98 % değerleri bulunmuştur (Çizelge 4.14.).

Çizelge 4.14. P(*N*-MPy-ko-OTh)'in EDX Analizi

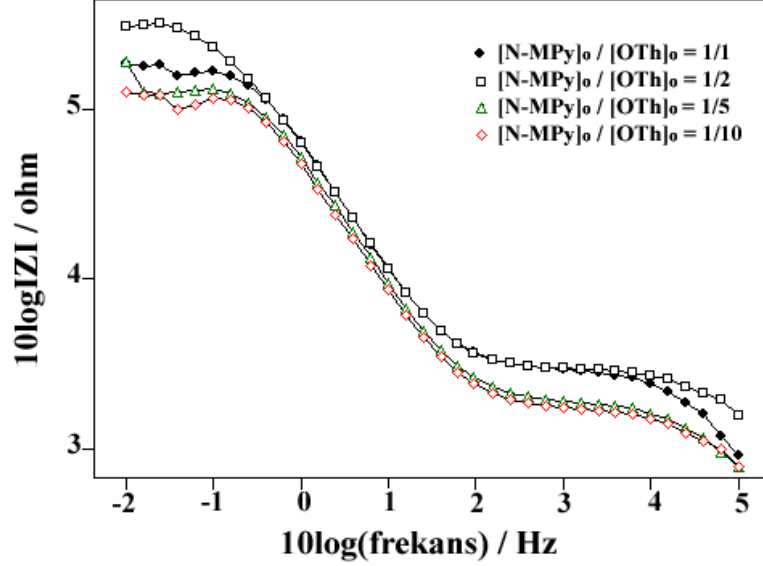
Elementler / K Serileri	P(<i>N</i> -MPy-ko-OTh) / %
Karbon	56.00
Azot	13.61
Oksijen	13.85
Sodyum	1.62
Klor	10.37
Sülfür	3.98

4.6.5. P(*N*-MPy-ko-OTh) (1: 1-2-5-10)/CKE, 0,2 M NaClO₄/ACN Elektrokimyasal Empedans Spektroskopi Sonuçları



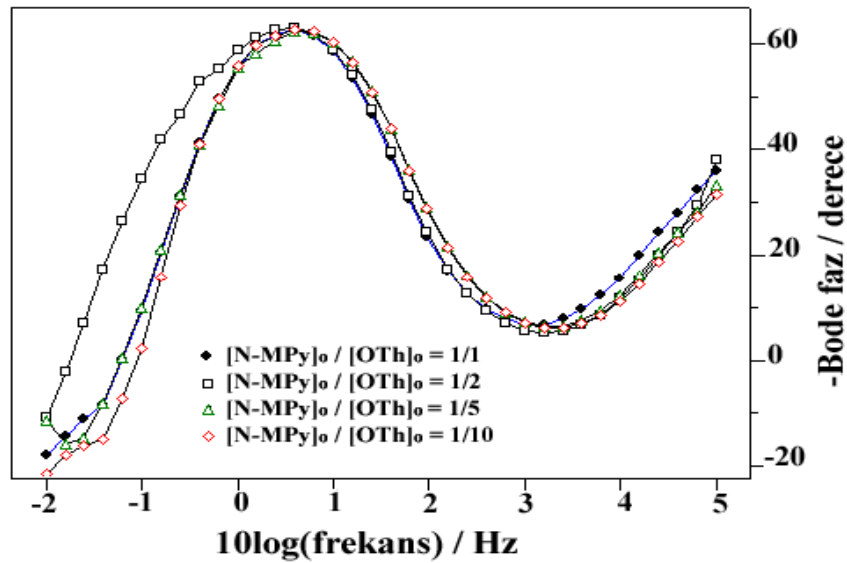
Şekil 4.53. P(*N*-MPy-ko-OTh)/CKE, 0,2 M NaClO₄/ACN çözeltisinde, [*N*-MPy]₀/[OTh]₀ = 1/1, 1/2, 1/5, 1/10 için Nyquist grafiği

P(N-MPy-ko-OTh) için elde edilen C_{LF} değerleri sırasıyla $[N-MPy]_o/[OTh]_o = 1/1$, $[N-MPy]_o/[OTh]_o = 1/2$, $[N-MPy]_o/[OTh]_o = 1/5$ ve $[N-MPy]_o/[OTh]_o = 1/10$ için sırasıyla $C_{LF} = 4.03$, 4.09 , 6.22 ve 4.98 mFcm^{-2} dir. En yüksek düşük frekans kapasitans değeri $[N-MPy]_o/[OTh]_o = 1/5$ için 6.22 mFcm^{-2} elde edilmiştir.



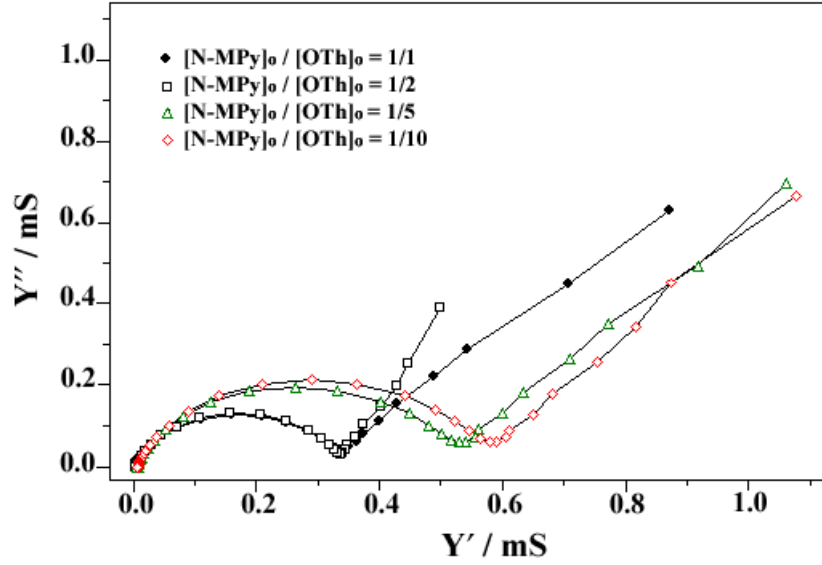
Şekil 4.54. P(N-MPy-ko-OTh)/CKE, 0,2 M NaClO₄/ACN çözeltisinde, $[N-MPy]_o/[OTh]_o = 1/1, 1/2, 1/5, 1/10$ için Bode -magnitude grafiği

P(N-MPy-ko-OTh) için elde edilen C_{dl} değerleri sırasıyla $[N-MPy]_o/[OTh]_o = 1/1$, $[N-MPy]_o/[OTh]_o = 1/2$, $[N-MPy]_o/[OTh]_o = 1/5$ ve $[N-MPy]_o/[OTh]_o = 1/10$ için sırasıyla $C_{dl} = 1.47$, 1.45 , 1.75 ve 1.92 mFcm^{-2} dir.



Şekil 4.55. P(N-MPy-ko-OTh)/CKE, 0,2 M NaClO₄/ACN çözeltisinde, $[N-MPy]_o/[OTh]_o = 1/1, 1/2, 1/5, 1/10$ için Bode -faz grafiği

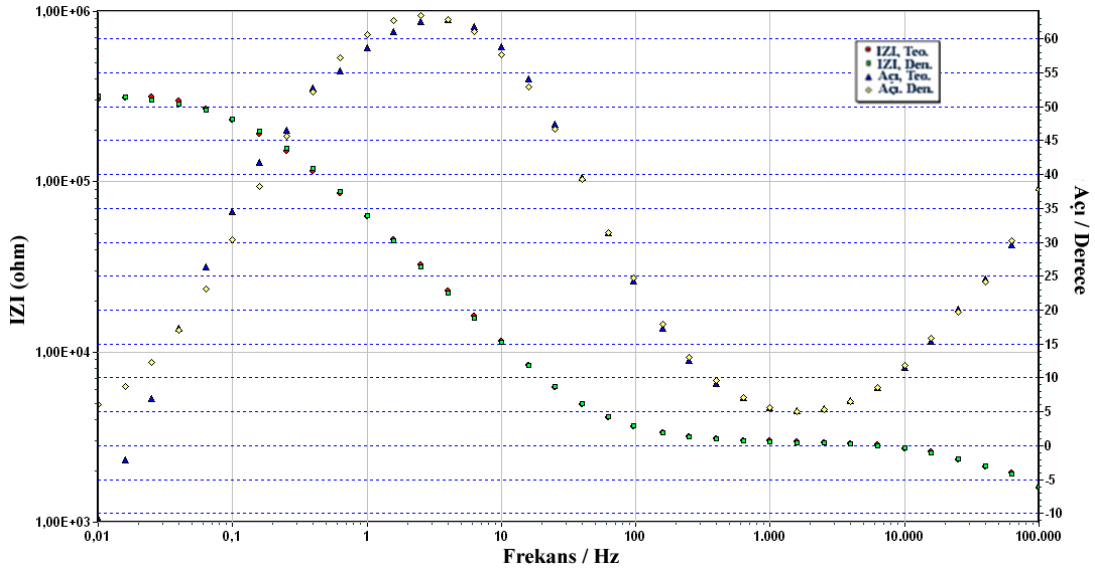
P(N-MPy-ko-OTh) kopolimerinde bulunan faz açıları sırasıyla $[N-MPy]_0/[OTh]_0 = 1/1$, $[N-MPy]_0/[OTh]_0 = 1/2$, $[N-MPy]_0/[OTh]_0 = 1/5$ ve $[N-MPy]_0/[OTh]_0 = 1/10$ için sırasıyla 3.98 Hz frekansta $\theta = \sim 64^\circ$, 3.98 Hz frekansta $\theta = \sim 65^\circ$, 6.31 Hz frekansta $\theta = \sim 64^\circ$ ve 3.98 Hz frekansta da $\theta = \sim 64^\circ$ dir. Maksimum faz açısı değeri ise $[N-MPy]_0/[OTh]_0 = 1/2$ için 3.98 Hz frekansta $\theta = \sim 65^\circ$ olarak bulunmuştur.



Şekil 4.56. P(N-MPy-ko-OTh)/CKE, 0,2 M NaClO₄/ACN çözeltisinde, $[N-MPy]_0/[OTh]_0 = 1/1, 1/2, 1/5, 1/10$ için Admitans grafiği

Kopolimer filmin admitansı, $[N-MPy]_0/[OTh]_0 = 1/1$, $[N-MPy]_0/[OTh]_0 = 1/2$, $[N-MPy]_0/[OTh]_0 = 1/5$ ve $[N-MPy]_0/[OTh]_0 = 1/10$ için aşağıdaki şekildedir. Kopolimerin admitansları arasındaki düzen Şekil 4.56. da gösterilen Admitans grafiğine göre; $Y' = 0.2$ mS de $[N-MPy]_0/[OTh]_0 = 1/10 > [N-MPy]_0/[OTh]_0 = 1/5 > [N-MPy]_0/[OTh]_0 = 1/1 = [N-MPy]_0/[OTh]_0 = 1/2$ sonuçları elde edilmiştir.

4.6.6. P(N-MPy-ko-OTh)'in Eşdeğer Devre Uygulaması



Şekil 4.57. Bode-magnitude ve faz grafiği için, P(N-MPy-ko-OTh), $[N-MPy]_0/[OTh]_0 = 1/2$, KFME üzerinde elektrokaplı $R_s(C_{dl1}(R_1(QR_2)))(C_{dl2}R_3)$ Eşdeğer devre modeli

Çizelge 4.15. $R_s(C_{dl1}(R_1(QR_2)))(C_{dl2}R_3)$ eşdeğer devre modeli, ZSimpWin programı ile P(N-MPy-ko-OTh)/CKE elektrokimyasal olarak analiz edildi. 0.2 M NaClO₄/ACN, tarama hızı: 50 mVs⁻¹, 8 döngü

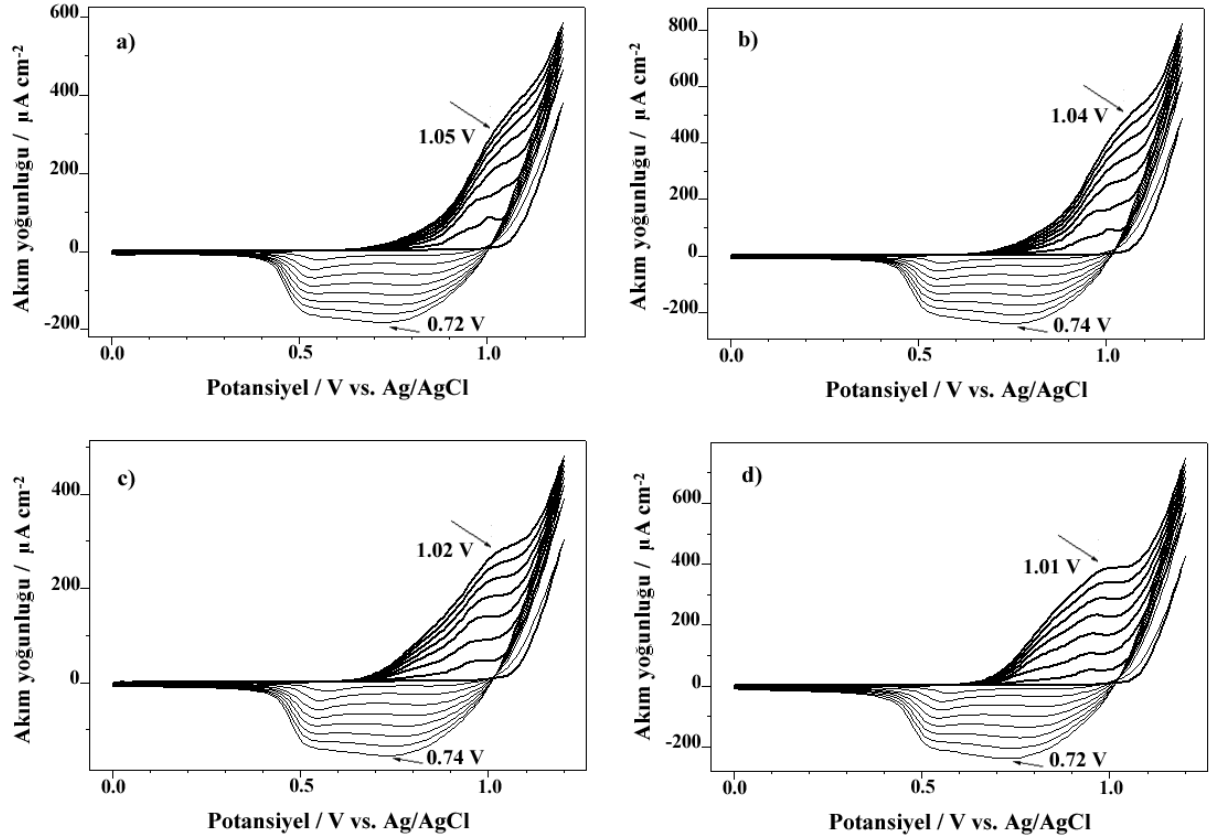
Bileşenler $R_s(C_{dl1}(R_1(QR_2)))(C_{dl2}R_3)$	P(N-MPy-ko-OTh) = 1/2
R_s / Ω	361.9
C_1 / mF	9.04
R_1 / Ω	1.66×10^5
$Q / \mu\text{Sxs}^{-n}$	3.55
n	0.81
R_2 / Ω	3.29×10^5
$C_2 / \mu\text{F}$	1.04×10^{-2}
R_3 / Ω	862.50
χ^2	5.83×10^{-3}

$R_s(C_{dl1}(R_1(QR_2)))(C_{dl2}R_3)$ eşdeğer elektriksel devre modeli 0.01 Hz – 100.000 Hz frekans aralığında elektrolit/P(N-MPy-ko-OTh)/CKE sistemi için verildi. Princeton Uygulamalı Araştırma ile ZSimpWin 3.12 devre modeli programıyla teorik ve deneysel

devreler çakıştırılarak değerlendirildi. Elde edilen sonuçlara göre, Şekil 4.57. de görülen Bode-magnitude ve faz grafiğinde de teorik ve deneysel sonuçların çakıştığı görülmektedir. Devre parametreleri incelendiğinde, çözelti direnci $R_s = 361.9 \Omega$, ift katmanlı kapasitans $C_{dl} = 9.04 \text{ mF}$, yük transfer direnci $R_1 = 1.66 \times 10^5 \Omega$, sabit faz elemanı $Q = 3.55 \mu\text{Sxs}^{-n}$, $n = 0.81$, film direnci $R_2 = 3.29 \times 10^5 \Omega$, CKE dan kaynaklanan çift katmanlı kapasitans $C_2 = 1.04 \times 10^{-2} \mu\text{F}$ ve elektrot direnci $R_3 = 862.50 \Omega$ elde edilmiştir.

4.7. BTh-ko-OTh (1: 1-2-5-10)/CKE zerine Elektropolimerleşme ve Karakterizasyonlar

4.7.1. BTh-ko-OTh (1: 1-2-5-10)/CKE, 0.2 M NaClO₄/ACN zeltisinde Elektropolimerizasyonu alışması



Şekil 4.58. BTh-ko-OTh monomerinin CKE zerine 0.2 M NaClO₄/ACN çözeltisinde **a)** [BTh]₀/[OTh]₀ = 1/1, **b)** [BTh]₀/[OTh]₀ = 1/2, **c)** [BTh]₀/[OTh]₀ = 1/5, **d)** [BTh]₀/[OTh]₀ = 1/10, döngülü voltametri grafiği. Potansiyel aralığı: 0.0 V – 1.2 V, döngü sayısı: 8, tarama hızı: 50 mVs⁻¹

BTh-ko-OTh'in döngülü voltametrisine bakıldığında **a)** 1/1, **b)** 1/2, **c)** 1/5, **d)** 1/10 için sırasıyla oksidasyon pikleri $E_{pa} = 1.05, 1.04, 1.02$ ve 1.01 V ve monomerin elektro-aktivitesine

sahip olan redüksiyon pikleri ise sırasıyla $E_{pk} = 0.72, 0.74, 0.74$ ve 0.72 V olarak bulundu (Şekil 4.58.). Pik yoğunluklarındaki artış 8 döngü boyunca gözlemlendi.

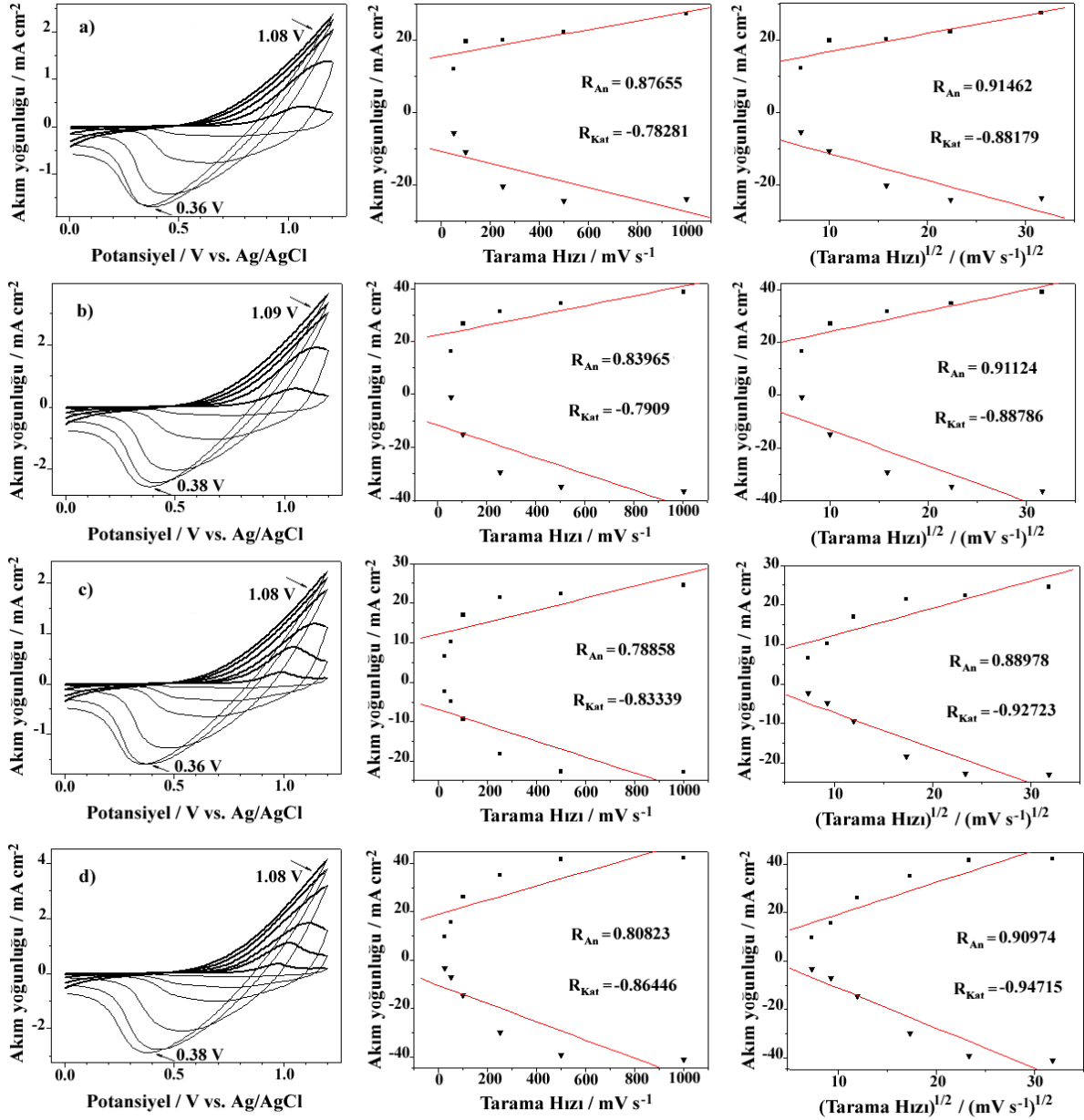
Çizelge 4.16. BTh-ko-OTh monomerinin farklı derişimlerde döngülü voltametri ile polimerleştirilmesiyle elde edilen sonuçlar

BTh-ko-OTh				
	1/1	1/2	1/5	1/10
E_{An} / V	1.05	1.04	1.02	1.01
E_{Kat} / V	0.72	0.74	0.74	0.72
$\Delta E / V$	0.33	0.30	0.28	0.29
$i_{An} / mAcm^{-2}$	9.86	13.28	7.86	11.00
$i_{Kat} / mAcm^{-2}$	-5.14	-6.86	-4.43	-6.86
$Ii_{An} / i_{Kat}I$	1.92	1.93	1.77	1.60
$E_{1/2} / V$	0.88	0.89	0.88	0.86

BTh-ko-OTh'in döngülü voltametri grafiğinden elde edilen sonuçlara göre, **a)** 1/1, **b)** 1/2, **c)** 1/5, **d)** 1/10 için; i_{An} akım değerleri sırasıyla 9.86, 13.28, 7.86 ve 11.00 $mAcm^{-2}$, i_{Kat} akım değerleri ise sırasıyla -5.14, -6.86, -4.43 ve -6.86 $mAcm^{-2}$ ve $E_{1/2}$ değerleri sırasıyla 0.88, 0.89, 0.88 ve 0.86 V elde edildi (Çizelge 4.16.).

4.7.2. BTh-ko-OTh/CKE, 0.2 M NaClO₄/ACN Çözeltisinde Sırasıyla; 1/1, 1/2, 1/5 ve 1/10 için Monomersiz Ortamda Elektropolimerizasyonu, Tarama Hızı-Akım Yoğunluğu ve Tarama Hızı Karekökü-Akım Yoğunluğu Grafikleri

P(BTh-ko-OTh)/CKE üzerine **a)** 1/1, **b)** 1/2, **c)** 1/5 ve **d)** 1/10 derişim oranlarında çalışılan kopolimerlerin monomersiz elektrolit çözeltisinde elde edilen elektro-aktif film pik akım yoğunluğunun tarama hızına ve tarama hızının kareköküne bağımlılığı incelendi (Şekil 4.59.).

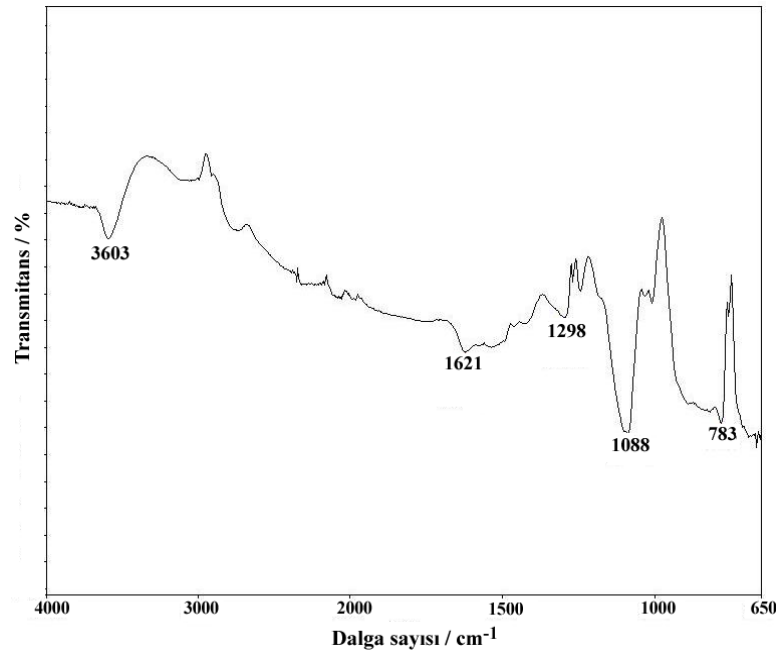


Şekil 4.59. BTh-ko-OTh/CKE üzerine **a)** [BTh]₀/[OTh]₀ = 1/1, **b)** [BTh]₀/[OTh]₀ = 1/2, **c)** [BTh]₀/[OTh]₀ = 1/5, **d)** [BTh]₀/[OTh]₀ = 1/10, 0.2 M NaClO₄/ACN çözeltisinde monomersiz ortamda (**a-b**) 50-1000 mVs⁻¹, (**c-d**) 25-1000 mVs⁻¹ tarama hızlarında döngülü voltametri grafiği. Potansiyel aralığı: 0 V - 1.2 V. Polimerleşme sırasında; döngü sayısı: 8, tarama hızı: 50 mV s⁻¹. (Her satır aynı grafik için geçerlidir)

BTh-ko-OTh için elektro-aktif film pik akım yoğunluğunun tarama hızına bağımlılığı tersinir sistemde incelendi ve **a)** [BTh]₀/[OTh]₀ = 1/1, **b)** [BTh]₀/[OTh]₀ = 1/2, **c)** [BTh]₀/[OTh]₀ = 1/5, **d)** [BTh]₀/[OTh]₀ = 1/10 konsantrasyon oranları için sırasıyla oksidasyon pikleri incelendi ve sonuçlar sırasıyla $E_{pa} = \sim 1.08, 1.09, 1.08$ ve 1.08 V elde edildi, redüksiyon pikleri ise sırasıyla $E_{pk} = \sim 0.36, 0.38, 0.36$ ve 0.38 V elde edildi. Akım yoğunluğu – tarama hızı grafiğine bakıldığında, [BTh]₀/[OTh]₀ = 1/1 için $R_{An} = 0.87655$ ve

$R_{Kat} = -0.78281$, $[BTh]_0/[OTh]_0 = 1/2$ için $R_{An} = 0.83965$ ve $R_{Kat} = -0.7909$, $[BTh]_0/[OTh]_0 = 1/5$ için $R_{An} = 0.78858$ ve $R_{Kat} = -0.83339$ ve $[BTh]_0/[OTh]_0 = 1/10$ için $R_{An} = 0.80823$ ve $R_{Kat} = -0.86446$, pik akım yoğunluğu – tarama hızının karekökü grafiğine bakıldığında ise $[BTh]_0/[OTh]_0 = 1/1$ için $R_{An} = 0.91462$ ve $R_{Kat} = -0.88179$, $[BTh]_0/[OTh]_0 = 1/2$ için $R_{An} = 0.91124$ ve $R_{Kat} = -0.88786$, $[BTh]_0/[OTh]_0 = 1/5$ için $R_{An} = 0.88978$ ve $R_{Kat} = -0.92723$ ve $[BTh]_0/[OTh]_0 = 1/10$ için $R_{An} = 0.90974$ ve $R_{Kat} = -0.94715$ elde edildi. Elde edilen grafiklerden regresyon katsayısının R_{An} ve R_{Kat} 4 farklı başlangıç monomer konsantrasyon kopolimer oranında da tarama hızının karekökünden elde edilen daha büyük ve 1 e yakın olduğu bulunmuştur. Randles-Sevcik denklemine göre Tarama hızının karekökünden elde edilen regresyon katsayısının büyük olması sonucu difüzyon kontrollü davranış gösterdiği söylenebilir (Sarac 2006, Ates 2011a).

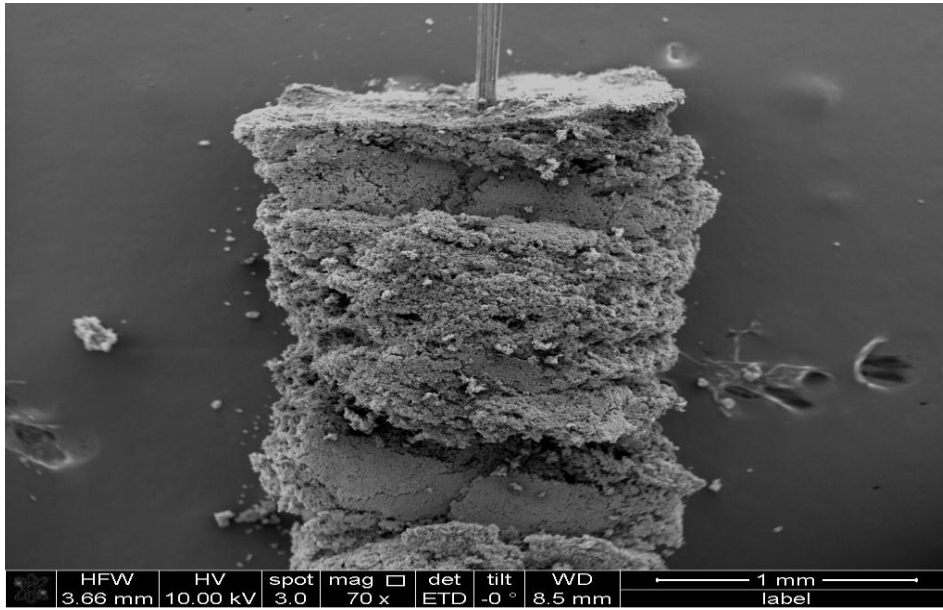
4.7.3. P(BTh-ko-OTh)'in FTIR-ATR Analizi



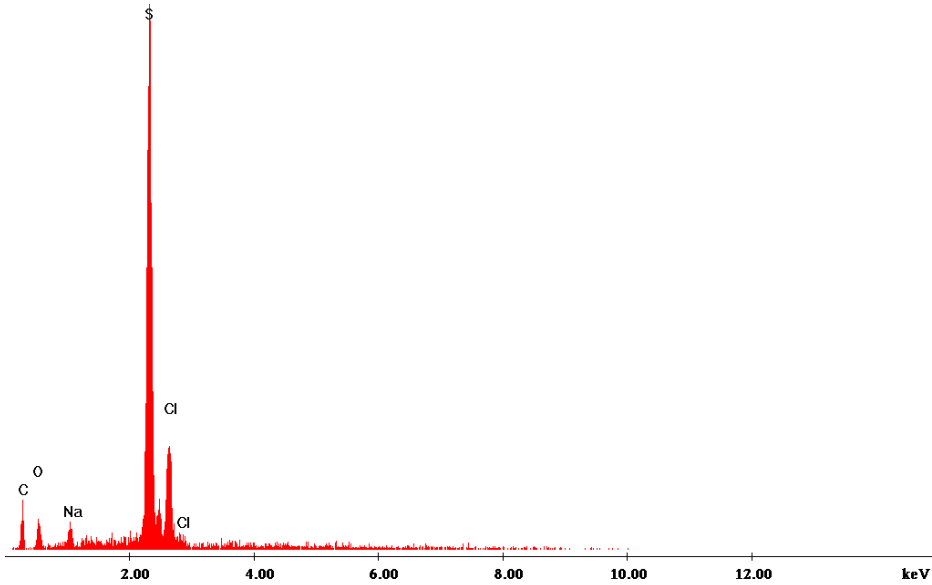
Şekil 4.60. P(BTh-ko-OTh)'in FTIR-ATR spektrumu: Potansiyel aralığı: 0 V - 1.2 V, tarama hızı: 50 mVs^{-1} , 0.2 M $\text{NaClO}_4/\text{ACN}$, 30 döngü, P(N-MPy-ko-OTh)/KFME, $[BTh]_0 = 50 \text{ mM}$, $[OTh]_0 = 500 \text{ mM}$, $[BTh]_0/[OTh]_0 = 1/10$

BTh-ko-OTh kopolimeri için spesifik kapasitansı en yüksek olan $[BTh]_0/[OTh]_0 = 1/10$ oranında FTIR analizi yapıldı. FTIR sonuçlarına göre, 783 cm^{-1} OTh ve BTh'in yapısında bulunan C-S bağına, 1088 cm^{-1} dopant (ClO_4^-) piki, 1298 cm^{-1} (aromatik C-H pik), 1621 cm^{-1} (aromatik C=C pik) ve 3603 cm^{-1} ise CH_3 den gelen C-H pikine atfedilebilmektedir.

4.7.4. P(BTh-ko-OTh)'in SEM-EDX Analizi



Şekil 4.61. P(BTh-ko-OTh)'in SEM görüntüsü: Potansiyel aralığı: 0 V - 1.2 V, tarama hızı: 50 mVs^{-1} , 0.2 M $\text{NaClO}_4/\text{ACN}$, 30 döngü, P(N-MPy-ko-OTh)/KFME, $[\text{BTh}]_0 = 50 \text{ mM}$, $[\text{OTh}]_0 = 500 \text{ mM}$, $[\text{BTh}]_0/[\text{OTh}]_0 = 1/10$



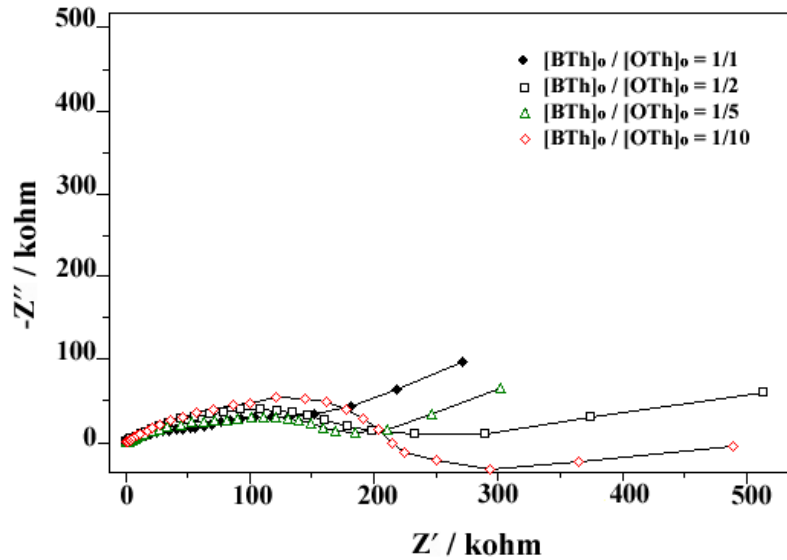
Şekil 4.62. P(BTh-ko-OTh)'in EDX görüntüsü: Potansiyel aralığı: 0 V - 1.2 V, tarama hızı: 50 mVs^{-1} , 0.2 M $\text{NaClO}_4/\text{ACN}$, 30 döngü, P(N-MPy-ko-OTh)/KFME, $[\text{BTh}]_0 = 50 \text{ mM}$, $[\text{OTh}]_0 = 500 \text{ mM}$, $[\text{BTh}]_0/[\text{OTh}]_0 = 1/10$

Şekil 4.61. e bakıldığında BTh-ko-OTh kopolimer filmin varlığından söz edilebilir. EDX analizine göre de yapıda bulunan elementlerin varlığından bahsedilebilir. P(BTh-ko-OTh) için EDX analiz sonuçlarına bakıldığında C: 29.93, O: 6.72, Na: 1.48, Cl: 16.58 ve S: 45.29 % değerleri bulunmuştur (Çizelge 4.17.).

Çizelge 4.17. P(BTh-ko-OTh)'in EDX Analizi

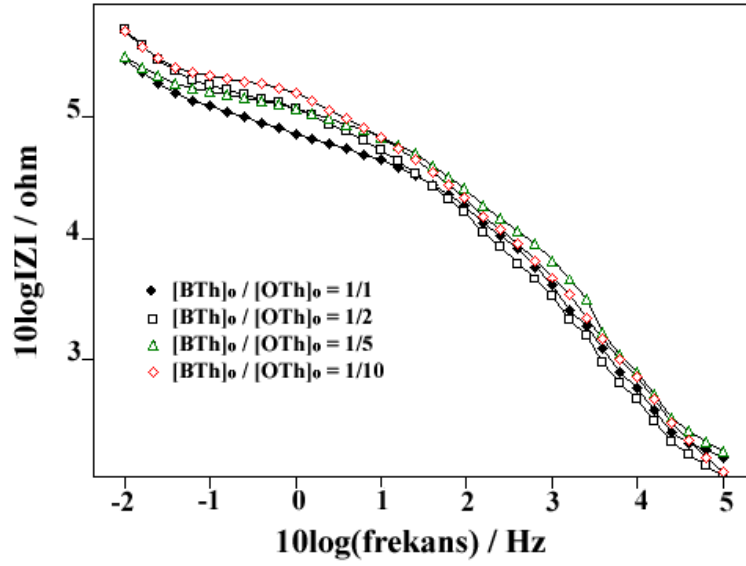
Elementler/K Serileri	P(BTh-ko-OTh)/%
Karbon	29.93
Azot	-
Oksijen	6.72
Sodyum	1.48
Klor	16.58
Sülfür	45.29

4.7.5. P(BTh-ko-OTh) (1: 1-2-5-10)/CKE, 0.2 M NaClO₄/ACN Elektrokimyasal Empedans Spektroskopi Sonuçları



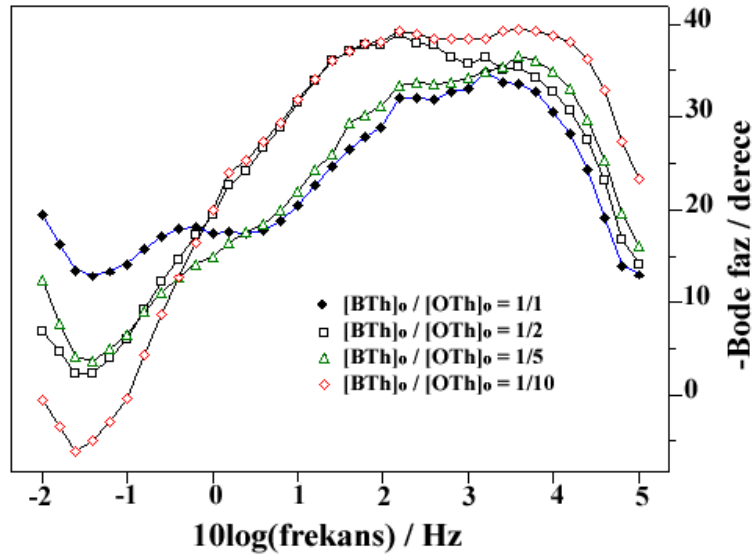
Şekil 4.63. P(BTh-ko-OTh)/CKE, 0.2 M NaClO₄/ACN çözeltisinde, [BTh]₀/[OTh]₀ = 1/1, 1/2, 1/5, 1/10 için Nyquist grafiği

P(BTh-ko-OTh) için elde edilen C_{LF} değerleri sırasıyla [BTh]₀/[OTh]₀ = 1/1, [BTh]₀/[OTh]₀ = 1/2, [BTh]₀/[OTh]₀ = 1/5 ve [BTh]₀/[OTh]₀ = 1/10 için sırasıyla C_{LF} = 2.36, 3.74, 3.46 ve 45.60 mFcm⁻² dir. En yüksek düşük frekans kapasitans değeri [BTh]₀/[OTh]₀ = 1/10 için C_{LF} = 45.60 mFcm⁻² elde edilmiştir.



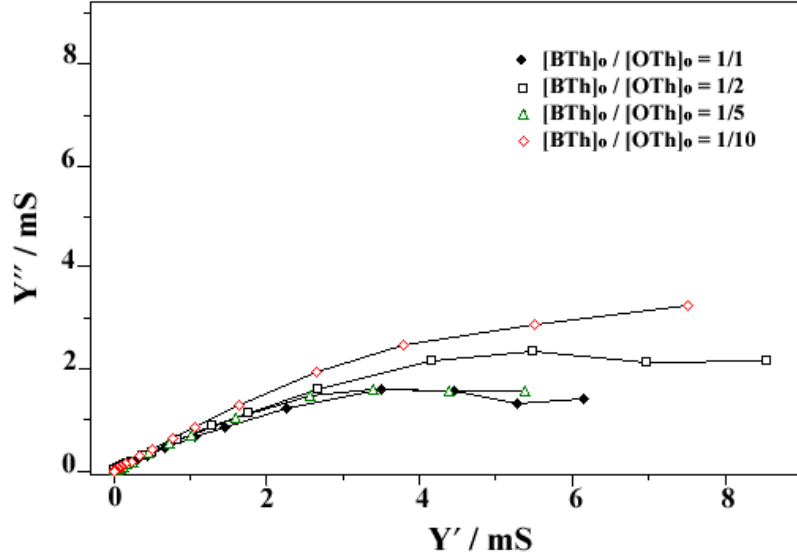
Şekil 4.64. P(BTh-ko-OTH)/CKE, 0.2 M NaClO₄/ACN çözeltisinde, [BTh]₀/[OTH]₀ = 1/1, 1/2, 1/5, 1/10 için Bode - magnitude grafiği

P(BTh-ko-OTH) için elde edilen C_{dl} değerleri sırasıyla [BTh]₀/[OTH]₀ = 1/1, [BTh]₀/[OTH]₀ = 1/2, [BTh]₀/[OTH]₀ = 1/5 ve [BTh]₀/[OTH]₀ = 1/10 için sırasıyla C_{dl} = 0.93, 0.52, 0.56 ve 0.40 mFcm⁻² dir.



Şekil 4.65. P(BTh-ko-OTH)/CKE, 0.2 M NaClO₄/ACN çözeltisinde, [BTh]₀/[OTH]₀ = 1/1, 1/2, 1/5, 1/10 için Bode -faz grafiği

P(BTh-ko-OTH) kopolimerinde bulunan faz açıları [BTh]₀/[OTH]₀ = 1/1, [BTh]₀/[OTH]₀ = 1/2, [BTh]₀/[OTH]₀ = 1/5 ve [BTh]₀/[OTH]₀ = 1/10 için incelendi. Elde edilen sonuçlara bakıldığında maksimum faz açısı [BTh]₀/[OTH]₀ = 1/10 da $\theta = \sim 40^\circ$ olarak bulundu.

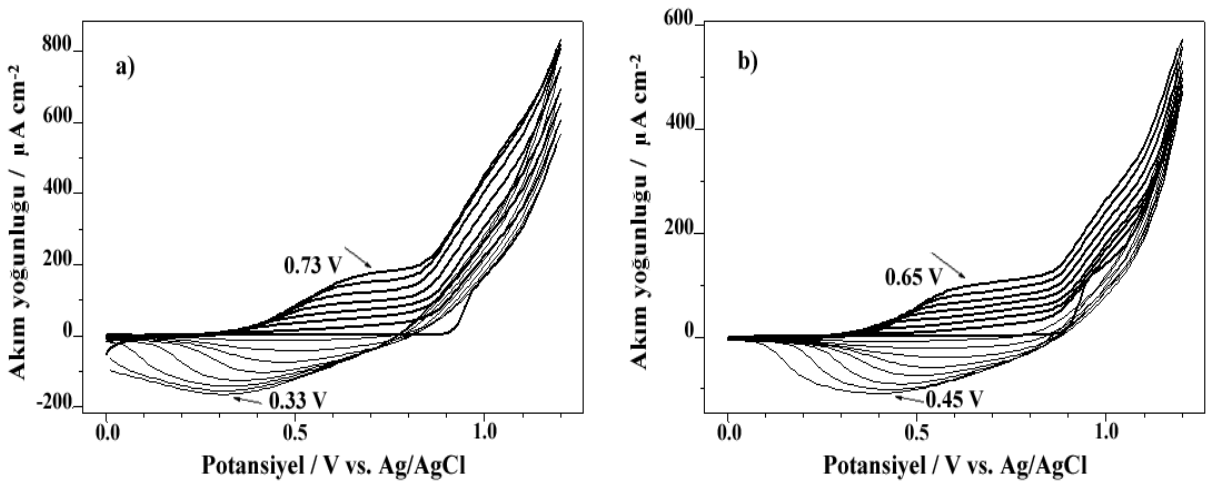


Şekil 4.66. P(BTh-ko-OTh)/CKE, 0.2 M NaClO₄/ACN çözeltisinde, [BTh]₀/[OTh]₀ = 1/1, 1/2, 1/5, 1/10 için Admitans grafiği

Kopolimer filmin admitansı, [BTh]₀/[OTh]₀ = 1/1, [BTh]₀/[OTh]₀ = 1/2, [BTh]₀/[OTh]₀ = 1/5 ve [BTh]₀/[OTh]₀ = 1/10 için aşağıdaki şekildedir. Kopolimerin admitansları arasındaki ilişki Şekil 4.38. da gösterilen Admitans grafiğine göre; [BTh]₀/[OTh]₀ = 1/10 > [BTh]₀/[OTh]₀ = 1/2 > [BTh]₀/[OTh]₀ = 1/5 > [BTh]₀/[OTh]₀ = 1/1 sonuçları elde edilmiştir.

4.8. N-MPy-ko-BTh-ko-OTh/CKE Üzerine Elektropolimerleşme ve Karakterizasyonlar

4.8.1. N-MPy-ko-BTh-ko-OTh/CKE, 0.2 M NaClO₄/ACN Çözeltisinde Elektropolimerizasyonu Çalışması



Şekil 4.67. N-MPy-ko-BTh-ko-OTh monomerinin CKE üzerine 0.2 M NaClO₄/ACN çözeltisinde a) 1/1/1, b) 1/2/5, başlangıç monomer konsantrasyonunda döngülü voltametri grafiği. Potansiyel aralığı: 0.0 V – 1.2 V, döngü sayısı: 8, tarama hızı: 50 mV s⁻¹

N-MPy-ko-BTh-ko-OTh'in döngülü voltametrisine bakıldığında **a)** 1/1/1, **b)** 1/2/5 için sırasıyla oksidasyon pikleri $E_{pa} = \sim 0.73, 0.65$ V ve monomerin elektro-aktivitesine sahip olan redüksiyon pikleri ise sırasıyla $E_{pk} = \sim 0.33, 0.45$ V olarak bulundu (Şekil 4.67.). Pik yoğunluklarındaki artış 8 döngü boyunca gözlemlendi.

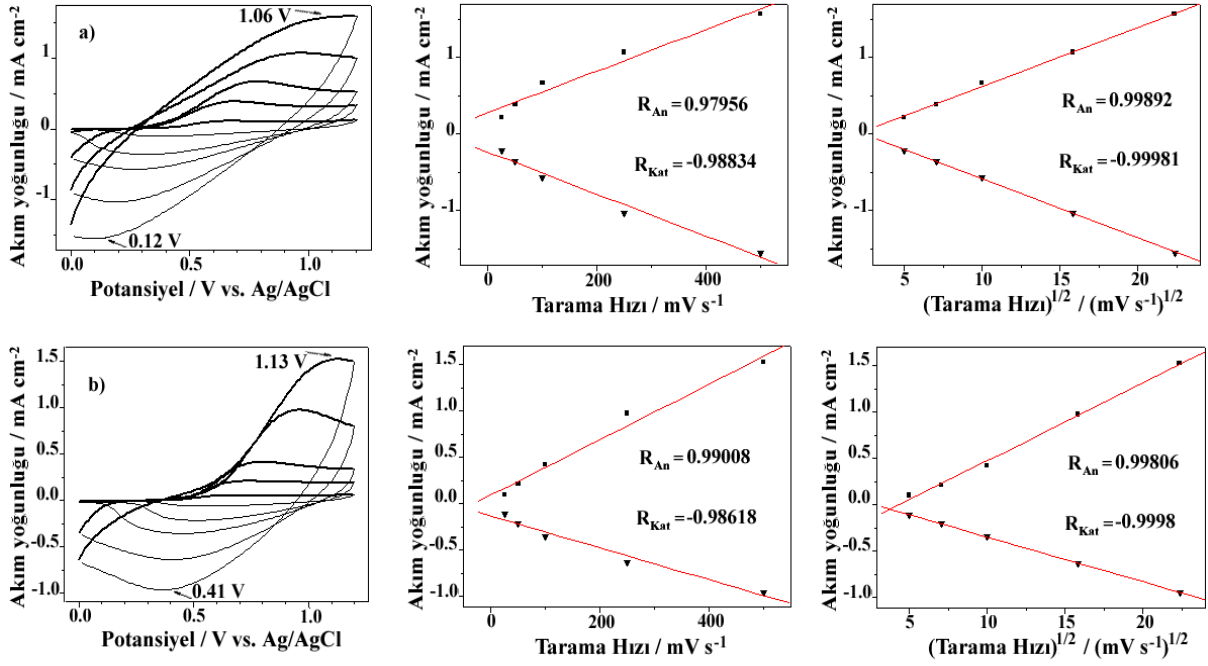
Çizelge 4.18. *N*-MPy-ko-BTh-ko-OTh monomerinin farklı derişimlerde döngülü voltametri ile polimerleştirilmesiyle elde edilen sonuçlar

<i>N</i> -MPy-ko-BTh-ko-OTh		
	1/1/1	1/2/5
E_{An} / V	0.73	0.65
E_{Kat} / V	0.33	0.45
$\Delta E / V$	0.40	0.20
$i_{An} / mAcm^{-2}$	5.11	2.84
$i_{Kat} / mAcm^{-2}$	-4.70	-3.05
$Ii_{An} / i_{Kat}I$	1.09	0.93
$E_{1/2} / V$	0.53	0.55

N-MPy-ko-BTh-ko-OTh'in döngülü voltametri grafiğinden elde edilen sonuçlara göre, **a)** 1/1/1, **b)** 1/2/5 için; i_{An} akım değerleri sırasıyla 5.11 ve 2.84 $mAcm^{-2}$, i_{Kat} akım değerleri ise sırasıyla -4.70 ve -3.05 $mAcm^{-2}$ ve $E_{1/2}$ değerleri sırasıyla 0.53 ve 0.55 V elde edildi (Çizelge 4.18.).

4.8.2. *N*-MPy-ko-BTh-ko-OTh/CKE, 0.2 M NaClO₄/ACN Çözeltisinde Sırasıyla; 1/1/1, 1/2/5 için Monomersiz Ortamda Elektropolimerizasyonu, Tarama Hızı-Akım Yoğunluğu ve Tarama Hızı Karekökü-Akım Yoğunluğu Grafikleri

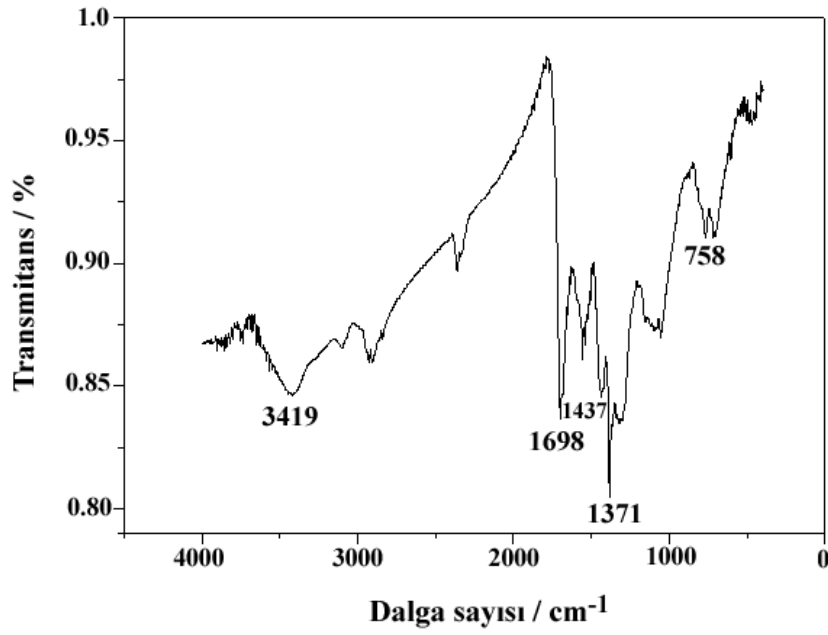
P(*N*-MPy-ko-BTh-ko-OTh)/CKE üzerine **a)** 1/1/1, **b)** 1/2/5 derişim oranlarında çalışılan terpolimerlerin monomersiz elektrolit çözeltisinde elde edilen elektro-aktif film pik akım yoğunluğunun tarama hızına ve tarama hızının kareköküne bağımlılığı incelendi (Şekil 4.68.).



Şekil 4.68. *N*-MPy-ko-BTh-ko-OTh/CKE üzerine **a)** 1/1/1, **b)** 1/2/5, başlangıç monomer konsantrasyonunda 0.2 M NaClO₄/ACN çözeltisinde monomersiz ortamda (**a-b**) 25-500 mVs⁻¹ tarama hızlarında döngülü voltametri grafiği. Potansiyel aralığı: 0 V - 1.2 V. Polimerleşme sırasında; döngü sayısı: 8, tarama hızı: 50 mV s⁻¹. (Her satır aynı grafik için geçerlidir)

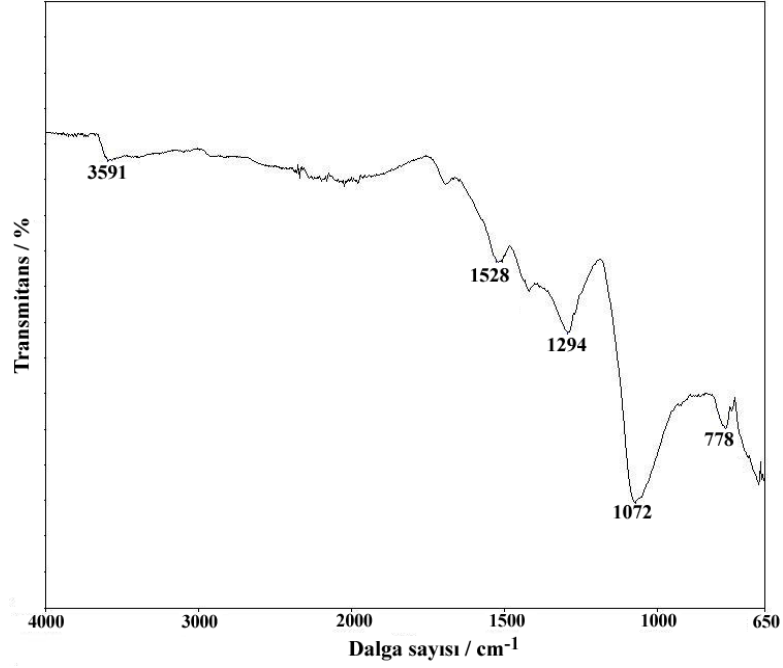
N-MPy-ko-BTh-ko-OTh için elektro-aktif film pik akım yoğunluğunun tarama hızına bağımlılığı tersinir sistemde incelendi ve **a)** 1:1:1, **b)** 1:2:5, konsantrasyon oranları için sırasıyla oksidasyon pikleri incelendi ve sonuçlar sırasıyla $E_{pa} = \sim 1.06$ ve 1.13 V elde edildi, redüksiyon pikleri ise sırasıyla $E_{pk} = \sim 0.12$ ve 0.41 V elde edildi. Akım yoğunluğu – tarama hızı grafiğine bakıldığında, $[N\text{-MPy}]_0/[BTh]_0/[OTh]_0 = 1/1/1$ için $R_{An} = 0.97956$ ve $R_{Kat} = -0.98834$, $[N\text{-MPy}]_0/[BTh]_0/[OTh]_0 = 1/2/5$ için $R_{An} = 0.99008$ ve $R_{Kat} = -0.98618$, pik akım yoğunluğu – tarama hızının karekökü grafiğine bakıldığında ise $[N\text{-MPy}]_0/[BTh]_0/[OTh]_0 = 1/1/1$ için $R_{An} = 0.99892$ ve $R_{Kat} = -0.99981$, $[N\text{-MPy}]_0/[BTh]_0/[OTh]_0 = 1/2/5$ için $R_{An} = 0.99806$ ve $R_{Kat} = -0.9998$ elde edildi. Elde edilen grafiklerden regrasyon katsayısının R_{An} ve R_{Kat} 2 farklı başlangıç monomer konsantrasyon terpolimer oranında da tarama hızının karekökünden elde edilen daha büyük olduğu bulunmuştur. Randles-Sevcik denkleminde göre Tarama hızının karekökünden elde edilen regrasyon katsayısının büyük olması sonucu difüzyon kontrollü davranış gösterdiği söylenebilir.

4.8.3. P(N-MPy-ko-BTh-ko-OTh)'in FTIR-ATR Analizi



Şekil 4.69. P(N-MPy-ko-BTh-ko-OTh)'in FTIR-ATR analizi, CAN radikal başlatıcı ile P(N-MPy-ko-BTh-ko-OTh) $[N-MPy]_0/[BTh]_0/[OTh]_0 = 1/1/1$ kimyasal sentezi

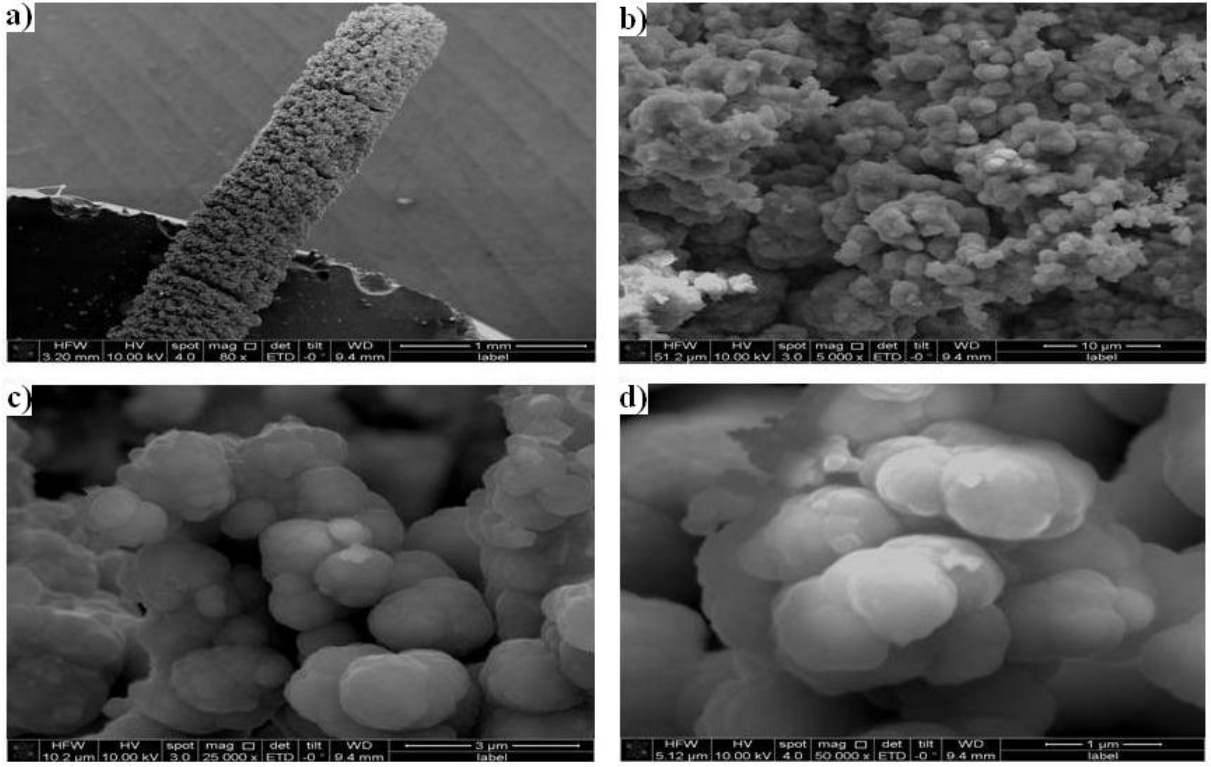
Transmittans - dalga sayısı grafiğine bakıldığında P(N-MPy-ko-BTh-ko-OTh) için FTIR-ATR spektrumunun karakteristik pikleri Şekil 4.69 da verildi: 1371 cm^{-1} piki N-MPy için (C-N) karakteristik piki, 758 cm^{-1} piki ise BTh için (C-S) karakteristik pikini verirken 1437 cm^{-1} piki (CAN'dan gelen N-O piki), 1698 cm^{-1} C=C aromatik pik ve 3419 cm^{-1} ise -CH₃ (C-H pik) vermektedir. FTIR analizine bakıldığında BTh ve OTh'den gelen karakteristik pik olan C-S pikinin varlığı ile N-MPy'den gelen C-N piki sentezlenen terpolimerin oluşumunu gösterebilir.



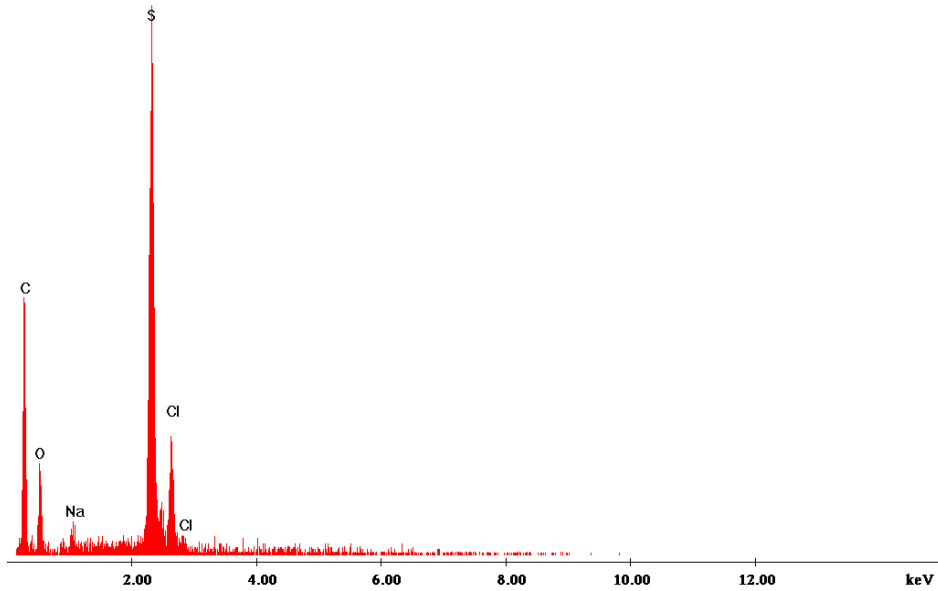
Şekil 4.70. P(*N*-MPy-ko-BTh-ko-OTh)'in FTIR-ATR analizi, $[N\text{-MPy}]_0/[BTh]_0/[OTh]_0 = 1/2/5$, $[N\text{-MPy}]_0 = 10$ mM, $[BTh]_0 = 20$ mM, $[OTh]_0 = 50$ mM, 0.2 M NaClO₄/ACN, tarama hızı: 50 mVs⁻¹, döngü sayısı: 30

Transmitans - dalga sayısı grafiğine bakıldığında P(*N*-MPy-ko-BTh-ko-OTh) için FTIR-ATR spektrumunun karakteristik pikleri Şekil 4.70. de verildi: 1294 cm⁻¹ piki *N*-MPy için (C-N) karakteristik piki, 778 cm⁻¹ piki ise BTh için (C-S) karakteristik pikini verirken 1072 cm⁻¹ piki dopant (ClO₄⁻) piki, 1528 cm⁻¹ C=C aromatik pik ve 3591 cm⁻¹ ise -CH₃ (C-H piki) vermektedir. FTIR analizine bakıldığında BTh ve OTh'den gelen karakteristik pik olan C-S pikinin varlığı ile *N*-MPy'den gelen C-N piki sentezlenen terpolimerin oluşumunu gösterebilir.

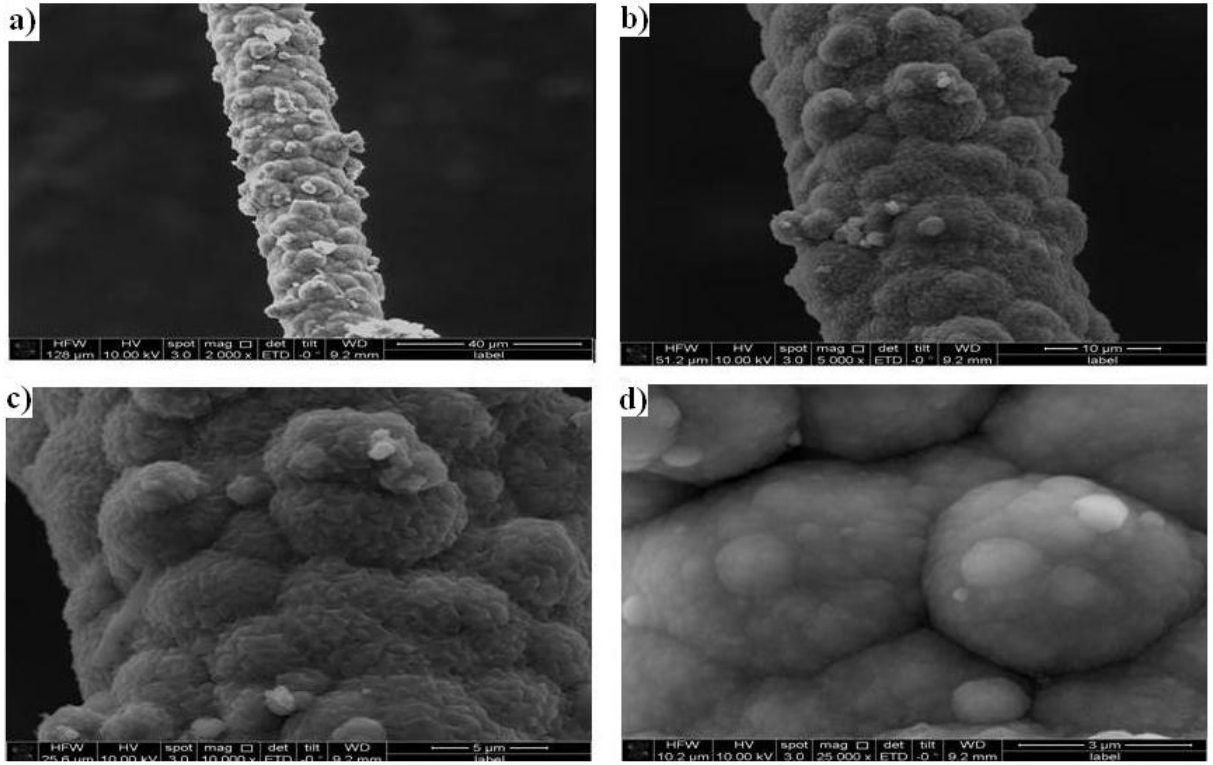
4.8.4. P(N-MPy-ko-BTh-ko-OTh)'in SEM-EDX Analizi



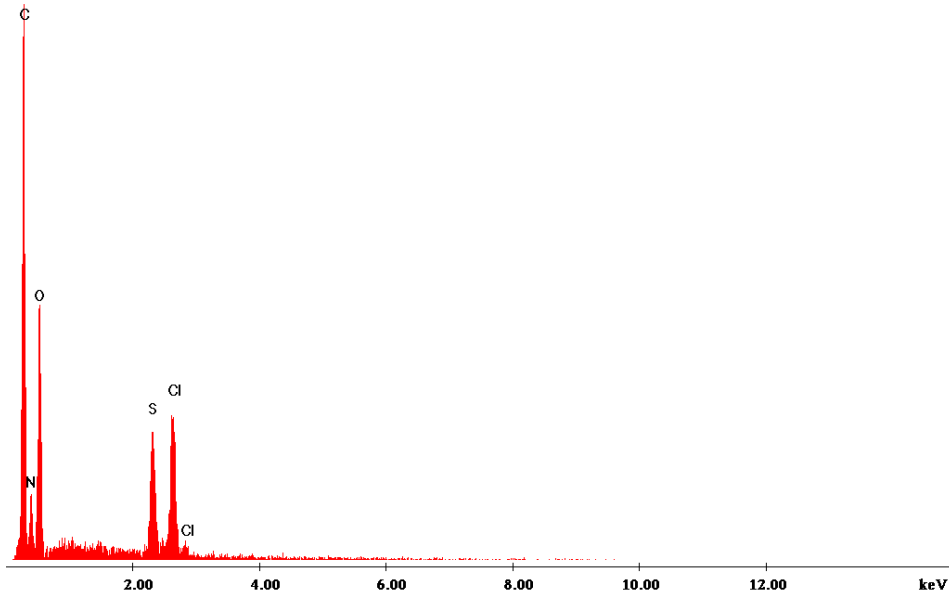
Şekil 4.71. P(N-MPy-ko-BTh-ko-OTh), $[N-MPy]_0/[BTh]_0/[OTh]_0 = 1/1/1$, a) mag: 80; b) mag: 5000; c) mag: 25000; d) mag: 50000, 0.2 M NaClO₄/ACN, 30 döngü, 0-1.2 V, SEM görüntüsü



Şekil 4.72. P(N-MPy-ko-BTh-ko-OTh), $[N-MPy]_0/[BTh]_0/[OTh]_0 = 1/1/1$, 0.2 M NaClO₄/ACN, 30 döngü, 0-1.2 V, EDX görüntüsü



Şekil 4.73. P(N-MPy-ko-BTh-ko-OTh), $[N-MPy]_0/[BTh]_0/[OTh]_0 = 1/2/5$, **a)** mag: 2000; **b)** mag: 5000; **c)** mag: 10000; **d)** mag: 25000, 0.2 M NaClO₄/ACN, 30 döngü, 0-1.2 V, SEM görüntüsü



Şekil 4.74. P(N-MPy-ko-BTh-ko-OTh), $[N-MPy]_0/[BTh]_0/[OTh]_0 = 1/2/5$, 0.2 M NaClO₄/ACN, 30 döngü, 0-1.2 V, EDX görüntüsü

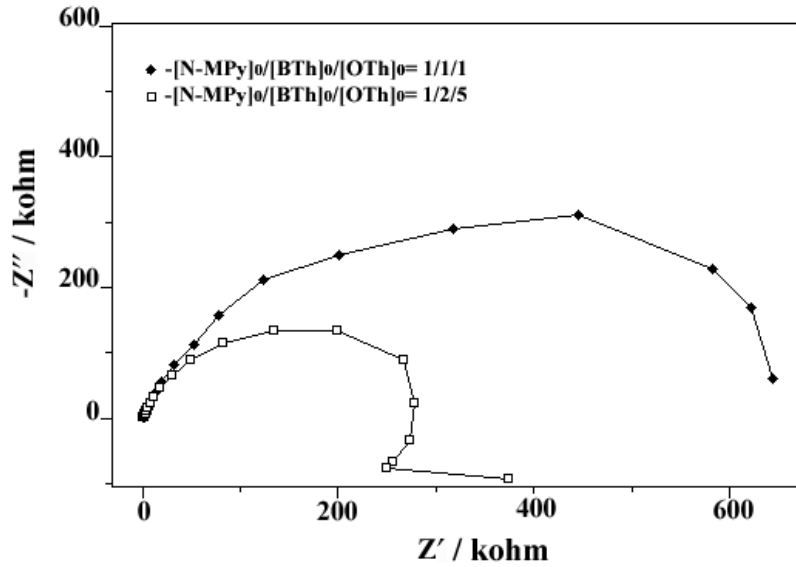
Şekil 4.71 ve 73. e bakıldığında farklı büyütme değerlerinde gözlenen P(N-MPy-ko-BTh-ko-OTh) terpolimer filmin varlığından söz edilebilir. EDX analizi ile de yapıda bulunan elementlerin varlığından bahsedilebilir. P(N-MPy-ko-BTh-ko-OTh) için EDX elemental

analiz sonuçlarına bakıldığında *N*-MPy, BTh ve OTh'in varlığını kanıtlayan sülfür ve azot elementleri görülmektedir (Çizelge 4.19.). EDX görüntülerine bakıldığında yapıya çok az giren bazı elementler gözlenememekte ancak EDX elementel % değerlerinde ise elementlerin yapıya girdiği görülmektedir.

Çizelge 4.19. P(BTh-ko-OTh)'in EDX Analizi

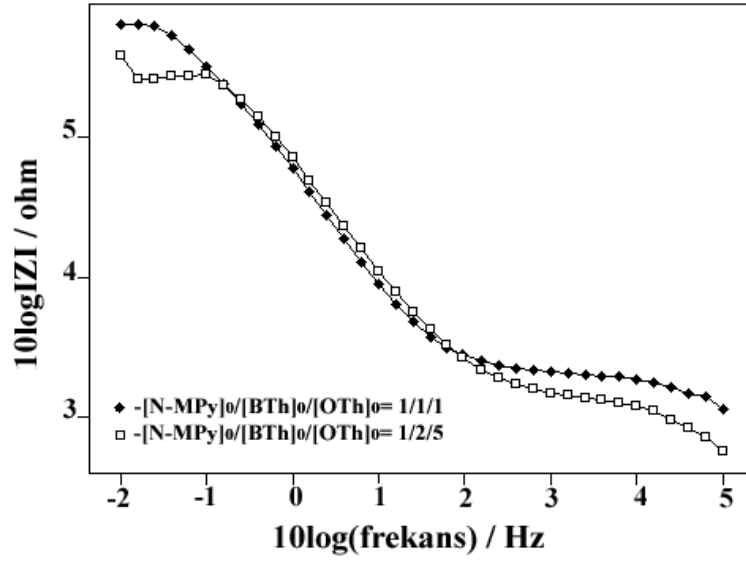
Elementler / K Serileri	P(N-MPy-ko-BTh-ko- OTh) = 1/1/1 / %	P(N-MPy-ko-BTh-ko- OTh) = 1/2/5 / %
Karbon	57.65	51.71
Azot	0.70	13.53
Oksijen	10.16	21.86
Sodyum	0.06	0.05
Klor	7.56	7.84
Sülfür	23.88	5.01

4.8.5. P(N-MPy-ko-BTh-ko-OTh)/CKE, 0.2 M NaClO₄/ACN Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi Sonuçları



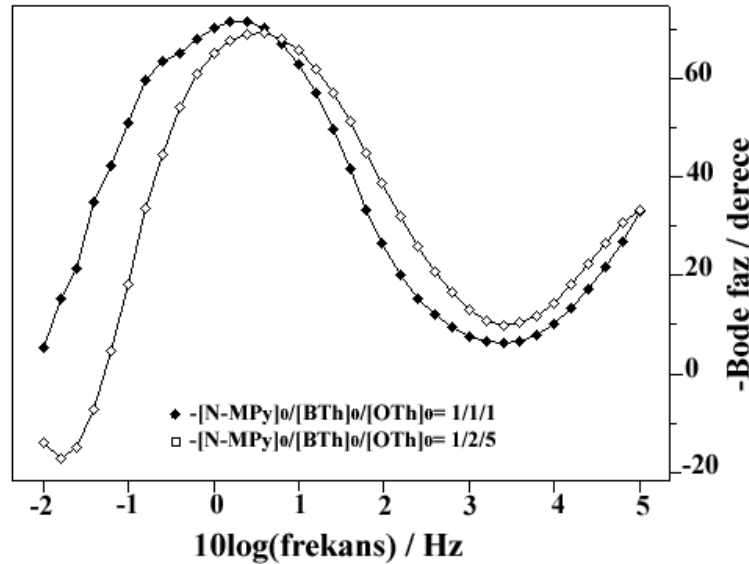
Şekil 4.75. P(N-MPy-ko-BTh-ko-OTh)/CKE, 0.2 M NaClO₄/ACN çözeltisinde, 1/1/1 ve 1/2/5 için Nyquist grafiği

P(N-MPy-ko-BTh-ko-OTh) için elde edilen C_{LF} değerleri $[N-MPy]_0/[BTh]_0/[OTh]_0 = 1/1/1$ ve $[N-MPy]_0/[BTh]_0/[OTh]_0 = 1/2/5$ için sırasıyla $C_{LF} = 3.78$ ve 2.41 mFcm^{-2} dir.



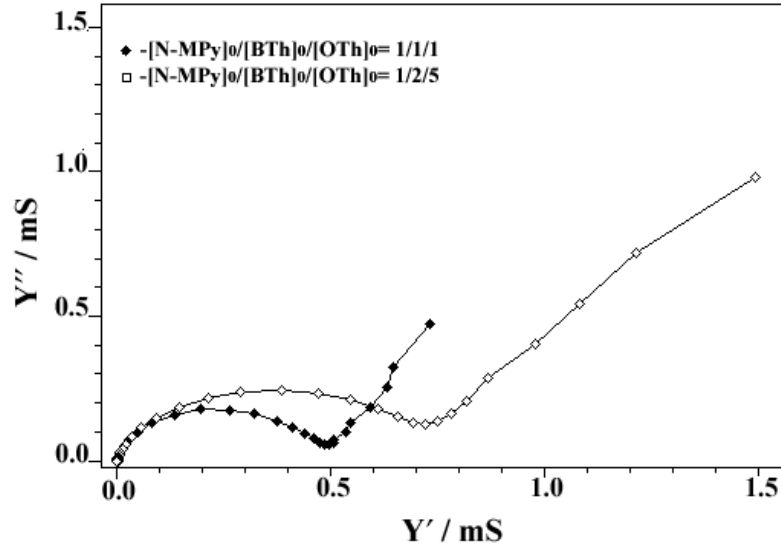
Şekil 4.76. P(N-MPy-ko-BTh-ko-OTh)/CKE, 0.2 M NaClO₄/ACN çözeltisinde, 1/1/1 ve 1/2/5 için Bode - magnitude grafiği

P(N-MPy-ko-BTh-ko-OTh) için elde edilen C_{dl} değerleri $[N-MPy]_0/[BTh]_0/[OTh]_0 = 1/1/1$ ve $[N-MPy]_0/[BTh]_0/[OTh]_0 = 1/2/5$ için sırasıyla $C_{dl} = 1.79$ ve 1.40 mFcm^{-2} dir.



Şekil 4.77. P(N-MPy-ko-BTh-ko-OTh)/CKE, 0.2 M NaClO₄/ACN çözeltisinde, 1/1/1 ve 1/2/5 için Bode - faz grafiği

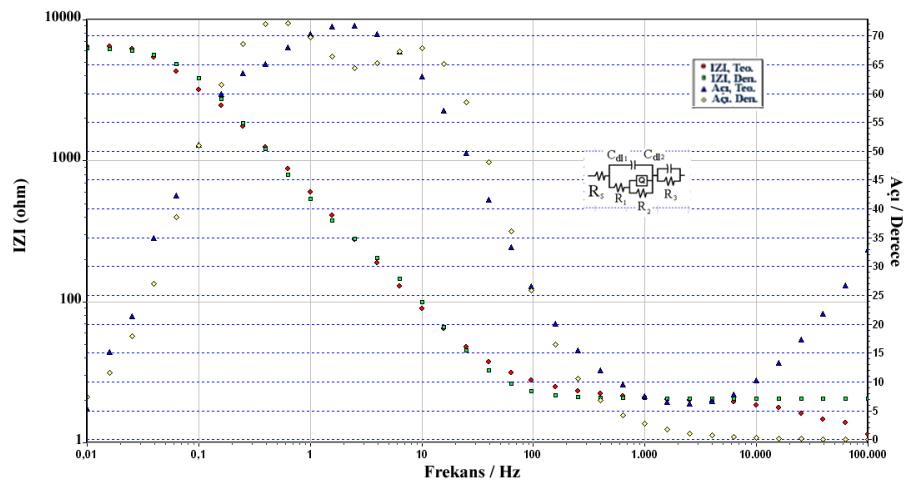
$P(N\text{-MPy-ko-BTh-ko-OTh})$ için elde edilen θ açısı değerleri $[N\text{-MPy}]_0/[BTh]_0/[OTh]_0 = 1/1/1$ ve $[N\text{-MPy}]_0/[BTh]_0/[OTh]_0 = 1/2/5$ için sırasıyla 1.58 Hz frekansta $\theta = \sim 72^\circ$ ve 3.98 Hz frekansta $\theta = \sim 68^\circ$ dir.



Şekil 4.78. $P(N\text{-MPy-ko-BTh-ko-OTh})/CKE$, 0.2 M $\text{NaClO}_4/\text{ACN}$ çözeltisinde, 1/1/1 ve 1/2/5 için Admitans grafiği

$P(N\text{-MPy-ko-BTh-ko-OTh})$ için elde edilen iletkenlikleri $[N\text{-MPy}]_0/[BTh]_0/[OTh]_0 = 1/1/1$ ve $[N\text{-MPy}]_0/[BTh]_0/[OTh]_0 = 1/2/5$ için $Y' = 0.3$ mS için $[N\text{-MPy}]_0/[BTh]_0/[OTh]_0 = 1/2/5 > [N\text{-MPy}]_0/[BTh]_0/[OTh]_0 = 1/1/1$ şeklindedir.

4.8.6. $P(N\text{-MPy-ko-BTh-ko-OTh})$ 'in Eşdeğer Devre Uygulaması



Şekil 4.79. Bode-magnitude ve faz grafiği için, $P(N\text{-MPy-ko-BTh-ko-OTh})$, $[N\text{-MPy}]_0/[BTh]_0/[OTh]_0 = 1/1/1$, KFME üzerinde elektrokaplı $Rs(C_{d1}(R_1(QR_2)))(C_{d2}R_3)$ Eşdeğer devre modeli

Çizelge 4.20. $Rs(C_{dl1}(R_1(QR_2)))(C_{dl2}R_3)$ eşdeğer devre modeli, ZsimpWin 3.22 programı ile P(N-MPy-ko-BTh-ko-OTh)/CKE elektrokimyasal olarak analiz edildi. 0.2 M NaClO₄/ACN, tarama hızı: 50 mVs⁻¹, 8 döngü

Bileşenler $Rs(C_{dl1}(R_1(QR_2)))(C_{dl2}R_3)$	P(N-MPy-ko-BTh-ko-OTh) = 1/1/1
R_s / Ω	2068
$C_1 / \mu F$	3.15
R_1 / Ω	0.3943
$Q / \mu Sxs^{-n}$	1.60×10^{-12}
n	0.69
$R_2 / k\Omega$	13.80
$C_2 / \mu F$	3.38
R_3 / Ω	6.20×10^5
χ^2	5.73×10^{-2}

$Rs(C_{dl1}(R_1(QR_2)))(C_{dl2}R_3)$ eşdeğer elektriksel devre modeli 0.01 Hz – 100.000 Hz frekans aralığında elektrolit/P(N-MPy-ko-BTh-ko-OTh)/CKE sistemi için verildi. Princeton Uygulamalı Araştırma ile ZSimpWin 3.12 devre modeli programıyla teorik ve deneysel devreler karşılaştırılarak değerlendirildi. Elde edilen sonuçlara göre, Şekil 4.79. da görülen Bode-magnitude ve faz grafiğinde de teorik ve deneysel sonuçların karşılaştığı görülmektedir.

5. SONUÇ

Bu çalışmada, *N*-MPy, BTh ve OTh monomerlerinin camsı karbon elektrot üzerinde homopolimerleri ve farklı başlangıç konsantrasyon oranlarında (1/1, 1/2, 1/5 ve 1/10; 1/1, 2/1, 5/1 ve 10/1) kopolimerler ve iki farklı konsantrasyon oranında (1/1/1 ve 1/2/5) terpolimerler elde edildi. Elde edilen modifiye polimer filmlerin monomersiz ortamda sadece elektrolit çözeltisi içeren ortamda farklı tarama hızı ve tarama hızının kareköküne bağlı akım yoğunluğu grafiği alınarak Randles-Sevcik denkleminde göre ($i_p \propto v$ ve $i_p \propto v^{1/2}$) polimer filminin ince film davranışı veya difüzyon kontrollü olduğu farklı polimer ve başlangıç monomer konsantrasyonlarına göre tespit edilmiştir. Özellikle DV, FTIR-ATR, SEM-EDX metotları ile polimerleşmenin kopolimer ve terpolimer eldeleri detaylıca ispatlanmıştır. Modifiye elektrot/elektrolit çözeltisinin EES tekniği ile C_{LF} , C_{dl} , faz açısı bulunup, kapasitans ve admitans grafiklerinden de kapasitans ve iletkenlik karşılaştırmaları yapılmıştır. $Rs(C_{dl1}(R_1(QR_2)))(C_{dl2}R_3)$ eşdeğer devre modeli K-K transform yöntemiyle EES verileri kullanılarak Polimer/Elektrolit sistemi için gerçekleştirildi. Eşdeğer devre modeli teorik ve deneysel sonuçların çok iyi çakıştığını vermektedir. 50 mM başlangıç monomer konsantrasyonlarında en yüksek düşük frekanslı kapasitans (C_{LF}), P(*N*-Mpy) için $C_{LF} = \sim 2.34 \times 10^{-4} \text{ mFcm}^{-2}$, P(BTh) için $C_{LF} = \sim 5.06 \times 10^{-4} \text{ mFcm}^{-2}$ ve P(OTh) için 75 mM başlangıç monomer konsantrasyonunda, $C_{LF} = \sim 6.96 \text{ mFcm}^{-2}$, terpolimer için ise $[N-MPy]_0/[BTh]_0/[OTh]_0 = 1/1/1$ $C_{LF} = \sim 3.78 \text{ mFcm}^{-2}$ olarak elde edildi.

Elde edilen homopolimer, kopolimer ve terpolimerden kapasitif davranış elde edilmiştir. Bu malzemeler pil, süperkapasitör, yakıt pili veya elektrokromik cihaz yapılmaları gibi iletken polimerlere dayanan birçok kullanım alanında kullanılabilir potansiyele sahip olduğu anlaşılmıştır.

6. KAYNAKLAR

- Abe SY, Ugalde L, del Valle M. A, Trégouët Y, Bernède JC (2007). Nucleation and growth mechanism of polycarbazole deposited by electrochemistry. *J. Braz. Chem. Soc.*, 18: 601-606.
- Alvarez-Romero GA, Garfias-García E, Ramirez-Silva MT, Galan-Vidal C, Romero-Romo M, Palomar-Pardave M (2006). Electrochemical and AFM characterization of the electropolymerization of pyrrole over a graphite–epoxy resin solid composite electrode, in the presence of different anions. *Applied Surface Science*, 252: 5783-5792.
- Arya SK, Dey A, Bhansali S (2011). Polyaniline protected gold nanoparticles based mediator and label free electrochemical cortisol biosensor. *Biosensors and Bioelectronics*, 28: 166-173.
- Arslan A (2012). Bazı İletken Polimerlerin Süperkapasitör Uygulamaları. Yüksek Lisans Tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir Osmangazi Üniversitesi, Eskişehir.
- Ates M, Yılmaz K, Shahryari A, Omanovic S, Sarac AS (2008). A Study of the Electrochemical Behavior of Poly [N-Vinyl Carbazole] Formed on Carbon-Fiber Microelectrodes and Its Response to Dopamine. *IEEE Sens. J.*, 8: 1628–1639.
- Ates M, Sarac AS (2009). Conducting polymer coated carbon surfaces and biosensor applications. *Progress in Organic Coatings*, 66: 337-358.
- Ates M (2011)a. Review study of electrochemical impedance spectroscopy and equivalent electrical circuits of conducting polymers on carbon surfaces. *Progress in Organic Coatings*, 71: 1-10.
- Ates M, Uludag N, Sarac AS (2011)b. Electrochemical impedance of poly(9-tosyl-9H-carbazole-co-pyrrole) electrocoated carbon fiber. *Materials Chemistry and Physics*, 127: 120-127.
- Ates M, Uludag N, Karazehir T (2012). Copolymer formation of 9-(2-(benzyloxy)ethyl)-9H-carbazole and 1-tosyl-1H-pyrrole coated on glassy carbon electrode and electrochemical impedance spectroscopy, *J. Solid State Electrochem.*, 16: 2639-2649.
- Burke A (2000). Ultracapacitors: why, how, and where is the technology. *J. Power Sources*, 91: 37-50.
- Bereket G, Duran B (2009). Anticorrosive properties of electrosynthesized poly(m-aminophenol) on copper from aqueous phenylphosphonic acid solution. *Prog. Org. Coat.*, 64: 57–66.
- Baibarac M, Lira-Cantu M, Sol JO, Baltog I, Casan-Pastor N, Gomez- Romero P (2007). Poly(N-vinyl carbazole) and carbon nanotubes based composites and their application to rechargeable lithium batteries. *Compos. Sci. Technol.*, 67: 2556-2563.

- Brotherston ID, Mudigonda DSK, Osborn JM, Belk J, Chen J, Loveday DC, Boehme JL, Ferraris JP, Meeker DL (1999). Tailoring the electrochromic properties of devices via polymer blends, copolymers, laminates and patterns, *Electrochim. Acta*, 44: 2993-3004.
- Bobacka J, Grzeszczuk M, Ivaska A (1997). Electron transfer at conducting polymer film electrodes: mechanism and kinetics of ferrocene oxidation at poly(3-octylthiophene). *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 427: 63-69.
- Brandenburg JE, Jin X, Kruszynska M, Ohland J, Kolny-Olesiak J, Riedel I, Borchert H, Parisi J (2011). Influence of particle size in hybrid solar cells composed of CdSe nanocrystals and poly(3-hexylthiophene). *Journal of Applied Physics*, 110: 064509.
- Baek NS, Hau SK, Yip HL, Acton O, Chen KS, Jen AK (2008). High performance amorphous metallated pi-conjugated polymers for field-effect transistors and polymer solar cells. *Chem. Mater.*, 20: 5734-5736.
- Bisquert J, Garcia-Belmonte G, Fabregat-Santiago F, Compté A (1999). Anomalous transport effects in the impedance of porous film electrodes. *Electrochem. Commun.*, 1: 429-435.
- Burgmayer P, Murray RW (1984). Ion gate electrodes - polypyrrole as a switchable ion conductor membrane. *J. Phys. Chem.*, 88: 2515-2521.
- Barsoukov E, Macdonald JR (2005). *Impedance Spectroscopy: Theory, Experiment and Applications*, Wiley, Interscience, 2. Ed: Hoboken, NJ, 68-73.
- Bisquert J, Compté A (2001). Theory of the electrochemical impedance of anomalous diffusion. *J. Electroanal. Chem.*, 499: 112-120.
- Conings B, Baeten L, Boyen HG, Spoltore D, D'Haen J, Grieten L, Wagner P, Van Bael MK, Manca JV (2011). Influence of Interface Morphology onto the Photovoltaic Properties of Nanopatterned ZnO/Poly(3-hexylthiophene) Hybrid Solar Cells. An Impedance Spectroscopy Study. *Journal of Physical Chemistry C*, 115: 16695-16700.
- Ciofalo M, Manna GL (1996). Ab initio conformational study of 2,2':5',2''-terthiophene. *Chemical Physics Letters* 263: 73-78.
- Cui C, Xu C, Xu L, Zhao J, Liu R, Liu J, He Q, Wang H (2011). Electrosynthesis and characterization of a multielectrochromic copolymer of 1,4-bis(2-thienyl)naphthalene with 2,20-bithiophene. *Optical Materials*, 33: 1792-1799.
- Chanda M (2006). *Introduction to Polymer Science and Chemistry*, Taylor & Francis Group, LLC, Boca Raton London New York, 24-28.
- Chang H, Liu Y, Zhang H, Li J (2011). Pyrenebutyrate-functionalized graphene/poly(3-octylthiophene) nanocomposites based photoelectrochemical cell. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 656: 269-273.

- Coşkun K (2009). Kimyasal ve Elektrokimyasal Yöntemlerle İletken Polimerlerin Sentezi ve Membran Uygulamaları. Yüksek Lisans Tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Süleyman Demirel Üniversitesi, Isparta.
- Chen WC, Wen TC, Gopalan A (2002). Negative capacitance for polyaniline: an analysis via electrochemical impedance spectroscopy, *Synth.Met.*, 128: 179-189.
- Chen W, Xue G (2005). Low potential electrochemical syntheses of heteroaromatic conducting polymers in a novel solvent system based on trifluoroborate–ethyl ether. *Prog. Polym. Sci.*, 30: 783-811.
- Csahok, E, Vieil E, Inzelt G (2000). In situ dc conductivity study of the redox transformations and relaxation of polyaniline films, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 482: 168-177.
- Dua X, Wang Z (2003). Effects of polymerization potential on the properties of electrosynthesized PEDOT films. *Electrochimica Acta*, 48: 1713-1717.
- Deslouis C, Musiani MM, Tribollet B, Vorotyntsev MA (1995). Comparison of the ac-impedance of conducting polymer-films studied as electrode-supported and freestanding membranes. *J. Electrochem. Soc.*, 142: 1902-1908.
- Denuault G, Sosna M, Williams KJ (2007). *Handbook of Electrochemistry Classical experiments*, Ed: Zoski C.G., Elsevier, Amsterdam, 443–444.
- Diaz AF, Hernandez R, Waltman R and Bargon J (1984). Surface characteristics of thin-films prepared by plasma and electrochemical polymerizations, *J. Phys. Chem.*, 88: 3333-3337.
- Ding H, Pan Z, Pigani L, Seeber R, Zanardi C (2001). P- and n-doping processes in polythiophene with reduced bandgap. An electrochemical impedance spectroscopy study. *Electrochimica Acta*, 46: 2721-2732.
- Diasa BL, Giroto EM, De Matos R, Santos MJL, De Paoli MA, Gazotti WA (2005). Electrochemical and electrochromic properties of poly(4,4" dimethoxy 3'-methyl 2,2':5',2" terthiophene). *J. Braz. Chem. Soc.*, 16: 733-738.
- Erdem HA (1997). Pirolün Akrilik Asit ile Kopolimerizasyonu. Yüksek Lisans Tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul Teknik Üniversitesi, İstanbul.
- Elsenbaumer RL, Jen KY, Oboodi R (1986). Processible and environmentally stable conducting polymers. *Synth. Metal.*, 15: 169 - 174.
- Escribano PG, del Río C, Acosta JL (2009). Preparation, characterization and single cell testing of new ionic conducting polymers for fuel cell applications. *Journal of Power Sources*, 187: 98-102.
- Ehrenbeck C, Juttner K (1996). Development of an anion cation permeable free-standing membrane based on electrochemical switching of polypyrrole. *Electrochim. Acta*, 41: 511-518.

- Friend RH, Gymer RW, Holmes AB, Burroughes JH, Marks RN, Taliani C, Bradley DC, Dossantos DA, Bredas JL, Lögdlund M, Saleneck WR (1999). Electroluminescence in conjugated polymers. *Nature*, 397: 121-128.
- Fonseca CP, Benedetti JE, Neves S (2006). Poly(3-methyl thiophene)/PVDF composite as an electrode for supercapacitors. *Journal of Power Sources*, 158: 789-794.
- Feliu V, Gonzalez JA, Andrade C, Feliu S (1998). Equivalent circuit for modelling the steel-concrete interface I. Experimental evidence and theoretical predictions. *Corros. Sci.*, 40: 975-993.
- Guenes S, Neugebauer H, Sariciftci NS (2007). Conjugated polymer-based organic solar cells. *Chem. Rev.*, 107: 1324-1338.
- Groenendaal BL, Jonas F, Freitag D, Pielartzik H, Reynolds JR (2000). Poly(3,4-ethylenedioxythiophene) and its derivatives: Past, present, and future. *Adv. Mater.* 12: 481-494.
- Groenendaal L, Zotti G, Aubert PH, Waybright SM, Reynolds JR (2003). Electrochemistry of Poly(3,4-alkylenedioxythiophene) Derivates. *Adv. Mater*, 15: 855-879.
- Gerard M, Chaubey A, Malhotra BD (2002). Application of conducting polymers to biosensors. *Biosensors & Bioelectronics*, 17: 345-359.
- Guimarda NK, Gomez N, Schmidt CE (2007). Conducting polymers in biomedical engineering. *Prog. Polym. Sci.*, 32: 876-921.
- Gallazzia MC, Bertarellia C, Montoneri E (2002). Critical parameters for product quality and yield in the polymerisation of 3,300-didodecyl-2,20:50,200-terthiophene. *Synthetic Metals*, 128: 91-95.
- Grzeszczuk M, Bobacka J, Ivaska A (1993). Ion transfer at a poly(3-octylthiophene) film electrode. *J. Electroanal. Chem.*, 362: 287 - 289.
- Hiemenz PC, Timothy PL (1936). *Polymer chemistry*, Second Ed., CRC Press Taylor&Francis Group, Boca Raton, 3p, London, New York.
- Han Z, Zhang J, Yang X, Cao W (2011). Synthesis and application in solar cell of poly(3-octylthiophene)/cadmium sulfide nanocomposite. *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 95: 483-490.
- Heeney M, Bailey C, Genevicius K, Shkunov M, Sparrowe D, Tierney S, McCulloch I (2005). Stable polythiophene TEMiconductors incorporating thieno[2,3-b]thiophene. *J. Am. Chem. Soc.*, 127: 1078-1079.
- Han Z, Zhang J, Yang X, Cao W (2011). Synthesis and application in solar cell of poly(3-octylthiophene)/cadmium sulfide nanocomposite. *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 95: 483-490.

- Hernández-Labrado GR, Contreras-Donayre RE, Collazos-Castro JE, Polo JL (2011). Subdiffusion behavior in poly(3,4-ethylenedioxythiophene): Polystyrene sulfonate (PEDOT:PSS) evidenced by electrochemical impedance spectroscopy. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 659: 201-204.
- Inzelt G, Pineri M, Schultze JW, Vorotyntsev MA (2000). Electron and proton conducting polymers: recent developments and prospects. *Electrochim. Acta*, 45: 2403-2421.
- Inganas O., Liedberg B., Chang-Ru W, Wynberg H (1985). A new route to polythiophene and copolymers of thiophene and pyrrole. *Synth. Met.*, 11: 239-249.
- Iroh JO, Wood GA (1996). Effect of electrolytes and process parameters on the electropolymerization of pyrrole onto carbon fibers, *J. Appl. Polym. Sci.*, 62: 519-528.
- Jang SY, Sotzing GA, Marquez M (2004). Poly(thiophene)s prepared via electrochemical solid-state oxidative cross-linking. A comparative study. *Macromolecules*, 37: 4351-4359.
- Jamal M, Magner E, Sarac AS (2004). Conductive copolymer-modified carbon fibre microelectrodes: electrode characterisation and electrochemical detection of p-aminophenol. *Sens. Actuators*, 97: 59-66.
- Khana MT, Bajpaia M, Kaurb A, Dhawana SK, Chand S (2010). Electrical, optical and hole transport mechanism in thin films of poly(3-octylthiophene-co-3-hexylthiophene): Synthesis and characterization. *Synthetic Metals*, 160: 1530-1534.
- Kakiuchi T (1998). A theory of voltammetry of ion transfer across a liquid membrane in the absence of supporting electrolytes using the Nernst-Planck equation and electroneutrality assumption, *Electrochimica Acta*, 44: 171-179.
- Koyuncu FB (2011). Donör Akseptör Tipi Karbazol İçeren İletken Polimerlerin Sentezi ve Elektrokromik Özelliklerinin İncelenmesi. Doktora Tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi, Çanakkale.
- Kham K, Sadki S, Chevrot C (2004). Oxidative electropolymerizations of carbazole derivatives in the presence of bithiophene. *Synth. Met.*, 145: 135-140.
- Kagan J, Liu H (1996). 3'-Vinyl-2,2':5',2''-terthiophene: synthesis, polymerization and copolymerization with styrene. *Synthetic Metals*, 82: 75-81.
- Kumar MK, Gaonkar K, Ghosh S, Kain V, Bojinov M, Saario T (2010). Optimisation of the hot conditioning of carbon steel surfaces of primary heat transport system of pressurized heavy water reactors using electrochemical impedance spectroscopy. *Journal of Nuclear Materials*, 401: 46-54.
- Kotz R, Hahn M, Gallay R (2006). Temperature Behavior and impedance fundamentals of supercapacitors, *J. Power Sources*, 154: 550-555.

- López-Elvira E, Escasaín E, Baró A, Colchero J, Palacios-Lidón E (2011). Wavelength dependence of nanoscale photodegradation in poly(3-octylthiophene) thin films. *Polymer Degradation and Stability*, 96: 1279-1285.
- Lina CY, Tenga NC, Hsieha SC, Lin YS, Changa WJ, Hsiaoc SY, Huangc HS, Huang HM (2011). Real-time detection of α_1 integrin expression on MG-63 cells using electrochemical impedance spectroscopy. *Biosensors and Bioelectronics*, 28: 221-226.
- Lanzi M, Paganin L, Caretti D, Setti L, Errani F (2011). Synthesis of new methoxy-functionalized polythiophenes for charge transport in organic solar cells. *Reactive & Functional Polymers*, 71: 745-755.
- Lei C, Wilson P, Lekakou C (2011). Effect of poly(3,4-ethylenedioxythiophene) (PEDOT) in carbon-based composite electrodes for electrochemical supercapacitors. *Journal of Power Sources*, 196: 7823-7827.
- Langea U, Mirskyb VM (2011). Chemiresistors based on conducting polymers: A review on measurement techniques. *Analytica Chimica Acta*, 687: 105-113.
- Lek JY, Xi LF, Kardynal BE, Wong LH, Lam YM (2011). Understanding the Effect of Surface Chemistry on Charge Generation and Transport in Poly (3-hexylthiophene)/CdSe Hybrid Solar Cells. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 3: 287-292.
- Ma W, Yang C, Gong X, Lee K, Heeger AJ (2005). Thermally stable, efficient polymer solar cells with nanoscale control of the interpenetrating network morphology. *Adv. Funct. Mater.*, 15: 1617-1622.
- Mengoli G, Musiani MM, Schreck B, Zecchin S (1988). Electrochemical Synthesis and Properties of Polycarbazole Films in Protic Acid-Media. *J. Electroanal. Chem.*, 246: 73-86.
- McCullough RD, Lowe RD (1992). Enhanced electrical conductivity in regioselectively synthesized poly(3-alkylthiophenes). *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications*, 1: 70-72.
- Malev VV, Kondratiev VV (2006). Charge transfer processes in conductive polymer films. *Russ. Chem. Rev.*, 75: 147-160.
- Mina GG, Choia SJ, Kima SB, Park SM (2009). Electrochemistry of conductive polymers 44: a comparative study on electrochemically polymerized polythiophenes from thiophene, bithiophene, and terthiophene. *Synthetic Metals*, 159: 2108-2116.
- McCullough RD, Tristram-Nagle S, Williams SP, Lowe RD, Jayaraman M (1993). Self-orienting head-to-tail poly(3-alkylthiophenes): new insights on structure-property relationships in conducting polymers. *Journal of the American Chemical Society*, 115: 4910-4911.

- McCullough R D (1998). The chemistry of conducting polythiophenes. *Advanced Materials*, 10: 93-+.
- McCulloch I, Heeney M, Bailey C, Genevicius K, Macdonald I, Shkunov M, Sparrowe D, Tierney S, Wagner R, Zhang WM, Chabinye ML, Kline RJ, McGehee MD, Toney MF (2006). Liquid-crystalline semiconducting polymers with high charge-carrier mobility. *Nat. Mater.*, 5: 328-333.
- Mina J, Peng B, Wen Y, Zhang ZG, Zhang M, Zhang J, Xie Q, Liu Y, Li Y (2011). Low bandgap copolymer of 1,4-diketopyrrolo[3,4-c]pyrrole and thieno[3,2-b]thiophene: Synthesis and applications in polymer solar cells and field-effect transistors. *Synthetic Metals*, 161: 1832-1837.
- Mahmoudiana MR, Basiruna WJ, Alias Y, Ebadi M (2011). Facile fabrication of Zn/Zn₅(OH)₈Cl₂·H₂O flower-like nanostructure on the surface of Zn coated with poly (N-methyl pyrrole). *Applied Surface Science*, 257: 10539 – 10544.
- Mahmoudiana MR, Alias Y, Basirum WJ, Ebadi M (2011). Poly (N-methyl pyrrole) and its copolymer with o-toluidine electrodeposited on steel in mixture of DBSA and oxalic acid electrolytes. *Current Applied Physics*, 11: 368 - 375.
- Noel V, Randriamahazaka H, Chevrot C (2003). Electrochemical impedance spectroscopy of an oxidized poly (3,4-ethylenedioxythiophene) in propylene carbonate solutions. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 558: 41-48.
- Nasybulin E, Wei S, Cox M, Kymissis I, Levon K (2011)a. Morphological and Spectroscopic Studies of Electrochemically Deposited Poly(3,4-ethylenedioxythiophene) (PEDOT) Hole Extraction Layer for Organic Photovoltaic Device (OPVd) Fabrication. *J. Phys. Chem. C*, 115: 4307-4314.
- Nasybulin E, Feinstein J, Cox M, Kymissis I, Levon K (2011)b. Electrochemically prepared polymer solar cell by three-layer deposition of poly(3,4-ethylenedioxythiophene)/poly(2,2'-bithiophene)/fullerene (PEDOT/PBT/C60). *Polymer*, 52: 3627-3632.
- Novak P, Vielstich W (1990). Performance of the low-current-density-synthesized polypyrrole in lithium cells containing propylene carbonate. *J. Electrochem. Soc.*, 137: 1681-1689.
- Nalwa HS (1997). Third-order nonlinear optical properties of pyridine- and ferrocene-containing polyazines. *Mater. Lett.*, 33: 23-26.
- O'Neil KD, Forristal TA, Semenikhin OA (2012). The effect of electropolymerization method on the nanoscale properties and redox behavior of poly[2,2'-bithiophene] thin film electrodes. *Electrochimica Acta*, 78: 160 – 170.
- Osaka T, Ogano S, Naoi K, Oyama N (1989). Electrochemical polymerization of electroactive polyaniline in nonaqueous solution and its application in rechargeable lithium batteries. *J. Electrochem. Soc.*, 136: 306-309.

- Park JY, Park SM (2009). DNA Hybridization Sensors Based on Electrochemical Impedance Spectroscopy as a Detection Tool. *Sensors*, 9: 9513-9532.
- Panero S, Prosperi P, Klapthse B, Scrosati B (1986). Characteristics of electrochemically synthesized polymer electrodes in lithium cells 2. polythiophene. *Electrochim. Acta*, 31: 1597-1600.
- Patra S, Barai K, Munichandraiah N (2008). Scanning electron microscopy studies of PEDOT prepared by various electrochemical routes. *Synthetic Metals*, 158: 430-435.
- Roncali J (1992). Conjugated poly(thiophenes): synthesis, functionalization, and applications. *Chemical Reviews*, 92: 711-738.
- Roncali J (1997). Synthetic principles for bandgap control in linear pi-conjugated systems. *Chemical Reviews*, 97: 173-205.
- Rossi R, Carpita A, Ciofalo M, Houben JL (1990). Synthesis and characterization of 2,2'-5',2''-terthiophene derivatives of possible therapeutic use. *Gazz. Chim. Ital.*, 120: 793-803.
- Randriamahazaka H, Noel V, Guillerez S, Chevrot C (2005). Interpenetrating organic conducting polymer composites based on polyaniline and poly(3,4-ethylenedioxythiophene) from sequential electropolymerization. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 585: 157-166.
- Randriamahazaka H, Noel V, Chevrot C (1999). Nucleation and growth of poly(3,4-ethylenedioxythiophene) in acetonitrile on platinum under potentiostatic conditions. *J. Electroanal. Chem.*, 472: 103-111.
- Ren X, Pickup PG (1997). An impedance study of electron transport and electron transfer in composite polypyrrole plus polystyrenesulphonate films. *J. Electroanal. Chem.*, 420: 251-257.
- Rossberg K, Paasch G, Dunsch L, Ludwig S (1998). The influence of porosity and the nature of the charge storage capacitance on the impedance behaviour of electropolymerized polyaniline films. *J. Electroanal. Chem.*, 443: 49-62.
- Roùberg K, Dunsch L (1999). Electrochemical impedance spectroscopy on conducting polymer membranes. *Electrochimica Acta*, 44: 2061±2071.
- Sarac AS, Ates M, Altu E, Parlak R (2006)a. Electrolyte and solvent effects of electrocoated polycarbazole thin films on carbon fiber microelectrodes. *Journal of Applied Electrochemistry*, 36: 889-898.
- Sarac AS, Dogru E, Ates M, , Parlak EA (2006)b. Electrochemical synthesis of N-Methylpyrrole and N-Methylcarbazole copolymer on carbon fiber microelectrodes, and their characterization. *Turk J Chem*, 30: 401-418.

- Sarac AS, Gilsing HD, Gencturk A, Schulz B (2007)a. Electrochemically polymerized 2,2-dimethyl-3,4-propylenedioxythiophene on carbon fiber for microsupercapacitor. *Progress in Organic Coatings*, 60: 281-286.
- Sarac AS, Dogru E, Ates M, Parlak EA, Turcu EF (2007)b. Characterization of micrometer-sized thin films of electrocoated carbazole with p-tolylsulfonyl pyrrole on carbon fiber microelectrodes, *Journal of The Electrochemical Society*, 154: D283-D291.
- Sarac AS, Sezgin S, Ates M, Turhan CM, Parlak EA, Irfanoglu B (2008). Electrochemical impedance spectroscopy of poly(N-methyl pyrrole) on carbon fiber microelectrodes and morphology. *Progress in Organic Coatings*, 62: 331-335.
- Sarac AS, Ozgula SE, Gencturk Asli, Schulz Burkhard, Gilsingc HD, Faltz H (2010). Morphological and impedance studies on electropolymerized 3,4-(2,2 dibenzylpropylenedioxy)thiophene nanostructures on micron sized single carbon fiber. *Progress in Organic Coatings*, 69: 527-533.
- Scrosati B (1993). *Applications of electroactive polymers*. Chapman & Hall, 188-222s, London.
- Shen Y, Wan M (1998). Heterojunction diodes of soluble conducting polypyrrole with porous silicon. *Synthetic Metals*, 98: 147-152.
- Senel M (2011). Construction of reagentless glucose biosensor based on ferrocene conjugated polypyrrole. *Synthetic Metals*, 161: 1861-1868.
- Sadki S, Schottland P, Brodie N, Sabouraud G (2000). The mechanisms of pyrrole electropolymerization. *Chem Soc Rev.*, 29: 283-293.
- Street GB, Clarke TC (1981). Conducting polymers - a review of recent work. *IBM J. Res. Dev.*, 25: 51-57.
- Skotheim TA, Elsenbaumer RL, Reynolds JR (1997). *Handbook of Conducting Polymers*, Volume: 38, Ed: M. Dekker, New York, 775-783.
- Stevens MP (1999). *Polymer Chemistry*, Oxford University Press, third edition, Oxford, 3p, USA.
- Saçak M (2004). *Polimer Kimyası*. Ankara Üniversitesi, Fen Fakültesi, Gazi Kitabevi, 525s, Ankara.
- Sacak M (2005). *Polimer Teknolojisi*, Ankara üniversitesi, Fen Fakültesi, Gazi Kitabevi, 13s, Ankara.
- Sacak M (2008). *Polimer Kimyası*, Ankara üniversitesi Fen Fakültesi, Gazi Kitabevi, 4. Baskı, 1-18s, Ankara.
- Svirskis D, Travas-Sejdic J, Rodgers A, Garg S (2010). Electrochemically controlled drug delivery based on intrinsically conducting polymers, *Journal of Controlled Release*, 146: 6-15.

- Sakmeche N, Aaron JJ, Aeiyaç S, Lacaze PC (2000). Usefulness of aqueous anionic micellar media for electrodeposition of poly-(3,4-ethylenedioxythiophene) films on iron, mild steel and aluminium. *Electrochim. Acta*, 45: 1921-1931.
- Serantoni M, Sarac AS, Sutton D (2005). FIB-SIMS investigation of carbazole-based polymer and copolymers electrocoated onto carbon fibers, and an AFM morphological study. *Surf. Coat. Technol.*, 194: 36-31.
- Sundfors F, Bobacka J, Ivaska A, Lewenstam A (2002). Kinetics of electron transfer between $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$ and poly(3,4-ethylenedioxythiophene) studied by electrochemical impedance Spectroscopy. *Electrochimica Acta*, 47: 2245-2251.
- Shirakawa H, Lewis EJ, MacDiarmid AG, Chiang CK, Heeger AJ (1977). Synthesis of electrically conducting organic polymers: Halogen derivatives of polyacetylene, $(\text{CH})_x$. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 578-580.
- Turaç E (2010). Tiyofen Türevi Yeni Tip İletken Polimerlerin Sentez ve Karakterizasyonu. Doktora Tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Niğde Üniversitesi, Niğde.
- Taoudi H, Bernede JC, Del Valle MA, Bonnet A, Morsli M (2001). Influence of the electrochemical conditions on the properties of polymerized carbazole. *J. Mater. Sci.*, 36: 631-634.
- Tolstopyatova EG, Sazonova SN, Malev VV, Kondratiev VV (2005). Electrochemical impedance spectroscopy of poly(3-methylthiophene) and poly(3-octylthiophene) film electrodes. *Electrochimica Acta*, 50: 1565-1571.
- Tüken T, Tansuğ G, Yazıcı B, Erbil M (2007). Poly(N-methyl pyrrole) and its copolymer with pyrrole for mild steel protection. *Surface & Coatings Technology*, 202: 146 – 154.
- Taberna PL, Simon P, Fauvarque JF (2003). Electrochemical characteristics and impedance spectroscopy studies of carbon-carbon supercapacitors. *J. Electrochem. Soc.*, 150: A292-A300.
- Vorotyntsev MA, Daikhin LI and Levi MD (1994). Modeling the impedance properties of electrodes coated with electroactive polymer-films, *J. Electroanal. Chem.*, 364: 37-49.
- Vorotyntsev MA, Badiali JP, Vieil E (1996). Multi-component diffusion approach to transport across electroactive-polymer films with two mobile charge carriers. *Electrochim. Acta*, 41: 1375-1381.
- Vorotyntsev MA, Badiali JP, Inzelt G (1999). Electrochemical impedance spectroscopy of thin films with two mobile charge carriers: effects of the interfacial charging. *J. Electroanal. Chem.*, 472: 7-19.

- van Bolhuis F, Wynberg H, Havinga EE, Meijer EW, Staring EGJ (1989). The x-ray structure and mndo calculations of alpha-terthienyl - a model for polythiophenes. *Synth. Met.*, 30: 381-389.
- Waltman RJ, Bargon J (1986). Electrically Conducting Polymers - A Review of The Electropolymerization Reaction, of The Effects of Chemical-Structure on Polymer Film Properties, and of Applications Towards Technology. *Can. J. Chem.*, 64: 76-95.
- Wallace GG, Spinks GM, Kane-Maguire LA, Teasdale PR (2009). *Conductive Electroactive Polymers: Intelligent Polymer Systems*, 3rd Ed: Taylor & Francis Group, Florida, 93.
- Xia L, Wei Z, Wan M (2010). Conducting polymer nanostructures and their application in biosensors. *Journal of Colloid and Interface Science*, 341: 1-11.
- Xu L, Zhao J, Liu R, Liu H, Liu J, Wang H (2010). Electrosyntheses and characterizations of novel electrochromic and fluorescent copolymers based on 2,2_-bithiophene and pyrene. *Electrochimica Acta*, 55: 8855-8862.
- Zotti G, Zecchin S, Schiavon G, Groenendaal BL (2002). Electrochemical and Chemical Synthesis and Characterization of Sulfonated Poly(3,4-ethylenedioxythiophene): A Novel Water-Soluble and Highly Conductive Conjugated Oligomer. *Macromol. Chem. Phys.*, 203: 1958-1964.
- Zhang D, Qin JG, Xue G (1994). Studies of electrochemically deposited films from bithiophene in boron fluoride-ethyl ether. *Synth. Met.*, 106: 161-164.

ÖZGEÇMİŞ

1989 yılında Gököy/ORDU’da doğdu. 2005 yılında Başöğretmen Lise’sinden mezun oldu. 2009 yılında İZAYDAŞ A.Ş.’de stajını tamamladı. 2010 yılında Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü’nden mezun oldu. 2012 yılında Çanakkale’de düzenlenen “4. Ulusal Polimer Bilim ve Teknoloji Kongresi” ve Balıkesir’de düzenlenen “3. Fiziksel Kimya Günleri” kongresine katıldı. 2013 yılında toplam iki yıl süren ve başarıyla tamamlanan TÜBİTAK “Kariyer” projesinde bursiyer olarak görev yaptı.

Fatih ARICAN

TEŞEKKÜR

Tez aşamasında, yaptığım deneylerde deneyimlerini benden hiçbir zaman esirgemeyen saygıdeğer hocam, tez danışmanım Doç. Dr. Murat ATEŞ'e sonsuz saygı ve şükranlarımı sunarım.

Çalışmalarım sürecinde bana vermiş olduğu her türlü destek, yardımları ve özellikle bilgi birikimini kullanarak beni farklı düşünmeye yöneltten Arş. Gör. Tolga KARAZEHİR'e teşekkürlerimi sunarım.

Deneyleirim ve analizlerim esnasında bana her konuda yardımcı olan lisans ve yüksek lisans arkadaşım Nuri EREN'e çok teşekkür ederim.

Hayatım boyunca bana inanan, eğitim ve öğretim sürecinde benden maddi ve manevi desteklerini hiçbir zaman esirgemeyen annem Güldane ARICAN'a, babam Tacettin ARICAN'a, abim Zekeriya ARICAN'a, yengem Taliye ARICAN'a ve deneyimleri ve bilgi birikimi ile bana vermiş olduğu her türlü desteği için amcam Hayrettin ARICAN'a sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Fatih ARICAN