

**KARBAZOL-TERTİYOFEN'İN  
ELEKTROPOLİMERİZASYONU,  
KARAKTERİZASYONU,  
KAPASİTÖR VE SENSÖR  
UYGULAMALARI**

**Nuri EREN**

**Yüksek Lisans Tezi**

**Kimya Anabilim Dalı**

**Danışman: Doç. Dr. Murat ATEŞ**

**2013**

**T.C.**  
**NAMIK KEMAL ÜNİVERSİTESİ**  
**FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**KARBAZOL-TERTİYOFEN'İN ELEKTROPOLİMERİZASYONU,  
KARAKTERİZASYONU, KAPASİTÖR VE SENSÖR UYGULAMALARI**

**Nuri EREN**  
**KİMYA ANABİLİM DALI**

**DANIŞMAN: Doç. Dr. Murat ATEŞ**

**TEKİRDAĞ-2013**

**Her hakkı saklıdır**

Doç. Dr. Murat ATEŞ danışmanlığında, Nuri EREN tarafından hazırlanan “ Karbazol-Tertiyofen’ in Elektropolimerizasyonu, Karakterizasyonu, Kapasitör ve Sensör Uygulamaları“ isimli bu çalışma aşağıdaki jüri tarafından Kimya Anabilim Dalı’nda Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

Juri Başkanı : Doç. Dr. Murat ATEŞ

*İmza :*

Üye : Yrd. Doç. Dr. Kadir ERTÜRK

*İmza :*

Üye : Yrd. Doç. Dr. Nesimi ULUDAĞ

*İmza :*

Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu adına

Prof. Dr. Fatih KONUKCU

**Enstitü Müdürü**

## ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

### KARBAZOL-TERTİYOFEN'İN ELEKTROPOLİMERİZASYONU, KARAKTERİZASYONU, KAPASİTÖR VE SENSÖR UYGULAMALARI

Nuri EREN

Namık Kemal Üniversitesi  
Fen Bilimleri Enstitüsü  
Kimya Anabilim Dalı

Danışman: Doç. Dr. Murat ATEŞ

Karbazol (Cz), 2,2':5',2''-Tertiyofen (TTh) ve P(Cz-ko-TTh) kopolimeri döngülü voltametri (DV) ile camı karbon elektrot (CKE) üzerine elektrokimyasal yöntemle polimerleştirildi. Farklı konsantrasyonlardaki Cz ve TTh homopolimerler,  $[Cz]_0/[TTh]_0 = 1/1, 1/2, 1/5$  ve  $1/10$  ve  $[Cz]_0/[TTh]_0 = 1/1, 2/1, 5/1$  ve  $10/1$  farklı başlangıç oranlarındaki kopolimerler DV, Fourier Dönüşümlü Kızılötesi spektroskopisi (FTIR-ATR), taramalı elektron mikroskopu (SEM), enerji dağılımlı X-ışını analizi (EDX) ve elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EES) ile karakterize edildi. Modifiye elektrotların kapasitif davranışları Nyquist, Bode - magnitud, Bode – faz, admitans ve kapasitans grafikleriyle bulundu. Kopolimerin en yüksek düşük frekans kapasitans değeri  $[Cz]_0/[TTh]_0 = 1/10$  başlangıç konsantrasyonlarında  $[Cz]_0/[TTh]_0$  için  $C_{LF} = 4.110 \text{ mF cm}^{-2}$  elde edilmiştir.  $[Cz]_0 / [TTh]_0 = 1:1$  başlangıç konsantrasyonlu kopolimerin dopamine karşı duyarlılık gösterdiği DPV yöntemi ile yapılan ölçüm sonucu elde edilmiştir.

**Anahtar Kelimeler:** Karbazol, 2,2':5',2''-Tertiyofen, Elektrokimyasal empedans spektroskopisi, İletken polimerler, Kopolimerizasyon

2013, 111 sayfa

## ABSTRACT

MSc. Thesis

### ELEKTROPOLIMERİZATION, CHARACTERİZATION, CAPACITOR AND SENSOR APPLICATIONS OF CARBAZOLE-TERTHIOPHENE

Nuri EREN

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

Supervisor : Assoc.Prof.Dr. Murat ATES

Karbazol (Cz), 2,2':5',2''-Tertiyofen (TTh) and P(Cz-ko-TTh) were electrocopolymerised on glassy carbon electrode (GCE). The resulting homopolymers of Cz and TTh in different concentrations, copolymers in different initial feed ratios of  $[Cz]_0/[TTh]_0 = 1/1, 1/2, 1/5, 1/10$  and  $[Cz]_0/[TTh]_0 = 1/1, 2/1, 5/1, 10/1$  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 highest low-frequency capacitance ( $C_{LF}$ ) were obtained from initial monomer concentrations  $[Cz]_0/[TTh]_0 = 1/10$  ( $C_{LF} = 4.110 \text{ mF cm}^{-2}$ ). The copolymer of  $[Cz]_0 / [TTh]_0 = 1:1$  initial feed ratio was sensitive for dopamin that determined from DPV voltammograms.

**Keywords :** Carbazole, 2,2':5',2''-Terthiophene, Electrochemical impedance spectroscopy, Conducting polymers, Copolymerization

2013, 111 pages

## ÖNSÖZ

Tez kapsamında Cz ve TTh monomerlerinin farklı derişimlerde homopolimerleri, farklı başlangıç monomer konsantrasyon oranlarında kopolimerleri elektrokimyasal olarak sentezlenmiştir. Elektropolimerleşmeler, camsı karbon elektrot (CKE) üzerine gerçekleştirilip, polimer film karakterizasyonları (FTIR-ATR, DV, SEM-EDX ve EES) gerçekleştirilmiştir. Farklı başlangıç konsantrasyonlarında elde edilen kopolimerlerin kapasitif davranışları incelenmiştir. Ayrıca elde edilen kopolimerin Dopamine karşı sensör davranışı incelenmiştir.

Nuri EREN

## SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

|                    |                                             |
|--------------------|---------------------------------------------|
| PET                | Poli(etilen teraftalat)                     |
| BPO                | Benzoil peroksit                            |
| AIBN               | Azobisizobütironitril                       |
| İP                 | İletken polimerler                          |
| TTh                | 2,2':5',2''-Tertiyofen                      |
| Cz                 | Karbazol                                    |
| P(TTh)             | Poli(2,2':5',2''-Tertiyofen)                |
| P(Cz)              | Poli(Karbazol)                              |
| EES                | Elektrokimyasal empedans spektroskopisi     |
| SEM                | Taramalı elektron mikroskopu                |
| EDX                | Enerji dağılım X-ışını analizi              |
| PTh                | Politiyofen                                 |
| PEDOT              | Poli(3,4-etilendioksitiyofen)               |
| KFME               | Karbon fiber mikro elektrot                 |
| CKE                | Camsı karbon elektrot                       |
| DV                 | Döngülü voltametri                          |
| TEABF <sub>4</sub> | Tetraetil amonyum tetrafloroborat           |
| NaClO <sub>4</sub> | Sodyum perklorat                            |
| ACN                | Asetonitril                                 |
| FTIR-ATR           | Fourier Dönüşümlü Kızılötesi spektroskopisi |
| C <sub>sp</sub>    | Düşük frekans kapasitans                    |
| C <sub>dl</sub>    | Çift katmanlı kapasitans                    |
| E <sub>An</sub>    | Anodik pik potansiyeli                      |
| E <sub>Kat</sub>   | Katodik pik potansiyeli                     |
| E <sub>1/2</sub>   | Yarı dalga potansiyeli                      |
| DA                 | Dopamin                                     |
| AA                 | Askorbik Asit                               |
| DPV                | Diferansiyel Puls Voltametri                |

# İÇİNDEKİLER

Sayfa No

|                                                                                         |           |
|-----------------------------------------------------------------------------------------|-----------|
| ÖZET .....                                                                              | i         |
| ABSTRACT.....                                                                           | ii        |
| ÖNSÖZ.....                                                                              | iii       |
| SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ.....                                                     | iv        |
| İÇİNDEKİLER.....                                                                        | v         |
| ŞEKİLLER DİZİNİ .....                                                                   | viii      |
| ÇİZELGELER DİZİNİ.....                                                                  | xvi       |
| <b>1. GİRİŞ.....</b>                                                                    | <b>1</b>  |
| 1.1. Polimerler Hakkında Genel Bilgiler.....                                            | 1         |
| 1.2. Polimerleşme Tepkimeleri.....                                                      | 2         |
| <b>2. KURAMSAL TEMELLER.....</b>                                                        | <b>4</b>  |
| 2.1. İletken Polimerler.....                                                            | 4         |
| 2.2. İletkenlik ve Yük taşınması.....                                                   | 7         |
| 2.3. Doplama (Katkılama) İşlemi.....                                                    | 8         |
| 2.4. İletken Polimerlerin Sentezi.....                                                  | 11        |
| 2.5. İletken polimerin Kopolimerizasyonu.....                                           | 12        |
| 2.6. Bazı İletken Polimerler.....                                                       | 13        |
| 2.6.1. Politiyofenler.....                                                              | 13        |
| 2.6.2. Politeritiyofenler.....                                                          | 14        |
| 2.6.3. Polikarbazoller.....                                                             | 15        |
| 2.7. Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi.....                                       | 16        |
| 2.8. Döngülü Voltametri.....                                                            | 16        |
| <b>3. MATERYAL ve YÖNTEM.....</b>                                                       | <b>17</b> |
| 3.1. Malzemeler ve Metotlar.....                                                        | 17        |
| <b>4. ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA.....</b>                                          | <b>18</b> |
| 4.1. Elektrolit Çalışması.....                                                          | 18        |
| 4.1.1. NaClO <sub>4</sub> / ACN Elektrolit Çalışması.....                               | 18        |
| 4.1.2. LiClO <sub>4</sub> / ACN Elektrolit Çalışması.....                               | 27        |
| 4.1.3. TBABF <sub>4</sub> / ACN Elektrolit Çalışması .....                              | 32        |
| 4.1.4. TEABF <sub>4</sub> / ACN Elektrolit Çalışması .....                              | 39        |
| 4.2. Farklı Başlangıç Derişimlerinde Kopolimer Sentezi .....                            | 46        |
| 4.2.1. [Cz] <sub>0</sub> / [TTh] <sub>0</sub> = 1:2 Kopolimer Sentezi .....             | 46        |
| 4.2.2. [Cz] <sub>0</sub> / [TTh] <sub>0</sub> = 1:5 Kopolimer Sentezi.....              | 53        |
| 4.2.3. [Cz] <sub>0</sub> / [TTh] <sub>0</sub> = 1:10 Kopolimer Sentezi .....            | 63        |
| 4.2.4. [Cz] <sub>0</sub> / [TTh] <sub>0</sub> = 2:1 Kopolimer Sentezi .....             | 77        |
| 4.2.5. [Cz] <sub>0</sub> / [TTh] <sub>0</sub> = 5:1 Kopolimer.....                      | 85        |
| 4.2.6. [Cz] <sub>0</sub> / [TTh] <sub>0</sub> = 10:1 Kopolimer Sentezi .....            | 92        |
| 4.3. [Cz] <sub>0</sub> / [TTh] <sub>0</sub> = 1:1 Kopolimerinin Sensör Uygulaması ..... | 102       |
| 4.3.1. Diferansiyel Puls Voltametri (DPV).....                                          | 102       |



|                                                                                                           |            |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------|
| 4.3.2. Dopamin.....                                                                                       | 102        |
| 4.3.3. [Cz] <sub>0</sub> / [TTh] <sub>0</sub> = 1:1 Kopolimerinin DPV Metodu ile Dopamin Duyarlılığı..... | 103        |
| <b>5. SONUÇ.....</b>                                                                                      | <b>105</b> |
| <b>6. KAYNAKLAR.....</b>                                                                                  | <b>106</b> |
| <b>ÖZGEÇMİŞ.....</b>                                                                                      | <b>111</b> |
| <b>TEŞEKKÜR.....</b>                                                                                      | <b>112</b> |

## ŞEKİLLER DİZİNİ

Sayfa No

|                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                              |    |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Şekil 1.1. Monomer moleküllerinin değişik yöntemlerle sentezlenmesi ve farklı büyüklükte polimer zincirlerinin oluşması. ....                                                                                                                                                                                                                                | 2  |
| Şekil 1.2. Hekzametilen daimin ve adipik asit monomerlerinden basamaklı polimerleştirme yöntemi ile naylon 6,6 sentezlenmesi.....                                                                                                                                                                                                                            | 3  |
| Şekil 1.3 AIBN (Azobisisobüronitril) ya da benzoil peroksit gibi başlatıcılarla vinil klorür monomerinden katılma polimerleşmesi ile polivinilklorür sentezlenmesi.....                                                                                                                                                                                      | 4  |
| Şekil 2.1. İletken polimerlerin bazı kullanım alanları.....                                                                                                                                                                                                                                                                                                  | 6  |
| Şekil 2.2. Yük depolama sistemlerinin karşılaştırılması için verilen ragone grafiği.....                                                                                                                                                                                                                                                                     | 7  |
| Şekil 2.3. İletken, yarı-iletken ve yalıtkanlar için band teorisinin şematik gösterimi.....                                                                                                                                                                                                                                                                  | 8  |
| Şekil 2.4. Sık kullanılan bazı iletken polimerlerin yapıları .....                                                                                                                                                                                                                                                                                           | 9  |
| Şekil 2.5. Bazı iletken polimerlerin iletkenlik değerleri kullanılan dopantlar .....                                                                                                                                                                                                                                                                         | 10 |
| Şekil 2.6. Polipirolün nötral, polaron ve bipolaron yapıları.....                                                                                                                                                                                                                                                                                            | 11 |
| Şekil 2.7. Tiyofen monomerinden elektrokimyasal metotla Politiyofen elde edilmesi.....                                                                                                                                                                                                                                                                       | 12 |
| Şekil 2.8. Poli(Cz-ko-TTh)'nin rastgele polimer zincir yapısı .....                                                                                                                                                                                                                                                                                          | 13 |
| Şekil 2.9. Politiyofen zincirinin üç boyutlu yapısı .....                                                                                                                                                                                                                                                                                                    | 13 |
| Şekil 2.10. Politertiyofen zincirinin üç boyutlu yapısı .....                                                                                                                                                                                                                                                                                                | 14 |
| Şekil 2.11 Polikarbazolün zincirinin üç boyutlu yapısı .....                                                                                                                                                                                                                                                                                                 | 15 |
| Şekil 4.1. a) 1mM Tertiyofen (TTh) monomerinin 0 – 1.4 V arası b) Karbazol (Cz) monomerinin 0 – 1.6 V arası c) Karbazol –ko-tertiyofen $[Cz]_0 / [TTh]_0 = 1:1$ 0 – 1.4 V arası 0.1 M $NaClO_4 / ACN$ çözeltilisinde 100 mV/s tarama hızında döngüsel voltammogramları.....                                                                                  | 20 |
| Şekil 4.2. a) 1 mM Tertiyofen (TTh) monomerinin 0 – 1.4 V arası b) 1 mM Karbazol (Cz) monomerinin 0 – 1.6 V arası c) Tertiyofen-ko-karbazol için $[Cz]_0 / [TTh]_0 = 1:1$ , 0 – 1.4 V arası 0.1 M $NaClO_4 / ACN$ çözeltilisinde 25-1000 mV/s tarama hızlarında monomersiz ortamdaki voltammogramlar.....                                                    | 21 |
| Şekil 4.3. a) 1 mM Tertiyofen (TTh) monomerinin 0 – 1.4 V arası b) 1 mM Karbazol (Cz) monomerinin 0 – 1.6 V arası c) Tertiyofen-ko-karbazol için $[Cz]_0 / [TTh]_0 = 1:1$ 0 – 1.4 V arası 0.1 M $NaClO_4 / ACN$ çözeltilisinde tarama hızına karşılık akım yoğunluğu grafikleri b), e), f) tarama hızının kareköküne karşılık akım yoğunluğu grafikleri..... | 22 |

|                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                            |    |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Şekil 4.4. 0.1 M NaClO <sub>4</sub> / ACN çözeltisinde Karbazol (Cz), Tertiyofen (TTh) ve başlangıç derişimi [Cz] <sub>0</sub> / [TTh] <sub>0</sub> = 1:1 olan kopolimerin Nyquist grafiği.....                                                                                                                                                                                            | 23 |
| Şekil 4.5. 0.1 M NaClO <sub>4</sub> / ACN elektrolitinde Karbazol (Cz), Tertiyofen (TTh) ve [Cz] <sub>0</sub> / [TTh] <sub>0</sub> = 1:1 kopolimerinin Bode-magnitudo grafikleri.....                                                                                                                                                                                                      | 24 |
| Şekil 4.6. 0.1 M NaClO <sub>4</sub> / ACN elektrolitinde Karbazol (Cz), Tertiyofen (TTh) ve [Cz] <sub>0</sub> / [TTh] <sub>0</sub> = 1:1 kopolimerinin Bode-faz grafikleri.....                                                                                                                                                                                                            | 25 |
| Şekil 4.7. 0.1 M NaClO <sub>4</sub> / ACN elektrolitinde Karbazol (Cz), Tertiyofen (TTh) ve [Cz] <sub>0</sub> / [TTh] <sub>0</sub> = 1:1 kopolimerinin Admitans grafikleri.....                                                                                                                                                                                                            | 26 |
| Şekil 4.8. a) 1mM Karbazol (Cz) monomerinin 0 – 1.6 V arası b) Tertiyofen (TTh) monomerinin 0 – 1.6 V arası c) Karbazol –ko-tertiyofen [Cz] <sub>0</sub> / [TTh] <sub>0</sub> = 1:1 0 – 1.4 V arası 0.1 M LiClO <sub>4</sub> / ACN çözeltisinde 100 mV/s tarama hızında döngüsel voltammogramları.....                                                                                     | 27 |
| Şekil 4.9. 0.1 M LiClO <sub>4</sub> / ACN çözeltisinde Karbazol (Cz), Tertiyofen (TTh) ve [Cz] <sub>0</sub> / [TTh] <sub>0</sub> = 1:1 kopolimerin Nyquist grafiği.....                                                                                                                                                                                                                    | 28 |
| Şekil 4.10. 0.1 M LiClO <sub>4</sub> / ACN çözeltisinde Karbazol (Cz), Tertiyofen (TTh) ve [Cz] <sub>0</sub> / [TTh] <sub>0</sub> = 1:1 Bode-magnitudo grafikleri.....                                                                                                                                                                                                                     | 29 |
| Şekil 4.11. 0.1 M LiClO <sub>4</sub> / ACN çözeltisinde Karbazol (Cz), Tertiyofen (TTh) ve [Cz] <sub>0</sub> / [TTh] <sub>0</sub> = 1:1 Bode-faz grafikleri.....                                                                                                                                                                                                                           | 30 |
| Şekil 4.12. 0.1 M LiClO <sub>4</sub> / ACN çözeltisinde Karbazol (Cz), Tertiyofen (TTh) ve [Cz] <sub>0</sub> / [TTh] <sub>0</sub> = 1:1 Admitans grafikleri.....                                                                                                                                                                                                                           | 31 |
| Şekil 4.13. a) 1mM Karbazol (Cz) monomerinin 0 – 1.6 V arası b) Tertiyofen (TTh) monomerinin 0 – 1.6 V arası c) Karbazol-ko-tertiyofen [Cz] <sub>0</sub> / [TTh] <sub>0</sub> = 1:1, 0 – 1.4 V arası 0.1 M TBABF <sub>4</sub> / ACN çözeltisinde 100 mV/s tarama hızında döngüsel voltammogramları.....                                                                                    | 32 |
| Şekil 4.14. a) 1 mM Karbazol (Cz) monomerinin 0 – 1.6 V arası b) 1 mM Tertiyofen (TTh) monomerinin 0 – 1.4 V arası c) 1:1 mM Tertiyofen-ko-karbazol [Cz] <sub>0</sub> / [TTh] <sub>0</sub> = 1:1 0 – 1.4 V arası 0.1 M TBABF <sub>4</sub> / ACN çözeltisinde, 25-1000 mV/s tarama hızlarında monomersiz ortamdaki voltammogramları.....                                                    | 33 |
| Şekil 4.15. : a) 1 mM Karbazol (Cz) monomerinin 0 – 1.6 V arası b) 1 mM Tertiyofen (TTh) monomerinin 0 – 1.4 V arası c) Tertiyofen-ko-karbazol için [Cz] <sub>0</sub> / [TTh] <sub>0</sub> = 1:1 0 – 1.4 V arası 0.1 M TBABF <sub>4</sub> / ACN çözeltisinde tarama hızına karşılık akım yoğunluğu grafikleri b), e), f) tarama hızının kareköküne karşılık akım yoğunluğu grafikleri..... | 34 |
| Şekil 4.16. : 0.1 M TBABF <sub>4</sub> / ACN çözeltisinde Karbazol (Cz), Tertiyofen (TTh) ve [Cz] <sub>0</sub> / [TTh] <sub>0</sub> = 1:1 kopolimerin Nyquist grafiği.....                                                                                                                                                                                                                 | 35 |

|                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                          |    |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Şekil 4.17. 0.1 M TBABF <sub>4</sub> / ACN çözeltisinde Karbazol (Cz), Tertiyoferen (TTh) ve [Cz] <sub>0</sub> / [TTh] <sub>0</sub> = 1:1 Bode-magnitide grafikleri.....                                                                                                                                                                                                                 | 36 |
| Şekil 4.18. 0.1 M TBABF <sub>4</sub> / ACN çözeltisinde Karbazol (Cz), Tertiyoferen (TTh) ve [Cz] <sub>0</sub> / [TTh] <sub>0</sub> = 1:1 Bode-faz grafikleri.....                                                                                                                                                                                                                       | 37 |
| Şekil 4.19. 0.1 M TBABF <sub>4</sub> / ACN çözeltisinde Karbazol (Cz), Tertiyoferen (TTh) ve [Cz] <sub>0</sub> / [TTh] <sub>0</sub> = 1:1 Admitans grafikleri.....                                                                                                                                                                                                                       | 38 |
| Şekil 4.20. a) 1mM Karbazol (Cz) monomerinin 0 – 1.6 V arası b) Tertiyoferen (TTh) monomerinin 0 – 1.6 V arası c) Karbazol-ko-tertiyoferen [Cz] <sub>0</sub> / [TTh] <sub>0</sub> = 1:1, 0 – 1.4 V arası 0.1 M TEABF <sub>4</sub> / ACN çözeltisinde 100 mV/s tarama hızında döngüsel voltammogramları.....                                                                              | 39 |
| Şekil 4.21. a) 1 mM Karbazol (Cz) monomerinin 0 – 1.6 V arası b) 1 mM Tertiyoferen (TTh) monomerinin 0 – 1.4 V arası c) Tertiyoferen-ko-karbazol için [Cz] <sub>0</sub> / [TTh] <sub>0</sub> = 1:1, 0 – 1.4 V arası 0.1 M TEABF <sub>4</sub> / ACN çözeltisinde 25-1000 mV/s tarama hızlarında monomersiz ortamdaki voltammogramları.....                                                | 40 |
| Şekil 4.22. a) 1 mM Karbazol (Cz) monomerinin 0 – 1.6 V arası b) 1 mM Tertiyoferen (TTh) monomerinin 0 – 1.4 V arası c) Tertiyoferen-ko-karbazol [Cz] <sub>0</sub> / [TTh] <sub>0</sub> = 1:1, 0 – 1.4 V arası 0.1 M TEABF <sub>4</sub> / ACN çözeltisinde tarama hızına karşılık akım yoğunluğu grafikleri b), e), f) tarama hızının kareköküne karşılık akım yoğunluğu grafikleri..... | 41 |
| Şekil 4.23. 0.1 M TEABF <sub>4</sub> / ACN çözeltisinde Karbazol (Cz), Tertiyoferen (TTh) ve [Cz] <sub>0</sub> / [TTh] <sub>0</sub> = 1:1 kopolimerin Nyquist grafiği.....                                                                                                                                                                                                               | 42 |
| Şekil 4.24. 0.1 M TEABF <sub>4</sub> / ACN çözeltisinde Karbazol (Cz), Tertiyoferen (TTh) ve [Cz] <sub>0</sub> / [TTh] <sub>0</sub> = 1:1 Bode-magnitide grafikleri.....                                                                                                                                                                                                                 | 43 |
| Şekil 4.25. : 0.1 M TEABF <sub>4</sub> / ACN çözeltisinde Karbazol (Cz), Tertiyoferen (TTh) ve [Cz] <sub>0</sub> / [TTh] <sub>0</sub> = 1:1 Bode-faz grafikleri.....                                                                                                                                                                                                                     | 44 |
| Şekil 4.26. 0.1 M TEABF <sub>4</sub> / ACN çözeltisinde Karbazol (Cz), Tertiyoferen (TTh) ve [PCz] <sub>0</sub> / [PTTh] <sub>0</sub> = 1:1 Admitans grafikleri.....                                                                                                                                                                                                                     | 45 |
| Şekil 4.27. a) 2 mM Tertiyoferen (TTh) monomerinin 0 – 1.4 V arası b) 1mM Karbazol (Cz) monomerinin 0 – 1.6 V arası c) Karbazol-ko-tertiyoferen [Cz] <sub>0</sub> / [TTh] <sub>0</sub> = 1:2, 0 – 1.4 V arası 0.1 M NaClO <sub>4</sub> / ACN çözeltisinde 100 mV/s tarama hızında döngüsel voltammogramları....                                                                          | 46 |
| Şekil 4.28. a) 2 mM Tertiyoferen (TTh) monomerinin 0 – 1.4 V arası b) 1 mM Karbazol (Cz) monomerinin 0 – 1.6 V arası c) Tertiyoferen-ko-karbazol [Cz] <sub>0</sub> / [TTh] <sub>0</sub> = 1:2 0 – 1.4 V arası 0.1 M NaClO <sub>4</sub> / ACN çözeltisindeki 25-1000 mV/s tarama hızlarında monomersiz ortamdaki voltammogramları.....                                                    | 47 |

|                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                   |    |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Şekil 4.29. a) 2 mM Tertiyofen (TTh) monomerinin 0 – 1.4 V arası b) 1 mM Karbazol (Cz) monomerinin 0 – 1.6 V arası c) Tertiyofen-ko-karbazol $[Cz]_0 / [TTh]_0 = 1:2$ 0 – 1.4 V arası 0.1 M NaClO <sub>4</sub> / ACN çözeltisinde tarama hızına karşılık akım yoğunluğu grafikleri sırası ile d), e), f) tarama hızının kareköküne karşılık akım yoğunluğu grafikleri.....        | 48 |
| Şekil 4.30. 0.1 M NaClO <sub>4</sub> / ACN çözeltisinde 1 mM Karbazol (Cz), 2 mM Tertiyofen (TTh) ve $[PCz]_0 / [PTTh]_0 = 1:2$ kopolimerin Nyquist grafiği.....                                                                                                                                                                                                                  | 49 |
| Şekil 4.31. : 0.1 M NaClO <sub>4</sub> / ACN çözeltisinde 1 mM Karbazol (Cz), 2 mM Tertiyofen (TTh) ve $[Cz]_0 / [TTh]_0 = 1:2$ kopolimerin Bode-magnitide grafiği.....                                                                                                                                                                                                           | 50 |
| Şekil 4.32. 0.1 M NaClO <sub>4</sub> / ACN çözeltisinde 1 mM Karbazol (Cz), 2 mM Tertiyofen (TTh) ve $[PCz]_0 / [PTTh]_0 = 1:2$ kopolimerin Bodefaz grafiği.....                                                                                                                                                                                                                  | 51 |
| Şekil 4.33. 0.1 M NaClO <sub>4</sub> / ACN çözeltisinde 1 mM Karbazol (Cz), 2 mM Tertiyofen (TTh) ve $[Cz]_0 / [TTh]_0 = 1:2$ kopolimerin Admitans grafiği.....                                                                                                                                                                                                                   | 52 |
| Şekil 4.34. a) 5 mM Tertiyofen (TTh) monomerinin 0 – 1.4 V arası b) 1mM Karbazol (Cz) monomerinin 0 – 1.6 V arası c) Karbazol-ko-tertiyofen $[Cz]_0 / [TTh]_0 = 1:5$ , 0 – 1.4 V arası 0.1 M NaClO <sub>4</sub> / ACN çözeltisinde 100 mV/s tarama hızında döngüsel voltammogramları.....                                                                                         | 53 |
| Şekil 4.35. a) 5 mM Tertiyofen (TTh) monomerinin 0 – 1.4 V arası b) 1 mM Karbazol (Cz) monomerinin 0 – 1.6 V arası c) Tertiyofen-ko-karbazol için $[Cz]_0 / [TTh]_0 = 1:2$ , 0 – 1.4 V arası 0.1 M NaClO <sub>4</sub> / ACN çözeltisinde 25-1000 mV/s tarama hızlarında monomersiz ortamdaki voltammogramları.....                                                                | 54 |
| Şekil 4.36. a) 5 mM Tertiyofen (TTh) monomerinin 0 – 1.4 V arası b) 1 mM Karbazol (Cz) monomerinin 0 – 1.6 V arası c) Tertiyofen-ko-karbazol için $[Cz]_0 / [TTh]_0 = 1:5$ , 0 – 1.4 V arası 0.1 M NaClO <sub>4</sub> / ACN çözeltisinde tarama hızına karşılık akım yoğunluğu grafikleri sırası ile d), e), f) tarama hızının kareköküne karşılık akım yoğunluğu grafikleri..... | 55 |
| Şekil 4.37. $[Cz]_0 / [TTh]_0 = 1:5$ kopolimerinin EDX analizi.....                                                                                                                                                                                                                                                                                                               | 56 |
| Şekil 4.38. $[Cz]_0 / [TTh]_0 = 1:5$ kopolimerinin a) 3µm, b) 5 µm, c) 1 µm, d) 500 nm skalalı SEM fotoğrafları.....                                                                                                                                                                                                                                                              | 57 |
| Şekil 4.39. $[Cz]_0 / [TTh]_0 = 1:5$ kopolimerinin FTIR-ATR analizi.....                                                                                                                                                                                                                                                                                                          | 58 |
| Şekil 4.40. 0.1 M NaClO <sub>4</sub> / ACN çözeltisinde 1 mM Karbazol (Cz), 5 mM Tertiyofen (TTh) ve $[PCz]_0 / [PTTh]_0 = 1:5$ kopolimerin Nyquist grafiği.....                                                                                                                                                                                                                  | 59 |
| Şekil 4.41. 0.1 M NaClO <sub>4</sub> / ACN çözeltisinde 1 mM Karbazol (Cz), 5 mM Tertiyofen (TTh) ve $[Cz]_0 / [TTh]_0 = 1:5$ kopolimerin Bode-magnitide grafiği.....                                                                                                                                                                                                             | 60 |
| Şekil 4.42. : 0.1 M NaClO <sub>4</sub> / ACN çözeltisinde 1 mM Karbazol (Cz), 5 mM Tertiyofen (TTh) ve $[Cz]_0 / [TTh]_0 = 1:5$ kopolimerin Bode-faz grafiği.....                                                                                                                                                                                                                 | 61 |

|                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                        |    |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Şekil 4.43. 0.1 M NaClO <sub>4</sub> / ACN elektrolitinde 1 mM Karbazol (Cz), 5 mM Tertiyofen (TTh) ve [Cz] <sub>0</sub> / [TTh] <sub>0</sub> = 1:5 kopolimerin Admitans grafiği.....                                                                                                                                                                                                                  | 62 |
| Şekil 4.44. a) 10 mM Tertiyofen (TTh) monomerinin 0 – 1.4 V arası b) 1mM Karbazol (Cz) monomerinin 0 – 1.6 V arası c) Karbazol-ko-tertiyofen için [Cz] <sub>0</sub> / [TTh] <sub>0</sub> = 1:10 0 – 1.4 V arası 0.1 M NaClO <sub>4</sub> / ACN çözeltisinde 100 mV/s tarama hızında döngüsel voltammogramları.....                                                                                     | 64 |
| Şekil 4.45. a) 10 mM Tertiyofen (TTh) monomerinin 0 – 1.4 V arası b) 1 mM Karbazol (Cz) monomerinin 0 – 1.6 V arası c) 1:10 mM Tertiyofen-ko-karbazol [Cz] <sub>0</sub> / [TTh] <sub>0</sub> = 1:10, 0 – 1.4 V arası 0.1 M NaClO <sub>4</sub> / ACN çözeltisinde 25-1000 mV/s tarama hızlarında monomersiz ortamdaki voltammogramları.....                                                             | 65 |
| Şekil 4.46. a) 10 mM Tertiyofen (TTh) monomerinin 0 – 1.4 V arası b) 1 mM Karbazol (Cz) monomerinin 0 – 1.6 V arası c) Tertiyofen-ko-karbazol için [Cz] <sub>0</sub> / [TTh] <sub>0</sub> = 1:10, 0 – 1.4 V arası 0.1 M NaClO <sub>4</sub> / ACN çözeltisinde tarama hızına karşılık akım yoğunluğu grafikleri sırası ile d), e), f) tarama hızının kareköküne karşılık akım yoğunluğu grafikleri..... | 66 |
| Şekil 4.47. [Cz] <sub>0</sub> / [TTh] <sub>0</sub> = 1:10 kopolimerinin EDX analizi.....                                                                                                                                                                                                                                                                                                               | 67 |
| Şekil 4.48. [Cz] <sub>0</sub> / [TTh] <sub>0</sub> = 1:10 kopolimerinin a) 100 µm, b) 5 µm, c) 3 µm, d) 1 µm skalalı SEM fotoğrafları.....                                                                                                                                                                                                                                                             | 68 |
| Şekil 4.49. [Cz] <sub>0</sub> / [TTh] <sub>0</sub> = 1:10 kopolimerinin FTIR-ATR analizi.....                                                                                                                                                                                                                                                                                                          | 69 |
| Şekil 4.50. 10 mM PTTh homopolimerinin EDX analizi.....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                | 70 |
| Şekil 4.51. 10 mM PTTh homopolimerinin a) 5 µm, b) 3 µm, c) 1 µm, d) 500 nm skalalı SEM fotoğrafları.....                                                                                                                                                                                                                                                                                              | 71 |
| Şekil 4.52. 10 mM PTTh homopolimerinin FTIR-ATR analizi.....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                           | 72 |
| Şekil 4.53. : 0.1 M NaClO <sub>4</sub> / ACN çözeltisinde 1 mM Karbazol (Cz), 10 mM Tertiyofen (TTh) ve [Cz] <sub>0</sub> / [TTh] <sub>0</sub> = 1:10 kopolimerin Nyquist grafiği.....                                                                                                                                                                                                                 | 73 |
| Şekil 4.54. 0.1 M NaClO <sub>4</sub> / ACN çözeltisinde 1 mM Karbazol (Cz), 10 mM Tertiyofen (TTh) ve [Cz] <sub>0</sub> / [TTh] <sub>0</sub> = 1:10 kopolimerin Bode-magnitude grafiği.....                                                                                                                                                                                                            | 74 |
| Şekil 4.55. 0.1 M NaClO <sub>4</sub> / ACN elektrolitinde 1 mM Karbazol (Cz), 10 mM Tertiyofen (TTh) ve [PCz] <sub>0</sub> / [PTTh] <sub>0</sub> = 1:10 kopolimerin Bode-faz grafiği.....                                                                                                                                                                                                              | 75 |
| Şekil 4.56. 0.1 M NaClO <sub>4</sub> / ACN elektrolitinde 1 mM Karbazol (Cz), 10 mM Tertiyofen (TTh) ve [Cz] <sub>0</sub> / [TTh] <sub>0</sub> = 1:10 kopolimerin Admitans grafiği.....                                                                                                                                                                                                                | 76 |
| Şekil 4.57. a) 1 mM Tertiyofen (TTh) monomerinin 0 – 1.4 V arası b) 2 mM Karbazol (Cz) monomerinin 0 – 1.6 V arası c) Karbazol-ko-tertiyofen [Cz] <sub>0</sub> / [TTh] <sub>0</sub> = 2:1 0 – 1.4 V arası 0.1 M NaClO <sub>4</sub> / ACN çözeltisinde 100 mV/s tarama hızında döngüsel voltammogramları....                                                                                            | 77 |

|                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                   |    |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Şekil 4.58. a) 1 mM Tertyyofen (TTh) monomerinin 0 – 1.4 V arası b) 2 mM Karbazol (Cz) monomerinin 0 – 1.6 V arası c) Tertyyofen-ko-karbazol [Cz] <sub>0</sub> / [TTh] <sub>0</sub> = 2:1, 0 – 1.4 V arası 0.1 M NaClO <sub>4</sub> / ACN çözeltilisinde 25-1000 mV/s tarama hızlarında monomersiz ortamdaki voltammogramları.....                                                                | 78 |
| Şekil 4.59. a) 1 mM Tertyyofen (TTh) monomerinin 0 – 1.4 V arası b) 2 mM Karbazol (Cz) monomerinin 0 – 1.6 V arası c) Tertyyofen-ko-karbazol [Cz] <sub>0</sub> / [TTh] <sub>0</sub> = 2:1, 0 – 1.4 V arası 0.1 M NaClO <sub>4</sub> / ACN çözeltilisinde tarama hızına karşılık akım yoğunluğu grafikleri sırası ile d), e), f) tarama hızının kareköküne karşılık akım yoğunluğu grafikleri..... | 79 |
| Şekil 4.60. 0.1 M NaClO <sub>4</sub> / ACN çözeltilisinde 2 mM Karbazol (Cz), 1 mM Tertyyofen (TTh) ve [Cz] <sub>0</sub> / [TTh] <sub>0</sub> = 2:1 kopolimerin Nyquist grafiği.....                                                                                                                                                                                                              | 81 |
| Şekil 4.61. 0.1 M NaClO <sub>4</sub> / ACN çözeltilisinde 2 mM Karbazol (Cz), 1 mM Tertyyofen (TTh) ve [Cz] <sub>0</sub> / [TTh] <sub>0</sub> = 2:1 kopolimerin Bode-magnitude grafiği.....                                                                                                                                                                                                       | 82 |
| Şekil 4.62. 0.1 M NaClO <sub>4</sub> / ACN çözeltilisinde 2 mM Karbazol (Cz), 1 mM Tertyyofen (TTh) ve [Cz] <sub>0</sub> / [TTh] <sub>0</sub> = 2:1 kopolimerin Bode-faz grafiği.....                                                                                                                                                                                                             | 83 |
| Şekil 4.63. 0.1 M NaClO <sub>4</sub> / ACN çözeltilisinde 2 mM Karbazol (Cz), 1 mM Tertyyofen (TTh) ve [Cz] <sub>0</sub> / [TTh] <sub>0</sub> = 2:1 kopolimerin Admitans grafiği.....                                                                                                                                                                                                             | 84 |
| Şekil 4.64. a) 1 mM Tertyyofen (TTh) monomerinin 0 – 1.4 V arası b) 5 mM Karbazol (Cz) monomerinin 0 – 1.6 V arası c) Karbazol-ko-tertyyofen [Cz] <sub>0</sub> / [TTh] <sub>0</sub> = 5:1, 0 – 1.4 V arası 0.1 M NaClO <sub>4</sub> / ACN çözeltilisinde 100 mV/s tarama hızında döngüsel voltammogramları...                                                                                     | 85 |
| Şekil 4.65. a) 1 mM Tertyyofen (TTh) monomerinin 0 – 1.4 V arası b) Tertyyofen-ko-karbazol [Cz] <sub>0</sub> / [TTh] <sub>0</sub> = 5:1 0 – 1.4 V arası 0.1 M NaClO <sub>4</sub> / ACN çözeltilisinde 25-1000 mV/s tarama hızlarında monomersiz ortamdaki voltammogramları.....                                                                                                                   | 86 |
| Şekil 4.66. a) 1 mM Tertyyofen (TTh) monomerinin 0 – 1.4 V arası c) Tertyyofen-ko-karbazol [Cz] <sub>0</sub> / [TTh] <sub>0</sub> = 5:1, 0 – 1.4 V arası 0.1 M NaClO <sub>4</sub> / ACN çözeltilisinde tarama hızına karşılık akım yoğunluğu grafikleri sırası ile c) ve d) tarama hızının kareköküne karşılık akım yoğunluğu grafikleri.....                                                     | 87 |
| Şekil 4.67. 0.1 M NaClO <sub>4</sub> / ACN çözeltilisinde 5 mM Karbazol (Cz), 1 mM Tertyyofen (TTh) ve [Cz] <sub>0</sub> / [TTh] <sub>0</sub> = 5:1 kopolimerin Nyquist grafiği.....                                                                                                                                                                                                              | 88 |
| Şekil 4.68. 0.1 M NaClO <sub>4</sub> / ACN çözeltilisinde 5 mM Karbazol (Cz), 1 mM Tertyyofen (TTh) ve [Cz] <sub>0</sub> / [TTh] <sub>0</sub> = 5:1 kopolimerin Bode-magnitude grafiği.....                                                                                                                                                                                                       | 89 |
| Şekil 4.69. 0.1 M NaClO <sub>4</sub> / ACN çözeltilisinde 5 mM Karbazol (Cz), 1 mM Tertyyofen (TTh) ve [Cz] <sub>0</sub> / [TTh] <sub>0</sub> = 5:1 kopolimerin Bode-faz grafiği.....                                                                                                                                                                                                             | 90 |
| Şekil 4.70. 0.1 M NaClO <sub>4</sub> / ACN çözeltilisinde 5 mM Karbazol (Cz), 1 mM Tertyyofen (TTh) ve [Cz] <sub>0</sub> / [TTh] <sub>0</sub> = 5:1 kopolimerin Admitans grafiği.....                                                                                                                                                                                                             | 91 |

|                                                                                                                                                                                                                                                                                                                           |     |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| Şekil 4.71. a) 1 mM Tertiyofen (TTh) monomerinin 0 – 1.4 V arası b) 10 mM Karbazol (Cz) monomerinin 0 – 1.6 V arası c) Karbazol-ko-tertiyofen $[Cz]_0 / [TTh]_0 = 10:1$ , 0 – 1.4 V arası 0.1 M NaClO <sub>4</sub> / ACN çözeltisinde 100 mV/s tarama hızında döngüsel voltammogramları...                                | 92  |
| Şekil 4.72. a) 1 mM Tertiyofen (TTh) monomerinin 0 – 1.4 V arası b) Tertiyofen-ko-karbazol $[Cz]_0 / [TTh]_0 = 10:1$ 0 – 1.4 V arası 0.1 M NaClO <sub>4</sub> / ACN çözeltisinde 25-1000 mV/s tarama hızlarında monomersiz ortamdaki voltammogramları.....                                                                | 93  |
| Şekil 4.73. a) 1 mM Tertiyofen (TTh) monomerinin 0 – 1.4 V arası b) Tertiyofen-ko-karbazol $[Cz]_0 / [TTh]_0 = 10:1$ , 0 – 1.4 V arası 0.1 M NaClO <sub>4</sub> / ACN çözeltisinde tarama hızına karşılık akım yoğunluğu grafikleri sırası ile c) ve d) tarama hızının kareköküne karşılık akım yoğunluğu grafikleri..... | 94  |
| Şekil 4.74. 10 mM PCz homopolimerinin EDX analizi.....                                                                                                                                                                                                                                                                    | 95  |
| Şekil 4.75. 10 mM PCz homopolimerinin a) 40 µm, b) 10 µm, c) 3 µm, d) 500 nm skalalı SEM fotoğrafları.....                                                                                                                                                                                                                | 96  |
| Şekil 4.76. 10 mM PCz homopolimerinin FTIR-ATR analizi.....                                                                                                                                                                                                                                                               | 97  |
| Şekil 4.77. 0.1 M NaClO <sub>4</sub> / ACN çözeltisinde 10 mM Karbazol (Cz), 1 mM Tertiyofen (TTh) ve $[Cz]_0 / [TTh]_0 = 10:1$ kopolimerin Nyquist grafiği.....                                                                                                                                                          | 98  |
| Şekil 4.78. 0.1 M NaClO <sub>4</sub> / ACN çözeltisinde 10 mM Karbazol (Cz), 1 mM Tertiyofen (TTh) ve $[Cz]_0 / [TTh]_0 = 10:1$ kopolimerin Bode-magnitude grafiği.....                                                                                                                                                   | 99  |
| Şekil 4.79. 0.1 M NaClO <sub>4</sub> / ACN çözeltisinde 10 mM Karbazol (Cz), 1 mM Tertiyofen (TTh) ve $[Cz]_0 / [TTh]_0 = 10:1$ kopolimerin Bode-faz grafiği.....                                                                                                                                                         | 100 |
| Şekil 4.80. 0.1 M NaClO <sub>4</sub> / ACN çözeltisinde 10 mM Karbazol (Cz), 1 mM Tertiyofen (TTh) ve $[Cz]_0 / [TTh]_0 = 10:1$ kopolimerin Admitans grafiği.....                                                                                                                                                         | 101 |
| Şekil 4.81. Dopamin molekülünün elektrokimyasal yükseltgenmesi.....                                                                                                                                                                                                                                                       | 103 |
| Şekil 4.82. $[Cz]_0 / [TTh]_0 = 1:1$ kopolimerinin 0.1 M Fosfat tampon çözeltisi içerisinde Diferansiyel puls voltammogramları.....                                                                                                                                                                                       | 104 |



## ÇİZELGELER DİZİNİ

|                                                                                                                                                                                                                                                                                         | Sayfa No |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------|
| Çizelge 1.1. Çok kullanılan bazı monomerler ve onların polimerleri.....                                                                                                                                                                                                                 | 1        |
| Çizelge 4.1. Polikarbazol'ün farklı çözeltiler içerisinde (NaClO <sub>4</sub> , LiClO <sub>4</sub> , TEABF <sub>4</sub> , TBAPF <sub>6</sub> )<br>döngüsel voltammogramlardan alınmış sonuçlar.....                                                                                     | 19       |
| Çizelge 4.2. Politertiyofen'in farklı çözeltiler içerisinde (NaClO <sub>4</sub> , LiClO <sub>4</sub> , TEABF <sub>4</sub> , TBAPF <sub>6</sub> )<br>döngüsel voltammogramlardan alınmış sonuçlar.....                                                                                   | 19       |
| Çizelge 4.3. P(Cz-ko-TTh) kopolimerinin [Cz] <sub>0</sub> / [TTh] <sub>0</sub> = 1:1 başlangıç derişimlerinde farklı<br>çözeltiler içerisinde (NaClO <sub>4</sub> , LiClO <sub>4</sub> , TEABF <sub>4</sub> , TBAPF <sub>6</sub> ) döngüsel voltammogramlardan<br>alınmış sonuçlar..... | 20       |
| Çizelge 4.4. 0.1 M NaClO <sub>4</sub> / ACN çözeltisinde Nyquist grafiğinden hesaplanan spesifik<br>kapasitans (Sc) değerleri. ([Cz] <sub>0</sub> = 1 mM, [TTh] <sub>0</sub> = 1mM, [Cz] <sub>0</sub> / [TTh] <sub>0</sub> =1:1 ).....                                                  | 24       |
| Çizelge 4.5. 0.1 M NaClO <sub>4</sub> / ACN elektrolitinde Bode-magnitude grafiğinden hesaplanan çift<br>katmanlı kapasitans (C <sub>dl</sub> ) değerleri. ( [Cz] <sub>0</sub> = 1 mM, [TTh] <sub>0</sub> = 1mM , [Cz] <sub>0</sub> / [TTh] <sub>0</sub> =1:1 ) ....                    | 25       |
| Çizelge 4.6. 0.1 M LiClO <sub>4</sub> / ACN çözeltisinde Nyquist grafiğinden hesaplanan spesifik<br>kapasitans (Sc) değerleri. ([Cz] <sub>0</sub> = 1 mM, [TTh] <sub>0</sub> = 1mM, [Cz] <sub>0</sub> / [TTh] <sub>0</sub> =1:1 ).....                                                  | 29       |
| Çizelge 4.7. 0.1 M LiClO <sub>4</sub> / ACN çözeltisinde Bodemagnitude grafiğinden hesaplanan çift<br>katmanlı kapasitans (C <sub>dl</sub> ) değerleri. ([Cz] <sub>0</sub> = 1 mM, [TTh] <sub>0</sub> = 1mM, [Cz] <sub>0</sub> / [TTh] <sub>0</sub> =1:1 ).....                         | 30       |
| Çizelge 4.8. 0.1 M TBABF <sub>4</sub> / ACN çözeltisinde Nyquist grafiğinden hesaplanan spesifik<br>kapasitans (Sc) değerleri. ([Cz] <sub>0</sub> = 1 mM, [TTh] <sub>0</sub> = 1mM, [Cz] <sub>0</sub> / [TTh] <sub>0</sub> =1:1 ).....                                                  | 36       |
| Çizelge 4.9. 0.1 M TBABF <sub>4</sub> / ACN çözeltisinde Bode-magnitude grafiğinden hesaplanan çift<br>katmanlı kapasitans (C <sub>dl</sub> ) değerleri. ([Cz] <sub>0</sub> = 1 mM, [TTh] <sub>0</sub> = 1mM, [Cz] <sub>0</sub> / [TTh] <sub>0</sub> =1:1 ).....                        | 36       |
| Çizelge 4.10. 0.1 M TEABF <sub>4</sub> / ACN çözeltisinde Nyquist grafiğinden hesaplanan çift<br>katmanlı kapasitans (C <sub>dl</sub> ) değerleri. ([Cz] <sub>0</sub> = 1 mM, [TTh] <sub>0</sub> = 1mM, [Cz] <sub>0</sub> / [TTh] <sub>0</sub> =1:1 ).....                              | 43       |
| Çizelge 4.11. 0.1 M TEABF <sub>4</sub> / ACN çözeltisinde Bode-magnitude grafiğinden hesaplanan çift<br>katmanlı kapasitans (C <sub>dl</sub> ) değerleri. ([Cz] <sub>0</sub> = 1 mM, [TTh] <sub>0</sub> = 1mM, [Cz] <sub>0</sub> / [TTh] <sub>0</sub> =1:1 ).....                       | 44       |
| Çizelge 4.12. [Cz] <sub>0</sub> / [TTh] <sub>0</sub> = 1:2 kopolimerinin, PCz ve PTTh homopolimerlerinin döngülü<br>voltammogramlarında elde edilen değerler.....                                                                                                                       | 47       |
| Çizelge 4.13. 0.1 M NaClO <sub>4</sub> / ACN çözeltisinde Nyquist grafiğinden hesaplanan spesifik<br>kapasitans (C <sub>sp</sub> ) değerleri. ([Cz] <sub>0</sub> = 1 mM, [TTh] <sub>0</sub> = 2mM, [Cz] <sub>0</sub> / [TTh] <sub>0</sub> =1:2 ).....                                   | 50       |
| Çizelge 4.14. 0.1 M NaClO <sub>4</sub> / ACN çözeltisinde Bode-magnitude grafiğinden hesaplanan Çift<br>katmanlı kapasitans (C <sub>dl</sub> ) değerleri. ([Cz] <sub>0</sub> = 1 mM, [TTh] <sub>0</sub> = 2mM, [Cz] <sub>0</sub> / [TTh] <sub>0</sub> =1:2 ).....                       | 51       |

|                                                                                                                                                                                                                  |    |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Çizelge 4.15. $[Cz]_0 / [TTh]_0 = 1:5$ kopolimerinin, PCz ve PTh homopolimerlerinin döngülü voltammogramlarında elde edilen değerler.....                                                                        | 54 |
| Çizelge 4.16. 0.1 M $NaClO_4$ / ACN çözeltisinde Nyquist grafiğinden hesaplanan spesifik kapasitans ( $C_{sp}$ ) değerleri. ( $[Cz]_0 = 1$ mM, $[TTh]_0 = 5$ mM, $[Cz]_0 / [TTh]_0 = 1:5$ ).....                 | 59 |
| Çizelge 4.17. 0.1 M $NaClO_4$ / ACN çözeltisinde Nyquist grafiğinden hesaplanan çift katmanlı kapasitans ( $C_{dl}$ ) değerleri. ( $[Cz]_0 = 1$ mM, $[TTh]_0 = 5$ mM, $[Cz]_0 / [TTh]_0 = 1:5$ ).....            | 60 |
| Çizelge 4.18. $[Cz]_0 / [TTh]_0 = 1:10$ kopolimerinin, PCz ve PTh homopolimerlerinin döngülü voltammogramlarında elde edilen redoks değerleri.....                                                               | 64 |
| Çizelge 4.19. 0.1 M $NaClO_4$ / ACN çözeltisinde Nyquist grafiğinden hesaplanan spesifik kapasitans ( $C_{sp}$ ) değerleri. ( $[Cz]_0 = 1$ mM, $[TTh]_0 = 10$ mM, $[Cz]_0 / [TTh]_0 = 1:10$ ).....               | 73 |
| Çizelge 4.20. 0.1 M $NaClO_4$ / ACN çözeltisinde Bode-magnitude grafiğinden hesaplanan çift katmanlı kapasitans ( $C_{dl}$ ) değerleri. ( $[Cz]_0 = 1$ mM, $[TTh]_0 = 10$ mM, $[Cz]_0 / [TTh]_0 = 1:10$ ).....   | 74 |
| Çizelge 4.21. $[Cz]_0 / [TTh]_0 = 2:1$ kopolimerinin elektro büyümesinden elde edilen redoks değerleri.....                                                                                                      | 78 |
| Çizelge 4.22. 0.1 M $NaClO_4$ / ACN çözeltisinde Nyquist grafiğinden hesaplanan spesifik kapasitans ( $C_{sp}$ ) değerleri. ( $[Cz]_0 = 2$ mM, $[TTh]_0 = 1$ mM, $[Cz]_0 / [TTh]_0 = 2:1$ ).....                 | 81 |
| Çizelge 4.23. 0.1 M $NaClO_4$ / ACN elektrolitinde Bode-magnitude grafiğinden hesaplanan çift katmanlı kapasitans ( $C_{dl}$ ) değerleri. ( $[Cz]_0 = 1$ mM, $[TTh]_0 = 10$ mM, $[Cz]_0 / [TTh]_0 = 1:10$ )..... | 82 |
| Çizelge 4.24. $[Cz]_0 / [TTh]_0 = 5:1$ kopolimerinin elektro büyümesinden elde edilen redoks değerleri.....                                                                                                      | 86 |
| Çizelge 4.25. 0.1 M $NaClO_4$ / ACN çözeltisinde Nyquist grafiğinden hesaplanan spesifik kapasitans ( $C_{sp}$ ) değerleri. ( $[Cz]_0 = 5$ mM, $[TTh]_0 = 1$ mM, $[Cz]_0 / [TTh]_0 = 5:1$ ).....                 | 88 |
| Çizelge 4.26. 0.1 M $NaClO_4$ / ACN çözeltisinde Bode-magnitude grafiğinden hesaplanan çift katmanlı kapasitans ( $C_{dl}$ ) değerleri. ( $[Cz]_0 = 1$ mM, $[TTh]_0 = 10$ mM , $[Cz]_0 / [TTh]_0 = 1:10$ ).....  | 89 |
| Çizelge 4.27. $[Cz]_0 / [TTh]_0 = 10:1$ kopolimerinin elektro büyümesinden elde edilen redoks değerleri.....                                                                                                     | 93 |
| Çizelge 4.28. 0.1 M $NaClO_4$ / ACN çözeltisinde Nyquist grafiğinden hesaplanan spesifik kapasitans ( $C_{sp}$ ) değerleri. ( $[Cz]_0 = 10$ mM, $[TTh]_0 = 1$ mM, $[Cz]_0 / [TTh]_0 = 10:1$ ).....               | 98 |

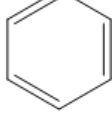
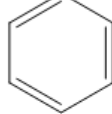
Çizelge 4.29. 0.1 M NaClO<sub>4</sub> / ACN elektrolitinde Bode-magnitude grafiğinden hesaplanan çift katmanlı kapasitans (C<sub>dl</sub>) değerleri. ([Cz]<sub>0</sub>= 1 mM, [TTh]<sub>0</sub>= 10 mM , [Cz]<sub>0</sub> / [TTh]<sub>0</sub>=1:10)..... 99

# 1.GİRİŞ

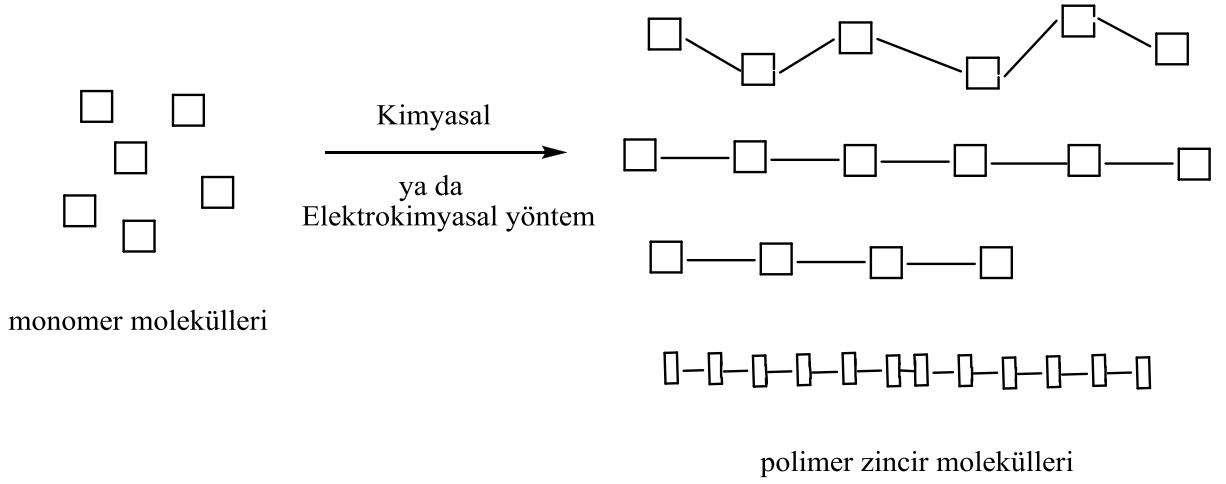
## 1.1 Polimerler Hakkında Genel Bilgiler

Polimerler birbirini tekrar eden basit birimlerden oluşan büyük moleküllerdir. Poli kelimesi Yunancada çok anlamına gelir, mer kelimesi ise birim ya da bölüm anlamına gelir. Makro molekül kelimesi ise polimer ile eş anlamlı kullanılan bir terimdir. Polimerler, polimerleşme adı verilen bir işlemle monomer adı verilen basit (küçük) moleküllerden sentezlenir. Çoğu polimerlerin atom kütleleri binlerden milyonlara kadar olabilir (Stevens 1999). Aşağıdaki çizelgede çok kullanılan bazı monomer ve bunların oluşturduğu polimerler gösterilmiştir.

**Çizelge 1.1:** Çok kullanılan bazı monomerler ve onların polimerleri.

| Monomer                                                                                                                   | Polimer                                                                                                                                         |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| $n\text{CH}_2=\text{CH}_2$<br>etilen                                                                                      | $\left[ \text{CH}_2-\text{CH}_2 \right]_n$<br>polietilen                                                                                        |
| $n\text{CH}_2=\text{CH}$<br><br>stiren | $\left[ \text{CH}_2-\text{CH} \right]_n$<br><br>polistiren |
| $n\text{CH}_2=\text{CH}$<br> <br>CN<br>akrilonitril                                                                       | $\left[ \text{CH}_2-\text{CH} \right]_n$<br> <br>CN<br>poliakrilonitril                                                                         |

Polimerler; hafif, ucuz, mekanik özellikleri ayarlanabilir, kolay şekil alabilen, farklı amaçlarda kullanılabilen, korozyona uğramayan ve kimyasal açıdan inert maddelerdir. Monomer molekülleri **Şekil 1.1** de basit olarak gösterilen polimerleşme tepkimeleri ile polimer moleküllerine dönüşürler.



**Şekil 1.1:** Monomer moleküllerinin değişik yöntemlerle sentezlenmesi ve farklı büyüklükte polimer zincirlerinin oluşması.

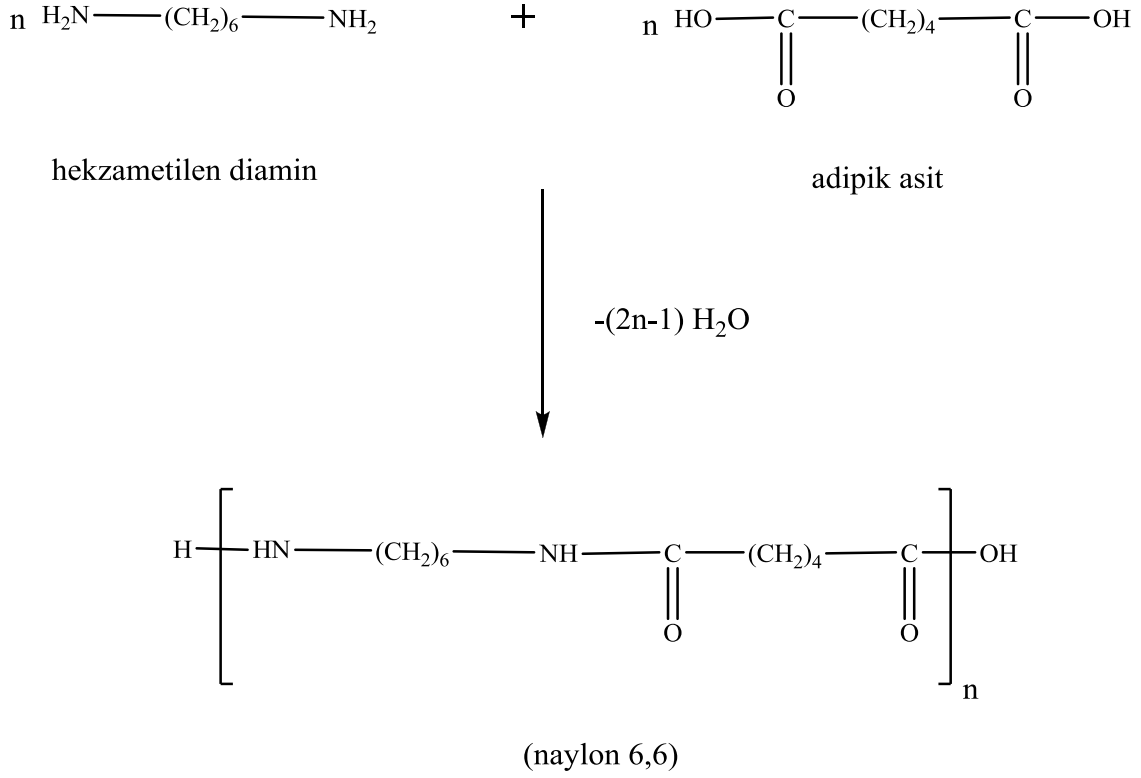
Monomer molekülleri kovalent bağlarla birbirlerine bağlanarak polimer molekülünü oluşturur. Polimerlerin sentezi sırasında ortamda oluşacak polimer zincirlerinin uzunluğu kontrol edilemez. Bu nedenle polimerler için verilen mol kütlesi değerleri kesin değil ortalama sayılardır. Polimerlerin ortalama mol kütleleri değişik yöntemlerle (viskozite, GPC, ultra santirfüj) bulunabilmektedir.

## 1.2 Polimerleşme Tepkimeleri

Polimerler genel işleyiş mekanizmaları açısından değişik kimyasal tepkimelerle oluşturulurlar. Bunlara;

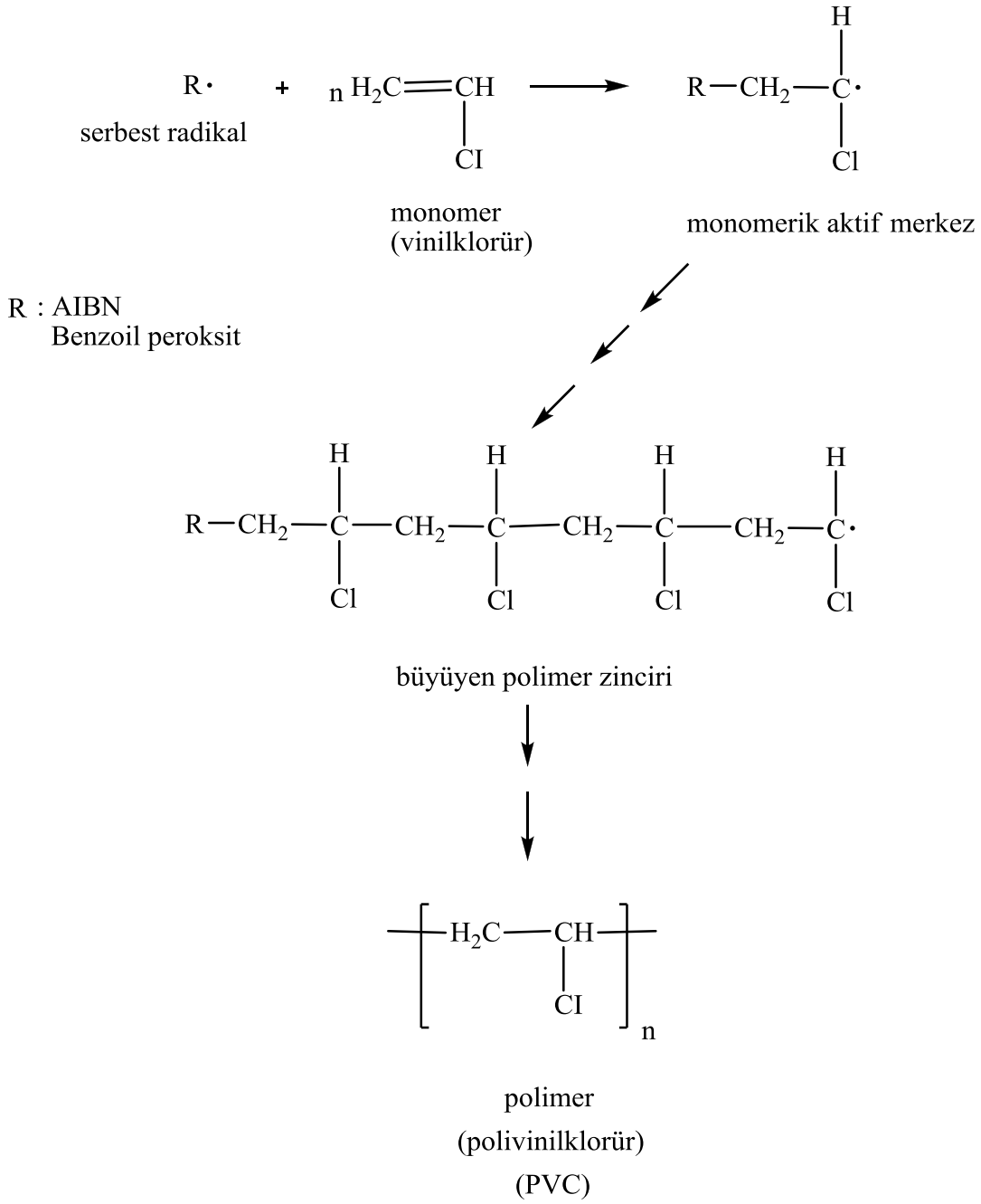
1. Basamaklı Polimerleştirme (Kondenzasyon Polimerleştirme)
2. Katılma Polimerleştirme

Örnek gösterilebilir. Kondenzasyonun tanım olarak fonksiyonel grubu bulunan iki monomerin aralarından küçük bir molekül ayırarak birleşmesi demektir. Bu fonksiyonel gruplar genellikle  $-OH$ ,  $-COOH$ ,  $-NH_2$  gibi gruplardır ve kondenzasyon polimerleşmesi esnasında  $H_2O$ ,  $HCl$ ,  $NH_3$  gibi küçük moleküllerden ayrılır (Sacak 2008). Kondenzasyon polimerleşmesine **Şekil 1.2** de bir örnek gösterilmiştir.



**Şekil 1.2:** Hekzametilen diamin ve adipik asit monomerlerinden basamaklı polimerleştirme yöntemi ile nylon 6,6 sentezlenmesi.

Yukarıdaki örnekte gösterilen nylon 6,6 polimeri ilk olarak Carothers tarafından 1935 yılında sentezlenmiştir. Katılma polimerleşmesi doymamış monomerlerin birleşmesi ile oluşur ve yüksek moleküler ağırlıklarında polimerler oluşmasına olanak sağlar. Başlatıcı adı verilen benzoil peroksit (BPO), azobisisobütironitril (AIBN) gibi moleküllerin yardımı ile aktif hale gelen monomere diğer monomer moleküllerinin sürekli ve hızlı bir şekilde bağlanması ile katılma polimerleşmesi gerçekleşir (Flory 1953). Literatürde nylon 6,6 ve türevleri (nylon 6-10, nylon 6-12 vb.) ile ilgili birçok çalışma vardır (Chang ve ark 2013 ve Rwei ve ark 2013). Aşağıdaki **Şekil 1.3** de katılma polimerleşmesine bir örnek gösterilmiştir.



**Şekil 1.3:** AIBN (Azobisisobüronitril) ya da benzoil peroksit gibi başlatıcılarla vinil klorür monomerinden katılma polimerleşmesi ile polivinilklorür sentezlenmesi.

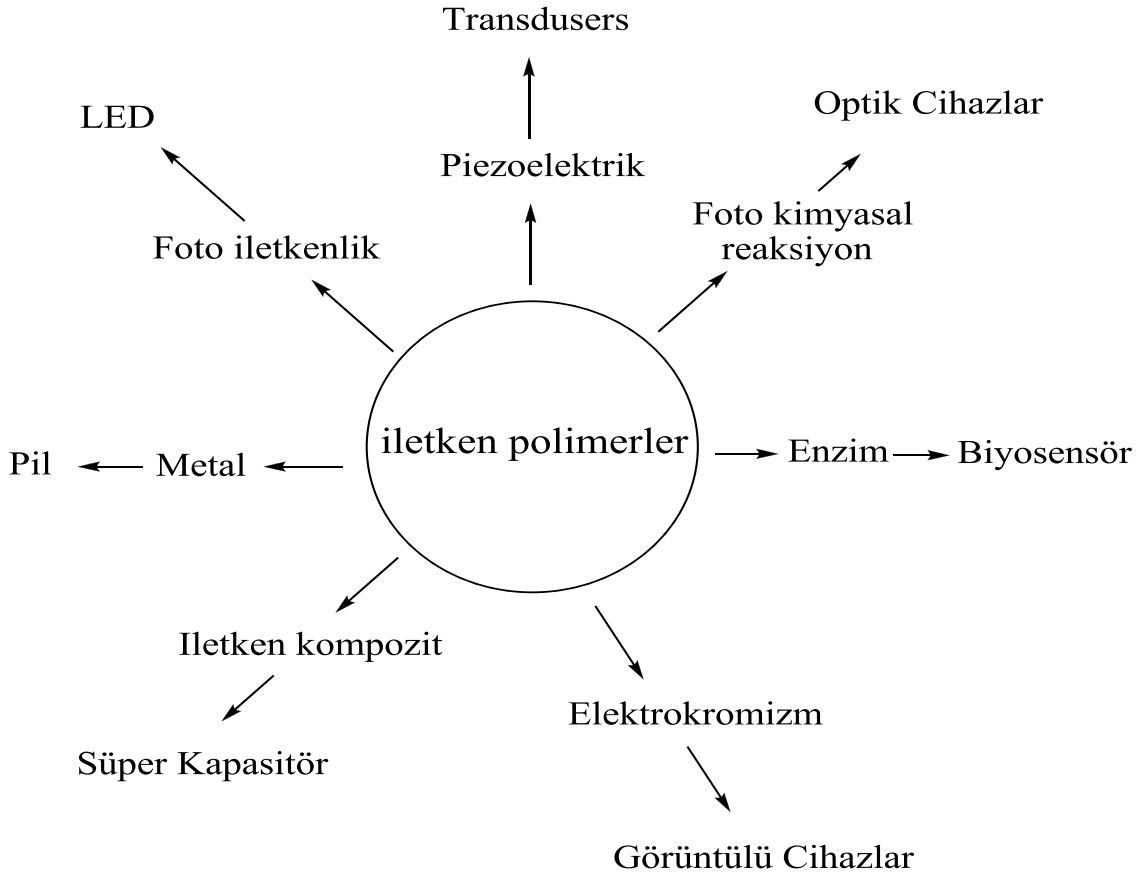
## 2. KURAMSAL TEMELLER

### 2.1 İletken Polimerler

Polimerler yeni çalışmalarda geleneksel rolleri olan elektrik yalıtkanlığından elektrik iletkenliğine geçiş yapmıştır. Çeşitli disiplinlerdeki bilim insanları iletkenlik özellikleri olan organik katıları incelemeye başlamıştır. Elektriği ileten organik moleküller yük transfer kompleksleri / iyon radikal tuzlar, organometalik türler ve konjuge organik polimerler olmak üzere üç grupta incelenir. 1977 yılında polimerlerin yeni bir sınıfı olan iletken polimerler (İP)

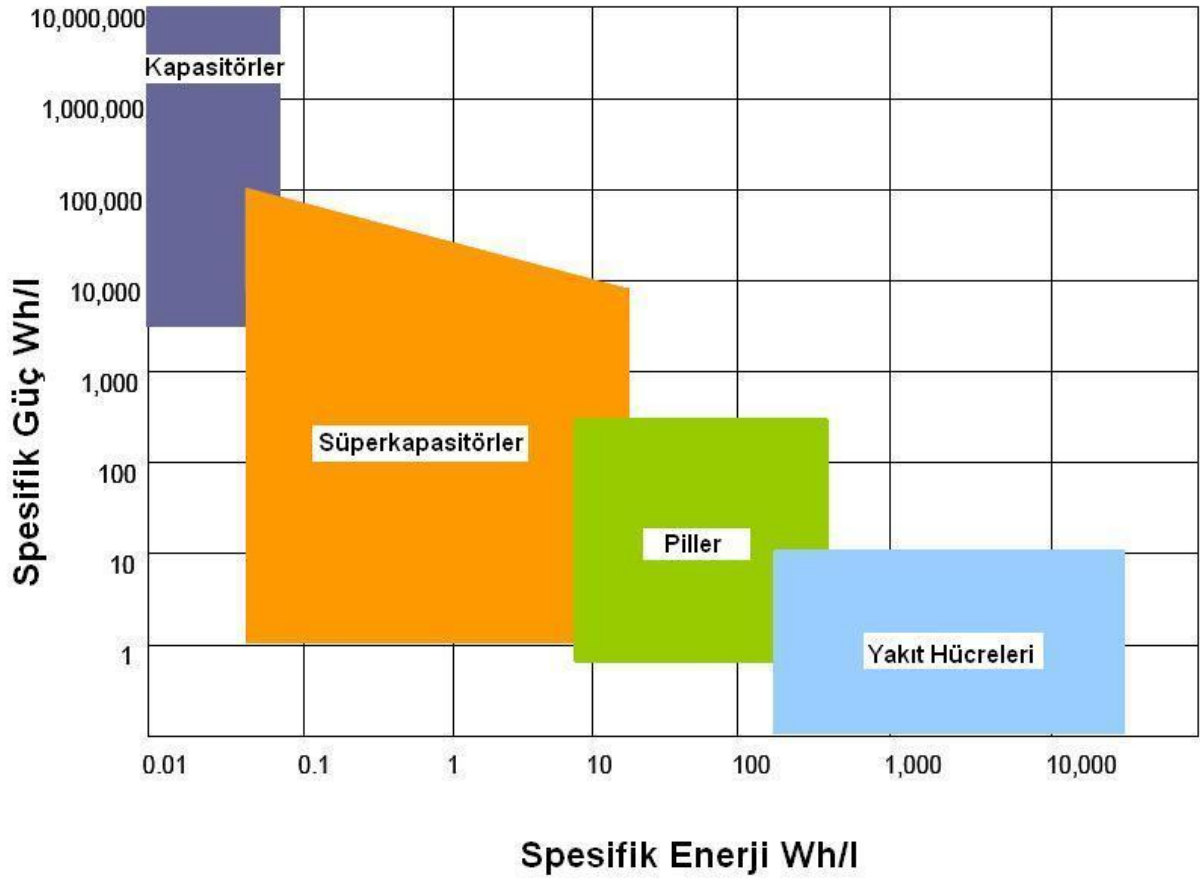
keşfedildi (Shirakawa ve ark 1977). İletken polimerler ya da elektro aktif konjuge polimerler önceden sadece inorganik moleküllere özgü olan elektrik iletkenliği ve optik özellikleri içerirler. İP silikon gibi diğer inorganik kristal yarı iletkenlerden iki önemli özellikle ayrılırlar. İP'ler doğada moleküler haldedirler ve uzun süreli kullanımlara uygundur (Duke ve ark 1980 ve Shen ve ark 2012). Bir polimerin iletken olabilmesi için moleküler orbitallerinin konjuge durumda olması gereklidir. Yani molekül orbitallerin yarı dolu olması ile elektronların serbest halde yapı üzerinde hareket etmesi gereklidir (Bloor ve ark 1983 ve Ghenaatian ve ark 2012). Elektro aktif iletken polimerik sistemlerin hazırlanması, karakterizasyonu ve uygulamaları elektrokimya çalışmalarında ön plandadır. Bu ilginin genel olarak iki nedeni vardır. İlk olarak bilim insanlarının iletken polimerik sistemlerdeki yük transfer ve yük iletim durumlarını açıklamak istemeleridir. İkinci olarak ise iletken polimerik sistemlerin kullanma alanları arasında enerji depolama (Conway 1991 ve Ates ve ark 2011), elektro katalizörler (Ma ve ark 2013 ve Zhang ve ark 2012), organik elektrokimya (Conbellas ve ark 2011 ve Sarac ve ark 2006), sensörler (Ates ve ark 2009), elektrokromik cihazlar ve korozyon koruması gibi ilgi çekici konuların bulunmasıdır. **Şekil 2.1'**de iletken polimerlerin kullanım alanlarından bazıları gösterilmiştir.





**Şekil 2.1:** İletken polimerlerin bazı kullanım alanları.

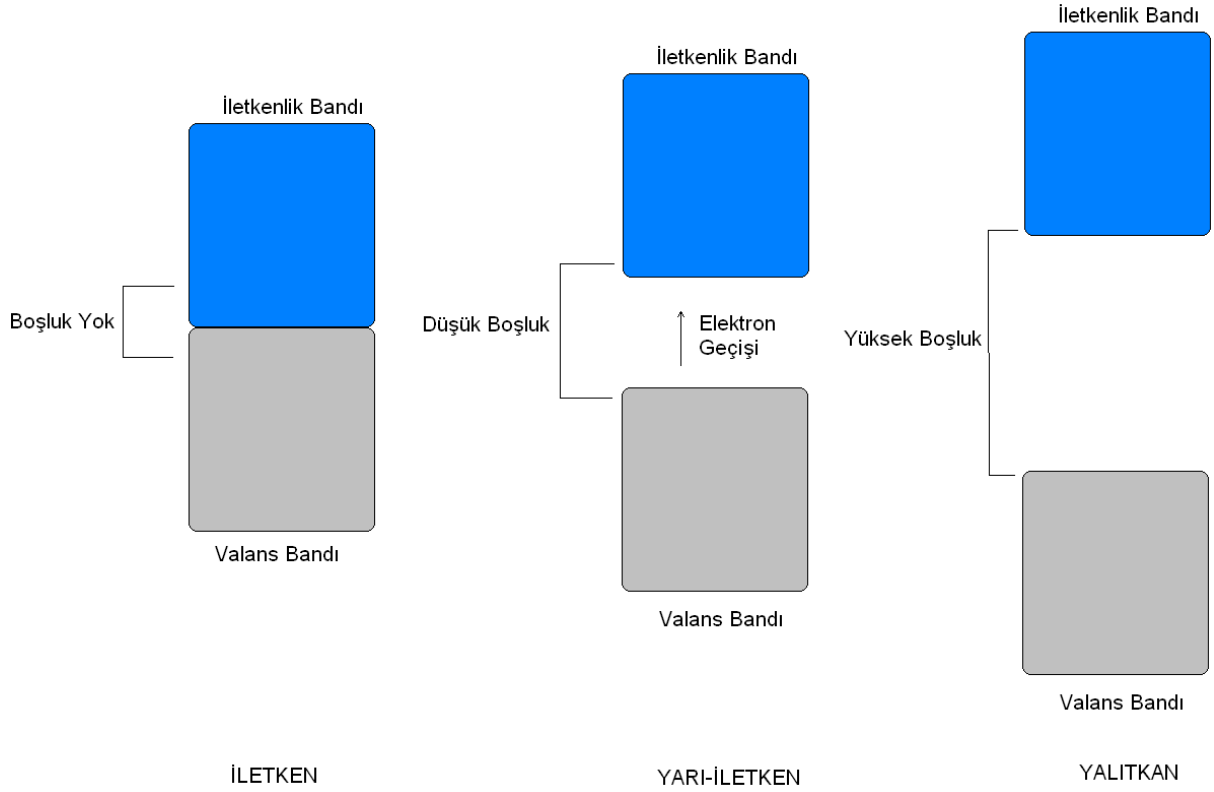
Piller, kapasitörler ve süper kapasitörler ya da elektrokimyasal çift katmanlı kapasitörler (EÇKK) elektrik depolayan sistemlerdir ve kimyasal enerjiyi elektrik enerjisine dönüştürürler. Piller göreceli olarak yüksek miktarlarda enerji depolarlar ancak bu enerjiyi yavaş bir şekilde verirler. Kapasitörler düşük miktarlarda enerji depolama kapasitesine sahiptirler ve bunu çok hızlı bir şekilde verebilirler. Süper kapasitörler ya da EÇKK'lar yüksek miktarlarda enerji depolayabilirler ve bu enerji hızlı bir şekilde verebilirler. İletken polimerler EÇKK olarak kullanılabilirler (Lei ve ark 2011). EÇKK diğer kapasitör türleri arasında yukarıda saydığımız özelliklerinden dolayı önemli bir konumdadır. Enerji depolama sistemlerinin karşılaştırılması **Şekil 2.2**'de verilmiştir. Bu grafiğe göre süperkapasitörler hem fazla enerji depolarlar hem de bu enerjiyi geleneksel kapasitörlere kıyasla daha uzun sürede geri verirler (Marina ve ark 2002).



**Şekil 2.2:** Yük depolama sistemlerinin karşılaştırılması için verilen ragone grafiği (Ragone 1968).

## 2.2 İletkenlik ve Yük Taşınması:

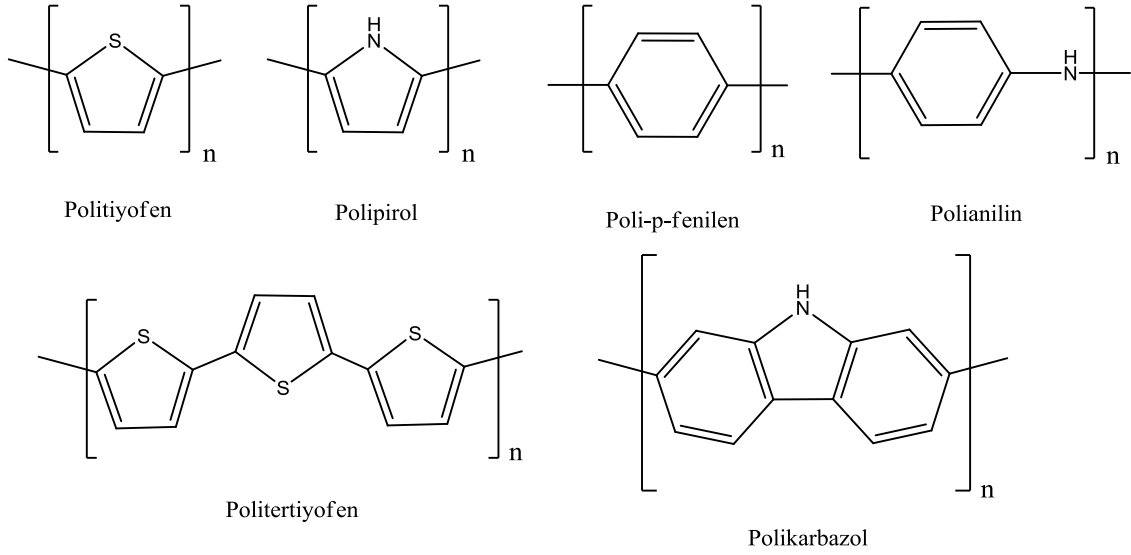
İletkenlik polimerleri anlamamız için ilk önce iletkenliğin nasıl olduğu anlamamız gereklidir. İletkenlik genel olarak iletken bandı teorisi ile açıklanmaktadır. Bu teoriye göre bir maddenin valans bandı ile iletkenlik bandı arasındaki enerji farkı ne kadar düşük olursa madde buna bağlı olarak daha iletken olur. Örneğin metaller iyi birer iletkenlerdir. Bunun nedeni metallerin valans katmanında bulunan elektron serbest hareket edebilmesidir. Metallerin valans elektronlarının serbest şekilde metal içerisinde dağılmasına elektron denizi adı verilir. Elektronların bu serbest hareketi ile valans bandı ile iletkenlik bandı arasında geçişler çok kolay olur. Yalıtkanlar için (örneğin ametaller) valans bandı ile iletkenlik bandı arasındaki enerji farkı çok fazladır ve bu yüzden ametaller elektriği iletmezler. Yarı iletkenler de ise (örneğin silikon, iletken polimerler) valans bandı ile iletkenlik bandı arasındaki fark çok fazla değildir ve **Şekil 2.3**'te gösterildiği gibi elektronlar valans bandından iletkenlik bandına geçebilirler. Bundan dolayı bazı polimerler iletken olabilirler. Fakat polimer moleküllerinde elektronların iletkenlik bandına geçmesi için bazı işlemler uygulanması gereklidir. Polimerleri iletken haline getirmek için yapılan bu işleme doplama (ya da katkılama) denir.



**Şekil 2.3:** İletken, yarı-iletken ve yalıtkanlar için band teorisinin şematik gösterimi.

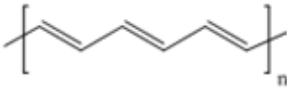
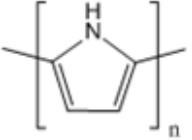
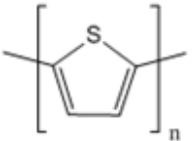
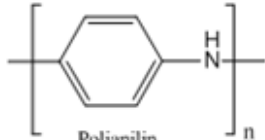
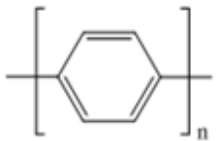
### 2.3 Doplama (katkılama) İşlemi:

Doplama, iletken polimerler hazırlamak için konjuge  $\pi$ -bağı içeren polimerlerin bazı kimyasallarla işleme sokulup, indirgenme ve yükseltgenme yoluyla polimere iletkenlik kazandırma ya da iletkenliği artırma işlemidir. Polimerler farklı tekniklerle doplanabilirler. Bunlardan bazılarını; gaz fazında doplama, çözelti ortamında doplama, elektrokimyasal doplama, iyon değişimli doplama örnek gösterilebilir (Türkaslan 2006). Shirakawa ve arkadaşları poliasetileni iyot buharı ile işleme sokarak iletken poliasetilen elde etmişlerdir (Shirakawa ve ark 1977). Ateş ve arkadaşları asetonitril içerisinde lityumperklorat çözünmesi ile polikarbazölü doplamışlardır (Ateş ve ark 2009). Doplama işlemi yükseltgenme (pozitif doplama) ve indirgenme (negatif doplama) şeklinde yapılabilir. Şekil 2.4'te bazı iletken polimerler örnek verilmiştir.



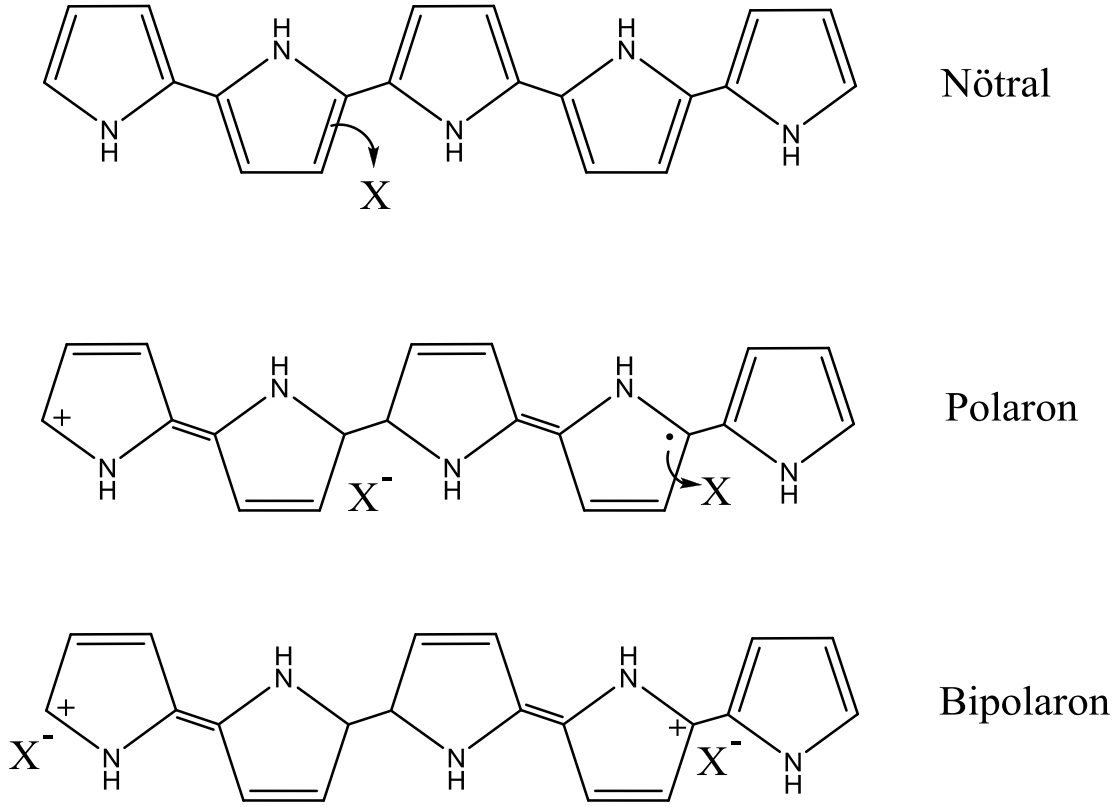
**Şekil 2.4:** Sık kullanılan bazı iletken polimerlerin yapıları.

Doping yoluyla iletkenliğin sağlanabilmesi şu şekilde açıklanabilir: Polimerlerde değerlik kabuğundaki elektronlar ya yükseltgen bir reaktif ile koparılabilir ve değerlik kabuğu pozitif hale gelir veya indirgen bir reaktif ile boş iletkenlik bandına bir elektron verilebilir. Dolayısı ile doplama için kullanacağımız maddeler kuvvetli yükseltgen ya da kuvvetli indirgenlerdir. Aynı zamanda kullanılan bu dopantlar polimer zincirine bağlanmazlar sadece elektronların değerlik bandında iletkenlik bandına geçmesini kolaylaştırırlar. Dopantların yapısı iletken polimerlerin iletkenliklerini belirleyen en önemli etkenlerden biridir. İletkenliğin sürekliliği ya da polimerin ne kadar iletken olacağı çoğunlukla dopantlara bağlıdır. Örneğin poliasetilen iyot buharı ile doplanırsa havadaki oksijene karşı dayanıksız olur ve iletkenliği zamanla azalır. Fakat poliasetilen perklorik asitle doplanırsa havadaki oksijene karşı daha kararlı halde olur ve iletkenliği düşmez (Batır 2009). **Şekil 2.6** 'da bazı iletken polimerlerin doplanmasında kullanılan dopantlar ve bunların iletkenlik değerleri verilmiştir.

| Polimer        | Yapısal Formül                                                                                        | Dopant                                                                                        | İletkenlik (S cm <sup>-2</sup> )          |
|----------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------|
| Poliasetilen   | <br>Poliasetilen     | I <sub>2</sub> , Br <sub>2</sub> , Li, AsF <sub>5</sub> , Na                                  | 10 <sup>4</sup>                           |
| Polipirol      | <br>Polipirol        | BF <sub>4</sub> <sup>-</sup> , ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup>                                  | 5 x 10 <sup>2</sup> -75 x 10 <sup>3</sup> |
| Politiyofen    | <br>Politiyofen      | BF <sub>4</sub> <sup>-</sup> , ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup> , FeCl <sub>4</sub> <sup>-</sup> | 10 <sup>3</sup>                           |
| Polianilin     | <br>Polianilin       | HCl                                                                                           | 10 <sup>2</sup>                           |
| Poli-p-fenilen | <br>Poli-p-fenilen | AsF <sub>5</sub> , Li, K                                                                      | 10 <sup>3</sup>                           |

**Şekil 2.5:** Bazı iletken polimerlerin iletkenlik değerleri kullanılan dopantlar.

Polimerlerde doping işlemi sonucunda değerlik veya iletkenlik tabakalarının tam dolu veya boş olmaması sağlanarak, iletkenliği artırılabilir (Khanna ve ark 2006). Polimerin iskelet yapısına katkı yapmak üzere verilen elektrik yükü, polimerin elektronik durumunda bir değişme sağlar. Bu değişim ile üç yük boşluklarından birisi ortaya çıkar. Bunlar tek değerlikli (polaron), iki değerlikli (bipolaron) ve soliton olarak belirtilmiştir (Rajapakse ve ark 2006). **Şekil 2.6'**de bu yapılar gösterilmiştir.



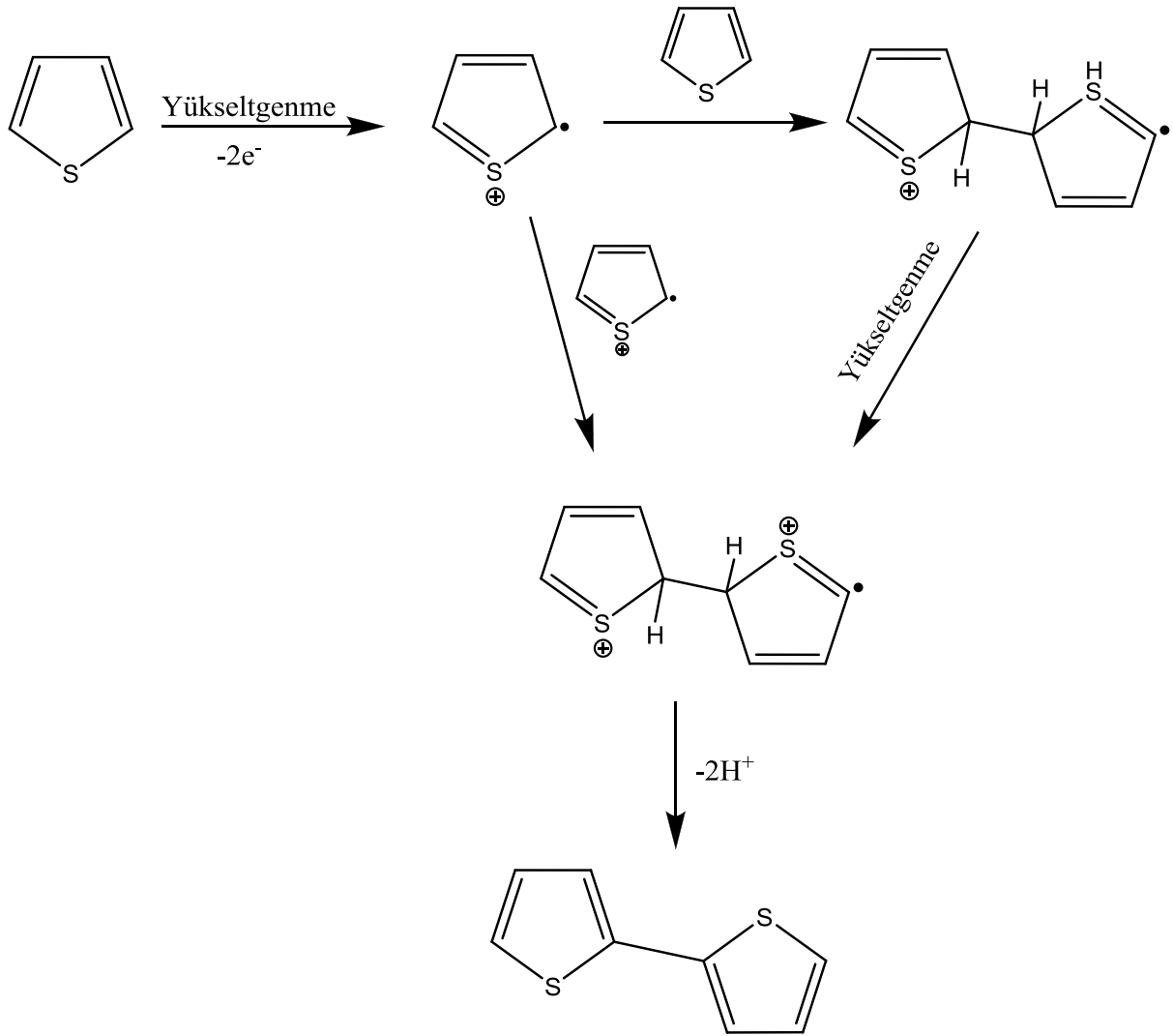
Şekil 2.6: Polipirolün nötral, polaron ve bipolaron yapıları.

#### 2.4 İletken Polimerlerin Sentezi:

İletken polimerler kimyasal veya elektrokimyasal olarak sentezlenebilirler. Kimyasal polimerleştirmede daha yoğun ve yüksek miktarlarda iletken polimerler elde edilirken, elektrokimyasal metotla ince film şeklinde iletken polimerler elde edilir. İnce film yapısındaki iletken polimerler özellik bakımından diğer yapılara göre daha farklı davranış gösterir. Bu özellikleri sayesinde elektrokromik görüntüleme cihazları, fotovoltaiik cihazlar ve biyosensörler gibi birçok yeni teknolojik alanlarda kullanılabilirler (Margolis 1989). Bunun yanında elektrokimyasal yöntemin bir takım avantajları daha vardır. Bu yöntemle oda sıcaklığında polimerleştirme yapılabilir, film kalınlığı kontrol edilebilir, istenilen iyon ile doplama işlemi gerçekleştirilir ve buna bağlı olarak polimerin özelliği ya da kararlılığı değiştirilebilir (Koyuncu 2011).

Elektrokimyasal polimerleştirmenin galvanostatik, potansiyostatik ve potansiyel döngü ve sıyırma gibi birçok farklı metotları vardır. Elektrokimyasal hücre içerisinde bir çalışma elektrodu, bir karşıt elektrot ve bir yardımcı elektrot bulunur. Çalışma elektrodu olarak daha çok karbon, altın, platin gibi elektrotlar kullanılır (Gerard ve ark 2002). Elektrokimyasal polimerleştirme için bir monomer çözeltisi, elektrolit (Dopant), üçlü elektrot sistemi (çalışma elektrodu, yardımcı elektrot ve karşıt elektrot) ve bunlara bağlı bir

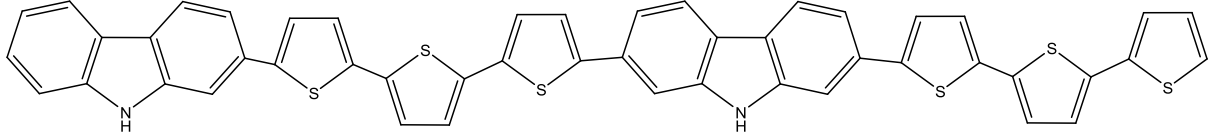
potansiyostat/galvanostat cihaz gereklidir. **Şekil 2.7'**de tiyofenin elektrokimyasal polimerleşmesi gösterilmiştir (Sadki ve ark 2000).



**Şekil 2.7:** Tiyofen monomerinden elektrokimyasal metotla Politiyofen elde edilmesi.

### 2.5 İletken Polimerlerin Kopolimerizasyonu:

Kopolimerler, homopolimerlerin iyi yönlerini alarak isteğe bağlı olarak daha işlevsel polimerik malzeme elde etmek için iyi bir yoldur. Bu amaçla bu çalışmada 0.1 M NaClO<sub>4</sub> / ACN elektrolit ortamında karbazol (Cz) ve tertiyofen (TTh) monomerlerinden farklı oranlarda kopolimerleşme yapılmıştır. İlk defa yapılan bu çalışmada, PCz ve P3T homopolimerlerinin özellikleri geliştirilmeye çalışıldı. PCz, P3T ve PCz-ko-PTTh döngülü voltametri (DV) kullanılarak polimerleştirildi ve elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EES), taramalı elektron mikroskopu (TEM-EDX) ve FTIR-ATR ile karakterize edildi.



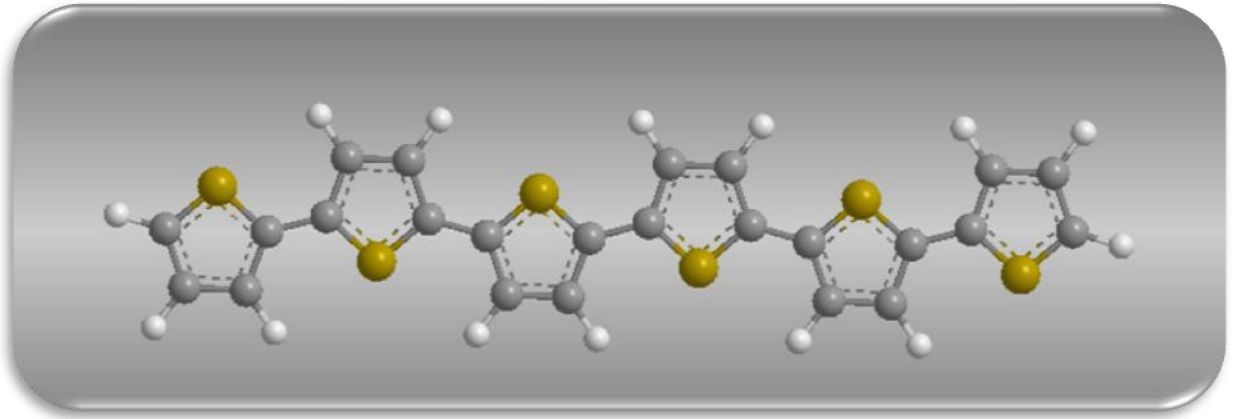
**Şekil 2.8:** Poli(Cz-ko-TTh)'nin rastgele polimer zincir yapısı.

## 2.6. Bazı İletken Polimerler

### 2.6.1. Politiyofenler:

Bundan 30 yıl öncesinde konjuge polimerler gelecekte elektronik ve optik cihazlarda kullanılabilecek yeni materyaller olarak adlandırılmıştır. Politiyofenlerin (PTh) çok iyi termal ve çevresel kararlılık gösterdiği anlaşıldığından beri PTh'in birçok alanda kullanımı artırmıştır. PTh transistör (Torsi ve ark 2003), LED (Andersson ve ark 1989), elektrik iletkenlik cihazları (McQuade ve ark 2000), kimyasal sensörler ve güneş pilleri (Liu ve ark 2004) olarak kullanılmaktadır.

PTh üzerine literatürdeki ilk çalışma 1981 yılında Street ve çalışma grubu tarafından yapılmıştır (Street 1981). McCullough ve çalışma grubu 1998 yılında PTh in kimyasal sentezini yapmıştır (McCullough 1998). Laforgue ve çalışma grubu politiyofenin kapasitif özelliklerini incelemiştir (Laforgue 1999).



**Şekil 2.9:** Politiyofen zincirinin üç boyutlu yapısı.

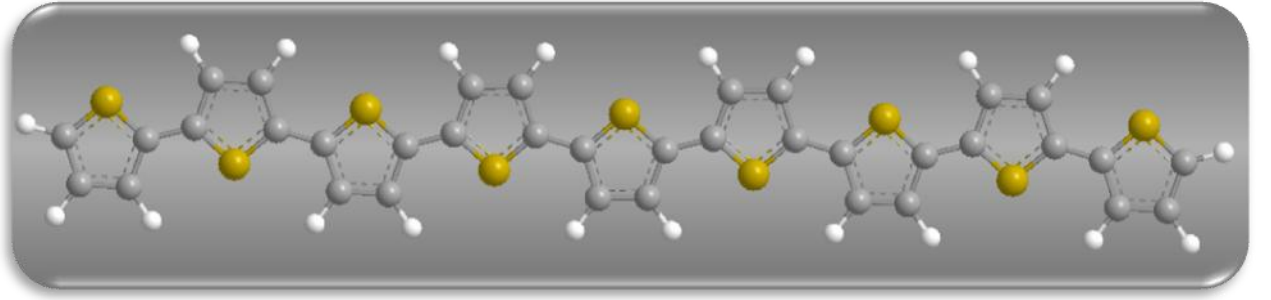
### 2.6.2. Politertiyofenler:

Çeşitli iletken polimerler arasında politiyofen (PT) ve türevleri (politertiyofen, polibitiyofen gibi) elektronik özelliklerinden, kararlılıklarından ve yapısal değişikliklerinden dolayı çok fazla ilgi çekmişlerdir. En yaygın PT iskelet yapısı  $\alpha$ - $\alpha$  bağlanması olarak da bilinen Tiyofen halkasındaki 2,5 pozisyonundaki karbonlardan bağlanması ile oluşur. Fakat bu yapının yanında  $\alpha$ - $\beta$  veya  $\beta$ - $\beta$  bağlanması da oluşabilir. Bu durumlarda polimerin iletkenliği ve



kararlılığı azalır. Ancak tertiyofen gibi tiyofen türevlerinin polimerleştirilmesi sırasında sterik etkiden dolayı  $\alpha$ - $\beta$  veya  $\beta$ - $\beta$  bağlanması gözlenmesi daha zordur. Bunun yanı sıra  $\alpha$ - $\alpha$  bağlanması polimerin düşük yükseltgenme potansiyeli göstermesine neden olur ve bu da kolay polimerleşmesini ve tersinir olma şansının artmasını sağlar (Abdiryim ve ark 2011).

Literatürde Torsi ve arkadaşları bir tertiyofen türevini elektro-polimerleştirerek alkol sensörü olarak kullanmışlardır (Torsi ve ark 2003). Too ve arkadaşları fotovoltaiik özellikler açısından yaptıkları karşılaştırmada tertiyofen, bitiyofen ve 3-oktil tiyofen arasında en iyi foto kimyasal hücrenin politertiyofenin olduğunu gözlemlemişler. Sivakkumar ve arkadaşları politertiyofen ile karbon nanotüp kompozitini lityum pilleri için katot malzemesi olarak kullanmışlardır. Elde ettikleri sonuca göre kullanılan bu kompozit geleneksel pillere göre daha güvenlidir fakat spesifik kapasitansı daha düşüktür (Sivakkumar ve 2009).

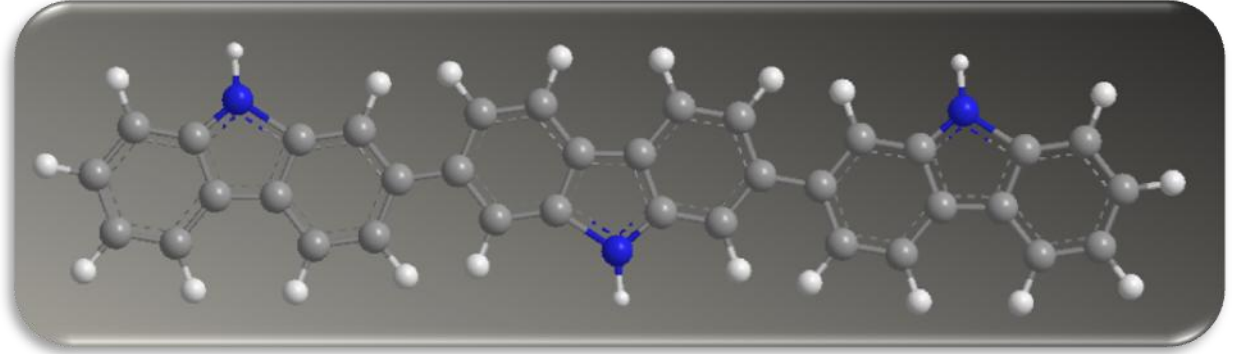


**Şekil 2.10:** Politertiyofen zincirinin üç boyutlu yapısı.

### 2.6.3. Polikarbazoller:

Yakın zamanlarda konjuge polimerler LED, sensör, fotovoltaiik cihazlar olarak kullanılmaya başlandı. Bu uygulamalar arasında iletken polimerler güneş pilleri uygulaması fosil enerjiye alternatif olarak ön plana çıkmaktadır. Bu alanda birçok İP kullanılmasına rağmen polikarbazol ve türevleri ön plana çıkmaktadır. Bunun nedeni onların kararlı radikal kationları oluşturmaları, yük taşıma kapasitelerinin yüksek olması ve yüksek termal fotokimyasal kararlılıkları olarak gösterilebilir. Ancak iletkenliğinin (doplanmış halde  $10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$ ) diğer iletken polimerlere göre düşük olması nedeni ile uygulamaları kısıtlıdır.

Ateş ve arkadaşları polikarbazol türevini biyosensör olarak kullanmışlardır. Elektrokimyasal metotla Karbonfiber mikro elektrot üzerine kapladıkları polikarbazol türevi askorbik asit varlığında dopamin'e karşı aktivite göstermiştir (Ateş ve ark 2009). Chen ve arkadaşları karbazol ve metilmetakrilat ile bir hibrit polimer hazırladılar ve elde ettikleri bu hibrit polimeri kiral sensör olarak kullanmayı başardılar. Bu hibrit polimer, bir amino asit olan L-fenilalanin'e karşı çok iyi bir seçicilikle yanıt vermiştir (Chen ve ark 2012).



Şekil 2.11: Polikarbazolün zincirinin üç boyutlu yapısı.

## 2.7. Elektro-kimyasal 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 ve Kumar ve ark 2010 ve Ates ve ark 2011). 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 ark 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 ark 2001 ve Ates ve ark 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 (Ren ve ark 1997 ve Rossberg ve ark 1998 ve Bisquert ve ark 2001) ilgilidir. 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 ark 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 çözültideki 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(Burgmayer ve ark 1984) veya metal kaplı taşıyıcılar (Ehrenberg ve ark 1996) üzerine biriken substrat-bağlı katmanlar ve membranlarla sınırlanmıştır (Rauberg ve ark 1999). Son zamanlarda EES biyosensörler bir iletken elektrot üzerinde inceleme molekülünün bir katmanının immobilizesiyle belirlenen protein, oligo-nükleotid ve antikör için geliştirilmiştir (Suni 2008).

## 2.8. Döngülü Voltametri (DV)

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 diğere redoks aktif türler olan elektroaktif türlerin

varlığında yükseltgenme ve indirgenme pikleri gözlemlenmiştir. Yük miktarına karşılık gelen her pik altındaki alanında redoks işlemleri boyunca verildi. 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 2002). Ancak, İP'in CV'si geniş yükseltgenme ve indirgenme pikleri arasında genellikle önemli potansiyel ayırımıdır (Wallace ve ark 2009 ve Svirskis ve ark 2010).

### **3. MATERYAL ve YÖNTEM**

#### **3.1. Malzemeler ve Metotlar**

Karbazol (Cz) (% 95), 2,2':5',2''-Tertiyofen (> 99%), Tetraetil amonyum tetrafloroborat (> 97%) ve Sodyum perklorat (NaClO<sub>4</sub>), (% ≥ 98) Sigma-Aldrich firmasından tedarik edilmiştir. Tetrabütül amonyum tetrafloroborat (TBABF<sub>4</sub>), Alumina polishing (BAIKOWSKI) ve Asetonitril (CH<sub>3</sub>CN), (Merck) firmasından ve Lityum perklorat (LiClO<sub>4</sub>)(% 95) ise Alfa Aesar 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 cm<sup>2</sup>) kullanılarak uygulanan 3'lü elektrot sisteminde IVIUMSTAT (yazılım: ıviumsoft 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, 0.1 M NaClO<sub>4</sub>/asetonitril (CH<sub>3</sub>CN) de gerçekleştirildi. EES ölçümleri model IVIUMSTAT Potansiyostat / galvanostat ile 0.01 – 100.000 Hz frekans aralığında 10 mV r.m.s. genlikde monomersiz elektrolit çözeltisinde yapıldı. Fourier Dönüşümlü Kızılötesi spektroskopisi (FTIR – ATR), Taramalı elektron mikroskopu (SEM), Enerji dağılım X-ışını analizi (EDX) ile karakterizasyon işlemleri yapıldı. Karbon fiber mikro elektrot (KFME) ile homopolimerlerve kopolimerler 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 cm<sup>2</sup> ye ayarlandı ve fiberin kalan kısmı teflon band ile sarıldı.

#### 4. ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA

##### 4.1. Elektrolit Çalışması

###### 4.1.1 NaClO<sub>4</sub> / ACN Elektrolit Çalışması

Aşağıdaki tablolardan da görüldüğü üzere 0.1 M NaClO<sub>4</sub> / ACN elektroliti polikarbazol, politertiyofen ve kopolimer için en düşük ΔE değerini vermiştir. ΔE'nin düşük çıkması iyon transfer direncinin az olduğunu gösterir (Ates ve ark 2008). Elektrolitte bulunan iyonların (Dopant) yapı içerisine daha rahat gireceğini gösterir. Buna bağlı olarak monomerlerin ve kopolimerin 0.1 M NaClO<sub>4</sub>/ACN elektroliti içerisinde daha kolay ve iyi bir şekilde polimerleşeceği söylenebilir. 0.1 M NaClO<sub>4</sub> / ACN elektrolitini seçmemizin nedeni ΔE değerinin diğer elektrolitlere göre daha düşük çıkmasıdır. ΔE değerinin homopolimerler ve kopolimer arasındaki ilişkinin  $\Delta E_{PTTh} > \Delta E_{kopolimer} > \Delta E_{PCz}$  şeklinde olduğu görülmüştür. Bu değerlere göre iyon transfer direnci en küçük karbazol için, en büyük ise tertiyofen için bulunmuştur. Aynı zamanda iyon transfer direnci yüksek çıkan polimerin spesifik kapasitansının daha yüksek çıkacağını söyleyebiliriz. **Çizelge 4.4**'teki değerlere baktığımızda en yüksek kapasitans değeri PTTh (3.48 mF cm<sup>-2</sup>) için bulunmuştur (PCz= 0.53 ve [PCz]<sub>0</sub> / [PTTh]<sub>0</sub> = 1:1= 1.44 mF cm<sup>-2</sup>). Bu da bulduğumuz ΔE değeri ile kapasitans değerlerinin uyumlu olduğunu gösterir. Aynı zamanda bu değerlerden iletkenlik açısından da yorum yapabiliriz. İyon transfer direnci düşük çıkan karbazol daha iletken çıkmıştır ve kapasitansı en düşüktür ve iyon transfer direnci en yüksek çıkan tertiyofenin ise iletkenliği düşüktür fakat kapasitansı yüksektir. Kopolimerin 0.1 M NaClO<sub>4</sub> / ACN elektrolitindeki bütün değerleri elde edildiği iki polimerin arasında çıkmıştır.

**Çizelge 4.1:** Polikarbazol'ün farklı çözeltiler içerisinde (NaClO<sub>4</sub>, LiClO<sub>4</sub>, TEABF<sub>4</sub>, TBAPF<sub>6</sub>) döngüsel voltammogramlardan alınmış sonuçlar.

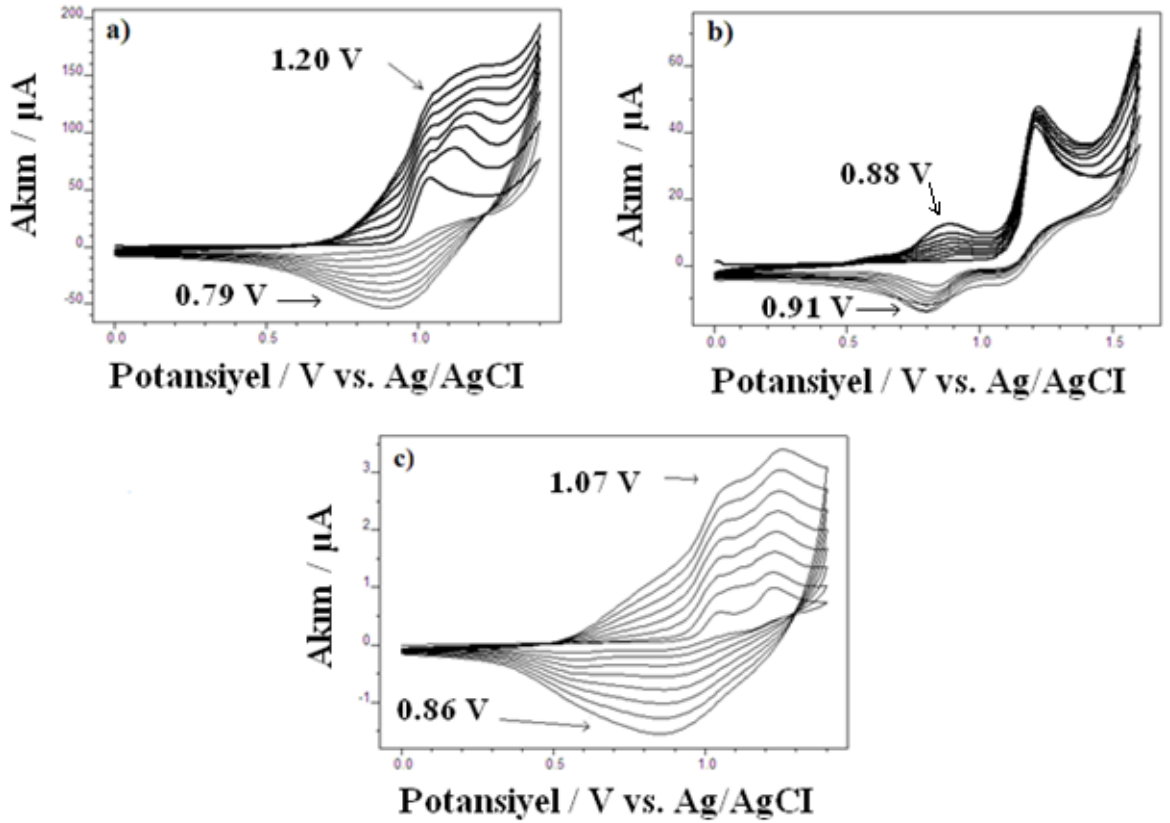
| PCZ                      | E <sub>An</sub> /V | E <sub>Kat</sub> /V | ΔE/V | i <sub>An</sub> /μA<br>cm <sup>2</sup> | i <sub>Kat</sub> /μAcm <sup>2</sup> | i <sub>An</sub> /i <sub>Kat</sub> | E <sub>1/2</sub> /V |
|--------------------------|--------------------|---------------------|------|----------------------------------------|-------------------------------------|-----------------------------------|---------------------|
| <b>NaClO<sub>4</sub></b> | 0.88               | 0.79                | 0.09 | 178.57                                 | -198.00                             | 0.90                              | 0.835               |
| <b>LiClO<sub>4</sub></b> | 0.90               | 0.80                | 0.10 | 212.28                                 | -172.85                             | 1.22                              | 0.850               |
| <b>TEABF<sub>4</sub></b> | 1.26               | 0.9                 | 0.36 | 2974.28                                | -2628.57                            | 1.13                              | 0.580               |
| <b>TBAPF<sub>6</sub></b> | 0.99               | 0.89                | 0.10 | 246.28                                 | -92.42                              | 2.66                              | 0.940               |

**Çizelge 4.2:** Politertiyofen'in farklı çözeltiler içerisinde (NaClO<sub>4</sub>, LiClO<sub>4</sub>, TEABF<sub>4</sub>, TBAPF<sub>6</sub>) döngüsel voltammogramlardan alınmış sonuçlar.

| PTTh                     | E <sub>An</sub> /V | E <sub>Kat</sub> /V | ΔE/V | i <sub>An</sub> / μA<br>cm <sup>2</sup> | i <sub>Kat</sub> / μA<br>cm <sup>2</sup> | i <sub>An</sub> /i <sub>Kat</sub> | E <sub>1/2</sub> /V |
|--------------------------|--------------------|---------------------|------|-----------------------------------------|------------------------------------------|-----------------------------------|---------------------|
| <b>NaClO<sub>4</sub></b> | 1.20               | 0.91                | 0.28 | 2262.85                                 | -764.00                                  | 2.96                              | 1.055               |
| <b>LiClO<sub>4</sub></b> | 1.20               | 0.92                | 0.29 | 3415.71                                 | -1137.8                                  | 3.00                              | 1.060               |
| <b>TEABF<sub>4</sub></b> | 1.26               | 0.83                | 0.43 | 1344.00                                 | -430.4                                   | 3.12                              | 1.045               |
| <b>TBAPF<sub>6</sub></b> | 1.11               | 0.74                | 0.37 | 2338.57                                 | -547.1                                   | 4.27                              | 0.925               |

**Çizelge 4.3:** P(Cz-ko-TTh) kopolimerinin  $[Cz]_0 / [TTh]_0 = 1:1$  başlangıç derişimlerinde farklı çözeltiler içerisinde ( $NaClO_4$ ,  $LiClO_4$ ,  $TEABF_4$ ,  $TBAPF_6$ ) döngüsel voltammogramlardan alınmış sonuçlar.

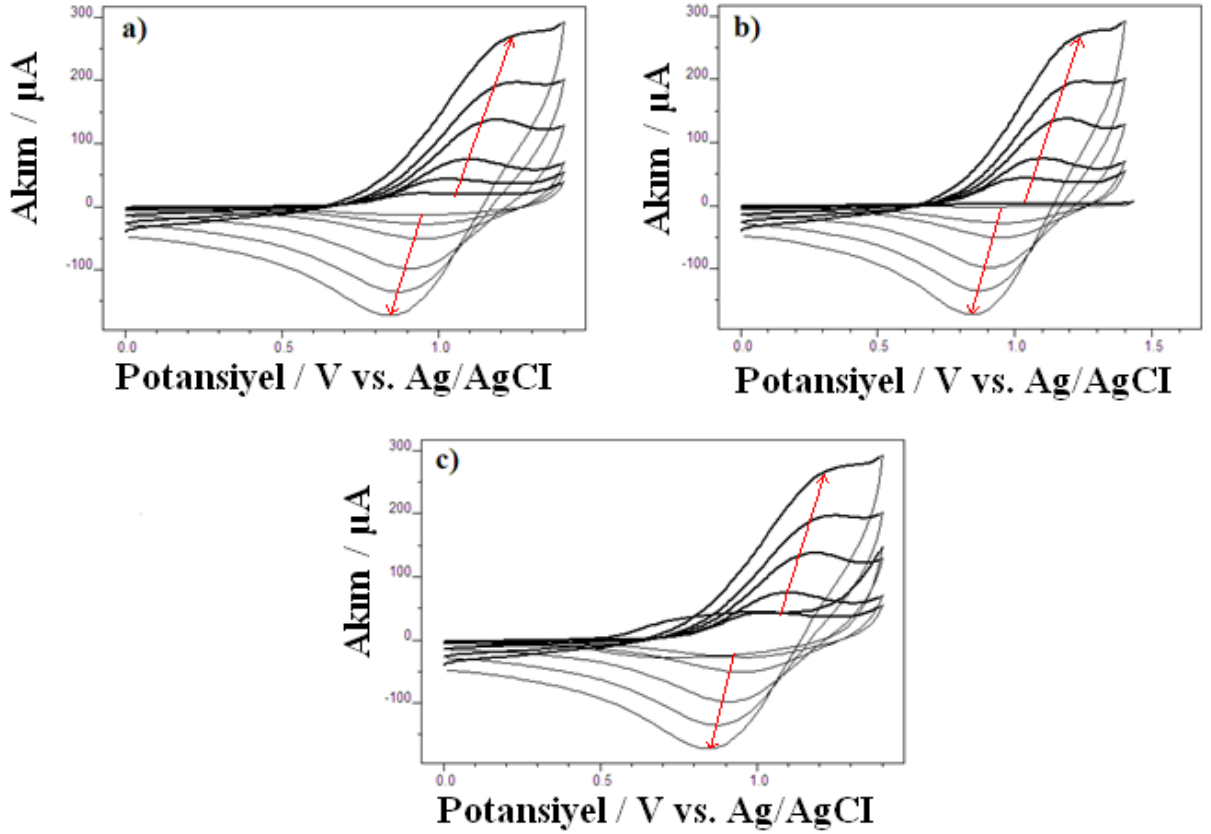
| $[Cz]_0 / [TTh]_0 = 1:1$    | $E_{An} / V$ | $E_{Kat} / V$ | $\Delta E / V$ | $i_{An} / \mu A cm^2$ | $i_{Kat} / \mu A cm^2$ | $ i_{An}/i_{Kat} $ | $E_{1/2} / V$ |
|-----------------------------|--------------|---------------|----------------|-----------------------|------------------------|--------------------|---------------|
| <b><math>NaClO_4</math></b> | 1.07         | 0.86          | 0.21           | 3924.28               | -2222.8                | 1.76               | 0.965         |
| <b><math>LiClO_4</math></b> | 1.05         | 0.82          | 0.23           | 2905.71               | -1888.5                | 1.54               | 0.935         |
| <b><math>TEABF_4</math></b> | 1.24         | 0.88          | 0.36           | 2130.00               | -772.28                | 2.76               | 1.060         |
| <b><math>TBAPF_6</math></b> | 1.16         | 0.90          | 0.26           | 4910.00               | -2068.0                | 2.37               | 1.030         |



**Şekil 4.1:** a) 1mM Tertiyoferen (TTh) monomerinin 0 – 1.4 V arası b) Karbazol (Cz) monomerinin 0 – 1.6 V arası c) Karbazol –ko-tertiyoferen  $[Cz]_0 / [TTh]_0 = 1:1$ , 0 – 1.4 V arası 0.1 M  $NaClO_4 / ACN$  çözeltilisinde 100 mV/s tarama hızında döngüsel voltammogramları.

Karbazol monomerinin polimeri 0 – 1.6 V gerilim aralığında  $100 \text{ mV s}^{-1}$  tarama hızında elde edilmiştir. Tertiyoferen ve P(Cz-ko-TTh) kopolimeri ise  $[\text{Cz}]_0 / [\text{TTh}]_0 = 1:1$  başlangıç konsantrasyonlarında 0 – 1.4 V gerilim aralığında  $100 \text{ mV s}^{-1}$  tarama hızında elde edilmiştir. Bütün polimerleştirilmeler camımsı karbon elektrot üzerine olmuştur. Yardımcı elektrot platin tel ve referans elektrot ise Ag / AgCl elektrottur.

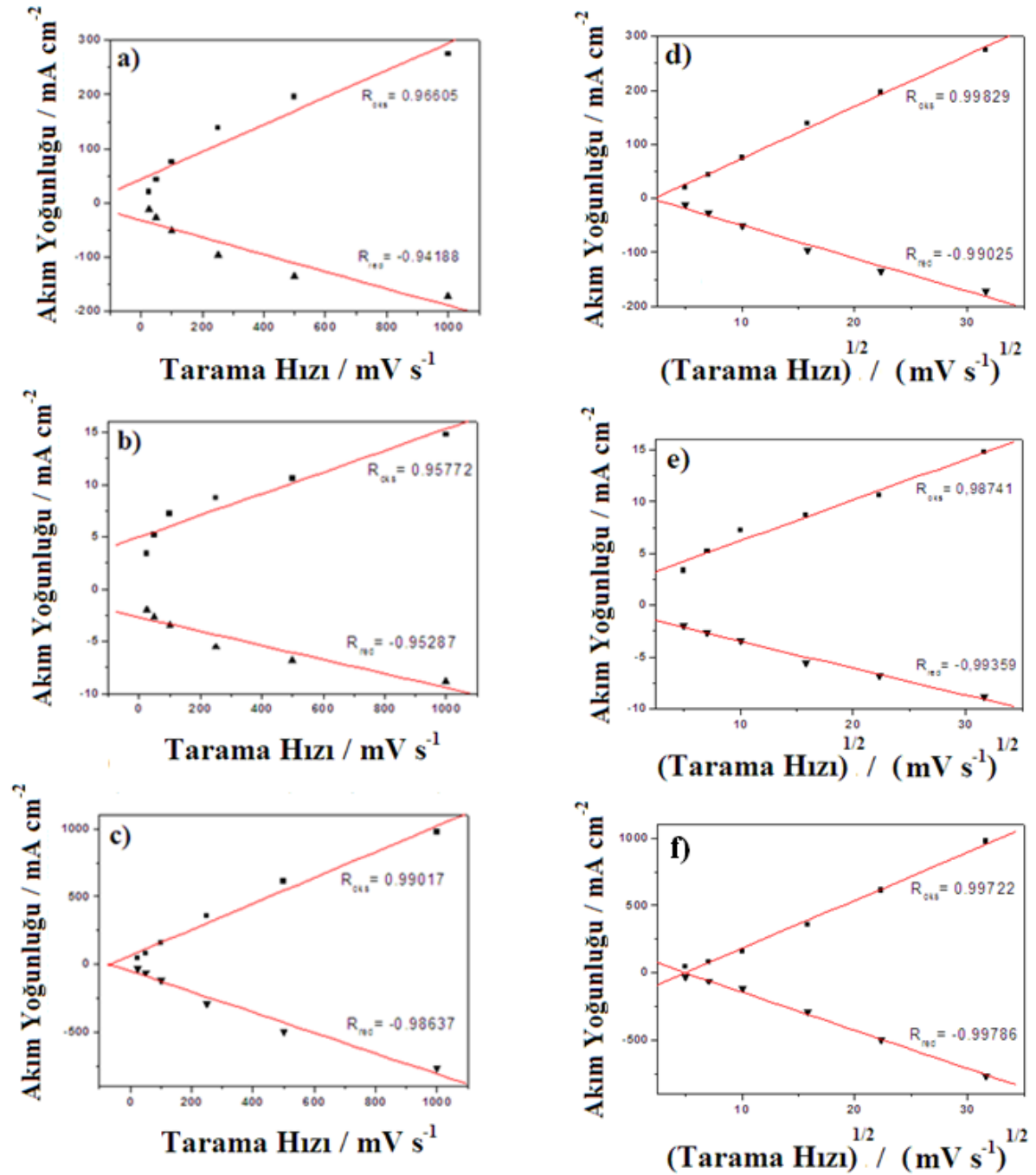
TTh, Cz ve TTh-ko-Cz polimerlerinin döngülü voltametesine bakıldığında oksidasyon pikleri sırası ile 1.20 V, 0.88 V, 1.07 ve redüksiyon piklerine bakıldığında sırası ile 0.91 V, 0.79 V, 0.86 V olarak bulundu (Şekil 4.1). 8 döngü boyunca pik akımların artışı gözlemlendi.



Şekil 4.2: a) 1 mM Tertiyoferen (TTh) monomerinin 0 – 1.4 V arası b) 1 mM Karbazol (Cz) monomerinin 0 – 1.6 V arası c) Tertiyoferen-ko-karbazol için  $[\text{Cz}]_0 / [\text{TTh}]_0 = 1:1$ , 0 – 1.4 V arası 0.1 M  $\text{NaClO}_4 / \text{ACN}$  çözeltisinde 25-1000  $\text{mV/s}$  tarama hızlarında monomersiz ortamdaki voltammogramları.

TTh, Cz ve TTh-ko-Cz polimerlerinin monomersiz ortamda döngülü voltametesine bakıldığında oksidasyon pikleri sırası ile 1.21 V, 1.20 V, 1.21 V ve redüksiyon piklerine bakıldığında sırası ile 0.83 V, 0.84 V, 0.86 V olarak bulundu (Şekil 4.2). Farklı tarama hızlarında (25, 50, 100, 250, 500, 1000  $\text{mV/s}$ ) akım yoğunluğundaki artış gözlemlendi.

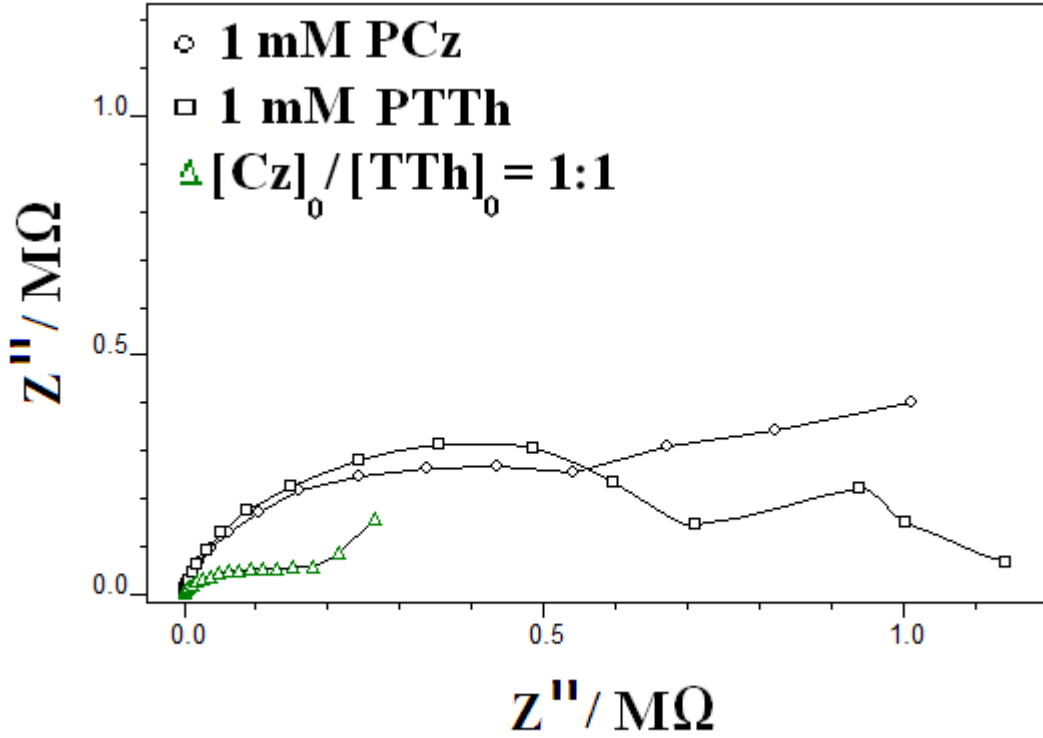




**Şekil 4.3:** a) 1 mM Tertiyofen (TTh) monomerinin 0 – 1.4 V arası b) 1 mM Karbazol (Cz) monomerinin 0 – 1.6 V arası c) Tertiyofen-ko-karbazol için  $[\text{Cz}]_0 / [\text{TTh}]_0 = 1:1$  0 – 1.4 V arası 0.1 M NaClO<sub>4</sub> / ACN çözeltisinde tarama hızına karşılık akım yoğunluğu grafikleri b), e), f) tarama hızının kareköküne karşılık akım yoğunluğu grafikleri.

Anodik ve katodik pik akım yoğunluklarının tarama hızına bağımlılığı 25 mV s<sup>-1</sup> den 1000 mV s<sup>-1</sup> ile tarama hızlarına bağımlı lineer bir doğru gösterir. TTh-ko-Cz için  $[\text{Cz}]_0 / [\text{TTh}]_0 = 1:1$  başlangıç derişimlerinde pik akım yoğunluğu – tarama hızı grafiğine bakıldığında  $R_{\text{An}} =$

0.99107 ve  $R_{Kat} = -0.98637$  ve yine aynı derişimdeki pik akım yoğunluğu – tarama hızının karekökü grafiğine bakıldığında ise  $R_{An} = 0.99722$  ve  $R_{Kat} = -0.99786$  olarak sonuçlar elde edildi. TTh-ko-Cz için  $[Cz]_0 / [TTh]_0 = 1:1$  başlangıç derişimlerinde  $R_{An}$  ve  $R_{Kat}$  değerleri akım yoğunluğu – tarama hızının karekökü grafiğinde daha yüksek çıkmıştır. Buna göre kopolimerin polimerleşmesinin difüzyon kontrollü gerçekleştiğini söyleyebiliriz (Vorotyntsev ve ark 1994). Karbazol ve tertiyofenin polimerleşmelerinin de difüzyon kontrollü gerçekleştiği Şekil 4.3'ten anlaşılmaktadır.



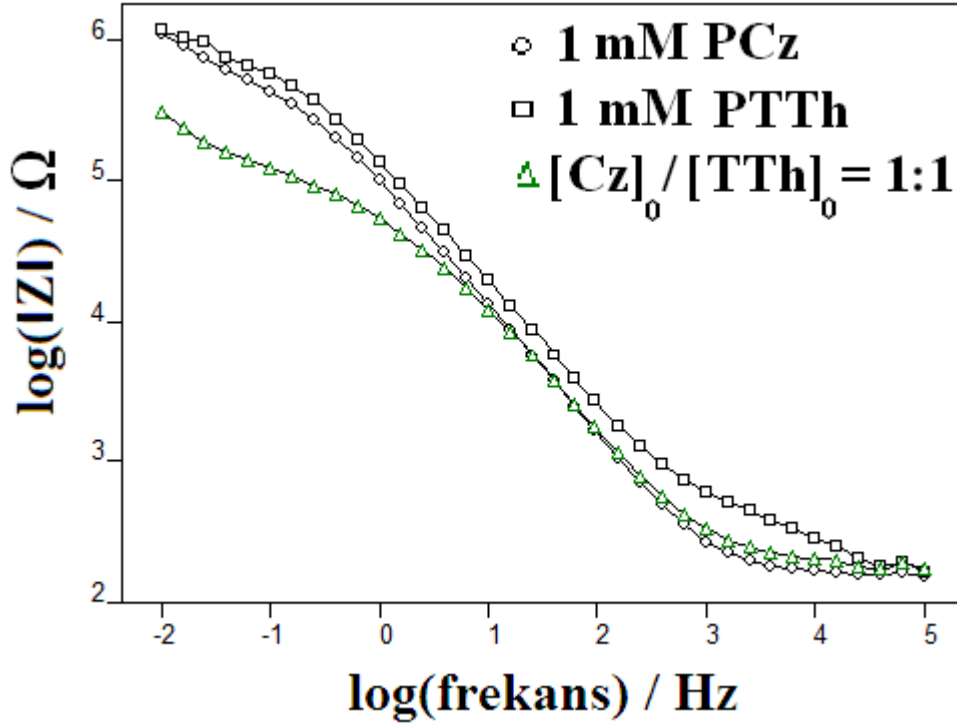
Şekil 4.4: 0.1 M NaClO<sub>4</sub> / ACN çözeltisinde Karbazol (Cz), Tertiyofen (TTh) ve başlangıç derişimi  $[Cz]_0 / [TTh]_0 = 1:1$  olan kopolimerin Nyquist grafiği.

Karbazol, Tertiyofen ve kopolimerin elektrokimyasal empedans spektroskopisi ile kapasitans ölçümleri incelenmiştir. Elde edilen Nyquist grafikleri 0.01 Hz ile 100 kHz frekanslar aralığında, genlik 0.01 V şartlarında elde edildi.

| NaClO <sub>4</sub>                           | Sc (mF cm <sup>-2</sup> ) |
|----------------------------------------------|---------------------------|
| PCz                                          | 0.53                      |
| PTTh                                         | 3.48                      |
| [Cz] <sub>0</sub> / [TTh] <sub>0</sub> = 1:1 | 1.44                      |

**Çizelge 4.4:** 0.1 M NaClO<sub>4</sub> / ACN çözeltisinde Nyquist grafiğinden hesaplanan spesifik kapasitans (Sc) değerleri. ([Cz]<sub>0</sub>= 1 mM, [TTh]<sub>0</sub>= 1mM, [Cz]<sub>0</sub> / [TTh]<sub>0</sub>=1:1)

Spesifik kapasitans (Sc) Spesifik kapasitans değeri  $Sc = 1 / 2\pi fZ''$  formülü ile hesaplanır. Bu formülde  $\pi$ : pi sayısı (3.14), f: 0.01 Hz'deki frekans,  $Z''$ : imaginary empedans değeridir. **Çizelge 4.4**'de bu formülden hesaplanmış kapasitans değerleri vardır. Yukarıdaki tabloya göre [Cz]<sub>0</sub> / [TTh]<sub>0</sub> = 1:1 kopolimerinin kapasitans değeri elde edildiği iki homopolimerin arasında bir değerde çıkmıştır.



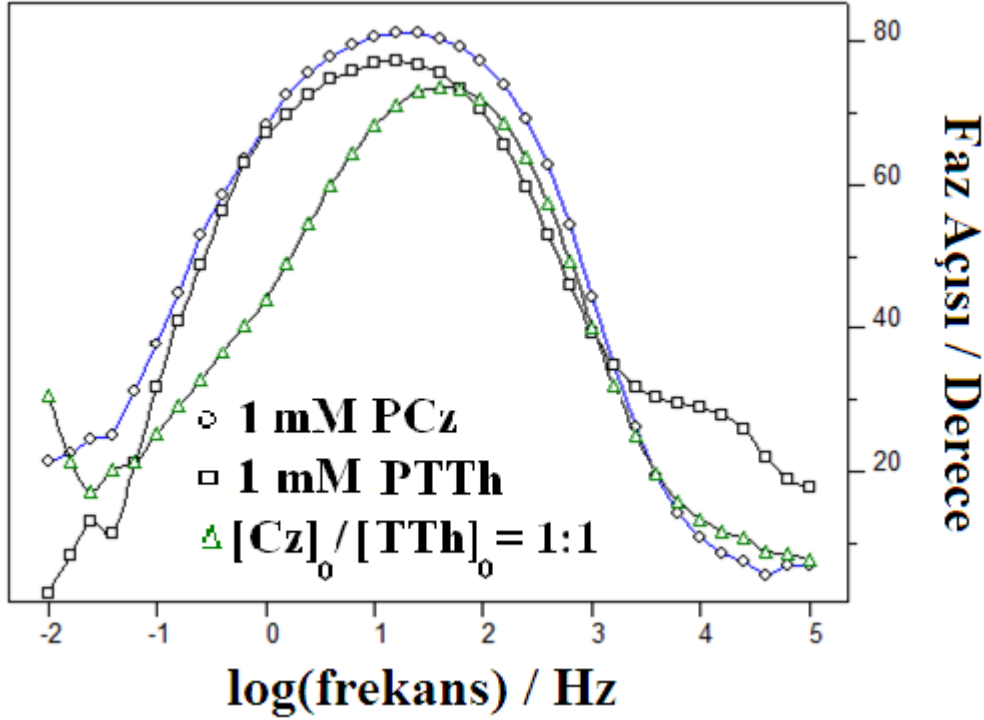
**Şekil 4.5:** 0.1 M NaClO<sub>4</sub> / ACN elektrolitinde Karbazol (Cz), Tertiyoferen (TTh) ve [Cz]<sub>0</sub> / [TTh]<sub>0</sub> = 1:1 kopolimerinin Bode-magnitude grafikleri.

| NaClO <sub>4</sub> | C <sub>dl</sub> (mF cm <sup>-2</sup> ) |
|--------------------|----------------------------------------|
| PCz                | 1.10                                   |
| P3T                | 0.75                                   |
| P(Cz-ko-TTh)       | 1.27                                   |

**Çizelge 4.5:** 0.1 M NaClO<sub>4</sub> / ACN elektrolitinde Bode-magnitüde grafiğinden hesaplanan çift katmanlı kapasitans (C<sub>dl</sub>) değerleri. ([Cz]<sub>0</sub>= 1 mM, [TTh]<sub>0</sub>= 1mM , [Cz]<sub>0</sub> / [TTh]<sub>0</sub>=1:1)

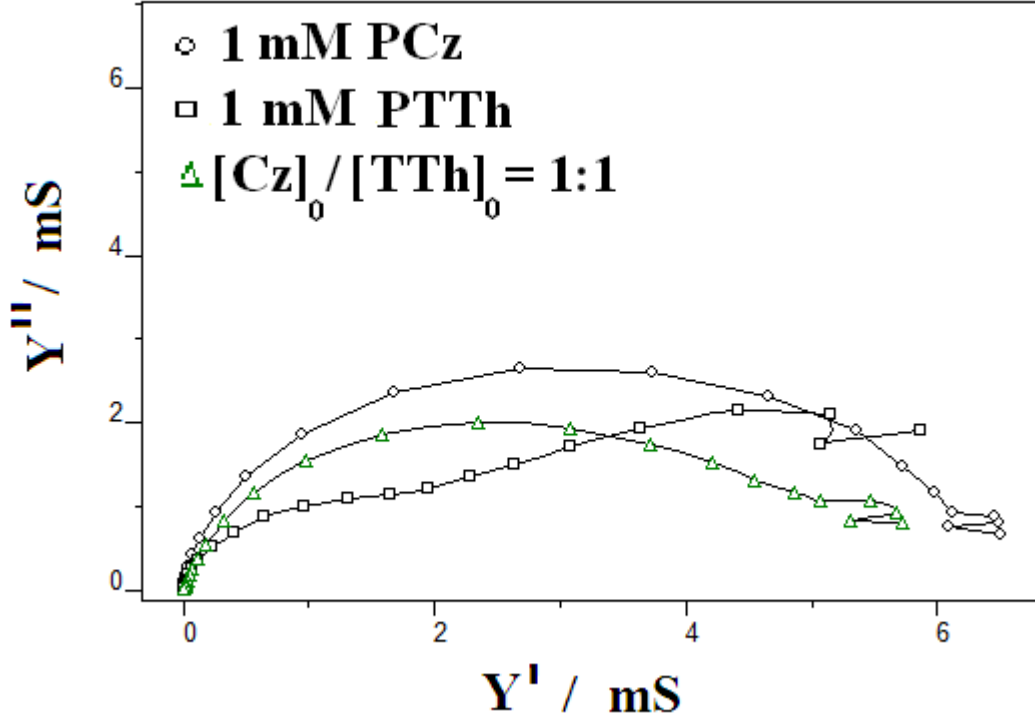
Çift katmanlı kapasitans değeri  $1 / |Z|$  formülünden hesaplandı.  $|Z|: \sqrt{\frac{Z_{rs}^2}{Z_{im}^2}}$  mutlak

empedans değeridir. **Çizelge 4.5'**te bu formülden hesaplanmış kapasitans değerleri vardır. Yukarıdaki tabloya göre [Cz]<sub>0</sub> / [TTh]<sub>0</sub> = 1:1 kopolimerinin (1.27 mF cm<sup>-2</sup>) çift katmanlı kapasitans değeri elde edildiği iki homopolimerden (PCz için C<sub>dl</sub>: 1.10, PTTh için C<sub>dl</sub>: 0.75 mF cm<sup>-2</sup>) daha yüksek bir değerde çıkmıştır.



**Şekil 4.6:** 0.1 M NaClO<sub>4</sub> / ACN elektrolitinde Karbazol (Cz), Tertiyoferen (TTh) ve [Cz]<sub>0</sub> / [TTh]<sub>0</sub> = 1:1 kopolimerinin Bode-faz grafikleri.

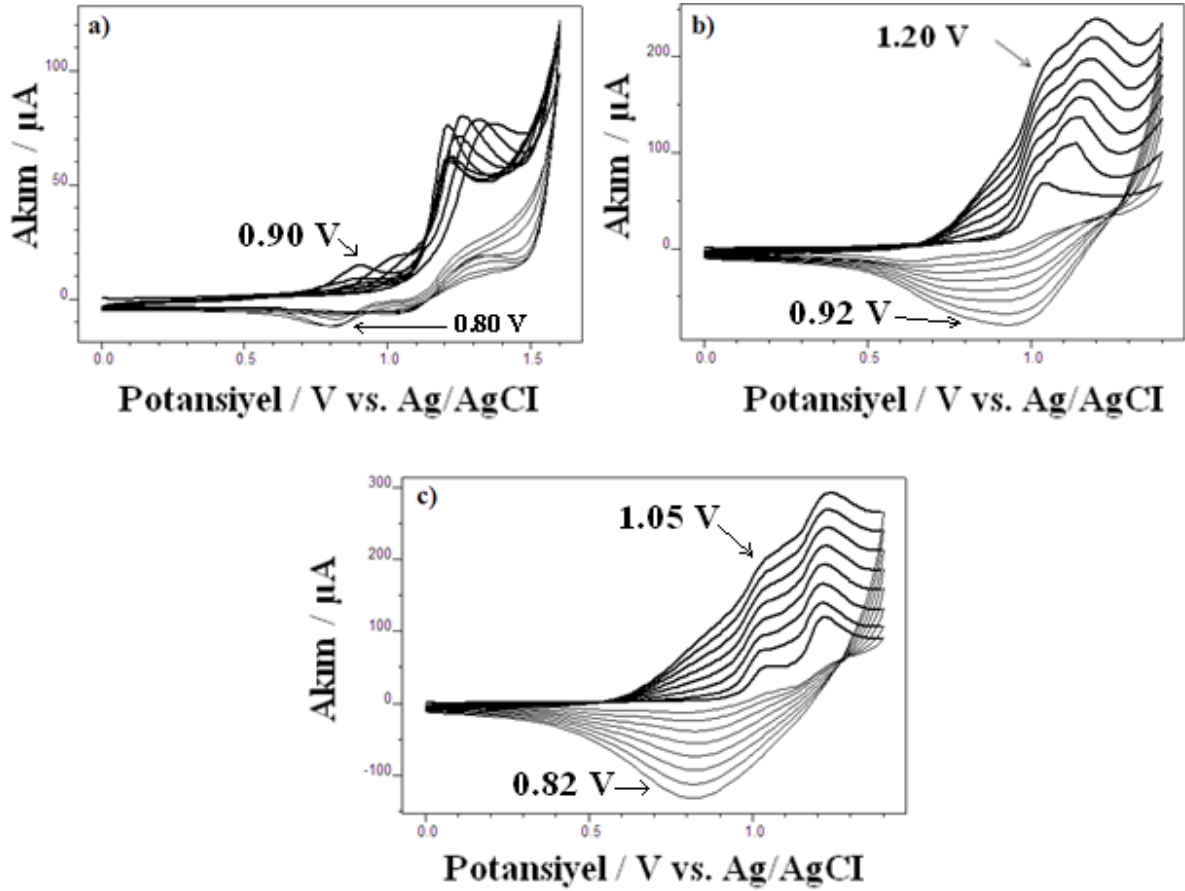
Şekil 4.7’de Cz, TTh ve kopolimerin faz açısı değerlerini gösteren Bode-faz grafiği gösterilmiştir. Karbazol (Cz), Tertiyofen (TTh) ve  $[PCz]_0 / [PTTh]_0 = 1:1$  için faz açısı değerleri sırası ile 25.12 Hz frekansta  $\sim 81^\circ$ , 15.85 Hz frekansta  $\sim 77^\circ$ , 39.81 Hz frekansta  $\sim 75^\circ$  ölçülmüştür. En yüksek faz açısı değeri PCz polimerinde elde edilmiştir.



Şekil 4.7: 0.1 M NaClO<sub>4</sub> / ACN elektrolitinde Karbazol (Cz), Tertiyofen (TTh) ve  $[Cz]_0 / [TTh]_0 = 1:1$  kopolimerinin Admitans grafikleri.

Polimerin iletkenlikleri arasındaki ilişki  $PCz > [Cz]_0 / [TTh]_0 = 1:1 > PTTh$  şeklindedir. Elde edilen bu değerler daha önce de söylediğimiz gibi  $\Delta E$  değerleri ve kapasitans değerleri ile ilişkilidir ve tutarlıdır.

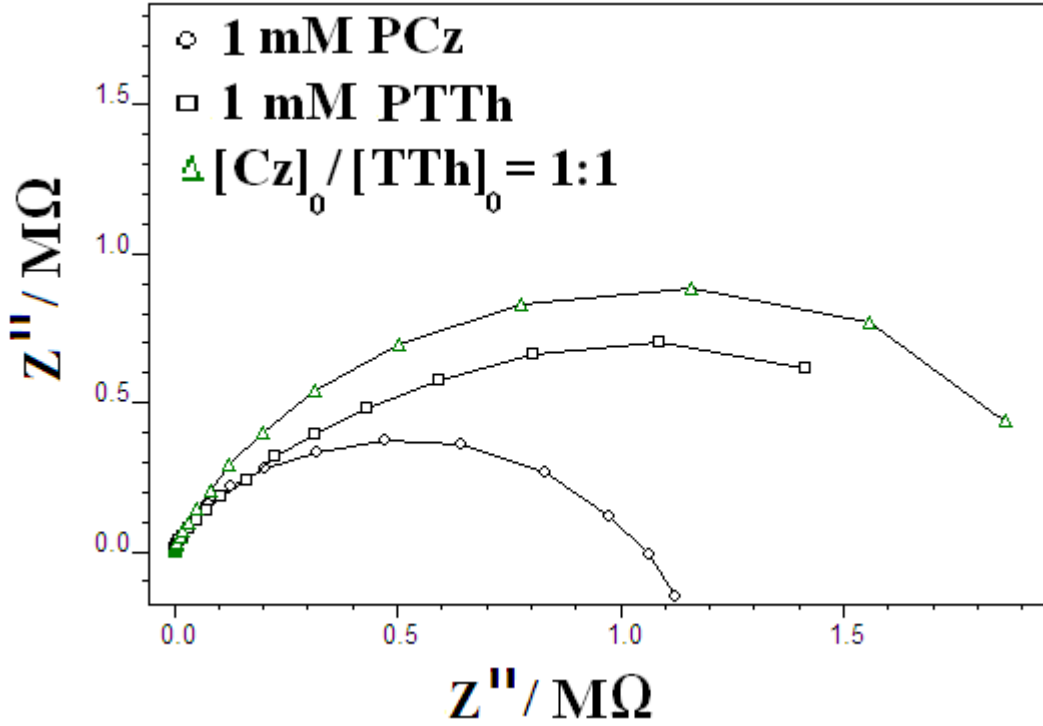
#### 4.1.2. LiClO<sub>4</sub> / ACN Elektrolit Çalışması:



**Şekil 4.8:** a) 1mM Karbazol (Cz) monomerinin 0 – 1.6 V arası b) Tertiyofen (TTh) monomerinin 0 – 1.6 V arası c) Karbazol –ko-tertiyofen [Cz]<sub>0</sub> / [TTh]<sub>0</sub> = 1:1 0 – 1.4 V arası 0.1 M LiClO<sub>4</sub> / ACN çözeltisinde 100 mV/s tarama hızında döngüsel voltammogramları.

TTh, Cz ve TTh-ko-Cz polimerlerinin döngülü voltmetresine bakıldığında oksidasyon pikleri sırası ile 1.20 V, 0.90 V, 1.05 V ve redüksiyon piklerine bakıldığında sırası ile 0.92 V, 0.80 V, 0.82 V olarak bulundu (**Şekil 4.8**). 8 döngü boyunca pik akımların artışı gözlemlendi. Oksidasyon ve redüksiyon piklerine bakıldığında kopolimerin pik değerlerinin kendini oluşturan homopolimerlerin (PTTh ve PCz) arasında olduğu gözlemlenir.

Karbazol –ko-tertiyofenin ([PCz]<sub>0</sub> / [PTTh]<sub>0</sub> = 1:1) oksidasyon piki LiClO<sub>4</sub> / ACN elektrolitinde (1.05 V) NaClO<sub>4</sub> /ACN çözeltisinden (1.07 V) daha düşük çıkmıştır. Oksidasyon pikinin düşük çıkması polimerleşmenin daha kolay olacağı anlamına gelir. Fakat LiClO<sub>4</sub> / ACN elektrolitinde monomersiz ortamda alınan tarama hızına karşılık potansiyel ve tarama hızının kareköküne karşılık potansiyel grafikleri elde edilememiştir.



**Şekil 4.9.** 0.1 M LiClO<sub>4</sub> / ACN çözeltisinde Karbazol (Cz), Tertiyofen (TTh) ve [Cz]<sub>0</sub> / [TTh]<sub>0</sub> = 1:1 kopolimerin Nyquist grafiği.

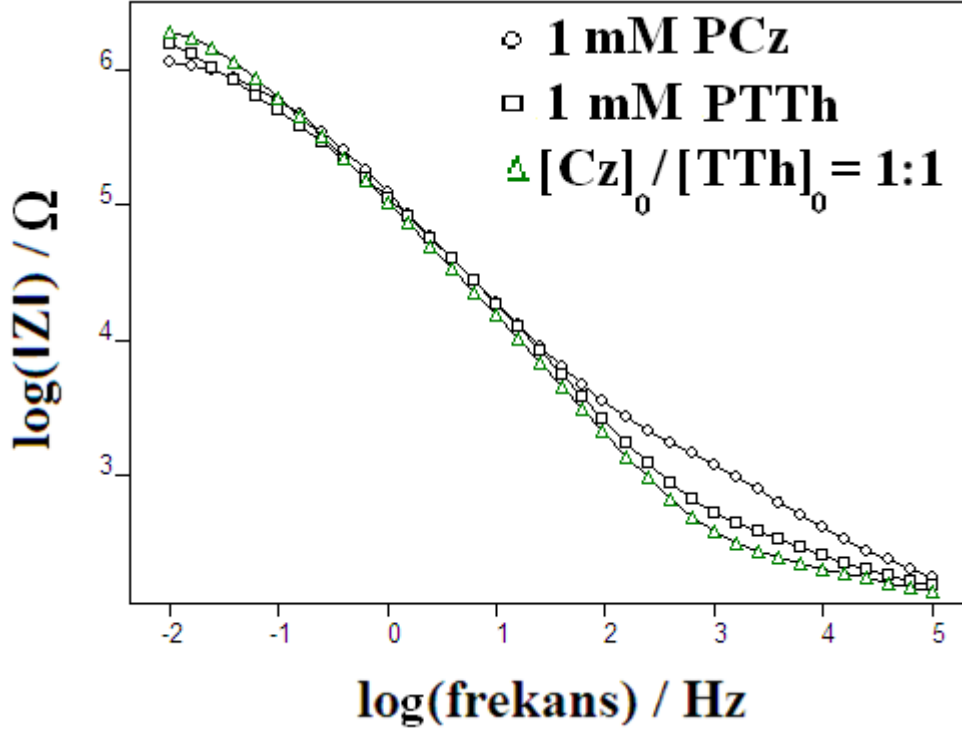
Karbazol, Tertiyofen ve kopolimerin empedans spektroskopisi ile incelenmiştir. Elde edilen Nyquist grafikleri 0.01 Hz ile 100 kHz frekanslar aralığında, genlik 0.01 V şartlarında elde edildi.

Spesifik kapasitans ( $S_c$ ) Spesifik kapasitans değeri  $S_c = 1 / 2\pi f Z''$  formülü ile hesaplanır. Bu formülde  $\pi$ : pi sayısı (3.14),  $f$ : 0.01 Hz'deki frekans,  $Z''$ : imaginary empedans değeridir.

**Tablo 6'**de bu formülden hesaplanmış kapasitans değerleri vardır. Yukarıdaki tabloya göre [Cz]<sub>0</sub> / [TTh]<sub>0</sub> = 1:1 kopolimerinin kapasitans değeri elde edildiği iki homopolimerin arasında bir değerde çıkmıştır.

| LiClO <sub>4</sub> | Sc (mF cm <sup>-2</sup> ) |
|--------------------|---------------------------|
| PCz                | 1.52                      |
| PTTh               | 0.37                      |
| P(Cz-ko-TTh)       | 0.52                      |

**Çizelge 4.6:** 0.1 M LiClO<sub>4</sub> / ACN çözeltisinde Nyquist grafiğinden hesaplanan spesifik kapasitans (Sc) değerleri. ([Cz]<sub>0</sub>= 1 mM, [TTh]<sub>0</sub>= 1mM, [Cz]<sub>0</sub> / [TTh]<sub>0</sub>=1:1)



**Şekil 4.10.** 0.1 M LiClO<sub>4</sub> / ACN çözeltisinde Karbazol (Cz), Tertiyoferen (TTh) ve [Cz]<sub>0</sub> / [TTh]<sub>0</sub> = 1:1 Bode-magnitude grafikleri.

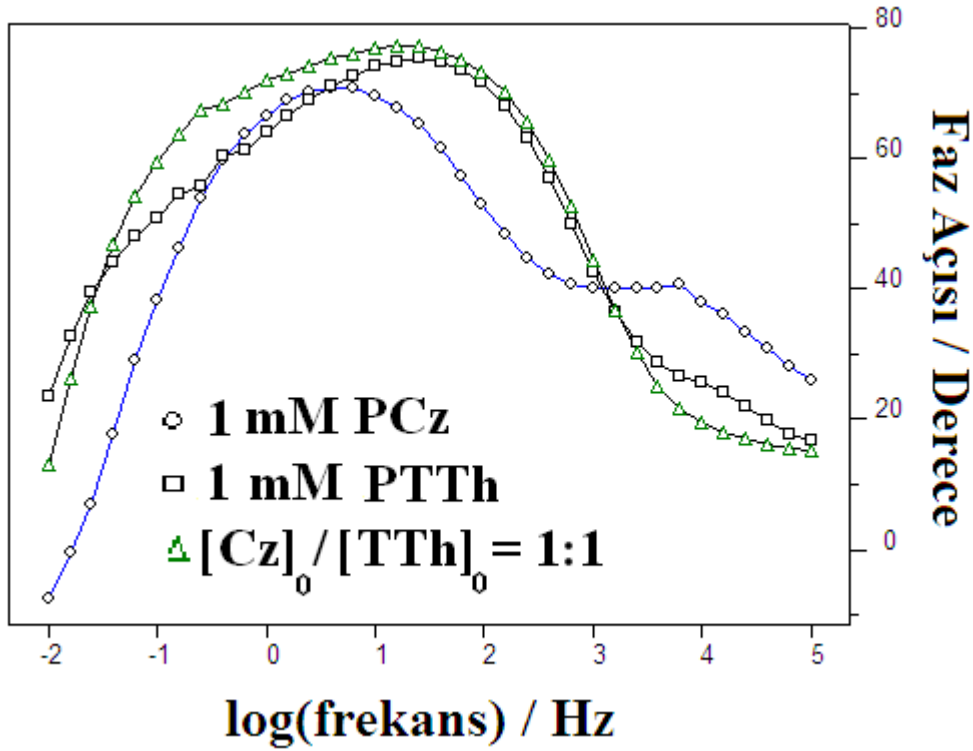


| LiClO <sub>4</sub> | C <sub>dl</sub> (mF cm <sup>-2</sup> ) |
|--------------------|----------------------------------------|
| PCz                | 1.81                                   |
| PTTh               | 0.80                                   |
| P(Cz-ko-TTh)       | 1.03                                   |

**Çizelge 4.7:** 0.1 M LiClO<sub>4</sub> / ACN çözeltisinde Bodemagnitude grafiğinden hesaplanan çift katmanlı kapasitans (C<sub>dl</sub>) değerleri. ([Cz]<sub>0</sub>= 1 mM, [TTh]<sub>0</sub>= 1mM, [Cz]<sub>0</sub> / [TTh]<sub>0</sub>=1:1)

Çift katmanlı kapasitans değeri  $1 / |Z|$  formülünden hesaplandı.  $|Z|: \sqrt{\frac{Z_{rs}^2}{Z_{im}^2}}$  mutlak

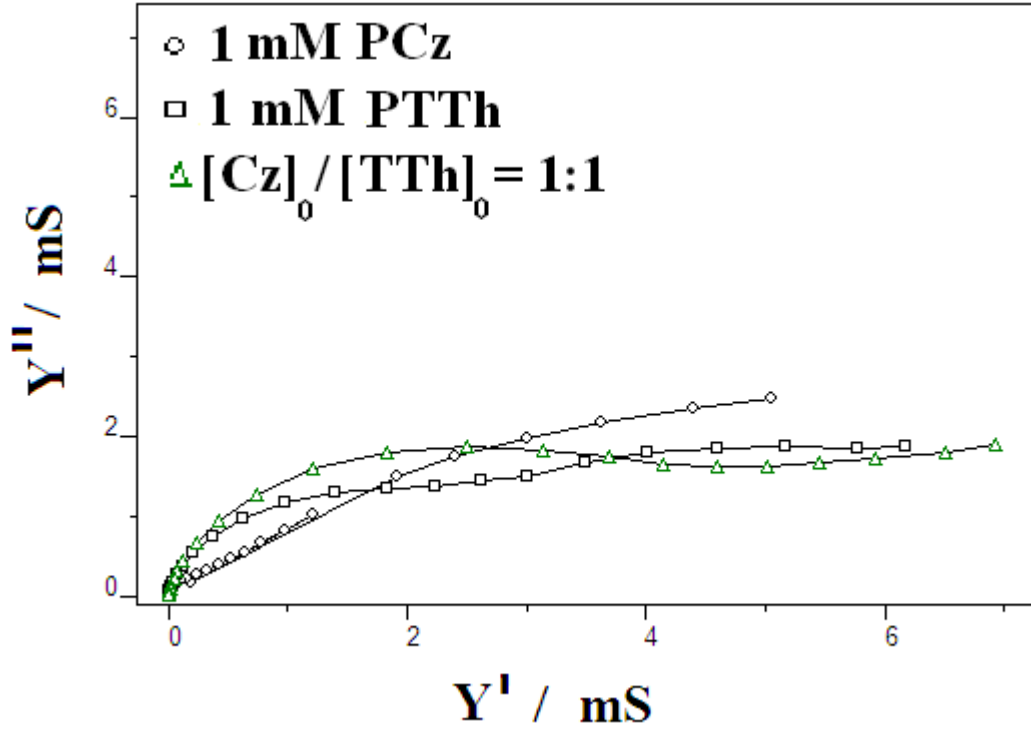
empedans değeridir. **Çizelge 4.7**'te bu formülden hesaplanmış kapasitans değerleri vardır. Yukarıdaki tabloya göre [Cz]<sub>0</sub> / [TTh]<sub>0</sub> = 1:1 kopolimerinin (1.03 mF cm<sup>-2</sup>) kapasitans değeri elde edildiği iki homopolimerin (PCz için C<sub>dl</sub>: 1.81, PTTh için C<sub>dl</sub>: 0.80 mF cm<sup>-2</sup>) arasında bir değerde çıkmıştır.



**Şekil 4.11:** 0.1 M LiClO<sub>4</sub> / ACN çözeltisinde Karbazol (Cz), Tertiyoften (TTh) ve [Cz]<sub>0</sub> / [TTh]<sub>0</sub> = 1:1 Bode-faz grafikleri.

Şekil 4.11'de Cz, TTh ve kopolimerin faz açısı değerlerini gösteren Bode-faz grafiği gösterilmiştir. Karbazol (Cz), Tertiyoften (TTh) ve [Cz]<sub>0</sub> / [TTh]<sub>0</sub> = 1:1 için faz açısı değerleri

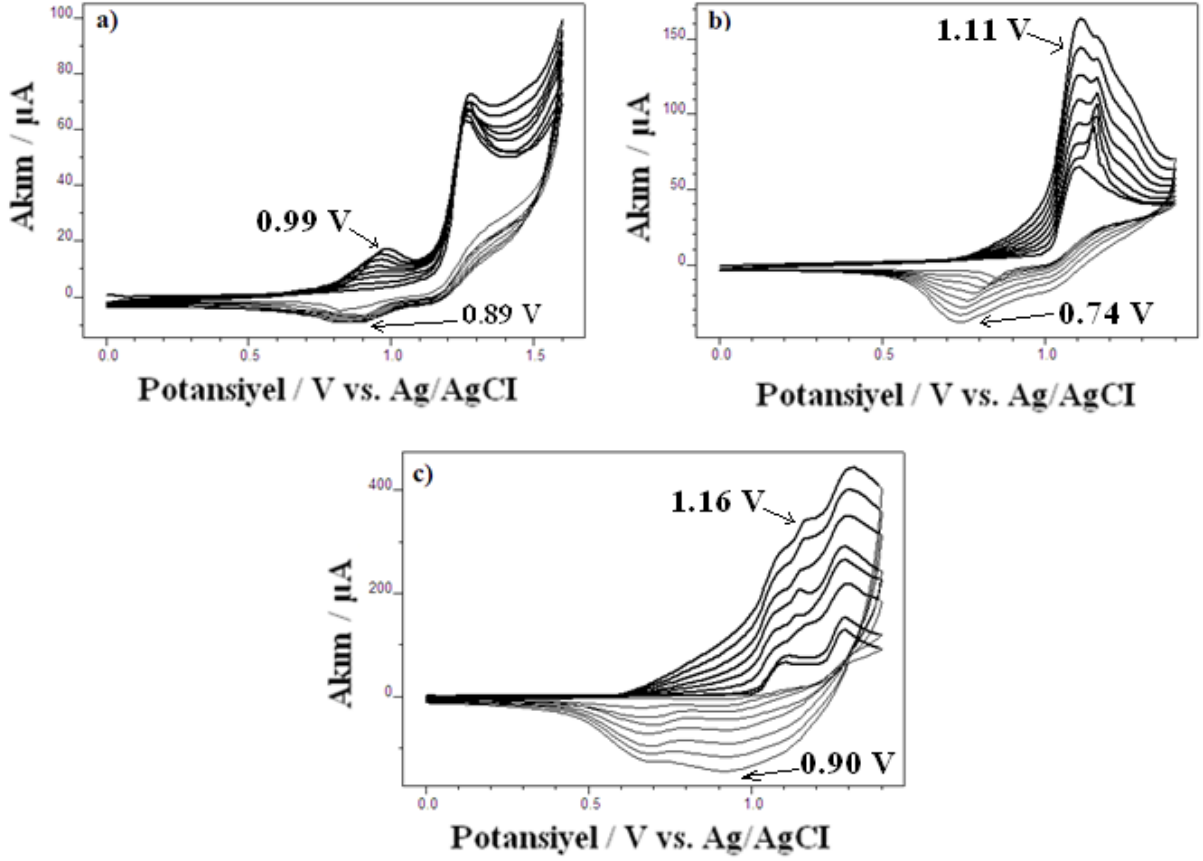
sırası ile 3.99 Hz frekansta  $\sim 66^\circ$ , 25.12 Hz frekansta  $\sim 68^\circ$ , 15.85 Hz frekansta  $\sim 78^\circ$  ölçülmüştür. En yüksek faz açısı değeri  $[Cz]_0 / [TTh]_0 = 1:1$  kopolimerinde elde edilmiştir.



**Şekil 4.12:** 0.1 M  $LiClO_4 / ACN$  çözeltisinde Karbazol (Cz), Tertiyoferen (TTh) ve  $[Cz]_0 / [TTh]_0 = 1:1$  Admitans grafikleri.

Polimerin iletkenlikleri arasındaki ilişki  $Y' = \sim 3$  mS'de  $PCz > [PCz]_0 / [PTTh]_0 = 1:1 > PTTh$  şeklindedir.

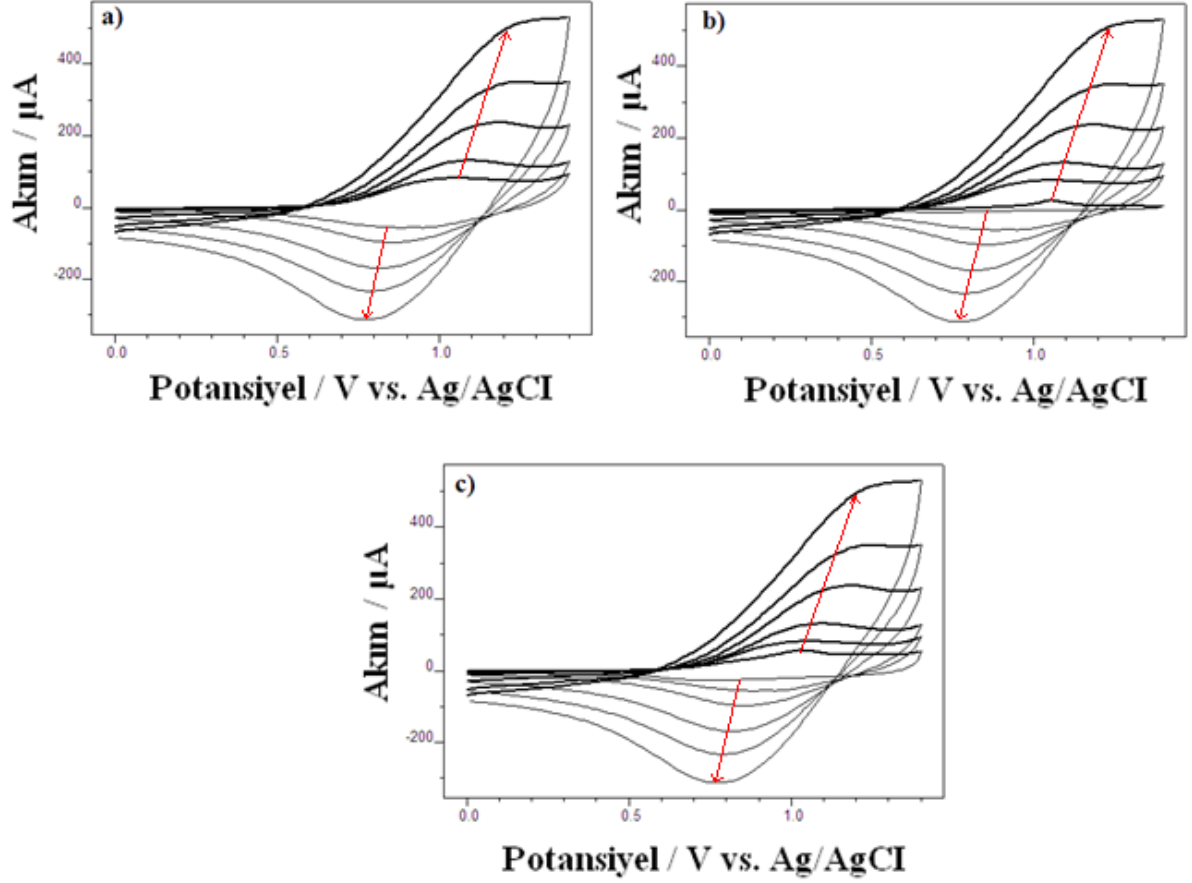
#### 4.1.3. TBABF<sub>4</sub> elektrolit çalışması:



**Şekil 4.13:** a) 1mM Karbazol (Cz) monomerinin 0 – 1.6 V arası b) Tertiyoften (TTh) monomerinin 0 – 1.6 V arası c) Karbazol-ko-tertiyoften [Cz]<sub>0</sub> / [TTh]<sub>0</sub> = 1:1, 0 – 1.4 V arası 0.1 M TBABF<sub>4</sub> / ACN çözeltisinde 100 mV/s tarama hızında döngüsel voltammogramları.

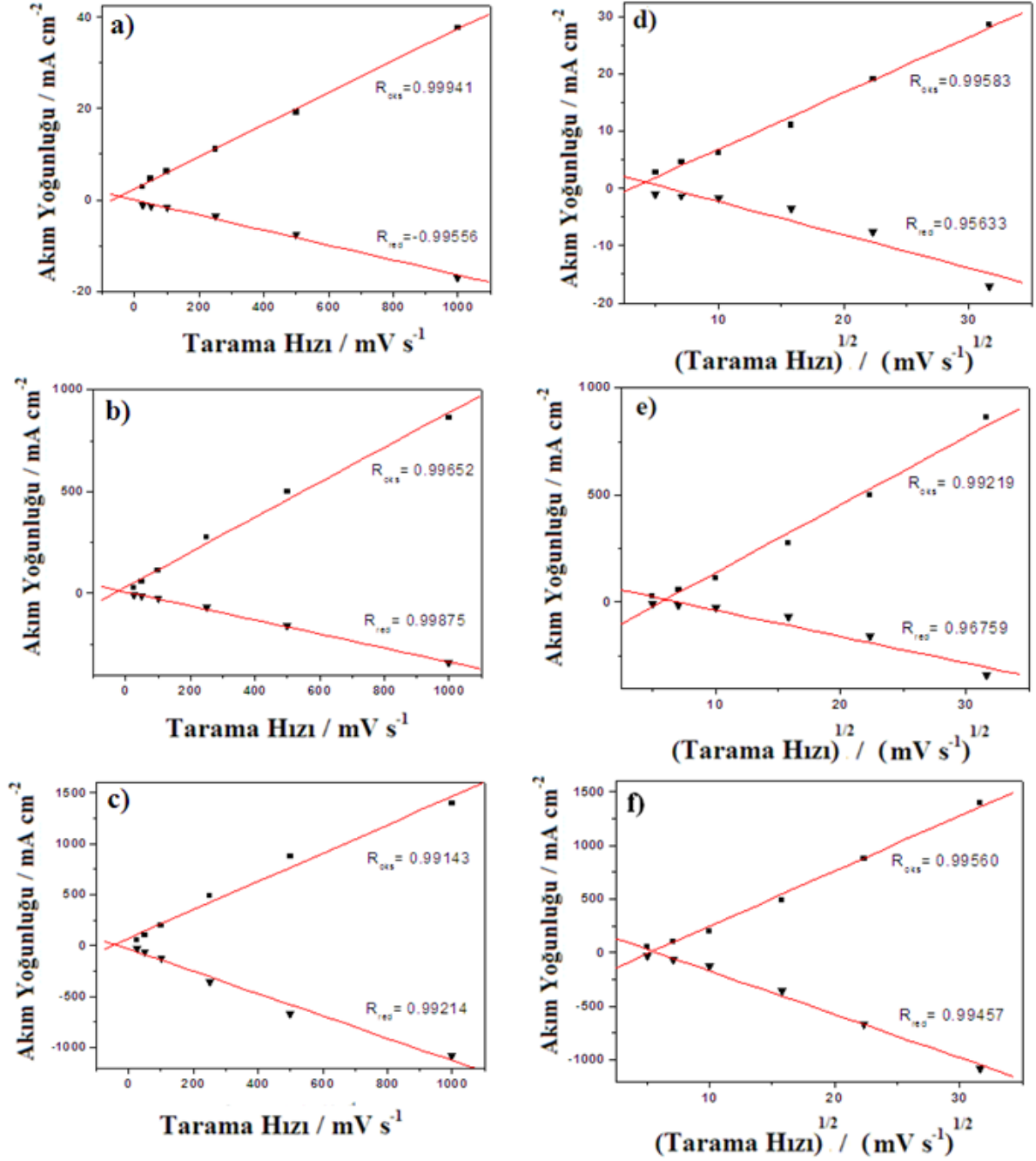
TTh, Cz ve TTh-ko-Cz polimerlerinin döngülü voltametesine bakıldığında oksidasyon pikleri sırası ile 1.11 V, 0.99 V, 1.16 V ve redüksiyon piklerine bakıldığında sırası ile 0.74 V, 0.89 V, 0.90 V olarak bulundu (**Şekil 4.13**). 8 döngü boyunca pik akımların artışı gözlemlendi. Oksidasyon ve redüksiyon piklerine bakıldığında kopolimerin pik değerlerinin kendini oluşturan homopolimerlerden (PTTh ve PCz) daha yüksek çıktığı gözlemlendi.

0.1 M TBABF<sub>4</sub> / ACN elektrolitinde kopolimer için elde edilen oksidasyon pik değeri (1.16 V) şimdiye kadar incelediğimiz diğer iki elektrolitten (LiClO<sub>4</sub> / ACN=1.05 V ve NaClO<sub>4</sub> / ACN=1.07 V) daha yüksek bir değerde çıkmıştır. Buna göre 0.1 M TBABF<sub>4</sub> / ACN çözeltisinde kopolimer sentezi daha zor olacaktır diyebiliriz. Bu yüzden 0.1 M TBABF<sub>4</sub> / ACN elektroliti kopolimerin sentezi için alınmamıştır.



**Şekil 4.14:** a) 1 mM Karbazol (Cz) monomerinin 0 – 1.6 V arası b) 1 mM Tertiyofen (TTh) monomerinin 0 – 1.4 V arası c) 1:1 mM Tertiyofen-ko-karbazol  $[Cz]_0 / [TTh]_0 = 1:1$ , 0 – 1.4 V arası 0.1 M TBABF<sub>4</sub> / ACN çözeltisinde, 25-1000 mV/s tarama hızlarında monomersiz ortamdaki voltammogramları.

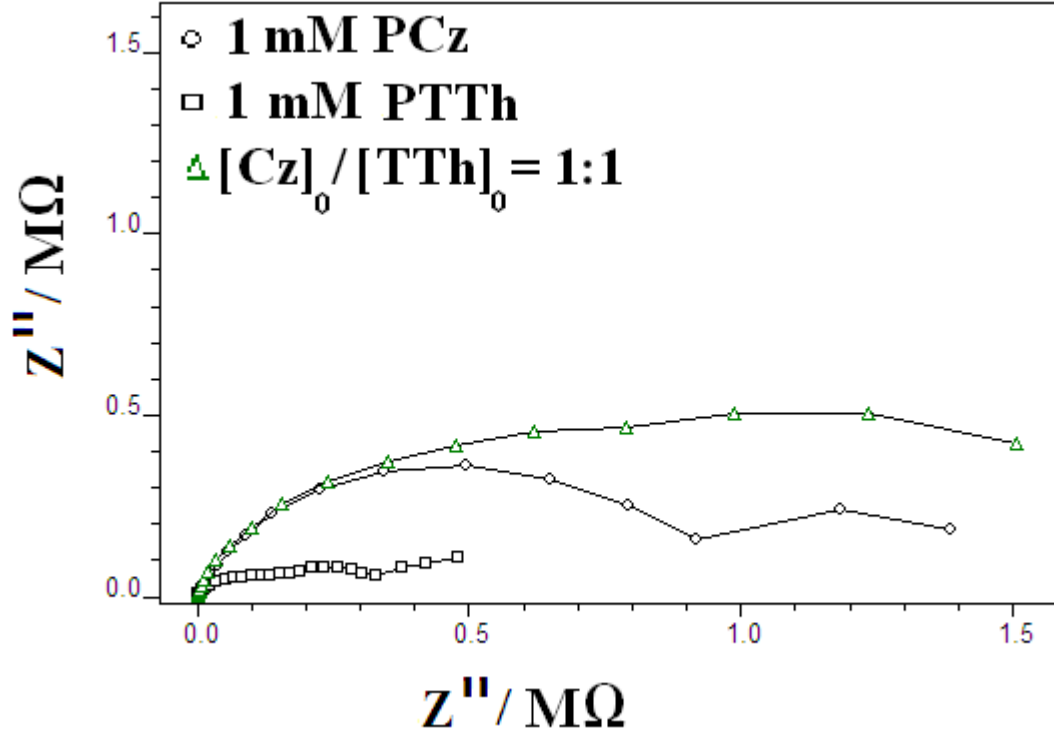
TTh, Cz ve TTh-ko-Cz polimerlerinin monomersiz ortamda döngülü voltametesine bakıldığında oksidasyon pikleri sırası ile 1.21 V, 1.20 V, 1.19 V ve redüksiyon piklerine bakıldığında sırası ile 0.78 V, 0.77 V, 0.78 V olarak bulundu (**Şekil 4.14**). Farklı tarama hızlarında (25, 50, 100, 250, 500, 1000 mV/s) akım yoğunluğundaki artış gözlemlendi.



**Şekil 4.15:** a) 1 mM Karbazol (Cz) monomerinin 0 – 1.6 V arası b) 1 mM Tertiyofen (TTh) monomerinin 0 – 1.4 V arası c) Tertiyofen-ko-karbazol için  $[\text{Cz}]_0 / [\text{TTh}]_0 = 1:1$ , 0 – 1.4 V arası 0.1 M TBABF<sub>4</sub> / ACN çözeltisinde tarama hızına karşılık akım yoğunluğu grafikleri b), e), f) tarama hızının kareköküne karşılık akım yoğunluğu grafikleri.

Anodik ve katodik pik akım yoğunluklarının tarama hızına bağımlılığı 25 mV s<sup>-1</sup> den 1000 mV s<sup>-1</sup> ile tarama hızlarına bağımlı lineer bir doğru gösterir. TTh-ko-Cz için  $[\text{Cz}]_0 / [\text{TTh}]_0 = 1:1$  pik akım yoğunluğu – tarama hızı grafiğine bakıldığında  $R_{\text{An}} = 0.99143$  ve  $R_{\text{Kat}} = -0.99214$  ve yine aynı derişimdeki pik akım yoğunluğu – tarama hızının karekökü grafiğine

bakıldığında ise  $R_{An} = 0.99560$  ve  $R_{Kat} = -0.99457$  olarak sonuçlar elde edildi. TTh-ko-Cz için  $[Cz]_0 / [TTh]_0 = 1:1$   $R_{An}$  ve  $R_{Kat}$  değerleri akım yoğunluğu – tarama hızının karekökü grafiğinde daha yüksek çıkmıştır. Buna göre kopolimerin polimerleşmesinin difüzyon kontrollü gerçekleştiğini söyleyebiliriz. PTTh ve PCz'nin ise pik akım yoğunluğu – tarama hızı grafiği değerleri ( $R_{An} = 0.99602$  ve  $R_{An} = 0.99941$ ) pik akım yoğunluğu – tarama hızının karekökü grafiğine göre daha yüksek çıkmıştır. Buna göre PTTh ve PCz 0.1 M TBABF<sub>4</sub> / ACN çözeltisinde ince film davranışı göstermiştir.



**Şekil 4.16:** 0.1 M TBABF<sub>4</sub> / ACN çözeltisinde Karbazol (Cz), Tertiyoferen (TTh) ve  $[Cz]_0 / [TTh]_0 = 1:1$  kopolimerin Nyquist grafiği.

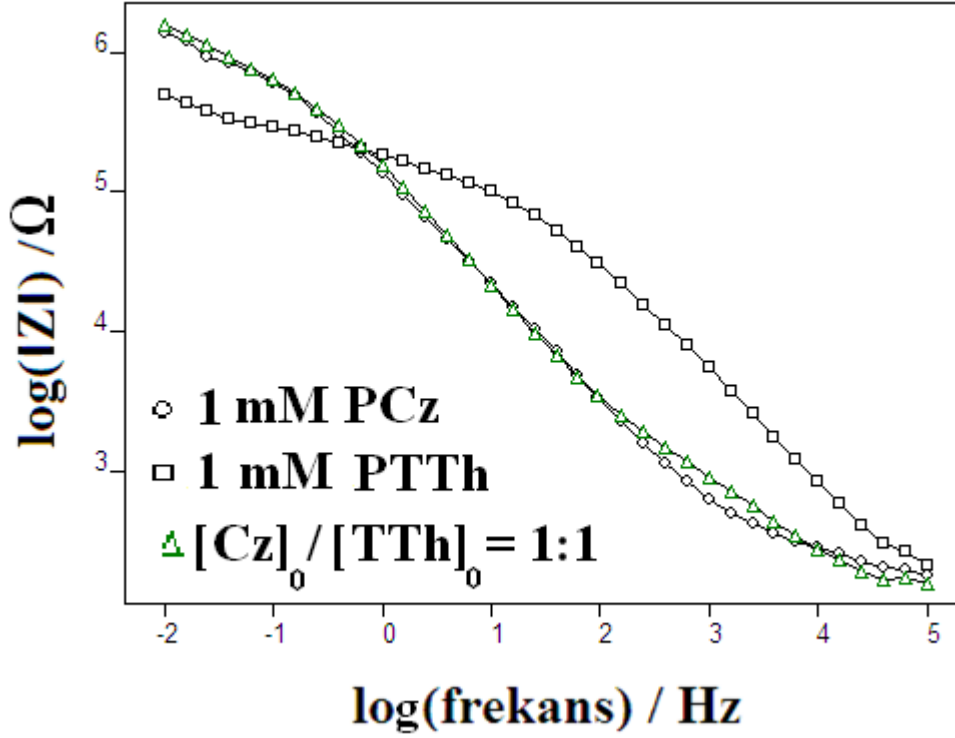
Karbazol, Tertiyoferen ve kopolimerin empedans spektroskopisi ile incelenmiştir. Elde edilen Nyquist grafikleri 0.01 Hz ile 100 kHz frekanslar aralığında, genlik 0.01 V şartlarında elde edildi.

Spesifik kapasitans ( $S_c$ ) Spesifik kapasitans değeri  $S_c = 1 / 2\pi f Z''$  formülü ile hesaplanır. Bu formülde  $\pi$ : pi sayısı (3.14),  $f$ : 0.01 Hz'deki frekans,  $Z''$ : imaginary empedans değeridir.

**Tablo 8'**de bu formülden hesaplanmış kapasitans değerleri vardır. Yukarıdaki tabloya göre  $[Cz]_0 / [TTh]_0 = 1:1$  kopolimerinin kapasitans değeri elde edildiği iki homopolimerden daha düşük bir değerde çıkmıştır.

| TBAPF <sub>4</sub> | Sc (mF cm <sup>-2</sup> ) |
|--------------------|---------------------------|
| PCz                | 1.24                      |
| PTTh               | 1.97                      |
| P(Cz-ko-TTh)       | 0.54                      |

**Çizelge 4.8:** 0.1 M TBABF<sub>4</sub> / ACN çözeltisinde Nyquist grafiğinden hesaplanan spesifik kapasitans (Sc) değerleri. ([Cz]<sub>0</sub>= 1 mM, [TTh]<sub>0</sub>= 1mM, [Cz]<sub>0</sub> / [TTh]<sub>0</sub>=1:1)



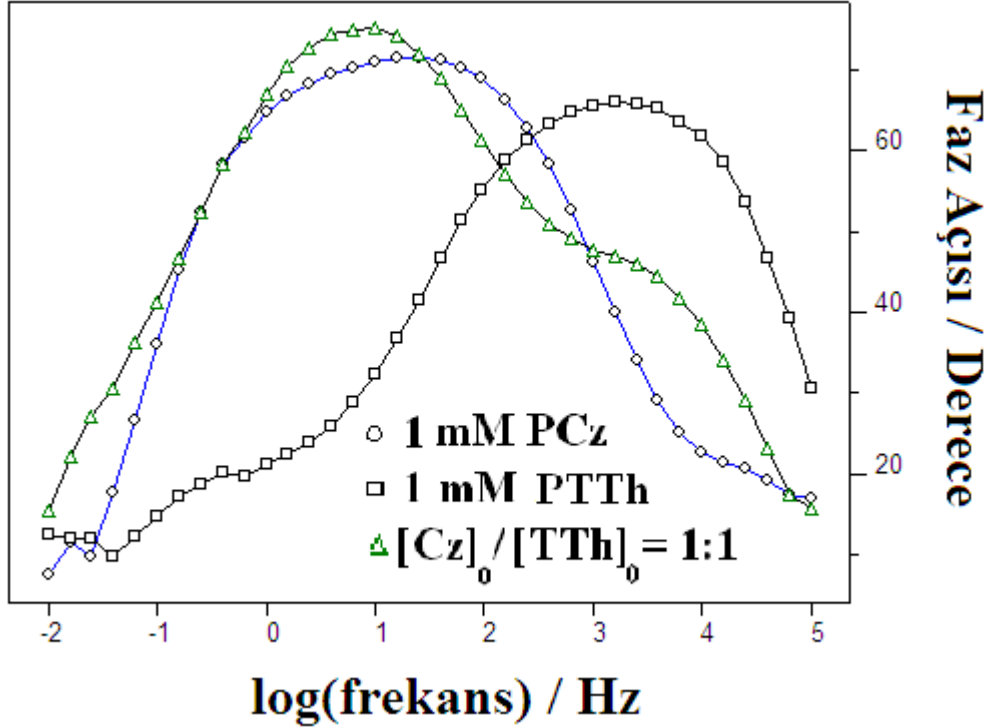
**Şekil 4.17:** 0.1 M TBABF<sub>4</sub> / ACN çözeltisinde Karbazol (Cz), Tertiyo fen (TTh) ve [Cz]<sub>0</sub> / [TTh]<sub>0</sub> = 1:1 Bode-magnitude grafikleri.

| TBAPF <sub>4</sub> | C <sub>dl</sub> (mF cm <sup>-2</sup> ) |
|--------------------|----------------------------------------|
| PCz                | 0.68                                   |
| PTTh               | 0.27                                   |
| P(Cz-ko-TTh)       | 0.67                                   |

**Çizelge 4.9:** 0.1 M TBABF<sub>4</sub> / ACN çözeltisinde Bode-magnitude grafiğinden hesaplanan çift katmanlı kapasitans (C<sub>dl</sub>) değerleri. ([Cz]<sub>0</sub>= 1 mM, [TTh]<sub>0</sub>= 1mM, [Cz]<sub>0</sub> / [TTh]<sub>0</sub>=1:1)

Çift katmanlı kapasitans değeri  $1 / |Z|$  formülünden hesaplandı.  $|Z|: \sqrt{\frac{Z_{rs}^2}{Z_{im}^2}}$  mutlak

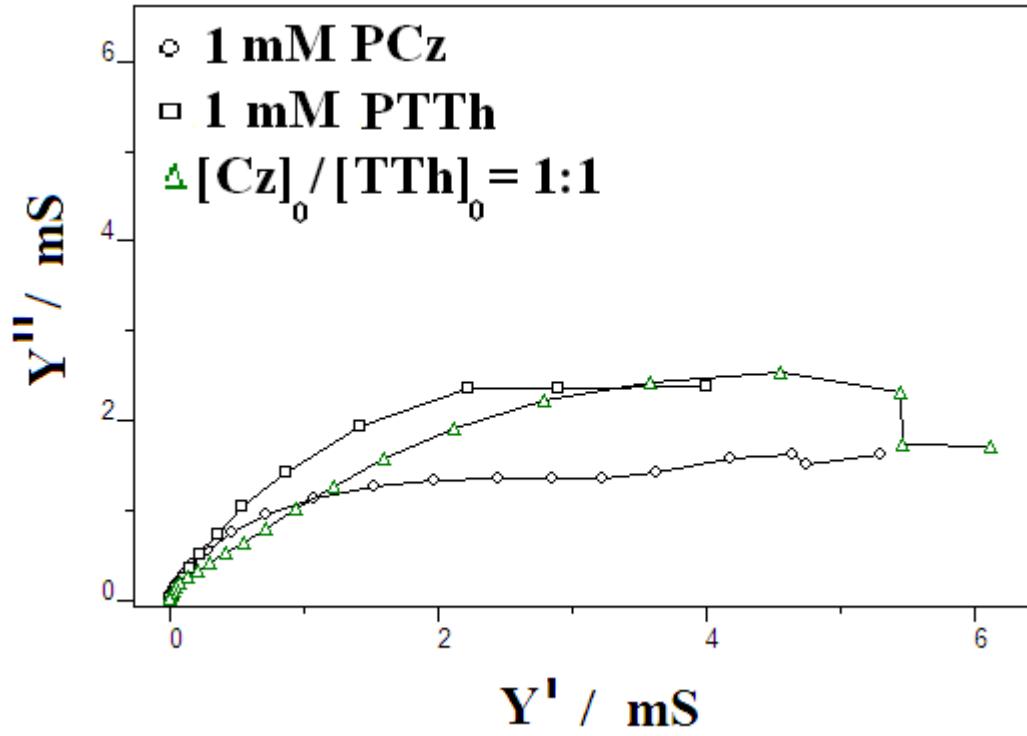
empedans değeridir. **Çizelge 4.9'**da bu formülden hesaplanmış kapasitans değerleri vardır. Yukarıdaki tabloya göre  $[Cz]_0 / [TTh]_0 = 1:1$  kopolimerinin ( $0.67 \text{ mF cm}^{-2}$ ) çift katmanlı kapasitans değeri elde edildiği iki homopolimerin (PCz için  $C_{dl}: 0.68$ , PTTh için  $C_{dl}: 0.27 \text{ mF cm}^{-2}$ ) arasında bir değerde çıkmıştır.



**Şekil 4.18:** 0.1 M TBABF<sub>4</sub> / ACN çözeltisinde Karbazol (Cz), Tertiyoferen (TTh) ve  $[Cz]_0 / [TTh]_0 = 1:1$  Bode-faz grafikleri.

**Şekil 4.18'**de Cz, TTh ve kopolimerin faz açısı değerlerini gösteren Bode-faz grafiği gösterilmiştir. Karbazol (Cz), Tertiyoferen (TTh) ve  $[Cz]_0 / [TTh]_0 = 1:1$  için faz açısı değerleri sırası ile 25.12 Hz frekansta  $\sim 65^\circ$ , 15.85 Hz frekansta  $\sim 63^\circ$ , 10.00 Hz frekansta  $\sim 67^\circ$  ölçülmüştür. En yüksek faz açısı değeri  $[Cz]_0 / [TTh]_0 = 1:1$  başlangıç konsantrasyonlu kopolimerde elde edilmiştir.

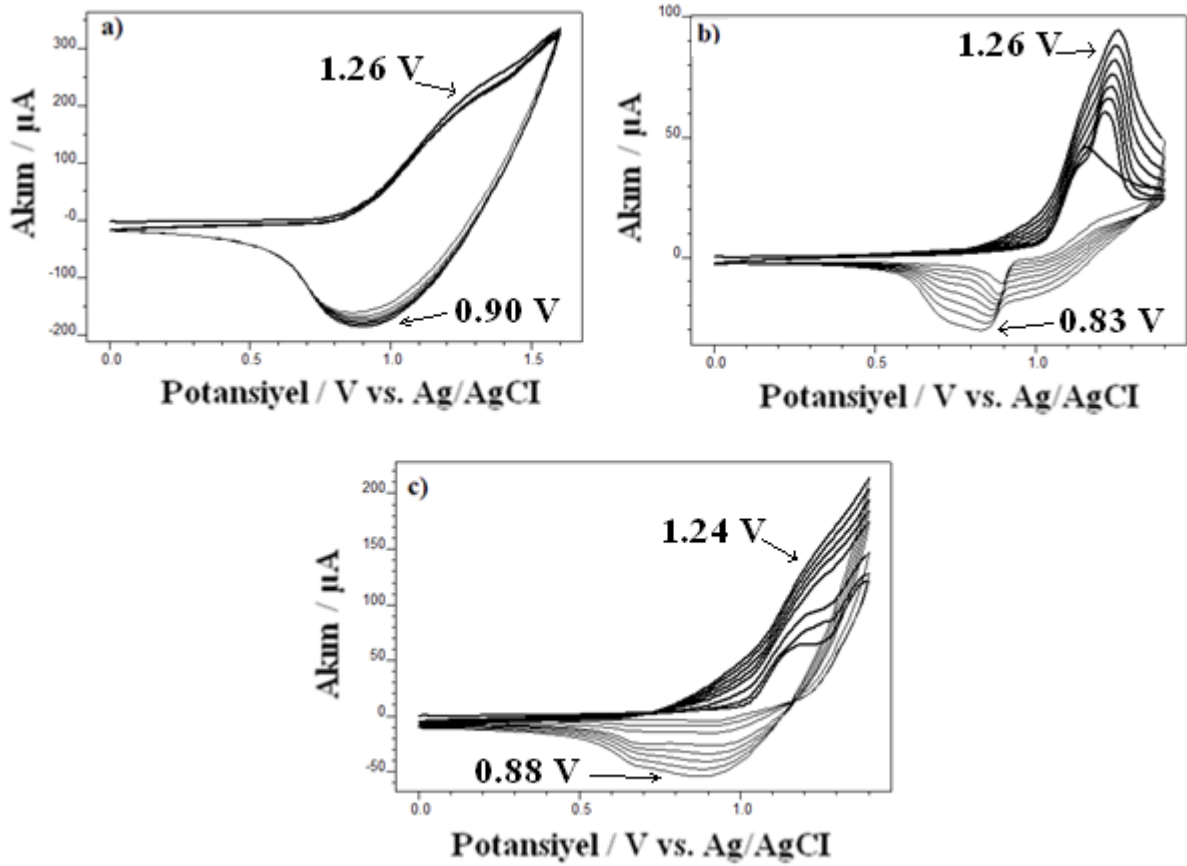




**Şekil 4.19:** 0.1 M TBABF<sub>4</sub> / ACN çözeltisinde Karbazol (Cz), Tertiyoferen (TTh) ve [Cz]<sub>0</sub> / [TTh]<sub>0</sub> = 1:1 Admitans grafikleri.

Şekil 20'den görüldüğü üzere polimerin iletkenlikleri arasındaki ilişki  $Y' = \sim 3$  mS'de  $PTTh > [Cz]_0 / [TTh]_0 = 1:1 > PCz$  şeklindedir.

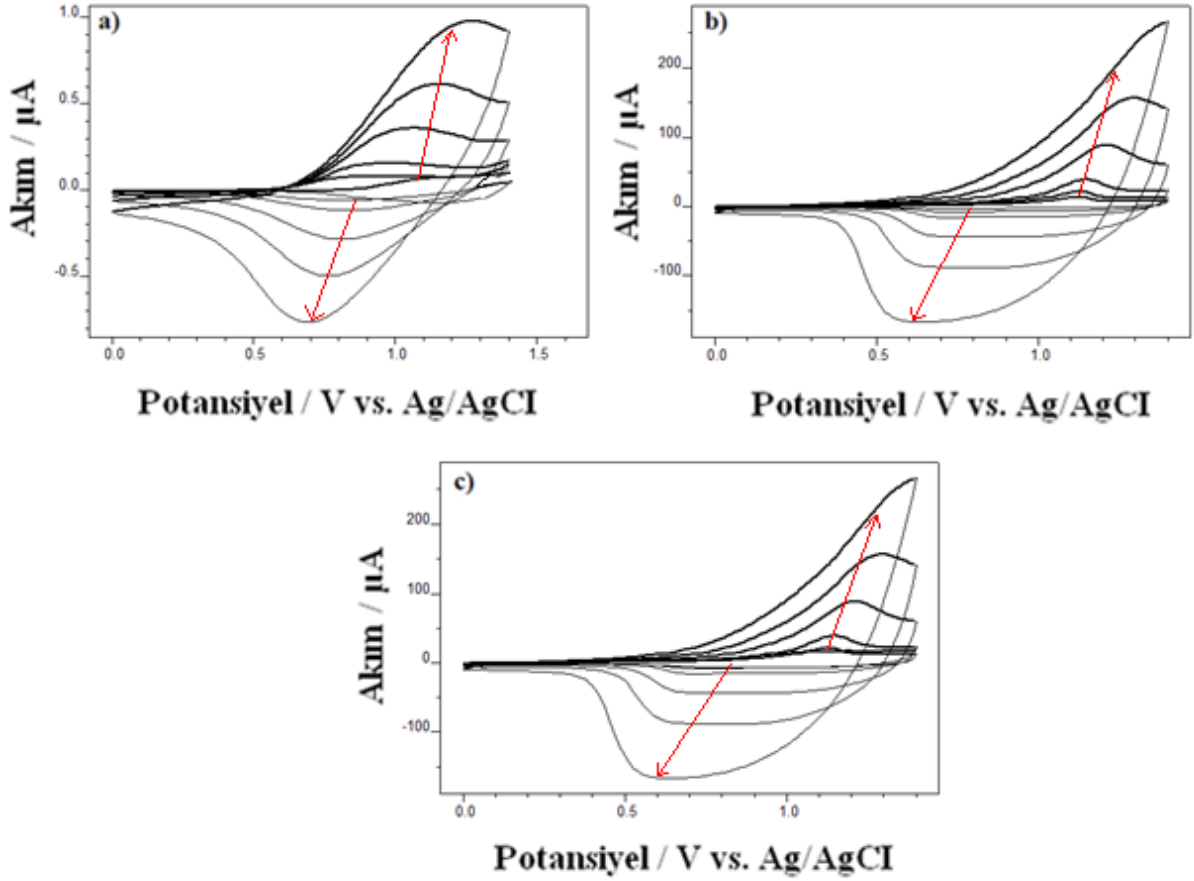
#### 4.1.4. TEABF<sub>4</sub> elektrolit çalışması:



**Şekil 4.20:** a) 1mM Karbazol (Cz) monomerinin 0 – 1.6 V arası b) Tertiofene (TTh) monomerinin 0 – 1.6 V arası c) Karbazol-ko-tertiofene [Cz]<sub>0</sub> / [TTh]<sub>0</sub> = 1:1, 0 – 1.4 V arası 0.1 M TEABF<sub>4</sub> / ACN çözeltisinde 100 mV/s tarama hızında döngüsel voltammogramları.

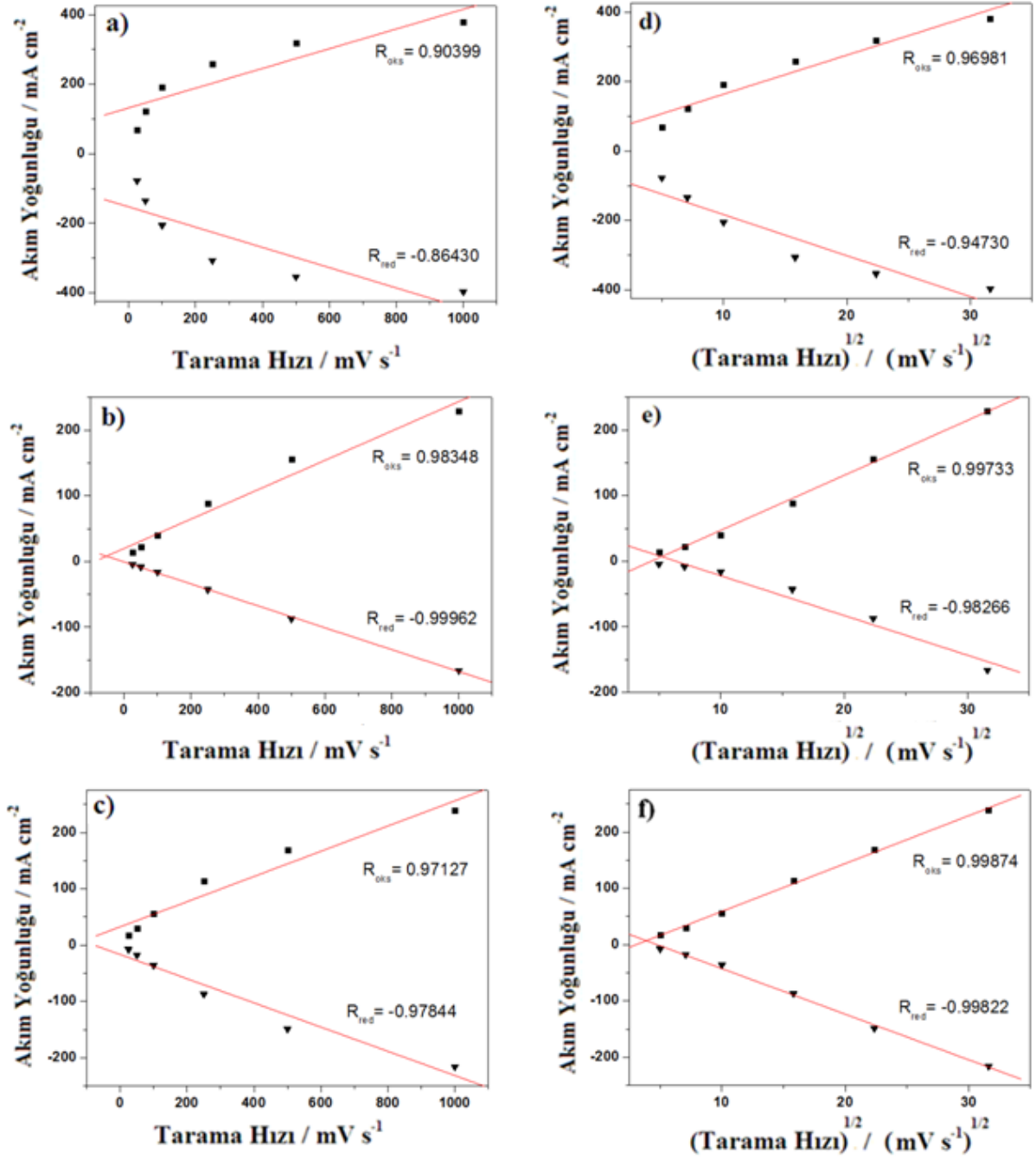
TTh, Cz ve TTh-ko-Cz polimerlerinin döngüsel voltammetresine bakıldığında oksidasyon pikleri sırası ile 1.26 V, 1.26 V, 1.24 V ve redüksiyon piklerine bakıldığında sırası ile 0.83 V, 0.90 V, 0.88 V olarak bulundu (Şekil 4.20). 8 döngü boyunca pik akımlarının artışı gözlemlendi. Oksidasyon ve redüksiyon piklerine bakıldığında kopolimerin pik değerlerinin kendini oluşturan homopolimerlerden (PTTh ve PCz) daha düşük çıktığı gözlemlendi.

0.1 M TEABF<sub>4</sub> / ACN elektrolitinde kopolimer için elde edilen oksidasyon pik değeri (1.24 V) şimdiye kadar incelediğimiz diğer üç elektrolitten (LiClO<sub>4</sub> / ACN için E<sub>pa</sub>=1.05 V, NaClO<sub>4</sub> / ACN için E<sub>pa</sub>=1.07 V ve TBATF<sub>4</sub> / ACN için E<sub>pa</sub>=1.16 V) daha yüksek bir değerde çıkmıştır. Buna göre 0.1 M TEABF<sub>4</sub> / ACN elektrolitinde kopolimer sentezi daha zor olacaktır diyebiliriz. Bu yüzden 0.1 M TEABF<sub>4</sub> / ACN elektroliti kopolimerin sentezi için kullanılmamıştır.



**Şekil 4.21:** a) 1 mM Karbazol (Cz) monomerinin 0 – 1.6 V arası b) 1 mM Tertiyofen (TTh) monomerinin 0 – 1.4 V arası c) Tertiyofen-ko-karbazol için  $[Cz]_0 / [TTh]_0 = 1:1$ , 0 – 1.4 V arası 0.1 M TEABF<sub>4</sub> / ACN çözeltisinde 25-1000 mV/s tarama hızlarında monomersiz ortamdaki voltammogramları.

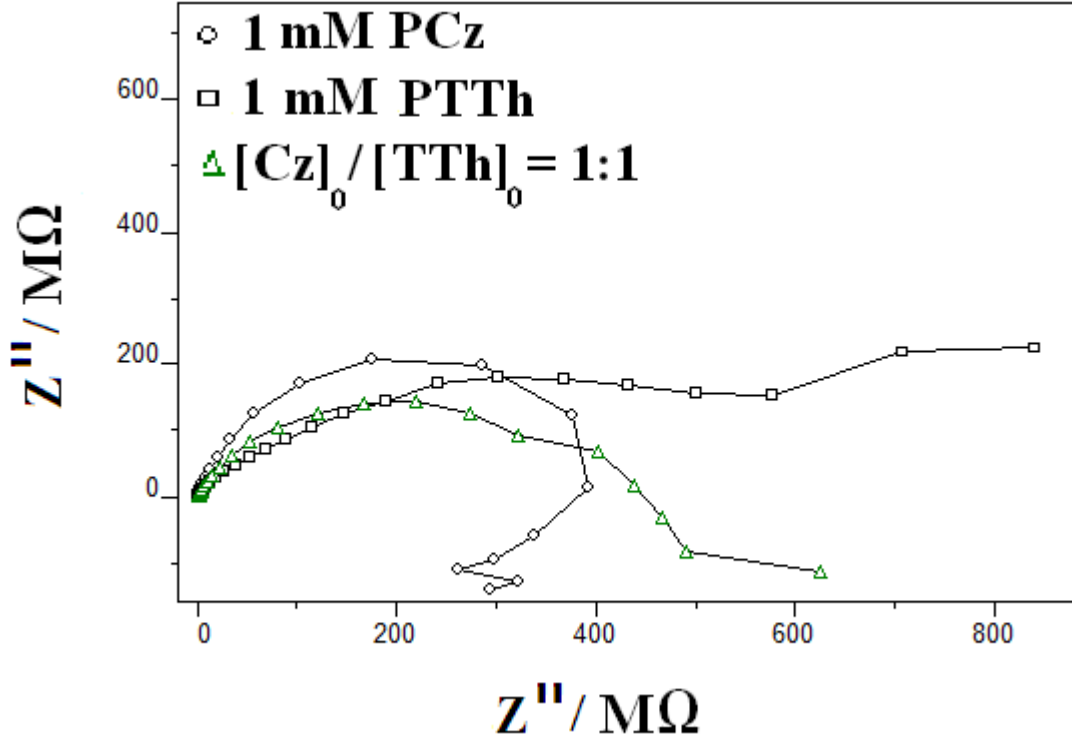
TTh, Cz ve TTh-ko-Cz polimerlerinin monomersiz ortamda döngülü voltametesine bakıldığında oksidasyon pikleri sırası ile 1.21 V, 1.22 V, 1.20 V ve redüksiyon piklerine bakıldığında sırası ile 0.71 V, 0.65 V, 0.67 V olarak bulundu (Şekil 4.21). Farklı tarama hızlarında (25, 50, 100, 250, 500, 1000 mV/s) akım yoğunluğundaki artış gözlemlendi.



**Şekil 4.22:** a) 1 mM Karbazol (Cz) monomerinin 0 – 1.6 V arası b) 1 mM Tertiyofen (TTh) monomerinin 0 – 1.4 V arası c) Tertiyofen-ko-karbazol [Cz]<sub>0</sub> / [TTh]<sub>0</sub> = 1:1, 0 – 1.4 V arası 0.1 M TEABF<sub>4</sub> / ACN çözeltisinde tarama hızına karşılık akım yoğunluğu grafikleri b), e), f) tarama hızının kareköküne karşılık akım yoğunluğu grafikleri.

Anodik ve katodik pik akım yoğunluklarının tarama hızına bağımlılığı 25 mV s<sup>-1</sup> den 1000 mV s<sup>-1</sup> ile tarama hızlarına bağımlı lineer bir doğru gösterir. TTh-ko-Cz için [Cz]<sub>0</sub> / [TTh]<sub>0</sub> = 1:1 pik akım yoğunluğu – tarama hızı grafiğine bakıldığında,  $R_{\text{An}} = 0.97127$  ve  $R_{\text{Kat}} = -0.97844$  ve yine aynı derişimdeki pik akım yoğunluğu – tarama hızının karekökü grafiğine bakıldığında ise  $R_{\text{An}} = 0.99874$  ve  $R_{\text{Kat}} = -0.99457$  olarak sonuçlar elde edildi. P(TTh-ko-Cz)

için  $[Cz]_0 / [TTh]_0 = 1:1$   $R_{An}$  ve  $R_{Kat}$  değerleri akım yoğunluğu – tarama hızının karekökü grafiğinde daha yüksek çıkmıştır. Buna göre kopolimerin polimerleşmesinin difüzyon kontrollü gerçekleştiğini söyleyebiliriz. PTTh ve PCz'nin ise pik akım yoğunluğu – tarama hızının karekökü grafiği değerleri ( $R_{An} = 0.99733$  ve  $R_{An} = 0.96921$ ) pik akım yoğunluğu – tarama hızı grafiğine göre daha yüksek çıkmıştır. Buna göre PTTh ve PCz 0.1 M TEABF<sub>4</sub> / ACN çözeltisinde difüzyon kontrollü gerçekleştiğini söyleyebiliriz.



**Şekil 4.23:** 0.1 M TEABF<sub>4</sub> / ACN çözeltisinde Karbazol (Cz), Tertiyoferen (TTh) ve  $[Cz]_0 / [TTh]_0 = 1:1$  kopolimerin Nyquist grafiği.

Karbazol, Tertiyoferen ve kopolimerin empedans spektroskopisi ile incelenmiştir. Elde edilen Nyquist grafikleri 0.01 Hz ile 100 kHz frekanslar aralığında, genlik 0.01 V şartlarında elde edildi.

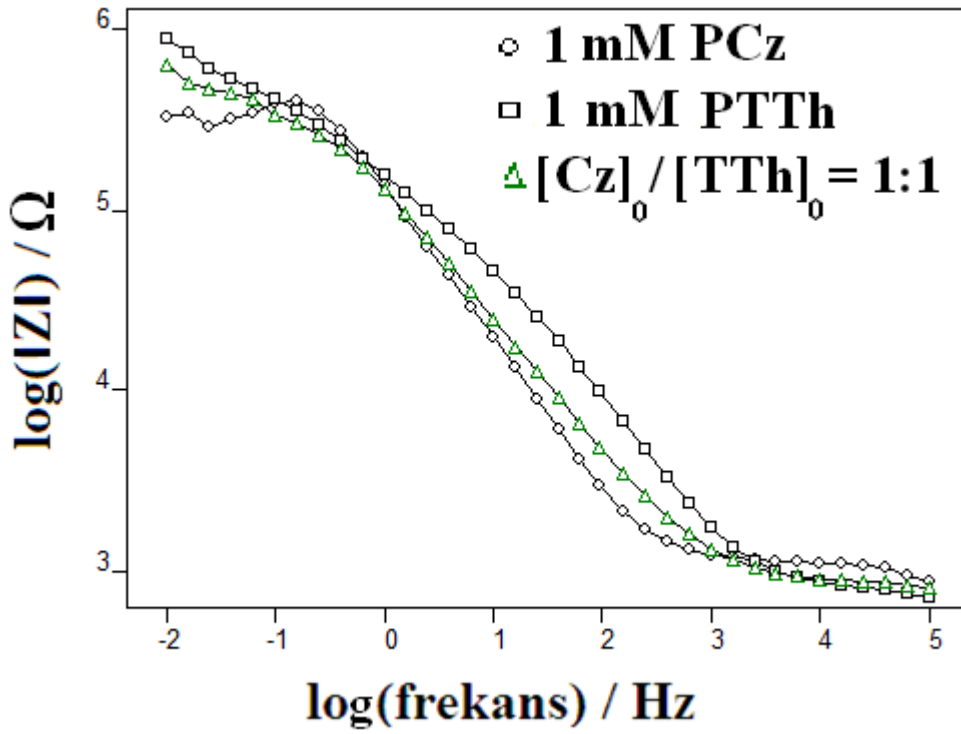
Spesifik kapasitans ( $S_c$ ) Spesifik kapasitans değeri  $S_c = 1 / 2\pi f Z''$  formülü ile hesaplanır. Bu formülde  $\pi$ : pi sayısı (3.14),  $f$ : 0.01 Hz'deki frekans,  $Z''$ : imaginary empedans değeridir.

**Tablo 10'**de bu formülden hesaplanmış kapasitans değerleri vardır. Yukarıdaki tabloya göre  $[Cz]_0 / [TTh]_0 = 1:1$  kopolimerinin kapasitans değeri elde edildiği iki homopolimerden daha düşük bir değerde çıkmıştır.

| TEABF <sub>4</sub> | $S_c$ (mF cm <sup>-2</sup> ) |
|--------------------|------------------------------|
|--------------------|------------------------------|

|              |      |                                                                                                                                                                                                                                                          |
|--------------|------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| PCz          | 1.61 | <b>Çizelge 4.10:</b> 0.1 M TEABF <sub>4</sub> / ACN çözeltisinde Nyquist grafiğinden hesaplanan çift katmanlı kapasitans (C <sub>dl</sub> ) değerleri. ([Cz] <sub>0</sub> = 1 mM, [TTh] <sub>0</sub> = 1mM, [Cz] <sub>0</sub> / [TTh] <sub>0</sub> =1:1) |
| PTTh         | 1.00 |                                                                                                                                                                                                                                                          |
| P(Cz-ko-TTh) | 2.01 |                                                                                                                                                                                                                                                          |

**Çizelge 4.10'**dan görüldüğü üzere 0.1 M TEABF<sub>4</sub> / ACN çözeltisinde en yüksek spesifik kapasitans değeri kopolimer için elde edilmiştir.



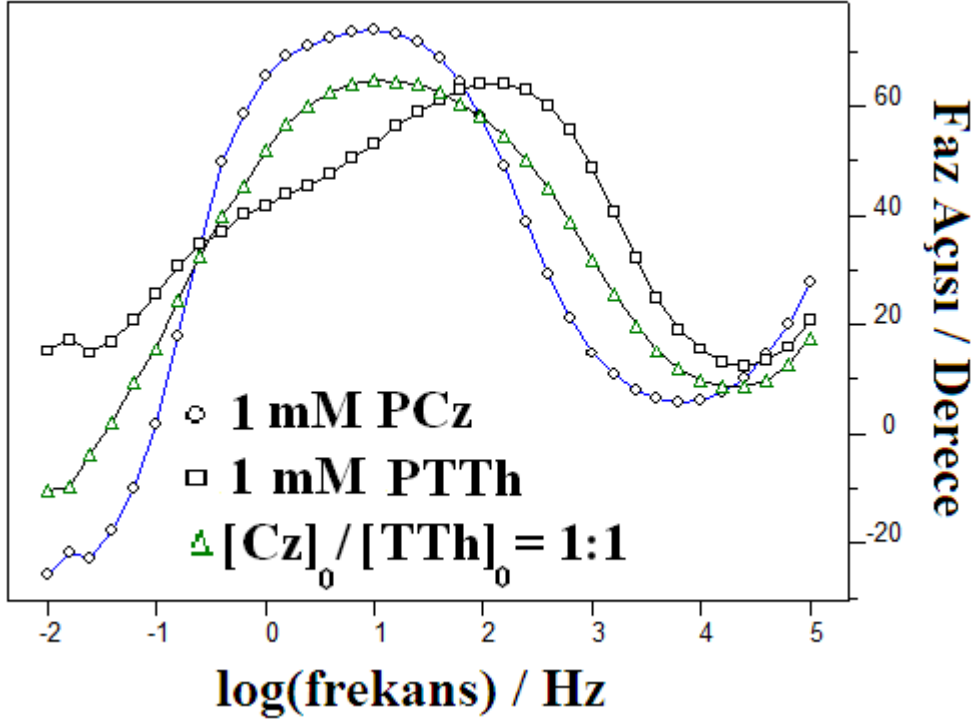
**Şekil 4.24:** 0.1 M TEABF<sub>4</sub> / ACN çözeltisinde Karbazol (Cz), Tertiyo fen (TTh) ve  $[Cz]_0 / [TTh]_0 = 1:1$  Bode-magnitude grafikleri.

| TEAPF <sub>4</sub> | C <sub>dl</sub> (mF cm <sup>-2</sup> ) |
|--------------------|----------------------------------------|
| PCz                | 0.75                                   |
| PTTh               | 0.38                                   |
| P(Cz-ko-TTh)       | 0.62                                   |

**Çizelge 4.11:** 0.1 M TEABF<sub>4</sub> / ACN çözeltisinde Bode-magnitüde grafiğinden hesaplanan çift katmanlı kapasitans (C<sub>dl</sub>) değerleri. ([Cz]<sub>0</sub>= 1 mM, [TTh]<sub>0</sub>= 1mM, [Cz]<sub>0</sub> / [TTh]<sub>0</sub>=1:1)

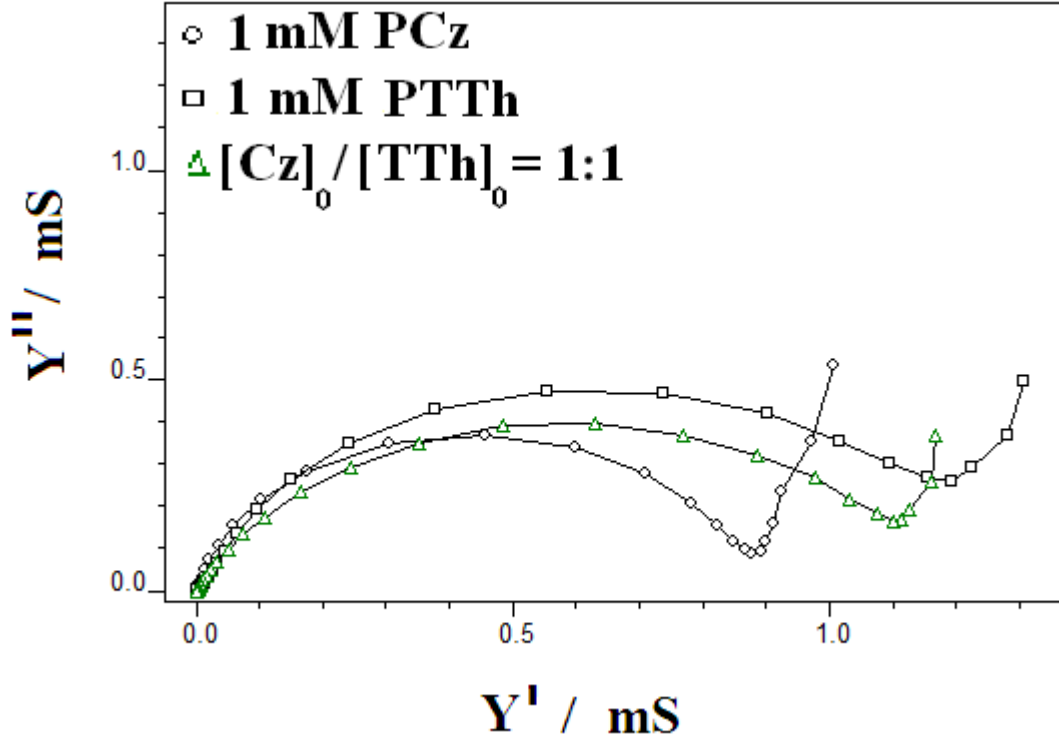
Çift katmanlı kapasitans değeri (C<sub>dl</sub>)  $1 / |Z|$  formülünden hesaplandı.  $|Z| : \sqrt{\frac{Z_{rs}^2}{Z_{im}^2}}$  mutlak

empedans değeridir. **Çizelge 4.11'**de bu formülden hesaplanmış kapasitans değerleri vardır. Yukarıdaki tabloya göre [Cz]<sub>0</sub> / [TTh]<sub>0</sub> = 1:1 kopolimerinin (0.62 mF cm<sup>-2</sup>) çift katmanlı kapasitans değeri elde edildiği iki homopolimerin (PCz için C<sub>dl</sub>: 0.75, PTTh için C<sub>dl</sub>: 0.38 mF cm<sup>-2</sup>) arasında bir değerde çıkmıştır.



**Şekil 4.25:** 0.1 M TEABF<sub>4</sub> / ACN çözeltisinde Karbazol (Cz), Tertiyoferen (TTh) ve [Cz]<sub>0</sub> / [TTh]<sub>0</sub> = 1:1 Bode-faz grafikleri.

Şekil 4.25'te Cz, TTh ve kopolimerin faz açısı değerlerini gösteren Bode-faz grafiği gösterilmiştir. Karbazol (Cz), Tertiyoferen (TTh) ve  $[Cz]_0 / [TTh]_0 = 1:1$  için faz açısı değerleri sırası ile 25.12 Hz frekansta  $\theta = \sim 70^\circ$ , 15.85 Hz frekansta  $\theta = \sim 64^\circ$ , 10.00 Hz frekansta  $\theta = \sim 74^\circ$  ölçülmüştür. En yüksek faz açısı değeri  $[Cz]_0 / [TTh]_0 = 1:1$  başlangıç derişimindeki kopolimerde elde edilmiştir.



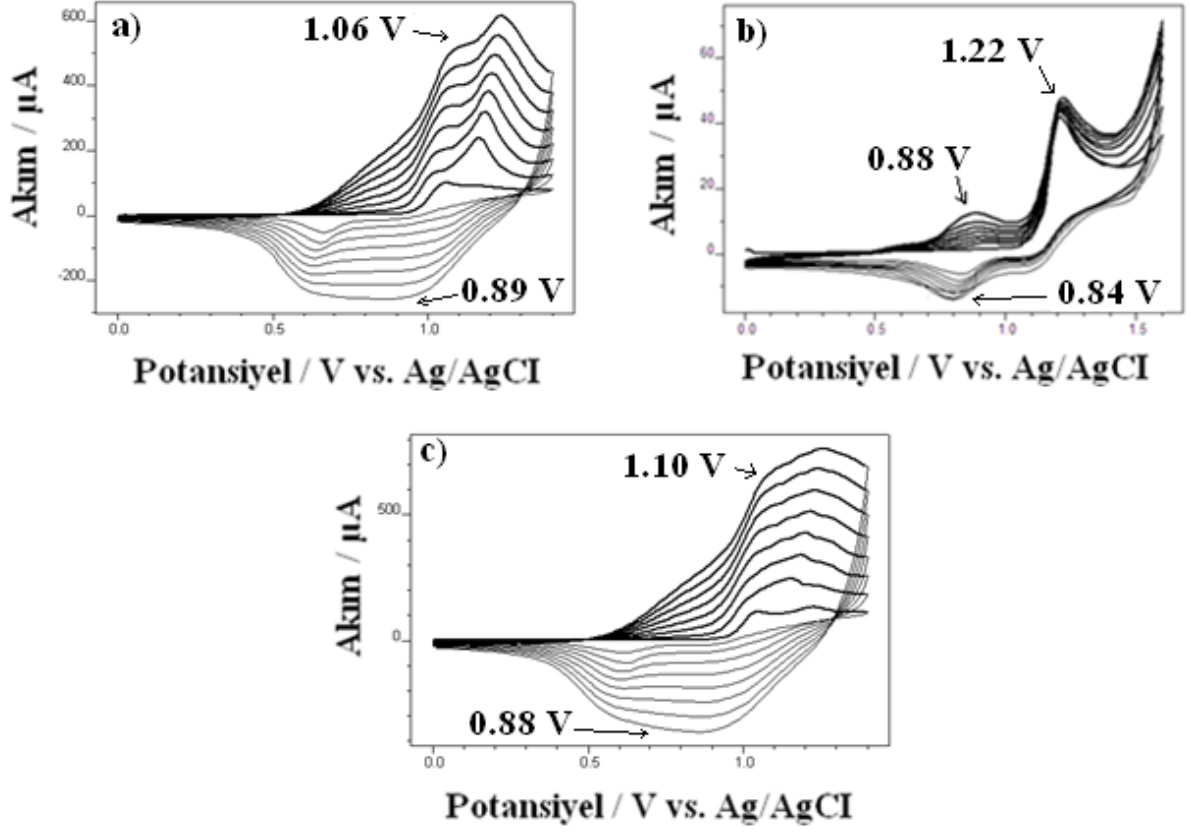
Şekil 4.26: 0.1 M TEABF<sub>4</sub> / ACN çözeltilisinde Karbazol (Cz), Tertiyoferen (TTh) ve  $[PCz]_0 / [PTTh]_0 = 1:1$  Admitans grafikleri.

Şekil 4.26'dan görüldüğü üzere polimerin iletkenlikleri arasındaki ilişki  $Y' = \sim 0.5 mS$ 'de  $PTTh > [PCz]_0 / [PTTh]_0 = 1:1 > PCz$  şeklindedir.

## 4.2. Farklı Başlangıç Derişimlerinde Kopolimer Sentezi

### 4.2.1. $[Cz]_0 / [TTh]_0 = 1:2$ Kopolimer Sentezi



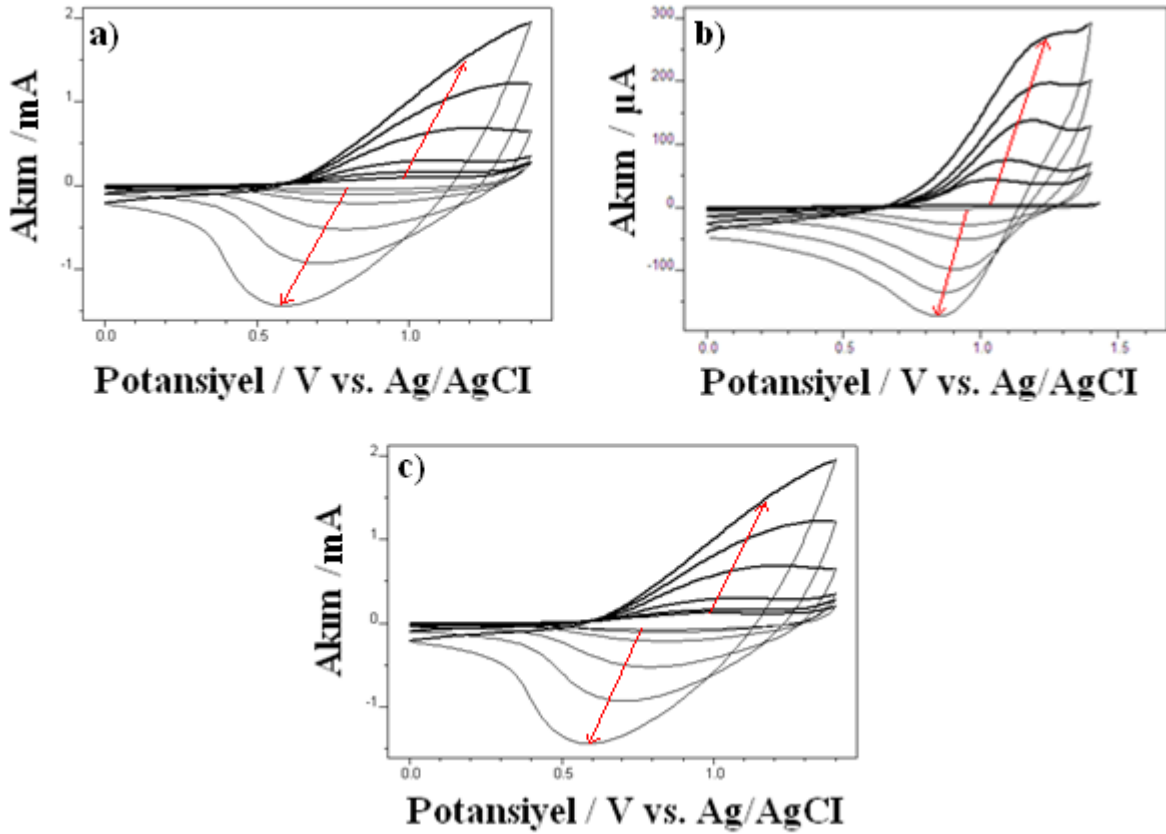


**Şekil 4.27:** a) 2 mM Tertiyofen (TTh) monomerinin 0 – 1.4 V arası b) 1mM Karbazol (Cz) monomerinin 0 – 1.6 V arası c) Karbazol-ko-tertiyofen  $[Cz]_0 / [TTh]_0 = 1:2$ , 0 – 1.4 V arası 0.1 M  $NaClO_4 / ACN$  çözeltisinde 100 mV/s tarama hızında döngüsel voltammogramları.

TTh, Cz ve TTh-ko-Cz polimerlerinin döngülü voltametesine bakıldığında oksidasyon pikleri sırası ile 1.06 V, 0.88 V, 1.10 V ve redüksiyon piklerine bakıldığında sırası ile 0.89 V, 0.84 V, 0.88 V olarak bulundu (Şekil 4.27). 8 döngü boyunca pik akımların artışı gözlemlendi. Oksidasyon ve redüksiyon piklerine bakıldığında kopolimerin oksidasyon pik değerlerinin kendini oluşturan homopolimerlerden (PTTh ve PCz) daha yüksek çıktığı gözlemlendi.

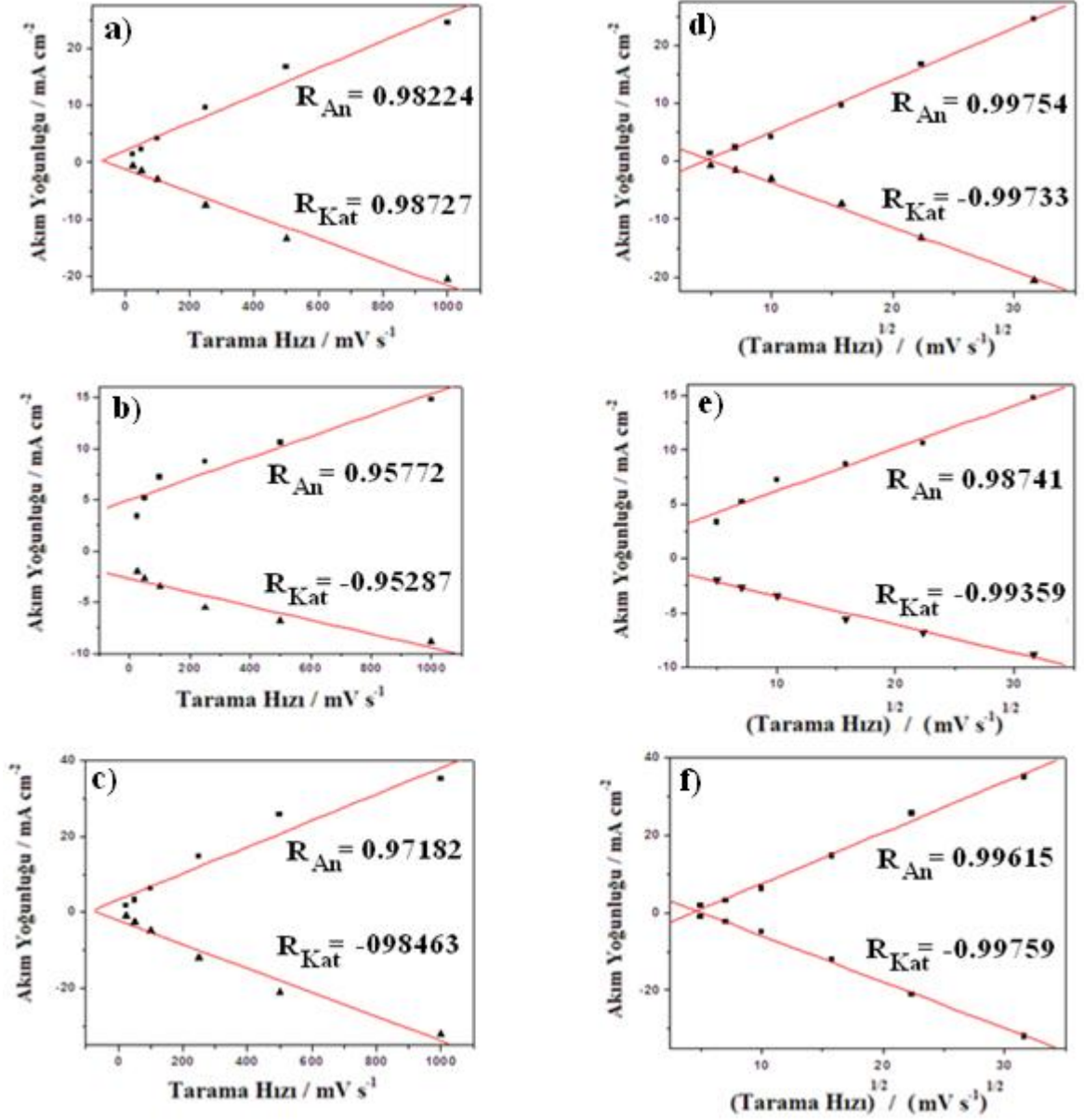
**Çizelge 4.12:**  $[Cz]_0 / [TTh]_0 = 1:2$  kopolimerinin, PCz ve PTh homopolimerlerinin döngülü voltammogramlarında elde edilen değerler.

| $\frac{[Cz]_0}{[TTh]_0} = 1:2$ | $E_{An}/V$ | $E_{Kat}/V$ | $\Delta E / V$ | $i_{An}/mA/cm^2$ | $i_{Kat}/mA/cm^2$ | $ i_{An}/i_{Kat} $ | $E_{1/2}/ V$ |
|--------------------------------|------------|-------------|----------------|------------------|-------------------|--------------------|--------------|
| <b>PCz</b>                     | 0.88       | 0.84        | 0.04           | 0.178            | -198.00           | 0.90               | 0.860        |
| <b>PTh</b>                     | 1.06       | 0.89        | 0.17           | 7.342            | -3.428            | 1.29               | 0.975        |
| <b>PTh-ko-PCz</b>              | 1.10       | 0.88        | 0.22           | 9.671            | -4.585            | 1.26               | 0.990        |



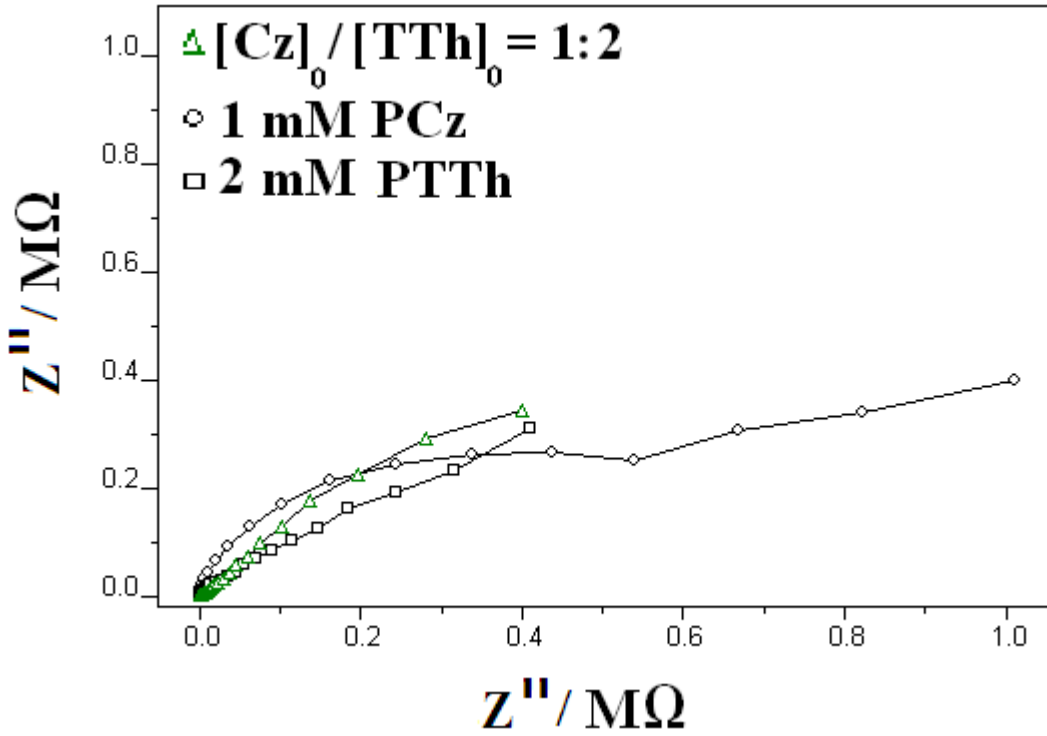
**Şekil 4.28:** a) 2 mM Tertiyoferen (TTh) monomerinin 0 – 1.4 V arası b) 1 mM Karbazol (Cz) monomerinin 0 – 1.6 V arası c) Tertiyoferen-ko-karbazol  $[Cz]_0 / [TTh]_0 = 1:2$ , 0 – 1.4 V arası 0.1 M  $NaClO_4 / ACN$  çözeltisindeki 25-1000 mV/s tarama hızlarında monomersiz ortamdaki voltammogramları.

TTh, Cz ve TTh-ko-Cz polimerlerinin monomersiz ortamda döngülü voltametesine bakıldığında oksidasyon pikleri sırası ile 1.21 V, 1.22 V, 1.19 V ve redüksiyon piklerine bakıldığında sırası ile 0.59 V, 0.65 V, 0.61 V olarak bulundu (Şekil 4.28). Farklı tarama hızlarında (25, 50, 100, 250, 500, 1000 mV/s) akım yoğunluğundaki artış gözlemlendi.



Şekil 4.29: a) 2 mM Tertiyofen (TTh) monomerinin 0 – 1.4 V arası b) 1 mM Karbazol (Cz) monomerinin 0 – 1.6 V arası c) Tertiyofen-ko-karbazol [Cz]<sub>0</sub> / [TTh]<sub>0</sub> = 1:2, 0 – 1.4 V arası 0.1 M NaClO<sub>4</sub> / ACN çözeltisinde tarama hızına karşılık akım yoğunluğu grafikleri sırası ile d), e), f) tarama hızının kareköküne karşılık akım yoğunluğu grafikleri.

Anodik ve katodik pik akım yoğunluklarının tarama hızına bağımlılığı  $25 \text{ mV s}^{-1}$  den  $1000 \text{ mV s}^{-1}$  ile tarama hızlarına bağımlı lineer bir doğru gösterir. P(TTh-ko-Cz) için pik akım yoğunluğu – tarama hızı grafiğine bakıldığında  $R_{An} = 0.97182$  ve  $R_{Kat} = -0.98463$  ve yine aynı derişimdeki pik akım yoğunluğu – tarama hızının karekökü grafiğine bakıldığında ise  $R_{An} = 0.99615$  ve  $R_{Kat} = -0.99759$  olarak sonuçlar elde edildi. P(TTh-ko-Cz) için  $R_{An}$  ve  $R_{Kat}$  değerleri akım yoğunluğu – tarama hızının karekökü grafiğinde daha yüksek çıkmıştır. Buna göre kopolimerin polimerleşmesinin difüzyon kontrollü gerçekleştiğini söyleyebiliriz. PTTh için  $[TTh]_0 = 2 \text{ mM}$  ve PCz için  $[Cz]_0 = 1 \text{ mM}$  ise pik akım yoğunluğu – tarama hızının karekökü grafiği değerleri ( $R_{An} = 0.99754$  ve  $R_{An} = 0.98741$ ) pik akım yoğunluğu – tarama hızı grafiğine göre daha yüksek çıkmıştır. Buna göre  $[TTh]_0 = 2 \text{ mM}$  ve PCz için  $[Cz]_0 = 1 \text{ mM}$   $0.1 \text{ M NaClO}_4 / \text{ACN}$  çözeltisinde difüzyon kontrollü gerçekleştiğini söyleyebiliriz.



**Şekil 4.30:**  $0.1 \text{ M NaClO}_4 / \text{ACN}$  çözeltisinde  $1 \text{ mM}$  Karbazol (Cz),  $2 \text{ mM}$  Tertyyofen (TTh) ve  $[PCz]_0 / [PTTh]_0 = 1:2$  kopolimerin Nyquist grafiği.

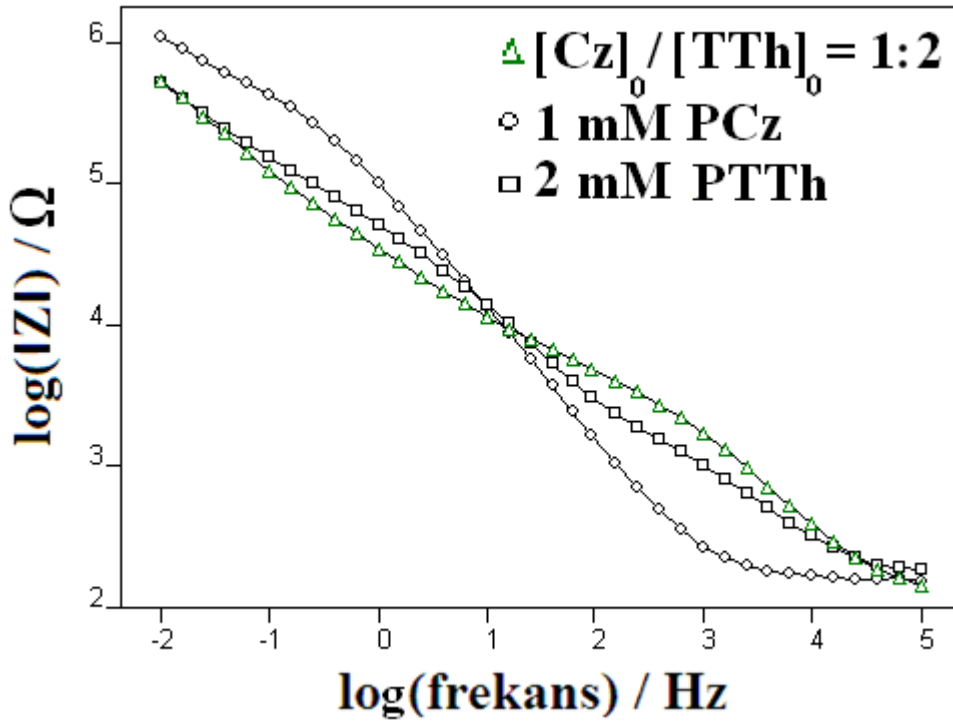
Karbazol, Tertyyofen ve kopolimerin empedans spektroskopisi ile incelenmiştir. Elde edilen Nyquist grafikleri  $0.01 \text{ Hz}$  ile  $100 \text{ kHz}$  frekanslar aralığında, genlik  $0.01 \text{ V}$  şartlarında elde edildi.

Spesifik kapasitans ( $C_s$ ) Spesifik kapasitans değeri  $C_s = 1 / 2\pi f Z''$  formülü ile hesaplanır. Bu formülde  $\pi$ : pi sayısı ( $3.14$ ),  $f$ :  $0.01 \text{ Hz}$ 'deki frekans,  $Z''$ : imaginary empedans değeridir.

|                  |                              |
|------------------|------------------------------|
| $\text{NaClO}_4$ | $C_{sp} (\text{mF cm}^{-2})$ |
|------------------|------------------------------|

|              |       |                                                                                                                                                                                                             |
|--------------|-------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| PCz          | 0.530 | <b>Çizelge 4.13:</b> 0.1 M NaClO <sub>4</sub> / ACN çözeltisinde Nyquist grafiğinden hesaplanan spesifik kapasitans ( $C_{sp}$ ) değerleri. ( $[Cz]_0 = 1$ mM, $[TTh]_0 = 2$ mM, $[Cz]_0 / [TTh]_0 = 1:2$ ) |
| PTTh         | 4.731 |                                                                                                                                                                                                             |
| P(Cz-ko-TTh) | 0.663 |                                                                                                                                                                                                             |

**Çizelge 4.13**'te bu formülden hesaplanmış kapasitans değerleri vardır. Yukarıdaki tabloya göre  $[Cz]_0 / [TTh]_0 = 1:2$  kopolimerinin kapasitans değeri elde edildiği iki homopolimerin arasında bir değerde çıkmıştır.



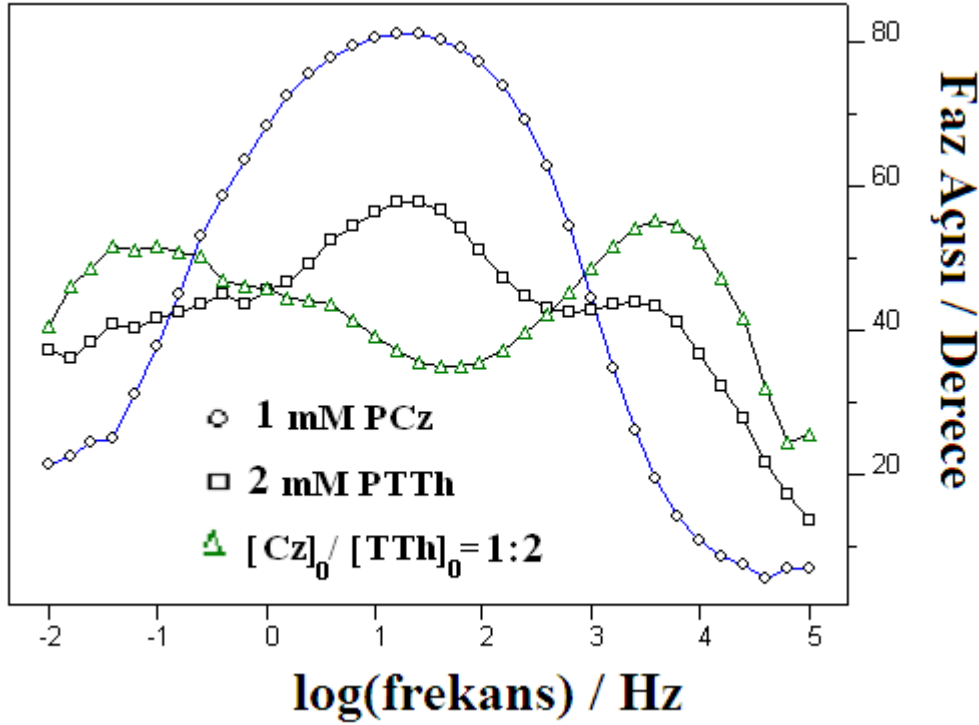
**Şekil 4.31:** 0.1 M NaClO<sub>4</sub> / ACN çözeltisinde 1 mM Karbazol (Cz), 2 mM Tertiaryofen (TTh) ve  $[Cz]_0 / [TTh]_0 = 1:2$  kopolimerin Bode-magnitude grafiği.

| NaClO <sub>4</sub> | C <sub>dl</sub> (mF cm <sup>-2</sup> ) |
|--------------------|----------------------------------------|
| PCz                | 1.100                                  |
| PTTh               | 1.246                                  |
| P(Cz-ko-TTh)       | 2.012                                  |

**Çizelge 4.14:** 0.1 M NaClO<sub>4</sub> / ACN çözeltisinde Bode-magnitude grafiğinden hesaplanan Çift katmanlı kapasitans (C<sub>dl</sub>) değerleri. ([Cz]<sub>0</sub>= 1 mM, [TTh]<sub>0</sub>= 2mM, [Cz]<sub>0</sub> / [TTh]<sub>0</sub>=1:2)

Çift katmanlı kapasitans değeri (C<sub>dl</sub>)  $1 / |Z|$  formülünden hesaplandı.  $|Z| : \sqrt{\frac{Z_{rs}^2}{Z_{im}^2}}$  mutlak

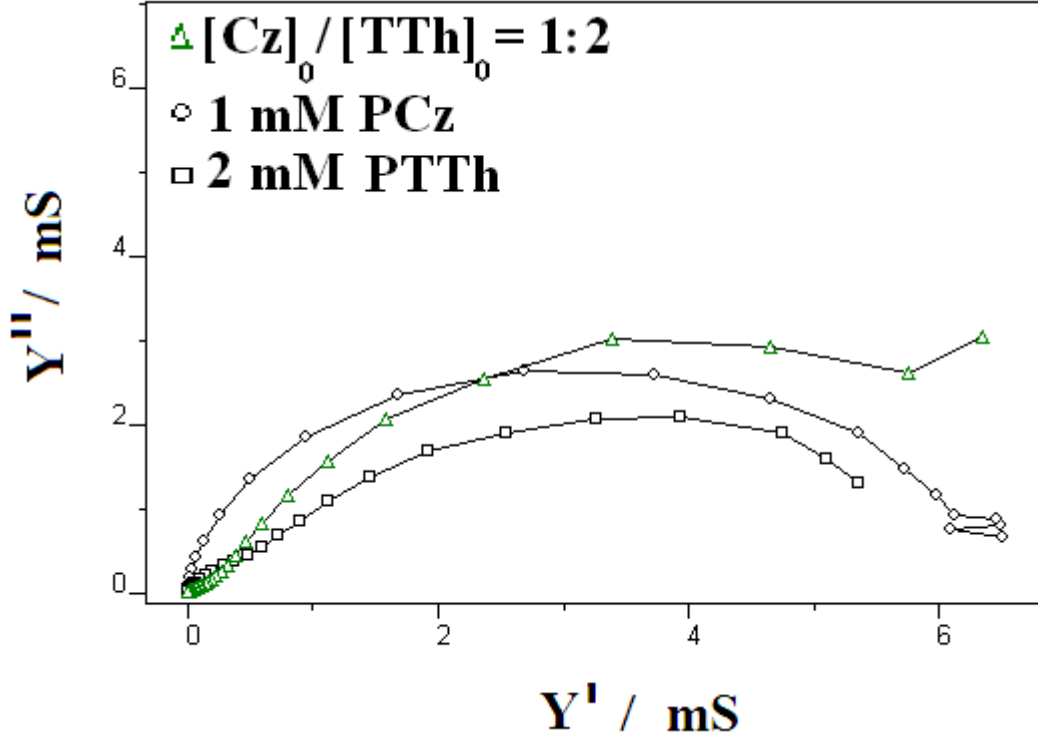
empedans değeridir. **Çizelge 4.14'**de bu formülden hesaplanmış kapasitans değerleri vardır. Yukarıdaki tabloya göre [Cz]<sub>0</sub> / [TTh]<sub>0</sub> = 1:2 kopolimerinin (2.012 mF cm<sup>-2</sup>) çift katmanlı kapasitans değeri elde edildiği iki homopolimerden (PCz için C<sub>dl</sub>: 1.100, PTTh için C<sub>dl</sub>: 1.246mF cm<sup>-2</sup>) daha yüksek bir değerde çıkmıştır.



**Şekil 4.32:** 0.1 M NaClO<sub>4</sub> / ACN çözeltisinde 1 mM Karbazol (Cz), 2 mM Tertiyoferen (TTh) ve [PCz]<sub>0</sub> / [PTTh]<sub>0</sub> = 1:2 kopolimerin Bodefaz grafiği.

**Şekil 4.32'**de Cz, TTh ve kopolimerin faz açısı değerlerini gösteren Bode-faz grafiği gösterilmiştir. 1 mM Karbazol (Cz), 2 mM Tertiyoferen (TTh) ve [Cz]<sub>0</sub> / [TTh]<sub>0</sub> = 1:2 için faz açısı değerleri sırası ile 25.12 Hz frekansta  $\theta = \sim 80^\circ$ , 25.12 Hz frekansta  $\theta = \sim 57^\circ$ , 10.00 Hz

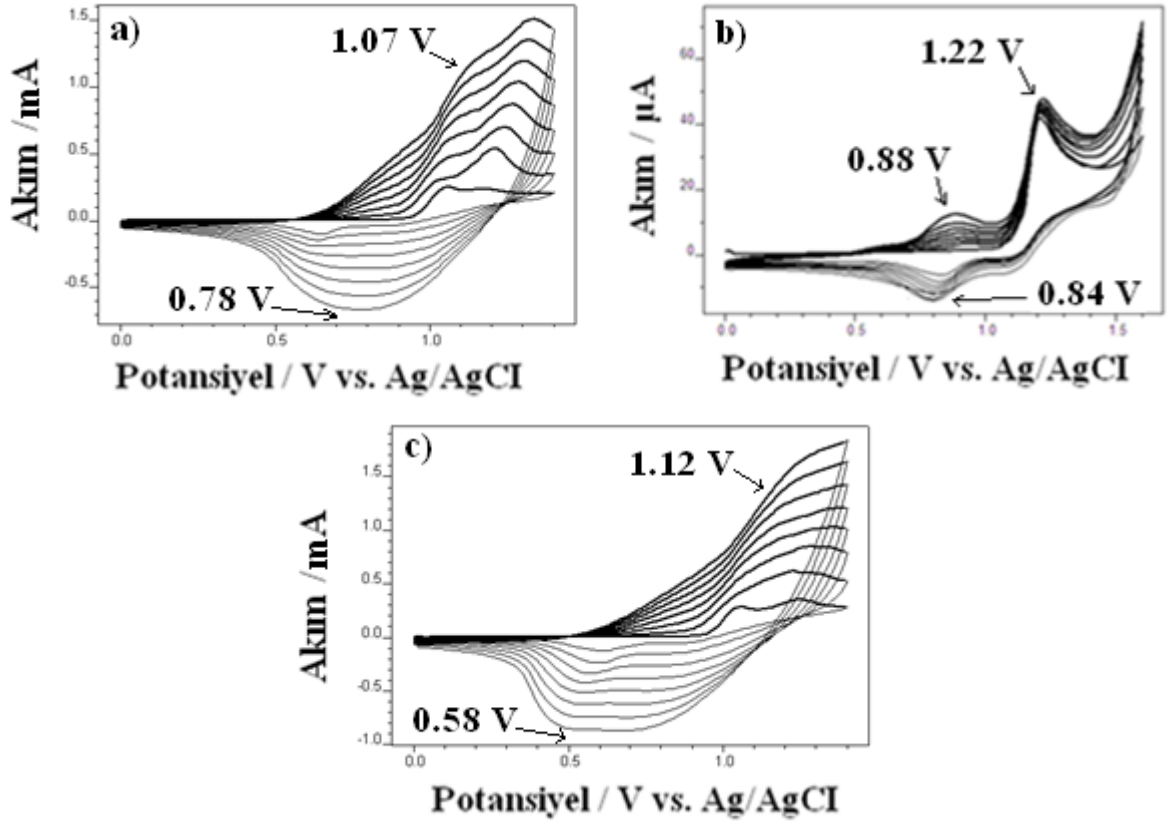
frekansta  $\theta = \sim 53^\circ$  ölçülmüştür. En düşük faz açısı değeri  $[Cz]_0 / [TTh]_0 = 1:2$  polimerinde elde edilmiştir.



**Şekil 4.33:** 0.1 M NaClO<sub>4</sub> / ACN çözeltisinde 1 mM Karbazol (Cz), 2 mM Tertiyofen (TTh) ve  $[Cz]_0 / [TTh]_0 = 1:2$  kopolimerin Admitans grafiği.

Şekil 4.33'den görüldüğü üzere polimerin iletkenlikleri arasındaki ilişki  $Y' = 3 \text{ mS}$ 'de  $[Cz]_0 / [TTh]_0 = 1:2 > PCz > PTTh$  şeklindedir.

#### 4.2.2. [Cz]<sub>0</sub> / [TTh]<sub>0</sub> = 1:5 Kopolimer Sentezi



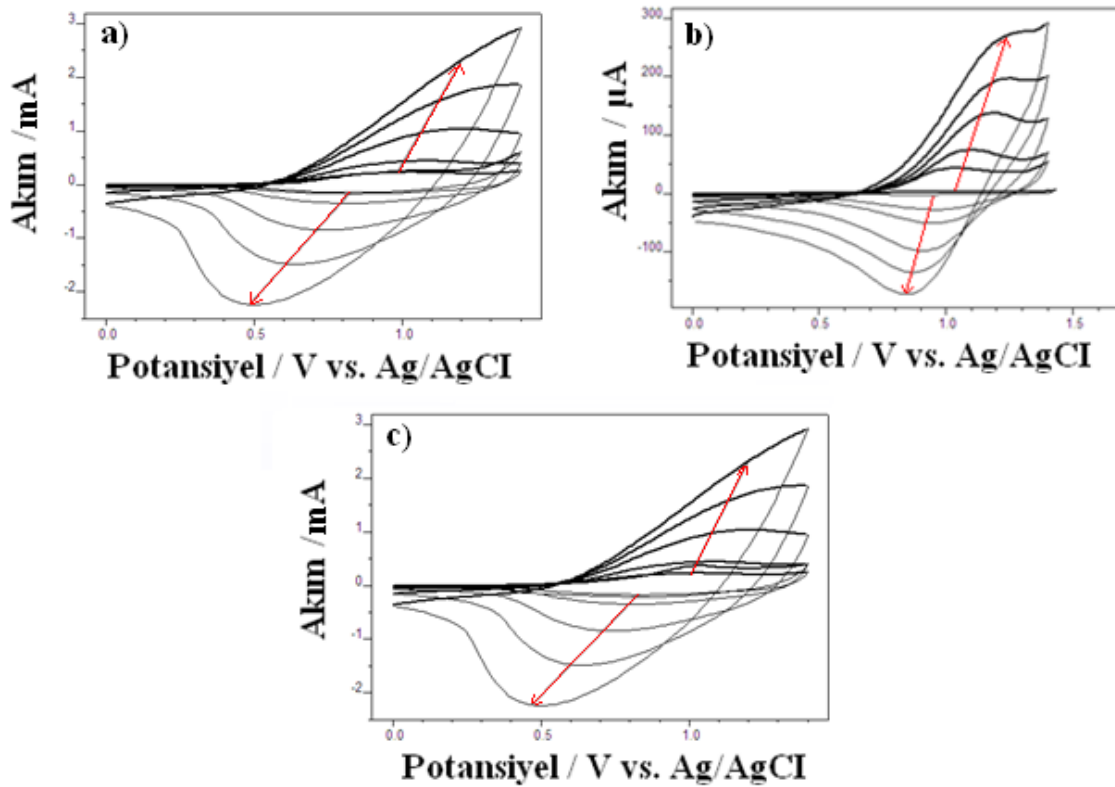
**Şekil 4.34:** a) 5 mM Tertiyoferen (TTh) monomerinin 0 – 1.4 V arası b) 1mM Karbazol (Cz) monomerinin 0 – 1.6 V arası c) Karbazol-ko-tertiyoferen [Cz]<sub>0</sub> / [TTh]<sub>0</sub> = 1:5, 0 – 1.4 V arası 0.1 M NaClO<sub>4</sub> / ACN çözeltisinde 100 mV/s tarama hızında döngüsel voltammogramları.

TTh, Cz ve TTh-ko-Cz polimerlerinin döngülü voltametesine bakıldığında oksidasyon pikleri sırası ile 1.07 V, 0.88 V, 1.12 V ve redüksiyon piklerine bakıldığında sırası ile 0.78 V, 0.84 V, 0.58 V olarak bulundu (Şekil 4.34). 8 döngü boyunca pik akımların artışı gözlemlendi. Oksidasyon ve redüksiyon piklerine bakıldığında kopolimerin oksidasyon pik değerlerinin kendini oluşturan homopolimerlerden (PTTh ve PCz) daha yüksek çıktığı gözlemlendi.



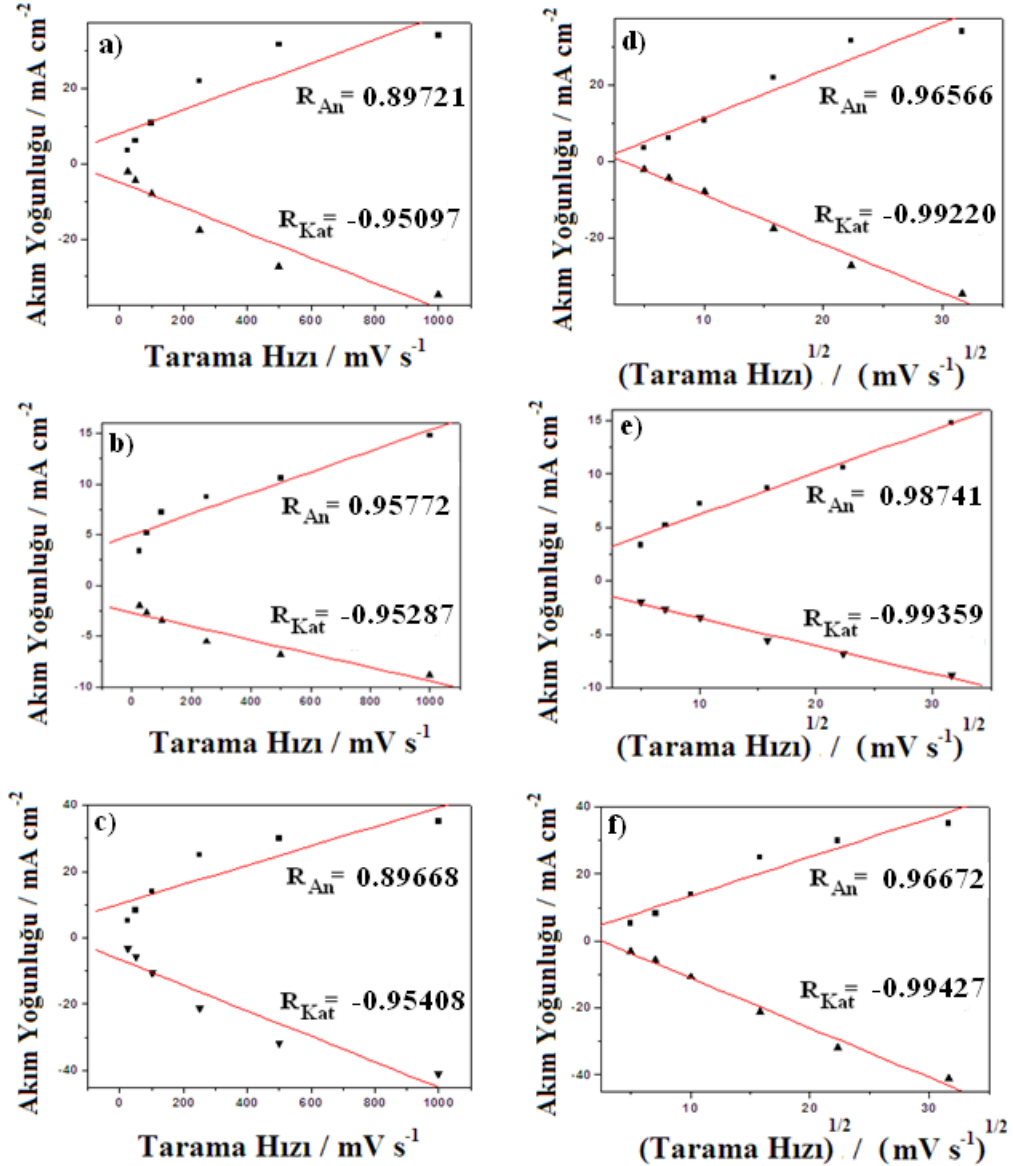
**Çizelge 4.15:**  $[Cz]_0 / [TTh]_0 = 1:5$  kopolimerinin, PCz ve PTh homopolimerlerinin döngülü voltammogramlarında elde edilen değerler.

| $\frac{[Cz]_0}{[TTh]_0} = 1:5$ | $E_{An}/V$ | $E_{Kat}/V$ | $\Delta E/V$ | $i_{An}/mA/cm^2$ | $i_{Kat}/mA/cm^2$ | $i_{An}/i_{Kat}$ | $E_{1/2}/V$ |
|--------------------------------|------------|-------------|--------------|------------------|-------------------|------------------|-------------|
| <b>PCz</b>                     | 0.88       | 0.84        | 0.04         | 0.178            | -198.00           | 0.90             | 0.860       |
| <b>PTh</b>                     | 1.07       | 0.78        | 0.29         | 7.342            | -3.428            | 1.29             | 0.925       |
| <b>PTh-ko-PCz</b>              | 1.12       | 0.58        | 0.54         | 9.671            | -4.585            | 1.26             | 0.850       |



**Şekil 4.35:** a) 5 mM Tertiyofen (TTh) monomerinin 0 – 1.4 V arası b) 1 mM Karbazol (Cz) monomerinin 0 – 1.6 V arası c) Tertiyofen-ko-karbazol için  $[Cz]_0 / [TTh]_0 = 1:2$ , 0 – 1.4 V arası 0.1 M  $NaClO_4 / ACN$  çözeltisinde 25-1000 mV/s tarama hızlarında monomersiz ortamdaki voltammogramları.

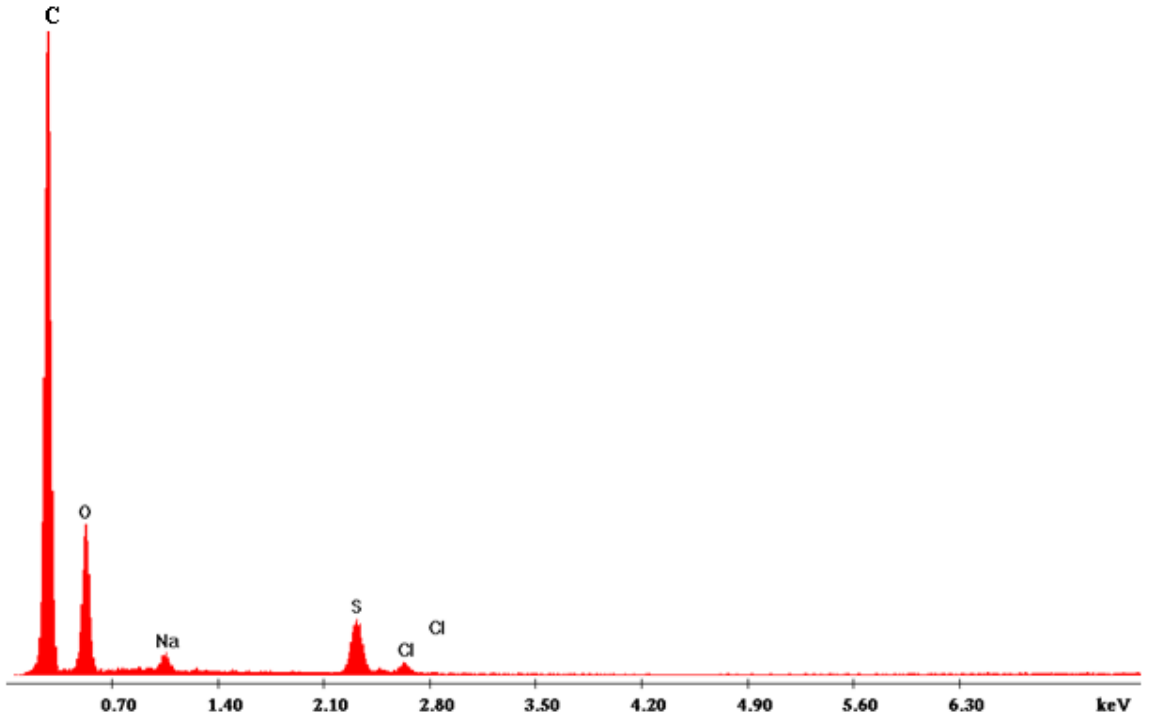
TTh, Cz ve TTh-ko-Cz polimerlerinin monomersiz ortamda döngülü voltametesine bakıldığında oksidasyon pikleri sırası ile 1.18 V, 1.22 V, 1.19 V ve redüksiyon piklerine bakıldığında sırası ile 0.50 V, 0.65 V, 0.48 V olarak bulundu (Şekil 4.35). Farklı tarama hızlarında (25, 50, 100, 250, 500, 1000 mV/s) akım yoğunluğundaki artış gözlemlendi.



Şekil 4.36: a) 5 mM Tertiyofen (TTh) monomerinin 0 – 1.4 V arası b) 1 mM Karbazol (Cz) monomerinin 0 – 1.6 V arası c) Tertiyofen-ko-karbazol için  $[Cz]_0 / [TTh]_0 = 1:5$ , 0 – 1.4 V arası 0.1 M  $NaClO_4 / ACN$  çözeltisinde tarama hızına karşılık akım yoğunluğu grafikleri sırası ile d), e), f) tarama hızının kareköküne karşılık akım yoğunluğu grafikleri.

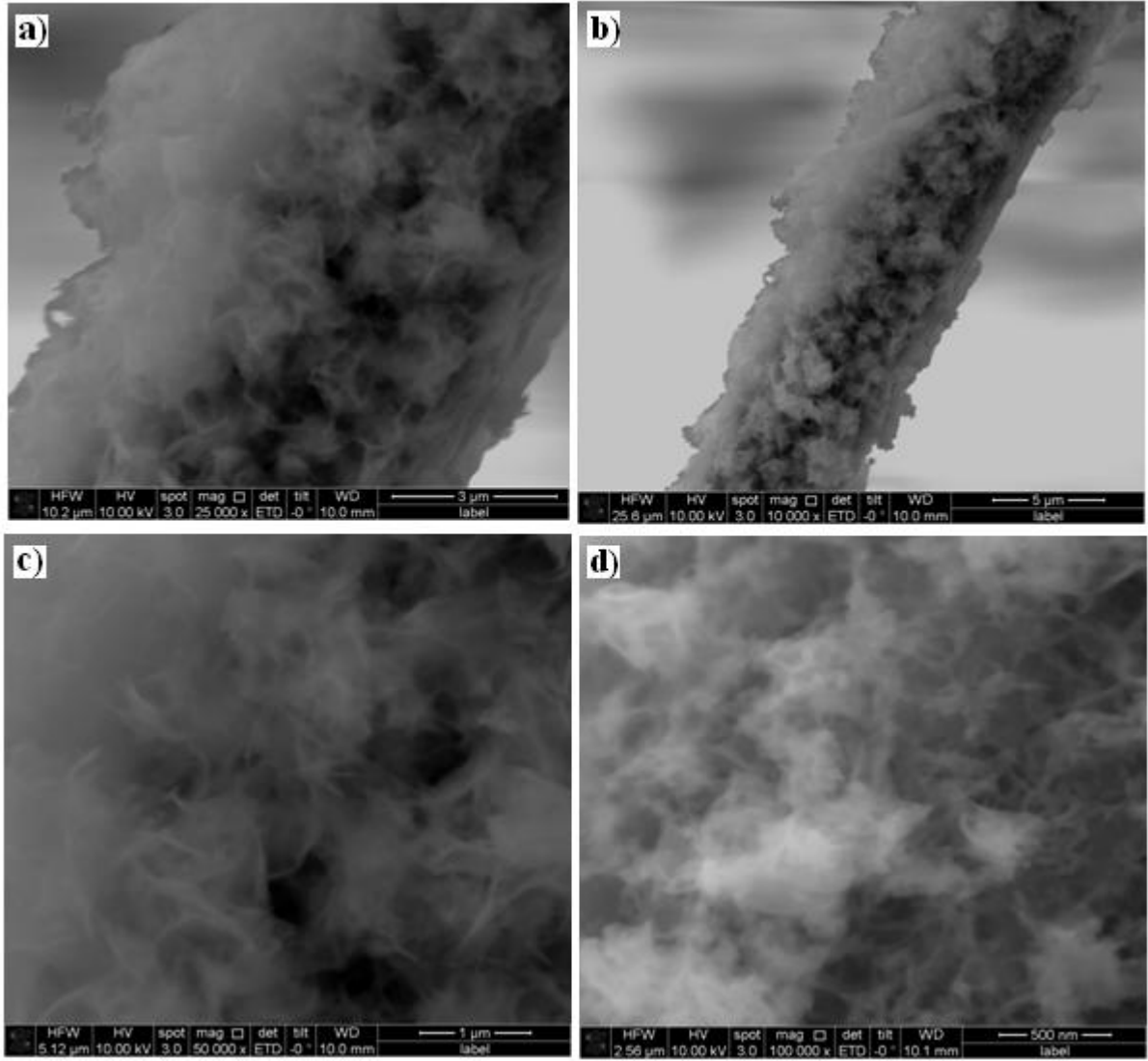
Anodik ve katodik pik akım yoğunluklarının tarama hızına bağımlılığı  $25 \text{ mV s}^{-1}$  den  $1000 \text{ mV s}^{-1}$  ile tarama hızlarına bağımlı lineer bir doğru gösterir. TTh-ko-Cz için  $[Cz]_0 / [TTh]_0 = 1:5$  pik akım yoğunluğu – tarama hızı grafiğine bakıldığında  $R_{An} = 0.89668$  ve  $R_{Kat} = -0.95408$  ve yine aynı derişimdeki pik akım yoğunluğu – tarama hızının karekökü grafiğine

bakıldığında ise  $R_{An} = 0.96672$  ve  $R_{Kat} = -0.99427$  olarak sonuçlar elde edildi. TTh-ko-Cz  $[Cz]_0 / [TTh]_0 = 1:5$   $R_{An}$  ve  $R_{Kat}$  değerleri akım yoğunluğu – tarama hızının karekökü grafiğinde daha yüksek çıkmıştır. Buna göre kopolimerin polimerleşmesinin difüzyon kontrollü gerçekleştiğini söyleyebiliriz. 5 mM PTTh ve 1 mM PCz'nin ise pik akım yoğunluğu – tarama hızının karekökü grafiği değerleri ( $R_{An} = 0.96566$  ve  $R_{An} = 0.98741$ ) pik akım yoğunluğu – tarama hızı grafiğine göre daha yüksek çıkmıştır. Buna göre 5 mM PTTh ve 1 mM PCz 0.1 M NaClO<sub>4</sub> / ACN çözeltisinde difüzyon kontrollü gerçekleştiğini söyleyebiliriz.



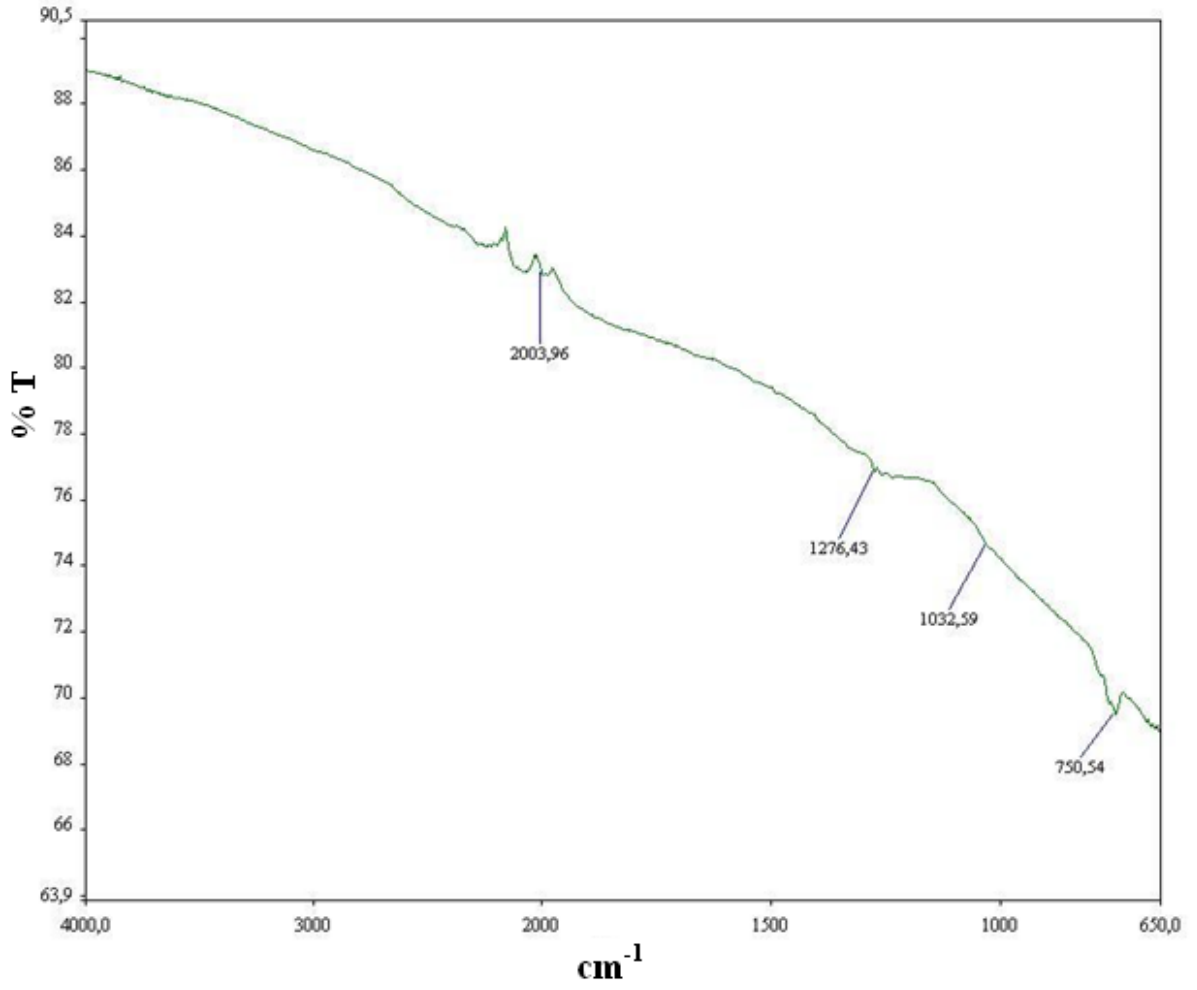
**Şekil 4.37:**  $[Cz]_0 / [TTh]_0 = 1:5$  kopolimerinin EDX analizi

EDX analizine göre yapıda karbon atomu çok fazla çıkmaktadır. Bunun sonucu olarak polimerin oluştuğunu anlayabiliriz. Ayrıca Na, Cl ve O atomlarının varlığını yapının içerisine NaClO<sub>4</sub> elektrolitinde bir doplanma olduğunu da ispatlar. Bu iyonlar polimer örgüsü içerisine girmişlerdir. EDX analizindeki S atomunun varlığı bize yapıdaki tertiyofen varlığını gösterir.



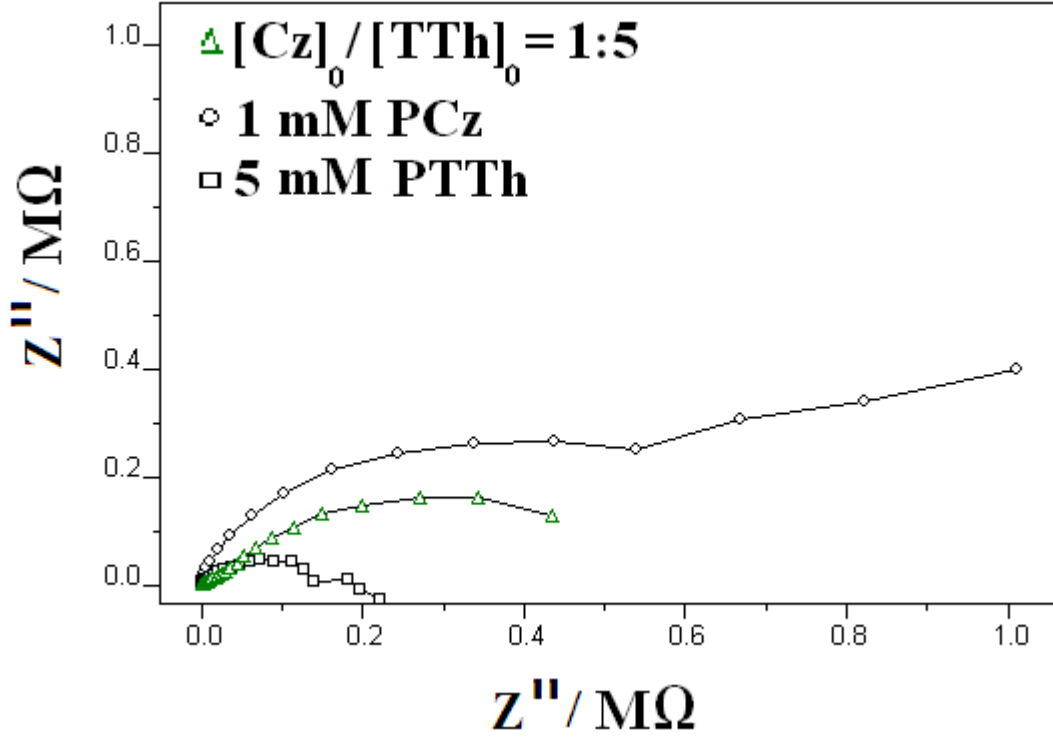
**Şekil 4.38:** [Cz]<sub>0</sub> / [TTh]<sub>0</sub> = 1:5 kopolimerinin **a)** 3 µm, **b)** 5 µm, **c)** 1 µm, **d)** 500 nm skalalı SEM fotoğrafları.

Yukarıdaki SEM fotoğraflarına bakacak olursak Karbon fiber üzerine kaplanılan [Cz]<sub>0</sub> / [TTh]<sub>0</sub> = 1:5 kopolimerinin farklı büyüklüklerdeki resimlerini görürüz. Bu fotoğraflardan da anlaşılacağı üzere kopolimer karbon fiber elektrot üzerine kaplanmıştır. Oluşan polimer yapısı ise ağımsı bir yapıdır.



**Şekil 4.39:** [Cz]<sub>0</sub> / [TTh]<sub>0</sub> = 1:5 kopolimerinin FTIR-ATR analizi.

*N*-MPy'nin karakteristik pikleri **Şekil 4.39**'da verildi: 2003 cm<sup>-1</sup> (aromatik C=C); 1276 cm<sup>-1</sup> (C-N); 1032 cm<sup>-1</sup> (NaClO<sub>4</sub> elektrolitinden gelen dopant (ClO<sub>4</sub><sup>-</sup>) piki). 750 cm<sup>-1</sup> (C-S) pikidir. C-N karakteristik piki 1276 cm<sup>-1</sup> de ve C-S piki ise 750'de gözlenmiştir (Saraç ve ark 2006).



**Şekil 4.40:** 0.1 M NaClO<sub>4</sub> / ACN çözeltisinde 1 mM Karbazol (Cz), 5 mM Tertiyofen (TTh) ve [PCz]<sub>0</sub> / [PTTh]<sub>0</sub> = 1:5 kopolimerin Nyquist grafiği.

Karbazol, Tertiyofen ve kopolimerin empedans spektroskopisi ile incelenmiştir. Elde edilen Nyquist grafikleri 0.01 Hz ile 100 kHz frekanslar aralığında, genlik 0.01 V şartlarında elde edildi.

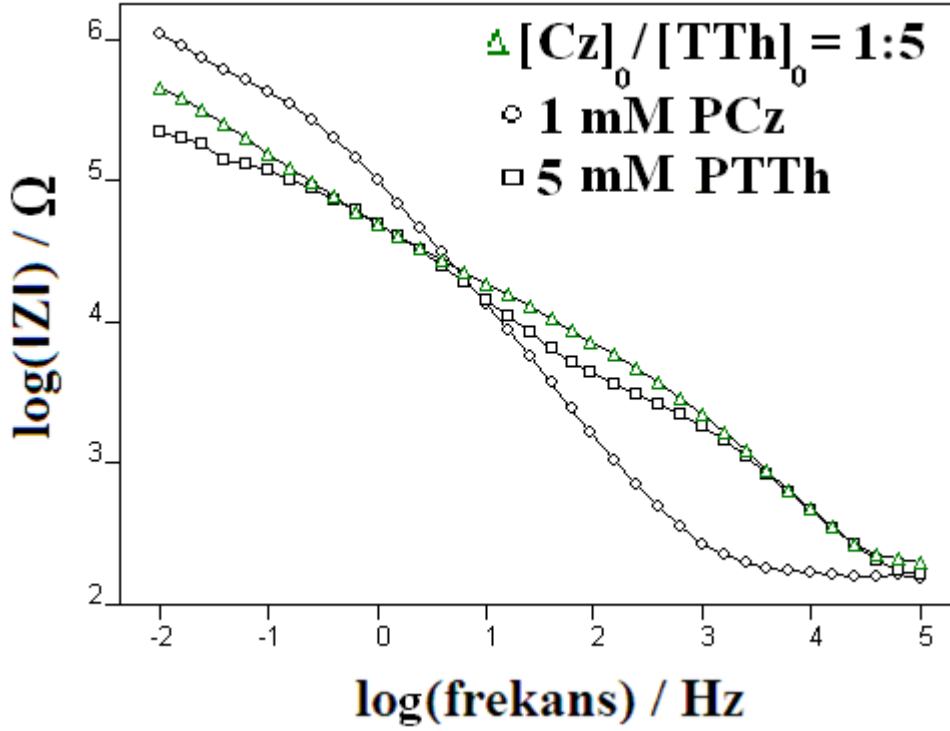
Spesifik kapasitans (Sc) Spesifik kapasitans değeri  $Sc = 1 / 2\pi fZ''$  formülü ile hesaplanır. Bu formülde  $\pi$ : pi sayısı (3.14), f: 0.01 Hz'deki frekans, Z'': imaginary empedans değeridir.

| NaClO <sub>4</sub> | C <sub>sp</sub> (mF cm <sup>-2</sup> ) |
|--------------------|----------------------------------------|
| PCz                | 0.530                                  |
| PTTh               | 8.299                                  |
| P(Cz-ko-TTh)       | 1.780                                  |

**Çizelge 4.16:** 0.1 M NaClO<sub>4</sub> / ACN çözeltisinde Nyquist grafiğinden hesaplanan spesifik kapasitans (C<sub>sp</sub>) değerleri. ([Cz]<sub>0</sub>= 1 mM, [TTh]<sub>0</sub>= 5mM, [Cz]<sub>0</sub> / [TTh]<sub>0</sub>=1:5)

**Çizelge 4.16'**ten de görüldüğü üzere [Cz]<sub>0</sub> / [TTh]<sub>0</sub> = 1:5 kopolimerinin spesifik kapasitans değeri elde edildiği iki homopolimerin arasında bir değerde elde edilmiştir. Ayrıca PTTh

homopolimerinin başlangıç derişimi artması ile de spesifik kapasitansın arttığını görebiliriz (1 mM PTTh için  $C_{sp}= 3.480$ , 2 mM PTTh için  $C_{sp}= 4.761$ , 5 mM PTTh için  $C_{sp}= 8.299$ ).



**Şekil 4.41:** 0.1 M NaClO<sub>4</sub> / ACN çözeltisinde 1 mM Karbazol (Cz), 5 mM Tertiyoferen (TTh) ve [Cz]<sub>0</sub> / [TTh]<sub>0</sub> = 1:5 kopolimerin Bode-magnitude grafiği.

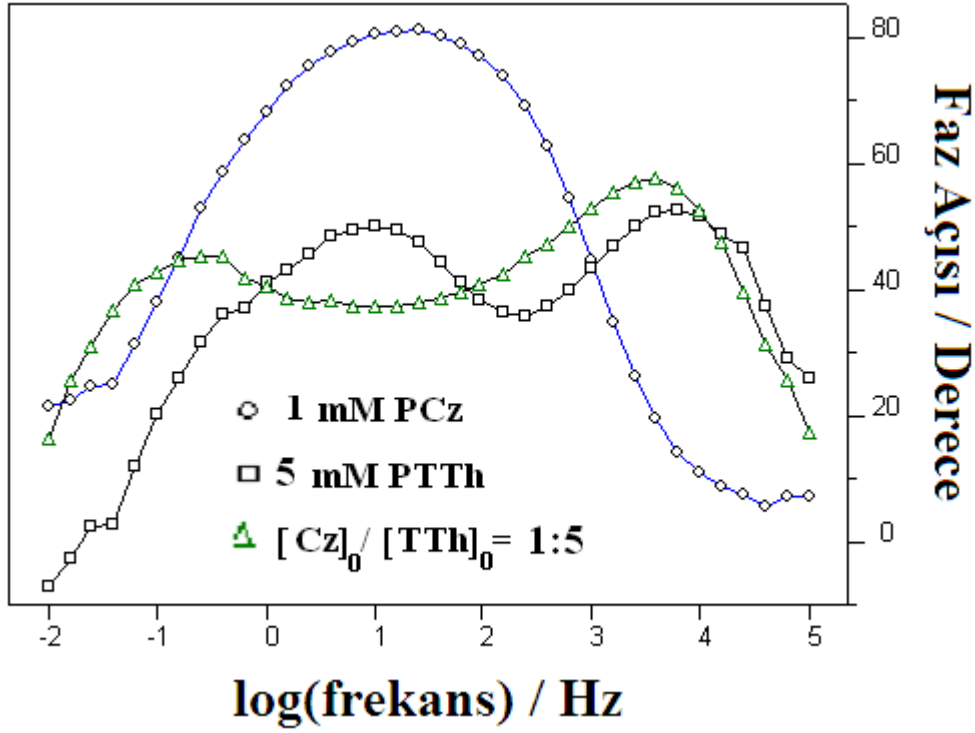
| NaClO <sub>4</sub> | C <sub>dl</sub> (mF cm <sup>-2</sup> ) |
|--------------------|----------------------------------------|
| PCz                | 1.10                                   |
| PTTh               | 1.30                                   |
| P(Cz-ko-TTh)       | 1.26                                   |

**Çizelge 4.17:** 0.1 M NaClO<sub>4</sub> / ACN çözeltisinde Nyquist grafiğinden hesaplanan çift katmanlı kapasitans (C<sub>dl</sub>) değerleri. ([Cz]<sub>0</sub>= 1 mM, [TTh]<sub>0</sub>= 5mM, [Cz]<sub>0</sub> / [TTh]<sub>0</sub>=1:5)

Çift katmanlı kapasitans değerleri ( $C_{dl}$ )  $1 / |Z|$  formülünden hesaplandı.  $|Z| : \sqrt{\frac{Z_{rs}^2}{Z_{im}^2}}$  mutlak

empedans değeridir. **Çizelge 4.17'**de bu formülden hesaplanmış kapasitans değerleri vardır. Yukarıdaki tabloya göre [Cz]<sub>0</sub> / [TTh]<sub>0</sub> = 1:5 kopolimerinin (1.26 mF cm<sup>-2</sup>) çift katmanlı

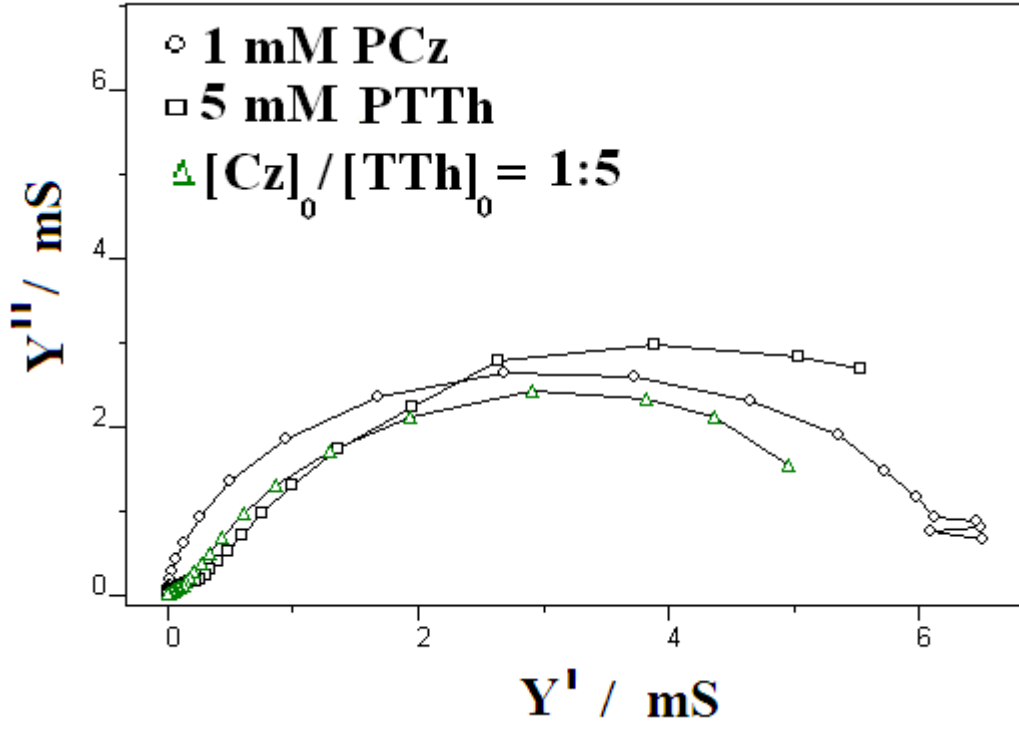
kapasitans değeri elde edildiği iki homopolimerin (PCz için  $C_{dl}$ : 1.100, PTh için  $C_{dl}$ : 1.300  $mF cm^{-2}$ ) arasında bir değerde çıkmıştır.



**Şekil 4.42:** 0.1 M  $NaClO_4$  / ACN çözeltilisinde 1 mM Karbazol (Cz), 5 mM Tertiyofen (TTh) ve  $[Cz]_0 / [TTh]_0 = 1:5$  kopolimerin Bode-faz grafiği.

Şekil 4.42’de Cz, TTh ve kopolimerin faz açısı değerlerini gösteren Bodefaz grafiği gösterilmiştir. 1 mM Karbazol (Cz), 5 mM Tertiyofen (TTh) ve  $[Cz]_0 / [TTh]_0 = 1:5$  için faz açısı değerleri sırası ile 25.12 Hz frekansta  $\theta = \sim 80^\circ$ , 25.12 Hz frekansta  $\theta = \sim 45^\circ$ , 10.00 Hz frekansta  $\theta = \sim 49^\circ$  ölçülmüştür. En yüksek faz açısı değeri PCz homopolimerinden elde edilmiştir. Ayrıca  $[Cz]_0 / [TTh]_0 = 1:5$  kopolimerinin faz açısı değeri elde edildiği iki polimerin arasında çıkmıştır.

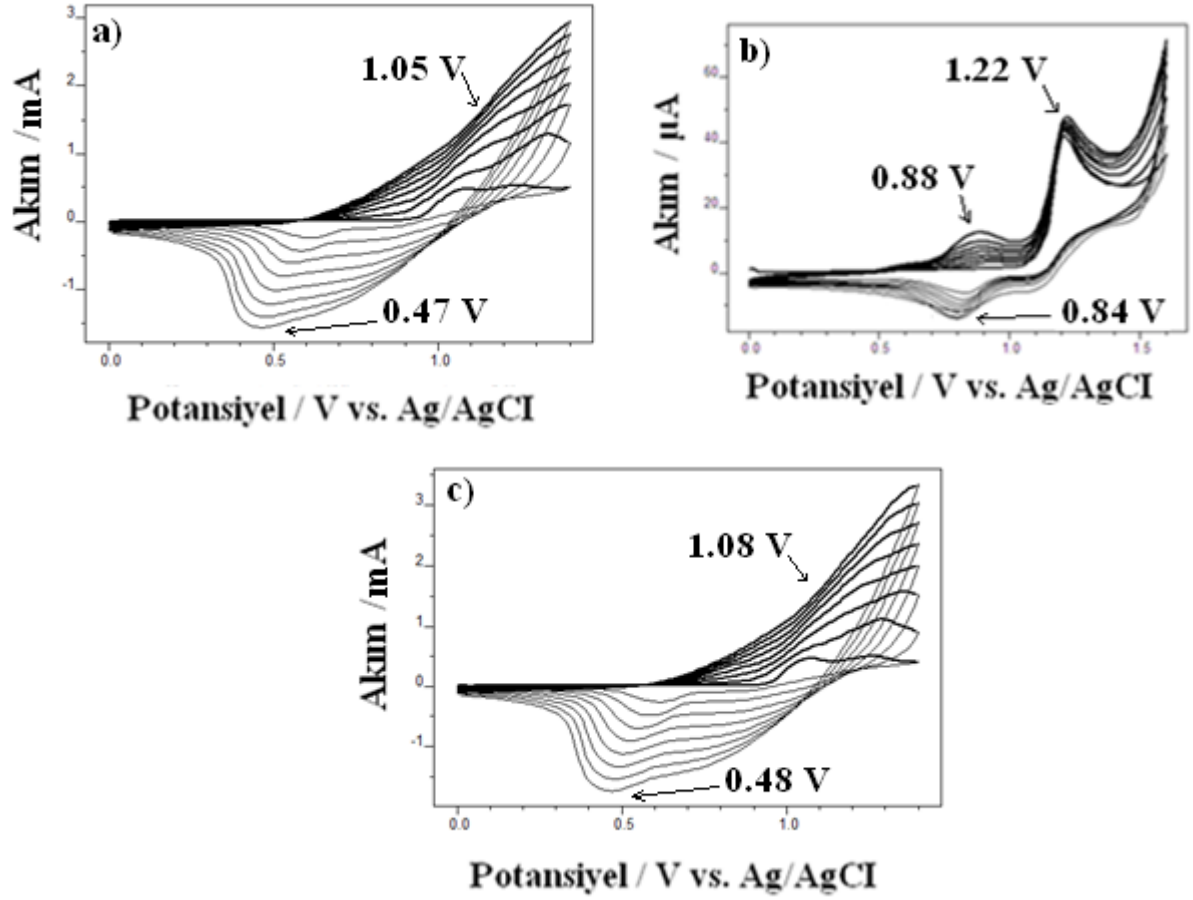




**Şekil 4.43:** 0.1 M NaClO<sub>4</sub> / ACN elektrolitinde 1 mM Karbazol (Cz), 5 mM Tertiyoferen (TTh) ve [Cz]<sub>0</sub> / [TTh]<sub>0</sub> = 1:5 kopolimerin Admitans grafiği.

Yukarıdaki şekilden elde edilen sonuçlara göre iletkenlik sırası Y'= 3 mS'da 5 mM PTTh > 1mM PCz > [Cz]<sub>0</sub> / [TTh]<sub>0</sub> = 1:5

#### 4.2.3. [Cz]<sub>0</sub> / [TTh]<sub>0</sub> = 1:10 Kopolimer Sentezi



**Şekil 4.44:** a) 10 mM Tertiyofen (TTh) monomerinin 0 – 1.4 V arası b) 1mM Karbazol (Cz) monomerinin 0 – 1.6 V arası c) Karbazol-ko-tertiyofen için [Cz]<sub>0</sub> / [TTh]<sub>0</sub> = 1:10, 0 – 1.4 V arası 0.1 M NaClO<sub>4</sub> / ACN çözeltisinde 100 mV/s tarama hızında döngüsel voltammogramları.

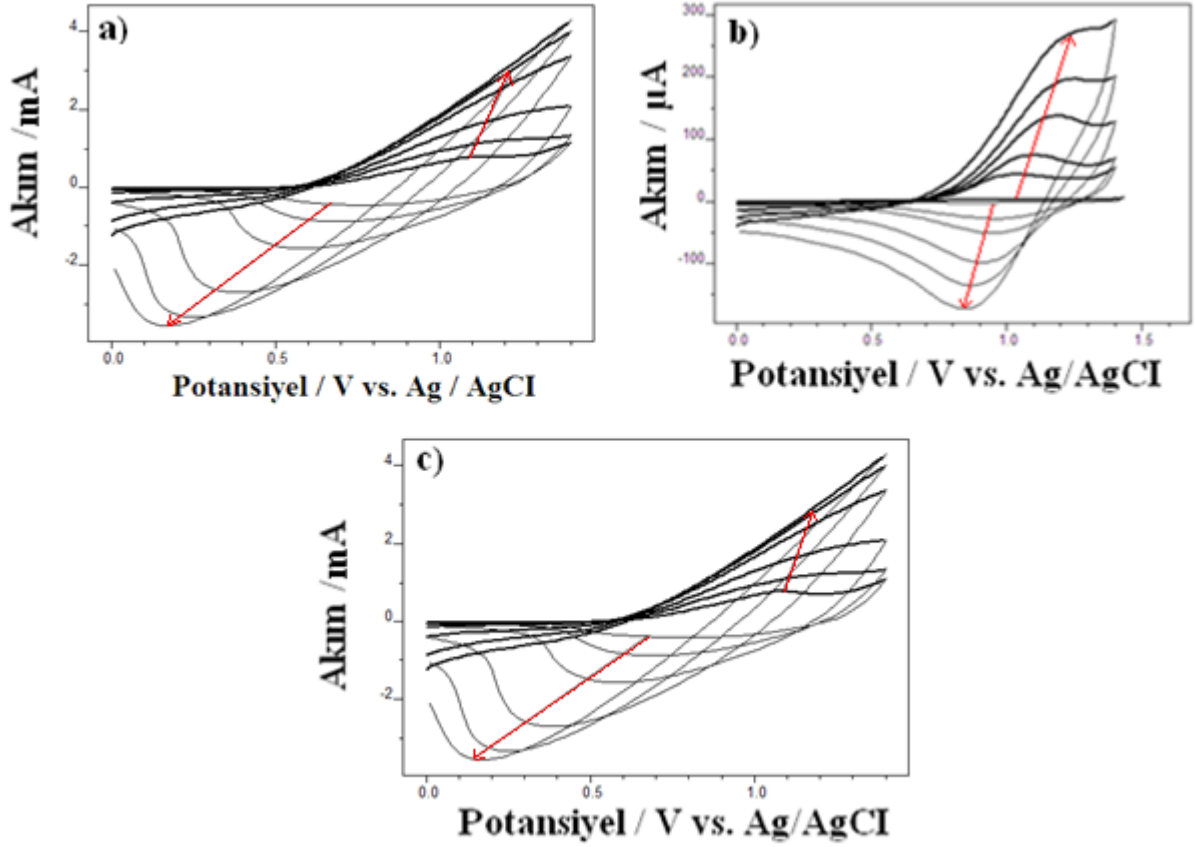
TTh, Cz ve TTh-ko-Cz polimerlerinin döngülü voltametesine bakıldığında oksidasyon pikleri sırası ile 1.05 V, 0.88 V, 1.08 V ve redüksiyon piklerine bakıldığında sırası ile 0.47 V, 0.84 V, 0.48 V olarak bulundu (Şekil 4.44). 8 döngü boyunca pik akımların artışı gözlemlendi. Oksidasyon ve redüksiyon piklerine bakıldığında kopolimerin oksidasyon pik değerlerinin kendini oluşturan homopolimerlerden (PTTh ve PCz) daha yüksek çıktığı gözlemlendi.

**Çizelge 4.18:**  $[Cz]_0 / [TTh]_0 = 1:10$  kopolimerinin, PCz ve PTTh homopolimerlerinin döngülü voltammogramlarında elde edilen redoks değerleri.

| $\frac{[Cz]_0}{[TTh]_0} = 1:10$ | $E_{An}/V$ | $E_{Kat}/V$ | $\Delta E / V$ | $i_{An}/mA/cm^2$ | $i_{Kat}/mA/cm^2$ | $i_{An}/i_{Kat}$ | $E_{1/2} / V$ |
|---------------------------------|------------|-------------|----------------|------------------|-------------------|------------------|---------------|
| <b>PCz</b>                      | 0.88       | 0.84        | 0.04           | 0.178            | -198.00           | 0.90             | 0.860         |
| <b>PTTh</b>                     | 1.05       | 0.58        | 0.47           | 7.342            | -3.428            | 1.29             | 0.815         |
| <b>PTTh-ko-PCz</b>              | 1.08       | 0.60        | 0.48           | 9.671            | -4.585            | 1.26             | 0.840         |

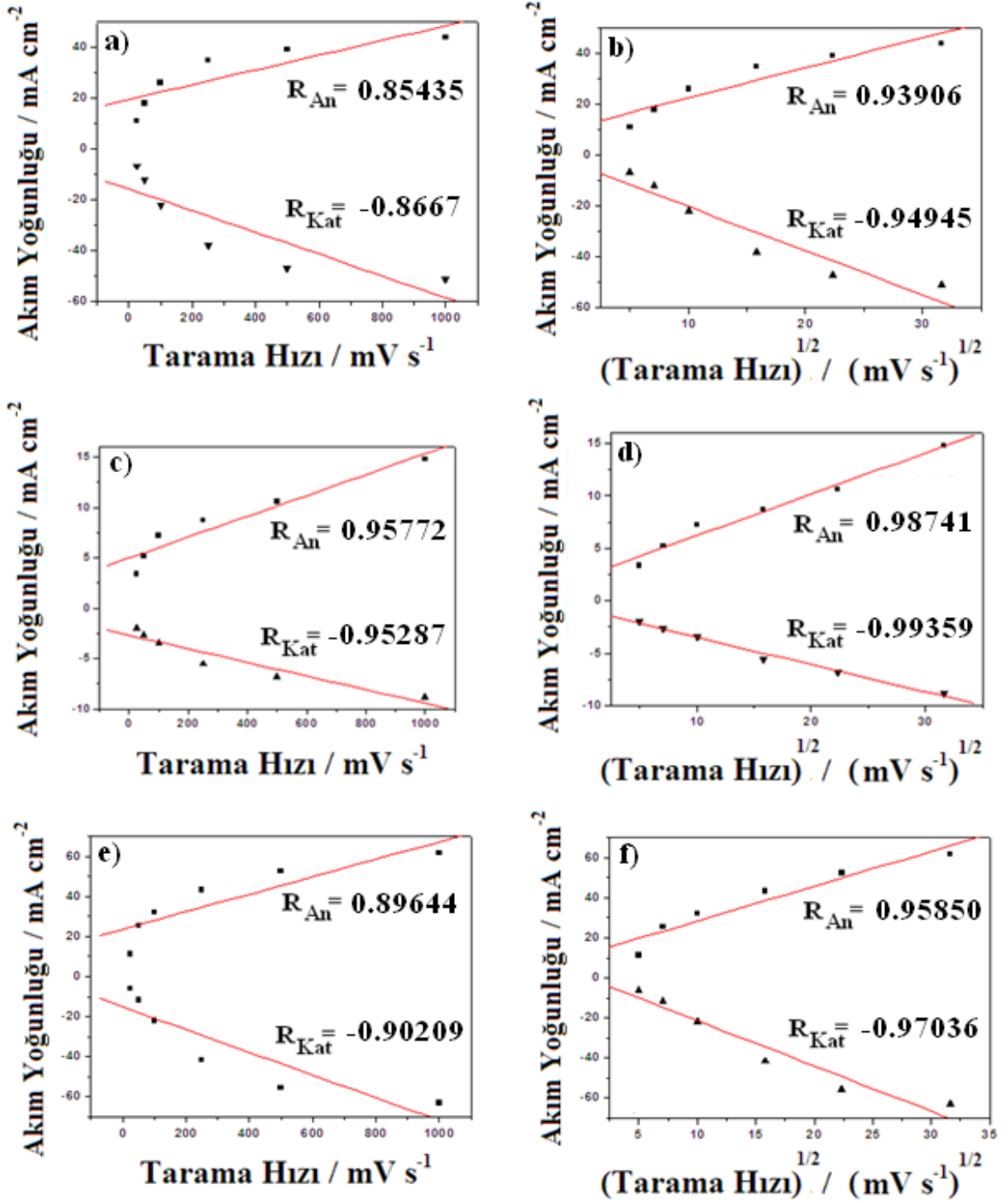
Yukarıdaki tabloya göre  $\Delta E$  değerleri yüksek çıkan PTTh ve  $[Cz]_0 / [TTh]_0 = 1:10$  kopolimerinin spesifik kapasitans değerinin de yüksek çıkmasını bekleriz. İyon transfer direnci olarak da bilinen  $\Delta E$  değerinin yüksek çıkması polimerin daha elektrot üzerine daha fazla birikmesi ile anlaşılabilir. Yoğun bir şekilde biriken polimere dopant iyonları girmekte zorlanır. Buna bağlı olarak da kapasitans artar. **Çizelge 4.18'**a göre PTTh homopolimerinin  $C_{sp}$  değeri en yüksek değerde çıkmıştır ( $C_{sp} = 10.655 \text{ mF cm}^{-2}$ ).  $[Cz]_0 / [TTh]_0 = 1:10$  kopolimerinin  $C_{sp}$  değeri  $4.110 \text{ mF cm}^{-2}$  elde edilmiştir.  $\Delta E$  değeri yaklaşık olarak aynı çıkmasına rağmen aradaki bu farkı kopolimer içerisindeki karbazolün kapasitans değerini düşürdüğü şeklinde yorumlayabiliriz.

Ayrıca SEM görüntülerinden elde ettiğimiz kadarı ile spesifik kapasitansı yüksek çıkan PTTh ve  $[Cz]_0 / [TTh]_0 = 1:10$  yoğun bir şekilde elektrot üzerinde toplandığını görebiliriz (**Şekil 4.47** ve **Şekil 4.48**).



**Şekil 4.45:** a) 10 mM Tertiyofen (TTh) monomerinin 0 – 1.4 V arası b) 1 mM Karbazol (Cz) monomerinin 0 – 1.6 V arası c) 1:10 mM Tertiyofen-ko-karbazol  $[Cz]_0 / [TTh]_0 = 1:10$ , 0 – 1.4 V arası 0.1 M  $NaClO_4 / ACN$  çözeltisinde 25-1000 mV/s tarama hızlarında monomersiz ortamdaki voltammogramları.

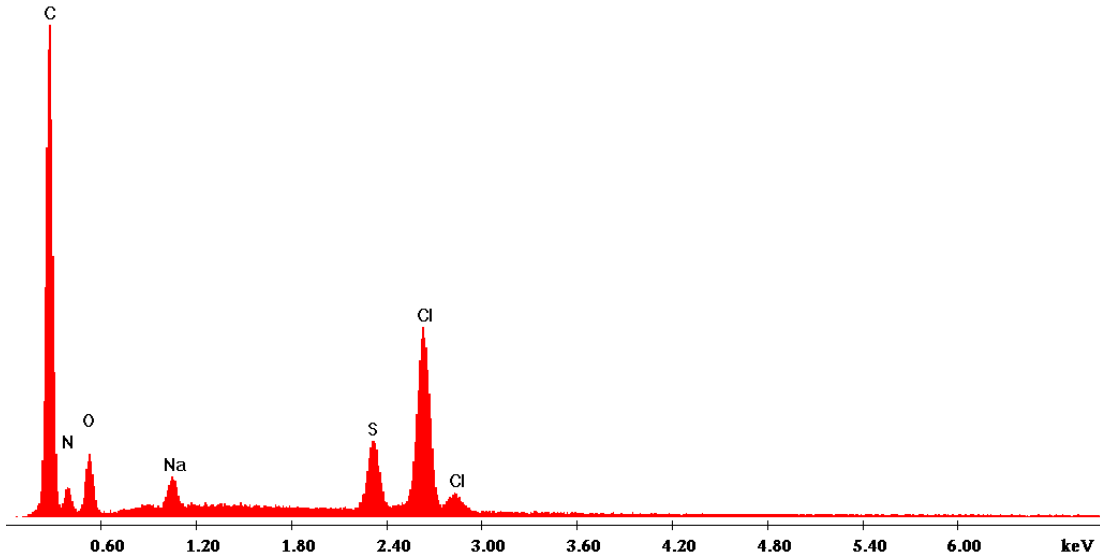
TTh, Cz ve TTh-ko-Cz polimerlerinin monomersiz ortamda döngülü voltametesine bakıldığında oksidasyon pikleri sırası ile 1.11 V, 1.22 V, 1.17 V ve redüksiyon piklerine bakıldığında sırası ile 0.37 V, 0.65 V, 0.39 V olarak bulundu (**Şekil 4.45**). Farklı tarama hızlarında (25, 50, 100, 250, 500, 1000 mV/s) akım yoğunluğundaki artış gözlemlendi.



**Şekil 4.46:** a) 10 mM Tertiyofen (TTh) monomerinin 0 – 1.4 V arası b) 1 mM Karbazol (Cz) monomerinin 0 – 1.6 V arası c) Tertiyofen-ko-karbazol için [Cz]<sub>0</sub> / [TTh]<sub>0</sub> = 1:10, 0 – 1.4 V arası 0.1 M NaClO<sub>4</sub> / ACN çözeltisinde tarama hızına karşılık akım yoğunluğu grafikleri sırası ile d), e), f) tarama hızının kareköküne karşılık akım yoğunluğu grafikleri.

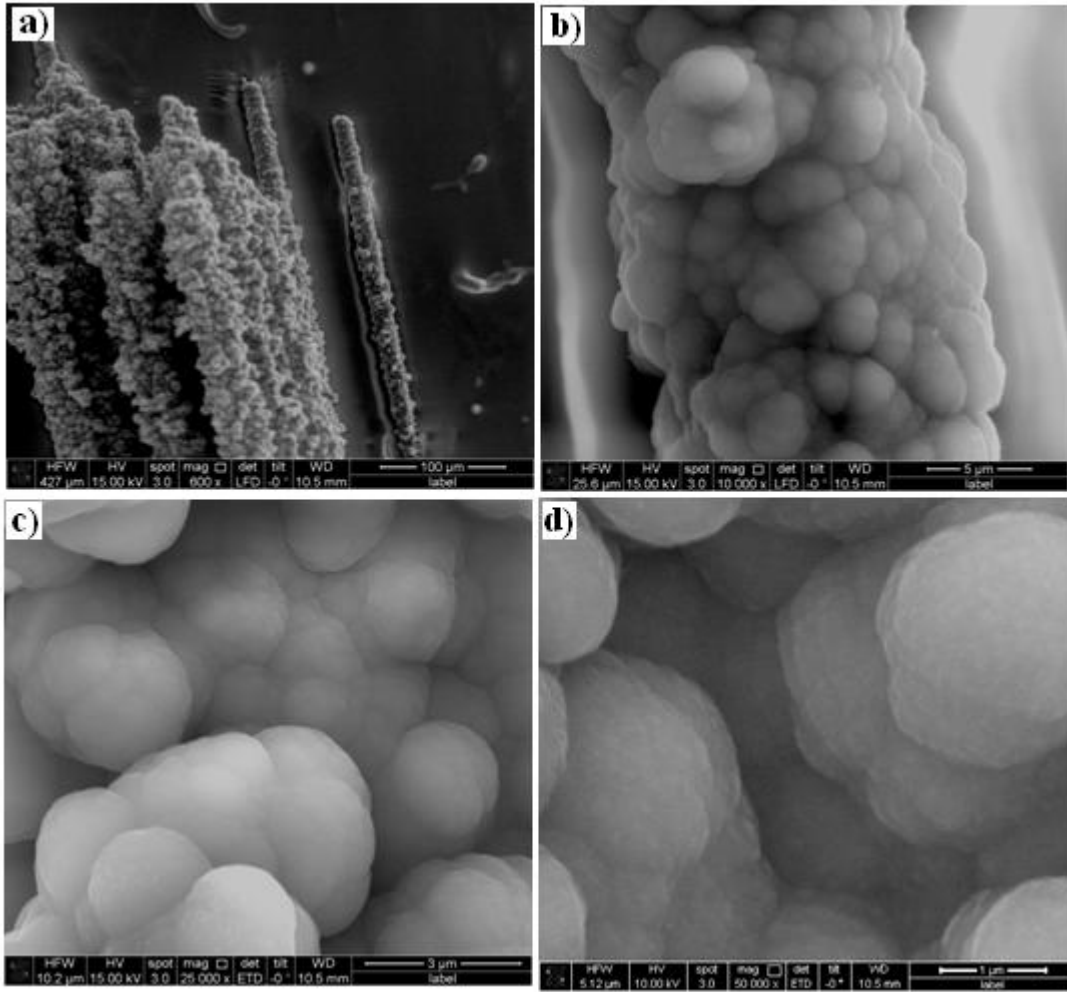
Anodik ve katodik pik akım yoğunluklarının tarama hızına bağımlılığı 25 mV s<sup>-1</sup> den 1000 mV s<sup>-1</sup> ile tarama hızlarına bağımlı lineer bir doğru gösterir. TTh-ko-Cz için pik akım

yoğunluğu – tarama hızı grafiğine bakıldığında  $R_{An} = 0.89644$  ve  $R_{Kat} = -0.90209$  ve yine aynı derişimdeki pik akım yoğunluğu – tarama hızının karekökü grafiğine bakıldığında ise  $R_{An} = 0.95850$  ve  $R_{Kat} = -0.97036$  olarak sonuçlar elde edildi. TTh-ko-Cz için  $R_{An}$  ve  $R_{Kat}$  değerleri akım yoğunluğu – tarama hızının karekökü grafiğinde daha yüksek çıkmıştır. Buna göre kopolimerin polimerleşmesinin difüzyon kontrollü gerçekleştiğini söyleyebiliriz. 10 mM PTTh ve 1 mM PCz'nin ise pik akım yoğunluğu – tarama hızının karekökü grafiği değerleri ( $R_{An} = 0.93906$  ve  $R_{An} = 0.98741$ ) pik akım yoğunluğu – tarama hızı grafiğine göre daha yüksek elde edilmiştir. Buna göre 10 mM PTTh ve 1 mM PCz 0.1 M NaClO<sub>4</sub> / ACN çözeltisinde difüzyon kontrollü gerçekleştiğini söyleyebiliriz.



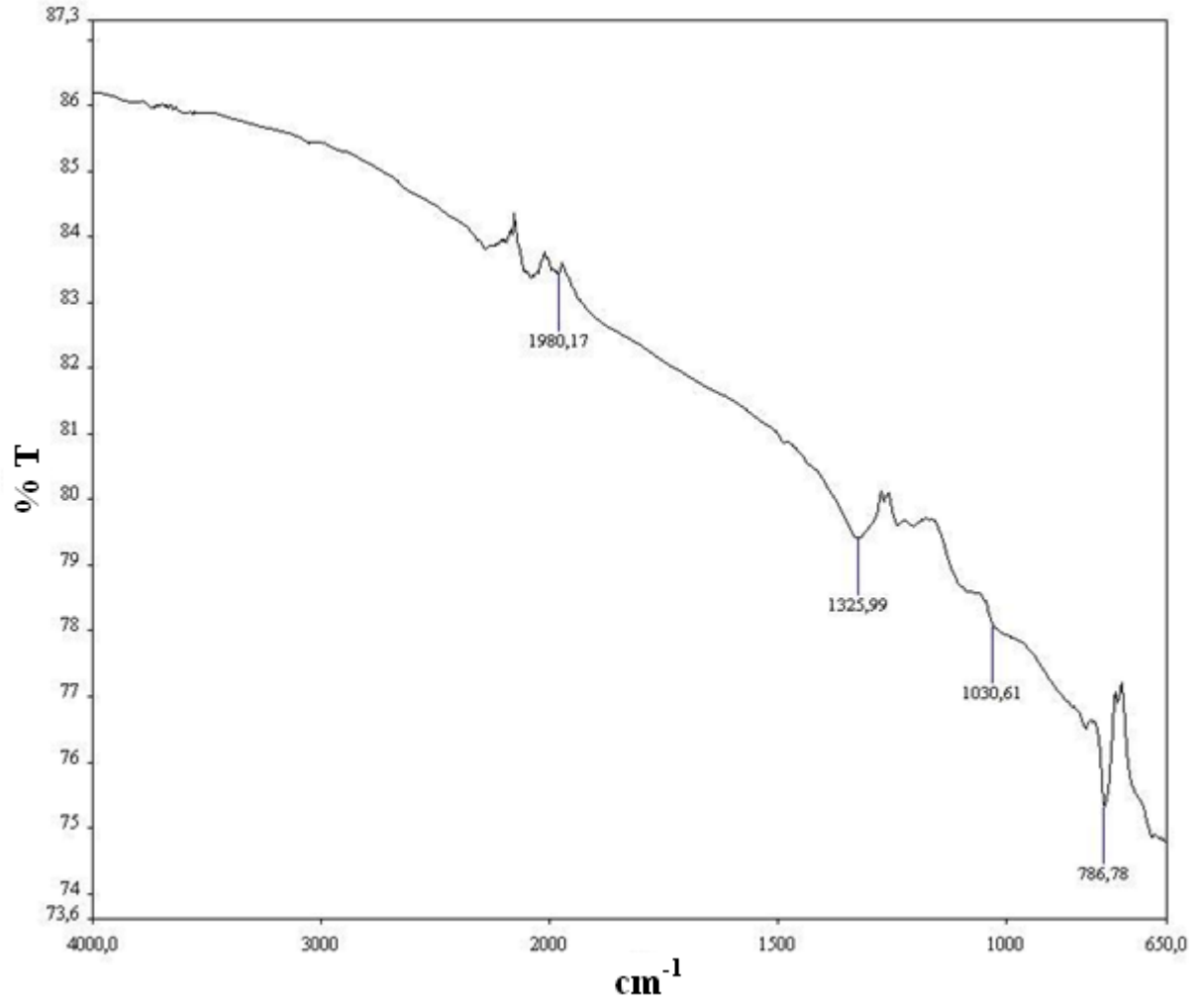
**Şekil 4.47:** [Cz]<sub>0</sub> / [TTh]<sub>0</sub> = 1:10 kopolimerinin EDX analizi.

EDX analizine göre yapıda karbon atomu çok fazla çıkmaktadır. Bunun sonucu olarak polimerin oluştuğunu anlayabiliriz. Ayrıca Na, Cl ve O atomlarının varlığını yapının içerisine NaClO<sub>4</sub> elektrolitinde bir doplanma olduğunu da ispatlar. Bu iyonlar polimer örgüsü içerisine girmişlerdir. EDX analizindeki S atomunun varlığı bize yapıdaki tertiyofen varlığını ve N atomu varlığı ise yapıdaki karbazol varlığını gösterir.



**Şekil 4.48:**  $[Cz]_0 / [TTh]_0 = 1:10$  kopolimerinin **a)** 100  $\mu\text{m}$ , **b)** 5  $\mu\text{m}$ , **c)** 3  $\mu\text{m}$ , **d)** 1  $\mu\text{m}$  skalalı SEM fotoğrafları.

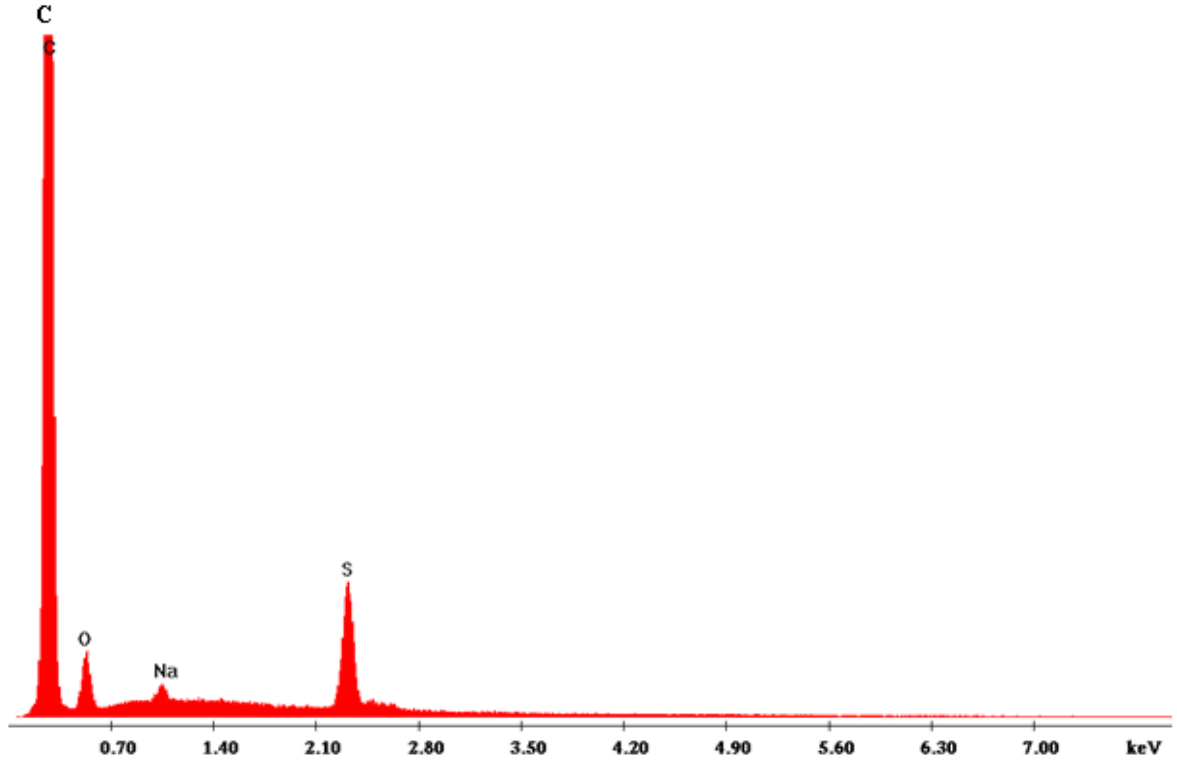
Yukarıdaki SEM fotoğraflarına göre  $[Cz]_0 / [TTh]_0 = 1:10$  kopolimerinin karbon fiber mikro elektrot üzerine kaplandığını görürüz. Ayrıca büyütme ile birlikte polimerin yapısının daha çok karnabahara benzer bir şekilde olduğu görülmektedir.



**Şekil 4.49:** [Cz]<sub>0</sub> / [TTh]<sub>0</sub> = 1:10 kopolimerinin FTIR-ATR analizi.

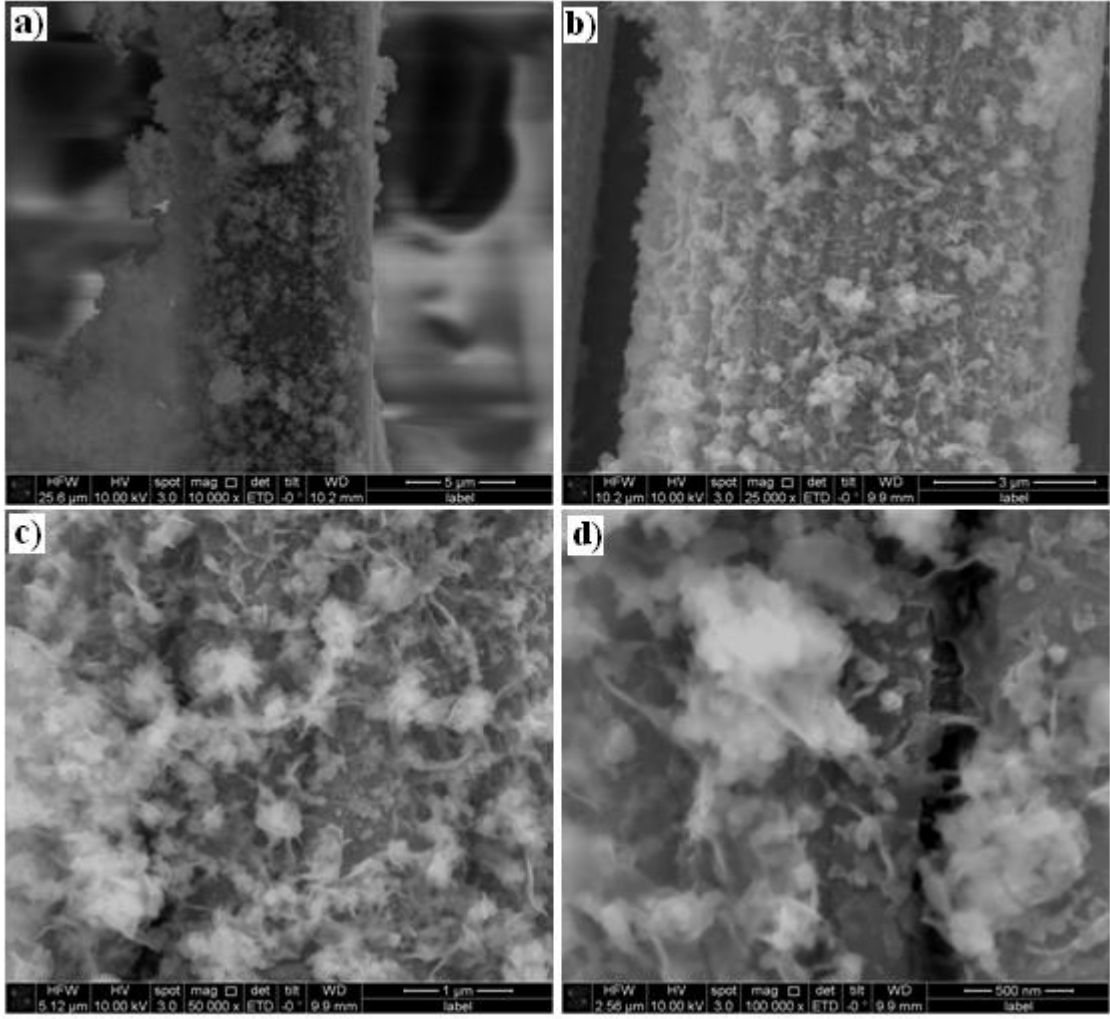
[Cz]<sub>0</sub> / [TTh]<sub>0</sub> = 1:10 kopolimerinin karakteristik pikleri **Şekil 4.49**'da verildi: 1980 cm<sup>-1</sup> (aromatik C=C); 1325 cm<sup>-1</sup> (C-N); 1030 cm<sup>-1</sup> (NaClO<sub>4</sub> elektrolitinden gelen dopant (ClO<sub>4</sub><sup>-</sup>) piki). 750 cm<sup>-1</sup> (C-S) pikidir. [Cz]<sub>0</sub> / [TTh]<sub>0</sub> = 1:10 kopolimerinin C-N karakteristik piki 1325 cm<sup>-1</sup> de ve C-S karakteristik piki 750 cm<sup>-1</sup> gözlenmiştir.





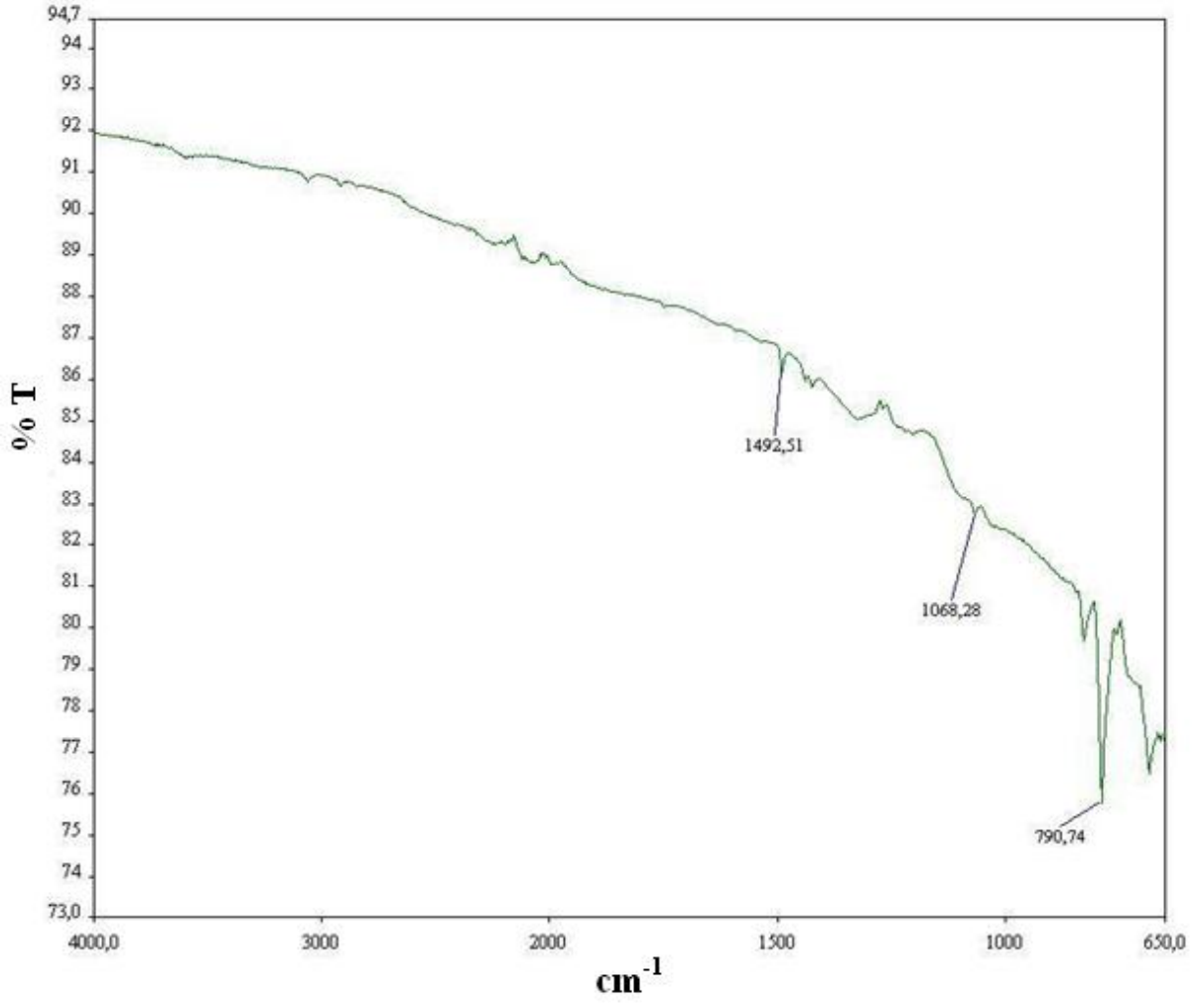
**Şekil 4.50:** 10 mM PTTh homopolimerinin EDX analizi.

10 mM PTTh için elde edilen EDX sonuçlarına göre yapıdaki S atomu varlığı tiyofen halkalarından gelmektedir. Buna göre polimerin elektrot üzerinde sentezlendiği anlaşılmaktadır. Ayrıca O ve Na atomlarının varlığı bize  $\text{NaClO}_4$  elektrolitinin (Dopant) yapı içerisine girdiğini gösterir.



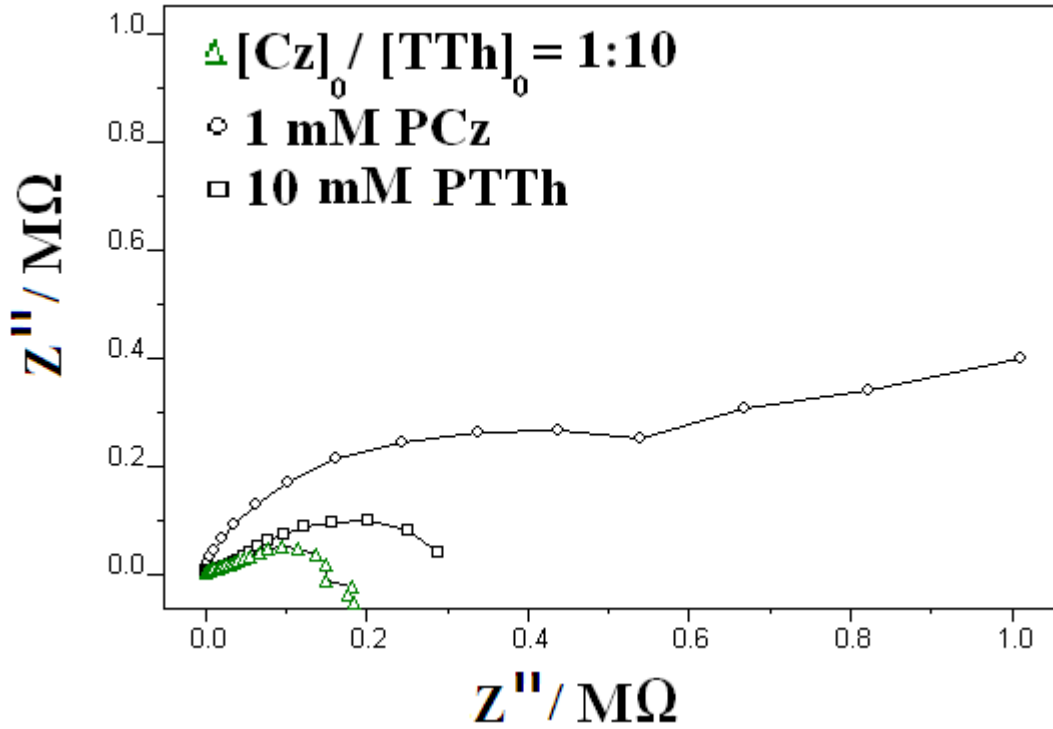
**Şekil 4.51:** 10 mM PTTh homopolimerinin a) 5 µm, b) 3 µm, c) 1 µm, d) 500 nm skalalı SEM fotoğrafları.

Yukarıdaki SEM fotoğraflarına göre 10 mM PTTh homopolimerinin karbon fiber mikro elektrot üzerine kaplandığını görürüz. Ayrıca büyütme ile birlikte polimerin yapısının daha çok ağimsı bir şekilde olduğu görülmektedir.



**Şekil 4.52:** 10 mM PTTh homopolimerinin FTIR-ATR analizi.

10 mM PTTh homopolimerinin karakteristik pikleri **Şekil 4.52**'de verildi:  $1429\text{ cm}^{-1}$  (aromatik C=C);  $1068\text{ cm}^{-1}$  ( $\text{NaClO}_4$  elektrolitinden gelen dopant ( $\text{ClO}_4^-$ ) piki).  $750\text{ cm}^{-1}$  (C-S) pikidir. 10 mM PTTh için C-S karakteristik piki  $750\text{ cm}^{-1}$  gözlenmiştir.



**Şekil 4.53:** 0.1 M NaClO<sub>4</sub> / ACN çözeltisinde 1 mM Karbazol (Cz), 10 mM Tertiyofen (TTh) ve [Cz]<sub>0</sub> / [TTh]<sub>0</sub> = 1:10 kopolimerin Nyquist grafiği.

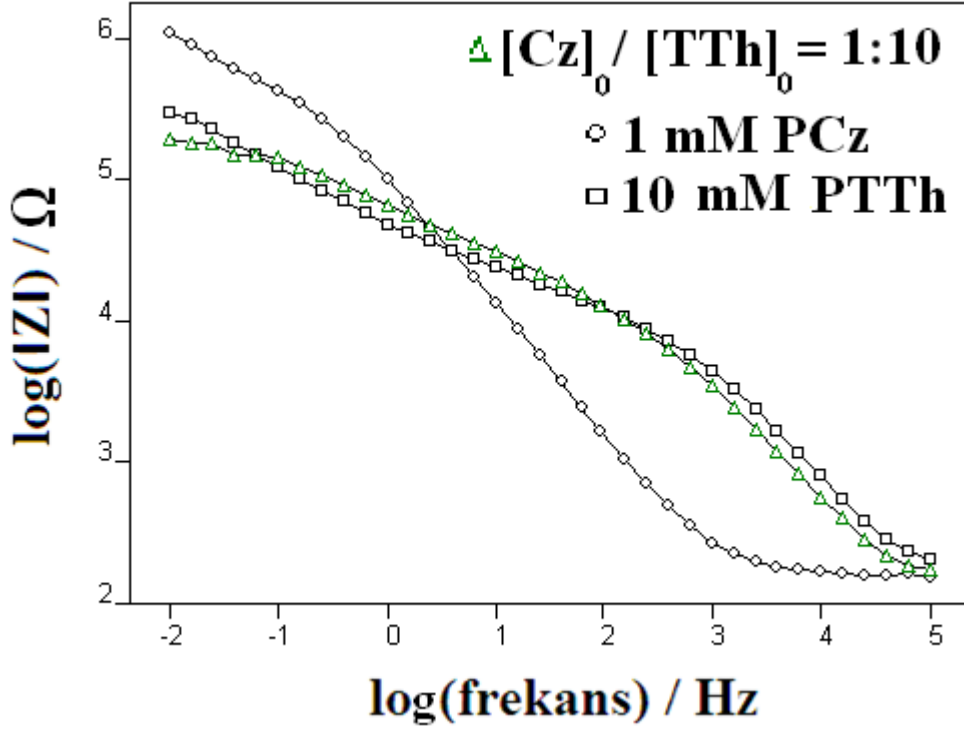
Karbazol, Tertiyofen ve kopolimerin empedans spektroskopisi ile incelenmiştir. Elde edilen Nyquist grafikleri 0.01 Hz ile 100 kHz frekanslar aralığında, genlik 0.01 V şartlarında elde edildi.

Spesifik kapasitans (Sc) Spesifik kapasitans değeri  $Sc = 1 / 2\pi fZ''$  formülü ile hesaplanır. Bu formülde  $\pi$ : pi sayısı (3.14), f: 0.01 Hz'deki frekans, Z'': imaginary empedans değeridir.

| NaClO <sub>4</sub> | C <sub>sp</sub> (mF cm <sup>-2</sup> ) |
|--------------------|----------------------------------------|
| PCz                | 0.530                                  |
| PTTh               | 10.655                                 |
| P(Cz-ko-TTh)       | 4.110                                  |

**Çizelge 4.19:** 0.1 M NaClO<sub>4</sub> / ACN çözeltisinde Nyquist grafiğinden hesaplanan spesifik kapasitans (C<sub>sp</sub>) değerleri. ([Cz]<sub>0</sub>= 1 mM, [TTh]<sub>0</sub>= 10 mM, [Cz]<sub>0</sub> / [TTh]<sub>0</sub>=1:10)

**Çizelge 4.19'** dan da görüldüğü üzere [Cz]<sub>0</sub> / [TTh]<sub>0</sub> = 1:10 kopolimerinin spesifik kapasitans değeri elde edildiği iki homopolimerin arasında bir değerde elde edilmiştir. Ayrıca PTTh homopolimerinin başlangıç derişimi artması ile de spesifik kapasitansın arttığını görebiliriz (1 mM PTTh için C<sub>sp</sub>= 3.480, 2 mM PTTh için C<sub>sp</sub>= 4.761, 5 mM PTTh için C<sub>sp</sub>= 8.299, 10 mM için C<sub>sp</sub> = 10.655 mF cm<sup>-2</sup>).



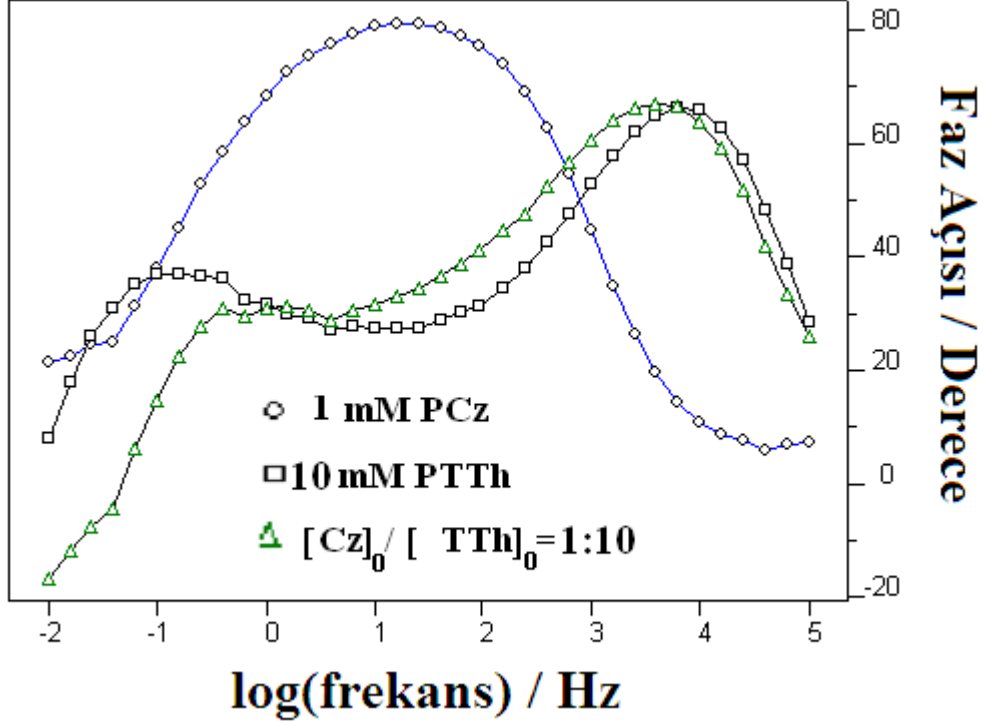
**Şekil 4.54:** 0.1 M NaClO<sub>4</sub> / ACN çözeltisinde 1 mM Karbazol (Cz), 10 mM Tertiyofen (TTh) ve [Cz]<sub>0</sub> / [TTh]<sub>0</sub> = 1:10 kopolimerin Bode-magnitude grafiği.

| NaClO <sub>4</sub> | C <sub>dl</sub> (mF cm <sup>-2</sup> ) |
|--------------------|----------------------------------------|
| PCz                | 1.100                                  |
| PTTh               | 1.316                                  |
| P(Cz-ko-TTh)       | 0.892                                  |

**Çizelge 4.20:** 0.1 M NaClO<sub>4</sub> / ACN çözeltisinde Bode-magnitude grafiğinden hesaplanan çift katmanlı kapasitans (C<sub>dl</sub>) değerleri. ([Cz]<sub>0</sub>= 1 mM, [TTh]<sub>0</sub>= 10 mM, [Cz]<sub>0</sub> / [TTh]<sub>0</sub>=1:10)

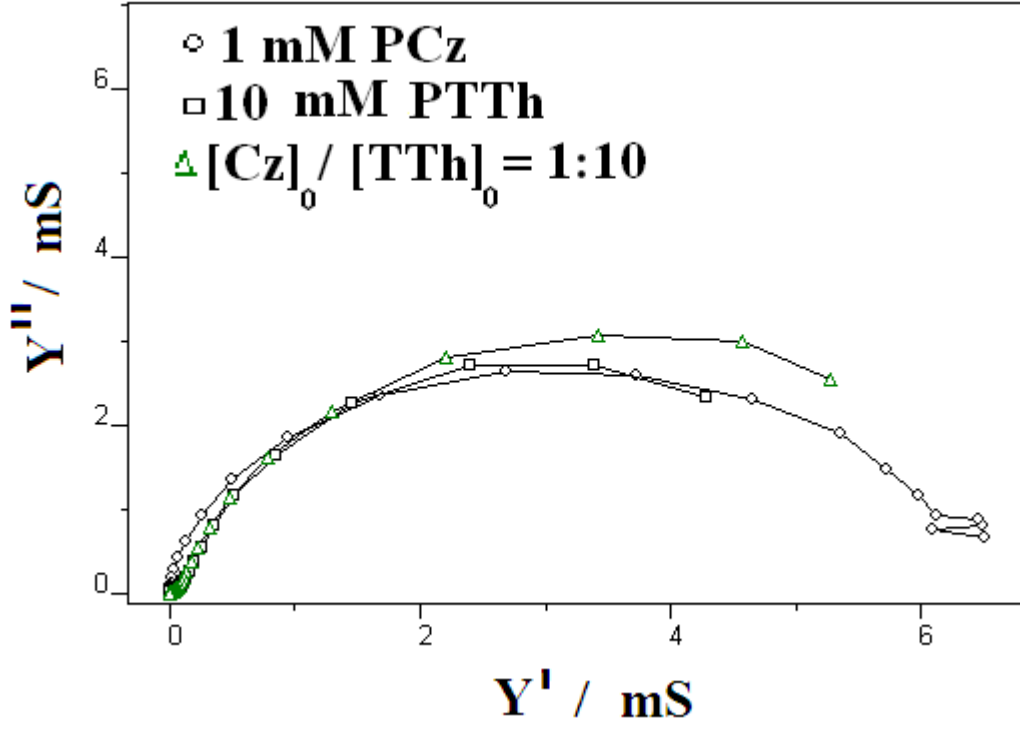
Çift katmanlı kapasitans değeri (C<sub>dl</sub>)  $1 / |Z|$  formülünden hesaplandı.  $|Z| : \sqrt{\frac{Z_{rs}^2}{Z_{im}^2}}$  mutlak

empedans değeridir. **Çizelge 4.20'**de bu formülden hesaplanmış kapasitans değerleri vardır. Yukarıdaki tabloya göre [Cz]<sub>0</sub> / [TTh]<sub>0</sub> = 1:10 kopolimerinin (C<sub>dl</sub>= 0.892 mF cm<sup>-2</sup>) çift katmanlı kapasitans değeri elde edildiği iki homopolimerden (PCz için C<sub>dl</sub>: 1.100, PTTh için C<sub>dl</sub>: 1.316 mF cm<sup>-2</sup>) daha düşük bir değerde elde edilmiştir.



**Şekil 4.55:** 0.1 M NaClO<sub>4</sub> / ACN elektrolitinde 1 mM Karbazol (Cz), 10 mM Tertiyoferen (TTh) ve [PCz]<sub>0</sub> / [PTTh]<sub>0</sub> = 1:10 kopolimerin Bode-faz grafiği.

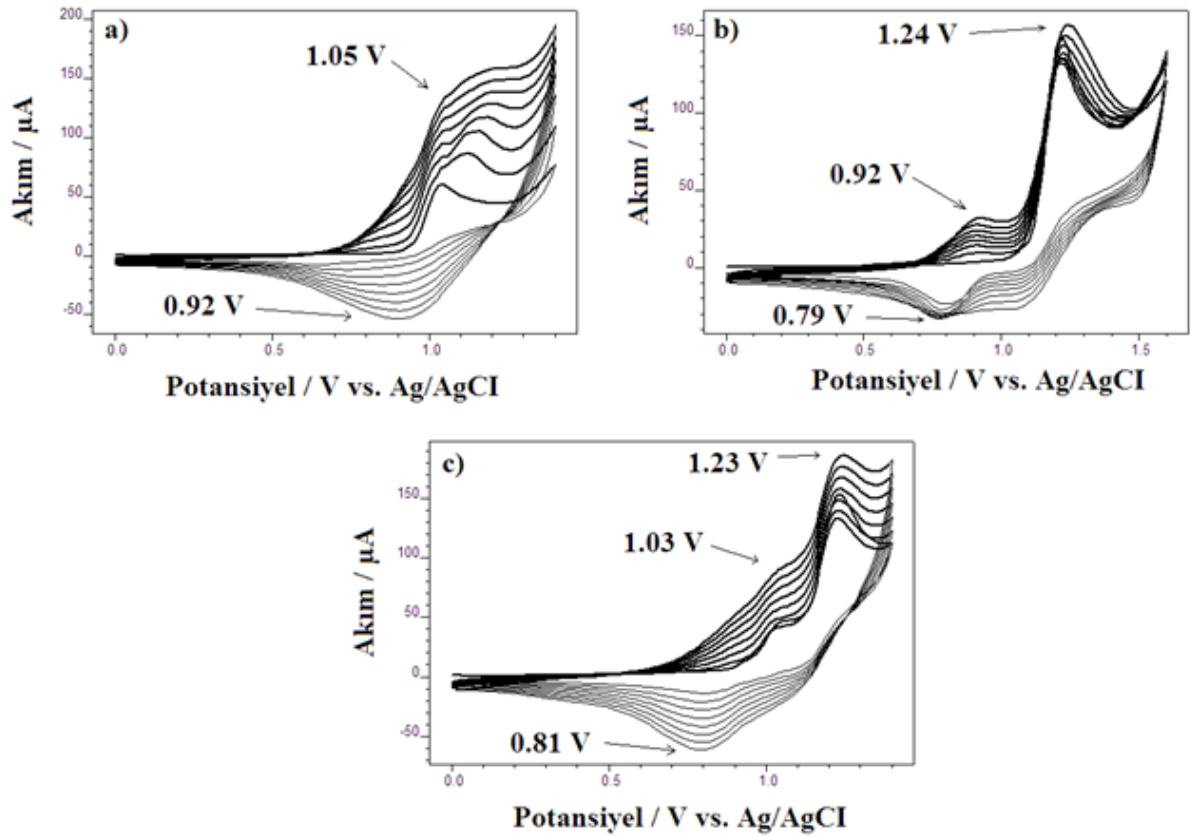
Şekil 4.55'te Cz, TTh ve kopolimerin faz açısı değerlerini gösteren Bode-faz grafiği gösterilmiştir. 1 mM Karbazol (Cz), 10 mM Tertiyoferen (TTh) ve [Cz]<sub>0</sub> / [TTh]<sub>0</sub> = 1:10 için faz açısı değerleri sırası ile 25.12 Hz frekansta  $\theta = \sim 80^\circ$ , 25.12 Hz frekansta  $\theta = \sim 39^\circ$ , 10.00 Hz frekansta  $\theta = \sim 35^\circ$  ölçülmüştür. En yüksek faz açısı değeri PCz homopolimerinden elde edilmiştir. Ayrıca [Cz]<sub>0</sub> / [TTh]<sub>0</sub> = 1:10 kopolimerinin faz açısı değeri elde edildiği iki polimerden daha küçük çıkmıştır.



**Şekil 4.56:** 0.1 M NaClO<sub>4</sub> / ACN elektrolitinde 1 mM Karbazol (Cz), 10 mM Tertiyoferen (TTh) ve [Cz]<sub>0</sub> / [TTh]<sub>0</sub> = 1:10 kopolimerin Admitans grafiği.

Yukarıdaki şekilden elde edilen sonuçlara göre iletkenlik sırası [Cz]<sub>0</sub> / [TTh]<sub>0</sub> = 1:10 > 1 mM PCz > 10mM PTTh şeklindedir.

#### 4.2.4. [Cz]<sub>0</sub> / [TTh]<sub>0</sub> = 2:1 Kopolimer Sentezi



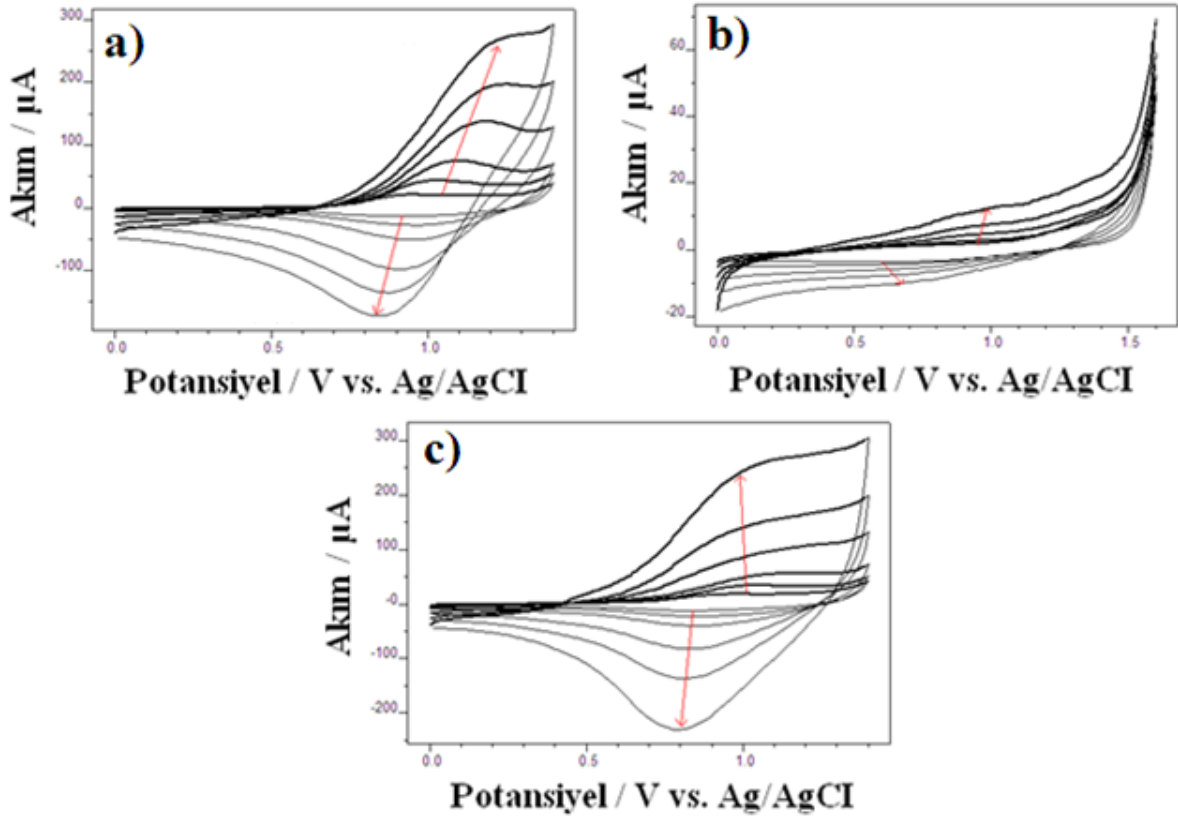
**Şekil 4.57:** a) 1 mM Tertiyoferen (TTh) monomerinin 0 – 1.4 V arası b) 2 mM Karbazol (Cz) monomerinin 0 – 1.6 V arası c) Karbazol-ko-tertiyofen [Cz]<sub>0</sub> / [TTh]<sub>0</sub> = 2:1, 0 – 1.4 V arası 0.1 M NaClO<sub>4</sub> / ACN çözeltisinde 100 mV/s tarama hızında döngüsel voltammogramları.

TTh, Cz ve TTh-ko-Cz polimerlerinin döngülü voltammetresine bakıldığında oksidasyon pikleri sırası ile 1.05 V, 0.92 V, 1.03 V ve redüksiyon piklerine bakıldığında sırası ile 0.92 V, 0.79 V, 0.81 V olarak bulundu (Şekil 4.57). 8 döngü boyunca pik akımların artışı gözlemlendi. Oksidasyon ve redüksiyon piklerine bakıldığında kopolimerin oksidasyon pik değerlerinin kendini oluşturan homopolimerlerin (PTTh ve PCz) arasında bir değerde çıktığı gözlemlendi.



**Çizelge 4.21:**  $[Cz]_0 / [TTh]_0 = 2:1$  kopolimerinin elektro büyümesinden elde edilen redoks değerleri.

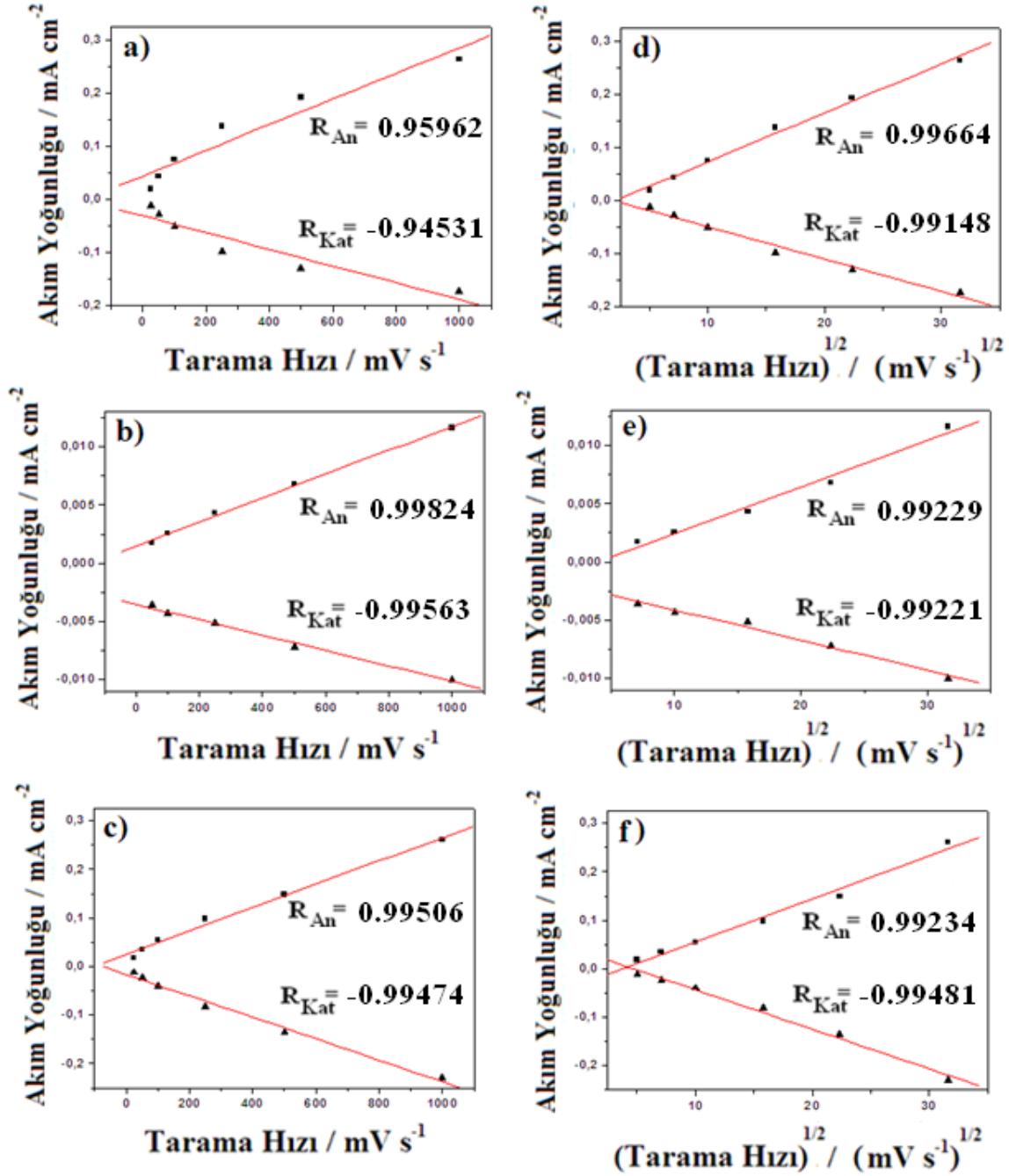
| $[Cz]_0 / [TTh]_0 = 2:1$ | $E_{An} / V$ | $E_{Kat} / V$ | $\Delta E / V$ | $i_{An} / mAcm^2$ | $i_{Kat} / mAcm^2$ | $i_{An} / i_{Kat}$ | $E_{1/2} / V$ |
|--------------------------|--------------|---------------|----------------|-------------------|--------------------|--------------------|---------------|
| <b>PCz</b>               | 0.92         | 0.79          | 0.13           | 2.241             | -0.428             | 4.65               | 1.030         |
| <b>PTTh</b>              | 1.05         | 0.92          | 0.13           | 1.900             | -0.761             | 2.50               | 0.985         |
| <b>PTTh-ko-PCz</b>       | 1.03         | 0.81          | 0.22           | 2.655             | -0.875             | 3.03               | 1.020         |



**Şekil 4.58:** a) 1 mM Tertyofen (TTh) monomerinin 0 – 1.4 V arası b) 2 mM Karbazol (Cz) monomerinin 0 – 1.6 V arası c) Tertyofen-ko-karbazol  $[Cz]_0 / [TTh]_0 = 2:1$ , 0 – 1.4 V arası 0.1 M  $NaClO_4 / ACN$  çözeltisinde 25-1000 mV/s tarama hızlarında monomersiz ortamdaki voltammogramları.

TTh, Cz ve TTh-ko-Cz polimerlerinin monomersiz ortamda döngülü voltametesine bakıldığında oksidasyon pikleri sırası ile 1.20 V, 0.92 V, 1.03 V ve redüksiyon piklerine

bakıldığında sırası ile 0.86 V, 0.72 V, 0.80 V olarak bulundu (Şekil 58). Farklı tarama hızlarında (25, 50, 100, 250, 500, 1000 mV/s) akım yoğunluğundaki artış gözlemlendi.

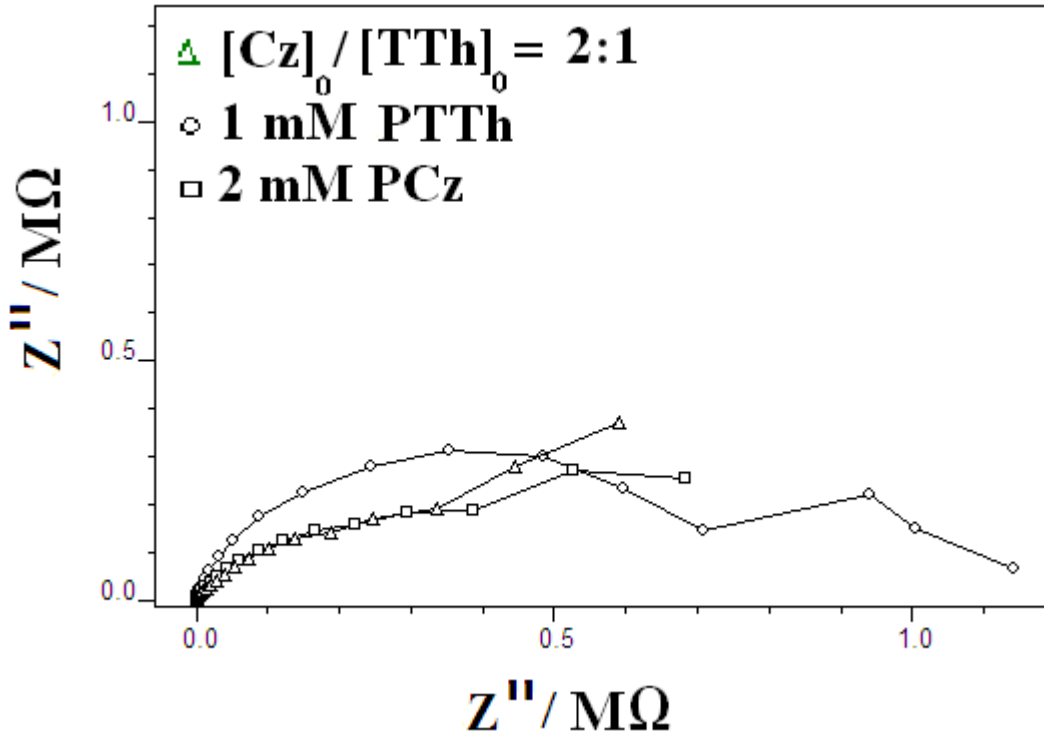


Şekil 4.59: a) 1 mM Tertyofen (TTh) monomerinin 0 – 1.4 V arası b) 2 mM Karbazol (Cz) monomerinin 0 – 1.6 V arası c) Tertyofen-ko-karbazol [Cz]<sub>0</sub> / [TTh]<sub>0</sub> = 2:1, 0 – 1.4 V arası 0.1 M NaClO<sub>4</sub> / ACN çözeltisinde tarama hızına karşılık akım yoğunluğu grafikleri sırası ile d), e), f) tarama hızının kareköküne karşılık akım yoğunluğu grafikleri.

Anodik ve katodik pik akım yoğunluklarının tarama hızına bağımlılığı 25 mV s<sup>-1</sup> den 1000 mV s<sup>-1</sup> ile tarama hızlarına bağımlı lineer bir doğru gösterir. P(TTh-ko-Cz) için pik akım yoğunluğu – tarama hızı grafiğine bakıldığında R<sub>An</sub> = 0.99506 ve R<sub>Kat</sub> = -0.99474 ve yine aynı

derişimdeki pik akım yoğunluğu – tarama hızının karekökü grafiğine bakıldığında ise  $R_{An} = 0.99234$  ve  $R_{Kat} = -0.99481$  olarak sonuçlar elde edildi. P(TTh-ko-Cz) için  $R_{An}$  ve  $R_{Kat}$  değerleri akım yoğunluğu – tarama hızının karekökü grafiğinde daha yüksek çıkmıştır. Buna göre kopolimerin polimerleşmesinin difüzyon kontrollü gerçekleştiğini söyleyebiliriz. PTTh için  $[TTh]_0 = 1$  mM ve PCz  $[Cz]_0 = 2$  mM başlangıç derişimleri için ise pik akım yoğunluğu – tarama hızının karekökü grafiği değerleri ( $R_{An} = 0.99664$  ve  $R_{An} = 0.99229$ ) pik akım yoğunluğu – tarama hızı grafiğine göre daha düşük çıkmıştır. Buna göre PTTh için  $[TTh]_0 = 1$  mM ve PCz  $[Cz]_0 = 2$  mM başlangıç derişimleri için 0.1 M NaClO<sub>4</sub> / ACN çözeltisinde difüzyon kontrollü gerçekleştiğini söyleyebiliriz.

PTTh için  $[TTh]_0 = 1$  mM başlangıç derişiminde pik akım yoğunluğu – tarama hızının karekökü grafiği değeri ( $R_{An} = 0.99664$ ), pik akım yoğunluğu – tarama hızı grafiğine göre ( $R_{An} = 0.95962$ ) göre daha yüksek çıkmıştır ve buna göre PTTh'ın polimerleşmesinin difüzyon kontrollü gerçekleştiğini söyleyebiliriz. PCz homopolimerinin  $[Cz]_0 = 2$  mM başlangıç derişimi için pik akım yoğunluğu – tarama hızının karekökü grafiği değeri ( $R_{An} = 0.99229$ ), pik akım yoğunluğu – tarama hızı grafiğine göre ( $R_{An} = 0.99824$ ) göre daha düşük çıkmıştır ve buna göre PCz'nin bu başlangıç derişiminde polimerleşmesi ince film davranışı göstermiştir.



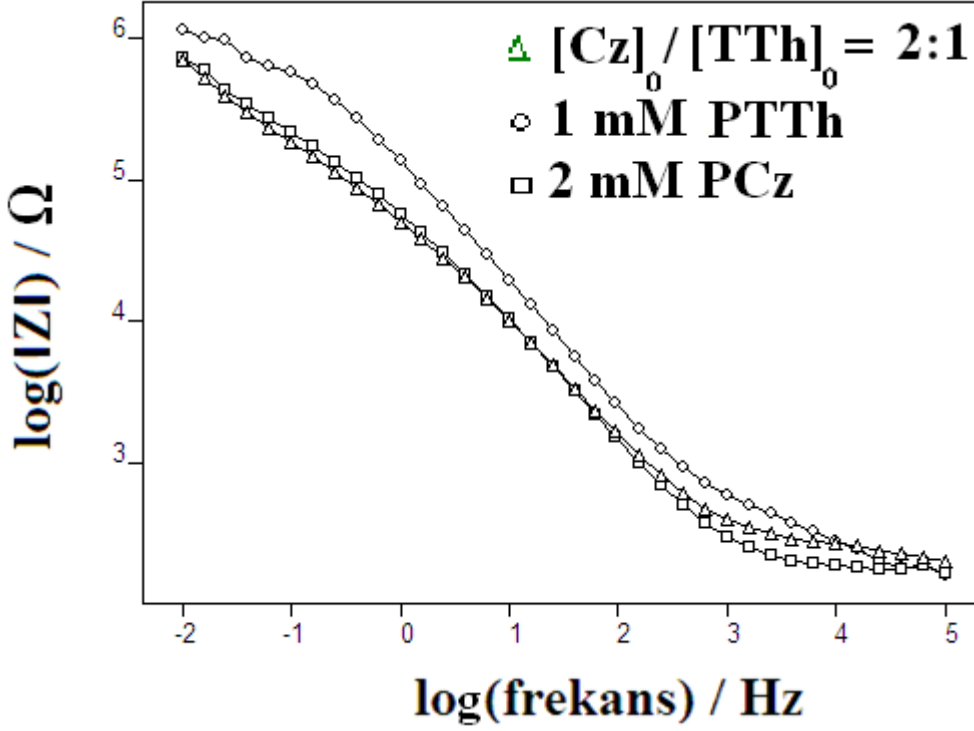
**Şekil 4.60:** 0.1 M NaClO<sub>4</sub> / ACN çözeltisinde 2 mM Karbazol (Cz), 1 mM Tertiyofen (TTh) ve [Cz]<sub>0</sub> / [TTh]<sub>0</sub> = 2:1 kopolimerin Nyquist grafiği.

Karbazol, Tertiyofen ve kopolimerin empedans spektroskopisi ile incelenmiştir. Elde edilen Nyquist grafikleri 100 kHz başlangıç frekansında 0.01 Hz frekansa kadar, genlik 0.01 V şartlarında elde edildi.

Spesifik kapasitans değeri  $S_c = 1 / 2\pi fZ''$  formülü ile hesaplanır. Bu formülde  $\pi$ : pi sayısı (3.14),  $f$ : 0.01 Hz'deki frekans,  $Z''$ : imaginary empedans değeridir. **Çizelge 22**'de bu formülden hesaplanmış kapasitans değerleri vardır.

| NaClO <sub>4</sub> | $C_{sp}$ (mF cm <sup>-2</sup> ) | <b>Çizelge 4.22:</b> 0.1 M NaClO <sub>4</sub> / ACN çözeltisinde Nyquist grafiğinden hesaplanan spesifik kapasitans ( $C_{sp}$ ) değerleri. ([Cz] <sub>0</sub> = 2 mM, [TTh] <sub>0</sub> = 1 mM, [Cz] <sub>0</sub> / [TTh] <sub>0</sub> =2:1) |
|--------------------|---------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| PCz                | 0.896                           |                                                                                                                                                                                                                                                |
| PTTh               | 3.487                           |                                                                                                                                                                                                                                                |
| P(Cz-ko-TTh)       | 0.613                           |                                                                                                                                                                                                                                                |

**Çizelge 4.22**'ten de görüldüğü üzere [Cz]<sub>0</sub> / [TTh]<sub>0</sub> = 2:1 kopolimerinin spesifik kapasitans değeri elde edildiği iki homopolimerden daha düşük bir değerde çıkmıştır.

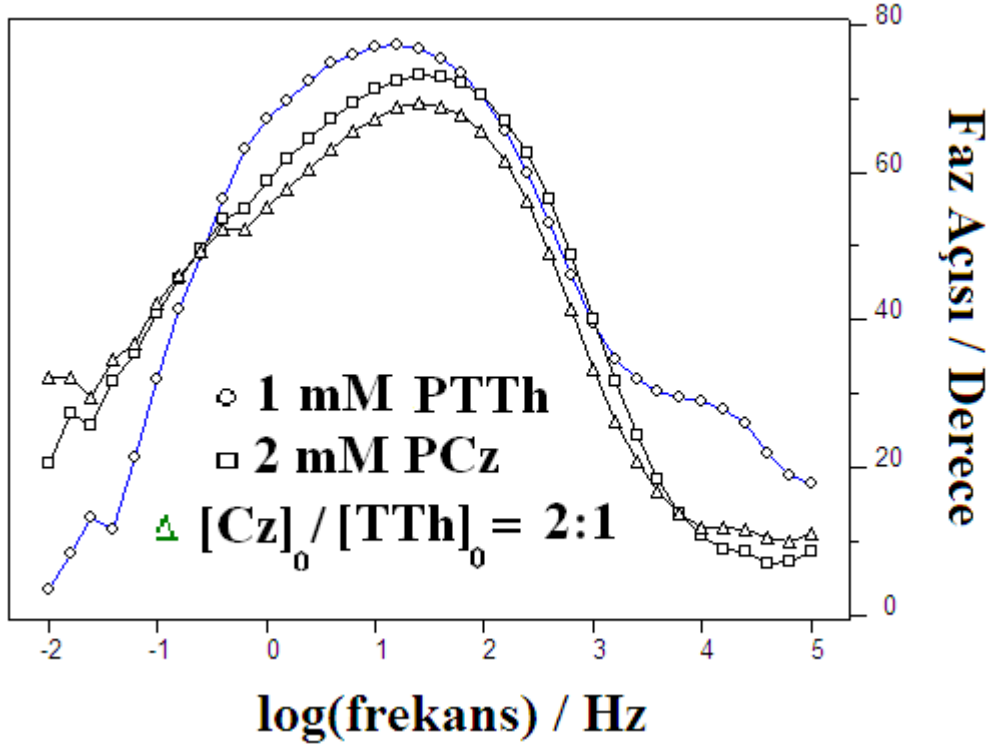


**Şekil 4.61:** 0.1 M NaClO<sub>4</sub> / ACN çözeltisinde 2 mM Karbazol (Cz), 1 mM Tertiyoferen (TTh) ve [Cz]<sub>0</sub> / [TTh]<sub>0</sub> = 2:1 kopolimerin Bode-magnitüde grafiği.

| NaClO <sub>4</sub> | C <sub>dl</sub> (mF cm <sup>-2</sup> ) |
|--------------------|----------------------------------------|
| PCz                | 1.461                                  |
| PTTh               | 0.753                                  |
| P(Cz-ko-TTh)       | 1.515                                  |

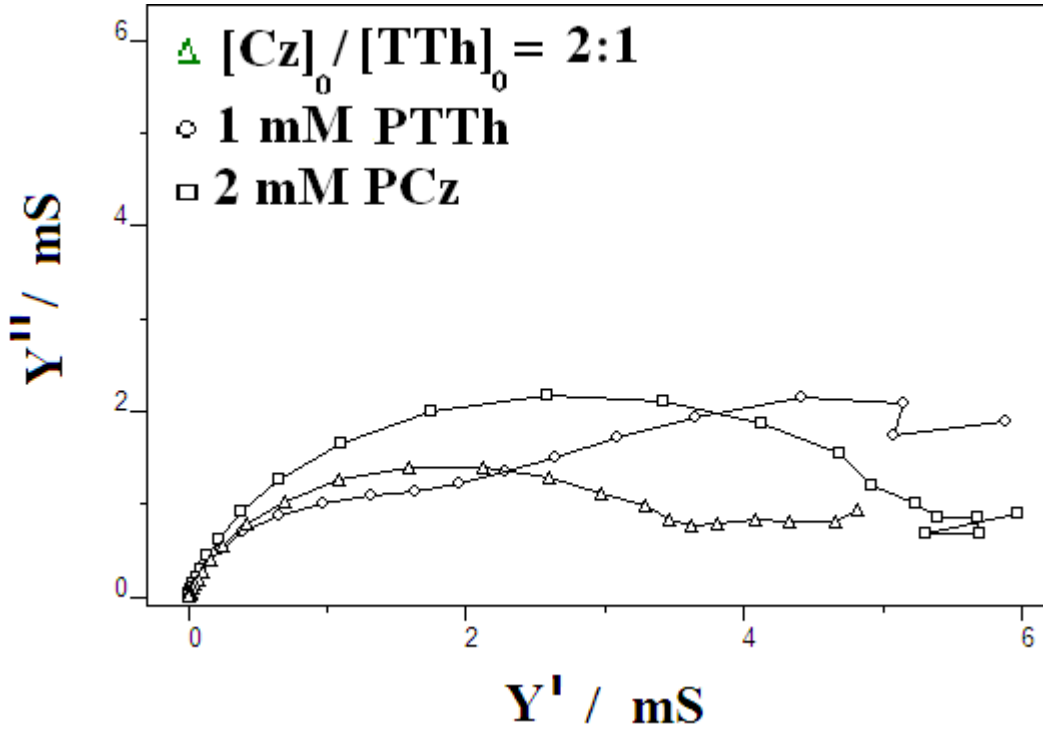
**Çizelge 4.23:** 0.1 M NaClO<sub>4</sub> / ACN elektrolitinde Bode-magnitüde grafiğinden hesaplanan çift katmanlı kapasitans (C<sub>dl</sub>) değerleri. ([Cz]<sub>0</sub>= 1 mM, [TTh]<sub>0</sub>= 10 mM, [Cz]<sub>0</sub> / [TTh]<sub>0</sub>=1:10)

Çift katmanlı kapasitans değeri  $1 / |Z|$  formülünden hesaplandı.  $|Z| : \sqrt{\frac{Z_{rs}^2}{Z_{im}^2}}$  mutlak empedans değeridir. **Çizelge 4.23'**de bu formülden hesaplanmış kapasitans değerleri vardır. Yukarıdaki tabloya göre [Cz]<sub>0</sub> / [TTh]<sub>0</sub> = 2:1 kopolimerinin (C<sub>dl</sub>= 0.515 mF cm<sup>-2</sup>) kapasitans değeri elde edildiği iki homopolimerden (PCz için C<sub>dl</sub>: 1.461, PTTh için C<sub>dl</sub>: 1.515 mF cm<sup>-2</sup>) daha yüksek çıkmıştır.



**Şekil 4.62:** 0.1 M NaClO<sub>4</sub> / ACN çözeltisinde 2 mM Karbazol (Cz), 1 mM Tertiyofen (TTh) ve [Cz]<sub>0</sub> / [TTh]<sub>0</sub> = 2:1 kopolimerin Bode-faz grafiği.

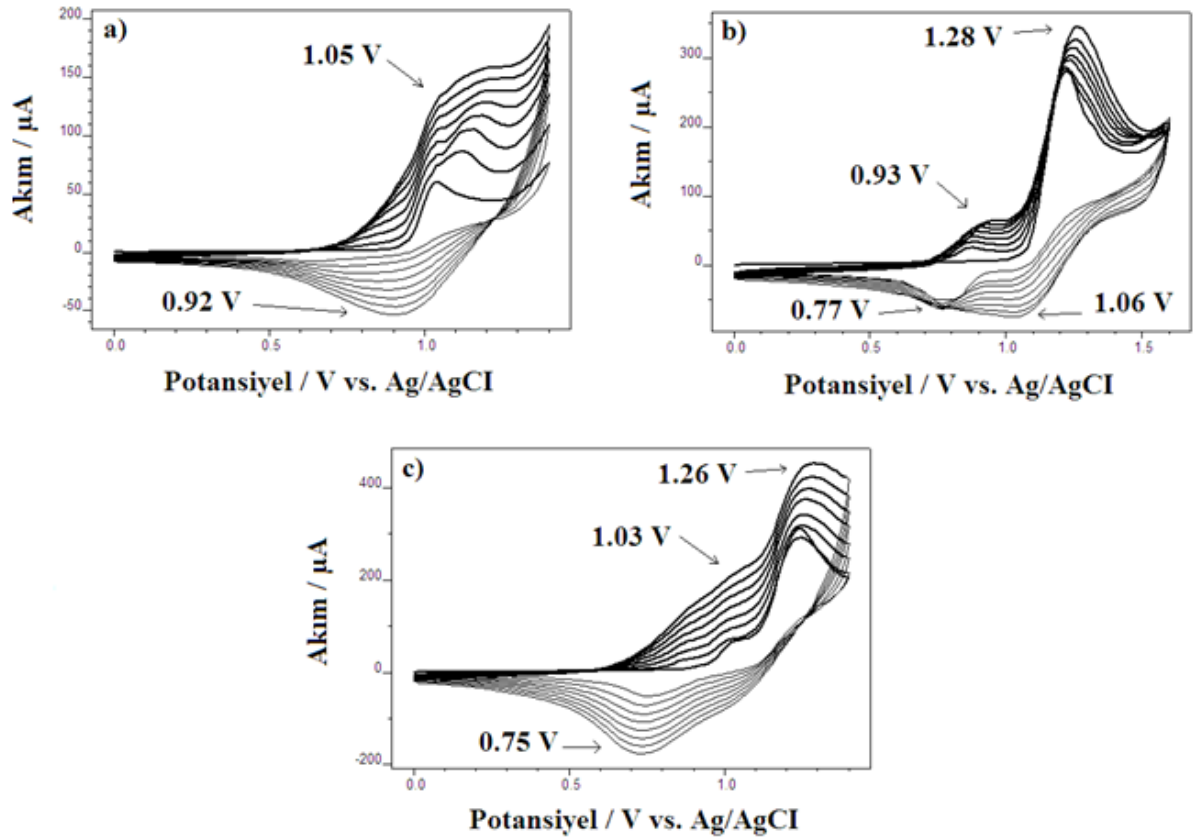
Şekil 4.62’de Cz, TTh ve kopolimerin faz açısı değerlerini gösteren Bode-faz grafiği gösterilmiştir. 2 mM Karbazol (Cz), 1 mM Tertiyofen (TTh) ve [Cz]<sub>0</sub> / [TTh]<sub>0</sub> = 2:1 için faz açısı değerleri sırası ile 25.12 Hz frekansta  $\theta = \sim 70^\circ$ , 15.85 Hz frekansta  $\theta = \sim 77^\circ$ , 25.12 Hz frekansta  $\theta = \sim 68^\circ$  ölçülmüştür. En yüksek faz açısı değeri PCz homopolimerinden elde edilmiştir. Ayrıca [Cz]<sub>0</sub> / [TTh]<sub>0</sub> = 2:1 kopolimerinin faz açısı değeri elde edildiği iki polimerden daha küçük çıkmıştır.



**Şekil 4.63:** 0.1 M NaClO<sub>4</sub> / ACN çözeltisinde 2 mM Karbazol (Cz), 1 mM Tertiyofen (TTh) ve [Cz]<sub>0</sub> / [TTh]<sub>0</sub> = 2:1 kopolimerin Admitans grafiği.

Yukarıdaki şekilden elde edilen sonuçlara göre iletkenlik sırası  $Y' = 2 \text{ mS}$ 'da  $2 \text{ mM PCz} > [Cz]_0 / [TTh]_0 = 2:1 > 1 \text{ mM PTTh}$  şeklindedir.

#### 4.2.5. [Cz]<sub>0</sub> / [TTh]<sub>0</sub> = 5:1 Kopolimer Sentezi



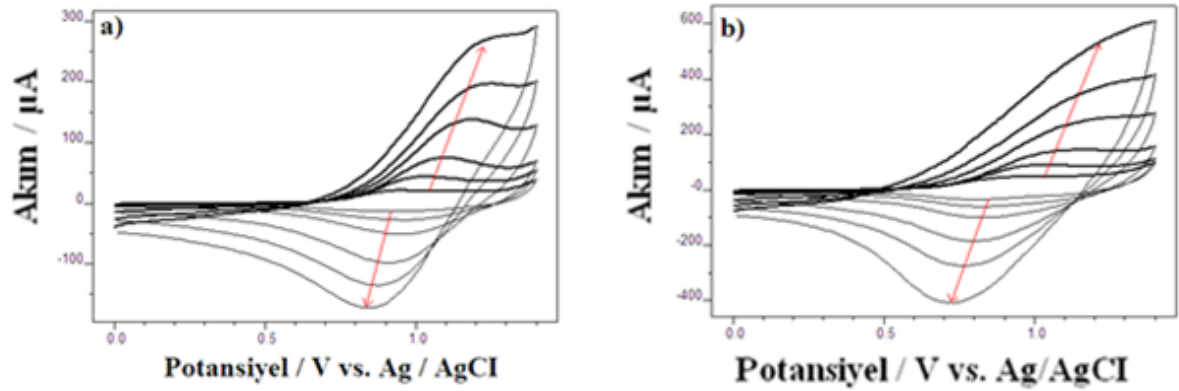
**Şekil 4.64:** a) 1 mM Tertiaryofen (TTh) monomerinin 0 – 1.4 V arası b) 5 mM Karbazol (Cz) monomerinin 0 – 1.6 V arası c) Karbazol-ko-tertiyofen [Cz]<sub>0</sub> / [TTh]<sub>0</sub> = 5:1, 0 – 1.4 V arası 0.1 M NaClO<sub>4</sub> / ACN çözeltisinde 100 mV/s tarama hızında döngüsel voltammogramları.

TTh, Cz ve TTh-ko-Cz polimerlerinin döngülü voltametesine bakıldığında oksidasyon pikleri sırası ile 1.05 V, 0.93 V, 1.03 V ve redüksiyon piklerine bakıldığında sırası ile 0.92 V, 0.77 V, 0.75 V olarak bulundu (Şekil 4.64). 8 döngü boyunca pik akımların artışı gözlemlendi. Pik akımının artışı radikal kation oluşumu sonucu dikasyon ve polimerleşme şeklinde devam eder. Oksidasyon ve redüksiyon piklerine bakıldığında kopolimerin oksidasyon pik değerlerinin kendini oluşturan homopolimerlerin (PTTh ve PCz) arasında bir değerde çıktığı gözlemlendi.



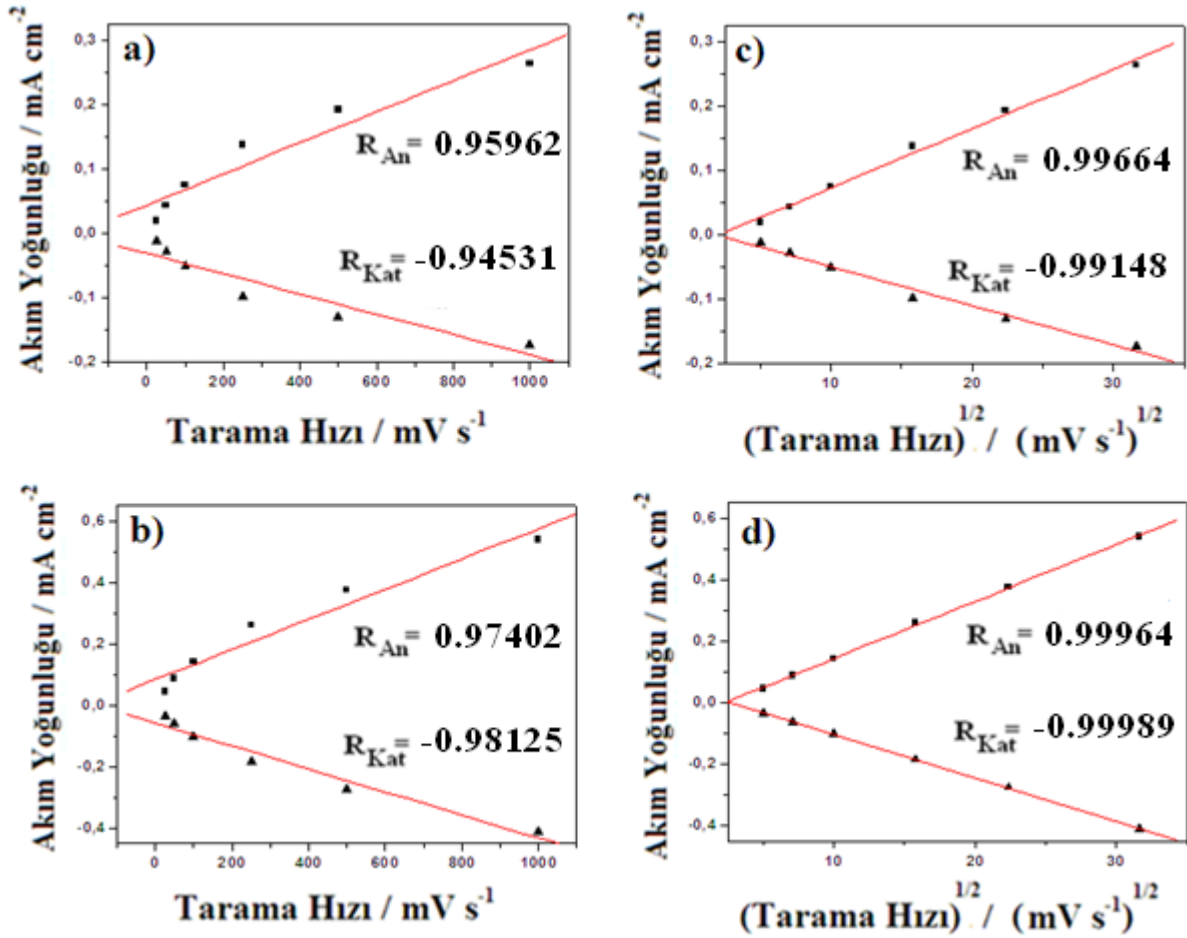
**Çizelge 4.24:**  $[Cz]_0 / [TTh]_0 = 5:1$  kopolimerinin elektro büyümesinden elde edilen redoks değerleri.

| $[Cz]_0 / [TTh]_0 = 5:1$ | $E_{An} / V$ | $E_{Kat} / V$ | $\Delta E / V$ | $i_{An} / mAcm^2$ | $i_{Kat} / mAcm^2$ | $i_{An} / i_{Kat}$ | $E_{1/2} / V$ |
|--------------------------|--------------|---------------|----------------|-------------------|--------------------|--------------------|---------------|
| <b>PCz</b>               | 0.93         | 0.77          | 0.16           | 4.937             | -1.069             | 4.62               | 1.145         |
| <b>PTTh</b>              | 1.05         | 0.92          | 0.13           | 1.900             | -0.761             | 2.50               | 0.985         |
| <b>PTTh-ko-PCz</b>       | 1.03         | 0.75          | 0.28           | 6.211             | -2.500             | 2.49               | 1.170         |



**Şekil 4.65:** a) 1 mM Tertiyofen (TTh) monomerinin 0 – 1.4 V arası b) Tertiyofen-ko-karbazol  $[Cz]_0 / [TTh]_0 = 5:1$  0 – 1.4 V arası 0.1 M  $NaClO_4 / ACN$  çözeltisinde 25-1000 mV/s tarama hızlarında monomersiz ortamdaki voltammogramları.

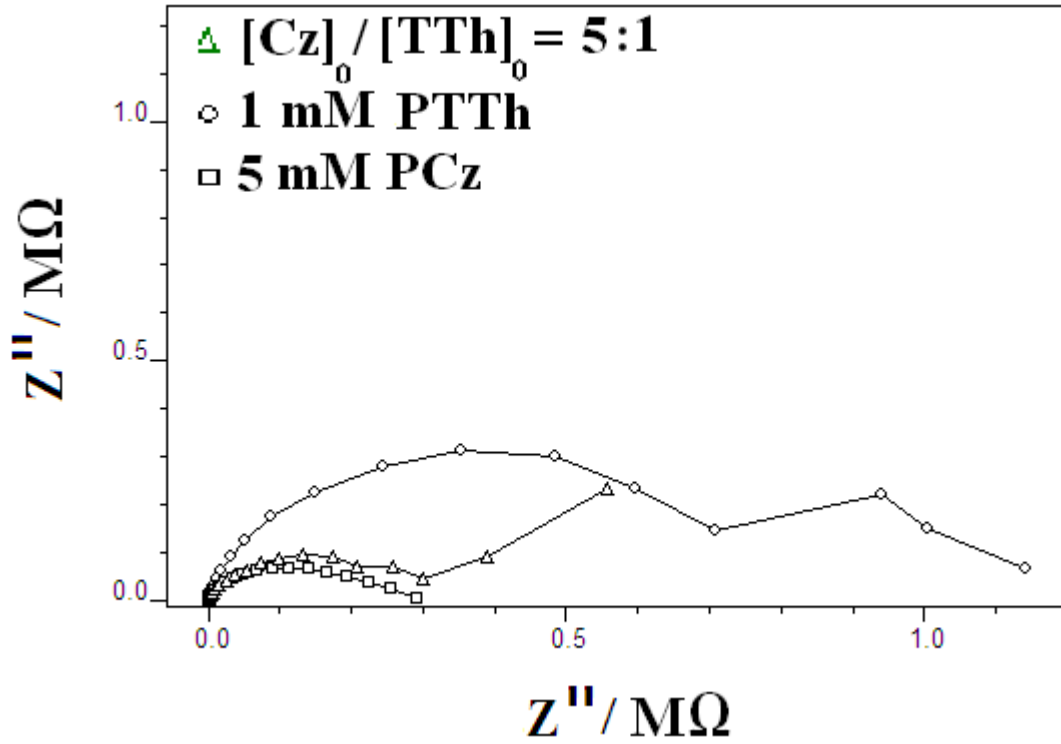
TTh ve TTh-ko-Cz polimerlerinin monomersiz ortamda döngülü voltametesine bakıldığında oksidasyon pikleri sırası ile 1.20 V, 1.21 V ve redüksiyon piklerine bakıldığında sırası ile 0.86 V, 0.73 V olarak bulundu (**Şekil 4.65**). Farklı tarama hızlarında (25, 50, 100, 250, 500, 1000 mV/s) akım yoğunluğundaki artış gözlemlendi.



**Şekil 4.66:** a) 1 mM Tertiyofen (TTh) monomerinin 0 – 1.4 V arası c) Tertiyofen-ko-karbazol [Cz]<sub>0</sub> / [TTh]<sub>0</sub> = 5:1, 0 – 1.4 V arası 0.1 M NaClO<sub>4</sub> / ACN çözeltisinde tarama hızına karşılık akım yoğunluğu grafikleri sırası ile c) ve d) tarama hızının kareköküne karşılık akım yoğunluğu grafikleri.

Anodik ve katodik pik akım yoğunluklarının tarama hızına bağımlılığı 25 mV s<sup>-1</sup> den 1000 mV s<sup>-1</sup> ile tarama hızlarına bağımlı lineer bir doğru gösterir. P(TTh-ko-Cz) için pik akım yoğunluğu – tarama hızı grafiğine bakıldığında R<sub>An</sub> = 0.97402 ve R<sub>Kat</sub> = -0.98125 ve yine aynı derişimdeki pik akım yoğunluğu – tarama hızının karekökü grafiğine bakıldığında ise R<sub>An</sub> = 0.99964 ve R<sub>Kat</sub> = -0.99989 olarak sonuçlar elde edildi. P(TTh-ko-Cz) için R<sub>An</sub> ve R<sub>Kat</sub> değerleri akım yoğunluğu – tarama hızının karekökü grafiğinde daha yüksek çıkmıştır. Polimerleşmenin difüzyon kontrollü gerçekleştiğini söyleyebiliriz.

PTTh için [TTh]<sub>0</sub> = 1 mM başlangıç derişiminde pik akım yoğunluğu – tarama hızının karekökü grafiği değeri (R<sub>An</sub> = 99664), pik akım yoğunluğu – tarama hızı grafiğine göre (R<sub>An</sub> = 0.95962) göre daha yüksek çıkmıştır ve buna göre PTTh'nin polimerleşmesinin difüzyon kontrollü gerçekleştiğini söyleyebiliriz.



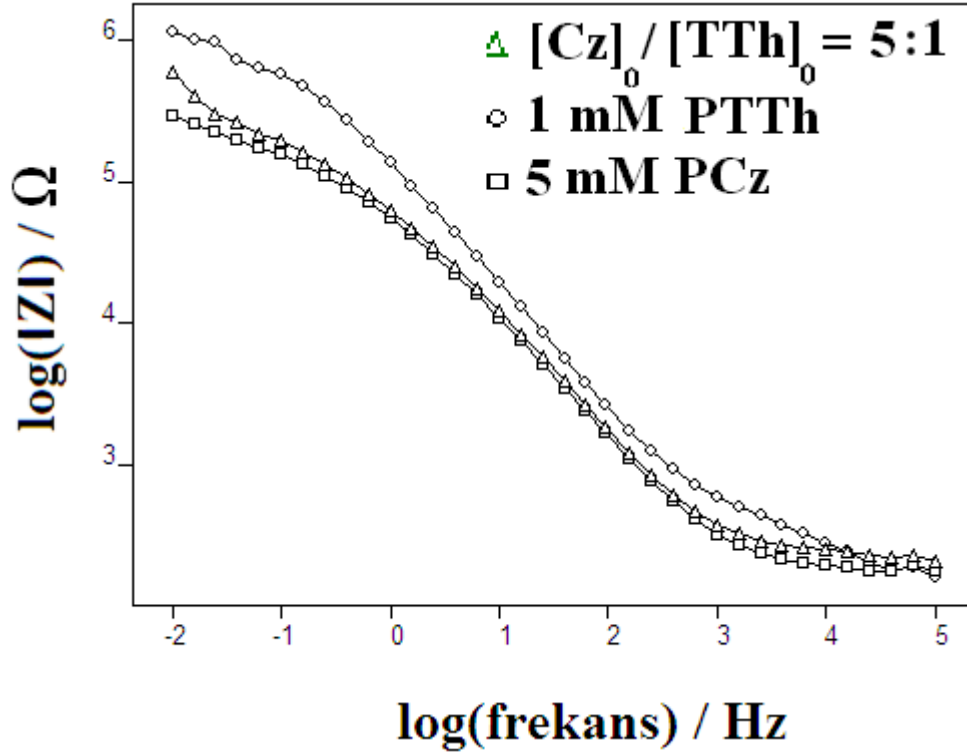
**Şekil 4.67:** 0.1 M NaClO<sub>4</sub> / ACN çözeltisinde 5 mM Karbazol (Cz), 1 mM Tertiyofen (TTh) ve [Cz]<sub>0</sub> / [TTh]<sub>0</sub> = 5:1 kopolimerin Nyquist grafiği.

Karbazol, Tertiyofen ve kopolimerin empedans spektroskopisi ile incelenmiştir. Elde edilen Nyquist grafikleri 100 kHz başlangıç frekansında 0.01 Hz frekansa kadar, genlik 0.01 V şartlarında elde edildi.

Spesifik kapasitans değeri  $S_c = 1 / 2\pi f Z''$  formülü ile hesaplanır. Bu formülde  $\pi$ : pi sayısı (3.14),  $f$ : 0.01 Hz'deki frekans,  $Z''$ : imaginary empedans değeridir. **Çizelge 4.25**'de bu formülden hesaplanmış kapasitans değerleri vardır.

| NaClO <sub>4</sub> | $C_{sp}$ (mF cm <sup>-2</sup> ) | <b>Çizelge 4.25:</b> 0.1 M NaClO <sub>4</sub> / ACN çözeltisinde Nyquist grafiğinden hesaplanan spesifik kapasitans ( $C_{sp}$ ) değerleri. ([Cz] <sub>0</sub> = 5 mM, [TTh] <sub>0</sub> = 1 mM, [Cz] <sub>0</sub> / [TTh] <sub>0</sub> =5:1) |
|--------------------|---------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| PCz                | 65.42                           |                                                                                                                                                                                                                                                |
| PTTh               | 3.487                           |                                                                                                                                                                                                                                                |
| P(Cz-ko-TTh)       | 6.802                           |                                                                                                                                                                                                                                                |

**Çizelge 4.25**'ten de görüldüğü üzere [Cz]<sub>0</sub> / [TTh]<sub>0</sub> = 5:1 kopolimerinin spesifik kapasitans değeri elde edildiği iki homopolimerin arasında bir değerde çıkmıştır.



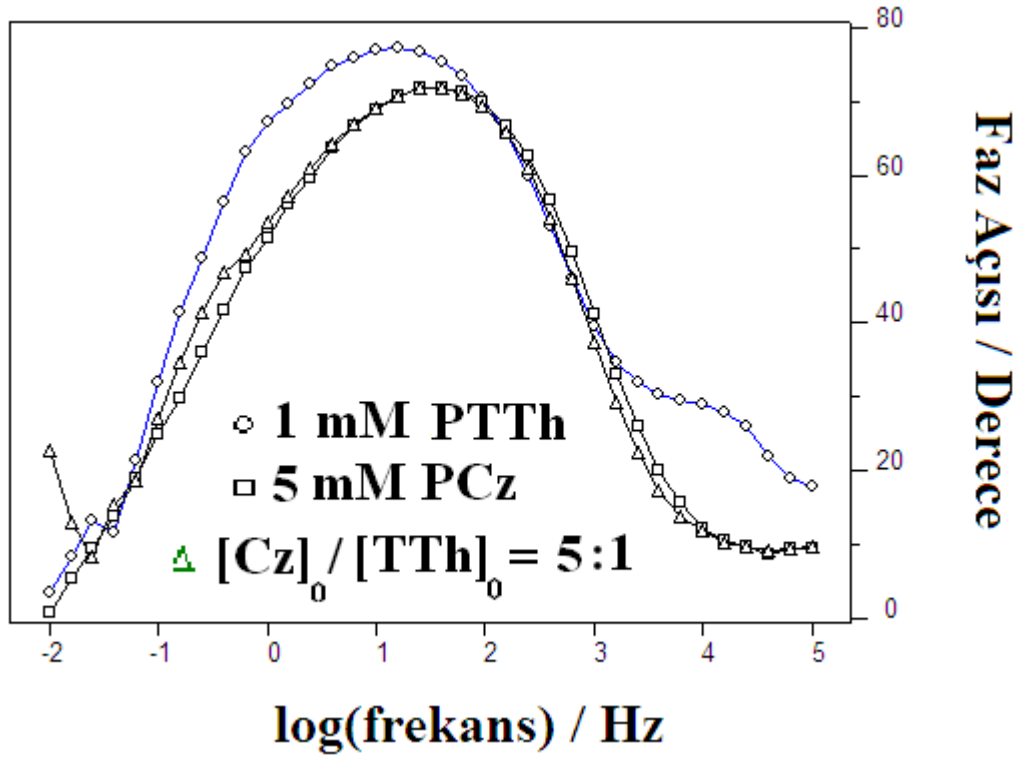
**Şekil 4.68:** 0.1 M NaClO<sub>4</sub> / ACN çözeltisinde 5 mM Karbazol (Cz), 1 mM Tertiyofen (TTh) ve [Cz]<sub>0</sub> / [TTh]<sub>0</sub> = 5:1 kopolimerin Bode-magnitüde grafiği.

| NaClO <sub>4</sub> | C <sub>dl</sub> (mF cm <sup>-2</sup> ) |
|--------------------|----------------------------------------|
| PCz                | 1.397                                  |
| PTTh               | 0.753                                  |
| P(Cz-ko-TTh)       | 1.243                                  |

**Çizelge 4.26:** 0.1 M NaClO<sub>4</sub> / ACN çözeltisinde Bode-magnitüde grafiğinden hesaplanan çift katmanlı kapasitans (C<sub>dl</sub>) değerleri. ([Cz]<sub>0</sub>= 1 mM, [TTh]<sub>0</sub>= 10 mM , [Cz]<sub>0</sub> / [TTh]<sub>0</sub>=1:10)

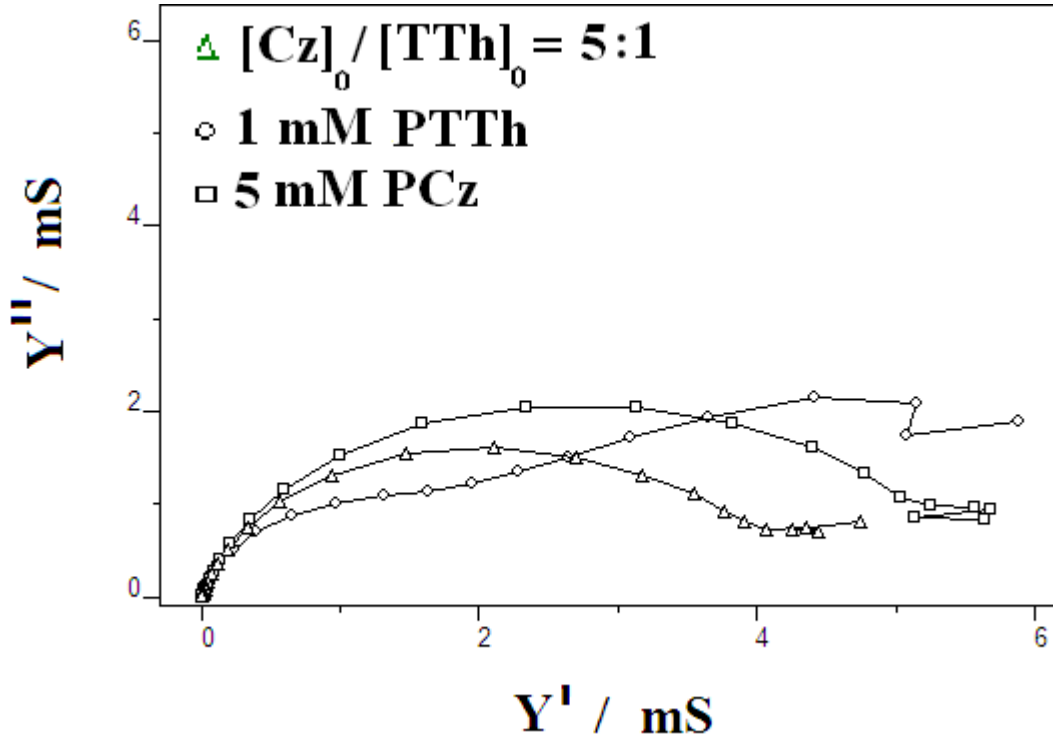
Çift katmanlı kapasitans değeri  $1 / |Z|$  formülünden hesaplandı.  $|Z| : \sqrt{\frac{Z_{rs}^2}{Z_{im}^2}}$  mutlak

empedans değeridir. **Çizelge 4.26**'de bu formülden hesaplanmış kapasitans değerleri vardır. Yukarıdaki tabloya göre [Cz]<sub>0</sub> / [TTh]<sub>0</sub> = 5:1 kopolimerinin (C<sub>dl</sub>:1.243 mF cm<sup>-2</sup>) kapasitans değeri elde edildiği iki homopolimerin (PCz için C<sub>dl</sub>: 1.397, PTTh için C<sub>dl</sub>: 0.753 mF cm<sup>-2</sup>) arasında bir değerde çıkmıştır.



**Şekil 4.69:** 0.1 M NaClO<sub>4</sub> / ACN çözeltisinde 5 mM Karbazol (Cz), 1 mM Tertiyofen (TTh) ve [Cz]<sub>0</sub> / [TTh]<sub>0</sub> = 5:1 kopolimerin Bode-faz grafiği.

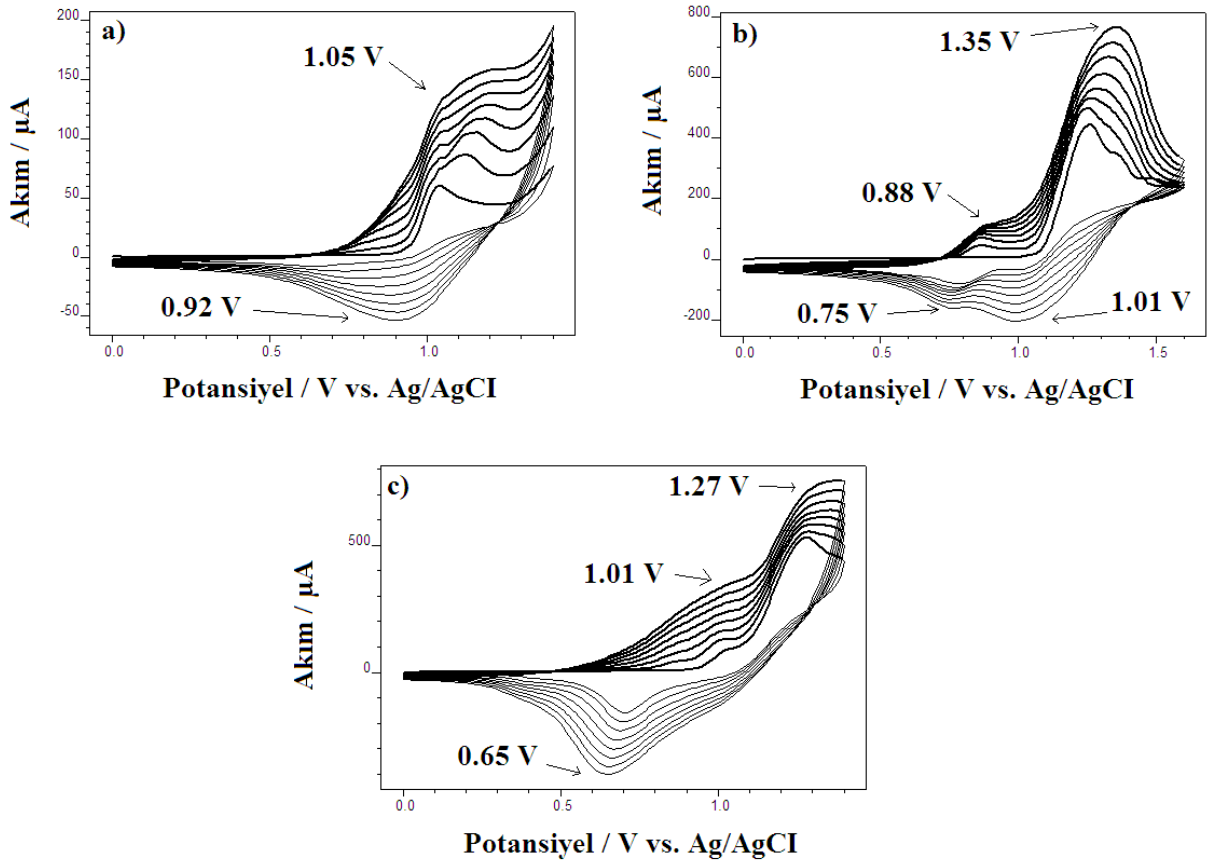
Şekil 4.69'da Cz, TTh ve kopolimerin faz açısı değerlerini gösteren Bode-faz grafiği gösterilmiştir. 5 mM Karbazol (Cz), 1 mM Tertiyofen (TTh) ve [Cz]<sub>0</sub> / [TTh]<sub>0</sub> = 5:1 için faz açısı değerleri sırası ile 25.12 Hz frekansta  $\theta = \sim 72^\circ$ , 15.85 Hz frekansta  $\theta = \sim 77^\circ$ , 25.12 Hz frekansta  $\theta = \sim 70^\circ$  ölçülmüştür. En yüksek faz açısı değeri PCz homopolimerinden elde edilmiştir. Ayrıca [Cz]<sub>0</sub> / [TTh]<sub>0</sub> = 5:1 kopolimerinin faz açısı değeri elde edildiği iki polimerden daha küçük çıkmıştır.



**Şekil 4.70:** 0.1 M NaClO<sub>4</sub> / ACN çözeltisinde 5 mM Karbazol (Cz), 1 mM Tertiyoferen (TTh) ve  $[Cz]_0 / [TTh]_0 = 5:1$  kopolimerin Admitans grafiği.

Yukarıdaki şekilden elde edilen sonuçlara göre iletkenlik sırası  $Y' = 2$  mS'da 5 mM PCz >  $[Cz]_0 / [TTh]_0 = 2:1 > 1$  mM PTTh şeklindedir.

#### 4.2.6. [Cz]<sub>0</sub> / [TTh]<sub>0</sub> = 10:1 Kopolimer Sentezi

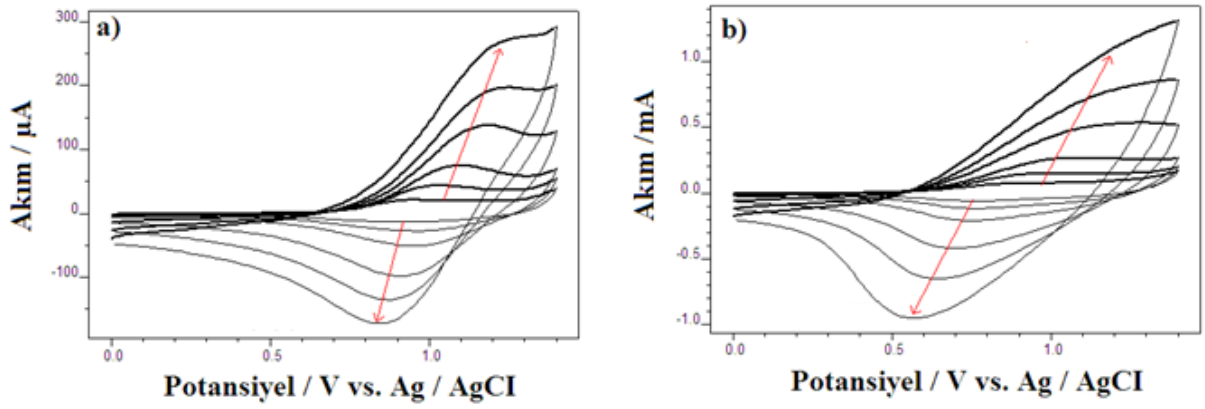


**Şekil 4.71:** a) 1 mM Tertiyoferen (TTh) monomerinin 0 – 1.4 V arası b) 10 mM Karbazol (Cz) monomerinin 0 – 1.6 V arası c) Karbazol-ko-tertiyoferen [Cz]<sub>0</sub> / [TTh]<sub>0</sub> = 10:1, 0 – 1.4 V arası 0.1 M NaClO<sub>4</sub> / ACN çözeltisinde 100 mV/s tarama hızında döngüsel voltammogramları.

TTh, Cz ve TTh-ko-Cz polimerlerinin döngülü voltametesine bakıldığında oksidasyon pikleri sırası ile 1.05 V, 0.88 V, 1.01 V ve redüksiyon piklerine bakıldığında sırası ile 0.92 V, 0.75 V, 0.65 V olarak bulundu (**Şekil 4.71**). 8 döngü boyunca pik akımların artışı gözlemlendi. Pik akımının artışı radikal katyon oluşumu sonucu dikatyon ve polimerleşme şeklinde devam eder. Oksidasyon ve redüksiyon piklerine bakıldığında kopolimerin oksidasyon pik değerlerinin kendini oluşturan homopolimerlerin (PTTh ve PCz) arasında bir değerde çıktığı gözlemlendi.

**Çizelge 4.27:**  $[Cz]_0 / [TTh]_0 = 10:1$  kopolimerinin elektro büyümesinden elde edilen redoks değerleri.

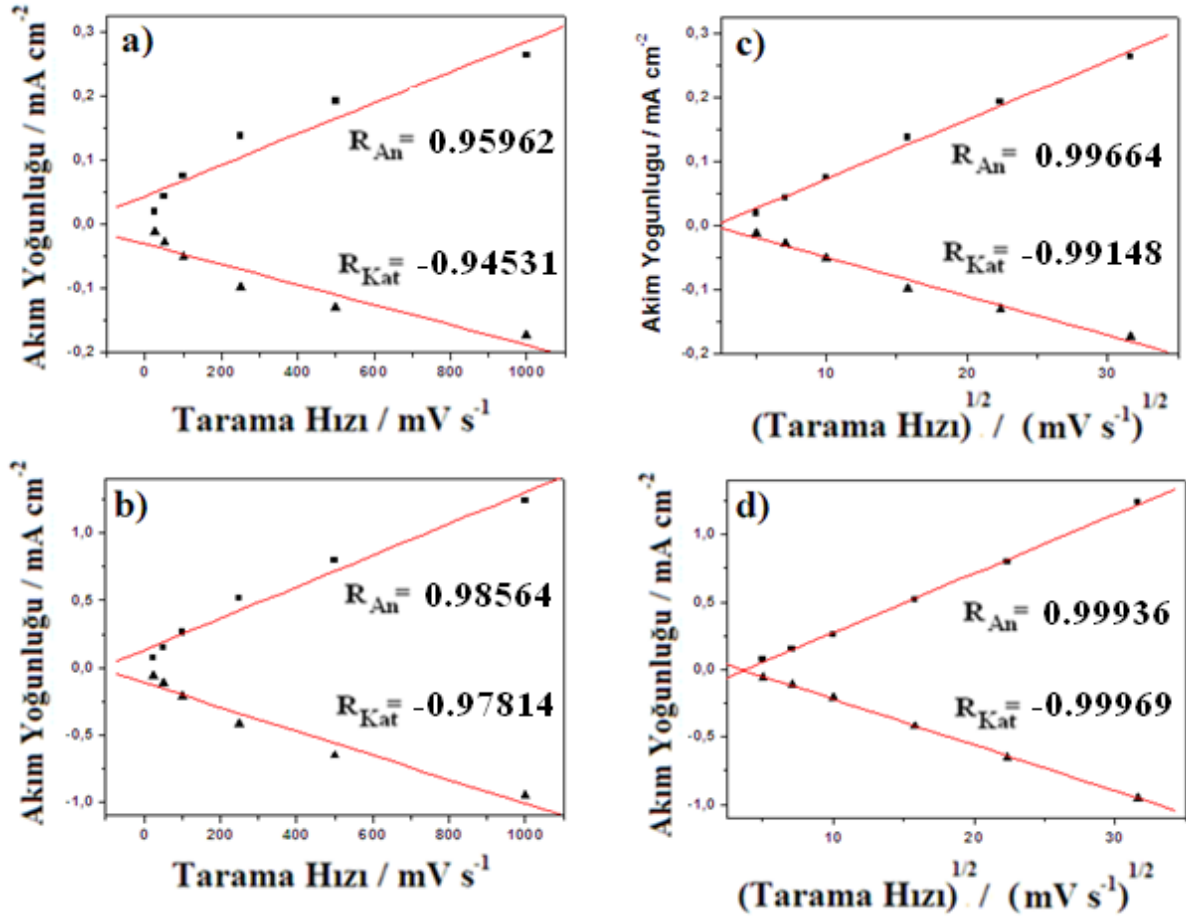
| $\frac{[Cz]_0}{[TTh]_0}$<br>10:1 | $E_{An}/V$ | $E_{Kat}/V$ | $\Delta E/V$ | $i_{An}/mAcm^2$ | $i_{Kat}/mAcm^2$ | $i_{An}/i_{Kat}$ | $E_{1/2}/V$ |
|----------------------------------|------------|-------------|--------------|-----------------|------------------|------------------|-------------|
| <b>PCz</b>                       | 0.88       | 0.75        | 0.13         | 10.96           | -2.714           | 3.76             | 1.180       |
| <b>PTTh</b>                      | 1.05       | 0.92        | 0.13         | 1.900           | -0.761           | 2.50             | 0.985       |
| <b>PTTh-ko-PCz</b>               | 1.01       | 0.65        | 0.36         | 9.982           | -5.571           | 1.79             | 0.960       |



**Şekil 4.72:** a) 1 mM Tertiyofen (TTh) monomerinin 0 – 1.4 V arası b) Tertiyofen-ko-karbazol  $[Cz]_0 / [TTh]_0 = 10:1$  0 – 1.4 V arası 0.1 M  $NaClO_4 / ACN$  çözeltisinde 25-1000 mV/s tarama hızlarında monomersiz ortamdaki voltammogramları.

TTh ve TTh-ko-Cz polimerlerinin monomersiz ortamda döngülü voltametesine bakıldığında oksidasyon pikleri sırası ile 1.20 V, 1.21 V ve redüksiyon piklerine bakıldığında sırası ile 0.86 V, 0.73 V olarak bulundu (**Şekil 4.72**). Farklı tarama hızlarında (25, 50, 100, 250, 500, 1000 mV/s) akım yoğunluğundaki artış gözlemlendi.

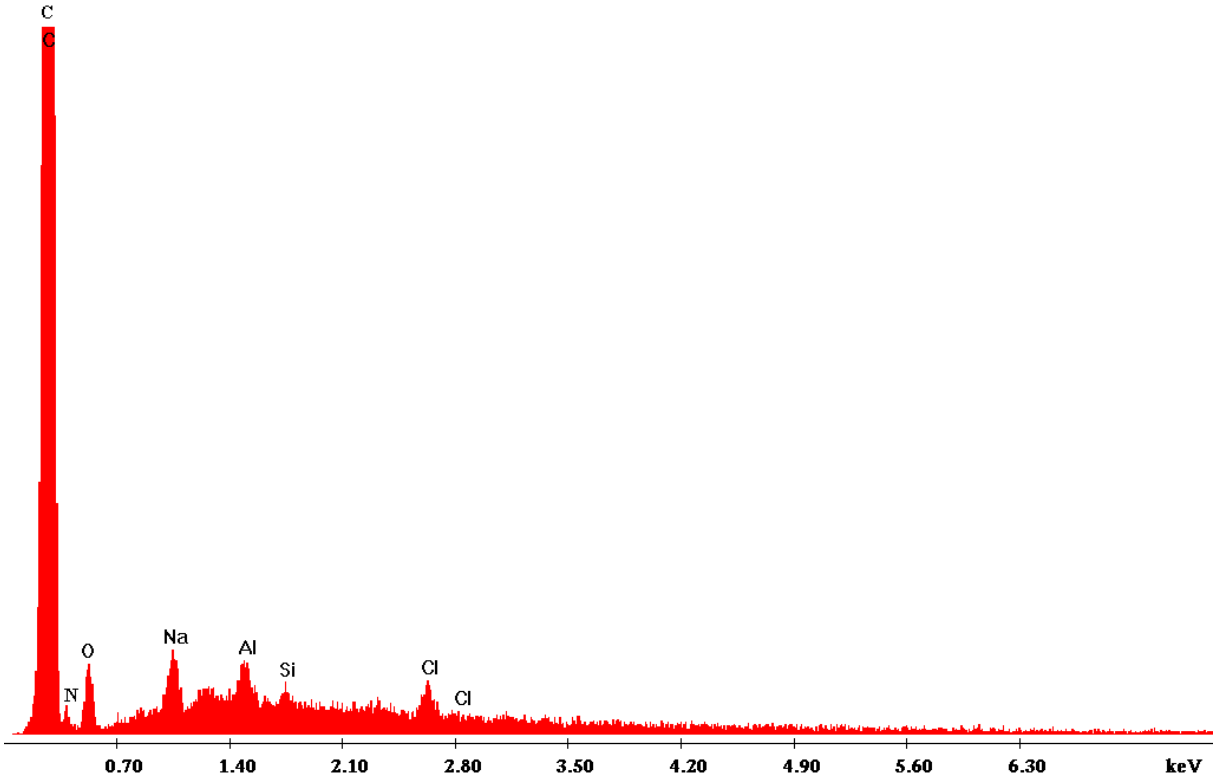




**Şekil 4.73:** a) 1 mM Tertiyofen (TTh) monomerinin 0 – 1.4 V arası b) Tertiyofen-ko-karbazol [Cz]<sub>0</sub> / [TTh]<sub>0</sub> = 10:1, 0 – 1.4 V arası 0.1 M NaClO<sub>4</sub> / ACN çözeltisinde tarama hızına karşılık akım yoğunluğu grafikleri sırası ile c) ve d) tarama hızının kareköküne karşılık akım yoğunluğu grafikleri.

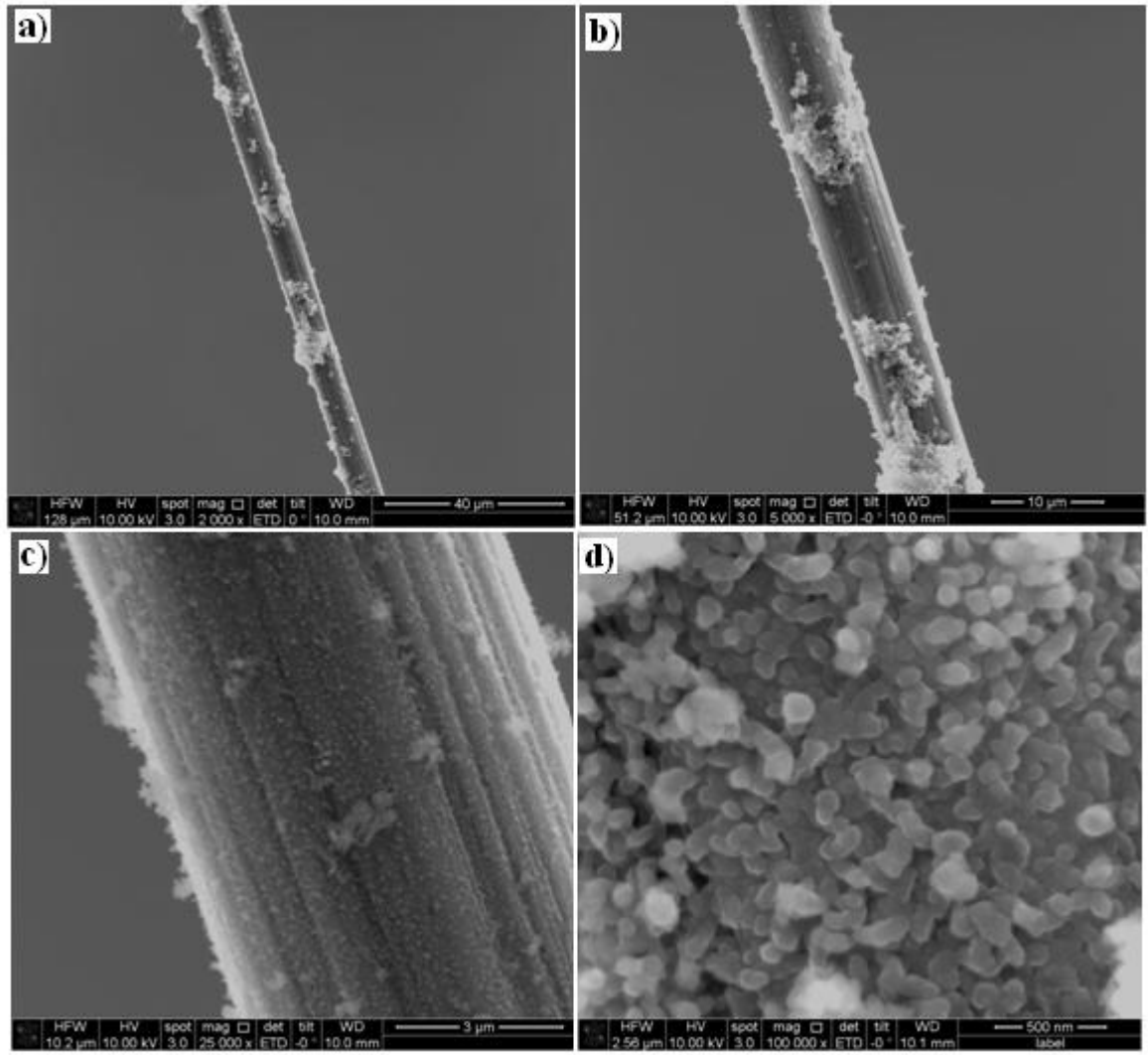
Anodik ve katodik pik akım yoğunluklarının tarama hızına bağımlılığı 25 mV s<sup>-1</sup> den 1000 mV s<sup>-1</sup> ile tarama hızlarına bağımlı lineer bir doğru gösterir. P(TTh-ko-Cz) için pik akım yoğunluğu – tarama hızı grafiğine bakıldığında R<sub>An</sub> = 0.98564 ve R<sub>Kat</sub> = -0.97814 ve yine aynı derişimdeki pik akım yoğunluğu – tarama hızının karekökü grafiğine bakıldığında ise R<sub>An</sub> = 0.99936 ve R<sub>Kat</sub> = -0.99969 olarak sonuçlar elde edildi. P(TTh-ko-Cz) için R<sub>An</sub> ve R<sub>Kat</sub> değerleri akım yoğunluğu – tarama hızının karekökü grafiğinde daha yüksek çıkmıştır. Polimerleşmenin difüzyon kontrollü gerçekleştiğini söyleyebiliriz.

PTTh için [TTh]<sub>0</sub> = 1 mM başlangıç derişiminde pik akım yoğunluğu – tarama hızının karekökü grafiği değeri (R<sub>An</sub> = 99664), pik akım yoğunluğu – tarama hızı grafiğine göre (R<sub>An</sub> = 0.95962) göre daha yüksek çıkmıştır ve buna göre PTTh'ın polimerleşmesinin difüzyon kontrollü gerçekleştiğini söyleyebiliriz.



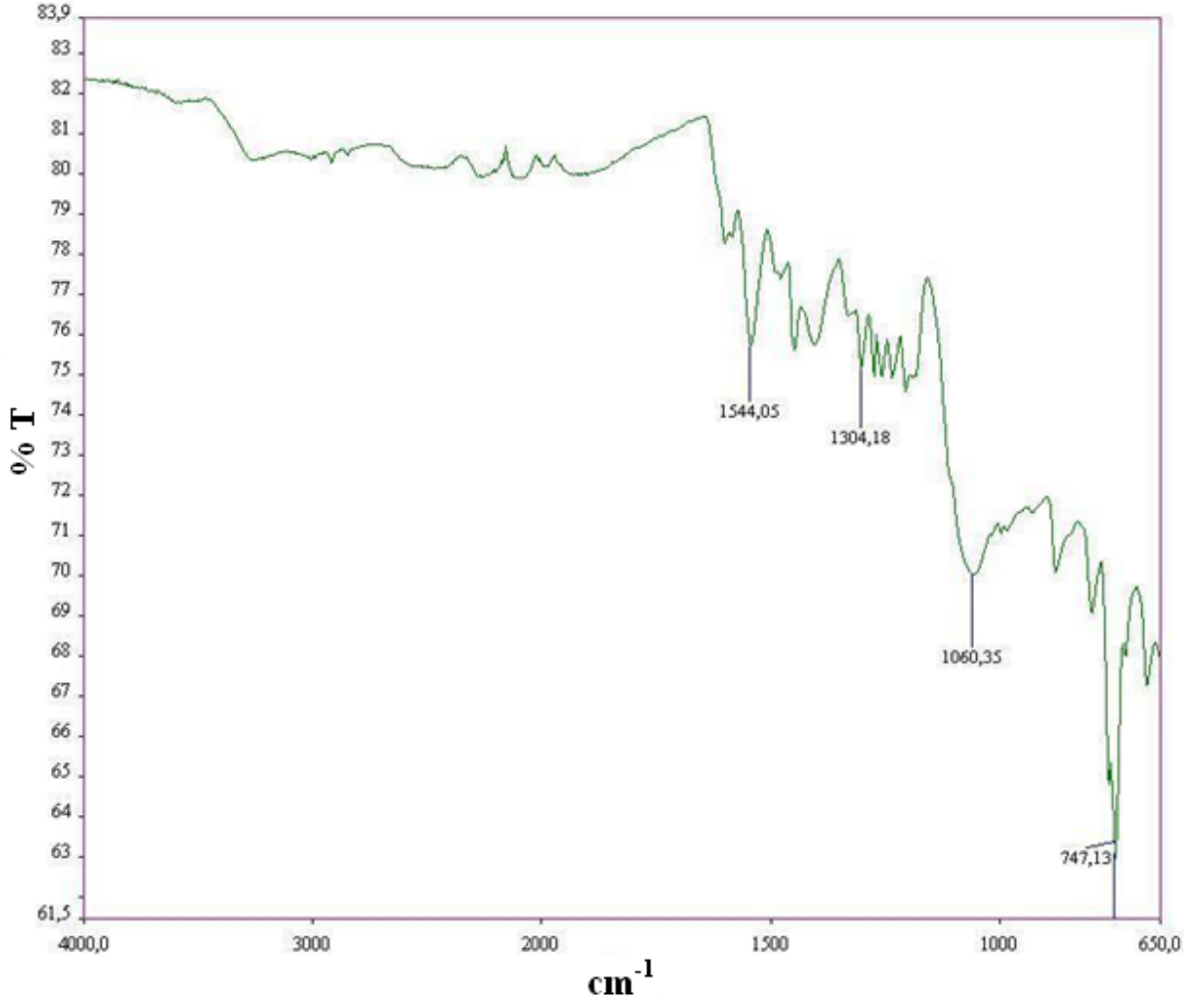
**Şekil 4.74:** 10 mM PCz homopolimerinin EDX analizi.

10 mM PCz için elde edilen EDX sonuçlarına göre yapı içerisindeki N atomu varlığı karbazol monomerinin içerisinde bulunan halkadaki N atomunu gösterir. Ayrıca Na ve Cl atomlarının varlığı doplama işlemini olduğunu dopantların polimer zinciri içerisine girdiğini gösterir.



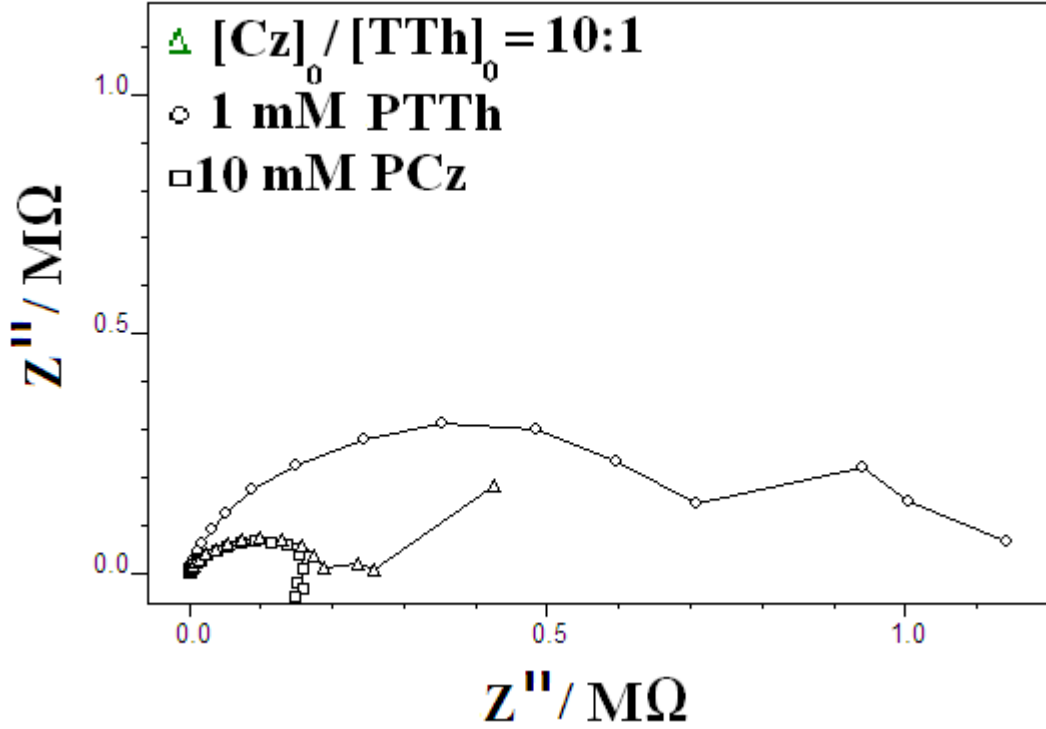
**Şekil 4.75:** 10 mM PCz homopolimerinin a) 40 µm, b) 10 µm, c) 3 µm, d) 500 nm skalalı SEM fotoğrafları.

Yukarıdaki Sem fotoğraflarına göre 10 mM PCz homopolimerinin karbon fiber mikro elektrot üzerine kaplandığını görürüz. Ayrıca büyütme ile birlikte polimerin yapısının daha çok tanemsi bir şekilde olduğu görülmektedir.



**Şekil 4.76:** 10 mM PCz homopolimerinin FTIR-ATR analizi.

10 mM PCz homopolimerinin karakteristik pikleri **Şekil 4.76**'da verildi: 1544 cm<sup>-1</sup> (aromatik C=C); 1304 cm<sup>-1</sup> (C-N); 1068 cm<sup>-1</sup> (NaClO<sub>4</sub> elektrolitinden gelen dopant (ClO<sub>4</sub><sup>-</sup>) piki). 750 cm<sup>-1</sup> (C-H) pikidir. 10 mM PCz için C-N karakteristik piki 1304 cm<sup>-1</sup> gözlenmiştir.



**Şekil 4.77:** 0.1 M NaClO<sub>4</sub> / ACN çözeltisinde 10 mM Karbazol (Cz), 1 mM Tertiyofen (TTh) ve [Cz]<sub>0</sub> / [TTh]<sub>0</sub> = 10:1 kopolimerin Nyquist grafiği.

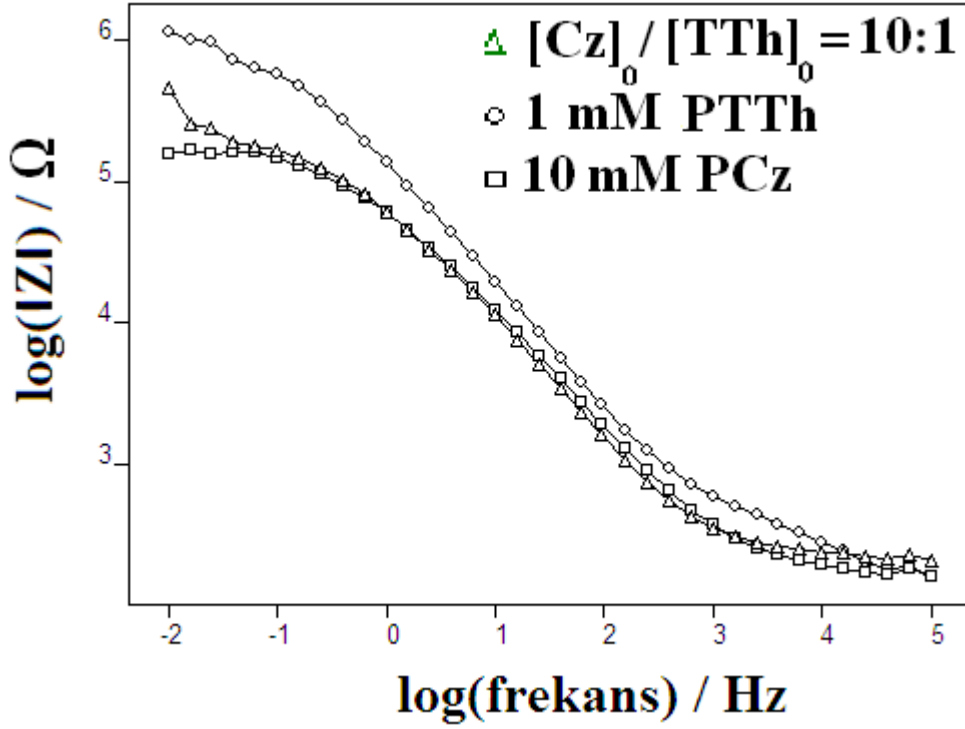
Karbazol, Tertiyofen ve kopolimerin empedans spektroskopisi ile incelenmiştir. Elde edilen Nyquist grafikleri 100 kHz başlangıç frekansında 0.01 Hz frekansa kadar, genlik 0.01 V şartlarında elde edildi.

Spesifik kapasitans değeri  $S_c = 1 / 2\pi f Z''$  formülü ile hesaplanır. Bu formülde  $\pi$ : pi sayısı (3.14),  $f$ : 0.01 Hz'deki frekans,  $Z''$ : imaginary empedans değeridir. **Çizelge 4.28'**de bu formülden hesaplanmış kapasitans değerleri vardır.

| NaClO <sub>4</sub> | $C_{sp}$ (mF cm <sup>-2</sup> ) |
|--------------------|---------------------------------|
| PCz                | 4.382                           |
| PTTh               | 3.487                           |
| P(Cz-ko-TTh)       | 1.235                           |

**Çizelge 4.28:** 0.1 M NaClO<sub>4</sub> / ACN çözeltisinde Nyquist grafiğinden hesaplanan spesifik kapasitans ( $C_{sp}$ ) değerleri. ([Cz]<sub>0</sub>= 10 mM, [TTh]<sub>0</sub>= 1 mM, [Cz]<sub>0</sub> / [TTh]<sub>0</sub>=10:1 )

**Çizelge 4.28'**ten de görüldüğü üzere [Cz]<sub>0</sub> / [TTh]<sub>0</sub> = 5:1 kopolimerinin spesifik kapasitans değeri elde edildiği iki homopolimerden daha düşük bir değerde çıkmıştır.

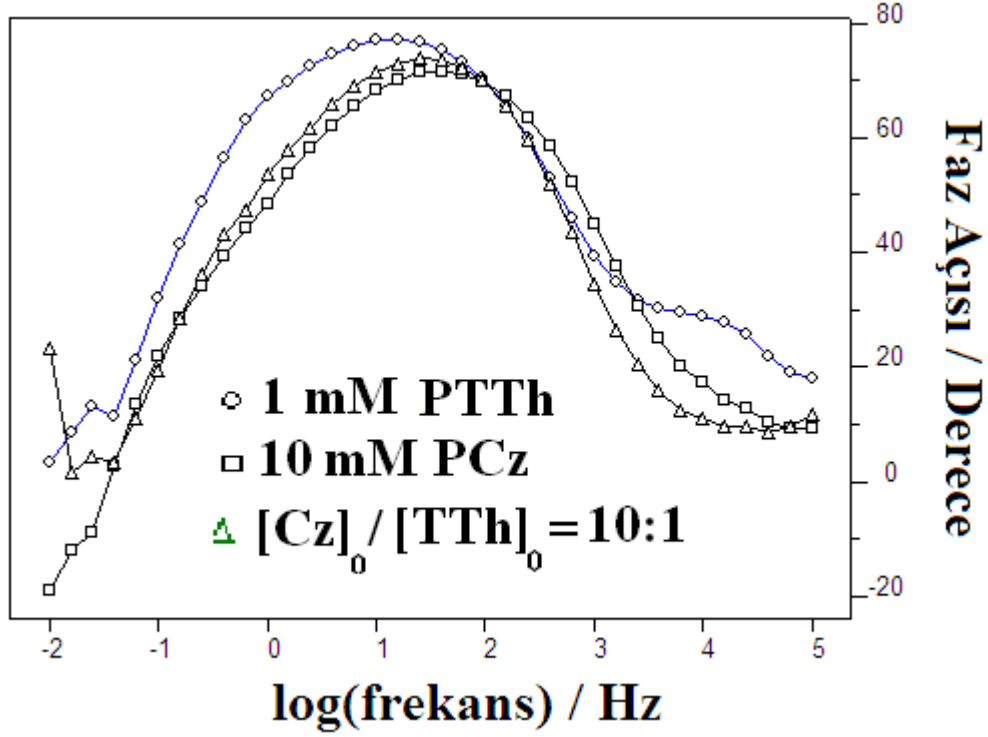


**Şekil 4.78:** 0.1 M NaClO<sub>4</sub> / ACN çözeltisinde 10 mM Karbazol (Cz), 1 mM Tertiyoferen (TTh) ve [Cz]<sub>0</sub> / [TTh]<sub>0</sub> = 10:1 kopolimerin Bode-magnitüde grafiği.

| NaClO <sub>4</sub> | C <sub>dl</sub> (mF cm <sup>-2</sup> ) |
|--------------------|----------------------------------------|
| PCz                | 1.236                                  |
| PTTh               | 0.753                                  |
| P(Cz-ko-TTh)       | 1.327                                  |

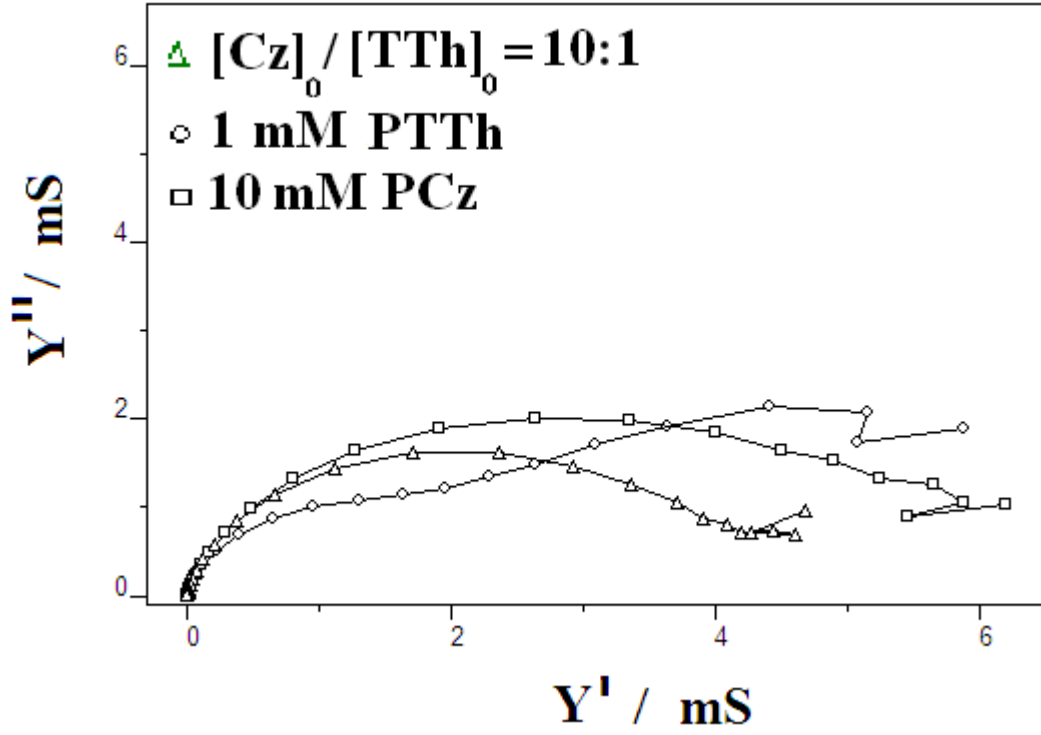
**Çizelge 4.29:** 0.1 M NaClO<sub>4</sub> / ACN elektrolitinde Bode-magnitüde grafiğinden hesaplanan çift katmanlı kapasitans (C<sub>dl</sub>) değerleri. ([Cz]<sub>0</sub> = 1 mM, [TTh]<sub>0</sub> = 10 mM, [Cz]<sub>0</sub> / [TTh]<sub>0</sub> = 1:10)

Çift katmanlı kapasitans değeri  $1 / |Z|$  formülünden hesaplandı.  $|Z|$ :  $\sqrt{\frac{Z_{rs}^2}{Z_{im}^2}}$  mutlak empedans değeridir. **Çizelge 4.29'**de bu formülden hesaplanmış kapasitans değerleri vardır. Yukarıdaki tabloya göre [Cz]<sub>0</sub> / [TTh]<sub>0</sub> = 10:1 kopolimerinin (1.327 mF cm<sup>-2</sup>) kapasitans değeri elde edildiği iki homopolimerden (PCz için C<sub>dl</sub>: 1.236, PTTh için C<sub>dl</sub>: 0.753 mF cm<sup>-2</sup>) daha yüksek bir değerde çıkmıştır.



**Şekil 4.79:** 0.1 M NaClO<sub>4</sub> / ACN çözeltisinde 10 mM Karbazol (Cz), 1 mM Tertiyoften (TTh) ve [Cz]<sub>0</sub> / [TTh]<sub>0</sub> = 10:1 kopolimerin Bode-faz grafiği.

Şekil 4.79’da Cz, TTh ve kopolimerin faz açısı değerlerini gösteren Bode-faz grafiği gösterilmiştir. 10 mM Karbazol (Cz), 1 mM Tertiyoften (TTh) ve [Cz]<sub>0</sub> / [TTh]<sub>0</sub> = 10:1 için faz açısı değerleri sırası ile 25.12 Hz frekansta  $\theta = \sim 70^\circ$ , 15.85 Hz frekansta  $\theta = \sim 77^\circ$ , 25.12 Hz frekansta  $\theta = \sim 73^\circ$  ölçülmüştür. [Cz]<sub>0</sub> / [TTh]<sub>0</sub> = 10:1 kopolimerinin faz açısı değeri elde edildiği iki homopolimerin arasında bir değerde çıkmıştır.



**Şekil 4.80:** 0.1 M NaClO<sub>4</sub> / ACN çözeltisinde 10 mM Karbazol (Cz), 1 mM Tertiyofen (TTh) ve  $[Cz]_0 / [TTh]_0 = 10:1$  kopolimerin Admitans grafiği.

Yukarıdaki şekilden elde edilen sonuçlara göre iletkenlik sırası  $Y' = 2$  mS'da 1 mM PTTh >  $[Cz]_0 / [TTh]_0 = 10:1$  > 10 mM PCz şeklindedir.



### 4.3. [Cz]<sub>0</sub> / [TTh]<sub>0</sub>= 1:1 Kopolimerinin Sensör Uygulaması

#### 4.3.1. Diferansiyel Puls Voltametri (DPV)

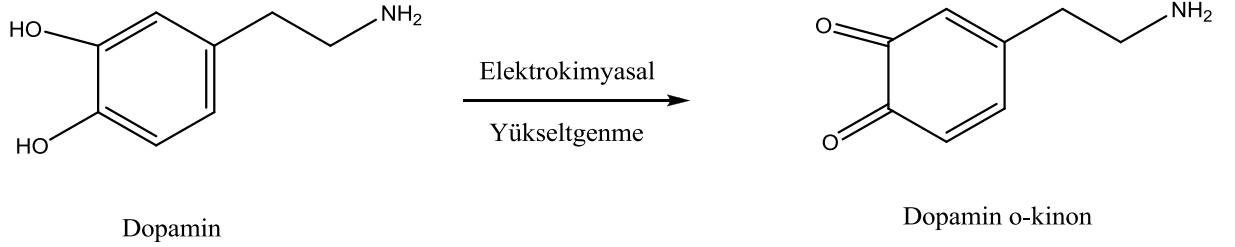
Puls voltametri teknikleri, Barker ve Jenkin tarafından (1952), voltametrik çalışmalarda gözlenebilme sınırını düşürmek amacıyla önerilmiştir. Böylece, faradayik ve faradayik olmayan akım arasındaki oran artırılarak, gözlenebilme sınırları  $10^{-8}$  M'a kadar düşürülmüştür. Kısaca DPV olarak gösterilen diferansiyel puls voltametri, organik ve anorganik türlerin eser miktarlarının ölçülmesinde son derece kullanışlı bir tekniktir. İki kez akım ölçülür. Birincisi, puls uygulanmadan önce yani tam pulsun başladığı anda potansiyelde bir artış olmadan, ikinci akımsa, pulsun bitmesine yakın bir bölgede ölçülür. Sonunda, uygulanan potansiyele karşı bu akım farklarının grafiğe geçirilmesiyle diferansiyel puls voltammogramı elde edilir (Wang ve ark 2006). DPV, en çok kullanılan elektroanalitik yöntemlerden biridir. Normal puls voltametriyle karşılaştırıldığında iki üstünlüğü vardır. Birincisi, her bir analitin analitik pikleri birbirinden kolayca ayrılabilirdiği için tek bir voltammogramda pek çok analitin belirlenebilmesini sağlamaktadır. İkinci üstünlüğü ise, diferansiyel akımla çalışılması ve böylece voltametrik bir pikin elde edilmesiyle analitik duyarlılığın  $5,0 \times 10^{-8}$  M'dan  $1,0 \times 10^{-8}$  M'a gelişmesidir (Gropalan ve ark 2007).

Literatürde yapılan çalışmalarda ise Lu ve arkadaşları tek katmanlı nantüp/polipirol/altın nanoparçacıkları ile bir kompozit hazırlamışlar ve DPV yöntemini kullanarak Epinefrin, Ürik asit ve Askorbik asit piklerini birbirinden ayırmayı başarmışlardır (Lu ve ark 2011). Atta ve ark Poli(N-Metilpirol) ile Pd nano parçacıklarından nano kompozit yaparak Dopamin, ürik asit ve ürik asidi ayrı ayrı belirleyebilmişlerdir (Atta ve ark 2010). Gholivand ve arkadaşları Polipirol/Titan sarısı/Altın nano partikülleri ile bir nano kompozit yapmışlardır ve elde ettikleri bu kompozit ile enzimsiz bir biyosensör yapmışları. Elde edilen biyosensör ile Askorbik asit varlığında metildopa maddesini ayırabilmişlerdir (Gholivand ve ark 2013).

#### 4.3.2. Dopamin

Katekolaminler arasında çok önemli bir yere sahip olan Dopamin Merkezi sinir sisteminde, kardiyovasküler sistemde ve böbreklerde önemli role sahiptir. Normal olmayan dopamin seviyesi Parkinson, Alzheimer hastalığına ve Tourett sendromuna neden olabilir. Bu nedenlerden dolayı kolay ve tekrarlanabilir dopamin sensörü oluşturmak nörokimya için çok önemlidir. Dopamin çok kolay yükseltgenebildiği için elektrokimyasal metotlar dopaminin kantitatif belirlenmesi için ideal bir seçim olacaktır. Askorbik asit varlığında Dopamini

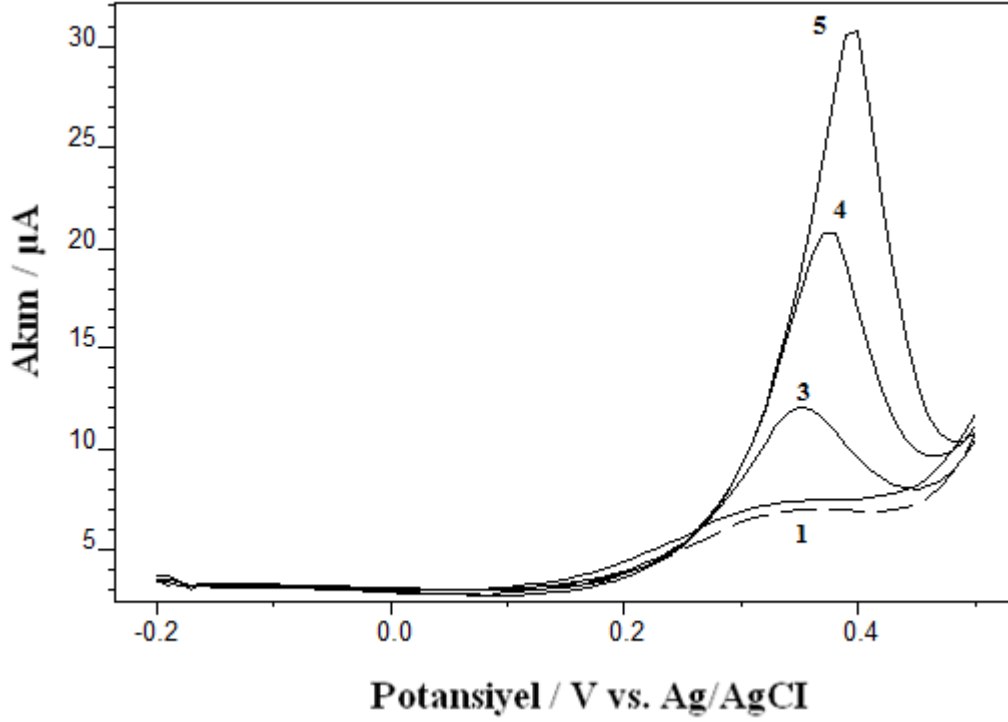
belirlemek zorlayıcı bir görevdir. Çünkü AA, dopamine girişim yaparak belirlenmesini zorlaştırır. İdeal bir sensör sistemi geliştirmek için sistemin hem hassas hemde seçici olması çok önemlidir (Kumar ve ark 2005). **Şekil 4.81**'de dopaminin yükseltgenmesi ile oluşan dopamine orto-kinon bileşiği gösterilmiştir.



**Şekil 4.81.** Dopamin molekülünün elektrokimyasal yükseltgenmesi.

#### 4.3.3. [Cz]<sub>0</sub> / [TTh]<sub>0</sub>= 1:1 Kopolimerinin DPV Metodu ile Dopamin Duyarlılığı

Dopamin kolay yüksek yükseltgenebilen bir nörotransmitter madde olduğu için elektrokimyasal metotlar dopamin belirlenmesi açısından kullanışlıdır. Elektrokimyasal metotlar arasında diferansiyel puls voltametri diğer metotlara göre çok düşük derişimlerde bile yanıt verebilme gibi önemli üstünlükleri vardır. **Şekil 4.82**'de [Cz]<sub>0</sub> / [TTh]<sub>0</sub>= 1:1 kopolimerinin 0.1 M Fosfat tampon çözeltisi içerisinde her seferinde 500 µM Dopamin eklenmesi ile elde edilen DPV voltammogramları gösterilmiştir. DPV şartları E<sub>baş</sub>= -0.2 V, E<sub>son</sub>= 0.5 V, Puls zamanı= 50 ms ve Puls genişliği = 50 mV şeklindedir.



**Şekil 4.82:**  $[Cz]_0 / [TTh]_0 = 1:1$  kopolimerinin 0.1 M Fosfat tampon çözeltisi içerisinde Diferansiyel puls voltammogramları.

DPV ölçümünde  $[Cz]_0 / [TTh]_0 = 1:1$  kopolimerinin ile önce dopaminsiz ortamda voltammogramı alınmıştır (Şekil 4.78 )(Kesikli çizgi ile gösterilen). Daha sonra 500  $\mu\text{M}$  Dopamin eklenmesi ile üst üste 5 tane ölçüm alınmıştır. Grafikten de görüldüğü üzere her 500  $\mu\text{M}$  Dopamin eklenmesinde akımda belirgin değişiklikler olmuştur. Bu değişimleri göz önüne alarak  $[Cz]_0 / [TTh]_0 = 1:1$  kopolimerinin dopamin molekülüne karşı duyarlılık gösterdiği söylenebilir.

## 5.SONUÇ

Bu çalışmada, Karbazol (Cz) ve 2,2':5',2''-Tertiyofen (TTh) monomerlerinin camı karbon elektrot üzerinde homopolimerleri ve farklı başlangıç konsantrasyon oranlarında (1/1, 1/2, 1/5 ve 1/10; 1/1, 2/1, 3/1, 5/1 ve 10/1) kopolimerleri elektropolimerleştirildi. Modifiye elektrotların karakterizasyonları CV, FTIR-ATR, SEM-EDX ve EES teknikleriyle gerçekleştirildi. Sonuç olarak farklı başlangıç derişimli kopolimerlerden elde edilen en düşük frekans değeri bakılacak olursa kopolimer için en yüksek değerin  $[Cz]_0 / [TTh]_0 = 1:10$  başlangıç derişimlerinde elde edildiği görüldü ( $C_{sp} = 4.110 \text{ mF cm}^{-2}$ ).  $[Cz]_0 / [TTh]_0 = 1:1$  başlangıç konsantrasyonlu kopolimerin dopamine karşı duyarlılık gösterdiği DPV yöntemi ile yapılan ölçüm sonucu elde edilmiştir.

## 6.KAYNAKLAR

- Abdiryim T, Jamal R, Zhao C, Tunsagul A, Nurullaa I (2010). Structure and properties of solid-state synthesized poly(3,4-ethylenedioxy-2,2':5',2''terthiophene), *Synthetic Metals*, 160: 325-332.
- Andersson MR, Thomas O, Mammo W, Svensson M (1999). Substituted polythiophenes desinged for optoelectronic devices and conductors, *J Mater Chem*, 9: 1933-1940.
- Ates M, Uludag N (2011). Capacitive behaviors and Monomer Concentration Effects of Poly(9-benzyl-9H-carbazole) on Carbon Fiber Microelectrode. *Fibers and Polymers*, 12: 296-302.
- Ateş M, Saraç S (2009). Conducting polymer coated carbon surfaces and biosensor applications, *Progress in Organic Coatings*, 66: 337-378.
- Ates M (2011). 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, 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 SENSORS JOURNAL*, 8: 1628-1639.
- Atta N, El-Kady MF, Galal A (2010). Simultaneous determination of catecholamines, uric acid and ascorbic acid at physiological levels using poly(N-methylpyrrole)/Pd-nanoclusters sensor, *Analytical Biochemistry*, 400: 78-88.
- Barsoukov E, Macdonald JR (2005). *Impedance spectroscopy: theory, experiment and applications*, Wiley, Interscience, 2. Ed: Hoboken, 68-73s, NJ.
- Batır G (2009). 3-[ (2,5-dimetil-4-brom)fenil ] tiyofenin Elektrokimyasal polimerizasyonu, Karakterizasyonu ve glikoz biyosensörü olarak Geliştirilmesi. Y.lisans tezi, Fen bilimleri enstitüsü, Isparta, Türkiye.
- Bisquert J, ComPThe A (2001). Theory of the electrochemical impedance of anomalous diffusion, *J. Electroanal. Chem.*, 499: 112-120.
- Bisquert J, Garcia-Belmonte G, Fabregat-Santiago F, ComPThe A (1999). Anomalous transport effects in the impedance of porous film electrodes, *Electrochem. Commun.*, 1: 429-435.
- Bloor, D, Movaghar, B (1983). Conducting polymers. *IEEE Proceedings*, 130: 225–232.
- Burgmayer P, Murray RW (1984). Ion gate electrodes - polypyrrole as a switchable ion conductor membrane, *J. Phys. Chem.*, 88: 2515-2521.
- Chang HH, Chen SC, Lin DJ, Cheng LP (2013). Preparation of bi-continuous Nylon -66 porous membranes by coagulation of incipient dopes in soft non-solvent baths, *Desalination*, 313: 77-86.

- Chen Y, Chen L, Bi R, Xu L, Liu Y (2012). A potentiometric chiral sensor for L-Phenylalanine based on crosslinked polymethylacrylic acid–polycarbazole hybrid molecularly imprinted polymer, *Analytica Chimica Acta*, 754: 83-90.
- Conbellas C, Kanoufi F, Osman Z, Pinson J, Adenier A, Hallais G (2011). Electrografting of the cynomethyl radical onto carbon and metal surfaces. *Elektrochimica Acta*, 56: 1476-1484.
- Conway BE (1991). Transition from ‘supercapacitor’ to ‘battery’ behavior in electrochemical energy storage. *J Electrochem Soc*, 138: 1539–1548.
- Denuault G, Sosna M, Williams KJ (2007). *Handbook of Electrochemistry Classical experiments*, Ed: Zoski C.G., Elsevier, 443–444s, Amsterdam.
- Duke, C.B, Schein, L.B (1980). Organic solids: is energy-based theory enough?, *Phys. Today*, 33: 42–48.
- 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.
- Gerard M, Chaubey A, Malhotra BD (2002). Application of conducting polymers to biosensors, *Biosensors & Bioelectronics*, 17: 345-359.
- Gholivand MB, Amiri M (2013). Highly sensitive and selective determination methyldopa in the presence of ascorbic acid using OPPy/TY/Au modified electrode, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 694: 56-60.
- Gropalan AI, Lee KP, Manesh KM, Santhosh P, Kim JH, Kang JS (2007). Electrochemical determination of dopamine and ascorbic acid at a novel gold nanoparticles distributed poly(4-aminothiophenol) modified electrode, *Talanta*, 71: 1774-1781.
- 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.
- Khanna PK, Kulkarni MV, Singh N, Lonkar SP, Subbarao S, Viswanath AK (2006). Synthesis of HCl doped polyaniline-CdS nanocomposite by use of organometallic cadmium precursor, *Materials Chemistry and Physics* 95: 24-28.
- Kumar SS, Mathiyarasu J, Phani KL (2005). Exploration of synergism between a polymer matrix and gold nanoparticles for selective determination of dopamine, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 578: 95-103.
- Kumar MK, Gaonkar K, Ghosh S, Kain V, Bojinov M, Saario T (2010). OPThimisation 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.
- Laforgue A, Simon p, Sarrazin C, Fauvargue JF (1999). Polythiophene-based supercapacitors, *Journal of Power Source*, 80: 142-148.

- 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.
- Lina CY, Tenga NC, Hsieha SC, Lin YS, Changa WJ, Hsiaoc SY, Huangc HS, Huang HM (2011). Real-time detection of integrin expression on MG-63 cells using electrochemical impedance spectroscopy, *Biosensors and Bioelectronics*, 28: 221-226.
- Liu J, Tanaka T, Sivula K, Alivisatos AP, Frechet JMJ (2004). Employing end-functional polythiophene to control the morphology of nanocrystal-polymer composites in hybrid solar cells, *J Am Chem Soc*, 126: 6550–6551.
- Lu X, Li Y, Du J, Zhou X, Xue Z, Liu X, Wang Z(2011). A novel nanocomposites sensor for epinephrine detection in the presence of uric acids and ascorbic acids, *Electrochimica Acta*, 56: 7261-7266.
- Ma JW, Gago AS, Vogel W, Alonso N (2013). Tailoring and Tuning the Tolerance of a Pt Chalcogenide Cathode electrocatalyst to Methanol. *Chemcatchem*, 5: 701-705.
- Margolis J (1989). *Conductive polymers and plastics*. Chapman and Hall, p 121, New York, USA.
- Marina M, Catia A, Farncesca S (2002). Conducting polymers as electrode materials in supercapacitors, *Solid State Ionics* 148: 493-498.
- Malev VV, Kondratiev VV (2006). Charge transfer processes in conductive polymer films, *Russ. Chem. Rev*, 75: 147-160.
- McCullough R D (1998). The chemistry of conducting polythiophenes, *Advanced Materials*, 10: 93-+.
- McQuade DT, Pullen AE, Swager TM (2000). Chemical sensors—Conjugated polymer based chemical sensors, *Chem Rev*, 100: 2537–2574.
- 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.
- Pratt, C. Dr. Colin Pratt's conducting polymer homepage. 2009. <http://homepage.ntlworld.com/colin.pratt/cpoly.pdf> (accessed August 6, 2009).
- Ragone D (1968) Review of Battery Systems for Electrically Powered Vehicles, SAE Technical Paper: 680453.
- Rajapakse RMG, Krishantha DMM, Tennakoon DTB, Dias HR (2006). Mixedconducting polyaniline-fuller's earth nanocomposites prepared by stepwise intercalation, *Electrochimica Acta* 51 (12): 2483-2490.
- 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.

- Roûberg K, Dunsch L (1999). Electrochemical impedance spectroscopy on conducting polymer membranes, *Electrochimica Acta*, 44: 2061±2071.
- 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.
- Rwei SP, Tseng YC, Chiu KC, Cahng SM, Chen YM (2013). The crystallization kinetics of Nylon 6/6T and Nylon 66/6T copolymers, *Thermochimica Acta*, 555: 37-45.
- Sadki S, Schottland P, Brodie N, Sabouraud G (2000). The mechanisms of pyrrole electropolymerization, *Chem Soc Rev*, 29: 283-293.
- Sacak M (2008). *Polimer Kimyası*, Ankara üniversitesi, Fen Fakültesi, Gazi Kitabevi, 4. Baskı, 1-2s, Ankara, TR.
- Sarac AS, Ates M, Dogru E (2006). Electrochemical synthesis of *N*-methylpyrrole and *N*-methylcarbazole copolymer on carbon fiber microelectrodes, and their characterization. *Turkish Journal of Chemistry*, 30: 410-418.
- Shen JM, Liu AD, Tu Y, Wang H, Jiang RR, Ouyang J, Chen Y (2012). Asymmetric deposition of manganese oxide in single walled carbon nanotube films as electrodes for flexible high frequency response electrochemical capacitors, *Electrochimica Acta*, 78: 122-132.
- Shirakawa H, Lewis EJ, MacDiarmid AG, Chiang CK, Heeger AJ (1977). Synthesis of electrically conducting organic polymers: Halogen derivatives of polyacetylene, (CH)<sub>x</sub> J. Chem. Soc, Chem. Commun, 578-580.
- Stevens M (1999). *Polymer Chemistry: An Instruction*. Third Edition. Oxford Universty Press, 1-2 p, London, UK.
- Street GB, Clarke TC (1981). Conducting polymers - a review of recent work, *IBM J. Res. Dev*, 25: 51-57.
- Sivakkumar SR, Howlett PC, Jensen BW, Forsyth M, Macfarlane DR (2009). Polyterthiophene/CNT composite as a cathode material for lithium batteries employing an ionic liquid electrolyte, *Elektrochimica Acta*, 54: 6844-6849.
- Sundfors F, Bobacka J, Ivaska A, Lewenstam A (2002). Kinetics of electron transfer between Fe(CN)<sub>6</sub> and poly(3,4-ethylenedioxythiophene) studied by electrochemical impedance Spectroscopy, *Electrochimica Acta*, 47: 2245-2251.
- 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.
- Taberna PL, Simon P, Fauvarque JF (2003). Electrochemical characteristics and impedance spectroscopy studies of carbon-carbon supercapacitors, *J. Electrochem. Soc.*, 150: A292-A300.



- Türkaslan B (2006). İletken Polimer-kil Kompozitlerinin Sentezi ve Bu Kompozitlerin Adsorpsiyon Özelliklerinin İncelenmesi. Y.Lisans Tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Isparta, Türkiye.
- Torsi L, Tafuri N, Cioffi MC, Gallazzi A, Sassella L, Sabbatini PG (2003). Regioregular polythiophene field-effect transistors employed as chemical sensörs, *Sens Actuat B Chem*, 93: 257-262.
- Torsi L, Tanese MC, Cioffi N, Gallazzi M, Sabbatini L, Zambonin G (2003). Alkoxy-substituted polyterthiophene thin-film-transistors as alcohol sensors, *Sensors and Actuators*, 98: 204-207.
- Too CO, Wallace GG, Burrell AK, Collis GE, Officer DL, Boge EW, Brodie SG, Evans EC (2001). Photovoltaic devices based on polythiophenes and substituted polterthiophenes, *Synthetic Metals*, 123: 53-60.
- 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, Daikhin LI and Levi MD (1994). Modeling the impedance properties of electrodes coated with electroactive polymer-films, *J. Electroanal. Chem.*, 364: 37-49.
- Wallace GG, Spinks GM, Kane-Maguire LA, Teasdale PR (2009). *Conductive Electroactive Polymers: Intelligent Polymer Systems*, 3rd Ed: Taylor & Francis Group, 93s Florida.
- Wang HS, Li TH, Jia WL, Xu HY (2006). Highly selective and sensitive determination of dopamine using a Nafion/carbon nanotubes coated poly(3-methylthiophene) modified electrode, *Biosensors and Bioelectronics*, 22: 664-669.
- Zhang JM, Chen WH (2012). A New Composite Elecrocatalyst, TiO<sub>2</sub>/AC, for Oxygen Reduction in Zinc-Air Battery. *Renewable and sustainable enegy*, 347-353: 3624-3625.

## ÖZGEÇMİŞ

1986 yılında Tekirdağ'da doğdu. İlköğretimini Çanakkale Gazi İlköğretim okulunda, orta öğretimini Tekirdağ İnönü ilköğretim okulunda tamamladı. Tekirdağ Anadolu Lisesinden 3.88/5 ortalama ile mezun oldu. Lisans eğitimini Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümünde 2.83/4 ortalama ile Tamamladı.

Yüksek Lisansını Tekirdağ Namık Kemal Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü Fizikokimya ana bilim dalında tamamladı. Balıkesir Üniversitesinin düzenlediği Fizikokimya Günleri ve Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesinin düzenlediği 4.Ulusal Polimer Bilimi ve Teknoloji Kongresi olmak üzere iki ayrı kongrede poster sunumları yaptı.

## 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 yönelten Arş. Gör. Tolga KARAZEHİR'e teşekkürlerimi sunarım.

Deneylerim ve analizlerim esnasında bana her konuda yardımcı olan lisans ve yüksek lisans arkadaşım Fatih ARICAN'a çok teşekkür ederim.

Hayatım boyunca bana inanan, eğitim ve öğretim sürecinde benden maddi ve manevi desteklerini hiçbir zaman esirgemeyen babam Nevzat EREN'e, annem Nigar EREN'e, kardeşim Ayşen EREN'e, ablam Nihal EREN'e sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Nuri EREN