

Nonilbitiyazol merkezli komonomer sentezi ve elektrokimyasal karakterizasyonu

Fevzi Çakmak CEBECİ, Esmâ SEZER, A. Sezai SARAC

İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, Polimer Bilimi ve Teknolojisi Programı, 34469, Ayazağa, İstanbul

Özet

Bu çalışmada yeni elektron alıcı-verici-alıcı türündeki bis(3,4-etilen-dioksitiyofen)-(4,4'-dinonil-2,2'-bitiyazol) komonomerinin sentezi, karakterizasyonu ile karbon fiber, Pt elektrot ve İTO kaplı cam üzerine elektrokimyasal polimerizasyonu çalışılmıştır. Polimerin 0.1 M'lık Et₄NBF₄/DCM elektrolit çözelti ortamındaki döngülü voltamogramı çok iyi ve tersinir redoks davranışı göstermektedir. Ayrıca bu komonomer hem p-katkılandırma hem de n-katkılandırma özelliklerine sahiptir. Polimerin yarı dalga (E_{1/2}) potansiyeli Ag/AgCl referans elektroda karşı 0.303 V ve 0.814 V değerlerinde olduğu gözlemlenmiştir. Polimer elektrokromiktir: π - π^ geçişlerinin başlangıcından band aralığı (E_g) değeri 1.75V olarak hesaplanmıştır ve λ_{max} değeri de 2.15 eV dur. Polimerin homojen ve kaliteli filmi 0.25 s'den daha az zamanda anahtarlama özelliği ile kararlı optik özellikler sunmaktadır. Morfolojik çalışmalar ise polimerin karbon fiber mikro elektrot yüzeyine homojen ve sürekli şekilde biriktirildiğini göstermektedir. Bütün bu özellikler polimerin elektronik cihazlarda kullanıma elverişli olduğunun bir göstergesidir. Karbon fiber mikroelektrot/poli (3,4-etilen-dioksitiyofen)-(4,4'-dinonil-2,2'-bitiyazol) in kapasitif davranışı ilk önce sabit akımda (5C cm⁻²) yük ile hazırlanmış olan polimer filmin dikdörtgen şekil gösteren döngülü voltamogramında fark edilmiştir. Polimer filmin spesifik kapasitansı yaklaşık olarak ~340 mF cm⁻² elde edilmiştir. İki adet eşdeğer devre, elektrokimyasal empedans verileri ile önerilen bileşenlerin nümerik değerlerini bulabilmek için eşleştirilmiştir. Filmin sabit akımda yükleme/boşaltma özelliği, çözücünün ve biriktirme yükünün filmin kapasitif davranışı üzerindeki etkisi de incelenmiştir. Elektrokimyasal olarak farklı biriktirme yükleri ile hazırlanmış filmlerin morfolojisi FE-SEM ile görüntülenmiştir.*

Anahtar Kelimeler: EDOT, iletken polimerler, karbon fiber, EES, süperkapasitör, eşdeğer devre.

*Yazışmaların yapılacağı yazar: A. Sezai SARAC. sarac@itu.edu.tr; Tel: (212) 285 31 53.

Bu makale, birinci yazar tarafından İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, Polimer Bilimi ve Teknolojisi Programı'nda tamamlanmış olan "Electropolymerization and characterization of synthesized thiophene and nonylbithiazole based comonomers" adlı doktora tezinden hazırlanmıştır. Makale metni 17.11.2006 tarihinde dergiye ulaşıp, 30.11.2006 tarihinde basım kararı alınmıştır. Makale ile ilgili tartışmalar 31.05.2008 tarihine kadar dergiye gönderilmelidir.

Nonylbithiazol centered comonomer synthesis and electrochemical characterization

Extended abstract

Since the first appearance of the conducting polymers in the late 70s, many researchers have been focused on the conducting polymers to commercialize them with applications such as thin film transistors, polymer light-emitting diodes (LEDs), and electrochromic devices. The poly(alkylbithiazoles) has received considerable attention because of its n-doping capability and usage in light emitting diode construction, this new class of conjugated polymer exhibit interesting thermochromic and electrochemical behavior especially nonyl derivative shows unusual optical properties.

The most general use of carbon fibers is to reinforce composite materials due to its unique properties such as high strength, high modulus and low density. In order to achieve this, the surface properties them were studied recently and modification surfaces by electropolymerizing 3-methyl thiophene, terthiophene, pyrrole, EDOT and their copolymers and by electrocopolymerizing acrylamide, carbazole, thiophene, carbazole, pyrrole, carbazole, indole onto the fibers have investigated in detail. Conducting polymers, such as polypyrrole, polyaniline, polythiophene, and their derivatives, were reported as electrode materials for supercapacitors. Supercapacitors can be classified into two types the double-layer which store the energy within the electrochemical double-layer at the electrode-electrolyte interface and the redox supercapacitors. For redox supercapacitors, among several types of electrode materials employing of conducting polymers has received much attention due to their use in both aqueous and organic electrolytes and their wide potential working range.

The electrochemical impedance spectroscopy (EIS) is one of the most effective and the reliable method to extract information about electrochemical characteristics of the electrochemical system for instance double-layer capacitance, diffusion impedance, determination of the rate of the charge transfer and charge transport processes, solution resistance etc. EIS was used to explain behavior of the polymer coated electrodes by established theories employing two models which are known as uniform and porous medium.

In this study, the synthesis and characterization of a novel donor acceptor donor type ENBTE comonomer and its electrochemically prepared polymer on carbon fiber, Pt button and ITO plate is reported. Cyclic voltammetry of the polymer in 0.1 M Et_4NBF_4/CH_2Cl_2 exhibits a very well defined and reversible redox processes and this comonomer can be either p-doped or n-doped. The half-wave oxidation potentials of the polymer ($E_{1/2}$) were observed at 0.303 V and 0.814 V versus Ag/AgCl. The polymer is electrochromic; the onset for the π to π^* transition (E_g) of 1.75 eV with a λ_{max} at 2.15 eV and the homogeneous and high quality film of the polymer is stable of its optical properties offering fast switching time which is less than 0.25s. The morphological studies reveal that the polymer was deposited as a continuous and very well adhering film to surface of the carbon fiber microelectrode. All these properties make this polymer favorable for use in electronic devices. Capacitive behavior of the carbon fiber microelectrode/PENBTE film was firstly noticed from CV experiments which exhibit a rectangular shape, for a galvanostatically prepared polymer film with a charge of 5 C cm^{-2} which specific capacitance value was obtained about ~ 340 mF cm^{-2} . EIS studies revealed that high capacitance values observed in lower frequency region. The electrochemical impedance data were fitted two equivalent circuit models to find out numerical values of the proposed components. Simulation results showed that proposed electrical equivalent circuit was successfully applied to the experimental data to explain the interface between the carbon fiber microelectrode, the polymer film and the electrolyte. The slope the galvanostatic charge/discharge curve is 0.9985 and -0.9998 respectively indicates that IR drop is negligible and triangular shape of the charge discharge curve is typical for ideal capacitor behavior suggest that very good capacitive performance. The galvanostatic charge/discharge characteristic of a film was investigated and the morphology of the films electrodeposited at different deposition charges were monitored using FE-SEM.

From the obtained results, we can conclude the employed comonomer in polymer electrode shows very good capacitive behavior on carbon fiber microelectrode. The measured capacitance values are quite promising for supercapacitor constructions with a good engineering.

Keywords: EDOT; carbon fiber, conducting polymer; equivalent circuit EIS, supercapacitors.

Giriş

1970'lerin sonlarına doğru iletken polimerlerin (Inzelt vd., 2000) ortaya çıkması ile pek çok bilim adamı (Shirakawa vd., 1977), bunları ince film transistörleri, polimer ışık yayan diyotlar (LED) (Kraft vd., 1998) ve elektrokromik cihazlar (Rauh vd., 2001; Sönmez vd., 2003) gibi uygulamalar ile ticarileştirmeye yöneldiler.

3,4-etilendioksitiyofen (EDOT) polimeri oksitlenmiş halde iken yüksek iletkenlik, düşük band aralığı, iyi elektrokimyasal özellikler ve ender görülen termal kararlılık ile yeni bir tiyofen türevi olarak göze çarpmaktadır (Jonas ve Schrader, 1991). PEDOT'ın iletkenliği ve kararlılığı ışık yayan diyotlarda (Granstrom vd., 1995), elektrokromik camlarda (Heuer vd., 2002; Kvarnstrom vd., 1999) ve elektrokimyasal süperkapasitörlerde (Carlberg ve Inganas, 1997) iletken elektrot olarak uygulanabilirliğini sağlamaktadır. Nadir görülen özelliklerinin yanı sıra EDOT temelli polimerlerin işlenebilirliği PEDOT ana zincirine N-alkilkarbazol gibi çözünebilir bir grup eklenmesi ile artırılabilir (Sapp vd., 1996; Sotzing vd., 1997).

Poli(alkilbitiyazoller) n-katkılanabilme yetenekleri ve ışık yayan diyotların yapısındaki kullanım alanları sebebi ile önemli ölçüde ilgi görmektedirler. Bu yeni konjüge polimer sınıfı ilginç termokromik ve elektrokimyasal davranışlar (Gonzalez-Ronda vd., 1999; Nanos vd., 1995; Politis vd., 1998; Stille, 1986; Yamamoto vd., 1997) sergilemektedir, özellikle de noniltürevleri kristalinite ve π - π^* yığılma özellikleri sebebi ile alışılmadık optik özellikler göstermektedir. Curtis ve grubu bu maddelerin LED'lerde çalışılmış boşluk taşıyan pek çok polimere zıt olarak n-katkılandırılabilir olduğunu yayınlamıştır (Curtis vd., 1998; Gonzalez-Ronda vd., 1999).

Karbon fiberler yüksek mukavemet ve düşük yoğunluk özellikleri sebebi ile kompozit malzemelerde takviye elemanı olarak kullanılmaktadır. Takviye elemanı olarak kullanılan karbon fiberlerin ve polimerin yüzey özelliklerinin geliştirilmesi yüksek teknolojik uygulamalar için önemlidir. Bu hedef doğrultusunda karbon fi-

berlerin yüzey özellikleri 3-metil tiyofen (Sarac ve Springer, 2002), tertiyofen (Sarac vd., 2004), pirool, 3-4 etilen dioksitiyofen (EDOT) kopolimerleri (Sarac vd., 2003), akrilamid, karbazol, tiyofen (Kumru vd., 2001) ve indol (Sarac vd., 2005) ile elektropolimerizasyon yöntemi kullanılarak detaylı olarak incelenmiş ve yayınlanmıştır.

Enerjiyi elektrokimyasal çift tabaka ile elektrot-elektrolit ara yüzeyinde depolayan süperkapasitörler (Frackowiak ve Beguin, 2001; Kotz ve Carlen, 2000) ikiye ayrılabilir: çift tabakalı olanlar ve redoks süperkapasitörler. Redoks süperkapasitörler için pek çok elektrot malzemesinin arasında iletken polimerler geniş potansiyel çalışma aralığı ve hem sulu ortamlarda hem de organik elektrolitlerde çalışabilmesi nedeni ile çok daha fazla dikkat çekmektedir. (Arbizzani vd., 1996; Ferraris vd., 1998; Mastragostino vd., 2000; Rudge vd., 1994)

Elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EES) bir sistemin çift tabaka kapasitans, difüzyon empedansı, yük transferini, çözelti direnci gibi elektrokimyasal karakterizasyonunu yapabilmek için tercih edilen en etkili ve güvenilir yöntemlerden biridir (Bard ve Faulkner, 2001; Barsoukov ve Macdonald, 2005). EES, polimer ile kaplanmış elektrotun davranışını açıklamak için düzgün (Deslouis vd., 1994; Lang ve Inzelt, 1999; Mathias ve Haas, 1992; Vorotyntsev vd., 1994) ve gözenekli (Bisquert vd., 2000; Inzelt vd., 2000; Paulse ve Pickup, 1988) ortamlar olarak adlandırılan iki teorik modeli kullanmaktadır.

Malzemeler ve yöntem

ENBTE komonomerinin sentezi boyunca tüm hazırlıklar ve reaksiyonlar nitrojen atmosferinin altında aksi belirtilmediği sürece standart bir Schlenk hattı kullanılarak yapılmıştır. Carlo-Erba'dan temin edilen tetrahidrofuran sodyum üzerinden damıtma yoluyla saflaştırılmıştır. Çözücüler kullanılmadan önce hiçbir işleme tabi tutulmadan kullanılmıştır. ¹H-NMR Varian 400 MHz spektrometresi ile alınmıştır.

Döngülü voltametri (DV), spektroeletrokimya ve elektropolimerizasyon deneyleri Princeton

Applied Research Potentiostat model 2263 ile sabit potansiyel veya sabit akımda üçlü elektrot sistemi ile gerçekleştirilmiştir. Çalışma elektrotu olarak bir sarmal boyunca 320000 tekil lif içeren yüksek mukavemetli (HS) karbon fiberler mikro elektrot (KFME), platin (Pt) veya indiyum kalay oksit (ITO) ile kaplı cam; referans elektrot olarak ise Ag/AgCl ve yardımcı elektrot için platin elektrot (çapı 1,6 mm ve alanı 0,02) kullanılmıştır. Referans elektrot 5mM ferrosen / ferrosenyum (Fc/Fc⁺) çifti elektrolit içerisinde kalibre edilmiştir. Bu çalışmada potansiyeller Ag/AgCl 'e karşı belirtilmiştir. Bütün çalışma elektrotları tek bir karbon fiber mikro elektrotun (çap ~7µm) bakır tele teflon bant ile tutturulması ile hazırlanmıştır. Elektrot alanını sabit tutmak (~1,0 x 10⁻³ cm²) amacı ile karbon fiber elektrotun sadece 0,5 cm'lik uzunluğu çözeltiliye daldırılmıştır. Geri kalan kısmı ise teflon bant ile kaplanmıştır. Deney sonuçları cihaza bağlı bilgisayarda kullanılan PowerSuite yazılım paketi yardımı ile elde edilmiştir Elektrolit olarak diklorometan (DCM) içerisinde 0.1M tetrabutylamonyum hekzaflorofosfat (Bu₄NPF₆) veya tetraetilamonyum tetrafloroborat (Et₄NBF₄) kullanılmıştır.

Spektroelektrokimyasal veriler Perkin-Elmer Lambda 45 UV-vis fotometreye cihazına bağlı bir bilgisayar yardımı ile kaydedilmiştir. ITO kaplı camın (8 mm x 50 mm x 1.1 mm,) yüzey alanını 2.4 cm² de sabit tutabilmek için sadece 30 mm'lik kısmı çözeltiliye daldırılmıştır. ITO nun çalışma elektrotu, platin telin yardımcı elektrot ve gümüş telin referans elektrot olarak görev yaptığı üçlü elektrot hücre sistemi kullanılmıştır. Spektroelektrokimyasal ölçümler için hazırlanan polimer filmler ITO-kaplı cam üzerine değişen potansiyeller altında hazırlanmıştır.

Elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EES)

EES ölçümleri oda sıcaklığında (23±2°C) üçlü elektrot yapılandırma sistemi ile gerçekleştirilmiştir. Elektrokimyasal empedans yazılımı olan PowerSine 10 mHz ile 16 kHz aralığındaki ölçümler için kullanılmıştır. Deneyler için kullanılan AC genlik voltajı 10 mV ve DC potansiyel ise Ag/AgCl elektrota karşı alınmıştır. Sabit

akımda gerçekleştirilen DC yükleme/boşaltma deneyleri ±1 mA cm⁻²'de gerçekleştirilmiştir. Empedans verileri ZSimpWin V3.10 programı kullanılarak hesaplanmış ve analizleri yapılmıştır.

Polimerlerin morfolojik çalışmaları Jeol JSM-7000F modeli Alan emisyonlu taramalı elektron mikroskobu (FE-SEM) ile gerçekleştirilmiştir. Bir Canon (PowerShot S80) dijital fotoğraf makinesi polimerik filmlerin yüksek çözünürlükte resimlerini çekmek ve videolarını kaydetmek amaçlı kullanılmıştır

EDOT-Nonilbitiyazol-EDOT komonomerinin (ENBTE) sentezi

Bis(3,4-etilen-dioksitiyofen)-(4,4'-dionil-2,2'-bitiyazol) (ENBTE) komonomerinin, bromlu ve trimetilkalaylı türevlerinin sentezi daha önce tanımlanmış olan alkilbitiyazol ve türevlerine benzerlik göstermektedir (Nanos vd., 1995).

1-bromindekanon: Beyaz kristaller % 73–75 verim ile elde edilmiştir. 1-Bromindekanonun CDCl₃ ¹H-NMR 'I δ 3.88 (d, 2H) ppm, δ 2.61–2.66 (d, 2H) ppm, δ 1.61–2.26 (m, 16H) ppm, ve δ 0.89–0.85 (t, 3H) ppm.

Nonilbitiyazol: % 60 verim ile elde edilmiştir. Nonilbitiyazolün CDCl₃ içerisindeki ¹H-NMR pikleri, δ 6.95 (s, 1H) ppm, δ 2.78–2.80 (t, 2H) ppm, δ 1.73 (t, 2H) ppm, δ 1.33–1.26 (m, 12H) ppm, ve δ 0.88–0.87 (t, 3H) ppm.

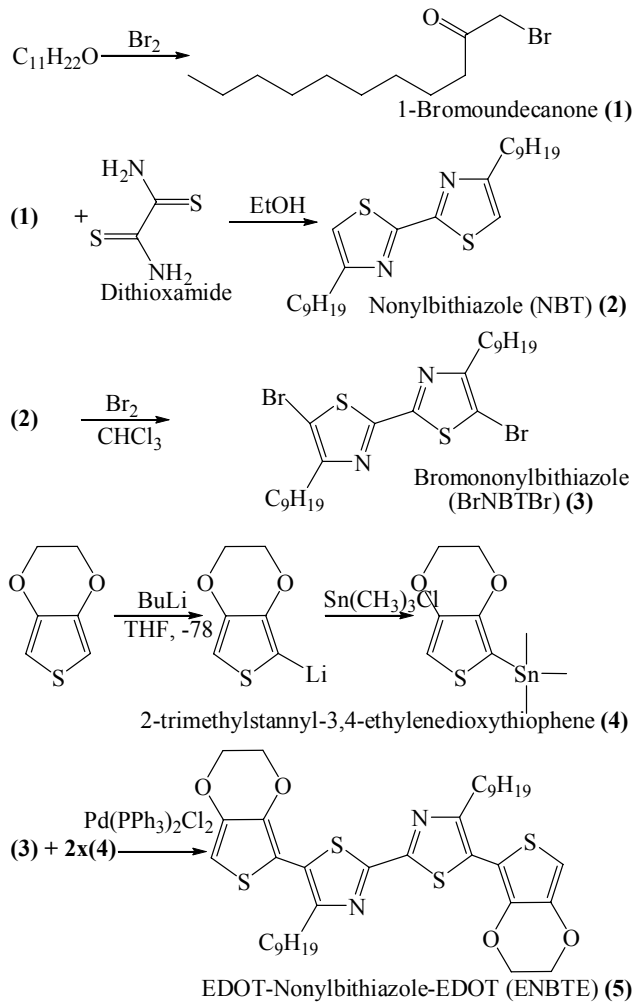
Nonilbitiyazol'ün Bromlanması: % 76,8 verim ile elde edilmiştir. Bromononilbitiyazolün CDCl₃, içinde ¹H-NMR pikleri δ 2.76–2.71 (t, 2H) ppm, δ 1.69 (m, 2H) ppm, 1.32–1.26 (m, 12H) ppm, δ 0.85–0.85 (t, 3H) ppm.

Trimetilkalay–3,4-etilendioksitiyofen: % 75 verim ile elde edilmiştir. Trimetilkalay-3,4-etilendioksitiyofen nin CDCl₃ içinde ¹H-NMR pikleri, δ 6.32 ppm (1H), δ 4.17 – 4.19 ppm (t, 4H), δ 0.44 – 0.25 ppm (m, 9H).

EDOT-NBT-EDOT sentezi

100 mL'lik soğutucu ve nitrojene bağlanmış Schlenk şişesi kuru THF ile ~60mL, Br-NBT-

Br'den 0,5785 g (2 mmol), EDOT-SnMe₃ ile 0,6099 g (1 mmol), ve Pd(II) katalizörü ile (Pd(PPh₃)₂Cl₂ 35.3 mg (0.05 mmol) doldurulmuştur. Karışım 20 saat süre ile kaynatılmıştır. Oda sıcaklığına soğutulduktan sonra karışım suya dökülmüştür ve içerisine diklorometan, pentan ve kloroform eklenmiştir. Organik faz, su ile yıkanmış, MgSO₄ ile kurutulmuş ve çözücüsü buharlaştırılmıştır. Son ürün etanol içerisinde kristallendirilmiştir. Ürün elde edilene kadar izlenen yol Şekil 1'de gösterilmiştir.



Şekil 1. ENBTE'nin sentezi

Deneysel çalışma sonuçları

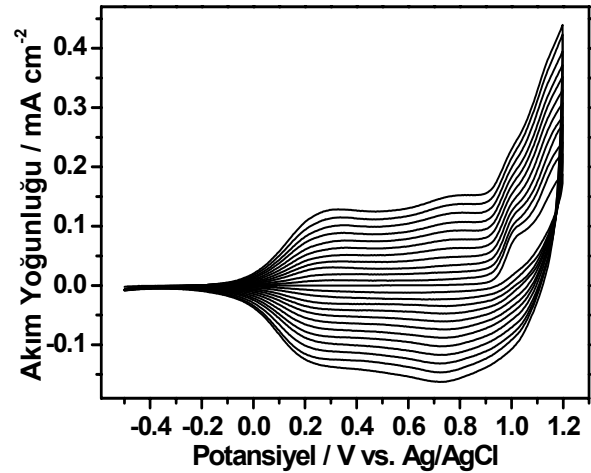
ENBTE'nin elektropolimerizasyonu

ENBTE'nin yükseltgen elektropolimerizasyonu 0.1M'lık Et₄NBF₄ elektroliti ile DCM çözeltisi içerisinde gerçekleştirilmiştir. Şekil 2'de döngülü voltametri ile 0.001M ENBTE'nin 20 mV sn⁻¹

¹ hız ile KFME (alan ~ 0.001 cm²) üzerine 12 döngü sayısında biriktirilmesi gösterilmiştir. 0.954V'da monomerin tersinir olmayan oksidasyonu belirgin bir şekilde görülmektedir.

Döngülü voltametri, monomersiz ortamda 0.001M'lık PENBTE polimer filmi 0,1 M Et₄NBF₄/DCM elektrolit çözeltisinde 4 döngü halinde taranarak redoks davranışı kontrol edilmiş ve çok iyi sonuçlar elde edilmiştir. Şekil 3 bu polimer filmin 20, 50, 100, 150, ve 200 mV sn⁻¹ hızlarında taranmış olan döngülü voltametri sonuçlarını göstermektedir. Polimer belirgin bir şekilde çok iyi tanımlanabilen tersinir redoks davranışı sergilemektedir.

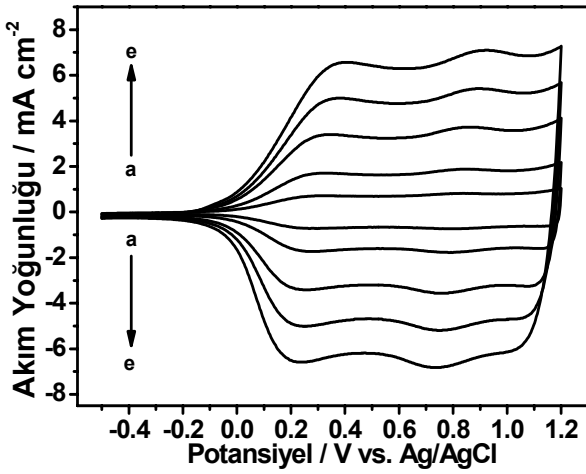
Polimerin yarı dalga yükseltgenme potansiyelleri ($E_{1/2}$) 100 mV s⁻¹'de; 0.303 V ve 0.814 V değerlerindedir. ($E_{\text{ox1/p}}=0.354$ V, $E_{\text{ox2/p}}=0.867$ V ve $E_{\text{red1/p}}=0.254$ V, $E_{\text{red2/p}}=0.761$ V).



Şekil 2. Monomerinin değişken potansiyelde 0.1 M Et₄NBF₄/DCM elektrolit çözeltisinde 20 mV s⁻¹ ile KFME (alan ~ 0.001 cm²) üzerine biriktirilmesi

Filmin akıma karşı verdiği cevabın tarama hızı ile doğrudan orantılı olduğu görülmektedir. Bu da polimer filmin son derece elektroaktif olduğunu ve filmin hızla tekrar yüklenebilirliğini göstermektedir. Pik akımlarının hem anodik hem de katodik pikler için tarama hızına bağlı değişiminin ilgilisim katsayısı (r) 0.9999 olarak hesaplanmış ve doğrusal bağımlılık gösterdiği belirlenmiştir. İkinci yükseltgenme ve indir-

genme pikleri içinse aynı davranış hesaplanmış ve $r = 0.9998$, $r = 0.9997$ ilgileşim katsayılarına ulaşılmıştır.

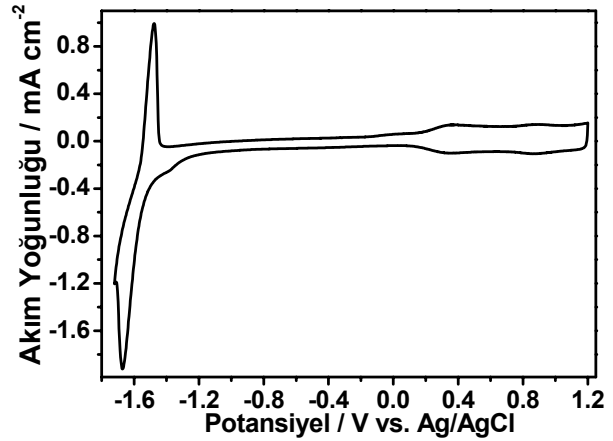


Şekil 3: Monomersiz ortamda PENBTE filminin 0,1M Et_4NPF_6/DCM elektrolit çözeltide farklı tarama hızları için döngülü voltametri a) $20 mV s^{-1}$, b) $50 mV s^{-1}$, c) $100 mV s^{-1}$, d) $150 mV s^{-1}$, e) $200 mV s^{-1}$

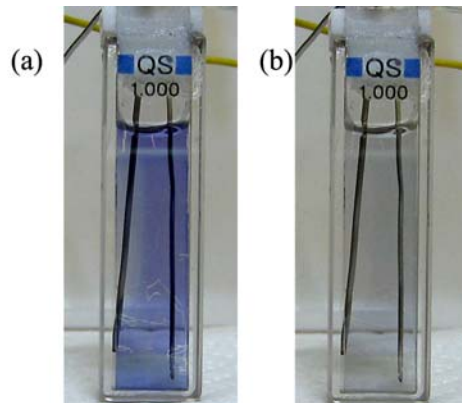
PENBTE filminin KFME üzerinde döngülü voltametri Şekil 3'den de görülebileceği gibi dikdörtgendir. Bu da literatürde tanımlanmış olan ideal kapasitans formundadır. PENBTE polimer elektrotu için elektrokimyasal empedans çalışmaları düşük frekansta kapasitif özellikler için dikkate alınmış ve kompleks düzlemde empedans çizimlerinin elde edilen eğimi yaklaşık 90° gibi yüksek sonuçlar vermiştir. Buna göre PENBTE ile kaplı KFME'lerin süperkapasitörlerde kullanılmak üzere iyi bir aday olduğu görülmektedir.

Şekil 4 PENBTE'nin 0.1 M Bu_4NPF_6/DCM elektrolit çözeltisi içinde çok iyi derecede oksijenden arındırılmış hücrede döngülü voltamogramını göstermektedir. PENBTE filmi 0.36 ve 0.88 V'larda iki adet yükseltgenme piki (veya p-katkılandırma) ve -1.67 V'da bir adet indirgenme piki (veya n-katkılandırma) göstermiştir. Ayrıca pikler 0.35V'da ve -1.48V'da tekrarlanan p- katkılandırma ve n- katkılandırma sergilemişlerdir. Bu sonuçlar hem elektron verebilen EDOT hem de elektron alabilen tiyazol gruplarına sahip polimerin özelliklerini doğru-

lamaktadır. N- katkılandırma pikinin p- katkılandırma pikinden daha büyük olduğu görülmektedir. Bu sonuç p- katkılandırmanın sadece tiyazol grupları ile n-katkılandırmanın ise hem tiyazol hem de EDOT grupları ile gerçekleşmesinden kaynaklanmaktadır. PENBTE'nin band genişliği yaklaşık olarak 1.36 eV olarak hesaplanmıştır. Bu sonuç PENBTE'nin UV-Vis'dan hesaplanan soğurma pikinden beklendiği üzere daha düşüktür.



Şekil 4. PENBTE'nin Pt elektrota karşı 0,1 M Bu_4NPF_6/DCM elektrolit çözeltisinde -0.35V - 1.20V-1.72V Aralığında 100 mV/s tarama hızına karşı Ag/AgCl'e karşı döngülü voltamogramı (ikinci taramadan)



Şekil 5. ITO ile kaplanmış cam üzerine hazırlanmış PENBTE film. (a) -0.4 V'a indirgenmiş (b) 0.8 V'a yükseltgenmiş

Anahtarlamaya özellikleri

Spektroelektrokimyasal metot ile gerçekleştirilmiş olan deneyler PENBTE'nin nötral ve

doplanmış hallerinde 555nm gibi belirgin bir transmittans değışikliği ile anahtarlama kabiliyetini göstermektedir. Bu polimerlerin anahtarlama zamanlarını ve elektrokromik özelliklerinin kararlılığını incelemek amaçlı çift potansiyelli titreşim anahtarlama deneyleri -0,4 ve +0.80V aralığında Ag/AgCl elektrota karşı yapılmıştır. Polimer renklenme ve renksiz hale geçme süreçleri arasında 0.25 s gibi kısa bir zaman aralığı sergilemektedir

Elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EES)

EES ölçümleri ENBTE komonomerinin tüm polimerizasyon aralığını kapsayabilmesi için 0.5 ile 1.2 V aralığında 0.1V'luk adımlar ile gerçekleştirilmiştir.

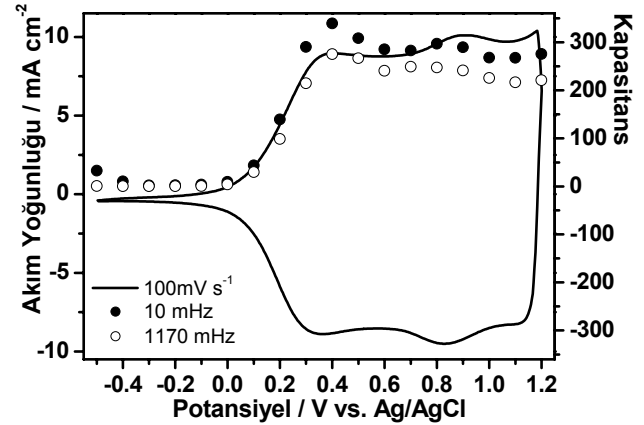
Empedans spektroskopisinden, düşük frekanstaki kapasitans değerleri; eksenin sanal bileşeninin (Z_{IM}) eğiminden, düşük frekansın tersine karşılık gelen frekans değerlerinden aşağıdaki denklem (Fiordiponti ve Pistoia, 1989) kullanılarak hesaplanmıştır.

$$C_{LF} = (2\pi fZ_{IM})^{-1} \quad (1)$$

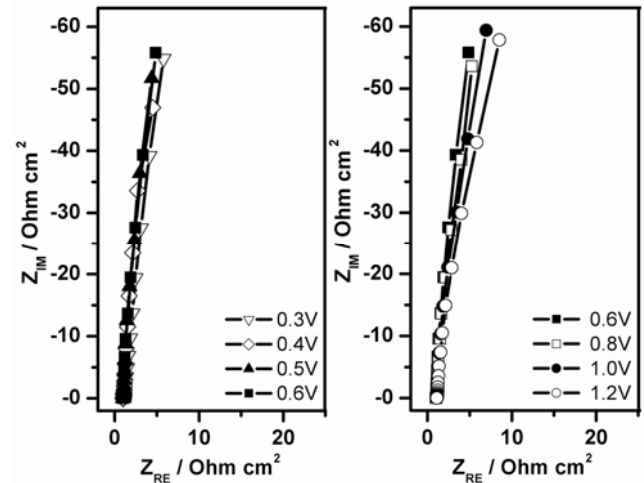
Şekil 6 sabit akımda depolanmış olan ($Q_{dep}=5 \text{ C cm}^{-2}$) PENBTE filminin 0.01 Hz ve 1.170 Hz de -0.5V ile 1.2V DC potansiyel aralığında spesifik kapasitans değerlerini göstermektedir. Grafik, polimer filmin monomersiz ortamda döngü voltametri ile tarandığı şekil ile son derece uyum içindedir. Kapasitans değerleri 0.4V ve 0.8V'da iki pike sahiptir. Bu iki maksimum nokta döngü voltamogramında 100 mV s^{-1} hızı ile taranmış 0.4V ve 0.9V'taki yükseltgenme pikleri ile gayet iyi şekilde çakışmaktadır.

EES ölçümleri PENBTE'nin farklı potansiyelleri için Nyquist grafikleri olarak Şekil 7'da verilmiştir. Kompleks düzlemdeki empedans grafikleri dikey eksen ile faz açısı arasında -90° 'ye çok yaklaşan bir değer sergilemektedir. 0.3V ve 1.2V aralığında filmin empedans davranışı birbirine çok yakındır. 1.1V'taki küçük değışim göz ardı edilebilir. 0V ve 0.1V için Nyquist grafikleri de birbirine benzemektedir. PENBTE'nin davranışı -0.1V'tan başlayarak kısıtlı elektro-

aktivite göstermesi sebebi ile kapasitif davranıştan uzaklaşmaktadır.



Şekil 6. PENBTE filminin KFME üzerine monomersiz ortamda 100 mV s^{-1} hızı ile taranmış döngü voltametri ile sabit akımda ($Q_{dep}=5 \text{ C cm}^{-2}$) kaplanmış olan filminin spesifik kapasitans değışimlerini karşılaştıma



Şekil 7. KFME/PENBTE/0.1M Et_4NBF_4 'nin DCM'de değışik potansiyeller için kompleks empedans 0.2V ve 1.2V. $Q_{dep}=5 \text{ C cm}^{-2}$

Ortaya çıkan bu sonuçlardan sonra PENBTE/KFME/elektrolit sisteminin elektroaktivite ve kapasitif davranış gösterdiği 0.3 ve 1.2V aralığına odaklanılmıştır.

Yukarıda Nyquist grafiği verilen değerlerin Bode büyüklük $|z|$ grafiği yüksek frekans bileşeni ve düşük frekans bileşeni (dikey eksene yakın) olarak adlandırabileceğimiz iki geçiş bölü-

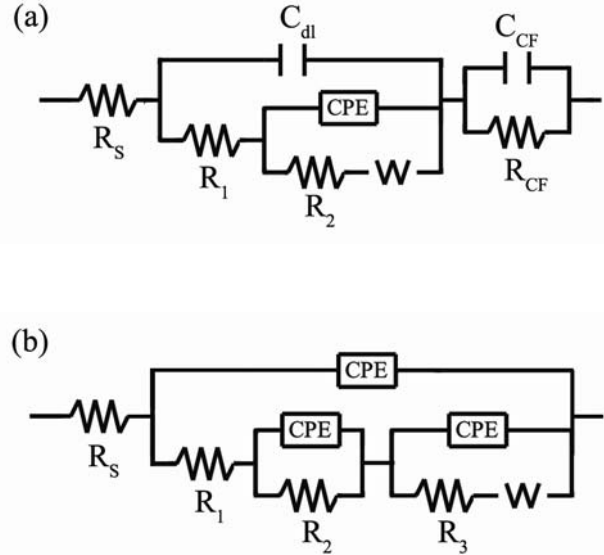
müne ayrılabilir. Direnç ve kapasitif empedanslar -45° geçiş bölgesinde birbirine eşittir. Örneğin 0.6 V değerinde yüksek ve alçak frekans arasındaki geçiş bölgesi -45.6° 'de 562.2 mHz değerinde gözlenmiştir Bode büyüklük $|z|$ grafikteki doğrudan 10mHz ve 562.2 mHz arasındaki verilerden elde edilen eğim -0.9154 ve ilişim katsayısı ise -0.9988 olarak hesaplanmıştır. Eğim için hesaplanan değerler filmin ideal kapasitif davranışını desteklemektedir.

Filmin empedans davranışı potansiyel değişimine göre üç ana bölüme ayrılmaktadır. Birinci bölüm -0.5 V ile -0.1 V, ikinci bölüm 0V ve 0.2 V, ve üçüncü bölüm ise 0.3 V ile 1.2 V aralığındadır. Üçüncü bölge filmin iletkenliğinin yüksek olduğu ve en elektro aktif olduğu bölgedir. Bu bölgedeki Bode grafikleri çalışılmış olan tüm potansiyel aralığında aynı görünmektedir. Düşük frekans bölgesinde ise (10 mHz – 1 Hz aralığında) örneğin 0.4 V'ta faz açısı -87° gibi bir değere ulaşmaktadır ki bu da ideal kapasitör davranışının gözlemlendiği (-90°) değerine çok yakındır. Bu potansiyel aralığında geçiş frekansı 0.5 Hz'den daha düşük değerlerde gözlenmiştir. Orta frekans bölgesinde (1 Hz-100 Hz aralığında) faz açısı artan frekans ile -24.5° (1.17 Hz) değerinden 1° 'ye (94.84 Hz) ulaşmaktadır. Faz açısı 100 Hz'den büyük frekans değerleri için ise sıfıra yaklaşmaktadır. Bu iki potansiyel değeri için elektrot 90 mHz değerinde (-81°) bir maksimum değeri verir. Geçiş frekansı ise 0.5 Hz'den 5 Hz'e kaymaktadır. Birinci bölümde ise KFME/PENBTE sistemi beklendiği üzere tamamıyla direnç davranışı sergilemektedir.

Eşdeğer devre

KFME/PENBTE/elektrolit sistemi için deneysel verilerden yola çıkılarak önerilen elektriksel devreler için sayısal parametreleri ZSimpWin (sürüm 3.10) yazılım programı ile hesaplanmıştır. Deneysel olarak elde edilen empedans verileri önerilen iki eşdeğer devrede kullanılarak filmin benzetimi yapılmıştır. Seçilmiş olan uygun devre ile deneysel sonuçlar arasında (χ^2) değerinin 10^{-4} 'den küçük olması sebebi ile mükemmel sayılabilecek bir uyumun gözlemlendiğini söyleyebiliriz.

Birinci model (Şekil 8a) elektrotun, elektroaktif bölge olarak tanımlanan (0.3V - 1.2V) bölgesinde kullanılmıştır. Bu model birkaç bileşen serisi kullanılarak tasarlanmıştır. Birincisi polimerin ve elektrolitin çözelti direnci olarak adlandırılan, R_s , ikincisi çift tabaka kapasitansının paralel kombinasyonu olan, C_{dl} , ve elektrolitin direnci olan R_1 bileşenleridir. R_1 'e bağlı olan seriler paralel bağlantı yapmak için CPE'yi R_2 ve W 'ya bağlamıştır. Burada R_2 olarak tanımlanan yük taşınımını, W ile tanımlanan ise polimerin Warburg empedansını göstermektedir. Sonuncu bileşen ise (C_{CF}) ile gösterilen ve R_{CF} ye paralel bir kapasitör elementidir. Simülasyon sonuçlarına göre karbon fiber mikroelektrot, polimer film ve elektrolit ara yüzeylerindeki ilişkiyi açıklamak amaçlı seçilen eşdeğer devreler başarılı sonuç vermiştir.

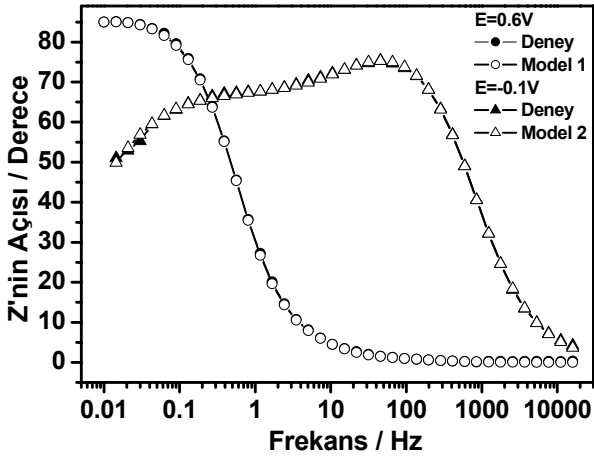


Şekil 8. Deneysel empedans verilerinin benzetimini yapmak amacıyla kullanılan eşdeğer devreler; a) 0.2 V ile 1.2 V aralığı için Model 1, b) -0.5 V ile 0.1 V aralığı için Model 2

-0.5 V ile 0.1 V aralığında önerilen elektrik eşdeğer devre (Model 2 için bakınız Şekil 8b) Model 1'de bulunan kapasitans bileşenlerinin aksine deneysel veriler ile daha uyumlu olabilmesi için sabit faz elemanı (Y_0 , CPE) kullanılarak oluşturulmuştur.

Şekil 9'da Model 1 için 0.6V'da ve Model 2 için -0.1 V'da elde edilen deneysel numuneler

ile eşleşen verilerin karşılaştırılması gösterilmektedir.



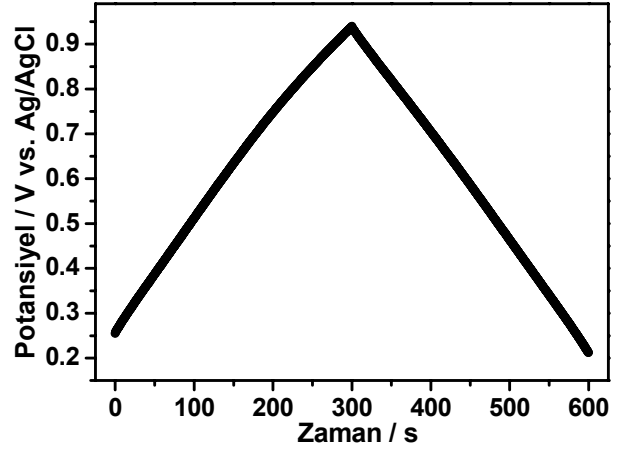
Şekil 9. Eşleşen verilerin Bode grafiği

Model 1'in sisteme uygulanmasından sonra hesaplanan bütün (χ^2) değerleri 1×10^{-4} 'ten daha düşük çıkmıştır. Bu da o bölgedeki deneysel veriler ile hesaplananlar arasındaki uyumu göstermektedir. Deneysel verileri gösteren koyu renkli semboller benzetim sonuçlarını gösteren açık renkli semboller ile tamamen kapanmıştır. Şekil 9'da da görüleceği gibi Model 2 genel olarak (sadece 10 mHz'den 90 mHz'e kadar olan düşük frekans hariç) deneysel çalışma ile iyi bir uyum göstermektedir.

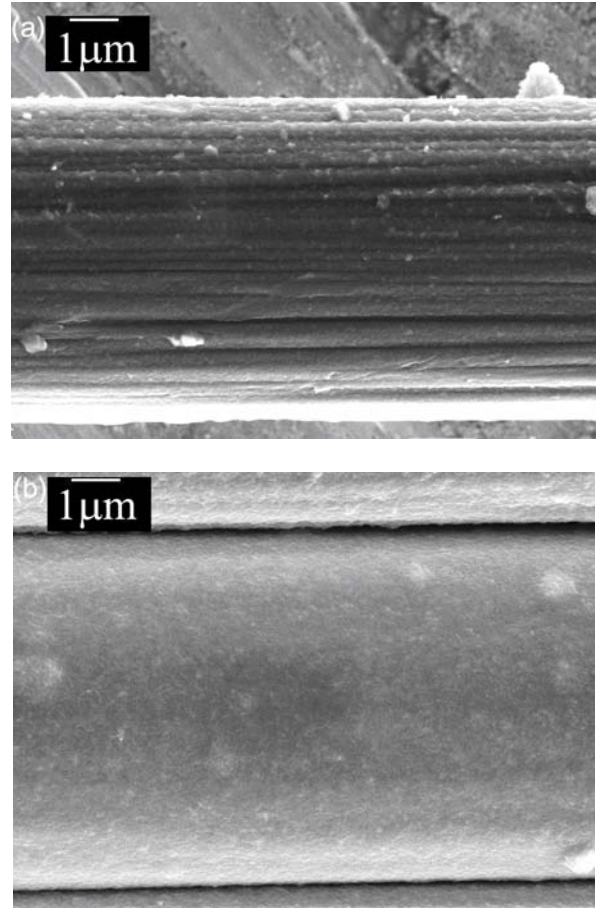
Filmin ($Q_{dep} = 1000 \text{ mC cm}^{-2}$) sabit akım altındaki karakteristik davranışını gösteren yükleme/boşaltma grafiği Şekil 10'da verilmiştir. Yükleme/boşaltma eğrisinin eğimi 0.9985 ve (-0.9998) değerlerindedir. Bu değerler IR düşüşünün göz ardı edilebilecek kadar az olması sebebiyle yükleme/boşaltma eğrisinin üçgen şeklinde olması ideal kapasitör davranışına çok yakındır.

Morfolojik çalışma

Döngü sayısını arttırarak hazırlanmış PENBTE filminin morfolojisi FE-SEM kullanılarak analiz edilmiştir. Filmin elde edilen görüntüleri Şekil 11'de verilmiştir. Bunlar üzerinde yapılan çalışmalarda polimer filmin kalınlığının artan döngü sayısı ile doğrusal olarak arttığı gözlemlenmiştir. Poliakrilonitril (PAN) temelli orijinal



Şekil 10. Sabit akımda hazırlanmış filmin ($Q_{dep} = 1000 \text{ mC cm}^{-2}$) yükleme/boşaltma eğrisi Sabit akım koşulları: $0.1 \text{ M Et}_4\text{NBF}_4/\text{DCM}$ elektrolit çözeltide 0.2 V ile 0.95 V potansiyel aralığında Ag/AgCl elektrota karşı



Şekil 11. 0.001 M ENBTE monomerinin $0.1 \text{ M Et}_4\text{NBF}_4/\text{DCM}$ elektrolit çözeltisinde 20 mVs^{-1} tarama hızı ile elektropolimerizasyonu sonucu elde edilen PENBTE filminin artan döngü sayıları için grafikleri a) 4 döngü b) 8 döngü

fiberlerde tipik olarak şeritler bulunmaktadır. Şekil 11 (a)'dan da görülebileceği gibi PENBTE'nin dört döngü sayısında yapılan kaplamalarında bile şeritler belirgin şekilde görülmektedir. Bunun yanı sıra bu koşuldaki kaplamada bile homojen bir yapının oluştuğu ve polimerin fiber yüzeyinde sürekli ve gayet iyi yapışmış film meydana getirdiği gözlemlenmiştir. Döngü sayısında yapılan artış daha kalın, sıkı, pürüzsüz kaplama oluşumunu sağlamış ve orijinal fibere ait şeritlerin kaybolmasına sebep olmuştur (Şekil 11b).

Sonuçlar

Bu makalede kısaca yeni çok fonksiyonlu komonomer sentezlenmiş ve elektrokimyasal metot ile redoks parametreleri incelenmiştir. Elektrokromik uygulamalar için özelliklerine bakılmış ve 0.25 sn gibi kısa bir anahtarlama zamanı elde edilmiştir. Filmin kararlılığı spektroeletrokimya ve FE-SEM ölçümleri ile desteklenmiştir. Tüm sonuçlar iyi kalitede film oluşumunu göstermektedir ki bu da başlangıçta hedeflendiği üzere istenilen elektronik özelliklerin uzun alkil grupları sayesinde elde edilmesini sağlamıştır.

Benzetim sonuçlarına göre karbon fiber mikro elektrot, polimer film ve elektrolit arasındaki etkileşimleri açıklayabilmek için önerilen eşdeğer elektrik devre deneysel verilerle başarılı şekilde uyum sağlamıştır. KFME/PENBTE filmi propilen karbonat PC ve diklorometan DCM çözeltilerinde asetonitril ile ACN karşılaştırıldığında daha yüksek kapasitans değerlerine sahiptir. Spesifik kapasitans yapılan yüklemenin artması ile artmıştır. Film kalınlığı ise oluşmuş küresel yapılardan dolayı doğrusal bir artış göstermemiştir.

Sabit akımlı yükleme/boşaltma grafiğinin eğimleri 0.9985 ve -0.9998'dir. Bu değerler IR düşüşünün ihmal edilebilir ve yükleme/boşaltma grafiğinin üçgen şeklinin tipik ideal kapasitör davranışını sergilemesi sebebi ile çok iyi kapasitif davranışın göstergesidir. Elde edilmiş sonuçlardan, polimer elektrotta kullanılan komonomer KFME için iyi kapasitans davranışı gösterdiğini söyleyebiliriz. Bu çalışmada hazırlanan komo-

nomer polimerinden elde edilen yüksek kapasitans değerleri, iyi bir mühendislik çalışmasıyla bu polimerin süperkapasitör hazırlanmasında uygulama alanı bulabileceği göstermektedir.

Kaynaklar

- Arbizzani, C., Mastragostino, M., Meneghello, L., ve Paraventi, R. (1996). Electronically conducting polymers and activated carbon: Electrode materials in supercapacitor technology, *Advanced Materials*, **8**, 331-334.
- Bard, A. J., ve Faulkner, L. R. (2001). *Electrochemical methods: fundamentals and applications*, John Wiley. New York.
- Barsoukov, E., ve Macdonald, J. R. (2005). *Impedance spectroscopy: theory, experiment, and applications*, Wiley-Interscience, Hoboken, N.J.
- Bisquert, J., Garcia-Belmonte, G., Fabregat-Santiago, F., Ferriols, N. S., Bogdanoff, P., ve Pereira, E. C. (2000). Doubling exponent models for the analysis of porous film electrodes by impedance. Relaxation of TiO₂ nanoporous in aqueous solution, *Journal of Physical Chemistry B*, **104**, 2287-2298.
- Carlberg, J. C., ve Ingnas, O. (1997). Poly(3,4-ethylenedioxythiophene) as electrode material in electrochemical capacitors, *Journal of the Electrochemical Society*, **144**, L61-L64.
- Curtis, M. D., Cheng, H. T., Johnson, J. A., Nanos, J. I., Kasim, R., Elsenbaumer, R. L., Ronda, L. G., ve Martin, D. C. (1998). N-methylated poly(nonylbithiazole): A new n-dopable, conjugated poly(ionomer), *Chemistry of Materials*, **10**, 13-16.
- Deslouis, C., Musiani, M. M., ve Tribollet, B. (1994). Ac-Impedance Study of Transport Processes in Polyaniline Membranes, *Journal of Physical Chemistry*, **98**, 2936-2940.
- Ferraris, J. P., Eissa, M. M., Brotherston, I. D., ve Loveday, D. C. (1998). Performance evaluation of poly 3-(phenylthiophene) derivatives as active materials for electrochemical capacitor applications, *Chemistry of Materials*, **10**, 3528-3535.
- Fiordiponti, P., ve Pistoia, G. (1989). An Impedance Study of Polyaniline Films in Aqueous and Organic Solutions, *Electrochimica Acta*, **34**, 215-221.
- Frackowiak, E., ve Beguin, F. (2001). Carbon materials for the electrochemical storage of energy in capacitors, *Carbon*, **39**, 937-950.
- Gonzalez-Ronda, L., Martin, D. C., Nanos, J. I., Politis, J. K., ve Curtis, M. D. (1999). Structural

- characterization of electrooptically active poly(nonlithiazole), *Macromolecules*, **32**, 4558-4565.
- Granstrom, M., Berggren, M., ve Ingnas, O. (1995). Micrometer-Sized and Nanometer-Sized Polymeric Light-Emitting-Diodes, *Science*, **267**, 1479-1481.
- Heuer, H. W., Wehrmann, R., ve Kirchmeyer, S. (2002). Electrochromic window based on conducting poly (3,4-ethylenedioxythiophene) poly(styrene sulfonate), *Advanced Functional Materials*, **12**, 89-94.
- Inzelt, G., Pineri, M., Schultze, J. W., ve Vorotyntsev, M. A. (2000). Electron and proton conducting polymers: recent developments and prospects, *Electrochimica Acta*, **45**, 2403-2421.
- Jonas, F., ve Schrader, L. (1991). Conductive Modifications of Polymers with Polypyrroles ve Polythiophenes, *Synthetic Metals*, **41**, 831-836.
- Kotz, R., ve Carlen, M. (2000). Principles and applications of electrochemical capacitors, *Electrochimica Acta*, **45**, 2483-2498.
- Kraft, A., Grimsdale, A. C., ve Holmes, A. B. (1998). Electroluminescent conjugated polymers - Seeing polymers in a new light, *Angewandte Chemie-International Edition*, **37**, 402-428.
- Kumru, M. E., Springer, J., Sarac, A. S., ve Bismarck, A. (2001). Electrografting of thiophene, carbazole, pyrrole and their copolymers onto carbon fibers: electrokinetic measurements, surface composition and morphology, *Synthetic Metals*, **123**, 391-402.
- Kvarnstrom, C., Neugebauer, H., Blomquist, S., Ahonen, H. J., Kankare, J., ve Ivaska, A. (1999). In situ spectroelectrochemical characterization of poly(3,4-ethylenedioxythiophene), *Electrochimica Acta*, **44**, 2739-2750.
- Lang, G., ve Inzelt, G. (1999). An advanced model of the impedance of polymer film electrodes, *Electrochimica Acta*, **44**, 2037-2051.
- Mastragostino, M., Arbizzani, C., Paraventi, R., ve Zanelli, A. (2000). Polymer selection ve cell design for electric-vehicle supercapacitors, *Journal of the Electrochemical Society*, **147**, 407-412.
- Mathias, M. F., ve Haas, O. (1992). An Alternating-Current Impedance Model Including Migration and Redox-Site Interactions at Polymer-Modified Electrodes, *Journal of Physical Chemistry*, **96**, 3174-3182.
- Nanos, J. I., Kampf, J. W., ve Curtis, M. D. (1995). Poly(alkylbithiazoles): A new class of variable-bandgap, conjugated polymer, *Chemistry of Materials*, **7**, 2232-&.
- Paulse, C. D., ve Pickup, P. G. (1988). Chronoamperometry of Polypyrrole - Migration of Counterions and Effect of Uncompensated Solution Resistance, *Journal of Physical Chemistry*, **92**, 7002-7006.
- Politis, J. K., Curtis, M. D., Gonzalez, L., Martin, D. C., He, Y., ve Kanicki, J. (1998). Synthesis and characterization of conjugated, n-dopable, bithiazole-containing polymers, *Chemistry of Materials*, **10**, 1713-1719.
- Rauh, R. D., Wang, F., Reynolds, J. R., ve Meeker, D. L. (2001). High coloration efficiency electrochromics and their application to multi-color devices, *Electrochimica Acta*, **46**, 2023-2029.
- Rudge, A., Davey, J., Raistrick, I., Gottesfeld, S., ve Ferraris, J. P. (1994). Conducting Polymers as Active Materials in Electrochemical Capacitors, *Journal of Power Sources*, **47**, 89-107.
- Sapp, S. A., Sotzing, G. A., Reddinger, J. L., ve Reynolds, J. R. (1996). Rapid switching solid state electrochromic devices based on complementary conducting polymer films, *Advanced Materials*, **8**, 808-&.
- Sarac, A. S., Bismarck, A., Kumru, M. E., ve Springer, J. (2001). Electrografting of poly(carbazole-co-acrylamide) onto several carbon fibers - Electrokinetic and surface properties, *Synthetic Metals*, **123**, 411-423.
- Sarac, A. S., Evans, U., Serantoni, M., Clohessy, J., ve Cunnane, V. J. (2004). Electrochemical and morphological study of the effect of polymerization conditions on poly (terthiophene), *Surface & Coatings Technology*, **182**, 7-13.
- Sarac, A. S., Serantoni, M., Tofail, S. A. M., ve Cunnane, V. J. (2005). Nanoscale characterization of carbazole-indole copolymers modified carbon fiber surfaces, *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, **5**, 1677-1682.
- Sarac, A. S., Sonmez, G., ve Cebeci, F. C. (2003). Electrochemical synthesis and structural studies of polypyrroles, poly(3,4- ethylene-dioxy thiophene)s and copolymers of Py and 3,4-ethylenedioxythiophene on CFMEs, *Journal of Applied Electrochemistry*, **33**, 295-301.
- Sarac, A. S., ve Springer, J. (2002). Electrografting of 3-MeTh onto CF: characterization and carbazole random copolymer by FTIR-ATR, SEM, EDX, *Surface & Coatings Technology* **160**, 227-238.
- Shirakawa, H., Louis, E. J., Macdiarmid, A. G., Chiang, C. K., ve Heeger, A. J. (1977). Synthesis of Electrically Conducting Organic Polymers - Halogen Derivatives of Polyacetylene, (Ch)X,

- 578-580, *Journal of the Chemical Society-Chemical Communications*.
- Sonmez, G., Meng, H., Zhang, Q., ve Wudl, F. (2003). A highly stable, new electrochromic polymer: Poly(1,4-bis(2-(3,4'-ethylenedioxythienyl)-2-methoxy-5-(2'-ethylhexyloxy)benzene), *Advanced Functional Materials*, **13**, 726-731.
- Sotzing, G. A., Reynolds, J. R., and Steel, P. J. (1997). Poly(3,4-ethylenedioxythiophene) (PEDOT) prepared via electrochemical polymerization of EDOT, 2,2'-bis(3,4-ethylenedioxythiophene) (BiEDOT), and their TMS derivatives, *Advanced Materials*, **9**, 795-&.
- Stille, J. K. (1986). The Palladium-Catalyzed Cross-Coupling Reactions of Organotin Reagents with Organic Electrophiles, *Angewandte Chemie-International Edition in English*, **25**, 508-523.
- Vorotyntsev, M. A., Daikhin, L. I., ve Levi, M. D. (1994). Modeling the Impedance Properties of Electrodes Coated with Electroactive Polymer-Films, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, **364**, 37-49.
- Yamamoto, T., Suganuma, H., Maruyama, T., Inoue, T., Muramatsu, Y., Arai, M., Komarudin, D., Ooba, N., Tomaru, S., ve Kubota, K. (1997). pi-conjugated and light emitting poly(4,4'-dialkyl-2,2'-bithiazole-5,5'-diyl)s and their analogues comprised of electron-accepting five-membered rings. Preparation, regioregular structure, face-to-face stacking, and electro-chemical and optical properties, *Chemistry of Materials*, **9**, 1217-1225.