

Elektrokimyasal Yolla Karbon Malzeme Yüzeyinde Sentezlenen Politiyofen ve Bazı
Türevlerinin Süperkapasitör Aktif Materyali Olarak Kullanımı

Görkem Ali VAROL

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Kimya Anabilim Dalı

Temmuz – 2012

Polithiophene and Its Some Derivatives Synthesized by Using Electrochemical Methods on
Carbon Material to Use as Supercapacitor Active Material

Görkem Ali VAROL

MASTER OF SCIENCE THESIS

Department of Chemistry

July – 2012

Elektrokimyasal Yolla Karbon Malzeme Yüzeyinde Sentezlenen Politiyofen ve Bazı
Türevlerinin Süperkapasitör Aktif Materyali Olarak Kullanımı

Görkem Ali VAROL

Eskişehir Osmangazi Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Lisansüstü Yönetmeliği Uyarınca
Kimya Anabilim Dalı
Fizikokimya Bilim Dalında
YÜKSEK LİSANS TEZİ
Olarak Hazırlanmıştır

Danışman: Doç. Dr. Evrim HÜR

Temmuz – 2012

ONAY

Kimya Anabilim Dalı Yüksek Lisans öğrencisi Görkem Ali VAROL'un YÜKSEK LİSANS tezi olarak hazırladığı "Elektrokimyasal Yolla Karbon Malzeme Yüzeyinde Sentezlenen Politiyofen ve Bazı Türevlerinin Süperkapasitör Aktif Materyali Olarak Kullanımı" başlıklı bu çalışma, jürimizce lisansüstü yönetmeliğin ilgili maddeleri uyarınca değerlendirilerek kabul edilmiştir.

Danışman : Doç. Dr. Evrim HÜR

İkinci Danışman : ---

Yüksek Lisans Tez Savunma Jürisi:

Üye : Doç. Dr. Evrim HÜR

Üye : Prof. Dr. Aysel YURT

Üye : Doç. Dr. Yasemin ÇAĞLAR

Üye : Yrd. Doç. Dr. Yasemin ÇİMEN

Üye : Yrd. Doç. Dr. Arzu PINARBAŞI

Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun tarih ve sayılı kararıyla onaylanmıştır.

Prof. Dr. Nimetullah BURNAK

Enstitü Müdürü

ÖZET

Bu çalışmada politiyofen, poli(3-metiltiyofen), poli(3,4-etilendioksitiyofen) ve bu polimerlerin çift tabaka kaplamaları kalem grafit elektrot yüzeyinde dönüşümlü voltametri yöntemi kullanılarak sentezlenmiştir. Sentez lityum perklorat ve perklorik asit içeren asetonitril çözeltisinde yapılmıştır. Elde edilen bu filmlerin çeşitli elektrokimyasal yöntemlerle karakterizasyonları yapılmıştır. Polimer kaplı kalem grafit elektrotların enerji depolama kabiliyeti 0,1 M lityum perklorat içeren asetonitril çözeltisinde incelenmiştir. Bu ortamda elde edilen deneysel sonuçlar karşılaştırılmıştır. Filmlerin redoks parametreleri, elektroaktif özellikleri ve elektrokararlılıkları dönüşümlü voltametri yöntemi ile araştırılırken katılanma türleri ise Mott-Schottky yöntemi ile belirlenmiştir. Elektrotların süperkapasitör davranışlarını belirlemek ve kapasitans değerlerini hesaplamak için dönüşümlü voltametri ve potansiyostatik elektrokimyasal empedans spektroskopisi yöntemleri kullanılmıştır. Empedans ölçümleri sonucunda elde edilen veriler kullanılarak sistem için uygun eşdeğer devre önerilmiştir. Ayrıca, tekrarlanan kronopotansiyometri yöntemi ile süperkapasitör aktif malzemesi olarak kullanılacak elektrotların spesifik güç ve spesifik enerji değerleri belirlenerek hangi gerilim aralığında çalıştığı tespit edilmiştir. Böylece süperkapasitörlerin hangi tür teknolojik cihazların devre elemanı olarak kullanılabileceği önerilmiştir. Ayrıca, elektrotların yüzeysel özellikleri, taramalı elektron mikroskobu kullanılarak incelenmiştir.

Anahtar Kelimeler: İletken polimer, politiyofen, elektropolimerizasyon, enerji depolama, süperkapasitör.

SUMMARY

In this study, polythiophene, poly(3-methylthiophene), poly(3,4-ethylenedioxythiophene) and their polymers double layer coated are synthesized using cyclic voltammetry on pencil graphite electrode surface. Synthesis has been done in acetonitrile solution which contains lithium perchlorate and perchloric acid. The characterization of obtained films was done with different electrochemical methods. Energy storage gradeability of polymer films coated pencil graphite electrode were studied in acetonitrile solution which contains 0,1 M lithium perchlorate and the experimental results were compared in this medium. The redox parameters, electroactive characteristics and electrostabilities of films were investigated using cyclic voltammetry method. Doping types of films were determined using Mott-Schottky method. The cyclic voltammetry and potentiostatic electrochemical impedance spectroscopy methods were used to determine supercapacitor properties and to calculate capacitance values of electrodes. The appropriate equivalent circuits were suggested for electrochemical system using obtained plots from impedance measurements. Moreover specific power and specific energy values of suggested as supercapacitor active materials electrodes were determined using repeating chronopotentiometry method. The voltage range was determined. By this way, it is suggested for which kind of technological devices supercapacitor could be used as a circuit element. Sparately the study of surface morphology of the electrodes were performed by scanning electron microscopy.

Keywords: Conducting polymer, polythiophene, electropolymerization, energy storage, supercapacitor.

TEŞEKKÜR

Bu tezin hazırlanması sürecinde; hem araştırma hem de yazım kısmında hiç bir fedakarlıktan kaçınmayan, bilgi ve tecrübesiyle beni her zaman yönlendiren ve bana her türlü olanağı sağlayan, Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Anabilim Dalı öğretim üyesi, danışman hocam Doç. Dr. Evrim HÜR'e göstermiş oldukları sabır ve anlayıştan dolayı teşekkür ederim.

Sağladığı SEM imkanları için Anadolu Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Anabilim Dalı öğretim üyesi, sayın hocam Doç. Dr. Murat ERDEM'e ve çalışmalarımındaki katkılarından dolayı Anadolu Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Anabilim Dalı öğretim üyesi, sayın hocam Doç. Dr. Deniz HÜR'e teşekkür etmek isterim.

Manevi destekleri ile çalışmalarım süresince beni yalnız bırakmayan değerli hocalarım Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Anabilim Dalı öğretim üyesi, sayın hocam Doç. Dr. Ebru BİRLİK ÖZKÜTÜK'e ve Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Fizik Anabilim Dalı öğretim üyesi, sayın hocam Yrd. Doç. Dr. Suat PAT'a en içten sevgi ve saygılarımı sunarım.

Çalışmalarım sırasında bilgi ve tecrübesi ile desteğini esirgemeyen değerli dostum Andaç ARSLAN'a, her zaman manevi destekleri ile yanımda olan sevgili dostlarım Deniz UĞURAĞ ve Semra CANKARA'ya teşekkür ederim.

Beni bu günlere getiren ve bugüne kadar maddi manevi hiçbir desteği benden esirgemeyen ve her şeyin en iyisini hak eden aileme sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Şükranlarımı belirtmek amacıyla bu tez çalışması canım anneme ithaf edilmiştir.

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖZET	v
SUMMARY	vi
TEŞEKKÜR	vii
İÇİNDEKİLER	viii
ŞEKİLLER DİZİNİ	xiv
ÇİZELGELER DİZİNİ	xxi
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	xxiv
1. GİRİŞ	1
2. GENEL BİLGİLER	2
2.1. İletken Polimerler	2
2.1.1. İletkenlik mekanizması	5
2.1.1.1. <u>Bant teorisi</u>	6
2.1.1.2. <u>Katkılama işlemi</u>	8
2.1.1.3. <u>Soliton, polaron ve bipolaron yapılarının oluşumu</u>	9
2.1.1.4. <u>Zincirler arasında elektron iletimi (hopping olayı)</u>	12
2.1.2. Sentez yöntemleri	13
2.1.3. Elektriksel ve mekaniksel özellikleri	16
2.1.4. Kullanım alanları	17
2.1.4.1. <u>Şarj edilebilir piller</u>	18
2.1.4.2. <u>Elektrokromik cihazlar</u>	20
2.1.4.3. <u>Polimerik ışın yayan diyotlar</u>	21
2.1.4.4. <u>Güneş pilleri</u>	22
2.1.4.5. <u>Sensörler</u>	22
2.1.4.6. <u>Korozyondan korunma</u>	23
2.1.4.7. <u>İyon seçici elektrotlar</u>	24
2.2. Politiyofen	24

İÇİNDEKİLER (devam)

	<u>Sayfa</u>
2.2.1. Politiyofenin kimyasal sentezi	27
2.2.2. Politiyofenin elektrokimyasal sentezi	27
2.2.3. Politiyofenin yükseltgenmesi	29
2.2.4. Politiyofenin oluşum mekanizmaları	30
2.2.5. Politiyofen türevleri	31
<u>2.2.5.1. Poli (3,4-etilendioksitiyofen)</u>	32
<u>2.2.5.2. Poli (ditiyofen)</u>	32
<u>2.2.5.3. Poly (benzotiyofen)</u>	33
2.3. Kalem Grafit Elektrot	33
2.4. Süperkapasitörler	35
2.4.1. Süperkapasitör teorisi	36
2.4.2. Süperkapasitörlerde yük depolama mekanizması	38
<u>2.4.2.1. Elektriksel çift tabaka kapasitörler</u>	39
<u>2.4.2.2. Pseudokapasitörler</u>	42
2.4.3. Tiyofen temelli süperkapasitör cihazlar ve elektrotlar	42
2.4.4. Süperkapasitörlerin kullanım alanları ve uygulamaları	44
3. ÇALIŞMADA KULLANILAN YÖNTEMLER	48
3.1. Dönüşümlü Voltametri	48
3.2. Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi	51
3.2.1. Potansiyostatik elektrokimyasal empedans spektroskopisi	51
3.2.2. Mott-Schottky	54
3.3. Şarj-Deşarj Yöntemi	55
3.4. Taramalı Elektron Mikroskobu	56
4. DENEYSEL ÇALIŞMALAR	58
4.1. Çalışmada Kullanılan Cihazlar	58
4.2. Çalışmada Kullanılan Çözücüler ve Kimyasal Maddeler	59
4.3. Çalışmada Kullanılan Hücreler ve Elektrotlar	59

İÇİNDEKİLER (devam)

Sayfa

4.4. Politiyofen, Poli(3-metiltiyofen) ve Poli(3,4-etilendioksitiyofen) Filmlerinin Sentezi	61
4.5. Politiyofen/Poli(3-metiltiyofen), Politiyofen/Poli(3,4-etilendioksitiyofen), Poli(3-metiltiyofen)/Politiyofen, Poli(3-metiltiyofen)/Poli(3,4- etilendioksitiyofen), Poli(3,4-etilendioksitiyofen)/Politiyofen ve Poli(3,4- etilendioksitiyofen)/Poli(3-metiltiyofen) Filmlerinin Sentezi	62
4.6. Polimer Filmlerinin Elektrokimyasal Karakterizasyonu	63
4.6.1. Dönüşümlü voltametri çalışmaları	63
4.6.2. Mott-Schottky çalışmaları	63
4.7. Polimer Filmi Kaplı Elektrotların Yüzey Morfolojileri	64
4.8. Polimer Filmi Kaplı Elektrotların Enerji Depolama Özelliklerinin Belirlenmesi.....	64
4.8.1. Dönüşümlü voltametri çalışmaları	64
4.8.2. Potansiyostatik elektrokimyasal empedans spektroskopisi çalışmaları	65
4.8.3. Şarj-deşarj çalışmaları	65
5. DENEYSSEL SONUÇLAR	66
5.1. Politiyofen, Poli(3-metiltiyofen), Poli(3,4-etilendioksitiyofen), Politiyofen/Poli(3-metiltiyofen), Politiyofen/Poli(3,4-etilendioksitiyofen), Poli(3-metiltiyofen)/Politiyofen, Poli(3-metiltiyofen)/Poli(3,4- etilendioksitiyofen), Poli(3,4-etilendioksitiyofen)/Politiyofen ve Poli(3,4- etilendioksitiyofen)/Poli(3-metiltiyofen) Filmlerinin Kalem Grafit Elektrot Yüzeyinde Elektrokimyasal Sentezi	66
5.1.1. Politiyofen tek kaplamasının PGE üzerinde elektrokimyasal sentezi	67
5.1.2. Poli(3-metiltiyofen) tek kaplamasının PGE üzerinde elektrokimyasal sentezi.....	68
5.1.3. Poli(3,4-etilendioksitiyofen) tek kaplamasının PGE üzerinde elektrokimyasal sentezi	70

İÇİNDEKİLER (devam)

Sayfa

5.1.4. Politiyofen/Poli(3-metiltiyofen) çift kaplamasının PGE üzerinde elektrokimyasal sentezi	72
5.1.5. Politiyofen/Poli(3,4-etilendioksitiyofen) çift kaplamasının PGE üzerinde elektrokimyasal sentezi	74
5.1.6. Poli(3-metiltiyofen)/Politiyofen çift kaplamasının PGE üzerinde elektrokimyasal sentezi	76
5.1.7. Poli(3-metiltiyofen)/Poli(3,4-etilendioksitiyofen) çift kaplamasının PGE üzerinde elektrokimyasal sentezi	78
5.1.8. Poli(3,4-etilendioksitiyofen)/Politiyofen çift kaplamasının PGE üzerinde elektrokimyasal sentezi	80
5.1.9. Poli(3,4-etilendioksitiyofen)/Poli(3-metiltiyofen) çift kaplamasının PGE üzerinde elektrokimyasal sentezi	82
5.2. Politiyofen, Poli(3-metiltiyofen), Poli(3,4-etilendioksitiyofen), Politiyofen/Poli(3-metiltiyofen), Politiyofen/Poli(3,4-etilendioksitiyofen), Poli(3-metiltiyofen)/Politiyofen, Poli(3-metiltiyofen)/Poli(3,4-etilendioksitiyofen), Poli(3,4-etilendioksitiyofen)/Politiyofen ve Poli(3,4-etilendioksitiyofen)/Poli(3-metiltiyofen) Filmlerinin Elektrokimyasal Karakterizasyonu	85
5.2.1. Dönüşümlü voltametri çalışmaları	85
<u>5.2.1.1. Polimer filmlerinin farklı tarama hızlarındaki elektrokimyasal davranışları</u>	85
<u>5.2.1.2. Polimer filmlerinin kararlılık testleri</u>	86
5.2.2. Mott-Schottky çalışmaları	89
5.3. Polimer Filmi Kaplı Elektrotların Morfolojileri	92
5.3.1. Kaplanmamış kalem grafit elektrodun morfolojisi	92
5.3.2. Polimer filmlerinin morfolojileri	92
<u>5.3.2.1. Politiyofen kaplı kalem grafit elektrodun morfolojisi</u>	92
<u>5.3.2.2. Poli(3-metiltiyofen) kaplı kalem grafit elektrodun morfolojisi</u>	93

İÇİNDEKİLER (devam)

	<u>Sayfa</u>
<u>5.3.2.3. Poli(3,4-etilendioksitiyofen) kaplı kalem grafit elektrodun morfolojisi</u>	94
<u>5.3.2.4. Politiyofen/Poli(3-metiltiyofen) kaplı kalem grafit elektrodun morfolojisi</u>	95
<u>5.3.2.5. Politiyofen/Poli(3,4-etilendioksitiyofen) kaplı kalem grafit elektrodun morfolojisi</u>	96
<u>5.3.2.6. Poli(3-metiltiyofen)/Politiyofen kaplı kalem grafit elektrodun morfolojisi</u>	97
<u>5.3.2.7. Poli(3-metiltiyofen)/Poli(3,4-etilendioksitiyofen) kaplı kalem grafit elektrodun morfolojisi</u>	98
<u>5.3.2.8. Poli(3,4-etilendioksitiyofen)/Politiyofen kaplı kalem grafit elektrodun morfolojisi</u>	99
<u>5.3.2.9. Poli(3,4-etilendioksitiyofen)/Poli(3-metiltiyofen) kaplı kalem grafit elektrodun morfolojisi</u>	100
5.4. Politiyofen, Poli(3-metiltiyofen), Poli(3,4-etilendioksitiyofen), Politiyofen/Poli(3-metiltiyofen), Politiyofen/Poli(3,4-etilendioksitiyofen), Poli(3-metiltiyofen)/Politiyofen, Poli(3-metiltiyofen)/Poli(3,4-etilendioksitiyofen), Poli(3,4-etilendioksitiyofen)/Politiyofen ve Poli(3,4-etilendioksitiyofen)/Poli(3-metiltiyofen) Kaplı Kalem Grafit Elektrotların Enerji Depolama Özelliklerinin Belirlenmesi	101
5.4.1. Dönüşümlü voltametri çalışmaları	102
5.4.2. Potansiyostatik elektrokimyasal empedans spektroskopisi çalışmaları ...	104
<u>5.4.2.1. Politiyofen kaplanmış elektrotların potansiyostatik elektrokimyasal empedans spektroskopisi sonuçları</u>	104
<u>5.4.2.2. Poli(3-metiltiyofen) kaplanmış elektrotların potansiyostatik elektrokimyasal empedans spektroskopisi sonuçları</u>	106
<u>5.4.2.3. Poli(3,4-etilendioksitiyofen) kaplanmış elektrotların potansiyostatik elektrokimyasal empedans spektroskopisi sonuçları</u>	108

İÇİNDEKİLER (devam)

Sayfa

5.4.2.4. <u>Politiyofen/Poli(3-metiltiyofen) kaplanmış elektrotların potansiyostatik elektrokimyasal empedans spektroskopisi sonuçları</u>	109
5.4.2.5. <u>Politiyofen/Poli(3,4-etilendioksitiyofen) kaplanmış elektrotların potansiyostatik elektrokimyasal empedans spektroskopisi sonuçları</u>	111
5.4.2.6. <u>Poli(3-metiltiyofen)/Politiyofen kaplanmış elektrotların potansiyostatik elektrokimyasal empedans spektroskopisi sonuçları</u>	112
5.4.2.7. <u>Poli(3-metiltiyofen)/Poli(3,4-etilendioksitiyofen) kaplanmış elektrotların potansiyostatik elektrokimyasal empedans spektroskopisi sonuçları</u>	114
5.4.2.8. <u>Poli(3,4-etilendioksitiyofen)/Politiyofen kaplanmış elektrotların potansiyostatik elektrokimyasal empedans spektroskopisi sonuçları</u>	115
5.4.2.9. <u>Poli(3,4-etilendioksitiyofen)/Poli(3-metiltiyofen) kaplanmış elektrotların potansiyostatik elektrokimyasal empedans spektroskopisi sonuçları</u>	117
5.4.2.10. <u>Tek tabaka ve çift tabaka polimer filmleri ile kaplanmış PGE'lerin potansiyostatik elektrokimyasal empedans spektroskopisi sonuçlarının karşılaştırılması</u>	118
5.4.3. Şarj-deşarj çalışmaları	121
5.5. Elektriksel Eşdeğer Devre	127
6. SONUÇLAR VE ÖNERİLER	131
7. KAYNAKLAR DİZİNİ	133

ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>Sekil</u>	<u>Sayfa</u>
2.1. Poliasetilenin cis (a) ve trans (b) yapısı	3
2.2. İletken polimerlerin iletkenliklerinin metal, yarı iletken ve yalıtkanlarla karşılaştırılması (Karban'dan, 2005)	5
2.3. Metal, yarı iletken ve yalıtkanların bant yapılarının şematik gösterimi	7
2.4. İletken yapı oluşturabilmek için poliasetilenin indirgenmesi ve yükseltgenmesi	9
2.5. Poliasetilen zincirinde polaron ve bipolaron oluşumu (Kutaniş, 2002)	10
2.6. Poliasetilen örneğinin indirgenmesi ile oluşan polaron, bipolaron ve soliton çifti yapılarının ve bant yapılarındaki değişimin gösterimi	11
2.7. Hopping olayının gösterimi. a) Zincir üzerinde yükün taşınması, b) Zincirler arasında yükün taşınması, c) Partiküller arasında yükün taşınması	12
2.8. Tiyofenin yükseltgenme polimerizasyonu	25
2.9. Anodik yükseltgenme yöntemiyle politiyofenin elektrokimyasal sentezi (Yang, 2000).....	28
2.10. Politiyofen yükseltgendiği zaman oluşan yük basamakları	29
2.11. Nötral tiyofen monomerinin, tiyofen katyon radikaline elektrofilik katılması ile politiyofenin oluşum mekanizması	30
2.12. Politiyofenin radikal-radikal birleşmesi ile oluşum mekanizması.....	30
2.13. Poli (3,4-etilendioksitiyofen)	32
2.14. Benzotiyofen	33
2.15. Geleneksel elektrostatik kapasitörün yapısı	36
2.16. Elektrokimyasal kapasitörün yapısı	37
2.17. Elektrokimyasal kapasitörlerde yük birikimi	38
2.18. Helmholtz modeli.....	39
2.19. Gouy ve Chapman modeli	40
2.20. Gouy-Chapman-Stern modeli	41
3.1. a) Dönüşümlü voltametri çalışmada çalışma elektroduna uygulanan gerilim programı, b) bu gerilim taramasına karşı gözlenen akım değişimi.....	48

ŞEKİLLER DİZİNİ (devam)

<u>Sekil</u>	<u>Sayfa</u>
3.2. (a) İdeal çift tabaka kapasitörün ve (b) pseudokapasitörün dönüşümlü voltamogramı	51
3.3. İdeal bir (a) kapasitör ve (b) süperkapasitörün Nyquist grafiği (Kötz and Carlen'den, 2000).....	54
3.4. İdeal bir süperkapasitörün şarj-deşarj davranışı.....	55
4.1. Elektrokimyasal deney düzeneği	58
4.2. Elektrokimyasal hücre	60
4.3. Kalem grafit elektrot.....	61
5.1. 0,01 M tiyofen, 0,1 M LiClO ₄ ve 0,05 M HClO ₄ içeren asetonitril çözeltisi içerisinde kalem grafit elektrot yüzeyinde politiyofenin elektrokimyasal sentezine ait dönüşümlü voltamogram (Tarama hızı: 30 mV/sn; Döngü sayısı: 5).....	67
5.2. Politiyofenin oluşumuna proton kaynağı olan HClO ₄ derişiminin etkisi	68
5.3. 0,01 M 3-metiltiyofen, 0,1 M LiClO ₄ ve 0,06 M HClO ₄ içeren asetonitril çözeltisi içerisinde kalem grafit elektrot yüzeyinde poli(3-metiltiyofen)'in elektrokimyasal sentezine ait dönüşümlü voltamogram (Tarama hızı: 30 mV/sn; Döngü sayısı: 5).....	69
5.4. Poli(3-metiltiyofen)'in oluşumuna proton kaynağı olan HClO ₄ derişiminin etkisi.....	70
5.5. 0,01 M 3,4-etilendioksitiyofen, 0,1 M LiClO ₄ ve 0,06 M HClO ₄ içeren asetonitril çözeltisi içerisinde kalem grafit elektrot yüzeyinde poli(3,4-etilendioksitiyofen)'in elektrokimyasal sentezine ait dönüşümlü voltamogram (Tarama hızı: 30 mV/sn; Döngü sayısı: 5)	71
5.6. Poli(3,4-etilendioksitiyofen)'in oluşumuna proton kaynağı olan HClO ₄ derişiminin etkisi	72

ŞEKİLLER DİZİNİ (devam)

<u>Sekil</u>		<u>Sayfa</u>
5.7.	0,01 M 3-metiltiyofenin (a) kalem grafit elektrot yüzeyinde, (b) politiyofen kaplı kalem grafit elektrot yüzeyinde 0,1 M LiClO ₄ ve 60 mM HClO ₄ içeren asetonitril çözeltisi içerisinde elektrokimyasal sentezlerine ait dönüşümlü voltamogramları (Tarama hızı: 30 mV/sn)	73
5.8.	(a) 0,01 M tiyofen, 0,1 M LiClO ₄ ve 50 mM HClO ₄ içeren asetonitril çözeltisi içerisinde kalem grafit elektrot yüzeyinde, (b) 0,01 M 3-metiltiyofen, 0,1 M LiClO ₄ ve 60 mM HClO ₄ içeren asetonitril çözeltisi içerisinde politiyofen kaplı kalem grafit elektrot yüzeyinde elektrokimyasal senteze ait dönüşümlü voltamogram (Tarama hızı: 30 mV/sn)	74
5.9.	0,01 M 3,4-etilendioksitiyofenin (a) kalem grafit elektrot yüzeyinde, (b) politiyofen kaplı kalem grafit elektrot yüzeyinde 0,1 M LiClO ₄ ve 60 mM HClO ₄ içeren asetonitril çözeltisi içerisinde elektrokimyasal sentezlerine ait dönüşümlü voltamogramları (Tarama hızı: 30 mV/sn)	75
5.10.	(a) 0,01 M tiyofen, 0,1 M LiClO ₄ , 50 mM HClO ₄ içeren asetonitril çözeltisi içerisinde kalem grafit elektrot yüzeyinde, (b) 0,01 M 3,4-etilendioksitiyofen, 0,1 M LiClO ₄ ve 60 mM HClO ₄ içeren asetonitril çözeltisi içerisinde politiyofen kaplı kalem grafit elektrot yüzeyinde elektrokimyasal senteze ait dönüşümlü voltamogram (Tarama hızı: 30 mV/sn)	76
5.11.	0,01 M tiyofenin (a) kalem grafit elektrot yüzeyinde, (b) poli(3-metiltiyofen) kaplı kalem grafit elektrot yüzeyinde 0,1 M LiClO ₄ ve 50 mM HClO ₄ içeren asetonitril çözeltisi içerisinde elektrokimyasal sentezlerine ait dönüşümlü voltamogramları (Tarama hızı: 30 mV/sn)	77

ŞEKİLLER DİZİNİ (devam)

<u>Sekil</u>	<u>Sayfa</u>
5.12.	(a) 0,01 M 3-metiltiyofen, 0,1 M LiClO ₄ ve 60 mM HClO ₄ içeren asetonitril çözeltisi içerisinde kalem grafit elektrot yüzeyinde, (b) 0,01 M tiyofen, 0,1 M LiClO ₄ ve 50 mM HClO ₄ içeren asetonitril çözeltisi içerisinde poli(3-metiltiyofen) kaplı kalem grafit elektrot yüzeyinde elektrokimyasal senteze ait dönüşümlü voltamogram (Tarama hızı: 30 mV/sn).....78
5.13.	0,01 M 3,4-etilendioksitiyofenin (a) kalem grafit elektrot yüzeyinde, (b) poli(3-metiltiyofen) kaplı kalem grafit elektrot yüzeyinde 0,1 M LiClO ₄ ve 60 mM HClO ₄ içeren asetonitril çözeltisi içerisinde elektrokimyasal sentezlerine ait dönüşümlü voltamogramları (Tarama hızı: 30 mV/sn).....79
5.14.	(a) 0,01 M 3-metiltiyofen, 0,1 M LiClO ₄ ve 60 mM HClO ₄ içeren asetonitril çözeltisi içerisinde kalem grafit elektrot yüzeyinde, (b) 0,01 M 3,4-etilendioksitiyofen, 0,1 M LiClO ₄ ve 60 mM HClO ₄ içeren asetonitril çözeltisi içerisinde poli(3-metiltiyofen) kaplı kalem grafit elektrot yüzeyinde elektrokimyasal senteze ait dönüşümlü voltamogram (Tarama hızı: 30 mV/sn)80
5.15.	0,01 M tiyofenin (a) kalem grafit elektrot yüzeyinde, (b) Poli(3,4-etilendioksitiyofen) kaplı kalem grafit elektrot yüzeyinde 0,1 M LiClO ₄ ve 50 mM HClO ₄ içeren asetonitril çözeltisi içerisinde elektrokimyasal sentezlerine ait dönüşümlü voltamogramları (Tarama hızı: 30 mV/sn)81
5.16.	(a) 0,01 M 3,4-etilendioksitiyofen, 0,1 M LiClO ₄ ve 60 mM HClO ₄ içeren asetonitril çözeltisi içerisinde PGE yüzeyinde, (b) 0,01 M tiyofen, 0,1 M LiClO ₄ ve 50 mM HClO ₄ içeren asetonitril çözeltisi içerisinde Poli(3,4-etilendioksitiyofen) kaplı kalem grafit elektrot yüzeyinde elektrokimyasal senteze ait dönüşümlü voltamogram (Tarama hızı: 30 mV/sn)82

ŞEKİLLER DİZİNİ (devam)

<u>Sekil</u>	<u>Sayfa</u>
5.17. 0,01 M 3-metiltiyofenin (a) kalem grafit elektrot yüzeyinde, (b) Poli(3,4- etilendioksitiyofen) kaplı kalem grafit elektrot yüzeyinde 0,1 M LiClO ₄ ve 60 mM HClO ₄ içeren asetonitril çözeltisi içerisinde elektrokimyasal sentezlerine ait dönüşümlü voltamogramları (Tarama hızı: 30 mV/sn)	83
5.18. (a) 0,01 M 3,4-etilendioksitiyofen, 0,1 M LiClO ₄ ve 60 mM HClO ₄ içeren asetonitril çözeltisi içerisinde kalem grafit elektrot yüzeyinde, (b) 0,01 M 3-metiltiyofen, 0,1 M LiClO ₄ ve 60 mM HClO ₄ içeren asetonitril çözeltisi içerisinde Poli(3,4-etilendioksitiyofen) kaplı kalem grafit elektrot yüzeyinde elektrokimyasal senteze ait dönüşümlü voltamogram (Tarama hızı: 30 mV/sn).....	84
5.19. (a) Politiyofen, (b) Poli(3-metiltiyofen) ve (c) Poli(3,4-etilendioksitiyofen) kaplı elektrotların 0,1 M LiClO ₄ içeren asetonitril çözeltisi içerisindeki dönüşümlü voltamogramlarının 1. ve 100. döngüleri.....	87
5.20. (a) Politiyofen/Poli(3-metiltiyofen), (b) Politiyofen/ Poli(3,4-etilendioksitiyofen), (c) Poli(3-metiltiyofen)/Politiyofen, (d) Poli(3-metiltiyofen)/Poli(3,4-etilendioksitiyofen), (e) Poli(3,4- etilendioksitiyofen)/Politiyofen ve (f) Poli(3,4-etilendioksitiyofen)/ Poli(3-metiltiyofen) kaplı elektrotların 0,1 M LiClO ₄ içeren asetonitril çözeltisi içerisindeki dönüşümlü voltamogramlarının 1. ve 100. döngüleri	88
5.21. Politiyofenin p-tipi katkılanma mekanizması	89
5.22. (a) Politiyofen, (b) Poli(3-metiltiyofen) ve (c) Poli(3,4-etilendioksitiyofen) kaplı elektrotların 0,1 M LiClO ₄ içeren asetonitril çözeltisi içerisinde elde edilen Mott-Schottky grafikleri.....	90
5.23. (a) Politiyofen/Poli(3-metiltiyofen), (b) Politiyofen/ Poli(3,4-etilendioksitiyofen), (c) Poli(3-metiltiyofen)/Politiyofen, (d) Poli(3-metiltiyofen)/Poli(3,4-etilendioksitiyofen), (e) Poli(3,4- etilendioksitiyofen)/Politiyofen ve (f) Poli(3,4-etilendioksitiyofen)/Poli(3- metiltiyofen) kaplı elektrotların 0,1 M LiClO ₄ içeren asetonitril çözeltisi içerisinde elde edilen Mott-Schottky grafikleri.....	91

ŞEKİLLER DİZİNİ (devam)

<u>Sekil</u>	<u>Sayfa</u>
5.24. Kaplanmamış kalem grafit elektrodun farklı iki büyütmeye alınan SEM görüntüsü.....	92
5.25. Politiyofen kaplı kalem grafit elektrodun farklı iki büyütmeye alınan SEM görüntüsü	93
5.26. Poli(3-metiltiyofen) kaplı kalem grafit elektrodun farklı iki büyütmeye alınan SEM görüntüsü	94
5.27. Poli(3,4-etilendioksitiyofen) kaplı kalem grafit elektrodun farklı iki büyütmeye alınan SEM görüntüsü	95
5.28. Politiyofen/Poli(3-metiltiyofen) kaplı kalem grafit elektrodun farklı iki büyütmeye alınan SEM görüntüsü	96
5.29. Politiyofen/Poli(3,4-etilendioksitiyofen) kaplı kalem grafit elektrodun farklı iki büyütmeye alınan SEM görüntüsü	97
5.30. Poli(3-metiltiyofen)/Politiyofen kaplı kalem grafit elektrodun farklı iki büyütmeye alınan SEM görüntüsü	98
5.31. Poli(3-metiltiyofen)/Poli(3,4-etilendioksitiyofen) kaplı kalem grafit elektrodun farklı iki büyütmeye alınan SEM görüntüsü	99
5.32. Poli(3,4-etilendioksitiyofen)/Politiyofen kaplı kalem grafit elektrodun farklı iki büyütmeye alınan SEM görüntüsü	100
5.33. Poli(3,4-etilendioksitiyofen)/Poli(3-metiltiyofen) kaplı kalem grafit elektrodun farklı iki büyütmeye alınan SEM görüntüsü	101
5.34. Politiyofen kaplanmış kalem grafit elektrodun 0,1 M LiClO ₄ içeren asetonitril çözeltilisindeki empedans ölçümlerinden elde edilen Nyquist grafikleri. Büyük grafik, küçük ilave grafiğin düşük direnç bölgesinin büyütülmüş halidir	105
5.35. Poli(3-metiltiyofen) kaplanmış kalem grafit elektrodun 0,1 M LiClO ₄ içeren asetonitril çözeltilisindeki empedans ölçümlerinden elde edilen Nyquist grafikleri. Büyük grafik, küçük ilave grafiğin düşük direnç bölgesinin büyütülmüş halidir	107

ŞEKİLLER DİZİNİ (devam)

<u>Sekil</u>	<u>Sayfa</u>
5.36. Poli(3,4-etilendioksitiyofen) kaplanmış kalem grafit elektrodun 0,1 M LiClO ₄ içeren asetonitril çözeltisindeki empedans ölçümlerinden elde edilen Nyquist grafikleri. Büyük grafik, küçük ilave grafiğin düşük direnç bölgesinin büyütülmüş halidir	108
5.37. Politiyofen/Poli(3-metiltiyofen) kaplanmış kalem grafit elektrodun 0,1 M LiClO ₄ içeren asetonitril çözeltisindeki empedans ölçümlerinden elde edilen Nyquist grafikleri. Büyük grafik, küçük ilave grafiğin düşük direnç bölgesinin büyütülmüş halidir	110
5.38. Politiyofen/Poli(3,4-etilendioksitiyofen) kaplanmış kalem grafit elektrodun 0,1 M LiClO ₄ içeren asetonitril çözeltisindeki empedans ölçümlerinden elde edilen Nyquist grafikleri. Büyük grafik, küçük ilave grafiğin düşük direnç bölgesinin büyütülmüş halidir	111
5.39. Poli(3-metiltiyofen)/Politiyofen kaplanmış kalem grafit elektrodun 0,1 M LiClO ₄ içeren asetonitril çözeltisindeki empedans ölçümlerinden elde edilen Nyquist grafikleri. Büyük grafik, küçük ilave grafiğin düşük direnç bölgesinin büyütülmüş halidir	113
5.40. Poli(3-metiltiyofen)/Poli(3,4-etilendioksitiyofen) kaplanmış kalem grafit elektrodun 0,1 M LiClO ₄ içeren asetonitril çözeltisindeki empedans ölçümlerinden elde edilen Nyquist grafikleri. Büyük grafik, küçük ilave grafiğin düşük direnç bölgesinin büyütülmüş halidir	114
5.41. Poli(3,4-etilendioksitiyofen)/Politiyofen kaplanmış kalem grafit elektrodun 0,1 M LiClO ₄ içeren asetonitril çözeltisindeki empedans ölçümlerinden elde edilen Nyquist grafikleri. Büyük grafik, küçük ilave grafiğin düşük direnç bölgesinin büyütülmüş halidir	116
5.42. Poli(3,4-etilendioksitiyofen)/Poli(3-metiltiyofen) kaplanmış kalem grafit elektrodun 0,1 M LiClO ₄ içeren asetonitril çözeltisindeki empedans ölçümlerinden elde edilen Nyquist grafikleri. Büyük grafik, küçük ilave grafiğin düşük direnç bölgesinin büyütülmüş halidir	117

ŞEKİLLER DİZİNİ (devam)

<u>Sekil</u>	<u>Sayfa</u>
5.43. (a) Politiyofen, (b) Poli(3-metiltiyofen), (c) Poli(3,4-etilendioksitiyofen), (d) Politiyofen/Poli(3-metiltiyofen), (e) Politiyofen/Poli(3,4-etilendioksitiyofen), (f) Poli(3-metiltiyofen)/Politiyofen, (g) Poli(3-metiltiyofen)/Poli(3,4-etilendioksitiyofen), (h) Poli(3,4-etilendioksitiyofen)/Politiyofen ve (i) Poli(3,4-etilendioksitiyofen)/Poli(3-metiltiyofen) kaplı kalem grafit elektrotların 0,1 M LiClO ₄ içeren ACN çözeltisi içerisinde elde edilen Nyquist grafiklerinin düşük direnç bölgesinin büyütülmüş hali	119
5.44. (a) Politiyofen, (b) Poli(3-metiltiyofen) ve (c) Poli(3,4-etilendioksitiyofen) kaplı elektrotların 0,1 M LiClO ₄ içeren asetonitril çözeltisi içerisindeki 1000 döngülük şarj-deşarj testlerindeki ilk 5 ve son 5 döngü şarj-deşarj davranışları. (a) ilk 5 döngü, (b) son 5 döngü	122
5.45. (a) Politiyofen/Poli(3-metiltiyofen), (b) Politiyofen/Poli(3,4-etilendioksitiyofen), (c) Poli(3-metiltiyofen)/Politiyofen, (d) Poli(3-metiltiyofen)/Poli(3,4-etilendioksitiyofen), (e) Poli(3,4-etilendioksitiyofen)/Politiyofen ve (f) Poli(3,4-etilendioksitiyofen)/Poli(3-metiltiyofen) kaplı elektrotların 0,1 M LiClO ₄ içeren asetonitril çözeltisi içerisindeki 1000 döngülük şarj-deşarj testlerindeki ilk 5 ve son 5 döngü şarj-deşarj davranışları. (a) ilk 5 döngü, (b) son 5 döngü	123
5.46. (a) Politiyofen, (b) Poli(3-metiltiyofen) ve (c) Poli(3,4-etilendioksitiyofen) kaplı kalem grafit elektrotların 0,1 M LiClO ₄ içeren asetonitril çözeltisi içerisindeki şarj-deşarj testlerinden hesaplanan spesifik enerji (■) ve spesifik güç (◆) değerlerinin 1000 döngü boyunca değişimi.....	125

ŞEKİLLER DİZİNİ (devam)

<u>Sekil</u>	<u>Sayfa</u>
5.47. (a) Politiyofen/Poli(3-metiltiyofen), (b) Politiyofen/ Poli(3,4-etilendioksitiyofen), (c) Poli(3-metiltiyofen)/Politiyofen, (d) Poli(3-metiltiyofen)/Poli(3,4-etilendioksitiyofen), (e) Poli(3,4- etilendioksitiyofen)/Politiyofen ve (f) Poli(3,4-etilendioksitiyofen)/ Poli(3-metiltiyofen) kaplı kalem grafit elektrotların 0,1 M LiClO ₄ içeren asetonitril çözeltisi içerisindeki şarj-deşarj testlerinden hesaplanan spesifik enerji (■) ve spesifik güç (◆) değerlerinin 1000 döngü boyunca değişimi 126	126
5.48. Polimer kaplı elektrotlar için kullanılan elektriksel eşdeğer devre modeli 127	127
5.49. Gözenek şekillerinin bir dizi empedans davranışı 129	129

ÇİZELGELER DİZİNİ

<u>Cizelge</u>	<u>Sayfa</u>
2.1. Bazı iletken polimerlerin kimyasal yapıları	4
2.2. Bazı aromatik bileşiklerin yükseltgenme potansiyelleri	15
2.3. Çeşitli pillerin performanslarının gösterimi	19
2.4. Yüksek ve düşük gerilimlerde süperkapasitörlerin uygulamaları	45
5.1. Tek tabaka ve çift tabaka polimer filmlerinin kararlılık testlerine ait 1. ve 100. döngülerin anodik pik akımları	86
5.2. Politiyofen, Poli(3-metiltiyofen), Poli(3,4-etilendioksitiyofen), Politiyofen/Poli(3-metiltiyofen), Politiyofen/Poli(3,4-etilendioksitiyofen), Poli(3-metiltiyofen)/Politiyofen, Poli(3-metiltiyofen)/Poli(3,4-etilendioksitiyofen), Poli(3,4-etilendioksitiyofen)/Politiyofen ve Poli(3,4-etilendioksitiyofen)/Poli(3-metiltiyofen) kaplı kalem grafit elektrotların 0,1 M LiClO ₄ içeren asetonitril çözeltilisinde farklı tarama hızlarında elde edilen alan spesifik kapasitans (C_{as}) ve kütle spesifik kapasitans (C_{ms}) değerleri	103
5.3. Politiyofen kaplanmış kalem grafit elektrodun 0,1 M LiClO ₄ içeren asetonitril çözeltilisinde elde edilen Bode grafiklerinden hesaplanan kapasitif empedans bileşeni (Z''), düşük frekans kapasitansı (C_{LF}), alan spesifik kapasitans (C_{as}) ve kütle spesifik kapasitans (C_{ms}) değerleri	106
5.4. Poli(3-metiltiyofen) kaplanmış kalem grafit elektrodun 0,1 M LiClO ₄ içeren asetonitril çözeltilisinde elde edilen Bode grafiklerinden hesaplanan kapasitif empedans bileşeni (Z''), düşük frekans kapasitansı (C_{LF}), alan spesifik kapasitans (C_{as}) ve kütle spesifik kapasitans (C_{ms}) değerleri	107
5.5. Poli(3,4-etilendioksitiyofen) kaplanmış kalem grafit elektrodun 0,1 M LiClO ₄ içeren asetonitril çözeltilisinde elde edilen Bode grafiklerinden hesaplanan kapasitif empedans bileşeni (Z''), düşük frekans kapasitansı (C_{LF}), alan spesifik kapasitans (C_{as}) ve kütle spesifik kapasitans (C_{ms}) değerleri	109

ÇİZELGELER DİZİNİ (devam)

<u>Cizelge</u>	<u>Sayfa</u>
5.6. Politiyofen/Poli(3-metiltiyofen) kaplanmış kalem grafit elektrodun 0,1 M LiClO ₄ içeren asetonitril çözeltilisinde elde edilen Bode grafiklerinden hesaplanan kapasitif empedans bileşeni (Z''), düşük frekans kapasitansı (C_{LF}), alan spesifik kapasitans (C_{as}) ve kütle spesifik kapasitans (C_{ms}) değerleri	110
5.7. Politiyofen/Poli(3,4-etilendioksitiyofen) kaplanmış kalem grafit elektrodun 0,1 M LiClO ₄ içeren asetonitril çözeltilisinde elde edilen Bode grafiklerinden hesaplanan kapasitif empedans bileşeni (Z''), düşük frekans kapasitansı (C_{LF}), alan spesifik kapasitans (C_{as}) ve kütle spesifik kapasitans (C_{ms}) değerleri	112
5.8. Poli(3-metiltiyofen)/Politiyofen kaplanmış kalem grafit elektrodun 0,1 M LiClO ₄ içeren asetonitril çözeltilisinde elde edilen Bode grafiklerinden hesaplanan kapasitif empedans bileşeni (Z''), düşük frekans kapasitansı (C_{LF}), alan spesifik kapasitans (C_{as}) ve kütle spesifik kapasitans (C_{ms}) değerleri	113
5.9. Poli(3-metiltiyofen)/Poli(3,4-etilendioksitiyofen) kaplanmış kalem grafit elektrodun 0,1 M LiClO ₄ içeren asetonitril çözeltilisinde elde edilen Bode grafiklerinden hesaplanan kapasitif empedans bileşeni (Z''), düşük frekans kapasitansı (C_{LF}), alan spesifik kapasitans (C_{as}) ve kütle spesifik kapasitans (C_{ms}) değerleri	115
5.10. Poli(3,4-etilendioksitiyofen)/Politiyofen kaplanmış kalem grafit elektrodun 0,1 M LiClO ₄ içeren asetonitril çözeltilisinde elde edilen Bode grafiklerinden hesaplanan kapasitif empedans bileşeni (Z''), düşük frekans kapasitansı (C_{LF}), alan spesifik kapasitans (C_{as}) ve kütle spesifik kapasitans (C_{ms}) değerleri	116

ÇİZELGELER DİZİNİ (devam)

<u>Cizelge</u>	<u>Sayfa</u>
5.11. Poli(3,4-etilendioksitiyofen)/Poli(3-metiltiyofen) kaplanmış kalem grafit elektrodun 0,1 M LiClO ₄ içeren asetonitril çözeltisinde elde edilen Bode grafiklerinden hesaplanan kapasitif empedans bileşeni (Z''), düşük frekans kapasitansı (C_{LF}), alan spesifik kapasitans (C_{as}) ve kütle spesifik kapasitans (C_{ms}) değerleri	118
5.12. Tek tabaka ve çift tabaka polimer filmleri ile kaplanmış kalem grafit elektrotların 0,1 M LiClO ₄ içeren asetonitril çözeltisinde alınan empedans sonuçlarından hesaplanan kapasitans (C_{LF}) ve alan spesifik kapasitans (C_{as}) ve kütle spesifik kapasitans (C_{ms}) değerlerinin birbiri ile karşılaştırılması	120
5.13. Tek tabaka ve çift tabaka polimer filmleri ile kaplanmış kalem grafit elektrotların 0,1 M LiClO ₄ içeren asetonitril çözeltisi içerisindeki şarj-deşarj testlerinin 1. ve 1000. döngüsüne ait gerilim (E), spesifik güç (SP) ve spesifik enerji (SE) değerleri	124
5.14. Tek tabaka ve çift tabaka polimer filmleri ile kaplanmış kalem grafit elektrotların fitleme sonucunda elde edilen en uygun elektriksel eşdeğer devreden hesaplanmış değerleri	128

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

<u>Simgeler</u>	<u>Açıklama</u>
μ	Taşıyıcı hareketliliği
μF	Mikrofarad
Å	Angström
A	Yüzey alanı
C	Kapasitans
C_{as}	Alan spesifik kapasitans
C_{LF}	Düşük frekans kapasitansı
cm	Santimetre
C_{ms}	Kütle Spesifik kapasitans
C_{sc}	Yük tabaka kapasitansı
D	Difüzyon katsayısı
d	Elektrotlar arasındaki mesafe
E	Elektrodun gerilimi
e	Elektronik yük
E_0	Yasak enerji aralığı
E_{pa}	Anodik pik gerilimi
E_{pk}	Katodik pik gerilimi
eV	Elektronvolt
F	Farad
g	Gram
Hz	Hertz
I	Akım
I_2	İyot
I_p	Pik akımı
I_{pa}	Anodik pik akımı
I_{pk}	Katodik pik akımı
K	Kelvin

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ (devam ediyor)

<u>Simgeler</u>	<u>Açıklama</u>
km	Kilometre
M	Molar
mA	Miliamper
mF	Milifarad
ml	Mililitre
mV	Milivolt
n	Birim hacim başına düşen yük taşıyıcı sayısı
nm	Nanometre
°C	Santigrat derece
pF	Pikofarad
PF	Polifuran
Q	Plakalarda oluşan en fazla yük miktarı
R	Direnç
s	Saniye
S	Siemens
t	Zaman
V	Volt / Gerilim / Potansiyel
Z' (Z_{real})	Gerçek veya rezistif empedans bileşeni
z	Elektron sayısı
Z	Genel empedans
Z'' (Z_{im})	Kapasitif empedans bileşeni
ΔI_{p_a}	Anodik pik akımları arasındaki akım farkı
ΔV	Gerilim farkı
Θ	Faz açısı
σ	Elektriksel iletkenlik
Ω	Ohm

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ (devam ediyor)

<u>Kısaltmalar</u>	<u>Açıklama</u>
(SN) _x	Politiazil
AC	Alternatif akım
ACN	Asetonitril
Ag/AgCl	Gümüş/gümüş klorür
Al(C ₂ H ₅) ₃	Trietilalüminyum
AlCl ₃	Alüminyum klorür
AsF ₅	Arsenik pentaflorür
Au	Altın
ClO ₄ ⁻	Perklorat
CV	Dönüşümlü voltametri (Cyclic voltammetry)
EDLCs	Elektriksel çift tabaka kapasitörler (Electrical double-layer capacitors)
EIS	Elektrokimyasal empedans spektroskopisi (Electrochemical impedance spectroscopy)
et al.	ve diğerleri
FeCl ₃	Demir(III)klorür
H ₂ SO ₄	Sülfürik asit
HCl	Hidroklorik asit
HClO ₄	Perklorik asit
HOMO	En yüksek dolu moleküler orbital (Highest occupied molecular orbital)
IrO ₂	İridyum oksit
ITO	İndiyum kalay oksit (İndium tin oxide)
KCl	Potasyum klorür
LEDs	Işık yayan diyot
LiClO ₄	Lityum perklorat

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ (devam ediyor)

<u>Kısaltmalar</u>	<u>Açıklama</u>
LUMO	En düşük boş moleküler orbital (Lowest unoccupied molecular orbital)
OCP	Açık devre potansiyeli (Open-circuit potential)
OLEDs	Organik ışık yayan diyotlar
PA	Poliasetilen
PANi	Polianilin
Pb	Kurşun
PCz	Polikarbazol
PDDT	Poliditiyenotiyofen
PEDOT	Poli(3,4-etilendioksitiyofen)
PGE	Kalem grafit elektrot (Pencil graphite electrode)
PGE/PEDOT	Poli(3,4-etilendioksitiyofen) kaplı kalem ucu elektrot
PGE/PEDOT/PMeT	Poli(3,4-etilendioksitiyofen)/Poli(3-metiltiyofen) kaplı kalem ucu elektrot
PGE/PEDOT/PTh	Poli(3,4-etilendioksitiyofen)/Politiyofen kaplı kalem ucu elektrot
PGE/PMeT	Poli(3-metiltiyofen) kaplı kalem ucu elektrot
PGE/PMeT/PEDOT	Poli(3-metiltiyofen)/Poli(3,4-etilendioksitiyofen) kaplı kalem ucu elektrot
PGE/PMeT/PTh	Poli(3-metiltiyofen)/Politiyofen kaplı kalem ucu elektrot
PGE/PTh	Politiyofen kaplı kalem ucu elektrot
PGE/PTh/PEDOT	Politiyofen/Poli(3,4-etilendioksitiyofen) kaplı kalem ucu elektrot
PGE/PTh/PMeT	Politiyofen/Poli(3-metiltiyofen) kaplı kalem ucu elektrot
PIN	Poliindol
PLEDs	Polimerik ışın yayan diyotlar
PMeT	Poli(3-metiltiyofen)
PP	Polifenilen
PPP	Poli(p-fenilen)
PPy	Polipirol

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ (devam ediyor)

<u>Kısaltmalar</u>	<u>Açıklama</u>
Pt	Platin
PTh	Politiyofen
Ru	Rutenyum
RuO ₂	Rutenyum oksit
SCE	Doygun kalomel elektrot (Saturated calomel electrode)
SEM	Taramalı elektron mikroskobu (Scanning electron microscope)
SnO ₂	Kalay oksit
vb.	ve benzeri
vd.	ve diğerleri
WO ₃	Tungsten oksit

1. GİRİŞ

Süperkapasitörler dünya genelinde büyümeye devam etmekte olan enerji sorununa aranan çözümlere katkı sağlamak amacıyla üretilen ve günümüzde de geliştirilmeye devam edilen aygıtlardır.

Alternatif enerji kaynakları ve enerjinin nasıl depolanacağı ile ilgili yürütülen ve ilgili projelere aktarılan kaynakların büyüklüğü, bu konuların günümüzdeki önemini ortaya koymaktadır. Dünyadaki hidrokarbon kaynaklı enerjilerin sınırlı ve pahalı olması ve yakın gelecekte de tükenecek olması yapılan bu araştırmalar için temel bir nedendir. Öte yandan, enerjinin üretilmesi kadar önemli bir başka nokta da enerjinin nasıl saklanabileceği, verimli kullanılması ve çevreye verdiği atık maddelerden kaynaklanan zararların en aza indirilmesidir. Buna bağlı olarak, süperkapasitörler, çevreci özellikleri, yüksek enerji kapasiteleri, enerjiyi hızlı depolama ve hızlı boşaltabilme özelliklerinden dolayı başta askeri amaçlar ve otomotiv endüstrisi (hybrid otomobiller) olmak üzere birçok alanda uygulamaya sahiptir. Süperkapasitörler, enerji sorununa en büyük çözümlerden biri olmaya aday aygıtlardır (Yürüm, vd., 2008).

Bu kapsamda, politiyofen, poli(3-metiltiyofen) ve poli(3,4-etilendioksitiyofen)'in tek ve çift tabaka kaplamalarının, ucuz bir karbon malzeme olan kalem grafit elektrot yüzeyinde film olarak sentezi amaçlanmıştır. Nihai hedef ise kalem grafit elektrot üzerinde sentezlenen bu filmlerin enerji depolama özelliklerinin araştırılmasıdır. Bu bağlamda filmler, lityum perklorat ve perklorik asit içeren asetonitril çözeltilisinde, aynı deneysel parametreler kullanılarak sentezlenmiştir. Elektrokimyasal karakterizasyon ve enerji depolama özelliklerinin belirlenmesi lityum perklorat içeren asetonitril çözeltilerinde gerçekleştirilmiştir. Elde edilen filmlerin elektrokimyasal karakterizasyonu için dönüşümlü voltametri (Cyclic Voltametry, CV) ve Mott-Schottky yöntemleri kullanılırken, kapasitif özelliklerin belirlenmesinde CV, elektrokimyasal empedans spektroskopisi (Electrochemical Impedance Spectroscopy, EIS) ve şarj-deşarj deneyleri kullanılmıştır.

2. GENEL BİLGİLER

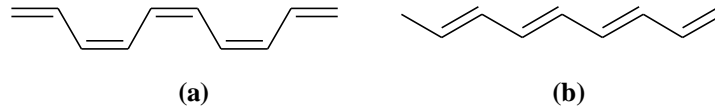
2.1. İletken Polimerler

Polimerler genel olarak yalıtkan malzeme olarak düşünölmüş ve elektrik iletmeleri istenmeyen bir durum olarak kabul edilmiştir (Linford, 1987). Bilim ve teknolojinin gelişmesi ile bazı alanlarda kullanılan polimerlerin yalıtkan özelliklerinin yanı sıra, iletkenlik özelliklerinin 1970'lerde keşfi ile birlikte (Shirakawa, et al., 1977; Chiang, et al., 1977) iletken olabilme özellikleri de araştırılmış ve konjuge yapıdaki organik maddelerden değişik koşullarda iletken polimerler üretilmiştir (Cesur, 2008). Bu üretilen yeni malzemeler elektriksel iletkenlik özelliklerinden dolayı polimer, sentetik, malzeme, organik, analitik kimya gibi bilim dallarında önemli ölçüde ilgi görmeye başlamıştır (Stokheim, 1986; Fujihira, et al., 1986; Forster and Vos, 1992.).

İletken polimerler en genel tanımıyla; "organik metal" olarak da adlandırılan, yapılarında metalik özellikte element bulundurmadan elektriksel iletkenlik gösteren organik bileşiklerdir. İletken polimerler üzerindeki ilginin en önemli nedeni, kullanılan monomerin konjuge sistemler içerisinde kaynaklanan iletkenliğinin, uygulanan potansiyele bağılı olarak değişimidir. Kolay üretilebilir olmaları, ekonomik ve teknolojik önemleri, kimyasal ve termal kararlılıkları yanında, elektriksel ve fiziksel özellikleri, bilim adamlarının iletken polimerler üzerindeki araştırmalarına hız kazandırmıştır (Cesur, 2008).

İlk iletken polimer, 1975 yılında sentezlenen, metalik iletkenliğe sahip olan ve 0,29 K'de süper iletken özellik gösteren politiazil (SN)_x'dir. Ancak polimerlerin iletken özelliklerinden dolayı kullanılmaları Shirakawa ve arkadaşlarının 10³ S/cm iletken özellik gösteren transpoliasetileni sentezlemeleri ile ortaya çıkmıştır. O zamandan bu yana π -elektron konjuge yapısına sahip polianilin (PANi), polipirol (PPy), politiyofen (PTh), polifuran (PF), polifenilen (PP) ve polikarbazol (PCz) gibi iletken polimerler birçok uygulamada kullanılmak üzere sentezlenmiştir (Saxena and Malhotra, 2003).

Polimerlerin elektriksel iletkenlik gösterebilmesi polimer örgüsünde, elektronların zincir boyunca taşınmasını sağlayan uygun yerlerin bulunmasına bağlıdır. Bu koşulu ana zincirdeki konjuge çiftli bağlar sağlar (Saçak, 2006). Bu nedenle iletken polimerler, diğer polimerlerin sahip olmadığı elektrik, elektronik, manyetik ve optik özelliklere sahiptirler (Forster and Vos, 1992). En basit yapı Şekil 2.1’de gösterilen, tek ve çift bağların ard arda gelmesi gerekliliğini sağlayan poliasetilen (PA)’dir. Cis-trans izomerlerine sahip olmasından dolayı tahmin edildiğinden daha karışık özellikleri olmasına rağmen, PA teorik analizlerde yoğun olarak kullanılmıştır. PA’in teorik uygulamalarda yaygın kullanımı yerini pratik uygulamalarda PPy ve PPy türevi polimerlere bırakmıştır. PPy’e benzer iki önemli polimer ise PTh ve PANi’dir (Walton, 1990).

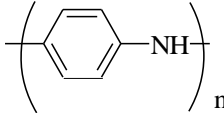
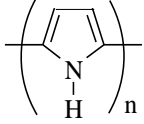
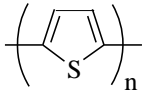
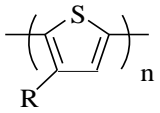
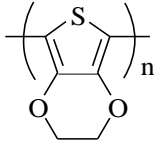
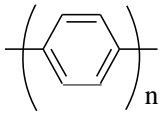
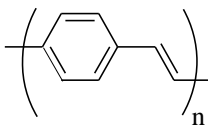
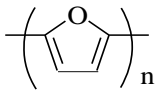
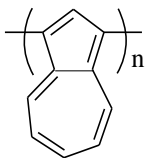


Şekil 2.1. Poliasetilenin cis (a) ve trans (b) yapısı.

Metaller, yüksek elektriksel iletkenliğe ve mekanik dayanıklılığa sahip malzemelerdir. Ancak iletken polimerlerin korozyona karşı gösterdiği direnç, işlenebilme kolaylığı, esnek yapısı ve hafif olması nedeniyle metallerin alternatifi malzemeler olmuşlardır. Aynı zamanda anorganik yarıiletken maddelere (Si, Ge, As, Sb, CdSe, GaAs, GaP gibi) göre bazı avantajları vardır. Metalik (anorganik) yapıdaki yarıiletkenler kırılğan özellik gösterdikleri gibi saflaştırılmaları ve işlenmeleri de güçtür. İletken polimerler hafifliklerinin yanı sıra elektrokimyasal olarak tersinir davranış da gösterirler (Cesur, 2008).

Günümüzde birçok sayıda farklı monomerler kullanılarak kimyasal ve elektrokimyasal yöntemler ile hazırlanan iletken polimerler üretilmiştir. Çizelge 2.1’de bazı iletken polimerlerin yapıları gösterilmektedir.

Çizelge 2.1. Bazı iletken polimerlerin kimyasal yapıları.

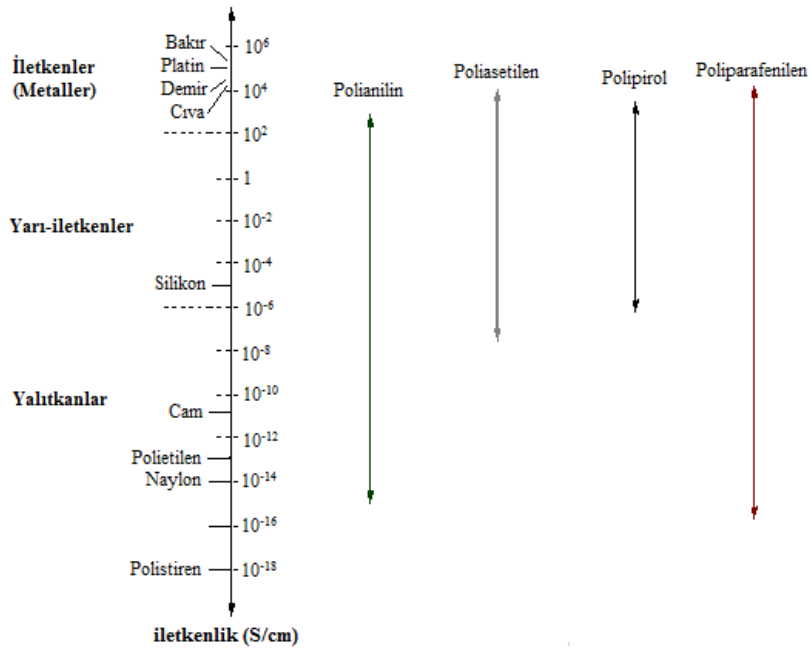
Polimerlerin Yapısı	Polimerlerin İsmi
$\text{---}(\text{CH})_n\text{---}$	Poliasetilen
	Polianilin
	Polipirol
	Politiyofen
	Poli(3-alkiltiyofen)
	Poli(3,4-etilendioksitiyofen)
	Polifenilen
	Polifenilenvinilen
	Polifuran
	Poliazulen

Elektriksel iletken polimerlerin; doldurulabilen piller, foto-elektrokimyasal hücreler, güneş pilleri, katı hal devreleri, elektro-optik devreler, sensörler, elektro

kataliz ve kaplama malzemeleri gibi birçok uygulama alanı vardır. Elektro-aktif polimer kaplamaların yükseltgenebilen metallerin korozyonunu önleyici madde olarak kullanılması elektrokimyada kullanılan diğer ilgi çekici bir uygulama alanıdır. PANi ve PTh gibi iletken polimerler ise elektro-aktif özelliğe sahip olmaları, çevre şartlarına karşı dayanıklı olmaları, kolayca hazırlanabilmeleri ve geniş uygulama alanları bulabilmeleri nedeni ile oldukça ilgi çeken malzemelerdir.

2.1.1. İletkenlik mekanizması

Şekil 2.2’de iletken polimerlerin iletkenliklerinin metal, yarı iletken ve yalıtkanlarla karşılaştırılması yapılmıştır ve iletken polimerlerin iletkenliğinin geniş bir aralığa yayıldığı görülmüştür.



Şekil 2.2. İletken polimerlerin iletkenliklerinin metal, yarı iletken ve yalıtkanlarla karşılaştırılması (Karban'dan, 2005).

Metallerin elektriksel iletkenlikleri ve mekaniksel özelliklerini, polimerlerin özellikleriyle birleştirerek bir tek malzemede toplayabilmek her zaman ilgi çeken bir araştırma konusu olmuştur. Bu amaçla yapılan ilk yaklaşımlar polimerlerin uygun iletken maddelerle karışımlarının hazırlanmasına yöneliktir. Denenen yollardan birisi polimerlere metal tozları gibi parçacıkların katılması ve iletkenliğin polimer örgüsüne katılan metal faz üzerinden sağlanması olmuştur. Polimer içerisinde uygun bir tuzun çözülüp iyonik iletkenlikten yararlanmak bir başka yaklaşımdır. Bu değinilen iki yaklaşımda da polimerin kendisi yalıtkanlık özelliğini koruyarak iletkenliği sağlayan diğer bir bileşen için taşıyıcı faz işlevi yapar. Bir polimerin kendisinin doğrudan elektriği elektronlar üzerinden iletilebileceği ilk kez PA üzerinde yapılan çalışmalarla anlaşılmıştır (Saçak, 2006).

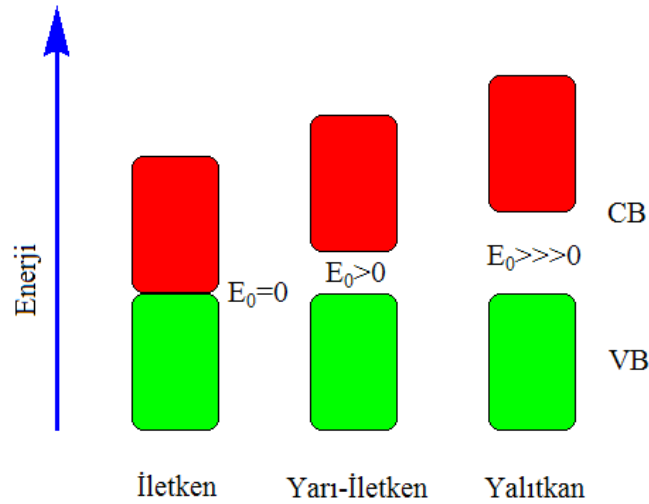
PA ilk kez Natta tarafından 1963 yılında Ziegler katalizörü kullanılarak asetilenin polimerleştirilmesiyle siyah toz halinde elde edilmiştir. Önceleri hiç ilgi çekmeyen bu polimerik malzeme Shrikawa'nın aynı katalizörü kullanarak ince bir film elde etmesiyle önem kazanmıştır (Ito, et al., 1974). Bu araştırmacılar PA filminin iyot (I_2) ve arsenik pentaflorür (AsF_5) ile katkılandırılmasıyla iletkenliğinin 10^8 kat arttığını ve metalik iletkenliğe sahip yeni bir malzeme elde edildiğini rapor etmişlerdir. Bu yöntemde toluen ve n-hekzadien gibi çözücülerde çözülmüş olan $Ti(OCH_2CH_3)_4$ ile $Al(C_2H_5)_3$ karışımından oluşan Ziegler katalizör sistemi üzerinden asetilen gazı geçirilerek PA filmi oluşturmuştur. Katkılanmamış PA'nın 10^{-5} S/cm civarında olan iletkenliği, I_2 ile katkılanırsa (katkı maddesi mol kesri 0,20) 160 S/cm değerine, AsF_5 ile katkılanırsa (katkı maddesi mol kesri 0,14) 560 S/cm değerine çıkmaktadır (Chiang, et al., 1977).

2.1.1.1. Bant teorisi

Metalik iletkenlik, elektronların serbestçe hareket etme özelliği olarak açıklanır. Ancak elektronlar belli enerji düzeylerinde hareket ederler ve bir enerji düzeyinde bulunabilmeleri için belli bir enerjiye sahip olmaları gerekir. Her enerji düzeyinin ise kendine özgü elektron alabilme yeteneği vardır. Yalıtkanlarda bu enerji düzeyleri tam

boş veya tam dolu olduğundan iletkenlik sağlanamazken, metallerde bu seviyeler tam boş veya tam dolu olmadığı için iletkenlik söz konusudur (Turaç, 2010).

Maddeler elektriksel iletkenliklerine göre; iletkenler, yarıiletkenler ve yalıtkanlar olmak üzere üç ana gruba ayrılırlar. Polimerlerde iletkenlik elektronların veya iyonların hareketiyle gerçekleşir. İletkenlik mekanizması maddelerin elektronik yapısını gösteren bant teorisi ile açıklanabilmektedir. Şekil 2.3'te en yüksek dolu bantlar değerlilik bantlarını (Valence Band, VB), en düşük boş bantlar ise iletim bantlarını (Conduction Band, CB) göstermektedir. En yüksek dolu orbital (Highest Occupied Molecular Orbital, HOMO) ve en düşük boş orbital (Lowest Occupied Molecular Orbital, LUMO) arasındaki enerji aralığı yasak enerji aralığı (E_0) olarak adlandırılır. Metaller için CB ve VB arasında enerji boşluğu görülmez. Yarı-iletkenlerde dar yasak enerji aralığı oda sıcaklığında bile elektronların termal uyarılmasıyla CB'na atlamasını sağlar ve madde iletken hale gelir (Bredas, 1985).



Şekil 2.3. Metal, yarı iletken ve yalıtkanların bant yapılarının şematik gösterimi.

Bant teorisi bir malzemenin iletkenliğinin, kısmen dolu olan VB ile boş CB arasındaki mesafeye bağlı olduğunu açıklamaktadır.

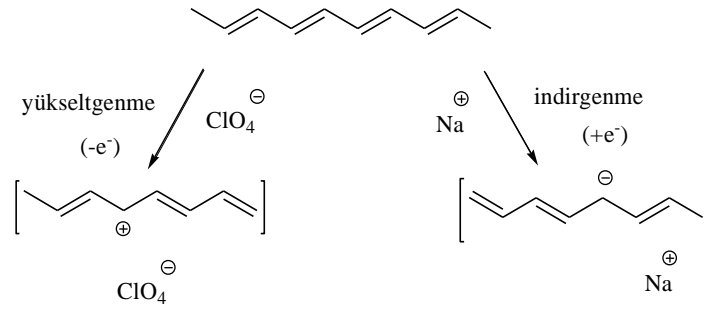
2.1.1.2. Katkılama işlemi

2000 yılında iletken polimer alanında yaptıkları çalışmalardan dolayı Nobel ödülü alan Alan J. Heeger, Alan G. Mac Diarmid ve Hideki Shirakawa, yarıiletken polimerleri değişik yöntemlerle katkılayarak iletken özellik kazanabileceğini bulmuşlardır. Polimer malzemelerin iletkenlik gösterebilmesi için, polimer örgüsü içinde bulunan elektronların polimer zinciri boyunca taşınabileceği uygun hata merkezlerinin olması gerekir. PPy, PANi, PTh, poliindol (PIN) gibi konjuge çift bağ içeren polimerler bu koşulu sağlar. Kimyasal ve elektrokimyasal yükseltgenme ile polimer zincirinde bulunan elektronlar yer değiştirerek iletkenlik sağlanmaktadır.

Konjuge çift bağlı polimerlerin yüksek düzeyde iletkenlik gösterebilmesi için konjugasyon tek başına yeterli olmamaktadır. Yüksek düzeyde iletkenlik için konjugasyonun yanında polimerlerin katkılanması işlemi de yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. Katkılama yoluyla konjuge çift bağlı polimerlerin iletkenliği kimyasal ve elektrokimyasal yollarla değiştirilebilmektedir (Yıldız vd., 1993). Katkılama işlemiyle polimer yapısına iletkenliği sağlayacak olan elektronlar verilir veya elektronlar alınarak polimer örgüsünde artı yüklü boşluklar oluşturulur. İletken polimerlerde iletkenliğin nasıl sağlandığı çok basit bir yaklaşımla bu boşluklar üzerinden açıklanabilir. Artı yüklü bir boşluğa başka bir yerden atlayan elektron, geldiği yerde de artı yüklü bir boşluk oluşturacaktır. Bu işlemler ard arda zincir boyunca veya zincirler arasında yinelenerek elektrik iletimi sağlanmaktadır (Saçak, 2006).

Şekil 2.4'teki PA örneğinde gösterildiği gibi polimerlerde değerlik bandındaki elektronlar ya yükseltgen bir reaktif ile koparılabilir ve değerlik bandı pozitif hale gelir veya indirgen bir reaktif ile boş iletkenlik bandına bir elektron verilebilir. Bu işlemler, yükseltgenmeye karşılık olmak üzere p-tipi katkılama, indirgenmeye karşılık olmak

üzere n-tipi katkılama olarak isimlendirilir. Bu işlemler sırasında katkılama moleküllerinin polimer atomları ile yer değiştirmesi söz konusu değildir, bu moleküller yalnızca elektronların enerji bandlarından geçişlerine yardımcı olurlar (Turaç, 2010).



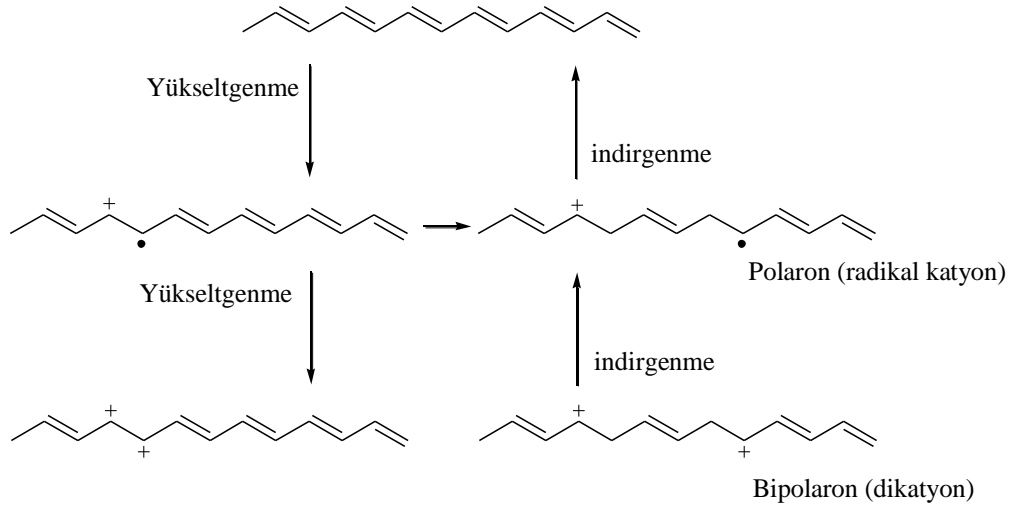
Şekil 2.4. İletken yapı oluşturabilmek için poliasetilenin indirgenmesi ve yükseltgenmesi.

Polimerde katkılama işlemi, polimer zincirinde konjugasyon bozukluklarının, yani soliton, polaron veya bipolaronların oluşumuna sebep olur (Turaç, 2010). Soliton türü hata merkezlerinde, elektron aktarımı zincir boyunca olur. Bipolaronik hataların ise, bir zincir üzerinden diğerine atladığı belirtilmiştir. Sonuç olarak polimerin yükseltgenme seviyesi ne derece artarsa, iletkenlik de o derece artacaktır (Cesur, 2008).

2.1.1.3. Soliton, polaron ve bipolaron yapılarının oluşumu

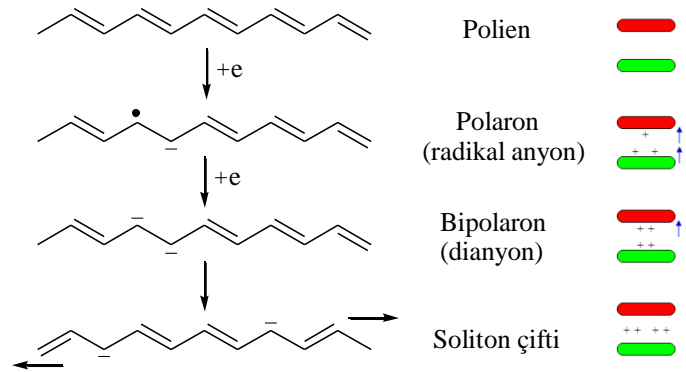
İletken polimerlerin ortak özelliği konjuge çift bağa sahip olmalarıdır. Bu konjuge sistemin herhangi bir noktasında oluşturulan hata merkezleri bütün sistemi etkilemektedir. Kimyasal ve elektrokimyasal katkılama ile polimer zinciri üzerinde oluşturulan bu hata merkezlerine “soliton” veya “polaron” denir. Katkılama sonucu ilk olarak çift bağın kırılması gerçekleşir ve bu olayı elektronun polimer zincirinden yükleyene transferi veya polimer zincirine elektron eklemesi takip etmektedir.

Katkılama işlemiyle polimerlerde polaron, bipolaron ve soliton olarak adlandırılan yapısal kusurlar Şekil 2.5 ve Şekil 2.6’da görüldüğü gibi meydana gelmektedir. Polaron yapısı, katkılama yoluyla polimerden bir elektron alınması sonucu oluşur (Saçak, 2006). Polarondan ikinci bir elektronun koparılmasıyla ise bipolaronlar meydana gelmektedir. Katkı maddesinin derişiminin arttırılmasıyla polaron ve bipolaronların hızla hareket etmeleri sağlanabilmektedir. Katkılama ile serbest radikalli ve zincir boyunca kararlı formları olan; soliton denilen hata merkezleri de oluşabilmektedir. Farklı polimer zincirleri arasındaki elektron iletimi, polimer zincirinde yer alan solitonun kendisine yakın zincirdeki yüklü polaronla etkileşip, elektronun etkileştiği zincirdeki kusurlu yere atlaması sonucu sağlanmaktadır (Özaslan, 2004; Uzun, 2006).



Şekil 2.5. Poliasetilen zincirinde polaron ve bipolaron oluşumu (Kutaniş, 2002).

PA doymamış zincirler arasında iki farklı ve eşit enerjili rezonans seviyelerine sahip tek polimerdir. Cis-trans PA, trans-trans PA’ye izomerleşmesi sırasında oluşan konformasyonel değişikliklerden ortaya çıkan yapı Şekil 2.6’da gösterilmiştir.



Şekil 2.6. Poliasetilen örneğinin indirgenmesi ile oluşan polaron, bipolaron ve soliton çifti yapılarının ve bant yapılarındaki değişimin gösterimi.

Örneğin, polimere katkılama ile eklenen bir elektron iletim bandına geçemez fakat yasak enerji aralığı içinde bir ara elektronik seviyeye geçer (Şekil 2.6). Burada oluşan indirgenme ürünü bir polarondur (radikal anyon). Polarona bir elektron daha eklenmesi ile yapı bipolarona dönüşür (dianyon). Bipolaron çiftleşmiş elektron içermektedir. Fakat bant içindeki enerji seviyeleri elektronların iletim bandına atlamasını kolaylaştırmaktadır. Polimerin yükseltgenmesinde ise değerlik bandından bir elektron uzaklaşarak bir radikal katyon yani bir pozitif polaron, daha ileri yükseltgenme işlemi ile de pozitif bipolaron oluşturmak üzere birbirlerini etkiler. Bu durumda iki radikalın birleşmesi ile yeni bir π -bağı oluşmaktadır. Oluşan π -bağı enerji bakımından iki radikal katyonun bağlarından daha karardır. Bipolarondaki pozitif yüklerin hareketliliklerinin yüksek olması nedeniyle iletkenliğe asıl katkıda bulunanların bipolaron yapısı olduğu açıklanmıştır (Patil, et al., 1988).

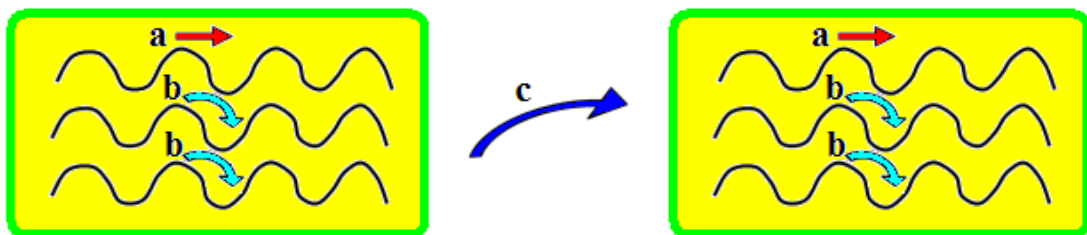
Solitonlar, iletkenlik olayında alternatif bir mekanizma sağlamaktadırlar. Solitonun enerji seviyesi bant aralığının ortasında yer almaktadır (Şekil 2.6). Örneğin, sistemde bir elektronun değerlik bandından iletim bandına sıçraması için 0,7 eV enerji gerekirken bir soliton oluşturmak için yalnızca 0,4 eV enerji gereklidir.

Katkılanmış PA'de solitonların akım taşıyıcı görevini yaptıkları belirtilmiştir. Şekil 2.6'da gösterildiği gibi bir polaron boşluğun ortasındaki enerji seviyesinde daha

düşük enerjide iki negatif solitona ayrılmaktadır. Bu durumda akım, yüklü solitonlar ile taşınabilmekte ve hatalı kısımlar zincir boyunca hareket etmektedirler.

2.1.1.4. Zincirler arasında elektron iletimi (hopping olayı)

İletken polimerlerde, iletkenliğin sadece konjugasyon ve delokalize olmuş çift bağlı zincirler sayesinde oluşmadığı, polimer zincirinde elektronik yükün hareketini açıklayan ve atlama (hopping) olarak adlandırılan bir faktörün olduğu da belirtilmiştir (Wang, et al., 1992). Bir polimerin yığın halinde elektriksel iletkenlik gösterebilmesi için zincirler arasında da iletimin sağlanması gerekir. İletkenlik süreci katkılama ve zincirler arası elektron iletimi olmak üzere iki önemli mekanizma ile açıklanmaktadır. Hopping olayı basitçe zincir içinde, zincirler arasında ve parçacıklar arasında yüklerin hareketidir (Şekil 2.7). Zincir içerisinde yük iletimi, tek bir zincir içerisindeki elektron iletimi olup, etkinliği konjugasyona bağlıdır. Öte yandan, zincirler arası yük iletimi; zincir içi hareket, bir zincirden diğer bir zincire geçiş, bir polimer yığından diğer bir polimer yığına geçiş olarak tanımlanır. Özetle, hareketlilik ve buna bağlı olarak iletkenlik; makroskopik (dıştaki parçacıklar) ve mikroskopik (zincir içi – zincirler arası) düzeyde belirlenir (Türkarşlan, 2006).



Şekil 2.7. Hopping olayının gösterimi. a) Zincir üzerinde yükün taşınması, b) Zincirler arasında yükün taşınması, c) Partiküller arasında yükün taşınması.

2.1.2. Sentez yöntemleri

İletken polimerleri sentezlemek için kullanılan birçok yöntem vardır. Bunlar;

- a. Kimyasal polimerizasyon
- b. Elektrokimyasal polimerizasyon
- c. Fotokimyasal polimerizasyon
- d. Emülsiyon polimerizasyon
- e. Metatez polimerizasyon
- f. Katılma polimerizasyonu
- g. Katılma polimerizasyonu
- h. Plazma polimerizasyonu
- i. Piroliz
- j. Çözünür precursor (öncü) polimerizasyonu

İletken polimerlerin sentezinde, başlangıçta kullanılan monomerler sonuçta oluşan polimerin yapısında korunabilen tipik aromatik veya çoklu konjuge bağ yapısına sahiptirler. Örneğin asetilenin polimerizasyonu sonucu konjuge etilen birimlerini içeren PE oluşmaktadır. Benzenin polimerizasyonunda ise birbirine kovalent bağlı aromatik zincirli poli(p-fenilen) (PPP) oluşur. Bu şekilde elde edilen iletken polimerlerin yapısında π -konjugasyonunun uzatılması çok önemlidir (Turaç, 2010).

Kimyasal polimerizasyon, monomerlerin katyon radikallerine yükseltgendikten sonra diğer bir katyon radikal ile dikasyon oluşturmaları ile gerçekleşir. İletken polimerler, kimyasal olarak iki yöntemle sentezlenebilirler. 1) demir(III)klorür (FeCl_3) veya diğer geçiş metalleriyle monomerin yükseltgenmesi, 2) 2,5-dihaloheterohalkalı bileşiklerin nikel katalizli Grignard bağlanması ile gerçekleşir (McCullough, 1998).

Elektrokimyasal polimerizasyon, çok önceleri denenmiş olmasına rağmen, son yirmi senede yeni bir teknik olarak literatürde yerini almıştır. Bu bakımdan elektrokimyasal polimerizasyon, polimerleşme tepkimeleriyle ilgilenen yeni bir

elektrokimya dalı olarak geliştirilmiştir (Özbağ, 2010). Elektrokimyasal yolla yapılan ilk sentez Letheby tarafından PANi polimerinin eldesidir (Letheby, 1862). Daha sonra bu yöntem Szaways tarafından kullanılmıştır (Szaways, 1900).

Elektrokimyasal polimerizasyon üçlü elektrot sistemi ve destek elektrolit içeren tek ya da çift bölmeli hücrelerde gerçekleştirilir (Kumar and Scharma, 1998). Elektrokimyasal polimerizasyonda monomer, uygun bir çözücü ve destek elektrolit ile birlikte elektroliz hücresine konarak elektroliz edildiğinde elektrot yüzeyinde polimer oluşmaktadır (Turaç, 2010). Uygun bir akım-gerilim kaynağı kullanılarak elektrokimyasal polimerizasyon işlemi potansiyostatik, galvanostatik ve potansiyodinamik olarak gerçekleştirilebilir. Kullanım alanına bağlı olarak bu 3 yöntemden biri tercih edilebilir. Genellikle potansiyostatik koşullar ince filmler elde edebilmek için, galvanostatik koşullar ise kalın filmler elde edebilmek için kullanılır (Kumar and Scharma, 1998).

Standart üçlü elektrot sistemi çalışma elektrodu, karşıt elektrot ve referans elektrottan oluşur. Polimer filmleri yükseltgenme işlemi ile oluştuğu için elektrotlar oksitlenmemelidir. Bu yüzden çalışma elektrodu olarak platin (Pt), altın (Au) ve kalay oksit (SnO_2) substratları, indiyum kalay oksit (indium tin oxide, ITO) ve paslanmaz substratlar olan inert türler olmalıdır. Karşıt elektrot olarak Pt, Au, Ni vb. kullanılabilir. Referans elektrot olarak da doygun kalomel elektrot ve gümüş/gümüş klorür (Ag/AgCl) elektrot kullanılır. Destek elektrolit seçimi ise çözünürlük, ayrışma ve nükleofilik özelliklere sahip olma kriterlerine dayanır. R_4NX tipi (R: Alkil, aril radikali ve X= Cl^- , Br^- , I^- , ClO_4^- , BF_4^- , PF_6^- , CF_3SO_3^- , $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3^-$) quaterner amonyum tuzları aprotik çözücülerde kolay çözüldüğü için susuz ortamlarda (asetonitril (ACN), benzonitril vb.) bu tuzlar kullanılır.

Düşük anodik yükseltgenme potansiyeline sahip ve elektrofilik süstitüsyon reaksiyonlarına karşı duyarlı monomerlerle elektrokimyasal teknik kullanılarak iletken polimerler oluşturulabilir. Çizelge 2.2’de bazı aromatik bileşiklerin yükseltgenme pik potansiyelleri verilmiştir (Gurunathan, et al., 1999).

Çizelge 2.2. Bazı aromatik bileşiklerin yükseltgenme potansiyelleri.

Monomer	Yükseltgenme Potansiyeli (V) (SCE)
Pirol	1,20
Bipirol	0,55
Terpirol	0,26
Tiyofen	2,07
Bitiyofen	1,31
Tertiyofen	1,05
Azulen	0,91
Piren	1,30
Karbazol	1,82
Anilin	0,71

Elektrokimyasal polimerizasyonun, kimyasal polimerizasyona göre bazı avantajları vardır:

- Tepkime oda sıcaklığında gerçekleşir.
- Uygulanan gerilim veya akım değiştirilerek film kalınlığı kontrol edilebilir.
- Polimer filmleri doğrudan elektrot yüzeyinde oluştuğu için mikroteknolojik uygulamalar için uygundur.
- Homojen filmler elde edilir.
- İstenilen iyon ile polimer katkılanması, film oluşumu ile eş zamanlı olarak gerçekleştirilebilir.
- Saflaştırma işlemlerine gerek yoktur.

Eğer polimerin bol miktarda elde edilmesi gerekiyorsa kimyasal polimerizasyon tercih edilen bir yöntemdir. Ancak polimerik ürünün; polimer film elektrot, ince tabakalı bir sensör ya da mikro teknolojiye yönelik bir kullanımı amaçlanıyorsa elektrokimyasal sentez tercih edilir. Çünkü yükseltgenme için uygulanan potansiyelin kontrol edilebilir olması, sentezin her aşamasının kontrol edilebilmesine olanak sağlar

ve bu özellik sayesinde kaliteli bir film elde edilebilir. Ayrıca elektrokimyasal sentezde, yükseltgenme anot olarak seçilen bölgede gerçekleştiğinden, ürün de aynı bölgede birikir ve böylelikle ürünün istenilen noktada oluşması sağlanabilir (Chandrasekhar, 1999).

Fotokimyasal polimerizasyon, güneş ışığı varlığında fotonların polimerizasyon reaksiyonunu başlatması ile gerçekleşir. Fotonlara duyarlı rutenyum (II) kompleksleri varlığında pirol polimerleştirilmiştir. Ru (II) ve Ru (II)'e bir elektron transferi ile yükseltgenme ve polimerizasyon başlar. Benzo(c)tiyofenin fotopolimerizasyonu CCl_4^- ve tetrabutylamonyum bromit kullanılarak ACN çözeltisinde gerçekleştirilmiştir (Kumar and Scharma, 1998).

Plazma polimerizasyonu ise 50-100 Å kalınlığında çok ince tabakalar elde etmek için kullanılır. Elektrik deşarjı düşük sıcaklıkta “soğuk” plazma yaratmak için kullanılmaktadır. Metatez polimerizasyonunda ise polimerde bulunan tüm çift bağlar kırılır. Metatez polimerizasyon üç sınıfa ayrılır. Bunlar; sikloolefin zincir açan metatez, osiklik ya da siklik metatez ve olefinlerin metatezidir. Piroliz ise polimerdeki heteroatomu elimine etmek için ısıtma işlemi yapılan ve aromatik yapılar elde edilen eski bir polimerizasyon tekniğidir. Polimerin hidrolizi sonucu elde edilen ürün piroliz koşullarına bağlı olarak film, toz ya da fiber olabilir (Ercan, 2006).

İletken polimerler aynı zamanda zincir polimerizasyonu, kimyasal buhar biriktirmesi, katihal polimerizasyonu ve çözünür precursor polimer hazırlama teknikleri ile de sentezlenebilir. Ancak bu tekniklerin çoğu zaman alıcıdır ve pahalı reaktifler gerektirir (Kumar and Scharma, 1998).

2.1.3. Elektriksel ve mekaniksel özellikleri

Elektriksel iletkenlik (σ), yük taşıyıcıların varlığının ve bu yük taşıyıcılarının hareket etme yeteneklerinin sonucudur.

$$\sigma = ne\mu$$

Burada n birim hacim başına yük taşıyıcılarının sayısını, e elektronik yükü ve μ ise taşıyıcı hareketliliğini göstermektedir. Katkılanmış iletken polimerler, iki nedenden dolayı iyi iletkenlerdir:

- a. Polimeri yükseltgenme veya indirgenme yoluyla π -elektron sistemi içine yük taşıyıcılarının enjeksiyonu sağlanır. Her monomer bir potansiyel redoks yeri olduğundan, yük taşıyıcılarının göreceli olarak yüksek bir yoğunluğuna kadar konjuge polimerler n-tipi veya p-tipi olarak katkılanabilirler.
- b. π -bağı polimer zinciri boyunca π -elektronunun delokalizasyonu ile zincirler arası elektron transfer etkileşimleriyle üç-boyutlu geçişe genişlemiş olan, yük taşıyıcı hareketliliğini sağlar (Kivelson and Heeger, 1988). Kural olarak, geniş π -elektron bant genişlikleri, çoğunlukla birkaç eV, göreceli olarak yüksek taşıyıcı hareketliliğini sağlayabilir (Skotheim, et al., 1997; Heeger, et al., 1988).

İletken polimerlerin potansiyel olarak elektriksel ve mekaniksel özelliklerin eşsiz kombinasyonuna sahip olmaları, onları özellikle ilgi çekici kılmıştır. Bununla birlikte, bu tür polimerlerin elektriksel ve mekaniksel özelliklerinin her ikisi de bozulmalar ve yapısal düzensizliklerden dolayı halen sınırlıdır. İletken polimer araştırmalarının hedefi kendiliğinden var olan özelliklerin keşfedilmesi ve değişik uygulama alanları için çeşitli malzemelerin geliştirilmesidir (Heeger, 1989).

2.1.4. Kullanım alanları

Yüksek çevresel kararlılıkları ve ilginç elektriksel özellikleri ile tiyofen, pirol, asetilen, anilin ve bunların türevlerinden elde edilen iletken polimerler metallerin yerini olarak elektrik ve elektronik endüstrisinde oldukça çeşitli kullanım alanları bulmaktadır. İletken polimerler sadece kimya alanında değil fizik ve malzeme bilimi gibi diğer

alanlarda da çalışan pek çok bilim adamının ilgisini çekmektedir. İletken polimerler şarj edilebilir piller (Weng, et al., 2009; Zhan, et al., 2008; Chang, et al., 2005), elektrokromik cihazlar (Tarkuç vd., 2007; Çamurlu vd., 2008; Ak vd., 2007; Zhang, et al., 2010; Chen, et al., 2010; Ma, et al., 2008), güneş pilleri (Lanzi and Paganin, 2010; Kim, et al., 2010), ışık yayan diyotlar (Harkema, et al., 2010; Kumar, et al., 2009; Liu, et al., 2010), nanoyapılar (Xia, et al., 2010), biyosensörler (Tuncagil vd., 2009; Malhotra, et al., 2006), ilaç salınım sistemleri (Svirskis, et al., 2010; Geetha, et al., 2006), DNA sentezi (Ner, et al., 2010), enzim tutuklama (Şahmetlioğlu vd., 2006; Yıldız vd., 2007), elektrobiriktirme (Dong, et al., 2009), fotovoltaik cihazlar (Kim, et al., 2009), bilgisayar yazıcıları (Yoshioka and Jabbour, 2006), korozyon (Hür ve Bereket, 2009; Hür vd., 2007; Özçiçek Pekmez vd., 2009) gibi oldukça fazla uygulama alanı bulabilmektedirler.

2.1.4.1. Şarj edilebilir piller

Elektrokimyasal enerji depolama sistemleri olan piller, teknik uygulamalarda önemli role sahiptir. Bilgisayarlar, iletişim cihazları, elektrikli araçlar, uzay araçları ve laboratuvar ekipmanları gibi birçok uygulama alanına sahiptir. Ayrıca taşınabilir cihazlar, uzaktan kontrol ve solar güç uygulamalarında da çok büyük öneme sahiptir. Bu nedenle günümüzde yüksek enerji yoğunluğu ve güce sahip pillere ihtiyaç duyulmaktadır. Bu uygulama alanlarından biri de iletken organik polimerlerin şarj edilebilir pillerde elektrot olarak kullanılmasıdır (Köylü Tokgöz, 2008). İletken polimerler şarj edilebilir pillerde katot, anot veya aynı pilde hem anot hem katot elektrot malzemesi olarak kullanılmaktadır (Dewar et al., 1990). İletken polimerlerin elektrokimyasal yöntemle tersinir bir şekilde katılanabilme yeteneği bu elektroaktif malzemeyi şarj edilebilir pillerin yapımında kullanılabilir duruma getirmektedir (Turaç, 2010). Polimerlerin spesifik şarjlarının teorik değerleri metal oksit elektrotlarla karşılaştırılabilir fakat bu değerler pillerde kullanılan normal metal elektrotlarının bir çoğuna göre yüksek değildir. Bu nedenle klasik pil tasarımlarında iletken polimer pozitif elektrot olarak lityum, sodyum, magnezyum, çinko gibi negatif elektrotlara karşı kullanılmaktadır (Köylü Tokgöz, 2008). Islak ve kuru olarak tanımlanan şarj edilebilir

piller iletken polimerlerden yapılmıştır. Fakat şarj edilebilir pil yapımlarında sulu ortamdaki elektrolitlerin iyonik iletkenliğinin, susuz elektrolitlere göre daha büyük olması bir avantajdır. Genel olarak sulu elektrolitlerle yapılan çalışmalarda, susuz elektrolitlere göre daha küçük potansiyel ve daha düşük enerji yoğunluğu gerektirmektedir (Weng, et al., 2009; Zhan, et al., 2008; Chang, et al., 2005). Bu pillerden en çok tercih edileni, yükseltgenmiş polimerlerin katot, metallerin ise anot elektrot malzemesi olarak kullanıldığı türleridir. PA'in iletkenliğinin yüksek olduğu yadsınamaz bir gerçektir, buna rağmen havanın oksijeni ile bozunması ve katkılanmış türünün termal kararlılığının az olması nedeniyle bu tür pillerde PA'den daha kararlı olan PPy, PTh ve PANi gibi iletken polimerler tercih edilmektedir (Malhotra et al., 1986). Elektrot malzemesi olarak PANi'in kullanıldığı sulu ve susuz piller ile ilgili birçok çalışma literatürde yer almaktadır. Son yıllarda PANi'in katot, metalin anot olarak kullanıldığı pillerin diğer iletken polimerlerle yapılan aynı tür pillere göre oldukça iyi özelliklere sahip olduğu gösterilmiştir (Genies, et al., 1985).

Pil performansını ölçmede kullanılan yük boşaltma (deşarj) voltajı, enerji yoğunluğu (Wh/g), parametreleri çeşitli piller için Çizelge 2.3'te verilmiştir.

Çizelge 2.3. Çeşitli pillerin performanslarının gösterimi.

Anot/Katot Türü	Deşarj Voltajı	Enerji Yoğunluğu (Wh/g)
Ni/Cd	1,20	27 – 45
Pb/PbO ₂ /H ₂ SO ₄ (kurşun-asit)	1,80 – 2.00	35 – 168
Li/V ₂ O ₅ -V ₆ O ₁₃	3,20	100
LiC ₆ (grafit)/LiMnO ₂	3,00	>100
Li/P(Ac)ClO ₄	3,30	297
Li/P(Py)BF ₄	2,80	<20
Li/P(ANi)trifl	2,50 – 3,18	>200
Li/P(Py)ClO ₄	2,80	298
Li/P(T)	3,50	>200
Li/P(Azulen)	3,37	>100

İletken polimerlerin elektrot malzemesi olarak kullanıldığı doldurulabilir pillerin inorganik elektrot malzemelerinin kullanıldığı doldurulabilir pillere (kurşun-asitli akü) göre çok hafif ve yüksek enerji yoğunluğuna sahip olması gibi üstünlükleri bulunmaktadır. Ancak bu tür doldurulabilir pillerde de bazı istenmeyen durumlarla karşılaşılabilir. Bunların en önemlisi, bu pillerin yüksek potansiyellerde doldurulması sırasında iletken polimerlerin aşırı yükseltgenme ile bozunmasıdır. Ayrıca sulu ortamda polimerin yapısında kinon türü bileşiklerin oluşması ve hatta bu karbonil gruplarının karboksilik aside dönüşerek polimer yapısından CO₂ şeklinde ayrılması durumunda da C-C bağının kırıldığı literatürde belirtilmiştir (Dewar et al.,1990). Pillerle ilgili olumsuz etkilerin giderilmesi için bu alandaki çalışmalar devam etmektedir.

2.1.4.2. Elektrokromik cihazlar

Elektrokromik özellik 30 yıl önce keşfedilmiş olup (Granqvist, 2000; Granqvist, et al., 2003) elektrokromik cihaz çalışmaları üzerinde birçok araştırma yapılmıştır. Elektrokromik özellik; bir malzemeye uygulanan gerilim ile gözlemlenebilen tersinir bir renk değişimi olarak adlandırılır. Elektrokromizm: İki farklı renk arasında ve birden çok renk arasında oluşturulabileceği gibi bir renk ile şeffaf hal arasında da oluşturulabilir. Elektrokromizm ilk olarak tungsten oksit (WO₃) ve iridyum oksit (IrO₂) (Doutremont-Smith, 1982) gibi inorganik malzemelerin kullanımı ile teknolojiye yerini almıştır. Ancak bu tür inorganik elektrokromik malzemelerin pahalı olmalarının yanı sıra her türlü rengin elde edilememesi gibi dezavantajları bulunmaktadır. İnorganik malzemelerin maliyetlerinin yüksekliği ve renk çeşitliliklerinin azlığı nedenleri ile değişik alternatif arayışlar gündeme gelmiştir. Bu bağlamda iletken polimerler bilim adamlarının dikkatini çekmiş ve çalışmalar iletken polimerler üzerine odaklanmıştır. Yüksek performanslı ve düşük maliyetli malzemelere olan ihtiyaç görüntü teknolojisinin gelişimi ile gün geçtikçe artmaktadır. Bu amaca yönelik olarak maliyetin düşürülmesi, elde edilen malzemenin birden fazla alanda kullanılabilir olması, malzemelerin kolay üretilmesi, uzun ömürlü olmaları ve farklı uygulama yöntemlerine olanak sağlayabilecek nitelikte olmaları açısından

düşünüldüğünde iletken polimerlerin görüntü cihazlarında kullanılması bu gereksinimleri karşılama bakımından büyük önem taşımaktadır. Bütün bu nedenler göz önüne alındığında polimerik malzemeler daha az kararlı olmakla beraber yapılarında gerçekleştirilebilecek değişiklikler nedeni ile renk çeşitliliğine sahiptirler. İletken polimerlerin elektrokromik cihazlarda aktif katman olarak kullanılması, hızlı değişim zamanları (Sapp, et al., 1998; Kumar, et al., 1998), yüksek optik kontrast (Groenendaal, et al., 2003), işlenebilirlik (Sönmez vd., 2005) ve bant aralığının kolaylıkla ayarlanabilmesi (Schwendeman, et al., 2002) gibi avantajları sayesinde yaygın olarak kullanılabilir. Son çalışmalarda ise ilgi birden fazla renk ile şeffaf hal arasında çalışabilen malzemelerin oluşturulması üzerine yoğunlaşmıştır. Ana renklerin tamamını ve şeffaf hali tek bir malzemede birleştirme konusundaki çalışmalar ise henüz başarıya ulaşamamıştır. Bu konuda yapılmış birçok çalışma literatürde yer almaktadır (Tarkuç, vd., 2007; Çamurlu, vd., 2008; Tarkuç, vd., 2010).

2.1.4.3. Polimerik ışık yayan diyotlar

İlk organik ışık yayan diyotlar (OLEDs) 1965 yılında antrasen kristalleri kullanılarak üretilmiş fakat zayıf performansından dolayı fazlaca dikkat çekmeyi başaramamıştır (Helfrich and Schneider, 1965). Işık yayan diyot konusu 1987 yılında, pozitif potansiyel uygulandığında yeşil renk yayan 8-hidroksilkinolin aliminyumlu ışık yayan diyot (LEDs) üretildiği zaman dikkat çekmeyi başarmıştır (Tang and Vanslyke, 1987). Polimerik ışık yayan diyotlar (PLEDs), Burroughes ve arkadaşları (1990) tarafından sentezlenen ince poli(p-fenilenvinilen) filminin elektrolüminesansının keşfinden beri çok ilgi çeken bir konu olmuştur. Günümüzde ilgi iletken polimerlerin lüminesans özelliklerini keşfetmeye ve onların düz panel göstericilerinde kullanımını mümkün kılmak için gerekli olan çalışmalara yönelmiştir. Onların, bununla birlikte güç tüketimi ve boyutları sınırlıdır. İletken polimerlerin laptoplar, hücresel telefonlar, küçük el yapımı cihazlar, büyük panel göstericiler ve notebook ekranları gibi çok pilli işletim cihazlarında da potansiyel uygulamaları mevcuttur. Geleneksel lüminesans materyallerin üzerinde bu malzemelerin ana avantajları, kimyasal modifikasyonla ışık yayan dalga boyunun ayarlanması, düşük gerilime sahip olmaları, esneklikleri, kolayca

işlenebilirliği, düşük maliyeti, büyük alanlara sahip cihazların yapımını mümkün kılması ve görünür bölgedeki tüm renkleri gösterebilmesidir. Bu özelliklerinden dolayı ışık yayan diyotlarda iletken polimerlerin kullanımını arttırmıştır.

2.1.4.4. Güneş pilleri

Son birkaç yıldır iletken polimerler güneş enerjisi malzemesi olarak kullanım alanı bulmaya başlamıştır. Dördüncü kuşak güneş pilleri olarak da adlandırılan karma güneş pilleri, nanoparçacık katkılı polimerlerin tabaka tabaka dizilmesiyle oluşturulmaktadır. Güneş pilleri, PLEDs gibi yarı iletken malzemelerden yapılmalarına rağmen çalışma prensipleri PLEDs'ın çalışma prensibinin tam tersidir. PLEDs elektrik akımını ışığa dönüştürürken, güneş pilleri üzerine düşen ışığı elektrik akımına çevirir (Zengin vd., 2007). Işık cihazın üstüne düştüğü zaman, fotonlar polimerin bant aralığına denk gelen enerjiyi absorblar. Bu absorpsiyon büyük materyallerde elektron boşlukları meydana getirir. Genel eğilim, serbest yüklerin elektron boşluklarının içerisine girerek cihazdan toplanmasıdır (Brabec, et al., 2001). Ancak, bu hücrelerde kullanılan yarıiletkenlerin bant boşluklarının dar oluşu, bunların fotokimyasal bozunmalarına sebep olup uygulama alanlarına sınırlama getirmektedir. Bu hücrelerde kullanılan yarıiletkenlerin korunması amacıyla da, bu elektrotların üzerleri PPy, PANi gibi iletken polimerlerle kaplanarak fotokimyasal bozunmaları en alt seviyeye indirilerek kararlılıkları arttırılmaktadır (Stokheim, et al., 1982).

2.1.4.5. Sensörler

İletken polimerlerin kullanıldığı çeşitli sensörler hem kimyasal hem de biyolojik kullanım için tasarlanmaktadır. Çözeltideki gaz ya da iyonun belirlenmesi için uygun türlerin tutuklanması ile iletken polimerler sensör olarak kullanılmaktadır (Hwang, et al., 1993). Çeşitli organik maddelerin buharlarına maruz bırakılan iletken polimer filmlerinin iletkenliklerinde azalmalar görülmektedir. Ancak, hava ile temas ettirilen bu filmlerin iletkenliklerinin tekrar eski değerlerine ulaştıkları görülmüştür. İletkenlikteki

değişme büyük olasılıkla muhtemelen polimer filminin içerdiği nem miktarındaki değişmeden kaynaklanmaktadır. Bu özelliğe dayalı olarak nem ve gaz sensörleri geliştirilmiştir. Gazlar kuvvetli yükseltgen ve indirgen özellik gösterebildiklerinden dolayı, polimer filmlerinin iletkenliklerini etkilerler (Virji, et al., 2004). PPy nörolojide, glutamit ve ferrosiyaniid gibi çeşitli anyonların kontrollü salınımlarında biyosensör olarak kullanılmaktadır. Bazı iletken polimer çözeltilerinde pH'nın iletkenliğe etkisi, üç elektrotlu bir sistemde incelenmiş, bu sistemin de bir pH sensörü olarak kullanılabilirliği gösterilmiştir (Talaie, 1997). Ayrıca bazı iletken polimerlerin asidik ve bazik ortamlardaki akım, direnç vb. özellikleri incelenerek bu maddelerin pH sensörü olarak kullanılabilirliği gösterilmiştir (Kaempgen and Roth, 2006). Biyolojik çözeltinin pH'ındaki değişme cevap olarak ölçülen iletken polimerlerin elektronik iletkenliğindeki değişiklik, biyolojik moleküller için sensör amaçlı kullanılabilir. Tayini yapılacak molekül için, polimer matrisi içine enzimin tutuklanması gereklidir (Şahmetlioğlu vd., 2006; Yıldız vd., 2007). Çözeltideki spesifik bir gaz veya iyonu tayin etmek için sensör olarak PPy'nun uygulamaları önemli yer tutmaktadır. PANi ve türevlerinin alkol buharları için sensör olarak kullanılmalarına rastlanmaktadır (Xian, et al., 2006).

2.1.4.6. Korozyondan korunma

Korozyon elektrokimyasal bir olaydır ve elektrik akımının etkisiyle gerçekleşir. İç yüzeylerde akım olmadığında uygun çevre sağlanarak korozyon azaltılabilir (Bereket et al., 2005). Anodik yarı hücre ve katodik yarı hücre reaksiyonları olmak üzere korozyon olayı iki reaksiyon üzerinden ilerler. En iyi korozyon koruması, metali çevre ile ayıran bariyer etkisi gösterecek bir tabaka ile kaplamaktır (Bereket et al., 2005). Korozyon, metallerin veya metal alaşımlarının çevresiyle verdikleri kimyasal ve elektrokimyasal bir reaksiyonun sonucudur (Marek, 1987). Metalden yapılmış bütün malzemeler korozyondan etkilenebileceği gibi, önlem alınmadığında ekonomik açıdan olumsuz etkiler doğurur (Brumbaugh, 1999). İletken polimerler korozyonu önlemeye yönelik koruyucu film olarak metalik yüzeyleri kaplamada kullanılabilirler. PANi, PPy, PTh ve bu polimerlerin türevleri de aynı amaçla kullanılmaktadır. Anilin türevlerinin

molekül kütlesinin artması ile koruma etkinliğinin arttığı belirlenmiştir. Yaygın kullanım alanı nedeni ile yumuşak çelik yüzeyinde çeşitli kaplama çalışmaları bulunması ile birlikte, diş hekimliğinde kullanılan materyaller için de çeşitli çalışmalar yapılmaktadır (Chandrasekhar, 1999).

2.1.4.7. İyon seçici elektrotlar

İletken polimerlerin, elektrokimyasal yöntemle çeşitli elektrotlar üzerinde sentezlenmelerinin yanında, inert elektrotlar üzerinde film halinde kaplanarak çeşitli organik, inorganik ve biyolojik molekül ve iyonlara karşı seçimli geçirgen olmaları, çok sayıda modifiye elektrot yapımına imkan vermiştir (Atılğan vd., 2010; Korkut Ozaner vd., 2010). İyon seçici elektrotlarla ilgili bir çalışmada (Malinauskas and Mazeikene, 1997) anilin, nitrik asitli ortamda platin elektrot üzerinde elektrokimyasal yöntemle polimerleştirilmiş ve elde edilen PANi elektrotta değişik derişimlerdeki NaNO₃ çözeltisine daldırılarak, referans elektroda karşı modifiye elektrot potansiyelleri ölçülmüş, NO₃⁻'e karşı duyarlı bir PANi elektrodu üretilmiştir.

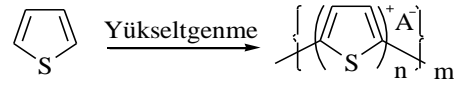
2.2. Politiyofen

PTh sentezi ilk olarak 1883'de Meyer tarafından sülfürik asit katalizörlüğünde kimyasal olarak gerçekleştirilmiştir. Bu tarihlerde polimerlerin iletken özellik gösterdiği tam olarak bilinmediği için üzerinde fazla durulmamıştır. Ancak 1977'de katkılanmış PA'in iletken özelliğe sahip olduğunun belirlenmesi (Shirakawa, 1977) ve özellikle 1979'da iletken polimer olan PPy'ün elektrokimyasal olarak sentezlenmesi (Ivory et al., 1979) ile birlikte tiyofen ve furan gibi hetero-aromatik bileşiklerin elektro-polimerleşmeleri önem kazanmıştır.

Tiyofenin elektrokimyasal yöntemlerle polimerleşmesi ilk olarak 1982'de gerçekleştirilmiştir (Tourillon and Garnier, 1982; Kaneto et al., 1982). 1982'den sonra tiyofen ve tiyofen türevleri olan alkiltiyofenlerle ilgili çalışmalar bugüne kadar devam

etmiştir. Yapılan çalışmalar, PTh ve polialkiltiyofenlerin sentezi, bu polimerlerin spektroskopik yöntemlerle karakterize edilmesi ve elektrokimyasal davranışlarının incelenmesini kapsamaktadır.

Yukarıda da belirtildiği gibi PTh kimyasal veya elektrokimyasal olarak sentezlenebilmektedir. Şekil 2.8’de PTh’in basit olarak yükseltgenme süreci yer almaktadır.



Şekil 2.8. Tiyofenin yükseltgenme polimerizasyonu.

Bu şekilde; yer alan n sayısı 2 ile 4 arasında değişmekte, A⁻ polimer büyümesi sırasında polimerin yükünü dengeleyen ve polimer ile birleşen karşıt iyondur, m ise polimerin moleküler ağırlığına göre değişen bir parametredir. PTh’in polimerizasyon mekanizması ilk olarak radikal katyon oluşumu ile başlamaktadır. Polimerleşme için gereken potansiyel değerinde, meydana gelen PTh de kendi içinde yükseltgenmektedir. Sabit akım ve sabit potansiyel polimerizasyonlarında oluşan ürün PTh ve aşırı yükseltgenmiş PTh karışımıdır (Wallance, et al., 2003). Tiyofenden ince film oluşturmak için çeşitli elektrolitler kullanılarak çalışmalar yapılmış ve en sonunda asetonitril, benzonitril gibi susuz çözücüler ile başarı sağlanmıştır. Sulu çözeltilerde tiyofenin elektropolimerizasyonu başarısız olmuştur, bunun sebebi de sulu çözeltilerde tiyofenin iletken olmayan pasif bir film oluşturmasından kaynaklanmaktadır (Fu, et al., 2012). Sonuç olarak PTh, tiyofenin yükseltgenmesi ile oluşmaktadır. Ancak PTh, tiyofenin polimerleşmesi için gereken potansiyellerde aşırı yükseltgenmesi nedeni ile kararlılığı az olan bir malzemedir. En iyi sonuçlar daha kolay yükseltgenebilen 3-metiltiyofen ve bitiyofen ile elde edilmiştir. Polimerin çoğunlukla 2 ve 5 pozisyonlarından polimerizasyonu gerçekleşmektedir. En iletken PTh’ler asetonitril, benzonitril, nitrobenzen ve propilen karbonat gibi düşük nükleofilik özellik gösteren ve

yüksek dielektrik sabitine sahip olan susuz aprotik çözücüler içinde hazırlanmaktadır. Asetonitril içinde ise daha kırılğan ve toz halinde bir biriktirme meydana gelmektedir (Nalwa, 1997). Kaliteli PTh hazırlanmasında susuz çözücülerin kullanılması gerekliliği, yaklaşık 1 M H₂O içeren çözeltilerde bile elektrokimyasal olarak polimerizasyonun oluşmasının mümkün olamayacağı Novák ve çalışma grubu tarafından belirtilmiştir (Novák, et al., 1997).

PTh, tiyofen monomerinden başlanarak kimyasal ve elektrokimyasal yöntemlerle sentezlenebilen bir iletken polimerdir. İletkenliği diğer iletken polimerlere göre daha düşüktür (10^{-3} - 10^{-4} S/cm) ve atmosfer koşullarında kararsızdır (Saçak, 2006).

Tiyofen ve türevleri genellikle lityum ve tetraalkilamonyum gibi katyonların ve perklorat, tetrafloroborat ve hegzafloforofosfat gibi anyonları içeren elektrolitlerde daha iyi polimerleşmektedir. Karşıt iyon olarak kullanılan anyonun yapısı; ACN içinde hazırlanan PTh'in morfolojisini ve elektrokimyasal özelliklerini etkilemektedir. Ayrıca reaksiyon sıcaklığı da elektropolimerizasyonu etkileyerek polimerin elektriksel ve optik özelliklerini değiştirmektedir. Örneğin PTh'in 40 °C' de hazırlanması ile elde edilen polimer 5 °C' de hazırlanan polimere göre daha düşük konjugasyon özelliği göstermektedir (Nalwa, 1997). Elektrokimyasal yöntemler arasında galvanostatik kontrol ile daha homojen ve daha iletken bir film elde edilmektedir. Elektropolimerizasyon sırasında kullanılan düşük akım yoğunluğu ile elde edilen film, yüksek akım yoğunlukları ile elde edilen filmlere göre daha kararlı ve homojendir. İyi iletken polimerler çok sayıda çekirdeklenme noktası oluşturmaktadır. Elektriksel durum aynı zamanda PTh'in mekanik özelliğini de etkilemektedir (Nalwa, 1997). Polimerizasyon süreci ve oluşan malzemenin iletkenliği kullanılan monomerin derişimine bağılı olarak değişmektedir. Eğer çok düşük derişimlerde monomer kullanılırsa galvanostatik yöntemle polimerin aşırı yükseltgenmesi önlenabilir. Düşük sıcaklıklarda sentez yapıldığında da aşırı yükseltgenme önlenilmekte ve oluşan polimerin iletkenliği artmaktadır. Ayrıca monomer üzerinde alkil gruplarının da bulunması ile aşırı yükseltgenme önlenmektedir (Wallance et al., 2003). PTh diğer iletken polimerlerinde sentezlenebildiği; kimyasal ve elektrokimyasal yöntemlerle sentezlenebilmektedir.

2.2.1. Politiyofenin kimyasal sentezi

Kimyasal yöntem ile iletken polimer sentezinde, monomer uygun bir çözücü de çözülerek, katalizör ile birlikte, bir yükseltgenme veya indirgenme aracı (genellikle bir asit, baz veya tuz) kullanılarak polimerleştirilir. Kimyasal polimerleştirme yönteminin istenilen miktarda ve uygun bir maliyetle ürün elde etmek gibi avantajları vardır. Ancak, kimyasal yöntemde, yükseltgenme basamağını kontrol edilememesi ve elde edilen ürünün safsızlıklar içermesi gibi dezavantajları vardır. Şimdiye kadar uygulanan kimyasal işlemlerin çoğu bugün geliştirilerek uygulanmaktadır. Örneğin, metal tuzları stokiometrik oranlarda polimerleşme ortamına eklenmekte ve reaksiyon sonucunda elde edilen iletken polimer, dikkatlice saflaştırılmaktadır. Böylece istenilen oranlarda ürün elde edilebilmek mümkün olabilmektedir.

Kimyasal yöntemde uygun katkı maddesi ve katalizör kullanılması da önemlidir. Örneğin, yapılan bir çalışmada (Toshima and Hara, 1995), poli(p-fenilen) sentezi için katkı maddesi ve katalizör olarak sırasıyla $CuCl_2$ ve $AlCl_3$ kullanılmış ve polimer elektriksel iletkenlik göstermemiştir. Fakat katkı maddesi olarak $AlCl_3$, $FeCl_3$, vb. p-tipi alıcılar veya K, Li, vb. n-tipi vericiler ile reaksiyona sokulduğunda iletkenlik gösteren poli(p-fenilen) sentezlenmiş ve iletkenliğinin 0,3 S/cm – 500 S/cm aralığında değiştiği gözlenmiştir.

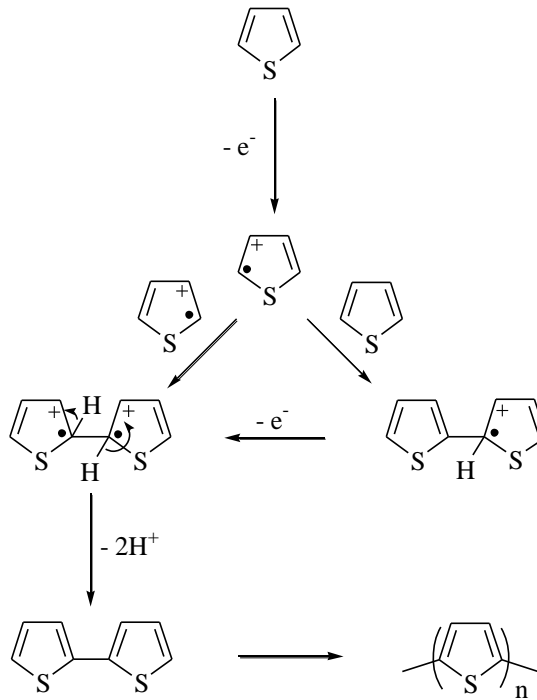
2.2.2. Politiyofenin elektrokimyasal sentezi

Elektrokimyasal yöntem, iletken polimer sentezinde uzun yıllardır kullanılan bir yöntem olup, değişik tekniklerle beraber günümüzde de sıkça çeşitli uygulamalar için kullanılmaktadır. Bu yöntemde, monomer uygun bir çözücü içerisinde destek elektrolit ve/veya asit varlığında polimerleşme hücrelerine konularak yapılan polimerizasyon sonucunda, elektrot yüzeyinde veya çözeltide polimer elde edilebilmektedir.

Elektrokimyasal yöntemlerden Dönüşümlü Voltametri (Cyclic Voltametry, CV) tekniği ile uygun bir voltamogramı alınarak potansiyostatik veya galvanostatik olarak

polimerizasyon gerçekleştirilebilmektedir. Burada dikkat edilmesi gereken nokta, monomerin yükseltgenme veya indirgenme potansiyelinde çözücünün, destek elektrolitin reaksiyon vermemesidir.

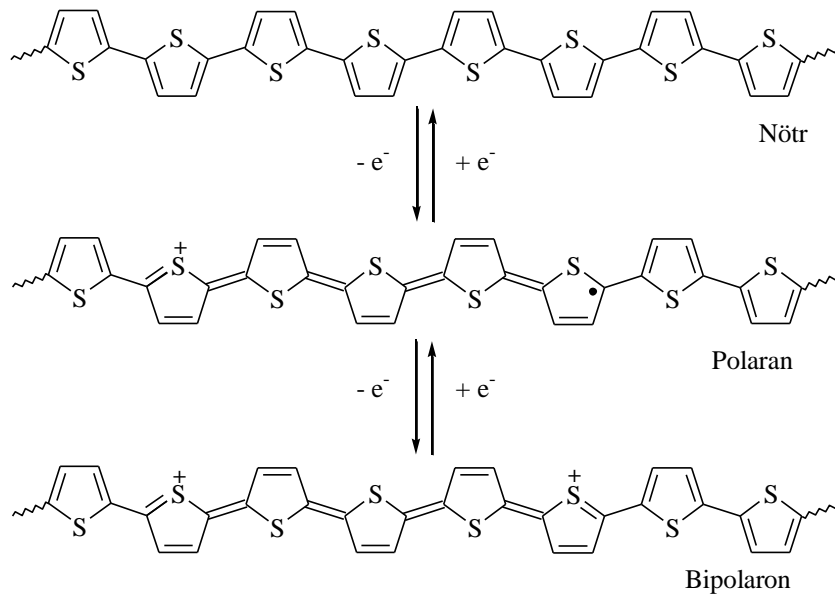
Monomerin indirgenmesi veya yükseltgenmesi sırasında oluşan radikalik anyon veya radikalik kation türleri birbirine katılarak büyürken radikalik türler zincirleri oluşturmaktadır (Şekil 2.9). Elektrokimyasal polimerleşmede kontrollü potansiyel veya akım uygulanabilmesi (sabit potansiyel ve sabit akımda polimerizasyon) yolu ile başlangıç ve bitiş basamaklarının kontrol edilebilmesi mümkün olmaktadır, bu durum da elektrokimyasal sentezin üstünlüklerinden bir tanesidir. Ayrıca kimyasal yöntemle göre daha saf, yan ürünlerden ve kirlilikten arınmış polimerler elde etmek mümkündür (Syed and Dinesan, 1991).



Şekil 2.9. Anodik yükseltgenme yöntemiyle politiyofenin elektrokimyasal sentezi (Yang, 2000).

2.2.3. Politiyofenin yükseltgenmesi

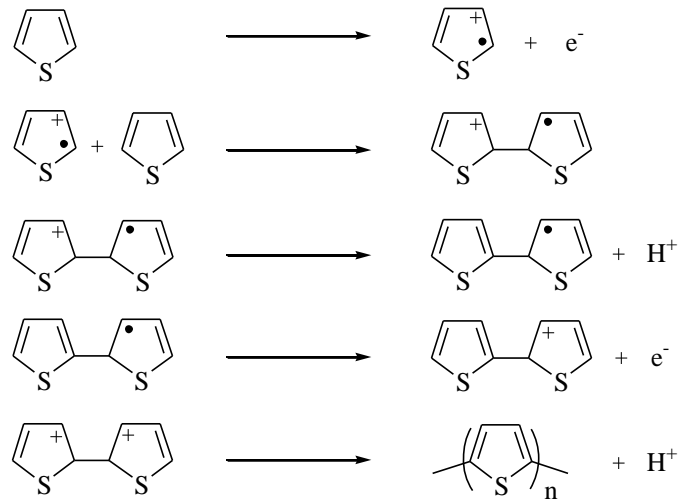
Yapılarının çeşitliliği ve çevresel kararlılıklarının iyi olmasından dolayı, PTh ve PTh türevi iletken polimerler oldukça geniş kullanım alanı bulmaktadır. Düşük bant aralığına, az da olsa iletkenliğe sahip olması ve polimer zincirinin β -pozisyonundan yan grupların kolayca girişi, PTh'yi elektronik ve optoelektronik uygulamalar da ön plana çıkarmaktadır. Tiyofen halkasının elektronca zengin bir yapısı olmasından dolayı PTh kimyasal veya elektrokimyasal olarak kolayca sentezlenebilmekte ve tersinir olarak yükseltgenmesi yolu ile de elde edilebilmektedir. İlk elektronik geçiş; katkılanmamış PTh'de 300-500 nm civarındadır. Katkılama olunca iletkenlik bandı köklü bir batokromik kaymaya uğrar, bant görünür bölgeden IR bölgesine kayar (Perepichka et al., 2005). Politiyofenin yükseltgenmesine ait basamaklar Şekil 2.10'da verilmiştir.



Şekil 2.10. Politiyofen yükseltgendiği zaman oluşan yük basamakları.

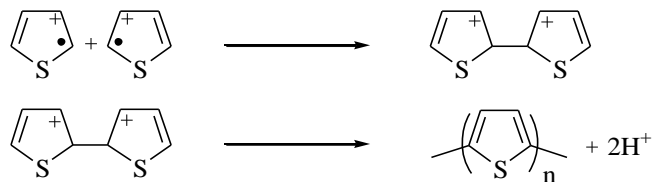
2.2.4. Politiyofenin oluşum mekanizmaları

Literatürde tiyofenin elektropolimerleşmesi ile ilgili iki farklı mekanizma önerilmektedir (Imanishi et al., 1989). Bunlardan birincisi; nötral tiyofen monomerinin, tiyofen katyon radikaline elektrofilik katılması ile polimerleşmesidir (Şekil 2.11).



Şekil 2.11. Nötral tiyofen monomerinin, tiyofen katyon radikaline elektrofilik katılması ile politiyofenin oluşum mekanizması.

İkinci mekanizma ise tiyofen katyon radikallerinin radikal - radikal birleşmesiyle polimerleşmesidir (Şekil 2.12).



Şekil 2.12. Politiyofenin radikal-radikal birleşmesi ile oluşum mekanizması.

Bu mekanizmaların birlikte işlemesinde düşünülebilir.

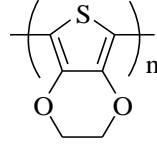
Tiyofenin elektrokimyasal olarak gerilimi 1,70 – 2,00 V aralığında değişirken, tiyofen türevi olan 3-metiltiyofenin yükseltgenme gerilimi 1,30 V olarak belirtilmiştir. Tiyofenin daha düşük gerilimlerde yükseltgenmesi sentez çözeltilisine başlatıcı olan 2,2 bitiyofenin dimerinin eklenmesiyle sağlanmıştır (Wei, et al., 1990). Böylece tiyofenin polimerizasyonu işlemide daha düşük gerilimlerde yapılmıştır. PTh'in daha düşük gerilimlerde sentezlenmesine olanak veren bir diğer yöntemde; önce bir çözelti tepkimesi ile tiyofen monomerlerini asit varlığında tiyofenin oligomerleri olan tertiyofene (trimer) ve/veya tetratiyofene dönüştürmek ve daha sonra bu çözeltide düşük gerilimde elektrokimyasal yöntemle polimer elde etmektir (Dong and Zhang, 1989; Bazzaoui, et al., 1994).

2.2.5. Politiyofen türevleri

Esnek hidrokarbon zincirlerinin konjuge PTh zinciri üzerine bağlanması ile çözünürlüğü çok yüksek yapılar elde edilmektedir. Bu nedenle alkil süstitüye polimerler üzerine çalışmalar yapılmıştır. Alkil grubunun zincir uzunluğu arttıkça monomerin yükseltgenme potansiyelinde azalma görülmektedir. Sonuç olarak polimer malzeme aşırı yükseltgenmeye karşı daha kararlı özellik göstermektedir. Alkil süstitüentin boyutları arttıkça polimer giderek daha fazla çözünürlük göstermektedir. Aril grupları ile oluşan tiyofen türevleri ise farklı bir özellik göstermektedir, bunun sebebi ise aril gruplarında fonksiyonel sonlara sahip alanlar içermektedir. Örneğin poli(3-feniltiyofen) elektrokimyasal olarak elde edilmektedir. Fenil grubu üzerindeki süstitüsyona bağlı olarak iletkenlik değeri $2 \cdot 10^{-3}$ ile 140 S/cm arasında değişmektedir. p- ve n- katkılamaya bağlı olarak değişen potansiyel değeri ile 4-fenil süstitüye 3-feniltiyofenler çeşitli elektron verici ve alıcı grupları ile elektrokimyasal olarak polimerize edilmektedir (Nalwa, 1997).

2.2.5.1. Poli (3,4-etilendioksitiyofen)

Poli(3,4-etilendioksitiyofen) (PEDOT), tiyofen molekülüne bağlı iki tane elektron verici oksijen atomuna sahip olduğu için PTh ve alkil-süstitüe PTh'lerden daha düşük bant aralığına sahiptir. Öncelikle PEDOT'in bant aralığı 1,6 - 1,7 eV'dur ve PTh'den 0,5 eV daha düşüktür. Elektromanyetik spektrumu, kırmızı bölgesinde maksimum absorpsiyon gösterir. Diğer süstitüe PTh'lere oranla bu malzeme katkılanmış durumda oldukça iyi kararlılık ve yüksek iletkenlik gösterir. PEDOT ilk kez Reynolds'ın grubu tarafından sentezlenip patenti alınmıştır (Groenendaal et al., 2006). Kolayca yükseltgenen, çözünebilir ve kararlı bir iletken polimer olarak elde edilmiştir (Jonas and Schrader, 1991; Heywang and Jonas 1992).



Şekil 2.13. Poli (3,4-etilendioksitiyofen).

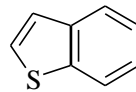
2.2.5.2. Poli (ditiyenotiyofen)

Ditiyenotiyofen elektronca zengin üç tane tiyofen halkası içerdiğinden iyi bir elektron vericisidir. Bu özelliği ile elektronik ve optoelektronik uygulamalarda ön plana çıkmaktadır (Ozturk vd., 2005, Skabara, 2009). Dış tiyofen halkasındaki sülfür atomlarının konumlarına bağlı olarak, ditiyenotiyofenin altı tane izomeri bulunmaktadır. Açık yazımı ise; ditiyeno[3,2-b;2',3'-d]tiyofen şeklindedir. Özellikle polimerizasyon sırasında bu yapı ditiyenotiyofen izomerleri arasındaki en uygun konjugasyonu sağlayan yapıdır. Poliditiyenotiyofen (PDDT) ilk kez 1971 yılında De Jong ve Janssen tarafından sentezlenmiştir (De Jong and Janssen 1971). Elektrokimyasal polimerizasyonu 1985 yılında iki farklı grup tarafından gerçekleştirilmiştir (Biserni et al., 1985; Di Marco et al., 1985). Elektroda uygulanan gerilimle polimer bozulmadığı için PDDT elektrotlar

yeniden şarj edilerek kendi voltaj değerine tekrar çıkartılabilir ve döngüsel özellikleri tekrar geri kazandırılabilir. Bu durum polimerin yüksek yük depolama kapasitesi ve hızlı bir şekilde deşarj olabilmesiyle açıklanmaktadır. PDTT mükemmel bir döngüsel yeteneğe, yüksek katkılama seviyesine ve yüksek yük depolama yeteneğine sahip olduğundan dolayı batarya uygulamalarında kullanılmaktadır (Buttol et al., 1986). Ulaşılabilir literatürde n- ve p- katkılı PDTT'lerin süperkapasitör uygulamaları bulunmaktadır (Arbizzani et al., 1995; Sahin vd.,2011).

2.2.5.3. Poly (benzotiyofen)

Tiyofen ve pirol gibi monomerler ile karşılaştırıldığında benzotiyofen üzerinde daha az sayıda çalışma gerçekleştirilmesine rağmen, son yıllarda dikkat çekmeye başlayan bir monomerdır. Benzotiyofenin ve bazı benzotiyofen türevlerinin belli özellikleri ve davranışları çalışılmıştır ancak elektrokimyasal polimerizasyonu, tiyofen ve pirol ile kopolimerizasyonu ilk kez 2007 yılında Demir tarafından gerçekleştirilmiştir. Benzotiyofen konjugasyona uygun yapısından dolayı tiyofenden daha düşük yükseltgenme potansiyeline sahiptir (Demir, 2007).



Şekil 2.14. Benzotiyofen.

2.3. Kalem Grafit Elektrot

Karbon içerikli elektrotlar; geniş bir gerilim aralığında çalışma olanağı sağlaması, ucuzluğu, kimyasal inertliği, düşük artık akım vermesi ve yüksek duyarlılığı nedeniyle elektrokimyasal analizlerde sıklıkla kullanılmaktadır. Elektron aktarım hızları metal elektrotlardan daha yavaştır. Karbon, yüksek yüzey aktivitesine sahip

olması nedeniyle organik bileşikler tarafından kolayca kirletilebilir. Grafit tozundaki aromatik halkaların aktif oksijen grupları içermesine bağlı olarak çeşitli fonksiyonel gruplar (hidrojen, hidroksil, karboksil grupları ve kinonlar) karbon yüzeyinde bağlar oluşturabilmektedir. Bu fonksiyonel grupların varlığı nedeniyle karbon yüzeyine birçok değişik madde tutturulabilir (Wang, 2000; Kadayıfçılar, 2003). Karbon elektrotlar; camsı karbon, karbon pasta, perde baskılı karbon, karbon-fiber ve kalem grafit olarak sıralanabilir.

Analiz sırasında bazı bileşiklerin yükseltgenme ürünlerinin elektrot üzerinde ince bir film olarak birikmesi ve buna bağlı olarak analitik yanıtın azalması karşılaşılan sorunlardan biridir. Ayrıca tekrar edilebilirlik elektrokimyasal analizler sırasında katı elektrotlarla çalışılırken karşılaşılan sorunlardan bir diğeridir. Bu nedenlerden dolayı düşük maliyetli ve tek kullanımlık elektrotlara ihtiyaç duyulmaktadır. Bu sorunu elektrokimyacılar rahatlıkla temin edilebilen ve düşük maliyetli kalem ucu kullanarak çözmüşlerdir.

1990'lı yılların sonundan başlayarak kalem grafit (kalem ucu) elektrotlar (pencil graphite electrode, PGE) camsı karbon elektrot ve karbon pasta elektrotlara karşı, tek kullanımlık özelliklerinin yanısıra çok düşük maliyetlerinden dolayı alternatif oluşturmaktadırlar (Bond, et al., 1997; Wang, et al., 2001; Wang and Kawde, 2001). Kalem uçları, doğal grafitin kil ve balmumu karışımı içerisine dağılması ve ardından ısı işlem uygulanması ile üretilir. Kil yerine selüloz gibi organik içerikli materyal kullanılıp oksijensiz atmosferde yakıldığı zaman selüloz karbon şekline dönüşür. Oluşan yapı son derece elastiktir. PGE'lar, ne karbon pasta ve pirolitik karbon kadar kırılğan, ne de camsı karbon kadar serttir. Tek kullanımlık olmaları nedeniyle elektrot temizleme işlemlerine gerek yoktur. Dolayısıyla yeni bir elektrot yüzeyi yaratmak çok daha basit ve hızlı olup tekrar edilebilirlik yüksektir. Tek kullanımlık olmaları açısından benzerliği bulunan perde baskılı elektrotlar, PGE'tan daha önce kullanılmaya başlanmıştır. Ancak litografik teknikler kullanılarak üretilen perde baskılı karbon elektrotlar, tek kullanımlık oldukları için ekonomik değildirler. Oysa tüm iş sağlığı ve çevresel konular dikkate alındığında iz analizlerinde kullanılan elektrotların fiziksel açıdan da tek kullanımlık olması önem taşımaktadır. PGE ise; kullanılan materyalin

azlığı ve kullanımdan sonra atılmak üzere kolay biriktirilmesi nedeniyle çevre duyarlılığı açısından çok cazip elektrotlardır. Ulaşılabilir literatür taramasında PGE'lerin pek çok uygulaması görülmektedir. İz metal analizleri (Demetriades, et al., 2004), hepatit B virus DNA'sının saptanması (Erdem vd., 2005), kafein analizi (Ly, et al., 2004), titre edilebilir asitlik tayini (Kotani, et al., 2003), nitrit, serotonin ve dopaminin eş zamanlı tayini (Miyazaki, et al., 1999), ilaç analizleri (Masawat, et al., 2002; Gao, et al., 2005), likorin-DNA etkileşim çalışması (Karadeniz vd., 2003), DNA hibridizasyon çalışması (Fojta, et al., 2003) ve sıvı kromatografisinde elektrokimyasal dedektör olarak fenol ve klorofenol analizi (Jin, et al., 2002), PGE'un kullanıldığı araştırmalara örnek olarak verilebilir. Kalem ucunun sertlik ve siyahlığı ticari olarak grafit ve kil oranlarının ve sıcaklığının değiştirilmesi ile modifiye edilmektedir. Daha fazla grafit içermesi durumunda daha yumuşak ve daha kalın uçlar elde edilir. Kurşun kalemin sertliği 19 farklı derece olarak 9H (en sert)'den 8B (en yumuşak)'ye kadar değişir. Dinamik elektrokimyada B, F, HB, 4H ve 6H sertlik dereceleri tercih edilmektedir. Bu elektrot kullanılarak gerçekleştirilen analizlerde doğru kalem sertliğinin seçimi de önemlidir (Tavares and Barbeira, 2008).

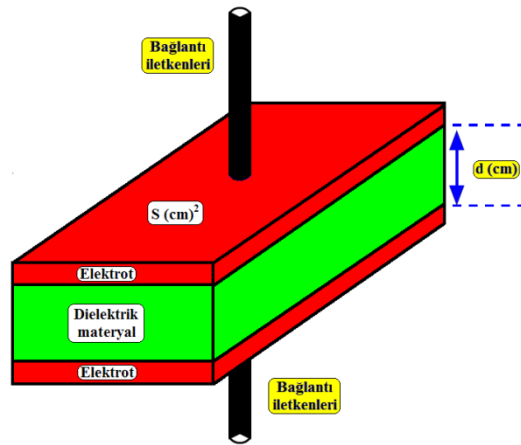
2.4. Süperkapasitörler

Pil ve kapasitörler, bilinen enerji depolama sistemleri içerisinde yer almaktadırlar. Yüksek enerji yoğunluğuna sahip fakat kısıtlı güç çıkışı olan piller enerjinin uzun süreli kullanımını gerektiren uygulamalar için tercih edilirken, kapasitörler ise enerjinin çok yüksek hızlarda iletilmesi istenen uygulamalarda tercih edilmektedir. Yüksek enerji ve güç yoğunluğu gerektiren uygulamalar için hem piller hem de kapasitörler yetersiz kalmaktadır. Bu durum elektrokimyasal kapasitör, süperkapasitör ya da ultrakapasitör diye bilinen yeni tip enerji depolama sistemleri ile ilgili çok yoğun bir araştırmaya sebep olmaktadır (Ren, et al., 1995; Ferraris, et al., 1998a; Ferraris, et al., 1998b, Bonnefoi, et al., 1999; Song, et al., 1999; Laforgue, et al., 1999).

2.4.1. Süperkapasitör teorisi

Elektrokimyasal kapasitörlerin çalışma prensibi geleneksel kapasitörler ile benzerlikler içerdiğinden, geleneksel kapasitörlerin çalışma mekanizmasının incelenmesi süperkapasitörlerin çalışma mekanizmasının aydınlatılabilmesi için önemli bir basamaktır.

Geleneksel kapasitörler Şekil 2.15'te de gösterildiği gibi iki iletken malzemenin arasına bir dielektrik malzemenin yerleştirilmesiyle oluşturulmuş aygıtlardır. İletken levha üzerindeki yük birikimi, iletken levhaya potansiyel uygulanması ile sağlanmakta ve levhalara uygulanan potansiyel kaldırıldığında, levhalar yüklü durumda kalmaktadırlar.



Şekil 2.15. Geleneksel elektrostatik kapasitörün yapısı.

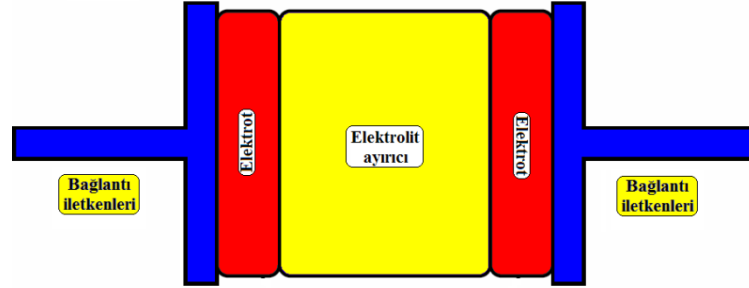
Pilin gerilimi V , plakalarda oluşan yük miktarı ise Q olmak koşul ile; Q/V oranına kapasitans (C) denir (<http://www.starhackz.com/motorlu-araclar/174742-aku-kapasitor-kondansator-nedir.html>).

$$C = \frac{Q}{V}$$

Kapasitans, genellikle C ile gösterilir ve birimi Farad (F)'dır. F çok büyük olduğundan genellikle mikroyarad (μF) veya pikofarad (pF) cinsinden ölçülür.

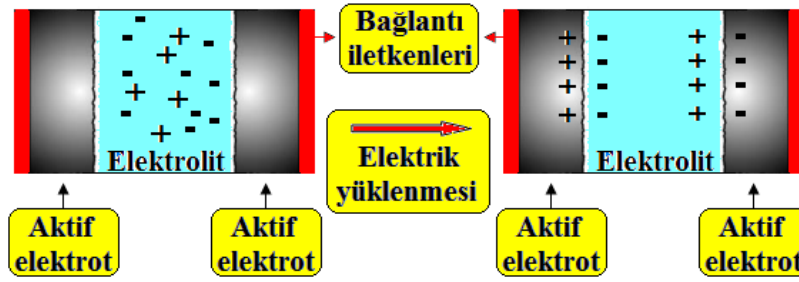
$$1 \mu F = 10^{-6} F$$

$$1 pF = 10^{-12} F$$



Şekil 2.16. Elektrokimyasal kapasitörün yapısı.

Elektrokimyasal kapasitörlerin çalışma prensibi geleneksel kapasitörlerin çalışma prensibine benzemesine rağmen, elektrokimyasal kapasitörlerin yük birikimi geleneksel kapasitörlerin tersine, bir yalıtkan ile ayrılmış iletken levhalar üzerinde oluşmamaktadır. Şekil 2.17'de gösterildiği gibi elektrokimyasal kapasitörlerin kavramsal yapısı; elektrotlar üzerindeki yük birikimi elektrolitik çözelti ve elektrot yüzeyi arasındaki kesişme noktasında meydana gelen değişime bağlıdır. Bu noktada, elektriksel çift tabaka kapasitörlerinde olduğu gibi yük birikimi elektriksel çift tabaka (elektrot – elektrolit çözeltisi ara yüzeyi) olarak adlandırılan bölgede meydana gelmektedir (Vix-Guterl, et al., 2005). İyonik ayrılma mesafesi iyonların büyüklüğüne ve elektrolit çözeltisinin derişimine bağlıdır. Süperkapasitörler, elektrokimyasal çift tabaka temeline dayanmaları sebebi ile, elektrostatik kapasitörlere göre daha yüksek spesifik kapasitans değerlerine sahiptirler.



Şekil 2.17. Elektrokimyasal kapasitörlerde yük birikimi.

Elektrot ve elektrolit çözeltisi ara yüzeyinde meydana gelen elektriksel çift tabakada biriken yüklerin spesifik kapasitans (C_s) değeri aşağıda verilen eşitlik yardımı ile hesaplanabilmektedir.

$$C_s = \frac{C}{A} = \frac{\epsilon}{4\pi\delta}$$

Burada, C kapasitans, A elektrodun yüzey alanı, ϵ elektrolit çözeltisinin dielektrik sabiti, δ ise elektrot ile merkez iyon arasındaki uzaklıktır.

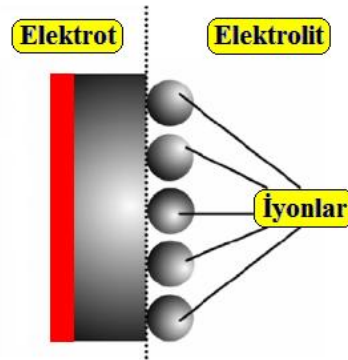
2.4.2. Süperkapasitörlerde yük depolama mekanizması

Elektriksel çift tabaka kapasitörlerinde yükün birikimi elektrostatik olarak gerçekleşmektedir. Ancak, modifiye elektrot yüzeyinde oluşan reaksiyonlar sebebi ile bazı ilave kapasitans değerlerinin görülmesi de mümkün olabilmektedir. Bu ilave kapasitans değeri pseudo (yalancı-sahte) kapasitans olarak adlandırılmaktadır (Kyung-Wan Nam, 2002). Elektrot yüzeyinde gerçekleşen reaksiyonlar uygulanan elektriksel potansiyele bağlıdır ve bundan dolayı elektrot kapasitif davranış göstermektedir. Bu da pseudo kapasitans değerini arttırmaktadır (Qiangfeng Xiao, 2003).

2.4.2.1. Elektriksel çift tabaka kapasitörler

Elektriksel çift tabaka kapasitörlerin yük depolama mekanizmaları basitçe; elektriksel bir iletken olan elektrot ve elektrolit çözeltisi arasındaki temas yüzeyinde bulunan elektronik ve iyonik yüklerin ayrılması esasına dayanmaktadır. Bu olay elektrostatik bir ilkedir (Frackowiak, 2001; Qu, 2002). Elektrot ve elektrolit çözeltisi arasındaki temas yüzeyinde meydana gelen olayların anlaşılabilmesi için bazı modeller geliştirilmiştir.

Bu konudaki ilk araştırma 1879 yılında Helmholtz tarafında gerçekleştirilmiş olup deneyde yüklü iki tabakanın davranışını aydınlatmaya çalışmıştır. Bu modelde yüklü elektrot bir tabakayı ve elektrolit çözelti içerisinde bulunan iyonlar diğer bir tabakayı meydana getirmektedirler (Şekil 2.18). Ancak bu modelleme, elektrolit konsantrasyonunu açıklayamadığı için ve adsorplanan türlerin elektrot ile etkileşimlerini ihmal ettiği için eksikliği bulunmaktadır.

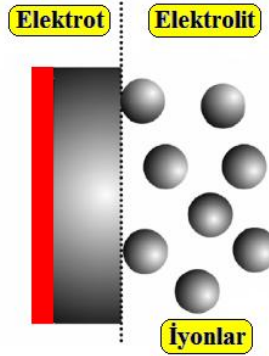


Şekil 2.18. Helmholtz modeli.

Helmholtz'un model araştırmalarından sonra, bazı iyileştirmeler ile elektriksel çift tabakada difüzyon olayının gerçekleştiği göz önüne alınarak 1913 yılında Gouy ve Chapman tarafından yeni bir model önerilmiştir. Bu modele göre, iyonların hem termal hareketlerinin hem de elektrolit çözeltisinin derişiminin çift tabaka kapasitans değerini

etkilediği kabul edilmektedir. Çift tabakada, Helmholtz'un tanımında olduğu gibi iyonların oldukça sık bulunamayacağını, iyon boyutunun değişiminin ve iyonların serbest hareketinin olayın açıklanmasında göz ardı edilemeyeceği Gouy ve Chapman tarafından ortaya konmuştur.

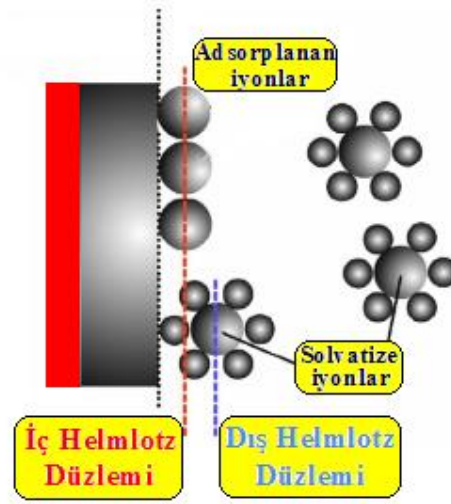
Ancak bu modelinde eksiklikleri bulunmaktadır. Elektrot civarındaki bölgesel derişimin değişmesi, çözeltinin tamamı için karakteristik olan aktivite katsayılarının kullanılmasının hatalı olacağını gösterir. Dinamik elektrokimyadaki ölçümlerin fazla miktarda destek elektrolit (örneğin 1 M tuz, asit veya baz çözeltisi) kullanılarak yapılmasının nedenlerinden biride budur. Bu koşullar altında aktivite katsayısı hemen hemen sabit kalacağından, herhangi bir reaksiyon sırasında çözelti içerisinde var olan yüksek iyon derişimi sebebi ile bölgesel değişme inert iyonlarla baskılanır. Derişik çözeltilerin kullanılması aynı zamanda iyon göçme etkisini ve ohmik kayıpları en düşük değere indirmektedir (Atkins, 1998).



Şekil 2.19. Gouy ve Chapman modeli.

Genel kabul gören son model Stern tarafından ortaya konmuştur. Stern önerdiği modelde, hem Gouy – Chapman difüzyon modelinden hemde Helmlotz modelinden yararlanarak bir sentez oluşturmuştur. Model Gouy – Chapman – Stern modeli olarak adlandırılmaktadır. Bu model iyonların sınırlı bir büyüklükte olabileceğini ve bu iyonlarının yük merkezlerinde bulunabileceğini ortaya koyar. Stern modelini iki ayrı

bölüme ayırarak açıklamıştır; elektrot yakınında iyonların sık olarak bulunduğu ilk bölümü çözelti içlerine doğru (elektrottan uzaklaştıkça) devam eden iyonların difüzyonunun gerçekleştiği ikinci bölümün takip ettiğini kabul eder (Şekil 2.20). Şekilde, elektrot yüzeyinde absorplanan iyonların daha sık olarak bulunduğu İç Helmlotz Düzlemi (IHP) ve elektrot yüzeyinden çözelti içlerine doğru difüzyona uğramış olan iyonların bulunduğu Dış Helmlotz Düzlemi (OHP) görülmektedir (Conway, 1999).



Şekil 2.20. Gouy-Chapman-Stern modeli.

Ne Helmholtz modeli ne de Gouy – Chapman modeli, tek başına çift tabaka yapısı için iyi bir gösterim şekli değildir. Birinci model çözelti için aşırı derecede sabit hareketsiz bir yapı önerirken, diğer model daha dağınık bir yapı önermektedir. Stern modelinde bu iki olgu birleştirilmiştir. Bu modelde elektroda en yakın düzlemdeki iyonlar sabit Helmholtz düzleminde kalmaya zorlanırken, bu düzlemin dışındaki iyonlar Gouy – Chapman modelindeki gibi dağılmışlardır (Atkins, 1998).

2.4.2.2. Pseudokapasitörler

Çift tabakada yüklerin ayrılması ile oluşan kapasitansa ek olarak, ilave bir kapasitans değeri daha söz konusudur. Bu kapasitans değeri elektrodun aktif bölgesinde gerçekleşen reaksiyonlar sonucunda oluşmaktadır. Bu reaksiyonların gerçekleşmesi için gerekli yük miktarı uygulanan potansiyele bağlı olarak değişmektedir, reaksiyonlar sonucu oluşan kapasitans; pseudokapasitans olarak adlandırılmaktadır. Pseudo kapasitif davranış iyonların elektrot yüzeyinde gerçekleştirdikleri redoks (yükseltgenme-indirgenme) reaksiyonları sonucu veya iyonların elektrot yüzeyine adsorbsiyonundan kaynaklanmaktadır (Arbizzani and Meneghello, 1996).

Redoks (yükseltgenme – indirgenme) reaksiyonları geri dönüşümlü olarak hızlı bir şekilde gerçekleşmektedir, bataryalarda olduğu gibi reaksiyonlar karakteristik potansiyelerde gerçekleştirilir ve bu durumun sonucu olarak pseudo kapasitans ortaya çıkmaktadır.

2.4.3. Tiyofen temelli süperkapasitör cihazlar ve elektrotlar

Süperkapasitörler, karbon temelli süperkapasitörler ile bataryalar arasındaki enerji boşluğunu dolduran, bu iki aygıt arasında köprü görevi gören cihazlardır. Literatürdeki çalışmalar incelendiğinde, süperkapasitör uygulamalarında dört tür malzeme ile çalışıldığı görülmektedir. Bunlar karbon malzemeler, metal oksitler, iletken polimerler ve bu malzemelerin kompozitleridir (Mastragostino, et al., 2002; Frackowiak and Beguin, 2001). Özellikle iletken polimerler bu alanda sıklıkla kullanılan malzemelerin başında gelmektedirler. Önemli iletken polimerler olarak bilinen; PANi, PPy, PTh ve bu polimerlerin türevi olan iletken polimerler ile ilgili literatürde oldukça çeşitli alanlarda çalışmalar bulunmaktadır. Süperkapasitör çalışmalarında kullanılacak düşük bant aralıklı polimerler poli(N-metil-pirol), polipirol, politiyofen, poli(3,4-etilendioksitiyofen) olarak sıralanmış ve yapılandırılacak çalışmalarda yüksek kapasitif davranış gözleneceği belirtilmiştir (Yürüm, vd., 2008). İletken polimerlerin, süperkapasitör üretiminde kullanılan diğer malzemelerle (karbon

temelli malzemeler ve inorganik bileşikler) karşılaştırıldığında önemli üstünlükleri ortaya çıkmaktadır. İletken polimerler pseudo kapasitif malzemeler olarak bilinmektedirler. Bu adlandırmanın sebebi ise iletken polimerlerin hızlı bir şekilde redoks reaksiyonu verebilme özelliklerinden kaynaklanmaktadır. Hızlı bir şekilde gerçekleşen redoks reaksiyonu sonucunda iletken polimerler kapasitif bir yanıt oluşturmaktadırlar. Buna bağlı olarak süperkapasitörler oldukça yüksek spesifik enerji değerlerine sahiptirler (Snook, et al., 2011). Karbon temelli malzemeler ve metal oksitler çok iyi spesifik kapasitans ve yük yoğunluğuna sahiptirler (Long, et al., 1999; Zhang and Jow, 1996; Frackowiak, et al., 2001). Fakat bu malzemelerle yapılan süperkapasitörler oldukça pahalıdır. Ayrıca metal oksitler toksik özelliğe de sahiptir. Bu yüzden bu maddeler yerine iletken polimerler kullanılarak süperkapasitörlerin geliştirilmesi son yıllarda büyük bir önem kazanmıştır (Frackowiak, et al., 2001; Laforgue, et al., 1999; Mastragostino, et al., 2001; Fusalba, et al., 2001; Belanger, et al., 2000). Ayrıca iletken polimerler kimyasal ve elektrokimyasal yöntemlerle kolayca sentezlenebildiğinden metal oksitler ve karbon malzemelere göre daha avantajlıdır (Ivin, et al., 2007). Bu yüzden yapılan birçok çalışmada araştırmacılar elektriksel olarak iletken polimerlerin elektrokimyasal özelliklerine ve sentezine yönelmiştir. Yüksek kapasitans değerine sahip olmalarından dolayı PANi, PPy, PTh ve bu polimerlerin türevleri bu amaçla en çok kullanılan polimerlerdir. Bu polimerlerin kapasitanslarının belirlenmesi için farklı çözeltiler kullanılmaktadır. Örneğin PANi için genellikle asidik çözelti kullanılırken (Ryu, et al., 2000; Mirmohseni and Soljho, 2003; Gupta and Miura; 2005), PPy ve PTh ideal kapasitif davranışını nötral ve bazik ortamlarda sergilemektedir (Arbizzani, et al., 1996; Rudge, et al., 1994; Fusalba, et al., 1999). Genel olarak iletken polimerler, inorganik bileşiklerden daha fazla iletkenler ve iletkenliğin artışı ile doğru orantılı olarak daha fazla güç kapasitesine sahiptirler. Bu avantajlarının yanında iletken polimerlerin dezavantajları da vardır; şarj esnasında iyonların adsorpsiyona bağlı olarak şişerken, deşarj esnasında iyonların desorpsiyonundan dolayı büzülürler. Buna bağlı olarak iletken polimerlerin çevrim ömrü azalmaktadır. Sonuç olarak karbon temelli süper kapasitörlerle karşılaştırıldığında iletken polimer temelli süper kapasitörlerin çevrim ömrü düşük kalmaktadır (Snook, et al., 2011).

PMeT süper kapasitör elektrot aktif malzemesi olarak kullanılan önemli bir tiyofen türevidir (Xiao, and Zhou, 2003; Balducci, et al., 2005; Arbizzani, et al., 2001). PMeT düşük maliyetli, orta derecede düşük moleküler ağırlıklı ve düşük dirençli bir tiyofen türevidir. (Laforgue, et al., 2003; Arbizzani, et al., 2001). Arbizzani ve grubu PMeT'i kullanarak geliştirdikleri süperkapasitör elektrotta deşarj akım değerini 5 mA/cm² olarak spesifik kapasitansı 39 F/g ve deşarj akım değerini 40 mA/cm² olarak spesifik kapasitansı 28 F/g olarak hesaplamışlardır (Arbizzani, et al., 2001).

Son yıllarda literatürde cazip özellikleri nedeni PEDOT ile ilgili olarak çeşitli çalışmalar gerçekleştirilmiştir (Lota, et al, 2004; Ryu, et al., 2004; Villers, et al., 2003; Hashmi and Upadhyaya, 2002; Huang, et al., 2006; Kulesza, et al., 2006; Li, et al., 2005). Bu polimerin düşük bant aralığına (1-3 eV) ve p-katkılı halinin yüksek iletkenliğe sahip olduğu bilinmektedir (Lota, et al, 2004). Termal ve kimyasal kararlılığı, oldukça yüksek şarj hareketliliği ile PEDOT'in elektrokimyasal kinetik sonuçlarıdır (Lota, et al, 2004; Ryu, et al., 2004; Hong, et al., 2001). PEDOT'in yüksek kinetik özelliklere sahip olmasının temel nedeni yüksek yüzey alanına (Hong, et al., 2001) ve yüksek iletkenliğe sahip olmasıdır. Bu polimerin dezavantajı ise, monomerinin sulu çözeltilerde çözünmemesidir. ACN gibi uçucu ve toksik olan organik çözücülerde çözülebilmektedir (Snook, et al., 2011). Bir diğer dezavantajı ise yüksek moleküler ağırlığa ve 0,33 civarındaki katkılama seviyesine (Lota, et al, 2004) sahip olmasıdır. PEDOT'in düşük spesifik kapasitans değerine (yaklaşık 90 F/g) sahip olduğu bildirilmiştir (Snook and Chen, 2008).

2.4.4. Süperkapasitörlerin kullanım alanları ve uygulamaları

Süperkapasitörler elektrik enerjisi depolamada ve bilgi kaybını önlemede önemli bir role sahiptir. Süperkapasitörlerin voltaj türüne göre değişebilen potansiyel uygulamaları vardır (Mastragostino, et al., 2001). Çizelge 2.4, süperkapasitörlerin düşük (<10 V) ve yüksek (>10 V) gerilim aralıklarındaki olası uygulamalarını göstermektedir.

Çizelge 2.4. Yüksek ve düşük gerilimlerde süperkapasitörlerin uygulamaları.

Düşük Gerilim (<10 V)	Yüksek Gerilim (>10 V)
CMOS devrelerinde, VCR'larda, CD player'lerde, video kameralarında, radyo saatlerinde, bilgisayarlarda hafıza koruması, Güvenlik alarm sistemlerindeki, uzaktan algılama aletlerindeki ve duman dedektörlerindeki UPS	UPS, motor ateşleme, ses şiddetlendirilmesi, elektrikli arabalar, mekanik hareketlendiriciler, güneş enerjisi ekipmanları, taşımacılık, infra-yapı elemanları, askeri ve uzay pazarı alanları

Süperkapasitörlerin kullanıldığı cihazları incelediğimizde; fotoğraf makinesi flaşlarının çalışması için enerji depolayan araçlar olarak karşımıza çıkmaktadırlar. Fotoğraf makinelerinin flaşlarının ani patlaması süperkapasitörler aracılığı ile olmaktadır. Flaşa bağlanmış olan süperkapasitör önce pil tarafından doldurulur ardından çekim anında devreye girer ve depolanmış yüksek enerji bir anda boşaltılır. Böylece anlık olarak yüksek aydınlık elde edilmiş olur. Flaşın birikmiş enerjiyi bir anda harcaması süperkapasitörler sayesinde olur ve süperkapasitörün aniden boşalması flaşın ışığının parlak olmasını sağlar.

Günümüzde nerede ise tüm cep telefonlarında fotoğraf ve video çekebilme özellikleri bulunmaktadır. LED flaş kullanılan kameralı cep telefonlarında yetersiz ışık bulunan ortamlarda görüntü kalitesinin düşük olduğu bilinmektedir. Süperkapasitör tabanlı LED flashları kullanımı ile görüntü kalitesinin standartların oldukça üstüne çıktığı belirtilmektedir (<http://www.ceplab.com/haber/kamerali-telefonlar-icin-superkapasitor-tabanli-led-flas-surucusu/>).

Süperkapasitörlerin kullanımı ile enerjinin geri kazanımı sağlanabilmektedir. Süperkapasitörlerin bu özelliği; Raylı toplu taşıma araçlarında frenleme enerjisinin geri kazanılması ile %30–40 seviyelerinde enerji tasarrufu sağlanabildiği belirtilmektedir. Önümüzdeki yıllar içerisinde teknolojinin ucuzlaması ile yaygın kullanımının gerçekleşeceği düşünülmektedir. Süperkapasitörlerden enerjinin geri kazanımı yoluyla

kısmen kısa vadede ve kısmen de orta ve uzun vadede büyük bir enerji kazancı sağlanacağı tahmin edilmektedir (Açıkbaş, 2006).

Rüzgar destekli bir otomobil tasarımı için yola çıkan Rory Handel ve Maxx Bricklin, alternatif enerji kullanan Formula aracı 'RORMAx Formula AE'yi tasarlamıştır. Konsept otomobilin süperkapasitör, güneş panelleri ve hava akımı dönüştürücüsü gibi teknolojiler kullanılarak doğaya daha az zarar vermesi amaçlanmıştır. Süperkapasitörlerden sağlanan enerjiyle harekete geçen araç daha sonra üzerinden geçen rüzgarı kullanarak kendi şarjını yüzde 25'e kadar arttırabilmektedir. Kağıt üzerinde yapılan hesaplamalarla 0-100 km hızlanmasını 4 saniyenin altında tamamlaması beklenen bu otomobilin 230 km son hıza ulaşabilip 90 dakikalık şarjla 300 km ilerleyebileceği düşünülmektedir. Prototip 2009 yılının Ağustos ayında tamamlanmıştır (<http://www.haber7.com/haber/20090320/Havayla-calisan-otomobil-uretiliyor.php>).

Şangay'daki elektrikli otobüsler süperkapasitörler sayesinde elektrik hattına ihtiyaç duymadan çalışmaktadır. Süperkapasitörlerin hızlı şarj olabilme özelliği sayesinde sadece duraklarda şarj ederek taşıma yapabilmektedirler (<http://www.bilimselforum.com/index.php?topic=1266.msg4298>).

Süperkapasitör, kendisini besleyen kaynak tükendiği zaman hafızasındaki bilgiyi kaybeden elektronik aletler için geçici de olsa çözüm oluşturmaktadır. Dijital kol saatleri, bazı bilgisayar parçaları, cep telefonları bu tür aletlere örnek verilebilir. Dijital saatler ve cep telefonlarında bulunan süperkapasitörler, pil tükendiği zaman devreye girer ve özellikle saat ve bazı önemli bilgilerin kaybolmaması için yüklerini harcarlar. Süperkapasitör belli bir süre sonra pil tarafından depolanmadığında boşalacaktır ve bulunan çözüm geçici olacaktır. Bazı cep telefonlarının pillerinin birkaç saniyeliğine çıkarılıp geri takıldığında açılışa saati hatırlatması, daha uzun süreli pilsiz bırakmada ise açılışa saati yeniden sormasının sebebi de budur. Çünkü süperkapasitör o hafızayı sadece birkaç saniyeliğine tutacak şekilde tasarlanmıştır (<http://tr.wikipedia.org/wiki/Kondansatör>).

Süperkapasitörlerin pillere oranla daha hızlı şarj edilebilme özelliğinden faydalanılarak robotlara, mp3 oynatıcılara enerji sağlanmasında da kullanılmaktadır (<http://www.bilimselforum.com/index.php?topic=1266.msg4298>).

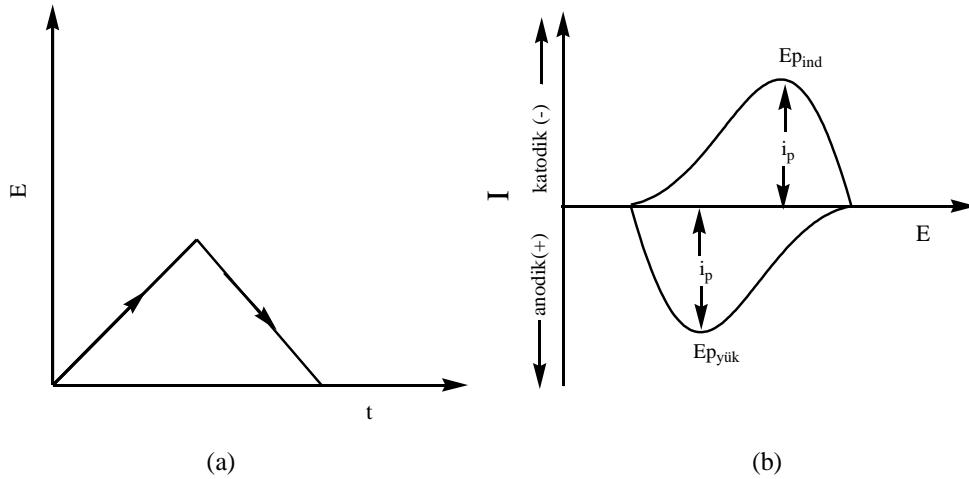
Süperkapasitörlerin ani yük boşaltma yapabilmesi özelliğinden faydalanılarak laboratuvar ortamında yapay yıldırım oluşturma amacıyla kullanılmaktadır. Bir yapay yıldırımda aktarılan yük miktarı ve gerilim o kadar büyüktür ki, bu yükü depolamak için metrelerce uzunlukta süperkapasitör blokları ve bu süperkapasitörleri doldurmak için dakikalar gerekmektedir. Depolanan enerji bir anda kısa devre edilir ve bir noktaya hedeflendirilir, böylece yapay yıldırım oluşturulabilir (<http://tr.wikipedia.org/wiki/Kondansatör>).

3. ÇALIŞMADA KULLANILAN YÖNTEMLER

3.1. Dönüşümlü Voltametri

CV, elektroda uygulanan potansiyelin fonksiyonu olarak akımın ölçülmesine dayanan bir elektrokimyasal yöntemdir. Bu yöntemde durağan bir çalışma elektrodu ile karşılaştırma elektrodu arasında doğrusal olarak değişen bir gerilim uygulanır ve çalışma elektrodu ile karşıt elektrot arasında oluşan akım kaydedilir (Pekmez, 1992; Şahin, 2000). Gerilim ilk olarak belli bir değere kadar artar, daha sonra başlangıç değerine yine doğrusal olarak geri döner. Bu işlem defalarca tekrar edilebilir.

CV'de çalışma elektroduna uygulanan gerilim programı ve elde edilen cevap eğrileri Şekil 3.1'de gösterilmiştir.



Şekil 3.1. a) Dönüşümlü voltametriye çalışma elektroduna uygulanan gerilim programı, b) bu gerilim taramasına karşı gözlenen akım değişimi.

Çalışma elektroduna uygulanan gerilim, elektroaktif maddenin yükseltgenme veya indirgenme gerilimine ulaştınca elektrot yüzeyini çevreleyen difüzyon tabakasındaki maddenin çok hızlı tüketilmesi, akımda hızlı bir artışa neden olur. Bunun sonucunda çözeltilerden elektrot yüzeyine doğru difüzyonla kütle aktarımı başlar. Difüzyonla kütle aktarım hızı, elektron aktarım hızıyla yarışmadığından tepe noktasından sonra akımdan üstel bir düşüş gözlenir ve bir pik elde edilir (Şekil 3.1 (b)). Gerilim taraması ters yöne çevrildiğinde ise ileri yöndeki gerilim taraması sırasında oluşan ürünün yeniden yükseltgenmesi veya indirgenmesi nedeniyle bir geri pik gözlenir. CV’de cevabın pik olarak gözlenmesi, durağan elektrot kullanılmasının bir sonucudur.

Bu yöntemde ileri ve geri yöndeki tarama hızları aynı tutulabildiği gibi farklı tarama hızları da kullanılabilir. İleri ve geri yöndeki tarama arka arkaya tekrarlandığında çok döngülü dönüşümlü voltamogramlar elde edilir. Dönüşümlü voltamogramların ayrıntılı incelenmesi ile bir sistemin hangi gerilimlerde ve kaç adımda indirgenip yükseltgenebileceğini, elektrokimyasal olarak tersinir olup olmadığını, elektrot reaksiyonunu izleyen bir çözelti reaksiyonunun olup olmadığını, oluşan ürünlerin kararlı olup olmadığını, elektrot reaksiyonuna giren maddelerin veya ürünlerin elektrot yüzeyine tutunup tutunmadıklarını kolayca anlamak mümkündür.

Bir dönüşümlü voltamogramın önemli parametreleri; katodik pik gerilimi (E_{pk}), anodik pik gerilimi (E_{pa}), katodik pik akımı (I_{pk}) ve anodik pik akımı (I_{pa})’dır. Tersinir bir elektrot reaksiyonu için E_{pa} ve E_{pk} arasında $0.059/n$ (V)’luk bir gerilim farkı vardır. Nicholson and Shain dönüşümlü voltamogramlar üzerinde tersinir ve tersinmez durumlarla birlikte kimyasal reaksiyonların etkilerini üç grupta incelemiştir (Nicholson and Shain, 1964).

1. Anodik akımın katodik akıma oranı (I_{pa}/I_{pk}),
2. Katodik akım fonksiyonu ($I_{pk} / V^{1/2}$),
3. Gerilim tarama hızının on kat değiştirilmesi ile yarı pik gerilimindeki değişim $\Delta E_{pk/2} / \Delta \log V$ dir.

Bu üç fonksiyon tarama hızına karşı grafiğe geçirilirse elektrokimyasal reaksiyonların tersinir olup olmadığı ve herhangi bir çözelti reaksiyonu ile beraber yürüyüp yürümediği anlaşılabilir. Tersinir ve çözelti reaksiyonlarından etkilenmeyen bir elektrokimyasal reaksiyonda yukarıdaki üç grup tarama hızına bağımlı olmayıp, I_{pa}/I_{pk} oranı bütün tarama hızlarında bire eşittir.

Tersinir bir elektrot tepkimesinde I_{pa} ve I_{pk} mutlak değer olarak yaklaşık eşittir ama zıt işaretlidir. Elektrot tepkimesinin tersinirliği azaldıkça anodik ve katodik pikler birbirinden daha farklı gerilimlerde ve daha yayvan olarak gözlenir. Tam tersinmez bir elektrot tepkimesinde ise ürünün çok hızlı bir şekilde tüketilmesinden dolayı geri pik tamamen kaybolur (Wang, 2000; Erdem, 2000).

CV yöntemi elektrot sisteminin elektrokimyasal kapasitansı hakkında önemli bilgiler vermektedir (http://en.wikipedia.org/wiki/Cyclic_voltammetry). Elektrodun kapasitansı aşağıdaki eşitlikle tanımlanabilir:

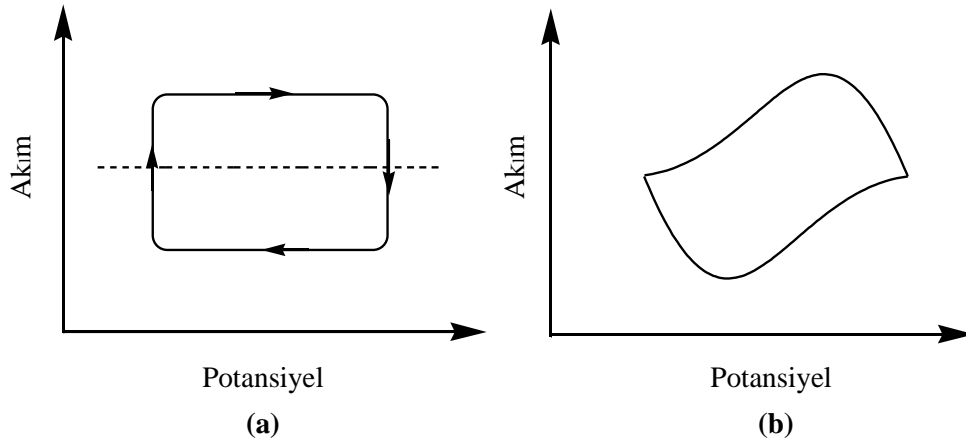
$$C = dQ/dV = I/(dV/dt) = I/(\Delta V/\Delta t)$$

$$C = (I\Delta t)/\Delta V$$

Yukarıdaki eşitlikte; Q yükü, t zamanı, V potansiyeli, I ise akımı göstermektedir. Eşitlikteki $\Delta V/\Delta t$ tarama hızı olduğundan kapasitans ortalama akımın tarama hızına bölünmesi ile elde edilir (He, et al., 2004).

Elektrotların spesifik kapasitans değerleri, kapasitans değerinin elektrot yüzey alanına yada elektrot kütlelerine bölünmesiyle elde edilir.

$$C_{as} = \frac{C}{A} \quad C_{ms} = \frac{C}{m}$$



Şekil 3.2. (a) İdeal çift tabaka kapasitörün ve (b) pseudokapasitörün dönüşümlü voltamogramı.

İdeal EDLCs'in Şekil 3.2 (a)'da gösterildiği gibi dikdörtgen biçiminde bir dönüşümlü voltamogram vermesi gerekmektedir. Enerji depolama süreci elektrostatiktir ve akım gerilimden bağımsızdır. Gerilim taraması ters yöne döndüğünde ise akım hemen değişmektedir. Fakat pseudokapasitörlerde dönüşümlü voltamogramın şekli dikdörtgen biçiminden sapmaktadır (Şekil 3.2 (b)). Faradayik reaksiyonlar sonucunda tersinir redoks pikleri oluşmaktadır ve akım potansiyele bağlı olarak değişmektedir (Frackowiak and Beguin, 2001).

3.2. Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi

3.2.1. Potansiyostatik elektrokimyasal empedans spektroskopisi

Potansiyostatik EIS yöntemi elektrokimyasal sistemler hakkında kinetik ve mekanistik olarak doğru sonuçlar vermektedir. Bu nedenle korozyon, bataryalar, elektrosentez ve elektrokaplama gibi birçok alanda kullanılmaktadır.

Potansiyostatik EIS yöntemi, dışarıdan uygulanan gerilimin etkisini azaltarak doğru akım yerine alternatif akım (AC) ve sabit gerilim uygulanmasıyla yüzey yapısını

fazla bozmadan, hızlı sonuçlar alınmasına imkan veren bir yöntemdir. Potansiyostatik EIS analizlerinde, üç elektrotlu bir elektrokimyasal hücrede, çalışma elektrodu ile referans elektrotlar arasına genellikle 10^{-1} Hz ile 10^5 Hz arasında frekanslarda (bazı uygulamalarda bu 10^{-6} Hz ile 10^6 Hz arasına kadar değişir) AC gerilimler uygulanarak gerçekleştirilmektedir. Bu gerilimin genliği 5 ile 50 mV aralığında veya daha büyük olabilir. Buna karşılık sistemin empedansı ölçülür.

Empedans, Ohm yasasından ($E = IR$) türetilen bir kavramdır ve onun genelleştirilmiş bir formudur. Basit olarak bir direnç ve bir kapasitörün üzerinden geçen AC'nin gerilim ve frekansı ile ilişkilidir (Bard and Faulkner, 2001). Bu şekilde ilk eşitlik şöyledir:

$$E = -jX_c I$$

Burada X_c değişen AC frekansına bağlı olarak direncin boyutunu belirleyen bir fonksiyondur. Eğer seri bir direnç (R) ve kapasitörün (C) üzerinden uygulanan E gerilimi ile belirli frekansta alternatif akım geçirilirse, kapasitör ve dirençten oluşan devredeki toplam gerilim düşmesi aşağıdaki eşitlikle hesaplanabilir.

$$E = ER + EC$$

$$E = i(R - jX_c)$$

$$E = iZ$$

Bu şekilde akım ve gerilim arasındaki vektörel ilişki, $Z = R - jX_c$ empedans olarak isimlendirilir.

Genel empedansın (Z) iki bileşeni vardır. Bunlar; Z_{real} (gerçek veya rezistif bileşen) ve Z_{im} (hayali veya kapasitif bileşen)dir. ω , AC frekansıdır.

$$Z(w) = Z_{real} - jZ_{im}$$

Bazen $|Z|$ veya Z genel empedans şu şekilde iki alt bileşene bağlı olarak verilir:

$$|Z|^2 = R^2 = (Z_{real})^2 + (Z_{im})^2$$

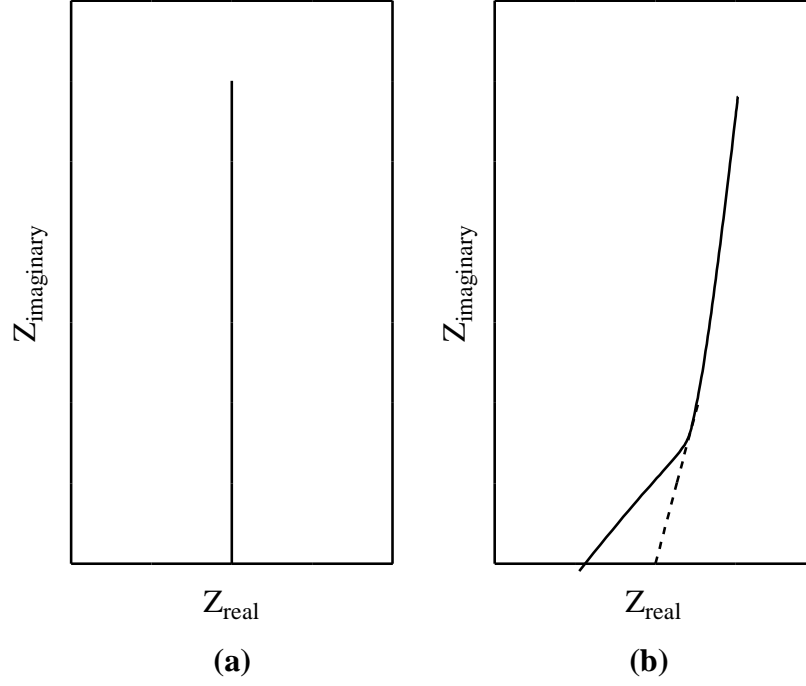
Faz açısı (θ) aşağıdaki eşitlik ile hesaplanabilir.

$$\tan \theta = Z_{im}/Z_{real}$$

Bu kapasitif ve rezistif bileşenler arasındaki faz açısı sadece dirençten oluşan sistemlerde 0° , sadece kapasitörden oluşan sistemlerde 90° olur. Direnç ve kapasitörün birlikte farklı büyüklükte bulunduğu sistemlerde ise faz açısı bu iki değer arasındaki değerleri alır (Bard and Faulkner, 2001).

Empedansın değişik şekilleri ilgilenilen kısma bağlı olarak farklı yollarla grafiksel olarak gösterilebilir. Bunlar:

- Nyquist Grafiği: Z_{im} --- Z_{real} ($Z'' - Z'$ şeklinde de gösterilebilir)
- Bode Grafikleri: $\log |Z| - (\theta)$ ile $\log |Z| - (\log w)$ (frekans) (Bard and Faulkner, 2001)



Şekil 3.3. İdeal bir (a) kapasitör ve (b) süperkapasitörün Nyquist grafiği (Kötz and Carlen'den, 2000).

Şekil 3.3 (a)'da gösterildiği gibi ideal bir kapasitörün empedans sonuçları empedans diyagramının Z_{im} eksenini boyunca doğrusaldır. Fakat süperkapasitörlerde elektroaktif tabakanın içindeki elektrolitin difüzyon direnci nedeniyle eğimli bir çizgi ortaya çıkmaktadır (Şekil 3.3 (b)) (An, et al., 2001).

3.2.2. Mott-Schottky

Mott-Schottky yöntemi yarıiletken malzemelerin elektrokimyasal karakterizasyonunda kullanılan yöntemlerden biridir (Myamlin and Pleskov, 1967; Morrison, 1980; Nozik and Memming, 1996; Pirvu, et. al., 2011).

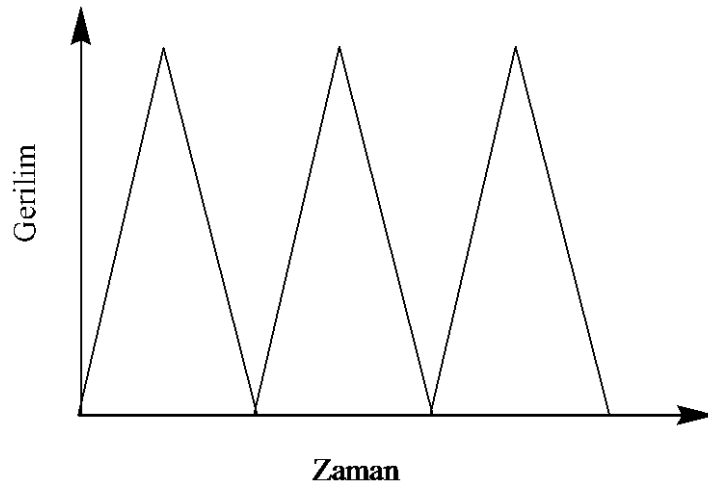
Bu yöntemde hücrenin empedansı doğrusal akım potansiyeli aralığında tek bir frekans kullanılarak ölçülür. Hücrenin direnci ve kapasitans değeri (basit bir RC modeli

varsayılarak) doğrusal akım voltajın bir fonksiyonu olarak gerçek zamanlı çizilir (<http://www.referanskimya.com/ws/?id=ec,02,0008>).

Mott-Schottky yöntemi, yarıiletken elektrodun gerilimi (E)'ne karşı yük tabaka kapasitansının tersinin karesi (C_{sc}^{-2}) grafiğini verir (Bondarenko and Ragoisha, 2005). Mott-Schottky, deneysel olarak bulunan kapasitans değeri yanında katkılama seviyesini ve kesin olarak bant enerjisi değerini ve bu değerlerin birbirleriyle ilişkilerini ortaya koyan bir yöntemdir (Orazem and Tribollet, 2008).

3.3. Şarj-Deşarj Yöntemi

Süperkapasitörlerin kapasitans özelliklerini incelemekte kullanılan bir diğer yöntem de şarj-deşarj yöntemidir. Şarj-deşarj elektrotlara tekrarlanan kronopotansiyometri yöntemiyle uygulanmıştır. Bu yöntemde elektrodun sabit şarj vedeşarj hızında potansiyelinin zamanla değişimi incelenmektedir. İdeal bir süperkapasitörün şarj esnasındaki gerilim-zaman davranışı,deşarj esnasındaki gerilim-zaman davranışının ayna görüntüsüdür (Şekil 3.4) (Zhou, et al., 2004).



Şekil 3.4. İdeal bir süperkapasitörün şarj-deşarj davranışı.

Spesifik enerji ve spesifik güç süperkapasitörler için önemli faktörlerdir. Spesifik enerji ve spesifik güç değerleri şarj-deşarj yönteminden aşağıdaki eşitlikler kullanılarak hesaplanabilir.

$$\text{Spesifik güç (Wkg)} = [I\Delta V]/m$$

$$\text{Spesifik enerji (Whkg)} = [It\Delta V]/m$$

Eşitliklerdeki I (A) deneyin gerçekleştirildiği akım değerini, ΔV (V) gerilim farkı, m elektrot kütlesi (kg), t (s) isedeşarj süresini göstermektedir (Gupta and Miura, 2005).

3.4. Taramalı Elektron Mikroskobu

Geleneksel olarak küçük boyuttaki malzemelerin karakterizasyonunda ilk aklı gelen cihaz mikroskoptur. Mikroskoplar birçok malzeme için ilk bakışta bilgi verse de malzeme üzerine odaklanma gerektiğinde yetersiz kalmaktadır. Daha detaylı görüntüler istendiğinde SEM ve “Geçirmeli Elektron Mikroskobu (Transmission electron microscope, TEM)” kullanılmalıdır. Geniş aralıkta bilgi sağlaması ve kabul edilebilir fiyatı ile SEM daha çok tercih edilmektedir (Brundle, et al., 1992).

Bu yöntem çoğu zaman numune yüzeylerinin topografik görüntüsünün sağlanması amacı ile kullanılmaktadır. Fakat elektron sadece yüzeyin en üst kısmı ile sınırlı olmamalı ve numunenin derinlikleriyle de etkileşmelidir. Sonuç olarak SEM ile numunenin farklı yüzey derinlikleri ile ilgili bilgi sağlanmaktadır (Fahlman, 2007). SEM'nun çözünürlüğü birkaç nm'ye kadar ulaşmakta ve 10x – 300000x arasında büyütmede çalışabilmektedir. SEM ile topografik bilgilerin yanında malzemenin yüzeyine yakın bölgelerindeki kompozisyonu hakkında da bilgi vermektedir.

SEM cihazının temel çalışma prensibinde elektron kaynağı vakum altında ızgaralı ince bir prob içine ve numune yüzeyine odaklanmalıdır. Elektron yüzey içine

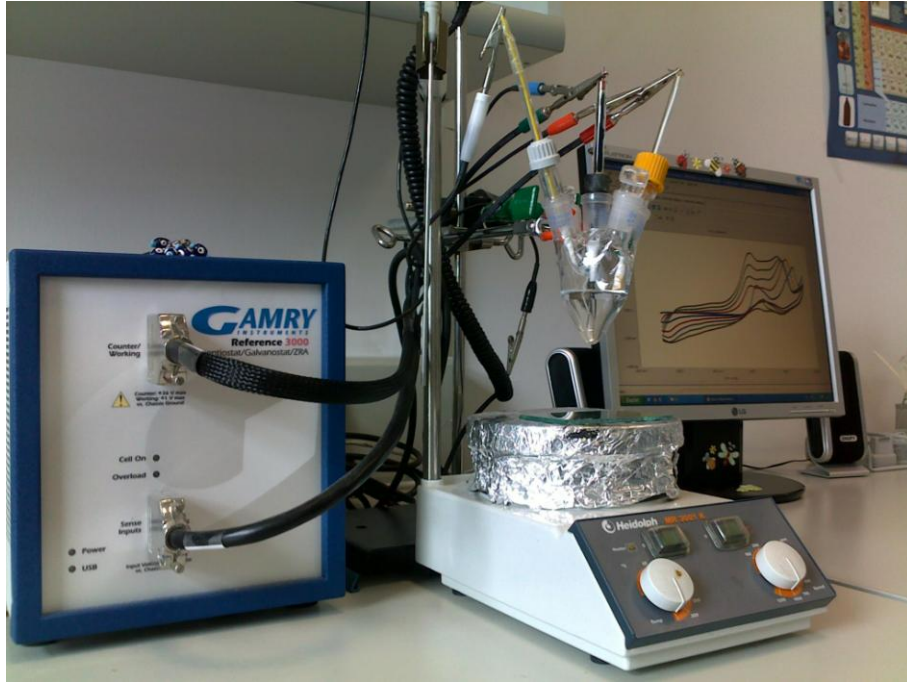
girince birçok etkileşimler meydana gelmekte ve malzemenin yüzeyinden elektron ya da foton emisyonu meydana gelmektedir. Yayılan elektronların kabul edilebilir bir oranı dedektör tarafından toplanır ve çıkış katot tüpünün parlaklığını ayarlama da kullanılır. Böylece çıkış katot tüpünde bir görüntü oluşur ve her nokta ekranda görüntülenir.

SEM için ihtiyaç duyulan numune miktarı çok azdır ve vakum ile uyumlu olmalıdır. Eğer malzeme iletken ise tek problem numune odacığına yerleştirilmesidir. Fakat numune yalıtkan ise cihazda kullanılabilmesi için farklı bir yöntem uygulanmalıdır. Bunun en iyi uygulaması malzemenin ince (10 nm) iletken karbon, altın veya bazı diğer metallerle kaplanmasıdır (Brundle, et al., 1992).

4. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

4.1. Çalışmada Kullanılan Cihazlar

Elektrokimyasal sentez ve kapasitör çalışmaları “Gamry instruments reference 3000 potentiostat/galvanostat/ZRA system (Wilmington, USA)” ile yapılarak, elde edilen sonuçlar bilgisayarda kayıt edilmiştir (Şekil 4.1).



Şekil 4.1. Elektrokimyasal deney düzeneği.

Çalışmada, polimer filmi kaplı PGE’ların yüzey morfoloji analizleri Anadolu Üniversitesi Fen Fakültesi bünyesinde bulunan “Zeiss” marka “Ultra Plus” model alan emisyon taramalı elektron mikroskobu cihazı ile yapılmıştır.

4.2. Çalışmada Kullanılan Çözücüler ve Kimyasal Maddeler

Deneyisel çalışmalarda Alfa Aesar'dan sağlanan 99% saflıkta tiyofen, 98% saflıkta 3-metiltiyofen ve 97% saflıkta 3,4-etilendioksitiyofen monomerleri kullanılmıştır. Monomerler deneylerden önce fraksiyonlu damıtma ile saflaştırılarak elde edilen renksiz saf bileşikler azot atmosferinde ve ışık almayan bir ortamda, +4°C'de saklanmıştır.

Polimerizasyon işlemi için çözücü olarak 99% saflıkta ACN ve yükseltgeyici olarak 70% saflıkta HClO₄ Sigma Aldrich'ten sağlanırken, destek elektrolit ve katkılama tuzu olarak kullanılan 99% saflıktaki LiClO₄ Flukadan sağlanmıştır.

4.3. Çalışmada Kullanılan Hücreler ve Elektrotlar

Hücreler: Elektrokimyasal sentez ve kapasitör çalışmaları 50 ml'lik rodajlı beş boyunlu cam hücrelerde yapılmıştır. Girişlerden üç tanesi elektrotların hücre içine yerleştirilmesi için kullanılmıştır. Şekil 4.2'de elektrokimyasal çalışma hücresi görülebilir.



Şekil 4.2. Elektrokimyasal hücre.

Elektrotlar: Çalışma elektrodu olarak Şekil 4.3'te görülen 0,5 TOMBO HB ucu PGE olarak kullanılmıştır. Çalışma elektrodu, asetonitril çözeltisi içerisinde Bandelin Sonarex marka ultrasonik banyo cihazı ile temizlenmiştir. Elektrodun $0,312 \text{ cm}^2$ 'lik yüzey alanı çözelti ile temas edecek şekilde hücre içine yerleştirilmiştir. Karşıt elektrot olarak Pt levha kullanılırken, referans elektrot olarak yalancı (pseudo) Ag tel kullanılmıştır. Çalışmalarda verilen tüm gerilim değerleri, bu referans elektroda göredir.



Şekil 4.3. Kalem grafit elektrot.

4.4. Politiyofen, Poli(3-metiltiyofen) ve Poli(3,4-etilendioksitiyofen) Filmlerinin Sentezi

Polimer filmlerinin sentezi; 0,01 M monomer, destek elektrolit olarak kullanılan 0,1 M LiClO_4 ve proton kaynağı olarak kullanılan HClO_4 içeren 10 ml ACN çözeltisi içerisinde gerçekleştirilmiştir. Proton kaynağı olarak kullanılan HClO_4 'ın her bir monomer için en uygun derişimini belirlemek amacıyla; destek elektrolit içeren ACN çözeltisine, HClO_4 'ın 0,04-0,09 M arasında değişen derişim miktarları polimerizasyon çözeltisine eklenerek filmler sentezlenmiştir.

Polimer filmleri PGE yüzeyinde CV yöntemi kullanılarak -0,20 V ile +1,90 V gerilim değeri aralığında, 30 mV/sn tarama hızı ile ard arda 5 döngü alınarak kaplanmışlardır.

4.5. Politiyofen/Poli(3-metiltiyofen), Politiyofen/Poli(3,4-etilendioksitiyofen), Poli(3-metiltiyofen)/Politiyofen, Poli(3-metiltiyofen)/Poli(3,4-etilendioksitiyofen), Poli(3,4-etilendioksitiyofen)/Politiyofen ve Poli(3,4-etilendioksitiyofen)/Poli(3-metiltiyofen) Filmlerinin Sentezi

Politiyofen/Poli(3-metiltiyofen) (PTh/PMeT) çift tabaka filminin sentezi: PTh filmi 0,01 M tiyofen, 0,1 M LiClO₄ ve 0,05 M HClO₄ içeren ACN çözeltisinde tek döngü alınarak PGE yüzeyinde sentezlenmiştir. PGE/PTh'unun üzerine, PMeT filmi 0,01 M 3-metiltiyofen, 0,1 M LiClO₄ ve 0,06 M HClO₄ içeren ACN çözeltisinde tek döngü alınarak sentezlenmiştir.

Politiyofen/Poli(3,4-etilendioksitiyofen) (PTh/PEDOT) çift tabaka filminin sentezi: PTh filmi 0,01 M tiyofen, 0,1 M LiClO₄ ve 0,05 M HClO₄ içeren ACN çözeltisinde tek döngü alınarak PGE yüzeyinde sentezlenmiştir. PGE/PTh'unun üzerine, PEDOT filmi 0,01 M 3,4-etilendioksitiyofen, 0,1 M LiClO₄ ve 0,06 M HClO₄ içeren ACN çözeltisinde tek döngü alınarak sentezlenmiştir.

Poli(3-metiltiyofen)/Politiyofen (PMeT/PTh) çift tabaka filminin sentezi: PMeT filmi 0,01 M 3-metiltiyofen, 0,1 M LiClO₄ ve 0,06 M HClO₄ içeren ACN çözeltisinde tek döngü alınarak PGE yüzeyinde sentezlenmiştir. PGE/PMeT'unun üzerine, PTh filmi 0,01 M tiyofen, 0,1 M LiClO₄ ve 0,05 M HClO₄ içeren ACN çözeltisinde tek döngü alınarak sentezlenmiştir.

Poli(3-metiltiyofen)/Poli(3,4-etilendioksitiyofen) (PMeT/PEDOT) çift tabaka filminin sentezi: PMeT filmi 0,01 M 3-metiltiyofen, 0,1 M LiClO₄ ve 0,06 M HClO₄ içeren ACN çözeltisinde tek döngü alınarak PGE yüzeyinde sentezlenmiştir. PGE/PMeT'unun üzerine, PEDOT filmi 0,01 M 3,4-etilendioksitiyofen, 0,1 M LiClO₄ ve 0,06 M HClO₄ içeren ACN çözeltisinde tek döngü alınarak sentezlenmiştir.

Poli(3,4-etilendioksitiyofen)/Politiyofen (PEDOT/PTh) çift tabaka filminin sentezi: PEDOT filmi 0,01 M 3,4-etilendioksitiyofen, 0,1 M LiClO₄ ve 0,06 M HClO₄ içeren ACN çözeltisinde tek döngü alınarak PGE yüzeyinde sentezlenmiştir.

PGE/PEDOT'unun üzerine, PTh filmi 0,01 M tiyofen, 0,1 M LiClO₄ ve 0,05 M HClO₄ içeren ACN çözeltisinde tek döngü alınarak sentezlenmiştir.

Poli(3,4-etilendioksitiyofen)/Poli(3-metiltiyofen) (PEDOT/PMeT) çift tabaka filminin sentezi: PEDOT filmi 0,01 M 3,4-etilendioksitiyofen, 0,1 M LiClO₄ ve 0,06 M HClO₄ içeren ACN çözeltisinde tek döngü alınarak PGE yüzeyinde sentezlenmiştir. PGE/PEDOT'unun üzerine, PMeT filmi 0,01 M 3-metiltiyofen, 0,1 M LiClO₄ ve 0,06 M HClO₄ içeren ACN çözeltisinde tek döngü alınarak sentezlenmiştir.

Polimer filmleri aynı gerilim aralığında (-0,20 V – +1,90 V) CV yöntemi kullanılarak, 30 mV/sn tarama hızı uygulanarak sentezlenmişlerdir.

4.6. Polimer Filmlerinin Elektrokimyasal Karakterizasyonu

4.6.1. Dönüşümlü voltametri çalışmaları

PGE üzerine kaplanmış tek ve çift tabaka halindeki polimer filmlerin (PTh, PMeT, PEDOT, PTh/PMeT, PTh/PEDOT, PMeT/PTh, PMeT/PEDOT, PEDOT/PTh ve PEDOT/PMeT) kararlılıkları CV yöntemi kullanılarak monomersiz çözeltide (0,1 M LiClO₄ içeren ACN çözeltisi) -0,20 V ile +1,90 V gerilim aralığında 100 mV/sn tarama hızı uygulanarak ve 100 çevrim alınarak test edilmiştir. Deneyle 25° C sıcaklık ve havaya açık ortamda gerçekleştirilmiştir.

4.6.2. Mott-Schottky çalışmaları

PGE üzerine kaplanmış tek ve çift tabaka halindeki polimer filmlerin (PTh, PMeT, PEDOT, PTh/PMeT, PTh/PEDOT, PMeT/PTh, PMeT/PEDOT, PEDOT/PTh ve PEDOT/PMeT) monomersiz çözeltide (0,1 M LiClO₄ içeren ACN çözeltisi) katkılama türünü belirlemek için Mott-Schottky yöntemi kullanılmıştır. Filmler 0,1 M LiClO₄ içeren ACN çözeltisi içerisinde 10 dk süreyle kararlı hale gelinceye kadar bekletilmiştir.

PTh, PMeT, PEDOT, PTh/PMeT, PTh/PEDOT, PMeT/PTh, PMeT/PEDOT, PEDOT/PTh ve PEDOT/PMeT filmleri için sırasıyla 2,50 – 3,00 V, 1,45 – 2,40 V, 0,50 – 1,00 V, 2,45 – 2,70 V, 0,25 – 1,10 V, 2,00 – 2,60 V, 0,25 – 1,25 V, 2,36 – 2,60 V, 2,30 – 2,90 V gerilim aralıklarında 10^4 Hz frekans uygulanarak Mott-Schottky eğrileri elde edilmiştir. Deneyler 25° C sıcaklık ve havaya açık ortamda gerçekleştirilmiştir.

4.7. Polimer Filmi Kaplı Elektrotların Yüzey Morfolojileri

PGE üzerine kaplanmış tek ve çift tabaka halindeki polimer filmlerin (PTh, PMeT, PEDOT, PTh/PMeT, PTh/PEDOT, PMeT/PTh, PMeT/PEDOT, PEDOT/PTh ve PEDOT/PMeT) yüzey yapılarını aydınlatmak için SEM cihazı kullanılarak mikrofotografaları çekilmiştir.

4.8. Polimer Filmi Kaplı Elektrotların Enerji Depolama Özelliklerinin Belirlenmesi

Polimer filmi kaplı PGE'lerin enerji depolama özelliklerini belirlemek amacıyla üç farklı yöntemden yararlanılmıştır.

4.8.1. Dönüşümlü voltametri çalışmaları

PGE üzerine kaplanmış tek ve çift tabaka halindeki polimer filmlerin (PTh, PMeT, PEDOT, PTh/PMeT, PTh/PEDOT, PMeT/PTh, PMeT/PEDOT, PEDOT/PTh ve PEDOT/PMeT) 0,1 M LiClO₄ içeren ACN çözeltisi içerisinde farklı tarama hızları uygulanarak (10 mV/sn ile 250 mV/sn arasında) tek döngüleri alınmıştır. Deneyler 25° C sıcaklık ve havaya açık ortamda gerçekleştirilmiştir. Dönüşümlü voltamogramlardan elde edilen yükseltgenme akım değerleri kullanılarak tarama hızına bağlı olarak süperkapasitör aktif materyali olarak kullanılabilceği düşünülen bu

elektrotların alan spesifik kapasitans (C_{as}) ve kütle spesifik kapasitans (C_{ms}) değerleri hesaplanmıştır.

4.8.2. Potansiyostatik elektrokimyasal empedans spektroskopisi çalışmaları

PGE üzerine kaplanmış tek ve çift tabaka halindeki polimer filmlerin (PTh, PMeT, PEDOT, PTh/PMeT, PTh/PEDOT, PMeT/PTh, PMeT/PEDOT, PEDOT/PTh ve PEDOT/PMeT) 0,1 M LiClO₄ içeren ACN çözeltisi içerisinde açık devre potansiyelleri (open-circuit potential, OCP) ölçüldükten sonra OCP'nde ve OCP değerine göre anodik-katodik yönde 0,30 V gerilim uygulanarak 10⁵ ile 10⁻² frekans aralığında, 10 mV genlikte (amplitude) yüzey taraması yapılmıştır. Deneyler 25^o C sıcaklık ve havaya açık ortamda gerçekleştirilmiştir. Potansiyostatik EIS ölçüm sonuçları Nyquist eğrileri ($Z'' - Z'$) ve Bode eğrileri ($\log |Z| - (\theta)$ ile $\log |Z| - (\log w)$) olarak elde edilmiştir. Bode eğrilerinden elde edilen Z'' değerleri kullanılarak düşük frekans bölgesindeki (10⁻² Hz) C_{as} ve C_{ms} değerleri hesaplanmıştır.

4.8.3. Şarj-deşarj çalışmaları

PGE üzerine kaplanmış tek ve çift tabaka halindeki polimer filmlerin (PTh, PMeT, PEDOT, PTh/PMeT, PTh/PEDOT, PMeT/PTh, PMeT/PEDOT, PEDOT/PTh ve PEDOT/PMeT) 0,1 M LiClO₄ içeren ACN çözeltisi içerisinde $\pm 2,0$ mA akım uygulanarak 1000 döngü sonundaki şarj-deşarj kararlılıkları araştırılmıştır. Deneyler 25^o C sıcaklık ve havaya açık ortamda gerçekleştirilmiştir. Elde edilen kronopotansiyogram grafiklerinden, şarj gerilim değerleri kullanılarak elektrotların spesifik enerji (Specific Energy, SE) ve spesifik güç (Specific Power, SP) yoğunluk değerleri hesaplanmıştır.

5. DENEYSEL SONUÇLAR

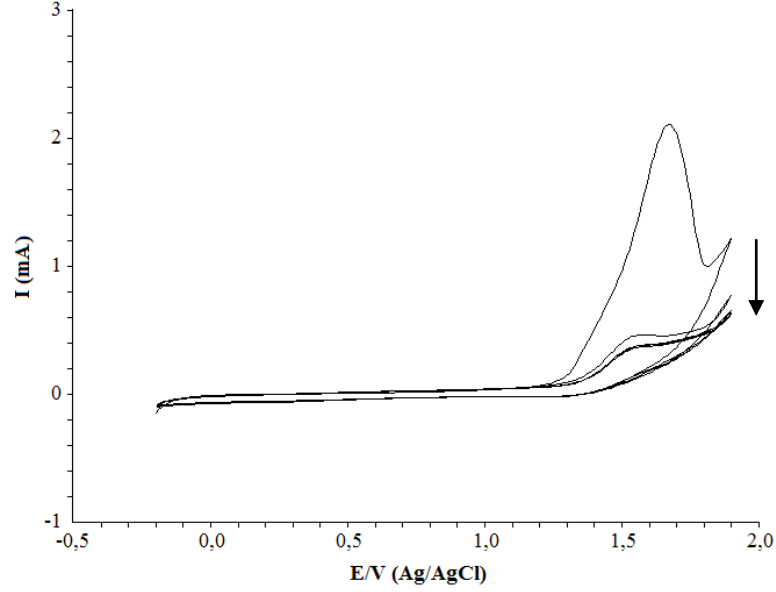
5.1. Politiyofen, Poli(3-metiltiyofen), Poli(3,4-etilendioksitiyofen), Politiyofen/Poli(3-metiltiyofen), Politiyofen/Poli(3,4-etilendioksitiyofen), Poli(3-metiltiyofen)/Politiyofen, Poli(3-metiltiyofen)/Poli(3,4-etilendioksitiyofen), Poli(3,4-etilendioksitiyofen)/Politiyofen ve Poli(3,4-etilendioksitiyofen)/Poli(3-metiltiyofen) Filmlerinin Kalem Grafit Elektrot Yüzeyinde Elektrokimyasal Sentezi

Tiyofen, 3-metiltiyofen, 3,4-etilendioksitiyofen monomerleri, destek elektrolit olarak 0,1 M LiClO₄ ve proton kaynağı olarak HClO₄ içeren 10 ml ACN çözeltisi içerisinde CV yöntemi ile ard arda 5 döngü alınarak PGE yüzeyinde polimerizasyon gerçekleştirilmiştir.

Bu polimer filmlerinin çift kaplı elektrotları (PGE/PTh/PMeT, PGE/PTh/PEDOT, PGE/PMeT/PTh, PGE/PMeT/PEDOT, PGE/PEDOT/PTh ve PGE/PEDOT/PMeT) ise; aynı çözelti içerisinde tek döngülü voltamogramları alınarak sentezlenmiştir.

5.1.1. Politiyofen tek kaplamasının PGE üzerinde elektrokimyasal sentezi

PTh'in elektrokimyasal sentezi, 0,01 M tiyofen, 0,1 M LiClO₄ ve 0,05 M HClO₄ içeren ACN çözeltisinde gerçekleştirilmiştir. PTh filmi -0,20 V ile +1,90 V gerilim aralığında, 30 mV/sn tarama hızı uygulanarak, ard arda 5 döngü ile PGE üzerinde sentezlenmiştir. Tiyofenin polimer filminin büyümesine ait dönüşümlü voltamogramı Şekil 5.1'de görülmektedir.

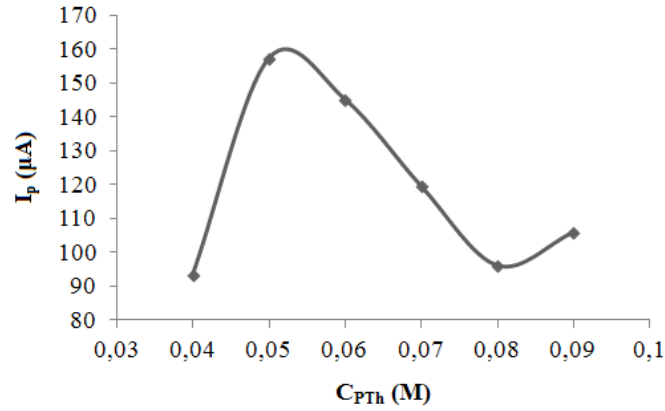


Şekil 5.1. 0,01 M tiyofen, 0,1 M LiClO₄ ve 0,05 M HClO₄ içeren asetonitril çözeltisi içerisinde kalem grafit elektrot yüzeyinde politiyofenin elektrokimyasal sentezine ait dönüşümlü voltamogram (Tarama hızı: 30 mV/sn; Döngü sayısı: 5).

-0,20 V ile +1,90 V gerilim değerleri arasındaki voltamogram incelendiğinde, monomere ait 1,71 V civarında görülen pikin döngü sayısı arttıkça gerilim değerinin katodik yöne (1,52 V) kaydığı görülmektedir. Tiyofenin yükseltgenmesine ait pik akımı değeri ise döngü sayısı arttıkça azalmaktadır.

PTh filminin oluşması ve büyümesi sırasında protonun önemli rolü bulunmaktadır. Bu etkiyi daha ayrıntılı incelemek ve en uygun asit miktarını belirlemek amacıyla 0,01 M tiyofen ve 0,1 M LiClO₄ içeren ACN çözeltisinde HClO₄'in derişimi 0,04 M – 0,09 M derişim değerleri arasında 0,01 M arttırılarak PGE yüzeyinde PTh filmleri sentezlenmiştir. Bu filmlerin 0,1 M LiClO₄ içeren ACN çözeltisi içerisinde yükseltgenmesi sırasında gözlenen pik akımları, sentezlenen film miktarları ile orantılı olduğundan, pik akımları HClO₄ derişimine karşı grafiğe geçirilerek, asit derişiminin PTh oluşumuna etkisi belirlenmiştir (Şekil 5.2). Bu grafiğe göre, tiyofenin elektropolimerizasyonu ile PTh elde etmek için en uygun asit derişiminin 0,05 M

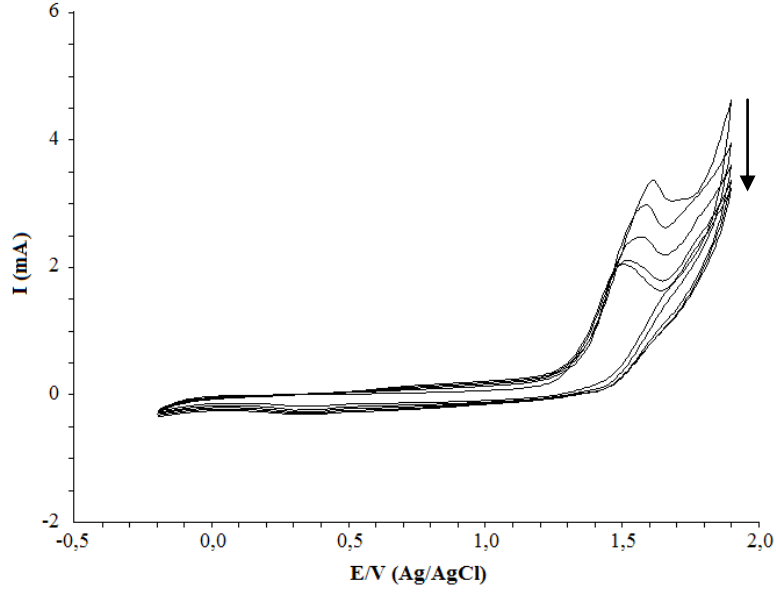
civarında olduğu, daha düşük ve yüksek asit derişimlerinde ise PTh filminin veriminin düştüğü görülmüştür.



şekil 5.2. Politiyofenin oluşumuna proton kaynağı olan $HClO_4$ derişiminin etkisi.

5.1.2. Poli(3-metiltiyofen) tek kaplamasının PGE üzerinde elektrokimyasal sentezi

PMeT'in elektrokimyasal sentezi, 0,01 M 3-metiltiyofen, 0,1 M $LiClO_4$ ve 0,06 M $HClO_4$ içeren ACN çözeltilisinde gerçekleştirilmiştir. PMeT filmi -0,20 V ile +1,90 V gerilim aralığında, 30 mV/sn tarama hızı uygulanarak, ard arda 5 döngü ile PGE üzerinde sentezlenmiştir. 3-Metiltiyofenin polimer filminin büyümesine ait dönüşümlü voltamogramı şekil 5.3'te görülmektedir.

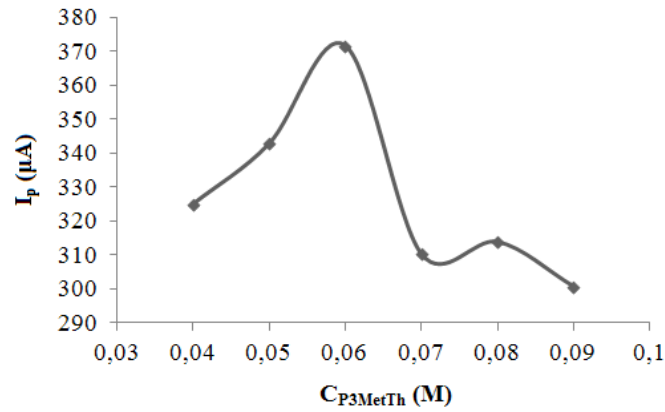


Şekil 5.3. 0,01 M 3-metiltiyofen, 0,1 M LiClO₄ ve 0,06 M HClO₄ içeren asetonitril çözeltisi içerisinde kalem grafit elektrot yüzeyinde poli(3-metiltiyofen)'in elektrokimyasal sentezine ait dönüşümlü voltamogram (Tarama hızı: 30 mV/sn; Döngü sayısı: 5).

-0,20 V ile +1,90 V gerilim değerleri arasındaki voltamogram incelendiğinde, monomere ait 1,60 V civarında görülen pikin döngü sayısı arttıkça gerilim değerinin katodik yöne (1,51 V) kaydığı görülmektedir. 3-Metiltiyofenin yükseltgenmesine ait pik akım değeri ise döngü sayısı arttıkça azalmaktadır. 3-Metiltiyofene ait bu piklerin akım değerinin döngü sayısı ile azalması ve çok küçük de olsa 0,30 V civarında yeni piklerin oluşumu elektrot yüzeyinde film birikmeye başladığını göstermektedir.

PMeT filminin oluşması ve büyümesi sırasında protonun önemli rolü bulunmaktadır. Bu etkiyi daha ayrıntılı incelemek ve en uygun asit miktarını belirlemek amacıyla 0,01 M 3-metiltiyofen ve 0,1 M LiClO₄ içeren ACN çözeltisinde HClO₄'in derişimi 0,04 M – 0,09 M arasında 0,01 M arttırılarak PGE yüzeyinde PMeT filmleri sentezlenmiştir. Bu filmlerin 0,1 M LiClO₄ içeren ACN çözeltisi içerisinde yükseltgenmesi sırasında gözlenen pik akımları, sentezlenen film miktarları ile orantılı olduğundan, pik akımları HClO₄ derişimine karşı grafiğe geçirilerek, asit derişiminin PMeT oluşumuna etkisi belirlenmiştir (Şekil 5.4). Bu grafiğe göre, 3-metiltiyofenin

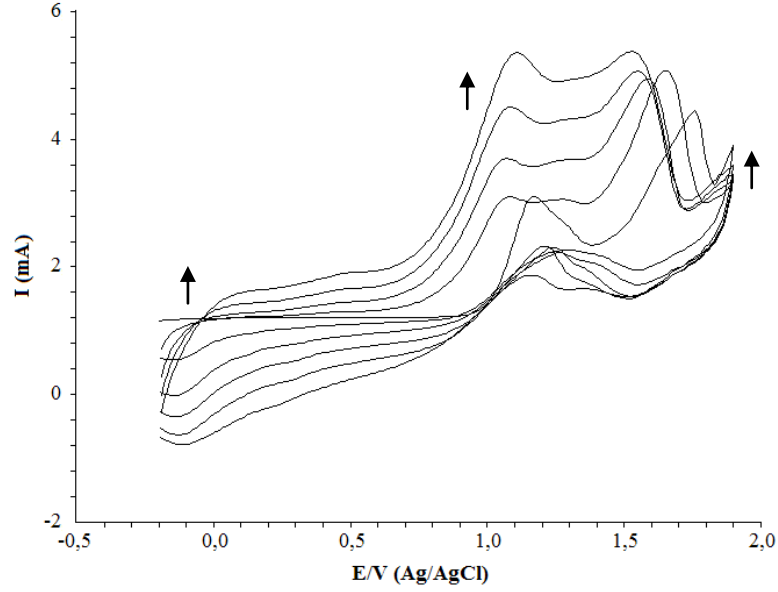
elektropolimerizasyonu ile PMeT elde etmek için en uygun asit derişiminin 0,06 M civarında olduğu, daha düşük ve yüksek asit derişimlerinde ise PMeT filminin veriminin düştüğu görülmüştür.



şekil 5.4. Poli(3-metiltiyofen)'in oluşumuna proton kaynağı olan $HClO_4$ derişiminin etkisi.

5.1.3. Poli(3,4-etilendioksitiyofen) tek kaplamasının PGE üzerinde elektrokimyasal sentezi

PEDOT'in elektrokimyasal sentezi, 0,01 M 3,4-etilendioksitiyofen, 0,1 M $LiClO_4$ ve 0,06 M $HClO_4$ içeren ACN çözeltisinde gerçekleştirilmiştir. PEDOT filmi -0,20 V ile +1,90 V gerilim aralğında, 30 mV/sn tarama hızı uygulanarak, ard arda 5 döngü ile PGE üzerinde sentezlenmiştir. 3,4-Etilendioksitiyofenin polimer filminin büyümesine ait dönüşümlü voltamogramı şekil 5.5'te görülmektedir.

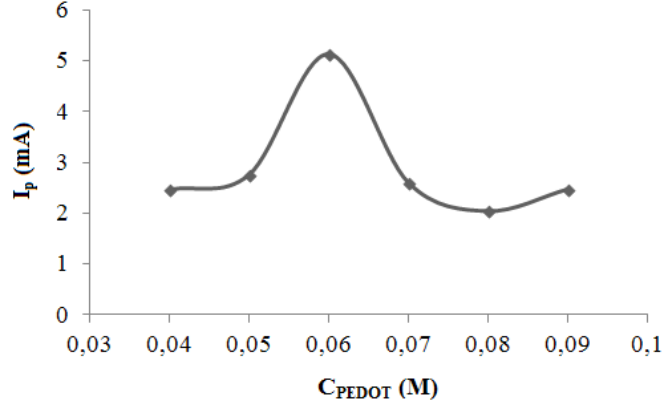


Şekil 5.5. 0,01 M 3,4-etilendioksitiyofen, 0,1 M LiClO₄ ve 0,06 M HClO₄ içeren asetonitril çözeltisi içerisinde kalem grafit elektrot yüzeyinde poli(3,4-etilendioksitiyofen)'in elektrokimyasal sentezine ait dönüşümlü voltamogram (Tarama hızı: 30 mV/sn; Döngü sayısı: 5).

Şekil 5.5'teki voltamogram incelendiğinde, monomere ait 1,90 V civarında yükseltgenme pik akımının azaldığı gözlemlenmektedir. Ayrıca polimere ait 1,80 V ve 1,18 V civarındaki değerlerinde gözlenen yükseltgenme piklerinin ise döngü sayısının artmasıyla katodik yöne (sırasıyla 1,52 V ve 1,08 V) kaydığı görülmektedir.

PEDOT filminin oluşması ve büyümesi sırasında protonun önemli rolü bulunmaktadır. Bu etkiyi daha ayrıntılı incelemek ve en uygun asit miktarını belirlemek amacıyla 0,01 M 3,4-etilendioksitiyofen ve 0,1 M LiClO₄ içeren ACN çözeltisinde HClO₄'ün derişimi 0,04 M – 0,09 M arasında 0,01 M arttırılarak PGE yüzeyinde PEDOT filmleri sentezlenmiştir. Bu filmlerin 0,1 M LiClO₄ içeren ACN çözeltisi içerisinde yükseltgenmesi sırasında gözlenen pik akımları, sentezlenen film miktarları ile orantılı olduğundan, pik akımları HClO₄ derişimine karşı grafiğe geçirilerek, asit derişiminin PEDOT oluşumuna etkisi belirlenmiştir (Şekil 5.6). Bu grafiğe göre, 3,4-etilendioksitiyofenin elektropolimerizasyonu ile PEDOT elde etmek için en uygun asit

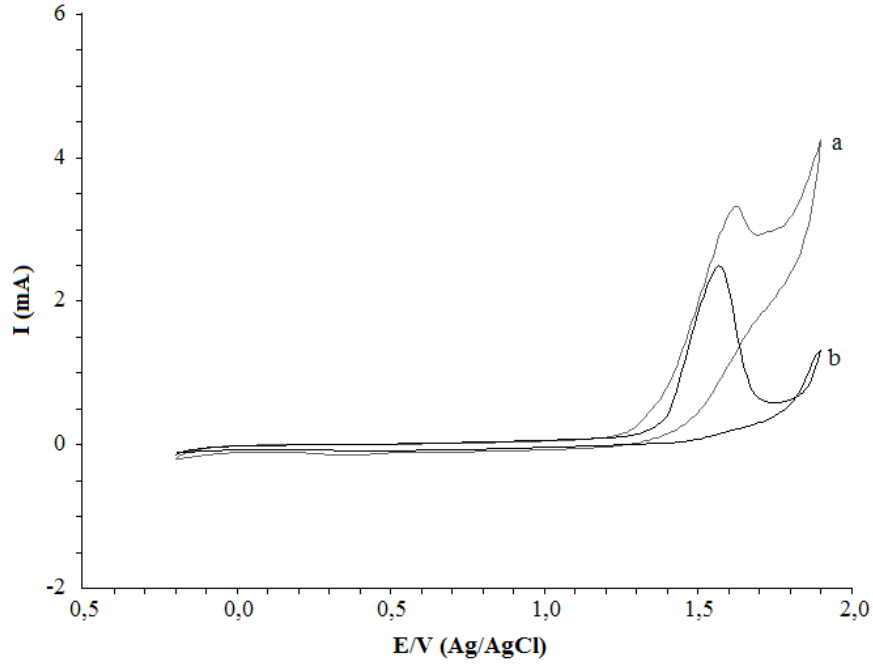
derişiminin 0,06 M civarında olduğu, daha düşük ve yüksek asit derişimlerinde ise PEDOT filminin veriminin düştüğu görülmüştür.



şekil 5.6. Poli(3,4-etilendioksitiyofen)'in oluşumuna proton kaynağı olan HClO₄ derişiminin etkisi.

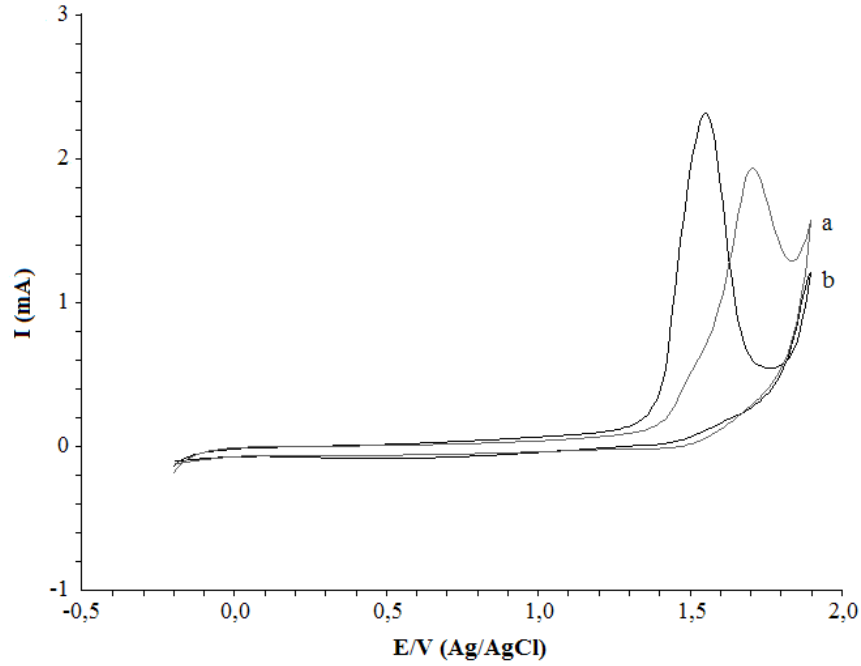
5.1.4. Politiyofen/Poli(3-metiltiyofen) çift kaplamasının PGE üzerinde elektrokimyasal sentezi

PGE üzerinde ve PGE/PTh üzerinde tek döngü ile sentezlenen PMeT filmlerinin voltamogramları karşılaştırıldığında (şekil 5.7), PTh üzerine kaplanan PMeT filminin indirgenme ve yükseltgenme pik akımının azaldığı görülmüştür. PTh üzerine ikinci bir tabaka olarak kaplanan PMeT filminin voltamogramı incelendiğinde (şekil 5.7.b), PGE yüzeyine kaplanan PMeT filmine göre yükseltgenme pik geriliminin 1,62 V değerinden, 1,57 V değerine değişim gösterdiği şekil 5.7'de görülmektedir. Sonuç olarak ikinci bir tabaka şeklinde PGE/PTh yüzeyine kaplanan PMeT filminin redoks davranışının PGE yüzeyine kaplanan PMeT filmine göre değiştiği voltamogramdan görülmektedir.



Şekil 5.7. 0,01 M 3-metiltiyofenin (a) kalem grafit elektrot yüzeyinde, (b) politiyofen kaplı kalem grafit elektrot yüzeyinde 0,1 M LiClO₄ ve 60 mM HClO₄ içeren asetonitril çözeltisi içerisinde elektrokimyasal sentezlerine ait dönüşümlü voltamogramları (Tarama hızı: 30 mV/sn).

PGE/PTh, Bölüm 5.1.1'deki şartlarda tek döngü alınarak hazırlanmıştır (Şekil 5.8.a). PGE/PTh'un üzerine ikinci tabaka olarak PMeT'in elektrokimyasal sentezi ise Bölüm 5.1.2'deki şartlarda tek döngü alınarak gerçekleştirilmiştir. PGE yüzeyinde PTh filminin ve PGE/PTh yüzeyinde sentezlenen PMeT filminin büyümelerine ait dönüşümlü voltamogram Şekil 5.8.b'de görülmektedir.



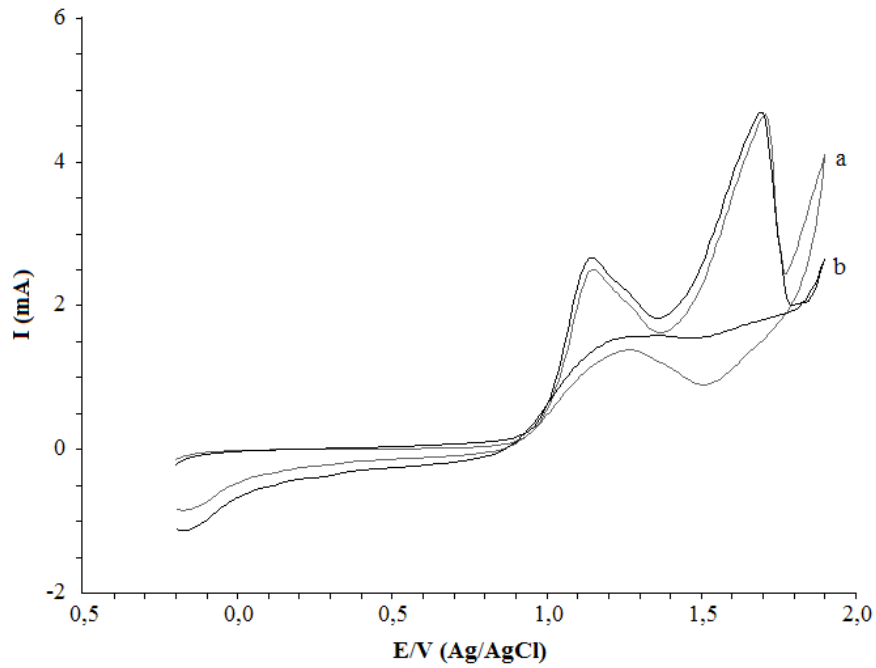
Şekil 5.8. (a) 0,01 M tiyofen, 0,1 M LiClO₄ ve 50 mM HClO₄ içeren asetonitril çözeltisi içerisinde kalem grafit elektrot yüzeyinde, (b) 0,01 M 3-metiltiyofen, 0,1 M LiClO₄ ve 60 mM HClO₄ içeren asetonitril çözeltisi içerisinde politiyofen kaplı kalem grafit elektrot yüzeyinde elektrokimyasal senteze ait dönüşümlü voltamogram (Tarama hızı: 30 mV/sn).

Şekil 5.8.a'da voltamogramı verilen PTh'in tek döngüde PGE üzerine kaplandığı gözlemlenmiştir. Ayrıca, elde edilen PGE/PTh'unun üzerine tek döngüde PMeT filmi kaplanmıştır. Şekil 5.28'den de görülebileceği üzere, SEM mikrofotografaları bu sonuçları desteklemektedir.

5.1.5. Politiyofen/Poli(3,4-etilendioksitiyofen) çift kaplamasının PGE üzerinde elektrokimyasal sentezi

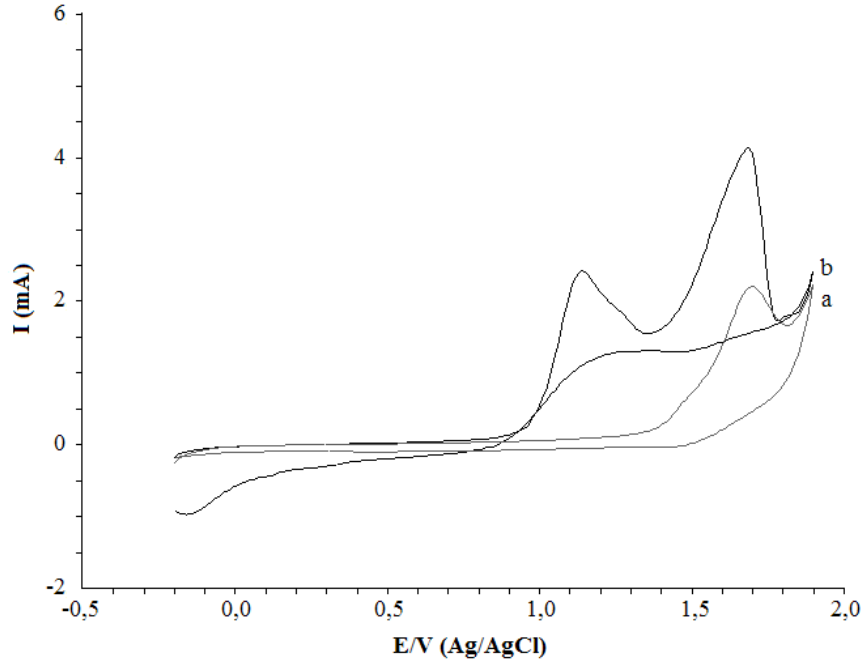
PGE üzerinde ve PGE/PTh üzerinde tek döngü ile sentezlenen PEDOT filmlerinin voltamogramları karşılaştırıldığında (Şekil 5.9), PTh üzerine kaplanan PEDOT filminin indirgenme ve yükseltgenme pik akımının arttığı görülmüştür. PTh üzerine ikinci bir tabaka olarak kaplanan PEDOT filminin voltamogramı incelendiğinde

(Şekil 5.9.b), PGE yüzeyine kaplanan PEDOT filmine göre yükseltgenme pik geriliminin 1,70 V değerinden, 1,69 V değerine değişim gösterdiği Şekil 5.9'da görülmektedir. Sonuç olarak ikinci bir tabaka şeklinde PGE/PTh yüzeyine kaplanan PEDOT filminin redoks davranışının PGE yüzeyine kaplanan PEDOT filmine göre değiştiği voltamogramdan görülmektedir.



Şekil 5.9. 0,01 M 3,4-etilendioksitiyofenin (a) kalem grafit elektrot yüzeyinde, (b) politiyofen kaplı kalem grafit elektrot yüzeyinde 0,1 M LiClO₄ ve 60 mM HClO₄ içeren asetonitril çözeltisi içerisinde elektrokimyasal sentezlerine ait dönüşümlü voltamogramları (Tarama hızı: 30 mV/sn).

PGE/PTh, Bölüm 5.1.1'deki şartlarda tek döngü alınarak hazırlanmıştır (Şekil 5.10.a). PGE/PTh'un üzerine ikinci tabaka olarak PEDOT'in elektrokimyasal sentezi ise Bölüm 5.1.3'teki şartlarda tek döngü alınarak gerçekleştirilmiştir. PGE yüzeyinde PTh filminin ve PGE/PTh yüzeyinde sentezlenen PEDOT filminin büyümelerine ait dönüşümlü voltamogram Şekil 5.10.b'de görülmektedir.



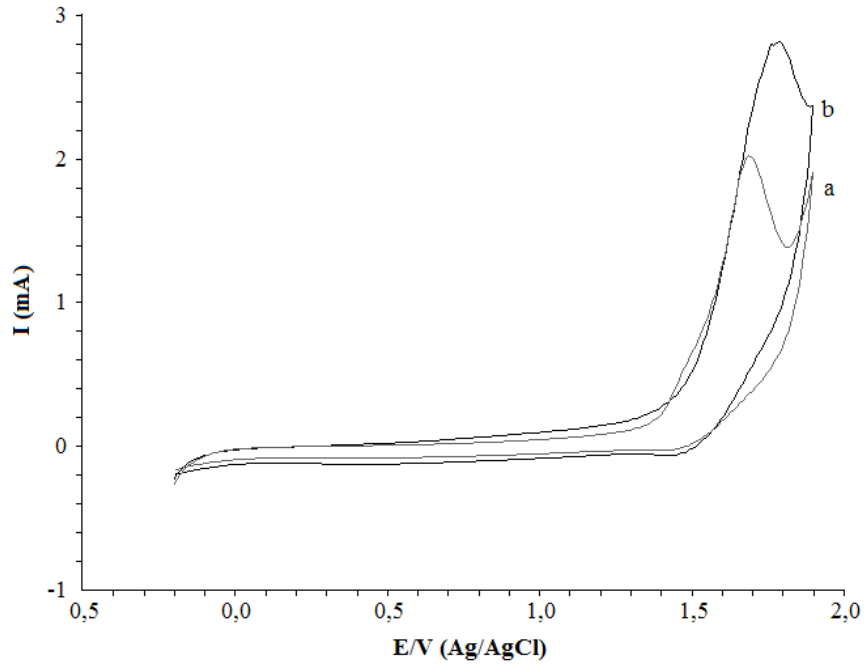
Şekil 5.10. (a) 0,01 M tiyofen, 0,1 M LiClO₄, 50 mM HClO₄ içeren asetonitril çözeltisi içerisinde kalem grafit elektrot yüzeyinde, (b) 0,01 M 3,4-etilendioksitiyofen, 0,1 M LiClO₄ ve 60 mM HClO₄ içeren asetonitril çözeltisi içerisinde politiyofen kaplı kalem grafit elektrot yüzeyinde elektrokimyasal senteze ait dönüşümlü voltamogram (Tarama hızı: 30 mV/sn).

Şekil 5.10.a'da voltamogramı verilen PTh'in tek döngüde PGE üzerine kaplandığı gözlemlenmiştir. Ayrıca, elde edilen PGE/PTh'unun üzerine tek döngüde PEDOT filmi kaplanmıştır. Şekil 5.29'dan da görülebileceği üzere, SEM mikrofotografaları bu sonuçları desteklemektedir.

5.1.6. Poli(3-metiltiyofen)/Politiyofen çift kaplamasının PGE üzerinde elektrokimyasal sentezi

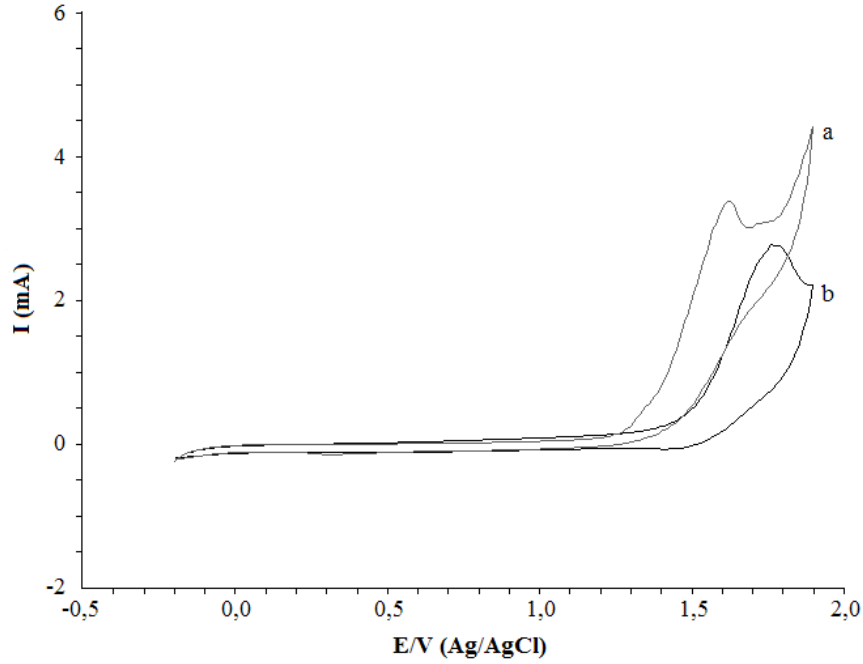
PGE üzerinde ve PGE/PMeT üzerinde tek döngü ile sentezlenen PTh filmlerinin voltamogramları karşılaştırıldığında (Şekil 5.11), PMeT üzerine kaplanan PTh filminin indirgenme ve yükseltgenme pik akımının arttığı görülmüştür. PMeT üzerine ikinci bir tabaka olarak kaplanan PTh filminin voltamogramı incelendiğinde (Şekil 5.11.b), PGE

yüzeyine kaplanan PTh filmine göre yükseltgenme pik geriliminin 1,69 V değerinden, 1,77 V değerine değişim gösterdiği Şekil 5.11’de görülmektedir. Sonuç olarak ikinci bir tabaka şeklinde PGE/PMeT yüzeyine kaplanan PTh filminin redoks davranışının PGE yüzeyine kaplanan PTh filmine göre değiştığı voltamogramdan görülmektedir.



Şekil 5.11. 0,01 M tiyofenin (a) kalem grafit elektrot yüzeyinde, (b) poli(3-metiltiyofen) kaplı kalem grafit elektrot yüzeyinde 0,1 M LiClO₄ ve 50 mM HClO₄ içeren asetonitril çözeltisi içerisinde elektrokimyasal sentezlerine ait dönüşümlü voltamogramları (Tarama hızı: 30 mV/sn).

PGE/PMeT, Bölüm 5.1.2’deki şartlarda tek döngü alınarak hazırlanmıştır (Şekil 5.12.a). PGE/PMeT’un üzerine ikinci tabaka olarak PTh’in elektrokimyasal sentezi ise Bölüm 5.1.1’deki şartlarda tek döngü alınarak gerçekleştirilmiştir. PGE yüzeyinde PMeT filminin ve PGE/PMeT yüzeyinde sentezlenen PTh filminin büyümelerine ait dönüşümlü voltamogram Şekil 5.12.b’de görülmektedir.



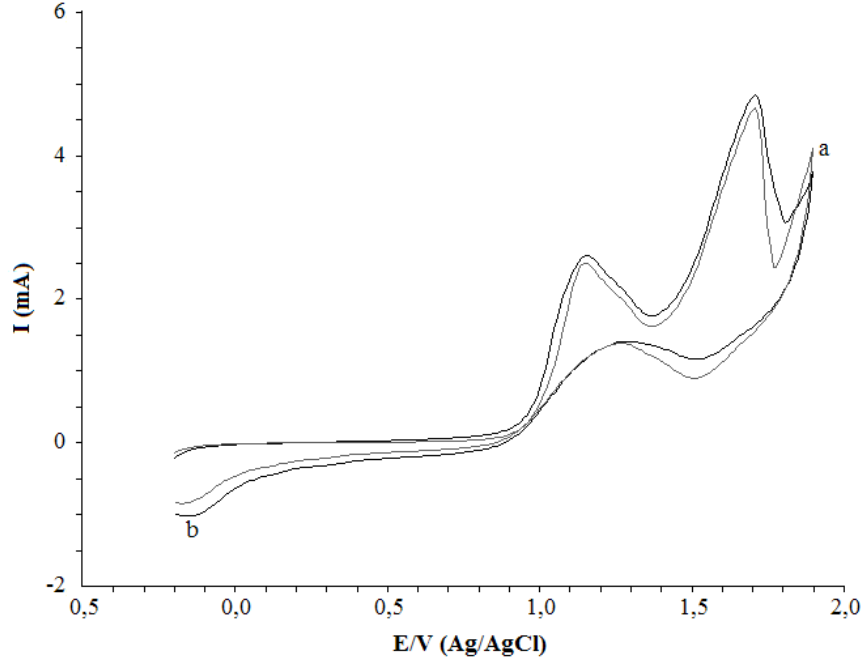
Şekil 5.12. (a) 0,01 M 3-metiltiyofen, 0,1 M LiClO₄ ve 60 mM HClO₄ içeren asetonitril çözeltisi içerisinde kalem grafit elektrot yüzeyinde, (b) 0,01 M tiyofen, 0,1 M LiClO₄ ve 50 mM HClO₄ içeren asetonitril çözeltisi içerisinde poli(3-metiltiyofen) kaplı kalem grafit elektrot yüzeyinde elektrokimyasal senteze ait dönüşümlü voltamogram (Tarama hızı: 30 mV/sn).

Şekil 5.12.a'da voltamogramı verilen PMeT'in tek döngüde PGE üzerine kaplandığı gözlemlenmiştir. Ayrıca, elde edilen PGE/PMeT'unun üzerine tek döngüde PTh filmi kaplanmıştır. Şekil 5.30'dan da görülebileceği üzere, SEM mikrofotografaları bu sonuçları desteklemektedir.

5.1.7. Poli(3-metiltiyofen)/Poli(3,4-etilendioksitiyofen) çift kaplamasının PGE üzerinde elektrokimyasal sentezi

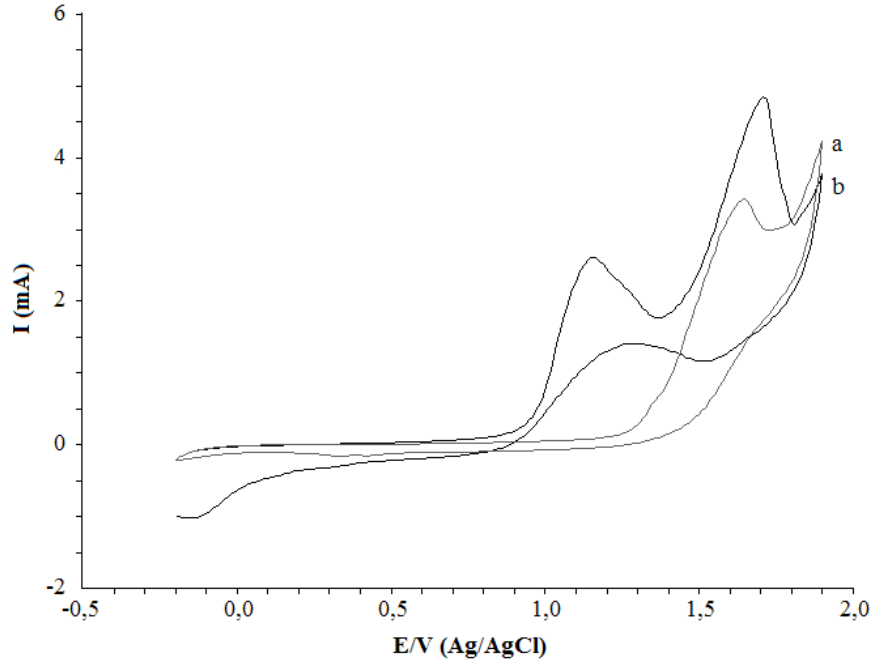
PGE üzerinde ve PGE/PMeT üzerinde tek döngü ile sentezlenen PEDOT filmlerinin voltamogramları karşılaştırıldığında (Şekil 5.13), PMeT üzerine kaplanan PEDOT filminin indirgenme ve yükseltgenme pik akımının arttığı görülmüştür. Ancak,

PMeT üzerine ikinci bir tabaka olarak kaplanan PEDOT filminin voltamogramı incelendiğinde (Şekil 5.13.b) belirgin bir gerilim değişimi gözlemlenmemiştir.



Şekil 5.13. 0,01 M 3,4-etilendioksitiyofenin (a) kalem grafit elektrot yüzeyinde, (b) poli(3-metiltiyofen) kaplı kalem grafit elektrot yüzeyinde 0,1 M LiClO₄ ve 60 mM HClO₄ içeren asetonitril çözeltisi içerisinde elektrokimyasal sentezlerine ait dönüşümlü voltamogramları (Tarama hızı: 30 mV/sn).

PGE/PMeT, Bölüm 5.1.2'deki şartlarda tek döngü alınarak hazırlanmıştır (Şekil 5.14.a). PGE/PMeT'un üzerine ikinci tabaka olarak PEDOT'in elektrokimyasal sentezi ise Bölüm 5.1.3'teki şartlarda tek döngü alınarak gerçekleştirilmiştir. PGE yüzeyinde PMeT filminin ve PGE/PMeT yüzeyinde sentezlenen PEDOT filminin büyümelerine ait dönüşümlü voltamogram Şekil 5.14.b'de görülmektedir.



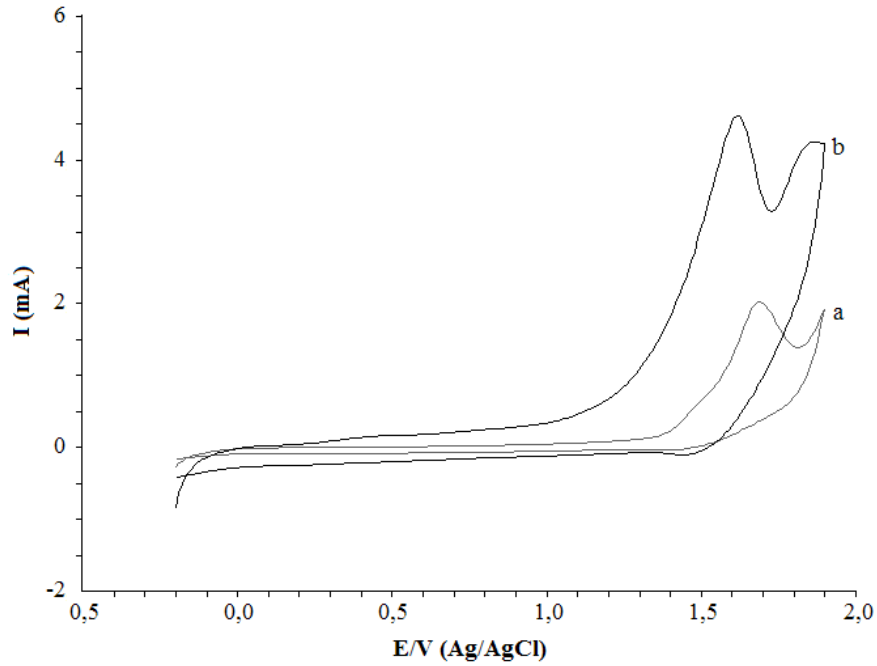
Şekil 5.14. (a) 0,01 M 3-metiltiyofen, 0,1 M LiClO₄ ve 60 mM HClO₄ içeren asetonitril çözeltisi içerisinde kalem grafit elektrot yüzeyinde, (b) 0,01 M 3,4-etilendioksitiyofen, 0,1 M LiClO₄ ve 60 mM HClO₄ içeren asetonitril çözeltisi içerisinde poli(3-metiltiyofen) kaplı kalem grafit elektrot yüzeyinde elektrokimyasal senteze ait dönüşümlü voltamogram (Tarama hızı: 30 mV/sn).

Şekil 5.14.a'da voltamogramı verilen PMeT'in tek döngüde PGE üzerine kaplandığı gözlemlenmiştir. Ayrıca, elde edilen PGE/PMeT'unun üzerine tek döngüde PEDOT filmi kaplanmıştır. Şekil 5.31'den de görülebileceği üzere, SEM mikrofotografaları bu sonuçları desteklemektedir.

5.1.8. Poli(3,4-etilendioksitiyofen)/Politiyofen çift kaplamasının PGE üzerinde elektrokimyasal sentezi

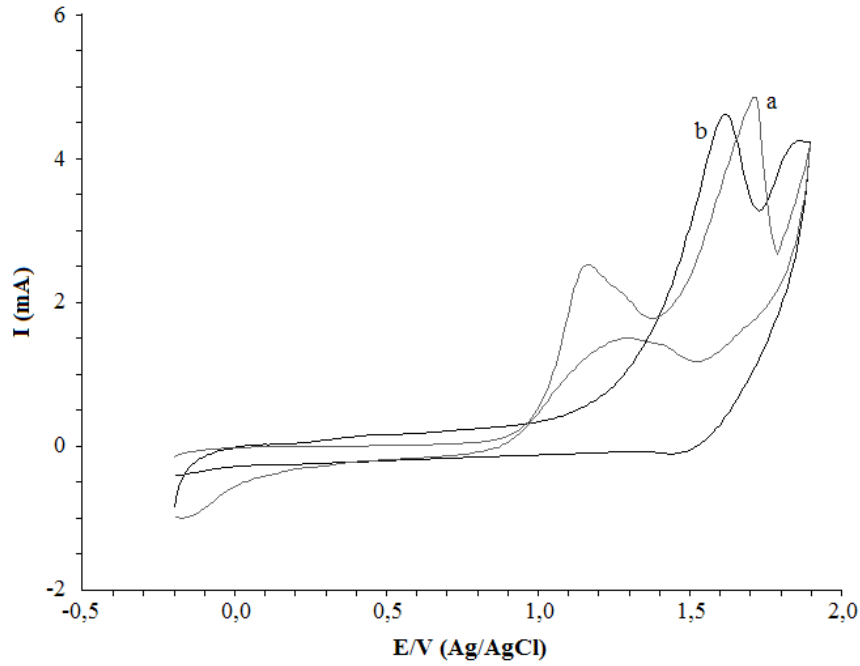
PGE üzerinde ve PGE/PEDOT üzerinde tek döngü ile sentezlenen PTh filmlerinin voltamogramları karşılaştırıldığında (Şekil 5.15), PEDOT üzerine kaplanan PTh filminin indirgenme ve yükseltgenme pik akımının arttığı görülmüştür. PEDOT üzerine ikinci bir tabaka olarak kaplanan PTh filminin voltamogramı incelendiğinde

(Şekil 5.15.b), PGE yüzeyine kaplanan PTh filmine göre yükseltgenme pik geriliminin 1,68 V değerinden, 1,61 V değerine değişim gösterdiği Şekil 5.15'te görülmektedir. Sonuç olarak ikinci bir tabaka şeklinde PGE/PEDOT yüzeyine kaplanan PTh filminin redoks davranışının PGE yüzeyine kaplanan PTh filmine göre değiştiği voltamogramdan görülmektedir.



Şekil 5.15. 0,01 M tiyofenin (a) kalem grafit elektrot yüzeyinde, (b) Poli(3,4-etilendioksitiyofen) kaplı kalem grafit elektrot yüzeyinde 0,1 M LiClO₄ ve 50 mM HClO₄ içeren asetonitril çözeltisi içerisinde elektrokimyasal sentezlerine ait dönüşümlü voltamogramları (Tarama hızı: 30 mV/sn).

PGE/PEDOT, Bölüm 5.1.3'teki şartlarda tek döngü alınarak hazırlanmıştır (Şekil 5.16.a). PGE/PEDOT'un üzerine ikinci tabaka olarak PTh'in elektrokimyasal sentezi ise Bölüm 5.1.1'deki şartlarda tek döngü alınarak gerçekleştirilmiştir. PGE yüzeyinde PEDOT filminin ve PGE/PEDOT yüzeyinde sentezlenen PTh filminin büyümelerine ait dönüşümlü voltamogram Şekil 5.16.b'de görülmektedir.



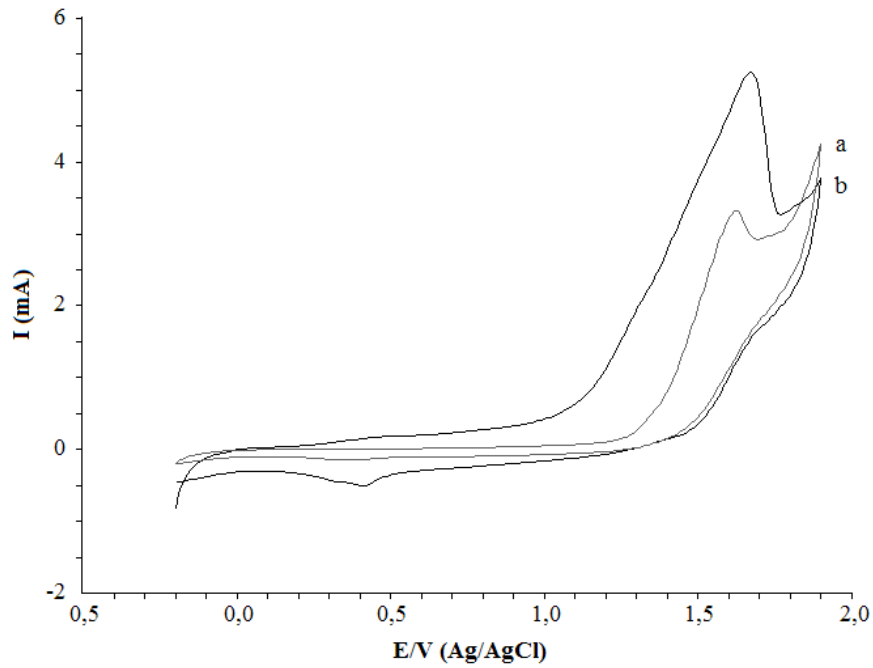
Şekil 5.16. (a) 0,01 M 3,4-etilendioksitiyofen, 0,1 M LiClO₄ ve 60 mM HClO₄ içeren asetonitril çözeltisi içerisinde PGE yüzeyinde, (b) 0,01 M tiyofen, 0,1 M LiClO₄ ve 50 mM HClO₄ içeren asetonitril çözeltisi içerisinde Poli(3,4-etilendioksitiyofen) kaplı kalem grafit elektrot yüzeyinde elektrokimyasal senteze ait dönüşümlü voltamogram (Tarama hızı: 30 mV/sn).

Şekil 5.16.a'da voltamogramı verilen PEDOT'in tek döngüde PGE üzerine kaplandığı gözlemlenmiştir. Ayrıca, elde edilen PGE/PEDOT'unun üzerine tek döngüde PTh filmi kaplanmıştır. Şekil 5.32'den de görülebileceği üzere, SEM mikrofotografaları bu sonuçları desteklemektedir.

5.1.9. Poli(3,4-etilendioksitiyofen)/Poli(3-metiltiyofen) çift kaplamasının PGE üzerinde elektrokimyasal sentezi

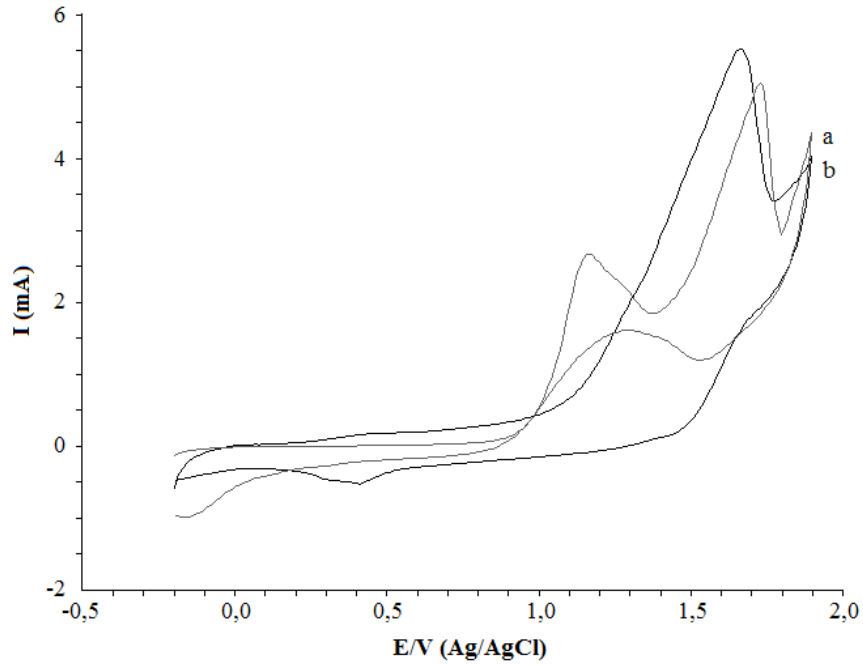
PGE üzerinde ve PGE/PEDOT üzerinde tek döngü ile sentezlenen PMeT filmlerinin voltamogramları karşılaştırıldığında (Şekil 5.17), PEDOT üzerine kaplanan PMeT filminin indirgenme ve yükseltgenme pik akımının arttığı görülmüştür. PEDOT üzerine ikinci bir tabaka olarak kaplanan PMeT filminin voltamogramı incelendiğinde

(Şekil 5.17.b), PGE yüzeyine kaplanan PMeT filmine göre yükseltgenme pik geriliminin 1,62 V değerinden, 1,64 V değerine değişim gösterdiği Şekil 5.17'te görülmektedir. Sonuç olarak ikinci bir tabaka şeklinde PGE/PEDOT yüzeyine kaplanan PMeT filminin redoks davranışının PGE yüzeyine kaplanan PMeT filmine göre değiştiği voltamogramdan görülmektedir.



Şekil 5.17. 0,01 M 3-metiltiyofenin (a) kalem grafit elektrot yüzeyinde, (b) Poli(3,4-etilendioksitiyofen) kaplı kalem grafit elektrot yüzeyinde 0,1 M LiClO₄ ve 60 mM HClO₄ içeren asetonitril çözeltisi içerisinde elektrokimyasal sentezlerine ait dönüşümlü voltamogramları (Tarama hızı: 30 mV/sn).

PGE/PEDOT, Bölüm 5.1.3'teki şartlarda tek döngü alınarak hazırlanmıştır (Şekil 5.18.a). PGE/PEDOT'un üzerine ikinci tabaka olarak PMeT'in elektrokimyasal sentezi ise Bölüm 5.1.2'deki şartlarda tek döngü alınarak gerçekleştirilmiştir. PGE yüzeyinde PEDOT filminin ve PGE/PEDOT yüzeyinde sentezlenen PMeT filminin büyümelerine ait dönüşümlü voltamogram Şekil 5.18.b'de görülmektedir.



Şekil 5.18. (a) 0,01 M 3,4-etilendioksitiyofen, 0,1 M LiClO₄ ve 60 mM HClO₄ içeren asetonitril çözeltisi içerisinde kalem grafit elektrot yüzeyinde, (b) 0,01 M 3-metiltiyofen, 0,1 M LiClO₄ ve 60 mM HClO₄ içeren asetonitril çözeltisi içerisinde Poli(3,4-etilendioksitiyofen) kaplı kalem grafit elektrot yüzeyinde elektrokimyasal senteze ait dönüşümlü voltamogram (Tarama hızı: 30 mV/sn).

Şekil 5.18.a'da voltamogramı verilen PEDOT'in tek döngüde PGE üzerine kaplandığı gözlemlenmiştir. Ayrıca, elde edilen PGE/PEDOT'unun üzerine tek döngüde PMeT filmi kaplanmıştır. Şekil 5.33'ten de görülebileceği üzere, SEM mikrofotografaları bu sonuçları desteklemektedir.

5.2. Politiyofen, Poli(3-metiltiyofen), Poli(3,4-etilendioksitiyofen), Politiyofen/Poli(3-metiltiyofen), Politiyofen/Poli(3,4-etilendioksitiyofen), Poli(3-metiltiyofen)/Politiyofen, Poli(3-metiltiyofen)/Poli(3,4-etilendioksitiyofen), Poli(3,4-etilendioksitiyofen)/Politiyofen ve Poli(3,4-etilendioksitiyofen)/Poli(3-metiltiyofen) Filmlerinin Elektrokimyasal Karakterizasyonu

PTh, PMeT, PEDOT, PTh/PMeT, PTh/PEDOT, PMeT/PTh, PMeT/PEDOT, PEDOT/PTh ve PEDOT/PMeT filmlerinin elektro-kararlılıklarının belirlenmesinde CV yöntemi, katılanma türlerinin belirlenmesinde ise Mott-Schottky yöntemi kullanılmıştır. Ayrıca farklı tarama hızlarında tek döngülü voltamogramları alınarak filmlerin elektro-aktif davranışlarının nasıl değiştiği araştırılmıştır. Elektrokimyasal karakterizasyon deneyleri 0,1 M LiClO₄ içeren ACN çözeltisinde gerçekleştirilmiştir.

5.2.1. Dönüşümlü voltametri çalışmaları

5.2.1.1. Polimer filmlerinin farklı tarama hızlarındaki elektrokimyasal davranışları

Polimer filmlerinin elektrokimyasal davranışları CV yöntemi, kullanılarak kaplamanın gerçekleştirildiği gerilim aralığında (-0,20 V ile +1,90 V), farklı tarama hızlarında (10-30-50-100-150-250 mV/s), 0,1 M LiClO₄ içeren ACN çözeltisi içerisinde incelenmiştir.

CV yöntemi kullanılarak polimer filmlerinin farklı tarama hızlarındaki davranışları incelendiğinde; tarama hızı ile anodik ve katodik yöndeki pik akım yoğunluklarının doğrusal bir değişim göstermesi, elektrokimyasal sürecin difüzyon kontrollü olduğunu göstermektedir. 0,1 M LiClO₄ içeren ACN çözeltisinde gerçekleştirilen deneylerde tarama hızı ile anodik ve katodik yöndeki pik akım yoğunluklarının doğrusal bir değişim göstermediği gözlemlenmiştir.

5.2.1.2. Polimer filmlerinin kararlılık testleri

Herhangi bir iletken polimerin indirgenmiş ve yükseltgenmiş halde kararlılığı, teknolojik uygulamalarında kullanımı açısından önemli bir parametredir. İletken polimerin ömrünün belirlenmesinde asıl etken, kendi matriksi içerisindeki kimyasal kararlılığıdır. Elde edilen polimer filminin elektrokimyasal olarak kararlılığı, monomer içermeyen çözeltide, polimerleşmenin yapıldığı sentez aralığı ve tarama hızında çok döngülü voltamogramı alınarak test edilebilmektedir. İlk döngü ile son döngünün anodik pik akımları arasındaki fark (ΔI_{p_a}) filmin kararlılık değerini belirlemede kullanılmaktadır (Saraç, vd., 2006).

Çizelge 5.1, polimer filmlerinin kararlılık testlerine ait 1. ve 100. döngülerin anodik pik akım yoğunluk değerlerini göstermektedir.

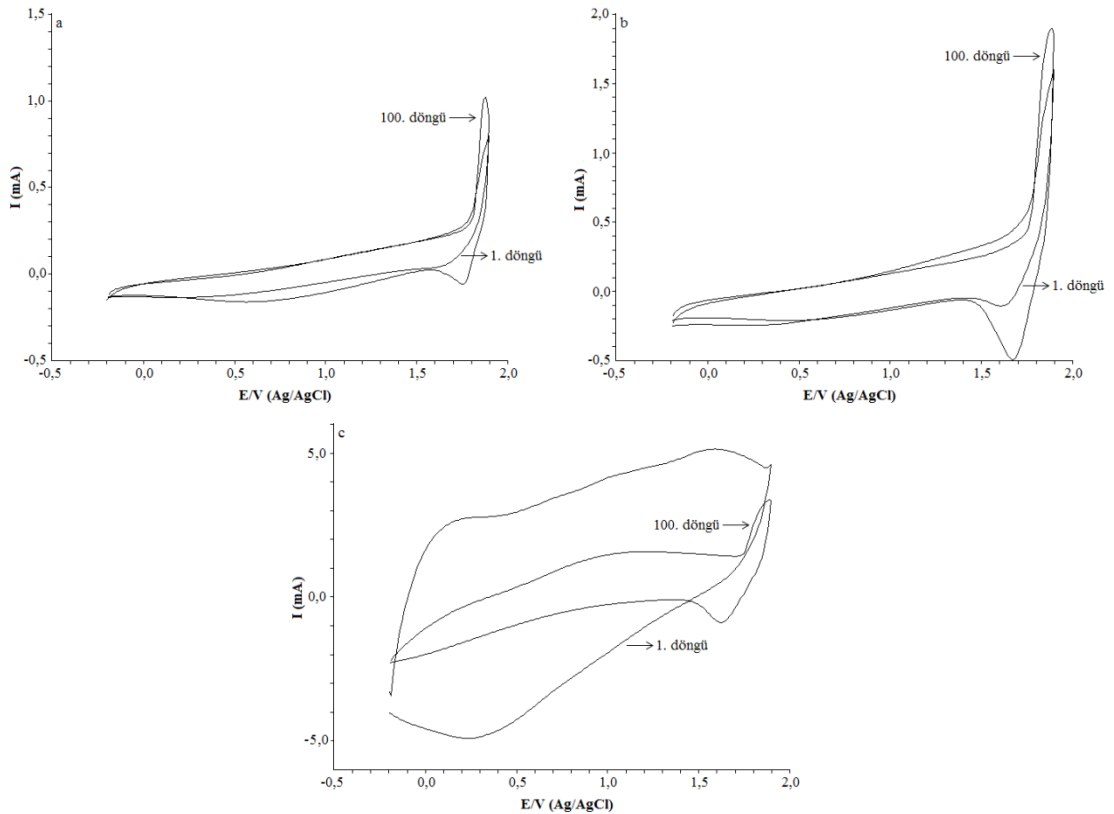
Çizelge 5.1. Tek tabaka ve çift tabaka polimer filmlerinin kararlılık testlerine ait 1. ve 100. döngülerin anodik pik akımları.

Polimer Filmi	$I_{p_{a,1}}$ (mA/cm²)	$I_{p_{a,100}}$ (mA/cm²)	ΔI_{p_a} (mA/cm²)
PTh	0,34	0,30	0,040
PMeT	0,52	0,41	0,11
PEDOT	5,14	3,37	1,77
PTh/PMeT	0,35	0,30	0,05
PTh/PEDOT	0,77	0,46	0,31
PMeT/PTh	0,32	0,29	0,03
PMeT/PEDOT	1,08	0,50	0,58
PEDOT/PTh	0,85	0,42	0,43
PEDOT/PMeT	1,03	0,40	0,63

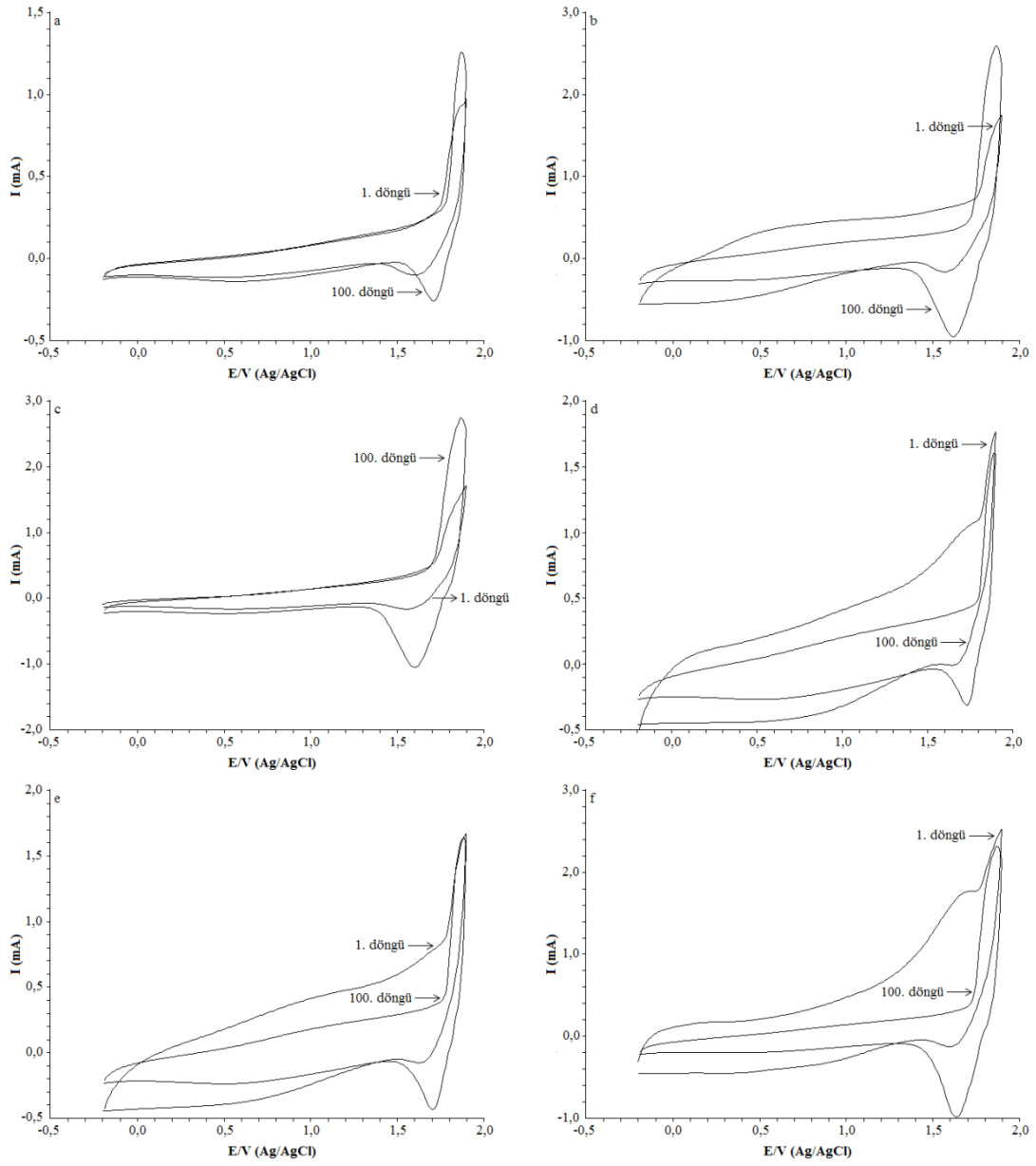
Çizelge 5.1'deki ΔI_{p_a} değerleri incelendiğinde kararlılığı en fazla olan filmin PMeT/PTh filmi, kararlılığı en az olan filmin ise PEDOT filmi olduğu görülmektedir.

Filmlerin kararlılık sıralaması ise; PMeT/PTh > PTh > PTh/PMeT > PMeT > PTh/PEDOT > PEDOT/PTh > PMeT/PEDOT > PEDOT/PMeT > PEDOT şeklindedir. PTh, PMeT ve PEDOT filmlerinin kararlılık değerleri sırasıyla $0,039 \text{ mA/cm}^2$, $0,112 \text{ mA/cm}^2$ ve $1,774 \text{ mA/cm}^2$ iken, filmlerin çift kaplamalarında elde edilen en iyi kararlılık değerlerinin PMeT/PTh ($0,031 \text{ mA/cm}^2$) ve PTh/PMeT ($0,050 \text{ mA/cm}^2$) filmlerine ait olduğu görülmektedir. PEDOT filminin kararlılığı ise PTh ve PMeT filmleri ile hazırlanan çift kaplamaları sayesinde artırılabilmiştir.

Şekil 5.19 ve 5.20’de, tek tabaka ve çift tabaka polimer filmleri ile kaplanmış PGE’ların kararlılık testlerine ait dönüşümlü voltamogramların 1. ve 100. döngüleri görülmektedir.



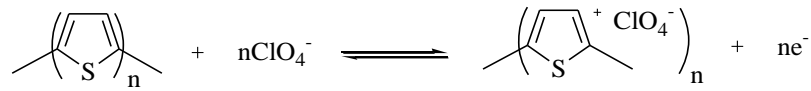
Şekil 5.19. (a) Politiyofen, (b) Poli(3-metiltiyofen) ve (c) Poli(3,4-etilendioksitiyofen) kaplı elektrotların $0,1 \text{ M LiClO}_4$ içeren asetonitril çözeltisi içerisindeki dönüşümlü voltamogramlarının 1. ve 100. döngüleri.



Şekil 5.20. (a) Politiyofen/Poli(3-metiltiyofen), (b) Politiyofen/Poli(3,4-etilendioksitiyofen), (c) Poli(3-metiltiyofen)/Politiyofen, (d) Poli(3-metiltiyofen)/Poli(3,4-etilendioksitiyofen), (e) Poli(3,4-etilendioksitiyofen)/Politiyofen ve (f) Poli(3,4-etilendioksitiyofen)/Poli(3-metiltiyofen) kaplı elektrotların 0,1 M LiClO_4 içeren asetonitril çözeltisi içerisindeki dönüşümlü voltamogramlarının 1. ve 100. döngüleri.

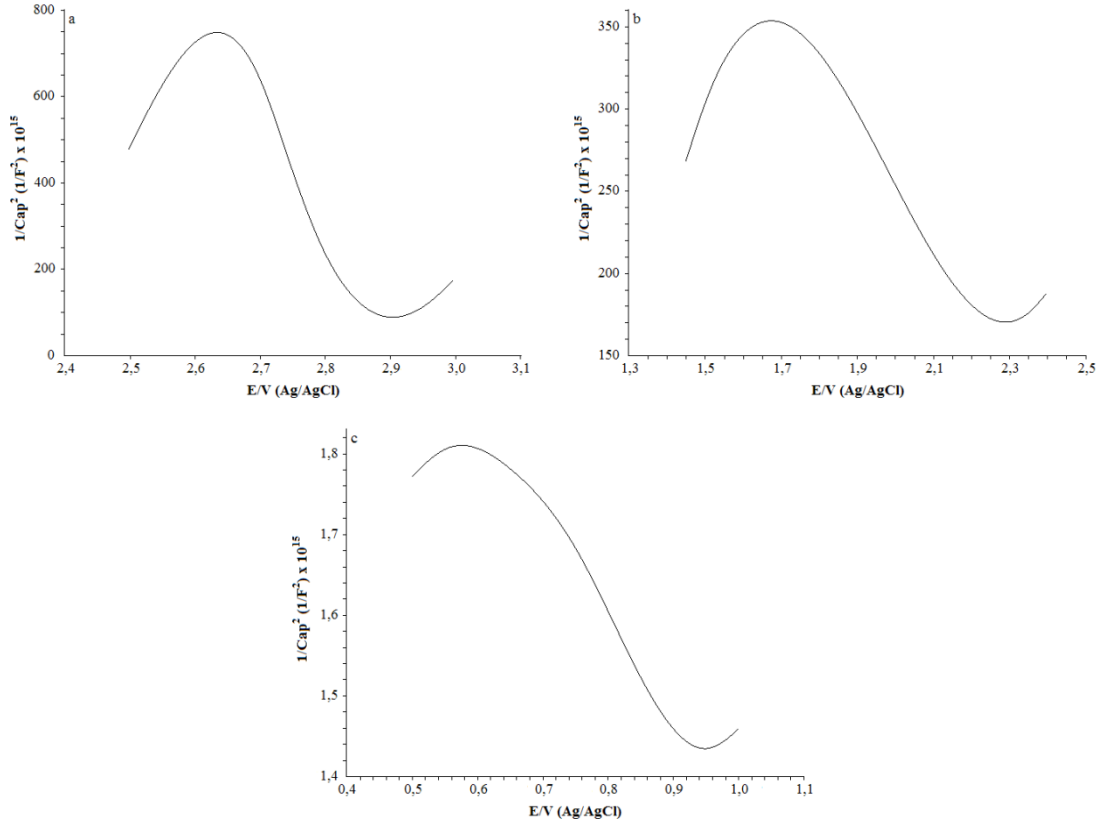
5.2.2. Mott-Schottky çalışmaları

İletken polimerlerin p-tipi ya da n-tipi katkılanması elektrolit çözeltisinden gelen karşıt iyonlar ile ilişkilidir. Karşıt iyon anyon ise; katkılanma türü p-tipi, karşıt iyon katyon ise; katkılama türü n-tipi olarak adlandırılmaktadır (Mastragostino, et al., 2001). Şekil 5.21'deki reaksiyondan da görüldüğü gibi, deneysel çalışmamızda gerçekleştirilen sentezlerde elektrolit olarak kullanılan LiClO₄'ün iyonlaşmasından ortamda bulunan perklorat (ClO₄⁻) anyonu yapıya katılarak, tek tabaka ve çift tabaka kaplamaların p-tipi katkılandığından sözedilebilir.

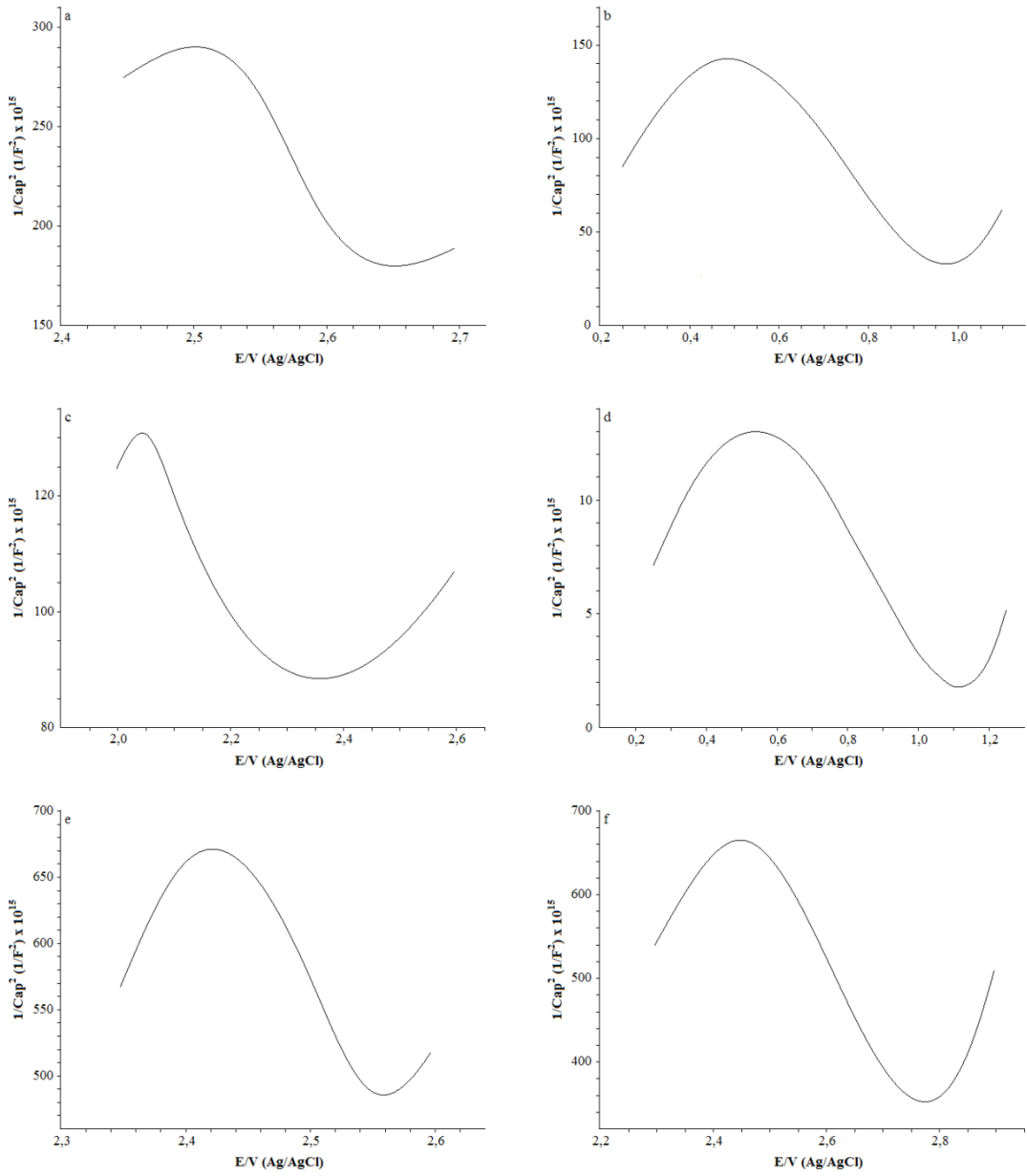


Şekil 5.21. Politiyofenin p-tipi katkılanma mekanizması

PTh, PMeT, PEDOT, PTh/PMeT, PTh/PEDOT, PMeT/PTh, PMeT/PEDOT, PEDOT/PTh ve PEDOT/PMeT filmlerinin Mott-Schottky davranışları Şekil 5.22 ve 5.23'te verilmiştir. Şekillerden de görüleceği üzere tüm elektrotların grafikleri negatif eğime sahiptir. Eğimin negatif olması filmlerin katkılanma türünün p-tipi olduğunu göstermektedir (Levine, et al., 2008).



Şekil 5.22. (a) Politiyofen, (b) Poli(3-metiltiyofen) ve (c) Poli(3,4-etilendioksitiyofen) kaplı elektrotların 0,1 M $LiClO_4$ içeren asetonitril çözeltisi içerisinde elde edilen Mott-Schottky grafikleri.

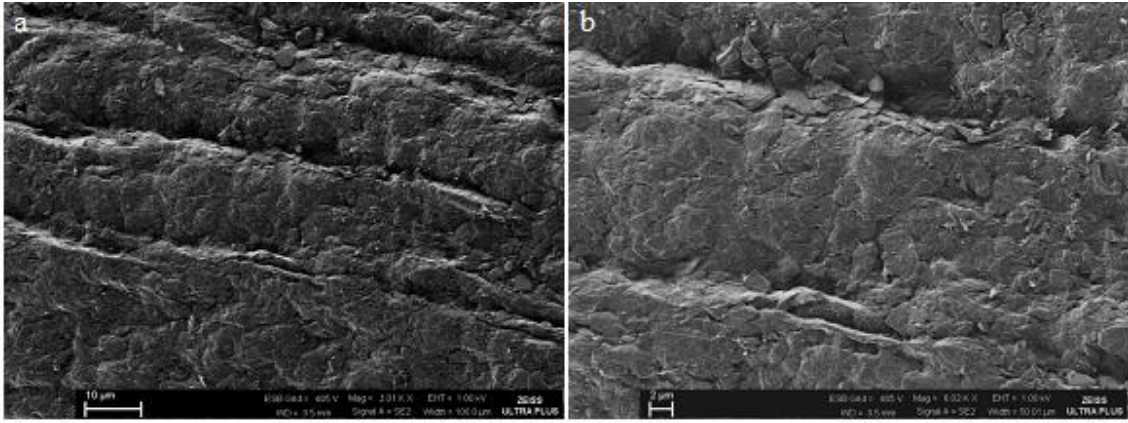


Şekil 5.23. (a) Politiyofen/Poli(3-metiltiyofen), (b) Politiyofen/Poli(3,4-etilendioksitiyofen), (c) Poli(3-metiltiyofen)/Politiyofen, (d) Poli(3-metiltiyofen)/Poli(3,4-etilendioksitiyofen), (e) Poli(3,4-etilendioksitiyofen)/Politiyofen ve (f) Poli(3,4-etilendioksitiyofen)/Poli(3-metiltiyofen) kaplı elektrotların 0,1 M LiClO₄ içeren asetonitril çözeltisi içerisinde elde edilen Mott-Schottky grafikleri.

5.3. Polimer Filmi Kaplı Elektrotların Morfolojileri

5.3.1. Kaplanmamış kalem grafit elektrodun morfolojisi

Kaplanmamış PGE'un farklı iki büyütmadaki SEM görüntüsü Şekil 5.24'te görülmektedir. Kaplanmamış PGE'un yüzeyinin pürüzlü ve gözenekli bir yapıya sahip olduğu ulaşılabilir literatürde belirtilmiştir (Hu and Chu, 2001).

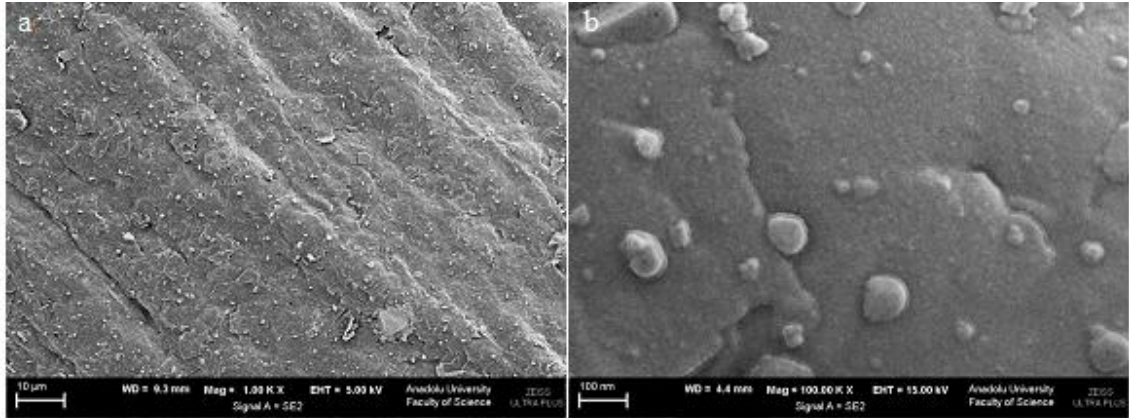


Şekil 5.24. Kaplanmamış kalem grafit elektrodun farklı iki büyütmeye alınan SEM görüntüsü.

5.3.2. Polimer filmlerinin morfolojileri

5.3.2.1. Politiyofen kaplı kalem grafit elektrodun morfolojisi

PGE üzerinde elde edilen PTh filminin yüzey morfolojisini gösteren SEM mikrofotografarı Şekil 5.25'te görülmektedir.

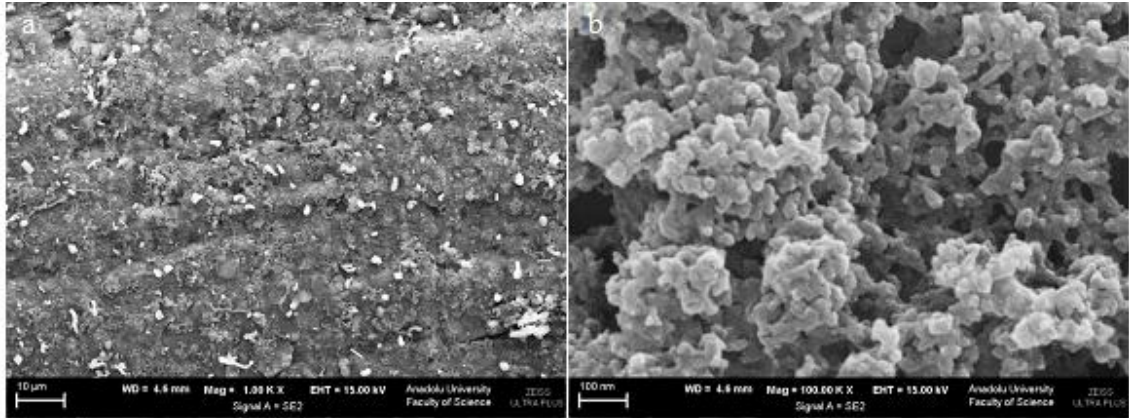


Şekil 5.25. Politiyofen kaplı kalem grafit elektrodun farklı iki büyütmede alınan SEM görüntüsü.

SEM görüntüsü incelendiğinde PGE yüzeyinin tamamen PTh ile kaplandığı (Şekil 5.25.a) ve PTh görüntüsünün ince bir film şeklinde oluştuğu yüzey üzerinde küreciklerin büyümeye başladığı görülmektedir (Şekil 5.25.b).

5.3.2.2. Poli(3-metiltiyofen) kaplı kalem grafit elektrodun morfolojisi

PGE üzerinde elde edilen PMeT filminin yüzey morfolojisini gösteren SEM mikrofotografını Şekil 5.26'da görülmektedir.

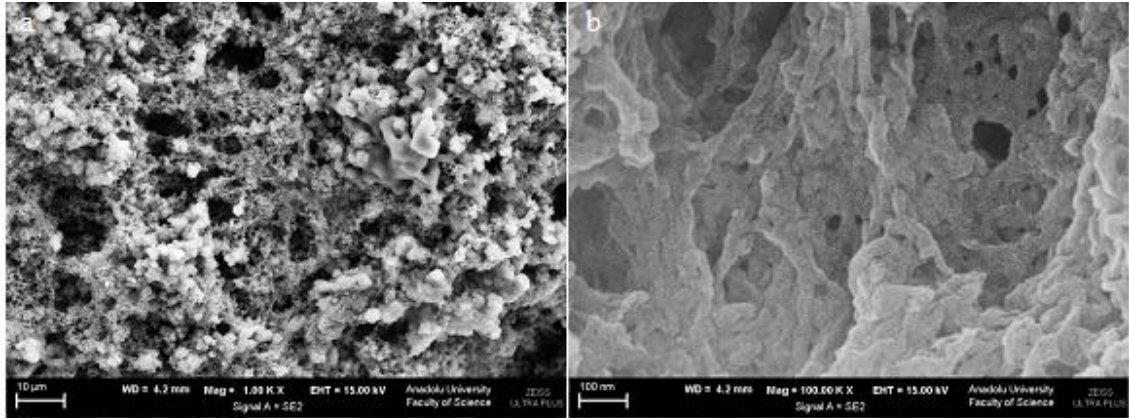


Şekil 5.26. Poli(3-metiltiyofen) kaplı kalem grafit elektrodun farklı iki büyütmede alınan SEM görüntüsü.

SEM görüntüsü incelendiğinde PGE yüzeyinin tamamen PMeT ile kaplandığı ve PMeT'in gözenekli ve süngerimsi bir yapıda olduğu görülmektedir (Şekil 5.26). Bu özellikleri gösteren iletken polimerler yüzey alanının fazla olması ve difüzyona olanak sağlamasından dolayı yük depolama ve biosensör uygulamaları için avantajlı malzemelerdir (Yürüm, vd., 2008).

5.3.2.3. Poli(3,4-etilendioksitiyofen) kaplı kalem grafit elektrodun morfolojisi

PGE üzerinde elde edilen PEDOT filminin yüzey morfolojisini gösteren SEM mikrofotografarı Şekil 5.27'de görülmektedir.

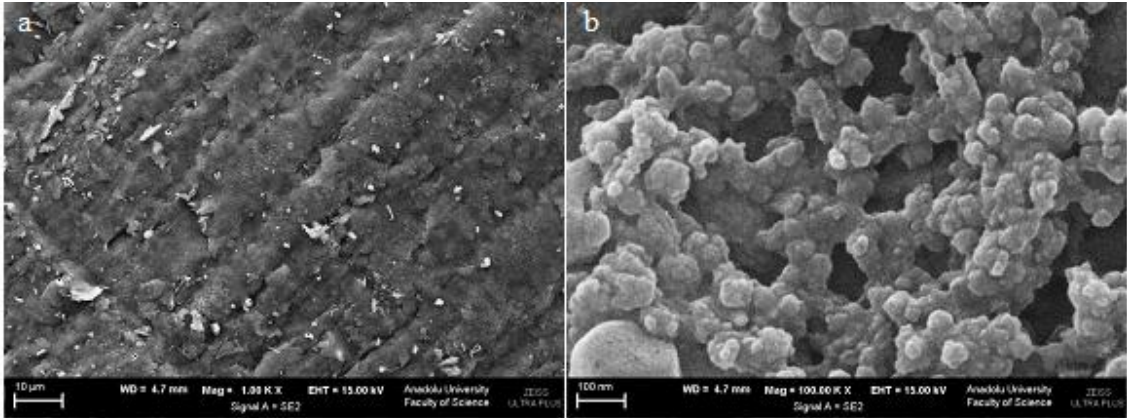


Şekil 5.27. Poli(3,4-etilendioksitiyofen) kaplı kalem grafit elektrodun farklı iki büyütmeye alınmış SEM görüntüsü.

SEM görüntüsü incelendiğinde PGE yüzeyinin tamamen PEDOT ile kaplandığı ve PEDOT'un, PMeT ile karşılaştırıldığında (Bkz. Şekil 5.26) daha gözenekli ve süngerimsi bir yapıda olduğu görülmektedir (Şekil 5.27). Elde edilen bu görüntüden tek tabaka kaplamalar içerisinde en yüksek kapasitans değerinin PGE/PEDOT'una ait olması gerektiği görülmüş ve diğer testlerle karşılaştırıldığında bu sonuç doğrulanmıştır.

5.3.2.4. Politiyofen/Poli(3-metiltiyofen) kaplı kalem grafit elektrodun morfolojisi

PGE üzerinde elde edilen PTh/PMeT filminin yüzey morfolojisini gösteren SEM mikrofotografını Şekil 5.28'de görülmektedir.

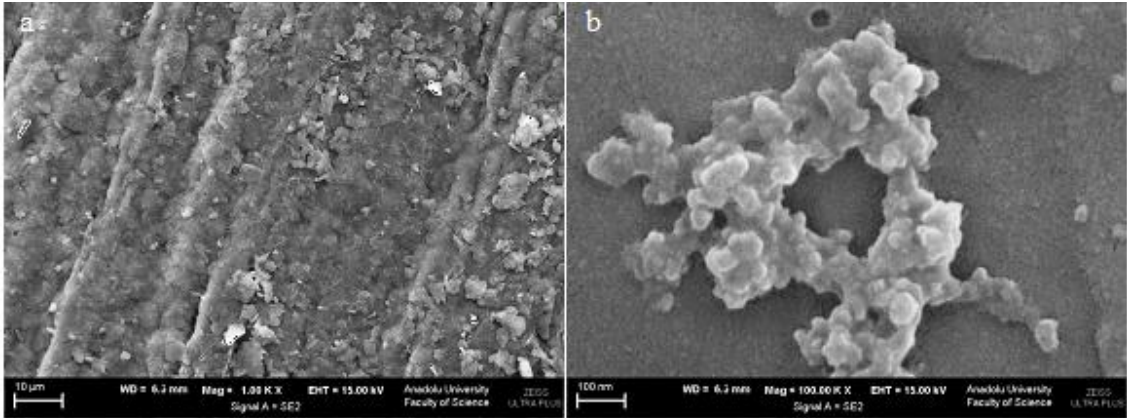


Şekil 5.28. Politiyofen/Poli(3-metiltiyofen) kaplı kalem grafit elektrodun farklı iki büyütmede alınan SEM görüntüsü.

SEM görüntüsü incelendiğinde PGE yüzeyinin tamamen PTh/PMeT ile kaplandığı ve PTh/PMeT'in gözenekli ve süngerimsi bir yapıda olduğu görülmektedir (Şekil 5.28). Bu durum ikinci tabaka olan PMeT filminin yapısal özelliğine bağlanabilir.

5.3.2.5. Politiyofen/Poli(3,4-etilendioksitiyofen) kaplı kalem grafit elektrodun morfolojisi

PGE üzerinde elde edilen PTh/PEDOT filminin yüzey morfolojisini gösteren SEM mikrofotografarı Şekil 5.29'da görülmektedir.

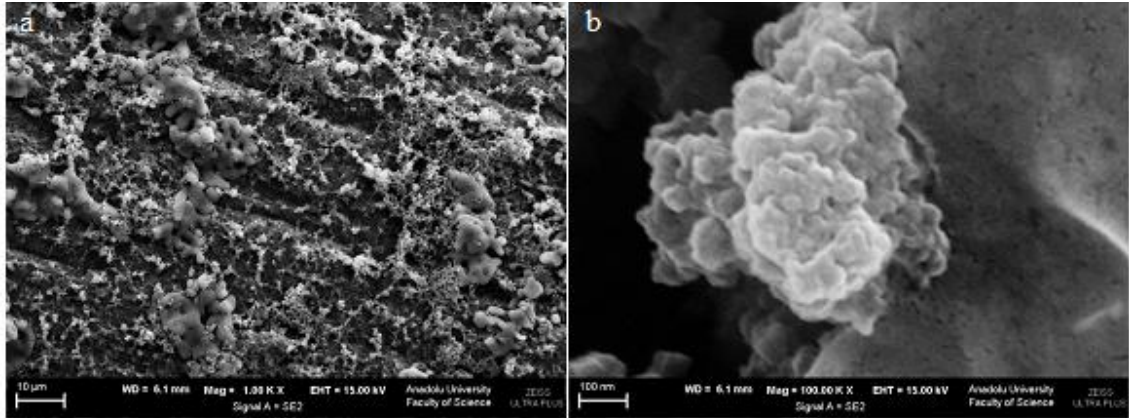


Şekil 5.29. Politiyofen/Poli(3,4-etilendioksitiyofen) kaplı kalem grafit elektrodun farklı iki büyütmede alınan SEM görüntüsü.

SEM görüntüsü incelendiğinde PGE yüzeyinin tamamen PTh/PEDOT ile kaplandığı ve PTh/PEDOT'in iki farklı yapıya sahip olduğu görülmektedir (Şekil 5.29). Şekil 5.29.b, PEDOT'in bölgesel olarak PGE/PTh yüzeyinde oluştuğunu göstermektedir.

5.3.2.6. Poli(3-metiltiyofen)/Politiyofen kaplı kalem grafit elektrodun morfolojisi

PGE üzerinde elde edilen PMeT/PTh filminin yüzey morfolojisini gösteren SEM mikrofotografarı Şekil 5.30'da görülmektedir.

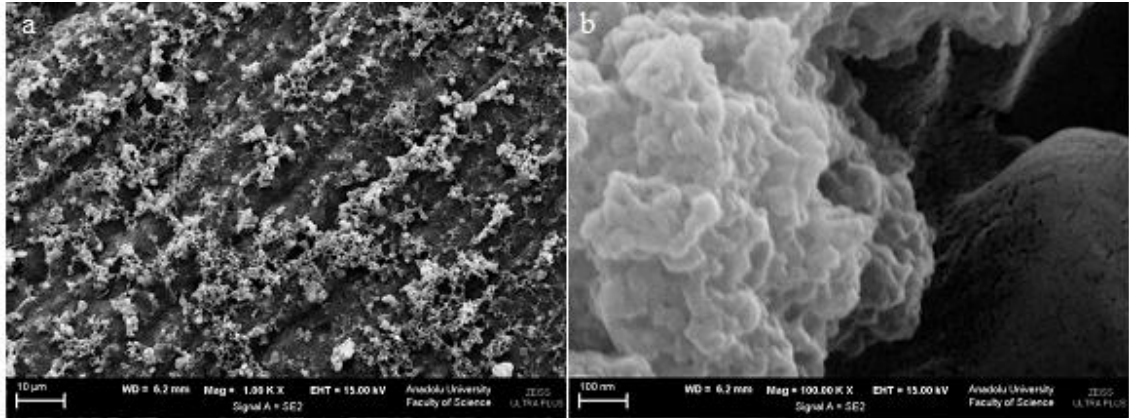


Şekil 5.30. Poli(3-metiltiyofen)/Politiyofen kaplı kalem grafit elektrodun farklı iki büyütmede alınan SEM görüntüsü.

SEM görüntüsü incelendiğinde PGE yüzeyinin tamamen PMeT/PTh ile kaplandığı ve PMeT/PTh'in iki farklı yapıya sahip olduğu görülmektedir (Şekil 5.30). Şekil 5.30.b, gözenekli ve süngerimsi olan PMeT filmini, ince bir film tabakası şeklinde bölgesel olarak örten PTh filmi olduğunu göstermektedir.

5.3.2.7. Poli(3-metiltiyofen)/Poli(3,4-etilendioksitiyofen) kaplı kalem grafit elektrodun morfolojisi

PGE üzerinde elde edilen PMeT/PEDOT filminin yüzey morfolojisini gösteren SEM mikrofotografarı Şekil 5.31'de görülmektedir.

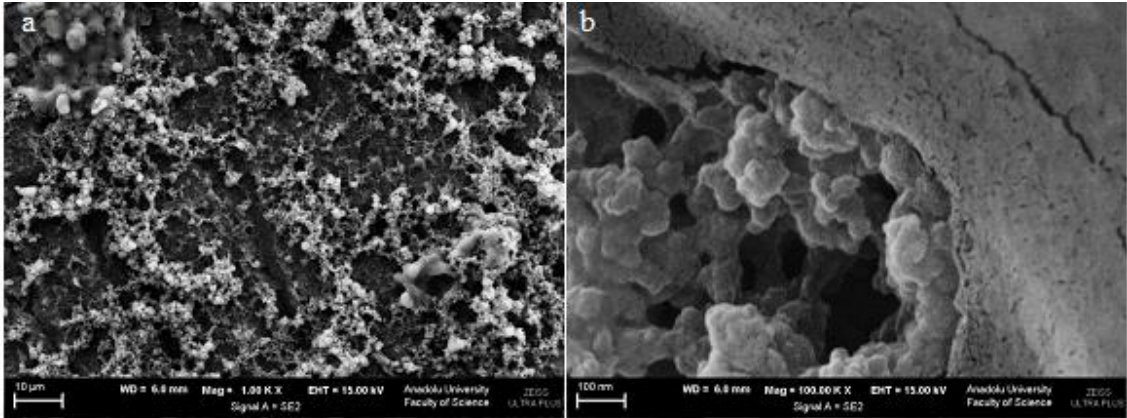


Şekil 5.31. Poli(3-metiltiyofen)/Poli(3,4-etilendioksitiyofen) kaplı kalem grafit elektrodun farklı iki büyütmede alınan SEM görüntüsü.

SEM görüntüsü incelendiğinde PGE yüzeyinin tamamen PMeT/PEDOT ile kaplandığı ve PMeT/PEDOT'in gözenekli ve süngerimsi yapıya sahip olduğu Şekil 5.31'den elde edilen sonuçtan söylenebilir. Bu gözenekli ve süngerimsi yapının her iki polimerin gözenekli ve süngerimsi bir yapıda olmasından kaynaklandığı düşünülmektedir (Bkz. Şekil 5.26-5.27).

5.3.2.8. Poli(3,4-etilendioksitiyofen)/Politiyofen kaplı kalem grafit elektrodun morfolojisi

PGE üzerinde elde edilen PEDOT/PTh filminin yüzey morfolojisini gösteren SEM mikrofotografaları Şekil 5.32'de görülmektedir.

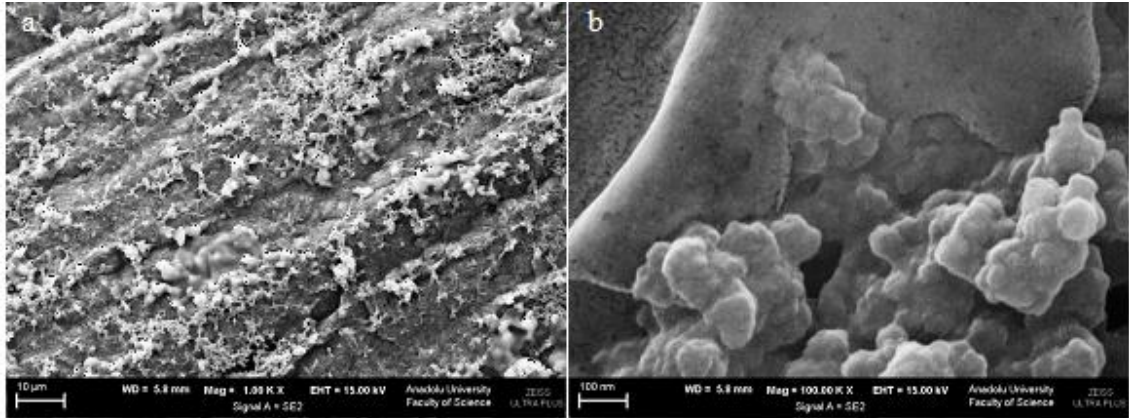


Şekil 5.32. Poli(3,4-etilendioksitiyofen)/Politiyofen kaplı kalem grafit elektrodun farklı iki büyütmede alınan SEM görüntüsü.

SEM görüntüsü incelendiğinde PGE yüzeyinin tamamen PEDOT/PTh ile kaplandığı ve PEDOT/PTh'in iki farklı yapıya sahip olduğu görülmektedir (Şekil 5.32). Gözenekli ve süngerimsi yapının PGE yüzeyini tamamen örttüğü, PTh'den oluşan ince bir film tabakasının bu gözenekli yapının üzerinde bölgesel olarak kaplandığı Şekil 5.32.b'den elde edilen sonuçtan söylenebilir.

5.3.2.9. Poli(3,4-etilendioksitiyofen)/Poli(3-metiltiyofen) kaplı kalem grafit elektrodun morfolojisi

PGE üzerinde elde edilen PEDOT/PMeT filminin yüzey morfolojisini gösteren SEM mikrofotografarı Şekil 5.33'te görülmektedir.



Şekil 5.33. Poli(3,4-etilendioksitiyofen)/Poli(3-metiltiyofen) kaplı kalem grafit elektrodun farklı iki büyütmede alınan SEM görüntüsü.

SEM görüntüsü incelendiğinde PGE yüzeyinin tamamen PEDOT/PMeT ile kaplandığı ve PEDOT/PMeT'in iki farklı yapıya sahip olduğu görülmektedir (Şekil 5.33). Yapının, PEDOT ve PMeT polimerlerinin şu ana kadar ki yapılan deneylerinden gözenekli ve süngerimsi olması beklenmekte iken (Bkz. Şekil 5.26-5.27); gözenekli ve süngerimsi yapının yanı sıra ince bir film tabakasında oluştuğu Şekil 5.33.b'de görülmektedir.

5.4. Politiyofen, Poli(3-metiltiyofen), Poli(3,4-etilendioksitiyofen), Politiyofen/Poli(3-metiltiyofen), Politiyofen/Poli(3,4-etilendioksitiyofen), Poli(3-metiltiyofen)/Politiyofen, Poli(3-metiltiyofen)/Poli(3,4-etilendioksitiyofen), Poli(3,4-etilendioksitiyofen)/Politiyofen ve Poli(3,4-etilendioksitiyofen)/Poli(3-metiltiyofen) Kaplı Kalem Grafit Elektrotların Enerji Depolama Özelliklerinin Belirlenmesi

Bölüm 5.1.'de belirtilen en uygun koşullarda hazırlanan elektrotların (PTh, PMeT, PEDOT, PTh/PMeT, PTh/PEDOT, PMeT/PTh, PMeT/PEDOT, PEDOT/PTh ve PEDOT/PMeT) 0,1 M LiClO₄ içeren ACN çözeltisinde enerji depolama özellikleri incelenmiştir. PGE üzerine kaplanan bu polimer filmlerinin süperkapasitör aktif malzemesi olarak kullanılabilirliğini araştırmak için CV, potansiyostatik EIS ve şarj-

deşarj yöntemleri kullanılmıştır. CV ve potansiyostatik EIS yöntemleri ile elektrotların; kapasitans, alan spesifik kapasitans (C_{as} , F/cm²) ve kütle spesifik kapasitans (C_{ms} , F/g) değerleri hesaplanmıştır. C_{as} değeri; kapasitans değerinin, çözelti içerisine daldırılan elektrot alanı değerine bölünmesi ile belirlenirken, C_{ms} değeri ise kapasitans değerinin elektrot kütlesine bölünmesi ile elde edilir (Patil, et al., 2011). Tekrarlanan kronopotansiyometri yöntemi kullanılarak gerçekleştirilen şarj-deşarj deneyleri ile de SE ve SP değerleri hesaplanırken, şarj-deşarj kararlılıkları incelenmiştir.

5.4.1. Dönüşümlü voltametri çalışmaları

Tek ve çift tabaka halinde polimer filmi ile kaplanan elektrotların farklı tarama hızlarında (10 mV ile 250 mV arasında) 0,1 M LiClO₄ içeren ACN çözeltisi içerisinde tek döngülü voltamogramları alınmıştır. Bu voltamogramlardan elde edilen akım ve tarama hızı değerleri kullanılarak C_{as} ve C_{ms} değerleri hesaplanmıştır. Hesaplanan bu değerler Çizelge 5.2’de verilmiştir.

Çizelge 5.2. Politiyofen, Poli(3-metiltiyofen), Poli(3,4-etilendioksitiyofen), Politiyofen/Poli(3-metiltiyofen), Politiyofen/Poli(3,4-etilendioksitiyofen), Poli(3-metiltiyofen)/Politiyofen, Poli(3-metiltiyofen)/Poli(3,4-etilendioksitiyofen), Poli(3,4-etilendioksitiyofen)/Politiyofen ve Poli(3,4-etilendioksitiyofen)/Poli(3-metiltiyofen) kaplı kalem grafit elektrotların 0,1 M LiClO₄ içeren asetonitril çözeltisinde farklı tarama hızlarında elde edilen alan spesifik kapasitans (C_{as}) ve kütle spesifik kapasitans (C_{ms}) değerleri.

	Tarama Hızı (mV/s)	10	30	60	100	150	250
PGE/PTh	C_{as} (mF/cm ²)	45,19	24,78	17,88	11,99	8,72	6,96
	C_{ms} (mF/g)	1503,20	824,09	594,88	398,72	289,98	231,34
PGE/PMeT	C_{as} (mF/cm ²)	81,09	49,68	37,50	29,07	27,28	22,08
	C_{ms} (mF/g)	2621,76	1606,22	1212,44	939,90	881,87	713,99
PGE/PEDOT	C_{as} (mF/cm ²)	290,06	199,58	162,40	146,38	125,42	101,70
	C_{ms} (mF/g)	8668,58	5964,56	4853,45	4374,52	3748,08	3039,27
PGE/PTh/PMeT	C_{as} (mF/cm ²)	34,29	26,28	15,00	15,48	11,44	10,90
	C_{ms} (mF/g)	1170,68	897,16	512,04	528,45	390,59	371,99
PGE/PTh/PEDOT	C_{as} (mF/cm ²)	180,45	135,35	107,79	95,29	88,85	74,23
	C_{ms} (mF/g)	6034,30	4526,26	3604,50	3186,50	2971,06	2482,32
PGE/PMeT/PTh	C_{as} (mF/cm ²)	47,76	29,07	23,65	19,90	15,67	11,67
	C_{ms} (mF/g)	1528,21	930,26	756,92	636,92	501,54	373,33
PGE/PMeT/PEDOT	C_{as} (mF/cm ²)	216,03	168,04	99,71	75,42	65,16	47,95
	C_{ms} (mF/g)	7028,15	5467,15	3244,00	2453,60	2119,92	1559,96
PGE/PEDOT/PTh	C_{as} (mF/cm ²)	76,92	57,05	40,13	32,37	23,37	20,64
	C_{ms} (mF/g)	2534,32	1879,62	1322,07	1066,53	769,80	680,04
PGE/PEDOT/PMeT	C_{as} (mF/cm ²)	149,36	96,89	67,95	59,33	44,49	29,49
	C_{ms} (mF/g)	5016,15	3254,04	2282,02	1992,47	1494,08	990,31

CV yönteminde, tarama hızının artmasıyla elektrotların spesifik kapasitans değerlerinin azalması, çift tabakanın yüklenmesinin difüzyon kontrollü olduğunu göstermektedir (Lota, et al., 2004). Gerçekleştirilen deneylerde CV sonuçları kullanılarak hesaplanan spesifik kapasitans değerleri, artan tarama hızına göre düzenli bir azalma göstermemektedir. CV sonuçlarına göre en yüksek spesifik kapasitans değerlerine sahip elektrot her bir tarama hızında; PGE/PEDOT'tur. Ayrıca, PEDOT filminin bu özelliğinden yararlanılarak PTh ve PMeT filimlerinin spesifik kapasitans değerleri, PEDOT filmi ile birlikte çift tabaka kaplamalarının hazırlanması ile artırılabilmiştir.

5.4.2. Potansiyostatik elektrokimyasal empedans spektroskopisi çalışmaları

Tek tabaka ve çift tabaka polimer filmleri ile kaplanmış PGE'lerin potansiyostatik EIS çalışmaları, filmlerin 0,1 M LiClO₄ içeren ACN çözeltileri içerisinde OCP değerinde, 10⁵ ile 10⁻² frekans aralığı ve 10 mV genlik değerinde gerçekleştirilmiştir. Ayrıca OCP değerlerine göre anodik ve katodik yönde 0,3 V gerilim uygulanarak potansiyostatik EIS çalışmaları yapılmıştır. Elde edilen empedans grafiklerinden elektrotların düşük frekans (10⁻² Hz) kapasitansları (C_{LF});

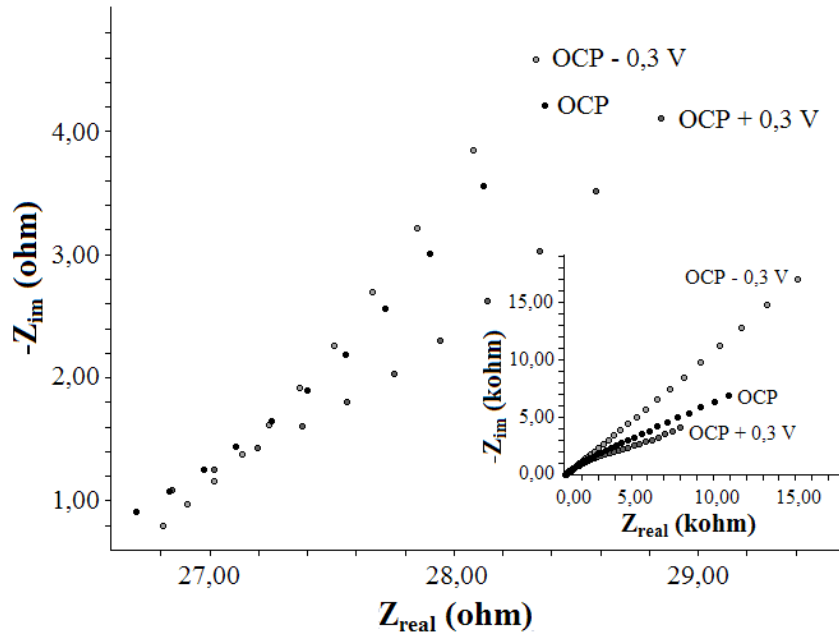
$$C = 1/2 \pi f (-Z_{im})$$

eşitliği kullanılarak hesaplanmıştır.

5.4.2.1. Politiyofen kaplanmış elektrotların potansiyostatik elektrokimyasal empedans spektroskopisi sonuçları

PGE/PTh'unun OCP değeri 0,80 V olarak belirlenmiştir. Elektrodun empedans ölçümleri bu sabit gerilim ile birlikte, OCP değerinden anodik ve katodik yönde 0,30 V gerilim uygulanarak; 1,10 V ve 0,50 V gerilimlerinde de yapılmıştır. Şekil 5.34'te,

PGE/PTh'unun farklı gerilimlerdeki empedans ölçüm sonuçlarından elde edilen Nyquist grafiklerini göstermektedir.



Şekil 5.34. Politiyofen kaplanmış kalem grafit elektrodun 0,1 M LiClO₄ içeren asetonitril çözeltisindeki empedans ölçümlerinden elde edilen Nyquist grafikleri. Büyük grafik, küçük ilave grafiğin düşük direnç bölgesinin büyütülmüş halidir.

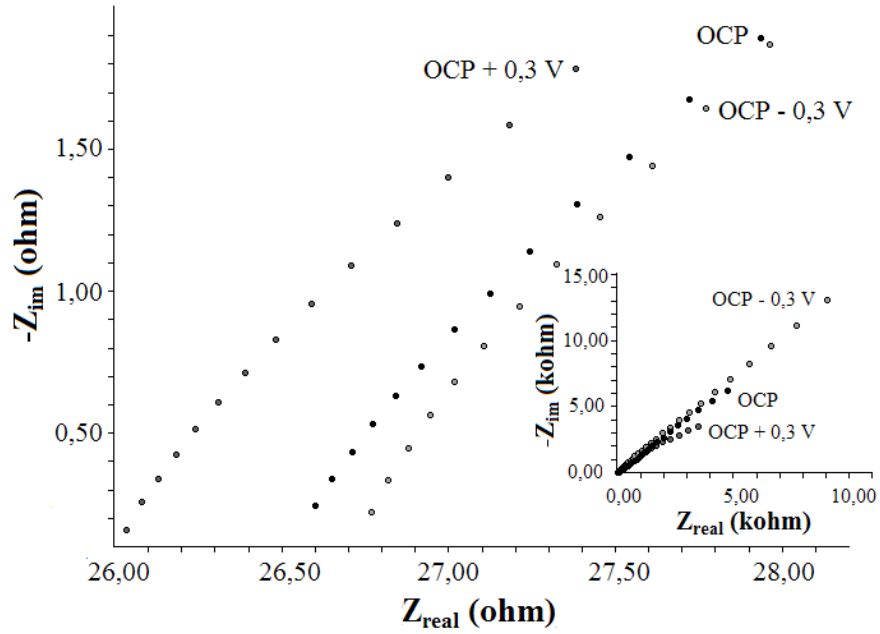
Bode grafiklerinden elde edilen Z'' değerleri kullanılarak düşük frekanstaki (10⁻² Hz) alan spesifik kapasitans, kütle spesifik kapasitans değerleri hesaplanarak Çizelge 5.3'te verilmiştir.

Çizelge 5.3. Politiyofen kaplanmış kalem grafit elektrodun 0,1 M LiClO₄ içeren asetonitril çözeltisinde elde edilen Bode grafiklerinden hesaplanan kapasitif empedans bileşeni (Z''), düşük frekans kapasitansı (C_{LF}), alan spesifik kapasitans (C_{as}) ve kütle spesifik kapasitans (C_{ms}) değerleri.

Gerilim (V)	Z'' (kohm)	C_{LF} (mF)	C_{as} (mF/cm ²)	C_{ms} (mF/g)
OCP – 0,30	25,61	0,62	1,99	66,10
OCP (0,80)	12,06	1,32	4,23	140,72
OCP + 0,30	8,10	1,96	6,28	208,96

5.4.2.2. Poli(3-metiltiyofen) kaplanmış elektrotların potansiyostatik elektrokimyasal empedans spektroskopisi sonuçları

PGE/PMeT'unun OCP değeri 0,68 V olarak belirlenmiştir. Elektrodun empedans ölçümleri bu sabit gerilim ile birlikte, OCP değerinden anodik ve katodik yönde 0,30 V gerilim uygulanarak; 0,98 V ve 0,38 V gerilimlerinde de yapılmıştır. Şekil 5.35'te, PGE/PMeT'unun farklı gerilimlerdeki empedans ölçüm sonuçlarından elde edilen Nyquist grafiklerini göstermektedir.



Şekil 5.35. Poli(3-metiltiyofen) kaplanmış kalem grafit elektrodun 0,1 M LiClO₄ içeren asetonitril çözeltisindeki empedans ölçümlerinden elde edilen Nyquist grafikleri. Büyük grafik, küçük ilave grafiğin düşük direnç bölgesinin büyütülmüş halidir.

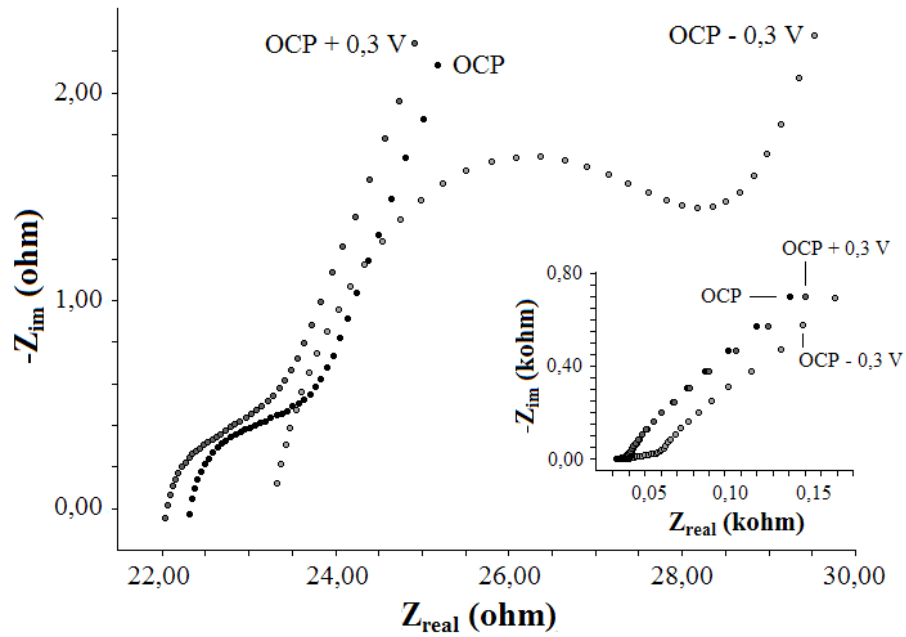
Bode grafiklerinden elde edilen Z'' değerleri kullanılarak düşük frekanstaki (10^{-2} Hz) alan spesifik kapasitans, kütle spesifik kapasitans değerleri hesaplanarak Çizelge 5.4'te verilmiştir.

Çizelge 5.4. Poli(3-metiltiyofen) kaplanmış kalem grafit elektrodun 0,1 M LiClO₄ içeren asetonitril çözeltisinde elde edilen Bode grafiklerinden hesaplanan kapasitif empedans bileşeni (Z''), düşük frekans kapasitansı (C_{LF}), alan spesifik kapasitans (C_{as}) ve kütle spesifik kapasitans (C_{ms}) değerleri.

Gerilim (V)	Z'' (kohm)	C_{LF} (mF)	C_{as} (mF/cm ²)	C_{ms} (mF/g)
OCP - 0,30	18,63	0,85	2,72	88,08
OCP (0,68)	7,78	2,05	6,57	212,44
OCP + 0,30	4,93	3,23	10,35	334,72

5.4.2.3. Poli(3,4-etilendioksitiyofen) kaplanmış elektrotların potansiyostatik elektrokimyasal empedans spektroskopisi sonuçları

PGE/PEDOT'unun OCP değeri 0,27 V olarak belirlenmiştir. Elektrodun empedans ölçümleri bu sabit gerilim ile birlikte, OCP değerinden anodik ve katodik yönde 0,30 V gerilim uygulanarak; 0,57 V ve -0,03 V gerilimlerinde de yapılmıştır. Şekil 5.36'da, PGE/PEDOT'unun farklı gerilimlerdeki empedans ölçüm sonuçlarından elde edilen Nyquist grafiklerini göstermektedir.



Şekil 5.36. Poli(3,4-etilendioksitiyofen) kaplanmış kalem grafit elektrodun 0,1 M LiClO₄ içeren asetonitril çözeltisindeki empedans ölçümlerinden elde edilen Nyquist grafikleri. Büyük grafik, küçük ilave grafiğin düşük direnç bölgesinin büyütülmüş halidir.

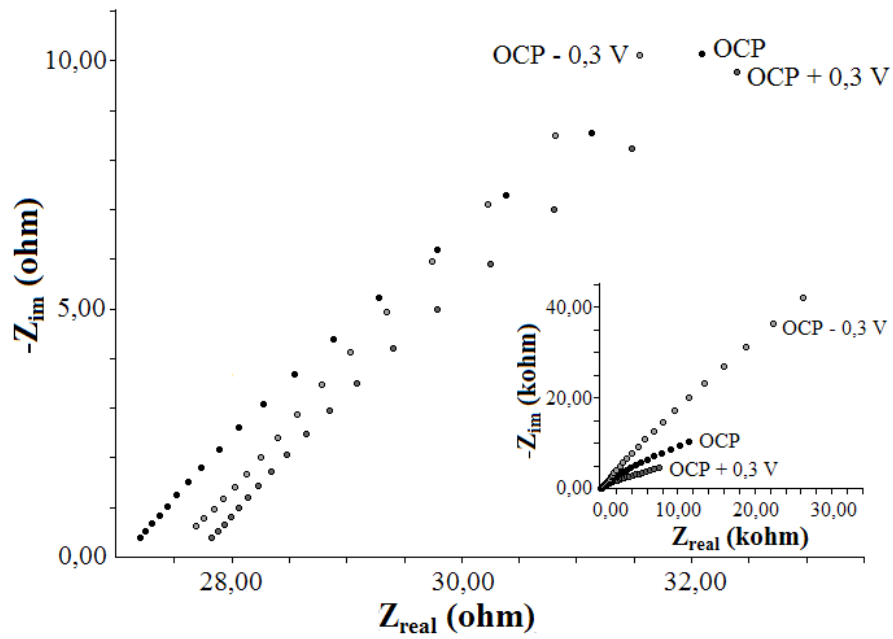
Bode grafiklerinden elde edilen Z'' değerleri kullanılarak düşük frekanstaki (10^{-2} Hz) alan spesifik kapasitans, kütle spesifik kapasitans değerleri hesaplanarak Çizelge 5.5'te verilmiştir.

Çizelge 5.5. Poli(3,4-etilendioksitiyofen) kaplanmış kalem grafit elektrodun 0,1 M LiClO₄ içeren asetonitril çözeltisinde elde edilen Bode grafiklerinden hesaplanan kapasitif empedans bileşeni (Z''), düşük frekans kapasitansı (C_{LF}), alan spesifik kapasitans (C_{as}) ve kütle spesifik kapasitans (C_{ms}) değerleri.

Gerilim (V)	Z'' (kohm)	C_{LF} (mF)	C_{as} (mF/cm ²)	C_{ms} (mF/g)
OCP – 0,30	0,71	22,32	71,54	2137,93
OCP (0,27)	0,71	22,34	71,60	2139,85
OCP + 0,30	0,71	22,32	71,54	2137,93

5.4.2.4. Politiyofen/Poli(3-metiltiyofen) kaplanmış elektrotların potansiyostatik elektrokimyasal empedans spektroskopisi sonuçları

PGE/PTh/PMeT'unun OCP değeri 0,68 V olarak belirlenmiştir. Elektrodun empedans ölçümleri bu sabit gerilim ile birlikte, OCP değerinden anodik ve katodik yönde 0,30 V gerilim uygulanarak; 0,98 V ve 0,38 V gerilimlerinde de yapılmıştır. Şekil 5.37'de, PGE/PTh/PMeT'unun farklı gerilimlerdeki empedans ölçüm sonuçlarından elde edilen Nyquist grafiklerini göstermektedir.



Şekil 5.37. Politiyofen/Poli(3-metiltiyofen) kaplanmış kalem grafit elektrodun 0,1 M LiClO₄ içeren asetonitril çözeltisindeki empedans ölçümlerinden elde edilen Nyquist grafikleri. Büyük grafik, küçük ilave grafiğin düşük direnç bölgesinin büyütülmüş halidir.

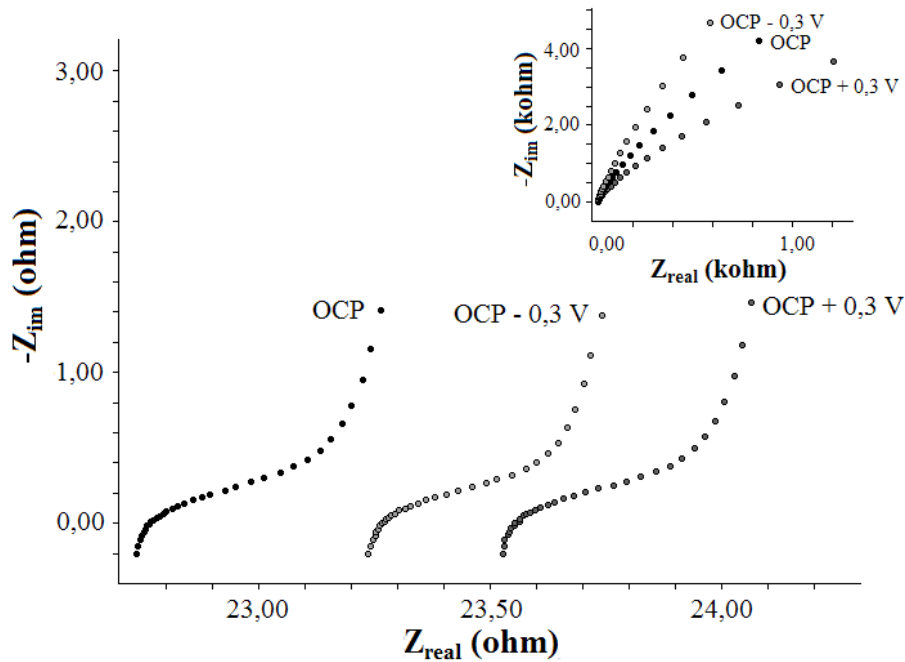
Bode grafiklerinden elde edilen Z'' değerleri kullanılarak düşük frekanstaki (10^{-2} Hz) alan spesifik kapasitans, kütle spesifik kapasitans değerleri hesaplanarak Çizelge 5.6'da verilmiştir.

Çizelge 5.6. Politiyofen/Poli(3-metiltiyofen) kaplanmış kalem grafit elektrodun 0,1 M LiClO₄ içeren asetonitril çözeltisinde elde edilen Bode grafiklerinden hesaplanan kapasitif empedans bileşeni (Z''), düşük frekans kapasitansı (C_{LF}), alan spesifik kapasitans (C_{as}) ve kütle spesifik kapasitans (C_{ms}) değerleri.

Gerilim (V)	Z'' (kohm)	C_{LF} (mF)	C_{as} (mF/cm ²)	C_{ms} (mF/g)
OCP - 0,30	57,82	0,28	0,90	30,63
OCP (0,68)	15,46	1,03	3,30	112,69
OCP + 0,30	8,81	1,81	5,80	198,03

5.4.2.5. Politiyofen/Poli(3,4-etilendioksitiyofen) kaplanmış elektrotların potansiyostatik elektrokimyasal empedans spektroskopisi sonuçları

PGE/PTh/PEDOT'unun OCP değeri 0,38 V olarak belirlenmiştir. Elektrodun empedans ölçümleri bu sabit gerilim ile birlikte, OCP değerinden anodik ve katodik yönde 0,30 V gerilim uygulanarak; 0,68 V ve 0,08 V gerilimlerinde de yapılmıştır. Şekil 5.38'de, PGE/PTh/PEDOT'unun farklı gerilimlerdeki empedans ölçüm sonuçlarından elde edilen Nyquist grafiklerini göstermektedir.



Şekil 5.38. Politiyofen/Poli(3,4-etilendioksitiyofen) kaplanmış kalem grafit elektrodun 0,1 M LiClO₄ içeren asetonitril çözeltisindeki empedans ölçümlerinden elde edilen Nyquist grafikleri. Büyük grafik, küçük ilave grafiğin düşük direnç bölgesinin büyütülmüş halidir.

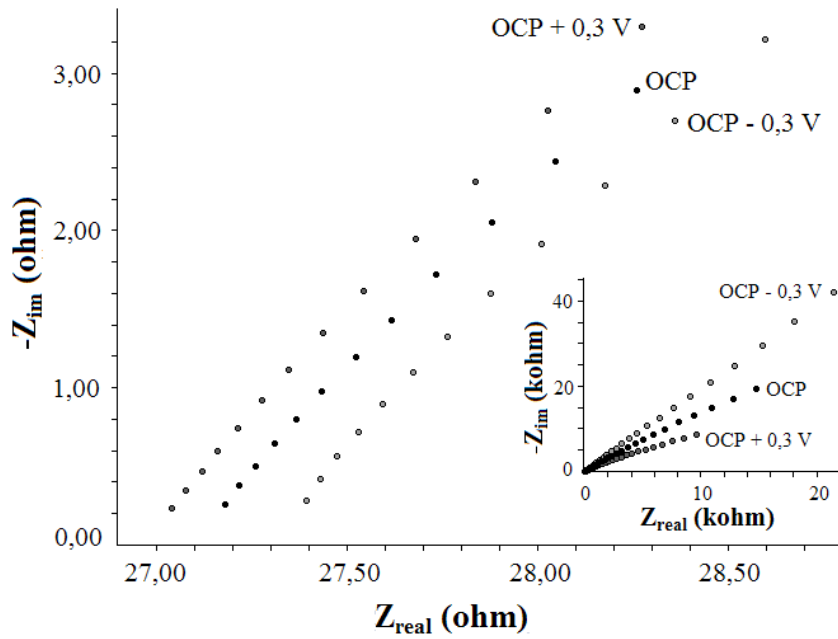
Bode grafiklerinden elde edilen Z'' değerleri kullanılarak düşük frekanstaki (10⁻² Hz) alan spesifik kapasitans, kütle spesifik kapasitans değerleri hesaplanarak Çizelge 5.7'de verilmiştir.

Çizelge 5.7. Politiyofen/Poli(3,4-etilendioksitiyofen) kaplanmış kalem grafit elektrodun 0,1 M LiClO₄ içeren asetonitril çözeltisinde elde edilen Bode grafiklerinden hesaplanan kapasitif empedans bileşeni (Z''), düşük frekans kapasitansı (C_{LF}), alan spesifik kapasitans (C_{as}) ve kütle spesifik kapasitans (C_{ms}) değerleri.

Gerilim (V)	Z'' (kohm)	C_{LF} (mF)	C_{as} (mF/cm ²)	C_{ms} (mF/g)
OCP – 0,30	4,69	3,39	10,87	363,34
OCP (0,38)	4,29	3,71	11,89	397,64
OCP + 0,30	3,87	4,11	13,17	440,51

5.4.2.6. Poli(3-metiltiyofen)/Politiyofen kaplanmış elektrotların potansiyostatik elektrokimyasal empedans spektroskopisi sonuçları

PGE/PMeT/PTh'unun OCP değeri 0,61 V olarak belirlenmiştir. Elektrodun empedans ölçümleri bu sabit gerilim ile birlikte, OCP değerinden anodik ve katodik yönde 0,30 V gerilim uygulanarak; 0,91 V ve 0,31 V gerilimlerinde de yapılmıştır. Şekil 5.39'da, PGE/PMeT/PTh'unun farklı gerilimlerdeki empedans ölçüm sonuçlarından elde edilen Nyquist grafiklerini göstermektedir.



Şekil 5.39. Poli(3-metiltiyofen)/Politiyofen kaplanmış kalem grafit elektrodun 0,1 M LiClO₄ içeren asetonitril çözeltisindeki empedans ölçümlerinden elde edilen Nyquist grafikleri. Büyük grafik, küçük ilave grafiğin düşük direnç bölgesinin büyütülmüş halidir.

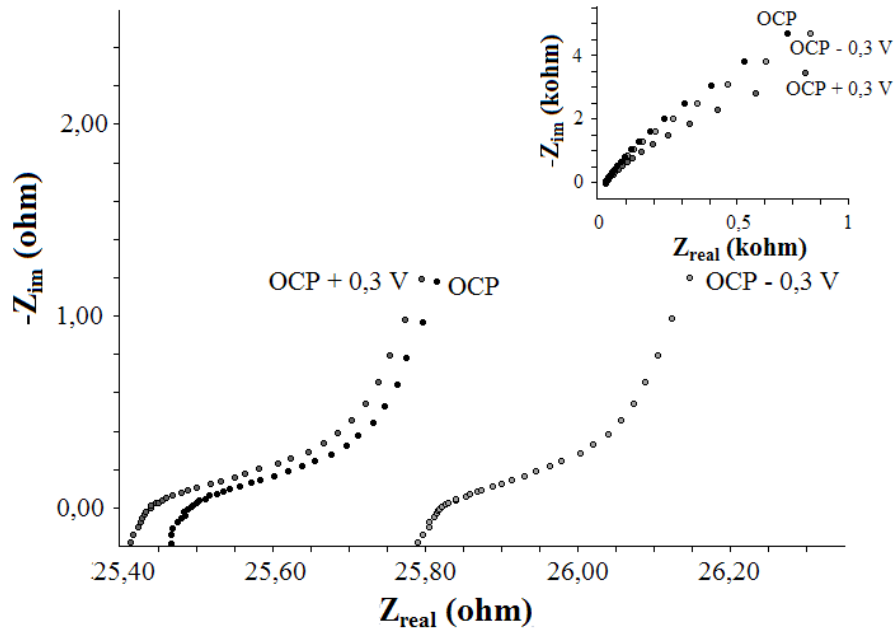
Bode grafiklerinden elde edilen Z'' değerleri kullanılarak düşük frekanstaki (10^{-2} Hz) alan spesifik kapasitans, kütle spesifik kapasitans değerleri hesaplanarak Çizelge 5.8'de verilmiştir.

Çizelge 5.8. Poli(3-metiltiyofen)/Politiyofen kaplanmış kalem grafit elektrodun 0,1 M LiClO₄ içeren asetonitril çözeltisinde elde edilen Bode grafiklerinden hesaplanan kapasitif empedans bileşeni (Z''), düşük frekans kapasitansı (C_{LF}), alan spesifik kapasitans (C_{as}) ve kütle spesifik kapasitans (C_{ms}) değerleri.

Gerilim (V)	Z'' (kohm)	C_{LF} (mF)	C_{as} (mF/cm ²)	C_{ms} (mF/g)
OCP - 0,30	47,19	0,34	1,09	34,87
OCP (0,61)	24,43	0,65	2,08	66,67
OCP + 0,30	12,94	0,81	2,60	83,08

5.4.2.7. Poli(3-metiltiyofen)/Poli(3,4-etilendioksitiyofen) kaplanmış elektrotların potansiyostatik elektrokimyasal empedans spektroskopisi sonuçları

PGE/PMeT/PEDOT'unun OCP değeri 0,34 V olarak belirlenmiştir. Elektrodun empedans ölçümleri bu sabit gerilim ile birlikte, OCP değerinden anodik ve katodik yönde 0,30 V gerilim uygulanarak; 0,64 V ve 0,04 V gerilimlerinde de yapılmıştır. Şekil 5.40'ta, PGE/PMeT/PEDOT'unun farklı gerilimlerdeki empedans ölçüm sonuçlarından elde edilen Nyquist grafiklerini göstermektedir.



Şekil 5.40. Poli(3-metiltiyofen)/Poli(3,4-etilendioksitiyofen) kaplanmış kalem grafit elektrodun 0,1 M LiClO₄ içeren asetonitril çözeltisindeki empedans ölçümlerinden elde edilen Nyquist grafikleri. Büyük grafik, küçük ilave grafiğin düşük direnç bölgesinin büyütülmüş halidir.

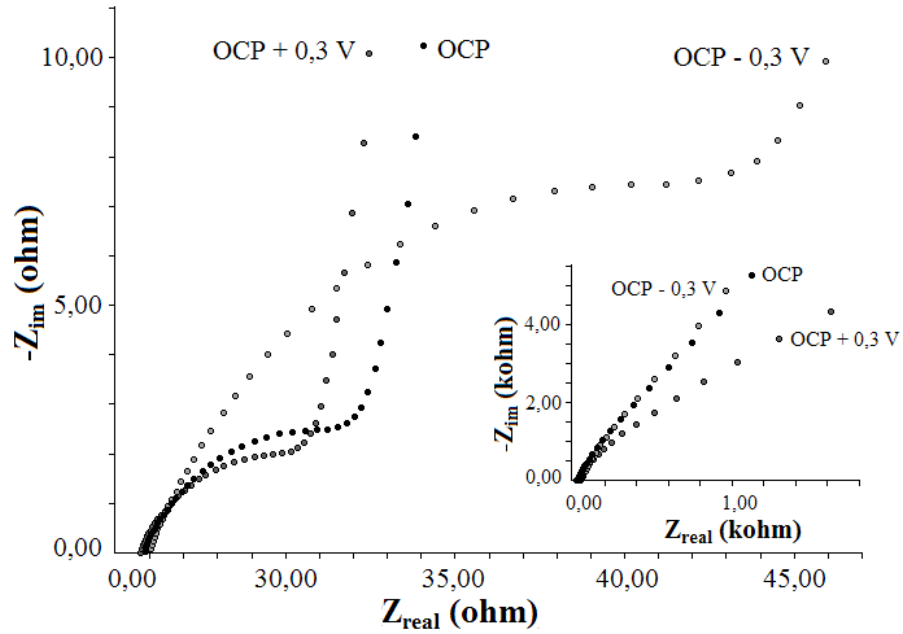
Bode grafiklerinden elde edilen Z'' değerleri kullanılarak düşük frekanstaki (10^{-2} Hz) alan spesifik kapasitans, kütle spesifik kapasitans değerleri hesaplanarak Çizelge 5.9'da verilmiştir.

Çizelge 5.9. Poli(3-metiltiyofen)/Poli(3,4-etilendioksitiyofen) kaplanmış kalem grafit elektrodun 0,1 M LiClO₄ içeren asetonitril çözeltisinde elde edilen Bode grafiklerinden hesaplanan kapasitif empedans bileşeni (Z''), düşük frekans kapasitansı (C_{LF}), alan spesifik kapasitans (C_{as}) ve kütle spesifik kapasitans (C_{ms}) değerleri.

Gerilim (V)	Z'' (kohm)	C_{LF} (mF)	C_{as} (mF/cm ²)	C_{ms} (mF/g)
OCP – 0,30	4,78	3,33	10,67	347,24
OCP (0,34)	4,74	3,36	10,77	350,36
OCP + 0,30	4,35	3,66	11,73	381,65

5.4.2.8. Poli(3,4-etilendioksitiyofen)/Politiyofen kaplanmış elektrotların potansiyostatik elektrokimyasal empedans spektroskopisi sonuçları

PGE/PEDOT/PTh'unun OCP değeri 0,51 V olarak belirlenmiştir. Elektrodun empedans ölçümleri bu sabit gerilim ile birlikte, OCP değerinden anodik ve katodik yönde 0,30 V gerilim uygulanarak; 0,81 V ve 0,21 V gerilimlerinde de yapılmıştır. Şekil 5.41'de, PGE/PEDOT/PTh'unun farklı gerilimlerdeki empedans ölçüm sonuçlarından elde edilen Nyquist grafiklerini göstermektedir.



Şekil 5.41. Poli(3,4-etilendioksitiyofen)/Politiyofen kaplanmış kalem grafit elektrodun 0,1 M LiClO₄ içeren asetonitril çözeltisindeki empedans ölçümlerinden elde edilen Nyquist grafikleri. Büyük grafik, küçük ilave grafiğin düşük direnç bölgesinin büyütülmüş halidir.

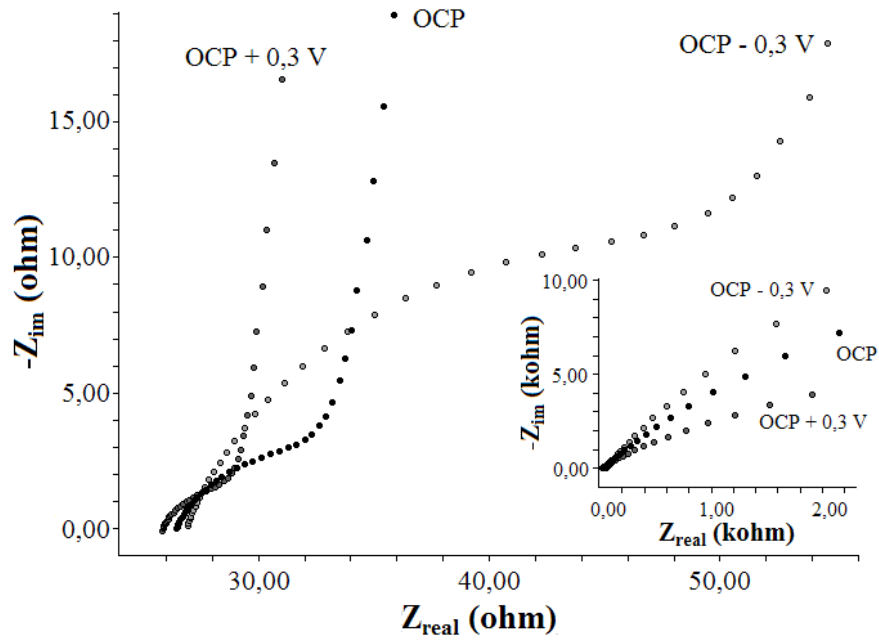
Bode grafiklerinden elde edilen Z'' değerleri kullanılarak düşük frekanstaki (10^{-2} Hz) alan spesifik kapasitans, kütle spesifik kapasitans değerleri hesaplanarak Çizelge 5.10'da verilmiştir.

Çizelge 5.10. Poli(3,4-etilendioksitiyofen)/Politiyofen kaplanmış kalem grafit elektrodun 0,1 M LiClO₄ içeren asetonitril çözeltisinde elde edilen Bode grafiklerinden hesaplanan kapasitif empedans bileşeni (Z''), düşük frekans kapasitansı (C_{LF}), alan spesifik kapasitans (C_{as}) ve kütle spesifik kapasitans (C_{ms}) değerleri.

Gerilim (V)	Z'' (kohm)	C_{LF} (mF)	C_{as} (mF/cm ²)	C_{ms} (mF/g)
OCP - 0,30	6,10	2,61	8,37	275,61
OCP (0,51)	5,39	2,95	9,46	311,51
OCP + 0,30	4,62	3,44	11,03	363,25

5.4.2.9. Poli(3,4-etilendioksitiyofen)/Poli(3-metiltiyofen) kaplanmış elektrotların potansiyostatik elektrokimyasal empedans spektroskopisi sonuçları

PGE/PEDOT/PMeT'unun OCP değeri 0,52 V olarak belirlenmiştir. Elektrodun empedans ölçümleri bu sabit gerilim ile birlikte, OCP değerinden anodik ve katodik yönde 0,30 V gerilim uygulanarak; 0,82 V ve 0,22 V gerilimlerinde de yapılmıştır. Şekil 5.42'de, PGE/PEDOT/PMeT'unun farklı gerilimlerdeki empedans ölçüm sonuçlarından elde edilen Nyquist grafiklerini göstermektedir.



Şekil 5.42. Poli(3,4-etilendioksitiyofen)/Poli(3-metiltiyofen) kaplanmış kalem grafit elektrodun 0,1 M LiClO₄ içeren asetonitril çözeltisindeki empedans ölçümlerinden elde edilen Nyquist grafikleri. Büyük grafik, küçük ilave grafiğin düşük direnç bölgesinin büyütülmüş halidir.

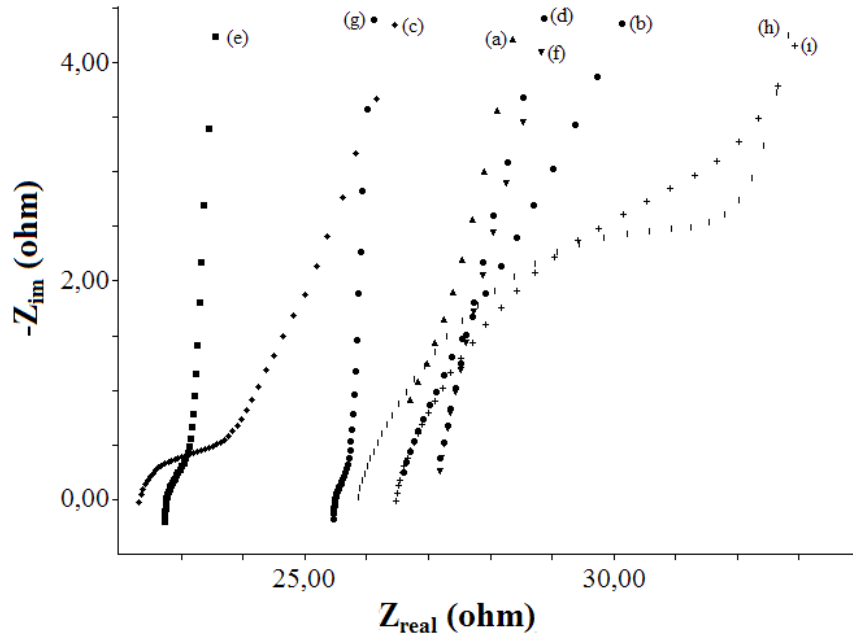
Bode grafiklerinden elde edilen Z'' değerleri kullanılarak düşük frekanstaki (10⁻² Hz) alan spesifik kapasitans, kütle spesifik kapasitans değerleri hesaplanarak Çizelge 5.11'de verilmiştir.

Çizelge 5.11. Poli(3,4-etilendioksitiyofen)/Poli(3-metiltiyofen) kaplanmış kalem grafit elektrodun 0,1 M LiClO₄ içeren asetonitril çözeltisinde elde edilen Bode grafiklerinden hesaplanan kapasitif empedans bileşeni (Z''), düşük frekans kapasitansı (C_{LF}), alan spesifik kapasitans (C_{as}) ve kütle spesifik kapasitans (C_{ms}) değerleri.

Gerilim (V)	Z'' (kohm)	C_{LF} (mF)	C_{as} (mF/cm ²)	C_{ms} (mF/g)
OCP – 0,30	9,68	1,64	5,26	176,53
OCP (0,52)	7,52	2,12	6,79	228,20
OCP + 0,30	5,17	3,08	9,87	331,54

5.4.2.10. Tek tabaka ve çift tabaka polimer filmleri ile kaplanmış PGE'ların potansiyostatik elektrokimyasal empedans spektroskopisi sonuçlarının karşılaştırılması

Tek tabaka ve çift tabaka polimer filmleri ile kaplanmış PGE'ların sabit OCP gerilimindeki empedans ölçümlerinden elde edilen Nyquist grafikleri Şekil 5.43'te karşılaştırılmaktadır.



Şekil 5.43. (a) Politiyofen, (b) Poli(3-metiltiyofen), (c) Poli(3,4-etilendioksitiyofen), (d) Politiyofen/Poli(3-metiltiyofen), (e) Politiyofen/Poli(3,4-etilendioksitiyofen), (f) Poli(3-metiltiyofen)/Politiyofen, (g) Poli(3-metiltiyofen)/Poli(3,4-etilendioksitiyofen), (h) Poli(3,4-etilendioksitiyofen)/Politiyofen ve (i) Poli(3,4-etilendioksitiyofen)/Poli(3-metiltiyofen) kaplı kalem grafit elektrotların 0,1 M LiClO₄ içeren ACN çözeltisi içerisinde elde edilen Nyquist grafiklerinin düşük direnç bölgesinin büyütülmüş hali.

Bode grafiklerinden elde edilen Z'' değerleri kullanılarak polimer kaplı PGE'lerinin düşük frekans bölgesindeki (10^{-2} Hz) spesifik kapasitans değerleri hesaplanarak Çizelge 5.12'de verilmiştir.

Çizelge 5.12. Tek tabaka ve çift tabaka polimer filmleri ile kaplanmış kalem grafit elektrotların 0,1 M LiClO₄ içeren asetonitril çözeltisinde alınan empedans sonuçlarından hesaplanan kapasitans (C_{LF}) ve alan spesifik kapasitans (C_{as}) ve kütle spesifik kapasitans (C_{ms}) değerlerinin birbiri ile karşılaştırılması.

Elektrot	C_{LF} (mF)	C_{as} (mF/cm²)	C_{ms} (mF/g)
PGE/PTh	1,32	4,23	140,72
PGE/PMeT	2,05	6,57	212,44
PGE/PEDOT	22,34	71,60	2139,85
PGE/PTh/PMeT	1,03	3,30	112,69
PGE/PTh/PEDOT	3,71	11,89	397,64
PGE/PMeT/PTh	0,65	2,08	66,67
PGE/PMeT/PEDOT	3,36	10,77	350,36
PGE/PEDOT/PTh	2,95	9,46	311,51
PGE/PEDOT/PMeT	2,12	6,79	228,20

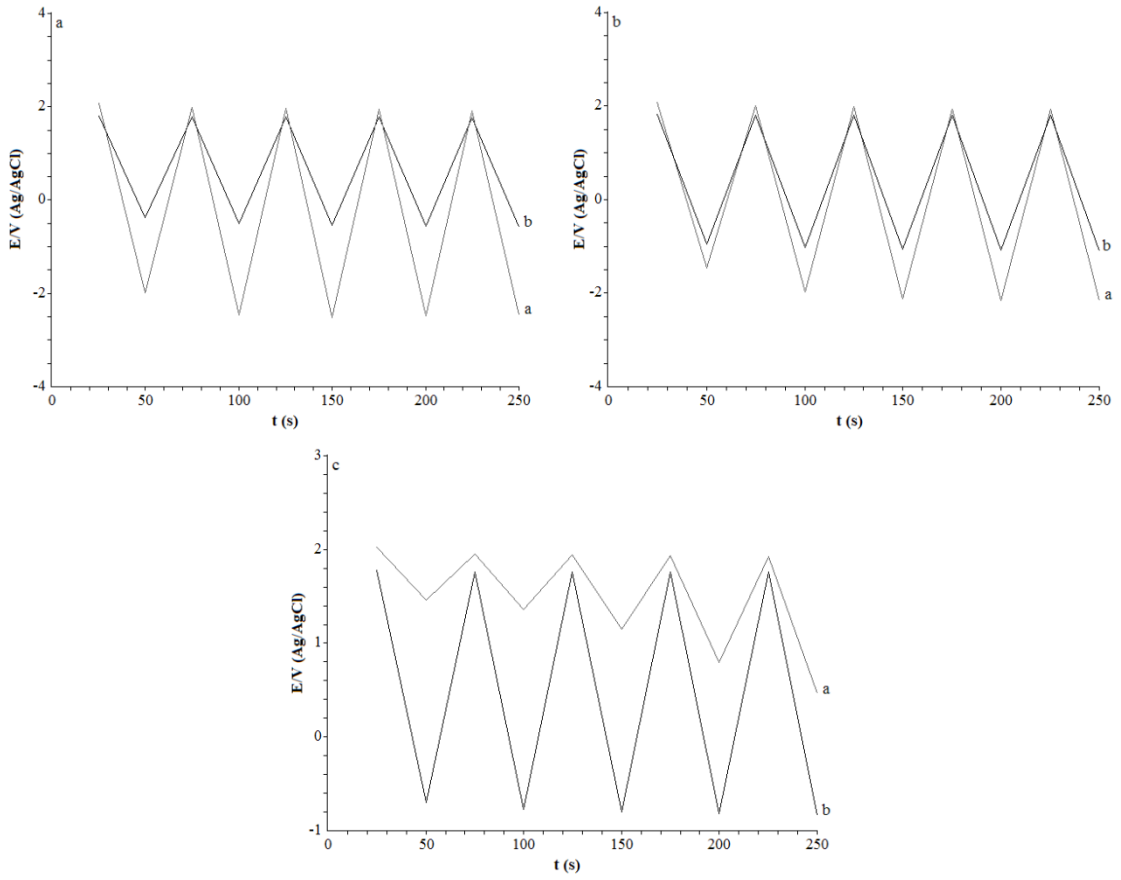
Nyquist eğrisinin y eksenini bileşeni olan Z'' (sanal) kapasitif eksenini göstermektedir. Eğriler kapasitif eksene ne kadar yakın ise süperkapasitif etki o kadar yüksektir. Nyquist grafikleri Şekil 5.43 incelendiğinde en yüksek spesifik kapasitansa sahip olan PEDOT filminin kapasitif eksene en yakın eğri olduğu görülmektedir. Buna bağlı olarak diğer elektrotlar için hesaplanan spesifik kapasitans değerleri azaldıkça, y eksenine olan uzaklıkları artmaktadır.

Potansiyostatik EIS yöntemine göre süperkapasitör aktif malzemesi olarak kullanılması düşünülen elektrotların alan spesifik ve kütle spesifik kapasitans değerlerinin sıralaması büyükten küçüğe PGE/PEDOT > PGE/PTh/PEDOT > PGE/PMeT/PEDOT > PGE/PEDOT/PTh > PGE/PEDOT/PMeT > PGE/PMeT > PGE/PTh > PGE/PTh/PMeT > PGE/PMeT/PTh sırası ile elde edilmiştir. PTh'in ve PMeT'in PEDOT ile çift kaplamaları oluşturulması durumunda elektrotların alan spesifik kapasitans ve kütle spesifik kapasitans değerlerinin arttığı görülmüştür.

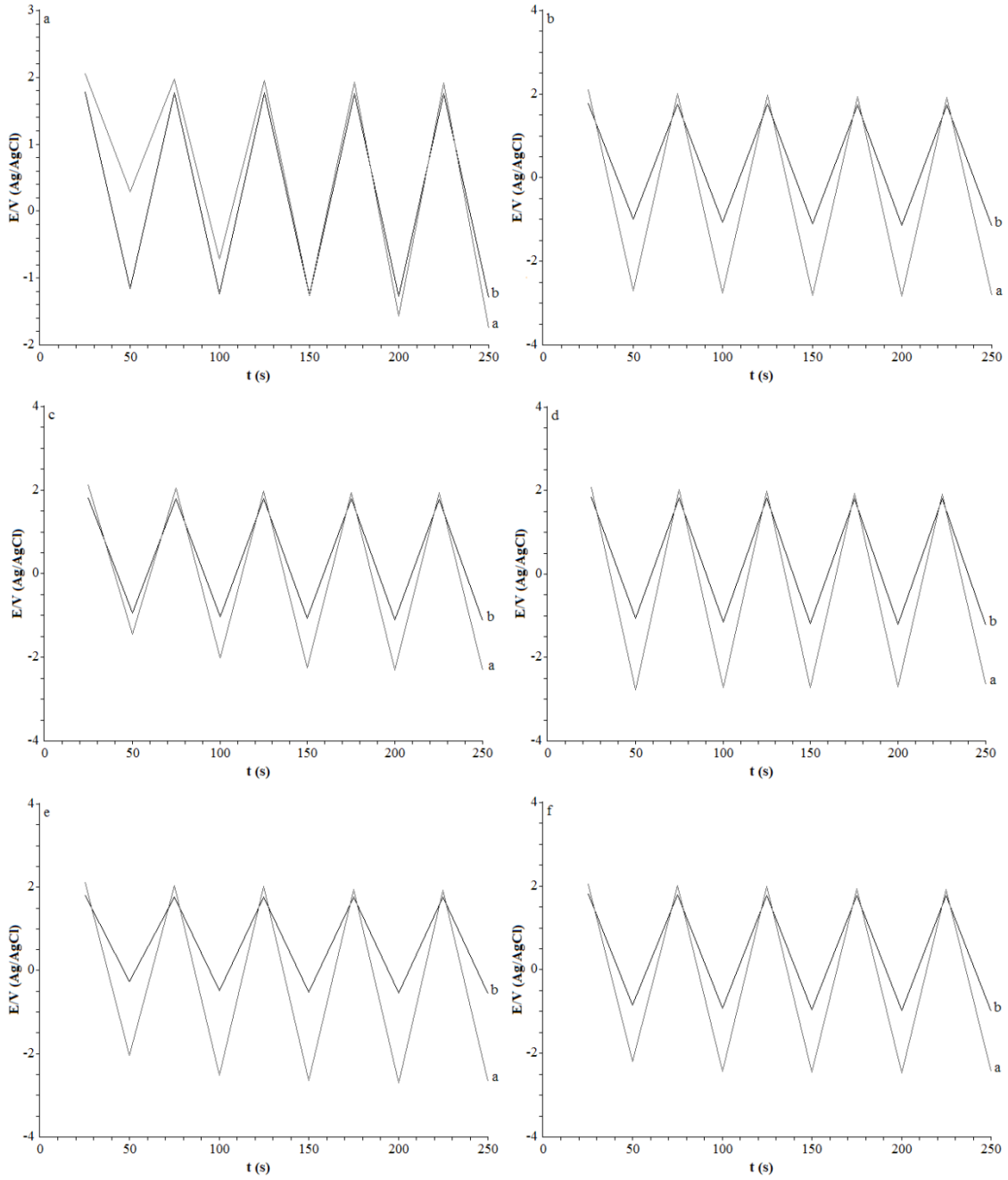
5.4.3. Şarj-deşarj çalışmaları

Tek tabaka ve çift tabaka polimer filmleri ile kaplanmış PGE'ların şarj-deşarj çalışmaları tekrarlanan kronopotansiyometri yöntemi ile yapılmıştır. 0,1 M LiClO₄ içeren ACN çözeltisi içerisinde farklı iki akımın ($\pm 2,0$ mA) 25 sn süreyle elektrotlara uygulanması ile gerçekleştirilmiş ve bu işlem 1000 döngü boyunca tekrarlanmıştır. Bu yöntemle bütün elektrotlara aynı akım değeri uygulanarak aynı şartlarda farklı polimer filmleri ile kaplanmış PGE'larının çıkabildikleri gerilim değerleri belirlenmiştir. Ayrıca şarj-deşarj eğrilerinden belirlenen akım, zaman ve gerilim parametreleri kullanılarak elektrotların SP ve SE değerleri hesaplanmıştır.

Şekil 5.44 ve 5.45'te tek tabaka ve çift tabaka polimer filmleri ile kaplanmış PGE'ların 0,1 M LiClO₄ içeren ACN çözeltisi içerisinde alınan 1000 şarj-deşarj testlerinin ilk 5 ve son 5 döngülerini göstermektedir.



Şekil 5.44. (a) Polityofen, (b) Poli(3-metiltiyofen) ve (c) Poli(3,4-etilendioksitiyofen) kaplı elektrotların 0,1 M LiClO_4 içeren asetonitril çözeltisi içerisindeki 1000 döngülük şarj-deşarj testlerindeki ilk 5 ve son 5 döngü şarj-deşarj davranışları. (a) ilk 5 döngü, (b) son 5 döngü.



Şekil 5.45. (a) Politiyofen/Poli(3-metiltiyofen), (b) Politiyofen/Poli(3,4-etilendioksitiyofen), (c) Poli(3-metiltiyofen)/Politiyofen, (d) Poli(3-metiltiyofen)/Poli(3,4-etilendioksitiyofen), (e) Poli(3,4-etilendioksitiyofen)/Politiyofen ve (f) Poli(3,4-etilendioksitiyofen)/Poli(3-metiltiyofen) kaplı elektrotların 0,1 M LiClO₄ içeren asetonitril çözeltisi içerisindeki 1000 döngülük şarj-deşarj testlerindeki ilk 5 ve son 5 döngü şarj-deşarj davranışları. (a) ilk 5 döngü, (b) son 5 döngü.

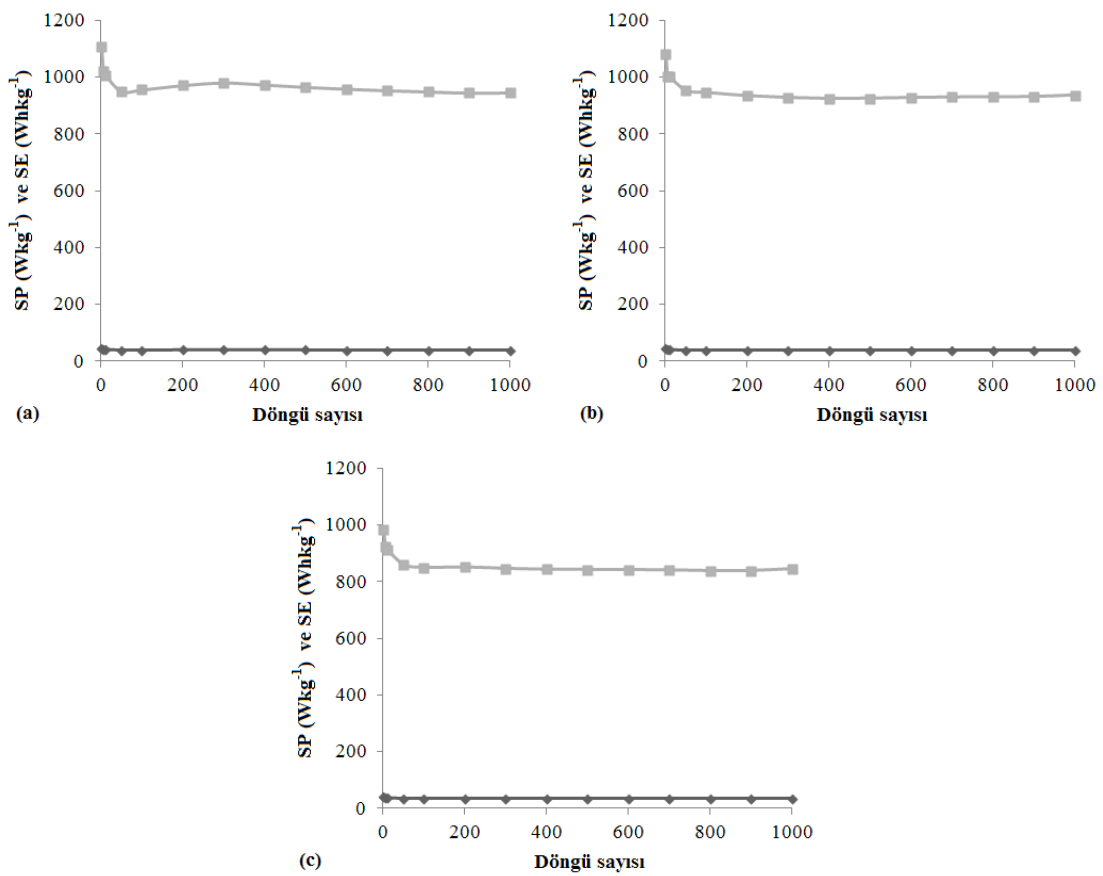
Çizelge 5.13, tek tabaka ve çift tabaka polimer filmleri ile kaplanmış PGE'lerin şarj-deşarj çalışmalarının 1. ve 1000. döngüsüne ait gerilim, SP ve SE göstermektedir.

Çizelge 5.13. Tek tabaka ve çift tabaka polimer filmleri ile kaplanmış kalem grafit elektrotların 0,1 M LiClO₄ içeren asetonitril çözeltisi içerisindeki şarj-deşarj testlerinin 1. ve 1000. döngüsüne ait gerilim (E), spesifik güç (SP) ve spesifik enerji (SE) değerleri.

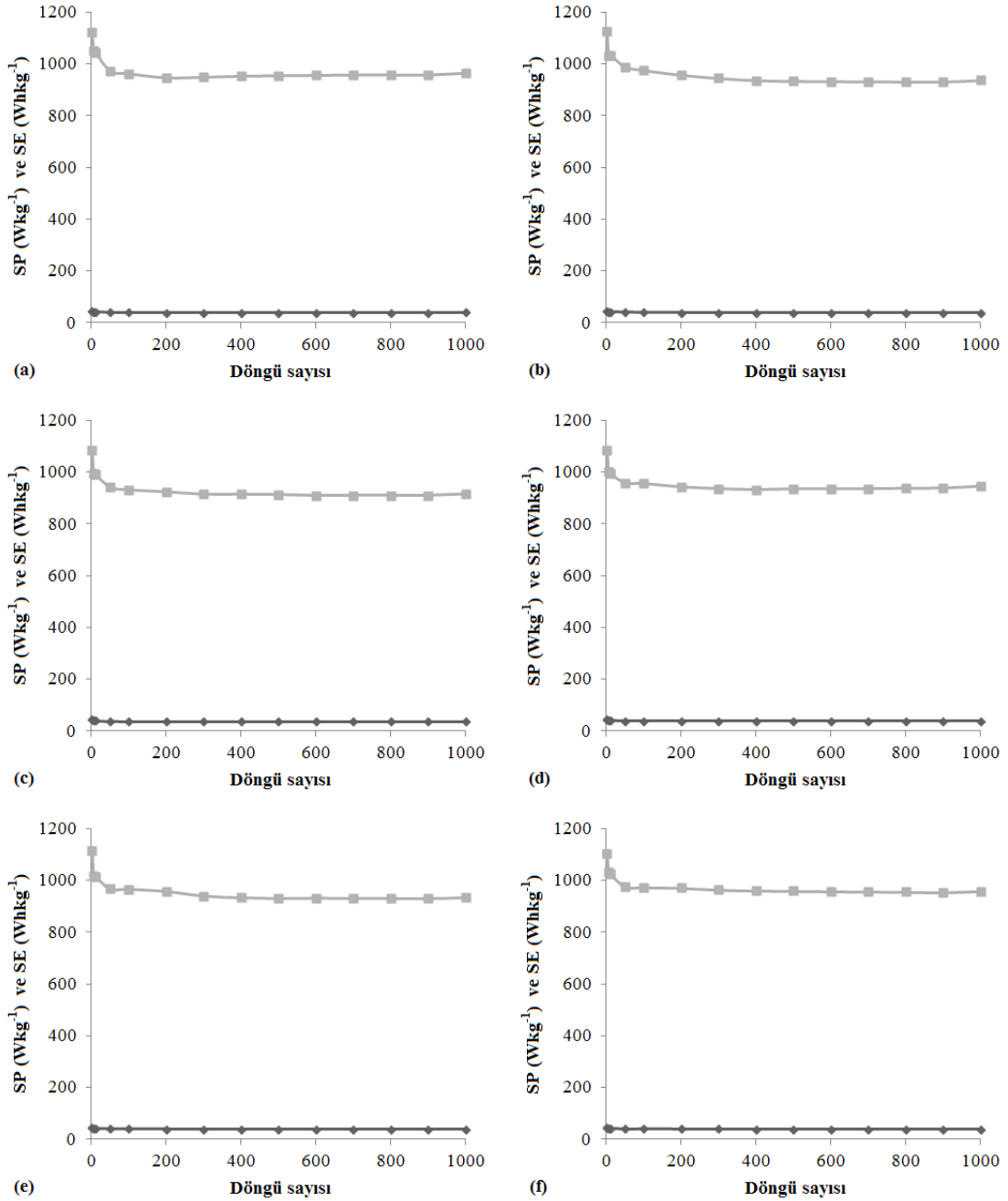
Elektrot	1. döngü			1000. döngü		
	<i>E</i> (V)	<i>SP</i> (W/kg)	<i>SE</i> (Wh/kg)	<i>E</i> (V)	<i>SP</i> (W/kg)	<i>SE</i> (Wh/kg)
PGE/PTh	2,08	44,32	1108,00	1,78	37,84	946,00
PGE/PMeT	2,09	43,30	1082,50	1,81	37,46	936,50
PGE/PEDOT	2,05	39,35	983,75	1,76	33,80	845,00
PGE/PTh/PMeT	2,05	44,92	1123,00	1,76	38,57	964,25
PGE/PTh/PEDOT	2,10	45,09	1127,25	1,75	37,48	937,00
PGE/PMeT/PTh	2,12	43,44	1086,00	1,79	36,61	915,25
PGE/PMeT/PEDOT	2,08	43,39	1084,75	1,81	37,82	945,50
PGE/PEDOT/PTh	2,11	44,54	1113,50	1,77	37,34	933,50
PGE/PEDOT/PMeT	2,05	44,20	1105,00	1,78	38,34	958,50

Süperkapasitör aktif malzemesi olarak kullanılması düşünülen elektrotların şarj-deşarj testleri ile belirlenen gerilim, spesifik enerji ve spesifik güç değerleri 1. döngü için büyükten küçüğe; PGE/PTh/PEDOT > PGE/PTh/PMeT > PGE/PEDOT/PTh > PGE/PTh > PGE/PEDOT/PMeT > PGE/PMeT/PTh > PGE/PMeT/PEDOT > PGE/PMeT > PGE/PEDOT sırası ile elde edilmiştir. Bu değişim 1000. döngüde büyükten küçüğe; PGE/PTh/PMeT > PGE/PEDOT/PMeT > PGE/PTh > PGE/PMeT/PEDOT > PGE/PTh/PEDOT > PGE/PMeT > PGE/PEDOT/PTh > PGE/PMeT/PTh > PGE/PEDOT sırası ile elde edilmiştir. Şarj-deşarj testlerinden elde edilen sonuçlar ile kararlılık testlerinden elde edilen sonuçlar karşılaştırıldıklarında bu iki yöntemden elde edilen sonuçların bir birini desteklediği görülmüştür.

Şekil 5.46 ve 5.47, tek tabaka ve çift tabaka polimer filmleri ile kaplanmış PGE'ların şarj-deşarj eğrilerinden hesaplanan SP ve SE değerlerinin 1000 döngü boyuca değişimini gösteren grafikleri içermektedir. Şekil 5.45 ve 5.46 incelendiğinde, elektrotların SP ve SE değerleri artan döngü sayısı ile çok büyük değişiklik göstermemektedir. Bu da süperkapasitörler için istenilen bir durumdur.



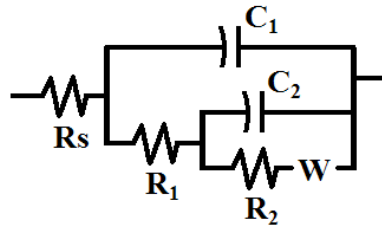
Şekil 5.46. (a) Politiyofen, (b) Poli(3-metiltiyofen) ve (c) Poli(3,4-etilendioksitiyofen) kaplı kalem grafit elektrotların 0,1 M LiClO₄ içeren asetonitril çözeltisi içerisindeki şarj-deşarj testlerinden hesaplanan spesifik enerji (■) ve spesifik güç (◆) değerlerinin 1000 döngü boyunca değişimi.



Şekil 5.47. (a) Politiyofen/Poli(3-metiltiyofen), (b) Politiyofen/Poli(3,4-etilendioksitiyofen), (c) Poli(3-metiltiyofen)/Politiyofen, (d) Poli(3-metiltiyofen)/Poli(3,4-etilendioksitiyofen), (e) Poli(3,4-etilendioksitiyofen)/Politiyofen ve (f) Poli(3,4-etilendioksitiyofen)/Poli(3-metiltiyofen) kaplı kalem grafit elektrotların 0,1 M LiClO₄ içeren asetonitril çözeltisi içerisindeki şarj-deşarj testlerinden hesaplanan spesifik enerji (■) ve spesifik güç (◆) değerlerinin 1000 döngü boyunca değişimi.

5.5. Elektriksel Eşdeğer Devre

Tek tabaka ve çift tabaka polimer filmleri ile kaplanmış PGE'lerin empedans ölçümlerinden elde edilen Nyquist grafikleri ZSimpWin programı ile incelenmiştir. Elde edilen χ^2 (Chi Squared) değeri 10^{-4} 'e eşit veya daha küçük ise devrenin deney sonuçlarına uyduğunu ifade etmektedir. χ^2 değeri ise karelerin toplamından geriye kalan fonksiyonu olarak bilinmektedir.



Şekil 5.48. Polimer kaplı elektrotlar için kullanılan elektriksel eşdeğer devre modeli.

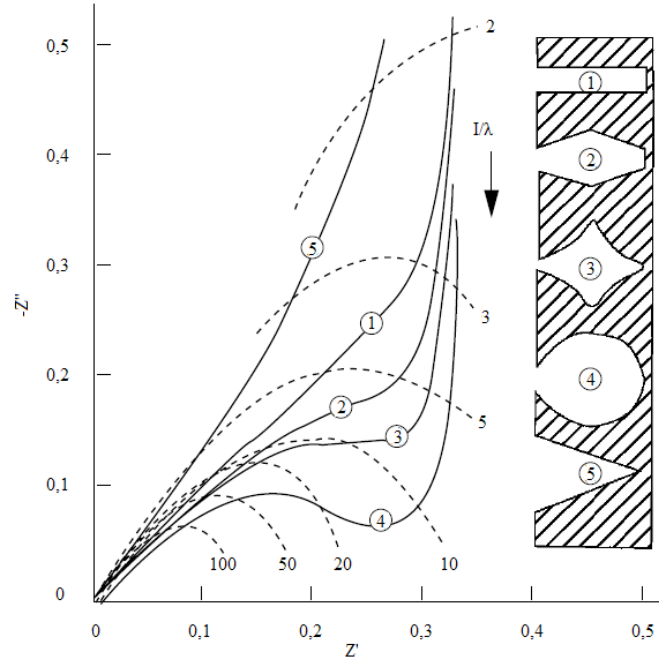
Şekil 5.47'de fitleme sonucu elde edilen en uygun elektriksel eşdeğer devre görülmektedir. Bu devrede yer alan R_s çözelti direncini gösterir. R_1 tüm elektrodun, R_2 ise polimer filminin direncine karşılık gelmektedir. Devrede bulunan C_1 tüm elektrodun kapasitansını ifade ederken, C_2 ise polimer filminin kapasitansını ifade eder. Elektriksel devredeki Warburg Empedans ise homojen olmayan elektrot yüzeyinde bir kapasiteye ve elektrottaki iyonların difüzyonuna karşılık gelmektedir (Giriya and Sangaranarayanan, 2006).

Çizelge 5.14'te tek ve çift tabaka halinde polimer filmi ile kaplanmış PGE'lerin empedans verilerine dayanarak Şekil 5.48'de yer alan elektriksel eşdeğer devre ile karşılaştırma sonuçları yer almaktadır.

Çizelge 5.14. Tek tabaka ve çift tabaka polimer filmleri ile kaplanmış kalem grafit elektrotların fitleme sonucunda elde edilen en uygun elektriksel eşdeğer devreden hesaplanmış değerleri.

Elektrot	R_s	C_1	R_1	C_2	R_2	W
PGE/PTh	28,13	$4,638 \cdot 10^{-6}$	75,86	$7,755 \cdot 10^{-6}$	183,40	0,0002603
PGE/PMeT	27,98	$2,971 \cdot 10^{-5}$	25,20	$4,917 \cdot 10^{-5}$	0,001719	0,0005952
PGE/PEDOT	23,41	0,004352	10,00	0,01333	0,0001594	0,001466
PGE/PTh/PMeT	29,02	$9,169 \cdot 10^{-6}$	76,51	$2,585 \cdot 10^{-5}$	0,03335	0,0002678
PGE/PTh/PEDOT	23,02	0,002457	170,50	0,0004052	0,3217	0,0002847
PGE/PMeT/PTh	29,54	$1,486 \cdot 10^{-5}$	115,30	$3,828 \cdot 10^{-5}$	0,05894	0,0001784
PGE/PMeT/PEDOT	25,68	0,00238	166,00	0,0004036	0,09882	0,0001899
PGE/PEDOT/PTh	26,75	$6,884 \cdot 10^{-5}$	7,637	0,001872	0,03905	0,0003225
PGE/PEDOT/PMeT	27,36	$8,607 \cdot 10^{-5}$	8,707	0,001115	0,4918	0,0002991

Tek ve çift tabaka halinde polimer filmi ile kaplanan elektrotların eş değer devre analizi sonucunda elde edilen tüm elektrot kapasitans değerlerinin sıralaması; PGE/PEDOT > PGE/PTh/PEDOT > PGE/PMeT/PEDOT > PGE/PEDOT/PMeT > PGE/PEDOT/PTh > PGE/PMeT > PGE/PMeT/PTh > PGE/PTh/PMeT > PGE/PTh şeklindedir. ZSimpWin programından elde edilen tüm elektrot kapasitans değerleri ile Potansiyostatik EIS yönteminden (Bode diyagramlarından) elde edilen alan spesifik kapasitans ve kütle spesifik kapasitans değerleri ile karşılaştırıldığında aynı eğilimde olduğu görülmektedir.



Şekil 5.49. Gözenek şekillerinin bir dizi empedans davranışı (Barsoukov and Macdonald'dan, 2005).

Süperkapasitörler, pseudokapasitans sebebi ile ideal olmayan kapasitör davranışı gösterirler (Barsoukov and Macdonald, 2005). EIS'den elde edilen Nyquist eğrilerine göre bir süperkapasitörün empedans eğrisi genel olarak; yüksek frekans bölgesinde bir yarım dairenin oluşumunu, Warburg empedansın izlemesi şeklindedir. Burada yarım dairenin oluşumu elektriksel çift tabaka kapasitanstan kaynaklanmakta ve takip edip Warburg yapısı ise pseudokapasitans ile ilişkilendirilmektedir. Yapılan deneylerden elde edilen sonuçlara göre polimer filmlerini içeren tek ve çift kaplamaların Nyquist eğrileri yukarıda belirtildiği gibidir. PTh ve PMeT filmlerinin tek kaplamaları ve bu polimer filmleri ile oluşturulan çift kaplamalarda (PTh/PMeT, PMeT/PTh) ise yarım dairenin gözlemlenmediği görülmüştür. Ulaşılabilir literatür incelendiğinde yüksek frekans bölgesinde yarım dairenin gözlemlenmemesinin sebebi; elektrot çözelti ara yüzeyinde çok düşük bir direnç sistemin varlığını ile açıklanmaktadır (Laforgue, 2011). Direnç ve kapasitansın oluşumu elektrot yüzeyindeki gözeneklerin dağılımı ve şekilleri ile ilişkilendirilebilir. Şekil 5.49 süperkapasitörlerin Nyquist eğrileri ile elektrot yüzey

yapısının ilişkisini göstermektedir (Barsoukov and Macdonald, 2005). Yapılan deneyler sonucunda PTh ve PMeT için elde edilen Nyquist eğrileri Őekildeki 1 ve 5ve PEDOT için elde edilen Nyquist eğrileri ise 4 ile benzer özelliktedir. Diğer yandan her bir eğri için aynı devrenin kullanılabileceği belirtilmektedir (Barsoukov and Macdonald, 2005).

6. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

1. Bu tez çalışması üç temel amaç çerçevesinde planlanmıştır. Birinci amaç politiyofen, poli(3-metiltiyofen), poli(3,4-etilendioksitiyofen) polimerlerinin tek ve çift tabaka halinde PGE yüzeyinde elektrokimyasal yöntemle sentezlenmesidir. İkinci amaç ise PGE yüzeyinde elde edilen filmlerin elektrokimyasal karakterizasyonu ve SEM ile yüzey morfolojilerinin belirlenmesidir. Üçüncü hedef ise polimer filmleri ile kaplanmış PGE'ların enerji depolama özelliklerinin araştırılmasıdır.
2. PGE yüzeyinde elektrokimyasal yöntemle sentezlenen politiyofen, poli(3-metiltiyofen), poli(3,4-etilendioksitiyofen) polimerlerinin çift tabaka halinde süperkapasitör aktif malzemesi olarak kullanılabilirliğinin araştırılması ilk kez bu tez çalışması kapsamında gerçekleştirilmiştir.
3. Yüzey alanı ile kapasitansın doğru orantılı olarak arttığı bilinmektedir. Bu sebeple yüksek yüzey alanına sahip süngerimsi ve gözenekli yapılar elde edebilmek için en uygun HClO_4 derişimi; tiyofen için 0,05 M, 3-metiltiyofen ve 3,4-etilendioksitiyofen için 0,06 M olarak belirlenmiştir.
4. CV ve SEM sonuçları PGE yüzeyinde tek ve çift tabaka halinde polimer filmlerinin oluştuğunu göstermektedir.
5. CV yöntemi ile yapılan kararlılık testlerinden en kararlı filmin PMeT/PTh filmi olduğu belirlenmiştir.
6. Mott-Schottky yöntemi ile filmlerin katkılanma türlerinin p- tipi olduğu saptanmıştır.
7. Süperkapasitör özelliklerinin belirlenmesinde CV ve potansiyostatik EIS yöntemleri kullanılmıştır. Potansiyostatik EIS ve CV yöntemlerinden bire bir aynı

sonucu elde etmek çoğu zaman mümkün değildir. Genelde potansiyostatik EIS yönteminden elde edilen sonuçların, CV'den elde edilen sonuçlara göre daha düşük çıkması beklenir ki elde ettiğimiz sonuçlar bu bilgi ile paralellik göstermektedir.

8. Potasiyostatik EIS yönteminde OCP'ye göre anodik ve katodik yönde 0,30 V gerilim uygulandığında elektrotların kapasitans değerlerinin, gerilim artışı ile doğru orantılı olarak değiştiği belirlenmiştir.
9. Deneysel sonuçlara göre PEDOT filmi ile birlikte gerçekleştirilen çift tabaka filmlerinin daha yüksek kapasitans değerlerine ulaştığı görülmektedir.
10. Polimer film kaplı elektrotların şarj-deşarj testleriyle uygulanan sabit akımda (± 2 mA) çıkabildikleri gerilim aralıkları belirlenmiştir. En yüksek gerilim değerine çıkan elektrot PGE/PMET/PTh'tur.
11. Elde edilen polimer filmlerinin yüzey morfolojileri incelendiğinde en gözenekli yapıya sahip olan PEDOT filmi ile kaplı PGE'nun kaplandığı elektrodun kapasitans değerinin diğerlerinden daha yüksek olduğu görülmektedir.
12. Tüm elektrotlar 2,00 V ile 3,00 V arasındaki gerilim değerlerine çıkabilmektedir. Bu da elektrotların düşük voltaj (< 10 V) gerektiren video kameraları, radyo saatleri, bilgisayar ve güvenlik sistemlerindeki UPS'ler, uzaktan algılama sistemleri, CD oynatıcılarda kullanılabileceği önerilebilir.

7. KAYNAKLAR DİZİNİ

- Açıkbaş, S., 2006, Dünya Enerji Konseyi Türk Milli Komitesi, Türkiye 10. Enerji Kongresi.
- Ak, M.S., Ak, M., Güllü, M. ve Toppare, L., 2007, Synthesis and electropolymerization of of 5,12-dihydrothieno[31,41:2,3][1,4]dioxocino[6,7-b]-quinoxaline and its electrochromic properties, *Eur. Polym. J.*, 43, 3452-3460.
- An, K.H., Kim, W.S., Park, Y.S., Choi, Y.C., Lee, S.M., Chung, D.C., Bae, D.J., Lim, S.C. and Lee, Y.H., 2001, Supercapacitors using single-walled carbon nanotube electrodes, *Adv. Materials*, 13, 497-500.
- Arbizzani C., Mastragostino M. and Soavi, F., 2001, New trends in electrochemical supercapacitors *J. Power Sources*, 100, 164-170.
- Arbizzani, C., Catellani, M., Mastragostino, M., Mingazzini, C., 1995, N- and p-doped polydithieno[3,4-b:3',4'-d]thiophene: a narrow band gap polymer for redox supercapacitors, *Electrochim. Acta* 40, 1871-1876.
- Arbizzani, C., Mastragostino, M. and Menegheta, L., 1996, Polymer-based redox supercapacitors: A comparative study, *Electrochemical Acta*, 41, 21-26.
- Atılğan, N., Cihaner, A. ve Önal, A.M., 2010, Electrochromic performance and ion sensitivity of a terthienyl based fluorescent polymer, *React. Func. Polym.*, 70, 244-250.
- Atkins, P.W., 1998, *Physical chemistry*, Oxford University Press, Oxford Melbourne Tokyo.
- Balducci, A., Henderson, W.A., Mastragostino, M., Passerini, S., Simon, P., Soavi, F., 2005, Cycling stability of a hybrid activated carbon// poly(3-methylthiophene) supercapacitor with N-butyl-N-methylpyrrolidinium bis(trifluoromethanesulfonyl)imide ionic liquids as electrolyte, *Electrochim Acta*, 50, 2233-2237.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam ediyor)

- Bard, A.J. and Faulkner, L.R., 2001, *Electrochemical Methods Fundamentals and Applications*, Ch. 18, 2nd ed., Wiley, USA.
- Barsoukov, E. and Macdonald, J.R., 2005, *Impedance Spectroscopy Theory, Experiment, and Applications*, Ch, 4, 469-497, Wiley, USA.
- Bazzaoui, E.A., Aeiyaç, S. and Lacaze, P.C., 1994, Low potential electropolymerization of thiophene in aqueous perchloric acid, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 364, 1-2, 63-69.
- Belanger, D., Ren, X., Davey, J., Uribe, F. and Gottesfeld, S., 2000, Characterization and long-term performance polyaniline based electrochemical capacitors, *J. Electrochem. Soc.*, 147, 2923.
- Bereket, G., Hür, E., Şahin, Y., 2005, Electrodeposition of polyaniline, poly(2-iodoaniline) and poly(aniline-co-2-iodoaniline) on steel surfaces and corrosion protection of steel, *Applied Surface Science*, 252, 1233-1244.
- Biserni, M., Marinangeli, A., Mastragostino, M., 1985, Doped dithienothiophene – a new cathode-active material, *J. Electrochem. Soc.* 132, 1597-1601.
- Bond, A.M., Mahon, P.J., Schiewe, J. and Vicente-Beckett, V., 1997. An inexpensive and renewable pencil electrode for use in field-based stripping voltammetry. *Anal. Chim. Acta*, 345: 67-74.
- Bondarenko, A.S. and Ragoisha, G.A., 2005, Variable Mott-Schottky plots acquisition by potentiodynamic electrochemical impedance spectroscopy, *J. Solid State Electrochem.*, 12,845-849.
- Bonnefoi, L., Simon, P., Fauvarque, J.F., Sarrazin, C., Dugast, A., 1999, Elelctrode optimisation for carbon power supercapacitors, *J. Power Sources*, 79, 37.
- Brabec, C.J., Sarıçifçi, N.S. and Hummelen, J.C., 2001, Plastic solar cells, *Adv. Funct. Mater.*, 11, 15-26.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam ediyor)

- Bredas, J.L. and Street, G.B., 1985, polarons, bipolarons, and solitons in conducting polymers, *Acc. Chem. Res.*, 18, 309-315.
- Brundle, C.R., Evans, Jr.C.A. and Wilson, S., 1992, *Encyclopedia of Materials Characterization; Surface, Interface, Thin Films*, Butterworth-Heinmann Greenwich.
- Burroughes, J.H., Bradley, D.D.C., Brown, A.R., Marks, R.N., MacKay, K., Friend, R.H., Burn P.L. and Holmes, A.B., 1990, Light-Emitting diodes based on conjugated polymers, *Nature*, 347, 539-541.
- Buttol, P., Mastragostino, M., Panero, S., Scrosati, B., 1986, The electrochemical characteristics of a polydithienothiophene electrode in lithium cells, *Electrochim. Acta*, 31, 783-788.
- Cesur, E., 2008, Polipirolün asidik çözeltilerde elektrokimyasal olarak eldesi ve karakterizasyonu, Yüksek Lisans Tezi, Zonguldak Karaelmas Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, Zonguldak.
- Chandrasekhar, P., 1999, *Conducting Polymers Fundamentals and Applications A Practical Approach*, Kluwer Academic Publishers, Boston/Dordrecht/London.
- Chang, C.C., Her, L.J. and Hong, J.L., 2005, Copolymer from electropolymerization of thiophene and 3,4-ethylenedioxythiophene and its use as cathode for lithium ion battery, *Electrochim. Acta*, 50, 4461-4468.
- Chen, H., Huang, H., Tian, Z., Shen, P., Zhao, B. and Tan, S., 2010, Synthesis and photovoltaic performances of 2,5-dioctyloxy-1,4- phenylenevinylene and terthiophene copolymers with di(p-toly)phenylamine and oxadiazole side groups, *Eur. Polym. J.*, 46, 673-680.
- Chiang, C.K., Fincher, C.R., Park Jr, Y.W., Heeger, A.J., Shrikawa, H., Louis, E.J., Gau, S.C. and MacDiamid A.G., 1977, Electrical conductivity in doped polyacetylene, *Phys. Rev. Lett.*, 39, 1098.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam ediyor)

- Çamurlu, P., Tarkuç, S., Sahmetlioğlu, E., Akhmedov, I.M., Tanyeli, C. ve Toppare, L., 2008, Multichromic conducting copolymer of 1-benzyl-2,5-di(thiophene-2-yl)-1H-pyrrole with EDOT, *Sol. Energ. Mat. Sol. C.*, 92, 154-159.
- Conway, B.E., 1999, *Electrochemical supercapacitors: scientific fundamentals and technological applications*, Plenum Press, New York.
- De Jong, F., and Janssen, M.J., 1971, The synthesis, oxidation, and electronics spectra of four dithienothiophenes, *J. Org. Chem.*, 36, 12, 1645.
- Demetriades, D., Economou, A. and Voulgaropoulos, A., 2004. A study of pencil-lead bismuthfilm electrodes for the determination of trace metals by anodic stripping voltammetry. *Anal. Chim. Acta*, 519, 167-172.
- Demir, F., 2007, *Electrochemical Homopolymerization of Benzothiophene and Copolymerization of Benzothiophene With Pyrrole And Thiophene (Yüksek Lisans Tezi)*, İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı, İstanbul.
- Dewar, M.J.S., Dunitz, J.D., Hafner, K., Heilbronner, E., Ito, S., Lenh, J.M., Niedenzu, K., Roymond, K.N., Rees, C.W. and Vogtle, F., 1990, *Topics in Current Chemistry*, Springer, Berlin Heidelberg.
- Di Marco, P., Mastragostino, M., Taliani, C., 1985, Optical, electrical and electrochemical characterization of the doped polydithienothiophene, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 118, 241-244.
- Dong, B., Xu, J., Zheng, L. and Hou, J., 2009, Electrodeposition of conductive poly(3-methoxythiophene) in ionic liquid Microemulsions, *J. Electroanal. Chem.*, 628, 60-66.
- Dong, S. and Zhang, W.B., 1989, Study on conducting polythiophene electrochemically polymerized in phosphoric-acid aqueous-solution, *Synthetic metals*, 30, 3, 359-369.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam ediyor)

- Doutremont-Smithe, W.C., 1982, Transition metal oxide electrochromic materials and displays: a review: Part 2: oxides with anodic coloration, *Displays*, 3, 67-80.
- Ercan, B., 2006, Polipirrolün Elektrokimyasal Katı-Faz Ekstraksiyon Kolonu Olarak Kullanımı (Yüksek Lisans Tezi), Anadolu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı, Eskişehir.
- Erdem, A., Ozkan, A.D., Hakan, K., Kara, P., Sengonul, A., Sayiner, A.A. ve Ozsoz, M., 2005, Electrochemical genomagnetic assay for the detection of hepatitis B virus DNA in polymerase chain reaction amplicons by using disposable sensor technology. *Electrochem. Commun.* 7, 815-820.
- Erdem, K.A., 2000, İlaç ve DNA (biyo)sensörlerinin tasarımı ve uygulamaları, Doktora Tezi, Ege Üniversitesi, Sağlık Bilimleri Enstitüsü, İzmir.
- Fahlman, B.D., 2007, *Materials chemistry*, P.O. box 17 3300 AA Dordrecht, The Netherlands.
- Ferraris, J.P., Eissa, M.M., Brotherston, I.D. and Loveday, D.C., 1998a, Performance evaluation of poly 3-(phenylthiophene) derivatives as active materials for electrochemical capacitor applications, *Chem. Mater.*, 10, 3528.
- Ferraris, J.P., Eissa, M.M., Brotherston, I.D., Loveday, D.C. and Moxey, A.A., 1998b, Preparation and electrochemical evaluation of poly (3-phenylthiophene) derivatives: potential materials for electrochemical capacitors, *J. Electroanal. Chem.*, 459, 57.
- Fojta, M., Havran, L., Billova, S., Kostecka, P., Masarik, M., Kizek, R., 2003, Two-surface strategy in electrochemical DNA hybridization assays: detection of osmium-labeled target DNA at carbon electrodes. *Electroanalysis* 15, 431-440.
- Forster, R.J. and Vos, J.G., 1992, *Comprehensive Analytical Chemistry*, Elsevier, Amsterdam, 27.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam ediyor)

- Frackowiak, E. and Beguin, F., 2001, Carbon materials for the electrochemical storage of energy in capacitors, *Carbon*, 39, 937-950.
- Frackowiak, E., Jurewicz, K., Delpeux, S. and Beguin, F., 2001, Nanotubular materials for supercapacitors, *J. Power Sources*, 822, 97-98.
- Fu, C., Zhou, H., Liu, R., Huang, Z., Chen, J. and Kuang, Y., 2012, Supercapacitor based on electropolymerized polythiophene and multi-walled carbon nanotubes composites, *Materials Chemistry and Physics* 132, 596-600.
- Fujihira, M., Fry, A.J. and Britton, 1986. *Topics in Organic Electrochemistry*, Plenum Press, New York, 225.
- Fusalba, F., El Mehdi, N., Breau, L. and Belanger, D., 1999, Physicochemical and electrochemical characterization of polycyclopenta[2,1-b3,4-b']dithiophen-4-one as an active electrode for electrochemical supercapacitors, *Chem. Mater.*, 11, 2743-2753.
- Fusalba, F., El Mehdi, N., Breau, L. and Belanger, D., 1999, Physicochemical and electrochemical characterization of polycyclopenta[2,1-b3,4-b']dithiophen-4-one as an active electrode for electrochemical supercapacitors, *Chem. Mater.*, 11, 2743-2753.
- Fusalba, F., Guerec, P., Villers, D. and Belanger, D., 2001, Electrochemical characterization of polyaniline in nonaqueous electrolyte and its evaluation as electrode material for electrochemical capacitors, *J. Electrochem. Soc.*, 148, A1.
- Gao, W., Song, J. and Wu, N., 2005, Voltammetric behavior and square-wave voltammetric determination of trepibutone at a pencil graphite electrode. *J. Electroanal. Chem.* 576, 1-7.
- Geetha, S., Rao, C.R.K., Vijayan, M. and Trivedi, D.C., 2006, Biosensing and drug delivery by polypyrrole, *Anal. Chim. Acta*, 568, 119-125.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam ediyor)

- Genies, E.M. and Tsintavis, C., 1985, Redox mechanism and electrochemical behaviour of polyaniline deposits, *J. Electroanal. Chem.*, 195, 109.
- Girija, T.C. and Sangaranarayanan, M. V., 2006, Analysis of polyaniline-based nickel electrodes for electrochemical supercapacitors, *J. Power Sources*, 156, 705-711.
- Granqvist, C.G., 2000, Electrochromic tungsten oxide films: Review of progress 1993-1998, *Sol. Energ. Mat. Sol. C.*, 60, 201-262.
- Granqvist, C.G., Avedano, E. and Azens, A., 2003, Electrochromic coatings and devices: survey of some recent advances, *Thin Solid Films*, 442, 201-211.
- Groenendaal, B., Reynolds, J.R., Gaupp, C.L. and Schwendeman, I., Production of 3,4-alkylenedioxythiophene Compounds and Polymers Thereof, U. S. Patent No. 7,022,811, 2006.
- Groenendaal, L., Zotti, G., Aubert, P.H., Waybright, S.M. and Reynolds, J.R., 2003, Electrochemistry of poly(3,4-alkylenedioxythiophene) derivatives, *Adv. Mater.*, 15,855-879.
- Gupta, V. and Miura, N., 2005, Electrochemically deposited polyaniline nanowire's network, *Electrochem. Solid-State Lett.*, 8, A630.
- Gurunathan, K., Murugan V. A., Maritmuthu, R., Mulik U.P. and Amelnekar, D.P., 1999, Electrochemically synthesized conducting polymeric materials for applications towards, optoelectronics technology in electronics and energy storage devices, *Mater. Chem. Phys.*, 61,173-191.
- Harkema, S., Kicken, R.A.H.J., Langeveld-Voss, B.M.W., Van Mensfoort, S.L.M., de Kok, M.M. and Coehoorn, R., 2010, Tuning the voltage dependence of the efficiency of blue organic light-emitting diodes based on fluorene-amine copolymers, *Org. Electron.*, 11, 755-766.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam ediyor)

Hashmi, S.A. and Upadhyaya, H.M., 2002, Polypyrrole and poly(3-methyl thiophene)-based solid state redox supercapacitors using ion conducting polymer electrolyte, *Solid State Ionics*, 152-153, 883-889.

He, B., Zhou, Y., Zhou, W., Dong, B. and Li, H., 2004, Preparation and characterization of ruthenium-doped polypyrrole composites for supercapacitor, *Materials Science and Engineering A*, 374, 322-326.

Heeger, A.J., 1989, Charge transfer in conducting polymers, striving toward intrinsic properties, *Faraday Discuss. Chem. Soc.*, 88, 312-32.

Heeger, A.J., Kivelson, S., Schrieffer, J.R. and Su, W.P., 1988, Solutions in conducting polymers, *Rev. Mod. Phys.*, 60, 781-850.

Helfrich W. and Schneider, W.G., 1965, Recombination radiation in anthracene crystals, *Phys. Rev. Lett.*, 14, 229-232.

Heywang, G. and Jonas, F., 1992, Poly(alkylenedioxythiophene)s - new, very stable conducting polymers, *Advanced Materials*, 4, 2, 116-118.

Hong, J.I., Yeo, I.H. and Paik, W.K., 2001, Conducting polymer with metal oxide for electrochemical capacitor: poly(3,4-ethylenedioxythiophene) RuO_x electrode, *J. Electrochem. Soc.*, 148, 2, A156-A163.

http://en.wikipedia.org/wiki/Cyclic_voltammetry

<http://tr.wikipedia.org/wiki/Kondansatör>

<http://tr.wikipedia.org/wiki/Kondansatör>

<http://www.bilimselforum.com/index.php?topic=1266.msg4298>

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam ediyor)

<http://www.ceplab.com/haber/kamerali-telefonlar-icin-superkapasitor-tabanli-led-flas-surucusu/>

<http://www.haber7.com/haber/20090320/Havayla-calisan-otomobil-uretiliyor.php>

<http://www.referanskimya.com/ws/?id=ec,02,0008>

<http://www.starhackz.com/motorlu-araclar/174742-aku-kapasitor-kondansator-nedir.html>

Hu, C. and Chu, C., 2001, Electrochemical impedance characterization of polyaniline-coated graphite electrodes for electrochemical capacitors - effects of film coverage:thickness and anions, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 503, 105-116.

Huang, L.M., Wen, T.C. and Gopalan, A., 2006, Electrochemical and spectroelectrochemical monitoring of supercapacitance and electrochromic properties of hydrous ruthenium oxide embedded poly(3,4-ethylenedioxythiophene)-poly(styrene sulfonic acid) composite, *Electrochim. Acta*, 51, 3469.

Hür, E. ve Bereket, G., 2009, The corrosion protection of mild steel by single layered polypyrrole and multilayer polypyrrole/poly(5-amino-1-naphthol) coatings, *Progress in Organic Coatings*, 65, 116-124.

Hür, E., Bereket, G., Duran, B., Özdemir, D. ve Şahin, Y., 2007, Electropolymerization of m-aminophenol on mild steel and its corrosion protection effect, *Progress in Organic Coatings*, 60, 153.

Hwang, L.S., Ko, J.M., Rhee, H.W. and Kim, C.Y., 1993, A polymer humidity sensor, *Synthetic Met.*, 57, 3671-3676.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam ediyor)

- Imanishi, K., Satoh, M., Yasuda, Y., Tsushima, R. and Aoki, S., 1989, The effects of electrolyte on electrical conductivity of electrochemically prepared polypyrrole and polythiophene films, *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*, 260, 2, 469-473.
- Ito, T., Shirakawa, H. and Ikeda, S., 1974, Simultaneous polymerization and formation of polyacetylene film on the surface of concentrated soluble zeigler-type catalyst solution, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, 12, 11.
- Ivin, J.A., Irvin, D.J., Strenger-Smith, J.D., 2007, Electroactive Polymers for Batteries and Supercapacitors, in T.A., Stokheim, J.R., Reynolds (Eds.), *Handbook of Conducting Polymers*, Vol. 2, Third ed., 9/1-9/29.
- Ivory, D.M., Miller, G.G., Sowa, J.M., Shacklette, L.W., Chance, R.R. and Baughman, R.H., 1979, Highly conducting charge-transfer complexes of poly(p-phenylene), *The Journal of Chemical Physics* 71, 1506-1507.
- Jin, J., Hirió, T., Sato, K., Miwa, T. and Takeuchi, T., 2002, Use of disposable GRC electrodes for the detection of phenol and chlorophenols in liquid chromatography. *Anal. Sci.* 18, 549-554.
- Jonas, F. and Schrader, L., 1991, Conductive modifications of polymers with polypyrroles and polythiophenes, *Synthetic Metals*, 41, 3, 831-836.
- Kadayıfcılar, K.P., 2003, Çeşitli bulaşıcı ve Kalıtsal hastalıklara neden olan gen dizilerini içeren PCR ürünü örnekler kullanarak elektrokimyasal DNA biyosensörleriyle bu hastalıkların saptanması, Yüksek Lisans Tezi, Ege Üniversitesi, Sağlık Bilimleri Enstitüsü, İzmir.
- Kaempgen, M. and Roth, S., 2006, Transparent and flexible carbon nanotube/polyaniline pH sensors, *J. Electroanal. Chem.*, 586, 72-76.
- Kaneto, K., Yashino, K., Inusishi, Y., 1982, Electrical-properties of conducting polymer, poly-thiophene, prepared by electrochemical polymerization *Japanese Journal of Applied Physics Part 2-Letters* , 21, 9, L567-L568.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam ediyor)

- Karadeniz, H., Gulmez, B., Sahinci, F., Erdem, A., Kaya, G.I., Unver, N., Kivcak, B. ve Ozsoz, M., 2003, Disposable electrochemical biosensor for the detection of the interaction between DNA and lycorine based on guanine and adenine signals. *J. Pharm. Biomed. Anal.*, 33, 295.
- Karban, Ö., 2005, Anilinin Farklı Elektrolit ve Çözücü Sistemleri İçerisindeki Elektrokimyasal Polimerizasyonu, Yüksek Lisans Tezi, Zonguldak Karaelmas Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, Zonguldak.
- Kim, S.Y., Lee, K.H., Chin, B.D. and Yu, J.W., 2009, Network structure organic photovoltaic devices prepared by electrochemical copolymerization, *Sol. Energ. Mat. Sol. C.*, 93, 129-135.
- Kim, Y.S., Oh, S.B., Park, J.H., Cho, M.S. and Lee, Y., 2010, Highly conductive PEDOT/silicate hybrid anode for ITO-free polymer solar cells, *Sol. Energ. Mat. Sol. C.*, 94, 471-477.
- Kivelson, S. and Heeger, A.J., 1988, Intrinsic Conductivity of Conducting Polymers, *Synth. Met.*, 22, 371-384.
- Korkut Ozoner, S., Erhan, E., Yılmaz, F., Çelik, A. ve Keskinler, B., 2010, Newly synthesized poly(glycidylmethacrylate-co-3-thienylmethacrylate)-based electrode designs for phenol biosensors, *Talanta*, 81, 82-87.
- Kotani, A., Miyaguchi, Y., Harada, D. and Kusu, F., 2003, A disposable voltammetric cell for determining the titratable acidity in vinegar, *Anal. Sci.*, 19, 1473-1476.
- Kötz, R. and Carlen M., 2000, Principles and applications of electrochemical capacitors, *Electrochim. Acta*, 45, 2483-2498.
- Köylü Tokgöz, S., 2008, Enerji Depolamada Polimer Modifiye Karbon Fiber Mikro Elektrot Geliştirilmesi (Yüksek Lisans Tezi), İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı, İstanbul.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam ediyor)

- Kulesza, P.J., Skunik, M., Baranowska, B., Miecznikowski, K., Chojak, M., Karnicka, K., Frackowiak, E., Beguin, F., Kuhn, A., Deville, M.H., Starobrzynska, B., and Ernst, A., 2006, Fabrication of network films of conducting polymer-linked polyoxometallate-stabilized carbon nanostructures, *Electrochimica Acta*, 51, 2373.
- Kumar, D. and Sharma, R.C., 1998, Advances in conductive polymers, *Eur. Poly. J.*, 34, 1053-1060.
- Kumar, N.S., Clement, J.A. and Mohanakrishnan, A.K., 2009, Synthesis and characterization of Benzo[c]thiophene analogs tethered with dibenzoheterocycles as potential OLEDs, *Tetrahedron*, 65, 822-830.
- Kutanic, S., 2002. Poli(etilen tereftalat) dokümanları üzerine anilin kimyasal polimerizasyonu (Yüksek Lisans Tezi), Ankara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı, Ankara.
- Laforgue A., 2011, All-textile flexible supercapacitors using electrospun poly(3,4-ethylenedioxythiophene) nanofibers, *Journal of Power Sources*, 196, 559-564.
- Laforgue A., Simon P., Fauvarque J.F., Mastragostino M., Soavi F., Sarrau J.F., Lailier P., Conte M., Rossi E. and Sanguatti S., 2003, Activated carbon/conducting polymer hybrid supercapacitor, *J. Electrochem. Soc.*, 150, A645-A651.
- Laforgue, A., Simon, P., Sarrazin, C. and Fauvarque, J.F., 1999, Polythiophene-based supercapacitors, *J. Power Sources*, 80, 142.
- Lanzi, M. and Paganin, L., 2010, New regioregular polythiophenes functionalized with sulfur-containing substituents for bulk heterojunction solar cells, *React. Funct. Polym.*, 70, 346-360.
- Letheby, H., 1862, XXIX. On the production of a blue substance by the electrolysis of sulphate of aniline, *J. Chem. Sci.*, 15, 161.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam ediyor)

- Levine, K.L., Tallman, D.E. and Bierwagen, G.P., 2008, Mott-Schottky analysis of aluminium oxide formed in the presence of different mediators on the surface of aluminium alloy 2024-T3, *J. Materials ProcessmTechnology*, 199, 321-326.
- Li, W.K., Chen,J., Zhao, J.J., Zhang, J.R. and Zhu, J.J., 2005, Application of ultrasonic irradiation in preparing conducting polymer as active materials for supercapacitor, *Materials Letters*, 59, 7, 800-803.
- Linford, R.G., 1987, *Electrochemical Science and Technology of Polymers*, Elsevier, England.
- Liu, X., Walkmann, I., Boudinov, H., Kjelstrup-Hansen, J., Schiek, M., Lützen, A. and Rubahn, H.G., 2010, Ac-biased organic light-emitting field-effect transistors from naphthyl and-caped oligothiophenes, *Org. Electron.*, 11, 1096-1102.
- Long, J.W., Swider, K.E., Merzbacher, C.I. and Rolison, D.R., 1999, Voltammetric characterization of ruthenium oxide-based aerogels and other RuO₂ solids: The nature of capacitance in nanostructured materials, *Langmuir*, 15, 780-785.
- Lota, K., Khomenko, V. and Frackowiak, E., 2004, Capacitance properties of poly(3,4-ethylenedioxythiophene)/carbon nanotubes composites, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 65, 295-301.
- Ly, S.Y., Jung, Y.S., Kim, M.H., Han, I.K., Jung, W.W. and Kim, H.S., 2004, Determination of caffeine using a simple graphite pencil electrode with square-wave anodic stripping voltammetry, *Microchim Acta* 146, 207-213.
- Ma, C., Taya, M. and Xu, C., 2008, Flexible electrochromic device based on pol (3,4-(2,2-dimethylpropylenedioxy)thiophene), *Electrochim. Acta*, 54, 598-605.
- Machida, S., Yoshikawa, T., Ikegami, T., 1990, New preparation method for highly electrically conductive poly(pyrrrole). *Composite Film Polymer Journal*, 22, 1-6.
- Malhotra, B.D., Claubey, A. and Singh, S.P., 2006, Prospects of conducting polymers in biosensors, *Anal. Chim. Acta*, 578, 59-74.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam ediyor)

- Malhotra, B. D., Kumar, N. and Chandra, S., 1986, Recent studies of heterocyclic and aromatic conducting polymers, *Prog. Polym. Science*, 12, 3,179-218.
- Malinauskas, A. and Mazeikene, R., 1997. Potentiometric response of polyaniline electrode to dissolved nitrate. *Synthetic Metals*, 89, 77-79.
- Masawat, P., Liawruangrath, S., Vaneesorn, Y. and Liawruangrath, B., 2002. Design and fabrication of a low-cost flow-through cell for the determination of acetaminophen in pharmaceutical formulations by flow injection cyclic voltammetry, *Talanta*, 58, 1221-1234.
- Mastragostino, M., Arbizzani, C. and Soavi, F., 2001, Polymer-based supercapacitors, *J. Power Sources*, 97-98, 812.
- Mastragostino, M., Soavi, F. and Arbizzani, C., 2002, Electrochemical Supercapacitors, in *Advances in Lithium-Ion Batteries*, B. Scrosati and W. van Schalkwijk Eds., Chapter 6, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, 481.
- McCullough, R.D., 1998, Chemistry of Conducting Polythiophenes, *Adv. Mater.*, 10, 93-116.
- Mirmosheni, A. and Solhjo, R., 2003, Preparation and characterization of aqueous polyaniline battery using a modified polyaniline electrode, *Eur. Polym.*, 39, 219-223.
- Miyazaki, K., Matsumoto, G., Yamada, M., Yasui, S. and Kaneko, H., 1999, Simultaneous voltammetric measurement of nitrite ion, dopamine, serotonin with ascorbic acid on the GRC electrode, *Electrochim Acta*, 44, 3809-3820.
- Morrison, S.R., 1980, *Electrochemistry at semiconductor and oxidized metal electrodes*, Plenum Press, New York.
- Myamlin, V.A. and Pleskov, Y.V., 1967, *Electrochemistry of Semiconductors*, Plenum Press, New York.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam ediyor)

- Nalwa, H.S., 1997. Handbook of Organic Conductive Molecules and Polymers, Conductive Polymers: Transport, Photophysics and Applications, 2, 144-145.
- Nam, K.W. and Kim, K.B., 2002, A Study of Preparation of NiOx Electrode via Electrochemical Route for Supercapacitor Application and Their Charge Storage Mechanism, Journal of The Electrochemical Society, 149, A346-A354.
- Ner, Y., Invernale, M.A., Grote, J.G., Stuart, J.A. and Sotzing, G.A., 2010, Facile chemical synthesis of DNA-doped PEDOT, Synthetic Met., 160, 351-353.
- Nicholson, R.S. and Shain, I., 1964, Theory of stationary electrode polarography single scan and cyclic methods applied to reversible, irreversible and kinetic systems, Anal. Chem., 36, 706.
- Novák, P., Müller, K., Santhanam, K.S.V. and Haas, O., 1997, Electrochemically active polymers for rechargeable batteries, Chemical Reviews, 97, 207-281.
- Nozik, A.J. and Memming, R., 1996, Physical chemistry of semiconductor-liquid interfaces, J. Phys. Chem., 100, 13061-78.
- Orazem, M.E. and Tribollet, B., 2008, Electrochemical impedance spectroscopy, John Wiley & Sons, Electrochemical Society Series, Hoboken, New Jersey, 226.
- Ozturk, T., Ertas, E., Mert, O., 2005, Dithienothiophenes, Tetrahedron, 61, 11055-11077.
- Özaslan, H., 2004. Pirel Monomerinin Değişik Ortamlarda Kimyasal Olarak Polimerizasyonu (Yüksek Lisans Tezi), Gaziosmanpaşa Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı, Tokat.
- Özbağ, S., 2010, İletken polimerlerin karakterizasyonu, Harran Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, Şanlıurfa.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam ediyor)

- Özçiçek Pekmez, N., Abacı, E., Cınkılı, K. and Yağan, A., 2009, Polybithiophene and its bilayers with polyaniline coatings on stainless steel by electropolymerization in aqueous medium, *Prog. Org. Coat.*, 65, 462-468.
- Patil, U.M., Kulkarni, S.B., Jamadade, V.S. and Lokhande, C.D., 2011, Chemically synthesized hydrous RuO₂ thin films for supercapacitor application, *Journal of Alloys and Compounds* 509, 1677-1682.
- Patil, A.O., Heeger, A.J. and Wudl, F., 1988, Optical Properties of Conducting Polymers, *Chem. Rev.*, 88, 183-200.
- Pekmez, N., 1992, İletken polianilin filminin susuz ortamda elektrokimyasal olarak eldesi, elektrokimyasal ve spektroskopik yöntemlerle incelenmesi, Doktora Tezi, Hacettepe Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, Ankara.
- Perepichka, I.F., Perepichka, D.F., Meng, H. and Wudl, F., Light Emitting polithiophenes, *Adv. Mater.*, 17, 2281-2305, 2005.
- Pirvu, C., Manole, C.C., Stoian, A.B., Demetrescu, I., 2011, Understanding of electrochemical and structural changes of polypyrrole/polyethylene glycol composite films in aqueous solution, *Electrochimica Acta*, 56, 9893-9903.
- Qu, D., 2002, Studies of the activated carbons used in double-layer supercapacitors, *Journal of Power Sources*, 109, 403-411.
- Ren, X., Gootesfeld, S. and Ferraris, J.P., 1995, Supercapacitors, *The Electrochemical Society Proceedings Series*, Permington, NJ, 138.
- Rudge, A., Davey, J., Raistrick, I., Gootesfeld, S. and Ferraris, J., 1994, Conducting polymers as active materials in electrochemical capacitors, *J. Power Sources*, 47, 89.
- Ryu, K.S., Lee, Y.G., Hong, Y.S., Park, Y.J., Wu, X.L., Kim, K.M., Kang, M.G., Park, N.G., and Chang, S.H., 2004, Poly(ethylenedioxythiophene) (PEDOT) as polymer electrode in redox supercapacitor, *Electrochim. Acta*, 50, 2-3, 843-847.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam ediyor)

- Ryu, K.S., Kim, K.M., Kang, S.G., Joo, J. and Chang, S.H., 2000, Comprasion of lithium/polyaniline secondary batteries with different dopants of HCl and lithium ionic saits, *J. Power Sources*, 88, 197-201.
- Saçak, M., 2006, *Polimer Kimyası*, Ankara Üniversitesi Fen Fakültesi, Gazi Kitabevi, Türkiye.
- Sahin, O., Oksen, I. and Ozturk, T., 2011, Investigation of electrochromic properties of poly(3,5-bis(4-methoxyphenyl)dithieno[3,2-b;2',3'-d]thiophene), *Synthetic Metals*, 161, 183-187.
- Sapp, S.A., Sotzing, G.A. and Reynolds, J.R., 1998, High contrast ratio and fast-switching dual polyer electrochromic devices, *Chem. Mater.*, 10, 2101-2108.
- Saxena, V. and Malhotra, B.D., 2003, Prospects of conducting polymers in molecular electronics , *Curr. Appl. Phys.*, 3, 293-305.
- Schwendeman, I., Hickman, R., Sönmez, G., Schottland, P., Zong, K., Welsh, D. and Reynolds, J.R., 2002, Enhanced contrast dual polymer electrochromic devices, *Chem. Mater.*, 14, 3118-3122.
- Shrikawa, H., Louis, E.J., MacDiarmid, A.G., Chiang, C.K. and Heeger, A.J., 1977, Synthesis of electronically conducting organic polymers: halogen derivatives of polyacetylene, *Chem. Commun.*, 578.
- Skabara, P.J., 2009, *Handbook of Thiophene-based Materials*, John Wiley & Sons, Chichester, UK.
- Snook, G.A., Kao, P. and Best A.S., 2011, Conducting-polymer-based supercapacitor devices and electrodes, *Journal of Power Sources*, 196, 1-12.
- Snook, G.A. and Chen, G.Z., 2008, The measurement of specific capacitances of conducting polymers using the quartz crystal microbalance *J. Electroanal. Chem.*, 612, 1, 140-146.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam ediyor)

- Song, H.K., Jung, Y.H., Lee, K.H. and Dao, L.H., 1999, Electrochemical impedance spectroscopy of porous electrodes: the effect of pore size distribution, *Electrochim. Acta*, 44, 3513.
- Sönmez, G., Sönmez, H.B., Shen, C.K.F., Jost, R.W., Rubin, Y. and Wudl, F., 2005, Processable green polymeric electrochromic, *Macromolecules*, 38, 669-675.
- Stokheim, T., Peterson, L.G., Inganas, O. and Lundstrom, I., 1982, Photo-electrochemical behaviour of n-Si electrodes protected with Pt-Polypyrrole, *J. Electrochem. Soc.*, 129, 1737-1741.
- Stokheim, T.A., 1986. *Handbook of Conducting Polymers*, M. Dekker, New York, 1-2.
- Stokheim, T.A., Elsenbaumer, R.L. and Reynolds, R.J., 1997, *Handbook of Conducting Polymers*, 2nd Edition, Marcel Dekker, Inc., New York, 467.
- Svirskis, D., Travas-Sejdic, J., Rodgers, A. and Garg, S., 2010, Electrochemically controlled drug delivery based on intrinsically conductive polymers, *J. Control. Release*, 146, 6.
- Syed, A.A. and Dinesan, M.K., 1991. Review: Polyaniline - A novel polymeric material, *Talanta*, 38, 8, 815-37.
- Szaways, E.C., 1900, Electrochemical preparation of polyaniline, *J. Chem. Soc.*, 77, 207.
- Şahin, Y., 2000, Investigation of electrochemical behaviour and electropolymerization of aniline sulfonic acids in non-aqueous media, *Doktora Tezi*, Hacettepe Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, Ankara.
- Şahmetlioğlu, E., Yürük, H., Toppare, L., Cianga, I. ve Yağcı, Y., 2006, Immobilization of invertase and glucose oxidase in conducting copolymers of thiophene functionalized poly(vinyl alcohol) with pyrrole, *React. Funct. Polym.*, 66, 365-371.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam ediyor)

- Talaie, A., 1997, Conducting polymer based pH detector: A new outlook to pH sensing technology, *Polymer*, 38, 1145-1150.
Talanta, 38, 815-837.
- Tang, C.W. and Vanslyke, S.A., 1987, Organic electroluminescent diodes, *Appl. Phys. Lett.*, 51, 913-915.
- Tarkuç, S., Arslan Udum, Y. and Toppare, L., 2010, Molecular architecture: another plausible pathway toward a low band gap polymer, *J. Electroanal. Chem.*, 643, 89-93.
- Tarkuç, S., Sahmetlioğlu, E., Tanyeli, C., Akhmedov, I.M. ve Toppare, L., 2007, Electrochromic properties of a soluble conducting polymer of 1-benzyl-2,5-di(thiophene-2-yl)-1H-pyrole, *Sensor. Actuat. B-Chem.*, 121, 622-628.
- Tavares, P.H.C.P. and Barbeira, P.J.S., 2008. Influence of pencil lead hardness on voltammetric response of graphite reinforcement carbon electrodes. *J. Appl. Electrochem.*, 38: 827-832.
- Termonia, Y., Smith, P., Zacharides, A.E. and Porter, R.S., 1988, *The Path to High Modulus Polymers with Stiff and Flexible Chains*, Marcel Dekker, New York.
- Toshima, N., Hara, S., 1995. Direct synthesis of conducting polymers from simple monomers. *Progress in Polymer Science*, 20, 155-183.
- Tourillon, G. and Garnier, F., 1982, New electrochemically generated organic conducting polymers, *J. Electroanal. Chem.*, 135,173-178.
- Tuncagil, S., Odacı, D., Varis, S., Timur, S. ve Toppare, L., 2009, Electrochemical polymerization of 1-(4-nitrophenyl)-2,5-di(2-thienyl)-1H-pyrole as a novel immobilization platform for microbial sensing, *Bioelectrochemistry*, 76, 169-174.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam ediyor)

- Turaç, E., 2010, Tiyofen türevi yeni tip iletken polimerlerin sentez ve karakterizasyonu, Doktora Tezi, Niğde Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, Niğde.
- Türkarşlan, Ö., 2006, Synthesis, characterization and electrochromic properties of conducting copolymers of terephthalic acid bis-(thiophen-3-ylmethyl)thioester with thiophene and pyrrole and conducting polymer of 1-(4-fluorophenyl)-2,5-di(thiophen-2-yl)-1h-pyrrole, The Degree of Master of Science, Middle East Technical University, The Graduate School of Natural and Applied Sciences, In Chemistry, Ankara.
- Uzun, S., 2006. Anilin, 3-Metiltiyofen Ve Piyrol Monomerlerinin Asidik Ortamlardaki Davranışları Ve Kimyasal Polimerizasyonları (Yüksek Lisans Tezi), Gaziosmanpaşa Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı, Tokat.
- Villers, D., Jobin, D., Soucy, C., Cossement, D., Chahine, R., Breau, L., and Bélanger, D., 2003, The influence of the range of electroactivity and capacitance of conducting polymers on the performance of carbon/conducting polymer hybrid supercapacitor, J. Electrochem. Soc.,150, A747-A752.
- Virji, S., Huang, J., Kaner, R.B. and Weiller, B.H., 2004, Polyaniline nanofiber gas sensors: Examination of response mechanism, Nano Lett, 4, 491-496.
- Vix-Guterl C., Frackowiak E., Jurewicz K., Friebe M., Parmentier J., Be'guin F., 2005, Electrochemical energy storage in ordered porous carbon materials, Carbon, 43, 1293-1302.
- Wallance, G.G., Spinks, G.M., Kane-Maguire, L.A.P. and Teasdale, P.R., 2003. Conductive Electroactive Polymers, Intelligent Material Systemes, CRC PRESS, Second edition, 179-180,194.
- Walton, D.J., 1990, Electrically Conducting Polymers, Material & Design, 11, 3, 142.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam ediyor)

- Wang, J. and Kawde, A.N., 2001, Pencil-based renewable biosensor for label-free electrochemical detection of DNA hybridization. *Anal. Chim. Acta*, 431, 219-224.
- Wang, J., 2000, *Analytical Electrochemistry*, Second Edition, John Wiley & Sons., Inc., New York, USA.
- Wang, L.X., Li, X.G. and Yang, Y.L., 2001, Preparation, properties and applications of polypyrrole, *React. Funct. Polym.*, 47, 125-139.
- Wang, Z.H., Scherr, E.M., Mac Diarmid, A.G., Epstein, A.J., 1992. Transport and EPR studies of polyaniline: A quasi-one-dimensional metallic states. *Physical Review B*, 45, 4190-4202.
- Wei, Y., Jang, G.W., Chan, C.C., Hsueh, K.F., Hariharan, R., Patel, S.A., Whitecar, C.K., 1990, Polymerization of aniline and alkyl ring-substituted anilines in the presence of aromatic additives, *Journal Of Physical Chemistry*, 94, 19, 7716-7721.
- Weng, G., Su, Y., Liu, Z., Zhang, J., Dong, W. and Xu, C., 2009, Electrochemical properties of novel organodisulfide poly 1,2-bis(thiophen-3-ylmethyl)disulfane as cathode material for secondary lithium batteries, *Energy*, 34, 1351-1354.
- Xia, L., Wei, Z. and Wan, M., 2010, Conducting polymer nanostructures and their application in biosensors, *J. Colloid Interf. Sci.*, 341, 1-11.
- Xian, Y., Hu, Y., Liu, F., Xian, Y., Wang, H. and Jin, L., 2006, Glucose biosensor based on Au nanoparticles-conductive polyaniline nanocomposite, *Biosens. Bioelectron.*, 21, 1996-2000.
- Xiao, Q. And Zhou, X., 2003, The study of multiwalled carbon nanotube deposited with conducting polymer for supercapacitor, *Electrochimica Acta*, 48, 575-580.
- Yang, C., 2000. Optical and fluorescent properties of thiophene-based conjugated polymers, Simon Fraser University, Ph. D. Thesis, 196p, Canada.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam ediyor)

- Yıldız, A., Arca, M., Pekmez, K. ve Pekmez, N., 1993, İletken polimerlerin elektrokimyasal sentezi katkılanması ve özelliklerinin araştırılması, Tübitak Projesi, Ankara, 1.
- Yıldız, H.B., Sahmetlioğlu, E., Boyukbayram, A.E., Toppare, L. ve Yağcı, Y., 2007, Immobilization of tyrosinase and alcohol oxidase in conducting copolymers of thiophene functionalized poly(vinyl alcohol) with pyrole, *Int. J. Biol. Macromol.*, 41, 332-337.
- Yürüm, Y., Erden, A. ve Barıştıran, C., 2008, Tübitak Projesi Final Raporu Nano-teknolojik süperkapasitörler, Proje No: 104T552, İstanbul.
- Yoshioka, Y. and Jabbour, G.E., 2006, Desktop inkjet printer as a toll top rint conducting polymers, *Synthetic Met.*, 156, 779-783.
- Zengin, H., Alver, A. ve Zengin, G., 2007, Polianilin/Karbon nanotüp kompozit maddesinden ışık emisyon diyodu ve güneş pili yapımı, Tübitak Araştırma Projesi, Kahramanmaraş.
- Zhan, L., Song, Z., Zhang, J., Tang, J., Zhan, H., Zhou, Y. and Zhan, C., 2008, PEDOT: Cathode active material with high specific capacity in novel electrolyte system, *Electrochim. Acta*, 53, 8319-8323.
- Zhang, C., Hua, C., Wang, G., Ouyang, M. and Ma, C., 2010, A novel multichromic copolymer via electrochemical copolymerization of (S)-1-1'-binaphthyl-2,2'-diyl bis(N-(6-hexanoic acid-1-yl) pyrole) and 3,4-ethylenedioxythiophene, *Electrochim. Acta*, 55, 4103-4111.
- Zhang, J.P. and Jow, T.R., 1996, High energy and high power density electrochemical capacitors, *J. Power Sources*, 62, 155-159.
- Zhou, Y.K., He, B.L., Zhou, W.J., Huang, J., Li, X., Wu, B. and Li, H.L., 2004, Electrochemical capacitance of well-coated single walled carbon nanotube with polyaniline composites, *Electrochim. Acta*, 49, 257-262.