

Bazı İletken Polimerlerin Süperkapasitör Uygulamaları

Andaç Arslan

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Kimya Anabilim Dalı

Ocak – 2012

Supercapacitor Applications of Some Conducting Polymers

Andaç Arslan

MASTER OF SCIENCE THESIS

Department of Chemistry

January – 2012

Bazı İletken Polimerlerin Süperkapasitör Uygulamaları

Andaç Arslan

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

January – 2012

ONAY

Kimya Anabilim Dalı Yüksek Lisans öğrencisi Andaç Arslan'ın YÜKSEK LİSANS tezi olarak hazırladığı "Bazı İletken Polimerlerin Süperkapasitör Uygulamaları" 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. Gözen BEREKET

Üye : Doç. Dr. Müjdat ÇAĞLAR

Üye : Doç. Dr. Murat ERDEM

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 polianilin, poli(N-metilanilin), poli(N-etilanilin) ve bunların anilin ile kopolimerleri kalem grafit elektrot yüzeyinde dönüşümlü voltametri yöntemi kullanılarak sentezlenmiştir. Sentez sulu sülfürik asit ve tetraetilamonyum tetrafloroborat içeren asetonitril çözeltilerinde iki farklı ortamda yapılmıştır. Elde edilen bu filmlerin çeşitli elektrokimyasal yöntemlerle karakterizasyonları yapılmıştır. Polimer kaplı kalem grafit elektrotların süperkapasitör davranışları 0,1 M sülfürik asit ve 0,1 M tetraetilamonyum tetrafloroborat içeren asetonitril çözeltisinde incelenmiştir. Bu iki 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 grafikler 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. Böylelikle süperkapasitörlerin hangi tür teknolojik cihazların devre elemanı olarak kullanılabileceği önerilmiştir.

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

SUMMARY

In this study, polyaniline, poly(N-methylaniline), poly(N-ethylaniline) and their copolymers with aniline are synthesized using cyclic voltammetry on pencil graphite electrode surface. Synthesis has been done in two different solutions; one is aqueous sulfuric acid solution and the other is acetonitrile solution which contains tetraethylammonium tetrafluoroborate. The characterization of obtained films was done with different electrochemical methods. Supercapacitor properties of polymer films coated pencil graphite electrode were studied in aqueous sulfuric acid solution and acetonitrile solution which contains 0,1 M tetraethylammonium tetrafluoroborate 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.

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

TEŞEKKÜR

Bu tezin hazırlanması sürecinde; hem araştırma hem de yazım kısmında bana her türlü fedakarlığı gösteren, bilgisi ve tecrübesiyle beni her zaman yönlendiren ve bana her türlü olanağı sağlayan, Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Anabilim Dalı öğretim üyesi, çok değerli Danışman Hocam Doç. Dr. Evrim HÜR'e çok teşekkür ederim.

Sağladığı SEM imkanları için Anadolu Üniversitesi Fen Fakültesi Fizik Anabilim Dalı öğretim üyesi, sayın hocam Doç. Dr. Müjdat ÇAĞLAR ve Arş. Gör. Seval AKSOY'a ve çalışmalarımındaki katkılarından dolayı Anadolu Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Anabilim Dalı öğretim üyesi, sayın hocam Doç. Dr. Deniz HÜR'e teşekkür etmek isterim.

Çalışmalarım sırasında desteğini esirgemeyen değerli çalışma arkadaşım Görkem Ali VAROL'a, her zaman manevi destekleri ile yanımda olan sevgili arkadaşlarım Ali VATANSEVER, Hüseyin DIĞAN, Anıl KARAHASAN, Derya ARSLAN, Semra CANKARA ve Deniz UĞURAĞ'a 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.

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	4
2.1. İletken Polimerler	4
2.1.1. İletken polimerlerde iletkenlik teorisi	9
2.1.2. İletken polimerlerin elektriksel ve mekaniksel özellikleri	13
2.1.3. İletken polimerlerin sentez yöntemleri	14
2.1.4. İletken polimerlerin karakterizasyonu	18
2.1.5. İletken polimerleri katkılama işlemi ve katkılama maddeleri	18
2.1.6. İletken polimerlerin kullanım alanları ve uygulamaları	21
2.2. Polianilin.....	25
2.2.1. Polianilin yapısı ve isimlendirilmesi	26
2.2.2. Polianilin sentez yöntemleri	28
<u>2.2.2.1. Kimyasal sentez</u>	28
<u>2.2.2.2. Elektrokimyasal sentez</u>	30
2.2.3. Polianilin oluşum mekanizmaları	31
2.2.4. Polianilin elektrokimyasal davranışı	33
2.2.5. Polianilin iletkenliği ve iletkenliğine etki eden faktörler	36
2.3. Karbon Elektrotlar	37
2.3.1. Camsı karbon elektrot	38

İÇİNDEKİLER (devam)

	<u>Sayfa</u>
2.3.2. Karbon pasta elektrot	39
2.3.3. Perde baskılı karbon elektrot	40
2.3.4. Karbon-fiber elektrot	41
2.3.5. Kalem grafit elektrot	41
2.3.6. Karbon nanotüp	43
2.4. Kapasitör	44
2.4.1. Kapasitör çeşitleri	46
<u>2.4.1.1. Elektrostatik kapasitörler</u>	47
<u>2.4.1.2. Elektrolitik kapasitörler</u>	47
<u>2.4.1.3. Elektrokimyasal kapasitörler</u>	48
2.5. Süperkapasitörler	48
2.5.1. Yük depolama mekanizmalarına göre süperkapasitör çeşitleri	51
<u>2.5.1.1. Elektriksel çift tabaka kapasitörler</u>	51
<u>2.5.1.2. Pseudokapasitörler</u>	53
<u>2.5.1.3. Hibrit kapasitörler</u>	54
2.5.2. İletken polimer temelli süperkapasitörler	55
2.5.3. Süperkapasitörlerin kullanım alanları	60
3. ÇALIŞMADA KULLANILAN YÖNTEMLER.....	63
3.1. Dönüşümlü Voltametri	63
3.2. Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi.....	66
3.2.1. Potansiyostatik elektrokimyasal empedans spektroskopisi	66
3.2.2. Mott-Schottky.....	69
3.3. Şarj-Deşarj Yöntemi	70
3.4. Taramalı Elektron Mikroskobu	71
4. DENEYSEL ÇALIŞMALAR.....	73
4.1. Çalışmada Kullanılan Cihazlar.....	73

İÇİNDEKİLER (devam)

	<u>Sayfa</u>
4.2. Çalışmada Kullanılan Çözücüler ve Kimyasal Maddeler	74
4.3. Çalışmada Kullanılan Hücreler ve Elektrotlar	74
4.4. Polianilin, Poli(<i>N</i> -metilanilin) ve Poli(<i>N</i> -etilanilin) Filmlerinin Sentezi	76
4.5. Poli(anilin- <i>ko-N</i> -metilanilin) ve Poli(anilin- <i>ko-N</i> -etilanilin) Filmlerinin Sentezi	77
4.6. Polimer Filmlerinin Elektrokimyasal Karakterizasyonu	77
4.6.1. Dönüşümlü voltametri çalışmaları	77
4.6.2. Mott-Schottky çalışmaları	78
4.7. Polimer Filmi Kaplı Elektrotların Morfolojileri	78
4.8. Polimer Filmi Kaplı Elektrotların Süperkapasitör Özelliklerin Belirlenmesi	78
4.8.1. Dönüşümlü voltametri çalışmaları	78
4.8.2. Potansiyostatik elektrokimyasal empedans spektroskopisi çalışmaları	78
4.8.3. Şarj-deşarj çalışmaları	79
5. DENEYSEL SONUÇLAR	80
5.1. Polianilin, Poli(<i>N</i> -metilanilin), Poli(<i>N</i> -etilanilin), Poli(anilin- <i>ko-N</i> -metilanilin) ve Poli(anilin- <i>ko-N</i> -etilanilin)'in Sulu Ortamda Kalem Grafit Elektrot Yüzeyinde Elektrokimyasal Sentezi	80
5.1.1. Polianilinin elektrokimyasal sentezi	81
5.1.2. Poli(<i>N</i> -metilanilin)'in elektrokimyasal sentezi	83
5.1.3. Poli(<i>N</i> -etilanilin)'in elektrokimyasal sentezi	85
5.1.4. Poli(anilin- <i>ko-N</i> -metilanilin)'in elektrokimyasal sentezi	87
5.1.5. Poli(anilin- <i>ko-N</i> -etilanilin)'in elektrokimyasal sentezi	89
5.2. Polianilin, Poli(<i>N</i> -metilanilin), Poli(<i>N</i> -etilanilin), Poli(anilin- <i>ko-N</i> -metilanilin) ve Poli(anilin- <i>ko-N</i> -etilanilin)'in Susuz Ortamda Kalem Grafit Elektrot Yüzeyinde Elektrokimyasal Sentezi	91
5.2.1. Polianilinin elektrokimyasal sentezi	92
5.2.2. Poli(<i>N</i> -metilanilin)'in elektrokimyasal sentezi	93

İÇİNDEKİLER (devam)

	<u>Sayfa</u>
5.2.3. Poli(<i>N</i> -etilanilin)'in elektrokimyasal sentezi.....	94
5.2.4. Poli(anilin- <i>ko-N</i> -metilanilin)'in elektrokimyasal sentezi	95
5.2.5. Poli(anilin- <i>ko-N</i> -etilanilin)'in elektrokimyasal sentezi	96
5.3. Polianilin, Poli(<i>N</i> -metilanilin), Poli(<i>N</i> -etilanilin), Poli(anilin- <i>ko-N</i> -metilanilin) ve Poli(anilin- <i>ko-N</i> -etilanilin)'in Sulu Ortamdaki Elektrokimyasal Karakterizasyonu	97
5.3.1. Dönüşümlü voltametri çalışmaları	97
5.3.1.1. Polimer filmlerinin farklı tarama hızlarındaki elektrokimyasal davranışları	97
5.3.1.2. Polimer filmlerinin kararlılık testleri	101
5.3.2. Mott-Schottky çalışmaları	104
5.4. Polianilin, Poli(<i>N</i> -metilanilin), Poli(<i>N</i> -etilanilin), Poli(anilin- <i>ko-N</i> -metilanilin) ve Poli(anilin- <i>ko-N</i> -etilanilin)'in Susuz Ortamdaki Elektrokimyasal Karakterizasyonu	106
5.4.1. Dönüşümlü voltametri çalışmaları	106
5.4.1.1. Polimer filmlerinin farklı tarama hızlarındaki elektrokimyasal davranışları	106
5.4.1.2. Polimer filmlerinin kararlılık testleri	110
5.4.2. Mott-Schottky çalışmaları	112
5.5. Polimer Filmi Kaplı Elektrotların Morfolojileri.....	114
5.5.1. Kaplanmamış kalem grafit elektrodun morfolojisi	114
5.5.2. Sulu ortamda sentezlenen polimer filmlerinin morfolojileri	114
5.5.2.1. Polianilin kaplı kalem grafit elektrodun morfolojisi	114
5.5.2.2. Poli(<i>N</i> -metilanilin) kaplı kalem grafit elektrodun morfolojisi	115
5.5.2.3. Poli(<i>N</i> -etilanilin) kaplı kalem grafit elektrodun morfolojisi	116
5.5.2.4. Poli(anilin- <i>ko-N</i> -metilanilin) kaplı kalem grafit elektrodun morfolojisi	117
5.5.2.5. Poli(anilin- <i>ko-N</i> -etilanilin) kaplı kalem grafit elektrodun morfolojisi	117

İÇİNDEKİLER (devam)

	<u>Sayfa</u>
5.5.3. Susuz ortamda sentezlenen polimer filmlerinin morfolojileri.....	118
<u>5.5.3.1. Polianilin kaplı kalem grafit elektrodun morfolojisi</u>	118
<u>5.5.3.2. Poli(N-metilanilin) kaplı kalem grafit elektrodun morfolojisi</u>	119
<u>5.5.3.3. Poli(N-etilanilin) kaplı kalem grafit elektrodun morfolojisi</u>	120
<u>5.5.3.4. Poli(anilin-ko-N-metilanilin) kaplı kalem grafit elektrodun morfolojisi</u>	121
<u>5.5.3.5. Poli(anilin-ko-N-etilanilin) kaplı kalem grafit elektrodun morfolojisi</u>	122
5.6. Polianilin, Poli(N-metilanilin), Poli(N-etilanilin), Poli(anilin-ko-N-metilanilin) ve Poli(anilin-ko-N-etilanilin) Kaplı Kalem Grafit Elektrotların Sulu Ortamda Süperkapasitör Özelliklerinin Belirlenmesi	123
5.6.1. Dönüşümlü voltametri çalışmaları	124
5.6.2. Potansiyostatik elektrokimyasal empedans spektroskopisi çalışmaları	125
<u>5.6.2.1. Polianilin kaplanmış elektrotların potansiyostatik elektrokimyasal empedans spektroskopisi sonuçları</u>	125
<u>5.6.2.2. Poli(N-metilanilin) kaplanmış elektrotların potansiyostatik elektrokimyasal empedans spektroskopisi sonuçları</u>	127
<u>5.6.2.3. Poli(N-etilanilin) kaplanmış elektrotların potansiyostatik elektrokimyasal empedans spektroskopisi sonuçları</u>	128
<u>5.6.2.4. Poli(anilin-ko-N-metilanilin) kaplanmış elektrotların potansiyostatik elektrokimyasal empedans spektroskopisi sonuçları</u>	130
<u>5.6.2.5. Poli(anilin-ko-N-etilanilin) kaplanmış elektrotların potansiyostatik elektrokimyasal empedans spektroskopisi sonuçları</u>	131
<u>5.6.2.6. Polimer filmi ile kaplanmış elektrotların potansiyostatik elektrokimyasal empedans spektroskopisi sonuçlarının karşılaştırılması</u> ...	133
5.6.3. Şarj-deşarj çalışmaları.....	135
5.7. Polianilin, Poli(N-metilanilin), Poli(N-etilanilin), Poli(anilin-ko-N-metilanilin) ve Poli(anilin-ko-N-etilanilin) Kaplı Kalem Grafit Elektrotların Susuz Ortamda Süperkapasitör Özelliklerinin Belirlenmesi	139

İÇİNDEKİLER (devam)

	<u>Sayfa</u>
5.7.1. Dönüşümlü voltametri çalışmaları	139
5.7.2. Potansiyostatik elektrokimyasal empedans spektroskopisi çalışmaları	141
<u>5.7.2.1. Polianilin kaplanmış elektrotların potansiyostatik elektrokimyasal empedans spektroskopisi sonuçları</u>	<u>141</u>
<u>5.7.2.2. Poli(N-metilanilin) kaplanmış elektrotların potansiyostatik elektrokimyasal empedans spektroskopisi sonuçları</u>	<u>143</u>
<u>5.7.2.3. Poli(N-etilanilin) kaplanmış elektrotların potansiyostatik elektrokimyasal empedans spektroskopisi sonuçları</u>	<u>144</u>
<u>5.7.2.4. Poli(anilin-ko-N-metilanilin) kaplanmış elektrotların potansiyostatik elektrokimyasal empedans spektroskopisi sonuçları</u>	<u>146</u>
<u>5.7.2.5. Poli(anilin-ko-N-etilanilin) kaplanmış elektrotların potansiyostatik elektrokimyasal empedans spektroskopisi sonuçları</u>	<u>147</u>
<u>5.7.2.6. Polimer filmi ile kaplanmış elektrotların potansiyostatik elektrokimyasal empedans spektroskopisi sonuçlarının karşılaştırılması ...</u>	<u>149</u>
5.7.3. Şarj-deşarj çalışmaları	151
5.8. Elektriksel Eşdeğer Devre	154
6. SONUÇLAR VE ÖNERİLER	157
7. KAYNAKLAR DİZİNİ	160

ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>Sekil</u>	<u>Sayfa</u>
2.1. Poliasetilen'in cis (a) ve trans (b) yapısı	6
2.2. İletken polimerlerin iletkenliklerinin metal, yarı iletken ve yalıtkanlarla karşılaştırılması.....	8
2.3. İletken, yarı iletken ve iletken için bant yapısı	10
2.4. İletken polimerlerde konjugasyonun bant boşluğuna etkisi	11
2.5. Konjugasyon hatalarının poliasetilen üzerinde gösterimi	12
2.6. İletken yapı oluşturabilmek için poliasetilenin indirgenmesi ve yükseltgenmesi	19
2.7. Poli(<i>N</i> -alkilanilin)'in redoks mekanizması	26
2.8. Anilin ve bazı türevlerinin polimerleşme mekanizması (R: -H, -CH ₃ , -C ₂ H ₅)	32
2.9. Anilin yükseltgenmesi için olası aromatik eşleşme mekanizması	33
2.10. Polianilin'in benzokinona bozunma mekanizması	35
2.11. Polianilin'in hidrojen bağı oluşturması	36
2.12. Camsı karbon elektrot	39
2.13. Karbon pasta elektrot	40
2.14. Karbon fiber	41
2.15. Tek duvarlı (a) ve çok duvarlı (b) karbon nanotüpler	44
2.16. Kapasitörün şeması	45
2.17. Bir kapasitörün yüklenmesi	46
2.18. Kapasitör çeşitleri	47
2.19. Çeşitli enerji depolama sistemleri için Ragone grafiği	49
2.20. Çift tabakanın şematik gösterimi	52
2.21. Elektriksel çift tabaka kapasitörlerinin yük depolama mekanizması	53
2.22. Süperkapasitörlerin kullanım alanlarından bazıları (a) dijital fotoğraf makineleri (b) elektrikli toplu taşıma araçları (c) hoparlörler (d) dijital saatler (e) cep telefonları (f) mp3 oynatıcılar	62
3.1. a) Dönüşümlü voltametri'de çalışma elektroduna uygulanan gerilim programı, b) bu gerilim taramasına karşı gözlenen akım değişimi	63

ŞEKİLLER DİZİNİ (devam ediyor)

<u>Sekil</u>	<u>Sayfa</u>
3.2. (a) İdeal çift tabaka kapasitörün ve (b) pseudokapasitörün dönüşümlü voltamogramı	66
3.3. İdeal bir (a) kapasitör ve (b) süperkapasitörün Nyquist grafiği	69
3.4. İdeal bir süperkapasitörün şarj-deşarj davranışı	70
4.1. Elektrokimyasal deney düzeneği	73
4.2. Elektrokimyasal hücre	75
4.3. Kalem grafit elektrot	76
5.1. 0,1 M anilinin 0,2 M H ₂ SO ₄ çözeltisi içerisinde kalem grafit elektrot üzerine elektrokimyasal sentezini gösteren dönüşümlü voltamogramı (Tarama hızı: 50 mV/sn; Döngü sayısı: 15)	81
5.2. Polianilin oluşumuna H ₂ SO ₄ derişiminin etkisi	82
5.3. 0,1 M <i>N</i> -metilanilinin 0,4 M H ₂ SO ₄ çözeltisi içerisinde kalem grafit elektrot üzerine elektrokimyasal sentezini gösteren dönüşümlü voltamogramı (Tarama hızı: 50 mV/sn; Döngü sayısı: 15).....	83
5.4. Poli(<i>N</i> -metilanilin) oluşumuna H ₂ SO ₄ derişiminin etkisi	84
5.5. 0,1 M <i>N</i> -etilanilinin 0,5 M H ₂ SO ₄ çözeltisi içerisinde kalem grafit elektrot üzerine elektrokimyasal sentezini gösteren dönüşümlü voltamogramı (Tarama hızı: 50 mV/sn; Döngü sayısı: 15).....	85
5.6. Poli(<i>N</i> -etilanilin) oluşumuna H ₂ SO ₄ derişiminin etkisi	86
5.7. Poli(anilin- <i>ko-N</i> -metilanilin)'in 0,4 M H ₂ SO ₄ çözeltisi içerisinde kalem grafit elektrot üzerine elektrokimyasal sentezini gösteren dönüşümlü voltamogramı (Tarama hızı: 50 mV/sn; Döngü sayısı: 15)	87
5.8. Anilin derişiminin Poli(anilin- <i>ko-N</i> -metilanilin) oluşumuna etkisi	88
5.9. Poli(anilin- <i>ko-N</i> -etilanilin)'in 0,5 M H ₂ SO ₄ çözeltisi içerisinde kalem grafit elektrot üzerine elektrokimyasal sentezini gösteren dönüşümlü voltamogramı (Tarama hızı: 50 mV/sn; Döngü sayısı: 15)	89

ŞEKİLLER DİZİNİ (devam ediyor)

<u>Sekil</u>	<u>Sayfa</u>
5.10. Anilin derişiminin Poli(anilin- <i>ko</i> - <i>N</i> -etilanilin) oluşumuna etkisi	90
5.11. 0,1 M anilinin TEABF ₄ içeren asetonitril çözeltisi içerisinde kalem grafit elektrot üzerine elektrokimyasal sentezini gösteren dönüşümlü voltamogramı (Tarama hızı: 50 mV/sn; Döngü sayısı: 15)	92
5.12. 0,1 M <i>N</i> -metilanilinin TEABF ₄ içeren asetonitril çözeltisi içerisinde kalem grafit elektrot üzerine elektrokimyasal sentezini gösteren dönüşümlü voltamogramı (Tarama hızı: 50 mV/sn; Döngü sayısı: 15)	93
5.13. 0,1 M <i>N</i> -etilanilinin TEABF ₄ içeren asetonitril çözeltisi içerisinde kalem grafit elektrot üzerine elektrokimyasal sentezini gösteren dönüşümlü voltamogramı (Tarama hızı: 50 mV/sn; Döngü sayısı: 15)	94
5.14. Poli(anilin- <i>ko</i> - <i>N</i> -metilanilin)'in 0,1 M TEABF ₄ içeren asetonitril çözeltisi içerisinde kalem grafit elektrot üzerine elektrokimyasal sentezini gösteren dönüşümlü voltamogramı (Tarama hızı: 50 mV/sn; Döngü sayısı: 15)	95
5.15. Poli(anilin- <i>ko</i> - <i>N</i> -etilanilin)'in 0,1 M TEABF ₄ içeren asetonitril çözeltisi içerisinde kalem grafit elektrot üzerine elektrokimyasal sentezini gösteren dönüşümlü voltamogramı (Tarama hızı: 50 mV/sn; Döngü sayısı: 15)	96
5.16. (a) Polianilin, (b) Poli(<i>N</i> -metilanilin), (c) Poli(<i>N</i> -etilanilin), (d) Poli(anilin- <i>ko</i> - <i>N</i> -metilanilin) ve (e) Poli(anilin- <i>ko</i> - <i>N</i> -etilanilin) filmlerinin 0,1 M H ₂ SO ₄ çözeltisinde farklı tarama hızlarında alınan tek döngülü dönüşümlü voltamogramları	98
5.17. (a) Polianilin, (b) Poli(<i>N</i> -metilanilin), (c) Poli(<i>N</i> -etilanilin), (d) Poli(anilin- <i>ko</i> - <i>N</i> -metilanilin) ve (e) Poli(anilin- <i>ko</i> - <i>N</i> -etilanilin) kaplı elektrotların 0,1 M H ₂ SO ₄ çözeltisi içerisindeki tarama hızının kareköküne karşı anodik ve katodik pik akım yoğunluğu grafikleri. Küçük ilave grafik: tarama hızına karşı anodik ve katodik pik akım yoğunluğu grafikleri.....	100
5.18. (a) Polianilin, (b) Poli(<i>N</i> -metilanilin), (c) Poli(<i>N</i> -etilanilin), (d) Poli(anilin- <i>ko</i> - <i>N</i> -metilanilin) ve (e) Poli(anilin- <i>ko</i> - <i>N</i> -etilanilin) kaplı elektrotların 0,1 M H ₂ SO ₄ çözeltisi içerisindeki dönüşümlü voltamogramlarının 1. ve 100. döngüleri	103

ŞEKİLLER DİZİNİ (devam ediyor)

<u>Sekil</u>	<u>Sayfa</u>
5.19. (a) Polianilin, (b) Poli(<i>N</i> -metilanilin), (c) Poli(<i>N</i> -etilanilin), (d) Poli(anilin- <i>ko</i> - <i>N</i> -metilanilin) ve (e) Poli(anilin- <i>ko</i> - <i>N</i> -etilanilin) kaplı elektrotların 0,1 M H ₂ SO ₄ çözeltisi içerisinde elde edilen Mott-Schottky grafikleri.....	105
5.20. (a) Polianilin, (b) Poli(<i>N</i> -metilanilin), (c) Poli(<i>N</i> -etilanilin), (d) Poli(anilin- <i>ko</i> - <i>N</i> -metilanilin) ve (e) Poli(anilin- <i>ko</i> - <i>N</i> -etilanilin) filmlerinin 0,1 M TEABF ₄ içeren asetonitril çözeltisinde farklı tarama hızlarında alınan tek döngülü dönüşümlü voltamogramları.....	107
5.21. (a) Polianilin, (b) Poli(<i>N</i> -metilanilin), (c) Poli(<i>N</i> -etilanilin), (d) Poli(anilin- <i>ko</i> - <i>N</i> -etilanilin) ve (e) Poli(anilin- <i>ko</i> - <i>N</i> -etilanilin) kaplı elektrotların 0,1 M TEABF ₄ içeren asetonitril çözeltisi içerisindeki tarama hızının kareköküne karşı anodik ve katodik pik akım yoğunluğu grafikleri. Küçük ilave grafik: tarama hızına karşı anodik ve katodik pik akım yoğunluğu grafikleri	109
5.22. (a) Polianilin, (b) Poli(<i>N</i> -metilanilin), (c) Poli(<i>N</i> -etilanilin), (d) Poli(anilin- <i>ko</i> - <i>N</i> -metilanilin) ve (e) Poli(anilin- <i>ko</i> - <i>N</i> -etilanilin) kaplı elektrotların 0,1 M TEABF ₄ içeren asetonitril çözeltisi içerisindeki dönüşümlü voltamogramlarının 1. ve 100. döngüleri.....	111
5.23. (a) Polianilin, (b) Poli(<i>N</i> -metilanilin), (c) Poli(<i>N</i> -etilanilin), (d) Poli(anilin- <i>ko</i> - <i>N</i> -metilanilin) ve (e) Poli(anilin- <i>ko</i> - <i>N</i> -etilanilin) kaplı elektrotların 0,1 M TEABF ₄ içeren asetonitril çözeltisi içerisinde elde edilen Mott-Schottky grafikleri.....	113
5.24. Kaplanmamış kalem grafit elektrodun farklı iki büyütmede alınan SEM görüntüsü.	114
5.25. Polianilin kaplı kalem grafit elektrodun farklı iki büyütmede alınan SEM görüntüsü.	115
5.26. Poli(<i>N</i> -metilanilin) kaplı kalem grafit elektrodun farklı iki büyütmede alınan SEM görüntüsü.	115
5.27. Poli(<i>N</i> -etilanilin) kaplı kalem grafit elektrodun farklı iki büyütmede alınan SEM görüntüsü.	116

ŞEKİLLER DİZİNİ (devam ediyor)

<u>Sekil</u>	<u>Sayfa</u>
5.28. Poli(anilin- <i>ko</i> - <i>N</i> -metilanilin) kaplı kalem grafit elektrodun farklı iki büyütmede alınan SEM görüntüsü	117
5.29. Poli(anilin- <i>ko</i> - <i>N</i> -etilanilin) kaplı kalem grafit elektrodun farklı iki büyütmede alınan SEM görüntüsü.....	118
5.30. Polianilin kaplı kalem grafit elektrodun farklı iki büyütmede alınan SEM görüntüsü.	119
5.31. Poli(<i>N</i> -metilanilin) kaplı kalem grafit elektrodun farklı iki büyütmede alınan SEM görüntüsü.....	120
5.32. Poli(<i>N</i> -etilanilin) kaplı kalem grafit elektrodun farklı iki büyütmede alınan SEM görüntüsü.....	121
5.33. Poli(anilin- <i>ko</i> - <i>N</i> -metilanilin) kaplı kalem grafit elektrodun farklı iki büyütmede alınan SEM görüntüsü.....	122
5.34. Poli(anilin- <i>ko</i> - <i>N</i> -etilanilin) kaplı kalem grafit elektrodun farklı iki büyütmede alınan SEM görüntüsü.....	123
5.35. Polianilin kaplanmış kalem grafit elektrodun 0,1 M H ₂ SO ₄ çözeltisindeki empedans ölçümlerinden elde edilen Nyquist grafikleri. Büyük grafik, küçük ilave grafiğin düşük direnç bölgesinin büyütülmüş halidir	126
5.36. Poli(<i>N</i> -metilanilin) kaplanmış kalem grafit elektrodun 0,1 M H ₂ SO ₄ çözeltisindeki empedans ölçümlerinden elde edilen Nyquist grafikleri. Büyük grafik, küçük ilave grafiğin düşük direnç bölgesinin büyütülmüş halidir	127
5.37. Poli(<i>N</i> -etilanilin) kaplanmış kalem grafit elektrodun 0,1 M H ₂ SO ₄ çözeltisindeki empedans ölçümlerinden elde edilen Nyquist grafikleri. Büyük grafik, küçük ilave grafiğin düşük direnç bölgesinin büyütülmüş halidir	129
5.38. Poli(anilin- <i>ko</i> - <i>N</i> -metilanilin) kaplanmış kalem grafit elektrodun 0,1 M H ₂ SO ₄ çözeltisindeki empedans ölçümlerinden elde edilen Nyquist grafikleri. Büyük grafik, küçük ilave grafiğin düşük direnç bölgesinin büyütülmüş halidir	130
5.39. Poli(anilin- <i>ko</i> - <i>N</i> -etilanilin) kaplanmış kalem grafit elektrodun 0,1 M H ₂ SO ₄ çözeltisindeki empedans ölçümlerinden elde edilen Nyquist grafikleri. Büyük grafik, küçük ilave grafiğin düşük direnç bölgesinin büyütülmüş halidir	132

ŞEKİLLER DİZİNİ (devam ediyor)

<u>Sekil</u>	<u>Sayfa</u>
<p>5.40. (a) Polianilin, (b) Poli(anilin-<i>ko</i>-<i>N</i>-metilanilin), (c) Poli(<i>N</i>-metilanilin), (d) Poli(anilin-<i>ko</i>-<i>N</i>-etilanilin) ve (e) Poli(<i>N</i>-etilanilin) kaplanmış elektrotların 0,1 M H₂SO₄ çözeltisi içerisinde elde edilen Nyquist grafiklerinin düşük direnç bölgesinin büyütülmüş hali</p>	133
<p>5.41. (a) Polianilin, (b) Poli(<i>N</i>-metilanilin), (c) Poli(<i>N</i>-etilanilin), (d) Poli(anilin-<i>ko</i>-<i>N</i>-metilanilin) ve (e) Poli(anilin-<i>ko</i>-<i>N</i>-etilanilin) kaplı elektrotların 0,1 M H₂SO₄ çözeltisi içerisindeki 1000 döngülük şarj-deşarj testlerindeki ilk 5 ve son 5 döngü şarj-deşarj davranışları. (—) ilk 5 döngü, (—) son 5 döngü</p>	136
<p>5.42. (a) Polianilin, (b) Poli(<i>N</i>-metilanilin), (c) Poli(<i>N</i>-etilanilin), (d) Poli(anilin-<i>ko</i>-<i>N</i>-metilanilin) ve (e) Poli(anilin-<i>ko</i>-<i>N</i>-etilanilin) kaplı elektrotların 0,1 M H₂SO₄ çözeltisi içerisindeki şarj-deşarj testlerinden hesaplanan spesifik enerji (●) ve spesifik güç (◆) değerlerinin 1000 döngü boyunca değişimi</p>	138
<p>5.43. Polianilin kaplanmış kalem grafit elektrodun 0,1 M TEABF₄ içeren asetonitril çözeltisindeki empedans ölçümlerinden elde edilen Nyquist grafikleri. Büyük grafik, küçük ilave grafiğin düşük direnç bölgesinin büyütülmüş halidir</p>	142
<p>5.44. Poli(<i>N</i>-metilanilin) kaplanmış kalem grafit elektrodun 0,1 M TEABF₄ içeren asetonitril çözeltisindeki empedans ölçümlerinden elde edilen Nyquist grafikleri. Büyük grafik, küçük ilave grafiğin düşük direnç bölgesinin büyütülmüş halidir</p>	143
<p>5.45. Poli(<i>N</i>-etilanilin) kaplanmış kalem grafit elektrodun 0,1 M TEABF₄ içeren asetonitril çözeltisindeki empedans ölçümlerinden elde edilen Nyquist grafikleri. Büyük grafik, küçük ilave grafiğin düşük direnç bölgesinin büyütülmüş halidir</p>	145
<p>5.46. Poli(anilin-<i>ko</i>-<i>N</i>-metilanilin) kaplanmış kalem grafit elektrodun 0,1 M TEABF₄ içeren asetonitril çözeltisindeki empedans ölçümlerinden elde edilen Nyquist grafikleri. Büyük grafik, küçük ilave grafiğin düşük direnç bölgesinin büyütülmüş halidir</p>	146

ŞEKİLLER DİZİNİ (devam ediyor)

<u>Sekil</u>	<u>Sayfa</u>
<p>5.47. Poli(anilin-<i>ko</i>-<i>N</i>-etilanilin) kaplanmış kalem grafit elektrodun 0,1 M TEABF₄ içeren asetonitril çözeltisindeki empedans ölçümlerinden elde edilen Nyquist grafikleri. Büyük grafik, küçük ilave grafiğin düşük direnç bölgesinin büyütülmüş halidir.....</p>	148
<p>5.48. (a) Polianilin, (b) Poli(anilin-<i>ko</i>-<i>N</i>-etilanilin), (c) Poli(anilin-<i>ko</i>-<i>N</i>-metilanilin), (d) Poli(<i>N</i>-etilanilin), (e) Poli(<i>N</i>-metilanilin) kaplanmış elektrotların 0,1 M TEABF₄ içeren asetonitril çözeltisi içerisinde elde edilen Nyquist grafiklerinin düşük direnç bölgesinin büyütülmüş hali</p>	149
<p>5.49. (a) Poli(<i>N</i>-metilanilin), (b) Poli(<i>N</i>-etilanilin), (c) Poli(anilin-<i>ko</i>-<i>N</i>-metilanilin) ve (d) Poli(anilin-<i>ko</i>-<i>N</i>-etilanilin) kaplı elektrotların 0,1 M TEABF₄ içeren asetonitril çözeltisi içerisindeki 1000 döngülük şarj-deşarj testlerindeki ilk 5 ve son 5 döngü şarj-deşarj davranışları. (—) ilk 5 döngü, (---) son 5 döngü</p>	152
<p>5.50. (a) Poli(<i>N</i>-metilanilin), (b) Poli(<i>N</i>-etilanilin), (c) Poli(anilin-<i>ko</i>-<i>N</i>-metilanilin) ve (d) Poli(anilin-<i>ko</i>-<i>N</i>-etilanilin) kaplı elektrotların 0,1 M TEABF₄ içeren asetonitril çözeltisi içerisindeki şarj-deşarj testlerinden hesaplanan spesifik enerji (●) ve spesifik güç (◆) değerlerinin 1000 döngü boyunca değişimi</p>	154
<p>5.51. Polimer kaplı elektrotlar için kullanılan elektriksel eşdeğer devre modeli</p>	155

ÇİZELGELER DİZİNİ

<u>Çizelge</u>	<u>Sayfa</u>
2.1. Bazı iletken polimerlerin kimyasal yapıları	5
2.2. Bazı aromatik bileşiklerin yükseltgenme potansiyelleri	16
2.3. Bazı katkılama maddeleri	20
2.4. Bazı iletken polimerlerin maksimum katkılama seviyeleri	21
2.5. Süperkapasitörlerin, elektrostatik kapasitörlerin ve bataryaların birbiri ile karşılaştırılması	50
2.6. Yüksek ve düşük gerilimlerde süperkapasitörlerin uygulamaları	60
5.1. Monomerlerin yükseltgenmeleri ve polimer filmlerin redoks davranışları ile ilgili voltametrik karakteristikler	80
5.2. Monomerlerin yükseltgenmeleri ve polimer filmlerin redoks davranışları ile ilgili voltametrik karakteristikler	91
5.3. Polimer filmlerinin kararlılık testlerine ait 1. ve 100. döngülerin anodik pik akımları	101
5.4. Polimer filmlerinin kararlılık testlerine ait 1. ve 100. döngülerin anodik pik akımları	110
5.5. Polianilin, Poli(<i>N</i> -metilanilin), Poli(<i>N</i> -etilanilin), Poli(anilin- <i>ko</i> - <i>N</i> -metilanilin) ve Poli(anilin- <i>ko</i> - <i>N</i> -etilanilin) kaplı kalem grafit elektrotların 0,1 M H ₂ SO ₄ çözeltisinde farklı tarama hızlarında elde edilen spesifik kapasitans değerleri...	124
5.6. Polianilin kaplanmış kalem grafit elektrodun 0,1 M H ₂ SO ₄ çözeltisinde elde edilen Bode grafiklerinden hesaplanan kapasitif empedans bileşeni (Z''), düşük frekans kapasitansı (C_{LF}) ve spesifik kapasitans (C_s) değerleri.....	126
5.7. Poli(<i>N</i> -metilanilin) kaplanmış kalem grafit elektrodun 0,1 M H ₂ SO ₄ çözeltisinde elde edilen Bode grafiklerinden hesaplanan kapasitif empedans bileşeni (Z''), düşük frekans kapasitansı (C_{LF}) ve spesifik kapasitans (C_s) değerleri	128
5.8. Poli(<i>N</i> -etilanilin) kaplanmış kalem grafit elektrodun 0,1 M H ₂ SO ₄ çözeltisinde elde edilen Bode grafiklerinden hesaplanan kapasitif empedans bileşeni (Z''), düşük frekans kapasitansı (C_{LF}) ve spesifik kapasitans (C_s) değerleri.....	129

ÇİZELGELER DİZİNİ (devam ediyor)

<u>Çizelge</u>	<u>Sayfa</u>
5.9. Poli(anilin- <i>ko</i> - <i>N</i> -metilanilin) kaplanmış kalem grafit elektrodun 0,1 M H ₂ SO ₄ çözeltisinde elde edilen Bode grafiklerinden hesaplanan kapasitif empedans bileşeni (Z''), düşük frekans kapasitansı (C_{LF}) ve spesifik kapasitans (C_s) değerleri	131
5.10. Poli(anilin- <i>ko</i> - <i>N</i> -etilanilin) kaplanmış kalem grafit elektrodun 0,1 M H ₂ SO ₄ çözeltisinde elde edilen Bode grafiklerinden hesaplanan kapasitif empedans bileşeni (Z''), düşük frekans kapasitansı (C_{LF}) ve spesifik kapasitans (C_s) değerleri	132
5.11. Polimer filmi ile kaplanmış elektrotların 0,1 M H ₂ SO ₄ çözeltisinde alınan empedans sonuçlarından hesaplanan düşük frekans kapasitansı (C_{LF}) ve spesifik kapasitans (C_s) değerlerinin birbiri ile karşılaştırılması.....	134
5.12. Polimer filmi kaplı elektrotların 0,1 M H ₂ SO ₄ çözeltisi içerisindeki şarj-deşarj testlerinin 1. ve 100. döngüsüne ait gerilim (E), spesifik güç (SP) ve spesifik enerji (SE) değerleri	137
5.13. Polianilin, Poli(<i>N</i> -metilanilin), Poli(<i>N</i> -etilanilin), Poli(anilin- <i>ko</i> - <i>N</i> -metilanilin) ve Poli(anilin- <i>ko</i> - <i>N</i> -etilanilin) kaplı kalem grafit elektrotların 0,1 M TEABF ₄ içeren asetonitril çözeltisinde farklı tarama hızlarında elde edilen spesifik kapasitans değerleri	140
5.14. Polianilin kaplanmış kalem grafit elektrodun 0,1 M TEABF ₄ içeren asetonitril çözeltisinde elde edilen Bode grafiklerinden hesaplanan kapasitif empedans bileşeni (Z''), düşük frekans kapasitansı (C_{LF}) ve spesifik kapasitans (C_s) değerleri	142
5.15. Poli(<i>N</i> -metilanilin) kaplanmış kalem grafit elektrodun 0,1 M TEABF ₄ içeren asetonitril çözeltisinde elde edilen Bode grafiklerinden hesaplanan kapasitif empedans bileşeni (Z''), düşük frekans kapasitansı (C_{LF}) ve spesifik kapasitans (C_s) değerleri	144

ÇİZELGELER DİZİNİ (devam ediyor)

<u>Çizelge</u>	<u>Sayfa</u>
<p>5.16. Poli(<i>N</i>-etilanilin) kaplanmış kalem grafit elektrodun 0,1 M TEABF₄ içeren asetonitril çözeltisinde elde edilen Bode grafiklerinden hesaplanan kapasitif empedans bileşeni (Z''), düşük frekans kapasitansı (C_{LF}) ve spesifik kapasitans (C_s) değerleri</p>	145
<p>5.17. Poli(anilin-<i>ko-N</i>-metilanilin) kaplanmış kalem grafit elektrodun 0,1 M TEABF₄ içeren asetonitril çözeltisinde elde edilen Bode grafiklerinden hesaplanan kapasitif empedans bileşeni (Z''), düşük frekans kapasitansı (C_{LF}) ve spesifik kapasitans (C_s) değerleri</p>	147
<p>5.18. Poli(anilin-<i>ko-N</i>-etilanilin) kaplanmış kalem grafit elektrodun 0,1 M TEABF₄ içeren asetonitril çözeltisinde elde edilen Bode grafiklerinden hesaplanan kapasitif empedans bileşeni (Z''), düşük frekans kapasitansı (C_{LF}) ve spesifik kapasitans (C_s) değerleri</p>	148
<p>5.19. Polimer filmi ile kaplanmış elektrotların 0,1 M TEABF₄ içeren asetonitril çözeltisinde alınan empedans sonuçlarından hesaplanan düşük frekans kapasitansı (C_{LF}) ve spesifik kapasitans (C_s) değerlerinin birbiri ile karşılaştırılması.....</p>	150
<p>5.20. Polimer filmi kaplı elektrotların 0,1 M TEABF₄ içeren asetonitril çözeltisi içerisindeki şarj-deşarj testlerinin 1. ve 100. döngüsüne ait gerilim (E), spesifik güç (SP) ve spesifik enerji (SE) değerleri</p>	153
<p>5.21. Polianilin kaplanmış kalem grafit elektrotların sulu ve susuz ortamda fitleme sonucunda elde edilen en uygun elektriksel devreden hesaplanmış parametre değerleri</p>	156

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

<u>Simgeler</u>	<u>Açıklama</u>
μ	Taşıyıcı hareketliliği
μF	Mikrofarad
μm	Mikrometre
Å	Angström
A	Yüzey alanı
C	Kapasitans
C_0	Çözeltideki elektroaktif türlerin derişimi
C_{LF}	Düşük frekans kapasitansı
cm	Santimetre
C_s	Spesifik kapasitans
C_{sc}	Yük tabaka kapasitansı
D	Difüzyon katsayısı
d	Elektrotlar arasındaki mesafe
E_0	Yasak enerji aralığı
E	Elektrodun gerilimi
e	Elektronik yük
E_{pa}	Anodik pik gerilimi
E_{pk}	Katodik pik gerilimi
eV	Elektronvolt
F	Farad
g	Gram
Hz	Hertz
I	Akım
I_p	Pik akımı
I_{pa}	Anodik pik akımı
I_{pk}	Katodik pik akımı
K	Kelvin
km	Kilometre

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ (devam ediyor)

<u>Simgeler</u>	<u>Açıklama</u>
M	Molar
mA	Miliamper
ml	Mililitre
mV	Milivolt
n	Birim hacim başına düşen yük taşıyıcı sayısı
nm	Nanometre
°C	Santigrat derece
pF	Pikofarad
Q	Plakarda 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
v	Tarama hızı

<u>Kısaltmalar</u>	<u>Açıklama</u>
$(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$	Amonyum persülfat

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	Alüminyum
Al(C ₂ H ₅) ₃	Trietilalüminyum
AlCl ₃	Alüminyum klorür
AsF ₅	Arsenik pentaflorür
Au	Altın
Ce ₂ (SO ₄) ₃	Seryum(IV) sülfat
CFE	Karbon fiber elektrot (Carbon fiber electrode)
ClO ₄ ⁻	Klorat
CNF	Karbon nanofiber (Carbon nanofiber)
CNT	Karbon nanotüp (Carbon nanotube)
CPE	Karbon pasta elektrot (Carbon paste electrode)
Cu	Bakır
CV	Dönüşümlü voltametri (Cyclic voltammetry)
EDL	Elektriksel çift tabaka (Electrical double-layer)
EDLCs	Elektriksel çift tabaka kapasitörler (Electrical double-layer capacitors)
EIS	Elektrokimyasal empedans spektroskopisi (Electrochemical impedance spectroscopy)
et al.	ve diğerleri
Fe	Demir
FeCl ₃	Demir(III)klorür
GCE	Camsı karbon elektrot (Glassy carbon electrode)
H ₂	Hidrojen
H ₂ O ₂	Hidrojen peroksit

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ (devam ediyor)

<u>Kısaltmalar</u>	<u>Açıklama</u>
H ₂ SO ₄	Sülfürik asit
HCl	Hidroklorik asit
HClO ₄	Perklorik asit
HNO ₃	Nitrik asit
HOMO	En yüksek dolu moleküler orbital
I ₂	İyot
IrO ₂	İridyum oksit
ITO	İndiyum kalay oksit (İndium tin oxide)
K ₂ Cr ₂ O ₇	Potasyum dikromat
K ₂ Fe(CN) ₆	Potasyum ferrisiyanür
KCl	Potasyum klorür
KIO ₃	Potasyum iyodat
<i>ko</i> -PNEA	Poli(anilin- <i>ko</i> - <i>N</i> -etilanilin)
<i>ko</i> -PNMA	Poli(anilin- <i>ko</i> - <i>N</i> -metilanilin)
LiClO ₄	Lityum perklorat
LUMO	En düşük boş moleküler orbital
MWCNT	Çok duvarlı karbon nanotüp (Multiwalled carbon nanotube)
Na ₂ SO ₄	Sodyum sülfat
NaClO ₄	Sodyum perklorat
NaVO ₃	Sodyum vanadat
Nf	Nafyon
NH ₄ F/HF	Amonyum biflorür
NMR	Nükleer manyetik rezonans
OCP	Açık devre potansiyeli (Open-circuit potential)
PA	Poliasetilen
PANi	Polianilin
Pb	Kurşun
PEDOT	Poli(3,4-etilendioksitiyofen)

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ (devam ediyor)

<u>Kısaltmalar</u>	<u>Açıklama</u>
PGE	Kalem grafit elektrot (Pencil graphite electrode)
PGE/ <i>ko</i> -PNEA	Poli(anilin- <i>ko</i> - <i>N</i> -etilanilin) kaplı kalem ucu elektrot
PGE/ <i>ko</i> -PNMA	Poli(anilin- <i>ko</i> - <i>N</i> -metilanilin) kaplı kalem ucu elektrot
PGE/PANi	Polianilin kaplı kalem ucu elektrot
PGE/PNEA	Poli(<i>N</i> -etilanilin) kaplı kalem ucu elektrot
PGE/PNMA	Poli(<i>N</i> -metilanilin) kaplı kalem ucu elektrot
PI	Poliimid
PLEDs	Polimerik ışın yayan diyotlar
PNEA	Poli(<i>N</i> -etilanilin)
PNMA	Poli(<i>N</i> -metilanilin)
PPy	Polipirol
Pt	Platin
PTh	Politiyofen
Ru	Rutenyum
RuO ₂	Rutenyum oksit
SbF ₅	Antimuan pentaflorür
SCE	Doğgun kalomel elektrot (Saturated calomel electrode)
SEM	Taramalı elektron mikroskobu (Scanning electron microscope)
SnO ₂	Kalay oksit
SPCE	Perde baskılı karbon elektrot (Screen printed carbon electrode)
SWCNT	Tek duvarlı karbon nanotüp (Single-walled carbon nanotube)
TEABF ₄	Tetraetilamonyum tetrafloroborat
vb.	ve benzeri
vd.	ve diğerleri
vs.	Vesaire
WO ₃	Tungsten oksit

1. GİRİŞ

Alternatif enerji kaynakları ve enerjinin nasıl depolanacağı günümüzde çok büyük bir öneme sahiptir. Dünyadaki hidrokarbon kaynaklı enerjilerin sınırlı ve pahalı olması ve yakın gelecekte de tükenecek olması yapılan araştırma ve çalışmaları hızlandırmaktadır. Enerjinin üretilmesi kadar önemli olan bir diğer husus da enerjinin nasıl depo edileceği, verimliliği ve çevreye verdikleri zararların minimuma indirilmesidir. Bu nedenle günümüzde yüksek enerji yoğunluğu ve güce sahip enerji depolama sistemlerine ihtiyaç duyulmaktadır. Bu noktada, elektrokimyasal enerji depolama sistemi olan süperkapasitörler büyük bir önem kazanmaktadır. Son yıllarda süperkapasitörler, klasik kapasitörler ve tekrar şarj edilebilir bataryalara alternatif olarak dikkat çekmektedir. Süperkapasitörlerin teknik uygulamalarda önemli bir rolü vardır. 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 önemi vardır. Süperkapasitörler, çevreci özellikleri, yüksek enerji kapasiteleri, enerjiyi hızlı depolama ve hızlı boşaltabilme özelliklerinden dolayı enerji sorununun en büyük çözümlerinden biri olmaya aday olmuştur. Son yıllarda süperkapasitörlerle ilgili projelere ve çalışmalara aktarılan paraların büyüklüğü de süperkapasitörlerin günümüzdeki önemini ortaya koymaktadır. Yapılan çalışmalarda süperkapasitör üretiminde kullanılacak malzeme çeşitleri sunularak metal temelli süperkapasitörlerin aksine çevreye zararlı madde atığı sunmayan yollar önerilmektedir. Bu noktada, iletken polimer kullanılarak süperkapasitörlerin geliştirilmesi son yıllarda büyük önem kazanmıştır (Rudge, et al., 1994a; Laforgue, et al., 1999).

İletken polimerler yüksek elektronik iletkenliği yüzünden pek çok araştırmada kullanılmaya başlanmış ve enerji depolama ve dönüşüm sistemleri, piller, elektrokromik görüntü, membranlar, sensörler, elektrokataliz, korozyon önleyici kaplamalar gibi uygulamalarda popüler bir malzeme haline gelmiştir (Otero and Cantero, 1999; Bazzaoui, et al., 2000). İletken polimerler soy metallere göre daha ucuz bir malzemedir. Ayrıca kimyasal ve elektrokimyasal yöntemlerle kolayca

sentezlenebilirler. En önemli avantajlarından birisi de hızlı doping/dedoping mekanizması ve hem p- hem de n- doplanabilmeleridir (Liu, et al., 2009). Ayrıca iletken polimerler yükseltgenmiş ve indirgenmiş hali arasındaki oksidasyon basamaklarına kolayca getirilebilmektedir. Bu nedenle polianilin (PANi), polipirol (PPy), politiyofen (PTh) ve bunların türevlerini içeren iletken polimerler geliştirilerek süperkapasitör çalışmalarında kullanılmaktadır.

Süperkapasitör uygulamalarında iletken polimerlerle birlikte karbon malzemelerin kullanılması daha iyi özelliklere sahip süperkapasitörler elde edilmesine olanak sağlar. Karbon malzemeler iletken polimerlere göre daha fazla çevrim ömrüne sahiptir. Ancak, spesifik kapasitansı ve elektriksel iletkenliği iletken polimerlerden daha düşüktür. İletken polimerlerin karbon malzemelerden daha yüksek kapasitansa sahip olması hem kapasitif hem de faradayik akımın yük depolamaya katkıda bulunmasından kaynaklanmaktadır. Karbon malzemelere göre daha düşük çevrim ömrü göstermesinin sebebi ise polimer yapısında yer alan redoks bölgelerinin tekrarlanan redoks süreçlerini karşılayacak kadar kararlı olmamasıdır (Park, et al., 2002). Bu iki malzemenin birlikte kullanılmasıyla hem uzun çevrim ömrüne sahip hem de yüksek kapasitansa sahip bir süperkapasitör elde edilir.

Bu çalışmada, iletken polimer ve karbon malzemeler kullanılarak yüksek spesifik kapasitansa ve yük yoğunluğuna sahip, soy metallerle yapılan süperkapasitörlere göre daha ucuz ve uzun kullanım ömrüne sahip ve çevreye daha az zararlı süperkapasitör aktif malzemelerinin elde edilmesi hedeflenmiştir.

Bu hedef için, ilk olarak; PANi, poli(*N*-metilanilin) (PNMA), poli(*N*-etilanilin) (PNEA), Poli(anilin-*ko-N*-metilanilin) (*ko*-PNMA) ve Poli(anilin-*ko-N*-etilanilin)'in (*ko*-PNEA) ucuz bir karbon malzeme olan grafit yüzeyinde dönüşümlü voltametri (Cyclic voltammetry, CV) yöntemiyle film olarak elde edilmesi, ikinci olarak; elde edilen filmlerin elektrokimyasal yöntemler ve Taramalı Elektron Mikroskobu (Scanning electron microscope, SEM) ile karakterizasyonunun yapılması, üçüncü olarak ise; grafit üzerinde sentezlenen bu filmlerin süperkapasitör özelliklerinin araştırılması gerçekleştirilmiştir. Filmler sulu ve susuz olmak üzere farklı iki ortamda, aynı deneysel

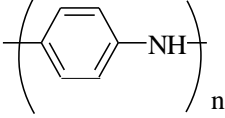
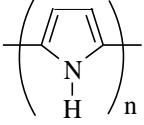
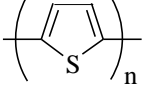
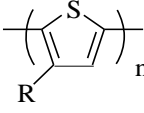
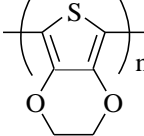
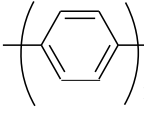
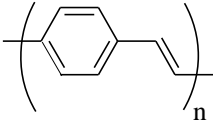
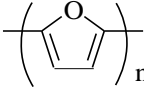
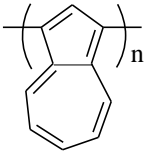
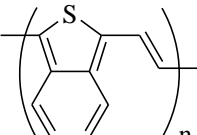
parametreler kullanılarak sentezlenmiştir. Elektrokimyasal karakterizasyonu ve süperkapasitör özelliklerinin belirlenmesi monomersiz çözeltilerde araştırılmıştır. Filmlerin hangi ortamda daha kapasitif özellik gösterdiğinin belirlenmesi hedeflenmiştir. Elde edilen filmlerin elektrokimyasal karakterizasyonu için 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

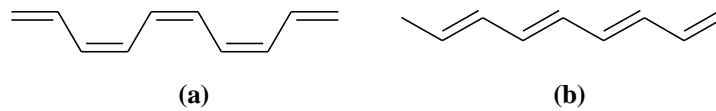
2.1. İletken Polimerler

Polimerler çok sayıda monomerin kovalent bağlarla birbirine bağlanarak oluşturduğu iri moleküllerdir (Saçak, 2006). Polimerler genel olarak yalıtkan maddeler olarak düşünülmüş ve elektriği iletmeleri istenmeyen bir durum olarak kabul edilmiştir (Stokheim, 1986). İletken polimerler 1970'lerde keşfedildikten sonra (Shirakawa, et al., 1977; Chiang, et al., 1977) elektriksel iletkenliğe sahip polimerlere karşı ilgi önemli ölçüde artmıştır. Bilim ve teknoloji alanındaki hızlı gelişmelere bağlı olarak yeni malzeme arayışları, iletken polimerlerle ilgili çalışmaların da hız kazanmasına neden olmuştur. Bu çalışmalarda; polimerik malzemeler veya bazı sentetik organik maddelere, inorganik metal veya yarı iletkenlerin özelliklerini kazandırmak amaçlı araştırmalar yapılmaktadır. Daha da ileriye giderek, metaller ve yarı iletkenlerde doğal olarak var olmayan bazı özellikler, iletken polimerlere sentetik yoldan kazandırılmaya çalışılmaktadır (Yıldız vd., 1993). Çizelge 2.1'de bazı iletken polimerler ve bu polimerlerin kimyasal yapıları gösterilmiştir.

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
	Poliisotiyanaftin

İletken polimerler, genellikle “sentetik metal” olarak bilinen konjuge sistemlerdir ve π -orbital sistemine sahiptirler (Gerard, et al., 2002). Polimerlerin elektronik 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 çiftli bağların ard arda gelmesi koşulunu sağlayan poliasetilen (PA)’dir.



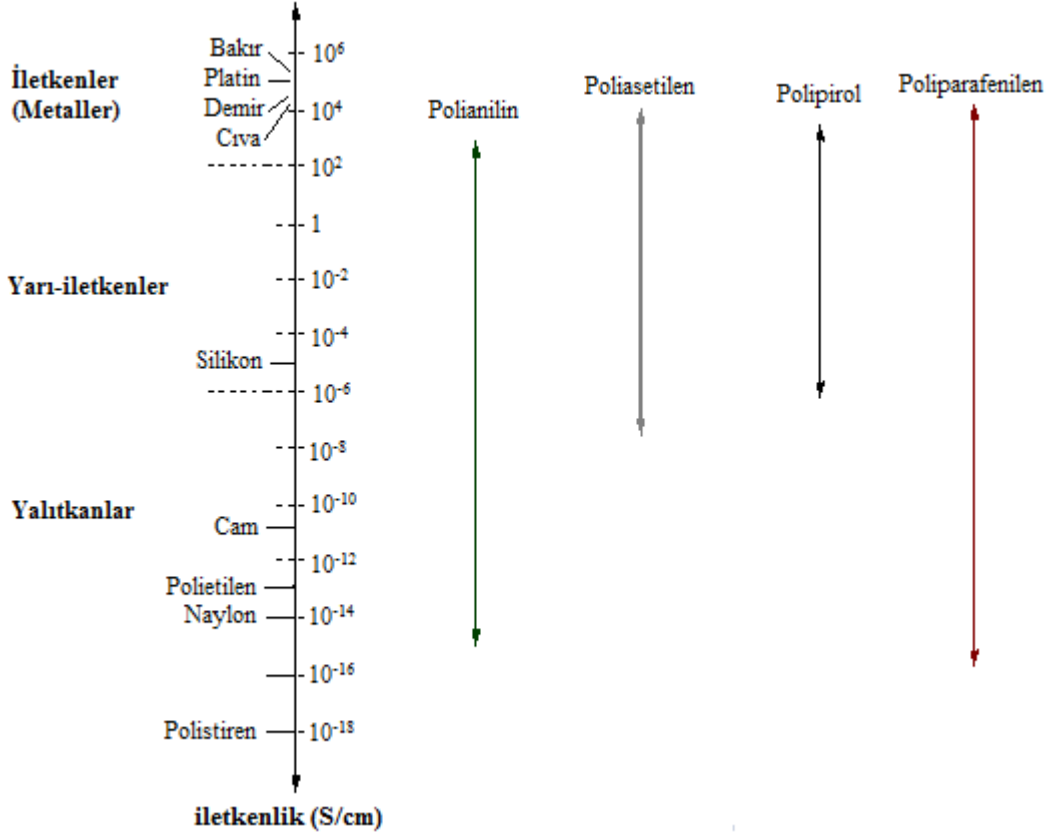
Şekil 2.1. Poliasetilen’in cis (a) ve trans (b) yapısı.

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 Shrikawa ve arkadaşlarının 10³ S/cm iletken özellik gösteren transpoliasetileni sentezlemeleri ile ortaya çıkmıştır. O zamandan bu yana π -elektron konjuge yapısına sahip PANi, PPy, PTh, polifuran, poli(fenilen) ve polikarbazol gibi iletken polimerler birçok uygulamada kullanılmak üzere sentezlenmiştir (Saxena and Malhotra, 2003)

Polimerleri yüksek düzeyde iletken hale getirebilmek için konjugasyonun yanında polimerin katkılanması (doping) işlemi de önerilmektedir. Katkılama yoluyla konjuge çift bağlı polimerlerin iletkenliği kimyasal ve elektrokimyasal yollarla değiştirilebilmektedir (Yıldız vd., 1993). Katkılama (doping) 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 iletir (Saçak, 2006).

Şekil 2.2’de iletken polimerlerin iletkenliklerinin metal, yarı iletken ve yalıtkanlarla karşılaştırılması yapılmıştır ve iletken polimerlerin iletkenliğinin geniş bir aralığa yayıldığı görülmüştür. İletken polimerlerin, kolay işlenmeleri, esneklikleri, estetik görünüşleri, hafiflikleri ve kimyasal açıdan inert olmaları onları üstün kılmaktadır. Metaller de elektriksel iletkenliği yüksek, üstün mekaniksel özelliklere sahiptirler. Ancak metaller, polimerlerden daha ağırdırlar, pahalıdırlar ve polimerler gibi kolayca şekillendirilemezler. Ayrıca kolay korozyona uğradıkları için kullanımları sınırlıdır (Saçak, 2006).



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

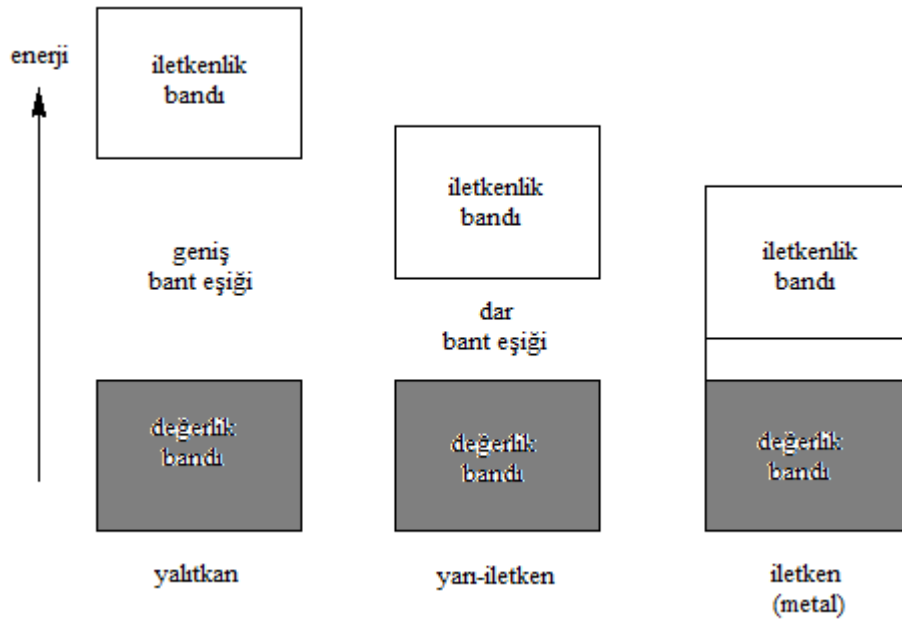
Metallerin elektriksel iletkenlikleri ve mekaniksel özelliklerini, polimerlerin özellikleriyle birleştirerek bir tek malzemede toplayabilmek her zaman ilgi çeken bir araştırma konusu olmuştur. Bu amaçla yapılan ilk yaklaşımlar polimerlerin uygun iletken maddelerle karışımlarının hazırlanmasına yöneliktir. Denenen yollardan birisi polimerlere metal tozları gibi parçacıkların katılması ve iletkenliğin polimer örgüsüne sokulan metal faz üzerinden sağlanması olmuştur. Polimer içerisinde uygun bir tuz çözüp 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 çözünmüş olan $Ti(OCH_4H_9)_4$ ile trietilalüminyum ($Al(C_2H_5)_3$) 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 (dopant mol kesri 0,20) 160 S/cm değerine, AsF_5 ile katkılanırsa (dopant mol kesri 0,14) 560 S/cm değerine çıkmaktadır (Chiang, et al., 1977).

2.1.1. İletken polimerlerde iletkenlik 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).

Metalik iletkenlik bant teorisi ile açıklanabilir. Bu teoride esas olan maddelerdeki dolu bant (değerlik elektronlarının bulunduğu bant) ile boş bant (iletim bandı) arasındaki enerji farkıdır. Bu enerjinin büyüklüğüne göre elektronlar dolu banttan boş banta geçebilmektedirler. Elektronların bu hareketi maddede iletkenliği meydana getirir. Elektronların dolu banttan boş banta geçebilme durumlarına göre maddeler yalıtkan, yarı iletken ve iletken özellik gösterirler (Şekil 2.3) (Koyuncu, 2008).

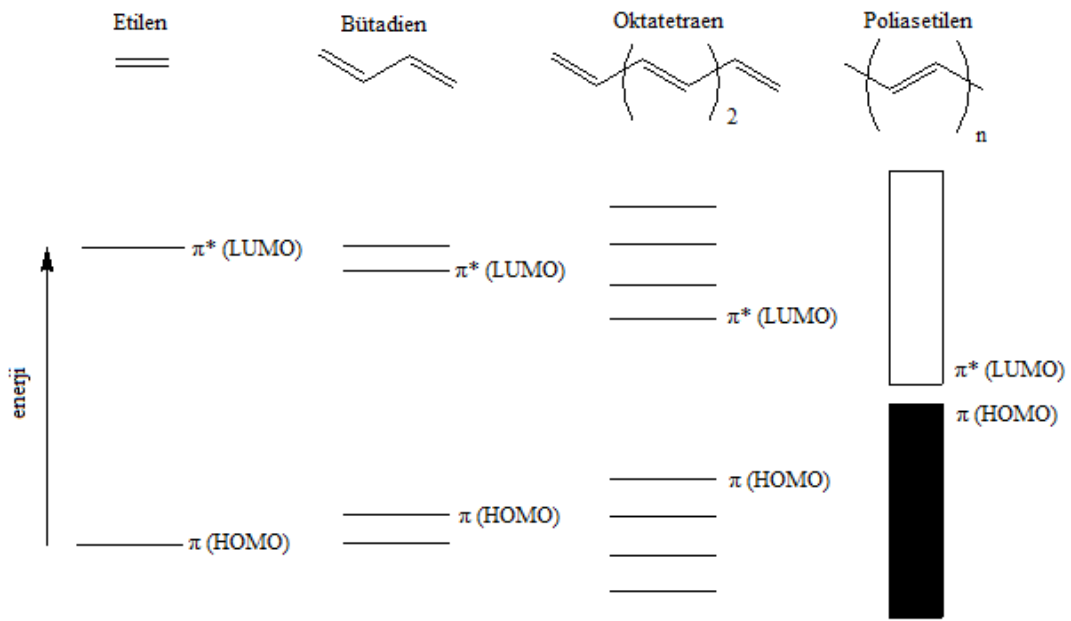


Şekil 2.3. İletken, yarı iletken ve iletken için bant yapısı (Saçak'tan, 2006).

Bu teoride, en düşük enerjili boş banda iletim bandı ve en yüksek enerjili dolu banda da değerlik bandı denir. Bu bantlar arasındaki enerji farkı, bant boşluğu yasak enerji aralığı (Band gap, E_0) adı verilen bir değeri verir. Buna göre bir materyalin iletkenliği, kısmen dolu olan değerlik bandı ile boş iletim bandı arasındaki mesafeye bağlıdır.

İletkenlerde bu boşluk hemen hemen sıfırdır. Yalıtkanlarda, değerlik bandı ile iletim bandı arasındaki enerji farkı elektronların geçişine olanak vermeyecek ölçüde büyüktür ve bu nedenle elektriksel iletkenlik söz konusu değildir. Yarı iletkenlerde ise, değerlik bandı ile elektrik bandı arasında arasındaki enerji farkı (1 – 4 eV arasında), elektronların geçebileceği ölçüdedir (Koyuncu, 2008). Bu enerji görünür bölgedeki ışımının enerjisine karşılık gelir (Blasse and Grabmaier, 1994), bu nedenle bu tür materyaller genellikle renklidir.

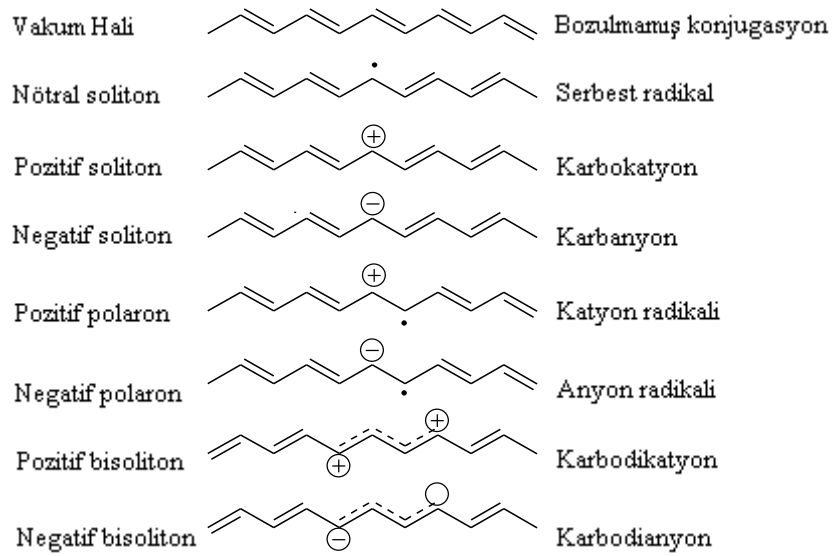
PA ve diğer konjuge polimerlerin optik absorpsiyon çalışmaları sonucunda, bu polimerlerin değerlik bandını iletkenlik bandından ayıran bant eşiğinin, yarı iletkenlerde olduğu gibi 1,4 – 3 eV arasında olduğu anlaşılmıştır (Yıldız vd., 1993). Bu düzeydeki elektriksel iletkenlik düşük gibi gözükse de, yeterli elektrik akımı sağlayacak büyüklüktedir. Ana zinciri üzerinde ard arda tek ve çift bağ sıraları içeren konjuge polimerler yarı iletken özellik gösterebilirler (Saçak, 2006) ve konjugasyon arttıkça, en yüksek dolu moleküler orbital (HOMO) ile en düşük boş moleküler orbital (LUMO) seviyeleri arasındaki enerji farkları azalacağı için, iletkenlik de artar (Koyuncu, 2008). Bu durum, Şekil 2.4’de gösterilmiştir.



Şekil 2.4. İletken polimerlerde konjugasyonun bant boşluğuna etkisi.

Bir yarı iletkende elektronun, değerlik bandından iletkenlik bandına çıkması ile yapı değişmez. Oysa polimerde elektronik uyarma, örgünün relaksasyonuna neden olur. Polimerde iki tür relaksasyon olduğu kabul edilir. Birincisi polimer zinciri boyunca oluşan tek düze relaksasyon, ikincisi ise lokal olarak yapılan deformasyona neden olan relaksasyondur. Bunların sonucunda polimer zinciri üzerinde hatalar oluşur. Bu hatalar

soliton veya polaron olarak nitelendirilir (Arca, 1986). Katkılama ile farklı spin-yük konfigürasyonuna sahip hata merkezleri oluşturulabilmektedir. Şekil 2.5'te oluşabilecek hata türleri, PA'in yapısı üzerinde iletkenlik teorilerinde kullanılan katı hal fiziği terimleri ile kimyasal isimlendirmeler birlikte verilerek gösterilmiştir (Roth and Bleir, 1987).



Şekil 2.5. Konjugasyon hatalarının poliasetilen üzerinde gösterimi.

Katkılama sonucu oluşan solitonun enerji düzeyi PA'in yasak enerji aralığının ortasında yer alır. PA ve diğer konjuge polimerlerde katkılama ile polaronik hatalar da oluşur ve polaronun elektronik enerji düzeyleri, yasak enerji aralığında simetrik olarak iletkenlik ve değerlik bandına yakın konumlarda yer alır. Katkı maddesinin fazla eklenmesi halinde veya elektrokimyasal olarak katkılama miktarının dolayısıyla polaronların derişimi arttırılırsa, polaronlar kendi aralarında etkileşerek bipolaronları oluştururlar. Soliton türü hataların sadece zincir boyunca aktarımı mümkün olmasına karşılık bipolaronik hataların bir zincir üzerinden diğerine atlayabilecekleri de belirtilmiştir (Aydın, 2002).

2.1.2. İletken polimerlerin 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. Sonuç olarak katkılanmış (doplanmış) iletken polimerler, iki nedenden dolayı iyi iletkenlerdir:

1. 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.
2. π -bağı polimer zinciri boyunca π -elektronun 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 band genişlikleri (Skotheim, et al., 1997; Heeger, et al., 1988), çoğunlukla birkaç eV, göreceli olarak yüksek taşıyıcı hareketliliğini sağlayabilir.

Bu iki özellikten dolayı, sıralanmış iletken polimerler ile, onların doyurulmuş eşlerine karşılık gelen olağanüstü mekaniksel özelliklerin başarılması belki mümkün olabilir (Termonia, 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 mekanik 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).

2.1.3. İletken polimerlerin sentez yöntemleri

İletken polimerleri sentezlemek için kullanılan birçok yöntem vardır. Bunlar;

- Kimyasal polimerizasyon
- Elektrokimyasal polimerizasyon
- Fotokimyasal polimerizasyon
- Emülsiyon polimerizasyon
- Metatez polimerizasyon
- Katılma polimerizasyonu
- Katıhal polimerizasyonu
- Plazma polimerizasyonu
- Piroliz
- Çözünür precursor 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 polietilen oluşmaktadır. Benzenin polimerizasyonunda ise birbirine kovalent bağlı aromatik zincirli poli(p-fenilen) 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). Bu çalışmadan sonra 1940'lı yılların sonunda bazı vinil monomerlerinin elektrokimyasal polimerizasyonunun incelenmesine kadar konu ile ilgili yayına rastlanmamıştır (Rembold, 1974).

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 $\text{X} = \text{Cl}^-$, 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 olduğu 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 çözeltilisinde 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 polimerizasyonda 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.

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

2.1.4. İletken polimerlerin karakterizasyonu

İletken polimerlerin herhangi bir teknolojik uygulamada kullanılmalarından önce karakterize edilmesi önemli bir konudur. İletken polimerlerin fiziksel ve kimyasal özellikleri birçok termal, spektroskopik ve mikroskopik yöntemler ile elde edilebilir. Örneğin, iletken polimerlerin termal kararlılığı diferansiyel taramalı kalorimetre ile belirlenebilir. Spektroskopik metotlar ile yük transferine ait önemli bilgiler elde edilir. Bazı iletken polimerlere ait ^{13}C nükleer manyetik rezonans (NMR) yapılmıştır. Bu çalışma sonuçlarına göre; PPy polimerine ait ^{13}C verileri PPy $\alpha - \alpha'$ bağlanmaları olduğunu göstermektedir. NMR çalışmaları yanında kızıl ötesi spektroskopisi kullanılarak 3-siklohegzanil tiyofen ve 3n-hegzanil kopolimerinin yapısı aydınlatılmıştır (Saxena and Malhotra, 2003).

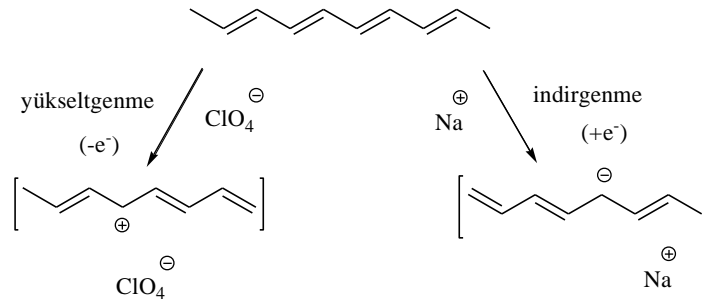
İletken polimerlerin morfolojileri optik mikroskop, taramalı tünelleme mikroskobu, atomik kuvvet mikroskobu ve SEM teknikleri ile incelenmektedir. NO_3^- , F^- , ClO_4^- , BF_4^- ve $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3^-$ gibi anyonlar içeren PPy filmlerinin morfoloji belirleme çalışmaları ile film yüzeyinin elektrolitin yapısına bağlı olarak değiştiği gözlenmiştir (Saxena and Malhotra, 2003).

2.1.5. İletken polimerleri katkılama işlemi ve katkılama maddeleri

Asetilen gazını yüksek derişimde katalizör ile etkileştirilerek reaktör duvarlarında film halinde elde edildiğinde PA'in cis-trans şeklinin 10^{-9} S/cm, trans-trans şeklinin 10^{-5} S/cm gibi yalıtkan-yarı iletken sınırına yakın iletkenlik gösterdiği açıklandığında bu çalışma dikkate alınmamıştır. Ancak bu çalışma, mekanik özellikleri geliştirilmiş PA film sentezi açısından önemli bir gelişme olmuştur (Shirakawa and Ikeda, 1971). Daha sonra sentezledikleri saf PA'yi alkali metaller, radikal anyonlarla elektrokimyasal olarak indirgediklerinde veya AsF_5 , antimuan pentaflorür (SbF_5), I_2 gibi elektron alıcı gruplar ile elektrokimyasal olarak yükseltgediklerinde iletkenliğinde önemli oranda artış gözlemeleri iletken polimerler açısından büyük bir gelişme olarak

kabul edilmiştir. İletken polimer terimini de ilk kez bu çalışmada Mac Diarmid kullanmıştır (Mac Diarmid, et al., 1987).

Katkılama işlemi (doping) ile iletken polimerlere uygun yöntemlerle elektron verilir veya iletken polimerlerden elektron uzaklaştırılır. Şekil 2.6'daki PA örneğinde gösterildiği gibi polimerlerde değerlik kabuğundaki elektronlar ya yükseltgen bir reaktif ile koparılabilir ve değerlik kabuğu pozitif hale gelir veya indirgen bir reaktif ile boş iletkenlik bandına bir elektron verilebilir. Bu işlemler, yükseltgenmeye karşılık olmak üzere p-tipi katkılama, indirgenmeye karşılık olmak üzere n-tipi katkılama olarak isimlendirilir. Bu işlemler sırasında katkılama moleküllerinin hiç birisi polimer atomları ile yer değiştirmez, bu moleküller yalnızca elektronların enerji kabuklarından geçişlerine yardımcı olurlar (Turaç, 2010).



Şekil 2.6. İletken yapı oluşturabilmek için poliasetilenin indirgenmesi ve yükseltgenmesi.

Polimer yapısına katılan anyon veya katyona katkılama maddesi (dopant) adı verilmektedir. Çizelge 2.3'te çeşitli katkılama maddeleri görülmektedir.

Çizelge 2.3. Bazı katkılama maddeleri.

Anyonik	Katyonik
Klorür (Cl ⁻)	Proton (H ₃ O ⁺)
Perklorat (ClO ₄ ⁻)	Sodyum (Na ⁺)
Tetrafloroborat (BF ₄ ⁻)	
p-toluen sülfonat (CH ₃ ⁻ C ₆ H ₅ ⁻ SO ₃ ⁻)	
Triflorometan sülfonat (CF ₃ SO ₃ ⁻)	
Hegzaflorofosfat (PF ₆ ⁻)	
Polistiren sülfonat (-CH ₂ CH(C ₆ H ₄ SO ₃) ⁻) _n	

Katkılama maddeleri iletken polimerlere sentez sırasında immobilize edilebildikleri gibi aynı zamanda sentezden sonra kimyasal veya elektrokimyasal olarak da yapıya katılabilirler. Katkı maddeleri ClO₄⁻ veya Na⁺ gibi küçük anyonlar olabildikleri gibi polielektrolit olarak da adlandırılan poli(stiren sülfonik asit) ve poli(vinil sülfonik asit) gibi büyük polimerik türler de olabilir. Katkılama işlemi yapılmayan nötr polimerler saf polimer olarak adlandırılırlar.

Yükseltgenme ve indirgenmenin büyüklüğüne katkılama seviyesi denir. Katkılama seviyesi bir birim monomere katılan katkılama iyonu oranının hesaplanmasıyla bulunarak kesir veya mol yüzdesi olarak ifade edilir. Katkılama seviyesinin artması iletkenliği artırır ve daha fazla hareketli yükün oluşmasına neden olur. Maksimum katkılama seviyesi iletken polimerlerin türüne ve katkı maddesine göre değişir. Çizelge 2.4'te maksimum katkı seviyeleri görülmektedir.

Çizelge 2.4. Bazı iletken polimerlerin maksimum katkılama seviyeleri.

Polimer	Maksimum katkılama seviyesi
Poli(pirol)	33% ClO ₄ ⁻
Poli(tiyofen)	30% ClO ₄ ⁻ , 6% PF ₆ ⁻
Polianilin	42% Cl ⁻
Poli(p-fenilen)	44% Li ⁺

2.1.6. İletken polimerlerin kullanım alanları ve uygulamaları

İletken polimerlerin ilginç özellikleri sadece kimya alanında değil fizik ve malzeme bilimi gibi diğer alanlarda çalışan pek çok bilim adamının da dikkatini çekmiştir. İletken polimerler 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), 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), fotovoltajik cihazlar (Kim, et al., 2009), bilgisayar yazıcıları (Yoshioka and Jabbour, 2006), ışık yayan diyotlar (Harkema, et al., 2010; Kumar, et al., 2009; Liu, et al., 2010), korozyon (Hür ve Bereket, 2009; Hür vd., 2007; Özçiçek Pekmez vd., 2009) ve şarj edilebilir piller (Weng, et al., 2009; Zhan, et al., 2008; Chang, et al., 2005) gibi bir çok uygulama alanında kullanılmaktadırlar.

İletken polimerlerin kullanıldığı alanlar arasında elektrokromik cihazların tasarlanması ve elektrokromik özelliklerinin incelenmesi ilk sıraları alır. Yüksek performanslı ve düşük maliyetli malzemelere olan ihtiyaç görüntü teknolojisinin gelişimi ile gün geçtikçe artmaktadır. Bu amaca yönelik olarak; tungsten oksit (WO₃) ve iridyum oksit (IrO₂) (Doutremont-Smith, 1982) gibi inorganik malzemelerdeki elektrokromik özellik 30 yıl önce keşfedilmiş (Granqvist, 2000; Granqvist, et al., 2003) ve elektrokromik cihaz çalışmaları üzerinde birçok araştırma yapılmıştır. Ancak bu tür

inorganik elektrokromik malzemelerin pahalı olmalarının yanı sıra her türlü rengin elde edilememesi gibi dezavantajları vardır. Bu sorunların çözümü açısından bakıldığında, maliyetin düşürülmesi, elde edilen malzemenin birden fazla alanda kullanılabilir olması, malzemelerin kolay üretilmesi, uzun ömürlü olmaları ve farklı uygulama metotlarına 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 band aralığının kolaylıkla ayarlanabilmesi (Schwendeman, et al., 2002) gibi avantajları sayesinde yaygınlaşmıştır.

Polimerik ışın yayan diyotlar (PLEDs), Burroughes ve arkadaşları (1990) tarafından yapılan ince poli(p-fenilenvinilen) tabakalı elektrolüminesansın keşfinden beri çok ilgi çeken bir konu olmuştur. Şu anda ilgi iletken polimerlerin lüminesans özelliklerini keşfetmeye ve onların düz panel göstericilerinde kullanımını mümkün kılmak için gerekli olan şeylere yönelmiştir. Onların, bununla birlikte güç tüketimi ve boyutları sınırlıdır. İletken polimerlerin laptoplar, hücreli 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 gerilim penceresine sahip olmaları, esneklikleri, kolayca işlenebilirliği, düşük maliyeti, büyük alanlara sahip cihazların yapımını mümkün kılması ve görünür bölgedeki tüm renkleri gösterebilmesidir. Bu yüzden bu benzersiz özellikler ışık yayan diyotlarda iletken polimerlerin kullanımını arttırmıştır.

Son birkaç yıldır iletken polimerler güneş enerjisi malzemesi olarak kullanım alanları bulmaya başlamıştır. Dördüncü kuşak güneş pilleri olarak da adlandırılan karma (composite) güneş pilleri, polimerlerle nanoparçacıkların karıştırılmasıyla elde

edilen tabakaların üst üste yığılmasıyla 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 yarı iletkenlerin bant boşluklarının dar oluşu, bunların fotokimyasal bozunmalarına sebep olup uygulama alanlarına sınırlama getirmektedir. Bu hücrelerde kullanılan yarı iletkenlerin korunması amacıyla da, bu elektrotların üzerleri PPy, PANi gibi iletken polimerlerle kaplanarak fotokimyasal bozunmaları en alt seviyeye indirilerek ve kararlılıkları artırılmaktadır (Stokheim, et al., 1982).

İletken polimerlerin kullanıldığı çeşitli sensörler hem kimyasal hem de biyolojik kullanım için üretilmektedir. Çözeltideki gaz ya da iyonun tespiti 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. Tekrar hava ile temas ettirilen filmlerin iletkenliklerinin tekrar eski değerlerine ulaştıkları görülmüştür. İletkenlikteki değişim de muhtemelen polimer filminin içerdiği nem miktarındaki değişimden kaynaklanmaktadır. Nem ve gaz sensörleri bu şekilde tanımlanır. Gazlar kuvvetli yükseltgen ve indirgen özellik gösterebildiklerinden, doğal olarak polimer filmlerinin iletkenliklerini etkiler. İletken polimerlerin bu özelliklerinden yararlanılarak çeşitli gaz sensörleri yapılmıştır (Virji, et al., 2004). PPy nörolojide, glutamit ve ferrosiyanid gibi çeşitli anyonların kontrollü salınımında biyosensör olarak kullanılmaktadır. Bazı iletken polimer çözeltilerinde pH'ın iletkenliğe etkisi, üç elektrotlu bir sistemde incelenmiş, bu sistemin de bir pH sensörü olarak kullanılabilceği gösterilmiştir (Talaie, 1997). Ayrıca bazı iletken polimerlerin asidik ve bazik ortamlardaki akım, direnç vb. özellikleri incelenerek bu maddelerin pH sensörü olarak kullanılabilcekleri gösterilmiştir (Kaempgen and Roth, 2006). Biyolojik çözeltinin pH'ındaki değişim cevap olarak ölçülen iletken polimerlerin elektronik iletkenliğindeki değişiklik,

biyolojik moleküller için sensör amaçlı kullanılabilir. İstenilen molekül tayini için polimer matriksi içine enzimin tutuklanması gereklidir (Şahmetlioğlu vd., 2006; Yıldız vd., 2007). Çözeltideki spesifik bir gaz veya iyonu tayin etmek için sensör olarak PPy'nin uygulanması önemlidir. PANi ve türevleri alkol buharları için sensör olarak kullanılmaktadır (Xian, et al., 2006).

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 tabakalar olarak metalik yüzeyleri kaplamada kullanılabilirler. PANi, PPy, PTh ve bunların türevleri bu amaçla kullanılırlar. En çok kullanılan malzeme olduğundan yumuşak çelik üzerine kaplamalar en çok çalışılmış olsa da, dış hekimliğinde kullanılan materyaller için de çeşitli denemeler yapılmıştır (Chandrasekhar, 1999).

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 yapımlarına olanak vermiştir (Atılğan vd., 2010; Korkut Ozaner vd., 2010).

Elektrokimyasal enerji depolama sistemleri olan bataryalar 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 bataryalara ihtiyaç duyulmaktadır. Bu uygulama alanlarından biri de iletken organik polimerlerin şarj edilebilir bataryalarda elektrot olarak kullanılmasıdır (Köylü Tokgöz, 2008). İletken polimerlerin elektrokimyasal yöntemle tersinir bir şekilde katkılanabilme yeteneği bu elektroaktif materyali şarj edilebilir bataryaların yapımına kullanılabilir duruma getirmektedir (Turaç, 2010). Polimerlerin spesifik şarjlarının teorik değerleri

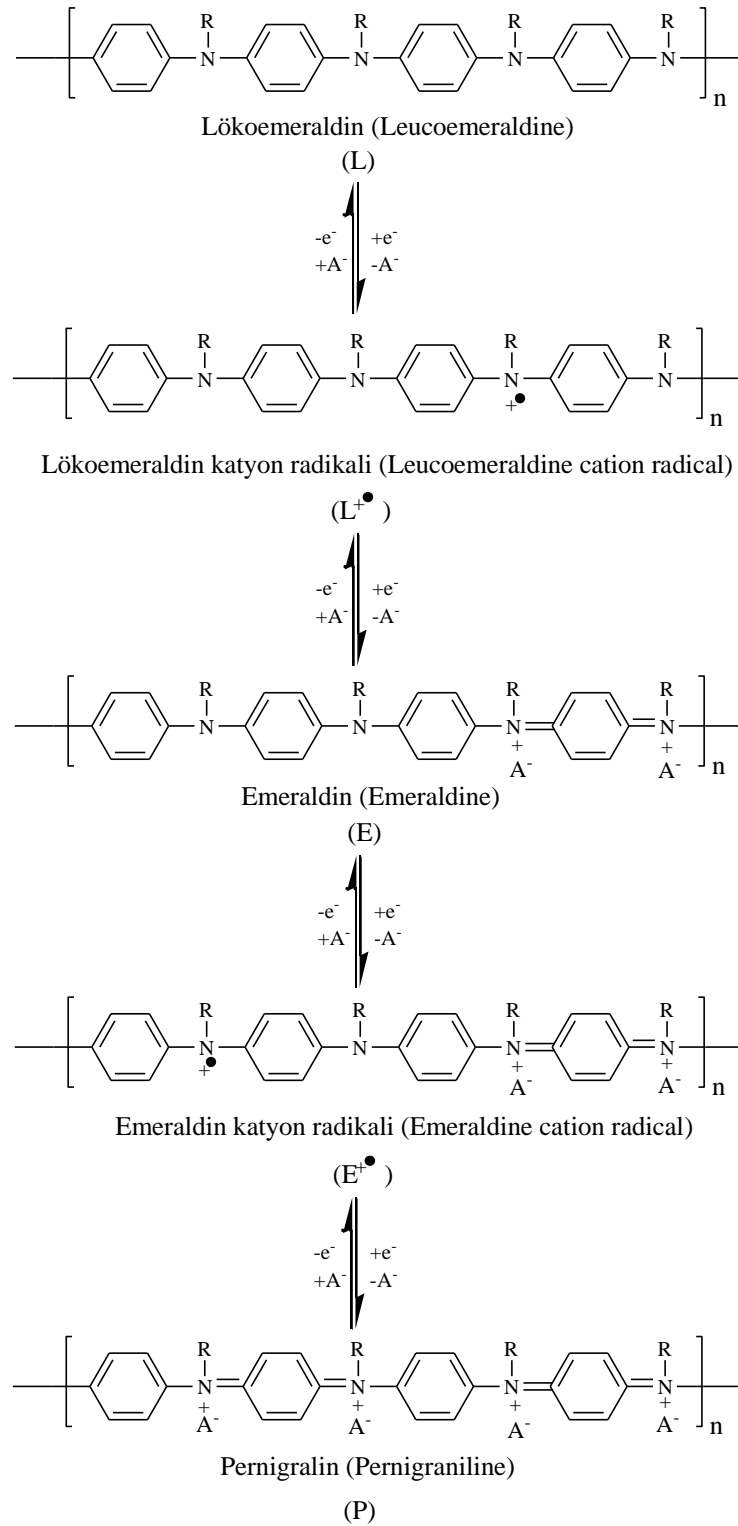
metal oksit elektrotlarla karşılaştırılabilir fakat bu değerler bataryalarda kullanılan normal metal elektrotlarının bir çoğuna göre yüksek değildir. Bu nedenle klasik batarya tasarımlarında iletken polimer pozitif elektrot olarak lityum, sodyum, magnezyum, çinko gibi negatif elektrotlara karşı kullanılmaktadır (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 oluşu gibi avantajları vardır. 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). Elektrot malzemesi olarak PANi'in kullanıldığı sulu ve susuz piller ile ilgili birçok çalışma vardır. 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).

2.2. Polianilin

PANi, 150 yıl önce ilk kez Runge tarafından elde edilmiş ve daha sonra Frizche tarafından anilin siyahı olarak isimlendirilerek analiz edilmeye çalışılmıştır (Genies, et al., 1990). 1980'lerden önce çok sayıda araştırmacı anilini yükseltgeyerek PANi'i elde etmişlerdir. Fakat bu çalışmaların bir çoğunda yorumlanmamış ve kesin olmayan sonuçlar verilmiştir. PANi ile ilgili yol gösterici ilk çalışma Jazefowicz ve arkadaşları tarafından yapılmış, daha sonra da değişik elektrokimya çalışma grupları tarafından bir çok problem çözülebilmıştır (Bard, et al., 1985; Genies, et al., 1985). Anilin ucuz bir malzemedir ve elde edilen PANi ürünü çok kararlı bir yapıya sahiptir. İletken polimerlerin çok sayıda uygulama alanı bulmasıyla birlikte PANi ile ilgili çalışmalar daha da yoğunlaşarak devam etmektedir.

2.2.1. Polianilin'in yapısı ve isimlendirilmesi

PANi ile ilgili çalışmalarda önerilen yapıları isimlendirmede, eski isimlendirmeler küçük değişiklikler yapılarak benimsenmiştir. PANi'in polimerik yapısının farkına varılmadığı eski çalışmalarda, yapıdaki değişik türlere sistematik olmayan aşağıdaki isimler verilmiştir (Şekil 2.7).



Şekil 2.7. Poli(*N*-alkilanilin)'in redoks mekanizması.

Bugün kullanılan isimlendirmede ise yapıdaki çeşitli türlerin isimlerine sadece poli eki eklenerek polilökoemeraldin, poliemeraldin ve polipernigralin denmektedir. PANi yapısında benzenoid halkalarının tekrarlandığı tümüyle indirgenmiş lökoemeraldin türü ve benzenoid halkalar ile birlikte içerdiği kinoid halka sayısına göre, farklı derecede yükseltgenmiş emeraldin, tamamen yükseltgenmiş pernigralin türleri tek başlarına veya daha çok bu türlerin karışımları halinde bulunmaktadır (Syed and Dinesan, 1991).

2.2.2. Polianilin sentez yöntemleri

PANi iki temel yöntem ile sentezlenebilir. Bunlar; anilinin kimyasal yükseltgenler yardımıyla çözeltilerde yükseltgenmesi (kimyasal) ve elektrokimyasal olarak bir inert elektrot üzerinde yükseltgenmesidir.

2.2.2.1. Kimyasal sentez

PANi, amonyum persülfat gibi bir başlatıcı ile sulu asit içeren (hidroklorik asit (HCl), sülfürik asit (H₂SO₄), nitrik asit (HNO₃), perklorik asit (HClO₄)) çözeltilerde anilinin yükseltgenmesi ile kimyasal olarak elde edilebilir. Kimyasal olarak sentezin kolay olmasına karşılık bu yöntemde en önemli sorun PANi'in, yükseltgenin aşırısından ve çözeltilinin yüksek iyonik şiddetinden doğrudan etkilenmesidir. PANi sentezini etkileyen diğer önemli parametreler çözeltilinin pH'ı, reaksiyon süresi ve sıcaklıktır. Kimyasal sentezde istenilen sonuçları elde etmek için düşük iyonik şiddete sahip, ayırma problemi ortaya çıkarmayan ve korozif olmayan bir ortam gereklidir. Bütün bu özelliklerin hepsini tam olarak taşıyan bir ortam mevcut değildir. H₂SO₄ içeren ortamda PANi tozlarının kurutulması sırasında tanecikler üzerinde ince bir asit filmi kalmaktadır. HCl ise uçuculuğu nedeniyle oldukça koroziftir. H₂SO₄ içeren ortamda başka bir sorun, PANi'nin önemli bir uygulaması olan doldurulabilir pillerde ortaya çıkmaktadır. Hem kimyasal hem de elektrokimyasal olarak H₂SO₄ içeren ortamda elde edilen PANi, özellikle propilen karbonat-LiClO₄ ortamı gibi susuz çözücülerde pil

malzemesi olarak kullanılırsa polimer üzerinde kalan SO_4^{2-} iyonu nedeniyle Li_2SO_4 çökerek pilin kullanılmasını güçleştirmektedir. Çok uçucu olması nedeniyle korozif ve zehirli bir ortam olan amonyum biflorür ($\text{NH}_4\text{F}/\text{HF}$) ötektik karışımında ise PANi filminin oldukça iyi bir verimle elde edildiği ileri sürülmüştür (Syed and Dinesan, 1991).

PANi'in kimyasal sentezinde başlatıcı olarak amonyum persülfat ($(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$), potasyum dikromat ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$), seryum(IV) sülfat ($\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3$), sodyum vanadat (NaVO_3), potasyum ferrisiyanür ($\text{K}_2\text{Fe}(\text{CN})_6$), potasyum iyodat (KIO_3) ve hidrojen peroksit (H_2O_2) kullanılmaktadır. Sulu ortamda $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ ile anilinin polimerleştirilmesinin $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ /anilin mol oranına bağlılığı araştırılmıştır. Bu oranın elde edilen polimerin iletkenliğini büyük ölçüde etkilediği ve optimum $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ /anilin mol oranının 1/15 olduğu bulunmuştur. Bu oran 1/15'ten büyük olduğunda polimerin iletkenliğinin ve veriminin düşük olması söz konusudur (Armes and Miller, 1988). $\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3$, NaVO_3 , $\text{K}_2\text{Fe}(\text{CN})_6$ gibi yükseltgenlerle elde edilen polimerik ürünün yapısına metalin girdiği elementel analiz verileriyle gösterilmiştir. H_2O_2 ve KIO_3 gibi yükseltgenler kullanıldığında ise oldukça iyi kalitede örneklerin elde edildiği ve özellikle koloidal PANi örnekleri hazırlamak için KIO_3 'ün iyi bir yükseltgen olduğu belirtilmiştir (Armes and Aldissi, 1990).

Anilinin yükseltgenmesi sırasında başlangıçta çözünebilir oligomerlerin oluşması nedeniyle çözelti renklenir ve daha sonra siyah renkli bir çökelek oluşur. Kimyasal sentez yoluyla asidik ortamda anilinin yükseltgenmesi ile toz halde elde edilen PANi süzülerek ortamdan ayrılır ve önce asidik çözelti ile yıkanır. Daha sonra sokslet cihazında ACN gibi organik çözücüler kullanılarak oligomerler karışımdan uzaklaştırılır. Elde edilen ürün vakumda iki gün kurutulduktan sonra amaca uygun olarak kullanılır.

2.2.2.2. Elektrokimyasal sentez

Anilinin elektrokimyasal olarak yükseltgenmesi sonucu anot olarak kullanılan inert elektrotlar üzerinde siyah renkli PANi filmi birikir. Anilinin elektropolimerizasyonunda genellikle Pt elektrot kullanılmakla birlikte demir (Fe), bakır (Cu), Au ve paslanmaz çelik gibi metal elektrotlar ile indiyum oksit filmi ile kaplanmış cam (Syed and Dinesan, 1991), camsı karbon (Hand and Nelson, 1974), n-tipi silisyum (Noufi, et al., 1982) gibi malzemeler de kullanılabilir.

Elektrokimyasal olarak anilinin polimerizasyonu sabit akımlı elektroliz, sabit gerilimli elektroliz veya CV gibi değişik yöntemlerle gerçekleştirilebilir. CV’de daha çok toz halinde PANi elde edilirken belirlenen gerilim aralıklarında yapılan taramalı elektrolizde elde edilen filmin elektrot yüzeyine daha iyi tutunduğu ve daha homojen ürünlerin oluştuğu gözlemlenmiştir (Thyssen, et al., 1989). Sonuç olarak son yıllardaki çalışmalarda sabit gerilim elektroliz uygulaması yerini gerilim taraması elektrolizine bırakmıştır. Sulu ortamda yapılan çalışmalarda genellikle -0,20 V ile başlayan ve +0,70 V ile +1,20 V arasında sona eren gerilim taraması uygulanmaktadır.

Anilinin elektropolimerizasyonu genellikle sulu H_2SO_4 ’li çözeltilerde gerçekleştirilmiştir. Bunun yanında sulu $HClO_4$ ve HCl de yaygın olarak kullanılmıştır. Genies ve çalışma grubu NH_4/HF ötektik karışımı olan özel bir çözücü-destek elektrolit sisteminde anilini elektrokimyasal olarak polimerleştirmeyi başarmışlardır (Genies and Tsintavis, 1985). Son yıllarda anilinin elektropolimerizasyonu oda sıcaklığında sıvı olan özel bir erimiş tuz karışımında da gerçekleştirilmiştir (Tang and Osteryoung, 1991). Susuz alüminyum klorür ($AlCl_3$) ve 1-metil-3-etilimidazolyum klorür karışımından oluşan bu erimiş tuz çözeltisinde anilinin yükseltgenme mekanizmasının farklı olduğu belirtilmiştir. Bu ortamda hazırlanmış PANi filmlerinin elektro-aktivitesi diğer ortamlardan farklı olarak kaybolmamaktadır. Elektrokimyasal olarak biriktirilen PANi filminin boş elektrolit çözeltilerinde alınan dönüşümlü voltamogramlarında yükseltgenme-indirgenme pikleri gözlenmektedir. Bu çözeltide yükseltgenen PANi filmi katyonik yapıda olup yapısında karşı iyon olarak anyon bulundurur ve bu yük denkliliği elektrolit çözeltisindeki anyonlar tarafından sağlanır. Farklı çözeltilerde

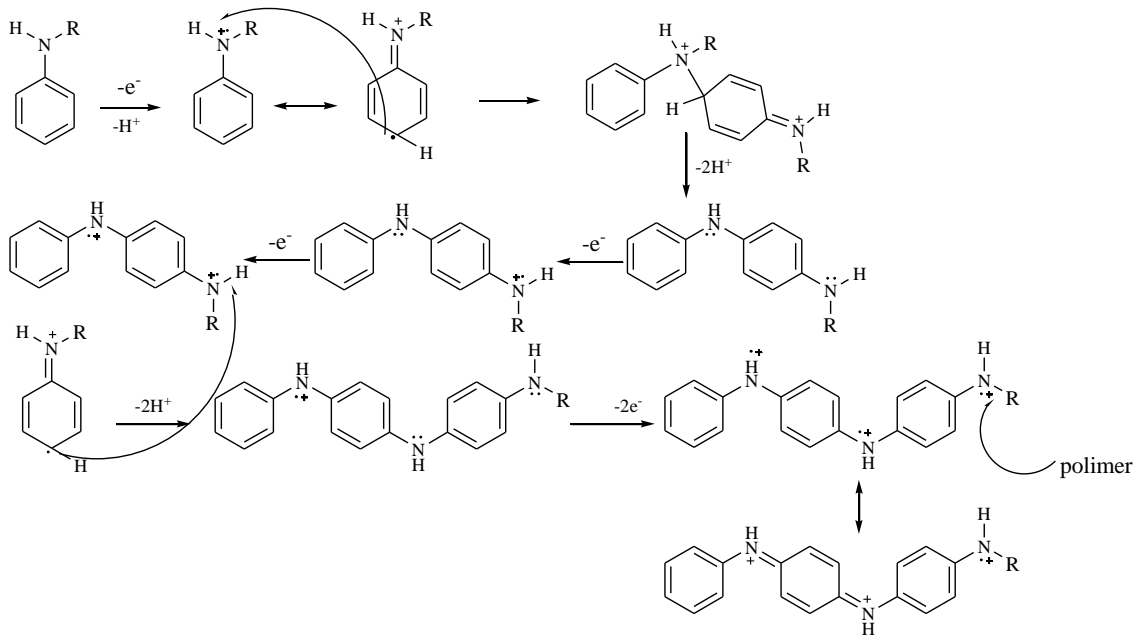
yapılan çalışmalar sonucunda PANi'in yapısına giren değişik anyonlar (F^- , Cl^- , ClO_4^- , HSO_4^- , BF_4^-) belirlenmiştir (Genies and Tsintavis, 1985; Tang and Osteryoung, 1991; Huang, et al., 1986; Kitani, et al., 1984; MacDiarmid, et al., 1985).

Anilinin elektrokimyasal polimerizasyonu, katyon radikallerinin reaksiyona girdiği bir bimoleküler reaksiyondur. Teorik olarak anilinin polimerizasyonu için mol başına iki elektron gereklidir ki bu sayı lökoemeraldin oluşumuna bundan fazlası ise oluşan polimerin daha da yükseltgenmesine (emeraldin ve/veya pernigralin oluşumu) karşılık gelmektedir. Bu nedenle literatürde farklı ortamlarda farklı derecede yükseltgenmiş PANi örnekleri elde edildiğinden her bir çalışmada molekül başına aktarılan elektron sayısı için değişik değerler bulunmuştur. Örneğin Genies and Tsintavis (1985) bu değeri 2,60-2,70 olarak verirken Kitani ve çalışma grubu (1984) 2,25 olarak bulmuştur.

Bu genel yöntemler dışında PANi sentezi için başka bazı yöntemler de vardır. Hernandez ve çalışma grubu (1984) bazı polimerlerin sentezinde kullanılan gaz fazı plazma metodunu PANi için de uygulamışlardır. Bu prosesin üstünlüğü, anilinin yükseltgen ve çözücü olmaksızın polimerleştirilebilmesidir. Elde edilen ürün oldukça temiz ve katkılanmamış halde bulunur dolayısıyla iletken değildir. Bu yöntemin önemli bir sorunu plazma enerjisinin iyi ayarlanamaması halinde polimerin parçalanmasıdır. Bazı araştırmacılar nötral emeraldini 350°C'de kuartz üzerinde ısıtarak buharlaştırmış ve daha kısa zincir uzunluğuna sahip ince bir PANi filmi biriktirmeyi başarmışlardır (Uvdal, et al., 1989).

2.2.3. Polianilininin oluşum mekanizmaları

Anilinin polimerizasyon mekanizmasının (Şekil 2.8) karmaşık olması nedeniyle değişik yöntemlerle farklı yapıda ve farklı özelliklere sahip PANi elde edilmektedir. Polimerleşme, anilinin yükseltgenmesiyle oluşan anilin katyon radikalinin ikinci bir katyon radikali ile dimerleşmesi ve aynı zamanda molekül başına bir proton kaybetmesi ile başlar.



Şekil 2.8. Anilin ve bazı türevlerinin polimerleşme mekanizması (R: -H, -CH₃, -C₂H₅).

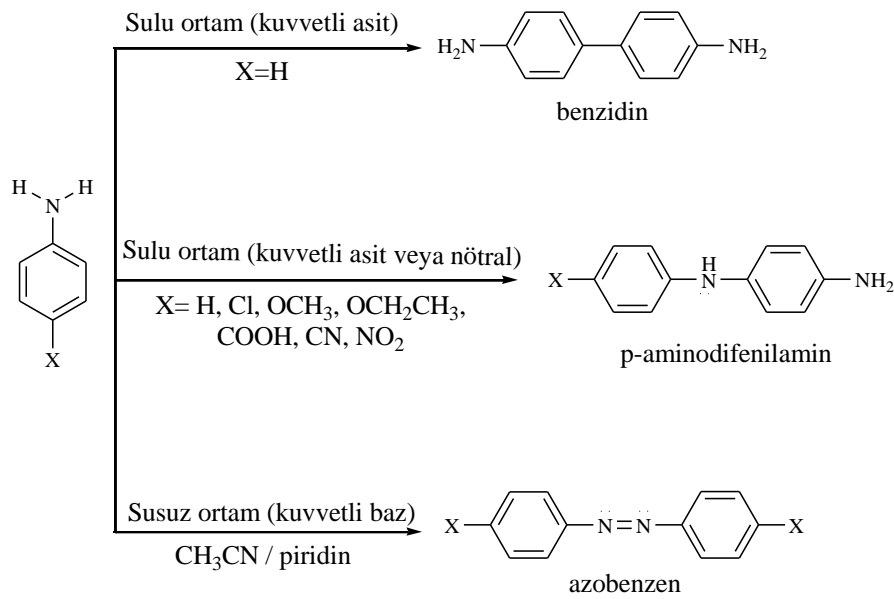
Monomerin yükseltgenmeye başladığı gerilimlerde dimer veya daha yüksek molekül ağırlıklı oligomerler de yükseltgenir ve daha sonraki basamaklarda anilin katyon radikali PANi zincirine eklenir. Bu mekanizma daha önceki yıllarda önerilmiş ve son yıllarda çok az değişikliklerle benzer mekanizmalar ortaya atılmıştır.

Anilin polimerizasyon mekanizması ile ilgili ilk önemli H₂SO₄'li ortamda Mohilner tarafından yapılmıştır (Mohilner, et al., 1962). Bu çalışmada, anilinin yükseltgenme türünün p- konumundan bağlanma sonucu dimer (p-aminodifenilamin) daha sonraki hızlı basamaklarda tetramer, oktamer ve sonuçta emeraldin olduğunu belirtmişler ve ayrıca polimerizasyon hızının anilin derişimine üstel olarak bağlı olduğunu önermişlerdir.

Daha sonraki yıllarda değişik araştırmacılar pH'a bağlı olarak sulu asitli ve ACN ortamlarında anilinin elektrokimyasal olarak yükseltgenmesini incelemişlerdir. Bacon ve Adams (1968) sulu H₂SO₄'li ortamda (pH=2) p-aminodifenilamin ürünüyle birlikte daha az olmak üzere benzidin oluştuğunu ve asit derişiminin artırılmasıyla benzidin

oluşumunun arttığını belirtmişlerdir. Bir başka grup anilin ve bazı türevlerini sulu bazik çözeltide veya piridin varlığında yükseltmişler ve p-aminodifenilaminle birlikte azobenzen türünün de oluştuğunu göstermiştir (Wawzonek and MacIntrye, 1967).

Yukarıda önerilen bu mekanizmalarda anilinin yükseltgenme ürünü ortamın pH'ına bağlı olarak değişmektedir. Şekil 2.9'da görüldüğü gibi asidik ortamda p-konumundan birleşme ile benzidin, bazik ortamda ise azotlar üzerinden birbirine bağlanma ile önce hidrazobenzen daha sonra azobenzen ürünlerinin p-aminodifenilamin ürünüyle birlikte oluşması söz konusudur (Genies, et al., 1990).



Şekil 2.9. Anilin yükseltgenmesi için olası aromatik eşleşme mekanizması.

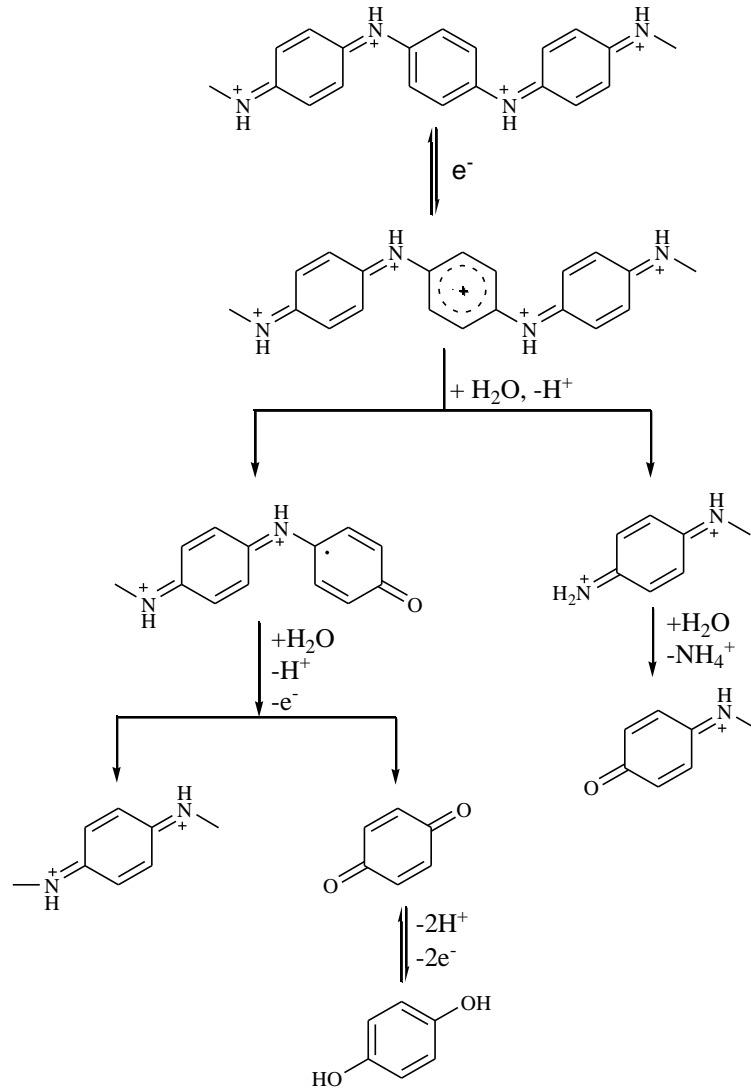
2.2.4. Polianilinin elektrokimyasal davranışı

CV yöntemiyle anilin yükseltgendiğinde ilk döngüde +0,700 V civarında anilinin yükseltgenmesi gözlenir. Daha sonraki döngülerde elektrot yüzeyine kaplanan PANi yükseltgenip indirgenmesine ait pikler ortaya çıkar. Bu davranış NH₄F/HF karışım gibi özel sistemlerde bile hemen hemen aynıdır ve polimere ait iki

yükseltgenme ve iki indirgenme piki gözlenir. Sulu ortamdaki bu pikler daha yayvan ve asimetrik görünümündedir. PANi filmi ile kaplanmış elektrotlar elde edildikleri ortamın boş çözeltilerine (sulu asitli ve NH_4/HF) daldırıldığında sadece yüzeydeki PANi'e ait olan iki yükseltgenme ve indirgenme piki gözlenmektedir. Bu piklerin lökoemeraldinin önce katyon radikaline ve daha sonra emeraldine yükseltgenip geri döngüde ürünlerin tekrar indirgenmesine ait olduğu önerilmiştir (Genies and Tsintavis, 1985; MacDiarmid, et al., 1985).

Birçok araştırma grubu, PANi'in sulu ortamda elektropolimerizasyonu sırasında uygulanan gerilimin belli sınırları aştığında (+0,800 V ile +1,000 V) bozunduğunu ileri sürmüşlerdir. Elektropolimerizasyon sırasında veya sonrasında (uygulama alanlarında) oluşan bozunma ürünleri uygulanan gerilime bağlıdır. Çalışmacılar PANi'in yükseltgenerek bozunmasını genellikle elektroaktifliğin kaybolması şeklinde gözlemişlerdir. Sulu ortamda hazırlanıp, susuz ortamda (ACN-LiClO_4) elektrokimyasal olarak incelen PANi'in, yükseltgenme-indirgenme piklerinin önce yayvanlaştığı sonra tümüyle kaybolduğu bulunmuştur (Syed and Dinesan, 1991). Sulu ortamda hazırlanan film, yine sulu ortamda +1,00 V'tan daha yüksek gerilimlerde tutulursa, PANi filmi bozularak elektrot yüzeyinden tümüyle uzaklaşmaktadır. NH_4/HF ortamında da +1,00 V'tan büyük gerilimlerde gözlenen bu bozunma, PANi'e ait iki yükseltgenme-indirgenme piki arasında üçüncü bir yükseltgenme-indirgenme pikinin ortaya çıkması şeklinde gözlenmektedir ve bu da 2 konumundan bağlanma sonucu fenazin oluşumu ile açıklanmaktadır (Genies, et al., 1988).

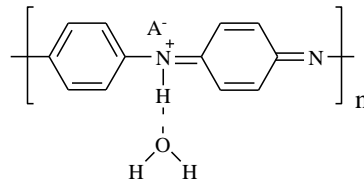
Sulu ortamda PANi'in yükseltgenmesi sonucu oluşan bozunma ürünlerinin benzokinon ve hidrokinon olduğu saptanmıştır (Kobayashi, et al., 1984). Buna göre PANi'in bozunma mekanizması aşağıda olduğu gibi önerilmiştir (Şekil 2.10).



Şekil 2.10. Polianilinin benzokinona bozunma mekanizması.

Bazı araştırmacılar PANi'nin elektrokimyasal bozunmasını sulu çözeltiler yanında susuz çözeltilerde de incelemişler ve sonuç olarak bozunmanın uygulanan gerilim ile çözücünün özelliklerine bağlı olduğunu saptamışlardır. Spektral çalışmalar sulu ortamda bozunma ürününün benzokinon olduğunu kanıtlarken, susuz ortamda (tetrahidrofur, ACN, propilen karbonat, nitrometan vb.) bozunma sonrasında polimerin yapısında büyük bir kimyasal değişimin oluşmadığını göstermiştir. Bu nedenle PANi'nin organik çözücülerdeki (susuz ortamda) bozunma mekanizmasına ait henüz bir açıklama getirilememiştir (Syed and Dinesan, 1991; Kabumoto, et al., 1988).

Ayrıca literatürde sulu ortamda elde edilen PANi'in yapısında ağırlıkça % 40 su bulunduğu ve bu suyun vakumda bile uzaklaştırılmadığı bildirilmiştir (Kitani, et al., 1984). Son çalışmalarda PANi'in yapısının suyun azot üzerindeki ortaklanmamış elektronlar veya protonlarla hidrojen bağı meydana getirerek zincirler arasında hidrojen bağı köprüleri oluşturduğu önerilmiştir (Lubentsov, et al., 1991).



Şekil 2.11. Polianilinin hidrojen bağı oluşturması.

Pt elektrot yüzeyine kaplanmış PANi'in yükseltgenmiş türü olan pernigralinin polimer oluşum reaksiyonunu katalizlediği başka bir deyişle belli bir film kalınlığından sonra polimerizasyon işleminin oto katalitik bir reaksiyona dönüştüğü bulunmuştur (Shim and Park, 1989). Sulu ortamda bu oto katalitik reaksiyonun daha anodik gerilimlerde pernigralin türü kinon vererek parçalanması sonucu yavaşladığı belirtilmiştir.

2.2.5. Polianilinin iletkenliği ve iletkenliğine etki eden faktörler

PANi'in iletkenliği elde ediliş yöntemine bağlı olarak çok geniş bir aralıkta değişmektedir. Değişik çalışmalarda PANi'in iletkenliği için 10^{-15} S/cm ile 10 S/cm arasında değişen değerler ölçülmüştür (Genies, et al., 1990). Örneğin nötral veya fosforik asitli ortamda elektrokimyasal olarak elde edilen örneklerin iletkenliği 10^{-14} S/cm ile 10^{-15} S/cm arasında değişirken, sulu H_2SO_4 'li ortamda elde edilen PANi'in iletkenliği 1 S/cm ile 5 S/cm arasında değişmektedir. Aynı şekilde kimyasal olarak sentezlenmiş PANi örneklerinin iletkenliği de büyük bir aralıkta değişmektedir. PA ve

PPy gibi iletken polimerlerden farklı olarak, PANi'in katkılanması sonucu protonlanmış türler de oluşmaktadır. Bu nedenle PANi'in iletkenliği üzerine protonlanmanın etkisi oldukça büyüktür ve iletkenliği protonlanmanın artışıyla birlikte 10^{-10} S/cm'den 1 S/cm'ye kadar değişebilmektedir. Değişik çalışmacılar farklı pH'larda p-toluensülfonat, BF_4^- , CF_3COO^- , Cl^- , HSO_4^- , ClO_4^- gibi karşı iyonların varlığında PANi filmleri elde etmişler ve bu filmlerin iletkenliklerinde farklılıklar olduğunu saptamışlardır. Bu araştırmacılar ClO_4^- anyonuyla elde edilen filmin metalik karakterinin daha baskın olduğunu belirtmişlerdir (Syed and Dinesan, 1991). Diğer bir çalışmada PANi'in iletkenliğinin neme karşı çok duyarlı olduğu ve nem artışıyla birlikte arttığı belirtilmiştir. PANi'in yapısındaki su bir proton aktarım aracı olarak çalıştığı için filmin iletkenliğini etkilediği öne sürülmüştür (Focke, et al., 1987).

PANi'de yükseltgenme basamakları aktarılan elektron ve proton sayısına göre değiştiğinden, bu polimer lökoemeraldin, emeraldin, ve pernigralin gibi değişik yükseltgenme basamaklarında bulunan türlerin karışımından oluşmaktadır (Javadi, et al., 1989). Tümöyle indirgenmiş tür olan lökoemeraldin iletken olmadığı halde yükseltgenme ile oluşturulan emeraldinin ve lökoemeraldinin radikalik türlerinin iletken olduğu bilinmektedir. Bu nedenle PANi'in çözeltideki direnci, gerilime bağlı olarak değişir. Düşük gerilimlerde oluşan lökoemeraldinin direnci yüksektir ve gerilim arttırıldığında, yani film yükseltgendiğinde direnç düşer ve iletkenlik artar. Daha yüksek gerilimlerde ise iletkenliği sağlayan pozitif yüklü radikallerin yükseltgenip proton kaybetmesi sonucu, direncin yeniden arttığı gözlenmiştir (Yıldız vd., 1993).

2.3. Karbon Elektrotlar

Karbon temelli elektrotlar; geniş bir gerilim aralığında çalışmaya olanak tanınması, zengin yüzey kimyasının olması, ucuzluğu, kimyasal inertliği, düşük artık akım vermesi, yüksek duyarlılığı nedeniyle elektrokimyasal analizlerde sık olarak kullanılır. 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 olmak üzere beş alt başlıkta incelenebilir.

2.3.1. Camsı karbon elektrot

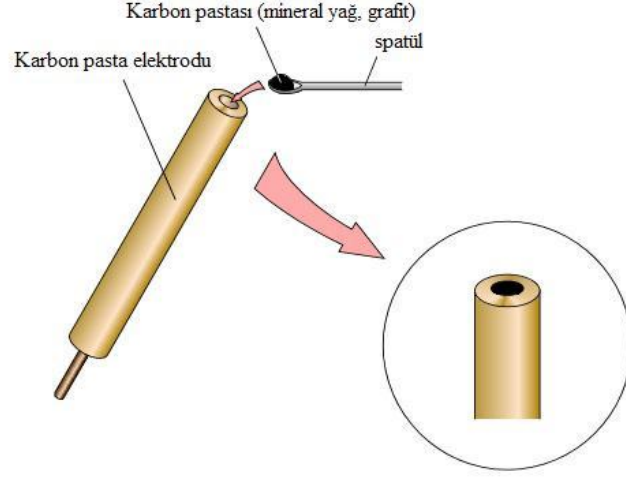
Camsı karbon elektrot (glassy carbon electrode, GCE), çok yüksek mekaniksel ve elektriksel özellikleri, geniş gerilim çalışma aralığı, kimyasal inertliği ve tekrar kullanılabilirlik özelliğine sahip olması nedeniyle kullanımı oldukça yaygın olan bir elektrottur. GCE (Şekil 2.12), inert bir malzemeden yapılmış elektrot gövdesi üzerine camsı karbonun elektrot yüzeyinden sadece 1-2 mm konuma sıkıştırılması ile elde edilir. Camsı karbon materyali ya fenol-formaldehit polimerlerinin kontrollü ısı programlarıyla (300-1200 °C) ya da poliakrilonitrilin 1000-3000 °C sıcaklık aralığında basınç altında karbonizasyonuna uğratılması ile elde edilir. Yüksek yoğunluğa sahip, küçük porlar içeren amorf bir yapıdır. Birbiri içine geçmiş ince grafit benzer şekillerden oluşmuştur. Camsı karbon elektroda uygulanacak olan yüzey ön işlemi, elektrotta tekrar edilebilirliği ve aktivasyonu sağlayarak analitik performansı artırır. Karbon pasta elektrota (Carbon paste electrode, CPE) göre fiziksel dayanıklılığı daha fazla olup yüzeyinin çok daha pürüzsüz ve düzgün olması nedeniyle elektrot yanıtı daha tekrar edilebilirdir. Diğer karbon elektrotlarda olduğu gibi metal iyonlarının negatif gerilimde biriktirilmesine ve çeşitli polimerlerin kaplanmasına olanak verir (Wang, 2000; Şahinci, 2005).



Şekil 2.12. Camsı karbon elektrot.

2.3.2. Karbon pasta elektrot

CPE, grafit tozunun suda karışmayan çeşitli organik bağlayıcılarla karıştırılması ile hazırlanır. Hazırlanan karışım 2-4 nm çapında teflon ya da camdan yapılmış elektrot gövdesi içerisine sıkıştırıldıktan sonra elektriksel iletkenlik, iletken bir telin gövdenin 2/3'üne kadar yerleştirilmesi ile sağlanır. Pasta elektrotlar, kolaylıkla yenilenebilir ve modifiye edilebilir bir yüzeye sahip olmaları, düşük artık akım oluşturmaları, ucuz olmaları nedeniyle tercih edilmektedir. Organik bağlayıcı olarak pek çok bileşik kullanılabilir olmakla birlikte bu bağlayıcıların saflıkları, ucuz ve kolay bulunabilme özellikleri dikkate alındığında geriye birkaç seçenek kalmaktadır. Bunlar mineral yağ (Nujol), parafin yağı, silikon yağı ve bromonaftalindir. Karbon pastası olarak en iyi performansı mineral yağ ve grafit karışımı sağlar. Karbon pastasının bileşimi elektrot aktivitesini oldukça fazla etkilemektedir. Organik bağlayıcı sıvı oranı arttıkça elektron aktarım hızı azalmaktadır. CPE'un en önemli sakıncası, yüksek oranda organik çözücü içeren çözeltilerde kullanıldığı zaman karbon pastasının çözeltide dağılmasıdır. CPE, farklı ve geniş gerilim aralıklarında çalışmaya olanak sağlayan, kısa sürede ve kolaylıkla hazırlanabilen bir elektrot olmasına karşın diğer elektrotlara göre tekrar edilebilirliği kötüdür (Urbaniczky and Lundstrom, 1984; Wang, 2000; Kalcher, 1990). CPE'nun genel bir görünüm ve içeriği Şekil 2.13'te vermiştir.



Şekil 2.13. Karbon pasta elektrot.

2.3.3. Perde baskılı karbon elektrot

Perde baskı teknolojisi; çeşitli mürekkeplerin, poliester esnek film, seramik ya da plastik materyaller üzerine baskısından oluşur. Karbon ve platin mürekkep formülasyonları, çalışma elektrodunun baskısında, gümüşe dayalı formülasyonlar ise karşılaştırma elektrodunun baskısında sıklıkla kullanılmaktadır. Karbon mürekkepleri, ucuz olmaları ve ölçümlerin düşük fon akımında ve geniş gerilim aralığında yapılmasını sağlamaları nedeniyle perde baskılı karbon elektrot (screen printed carbon electrode, SPCE) hazırlamada sıklıkla kullanılmaktadır. SPCE'lar uygulamada önemli bir kullanım alanına sahip olmalarına karşın, karmaşık yüzeylerde meydana gelen elektrot tepkimelerinin mekanizması hakkında yeterli bilgi vermemektedir (Hart, 1997; Prudenziati, 1994; Meriç, 2001). Özellikle biyosensör teknolojisinin geleceği olan DNA mikroçip teknolojisinde uygulanabilirliği açısından oldukça başarılı sonuçlar veren bu elektrotlar geleceğin elektrotları olarak gösterilmektedir (Lucarelli, et al., 2002).

2.3.4. Karbon-fiber elektrot

Ultramikro elektrotlara artan ilgi, elektrokimyasal analizlerde karbon fiberlerin geniş bir alanda kullanılmasına yol açmıştır. Bu tür materyaller, polimer tekstil prolizlerinin yüksek sıcaklığa dayanıklı bileşiklere katalitik kimyasal gaz biriktirilmesi yoluyla bağlanmasıyla üretilmektedir. Birçok elektroanalitik uygulamada çapları 5–20µm fiberler kullanılmakta ve bunlar istenilen radyal difüzyona olanak sağlamaktadır. Karbon fiber elektrodun (carbon fiber electrode, CFE) en önemli üstünlüğü, küçük ölçütleri nedeniyle çeşitli mikro çevresel (beyin gibi) ölçümlere olanak sağlamalarıdır (Wang, 2000).



Şekil 2.14. Karbon fiber.

2.3.5. Kalem grafit elektrot

Daha önce de belirtildiği gibi karbon elektrotlarda olduğu gibi tüm katı elektrotlarla çalışılırken en bilinen sorun; analiz sırasında bazı bileşiklerin yükseltgenme ürünlerinin elektrot üzerinde ince bir film olarak birikmesi sonucu analitik yanıtın büyüklüğünün azalması, elektrot temizleme işlemleri uygulansa bile tekrar edilebilirlik kayıplarının oluşmasıdır. Bu nedenle elektrot temizliği, elektrokimyasal tekniklerin

analizlerde geniş çapta kullanılmasını kısıtlayıcı en önemli sorundur. 1990'lı yılların sonundan başlayarak el-yapımı kalem grafit (kalem ucu) elektrotlar (pencil graphite electrode, PGE) GCE ve CPE'lara karşı, tek kullanımlık özelliklerinin yanısıra çok düşük maliyetlerinden dolayı alternatif olmuşlardır (Bond, et al., 1997; Wang, et al., 2001; Wang and Kawde, 2001). Elektrot olarak farklı sertlik ve çapta her yerde bulunabilen ticari mekanik kurşun kalem uçlarından yararlanılır. Kalem uçları, doğal grafitin kil ve balmumu karışımı içerisine dispersiyonu (dağılması) ve ardından ısıtılma işlemi uygulanması ile üretilir. Kil yerine selüloz gibi organik temelli 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. Ekonomik oluşları ve tek kullanımlık açısından benzerliği bulunan perde baskılı elektrotlar, PGE'dan daha önce tanımlanmıştır. Ancak "ileri teknoloji" litografik teknikler kullanılarak üretilen SPCE'lar, 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. "Düşük teknoloji" PGE ise; kullanılan materyalin azlığı ve kullanımdan sonra atılmak üzere kolay biriktirilmesi nedeniyle çevre duyarlılığı açısından çok cazip elektrotlardır. Kaynakça araştırmasında PGE'ların 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'unun 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. Bu elektrot kullanılarak gerçekleştirilen analizlerde doğru kalem sertliğinin seçimi de önemlidir (Tavares and Barbeira, 2008).

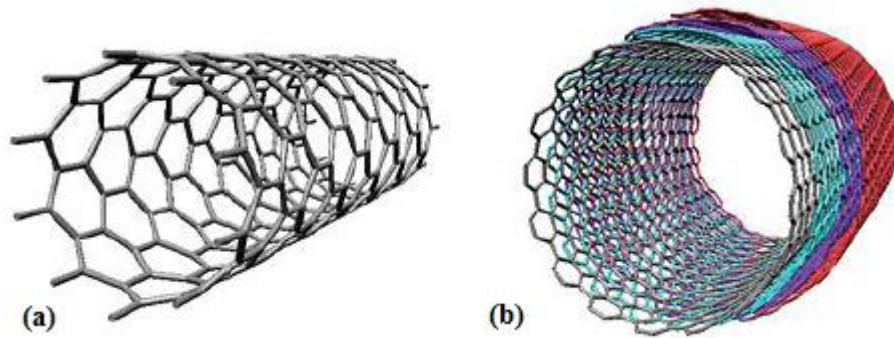
2.3.6. Karbon nanotüp

Karbon nanotüp (Carbon nanotube, CNT) karbon atomlarının çapı 1 nm'den küçük olan silindir şeklindeki bir tüp biçiminde şekillenmesi sonucunda oluşan uzunluğu birkaç mikrondan birkaç nanometreye kadar değişebilen ve sadece karbon atomlarından meydana gelen yapılardır (Topçuoğlu, 2002). Grafenin kıvrılarak silindir şekline gelmesiyle içi boş boru şeklinde oluşan CNT'ler, farklı çap ve boyda, uçları da açık veya kapalı, ya tek, ya da iç içe geçmiş silindirler şeklinde olabilirler (Ahıska, 2009). CNT, 1991 yılında Iijima tarafından keşfedilmiştir (Xian, et al., 2006). Grafenin kıvrılma yönüne göre nanotüpler değişik mekanik ve elektronik özelliklere sahiptirler. Geometrilerine bağlı olarak yarı iletken veya metalik özellik gösterebilirler. Hiçbir katkı maddesi olmaksızın, nanotüpün geometrik parametrelerinin (çapı, tüp yüzeyinin yönü vs.) değiştirilmesiyle elektronik özelliklerinin de değiştirilebilir olması, tüplere elektronik uygulamalarda önemli bir yer vermektedir. CNT'ün elektronik özellikleri, tüpün çapına ve kiralitesine bağlıdır. CNT'ün çapına ve kiralitesine bağlı olarak, bant aralığının sıfırdan onlarca eV'a kadar değişmesi, tüplerin hem metal hem de yarı iletken olabileceklerini gösterir (Ahıska, 2009).

CNT'ler, tek duvarlı karbon nanotüp (single-walled carbon nanotube, SWCNT) ve çok duvarlı karbon nanotüp (multiwalled carbon nanotube, MWCNT) olarak sınıflandırılabilir (Şekil 2.15). SWCNT, nanometre boyutunda içi boş bir silindir oluşturacak şekilde yuvarlanmış, tek katmanlı kalın bir grafen levhasından (buna grafit de denilir) oluşur. MWCNT ise iç içe geçmiş birkaç eşmerkezli karbon tüpten oluşmaktadır (Sharifzadeh, 2006).

Günümüzde MWCNT'ler, verimli ve çok amaçlı sensörlerin üretiminde kullanılmaktadır. MWCNT'ler yalnızca tek moleküler katman kalınlığında olduklarından, her atom yüzeyde bulunmaktadır ve bu nedenle de bu nanotüplerden

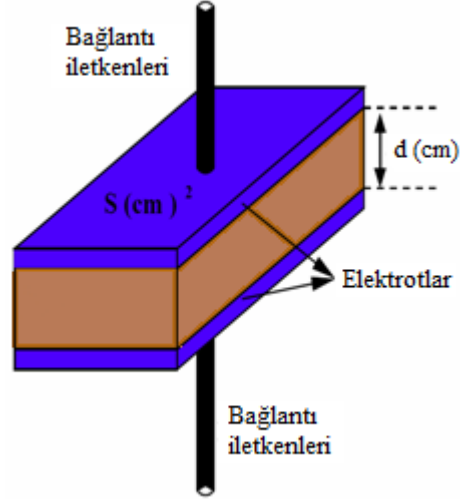
imal edilmiş olan sensörler, sıvı ve gaz ortamlarında, çeşitli kimyasallara karşı olağanüstü yüksek hassasiyete sahiptirler (Menceloğlu ve Kırca, 2008). Mevcut olan ve tasarlanan bazı diğer CNT uygulamaları, veri depolama aygıtları, kapasitörler, yassı panel ekranlar, ısı eşanjörleri, çok güçlü kompozitler, filtre membranları, uzay giysileri, biyosensörler, yakıt pilleri ve çok daha fazlasını içermektedir (Sharifzadeh, 2006).



Şekil 2.15. Tek duvarlı (a) ve çok duvarlı (b) karbon nanotüpler.

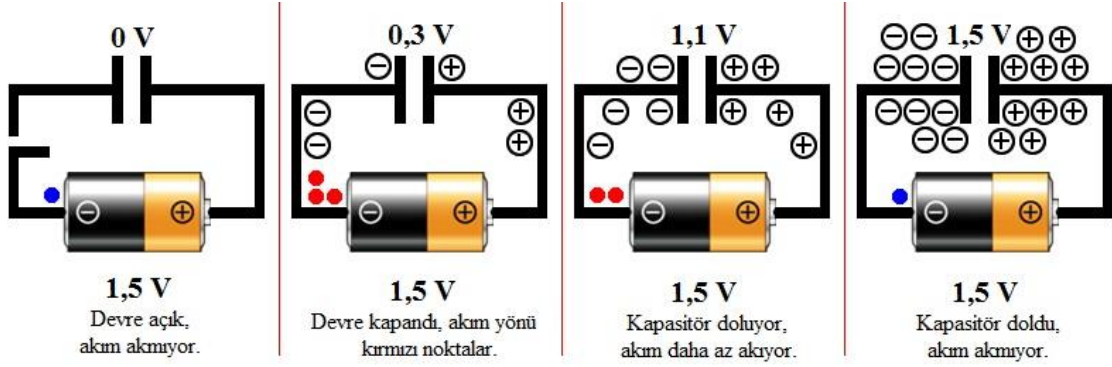
2.4. Kapasitör

Kapasitör, elektronların kutuplanarak elektriksel yükü elektrik alanın içerisinde depolayabilme özelliklerinden faydalanılarak, bir yalıtkan malzemenin iki metal tabaka arasına yerleştirilmesiyle oluşturulan temel elektrik ve devre elemanıdır (Şekil 2.16). Kapasite, sığa gibi isimlerle de anılırlar (<http://www.starhackz.com/motorlu-araclar/174742-aku-kapasitor-kondansator-nedir.html>).



Şekil 2.16. Kapasitörün şeması.

Bir pilin iki ucu arasına, bir kapasitör bağlandığında, elektronlar eksi kutuptan artı kutba doğru harekete geçer ve kapasitörün, pilin eksi kutbuna bakan plakasında birikmeye başlarlar. Diğer plakada ise, eşdeğer miktarda elektron eksikliği oluşur. Başlangıçta, göreceli yüksek bir akım plakalara ulaşmış ve plakalardaki yük birikimi sonucu, aralarında bir gerilim oluşturmaya başlamıştır. Bu gerilim arttıkça, elektron akışına karşı koymaya başlar ve akım azalır. Plakalar arasındaki gerilim, pilin gerilimine ulaştığında, ikisi ters yönlü olduklarından akım durur (Şekil 2.17). Burada önemli olan nokta; önce akımın plakalara ulaşip artması, gerilimin ise sonradan artıp, bir anlamda 'geriden' oluşmasıdır. Bu yüzden, bir kapasitörde 'gerilimin akımı izlediği' veya 'akımın gerilime öncülük ettiği' söylenir. Sonuç olarak, plakalar arasında bir elektrik alanı oluşmuş ve bu alana kapasitörün karşı koymasına karşın elektron pompalamaya devam etmiş yani kapasitör üzerinde iş yapmış bulunan pil oluşmuştur. Ancak, bu elektrik alanın oluşması için harcanmış olan enerji, dirençte harcananın aksine, kaybolmuş olmayıp depolanmış potansiyel enerjidir ve yeniden kullanılabilir. Nitekim, bu haliyle devreden pil çıkartılıp yerine bir ampul bağlanacak olsa; kapasitörün eksi plakasındaki elektronlar artı plakaya doğru akıp plakaları nötr hale getirirken, ampülün de yanmasına yol açarlar (<http://www.starhackz.com/motorlu-araclar/174742-aku-kapasitor-kondansator-nedir.html>).



Şekil 2.17. Bir kapasitörün yüklenmesi.

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

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

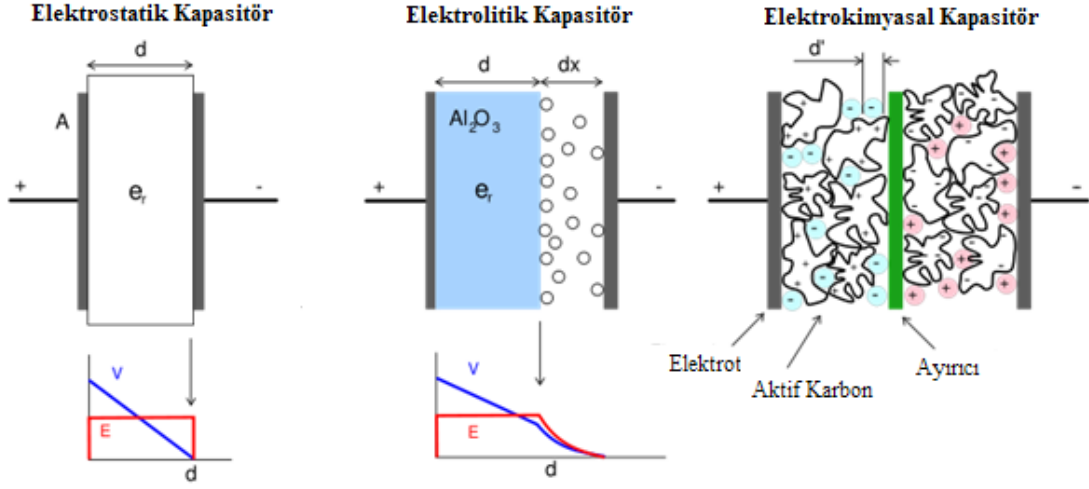
Kapasitans, genellikle C ile gösterilir ve birimi Farad (F)'dır. F çok büyük olduğundan genellikle mikrofard (μF) veya pikofard (pF) cinsinden ölçülür.

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

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

2.4.1. Kapasitör çeşitleri

Kapasitörler, genel olarak elektrostatik kapasitörler, elektrolitik kapasitörler ve elektrokimyasal kapasitörler olmak üzere başlıca üç gruba ayrılırlar (Şekil 2.18).



Şekil 2.18. Kapasitör çeşitleri.

2.4.1.1. Elektrostatik kapasitörler

Elektrostatik kapasitörler, elektronların kutuplanarak elektriksel yükü elektrik alanın içerisinde depolayabilme özelliklerinden faydalanılarak, bir yalıtkan malzemenin iki metal tabaka arasına yerleştirilmesiyle oluşturulan temel elektrik ve elektronik devre elamanıdır. İki metal tabaka arasına yerleştirilen bu malzeme, malzemedeki elektrik dipollerinin indüklenmesi veya kalıcılığının bir sonucu olarak kapasiteyi arttıran dielektrik sabitine sahip bir yalıtandır. Elektrostatik kapasitörler, basit bir kondansatördür (Sharma and Bhatti, 2010).

2.4.1.2. Elektrolitik kapasitörler

Elektrolitik kapasitörler, elektrostatik kapasitörlerle benzer yapıdadır. Ancak bu kapasitörler iletkenliğini, elektrolit tuzların metal elektrotla doğrudan temas etmesi ile sağlar. Örneğin; alüminyum (Al) elektrolitik kapasitörler, iki Al tabakasından elde edilir. Bu Al tabakalar, çok ince, yalıtkan oksit tabakalarla kaplanır. Elektrolitik kapasitör artı ve eksi kutuplanır. Oksit tabaka dielektrik gibi davranır ve iletimi sağlar.

Oluşturulan bu Al kapasitör ünitesi, elektrostatik kapasitörlere göre daha fazla yük kapasitesine sahiptir ve iletimi daha güçlüdür (Sharma and Bhatti, 2010).

2.4.1.3. Elektrokimyasal kapasitörler

Elektrokimyasal kapasitörler süperkapasitörler ya da ultrakapasitörler olarak da adlandırılırlar (Zhang, et. al., 2009). Elektrokimyasal kapasitörler, “2.5. Süperkapasitörler” başlığında ayrıntılı olarak anlatılmaktadır.

2.5. Süperkapasitörler

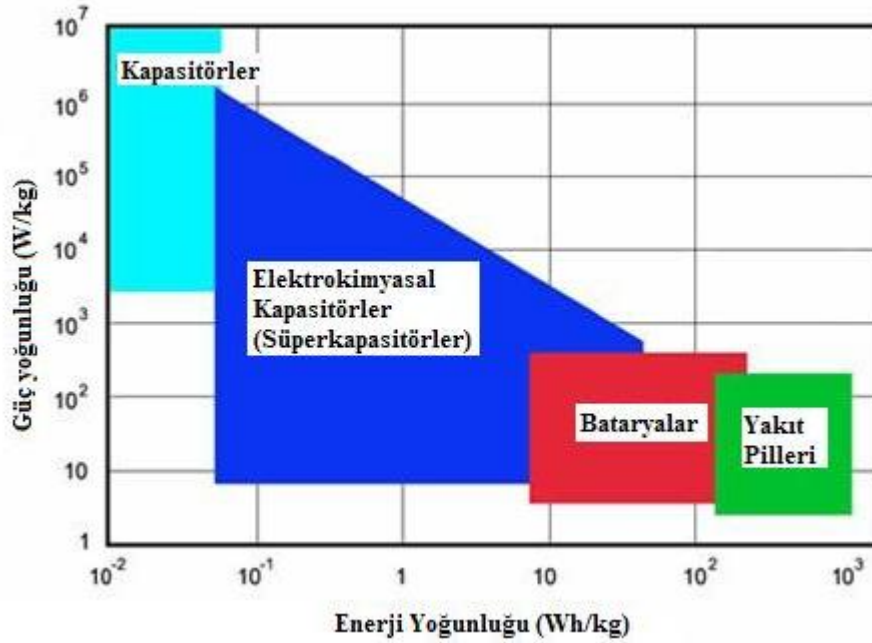
Pil ve kapasitörler, geleneksel enerji depolama sistemleri olarak bilinmektedir. Yüksek enerji yoğunluğuna sahip fakat sınırlı güç çıkışı olan piller enerjinin uzun süreli kullanımını gerektiren uygulamalar için uygundur. Öte yandan, kapasitörler, enerjiyi çok yüksek hızda ulaştırırlar. Yüksek enerji 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).

Süperkapasitörler, klasik kapasitörlerin çok gelişmiş halleridir (Kalafat, 2010). Elektrikli cihaz uygulamalarında kullanılan ilk enerji depolama sistemlerinden biridir. Bir süperkapasitör, hem bir batarya hem de bir kapasitördür.

Conway (1991a)'e göre elektrokimyasal kapasitörler pseudo tersinir elektrokimyasal şarj ve deşarj sürecinin oluştuğu elektrokimyasal cihazlardır. Üstelik şarj-deşarj eğrileri hemen hemen doğrusaldır. Süperkapasitörler, bir elektrolit çözeltisi içine gözenekli yapıda bir elektrodun daldırılması ile hazırlanır. $C = \epsilon_0 A/d$ eşitliğine göre; büyük elektrot yüzey alanından (A) ve elektrot yüzeyinde elektronik ve iyonik

etkileşim arasındaki mesafenin (d) çok küçük olmasından dolayı, süperkapasitörler çok yüksek kapasitans değerine sahiptir (Sharma and Bhatti, 2010). Süperkapasitörlerdeki elektrokimyasal süreçte herhangi bir faz değişimi olmadığı için bu tür kapasitörler 100000 defadan daha çok doldurulup boşaltılabilir.

Şekil 2.19, güç yoğunluğa karşı enerji yoğunluğunu veren tipik Ragone grafiğini göstermektedir (Conway, 1999; Simon and Gogotsi, 2008). Ragone grafiği çeşitli enerji depolama sistemlerinin enerji yoğunluklarına karşı güç yoğunluklarını karşılaştırmak için kullanılan bir grafiğdir (http://en.wikipedia.org/wiki/Ragone_chart).



Şekil 2.19. Çeşitli enerji depolama sistemleri için Ragone grafiği.

Ragone grafiğinde enerji yoğunluğu (düşey eksen) ne kadar enerjinin depolanabileceğini, güç yoğunluğu (dikey eksen) ise depolanan enerjinin ne kadar sürede aktarılabilirliğini tanımlamaktadır (http://en.wikipedia.org/wiki/Ragone_chart). Bu grafiğe göre süperkapasitörler yüksek güç yoğunluğunda düşük enerji yoğunluğuna sahipken, yakıt pilleri ve bataryalar yüksek enerjiye ancak sınırlı güç yoğunluğuna

sahiptir. Lityum iyon pilleri ve ileri ikincil bataryaların yavaş güç aktarımına sahip olması, birçok yeni uygulamada daha yüksek enerji ve güç yoğunluğuna sahip sistemlere olan ihtiyacı arttırmıştır (Erdoğan vd., 2009) ve bu işlev süperkapasitörlere verilmiştir. Güç yoğunluğu ve enerji yoğunluğu skalasında süperkapasitörler bataryalarla elektrolitik kapasitörlerin arasındaki boşluğu doldurmaktadır (Kötz and Carlen, 2000).

Çizelge 2.5 bataryalarla süperkapasitörlerin başlıca farklılıklarını özetlemektedir (Pandalfo and Hollenkamp, 2006). Bu farklılıklar nedeniyle elektrokimyasal davranışlar da farklı olmaktadır. Çizelge 2.5'ten görüleceği üzere, süperkapasitörlerin enerji yoğunluğu elektrostatik kapasitörlerden 10 kat yüksektir. Buna ilaveten süperkapasitörler bataryalarla karşılaştırıldığında yüksek güç yoğunluğu, kısa şarj-deşarj süresi, yüksek şarj-deşarj verimliliği ve uzun döngü sayısına sahip olma avantajlarına sahiptir (Zhang, et al., 2009).

Çizelge 2.5. Süperkapasitörlerin, elektrostatik kapasitörlerin ve bataryaların birbiri ile karşılaştırılması.

	Batarya	Elektrostatik Kapasitör	Süperkapasitör
Deşarj Süresi	0,3-3 s	10^{-6} - 10^{-3} sn	0,3-30 sn
Şarj Süresi	1-5 s	10^{-6} - 10^{-3} sn	0,3-30 sn
Enerji Yoğunluğu (Wh/kg)	10-100	<0,1	1-10
Spesifik Gücü (W/kg)	50-200	>10,000	≈1000
Şarj-deşarj Verimliliği	0,7-0,85	≈1	0,85-0,98
Döngü Sayısı	500-2000	>500,000	>100,000

Süperkapasitörler elektrodun tamamında değil de sadece elektrot yüzeyinde elektrik yükü depoladıklarından dolayı bataryalarla karşılaştırıldıklarında daha az enerji yoğunluğuna sahip olma eğilimindedirler. Bu nedenle süperkapasitörler yüksek oranda çalışabilirler ve yüksek spesifik güç sağlayabilirler (Lota, et al., 2008). Bunun yanı sıra süperkapasitör materyallerinin çoğu redoks reaksiyonlarında yer almadığından elektrotta az bir bozulma gerçekleşir ve bu da ona iyi bir döngü karakteristiği verir (Zhang, et al., 2009).

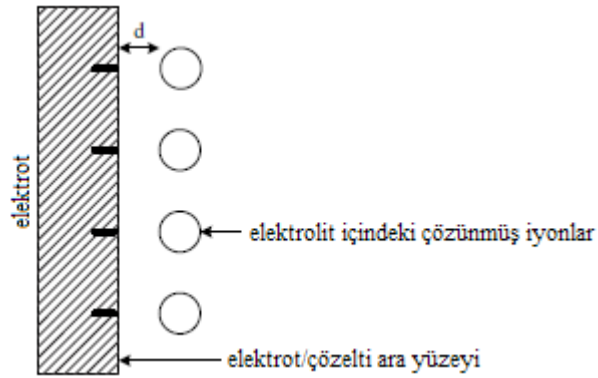
2.5.1. Yük depolama mekanizmalarına göre süperkapasitör çeşitleri

Yük depolama mekanizmalarına göre süperkapasitörler iki tipte sınıflandırılabilirler:

1. Elektriksel Çift Tabaka Kapasitörler (Electrical Double-Layer Capacitors, EDLCs)
2. Pseudokapasitörler

2.5.1.1. Elektriksel çift tabaka kapasitörler

EDLCs, elektrik yükünü doğrudan Şekil 2.20’de şematik olarak gösterilen elektrodun elektriksel çift tabakası (Electrical double layer, EDL) boyunca depolar (Danaee, et al., 2009). Çünkü ara yüzey boyunca yük transferi yoktur, bu gerçek kapasitans etkisidir (Zhang, et al., 2009).



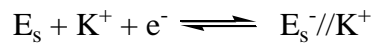
Şekil 2.20. Çift tabakanın şematik gösterimi.

EDLCs, polarizlenebilen ve gözenekli iki elektrottan oluşur. EDLCs'deki enerji depolama süreci yeterli büyüklükteki potansiyel farkla, yükün iki elektrot arasında bölünmesiyle gerçekleştirilir (Şekil 2.21). EDLCs'in elektrik yükü EDL kapasitansı tarafından belirlenir. EDLCs'deki elektrokimyasal süreç Zheng ve gurp arkadaşlarının (1997) açıkladığı gibi gösterilebilir.

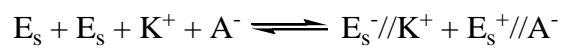
Pozitif elektrotta:



Negatif elektrotta:



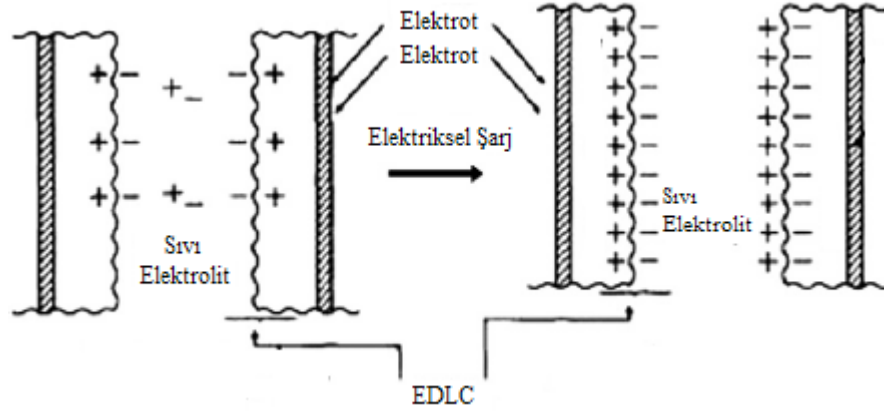
Tüm reaksiyon:



E_s : Elektrot yüzey alanı

//: Yükün üzerinde veya her bir tarafında depolandığı DL

K^+ , A^- : Sırasıyla elektrolitin anyon ve katyonlarıdır.



Şekil 2.21. Elektriksel çift tabaka kapasitörlerinin yük depolama mekanizması.

Şarj sürecinde, elektronlar dış akım kaynağı aracılığıyla pozitif elektrottan negatif elektroda transfer edilir. Elektrolitten iyonlar elektrot boyunca hareket ederler. Deşarj süreci boyunca da elektronlar negatif elektrottan pozitif elektroda doğru geçer. Hem şarj hem de deşarj sürecinde ara yüzeydeki yük yoğunluğu ve elektrolit konsantrasyonu değişir (Vol'fkovich and Serdyuk, 2002).

EDL'nın spesifik kapasitansı ile ilgili geleneksel teoriler Hemholtz, Stern, Gouy, Chapman, Grahame vd. tarafından ortaya atılan klasik teorilere dayanır (Habib, 1977; Vorotyntsev and Kornyshev, 1984; Vorotyntsev, 1986).

2.5.1.2. Pseudokapasitörler

Pseudokapasitörler elektrik yükünü yeterli miktardaki tersinir redoks reaksiyonlarının pseudokapasitansı ve EDL kapasitansı ile depolar. Pseudokapasitörler,

potansiyel uygulandığında elektroaktif malzemelerin indirgenmesi-yükseltgenmesi ya da elektrosorpsiyon gibi reaksiyonlardan faradayik akımı indüklediğinde ortaya çıkar (Conway, 1999; Wu and Chiang, 2004; Sugimoto, et al., 2004; Dong, et al., 2006). Pseudokapasitörlerin elektrotlarında meydana gelen birkaç tür faradayik süreç vardır. Birincisi Pt ya da Au yüzeyinde hidrojen (H_2) ya da kurşunun (Pb) adsorpsiyonu gibi tersinir süreçlerdir. İkincisi rutenyum oksit (RuO_2) ve IrO_2 gibi geçiş metal oksitlerinin redoks reaksiyonlarıdır. Üçüncüsü ise iletken polimer temelli elektrotlarda elektrokimyasal doping-dedoping tersinir sürecidir (Conway, 1999).

- Yüzey bileşikleri ile pseudokapasitörler:

Pseudokapasitörlerde tersinir faradayik yüzey reaksiyonları, yük transferi ile elektrosorpsiyon ya da desorpsiyona maruz kalan kimyasal bileşiklerle ortaya çıkabilir (Conway, 1991a; Conway, 1991b). En çok çalışılan elektrokimyasal süreçler Pt üzerinde H_2 'nin adsorpsiyonu (Will and Knorr, 1960) ve Au üzerinde Pb adsorpsiyonudur (Vol'fkovich and Serdyuk, 2002).

- Metal oksit temelli süperkapasitörler:

Pseudokapasitörlerin elektrotları için en iyi materyal Pt metalinin oksitleridir. Oksit film uzun döngüler süresinde rutenyum (Ru) üzerinde oluşur (Vol'fkovich and Serdyuk, 2002; Hadzi-Jordanov, et al., 1975). Elektrik yükü, RuO_2 elektrodu üzerinde EDL kapasitans ve oksit filmdeki Ru oksidasyonunun derecesi ile ilişkili olan faradayik pseudokapasitans ile depolanır (Vol'fkovich and Serdyuk, 2002).

2.5.1.3. Hibrit kapasitörler

Hibrit kapasitörler metal oksit ve karbon malzemeler temel alınarak hazırlanırlar. Hibrit kapasitör yapımında çift elektrot olarak aktif karbonun kullanılmasına göre negatif elektrot olarak aktif karbonun kullanımı, kapasitörün potansiyel aralığında değişikliklerin yapılmasına olanak sağlar. Pozitif elektrotların

yüzeyinde gerçekleşen bütün süreçler alkalın pillerdeki gibidir. Hibrit kapasitörlerin kullanım ömrü bozulmanın meydana geldiği pozitif elektrotla belirlenir. Genellikle hibrit kapasitörlerin spesifik enerjisi EDLCs'inkinden daha büyük, pillerden daha küçüktür (Vol'fkovich and Serdyuk, 2002).

2.5.2. İletken polimer temelli süperkapasitörler

Son yılların en önemli elektrokimyasal başarılarından biri elektriksel olarak iletken polimerlerin kullanımının geliştirilmesidir. PA, PTh, PANi ve PPy gibi konjuge çiftli bağ içeren polimerlerin yükseltgenme ve indirgenme reaksiyonları yeteri kadar tersinirdir. Bu reaksiyonlar kullanılarak çalışmalar yapılmaktadır. İndirgenen ya da yükseltgenen polimer matrisi içerisine karşı iyonların katılanması ile elektrokimyasal olarak reaksiyonlar yürütülmektedir (Vol'fkovich and Serdyuk, 2002).

Elektrot aktif materyali olarak elektriksel iletken polimerlerin kullanıldığı üç tip elektrokimyasal kapasitör vardır (Rudge, et al., 1994a; Rudge, et al., 1994b).

Tip 1, her iki elektrodun aynı p-doplanan simetrik konfigürasyonuna sahip olan süperkapasitörlerdir. Örnek olarak PPy ile kaplanan elektrotların kullanımı verilebilir.

Tip 2, elektrotların p-doplanan farklı polimerler ile asimetrik konfigürasyona sahip olduğu süperkapasitörlerdir. Bu polimerlere PPy ve PTh örnek olarak verilebilir.

Tip 3 ise, iletken polimerlerin elektrokimyasal olarak n- ve p-doplanabilmesi ile oluşturulur. Elektrotlardan birinin p-doplanmış diğerrinin ise n-doplanmış iletken polimerlerin kullanılmasıyla oluşturulan süperkapasitörlerdir. Negatif olan elektrodun polimeri n- doplanıp, pozitif olanın polimeri p-doplanmıştır. Deşarj sürecinde ise her iki polimer doplanmamış konumdadır.

Tip 3'ün tip 1 ve 2'ye göre avantajları vardır;

- Susuz elektrolit çözeltilerinde yüksek voltaj değerine (yaklaşık 3 V) sahiptirler.
- Şarj sırasında her iki polimer maksimum iletkenliğe sahiptir. Diğer tiplerde ise şarj sürecinde elektrotlardan biri doplanmamış halde bulunur. Bu da elektriksel olarak iletkenliği azaltmaktadır. Bu nedenle tip 3'ün spesifik gücü diğer tiplere göre daha büyüktür.
- Yüksek enerji yoğunluğuna ve yüksek dayanıklılığa sahiptir (Vol'fkovich and Serdyuk, 2002).

Literatürdeki çalışmalar incelendiğinde, süperkapasitör uygulamalarında üç tür malzeme ile çalışıldığı görülmektedir. Bunlar karbon malzemeler, metal oksitler ve iletken polimerlerdir (Mastragostino, et al., 2002; Frackowiak and Beguin, 2001). Karbon esaslı 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., 1994b; Fusalba, et al., 1999).

PANi ve türevleri enerji depolama sistemleri uygulamalarında en çok tercih edilen polimerlerdir ve farklı yükseltgenme basamaklarına sahip olmalarından

kaynaklanan yüksek faradayik pseudokapasitanslarıyla elektrokimyasal kapasitörlerde elektrot malzemesi olarak yaygın bir şekilde kullanılmaları önerilmektedir (Hu and Chu, 2001; Naoi, et al., 1997; Sotomura, et al., 1992).

Süperkapasitörlerde kullanılan PANi'i geliştirmek için pek çok çalışma yapılmıştır ve halen yapılmaktadır. Gupta ve Miura (2006) çalışma elektrodu olarak PANi/SWCNT kompoziti hazırlayarak, kompozitin şarj-deşarj davranışlarını 1 M H₂SO₄ çözeltisinde incelemiştir. PANi/SWCNT kompozitinin spesifik kapasitans (485 F/g), spesifik enerji (228 Wh/kg) ve spesifik güç (2250 W/kg) değerlerini şarj-deşarj eğrilerinden hesaplayarak, bu değerlerin saf PANi ve SWNCT'ten daha yüksek olduğunu belirlemiştir. 1500 döngü alarak gerçekleştirdikleri şarj-deşarj deneylerinde kompozitin spesifik kapasitansının ilk 500 döngüde %5, sonraki 1000 döngüde ise %1'lik azaldığını belirleyerek kompozitin yüksek döngü kararlılığına sahip olduğunu ortaya koymuşlardır.

Chen ve grup arkadaşları 2003 yılında yaptıkları çalışmada karbon elektrot üzerine PANi'i CV yöntemiyle depolayarak elektrokimyasal özelliklerini 1 M H₂SO₄ çözeltisinde CV ve EIS yöntemlerini kullanarak incelemiştir. EIS yönteminin sonuçlarını uygun bir elektriksel eşdeğer devre ile fitleyerek PANi-karbon elektrodun spesifik kapasitansının (180 F/g) saf karbon elektroda göre (92 F/g) daha yüksek olduğunu belirlemiştir. PANi-karbon elektrodun kararlılığını ve süperkapasitör performansını ise yine aynı ortamda 1000 döngülük şarj-deşarj testleriyle incelemiştir.

Wang ve arkadaşları (2008) yaptıkları çalışmada aktif karbon üzerine CV yöntemiyle kaplanan PANi'in süperkapasitör özelliklerini incelenmiştir. EIS ve şarj-deşarj testlerini kullanarak yaptıkları çalışmada kompozitin spesifik kapasitans değerinin (587 F/g) PANi'in elektrolitle gerçekleştirdiği faradayik reaksiyonlar nedeniyle saf aktif karbonun spesifik kapasitans değerinden (140 F/g) büyük olduğunu belirlemiştir. Şarj-deşarj testleriyle incelenen çevrim ömürlerinde ise 50 döngüde kompozitin spesifik kapasitansının 513 F/g değerinden 334 F/g değerine, saf aktif karbonun ise 415 F/g'dan 385 F/g'a düştüğünü gözlemlemiştir.

PANi kullanılarak yapılan bir diğ er ç alışmada ise Jang ve arkadaşları (2005) polimerizasyon tekniklerinden biri olan buhar biriktirme yöntemiyle PANi' i karbon nanofiber (Carbon nanofiber, CNF) üzerinde biriktirmişlerdir. Elektrokimyasal analizleri kullanarak kaplama kalınlığının spesifik kapasitans üzerine etkisini incelemişlerdir. Maksimum spesifik kapasitans değerini 20 nm film kalınlığında 264 F/g olarak belirlemişlerdir.

Süperkapasitör uygulamalarında en çok kullanılan polimerlerden olan PPy' ün kapasitif özellikleri Faye ve grup arkadaşlarının 2010 yılında yaptıkları ç alışmada incelenmiştir. PPy ince film halinde CPE üzerine 0,2 M pirol ve 0,1 M sodyum perklorat (NaClO₄) içeren ACN ç özeltisinde kaplanmış, elde edilen CPE/PPy kompozit elektrodunun özellikleri ise CV ve kronoamperometri yöntemiyle 0,3 M NaClO₄ ç özeltisinde araştırılmıştır. Kompozitin kapasitansı CV yöntemi kullanılarak 10 F/g olarak hesaplanmış ve bu değerin tekrarlanan deneylerle birlikte saf CPE' nun kapasitans değerinden daha yüksek olduğu belirlenmiştir.

Muthulakshmi ve ç alışma arkadaşları (2006) süperkapasitör uygulamalarında kullanılacak aktif karbon elektrodun performansını arttırmak için PPy' ü elektrokimyasal polimerizasyon yöntemiyle karbon elektroda kaplayarak elektrodun kapasitans özelliklerini CV, EIS ve ř arj-deş arj yöntemlerini kullanarak incelemişlerdir. Bu elektrot için kapasitans değerini yaklaşık 354 F/g olarak bulmuşlardır. ř arj deş arj testlerinde 4000 döngüden sonra elektrodun hem ř arj hem de deş arj sürecinde PPy redoks aktivitesinde bozulmanın başladığını, IR değerinde azalma olduğ unu gözlemlemişlerdir.

Wang ve grup arkadaşları (2007a) PPy' ün kapasitif özelliklerini SWCNT kullanarak araştırmışlardır. PPy/SWCNT ve PPy/fonksiyonlandırılmış SWCNT olmak üzere iki ayrı kompoziti elektrokimyasal yollarla hazırlayarak bu kompozitlerin kapasitans özelliklerini CV ve EIS yöntemleriyle belirlemişlerdir. Deney sonuçlarına göre PPy/fonksiyonlandırılmış SWCNT kompozitinin yüksek spesifik kapasitans değerine sahip olduğ unu, düşük yük transfer direncine (>0,1 Ω) ve hızlı ř arj-deş arj yeteneğ ine sahip olduğ unu belirlemişlerdir. Spesifik kapasitansını ise 200 mVs⁻¹ tarama

hızında 200 F/g olarak elde etmişlerdir. PPy/SWCNT kompozitinin ise kapasitansını aynı şartlarda 144 F/g, yük transfer direncini ise yaklaşık 0,6 Ω olarak belirlemişlerdir.

Iroh ve Levine (2003) PPy ve poliimid'ten (PI) oluşan bir kompozit hazırlayarak, kompozitin kapasitif özelliklerini araştırmışlardır. EIS yöntemini kullanarak gerçekleştirdikleri bu çalışmada farklı DC polarizasyon potansiyelleri uygulamışlardır. PI'in elektroaktif olduğu katodik potansiyellerde kapasitansın uygulanan potansiyele üstel olarak bağlı olduğunu gözlemlemişlerdir. Negatif potansiyellerde ise PPy'nin dopingi nedeniyle pseudokapasitansının artmasının, kompozitin kapasitans değerini arttırdığını ortaya koymuşlardır.

Kim ve arkadaşları (2008) ise sabit potansiyelde elektroliz ile klorat (ClO_4^-) ve nafyon (Nf) ile katılanmış PPy filmi sentezleyerek bu polimerlerin 1 M sodyum sülfat (Na_2SO_4) ortamında CV yöntemiyle kapasitif özelliklerini incelemişlerdir. En düşük tarama hızı olan 5 mVs^{-1} 'de PPy- ClO_4 için spesifik kapasitans değeri 355 F/g iken PPy-Nf için 344 F/g bulunmuştur. Fakat diğer tüm yüksek tarama hızları için PPy-Nf kaplı elektrotta daha yüksek spesifik kapasitans değerleri bulunmuştur.

Park ve arkadaşlarının (2002) yaptığı bir çalışmada da gözenekli grafit fiber matriksi üzerine arka arkaya daldırma yöntemi kullanılarak kimyasal polimerizasyonla PPy kaplanmıştır. CV, EIS ve şarj-deşarj yöntemleri kullanılarak bu polimerin kapasitif özellikleri incelenmiştir. Spesifik kapasitans 400 F/g olarak bulunmuştur.

PPy ile kaplı tantalyum elektrot yüzeyine elektropolimerizasyon ile poli(3,4-etilendioksitiyofen) (PEDOT) kaplanarak PEDOT/PPy kompozit elektrodu oluşturulmuştur. Polimerin elektrokimyasal özellikleri 1 M LiClO_4 ve potasyum klorür (KCl) ortamında CV yöntemiyle, şarj-deşarj testleri ve EIS kullanılarak incelenmiştir. En yüksek spesifik kapasitans değeri PEDOT/h-PPy (h-boru şeklinde) kompozit elektrodu için bulunmuştur. Bu değer LiClO_4 çözeltisinde 230 F/g, KCl çözeltisinde 290 F/g olarak bulunmuştur. PEDOT/c-PPy (c-karnabahar şeklinde) kompozit elektrodu için bu değerler 160 F/g ve 210 F/g bulunmuştur. Sadece PEDOT kaplı elektrotta ise bu değerler sırasıyla 110 F/g ve 180 F/g'dır (Wang, et al., 2007b).

2.5.3. Süperkapasitörlerin kullanım alanları

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 2.6, süperkapasitörlerin düşük (<10 V) ve yüksek (>10 V) gerilim aralıklarındaki olası uygulamalarını göstermektedir.

Çizelge 2.6. Yüksek ve düşük gerilimlerde süperkapasitörlerin uygulamaları.

Düşük Gerilim (<10 V)	Yüksek Gerilim (>10 V)
<ul style="list-style-type: none"> • CMOS devrelerinde, VCR'larda, CD player'lerde, video kameralarında, radyo saatlerinde, bilgisayarlarda hafıza koruması, • Güvenlik alarm sistemlerindeki, uzaktan algılama aletlerindeki ve duman dedektörlerindeki UPS 	<ul style="list-style-type: none"> • UPS, motor ateşleme, ses şiddetlendirilmesi, elektrikli arabalar, mekanik hareketlendiriciler, güneş enerjisi ekipmanları, taşımacılık, infra-yapı elemanları, askeri ve uzay pazarı alanları

Fotoğraf makinesi flaşlarının çalışması için enerji depolayan araçlar süperkapasitörlerdir. Fotoğraf makinesinin flaşının ani patlaması süperkapasitör sayesinde olur. Flaşa bağlanmış olan süperkapasitör önce pil tarafından doldurulur ardından çekim anında devreye sokulur 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.

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>).

Süperkapasitörler, elektronik alet herhangi bir sebeple kaynaktan ayrılırsa aletin bir süre daha işlev görmesini sağlamakta da kullanılır. Bunlara örnek olarak hoparlörler verilebilir. Dinlenen sesin önemli olabileceği düşüncesiyle hoparlörlerde bulunan süperkapasitörler, kaynak gerilimi kesildiği zaman birkaç saniyeliğine de olsa hoparlörün çalışmasını ve ses kaybı olmamasını sağlarlar. Hoparlörün çalıştığı süre boyunca depolanan süperkapasitör, kaynağın kesintiye uğramasının ardından depoladığı yükü hoparlöre verir ve böylece ses bir süreliğine kesilmez.

Süperkapasitör, kendisini besleyen kaynak tükendiği zaman hafızasındaki bilgiyi kaybeden elektronik aletler için geçici de olsa çözüm oluşturmuştur. 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 depolanmadığından boşalacaktır ve bulunan çözüm geçici olacaktır. Bazı cep telefonlarının pillerinin birkaç saniyeliğine çıkarılıp geri takıldığında açılışta saati hatırlatması, daha uzun süreli pilsiz bırakmada ise açılışta 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 kullanımı vardır (<http://www.bilimselforum.com/index.php?topic=1266.msg4298>).

Süperkapasitörlerin ani yük boşalma yapabilmesi özelliğinden faydalanılarak laboratuvar ortamında yapay yıldırım oluşturma amacıyla kullanımı yapılmaktadır. Bir yapay yıldırımında 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>).



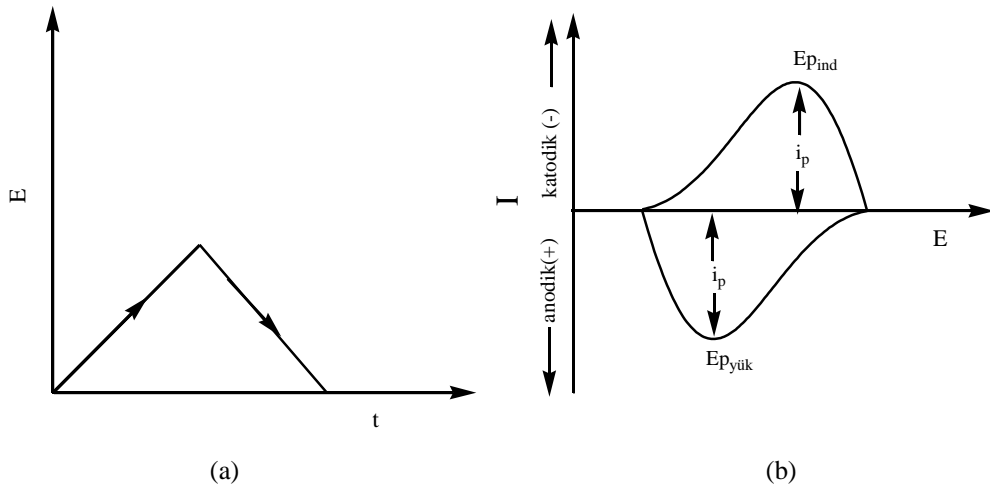
Şekil 2.22. Süperkapasitörlerin kullanım alanlarından bazıları (a) dijital fotoğraf makineleri (b) elektrikli toplu taşıma araçları (c) hoparlörler (d) dijital saatler (e) cep telefonları (f) mp3 oynatıcılar.

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 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 çözeltilen 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 ard arda durmadan 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 (1964) dönüşümlü voltamogramlar üzerinde tersinir ve tersinmez durumlarla birlikte kimyasal reaksiyonların etkilerini üç grupta incelemişlerdir.

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 ötürü 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:

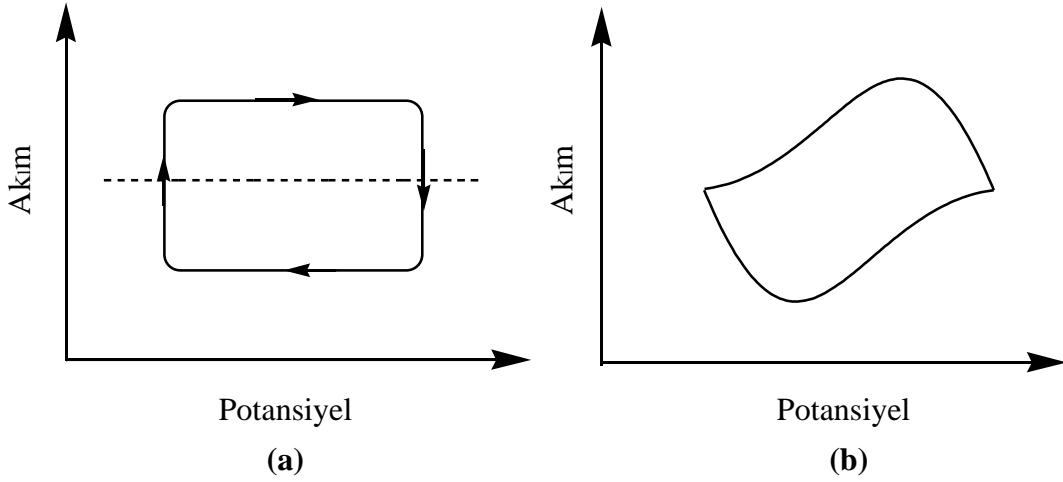
$$C = dQ/dV = I/(dV/dt) = I/(\Delta V/\Delta t)$$

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

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 bölünmesiyle elde edilir.

$$C_s = \frac{C}{A}$$



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 ($E = I \times R$) 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.

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

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.

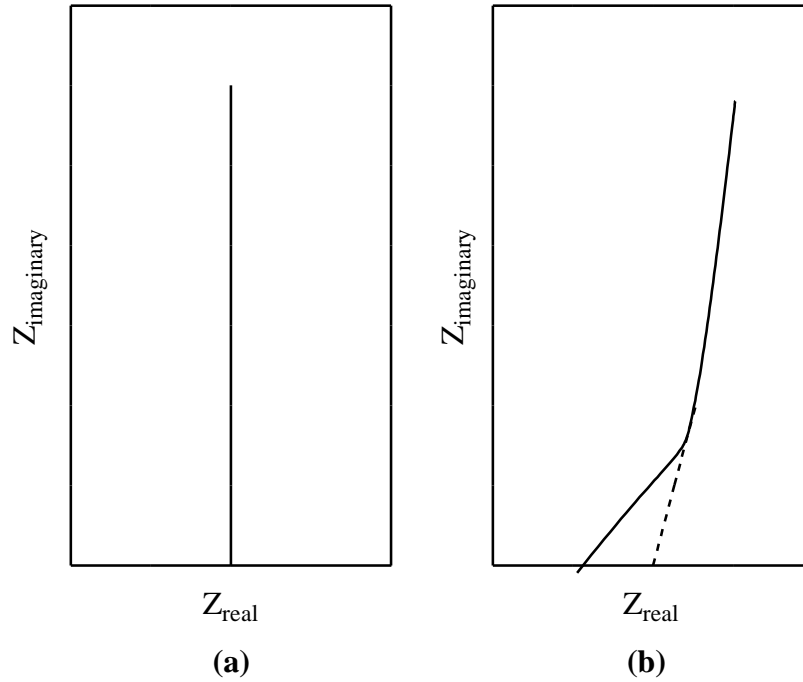
$$\tan \theta = Z_{im}/Z_{real}$$

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 $\log |Z| - (\log \omega)$ (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 yarı iletken materyallerin elektrokimyasal karakterizasyonunda kullanılan yöntemlerden biridir (Myamlin and Pleskov, 1967; Morrison, 1980; Nozik and Memming, 1996).

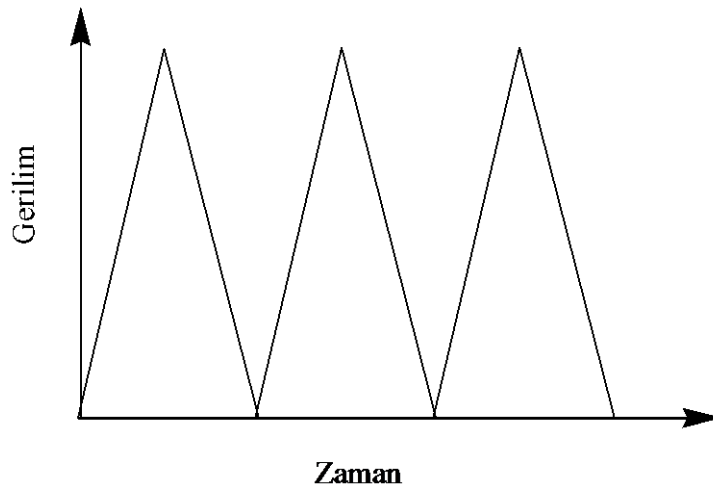
Bu yöntemde hücrenin empedansı doğrusal akım potansiyeli aralığında tek bir frekans kullanılarak ölçülür. Hücrenin direnci ve kapasitans değeri (basit bir RC modeli

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

Mott-Schottky yöntemi, yarı iletken 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 doplama 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.

$$\text{Spesifik güç } (Wcm^{-2}) = [I (A) \times \Delta V (V)] / A (cm^2)$$

$$\text{Spesifik enerji } (Whcm^{-2}) = [I (A) \times t (s) \times \Delta V (V)] / A (cm^2)$$

Eşitliklerdeki I deneyin gerçekleştirildiği akım değerini, ΔV gerilim farkı, A elektrot yüzey alanını, t 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)” 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 sağlamaktadır (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

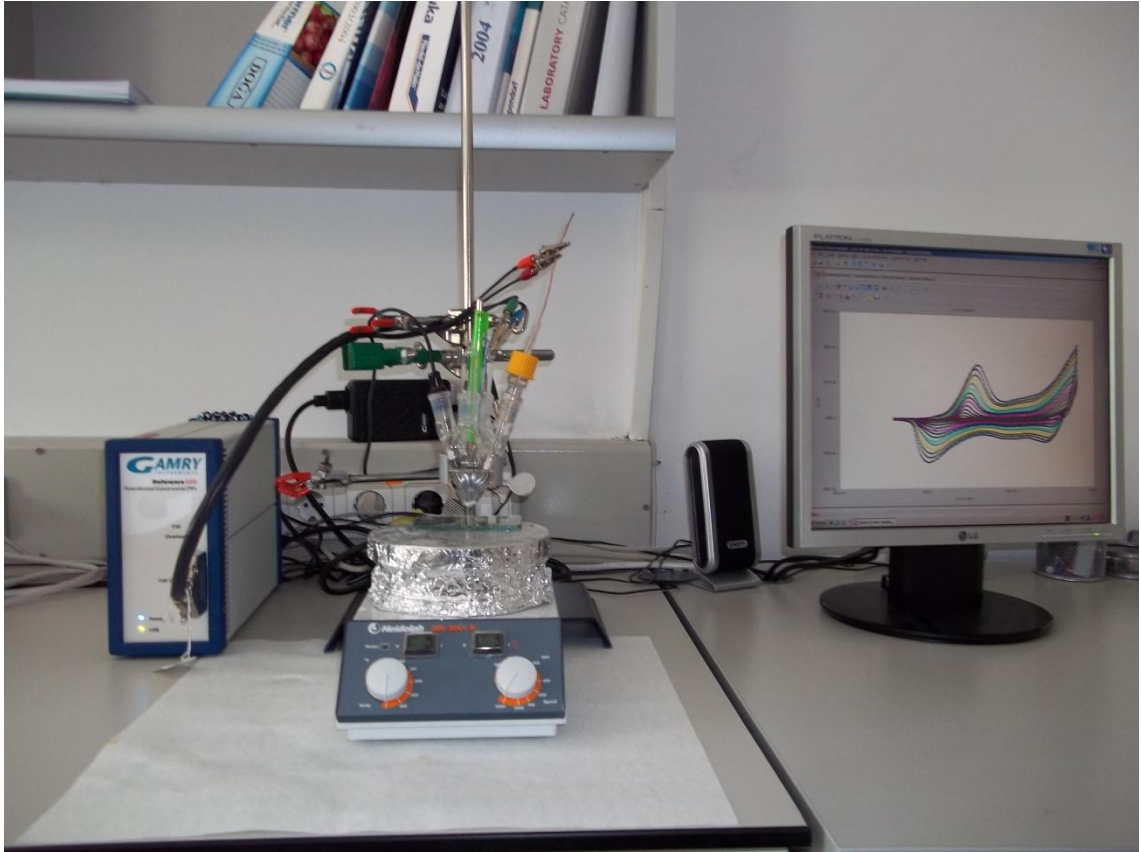
da foton emisyonu meydana gelmektedir. Yayılan elektronların kabul edilebilir bir oranı dedektör tarafından toplanır ve çıkış katot tüpünün parlaklığını ayarlama kullanılır. Böylece çıkış katot tüpünde bir görüntü oluşur ve her nokta ekranda görüntülenir.

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 PC3/600 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'lerin yüzey morfoloji analizleri Anadolu Üniversitesi Fen Fakültesi bünyesinde bulunan "Zeiss" marka "Ultra Plus" model "Field Emission Scanning Electron Microscope" cihazı ile yapılmıştır.

4.2. Çalışmada Kullanılan Çözücüler ve Kimyasal Maddeler

Deneysel çalışmalarda Sigma Aldrich'ten sağlanan 99,5% saflıkta anilin, 98% saflıkta N-Metilanilin ve 98% saflıkta N-Etilanilin monomerleri kullanılmıştır. Monomerler deneylerden önce fraksiyonlu damıtma ile saflaştırılarak elde edilen renksiz saf bileşikler azot geçirilerek alüminyum folyo ile sarılarak, +4°C'de saklanmıştır.

Polimerizasyon işlemi için çözücü olarak deiyonize su, destek elektrolit ve proton kaynağı olarak %95-97 saflıktaki Fluka'dan temin edilen H₂SO₄ kullanılmıştır. Susuz ortamda gerçekleştirilen polimerizasyonda ise çözücü olarak %99 saflıktaki Sigma Aldrich'ten temin edilen ACN, destek elektrolit olarak ise Fluka'dan sağlanan %99 saflıkta tetraetilamonyum tetrafloroborat (TEABF₄) kullanılmıştır.

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 kullanılmıştır. Çalışma elektrodu, sulu ortamda yapılan deneylerde sırasıyla etil alkol ve aseton karışımı kullanılarak, susuz ortamda yapılan deneylerde ise asetonitril çözeltisi kullanılarak Bandelin Sonarex marka ultrasonik banyo cihazı ile temizlenmiştir. Elektrodun $0,157 \text{ cm}^2$ 'lik yüzey alanı çözelti ile temas edecek şekilde hücre içine yerleştirilmiştir. Her iki ortamda da karşıt elektrot olarak Pt tel kullanılırken, referans elektrot olarak sulu ortamda Ag/AgCl, susuz ortamda ise yalancı (pseudo) Ag tel kullanılmıştır. Çalışmalarda verilen tüm gerilim değerleri, bu referans elektrotlara göredir.



Şekil 4.3. Kalem grafit elektrot.

4.4. Polianilin, Poli(*N*-metilanilin) ve Poli(*N*-etilanilin) Filmlerinin Sentezi

Polimer filmlerinin sulu ortamdaki sentezi; H_2SO_4 'in 10 ml'lik sulu çözeltisine 100 mM monomer eklenmesi ile gerçekleştirilmiştir. Proton kaynağı olarak kullanılan H_2SO_4 'in her bir monomer için en uygun derişimini belirlemek amacıyla; 10-100 mM arasında değişen miktarlarda H_2SO_4 'in sulu çözeltisinde polimer filmleri sentezlenmiş ve daha sonra monomersiz çözeltileri içinde dönüşümlü voltamogramları alınmıştır.

Susuz ortamda yapılan polimer filmi sentezleri, 0,1 M $TEABF_4$ içeren 10 ml'lik ACN çözeltisine 100 mM monomer eklenmesi ile gerçekleştirilmiştir.

Polimer filmleri PGE yüzeyinde CV yöntemi ile -0,20 V ile +0,90 V gerilim aralığında, 50 mV/sn tarama hızı ile arda arda 15 döngünün alınması ile biriktirilmiştir.

4.5. Poli(anilin-*ko*-*N*-metilanilin) ve Poli(anilin-*ko*-*N*-etilanilin) Filmlerinin Sentezi

ko-PNMA filminin sentezi 0,4 M H₂SO₄ içeren sulu çözelti içerisinde 100 mM *N*-Metilanilin ve 150 mM anilin eklenmesiyle gerçekleştirilmiştir. *ko*-PNEA filmi ise 0,5 M H₂SO₄ içeren sulu çözelti içerisinde 100 mM *N*-etilanilin ve 200 mM anilin eklenmesiyle gerçekleştirilmiştir.

Kopolimer filmlerinin sentezlenmesi için gerekli olan en uygun anilin derişimini belirlemek amacıyla çözeltiye 25mM ile 225 mM arasında değişen derişimlerde anilin eklenmiş ve ard arda 15 döngü alınarak elektrot yüzeyinde polimer filmi biriktirilmiştir. Oluşan polimer filmlerinin monomersiz çözeltide tek döngülü voltamogramları alınmıştır.

Kopolimer filmlerinin susuz ortamda gerçekleştirilen sentezlerinde ise 0,1 M TEABF₄ içeren 10 ml'lik ACN çözeltisine 100 mM *N*-sübtitüe anilin ve 100 mM anilin eklenmesiyle gerçekleştirilmiştir.

Polimer filmleri, yukarıda belirtilen çözücü ortamlarında PGE yüzeyinde -0,2 V ile 0,9 V gerilim aralığında 50 mV/sn tarama hızı ile ard arda 15 döngünün alınmasıyla biriktirilmiştir.

4.6. Polimer Filmlerinin Elektrokimyasal Karakterizasyonu

4.6.1. Dönüşümlü voltametri çalışmaları

PANi, PNMA, PNEA, *ko*-PNMA ve *ko*-PNEA ile kaplanan PGE'nun kararlılık testleri CV yöntemi ile yapılmıştır. Kararlılık testleri için polimer filmlerinin monomersiz çözeltilerinde -0,2 V ile +0,9 V gerilim aralığında 50 mV/sn tarama hızıyla 100 döngülük voltamogramları alınmıştır.

4.6.2. Mott-Schottky çalışmaları

PANi, PNMA, PNEA, *ko*-PNMA ve *ko*-PNEA ile kaplanan çalışma elektrotlarının monomersiz çözeltileri içerisinde ve 10^4 Hz frekans değerinde Mott-Schottky davranışları incelenmiştir.

4.7. Polimer Filmi Kaplı Elektrotların Morfolojileri

Polimer filmi kaplı PGE'lerinin yüzey morfolojileri SEM cihazı kullanılarak incelenmiştir.

4.8. Polimer Filmi Kaplı Elektrotların Süperkapasitör Özelliklerinin Belirlenmesi

4.8.1. Dönüşümlü voltametri çalışmaları

PANi, PNMA, PNEA, *ko*-PNMA ve *ko*-PNEA ile kaplanan çalışma elektrotlarının monomersiz çözeltileri içerisinde farklı tarama hızlarında (50 mV/sn ile 350 mV/sn arasında) tek döngülü dönüşümlü voltamogramları alınmıştır. Dönüşümlü voltamogramlardan elde edilen veriler kullanılarak tarama hızına bağlı spesifik kapasitans değerleri hesaplanmıştır.

4.8.2. Potansiyostatik elektrokimyasal empedans spektroskopisi çalışmaları

PANi, PNMA, PNEA, *ko*-PNMA ve *ko*-PNEA ile kaplanan çalışma elektrotlarının monomersiz çözeltileri içerisinde açık devre potansiyelleri (open-circuit potential, OCP) alındıktan sonra 10^5 ile 10^{-2} frekans aralığında yüzey taraması yapılmıştır. Potansiyostatik EIS ölçüm sonuçları Nyquist eğrileri olarak elde edilmiştir.

4.8.3. Şarj-deşarj çalışmaları

PANi, PNMA, PNEA, *ko*-PNMA ve *ko*-PNEA ile kaplanan çalışma elektrotlarına monomersiz çözeltileri içerisinde 2,0 mA akım uygulanarak 1000 döngülük şarj-deşarj davranışları incelenmiştir. Elde edilen grafiklerden elektrotların spesifik enerji ve spesifik güç yoğunluk değerleri hesaplanmıştır.

5. DENEYSEL SONUÇLAR

5.1. Polianilin, Poli(*N*-metilanilin), Poli(*N*-etilanilin), Poli(anilin-*ko*-*N*-metilanilin) ve Poli(anilin-*ko*-*N*-etilanilin)'in Sulu Ortamda Kalem Grafit Elektrot Yüzeyinde Elektrokimyasal Sentezi

PANi, PNMA, PNEA, *ko*-PNMA ve *ko*-PNEA filmleri, sulu ortamda CV yöntemi ile ard arda 15 döngü alınmasıyla PGE yüzeyine kaplanmıştır. Çizelge 5.1'de polimerlerin 1. ve 15. döngülerine ait redoks parametreleri yer almaktadır.

Çizelge 5.1. Monomerlerin yükseltgenmeleri ve polimer filmlerin redoks davranışları ile ilgili voltametrik karakteristikler.

monomer	döngü numarası	E_y^a (V)	$E_{p,y}^b$ (V)	$E_{p,i}^c$ (V)
anilin	birinci	0,70		
	onbeşinci		0,28	0,01-0,45-0,7
<i>N</i> -metilanilin	birinci	0,72		
	onbeşinci		0,52-0,66	0,49-0,59
<i>N</i> -etilanilin	birinci	0,76		
	onbeşinci		0,57-0,69	0,50-0,62

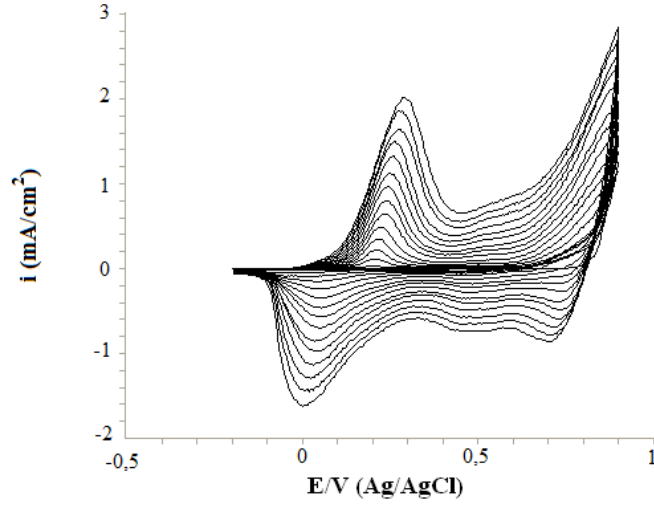
^a monomerin ilk yükseltgenmeye başladığı gerilim

^b polimer oluşumuna ait yükseltgenme gerilimleri

^c polimer oluşumuna ait indirgenme gerilimleri

5.1.1. Polianilinın elektrokimyasal sentezi

Anilinın sulu ortamdaki elektrokimyasal polimerizasyonu, 0,2 M H₂SO₄ çözeltisine 0,1 M anilin ilavesiyle gerçekleştirilmiştir. -0,2 V ile +0,9 V gerilim aralığında, 50 mV/sn tarama hızında, ard arda 15 döngü boyunca film kaplama yapılmıştır. Anilinın polimer filminin büyümesine ait dönüşümlü voltamogramı Şekil 5.1’de yer almaktadır.

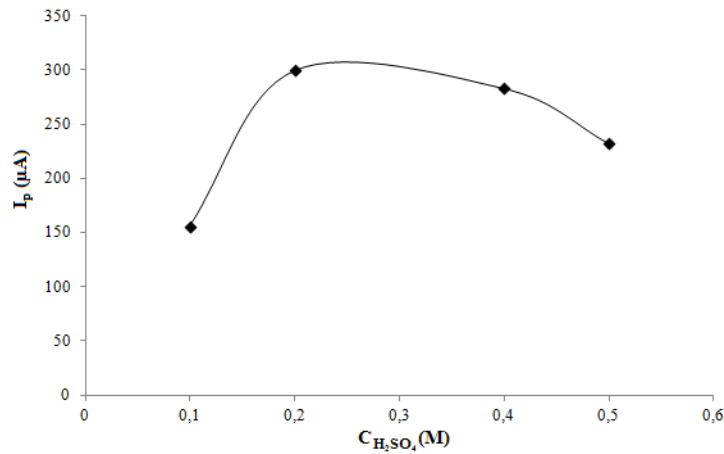


Şekil 5.1. 0,1 M anilinın 0,2 M H₂SO₄ çözeltisi içerisinde kalem grafit elektrot üzerine elektrokimyasal sentezini gösteren dönüşümlü voltamogramı (Tarama hızı: 50 mV/sn; Döngü sayısı: 15).

-0,2 V ile +0,9 V gerilim değerleri arasındaki dönüşümlü voltamograma bakıldığında, anilinın yükseltgenmesine ait pik akımı, döngü sayısı arttıkça azalmaktadır. Aniline ait bu piklerin kaybolması, elektrot yüzeyinde polimer filminin oluştuğunu ve PGE yüzeyinin değiştiğini göstermektedir.

Belirli bir döngüden sonra PGE'un yüzeyi PANi ile kaplanmakta ve bu filmin kendisine ait indirgenme ve yükseltgenme pik akımları, filmin büyümesi ile giderek artmaktadır.

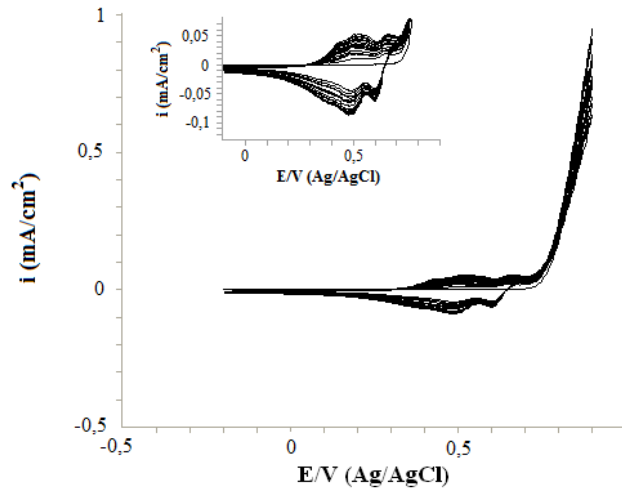
PANi filminin oluşması ve büyümesi sırasında protonun önemli rolü bulunmaktadır. Bu etkiyi daha ayrıntılı incelemek ve en uygun asit miktarını belirlemek amacıyla 100 mM anilin ve 10 ml su içeren çözeltiliye, giderek artan miktarlarda H_2SO_4 eklenerek elektrot yüzeyinde PANi filmleri biriktirilmiştir. Bu filmlerin monomersiz çözeltide yükseltgenmesi sırasında gözlenen pik akımları, biriktirilen filmlerin miktarları ile orantılı olduğundan, pik akımları H_2SO_4 derişimine karşı grafiğe geçirilerek, asit derişiminin PANi oluşumuna etkisi belirlenmiştir. Bu grafiğe göre (Şekil 5.2), anilinin elektropolimerizasyonu ile PANi elde etmek için en uygun asit derişiminin 200 mM civarında olduğu, daha düşük ve yüksek asit derişimlerinde ise daha düşük verimle PANi filmi elde edildiği gözlenmiştir.



Şekil 5.2. Polianilin oluşumuna H_2SO_4 derişiminin etkisi.

5.1.2. Poli(*N*-metilanilin)'in elektrokimyasal sentezi

N-metilanilin sulu ortamdaki elektrokimyasal polimerizasyonu 0,4 M H₂SO₄ çözeltisine 0,1 M *N*-metilanilin ilavesiyle gerçekleştirilmiştir. -0,2 V ile +0,9 V gerilim aralığında, 50 mV/sn tarama hızında ard arda 15 döngü boyunca film kaplama yapılmıştır. *N*-metilanilin polimer filminin büyümesine ait dönüşümlü voltamogramı Şekil 5.3'te yer almaktadır.

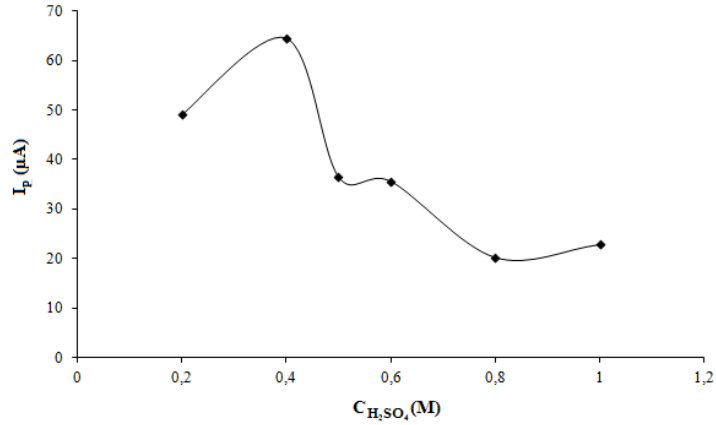


Şekil 5.3. 0,1 M *N*-metilanilin 0,4 M H₂SO₄ çözeltisi içerisinde kalem grafit elektrot üzerine elektrokimyasal sentezini gösteren dönüşümlü voltamogramı (Tarama hızı: 50 mV/sn; Döngü sayısı: 15).

-0,2 V ile +0,9 V gerilim değerleri arasındaki dönüşümlü voltamograma bakıldığında, *N*-metilanilin yükseltgenmesine ait pik akımı döngü sayısı arttıkça azalmaktadır. *N*-metilaniline ait bu piklerin kaybolması, elektrot yüzeyinde polimer filminin oluştuğunu ve PGE yüzeyinin değiştiğini göstermektedir.

Belirli bir döngüden sonra PGE'un yüzeyi PNMA ile kaplanmakta ve bu filmin kendisine ait indirgenme ve yükseltgenme pik akımları, filmin büyümesi ile giderek artmaktadır.

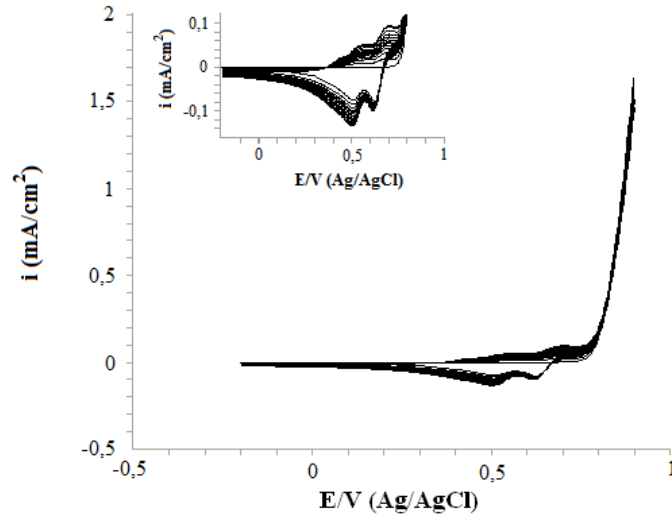
En uygun asit miktarını belirlemek için 100 mM *N*-metilanilin ve 10 ml su içeren çözeltiye, giderek artan miktarlarda H_2SO_4 eklenerek PNMA filmleri biriktirilmiştir. Bu filmlerin monomersiz çözeltide yükseltgenmesi sırasında gözlenen pik akımları H_2SO_4 derişimine karşı grafiğe geçirilmiştir (Şekil 5.4). Bu grafiğe göre, *N*-metilanilin elektropolimerizasyonu ile PNMA elde etmek için en uygun asit derişiminin 0,4 M civarında olduğu, daha düşük ve yüksek asit derişimlerinde ise daha düşük verimle PNMA filmi elde edildiği gözlenmiştir.



Şekil 5.4. Poli(*N*-metilanilin) oluşumuna H_2SO_4 derişiminin etkisi.

5.1.3. Poli(*N*-etilanilin)'in elektrokimyasal sentezi

N-etilanilin sulu ortamdaki elektrokimyasal polimerizasyonu 0,5 M H₂SO₄ çözeltisine 0,1 M *N*-etilanilin ilavesiyle gerçekleştirilmiştir. -0,2 V ile +0,9 V gerilim aralığında, 50 mV/sn tarama hızında ard arda 15 döngü boyunca film kaplama yapılmıştır. *N*-etilanilin polimer filminin büyümesine ait dönüşümlü voltamogramı Şekil 5.5'te yer almaktadır.

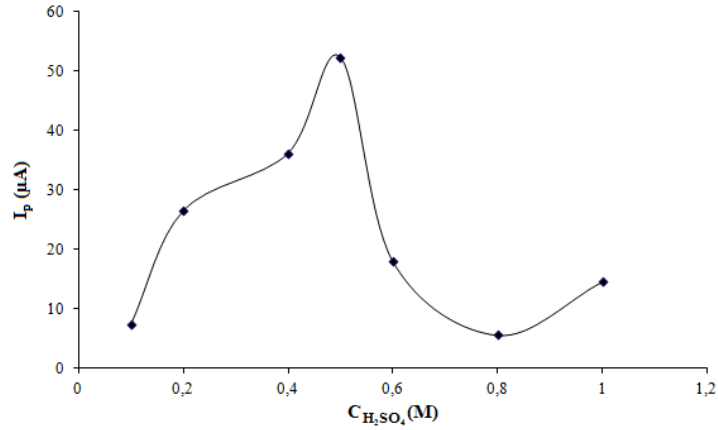


Şekil 5.5. 0,1 M *N*-etilanilin 0,5 M H₂SO₄ çözeltisi içerisinde kalem grafit elektrot üzerine elektrokimyasal sentezini gösteren dönüşümlü voltamogramı (Tarama hızı: 50 mV/sn; Döngü sayısı: 15).

-0,2 V ile +0,9 V gerilim değerleri arasındaki dönüşümlü voltamograma bakıldığında, *N*-etilanilin yükseltgenmesine ait pik akımı döngü sayısı arttıkça azalmaktadır. *N*-etilaniline ait bu piklerin kaybolması, elektrot yüzeyinde polimer filminin oluştuğunu ve PGE yüzeyinin değiştiğini göstermektedir.

Belirli bir döngüden sonra PGE'un yüzeyi PNEA ile kaplanmakta ve bu filmin kendisine ait indirgenme ve yükseltgenme pik akımları, filmin büyümesi ile giderek artmaktadır.

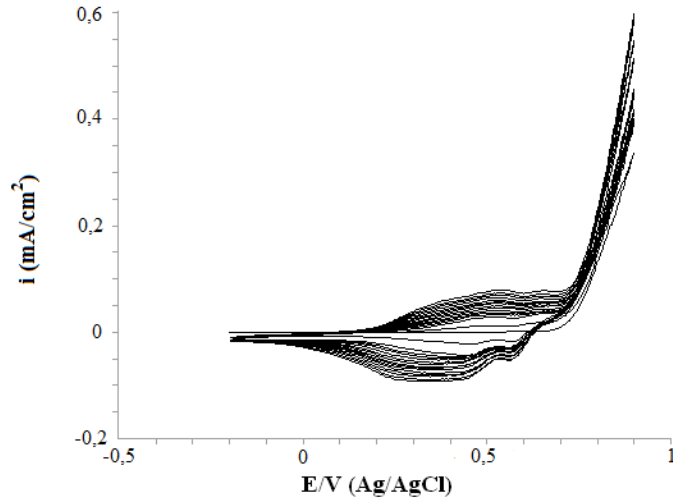
En uygun asit miktarını belirlemek için 100 mM N-Etilanilin ve 10 ml su içeren çözeltiliye, giderek artan miktarlarda H_2SO_4 eklenerek PNEA filmleri biriktirilmiştir. Bu filmlerin monomersiz çözeltide yükseltgenmesi sırasında gözlenen pik akımları H_2SO_4 derişimine karşı grafiğe geçirilmiştir (Şekil 5.6). Bu grafiğe göre, *N*-etilanilin elektropolimerizasyonu ile PNEA elde etmek için en uygun asit derişiminin 0,5 M civarında olduğu, daha düşük ve yüksek asit derişimlerinde ise daha düşük verimle PNEA filmi elde edildiği gözlenmiştir.



Şekil 5.6. Poli(*N*-etilanilin) oluşumuna H_2SO_4 derişiminin etkisi.

5.1.4. Poli(anilin-*ko*-*N*-metilanilin)'in elektrokimyasal sentezi

ko-PNMA'nin sulu ortamdaki elektrokimyasal polimerizasyonu 0,4 M H₂SO₄ çözeltisine 0,1 M *N*-metilanilin ve 0,15 M anilin ilavesiyle gerçekleştirilmiştir. -0,2 V ile + 0,9 V gerilim değerleri arasında, 50 mV/s tarama hızında ard arda 15 döngü boyunca film kaplama yapılmıştır. *ko*-PNMA'nin filminin dönüşümlü voltamogramı Şekil 5.7'de yer almaktadır.

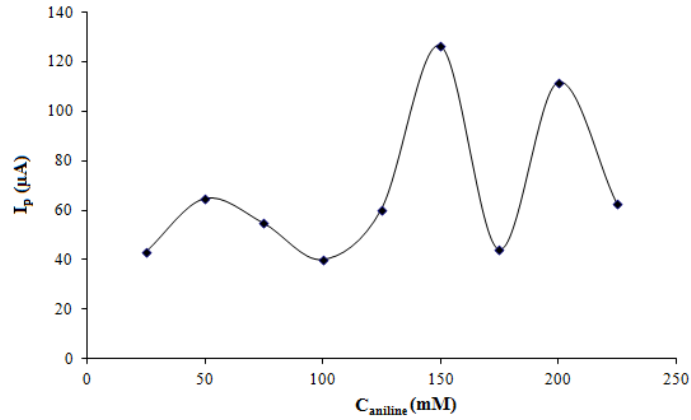


Şekil 5.7. Poli(anilin-*ko*-*N*-metilanilin)'in 0,4 M H₂SO₄ çözeltisi içerisinde kalem grafit elektrot üzerine elektrokimyasal sentezini gösteren dönüşümlü voltamogramı (Tarama hızı: 50 mV/sn; Döngü sayısı: 15).

Belirli bir döngüden sonra PGE'un yüzeyi *ko*-PNMA ile kaplanmakta ve bu filmin kendisine ait indirgenme ve yükseltgenme pik akımları, filmin büyümesi ile giderek artmaktadır.

ko-PNMA filminin PGE yüzeyinde oluşmasında ve büyümesinde anilin derişimi etkilidir. Bu etkiyi daha ayrıntılı incelemek ve en uygun anilin derişimini belirlemek amacıyla, 0,1 M *N*-metilanilin 0,4 M H₂SO₄ ve 10 ml su içeren çözeltiye, 25 mM ile

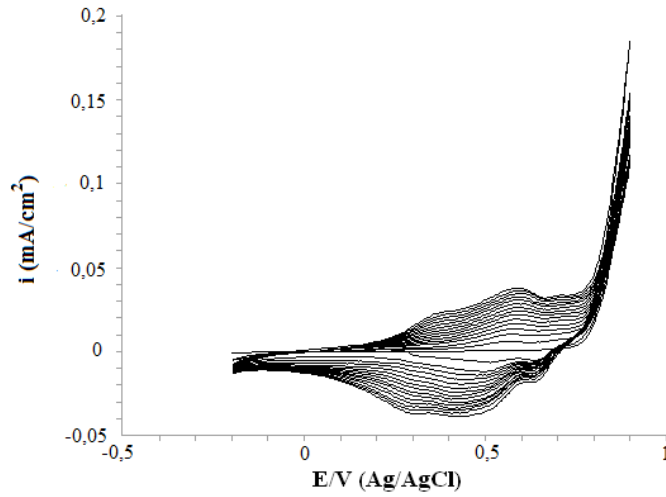
225 mM arasında giderek artan derişimlerde anilin eklenerek *ko*-PNMA filmleri biriktirilmiştir. Bu filmlerin nötral boş çözeltide yükseltgenmesi sırasında okunan pik akımları, biriktirilen filmlerin miktarları ile orantılı olduğundan, pik akımları anilin derişimlerine karşı grafiğe geçirilerek, anilin derişiminin *ko*-PNMA oluşumuna etkisi belirlenmiştir. Şekil 5.8’de, maksimum pik akımına karşılık gelen anilin derişiminin 150 mM olduğu bir eğri elde edilmiştir. Bu grafiğe göre N-metilanilin ve anilin birlikte elektropolimerizasyonu ile *ko*-PNMA elde etmek için en uygun anilin derişiminin 150 mM civarında olduğu söylenebilir. Bu grafikten görüldüğü gibi, daha düşük ve yüksek anilin derişimlerdeki çözeltilerde *ko*-PNMA film miktarı azalmaktadır.



Şekil 5.8. Anilin derişiminin poli(anilin-*ko*-N-metilanilin) oluşumuna etkisi.

5.1.5. Poli(anilin-*ko*-*N*-etilanilin)'in elektrokimyasal sentezi

ko-PNEA'nin sulu ortamdaki elektrokimyasal polimerizasyonu 0,5 M H₂SO₄ çözeltisine 0,1 M *N*-etilanilin ve 0,2 M anilin eklenmesiyle gerçekleştirilmiştir. -0,2 V ile + 0,9 V gerilim değerleri arasında, 50 mV/s tarama hızında ard arda 15 döngü boyunca film kaplama yapılmıştır. *ko*-PNEA'nin filminin dönüşümlü voltamogramı Şekil 5.9'da yer almaktadır.

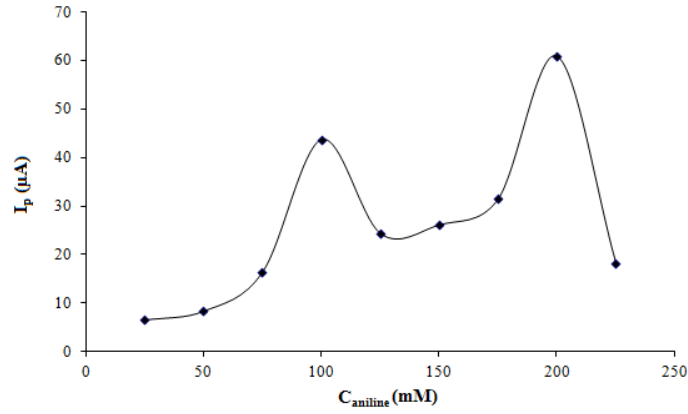


Şekil 5.9. Poli(anilin-*ko*-*N*-etilanilin)'in 0,5 M H₂SO₄ çözeltisi içerisinde kalem grafit elektrot üzerine elektrokimyasal sentezini gösteren dönüşümlü voltamogramı (Tarama hızı: 50 mV/sn; Döngü sayısı: 15).

Belirli bir döngüden sonra PGE'un yüzeyi *ko*-PNEA ile kaplanmakta ve bu filmin kendisine ait indirgenme ve yükseltgenme pik akımları, filmin büyümesi ile giderek artmaktadır.

En uygun anilin derişimini belirlemek amacıyla 0,1 M *N*-etilanilin 0,5 M H₂SO₄ ve 10 ml su içeren çözeltiye, 25 mM ile 225 mM arasında giderek artan derişimlerde anilin eklenerek *ko*-PNEA filmleri biriktirilmiştir. Bu filmlerin nötral boş çözeltide

yükseltgenmesi sırasında okunan pik akımına karşılık gelen anilin derişimleri grafiğe geçirilmiştir (Şekil 5.10). Bu grafiğe göre *N*-etilanilin ve anilinin birlikte elektropolimerizasyonu ile *ko*-PNEA elde etmek için en uygun anilin derişiminin 200 mM civarında olduğu söylenebilir. Bu grafikten görüldüğü gibi daha düşük ve yüksek anilin derişimlerindeki çözeltilerde PGE yüzeyinde kaplanan *ko*-PNEA film miktarı azalmaktadır



Şekil 5.10. Anilin derişiminin Poli(anilin-*ko*-*N*-etilanilin) oluşumuna etkisi.

5.2. Polianilin, Poli(*N*-metilanilin), Poli(*N*-etilanilin), Poli(anilin-*ko*-*N*-metilanilin) ve Poli(anilin-*ko*-*N*-etilanilin)'in Susuz Ortamda Kalem Grafit Elektrot Yüzeyinde Elektrokimyasal Sentezi

PANi, PNMA, PNEA, *ko*-PNMA ve *ko*-PNEA filmleri sulu ortamda CV yöntemi ile ard arda 15 döngü alınarak PGE yüzeyine kaplanmıştır. Çizelge 5.2'de polimerlerin 1. ve 15. döngülerine ait redoks parametreleri yer almaktadır.

Çizelge 5.2. Monomerlerin yükseltgenmeleri ve polimer filmlerin redoks davranışları ile ilgili voltametrik karakteristikler.

monomer	döngü numarası	E_y^a (V)	$E_{p,y}^b$ (V)	$E_{p,i}^c$ (V)
anilin	birinci	0,74		
	onbeşinci		0,37	0,04-0,42
<i>N</i> -metilanilin	birinci	0,60		
	onbeşinci		0,17-0,33	0,08-0,39
<i>N</i> -etilanilin	birinci	0,66		
	onbeşinci		0,28	0,18

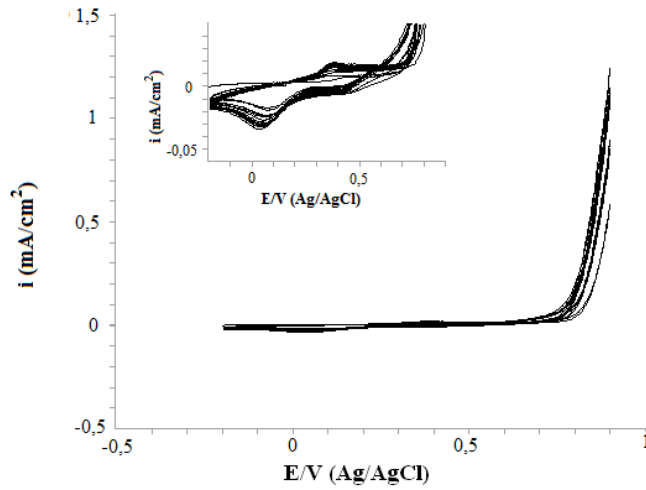
^a monomerin ilk yükseltgenmeye başladığı gerilim

^b polimer oluşumuna ait yükseltgenme gerilimleri

^c polimer oluşumuna ait indirgenme gerilimleri

5.2.1. Polianilin elektrokimyasal sentezi

Anilin susuz ortamdaki elektrokimyasal polimerizasyonu 0,1 M TEABF₄ içeren 10 ml'lik ACN çözeltisine 0,1 M anilin ilavesiyle gerçekleştirilmiştir. -0,2 V ile +0,9 V gerilim aralığında, 50 mV/sn tarama hızında ard arda 15 döngü boyunca film kaplama yapılmıştır. Anilin polimer filminin büyümesine ait dönüşümlü voltamogramı Şekil 5.11'de yer almaktadır.

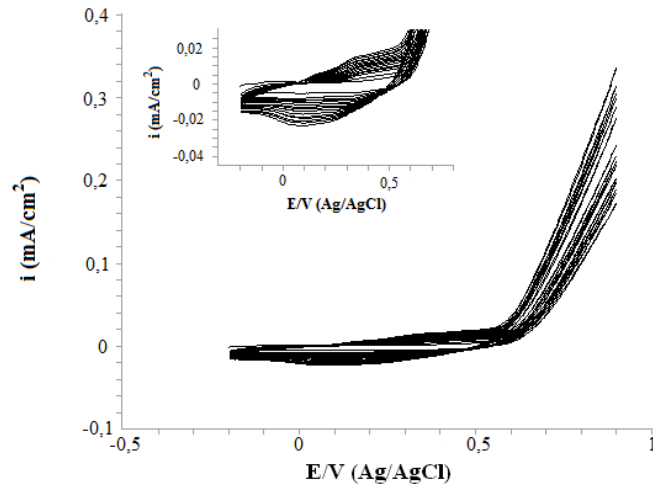


Şekil 5.11. 0,1 M anilin TEABF₄ içeren asetonitril çözeltisi içerisinde kalem grafit elektrot üzerine elektrokimyasal sentezini gösteren dönüşümlü voltamogramı (Tarama hızı: 50 mV/sn; Döngü sayısı: 15).

Belirli bir döngüden sonra PGE'un yüzeyi PANi ile kaplanmakta ve bu filmin kendisine ait indirgenme ve yükseltgenme pik akımları, filmin büyümesi ile giderek artmaktadır.

5.2.2. Poli(*N*-metilanilin)'in elektrokimyasal sentezi

N-metilanilin susuz ortamdaki elektrokimyasal polimerizasyonu, 0,1 M TEABF₄ içeren 10 ml'lik ACN çözeltisine 0,1 M *N*-metilanilin ilavesiyle gerçekleştirilmiştir. -0,2 V ile +0,9 V gerilim aralığında, 50 mV/sn tarama hızında ard arda 15 döngü boyunca film kaplama yapılmıştır. *N*-metilanilin polimer filminin büyümesine ait dönüşümlü voltamogramı Şekil 5.12'de yer almaktadır.

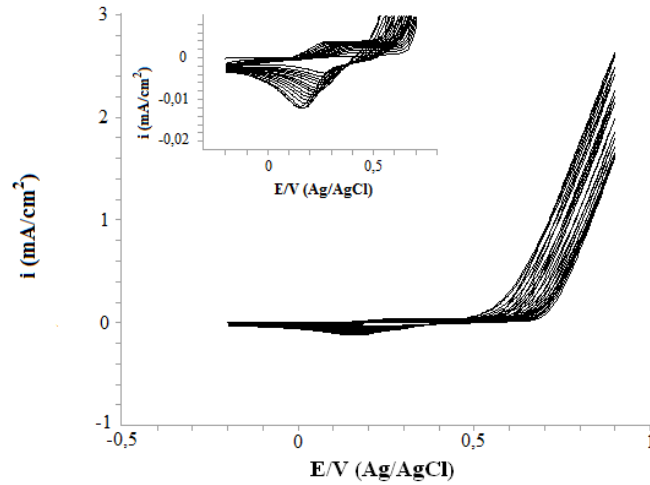


Şekil 5.12. 0,1 M *N*-metilanilin TEABF₄ içeren asetonitril çözeltisi içerisinde kalem grafit elektrot üzerine elektrokimyasal sentezini gösteren dönüşümlü voltamogramı (Tarama hızı: 50 mV/sn; Döngü sayısı: 15).

Belirli bir döngüden sonra PGE'un yüzeyi PNMA ile kaplanmakta ve bu filmin kendisine ait indirgenme ve yükseltgenme pik akımları, filmin büyümesi ile giderek artmaktadır.

5.2.3. Poli(*N*-etilanilin)'in elektrokimyasal sentezi

N-etilanilin susuz ortamdaki elektrokimyasal polimerizasyonu, 0,1 M TEABF₄ içeren 10 ml'lik ACN çözeltisiye 0,1 M *N*-etilanilin ilavesiyle gerçekleştirilmiştir. -0,2 V ile +0,9 V gerilim aralığında, 50 mV/sn tarama hızında ard arda 15 döngü boyunca film kaplama yapılmıştır. *N*-Etilanilin polimer filminin büyümesine ait dönüşümlü voltamogramı Şekil 5.13'te yer almaktadır.

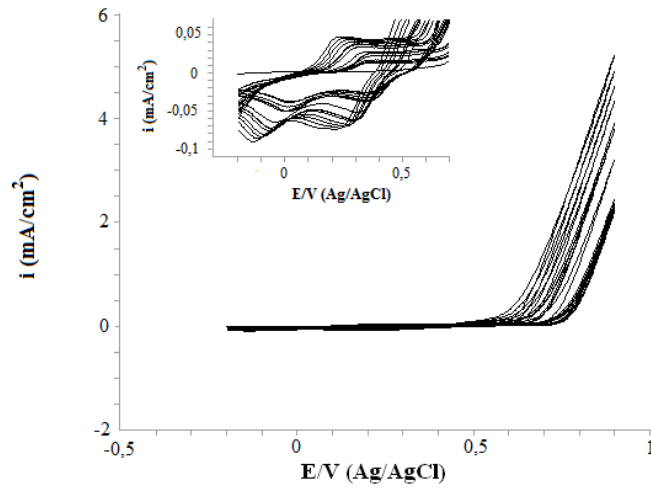


Şekil 5.13. 0,1 M *N*-etilanilin TEABF₄ içeren asetonitril çözeltisi içerisinde kalem grafit elektrot üzerine elektrokimyasal sentezini gösteren dönüşümlü voltamogramı (Tarama hızı: 50 mV/sn; Döngü sayısı: 15).

Belirli bir döngüden sonra PGE'un yüzeyi PNEA ile kaplanmakta ve bu filmin kendisine ait indirgenme ve yükseltgenme pik akımları, filmin büyümesi ile giderek artmaktadır.

5.2.4. Poli(anilin-*ko*-*N*-metilanilin)'in elektrokimyasal sentezi

ko-PNMA'nin susuz ortamdaki elektrokimyasal polimerizasyonu, 0,1 M TEABF₄ içeren 10 ml'lik ACN çözeltisine 0,1 *N*-metilanilin ve 0,1 M anilin ilavesiyle gerçekleştirilmiştir. -0,2 V ile + 0,9 V gerilim aralığında, 50 mV/s tarama hızında ard arda 15 döngü boyunca film kaplama yapılmıştır. *ko*-PNMA'nin dönüşümlü voltamogramı Şekil 5.14'te yer almaktadır.

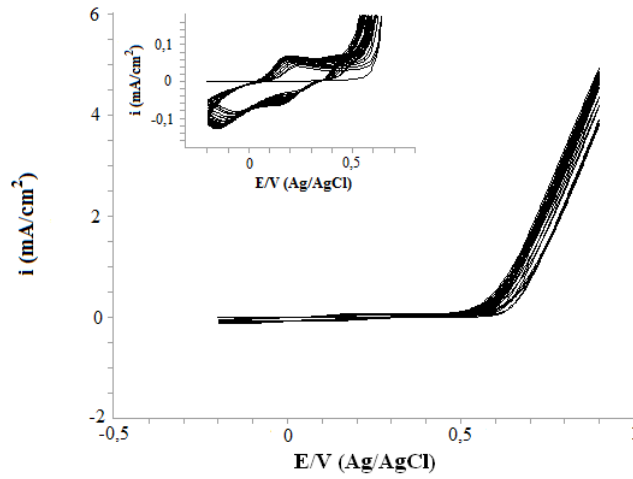


Şekil 5.14. Poli(anilin-*ko*-*N*-metilanilin)'in 0,1 M TEABF₄ içeren asetonitril çözeltisi içerisinde kalem grafit elektrot üzerine elektrokimyasal sentezini gösteren dönüşümlü voltamogramı (Tarama hızı: 50 mV/sn; Döngü sayısı: 15).

Belirli bir döngüden sonra PGE'un yüzeyi *ko*-PNMA ile kaplanmakta ve bu filmin kendisine ait indirgenme ve yükseltgenme pik akımları, filmin büyümesi ile giderek artmaktadır.

5.2.5. Poli(anilin-*ko*-*N*-etilanilin)'in elektrokimyasal sentezi

ko-PNEA'in susuz ortamdaki elektrokimyasal polimerizasyonu 0,1 M TEABF₄ içeren 10 ml'lik ACN çözeltisine 0,1 M *N*-etilanilin ve 0,1 M anilin ilavesiyle gerçekleştirilmiştir. -0,2 V ile +0,9 V gerilim aralığında, 50 mV/s tarama hızında ard arda 15 döngü boyunca film kaplama yapılmıştır. *ko*-PNEA'in dönüşümlü voltamogramı Şekil 5.15'te yer almaktadır.



Şekil 5.15. Poli(anilin-*ko*-*N*-etilanilin)'in 0,1 M TEABF₄ içeren asetonitril çözeltisi içerisinde kalem grafit elektrot üzerine elektrokimyasal sentezini gösteren dönüşümlü voltamogramı (Tarama hızı: 50 mV/sn; Döngü sayısı: 15).

Belirli bir döngüden sonra PGE'un yüzeyi *ko*-PNEA ile kaplanmakta ve bu filmin kendisine ait indirgenme ve yükseltgenme pik akımları, filmin büyümesi ile giderek artmaktadır.

5.3. Polianilin, Poli(*N*-metilanilin), Poli(*N*-etilanilin), Poli(anilin-*ko*-*N*-metilanilin) ve Poli(anilin-*ko*-*N*-etilanilin)'in Sulu Ortamdaki Elektrokimyasal Karakterizasyonu

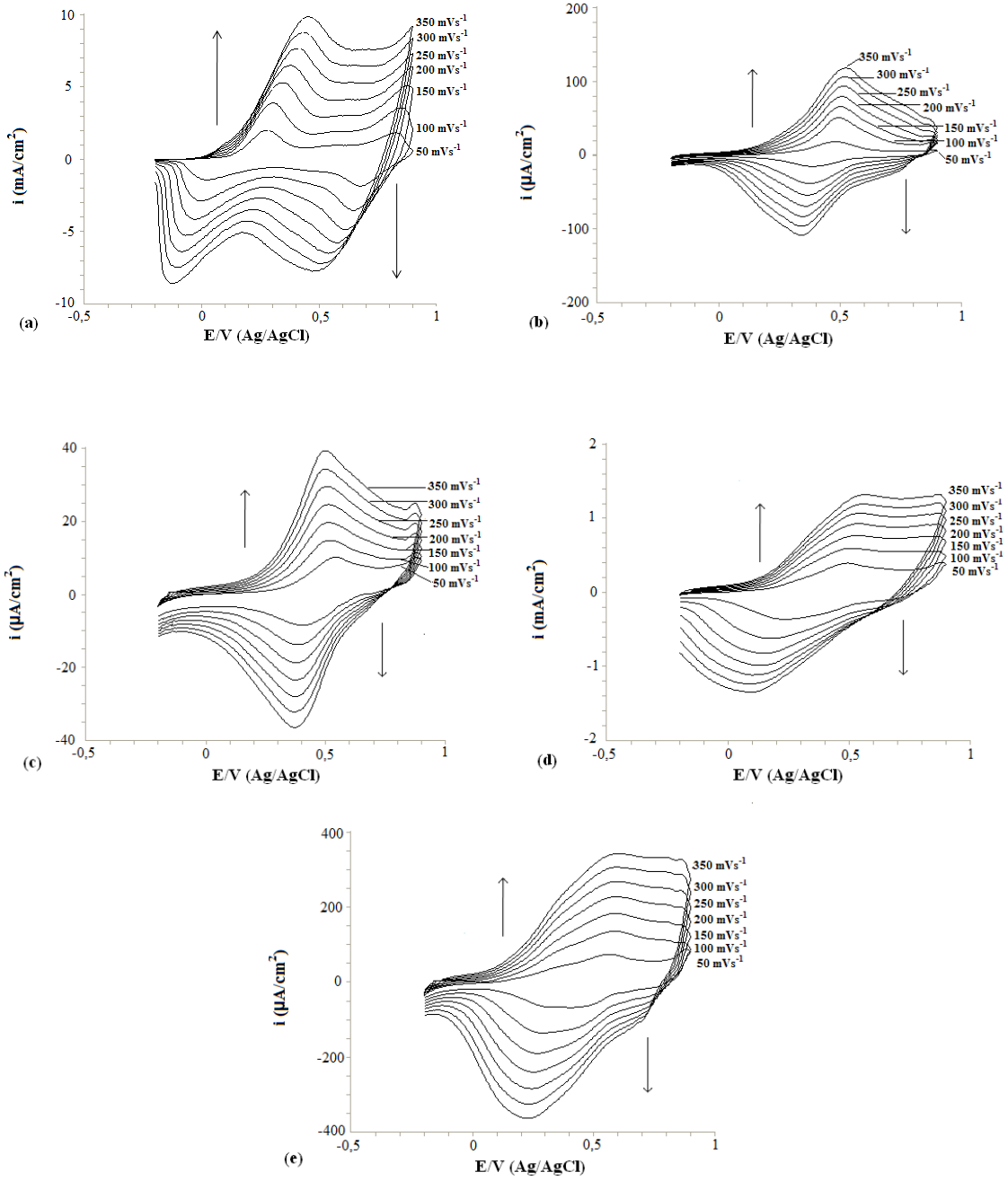
PANi, PNMA, PNEA, *ko*-PNMA ve *ko*-PNEA filmlerinin elektrokimyasal karakterizasyonunda, elektrokimyasal yöntemlerden CV ve Mott-Schottky teknikleri kullanılmıştır. CV yöntemi ile filmlerin kararlılıkları test edilmiştir. Ayrıca farklı tarama hızlarında tek döngülü voltamogramları alınarak filmlerin elektrokimyasal özellikleri incelenmiştir. Mott-Schottky tekniği ise filmlerin katkılanma türleri belirlemek için kullanılmıştır.

5.3.1. Dönüşümlü voltametri çalışmaları

5.3.1.1. Polimer filmlerinin farklı tarama hızlarındaki elektrokimyasal davranışları

Polimer filmlerinin elektrokimyasal davranışları CV yöntemi kullanılarak kaplamanın gerçekleştirildiği gerilim aralığında (-0,2 V ile +0,9 V), farklı tarama hızlarında (50 mV/s ile 350 mV/s), 0,1 M H₂SO₄ çözeltisi içerisinde incelenmiştir.

Şekil 5.16, PANi, PNMA, PNEA, *ko*-PNMA ve *ko*-PNEA filmlerinin farklı tarama hızlarında elde edilen tek döngülü dönüşümlü voltamogramlarını göstermektedir. Şekil 5.16 (a)'da görüleceği üzere PANi kaplı PGE (PGE/PANi) anodik yönde yükseltgenmeye ait bir tane pik verirken, kataodik yönde indirgenmeye ait iki tane pik vermektedir. PNMA kaplı PGE (PGE/PNMA), PNEA kaplı PGE (PGE/PNEA), *ko*-PNMA kaplı PGE (PGE/ *ko*-PNMA) ve *ko*-PNEA kaplı PGE (PGE/ *ko*-PNEA) ise bir yükseltgenme pikine karşılık bir indirgenme piki vermektedir (Şekil 5.16 (b-e)). Şekil 5.6'dan da görüleceği üzere yükseltgenme ve indirgenme pik akım yoğunlukları artan tarama hızıyla artmaktadır.



Şekil 5.16. (a) Polianilin, (b) Poli(*N*-metilanilin), (c) Poli(*N*-etilanilin), (d) Poli(anilin-ko-*N*-metilanilin) ve (e) Poli(anilin-ko-*N*-etilanilin) filmlerinin 0,1 M H₂SO₄ çözeltisinde, farklı tarama hızlarında alınan tek döngülü dönüşümlü voltamogramları.

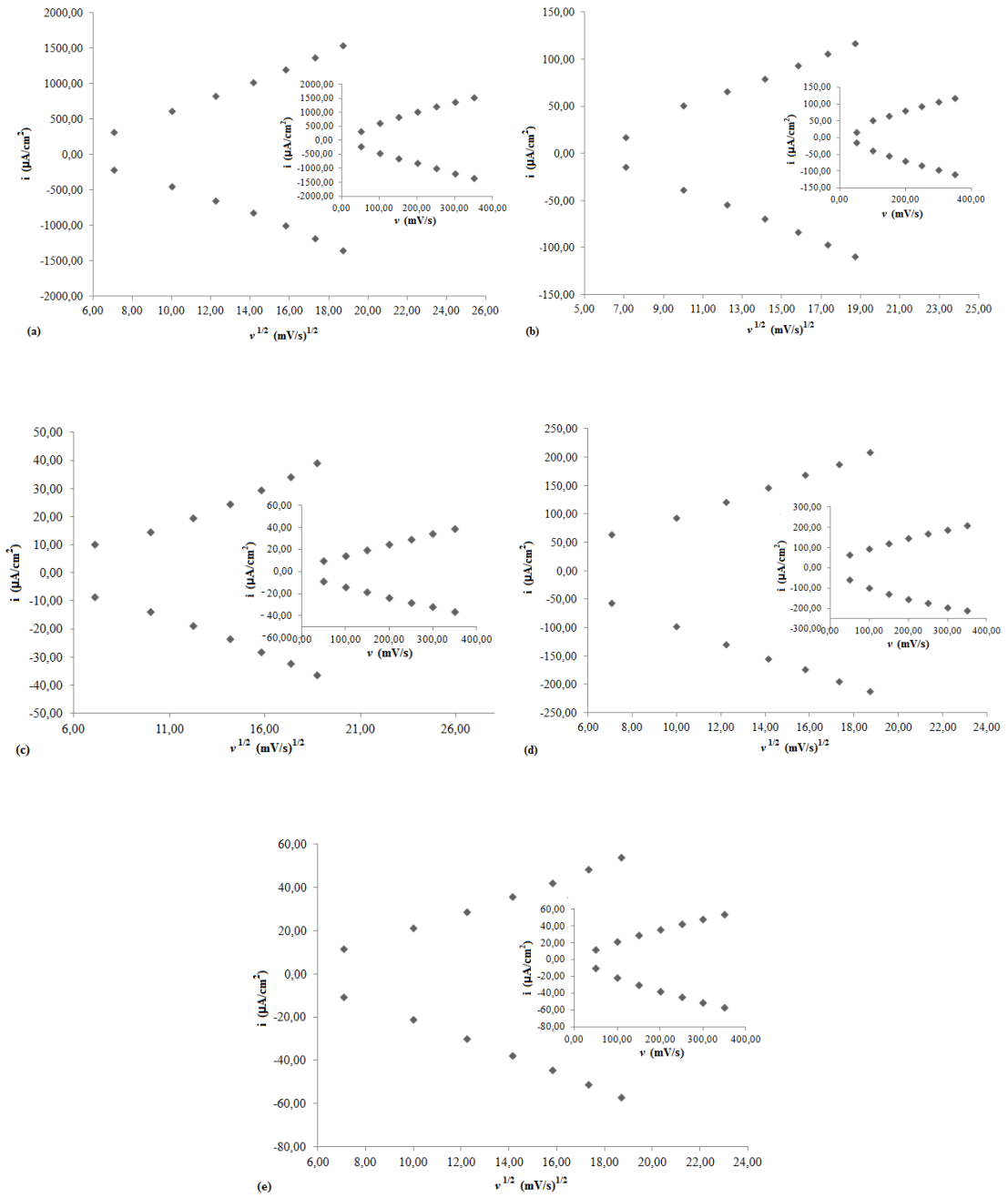
Şekil 5.17, tarama hızı ve tarama hızının karekökünün polimer filmlerinin yükseltgenmesi ve indirgenmesi ile ilgili olan anodik ve katodik pik akım yoğunluklarına karşı çizilen grafikleri göstermektedir.

Akım yoğunluğu ile tarama hızının karekökü arasındaki ilişkiyi Randles-Sevcik eşitliği vermektedir.

$$I_p = (2,69 \times 10^5) z^{3/2} A D C_0 v^{1/2}$$

Eşitlikteki I_p ; pik akımı, z ; elektron sayısı, A ; elektrot yüzey alanı, D ; difüzyon katsayısı, C_0 ; çözültideki elektroaktif türlerin derişimi, v ise tarama hızıdır.

Polimer filmlerinin boş çözülti davranışları farklı tarama hızı aralığında (50 mVs^{-1} ile 350 mVs^{-1}) incelendiğinde, tarama hızı ile anodik ve katodik yöndeki pik akım yoğunlukları doğrusal bir değişim göstermektedir (Şekil 5.17). Bu doğrusal değişim polimer filmlerinin PGE üzerinde ince film davranışı gösterdiğini (Saraç vd., 2006; Rusling and Suib, 1994) ve elektrokimyasal sürecin difüzyon kontrollü olduğunu söylemektedir. Bunun yanında bu davranış, polimer kaplı PGE yüzeyinde elektrokimyasal reaksiyonun gerçekleştiğini ifade eder (Fouad, et al., 2004; Faye, et al., 2010). Ayrıca doping ve de-doping sürecinin de kapasitif ve pseudokapasitif olgu ile açıklanabileceğini göstermektedir (Muthulakshami, et al., 2006; Faye, et al., 2010).



Şekil 5.17. (a) Polianilin, (b) Poli(*N*-metilanilin), (c) Poli(*N*-etilanilin), (d) Poli(anilin-*ko-N*-metilanilin) ve (e) Poli(anilin-*ko-N*-etilanilin) kaplı elektrotların 0,1 M H₂SO₄ çözeltisi içerisindeki tarama hızının kareköküne karşı anodik ve katodik pik akım yoğunluğu grafikleri. Küçük ilave grafik: tarama hızına karşı anodik ve katodik pik akım yoğunluğu grafikleri.

5.3.1.2. 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 matrisi içerisindeki kimyasal kararlılığıdır. Elde edilen polimer filminin elektrokimyasal olarak kararlılığı, monomer içermeyen çözeltide, polimerleşmenin yapıldığı sentez aralığı ve tarama hızında çok döngümlü voltamogramı alınarak test edilebilmektedir. İlk döngü ile son döngünün anodik pik akımları arasındaki fark (ΔI_{p_a}) filmin kararlılık değerini belirlemede kullanılır (Saraç vd., 2006).

Çizelge 5.3, polimer ile kaplanmış elektrotların kararlılık testlerine ait 1. ve 100. döngülerin anodik pik akım yoğunluk değerlerini göstermektedir.

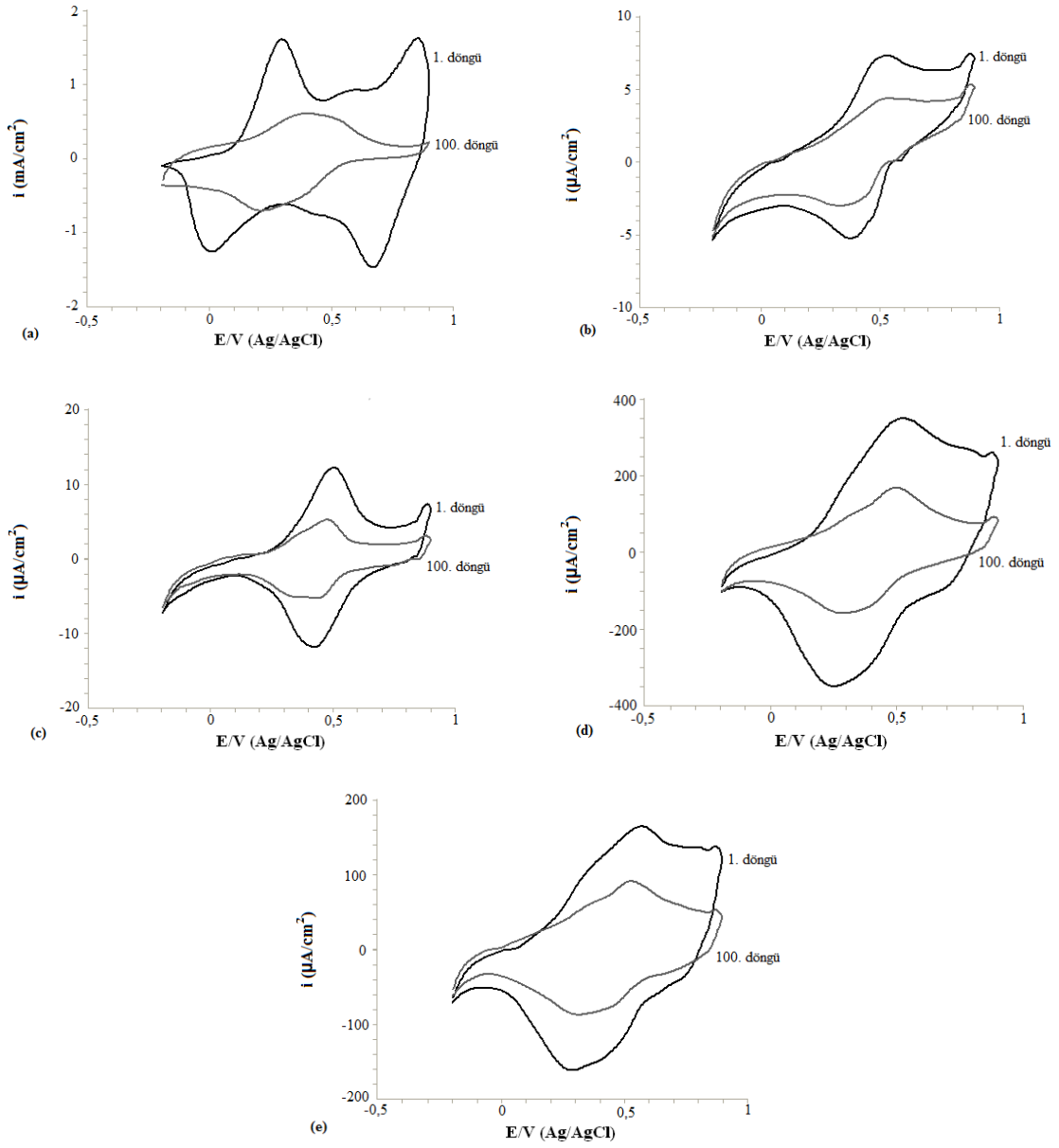
Çizelge 5.3. Polimer filmlerinin kararlılık testlerine ait 1. ve 100. döngülerin anodik pik akımları.

Polimer	$I_{p_{a,1}}$ ($\mu A/cm^2$)	$I_{p_{a,100}}$ ($\mu A/cm^2$)	ΔI_{p_a} ($\mu A/cm^2$)
PANi	253,40	96,11	157,29
PNMA	7,29	4,41	2,88
PNEA	12,27	5,25	7,02
<i>ko</i> -PNMA	54,99	26,52	28,47
<i>ko</i> -PNEA	25,87	14,36	11,51

Çizelge 5.3'teki ΔI_{p_a} değerleri incelendiğinde kararlılığı en fazla olan filmin PNMA filmi, kararlılığı en az olan filmin ise PANi filmi olduğu görülmektedir. PNMA ve PNEA'nın kararlılık değerleri sırasıyla $2,88 \mu A/cm^2$ ve $7,02 \mu A/cm^2$ iken, PANi ile kopolimer oluşturduktan sonra iki filmin de kararlılık değerleri sırasıyla $28,47 \mu A/cm^2$

ve $11,51 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ kararlılık değerlerine sahip olduğu görülmektedir. PANi'in kararlılığı *N*-metilanilin ve *N*-etilanilin ile kopolimeri hazırlanarak arttırılabilmiştir.

şekil 5.18'den, polimer kaplı PGE'larının kararlılık testlerine ait dönüşümlü voltamogramların 1. ve 100. döngüleri görülmektedir.

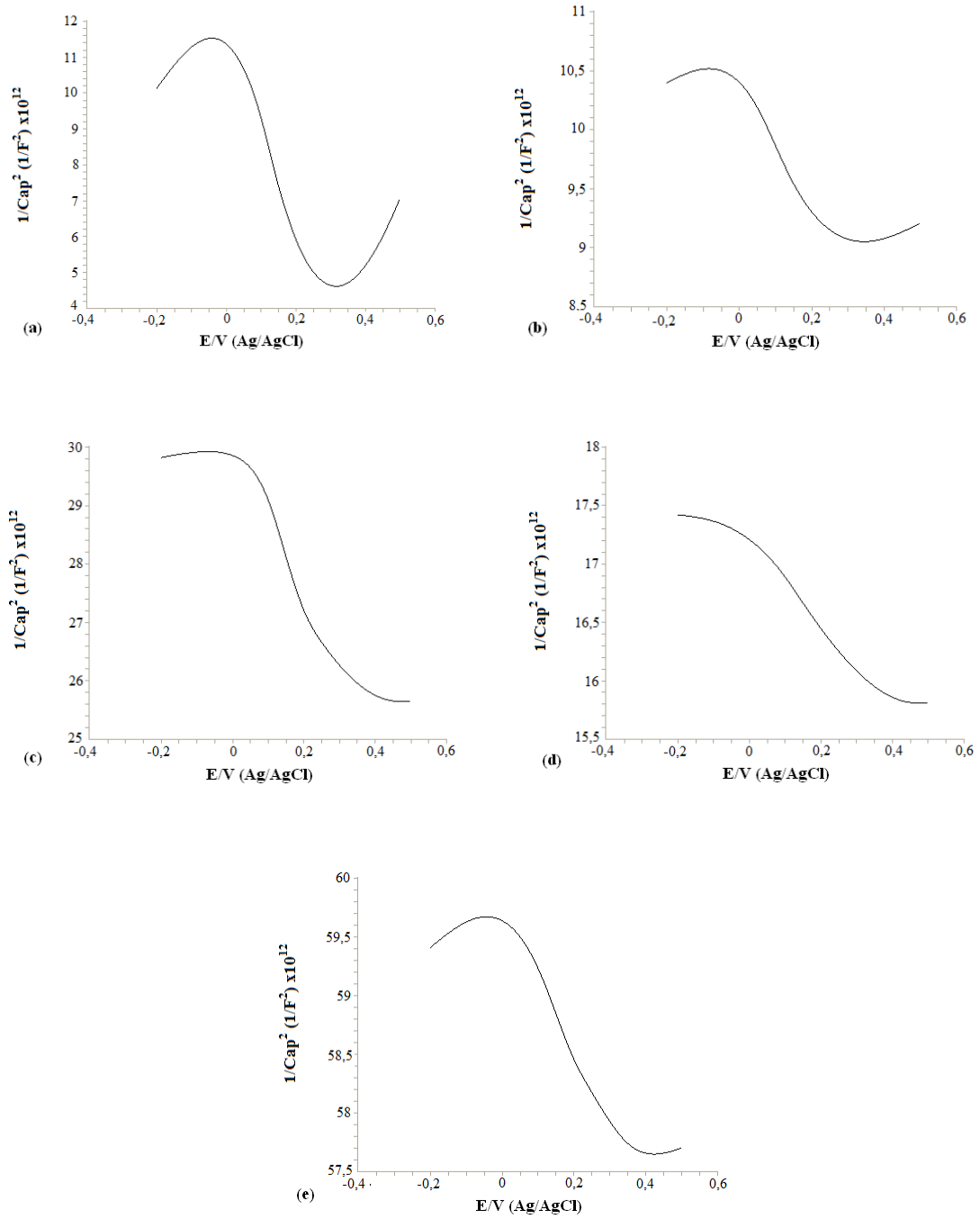


Şekil 5.18. (a) Polianilin, (b) Poli(*N*-metilanilin), (c) Poli(*N*-etilanilin), (d) Poli(anilin-*ko*-*N*-metilanilin) ve (e) Poli(anilin-*ko*-*N*-etilanilin) kaplı elektrotların 0,1 M H₂SO₄ çözeltisi içerisindeki dönüşümlü voltamogramlarının 1. ve 100. döngüleri.

5.3.2. Mott-Schottky çalışmaları

PANi, PNMA, PNEA, *ko*-PNMA ve *ko*-PNEA ile kaplanan çalışma elektrotlarının Mott-Schottky çalışmaları, 0,1 M H₂SO₄ çözeltisi içerisinde ve 10⁴ Hz frekans değerinde -0,2 V ile +0,5 V gerilim aralığında yapılmıştır. Filmler deneylerden önce yine 0,1 M H₂SO₄ çözeltisi içerisinde OCP'de 10 dk kararlı hale gelinceye kadar beklemiştir. Bu yöntem kullanılarak filmlerin katkılanma türü belirlenmiştir.

PGE/PANi, PGE/PNMA, PGE/PNEA, PGE/*ko*-PNMA ve PGE/*ko*-PNEA'nun Mott-Schottky davranışları Şekil 5.19'da verilmiştir. Şekil'den görüleceği üzere tüm elektrotların grafikleri negatif eğime sahiptir. Eğimin negatif olması filmlerin katkılanma türünün p-tipi olduğunu göstermektedir (Levine, et al., 2008).



Şekil 5.19. (a) Polianilin, (b) Poli(*N*-metilanilin), (c) Poli(*N*-etilanolin), (d) Poli(anilin-*ko-N*-metilanilin) ve (e) Poli(anilin-*ko-N*-etilanolin) kaplı elektrotların 0,1 M H₂SO₄ çözeltisi içerisinde elde edilen Mott-Schottky grafikleri.

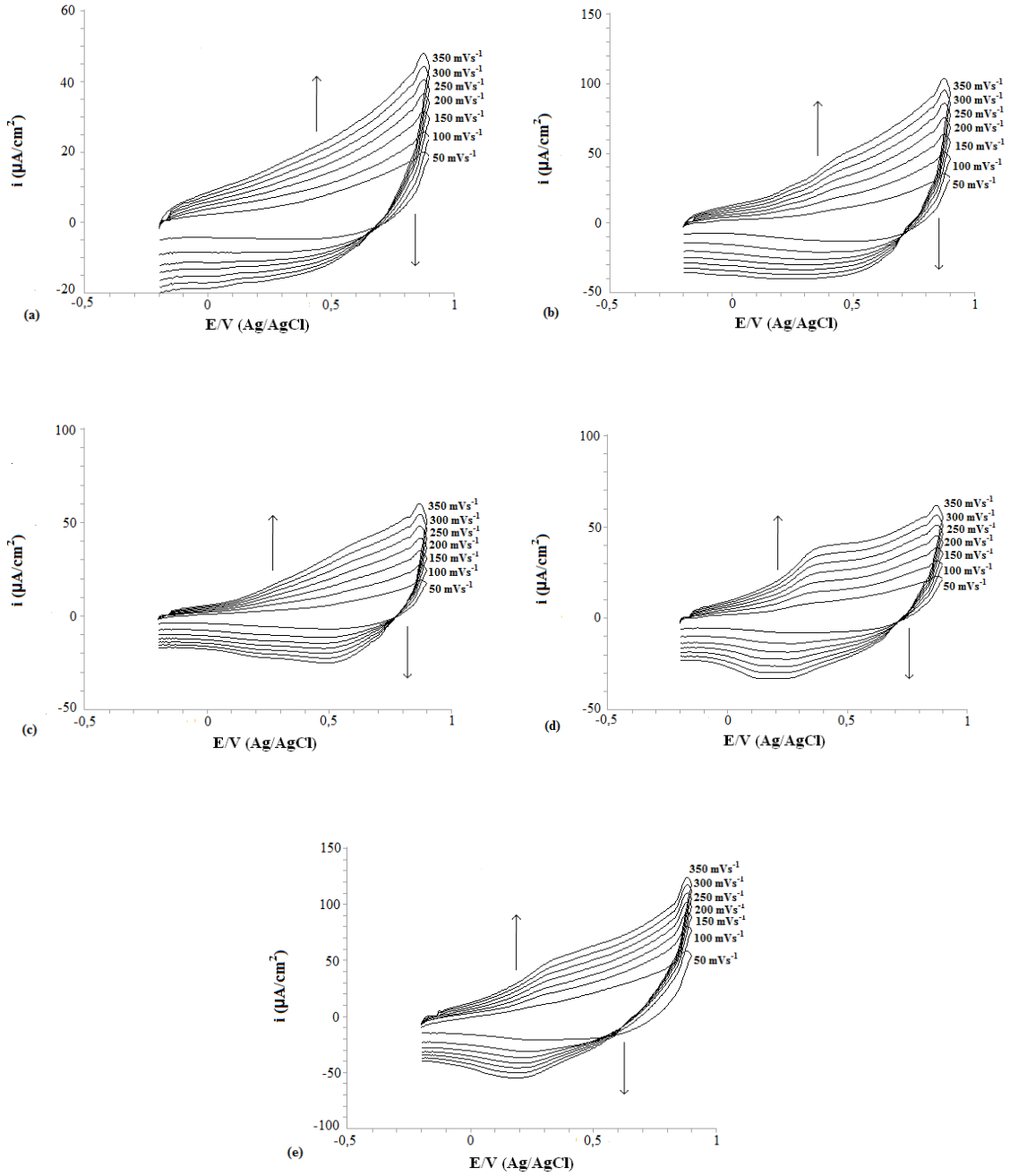
5.4. Polianilin, Poli(*N*-metilanilin), Poli(*N*-etilanilin), Poli(anilin-*ko*-*N*-metilanilin) ve Poli(anilin-*ko*-*N*-etilanilin)'in Susuz Ortamdaki Elektrokimyasal Karakterizasyonu

5.4.1. Dönüşümlü voltametri çalışmaları

5.4.1.1. Polimer filmlerinin farklı tarama hızlarındaki elektrokimyasal davranışları

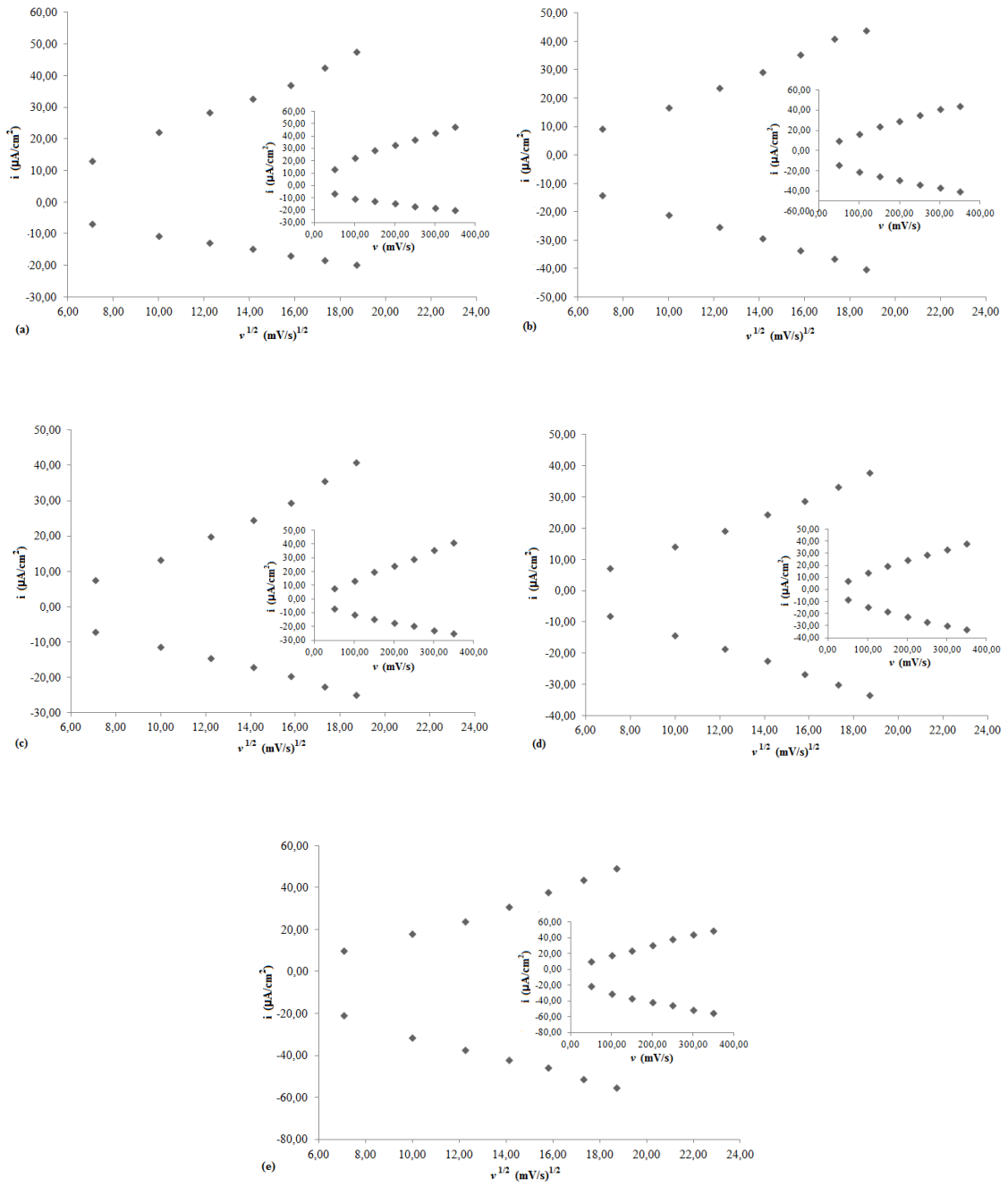
Polimer filmlerinin susuz ortamdaki elektrokimyasal davranışları CV yöntemi kullanılarak kaplamanın gerçekleştirildiği gerilim aralığında (-0,2 V ile +0,9 V) farklı tarama hızlarında (50 mV/s ile 350 mV/s) 0,1 M TEABF₄ içeren 10 ml ACN çözeltisi içerisinde incelenmiştir.

Şekil 5.20, PANi, PNMA, PNEA, *ko*-PNMA ve *ko*-PNEA filmlerinin farklı tarama hızlarında elde edilen tek döngülü dönüşümlü voltamogramlarını göstermektedir. Şekil 5.20'den görüleceği üzere PGE/PANi, PGE/PNMA, PGE/PNEA, PGE/ *ko*-PNMA ve PGE/ *ko*-PNEA anodik yönde yükseltgenmeye ait, katodik yönde ise indirgenmeye ait bir tane pik vermektedir. Yükseltgenme ve indirgenme pik akım yoğunlukları artan tarama hızıyla artmaktadır.



Şekil 5.20. (a) Polianilin, (b) Poli(*N*-metilanilin), (c) Poli(*N*-etilanilin), (d) Poli(anilin-*ko*-*N*-metilanilin) ve (e) Poli(anilin-*ko*-*N*-etilanilin) filmlerinin 0,1 M TEABF₄ içeren asetonitril çözeltisinde farklı tarama hızlarında alınan tek döngülü dönüşümlü voltamogramları.

Polimer filmlerinin susuz ortamdaki boş çözelti davranışları farklı tarama hızı aralığında (50 mVs^{-1} ile 350 mVs^{-1}) incelendiğinde (Şekil 5.21), tarama hızı ile anodik ve katodik yöndeki pik akım yoğunluklarının değişimi doğrusaldır. Bu doğrusal değişim, polimer filmlerinin PGE üzerinde ince film davranışı gösterdiğini (Saraç vd., 2006; Rusling and Suib, 1994) ve elektrokimyasal sürecin difüzyon kontrollü olduğunu söylemektedir. Bunun yanında bu davranış, polimer kaplı PGE yüzeyinde elektrokimyasal reaksiyonun gerçekleştiğini ifade eder (Fouad, et al., 2004; Faye, et al., 2010). Ayrıca doping ve de-doping sürecinin de kapasitif ve pseudokapasitif olgu ile açıklanabileceğini göstermektedir (Muthulakshami, et al., 2006; Faye, et al., 2010).



Şekil 5.21. (a) Polianilin, (b) Poli(*N*-metilanilin), (c) Poli(*N*-etilanolin), (d) Poli(anilin-*ko-N*-metilanilin) ve (e) Poli(anilin-*ko-N*-etilanolin) kaplı elektrotların 0,1 M TEABF₄ içeren asetonitril çözeltisi içerisindeki tarama hızının kareköküne karşı anodik ve katodik pik akım yoğunluğu grafikleri. Küçük ilave grafik: tarama hızına karşı anodik ve katodik pik akım yoğunluğu grafikleri.

5.4.1.2. Polimer filmlerinin kararlılık testleri

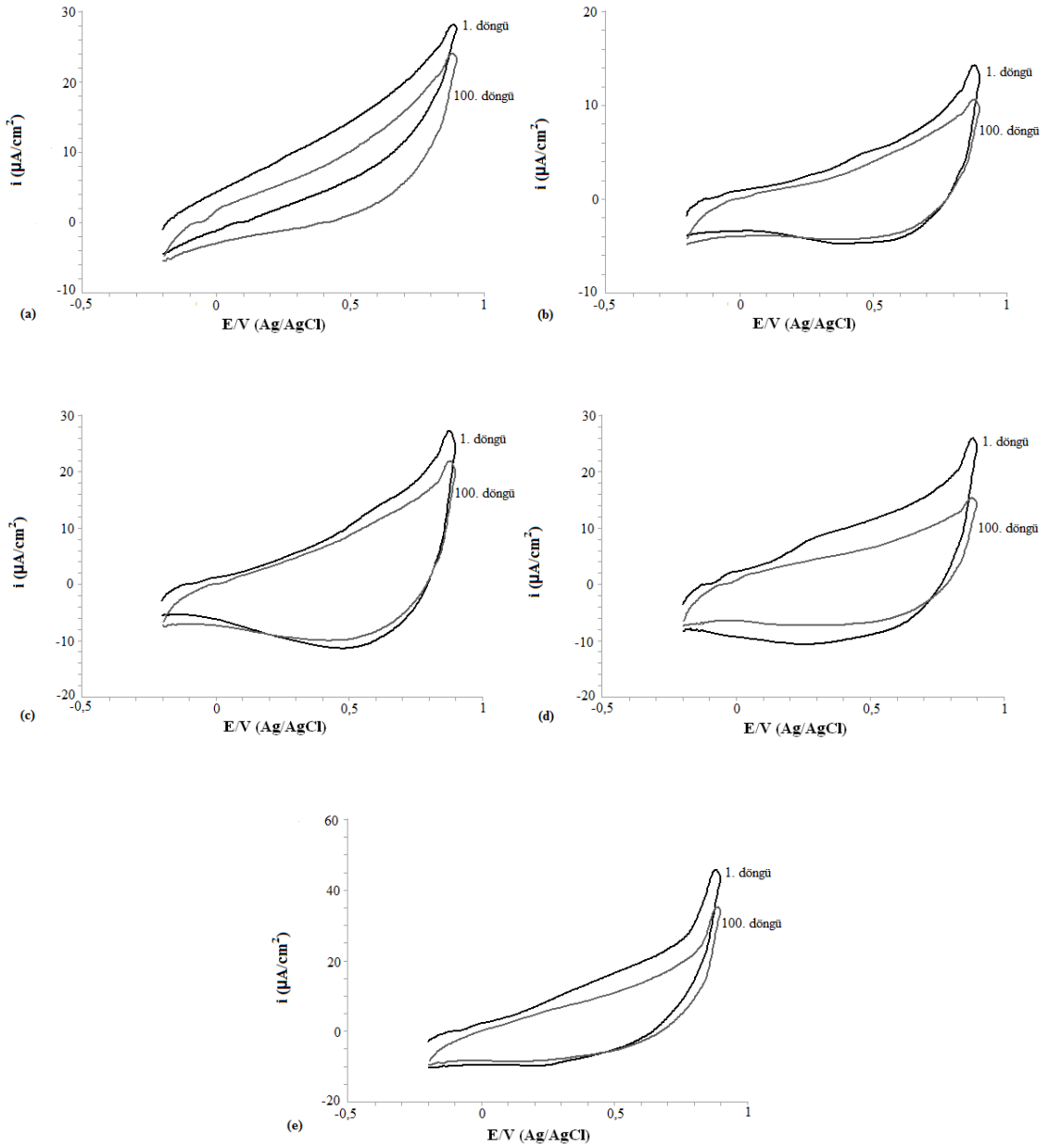
Çizelge 5.4, susuz ortamda polimer ile kaplanmış elektrotların kararlılık testlerine ait 1. ve 100. döngülerin anodik pik akım yoğunluk değerlerini göstermektedir.

Çizelge 5.4. Polimer filmlerinin kararlılık testlerine ait 1. ve 100. döngülerine anodik pik akımları.

Polimer	$I_{p_{a,1}}$ ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	$I_{p_{a,100}}$ ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	ΔI_{p_a} ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)
PANi	10,77	8,34	2,43
PNMA	4,31	3,75	0,56
PNEA	12,20	10,33	1,87
<i>ko</i> -PNMA	8,06	4,65	3,41
<i>ko</i> -PNEA	10,58	6,72	3,86

Çizelge 5.4'ten görülebileceği gibi, 1. ve 100. döngü arasındaki akım farkı değerlerine göre en kararlı film PNMA filmi, en kararsız film ise PANi filmidir. PNMA ve PNEA filmlerinin kararlılık değerleri sırasıyla $0,56 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ ve $1,87 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ iken PANi ile kopolimer oluşturduğunda kararlılıkların $3,41 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ ve $3,86 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ değerinde olduğu görülmektedir.

Şekil 5.22'den, polimer kaplı PGE'lerinin kararlılık testlerine ait dönüşümlü voltamogramların 1. ve 100. döngüleri görülmektedir.

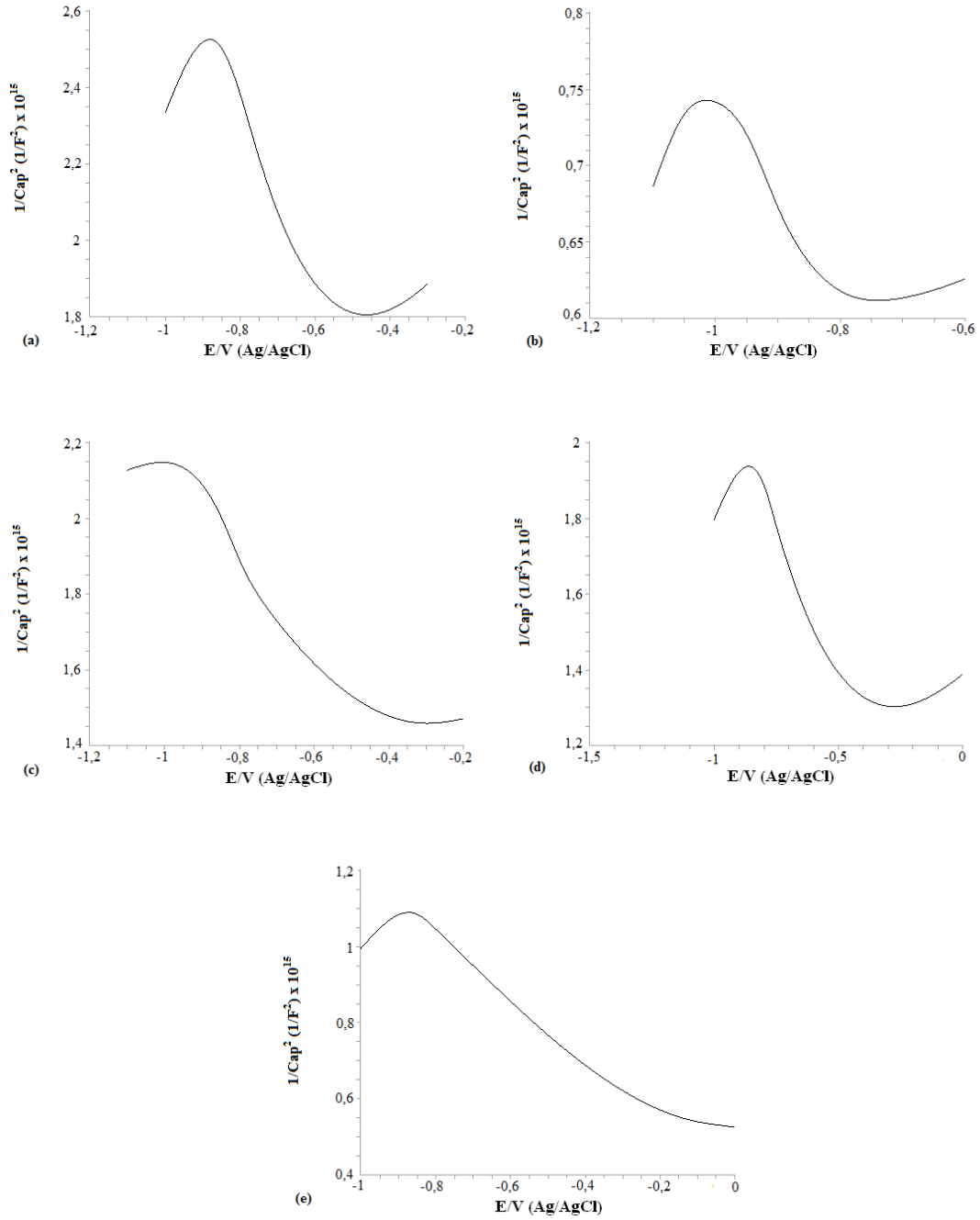


Şekil 5.22. (a) Polianilin, (b) Poli(*N*-metilanilin), (c) Poli(*N*-etilanilin), (d) Poli(anilin-ko-*N*-metilanilin) ve (e) Poli(anilin-ko-*N*-etilanilin) kaplı elektrotların 0,1 M TEABF₄ içeren asetonitril çözeltisi içerisindeki dönüşümlü voltamogramlarının 1. ve 100. döngüleri.

5.4.2. Mott-Schottky çalışmaları

PANi, PNMA, PNEA, *ko*-PNMA ve *ko*-PNEA ile kaplanan çalışma elektrotlarının Mott-Schottky çalışmaları 0,1 M TEABF₄ içeren ACN çözeltisi içerisinde 10⁴ Hz frekans değerinde yapılmıştır. Gerilim aralığı PGE/PANi için -1 V ile -0,3 V, PGE/PNMA için -1,1 V ile -0,6 V, PGE/PNEA için -1,1 V ile -0,2 V, PGE/*ko*-PNMA ve ve PGE/*ko*-PNEA için -1 V ile 0 V olarak belirlenmiştir. Filmler deneylerden önce 0,1 M TEABF₄ içeren ACN çözeltisi içerisinde OCP'de kararlı hale gelinceye kadar bekletilmiştir. Bu yöntem kullanılarak filmlerin katkılanma türü belirlenmiştir.

PGE/PANi, PGE/PNMA, PGE/PNEA, PGE/*ko*-PNMA ve PGE/*ko*-PNEA'nun Mott-Schottky davranışları Şekil 5.23'te verilmiştir. Şekil 5.23'ten görüleceği üzere tüm elektrotların grafikleri negatif eğime sahiptir. Eğimin negatif olması filmlerin katkılanma türünün p-tipi olduğunu göstermektedir (Levine, et al., 2008).

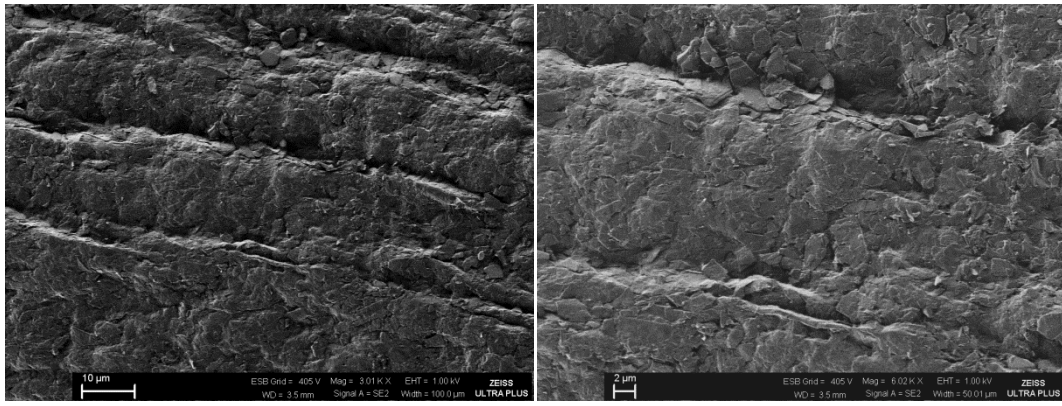


Şekil 5.23. (a) Polianilin, (b) Poli(*N*-metilanilin), (c) Poli(*N*-etilanilin), (d) Poli(anilin-*ko-N*-metilanilin) ve (e) Poli(anilin-*ko-N*-etilanilin) kaplı elektrotların 0,1 M TEABF₄ içeren asetonitril çözeltisi içerisinde elde edilen Mott-Schottky grafikleri.

5.5. Polimer Filmi Kaplı Elektrotların Morfolojileri

5.5.1. Kaplanmamış kalem grafit elektrodun morfolojisi

Kaplanmamış PGE'un farklı iki büyütmedeki SEM görüntüsü Şekil 5.24'te görülmektedir.

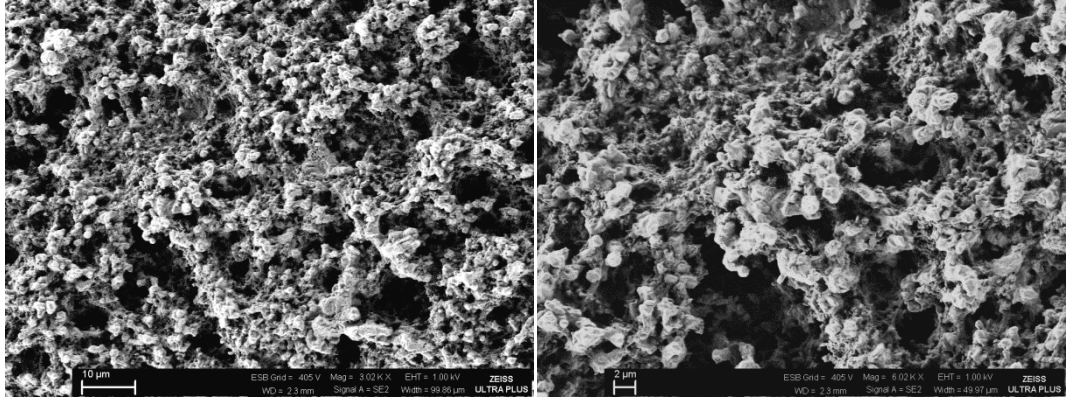


Şekil 5.24. Kaplanmamış kalem grafit elektrodun farklı iki büyütmede alınan SEM görüntüsü.

5.5.2. Sulu ortamda sentezlenen polimer filmlerinin morfolojileri

5.5.2.1. Polianilin kaplı kalem grafit elektrodun morfolojisi

PGE üzerinde elde edilen PANi filminin yüzey morfolojisini gösteren SEM mikrofotografını Şekil 5.25'te görülmektedir.

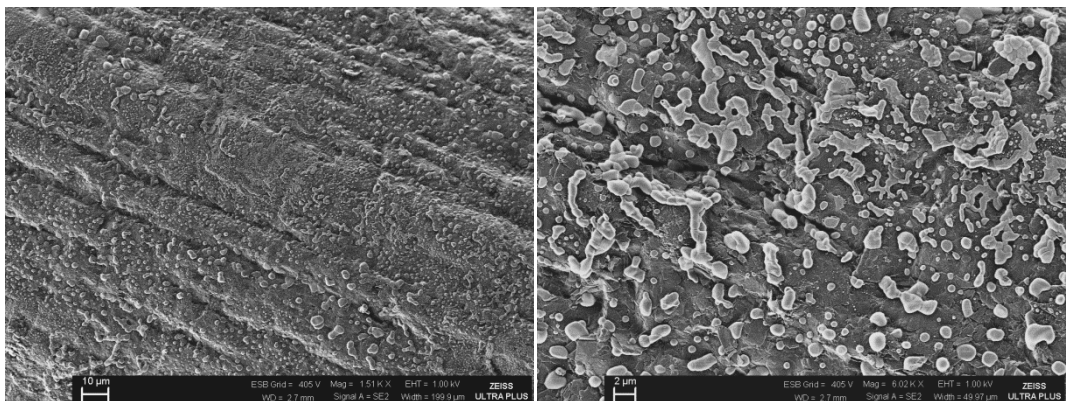


Şekil 5.25. Polianilin kaplı kalem grafit elektrodun farklı iki büyütmede alınan SEM görüntüsü.

SEM görüntüsü incelendiğinde PGE yüzeyinin tamamen PANi ile kaplandığı ve PANi görüntüsünün gözenekli ve süngerimsi bir yapıda olduğu görülmektedir.

5.5.2.2. Poli(*N*-metilanilin) kaplı kalem grafit elektrodun morfolojisi

PGE üzerinde elde edilen PNMA filminin yüzey morfolojisine ait SEM mikrofotografını Şekil 5.26’te görülmektedir.

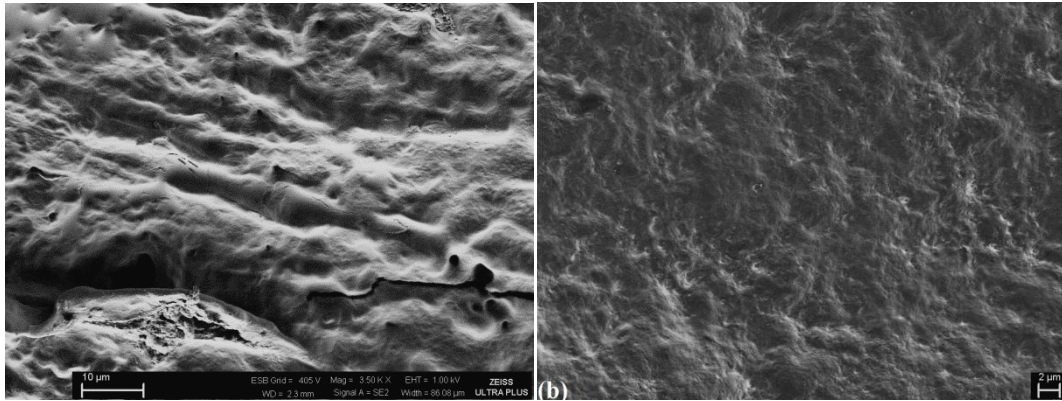


Şekil 5.26. Poli(*N*-metilanilin) kaplı kalem grafit elektrodun farklı iki büyütmede alınan SEM görüntüsü.

SEM görüntüleri incelendiğinde PGE yüzeyinin PNMA ile kaplandığı görülmektedir. Ancak PANi ile PNMA görüntüleri karşılaştırıldığında PNMA'in daha ince film olduğu söylenebilir. Film yüzeyi daha yüksek büyütme değerlerinde görüntülendiğinde kaplamanın daha heterojen olduğu görülmektedir. Film yüzeyinde düzensiz silindirik ve dairesel yapıların oluştuğu gözlenmiştir.

5.5.2.3. Poli(N-etilanilin) kaplı kalem grafit elektrodun morfolojisi

PGE üzerinde elde edilen PNEA filminin yüzey morfolojisine ait SEM mikrofotografarı Şekil 5.27'de görülmektedir.

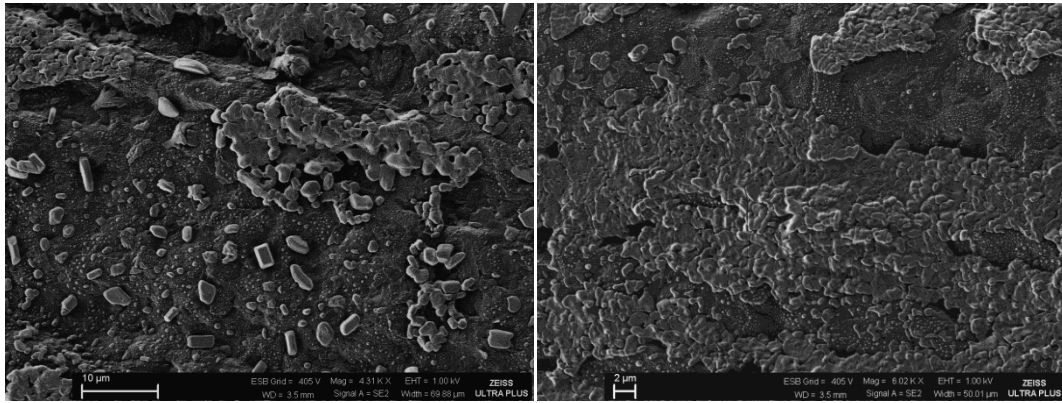


Şekil 5.27. Poli(N-etilanilin) kaplı kalem grafit elektrodun farklı iki büyütmede alınan SEM görüntüsü.

SEM görüntüleri incelendiğinde, PGE yüzeyinin tamamen PNEA ile kaplandığı görülmektedir. Ancak yapı süngerimsi olmayıp hem PANi hem de PNMA'e göre daha homojen bir karakterdedir.

5.5.2.4. Poli(anilin-*ko*-*N*-metilanilin) kaplı kalem grafit elektrodun morfolojisi

PGE üzerinde elde edilen *ko*-PNMA filminin yüzey morfolojisine ait SEM mikrofotografaları Şekil 5.28’de görülmektedir.

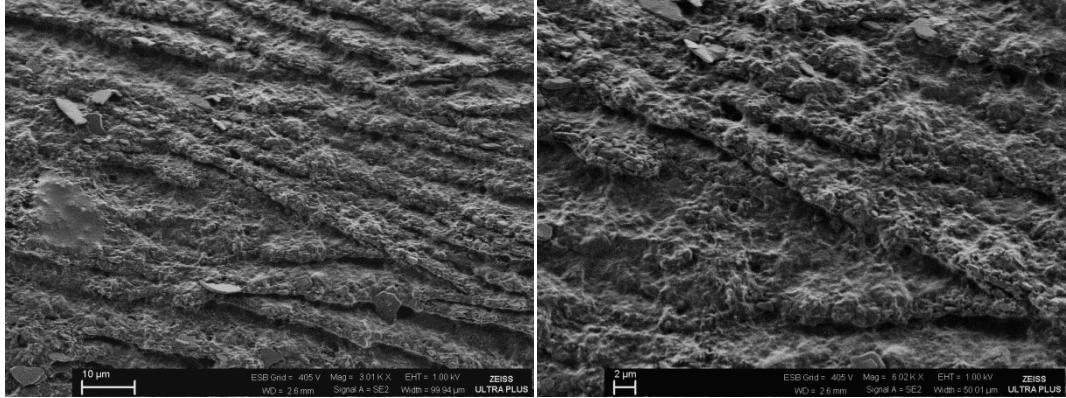


Şekil 5.28. Poli(anilin-*ko*-*N*-metilanilin) kaplı kalem grafit elektrodun farklı iki büyütmede alınan SEM görüntüsü.

SEM görüntüleri incelendiğinde PGE yüzeyinin tamamen *ko*-PNMA ile kaplandığı görülmektedir. Yapının PANi’den çok PNMA’ye benzediği, diğer yandan PNMA filmine göre daha kalın bir film oluştuğu söylenebilir.

5.5.2.5. Poli(anilin-*ko*-*N*-etilanilin) kaplı kalem grafit elektrodun morfolojisi

PGE üzerinde elde edilen *ko*-PNEA filminin yüzey morfolojisine ait SEM mikrofotografaları Şekil 5.29’da görülmektedir.



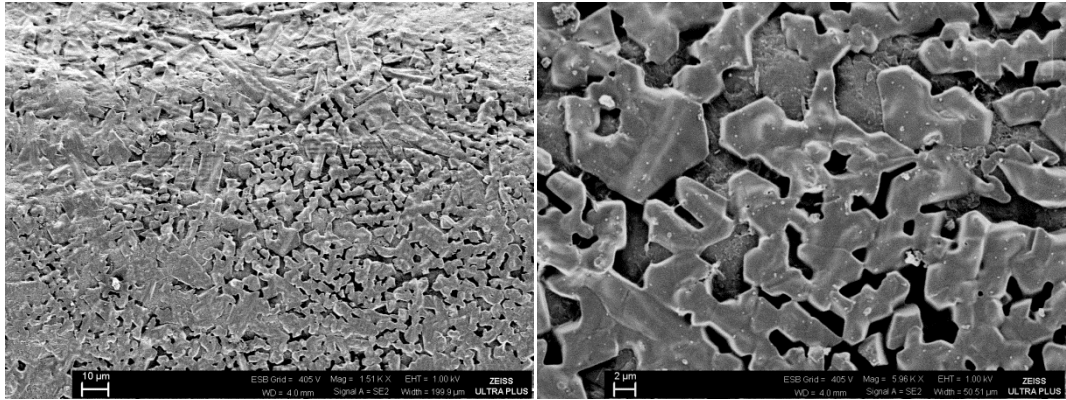
Şekil 5.29. Poli(anilin-*ko*-*N*-etilanilin) kaplı kalem grafit elektrodun farklı iki büyütmede alınan SEM görüntüsü.

SEM görüntüleri incelendiğinde PGE yüzeyinin tamamen *ko*-PNEA ile kaplandığı görülmektedir. Yapının PNEA'den çok PANi'e benzediği, yüzeyde gözenekli yapıların oluştuğu görülmektedir. Ayrıca, homojen olduğu söylenebilmektedir.

5.5.3. Susuz ortamda sentezlenen polimer filmlerinin morfolojileri

5.5.3.1. Polianilin kaplı kalem grafit elektrodun morfolojisi

PGE üzerinde elde edilen PANi filminin yüzey morfolojisine ait SEM mikrofotografını Şekil 5.30'da görülmektedir.

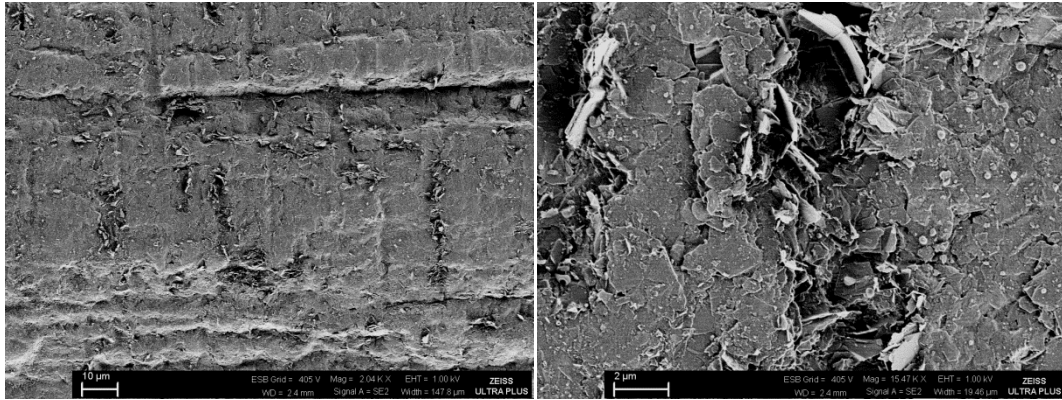


Şekil 5.30. Polianilin kaplı kalem grafit elektrodun farklı iki büyütmede alınan SEM görüntüsü.

SEM görüntüleri incelendiğinde PGE yüzeyinin PANi ile kaplandığı görülmektedir. Ancak sulu ortamda sentezlenen PANi filmi (Şekil 5.25) ile susuz ortamda sentezlenen PANi filmi (Şekil 5.30) karşılaştırıldığında, susuz ortamda PANi filminin gözenekli yapısının kaybolduğu, PGE yüzeyinde düzensiz ve farklı yapıda kütlelerin oluştuğu gözlenmektedir.

5.5.3.2. Poli(N-metilanilin) kaplı kalem grafit elektrodun morfolojisi

PGE üzerinde elde edilen PNMA filminin yüzey morfolojisine ait SEM mikrofotografarı Şekil 5.31’de görülmektedir.

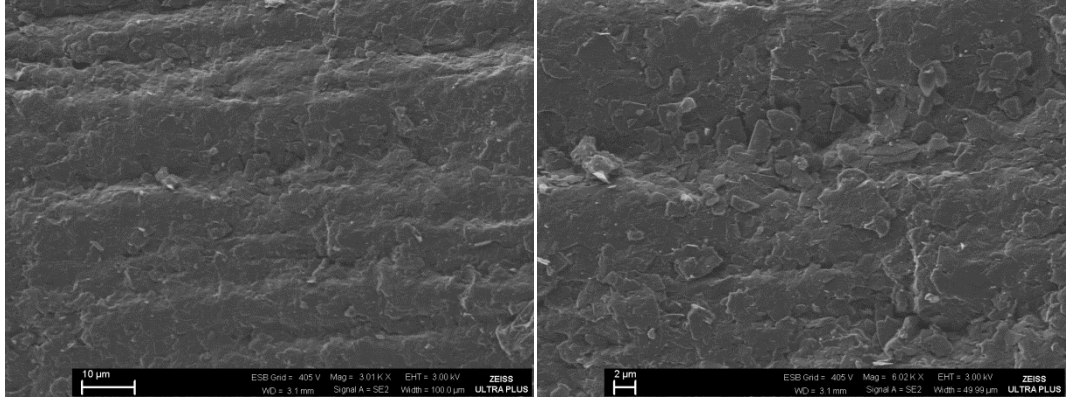


Şekil 5.31. Poli(*N*-metilanilin) kaplı kalem grafit elektrodun farklı iki büyütmede alınan SEM görüntüsü.

SEM görüntüleri incelendiğinde PGE yüzeyinin PNMA ile kaplandığı görülmektedir. Ancak sulu ortamda sentezlenen PNMA filmi (Şekil 5.26) ile susuz ortamda sentezlenen PNMA filmi karşılaştırıldığında yüzeydeki heterojen ve düzensiz yapıların olmadığı gözlemlenmektedir.

5.5.3.3. Poli(*N*-etilanilin) kaplı kalem grafit elektrodun morfolojisi

PGE üzerinde elde edilen PNEA filminin yüzey morfolojisine ait SEM mikrofotografını Şekil 5.32’de görülmektedir.

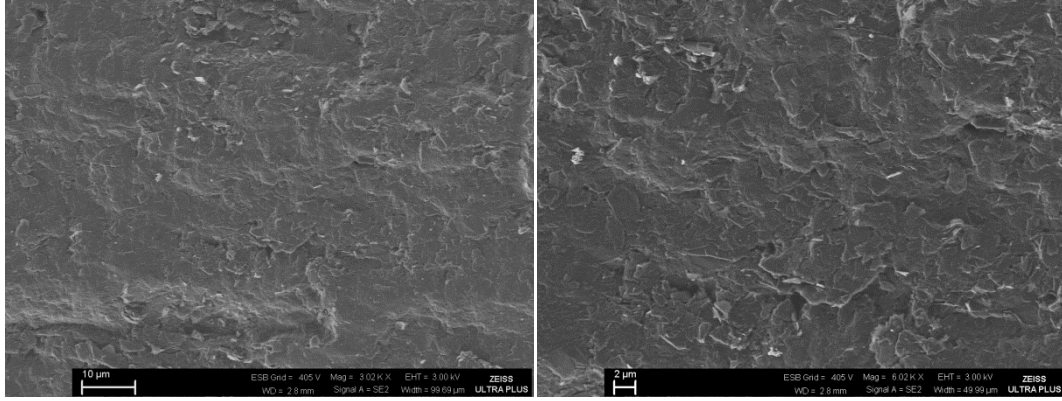


Şekil 5.32. Poli(*N*-etilanilin) kaplı kalem grafit elektrodun farklı iki büyütmede alınan SEM görüntüsü.

SEM görüntüleri incelendiğinde PGE yüzeyinin PNEA ile kaplandığı görülmektedir. Filme yaklaşıldığında sulu ortamda sentezlenen PNEA filmine (Şekil 5.27) göre daha ince bir film elde edildiği söylenebilmektedir.

5.5.3.4. Poli(anilin-*ko*-*N*-metilanilin) kaplı kalem grafit elektrodun morfolojisi

PGE üzerinde elde edilen *ko*-PNMA filminin yüzey morfolojisine ait SEM mikrofotografarı Şekil 5.33'te görülmektedir.

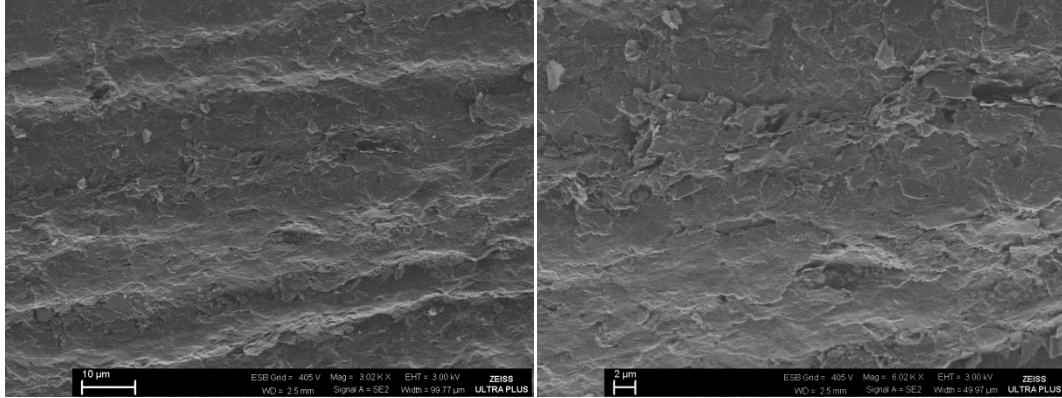


Şekil 5.33. Poli(anilin-*ko*-*N*-metilanilin) kaplı kalem grafit elektrodun farklı iki büyütmede alınan SEM görüntüsü.

SEM görüntüleri incelendiğinde PGE yüzeyinin *ko*-PNMA ile kaplandığı görülmektedir. Sulu ortamda sentezlenen *ko*-PNMA filmine (Şekil 5.28) göre daha homojen bir film elde edildiği söylenebilmektedir.

5.5.3.5. Poli(anilin-*ko*-*N*-etilanilin) kaplı kalem grafit elektrodun morfolojisi

PGE üzerinde elde edilen *ko*-PNEA filminin yüzey morfolojisine ait SEM mikrofotografarı Şekil 5.34'te görülmektedir.



Şekil 5.34. Poli(anilin-*ko*-*N*-etilanilin) kaplı kalem grafit elektrodun farklı iki büyütmede alınan SEM görüntüsü.

SEM görüntüleri incelendiğinde PGE yüzeyinin *ko*-PNEA ile kaplandığı ve yapının PANi'den çok PNEA'ye benzediği görülmektedir. Ayrıca sulu ortamda sentezlenen *ko*-PNEA filmi (Şekil 5.29) ile karşılaştırıldığında, susuz ortamda sentezlenen *ko*-PNEA filminin yapısının gözenekli olmadığı gözlemlenmektedir.

5.6. Polianilin, Poli(*N*-metilanilin), Poli(*N*-etilanilin), Poli(anilin-*ko*-*N*-metilanilin) ve Poli(anilin-*ko*-*N*-etilanilin) Kaplı Kalem Grafit Elektrotların Sulu Ortamda Süperkapasitör Özelliklerinin Belirlenmesi

5.1.1-5.1.5 bölümlerinde belirtilmiş olan en uygun koşullarda hazırlanan elektrotların (PGE/PANi, PGE/PNMA, PGE/PNEA, PGE/ *ko*-PNMA ve PGE/ *ko*-PNEA) sulu ortamdaki süperkapasitör özellikleri 0,1 M H₂SO₄ çözeltisi içerisinde incelenmiştir. Karbon elektrot üzerine kaplanan bu polimer filmlerinin süperkapasitör aktif malzemesi olarak kullanılabilirliğini araştırmak için CV, potansiyostatik EIS ve şarj-deşarj deneyleri gerçekleştirilmiştir. CV ve potansiyostatik EIS ile kapasitans değerleri hesaplanırken, şarj-deşarj deneyleri ile ise kullanım ömrü, spesifik enerji ve spesifik güç değerleri hesaplanmıştır.

5.6.1. Dönüşümlü voltametri çalışmaları

Hazırlanan bütün elektrotların farklı tarama hızlarında (50 mV ile 350 mV arasında) boş çözelti voltamogramları alınmış (Şekil 5.16), bu voltamogramlardan elde edilen akım ve tarama hızı değerleri kullanılarak spesifik kapasitans (C_s) değerleri hesaplanmıştır. Hesaplanan bu değerler Çizelge 5.5'te verilmiştir.

Çizelge 5.5. Polianilin, Poli(*N*-metilanilin), Poli(*N*-etilanolin), Poli(anilin-*ko*-*N*-metilanilin) ve Poli(anilin-*ko*-*N*-etilanolin) kaplı kalem grafit elektrotların 0,1 M H₂SO₄ çözeltisinde farklı tarama hızlarında elde edilen spesifik kapasitans değerleri.

	PGE/PANi	PGE/PNMA	PGE/PNEA	PGE/ <i>ko</i> -PNMA	PGE/ <i>ko</i> -PNEA
Tarama Hızı (mV/s)	C_s (mF/cm ²)	C_s (mF/cm ²)	C_s (mF/cm ²)	C_s (mF/cm ²)	C_s (mF/cm ²)
50	124,00	9,51	3,09	17,70	4,35
100	61,90	4,76	1,55	8,89	2,18
150	41,30	3,17	1,03	5,93	1,45
200	31,00	2,38	0,77	4,45	1,09
250	24,80	1,90	0,62	3,56	0,87
300	20,60	1,59	0,52	2,96	0,73
350	17,70	1,36	0,41	2,54	0,62

Tarama hızına bağlı olarak spesifik kapasitans değerinin değişimi incelendiğinde, tarama hızının artmasıyla spesifik kapasitans değerinin azaldığı görülmektedir (Çizelge 5.5). Bu davranış, çift tabakanın yüklenmesinin difüzyon kontrollü olduğunu göstermektedir (Lota, et al., 2004).

CV yöntemine göre süperkapasitör aktif malzemesi olarak kullanılması düşünülen elektrotların her bir tarama hızında hesaplanan spesifik kapasitans değerleri büyükten küçüğe PGE/PANi > PGE/*ko*-PNMA > PGE/PNMA > PGE/*ko*-PNEA > PGE/PNEA sırası ile elde edilmiştir. Ayrıca PNMA ve PNEA filmlerinin PANi ile kopolimeri hazırlandığında spesifik kapasitans değerleri arttırılabilmektedir.

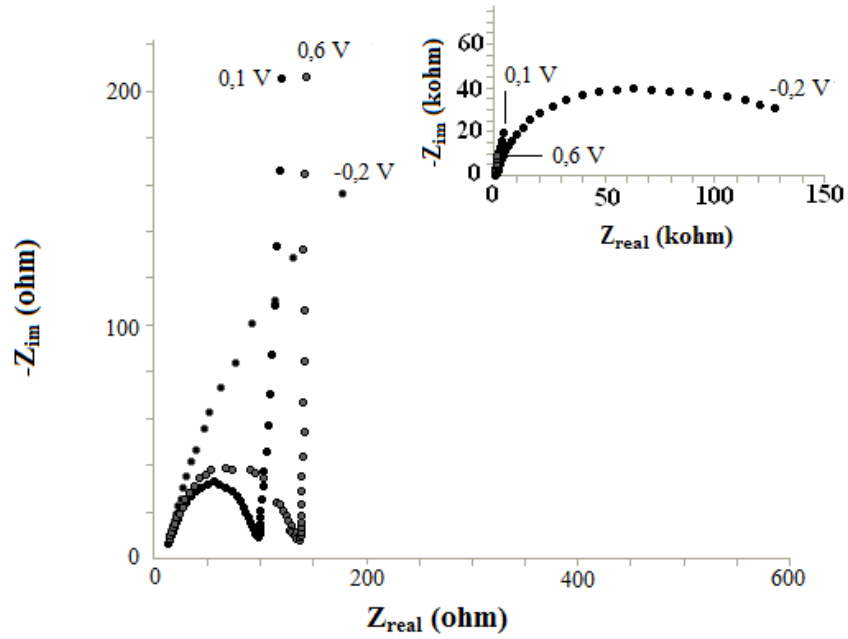
5.6.2. Potansiyostatik elektrokimyasal empedans spektroskopisi çalışmaları

Polimer filmi ile kaplanmış elektrotların potansiyostatik EIS çalışmaları, filmlerin 0,1 M H₂SO₄ çözeltisi içerisinde kararlı hale geldikleri OCP değerinde, 10⁵ ile 10⁻² frekans aralığında gerçekleştirilmiştir. Ayrıca OCP değerlerine anodik ve katodik yönde gerilim uygulanarak potansiyostatik EIS çalışmaları yapılmıştır. Elde edilen empedans grafiklerinden elektrotların düşük frekans (10⁻² Hz) kapasitansları (C_{LF}) $C = 1/2 \pi(-Z_{im})$ eşitliği kullanılarak hesaplanmıştır.

5.6.2.1. Polianilin kaplanmış elektrotların potansiyostatik elektrokimyasal empedans spektroskopisi sonuçları

PGE/PANi elektrodunun kararlı haldeki OCP değeri +0,1 V olarak belirlenmiştir. Elektrodun empedans ölçümleri bu sabit gerilim ile birlikte, -0,2 V ve +0,6 V gerilimlerinde de yapılmıştır.

Şekil 5.35, PGE/PANi elektrodunun farklı gerilimlerdeki empedans ölçüm sonuçlarından elde edilen Nyquist grafiklerini göstermektedir.



Şekil 5.35. Polianilin kaplanmış kalem grafit elektrodun 0,1 M H₂SO₄ 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) spesifik kapasitans değerleri hesaplanarak Çizelge 5.6'da verilmiştir.

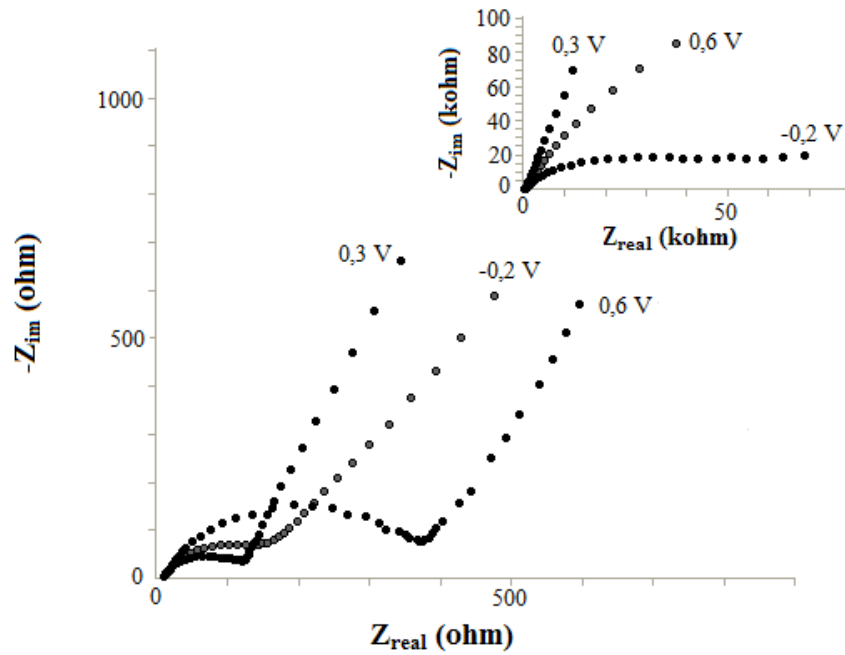
Çizelge 5.6. Polianilin kaplanmış kalem grafit elektrodun 0,1 M H₂SO₄ çözeltisinde elde edilen Bode grafiklerinden hesaplanan kapasitif empedans bileşeni (Z''), düşük frekans kapasitansı (C_{LF}) ve spesifik kapasitans (C_s) değerleri.

Gerilim (V)	Z'' (kohm)	C_{LF} (μ F)	C_s (μ F/cm ²)
-0,2	23,72	671,00	4273,00
0,1	19,87	801,00	5101,00
0,6	9,30	1070,00	108091,70

5.6.2.2. Poli(N-metilanilin) kaplanmış elektrotların potansiyostatik elektrokimyasal empedans spektroskopisi sonuçları

PGE/PNMA elektrodunun kararlı haldeki OCP değeri +0,3 V olarak belirlenmiştir. Elektrodun empedans ölçümleri bu sabit gerilim ile birlikte, -0,2 V ve +0,6 V gerilimlerinde de yapılmıştır.

Şekil 5.36, PGE/PNMA elektrodunun farklı gerilimlerdeki empedans ölçüm sonuçlarından elde edilen Nyquist grafiklerini göstermektedir.



Şekil 5.36. Poli(N-metilanilin) kaplanmış kalem grafit elektrodun 0,1 M H₂SO₄ 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) spesifik kapasitans değerleri hesaplanarak Çizelge 5.7'de verilmiştir.

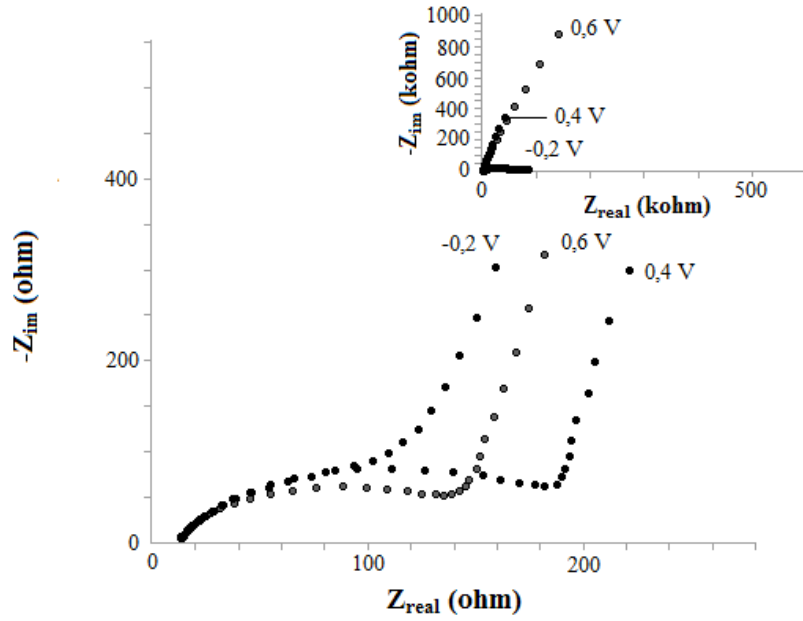
Çizelge 5.7. Poli(*N*-metilanilin) kaplanmış kalem ucu elektrodun 0,1 M H₂SO₄ çözeltisinde elde edilen Bode grafiklerinden hesaplanan kapasitif empedans bileşeni (Z''), düşük frekans kapasitansı (C_{LF}) ve spesifik kapasitans (C_s) değerleri.

Gerilim (V)	Z'' (kohm)	C_{LF} (μ F)	C_s (μ F/cm ²)
-0,2	19,14	832,00	5299,00
0,3	70,28	226,00	1439,00
0,6	85,15	187,00	1191,00

5.6.2.3. Poli(*N*-etilanilin) kaplanmış elektrotların potansiyostatik elektrokimyasal empedans spektroskopisi sonuçları

PGE/PNEA elektrodunun kararlı haldeki OCP değeri +0,4 V olarak belirlenmiştir. Elektrodun empedans ölçümleri bu sabit gerilim ile birlikte, -0,2 V ve +0,6 V gerilimlerinde de yapılmıştır.

Şekil 5.37, PGE/PNEA elektrodunun farklı gerilimlerdeki empedans ölçüm sonuçlarından elde edilen Nyquist grafiklerini göstermektedir.



Şekil 5.37. Poli(*N*-etilanilin) kaplanmış kalem grafit elektrodun 0,1 M H₂SO₄ 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) spesifik kapasitans değerleri hesaplanarak Çizelge 5.8'de verilmiştir.

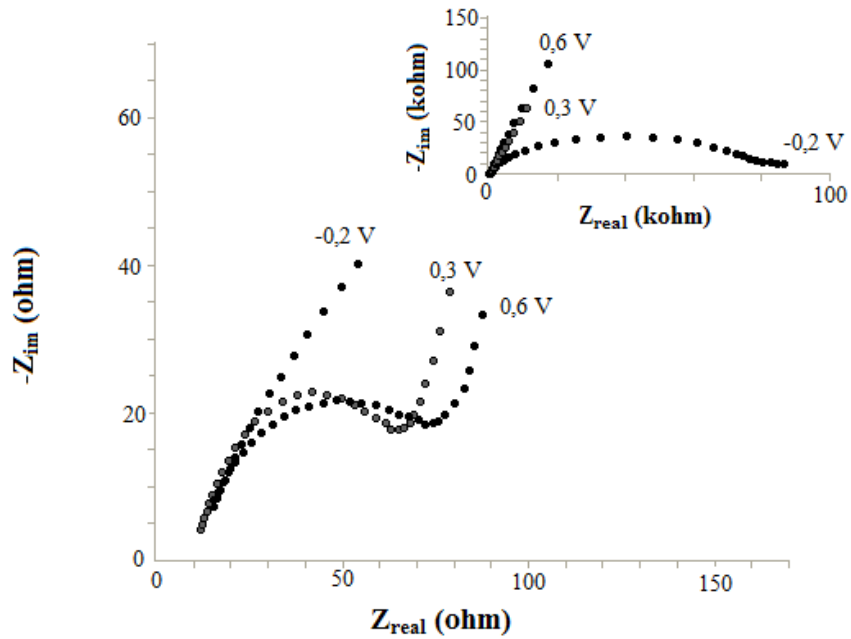
Çizelge 5.8. Poli(*N*-etilanilin) kaplanmış kalem grafit elektrodun 0,1 M H₂SO₄ çözeltisinde elde edilen Bode grafiklerinden hesaplanan kapasitif empedans bileşeni (Z''), düşük frekans kapasitansı (C_{LF}) ve spesifik kapasitans (C_s) değerleri.

Gerilim (V)	Z'' (kohm)	C_{LF} (μ F)	C_s (μ F/cm ²)
-0,2	6,56	2430,00	15477,70
0,4	348,80	45,65	290,80
0,6	887,00	17,95	114,30

5.6.2.4. Poli(anilin-ko-N-metilanilin) kaplanmış elektrotların potansiyostatik elektrokimyasal empedans spektroskopisi sonuçları

PGE/*ko*-PNMA elektrodunun kararlı haldeki OCP değeri +0,3 V olarak belirlenmiştir. Elektrodun empedans ölçümleri bu sabit gerilim ile birlikte, -0,2 V ve +0,6 V gerilimlerinde de yapılmıştır.

Şekil 5.38, PGE/*ko*-PNMA elektrodunun farklı gerilimlerdeki empedans ölçüm sonuçlarından elde edilen Nyquist grafiklerini göstermektedir.



Şekil 5.38. Poli(anilin-ko-N-metilanilin) kaplanmış kalem grafit elektrodun 0,1 M H₂SO₄ 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) spesifik kapasitans değerleri hesaplanarak Çizelge 5.9'da verilmiştir.

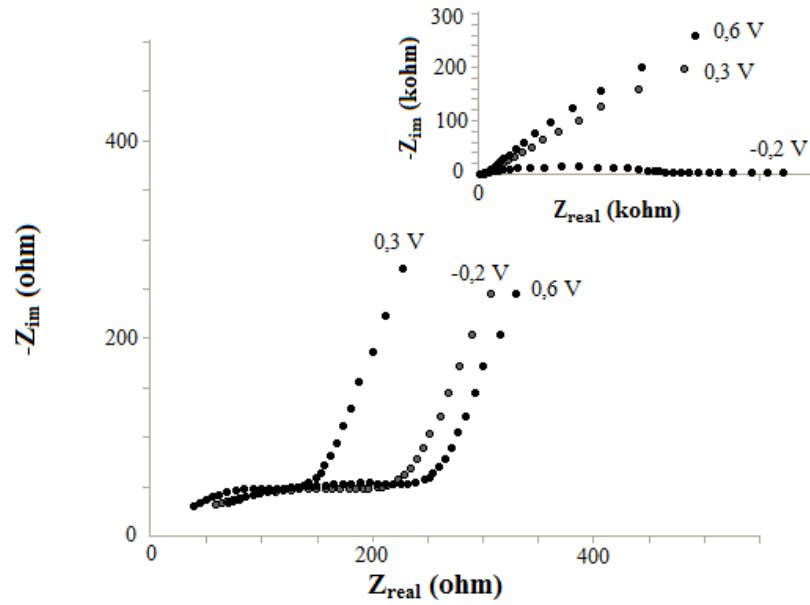
Çizelge 5.9. Poli(anilin-*ko*-*N*-metilanilin) kaplanmış kalem grafit elektrodun 0,1 M H₂SO₄ çözeltisinde elde edilen Bode grafiklerinden hesaplanan hesaplanan kapasitif empedans bileşeni (Z''), düşük frekans kapasitansı (C_{LF}) ve spesifik kapasitans (C_s) değerleri.

Gerilim (V)	Z'' (kohm)	C_{LF} (μ F)	C_s (μ F/cm ²)
-0,2	9,89	1600,00	10191,08
0,3	64,01	248,00	1579,60
0,6	106,9	149,00	949,04

5.6.2.5. Poli(anilin-*ko*-*N*-etilanilin) kaplanmış elektrotların potansiyostatik elektrokimyasal empedans spektroskopisi sonuçları

PGE/*ko*-PNEA elektrodunun kararlı haldeki OCP değeri +0,1 V olarak belirlenmiştir. Elektrodun empedans ölçümleri bu sabit gerilim ile birlikte, -0,2 V ve +0,6 V gerilimlerinde de yapılmıştır.

Şekil 5.39, PGE/*ko*-PNEA elektrodunun farklı gerilimlerdeki empedans ölçüm sonuçlarından elde edilen Nyquist grafiklerini göstermektedir.



Şekil 5.39. Poli(anilin-ko-N-etilanilin) kaplanmış kalem grafit elektrodun 0,1 M H₂SO₄ çözeltisindeki empedans ölçümlerinden elde edilen Nyquist grafikleri. Büyük grafik, küçük ilave grafiğin düşük direnç bölgesinin büyütülmüş halidir.

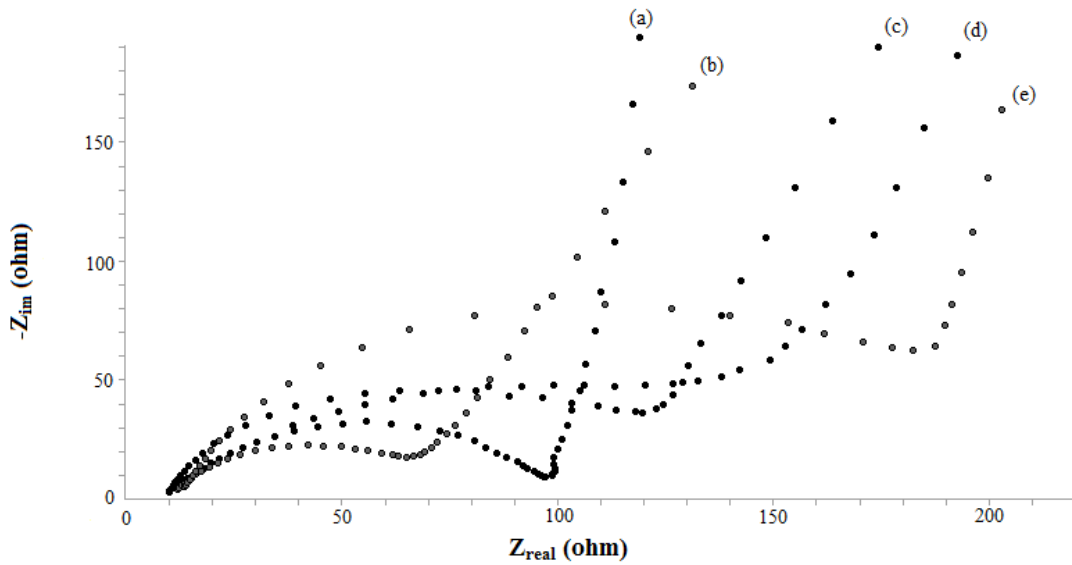
Bode grafiklerinden elde edilen Z'' değerleri kullanılarak düşük frekanstaki (10^{-2} Hz) spesifik kapasitans değerleri hesaplanarak Çizelge 5.10'da verilmiştir.

Çizelge 5.10. Poli(anilin-ko-N-etilanilin) kaplanmış kalem grafit elektrodun 0,1 M H₂SO₄ çözeltisinde elde edilen Bode grafiklerinden hesaplanan kapasitif empedans bileşeni (Z''), düşük frekans kapasitansı (C_{LF}) ve spesifik kapasitans (C_s) değerleri.

Gerilim (V)	Z'' (kohm)	C_{LF} (μ F)	C_s (μ F/cm ²)
-0,2	4,22	3770,00	24012,73
0,1	200,40	79,50	506,37
0,6	262,20	60,70	386,62

5.6.2.6. Polimer filmi ile kaplanmış elektrotların potansiyostatik elektrokimyasal empedans spektroskopisi sonuçlarının karşılaştırılması

Polimer filmi ile kaplanmış elektrotların sabit OCP gerilimindeki empedans ölçümlerinden elde edilen Nyquist grafikleri Şekil 5.40'ta karşılaştırılmaktadır.



Şekil 5.40. (a) Polianilin, (b) Poli(anilin-ko-N-metilanilin), (c) Poli(N-metilanilin), (d) Poli(anilin-ko-N-etilanilin) ve (e) Poli(N-etilanilin) kaplanmış elektrotların 0,1 M H₂SO₄ çözeltisi içerisinde elde edilen Nyquist grafiklerinin düşük direnç bölgesinin büyütülmüş hali.

Bode grafiklerinden elde edilen Z'' değerleri kullanılarak polimer kaplı PGE'lerinin düşük frekans (10⁻² Hz) bölgesindeki spesifik kapasitans değerleri hesaplanarak Çizelge 5.11'de verilmiştir.

Çizelge 5.11. Polimer filmi ile kaplanmış elektrotların 0,1 M H₂SO₄ çözeltisinde alınan empedans sonuçlarından hesaplanan kapasitans (C_{LF}) ve spesifik kapasitans (C_s) değerlerinin birbiri ile karşılaştırılması.

Elektrotlar	C_{LF} (μF)	C_s ($\mu F/cm^2$)
PGE/PANi	801,00	5101,00
PGE/PNMA	226,00	1439,00
PGE/PNEA	45,65	290,80
PGE/ko-PNMA	248,00	1579,60
PGE/ko-PNEA	79,50	506,37

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 5.40) incelendiğinde en yüksek spesifik kapasitansa sahip olan PANi filminin kapasitif eksene en yakın eğri olduğu görülmektedir. Buna bağlı olarak diğer elektrotlar için hesaplanan spesifik kapasitans değerleri azaldıkça, y eksenine olan mesafeleri artmaktadır.

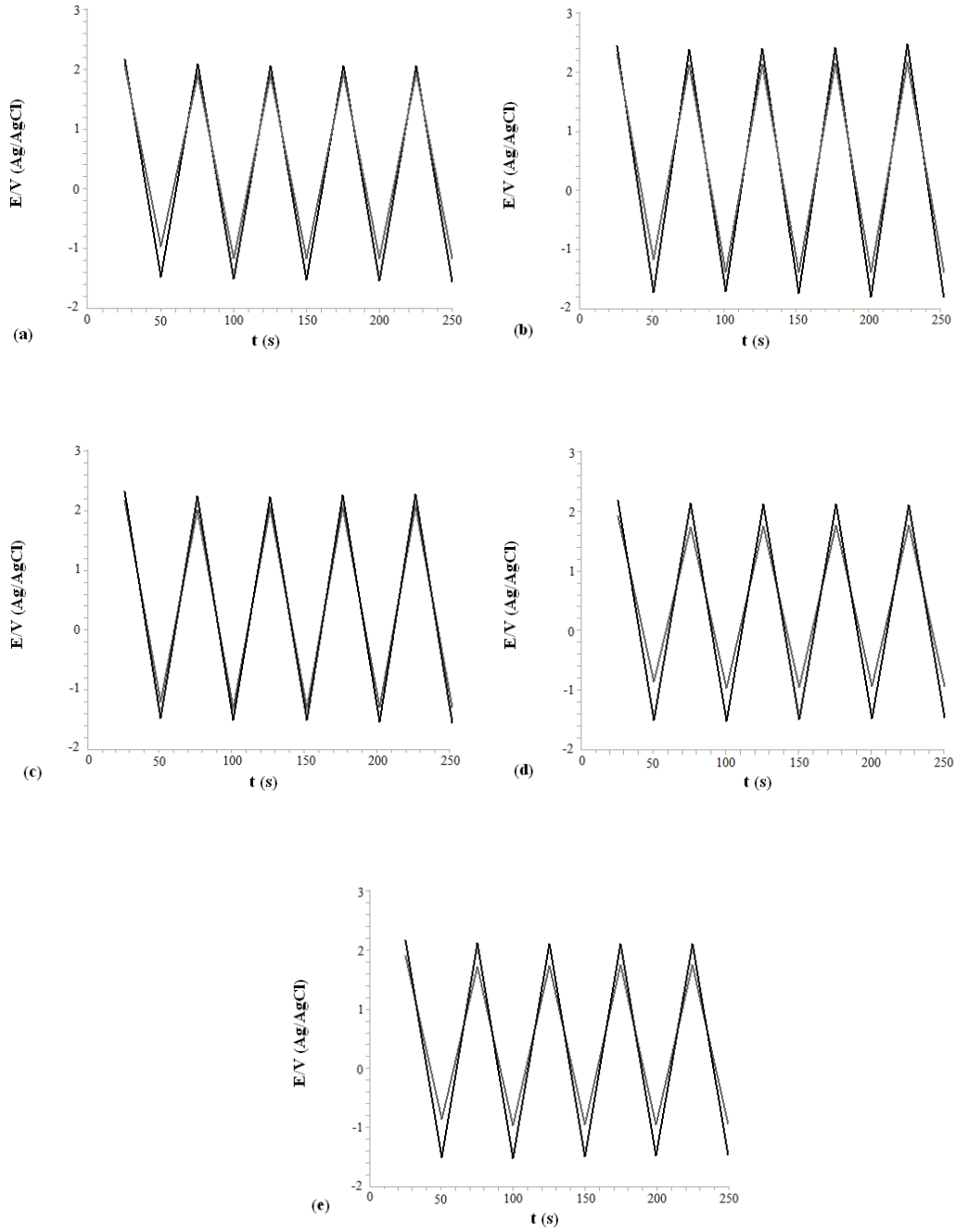
Potansiyostatik EIS yöntemine göre süperkapasitör aktif malzemesi olarak kullanılması düşünülen elektrotların spesifik kapasitans değerlerinin sıralaması büyükten küçüğe PGE/PANi > PGE/ko-PNMA > PGE/PNMA > PGE/ko-PNEA > PGE/PNEA sırası ile elde edilmiştir. PNMA ve PNEA filmlerinin PANi ile kopolimeri hazırlandığında spesifik kapasitans değerleri arttırılabilmektedir.

CV yöntemi ile potansiyostatik EIS yönteminden elde edilen spesifik kapasitans değerleri karşılaştırıldığında her iki yöntemle de elde edilen sonuçların benzer oldukları görülmektedir.

5.6.3. Şarj-deşarj çalışmaları

Polimer filmi kaplı elektrotların şarj-deşarj çalışmaları tekrarlanan kronopotansiyometri yöntemi kullanılarak yapılmıştır. Deneyler 0,1 M H₂SO₄ çözeltisi içerisinde, farklı iki akımın ($\pm 2,0$ mA) 25 sn süreyle elektrotlara uygulanması ile gerçekleştirilmiştir. Bu işlem 1000 döngü boyunca tekrarlanmıştır. Bu yöntemle bütün elektrotlara aynı akım değeri uygulanarak aynı şartlarda farklı polimer filmleri ile kaplanmış PGE'lerinin çıkabildikleri gerilim değerleri belirlenmiştir. Ayrıca şarj-deşarj eğrilerinden belirlenen akım, zaman ve gerilim parametreleri kullanılarak elektrotların spesifik güç ve spesifik enerji değerleri hesaplanmıştır.

Şekil 5.41, polimer filmi kaplanmış elektrotların 0,1 M H₂SO₄ çözeltisi içerisinde alınan 1000 döngülük şarj-deşarj testlerinin ilk 5 ve son 5 döngülerini içermektedir.



Şekil 5.41. (a) Polianilin, (b) Poli(*N*-metilanilin), (c) Poli(*N*-etilanilin), (d) Poli(anilin-*ko*-*N*-metilanilin) ve (e) Poli(anilin-*ko*-*N*-etilanilin) kaplı elektrotların 0,1 M H₂SO₄ çözeltisi içerisindeki 1000 döngümlük şarj-deşarj testlerindeki ilk 5 ve son 5 döngü şarj-deşarj davranışları. (—) ilk 5 döngü, (---) son 5 döngü.

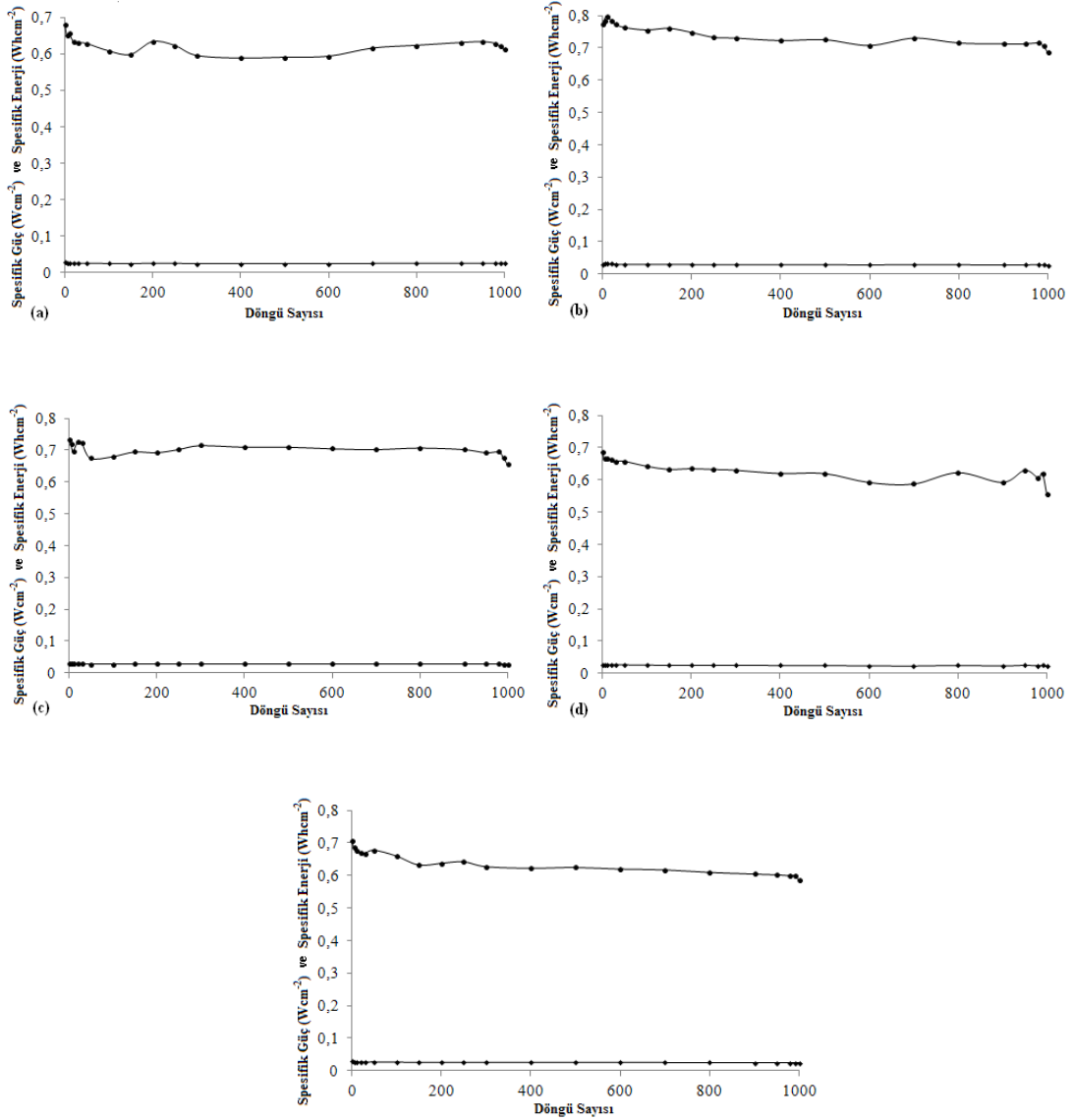
Çizelge 5.12, elektrotların şarj-deşarj çalışmalarının 1. ve 1000. döngüsüne ait gerilim, spesifik güç ve spesifik enerji göstermektedir.

Çizelge 5.12. Polimer filmi kaplı elektrotların 0,1 M H₂SO₄ çözeltisi içerisindeki şarj-deşarj testlerinin 1. ve 100. döngüsüne ait gerilim (E), spesifik güç (SP) ve spesifik enerji (SE) değerleri.

Elektrot	1. döngü			1000. döngü		
	<i>E</i>	<i>SP</i>	<i>SE</i>	<i>E</i>	<i>SP</i>	<i>SE</i>
	(V)	(mWcm ⁻²)	(mWhcm ⁻²)	(V)	(mWcm ⁻²)	(mWhcm ⁻²)
PGE/PANi	2,17	27,20	680,00	1,95	24,50	612,50
PGE/PNMA	2,46	30,90	772,50	2,18	27,40	685,00
PGE/PNEA	2,33	29,30	732,50	2,08	26,20	655,00
PGE/ <i>ko</i> -PNMA	2,19	27,50	687,50	1,77	22,20	555,00
PGE/ <i>ko</i> -PNEA	2,27	28,30	707,50	1,86	23,40	585,00

Süperkapasitör aktif malzemesi olarak kullanılması düşünülen elektrotların şarj-deşarj testleri ile belirlenen gerilim, spesifik enerji ve spesifik güç değerleri 1. ve 1000. döngü için büyükten küçüğe PGE/PNMA > PGE/PNEA > PGE/*ko*-PNEA > PGE/*ko*-PNMA > PGE/PANi sırası ile elde edilmiştir. Bu sonuçlar elektrokimyasal kararlılık testleriyle paraleldir. PNMA ve PNEA'in anilin ile kopolimerlerinin çıkabildikleri gerilim değerleri PANi'den daha yüksek iken PNMA ve PNEA'den daha yüksektir.

Şekil 5.42, polimer filmi kaplı elektrotların şarj-deşarj eğrilerinden hesaplanan spesifik enerji ve spesifik güç değerlerinin 1000 döngü boyuca değişimini gösteren grafikleri içermektedir. Şekil 5.42 incelendiğinde, elektrotların spesifik enerji ve spesifik güç değerleri artan döngü sayısı ile çok büyük değişiklik göstermemektedir. Bu da süperkapasitörler için istenilen bir durumdur.



Şekil 5.42. (a) Polianilin, (b) Poli(*N*-metilanilin), (c) Poli(*N*-etilanilin), (d) Poli(anilin-*ko-N*-metilanilin) ve (e) Poli(anilin-*ko-N*-etilanilin) kaplı elektrotların 0,1 M H₂SO₄ çözeltisi içerisindeki şarj-deşarj testlerinden hesaplanan spesifik enerji (●) ve spesifik güç (◆) değerlerinin 1000 döngü boyunca değişimi.

5.7. Polianilin, Poli(*N*-metilanilin), Poli(*N*-etilanilin), Poli(anilin-*ko*-*N*-metilanilin) ve Poli(anilin-*ko*-*N*-etilanilin) Kaplı Kalem Grafit Elektrotların Susuz Ortamda Süperkapasitör Özelliklerinin Belirlenmesi

5.2.1-5.2.5 bölümlerinde belirtilmiş olan koşullarda hazırlanan elektrotların (PGE/PANi, PGE/PNMA, PGE/PNEA, PGE/ *ko*-PNMA ve PGE/ *ko*-PNEA) susuz ortamdaki süperkapasitör özellikleri 0,1 M TEABF₄ içeren ACN çözeltisi içerisinde incelenmiştir. Filmlerin kapasitif özelliklerini ortaya çıkarmak amacı ile CV, potansiyostatik EIS ve şarj-deşarj deneyleri gerçekleştirilmiştir. Diğer yandan bu filmlerin karbon elektrotlar üzerine kaplandığında süperkapasitör aktif malzemesi olarak kullanılabilirliğini araştırmak için de aynı deneyler yürütülmüştür. CV ve potansiyostatik EIS ile kapasitans değerleri hesaplanırken, şarj-deşarj deneyleri ile ise kullanım ömrü, spesifik enerji ve spesifik güç değerleri hesaplanmıştır.

5.7.1. Dönüşümlü voltametri çalışmaları

Hazırlanan bütün elektrotların farklı tarama hızlarında (50 mV ile 350 mV arasında) boş çözelti voltamogramları alınmış (Şekil 5.20), bu voltamogramlardan elde edilen akım ve tarama hızı değerleri kullanılarak spesifik kapasitans (C_s) değerleri hesaplanmıştır. Hesaplanan bu değerler Çizelge 5.13'te verilmiştir.

Çizelge 5.13. Polianilin, Poli(*N*-metilanilin), Poli(*N*-etilanilin), Poli(anilin-*ko*-*N*-metilanilin) ve Poli(anilin-*ko*-*N*-etilanilin) kaplı kalem grafit elektrotların 0,1 M TEABF₄ içeren asetonitril çözeltisinde farklı tarama hızlarında elde edilen spesifik kapasitans değerleri.

	PGE/PANi	PGE/PNMA	PGE/PNEA	PGE/ <i>ko</i> -PNMA	PGE/ <i>ko</i> -PNEA
Tarama Hızı (mV/s)	C _s (μF/cm ²)	C _s (μF/cm ²)	C _s (μF/cm ²)	C _s (μF/cm ²)	C _s (μF/cm ²)
50	4010,00	3572,00	3071,00	2958,00	3833,00
100	2005,00	1786,00	1535,00	1479,00	1916,00
150	1336,00	1190,00	1023,00	986,00	1277,00
200	1002,00	893,00	768,00	740,00	958,00
250	802,00	714,00	614,00	592,00	767,00
300	668,00	595,00	512,00	493,00	639,00
350	573,00	510,00	439,00	423,00	548,00

Tarama hızına bağlı olarak spesifik kapasitans değerinin değişimi incelendiğinde, tarama hızının artmasıyla spesifik kapasitans değerinin azaldığı görülmektedir (Çizelge 5.13). Bu davranış, çift tabakanın yüklenmesinin difüzyon kontrollü olduğunu göstermektedir (Lota, et al., 2004).

Süperkapasitör aktif malzemesi olarak kullanılması düşünülen elektrotların her bir tarama hızında hesaplanan spesifik kapasitans değerlerinin sıralaması büyükten küçüğe PGE/PANi > PGE/*ko*-PNEA > PGE/PNMA > PGE/PNEA > PGE/*ko*-PNMA sırası ile elde edilmiştir.

PNMA filminin spesifik kapasitans değeri, anilin ile kopolimer oluşturulmasıyla azalmaktadır. Sulu ortamda elde edilen sonuçlar ile karşılaştırıldığında bu beklenmedik bir sonuçtur, PNMA filminin anilin ile kopolimer oluşturulmasıyla spesifik kapasitansının artması beklenmekteydi. CV yönteminden hesaplanan spesifik kapasitans değerinin kopolimer oluşturulmasıyla azalmasının sebebi, CV yönteminde sürekli değişen bir akım uygulanmasından dolayı yüzeyin bozulması olabilir. PNEA filminin kopolimerizasyon sonucunda PNEA filminin spesifik kapasitans değerinin arttığı Çizelge 5.13'ten görülmektedir.

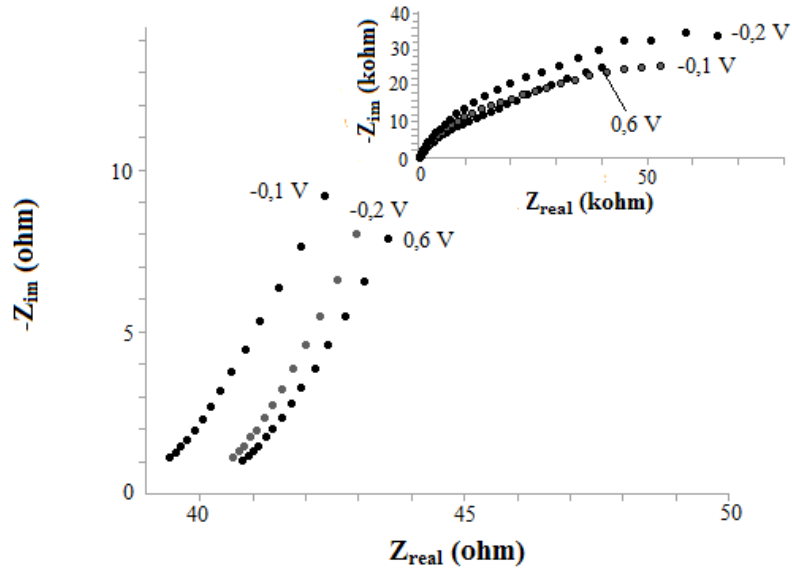
5.7.2. Potansiyostatik elektrokimyasal empedans spektroskopisi çalışmaları

Polimer filmi ile kaplanmış elektrotların potansiyostatik EIS çalışmaları, filmlerin 0,1 M TEABF₄ içeren ACN çözeltisi içerisinde kararlı hale geldikleri OCP değerinde, 10⁵ ile 10⁻² frekans aralığında gerçekleştirilmiştir. Ayrıca OCP değerlerine anodik ve katodik yönde gerilim uygulanarak potansiyostatik EIS çalışmaları yapılmıştır. Elde edilen empedans grafiklerinden elektrotların düşük frekans (10⁻² Hz) kapasitansları (C_{LF}) $C = 1/2 \pi(-Z_{im})$ eşliği kullanılarak hesaplanmıştır.

5.7.2.1. Polianilin kaplanmış elektrotların potansiyostatik elektrokimyasal empedans spektroskopisi sonuçları

PGE/PANi elektrodunun kararlı haldeki OCP değeri -0,1 V olarak belirlenmiştir. Eelektrodun empedans ölçümleri bu sabit gerilim ile birlikte, -0,2 V ve +0,6 V gerilimlerinde de yapılmıştır.

Şekil 5.43, PGE/PANi elektrodunun farklı gerilimlerdeki empedans ölçüm sonuçlarından elde edilen Nyquist grafiklerini göstermektedir.



Şekil 5.43. Polianilin kaplanmış kalem grafit elektrodun 0,1 M TEABF₄ 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) spesifik kapasitans değerleri hesaplanarak Çizelge 5.14'te verilmiştir.

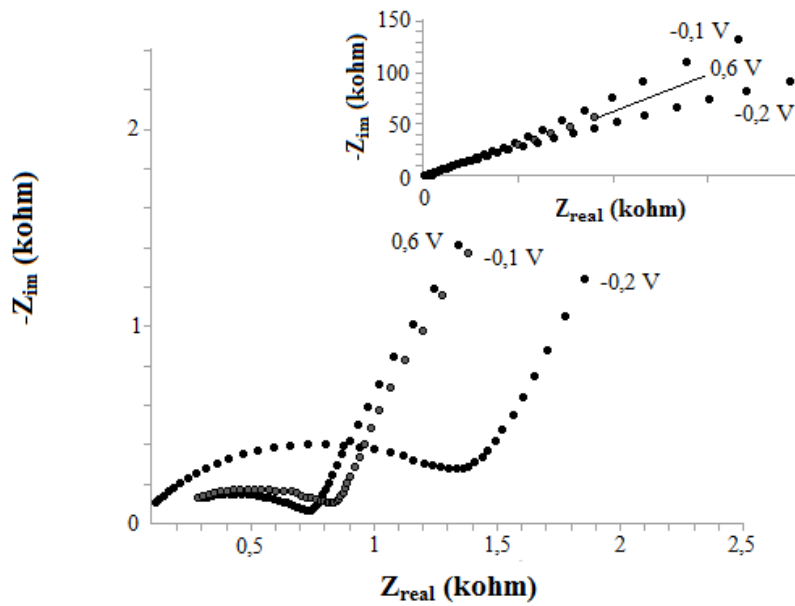
Çizelge 5.14. Polianilin kaplanmış kalem grafit elektrodun 0,1 M TEABF₄ içeren asetonitril çözeltisinde elde edilen Bode grafiklerinden hesaplanan kapasitif empedans bileşeni (Z''), düşük frekans kapasitansı (C_{LF}) ve spesifik kapasitans (C_s) değerleri.

Gerilim (V)	Z'' (kohm)	C_{LF} (μ F)	C_s (μ F/cm ²)
-0,2	25,48	60,70	386,60
-0,1	24,99	637,00	4057,30
0,6	24,85	640,00	4076,40

5.7.2.2. Poli(N-metilanilin) kaplanmış elektrotların potansiyostatik elektrokimyasal empedans spektroskopisi sonuçları

PGE/PNMA elektrodunun kararlı haldeki OCP değeri -0,1 V olarak belirlenmiştir. Elektrodun empedans ölçümleri bu sabit gerilim ile birlikte, -0,2 V ve +0,6 V gerilimlerinde de yapılmıştır.

Şekil 5.44, PGE/PNMA elektrodunun farklı gerilimlerdeki empedans ölçüm sonuçlarından elde edilen Nyquist grafiklerini göstermektedir.



Şekil 5.44. Poli(N-metilanilin) kaplanmış kalem grafit elektrodun 0,1 M TEABF₄ 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) spesifik kapasitans değerleri hesaplanarak Çizelge 5.15'te verilmiştir.

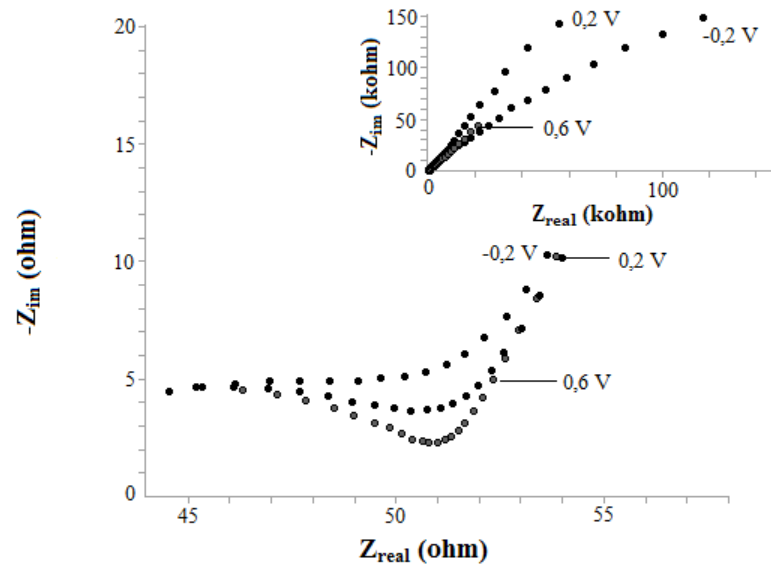
Çizelge 5.15. Poli(*N*-metilanilin) kaplanmış kalem grafit elektrodun 0,1 M TEABF₄ içeren asetonitril çözeltisinde elde edilen Bode grafiklerinden hesaplanan kapasitif empedans bileşeni (Z''), düşük frekans kapasitansı (C_{LF}) ve spesifik kapasitans (C_s) değerleri.

Gerilim (V)	Z'' (kohm)	C_{LF} (μ F)	C_s (μ F/cm ²)
-0,2	133,40	131,90	840,13
-0,1	120,70	119,30	759,87
0,6	53,38	282,00	1796,17

5.7.2.3. Poli(*N*-etilanilin) kaplanmış elektrotların potansiyostatik elektrokimyasal empedans spektroskopisi sonuçları

PGE/PNEA elektrodunun kararlı haldeki OCP değeri +0,2 V olarak belirlenmiştir. Elektrodun empedans ölçümleri bu sabit gerilim ile birlikte, -0,2 V ve +0,6 V gerilimlerinde de yapılmıştır.

Şekil 5.45, PGE/PNEA elektrodunun farklı gerilimlerdeki empedans ölçüm sonuçlarından elde edilen Nyquist grafiklerini göstermektedir.



Şekil 5.45. Poli(*N*-etilanilin) kaplanmış kalem grafit elektrodun 0,1 M TEABF₄ 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) spesifik kapasitans değerleri hesaplanarak Çizelge 5.16'da verilmiştir.

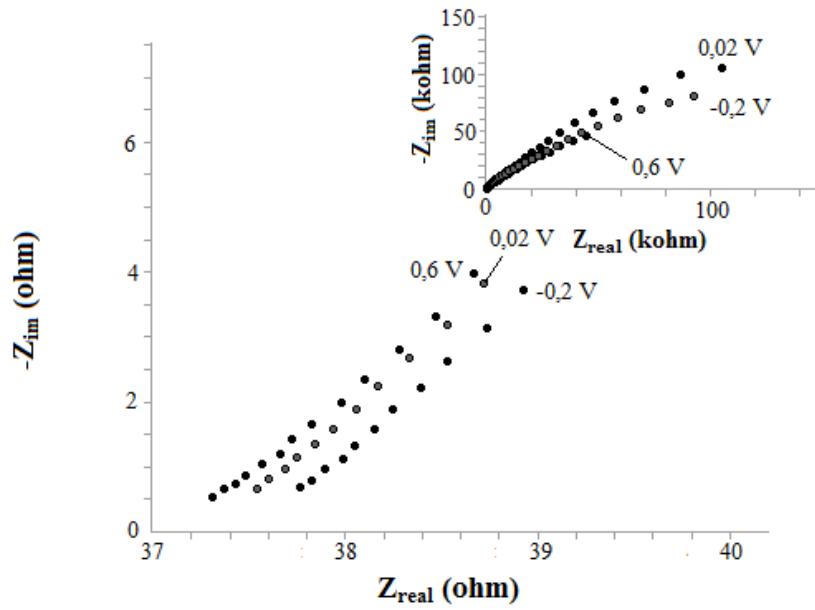
Çizelge 5.16. Poli(*N*-etilanilin) kaplanmış kalem grafit elektrodun 0,1 M TEABF₄ içeren asetonitril çözeltisinde elde edilen Bode grafiklerinden hesaplanan kapasitif empedans bileşeni (Z''), düşük frekans kapasitansı (C_{LF}) ve spesifik kapasitans (C_s) değerleri.

Gerilim (V)	Z'' (kohm)	C_{LF} (μ F)	C_s (μ F/cm ²)
-0,2	148,40	107,00	681,50
0,2	142,90	114,00	726,10
0,6	44,23	360,00	2292,90

5.7.2.4. Poli(anilin-ko-N-metilanilin) kaplanmış elektrotların potansiyostatik elektrokimyasal empedans spektroskopisi sonuçları

PGE/*ko*-PNMA elektrodunun kararlı haldeki OCP değeri +0,02 V olarak belirlenmiştir. Elektrodun empedans ölçümleri bu sabit gerilim ile birlikte, -0,2 V ve +0,6 V gerilimlerinde de yapılmıştır.

Şekil 5.46, PGE/*ko*-PNMA elektrodunun farklı gerilimlerdeki empedans ölçüm sonuçlarından elde edilen Nyquist grafiklerini göstermektedir.



Şekil 5.46. Poli(anilin-ko-N-metilanilin) kaplanmış kalem grafit elektrodun 0,1 M TEABF₄ 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) spesifik kapasitans değerleri hesaplanarak Çizelge 5.17'de verilmiştir.

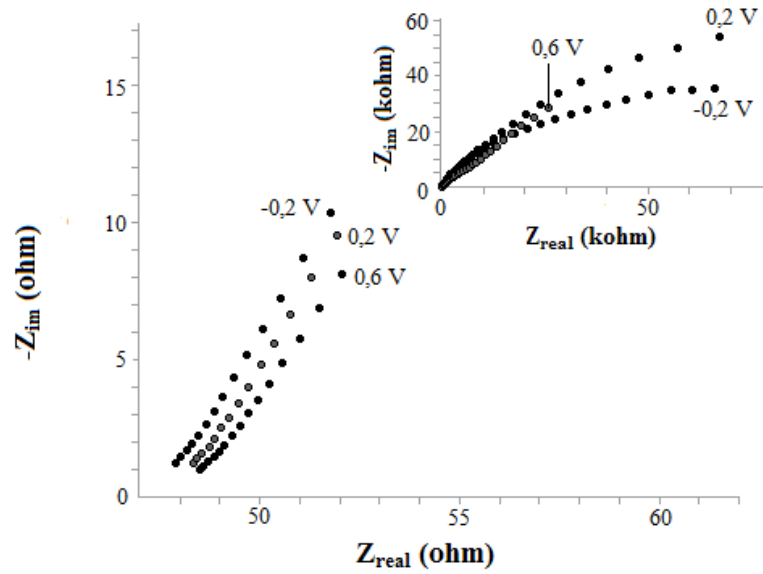
Çizelge 5.17. Poli(anilin-*ko*-*N*-metilanilin) kaplanmış kalem grafit elektrodun 0,1 M TEABF₄ içeren asetonitril çözeltisinde elde edilen Bode grafiklerinden hesaplanan kapasitif empedans bileşeni (Z''), düşük frekans kapasitansı (C_{LF}) ve spesifik kapasitans (C_s) değerleri.

Gerilim (V)	Z'' (kohm)	C_{LF} (μ F)	C_s (μ F/cm ²)
-0,2	80,08	199,00	1267,50
0,02	105,60	151,00	961,78
0,6	46,39	343,00	2184,71

5.7.2.5. Poli(anilin-*ko*-*N*-etilanilin) kaplanmış elektrotların potansiyostatik elektrokimyasal empedans spektroskopisi sonuçları

PGE/*ko*-PNEA elektrodunun kararlı haldeki OCP değeri +0,2 V olarak belirlenmiştir. Elektrodun empedans ölçümleri bu sabit gerilim ile birlikte, -0,2 V ve +0,6 V gerilimlerinde de yapılmıştır.

Şekil 5.47, PGE/*ko*-PNEA elektrodunun farklı gerilimlerdeki empedans ölçüm sonuçlarından elde edilen Nyquist grafiklerini göstermektedir.



Şekil 5.47. Poli(anilin-ko-N-etilanilin) kaplanmış kalem grafit elektrodun 0,1 M TEABF₄ içeren asetonitril çözeltisindeki empedans ölçümlerinden elde edilen Nyquist grafikleri. Büyük grafik, küçük ilave grafiğin düşük direnç bölgesinin büyütülmüş halidir.

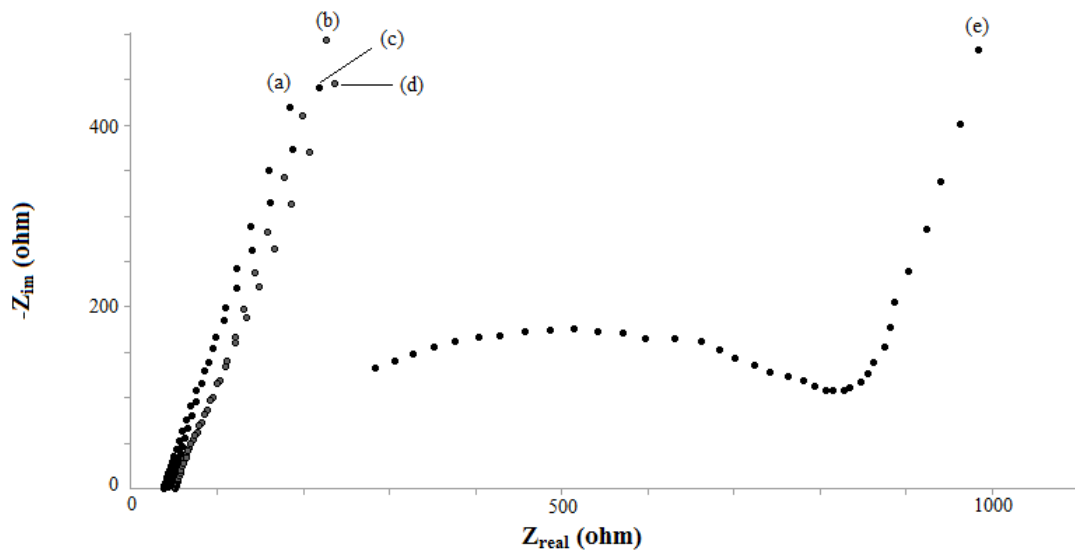
Bode grafiklerinden elde edilen Z'' değerleri kullanılarak düşük frekanstaki (10^{-2} Hz) spesifik kapasitans değerleri hesaplanarak Çizelge 5.18'de verilmiştir.

Çizelge 5.18. Poli(anilin-ko-N-etilanilin) kaplanmış kalem grafit elektrodun 0,1 M TEABF₄ içeren asetonitril çözeltisinde elde edilen Bode grafiklerinden hesaplanan kapasitif empedans bileşeni (Z''), düşük frekans kapasitansı (C_{LF}) ve spesifik kapasitans (C_s) değerleri.

Gerilim (V)	Z'' (kohm)	C_{LF} (μ F)	C_s (μ F/cm ²)
-0,2	54,19	294,00	1872,60
0,2	44,79	355,00	2261,15
0,6	28,59	556,00	3541,40

5.7.2.6. Polimer filmi ile kaplanmış elektrotların potansiyostatik elektrokimyasal empedans spektroskopisi sonuçlarının karşılaştırılması

Polimer filmi ile kaplanmış elektrotların sabit OCP gerilimindeki empedans ölçümlerinden elde edilen Nyquist grafikleri Şekil 5.48’de karşılaştırılmaktadır



Şekil 5.48. (a) Polianilin, (b)Poli(anilin-*ko*-*N*-etilanilin), (c) Poli(anilin-*ko*-*N*-metilanilin), (d) Poli(*N*-etilanilin), (e) Poli(*N*-metilanilin) kaplanmış elektrotların 0,1 M TEABF₄ içeren asetonitril 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 5.19’da verilmiştir.

Çizelge 5.19. Polimer filmi ile kaplanmış elektrotların 0,1 M TEABF₄ içeren asetonitril çözeltilisinde alınan empedans sonuçlarından hesaplanan kapasitans (C_{LF}) ve spesifik kapasitans (C_s) değerlerinin birbiri ile karşılaştırılması.

Elektrot	C_{LF} (μF)	C_s ($\mu F/cm^2$)
PGE/PANi	637,00	4057,30
PGE/PNMA	119,30	759,87
PGE/PNEA	114,00	726,10
PGE/ko-PNMA	151,00	961,75
PGE/ko-PNEA	355,00	2261,15

Şekil 5.48 incelendiğinde en yüksek spesifik kapasitansa sahip olan PANi filminin kapasitif eksene en yakın eğri olduğu görülmektedir. Buna bağlı olarak diğer elektrotlar için hesaplanan spesifik kapasitans değerleri azaldıkça, y eksenine olan mesafeleri artmaktadır. Diğer yandan, PNEA kaplı elektrodun grafikten hesaplanan kapasitans değerine göre grafikte kapasitif eksene en uzaklığının en büyük olması beklenmektedir. Ancak grafik incelendiğinde PNEA'in saptığı görülmektedir.

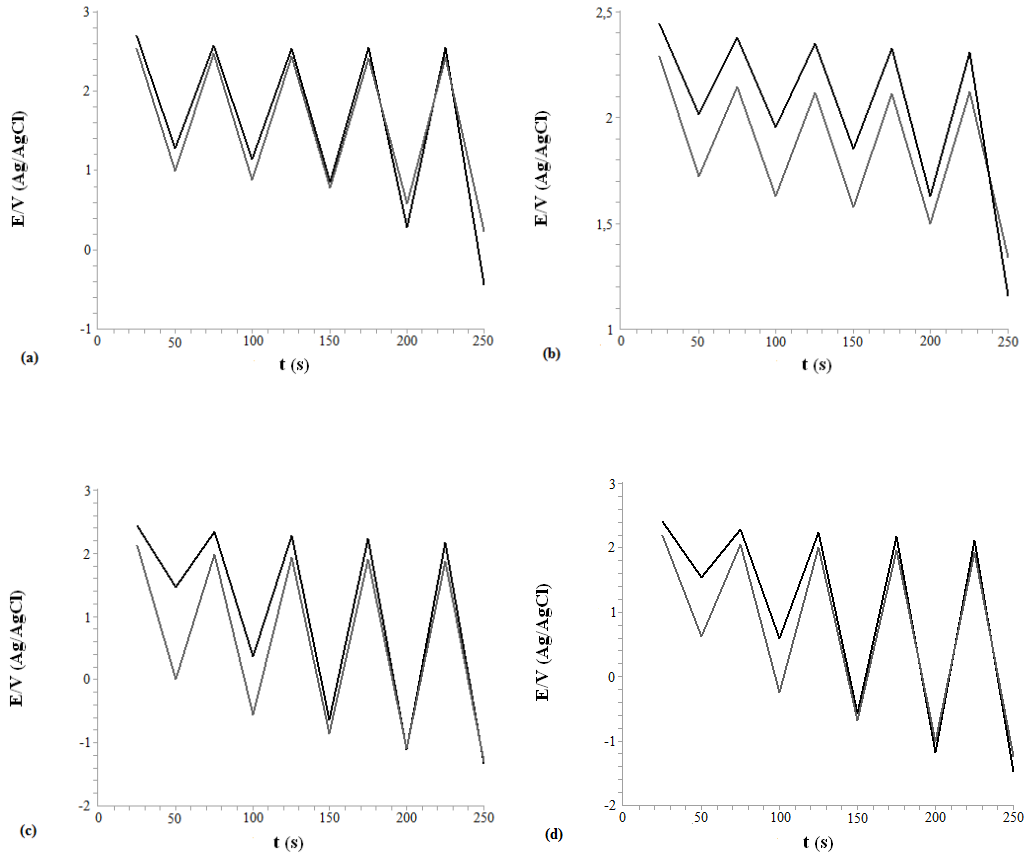
Potansiyostatik EIS yöntemine göre süperkapasitör aktif malzemesi olarak kullanılması düşünülen elektrotların spesifik kapasitans değerlerinin sıralaması büyükten küçüğe PGE/PANi > PGE/ko-PNEA > PGE/ko-PNMA > PGE/PNMA > PGE/PNEA sırası ile elde edilmiştir. *N*-metilanilin ve *N*-etilanilinin anilin ile kopolimer oluşturması durumunda elektrotların spesifik kapasitans değerlerinin arttığı görülmüştür.

CV yöntemi ile potansiyostatik EIS yönteminden elde edilen spesifik kapasitans değerleri karşılaştırıldığında her iki yöntemle de benzer sonuçlar elde edildiği görülmektedir.

5.7.3. Şarj-deşarj çalışmaları

Polimer filmiyle kaplı elektrotların şarj-deşarj çalışmaları tekrarlanan kronopotansiyometri yöntemi uygulanarak yapılmıştır. 0,1 M TEABF₄ 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'lerinin çıkabildikleri gerilim değerleri belirlenmiştir. Ayrıca şarj-deşarj eğrilerinden belirlenen akım, zaman ve gerilim parametreleri kullanılarak elektrotların spesifik güç ve spesifik enerji değerleri hesaplanmıştır.

Şekil 5.49, polimer filmi kaplanmış elektrotların 0,1 M TEABF₄ içeren ACN çözeltisi içerisinde alınan 1000 şarj-deşarj testlerinin ilk 5 ve son 5 döngülerini göstermektedir.



Şekil 5.49. (a) Poli(*N*-metilanilin), (b) Poli(*N*-etilanilin), (c) Poli(anilin-*ko*-*N*-metilanilin) ve (d) Poli(anilin-*ko*-*N*-etilanilin) kaplı elektrotların 0,1 M TEABF₄ içeren asetonitril çözeltisi içerisindeki 1000 döngülük şarj-deşarj testlerindeki ilk 5 ve son 5 döngü şarj-deşarj davranışları. (—) ilk 5 döngü, (---) son 5 döngü.

Susuz ortamda gerçekleştirilen şarj-deşarj testlerinde PGE/PANi ilk 5 döngüden sonra polimer filmi ile grafit, çözelti içerisinde çözünmeye başlamış, çözelti bulanıklaşmıştır.

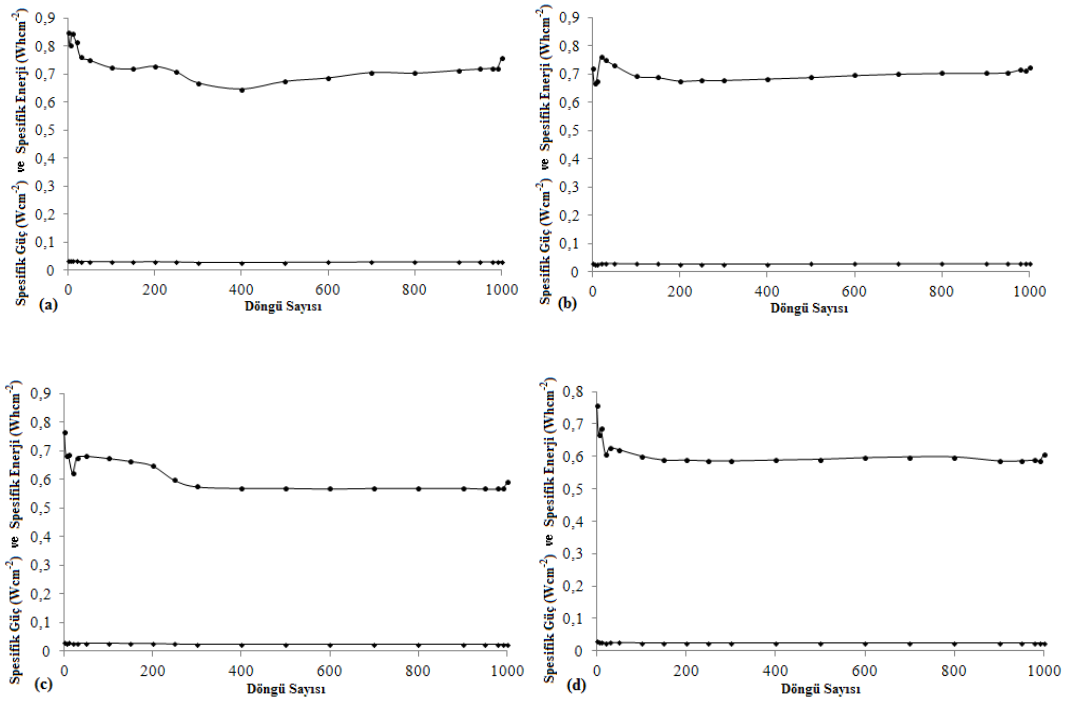
Çizelge 5.20, elektrotların şarj-deşarj çalışmalarınının 1. ve 1000. döngüsüne ait gerilim, spesifik güç ve spesifik enerji göstermektedir.

Çizelge 5.20. Polimer filmi kaplı elektrotların 0,1 M TEABF₄ içeren asetonitril çözeltisi içerisindeki şarj-deşarj testlerinin 1. ve 100. döngüsüne ait gerilim (E), spesifik güç (SP) ve spesifik enerji (SE) değerleri.

Elektrot	1. döngü			1000. döngü		
	<i>E</i> (V)	<i>SP</i> (mWcm ⁻²)	<i>SE</i> (mWhcm ⁻²)	<i>E</i> (V)	<i>SP</i> (mWcm ⁻²)	<i>SE</i> (mWhcm ⁻²)
PGE/PNMA	2,70	33,90	847,50	2,41	30,30	757,50
PGE/PNEA	2,31	29,00	725,00	2,29	28,80	720,00
PGE/ <i>ko</i> -PNMA	2,43	30,60	765,00	1,87	23,60	590,00
PGE/ <i>ko</i> -PNEA	2,41	30,30	757,50	1,92	24,20	605,00

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/PNMA > PGE/*ko*-PNMA > PGE/*ko*-PNEA > PGE/PNEA sırası ile elde edilmiştir. Bu değişim 1000. döngüde büyükten küçüğe PGE/PNMA > PGE/PNEA > PGE/*ko*-PNEA > PGE/*ko*-PNMA sırası ile elde edilmiştir.

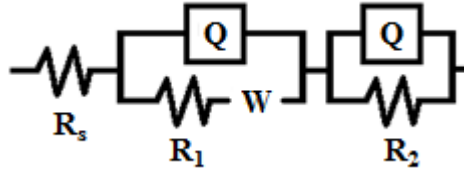
Şekil 5.50, polimer filmi kaplı elektrotların şarj-deşarj eğrilerinden hesaplanan spesifik enerji ve spesifik güç değerlerinin 1000 döngü boyuca değişimini gösteren grafikleri içermektedir. Şekil 5.50 incelendiğinde, elektrotların spesifik enerji ve spesifik güç değerleri artan döngü sayısı ile çok büyük değişiklik göstermemektedir. Bu da süperkapasitörler için istenilen bir durumdur.



Şekil 5.50. (a) Poli(*N*-metilanilin), (b) Poli(*N*-etilanilin), (c) Poli(anilin-*ko*-*N*-metilanilin) ve (d) Poli(anilin-*ko*-*N*-etilanilin) kaplı elektrotların 0,1 M TEABF₄ içeren asetonitril çözeltisi içerisindeki şarj-deşarj testlerinden hesaplanan spesifik enerji (●) ve spesifik güç (◆) değerlerinin 1000 döngü boyunca değişimi.

5.8. Elektriksel Eşdeğer Devre

İletken polimer kaplı elektrotların empedans ölçümlerinden elde edilen Nyquist grafikleri ZSimpWin programı ile değerlendirilmiştir. 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 fonksiyon olarak ifade edilir.



Şekil 5.51. Polimer kaplı elektrotlar için kullanılan elektriksel eşdeğer devre modeli.

Şekil 5.51’de fitleme sonucu elde edilen en uygun elektriksel eşdeğer devre yer almaktadır. Bu devrede yer alan R_s çözelti direncidir. R_1 tüm elektrodun, R_2 ise polimerin direncine karşılık gelmektedir. Q sabit faz elementi olarak kabul edilmekte ve kapasitörün ideal davranış göstermediği durumlarda kabul edilen sabit değerdir (Köylü Tokgöz, 2008). Genelde devrede sabit faz elementinin gözlenmesi elektrolit elektrot ara yüzeyinde sürmekte olan homojensizliğin sonucu olan relaksasyon zamanının dağılımından, elektrodun gözenekli yapısından ve difüzyon ile ilgili düzensizlikten kaynaklanmaktadır. Elektriksel devredeki Warburg ise homojen olmayan elektrot yüzeyinde bir kapasiteye ve elektrottaki iyonların difüzyonuna karşılık gelmektedir (Giriya and Sangaranarayanan, 2006).

Çizelge 5.21’de PANi filmi ile kaplanmış PGE’lerinin empedans verilerine dayanarak Şekil 5.51’de yer alan elektriksel eşdeğer devre ile karşılaştırma sonuçları yer almaktadır.

Çizelge 5.21. Polianilin kaplanmış kalem grafit elektrotların sulu ve susuz ortamda fitleme sonucunda elde edilen en uygun elektriksel eşdeğer devreden hesaplanmış parametre değerleri.

	Sulu Ortam	Susuz Ortam
	PGE/PANi	PGE/PANi
R_s	9,68	39,23
Q-Y₀	$67,91 \times 10^{-5}$	$3,23 \times 10^{-5}$
Q-n	0,95	0,81
R₁	$1,94 \times 10^4$	$3,09 \times 10^5$
W	$50,51 \times 10^{-5}$	$9,79 \times 10^{-5}$
Q-Y₀	$6,41 \times 10^{-6}$	$1,11 \times 10^{-4}$
Q-n	0,75	0,78
R₃	91,00	1755,00

PNMA, PNEA, *ko*-PNMA ve *ko*-PNEA kaplanmış elektrotların da sulu ve susuz ortamda elektriksel devre analizi yapılmış olup, bazı sonuçlarda sapmalar olduğu için eklenmemiştir.

6. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

1. Bu tez çalışması üç ana bölümden meydana gelmektedir. Birinci bölüm anilin, *N*-süstitüe anilin monomerlerinin homo- ve kopolimerlerinin PGE yüzeyinde elektrokimyasal yöntemle sentezlenmesidir. İkinci bölüm ise PGE yüzeyinde elde edilen filmlerin elektrokimyasal karakterizasyonu ve SEM ile yüzey morfolojilerinin belirlenmesidir. Üçüncü bölüm ise polimer filmleri ile kaplanmış PGE'lerin süperkapasitör aktif malzemesi olarak kullanılabilirliğinin incelenmesidir.
2. PGE yüzeyinde elektrokimyasal yöntemle sentezlenen *N*-metilanilin ve *N*-etilanilin polimerlerinin ve bunların anilin ile oluşturdukları kopolimerlerinin süperkapasitör aktif malzemesi olarak kullanılabilirliğinin araştırılması ilk kez bu tez çalışmada gerçekleştirilmiştir.
3. Sulu ve susuz ortamda sentezlenen polimer ve kopolimer kaplı filmlerin süperkapasitör özelliklerini tam olarak karşılaştırmak için CV yönteminde aynı gerilim aralığı (-0,2 V ile + 0,9 V) seçilmiştir.
4. CV ve SEM sonuçları PGE yüzeyinde polimer ve kopolimer filmlerinin oluştuğunu göstermektedir.
5. CV yöntemi ile yapılan kararlılık testlerinden en kararlı filmin her iki ortamda da PNMA filmi olduğu belirlenmiştir.
6. Mott-Schottky yöntemi ile filmlerin katkılanma türlerinin de p- tipi olduğu saptanmıştır.
7. CV yöntemi ile filmlerin farklı tarama hızlarındaki elektrokimyasal davranışları incelenmiş ve tarama hızları ve tarama hızlarının karekökleri ile anodik ve katodik pik akımları grafiğe geçirilmiştir. Grafiklerdeki doğrusal değişim, filmlerin ince

film davranışı sergilediğini (Saraç vd., 2006; Rusling and Suib, 1994) ve elektrokimyasal sürecin difüzyon kontrollü olduğunu göstermektedir.

8. Polimer filmlerinin farklı tarama hızlarındaki elektrokimyasal davranışları incelendiğinde (Şekil 5.16 ve Şekil 5.20), filmlerin elektro-aktiflikleri ile hesaplanan kapasitans değerleri doğru orantılı olarak değişmektedir.
9. Süperkapasitör özelliklerinin belirlenmesinde CV ve potansiyostatik EIS yöntemleri kullanılmıştır. Potansiyostatik EIS ve CV yöntemlerinden birebir aynı sonucu elde etmek çoğu zaman mümkün değildir. Genelde potansiyostatik EIS yönteminden elde edilemeyen sonuçların, CV'den elde edilen sonuçlara göre daha düşük çıkması beklenir ki elde ettiğimiz sonuçlar bu bilgi ile paralellik göstermektedir.
10. Sulu ve susuz ortamda elde edilen deneysel çalışma sonuçları karşılaştırıldığında sulu ortamda elde edilen sonuçların susuz ortama göre çok daha iyi ve uyumlu olduğu görülmektedir.
11. Deneysel sonuçlara göre elektrotlar sulu ortamda daha yüksek kapasitansa sahip olup, her iki ortamda da en yüksek kapasitansa sahip elektrot PGE/PANi'dur. PNMA ve PNEA filmlerinin her iki ortamdaki kapasitans değerleri ise anilin ile kopolimer oluşturulmasıyla artmaktadır. Ancak gerilim, spesifik enerji ve spesifik güç değerleri incelendiğinde kararlılığı en yüksek olan elektrot PGE/PNMA'dur.
12. Polimer film kaplı elektrotların şarj-deşarj testleriyle uygulanan sabit akımda (± 2 mA) çıkabildikleri gerilim aralıkları belirlenmiştir. Her iki ortamda da en yüksek gerilim değerine çıkan film PNMA filmidir. Sulu ortamdaki elektrotların şarj-deşarj davranışlarından belirlenen kullanım ömrü uzunluğu büyükten küçüğe PGE/PNMA > PGE/PNEA > PGE/ko-PNEA > PGE/ko-PNMA > PGE/PANi sırasıyla elde edilmiştir. Bu sonuçlar ile sulu ortamda yapılan kararlılık testleri arasında paralellik yakalanmıştır.

13. Elde edilen polimer filmlerinin morfolojileri incelendiğinde en gözenekli yapıya sahip olan PANi filminin kaplandığı elektrodun kapasitans değerinin diğerlerine göre daha yüksek olduğu görülmektedir.
14. Sulu ortam çalışmalarından elde edilen sonuçların susuz ortama göre daha iyi çıkmış olması sulu ortamların daha çevreci olmasından dolayı avantajdır. Fakat susuz ortam çalışmalarını geliştirmek adına PGE üzerinde polimer filmi sentezlenirken dönüşümlü voltametri parametreleri olan son potansiyel değeri, tarama hızı gibi parametreler değiştirilerek karalılığının artırılması önerilebilir.
15. Tüm elektrotlar 2,0 V ile 3,0 V arasındaki gerilim değerlerine çıkmaktadırlar. Bu da elektrotların düşük voltaj (< 10 V) gerektiren video kameraları, radyo saatleri, bilgisayar ve güvenlik sistemlerindeki UPS'ler, uzaktan algılama sistemleri, CD oynatıcılarda kullanımları önerilebilir.

7. KAYNAKLAR DİZİNİ

- Ahıska, G., 2009, Karbon nanotüplerin elektronik özellikleri, Yüksek Lisans Tezi, Ankara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Fizik Anabilim Dalı, Ankara.
- 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 Menegheta, L., 1996, Polymer-based redox supercapacitors: A comparative study, *Electrochemical Acta*, 41, 21-26.
- Arca, M., 1986, Polipirol yapısının elektrokimyasal ve spektroskopik yöntemlerle incelenmesi ve polipirole GAMA ışınlarının etkisi, Yüksek Lisans Tezi, Hacettepe Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, Türkiye.
- Armes, S.P. and Aldissi, M., 1990, Non-aqueous polypyrrole colloids: Synthesis and characterization, *Synth. Met.*, 37, 137.
- Armes, S.P. and Miller, J.F., 1988, Optimum reaction conditions for the polymerization of aniline in aqueous solution by ammonium persulphate, *Synth. Met.*, 22, 385.
- 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.
- Aydın, A., 2002, Prolün elektrokimyasal polimerizasyonuna organik asit etkilerinin incelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir, Türkiye.
- Bacon, J. and Adams, R.N., 1968, Anodic oxidations of aromatic amines III. Substituted anillines in aqueous media, *J. American Chem. Soc.*, 90, 6596.
- Bard, A.J. and Faulkner, L.R., 2001, *Electrochemical Methods Fundamentals and Applications*, Ch. 18, 2nd ed., Wiley, USA.

KAYNAKLAR DİZİNİ (Devam ediyor)

- Bard, A.J., Carlin, C.M. and Kepley, L.J., 1985, Polymer films on electrodes, XIV. in situ ellipsometric measurements of polybipyrazine, polyaniline and polyvinylferrocene films, *J. Electrochem. Soc.*, 132, 353.
- Bazzaoui, M., Bazzaoui, E.A., Martins, L. and Martins, J.I., 2000, Electropolymerization of pyrrole on zinc-lead-silver alloys electrodes in acidic and neutral organic media, *Synth. Met.*, 130, 73-78.
- 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.
- Blasse, G. and Grabmaier, B.C., 1994, *Luminescent Materials*, Springer-Verlag, 580.
- 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, Electrode 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.
- Brumbaugh, D., 1999, Spotlight on Technology: Metal Passivation and Ennoblement Using Conductive Polymers, *AMPTIAC*, 3 (1), 1.
- Brundle, C.R., Evans, Jr.C.A. and Wilson, S., 1992, *Encyclopedia of Materials Characterization; Surface, Interface, Thin Films*, Butterworth-Heinmann Greenwich.

KAYNAKLAR DİZİNİ (Devam ediyor)

- 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.
- 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.
- Chen, W.C., Wen, T.C. and Teng, H., 2003, Polyaniline-deposited carbon electrode for supercapacitor, *Electrochim. Acta*, 48, 641-649.
- 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.
- Conway, B.E., 1991a, Transition from supercapacitor to battery behavior in electrochemical energy storage, *J. Electrochem. Soc.*, 138, 1539-1548.
- Conway, B.E., 1991b, *Proc. of The 1st Int. Seminar on Double Layer Capacitors and Similar Energy Storage Devices*, Deerfield Beach, Florida.
- Conway, B.E., 1999, *Electrochemical supercapacitors: Scientific Fundamentals and technological application*, Dordrecht/New York: Kluwer Academic Publishers/Plenum Press.
- 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.

KAYNAKLAR DİZİNİ (Devam ediyor)

- Danane, I., Jafarian, M., Forouzandeh, F., Gobal, F. and Mahjani, M.G., 2009, Electrochemical impedance studies of methanol on GC/Ni and GC/NiCu electrode, *Int. J. Hydrogen Energy*, 34, 859-869.
- 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.
- 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, X., Shen, W., Gu, J., Xiong, L., Zhu, Y. and Li, H., 2006, MnO₂ embedded in mesoporous carbon wall structure for use as electrochemical capacitors, *J. Phys. Chem. B*, 110, 6015-9.
- Doutremont-Smithe, W.C., 1982, Transition metal oxide electrochromic materials and displays: a review: Part 2: oxides with anodic coloration, *Displays*, 3, 67-80.
- 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.
- Erdinç, O., Vural, B., Uzunoğlu, M. and Ateş, Y., 2009, Modeling and analysis of an FC/UC hybrid vehicular power system using a wavelet-fuzzy logic based load sharing and control algorithm, *Int. J. Hydrogen Energy*, 34, 5223-5233.
- Fahlman, B.D., 2007, *Materials Chemistry*, Springer, Netherland.
- Faye, A., Dione, G., Dieng, M.M., Aaron, J.J., Cachet, H. and Cachet, C., 2010, Usefulness of a composite electrode with a carbon surface modified by electrosynthesized polypyrrole for supercapacitor applications, *J. Appl. Electrochem.*, 40, 1925-1931.

KAYNAKLAR DİZİNİ (Devam ediyor)

- 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.
- Focke, W.W., Wnek, G.E. and Wei, Y., 1987, Influence of oxidation state, pH and counterion on the conductivity of polyaniline, *J. Phys. Chem.*, 91, 5813.
- 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.
- Fouad, I., Mechbal, Z., Chane-Ching, K., Adenier, A., Maurel, F., Aaron, J.J., Vodicka, P., Cernovska, K., Kozmik, V. and Svoboda, J., 2004, Polythienobenzothiophenes, a new family of electroactive polymers: electrosynthesis, spectral characterization and modelling, *J. Chem. Mater.*, 14, 1711-1721.
- 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*, 97-98, 822.
- 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.

KAYNAKLAR DİZİNİ (Devam ediyor)

- Fusalba, F., Gouerec, 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.
- Genies, E.M. and Tsintavis, C., 1985, Redox mechanism and electrochemical behaviour of polyaniline deposits, *J. Electroanal. Chem.*, 195, 109.
- Genies, E.M., Boyle, A., Lapkowski, M. and Tsintavis, C., 1990, Polyaniline: a historical survey, *Synthetic Metals*, 36, 139.
- Genies, E.M., Lapkowski, M. and Penneau, J.F., 1988, Cyclic voltammetry of polyaniline: interpretation of the middle peak, *J. Electroanal. Chem.*, 249, 97.
- Genies, E.M., Tsintavis, C. and Syed, A.A., 1985, Electrochemical study of polyaniline in aqueous and organic medium-redox and kinetic-properties, *Mol. Cryst., Liq. Cryst.*, 121, 185.
- Gerard, M., Chaubey A.ve Malhotra B.D., 2002, Application of conducting polymers to biosensors, *Biosens. Bioelectron.*, 17, 345-359.
- 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.

KAYNAKLAR DİZİNİ (Devam ediyor)

- Groenendaal, L., Zotti, G., Aubert, P.H., Waybright, S.M. and Reynolds, J.R., 2003, Electrochemistry of poly(3,4-alkykenedioxythiophene) derivatives, *Adv. Mater.*, 15,855-879.
- Gupta, V. and Miura, N., 2005, Electrochemically deposited polyaniline nanowire's network, *Electrochem. Solid-State Lett.*, 8, A630.
- Gupta, V. and Miura, N., 2006, Polyaniline/single-walled carbon nanotube (PANI/SWCNT) composites for high performance supercapacitors, *Electrochim. Acta*, 52, 1721-1726.
- 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.
- Habib, M.A., 1977, In *Modern Aspects of Electrochemistry*, New York: Plenum, 12, 131.
- Hadzi-Jordanov, S., Angerstein-Kozłowska, H. and Conway, B.E., 1975, Surface oxidation and H deposition at ruthenium electrodes: resolution of component processes in potential-sweep experiments, *J. Electroanal. Chem.*, 60, 359-362.
- Hand, R.L. and Nelson, R.F., 1974, Anodic oxidation pathways of N-alkylanilines, *J. American Chem. Soc.*, 96, 850.
- 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.
- Hart, J.P., 1997, Recent developments in the design and application of screen printed electrochemical sensors for biomedical, environmental and industrial analyses. *TrAC*, 16: 89-103.

KAYNAKLAR DİZİNİ (Devam ediyor)

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.

Hernandez, R., Diaz, A.F., Waltman, R. and Bargon, J., 1984, Surface characteristics of thin films prepared by plasma and electrochemical polymerizations, *J. Phys. Chem.*, 88, 3333.

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

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

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

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

<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.C. and Chu, H.C., 2001, Electrochemical impedance characterization of polyaniline-coated graphite electrodes for electrochemical capacitors – effects of film coverage/thickness and anions, *J. Electroanal. Chem.*, 503, 105.

Huang, W.S., Humphrey, B.D. and MacDiarmid, A.G., 1986, Polyaniline, a novel conducting polymer. Morphology and chemistry of its oxidation and reduction in aqueous electrolytes, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, 82, 2365.

KAYNAKLAR DİZİNİ (Devam ediyor)

- 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.
- Iroh, J.O. and Levine, K., 2003, Capacitance of the polypyrrole/polyimide composite by electrochemical impedance spectroscopy, *J. Power Sources*, 117, 267-272.
- 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.
- Jang, J., Bae, J., Choi, M. and Yoon, S.H., 2005, Fabrication and characterization of polyaniline coated carbon nanofiber for supercapacitor, *Carbon*, 43, 2730-2736.
- Javadi, H.H.S., Zuo, F., Cromack, K.R., Angelopoulos, M., MacDiarmid, A.G. and Epstein, A.J., 1989, Charge transport in the "emeraldine" form of polyaniline, *Synthetic Metals*, 29, 409.
- 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.
- Kabumoto, A., Shinozaki, K., Watanabe, K. and Nishikawa, N., 1988, Electrochemical degradation of polyaniline, *Synth. Met.*, 26, 349.

KAYNAKLAR DİZİNİ (Devam ediyor)

- 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.
- Kalafat, F., 2010, Karboksilik Asit İçeren Polipirol Filmlerinin Elektrokimyasal Sentezi ve Karakterizasyonu, Doktora Tezi, Hacettepe Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, Ankara.
- Kalcher, K., 1990, Chemically modified carbon paste electrodes in voltammetric analysis. *Electroanalysis*, 2: 419-433.
- 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, B.C., Ko, J.M. and Wallace, G.G., 2008, A novel capacitor material based on Nafion-doped polypyrrole, *J. Power Sources*, 177, 665-668.
- 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.
- Kitani, A., Izumi, J., Yano, J., Hiromoto, Y. and Sasaki, K., 1984, Basic behaviours and properties of the electrodeposited polyaniline, *Bull. Chem. Soc. Japan*, 57, 2254.

KAYNAKLAR DİZİNİ (Devam ediyor)

- Kivelson, S. and Heeger, A.J., 1988, Intrinsic Conductivity of Conducting Polymers, *Synth. Met.*, 22, 371-384.
- Kobayashi, T., Yoneyama, H. and Tamura, H., 1984, Polyaniline film-coated electrodes as electrochromic display devices, *J. Electroanal. Chem.*, 161, 419.
- Korkut Ozoner, S., Erhan, E., Yılmaz, F., Çelik, A. ve Keskinler, B., 2010, Newly synthesized poly(glycidylmethacrylate-co-3-thienylmethylmethacrylate)-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.
- Koyuncu, S., 2008, Güneş pillerinde elektrolitik olarak görev yapacak iletken polimerlerin sentezi, Doktora Tezi, Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, Çanakkale.
- 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, İstanbul.
- Kumar, A., Welsh, D.M., Morvant, M.C., Piroux, F., Abboud, K.A. and Reynolds, J.R., 1998, Conducting poly(3,4-alkylenedioxythiophene) derivatives, *Adv. Mater.*, 15, 855-879.
- Kumar, D. and Sharma, R.C., 1998, Advances in conductive polymers, *Eur. Poly. J.*, 34, 1053-1060.
- Kumar, N.S., Clement, J.A. and Mohankrishnan, A.K., 2009, Synthesis and characterization of Benzo[c]thiophene anaolgs tethered with dibenzo-heterocycles as potential OLEDs, *Tetrahedron*, 65, 822-830.
- Laforgue, A., Simon, P., Sarrazin, C. and Fauvarque, J.F., 1999, Polythiophene-based supercapacitors, *J. Power Sources*, 80, 142.

KAYNAKLAR DİZİNİ (Devam ediyor)

- 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.
- 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.
- Liu, F., Hsu, T. and Yang, C., 2009, Construction of composite electrodes comprising manganese dioxide nanoparticles distributed in polyaniline-poly(4-styrene sulfonic acid-co-maleic acid) for electrochemical capacitors, *J. Power Sources*, 191, 678-683.
- 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, G., Centeno, T.A., Frackowiak, E. and Stoeckli, F., 2008, Improvement of the structural and chemical properties of a commercial activated carbon for its application in electrochemical capacitors, *Electrochim. Acta*, 53, 2210-2216.
- 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.
- Lubentsov, B.Z., Timofeeva, O.N. and Khidekel, M.L., 1991, Conducting polymer interaction with gaseous substances II. PANI-H₂O, PANI-NH₃, *Synth. Met.*, 45, 235.

KAYNAKLAR DİZİNİ (Devam ediyor)

- Lucarelli, F., Palchetti, I., Marazza, G. and Mascini, M., 2002, Electrochemical DNA biosensor as a screening tool for the detection of toxicants in water and wastewater samples. *Talanta*, 56, 949–957.
- 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.
- Mac Diarmid, A.G., Yang, L.S., Huang, W.S. and Humphrey, B.D., 1987, Polyaniline: Electrochemistry and application to rechargeable batteries, *Synthetic Metals*, 18, 393-398.
- MacDiarmid, A.G., Mu, S.L., Somasiri, N.L.D. and Wu, W., 1985, Electrochemical characteristics of polyaniline cathodes and anodes in aqueous electrolytes, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 121, 187.
- Malhotra, B.D., Claubey, A. and Singh, S.P., 2006, Prospects of conducting polymers in biosensors, *Anal. Chim. Acta*, 578, 59-74.
- Marek, M.I., 1987, Thermodynamics of Aqueous Corrosion, *ASM Handbook, Library of Congress, USA*, 13, 18.
- 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.

KAYNAKLAR DİZİNİ (Devam ediyor)

- McCullough, R.D., 1998, Chemistry of Conducting Polythiophenes, *Adv. Mater.*, 10, 93-116.
- Menceloğlu, Y.Z. ve Kırca, M.B., 2008, Uluslar arası rekabet stratejileri: Nanoteknoloji ve Türkiye, TÜSİAD Rekabet Stratejileri Dizisi-11, TÜSİAD-T/2008-11/474, İstanbul.
- Meriç, B., 2001, Elektrokimyasal hibridizasyon indikatörleri kullanılarak DNA dizilerinin saptanması, Yüksek Lisans Tezi, Ege Üniversitesi, Sağlık Bilimleri Enstitüsü, İzmir.
- 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.
- Mohilner, D.M., Adams, R.N. and Argersinger, W.J., 1962, Investigation of the kinetics and mechanism of the anodic oxidation of aniline in aqueous sulfuric acid solution at a platinum electrode, *J. American Chem. Soc.*, 84, 3618.
- Morrison, S.R., 1980, *Electrochemistry at semiconductor and oxidized metal electrodes*, Plenum Press, New York.
- Muthulakshmi, B., Kalpana, D., Pitchumani, S. and Renganathan, N.G., 2006, Electrochemical deposition of polypyrrole for symmetric supercapacitors, 158, 1533-1537.
- Myamlin, V.A. and Pleskov, Y.V., 1967, *Electrochemistry of Semiconductors*, Plenum Press, New York.
- Naoi, K., Kawase, K.I., Mori, M. and Komiyama, M., 1997, Electrochemistry of poly(2,2'-dithiodianiline): A new class of high energy conducting polymer interconnected with S-S bonds, *J. Electrochem. Soc.*, 144, 173.

KAYNAKLAR DİZİNİ (Devam ediyor)

- 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.
- Noufi, R., Nozik, A.J., White, J. and Warren, L.F., 1982, Enhanced stability of photoelectrodes with photoelectrochemically generated polypyrrole films, *J. Electrochem. Soc.*, 129, 2261.
- 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.
- Otero, T.F. and Cantero, I., 1999, Conducting polymers as positive electrodes in rechargeable lithium-ion batteries, *J. Power Sources*, 81-82, 836-8471.
- Özbağ, S., 2010, İletken polimerlerin karakterizasyonu, Harran Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, Şanlıurfa.
- 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.
- Pandolfo, A.G. and Holenkamp, A.F., 2006, Carbon properties and their role in supercapacitors, *J. Power Sources*, 157, 11-27.
- Park, J.H., Ko, J.M., Park, O.O. and Kim, D., 2002, Capacitance properties of graphite/polypyrrole composite electrode prepared by chemical polymerization of pyrrole on graphite fiber, *J. Power Sources*, 105, 20-25.
- 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.

KAYNAKLAR DİZİNİ (Devam ediyor)

- Prudenziati, M., 1994, Handbook of Sensors and Actuators 1; Volume-1: Thick film sensors, Elsevier Science B.V., Oxford, UK.
- Rembold, E.A., 1974, Ph D. Dissertation, Ohio State University, Columbus.
- Ren, X., Gootesfeld, S. and Ferraris, J.P., 1995, Supercapacitors, The Electrochemical Society Proceedings Series, Permington, NJ, 138.
- Roth, S. and Bleier, H., 1987, Solutions in polyactylene, Advanced in Physics, 36, 385-462.
- Rudge, A., Davey, J., Raistrick, I., Gottesfeld, S. and Ferraris, J., 1994b, Conducting polymers as active materials in electrochemical capacitors, J. Power Sources, 47, 89.
- Rudge, A., Raistrick, L., Gottesfeld, Sh. and Ferraris, J., 1994a, A study of the electrochemical properties of conducting polymers for application in electrochemical capacitors, J. Electrochim. Acta, 39, 273-287.
- Rusling, J.F. and Suib, S.L., 1994, Characterizing materials with cyclic voltammetry, Adv. Mater., 6, 922-930.
- 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.
- 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.
- Saraç, A.S, Doğru, E., Ateş, M. ve Parlak, A.E., 2006, Electrochemical synthesis of methylpyrrole and methylcarbazole copolymer on carbon fiber microelectrodes and their characterization, Turk. J. Chem, 30, 401-418.

KAYNAKLAR DİZİNİ (Devam ediyor)

- 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.
- Sharifzadeh, M., 2006, Nanotechnology Sector Report, Cronus Capital Markest, 1st Quarter.
- Sharma, P. and Bhatti, T.S., 2010, A review on electrochemical double-layer capacitors, *Energy Conversion and Management*, 51, 2901-1912.
- Shim, Y.B. and Park, S.M., 1989, Electrochemistry of conductive polymers VII. Autocatalytic rate constant for polyaniline growth, *Synth. Met.*, 29, 169.
- Shirakawa, H. and Ikeda, S., 1971, Electrochemical properties of polyaniline, *Polym. J.*, 2, 31.
- 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.
- Simon, P. and Gogotsi, Y., 2008, Materials for electrochemical capacitors, *Nat. Mater.*, 7, 845-854.
- 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.
- Sotomura, T., Uemachi, H., Takeyama, K., Naoi, K. and Oyama, N., 1992, New organodisulfide-polyaniline composite cathode for secondary lithium battery, *Electrochim. Acta*, 37, 1851.
- Sönmez, G., Sönmez, H.B., Shen, C.K.F., Jost, R.W., Rubin, Y. and Wudl, F., 2005, Processable gren polymeric electrochromic, *Macromolecules*, 38, 669-675.

KAYNAKLAR DİZİNİ (Devam ediyor)

- 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.
- Sugimoto, W., Iwata, H., Murakami, Y. and Takasu, Y., 2004, Electrochemical capacitor behavior of layered ruthenic acid hydrate, J. Electrochem. Soc., 151, A1181-7.
- Svirskis, D., Travas-Sejdic, J., Rodgers, A. and Garg, S., 2010, Electrochemically controlled drug delivery based on intrinsically conductig polymers, J. Control. Release, 146, 6.
- Syed, A.A. and Dinesan, M.K., 1991, Review: polyaniline – a novel polymeric material, Talanta, 38, 815.
- 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.
- Şahinci, F., 2005, İlaç-DNA etkileşmesinin elektrokimyasal algılanmasına dayalı tasarımlar, Yüksek Lisans Tezi, Ege Üniversitesi, Sağlık Bilimleri Enstitüsü, İzmir.
- 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.
- Tang, J. and Osteryoung, R.A., 1991, Formation and electrochemistry of polyaniline in ambient-temperature molten salts, *Synth. Met.*, 45, 1.
- 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.
- Thyssen, A., Hochfeld, A., Kessel, R., Meyer, A. And Schultze, J.W., 1989, Anodic polymerisation of aniline and methylsubstituted derivatives: ortho and para coupling, *Synth. Met.*, 29, 357.
- Topçuoğlu, A., 2002, Nanotüp mucizesi, *Bilim ve Teknik Dergisi*, Yeni Ufuklara Özel Eki, Eylül.
- 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.
- Turaç, E., 2010, Tiyofen türevi yeni tip iletken polimerlerin sentez ve karakterizasyonu, Doktora Tezi, Niğde Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, Niğde.
- Urbaniczky, C. and Lundstrom, K., 1984, Voltammetric studies on carbon paste electrodes-the influence of paste composition on electrode capacity and kinetics. *J. Electroanal. Chem.*, 176, 169-182.

KAYNAKLAR DİZİNİ (Devam ediyor)

- Uvdal, K., Loglund, M., Dannetun, P., Bertilsson, L., Strafstrom, S., Salaneck, W.R., MacDiarmid, A.G., Ray, A., Scherr, E.M., Hjertberg, T. And Epstein, A., 1989, Vapor deposited polyaniline, *J. Synth. Met.*, 29, 451.
- 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.
- Vol'fkovich, Yu.M. and Serdyuk, T.M., 2002, Electrochemical Capacitors, *Russian Journal of Electrochemistry*, 38, 1043-1068.
- Vorotyntsev, M.A. and Kornyshev, A.A., 1984, Models to describe collective properties of the metal/solvent interface in electric double-layer theory, *Elektrokhimiya*, 20, 3.
- Vorotyntsev, M.A., 1986, Modern State of Double Layer Study of Solid Metals, In: *Modern Aspects of Electrochemistry*, New York: Plenum, 17, 131.
- 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, J., Xu, Y., Chen, X. and Du, X., 2007b, Electrochemical supercapacitor electrode material based on poly(3,4-ethylenedioxythiophene)/polypyrrole composite, *J. Power Sources*, 163, 1120-1125.
- Wang, J., Xu, Y., Chen, X. and Sun, X., 2007a, Capacitance properties of single wall carbon nanotube/polypyrrole composite films, *Composite Science and Technology*, 67, 2981-2985.
- Wang, L.X., Li, X.G. and Yang, Y.L., 2001, Preparation, properties and applications of polypyrrole, *React. Funct. Polym.*, 47, 125-139.

KAYNAKLAR DİZİNİ (Devam ediyor)

- Wang, Q., Li, J., Gao, F., Li, W., Wu, K. and Wang, X., 2008, Activated carbon coated with polyaniline as an electrode material in supercapacitors, *New Carbon Materials*, 23, 275-280.
- Wawzonek, S. and MacIntyre, T. W., 1967, Electrolytic oxidation of aromatic amines, *J. Electrochem. Soc.*, 114, 1025.
- 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.
- Will, F.G. and Knorr, C.A., 1960, Investigation of hydrogen and oxygen adsorption layers on platinum electrodes with a new non-steady state method, *Z. Elektrochem.*, 64, 258.
- Wu, M.S. and Chiang, P.C.J., 2004, Fabrication of nanostructured manganese oxide electrodes for electrochemical capacitors, *Electrochem. Solid-State Lett.*, 7, A-123-6.
- 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.
- 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 pyrrole, *Int. J. Biol. Macromol.*, 41, 332-337.
- Yoshioka, Y. and Jabbour, G.E., 2006, Desktop inkjet printer as a toll top rint conducting polymers, *Synthetic Met.*, 156, 779-783.

KAYNAKLAR DİZİNİ (Devam ediyor)

- 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) pyrrole) 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.
- Zhang, Y., Feng, H., Wu, X., Wang, L., Zhang, A., Xia, T., Dong, H., Li, X. and Zhang, L., 2009, Progress of electrochemical capacitor electrode materials: A review, *International Journal of Hydrogen Energy*, 34, 4889-4899.
- Zheng, J.P., Huang, J. and Jow, T.R., 1997, The limitations of energy density for electrochemical capacitors, *J. Electrochim. Soc.*, 144, 2026.
- 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.